

Nutzung von arsenhaltigem Grundwasser – katastrophale Folgen für Bangladesh

Bangladesh ist mit der wohl grössten Massenvergiftung in der Geschichte der Menschheit konfrontiert. Rund ein Drittel der 125 Millionen Einwohner sind durch arsenhaltiges Trinkwasser einer schleichenden und heimtückischen Vergiftung ausgesetzt. Arsenbedingte Folgeerscheinungen wie Hautverfärbungen, Geschwüre und schliesslich Haut-, Lungen- und Darmkrebs haben bereits Zehntausende von Menschen befallen. Experten in Bangladesh und von der Weltgesundheitsorganisation (WHO) vermuten, dass bereits gegen 20 Millionen Menschen mehr oder weniger stark mit Arsen vergiftet sind. Gelingt es nicht, in kurzer Zeit die Wasserversorgung mit arsenfreiem Wasser zu gewährleisten, könnte die Vergiftung mit Arsen bald die häufigste Todesursache in Bangladesh werden. Wissenschaftler der EAWAG arbeiten an einer einfachen solaren Arsenentfernungsmethode (SORAS).

In Bangladesh beziehen heute über 90 Prozent der Bevölkerung das Trinkwasser aus Grundwasser. Früher wurde der Trinkwasserbedarf durch Oberflächenwasser gedeckt. Dies hatte aber immer wieder ausgedehnte Durchfall- und Choleraepidemien zur Folge. Vor etwa 30 Jahren setzte in vermehrtem Mass die Umstellung auf Grundwasserversorgung ein. Innerhalb eines Tages vermögen wenige Arbeiter ein Eisenrohr manuell 5 bis 50 Meter tief in die weichen Sedimente zu bohren, um das Wasser anschliessend mittels Handpumpen an die Oberfläche zu fördern. Im Rahmen der von der WHO und UNICEF unterstützten Internationalen Trinkwasserdekade (1980–90) wurden in ganz Bangladesh rund drei Millionen Grundwasserfassungen gebohrt. Die Durchfall- und Choleraerkrankungen konnten dadurch drastisch reduziert werden. Dieser Erfolg wird aber durch die Arsenkrise überschattet. Erste Vergiftungsfälle traten bereits 1987–92 im Nordosten auf. Offiziell wurde das Problem aber erst auf Drängen verschiedener Organisationen und nach einer internationalen Konferenz in Dhaka 1998 voll anerkannt.

Problematische Arsenbelastung weltweit

In vielen Regionen der Welt sind das Grund- und Trinkwasser durch hohe Arsenkonzentrationen belastet (vgl. Fig. 1). Vereinzelt sind

menschliche Aktivitäten (Erzabbau, Fungizide, Pestizide, Holzschutzmittel usw.) die Ursache. Meist aber ist Arsen im Untergrund natürlicherweise (geogen) vorhanden. Durch biogeochemische Prozesse kann Arsen in wasserführenden Sedimenten gelöst werden und auf diese Weise das Grundwasser, Quellen und Flüsse belasten. Im Pazifik liegt der Arsengehalt bei 1,5 µg/l. In Seen und Flüssen dagegen variiert der Gehalt von weniger als 1 µg/l bis zu einigen Tausend µg/l. Die für Menschen akut tödliche Dosis von Arsenit (As_2O_3) liegt bei 150–300 Milligramm. Schwieriger festzulegen ist die chronische Giftigkeit bei täglicher Einnahme über Nahrung und Wasser. Sie hängt von zahlreichen Faktoren wie Ernährung, allgemeiner Gesundheitsversorgung, Alter, Geschlecht und von genetischen Voraussetzungen ab.

Der gegenwärtig gültige Grenzwert für Arsen in Trinkwasser ist in den meisten Ländern, so auch in der Schweiz, bei 50 µg/l festgelegt. Dieser Wert wird in vielen Regionen der Welt überschritten. Aufgrund epidemiologischer Studien empfiehlt die Weltgesundheitsorganisation (WHO) einen neuen Grenzwert von 10 µg/l, weshalb viele Regionen als problematisch eingestuft werden müssen. Auch in der Schweiz, beispielsweise in Astano (TI), im Elsass und vielen anderen Gebieten Europas sind Arsenkonzentrationen im Bereich von 10–50 µg/l

zu finden. Nach heutigem Wissensstand muss Arsen weltweit als einer der problematischsten Wasserkontaminanten eingestuft werden.

In Gewässern tritt Arsen in zwei Oxidationsstufen auf:

- in der dreiwertigen Form, As(III), hauptsächlich als Arsenit (bis pH 7 als H_3AsO_3)
- in der fünfwertigen Form As(V) als Arsenat (bei pH 7 als $\text{H}_2\text{AsO}_4^-/\text{HASO}_4^{2-}$).

Daneben gibt es eine Reihe von organischen Arsenverbindungen, die durch mikrobiologische Aktivitäten sowie bei der Entgiftung und Entfernung von Arsen aus Mensch und Tier gebildet werden.

Chemische Transformationen und die Eigenschaften verschiedener Arsenverbindungen bestimmen sowohl Transport und Verteilung von Arsen in der Umwelt, wie auch geeignete Massnahmen zur Reduktion des Arsengehaltes im Trinkwasser. Fig. 2 zeigt, wie gemäss der heute meist akzeptierten Hypothese das Arsen seit der letzten Eiszeit durch Erosion und Transport in das Grundwasser in Bangladesh gelangte.

Die primäre Quelle von Arsen sind arsenhaltige Erze wie Arsenopyrit (FeAsS) aus dem Himalaja. Sie werden an der Luft oder durch sauerstoffhaltiges Wasser oxidiert und setzen As(III), Fe(II) und Sulfat frei. Bei Anwesenheit von Sauerstoff und bei neutralen pH-Werten wird Fe(II) innert Minuten bis Stunden zu Fe(III) oxidiert und fällt in Form von Eisen(III)(hydr)oxiden aus. Innerhalb von Tagen wird auch As(III) zu As(V) oxidiert. $\text{H}_2\text{AsO}_4^-/\text{HASO}_4^{2-}$ adsorbiert an Eisen(III)(hydr)oxide und wird mit diesen in die Sedimente eingelagert, während das Sulfat ausgewaschen wird.

In Eisen(hydr)oxide eingebundenes As(V) ist kaum löslich und belastet das Wasser nicht. In der Schwemmebene von Bangladesh wurde aber auch viel organisches Material eingelagert, das Mikroorganismen als Nahrung dient. Nach der Aufzehrung von Sauerstoff reduzieren Mikroorganismen Fe(III)(hydr)oxide, wobei Fe(II) und das gebundene As(V) freigesetzt und zu As(III) reduziert wird. Diese Prozesse erklären

die Zusammensetzung des Grundwassers: anoxisch, 200–400 mg/l HCO_3^- , 0–20 mg/l Fe(II), 0–2000 µg/l As(III) und As(V), weniger als 3 mg/l Sulfat. Meist besteht eine Korrelation zwischen dem Eisen- und Arsengehalt.

Entfernung von Arsen

Zur Entfernung von Arsen wird die Auflösung der Eisen(hydr)oxide sozusagen rückgängig gemacht. In technischen Anlagen wird As(III) mit Chlor, Hypochlorit, Ozon oder anderen Oxidationsmitteln zu As(V) aufoxidiert. Fe(II)-, Fe(III)- oder Al(III)-Salze werden zusätzlich als Flockungsmittel eingesetzt. As(V) adsorbiert stark an den sich bildenden Fe(III) oder Al(III)hydroxiden und wird mit diesen ausgefällt und entfernt.

In Industrieländern besteht die Möglichkeit, den Arsengehalt auf 10 µg/l zu reduzieren und damit jegliches Gesundheitsrisiko auszuschließen. Aus Kostengründen und aufgrund der völlig dezentralisierten Trinkwasserversorgung wird der Aufbau von grösseren Anlagen in Bangladesh nicht möglich sein. Gefragt sind angepasste Technologien, mit denen sich kleinere Gemeinschaften und Dörfer möglichst ohne grössere Kosten selbst helfen können. Die meisten arsenhaltigen Brunnen enthalten genügend Eisen für die Arsenentfernung, wenn es gelingt, das As(III) möglichst vollständig zu oxidieren und anschliessend die Eisen(hydr)oxide mit dem Arsen auszuflocken und durch Absetzen oder Filtrieren zu entfernen.

Reinigendes Sonnenlicht

Vor einigen Jahren patentierte eine australische Gruppe ein Verfahren zur photochemischen Oxidation von As(III) in stark sauren Erzabbau-Abwässern. Im neutralen Grundwasser von Bangladesh mit pH 7 ist dieses Verfahren jedoch nicht geeignet. Es ist aber bekannt, dass organische Liganden, vor allen Polycarbonsäuren, mit Fe(III) photoaktive Komplexe bilden. Im Rahmen einer früheren EAWAG-Arbeit über die photochemische Reduktion von toxischem Chrom(VI) in das viel weniger toxische Cr(III) hat sich Citrat, das in vielen Früchten natürlich vorkommt, auch bei pH 7 als sehr aktiv erwiesen. Die Bildung von Fe(III)-Citratkomplexen und die photochemische Erzeugung von stark oxidierenden Spezies wie z.B. Superoxid (O_2^-) ist in Figur 3 dargestellt. Eine kleine Gruppe von Chemikern und Ingenieuren an der EAWAG hat vor einem Jahr begonnen, analog zu dem bereits erfolgreichen Wasserdesinfektionsverfahren SODIS, eine Methode für die Arsenentfernung aus dem Trinkwasser zu entwickeln,

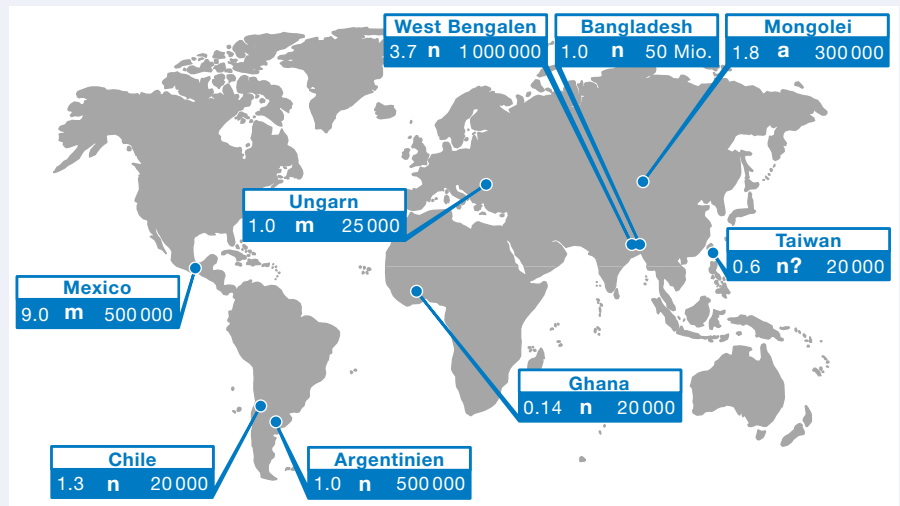


Fig. 1 Gebiete mit erhöhten Arsenkonzentrationen. Links in den Kästchen steht jeweils die maximal gefundene Arsenkonzentration in mg/l, der nachfolgende Buchstabe zeigt das Umfeld der Quelle (n = natürlich, m = Erzabbau, a = Landwirtschaft), die Zahl rechts gibt die Anzahl der betroffenen Menschen an.

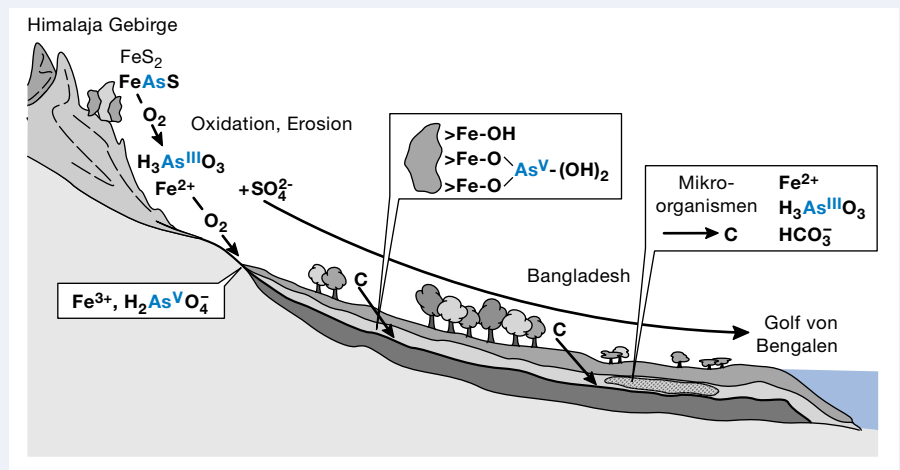


Fig. 2 Schematische Darstellung der natürlichen Quellen und der Verteilung von Arsen in Bangladesh.

welche an die Situation in Bangladesh angepasst ist.

Im neuen SORAS-Verfahren (Solar Oxidation and Removal of Arsenic) (vgl. Fig. 4) wird mit Citrat oder Zitronensaft versetztes Wasser in PET-Flaschen gefüllt und für einige Stunden an der Sonne belichtet. Danach werden die Flaschen, meist über Nacht, aufrecht gestellt, so dass das klare Wasser über dem Eisen(hydr)oxid abdekantiert oder durch Gewebestoffe filtriert werden kann.

Um die Verhältnisse in Bangladesh im Labor zu simulieren, wird synthetisches Grundwasser mit bekannten Konzentrationen an Ca, Mg, und HCO_3^- , As, Fe und weiteren Inhaltsstoffen wie Silikat, Phosphat und gelöstem organischem Kohlenstoff verwendet. Dem luftgesättigten Wasser werden 500 µg/l As(III) und 5 mg/l Fe(II) zugefügt, so dass eine ähnliche Situation vorliegt wie in anoxischem Grundwasser, das durch Schütteln innerhalb von ein bis zwei Minu-

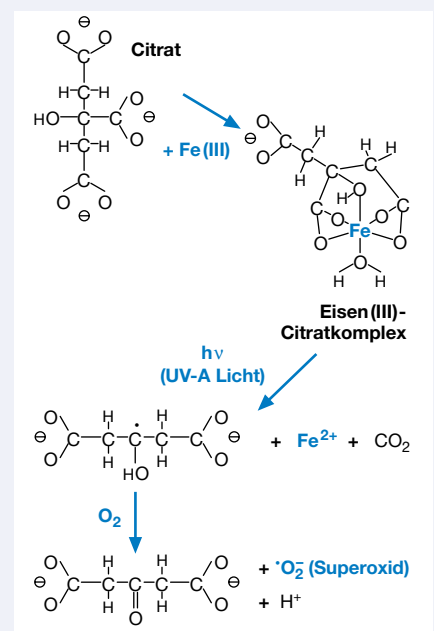


Fig. 3 Photochemische Erzeugung von oxidierenden Sauerstoffspezies (Superoxid) mit Absorption von UV-A Licht durch Eisen(III)-Komplexe.

ten mit Luft gesättigt wird. Nach Zufügen von 50 µM Citrat oder 3–6 Tropfen Zitronensaft/l wird das in PET-Flaschen gefüllte Wasser mit UV-A Lampen (ca. 80 mW/m²) belichtet. In Gegenwart von Citrat wird As(III) viel schneller zu As(V) oxidiert (vgl. Fig. 5). Der Zusatz von Citrat hat den weite-

ren Vorteil, dass das Fe(III) in dem behandelten Wasser schnell ausflockt und sich leicht absetzt.

Notwendige Optimierung für den Praxiseinsatz

Der Vergleich von Laborversuchen und Feldversuchen in Bangladesh (Fig. 6) zeigt, dass sehr unterschiedliche Resultate erzielt werden. Bei pH-Werten zwischen 6,5 und 8,0 können im Labor 80–90% des Arsens entfernt werden. Bei den Feldversuchen variieren die Resultate sehr stark. Die Vermutung, dass im Grundwasser von Bangladesh vorhandenes Phosphat (0–2 mg/l) und Silikat (bis zu 70 mg/l) die Arsenentfernung beeinflussen könnten, kann im Labor nicht bestätigt werden. Weder Phosphat noch Silikat hatten im Labor einen wesentlichen Einfluss auf die Photooxidation. Obschon diese Ionen bei der Adsorption an Fe(III)-(hydr)oxiden mit Arsenat konkurrieren, wurde die Entfernung von As(V) bei 5 mg/l Fe nur leicht beeinflusst.

Möglichkeiten, das SORAS-Verfahren zu optimieren, bieten sich durch Veränderung des Zeitpunkts der Citrat-Zugabe, mit Dunkelperioden vor der Belichtung, der Dauer der Belichtung, der mehrfachen Zugabe von Citrat usw. Die hohe Zahl der Möglichkeiten hängt damit zusammen, dass bei der Belüftung und der Belichtung des Grundwassers viele Reaktionen parallel und sequentiell ablaufen. Auch ohne Licht wird Fe(II) bei pH 6,8–7,5 innerhalb von 10 bis 60 Minuten zu zahlreichen Fe(III)-Spezies oxidiert, was sich in einer Braunfärbung und Trübung [Bildung von Eisen(III)(hydr)oxiden] äussert. Die Zusammensetzung des Wassers ver-

ändert sich dabei fortwährend. Sowohl im Dunkeln und mehr noch bei Licht sind zahlreiche Oxidations- und Reduktionsreaktionen möglich. Mit einer vollständigen Liste von Reaktionen liesse sich das System modellieren und mit Computern optimieren; wegen vielen, noch nicht bestimmten Reaktionskonstanten ist dies zur Zeit allerdings nur begrenzt möglich.

Forschungsbedarf für angepasste Technologie

Oxidations- und Reduktionsreaktionen von Eisen und Mangan beeinflussen die Verteilung von Schadstoffen und die Qualität von Grundwasser sehr stark. Bei Kenntnis der relevanten Reaktionen kann die Wasserqualität durch geeignete Massnahmen vor und bei der Trinkwasserfassung verbessert werden. Durch Eintrag von Sauerstoff in Sedimente um Wasserfassungen kann beispielsweise der Eisen- und Manganengehalt und möglicherweise der Arsengehalt im Wasser reduziert werden. Um anorganische und organische Schadstoffe aus belastetem Trinkwasser zu entfernen oder dieses zu desinfizieren, weisen solare Aufbereitungsmethoden ein grosses Potenzial auf.

Die Entwicklung angepasster Technologien setzt jedoch ähnlich detaillierte Kenntnisse der grundlegenden Reaktionen voraus, wie sie für komplexere technische Verfahren notwendig sind. Während einfache Technologien in Zusammenarbeit mit Entwicklungsländern entwickelt werden müssen, sind für die Erarbeitung des grundlegenden Wissens gut eingerichtete Forschungslabors in Industrieländern erforderlich. Längerfristig müssen auch in Entwicklungsländern, zumindest in stark urbanisierten Regionen, leistungsfähige Wasseraufbereitungsanlagen gebaut werden, was Know-how und Zusammenarbeit mit Industrieländern erfordert.



Stephan Hug
Chemiker, seit 1992 an der EAWAG, untersucht den Einfluss geochemischer Prozesse auf die Qualität von Wasserressourcen.

Koautoren: Martin Wegelin, Daniel Gechter, Laura Canonica

Informationen zur Arsen-Krise in Bangladesh:

<http://bicn.com/acic> (West Bengal and Bangladesh arsenic crisis information centre).

- [1] Nickson, R., McArthur, J. Burgess, W., Ahmed, K.M., Ravenscroft, P. and Rahman M. (1998): Arsenic poisoning of Bangladesh groundwater, *Nature* 395, 338.
- [2] Hug, S.J., James B.R., and Laubscher H.U. (1997): Iron(III) Catalyzed Photochemical Reduction of Cr(VI) by Oxalate and Citrate in Aqueous Solutions, *Environmental Science and Technology* 31, 160–170.
- [3] Wegelin, M. and Sommer, B. (1998): Solar Water Disinfection (SODIS) – Destined for worldwide use?, *Waterlines* 16, 30–32.

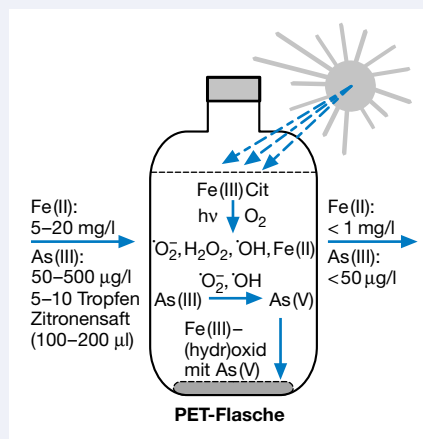


Fig. 4
Solare Oxidation und Entfernung von Arsen in PET Flaschen.

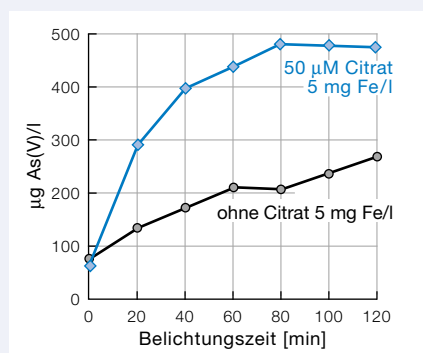


Fig. 5
Beschleunigung der As(III)-Oxidation durch Citrat bei pH 7.

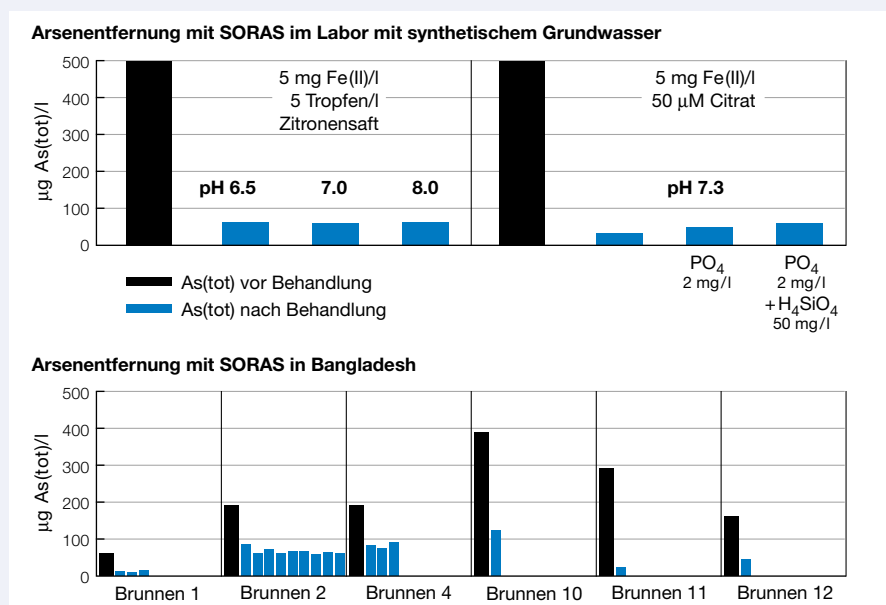


Fig. 6
Grad der Arsenentfernung in Labor- und Feldversuchen.