

CHEMIE ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ IV

Vybrané typy environmentálních polutantů

(01_04)

Těžké kovy (HMs) – kadmium, olovo, arsen

Ivan Holoubek

RECETOX, Masaryk University, Brno, CR

holoubek@recetox.muni.cz; <http://recetox.muni.cz>

Kadmium (Cd)

II.b podskupina periodické soustavy prvků:

- ↪ v anorganických sloučeninách vystupuje v oxidačním stupni II,
- ↪ vstupuje do komplexů s organickými látkami,
- ↪ včetně látek biologicky aktivních (např. proteiny, fosfolipidy, nukleové kyseliny, enzymy)

Kadmium - vlastnosti

Do organismu se dostává:

- ↪ **inhalačně** (ve vzduchu přítomné ve formě malých částic - zachycení v dýchacích cestách při vdechování)
- ↪ **zažívacím traktem** v trávicím traktu při polykání hlenů (v plicích se vstřebává 10 - 40 % podle chemické formy, páry se absorbují až z 50 %, v trávicím traktu se sorbuje až 29 %)

Nejvíce se kumuluje v ledvinách, největší podíl z celkového obsahu v organismu je v játrech, kde je při syntéze methalothioneinu vázáno 80 - 90 % kadmia, které již nemůže negativně působit v organismu.

Kadmium - vlastnosti

V krvi koluje jen málo kadmia, **možný průchod placentou.**

S věkem zatížení organismu roste, u kuřáků až dvojnásobně.

Eliminace v organismu je velmi pomalá - poločas rozpadu v různých orgánech savců je 7 - 40 let (ledviny vylučují denně 0,3 - 0,7 mg Cd, tj asi 0,006 %).

Koncentrace Cd v ovzduší v dobré korelaci se stupněm disfunkce ledvin, podle IARC narůstá riziko rakoviny prostaty a respiračních orgánů a je tedy pravděpodobně karcinogenní pro člověka (skupina 2A).

Kadmium – zdroje a využití

V přírodě v malém množství přirozené - vyluhované z hornin, uvolňuje se z fosfátových hnojiv a při spalování fosilních paliv.

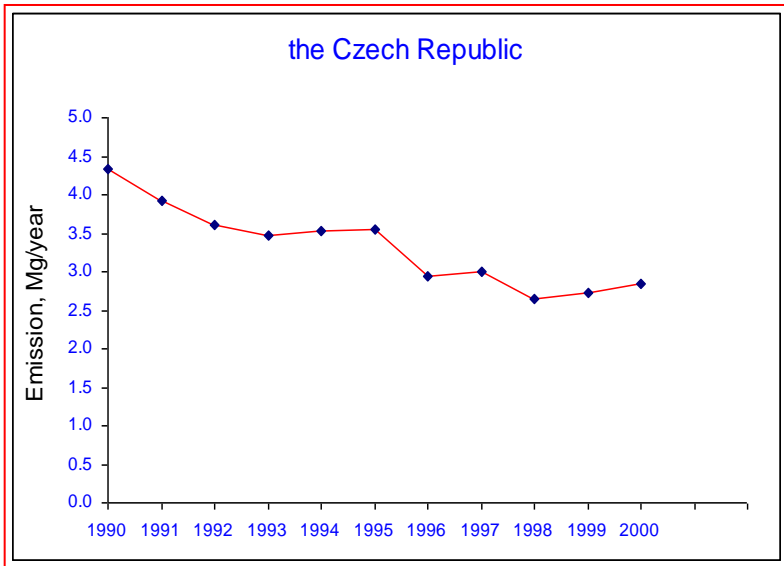
Poměrné množství kadmia v zemské kůře je asi 0.15 - 0,20 mg.kg⁻¹, tj. na 67. místě.

Použití:

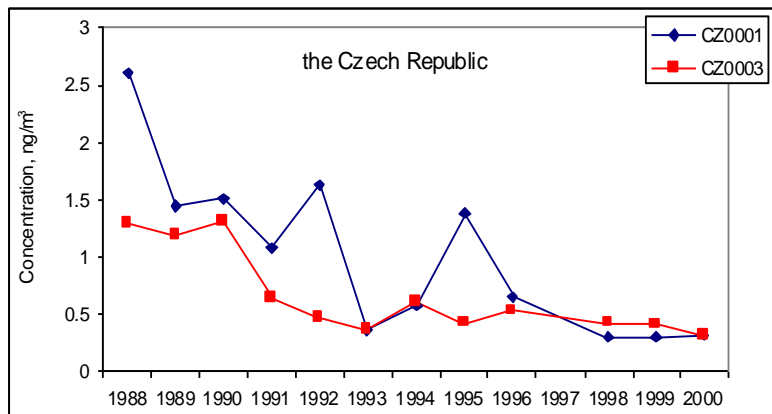
- ↪ vytváření antikorozivních vrstev
- ↪ výroba niklo-kadmiových elektrod do galvanických článků,
- ↪ výroba slitin na zubařské plomby
- ↪ lapač neutronů v jaderných elektrárnách
- ↪ výrobu pigmentů
- ↪ stabilizátor při výrobě plastů

V Japonsku a Švédsku je pokovování jiných kovů kadmiem zakázáno zákony na ochranu životního prostředí.

Cd emise a koncentrace v aerosolu v ČR

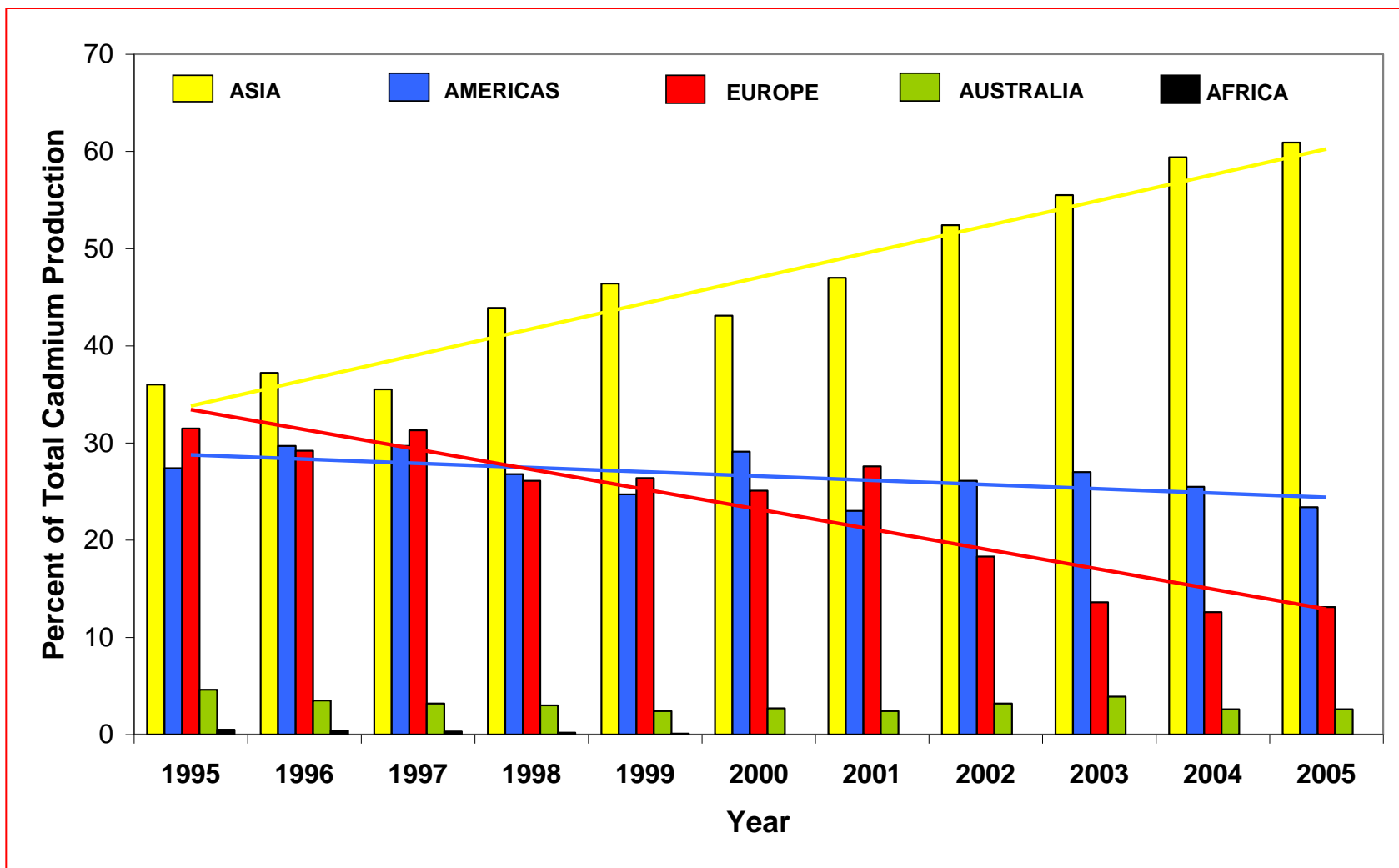


Cd emise z antropogenních zdrojů v ČR [$\text{Mg}\cdot\text{y}^{-1}$]

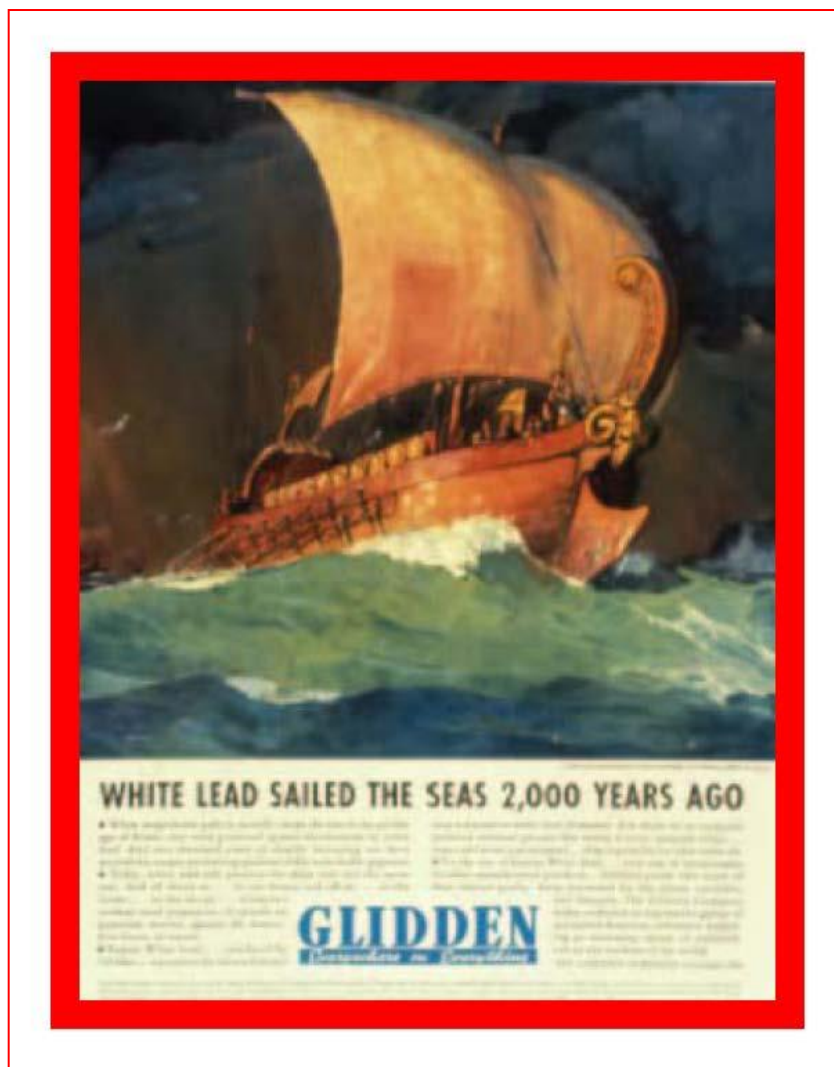


Cd koncentrace [$\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$] v aerosolech měřených na EMEP stanicích v ČR

Geografické trendy v primární produkci kovového kadmia



Olovo



Lead - 6000 B.C

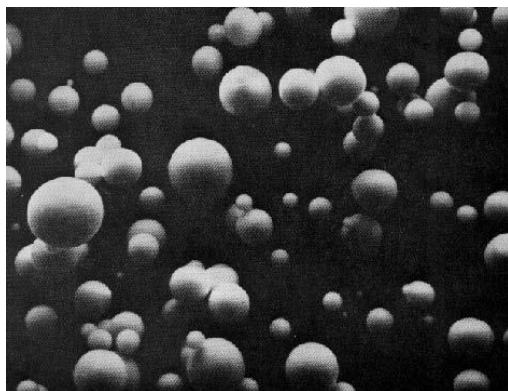
.... Lead is especially toxic to children and the young of other species”.

“The local, regional, and global biogeochemical cycles of lead have been affected by man to a greater degree than those of any other toxic element. In fact, few areas on Earth are now free of anthropogenic lead...

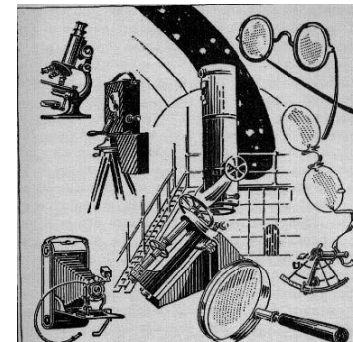
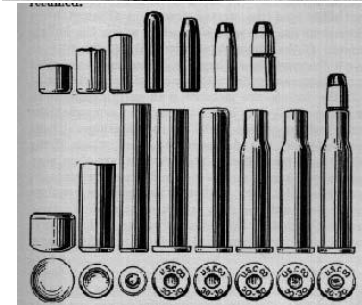
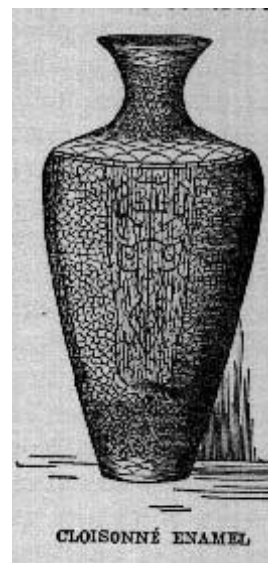
T. C. Hutchinson and K. M. Meema, Lead, Mercury, Cadmium and Arsenic in the Environment. SCOPE, John Wiley and Sons, 1987.



Lead water pipes,
Roman Period

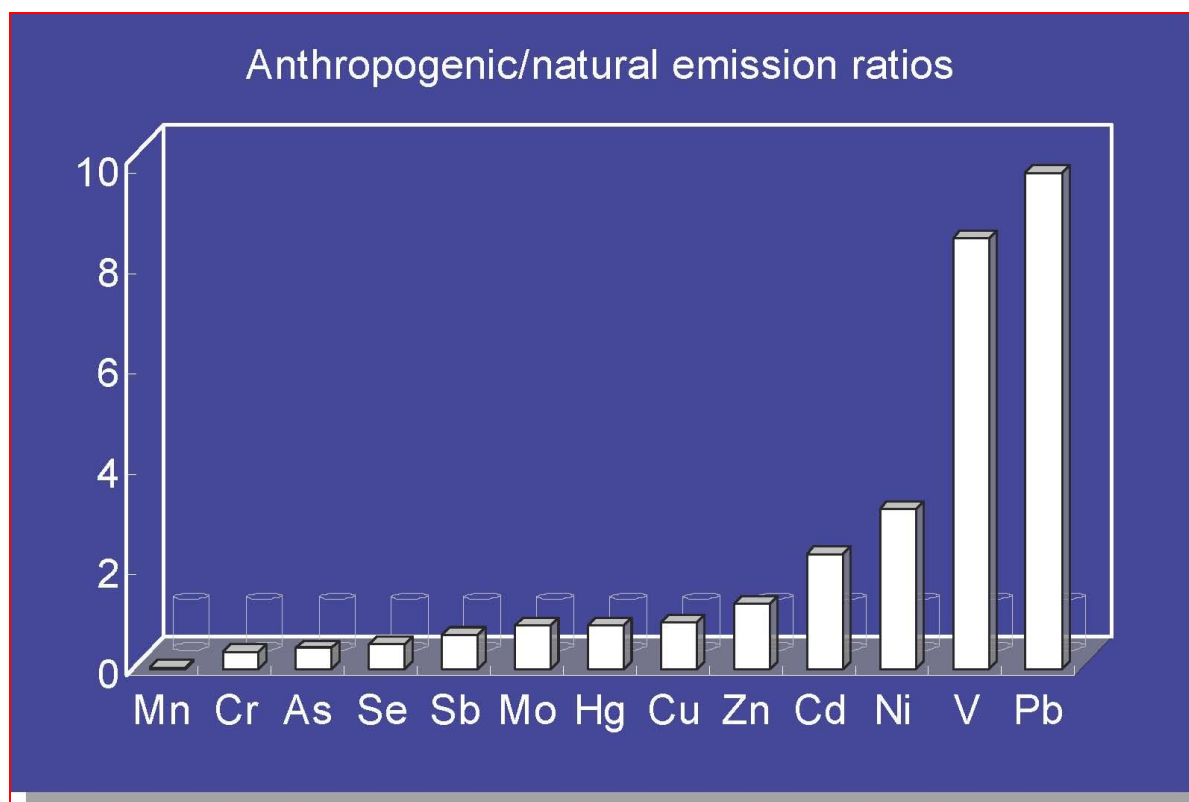


Lead halide aerosol
particles emitted from
leaded gasoline



Globální emise stopových prvků

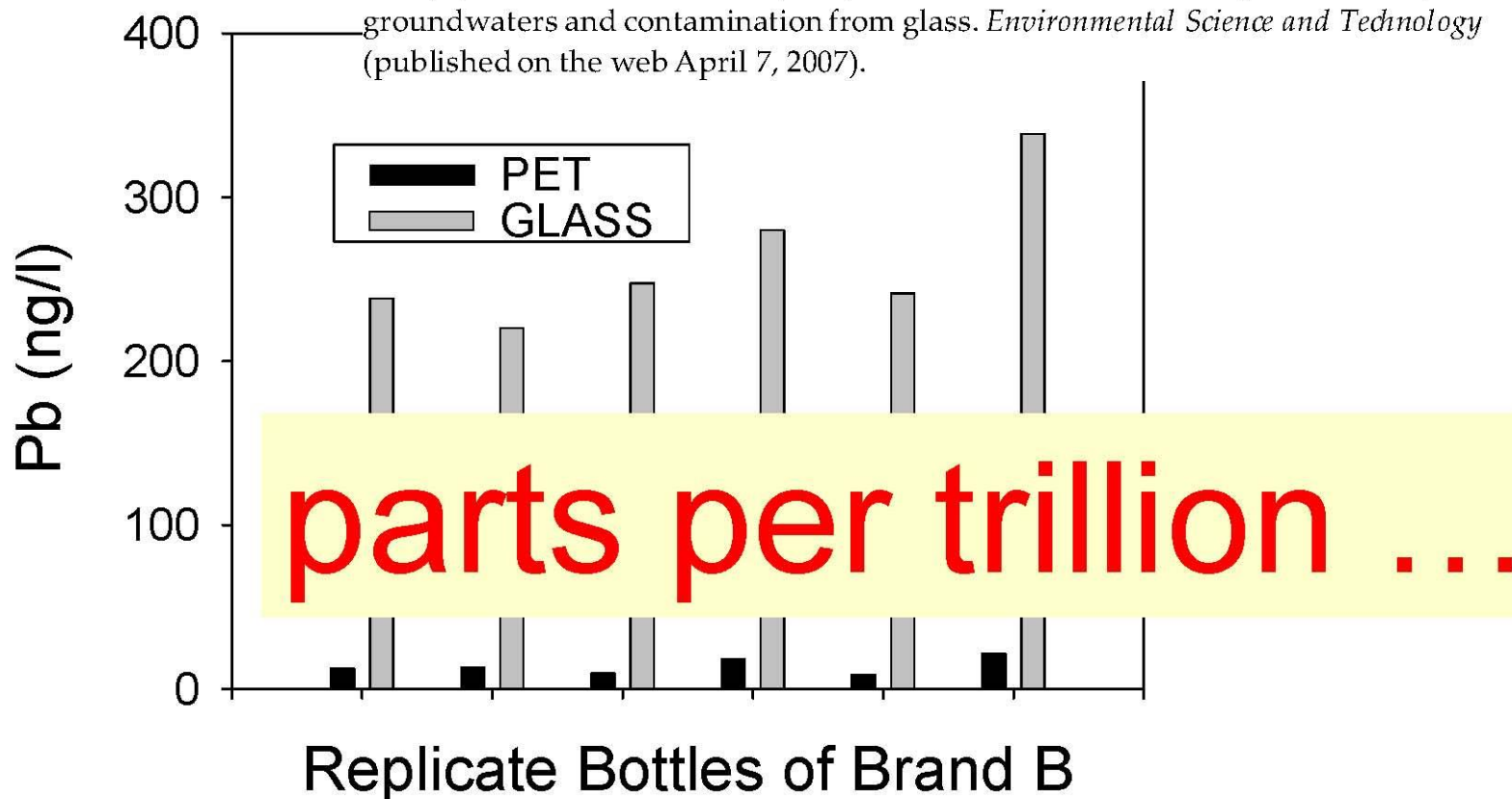
Srovnání odhadovaných globálních antropogenních emisí stopových prvků v polovině 1990s (Pacyna & Pacyna, 2001) s emisemi s přírodních zdrojů (Nriagu 1989)



Kontaminace vody

Contamination of Bottled Waters by Pb leaching from glass

Shotyk, W., and Krachler, M. (2007) Lead in bottled waters: comparison with pristine groundwaters and contamination from glass. *Environmental Science and Technology* (published on the web April 7, 2007).



Kontaminace vody

SPRINGWATER TOWNSHIP



sub- part per trillion

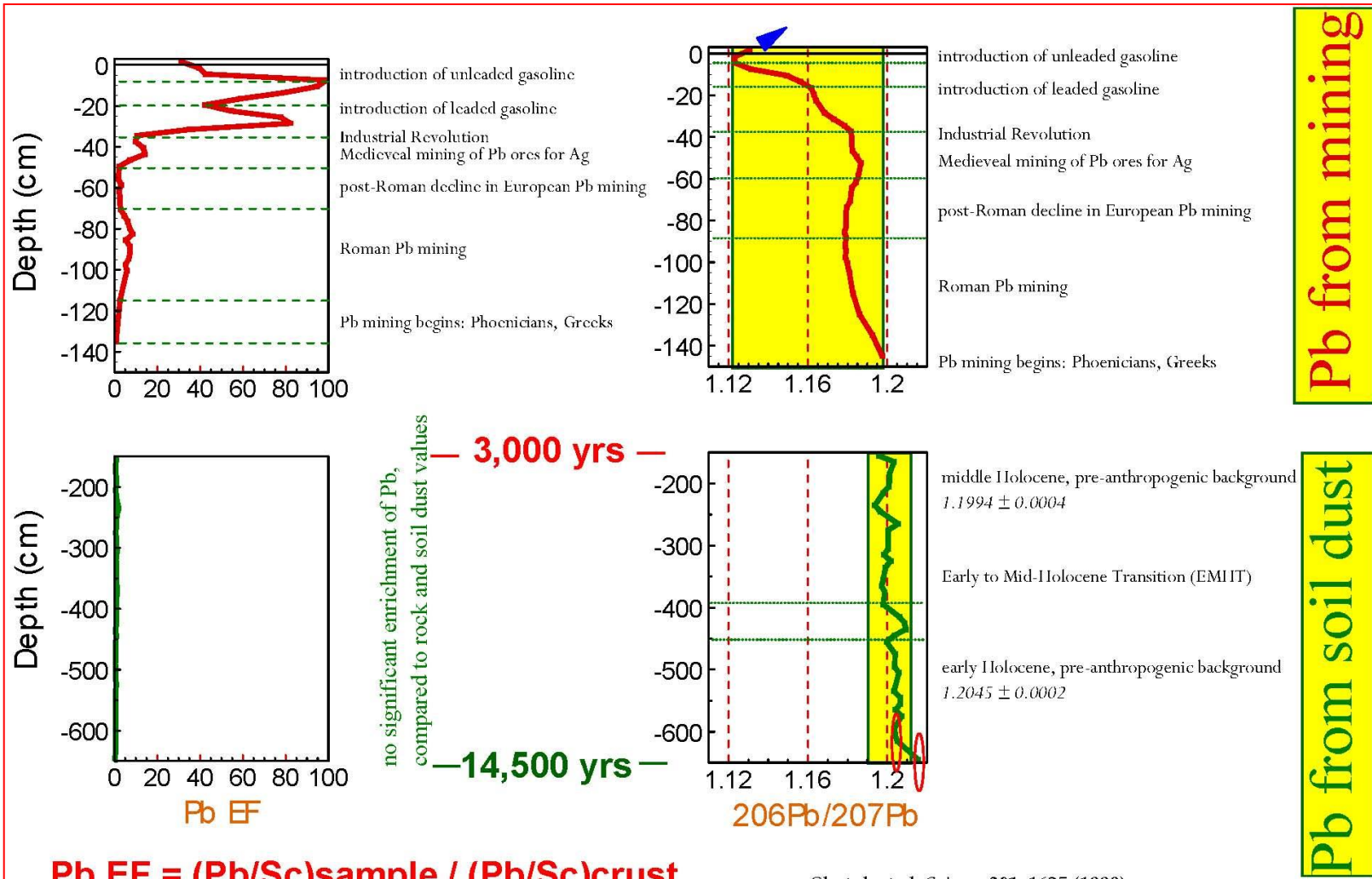


flow at Old Johnson Farm



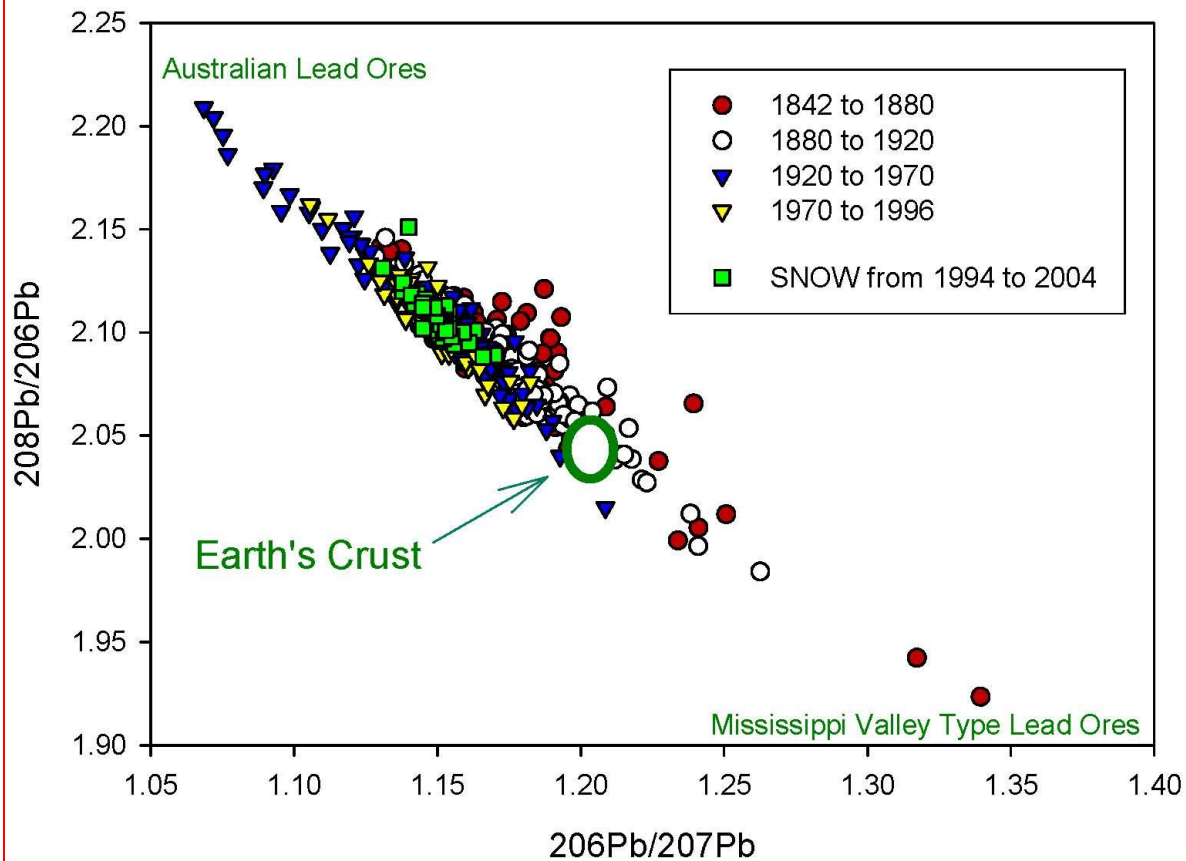
continuous flow, Parnell field

Zdroje olova



Olovo v Arktice

Isotopic Evolution of Atmospheric Pb in the Arctic, 1842 to 2004



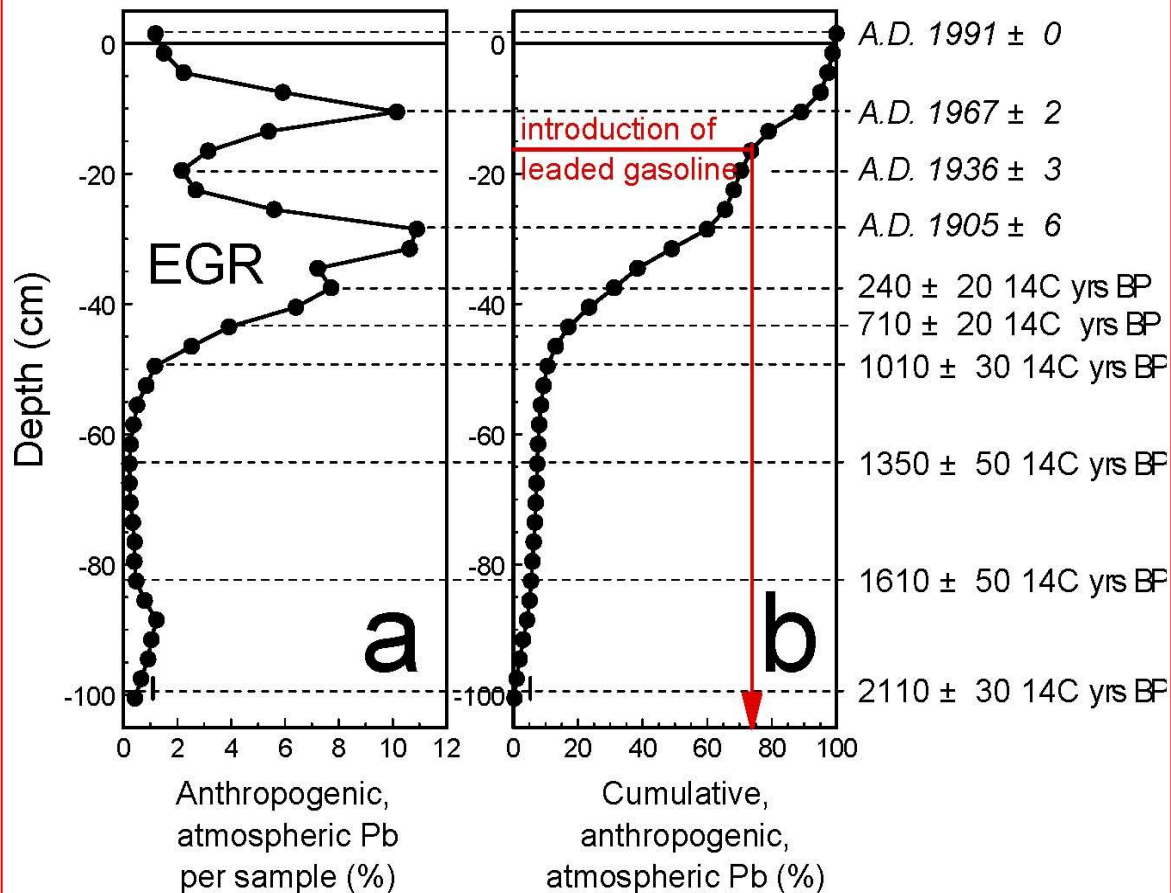
Olovo v benzinech



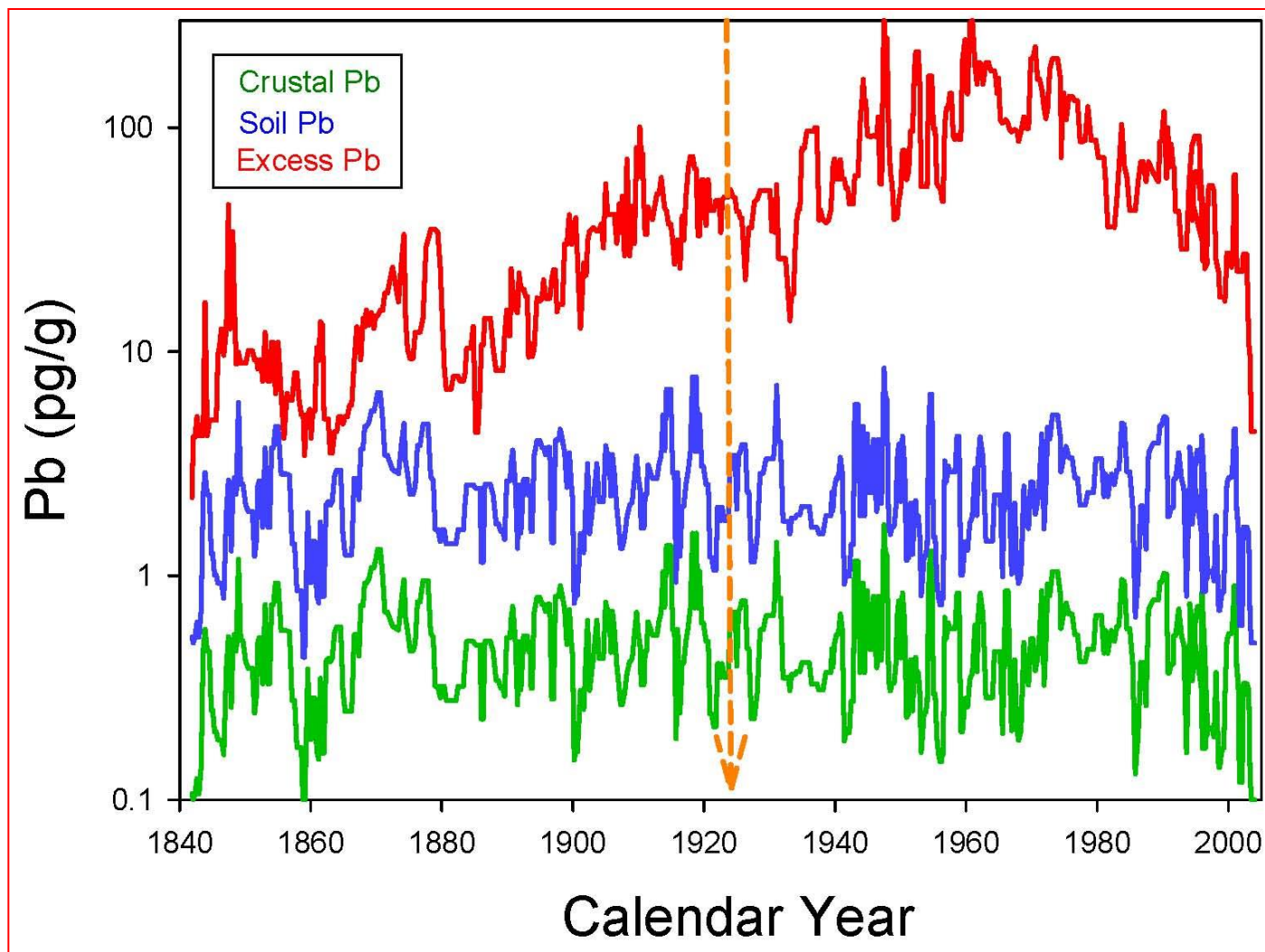
Olovo v benzinech

EGR CORE 2F

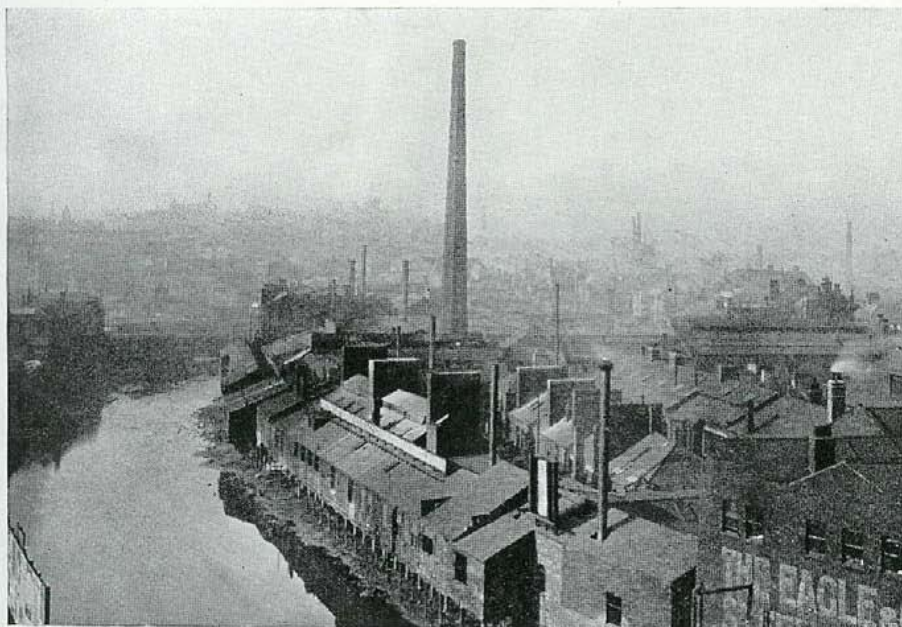
collected 1991



Olovo v ledu, Devon Island, 1842 - 1996

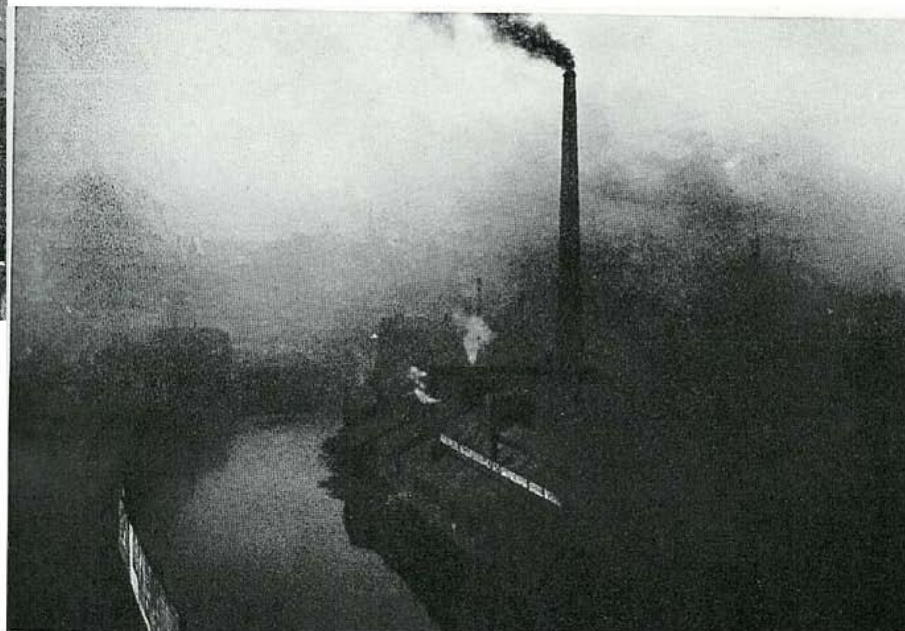


Výroba olova

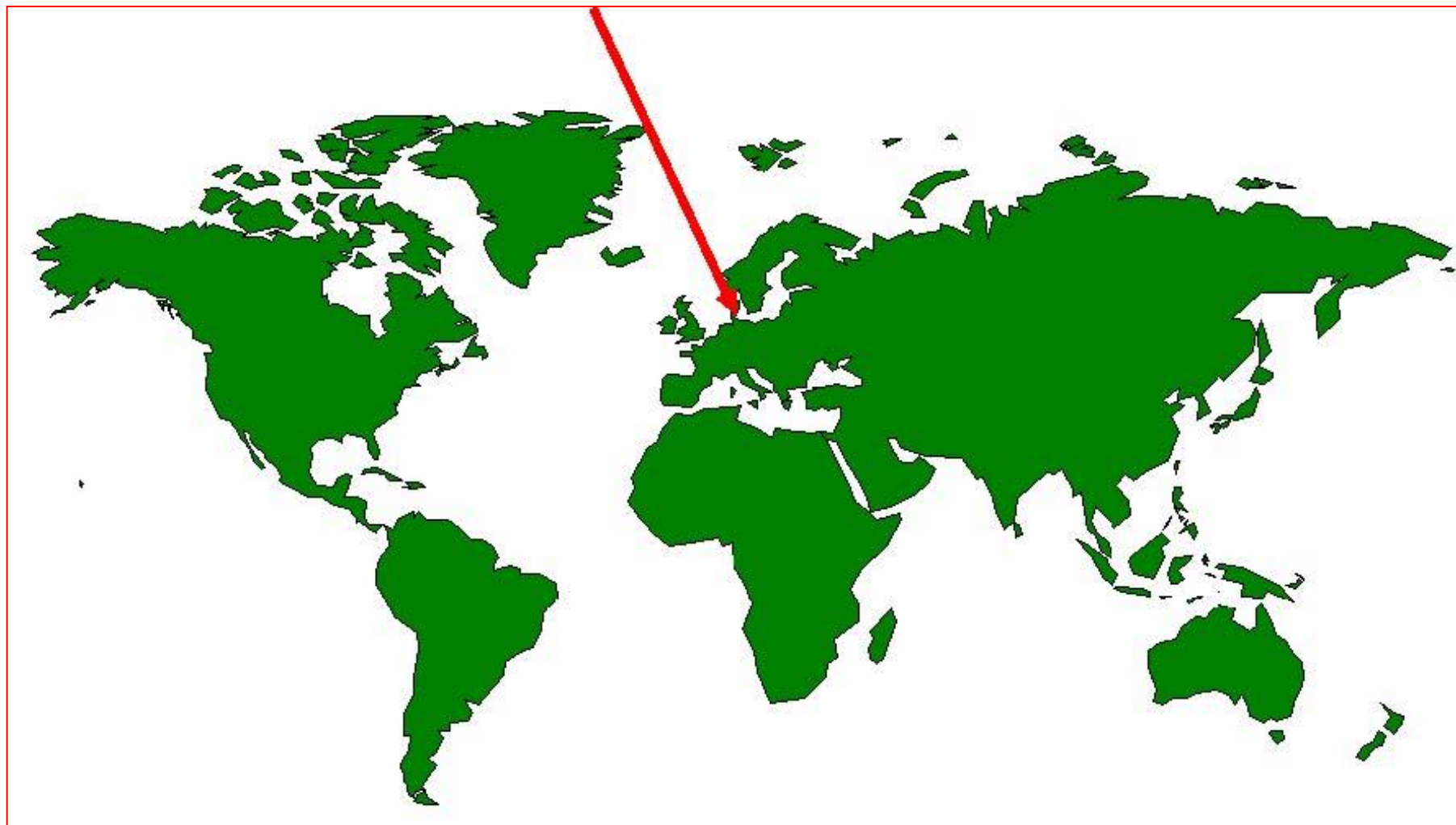


Sheffield on a non-working day

same view, 24 h later...

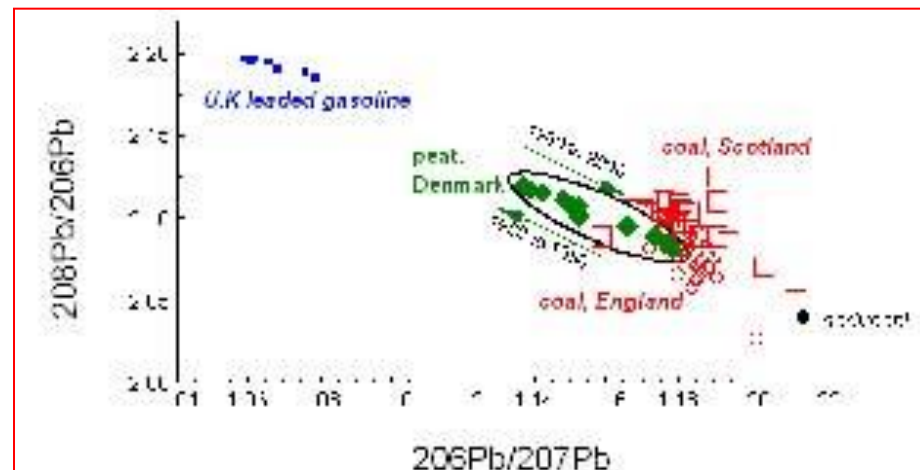
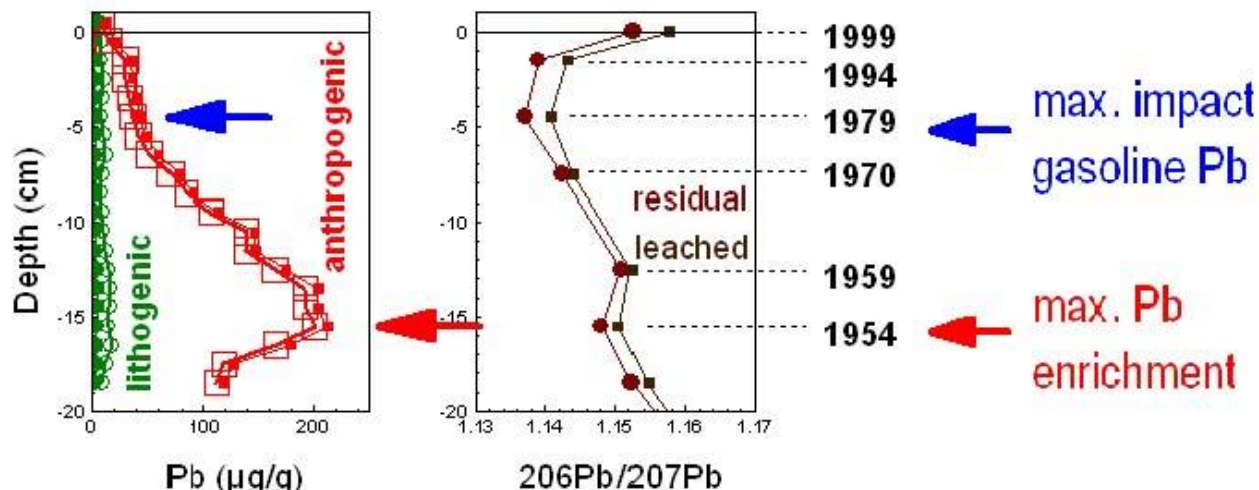


Store Mose, Denmark



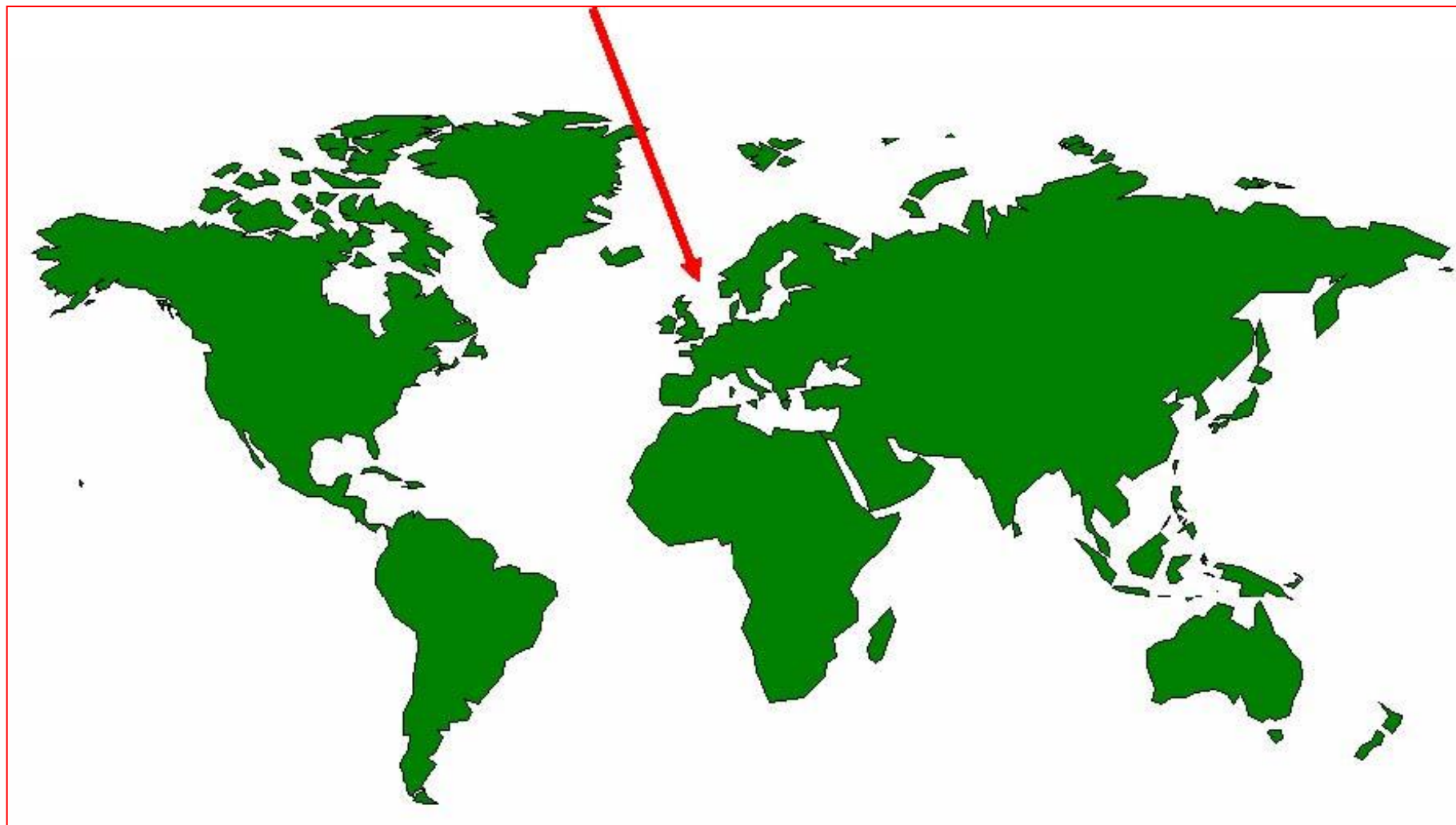
Store Mose, Denmark

Storelung Mose, DENMARK

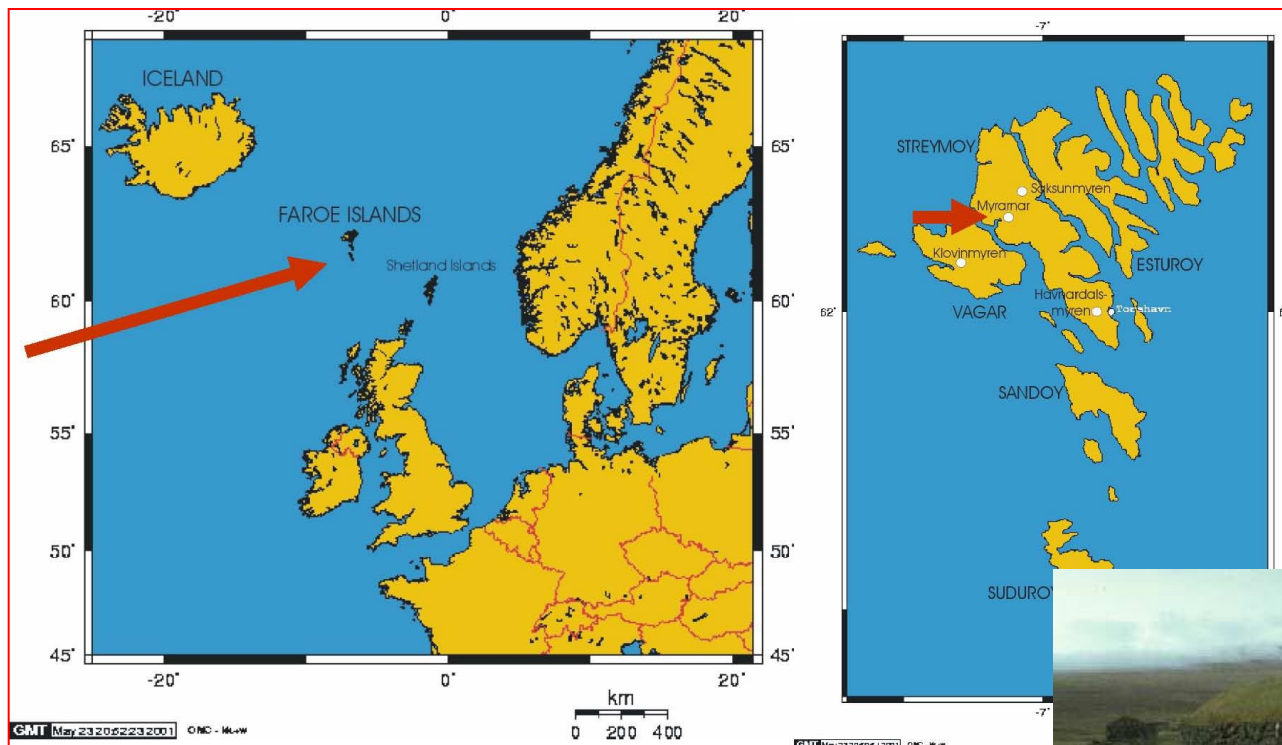


Shotyk et al, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67:3991 (2003)

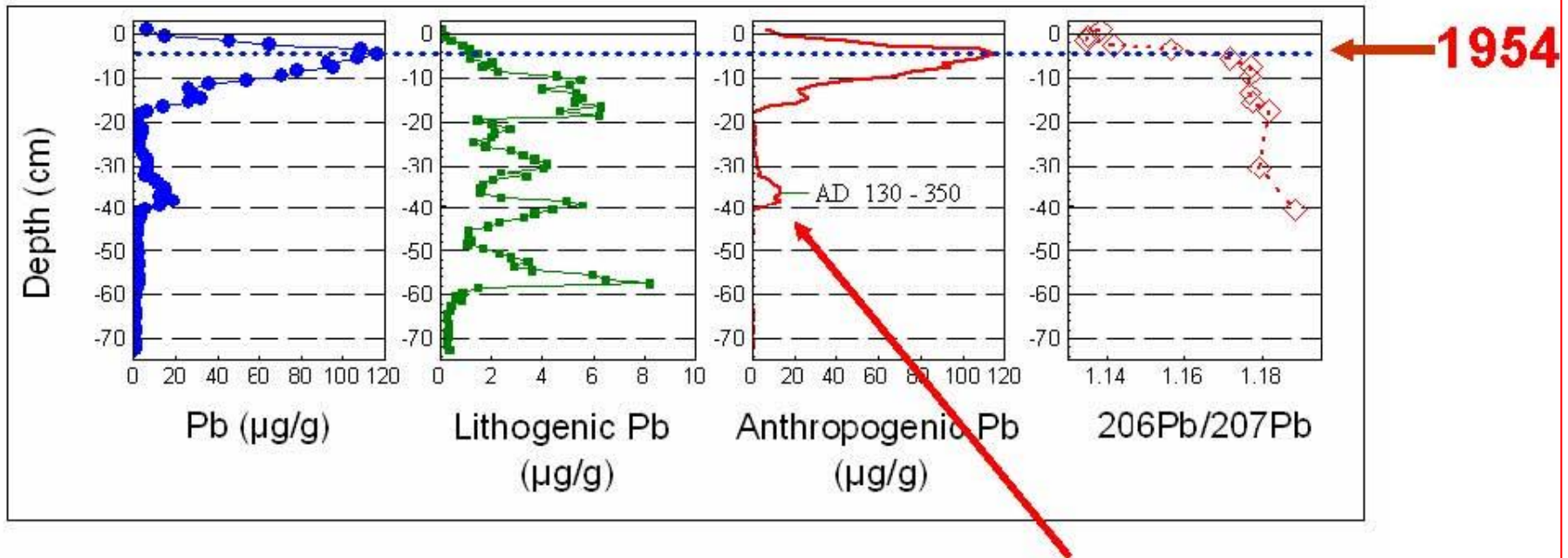
Myrarnar, Faroe Islands



Myrarnar, Faroe Islands



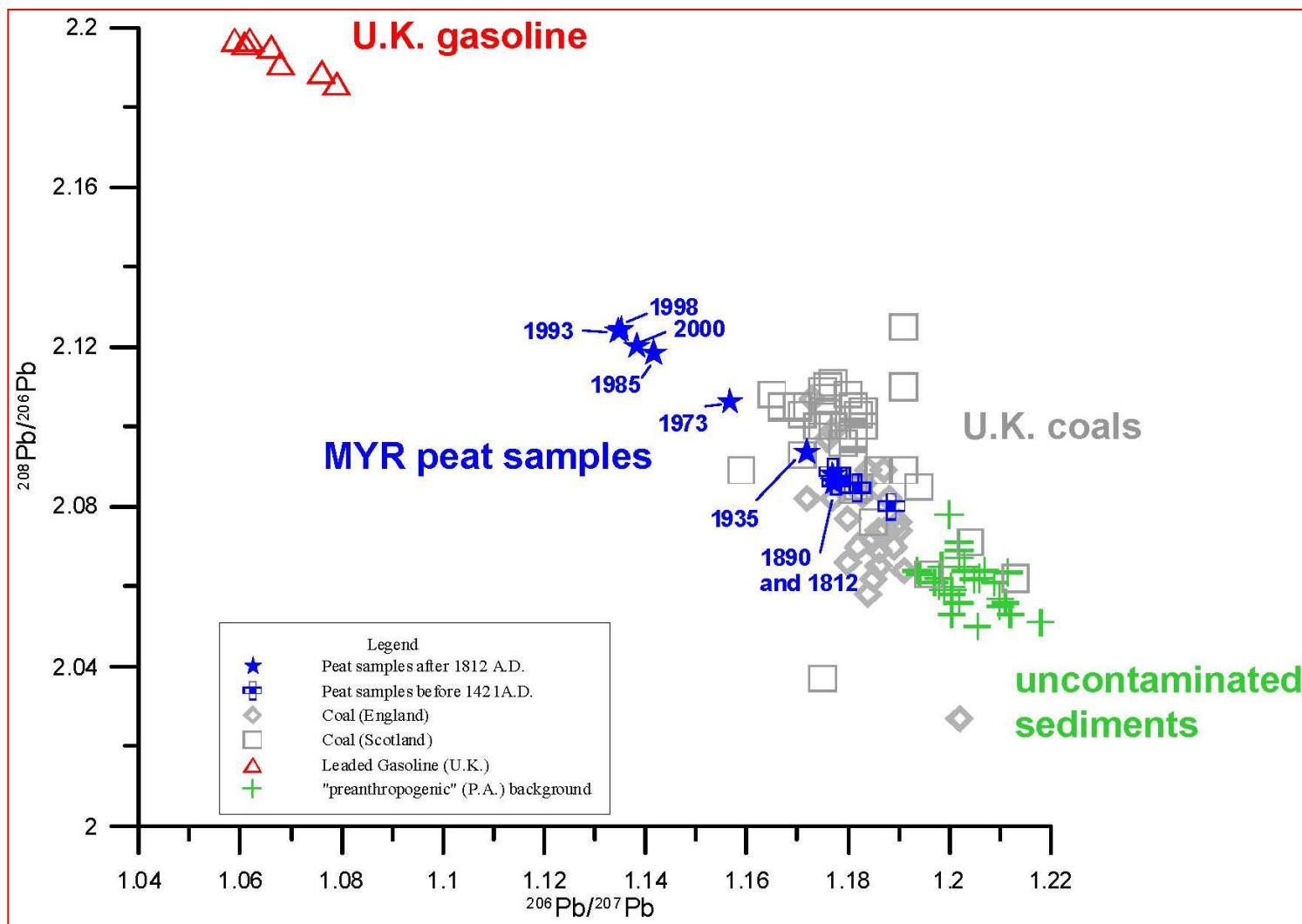
Myrarnar, Faroe Islands

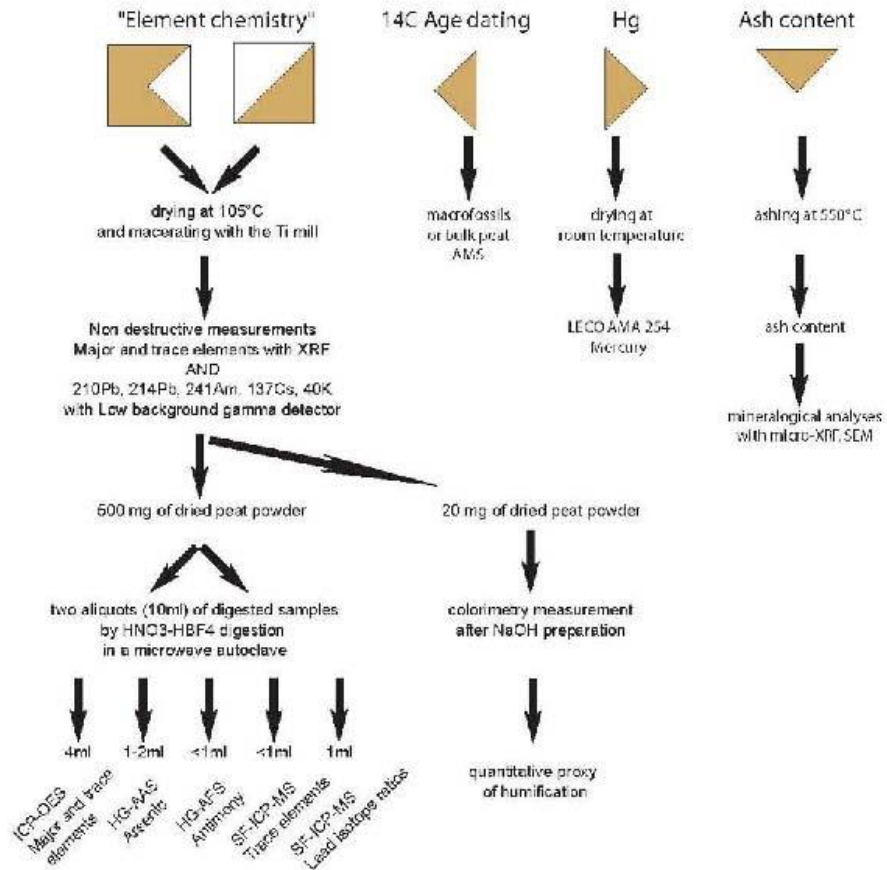
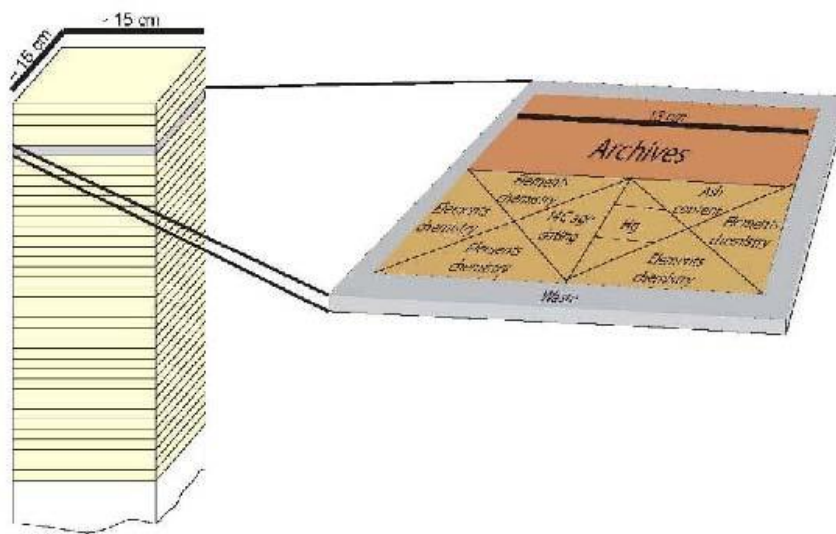


Anthropogenic Pb dating from Roman Period

Shotyket al, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69:1 (2005)

Myrarnar, Faroe Islands





Olovo (Pb)

IVb skupina periodické soustavy prvků:

- ↪ modrobílý měkký kov, nízkotavitelný, velmi těžký, toxický, používaný člověkem již od starověku
- ↪ ve většině anorganických sloučenin se vyskytují ve dvojmocné formě Pb^{2+} event. Pb^{4+} .
- ↪ mezi nejvýznamnější organické sloučeniny patří tetramethyl- a tetraethyl olovo (antidetonační aditiva do benzínu)
- ↪ Za normálních podmínek je olovo odolné a neomezeně stále vůči atmosférickým vlivům.

Olovo – základní fyzikálně-chemické vlastnosti

Název: olovo

Vzorec: Pb

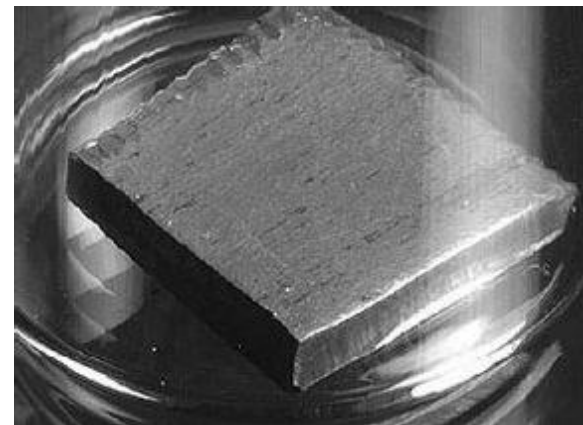
Molekulová hmotnost: 207,2 g mol⁻¹

Vzhled: modrobílý kov

Bod tání: 327,5 °C (600,65 K)

Bod varu: 1 749 °C (2 022,15 K)

Hustota 11,34 g cm⁻³



Olovo – zdroje a použití

Ve stopách přirozená složka prostředí (voda, půda, ovzduší), rostlin a živočichů.

70 % celosvětové těžby: bývalý SSSR, Austrálie, Kanada, Mexiko, Chile, bývalá Jugoslávie a Bulharsko.

Využití:

- ↪ výroba barev
- ↪ ve slévárenství
- ↪ zbrojním a automobilovém průmyslu
- ↪ rozvody pitné vody
- ↪ celosvětová produkce - přes 5 mil t.rok⁻¹

Olovo – vlastnosti, použití

V kompaktním stavu se na vlhkém vzduchu příliš nemění, pouze zvolna ztrácí lesk a tvoří se na něm šedobílá vrstva oxidů, hydroxidů a uhličitánů.

Dobře se rozpouští především v kyselině dusičné, koncentrovaná kyselina sírová jej naopak pasivuje a olovo s ní nereaguje.

Kovové olovo velmi dobře pohlcuje RTG záření a slouží proto k odstínění zdrojů tohoto záření v chemických a fyzikálních aparaturách a především v lékařství při ochraně obsluhy běžných medicínálních rentgenů.

Olovo - expozice

Do organismu se dostává hlavně **orální cestou**, méně inhalací (asi 10 %) zřídka průnikem přes kůži.

Obsah olova přijatého perorálně závisí na rozpustnosti, v zažívacím traktu se absorbuje u dospělých asi 10 %, u dětí do 50 %, příjem potravinami se pohybuje od 20 do 400 mg u dospělých, u dětí se musí počítat se zvýšeným příjmem z prachu, půdy a hygienicky závadných hraček.

Absorpce v plicích závisí na fyzikálně-chemických vlastnostech vdechovaného aerosolu - 30 - 50 %:

- ↪ příjem touto cestou je u dospělých až 20 mg denně
- ↪ inhalací tabákového kouře dochází k příjmu 1,2 - 4,8 mg Pb na 20 cigaret.

Olovo – osud v organismu

Přijaté olovo se transportuje do jater, kde se část kumuluje a část vylučuje žlučí do tenkého střeva, z jater se kumulované Pb částečně uvolňuje zpět do krevního oběhu, část se kumuluje v ledvinách, část se vylučuje močí.

Olovo z krve se z 90 % ukládá v kostní tkáni a kumuluje se z věkem - poločas setrvání v kostech je 7 let, zbytek zůstává v krvi a měkkých tkáních - poločas 20 dní, v ledvinách a játrech je deponováno asi je 0,1 - 0,4 %.

Olovo - toxicita

Poruchy funkcí CNS a duševních schopností u dětí mohou způsobit již koncentrace 150 - 350 mg.l⁻¹.

Některé experimenty ukazují na možnost vlivu na vznik nádorů ledvin, nadledvinek, varlat, štítné žlázy, prostaty a mozku u pokusných zvířat.

Klasifikace **pravděpodobné karcinogenity podle IARC - skupina 2B**

Olovo - toxicita

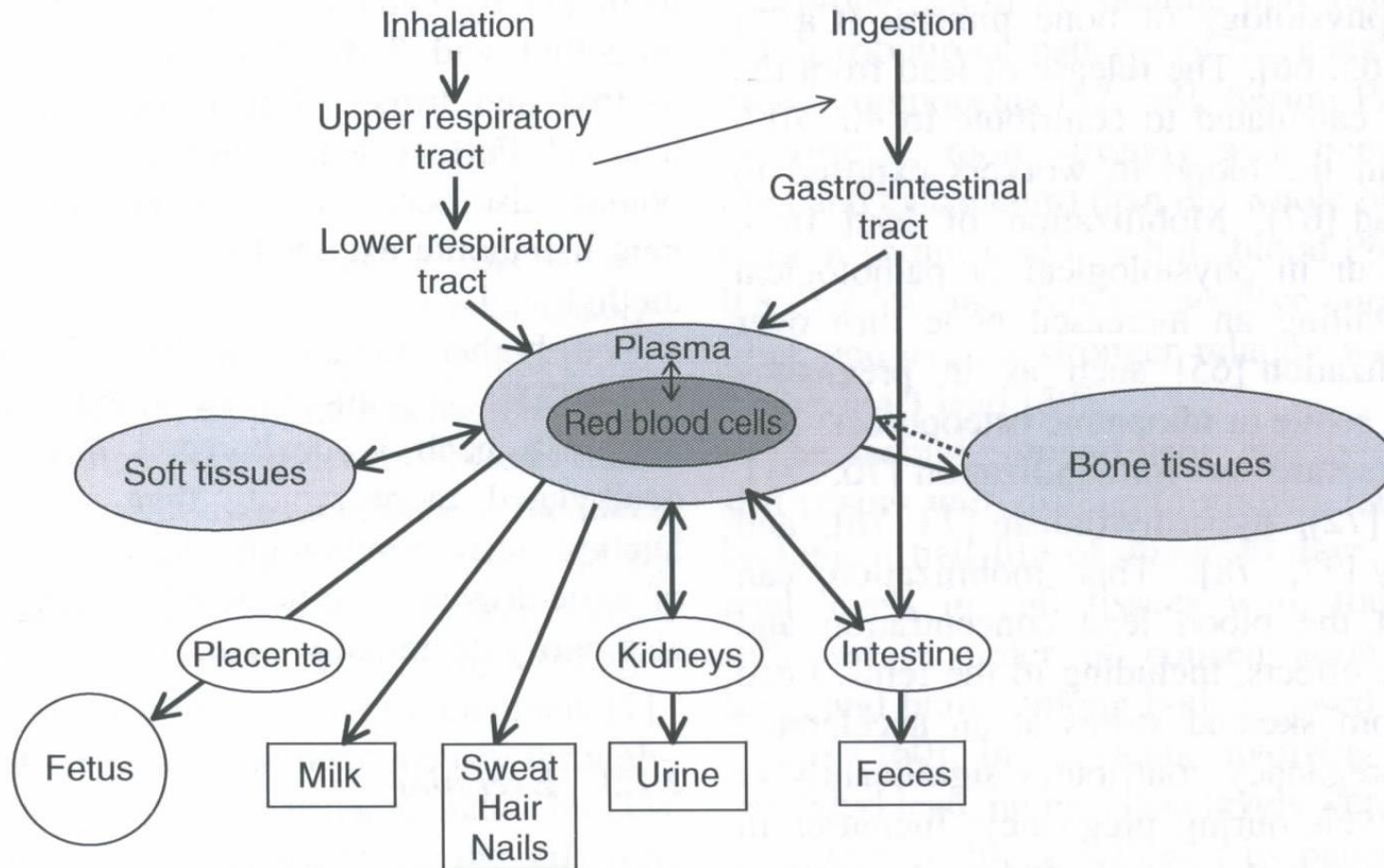


Figure 2.10.3.1. Main aspects of lead toxicokinetics.

Olovo – toxicita



R 61: Může poškodit plod v těle matky

R 20/22: Zdraví škodlivý při požití a při vdechování

R 33: Nebezpečí kumulativních účinků

R 50/53: Vysoce toxický pro vodní organismy, může vyvolat dlouhodobé nebezpečné účinky ve vodním prostředí

R 62: Možné poškození reprodukční schopnosti

S 53: Zamezte expozici – před použitím si obstarejte speciální instrukce

S 45: V případě nehody, nebo necítíte-li se dobře, okamžitě vyhledejte lékařskou pomoc (je-li možno, ukažte toto označení)

S 60: Tento materiál a jeho obal musí být zneškodněny jako nebezpečný odpad

S 61: Zabraňte uvolnění do životního prostředí.

Olovo patří zcela jasně mezi toxické prvky. Toxicita olova je zvláště významná pro dětský organismus. Trvalá expozice dětského organismu i nízkými dávkami olova ($150 - 350 \text{ mg l}^{-1}$) je příčinou zpomalení duševního vývoje a nepříznivých změn v chování.

Transport Pb v organismu a jeho detoxikace

Přijaté olovo se transportuje do jater, kde se část kumuluje a část vylučuje žlučí do tenkého střeva.

Z jater se kumulované olovo částečně uvolňuje zpět do krevního oběhu, část se kumuluje v ledvinách a část se vylučuje močí.

Olovo z krve se z **90% ukládá v kostní tkáni** a kumuluje se s věkem; **poločas setrvání v kostech je 7 let.**

Zbytek zůstává v krvi a měkkých tkáních; poločas setrvání 20 dní.

V ledvinách a játrech je deponováno asi 0,1 – 0,4%.

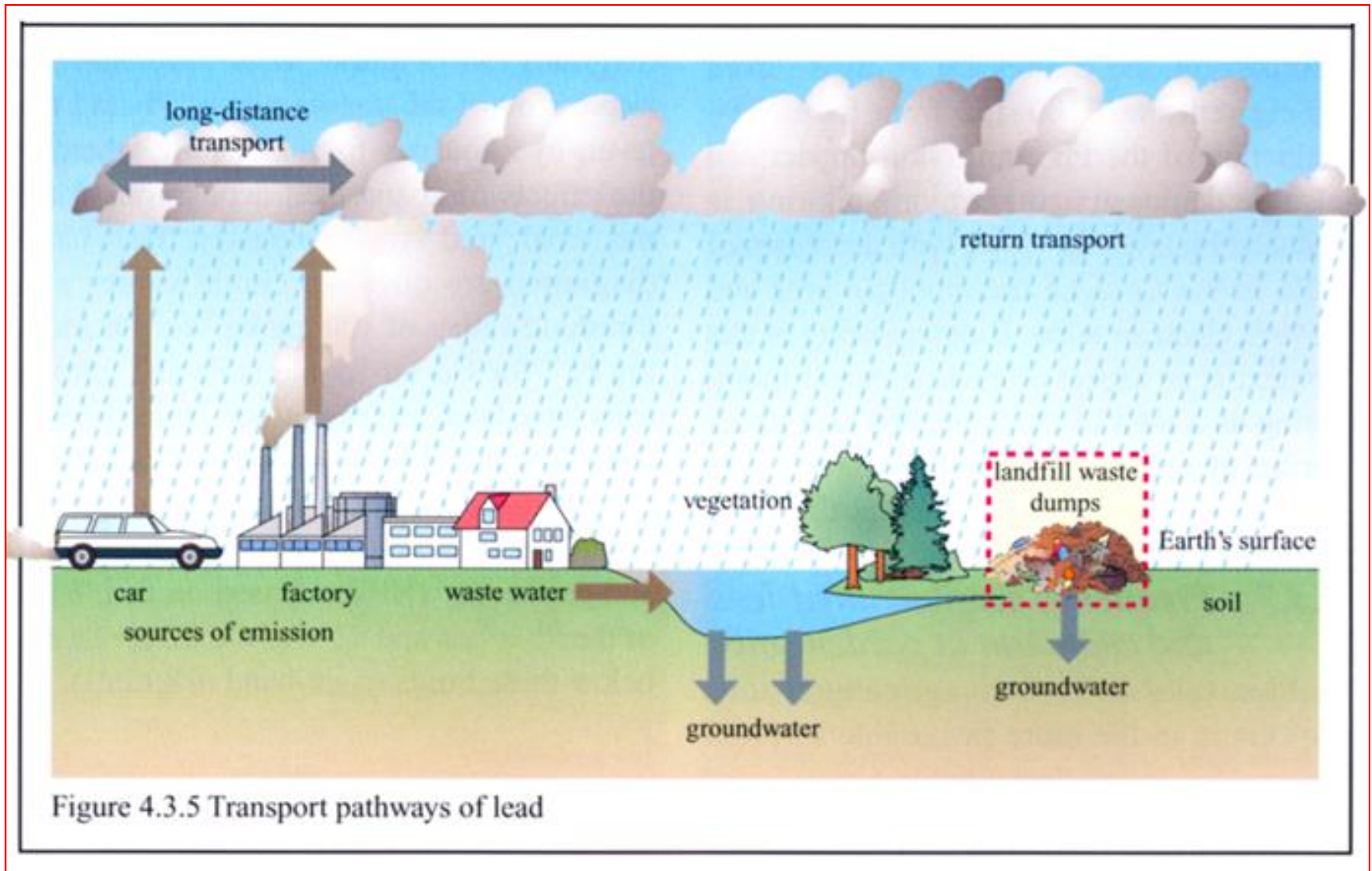
Transport Pb v organismu a jeho detoxikace

Typickými příznaky otravy olovem jsou bledost obličeje a rtů, zácpa a nechut' k jídlu, kolika, anémie, bolesti hlavy, křeče, chronická nefritida ledvin, poškození mozku a poruchy centrálního mozkového systému.

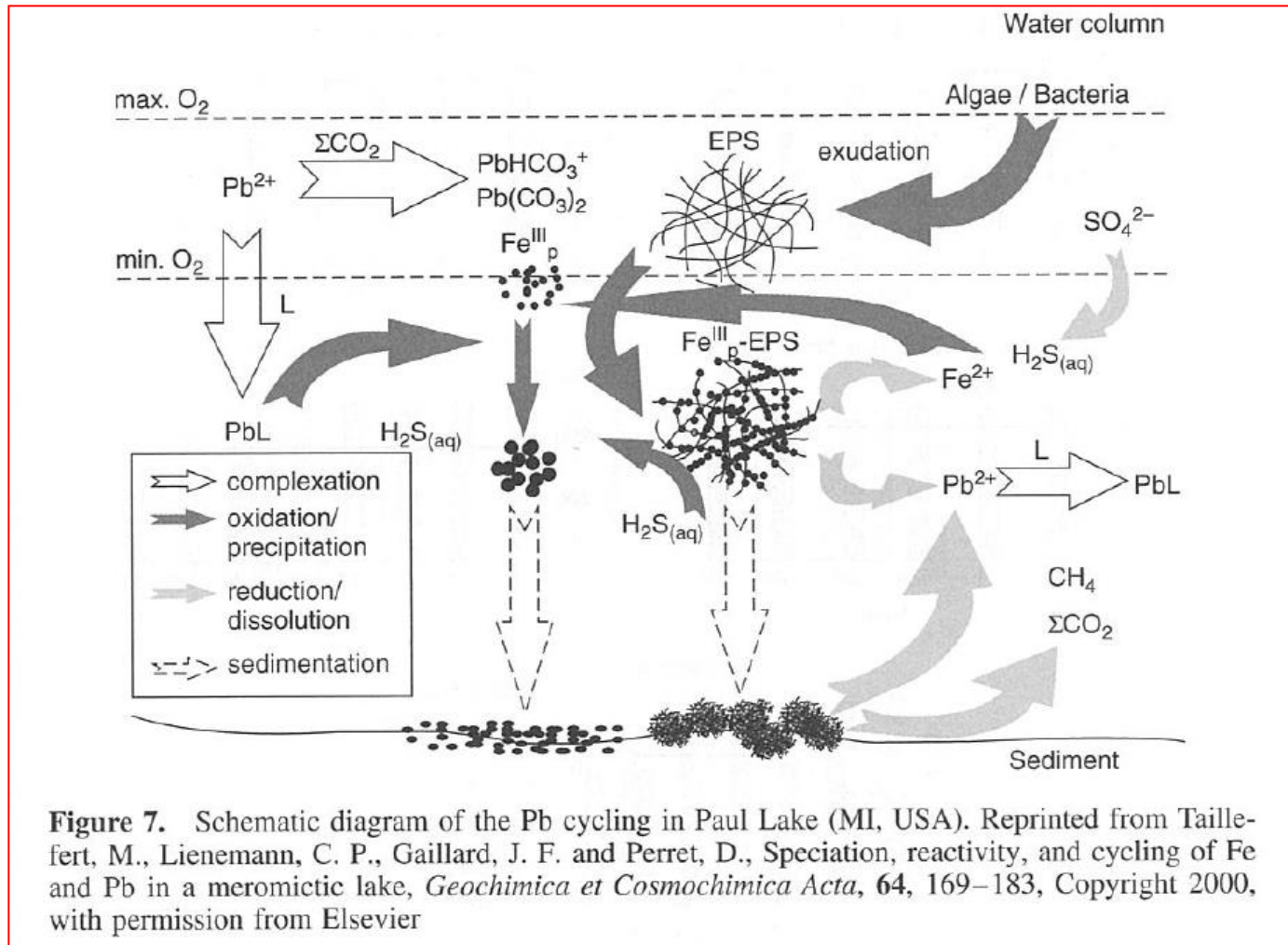
Léčení spočívá v tvorbě komplexu a maskování olova silným chelatačním činidlem.

I stopy olova v okolním prostředí a potravě mohou vést při trvalém přísunu do organismu k následným těžkým onemocněním, protože olovo se v těle kumuluje a vylučuje se jen obtížně.

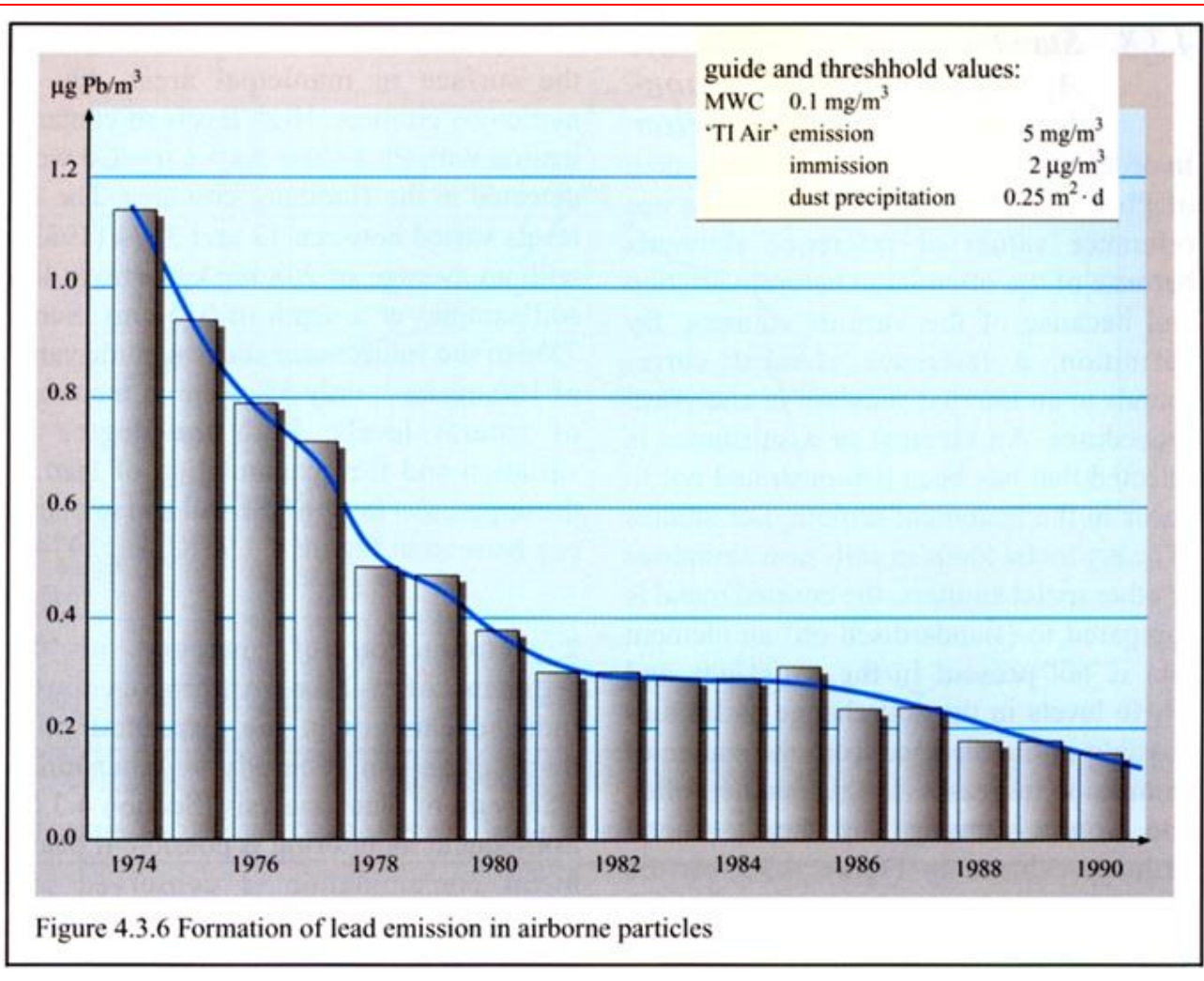
Transportní cesty Pb



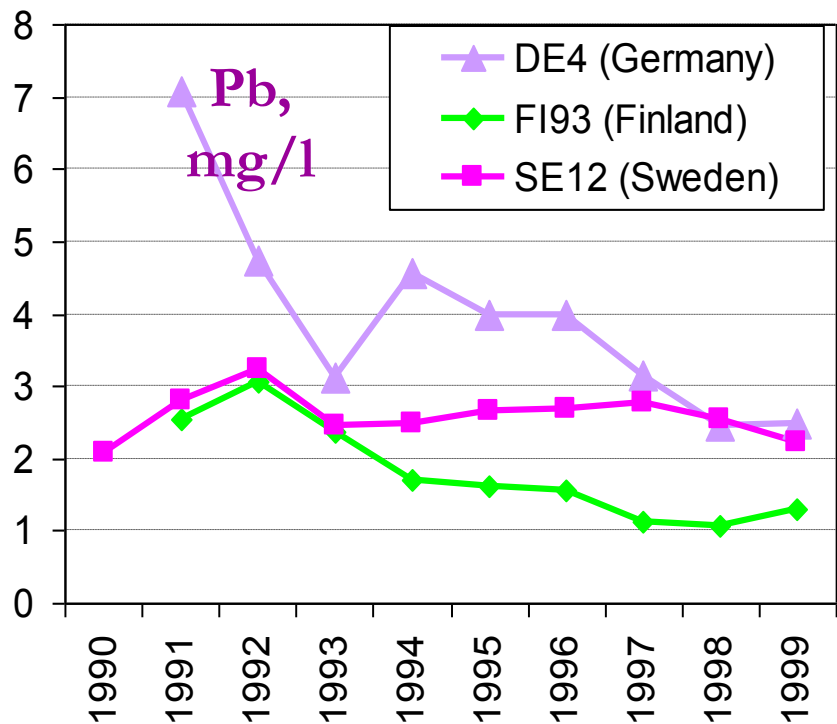
Osud Pb v jezerním ekosystému



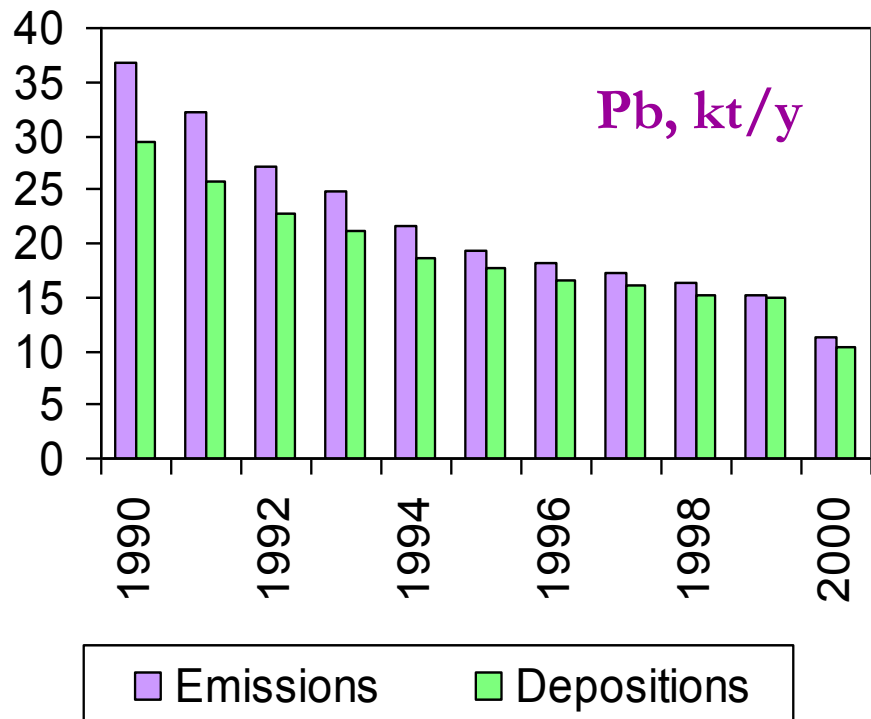
Emise Pb



Trendy Pb

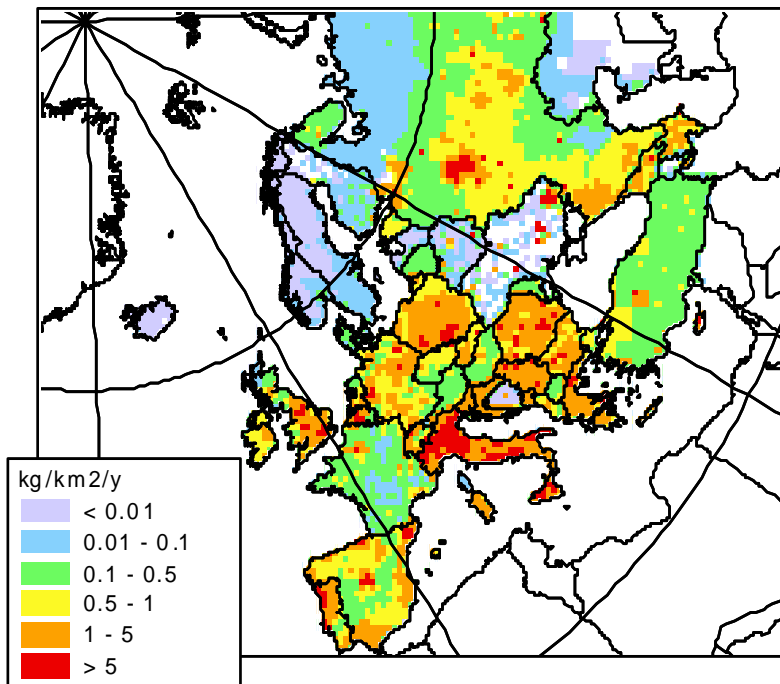


Naměřené koncentrace Pb ve srážkách na stanicích ve Švédsku (SE12), Německu (DE4) a Finsku (FI93)

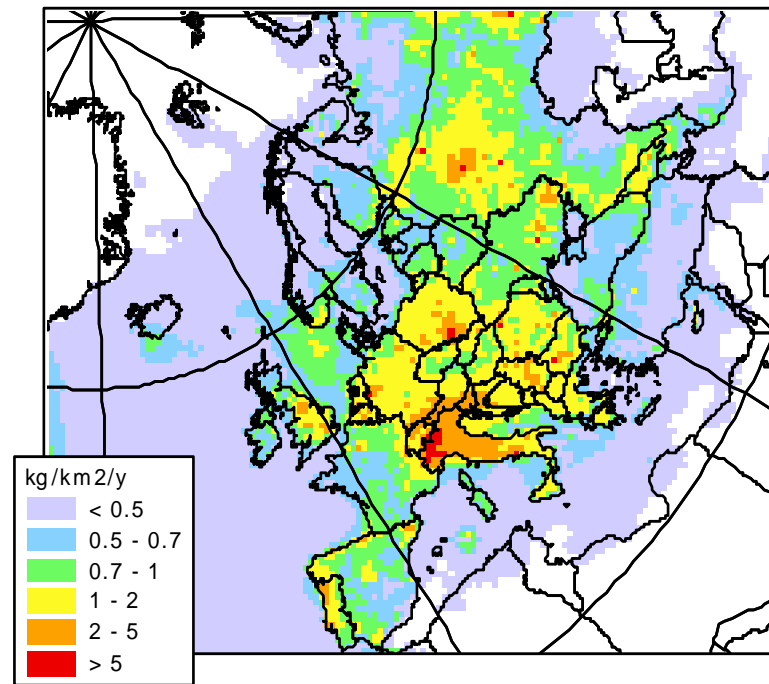


Trend antropogenních emisí Pb a depozice v Evropě (1990 - 2000)

Pb emise a depozice v Evropě, 2000 [kg.km⁻².y⁻¹]



Emise



Depozice

Arsen (As)

Vb podskupina periodické soustavy prvků:

- ↪ je znám ve více alotropických modifikacích – v běžných podmínkách je kovový (ocelově-šedá kovově lesklá, velmi křehká krystalická látka)
- ↪ při vypařování nebo tavení se mění i jeho struktura, zahříváním za nepřístupu vzduchu taje při 817 °C (3,6 MPa)
- ↪ při normálním tlaku sublimuje (613 °C) a vznikají citronově-žluté páry složené z molekul As_4
- ↪ při 800 °C se rozkládají na dvouatomové molekuly As_2
- ↪ vystupuje v oxidačním stupni V, III, II, 0, -II a -III
- ↪ významnou skupinu sloučenin tvoří ty, v nichž jsou atomy As vázány s alkyl- skupinami – jedovaté odporně páchnoucí kapaliny.

Arsen - vlastnosti

Do organismu vstupuje zažívacím a dýchacím traktem a přes kůži.

Organické formy As z potravin a anorganické formy z vody se lehce adsorbují (70 - 80%) v zažívacím ústrojí.

Parenterálně podané preparáty se rychle vstřebávají po několika minutách opouštějí krevní řečiště a hromadí se v játrech a ledvinách, malé množství je v mozku, srdci a děloze, nízká koncentrace ve svalovině, ale vzhledem k podílu svaloviny na hmotě organismu je celkové množství As značné.

Arsen – vlastnosti, účinky

Anorganický As se vylučuje močí (biologický poločas 10 hodin), větší část je vylučována v podobě mono- a dimethylarseničné kyseliny s poločasem asi 30 hodin.

As inhalovaný z ovzduší zůstává v plicní tkáni poměrně dlouho a 40 % inhalovaného množství se zde ukládá.

Anorganický As je **kožní a bronchiální karcinogen** pro člověka - expozice As (pravděpodobně As_2O_3) o koncentraci $50 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ v ovzduší po dobu více jak 25 let třikrát zvýší pravděpodobnost úmrtí na rakovinu respiračního traktu ve věku 65 let.

As má i mutagenní a teratogenní účinky (chromozomové aberace v lymfocytech a vliv na reparaci DNA).

Patří mezi nejstarší známé jedy.

Arsen – zdroje, využití

Přírodní zdroje: zřídka v elementární formě, ve formě sloučenin -
vyvěřelé horniny, sedimentované sirné minerály.

Antropogenní zdroje:

- ↪ agrochemikálie (pesticidy, herbicidy, insekticidy)
- ↪ sklářský a keramický průmysl
- ↪ zbrojní průmysl (příísada do Pb na výrobu broků)
- ↪ medicína (antiparasitika)
- ↪ bojové chemické látky
- ↪ výroba krmných směsí (růstový stimulátor)

Environmentální chemie As

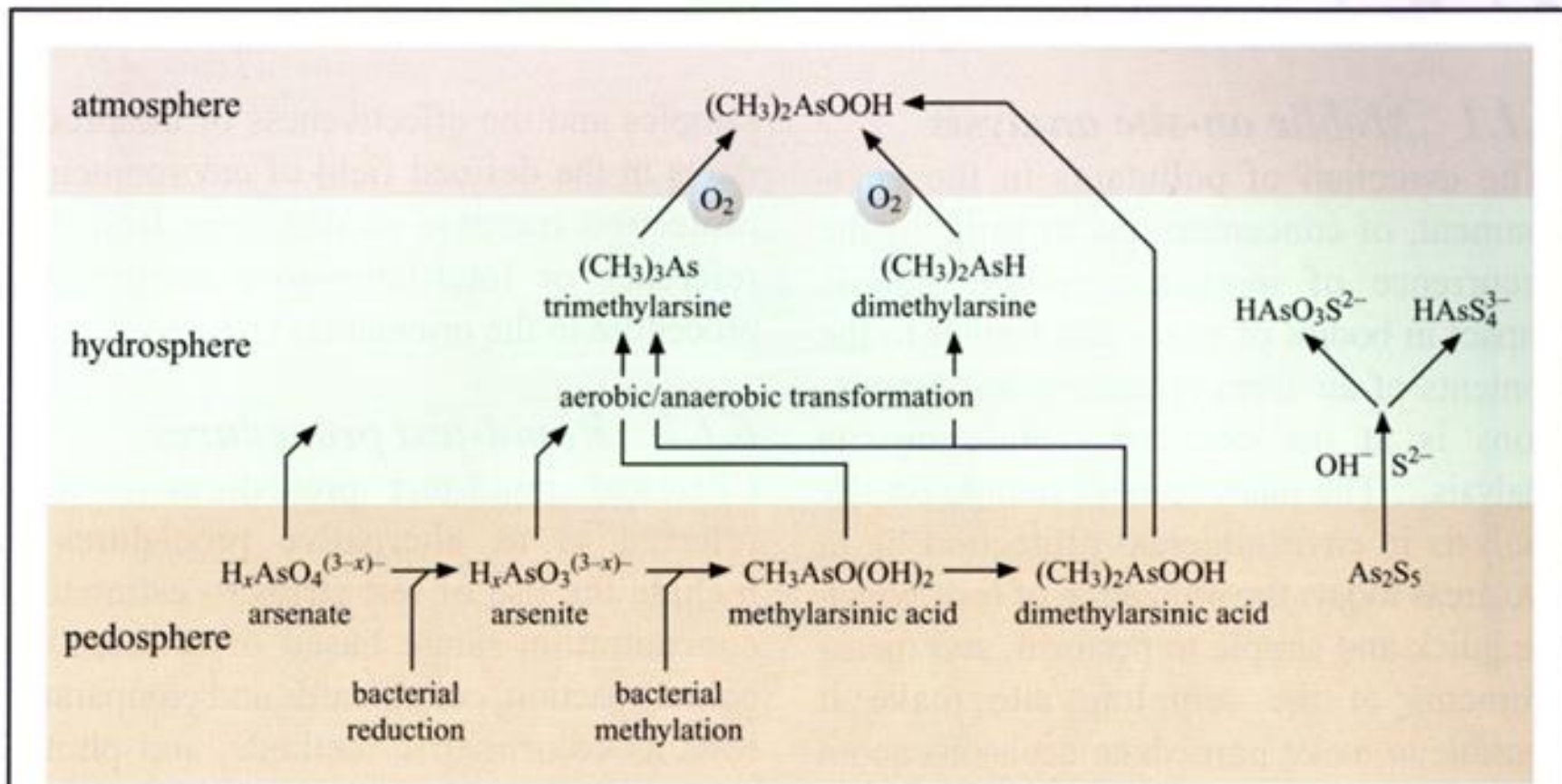


Figure 5.6.6 Ecochemical reactions of arsenic

Transformace speciací As v oceánu

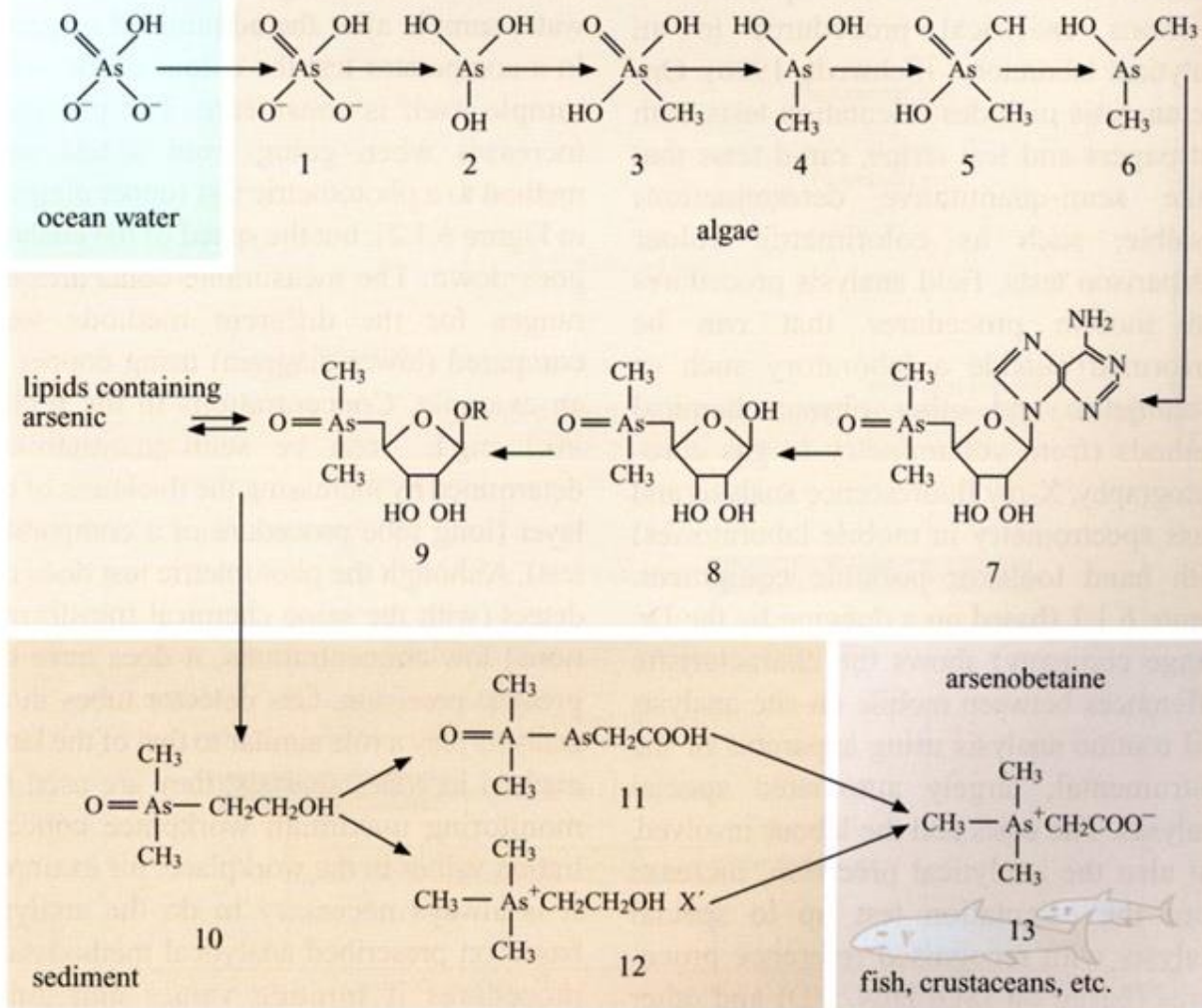


Figure 5.6.7 Transformations of arsenic species in the ocean

Zjednodušené schéma transformací As sloučenin v prostředí

