

Arsen a jeho sloučeniny (jako As)

další názvy	-
číslo CAS	7440-38-2
chemický vzorec	As
ohlašovací práh pro emise a přenosy	
do ovzduší (kg/rok)	20
do vody (kg/rok)	5
do půdy (kg/rok)	5
ohlašovací práh mimo provozovnu (kg/rok)	50
rizikové složky životního prostředí	ovzduší, voda, půda
věty R* (oxid arsenitý, CAS: 1327-53-3)	
R28	Vysoce toxický při požití
R34	Způsobuje poleptání.
R45	Může vyvolat rakovinu.
R50/53	Vysoce toxický pro vodní organismy, může vyvolat dlouhodobé nepříznivé účinky ve vodním prostředí.
věty S* (oxid arsenitý, CAS: 1327-53-3)	
S45	V případě úrazu, nebo necítíte-li se dobře, okamžitě vyhledejte lékařskou pomoc (je-li možno, ukažte toto označení).
S53	Zamezte expozici - před použitím si obzarejte speciální instrukce.
S60	Tento materiál nebo jeho obal musí být zneškodněn jako nebezpečný odpad.
S61	Zabraňte uvolnění do životního prostředí. Viz speciální pokyny nebo bezpečnostní listy.

* - R a S věty jsou uvedeny pro oxid arsenitý jako příklad sloučeniny arsenu.

Základní charakteristika

Arsen je polokov vyskytující se ve třech alotropických modifikacích: žlutá, černá a šedá. Chemicky je velmi podobný fosforu, může ho nahrazovat v některých biochemických reakcích. Ve sloučeninách je stálý v oxidačních stavech 3-, 3+ a 5+.

Použití

Přes 90 % všeho používaného As se spotřebovává **na výrobu přípravků na konzervaci dřeva** a v zemědělství **na výrobu pesticidů** - např. různé herbicidy či insekticidy, které se používají k ochraně tabáku, bavlny, ovoce a zeleniny. Arsenitany a arseničnany se používaly ve veterinární praxi k zmírnění příznaků otravy dobytka selenem. Arsen obsahuje i bojová otravná látka Lewisit. Dalším využitím arsenu **jsou slitiny s Pb**, méně s Cu. Tyto slitiny se používají např. **v akumulátorech**. Významné jsou **polovodiče GaAs a InAs (LED, tunelové diody, IL zářiče, okénka laserů)**. Oxid arsenitý se používá **ve sklářském průmyslu**.

Zdroje emisí

As netvoří těkavé sloučeniny, **do ovzduší** se dostává prakticky pouze lidskou činností (např. **spalováním fosilních paliv a dřeva konzervovaného přípravky obsahující arsen**). Arsen je uvolňován především ve formě vázané na popílek, značné množství zůstává také ve škváře. Významné je hlavně spalování v elektrárnách, protože při spalování uhlí v domácích topeništích zůstává značná část As v popelu. Vysoké koncentrace As mohou být také **v okolí metalurgických závodů** zpracovávající Cu, Pb a jiné kovy, které ve svých rudách obsahují stopy As. Přírodním zdrojem arsenu v ovzduší je vulkanická činnost. Atmosférickým spadem se As dostává do vody nebo půdy.

Arsen se v přírodě vyskytuje ve formě sulfidů, v malých množstvích doprovází téměř všechny sulfidické rudy. Je častou součástí různých hornin a půd, jejichž zvětráváním se dostává **do podzemních a povrchových vod**. Vysoké koncentrace lze nalézt v důlních vodách v okolí nalezišť arsenových rud. Podzemní vody mohou být znečištěny i **ze špatně zabezpečených skládek odpadů**, které mohou obsahovat velké množství As. Značné množství arsenu je obsaženo **ve výluzích z elektrárenských popílků**. Protože arsen doprovází fosfor, je obsažen i v odpadních vodách z praní prádla. **Nadměrné používání pesticidů** s arsenem vede k zamoření půdy a následně i vody či pěstovaných plodin.

Mezi nejvýznamnější antropogenní zdroje arsenu patří:

- spalování fosilních paliv (spaliny i popel a struska);
- nadměrné užívání pesticidů;
- prostředky na konzervaci dřeva;
- metalurgický průmysl.

Dopady na životní prostředí

Arsen se do vzduchu uvolňuje především lidskou činností. Z ovzduší se potom buď spadem nebo vymytím deštěm dostává do půdy nebo vody, kde může přetrvávat velice dlouhou dobu, protože má značnou schopnost kumulovat se v sedimentech. Arsen tvoří hlavní složku některých minerálů rozšířených po celém světě. Voda z oblastí velkého výskytu těchto minerálů může obsahovat nadprůměrné koncentrace As. Arsen se nachází také v uhlí. Průměrná koncentrace je 0,5-100 mg.kg⁻¹, u českého hnědého uhlí až 1,5 g.kg⁻¹.

Ve vodách se arsen vyskytuje v oxidačním stupni 3+ a 5+ nebo organicky vázaný. Vzhledem k rozdílným oxidačně-redukčním podmínkám dochází ve vodách hlubších nádrží a jezer k vertikální stratifikaci As³⁺ a As⁵⁺. Ve svrchní vrstvě vody (epilimnion) dochází k postupné oxidaci na As⁵⁺, biologickou činností fytoplanktonu vznikají methylderiváty a arsen se sorbuje na hydratované oxidy Fe a Mn. Ve spodní vrstvě vody (hypolimnion) se arsen naopak uvolňuje z hydratovaných oxidů Fe a Mn a při destrukci biomasy. Dochází také k postupné redukci na As³⁺. V sedimentech se As sráží jako málo rozpustné sulfidy. Redoxní reakce probíhají chemickou nebo biochemickou cestou, avšak rychlost oxidace rozpuštěným kyslíkem i redukce v anoxických podmínkách je velmi malá. Proto dosažení rovnovážného stavu trvá ve stojatých vodách poměrně dlouho a As³⁺ lze proto prokázat i v oxických podmínkách epilimnia a As⁵⁺ naopak i v anoxických podmínkách hypolimnia.

Arsen se může zapojovat do potravního řetězce a patří mezi inhibitory biochemických reakcí. Některé ryby a mušle obsahují zvýšené množství As, ale v málo toxické organické formě.

Dopady na zdraví člověka, rizika

Toxicita a způsob absorpce sloučenin arsenu organismem závisí na rozpustnosti sloučeniny. Velmi málo rozpustný sulfid arsenitý je netoxický. Kovový arsen je nejedovatý, v organismu je však metabolizován na toxické látky. Všechny ostatní látky obsahující arsen jsou jedovaté. Arsen vázaný v organických látkách je obvykle méně toxický než arsen z anorganických sloučenin. **Sloučeniny As^{3+} jsou asi pětikrát až dvacetkrát toxičtější než As^{5+} .**

Člověk přijímá arsen z 70 % v potravě, 29 % v pitné vodě a 1 % ze vzduchu. Většina arsenu v potravě je však přítomna ve formě organických komplexů, které jsou méně toxické. **Arsen je karcinogen, způsobuje rakovinu plic a kůže a zvyšuje pravděpodobnost nádorů jater, ledvin a močového měchýře.** Vysoké akutní expozice As poškozují buňky nervového systému, jater, ledvin, žaludku, střev a pokožky. Inhalační expozice se projevuje bolestí v krku a podrážděním plic. Je pravděpodobné, že vysoká orální expozice během těhotenství poškozuje plod. Nižší dávky mohou způsobit podráždění trávicího ústrojí, sníženou tvorbu červených a bílých krvinek, nepravidelnou srdeční činnost, poškození cév aj. Pro chronickou orální expozici jsou charakteristické především změny na pokožce, může dojít k vypadávání vlasů a nehtů. Častý je také úbytek váhy a anemie. Poškození jater může mít za následek až cirhózu. Dochází k abnormalitám na elektrokardiogramu a k nemocem cév.

V České republice platí pro koncentrace arsenu a jeho sloučenin následující limity v ovzduší pracovišť:

pro arsen: PEL – 0,1 mg.m⁻³, NPK - P – 0,4 mg.m⁻³;

pro arsenovodík: PEL – 0,1 mg.m⁻³, NPK - P – 0,2 mg.m⁻³;

pro sloučeniny arsenu s výjimkou arsenovodíku: PEL – 0,1 mg.m⁻³, NPK - P – 0,4 mg.m⁻³.

Celkové zhodnocení nebezpečnosti z hlediska životního prostředí

Arsen se silně akumuluje v sedimentech a může se hromadit i v potravním řetězci. **Jeho toxické působení je závažné. Lze ho proto označit jako látku velmi nebezpečnou především pro zdraví člověka, ale i pro řadu organismů.**

Důvody zařazení do registru

- nařízení o E-PRTR
- rozhodnutí o EPER
- vyhláška č. 356/2002 Sb. (příloha č. 1)
- vyhláška č. 61/2003 Sb. (příloha č. 1)
- vyhláška č. 221/2004 Sb. (příloha č. 2)
- vyhláška č. 232/2004 Sb. (příloha č. 1)

Způsoby zjišťování a měření

Pro odhad emisí arsenu je možné vyjít z hmotnostní bilance: vypočítat emise z rozdílu mezi množstvím arsenu v surovině a v produktu. Arsen v ovzduší se vyskytuje ve formě navázané na prašný aerosol.

Pro **stanovení v atmosférickém aerosolu** se používá odběr aerosolu na filtr s následnou mineralizací kyselinou dusičnou. Do roku 1996 byla používána výhradně metoda zachytu aerosolu na membránový filtr a analýza mineralizátu pomocí atomové absorpční

spektrometrie (AAS). Používá se atomizace pomocí metody těkavých hydridů. Na některých stanicích hygienické služby se dnes po mineralizaci vzorků atmosférického aerosolu užívá ke stanovení obsahu těžkých kovů také metoda polarografická a metoda atomové emisní spektrometrie s indukčně vázanou plazmou (ICP-AES).

Vzorky půdy se před vlastním stanovením arsenu mineralizují kyselinou dusičnou. Při analýze vodných vzorků odpadá nutnost mineralizace. Arsen se stanovuje pomocí atomové absorpční spektrometrie.

- Pevné vzorky (půda, prašný aerosol) je nutné nejprve mineralizovat kyselinou dusičnou.
- Arsen ve vodných vzorcích a mineralizátech je možné stanovit pomocí atomové absorpční spektrometrie.

Ohlašovací práh do vod 5 kg za rok si lze například představit jako objem vypuštěné vody 500 m³ o koncentraci arsenu 10 mg.l⁻¹. V případě arsenu ve vzduchu o koncentraci 100 mg.m³ představuje ohlašovací práh 20 kg ročně objem vzduchu 200 000 m³ (za stejné teploty a tlaku jako je uvedena koncentrace).

Další informace, zajímavosti

Sloučeniny arsenu se odedávna využívaly v lékařství. Fowlerův roztok (1% roztok KH₂AsO₄). byl objeven v roce 1786 a byl více jak 150 let předepisován jako lék proti nejrůznějším chorobám. Arsenamin (známější pod obchodním jménem Salvarsan) se používal jako lék proti syfilis. V třicátých letech minulého století byl nahrazen Neosalvarsanem (C₁₃H₁₃O₄N₂SA₂Na). V současné době se používá oxid arsenitý jako lék na některé formy leukémie.

K nejznámější otravě arsenem došlo v Bangladéši. V současné době zde přibližně 57 milionů lidí pije vodu přesahující koncentrací arsenu limity pro pitnou vodu. V rámci programu UNICEF pro prevenci mikrobiálních chorob, např. cholery, bylo v 20. století vybudováno zásobování obyvatel podzemní vodou. Tato voda neobsahuje mikrobiální kontaminaci, obsahuje však vysoké koncentrace arsenu.

Obsah arsenu v prašném aerosolu je na území České republiky sledován na relativně velkém počtu stanic. Vedle stanic Českého hydrometeorologického ústavu (ČHMÚ) (23 stanic v r. 2002) jsou v imisní databázi systému ISKO ukládána pravidelně i data ze stanic ORGREZ (deset stanic v r. 2002) a ze stanic hygienické služby (75 stanic v r. 2002).

Informační zdroje

- Harte J., Holdren C., Schneider R., Shirley Ch.: Toxics A to Z, A Guide to Everyday Pollution Hazards, University of California Press, 1991
- Weiner E. R.: Applications of Environmental Chemistry, A Practical Guide for Environmental Professionals, Lewis Publishers, 2000
- ekotoxikologická databáze, www.piskac.cz/ETD
- Statistická ročenka životního prostředí České republiky, ČSÚ, 2003
- Státní zdravotní ústav, www.szu.cz
- Horáková M.: Analytika vody, VŠCHT Praha, 2003
- Pitter P.: Hydrochemie, Vydavatelství VŠCHT, 1999

