

## Ekotoksikologija arsena

Valentina Petrak\*, prof. dr. sc. Gordana Pavlović\*\* (mentor)

\*Studentica na Tekstilno tehnološkom fakultetu

\*\* Zavod za primijenjenu kemiju, Tekstilno tehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu,  
Prilaz baruna Filipovića 28a, Zagreb 10000.  
e-mail: gordana.pavlovic@ttf.hr

---

### Sažetak:

Ovaj završni rad govori o arsenu. Možemo ga podijeliti na tri dijela. Prvi dio govori o arsenu kao elementu, njegovim nalazištima, dobivanju, upotrebi i povijesti. Drugi dio govori o problematici industrije i teških metala, s naglaskom na tekstilnu industriju. Treći dio rada govori o arsenovim spojevima, njegovoj prisutnosti u okolišu, hrani i vodi za piće te njegovim štetnim učincima za ljudsko zdravlje.

**Ključne riječi:** ekotoksikologija; arsen; teški metali; toksičnost

---

### 1. UVOD

Problem onečišćenja prirode i okoliša je izrazito pojačan posljednjih nekoliko desetljeća. Zbog povećanja broja stanovnika, sve je veća industrijska i poljoprivredna proizvodnja. Proizvodnju prati povećano korištenje prirodnih ruda i sporednih produkata proizvodnje kao što su otpadne i otrovne tvari. Onečišćuju su zrak, voda, tlo i hrana te se narušavaju uravnoteženi odnosi u životnim zajednicama. Štetni čimbenici djeluju na čovjeka i njegovo zdravlje. Stoga je u današnje vrijeme od izuzetne važnosti posvetiti se problemima očuvanja prirode, okoliša, biotičke raznolikosti i zdravlja čovjeka.

Ovaj rad se bavi problematikom industrije i teških metala, a posebice arsenom i njegovim spojevima koji su zbog česte i dugotrajne primjene u industriji i poljoprivredi značajni čimbenici onečišćenja prirode i okoliša.

### 2. ARSEN I EKOTOKSIKOLOGIJA

Elementarni arsen je polumetal koji se u periodnom sustavu elemenata nalazi u V. (dušikovoj) skupini zajedno sa dušikom, fosforom, antimonom i bizmutom. Atomski broj mu je 33, a relativna atomska masa 74,922. Elektronska konfiguracija arsena je  $[Ar] 3d^{10} 4s^2 4p^3$ . Arsen se javlja u dvije alotropske modifikacije: nestabilnoj žutoj heksagonske strukture i stabilnoj sivoj sa slojevitom strukturom. Žuti arsen ili  $\alpha$ -arsen gustoće  $2,0 \text{ g/cm}^3$  nastaje naglim hlađenjem arsenovih para. On je mekan poput voska i ne vodi električnu struju. Zbog svoje nestabilnosti on već pri sobnoj temperaturi, a osobito utjecajem svjetlosti brzo i lako prelazi u sivu modifikaciju [2]. Sivi ili  $\gamma$ -arsen gustoće  $5,8 \text{ g/cm}^3$  je krt i bez sjaja (slika 1). Pri atmosferskom tlaku sublimira pri temperaturi  $613 \text{ }^\circ\text{C}$ , a pri tlaku od  $36,4 \text{ kPa}$  što je tlak vlastitih para se tali pri  $817 \text{ }^\circ\text{C}$ . Parama arsena do  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  odgovara formula  $As_4$ , a iznad  $1700 \text{ }^\circ\text{C}$  formula  $As_2$ . S vlažnim zrakom reagira već pri sobnoj temperaturi, a zagrijan na zraku gori modrim plamenom stvarajući gusti dim  $As_2O_3$  koji ima miris po češnjaku.

Pri sobnoj temperaturi izravno se spaja s fluorom i klorom, a zagrijan i s bromom, jodom te sumporom. Ne spaja se s dušikom, borom, silicijem i ugljikom. Jake oksidativne kiseline, kao što je koncentrirana dušična (zlatotopka), oksidiraju ga u arsenovu kiselinu dok ga razrijeđena dušična kiselina oksidira u arsenastu kiselinu [1]. Amorfni crni arsen dobiva se sublimacijom arsena bez prisutnosti zraka. Nastaje i razgradnjom arsenovodika zagrijavanjem pri čemu se izlučuje u obliku pare stvarajući zrcalni nanos (tzv. "arsensko zrcalo"). Ova se reakcija koristi za dokazivanje malih količina arsena u slučaju sumnje na trovanje (Marshova proba). Zagrijavanjem na  $360^\circ\text{C}$  prelazi u stabilni sivi arsen uz razvijanje topline. Arsen ima jedan izotop, arsen-75, koji nije radioaktivan [4].



Sl. 1: Elementarni sivi arsen [3]

Tab. 1: Neka fizikalna svojstva arsena [4]

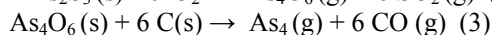
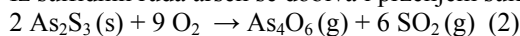
<i>Kemijski simbol</i>	As
<i>Atomski broj</i>	33
<i>Atomska težina</i>	74,92160
<i>Talište</i>	Arsen se ne tali – sublimira na 616 °C
<i>Oksidi</i>	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> i As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>

Arsen je 53. element po rasprostranjenosti u zemljinoj kori sa udjelom 1,5 ppm. Nešto samorodnog arsena nalazi se u prirodi u mikrokristalnim strukturama koje se nalaze u Sibiru, Njemačkoj, Francuskoj, Rumunjskoj i SAD-u [4]. Najveći dio arsena nalazi se sa sumporom u rudama kao što su arsenopirit (FeAsS) (slika 3), realgar ili crveni arsenov blistavac (As<sub>4</sub>S<sub>4</sub>), auripigment ili žuti arsenov blistavac (As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) te enargit (Cu<sub>3</sub>AsS<sub>4</sub>). Arsen se pojavljuje i kao leukopirit ili arseno željezo (FeAs<sub>2</sub>). Često se nalazi u rudama srebra, kositra, olova, kobalta, bakra i nikla, što je od posebne važnosti u metalurgiji tih metala. To su poznate rude kobalit (CoAsS) (slika 6), smaltit (CoAs<sub>2</sub>), nikelin (NiAs), kloantit (NiAs<sub>2</sub>) i druge [5]. Ove rude se ne kopaju zbog arsena, već se on dobiva kao prateći proizvod kod izoliranja ruda drugih metala kao što su bakar, olovo, kabalt i zlato. Oksidne rude od kojih je najvažniji arsenolit (As<sub>4</sub>O<sub>6</sub>) su znatno rjeđe.

Elementarni arsen može se dobiti termičkim razlaganjem arsenopirita (FeAsS) bez prisutnosti zraka pri čemu sublimira prema jednadžbi:



Iz sulfidnih ruda arsen se dobiva i prženjem sulfida, pri čemu oni prelaze u oksid koji se zatim reducira s ugljikom:



Tako nastali As<sub>4</sub>O<sub>6</sub> je plinovit, ali hlađenjem očvrstne i tako se odvaja od SO<sub>2</sub>. Isto je i sa smjesom plinovitih As<sub>4</sub> i CO.

Hlađenjem se As<sub>4</sub> prevodi u čvrsto stanje. Kako se sulfidi arsena nalaze u rudama bakra, tako možemo arsen dobiti od plinova koji nastaju prženjem tih ruda. Arsen se tu nalazi kao As<sub>4</sub>O<sub>6</sub> i odvaja se hlađenjem.

Svjetska je proizvodnja arsena u obliku njegovog oksida je oko 50 000 tona godišnje, što je i više nego je industriji potrebno.

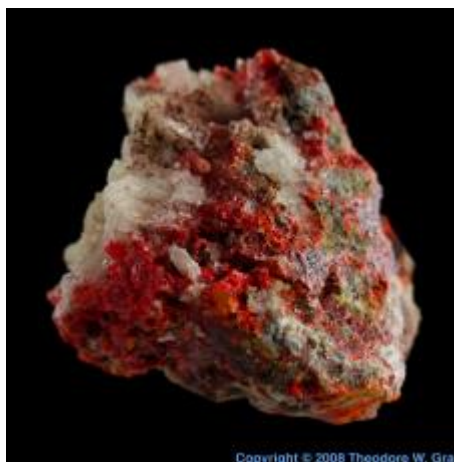
Glavna izvozna zemlja je Kina. Druge zemlje značajne po proizvodnji arsena su Čile i Meksiko. Svjetske rezerve arsena u bakrenim i olovnim rudama dosežu 10 milijuna tona [4].

Elementarni arsen nema posebne primjene. U malim količinama koristi se kao dodatak bakru i olovu i nekim legurama da im se poveća otpornost, tvrdoća ili sjaj. Olovu se dodaje u maloj količini pri izradbi sačme. Legure olova s dodatkom 0,3 - 0,5% arsena koriste se za izradu meke sačme, a s dodatkom 2 % arsena za tvrdi sačmu. Mala koncentracija arsena poboljšava

termička svojstva bakra i njegovu otpornost na koroziju. Legura arsen bakar (99,65 % Cu; 0,025 % P; 0,30 % As) se upotrebljava za izradu bojlera, radijatora, izmjenjivače topline i cijevi za kondenzaciju. Arsen se također koristi u brončanju i pirotehnici [6]. Visoko pročišćeni arsen ima primjenu u poluvodičkoj tehnologiji gdje se koristi sa silicijem i germanijem, a najviše kao galijev arsenid (GaAs) koji ima sposobnost pretvaranja električne struje u lasersku svjetlost te se kao takav koristi za proizvodnju lasera, dioda i tranzistora. Galijev arsenid dobiva se reakcijom vodika i arsenovih para s galijevim oksidom (Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) pri temperaturi 600 °C [1].



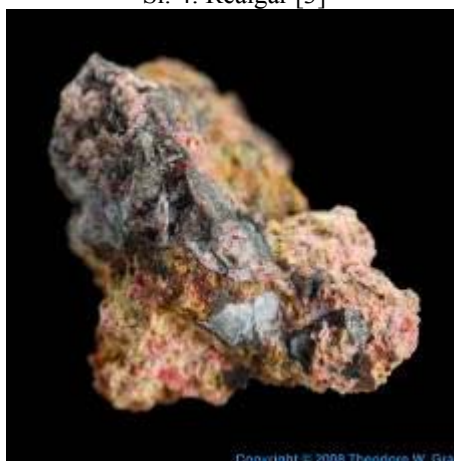
Sl. 3: Arsenopirit [3]



Sl. 4: Realgar [3]



Sl. 5: Auripigment [3]



Sl. 6: Kobalit [3]

Daleko su važniji spojevi arsena. Oni se upotrebljavaju u industriji kože i krzna, industriji bojila, u drvnoj, staklarskoj i farmaceutskoj industriji, a najviše u poljoprivredi za zaštitu bilja od štetočina kao herbicidi i defolijanti [5].

### Arsen kroz povijest

Ime arsen najvjerojatnije potječe od *arsenikon*, grčke riječi za žuti mineral auripigment ( $As_2S_3$ ). Korijen riječi se može naći i u arapskom nazivu za auripigment - *az-zernikh* [7].

Otkriće elementarnog arsena pripisuje se Albertusu Magnusu, njemačkom filozofu, teologu i crkvenom naučitelju rođenom oko 1200.-te godine. Osim opsežnog znanja o teologiji i filozofiji, bavio se i matematikom, astrologijom, fizikom, biologijom te alkemijom i magijom [8]. Neke rasprave vezane uz otkriće arsena spominjale su kamen, vjerojatno realgar ( $As_4S_4$ ) koji se miješao s biljnim uljem ili sapunom i zagrijavao, a tvar koja je sublimirala bio je čisti arsen kojim se obrađivao bakar da bi se dobila srebrna boja. Vjeruje se da ga je Magnus dobio na taj način. S druge pak strane, nije sigurno da je ta tvar koja je sublimirala bio čisti arsen. Prvi autentični podatak govori da je čisti arsen 1649. godine izolirao Johann Schroeder, njemački farmaceut zagrijavajući oksid arsena sa ugljenom. Kasnije je Nicolas Lémery, francuski kemičar i fizičar promatrao nastanak arsena zagrijavajući mješavinu arsenovog oksida, sapuna i sode [6].

Arsen se primjenjivao u antičkoj metalurgiji. Rabili su ga Egipćani tri tisuće godina prije Krista, a također se primjenjivao i u antičkoj Kini za proizvodnju srebrnih površina na zrcalima i ogledalima. Arsen je u jednoj od prvih rasprava o staklu naveden kao jedan od tekućih sastojaka koji se dobiva kristalizacijom tijekom grijanja stakla [9]. Pare arsena bile su opasne za ljude koji su izrađivali takve predmete. Proizvođači bronce zajedno sa svojim obiteljima bili su dugotrajno izloženi djelovanju arsena jer su mnoge rude bakra, zlata i olova sadržavale značajne količine arsena koji je isparavao. Dolazilo je do masovnih otrovanja.

Auripigment ( $As_2S_3$ ) i realgar ( $As_4S_4$ ) su se rabili u kožnoj industriji gdje su radnici najvjerojatnije također bili izloženi arsenu.

U antičkim vremenima vjerovalo se da je auripigment sadržavao zlato pa je tako dobio i ime. Arsenopirit je bio poznat kao lažno zlato. *Mappae Clavicula*, zbirka antičkih alkemijskih metoda sadržavala je velik broj recepata kako iz auripigmenta dobiti zlato.

Auripigment i reglar su se koristili kao žuta i crvena boja, ali i u kozmetičke svrhe. Mnogi antički liječnici poput Aristotela i Hipokrata, koristili su arsen za liječenje niza bolesti poput čireva, gljivica i kašlja. Rimljani i Grci također su poznavali terapijska svojstva arsena. Stoljećima su ga prepisivali za liječenje bolesti poput reumatizma, tuberkuloze, malarije i šećerne bolesti [10].

Liječnici starih vremena, Hipokrat i Plinije su prepisivali upotrebu arsenovog sulfida u lijekovima, ali on je zaista postao poznat u osamnaestom stoljeću uvođenjem „otopine dr. Fowera“. Smiješao ju je 1780. godine doktor po kojem je otopina i dobila ime, otkrivši da je korisna u liječenju pacijenata s groznicom. To je otopina kalijevo arsenita uz dodatak mirisne vodice od lavande. U čašu vode dodavalo se nekoliko kapljica lijeka ili se uzimao s vinom. U 19. stoljeću cijenio se kao lijek za sve bolesti, sredstvo za jačanje i afrodizijak. Koristio ga je čak i Charles Dickens [4].

Arsen je tijekom srednjeg vijeka postao sinonim za otrov. Tada je trovanje postalo dio društvenog i političkog života. „Bijeli arsen“ ili arsenov trioksid se upotrebljavao za samoubojstva, ali i kao najčešći kriminalni otrov za ubijanje u borbi za vlast. To je bio bijeli prah bez mirisa i okusa koji nije umanjivao apetit, bio je smrtonosan u malim dozama i vrlo lako se mogao pomiješati sa šećerom. Njegovo djelovanje bilo je kumulativno što je trovaču omogućavalo da oslabi žrtvu malim dozama tijekom duljeg vremena. Simptomi akutnog i kroničnog trovanja bili su slični prirodnim bolestima i prikrivali su pravi uzrok smrti. Najviše otrovanja arsenom krajem 19. i u prvoj polovici 20. stoljeća veže se uz preparat Mišomor rađen na bazi arsena. Zato ne čudi što su krajem 19. stoljeća razvijene dobre analitičke metode za dokazivanje arsena u biološkom materijalu, a posebno u kostima mrtvih. Mišomor je bio omiljen i u hrvatskim krajevima, posebno u 20. stoljeću, kada je i dokazan u nekim slučajevima. Potpuno je potisnut s tržišta pedesetih godina 20. stoljeća i od tada nema poznatih slučajeva otrovanja u našoj zemlji [11].

Nizozemski slikari sedamnaestog stoljeća su cijenili svjetlo žutu boju auripigmenta koju su nazvali „kraljevsko žuto“. Međutim nisu znali da će ona tokom vremena oksidirati u arsenov oksid te da će izbljedjeti i na koncu se početi odvajati od platna.

Osim namjernog trovanja arsenom, prisutno je bilo i slučajno trovanje arsenom. Tragovi arsena bili su prisutni u mnogim proizvodima, kao što su npr: dječje knjige, kartonske kutije, razne naljepnice, omoti slatkiša, igrače karte, umjetno cvijeće, ukrasi od voska, dječje igračke, kožna odjeća, tepisi, zidne tapete, boja za zidove, kozmetički preparati, staklo. U principu, svatko je mogao doći u doticaj s arsenom. U Parizu je 1828. godine 4 000 ljudi patilo od probavnih smetnji, kožnih bolesti i upale živaca što je povezano sa trovanjem arsenom. Prvi slučajevi trovanja arsenom opisani su 1729. godine pod nazivom „talionička šuga“ [5].

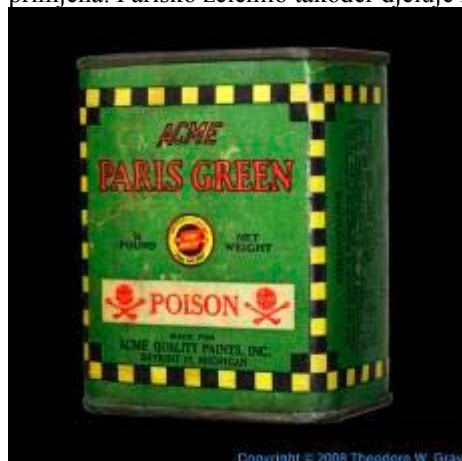
#### 2. 4. 1. Arsenska bronca

Susret s arsenom dogodio se prije više od 5000 godina. Naime, u kosi „ledenog čovjeka“ koji je nađen očuvan u ledenjaku u talijanskim Alpama, određena je visoka koncentracija arsena. Vjeruje se da je on izrađivao bakrene kotlove te je na taj način bio izložen djelovanju arsena, jer se bakar često talio iz ruda bogatih arsenom [4]. Zapravo, brončano doba je počelo sa slitinom bakra s arsenom koju su talioničari načinili slučajno kad su istaljiivali bakar iz rude koja je sadržavala arsen. Takav bakar se bolje lijevao, a kovanjem je zadobio veliku tvrdoću. To je zapravo bila arsenska bronca, prethodnica prave, kositrene bronce. Bakrena ruda sadržavala je arsen od primješanog minerala enargita,  $Cu_3AsS_4$ , a u nekim rudištima i mineral domejkit,  $Cu_3As$ . U nižim slojevima ruda je sadržavala i samorodan arsen. Dakle, bilo je prilike za nehotičnu pripremu arsenske bronce, a zatim i za njezinu namjernu proizvodnju i to širom Europe i Male Azije, osim na Cipru, gdje je bakrena ruda bila bez arsena. Sadržaj arsena od oko pet ili više postotaka u nožu i sjekiri od bakra iz 4. ili 3. tisućljeća pr. Kr. u Maloj Aziji i u Europi dokazuje da je talioničar bakarnoj rudi dodavao arsenom bogatu rudu i time namjerno proizvodio arsensku broncu. Bilo je to zato da poboljša kvalitetu bakra. Iako se opravdala upotrebom, arsenska je bronca bila napuštena već nakon nekoliko stoljeća. Pri prženju rude, koja je dala bakar takve kvalitete, taložio se posvuda bijeli talog arsenova trioksida. Od udisanja arsenovih para, talioničari su obolijevali i umirali te su napuštali proizvodnju takve bronce. Čini se da drugog rješenja nije bilo, jer su pristupačan arsen zamijenili kositrom iz rijetkih i dalekih rudišta. Talioničari su napustili arsensku broncu, ali postupak „poboljšanja“ bakra je ostao. Trebalo je samo arsen zamijeniti nekom drugom primjesom. To je bio kositar, a slitina je bila bronca.[10]

#### 2. 4. 2. Pariško zelenilo

Pariško zelenilo ili pariška zelena boja (od engl. *Paris green*) je zapravo bakrov(II) acetoarsenit ( $Cu(C_2H_3O_2)_2 \times 3Cu(AsO_2)_2$ ), ili bakrov(II) acetat triarsenit. To je anorganski spoj, koji kristalizira u jako otrovnom esmeraldno-zelenom kristaličnom prahu

[12]. Efikasnost arsena kao insekticida otkrivena je slučajno kada je ogorčeni farmer bacio nešto pariškog zelenila na sadnice krumpira i vrativši se nakon nekoliko sati otkrio da su svi kukci mrtvi. Nakon toga, 1867. godine započela je njegova široka primjena. Pariško zelenilo također djeluje kao otrov za životinje (rodenticid).



Sl. 8: Pariško zelenilo [3]

Brojni umjetnici i majstori nisu imali pojma koliko je otrovna boja kojom su se koristili za svoje slike ili ukrašavanje prozora, zidova i odjeće. Pariška zelena je bila posebno popularna među impresionistima i postimpresionistima, a posebno ju je volio čuveni slikar [Paul Cézanne](#) (smatra se da je upravo ona kriva za dijabetes od kojega je kasnije obolio). Također se smatra da su upravo Van Gogh i Monet, koristeći ovu boju, dobili neurološke smetnje, a [Monet](#) i sljepilo. Postoje povjesničari koji smatraju da su Napoleona ubile zelene tapete u njegovoj kući na Sv. Heleni [12]. Naime, u vlažnim prostorijama tapete su se ovlažile. Zatim je došlo do pojave plijesni, posebice s unutarnje strane. Rastu plijesni pogodovala je hranjiva podloga od životinjskog ljepljiva koje se tada koristilo. Plijesan je pak inicirala kemijske procese kojim se bakrov arsenit pretvarao u otrovne pare arsena koje su udisanjem uzrokovala trovanje [13].

### 2. 4. 3. Arsen u ratu

Arsenov spoj imena levisit ( dikloro(2-klorovinil)arsin ) korišten je kao kemijsko oružje u Prvom svjetskom ratu. On je na koži stvarao neugodne plikove, a udisanje njegovih para vodilo je do oštećenja pluća. Levisit je tekućina sa vrelištem na 170 °C, ali je dovoljno hlapiva da stvara smrtonosnu paru. Ovaj spoj ime je dobio po američkom kemičaru Lewisu koji ga je razvio. Protuotrov za levisit je Britanski antilevisit (BAL). Njegovim ubrizgavanjem u tijelo žrtve stvara se spoj koji se izlučuje iz tijela. BAL (također poznat kao 2,3 dimerkaptopropanol) još se uvijek koristi u liječenju osoba otrovanih arsenom, živom ili drugim teškim metalima [4]. Dvije sulfhidrilne (SH) skupine iz te molekule čvrsto se vežu za arsen i otrgnu ga od proteina i enzima za koje se vezao te ga uklanjaju iz tijela.

Ubijanje arsenom uvelike se proširilo nakon što se on počeo dodavati otopljenom olovu da bi povećao otpornost metka. Doktor Thomas Holmes je zaslužan za izum i popularizaciju balzamiranja arsenom kao sanitarne prakse tijekom Američkog Građanskog Rata. Na taj način tijela vojnika su ostala očuvana do pokopa. Korištenje arsena za balzamiranje diljem Sjedinjenih Država trajalo je sve do 1910. [9].

### 2. 5. Ekotoksikologija arsena

Ekotoksikologija ili toksikologija okoliša mlada je multidisciplinarna znanost koja se pojavila krajem šezdesetih godina prošlog stoljeća nakon intenzivnog korištenja pesticida, poglavito DDT-ja, u poljoprivrednoj proizvodnji u SAD-u nakon Drugoga svjetskog rata [14].

Termin *ekotoksikologija* prvi je put uporabio R. Truhaut 1969. godine u svom radu *Ecotoxicology: objectives, principles and perspectives*. On je ekotoksikologiju definirao kao znanost koja izučava širenje toksičnosti u prirodi, učinke otrova na pojedine organizme i životne zajednice, odnosno ekosustav. U novije vrijeme i drugi znanstvenici donose različite definicije za ovo mlado znanstveno područje:

- Ekotoksikologija je znanost koja pručava direktni ili indirektni učinak ksenobiotika na ekosustav, na sve živuće organizme i njihovu organizaciju te na odnos ksenobiotika prema neživoj stvari, na njihove međusobne odnose i odnos prema čovjeku.(J.M.Juany, 1979.)

- Ekotoksikologija je znanost koja proučava svaku kvantitativnu i kvalitativnu promjenu fizičkih, kemijskih i bioloških karakteristika osnovnih sastavnica okoliša (zraka, vode, tla, hrane), i to različitim kemijskim, biološkim i fizikalnim čimbenicima, što dovodi do narušavanja zakonitosti u ekosustavu, koja se temelji na mehanizmima samoregulacije. Te promjene djeluju danas, ali djelovat će i ubuduće, na pogoršanju zdravstvenih, gospodarskih i drugih uvjeta života. (O. P. Springer, 1981.).
- Ekotoksikologija je znanstvena disciplina čiji je zadatak istraživanje dolaska, učinka, zadržavanja i dinamike (kretanja, razgradnje, pregradnje) štetnih otrovnih tvari, polutanata, agrokemikalija, ksenobiotika i dr. (D. Đikić, 2001.) [14].

Ekotoksikologija je dakle multidisciplinarna znanost vezana uz fiziologiju, ekologiju, toksikologiju, patofiziologiju i ekofiziologiju. Kod otrovnosti kemikalija za različite dijelove okoliša, ne smijemo zaboraviti čovjeka, koji je dio okoliša. Voda je ključni medij preko kojeg se šire nečistoće i o kojem ovise praktički sva živa bića. Isto se odnosi i na zrak, ali najveće štete su do sada bilježene upravo na vodenim organizmima. Europska Zajednica je propisala brojne testove ispitivanja toksičnosti za vodene organizme. Danas se rutinski na brojnim mjestima uključujući hrvatske laboratorije obavljaju pokusi na vodenbuhi, a kao modeli još služe pastrve, kamenice, različite alge pa i bakterije. Zbog sve većih šteta u okolišu danas takva istraživanja postaju nezaobilazna u postupcima registracije kemikalija. Uništavanje okoliša i s njime živih vrsta zapravo su najviše posljedica primjene kemikalija za zaštitu bilja, uništavanje prijenosnika zaraznih bolesti, nepažljivog ispuštanja tvorničkih otpadnih voda itd. Trend preporučivanja uporabe kemikalija koje nisu ekotoksične ili su tek slabo ekotoksične je jedini način umanjivanja šteta u našem okolišu [11].

### 2. 5. 1. Utjecaj tekstilne industrije i teških metala

Mnoge grane industrije intenzivno ispuštaju onečišćenje u okoliš. Najintenzivnije emisije onečišćenja su u kemijskoj i tekstilnoj industriji, preradi nafte, željezarama i čeličarnama, preradi kamena, papirnoj industriji i industriji celuloze, elektranama na ugljen i mazut, industriji koksa, cementa [15]. Industrija stvara onečišćenje u redovitom pogonu, a i zabilježeni su i mnogi slučajevi slučajnog ispuštanja onečišćenja s lokalno teškim posljedicama. U različitim procesima industrijske proizvodnje nastaje i opasni otpad koji može sadržavati radioaktivne, eksplozivne, štetne, toksične, kancerogene, mutagene i ekotoksične tvari. Takvi postojeći organski polutanti (POP) poput pesticida ili postojeće toksične kemikalije (PTC) poput arsena i žive se dugo zadržavaju i opterećuju biosferu.

Kod proizvodnje u tekstilnoj industriji problematika zaštite okoliša je složena, jer je sam proces zahtjevan u pogledu energije, vode i kemikalija. Stoga su mnoga istraživanja usmjerena na pronalaženje ekološki pogodnih rješenja u proizvodnji tekstila. Tekstilna industrija nalazi se na prvom mjestu u svijetu prema količini otpadnih voda. Tekstilno oplemenjivanje troši najveće količine vode i smatra se jednim od najvećih zagađivača [16]. Kineska tekstilna industrija proizvodi blizu 2,5 milijarde tona otpadnih voda i ostalih onečišćujućih tvari svake godine, zagađujući tako zrak, rijeke, jezera, oceane, tla i podzemne vode [17].



Sl. 9. Onečišćenje vode nastalo zbog izlivanja otpadnih vode tekstilne industrije u vodotokove [17]

Otpadne vode tekstilne industrije vrlo je teško okarakterizirati zbog različitih vrsta i porijekla sirovina, kao i zbog različitih procesa obrade. Takve otpadne vode imaju širok raspon pH vrijednosti, povišene su temperature, obojene su i zamućene, velikog su organskog opterećenja i sadrže različite vrste zagađivala od kojih su najčešća bojila, površinski aktivne tvari, otapala, anorganske soli i teški metali.

Smanjenje potrošnje vode u oplemenjivanju tekstila nastoji se postići smanjenjem omjera kupelji i regeneracijom otpadne vode. Da bi se zadovoljili ekonomski i ekološki zahtjevi, razvoj strojeva za oplemenjivanje tekstila usmjeren je na primjenu automatizacije, odnosno računalno vođenih procesa. Zagađenje vode u tekstilnoj industriji prvenstveno je uzrokovano nečistoćama koje se kod oplemenjivanja izdvajaju iz tekstila i kemijskim sredstvima koja se upotrebljavaju u tehnološkim

postupcima nakon oplemenjivanja i ispiranja. Do najznačajnijih onečišćenja vode dolazi u fazama procesa oplemenjivanja pamuka kao što su pranje, iskuhavanje, bijeljenje, optičko bijeljenje, mercerizacija, bojanje, tisak i ispiranje.

Karakterizacija otpadnih voda provodi se kemijskom analizom na temelju koje se može zaključiti da li je voda pogodna za tehničku upotrebu te je moguće odrediti optimalan postupak pročišćavanja.

### 2. 5. 1. 1. Teški metali

Pojam teški metali podrazumijeva kemijske elemente čija je relativna gustoća veća od 5 g/cm<sup>3</sup>. Neki teški metali (Cu, Fe, Mn, Zn, Mo, Ni) su u obliku elemenata u tragovima esencijalni za mnogobrojne funkcije u ljudskom organizmu, a njihov manjak dovodi do pojave ozbiljnih simptoma bolesti i nedostatka u metabolizmu. Povećana koncentracija u organizmu je nepoželjna i opasna. Najčešće je pitanje toksičnosti zapravo samo pitanje količine, a ovaj raspon varira kod svakog pojedinog elementa. Akumulacija ovih elemenata u masnom tkivu, kostima, žlijezdama s unutrašnjim izlučivanjem ili centralnom živčanom sustavu rezultira štetnim zdravstvenim posljedicama, a nerijetko teškim bolestima [18].

U neesencijalne ili potencijalno toksične elemente se ubrajaju kadmij, krom, olovo, živa i arsen. Oni su značajani zagađivači životne sredine. Podrijetlo teških metala u tlu može biti prirodno kada oni u tlo dospijevaju trošenjem stijena ili antropogeno kada u tlo dospijevaju putem kiselih kiša, prašine i čađe. Najznačajniji antropogeni izvori zagađivanja zemljišta teškim metalima su intenzivan promet, industrija, rudnici, talionice metala, organska i mineralna gnojiva te gradski otpad.

Izvori metalnih iona u tekstilnoj industriji su različiti. Metali koji se najčešće susreću na tekstilnom materijalu, a neizbježan su pratilac svakog tekstilnog oplemenjivanja, su: željezo, bakar, mangan, kobalt, cink, olovo, kadmij, arsen, nikal i krom. Oni mogu dospjeti na materijal pomoću tehničkih kemikalija, sirovina, bojila, vode, oštećenih uređaja i sl. Tragovi teških metala su prisutni u samoj biljci (pamuk, lan, juta, konoplja) zbog njihove sposobnosti da se akumuliraju. Oni dospijevaju na prirodno vlakno i tijekom uzgoja biljke ili pak životinje (npr. ovca). Teški metali koji se mogu naći tekstilnom materijalu su potencijalna opasnost za ljusko zdravlje zbog svojeg toksičnog učinka., pa je potrebno kontrolirati njihovu prisutnost tijekom proizvodnje i prerade tekstilnih materijala. Ako ih ima više od maksimalne dopuštene količine na tekstilnim materijalima (MDK), mogu se tijekom uporabe ekstrahirati znojenjem i tako štetno utjecati na zdravlje ljudi. Njihovo štetno djelovanje uglavnom se očituje u lokalnom nadražaju, a najčešće se zapaža na koži, sluznici nosa, ustima, ždrijelu te na dišnim i probavnim organima. Duljim izlaganjem dolazi do oštećenja unutarnjih organa i živčanog sustava [19]. S obzirom da je čovjek u neprekidnom kontaktu s tekstilom, doneseni su posebni propisi o dopuštenim koncentracijama metalnih iona na odjeći, koji određuju maksimalnu dopuštenu količinu pojedinih metala (ali i ostalih štetnih tvari) na tekstilnim materijalima (Öko Tex Standard 100).

Tab. 2: Vrijednosti maksimalnih dozvoljenih koncentracija (MDK) iona nekih teških metala za dječju i ostalu odjeću prema Öko Tex standardu [20]

Metal	MDK za dječju odjeću (ppm)	MDK u direktnom kontaktu s kožom (ppm)	MDK u indirektnom kontaktu s kožom (ppm)	MDK za dekorativni materijal (ppm)
Cu	25,0	50,0	50,0	50,0
Co	1,0	4,0	4,0	4,0
Ni	1,0	4,0	4,0	4,0
Cr	1,0	2,0	2,0	2,0
Cd	0,1	0,1	0,1	0,1
Pb	0,2	0,1	0,1	0,1
As	<b>0,2</b>	<b>0,1</b>	<b>0,1</b>	<b>0,1</b>

Metalni ioni se posebice upotrebljavaju u postupcima bojadisanja s ciljem poboljšanja mokrih postojanosti (obrada Cu solima ili K-bikromatom) te oplemenjivanja i njege tekstila, čime se znatno poboljšavaju svojstva vlakana ili gotovog tekstilnog proizvoda. Izvori toksičnih metalnih iona su prije svega metalokompleksna bojila. Teški metali sastavni su dio kromofora, djela molekule bojila koji je odgovoran za obojenje. Teški metali također imaju negativne učinke na procese obrade i dorade tekstila. Metalni ion željeza i bakra kataliziraju raspad vodikovog peroksida u procesima bijeljenja što dovodi do oštećenja vlakana ili tekstilnog materijala, a time i do velikih gubitaka u tekstilnoj industriji. U većim koncentracijama uzrokuju požucenje proizvoda od denima i nejednolična obojenja, gase fluorescenciju optičkih bijelila što za posljedicu ima smanjen stupanj bjeline tekstilnih materijala obrađenih optičkim bjelilima [21]. Teški metali prilikom procesa obrade i oplemenjivanja tekstilnih materijala opterećuju otpadne vode i čine golem problem za okoliš. U otpadnim vodama teški metali se mogu detektirati različitim analitičkim metodama kao što su kromatografija, spektrofotometrija i elektrokemija [16]. Upravo zbog

relativno velike količine upotrijebljenih metalnih iona u tekstilnoj i industriji te zbog njihovog negativnog utjecaja na okoliš, neophodno je otpadne vode opterećene metalima adekvatno pročistiti.

### 2. 5. 2. Arsenovi spojevi

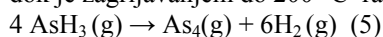
Arsenovi se spojevi obično klasificiraju prema njihovoj kemijskoj građi na trovalentne i peterovalentne ( $As_3^+$  i  $As_5^+$ ), na anorganske i organske. Arsen s kisikom, klorom i sumporom stvara vrlo toksične anorganske spojeve, a s ugljikom i vodikom organske koji su manje toksični. U oksidiranom stanju adsorpcija arsena uvjetovana je reakcijama s oksidima minerala, najčešće željeza, a u reduciranom stanju s mineralnim sulfidima. Zbog svoje široke primjene u industriji i poljodjelstvu, arsen i njegovi spojevi predstavljaju veliku toksikološku opasnost za ekosustav. Spojevi arsena u pravilu su zabranjeni za upotrebu. Brojni arsenovi organski spojevi u pravilu su perzistentni, a u tlu se anorganski dio molekule (As) taloži, dok se organski dio razgrađuje [14].

#### 2. 5. 2. 1. Arsenovodik

Arsenovodik, arsin ( $AsH_3$ ) dobiva se redukcijom topljivih spojeva arsena s jakim redukcijskim sredstvom (npr. cink u kiselom mediju) [2]:

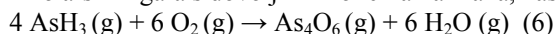


Arsin je jako otrovan plin, jedan od najjačih organskih otrova. Ima miris po češnjaku. Pri sobnoj temperaturi se raspada sporo dok je zagrijavanjem do 200 °C raspad trenutačan:



Ove dvije reakcije su osnova za osjetljive metode dokazivanja arsena (Marshova proba). Naime, ako arsin dobiven redukcijom topljivih arsenovih spojeva provodimo kroz staklenu cijev koja je užarena na jednom mjestu, tada se arsin raspada i sivi arsen se izlučuje na hladnim mjestima cijevi u obliku arsenova ogledala.

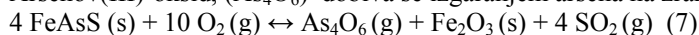
Ako arsin izgara s dovoljnim količinama zraka, nastaje arsen(III)-oksid i voda:



Arsin se koristi u proizvodnji solarnih ćelija i mikročipova. Također je važan u industrijskoj toksikologiji jer može nastati pri obradi legura (koje sadrže arsen) kiselinama i izazvati trovanja organizama. Zamjenom atoma vodika u arsinu alkilnom skupinom nastaju organski derivati arsini koji mogu služiti i kao bojni otrovi. Maksimalna koncentracija arsenovodika u zraku ne bi smjela prijeći 50 ppm. Opasne se količine ovog spoja mogu stvoriti i u atmosferskoj vlazi te djelovati na metalne sulfide onečišćene arsenom. Zbog toga je nastao velik broj otrovanja u kemijskim laboratorijima, industrijama dječjih igračaka, zrakoplovstvu, metalurgiji, pri ekstrakciji zlata, u proizvodnji arsenikih pesticida. Mnogobrojna su se otrovanja arsinom dogodila među metalurškim radnicima zbog djelovanja zraka ili kiselina na metale koji sadržavaju arsen [5]. Arsin danas predstavlja težak problem zbrinjavanja i drži se na skladištima u očekivanju rješenja. Ne može ga se ispustiti u okoliš, a njegovim izgaranjem nastaju izrazito opasni arsenovi oksidi s kojima nitko ne zna što početi. Mogu se jedino odložiti u rudnike soli u očekivanju da će opasna kemikalija do vijeka vjekova ostati pod punim nadzorom [11].

#### 2. 5. 2. 2. Arsenov(III)-oksid

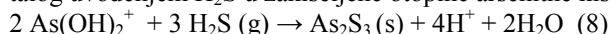
Arsenov(III)-oksid, ( $As_4O_6$ ) dobiva se izgaranjem arsena na zraku ili, češće prženjem arsenovih sulfidnih ruda:



Ovako dobiven  $As_4O_6$  obično je potrebno pročišćavati sublimacijom. Arsenov(III)-oksid se naziva još i „bijeli arsenik“. Ubraja se među najvažnije krute arsenove spojeve. To je bijela kristalinična tvar, bez mirisa, slatkasta okusa, slabo topljiva u vodi. Služi kao izlazna tvar za izradbu gotovo svih drugih arsenovih spojeva. Rijetko uzrokuje profesionalna otrovanja, a rabi se u industriji pesticida, konzervans je za kožu, krzno i drvo, služi za čišćenje stakla od zelenkaste boje zelenog oksida, za sivo bojenje mjedi (mesing), pri izradi nekih vrsta emajla [5]. Zbog svoje otrovnosti koristi se za uništavanje miševa i štakora (nekad poznati mišomor). U medicini se koristi kao kemoterapeutik. Smrtonosna doza za čovjeka je 0,1-0,15 grama [4].

#### 2. 5. 2. 3. Arsenov(III)-sulfid

Arsenov(III)-sulfid ( $As_2S_3$ ) u prirodi se nalazi kao mineral realgar u obliku zlatnožutih listića (slika 3). Dobiva se kao žuti talog uvođenjem  $H_2S$  u zakiseljene otopine arsenitne kiseline:



To je žuta amorfn masa sedefasta sjaja. Tali se na 300 °C dajući crvenu talinu koja hlađenjem očvrstne u crvenu masu.

Upotrebljava se za skidanje dlaka u kožarstvu, kao insekticid, za modru vatru u pirotehnici i kao žuta boja.

#### 2. 5. 2. 4. Arsenov(III)-klorid

Arsenov(III)-klorid ( $AsCl_3$ ) dobiva se izravnom sintezom klora i arsena. S vodom hidrolizira poput fosfor-triklorida, ali ne tako lako:

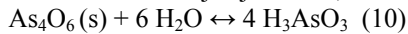




To je bezbojna, uljasta i vrlo otrovna tekućina koja se na zraku dimi zbog raspada na HCl i  $\text{As}_2\text{O}_3$ . Upotrebljava se za halogeniranje u organskim sintezama i za proizvodnju bojnih otrova.

### 2. 5. 2. 5. Arsenitna kiselina

Arsenitna kiselina ( $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ) nije poznata u čistom stanju, nego samo u vodenim otopinama. To je vrlo slaba kiselina s konstantom disocijacije  $K_7 = 2,4 \cdot 10^{-10} \text{ mol dm}^{-3}$ . Dobiva se otapanjem arsenovog(III)-oksida u vodi:



Služi u proizvodnji boja i za pravljenje organskih arsenikih preparata; njene soli, arsenati, služe u bojadisarstvu, za konzerviranje drva i smanjenje štetočina.

### 2. 5. 2. 6. Arsenov(V)-sulfid

Arsenov(V)-sulfid ( $\text{As}_4\text{S}_4$ , realgar, sandarak, arsenik rubin, crveno arseniko staklo) u prirodi se nalazi kao mineral realgar u obliku crvenih kristala u kojem četiri atoma arsena zauzimaju tetraedarski položaj ili kao crvena staklasta masa (slika 4). Koristi se za odstranjivanje dlaka u kožarstvu, a u pirotehnici za dobivanje bijele bengalske vatre.

### 2. 5. 2. 7. Ostali arsenovi spojevi

Od anorganskih spojeva arsena upotrebljavaju se natrijev i kalijev arsenit, oni su ekotoantiparazitici za goveda i ovce (u obliku kupke), te bakreni arsenit i acetonarsenit (pariško zelenilo). To su ujedno i najopasniji spojevi za životinje. U zaštiti bilja kao herbicidi, posebno kao defolijanti i u zaštiti drva se primjenju natrijev i kalijev arsenit te olovni i kalcijev arsenat. Bakreni arsenit i acetoarsenit upotrebljavaju se ako insekticidi za tretiranje mrava te kao rodenticidi. Od organskih spojeva upotrebljavaju se metilarsenska i dimetilarsenska kiselina kao defolijanti na plantažama voća i pamuka [5].

### 2. 5. 3. Arsen u okolišu

Arsen se nalazi u atmosferi, tlu, stijinama, vodama i organizmima. Izvori arsena u okolišu mogu biti prirodnog ili antropogenog porijekla, pri čemu oni antropogeni imaju daleko veći udio u ukupnom opterećenju okoliša arsenom [22]. Neki ekološki problemi vezani uz arsen posljedica su prirodnih procesa kao što su otapanje, biološke i vulkanske aktivnosti. Vulkaniz bacuju oko 3 000 tona arsena na godinu, a mikroorganizmi ispuštaju plinovite metilarsine do količine od 20 000 tona godišnje. [4]

Tab. 3: Arsen u okolišu [4]

Zemljina kora	1,5 ppm Arsen je 53. element po rasprostranjenosti
Tlo	1-10 ppm
Morska voda	1,6 ppb
Atmosfera	u tragovima, ali više u blizini tvornica koje koriste ugljen i elektrana na ugljen

Najznačajniji antropogeni izvori arsena u okolišu su antifungalna sredstva za zaštitu drveta, proizvodi na bazi arsena u farmaceutskoj industriji i industriji stakla, u proizvodnji legura, sredstva protiv nametnika na ovcama, za obradu kože, pigmenti i boje na bazi arsena, otrovi za nametnike na bazi arsena te u manjoj mjeri agrokemikalije na bazi arsena. Visoke razine arsena u zraku mogu se naći u radnoj sredini i okolišu u blizini talionica obojenih metala te elektrana na ugljen (pogotovo onih koje koriste nekvalitetan smeđi ugljen) te spalionica otpada. Izgaranjem fosilnih goriva ispušta se 80 000 tona arsena na godinu. Prirodna razina arsena u tlu obično se kreće u rasponu od 1 do 40 miligrama po kilogramu, dok se značajno više koncentracije mogu pojaviti u rudarskim područjima, neposredno uz odlagališta otpada, u blizini rudnih ležišta arsena ili u tlima opterećenim pesticidima na bazi arsena.

Arsen se u tlu nalazi u stabilnom stanju čineći netopljive komplekse sa oksidima željeza, aluminijskim i mangana. Međutim, u reduktivnim uvjetima dolazi do otpuštanja arsena te njegovog izlučivanja u podzemne i površinske vode gdje se nalazi u organskom i anorganskom obliku. U vodenim sustavima, anorganski arsen se pojavljuje prvenstveno u dva oksidacijska stanja, kao As(V) i As(III). Oba oblika mogu koegzistirati, iako As(V) prevladava u oksidativnim, a As(III) u reduktivnim uvjetima [23]. Organski spojevi arsena, npr. metilarsenska i dimetilarsenska kiselina nalaze se u znatno manjoj količini u odnosu na anorganske spojeve kao što su arsenit i arsenat [4].

Arsen u prirodnim vodama može sudjelovati u oksidacijsko-redukcijskim procesima, vezati se za različite anorganske i organske ligande, taložiti i biotransformirati. Te reakcije značajno ovise o pH uvjetima, koncentraciji metalnih sulfida i sulfidnih iona, koncentraciji željeza, temperaturi, salinitetu te mikrobiološkim čimbenicima. Najveći dio arsena se u konačnici

adsorbira na čestice sedimenta. Arsen ispušten u zrak iz procesa izgaranja u pravilu se javlja u formi vrlo topljivih oksida. Te čestice se ovisno o jačini i smjeru vjetra prenose na određene udaljenosti od izvora, a suhim i mokrim taloženjem dospijevaju u tlo i površinske vode.



Sl. 10: Ispušni plinovi industrije [24]

Arsenovi spojevi ispušteni u atmosferu kao posljedica mikrobiološke aktivnosti se oksidiraju u nehlapljive oblike koji također u konačnici završavaju u tlu i površinskim vodama.. Atmosferske razine arsena u područjima neopterećenim ljudskom aktivnošću se

najčešće kreću u rasponu od 1 do 3 nanograma po  $m^3$ , dok su koncentracije u urbanim područjima najčešće u rasponu od 20 do 100 nanograma po  $m^3$ . Morska voda sadržava arsen u količini od  $15 \mu g As/l$ , dok razina arsena u rijekama i jezerima ne prelazi vrijednost od  $10 \mu g As/l$ . Posebnu opasnost za čovjeka i životinje predstavlja voda iz arteških bunara, koja zbog prolaska kroz podzemlje koje je bogato arsenom, sadržava arsen u velikim količinama.

### 2. 5. 3. 1. Arsen u vodi za piće

Od svih izvora, arsen u vodi za piće ima najveći utjecaj na širu populaciju i ljudsko zdravlje. Voda za piće uzima se iz raznih izvora, ovisno o lokalitetu; atmosferska ili oborinska voda, površinska voda (rijeke, jezera, mora) te podzemna voda (izvori, bunari). Koncentracije arsena pronađene u podzemnim vodama u nekim dijelovima svijeta uvelike prelaze maksimalno dopuštene koncentracije. Američka Agencija za Zaštitu Okoliša isto kao i Svjetska Zdravstvena Organizacija su MDK arsena u vodi za piće smanjile sa  $50 \mu g/L$  na  $10 \mu g/L$  (tablica 4).

Tab. 4: Maksimalne dozvoljene koncentracije nekih metala u vodi za piće [25]

Metal	MDK $\mu g/L$
Cu	2000
Cr	50,0
Ni	20,0
Cd	5,0
Pb	10,0
<b>As</b>	<b>10,0</b>

Najviše koncentracije arsena u vodi zabilježene su u zemljama jugoistočne Azije (Indija, Kina, Bangladeš, Filipini, Tajvan) s 400 do  $3400 \mu g L^{-1}$ , zatim u zemljama jugoistočne Amerike (Čile, Meksiko, Argentina) od 140 do  $300 \mu g L^{-1}$  te u nekim dijelovima SAD-a i Japana. Više od 50 milijuna ljudi na području Bangladeša zatrovano je konzumiranjem vode s masenom koncentracijom arsena od  $1 mg L^{-1}$ . Visoke koncentracije arsena u vodi zabilježene su na područjima s termalnom aktivnošću. Tako je zabilježena najviša koncentracija od  $8,5 mg L^{-1}$  u termalnim vodama Novog Zelanda [23].

Početkom 2000. godine analizirani su uzorci vode za piće u gradovima Istočne Slavonije. Rezultati ispitivanja su pokazali su da vodoopskrbni sustavi istočne Hrvatske sadrže povećane koncentracije organskih tvari, a neki imaju i arsen iznad maksimalno dopuštene koncentracije. Međutim koncentracije arsena u našoj vodi su barem desetak puta niže nego one u Bangladešu i nema pokazatelja da bi se kod nas pojavljivali štetni učinci poput tamošnjih.

Kako bi se izbjegli izvori bolesti u zemljama kao što su Indija, Bangladeš i Tajland, gdje se voda često uzima iz onečišćenih vodotoka, UN su 1960-ih godina stimulirali seosko stanovništvo da kopaju izvore i uzimaju vodu iz podzemnih rezervi.

Iskopano je na desetke tisuća takvih izvora, a voda je korištena za piće i navodnjavanje rižinih polja. Međutim, nije bilo poznato da ona sadrži visoku razinu arsena koji se otapao iz podzemnih stijena. Na nekim mjestima u indijskoj državi Zapadni Bengal zabilježeno je 4 mg arsena na litru vode (prema preporuci Svjetske zdravstvene organizacije, najveća razina arsena u vodi za piće je 0,01 mg na litru). Posljedica je bilo izlaganje oko 70 milijuna ljudi kroničnom trovanju arsenom tijekom više godina. Javila se bolest arsenikoza, u kojoj su se javljale ozljede na koži koje su se nakon više godina pretvarale u karcinogene izrasline (slika 11). Kako bi se problem riješio, indijska vlada je proizvela pilule s klorom koje oksidiraju arsen iz  $AsO_3^{3-}$  u  $AsO_4^{3-}$  koji sa željezom iz vode stvara netopive soli.



Sl 11: Karcinom pločastih stanica kože [26]

### 2. 5. 3. 2. Arsen u hrani

Koncentracija arsena u hrani ovisi o vrsti hrane. Najčešće se nalazi u količinama manjim od 1 mg/kg. U područjima koja nisu značajnije ugrožena arsenom, većina žitarica, voća i povrća sadržava od 0,1 - 1,0 mg As/kg suhe tvari. Znatne količine arsena mogu se naći kod nekih morskih životinja (ribe, rakovi i školjke) u kojima je uočeno da se anorganski arsen transformira u organske komplekse, npr. u arenobetain, arsenokolin i arsenofosfolipide. Količine arsena u morskim ribama i rakovima mogu biti veće od 5 mg/kg [6]. Tako riba, list i kamenice imaju 4 ppm, dagnje 120 ppm, a rakovi čak i 175 ppm [4]. Očito je da im arsen ne šteti, a ne djeluje ni na one koji ih konzumiraju. Arsen se u njima nalazi u obliku arsenobetena koji se odmah apsorbira iz crijeva, ali se isto tako i brzo izdvaja u urin.

Posljedica primjene pesticida koji sadrže arsen mogu biti i do nekoliko stotina mikrograma arsena u vinu i mineralnim vodama. Biljke primaju arsen pasivno s vodom, a neke alge i aktivno. Između sadržaja arsena u tlu i arsena u biljnom tkivu postoji pozitivna korelacija razmjerno količini arsena u tlu. Premda je rast korijena biljke bolji u prisutnosti malih količina arsena u otopini, esencijalnost ovog elementa za rast biljke još nije potvrđena. Toksičnost arsena primijećena je u biljkama koje rastu na odlagalištima rudnog otpada, ali i na tlima tretiranim nekim pesticidima i muljem otpadnih voda. Poput većine toksičnih metala arsen sa svojim spojevima ima svojstvo bioakumuliranja u nižestaničnim slatkovodnim organizmima, ali ne u tolikoj mjeri kao drugi metali [5].

Na Mediteranu ima puno arsena u rudama. Zbog toga se u Jadranskom moru nalaze koncentracije arsena veće nego u drugim morima, a neki organizmi kao što su škampi, rado ga bioakumuliraju. Tako hrvatski škampi sadrže veće količine arsena nego uvozni, ali to ne treba zabrinjavati budući da škampe jedemo prilično rijetko [11].

### 2. 5. 4. Toksičnost arsena i klinička slika trovanja

Budući da je arsen primjesa mnogih ruda najčešća se otrovanja u industriji pojavljuju u talionicama metala kojih je arsen sastavni dio. Većina otrovanja u industrijskim uvjetima nastaju inhalacijskim putem, a maksimalno dopuštena količina (MDK) arsenova trioksida u atmosferi iznosi 200 mikrograma/m<sup>3</sup>. Kod ljudi koji nisu profesionalno izloženi, arsen se unosi u organizam najviše putem onečišćene vode, a manje putem hrane (najčešće ribe), te zrakom. Iz tih izvora dnevno se u organizam unese od 40 do 50 µg arsena.

Tab. 5: Arsen u ljudskom tijelu [4]

Krv	2-9 mikrograma na litru krvi
Kosti	0,1-1,6 ppm
Tkivo	0,1-1,6 ppm
Kosa	1 ppm
Ukupna količina u tijelu	u prosjeku 7 miligrama, ali varira između 0,5 i 15 miligrama

Velika epidemija otrovanja zabilježena je još početkom stoljeća u dvjema engleskim pokrajinama. Uzročnik otrovanja bilo je pivo kontaminirano arsenom. Tom prigodom djelovanju arsena bilo je izloženo 6 000 stanovnika od kojih je umrlo 70. U Japanu 1955. god. zabilježeno je otrovanje 12 131 djeteta od koji je 130 umrlo konzumirajući mlijeko u prahu slučajno kontaminirano arsenom.

Otrovnost arsena i njegovih spojeva ovisi i mijenja se s brojem valencija. Na osnovu istraživanja smatra se da trovalentni oblici arsena reagiraju sa SH skupinama u vitalnim staničnim enzimima čime dolazi do kočenja reakcija u Krepsovom ciklusu i tako se onemogućava razgradnja ugljikohidrata, masti i bjelančevina. To dovodi do smanjenja oksidacije stanica i zato arsen djeluje paralitički na glatku muskulaturu krvnih žila čime se svrstava u vaskularne otrove. Ovaj mehanizam djelovanja osnova je pojačanja propusnosti malih krvnih žila probavnog trakta i teške slike akutnog trovanja. Paraliza glatkog mišićja žila također uzrokuje vazodilataciju, pa je posljedica oštećenje srca i krvnih žila. Arsen djeluje na DNK zbog čega mu se pripisuje mutageno i karcinogeno djelovanje [5].

Nakon resorpcije iz probavnog trakta, pluća i putem kože, arsen se kratkotrajno (do 24 h), zadržava u krvnom optoku vezan uz globulinsku frakciju hemoglobina, a toksičniji trovalentni spojevi prevode se u manje toksične peterovalentne, te na kraju u organske spojeve arsena [5]. Prosječno biološko poluvrijeme izlučivanja iznosi 10 h za anorganske i 30 h za organske spojeve. Bubrež je najvažniji put izlučivanja iz organizma. Koncentracija arsena u urinu odraz je izloženosti unutar 1-3 dana. Kod opće populacije iznosi do 50 mikrograma/L, u profesionalno izloženih osoba ne smije prijeći 70 mikrograma/L (to je biološka granična vrijednost), dok je količina od 200 mikrograma/L znak akutnog trovanja. Arsen je kumulativni otrov i pohranjuje se najviše u koži, kosi i noktima što se može otkriti već nakon 2 tjedna izloženosti arsenu u zdravstvenom nadzoru profesionalno izloženih osoba.

U općoj populaciji nađe se oko 1 ppm arsena u uzorku kose. Količina od 0,1 - 0,5 mg upućuje na kronično, a količina od 1-3 mg na akutno trovanje.

Akutno otrovanje najčešće se pojavljuje nakon unošenja kontaminirane vode ili hrane, a u profesionalnoj je izloženosti rijetkost. Ono se očituje probavnim smetnjama, primjerice grčevima u trbuhu, povraćanjem, mirisom po češnjaku. Srčane smetnje se očituju aritmijom, hipotonijom, ventikularnom tahikardijom i fibrilacijom, sve do kardijalnog šoka. Od cerebralnih simptoma prisutna je glavobolja, vrtoglavica, konvulzije, a nerijetko nastaje koma. Žutica, oligurija, proteinurija i hematurija simptomi u oštećenja jetre i bubrega. Zbog djelovanja arsena na dišni sustav dolazi do pečenja, crvenila sluznice očiju, nosa i ždrijela, kašlja i bolova u prsnom košu. Subakutno trovanje očituje se kožnim promjenama kao što su znojenje, dermatitis i ulkusi.

Kronični tip trovanja obuhvaća srčano-žilni, kožni, dišni, periferno-živčani sustav i jetru. Posljedica kronične izloženosti je pojava kromosomskih aberacija čime se očituje mutageno djelovanje, dok se karcinogeno djelovanje očituje karcinomom kože i pluća, angiosarkomom jetre, i leukemijom. Kronično trovanje očituje se i pojavom melanoza (slika 12 a) i bolesti „crne kože“ za koju su karakteristične keratoze i kvržice na dlanovima i tabanima (slika 12 b). Otrovanje arsinom uzrokuje hemolizu već unutar 2-24 h nakon udisanja, a otrovanje može završiti akutnim zatajenjem bubrega i uremijom [5].



a)



b)

Sl. 12: a) melanoze b) bolest „crne kože“ [26]

### 3. ZAKLJUČAK

Arsen, „kralj među otrovima“, imao je utjecaj na ljudsku povijest više nego bilo koji drugi element ili otrov. Njegova primjena započela je još u antičkim vremenima kada se koristio u metalurgiji, medicini i kožnoj industriji. U srednjem vijeku kada je trovanje postalo dio društvenog i političkog života, korišten je za ubijanje ljudi u borbi za vlast. Čak se smatralo da se na arsen može naviknuti, pa su uglednici nerijetko preventivno uzimali male doze arsena kako bi bili manje osjetljivi u slučaju da ih netko pokuša otrovati.

Arsen je normalan sastojak zemljine kore i neki su ekološki problemi vezani uz vulkanske aktivnosti i biološke procese. Međutim, najveći udio opterećenja okoliša arsenom uzrokovao je upravo čovjek. Tako je razvojem industrije i poljoprivrede te korištenjem pesticida, arsen postao sve više prisutan u hranidbenom lancu ljudi i životinja. Posljednjih desetljeća raste svijest o problemu prisutnosti arsena u hrani, vodi i zraku. Velik broj ljudi širom svijeta konstantno je izložen djelovanju arsena koje sa sobom nosi niz zdravstvenih problema. Najveći je problem predstavlja voda za piće koja je kontaminirana arsenom. U nekim dijelovima svijeta koncentracije arsena u vodi za piće daleko prelaze maksimalne dopuštene koncentracije preporučene od Svjetske zdravstvene organizacije. Mnoga istraživanja povezuju povišene koncentracije arsena u vodi za piće s pojavom raznih karcinoma. Iz navedenih razloga u nas, kao i u svijetu, sve se više usredotočuje na metode uklanjanja, odnosno smanjenja koncentracije arsena u vodi.

#### 4. LITERATURA

- [1] Arsen, As. Dostupno na <http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/as/>, od 29.4.2013
- [2] Filipović, I. Lipanović, S.: Opća i anorganska kemija, Školska knjiga, Zagreb, 1995.
- [3] Dostupno na <http://www.periodictable.com/Elements/033/index.html>, od 29.4.2013
- [4] Emsley, J.: Vodič kroz elemente, Izvori, Zagreb, 2005
- [5] Bošnjak, J., Čulig, J.: Metali i polumetali u okolišu, Zdravstveno Veleučilište, Zagreb, 2005.
- [6] Dostupno na <http://www.britannica.com/EBchecked/topic/36266/arsenic-As>, od 29.4.2013.
- [7] Arsen. Dostupno na <http://www.periodni.com/hr/as.html>, od 29.4.2013.
- [8] Albert Magnus. Dostupno na [http://en.wikipedia.org/wiki/Albertus\\_Magnus](http://en.wikipedia.org/wiki/Albertus_Magnus)
- [9] Frankenberger, Jr., William T.: Environmental Chemistry of Arsenic, Taylor and Francis, 2002.
- [10] Grdenić, D.: Povijest kemije, Školska knjiga, Zagreb, 2001.
- [11] Plavišić, F.: Bojite li se otrova?, Hrvatski zavod za toksikologiju, 2009.
- [12] Dostupno na [http://hr.wikipedia.org/wiki/Bakrov\(II\)\\_acetoarsenit](http://hr.wikipedia.org/wiki/Bakrov(II)_acetoarsenit), od 12.7.2013
- [13] Tajna Napoleonovih tapeta. Dostupno na <http://mimi.imi.hr/~franic/napoleon.html>, od 15.7.2013.
- [14] Springer, D. Springer, P.: Otrovani modrozeleni planet, Meridijani 2005.
- [15] Đikić, D. i sur.: Ekološki leksikon, Ministarstvo zaštite okoliša i prostornog uređenja, Zagreb, 2001.
- [16] Jurac, Z., Felić, E., Jurac, V.: Otpadne vode u pamučnoj industriji Duga Resa, Sigurnost 50 (2)
- [17] Dostupno na <http://matrixworldhr.wordpress.com>, od 22.7.2013.
- [18] Teški metali. Dostupno na <http://www.poliklinika-harni.hr/Teski-metali.aspx>, od 22.7.2013.
- [19] Stefanović, B., Soljačić, I., Bokić, Lj.: Teški metali u bojilima za tekstil, njihovo određivanje i toksičnost, Tekstil 48 (1999) 615-623
- [20] Dostupno na [https://www.oeko-tex.com/en/manufacturers/concept/oeko\\_tex\\_standard\\_100/oeko\\_tex\\_standard\\_100.xhtml](https://www.oeko-tex.com/en/manufacturers/concept/oeko_tex_standard_100/oeko_tex_standard_100.xhtml), od 22.7.2013.
- [21] Bošnjak, M., Kuzmek, B.: Utjecaj iona teških metala na efekte optičkog bijeljenja pamučnih i poliesterskih tkanina, Tekstil 39 (1990) 1, 17-21
- [22] Oreščanin, V.: Arsen u vodama- porijeklo, toksični učinak i metode uklanjanja, Hrvatske vode, 21 (2013) 83, 7-16
- [23] Habuda-Stanić, M., Kuleš M.: Arsen u vodi za piće, Kem.ind., 51 (2002) 7-8
- [24] Dostupno na <http://www.index.hr/tag/29746/oneciscenje-zraka.aspx>, od 27.7.2013.
- [25] Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće. Dostupno na <http://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/313787.html>, od 27.7.2013.
- [26] Dostupno na <http://arsenic.tamu.edu/about/course/mod2/notes/intro.htm>, od 27.7.2013.