

Тяжелые металлы



Подготовила:
Студентка группы
ЭК-51
Хрущева Дарья

Тяжёлые металлы с точки зрения химиков

- **Тяжёлые металлы** — группа химических элементов со свойствами металлов (в том числе и полуметаллы) и значительным атомным весом либо плотностью. Известно около сорока различных определений термина тяжёлые металлы, и невозможно указать на одно из них, как наиболее принятое. Соответственно, список тяжёлых металлов согласно разным определениям будет включать разные элементы. Используемым критерием может быть атомный вес свыше 50, и тогда в список попадают все металлы, начиная с ванадия, независимо от плотности. Другим часто используемым критерием является плотность, примерно равная или большая плотности железа (8 г/см³), тогда в список попадают такие элементы как свинец, ртуть, медь, кадмий, кобальт, а, например, более легкое олово выпадает из списка.

Тяжелые металлы с точки зрения биологов и медиков

- Многие тяжелые металлы, такие как железо, медь, цинк, молибден, участвуют в биологических процессах и в определенных количествах являются необходимыми для функционирования растений, животных и человека микроэлементами.
- С другой стороны, тяжёлые металлы и их соединения могут оказывать вредное воздействие на организм человека, способны накапливаться в тканях, вызывая ряд заболеваний.
- Не имеющие полезной роли в биологических процессах металлы, такие как свинец и ртуть, определяются как токсичные металлы.

Тяжелые металлы с точки зрения биологов и медиков

Особый интерес представляет изучение животных, являющихся чувствительным индикатором начальных стадий загрязнения тяжелыми металлами. Они аккумулируют элементы в доступных биологически активных формах и отражают фактический уровень загрязнения экосистем. Почвенные животные, особенно сапрофитные группы, благодаря тесной связи с почвенными условиями и ограниченной территорией обитания могут быть хорошими индикаторами химического загрязнения биосферы. Среди животных такими индикаторами могут быть европейский крошечный бурый медведь, лось, рыжая полевка. Располагая сведениями о содержании тяжелых металлов у млекопитающих, можно прогнозировать их влияние на организм.



Тяжелые металлы с точки зрения биологов и медиков



Тяжелые металлы как микроэлементы и токсиканты

- В настоящее время из 92 встречающихся в природе элементов 81 обнаружен в организме человека. При этом 15 из них (Fe, I, Cu, Zn, Co, Cr, Mo, Ni, V, Se, Mn, As, F, Si, Li) признаны жизненно необходимыми. Однако они могут оказывать отрицательное влияние на растения, животных и человека, если концентрация их доступных форм превышает определенные пределы. Cd, Pb, Sn и Rb считаются условно необходимыми, т.к. они, по всей видимости, не очень важны для растений и животных и опасны для здоровья человека даже при относительно низких концентрациях. Таким образом, влияние ТМ на живые организмы весьма разнообразно. Это обусловлено, во-первых, химическими особенностями металлов, во-вторых, отношением к ним организмов и, в-третьих, условиями окружающей среды.

Сравнительная токсичность тяжелых металлов

- Классы опасности:
 - 1 – As, Cd, Hg, Pb, Se, Zn, F (высоко опасные);
 - 2 – B, Co, Ni, Mo, Cu, Cr (умеренно опасные);
 - 3 – Ba, W, Mn, Sr (мало опасные).

Сравнительная токсичность тяжелых металлов

Данные ряда исследований, полученные при изучении влияния металлов на водные экосистемы и приведенные Э.Эйхенбергером (1993), позволяют дать ряд токсичности металлов по отношению к растениям:

Hg>Cu>Cd>Zn>Pb

Сравнительная токсичность тяжелых металлов

По тенденции к биоконцентрированию:

$Cd > Co > Hg > Ni > Pb > Zn > Cu$

По канцерогенному действию:

$Co > Ni > Cd > Hg > Pb > Zn > Cu$

По токсичному обогащению аэрозолей:

$Cd > Co > Ni > Pb > Zn > Hg > Cu$

Ртуть



Соединения ртути высоко токсичны, они поражают нервную систему человека, вызывают изменения со стороны слизистой оболочки, нарушение двигательной функции и секреции желудочно-кишечного тракта, изменения в крови и др.

Бактериальные процессы метилирования направлены на образование метилртутных соединений, которые во много раз токсичнее минеральных солей ртути.

Метилртутные соединения накапливаются в рыбе и могут попадать в организм человека

В поверхностные воды соединения ртути могут поступать в результате выщелачивания пород в районе ртутных месторождений (киноварь, метациннабарит, ливингстонит), в процессе разложения водных организмов, накапливающих ртуть. Значительные количества поступают в водные объекты со сточными водами предприятий, производящих красители, пестициды, фармацевтические препараты, некоторые взрывчатые вещества. Тепловые электростанции, работающие на угле, выбрасывают в атмосферу значительные количества соединений ртути, которые в результате мокрых и сухих выпадений попадают в водные объекты.



Свинец



Свинец

- Естественными источниками поступления свинца в поверхностные воды являются процессы растворения эндогенных (галенит) и экзогенных (англезит, церуссит и др.) минералов. Значительное повышение содержания свинца в окружающей среде (в т.ч. и в поверхностных водах) связано со сжиганием углей, применением тетраэтилсвинца в качестве антидетонатора в моторном топливе, с выносом в водные объекты со сточными водами рудообогатительных фабрик, некоторых металлургических заводов, химических производств, шахт и т.д. Существенными факторами понижения концентрации свинца в воде является адсорбция его взвешенными веществами и осаждение с ними в донные отложения. В числе других металлов свинец извлекается и накапливается гидробионтами.
- Свинец находится в природных водах в растворенном и взвешенном (сорбированном) состоянии. В растворенной форме встречается в виде минеральных и органоминеральных комплексов, а также простых ионов, в нерастворимой - главным образом в виде сульфидов, сульфатов и карбонатов.

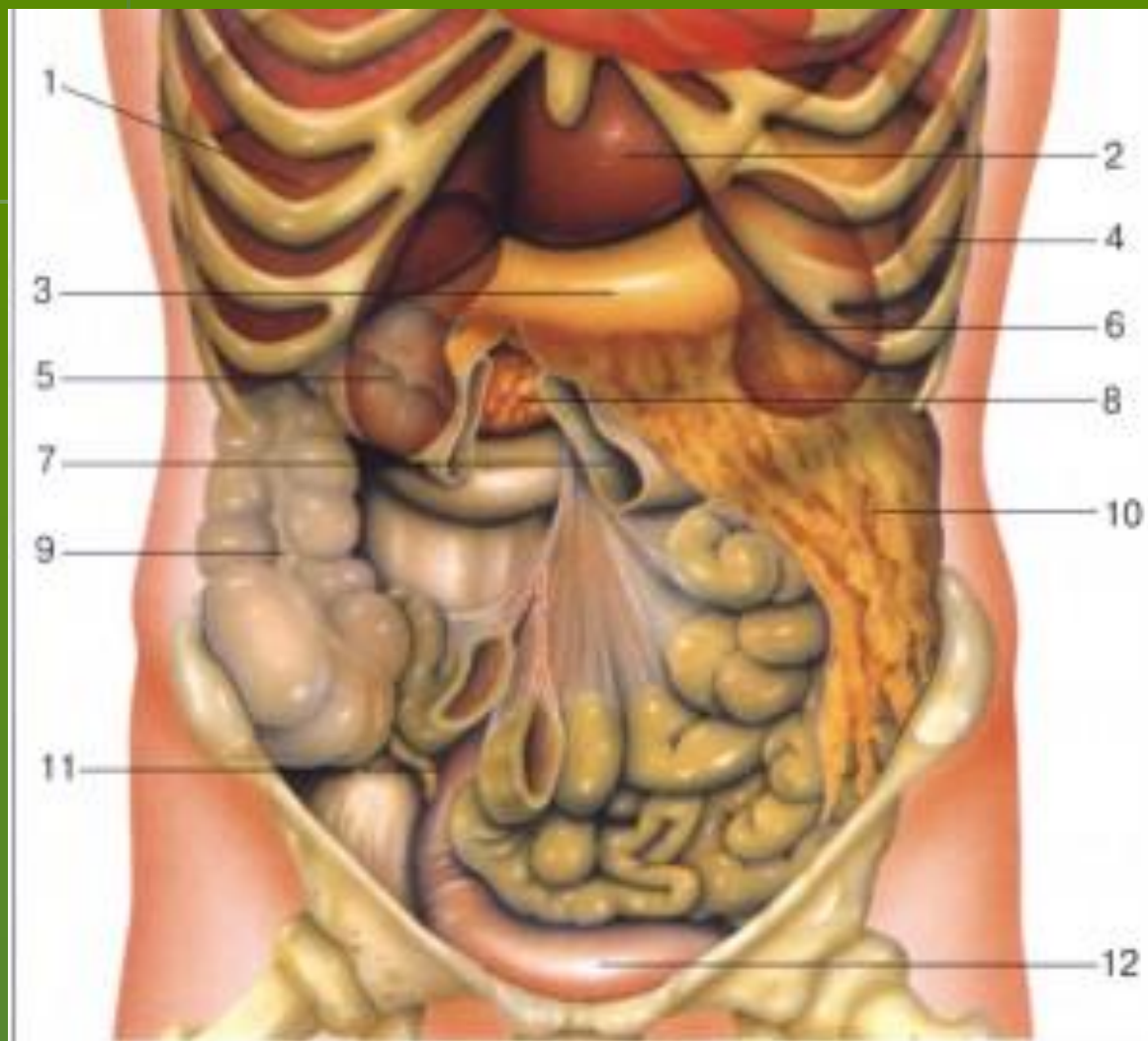


В небольших количествах он необходим и растениям. Дефицит свинца в растениях возможен при его содержании в надземной части от 2 до 6 мкг/кг сухого вещества. Избыток свинца в растениях, связанный с высокой его концентрацией в почве, ингибирует дыхание и подавляет процесс фотосинтеза, иногда приводит к увеличению содержания кадмия и снижению поступления цинка, кальция, фосфора, серы. Вследствие этого снижается урожайность растений и резко ухудшается качество производимой продукции. Внешние симптомы негативного действия свинца – появление темно-зеленых листьев, скручивание старых листьев, чахлая листва.



■ Биологическая роль свинца изучена весьма слабо, однако в литературе встречаются данные, подтверждающие, что металл жизненно необходим для животных организмов на примере крыс. Животные испытывают недостаток этого элемента при концентрации его в корме менее 0,05-0,5 мг/кг

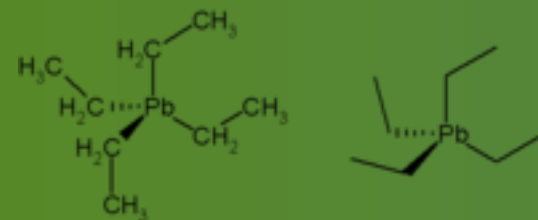




■ В организм человека свинец в основном поступает через пищеварительный тракт. При токсичных дозах элемент накапливается в почках, печени, селезенке и костных тканях. При свинцовом токсикозе поражаются в первую очередь органы кроветворения (анемия), нервная система (энцефалопатия и нейропатия) и почки (нефропатия).

Тетраэтилсвинец

- Поступает в природные воды в связи с использованием в качестве антидетонатора в моторном топливе водных транспортных средств, а также с поверхностным стоком с городских территорий.
- Данное вещество характеризуется высокой токсичностью, обладает кумулятивными свойствами.
- Содержание тетраэтилсвинца в воде водоемов хозяйственно-питьевого, культурно-бытового и рыбохозяйственного назначения не допускается (ПДК — полное отсутствие)



Кадмий

Кадмий хорошо известен, как токсичный элемент, но он же относится к группе "новых" микроэлементов (кадмий, ванадий, кремний, олово, фтор) и в низких концентрациях способен стимулировать их рост некоторых животных. Кадмий способен накапливаться в организме человека и животных, т.к. сравнительно легко усваивается из пищи и воды и проникает в различные органы и ткани. Токсичное действие металла проявляется уже при очень низких концентрациях. Его избыток ингибирует синтез ДНК, белков и нуклеиновых кислот, влияет на активность ферментов, нарушает усвоение и обмен других микроэлементов (Zn, Cu, Se, Fe), что может вызывать их дефицит.



Кадмий



- Токсичность кадмия для растений проявляется в нарушении активности ферментов, торможении фотосинтеза, нарушении транспирации, а также ингибировании восстановления NO_2 до NO . Кроме того, в метаболизме растений он является антагонистом ряда элементов питания (Zn , Cu , Mn , Ni , Se , Ca , Mg , P). При токсичном воздействии металла у растений наблюдаются задержка роста, повреждение корневой системы и хлороз листьев.

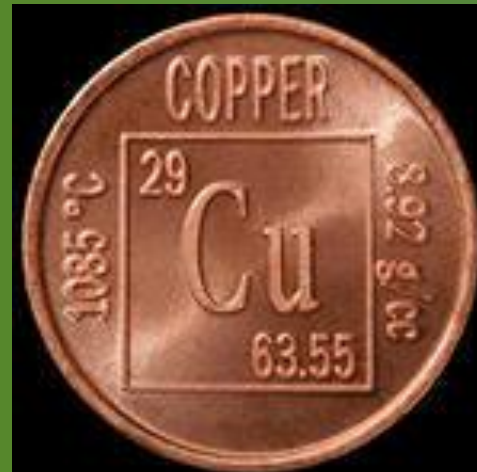


Кадмий

- Обмен кадмия в организме характеризуется следующими основными особенностями: отсутствием эффективного механизма гомеостатического контроля; длительным удержанием (кумуляцией) в организме с очень долгим периодом полувыведения (в среднем 25 лет); преимущественным накоплением в печени и почках; интенсивным взаимодействием с другими двухвалентными металлами как в процессе всасывания, так и на тканевом уровне.
- Хроническое воздействие кадмия на человека приводит к нарушениям почечной функции, легочной недостаточности, остеомалации, анемии и потере обоняния. Существуют данные о возможном канцерогенном эффекте кадмия и о вероятном участии его в развитии сердечно-сосудистых заболеваний. Наиболее тяжелой формой хронического отравления кадмием является болезнь итай-итай, характеризующаяся деформацией скелета с заметным уменьшением роста, поясничными болями, болезненными явлениями в мышцах ног, утиной походкой. Кроме того, отмечаются частые переломы размягченных костей даже при кашле, а также нарушение функции поджелудочной железы, изменения в желудочно-кишечном тракте, гипохромная анемия, дисфункция почек и др.

Медь

■ Медь является одним из важнейших незаменимых элементов, необходимых для живых организмов. В растениях она активно участвует в процессах фотосинтеза, дыхания, восстановления и фиксации азота. Медь входит в состав целого ряда ферментов-оксидаз – цитохромоксидазы, церулоплазмина, супероксидадисмутазы, уратоксидазы и других и участвует в биохимических процессах как составная часть ферментов, осуществляющих реакции окисления субстратов молекулярным кислородом. Данные по токсичности элемента для растений немногочисленны. В настоящее время основной проблемой считается недостаток меди в почвах или ее дисбаланс с кобальтом. Основные признаки дефицита меди для растений – замедление, а затем и прекращение формирования репродуктивных органов, появление щуплого зерна, пустозернистых колосьев, снижение устойчивости к неблагоприятным факторам внешней среды. Наиболее чувствительны к ее недостатку пшеница, овес, ячмень, люцерна, столовая свекла, лук и подсолнечник.

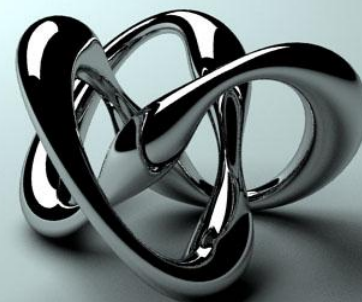


Медь

■ В организме взрослого человека половина от общего количества меди содержится в мышцах и костях и 10% - в печени. Основные процессы всасывания этого элемента происходят в желудке и тонкой кишке. Ее усвоение и обмен тесно связаны с содержанием в пище других макро- и микроэлементов и органических соединений. Существует физиологический антагонизм меди с молибденом и сульфатной серой, а также марганцем, цинком, свинцом, стронцием, кадмием, кальцием, серебром. Избыток данных элементов, наряду с низким содержанием меди в кормах и продуктах питания, может обусловить значительный дефицит последней в организмах человека и животных, что в свою очередь приводит к анемии, снижению интенсивности роста, потере живой массы, а при острой нехватке металла (менее 2-3 мг в сутки) возможно возникновение ревматического артрита и эндемического зоба. Чрезмерное поглощение меди человеком приводит к болезни Вильсона, при которой избыток элемента откладывается в мозговой ткани, коже, печени, поджелудочной железе и миокарде.

Хром

- Хром относится к числу элементов, жизненно необходимых животным организмам. Основные его функции - взаимодействие с инсулином в процессах углеводного обмена, участие в структуре и функции нуклеиновых кислот и, вероятно, щитовидной железы. Растительные организмы положительно реагируют на внесение хрома при низком содержании в почве доступной формы, однако вопрос о незаменимости элемента для растительных организмов продолжает изучаться.



Хром

■ Токсичное действие металла зависит от валентности: шестивалентный катион гораздо токсичнее трехвалентного. Симптомы токсичности хрома внешне проявляются в снижении темпов роста и развития растений, увядании надземной части, повреждении корневой системы и хлорозе молодых листьев. Избыток металла в растениях приводит к резкому снижению концентраций многих физиологически важных элементов, в первую очередь К, Р, Fe, Mn, Си, В. В организме человека и животных общетоксикологическое, нефротоксическое и гепатотоксическое действие оказывает Cr⁶⁺. Токсичность хрома выражается в изменении иммунологической реакции организма, снижении репаративных процессов в клетках, ингибировании ферментов, поражении печени, нарушении процессов биологического окисления, в частности цикла трикарбоновых кислот. Кроме того, избыток металла вызывает специфические поражения кожи (дерматиты, язвы), изъязвления слизистой оболочки носа, пневмосклероз, гастриты, язву желудка и двенадцатиперстной кишки, хромовый гепатоз, нарушения регуляции сосудистого тонуса и сердечной деятельности. Соединения Cr⁶⁺, наряду с общетоксикологическим действием, способны вызывать мутагенный и канцерогенный эффекты. Хром, помимо легочной ткани, накапливается в печени, почках, селезенке, костях и костном мозге.

Источники тяжелых металлов



Антропогенные:

добыча и переработка полезных ископаемых, сжигание топлива, движение транспорта. Основными источниками антропогенного поступления ТМ в окружающую среду являются тепловые электростанции, металлургические предприятия, карьеры и шахты по добыче полиметаллических руд, транспорт, химические средства защиты сельскохозяйственных культур от болезней и вредителей, сжигание нефти и различных отходов, производство стекла, удобрений, цемента и пр. Наиболее мощные ореолы ТМ возникают вокруг предприятий черной и особенно цветной металлургии в результате атмосферных выбросов

Природные:

выветривание горных пород и минералов, эрозийные процессы, вулканическая деятельность. Главным природным источником тяжелых металлов являются породы (магматические и осадочные) и породообразующие минералы. Многие минералы в виде высокодисперсных частиц включаются в качестве акцессорных (микропримесей) в массу горных пород. Примером таких минералов являются минералы титана (брусит, ильменит, анатаз), хрома (FeCr_2O_4). Многие элементы поступают в атмосферу с космической и метеоритной пылью, с вулканическими газами, горячими источниками, газовыми струями.

Источники поступления тяжелых металлов в агроэкосистемы



Формы нахождения тяжелых металлов в окружающей среде

В атмосферном воздухе тяжелые металлы присутствуют в форме органических и неорганических соединений в виде пыли и аэрозолей, а также в газообразной элементной форме (ртуть). При этом аэрозоли свинца, кадмия, меди и цинка состоят преимущественно из субмикронных частиц диаметром 0,5-1 мкм, а аэрозоли никеля и кобальта - из крупнодисперсных частиц (более 1 мкм), которые образуются в основном при сжигании дизельного топлива.

В водных средах тяжелые металлы присутствуют в трех формах: взвешенные частицы, коллоидные частицы и растворенные соединения. Последние представлены свободными ионами и растворимыми комплексными соединениями с органическими (гуминовые и фульвокислоты) и неорганическими (галогениды, сульфаты, фосфаты, карбонаты) лигандами. Большое влияние на содержание тяжелых металлов в воде оказывает гидролиз, во многом определяющий форму нахождения элемента в водных средах. Значительная часть тяжелых металлов переносится поверхностными водами во взвешенном состоянии.

Сорбция тяжелых металлов **донными отложениями** зависит от особенностей состава последних и содержания органических веществ. В конечном итоге тяжелые металлы в водных экосистемах концентрируются в донных отложениях и биоте.

В почвах тяжелые металлы содержатся в водорастворимой, ионообменной и непрочно адсорбированной формах. Водорастворимые формы, как правило, представлены хлоридами, нитратами, сульфатами и органическими комплексными соединениями. Кроме того, ионы тяжелых металлов могут быть связаны с минералами как часть кристаллической решетки.

Формы нахождения тяжелых металлов в окружающей среде

- Многие металлы образуют довольно прочные комплексы с органикой; эти комплексы являются одной из важнейших форм миграции элементов в природных водах. Большинство органических комплексов образуются по хелатному циклу и являются устойчивыми. Комплексы, образуемые почвенными кислотами с солями железа, алюминия, титана, урана, ванадия, меди, молибдена и других тяжелых металлов, относительно хорошо растворимы в условиях нейтральной, слабокислой и слабощелочной сред. Поэтому металлорганические комплексы способны мигрировать в природных водах на весьма значительные расстояния. Особенно важно это для маломинерализованных и в первую очередь поверхностных вод, в которых образование других комплексов невозможно. Переход металлов в водной среде в металлокомплексную форму имеет три следствия:
 - - может происходить увеличение суммарной концентрации ионов металла за счет перехода его в раствор из донных отложений;
 - - мембранная проницаемость комплексных ионов может существенно отличаться от проницаемости гидратированных ионов;
 - - токсичность металла в результате комплексообразования может сильно измениться.
- Так, хелатные формы Cu, Cd, Hg менее токсичны, нежели свободные ионы..

Формы нахождения тяжелых металлов в окружающей среде

- Растворенные формы кадмия и других тяжелых металлов в природных водах представляют собой главным образом минеральные и органо-минеральные комплексы. Основной взвешенной формой кадмия являются его сорбированные соединения. Значительная часть кадмия может мигрировать в составе клеток гидробионтов



Механизмы токсического воздействия тяжелых металлов

Механизмы токсического воздействия тяжелых металлов на организмы до конца не выяснены, однако в общих чертах носят следующий характер:

- **НА МОЛЕКУЛЯРНОМ УРОВНЕ:** Ионы металлов стабилизируют и активируют многие белки (ионы металлов требуются для функционирования 1/3 всех ферментов). При токсикозе происходит конкуренция между необходимыми и токсичными ионами за обладание местами связывания в белках. Многие белковые макромолекулы имеют свободные сульфгидрильные группы, способные вступать во взаимодействие с тяжелыми металлами (Cd, Hg, Pb и др.). Однако точно не установлено, реакции с какими именно белковыми макромолекулами наносят наиболее серьезный ущерб. Отрицательный эффект взаимодействия тяжелых металлов с биологически активными макромолекулами связан со следующими процессами:
 - вытеснением необходимых металлов из их активных мест связывания токсичным металлом;
 - связыванием части макромолекулы, необходимой для нормальной жизнедеятельности организма;
 - сшиванием макромолекул с образованием биологических агрегатов, вредных для организма;
 - деполимеризацией биологически важных макромолекул;
 - неправильным спариванием оснований нуклеотидов и ошибками в процессах белкового синтеза

Механизмы токсического

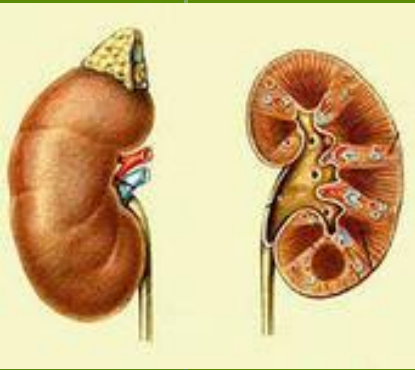
воздействия тяжелых металлов

НА КЛЕТОЧНОМ УРОВНЕ: Токсичные металлы могут воздействовать на структуру и функции многих клеточных органелл. Например, функции эндоплазматического ретикулума могут быть нарушены в результате ингибирования его ферментных систем. Металлы могут ингибировать работу дыхательных ферментов в митохондриях.

НА ТКАНЕВОМ УРОВНЕ: Токсичные ионы распределяются между многими тканями и не всегда наибольший урон соответствует наибольшей концентрации металла. Так, например, большая часть свинца (90%) находится в костях, однако его токсичность проявляется за счет оставшихся 10%, распределенных в иных тканях организма. Некоторые металлы способны инициировать развитие раковых опухолей у человека и животных. Так, например, мышьяк, некоторые соединения хрома и никель являются канцерогенами. Возможно, канцерогенное воздействие оказывают также бериллий, кадмий и некоторые другие металлы. Возможно, это результат взаимодействия указанных металлов с ДНК.

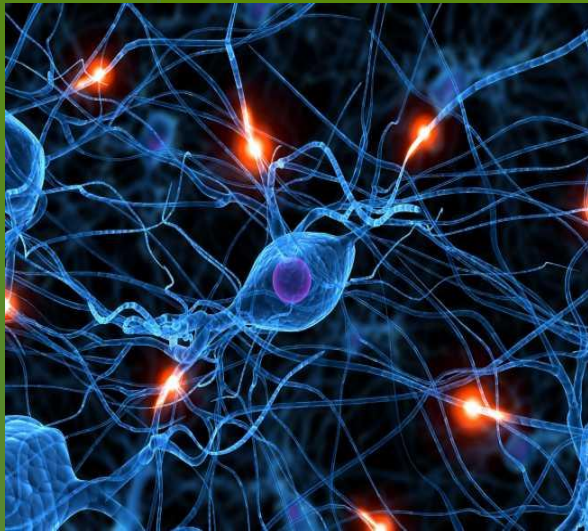
Механизмы токсического воздействия тяжелых металлов

Почки



Поскольку почки являются органом, отвечающим за экскрецию, это обычная мишень для металлов, выводимых из организма. Кадмий и ртуть являются основными нефротоксикантами (нефротоксикоз – токсическое воздействие на почки). Механизм их воздействия на организм будет рассматриваться далее.

Нервная система

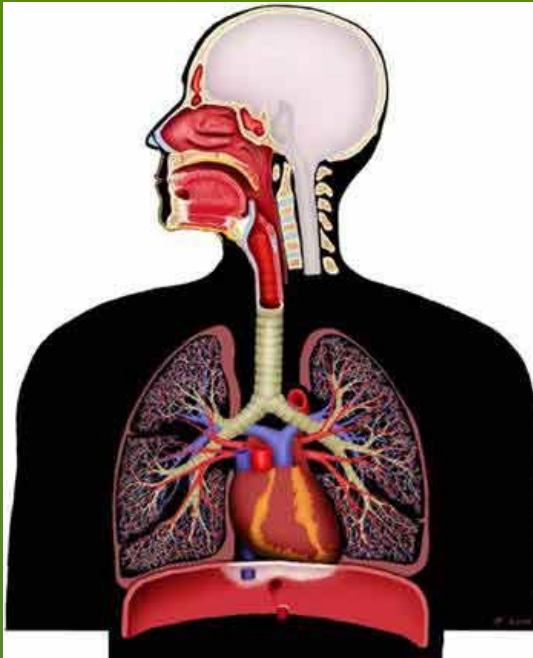


Нервная система – также обычная мишень для токсичных металлов, особенно для органо-минеральных соединений. Так, например, метилртуть благодаря своей липофильности легко проникает из крови в нервные ткани. В то же время неорганическая ртуть лучше растворяется в воде и ее главной мишенью являются почки. То же относится и к свинцу. Его органо-минеральные соединения (например, тетраэтилсвинец) являются нейротоксикантами, в то время как неорганический свинец в первую очередь оказывает воздействие на ферменты.

Механизмы токсического воздействия тяжелых металлов

Дыхательная система

Органы дыхания являются мишенью для тяжелых металлов при вдыхании их паров. Острое воздействие может вызвать раздражение и воспаление дыхательного тракта, в то время как хроническое воздействие может вызвать образование раковой опухоли.



Механизмы токсического воздействия тяжелых металлов

■ Эндокринная и репродуктивная системы

Тяжелые металлы могут вызвать дисфункцию мужских и женских репродуктивных органов посредством воздействия на нейроэндокринную и гормональную системы. Кроме того, некоторые металлы оказывают и прямое воздействие. Так, кадмий и свинец, аккумулируясь в мужских половых органах, вызывают их дегенерацию и ингибируют сперматогенез.

Часто при исследованиях токсичности металлов принимают во внимание лишь возможный летальный эффект (острая токсичность), однако сублетальное (хроническое) воздействие может быть более важным как на уровне индивидуальных организмов, так и на уровне сообществ.

Выделяют следующие эффекты сублетального воздействия:

- морфологические изменения;
- изменение скорости роста организмов, их полового развития и размножения;
- поведенческие изменения, то есть понижение способности спастись от хищников или эффективно конкурировать с другими организмами;
- генетические модификации

Устойчивость по отношению к токсикантам может быть достигнута с помощью следующих механизмов:

- уменьшение поступления токсикантов в организм;
- перевод токсикантов в неактивную форму путем их изоляции или осаждения;
- увеличение выделения токсикантов.

