

Arsen u okolišu

Bogdan, Karla

Undergraduate thesis / Završni rad

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:335957>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-24**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Karla Bogdan

Studentica 3. godine Preddiplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

ARSEN U OKOLIŠU

Završni rad

Rad je izrađen u Zavodu za fizikalnu kemiju

Mentor rada: prof.dr.sc. Tajana Begović

Zagreb, 2022.

Datum predaje prve verzije Završnog rada:

23. kolovoza 2022.

Datum ocjenjivanja Završnog rada i polaganja Završnog ispita:

23. rujna 2022.

Mentor rada: prof.dr.sc. Tajana Begović

Potpis:

SADRŽAJ

§ SAŽETAK.....	VI
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. ARSEN U PRIRODI.....	2
2.1. Spojevi arsena.....	2
2.2. Upotreba arsena	3
§ 3. RASPROSTRANJENOST ARSENA U OKOLIŠU	5
3.1. Arsen u tlu.....	5
3.2. Arsen u vodi.....	5
3.2.1. <i>Proces oslobađanja arsena u vodu</i>	<i>6</i>
3.3. Arsen u hrani.....	7
§ 4. TOKSIČNOST ARSENA.....	8
4.1. Izloženost arsenu	8
4.2. Apsorpcija i eliminacija arsena u organizmu	9
4.3. Kancerogenost	10
4.3.1. <i>Amesov test.....</i>	<i>10</i>
4.3.2. <i>Klasifikacija kancerogenosti tvari</i>	<i>11</i>
§ 5. PROČIŠĆAVANJE ARSENUM ZAGAĐENE VODE.....	13
5.1. Taložne metode.....	13
5.1.1. <i>Koagulacija i flokulacija.....</i>	<i>13</i>
5.1.2. <i>Elektrokoagulacija.....</i>	<i>14</i>
5.2. Membranski procesi	14
5.2.1. <i>Mikrofiltracija (MF) i ultrafiltracija (UF).....</i>	<i>14</i>
5.2.2. <i>Metoda reverzibilne osmoze (RO) i nanofiltracija (NF).....</i>	<i>14</i>
5.3. Adsorpcija i ionska izmjena	15
5.3.1. <i>Adsorpcija.....</i>	<i>15</i>
5.3.2. <i>Ionska izmjena.....</i>	<i>15</i>
5.4. Fotooksidacija.....	16
5.5. Bioremedijacija	17
§ 6. LITERATURNI IZVORI.....	XVIII

§ Sažetak

U ovom završnom radu opisan je utjecaj arsena i njegovih spojeva na živi svijet i okoliš te načini pročišćavanja arsenom zagađenih okolišnih voda. Promatrana su njihova svojstva, načini dospijevanja u kontakt sa živim svijetom i negativni učinci na zdravlje. Opisane su zdravstvene posljedice trovanja arsenom koje se manifestiraju kao blaže smetnje, dok kod nekih ljudi dolazi i do razvoja karcinoma. Budući da se apsorbira primarno putem gastrointestinalnog sustava nužno je poduzeti mjere kako bi ga se uklonilo iz pitke vode i hrane. Opisane su metode pročišćavanja zagađene vode temeljene na uobičajenim kemijskim procesima poput adsorpcije, filtracije i oksidacije. Takve metode su vrlo učinkovite i često niskih troškova kako bi bile dostupnije što većem broju ljudi.

§ 1. UVOD

Arsen je prirodno prisutan u okolišu kao 10. najzastupljeniji element u Zemljinoj kori. Na površinu dospijeva u najvećoj mjeri crpljenjem podzemnih voda, rudarenjem i upotrebom sredstava na bazi arsena poput insekticida i pesticida. U prošlosti su arsenove rude svoju primjenu pronalazile u slikarstvu, velikom broju industrija i u poljoprivredi dok nije uočen njihov iznimno negativan utjecaj na zdravlje mnogih. Danas su arsenovi spojevi poznati karcinogeni te uzročnici raznih poremećaja kod ljudi i životinja koja uključuju blaža oboljenja, ali i brojne karcinome.

Kronična izloženost arsenu putem vode i hrane veliki je problem više od 100 milijuna ljudi širom svijeta. Najviše su pogođene države Jugoistočne Azije poput Bangladeša, Zapadnog Bengala i Indije. Arsenom bogato područje u Europi je Panonski bazen koji obuhvaća Hrvatsku pa su povišene koncentracija arsena uočene u vodi u Osijeku, Čepinu i Andrijaševcima. Voda za piće i navodnjavanje polja crpi se iz dubokih bunara s izrazito visokim koncentracijama arsenovih spojeva. Takva voda ne zadovoljava standarde zdravstvene ispravnosti vode za piće što uzrokuje razne bolesti i tegobe.

Najtoksičniji oblik arsena je arsen (III) čija se potentnost smanjuje oksidacijom u manje toksični arsen (V) i prevođenjem u organske oblike, monometilirane i dimetilirane arsenove spojeve. Prirodni mehanizmi uklanjanja arsena iz organizma temelje se na metiliranju pomoću enzima arsenit metiltransferaze dok se metode uklanjanja iz vode temelje na oksidaciji i procesima poput koagulacije, flokulacije, filtracije i slično.

Cilj rada je usmjeriti pažnju na problem toksičnosti arsena i njegovih spojeva te prikazati jednostavne i efikasne metode pročišćavanja vode koje bi uvelike doprinijele osiguravanju čiste pitke vode i poboljšanju kvalitete života što većem broju ljudi.

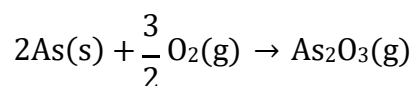
§ 2. ARSEN U PRIRODI

Arsen je polumetal 15. skupine elemenata s atomskim brojem 33. Naziv arsen dolazi od grčke riječi *arsenikon* što znači auripigment, odnosno zlatna boja.

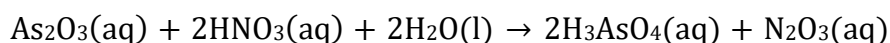
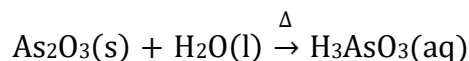
U prirodi se javlja u četiri oksidacijska stanja: -3, 0, +3 i +5, od kojih su najstabilnija stanja +3 i +5. Pojavljuje se u obliku minerala arsenopirita FeAsS , realgara As_4S_4 i auripigmenta As_2S_3 . Arsenopirit, željezov arsenov sulfid, mineral je sivo bijele boje i najbitnija je ruda za dobivanje elementarnog arsena. Realgar, arsenov (V) sulfid, mineral je narančastocrvene boje koji se koristi u kožarstvu i pirotehnici. Naziva se i arsenskim rubinom te crvenim arsenskim staklom. Auripigment, arsenov (III) sulfid, mineral je zlatnožute boje koji se također koristi u kožarstvu, pirotehnici, ali i kao insekticid.¹

2.1. Spojevi arsena

Arsenov (III) oksid As_2O_3 , prah je bijele boje bez mirisa koji se dobiva reakcijom elementarnog arsena na vlažnom zraku pri povišenoj temperaturi:

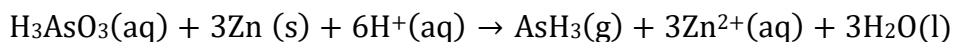


Arsen gori modrim plamenom, a nastali As_2O_3 u plinovitom stanju ima karakteristični miris po češnjaku. Obradom As_2O_3 nekom jakim oksidativnom kiselinom poput koncentrirane dušične kiseline dolazi do oksidacije u arsenovu kiselinu H_3AsO_4 , a otapanjem As_2O_3 u vodi uz zagrijavanje dobiva se arsenitna kiselina H_3AsO_3 prema sljedećim reakcijama:



Arsenovodik AsH_3 je bezbojan otrovni plin koji se zbog svoje izrazite toksičnosti koristi kao bojni otrov, međutim koristi se u proizvodnji poluvodiča i kao dokaz na arsen u kontroliranim uvjetima.¹

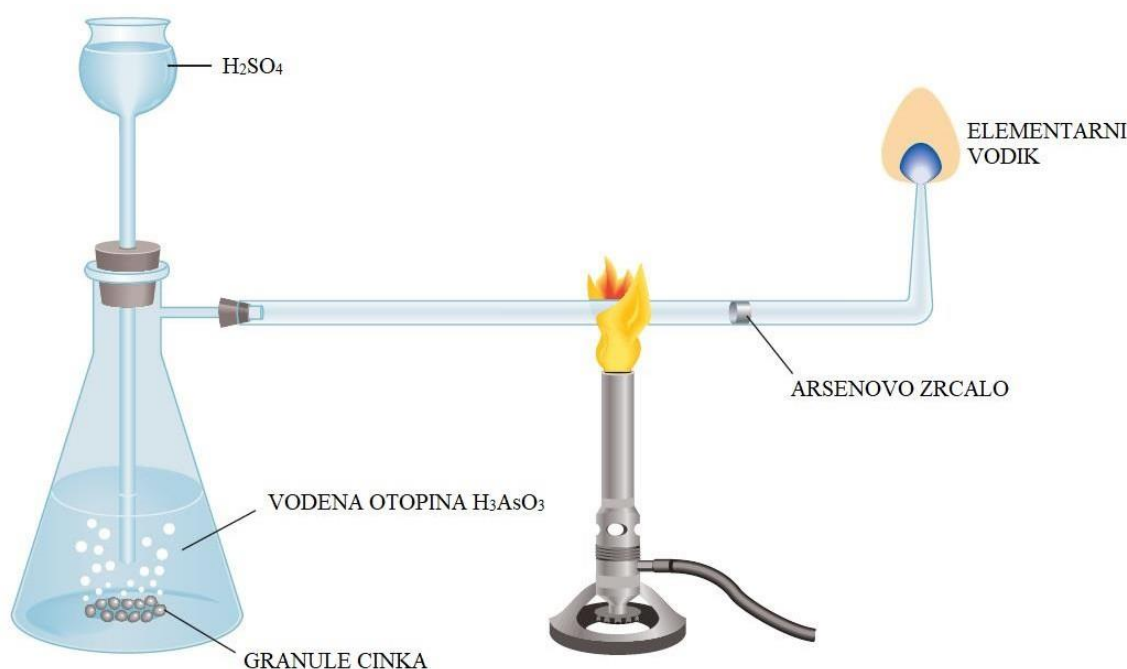
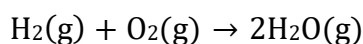
U slučaju sumnje na trovanje arsenom koristi se tzv. Marshova proba^{2,3} pomoću aparature prikazane na Slici 1. Marshova proba je postupak kojim se arsenovi spojevi topljivi u vodi reduciraju elementarnim cinkom u kiselom mediju. Sumporna kiselina dokapava se na vodenu otopinu arsenitne kiseline u kojoj se nalaze granule cinka. Reakcijom cinka i arsenitne kiseline nastaje arsenovodik AsH_3 koji se oslobađa u plinovitom obliku.



Dobiveni arsenovodik provodi se kroz užarenu staklenu cijev gdje se raspada na elementarni arsen i vodik.



Hlađenjem para arsena, dolazi do kondenzacije na hladnom dijelu aparature pri čemu se pojavljuje metalni krug arsena, tzv. arsenovo zrcalo. Nastajanje elementarnog vodika može se dokazati prinošenjem plamena kraju aparature budući da u smjesi s kisikom iz zraka vodik daje plin praskavac.²



Slika 1. Aparatura za izvođenje Marshove probe (preuzeto iz ref 3, prilagođeno na hrvatski)

2.2. Upotreba arsena

Zbog svojih privlačnih boja, neki arsenovi spojevi su se u prošlosti koristili u slikarstvu. Najčešća je bila upotreba njegovih prirodnih ruda realgara As₄S₄ i auripigmenta As₂S₃. Međutim, izlaganjem svjetlosti dolazi do nastajanja toksičnih spojeva poput arsenovog (III) oksida As₂O₃ i arsenata AsO₄³⁻ procesom ireverzibilne oksidacije. Arsenov (III) oksid nastaje u reakciji s kisikom iz zraka koju katalizira Sunčeva svjetlost. Sulfidi oksidiraju i izlaze u obliku sumporovodika H₂S, bezbojnog plina karakterističnog mirisa po trulim jajima. Izlaganje

parama sumporovodika uzrokuje nadraživanje očiju i dišnog sustava, vrtoglavicu, glavobolju, slabost i konvulzije.

Daljnjom oksidacijom arsena (III) dolazi do prelaska u arsen (V) u obliku arsenata, aniona koji stvara razne spojeve s drugim materijalima korištenim u slikarstvu. Osim negativnog utjecaja na zdravlje ljudi, takvi pigmenti narušavali su i kvalitetu slike te je dolazilo do promjene boje, smanjenja povezanosti boje na platnu i stvaranja pukotina.^{4,5}

Osim u slikarstvu, arsenovi pigmenti imali su razne primjene pri bojanju odjeće poput haljina, kaputa, cipela i slično. U Viktorijansko doba najznačajnija je bila Scheelova zelena, bakrov (II) hidrogenarsenit. 1775. godine Carl Wilhelm Scheele sintetizirao je zeleni pigment dodatkom arsenovog (III) oksida i bakrovog sulfata zagrijanom kalcijevom karbonatu. Novi pigment bio je izrazito popularan jer mu je boja nalikovala na prirodnu boju trave i lišća biljaka pa se često koristio i kao boja za ličenje zidova⁷. Međutim, kao i auripigment i realgar dugotrajnim izlaganjem postaje vrlo štetan za ljudsko zdravlje i povezuje se s mnogim smrtna toga doba.⁶

1814. godine su kemičari tvornice boja u Bavarskoj pokušali sintetizirati poboljšanu verziju Scheelove zelene koja bi bila dugotrajnija. Reakcijom bakrova (II) acetata i arsenova (III) oksida dobiveno je Pariško zeleno, bakrov(II) acetoarsenit. Ponajviše se koristilo za bojanje tkanina i zidova, te se kao i Scheelova zelena pokazalo izuzetno toksičnim. U vlažnim uvjetima se zbog vlage mogu razviti gljivice *Scopularis brevuculis* koje imaju mogućnost prevođenja arsenita iz tapeta u arsenovodik koji je vrlo toksičan i šteti ljudskom zdravlju⁷.

Arsenovi spojevi primjenu su pronašli i u medicinske svrhe unatoč činjenici da sami uzrokuju mnoge zdravstvene probleme. Još u Staroj Grčkoj Hipokrat je primijenjivao arsenovu pastu za liječenje čireva, a u današnje doba najširu primjenu ima Fowlerova otopina. Fowlerova otopina je vodena otopina u kojoj maseni udio kalijeva arsenita iznosi 1% koja se koristi za liječenje širokog spektra bolesti poput malarije, sifilisa, angine, astme i kožnih bolesti poput psorijaze. Također, arsenov (III) oksid unatoč svoje toksičnosti koristi se za liječenje akutne promijelocitne leukemije.⁸

§ 3. RASPROSTRANJENOST ARSENA U OKOLIŠU

Arsen je rasprostranjen najviše u tlu i vodi, a nalazi se i u atmosferi i stijenama. Široka rasprostranjenost posljedica je prirodnih procesa poput otapanja, biološke, vulkanske i termalne aktivnosti, ali i antropogenog utjecaja. Najštetniji utjecaj ima arsen u vodi za piće.⁹ Najviše zabilježene koncentracije arsena u podzemnim vodama su u zemljama jugoistočne Azije u Kini, Indiji, Bangladešu i na Filipinima, a iznose od 400 do 3400 $\mu\text{g L}^{-1}$. Zatim u jugoistočnoj Americi u Čileu, Argentini i Meksiku s koncentracijama od 140 do 300 $\mu\text{g L}^{-1}$. U Europi su najviše koncentracije zabilježene u području Panonskog bazena koji osim Hrvatske obuhvaća i Mađarsku, Rumunjsku, Srbiju i Slovačku.¹⁰

3.1. Arsen u tlu

Arsen je element koji se prirodno javlja u tlu u obliku oksida, sulfida, sulfatnih soli i silikata. Trošenjem tijekom vremena takvi mineralni oblici prelaze u vrste arsena topljive u vodi. Velik utjecaj na razine arsena u tlu ima ljudska aktivnost. Rudarenjem, upotrebom pesticida i insekticida na bazi arsena, proizvodnjom otpada i njegovim odlaganjem kao i izgaranjem fosilnih goriva znatno se povećava količina arsena u tlu. Kod rudarenja najveći doprinos otpuštanju arsena u okoliš ima rudarenje bakra i obrada ruda kiselinama, a često je prisutan i u blizini nalazišta zlatne i srebrne rude. Kod izgaranja fosilnih goriva problem stvara ugljen koji je bogat arsenom. Na područjima tla bogatog arsenom primijećene su i povišene razine arsena u biljkama što arsenu omogućuje da ulazi u hranidbeni lanac i svoj negativan utjecaj primjenjuje na široki spektar živih bića.^{9,10}

3.2. Arsen u vodi

Mnogo država vodu za piće dobiva iz podzemnih voda iskapanjem dubokih bunara. Najveću pažnju na problem zagađenja pitke vode arsenom izazvala je kriza u Južnoazijskim državama Zapadni Bengal, Bangladeš i Vijetnam u kojoj su deseci milijuna ljudi bili izloženi visokim razinama arsena u vodi dobivenoj iz bunara, njihovim primarnim izvorom pitke vode. Zapaženo je da je gotovo milijun bunara bilo zagađeno arsenom koncentracije od 1000 do 3000 $\mu\text{g L}^{-1}$ (ref. 11). Osim za piće, takva voda koristila se i za irigaciju polja žitarica poput riže te napoj stoke. U Hrvatskoj najviše razine arsena zabilježene su u Istočnoj Hrvatskoj na području Slavonije, Baranje i Srijema koje pripadaju području Panonskog bazena. Područje Panonskog bazena smatra se arsenom najbogatijim dijelom Europe. Ono je prirodno bogato arsenom za

koji se smatra da potječe od prije 2 milijuna godina, odnosno od posljednjeg ledenog doba što se očituje i u vrlo visokim koncentracijama u vodi.¹² Primjerice Čepin i Andrijaševci su 2005. godine premašivali dozvoljene koncentracije arsena u vodi za čak tri do deset puta, a u Osijeku ta je vrijednost četiri puta veća od preporučene. Osim analize vode provedena je i analiza kose stanovnika koji stanuju na navedenim područjima te je primijećeno da stanovnici Čepina i Andrijaševaca imaju povišene koncentracije arsena u kosi, dok su razine stanovnika Osijeka i Našica u normalnim vrijednostima prema Tablici 1.¹³

Tablica 1. Arsen u vodi za piće i kosi stanovnika ispitanih u četiri mjesta u Istočnoj Hrvatskoj 2005. godine (ref. 13)

Mjesto	Koncentracija arsena u vodi / $\mu\text{g L}^{-1}$	Koncentracija arsena u vodi / $\mu\text{g L}^{-1}$
Našice	$0,14 \pm 0,05$	$0,07 \pm 0,07$
Osijek	$37,88 \pm 2,93$	$0,26 \pm 0,40$
Čepin	$171,60 \pm 2,93$	$1,74 \pm 0,65$
Andrijaševci	$611,89 \pm 10,06$	$4,31 \pm 3,13$

3.2.1. Proces oslobađanja arsena u vodu

Arsen se u okoliš otpušta u organskom i anorganskom obliku kao arsenat, oksidacijskog stanja +5, i arsenit oksidacijskog stanja +3. Prelazak organskog oblika u anorganski i obrnuto omogućavaju mikrobi koji mogu metilirati i demetilirati arsenove spojeve u tlu. Glavni uzroci otpuštanja arsena u vodu su prolazak podzemnih voda kroz područja zagađena nepropisno zbrinutim otpadom i kroz područja bogata rudom arsenopiritom. Arsenopirit se oksidira u reakciji s kisikom, s trovalentnim željezovim ionima ili nitratima. Oksidacijom arsenopirita kisikom nastaju arsenova kiselina H_3AsO_4 i željezov hidroksid $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Otopljeni arsen (V) veže se na minerale s velikom specifičnom površinom, kao što su oksidi željeza, mangana i aluminija, minerala glina i organske tvari pa tako i željezov hidroksid koji su ključni za njegovu pokretljivost u podzemnim vodama.

Ovisno o uvjetima okoline poput pH, redukcijskog potencijala, temperature, bakterijske aktivnosti i slično arsen se može adsorbirati odnosno desorbirati s prenositelja. Na istom principu temelji se i pročišćavanje voda onečišćenih arsenom. Pri nižem pH i pH bliskom neutralnom, povoljnija će biti adsorpcija, dok desorpciji pogoduju više vrijednosti pH. Razgradnja organske tvari bakterijskom aktivnošću uz manjak kisika stvara redukcijske uvjete

u podzemnim vodama pa prevladava reducirani oblik, arsen (III). U takvim uvjetima dolazi do desorpcije arsena (V) sa prenositelja poput željezovog hidroksida zbog redukcije u arsen (III) i otpuštanja u okoliš. Spojevi arsena (V) dominantni su u površinskim vodama, dok arsen (III) prevladava u podzemnim vodama.^{9,14}

3.3. Arsen u hrani

Arsen u hranu dospijeva na više načina: upotrebom pesticida na bazi arsena, zalijevanjem biljaka i napojem stoke zagađenom vodom ili uzgojem biljaka na zagađenom tlu. Najviše je istraživana arsenom zagađena riža, budući da je ona primarna žitarica Južne Azije. Provedeno je istraživanje u Zapadnom Bengaluu gdje prosječni stanovnik osim zagađene vode dnevno unese oko 450g riže zagađene arsenom, što znatno povećava rizik od trovanja arsenom.¹⁵

Proučavan je utjecaj kuhanja riže u arsenom zagađenoj i nezagađenoj vodi te koncentracije arsena u sirovoj riži u usporedbi sa skuhanom. Varirana je vrsta i koncentracija arsenovih spojeva tako da je riža kuhana u vodi s arsenitom, arsenatom, metilarsonatom i dimetilarsonatom. Za dobivanje podataka korištena je tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti (HPLC) u kombinaciji s kontinuiranim generiranjem hidrida (HG) i atomskom apsorpcijskom spektroskopijom (AAS). Uočeno je da je koncentracija arsena u riži kuhanoj u zagađenoj vodi u svakom slučaju bila viša od koncentracije arsena u sirovoj riži, dok je koncentracija arsena u riži kuhanoj u čistoj vodi bila manja od koncentracije arsena u sirovoj riži. Podatci se zasnivaju na pretpostavci da se u zagađenoj vodi arsen kelira s vodom i veže na zrnca riže, a da se u čistoj vodi arsen iz riže otpušta u vodu. Također, tijekom kuhanja riže vrsta prisutna u vodi i riži ne prelazi u druge oblike arsena zbog nedostatka redukcijskih uvjeta i sličnih faktora.¹⁶

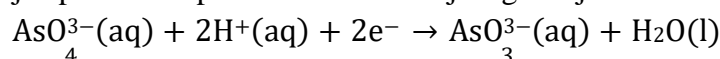
Podatci jasno ukazuju na važnost pristupa čistoj vodi i opreznoj obradi hrane u arsenom pogođenim područjima kako bi se minimizirao negativan utjecaj na zdravlje stanovnika.

§ 4. TOKSIČNOST ARSENA

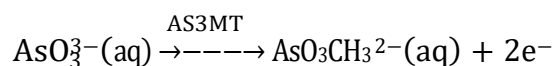
Toksičnost arsena poznata je od davnina, te se prije otkrića Marshove probe u aristokratskom društvu koristio za ubojstva. Simptomi trovanja arsenom su kumulativni te diskretni i lako su se mogli zamijeniti simptomima bolesti karakteristične za to doba, poput kolere.⁸ Upravo zbog toga prozvan je Otrovom kraljeva, odnosno Kraljem među otrovima. Smrt Napoleona Bonapartea također se povezivala s trovanjem arsenom prisutnim u umjetničkim djelima i boji na zidovima prostora u kojima je boravio tijekom prognanstva na Svetu Helenu. Međutim analizom uzorka kose utvrđeno je da je koncentracija bila dovoljno visoka da uzrokuje zdravstvene poteškoće, ali ne i smrt.¹⁷ Arsen se svrstava u skupinu toksičnih metala te je potvrđeni kancerogen. Prema Agenciji za toksične tvari i registar bolesti (ATSDR) najvažniji toksin je upravo arsen. Poredak toksičnosti definira se kao kombinacija učestalosti pojave, toksičnosti i izloženosti ljudi čiji vrh ljestvice već dugo pripada arsenu.¹⁸

4.1. Izloženost arsenu

Prema svjetskoj organizaciji za zdravlje (WHO) od 2010. godine maksimalna dozvoljena koncentracija anorganskog arsena u vodi za piće iznosi $10 \mu\text{g L}^{-1}$, što 2015. godine usvaja i Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće za Republiku Hrvatsku. Prije toga, maksimalna dopuštena koncentracija arsena iznosila je $50 \mu\text{g L}^{-1}$ koja ima znatno veći rizik za oboljenja povezana s trovanjem arsenom.¹⁹ Toksičnost arsena teško je za proučavati budući da njegovi spojevi imaju sposobnost prelaska iz oksidacijskog stanja +5 u oksidacijsko stanje +3



te prelazak iz anorganskih u organske metilirane forme i obrnuto ovisno o uvjetima. Primjerice, metabolizam arsena katalizira enzim arsenit metiltransferaza (AS3MT).



Udio arsena izražava se kao ukupna koncentracija spojeva arsena budući da se često radi o smjesi vrsta. Organski oblici arsena manje su štetni za zdravlje, no teško ih je odvojiti od anorganskih oblika.

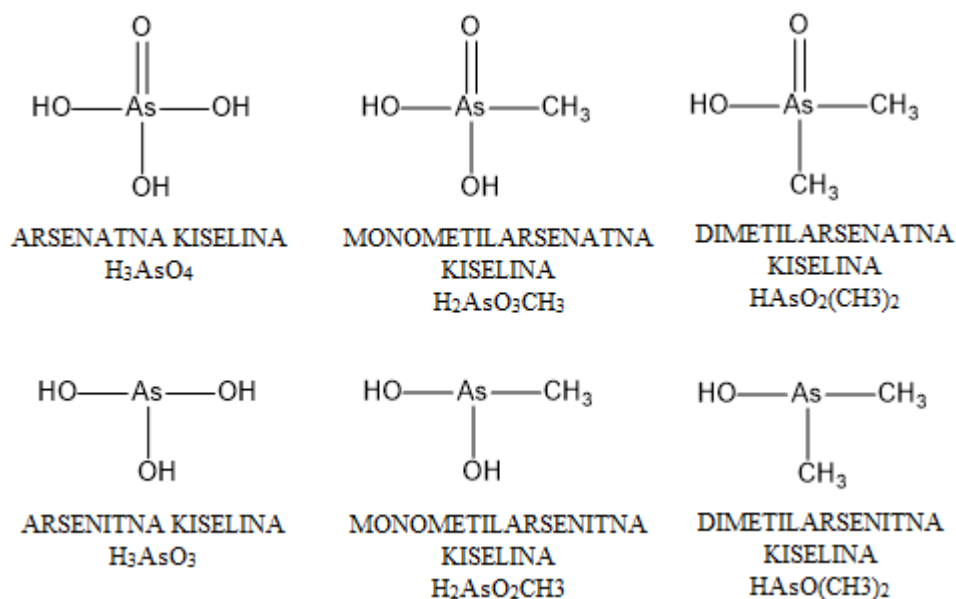
Konsumacija arsenom zagađene vode i hrane u duljem periodu ima značajne posljedice na zdravlje ljudi. Prekomjerni unos povezuje se s blažim oboljenjima poput lezija na koži, gastrointestinalnim simptomima i dijabetesom tipa 2, ali i rakom pluća, jetre, mjehura i kože.

Prvi se simptomi obično manifestiraju na koži u vidu hiperpigmentacije, lezija na koži i mrlja na dlanovima i stopalima.^{9,10}

4.2. Apsorpcija i eliminacija arsena u organizmu

Arsen iz vode se apsorbira putem gastrointestinalnog trakta unosom vode za piće, a iz organizma se izlučuje mokraćom. Unos arsena moguć je i inhalacijom čestica arsenovog trioksida As_2O_3 koji se apsorbira u plućima kao i apsorpcija preko kože.²⁰ Arsenovi spojevi mogu proći i kroz posteljicu zbog čega trudnice koje su dugo bile izložene kontaminiranoj vodi imaju povećani rizik za spontani pobačaj, mrtvorođenče ili prijevremeni porod.⁸ Utvrđivanje prisutnosti arsena u organizmu određuje se određivanjem koncentracije u noktima, kosi, urinu ili krvi. Najdulje se zadržava u noktima i kosi što ih čini najpogodnijim uzorcima za analizu, a povišena koncentracija povezuje se s visokim sadržajem cisteina u proteinima. Arsenit ima sklonost prema tiolnoj skupini cisteina na koju se veže i uzrokuje inaktivaciju enzima čije aktivno mjesto sadrži -SH skupinu.²¹ Može uzrokovati i kromosomske promjene za vrijeme replikacije DNA pri čemu ometa popravke DNA izrezivanjem nukleotida (NER) i izrezivanjem baze (BER). Pretpostavlja se da je arsenat kompetitivni inhibitor fosforilacije adenozin difosfata i na taj način utječe na oksidativnu fosforilaciju u mitohondriju. Arsenat je vrlo slične veličine i strukture fosfatu budući da se arsen nalazi ispod fosfora u periodnom sustavu elemenata što objašnjava njihova slična svojstva.²²

Izlučivanje gotovo 70% arsena je preko mokraćne, a dio se izlučuje preko kože i znoja. Kao i većina metabolita, arsen podliježe procesu biometilacije u jetri pri čemu dolazi do prijenosa metilne skupine s S-adenozilmetionina na arsenit pri čemu nastaju metilarsenat i dimetilarsenat, organski oblici arsena prikazani na Slici 2. Reakciju katalizira enzim arsenit metiltransferaza kojeg ima većina organizama uz nekoliko iznimaka poput čimpanzi i zamoraca. Organizmi koji ne posjeduju enzim arsenit metiltransferazu, jednako su osjetljivi na trovanje arsenom što upućuje na činjenicu da postoje drugi mehanizmi detoksifikacije. Mokraćom se izlučuje smjesa anorganskog, monometiliranog i dimetiliranog oblika arsena pri čemu je najveća koncentracija oblika s najviše metilnih skupina. Arsenit se u organizmu zadržava oko četiri dana, dok se arsenat zadržava nešto kraće.²³



Slika 2. Strukturne i molekulske formule anorganskih i organskih oblika arsenatne i arsenitne kiseline (izrađene u programu ChemDraw 19.0)

4.3. Kancerogenost

Rak je rezultat promjena stanične DNA koje mogu biti nasljedne ili uzrokovane vanjskim utjecajima poput:

- načina života (konzumacija alkohola, duhanskih proizvoda, manjak fizičke aktivnosti)
- prirodnih pojava (prekomjerno izlaganje UV zračenju)
- zagađenje zraka, vode (dugotrajna izloženost mutagenima)

4.3.1. Amesov test

Kako bi se utvrdilo je li neka tvar potencijalni kancerogen, odnosno tvar koja direktno povećava vjerojatnost pojave raka, provodi se Amesov test.²⁴ Pomoću Amesovog testa utvrđuje se mutagenost tvari, njena sposobnost da uzrokuje promjenu ili oštećenje DNA. Većina mutagena su kancerogeni, no nisu svi kancerogeni mutageni. Oni kancerogeni koji ne uzrokuju direktna oštećenja DNA, već ubrzavaju diobu stanice i tako smanjuju mogućnost popravka mutacija, ne smatraju se mutagenima.

Amesov test koristi nekoliko sojeva bakterije *Salmonella typhimurium* koje nose mutacije gena za sintezu histidina, aminokiseline neophodne za rast kolonije. Bakterije zahtjevaju histidin za rast, no nemaju mogućnost samostalne sinteze. Dodatak mutagena uzrokuje supstitucije parova baza ili pomak okvira čitanja koji mijenja slijed nukleotida DNA bakterije i omogućuje ekspresiju gena za sintezu histidina. Pozitivan Amesov test His⁺ očituje se kao povećan broj kolonija u odnosu na kontrolu, dok se negativan Amesov test His⁻ ne razlikuje od kontrole.²⁴

Amesov test služi kao brz, moralan i ekonomičan pristup budući da za testiranje koristi kolonije bakterija koje daju brže rezultate od testova provedenih na miševima koji mogu potrajati i preko godinu dana.

4.3.2. Klasifikacija kancerogenosti tvari

Međunarodna agencija za istraživanje raka (IARC) klasificirala je arsen i njegove spojeve kancerogenima za ljude što je prikazano u Tablici 2.²⁵ Anorganski arsenovi spojevi As(V) i As(III) potvrđeni su kancerogeni i pripadaju Grupi 1 kancerogenih spojeva, dok monometilirani i dimetilirani spojevi imaju manju razinu opasnosti i pripadaju Grupi 2B. Postoje spojevi arsena koji ne predstavljaju potencijalne kancerogene poput arsenobetaina, organskog spoja arsena najzastupljenijeg u ribi.

Tablica 2. Podjela potencijalno kancerogenih tvari prema Međunarodnoj agenciji za istraživanje raka (IARC)²⁵

Podjela	Značenje	Primjer
Grupa 1	kancerogeni za ljude	arsen, arsenatna kiselina, arsenitna kiselina
Grupa 2A	vjerojatni kancerogeni	-
Grupa 2B	potencijalni kancerogeni	monometilirani i dimetilirani spojevi arsena (III) i arsena (V)
Grupa 3	ne klasificira se kao kancerogen	arsenobetain

Dugotrajno izlaganje arsenu može uzrokovati nekoliko vrsta raka kod ljudi poput raka pluća, jetre, mjehura i kože. Smatra se da je koža najpodložnija razvoju raka, a poznato je i da su prvi znaci trovanja arsenom vidljivi na koži u obliku hiperpigmentacije i lezija. Zanimljivo, arsen

ima pozitivan utjecaj pri liječenju limfoma i leukemije te se primijenjuje kao kemoterapeutik za te oblike raka.^{8,26}

§ 5. PROČIŠĆAVANJE ARSENUM ZAGAĐENE VODE

Kao što je dosad opisano, zagađenje arsenom predstavlja značajan problem za okoliš i zdravlje ljudi i potrebno je regulirati njegovu koncentraciju. Najvažniji problem predstavlja arsenom zagađena voda te postoji nekoliko metoda za njegovo uklanjanje. Klasične metode pročišćavanja vode temelje se na procesima poput adsorpcije, koagulacije, flokulacije, sedimentacije, membranske filtracije, ionske izmjene i fotooksidacije.

5.1. Taložne metode

5.1.1. Koagulacija i flokulacija

Taložne metode obuhvaćaju procese koagulacije (agregacije), flokulacije i sedimentacije. Kemijska koagulacija proces dodatka viševalentnih metalnih iona u obliku soli u onečišćenu vodu. Metalne soli hidroliziraju zahvaljujući kiselom karakteru i reagiraju s lužnatim vrstama. Sredstva za koagulaciju najčešće su željezov (III) klorid FeCl_3 i aluminijev sulfat heksahidrat $\text{Al}_2(\text{SO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ koji pri umjerenom pH ~ 8 hidroliziraju i stvaraju pozitivno nabijene ione Fe^{3+} i Al^{3+} .²⁷ Nakupljanjem iona u međupovršinskom sloju smanjuje se negativan naboj koloidnih čestica, odbojne sile su slabije i moguće je nakupljanje manjih čestica i nastajanje većih agregata. Flokulacija uključuje dodatak anionskog flokulanta koji uzrokuju neutralizaciju površinskog naboja većih nabijenih čestica i stvaranje flokula u kojima su manje čestice povezane slabijim privlačnim silama nego u agregatima. Arsen se u flokulama nalazi u obliku netopljive krutine koja će se daljnjom obradom filtracijom izdvojiti od pročišćene vode pri čemu nastaje toksični mulj.²⁸

Prednost ovakvih metoda što mogu obraditi veliki volumen vode s visokim koncentracijama arsena uz istovremeno uklanjanje drugih nečistoća. Kako bi se poboljšala učinkovitost, pogodno je onečišćenoj vodi dodati oksidans poput klora ili kalijevog permanganata koji će prevesti arsen (III) u arsen (V) koji je manje toksičan i lakši za uklanjanje. Nedostatak ove metode je što proizvodi velike količine toksičnog mulja koji zahtjeva obradu i oprezno odlaganje kako ne bi došlo do sekundarnog zagađenja. Također, metoda sama po sebi nije dovoljna kako bi koncentraciju arsena u vodi smanjila na odobrenu vrijednost od $10 \mu\text{g L}^{-1}$.

5.1.2. Elektrokoagulacija

Elektrokoagulacija je noviji proces koji koristi električnu struju i ima mogućnost smanjenja koncentracije arsena u vodi ispod $10 \mu\text{g L}^{-1}$. Prolaskom vode kroz elektrokoagulacijsku ćeliju dolazi do hidrolize vode na katodi i oslobađanja metalnih iona s anode u otopinu koji služe kao koagulanti. Dolazi do nastajanja koagulata koji se kasnije odvajaju taloženjem ili filtracijom.¹⁴ Nedostatci metode su što zahtjeva utrošak električne struje koja nije svima jednako dostupna te što također stvara toksični mulj s kojim treba rukovati s oprezom.

5.2. Membranski procesi

Membranski procesi uklanjanja arsena iz vode temelje se na upotrebi semipermeabilnih membrana koje ovisno o veličini pora imaju mogućnost selektivnog propuštanja i zadržavanja određenih tvari. Membranski procesi široke primjene su reverzibilna osmoza (RO), nanofiltracija (NF), ultrafiltracija (UF) i mikrofiltracija (MF).

5.2.1. Mikrofiltracija (MF) i ultrafiltracija (UF)

Mikrofiltracija podrazumijeva upotrebu membrane čije su pore promjera od $0,08$ do $2,0 \mu\text{m}$, a ultrafiltracija membrane promjera $0,005$ do $0,02 \mu\text{m}$. Budući da je arsen otopljen, te dvije metode nisu dovoljne same po sebi kako bi arsen uklonile iz vode jer dolazi do neometanog prolaska kroz pore. Kako bi metoda mikrofiltracije bila učinkovita, potrebno je prije filtracije nečistoće koagulirati i flokulirati.^{14, 28}

Kod metode ultrafiltracije za sličnu svrhu koriste se kationski surfaktanti koji dovode do stvaranja micela koje se vežu na negativno nabijene arsenove vrste i tako nastali agregati ne mogu slobodno prolaziti kroz pore već dolazi do uspješne filtracije. Postupak ultrafiltracije koji koristi kationske surfaktante naziva se micelima poboljšana ultrafiltracija (MEUF). Učinkovitost mikrofiltracije i ultrafiltracije povećava se dodatkom oksidansa poput klora ili kalijevog permanganata kako bi došlo do potpune oksidacije arsena (III) u arsen (V).²⁸

5.2.2. Metoda reverzibilne osmoze (RO) i nanofiltracija (NF)

Metoda reverzibilne osmoze koristi membranu s porama promjera $0,0005 \mu\text{m}$ i vrlo učinkovito uklanja arsen iz onečišćene vode. Temelji se na prolasku vode kroz membranu suprotno koncentracijskom gradijentu vode, s područja veće koncentracije otopljene tvari na područje manje koncentracije otopljene tvari – proces suprotan osmozi. Budući da takav proces nije spontan, potreban je visoki tlak (>20 bar) kako bi se savladao osmotski tlak. Sličan proces je

nanofiltracija koja koristi membranu s porama promjera 0,001 μm i zahtjeva tlak od 10 do 20 bar.¹⁴ Najbolji izbor uklanjanja arsena iz vode je metodom reverzibilne osmoze koja koristi membrane s najmanjim promjerom pora i za razliku od mikrofiltracije i ultrafiltracije ne zahtjeva provedbu koagulacije i flokulacije. Druga najbolja metoda je ultrafiltracija zbog analognih razloga. Međutim, sve membranske metode, kao i taložne metode, suočavaju se s problemom zbrinjavanja toksičnog mulja. Osim toga, zbog upotrebe električne struje predstavljaju i financijski izazov za zemlje niskog ekonomskog statusa kojima su ove usluge najpotrebnije.

5.3. Adsorpcija i ionska izmjena

5.3.1. Adsorpcija

Adsorpcija je proces u kojem dolazi do vezanja nečistoća iz vodenog medija na površinu adsorbensa. Efikasnost adsorbensa određena je njegovom specifičnom površinom, pri čemu veća specifična površina omogućuje vezanje veće količine nečistoća. Česti adsorbensi su aktivni ugljen, aktivirani aluminijski oksid, željezov oksid, titanijev oksid i slično. Za pročišćavanje vode zagađene arsenom najčešće se koriste aktivni ugljen i aktivirani aluminijski oksid. Arsen se veže na adsorbens i izdvaja se iz otopine u obliku netopljive krutine.^{14,28} Adsorpcija ima vrlo široku primjenu prilikom uklanjanja arsena iz onečišćene vode zbog svoje ekonomičnosti, visoke učinkovitosti. Mane adsorpcije su što je vrlo osjetljiva na promjene pH i što je voda onečišćena i drugim tvarima pa može doći do kompeticija za adsorbens i smanjenja učinkovitosti pročišćavanja.

5.3.2. Ionska izmjena

Ionska izmjena je reverzibilan proces izmjene iona između krute i tekuće faze. Koriste se ionski izmjenjivači koji mogu biti prirodni i sintetički. Primjer prirodnih ionskih izmjenjivača su razne vrste zeolita, minerala čija kristalna struktura podsjeća na pčelinje saće i sastoji se od mreže povezanih tunela i kaveza u koje se mogu smještati teški metali. Sintetički izmjenjivači najčešće se proizvode na bazi stirena i divinil benzena.

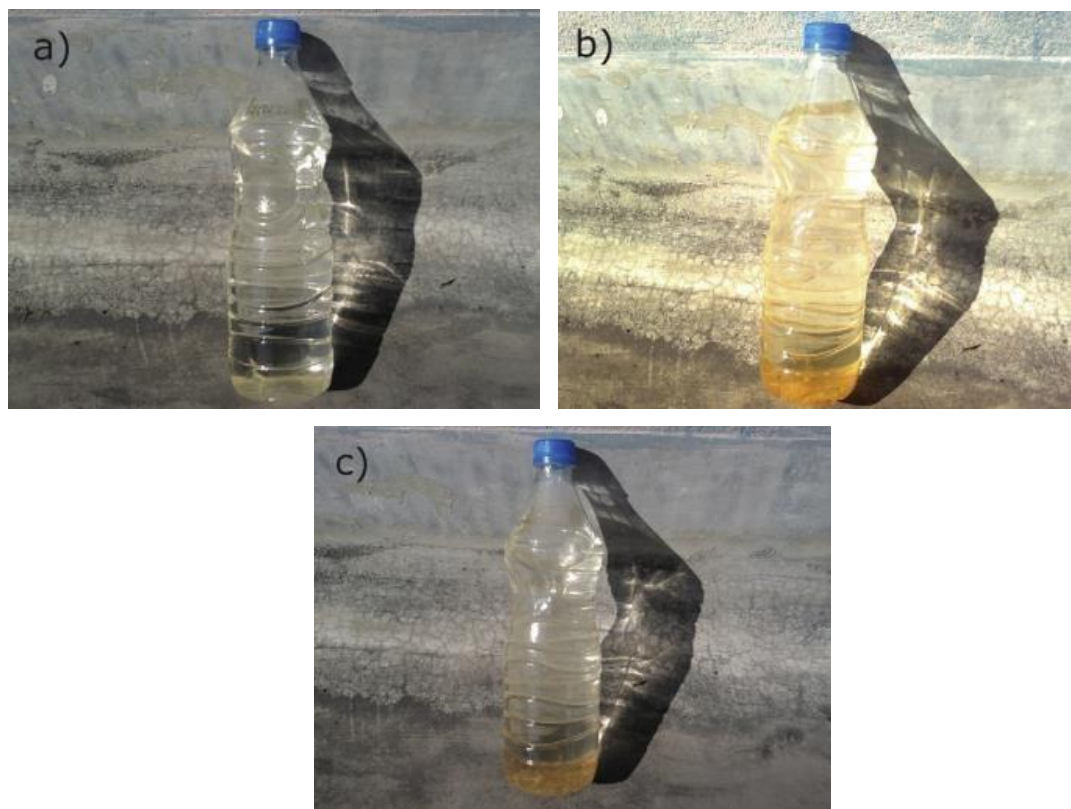
Za pročišćavanje arsenom onečišćene vode koriste se anionski izmjenjivači koji vežu arsenove vrste na svoju površinu i zamjenjuju ih otpuštanjem netoksičnih vrsta u otopinu. Prednost ionske izmjene je što ima mogućnost regeneracije kolone.

5.4. Fotooksidacija

Fotooksidacija je proces oksidacije arsena (III) u arsen (V) uz prisutnost UV zračenja čiji je izvor najčešće Sunčeva svjetlost. Uz UV zračenje potrebni su željezo i limunska kiselina u čijoj prisutnosti je oksidacija arsena brža za nekoliko redova veličine.²⁹

Suncem potpomognuta oksidacija i uklanjanje arsena (SORAS) jeftina je i jednostavna metoda uklanjanja arsena iz vode. Temelji se na fotokemijskoj oksidaciji arsena (III) do arsena (V) nakon koje slijedi taloženje i filtracija arsena (V) adsorbiranog na ione željeza kojima su bogate vode u Bangladešu. Uloga otopljenog željeza (III) je da reagira s citratima i stvara reaktivne kisikove vrste (ROS) poput superoksida $\cdot O_2^-$, peroksida $\cdot O_2^{2-}$ i hidroksilnog radikala $\cdot OH$ koje služe kao oksidansi.

Voda u PET ili UV-A prozirnim spremnicima u koju je dodana limunska kiselina iz voća (Slika 3.a) obasjava se Sunčevim zrakama nekoliko sati i nakon dva sata uočava se smeđe obojenje (Slika 3.b). Nakon četiri sata na dnu boce uočen je smeđi talog (Slika 3.c). Analizom je utvrđeno da smeđi talog odgovara željezovom oksihidroksidu na koji je adsorbiran arsen (V).



Slika 3. (a) uzorak vode u PET spremniku prije izlaganja Suncu (b) uzorak vode nakon 2 sata izlaganja Suncu (c) uzorak vode nakon 4 sata izlaganja Suncu.³⁰

Metoda Suncem potpomognute oksidacije uz dodatak limunske kiseline izvrsno je rješenje za velik broj kućanstava budući da koristi lako dostupne materijale i daje odlične rezultate. Kao izvori limunske kiseline koristili su se rajčica, limun i limeta te je utvrđeno da će limunska kiselina iz rajčice doprinijeti uklanjanju u prosjeku 88% arsena, limun 73%, a limeta 50%.³⁰

5.5. Bioremedijacija

Zagađenje arsenom znatno je utjecalo na bioraznolikost zahvaćenih područja, međutim postoje biljke i mikroorganizmi koji su otporni na arsen i omogućuju jeftiniji i ekološki prihvatljiviji način uklanjanja arsena iz okoliša. Istraživanja su pokazala kako paprat *Pteris vittata*, hidroponično uzgajana na arsenom onečišćenoj podzemnoj vodi, ima mogućnost smanjenja koncentracije arsena sa $46 \mu\text{g L}^{-1}$ na ispod $10 \mu\text{g L}^{-1}$ u svega 3 dana. Slično, vodena varjača *Hydrilla verticillata*, koja raste ispod površine vode, ima mogućnost smanjenja arsena za 96,4% s početne koncentracije od $100 \mu\text{g L}^{-1}$ na $3,6 \mu\text{g L}^{-1}$ u periodu od 5 sati. Osim biljaka, na arsen je otporan i mikroorganizam *Alicyclobacillus mali* čijim proučavanjem se pokušava utvrditi na kojim principima se temelji otpornost te kako se to znanje može primijeniti u biotehnologiji.³¹

§ 6. LITERATURNI IZVORI

1. <http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/as/spojevi.html#SPOJEVI> (datum pristupa 14. svibnja 2022.)
2. J.R. Bertomeu-Sanchez, *Isis*, 104 (2013) 197–225
3. <https://scientistpeople.blogspot.com/2017/03/who-killed-napoleon.html> (datum pristupa 18.7.2022.)
4. K. Keune, J. J. Boon, R. Boitelle, Y. Shimadzu, *Studies in Conservation* 58 (2013.) 199-210.
5. <https://www.newscientist.com/article/mg16221883-400-arsenic-and-old-paint/> (datum pristupa 14.5.2022.)
6. <https://www.theparisreview.org/blog/2018/05/02/scheeles-green-the-color-of-fake-foilage-and-death/> (datum pristupa 14.5.2022.)
7. P.Andrews, W.R. Cullen, E. Polishchuk, *Environ. Sci. Technol.* 34 (2000) 2249–2253
8. R. N. Ratnaike, *Postgrad. Med. J.* 79 (2003) 391-396.
9. S. Bašić, *Procjena štetnosti arsena prisutnog u vodi za piće na zdravlje ljudi na području Istočne Slavonije*, Specijalistički rad, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Institut Ruđer Bošković, 2012. str. 9–25.
10. M. Habuda – Stanić, M. Kuleš, *Kem. Ind.* 51 (2002) 337-342.
11. A. A. Meharg, J. Hartley – Whitaker, *New Phytologist* 154 (2002) 29–43.
12. M.Đ. Kukučka, N.M. Kukučka, *Fizičko – hemijski sastav svetskih prirodnih voda*, Tehnološko – metalurški fakultet, Beograd, 2013., str. 307.-308.
13. S. Čavar, T. Klapac, R. Jurišić Gruberšić, M. Valek, *Sci. Total Environ.* 339 (2005) 277-282.
14. F. Kabir, S. Chowdhury, *Environ Sci. Pollut. Res.* 24 (2017) 24102-24120.
15. M. Azizur Rahman, H. Hasegawa, *Sci. Total Environ.* 409 (2011) 4645–4655
16. A.J. Signes, K. Mitra, F.M. Burio, A.A Carbonell – Barrachina, *Food Additives and Contaminants*, 25 (2007) 41-50
17. D. Jones, K. Ledingham, *Nature* 299, (1982). 626–627
18. <https://www.atsdr.cdc.gov/spl/>. (datum pristupa 16.5.2022.)

19. https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2008_04_47_1593.html (datum pristupa 17.5.2022.)
20. https://www.atsdr.cdc.gov/csem/arsenic/biologic_fate.html (datum pristupa 17.5.2022.)
21. M. F. Hughes, *Toxicol. Lett.* 133 (2002) 1-16
22. M. F. Hughes, B. D. Beck, Y. Chen, A. S. Lewis, D. J. Thomas, *Toxicol. Sci.* 123 (2011) 305-332
23. T. Watanabe, S. Hirano, *Arch. Toxicol.* 87 (2013) 969-979.
24. E. Zeigler, *Mutat Res Gen Tox En* 841 (2019) 43–48.
25. <https://www.iarc.who.int/> (datum pristupa 18.7.2022.)
26. H.W. Huang, C.H. Lee, H.S. Yu *Int. J. Environ. Res. Public Health* 16 (2019.) 2746.
27. R.M. Pashley, M.E. Karaman, *Applied Colloid and Surface Chemistry*, John Wiley & Sons, West Sussex, str. 146-147
28. N. R. Nicomel, K. Leus, K. Folens, P. Van Der Voort, G. D. Laing, *Int. J. Environ. Res. Public Health* 13, 62 (2016.) 1-24.
29. M. T. Emmett, G.H. Khoe, *Wat. Res* 35, 3 (2001.) 649.-656.
30. M. Majumder, B. Nath, S. Sarkar, J. Bundschuh, D. Chatterjee, M. Hidalgo, *J. of Hazardous Materials* 262 (2013.) 1167 - 1175
31. N. Gonzalez – Benitez, G. Durante – Rodriguez, M. Kumar, M. Carmona, *Front. Microbiol.* 12 (2021.) 24.-27..