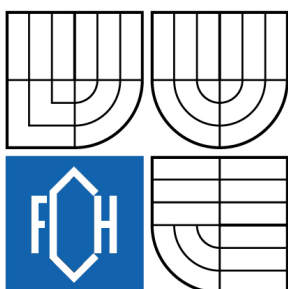




VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY  
ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF  
ENVIRONMENTAL PROTECTION

## TOXICKÉ OXOANIONTY VE VODÁCH

TOXIC OXOANIONS IN WATER

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

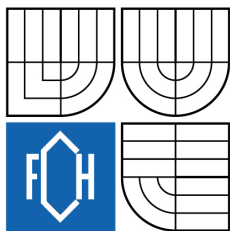
LUKÁŠ KOVÁČ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Mgr. HELENA DOLEŽALOVÁ  
WEISSMANNOVÁ, Ph.D.

BRNO 2009



Vysoké učení technické v Brně  
**Fakulta chemická**  
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

## Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce: **FCH-BAK0298/2008** Akademický rok: **2008/2009**  
Ústav: Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí  
Student(ka): **Lukáš Kováč**  
Studijní program: Chemie a chemické technologie (B2801)  
Studijní obor: Chemie a technologie ochrany životního prostředí (2805R002)  
Vedoucí bakalářské práce: **Mgr. Helena Doležalová Weissmannová, Ph.D.**  
Konzultanti bakalářské práce:

### Název bakalářské práce:

Toxické oxoanionty ve vodách

### Zadání bakalářské práce:

Na základě dostupných údajů zhodnotit výskyt a jejich environmentální nebezpečnost oxoaniontů ve vodách.

### Termín odevzdání bakalářské práce: 29.5.2009

Bakalářská práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

-----  
Lukáš Kováč  
Student(ka)

-----  
Mgr. Helena Doležalová Weissmannová, Ph.D.  
Vedoucí práce

-----  
doc. Ing. Josef Čáslavský, CSc.  
Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.12.2008

-----  
doc. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.  
Děkan fakulty

## 1. Abstrakt

Práca zahrňuje poznatky z problematiky toxických oxoaniontov vo vode. Na základe dostupných zdrojov zhodnotiť výskyt rizikových oxoaniontov vo vodách, analyzovať ich environmentálnu nebezpečnosť vo vode a zaoberať sa problematikou ich odstránenia z vody. V práci je uvedená stručná charakteristika viacerých oxoaniontov, ale hlbšie bola pozornosť venovaná len oxoaniontom arzénu a chrómu a ich dopadom na vodné prostredie.

Kľúčové slová: oxoanionty, environmentálna nebezpečnosť, voda, metódy odstránenia

## Abstract

This work includes knowledge of the issue of toxic oxoanions in the water. Based on the available resources to assess the prevalence of risk oxoanions in the waters, analyze their environmental hazard in the water and deal with the issue of their removal from the water. The work is a short overview of several oxoanions, but closer attention was dedicated only to oxoanions arsenic and chromium and their impact on the aquatic environment.

Key words: oxoanions, environmental hazard, water, removing methods

KOVÁČ, L. *Toxické oxoanionty ve vodách*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2009. 35 s. Vedoucí bakalářské práce Mgr. Helena Doležalová Weissmannová, Ph.D.

### ***Prehlásenie***

Prehlasujem, že som bakalársku prácu vypracoval samostatne a všetky použité literárne zdroje som správne a úplne citoval. Bakalárska práca je z hľadiska obsahu majetkom Fakulty chemickej VUT v Brně a môže byť využitá ku komerčným účelom iba so súhlasom vedúceho bakalárskej práce a dekana FCH VUT.

.....  
podpis

### ***Pod'akovanie***

Chcel by som sa poďakovať vedúcej mojej bakalárskej práce Mgr. Helene Doležalovej Weissmannovej, Ph.D. za trpezlivosť a cenné rady. Tiež by som sa chcel poďakovať rodičom a sestričke za podporu počas môjho celého štúdia. Poďakovanie patrí aj mojej priateľke Alenke a spolubývajúcemu Ondrovi za trpezlivosť a pevné nervy pri mojom písaní bakalárskej práce.

# Obsah

<b>2. ÚVOD</b> .....	<b>7</b>
<b>3. ZNEČISTENIE VÔD A JEHO DÔSLEDKY NA ŽIVOTNÉ PROSTREDIE</b> .....	<b>8</b>
<b>4.1. Faktory spôsobujúce znečistenie vody</b> .....	<b>8</b>
4.1.1. Patogénne organizmy .....	8
4.1.2. Nadmerný obsah živín.....	9
Toxické kovy .....	10
<b>4. CHARAKTERISTIKA PRVKOV A ICH OXOANIONTOV</b> .....	<b>11</b>
<b>5.1. Vybrané prvky a ich oxoaniontov</b> .....	<b>11</b>
<b>5.1.1. Olovo</b> .....	<b>11</b>
<b>5.1.2. Kadmium</b> .....	<b>11</b>
<b>5.1.3. Ortuť</b> .....	<b>11</b>
<b>5.1.4. Berýlium:</b> .....	<b>12</b>
<b>5.1.5. Báryum:</b> .....	<b>12</b>
<b>5.1.6. Bór:</b> .....	<b>12</b>
<b>5.1.7. Thalium:</b> .....	<b>12</b>
<b>5.1.8. Antimón:</b> .....	<b>13</b>
<b>5.2. Arzén a jeho oxoanionty:</b> .....	<b>13</b>
5.2.1. Arzén a jeho oxoanionty.....	13
5.2.1.1. Akútne a subakútne účinky zlúčenín arzénu .....	14
5.2.1.2. Dlhodobé, chronické následky .....	15
5.2.1.3. Karcinogénne následky .....	16
5.2.1.4. Hygienické normy a kritéria.....	16
5.2.1.5. Lekárske vyšetrenia na arzeničnú expozíciu .....	16
<b>5.3. Chróm a jeho oxoanionty:</b> .....	<b>17</b>
5.3.1. Chróm a jeho oxoanionty .....	17
5.3.2. Hodnotenie zdravotného riziká pre ľudí.....	21
<b>6. METÓDY STANOVENIA A ODSTRÁNENIA PRVKOV Z VÔD</b> .....	<b>22</b>
<b>6.1. Metódy stanovenia</b> .....	<b>22</b>
6.1.1. Analytické metódy stanovenie chrómu .....	25
6.1.2 Analytické metódy stanovenia arzénu .....	27
<b>6.2. Technológie pre odstraňovanie arzénu</b> .....	<b>27</b>
<b>6.3. Technológie pre odstraňovanie chrómu</b> .....	<b>29</b>
<b>7. ZÁVER</b> .....	<b>31</b>
<b>8. ZOZNAM POUŽITÝCH ZDROJOV</b> .....	<b>32</b>

<b>9. ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK A SYMBOLOV .....</b>	<b>35</b>
--	-----------

## 2. Úvod

Znečisťovanie životného prostredia sa stalo celosvetovým problémom. Postupnou kontamináciou vody toxickými anorganickými oxoaniontami si sami kazíme kvalitu a čistotu našich vôd. Anorganické oxoanionty sa dostávajú do vody z rôznych baní na ťažbu kovových rúd, fabriík a závodov na spracovanie materiálov z baní. Do vôd sa dostávajú oxoanionty aj z rozpustných minerálnych látok. Postup kontaminácie sa prejavuje malými zmenami, a preto veľká časť ľudí tieto zmeny ani neregistruje a nevenuje tomuto problému dostatočnú pozornosť. Aj napriek tomu faktom zostáva, že znečistenie vôd toxickými oxoaniontami existuje a že dôsledky tohto znečistenia dopadajú na každého z nás bez ohľadu na to, či si to uvedomujeme, alebo nie. A sme mu vystavený neustále. Dôsledky znečistenia sa prejavujú hlavne na našom zdravotnom stave, nakoľko po expozícii týmito toxickými oxoaniontami i keď krátkodobej hrozí množstvo zdravotných problémov, ktoré môžu vyústiť až k úmrtiu. V dnešnej dobe nastal veľký progres vo vývoji analytických metód na určenie látok, ktoré sa v skúmanom vzorku nachádzajú. Nastal progres aj vo vývoji metód na odstránenie znečistenia vôd toxickými oxoaniontami. Vyvíjajú sa nové štúdie skúmajúce dôsledky expozície toxickými oxoaniontami, ktoré poukazujú na škodlivosť a nebezpečenstvo týchto látok v životnom prostredí. A preto by sa malo predísť, alebo aspoň minimalizovať vypúšťanie, a aj náhodné úniky týchto, pre životné prostredie, a nie len preňho, ale aj pre ľudstvo toxických látok.

### 3. Znečistenie vôd a jeho dôsledky na životné prostredie

Voda je nutnou podmienkou k životu. Patrí medzi nezbytnú zložku rastlinných a živočíšnych organizmov, ale aj pre prostredie v ktorom prebiehajú dôležité procesy a deje. Pre človeka je voda nenahraditeľná, nakoľko telo človeka obsahuje až 65 % vody, a pre každodenné procesy je treba človeku zabezpečiť 2 až 4 litre vody. Voda je dôležitá nielen pre človeka, ale aj pre hospodárstvo a priemysel. Rozvojom priemyslu a nárastom počtu obyvateľov narastá aj spotreba vody. V súčasnej dobe dochádza k znečisteniu vody či už prostredníctvom znečistenej vody z priemyslu, ale aj nežiadúcim únikom látok a rôznymi antropogénnymi vplyvmi. Svetová zdravotnícka organizácia prijala definíciu znečistenej vody, ktorá znie: Voda je znečistená v prípade, že jej zloženie je zmenené v dôsledku priamej alebo nepriamej činnosti človeka tak, že je menej vhodná pre niektoré alebo pre všetky účely, pre ktoré je voda vhodná v prirodzenom stave.

Znečistenie povrchovej vody sa dá rozdeliť na: 1.primárne

2.sekundárne

Primárne znečistenie je spôsobené látkami prítomnými v odpadovej vode, v niektorých prípadoch môže nastať zmenou niektorých vlastností a dá sa ďalej rozdeliť na:

- a. znečistenie internými materiálmi (pôda, kaolín)
- b. znečistenie organickými látkami, a tie sa delia na látky prirodzeného (splašky) a antropogénneho pôvodu (ropné produkty, fenoly, pesticídy). Ropné produkty aj keď nie sú toxické, zhoršujú sensorické vlastnosti vody. Vo väčšine prípadov plávajú na hladine a zabráňujú prenikaniu kyslíka do vody. Podobné účinky majú aj detergenty, ktoré vytvárajú penu. Fenoly, pesticídy a veľká časť ich metabolitov sú látky toxické pre ryby a mikroorganizmy.
- c. Znečistenie anorganickými látkami môže zvyšovať slanosť vody a ich korozívnosť ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ). Môžu spôsobiť sekundárne znečistenie ( $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ), môžu meniť pH vody ( $\text{NH}_3$ , kyseliny), alebo môžu byť toxické.
- d. Znečistenie bakteriálne je spôsobené zvýšeným prísunom mikroorganizmov, z nich niektoré môžu byť patogénne.
- e. Znečistenie tepelné je spôsobené vypúšťaním teplej vody, čo má za následok zníženie obsahu kyslíka a urýchľuje rozklad anorganických látok.
- f. Rádioaktívne znečistenie

Sekundárne znečistenie je spôsobené nadmerným rozvojom niektorých organizmov vyvolaný prísunom vhodných látok. Medzi typické príklady patrí eutrofizácia, to je zarastanie vodnej nádrže sinicami a riasami.

#### 4.1. Faktory spôsobujúce znečistenie vody

##### 4.1.1. Patogénne organizmy

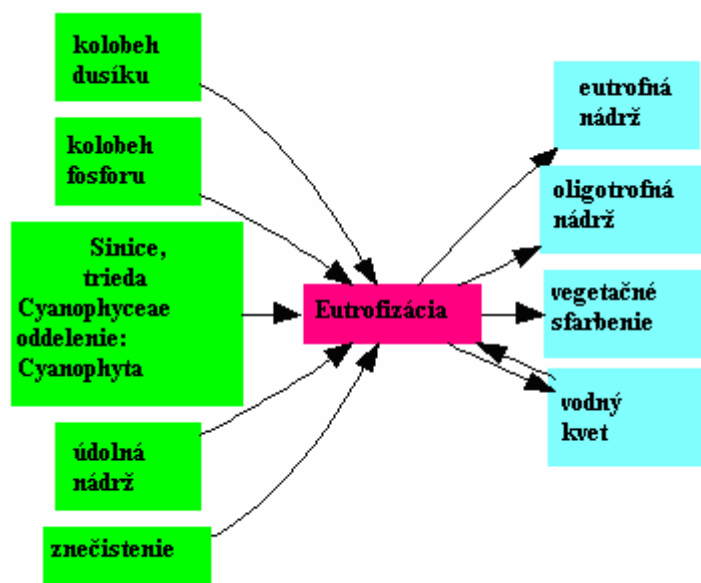
Vírusy, baktérie, prvoky a niektoré ďalšie organizmy, ako napr. plesne, sú prítomné v odpadových vodách z ľudských sídiel, v odpadoch z poľnohospodárskej výroby, či zo skládok tuhého komunálneho odpadu (TKO). Voda takto znečistená je nevhodná na pitie a často i na zavlažovanie, hlavne vzhľadom na možné ohrozenie zdravia ľudí. Týmto spôsobom sa môžu preniesť nákazy živočíchov a rastlín na človeka. Najčastejšími ochoreniami sú črevné a žalúdočné problémy. Ďalšie prejavy spojené s kúpaním vo vode poškodenej patogénnymi organizmami môžu byť rôzne horúčkovité ochorenia a zápalové ochorenia uší a očí.



Ochorenia z vody spôsobujú vírusy, baktérie či prvoky. Tieto patogénne organizmy vstupujú do tela väčšinou pri náhodnom prehltnutí aj malého množstva vody. Človek nemá sám možnosť na mieste poznať, či voda obsahuje pre človeka patogénne organizmy. To sú také, ktoré majú schopnosť u človeka vyvolať ochorenia. Úplne bezmocní predsa len nie sme. Sú miesta, na ktorých je výskyt týchto organizmov omnoho viac pravdepodobnejší. Sú to miesta kde je voda pod vyústením odpadných vôd a vôd z dažďových kanalizácií a rybníky s intenzívnym rybím hospodárením. Inak sa však musíme spoľahnúť na výsledky z laboratórií. Laboratória okrem zvláštnych prípadov nezisťujú prítomnosť choroboplodných zárodkov, ale iba prítomnosť v črevách bežne žijúcich baktérií. Je však dokázané, že na miestach s vyšším výskytom týchto baktérií, hovoríme im tiež indikátory fekálneho znečistenia, je ochorenie spôsobené vírusmi, baktériami alebo prvokmi omnoho viac pravdepodobnejšie [1].

#### 4.1.2. Nadmerný obsah živín

Za živiny sú považované látky potrebné pre rast rastlín. Ide väčšinou o rozpustné soli – dusičnany a fosforečnany, ktoré sú obsiahnuté v poľnohospodárskych hnojivách, či už priemyselných alebo poľnohospodárskych. Tieto látky sa dostávajú do vôd v podobe zmyvov z polí a pastvín, dusičnany tiež zo septikov a hnojísk. Významným zdrojom látok obsahujúcich fosfor sú čistiace a pracie prostriedky, ktoré sa do vôd dostávajú ako zložka splaškových vôd z ľudských sídiel [1].



Obr. 1: Kolobeh látok vo vode[1]

Nadmerné množstvo živín spôsobuje eutrofizáciu. Eutrofizácia sa v praxi označuje ako proces znehodnocovania a zhoršovania kvality povrchovej vody. Ide o zložitý proces obohacovania stojatých a tečúcich povrchových vôd živými minerálnymi látkami, ktoré spätne vedú ku zvýšeniu biologickej produkcie a k nežiadúcemu zarastaniu vodného biotopu (Obr. 1). Obecne je za príčinu eutrofizácie považovaná zvýšená koncentrácia biogénnych makroelementov, zlúčenín dusíku a fosforu. Tento fakt je ale veľmi zjednodušený, pretože na eutrofizácii a teda zhoršovaní kvality vody sa podieľa hlavne biocenóza a prebiehajúce biologické pochody. Povrchová voda s vysokým obsahom dusíku, fosforu a ďalších biogénnych prvkov je nezávadná do tej doby, ako sa v nej začnú vyskytovať baktérie, sinice,

riasy a živočíchy, ktorých biologickou činnosťou sa kvalita vody začne zhoršovať. Vo vodách s nadmerným obsahom živín dochádza v prvej fáze k nárastu fytoplanktónu (fotosyntetizujúcich rias a siníc) a ďalších vodných rastlín (Obr. 2). Nasleduje premnoženie zooplanktónu (drobných vodných heterotrofných organizmov), ktoré sa riasami živia. Vzrastá spotreba kyslíka potrebného k dýchaniu organizmov i k rozkladu odumierajúcich tiel týchto organizmov.

Takto znečistené vody majú často podobný osud, ako vody znečistené nejedovatými organickými látkami – dochádza v nich k vzniku anaeróbných podmienok (podmienok s nedostatkom kyslíka) a obmedzeniu života vo vode. Prebytočné množstvo inak potrebných živín tak môže kvôli nedostatku kyslíka privodiť zrušenie pôvodných ekosystémov [1].



Obr. 2: Vodný zdroj postihnutý vodným kvetom [1]

## Toxické kovy

Poznáme rôzne spôsoby toxického pôsobenia toxických kovov. Toxicky pôsobia hlavne kovy s vysokou afinitou hlavne aminoskupín a thiolovým skupín. Tiež kovy chelatujúce organické látky v bunkách. Iné spôsoby toxického pôsobenia môžu byť cez rozklad koenzýmou alebo cez ovplyvnenie permeability bunecnej membrány (Au, Cd, Cu, Hg, Pb, U). V súvislosti s elektrónovou konfiguráciou sa došlo na to, že silne toxické prvky nemávajú úplne zaplnené orbitály. Môže záležať aj na oxidačnom stupni kovov ( $\text{Cr}^{\text{VI}}$  a  $\text{As}^{\text{III}}$  sú toxickejšie ako  $\text{Cr}^{\text{III}}$  a  $\text{As}^{\text{V}}$ ). Toxické účinky sa v zmesiach môžu sčítať. Môžu byť synergické (zosilovanie Cd+Zn, Ni+Zn, Hg+Cu – problém pri stanovovaní prípustných koncentrácií) alebo antagonistické. Antagonizmus je napríklad pri Cu a Zn. Bol popísaný ako nárast toxicity Cu pri deficiencii Mo, Zn. Pri akumulácii kovov v telách organizmov sa musí uviesť aj pojem bioakumulácia. Bioakumulácia je akumulčný (koncentračný koeficient) v rádoch desiatok až statisícov. Bunka sa obohacuje proti koncentračnému gradientu aktívnym ireverzibilným transportom. Rozpustné alebo nerozpustné zlúčeniny niektorých kovov (ako sú Hg, Pb, Zn, Cd, Cu, Cr, Ni, As) sa dostávajú do vôd z rôznych technologických procesov, pri ťažbe a spracovaní rúd a z chemického priemyslu. Často sú súčasťou nerozpustných častočiek, s ktorými sa usadzujú v riekach a jazerách. Postupným uvoľňovaním alebo rozpustením kontaminujú vodu. Kedykoľvek v budúcnosti sú po náhodnom zvrátení usadenín zdrojom jedovatých látok. Významným miestom kumulácie týchto látok sú usadeniny v priehradách [2].

## 4. Charakteristika prvkov a ich oxoaniontov

Veľké problémy nastávajú po vypustení ťažkých kovov do vôd, nakoľko organizmy niektoré prvky nedokážu vylučovať. Ide väčšinou o prvky, ktoré sa vyskytujú v zemskej kôre a v morskej vode v pomerne nízkych koncentráciách (Sn, Be, Ge, As, Mo, Hg, Sb, Bi, Cd, Ag, Se, Au, Te). Takže niektoré živé organizmy počas svojho vývoja nepotrebovali mechanizmy k ich spracovaniu. Tieto prvky sa v tkanivách akumulujú a môžu byť preto obzvlášť nebezpečné [2].

### 5.1. Vybrané prvky a ich oxoaniontov

#### 5.1.1. Olovo

Zlúčeniny olova patria medzi všeobecne známe jedy. Sú dokumentované otravy olovom pri ťazbe olovených rúd, v metalurgii, výrobe akumulátorov, z hlinených nádob s glazúrou obsahujúci  $Pb_3O_4$ , vodovodného potrubia. Zlúčeniny olova pôsobia na nervový systém, cievy a krv. Ukladajú sa v kostiach ako fosforečnan olovnatý. Zlúčeniny olova sa dostávajú do vôd hlavne splachmi z komunikácií v okolí frekventovaných ciest. Výfukové plny obsahujú zlúčeniny olova ako rozkladné produkty tetraalkylololova, ktoré je bežnou antidetonačnou prísadou do benzínu. V menšej miere prispievajú ku kontaminácii životného prostredia aj továrne na spracovanie olova a olovenej zliatiny. Do vody sa dostáva olovo tiež z oloveného potrubia. Prevládajúcou formou je rozpustený ión  $Pb^{2+}$ , ale vzhľadom k schopnosti olova tvoriť organometalické zlúčeniny, vyskytujú sa vo vode aj ióny  $EtPb^{3+}$ ,  $Et_2Pb^{2+}$ . Z ostatných kovov tvoria podobné zlúčeniny hlavne cín, u ktorého sa vyskytujú hlavne tributyl- a dibutylciničité ióny. Zlúčeniny tetraalkylololova sú veľmi tekavé a pri prevzdušňovaní vody veľmi ľahko prechádzajú do atmosféry [2].

#### 5.1.2. Kadmium

V prírode doprevádza zinok a to v pomere asi 1:5000. Antropogennými zdrojmi kadmia sú exhaláty zo spaľovania fosílnych palív a plastových odpadkov, niektoré fosfáty a niektoré odpadné vody (keramika, polygrafia). Vo vodách sa dá tiež nájsť ako hydratovaný ión  $Cd^{2+}$ , tak i kadmium vo forme organických komplexov, napríklad s huminovými látkami. Vo vodách z rudných ložísk sa môže kadmium vyskytovať vo veľkých koncentráciách [2].

#### 5.1.3. Ortuť

Ortuť sa dostáva do životného prostredia pri spaľovaní fosílnych palív, pri zpracovaní rúd, vyskytuje sa v odpadných vodách z poľnohospodárstva, kde sa arylmerkurizlúčeniny používajú k moreniu osív, je v odpadných vodách z niektorých elektrochemických procesov, chemických laboratórií, z katalytických procesov pri výrobe plastov a zo strojárnských výrob, kde sa merkurizlúčeniny používajú ako fungicídy chrániace emulzie. Ortuť sa vo vode vyskytuje ako kovová  $Hg^0$ , vo forme anorganických iónov  $Hg_2^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$  a vo forme alkylmerkurizlúčenin  $RHg^+$  a  $R_2Hg$ . Najbežnejšími sú metylortuť  $CH_3Hg^+$  a dimethylortuť  $(CH_3)_2Hg$ , z nich dimethylortuť je veľmi tekavá a prevzdušným vody prechádza do atmosféry. Ortuť sa hromadí v usadeninách vodných nádrží a riek, kde sa môže meniť jej forma. Viaže sa

na sírnej látke a premiena na takmer nerozpustný HgS. Dochádza tiež k ich alkyláciám. Ortuť tak prechádza do potravinového reťazca a akumuluje sa v organizmoch. V rybách sa ortuť vyskytuje prevažne v organickej forme, najčastejšie ako metylortuť. Pravdepodobne je však viazaná na síru v proteínoch do tej miery, že sa neprejavuje toxicky, ako je to napríklad v prípade ošetrovaných semien [3].

#### **5.1.4. Berylium:**

Berylium tvorí rozpustné berylnaté soli, ktoré sú všetky vysoko toxické. Akútne otravy sa prejavujú ťažkým podráždením dýchacích ciest s následujúcim zápalom pľúc. Už koncentrácia 0,1 mg/m<sup>3</sup> vo vzduchu počas pracovnej smeny môže vyvolať akútnu otravu. Prach pôsobí významne i na kožu, vyvoláva dermatitidy. Chronické vdychovanie prachu a aerosolov Be<sup>2+</sup> vyvoláva ochorenie pľúc nazývané berylióza. Tá je dlho bez varovných príznakov a veľmi obtiažne sa lieči. Berylium je mutagénne a karcinogénne [2].

#### **5.1.5. Báryum:**

Báryum tvorí množstvo barnatých solí. Pokiaľ sú rozpustné vo vode, sú všetky prudko jedovate, smrteľná dávka pre človeka činí menej ako 1g na rozdiel od toho síran barnatý, ktorý je vo vode prakticky nerozpustný, je natoľko netoxický, že ho môžeme používať ako kontrastnú látku pri rntgene žalúdka a čriev. Ani zaprášenie pľúc prachom síranu barnatého nepredstavuje príliš vážne poškodenie zdravia. Uhličitan barnatý je síce vo vode tiež veľmi málo rozpustný, ale rozpúšťa sa za uvolnenia oxidu uhličitého v kyselinách, takže aj v žalúdočnej šťave. Tá obsahuje asi 0,1 M kyseliny chlorovodíkovej. Rozpustné zlúčeniny barya, ako chlorid, dusičan, octan barnatý, hydroxid a oxid barnatý pôsobia neurotoxicky na centrálnu nervovú sústavu, ďalej na pečeň, slezinu a srdečný sval. Pri akútnej otrave nastáva smrť obvykle ochrnutím srdca. Prvými príznakmi otravy sú zažívacie problémy, strata rovnováhy, poruchy reči, zraku a sluchu [3].

#### **5.1.6. Bór:**

Zlúčeniny bóru sú toxické. Snáď najbežnejšia je kyselina boritá, ktorá sa používa v lekárstve ako jemný dezinfekčný prostriedok. Jej toxicita pri použití však nie je významná. Smrteľná dávka pre človeka je 15-20 g, pre deti 5-6 g pomerne bežným chemickým činidlom je plynný diboran. Je to samozápalný plyn. Pri inhalácii dráždi pľúca a pôsobí na mozok. Otrava zanecháva trvalé zmeny v centrálnej nervovej sústave a poškodenie ladvín. Vznika pri rozklade borohydridu sodného kyselinami, čo môže viesť k vznieteniu alebo k otrave. Hodnota LC<sub>50</sub> pre potkana pri 4 hodinovej inhalácii je 45mg/m<sup>3</sup>. Analogické borany ako pentaboran (B<sub>5</sub>H<sub>9</sub>) a dekaboran (B<sub>10</sub>H<sub>14</sub>) sú toxickéjšie ako diboran [3].

#### **5.1.7. Thalium:**

Všetky zlúčeniny thalia sú vysoko toxické. Thalium tvorí soli thalné a thalité. Jedovatejšie s thlane. Smrteľná dávka síranu thalného pre človeka je 0,7 – 0,8 g. akútna otrava sa prejavuje zvracaním, hnačkami, bolesťami brucha, znecitlivenie, bolesti v jazyku. Po dvoch týždňoch vypadávajú vlasy. Dochádza k poškodeniu srdečného svalu. Pôsobí prevažne neurotoxicky a nefrotoxicky [2].

### **5.1.8. Antimón:**

Antimón je toxický ťažký kov, ktorý sa svojimi účinkami prirovnáva k arzénu a k olovu. V porovnaní s arzénom majú otravy antimónom ľahší priebeh, pretože zlúčeniny antimónu sa pomalšie vstrebávajú. Antimón inhibuje niektoré enzýmy. Zasahuje do metabolizmu bielkovín a cukrov a taktiež aj prerušuje tvorbu glykogénu v obličkách. Zlúčeniny trojmocného antimónu sú toxickejšie ako zlúčeniny päťmocného antimónu [2].

## **5.2. Arzén a jeho oxoanionty:**

### **5.2.1. Arzén a jeho oxoanionty**

Zlúčeniny arzénu sú široko rozšírenými toxickými kontaminantami vo vode a sú nimi znečistené aj podzemné vody v mnohých krajinách celého sveta. [4] Je to prirodzene sa vyskytujúci kov v zemskej kôre. Môže sa vyskytovať v organickej, ale aj anorganikkej forme. Väčšina zlúčenín arzénu v pitnej vode je arzén anorganický. Môže sa vyskytovať v rozpustenej forme ako As(III) v anaerobných systémoch alebo ako As(V) v aerobných systémoch. V pitných vodách, v ktorých pH je v rozmedzí 6-9, sa nachádza arzén hlavne vo forme arzeničnanu, obzvlášť vo vodách s vyšším obsahom kyslíka [5]. Komerčne sa používa na zušľachtenie oceli. Arzén bol využívaný v pesticídoch a herbicídoch do 1960. Väčšina poľnohospodárskeho priemyslu ho už zakázala používať. Arzén bol používaný ako hlavná zložka ochranného chromanovo meďnato arzenitého roztoku využívaného pri tlakovom triedení stavebného dreva [6]. Arzén sa dostáva do vody lúhovaním určitých typov hornín.

V častých prípadoch kontaminácie pitnej vody arzénom je problém identifikovať zdroj znečistenia. Nedá sa určiť, či je to spôsobené ľudskou činnosťou, alebo je to spôsobené samovoľným lúhovaním prírodných zdrojov. Hlavným zdrojom, ktorý obsahuje a pri ktorom dochádza k najväčšej expozícii arzénu je jedlo. Väčšina jedla obsahuje nízku hladinu arzénu pochádzajúcu zo znečistenej vody. Znečistenie podzemnej vody zlúčeninami arzénu môže mať za následky rôzne ochorenia. Štúdiá poukazujú, že pri dlhodobom vystavovaní požívania pitnej vody s obsahom zlúčenín arzénu v zvýšenom obsahu ako 0,05 mg/L je zvýšené riziko ochorenia kože, pľúc, priedušiek a rakovina obličiek. Po absorpcii sa arzén ukladá do nechtov, vlasov, kostí a kože. Je len niekoľko málo štúdií o absorpcii cez kožu, ktoré poukazujú na to, že len malé percento je absorbované touto cestou. Zlúčeniny arzénu môžu spôsobiť akútne, subakútne a chronické účinky. Medzi nepriaznivé účinky zlúčenín arzénu na zdravie môžeme zahŕňať účinky na dýchacie, gastrointestinálne, kardiovaskulárne, neurologické a hematopoetické systémy. Účinky môžu byť bodové, alebo systémové. Boli vyvinuté rôzne modely pre hodnotenie rizika rakoviny pri nízkych dávkach. Najčastejšie používaný je jednoduchý lineárny podprahový extrapolovateľný model. Ak by bol tento model prijatý, tvoril by základ pre stanovenie ekologických štandardov pre vzdušné expozície anorganickým arzénom spôsobujúcich rakovinu pľúc. V prípade ústnej expozície je potrebné vziať do úvahy niekoľko dôsledkov, vrátane rakoviny kože. K expozícii zlúčeninami arzénu môže dôjsť v priemyselne, ale aj prostredníctvom okolitého vzduchu, tabakového dymu, vody, potravín a nápojov. Okrem toho, značné vystavenie môže prebiehať prostredníctvom požitia drog.

K expozícii dochádza prostredníctvom vdýchnutia častíc hmoty obsahujúcej anorganický arzén, ktorý môže byť trojmocný, alebo päťmocný. Boli hlásené koncentrácie v rozmedzí od niekoľkých mikrogramov do viac ako jedného miligramu na meter kubický. V podzemnej a povrchovej vode je celková koncentrácia arzénu zvyčajne pod 10 µg/liter.

V niektorých oblastiach bola zaznamenaná koncentrácia na úrovni viac ako 1 mg/l. Niektoré štúdie naznačujú, že vo vode sú rozšírené hlavne zlúčeniny arzenu v anorganickej forme. Oxidačné stavy arzenu vo vodách závisia od prevládajúcich redox potenciálov. V povrchových vodách vplyvom prítomnosti kyslíka prevládajú zlúčeniny arzenu v oxidačnom stave (V). Podľa redukčných podmienok sú v hlbších vodách prevládajúce zlúčeniny arzenu v oxidačnom stave (III). Potraviny a nápoje sú najdôležitejším zdrojom expozície zlúčeninami arzenu pre populáciu. Celkový denný príjem zlúčenín arzenu zo stravy bol odhadovaný na menej ako 200 mikrogramov pri dospelých jedincoch. Tento údaj je výrazne ovplyvnený príjmom morských živočíchov, ktoré môžu obsahovať až 100mg As/kg. Väčšina arzenu morského pôvodu je ekologická. Celkový denný príjem zlúčenín anorganického arzenu z potravy a vody bol odhadnutý na necelých 50 µg [7].

### 5.2.1.1. Akútne a subakútne účinky zlúčenín arzenu

Orálne požitie zlúčeniny arzenu, alebo jeho oxidov vo väčšom množstve ako je možné nájsť ich v životnom prostredí má veľmi rýchle následky. Symptómy zahŕňajú bolesti podbruška, zvracanie a bolesti hlavy. Môže to mať za následky až kómu, alebo dokonca smrť. Predbežne 70 000 µg môže byť smrteľná dávka [9]. Požitie veľkých dávok zlúčenín arzenu môže viesť k akútnym príznakom už počas 30-60 min, ale dôsledky sa môžu oneskoriť v prípade, keď je zlúčenina arzenu požitá s jedlom. Syndróm akútnej gastrointestinálnej je najčastejším ukazateľom akútnej otravy arzénom. Tento syndróm sa začína kovovou, alebo cesnakou chuťou, a pocitom sucha v ústach, pálením pier a dysfágie. V prípade vyvolávania násilného vracania môže dôjsť nakoniec až k haematemesisu. Gastrointestinálne príznaky, ktoré sú spôsobené ochrnutím kapilárnej kontroly v črevnom trakte, môže viesť k zníženiu krvného objemu, zníženie krvného tlaku a elektrolytickej rovnováhy. Preto po úvodných gastrointestinálnych problémoch, môže dôjsť k zlyhaniu orgánov, vrátane zlyhania obličiek, poruchy dýchania, zlyhanie životných kardiovaskulárnych a mozgových funkcií, čo môže viesť až k smrti. Prežitie akútnej toxicity často rozvíja potlačenie kostnej drene, čo vedie k hemolýze, melanóze a polyneuropatie vyplývajúcej z poškodenia periférneho nervového systému. Polyneuropatia je obvyčajne závažnejšia pri zmyslových nervoch, ale môže tiež ovplyvniť motorové neuróny. Smrteľné otravy zlúčeninami arzénom boli popísané po perorálnom požití po dávke 2 g v roku 1987, 8 g v roku 1999 a 21 g v roku 1995. Prípady s nie smrteľnými následkami, väčšinou po ošetrení a často trvalými neurologickými následkami boli hlásené po perorálnom dávkach 1-4 g v rokoch 1987, 1988 a v roku 1994, po dávkach až do 8-16 g zlúčenín arzenu v rokoch 1992 a 1999. Vážne, ale nie smrteľné intoxikácie u dojčiat boli pozorované po dávkach 0,7 mg oxidu arzenitého ( $As^2O^3$ ), čo bolo zhruba 0,05 mg / kg v roku 1995), 9-14 mg v roku 1981 a 2400 mg čo bolo už 4 mg / kg v roku 1997. Boli popísané aj prípady priebežnej alebo opakovanej perorálnej expozície zlúčeninami arzenu v priebehu krátkej doby. V prípade, keď ľudia pili vodu s obsahom 108 mg As / l za 1 týždeň 2 z 9 exponovaných osôb zomrelo, 4 boli postihnutí rozvinutou encefalopatiou a 8 mali gastrointestinálne príznaky. Žiadne úmrtia, ale príznaky, týkajúce sa hlavne tráviaceho traktu a kože boli pozorované u 220 skúmaných zo skupiny 447 pacientov, ktorí boli vystavení účinkom arzenu v sójovej omáčke na úrovni 100 mg / liter za 2-3 týždne. Odhadovaná denná dávka zlúčenín arzenu bola 3 mg . V hromadnej otrave v Japonsku, kde bolo 12 000 dojčiat kŕmených mliekom, ktoré bolo nedopatrením kontaminované zlúčeninami arzenu na úrovni 15-24 mg / kg viedlo k tomu, že dojčatá boli vystavené dennej dávke asi 1,3-3,6 mg na rôzne dlhú dobu. V tomto prípade zomrelo 130 detí [10].



*Obr. 3: Deti vystavené krátkodobej expozícii arzénom [11]*

#### **5.2.1.2. Dlhodobé, chronické následky**

Najviac citlivé príznaky chronickej otravy zlúčeninami arzénu sa týkajú kože. Prvé sa objavia malé tmavé škvrny, ktoré sa môžu objaviť na trupe, krku, tvári, rukách a nohách. Ďalej sa môžu rozvíjať malé vyrážky, a to najmä na dlaniach z rúk a nôh. Škvrny na koži sú často prvými príznakmi otravy toxickými zlúčeninami arzénu. S dlhšou expozíciou môže dôjsť k ďalším príznakom ako je necitlivosť, brnenie alebo pocit pálenia v horných a dolných končatinách, hromadenie tekutiny spôsobuje opuch tváre a členkov, hnačka, žalúdočné kŕče a anémia. Nakoniec môže dôjsť k poškodeniu pečene, obličiek a centrálného nervového systému. Nedávne výskumy naznačujú, že zlúčeniny arzénu môžu zvýšiť riziko niekoľko ďalších chorôb vrátane cukrovky, ochorenia pľúc a srdcovocievnych ochorení. Základný výskum naznačuje, že zlúčeniny arzénu môžu spôsobiť ochorenia, ktoré zasahujú prevažne do chemických nositeľov, ako sú hormóny, ktoré pôsobia ako signály v tele regulujúce množstvo procesov [11]. Chronické účinky zlúčenín arzénu na kožu, vrátane zmeny pigmentácie, hyperkeratosisu a rakoviny kože od lekárskeho použitia, ale aj od pitnej vody boli zaznamenané už v 19. storočí. Veľký počet zo série prípadov rakoviny kože arzénom po expozícii cez pitnú vodu boli zaznamenané z Argentíny, Čile, Mexiko a Taiwanu na začiatku 20. storočia. Endemické periférne cievne ochorenie známe ako Black Foot ochorenie vedie k postupnej gangréne dolných končatín [12].





Obr. 4: Ruky človeka vystaveného dlhodobej expozícii arzénom[11]

### 5.2.1.3. Karcinogénne následky

Vyrážky vyplývajúce z vystavenia sa zlúčeninám arzénu môžu nakoniec vyústiť v non-melanónové formy rakoviny kože. Výskumní pracovníci tiež pozorovali vzťah medzi vyšším obsahom arzénu v pitnej vode a zvýšeným rizikom rakoviny mechúra, pľúc, obličiek, pečene a rakoviny prostaty. Zlúčeniny arzénu najčastejšie spôsobujú ochorenia kože, močového mechúra a rakoviny pľúc [11].

### 5.2.1.4. Hygienické normy a kritéria

Maximálne množstvo cudzorodých látok (MCLs) sú vykonateľné federálne normy pre pitnú vodu na zásobovanie vodou. Štúdie uskutočnené v posledných rokoch v mnohých krajinách zistili spojenie medzi expozíciou zlúčeninami arzénu z pitnej vody a zvýšené riziko rakoviny pľúc a močového mechúra [11]. Normy stanovené organizáciou WHO pre kvalitu pitnej vody siahajú do roku 1958. V roku 1958 boli medzinárodné štandardy pre pitnú vodu stanovených 0,20 mg / L ako prípustná koncentrácia zlúčenín arzénu. V roku 1963 bola štandardná norma prehodnotená a znížená na 0,05 mg / L. V roku 1984 bola norma zachovaná. Podľa posledného vydania WHO usmernenia na kvalitu pitnej vody z roku 1993 sú zlúčeniny anorganického arzén zdokumentované ľudské karcinogény. A bola prehodnotená norma a stanovená na 0,01 mg / L. Bola založená ako dočasný pokyn hodnoty pre zlúčeniny arzénu. Bola založená ako zdravotné kritérium, ako vodítko hodnoty zlúčenín arzénu v pitnej vode aby bolo zlúčenín arzénu v pitnej vode menej ako 0,01 mg / L. Pretože je cieľová hodnota obmedzená lemitnými meraniami a 0,01 mg / L je realistický limit pre meranie, tak sa to nazýva pokyn dočasnej hodnoty [13].

### 5.2.1.5. Lekárske vyšetrenia na arzeničnú expozíciu

Pretože sa zlúčeniny arzénu udržia v krvi len niekoľko hodín, považuje sa za zbytočné zisťovať ich množstvo v krvi. Meranie zlúčenín arzénu v moči je považovaný za najspôhlivejší ukazovateľ nedávneho vystavenia sa zlúčeninám arzénu. Vyšetrenia sa môže vykonať do viac ako niekoľkých dní po expozícii. Spotreba rýb alebo mäkkýšov dva dni pred testom moču môže ovplyvniť výsledky testov. Je potrebné sa vyhnúť jedeniu týchto



živočíchov, pretože sú hodnotené z hľadiska expozície zlúčenina anorganického arzenu. Časť zlúčenín arzenu sa ukladá do častí tela bohatých na bielkoviny- kreatin, ako sú vlasy, prsty a nechty na prstoch nôh. Hladiny v týchto tkanivách môžu byť užitočným ukazovateľom expozície z minulosti, ale výsledky môžu byť zavádzajúce, pretože arzén má tendenciu silno sa viazať externe na vlasy a nechty. Arzén viazaný externe na vlasy a nechty nie je absorbovaný [11].

### **5.3. Chróm a jeho oxoanionty:**

#### **5.3.1. Chróm a jeho oxoanionty**

Chróm je 21. najčastejšie sa vyskytujúci prvok v zemskej kôre. Chróm je oxidačno-redukčný kov, ktorý sa vyskytuje ako trojmocný a ako šesťmocný. Tieto dva oxidačné stavy sa líšia svojou toxicitou a mobilitou. Šesťmocný chróm je toxický, ľahko transportný a známy ekologický znečisťovateľ. Trojmocný chróm je nemobilný nad pH 5,5 a skoro netoxický. Zlúčeniny chrómu sú často používané v priemysle ako elektrolyty. Neprečistené toky z mnohých tovární znečisťujú podzemné vody na celom svete. Dohodnuté zachádzanie so šesťmocným chrómom je, že sa prevedie redukciami do triviálneho stavu, v ktorom nepreukazuje toxicitu a mobilitu. Pri tomto spracovaní, ktoré je na princípe zrážania trojmocného chrómu ako  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  je vysoké pH sledované dispozíciou v odvodňovanej kaľe. Väčšia nevýhoda tejto metódy spočíva vo vysokej cene chemikálií používaných pri redukcii na trojmocný chróm. Rozsiahle výskumy vykonávané na nájdenie materiálov pre chromanovú adsorpciu a ukladanie. Adsorpcia zlúčenín šesťmocného chrómu bola zaznamenaná modifikovaným  $\text{TiO}_2$ . Adsorpcia bola zriadená pomalým procesom a saturácia aktívneho miesta bola dosiahnutá po viac ako 24 hodinách. Stopové množstvo zlúčenín šesťmocného chrómu z vodného roztoku bolo adsorbované melainovo-formaldehyvej živice. Materiály boli efektívne pre roztoky s koncentráciou  $0,1 \mu\text{g mL}^{-1}$  zlúčenín šesťmocného chrómu.

Odpadové vody obsahujúce nízke koncentrácie zlúčenín chrómu boli upravené výmennými iónmi živice, ale to si vyžaduje nákladné množstvo živice. Udržiavanie chromanu prírodným kaolinitom úpraveným s povrchovo aktívnym činidlom hexadecyltrimethylammonium bromidom [14]. Chroman ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) je aniontový kontaminant často spojovaný s priemyslom a výrobou energetického odpadu, ktorý je ukladaný do zemskeho povrchu. V úžitkovej vode je chroman regulovanou zložkou, pretože je toxický pre ľudský organizmus, ale aj pre ostatné organizmy, ktoré s vodou znehodnotenou chromanom prídu do styku. Adekvátne ochrana zemskej povrchovej a podzemnej vody je zásoba vody a zmiernenie následkov, kde sa prejavili chemické reakcie medzi chromanom, soľami a podzemnými materiálmi pomaly sa rozpúšťajúcimi, a tým sa dostávajú do podzemných vôd. Oxidy železa a hliníka sa viažu na  $\text{CrO}_4^{2-}$  efektívnejšie pri nízkych, či stredných hodnotách pH. Rovnako ako ostatné kyslé anióny  $\text{CrO}_4^{2-}$  vykazuje pH-závislosť adsorpcie na týchto povrchoch pevných látok vďaka nabíjajúcim a vo vode rozpustených aktinidov. Rovnako ako oxidy Al a Fe, kaolínu obsahujú aj hydroxylované oblasti a chybné lokácie, ktoré môžu byť dôležité miesta pre adsorpciu chrómanových iónov z pôd [15].

### **5.3.1.1. Akútne následky**

U dospelých, je smrteľná, orálne požitá dávka rozpustených zlúčenín chrómu považovaná niekde medzi 50 mg/kg telesnej hmotnosti [16] až 70mg/kg telesnej hmotnosti [17].Klinické znaky toxicity sú vracanie, hnačka, hemoragická diatéza a krvácanie do tráviaceho traktu spôsobuje kardiovaskulárny šok. Ak pacient prežíva asi 8 dní, ďalšie dôsledky sú nekróza pečene [18], rúrové nekrózy obličiek a otrava krvi tvoriacich orgánov [19]. Napríklad 14-rokov starý chlapec, ktorý požil asi 1,5 g dichromanu draselného zomrel o 8 dní neskôr. Bolo zaznamenané aj rozšírenie a opuchy v mozgu chlapca [18].

### **5.3.1.2. Chronické následky**

Boli preukázané chronické účinky zlúčenín trojmocného a šesťmocného chrómu. Medzi najvýznamnejšie rysy patria zmeny na koži a slizniciach, a alergické dermálne a broncho-pľúcne účinky. Dôležité systémové účinky vyskytujúce sa v obličkách, pečeni, v tráviacom trakte, a v obehovom systéme [20]. Zistilo sa príležitostný leukocytosis alebo leukopénia, monocytosis, eozinofílie, zníženie koncentrácie hemoglobínu a predĺžený čas krvácania, ale žiadny z nich neboli konzistentné natoľko, aby slúžili ako spoľahlivé diagnostické testy. Doposiaľ sa nepodarilo zistiť konkrétne scitlivené biochemické testy pre posúdenie chronickej toxicity zlúčenín chrómu. Dlhodobé monitorovanie tehotných žien pracujúcich v závodoch na výrobu dichromov, a tých, ktoré žijú v jej bezprostrednej blízkosti odhalila zvýšené hladiny chrómu v krvi a moči, v porovnaní s tými, u kontrolnej skupiny. Na 32 týždňov tehotenstva, krvná koncentrácia chrómu bola 2,5 mg/liter u žien pracujúcich v závode a 1,2 mg/liter u žien žijúcich v blízkosti závodu 0,19 mg/liter v krvi. Limity pre zlúčeniny chrómu boli odhadnuté v plode a placentárnej tkanive pochádzajúcich z 12.týždňa tehotenstva u žien pracujúcichv továrni na dichromany a neboli vystavené chrómu. V testovacej skupine na chrómových úrovniach 1140 µg/kg v plodových tkanivách a 135 g/kg v placentálnych tkanivách. Žiadne teratogénne účinky neboli objavené [21].

#### ***5.3.1.2.1. Dermatotoxicita, nefrotoxicita, hepatotoxicita***

##### ***Účinky na kožu a sliznicu***

Poznáme niekoľko rôznych typov účinkov na kožu a sliznicu, ktoré sú dôsledkom expozície chrómu. Hlavnými črtami sú:

- a) Primárne podráždenie: vrede, podráždenie pokožky
- b) Alergická kontaktná dermatitída: ekzémy a vyrážky

Ako dôsledok kontaktu so zlúčenina chrómu môže vznikat' podráždenie kože, prejavujúce sa ostrou hyperémiou, ako aj vyrážkami. Avšak veľkými problémami v primárnom podráždení pokožky sú vrede, ktoré sa často nazývajú chrómanové otvory alebo chrómanové preležaniny. Výskyt tvorenia vredov je pravdepodobný medzi pracovníkmi, ktorí prídu do kontaktu s vysoko koncentrovanou kyselinou chromitou, chromanom, alebo dichromanom sodným, alebo draselným, alebo aj dichromanom amónnym. Neznamená to však, že to je výsledok kontaktu s trojmocným chrómom. Vred sa môže vyvinúť, ak sa zlúčeniny chrómu ako prachu, alebo kvapaliny dostanú do kontaktu s otvorenou ranou na koži, ako sú odreniny, poškriabané časti pokožky, prepichnutá časť pokožky, alebo akokoľvek inak porušená pokožka. Priaznivé oblasti pre rozvoj vredou sú oblastí nechtov, ohyby nad kĺbmi, články prstov, zadná časť ruky a predlaktia [22]. Primárne podráždenie, ktoré môžeme

pripísať šesťmocnému chrómu, ako soli trojmocného chrómu nie sú považované za schopné vyprodukovať takéto účinky. Avšak, pri dlhodobej expozícii soľami trojmocného chrómu boli zaznamenané kožné lézie. Menej výrazne, ako po expozícii solí šesťmocného chrómu [23]. Obvykle chromanová preležanina, nebýva dlhodobá, a trvá asi 3 týždne po expozícii. Neexistuje žiaden dôkaz, že vredy prejdú zhubnej do formy. Okrem toho prítomnosť chrómanových vredov neovplyvňuje zvyšovanie precitlivenia na chromany a o tom svedčia náplasti na testovanie s 0,5% roztokom  $K_2Cr_2O_7$  [24]. Perforácia nosnej priehradky bola jedným z hlavných chronických ochorení pracovníkov, ktorí prišli s chromanmi a kyselinou chromitou do kontaktu [25, 20]. V skupine 100 osôb, ktoré boli v neustálom kontakte s chromanmi bolo 44 postihnutých povrchovou ulceráciou na prednej prepážke nosovej sliznice. 21 ľudí malo hlboké vredy a perforáciu chrupkovej časti nosnej priehradky. Perforácie na nosnej priehradke a jazvové zmeny boli pozorované u ľudí s 3 a viac rokmi služby. Vredovité lézie vznikli za 2 roky práce s chromanmi. Dodatočný dôsledok vplyvu na nosnú sliznicu membrány je strata zmyslu čuchu a chuti [26].



Obr. 5: Dolné končatiny postihnuté vredmi po expozícii oxoaniontami chrómu [8]

### **Účinky na obličky**

Na začiatku tohto storočia boli chromany a kyselina chromitá príležitostne používané ako liečebné chemikálie pri niektorých kožných ochoreniach. Smrteľné prípady akútneho zápalu obličiek spôsobené albumínom a hyalinnínom. Z pitiev vyplynulo že šlo o tubulárnu nekrózu, ale nie glomerulárneho poškodenia [27]. Rozvíja sa akútna toxická gastroenteritída, nasleduje arteriálna hypotónia. V samovražedných prípadoch len niekoľko hodín po požití 1,5 - 10 g dichromanu draselného. Do 2 - 4 dní boli pri všetkých pacientov rozvinuté príznaky s akútnym zlyhaním obličiek, oligúrie, anurie, a hyperhydratácie a aj dôkazy o akútne toxickej hepatitíde. Poškodenia obličiek sa tiež objavili v priemysle, ako výsledok havarijného ožiarenia kože veľkým množstvom chromanov, hlavne keď sú spojené s rozsiahlym poškodením kože [28].

### **Účinky na pečeň**

Štatistiky o chorobách pečene sa málokedy zverejňujú samostatne, pretože sú zvyčajne zahrnuté do skupiny chorôb zažívacieho traktu. V chromanovom priemysle boli hlásené ochorenia rovnakou rýchlosťou, ako v mnoho iných odvetviach. Federálna agentúra pre bezpečnosť v USA vyšetrovala 14 ochorení pracovníkov z chromanového odvetia hlásených

ako ochorenie "rozšírenej pečene". Zistilo sa však, že tieto prípady nie sú spojené v rovnakom časovom sektore. Epidemiologické štúdie vykazujú nízky počet o cirhóze pečene pracovníkov vystavovaných expozícii chromanov. Po požití vysokých dávok dichromanu draselného bola zaznamenaná nekróza pečene a prekrvená pečeň [29].

### **5.3.1.2 Karcinogénne účinky**

Prvé epidemiologické štúdie boli zaznamenané v USA v 1948. Údaje o úmrtnosti boli založené na záznamoch zo skupiny životných poistiek zo 6 tovární na výrobu zlúčenín chrómu. Štúdie uvádzali, že 21,8 % všetkých mŕtvych v rokoch 1938 až 1947 v chrómanových fabrikách boli spôsobené rakovinou dýchacích ciest v porovnaní s 1,4 % v kontrolnej skupine. Počet úmrtí na rakovinu priedušiek a pľúc bol 28-krát väčší než na kontrolnej skupine. V jednej z týchto fabriek bol počet úmrtí na rakovinu 15-krát väčší ako v celkovej populácii v oblasti, kde bola fabrika umiestnená [30]. USA PHS v roku 1953 študovala riziko rakoviny dýchacích ciest v týchto 6 fabrikách a odhadla relatívne riziko na 28,9 % priemernej úmrtnosti na rakovinu mužov pracujúcich v týchto fabrikách medzi rokmi 1940 a 1948. Okrem týchto štúdií, kde boli príčiny smrti prevzaté z poistenia, alebo zo záznamov úmrtných listov.

Existujú štúdie, ktoré používajú iba prípady diagnostikované podľa autopsie alebo biopsie. Dve nemocnice v blízkosti najväčšej chromanovej elektrárne v USA boli požiadané, aby poskytli z históriu všetkých diagnostikovaných prípadov od roku 1924 až do roku 1946. Boli vyžiadané prípady rakoviny pľúc a priedušiek, ktoré boli potvrdené histopatologicky. Kontrolná skupina vytvorená z nepotvrdených prípadov rakoviny bola zoradená individuálne podľa veku, pohlavia, dátumu prijatia. Z 290 prípadov rakoviny 3,26 % bolo zamestnaných v chromanovej fabrike. Percentuálny podiel rakovinou postihnutých pracovníkov chromanových fabriek bol 28,6 krát mužskej populácie na mesto. Fabrika podieľajúca sa na tejto štúdii bola po objavení problémov s rakovinou prestavaná v roku 1950. Nové štúdiá z tejto fabriky po jej prestavaní boli vytvorené za účelom zistenia, či riziká rakoviny boli odstránené. Vyšetrenie fabriky sa týkalo 438 úmrtí u 2101 mužov, ktorí boli pôvodne zamestnaní medzi rokmi 1945 až 1974 a boli zamestnaní vo fabrike viac ako 90 dní, a ktorí zomreli medzi rokmi 1945 až 1977. Štandardizovaný pomer úmrtnosti na zhubné nádory v priedušnici a prieduškách a pľúc bol 202. Úmrtia na rakovinu v meste, v ktorom bola umiestnená fabrika boli použité na výpočet očakávaného počtu prípadov. V rokoch 1960 až 1977 sa v novo vystavanej fabrike u pracovníkov nepreukázali žiadne prípady respiračnej rakoviny. Vzhľadom na dlhé latentné obdobie, je to potrebná neustála kontrola [31]. V ďalšej štúdii v roku 1956 na pracovníkov vo výrobnej fabrike na chrómvo Veľkej Británii, kde miera úmrtnosti na rakovinu pľúc bola 3,6 krát väčšia ako pre Anglicko a Wales. V následných štúdiách na 2715 mužoch, ktorí pracovali v továrni na produkciu trojmocného chrómu vo Veľkej Británii v rokoch 1948 až 1977 sa zistilo 116 úmrtí na rakovinu pľúc. Od premeny jedného závodu, ktorý je ešte v prevádzke sa relatívne riziko rakoviny pľúc znížilo z viac ako 3 % až o 1,8 % [32]. Dve epidemiologické štúdie boli vykonané aj v japonskom priemysle zaoberajúcom sa chrómom. V jednom zo závodov sa vyskytlo 5 úmrtí na rakovinu pľúc medzi rokmi 1960 až 1973 na 136 zamestnancov, ktorí boli vystavení viac ako 9 rokov expozícii chrómom, kde bol štandardizovaný pomer úmrtnosti 1510. V inom zariadení, kde úmrtnosť na rakovinu dýchacích ciest bola určená pre 896 mužov, ktorí pracovali v závode v rokoch 1918 až 1975 a boli riadené až do 1978, pričom bol štandardizovaný pomer úmrtnosti 920 [33]. V Nemecku boli štúdie vykonané v dvoch závodoch produkujúcich

chromany. Porovnanie štandardizovaného pomeru úmrtnosti na rakovinu pľúc v období 1948 až 1979 pre tieto 2 skupiny bol pozorovaný jasne klesajúci trend. V prvom závode, v rokoch 1948 až 1952, bol štandardizovaný pomer úmrtnosti 512, a pre 1978 až 1979 bol 98. Pri ostatných fabrikách, zodpovedajúce čísla sú 1905 a 150 [34]. Najnovšie údaje naznačujú znižujúce riziko postihnutia rakovinou blížiac sa frekvencii u neexponovaných ľudí. To je výsledkom pracovných hygienických a technologických opatrení, najmä zmeny v priamej výrobe spracovania z chrómovej rudy, ktorá minimalizuje obsah karcinogénnych zlúčenín chrómu v rámci procesu. Ďalšie štúdiá, ktorá sa zamerala na 30000 zamestnancov veľkej chemickej fabriky v období rokov od 1921 až do obdobia 1970 v Nemecku. V období od 1957 až do 1970 bolo zhodnotených 588 malignít u mužov a 170 u žien. V roku 1971 bolo zaznamenaných 108 nových malignít u mužov a 29 žien. V chromanových továrňach bola miera všetkých zhubných nádorov vysoko nad priemerom. Továrň vyrábala katalyzátory priamo na reakcie kyseliny chromitej a oxidy železa(III) a kyseliny dusičnej. Vzdušná koncentrácia chrómu nebola v správe hlásená, ale bolo uvedené, že došlo ku krátkodobej expozícii nad 400  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Počet zhubných nádorov bol 852 na 10000 zamestnancov. Pri personále, ktorý nebol vystavený expozícii bol výskyt zhubných nádorov bol 84 na 10000 zamestnancov. Približne 86% všetkých tých zhubných nádorov boli fajčiari a 78% tých, ktorí boli bez malígných nádorov boli tiež fajčiari, čo ukazuje, že fajčenie je mätúci faktor [34].

### 5.3.2. Hodnotenie zdravotného riziká pre ľudí

Nízka koncentrácia zlúčenín chrómu je všadeprítomná v životnom prostredí. Za normálnych podmienok expozícia človeka zlúčeninami chrómu nepredstavuje toxikologické riziko, ale je potrebné zdôrazniť, že nedostatočné množstvo príjmu chrómu môže viesť k deficitu. Vzdušná koncentrácia zlúčenín chrómu, prevažne trojmocného, je obvykle pod 0,1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  a je veľa miest, kde je koncentrácia pod detekčným limitom. Koncentrácia zlúčenín chrómu v riečnej vode je zvyčajne v rozmedzí od 1 do 10 mikrogramov / liter, a to nepredstavuje takmer žiadne zdravotné ohrozenie. Pitná voda z mestskej zásobárne vody neprispieva viac ako niekoľko mikrogramov zlúčenín chrómu k dennému príjmu človeka, ale v niektorých oblastiach, kde nie je voda prečistená a môže byť kontaminovaná odtokom odpadnej vody z priemyselných zdrojov a môže prispieť významným množstvom zlúčenín chrómu. Oceány obsahujú menej ako 1 g/liter.

Denný príjem zlúčenín chrómu prostredníctvom potravín sa výrazne líši medzi jednotlivými regiónmi. Typické hodnoty sú v rozmedzí 50 až 200 mikrogramov / deň, čo nepredstavuje problém toxicity. Avšak existujú aj oblasti so značnou expozíciou chrómu. V minulosti pri ťažbe chrómných rúd bol tvorený prach obsahujúci chróm, ktorého úroveň sa pohybovala na úrovni až 20  $\text{mg}/\text{m}^3$  v rôznych ťažobných miestach. Ostatné expozície sa pohybovali na úrovni až 150  $\text{mg}/\text{m}^3$  a pozostávali z prachu obsahujúceho až 48% chrómu vo forme ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). To sa však mohlo stať len vo fabrikách na výrobu šesťmocného chrómu vo vzdušnom stave. Avšak, po vykonaní ochranných opatrení na ferochróm sa koncentrácia vzdušného šesťmocného chrómu na výrobných miestach znížila na úroveň 30 - 60  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Zdravotných účinkov v dvoch spoločných oxidačných stavov chrómu sú tak zásadne odlišné, že musia byť posudzované oddelene. Vo forme trojmocných zlúčenín, je chróm základnou živinou a je pomerne málo toxický pre človeka a iné druhy cicavcov. Šesťmocný chróm je vyrábaný oxidáciou prirodzene sa vyskytujúcich minerálov trojmocného chrómu. Zlúčeniny šesťmocného chrómu môžu ľahko preniknúť do biologických membrán a tak môžu ľahko komunikovať s potrebnými zložkami bunky, vrátane genetického materiálu, ktorý môže

poškodiť prostredníctvom oxidácie a komplexu, čo vyplynie do trojmocných druhov. Na druhej strane, oxidácia trojmocného chrómu nebola preukázaná v živom organizme, a pre praktické dôvody je redukcia šesťmocného chrómu na trojmocný chróm v pľúcach a iných živočíšnych tkanivách nevratná [4].

## 6. Metódy stanovenia a odstránenia prvkov z vôd

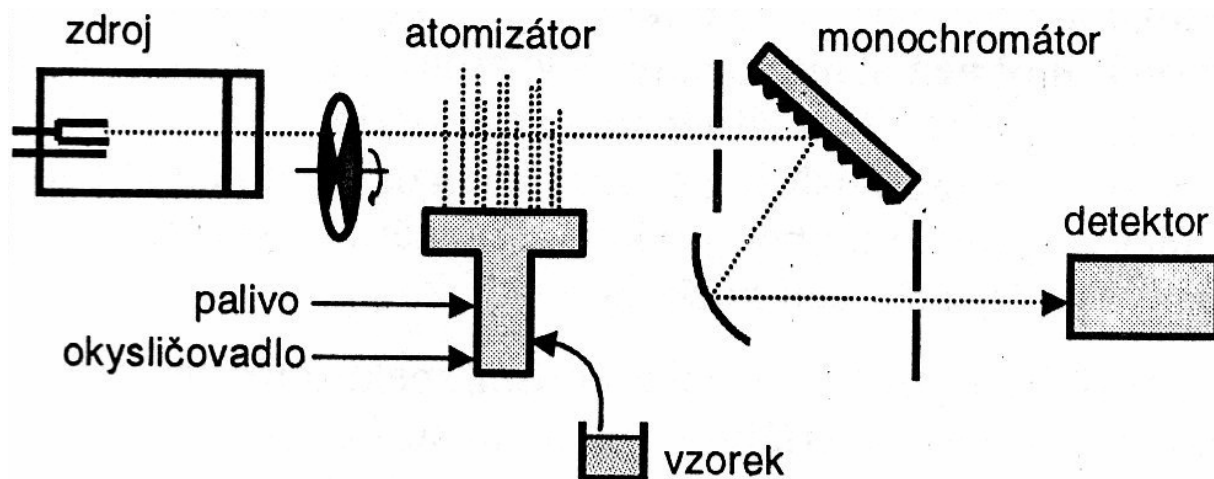
### 6.1. Metódy stanovenia

K stanoveniu prvkov vo vzorkách vody je možné použiť niekoľko rôznych metód, ktoré sa líšia v medziach detekcie, náročnosti na prevedenie a prístrojové vybavenie. Bežne sa aplikujú hlavne dve skupiny metód, výnimočne sa používajú i metódy ďalšie:

- a) metódy atómovej spektroskopie
- b) metódy voltametrické
- c) metódy ostatné

a) Metódy atómovej spektroskopie môžeme rozdeliť na metódy absorpčné, emisné a fluorescenčné s tým, že metódy absorpčné sa delia ďalej na metódy s atomizáciou plameňom, metódy s atomizáciou elektrotermickou a pre niekoľko prvkov je možné použiť metódu hydridovú [35].

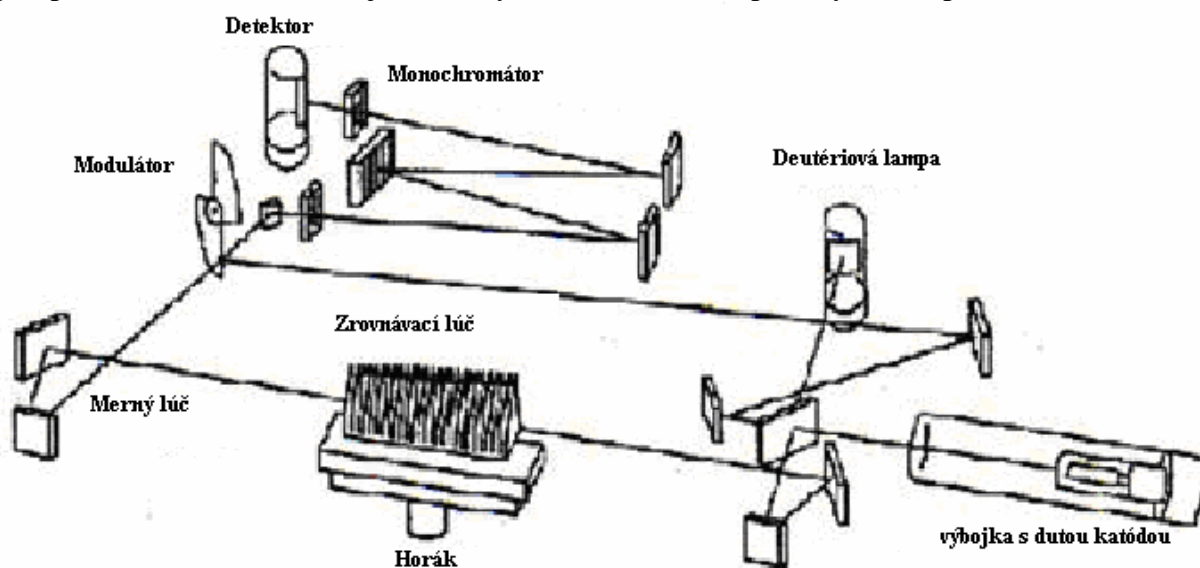
Atomová absorpčná spektrometria slúži k elementárnej kvantitatívnej analýze kovových prvkov v nízkych koncentráciách. Lambertov-Beerov zákon býva dobre splnený pre koncentrácie  $0,1 - 100 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$  pri plameňovej atomizácii, v jednotkách  $\text{ng}\cdot\text{ml}^{-1}$  pri elektrotermickej atomizácii. Pracuje sa metódou atomizačnej krivky alebo štandardného prídavku. Pri elektroagnetickej atomizácii je ako miera obsahu prvky vyhodnocovaná výška prechodného signálu, alebo plocha uzavrená krivkou jeho závislosti na čase. Dá sa použiť pre viac ako 60 prvkov periodickej tabulky. Niektoré prvky (As, Sb, Bi, Ge, Sn, Pb atď) sa prevádzajú na prchavé hydridy v hydridovom generátore. Na vzorek sa v ňom pôsobí tetrahydridoboritanom sodným v kyslom prostredí. Pri reakcii sa vyvíjajú hydridy príslušných kovov, ktoré unáša prúd argónu do atomizátoru. Ide o veľmi citlivú metódu dosahujúcu citlivosť  $\text{ng}$  na  $1 \text{ ml}$  vzorku a pri elektrotermickej atomizácii sa dá detekovať až  $\text{pg}$  v dávke vzorku. Používa sa napríklad pre analýzu pitných a úžitkových vôd, v lekárstve, potravinárstve, na sledovanie obsahu ťažkých kovov v životnom prostredí. Podstatou metódy je absorpcia vhodného elektromagnetického žiarenia voľnými atómami v plynnom stave. Štrbina monochromátoru prepúšťa interval vlnových dĺžok o šírke  $0,5 \text{ nm}$ , zatiaľ čo absorpčná čiara je široká len asi  $0,002 \text{ nm}$ . Znamená to, že keby sa použil polychromatýcký zdroj, na detektor by prechádzalo v značnej miere neabsorbované žiarenie blízke absorbovanej vlnovej dĺžky. Z týchto hodnôt vyplýva, že pri úplnej absorpcii sledovanej čiary by bol žiarivý tok dopadajúci na detektor znížený iba o  $0,4 \%$ . Taký prístroj by bol málo citlivý. Preto je nutné ako zdroj žiarenia použiť rovnaký prvok, aký chceme stanovovať. Ten nám emisiou žiarenia bude poskytovať práve požadované vlnové dĺžky. Absorbovať sa bude iba časť žiarenia, ktorá bude svojimi vlnovými dĺžkami odpovedať rezonančným čiarom. Rezonančných čiar je oveľa menej ako emisných čiar. Preto je absorpčné spektrum jednoduchšie ako emisné spektrum. Pre meranie sa vybere čiara, pre ktorú je splnená najväčšia absorpcia žiarenia [35].



Obr. 6: Schéma atómového absorpčného spektrometra [35]

Atomová emisná spektrometria je založená na sledovaní emisií elektromagnetického žiarenia voľnými atómami látok v plynnom stave. Atómový emisný spektrometer sa skladá z budiaceho zdroja, optického spektrometra a elektroniky s výpočtovými systémom. Budiaci zdroj dodáva energiu potrebnú pre vyvolanie emisií žiarení atómov vzorku. Vzorek sa prevádza z tuhej fázy alebo roztoku do plynnej fázy, v ktorom nastane atomizácia a excitácia elektrónu. Pri atómovej emisnej spektrometrii rozoznávame tri druhy budiaceho zdroju. Iskrový výboj je opakujúci sa krátkodobý vysokopamäťový elektrický výboj. V iskre sa dosahuje teploty viac ako 12000 K, preto spektrum obsahuje mnoho čiar. Pre výbornú reprodukovateľnosť sa používa hlavne v kvantitatívnej analýze kovov. Oblúkový výboj je trvalý elektrický výboj medzi dvoma elektródami, z ktorých katóda je z kovového vzorku. Spotreba vzorku je väčšia ako u iskrového výboja. Dosahuje sa teploty 4000 až 8000 K. Čiar je v spektre menej, ale sú vďaka trvalosti výboja intenzívnejšie. Vzhľadom k citlivosti je vhodný k stanoveniu stopových prvkov a ku kvalitatívnej analýze. Stály oblúkový výboj dáva horšie reprodukovateľné výsledky a v dnešnej dobe sa už prakticky nepoužíva. V dnešnej dobe sa používa tzv. riadený elektrický oblúk, ktorý je až 600 krát za sekundu prerušovaný. Iskrový a oblúkový zdroj pracuje s dvoma elektródami. Elektródy sú buď kovové alebo grafitové. V prípade, že je analyzovaným vzorkom kov, môže byť použitý ako jedna z elektród. Nevodivé vzorky sú zmiešané s grafitovým práškom a umiestnené do priehlbiny spodnej elektródy [35]. Plazmový zdroj dovoľuje analyzovať vzorky z roztoku. Používa sa indukčne viazaný plazmový výboj. Plazma vzniká pôsobením vysokofrekvenčného elektromagnetického poľa pomocou indukčnej cievky v prostredí argónu a jej teplota je až 10000 K. Do nej je vnášaný aerosol roztoku vzorku v argóne. Plazmový horák je z taveného kremeňa a je chladený argónom alebo dusíkom. Plazmový zdroj umožňuje analýzu veľmi malých vzorkov i nekovových materiálov s vysokou citlivosťou. Je to v dnešnej dobe najrozšírenejší zdroj. Optický spektrometer rozkladá žiarenie budiaceho zdroja na jednotlivé spektrálne čiary a meria ich intenzitu. Nároky na oddelenie čiar sú vysoké a môžu byť požadované rozlišovanie čiar vzdialených niekoľko stotín nm. Vstupná štrbina je široká asi 1  $\mu\text{m}$  a obmedzuje šírku vstupujúceho žiarenia. Úpravou jej plochy sa vykonáva presné nastavenie alebo korekcia nastavenia spektrometra tzv. profilácia. Simultánne optické emisná spektrometre merajú súčasne niekoľko vybraných spektrálnych čiar. Obsahujú toľko výstupných štrbín nastavených na spektrálne čiary prvkov a toľko fotonásobičov, koľko prvkov na spektrometri chceme merať. Namiesto o monochromátore hovoríme v tomto

prípade o polychromátore. Môžeme merať až niekoľko desiatok prvkov naraz. Výsledky získame rýchlo, ale prístroj je drahý. Prvky, ktoré chceme na prístroji merať a ich predpokladané koncentrácie, je nutné výrobcovi definovať pred výrobou spektrometra [35].

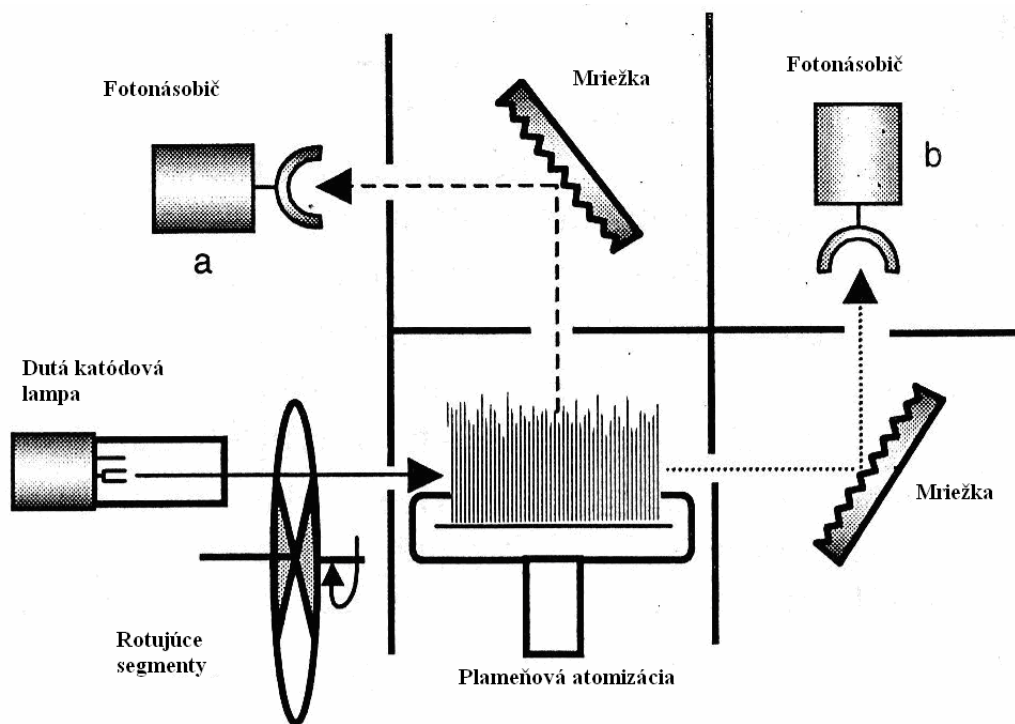


Obr. 7: Schéma emisného absorpčného spektrometra [35]

Plameňová fotometria je modifikácia atómovej emisnej spektrometrie, v ktorej je budiacim zdrojom plameň. Vzorek vo forme roztoku je nasávaný do prúdu okysličovadla, ktoré sa miesia s plynným palivom. Zmes horí v horáku. Teplota plameňa sa volí kombináciou okysličovadla a paliva a býva v rozmedzí asi 2000 až 3000 °C. Ako merací prístroj je možné použiť atómový absorpčný spektrometer s plameňovou atomizáciou, v ktorej není prítomná dutá katódová lampa. Plameňové spektra majú vzhľadom k nízkej teplote budiaceho zdroja málo čiar. Hodí sa pre ľahko buditeľné prvky, ktorými sú alkalické prvky [35].

Atómová fluorescenčná spektrometria sleduje patrí medzi metódy menej využívané. Atómová fluorescenčná spektrometria sleduje emisiu žiarenia plynnými atómami, ktoré boli excitované absorpciou elektromagnetického žiarenia. Fluorescenčné spektra sú veľmi jednoduché, pretože excitácia čiarovým zdrojom je selektívna. Detekcia nevyžaduje sofistikovaný optický systém. Akékoľvek emisie pozadia môžu byť ľahko korigované modulovaním excitačného zdroja známou frekvenciou alebo mechanicky rotujúcimi zrkadlovými segmentami. Atómová fluorescenčná spektrometria zdieľa s atómovou absorpčnou spektrometriou nevýhodu požiadavky excitačného zdroja pre každý prvok. Pretože fluorescencia nie je príliš účinný proces, duté katódové lampy musia produkovať vysokú intenzitu žiarenia, čo zkracuje ich životnosť. Navyše, neexistujú vhodné lampy pre všetky prvky. Drahým riešením tohto problému je laditeľný laser. Pre stanovenie ortuti vo vode a v ovzduší bol vyvinutý fluorescenčný detektor, ktorý meria fluorescenciu pár kovovej ortuti [35].





Obr. 8: Schéma kombinovaného atómového absorpčného (b) a fluorescenčného (a) spektrometer [35]

b) klasické voltametrické metódy, medzi ktoré sa zaraďuje voltametria a polarografia. Tieto metódy pracujú na princípe, kde sa medzi dvojicu elektród ponorených v roztoku elektrolytu vkladajú meniace sa napätia a sledujeme prechádzajúci prúd. Jedna z týchto elektród je polarizovateľná a slúži ako pracovná (merná), druhá je nepolarizovateľná a slúži ako zrovnávací elektróda. Zo závislosti prúdu na napätí určujeme druh a obsah analytu. Vo voltarometrii sa používajú stacionárne polarizovateľné elektródy ako sú pevné elektródy, ortuťové filmové elektródy, stacionárna ortuťová kvapková elektróda. Metódy s odkvapkávajúcou ortuťovou kvapkovou elektródou majú názov polarografie[35].

### 6.1.1. Analytické metódy stanovenie chrómu

Veľké množstvo literatúry o analýze chrómu bolo preskúmaných US EPA. V rozlišovaní analytických metód musíme rozlíšiť dve kategórie. Tou prvou sú metódy pre meranie rozsahu, potenciálne toxickú koncentráciu chrómu ako cudzorodej látky, a tou druhou sú metódy analýzy pre chróm ako základnú živinu. Prvá kategória vyžaduje spoľahlivé stanovenie chrómu v mg/kg, druhá vyžaduje väčšiu citlivosť, napríklad určiť presnú koncentráciu chrómu v moči na niekoľko stoviek ng/liter[36].

Citlivosť inštrumentálnej analýzy pre stanovenie chrómu nepredstavuje žiadne problémy pre koncentrácie v mg/kg. Rozsah a množstvo techník môže poskytnúť uspokojivú presnosť a správnosť. Na druhej strane, citlivosť prístroja pre stanovenie chrómu v ng, alebo  $\mu\text{g} / \text{kg}$ , je dosah prísne obmedzený, a v súčasnosti nie jeden spôsob, ktorý by bol celkom uspokojivý. V biologicky aktívnych koncentráciách sú v blízkosti hranice detekcie najcitlivejšie metódy, ako je neutrónová aktivačná analýza alebo plameňová atómová absorpčná spektrometrie [37].

Dva špeciálne problémy v analýze chrómu môžeme byť kontaminácia, a prípadná stratu vyparením, alebo tvorbou ohňu vzdorných zlúčenín počas prípravy vzorkov. Kontaminácia je vážny problém pri meraní nízkych koncentrácií v krvi alebo moči. Prach v laboratóriách môže

obsahovať chróm v koncentrácii až 700 mg/kg. Čo je asi 6 rádov vyššia koncentrácia, ako je koncentrácia v moči, ktorá je 0,2-0,7  $\mu\text{g/liter}$  [38]. Inými slovami, kontaminácia jedného ml vzorku moči iba 1 mikrogramom prachu zvýši koncentráciu chrómu až dva-krát. Druhým problémom sú potenciálne straty počas prípravy vzorku. Existujú dôkazy z niekoľkých štúdií, že niektoré metódy prípravy vzorkov, ako je zahrievanie, alebo lúhovanie v kyseline v otvorených systémoch, môže viesť k strate zistiteľných koncentrácie chrómu [39]. Sú k dispozícii mnohé analytické metódy pro stanovení stopového množstva chrómu a to často na 0,001 mg / kg. Medzi ne patria plameňová atomová absorpčná spektrometrie, atomová emisná spektrometria s rôznymi excitačnými zdrojmi (s indukčne viazanou plazmou je obzvlášť výhodné), plynová chromatografia, rozkladné alebo nerozkladné neutrónové aktivačné analýzy a hmotnostná spektrometria pomocou dvojitého, izotopového riedenia. V závislosti na konkrétnom vzorku na základe preskúšania, ako aj vybrané analytické techniky pre stanovenie, mokrých alebo suchých mineralizačných postupov môže byť potrebné zničenie organickej alebo anorganickej matice a minimalizovať interferenčné účinky medzi prvkami alebo matricami. Stanovenie veľmi nízkej koncentrácie chrómu v chróme nevystavenom biologickom materiále (živočíšne a ľudské tkanivá, krv, moč, potraviny, rovnako ako voda a vzduch) je veľmi ťažké a je ešte veľa problémov, ktoré je potrebné vyriešiť. Presné zhodnotenie expozície človeka a nutričné požiadavky chrómu sú závislé na spoľahlivých výsledkoch analýz. Koncentrácia chrómu v krvi, moči sú blízko, alebo menej ako 1 g/kg, čo je blízko hranici detekcie aj najcitlivejších analytických metód. Tak, ako dohoda o "normálnej" hladine chrómu medzi analytickými odborníkmi bola zlá, a výsledky z medzilaboratórnych porovnaní sa značne líšia zvyčajne o jeden rád. Až v posledných rokoch bola dosiahnutá dohoda, že "normálna" koncentrácia chrómu v neexponovanej krvi a moči je v rozmedzí 0,1 až 0,5  $\mu\text{g} / \text{liter}$ . V tomto spojení rozsahu, je nielen citlivosť konečným určujúcim krokom, ktorý je obmedzujúci. Predchádzajúce kroky v odbere vzoriek, prípravu, a trávenie, sú rovnako dôležité.

Kontaminácia, ľahko spôsobená prostredníctvom vzorkovacieho nástroja a prachu pri odbere, musí byť starostlivo kontrolovaná. Tráviace postupy majú zásadný význam. Príliš neopatrné zaobchádzanie za tepla alebo pri niektorých kyselinách môže spôsobiť stratu chrómu. Len málo biologických, štandardných, referenčných materiálov, certifikovaných pre chróm, sú k dispozícii a takmer všetky staršie a väčšina z posledných, uverejnených údajov neboli kontrolované pomocou certifikovaných noriem. Z tohoto dôvodu kvantitatívne údaje o chrómových koncentráciách v rozmedzí <1 - 100 g/kg v biologických materiáloch je potrebné brať do úvahy ako neisté, a opatrne sa musia používať pri interpretácii ich zdravotnej závadovosti. Diferenciálna analýza pre rôzne druhy chrómu má veľký vedecký a verejný význam pre zdravie. S ohľadom na značné rozdiely v biologickej dostupnosti a na toxicitu šesťmocného chrómu (Cr VI) v porovnaní s trojmocným (Cr III). Hoci sa metódy založené na extrakcii rozpúšťadlom, s alebo bez predchádzajúcej oxidácii. Rozdiely medzi týmito dvoma oxidačnými stavmi sa dajú vypožorovať z analytických dát. Pochopenie chemických a fyzikálnych princípov zvyšuje pravdepodobnosť stanovenia chrómu, a tým sa existujúce metódy stávajú lepšimi a vyvíjajú sa ďalšie metódy. V súčasnosti však analýzy pre chróm vyžadujú dômyselný postup a plnú pozornosť vysokokvalifikovaného analytického chemika. Metódy na stanovenie chrómu v biologických a environmentálnych vzorkoch sa rýchlo rozvíjajú. Ako dokazuje skutočnosť, koncentrácia chrómu v krvi a moči neexponovaných predmetov, hlásená ako normálna, boli opravené smerom nadol o 2 rády. Tento vývoj nie je len kvôli rastúcej právomoci odhaľovania a špecifickosti novších metód, ale aj pre lepšie spôsoby kontroly znečistenia, ktoré sú k dispozícii. Z týchto dôvodov je potrebné všetky

údaje o hladine chrómu v krvi a moču (najmä prvé výsledky), interpretovať opatrne až po kontrole všetkých experimentálnych údajov. Naproti tomu, výsledky analýz týkajúcich sa oveľa vyššej hladiny chrómu v potravinách a ľudských tkanivách sa nezmenili, a tak môžu byť prijímané s väčšou dôverou.

### 6.1.2 Analytické metódy stanovenia arzénu

Jednou z prvých metód pre stanovenie celkového arzénu bola Gutzeitova metóda [40]. Spektrofotometria s využitím dietylkarbamidu strieborného (SDDC) komplexu je klasická metóda pre stanovenie arzénu v rozmedzí 1-100 mikrogramov [41]. Arzén je redukovaný na arzan buď granúlovaným zinkom v kyseline chlorovodíkovej, alebo borohydridom sodným. Arzan reaguje s SDDC v pyridíne a vstrebávaný na červeno sfarbený komplex je poznateľný pri 533 nm. Veľký počet štúdií označuje SDDC ako spôsob štandardnej metódy analýzy pre arzén. Arzeničné ióny reagujú s molybdenanom amónnym za tvorby komplexu, ktorý v prípade, že redukuje, vytvára zlúčeninu modrej farby [42]. Za priaznivých podmienok je limit detekcie takmer 0,1 µg. Prispôbenie sa metódy bolo využité na určenie množstva fosforečnanov, arzeničnanov a arzenitanov v morskej vode. Táto metóda je použiteľná pre vzorky morskej vody s koncentráciou arzénu nižšej ako  $3 \times 10^{-6}$  mol / liter. Presnosť je v rozmedzí  $\pm 0,015 \times 10^{-6}$  mol / liter. Atómová absorpčná spektrofotometria (AAS) nadobúda na popularite ako metóda pre stanovenie celkového arzénu. Citlivosť pri použití obyčajného plameňa typu AAS pre arzén v roztoku je pomerne slabá. Detekčné limity sú v 0,5-1 mg / liter [43].

## 6.2. Technológie pre odstraňovanie arzénu

V niektorých oblastiach, arzénom kontaminovaná voda bude bohatá, a voľné zdroje arzénu budú obmedzené alebo znečistené inými zlúčeninami. V týchto oblastiach môže byť najefektívnejšia metóda odstránenie arzénu z kontaminovanej vody, aspoň ako krátkodobé opatrenia. Boli vyvinuté mnohé technológie pre odstránenie arzénu. Väčšina zo zdokumentovaných skúseností bola z veľkých komunálnych vôd, ale niektoré technológie môžu byť uplatňované na úrovni spoločnosti, alebo na úrovni domácností. Všetky technológie na odstránenie arzénu sa opierajú o niekoľko základných chemických procesov [44].

Medzi metódy pre odstránenie arzénu patrí metóda oxidačno redukčná. Reakcie, ktoré redukujú alebo oxydujú chemikálie, menia ich chemickú formu. Tieto reakcie neodstraňujú arzén z roztokov, ale sú často používané pre optimalizáciu ďalších procesov. Väčšina metód pre odstránenie arzénu sú veľmi účinné pri odstraňovaní päťmocnej formy arzénu, pretože trojmocná forma je prevažne menej jedovatá pri pH 9,2 preto mnohé systémy zahŕňajú oxidačný krok ku konverzii z arzeničanu na arzenitan. Oxidácia sama neodstráni arzén z roztoku, ale musí byť spojená s odstraňovacím proces, ako je koagulácia, adsorpcia a iónová výmena. Arzenitan môžeme priamo zoxidovať radou iných chemických látok, vrátane plynného chlóru, hypochloritu, ozónu, manganistanmi, peroxidom vodíka a fentonovým reagentom. Niektoré tuhé látky, ako sú oxidy mangánu môžu zoxidovať arzén. Ultrafialové žiarenie môže byť katalyzátorom na oxidáciu z arzenitanu v prítomnosti iných oxidantov, akým je kyslík. Priame UV oxidácia Arsenitanu je pomalá, ale môže byť katalyzovaná prítomnosťou sulfidov [45], železitých iontov [46] alebo citranov [47]. Chlór je rýchly a účinný oxidant, ale môže viesť k reakciám s organickú hmotu, produkujúcim jedovaté trihaomethanes ako by-produkty. Chlór je všeobecne dostupný na celom svete, i keď v prípade nesprávneho skladovania môže stratiť svoju účinnosť veľmi rýchlo. V Európe, a čoraz viac aj v USA, je ozón používaný ako oxidant. V rozvojových krajinách, nie je ešte

ozón tak široko používaný. Ozón v dávke 2 mg / L, v kontakte s vodou v čase 1 minútu pred flitraciou, bol preukázaný, že je účinný v oxidácii železa a mangánu, v rovnakej dobe odstraňovania arzenu a iných kovov pod hranicou detekcie [48]. Na podobné dávky ozónu, bolo preukázané, že arzén má polčas rozpadu asi 4 minúty [49]. Ozón je tiež silný dezinfekčný prostriedok, ale na rozdiel od chlóru, nie je trvalo uložený v upravenej vode. Manganistan efektívne oxiduje arzén spolu s Fe(II) a Mn(II). Je to slabý dezinfekčný prostriedok, aj keď je možné vyrábať bakteriostatický účinok. Manganistan draselný (KMnO<sub>4</sub>) je široko dostupný v rozvojových krajinách, kde je použitý ako lokálne antibiotikum v menších dávkach. Je pomerne stabilný, s dlhou trvanlivosťou. Zostatkový manganistan vo vyčistenej vode by nemal presiahnuť pokyn WHO o 0,5 mg / L. Peroxid vodíka môže byť účinným oxidantom, ak surová voda obsahuje vysoké množstvo rozpusteného železa, ktoré sa často vyskytuje v spojení s kontamináciou arzénom.

Ďalej sa používa metóda zrážania a filtrácie. Pôsobenie rozpusteného arzenu na formy s nízkou rozpustnosťou tuhých minerálov, ako sú arzeničnan vápenatý. Z takto pevnej látky potom môže byť odstránený pomocou sedimentácie a filtrácie. Keď sa pridávajú koagulanty a tvoria vločky, ďalšie rozpustené zlúčeniny arzenu sa môžu dostať do nerozpustnej formy pevnej látky. Je to známe ako kopremezia. Táto pevná forma môže byť pozastavená, a môže byť odstránená tuho-kvapalnou separáciou, typicky koaguláciou a filtráciou. Najviac zdokumentovaných odstraňovacích metód pre odstránenie arzenu zahŕňajú zrážanie a filtráciu, a to buď pomocou solí kovov, alebo zmäkčovanie vápna. Táto metóda môže účinne odstrániť veľa naviazaných a rozpustených zložiek z vody vedľa arzenu, najmä zákal, železo, mangán, fosfáty a fluoaridy. Výrazné zníženie aj v zápachu, farbe a potenciálu pre trihalomethane formácie. Tak zrážanie a filtrácia pre odstránenie arzenu zlepši iné parametre kvality vody, čo vedie k zlepšeniu zdravotnej a estetickej úrovne. Hoci sa optimálne podmienky pre odstránenie rôznych zložiek líšia, a zrážanie na odstránenie arzenu nemusí byť optimálna metóda pre odstránenie ďalších zlúčenín, zvlášť fosforečnany a fluoridy. Odstránenie arzenu soľami kovov bolo preukázané už v roku 1934 [50]. Najčastejšie používané soli kovov sú soli hliníka, ako kamenec a soli železa ako chlorid železitý alebo síran železnatý. Síran železnatý bol používaný, ale je menej efektívny. Na efektívne odstránenie je možné použiť buď železité alebo hliníkové soli, s laboratórnymi výsledkami viac ako 99% odstránenia, za optimálnych podmienok a zvyškovej koncentrácie arzenu z menej ako 1 µg / L. Pri 100 % pracovaní a čistení čističiek z fabrií je možné odstrániť toxické zlúčeniny na 50 % až 90 % [51].

Často využívaná je aj metóda adsorpcie a iónovej výmeny. Rozličné pevné materiály, vrátane železa a hliníka a hydroxidových vločiek majú silnú afinitu k rozpustenému arzenu. Arzén je silne priťahujúci na sorpčné miesta na povrch týchto látok, a je účinne odstránený z roztoku. Iónto meničová metóda môže byť považovaná za osobitnú formu adsorpcie, aj keď je často považované za samostatnú.

Ióntovo meničová metóda zahŕňa návratie posunutia o ión adsorbovaný na pevnom povrchu rozpusteného iónmi. Iné formy adsorpcie zahŕňajú silnejšie väzby, a sú menej ľahko vratiteľné. Živice iontomeničov vyvinuté za účelom odstránenia aniónov ako sulfát a nitrát sa ukázali byť primerane účinné na odstránenie arzenu. Materiál sa stáva vyzretejší, pomocou výskumov sme stále viac schopní navrhnúť iontovo výmenné materiály s povrchovými vlastnosťami, ktoré sú veľmi špecifické pre arzeničnani. Niekoľko vedcov zistilo, že medzi doplnené materiály majú silnú, špeciálnu afinitu k arzenu. Fryxell a ďalší vyvinuli nový meziporézny kremičitý sorbent, ktorý využíva Cu (II)- k založeniu funkčných skupín. Tento materiál má vyššiu kapacitu než ióntomeničové konvenčné živice, a ukazuje silnejšie afinitu k arzenu a chromanom ako k sulfátu alebo nitrátu [52]. Preto, na rozdiel od konvenčných živíc, tieto materiály nebudú uvoľňovať chromatografické píky arzenu, keď sú vystavené vysokej úrovni sulfátu. Zatiaľ čo konvenčné syntetické živice iontomeničov sú najčastejšie používané médiá v ióntomeničovej metóde, náklady sú pomerne vysoké. Rôzne prírodne sa vyskytujúce

materiály majú vysokú ióntomeničovú kapacitu, niekedy po chemickom prečistení. Mnoho z týchto materiálov nie sú čisté iontové meniče, ale môžu sa vyskytovať také chemisorpcie pri odstraňovaní arzénu z vôd [53]. Najmä v rozvojových krajinách, vedci hodnotili potenciál týchto materiálov pre využitie ako nízko nákladových materiálov pre systémy na odstránenie arzénu. Zeolity sú prirodzene sa vyskytujúce minerálne látky s kryštalickou štruktúrou, pre ktorú je charakteristický veľký vnútorný priestor pórov. Preto majú veľmi veľké plochy, a ióntomeničové kapacity: zeolity boli použité do značnej miery na zmäkčovanie vody, pred vývojom syntetických živíc s rýchlejším výmenným pomerom, vyššiu kapacitu a dlhšiu životnosť. Niekoľko štúdií o odstránení arzénu boli vykonané so zeolitmi. Zeolitové prírodné minerálne látky, ako sú klinoptilolity a chabazity majú silnú afinitu k arzenitanom a arzeničnanom. Adsorpciu arzeničnanov na prírodné zeolity možno zlepšiť ekologickou úpravou zeolitovej štruktúry. Chitosan a chitín sú prírodné polyaminosacharidy vyskytujúce sa v ulitách kôrovcov, ktoré majú dobré ióntomeničové vlastnosti. Odpady z mäkkýšov obsahujúcich chitosan boli použité na odstránenie arzénu z vody kontaminovanej banským odpadom. Elson a skupina vedcov skúmajúca zmes chitín a chitosan zistila relatívne nízku kapacitu odstraňovania arzénu približne 0,01 mg As / g [54]. Využíva sa aj pevno-kvapalná separácia. Zrážanie, ko-zrážanie, adsorpcia a iónová výmena má previesť všetky kontaminanty z rozpustenej fázy na pevnú fázu. V niektorých prípadoch je tuhá fáza veľká a pevná a není nutné prevádzať pevno- kvapalnú separáciu. A však v prípade výskytu pevných látok „in situ“ (vďaka zrážaniu a koagulácii) musia byť ióny odseparované z vodného prostredia. Gravitačné klesanie môže splniť niektoré z týchto, ale filtrácia je účinnejšia. Najčastejšie používajúce na tento účel sú pieskové filtre. Používa sa aj metóda fyzikálneho vylúčenia. Niektoré syntetické membrány sú priepustné pre určité rozpustené látky, ale vylučujú ostatné. Tieto membrány môžu slúžiť ako molekulárne filtre pre odstránenie rozpusteného arzénu. Spolu s mnohými ďalšími rozpustenými a aj nerozpustenými zlúčeninami. Menej často sa používajú biologické procesy odstraňovania. Baktérie môžu hrať dôležitú úlohu v katalýzach pre mnohé z vyššie uvedených postupov. Relatívne málo je známe o možných biologických odstráneniach arzénu z vody.

### **6.3. Technológie pre odstraňovanie chrómu**

Podstatná časť chrómu vstupuje do odpadových vôd z úpravovien vody z fabriek vo veľkých mestách. Klein odhaduje v roku 1974 celkové denné záťaženie chrómom pre vody v New York City 676 kg z fabriek, z ktorých 43 % pochádza z galvanického priemyslu, 9 % z iných odvetví, 9 % z odtokovej plochy, 11 % z neznámych zdrojov a 28% z rezidenčných domovov. Tento odpad z jedného mesta (vo výške  $2,4 \times 10^5$  kg/rok), ak by došlo k nešetrené vypusteniu, znamenalo by to významnú záťaž pre oceánom. Vysoký obsah chrómu z výtokov z domov je ťažké vysvetliť. Bolo navrhnuté, že by to mohlo mať pôvod z korózie z nehrdzavejúcej ocele. Príspevok z výkalov, ktoré sa odhadujú na 100 µg chrómu / deň na osobu, pričom by nemala prekročiť limit 1 kg/ deň na 10 miliónov ľudí v oblasti New Yorku. Koncentrácia chrómu v odpadových vodách v New Yorku sa pohybovala medzi 40 a 500 µg / liter. Tento rozsah je pravdepodobne zástupcom koncentrácie chrómu veľkých miest. Odstránenie chrómu z odpadnej vody preštudoval Brown. Primárne čistenie odpadových vôd dokáže odstrániť len 27%, sekundárne metódy odstránenia pomocou trickling-filtrovej metódy odstránia 38%. Najúčinnější spôsob sekundárnej metódy odstránenie pomocou aktivovaného kalu dokáže odstrániť až 78%. V ďalšej štúdií o metódach odstránenie z fabriek, v ktorých bola v hlavných odtokoch obsiahnutá koncentrácia až 300 µg / liter a v sekundárnych odtokoch po metóde aktivovaného splaškového kalu a usadzovacích procesoch 60 µ / l. V konečné vypustení z fabriek zmes primárneho a sekundárneho čistenia odpadových

vôd a kalov obsahovala pomerne vysoký obsah chrómu 200 µg / liter. Táto úroveň je podstatne vyššia ako je skutočná koncentrácia chrómu obsiahnutá v povrchovej vode a predstavuje dôležitý zdroj kontaminácie [55]. Na odstránenie chrómu z vody sa používajú také isté metódy aké sa používajú na odstránenie arzénu, ktoré som popísal a stručne charakterizoval v stati 6.2. Sú to metódy: metóda oxidačno redukčná

metóda zrážania a filtrácie

metóda adsorpcie a iónovej výmeny

metóda pevno-kvapalnej separácie

## 7. Záver

Práca sa zaoberá problematikou vybraných toxických oxoaniontov, pričom boli zhrnuté súčasné poznatky o ich výskume, nebezpečnosti a možnostiach ich odstránenia z vodného prostredia.

Najväčšia pozornosť bola venovaná zlúčeninám arzénu a chrómu. Časť práce sa zabývala ich dôsledkami na životné prostredie a aj na ľudský organizmus. Zlúčeniny arzénu a chrómu spôsobujú závažné dermatologické ochorenia, majú nepriaznivé účinky na pečeň a obličky a majú aj karcinogénne účinky. Z dostupných historických zdrojov bol získaný prehľad prvých expozícií týmito zlúčeninami a aj ich konkrétnymi následkami, ktoré mali v mnohých prípadoch tragické ukončenia.

Ďalšia časť práce bola zameraná na vybrané analytické metódy stanovenia arzénu a chrómu a ich zlúčení. Na analýzu zlúčení arzénu a chrómu sa používajú hlavne metódy atómovej spektroskopie, metódy voltametrické. Medzi metódy atómovej spektroskopie pomocou ktorej sú zlúčeniny arzénu a chrómu stanoviteľné patrí atomová absorpčná spektrometria, atomová emisná spektrometria, plameňová fotometria a atómová fluorescenčná spektrometria.

Súčasťou práce bolo tiež zhodnotenie možných spôsobov odstránenia toxických zlúčení arzénu a chrómu z vody, so zameraním na dostupné a už vykonávané metódy odstránenia. Medzi najúčinnšie metódy, ktoré sa využívajú pri odstraňovaní zlúčení arzénu a chrómu patria metóda oxidačno redukčná, metóda zrážania a filtrácie, metóda adsorpcie a iónovej výmeny a metóda pevno-kvapalnej separácie. Význam metód odstraňovania naberá stále na vyššej aktuálnosti z dôvodu už existujúcej kontaminácie vôd, ale taktiež z dôsledkov, ktoré vzniknú novými kontamináciami. Nebezpečenstvo kontaminácie vôd má za možný následok ďalší stupeň kontaminácie podzemných vôd a pôd, čo môže následne viesť k možnému riziku pre všetky živé organizmy.

## 8. Zoznam použitých zdrojov

- [1] Říhova Ambrožová, J. *Eutrofizace*. From *Encyklopedie hydrobiologie : výkladový slovník* [online]. Praha: VŠCHT Praha, 2007, dostupné z <[http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid\\_es-006/ebook.html?p=E007](http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-006/ebook.html?p=E007)>
- [2] Prousek, Jozef. *Rizikové vlastnosti látok* / 2. vyd. Bratislava : Slovenská technická univerzita, 2005. 247 s. ISBN 80-227-2199-9
- [3] Greenwood, N. N. *Chemie prvků*. Svazek I / 1. vyd. Praha : Informatorium, 1993. s. 1-793. ISBN 80-85427-38-9
- [4] J.Matschullat, *Arsenic in the geosphere a review*, Sci. J. Total Environ. 249 (2000) p. 297-312
- [5] Sen AK & De Ak (1987) *Adsorption of arsenic on coal fly ash*. *Indian J Technol*, (6): 259–261.
- [6] Prasad G (1994) *Removal of arsenic(V) from aqueous systems by adsorption onto some geological materials*. In: Nriagu JO ed. *Arsenic in the environment: Part I: Cycling and characterization*. New York, John Wiley & Sons, pp 133–154.
- [7] Enterline P. & Marsh G. (1980) *Mortality studies of smelter workers*. *Am J Ind Med*. 251–259.
- [8] Gunderson E. (1995) *FDA total diet study-1986–1991-dietary intakes of pesticides, selected elements, and other chemicals*. *J AOAC Int*, pp 1353–1363.
- [9] Heyman A, Preiffer JB, Willett RW & Talor HM (1956) *Peripheral neuropathy caused by arsenical intoxication. A study of 41 cases with observations on the effects of BAL (2,3-dimercapto-propanol)*. *N Engl J Med*, pp 401–409.
- [10] Armstrong C., Stroube RB, Rubio T, Siudyla EA & Miller GB Jr (1984) *Outbreak of fatal arsenic poisoning caused by contaminated drinking water*. *Arch Environ Health*, pp 276–279.
- [11] Pershagen G, Lind B & Bjorklund NE (1982) *Lung retention and toxicity of some inorganic arsenic compounds*. *Environ Res*, pp. 425–434.
- [12] Nicolli HB, Suriano JM, Gomez Peral MA, Ferpozzi LH & Baleani OA (1989) *Groundwater contamination with arsenic and other trace elements in an area of the Pampa province of Cordoba, Argentina*. *Environ Geol Water Sci*, pp. 3–16.
- [13] WHO, dostupné z [http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/dwq/arsenic/en/](http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/arsenic/en/).
- [14] Singh DB, Prasad G, Rupainwar DC & Singh VN (1988) *As(III) removal from aqueous solution by adsorption*. *Water Air Soil Pollut*, pp. 373–386.
- [15] Xu H, Allard B & Grimvall A (1988) *Influence of pH and organic substance on the adsorption of As(V) on geologic materials*. *Water Air Soil Pollut*, pp. 293–305.
- [16] Rtecs (1978) *Registry of toxic effects of chemical substances*, Washington DC, National Institute for Occupational Safety and Health, pp. 450.
- [17] Deichmann, W.B. & Gerarde, H.W. (1969) *Toxicology of drugs and chemicals*, 4th ed., New York, London, Academic Press, 167 pp.
- [18] Brieger, H. (1920) [Clinical aspects of acute chromate poisoning.] *Z. exp. Path. Ther.*, pp. 393-408 (in German)
- [19] Langard, S., ed. *Biological and environmental aspects of chromium*, Amsterdam, New York, Oxford, Elsevier Science Publishers, pp. 221-247.
- [20] Langard, S. & Norseth, T. (1979) Chromium. In: Friberg, L., Nordberg, G.F., & Vouk, V.B., ed. *Handbook on the toxicology of metals*, Amsterdam, New York, Oxford, Elsevier Science Publishers, pp. 383-397.



- [21] Shmitova, L.A. (1978) In: *[The impact of job-related factors on specific function of the female organism,]* Svedlovsk, pp. 105-108 (in Russian).
- [22] Bloomfield, J.J. & Blum, W. (1928) *Health hazards in chromium plating. Public Health Rep.:* 2330-2347.
- [23] Valer, M. & Racz, J. (1971) *Investigations concerning the sensitizing effect of trivalent chromium salts. I. Correlation between concentration and skin penetration of trivalent chromium and between the number of positive results obtained in patch tests. J. ind. Med.,* pp. 302-317.
- [24] Edmundson, W.F. (1951) *Chrome ulcers of the skin and nasal septum and their relation to patch testing. J. Invest. Derm.,* pp. 17-19.
- [25] Petrilli, F.L. & De Flora, S. (1978a) *Oxidation of inactive trivalent chromium to the mutagenic hexavalent form. Mutat. Res.,* pp. 167-173.
- [26] Seeber, H., Fikentscher, R., & Roseburg, B. (1976) *[Disorders of smell and taste in chromium dye workers.] Z. Gesamte Hyg. Grenzgeb.,* pp. 820-822 (in German).
- [27] Kaufmann, D.B., Dinicola, W., & Mcintosh, R. (1970) *Acute potassium dichromate poisoning. Am. J. dis. Child,* pp. 374-376.
- [28] Luzhnikov, E.A., Shimako, I.I., Kostomarova, L.G., Malagina, S.I., & Trakhtengarts, M.I. (1976) *[Acute poisoning with chromium compounds.] Therapeut. Arkh.,* pp. 121-125 (in Russian).
- [29] Brieger, H. (1920) *[Clinical aspects of acute chromate poisoning.] Z. exp. Path. Ther.,* pp. 393-408 (in German).
- [30] Machle, W. & Gregorius, F. (1948) *Cancer of the respiratory system in the United States chromate-producing industry. Public Health Rep.,* pp. 1114-1127.
- [31] Hayes, R.B., Lilienfeld, A.M., & Snell, L.M. (1979) *Mortality in chromium chemical production workers: a prospective study. Int. J. Epidemiol.,* pp. 365-374.
- [32] Bidstrup, P.L. & Case, R.A.M. (1956) *Carcinoma of the lung in workmen in the bichromates-producing industry in Great Britain. Br. J. ind. Med.,* pp. 260-264.
- [33] Satoh, K., Fukuda, Y., Torii, K., & Katsuno, N. (1981) *Epidemiological study of workers engaged in the manufacture of chromium compounds. J. occup. Med.,* pp. 835-838.
- [34] Korallus, U., Lange, H.-J., Neiss, A., Wuestefeld, E., & Zwingers, T. (1982) *Correlations between reorganization measures and bronchial carcinoma mortality in the chromate-manufacturing industry. Arbeitsmed. Sozialmed. Praevent- ivmed.,* pp. 159-167 (in German).
- [35] Klouda, Pavel. *Moderní analytické metody / 2. upr. a dopl. vyd. Ostrava : Pavel Klouda, 2003. 132s. ISBN 80-86369-07-2*
- [36] Seeling, W., Gruenert, A., Kienle, K.H., Opferkuch, R., & Swobodnik, M. (1979) *[Determination of chromium in human serum and plasma by flameless atomic absorption spectro-photometry.] Z. anal. Chem.,* pp. 368-374 (in German).
- [37] Parr, R.M. (1977) *Problems of chromium analysis in biological materials: an international perspective with special reference to results for analytical quality control samples. J. radioanal. Chem.,* pp. 421-433.
- [38] Guthrie, B.E., Wolf, W.R., Veillon, C., & Mertz, W. (1979) *Chromium in urine. In: Hemphill, D.D., ed. Trace substances in environmental health, Columbia, Missouri, University of Missouri, Vol. XII,* pp. 490-492.
- [39] Wolf, W.R. & Greene, F.E. (1976) *Preparation of biological materials for chromium analysis. In: Accuracy in trace analysis: sampling, sample handling, and analysis,*

Gaithersburg, Maryland, National Bureau of Standards, pp. 605-610 (Special Publication No. 422).

[40] Vogel, A. E. (1955) *A text-book of macro and semimacro qualitative inorganic analysis*, 4th ed., London, Longmans.

[41] Vasak, V. & Sedivec, V. (1952) *The colorimetric determination of arsenic*. *Chem. Listy*, 46: 341-344.

[42] Portmann, J. E. & Riley, J. P. (1964) *Determination of arsenic in sea water, marine plants and silicate and carbonate sediments*. *Anal. Chim. Acta*, 31: 509-519.

[43] Johnson, D. L. & Pilson, M. E. Q. (1972) *Spectrophotometric determination of arsenite, arsenate and phosphate in natural waters*. *Anal. Chim. Acta*, 48: 289.

[44] Johnston and Heijnen : *Safe Water Technology for Arsenic Removal*

[45] Ghurye, G. and Clifford, D. 2000 *Laboratory study on the oxidation of As III to As V*. *Proceedings*, AWWA Water Quality Technology Conference.

[46] Emmett, M.T. and Khoe, G.H. 2001 *Photochemical oxidation of arsenic by oxygen and iron in acidic solutions*, *Water Research*, 35(3), 649-656.

[47] EAWAG 1999 "SODIS." <http://www.sodis.ch/>, Access Date January, 2000.

[48] Nieminski, E. and Evans, D. 1995 *Pilot testing of trace metals removal with ozone at Snowbird Ski Resort*, *Ozone Science Engineering*, 17(3), 297-309.

[49] Kim, M.-J. and Nriagu, J. 2000 *Oxidation of arsenite in groundwater using ozone and oxygen*. *Science of the total environment*, 247, 71-79.

[50] Buswell, A.M. 1943 *War problems in analysis and treatment*. *Journal American Water Works Association*, 35(10), 1303.

[51] Cheng, R.C., Liang, S., Wang, H.C. and Beuhler, M.D. 1994 *Enhanced coagulation for arsenic removal*. *Journal of the American Water Works Association*, 86(9), 79-90.

[52] Fryxell, G.E., Liu, J., Hauser, T.A., Nie, Z., Ferris, K.F., Mattigod, S., Gong, M. and Hallen, R.T. 1999 *Design and synthesis of selective mesoporous anion traps*. *Chemical Materials*, 11, 2148-2154.

[53] Bonnin, D. 1997 *Arsenic removal from water utilizing natural zeolites*. *Proceedings*, AWWA Annual Conference. American Water Works Association, Denver, CO.

[54] Elson, C., Davies, D. and Hayes, E. 1980 *Removal of arsenic from contaminated drinking water by a chitosan/chitin mixture*. *Water Resources*, 14, 1307.

[55] Klein, L.A., Lang, M., Nash, N., & Kirschner, S.L. (1974) *Sources of metals in New York City wastewater*. *J. Water Pollut. Control Fed.*, pp. 2653-2662.

## 9. Zoznam použitých skratiek a symbolov

CaCl <sub>2</sub>	Chlorid vápenatý
KmnO <sub>4</sub>	Manganistan draselný
LC <sub>50</sub>	Lethal concentration, letálna koncentrácia
MCLs	Maximálne množstvo cudzorodých látok
NaCl	Chlorid sodný
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Dusičnanový anion
pH	Záporna hodnota dekadického logaritmu koncentrácie vodíkových iontov
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Fosforečnaný anion
SDDC	Spektrofotometria s využitím dietylkarbamidu strieborného komplexu
TKO	Tuhý komunálny odpad
UV	Ultrafialové žiarenie
WHO	World Health Organization, Svetová zdravotnícka organizácia