

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Stanovení arzenu v povrchových a podzemních vodách

Nela Halašková

Bakalářská práce

2018

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2017/2018

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Nela Halašková**
Osobní číslo: **C15040**
Studijní program: **B2802 Chemie a technická chemie**
Studijní obor: **Chemie a technická chemie**
Název tématu: **Stanovení arzenu v povrchových a podzemních vodách**
Zadávající katedra: **Katedra analytické chemie**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. V bakalářské práci stručně a výstižně shrňte základní informace o fyzikálních a chemických vlastnostech arzenu, formách jeho výskytu v přírodě a toxikologické působení na živé organismy.
2. Z odborných publikací zpracujte přehledovou rešerši o dosud používaných analytických metodách pro stanovení arzenu ve vodách a diskutujte jejich parametry a možnosti použití.
3. Proveďte semikvantitativní stanovení arzenu ve vzorcích povrchových nebo podzemních vod s využitím kolorimetrického analytického kitu.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

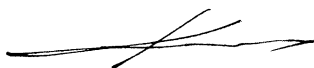
Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Podle pokynů vedoucího práce.

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Radovan Metelka, Ph.D.**
Katedra analytické chemie

Datum zadání bakalářské práce: **20. února 2018**
Termín odevzdání bakalářské práce: **4. července 2018**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



prof. Ing. Karel Ventura, CSc.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 20. února 2018

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 ods. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 9/2012, bude práce zveřejněna v Univerzitní knihovně a prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne

.....

Nela Halašková

Poděkování

Vyjadřuji tímto své hluboké poděkování vedoucímu mé práce Ing. Radovanu Metelkovi, Ph.D., který i navzdory všem útrapám doprovázejícím tuto bakalářskou práci neztratil svou rozvahu a smysl pro humor a s trpělivostí se prokousal spolu se mnou až ke zdárnému dokončení tohoto dokumentu. Právě tento člověk hájil náš plačící jazyk a slovosled proti mým překladům a složitým a nesmyslným větám. Děkuji za Váš čas a pomoc.

ANOTACE

Arsen se stává celosvětovým problémem kvůli jeho zatížení pitné vody, přestupu do potravin a posléze do lidského organismu, kde způsobuje celou škálu chronických onemocnění končící obvykle smrtí. Toxicita arsenu je spojena s různým mocenstvím As ve sloučeninách a jeho metabolismem v organismech. Podzemní voda má největší potenciál k akumulaci sloučenin arsenu, jelikož tento prvek je vyplavován z podloží vlivem redoxních pochodů, které ovlivňují výkyvy v hladině vody. V bakalářské práci je popsán výskyt arsenu v přírodě, jeho uvolňování z hornin do podzemních vod a toxické účinky na organismy. Je uveden přehled instrumentálních analytických technik pro stanovení arsenu a v experimentální části bylo provedeno semikvantitativní stanovení As v různých vzorcích vod se zvýšeným obsahem arsenu pomocí kolorimetrického kitu.

KLÍČOVÁ SLOVA

Vliv arsenu na organismus, arsen v životním prostředí, podzemní voda, přestup arsenu do vod, stanovení arsenu ve vodách.

ANNOTATION

Arsenic is becoming a worldwide problem due to its contamination in drinking water and transfer into foodstuffs with subsequent entering in human organism, where it causes a range of chronic diseases ending usually with death. Toxicity of arsenic is associated with As valence in compounds and its metabolism in organisms. Groundwater has the greatest potential to accumulate arsenic compounds due to its release by redox processes from bedrock, influenced by the fluctuations of water level. In the thesis, the occurrence of arsenic in nature, its release from minerals to groundwater and toxic effects on organisms are described. Instrumental analytical techniques for arsenic determination are listed and semiquantitative assays of As were performed in experimental part using colorimetric kit in various water samples with elevated level of arsenic.

KEYWORDS

Influence of arsenic on organism, arsenic in environment, groundwater, transfer of arsenic into water, determination of arsenic in water.

Obsah

Seznam zkratk	9
Seznam tabulek	10
Seznam ilustrací	11
1 Úvod	13
2 Specifikace arsenu	15
3 Účinky na živý organismus	16
3.1 Savci	16
3.1.1 Metabolismus arsenu	16
3.1.2 Toxicita arsenu	19
3.1.3 Člověk	19
3.2 Vodní systémy, ryby a vodní organismy	23
3.2.1 Výskyt ve vodních systémech	23
3.2.2 Transformace a metabolismus arsenu	24
3.2.3 Účinky na ryby	24
4 Arsen ve vodách	26
4.1 Těžké kovy	26
4.2 Životní prostředí a změna klimatu	26
4.2.1 Primární zdroje	27
4.2.2 Sekundární zdroje	27
4.2.3 Chování As ve vodě	28
4.2.4 Vliv podzemní vody	28
4.2.5 Dopady klimatických změn na procesy ovlivňující koncentraci As v podzemních vodách	30
4.3 Přestup do potravin	32
4.3.1 Rýžová zrna	32
4.3.2 Mateřské mléko	33
5 Stanovení arsenu	34
5.1 Separální techniky	34
5.1.1 Extrakce v pevné fázi	34
5.2 Elektrochemické techniky	34

5.2.1	Potenciometrie a konduktometrie	35
5.2.2	Voltametrické stanovení anorganického As.....	35
5.3	Spektrometrická a optická měření.....	36
5.3.1	Atomová absorpční spektrometrie	36
5.3.2	Atomová fluorescenční spektrometrie	37
5.3.3	Celková reflexní rentgenová fluorescenční spektrometrie (TXRF)	37
5.3.4	Indukčně vázaná plazmová spektrometrie (ICP).....	37
5.3.5	Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS)	37
5.3.6	Absorpce/odrazivost - metoda molybdenové modři.....	38
5.3.7	Využívání vlastností As jako redukčního činidla	38
5.3.8	Luminiscenční metody - chemiluminiscence v kapalně fázi (LPCL).....	39
5.3.9	Spektrometrie laserem buzeného plazmatu (LIBS).....	39
5.3.10	Povrchem zesílený Ramanův rozptyl (SERS)	39
5.3.11	Rezonance povrchových plasmonů (SPR).....	40
5.4	Vybraná stanovení pro účinné určení As ve vodách	40
5.4.1	Kolorimetrické kity.....	40
5.4.2	Voltametrie.....	49
6	Experimentální část.....	52
6.1	Princip.....	52
6.2	Rozsah měření.....	52
6.3	Aplikace	52
6.4	Vliv cizorodých látek	52
6.5	Reagencie a pomocné látky	53
6.6	Příprava.....	53
6.7	Postup	53
6.8	Provedení experimentu	54
6.9	Výsledky měření, Tabulka 4.....	54
6.10	Vyhodnocení výsledků	55
7	Závěr.....	57
8	Bibliografie	59

Seznam zkratek

AAS – atomová absorbční spektrometrie
acetyl-CoA – acetyl koenzym A
ADP – adenosindifosfát
AgNPI – stříbrné nanoplátky
AS₃MT – arsen methyltransferáza
ASV – anodická rozpouštěcí voltametrie
ATP – adenosintrifosfát
BAsL – obsah arsenu v kostech
CAsE – chronická expozice arsenu
CAsI – chronické intoxikaci arsenem
CAsIDS – diagnostické skóre chronické intoxikace arsenem
CL – chemiluminiscence
CV – cyklická voltametrie
DMA – dimethylarsenitá nebo dimethylarseničná kyselina
DPV – diferenční pulzní voltametrie
FAAS – atomová absorpční spektrometrie s plamenovou atomizací
GFAAS – atomová absorpční spektrometrie s atomizací v grafitové pícce
GIT – gastrointestinální trakt
Hcy – homocystein
ICP – indukčně vázaná plazmová spektrometrie
ICP-AES – emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
ICP-MS – hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
ICP-MS – hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
LOD – mez detekce
LPCL – chemiluminiscence v kapalně fázi
LSV – lineární voltametrie
MMA – monomethylarsenitá nebo monomethylarseničná kyselina
PDH – pyruvát dehydrogenáza
SAM – S-adenosyl methionin
SCP – rozpouštěcí chronopotenciometrie
SERS – povrchem zesílený Ramanův rozptyl
SPE – extrakce v pevné fázi
SPR – rezonance povrchových plasmonů
SWV – voltametrie se čtvercovou vlnou
TXRF – reflexní rentgenová fluorescenční spektrometrie

Seznam tabulek

Tabulka 1: Významné sloučeniny arsenu.....	16
Tabulka 2: Srovnání limitů detekce (analytické metody) pro stanovení Hg a As	36
Tabulka 3: Koncentrace cizích látek v mg/l nebo %	52
Tabulka 4: Výsledky stanovení vzorků na testovací sadu	54

Seznam ilustrací

Obr. 1: Oxidační a redukční cesty podílející se na methyloaci arsenu.....	17
Obr. 2: Methyloace As enzymatickým detoxikačním procesem a tvorbou konjugačního komplexu	18
Obr. 3: Koncepční schéma expozice směsi kovů – toxikologie – scénář výsledku onemocnění (mozku). Potenciální interakce kovové směsi po překročení hematoencefalické bariéry (BBB) udává vnitřní expozici, která je kritická pro odhad efektivní koncentrace jednotlivých kovů ve směsi pro potenciální risk při kognitivní dysfunkci.....	26
Obr. 4: Časoprostorová variabilita v koncentracích arsenu v řezu podloží podzemní vody	30
Obr. 5: UV-vis spektra AgNPIs při 5 ppm, bez přidání As (III) (modrá čára) a 50 ppm As (III), které byly zaznamenávány každé 2 minuty po dobu 15 minut, a to od třetí minuty po přidání As (III)	42
Obr. 6: Barevné změny 50ppm AgNPIs po přidání (A) As ^{III} a (B) As ^V při různých konečných koncentracích	43
Obr. 7: As ^{III} , 2,5ppm As ^V a 2,5ppm As ^{III} + 2,5ppm As (Asp), které se aplikují na adsorbovaný SiO ₂ -Fh s různými koncentracemi As. Rámeček představuje vzhled roztoků AgNPI oddělených od jejich pevné látky SiO ₂ -Fh.....	44
Obr. 8: Změny barvy AgNPIs aplikované na As-adsorbovaný SiO ₂ -Fh tvoří vzorky předem ošetřených kanálků, žádný přidáný arzén, 1 ppm As ^{III} , 10 ppm As ^{III} a 20 ppm As ^{III} (nižší). horní část představuje vzhled roztoků AgNPI oddělených od jejich pevného ma 45	
Obr. 9: Hach®EZ pole pro testování arsenu s reagensy. B) Série referenčních barev dané výrobcem pro porovnání výsledků s. C) fotografie série experimentálních kalibračních výsledků provedených trojitě za použití původní reakční nádoby a původních činidel ...	46
Obr. 10: Hlavní stavební blok přístroje a mikrofluidní patrona.....	47
Obr. 11: Kinetické křivky měření provedené při laboratorní teplotě (22°C) s různými koncentracemi arsenu (As ^{III}). Chybové čárky na 60 min představují min-max odchylku výsledků na základě 3-5 měření.....	47
Obr. 12: Kinetické křivky měření provedené při 50°C s koncentracemi arsenu (As ^{III}) mezi 5 a 50 µg.l ⁻¹ . Nadřazené rozložení po 25 minutách se vypočítá na základě 5-13 měření.....	48
Obr. 13: Jiné techniky integrované s voltametrií	51
Obr. 14: Mapa s místy odběru povrchové a podzemní vody	55
Obr. 15: Fotografie výsledku testu a porovnávací stupnice.....	55
Obr. 16: Zvětšené fotografie reakční zóny vzorků.....	55

Obr. 17: Arsen v povrchových vodách (Obsah arsenu v povrchových vodách, 2018).....56

1 ÚVOD

Důvod vzniku této bakalářské práce vychází z problémů, které jsou v jediném českém lázeňském městě bez funkčních lázní. Náchod je lázeňským městem, avšak lázně nemá, navzdory tomu si uchoval pramen minerální vody, která je běžně známá jako Ida. Tuto vodu po desetiletí pijí obyvatelé města i jiní návštěvníci z různých důvodů a na základě nejrůznějších fám a domněnek. Po mnoha letech města uvolnilo finanční prostředky a postavilo prameník, kde si lidé mohli pohodlně nabrat vodu a v důsledku toho se zaslepilo původní místo odběru. Následně bylo toto místo uzavřeno, jelikož stanovení vody potvrdilo přítomnost vyššího množství arsenu, než je povolené Světovou zdravotnickou organizací. A tak lidé Idu přestali čepovat a pít. Nezanechali však svých pokusů se k minerálce dostat, a proto vzniklo na místě původního pramene místo volného čepování. To se stalo v posledních dvou letech a výsledky mluví jasně, v Idě je arsen. O čem se však nikde nedočteme je, jaký má vliv Ida volně vytékající do řeky na koncentraci sloučenin arsenu.

Abychom došli k porozumění celé této problematiky, musíme se nejprve zabývat samotným působením tohoto prvku. Arsen je při vysokých dávkách smrtelný jed používaný dlouhá staletí. Jiná situace nastává, pokud organismus přijímá pouze malé dávky. Savci mají rozdílnou schopnost metabolizovat a vylučovat arsen napříč druhy, přičemž člověk sám umí přijmout určité množství As a vyloučit ho bez trvalých následků na zdraví. Nutnost určit diagnózu chronické intoxikace a expozice arsenem se stává stále důležitější, jelikož významná část lidské populace je působení arsenu vystavena. Indie, Čína, Afrika, Amerika a dnes už dokonce i některé části Evropy se potýkají se sloučeninami arsenu ve vodě využívané pro potřeby lidí. V nejhorším případě pak takovou vodu lidé konzumují, v lepším je využívána pro akvakulturní účely. Pokud nás zajímá koncentrace arsenu ve vodě, vhodnými bioindikátory jsou ryby.

Je jen přirozené, že látka natolik ovlivňující lidskou populaci bude sledována. Lidé se tak snaží přijít na způsoby, jak se arsenu zbavit a vyčistit vodu a jak zabránit chronickým onemocněním. Abychom to dokázali, musíme umět arsen stanovit, a to ve všech jeho formách. Naštěstí díky vlastnostem arsenu se nabízí mnoho metod a technik usnadňující tuto práci. Ve vodě je pro nás ohrožující už koncentrace přesahující $0,01 \text{ mg.l}^{-1}$ a to nás staví před nový problém, kterým je dostatečně citlivé měření. Jak už však bývá zvykem, citlivá měření jsou zdlouhavá a drahá a obvykle jimi nejsme schopni stanovit všechny formy arsenu.

Nesmíme vnímat problém arsenu jako něco vytrženého z kontextu okolností. Mysleme vždy na propojenost světa, arsen je ve vodě, do které se musel dostat, a jelikož je vyplavován ve

větším množství až v posledních letech, hledáme pro to důvody. V případě arsenu se můžeme pohybovat od následků až k počátkům problému. Následkem je pro nás chronická otrava arsenem. Arsen se k nám dostává vodou a konzumací kontaminovaných potravin. Do živočichů, které jíme, přestupuje stejně, do rostlin se dostává vodou. Voda je tedy zdroj arsenu. Zkoumáme vody povrchové a podzemní a vliv člověka, klimatu, životního prostředí a jeho změny.

Cílem této práce je komplexnější pochopení problému počínaje seznámením se se sloučeninami arsenu, následované jeho metabolickou přeměnou na různě toxické sloučeniny, chováním v organismu savců a působením na vodní organismy. Pokud tento problém vyřešíme a pochopíme, můžeme se začít soustředit na jeho řešení, které budeme hledat v tocích vod, klimatu, chování člověka a dalších vlivech. Po projití celé této cesty se zaměříme na konkrétní stanovení a samotnou experimentální část. Pochopení problému do hloubky je přitom stěžejní, pokud chceme znát motivaci naší práce.

2 SPECIFIKACE ARSENU

V životním prostředí se As vyskytuje v různých formách a oxidačních stavech v závislosti na jeho funkci. Pokud mluvíme o oxidačních stavech, pak to jsou: -3, 0, +3, +5. Dále se s ním můžeme setkat v organických i anorganických sloučeninách (Sattar, 2016).

V přírodních vodách je obsažena anorganická forma oxoaniontů včetně H_2AsO_4 nebo H_3AsO_3 . Biologie se zabývá arsenem zřídka, jelikož se většinou pouze akumuluje důsledkem přímé nebo nepřímé lidské činnosti (Sattar, 2016).

Nejdůležitější druhy arsenu přítomné v životním prostředí jsou uvedeny v **tabulce 1**. Budeme-li se zabývat vlastnostmi mobility iontů As, které určuje pH v podzemních vodách a jejich redoxních podmínkách, je As považován za jedinečný prvek mezi ostatními metaloidy (např. chromem, selenem, apod.). Oxoanionty těchto prvků nejsou volné ve srovnání s oxoanionty As. Například oxoaniont selenu (SO_4^{3-}) se váže v redukcijním prostředí a je mobilní pouze při oxidačních podmínkách, zatímco arsen je mobilní za obou podmínek, takže je obtížné udržet jeho stabilitu během speciální analýzy. Kvůli změně pH se chemická sloučenina, která obsahuje As, může transformovat na jiné sloučeniny za různých reakčních podmínek. Většinou je narušení chemické rovnováhy mezi druhy způsobeno akumulací mikroorganismů a jinými redoxními procesy, ale může být také způsobeno methylací, adsorpcí nebo sorpcí (Sattar, 2016).

Arsen je chemicky reaktivní v širokém spektru, může vytvářet slitiny a kovalentní vazby s jinými prvky. Při normálních teplotách jsou anorganické sloučeniny As pevné látky. Některé organické sloučeniny pak zastupují plyny nebo kapaliny s nízkými teplotami varu. Kromě organických kyselin As nejsou jeho sloučeniny snadno rozpustné ve vodě. Anorganické sloučeniny jsou rozděleny na dva typy – trojmocný a pětímocný. Ačkoli je As možné najít v přírodě, jeho hlavním zdrojem je minerál arsenopyrit. As se snadno vysráží při oxidačně-redukčních dějích, methylaci, demethylaci a acidobazických reakcích (Kumari, 2017).

Arsenidy (As^{III}) jsou obvykle intermetalické sloučeniny podobné slitinám. Arseničnan je méně toxický než arsenitan jak *in vivo*, tak *in vitro*. Ve vodě se obvykle vyskytuje ve formě As^{III} nebo As^{V} . Nejvýznamnější komerční sloučeninou je oxid arsenitý jako vedlejší produkt při tavení měděných a olovnatých rud (Kumari, 2017).

Tabulka 1: Významné sloučeniny arsenu

Species name	Chemical name	Structures
Mostly determined		
Organic compounds		
Arsenocholine	AsC	$(\text{CH}_3)_3\text{As}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
Arsenobetaine	AsB	$(\text{CH}_3)_3\text{As}^+\text{CH}_2\text{COOH}$
Monomethylarsenic acid	MMA(V)	$\text{CH}_3\text{AsO}(\text{OH})_2$
Dimethylarsenic acid	DMA(V)	$(\text{CH}_3)_2\text{AsO}(\text{OH})$
Inorganic compounds		
Arsenite	As(iii)	$\text{As}(\text{OH})_3$
Arsenate	As(v)	$\text{AsO}(\text{OH})_3$
Rarely determined		
p-arsenilic acid	p-ASA	$\text{C}_6\text{H}_8\text{AsNO}_3$
4-Hydroxy-3-nitrobenzene arsonic acid	Roxarsono	$\text{C}_6\text{H}_5\text{As}(\text{O})(\text{OH})_2$
Trimethylarsine oxide	TMAO	$(\text{CH}_3)_3\text{AsO}$
Thioarsenosugar sulphate	Thio-SO ₄	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{AsO}_5(\text{S})\text{OSO}_3\text{H}$
Trimethylarsine sulphide	TMAS	$(\text{CH}_3)_3\text{As}(\text{S})$
Thiodimethylarsenate	Thio-DMA	$(\text{CH}_3)_2\text{As}(\text{S})(\text{OH})$
Phenylarsonic acid	PAA	$\text{C}_6\text{H}_5\text{AsO}(\text{OH})_2$
Diphenylarsenic acid	DPAA	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsO}(\text{OH})$
Tetramethylarsonium ion	TMA	$(\text{CH}_3)_4\text{As}^+$
Dimethylarsinyloethanol	DMAE	$(\text{CH}_3)_2\text{As}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
Monomethylarsonous acid	MMA(iii)	$(\text{CH}_3)_2\text{As}(\text{OH})_2$
Dimethylarsinous acid	DMA(iii)	$(\text{CH}_3)_2\text{As}(\text{OH})$
Dimethylarsenolactic acid	DMAA	$(\text{CH}_3)_2\text{As}(\text{O})\text{CH}_2\text{COOH}$
Thiodimethylarsenoethanol	Thio-DMAE	$(\text{CH}_3)_2\text{As}(\text{S})\text{CH}_2\text{COOH}$
Phenylarsine oxide	PAO	$\text{C}_6\text{H}_5\text{AsO}$
Thioarsenosugar sulphonate	Thio-SO ₃	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{AsO}_5(\text{S})\text{SO}_3\text{H}$
Dimethylmonothioarsenic acid	DMMTA(V)	$(\text{CH}_3)_2\text{As}(\text{S})(\text{OH})$
Dimethyldithioarsenic acid	DMDTA(V)	$(\text{CH}_3)_2\text{As}(\text{S})(\text{SH})$
Thioarsenosugar glycerol	Thio-gly	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{AsO}_3(\text{S})\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$
Trimethylarsenopropionate	TMAP	$(\text{CH}_3)_3\text{As}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$

3 ÚČINKY NA ŽIVÝ ORGANISMUS

3.1 Savci

Absorpce a distribuce As u savců probíhá většinou buď ve formě arsenitanu, nebo arseničnanu v gastrointestinálním traktu (GIT). Bylo zjištěno, že As^{III} je vstřebáván rychleji než As^{V} . Methylované formy As (MMA, DMA) jsou také značně absorbovány v GIT po orálním podání.

Arsenobetain, známý jako „rybí arsen“, má díky své hojné přítomnosti v rybách a jiných mořských živočišných organismech také podobně rychlou adsorpci v GIT. Podobně arsenocholin je přítomen v mořských plodech a zjistilo se, že je značně absorbován v GIT u myší a potkanů. Absorpce perkutánní cestou je nízká a lze konstatovat, že hlavní cesta absorpce arsenu je GIT (Sattar, 2016).

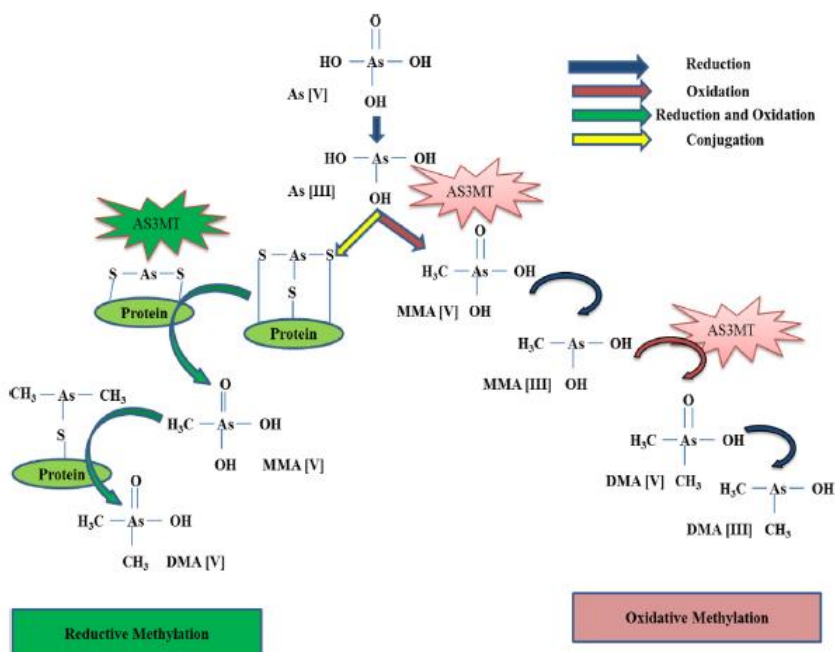
3.1.1 Metabolismus arsenu

Pokud zkoumáme As, bude nás přirozeně zajímat jeho metabolická cesta v těle. Většina savců, avšak ne všichni, mohou methylovat anorganický As, takže toxické účinky se mohou lišit podle druhu zkoumaného organismu. Dalším aspektem je variace rychlosti a rozsah methylace uvnitř druhů a mezi lidskou populací. V současné době víme o dvou možných metabolických cestách As u savců.

První je přeměna pětimocného As na trojmocný. Ve druhé pak trojmocný As^{III} podléhá methylaci na formu mono-, di- a trimethylových derivátů za přítomnosti glutathionu jako kofaktoru a S-adenosyl methioninu (SAM) jako donoru methylové skupiny. Také neobvyklé kvalitativní a kvantitativní rozdíly methylace mezi různými druhy organismů způsobují, že metabolismus As je velice nepředvídatelný a složitý (Sattar, 2016).

3.1.1.1 Oxidace a redukce

Při požití As (arsenitan nebo arseničnan) je většina As vyloučena močí ve svých methylovaných formách jak u zvířat, tak u lidí. Mechanismus podílející se na oxidaci a redukci As je znázorněn na **Obr. 1**. U savců je redukce arseničnanu na arsenitan spojena s jaterním enzymem arseničnanová reductáza, což je typ proteinu podobný purin nukleosid fosforyláze, v přítomnosti kyseliny dihydrolipoové s arsenolýzou (Sattar, 2016).



Obr. 1: Oxidační a redukční cesty podílející se na methylaci arsenu

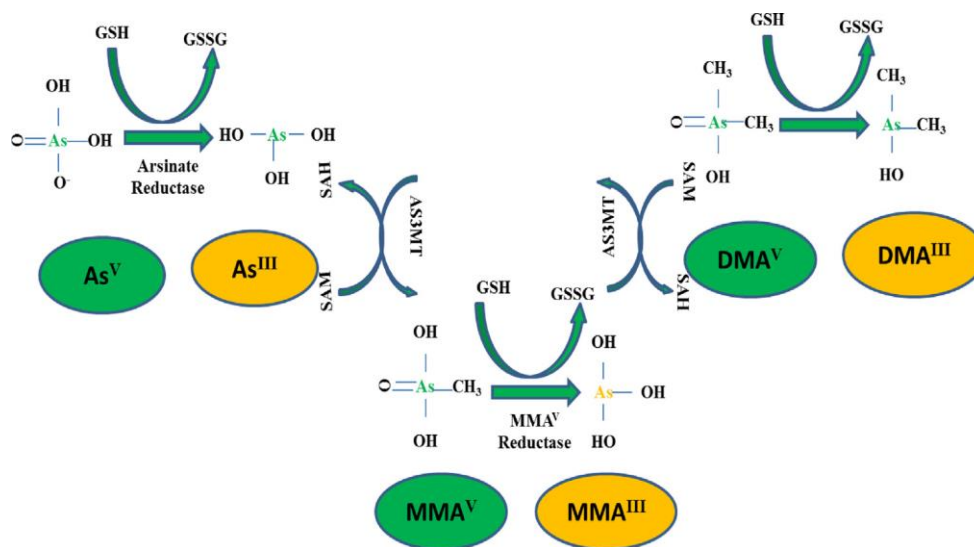
3.1.1.2 Methylace

Některé druhy zvířat, např. opice, morče a další, nemohou methylovat As, zatímco u potkanů, králíků, křečků, myši a lidí kvůli přítomnosti arsen methyltransferázy (AS_3MT), která konvertuje As na MMA a DMA, probíhá methylace rozsáhle (Sattar, 2016).

Většina procesu methylace probíhá v játrech, takže toxicita se projeví, když kapacita methylace jater je inhibována nebo překročena. As vstoupí do těla ve formě As^{III} nebo As^{V} . As^{V}

je převeden na As^{III} pomocí purin nukleosid fosforylázy. Jedná se o krok bioaktivace, As^{III} je toxicitější, ale zároveň snadněji methylován (Sattar, 2016).

Existují dvě hlavní cesty, kterými je As methylován jak je znázorněno na **Obr. 2**, produktem je DMA a MMA.



Obr. 2: Methylace As enzymatickým detoxikačním procesem a tvorbou konjugačního komplexu

Konečně obě tyto látky jsou methylované formy As a vylučují se močí. Monomethylovaná sloučenina je reaktivnější a toxická pro játra, kůži a plicní buňky. Některé studie *in vivo* u lidí a zvířat rozebírají možnost přestupu As a jeho methylovaných metabolitů přes placentární bariéru, ale methylační kapacita se během těhotenství zvyšuje. Enzymatická methylace As je také detoxifikační proces. Arsen se převádí na trojmocný methylarsenitan, dimethylarsenitan a trimethylarsenitan (Sattar, 2016).

3.1.1.3 Vylučování arsenu

Moč je hlavní cestou vylučování As u savců. Biologický poločas As je asi 4 dny v závislosti na formě expozice a oxidačním stavu, jako např. arseničnan, o němž se předpokládá, že má kratší poločas rozložení než arsenitan. U savců se As vyskytuje ve formě mono- a dimethylované. Některé nemetabolizované formy As jsou při expozici vylučované močí. Podrobnější biologický proces vylučování As z těla není předmětem této práce. Avšak na konec je As vyloučen z buňky do žluče. Celé vyloučení As je spojeno s několika methylačními kroky, které mohou vést k toxicitě (Sattar, 2016).

3.1.2 Toxicita arsenu

Je spojena s mnoha druhy poruch, včetně srdečních, jaterních, nervových, gastrointestinálních a ledvinových onemocnění, která vedou k vysoké úmrtnosti po celém světě. To způsobuje alosterická inhibice pyruvát dehydrogenázy (PDH), která katalyzuje oxidaci pyruvátu na acetyl-CoA pomocí NAD^+ . V důsledku toho je energetický systém buňky přerušen a vede k apoptóze.

Kromě toho As může způsobit nedostatek thiaminu (vitamin B_1), může zabránit jeho dostupnosti a také může způsobit laktátovou acidózu zvýšením obsahu kyseliny mléčné. Dále může vést také ke genotoxicitě inhibicí mechanismu opravy DNA. Vyvolává oxidační stres, který vede ke karcinogenezi. Kvůli vysoké toxicitě byl As používán jako chemická zbraň po celá desetiletí ve formě lewisitu, neboli 2-chlorethyldichlorarsenu. Tato hrozba vede vědce k rozvíjení antidot a zkoumání interakce různých As sloučenin s živými organismy. Protilátka může snižovat toxicitu sloučenin arsenu konverzí do méně toxických organosloučenin (Sattar, 2016).

3.1.2.1 Pětimocný a trojmocný As

Pětimocný arsen (As^{V}) nahrazuje fosfátovou skupinu několika metabolickými cestami z důvodu jeho strukturní podobnosti. Toto nahrazení vznikne, jestliže As^{V} reaguje s glukózou. As^{V} odděluje syntézu ATP vazbou s ADP v přítomnosti sukcinátu v mitochondriích a vytváří nestabilní sloučeniny, které nakonec způsobí snížení uvolňování ATP (Sattar, 2016).

Sloučeniny arsenitanu (As^{III}) se vážou zejména na enzymy s thiolovými skupinami. Některé sloučeniny obsahující glutathion a aminokyseliny, v jejichž struktuře se vyskytuje síra (např. cystein), vykazující vysokou afinitu pro As^{III} . Inhibice PDH, který je důležitým prekurzorem acetyl-CoA, nelimituje pouze tvorbu ATP v řetězci transportu elektronů, ale také brání produkci meziproductů glukoneogeneze (Sattar, 2016).

3.1.3 Člověk

Arsen a jeho sloučeniny jsou dobře známé, velice rozšířené a trvale toxické látky s metabolickými, genotoxickými, mutagenními, teratogenními, epigenetickými a karcinogenními účinky. As se vyskytuje přirozeně v zemské kůře, ale antropogenní anorganické emise As z činností, jako je těžba kovů, hoření fosilních paliv a čerpání kontaminovaných podzemních vod pro průmyslové, zemědělské, zvířecí a lidské využití, kvantitativně překonaly emise z důležitých přírodních zdrojů, jako je vulkanismus v planetárním měřítku, což způsobuje globální problém značného rozsahu. Odhady založené

výhradně na známých zásobách As ve zlatých, uhelných a ropných ložiscích ukazují 9 až 236tinásobné zvýšení ročních antropogenních emisí As v příštích desetiletích. To znamená, že během několika desetiletí bude vyprodukováno více antropogenního As, než tomu bylo během více než dvou století minulého promyslového věku. Celosvětově jsou stovky milionů lidí chronicky vystaveny klinicky významným koncentracím anorganického As a lidé jsou náchylnější k toxickým účinkům As více než jakýkoli jiný savec, který byl dosud studován (Dani, 2018).

3.1.3.1 Stanovení chronické intoxikace

Příznaky otravy arsenem nejsou často patrné ani v důsledku vysoké expozice, jako je tomu např. při pokusu o vraždu. Úmyslné dlouhodobé otravy i dlouhodobé vystavení organismu prostředí s As vedou k chronické toxicitě a chronické intoxikaci arsenem (CAsI). Chronická expozice arsenem (CAsE) a CAsI byly primárně spojené se zvýšeným rizikem různých typů rakoviny, kůže, lézí a cévních poruch. Nyní je jasné, že CAsE může také způsobit metabolické, endokrinní, hematologické, imunologické, gastrointestinální, jaterní, respirační, kardiovaskulární, renální a neurologické onemocnění. CAsE a CAsI mohou negativně ovlivnit lidskou plodnost a reprodukci (Dani, 2018).

Hlavními příčinami morbidity a úmrtnosti na celém světě jsou cévní onemocnění (včetně kardiovaskulárních a cerebrovaskulárních onemocnění), infekční nemoci, rakovina (zejména rakovina plic), cukrovka, onemocnění jater a ledvin, Alzheimerova choroba a jiné demence, které mohou být také způsobeny nebo zhoršeny dlouhodobou expozicí arsenem (Dani, 2018).

Ačkoli CAsI je běžná, může být často špatně diagnostikována, jelikož dosud neexistuje žádný systémový přístup k diagnostice CAsI. K dispozici je jeden publikovaný průvodce pro diagnózu arsenikózy, ale to je spíše klinický průvodce než systémová diagnostická příručka. Tři prvky společně jsou nezbytné a postačující k potvrzení podezření na CAsI: 1) dokumentované nebo podezření na CAsE s 2) přítomností arsenu v kostech a 3) alespoň jeden dokumentovaný subklinický nebo klinický příznak toxicity nebo symptomu arsenové toxicity (Dani, 2018).

Charakteristickým rysem diagnostického skóre chronické intoxikace arsenem (CAsIDS) je obsah arsenu v kostech (BAsL) jako základní kritérium pro individuální posouzení rizik CAsI v kombinaci se systémovým klinickým hodnocením. Stupeň jistoty diagnostiky souvisí s koncentrací As v kostech stejně jako počet kladných signálů toxicity arsenu a příznaky (Dani, 2018).

3.1.3.2 Chronická intoxikace

Známa nebo podezřelá CAsE a kvantifikace BAsL jsou zásadní a základní podmínky diagnostiky CAsI. Expozice arsenem je součet expozičních cestami včetně vdechování, požívání, dermálním kontaktem a prostřednictvím osteoresorpce. Vylučování arsenu probíhá hlavně močí.

Za podmínek chronického příjmu arsenu se v těle dosáhne rovnováhy po asi 100 dnech. Pokud je příjem As pozastaven, pak jeho obsah v orgánech rychle klesá, ve všech kromě kostí, kde se As akumuluje během celého života.

Obecným závěrem je, že neexistuje žádný ukazatel jako bezpečná chronická úroveň expozice pro karcinogenní látku jako je arsen. Kromě toho, chronické vystavení vysokým koncentracím As v pitné vodě vede k neznámějšímu zvýšení úmrtnosti způsobené jakoukoli environmentální expozicí. Odhad CAsE monitorováním koncentrace As v životním prostředí, v pitné vodě a potravinách, stejně jako celkové množství suspendovaných částic ve vzduchu, je zajímavý v průzkumech životního prostředí, ale je omezen klinickou užitečností, protože hodnocení biologicky dostupného As v životním prostředí může být velmi nepřesné a zkreslené a neodráží expozici jednotlivce (Dani, 2018).

3.1.3.3 Účinek na plod, novorozence, kojence a děti

Úroveň arsenu v dětské moči byla spojena s vyšším rizikem pneumonie. Prenatální močový As má souvislost se zvýšeným rizikem dolních cest dýchacích a infekcí traktu. As v mateřské moči předznamenává respirační potíže nebo infekci horních cest dýchacích. Hladina arsenu v pitné vodě v těhotenství a dětství má návaznost na dýchavičnost a ztrátu dechu. As v prenatální moči ukazuje na vyšší riziko průjmu v dětství (Rahman, 2017).

3.1.3.3.1 Mechanismus pro vyvolání nežádoucích důsledků v těhotenství

Mechanismy, kterými expozice arsenu způsobuje nežádoucí důsledky v těhotenství, nejsou zcela pochopeny, avšak byla navržena řada možných mechanismů založených na experimentálních důkazech (Milton, 2017).

Ženy ve fertilním věku mají účinnější methylační proces ve srovnání s jinými dobami jejich života nebo ve srovnání s muži. Metabolická účinnost v organismu ženy během těhotenství, zejména v prvním trimestru, dále zvýšena cestou, která se jeví být nezávislá na mikronutrientu. To naznačuje, že fetální expozice metabolitům arsenu se bude lišit v závislosti na tom, jak plod roste (tj. vyšší podíl kyseliny methylarseničné (MMA) během druhého a třetího trimestru). Jak by se dalo očekávat, existují rozdíly mezi rozsahem, kterým je schopnost methylace ženy

zvýšena během těhotenství. Neúčinná methylace (procentuální obsah nižší kyseliny dimethylarsenité (DMA) v moči) by korelovala s nižšími hladinami folátu v krevní plazmě a zvýšenými hladinami homocysteinu (Hcy) v moči. Zvýšené hladiny Hcy jsou známým rizikovým faktorem pro nežádoucí důsledky v těhotenství včetně vady neurální trubice, vrozené malformace, preeklampsie a abnormality placenty. To naznačuje nepřímý mechanismus, který vyvolává expozice anorganického As spolu s menším, než optimálním příjmem vitaminů kyseliny listové vyvolává řadu nežádoucích důsledků v těhotenství. I když je specifický mechanismus nejasný a je zapotřebí dalšího výzkumu, určitý počet potenciálních mechanismů, které by mohly způsobit spontánní potraty zvýšenou expozicí arsenem, jsou (Milton, 2017):

- Arsenitany reagují s thioley, což vede k inhibici enzymů a změnám bílkovin.
- Anorganický arsen byl identifikován jako endokrinní disruptor, který může přerušit signální cesty hormonů, včetně estrogeneru a progesteronu.
- As^{III} vyvolává cytotoxické účinky tím, že mění signalizaci buněk a vyvolává apoptózu přímým vlivem na mitochondriální propustnost a prostřednictvím tvorby reaktivních forem kyslíku (Milton, 2017).

3.1.3.4 Genderové rozdíly při expozici těžkými kovy, zejména As

Existují rostoucí důkazy, že zdravotní účinky toxických kovů se liší prevalencí nebo se projevují rozdílně u mužů a žen. Databáze důkazů je však stále malá. Například zadržování kadmia je obecně vyšší u žen než u mužů a nemoc itai-itai byla převážně ženskou chorobou. Genderové rozdíly při nižší expozici jsou nejisté. Muži mají obecně vyšší hladinu krevního olova, které se hromadí v kostech. Rtuť se snadno převádí z těla těhotné ženy na plod. Jsou zde určité genderové rozdíly v biotransformaci arsenu methylací a zdá se, že muži jsou více postiženi kožním účinkem spojenými s As. Experimentální studie naznačují velké genderové rozdíly v rakovině vyvolané As (Vahter, 2007).

3.1.3.4.1 Účinek na ženy

Souvisí s průmyslovou oblastí, kde pracují, např. v elektronickém průmyslu využívajícím arsenidy gallia a india. V nejvíce postižených zemích, díky sociálním důsledkům kožních účinků, jako je hyperkeratóza a pigmentace, mohou být změny mnohem horší pro ženy než pro muže, zejména v chudých rodinách. Dále je vyšší riziko pro ledviny, plíce, rakovina močového měchýře, cukrovka, popř. nádory na játrech. Do určité míry genderové rozdíly mohou souviset

s arsenem indukovaným methyloací v těhotenství. Z výsledku celkové methylace v organismu je v moči u žen o několik procent více DMA a méně MMA než mužů (Vahter, 2007).

3.1.3.4.2 Účinek na muže

Souvislost s průmyslovou oblastí, kde pracují, např. těžba a tavení, ochrana dřeva. Muži jsou více postiženi účinky na kůži, včetně rakoviny kůže. Potlačení spermatogeneze, postižení hypofýzy gonadotropinů a inhibice tvorby androgenů (snížená hmotnost varlat inhibovala testikulární androgenezi a snížila koncentrace testosteronu a gonadotropinů) (Vahter, 2007).

3.2 Vodní systémy, ryby a vodní organismy

Mnoho sloučenin je přítomno ve vodní vrstvě a může být uvolněno v iontové formě z půdy za oxidačních podmínek. Dešťová voda nebo sníh se může rozpouštět do povrchových nebo podzemních vod a půdní mikroorganismy mohou snížit jen malé množství těžkých forem, což jsou arsany (Kumari, 2017).

H_2AsO_4^- se vykytuje v kyselých a HAsO_4^{2-} v alkalických podmínkách. Ionty arsenu podléhají oxidaci, redukci, adsorpci, rozpouštění, srážení a vypařování. Protože se tyto reakce v půdě vyskytují často, voda je hlavní dopravní prostředek As v přírodních podmínkách. Pokud zkoumáme As ve zdrojích vody, zaměřujeme se především na arseničnan a arsenitan v různých poměrech. Poměr arseničnanu a arsenitanu je nejen závislý na zdroji vody, ale také na redoxních podmínkách v daném zdroji. Obecně se předpokládá, že povrchové vody, včetně moře, jsou „samočistící“ vzhledem k As, což znamená, že As se odstraní z roztoku srážením se sedimenty. Stablní oxidační stav As^{V} ve vodách obsahujících kyslík lze redukovat na As^{III} v anoxických nebo redukčních systémech. Množství As^{III} je však v těchto vodách nízký a ani v anoxických intersticiálních vodách nebyla pozorována úplná redukce As^{V} na As^{III} . Trojmocný arsen může být zpětně oxidován na pětimocný vlivem okysličené vody během několika dnů (Kumari, 2017).

3.2.1 Výskyt ve vodních systémech

Obecně jsou přítomny čtyři typy sloučenin arsenu ve vodě. Jedná se o arsenitan, arseničnan, monomethylarseničnou kyselinu a kyselinu dimethylarsenitou. Jak ve sladkých tak i ve slaných vodách se arseničnan metabolizuje na methylované sloučeniny. Byly izolovány mono-, di- a trimethylarseny ze sladké i slané vody. Koncentrace As v otevřené mořské vodě je typicky nižší než $2 \mu\text{g l}^{-1}$, ale ve sladké vodě je v rozmezí $0,15\text{--}0,45 \mu\text{g l}^{-1}$. Nicméně došlo k řadě hlášení o vyšších koncentracích v mořské vodě u přítoku řeky kvůli rozpuštěnému As a zatížení sedimentů (Kumari, 2017).

Jeden ze zdrojů přirozeně se vyskytujícího arsenu může být geotermální vodní tok, kde jsou horniny prostoupeny As. Vysoké koncentrace v povrchových vodách a podzemních vodách až do 100–5000 $\mu\text{g l}^{-1}$ se mohou nalézat v oblasti sulfidové mineralizace a těžby. Anorganický As se nachází v podzemních vodách používaných jako pitná voda v některých oblastech s hydrotermální činností (např. Japonsko), kde se tato voda používá např. pro zavlažování. Byly publikovány hodnoty 35 a 25,7 mg As l^{-1} (Kumari, 2017).

3.2.2 Transformace a metabolismus arsenu

Většina transformací As v životním prostředí se odehrává v půdě, sedimentech, rostlinách a zvířatech a v zónách biologické aktivity v oceánech. Byly zjištěny tři hlavní režimy biotransformace As v prostředí: (1) redoxní transformace mezi arsenitanem a arseničnanem, (2) redukce a methylace As a (3) biosyntéza organosloučenin arsenu. Dochází k biogeochemickému cyklování sloučenin vytvořených těmito procesy. Biomethylované formy As jsou podrobeny oxidaci a bakteriální demethylaci zpět k anorganickým formám (Kumari, 2017).

3.2.3 Účinky na ryby

U ryb se tolerance arsenu mění se zvyšující se teplotou. McGeachy a Dixon (1989) zkoumali účinky teploty na chronickou toxicitu arseničnanu sodného pro duhovku pstruha *Oncorhynchus mykiss* při působení arseničnanu sodného o koncentraci 36 mg l^{-1} ve vodě při teplotě 5 °C po dobu 77 dní. U bezobratlých je to naopak. Bryant et al. (1985) studoval vliv různých teplot (5, 10 a 15 °C) a rozsah salinit (5 – 35 ‰, v 5% přírůstcích) v časových intervalech až po dobu 384 hodin na korýši *Corophium volutator* a měkkýši *Macoma balthica*. Střední doba přežití poklesla jak s teplotou, tak s koncentrací As, ale změna salinity neměly žádný významný účinek (Kumari, 2017).

Při analýze expozice As je užitečné rozlišovat mezi formami As, jelikož se liší jak původem, tak toxicitou. V rybách se arsen obvykle vyskytuje ve dvou oxidačních stavech v methylovaných sloučeninách, arsenocukrech a arsenolipidech, které se liší ve své toxicitě, a kombinace těchto dvou oxidačních stavů v tkáních ryb vede k patofyziologickým účinkům (Kumari, 2017).

3.2.3.1 Faktory ovlivňující toxicitu arsenu

V životním prostředí je míra toxicity arsenu závislá na jeho formě (anorganické nebo organické) a oxidačním stavu. Toxické a ostatní účinky sloučenin arsenu na vodní organismy jsou významně ovlivněny četnými biologickými a abiotickými faktory, také teplotou vody, pH,

E_H , obsahem organických látek, koncentrací fosfátů, suspendovanými pevnými látkami a přítomností dalších a toxických látek, stejně tak jako speciací As a dobou trvání expozice. Rovněž teplota má souvislost se změnou toxicity As (Kumari, 2017).

3.2.3.2 *Bioakumulace a biokoncentrace*

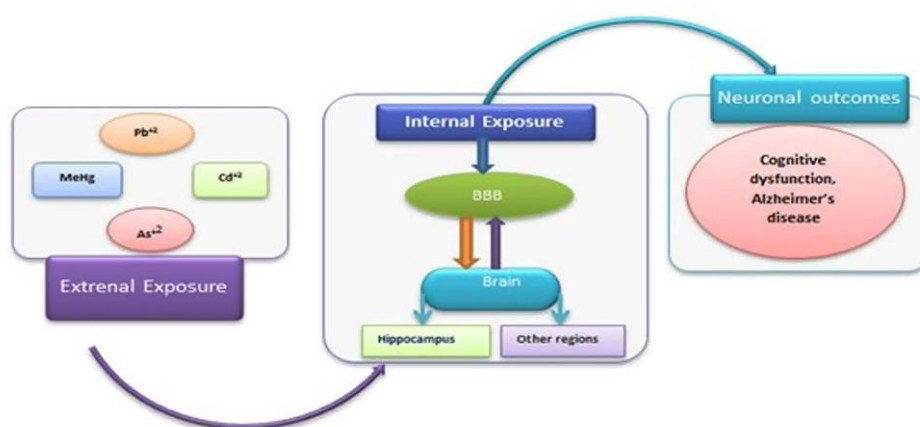
Mezi vodními organismy jsou ryby vhodnými bioindikátory bioakumulace. Chemické látky uvolňující se do životního prostředí, včetně As, se často akumulují nejrychleji ve vodních stanovištích, kde vstupují do bioty a jsou následně převedeny na vyšší trofické úrovně a v mnoha případech nakonec do lidí. Arsen se nahromadí v těle organismů a vyskytuje se především v různých organických formách s nízkým procentem nahromadění ve více toxických anorganických formách. Akumulace různých forem As většinou závisí na analyzovaném druhu a tkáni (Kumari, 2017).

Arsen není u vodních druhů snadno biokoncentrován. Obvykle je rozpustný ve vodě a neslučuje se s bílkovinami. Ryby živící se planktonem obvykle biokoncentrují As více, než je tomu u všežravých nebo rybožravých druhů (Kumari, 2017).

4 ARSEN VE VODÁCH

4.1 Těžké kovy

Expozice toxických těžkých kovů na člověka je globální výzvou. Souběžné vystavení těžkým kovům, jako je olovo, kadmium, arsen a methylrtuť (MeHg) jsou obzvláště důležité vzhledem k jejich dlouhodobému účinku na mozek. Přesné toxikologické mechanismy vyvolané vystavením směsi kovů Pb, Cd, As a MeHg jsou stále nejasné, nicméně sdílejí mnoho společných cest při způsobení kognitivní dysfunkce. Kombinace kovů může způsobit dodatečné/synergické účinky z důvodu jejich společné vazebné afinity na NMDA receptory (Pb, As, MeHg) **Obr. 3** (Karri, 2016).



Obr. 3: Konceptní schéma expozice směsi kovů – toxikologie – scénář výsledku onemocnění (mozku). Potenciální interakce kovové směsi po překročení hematoencefalické bariéry (BBB) udává vnitřní expozici, která je kritická pro odhad efektivní koncentrace jednotlivých kovů ve směsi pro potenciální risk při kognitivní dysfunkci.

4.2 Životní prostředí a změna klimatu

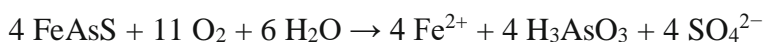
Výskyt geogenního As se ukázalo být jako hlavní problém pro kvalitu podzemních vod v mnoha zemích během posledních dvou desetiletí, jelikož podzemní vody jsou široce využívaný zdroj pitné vody. Podloží je v tomto případě zvláště citlivé v oblastech postižených kontaminací geogenním As. V návaznosti na klimatické podmínky se zvyšuje poptávka po vodě podzemní, kterou ovlivňuje teplota, srážky, hydrologický cyklus doplňování hladiny, průtokové cesty a zadržování vody (Bondu, 2016).

Během intenzivního a dlouhodobě nízkého průtoku se očekává pokles úbytku vody za oxidace sulfidů obsahujících arsen v nenasycené zóně. Snížení průtoku podzemní vody může zvýšit výskyt geochemicky vyvíjených podzemních vod bohatých na As a zvýšit jeho mobilitu

redukčním rozpouštěním a desorpcí alkalických látek. Naopak, výskyt extrémního naplnění dále snižuje koncentrace As, díky většímu ředění okysličenou vodou za nižšího pH. V některých případech by mohla být nepřímo způsobena mobilizace As změnou klimatu prostřednictvím změn využívání půdy, zejména těch, které způsobují zvýšené stažení podzemních vod a jejich znečištění. Celkový dopad změny klimatu na rozpuštěný As se bude velmi lišit podle vlastností podloží, které ovlivňuje citlivost systému podzemních vod na změny klimatu (Bondu, 2016).

4.2.1 Primární zdroje

Přítomnost As v podzemní vodě je určena třemi hlavními faktory: geogenní zdroje, mobilita As a podzemní průtok vody. Arsen je uvolňován z primárních minerálních zdrojů. Množství uvolněného As závisí hlavně na výskytu a množství arsenových minerálů, které jsou vystaveny povětrnostním vlivům, a na jejich vlastnostech, jako je obsah As a jejich stabilita. V lomech zvodní v podloží se As zpočátku uvolňuje do podzemních vod oxidací sulfidů obsahujících As a sulfosolů. Sulfidové minerály mohou být v přítomnosti vody oxidovány kyslíkem, Fe^{3+} , nebo NO_3^{2-} nebo minerálními katalyzátory jako je MnO_2 . Například oxidaci arsenopyritů kyslíkem lze vyjádřit následovně:

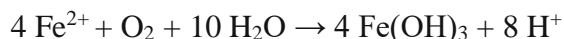


Rychlost oxidace sulfidů silně závisí na krystalové chemii minerálů, koncentraci oxidačního činidla a působení mikrobiální katalýzy a v menší míře na pH a teplotě. Z více než 300 minerálů obsahujících As vyskytujících se v přírodě jsou přibližně 20 % sulfidy a sulfosole. Všechny tyto sulfidové minerály As mohou potenciálně působit jako zdroje As v podzemních vodách. Nejčastější je arsenopyrit (FeAsS) a arsenový pyrit ($\text{Fe}(\text{S},\text{As})_2$), které jsou nejrozšířenějšími sulfidy obsahující As v přírodě. Minerální vlastnosti včetně obsahu As a stability také ovlivňují uvolňování As do podzemních vod (Bondu, 2016).

4.2.2 Sekundární zdroje

Koncentrace As závisí převážně na tvorbě a chování sekundárních arsenových minerálů, které určují mobilitu As v podzemních vodách. Sekundární arsenové minerály obvykle obsahují jednoduché nebo složitější fáze s arsenem, kyslíkem a různými kovy. Arsen může být sekvestrován do sekundárních minerálů sorpcí nebo začleněním do krystalové struktury. V podloží podzemní vody se rozpuštěné kovy vyskytují jako produkty změn sulfidových minerálů a běžných minerálů, jako jsou křemičitany a uhličitan. V přítomnosti kyslíku se

mohou sekundární arsenové minerály, jako arseničnany a hydroxidy železa, vysrážet a odstranit As z vody.



Z tohoto důvodu bude mobilita arsenu limitována oxidačními podmínkami, které umožňují oxidaci sulfidů. Sorpce oxohydroxidy železa, a v menší míře oxohydroxidy manganu, se obecně považuje za nejdůležitější mechanismus odpovědný za imobilizaci As v lomech zvodní v podloží. V přírodních podmínkách bylo v těchto místech zjištěno několik sekundárních minerálů arsenu s kovalentně vázaným As.

Nicméně tvorba a chování sekundárních minerálů jsou výrazně ovlivněny geochemickými podmínkami, které mohou ovlivňovat (re)mobilizaci As. Oxidy se vytvářejí v prostředích se stálými zdroji kyslíku a naopak se rozpouštějí v anaerobních podmínkách. Výskyt redukčních podmínek ve vodonosných vrstvách má tendenci inhibovat tvorbu sekundárních oxyhydroxidů a podporuje jejich rozpouštění, což vede k vysokým koncentracím As v podzemních vodách. Předchozí studie zvodní v podloží naznačují, že zlomy mohou obsahovat dostatečné redukční podmínky pro spuštění uvolňování As redukčním rozpouštěním oxyhydroxidů kovů (Bondu, 2016).

4.2.3 Chování As ve vodě

Silné redukční podmínky způsobené antropogenními zdroji uhlíku ze skládek nebo z odpadních výluhů mohou zvýšit mobilitu As *in situ*. Navíc sorpční procesy ovlivňující rozpustnost As silně závisí na pH a v menší míře na speciaci As a přítomnosti konkurenčních iontů. Protože minerální povrchy jsou záporně nabitě za alkalických podmínek, adsorpce oxyaniontů As výrazně klesá, protože pH vzrůstá nad 7 až 8,5 v závislosti na specifické mineralogii.

Konkurenční adsorpce je zřídka zmíněna v diskusích koncentrace As v podzemních vodách. Například se předpokládá, že koncentrace fosfátů a síranů jsou příliš nízké, aby ovlivnily koncentrace As v podzemních podložích. Kromě toho stále existuje nejistota o úloze jiných aniontů, jako je hydrogenuhličitan, což je obecně hlavní aniont v podložích podzemních vod (Bondu, 2016).

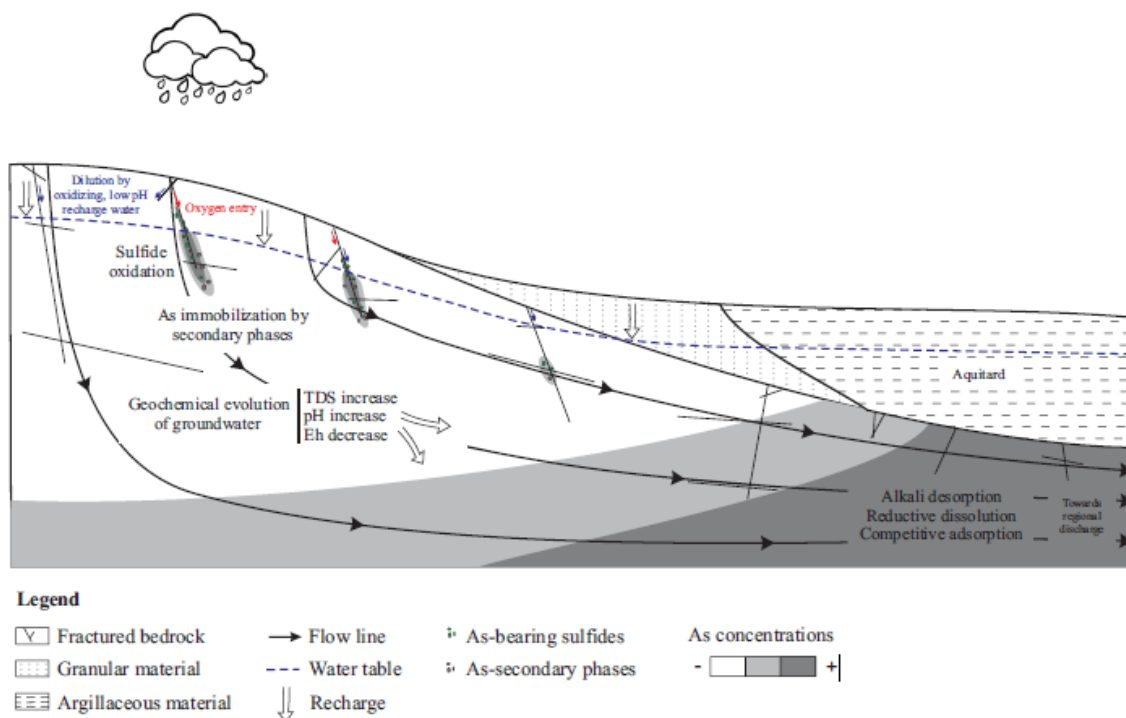
4.2.4 Vliv podzemní vody

Tok podzemní vody působí na prostorovou a časovou variabilitu koncentrace As a ovlivňuje procesy zředění a chemii vody, viz **Obr. 4**. Ve zlomech v podloží se často vyskytuje veliká

prostorová variabilita v koncentraci As. Zlomy pravděpodobně obsahují podzemní vodu s výrazně odlišnou geochemií v důsledku heterogenity v distribuci minerálů As a cestách průtoku podloží. Starší, déle geochemicky vyvíjená podzemní voda bude pravděpodobně obsahovat zvýšené množství rozpuštěného As v důsledku delší doby reakce mezi arsenovými minerály a vodou, vyššího pH spojeného se zvětráváním křemičitanů a uhličitanů a sníženého redoxního potenciálu následkem spotřeby kyslíku při oxidačních reakcích jako je např. oxidace sulfidů. Naproti tomu mladší podzemní voda obsahuje nízké koncentrace As v důsledku nižšího pH a převažujících oxidačních podmínek spojených s významným množstvím doplňované vody (Bondu, 2016).

Jak se mění geochemické složení podzemí vody podle cesty průtoku, tak i koncentrace As se může zvyšovat s hloubkou a s místy doplňování a odtoku vody. Koncentrace As může navíc vykazovat časové změny v závislosti na toku podzemní vody. Nejvyšší koncentrace byly zaznamenány v letních měsících. Zvyšující se množství podzemních vod má souvislost s hydrodynamickými a geochemickými podmínkami, které snižují množství As jako důsledek významného zředění oxidační vodou s nízkým pH. V období sucha pak dochází ke zvyšování koncentrace As oxidací sulfidů v důsledku usnadněného přístupu kyslíku (Bondu, 2016).

Rychlost čerpání vody může také způsobovat dočasnou změnu koncentrace As ve vrtech podporou vstupu atmosférického kyslíku do vodonosných vrstev nebo smícháním zlomových vod s jinou geochemií (Bondu, 2016).



Obr. 4: Časoprostorová variabilita v koncentracích arsenu v řezu podloží podzemní vody

4.2.5 Dopady klimatických změn na procesy ovlivňující koncentraci As v podzemních vodách

4.2.5.1 Zvýšená oxidace sulfidů

Předpokládá se, že klimatické změny zvyšují výkyvy hladiny vody a teplotu povrchové vody. V důsledku těchto vlivů může být urychleno zvětrávání sulfidů. Nižší vodní hladina vystavuje mineralizovatelné horniny kyslíku, který difunduje přes nenasycenou zónu; relativně nízká difuzivita kyslíku ve vodě omezuje oxidaci sulfidu v nasycené zóně. Z tohoto důvodu může nově obnažená hornina obsahovat sulfidy s čerstvými a tím více reaktivními minerálními povrchy jako ty bez povlaků sekundárních minerálů. Zvláště ve sběrných oblastech pak může docházet ke zvýšené oxidaci sulfidů. Při změně klimatu se právě ve sběrných oblastech dají očekávat větší výkyvy hladiny vod než v oblastech výtoku, protože kolísání při doplňování vody jsou rozptýlena a zeslabována podél průtokových cest podzemní vody. Míra oxidace sulfidů je také závislá na teplotě (Bondu, 2016).

4.2.5.2 Změny v toku podzemních vod a geochemické evoluce

Snížený průtok podzemní vody může korespondovat s dalším geochemickým vývojem podzemní vody delším vzájemným působením vody a hornin, zejména v nenasycené zóně. To může vést k příznivějším podmínkám pro mobilizaci As redukčním rozpouštěním, alkalickou desorpcí a případně konkurenční adsorpcí. Zvýšení teploty podzemní vody může přispět ke

snížení koncentrace rozpuštěného kyslíku a redoxního potenciálu, čímž se zvyšuje uvolňování As redukčním rozpouštěním. Zvláště vysoká koncentrace As se může vyskytovat v podzemních oblastech, které již obsahují geochemicky vyvinutou podzemní vodu.

Naproti tomu v případě extrémního vsaku může dojít k výraznému snížení koncentrace As zředěním okysličenou vodou s nízkým pH. Náhlý nárůst koncentrací síranů a kovů byl pozorován při vzestupné větvi hydrogramu při bouřích v hlušině a v nevytěžených oblastech s minerály. Tento jev je způsoben rozpouštěním rozpustných solí a výplachem mineralizované vody, které se nahromadily v období sucha.

V lomech vodonosných podloží může intenzivní vsak vody rychle remobilizovat As obsažený v sekundárních fázích, vytvořených v nenasycené zóně během sucha, a vyplavuje se voda se zvýšenou koncentrací As. Tento vymývací efekt se zvyšuje v závislosti na době sucha a intenzitě bouřek (Bondu, 2016).

4.2.5.3 Nepřímé dopady lidských činností

Využívání půdy ovlivňuje zdroje podzemních vody změnou odběru vody a rychlostí doplňování vody a tím, že způsobuje problémy s kvalitou podzemní vody jak bodovými, tak i difúzními zdroji znečištění. Změny využívání půdy pak vedou ke změnám koncentrace As v podzemních vrstvách vody. Zvýšený odběr a snížené doplňování vytváří příznivé hydrologické podmínky pro mobilizaci As. Změna klimatu pak ovlivní využití podzemních vod pro dodávky vody v zemědělství, průmyslu a domácnostech.

V období sucha se čerpání podzemí vody zvyšuje s nedostatkem vod povrchových. Zemědělství využívá 70 % vod povrchových. Změna využívání půdy může ovlivnit možnosti dočerpávání změnou hydrologie povrchových vod, půd a vegetace. Zvyšuje se tak riziko znečištění podzemních vod, například hnojivy a pesticidy. Záplavy v městských oblastech mohou zvýšit zatížení městskými kontaminanty, jako je ropa, rozpouštědla a splašky. V důlních lokalitách může dojít k obdobnému jevu.

Zatímco některé sloučeniny, jak je ropa a odpadní voda, mohou podporovat redukční podmínky, jiné, jako jsou dusičnany a fosfáty, mohou zvýšit oxidaci sulfidů a také soupeření o sorpční místa (Bondu, 2016).

4.3 Přestup do potravin

4.3.1 Rýžová zrna

Koncentrace As v rýžových zrnech se zvyšuje s rostoucí koncentrací v půdě až přibližně do 60 mg As/kg půdy a pak klesá. Z celkového obsahu arsenu v zrnech je 54 % anorganického původu. Rýže má vlastnosti snižovat příjem a přemístování As do zrn. Kultivary s vyšší kořenovou pórovitostí, radiální ztrátou kyslíku nebo tvorbou povlaků železa vážou As a snižují tak jeho příjem. Vzniká rezistence díky vzniku reaktivního kyslíku a produkci antioxidačních enzymů. Pokud je As absorbován, dochází k omezení jeho přemístování do zrn redukcí zprostředkovanou glutathionen/glutaredoxinem a komplexací s fytochelatinem s následnou sekvestrací ve vakuolách (Suriyagoda, 2018).

Koncentrace arsenu v ekosystémech rýže klesají v pořadí kořeny > listy > zrna a v zrnech slupka > otruby > hnědá rýže > surová rýže > leštěná rýže > vařená rýže. V zrnu je speciace arsenu ovlivněna umístěním v zrnu, formami sloučenin As, fází plnění zrna, zeměpisným původem, řízením ekosystému a použitými kultivary. Například v indické rýži se hromadí více As než v zrnech japonské rýže. Produkce rýžových zrn v rámci bezpečných limitů arsenu vyžaduje posouzení dynamiky půdního As včetně půdního hospodářství, reakce kultivaru včetně příjmu a přemístování As a technik zpracování po sklizni (Suriyagoda, 2018).

4.3.1.1 Příjem As

Příjem arsenu rýží z půdy silně závisí na množství a speciaci As v rhizosféře. Za podmínky kultivace rýže zaplavením v anaerobní půdě se arseničnan redukuje na arsenitan v pevné části půdy, který se desorbuje z půdních minerálů z důvodu jeho nízké sorpční kapacity ve srovnání s arseničnanem. Arsenitan je vázán podtřídou akvaporinů (proteinů regulujících tok vody přes membránu) a pak vstupuje do stéle (centrálního válce rostliny) cestou příjmu křemíku. Mezi těmito proteiny jsou někteří přenašeči Si, kteří přivádějí As^{III} do xylému (dřevního cévního svazku rostliny) nebo jej vylučují z kořenů. V buňce lze As^{III} detoxikovat reakcí s fytochelatinem, což vede ke komplexům As^{III} -fytochelatinu, které jsou nakonec uzavřeny ve vakuolách (Suriyagoda, 2018).

4.3.1.2 Faktor času

Časová změna koncentrace As v rostlinách rýže v různých stádiích růstu se vykládá tak, že ukládání As do zrna se liší pro anorganický As a DMA, kde vyšší procento obilky před květem obsahuje DMA, jejíž obsah od květu do dozrání klesá. Koncentrace DMA postupně klesá s vývojem zrna v důsledku zředování, zatímco koncentrace anorganického As je stabilní.

Nicméně tyto výsledky byly zjištěny na jediném kultivaru rýže a uvedená odezva se může lišit mezi kultivary a různými postupy řízení, tudíž je potřeba tomuto věnovat další pozornost. (Suriyagoda, 2018)

4.3.1.3 Faktor geografie

Celková koncentrace As (anorganického i organického) se mezi zeměmi výrazně mění a dosahuje až pětinasobného rozdílu. Minimální a maximální koncentrace arsenu se v různých zemích pohybují více než patnáctinásobně (mezi Srí Lankou a Francií) pro minimální a jedenáctinásobně (mezi Egyptem a Čínou) pro maximální koncentraci. Kromě rozdílu mezi zeměmi může být také celková koncentrace As v zrnu dva až dvacetkrát rozdílná i v rámci jedné země. Rozdíl v celkové koncentraci As v zrnu mezi zeměmi nebo mezi studiiemi ve stejné zemi může být částečně způsoben rozdílnými podmínkami prostředí, vedle kultivaru a řízení pěstování (Suriyagoda, 2018).

4.3.2 Mateřské mléko

Kovy jsou přenášeny mateřskou krví k plodu přes placentu a expozice pokračuje po celý život. Přestože potenciální rizika pro kojence jsou většinou převážena přínosy přijímání mateřského mléka, je nezbytné, aby kontaminující látky byly nepřetržitě monitorovány, zejména v nejkritičtějších podmínkách (Rebelo, b.r.).

Nejvyšší úroveň As v mateřském mléce byla nalezena v Západní Indii (až 149 $\mu\text{g l}^{-1}$), kde je úroveň As ve vodě nejvyšší 50 $\mu\text{g l}^{-1}$. Nejvyšší množství měli ženy s nejvíce As v moči, vlasech a nehtech. V této oblasti se mateřské mléko ředí vodou, pokud ho není dostatek, což zvyšuje expozici už v nízkém věku. Přestup As přes mateřské mléko je považován za velmi nízký a to znamená, že kojení dítě chrání před přímou expozicí As (Rebelo, b.r.).

5 STANOVENÍ ARSENU

Existují mnohé laboratorní analytické metody pro stanovení anorganického As, jako např. atomová fluorescenční spektrometrie, atomová absorpční spektrometrie s tvorbou hydridů, hmotnostní spektrometrie s indukčně vázanou plazmou, hmotnostní spektrometrie s ionizací elektrosprejem a vysoceúčinná kapalinová chromatografie s generováním chemických par. Nicméně tyto tradiční laboratorní měření vyžadují nákladné a sofistikované nástroje, mají vysoké provozní náklady a komplikované procesy přípravy vzorků s některými kroky čištění, které jsou časově náročné a omezují možnost rutinního sledování většího množství vzorků. Během jejich odběru a dopravy do laboratoře mohou také nastat fyzikálně chemické změny ve vlastnostech vzorků (Liu, 2014).

5.1 Separační techniky

Používají se pro úpravu vzorku nebo analytu ve spojení s dalšími analytickými technikami.

5.1.1 Extrakce v pevné fázi

Extrakce pevnou fází (SPE) je účinná metoda předběžné úpravy vzorku pro extrakci/prekoncentraci analytu ze složitých matic s důrazem na uspokojivou výtěžnost a účinnost prekoncentrace, nízkou cenu a sníženou spotřebu činidla. SPE se často používána pro svou jednoduchost při on-line nebo off-line analýze As v kombinaci s dalšími analytickými technikami (Chen, 2014).

Byly vyvinuty postupy pro účely speciálních stanovení s použitím komerčních přípravků nebo iontoměničových pryskyřic, skel a modifikovaných porosilikátů. Byla vyvinuta jednoduchá separační technika stanovení organického As pomocí techniky ICP-SF-MS s cílem zabránit vzájemné přeměně jednotlivých forem arsenu ve vzorcích. Separace arsenu na místě odběru vzorku byla dosažena SPE sondami naplněnými iontoměničovou pryskyřicí, ve které je As^{V} zadržen v kolonce, zatímco přes ni prochází As^{III} (Chen, 2014).

5.2 Elektrochemické techniky

Elektrochemická měření jsou pak velkým příslibem pro zjišťování nebo sledování As, protože jsou vysoce citlivá, snadno proveditelná a mají nízké náklady. Bylo vyvinuto několik voltametrických technik zkoumaných pro stanovení anorganického As, jako je cyklická voltametrie (CV), lineární voltametrie (LSV), voltametrie se čtvercovou vlnou (SWV) a diferenční pulzní voltametrie (DPV). Mezi těmito technikami mohou SWV a DPV nabídnout lepší citlivost s vyššími poměry signálu k šumu a lze je použít jako extrémně výkonné nástroje pro měření stopových hladin anorganického As (Liu, 2014).

Jako alternativa jsou elektrochemické metody přijatelné, jelikož jsou účinné ve stanovení s vynikajícími vlastnostmi (vysoká citlivost, snadnost použití a krátký čas analýzy). Dále jsou elektrochemické metody zcela odlišné od jiných, zejména AAS analytických metod, protože nevyžadují generování plynného hydridu, který je velmi toxický (Liu, 2014).

Elektrochemické techniky jsou považovány za uživatelsky přívětivé, protože vycházejí z jednoduchých principů, bez činidel a vysokých nákladů. Elektroanalytické techniky mohou být miniaturizovány a automatizovány pro měření *in situ*. Tyto postupy mají minimální kontaminaci reagensy nebo ztráty adsorpcí ve srovnání s jinými analytickými technikami (Zaib, 2015).

Nové přístupy zahrnují nové elektrodové materiály umožňující speciální analýzu, jako je např. vývoj a použití borem dopovaných diamantových elektrod a modifikace elektrod kovy. Příkladem jsou uhlíkové nanotrubičky modifikované nanočásticemi zlata, nové rotující diskové a vibrační elektrody pro zvýšení přenosu analytu a uhlíkové elektrody modifikované filmem Hg a Bi pro katodickou rozpouštěcí voltametrii (CSV) (Ma, 2014).

5.2.1 Potenciometrie a konduktometrie

Byla charakterizována polyakrylonitrilsilikagelová kompozitní anexová membrána a aplikována jako iontově-selektivní membránová elektroda pro stanovení As^{V} ve vzorcích vody. Avšak mez detekce 75 mg l^{-1} je příliš vysoká a potenciální interference fosfátu nebyla prostudována.

Používá se bezkontaktní konduktometrická detekce As^{III} a As^{V} po kapilární elektroforetické separaci od ostatních iontů. Využívá se základní elektrolyt 50 mM CAPS / 2 mM L-argininu při pH 9,0 pro As^{III} a 45 mM kyselina octová (pH 3,2) pro As^{V} (Ma, 2014).

5.2.2 Voltametrické stanovení anorganického As

Voltametrie je jedna z nejvýkonnějších technik v elektroanalýze, dosahuje citlivého měření stopového As. Pro detekci anorganického As (As^{III} a As^{V}) se využívají různé organické a biologické molekuly a anorganické nanomateriály, jakou jsou ligandy specifické pro As^{III} , enzymy, uhlíkové nanotrubičky, grafen a nanočástice vzácných kovů (zlato, stříbro a platina) (Liu, 2014).

5.3 Spektrometrická a optická měření

Pro stanovení arsenu se používá hydrid, podobně jako u techniky studené páry, s tím rozdílem, že redukčním produktem je těkavý hydrid, a nikoli volné atomy. Tyto hydridy jsou tepelně rozloženy k pozorování atomové absorpce při 193,7 nm. Mez detekce je na úrovni $\mu\text{g l}^{-1}$. Metoda se aplikuje na řadu prvků (Sb, Ge, Se atd.), které mohou tvořit těkavé hydridy. Je ovšem ovlivněna mnoha faktory, včetně valenčního stavu analytu, reakčního času, tlaku plynu, koncentrace a teploty buňky. Tvorba hydridu je také potlačena řadou běžných složek matrice. (Zaib, 2015).

Metody jsou časově náročné, ale univerzální, lze s nimi stanovit velké množství prvků. Popsané techniky mohou pokrývat velký počet prvků pro účely analýzy a mají limit detekce v rozsahu $10^{-15} \text{ mol.l}^{-1}$. Nevýhody jsou drahé materiály, potřeba vyškoleného personálu pro víceřadovou přípravu vzorků a komplexní analytické postupy měření náročné na čas a místo. Lze určit pouze celkovou koncentraci kovu, speciální lze dosáhnout pouze doplňkovými extrakčními a separačními technikami. Vyskytuje se zde pravděpodobnost kontaminace vzorků během přepravy a skladování. **Tabulka 2** udává srovnání mezí detekce pro stanovení Hg a As (Zaib, 2015).

Tabulka 2: Srovnání mezí detekce různých analytických metod pro stanovení Hg a As

Metal	FAA ($\mu\text{g/l}$)	GFAA ($\mu\text{g/l}$)	ICP ($\mu\text{g/l}$)	Cold vapor ($\mu\text{g/L}$)	Hydride generation ($\mu\text{g/L}$)
Hg(II)	300	0.6	1	0.009	–
As(III)	150	0.05	2	–	0.03

5.3.1 Atomová absorpční spektrometrie

Standardní analytická technika, ve které jsou detekovány stopové kovy jednotlivě v roztoku. Dva módy, atomová absorpční spektrofotometrie (FAAS) a atmosférická absorpční spektrofotometrie (GFAAS), jsou založené na stejném principu, avšak jediný rozdíl spočívá v metodě zavedení vzorku. V FAAS je vzorek rozprašován nebulizátorem a zaveden do plamene (obvykle vzduch / acetylenový plamen), zatímco podobná funkce je prováděna grafitovou píčkou v GFAAS. Je preferováno GFAAS vzhledem k tomu, že má lepší dávkování vzorků a uchovává vzorek delší dobu v dráze monochromatického světla. Mez detekce GFAAS je o dva řády lepší než FAAS (Zaib, 2015).

5.3.2 Atomová fluorescenční spektrometrie

Atomy páry analytu absorbují záření specifické vlnové délky a detekce je založena na následné zářivé deaktivaci excitovaných atomů směrem k detekčnímu zařízení. Obecně atomové fluorescenční spektrum se skládá z několika čar, protože ne všechny fluorescenční generační procesy jsou aktivní najednou, takže je považováno za jednodušší než u AAS. Parametry atomové fluorescenční spektrometrie jsou lepší než u AAS systém a podobné ICP-MS s dalšími výhodami jako je jednoduchost a nízké pořizovací a provozní náklady. Nevýhodou atomové fluorescence jsou zhášení fluorescence a interference (Zaib, 2015).

5.3.3 Celková reflexní rentgenová fluorescenční spektrometrie (TXRF)

TXRF má výhody nízkých požadavků na vzorek, relativně nízkou mez detekce a zanedbatelný matricový efekt v případě zředěných vzorků. Těžké kovy v mořské vodě jsou měřeny pomocí TRXF po odstranění solné matrice komplexováním stopových kovů dibenzylthiokarbamátem sodným s následnou automatizovanou extrakcí komplexů na pevnou fázi (SPE). Toto komplexotvorné činidlo reaguje pouze s As^{III} , nicméně lze před před procedurou a měřením TXRF redukovat As^{V} na As^{III} L-cysteinem. Celkový postup je velmi pomalý (Ma, 2014).

5.3.4 Indukčně vázaná plazmová spektrometrie (ICP)

Na rozdíl od FAAS a GFAAS měří spíše emise než absorpci z atomizačního / excitačního / ionizačního zdroje. Atomizace způsobená tepelným zdrojem je u ICP lepší než jakákoli jiná technika v důsledku intenzivních emisí díky vysoké teplotě (6000 K). Vlnová délka vyzařovaného fotonu je specifická pro jednotlivé prvky. Největší výhody ICP-AES jsou víceprvková detekce a široký dynamický rozsah. Lineární kalibrační křivka je v několika řádech koncentrací. Detekční limit je $0.1\text{--}10 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ pro pevné a $1\text{--}50 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ pro kapalné vzorky. Analytická přesnost v těchto systémech je omezena nestabilitou iontového signálu ze zdroje ICP a zařízení pro dávkování vzorku. Nestabilita vzniká v důsledku změny přenosu energie z plazmy na vzorek, odchylky v účinnosti nebulizace a transportu vzorku (Zaib, 2015).

5.3.5 Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS)

Hmotnostní spektrometrie je dobře známá svou schopností poskytovat jednoznačnou kvalitativní identifikaci a vynikající citlivostí. V případě As je ICP-MS často spojována s jinými předběžnými úpravami vzorku nebo separační technikou pro měření As. Pokud není As zaveden jako hydrid, přímá analýza s ICP-MS může být rušena interferencí matrice způsobené změnami ionizace jako u většiny technik hmotnostní spektrometrie. Komplikujícím faktorem pro stanovení As je, že je monoizotopový prvek, hmotnostní spektrometrie s ředěním

izotopů tedy není možná. Druhým problémem je rušení izobarickým ArCl^+ , zejména ve vzorcích s vysokým a proměnným obsahem chloridů.

Uvádí se metoda umožňující rutinní stanovení As a Se v pitné a odpadní vodě za použití komerčně dostupného nástroje vysoké citlivosti, který používá 90° odrazivý systém iontové optiky. Je-li přítomen chlorid ve velkém množství, musí být vzorek zředěný tak, aby celkový obsah rozpuštěných pevných látek klesl pod 0,2 % (kontrolováno specifickou vodivostí). Ačkoli ArCl^+ a As jsou nominálně isobarické, nemají přesně stejné hmotnosti a tento nástroj má dostatečné hmotnostní rozlišení pro oddělení dvou tak podobných vzorků, pokud není koncentrace chloridu příliš velká (Ma, 2014).

5.3.6 Absorpce/odrazivost - metoda molybdenové modři

V kyselém prostředí molybdenan reaguje s fosfátem, arseničnanem nebo křemičitanem za vzniku odpovídajících žlutých heteropolykyselin. Ty mohou být redukovány na intenzivně absorbující molybdenovou modř (MB), která může být snadno změřena. Nejběžnější strategií je oxidace všech sloučeniny arsenu v jednom vzorku na alikvotní As^{V} a v druhém redukce všeho na As^{III} , který nereaguje s molybdenanem. Provedení reakce MB s první alikvotní částí tak přináší součet P^{V} a As^{V} , zatímco druhá část odpovídá pouze P^{V} . Rozdíl pak dává obsah As s nedostatkem společným pro všechny postupy založené na rozdílech: přesný odhad As je obtížný za přítomnosti velkého množství P^{V} (Ma, 2014).

V jednom zajímavém stanovení prochází vzorek minikolonou anexové pryskyřice umístěné ve smyčce vstřikovacího ventilu; když se ventil přepne do polohy vstřikování a projde jím 2% nosný roztok CH_3COOH , pak se snadno eluuje slabá kyselina arsenitá (HAsO_2) z intersticiálního prostoru kolony, zatímco P^{V} a As^{V} zůstávají zachyceny. Eluovaný As^{III} se následně oxiduje pomocí KBrO_3 na As^{V} a potom se provede reakce s MB. Tento přístup neruší P^{V} a křemičitan se přemění na fluorokřemičitan přidáním fluoridu, který se také zachytí na anexu. Celkový arsen lze stanovit inline předredukcí na As^{III} kyselým cysteinem v automatizovaném systému. Zatímco tento přístup má tu výhodu, že As není určen rozdílem, jeho užitečnost je při nízkých hladinách As malá; existuje velké množství oxidantů, které rychle a úplně oxidují As^{III} na As^{V} , ale redukce je mnohem obtížnější (Ma, 2014).

5.3.7 Využívání vlastností As jako redukčního činidla

Když se přidá As^{III} do jodičnanu v kyselém prostředí, jodičnan se redukuje na jodid, který reaguje s nadbytkem jodičnanu za vzniku jódu. Jod se měří např. oxidací leuko-malachitové zeleně na malachitovou zeleň, nebo odbarvováním barviv, jako je toluidinová modř nebo

safranin O, nebo redukcí KMnO_4 a měřením snížené absorpance. Uvádí se, že arsenitan redukuje kyselinu sulfanilovou, která se pak spojuje s *N*-(1-naftyl)ethylendiaminem dihydrochloridem za vzniku fialové barvy. Reakce probíhá se dvěma činidly postupně natečkovanými na papíře a 18 μl vzorku. Kvantifikace se provádí barevným skenerem. V metodách, které závisí na As^{III} působící jako redukční činidlo, není jasné, jak dopadne snaha měřit As^{V} předredukcí na As^{III} , protože takové postupy vždy používají přebytek redukčního činidla (Ma, 2014).

5.3.8 Luminiscenční metody - chemiluminiscence v kapalně fázi (LPCL)

Metody založené na chemiluminiscenci (CL) jsou obecně vysoce citlivé. Dvě samostatné metody LPCL uváděly detekci As^{V} na bázi CL luminolu při reakci s vanadomolybdenarsenovou heteropolykyselinou (V_{Mo}As-HPA), vytvořenou As^{V} , a s molybdenanem v přítomnosti vanadátu v kyselém roztoku. Nejprve musí být odstraněn fosforečnan. Pro měření As^{V} byla použita průtoková injekční analýza; LOD byl až $0,15 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, ale horní hranice lineárního dynamického rozsahu byla pouze $7,5 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. V_{Mo}As-HPA vytváří iontový asociát párováním tohoto aniontu s cetyltrimethylammoniovým kationtem a adsorbci tohoto asociátu na polystyrenové kuličky uvnitř jamky v mikrofluidním zařízení (Ma, 2014).

5.3.9 Spektrometrie laserem buzeného plazmatu (LIBS)

Spektrometrie laserem buzeného plazmatu byla použita pro stanovení arsenu v odpadní vodě. Zatímco analýza může být dokončena v sekundách, LOD je pouze na úrovni $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. Metodu je tak možné využít pouze pro kvalitativní důkaz přítomnosti arsenu (Ma, 2014).

5.3.10 Povrchem zesílený Ramanův rozptyl (SERS)

I když samotná Ramanova spektroskopie není zvláště citlivá, v příznivých případech může SERS detekovat jedinou molekulu. Bylo vytvořeno upravené zrcadlo pro přípravu citlivého a reprodukovatelného Ag nanofilmu jako substrátu pro měření SERS arseničnanu a arsenitanu. Byl studován vliv osmi iontů běžně přítomných v přírodních vodách na stanovení anorganického As (Ma, 2014).

Byly diskutovány možné příčiny interferencí z Cl_2 , Mg^{2+} a Ca^{2+} . Polyhedrální Ag nanokrystaly jsou vysoce aktivní SERS substráty pro měření arseničnanu a arsenitanu ve vodném médiu s LOD $1 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ As. Byla demonstrována dobrá shoda s výsledky stanovení metodou AFS pro nízké obsahy As v podzemní vodě (Ma, 2014).

5.3.11 Rezonance povrchových plasmonů (SPR)

Senzor SPR k detekci arsenu v podzemní vodě vykazuje poněkud protichůdné výsledky. Používá se několik organických sloučenin obsahujících thiolové skupiny jako senzorový povlak. LOD byl až $1,5 \text{ ng.l}^{-1}$. Na druhé straně při srovnání výsledků analýzy podzemních vod s výsledky analýzy GFAAS vykazovala metoda špatnou přesnost $\text{RSD} > 55 \%$ a výsledky byly špatné (30-40% rozdíl) navzdory tvrzenému LOD nebylo možné detekovat ani $4 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$ As v reálném vzorku (Ma, 2014).

5.4 Vybraná stanovení pro účinné určení As ve vodách

Jelikož jsou kontaminací vody As ohroženy především národy třetího světa a je třeba dělat opakovaná a rutinní měření, hledáme takové techniky, které budou snadno, lehce, levně a přitom dostatečně účinně využitelné nebo takové, které bude moci obsluhovat i člověk bez vzdělání přímo na místě odběru vzorku vody. V této práci uvádím kolorimetrii, která se dá využít v přenosných zařízeních a voltametii, která poskytuje kvalitní výsledky v porovnání s jinými analytickými technikami.

5.4.1 Kolorimetrické kity

Měření As v terénu je většinou založeno na Gutzeitově reakci, ta zahrnuje reakci HgBr_2 s AsH_3 . Měření na Kit je v zásadě efektivní pro měření pitné vody přímo v terénu. Typicky jsou potřeba desítky mililitrů vzorku vody. Vzorek je silně okyselený a používá se silné redukční činidlo (např. kov, který uvolní H_2 , nebo NaBH_4). Osvobozený plyn přechází skrz filtr namočený v Pb(OAc)_2 , aby se odstranil jakýkoli případný H_2S , který může být přítomný. AsH_3 projde filtrem impregnovaným HgBr_2 a barva se změní ze žluté na hnědou v závislosti na úrovni přítomnosti As (Ma, 2014).

Zatímco technika je relativně levná a pohodlná, citlivost je sotva adekvátní při regulační hranici, z níž může unikat vysoce toxický AsH_3 zkušební nádobou, pokud není pečlivě utěsněná a toxický Pb a Hg poskytuje nežádoucí odpad. Kit se spoléhá na srovnání barevných pásů nebo fotometrů na bázi LED, který čte pás a poskytuje digitální výsledek. Vyhodnocení se stále zdokonaluje a využívají se jiné metody, chemická metoda však zůstává v zásadě zachována stejná (Ma, 2014).

5.4.1.1 Kolorimetrická detekce anorganického arsenu založená na selektivní adsorbci na silikagelu potaženým ferrihydritem za použití nanoplátek stříbra

Optická detekce pro anorganické semikvantitativní stanovení As je představována pomocí stříbrných nanoplátek (AgNPIs). Barva AgNPI se okamžitě změní za přítomnosti As^{III} a As^{V} se stejnou citlivostí. Pro zlepšení selektivity AgNPIs pro detekci As je ferrihydritem potažený silikagel ($\text{SiO}_2\text{-Fh}$) specificky využíván jako adsorbent As před detekcí As na AgNPIs (Siangproh, 2016).

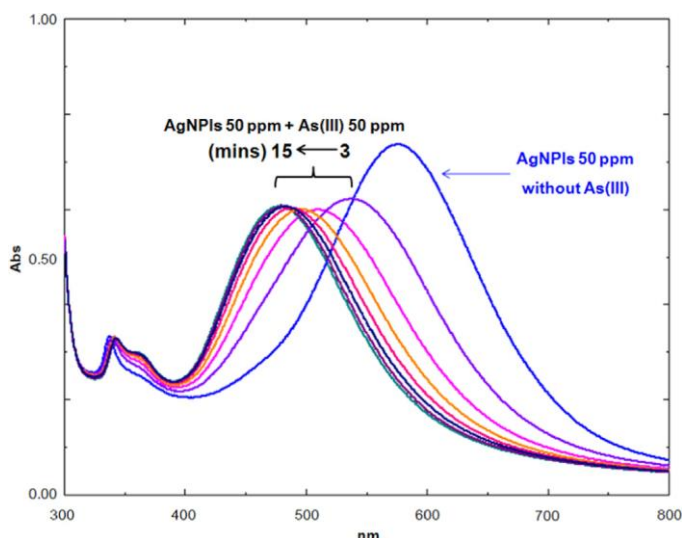
Vyvinutá metoda poskytuje detekční limit 0,5 ppm s detekčním rozsahem 0,5 ppm až 30,0 ppm pro stanovení zjištěné pouhým okem a umožňuje stanovit celkovou anorganickou hodnotu As. Tato kombinovaná technika poskytuje rychlou, citlivou a selektivní metodu monitorování hladiny As ve vodních vzorcích a může být použita jako zkušební polní souprava pro kontrolu kontaminace As mimo laboratoř (Siangproh, 2016).

5.4.1.1.1 Princip

Většina komerčně dostupných testovacích sestav je založena na klasické metodě Gutzeit, vyvinuté před více než 100 lety používané ke generování hydridu a následně toxického arsinového plynu, AsH_3 . Uživatel však musí být velmi opatrný, protože protokoly testovacích karet zahrnují použití silného činidla a kyseliny a výrobu toxického plynu (Siangproh, 2016).

5.4.1.1.2 Podmínky AgNPI pro anorganické stanovení

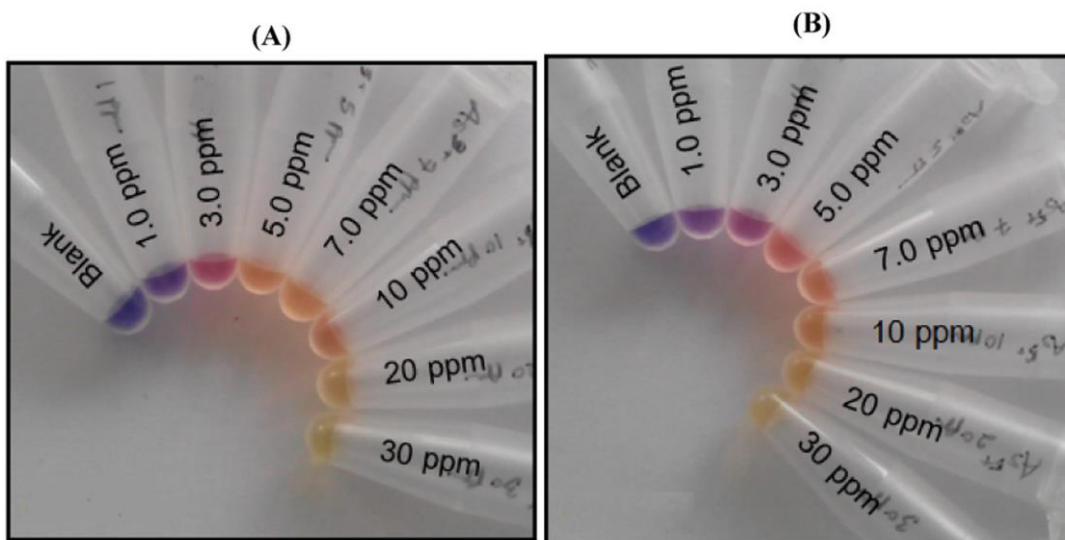
Byly získány tmavě modré AgNPIs s počáteční koncentrací 400 ppm. AgNPI vykazovaly absorpci maxima při 575 nm, tmavomodrá barva AgNPI byla změněna na fialovou, růžovou, oranžovou a žlutou, v závislosti na koncentraci As přidaného do roztoku. **Obr. 5** ukazuje spektra ultrafialového záření s 50ppm AgNPIs a s 50ppm As^{III} v poměru 1:1. Spektra AgNPIs obsahující As^{III} byla zaznamenávána po dobu 15 minut za účelem sledování optických změn AgNPIs. Po přidání As^{III} do AgNPIs se barva AgNPIs postupně změnila z tmavě modré (maximální absorpce se vyskytla při přibližně 470 nm) během 7 minut. Po této změně nebyla pozorována žádná další změna barvy (Siangproh, 2016).



Obr. 5: UV-vis spektra AgNPs při 5 ppm, bez přidání As (III) (modrá čára) a 50 ppm As (III), které byly zaznamenávány každé 2 minuty po dobu 15 minut, a to od třetí minuty po přidání As (III)

Měření AgNPs se také provádějí pro detekci As, aby se dosáhlo optimální koncentrace AgNPs pro detekci As, byly série 20, 50, 100, 150 a 200 ppm AgNPs ošetřeny různými koncentracemi pro As^{III}. 50ppm AgNPs poskytlo nejlepší citlivost pro detekci As při LOD 0,5ppm. S 25ppm AgNPs bylo zjištěno, že LOD jen 5ppm, zatímco vyšší koncentrace AgNPs než 50ppm vykazovaly také menší citlivost pro detekci As. V případě příliš vysokých koncentrací AgNPs může tmavě modrá barva ovlivňovat vizuální vzhled, což vede k obtížnosti rozlišování při mírně změněné barvě. Příliš nízké koncentrace však způsobují špatnou citlivost detekce As, proto byla jako optimální koncentrace pro další studie zvolena 50 ppm AgNPs. Ve vodních systémech As obvykle existuje ve formě As^{III} nebo As^V v závislosti na podmínkách vody. Také bylo studováno chování As^{III} a As^V na měnící se barvě AgNPs (Siangproh, 2016).

Je zajímavé, že jak As^{III}, tak As^V vedly k podobným změnám barev AgNPs, viz **Obr. 6**. Proto AgNPs o koncentraci 50 ppm poskytlo detekční rozsah pro anorganický As mezi 0,5 až 30 ppm. Barva AgNPs byla změněna z tmavě modré na fialovou, růžovou, oranžovou a dále podle koncentrace As. Roztoky, které obsahují více než 30 ppm, změnily barvu AgNPs na nerozpustnou žlutou. Sonda anorganického arsenu vedla k modrému posunu, tedy ke snížení maximální absorpce AgNPs v přítomnosti As^{III} a As^V, což naznačuje, že velikosti AgNPs se zmenšují při zvýšených koncentracích As. Proto změny barev AgNPs nejsou způsobeny agregačním mechanismem k potvrzení původu pozorovaných barevných změn. K určení rozdílu barevnosti AgNPs, byl využit přenosový elektronový mikroskop (TEM). TEM obrázky ukazují, že ionty arsenu způsobily pokles velikosti AgNPs disperzí, což mělo za následek modrý posunový efekt pozorovaný ve spektrech UV-vis (Siangproh, 2016).

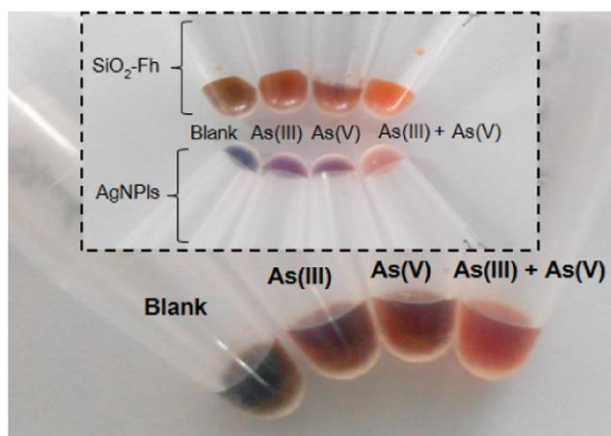


Obr. 6: Barevné změny 50ppm AgNPs po přidání (A) As^{III} a (B) As^{V} při různých konečných koncentracích

5.4.1.1.3 Selektivita AgNPs pro detekci As za použití silikagelu potaženým ferrihydritem

Selektivita AgNPs pro anorganický As byla studována zpracováním AgNPs s několika potenciálními interferencemi včetně CaCl_2 , HgCl_2 , NaCl , Na_2CO_3 , Na_3PO_4 , NH_4Cl , MgCl_2 , MgSO_4 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ a ZnCl_2 . Všechny zkoumané soli byly připraveny o koncentraci 2 000 ppm a přidány na 50 ppm AgNPI s poměrem 1: 1. Bylo zjištěno, že chloridové soli mají při detekci schopnost měnit barvu tmavě modrých AgNPs, zatímco kovové ionty s jinými anionty neměly žádný vliv na změnu barvy původních AgNPI. Vzhledem k tomu, že barva AgNPs nebyla selektivně měněna pouze arzenitanem a arzeničnanem, různé pozorované chloridové soli vykazovaly odlišné účinky na barevné změny s odlišným mechanismem. Toleranční úroveň změn barvy AgNPI na přítomnost těchto chloridových solí byla následující: 40 ppm pro NaCl a ZnCl_2 , 30 ppm pro CaCl_2 , 20 ppm pro NH_4Cl , 15 ppm pro MgCl_2 a 5 ppm pro HgCl_2 (Siangproh, 2016).

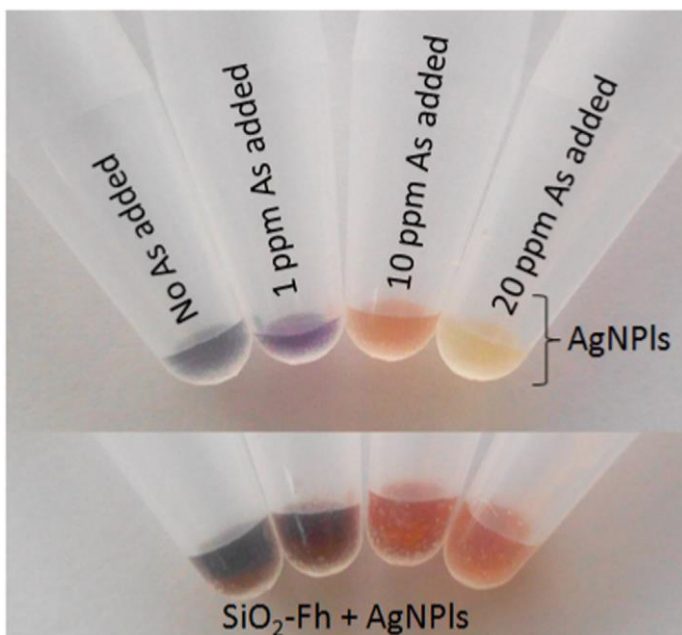
Pro překonání rušivého účinku z jiných kovových iontů a jejich aniontů byl použit oxid křemičitý pokrytý oxidem železitým (ferrihydrit), aby adsorboval pouze As^{III} a As^{V} na povrchu adsorbentu před detekcí As. Arsen ve vodě je obvykle prezentován jako oxid AsO_3^{3-} a AsO_4^{3-} . Oxid železa je dobře znám a byl použit jako adsorpční materiál k odstranění As z vody kvůli vysoké afinitě. Ferrihydritově potažený silikagel (SiO-Fh) se používá pro detekci As, protože jeho selektivita vůči adsorpci As a umožnění detekce adsorbovaného As se detekuje pomocí AgNPs, což je ukázáno na **Obr. 7** (Siangproh, 2016).



Obr. 7: As^{III} , 2,5ppm As^{V} a 2,5ppm As^{III} + 2,5ppm As (Asp), které se aplikují na adsorbovaný $\text{SiO}_2\text{-Fh}$ s různými koncentracemi As. Rámeček představuje vzhled roztoků AgNPI oddělených od jejich pevné látky $\text{SiO}_2\text{-Fh}$

5.4.1.1.4 Analýza skutečného vzorku

Po úspěšném uplatnění navrhovaného přístupu na standardní roztoky As byly testovány vzorky přírodní vody včetně vody z vodovodu, vody z jeskyně a kanálu. Série vzorků s různými koncentracemi As byly stanoveny za použití navrhovaného přístupu. Jak je znázorněno na **Obr. 8** nedošlo k žádné změně barvy AgNPI, aplikované na podzemní vodu bez jakéhokoliv standardu. Předběžně zpracované vzorky podzemní vody se standardní hodnotou 1, 10 a 20 str./min. Výsledkem byly barevné změny AgNPI z modré na fialovou, oranžovou a žlutou, což odpovídalo výsledkům standardní detekce As. Navíc řada vzorků vody z vodovodní a kanální vody vykazovala podobné výsledky jako podzemní voda, což znamená, že kontaminace ve vybraných přírodních vzorcích vody je nižší než 0,5 ppm. ICP-OEs byl také proveden pro stanovení koncentrace a obnovení As v reálných vzorcích. Výsledky byly mezi 84,5 a 105,5% pro vodu z vodovodu, 83-93% pro podzemní vodu a 83,7-101% vody z kanálu. kromě toho nelze zjistit As ve všech reálných vzorcích, které souhlasí s výsledky získanými z rozvinutého přístupu, což naznačuje, že tento přístup byl prakticky použitelný pro detekci anorganického arzenu v reálných vzorcích (Siangproh, 2016).



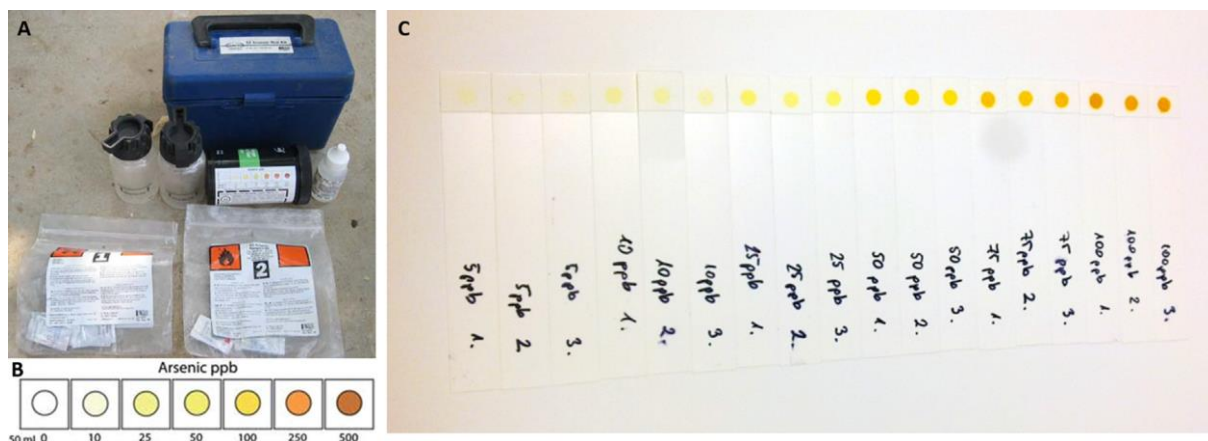
Obr. 8: Změny barvy AgNPLS aplikované na As-adsorbovaný SiO₂-Fh tvoří vzorky předem ošetřených kanálků, žádný přidáný arzén, 1 ppm As^{III}, 10 ppm As^{III} a 20 ppm As^{III} (nižší). horní část představuje vzhled roztoků AgNPL oddělených od jejich pevného ma

5.4.1.2 Kolorimetrické, poloautomatizované přenosné senzorové zařízení pro detekci As v pitné vodě

5.4.1.2.1 Detekce iontů As v pitné vodě.

Hlavním účelem je poskytovat pravidelná měření a snadnou poloautomatickou operaci určenou speciálně pro neškolené, typicky negramotné uživatele. Zařízení využívá komerčně dostupnou, dobře známou sadu reagensů, které se v řadě rozvojových zemí široce používají v terénním testování As. Prostřednictvím mikrofluidického systému se zlepšuje míra uživatelské přívětivosti, funkčnosti a spolehlivosti sestavy na bázi testovacích proužků. Celková odpověď na koncentraci anorganických iontů As^{III} a As^V je lineární v rozmezí 5-20 μg.l⁻¹, pitné vody na základě pokynů světové zdravotnické organizace (WHO) o 10 μg.l⁻¹. Průměrná relativní směrodatná odchylka měření jen 8% v lineárním rozsahu a je nižší než 2% pro vyšší koncentrace As (nad 20 μg.l⁻¹) (Bonyár, 2017).

Kolorimetrické metody používající různá činidla a nabízejí jednoduchou a ekonomickou cestu k určení koncentrací arsenu. Některé z nich jsou již komerčně dostupné jako testovací soupravy do terénu, jak ukazuje **Obr. 9** (Bonyár, 2017).



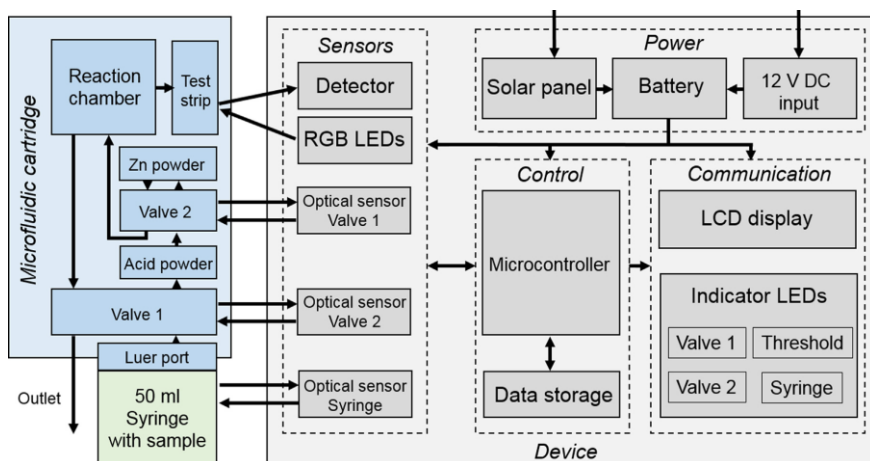
Obr. 9: Hach®EZ pole pro testování arsenu s reagensy. B) Série referenčních barev dané výrobcem pro porovnání výsledků s. C) fotografie série experimentálních kalibračních výsledků provedených trojitě za použití původní reakční nádoby a původních činidel

5.4.1.2.2 Hardware a obecný princip

Kolorimetrická detekce a standardní reagensie používané v testovací soupravě pro arsenové pole na základě Gutzeitovy reakce, zde představují pouze základní kroky, viz **Obr. 10**. První sírovodík se oxiduje na síran, aby se předešlo rušení, a pak se neutralizuje oxidační prostředím. Následně reaguje kyselina sulfamová s práškovým zinkem, aby se vytvořily silné redukční podmínky, při kterých se anorganický arsen redukuje na plyn (AsH_3). Plyn AsH_3 pak reaguje s bromidem rtuťnatým (HgBr_2), impregnovaným do zkušebního papíru za vzniku smíšených arsen / rtuť halogenidů (např. AsH_2HgBr nebo $\text{As}(\text{HgBr})_3$). Tyto smíšené halogenidy dráždí testovací proužek v poměru ke koncentraci As ve vzorku. Změna barvy je od bílé po žlutohnědé až hnědé (Bonyár, 2017).

Metoda není selektivní, měří celkovou koncentraci anorganických iontů arsenu a změna barvy testovacího proužku má stejnou citlivost na As^{III} a As^{V} .

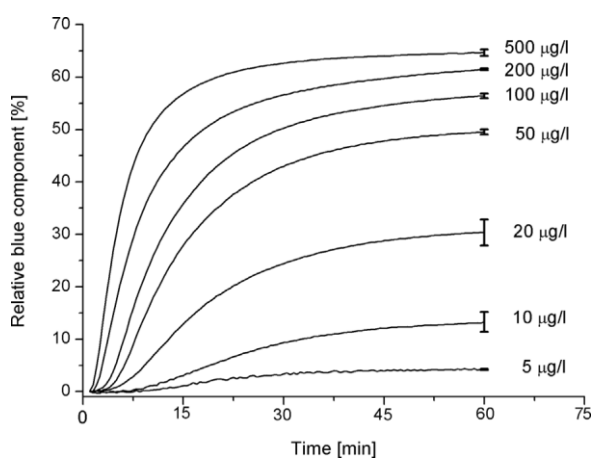
Rušení by mohly způsobit následující látky: kyselost (pod pH 5), antimon (nad 250 ppb), selén (nad 1 ppm) a sulfid (nad 15 ppb). Kromě toho se k rušivému působením sulfidu váží vysoké hodnoty sírovodíků (Bonyár, 2017).



Obr. 10: Hlavní stavební blok přístroje a mikrofluidní patrona

5.4.1.2.3 Sled provozu/měření

Po nastavení ventilů by měl uživatel nastartovat injekční stříkačku (také vyzván symbolem blikání) a do systému zasunout 50 ml vzduchu. Tento vzduch fouká práškový Zn do měřicí komory. Po dokončení tohoto kroku by měl uživatel stříkačkou přidat 50 ml vzorku vody. Po přidání vody přístroj uzavře ventily a měření začne. Příklad výsledků měření udává **Obr. 11** (Bonyár, 2017).

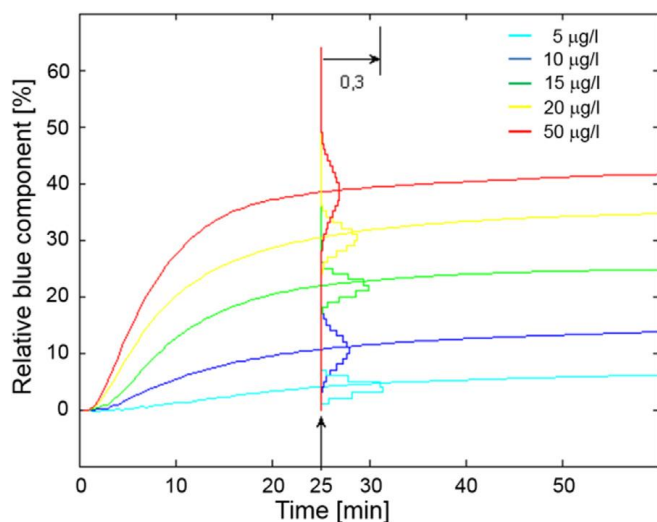


Obr. 11: Kinetické křivky měření provedené při laboratorní teplotě (22°C) s různými koncentracemi arsenu (As^{III}). Chybové čárky na 60 min představují min-max odchylku výsledků na základě 3-5 měření

5.4.1.2.4 Vlastnosti zařízení

Zařízení má lineární odezvu na koncentrace As^{III} v rozmezí 5-20 g/l (ppb), měřeno po 60 minutách, na stabilní oblasti křivek, **Obr. 12**. Vzhledem k standardní odchylce měření bychom mohli říci, že citlivost zařízení je kolem $1 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ s detekčním limitem kolem $3 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. Mírná nevýhoda této metody spočívá v tom, že je potřeba nejméně asi 60 minut, aby se získaly

spolehlivé výsledky v příslušném koncentračním rozsahu obecně se vyskytujících okolních teplot pitné vody (například mezi 10 a 25°C) (Bonyár, 2017).



Obr. 12: Kinetické křivky měření provedené při 50°C s koncentracemi arsenu (As^{III}) mezi 5 a 50 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. Nadřazené rozložení po 25 minutách se vypočítá na základě 5-13 měření

5.4.1.2.5 Účinky zvýšené teploty vody

Obr. 12 uvádí kinetické křivky měřené při 50 ° C pro koncentrace arsenu mezi 5 a 50 g/l. Porovnáním křivek s **Obr. 11** vidíme, že se křivky stabilizují při této teplotě rychleji.. Je zřejmé, že odchylka získaných hodnot se zvýšila při zvýšených teplotách ve srovnání s měřeními, které byly prováděny při teplotě okolí. Ačkoli vyšší teploty umožňují rychlejší odečtení koncentrace arsenu, tvorba páry se stává významnou nad 60 ° C. Po kondenzaci se na kinetických křivkách objeví překročení, což činí počáteční měření nespolehlivé a zvyšuje odchylku získaných výsledků nad 50° C (Bonyár, 2017).

5.4.1.2.6 Závěry

Konstrukce a možnosti přenosného kolorimetrického zařízení, které byly navrženy speciálně pro neškolené, typicky negramotné osoby, byly předloženy k měření koncentrace arsenu ve vzorcích pitné vody. Pro snížení doby měření byl zkoušen účinek zvýšených teplot vzorků vody v rozmezí 25 až 80°C. Bylo zjištěno, že doba do výskytu inflexního bodu v kinetických křivkách koreluje s koncentrací As, avšak vzhledem k jeho vysoké odchylce nebyla zahrnuta do procesu hodnocení. Bylo prokázáno, že při zvýšené teplotě 50°C může být koncentrace As ve vzorcích pitné vody spolehlivě dosažena teprve po 25 minutách (v porovnání s původními 60 min při normální okolní teplotě) toto zařízení má lineární odezvu na koncentrace arsenu v 5- 20 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ (ppb). Na základě toho je zařízení schopné stanovit přibližnou koncentraci arsenu

ve vodě a spolehlivě odlišit pitnou vodu podle směrnice WHO o hodnotě 10 µg.l⁻¹ od kontaminované 50 µg.l⁻¹ podle svého prvotního účelu. (Bonyár, 2017)

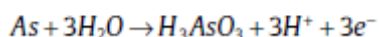
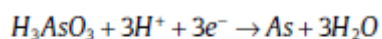
5.4.2 Voltametrie

5.4.2.1 Princip elektrochemické detekce anorganického arsenu

SWV, DPV a LSV jsou založeny především na rozpouštěcí analýze pro dosažení citlivého měření stopového As a jejich pozoruhodná citlivost je přičítána kombinaci efektivního předkoncentračního (neboli depozičního) kroku, ve kterém je As vložen na elektrodu z roztoku. Analýzy pomocí SWV, DPV a LSV jsou obecně ve formě anodické / katodické rozpouštěcí voltametrie (SWASV, SWCSV), diferenciální pulsní anodické / katodické rozpouštěcí voltametrie (DPASV, DPCSV) a lineární anodická / katodická rozpouštěcí voltametrie (LSASV, LSCSV) (Liu, 2014).

Pro detekci anorganického As se obecně používá katodická oddělovací voltametrie (CSV) ve spojení se rtuťovými elektrodami. Při detekčním procesu je nutná přítomnost Se^{IV} nebo Cu^{II}. Při použití Cu^{II} se na povrchu rtuti pravděpodobně vytvoří intermetalická sloučenina (Cu_xAs_y) v preelektrolýze z As^{III}. Tento celý proces zahrnuje tvorbu měděného amalgámu s předběžnou koncentrací ve vysoce kyselém prostředí a další skenování v katodickém směru za účelem dosažení píku v důsledku tvorby As^{III} (Liu, 2014)

Proces určení As^{III} je popsán následovně:



Omezení CSV jsou zřejmé kvůli redukci kyslíku, která zasahuje do signálu CSV, generací As plynu a toxicitou rtuti. Stojí za zmínku, že anodická stripovací voltametrie (ASV) je i nadále jednou z nejvýkonnějších technik pro elektrochemické stanovení As. ASV lze provést namísto CSV vyhnout se tvorbě arsenitanu a interferenci s kyslíkem. V tomto případě je As^{III} předkoncentrován a redukován na As⁰ na povrchu pracovní elektrody, ve které je předkoncentrace prováděna katodickým ukládáním v řízeném čase a potenciálu. Po předkoncentračním kroku se stripovací krok provádí v režimu anodického snímání, aby se dosáhlo reoxidace As⁰ a As^{III}. Oxidační proud (stripovací proud) je zaznamenán jako funkce snímacího potenciálu, který se používá k detekci a kvantifikaci anorganických As (Liu, 2014).

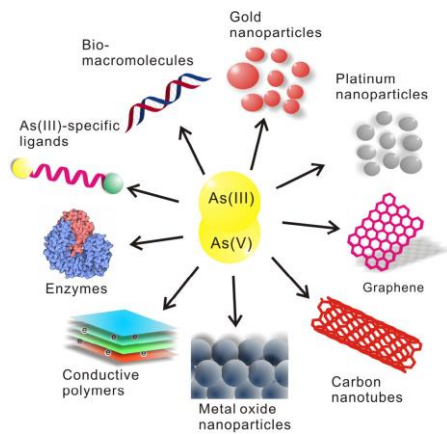
5.4.2.2 Elektroda nebo substrát pro analýzu anorganických arsenů

Pokud jde o pracovní elektrodu, jsou ideální charakteristiky pečlivě zváženy (tj. reprodukovatelnost, selektivita, citlivost, dlouhodobá stabilita, přenositelnost, snadnost použití a hospodárnost). Na výběr jsou různé druhy elektrod, jako je skleněná uhlíková elektroda (GCE), diamantová elektroda, grafitová elektroda, uhlíková pastovitá elektroda (CPE), sítotisková elektroda (SPE), Ag elektroda, Au elektroda, Pt elektroda a rtuťová elektroda.

Při analýze ASV je nejvhodnější elektroda pro stanovení As zlatá. Tuhá zlatá elektroda jako substrát byla velice užitečná pro přípravu samosestavených monovrstev (SAMs). Její výhody vychází z vysokého nadpotenciálu vodíku a příznivé reverzibility, což vede k vyššímu, dobře definovanému vrcholu odizolování As. Nicméně vysoká cena, paměťový efekt a tvorba oxidového filmu by neměly být ignorovány. Naštěstí byly zkoumány různé uhlíkové elektrody jako vhodné substráty, na kterých je elektrolyticky uloženo zlato nebo modifikovány zlaté nanočástice (AuNPs). Tyto elektrody na bázi uhlíku (např. GCE, SPE a CPE) mají výhody nízké úrovně proudu, dispoibility, velké zjednodušení a flexibilitu při návrhu a provozu a dosud neexistuje podstatný paměťový efekt (Liu, 2014).

Rtuťová elektroda, zejména zavěšená rtuťová kapková elektroda (HMDE), je většinou zkoumána v CSV analýze pro detekci As kvůli jejímu snadno obnovitelnému povrchu, který se může účinně vyhnout variabilním reakcím vyplývajícím ze změny povrchové chemie a tvorby oxidového filmu. Mezitím je použití rtuťové elektrody také kontroverzní kvůli toxicitě a nestálosti rtuti, které omezují aplikaci při stanovení As.

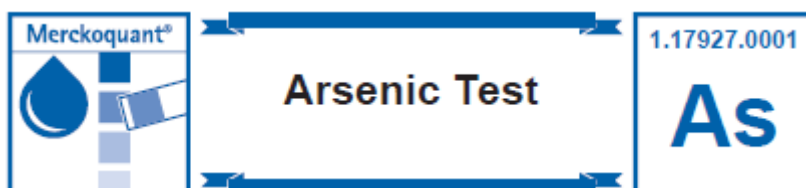
Vysoce toxický anorganický As stimuloval rostoucí vývoj různých druhů elektrod a konstrukci modifikovaných elektrod. **Obr. 13** shrnuje nedávné snímací materiály pro konstrukci modifikovaných elektrod určených k detekci As. **Obr. 13** ukazuje především elektrochemické stanovení As^{III} a As^{V} . Také organické nebo biologické molekuly a anorganické nanomateriály, jako jsou ligandy specifické pro As^{III} , enzymy, uhlíkové nanotrubicce (CNT), grafen a NPs vzácných kovů (zlato, stříbro a platina), se obecně vyvíjejí jako snímací materiály (Liu, 2014).



Obr. 13: Jiné techniky integrované s voltametrií

6 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Stanovení na kit: Merck KGaA



6.1 Princip

Když se kyselý pevný práškový zinek (pro eliminaci interferujících sulfidových iontů) a oxidační činidlo přidává ke sloučeninám As^{III} a As^{V} , uvolňuje se hydrid arsenu, který naopak reaguje s obsahem bromidu rtuťnatého v reakční zóně testovacího proužku za vzniku žlutohnědé směsné arsen-rtuť halogenidů. Koncentrace As^{III} a As^{V} se měří semikvantitativně vizuálním porovnáním reakční zóny testu s pásem polí barevného měřítka.

6.2 Rozsah měření

0,005 – 0,01 – 0,025 – 0,05 – 0,1 – 0,25 – 0,5 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ As

6.3 Aplikace

Tento test stanovuje trojmocný a pětímocný arsen.

Vzorový materiál:

- Pitná voda a minerální voda
- Pramenitá voda a studniční voda
- Podzemní a povrchová voda

6.4 Vliv cizorodých látek

Tato **Tabulka 3**, byla zkonstruována z údajů získaných z roztoku s 0,1 a 0 mg/l As. Koncentrace cizorodé látky uvedené v tabulce se nachází pod hranicí, ve které se stanoví As.

Tabulka 3: Koncentrace rušících látek v mg/l nebo % pro stanovení As pomocí kitu

Concentrations of foreign substances in mg/l or %							
Ag^+	0.5	F ⁻	100	NO_2^-	100	EDTA	1000
Al^{3+}	100	Fe^{2+}	500	NO_3^-	100	NaCl	20 %
Ca^{2+}	1000	Fe^{3+}	500	PO_4^{3-}	100		
Cl ⁻	1000	K ⁺	1000	S^{2-}	2		
CN ⁻	500	Mg^{2+}	1000	Sb^{3+}	1		
CO_3^{2-}	100	MnO_4^-	500	SeO_3^{2-}	1		
CrO_4^{2-}	250	Na ⁺	1000	SO_3^{2-}	2		
Cu^{2+}	0.5	Ni^{2+}	1	SO_4^{2-}	1000		

6.5 Reagencie a pomocné látky

Obsah balení:

- Tuba obsahující 100 testovacích proužků
- 1 lahvička činidla As-1
- 1 lahvička činidla As-2
- 1 lahvička činidla As-3
- 1 červená dávkovací lžička
- 1 zelená dávkovací lžička
- 2 reakční lahve se šroubovým uzávěrem

Další činidla:

Standardní roztok arsenu CertiPUR®, 1000 mg/l As, Cat. No. 119773

6.6 Příprava

Vzorky obsahující více než 0,5 mg/l musí být zředěny destilovanou vodou. Alternativně je také možné použít Merckoquant® Arsenic Test Cat. No. 117917 (rozsah měření 0.02 - 3 mg/l As).

6.7 Postup

- Předem zpracovaným vzorkem 60 ml naplníte reakční lahvičku po značku.
- Reagent As-1. Přidat 2 kapky a promíchat.
- Reagent As-2. Přidat 1 červenou odměrku a promíchat do úplného rozpuštění.
- Reagent As-3. Přidat 1 zelenou odměrku, okamžitě uzavřít reakční nádobku šroubovacím uzávěrem a promíchat.
- Otočením černého držáku integrovaného ve šroubovacím víčku s bílou tečkou se otevře otvor pro vložení testovacího proužku, který se nejprve vloží do reakční zóny až do polohy po značku, než se uzavře.
- Reakce bude probíhat 20 minut, dvakrát nebo třikrát je třeba promíchat. Musí se však zabránit kontaktu mezi kapalinou a testovacím proužkem.
- Odstraní se proužek a nakrátko ponoří do vody, aby se odstranila přebytečná tekutina a mohlo se určit jaké barevné pole na štítku se nejvíce přesně shoduje s barvou reakční zóny.
- Odpovídající výsledek se odečte v mg/l As nebo v případě potřeby odhadem hodnoty meziprojektu.
-

Poznámky k měření:

- Barva reakční zóny se může po stanovené doby reakce dále měnit. Toto měření nesmí být zohledněno.
- Je-li barva reakční zóny stejná nebo intenzivnější, než nejtmaší na měřítku opakujte měření pomocí čerstvých, zředěných vzorků až do hodnoty menší než 0,5 mg/l As.
- Pokud jde o výsledek analýzy, musí ředění (viz také bod 6) vzít v úvahu:
 - o Výsledek analýzy = hodnota měření x faktor zředění

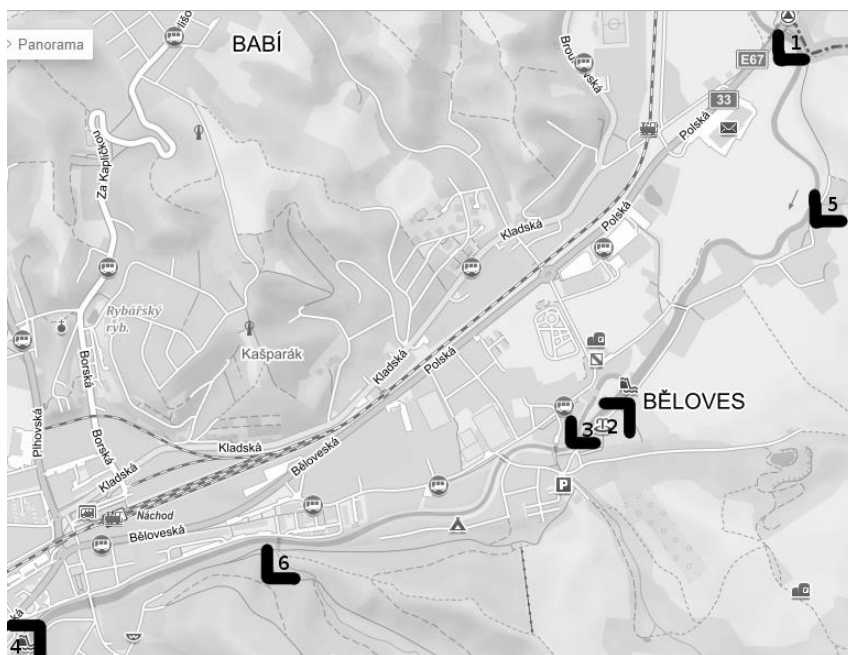
6.8 Provedení experimentu

Na provedení experimentu jsem odebrala 7 různých vzorků vody, přičemž jsem vycházela z informace, že v náhodské minerální vodě IDA se nachází As. Vzorky byly odebírány v následujících návaznostech. První z řeky na hranicích, kde by neměl být ovlivněn IDOU, druhý je IDA vtékající do řeky, třetí z řeky bezprostředně za IDOU, čtvrtý v řece ve městě tři kilometry od pramene. Pátý z potoka vtékajícího do Metuje před pramenem, šestý z potoka za pramenem vtékajícím do řeky. Sedmým vzorkem byla pitná kohoutková voda.

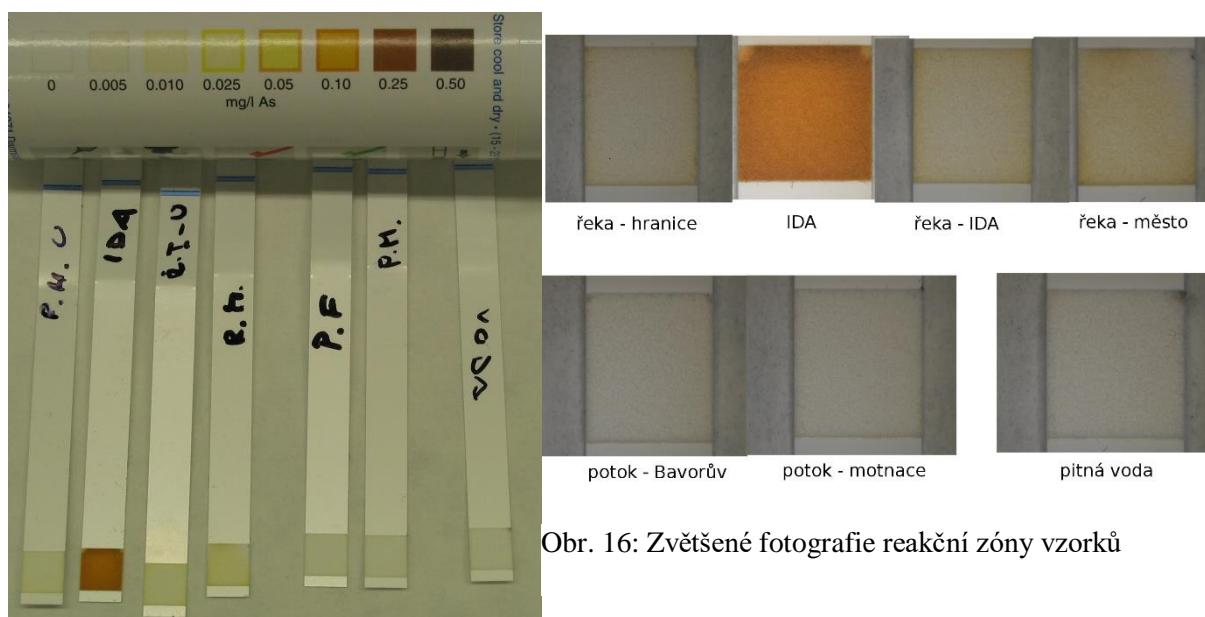
6.9 Výsledky měření, Tabulka 4

Tabulka 4: Výsledky stanovení vzorků na testovací sadu

Číslo vzorku	vzorek	mg/l As
1	Metuje - hranice	0,01
2	IDA – minerálka	(lehce pod) 0,25
3	Metuje – za IDOU	0,025
4	Metuje – město	0,025
5	Potok – Bavorův	(pod) 0,005
6	Potok – montace	(pod) 0,005
7	Kohoutková voda	0



Obr. 14: Mapa s místy odběru povrchové a podzemní vody



Obr. 16: Zvětšené fotografie reakční zóny vzorků

Obr. 15: Fotografie výsledku testu a porovnávací stupnice

6.10 Vyhodnocení výsledků

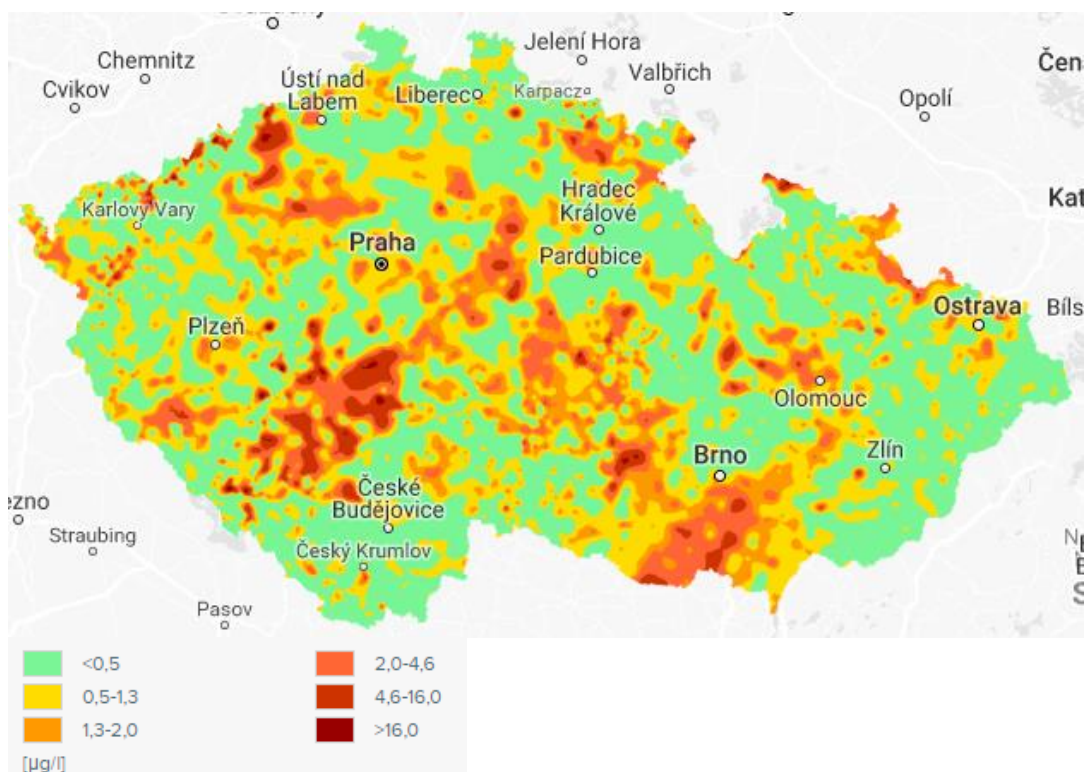
Z výsledku je jasně zřetelné, že náchodská minerální voda IDA obsahuje arsen a to pod 0,25 mg/l, což by znamenal až 25x vyšší množství, než které je doporučováno světovou

zdravotnickou organizací, která jako limit uvádí 10 $\mu\text{g/l}$. Významnou interferencí při měření byl CO_2 , který se odstranil ultrazvukem.

Vzorky z potoků vlévající se do Metuje z levého břehu neobsahují takřka žádné stopy arsenu, test reagoval jen velmi slabě a množství se tak pohybuje pod 0,005mg/l, což znamená, že nejsou zdroji arsenu v oblasti, ani na něj nejsou napojené.

Samotná řeka však vykazuje přítomnost arsenu na všech třech bodech měření, což znamená, že samotná IDA není jediným zdrojem znečištění, ačkoli vzorek vody z hranic s Polskem obsahoval 0,01 mg/l a vzorek z města 0,025 mg/l. Z toho můžeme usoudit, že IDA je významným zdrojem znečištění.

K porovnání přikládám výsledky měření volně přístupné na webu klimatická změna, jejichž hodnoty jsou řádově odlišné. Odlišnost mohla způsobit různá metoda měření nebo doba odběru vzorku.



Obr. 17: Arsen v povrchových vodách (Obsah arsenu v povrchových vodách, 2018)

Analýza byla provedena technikou atomové absorpční spektrometrie s elektrotermickou atomizací (ETAAS). Vzorky před okyselením byly filtrovány a používal se pouze přístroj Perkin – Elmer 4100. Mez stanovitelnosti byla 0,5 $\mu\text{g/l}$, přesnost měření 0,1 $\mu\text{g/l}$ a nejistota měření 21 % (Obsah arsenu v povrchových vodách, 2018).

7 ZÁVĚR

Arsen je jedinečný svým chováním i významem. Ačkoli Světová zdravotnická organizace určila bezpečný limit pro požití, zároveň s tím bylo určeno, že nic jako skutečně bezpečný limit neexistuje. Člověk sice umí metabolizovat arsen, avšak ten mu i tak škodí a každý má tuto schopnost různou. Rostliny si s kontaminovanou vodou jsou schopny do určité míry poradit a ryby přijímají arsen podle podmínek, ve kterých se zrovna nachází. Z toho vyplývá, že není vůbec snadné určit rozsah a škody způsobené arsenem přítomným ve vodě, jelikož faktorů ovlivňujících výsledek je mnoho.

Voda má samočisticí schopnost, avšak v důsledku změny klimatu, zhoršujícího se životního prostředí a čerpání podzemní vody je tato schopnost nedostačující kvůli nedostatku vody povrchové. Sami si tak svým způsobem způsobujeme chronickou otravu arsenem. Kvůli špatnému hospodaření s vodou povrchovou vzniká stále vyšší potřeba čerpat vodu podzemní, avšak cyklus vody je narušen, a proto se do podzemí nenavrací tolik vody, kolik by mělo, a obnažená podloží stále více uvolňují arsen v důsledku intenzivnějších redoxních procesů. Dále i hlubinná voda, ve které jsou vysoké koncentrace různých prvků, se dostává do oběhu a vyskytuje se další množství problémů. Rostliny rostoucí ve vodě mají různou schopnost arsen přijímat, akumulovat i uvolňovat tak, aby se nedostal do plodu. Jako příklad byla vybrána rýže, rostoucí ve všech oblastech postižených kontaminovanou vodou. Dále je důležité pochopit sdílení látek mezi matkou a plodem. Doba, po kterou matka pije kontaminovanou vodu, bude mít nevyhnutelně vliv i na její dítě. Z nemnoha výzkumů pak vyplývá, že dokud dítě nepřijde do přímého kontaktu s kontaminovanou vodou, je částečně chráněno vlivem schopnosti matky metabolizovat arsen.

V porovnání různých instrumentálních metod stanovení se pro nás stala důležitou voltametrie, jako laboratorní technika s vysokou přesností i rozsahem, jejím očividným nedostatkem je ale dlouhá doba provedení a odpad. V rámci bakalářské práce byl využit rychlý, levný a dostatečně přesný kolorimetrický kit. Vzhledem k tomu, že měření je třeba provádět v oblastech, kde je nedostatek vzdělaného personálu a kvalifikovaných laboratoří i s potřebnou technikou, je možnost přijít s lehkým kufříkem ke zdroji vody, během několika minut zjistit výsledek a nepotřebovat k tomu složitou techniku a vysoké vzdělání významným pokrokem při měření v terénu.

Experiment se tak samozřejmě zaměřil na měření arsenu pomocí kolorimetrického kitu v řece Metuji v Náchodě. Výsledek byl očekávaný, Ida významným způsobem ovlivňuje

koncentraci arsenu v řece, avšak co bylo neočekávané je fakt, že arsen se ve vodě vyskytuje ještě předtím, než se dostane do oblasti, kde pramení Ida. Druhým faktem je, že potok vtékající do Metuji neobsahuje prakticky žádné sloučeniny arsenu a rovněž arsen nebyl nalezen v kohoutkové vodě.

Ačkoli o kontaminované vodě víme, neustále zvyšujeme míru znečištění svým chováním. Arsen se tak zařadil do řady faktorů způsobující ztráty lidské populaci. Co prohlásit můžeme je, že problém znečištěné vody arsenem je důsledkem vyplývajícím z jiných problémů spíše, než samostatně stojící vada, které je jednoduché se zbavit. Už umíme arsen odhalit, pracujeme na spolehlivé metodě diagnostiky a vyvíjíme metody jeho eliminace, ale odstranění skutečného problému jsme schopni dát jen málo a bude trvat desítky, ne-li stovky let, než se při správném hospodaření navrátí cyklus arsenu a vody do původních kolejí.

8 BIBLIOGRAFIE

ABUL H. MILTON, Sumaira, 2017. *A Review of the Effects of Chronic Arsenic Exposure on Adverse Pregnancy Outcomes*.

ADEEL SATTARA, Shuyu, 2016. *Metabolism and toxicity of arsenicals in mammals*.

ANISUR RAHMAN, Caroline, 2017. *Early life arsenic exposure, infant and child growth, and morbidity: a systematic review*.

BONDU, Raphaël, Vincent CLOUTIER, Eric ROSA a Mostafa BENZAAZOUA, 2016. *A Review and Evaluation of the Impacts of Climate Change on Geogenic Arsenic in Groundwater from Fractured Bedrock Aquifers* [online]. **227**(9), - [cit. 2018-03-08]. DOI: 10.1007/s11270-016-2936-6. ISSN 0049-6979. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s11270-016-2936-6>

BONYÁR, A., P. NAGY, V. MAYER, A. VITÉZ, A. GERECS, H. SÁNTHA a G. HARSÁNYI, 2017. A colorimetry based, semi-automated portable sensor device for the detection of arsenic in drinking water. *Sensors and Actuators B: Chemical* [online]. **251**, 1042-1049 [cit. 2018-03-25]. DOI: 10.1016/j.snb.2017.06.119. ISSN 09254005. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400517311383>

DANI, Sergio Ulhoa a Gerhard Franz WALTER, 2018. Chronic arsenic intoxication diagnostic score (CAsIDS). *Journal of Applied Toxicology* [online]. **38**(1), 122-144 [cit. 2018-03-05]. DOI: 10.1002/jat.3512. ISSN 0260437X. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/jat.3512>

CHEN, Ming-Li, Lin-Yu MA a Xu-Wei CHEN, 2014. New procedures for arsenic speciation: A review. *Talanta* [online]. **125**, 78-86 [cit. 2018-03-17]. DOI: 10.1016/j.talanta.2014.02.037. ISSN 00399140. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0039914014001350>

KARRI, Venkatanaidu, Marta SCHUHMACHER a Vikas KUMAR, 2016. Heavy metals (Pb, Cd, As and MeHg) as risk factors for cognitive dysfunction: A general review of metal mixture mechanism in brain. *Environmental Toxicology and Pharmacology* [online]. **48**, 203-213 [cit. 2018-03-07]. DOI: 10.1016/j.etap.2016.09.016. ISSN 13826689. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1382668916302460>

KUMARI, Bibha, Vikas KUMAR, Amit K. SINHA, Jawaid AHSAN, A. K. GHOSH, Hanping WANG a Gudrun DEBOECK, 2017. Toxicology of arsenic in fish and aquatic systems. *Environmental Chemistry Letters* [online]. **15**(1), 43-64 [cit. 2018-03-05]. DOI: 10.1007/s10311-016-0588-9. ISSN 1610-3653. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s10311-016-0588-9>

LIU, Zhong-Gang a Xing-Jiu HUANG, 2014. Voltammetric determination of inorganic arsenic. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* [online]. **60**, 25-35 [cit. 2018-03-22]. DOI: 10.1016/j.trac.2014.04.014. ISSN 01659936. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0165993614001101>

LIU, Zhong-Gang a Xing-Jiu HUANG, 2014. Voltammetric determination of inorganic arsenic. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* [online]. **60**, 25-35 [cit. 2018-03-25]. DOI: 10.1016/j.trac.2014.04.014. ISSN 01659936. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0165993614001101>

MA, Jian, Mrinal K. SENGUPTA, Dongxing YUAN a Purnendu K. DASGUPTA, 2014. Speciation and detection of arsenic in aqueous samples: A review of recent progress in non-atomic spectrometric methods. *Analytica Chimica Acta* [online]. **831**, 1-23 [cit. 2018-03-17]. DOI: 10.1016/j.aca.2014.04.029. ISSN 00032670. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S000326701400467X>

MILTON, Abul, Sumaira HUSSAIN, Shahnaz AKTER, Mijanur RAHMAN, Tafzila MOULY a Kane MITCHELL, 2017. A Review of the Effects of Chronic Arsenic Exposure on Adverse Pregnancy Outcomes. *International Journal of Environmental Research and Public Health* [online]. **14**(12), 556- [cit. 2018-03-05]. DOI: 10.3390/ijerph14060556. ISSN 1660-4601. Dostupné z: <http://www.mdpi.com/1660-4601/14/6/556>

RAHMAN, Anisur, Caroline GRANBERG a Lars-Åke PERSSON, 2017. Early life arsenic exposure, infant and child growth, and morbidity: a systematic review. *Archives of Toxicology* [online]. **91**(11), 3459-3467 [cit. 2018-03-05]. DOI: 10.1007/s00204-017-2061-3. ISSN 0340-5761. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s00204-017-2061-3>

REBELO, Fernanda Maciel a Eloisa Dutra CALDAS, b.r. *Arsenic, lead, mercury and cadmium: Toxicity, levels in breast milk and the risks for breastfed infants* [online]. [cit. 2018-03-07]. DOI: 10.1016/j.envres.2016.08.027. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013935116304704>

REGINALD QUANSAH, Frederick, 2015. *Association of Arsenic with Adverse Pregnancy Outcomes/Infant Mortality: A Systematic Review and Meta-Analysis*.

SATTAR, Adeel, Shuyu XIE, Mian Abdul HAFEEZ et al., 2016. Metabolism and toxicity of arsenicals in mammals. *Environmental Toxicology and Pharmacology* [online]. **48**, 214-224 [cit. 2018-03-05]. DOI: 10.1016/j.etap.2016.10.020. ISSN 13826689. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1382668916302848>

SIANGPROH, Weena, Orawan CHAILAPAKUL a Kriangsak SONGSRIROTE, 2016. Simple and fast colorimetric detection of inorganic arsenic selectively adsorbed onto ferrihydrite-coated silica gel using silver nanoplates. *Talanta* [online]. **153**, 197-202 [cit. 2018-03-25]. DOI: 10.1016/j.talanta.2016.03.028. ISSN 00399140. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0039914016301552>

SURIYAGODA, Lalith D.B., Klaus DITTERT a Hans LAMBERS, 2018. *Mechanism of arsenic uptake, translocation and plant resistance to accumulate arsenic in rice grains* [online]. **253**, 23-37 [cit. 2018-03-05]. DOI: 10.1016/j.agee.2017.10.017. ISSN 01678809. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167880917304632>

VAHTER, Marie, Agneta ÅKESSON, Carola LIDÉN, Sandra CECCATELLI a Marika BERGLUND, 2007. Gender differences in the disposition and toxicity of metals. *Environmental Research* [online]. **104**(1), 85-95 [cit. 2018-03-05]. DOI: 10.1016/j.envres.2006.08.003. ISSN 00139351. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013935106001745>

ZAIB, Maria, Muhammad Makshoof ATHAR, Asma SAEED a Umar FAROOQ, 2015. Electrochemical determination of inorganic mercury and arsenic—A review. *Biosensors and Bioelectronics* [online]. **74**, 895-908 [cit. 2018-03-22]. DOI: 10.1016/j.bios.2015.07.058. ISSN 09565663. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0956566315303043>