

JIHOČESKÁ UNIVERZITA V ČESKÝCH BUDĚJOVICÍCH

ZDRAVOTNĚ SOCIÁLNÍ FAKULTA

**Organické sloučeniny arsenu – toxikologie, ochrana, terapie**  
**Organic arsenic compounds - toxicology, protection and therapy**

**Bakalářská práce**

Autor: Richard Mikitin

Vedoucí práce: doc. Ing. Vladimír Pitschmann, CSc.

2010

## **Abstrakt**

### **Organic arsenic compounds – toxicology, protection, therapy**

The subject of this thesis is to bring the survey of selected organic arsenic compounds from the natural as well as anthropogenic sources. In the initial part, these compounds are described, the author deals with their origin, transport in environment and their impact on the organism. It brings the survey of the present most important problems associated with the organic compounds of arsenic, it deals with the issue of the contamination of potable water in the world and with the issue of the combat chemical substances with arsenic contents, their quality, history of usage, storage and liquidation.

The target of the thesis was to describe the toxic characteristics of these substances, to define the fundamental problems, starting point of solutions in the field of protection against them and assuring adequate therapy. The author proceeded by the method of collecting information from the professional literature and other information sources.

It was found out that the most serious problems are contamination of potable water and mainly the historic methods of liquidation of chemical weapons with the contents of arsenic compounds, as burying into the earth, submersion into water sources or burning in open fire. The risk remains also the storage, manipulation and destruction of the present stock of chemical weapons.

Nevertheless, during collecting the information about here described organic compounds of arsenic it was not proved that water contamination and accumulation of these compounds in the live organisms is the most important risk of impact of these compounds. Organic compounds of arsenic, being accumulated in organisms of sea biotops, are arsenosugars (algae) and especially arsenobetain, which are almost non-toxic. The hypothesis was not proved and it shall be rejected.

In future, it is necessary to take measures consisting in monitoring the known storage places of combat chemical substances, consequent checking of usage of arsenic pesticides and other industrial substances.

**Poděkování:**

Děkuji tímto mému vedoucímu bakalářské práce doc. Ing. Vladimíru Pitschmannovi, CSc. za odbornou pomoc, poskytnuté rady, připomínky a konzultace v průběhu zpracování bakalářské práce.

**Prohlášení:**

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci na téma Organické sloučeniny arsenu – toxikologie, ochrana, terapie vypracoval samostatně pouze s použitím pramenů a literatury uvedených v seznamu citované literatury.

Prohlašuji, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb. v platném znění souhlasím se zveřejněním své bakalářské práce, a to v nezkrácené podobě elektronickou cestou ve veřejně přístupné části databáze STAG provozované Jihočeskou univerzitou v Českých Budějovicích na jejích internetových stránkách, a to se zachováním mého autorského práva k odevzdanému textu této kvalifikační práce. Souhlasím dále s tím, aby toutéž elektronickou cestou byly v souladu s uvedeným ustanovením zákona č. 111/1998 Sb. zveřejněny posudky školitele a oponentů práce i záznam o průběhu a výsledku obhajoby kvalifikační práce. Rovněž souhlasím s porovnáním textu mé kvalifikační práce s databází kvalifikačních prací Theses.cz provozovanou Národním registrem vysokoškolských kvalifikačních prací a systémem na odhalování plagiátů.

V Českých Budějovicích

Richard Mikitin

## **OBSAH**

<b>ÚVOD</b>	7
<b>1 SOUČASNÝ STAV</b>	8
1.1 Chemické a fyzikální vlastnosti arsenu a jeho sloučenin	8
1.2 Stanovení arsenu a jeho sloučenin	9
1.2.1 Příprava vzorků	9
1.2.2 Základní stanovení arsenu	9
1.2.3 Instrumentální analýza	11
1.3 Zdroje a výskyt arsenu a jeho sloučenin v životním prostředí	15
1.3.1 Přírodní zdroje	15
1.3.2 Antropogenní zdroje	15
1.4 Transport a distribuce arsenu a jeho sloučenin v životním prostředí	17
1.4.1 Vzduch	17
1.4.2 Sladká voda a sedimenty	17
1.4.3 Voda brakická a mořská	18
1.4.4 Půda	18
1.5 Kinetika a metabolismus	19
1.5.1 Vstřebávání	19
1.5.2 Metabolismus	20
1.5.3 Eliminace a vylučování	20
<b>2 CÍL PRÁCE A HYPOTÉZA</b>	21
2.1 Cíl práce	21
2.2 Hypotéza	21
<b>3 METODIKA</b>	22
<b>4 VÝSLEDKY</b>	23
4.1 Arsen a jeho sloučeniny v pitné vodě	23
4.1.1 Problematika arsenu v pitné vodě v České republice	23
4.1.2 Problematika arsenu v pitné vodě v Bangladéši	23
4.2 BChL s obsahem arsenu	24

4.2.1 Dráždivé látky	25
4.2.2 Zpuchýřující látky	27
4.2.3 Fytotoxické látky	31
4.2.4 Historie použití BCHL s obsahem arsenu	31
4.2.5 Vlastnictví BCHL s obsahem arsenu	33
4.2.6 Likvidace BCHL s obsahem arsenu	34
4.3 Terapie při otravě arsenem a jeho sloučeninami	38
<b>5 DISKUZE</b>	40
5.1 Problémy spojené s pitnou vodou se zvýšeným obsahem arsenu	40
5.2 Problémy spojené s BCHL s obsahem arsenu	41
<b>6 ZÁVĚR</b>	42
<b>7 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY</b>	43
<b>8 KLÍČOVÁ SLOVA</b>	45
<b>9 SEZNAM ZKRATEK</b>	46
<b>10 PŘÍLOHY</b>	47

## ÚVOD

Když se spojí pojmy arsen a toxikologie, většina lidí si zajisté představí některou z anorganických sloučenin arsenu. Vždyť oxid arsenitý, jinak též arsenik, otrušík či staročesky utrejch, zná určitě každý byt' třeba jen z literárního nebo dramatického díla. Nicméně i organické sloučeniny arsenu, ač mezi laiky trochu na okraji zájmu, patří mezi toxikologicky významné chemikálie, které při nesprávném zacházení představují značné zdravotnické riziko a ohrožují životní prostředí. Mezi organické sloučeniny arsenu patří řada průmyslově vyráběných chemikálií, pesticidů, léků, potravinářských aditiv i vojensky či policejně využitelných chemických látek, které podléhají Úmluvě o všeobecném zákazu chemických zbraní.

## 1. SOUČASNÝ STAV

Organické sloučeniny arsenu jsou známy již od druhé poloviny osmnáctého století. Většina toxikologických znalostí o této skupině látek pochází z prvních desetiletí dvacátého století, kdy byly použity jako chemoterapeutika a v průběhu první světové války i jako toxické komponenty chemických zbraní. Ještě ve druhé světové válce bylo o použití arsenových bojových chemických látek (zejména lewisitu) stále uvažováno, ale po druhé světové válce zájem o organické sloučeniny arsenu upadá, neboť byly objeveny látky k záchraně i k ničení zdraví daleko vhodnější. Naproti tomu dochází k obrovskému nárůstu průmyslové výroby a intenzifikace zemědělské výroby, tudíž rizika spojená se sloučeninami arsenu nepominula.

### 1.1 Chemické a fyzikální vlastnosti arsenu a jeho sloučenin

Elementární arsen je členem 15. skupiny periodické tabulky prvků spolu s dusíkem, fosforem, antimonem a bismutem. Arsen je polokov, který se ve svých sloučeninách vyskytuje v mocenství:  $\text{As}^{-3}$ ,  $\text{As}^{+3}$  a  $\text{As}^{+5}$ . Elementární arsen se vyskytuje ve čtyřech barevných modifikacích: žlutý, šedý, hnědý a černý arsen.

Tabulka č.1. Vlastnosti arsenu

Atomové číslo	33
Relativní atomová hmotnost	74,92160
Elektronová konfigurace	$3d^{10} 4s^2 4p^3$
Skupenství	Pevné
Teplota tání	817 °C (1 090 K)
Teplota varu	614 °C (887 K) (sublimace)
Elektronegativita (Pauling)	2,18
Hustota	5,27 g/cm <sup>3</sup>
Tvrдость	3,5 (Mohsova stupnice tvrdosti)
Měrný elektrický odpor při 20 °C	0,35 μΩ·m
Teplotní součinitel elektrického odporu	0,0039 K <sup>-1</sup>



V zemské kůře je průměrný obsah arsenu 2 mg/kg, v jednotlivých horninách se však velmi liší. V žulách je ho 2 mg/kg, v pískovcích a vápencích 1 mg/kg, v břidlicích se obsahy pohybují kolem 10 mg/kg. Arsen často provází naleziště kovových rud nebo uhlí ( např. uhelné sloje v sokolovské pánvi obsahují arsen v průměru 333 mg/kg).<sup>(7)</sup> V mořské vodě je průměrný obsah arsenu udáván 0,003 mg /l.

Tabulka č.2. Přirozeně se vyskytující organické sloučeniny arsenu dle WHO

CAS	Název	Synonymum
124-58-3	Kyselina methylarsinová	Kyselina monomethylarsinová, MMA
75-65-5	Kyselina dimethylarsinová	Kyselina kakodylová, DMA
64436-13-1	Arsenobetain	
39895-81-3	Arsenocholin	
	Dimethylarsinribosidy	
	Trialkylarsonioribosidy	

## 1.2 Stanovení arsenu a arsenových sloučenin

### 1.2.1 Příprava vzorků

Příprava vzorku zásadním způsobem ovlivňuje výsledek chemické analýzy. Při přípravě vzorků je třeba zabránit kontaminaci vzorku a zabránit oxidačním, redukčním a metylačním procesům, které mohou zkreslit speciaci arsenu ve vzorku. Zároveň je třeba použít odpovídající způsob přípravy vzorku dle způsobu stanovení. Některé metody extrakce mohou zkreslit výsledky díky oxidačním redukčním účinkům extrakčních činidel. Taktéž výtěžnost extrakcí se liší podle metody, proto je třeba zvolit metodu dle stanovovaného vzorku.

### 1.2.2 Základní stanovení arsenu

Asi nejznámější metodou důkazu arsenu je Marsh-Liebigova zkouška, která je založena na vysoké redukční schopnosti atomárního vodíku. Je známo, že vodík tvoří dvouatomové molekuly H<sub>2</sub>, které jsou sice redukčním činidlem, ale poměrně slabým. Daleko větší redukční schopnosti má pouze jeden atom vodíku (= H), tedy polovina

molekuly  $H_2$ . Tento atomární vodík vzniká při reakcích, jeho doba života je asi 0,3 s a potom se sloučí s dalším atomem vodíku za vzniku molekuly vodíku. U Marsh-Liebigovy zkoušky vzniká tento atomární vodík při reakci např. zinku s kyselinou sírovou či chlorovodíkovou ( $Zn + 2 HCl \rightarrow ZnCl_2 + 2 H$ ). Postupuje se tak, že do baňky s touto směsí se přikapává vzorek materiálu podezřelého z přítomnosti arsenu. Atomy vodíku poté redukují veškeré sloučeniny arsenité či arseničné na plynný arsan ( $AsH_3$ ), který je odváděn z baňky trubicí, v níž je umístěn filtr napuštěný olovnatou solí, která selektivně odstraňuje rušivě působící sulfan ( $H_2S$  totiž tvoří s olovnatými kationy vysoce nerozpustný  $PbS$ ), a dále filtr s obsahem  $CaCl_2$ , který funguje jako vysoušedlo a zbavuje plyny vody. Konec trubice se zahřívá plamenem kahanu, přičemž dochází k termickému rozkladu arsanu za vzniku vodíku a kovového elementárního arsenu, který poté kondenzuje na stěnách trubice jako dobře pozorovatelné kovové zrcátko. Uvolněný vodík uniká koncem trubice, kde se zapálí pro větší bezpečnost.

Podobná metoda je založená na postupu, kdy se vzniklý arsan přivádí k pásu filtračního papíru navlhčeného dusičnanem stříbrným nebo chloridem rtuťnatým. Arsan reaguje s dusičnanem stříbrným zbarvením do šeda a s chloridem rtuťnatým barvou žlutou až žlutohnědou.

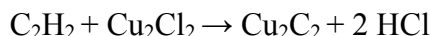
Jedna z modifikací této metody, která využívá bromid rtuťnatý (za vzniku žluté až žlutohnědé sloučeniny  $As_2Hg_3$ ), byla aplikována v testovací polní soupravě používané v Bangladéši pro testování podzemní vody.

Zvláštní kapitolou detekce chemických látek jsou detekční trubičky. Uplatňují se všude tam, kde potřebujeme rychlé a přesné stanovení sledovaných látek i nevyškolenou obsluhou. Typickými příklady užití jsou úniky průmyslových škodlivin či nasazení bojových chemických látek. Svým principem se podobají chromatografii, k detekci (vizualizaci) však může docházet již současně s pohybem analyzované složky ve vrstvě sorbentu impregnovaného chromogenními činidly. Vzorek analyzované látky je do trubičky vháněn nasávacím zařízením, což může být ruční pumpička, automatická pumpička či chemický vojenský průkazník. Trubičky je možno používat jak samostatně, tak v soupravách.

Pro ilustraci uvedu několik příkladů reakcí použitých v detekčních trubičkách českého výrobce firmy ORITEST, spol. s r.o.<sup>(8)</sup>

### ***Lewisit***

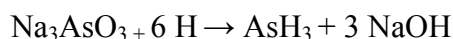
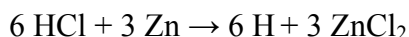
Mechanismus je založen na rozkladu lewisitu a stanovení vzniklého acetyleny s Ilosvayovým činidlem:



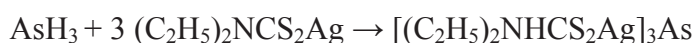
Vzniklý acetylid mědi je cihlově zbarvený. Rušivě působí přítomnost sulfanu a vysoké koncentrace sirouhlíku.

### ***Bojové arsany (lewisit, ethyldichlorarsan, methyldichlorarsan)***

Mechanismus je založen na uvolnění arsanu redukcí vodíkem:



Vzniklý arsan je následně indikován reakcí s diethyldithiokarbamátem stříbrným za vzniku červeně zbarveného komplexu:



### ***Adamsit***

Trubička obsahuje indikační vrstvu a ampulku s detekčním roztokem. Indikační vrstva je tvořena čistým (neimpregnovaným) silikagelem, detekční roztok obsahuje dusičnan rtuťný v koncentrované kyselině sírové. Adamsit poskytuje specifické zelené zbarvení.

## **1.2.3 Instrumentální analýza**

Mezi levné a jednoduché způsoby stanovení trojmocného a pětímocného arsenu lze zařadit spektrofotometrické metody, které nalézají uplatnění především v analýzách vod. Dále uváděné metody jsou kombinací separační techniky s vhodným detektorem (tzv. tandemové techniky). Ke stanovení arsenu lze použít kombinaci vysokoúčinné kapalinové chromatografie (HPLC) s využitím optické emisní spektrometrie (ICP-OES). Využití této metody je však omezeno nízkou citlivostí metody ICP-OES.

Relativně dostupnou technikou je rovněž atomová absorpční a atomová fluorescenční spektrometrie (AAS a AFS) v kombinaci s technikou generování hybridů (HG), někdy v kombinaci s vymrazováním následovanou plynovou chromatografií. Tato metoda se uplatňuje při stanovování sloučenin tvořících těkavé hydridy ( $\text{As}^{(\text{III})}$ ,  $\text{As}^{(\text{V})}$ , MA, DMA) především ve vzorcích vody nebo moči. Podobné uplatnění má i technika HPLC-HG-AAS nebo HPLC-HG-AFS, přičemž byla popsána i varianta, kdy jsou sloučeniny arsenu rozdělené HPLC rozloženy UV zářením či aplikací oxidačních činidel a poté redukovány na  $\text{AsH}_3$  a zaváděny do detekčního systému. Účinnost rozkladu však závisí na druhu sloučenin arsenu přítomných ve vzorku a také na matici analyzovaného vzorku.

Kombinace HPLC s hmotnostní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem (HPLC-ICP-MS) je robustní a velmi citlivou technikou, která umožňuje identifikaci a kvantifikaci širokého spektra sloučenin arsenu. Kvantifikace těchto sloučenin je však založena na srovnání se standardy příslušných sloučenin, je proto závislá na tom, zda jsou tyto sloučeniny k dispozici a neumožňuje identifikaci nových, neznámých sloučenin arsenu. Mobilní fáze pro tuto techniku nesmí obsahovat vysoké koncentrace organických rozpouštědel, není proto vhodná pro stanovení nepolárních sloučenin arsenu (např. arsenolipidů). I přes tato omezení je technika HPLC-ICP-MS v současnosti nejrozšířenější metodou stanovení sloučenin arsenu. U materiálů s obsahem redukovatelných sloučenin arsenu (voda, moč, půda) lze pak s úspěchem využít kombinace HPLC-HG-ICP-MS.

Z dalších, méně rozšířených technik, je třeba zmínit plynovou chromatografií v kombinaci s hmotnostním spektrometrem (GC-MS), která je použitelná jen pro těkavé sloučeniny arsenu. Kombinace HPLC-MS pak umožňuje identifikaci neznámých sloučenin arsenu a získání podrobných informací o struktuře těchto sloučenin.

Kapilární elektroforéza s UV nebo MS detekcí (CE-UV, CE-MS) nedosahuje detekčních limitů dostatečně nízkých pro biologické vzorky. Rentgenová spektroskopie je metodou, která umožňuje stanovení sloučenin arsenu ve vzorku bez převedení tuhých vzorků do roztoku. Tato technika je s úspěchem používána zejména u vzorků sedimentů a půdy, ale i u biologických materiálů s vyšším obsahem arsenu. Lze ji však použít jen

ke stanovení celkového arsenu. Pro stanovení sloučenin v půdách lze využít i elektrochemických metod. <sup>(14)</sup>

### ***Fotometrické metody***

Jedná se o metody poměrně jednoduché a levné, vhodné pro analýzu vod. Pro měření znečišťujících látek ve vodách byla vydána norma ČSN EN 26595 (75 7404) Jakost vod – Stanovení veškerého arsenu – Spektrofotometrická metoda s diethyldithiokarbaminanem stříbrným. Datum vydání: Únor 1995.

Tato norma určuje stanovení arsenu spektrofotometrickou metodou s diethyldithiokarbaminanem stříbrným. Metoda je určena jak pro rozbor přírodních vod, tak i pro rozbor vod odpadních. Postup je založen na redukci sloučenin arsenu tetrahydridoboritanem na arsan, který se vede do absorberu, který obsahuje roztok diethyldithiokarbaminanu a morfolinu v trichlormethanu. Fotometruje se vzniklé červené zbarvení. Arsen lze stanovit v koncentračním rozmezí od 0,001 mg/l do 0,1 mg/l. Po vhodném zředění vzorku lze stanovit i vyšší koncentrace arsenu. Stanovení ruší antimon, který se redukuje na stiban ( $\text{SbH}_3$ ), který reaguje s absorpčním roztokem za vzniku červeného komplexu. V koncentraci 0,5 mg/l zvyšuje absorbanci přibližně o 0,01 %. Stanovení neruší sloučeniny chrómu, kobaltu, molybdenu, niklu, rtuti, stříbra a platiny v koncentracích do 5 mg/l.

Různé druhy mobilních přístrojů určené pro orientační měření v terénu určené k analýze vod představují obrázky č. 1 - 3 v příloze.

### ***Chromatografie***

Chromatografie je jednou z významných analytických separačních metod. Využívá dělení mezi dvěma fázemi. Fáze mobilní (pohyblivá = plyn nebo kapalina) a fáze stacionární (nepohyblivá, vázaná na sorbent). Mobilní fáze postupuje kolonou naplněnou sorbetem s naneseným vzorkem. Při styku stacionární i mobilní fáze s dělenými látkami vzorku dochází k vzájemným interakcím, které rozhodují o průběhu separačního procesu. Tato metoda separuje vzorky a pro jejich stanovení je třeba použít některou z metod stanovení (detektor).

### *Plynová chromatografie (GC)*

Mobilní fáze je plynná a rovněž separované složky jsou ve stavu plynném. Kapalné vzorky zavádíme ve formě par. Stacionární fáze může být pevná látka i kapalina.

### *Vysokoučinná kapalinová chromatografie (HPLC)*

Jedná se o dnes asi nejpoužívanější metodu kapalinové chromatografie. Princip a podstata separačních dějů se v zásadě neliší od chromatografie plynové, s tím rozdílem, že mobilní fáze je kapalná. U HPLC se používají tlaky od 1 do 60 MPa při průtocích mobilní fáze od 0,1 do 10 ml/min.

### *Kapilární elektroforéza (CE)*

Separční analytická technika. Využívá rozdílné pohyblivosti nabitých částic v stejnosměrném elektrickém poli. Pohyblivost nabitých částic závisí na velikosti náboje, velikosti a tvaru molekul, podmínkách prostředí, ve kterém separace probíhá a na síle použitého elektrického pole. Provádí se výhradně v kapalně fázi, obvykle ve vodných roztocích.

### *Optická emisní spektroskopie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES)*

Je spektroskopická analytická metoda založená na faktu, že atomy prvků v plazmovém výboji přijímají energii a přecházejí do energeticky vybuzených, excitovaných stavů, obvykle za současné ionizace. Při návratu do základního stavu částice vyzařují záření, jehož spektrální čáry jsou charakteristické pro daný prvek. Spektroskopická analýza tohoto záření vede k získání informace o tom, který prvek záření vysílá (kvalitativní údaj) a o množství tohoto prvku ve vzorku (kvantitativní údaj).

### *Atomová absorpční spektrometrie (AAS)*

Roztok analyzovaného vzorku je zmlžen a zaveden do plamene nebo grafitového atomizátoru, kde dojde ke zrušení chemických vazeb. Plamenem prochází paprsek monochromatického světla ze speciální výbojky, jehož fotony jsou absorbovány atomy analyzované látky, které se tímto dostávají do vybuzeného stavu. Měřenou veličinou je tedy absorbance (logaritmus úbytku světelné energie).

### ***Hmotnostní spektrometrie (MS)***

Je založena na ionizaci molekul nevratným odštěpením valenčních elektronů. Takto vzniklé molekulové ionty a fragmenty, vzniklé jejich dalším štěpením, jsou separovány podle tzv. efektivní hmotnosti (hmotnost iontu / náboj) a po dopadu na detektor je určeno jejich množství. Hmotnostní spektrum představuje závislost četnosti jednotlivých iontů na jejich efektivní hmotnosti.

## **1.3. Zdroje a výskyt arsenu v životním prostředí**

### **1.3.1 Přírodní zdroje**

Arsen je obsažen ve více než 200 různých horninách a minerálech, z toho asi 60 % tvoří arsenitany, 20 % sloučeniny se sírou (sulfidy) a 20 % arseničnany, oxidy a elementární arsen. Nejhojnějším minerálem s obsahem arsenu je arsenopyrit  $\text{FeAsS}$ , který spolu s dalšími arsen obsahujícími sekundárními minerály doprovází ložiska vzácných a barevných kovů. Tyto minerály mohou být oxidovány a arsen či jeho sloučeniny mohou být louhovány do spodních a povrchových vod, což může vést k poměrně rozsáhlým kontaminacím. Tento problém nastal zejména v Západním Bengálsku (východní Indie) a v Bangladéši.

Mořské organismy přirozeně akumulují značné množství organických sloučenin arsenu. V mořských živočiších je arsen přítomen ve formě arsenobetainu, naproti tomu v mořských řasách ve formě arsenocukrů.

Největším přírodním zdrojem arsenu v ovzduší je vulkanická činnost.

### **1.3.2 Antropogenní zdroje**

#### *Průmysl*

Mezi nejvýznamnější antropogenní zdroje arsenu, vedoucí ke kontaminaci půdy, vody a ovzduší, patří metalurgický průmysl, průmysl zpracování rud (zejména rudy s obsahem mědi a olova) a výroba energie z fosilních paliv. Jiným zdrojem znečištění arsenem je sklářský průmysl (aditiva do skla), výroba barviv, koželužny, textilní průmysl či používání prostředků na ochranu dřeva. Spalováním hnědého uhlí, které

obsahuje značné příměsi arsenu, se tento dostává do ovzduší ve formě aerosolu. Bývá taktéž obsažen v elektrárenských popílčích. Hlušiny z těžby kovů obsahují významná množství arsenu, který může být vyluhován do okolního prostředí. Bývá uváděn obsah arsenu i v odpadních vodách z praní prádla. Důvodem je používání pracích prášků s obsahem fosfátům které jsou arsenem kontaminovány. V jisté míře lze za zdroje arsenu v životním prostředí považovat i spalování biomasy s obsahem arsenu a kouření tabáku.

### *Zemědělství*

Významným zdrojem kontaminace půdy a vod jsou arsenová rezidua z používání arsenových pesticidů. Zatímco v Evropě se již pesticidy na bázi organických sloučenin arsenu (zejména kyseliny kakodylové a jejích derivátů) pravděpodobně nepoužívají, v USA i v některých jiných zemích se jich dosud hojně využívá k ošetřování kultur bavlny a tabáku.

Dalším zdrojem vstupu arsenu do půdy vlivem zemědělství je arsen obsažený v průmyslových hnojivech na bázi fosfátů. Uvádí se, že z celkového vstupu arsenu do půdy v České republice (102 g/ha) činí podíl arsenu z hnojiv 13,3 %.<sup>(7)</sup>

V některých zemích (např. USA) se používají určité organické sloučeniny arsenu (zejména kyselina arsanilová) v krmivu kuřat za účelem rychlejších přírůstků a zamezení chorob v chovech. Problémem nejsou jen zvýšené hladiny arsenu v kuřecím mase, ale odpad ze zpracování kuřat se používá i k výrobě hnojiv a krmiva pro dobytek. V Evropské unii je používání těchto krmivových aditiv zakázáno.

### *Splaškové kalý*

Koncentrace arsenu v odpadních kalech odráží míru industrializace území, které je svedeno do místní kanalizace. Významné množství arsenu v odpadních vodách může pocházet ze zbytků z používání pesticidů, fosforečnanových detergentů nebo z průmyslových odpadních vod (zejména průmysl zpracování kovů).



### *Ostatní*

Vzhledem k značnému množství bojových chemických látek na bázi arsenu (zejména lewisitu) deponovaném na mořském dně a stáří obalového materiálu, který v agresivní mořské vodě koroduje, nelze vyloučit kontaminaci mořských biotopů. Těmito látkami mohou být zasaženi například rybáři (jak se občas stává) nebo turisté. Obdobné riziko představují bojové chemické látky s obsahem arsenu, které byly zakopány do země. Této problematice se bude podrobněji zabývat kapitola o bojových chemických látkách.

## **1.4 Transport a distribuce arsenu a jeho sloučenin v životním prostředí**

### **1.4.1 Vzduch**

Emise arsenu do ovzduší jsou především způsobeny vysokoteplotními procesy jako je spalování uhlí, vypalování vegetace a vulkanická činnost. Tímto způsobem se arsen do ovzduší dostává ve formě pevných částic. Tyto částice jsou rozptylovány větrem v závislosti na jejich velikosti a vypadávají na zem přirozeným působením gravitace nebo jsou vymývány deštěm. Tímto způsobem se „atmosférický“ arsen dostává do půdy a povrchových vod.

### **1.4.2 Sladká voda a sedimenty**

Mezi sloučeniny arsenu rozpuštěné ve sladké vodě řadíme arsenitany, arseničnany, kyseliny monometylarseničnou a dimethylarseničnou. Vzájemný poměr těchto sloučen je ovlivňován mnoha faktory a bývá proměnlivý. Obecně lze říci, že v dobře prokysličených vodách bývá arsen přítomen v pětimocné formě, v anaerobních podmínkách dochází k redukci na formu trojmocnou. Množství rozpuštěného arsenu ovlivňuje pH (vyšší pH = vyšší obsah arsenu), methylace a demethylace vlivem mikroorganismů a také absorpce arsenu na jíly, oxidy železa, hydroxidy hliníku, sloučeniny manganu a některé organické materiály. Je tedy zřejmé, že výrazný vliv na obsah a distribuci arsenu má geologické podloží dané lokality.

Toto je velmi důležité pro sledování a úpravu pitné vody, proto tomuto problému bude věnována samostatná kapitola.

### 1.4.3 Voda brakická a mořská

Stejně tak jako ve vodě sladké je arsen přítomen i ve vodě mořské. Hlavními vstupy arsenu do mořského prostředí jsou ústí řek a atmosférická depozice. Distribuce je analogem ke sladkovodnímu prostředí, dochází však ve větší míře k ředění a ve vylučování arsenu mikroorganismy (methylace, arsenobatain).

### 1.4.4 Půda

Hlavními zdroji arsenu v půdě jsou arsenopyrit ( $\text{FeAsS}$ ) a další sulfidy obsahující arsen jako hlavní nebo stopovou součást, např. lölingit ( $\text{FeAs}_2$ ). Po uvolnění ze sulfidů je trojmocný arsen oxidován na arsen pětímocný. V závislosti na koncentraci mohou sloučeniny arsenu reagovat s nově tvořenými hydroxidy železa nebo být jimi sorbovány, podobně jako hydroxidy hliníku nebo jílovými materiály.

Mobilita arsenu v půdě je velmi nízká v porovnání s mobilnějšími prvky, jako jsou kadmium nebo zinek.

Arsen je v půdě přítomen zejména ve formě arseničnanu, ale v redukčních podmínkách se snadno přeměňuje na arsenitan. Bývá též přítomen ve formě netypovaných sloučenin. V nekontaminované půdě bývá udáván poměr 91 % arseničnanu, 6 % arsenitanu a 3 % dimethylarsenátu.<sup>(14)</sup>

Chování methylovaných sloučenin arsenu v půdě se liší od anorganických sloučenin tohoto prvku, zejména adsorpce dimethylarsenátu na oxidy železa je mnohem nižší.

Důležitou roli při redukci, oxidaci a methylaci sloučenin arsenu v půdě, sedimentech a čistírenských kalcích hrají půdní bakterie, které tímto výrazně zasahují do distribuce arsenu v tomto prostředí.

Tabula č. 3. Vybrané bakterie a houby, které se podílejí na methylaci As a dalších těžkých kovů

<b>Mikroorganismy</b>		<b>Kovy</b>
Bakterie	<i>Alcaligenes sp</i>	As (Pb)
	<i>Escherichia coli</i>	As (Hg, Pb)
	<i>Flavobacterium sp</i>	As (Se, Pb)
	<i>Methanobacterium MoH</i>	As (Hg)
	<i>Staphyloccus aureus</i>	As (Cd)
Plísně a houby	<i>Aspergillus glaucus</i>	As
	<i>Aspergillus versicolor</i>	As
	<i>Aspergillus niger</i>	As (Se, Te, Hg)
	<i>Candida humicola</i>	As (Se, Te)
	<i>Gliocladium roseum</i>	As (organo)

## 1.5 Kinetika a metabolismus

Obecně lze říci, že organické sloučeniny arsenu jsou méně metabolizovány než sloučeniny anorganické a jsou rychle vylučovány z organismu.

Tato kapitola a její subkapitoly se zabývají arsenem přírodního původu, či jeho vystavení z environmentálních zdrojů. Problematice arsenu v koncentraci obsažených v bojových chemických látkách bude věnován samostatný oddíl této práce.

### 1.5.1 Vstřebávání

Vstřebávání organických sloučenin arsenu respirační cestou je pravděpodobné snad jen u pracovníků používajících postřiky arsenovými herbicidy.

Vstřebávání z potravin, zejména z mořských plodů a ryb, gastrointestinálním traktem je poměrně rychlé a účinné. Většina takto přijatého arsenu je v nezměněné formě vyloučena močí v horizontu několika málo dnů. Při testech na dobrovolnících bylo zjištěno, že se vyloučí močí 60 – 90 % za 2 až 4 dny v závislosti na dávce a formě přijatého arsenu (DMA, MMA, arsenobetain).

Studie absorpce kůží u člověka nebyly provedeny, nicméně podle výsledků testů na potkanech za použití arsenoherbicidů se uvádí, že tímto způsobem se vstřebá asi 1 % arsenu z půdy těmito herbicidy kontaminované.

### **1.5.2 Metabolismus**

Jak již bylo uvedeno, nejsou organické sloučeniny arsenu příliš metabolizovány. Dochází k částečné metylaci na DMA a DMA na TMA. Arsenocholin je metabolizován na arsenobetain, který není metabolizován takřka vůbec a je vyloučen močí v nezměněné formě.

### **1.5.3 Eliminace a vylučování**

Arsen přijatý perorálně ve formě organických sloučenin (MMA, DMA, arsenobetain) je vylučován převážně močí, některé studie na zvířatech uvádějí i v malé míře vylučování stolicí (2-9 % dávky).

## **2 CÍL PRÁCE A HYPOTÉZA**

### **2.1 Cíl práce**

Cílem této práce je provést přehled o původu a výskytu organických sloučenin arsenu, popsat jejich toxické vlastnosti, nastolit základní problémy východiska řešení v oblasti ochrany proti nim a v oblasti zajišťování adekvátní terapie.

### **2.2 Hypotéza**

Jedním z nejvýznamnějších rizik působení organických sloučenin arsenu je znečištění vod a kumulace jedu v živých organismech.

### **3 METODIKA**

Metodika mé práce spočívala zejména ve shromažďování informací z doporučené odborné literatury a z internetových zdrojů a v jejich kritickém zhodnocení.

## **4 VÝSLEDKY**

### **4.1 Problematika arsenu v pitné vodě**

Ačkoliv se problém kontaminace pitné vody arsenem týká převážně anorganických sloučenin, jedná se o natolik závažnou problematiku ve vztahu k arsenu, že ji nelze v této práci zcela pominout. Dalším důvodem k zařazení této kapitoly je probíhající methylace a demethylace arsenových sloučenin, kdy se vlivem biotransformace mění vzájemné poměry zastoupených sloučenin arsenu v závislosti na proměnných podmínkách ve vodním zdroji. Vzájemný poměr těchto látek se proto velmi obtížně určuje.

#### **4.1.1 Problematika arsenu v pitné vodě v České republice**

Koncentrace ve vodách se obecně pohybuje kolem 1-2  $\mu\text{g/l}$ , v oblastech s přírodními zdroji může být až 12  $\text{mg/l}$ . Pokud se v České republice nachází arsen ve zdrojích pitných vod ve zvýšené koncentraci, jedná se v naprosté většině případů o přírodní (geologický) původ. K výjimkám patří např. obec Opočnice u Nymburka, kde byly podzemní vody (studny) znečištěny arsenem vlivem skládkování sklářských kalů, a proto zde musel být vybudován veřejný vodovod.<sup>(3)</sup>

Obsah arsenu v pitné vodě je v České republice upravován vyhláškou Ministerstva zdravotnictví 252/2004 Sb., která stanoví pro arsen v souladu s doporučením WHO a směrnicí rady č. 98/83/ES limitní hodnotu 10  $\mu\text{g/l}$ .

Pro odstraňování arsenu z pitné vody se v České republice používá sorpce arsenu na granulovaný hydroxid oxid železitý ( $\text{FeOOH}$ ). Touto selektivní a efektivní technologií lze snížit obsah arsenu v pitné vodě pod požadovanou hranici 10  $\mu\text{g/l}$ .

#### **4.1.2 Problematika arsenu v pitné vodě v Bangladéši**

Téměř celý Bangladéš leží na obrovské říční deltě Gangy, která vyplňuje i značnou část Bengálského zálivu. Při rychlém výzdvihu Himaláje (3-4 km za méně než milion let v centrální části) se uvolňovaly obrovské objemy zvětralin. Ty byly při každoročních monzunových záplavách transportovány do podhůří a zejména delty Gangy. Původ arsenu je v arsenopyritu, který je uvolňován při zvětrávání hornin

tvořících jádro Himaláje. Arsen z arsenopyritu sice rychle zvětrá a přejde do roztoku, ale vzápětí je adsorbován na hydroxidy manganu a železa. Tyto sloučeniny s vysokým obsahem arsenu jsou rychle pohřbeny dalšími sedimenty a arsen je tak dlouhodobě zneškodněn. Hlouběji pohřbené říční sedimenty s vysokým obsahem organické hmoty se ocitají v redukčních podmínkách, takže místní, částečně litotrofní bakterie nemohou dýchat kyslík z podzemních vod. Využívají tedy při oxidaci organických hmot kyslík z hydroxidů železa a mění trojmocné železo na dvojmocné. Při této transformaci se částečně uvolňuje i adsorbovaný arsen, který poté kontaminuje přítomnou podzemní vodu.

Před rokem 1970 patřil Bangladéš k zemím s nejvyšší úmrtností kojenců na světě. Toto bylo zapříčiněno bakteriální kontaminací povrchových vod, ještě zhoršované neefektivní kanalizací a pravidelnými monzuny se záplavami. Jako řešení bylo UNICEF, Světovou bankou a Rozvojovým programem OSN prosazováno vybudování studní pro čerpání spodních vod. Výsledkem bylo vybudování více než 8 milionů studní, které čerpají vodu z 20 – 50 m. Bohužel se ukázalo, že voda z 22 % testovaných studní (testováno 16 000 vzorků) obsahuje pětikrát vyšší koncentraci arsenu, než je norma pro pitnou vodu. Uvádí se, že na vodě z kontaminovaných studní je závislých více než 35 milionů lidí a 20 % z nich může trpět nějakou formou otravy arsenem. Vzhledem k ceně čistících zařízení a chudobě Bangladéše nemá velké množství obyvatel Bangladéše jinou možnost než používat a pít kontaminovanou vodu.

Problém s pitnou vodou kontaminovanou arsenem nemá jen Bangladéš, ale například i Tchaj-wan, Austrálie, některé státy USA, některé státy Indie a další. V Bangladéši ale tento problém, paradoxně zapříčiněný snahou pomoci, nabyl velkých rozměrů a jeho řešení je v nedohlednu.

## **4.2 Bojové chemické látky s obsahem arsenu**

Vzhledem ke své toxicitě jistě nikoho nepřekvapí, že sloučeniny arsenu upoutaly pozornost armád a nově objevené látky byly rychle testovány pro vojenské využití. Zatímco předchozí kapitoly se věnovaly problematice arsenu z hlediska životního prostředí a přírodních vlivů obecně, sloučeniny popisované v této kapitole jsou



produkty průmyslové činnosti člověka a často i záměrného vývoje zaměřeného na dosažení požadovaných vlastností, zejména vysokou toxicitu.

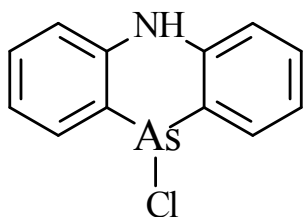
#### 4.2.1 Dráždivé látky<sup>(5,6)</sup>

Dráždivé látky s obsahem arsenu patří z hlediska účinku mezi sternity, tedy látky dráždící horní cesty dýchací. Jsou to především organické sloučeniny trojmocného arsenu, látky pevného skupenství s vysokým bodem varu, které se používají ve formě termických aerosolů (dýmů). Aktivní částice v aerosolu mají velikost řádově v desítkách  $\mu\text{m}$ . Po nadýchání dochází k selektivnímu dráždění receptorů nervových zakončení v sliznicích dýchacích cest. K příznakům zasažení patří především výrazný kašel, kýchání a bolest za hrudní kostí (sternem, odtud název). Dochází k zánětu sliznic horních cest dýchacích (katary), což je doprovázeno zvýšenou sekrecí na sliznicích průdušek a nosní dutiny. Při těžších otravách může dojít k dušnosti spojené s pocitem úzkosti a v nejtěžších případech až k plicnímu otoku, typickému pro otravy dusivými látkami. Při zasažení kůže dochází k pocitům svědění a pálení v místech zasažení, později k vzniku erytému, u těžších intoxikací k tvorbě puchýřků. Při zasažení trávicího traktu bývají uváděny kolikovitě bolesti břicha, doprovázené zvracením a vodnatými průjmy, vzácně s příměsí krve.

Dráždivý účinek těchto látek nastává již při nízkých koncentracích ve vzduchu, které jsou však jen málo toxické. K dosažení smrtícího účinku (při minutové expozici) je třeba zvýšit koncentraci dráždivých účinků asi 100 000krát.<sup>(6)</sup>

Příznaky zasažení sternity včetně výše uvedených subjektivních obtíží se objevují do několik minut po jejich aplikaci a odeznívají až po několika hodinách po opuštění zamořeného prostoru. Pro tuto vlastnost nejsou vhodné jako policejní látky.

*Adamsit (DM)*



Asi nejvýznamnější představitel sternitů, chemicky 10-chlor-5,10-dihydrofenarsazin, krystalická, kanárkově žlutá pevná látka, takřka bez zápachu, bod tání 195 °C. Ve vodě je nerozpustný, špatně rozpustný je i v běžných organických rozpouštědlech. Dobře se rozpouští v acetonu.

M = 277,58

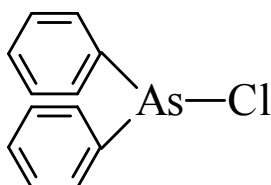
CAS: 578-94-9

TCt<sub>50</sub> = 0,1 mg.min/m<sup>3</sup> (5)

ECt<sub>50</sub> = 10 – 20 mg.min/m<sup>3</sup> (5)

LCt<sub>50</sub> = 15 g.min/m<sup>3</sup> (5) až 40 – 50 g.min/m<sup>3</sup> (6)

*Difenylchlorarsan (Clark I, DA)*



Bezbarvá krystalická látka se slabým ovocným zápachem a bodem tání 333 °C. Ve vodě je prakticky nerozpustný, v organických rozpouštědlech se rozpouští výborně. Ve vodě hydrolyzuje pomalu s odštěpením HCl, hydrolytický produkt je však toxický.

M = 264,59

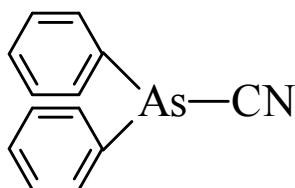
CAS: 712-48-1

TCt<sub>50</sub> = 0,1 mg.min/m<sup>3</sup> (5)

ECt<sub>50</sub> = 15 mg.min/m<sup>3</sup> (5)

LCt<sub>50</sub> = 15 g.min/m<sup>3</sup> (5)

*Difenylkyanarsan (Clark II, DC)*



Bezbarvé hranolky s mírným zápachem, připomínajícím hořké mandle a česnek s bodem tání 33,5 – 35 °C. Ve vodě téměř nerozpustný, dobře se rozpouští v organických rozpouštědlech. Hydrolyzuje velice pomalu s odštěpením HCN.

M = 255,15

CAS: 23525-22-6

TCt<sub>50</sub> = 0,01 mg.min/m<sup>3</sup> <sup>(5)</sup>

ECt<sub>50</sub> = 25 mg.min/m<sup>3</sup> <sup>(5)</sup>

LCt<sub>50</sub> = 10 g.min/m<sup>3</sup> <sup>(5)</sup>

#### 4.2.2 Zpuchýřující látky<sup>(5,6)</sup>

Zpuchýřující látky patří k bojovým chemickým látkám, které v bojových koncentracích způsobují smrt nebo obtížně a dlouhodobě hojitelná poranění, čímž vyřazují definitivně nebo na dlouhou dobu živou sílu protivníka. U zpuchýřujících látek se obecně uvádí určitá doba latence po zasažení před manifestací prvních příznaků, u lewisitu je však podráždění takřka okamžité.<sup>(5)</sup>

I když není mechanismus působení zpuchýřujících látek úplně jasný, v literatuře<sup>(5,6)</sup> bývá uváděn jako nejvýznamnější zásah do metabolismu nukleoproteinů buněčného jádra, především do metabolismu kyseliny deoxyribonukleové (DNA). Na molekulární úrovni reagují zpuchýřující látky jako alkylační činidla. Alkylací purinové báze mění strukturu DNA, což může vést k jejímu rozštěpení. Degradace DNA vede k výraznému poklesu syntézy proteinů. Dalším účinkem je inhibice některých enzymů a enzymových systémů (např. aktivita pyruvát oxidázy, hexokinázy, některých peptidáz, enzymy katalyzující fosforylaci glukózy či anaerobní glykolýzu). Zpuchýřující látky mohou také reagovat s některými aminokyselinami a bílkovinami, což může vést ke

změně imunobiologických vlastností bílkovin, tvorbě protilátek proti vlastním bílkovinám a k rozvoji alergizace organismu.<sup>(6)</sup>

Zpuchýřující látky vstupují do organismu všemi branami vstupu a vyvolávají charakteristické příznaky otravy a následky v závislosti na těchto vstupech (oči, dýchací cesty, kůže, ústa).

Při zasažení kůže dochází k zčervenání v místě zasažení a po přibližně jednom dni se začnou objevovat drobné puchýřky, obsahující bezbarvou čirou tekutinu. Puchýřky se postupně slévají do jednoho velkého puchýře. Tento proces trvá několik dní, zhruba 4 -6.<sup>(6)</sup> Poškození základny pod puchýřem je buď povrchní s charakterem temně rudé eroze nebo hluboké s charakterem vředu, který zasahuje do podkoží. Vřed je vyplněn nekrotickou tkání, která je postupně nahrazovaná citlivou granulační tkání. Otevřená rána, po stržení puchýře, je náchylná k sekundární infekci. Samotné hojení trvá 4 – 6 týdnů, s infekčními komplikacemi i 2 – 3 měsíce.<sup>(5,6)</sup> V případě lewisitu se uplatňuje i kapilarotoxický efekt, proto je nekrotická tkáň prokrvácená. Navíc přítomnost arsenu může vést k celkové otravě arsenem s typickými příznaky poškození ledvin, jater a plic.

Při zasažení očí se dostávají subjektivní potíže jako pálení, řezání, světloplachost a pocit cizího tělesa v oku, doprovázené otokem a zarudnutím víček i spojivek. V případě většího zasažení oka může dojít k hlubokému zánětu rohovky, k vytvoření rohovkového vředu nebo dokonce ke ztrátě oka.

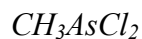
Při inhalační intoxikaci se objeví příznaky dle obdržené dávky od lehkého kataru horních cest dýchacích až po katarální a fibrinózně nekrotickou bronchopneumonii s projevy dráždivého kašle s vykašláváním hlenu (popřípadě krve), nevolnosti a zvýšené teploty. U těžkých zasažení může dojít k úmrtí po 3 – 4 dnech.<sup>(5)</sup>

Perorální otrava je dosti vzácná a projevuje se nevolností, bolestmi zažívacího traktu, zvracením a průjmy s možnými stopami krve. Možnou komplikací může být poškození jícnu.

K těmto specifickým příznakům se přiřazují ještě obecné příznaky nezávislé na bráně vstupu. Patří mezi ně poruchy centrálního a periferního nervového systému, jako neklid, únava, svalové záškuby, křeče, psychické stavy jako ochablost, deprese,

melancholie. Dochází k útlumu krvetvorby, ke snížení odolnost vůči sekundární infekci a k poruchám kardiovaskulárního systému.

*Methyldichlorarsan (Methyldick, MD)*



V čistém stavu bezbarvá kapalina s ovocnou vůní (někteří autoři uvádějí ostrý zápach), technický zabarvený dožluta až do hněda, s bodem tání  $-42,5\text{ }^\circ\text{C}$  a bodem varu  $133\text{ }^\circ\text{C}$  (rozklad). Ve vodě téměř nerozpustný, dobře rozpustný v organických rozpouštědlech. Rychle hydrolyzuje za vzniku methylarsanoxidu, který je toxický. Termicky nestálý, rozklad pod bodem varu.

$$M = 160,85$$

CAS:

$$\text{ECt}_{50} = 25 \text{ mg}\cdot\text{min}/\text{m}^3^{(5)}$$

$$\text{LCt}_{50} = 500 \text{ mg}\cdot\text{min}/\text{m}^3^{(5)} \text{ vdechováním}$$

*Ethylchlorarsan (Dick, ED)*



V čistém stavu bezbarvá kapalina s ovocnou vůní (někteří autoři uvádějí ostrý zápach), technický zabarvený dožluta až do hněda, s bodem tání  $-65\text{ }^\circ\text{C}$  a bodem varu  $156\text{ }^\circ\text{C}$  (rozklad). Ve vodě téměř nerozpustný, dobře rozpustný v organických rozpouštědlech. Rychle hydrolyzuje za vzniku ethylarsanoxidu, který je toxický. Termicky nestálý, rozklad pod bodem varu.

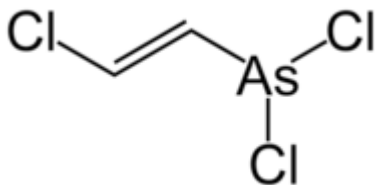
$$M = 174,87$$

CAS:

$$\text{ECt}_{50} = 10 \text{ mg}\cdot\text{min}/\text{m}^3^{(5)}$$

$$\text{LCt}_{50} = 4000 \text{ mg}\cdot\text{min}/\text{m}^3^{(5)} \text{ vdechováním}$$

2-chlorvinyldichlorarsan (lewisit, L)



V čistém stavu bezbarvá kapalina bez zápachu, technický temné barvy s pronikavým muškátovým zápachem (jindy se uvádí zápach po pelargoniích). Technický lewisit se skládá ze směsi čtyř látek: 2-chlorvinyldichlorarsan, bis(2-chlorvinyl)chlorarsan, tris(2-chlorvinyl)arsan, chlorid arsenitý. Prvé tři sloučeniny se označují jako primární, sekundární, terciární lewisit (A,B,C nebo L-1, L-2, L-3). Nejtoxičtější z nich, 2-chlorvinyldichlorarsan, se navíc vyskytuje ještě ve dvou izomerech cis- a trans-.

Z těchto důvodů se v literatuře liší údaje o fyzikálních vlastnostech. Čistý lewisit je stálý při uchování ve skle, technický polymerizuje. Ve vodě je téměř nerozpustný, bod tání mezi  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$  až  $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ , bod varu kolem  $190\text{ }^{\circ}\text{C}$  dle momentálního poměru směsi. Vzhledem k tomu, že tuhne až při  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ , lze ho použít i v zimních měsících (na rozdíl od yperitu) a v minulosti se přidával do směsi s yperitem pro zimní operace. Například Japonci plánovali použití této směsi pro boje na Sibiři.

Lewisit je velmi špatně rozpustný ve vodě ( $0,5\text{ g/l}$ ), naopak poměrně dobře rozpustný v organických rozpouštědlech. Hydrolyzuje za vzniku toxického 2-chlorvinylarsanoxidu.

$M = 207,31$

CAS: 541-25-3

$\text{TCt}_{50} = 150\text{ mg}\cdot\text{min}/\text{m}^3\text{ }^{(5)}$  zčervenání očí, naběhnutí očních víček

$\text{ECt}_{50} = 300\text{ mg}\cdot\text{min}/\text{m}^3\text{ }^{(5)}$  resorpce přes oči

$\text{ECt}_{50} = 1500\text{ mg}\cdot\text{min}/\text{m}^3\text{ }^{(5)}$  resorpce přes kůži

$\text{LCt}_{50} = 1200 - 1500\text{ mg}\cdot\text{min}/\text{m}^3\text{ }^{(5)}$  vdechováním

$\text{LCt}_{50} = 10\text{ g}\cdot\text{min}/\text{m}^3\text{ }^{(5)}$  přes kůži

$\text{LD}_{50} = 20\text{ mg}/\text{kg}\text{ }^{(5)}$  přes kůži

### 4.2.3 Fytotoxické látky

*Kyselina dimethylarsanová (kakodylová)*

$(\text{CH}_3)_2\text{AsO}(\text{OH})$

Bezbarvá pevná látka, ve vodě velmi dobře rozpustná, středně rozpustná v alkoholu, nerozpustná v etheru.<sup>(6)</sup>

### 4.2.4 Historie použití BCHL s obsahem arsenu<sup>(10,11)</sup>

Systematický výzkum organických sloučenin arsenu započal v císařském Německu již v roce 1914. V průběhu několika následujících let bylo připraveno a prozkoumáno více než 100 arsenových sloučenin. Z nich byl pro vojenské užití vybrán ponejprv difenylchlorarsan (Clark I), který byl poprvé nasazen německou armádou 10. – 11. července 1917 u Nieportu ve Flandrech formou dělostřeleckých granátů, tzv. munice modrého kříže. Později německá armáda zavedla do výzbroje dělostřelecké granáty s difenylkvanarsanem (Clark II). Granáty modrého kříže se od běžných chemických granátů lišily tím, že obsahovaly značnou trhací náplň. Munice obsahovala účinnou krystalickou látku plněnou do skleněných zazátkovaných kuliček, zalitých tritolem. Později se jako přísada používal *N*-ethylkarbazol. Bojová chemická látka se aktivovala rozprášením explozí za vzniku dráždivého dýmu, který i při nízké koncentraci pronikal ochrannými maskami a svými dráždivými účinky nutil k jejich sejmutí. Pro tuto vlastnost dostaly tyto dráždivé látky přezdívku „drtiče masek“. Této jejich vlastnosti bylo využito také v metodě chemického dělostřeleckého kombinovaného přepadu, kdy se dráždivá munice kombinovala s municí obsahující dusivé látky (zejména difosgen). Popsanou taktiku uplatnila německá armáda například 1. září 1917 při přechodu Dviny u Uxküllu, kdy na ruská obranná postavení vystřelili Němci kolem 72 000 granátů zeleného kříže s obsahem asi 1 000 tun dusivých látek a 40 000 granátů modrého kříže se 420 tunami dráždivých látek typu Clark. Následný útok německé 8. armád byl zdrcující a vedl k dobytí Rigy.

Od března 1917 do listopadu 1918 vyrobilo Německo až 8037 tun dráždivých látek na bázi arsenu, z toho většinu použilo na západní frontě.

Adamsit (10-chlor-5,10-dihydrofenarsazin) byl poprvé připraven v roce 1915 německým chemikem Heinrichem Wielandem a byl dále studován pod kódovým označením Flavol. V roce 1918 byl připraven i v USA Rogerem Adamsem, podle kterého byl později i pojmenován. Některé ruské publikace uvádějí, že italská armáda použila adamsit ještě v závěru první světové války.

Užití dráždivých látek na bázi arsenu nebylo omezeno jen na dělostřeleckou municí, ale byl vyvinut i mnohem efektivnější způsob rozptylu pomocí aerosolových termických generátorů. Britové vyvinuli dýmovnici M-device, aerosolový termický generátor s difenylchlorarsanem nebo s adamsitem, který poprvé použili v roce 1919 u Archangelska proti jednotkám Rudé armády. Japonská armáda provedla v bitvě u Juichiangu (Čína) v červenci 1938 mohutný vlnový útok na frontě široké devět kilometrů za použití velkého množství dýmovnic (až 18 000 ks) s obsahem difenylkyanarsanu (Clark II). Tento vlnový útok měl na nepřipravené čínské jednotky zdrcující účinek.

2-chlorvinyldichlorarsan (lewisit) poprvé připravil v roce 1916 německý chemik Friedrich Karl Johannes Thiele, ale přednost dostal ethyldichlorarsan (Dick), který byl v roce 1918 nasazen na západní frontě. Ve Spojených státech byl 2-chlorvinyldichlorarsan připraven 23. srpna 1918 týmem pod vedením Winforda Lewise, podle něhož dostal označení lewisit. Generál Amos Fries předpokládal použití lewisitu formou leteckého postřiku, nazval jej proto „rosou smrti“ (The Dew of Death). Lewisit nebyl do konce první světové války použit.

V literatuře bývá uváděno, že Japonsko během války s Čínou použilo v roce 1937 celé portfolio bojových chemických látek v sérii experimentálních chemických útoků a i nadále používalo tyto látky v bojových operacích jako například u Ichangu v říjnu 1941. Zde byla použita taktika dělostřeleckého útoku dráždivými látkami a poté nasazení směsi yperitu s lewisitem. Výsledkem bylo otrávených 1 600 Číňanů, z nichž 600 zemřelo. Americký list New York Times 15. června 1942 napsal, že Japonsko provedlo v Mandžusku a Číně více než 1 000 útoků yperitem a lewisitem.

Možná by někdo mohl být poněkud překvapen, ale i Československo se v období mezi světovými válkami aktivně připravovalo na vedení chemické války. Byla



vybudována výrobní zařízení a ambiciózní projekt počítal se zásobami bojových chemických látek zhruba na úrovni Japonska. Nicméně k 18. březnu 1939 mělo Československo ve svém chemickém arzenálu jenom 111 505 kg bojových chemických látek, z toho 18 003 kg adamsitu (nebo látek na podobné bázi) a 2 300 kg látky Clark I.

Od roku 1962 používala americká armáda ve Vietnamu, v operaci známé pod krycím názvem Ranch Hand, velké množství „bojových“ herbicidů. Cílem této operace bylo zničení lesů jako základen partyzánů a v pozdějších fázích operace i ničení zemědělských ploch jako výživové základny obyvatelstva. Postřiky se prováděly z letadel zvláštní letky Special Aerial Flight. Používaly se zejména tři základní receptury chemických látek: látky Orange, White a Blue. Označení bylo převzato podle barevných pruhů na přepravních obalech. Látka Blue, která obsahovala směs kyseliny kakodylové a kakodylátu sodného, se ukázala být toxická pro trávy, proto se používala pro ničení rýžovišť. Mezinárodní vědecká konference o chemické válce ve Vietnamu (1970, Orsay, Francie) došla k závěru, že při operaci Ranch Hand použila americká armáda přibližně 6 milionů litrů látky Blue.

Kromě těchto fytotoxických látek používala americká armáda ve Vietnamu též jiné bojové chemické látky, mezi jinými i adamsit.

Obecně se ale dá říci, že zájem o bojové chemické látky s obsahem arsenu po druhé světové válce upadá.

#### **4.2.5 Vlastnictví BCHL s obsahem arsenu**

Jak již bylo uvedeno na konci minulé kapitoly, nejsou bojové chemické látky s obsahem arsenu v současné ve středu zájmu vojenských specialistů. Důvodem je jejich „zastaralost“ oproti novějším látkám, zejména látkám nervově paralytickým. Nicméně v arsenálech se dosud nacházejí (nebo ještě donedávna nacházely), zejména lewisit a adamsit. Na všechny tyto látky se vztahuje Úmluva o zákazu chemických zbraní.

- *Ruská federace*

Ruská federace po skončení studené války deklarovala vlastnictví asi 8000 tun lewisitu, z toho 6300 tun bylo uloženo v Kambarce (Urdmurtská republika) v ocelových tancích o objemu 50 m<sup>3</sup> s různým obsahem lewisitu.<sup>(12)</sup> Další zásoby se nacházely

v těchto oblastech: Bornuj (Saratovská oblast), Kizner (Urdmurtská republika) a Maradykovskij (Kirovská oblast). Zhruba 3200 tun adamitu bylo zakopáno v prostoru chemické základny Šichany.

- *USA*

Spojené státy skladovaly zásoby lewisitu (tunové kontejnery v Toole, Utah) a munici s obsahem směsi lewisitu a yperitu na několika dalších základnách.

- *KLDR*

Některé prameny<sup>(11)</sup> uvádí, že KLDR vlastní 4 500 tun bojových chemických látek, mezi nimi i adamsit.

#### **4.2.6 Likvidace BCHL s obsahem arsenu**

Likvidace bojových chemických látek s obsahem arsenu představuje specifický problém díky toxicitě samotného arsenu a jeho sloučenin. Bylo tedy nutno vyvinout speciální metody likvidace těchto látek odlišující se od metod standardních.

##### ***Historická likvidace BCHL***

Značná část bojových chemických látek, a tudíž i těch s obsahem arsenu, byla likvidována vždy nárazově koncem válek. Nejběžnějšími metodami likvidace bylo zakopání do země, detonace, spalování a potopení do moří či sladkovodních vodních zdrojů.

U chemických zbraní uložených v zemi dochází postupem času ke korozi obalů či samotné munice, což má za následek prosakování bojových chemických látek do okolního prostředí a tím ke kontaminaci půdy a vodních zdrojů arsenem.

Běžnou metodou likvidace bojových chemických látek v minulosti bylo potopení do vodních zdrojů. V agresivní mořské vodě mohou obaly korodovat a může dojít k prosakování bojových chemických látek do okolí. Pokud došlo k potopení do mělkých vod, může dojít k vyplavení na pobřeží či zachycení, zejména munice, do rybářských sítí. Některé státy (Francie, Austrálie a Polsko) oznámily vyplavení chemické munice na pobřeží.

Jen Sovětský svaz potopil v Baltském moři 1552 tun adamitu a 2209 tun ostatních látek s obsahem arsenu, získaných ve svém správním sektoru Německa.<sup>(12)</sup> Celkem bývá uváděno, že Sovětský svaz zlikvidoval 14 000 tun lewisitu potopením do Bílého, Barentsova, Japonského, Karského a Baltského moře, část zásob zničil v oblasti města Arys na jihu Kazachstánu.<sup>(11)</sup> Značné zásoby lewisitu potopily u svých pobřežních vod také Spojené státy.

Japonská armáda potopila část chemických zbraní, zejména letecké pumy ve východní části Japonského moře. Značné množství munice s lewisitem uložila do podzemních uhelných šachet, jako například v oblasti města Mine (prefektura Yamaguchi), kde ji v roce 1945 našla americká armáda, která ji potopila do centrální oblasti Tichého oceánu a na východním japonském pobřeží. Další zásoby bojových chemických látek byly ponechány na území Číny.

Pokud došlo k potopení bojových chemických látek do sladkovodních zdrojů (rybníků, řek, jezer, močálů), je zde zvýšené riziko kontaminace pitné vody.

Při způsobu likvidace spalováním na otevřeném ohni či detonací se do atmosféry uvolňovaly toxické exhalace a docházelo též k masivní kontaminaci půdy. S tím souvisí i kontaminace oblastí se zařízením na likvidaci těchto toxických látek nebo kontaminace způsobené nehodou. Například už v roce 1919 došlo k výbuchu velkého množství bojových chemických látek (yperit, fosgen) v Německu v oblasti Munsteru. Oblast je kontaminována dodnes.<sup>(12)</sup>

### ***Současná likvidace BCHL podle Úmluvy***

Dle Úmluvy nesmí smluvní státy likvidovat své chemické zbraně ponořením do vodního zdroje, zakopáním do země či spalováním na otevřeném ohni. Chemické zbraně se musí ničit ve zvlášť určených a k tomu účelu vyprojektovaných a náležitě vybavených zařízeních.

Jak již bylo zmiňováno, likvidace bojových chemických látek s obsahem arsenu představuje specifický problém, neboť výsledné produkty mohou být stejně toxické jako výchozí látka.

- **Ruská federace<sup>(12)</sup>**

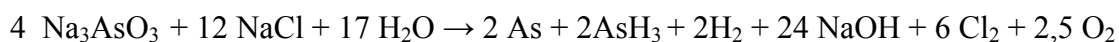
Ruští specialisté vyvinuli tři metody likvidace lewisitu – likvidace lewisitu alkalickou hydrolyzou následovaná elektrolyzou reakční hmoty, vysokoteplotní amonolyza lewisitu a alkalická hydrolyza lewisitu následovaná srážením sulfidu arsenitého z reakční hmoty. Zajímavostí těchto metod je uvažované komerční využití získaného arsenu.

1. *Alkalická hydrolyza lewisitu následovaná elektrolyzou reakční hmoty pro získání kovového arsenu*

Reakce rozkladu lewisitu alkalickým roztokem může být popsána ve tvaru:



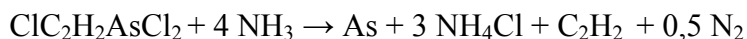
Reakce probíhá při teplotě 95 – 104 °C po dobu 0,5 hod. Acetylen, vznikající v průběhu reakce, se odstraní profukováním inertním plynem a potom je spalován. Získaná reakční hmota podléhá elektrolyze. Elektrochemický proces vystihuje reakční rovnice:



Výsledkem reakce je kašovitá hmota, obsahující kovový arsen, arsenitan sodný, hydroxid sodný a chlorid sodný. Tato hmota je izolována z katolytu, promývána a sušena ve vakuu. Kovový arsen se umístí do skleněného kontejneru, hermeticky uzavře a skladuje. Výpusť katolytu, obohacená hydroxidem sodným, je zavedena do stadia alkalické hydrolyzy lewisitu. Na katodě vznikají plynné produkty, vodík a arsan. Arsan je zachycován v pračce roztokem chloridu arsenitého. Na anodě se vytváří kyslík a chlor, chlor je zachycen alkalickým roztokem za vzniku roztoku chlornanu.

## *2. Zpracování lewisitu na elementární arsen redukcí amoniakem za vysoké teploty*

Interakcí lewisitu s amoniakem v reaktoru při teplotě 650 - 750 °C vzniká elementární arsen, uhlovodíky a chlorid amonný podle rovnice:



Reakční produkty jsou vedeny do vodní pračky a potom shromážděny v nádrži. Těkavé uhlovodíky jsou čištěny a spalovány. Chlorid amonný se rozpustí ve vodě a oddělí od kovového arsenu. Kovový arsen se promývá, suší a skladuje. Roztok chloridu amonného se odpaří do sucha a využívá komerčně.

## *3. Alkalická hydrolyza lewisitu následovaná srážením sulfidu arsenitého z reakční hmoty*

Alkalická hydrolyza lewisitu je prováděna stejným způsobem, jak bylo uvedeno u první technologie. Do získané reakční hmoty se přidá roztok sulfidu sodného a kyseliny chlorovodíkové, čímž je arsen kvantitativně převeden do formy sulfidu. Současně vzniká roztok chloridu sodného. Proces probíhá za normálních podmínek s vysokým podílem, hodnota pH je v intervalu od 2 do 4. Reakce může být popsána rovnicí:



Sulfid arsenitý je filtrován, promýván a sušen. Následně je spojován tavením do nerozpustných bloků a přepravován do specializovaného provozu pro další zpracování. Roztok chloridu sodného je odpařován do koncentrace 300 g/l a přepravován do provozu pro elektrochemické získávání hydroxidu sodného a kyseliny chlorovodíkové.

- **Japonsko<sup>(2)</sup>**

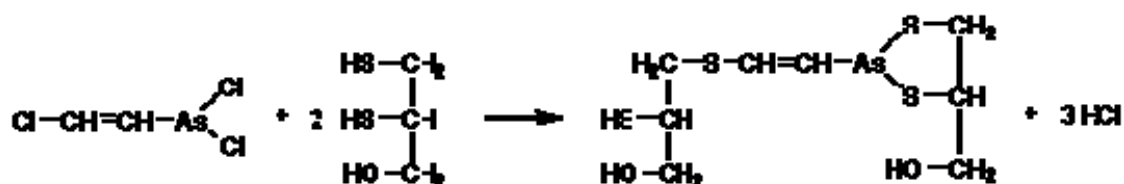
Příkladem technologie používané Japonci je technologie firmy KOBELCO používaná při likvidaci leteckých pum vyzdvížených z moře v přístavu Kanda. Jedná se o technologii DAVINCH<sup>TM</sup> (Detonation of Ammunition in Vacuum Integrated Chamber) – sekvenční detonace ve vakuu v dvouplášťové ocelové komoře.

- **USA<sup>(12)</sup>**

Základní metodou pro likvidaci bojových chemických látek v USA je metoda kontinuálního spalování.

#### 4.3 Terapie při otravě arsenem a jeho sloučeninami

Pro arsen, jako ostatně pro těžké kovy obecně, existují funkční antidota. Historicky první byl pod názvem British Anti-Lewisit (BAL) vyvinut 2,3-disulfanylpropan-1-ol, starší název 2,3-dimerkaptopropanol, původně jako mast pro dekontaminaci zasažení lewisitem. Následující schéma ukazuje, jak tato sloučenina deaktivuje lewisit:



Dnes již známe i jiné analogy, např. 2,3-disulfanylpropan-1-sulfonát sodný nebo 2,3-disulfanylsukcinát sodný, ale princip účinku je stejný. Tato antidota lze použít pro zasažení všech látek s obsahem arsenu, včetně bojových chemických látek. Terapii s použitím těchto antidot je vhodné doplnit podpůrnou léčbou.

Vzhledem k tomu, že antidotum je nutné podat nejpozději do 24 hodin po intoxikaci, jeho použití pro chronickou otravu arsenem je neúčinné. Terapie se redukuje na mírnění obtíží a podpůrnou léčbu.

V této práci jsem se záměrně vyhnul problematice ochranných prostředků či dekontaminace. Při zpracování tématu se ukázalo, že zařazení této problematiky do

bakalářské práce (oproti původnímu záměru) by nebylo funkční. Navíc se domnívám, že tato problematika je výborně a podrobně popsána v odborné literatuře.<sup>(4,5)</sup>

## 5 Diskuze

### 5.1 Problémy spojené s pitnou vodou se zvýšeným obsahem arsenu

V současné době se stává problém pitné vody zejména v zemích třetího světa stále palčivějším. Jak se ukazuje na příkladu Bangladéše, může i dobře míněná pomoc přinést spoustu utrpení. Situace je velice vážná a jednoduché a levné řešení neexistuje. Malé úpravní vody (např. s obsahem hydroxidu hlinitého) existují a nejsou složité, ale v množství potřebném pro chudý Bangladéš jsou nedostupné. Hledal jsem nějaké plánované nebo alespoň uvažované způsoby řešení v literatuře, na internetových stránkách „zajímavých“ subjektů, ale nevypadá to na brzké vyřešení tohoto problému. V České republice je problematika pitné vody legislativně ošetřena vyhláškami č. 252 / 2004 Sb. (stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody), č. 275 / 2004 Sb. (o požadavcích na jakost a zdravotní nezávadnost balených vod a o způsobu jejich úpravy) a č. 135 / 2004 Sb. (stanoví hygienické požadavky na koupaliště, sauny a hygienické limity písku v pískovištích venkovních hracích ploch). Metody stanovení arsenu v pitné vodě určují technické normy např. ČSN EN ISO 11969 (Jakost vod – Stanovení arsenu – Metoda atomové absorpční spektrometrie (technika hybridů)) z roku 1997, ČSN EN ISO 11885 (Jakost vod – Stanovení 33 prvků atomovou emisní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem (ICP-EOS)) z roku 1999 a ČSN EN 26595 (Jakost vod – Stanovení veškerého arsenu – Spektrofotometrická metoda s diethyldithiokarbaminanem stříbrným) z roku 1995. Je vydána celá řada dalších norem, jejichž přehled je obsažen v Seznamu technických norem, Vodní hospodářství, kvalita půdy, odpadové hospodářství (poslední aktualizace z 1.7.2010). Většina pitné vody v České republice pochází z veřejných vodovodů a je upravena v úpravárnách vody, kde se sleduje celá řada parametrů a garantuje její nezávadnost. Nicméně, pokud někomu nevyhovuje např. stupeň chlorace, barva či zápach, může si koupit domácí filtr či úpravnu vody. Na trhu je jich dost a cenově jsou také dostupné.



## 5.2 Problémy spojené s BCHL s obsahem arsenu

Dnes již pravděpodobně nikdo nevyrábí a ani neuvažuje o vojenském použití bojových chemických látek s obsahem arsenu pro jejich relativně nižší účinnost oproti moderním zbraním hromadného ničení. Nicméně existují staré, dosud neobjevené zásoby a také skládky těchto látek, jichž se takto jejich majitelé rychle a levně zbavili.

V ruské studii o vlivu potopených bojových chemických látek v Baltském moři se konstatuje, že naměřené hodnoty v blízkosti potopené munice byly pouze o řád vyšší než je přirozené pozadí v Baltském moři. To znamená, že obaly zatím drží, ale studie se nezmiňuje, co se stane, až koroze překročí určitou mez a dojde k uvolnění toxických látek ve velkém rozsahu.

V roce 2007 vypracoval David M. Berden zprávu pro americký kongres, kde se konstatuje, že USA do roku 1970 zlikvidovala v 74 případech chemické zbraně potopením moře, z toho 32 krát u pobřeží USA. Dále bylo konstatováno, že záznamy jsou neúplné, často je místo umístění jen Tichý oceán, chybí souřadnice. Další problém s lokalizací představují mořské proudy, které mohou posunou úložiště, což ztěžuje jejich nalezení. Autor zprávy dále konstatuje, že jediná možnost likvidace je vyzdvižení a likvidace na souši ve specializovaných zařízeních. Některé úložiště však může být v tak špatném stavu, že bude nutno tuto municí ponechat na místě.

## 6 ZÁVĚR

Tato práce měla za úkol přinést přehled o vybraných organických sloučeninách arsenu a nastínit možné problémy s nimi spojené. Rozhodně nešlo o to, podat nějaký vyčerpávající popis všech sloučenin a jejich vlastností, ale vybral jsem ty, o kterých jsem si myslel, že budou mít nějaký vztah k předpokládané hypotéze. Kromě organických sloučenin arsenu jsem považoval za vhodné nastolit i téma arsenu v pitné vodě ačkoliv je to do jisté míry záležitost anorganických sloučenin arsenu.

Během práce bylo zjištěno, že kromě arsenových pesticidů a kontaminace pitné vody je závažným problémem likvidace bojových chemických látek s obsahem arsenu a jejich historická likvidace do vod a půdy (ještě před Úmluvou o zákazu chemických zbraní).

Jelikož se v době historické likvidace těchto látek nikdo nezabýval jejich budoucím vlivem na životní prostředí, stávají se tyto depozity časovanou bombou. Zatím se nepotvrdily významné hladiny kontaminace v okolí uložení těchto látek, ale jak budou obalové materiály stárnout, riziko jejich uvolnění se bude zvyšovat. Nikdo není schopen přesně předpovědět, jak to bude vypadat za 20 nebo 50 let.

I kdyby se našly finanční prostředky a politická vůle šetrně zlikvidovat veškerou takto „uloženou“ munici, nebude to možné pro její značně zchátralý stav a s tím spojená bezpečnostní rizika.

Nicméně během shromažďování informací o zde popisovaných organických sloučeninách arsenu se neprokázalo, že by znečištění vod a kumulace těchto sloučenin v živých organismech bylo nejvýznamnější riziko působení těchto sloučenin. Organické sloučeniny arsenu, kumulující se v organismech mořských biotopů, jsou arsenocukry (řasy) a zejména arsenobetain. Tyto sloučeniny jsou takřka netoxické. **Hypotéza se tedy neprokázala a je nutno ji zamítnout.**

Do budoucna je třeba přijmout opatření spočívající v monitorování známých úložišť bojových chemických látek, důsledné kontrolování používání arsenových pesticidů a ostatních průmyslových látek.

## 7 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

1. DRBAL K., KRÍŽEK M. Analytická chemie. České Budějovice: Jihočeská univerzita, Zemědělská fakulta, 1999. ISBN 80-7040-352-7.
2. INADA Y., KUROSE K., WASHIDA T. Destruction of Old Chemical Bombs Using DAVINCH™ at Kanda, Japan. 2007. Dostupné z WWW: [http://www.dtic.mil/ndia/2007global\\_demil/SessionVIA/1530Inada.pdf](http://www.dtic.mil/ndia/2007global_demil/SessionVIA/1530Inada.pdf).
3. KOŽÍŠEK F., POMYKAČOVÁ I., WEYESSA D., NĚMCOVÁ D., NEŠPÚRKOVÁ L. Problematika arzenů v pitné vodě v České republice. Program COST č. j. 1715/2007-32.
4. MARHOLD J. Přehled průmyslové toxikologie. Organické látky. Praha: Avicenum, 1986.
5. MATOUŠEK J., LINHART P. CBRN. Chemické zbraně. Ostrava: Sdružení požárního a bezpečnostního inženýrství, 2005. ISBN 808663471X,
6. PATOČKA J. Vojenská toxikologie. Praha: Grada, 2004. ISBN 8024706083
7. PERTOLD Z. Arzen v životním prostředí: Přírodní i jiné zdroje arzenů a způsoby, jak je zneškodnit. Vesmír, 1998, ročník 77, s. 323–325. Dostupné z WWW: <http://www.vesmir.cz/files/file/fid/494/aid/1573>.
8. PITSCHMANN V. Detekční trubičky: Analýza vojensky významných toxických látek. Beroun: ECON CONSULTING, 2003. ISBN 80-86664-01-5.
9. PITSCHMANN V. Jednoduché stanovení lewisitu. Chemické listy, 1999, ročník 93, s. 207–209.  
Dostupné z WWW: [http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/1999\\_03\\_207-209.pdf](http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/1999_03_207-209.pdf).
10. PITSCHMANN V., HALÁMEK E., KOBLIHA Z. Boj ohněm, dýmem a jedy: Nejstarší historie vojenského použití chemických a zápalných látek a vznik moderní chemické války. Kounice: MS Line, 2001. ISBN 80-902669-2-4.
11. PITSCHMANN V. Historie chemické války. Kounice: MS Line, 1999. ISBN 80-902669-0-8.

12. STŘEDA L., KOBLIHA Z., HALÁMEK E. Postupy pro ničení chemických zbraní a jejich ekologické aspekty. Sborník VVŠ PV, 2001, číslo2, s. 153–168.  
Dostupné z WWW: [http://www.vvs-pv.cz/Sb\\_VVS\\_PV\\_2001\\_02\\_05.pdf](http://www.vvs-pv.cz/Sb_VVS_PV_2001_02_05.pdf).
13. STŘEDA L., UCHYTIL B., KOBLIHA Z. Chemická analýza prováděná podle Úmluvy o zákazu chemických zbraní. Chemické listy, 1999, ročník 93, s. 575–579.
14. SZÁKOVÁ J., MIHALJEVIČ M., TLUSTOŠ P. Mobilita, transformace a základní metody stanovení sloučenin arsenu v půdě a rostlinách. Chemické listy, 2007, ročník 101, s. 397-405.

## **8 KLÍČOVÁ SLOVA**

Organické sloučeniny arsenu, bojová chemická látka, kontaminace, terapie

## 9 SEZNAM ZKRATEK

<b>AAS</b>	Atomová absorpční spektrometrie
<b>AFS</b>	Atomová fluorescenční spektrometrie
<b>BCHL</b>	Bojová chemická látka
<b>CE</b>	Kapilární elektroforéza
<b>EC<sub>50</sub></b>	Střední zneschopňující koncentrace
<b>DMA</b>	Kyselina dimethylarsinová
<b>GC</b>	Plynová chromatografie
<b>HG</b>	Technika generování hydridů
<b>HL</b>	Směs yperit + lewisit
<b>HPLC</b>	Vysokoúčinná kapalinová chromatografie
<b>ICP-OES</b>	Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
<b>ICP-MS</b>	Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
<b>L</b>	Lewisit
<b>LC<sub>50</sub></b>	Střední smrtná koncentrace
<b>LD<sub>50</sub></b>	Střední smrtná dávka
<b>MMA</b>	Kyselina methylarsinová
<b>MS</b>	Hmotnostní spektrometrie
<b>TC<sub>50</sub></b>	Střední prahový účinek
<b>TMA</b>	Kyselina trimethylarsinová
<b>Úmluva</b>	Úmluva o zákazu vývoje, výroby, hromadění zásob a použití chemických zbraní a o jejich zničení
<b>UV záření</b>	Ultrafialové záření

## **10 PŘÍLOHY**

Obrázek č.1. Fotometr PF-11 Visocolor

Obrázek č.2. Fotometr PC22 Lovibond

Obrázek č.3. Kolorimetr HACH DR/850

Obrázek č.4. Poškození lewisitem

Obrázek č.5. Kůže zasažená lewisitem

Obrázek č.6. Mapka umístění lewisitu v Ruské federaci

Obrázek č.7. Zařízení DAVINCH<sup>TM</sup> pro likvidaci munice v přístavu Kanda – celkový  
pohled

Obrázek č.8. Zařízení DAVINCH<sup>TM</sup> pro likvidaci munice v přístavu Kanda – zavážení  
munice

Obrázek č. 1. Fotometr PF-11 Visicolor



Obrázek č. 2. Fotometr PC22 Lovibond

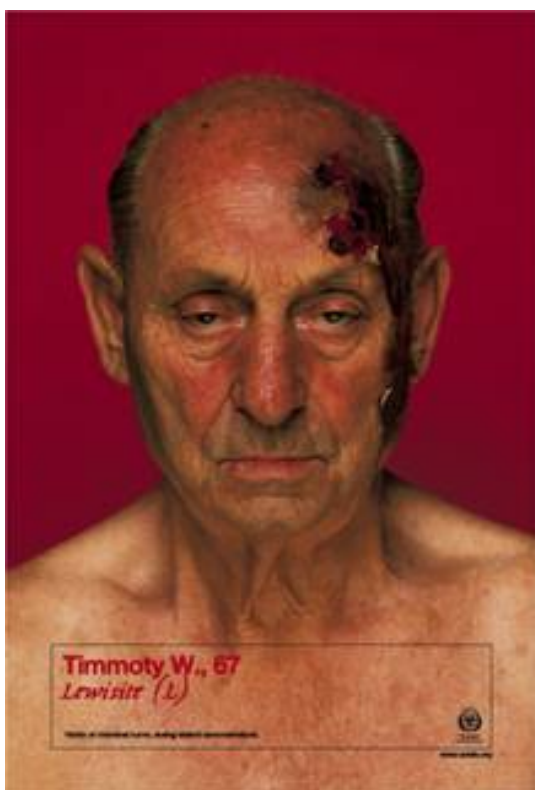




Obrázek č. 3. Kolorimetr HACH DR/850



Obrázek č. 4. Poškození lewisitem



Obrázek č. 5. Kůže zasažená lewisitem



Obrázek č. 6. Mapka umístění lewisitu v Ruské federaci



Obrázek č. 7. Zařízení DAVINCH™ pro likvidaci munice v přístavu Kanda – celkový pohled



Obrázek č. 8. Zařízení DAVINCH™ pro likvidaci munice v přístavu Kanda – zavážení munice

