



Naturlig förekomst av arsenik och avskiljning av arsenik från grundvatten - Test av olika filtertechniker avsedda för enskilda brunnar

Beatrice Tjernberg



Handledare: Dan Berggren Kleja
Examinator: S. Ingvar Nilsson

EXAMENSARBETE I MARKVETENSKAP, 30 hp, D-nivå

Sveriges lantbruksuniversitet
Institutionen för markvetenskap
Avdelningen för markkemi och jordmånslära
Examens- och seminariearbeten Nr 87

Uppsala 2008

ISSN 1102-1381
ISRN SLU-MLE-EXS--87--SE

SAMMANFATTNING

Under senare år har naturlig förekomst av höga halter arsenik (As) i grundvatten upp-märksammats både internationellt och i Sverige. Flera bevis har lagts fram för arsenikens toxiska effekter i dricksvatten. Den cancerogena effekten och nya möjligheter att mäta låga halter gjorde att WHO 1993 sänkte det rekommenderade gränsvärdet från 50 till 10 $\mu\text{g As l}^{-1}$. I Sverige genomfördes motsvarande sänkning 2003.

Flera undersökningar har visat att höga As-halter kan förekomma i grundvatten. I Sverige har Socialstyrelsen ansvaret för tillsynsvägledning rörande hälsoskydd. Det innebär bland annat ett ansvar för dricksvatten producerat i enskilda brunnar samt dricksvattenanläggningar och vattenverk som i genomsnitt använder mindre än 10 m^3 dricksvatten per dygn eller försörjer mindre än 50 personer. Socialstyrelsen publicerade 2006 en rapport där man bland annat redogör för befintlig kunskap om rening av arsenikhaltigt grundvatten och drar slutsatsen att kunskapen är begränsad. Detta examensarbete syftade till att genomföra en undersökning av avskiljningsgraden hos de på marknaden existerande filtertyperna för rening av arsenikhaltigt grundvatten och dricksvatten. Dessutom har arsenikens geografiska fördelning i Sverige samt de faktorer som är viktiga för dess förekomst och spridning sammanfattats i en litteratur-studie.

Undersökningen av arsenikavskiljning genomfördes i Lästringe vattenverk cirka 4 mil NO om Nyköping. Råvattnet ifrån vattenverket var ett naturligt grundvatten som genomgick viss förbehandling innan uttag till testet utfördes. As (III) tillsattes därefter i form av en nyberedd NaAsO_2 -lösning. Sju olika filter med varierande storlek testades. Tre filter var baserade på adsorption till titanoxid eller järnhydroxid och ytterligare två filter hade en starkt basisk jonbytarmassa (SBA) i kombination med järn- eller aluminiumoxid. De återstående två filtren byggde på omvänd osmos. Filtertestet lades upp i två omgångar om vardera 30 dagar. Inga säkra slutsatser kan därför dras om deras uthållighet. Ingående As-halt var 26-40,5 $\mu\text{g As l}^{-1}$ under den första omgången och 125-142 $\mu\text{g As l}^{-1}$ under den andra omgången. Efter första omgången valdes de fem mest effektiva filtren ut till andra omgången. Med hjälp av magnet-ventiler och tidur reglerades volymen vatten genom filtren per dygn så att flödet skulle efterlikna ett hushålls konsumtionsmönster över dygnet. En analys av vilka As-former som förekom i ingående vatten visade att i princip all As (III) hade oxiderats till As (V). Oxidationen kan ha påskyndats av förekommande Mn-oxider och mikroorganismer. Därmed antas att filtren försågs med ett vatten innehållande både As (III) och As (V).

Filtren med TiO_2 - och Fe(OH)_3 -granulat, samt Fe(OH)_3 -impregnerad anjonbytare visade tillfredställande avskiljning av As ($\geq 97,3\%$) med halter väl under riktvärdet (10 $\mu\text{g l}^{-1}$). Det stora filtret med omvänd osmos visade en lägre reningsgrad av As. Utgående As-halt var i flertalet fall högre än riktvärdet då den ingående As-halten var $\geq 125 \mu\text{g l}^{-1}$. Detta filter av-skiljde däremot flera andra ämnen i hög grad. Det sämre resultatet berodde sannolikt på att As tillsattes i trevärd form.

Det är viktigt att analysera grundvatten eller råvatten som ska användas som dricksvatten med avseende på förekommande As-former, total As-halt, halter av andra ämnen i anjonform, såsom DOC samt pH värdet inför valet av filterteknik. Kisel kan vara en konkurrent till As i filter baserade på adsorption till (hydr)oxider, och sulfat kan utgöra en konkurrent i anjonbytesfilter som bygger på SBA.

ABSTRACT

During the last few years the presence of high arsenic (As) concentrations in ground water has been of major concern both internationally and in Sweden. Much evidence has been reported about toxic effects caused by arsenic. The carcinogenic effects and the possibility to measure the toxic impacts at low concentrations made the World Health Organisation (WHO) to reduce the guideline value from 50 to 10 $\mu\text{g l}^{-1}$ in 1993. In Sweden the corresponding reduction was implemented in 2003.

Several surveys in Sweden have shown that high arsenic concentrations may occur in ground water. The National Board of Health and Welfare is responsible for guidance and supervision of health protection. This responsibility covers privately owned wells and drinking water facilities that produce less than 10 m^3 drinking water per day or support less than 50 people. In 2006 the National Board published a report in which they stated that the existing knowledge was limited concerning As removal from ground water. The objective of this master's thesis is to test some of the current commercially available filter techniques that are used to remove As from ground water. In addition, the national geographic distribution of arsenic and factors governing that distribution are discussed.

Experiments regarding As removal by different filter techniques were carried out in a small water purification plant in the village of Låstringe, located 40 km NE of the city of Nyköping. Only ground water is used in the purification plant. In the experiments, As(III) was added to the water as NaAsO_2 . Seven different filters of varying size were tested, three of which were based on adsorption to titanium oxide or iron hydroxide, while another two were based on a strong base ion exchanger (SBA) combined with iron or aluminium (hydr)oxide. Finally, two filters were based on reversed osmosis.

The filter experiment was set up in two rounds of 30 days each, and no firm conclusions can therefore be made about the endurance of the filters. The incoming water contained 26-40,5 $\mu\text{g As l}^{-1}$ during the first round and 125-142 $\mu\text{g As l}^{-1}$ during the second round. After the first round the five most efficient filters were selected for the second round. Magnetic valves and timers were used to adjust the daily volume of water put through the filters in order to simulate the water consumption pattern of a household during 24 hours. A chemical analysis of existing As species revealed that almost all As(III) had been oxidized to As(V). The oxidation could have been catalyzed by manganese oxides together with bacteria. Consequently the filters were supplied with water containing both As(III) and As(V).

The filters containing TiO_2 and Fe(OH)_3 granulates and the Fe(OH)_3 impregnated anion exchanger had the highest As removal efficiency ($\geq 97,3\%$), resulting in As concentrations well below the guideline value of 10 $\mu\text{g As l}^{-1}$. The rather large reverse osmosis filter showed a smaller percentage of As removal and the As concentration in the water that had passed the filter was mostly higher than the guideline value whenever the incoming water had an As concentration $\geq 125 \mu\text{g l}^{-1}$. However, the reverse osmosis filter removed many other substances to a large extent. The lower extent of As removal can probably be explained by a high fraction of As (III) occurring as arsenite.

Before choosing the filter technique, it is important to analyse the groundwater with respect to existing As species, total concentration of As and other elements forming oxyanions, dissolved organic carbon (DOC) and pH. Silica (H_2SiO_4^0) can compete with arsenic for adsorption sites in filters based on metal (hydr)oxides. Sulphate (SO_4^{2-}) can be a competitor through anion exchange in filters based on SBA.

INNEHÅLLSFÖRTECKNING

1. INLEDNING	3
2. BAKGRUND	4
2.1 ARSENIK	4
2.2 TOXICITET	6
2.3 As - KÄLLOR	7
2.3.1 Mineral	7
2.3.2 Bergarter	8
2.3.3 Sediment och jordar	9
2.4 As-KÄLLOR I SVERIGE	9
2.5 As I GRUNDVATTEN	10
2.5.1 Adsorption	11
2.5.2 Mobilisering av As och spridning till grundvatten	11
2.5.2.1 Desorption vid högre pH	12
2.5.2.2 Konkurrerande anjoner vid högt pH	12
2.5.2.3 As-desorption vid reducerande förhållanden	12
2.5.2.4 Minskning av oxidmineralens specifika yta	13
2.5.2.5 Reducerad adsorption	13
2.5.2.6 Upplösning av mineral	13
2.5.2.7 Transport	14
2.5.2.8 Topografi och lokal variation	14
2.6 As I SVENSKT GRUNDVATTEN	14
2.6.1 Biogeokemiska As-halter	14
2.6.2 Jordbrunnar och bergborrade brunnar	15
3. FILTERTEKNIKER	18
3.1 JONBYTE	18
3.2 TIDIGARE UNDERSÖKNINGAR AV ANJONBYTARE	19
3.3 OMVÄND OSMOS - RO	20
3.4 TIDIGARE UNDERSÖKNINGAR AV RO-FILTER	21
3.5 ADSORPTION	22
3.6 TIDIGARE UNDERSÖKNINGAR AV ADSORBERANDE MATERIAL	23
4. NÅGRA SVENSKA ERFARENHETER AV FILTER	25
5. MATERIAL OCH METODER	27
5.1 URVAL OCH FILTERBESKRIVNING	27
5.1.1 Adsorptionsfilter	27
5.1.2 Jonbytesfilter	28
5.1.3 Omvänd osmos	28
5.2 FÖRSÖKSUPPSTÄLLNING OCH DRIFT AV TESTANLÄGGNING	32
5.3 PROVTAGNING	34
5.4 ANALYS	34

5.5 BERÄKNINGAR	35
6. RESULTAT OCH DISKUSSION	37
6.1 VATTENKEMI	37
6.2 AVSKILJNING AV As	39
6.2.1 A1-3 och JA1	39
6.2.2 JA2.....	42
6.2.3 RO1.....	42
6.3 AVSKILJNING AV ÖVRIGA ÄMNEN.....	44
6.3.1 Kisel och svavel.....	44
6.3.2 Fosfor och DOC.....	45
6.4 RISKOMRÅDEN I SVERIGE	46
7. SLUTSATSER.....	47
REFERENSER.....	48
LITTERATUR.....	48
INTERNET.....	50
PERSONLIGA MEDDELANDEN	51

1. INLEDNING

Under senare år har naturlig förekomst av arsenik (As) i grundvatten uppmärksammats både internationellt och i Sverige. Bevis har framlagts beträffande arsenikens toxiska effekter i dricksvatten. Arsenikens cancerogena effekter och möjligheten att mäta de toxiska effekterna kvantitativt medförde att WHO 1993 sänkte det rekommenderade gränsvärdet från 50 µg/l till 10 µg/l. I Sverige genomfördes motsvarande sänkning 2003. Internationellt sett har grundvatten i bland annat Bangladesh och Västbengalen orsakat en omfattande arsenikförgiftning bland befolkningen (Smedley & Kinniburgh, 2002). I Sverige har flera kommuner slagit larm om arsenikförekomst i brunnar (Selinus & Lax, 2005). En rapport från Norrlands Universitetssjukhus visar att dricksvatten från borrade brunnar kan utgöra en hälsorisk (Eriksson m fl, 2006). Detta har lett till undersökningar av arsenikens naturliga förekomst och vilka faktorer som påverkar dess mobilitet.

Socialstyrelsen har dels ansvaret för tillsynsvägledning rörande hälsoskydd i bland annat bostäder och lokaler som omfattas av miljöbalkens tillämpningsområde, och dels för dricksvattenfrågor som ligger utanför livsmedelsverkets ansvarsområde. Ansvaret för dricksvatten omfattar enskilda brunnar och dricksvattenanläggningar samt vattenverk som i genomsnitt använder mindre än 10 m³ dricksvatten per dygn eller försörjer mindre än 50 personer med dricksvatten. Socialstyrelsen har under 2006/2007 tillsammans med Statens Geologiska Undersökning (SGU) genomfört ett nationellt tillsynsprojekt för att kartlägga vattenkvalitén i enskilda brunnar eftersom tidigare uppgifter anses som bristfälliga. Socialstyrelsen publicerade 2006 en rapport där man bland annat redogör för befintlig kunskap om rening av arsenikhaltigt grundvatten och drar slutsatsen att kunskapen är alltför begränsad. Man identifierar behovet av en undersökning beträffande vilka typer av filter som finns kommersiellt tillgängliga på marknaden samt deras relativa prestanda när det gäller rening av vatten från arsenik. Det saknas bland annat kunskap om hur olika råvattentyper påverkar filtrens reningseffektivitet (Andersson & Hagerman, 2006). Socialstyrelsen tog kontakt med företag som tillverkar eller marknadsför vattenreningsfilter för att erbjuda företagen att delta i en objektiv och jämförande undersökning av deras filter med avseende på förmågan att rena arsenikhaltigt grundvatten.

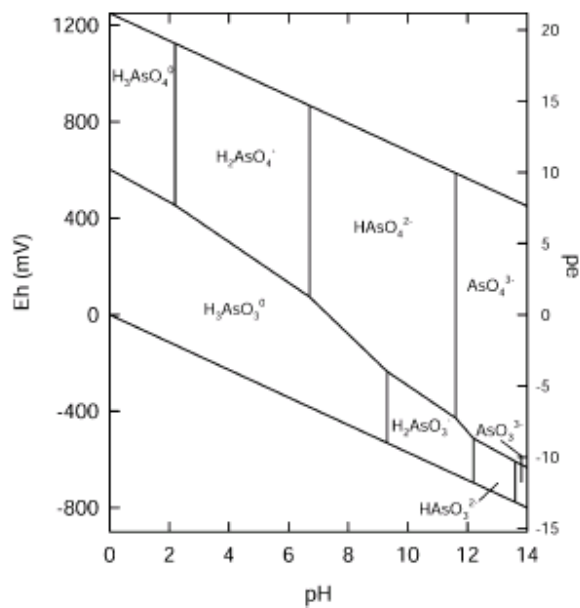
WSP (Williams Sayles Partnership) Environmental, Stockholm, fick uppdraget att genomföra undersökningen. Detta examensarbete syftade till att tillsammans med WSP:s uppdragsansvarige Magnus Land genomföra en undersökning av avskiljningsgraden i på marknaden förekommande filter avsedda för rening av arsenik-haltigt grundvatten som var ämnat att därefter användas som dricksvatten. Dessutom genomfördes en litteraturstudie beträffande arsenikens geografiska fördelning i Sverige och de faktorer som är bestämmande för dess förekomst och spridning. En separat rapport har färdigställts av undertecknad och Magnus Land och lämnats in till Socialstyrelsen (Land & Tjernberg, 2007).

2. BAKGRUND

2.1 ARSENIK

Arsenik (As) är en halvmetall (metalloid) med atomnummer 33. Arsenik hör därmed till grupp nummer fem i det periodiska systemet tillsammans med kväve (N), fosfor (P), antimon (Sb) och vismut (Bi). Arsenikens kemiska egenskaper har stora likheter med fosforkemin (Aastrup m fl, 2005). Redoxpotential (Eh) och pH är de viktigaste kontrollerande faktorerna för uppdelning (speciering) av As i olika förekomstformer. Arsenik med oxidationstalen -III, 0, +III och +V kan förekomma i naturen. De vanligaste formerna i naturliga vatten är oxyanjoner med oxidationstalen +III eller +V. Till skillnad från andra "tungmetaller" och oxyanjonbildande grundämnen är As känsligt för mobilisering vid de pH-värden (6,5-8,5) som vanligen förekommer i naturliga grundvatten. Detta gäller både under reducerande och oxiderande förhållanden. Arsenik är relativt rörligt under reducerande förhållanden och kan återfinnas i koncentrationer av storleksordningen mg l^{-1} medan andra oxyanjoner såsom selenit (SeO_3^{2-}) och kromat (CrO_4^{2-}) förekommer i halter av storleksordningen $\mu\text{g l}^{-1}$ (Smedley & Kinniburgh, 2002).

Under oxiderande förhållanden förekommer As som arsenat, det vill säga anjonen till den relativt starka syran H_3AsO_4 (pKa-värdena är 2,24, 6,94 och 11,5) (McBride, 1994), se figur 1. Formen H_2AsO_4^- dominerar vid lägre pH-värden (<6,9) medan HAsO_4^{2-} dominerar vid pH-värden >6,9. Oladdad H_3AsO_4^0 och AsO_4^{3-} förekommer vid extremt sura respektive alkaliska förhållanden. Oxyanjoner tenderar att adsorberas maximalt då pH är nära pKa-värdet för den protonerade anjonen. Arsenat adsorberar därmed mest effektivt vid måttligt låga pH-värden och mobiliteten är låg i sura lerrika eller oxidrika jordar. I neutrala till alkaliska jordar adsorberas As inte lika starkt. Arsenik och andra oxyanjoner kan under vissa förhållanden förekomma i koncentrationer i storleksordningen $>10 \mu\text{g l}^{-1}$ vid pH-värden nära neutralpunkten. Arsenik Cr, U och Se är därför några av de vanligaste förorenande spårämnena i grundvatten. Under reducerande förhållanden och $\text{pH} < 9,2$ dominerar den neutrala formen av arsenit, H_3AsO_3^0 (pKa 9,29) På grund av den svaga aciditeten är adsorptionen till oxider och jordar mindre än adsorptionen av arsenat när $\text{pH} < 7$. (McBride, 1994; Smedley & Kinniburgh, 2002).

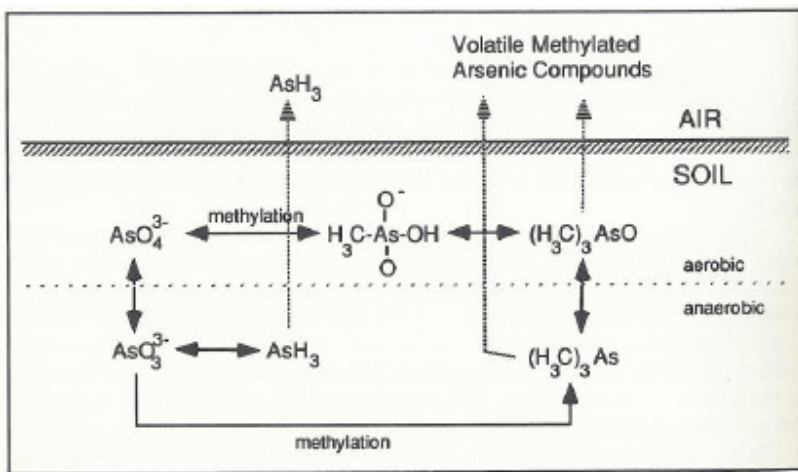


Figur 1. Eh-pH diagram för As-former i systemet As-O₂-H₂O vid 25° C och 1 bar (totalt tryck). (Smedley & Kinniburgh, 2002)

Jämvikter mellan reducerande och oxiderande ämnen ställer ofta in sig långsamt. Redoxpotentialen kontrolleras av dominerande grundämnen såsom O, C, N, S och Fe, vilka alltså har en avgörande inverkan på arsenikens redox tillstånd. Oxidation av As (III) med löst O₂ är en långsam reaktion och halveringstider omfattande flera månader till tre år har rapporterats i naturliga vatten. Laboratiestudier har visat att oxidationskinetiken för As (III) är långsammast när pH är cirka 5. Fotokemisk oxidation och reduktion av As kan ske i ytvatten där titanhaltiga partiklar kan stimulera fotooxidation. I grundvatten varierar förhållandet mellan As (III) och As (V) beroende på tillgången på redox-aktiva fasta ämnen såsom oxider, mikroorganismernas aktivitet samt konvektion och diffusion av O₂ från atmosfären (Smedley & Kinniburgh, 2002). Mineralytor kan katalysera redoxreaktioner eller själva fungera som oxidations- eller reduktionsmedel. Mn-oxidpartiklar i vatten kan fungera som oxidationsmedel och påskynda oxidationen av As (III) så att halveringstiden minskar till cirka 20 minuter vid nära neutralt pH. Hastigheten är oberoende av koncentrationen löst syre och begränsas i stället av själva ytreaktionen (Scott & Morgan, 1995). Mikroorganismer kan öka redoxreaktionernas hastighet flerfaldigt jämfört med vad som sker under sterila förhållanden (Cullen & Reimer, 1989). Bakterier kan till exempel oxidera As (III) genom att använda syre, nitrat eller trevärt järn som elektronmottagare och CO₂ som kolkälla (Selinus m fl, 2005). As (III) dominerar i starkt Fe III - och SO₄²⁻ - reducerande akvifärer. I Bangladesh där det finns många As-rika grundvatten varierar As (III) /As_T kvoten i intervallet 0,1-0,9 medan en typisk kvot är 0,5-0,6. As (V) och As (III) uppvisar olika adsorptionsisotermer och kommer därför att transporteras med olika hastighet genom en akvifär. Därmed kommer de olika As-formerna att separeras längs en flödesväg. Variationer i pH och redoxpotential påverkar retardation av olika As-former och andra ämnen så att tolkningen av brunnsvattenanalyser kompliceras eftersom de samband som förekommer vid källan tenderar att försvinna på vägen. När vatten tas upp från utpräglad stratifierade akvifärer kan vatten från olika skikt och med olika redoxpotentialer blandas. Om det då förekommer As (III) i analyserbara koncentrationer är detta bara ett tecken på att reducerande förhållanden förekommer i

någon del av akvifären. Koncentrationerna av organiska As-föreningar är vanligtvis låga i grundvatten (Smedley & Kinniburgh, 2002).

Kunskapen är begränsad när det gäller reduktion av arsenat till arsenit i fasta faser såsom oxider. Markstudier har visat att under måttligt reducerande förhållanden skapade av översvämning reduceras As (V) till As (III) inom några dagar eller veckor och adsorberad As (V) frigörs efter omvandling till As (III). Laboratorieexperiment har visat att en del As frigörs före Fe vilket skulle kunna peka på desorption av As snarare än upplösning av mineral på grund av reducerande förhållanden (Smedley & Kinniburgh, 2002). Även upplösning av Mn och Fe-oxider kan mobilisera arsenat och arsenit. Desorberad arsenat reduceras till arsenit som till slut omvandlas till olösliga former, såsom arsenikkis. På så sätt ökar först lösligheten av As för att sedan minska om de anaeroba förhållandena kvarstår. Under starkt reducerande förhållanden kan förutom sulfider även flyktiga alkylerade As-föreningar bildas, se figur 2 (McBride, 1994).



Figur 2. Omvandling av As i mark (McBride, 1994).

2.2 TOXICITET

Mat och dryck utgör de största exponeringskällorna för människor som inte utsätts för As av yrkesmässiga skäl. Generellt utgör maten den största källan av oorganisk As i animalier, mjölkprodukter och spannmål samt organisk As i fisk och skaldjur. I områden där det förekommer As i grundvatten och viss förorenade industri (såsom gruvor) kan dricksvatten utgöra den största exponeringskällan för oorganisk As. Det dagliga intaget av As (uttryckt som totalmängd) varierar mellan 20-300 µg/dag beroende på diet samt livsmedlets ursprung (Gomez-Caminero m fl, 2001).

Oorganisk As anses vara mer toxisk än organisk As och av de oorganiska formerna är arsenit mer humantoxisk än arsenat. Arsenik kan tas om hand på två sätt i levande organismer: det sker antingen genom reduktion av femvärd As till trevärd As eller via oxidativ metylering av trevärd As. Den senare processen sker i flera steg från monometylerade till di- eller trimetylerade föreningar. Metylering underlättar utsöndring av As i urinen och är en viktig mekanism hos människa. Graden av metylering varierar mellan individer. Skillnaderna beror endast till en mindre del på dos, kön, ålder och rökvanor. Utförda humanstudier tyder på stora individuella skillnader beträffande aktiviteten av metyltransferaser.

Eventuellt kan enskilda individer föras till grupper med olika aktivitet. Halten As och dess metaboliter i blod, hår, naglar och urin brukar användas som ett mått på As-exponering. Koncentrationen i urinen av metaboliter av oorganisk As ligger huvudsakligen i intervallet 5-20 µg/l men kan överstiga 1000 µg/l. Organiska former av As såsom mono- och dimetyl-As samt arsenobetain metaboliseras inte i lika stor omfattning som oorganisk As. Oorganiska As-former utsöndras relativt snabbt via urinen hos människa och vissa försöksdjur. Arsenitens toxicitet anses primärt bero på dess bindning till sulfhydrylgrupper, medan arsenat påverkar den oxidativa fosforyleringen genom att konkurrera med fosfat. När tillgången på fosfat är hög minskar också toxiciteten av arsenat (Gomez-Camirero m fl, 2001). Löst oorganisk As är akut toxisk och kan bland annat orsaka magsmärtor, kräkningar och diarré, hjärtstörningar och cirkulationskollaps. Dödlig dos är 100-300 mg (Gomez-Camirero m fl, 2001; Vather, 2004). Längre tids exponering i form av arsenikhaltigt dricksvatten medför risk för utveckling av cancer i urinblåsan, njurar, lungor eller hud. Det kan även uppträda andra hudförändringar såsom ökad tjocklek av hornlagret och pigmentförändringar. Intag av dricksvatten med koncentrationer mindre än 50 µg As/l har visat samband med en ökad risk för lung- och urinblåsecancer samt hudskador. Studier i flera länder visar att sjukdomar i de perifera blodkärlen kan uppkomma efter arsenikexponering. Orsakerna till sambanden mellan arsenikexponering och andra hälsoeffekter såsom hjärtkärlsjukdomar, diabetes och reproduktionsstörningar är inte lika klarlagda (Gomez-Camirero m fl, 2001). Enligt den senaste utvärderingen (1998) är det dagliga tolererade intaget 0,015 mg kg⁻¹ kroppsvikt (ILSI, 2001). I Västerbottens län planeras en epidemiologisk undersökning av ett eventuellt samband mellan intag av As-haltigt dricksvatten och uppkomsten av cancersjukdomar hos befolkningen (Selinus 2007, pers.meddelande).

2.3 As - KÄLLOR

Grundämnet arsenik finns ”överallt”, det vill säga i atmosfären, jord och stenar, naturliga vatten och i organismer. Arsenik mobiliseras av flera naturliga processer som mineralvittring, mikroorganismers aktivitet (redoxreaktioner), vulkanisk aktivitet samt mänsklig påverkan (Smedley & Kinniburgh, 2002).

2.3.1 Mineral

As förekommer i mer än 200 mineral i form av antingen elementär arsenik, arsenider, sulfider, arsenater eller arseniter varav de flesta former är relativt ovanliga. De högsta koncentrationerna finns i områden med brytbara mineral i nära anslutning till förekomst av övergångsmetaller (Cd, Ag, Au, W och Mo) samt Pb, Sb och P. Arsenikkis (FeAsS), är det vanligaste arsenikmineralet vid malmfyndigheter, särskilt i samband med sulfidmalmer. Svavelkis (pyrit), Fe(S, As)₂ är en stor och viktig källa till As i malmzoner. Bildningen av arsenikkis och de andra dominerande arseniksulfidmineralen realgar, AsS, och orpiment, As₂S₃, anses i allmänhet ske vid höga temperaturer i jordskorpan. Under senare delen av 1990-talet har det dock rapporterats om utfällning av arsenikkis i sediment (authigen arsenikkis) och mikrobiell utfällning av orpiment. Authigen arsenikkis och pyrit kan bildas under reducerande förhållanden i sediment vid låga temperaturer. Det förekommer i många flod-, sjö-, havs- och akvifärsediment och oftast där nedbrytning av organiskt material sker. I samband med pyritbildning binds även lösligt As in i strukturen. Där det förekommer extremt höga koncentrationer reducerad S kan mängden lösta As-sulfidformer vara betydande. Reducerande och sura förhållanden gynnar dock utfällning av orpiment (As₂S₃), realgar (AsS) och andra mineral innehållande samutfälld As. Därför ska man inte

förvänta sig As-rika vatten i samband med höga halter lösta reducerade sulfider (Smedley & Kinniburgh, 2002).

2.3.2 Bergarter

I många magmatiska bergarter återfinns As som spårelement och haltskillnaden mellan dessa bergarter är relativt liten, se tabell 1. Höga koncentrationer av As i vatten uppstår ofta i närvaro av vulkaniska bergarter speciellt askor, även om askorna i sig inte innehåller så höga halter. Det kan bero på ett aritt klimat där det finkorniga materialet lätt vittrar och höga pH-värden uppkommer och förorsakar desorption av As. Koncentrationen As i metamorfa bergarter är ofta en följd av halterna i deras magmatiska och sedimentära föregångare. Medelvärdet är 5 mg kg⁻¹ eller mindre. Pelitiska bergarter såsom skiffer och fyllit har typiskt de högsta koncentrationerna med ett medeltal på 18 mg kg⁻¹ (Smedley & Kinniburgh, 2002).

Tabell 1. As-halter i olika bergarter, jordarter och mineral (Smedley & Kinniburgh, 2002).

	Halt As (mg kg ⁻¹)
Magmatiska bergarter	1,5 -5,9 ¹⁾
Sedimentära bergarter	5 -10
Sand, sandsten	4,1 ¹⁾
Lerhaltiga avlagringar	13 ¹⁾
Kol, lagrade kolväten	2,5-7, ≤ 35 000
Karbonat	3 ¹⁾ (0,1-10)
Järnformationer och Fe-rika sediment	1- 2900
Fosforiter	21 ¹⁾ (≤ 400)
Metamorfa bergarter	ca 5 eller mindre
Jordar globalt	7,2-11,3 ¹⁾ (0,1-55)
Lera och gyttja	3 -10
Morän (Kanada)	9,2 ¹⁾ (1,9 -170)
Mossjord/torv	13 ¹⁾ (2 - 36)
Sur sulfatjord (Kanada)	1,5 - 45
Morän, Sverige	3,1 ²⁾ (0,1 – 778) ³⁾
Leror, Sverige	3,4 ²⁾ (0,1 - 23) ³⁾
Humus ⁴⁾ , Norden	10,7 ²⁾ (0,2 - 555) ³⁾
Mineral	
Silikater	0,05-2,3
Kalcit	1-8
Oxider	<1-76000
Pyrit	100-77000
Gips respektive jarosit	<1 – 6, 34 -1000
Apatit	<1 -1000

1) Medelvärden

2) Medianvärde, mg kg⁻¹TS

3) Aastrup m fl, 2005

4) Genomsnittlig totalhalt i olika jordar

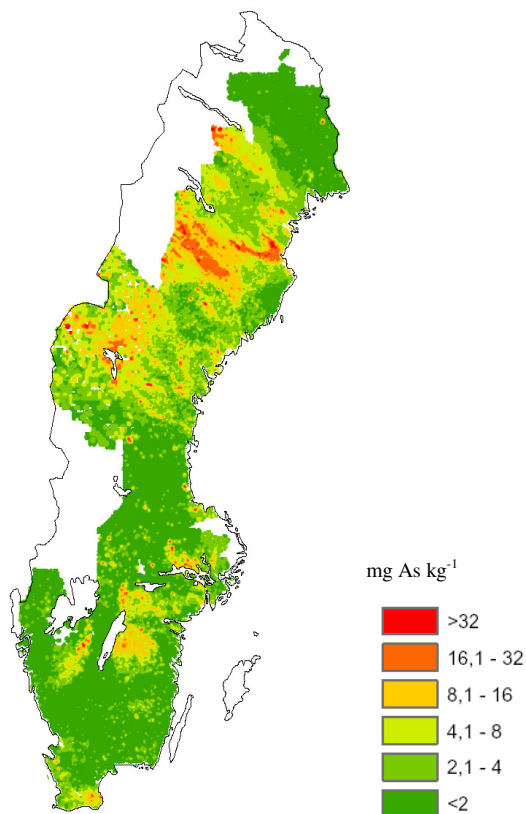
Höga arsenikhalter förekommer ofta i sedimentära bergarter. Sand och sandsten innehåller oftast de lägsta halterna vilket förklaras av stora andelar kvarts och fältspat. Lerhaltiga avlagringar har ett högre medelvärde vilket beror på en större andel sulfidmineral, oxider, organiskt material och lera. Svartskiffer ligger i det övre intervallet på grund av sitt större innehåll av pyrit. En del data tyder på att marina lerhaltiga avlagringar har högre koncentrationer än icke-marina avlagringar vilket kan bero på en större andel sediment med finare kornstorlek samt högre sulfid- och pyritinnehåll. Ursprunget av marina avlagringar kan ha stor betydelse. Koncentrationen As i kol och naturliga kolväteavlagringar varierar kraftigt. Karbonater har låga koncentrationer As ($<10 \text{ mg kg}^{-1}$) på grund av sin uppbyggnad. Några av de högsta koncentrationerna återfinns i järnsten och järnriska bergarter. Koncentrationer upp till 800 mg kg^{-1} har uppmätts i en chamosit-limonit oolit (järnsten) i före detta Sovjetunionen och beträffande järnriska bergarter har man rapporterat värden upp till 2900 mg kg^{-1} (Smedley & Kinniburgh, 2002).

2.3.3 Sediment och jordar

Lera och gyttja innehåller oftast högre arsenikhalter än sand och karbonathaltigt material. Halterna beror av textur och mineralogi. Liksom i sedimentära bergarter är ofta höga halter av As korrelerade med förekomsten av pyrit och Fe-oxider. Förhöjda halter är också vanliga i malmrika områden. I sådana områden har de högsta halterna uppmätts i morän nedanför isranden. Avsatta mineralansamlingar i vattendrag kan innehålla höga koncentrationer på grund av ett högt sulfidinnehåll. Arsenik kan också anrikas i reducerande sediment nära stränder och på kontinentalhyllors avsättningar. Halten As ökar med sedimentdjupet på grund av en mer reducerande miljö. Jordar har globalt sett en medelhalt på $7,2\text{-}11,3 \text{ mg kg}^{-1}$, se tabell 1. Torv- och mossjordar kan ha högre koncentrationer huvudsakligen på grund av förekomsten av sulfider som bildats under reducerande förhållanden (Smedley & Kinniburgh, 2002).

2.4 As-KÄLLOR I SVERIGE

Skelleftefältet är kanske det område som mest förknippas med As och är också den största kända samlade arsenikförekomsten i Sverige. Bolidenmalmen som tidigare bröts innehöll $6,8 \%$ As. Många andra fyndigheter innehåller omkring 1% As och åter andra omkring $0,1 \%$ As. Bolidenmalmen består av linser med massiv arsenikkis och svavelkis samt gångar och ådror med bland annat kopparkis och guld (Aastrup m fl, 2005). Morän är den jordart som bäst avspeglar de ursprungliga bergarternas kemiska sammansättning. Undersökningar i Finland har visat ett samband mellan höga halter av As i morän och förhöjda halter As i vatten från bergborrade brunnar (Selinus & Lax, 2005). SGU har därför genomfört As-analyser på huvudsakligen moränmark i hela Sverige för att kartlägga arsenikens geografiska spridning och riskområden för As-haltigt grundvatten. Höga As-halter i morän har återfunnits i Norrlands sulfidmalmsförande gruvdistrikt men även utanför dessa områden där metasedimentära bergarter tros vara en av källorna, se figur 3. I Norrlands inland finns små områden med höga As-halter vilket hänger samman med förekomsten av kiselrika vulkaniter eller sulfidförande mafiska massiv. Sedimentbergarter förekommer också i moränområden till exempel i den Skandinaviska fjällkedjan där det finns As-haltig morän som följt med isrörelseriktingen. I Jämtland samt vid platåbergen i Östergötland och Västergötland och i sydvästra Skåne orsakar svartskiffer och alunskiffer förhöjningar av arsenikhalten. Låga As-halter i morän förekommer i delar av Götaland, centrala Svealand, delar av Norrlandskusten och i Norrbotten norr om Boden (Aastrup m fl, 2005).



Figur 3. Morängeokemisk karta med As-halter (syralakade). Nationella markgeokemiska tematiska kartan – arsenik. © Sveriges geologiska undersökning (SGU). Medgivande:30-1934/2007.

Berggrunden i Skellefteå kommuns norra del är rik på arsenik och det förekommer arsenikmineral i praktiskt taget alla bergarter. En relativt ny studie av morängeokemin har visat att de metasedimentära bergarterna som innehåller sulfid- och grafitförande varianter har relativt låga arsenikhalter i områdets norra och västra delar. Även graniterna har låga halter. Vid Åkerberg finns gabbro (en intrusiv bergart) med höga till mycket höga halter As (ca 500 mg/kg) och analyser av metasedimentära bergarter ost och sydost om gabbbron visade också höga As-halter. Gabbbron vid Åkerberg antas vara den huvudsakliga källan till de höga As-halterna i moränen och metasedimenten. Moränen innehåller som mest omkring 100 mg As kg⁻¹ och gabbbron upp till 700 mg As kg⁻¹. Det är osäkert om basiska intrusiv generellt innehåller höga As-halter i Skelleftefältet och övriga Sverige. SGU anser nu att de höga As-halterna som uppmätts i borrhade brunnar hör samman med höga As-halter i berggrunden (Hallberg, 2007).

2.5 As I GRUNDVATTEN

Det finns alltid spår av As i grundvattnet och halterna är oftast mycket låga (Aastrup m fl, 2005). Höga arsenikkoncentrationer uppkommer vanligtvis på grund av frigörelseprocesser under naturliga förhållanden även om människan har bidragit till en betydande förorening av miljön i samband med gruvindustri, förbränning av fossila bränslen, användning av As-innehållande pesticider, impregnerings-

verksamhet samt As som tillägg i djurfoder. De högsta koncentrationerna återfinns förutom i dessa mer lokala källor i grundvatten. Det finns få tecken på att atmosfärisk As genom torr- och våtdeposition skulle innebära en betydande hälsorisk beträffande dricksvattenresurser (Smedley & Kinniburgh, 2002).

2.5.1 Adsorption

Adsorption är den viktigaste orsaken till de relativt låga koncentrationerna As i de flesta naturliga vatten. Halten As i marklösningen och akvifärer kontrolleras sannolikt mest av interaktioner mellan mineral och vatten snarare än mellan organiskt material och vatten. De vanligaste As-bindande mineralen i sedimenten är metalloxider med Fe, Al eller Mn. I vatten är metalloxiderna huvudsakligen protonerade eller deprotonerade beroende på pH-värdet. Järn är det grundämne som korrelerar bäst med As. Omkring 50 procent av järnet i sötvattensediment föreligger som oxider och ungefär 20 procent av järnet är reaktivt. Det är okänt i vilken utsträckning karbonater bidrar till bindning av As men eftersom arsenat i flera avseenden uppträder som fosfat borde arsenat bindas starkt och begränsa As-koncentrationen i grundvatten från kalkstensakvifärer. Arsenik bundet till Fe-oxider är relativt orörligt särskilt under oxiderande förhållanden. Järnoxider utgör förmodligen den viktigaste adsorbenten i sandiga akvifärer på grund av oxidernas rikliga förekomst och deras starka affinitet för As. Mängden adsorberad As kan vara stor även vid låga koncentrationer av As i vattenlösning. Om Mn- och Al-hydroxider finns i större mängder är även de viktiga. Adsorption förekommer också till kantpositioner på lermineral och till ytorna på kalцит (vanligt i kalkhaltiga sediment). Jämfört med Fe-oxiderna är adsorptionen dock låg. As-koncentrationerna i fosfatmineral varierar men kan vara höga i apatit. Fosfatmineralen bidrar dock relativt lite jämfört med Fe-oxiderna. Arsenik kan i mindre utsträckning ersätta Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} och Ti^{4+} i flera bergartsbildande mineral (Smedley & Kinniburgh, 2002). Arsenik hör till de kalkofila ("svavelälskande") grundämnena vilka gärna ingår i sulfider (McBride, 1994). Arsenik kan också ersätta svavel i kristallstrukturer (Smedley & Kinniburgh, 2002).

2.5.2 Mobilisering av As och spridning till grundvatten

Två olika faktorer anses orsaka höga koncentrationer av As på en regional nivå. Det handlar dels om någon form av geokemisk utlösningmekanism, dels om hur stor omsättningen är på vattnet i akvifären. I de flesta påverkade akvifärer verkar det som att den geokemiska triggern utgörs av desorption/upplösning av As från oxidmineral, och då i synnerhet Fe-oxider. Eftersom adsorptions- och desorptionsreaktioner vid mineralytor är ganska snabba kommer antagligen även svaret på ändrade geokemiska förhållandena snabbt till en början genom att As frigörs. Hur snabbt dessa processer sker och hur snabbt As frigörs begränsas antagligen av de faktorer som orsakar de största förändringarna i pH, Eh och andra bestämmande variabler i akvifären. Processerna är delvis sammankopplade med fysikaliska faktorer såsom sedimentationshastigheten och diffusionshastigheten genom sedimenten samt delvis med omfattningen på mikroorganismernas aktivitet (såsom redoxreaktionernas hastighet) och med de kemiska reaktionernas hastighet. Upplösning av Fe-oxider kan ta några veckor eller några dagar i över-svämmade jordar. Eftersom riktvärdet för arsenik ($10 \mu\text{g l}^{-1}$) är relativt lågt i förhållande till mängden As i den naturliga miljön behöver bara en mindre andel av As i den fasta fasen frigöras för att det ska orsaka allvarliga grundvattenproblem. De utlösande geokemiska förändringarna kan uppstå av olika skäl vilka beskrivs nedan (Smedley & Kinniburgh, 2002).

2.5.2.1 Desorption vid högre pH

Vid de sura till nära neutrala pH-värden och oxiderande förhållanden som förekommer i naturliga miljöer är As starkt bundet som arsenatjon till Fe-oxider. När pH överstiger pH 8,5, desorberas As och går ut i lösning (Smedley & Kinniburgh, 2002). Andelen negativa laddningar på mineralytan ökar och arsenat får konkurrens om bindningsställena från OH^- och HCO_3^- -joner (McBride, 1994). Denna påverkan förstärks av en hög kvot mellan arsenik i den fasta fasen och arsenik i vattenlösning. Smedley & Kinniburgh, 2002 anger att i det här sammanhanget är den viktigaste orsaken till pH-ökningen i akvifärerna förbrukning av protoner i samband med mineralvittring och jonutbyte kombinerat med avdunstning i arida och semiarida områden. I dessa sistnämnda områden är pH-ökningen ofta sammankopplad med försaltning av jordarna. Tillförsel av geotermiskt vatten med högt pH kan vara betydelsefullt för en bibehållen hög koncentration av As i alkaliska sjöar. Under oxiderande förhållanden och högt pH är desorption den mest sannolika mekanismen för uppkomsten av As-rika grundvatten (Smedley & Kinniburgh, 2002). I Sverige beror höga pH-värden ofta på förekomst av kambrosiluriska bergarter innehållande kalk som buffrar mot låga pH-värden och som påverkat jordmån och grundvatten (Aastrup m fl, 2005).

2.5.2.2 Konkurrerande anjoner vid högt pH

Även andra oxyanjoner såsom fosfat, vanadat, uranylkarbonat och molybdat desorberas vid en höjning av pH. De konkurrerar med As om specifika adsorptionsställen på oxider. Det finns inte så mycket kunskap om den kvantitativa omfattningen av detta. Eftersom fosfat binds till oxidtyper och förekommer i koncentrationer som är minst 50 gånger högre än för As kan fosfatjonerna ha särskilt stor inverkan på adsorptionen. HCO_3^- -joner är ofta den vanligaste anjonen i grundvatten och koncentrationen i vatten med höga halter As överstiger ofta 300 mg l^{-1} och kan ibland överstiga 1000 mg l^{-1} (Smedley & Kinniburgh, 2005). Humusämnen kan minska adsorptionen av As till (hydr)oxider. Fulvosyra extraherad från ytvatten och från en tropisk Ferralsol minskade adsorption av As (III) och As (V) till aluminiumoxid ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) (Xu m fl, 1991) respektive götit ($\alpha\text{-FeOOH}$) (Bowell, 1994). Detta skedde i pH-intervallet pH 4-8. En del katjoner såsom Ca^{2+} och Mg^{2+} kan på grund av sin positiva laddning gynna adsorptionen av negativt laddat arsenat. I områden med humitt klimat och höga pH-värden (särskilt i kalkartade och öppna system) lakas ämnen ut och frigjord As ansamlas inte på samma sätt. As skulle kunna adsorberas till kalciumkarbonatmineral eftersom det kan bilda ett svårslösligt kalciumarsenatsalt (Smedley & Kinniburgh, 2005).

2.5.2.3 As-desorption vid reducerande förhållanden.

Höga pH-värden kan inte ensamma förklara utvecklingen av höga As-koncentrationer i reducerade grundvatten eftersom dessa vatten normalt har ett nära neutralt pH. När de geokemiska förhållandena utvecklas så långt att Fe (III) och förmodligen SO_4^{2-} reduceras förefaller As att frigöras. Det kan ske när sjöar, mark, sediment och akvifärer blir anaeroba och en serie redoxreaktioner följer. Den vanligaste orsaken till utveckling av reducerande förhållanden är snabb ansamling av sediment vilket sker i floddalar. Innehållet av organiskt kol i sedimenten bestämmer hur snabbt de reducerande förhållandena utvecklas. En förutsättning är att diffusionen av O_2 och andra oxidanter från ytan är långsammare än konsumtionen av dessa i redoxreaktionerna. En av de tidiga reaktionerna kan vara reduktion av starkt adsorberat arsenat till mindre starkt adsorberat arsenit. Detta kan innebära att konkurrensförhållandet till andra joner förändras. Till exempel är konkurrensen från fosfat inte lika betydande för arsenit som

arsenat. Vid frånvaro av konkurrenter är adsorptionen av arsenit till Fe-oxider oberoende av pH. Adsorptionen påverkas annars indirekt av andra specifikt adsorberade och konkurrerande joner såsom fosfat och arsenat vilkas adsorption är starkt pH-beroende (Smedley & Kinniburgh, 2002).

2.5.2.4 Minskning av oxidmineralens specifika yta

I ett tidigt stadium av vittringen bildas ofta amorfa finkorniga Fe-oxider såsom hydrerad järnoxid (HFO), lepidokrokit, schwertmannit och magnetit. Nyligen utfälld HFO är mycket finkornig men kristalliseras med tiden gradvis till mer regelbundna former såsom götit eller hematit. De två senare mineralen har en större kornstorlek och en mindre specifik yta. I naturen hämmas kristallisationshastigheten på grund av andra joner, speciellt starkt adsorberade joner såsom Al-joner, PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , AsO_4^{3-} , HCO_3^- och silikatjoner. Följden av en reducerad specifik yta är att adsorptionen av AsO_4^{3-} minskar. Om tätheten av antalet bindningsställen och affiniteten för jonerna antas vara desamma kommer en del av jonerna att desorberas när oxidmineralens yta minskar. Åldrade mineral såsom götit har typiskt en specifik yta på $150 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ eller mindre, jämfört med cirka $600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ för HFO. Joner som desorberas på grund av mindre specifik yta kan till viss del inkorporeras i den nya oxidstrukturen i form av en fast lösning och desorptionen blir då inte lika omfattande (Smedley & Kinniburgh, 2002).

2.5.2.5 Reducerad adsorption

Om ytstrukturen förändras i takt med kristallisationen kan också bindningsaffiniteten för arsenatjoner och protoner förändras. Under starkt reducerande förhållanden kan Fe (III) i ytan på Fe-oxider reduceras till Fe (II) så att det bildas blandade Fe (II)-Fe (III)-oxider. Detta skulle kunna minska den positiva nettoladdningen på ytan och därmed minska den elektrostatiske attraktionen mellan ytan och anjoner såsom AsO_4^{3-} . Smedley & Kinniburgh, 2002 menar att de jordar och sediment som ur arseniksynpunkt är mest känsliga för reduktion och åldrande bör vara de som innehåller mycket Fe-oxider, speciellt då dessa domineras av HFO och de jordar där det finns små mängder av andra As-adsorberande mineral (Smedley & Kinniburgh, 2002).

2.5.2.6 Upplösning av mineral

Upplösning av mineral är snabbast under extrema pH- och Eh-värden. Till exempel löses Fe-oxider upp vid mycket låga pH-värden och vid starkt reducerande förhållanden. Både adsorberad (labil) och irreversibelt bunden (icke-labil) As kommer då också att frigöras. Hur snabbt Fe (III) och As (V) reduceras beror på hur livskraftiga de katalyserande mikroorganismerna är och deras näringstillgång. Manganoxider kan också påverkas av upplösning och desorption på grund av reducerande förhållanden och i många reducerade grundvatten i Bangladesh finns höga halter av Mn. Karbonaternas betydelse för arsenikens frigörelse eller upptag är okänd. Sulfidoxidation, särskilt pyritoxidation, är också en viktig As-källa, speciellt när mineralet nyligen exponerats på grund av att grundvattenytan sänkts. Detta kan ske lokalt i och kring gruvor samt i en regional skala i akvifärer och i extrema fall orsaka starkt sura grundvatten med höga halter SO_4^{2-} , Fe^{2+} och spårmetaller. Löst Fe fälls ut som hydrerad Fe (III)-oxid och kan då åter samfälla eller adsorbera en del As (V) (Smedley & Kinniburgh, 2002). En del arsenik riskerar då att lakas ut i samband med att grundvattenytan fluktuerar med omväxlande oxiderande och reducerande förhållanden.

2.5.2.7 Transport

De geokemiska utlösningmekanismerna kan inte själva svara för utbredningen av observerade As-rika grundvatten. Omsättningen på vattnet har också en viktig roll. Hastigheten för frigörelsen av As måste sättas i förhållande till den mängd vatten som flödat genom akvifären under samma tidsperiod. Ofta består grundvattenakvifärer av flera 100 miljoner år gamla bergarter samtidigt som grundvattnet är några tusen år gammalt vilket innebär att eventuell desorberad As spolats ur. Samma sak gäller för unga akvifärer med ett aktivt flödande vatten. Det är bara när geokemiska förändringar mobiliserar As samtidigt som den geohydrologiska regimen i akvifären medför att As kvarhålls, som höga koncentrationer As utvecklas i regional omfattning. Akvifärer har påverkats med tiden och under den sista nedisningen var havsytan i genomsnitt upp till 130 m lägre än idag. Kustnära akvifärer genomströmmades då av stora vattenmassor vilka sköljde ur As från akvifären. På grund av den djupt omättade zonen kan oxidation också ha skett i de grundare zonerna och As adsorberats till Fe (III)-oxider. När en varm period upp-trädde för 13 500-7000 år sedan höjdes havsytan. Akvifärer som är yngre än cirka 7000 år har därför inte utsatts för den genomströmning som ägde rum under den senaste istiden. Den tid det tar för att en akvifär ska sköljas ur beror bland annat på antalet porvolym som passerat akvifären sedan frigörelsen av As samt fördelningen av As mellan akvifärmaterial och grundvatten. Ju större inblandad mängd arsenik och ju starkare bunden arseniken är och ju långsammare grundvattnet rör sig, desto längre tid kommer höga As-koncentrationer att bestå (Smedley & Kinniburgh, 2002).

2.5.2.8 Topografi och lokal variation

Lokalt kan variationer i topografi eller dräneringsmönster bestämma flödesmönstret och därmed spridningen av As-rika grundvatten. En hög grad av variation lokalt är karakteristisk för As-rika grundvatten. Grundvatten i slättområden och floddeltan utgör riskområden för höga halter av As. När deltan utvecklas sorteras olika kornstorlekar så att det bildas en karakteristisk följd av sand-silt-lera uppåt i markprofilen. Detta skapar mer eller mindre täta lager som gynnar utvecklingen av starkt reducerande förhållanden. De yngsta och längst bort liggande delarna av ett delta kommer att innehålla de största mängderna av fint material vilket innebär en stor arsenikkälla i form av kolloidala oxider. När sötvatten möter saltvatten utflockas kolloidalt material inklusive Fe-oxider och relativt stora koncentrationer av kolloider ansamlas i de lägre delarna av deltat. Gamla deltan som spolats ur behöver inte nödvändigtvis innehålla några större mängder As (Smedley & Kinniburgh, 2002).

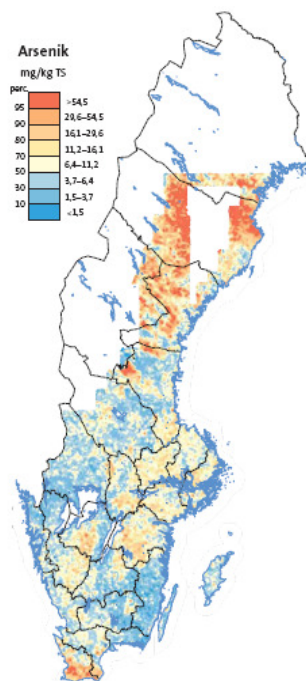
2.6 As I SVENSKT GRUNDTVATTEN

2.6.1 Biogeokemiska As-halter

Frigjord arsenik kan så småningom nå bäckar och andra vattendrag via grundvatten och ytvatten. Vattenlevande mossor (*FONTINALIS SP*) och rötterna hos vissa vattenlevande kärlväxter avspeglar denna mängd genom att de tar upp arsenik tillsammans med vatten. Utfällda Fe-hydroxider på blad och rötter kan dock binda arsenik, vilket innebär att inte all arsenik i en växt härrör från upptag. Genom att analysera växterna fås en viss uppfattning om arsenikens mobilitet. Grundvattnet utgör en så stor andel

av vattnet i mindre bäckar att proverna anses korrelera väl med halter i grundvatten (Aastrup m fl, 2005).

I norra Sverige finns en naturligt hög belastning av lösta metaller i grund- och ytvatten på grund av berggrundens och markens sammansättning. I mellersta och södra Sverige finns en motsvarande naturlig belastning i kombination med höga pH-värden. Kalkhaltiga jordar som härstammar från kambrosiluriska bergarter medför förhöjda halter As i vattendrag i Gästrikland, Uppland, Västmanland, Närke, Östergötland, Västergötland och Skåne, se figur 4. I nordligare området härstammar As från granitiska bergarter och lokala förekomster av sulfidmineral. I de sydligare landskapen kommer As från vissa sedimentära led av kambrosilurbergarter samt granitiska prekambriskas bergarter. I södra Skåne förekommer As både i jordar och i vatten vilket innebär att As är mobilt. Brunnar har där visat sig innehålla förhöjda halter av järn vilket innebär att Fe-oxiderna är labila och därmed är även risken för förhöjda halter As större (Aastrup m fl, 2005).

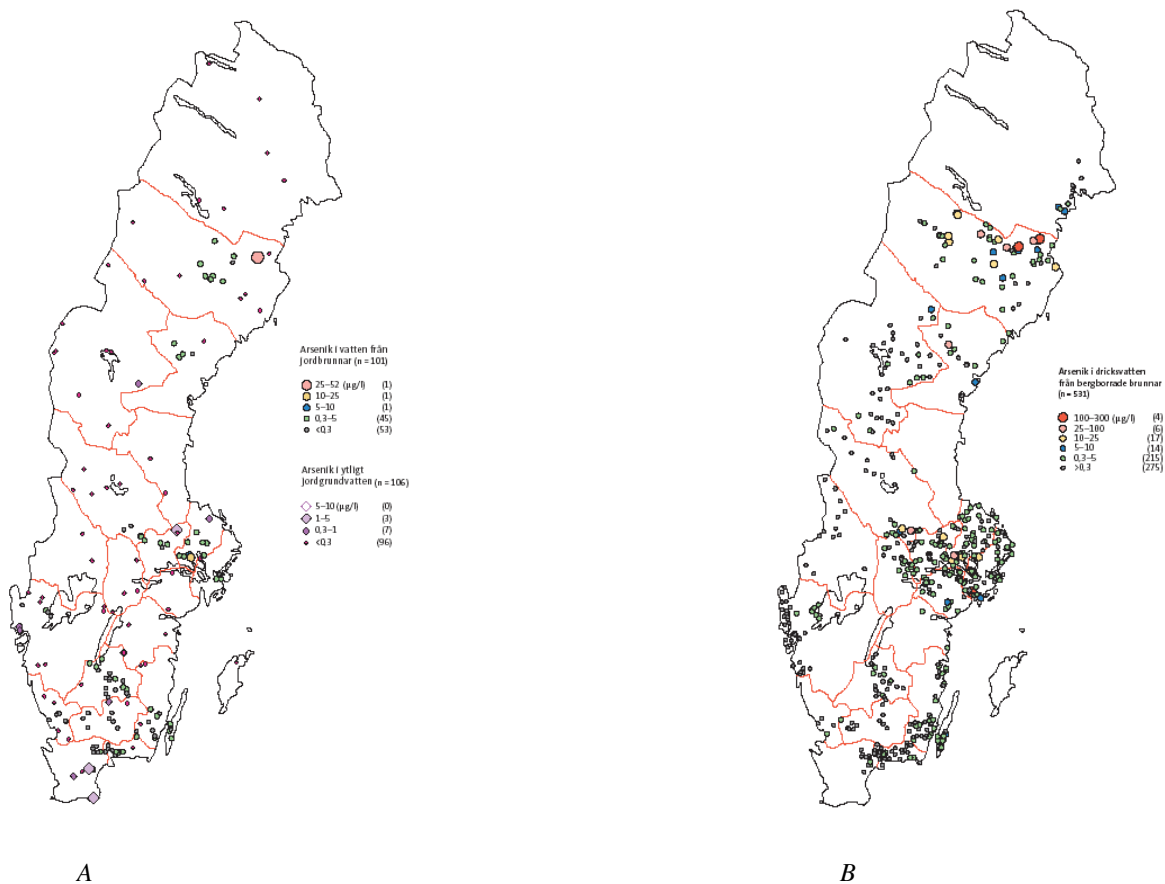


Figur 4. As i biokemiska prov. Hämtat från SGUs rapport "Mineralmarknaden" tema arsenik 2005 © Sveriges geologiska undersökning (SGU). Medgivande:30-1934/2007.

2.6.2 Jordbrunnar och bergborrade brunnar

SGU provtar regelbundet grundvatten främst i morän och isälvsavlagringar. Dessa halter kan ses som bakgrundshalter för ytligt grundvatten. Riksmedelvärdet är $0,17 \mu\text{g l}^{-1}$ (variationkoefficient 142 %), riksmedianen $0,09 \mu\text{g l}^{-1}$ och maximalt uppmätt koncentration $1,67 \mu\text{g l}^{-1}$. Denna typ av vatten har dock ofta ett lågt pH och är mindre reducerande än berggrundsvatten. As-halten i grundvatten från brunnar

har undersökts från och med 1991. I den första undersökningen av både jord- (113 st) och bergborrade brunnar (167 st) i utvalda delar av Sverige var halterna mycket låga ($<1 \mu\text{g l}^{-1}$) i de allra flesta län. Höga halter As uppmättes i Västerbotten, Smedjebacken i Dalarna, fjällkedjeranden, kring Storsjön och i ett område mellan Västerås och Enköping. I Norrbotten, Västernorrland och Öland var As-halterna strax under riktvärdet $10 \mu\text{g l}^{-1}$. Riktvärdet överskreds i 13 bergborrade brunnar och i två jordbrunnar. I Uppsala kommun utfördes 1998 en annan mer detaljerad undersökning av vatten i bergborrade brunnar (270 st). Medelvärde för det uttagna stickprovet var då $1,05 \mu\text{g l}^{-1}$ och medianvärdet $0,55 \mu\text{g l}^{-1}$. Dessa halter är relativt höga och kan förmodligen förklaras med högre pH-värden i berggrundsvattnet. Liknande förhållanden förekommer även på andra håll i Sverige, till exempel på Öland. Av de totalt 804 bergborrade brunnar som analyserats och rapporterats hittills hade 3,6 % högre halter än riktvärdet på $10 \mu\text{g l}^{-1}$. Av dessa brunnar ligger 15 stycken i Västerbotten och resterande i mellersta Sverige. Data har ännu inte rapporterats från Gävleborg, Västernorrland och Skåne där man kan förvänta förhöjda halter. As återfinns i både bergborrade brunnar och jordbrunnar men är betydligt vanligare i bergborrade brunnar se figur 5 (Aastrup m fl, 2005).



Figur 5. As-halter i grundvatten från A) jordbrunnar och B) bergborrade brunnar. Hämtat från SGUs rapport "Mineralmarknaden" tema arsenik 2005 © Sveriges geologiska undersökning (SGU). Medgivande:30-1934/2007.

Det är framför allt dessa djupare liggande grundvattenkällor som har de egenskaper som bidrar till större mängder löst As. De allra flesta brunnarna innehåller mindre än $5 \mu\text{g As l}^{-1}$.

Morän i Jämtland innehåller höga halter As men koncentrationerna i grundvattnet är mycket låga till låga. Det kan bero på att brunnarna är placerade i områden där vattnet på det aktuella djupet är opåverkat av alunskiffern (Aastrup m fl, 2005). I det As-rika Skelleftefältet har 44 jordbrunnar och bergborrhållningar provtagits samt 99 prover från brunnar inom kommunerna i området studerats och halterna varierade mellan detektionsgränsen ($<0,5 \mu\text{g l}^{-1}$) och $300 \mu\text{g l}^{-1}$. Resultaten tyder på att grundvatten med höga halter As är korrelerade med mafiska magmatiska bergarter medan grundvatten med låga halter är korrelerade med sedimentära bergarter. Många av brunnarna innehöll en blandning av oxiderade och reducerade vatten, vilket indikerades av förekommande lösta ämnen i vattnet. Brunnar med höga halter nitrat ($>10 \mu\text{g l}^{-1}$) hade låga halter löst Fe och As ($< 5 \mu\text{g l}^{-1}$). Två hypoteser angående mobilisering av As i området formulerades genom att koppla ihop övrig grundvattenkemi med förekomsten av höga arsenikhalter. Den ena hypotesen som innebar mobilisering av arsenik via oxidation av primära mineral i kristallina bergarter visade sig förklara det mesta av arsenikförekomsten i grundvattnet. Den andra hypotesen innebärande reduktion av järn-oxyhydroxider i morän kunde inte uteslutas eftersom två brunnar var potentiellt länkade till denna förklaring (Svensson, 2007). Flera undersökningar visar att As-halter i grundvattnet kan variera inom ett år och mellan år. Därför kan det vara viktigt att regelbundet undersöka As-halten i brunnen. (Eriksson m fl, 2006; Smedley & Kinniburgh, 2002; Andersson, pers. meddelande)

3. FILTERTEKNIKER

Det finns flera mer eller mindre etablerade filtertekniker för rening av As-haltigt grund-/dricksvatten. Dessa kan delas in i fyra olika kategorier, det vill säga fällningsprocesser, jonutbyte, membranprocesser och adsorption. Exempel på de olika kategorierna finns angivna i punktform nedan (Andersson & Hagerman, 2006). Kemisk fällning fungerar bättre i större anläggningar där det utfällda materialet kan tas om hand på lämpligt sätt. Övriga tekniker kan anpassas till både större och småskaliga vattenrenande filter. De tre första filterteknikerna i listan är de som finns tillgängliga på den svenska marknaden för enskilda brunnar. I tabell 2 finns en sammanställning av egenskaperna hos de tre olika teknikerna.

Exempel på filtertekniker som avskiljer arsenik från grundvatten:

- Jonbytesteknik
- Membranteknik; omvänd osmos
- Adsorption till järnoxid/-hydroxid och titandioxid
- Utfällning med aluminium- eller järnsalter och efterföljande filtrering
- Järn- och manganavskiljning genom oxidation och efterföljande filtrering
- Aktiverat aluminium
- Avhärdning
- Markoxidation
- Svavelmodifierat järn
- Fotooxidation följt av utfällning
- Membranteknik; omvänd elektrodialys, nanofiltrering, ultrafiltrering, mikrofiltrering

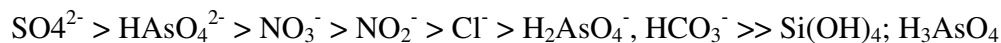
För att underlätta jämförelser brukar behandlingskapaciteten för jonbytes- och adsorptionsfilter uttryckas i antal bäddvolym (BV). En bäddvolym motsvaras av filtermassans volym. Det antal bäddvolym som filtren klarar att behandla beror både på den ingående arsenikhalten och på vattenkemin i övrigt. Användaren sätter gränsen för vilken As-halt som är acceptabel, vilket påverkar antalet behandlade bäddvolym innan filtret anses förbrukat.

3.1 JONBYTE

Jonbyte innebär att en vätska innehållande de joner som ska avskiljas får passera en fast fas, jonbytarmassan, på vilken andra elektrostatiskt bundna joner byts ut mot jonerna i vätskefasen. För arsenik används en anjonbytare.

Filtermassan består vanligen av styren eller akrylat med utbytbara hydroxid- eller kloridjoner och massan ser ut som små plastliknande kulor av cirka en millimeters storlek. Jonbytarmassan placeras vanligen i en kolonn och bildar en fast bädd där vattnet får passera. Antalet anjonbindande ställen på jonbytarmassan är begränsat, vilket innebär att den mättas med tiden och behöver regenereras. Detta

utförs genom att tillsätta en annan anjon i överskott. Detta anjonöverskott tränger ut arsenat från bindningsställena genom att jämvikten förändras. Den tillsatta anjonen brukar vara OH^- eller Cl^- . Ett högkoncentrerat eluat innehållande föroreningen (det vill säga arsenik) bildas vid regenereringen. Före och efter själva regenereringen sköljs massan med vatten (Persson, 2005). Pilotförsök har visat att regenereringslösningen kan användas upp till 20 gånger utan att arsenikutbytet påverkas förutsatt att motsvarande salt tillsätts mellan regenereringarna (Driehaus, 2005). Eftersom As (III) är neutralt vid normala pH-värden i grundvatten kommer det inte att bindas av anjonbytaren och i de fall As förekommer i trevärd form krävs ett oxiderande steg före anjonbytet (Mulligan m fl, 2005). Anjonbytande massor är starkt eller svagt basiska och innehåller aktiva aminogrunder (t.ex. $-\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \text{OH}^-$) där hydroxid- eller kloridjoner är elektrostarkt bundna och kan lätt bytas ut (Persson, 2005). Det är vanligtvis starkt basiska anjonbytare med kloridjoner som används för avskiljning av As (Awwa, 1990). Dessa jonbytare har kvartära aminer som aktiva grupper (Persson, 2005), se exempel ovan, som är effektiva över ett större pH-intervall (6,5-9) än svagt basiska anjonbytare med primära - tertiära aminer (US EPA, 2000; Wang m fl, 2007). Utbytesreaktioner är effektivare för joner med större laddning än för joner med låg laddning och adsorptionspreferensen för starkt basiska anjonbytare ser ut enligt följande med högre preferens längst till vänster;



Selektiva jonbytare är att föredra så att den i sammanhanget intressanta anjonen upptar de flesta platserna på filtermassan. Den högre laddningen och en naturligt högre koncentration än arsenik gör att sulfat är en stark konkurrent om jonbytesplatserna (Wang m fl, 2007). Höga totala salthalter (TDS) eller klorid-/sulfathalter kan minska avskiljningen av arsenat. När TDS >500 mg/L och sulfat >150 mg/L är jonbytesteknik generellt sett inte ekonomiskt lönsam (Awwa, 1990; Wang m fl, 2007). Även nitrat kan konkurrera med As om adsorptionsplatser på jonbytmassan (Arora m fl, 2007). Eftersom arsenat desorberar nitrat och nitrit kan hälsoskadliga halter av dessa joner uppstå i vattnet. Detta fenomen som är typiskt för jonbytare kallas "kromatografisk peaking" och uppstår när filtermassan är mättad och en jon med större affinitet byter ut en jon med lägre affinitet på massan. US EPA rekommenderar därför att anjonbytare används när vattnet innehåller <50 mg sulfat l^{-1} och < 5 mg nitrit eller nitrat l^{-1} (US EPA, 2003). Eftersom anjonbytare även binder HCO_3^- brukar pH sjunka efter filtreringen vilket kan orsaka korrosiva skador på vattenledningar och pH kan behöva justeras (Koos, pers. meddelande). Fe (III) i råvattnet kan påverka avskiljningen av As genom att komplexbinda As vilket förhindrar jonbyte (US EPA, 2000). Jonbytesreaktioner är relativt snabba vilket gör att filtren klarar höga flöden (Koos, pers. meddelande). Jonbytarens kapacitet är beroende av jonbytmassans selektivitet och kontaktid, anläggningens storlek och utformning, drifttemperatur, As-halt samt råvattnets kvalitet i övrigt (Persson, 2005; US EPA, 2000).

3.2 TIDIGARE UNDERSÖKNINGAR AV ANJONBYTARE

I en kanadensisk studie av anjonbytare avsedda för arsenik undersöktes en anjonbytmassa, Purolite A-300 av SBA typ, med ett simulerat Bangladeshvatten (500 och 1600 ppb As (III)) kombinerat med två olika flödes hastigheter (0,65 och 1,94 cm min^{-1}) och pH-värden (6,5 och 8,5). Försök att filtrera As (III)

(1600 ppm) gav en obetydlig avskiljning av As. I senare försök oxiderades As (III) till As (V) i ett försteg med MnO_2 -baserat material, och anjonbytarens avskiljning blev därefter mer än 98 procent. As-halten förblev mindre än riktvärdet. Kapaciteten hos filtermassan ökade med lägre pH, ökad koncentration och minskad flödes hastighet. Påverkan av pH var mer märkbar vid den lägre As-halten (500 ppm). Vid den högre halten (1600 ppm) hade flödes hastigheten betydelse för avskiljningen och kontakttiden räckte inte till (Mulligan m fl, 2005). 'The National Risk Management Research Laboratory' tillhörande USEPA genomförde under andra halvåret 2005 en studie av samma anjonbytar-massa, A-300, i ett par större filter. Totala As-halten i råvattnet var 33,6-60,8 ug l^{-1} och bestod främst av As (V). Totala As- och nitrathalter efter det att vattnet hade passerat filtren var lägre än 10 ug l^{-1} utom omedelbart efter regenerering samt då mekaniska fel uppstod. Nedåtriktad strömning vid regenerering av media kan ha orsakat de konstaterade förhöjda halterna. Nitrathalten översteg sitt gränsvärde (10 $\text{mg NO}_3^- \text{l}^{-1}$) innan detta skedde för As. Anjonbytarens affinitet för anjoner var störst för sulfat där halten minskade från 58 ug l^{-1} till $<1 \text{ mg l}^{-1}$. Även uran, vanadin och molybden reducerades effektivt. pH sjönk väsentligt direkt efter regenerering, vilket förklarades med bikarbonatupptagning på jonbytarmassan vilket överrensstämde med en motsvarande minskning av den totala alkaliniteten under de 100 första bäddvolymerna (Chen m fl, 2007).

3.3 OMVÄND OSMOS - RO

Denna membranteknik är inte selektiv för As eller andra föroreningar utan avskiljer de flesta lösta ämnen och minskar därmed salthalten och konduktiviteten i produktvattnet. Vattnet blir alltså mer eller mindre demineraliserat (Driehaus, 2005). Omvänd osmos är en högtrycksdriven process som avskiljer lösta ämnen som inte kan lösa sig i och diffundera igenom membranet (Persson, 2005) såsom arsenat och partikulärt material (Driehaus, 2005). Membranytans laddning och elektrostatiske repulsion tros kunna inverka på reningen då arsenat och arsenit avskiljs i hög respektive låg grad vid neutralt pH. Eftersom arsenit till största delen är en oladdad mindre molekyl vid normala pH värden i grundvatten avskiljs den sämre av negativt laddade membran än den laddade arsenaten. Neutrala lösta ämnen avskiljs alltså beroende på radiens storlek medan laddade ämnen avskiljs på grund av repulsion. Avskiljningen av olika arsenikformer med RO-membran är därmed beroende av pH (Kang m fl, 2000; US EPA, 2000). Membranen är ofta syntetiska och kan bestå av polypropylen, polysulfon, polyvinyl-alkohol eller aromatiska polyamider. De kan idag klara temperaturer upp till 100 °C och pH-värden mellan 1-14 (Persson, 2005). De två senare membrantyperna används vid avskiljning av arsenik och är negativt laddade mellan pH 3-10 (Kang m fl, 2000). Eftersom As till 80-90 procent förekommer i löst form i grundvatten är omvänd osmos en lämplig reningsteknik (US EPA, 2000). När två vatten med olika totalkoncentration är åtskilda av ett semipermeabelt membran kommer vattenmolekyler i vätskan med lägre koncentration spontant att diffundera över till lösningen med högre koncentration till dess att koncentrationsskillnaden är utjämnad. Detta kallas osmos. Genom att lägga ett tryck som är större än den osmotiska tryckskillnaden och filtermotståndet på den koncentrerade lösningen diffunderar vatten molekyler över till lösningen med lägre koncentration medan föroreningen stannar kvar. På detta sätt ökar koncentrationsskillnaden och vattnet som tvingas igenom membranet får en lägre halt av förorenande ämnen och salter. Detta kallas omvänd osmos. Tryckbehovet kan variera mellan 2-10 MPa (Persson, 2005). RO-filter som monteras direkt på en tappkran drivs enbart med kranvattentryck och producerar därmed mindre mängd vatten.

Det produceras alltså ett högkoncentrerat vatten och ett rent produktvatten. Huvuddelen av det ingående vattnet passerar membranet och mellan 10-50 procent av råvattnet blir högkoncentrerat bland annat beroende på trycket. De avskiljda ämnena har en diameter som är $\geq 0,0001 \mu\text{m}$. Kapaciteten bestäms av råvattnets salt- och partikelhalt, temperatur, flödeshastighet förbi membranet, tryckskillnaden över membranet samt tjocklek och porstorlek hos membranet. Ju lägre temperatur och ju högre salthalt desto mindre renat vatten produceras. Förbehandling kan ofta vara nödvändigt för att avskilja partiklar och en del lösta ämnen som annars sätter igen membranet och minskar kapaciteten (Persson, 2005). Höga halter av till exempel Ca, Fe, Mn, Si och organiskt material kan leda till att dessa ämnen fälls ut på membranytan och den kan då täppas igen (USEPA, 2003). Membranet kommer så småningom att behöva rengöras på grund av ämnen som anrikas på membranytan. Det kan kräva syra, alkali eller tvätt-kemikalier (Persson, 2005). Beläggningar på membranet kan orsaka förhöjda halter av de avskilda ämnena i det renade vattnet. Med tiden hjälper inte rengöring och membranet måste bytas ut då flödet blivit för lågt.

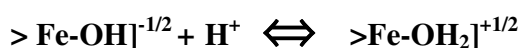
Membranen sätts ihop till större enheter som kallas moduler och de kan se olika ut. Den vanliga spirallindade modulen är effektivt packad men sätter lätt igen och är dessutom svår att rengöra (Persson, 2005). Vid flertalet tillämpningar har det visat sig fördelaktigt att tillsätta komplexbindande kemikalier, vilka bibehåller ämnen i löst form som annars kan fällas ut på membranet och minska vattenproduktionen. På detta sätt behöver råvattnet inte avhärdas före membranfiltreringen (Driehaus, 2005). Eftersom HCO_3^- avskiljs kommer även pH att sjunka i samband med filtrering vilket kan göra vattnet korrosivt. Om den dominerande As-formen i grundvattnet är arsenit kan ett oxiderande steg vara nödvändigt för att öka avskiljningen (US EPA, 2000; Ming, 2005). RO rekommenderas när grundvattnet innehåller höga halter fosfat, sulfat och har hög TDS-halt (US EPA, 2003).

3.4 TIDIGARE UNDERSÖKNINGAR AV RO-FILTER

Flera laboratorie- och pilotskaleförsök utförda i USA har visat att omvänd osmos kan avskilja arsenat till > 95 procent (US EPA, 2000). The National Risk Management Research Laboratory tillhörande US EPA genomförde under senare halvåret 2005 en studie av ett omvänt osmos-filter, RO Plus Deluxe, med ett tunnfilmkompositmembran i POU-format i nio olika hushåll där vattnet avhärdades först. As (V)-halten var 49,5-56,4 $\mu\text{g l}^{-1}$ och As (III) 1,7 - 2,9 $\mu\text{g l}^{-1}$. Avskiljningsgraden var då mer än 99 procent i alla filter (Chen m fl, 2006). Resultaten för avskiljning av arsenit varierar i hög grad i olika försök. AwwaRF undersökte ett RO-filter, DK2540F, från DESAL under en kort tid i en singelelements-studie med sjövattnet respektive avjoniserat vatten där man tillsatt arsenik. Arsenitavskiljningen var endast 5 procent i försöket med sjövattnet men mellan 60-85 procent i det avjoniserade vattnet beroende på vilket membran som studerades. I pilotskaleförsök fann "American Water Works Association Research Foundation" (AwwaRF) att grundvattnet med hög DOC-halt avskiljde As något bättre än grundvattnet med låg halt samt att tillsatt As (III) i renat ytvatten avskiljdes i medeltal med 74 procent. Flöde och mängd renat vatten verkade inte påverka avskiljningen av As (US EPA, 2000). Två andra undersökningar av Hydranautics ESPA 4040-filter och KOCH Membrane Systems TFC-ULP4-filter visade på 97 och 92 procents avskiljning av As (V) respektive As (III) efter att vattnet passerat filtren en gång (US EPA, 2003).

3.5 ADSORPTION

Adsorptionsfilter baseras på principen att föroreningar såsom As avskiljs från vattnet genom att bindas till det adsorberande materialets (adsorbenten) stora specifika yta (Persson, 2005). Några av de viktigaste anjonbindande mineralen i sediment och jordar är Fe-, Al-, och Mn-oxider. Olika former av Al- och Fe-(hydr)oxider används därför som adsorbenter i vattenfilter för avskiljning av bland annat As. Oxidernas och hydroxidernas yta har en negativ eller positiv nettoladdning vilken varierar med pH. Nettoladdning och förmåga att binda joner/ligander elektrostatiskt eller specifikt beror av den relativa förekomsten av de två grupperna i figur 6.



Figur 6. Ytreaktiva grupper på mineral med varierande laddning, a) negativ hydroxylgrupp, b) protonerad positiv grupp (McBride, 1994)

Vid ett visst pH är nettoladdningen noll, pH_{PZC} (pH "Point of Zero Charge"), och mineralets förmåga att binda an- och katjoner är lika stor. Under pH_{PZC} har ytan en positiv nettoladdning och binder anjoner/ligander i större utsträckning. Det motsatta förhållandet råder då $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$. Erfarenheter beträffande vattenrening tyder på att under pH 7,5 är Al-hydroxider lika effektiva som Fe-oxider (på molbasis) men att Fe-oxider är mer effektiva vid högre pH och bättre på att adsorbera As (III) (Smedley & Kinniburgh, 2002). Kommersiella Fe-media har ett pH_{PZC} på cirka 8 (Westerhoff, 2006). Tekniken med järnoxidbaserade adsorbenter utvecklades i början av 1990-talet vid Tekniska Universitetet i Berlin. Tekniken är oftast oberoende av tillsatser av kemikalier samt pH-justering (Driehaus, 2005). Ett nytt material i sammanhanget är titandioxid, TiO_2 . Titandioxiden förekommer i tre olika former som varierar med avseende på kristallstruktur: anastas, rutil och brookit varav anastas använts i filter för As-avskiljning. Medelvärdet och medianen av flera rapporterade värden på pH_{PZC} för titandioxid är 5,9 respektive 6,0. I publicerade rapporter har konstaterats att adsorptionen av As (V) vid pH 4 är större än för As (III), medan adsorptionen av As (III) är större vid pH 9 (Bang m fl, 2005) där As (III) har sitt adsorptionsmaximum. Resultaten liknar järn-(hydr)oxidernas adsorptionsmönster (Pena m fl, 2006). Flera av oxyanjonerna däribland fosfat, selenit och arsenat adsorberas specifikt till oxidytorna som tvåtandade, tvåkärniga innersfärskomplex utöver viss elektrostatisk interaktion (McBride, 1994). Studier tyder på att både As (V) och As (III) bildar deprotonerade och därmed negativt laddade innersfärskomplex med TiO_2 . Adsorptionsreaktionen kan möjligtvis stimulera deprotonering även av As (III) som annars inte förväntas bilda negativt laddade ytcomplex eftersom As (III) förekommer i neutral form under pH 9 (Pena m fl, 2006). Förutom att adsorberas specifikt kan anjoner också fällas ut på mineralytor (McBride, 1994). I studier av filter med järnhydroxidgranulat har adsorptionen utvecklat ett konstant mönster efter det att As-halten i effluenten stigit ett tag. Den konstanta adsorptionen kan inte förklaras av enbart adsorption i ett lager utan ytterligare adsorption i flera lager, ytutfällning eller upptag av As i hydroxidstrukturen kan vara möjliga förklaringar (Driehaus, 2005).

I flera filter är det adsorberande materialet utformat som ett granulat vilket placeras i en behållare och bildar en så kallad fast bädd. Granulat av järnhydroxid förkortas ofta GFH. (USEPA, 2000; Driehaus, 2005; Pena m fl, 2006). Filterkapaciteten beror av adsorbenten, As-halt, konkurrerande anjoner och pH i

råvattnet, kontakttid, temperatur och anläggningens storlek (Persson, 2005). Genombrott av den aktuella föroreningen sker långsamt i adsorptionsfilter (USEPA, 2003). Liksom vid jonbyte finns det andra ämnen i grundvattnet som mer eller mindre minskar adsorptionen av As. Vid höga pH-värden får anjoner såsom arsenat och arsenit konkurrens från OH^- och HCO_3^- men repelleras även av adsorbentens ytladdning (McBride, 1994). Vid pH 6 och 9 hade vatten med $60 \mu\text{g HCO}_3^- \text{l}^{-1}$ inte någon större inverkan på adsorptionen av tre- eller femvärt As till hydrerad järnoxid (HFO) (Smedley & Kinniburgh, 2002). Fosfat och löst organiskt material (DOC) är viktiga konkurrenter till arsenikadsorption på järnhydroxyd-tytor (Driehaus, 2005). Fosfat har visat sig reducera adsorptionskapaciteten för järnbaserade adsorbenter med cirka 30 procent vid varje ökning i steg om $0,5 \text{ mg fosfat l}^{-1}$ från ett basvärde på $0,2 \text{ mg fosfat l}^{-1}$ (US EPA, 2003). Även höga kisel- (Waltham & Eick, 2002) och SO_4^{2-} -koncentrationer minskar adsorptionen av As (V) och As (III). Sulfat har i viss mån visat sig påverka As-adsorption till HFO samt naturligt aluminium och hematit med liten specifik yta ($0,12\text{-}5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) framför allt vid $\text{pH} < 7$ (Smedley & Kinniburgh, 2002). Vid studier av ett POE-filter som innehöll TiO_2 -granulat fann man ingen uppenbar påverkan på koncentrationerna av Ca, Mg, Cl, Si och sulfat vid filtrering (Bang m fl, 2005; Arora, 2007). Kiselsyran är svag (pK_a 9,46). Adsorptionen av silikat till oxider ökar därför när pH stiger. Samtidigt sker det en motverkan eftersom Fe- och Ti-oxidernas adsorptiva kapacitet minskar vid högre pH (McBride, 1994). Vanadin förefaller också att konkurrera med As på Ti- eller Fe-(hydr)oxid-adsorbenter (Arora m fl, 2007).

3.6 TIDIGARE UNDERSÖKNINGAR AV ADSORBERANDE MATERIAL

Fler järnbaserade adsorbenter har undersökts av bland annat USEPA. I tester av filter med järnföreningar har det ofta installerats ett försteg för att oxidera As (III) till As (V). GEH (GFH), är ett granulat av ren järnhydroxid som finns i drift inom anläggningar i flera länder. I två större undersökta anläggningar i Europa med GEH och med grundvatten innehållande 14 respektive $18 \mu\text{g As l}^{-1}$ skedde det initiala genombrottet av arsenik vid 50 000 BV respektive 40 000 BV. Efter att ha ökat ett tag stabiliserades utgående As-halt vid 5 ($140\ 000 \text{ BV}$) respektive $10\text{-}11 \mu\text{g As l}^{-1}$ ($90\ 000 \text{ BV}$) (Driehaus, 2005). I ett demonstrationsförsök vid USEPA med ett större filter innehållande GFH-medium (AD33) överskreds riktvärdet redan efter 7200 mot förväntade 38 000 BV. Den totala arsenikhalten varierade mellan 45 och $89,3 \mu\text{g As l}^{-1}$. Halten av As (III) var $0,3 \mu\text{g As l}^{-1}$. Det tidiga genombrottet berodde förmodligen på höga halter av konkurrerande anjoner såsom dissocierad kiselsyra (medelhalt $72,6 \text{ mg SiO}_2 \text{ l}^{-1}$) och fosfat (medelhalt $0,35 \text{ mg PO}_4^{2-} \text{ l}^{-1}$) (Cumming m fl, 2007). I USA har AwwaRF, Sandia National Laboratories (SNL) och WERC tillsammans utfört pilotstudier med olika adsorberande material. Under den tre månader långa undersökninge testades fyra media i POE-filter, däribland ADSORBSIA GTO. Oxidationsmedel tillsattes innan filtret och As (V)-halten varierade mellan $15,7\text{-}29,7 \mu\text{g As l}^{-1}$. Arsenik upptäcktes i effluenten efter 14900 BV och riktvärdet överskreds efter 44 100 BV. Av de fyra adsorbenterna förmådde granulär järnoxid (E33, AdEdge) att behandla flest antal bäddvolymmer innan gränsvärdet överskreds (2 respektive 2,7 gånger mer än ADSORBSIA GTO och granulär oxyhydroxid (CFH0818, Kemira)). I en annan amerikansk studie av ett filter med en järnhydroxidimpregnerad SBA-jonbytarmassa, ArsenXnp, överskreds gränsvärdet i effluenten efter 40 000 bäddvolymmer (Arora m fl, 2007).

Två andra filter med TiO_2 -granulat och kapacitet att rena både BDT och dricksvatten har testats och körts kontinuerligt eller med på- och avslag var 30:e minut under åtta timmar d^{-1} i var sitt enskilt

hushåll. Det kontinuerligt drivna filtret renade 25 000 BV (3 l) vatten med 35-44 ug As (V) l⁻¹ innan detektionsgränsen (1 ug As l⁻¹) överskreds och koncentrationen As ökade därefter gradvis. Efter ytterligare 20 000 BV överskreds riktsvärdet. Det andra filtret filtrerade 32 000 BV vatten med 11-19 ug As l⁻¹ under testet och den utgående halten As var alltid under detektionsgränsen 1 ug l⁻¹. Med familjens medeluttag på 36 l d⁻¹ beräknades man kunna använda filtret i sju år. I ett skakförsök redovisat i samma rapport visades att As (III) kunde avskiljas till 95 procent vid pH 8,5 och till cirka 85 procent vid pH 4, 6 och 10. Andra resultat från skakförsök tyder på att fosfat och silikat inte har någon uppenbar inverkan på avskiljningen av As (V) och As (III) vid neutralt pH men att samtidig förekomst av Si (20 mg Si l⁻¹), vätekarbonat (130 mg CaCO₃ l⁻¹) och sulfat (62 mg SO₄²⁻l⁻¹) kan minska adsorptionskapaciteten av As (III). Vid låga As/adsorbent-förhållanden har förekomst av Si och vätekarbonat markant minskat adsorptionen av As (III) till nyproducerad järnhydroxid, medan adsorptionsminskningen av As (V) varit obetydlig (Bang m fl, 2005).

Adsorption av As (V) och As (III) till granulär TiO₂ förefaller att påverkas mindre av silikat och fosfat än motsvarande adsorption till ny järnhydroxid (Bang m fl, 2005). I försök med agglomererade nanopartiklar av TiO₂ har As avskiljts på ett tillfredsställande sätt. Avskiljningen av As (III) är dock sämre än för As (V) i pH-intervallet 5,9 - 7,5. Den här typen av struktur innebär att masstransportkinetiken blir snabbare vilket medger kortare kontakttid. Det innebär i sin tur att mindre filter kan produceras och/eller högre flödes hastigheter kan tillåtas vilket minskar kostnaderna. Nanopartiklar av järn kan vara ännu bättre än titanpartiklar på att avskilja As och i en agglomererad struktur kan eventuellt masstransport-hastigheten bli mycket högre än med dagens kommersiella järnmedia (Westerhoff, 2006).

Tabell 2. Avskiljningsmekanism, funktionella grupper och problemvatten för de olika filter teknikerna.

Teknik	Mekanism	Funktionell grupp	Problemvatten	Max volym behandlat vatten (BV)
Jonbyte	Anjonbytesprocess	Kvartär amin (SBA)	> 50 mg l ⁻¹ SO ₄ ²⁻ > 500 mg l ⁻¹ TDS (Mulligan) > 5 mg l ⁻¹ NO ₃ ⁻ , DOC	300-1000 50 000 – 200 000 (enl. producent)
Specifik adsorption	Ligandbyte	Hydroxylgrupp	PO ₄ ²⁻ , DOC, HCO ₃ ⁻ , hög halt kisel	Fe-oxid 100 000 – 300 000 Ti-oxid ca 45 000 (16-44 µg l ⁻¹)
Omvänd osmos (RO)	Diffusion, elektrostatisk repulsion	-	Ca, Fe, Mn, Mg, SO ₄ ²⁻ , Si, Cl, karbonat, DOC	Beror av rengöring, membran och vattenkemi.

4. NÅGRA SVENSKA ERFARENHETER AV FILTER

I Piteå kommun förekommer naturligt höga halter av arsenik i grundvattnet. Kommunens miljö- och byggnadskontor har i en lägesrapport från 2005 redovisat resultaten från vattenanalyser utförda före och efter behandling med filter som införskaffats och installerats av enskilda hushåll. Provtagningen utfördes direkt efter installationen. När rapporten trycktes fanns ingen erfarenhet av en längre tids användning men kemiska analyser har gjorts även under våren 2007 (Lindelöf, pers. meddelande). Flera olika material och tekniker är representerade, se tabell 3. Filtret AS-301E, som har ingått i studien åstadkom en 97-procentig reducering av As. Det har också ingått filter med omvänd osmos. Provtagning och analys före och efter osmosfiltret visade på en reducering av As-halten, från 20 till 5 µg l⁻¹, det vill säga med 75% (Piteå kommun, 2005).

Tabell 3. Ingående och utgående As-halter i olika filter använda inom Piteå kommun (Piteå kommun, 2005).

Fabrikat	Media	As-halt filter ug l ⁻¹	före	As-halt filter ug l ⁻¹	efter
H2O International	Aktiverat aluminium		9		1,6
H2O International	Aktivt kol och KDF, en legering av koppar och zink		12		11
H2O International	En kombination av de två ovan		11		0,7
Vattenreningsgruppen H2O AB, Culligan	Omvänd osmos		20		5
Vattenreningsgruppen H2O AB, Culligan	KMnO4-preparerad greensand, aktivt kol och granulerad järnoxid		20		0,6

Större modeller av Eurowaters adsorptionsfilter med järnhydroxidgranulat har köpts in och installerats i olika anläggningar. En av dessa anläggningar är Östavalls vattenverk i Ånge kommun som producerar 80-90 m³ renat vatten varje dygn från en borrhåll. Där har den använda filtertypen (NSB170; 1700 liter) sedan två år tillbaka även ersatt det vanliga sandfiltret med vilket man tidigare avlägsnat järn och mangan. Filtermassan (710 liter), har bytts ut en gång. Filtret kräver mycket lite skötsel och underhåll. Spolning sker automatiskt en gång per månad och provtagning av in- och utgående As-halt sker enligt ett fastställt program. Totalhalten As i vattnet efter filtreringen var omedelbart efter installationen 6-7 ug l⁻¹ men efter en kort tid sjönk halten till 1-4 ug l⁻¹ och har legat kvar i detta koncentrationsintervall, (se tabell 4). Filtret renar inte vatten kontinuerligt utan bara när reservoaren fylls upp. Omvänd osmos har inte bedömts som något realistiskt alternativ då detta skulle ha krävt ytterligare behandlingssteg såsom avhärdning och pH-justering samt tillsats av mineralämnena till dricksvattnet efter reningen vilket skulle ha fördyrat processen (Andersson, pers. meddelande). Boliden mineral med intilliggande samhälle har också använt denna typ av adsorptionsfilter under två år. Man tar ut cirka 15 m³ vatten per dygn. Filtret har fungerat mycket bra och har inte mätts ännu. Råvattnet har en total As-halt på cirka 14 ug l⁻¹ och

efter filtrering är halten cirka 2 ug l⁻¹. Före As-filtret, vilket körs kontinuerligt, finns ett sandfilter avsett för partikelavskiljning (Bergström, pers. meddelande).

Tabell 4. Arsenikhalter före och efter adsorptionsfiltret i Östavalls vattenverk samt reningsgrad (Andersson, pers. meddelande)

Datum	Råvatten ug l ⁻¹	Renat vatten l ⁻¹	ug	Reningsgrad %
jun-05	41		7,4	82,0
aug-05	49		5,2	89,4
sep-05	37		1,8	95,1
okt-05	40		0,5	98,8
nov-05	45		1,1	97,6
dec-05	40		1,5	96,3
jan-06	50		0,6	98,8
feb-06	42		2	95,2
mar-06	37		2,5	93,2
apr-06	62		3,4	94,5
jun-06	71		5,1	92,8
jul-06	45		9,2	79,6
okt-06	40		4,1	89,8
feb-07	41		6,2	84,9
mar-07	Byte av filtermassa			

5. MATERIAL OCH METODER

5.1 URVAL OCH FILTERBESKRIVNING

Urvalet av filter till mina experiment gjordes så att olika avskiljningsprinciper skulle representeras. För att täcka olika behov av vattenrening skulle filtren också vara av olika storlek och kapacitet. Adsorption, jonbyte och omvänd osmos bedömdes vara lämpliga och tillgängliga filtertekniker för enskilda användare. Dessa tekniker är enklare att använda än till exempel kemisk fällning med efterföljande filtrering, som är vanlig i större kommunala anläggningar. Filtersystem brukar benämnas "Point Of Entry"-system (POE) eller "Point Of Use"-system (POU). Systemen benämns POE om allt vatten hos en förbrukare ska renas. Om endast vatten vid en speciell tappkran ska renas benämns systemet POU. Nedan beskrivs de sju filter som valdes ut till testet. Bilder av alla inkluderade filter finns samlade efter att de beskrivits i texten (se figur 7). I tabell 5 finns tekniska data och andra specifikationer samman-ställda. Filtrens begränsningar med hänsyn till det ingående vattnets kemiska sammansättning sammanfattas i tabell 6.

5.1.1 Adsorptionsfilter

A1

Principen för detta Point Of Entry-filter är att det sker en adsorption av arsenik till ett vitt, granulerat titanoxidbaserat medium (ADSORBSIA GTO). Adsorbenten regenereras inte utan byts ut mot en ny. Uttjänt filtermassa har visat sig klara den amerikanska 'Toxic Characteristic Leaching Procedure' (TCLP) och Kaliforniens 'Wet Extraction Test' (WET), vilket betyder att filtren klarar USA:s kriterier för deponering av icke miljöfarligt avfall. Övrig skötsel av filtret består av backspolning. Hur ofta detta ska utföras beror på vattnets grumlighet. En elektronisk enhet kontrollerar hur stor volym vatten som renats av filtret.

A2

Detta Point Of Entry-filter har en aktiv massa bestående av järnhydroxidgranulat (BAYOXIDE) till vilka arsenik adsorberas, samt grov och fin kiselsten i botten på filtret. Filtret är ett så kallat manuellt tryckfilter och kräver viss egen skötsel i form av backspolningar om 10 minuter per gång. Instruktioner finns för byte av filtermassa medan motsvarande för avfallshantering håller på att utarbetas. Avfallet består av mättad filtermassa och backspolningsvatten varav det senare enligt leverantören inte visat på någon förhöjd arsenikhalt.

A3

Detta Point Of Use-filter är betydligt mindre än A1- och A2-filtren och kan placeras till exempel under diskbänken. En speciell tappkran medföljer. På grund av filtrets ringa storlek har det en mer begränsad produktionskapacitet och vattnet används därför endast till mat och dryck. Vid en arsenikhalt under 50 µg/l kan, enligt leverantören, ungefär 3800 liter vatten produceras medan en arsenikhalt på 100 µg/l medger ett uttag på cirka 1900 liter. När dessa volymer passerat måste filtermassan bytas ut. Systemet

har en volymavstängningsventil som automatiskt stänger av vattnet när en viss volym passerat eller då ett år gått sedan driftsstart. Reningen sker i tre steg med hjälp av tre olika filterpatroner. Det första steget är en förbehandling som bland annat reducerar järn- och manganhalten i vattnet. Nästa patron innehåller granulerad och preparerad järnmassa som adsorberar arsenik. Det tredje slutbehandlingssteget medför reduktion av smak, lukt och färg med hjälp av aktivt kol. Driftstemperaturen bör vara 4-38 °C.

5.1.2 Jonbytesfilter

JA1

Detta är ett Point Of Entry-filter som innehåller en anjonbytare impregnerad med järnhydroxid. Jonbytarmassan tillverkas av företaget Purolite i USA och marknadsförs under namnet Arsen^{XP}. Filtret kombinerar alltså en jonbytarbädd med adsorption till järnhydroxid. Bäddens makroporstruktur byggs upp av polystyren som sammanlänkats med divinylbensen (DVB) och bildar ett nätverk av sfäriska kulor. Denna struktur ”impregneras” sedan med hydrerad järnoxid i form av nanopartiklar. Sammansättningen av olika ämnen i råvattnet avgör hur ofta filtermassan behöver regenereras. Normal driftstid är enligt leverantören 2-3 år. När filtermassans kapacitet är uttömd regenereras filtret hos leverantören, och ett nytt filter skickas till konsumenten. Hos leverantören tvättas och neutraliseras jonbytarmassan och återgår sedan i drift. Backspolning under drift på grund av tryckfall utförs normalt inte, förutsatt att järn, mangan och turbiditetsvärdena (mått på grumlighet) inte är för höga. I det senare fallet bör vattnet filtreras innan det leds vidare till jonbytare. Dock behövs backspolning vid driftstart av en ny jonbytarmassa så att den expanderar på rätt sätt och får rätt hydrauliska egenskaper.

JA2

Den aktiva filtermassan i detta Point Of Use -filter består av tre olika material där en starkt basisk anjonbytarmassa (SBA) utgör det aktiva filtermaterialet. Före jonbytarmassan placeras andra material i var sin kammare. Materialen utgörs av en pH-reglerande halvbränd dolomitkalk (70 % CaCO₃ plus 30 % MgO) samt en Al-oxid för oxidation av Fe och Mg. En större version av detta filter används i Indien, dock utan pH-reglerande och oxiderande material så att jonbytarmassan utgör en större andel av filtret. Detta filter togs med därför att företaget ville testa denna nya materialkombination. Utöver arsenik avskiljs även fluorid enligt uppgift från leverantören. Filtret placeras vid en köksvask och ansluts till vattenkranen. Detta filter behöver alltså inte vara kontinuerligt trycksatt. Enligt leverantören ska filtermassan fungera 12 månader om uttaget begränsas till 40 l/dag och arsenikhalten är högst 50 µg As (V)/l. Därefter behövs regenerering och filtret returneras till leverantören.

5.1.3 Omvänd osmos

RO1

Detta är ett Point Of Entry-filter med omvänd osmos som reningsteknik. Det är vanligt att råvattnet förbehandlas innan passage genom filtret, eftersom partiklar och föroreningar kan skada membranen, täppa till rörledningar eller skada högtryckspumpen. Råvattnet bör vara fritt från klor, järn, aluminium, kisel syra, partiklar och organiska föroreningar etc. För ökad livslängd bör filtret placeras i ett rymligt, torrt och väl ventilerat utrymme. RO-modulen består av spirallindade semipermeabla membran av polyamid placerade i ett tryckkärl. Efter denna modul leds vattnet ut i två olika ledningar, en för produktvatten och en för orenat vatten, som alltså innehåller föroreningar/salter. Systemet omfattar bland annat en högtryckspump som ökar trycket på det inkommande råvattnet så att det överstiger det

osmotiska trycket över membranet. Arbetstrycket måste vara rätt för att pumpen ska fungera kontinuerligt. Blir trycket på inkommande vatten för lågt stänger en tryckvakt av högtryckspumpen. Arbetstrycket beror av salthalt och temperatur hos vattnet. När temperaturen sjunker och/eller salthalten ökar minskar produktflödet. Maximala salthalten i råvattnet bör vara 8 g/l (motsvarande en konduktivitet av 12000 $\mu\text{S}/\text{cm}$). Produktflödet kan avläsas på en flödesmätare. Kemisk rengöring av filtret bör ske då produktflödet minskat med 10-15 procent av beräknat flöde eller då saltkoncentrationen i det reade vattnet nått en oacceptabelt hög halt. Det senare beror på att föroreningar fastnat på membranet och ökat dess saltkoncentration. En konduktivitetmätare kan appliceras på anläggningen och mäter då salthalten i det reade vattnet och om salthalten blir för hög avleds vattnet automatiskt till avloppet. Sterilisering av membranet bör utföras när bakteriehalten blivit för hög vilket utmärks av att produktvattnet smakar dåligt. För rengöringen används särskilda kemikalier vilka säljs av filterleverantören. Detta filter rengjordes inte under experimentets gång beroende på att experimentet pågick under en kort tid och att det ingående vattnet inte innehöll höga halter av igensättande ämnen.

RO2

Detta är ett Point Of Use -filter som också har omvänd osmos som avskiljande princip. Filtret placeras under diskbänken och levereras med tappkran samt monteringsdetaljer. Det producerar cirka 15-20 l/dygn och är därmed endast tillräckligt för mat och dryck. Filtret kan användas för rening av bräckt vatten, kommunalt dricksvatten, vatten från den egna brunnen etc. Filtret uppges av leverantören rena vatten från klorid, fluorid, nitrit, nitrat, järn, mangan, kalk, tungmetaller, lösningsmedel, arsenik, radon, herbicider, färg, lukt, smak samt organiskt material. Detta sker genom att vattnet passerar tre seriekopplade filterpatroner. Det första filtret (porstorlek 5 μm) är ett kolfilter där klor, färg, lukt och fasta partiklar avlägsnas. Därefter passerar vattnet den andra filterenheten, vilken innehåller ett osmosmembran. Genom att applicera ett tryck på ingående vatten som är större än det osmotiska trycket pressas endast vattenmolekyler genom membranet medan en 3-5 gånger större mängd högkoncentrat vatten samtidigt produceras. Vid normalt bruk leds det reade vattnet till en trycktank (kapacitet cirka 8 liter) varifrån vatten kan tappas vid behov. Vid tappning från trycktanken passerar vattnet ytterligare ett kolfilter för att ta bort eventuell lukt skapad av tanken. Membranets kapacitet kan minska med 10 procent eller mer varje år beroende på ämnen såsom kalk och järn, vilka fastnar på membranet. I samband med installation bör filtret rengöras med klorin för att undvika bakterietillväxt i systemet.



Figur 7. Filter som använts i försöket.

Tabell 5. Sammanställning av tekniska specifikationer för de testade filtren.

	A1	A2	A3	JA1	JA2	RO1	RO2
Typ	Adsorption	Adsorption	Adsorption	Jonbyte/ Adsorption	Jonbyte	Omvänd osmos membran	Omvänd osmos Membran Aktivt C
Filter-medium	TiO ₂ (Adsorbis GTO)	FeOOH (Bayoxide)	FeOOH Aktivt C KMno ₄	ArsenX ^{mp}			
Leverantör	Callidus	Eurowater	Vatten-renings- gruppen H ₂ O	Aqua-invent	Aquapal	ENWA	Vatten- renings-byrån
Modell	AAF	NS 20	AS 301 E	As-12	AFA	MT 5T BRH	Micro-line
Bäddvolym l	28	40	0,7	50	Ingen uppgift	-	-
Driftsflöde max	1,0 m ³ /h 16 l/min	1,2 m ³ /h 20 l/min	2,3 l/min vid 4,1 bar	1,0 m ³ /h 17 l/min	0,18 m ³ /h 3 l/min	3,5 l/min	20 l/dag
Kapacitet enligt leverantör (prod. av dricks-vatten)	Uppgift saknas	Uppgift saknas	1,9-3,8 m ³ (beroende på As-halt)	1000-3000 m ³ (beroende på rå-vatten)	1 år om 40 l/dag och 50 µg As (V)/l	Beror av råvatten och underhåll	Beror av råvatten och underhåll
Permanet trycksatt	JA	JA	JA	JA	NEJ	JA	JA
Bredd mm	304	300	394	304	120	1200	Ca 400
Djup mm	304	300	133	304	120	580	Ca 130
Höjd mm	Ca 1500	1700 nödv.	356	1430	290	580	Ca 350
Arbetstryck Bar	2-6	6	2,1-8,6	2-8		10-25 (> 0,5)	

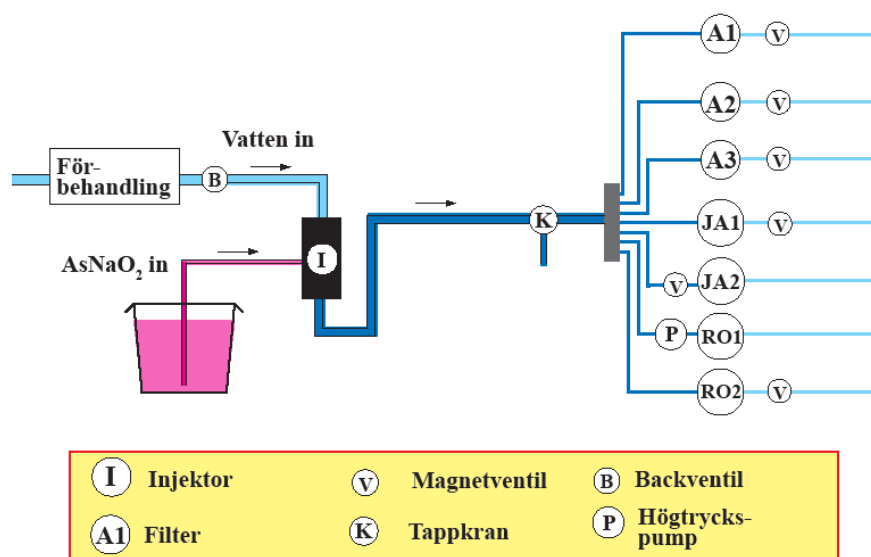
Tabell 6. Av leverantören rekommenderade maximala halter (mg/l) av olika ämnen i råvattnet.

Filter	Järn	Mangan	Kalcium	Svavelväte	Sulfat	Klorid	Fosfat
A1							
A2							
A3		0,3	0,05		0,1		
JA1		0,5	0,025				
JA2	0,5 inkl Mn	0,5 inkl Fe			200	200	5
RO1	Se textavsnitt						
RO2		0,1	<0,05	<10 dH	200	800	

5.2 FÖRSÖKSUPPSTÄLLNING OCH DRIFT AV TESTANLÄGGNING

Undersökningen utfördes i Lästringe vattenverk beläget cirka 20 km nordost om Nyköping. Vattenverket tillhör och kontrolleras av Nyköping Vatten och var en lämplig lokal då det fanns gott om utrymme för uppställning av flera filter. De utvalda filtren testades parallellt i två på varandra följande omgångar om 30 dagar med en högre As-belastning under andra omgången. Till den andra omgången valdes 5 filter ut.

Råvattnet tappades från vattenverkets ledning efter det att det syresatts, tillförts NaOH och passerat ett sandfilter men före UV-bestrålning, se figur 8. Vid uttaget monterades en backventil för att förhindra att As-haltigt vatten skulle spridas ut på ledningsnätet. Mellan uttaget och ett grenrör placerades ett doseringssystem i form av en injektor tillverkad av Nito A/S i Danmark (Nito MiniMix[®]) samt en provtagningskran. En PVC-slang kopplades till injektorn och den andra änden av slangen placerades i behållaren med arseniklösning. På grund av det undertryck som skapades av råvattnets flöde i huvudledningen sögs arseniklösning upp och blandades med råvattnet. Ett villkor för att lösningen skulle sugas upp var att produktflödet var större än 12 l min^{-1} . För att reglera hur mycket lösning som tillfördes råvattnet och därmed dess arsenikkoncentration, placerades en dysa med innerdiametern $0,254 \text{ mm}$ i injektorns inlopp. Dysan var enligt specifikation dimensionerad att tillföra 0,4 procent As-lösning i förhållande till råvattnets flöde. På detta sätt skulle koncentrationen vara densamma oavsett flödes-hastigheten. Denna siffra visade sig efter första råvattenanalysen vara lägre (0,2 procent) och As-lösningens koncentration fick därmed ökas 2x. Med hjälp av grenröret kunde flera filter köras samtidigt och förses med vatten av samma kemiska sammansättning. Från filtren leddes det reade vattnet (utgående vatten) samt rejektivatten till ett avgränsat avlopp varifrån vattnet fördes till ett mindre avloppsreningsverk i Lästringe där eventuell As kunde flockas/fällas ut med FeCl_3 och sedimentera.



Figur 8. Försöksuppställning. Från förbehandling av råvatten till avloppsbrunn.

Eftersom filtren är dimensionerade att rena olika stora volymer vatten placerades magnetventiler efter eller före filtren för att individuellt kunna reglera varje filter så att en på förhand bestämd volym ($<1 \text{ m}^3$) passerade filtret varje dygn. Automatisk och manuell reglering möjliggjordes med ett tidur inkopplat till vart och ett av filtren. Flödet genom filtren var cykliskt och tillförsel av vatten skedde 6 gånger per dygn för att efterlikna uttaget av vatten i ett normalt hushåll, se tabell 7. Däremellan var alla filter utom JA2 trycksatta med vatten från vattenverket. För att uppnå ett vattenflöde på minst 12 l min^{-1} i injektorn var det nödvändigt att programmera och köra de mindre filtren parallellt med ett större filter, se tabell 7-8. Vissa filterkombinationer klarade till en början injektorns flödeskrav och sög därmed upp As-lösning men senare visade de sig inte behålla denna förmåga. Kombinationerna fick då ändras något (23/4-17/5). Den 18/5 togs filter JA2 och RO2 ur testet eftersom filtret JA2 hade uppnått As-halter som översteg riktvärdet (10 ug l^{-1}) med flera ug l^{-1} och RO2 skulle komma att bli svårt att utvärdera på grund av att As-halten in i filtret var okänd. Det senare beror på att filtrets produktion var så låg att det måste rena vatten kontinuerligt, vilket lagrades i en tank. Detta innebar att filtret fick ömsom As-haltigt råvatten (övriga filter öppna) ömsom råvatten utan tillförd As (övriga filter stängda). Ingen backspolning av filtren utfördes.

Tabell 7. Filter kombinationer under testperioden samt programtider. XX = 06, 09, 12, 15, 18 och 21.

Omgång	Datum	Programtid (klockslag)				
		XX00-XX05	XX10-XX15	XX20-XX26	XX30-XX35	XX40-XX45
1	23/4-2/5	A1	A2	A3+JA1+RO1	JA1+JA2	RO2
1	2/5-11/5	A1	A2	A3+RO1	JA1+JA2	RO2
1	11-18/5	A1	A2+JA2	RO1	JA1+A3	RO2
2	18/5-15/6	A1	A2	RO1	JA1+A3	-

Tabell 8. Produktflöden, Q , för de olika filtren (l min^{-1}). Period 1 och 2.

Omgång	Datum	A1	A2	A3	JA1	JA2	RO1	RO2
1	23/4-2/5	15,8	16	2,8	15,5	1,5 + 1,8	4,0 (8,8)	0,76 (2,4)
1	2/5-11/5	15,8	16	1,9	15,5	1,8	3,5 (9,7)	0,6
1	11-18/5	20,0	18 ¹	1,1	19,4	2,0	2,8 (9,7)	-
2	18/5-15/6	20,0	20,2	1,1	19,4	-	2,8 (9,7)	-

¹ 20.2 l min^{-1} f.o.m. 14/5

Efter försökets avslutande jämfördes försöksuppställningen med den amerikanska standarden NSF/ANSI 62-2004 som används för certifiering av filter bl.a. utifrån deras förmåga att rena från arsenik. Försöksuppställningarna överensstämmer i huvudsak. Den största skillnaden är att två filter av samma modell inte har testats parallellt. Andra skillnader är till exempel gångtider och halter i ingående vatten. Enligt den amerikanska standarden körs försöket i 7 alternativt 12 dagar med en ingående arsenikkoncentration på 300 ug/l .

5.3 PROVTAGNING

Provtagning av ingående och utgående vatten skedde en till två gånger per vecka enligt tabell 9. På ingående vatten togs endast ett prov varje gång och det/de filter som då kördes varierades från gång till gång för att kunna bedöma om As-halten i råvattnet var konstant oavsett filter. Innan provtagning av utgående vatten kördes filtren 5-6 minuter för att byta ut det vatten som stått i filtren (sedan sista programintervallet) mot As-haltigt vatten. Ingående vatten samt vatten från varje filter samlades upp direkt från slangen efter det att provflaskorna sköljts ur ett par gånger med detta vatten. Vattnet samlades upp i 100 ml plastflaskor från Analytica. Sista provtagningstillfället (15/6) togs ytterligare ett prov av ingående vatten för att bestämma vilka As-former som filtren försågs med. Detta prov samlades upp och förvarades i en mörk glasflaska från Analytica och skickades till detta laboratorium den 18 juni. Övriga vattenprover analyserades endast med avseende på totalhalten As. Innan proverna skickades iväg för analys förvarades de 1-3 dygn i kyltemperatur. Från och med 11/5 kombinerades RO1-filtret med A1 under provtagning för att As-lösning skulle sugas upp och fylla upp RO1. Då trycket föll till < 0,5 Bar slog RO1-filtret ifrån efter 10 sekunder men genom att slå på det 15 gånger byttes hela vattenvolymen mellan råvatten- och högtryckspumpen ut.

Tabell 9. Provtagningsdatum under de två försöksomgångarna om fyra veckor.

Period	Vecka 1	Vecka 2	Vecka 3	Vecka 4
1	23, 27 april	2 maj	7, 10 maj	14, 18 maj
2	21, 25 maj	30 maj	5 juni	11, 15 juni

Eftersom arsenikens uppträdande styrs av aktuell vattenkemi är det viktigt att karakterisera vattnet i försöken. Prov togs ut på ingående vatten för mätning av pH, elektrisk konduktivitet, syrgashalt, alkalinitet, DOC och kloridhalt. Även utgående vatten analyserades med avseende på pH, syrgashalt och elektrisk konduktivitet. Spårämnen och ”makrokonstituenten” analyserades i ingående vatten vid två tillfällen och i utgående vatten vid ett av dessa tillfällen. Då dessa variabler förväntades vara relativt konstanta analyserades de inte lika ofta som As.

5.4 ANALYS

Proverna togs om hand av Analytica. De vattenprover som analyserades med avseende på totalhalt As genomgick ingen förbehandling. Vattenproven ämnade för analys av arsenik, makrokonstituenten och spårämnen surgjordes vid ankomst till laboratoriet med 1 ml HNO₃ (s.p.) per 100 ml vattenprov. Hg analyserades med hjälp av atomfluorescens (AFS) enligt SS-EN 13506 (modifierad), se tabell 10. De olika arsenikföreningarna analyserades genom att först separera dem från varandra med hjälp av en form av kolonnkromatografi (HPLC). Därefter användes ett induktivt kopplat plasma för att jonisera ämnena och en masspektrometer för att separera och detektera de joniserade arsenikformerna (ICP-MS). Arsenikföreningarna analyserades inte förrän 4 juli det vill säga nästan tre veckor efter provtagningen. pH, elektrisk konduktivitet, temperatur och syrgashalt (O₂) analyserades i vattenverket med instrument från Eutech Instruments (Cyberscan). När arsenikhalter i texten anges som µg As l⁻¹ syftar halten endast på centralatomen arsenik. Angivna sulfathalter syftar på hela sulfatmolekylen.

Tabell 10. Analysansvariga och använda analysmetoder.

Ämnen	Laboratorium	Metod
Totalhalt As	Analytica	EPA-metoder (modifierade) 200.7 (ICP-AES) och 200.8 (ICP-SFMS)
Makrokonst.- och spårämnen	Analytica	EPA-metoder (modifierade) 200.7 (ICP-AES) och 200.8 (ICP-SFMS)
As-föreningar	GBA, Tyskland (Analytica)	HPLC-ICP-MS
Alkalinitet	Analytica	SS-EN ISO 9963-2 utg 1
Klorid	GBA, Tyskland (Analytica)	EN ISO 10304, filtrering om grumliga prover förelåg
DOC	GBA, Tyskland (Analytica)	DIN EN 1484

5.5 BERÄKNINGAR

I samband med ICP-MS-analysen av utgående As-halter varierade detektionsgränserna mellan olika provtagningstillfällena och filter. När avskiljningsgraden för As skulle beräknas behandlades As-halter som låg i närheten av detektionsgränsen som faktiska värden och reningsgraden får då betraktas som en minimumuppskattning.

Filtrens avskiljningsgrad beräknades enligt ekvation 1;

$$\text{Avskiljningsgrad As (\%)} = \frac{mAs_{in} - mAs_{ut}}{mAs_{in}} * 100 \quad \text{Ekvation 1.}$$

där mAs_{in} och mAs_{ut} är ingående respektive utgående massa As i vattnet vid varje provtagningstillfälle

Totala vattenvolymen som behandlats av varje filter beräknades enligt ekvation 2;

$$V_{tot} = \sum_{i=1}^n (t_i * Q_i * d_i) \quad i = \text{mätperiod } 1,2,3..n \quad \text{Ekvation 2.}$$

där t är programtid per dygn, Q är vattenflöde och d är antalet dagar under varje mätperiod (dvs. dagar mellan varje provtagningstillfälle).

Den avskiljda mängden As i varje filter beräknades enligt ekvation 3;

$$m_{avskiljd As} = \sum_{i=1}^n (C_{Asin} * t_i * Q_i * d_i) - \sum_{i=1}^n (C_{Asut} * t_i * Q_i * d_i) \quad \text{Ekvation 3.}$$

där i = mätperiod 1,2,3..n

och där C_{As} är halten As i ingående respektive utgående vatten vid varje provtagningstillfälle och t , Q och d som ovan

Total mängd lösta salter i ingående vatten beräknades enligt ekvation 4;

$$TDS = EC * 640$$

Ekvation 4.

där EC är elektrisk konduktivitet i $\mu\text{S cm}^{-1}$

6. RESULTAT OCH DISKUSSION

Eftersom försöket utfördes under en kortare tid och uppmätta arsenikkoncentrationer i allmänhet var låga (tabell 12 avsnitt 6.1) förväntades ingen mättnad av de undersökta adsorptions- och anjonbytarfiltren.

6.1 VATTENKEMI

Råvattnet från vattenverket är ett naturligt grundvatten. Elementärt klor tillsattes inte. Klor skulle kunna oxidera trevärd arsenik till femvärd. Istället för klorbehandling bestrålades vattnet med UV-ljus. NaOH tillsattes i liten mängd för att justera pH vilket förorsakade en utfällning av järn- och manganhydroxider. Det var nödvändigt att järnhalten var låg på grund av risken för komplexbildning och utfällning med As. Arsenikhalten i råvattnet var mindre än minsta detekterbara halt, 0,05 ug As l⁻¹. Ny arseniklösning bereddades kontinuerligt från en stamlösning av natriummetaarsenit (NaAsO₂), av märket Alfa Aesar samt vatten som tappats upp efter UV-bestrålning i en plastbehållare som rymde 60 liter. Mot slutet av undersökningen bereddades lösningen med kortare intervall för att så lite As-lösning som möjligt skulle finnas kvar efter det att försöket avslutats. Under den första perioden som omfattade fyra veckor skulle As-halten uppgå till 50 ug l⁻¹ för att sedan ökas till 150 ug l⁻¹ under nästa fyra veckorsperiod. Halterna uppnåddes inte exakt men var relativt konstanta och låg nära riktvärdena, (se tabell 14 under avsnitt 6.2).

Råvattnets kemiska sammansättning redovisas i tabell 12 nedan. De flesta vattenkemiska variablerna uppmättes vid två olika provtagningstillfällen för att undersöka variationen med tiden. De två provtagningarna och analyserna (27/4 och 2/5) av makrokonstituenterna och spårämnen i det ingående vattnet visade att de flesta ämneshalterna varierade relativt lite inom en vecka, se tabell 12. Vissa ämnen såsom Fe, Ni, Cr och Zn hade högre koncentrationer vid den första provtagningen, vilket kan ha berott på att de frigjorts från rörledningar och kopplingar. Vid ett tillfälle överskred järnhalten det rekommenderade maximumvärdet för respektive filter (för filtren A3, JA1, JA2 och RO2; 2007-04-27). Enligt Nyköping vatten är järnhalten generellt mindre än 0,1 mg l⁻¹. Vattnet analyseras varje månad och den högsta järnhalten man uppmätt är 0,14 mg l⁻¹ (Boström, pers. meddelande). Den observerade höga järnhalten kan ha orsakats av något analysfel eller förorening och bör inte vara representativ för det vatten som undersöktes. Vattnet var medelhårt (6,2 °dH) och därmed godtagbart (<10°dH) för de undersökta filtren. En tysk hårdhetsgrad (1 °dH) motsvaras av 10 mg CaO per liter. Definitionen på medelhårt vatten är 5-10 °dH. Kloridhalterna låg nära medianhalten i grundvatten och understeg rekommenderade maximumhalter. Alkaliniteten var lägre än medianen för bergborrade brunnar (152 mg l⁻¹). Om allt löst kisel förelåg som kisel syra var kisel syrahalten cirka 33 mg l⁻¹. Koncentrationerna av DOC och P var låga det vill säga <1 mg DOC l⁻¹ respektive <1 ug P l⁻¹. Totalkoncentrationen av lösta salter, TDS, (204 mg l⁻¹) var mindre än vad som anses som olämpligt för jonbyte (500 mg l⁻¹).

En analys av olika arsenikformer i ingående vatten i slutet av försöksomgång 2 visade att As(III) i tillsatslösningen hade oxiderats till As(V), 125 ug As l⁻¹, och < 0,5 ug As l⁻¹ förelåg som As (V) respektive As(III) av totalt 147 ug l⁻¹. Övriga As-former utgjordes av organiska föreningar, se tabell 11.

Det är möjligt att den trevärd arseniken kan ha oxiderats i lösningen efter beredning. Oxidationsreaktionen med enbart löst syre är som tidigare nämnts (avsnitt 2.1) en långsam reaktion. Naturligt As-haltiga vattenprov som förvarats i fyllda flaskor vid +5 °C direkt efter provtagning har bibehållit samma As (III) och As (V)-koncentrationer i cirka 30 dagar (Hall m fl, 1998). Prover från vattendrag där man tillsatt As (V) och As (III) om 5 µg l⁻¹ vardera visade initialt en reduktion av As (V) till As (III) men efter några dagar tog oxidationsreaktionerna gradvis över och andelen As (V) blev störst. Vid lägre koncentrationer (0,5 µg l⁻¹) var reduktionsreaktionen helt dominerande (Hall m fl, 1998). Oxidation i mitt försök kan ha påskyndats av mikroorganismer och/eller Mn-oxider eftersom det inte kan uteslutas att Mn kan ha förekommit i vattnet. Som nämnts tidigare har Mn-oxider kunnat öka oxidationshastigheten så att halveringstiden minskat till 20 minuter. Mängdförhållandet mellan trevärd och femvärd arsenik kan också ha varierat mellan provtagningstillfällena beroende på oxidationshastigheten och tiden mellan beredning av tillsatslösning och provtagning. pH-värdet låg ett par enheter högre än 5 som anses som optimalt för att bibehålla As i trevärd form. Analysen av As-formerna blev kraftigt försenad (nästan 3 veckor efter provtagningstillfället). Den försenade analysen medförde att det fanns ännu mer tid för oxidation av As (III) till As (V) mellan beredning och provtagning. Detta gör det svårt att dra några slutsatser om fördelningen mellan trevärd och femvärd arsenik i ingående vatten. I det fortsatta resonemanget antas att filtren kan ha tillförts en blandning av de båda As-formerna i ingående vatten.

Arsenikhalten i grundvatten kan variera över året vilket bland annat vattenanalyser från Östavalls vattenreningsverk i Ånge visar med totalhalter mellan 37 och 71 µg l⁻¹. Detta bör tas med i beräkningen vid kontroller av vattenkvaliteten och flera provtagningstillfällen kan vara nödvändiga.

Tabell 11. Olika As-former i ingående vatten 07-06-15. * icke ackrediterad analys (ALS Analytica, T0706945)

Parameter	Enhet	Halt
As total*	µg/l	147
Arsenit (As ³⁺)*	µg As/l	<0,5
Arsenat (As ⁵⁺)*	µg As/l	125
Monometylarsonat*	µg As/l	<0,5
Dimetylarsinat*	µg As/l	<0,5
Arsenobetain*	µg As/l	<0,5
Arsenokolin*	µg As/l	<0,5
Trimetylarsinioxid*	µg As/l	<0,5
Tetrametylaroniumjon*	µg As/l	<0,5
Arsenosockerföreningar a*	µg As/l	<0,5
Arsenosockerföreningar b*	µg As/l	<0,5
Arsenosockerföreningar c*	µg As/l	<0,5
Arsenosockerföreningar d*	µg As/l	<0,5

Tabell 12. Uppmätta halter av ämnen i ingående vatten samt övriga karakteristika.

Parameter	Enhet	2007-04-27	2007-05-02	2007-05-14
Kalcium, Ca	mg/l	33,5		36
Järn, Fe	mg/l	1,17		0,0774
Kalium, K	mg/l	4,25		4,51
Magnesium, Mg	mg/l	10,5		11,2
Natrium, Na	mg/l	15,9		13,1
Svavel, S	mg/l	18,2		19,1
Kisel, Si	mg/l	8,95		9,61
Aluminium, Al	µg/l	<0,2		<0,2
Arsenik, As	µg/l	26		0,099
Barium, Ba	µg/l	16,2		18,7
Kadmium, Cd	µg/l	0,0036		<0,002
Cobolt, Co	µg/l	0,0557		0,0126
Krom, Cr	µg/l	1,38		0,198
Koppar, Cu	µg/l	4,14		4,79
Kvicksilver, Hg	µg/l	0,0041		0,0035
Mangan, Mn	µg/l	5,42		2,82
Molybden, Mo	µg/l	0,747		0,654
Nickel, Ni	µg/l	161		3,02
Fosfor, P	µg/l	<1		<1
Bly, Pb	µg/l	2,68		1,97
Strontium, Sr	µg/l	62,7		67,1
Zink, Zn	µg/l	32,4		24,3
pH				7,2
Konduktivitet	µS/cm			318
Löst syre	mg/l			12,0
Temperatur	°C			10
Alkalinitet	mg HCO ₃ /l			110
Klorid, Cl	mg/l			11
Löst org. kol, DOC	mg/l			<1,0

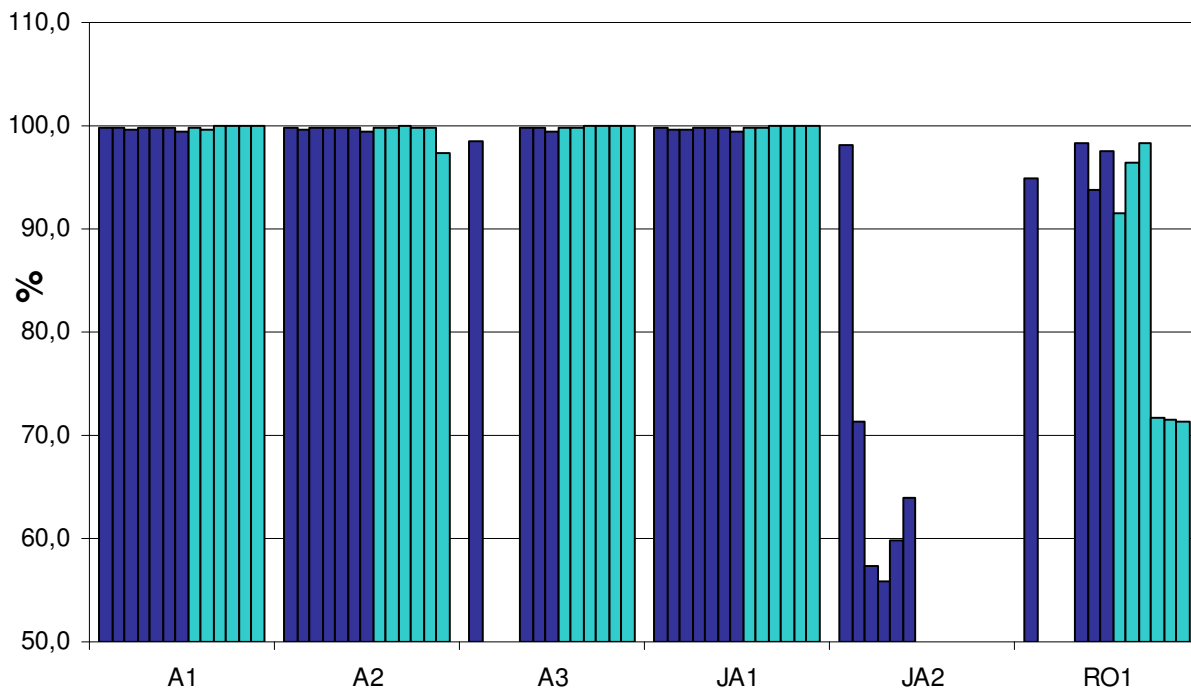
6.2 AVSKILJNING AV As

I tabell 15 sammanfattas data för hela försöket och för samtliga filter. Antalet behandlade bäddvolymen skiljer sig åt mellan filtren och påverkas bland annat av bäddvolymernas storlek i respektive filter (se avsnitt 5).

6.2.1 A1-3 och JA1

Filtren A1-2 har behandlat jämförbara volymer vatten och filtret JA1 en cirka 900 l mindre volym (se tabell 15). Samma förhållande finns beträffande mängden avskild As som är knappt 100 mg mindre för JA1 än för A1-2. Filtret A3 behandlade en ännu mindre volym och avskiljde en mindre mängd As till följd av dess mindre storlek och att det i början inte sög någon As-lösning.

Totala procentuella av-skiljningen av As var störst och lika för A1, A3 och JA1 och något mindre för A2. Filtren A1, A2, A3 och JA1 uppvisade en hög och relativt stabil procentuell avskiljning av As, (se figur 9 och tabell 13). Eftersom flera av de procentuella värdena är beräknade utifrån detekterbara halter As i utgående vatten (se tabell 14) är det möjligt att avskiljningen kan vara ännu högre vid sådana provtagningstillfällen. Med ett undantag för A2 (sista provtagningstillfället; $3,51 \mu\text{g l}^{-1}$, se tabell 14) var As-halten aldrig högre än $0,4 \mu\text{g l}^{-1}$ i det utgående vattnet. Den procentuella avskiljningen var alltid större än 99 procent bortsett från det nämnda undantaget (97,3 procent). Filtren med järnhydroxid-granulat (A2 och A3) fungerade alltså tillfredställande och avskiljningsgraden var relativt jämn under försökets gång och i genomsnitt högre än i tidigare svenska undersökningar (se avsnitt 4). I etablerade anläggningar har halterna varit något högre i början av drifttiden men hela tiden befunnit sig under riktvärdet. I tidigare tester (se avsnitt 3.6) har TiO_2 -granulat (A1) visat sig avskilja As i mycket hög grad. Avskiljningsgraden i detta försök var dock ännu högre jämfört med de tidigare testerna av materialet. Det skulle kunna bero på att det ingående vattnet haft olika kemi och innehållit olika halter av konkurrerande ämnen. As (III) avskiljs i lägre grad än As (V) och låga och höga pH kan minska adsorptionskapaciteten för As (III). Titan-dioxiden antas adsorbera As med ligandbyte eftersom pH_{pzc} var lägre än pH. Adsorptionen av As till järnhydroxid kan ha bestått av både ligandbyte och icke specifik elektrostatisk bindning då pH var mindre än järnhydroxidens pH_{pzc} .



Figur 9.F Iltrens avskiljning av As i %. Mörkblå staplar 1:a omgången, turkosfärgade staplar 2:a omgången.

Tabell 13. Momentan reningsgrad för respektive filter (%). Den första provtagningen under omgång 2 skedde 21 maj.

Datum	A1	A2	A3	JA1	JA2	RO1	RO2
07-04-23	99,8	99,8	98,5	99,8	98,2	94,9	99,8
07-04-27	99,8	99,7		99,6	71,3		99,7
07-05-02	99,7	99,8		99,6	57,4		99,3
07-05-07	99,9	99,8		99,8	55,8		99,6
07-05-10	99,9	99,9	99,9	99,9	59,8	98,4	99,7
07-05-14	99,9	99,8	99,8	99,8	63,9	93,7	98,4
07-05-18	99,5	99,5	99,5	99,5		97,6	
07-05-21	99,8	99,8	99,8	99,8		91,6	
07-05-25	99,7	99,8	99,8	99,8		96,5	
07-05-30	100,0	99,9	100,0	100,0		98,2	
07-06-05	99,9	99,9	100,0	100,0		71,8	
07-06-11	100,0	99,8	100,0	99,9		71,5	
07-06-15	100,0	97,3	100,0	100,0		71,2	

Tabell 14. As-halter ($\mu\text{g l}^{-1}$) i utgående och ingående vatten samt beredning av As-lösning.

Datum	A1	A2	A3	JA1	JA2	RO1	RO2 ³⁾	IN	Batch
Omgång 1									
07-04-23	<0,05	<0,05	<0,4	<0,05	<0,5	1,37	<0,05	27,1	1
07-04-27	<0,05	0,0911	0,143 ¹⁾	0,0937	7,47	0,133 ¹⁾	0,0667	26,0	1
07-05-02	0,0766	0,06	<0,08 ¹⁾	<0,1	11,300	<0,05 ¹⁾	0,197	26,6 ²⁾	1
07-05-07	0,0543	0,0757	0,0736 ¹⁾	<0,06	17,4	0,178 ¹⁾	0,153	39,4	2
07-05-10	<0,06	0,0534	<0,05	<0,05	16,3	0,656	0,122	40,5	2
07-05-14	<0,05	0,0849	0,0583	0,0615	12,6	2,2	0,568	34,9	2
07-05-18	<0,2	<0,2	0,207	<0,2		0,918		38,7	3
Omgång 2									
07-05-21	<0,2	0,289	<0,2	<0,2		10,5		125	4
07-05-25	0,395	0,284	<0,2	<0,3		4,7		133	5
07-05-30	0,0698	0,112	0,0596	0,0599		2,5		140	6
07-06-05	0,126	0,2	0,068	<0,05		40,1		142	7
07-06-11	<0,05	0,247	<0,05	0,0961		39,6		139	7
07-06-15	0,053	3,51	<0,05	<0,05		37,1		129	8

¹⁾ Ingående halt osäker, förmodligen $<0,2 \mu\text{g l}^{-1}$. ²⁾ Ej uppmätt halt; Baserad på ett medelvärde av IN-halten 23 och 27 april. ³⁾ Ingående halt osäker, se text.

Filter JA1 innehöll förutom SBA även järnhydroxid som binder både trevärt och femvärt As genom ligandutbyte. Järnhydroxiden har antagligen svarat för avskiljningen av neutralt As (III) medan As (V) kan ha adsorberats genom såväl ligandbyte som elektrostatiskt anjonbyte. Denna kombination blir effektivare än ett rent jonbytarfilter i de fall då både trevärt och femvärt As förekommer.

6.2.2 JA2

Filtret JA2 behandlade en mindre vattenvolym än de övriga filtren, dels på grund av dess mindre storlek dels därför att det togs ur drift efter första omgången. JA2 avskiljde totalt sett den minsta arsenikmängden jämfört med de övriga filtren (se tabell 15).

Anjonbytare har en begränsad förmåga att adsorbera neutral arsenit. Aluminiumoxid som utgjorde en av komponenterna i filtret kan däremot adsorbera både arsenit och arsenat. JA2 hade initialt en hög avskiljningsgrad (> 98,2 %), vilken minskade stadigt och uppgick den 7 maj till endast 55,8 % (se figur 9 och tabell 13). Riktvärdet, $10 \mu\text{g l}^{-1}$, överskreds redan efter det att 450-660 liter vatten filtrerats. Det är osäkert om kombinationen A3, JA1 och RO1 sög As-lösning på ett tillfredsställande sätt under perioden 23 till 27 april. 450-660 liter vatten är en betydligt mindre volym än de $14,6 \text{ m}^3$ As-haltigt vatten som JA2 enligt leverantören ska klara av att rena då As-halten är $50 \mu\text{g l}^{-1}$. Flödes hastigheten genom JA2 var alltid mindre än det maximala driftsflödet, 3 l min^{-1} . Den totala volymen per dygn genom JA2 minskades från och med 2 maj till hälften (cirka 50 liter) samtidigt som den ingående As-halten fördubblades. Den procentuella avskiljningen ökade något från och med provtagningen den 10 maj och denna ökning kan möjligen bero på att volymen renat vatten per dygn halverades efter 2 maj. Kanske kunde den pH-reglerande halvbrända dolomitkalken ha kunnat påverka As-formernas avskiljning genom att aluminiumoxiden utvecklade en negativ nettoladdning och att en hög koncentration HCO_3^- -joner konkurrerade med As om bindningsställen. Då avskiljningen var som lägst (55,8 %) visade mätningar i filtrets ingående och utgående vatten att pH-värdet var 7,2 respektive 7,0, det vill säga det förelåg alltså inga tecken på en pH-höjning i vattnet. Vad som skedde inne i filtret är svårt att uttala sig om med någon säkerhet. Flera mätdata saknas från den period då avskiljningen av As avtog. JA2-filtret är i ett utvecklingsskede där leverantören undersöker lämpliga kombinationer och proportioner av olika material. I detta försök har dock filtret inte visat sig vara tillräckligt effektivt för att kunna minska As-halten i vattnet till under riktvärdet. Enligt leverantören kan den aktiva jonbytermassans andel i filtret ha varit för liten. Utvecklingen av den procentuella avskiljningen till och med 7 maj då As-halten var 26-27,1 $\mu\text{g l}^{-1}$ skulle kunna tolkas som en mättnadskurva. Det kan tänkas att vattnet strömmade genom särskilda områden i filtermassan beroende på mindre skillnader i strukturen som i sin tur berodde på materialpackning eller små variationer i granulats form. Därmed skulle alltså jonbytermassan i dessa speciella områden kunna mättas snabbt.

6.2.3 RO1

RO1 renade en mindre mängd vatten på grund av ett mindre produktflöde jämfört med de större filtren och att den programmerade tidsregleringen stängdes av den 30 maj. Filtret avskiljde totalt sett en mindre mängd As på grund av att As-lösningen inte sögs upp mellan provtagningstillfällena.

Det stora osmosfiltret RO1 visade sämre avskiljning än adsorptionsfiltren och det kombinerade jonbytar-/adsorptionsfiltret (JA1), se figur 9. Avskiljningsgraden varierade mellan 93,7 – 98,4 procent under första omgången och 71,2– 98, 2 % under andra omgången då ingående As-halt var högre (se tabell 13). Halten i utgående vatten var alltid $\leq 2,2 \mu\text{g As l}^{-1}$ under första omgången medan halten i andra omgången överskred riktvärdet flertalet gånger och vid de tre sista provtagningarna låg halten stadigt runt $40 \mu\text{g l}^{-1}$ (se tabell 14). Resultatet skulle kunna förklaras av att omvänd osmos avskiljer As (III) sämre än vad övriga filter gör. Minskningen av avskiljningsgraden vid de tre sista provtagningstillfällena var mycket markant och skulle kunna bero på att As till större del förekom i trevärd neutral form. Neutral

arsenit repelleras inte av det negativt laddade polyamidmembranet och har en tillräckligt liten radie för att kunna tränga igenom det. Eftersom As-lösningen bereddes med tätare intervall mot slutet av undersökningen innebar det en kortare tid för oxidation och andelen As (III) kan ha varit större på grund av detta. Totala avskiljningen var cirka 71 % vid de tre sista provtagningarna vilket under förutsättning att As förekommer som As (III) påminner om resultaten i flera andra undersökningar (avsnitt 3.4). I två olika undersökningar utförda av AWWARF (Ming, 2005) och Kang m fl (2000) där pH-effekten undersöktes med ett negativt laddat polyamidmembran, ES-10, blev avskiljningen av arsenit cirka 75% då pH-värdet ändrades från pH 3 upp till pH 7, men ökade till 90% vid pH 10. Vid pH 10 förekommer den största andelen arsenit som envärd anjon och repelleras av den negativt laddade ytan. Arsenaten i detta test avskiljdes med minst 95 procent i pH-intervallet 3-10. Enligt dessa resultat bör alltså avskiljningen av arsenit i min undersökning varit relativt låg (pH cirka 7) vilket de tre sista provtagningstillfällena indikerar. Vid övriga provtagningstillfällen då avskiljningsgraden var större kan As ha förekommit till en större andel som arsenat vilket avskiljs i högre grad av membranet. Ingen rengöring av filtret (inklusive spirallindat membran) utfördes vilket ökade risken för att olika ämnen, däribland As, trots den korta tiden kunde sätta igen membranet. Efter det att As uppnått jämvikt och hunnit lösa sig i membranet borde ökande totalhalter kunnat uppmätas i det utgående vattnet.. Med hjälp av massbalansberäkningar för ämnen i ingående och utgående vatten samt i högkoncentrerat avloppsvatten skulle eventuellt material som fastnat på ytan ha varit möjligt att kvantifiera. Ett test av ett RO-filter ESPA2-4040, från den tillverkare (Hydronautics) som producerat RO1 utfördes av USEPA under 34 dagar, och massbalansberäkningar beträffande järn och arsenik indikerade en viss ansamling av material i membranet även om ingen betydande igensättning skedde under försökets gång. Totalt reducerades i genomsnitt 99% av tillförd As. As (V) och As (III) reducerades med 99 (35 till 0,5 ug l⁻¹) respektive 93% (7 till 0,5 ug l⁻¹) (Bellen & Oppelt, 2001).

För att kunna göra en säkrare analys av orsak och verkan beträffande RO1 skulle det ha behövts fler och tätare provtagningar och analyser av vattenkemin i in- och utflöden. Oavsett orsaken släppte filtret igenom cirka 40 µg As l⁻¹ efter att ha varit i drift en kortare tid och arsenikhalten var fyra gånger högre än riktvärdet vid de sista provtagningstillfällena.

Tabell 15. Total vatten volym, fastlagt As och bäddvolym i filtren.

	A1	A2	A3	JA1	JA2	RO1
Behandlad totalvolym vatten (l)	29895	29952	2645 ¹⁾	29064	1597	17150 ¹⁾
As IN (mg)	2732	2750	132	2648	50	214
As UT (mg)	3.4	12.9	0,1	3.1	18.7	31.4
Avskiljd As (mg)	2728	2738	132	2645	31	182
Avskiljd As (%)	99.9	99.5	99,9	99.9	62.4	85.3
Antal behandlade bäddvolymmer	1068	749	3780 ²⁾	581		

¹⁾ totala vattenvolymererna för A3 och RO1 inkluderar vatten under både den tid som filtren inte sög och då de sög As-lösning.

²⁾ beräkning baserad på volym aktivt Fe(OH)₃-granulat i patron 2

6.3 AVSKILJNING AV ÖVRIGA ÄMNEN

Utgående vatten från respektive filter analyserades vid ett tillfälle med avseende på makrokonstituenterna och spårämnen och resultatet redovisas i tabell 16 nedan. Adsorptionsfiltren och jonbytesfiltren hade inte påverkat koncentrationerna av kalcium, kalium, magnesium och natrium i någon större utsträckning.

Tabell 16. Filtrens kapacitet för avskiljning av andra ämnen i råvattnet. In- och utgående halter i filtren. Uppmätt 07-05-02.

Grundämne	Enhet	A1	A2	A3	JA1	JA2	RO1	RO2	IN
Ca	mg/l	30,9	35,3	33,7	34,3	32,6	<0,1	11,9	36
Fe	mg/l	0,0027	0,005	<0,0004	0,0017	0,0137	<0,0004	0,0627	0,0774
K	mg/l	4,15	4,31	4,37	4,34	4,33	<0,4	2,72	4,51
Mg	mg/l	10,6	11,8	10,7	11,1	12,3	<0,09	4,37	11,2
Na	mg/l	12,4	12,5	12,3	12,4	12,3	0,272	8,22	13,1
S	mg/l	18,4	18,2	18,2	5,55	18,1	<0,2	0,598	19,1
Si	mg/l	0,345	1,07	6,17	1,12	7,58	0,117	5,81	9,61
Al	µg/l	0,86	<0,2	2	<0,2	9,06	<0,2	17,2	<0,2
As	µg/l	0,0766	0,0609	<0,08	<0,1	11,3	<0,05	0,197	26,6
Ba	µg/l	1,52	1,38	2,06	13,6	12	0,0614	7,43	18,7
Cd	µg/l	0,0031	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	0,187	<0,002
Co	µg/l	0,0101	0,0107	0,227	<0,005	0,0066	<0,005	0,0484	0,0126
Cr	µg/l	<0,01	0,527	0,313	<0,01	0,0111	<0,01	0,0158	0,198
Cu	µg/l	0,427	0,142	0,175	<0,1	0,307	0,309	2,12	4,79
Hg	µg/l	0,0075	0,0027	0,009	0,0031	0,0048	<0,002	0,0075	0,0035
Mn	µg/l	0,982	0,239	1,97	1,02	2,74	<0,03	11,1	2,82
Mo	µg/l	<0,05	<0,05	0,0624	<0,05	<0,05	<0,05	0,0607	0,654
Ni	µg/l	0,137	0,125	1,42	<0,05	0,425	<0,05	52,4	3,02
P	µg/l	<1	<1	<1	<1	<1	<1	80,9	<1
Pb	µg/l	0,0247	0,113	0,0995	0,0232	0,0207	<0,01	9,65	1,97
Sr	µg/l	98	68,2	55,9	63,4	60	<0,01	30,1	67,1
Zn	µg/l	0,758	170	0,532	0,435	6,73	0,243	28,2	24,3

6.3.1 Kisel och svavel

Adsorptionsfiltren reducerade kisel-halten i varierande grad, se tabell 17. Si-avskiljningen var högre i filtret med titandioxid än i filtren med Fe-hydroxid vid den enda provtagningen av både in- och utgående vatten. Fe-hydroxid har ett högre pH_{PZC} än TiO_2 vilket skulle kunna underlätta ligandbyte under ett större pH-intervall och vid ett pH kring 7 men detta hade ingen betydelse. Den betydligt lägre avskiljningen i A3 var svår att förklara.

Kiselsyran bör till största delen ha förekommit i neutral form vid det aktuella pH-värdet (ca 7) eftersom pK_a -värdet är 9,46. Avskiljningen av Si var dock stor. Enligt Waltham och Eick, (2002) sker specifik adsorption av kiselsyra under normala pH-värden i grundvatten och adsorptionen ökar med ökande pH. Kiselsyra visade sig också minska mängden adsorberad arsenit till götitytor medan motsvarande

adsorption av arsenat skedde långsammare utan att förändras i omfattning. Titandioxidens p_Hpzc (6) och kiselsyrans p_{Ka} (9,46) i kombination med grundvattnets pH, Si-halten samt avskiljningsgraden kan tyda på att Si-adsorptionen till stor del sker genom ligandbyte. Si-avskiljningen för JA1 liknade avskiljningen för A2 och Fe-hydroxid antas ha adsorberat kiselsyra och silikatanjoner. Resultaten för titandioxiden skiljer sig från tidigare undersökningar där ingen förändring av kiselkoncentrationen skedde efter filtrering (se avsnitt 3.5). Si har dock visat sig påverka avskiljning av As i filter med järnhydroxidgranulat då Si förekommit i högre koncentrationer och tillsammans med HCO₃⁻ och SO₄²⁻ (se avsnitt 3.5-6). JA2 hade en avskiljningsgrad beträffande kisel på 21,2%, vilket kan bero på att kisel främst har förekommit i neutral form och att den adsorberats främst med genom ligandbyte. SBA's selektivitet för kiselsyra är lägre än för arsenat och sulfat. Trots detta var avskiljningen av svavel i JA2 mindre än för kisel. Si kan alltså vara en konkurrent till As i adsorptionsfiltren.

Avskiljningen av svavel i adsorptionsfiltren var relativt liten (4,7 % eller mindre) jämfört med avskiljningen genom det kombinerade jonbytes-/adsorptionsfiltret (JA1), se tabell 17. I det senare fallet bör det vara jonbytermassan SBA som adsorberat SO₄²⁻ vilket stämmer väl med vad som tidigare observerats för SBA och sulfatadsorption (se avsnitt 3.1-2). Den lägre adsorptionen till järnhydroxid kan bero på att sulfat adsorberas i större utsträckning först vid lägre pH-värden vilket kan bero på att det är anjonen till en stark syra. Sulfat binds annars i störst utsträckning genom icke specifikt anjonbyte och bildar yttersfärskomplex. Den låga avskiljningen av sulfat i A1 överrensstämmer med tidigare resultat för TiO₂ (se avsnitt 3.5). Vid höga sulfathalter (>50 mg SO₄²⁻ l⁻¹) kan sulfat konkurrera med arsenat i främst anjonbyte. Vid låga pH-värden kan alltså sulfat påverka arsenikens adsorption till järnhydroxid. Vid högre halter av sulfat eller nitrat (> 5mg NO₃⁻ l⁻¹) kan det uppstå så kallad kromatografisk ”peaking”. Sulfat kan då konkurrera ut både arsenat och nitrat från bindningsställena medan arsenat kan konkurrera ut nitrat. Filtermassorna mätas också snabbare med flera anjoner som kan bindas dit och fler filterbyten eller regenereringscykler (jonbytesfilter) behövs vilket innebär större volymer eller mängder av avfallsfraktioner. Att JA2 inte avskiljde S lika bra som JA1 kan antas bero på problemen med filtermassans mängd och struktur.

Filtret RO1 uppvisade en hög avskiljningsgrad för alla undersökta ämnen med undantag av As. Eftersom filtren kan sätta igen till exempel på grund av hårt vatten och partiklar bör ett förfilter användas. Omvänd osmos kan vara särskilt lämpligt när råvattnet innehåller flera komponenter som är oönskade och därför behöver avskiljas.

Tabell 17. Filtrens avskiljning av Si och S i %.

Ämne	A1	A2	A3	JA1	JA2	RO1
Si	96,4	88,9	35,8	88,3	21,1	98,8
S	3,66	4,71	4,71	70,9	5,24	>99,0

6.3.2 Fosfor och DOC

Då fosforhalten i grundvattnet var <1 ug l⁻¹ utgjorde fosfat inte någon konkurrent till arsenat beträffande adsorptionsplatser på oxidytorna. I grundvatten med högre koncentrationer fosfat, till exempel i jordbrunnar påverkade av ytvatten, skulle konkurrensen dock kunna vara större eftersom affiniteten för fosfat är högre än för arsenat.

Halten DOC var $< 1 \text{ mg l}^{-1}$ och bör inte haft någon större inverkan på filtrens avskiljningsgrad. Humusämnen kan annars innebära problem genom att de sätter igen eller blockerar bindningsställen eller membran och har som tidigare nämnts kunnat minska adsorptionen av As (V) och As (III) till Fe-oxider. Eftersom DOC inte analyserades i utgående vatten kan ingen slutsats dras beträffande bindning till filtermassorna, utfällning på RO-membranen eller minskad arsenikadsorption.

För en säkrare bedömning av avskiljning och konkurrens med makrokonstituenten och spårämnen skulle det ha varit nödvändigt med fler prover av det ingående och utgående vattnet och fler upprepningar av respektive filtertyp.

6.4 RISKOMRÅDEN I SVERIGE

Grundvatten med höga halter av As kan förekomma i områden med sulfidförande, metasedimentära och sedimentära bergarter. Silikatbergarten gabbro har visat sig innehålla mycket höga halter As i norra Skellefteå kommun. Skelleftefältet är ett riskområde på grund av naturligt höga halter As i berggrunden. Andra riskområden finns där berggrunden och jorden är kalkrik vilket innebär ett högre pH i grundvattnet. Då behöver inte berggrunden eller jordarna innehålla så höga halter As i sig för att halten i grundvattnet ska bli förhöjd. Alun- och svartskiffer kan innehålla höga halter As och därmed utgöra riskområden om de förekommer i berggrunden och en brunn borrar ner till de skikt där de förekommer. Större och mindre riskområden med As finns spridda över hela Sverige. Förutom i Skelleftefältet finns höga halter i morän längs fjällkedjan, runt Storsjön i Jämtland, norr om Mälaren, norr, öster och väster om Vättern samt i Skåne. Den markgeokemiska kartan (se avsnitt 2.4 figur 3) överrensstämmer väl i geografiskt avseende med den biogeokemiska kartan (avsnitt 2.6.1 figur 4), vilket tyder på att As frigörs och sprids med grundvattnet. Utifrån de brunnsundersökningar som hitintills rapporterats kan man säga att de flesta brunnar har mycket låga arsenikhalter, men att det finns riskområden i Skelleftefältet och i de östra delarna av mellersta Sverige eftersom halterna där har överskridit riktvärdet. Gävleborgs, Västernorrlands och Skåne län förväntas också ha höga As-halter i grundvattnet. Förhöjda halter har rapporterats från Uppland vilket kan förklaras med högt pH i grundvattnet till följd av kalkförekomsten i området. Bergborrade brunnar har generellt högre halter As än jordbrunnar. pH-värdet och alkaliniteten är generellt högre, reducerande förhållanden är vanliga och det finns mindre mängd adsorberande materialyta i akvifärer till bergborrade brunnar. Allt eftersom SGU och Socialstyrelsen kartlägger grundvattenkemin i enskilda svenska brunnar kan bilden av vilka riskområden som finns bli klarare och mer detaljerad.

7. SLUTSATSER

- Filtren med TiO_2 - och $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -granulat, samt $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -impregnerad anjonbytare visade tillfredställande avskiljning av As ($\geq 97,3\%$) med halter väl under riktvärdet ($10\text{ }\mu\text{g l}^{-1}$).
- Filter RO1 med omvänd osmos visade en lägre reningsgrad av As och utgående As-halt var i flertalet fall högre än riktvärdet då ingående As-halt var $\geq 125\text{ }\mu\text{g l}^{-1}$. Filtret avskiljde däremot flera andra ämnen i hög grad. Det sämre resultatet beror sannolikt på att As tillsattes i trevärd form.
- Kisel kan vara en konkurrent till As i adsorptionsfilter baserade på (hydr)oxider. Sulfat kan utgöra en konkurrent i anjonbytesfilter med SBA.
- Det är viktigt att analysera sitt grundvatten på förekommande As-former, total As-halt och halter av andra oxyanjoner, DOC och pH, d.v.s. fastställa råvattenkvaliten, inför val av teknik.

REFERENSER

LITTERATUR

Andersson E. & Hagerman P. 2006. Dricksvattenrening med avseende på arsenik. Socialstyrelsen; Art.nr.2006-123-10

Arora FH, Pathana S & Karori S. 2007. Arsenic Pilot Plant Operation and Results, Weatherford, Oklahoma. Phoenix: US Department of Commerce, National Technical Information Service; 2007-04-26. SAND 2007-2540.

Arsenic Treatment Technology Evaluation Handbook for Small Systems 2003. US EPA, Office of Water (4606M); EPA 816-R-03-014.

Aastrup M., Cato I, Ek B-M & Selinus O. 2005. Mineralmarknaden Tema: Arsenik. SGU; Per.publ. 2005:4.

Awwa, 1990, I 'Technologies and Costs for Removal of Arsenic from Drinking Water'. US EPA; 2000. EPA 815-R-00-028.

Bang S, Patel M, Lippincott L & Meng X. 2005. Removal of arsenic from ground water by granular titanium dioxide adsorbent. Chemosphere 60, 389-97.

Bellen G & Oppelt E.T 2001. ETV Joint Verification Statement. HYDRAUNAUTICS ASPA2-4040 REVERSE OSMOSIS MEMBRANE ELEMENT MODULE. US EPA; 2001. 01/20/EPADW395

Bowell, R.J. 1994. Sorption of arsenic by iron-oxides and oxyhydroxides in soils. Applied Geochemistry 9, 279–286.

Chen S.C.A, Coonfare C.T, Tong N & Wang L. 2007. Arsenic Removal from Drinking Water by Ion Exchange, Demonstration Project at Fruitland, ID. Six-Month Evaluation Report. Cincinnati: US Environmental Protection Agency; 2007. EPA/600/R-07/017.

Chen S.C.A, Lewis G.M & Wang L. 2006. Arsenic Removal from Drinking Water by Point of Use Reverse Osmosis, EPA Demonstration Project at Sunset Ranch Development in Homedale, ID. Six-Month Evaluation Report. Cincinnati: US Environmental Protection Agency; 2006. EPA/600/R-06/094.

Cullen W. R. & Reimer K. J. 1989. Arsenic speciation in the environment. Chemical Reviews 89, 713-64

- Cumming L J, Wang L & Chen S.C.A. 2007. Arsenic and Antimony Removal from Drinking Water by Adsorptive Media. U.S. EPA Demonstration Project at South Truckee Meadows General Improvement District (STMGID), NV Interim Evaluation Report. Cincinnati: US Environmental Protection Agency; 2007. EPA/600/R-07/081
- Driehaus W. 2005. Technologies for arsenic removal from potable water. In: Bhattacharya P, Bundschuh J, Chandrasekharam D, red. Natural arsenic in groundwater. Occurrence, Remediation and Management. London : Taylor & Frances Group plc; 2005. s. 193-203
- Eriksson K, Karlsson B & Bertilsson H. 2006. Hög arsenikhalt i dricksvatten från egen brunn –ett hälsoproblem även i Sverige! Yrkes- och miljömedicin, Norrlands universitetssjukhus. 2006-06-22.
- Hall G. E. M., Pelchat J. C. & Gauthier G. 1999. Stability of inorganic arsenic (III) and arsenic(V) in water samples. Journal of Analytical Atomic Spectrometry 14, 205–213.
- Hallgren A. 2007. Arsenik i berg, jord och vatten i norra delen av Skellefteå kommun. SGU; 2007. proj. 35126.
- Kang M., Kawasaki M., Tamada S., Kamei T. & Magara Y. 2000. Effect of pH on the removal of arsenic and antimony using reverse osmosis membranes. Desalination 131, 293-298
- Land M & Tjernberg B. Avskiljning av arsenik från grundvatten. Test av olika filtertekniker avsedda för enskilda brunnar. Socialstyrelsen; 2007. 2007-123-41.
- Lindelöf, L. & Lundberg AK. 2005. Arsenik i dricksvatten i Piteå kommun. Lägesrapport Augusti 2005. Piteå kommun, Miljö- och byggkontoret; 2005.
- McBride M B. 1994. Environmental Chemistry of Soils. New York: Oxford University Press, Inc.
- Ming C. S. 2005. An overview of arsenic removal by pressure-driven membrane processes. Desalination 172, 85-97
- Mulligan C. N., Saiduzzaman A. K. M. & Hadjinicolaou J. 2005. Optimization of the removal of arsenic from ground water using ion exchange. In: Bhattacharya P, Bundschuh J, Chandrasekharam D, red. Natural arsenic in groundwater. Occurrence, Remediation and Management. London : Taylor & Frances Group plc; 2005. s. 237-45
- Pena M., Meng X., Korfiatis G.P. & Jing C. 2006. Adsorption mechanism of arsenic on nanocrystalline titanium dioxide. Environmental Science and Technology 40, 1257-62
- Persson P. O. 2005. Kompendium i miljöskydd Del 2, Miljöskyddsteknik, Strategier och teknik för ett hållbart miljöskydd. Stockholm: KTH ; 2005.
- Scott M. J. & Morgan J. J. 1995. Reactions at oxide surfaces.1. Oxidation of As (III) by birnessite. Environmental Science and Technology 29, 1898-1905.

Selinus O & Lax K. Naturligt arsenik-risker i vår omvärld? Samband mellan arsenik i morän och grundvatten. SGU; 2005. FOU-Rapport 2005-03-15.

Selinus O., Alloway B. J., Centeno J. A., Finkelman R. B., Fuge R., Lindh. U & Smedley P. 2005. Essentials of Medical Geology. Impacts of the Natural Environment on Public Health. London: Elsevier Academic Press; 2005.

Smedley P. L. & Kinniburgh D.G. 2002. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. Applied Geochemistry 17, 517-568

Svensson M. 2007. Mobilisation of geogenic arsenic into groundwater in Västerbotten County, Sweden. Examensarbete. Uppsala Universitet, Geologiska Institutionen. UPTEC W07 025.

Technologies and Costs for Removal of Arsenic from Drinking Water 2000. Washington, D.C: US EPA; 2000. EPA 815-R-00-028.

Waltham C. A. & Eick M. J. 2002 Kinetics of arsenic adsorption on goethite in the presence of sorbed silicic acid. Soil Science Society of America Journal 66, 818-825.

Wang L., Chen S. C. A., Tong N. & Coonfare C.T. 2007. Arsenic Removal from Drinking Water by Ion Exchange, Demonstration Project at Fruitland, ID. Six-Month Evaluation Report. Cincinnati: US Environmental Protection Agency; 2007. EPA/600/R-07/017.

Westerhoff P. 2006. Arsenic Removal with Agglomerated Nanoparticle Media. Las Cruces: WERC; 2006.

Xu H., Allard B. & Grimvall, A. 1991. Effects of acidification and natural organic materials on the mobility of arsenic in the environment. Water Air and Soil Pollution 57, 269–278.

INTERNET

Gomez-Camirero A., Howe P., Hughes M., Kenyon E., Lewis D.R., Moore M., Ng J., Aitio A. & Becking G. 2001.[citerad 2007-04-04] Environmental Health Criteria 224, ARSENIC AND ARSENIC COMPOUNDS. 2001. The International Program on Chemical Safety. IPCS. Tillgänglig på: <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc224.htm#1.7>

Vather M. [uppdaterad 2004-01-29; citerad 2007-04-05]. Seminarium om Rent vatten – Vilka är hälsoriskerna? Kemikalieinspektionen, Toxikologiska rådet. Tillgänglig på: http://www.kemi.se/upload/ToxRad/Docs/rent_vatten.pdf

ILSI. [uppdaterad 2001-12-01; citerad 2007-04-05] Tillgänglig på: <http://jecfa.ilsa.org/evaluation.cfm?chemical=ARSENIC&keyword=ARSENIC>

PERSONLIGA MEDDELANDE

Andersson Kent, Östavalls reningsverk, Ånge kommun 2007-05-31

Christer Bergmark, Boliden Mineral. 2007-06-15

Kurt Boström, Nyköping Vatten, Nyköping, 2007-08-13

Koos Paul, Aquapal, Höör. 2007-10-08

Land Magnus, WSP Environmental. Handledare under examensarbetet

Lindelöf Lennart, Miljö- och byggkontoret, Piteå Kommun. 2007-06-15

Selinus Olle, SGU. 2007-05-21