

Τοξικά Βαρέα Μέταλλα

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Βαρέα Μέταλλα: Μια σειρά στοιχείων που βρίσκονται στο μέσο και κάτω μέρος του περιοδικού πίνακα και πολλά από αυτά είναι τοξικά και δηλητηριώδη για τον άνθρωπο.

Θα συζητηθούν τα εξής: **Υδράργυρος** (Hg), **Μόλυβδος** (Pb), **Κάδμιο** (Cd), **Χρώμιο** (Cr)

Τα μέταλλα **δεν διασπώνται προς άλλες μη τοξικές μορφές** όπως συμβαίνει με τις τοξικές οργανικές ενώσεις.

Μπορούν να μετατραπούν σε αδιάλυτες, βιολογικά μη διαθέσιμες μορφές και κατά συνέπεια λιγότερο επικίνδυνες. **Όμως μπορούν να μετατραπούν εκ νέου σε ευδιάλυτες και επικίνδυνες μορφές.**

Τελικός αποδέκτης των βαρέων μετάλλων είναι **τα εδάφη και τα ιζήματα**.

Χαρακτηρίζονται από **σχετικά υψηλές πυκνότητες** (Hg και Pb έχουν περίπου 10πλάσια πυκνότητα από αυτή του νερού).

Συνήθως θεωρούμε ότι τα βαρέα μέταλλα είναι **υδατικοί ρύποι**. **Εντούτοις** ως επί το πλείστον μεταφέρονται μεταξύ περιοχών **μέσω του αέρα είτε σε αέριες μορφές ή προσροφημένα επάνω σε αιωρούμενα σωματίδια**.

Μορφές και Τοξικότητα Βαρέων Μετάλλων

Η τοξικότητα των βαρέων μετάλλων (BM) εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη **χημική τους μορφή (speciation)**.

- Συνήθως τα πέντε βαρέα μέταλλα **δεν είναι ιδιαίτερα τοξικά στη στοιχειακή τους μορφή**. Εξάιρεση: **Ατμοί Hg**
- Τα πέντε BM είναι επικίνδυνα **ως ελεύθερα κατιόντα** ή όταν βρίσκονται **σε οργανικές ενώσεις με μικρού μήκους αλυσίδες άνθρακα** (πχ CH_3HgCl)
- Ουσίες που περιέχουν BM και **έχουν πολύ χαμηλή διαλυτότητα**, περνούν από το σώμα χωρίς να προκαλέσουν ιδιαίτερη βλάβη (πχ HgS)
- **Πιο επικίνδυνες μορφές μετάλλων** είναι αυτές που προκαλούν άμεση ασθένεια ή θάνατο (πχ σημαντικά υψηλή δόση οξειδίου του αρσενικού (ιδιαίτερα το As_2O_3 και λιγότερο το As_2O_5) ή εκείνες που διαπερνούν τον αιματοεγκεφαλικό φραγμό ή τον πλακούντα [$\text{Hg}^0(\text{g})$, ενώσεις μεθυλδραργύρου, CH_3Hg^+]

Τοξικά Βαρέα Μέταλλα

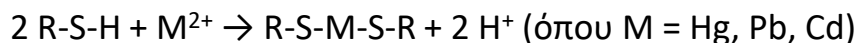
ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Μορφές και Τοξικότητα Βαρέων Μετάλλων

Εκτός από τη χημική μορφή του μετάλλου, άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν την τοξικότητά του σε έναν υδάτινο αποδέκτη είναι **το pH** καθώς και **οι ποσότητες διαλυτού και σωματιδιακού άνθρακα** στο περιβάλλον, επειδή μέσω διεργασιών συμπλοκοποίησης και προσρόφησης μπορεί να καταστήσουν τα ιόντα μετάλλων βιολογικά αδρανή και μη τοξικά.

Βιοχημικά, ο μηχανισμός τοξικής δράσης των ΒΜ προκύπτει από την ισχυρή συγγένειά τους με το θείο (S).

Οι σουλφυδρυλικές ομάδες (-SH) των ενζύμων συνδέονται εύκολα με κατιόντα βαρέων μετάλλων ή με μόρια που περιέχουν μέταλλα. Ο προκύπτων δεσμός μετάλλου – θείου μεταβάλλει δραστικά την κανονική λειτουργία του ενζύμου (δηλητηρίαση του ενζύμου).



ΥΔΡΑΡΓΥΡΟΣ (Hg)

Στοιχειακός Υδράργυρος

Έχει χρησιμοποιηθεί σε πολλές εφαρμογές κυρίως λόγω της ασυνήθιστης ιδιότητας του να είναι υγρός και ταυτόχρονα καλός αγωγός του ηλεκτρισμού.

Χρησιμοποιείται ακόμα σε μικρές οικιακές λάμπες φθορισμού και σε λάμπες φωτισμού δρόμων.

Ο υδράργυρος είναι το πιο πτητικό από τα μέταλλα και οι ατμοί του είναι πολύ τοξικοί. Απαιτείται καλός εξαερισμός όταν χρησιμοποιείται σε κλειστό χώρο.

Με την εισπνοή τους τα άτομα Hg⁰(g) διαχέονται από τους πνεύμονες στο αίμα και επειδή είναι ηλεκτρικά ουδέτερα διαπερνούν τον αιματο-εγκεφαλικό φραγμό και εισέρχονται στον εγκέφαλο. Βλάβες στο κεντρικό νευρικό σύστημα.

Τοξικά Βαρέα Μέταλλα

ΥΔΡΑΡΓΥΡΟΣ (Hg)

Στοιχειακός Υδράργυρος

Ο υγρός υδράργυρος δεν είναι πολύ τοξικός και μετά από ακούσια κατάποση το μεγαλύτερο ποσοστό του θα απεκκριθεί. Εντούτοις, η κοντινή επαφή με τα υγρά σταγονίδια Hg μπορεί να οδηγήσει σε εισπνοή ατμών.

Με την επιβολή διαφόρων περιορισμών έχουν μειωθεί σημαντικά οι εκπομπές από βιομηχανικές εφαρμογές μεγάλης κλίμακας.

Η μείωση στις εκπομπές από την απόρριψη προϊόντων που περιέχουν Hg έχει επιτευχθεί κυρίως με α) έλεγχο των εκπομπών στους αποτεφρωτήρες οικιακών και νοσοκομειακών αποβλήτων και β) απομάκρυνση μπαταριών και χρωμάτων από τα στερεά απόβλητα και χωριστή διαχείρισή τους.

Αμαλγάματα Υδραργύρου

Ο υδράργυρος σχηματίζει εύκολα αμαλγάματα, τα οποία είναι διαλύματα ή κράματα με οποιοδήποτε άλλο μέταλλο ή συνδυασμό μετάλλων.

Οδοντιατρικά σφραγίσματα: Ανάμειξη ποσότητας υγρού υδραργύρου με ένα στερεό μείγμα Ag, Cu, Sn και Zn.

Δεν έχει βρεθεί συσχέτιση μεταξύ δεικτών έκθεσης σε υδράργυρο και δεικτών υγείας (διανοητική λειτουργία, έλεγχος κινητικότητας) τόσο σε ενήλικες όσο και σε παιδιά.

Εντούτοις, σε αρκετές χώρες τα σφραγίσματα με υδράργυρο έχουν απαγορευτεί και χρησιμοποιούνται άλλα οδοντιατρικά αμαλγάματα χωρίς υδράργυρο.

(Regulation (EU) 2024/1849 of the European Parliament and of the Council of 13 June 2024 amending Regulation (EU) 2017/852 on mercury as regards dental amalgam and other mercury-added products subject to export, import and manufacturing restrictions)

Τοξικά Βαρέα Μέταλλα

ΥΔΡΑΡΓΥΡΟΣ (Hg)

Εκπομπές Υδραργύρου από την Παραγωγή Αργύρου και Χρυσού

Σε κάποιες αποθέσεις ορυκτών, μικρές ποσότητες χρυσού ή αργύρου μπορούν να διαχωριστούν από μεγάλες ποσότητες σωματιδίων χώματος ή ιζήματος με προσθήκη υδραργύρου (Αναλογία Hg:Au = 15:1).

Σχηματίζεται **αμάλγαμα** το οποίο στη συνέχεια υποβάλλεται σε **θέρμανση** για να απομακρυνθεί ο υδράργυρος. Η πρακτική έχει απαγορευτεί αλλά όχι παντού στον πλανήτη, όπως πχ στη Βραζιλία, όπου δημιουργείται σημαντική ρύπανση τόσο στην ατμόσφαιρα όσο και στο νερό του Αμαζονίου.

Οι άνθρωποι που ζουν σε περιοχές εξαγωγής χρυσού (στη Βραζιλία) εισπνέουν αέρα με συγκέντρωση υδραργύρου $> 50 \mu\text{g}/\text{m}^3$, όταν η οριακή συγκέντρωση που προτείνει ο WHO είναι $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Το ιόν Υδραργύρου 2+ (Hg²⁺)

Το μεγαλύτερο μέρος του υδραργύρου στο περιβάλλον είναι σε ανόργανες μορφές, κυρίως ως **Hg²⁺**, ή ως σύμπλοκο ιόν με διάφορα ανιόντα (πχ [HgCl₄]²⁻).

Σε σχέση με την προβιομηχανική εποχή, τα επίπεδα ιοντικού υδραργύρου είναι 2-5 φορές υψηλότερα (ακόμα και σε απομακρυσμένες περιοχές) και ακόμα και 10 φορές υψηλότερα σε ρυπασμένες περιοχές.

Στα φυσικά ύδατα η μεγαλύτερη ποσότητα Hg²⁺ εναποτίθεται τελικά στα ιζήματα.

Μια σημαντική ένωση που συνεισφέρει σε Hg²⁺ είναι το **οξείδιο του υδραργύρου (II), HgO**, το οποίο έχει χρησιμοποιηθεί σε **μπαταρίες** ακουστικών βαρηκοΐας, φακών και ρολογιών.

Επίσης ο υδράργυρος **βρίσκεται στο λιγνίτη με τη μορφή ιόντος Hg²⁺** στα ανόργανα πυριτικά συστατικά του καυσίμου σε επίπεδο κατά μέσο όρο 0,2 ppm (200 mg υδραργύρου σε 1 τόνο λιγνίτη).

Μεγάλες ποσότητες υδραργύρου απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα από την **καύση λιγνίτη** (αρκετά μικρότερες από την καύση υγρών καυσίμων) καθώς επίσης και από την **αποτέφρωση αστικών απορριμμάτων** στα οποία περιλαμβάνονται προϊόντα που περιέχουν υδράργυρο όπως οι μπαταρίες.

Τοξικά Βαρέα Μέταλλα

ΥΔΡΑΡΓΥΡΟΣ - Αερομεταφερόμενος υδράργυρος

Συνολικά, περίπου το 1/3 του αερομεταφερόμενου υδράργυρου προέρχεται από **φυσικές πηγές** στην ξηρά και το νερό και ιδίως από τις δασικές πυρκαγιές.

Περίπου το 1/3 προέρχεται από **νέες εκπομπές σημειακών πηγών** (πχ καύση λιγνίτη, αποτέφρωση αστικών απορριμμάτων).

Το υπόλοιπο 1/3 προέρχεται από **επανακυκλοφορία ποσοτήτων υδραργύρου ανθρωπογενούς προέλευσης** που είχαν αποτεθεί στην ξηρά και το νερό.

Τρεις διαφορετικές μορφές υδραργύρου που εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα από τα εργοστάσια παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας και τους αποτεφρωτήρες

A) Μία μορφή είναι τα **ελεύθερα, ουδέτερα άτομα αέριου Hg^0 (Αέριος Στοιχειακός Υδράργυρος – Gaseous Elemental Mercury, GSM)**. Ο στοιχειακός υδράργυρος σχηματίζεται κατά την ανάφλεξη με χημική αναγωγή του Hg^{2+} που υπάρχει στα καύσιμα.

Οι ατμοί του υδραργύρου **δεν υγροποιούνται στα ψυχρά κλίματα και δεν είναι υδατοδιαλυτοί**. Έτσι συνεχίζουν να κυκλοφορούν στην ατμόσφαιρα μέχρις ότου το στοιχείο Hg^0 επανοξειδωθεί σε Hg^{2+} από OH ή O_3 και αποτεθεί με τη βροχή καθώς το ιόν Hg^{2+} είναι υδατοδιαλυτό.

Χρόνος ζωής του GSM περίπου ένα έτος. Οπότε, στην ευρύτερη περιοχή μιας ηλεκτροπαραγωγικής μονάδας ή ενός αποτεφρωτήρα αποτίθεται αμελητέα ποσότητα του εκπεμπόμενου αέριου Hg^0 .

B) Μια άλλη μορφή εκπεμπόμενου υδραργύρου (περίπου 50%) είναι **στην οξειδωμένη μορφή (Hg^{2+}) συνδεδεμένος επάνω στα σωματίδια των εκπομπών και ονομάζεται Σωματιδιακός Υδράργυρος (Particulate Mercury – PM) ή Ολικός Σωματιδιακός Υδράργυρος (Total Particulate Mercury – TPM)**. Δημιουργείται όταν στοιχειακός υδράργυρος που απελευθερώνεται κατά την ανάφλεξη οξειδώνεται στη συνέχεια στα καυσαέρια.

Η ακριβής χημική ένωση μπορεί να είναι το HgO . Τα σωματίδια PM τείνουν να **αποτίθενται σε μερικές εβδομάδες** και μεταφέρονται στην ευρύτερη περιφέρεια της πηγής εκπομπής σε κατευθύνσεις που καθορίζονται από τους ανέμους.

Τοξικά Βαρέα Μέταλλα

ΥΔΡΑΡΓΥΡΟΣ - Αερομεταφερόμενος υδράργυρος

Γ) Μια ακόμα μορφή οξειδωμένου υδραργύρου είναι ο **Δραστικός Αέριος Υδράργυρος (Reactive Gaseous Mercury – GSM)**.

Είναι στην πλειονότητα του **αέριος χλωριούχος υδράργυρος (II), HgCl_2** που σχηματίζεται ότι ο Hg^0 αντιδρά με διάφορες μορφές αέριου χλωρίου (Cl , Cl_2 , HCl) που επίσης απελευθερώνονται κατά την ανάφλεξη.

Ο χρόνος ζωής του RGM στον αέρα είναι **σχετικά μικρός (1-10 ημέρες)** γιατί ο HgCl_2 είναι υδατοδιαλυτός και αποτίθεται γρήγορα με τις υγρές κατακρημνίσεις. Κατά συνέπεια, ο RGM αποτίθεται κυρίως τοπικά και περιφερειακά στην πηγή των εκπομπών ανάλογα με τους ανέμους.

Τοξικότητα Μεθυλ-υδραργύρου

Το ιόν CH_3^- συνδέεται ομοιοπολικά με τον Hg^{2+} και παράγεται **το πτητικό υγρό μόριο διμεθυλ-υδράργυρος (dimethylmercury), $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$** . Η διεργασία σχηματισμού διμεθυλ-υδραργύρου συμβαίνει **στα ιλυώδη ιζήματα ποταμών και λιμνών, ιδίως υπό αναερόβιες συνθήκες**, με την επίδραση αναερόβιων βακτηρίων.

Οι **λιγότερο πτητικές** μοριακές ενώσεις CH_3HgCl και CH_3HgOH (γενική απεικόνιση ως CH_3HgX) αποτελούν μαζί τον **μεθυλ-υδράργυρο (methylmercury)**. Το σύμπλεγμα CH_3Hg^+ υφίσταται ως κατιόν μόνο σε ενώσεις με ανιόντα τα νιτρικά (NO_3^-) ή τα θειικά (SO_4^{2-}). Οι ενώσεις μεθυλ-υδραργύρου σχηματίζονται στην **επιφάνεια ιζημάτων με υπερκείμενο ανοξικό νερό**.

Γενικά η παραγωγή μεθυλ-υδραργύρου υπερτερεί του διμεθυλ-υδραργύρου σε όξινα και ουδέτερα υδατικά συστήματα. Ο **διμεθυλ-υδράργυρος λόγω της πτητικότητάς του εξατμίζεται γρήγορα από το νερό**, εκτός αν σε όξινες συνθήκες μετασχηματιστεί σε μεθυλ-υδράργυρο.

Τα πλούσια σε οργανικό υλικό ιζήματα στους πυθμένες ζεστών και ρηχών λιμνών και των υγροτόπων είναι σημαντικές περιοχές παραγωγής μεθυλ-υδραργύρου.

Ο **μεθυλ-υδράργυρος (CH_3HgX) είναι πιο τοξικός από το ιόν Hg^{2+}** γιατί **διαλύεται στους λιπαρούς ιστούς των οργανισμών όπου και συσσωρεύεται. Επιπλέον**, μετά την πρόσληψή τους **οι ενώσεις CH_3HgX αντιδρούν με τις σουλφυδρυλομάδες (-SH) των πρωτεϊνών των οργανισμών. Επίσης**, ο μεθυλ-υδράργυρος μπορεί να διαπεράσει **τον πλακούντα καθώς και τον αιματο-εγκεφαλικό φραγμό** λόγω της ηλεκτρικής ουδετερότητας του.

Τοξικά Βαρέα Μέταλλα

ΥΔΡΑΡΓΥΡΟΣ (Hg)

Τοξικότητα Μεθυλ-υδραργύρου

Η βασική τοξική δράση του μεθυλ-υδράργυρου είναι στο **κεντρικό νευρικό σύστημα**.

Ο μεθυλ-υδράργυρος θεωρείται η πιο επικίνδυνη μορφή του υδραργύρου ακόμα και από τους ατμούς Hg⁰ (οι οποίοι επίσης περνούν τον αιματο-εγκεφαλικό φραγμό).

Ο Υδράργυρος στην ανθρώπινη διατροφή

Το μεγαλύτερο ποσοστό υδραργύρου στο ανθρώπινο σώμα είναι με τη μορφή μεθυλ-υδραργύρου. Σχεδόν όλος προέρχεται από την **κατανάλωση ψαριών**. Στα ψάρια ο υδράργυρος είναι τουλάχιστον κατά 80% ως μεθυλ-υδράργυρος.

Σε αντίθεση με τις οργανοχλωριωμένες ενώσεις που βρίσκονται μόνο στα λιπαρά μέρη του ψαριού ο μεθυλ-υδράργυρος **συνδέεται στις σουλφυδρυλικές ομάδες των πρωτεϊνών και κατά συνέπεια κατανέμεται σε όλο το ψάρι**.

Τα ψάρια προσροφούν μεθυλ-υδράργυρο **διαλυμένο στο νερό που περνά από τα βράγχια τους καθώς και από την τροφή τους**. Η αναλογία του μεθυλ-υδραργύρου στους ιστούς των ψαριών προς τη διαλυτή συγκέντρωση στο νερό όπου κολυμπούν είναι συνήθως **1.000.000:1** αλλά μπορεί να ξεπεράσει και τα **10.000.000:1**.

Οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις (πάνω από 1 mg/Kg) συνήθως ανιχνεύονται σε **μεγάλα ψάρια-θηρευτές όπως καρχαρίες, ξιφίες, μεγάλοι τόνοι** αλλά και σε είδη γλυκού νερού όπως **το λαβράκι και η πέστροφα**. Μη σαρκοβόρα είδη ψαριών δεν συσσωρεύουν τόσο πολύ υδράργυρο (σαρδέλα, γαύρος, σολομός, σκουμπρί).

Στην Κίνα η κύρια πηγή μεθυλ-υδραργύρου είναι το ρύζι που έχει παραχθεί σε περιοχές με υψηλή ρύπανση από μεταλλουργίες.

Σε λίμνες, **όσο πιο όξινο είναι το νερό, τόσο αυξάνει ο περιεχόμενος Hg στα ψάρια**, τόσο γιατί η διαλυτότητά του μεγαλώνει όσο και επειδή σε πιο χαμηλό pH είναι πιο γρήγορη η μεθυλίωσή του.

Ο χρόνος ημιζωής των ενώσεων μεθυλ-υδραργύρου στον άνθρωπο είναι περίπου 70 ημέρες, πολύ μεγαλύτερος από εκείνον για τα άλατα Hg²⁺, λόγω της **υψηλότερης διαλυτότητάς του στο λιπιδικό περιεχόμενο των βιολογικών ιστών**. Έτσι ο μεθυλ-υδράργυρος μπορεί να συσσωρευτεί αθροιστικά στο σώμα σε υψηλή συγκέντρωση ακόμα και αν σε ημερήσια βάση ένας άνθρωπος λαμβάνει δόσεις μικρότερες από το μέγιστο επιτρεπτό όριο που μεμονωμένα δεν είναι επικίνδυνες.

Τοξικά Βαρέα Μέταλλα

ΥΔΡΑΡΓΥΡΟΣ (Hg)

Ο Υδράργυρος στην ανθρώπινη διατροφή

Πρόβλημα 1: Ποια είναι η συσσώρευση μεθυλ-υδραργύρου σε έναν άνθρωπο που καταναλώνει σε ημερήσια βάση 1/2 Kg ψάρια που περιέχουν 0,5 mg/Kg μεθυλ-υδράργυρο; Δίνεται η σχέση $C_{ss} = 1,45 \cdot R \cdot t_{1/2}$ όπου C_{ss} : συγκέντρωση σταθερής κατάστασης, R = ρυθμός πρόσληψης ουσίας, $t_{1/2}$ = χρόνος ημίσειας ζωής ουσίας. (Απάντηση: ≈ 25.4 mg)

Πρόβλημα 2: Η προτεινόμενη μέγιστη πρόσληψη μεθυλ-υδραργύρου από τη διατροφή είναι 0,1 mg την ημέρα ανά κιλό σωματικού βάρους. Ποια μάζα ψαριού μπορεί να φάει με ασφάλεια ένα παιδί 20 Kg κάθε εβδομάδα αν το μέσο περιεχόμενο του μεθυλ-υδραργύρου στο ψάρι είναι 0,3 ppm;

(Απάντηση: $\approx 46,7$ g)

Το ατύχημα της Minamata

Στο ψαροχώρι Minamata στην Ιαπωνία, ένα χημικό εργοστάσιο που χρησιμοποιούσε Hg^{2+} ως καταλύτη σε διεργασία παραγωγής PVC (Πολυμερές πλαστικού), απέρριπτε τα απόβλητα που περιείχαν υδράργυρο στον κόλπο Minamata.

Οι ενώσεις **μεθυλ-υδραργύρου** που σχηματίζονταν από μεθυλίωση του ανόργανου υδραργύρου από μικροοργανισμούς στα ιζήματα του κόλπου συσσωρεύτηκαν σε επίπεδα μέχρι και **100 mg/Kg στα ψάρια**, το κύριο συστατικό διατροφής του ντόπιου πληθυσμού. Το σύνηθες ανώτατο επιτρεπόμενο όριο είναι 1 mg/Kg.

Στη δεκαετία του 1950 χιλιάδες άνθρωποι επηρεάστηκαν από δηλητηρίαση υδραργύρου και εκατοντάδες από αυτούς πέθαναν. **Δυσλειτουργία του Κεντρικού Νευρικού Συστήματος αφού το όργανο-στόχος του μεθυλ-υδραργύρου είναι ο εγκέφαλος.**

Παιδιά που γεννήθηκαν από δηλητηριασμένες γυναίκες εμφάνισαν σοβαρές εγκεφαλικές βλάβες (ακόμα και θανατηφόρες) και επηρεάστηκαν **σε πολύ μεγαλύτερο βαθμό από ότι οι μητέρες τους.**

Οι δηλητηριάσεις στη Minamata κατατάσσονται ως **μια από τις μεγαλύτερες περιβαλλοντικές καταστροφές της σύγχρονης εποχής** και ήταν η αφορμή για να γίνουν πολλές μελέτες και να διερευνηθεί το φαινόμενο της βιομεγέθυνσης.

Τοξικά Βαρέα Μέταλλα

ΜΟΛΥΒΔΟΣ (Pb)

Ο Μόλυβδος στο Πέρασμα των Χρόνων

Το σχετικά χαμηλό σημείο τήξης του μολύβδου (327°C) επιτρέπει την εύκολη επεξεργασία του. Ήταν το πρώτο μέταλλο που διαχωρίστηκε από τα ορυκτά του και μορφοποιήθηκε.

Στους αρχαίους χρόνους χρησιμοποιήθηκε ως δομικό μέταλλο σε κατασκευές, για μόνωση στα κτίρια, σε σωλήνες και αγωγούς νερού και για σκεύη μαγειρικής.

Στην Αρχαία Ελλάδα (Λαύριο) εντοπίζεται η πρώτη περίοδος εντατικής εξόρυξης αργύρου για την παραγωγή νομισμάτων και φαίνεται ότι οι σημαντικές προσμίξεις μολύβδου που συνυπήρχαν στο μέταλλευμα διέφευγαν στον αέρα κατά την επεξεργασία του.

Οι μετρήσεις μολύβδου σε δείγματα από πυρήνες πάγου στη Γροιλανδία έδειξαν ότι η ατμοσφαιρική συγκέντρωση του μολύβδου είχε την πρώτη μέγιστη τιμή της στους Ρωμαϊκούς χρόνους. Αυτή η μέγιστη συγκέντρωση ξαναπαρατηρήθηκε στην Αναγέννηση.

Η εισαγωγή της μολυβδούχου βενζίνης από το 1940 και μετά οδήγησε σε σημαντική αύξηση των εκπομπών μολύβδου στην ατμόσφαιρα. Αυτή η τάση άρχισε να αντιστρέφεται από το 1990 και μετά με την εισαγωγή της αμόλυβδης βενζίνης.

Αν και σε κάποια μέρη του κόσμου η περιβαλλοντική συγκέντρωση του μολύβδου συνεχίζει να αυξάνει, γενικά, η συγκέντρωση μολύβδου σε έδαφος, νερό και αέρα βαίνει μειούμενη, λόγω του ελέγχου των χρήσεων του σε πολλές ανεπτυγμένες χώρες.

Στοιχειακός Μόλυβδος σε Πυρομαχικά

Ο στοιχειακός μόλυβδος βρίσκεται στα πυρομαχικά (σκάγια) που χρησιμοποιούν σε πολύ μεγάλες ποσότητες οι κυνηγοί, ιδίως υδρόβιων πτηνών.

Πάπιες και χήνες πεθαίνουν από χρόνια δηλητηρίαση μολύβδου από τα σκάγια. Υπάρχει κίνδυνος δηλητηρίασης και για ανθρώπους που τρώνε κρέας κυνηγιού επιμολυσμένο από μόλυβδο. Μερική απαγόρευση σε μολύβδινα σκάγια σε ΗΠΑ, Καναδά, ΕΕ.

Τοξικά Βαρέα Μέταλλα

ΜΟΛΥΒΔΟΣ (Pb)

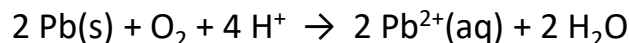
Ιοντικός Μόλυβδος +2

Ο στοιχειακός μόλυβδος δεν αποτελεί περιβαλλοντικό πρόβλημα για τους περισσότερους οργανισμούς, αλλά μετατρέπεται σε δυνητικό κίνδυνο όταν διαλυτοποιείται παράγοντας ιονικές μορφές τους.

Το πιο κοινό ιόν μολύβδου είναι ο Pb^{2+} [Pb(II)].

Σε πολύ οξειδωτικές συνθήκες απαντάται και ο τετρασθενής μόλυβδος Pb(IV) , ως Pb^{4+} ή ως PbR_4 σε οργανομεταλλικές ενώσεις.

Ο μόλυβδος μπορεί να οξειδωθεί από το οξυγόνο σε όξινο περιβάλλον το οποίο έχει δημιουργηθεί από όξινα υγρά όπως οι χυμοί φρούτων, εσπεριδοειδών, κρασιού και άλλων όξινων τροφίμων



Σε κονσέρβες οι οποίες παλαιότερα σφραγίζονταν με καλάι (κράμα Pb-Sn) κατά το άνοιγμά τους (παρουσία αέρα) παραγόταν Pb^{2+} ο οποίος διαλυτοποιούταν στο αραιό όξινο περιεχόμενο της κονσέρβας επιμολύνοντάς το. Δηλητηρίαση από μόλυβδο ο οποίος εισβάλλει στα οστά, στους πνεύμονες, στον εγκέφαλο και επηρεάζει και το αναπαραγωγικό σύστημα. Αυτό το συγκολλητικό κράμα στις κονσέρβες είναι πια απαγορευμένο πλήρως (περίπου από το 1995).

Οι αρνητικές επιπτώσεις στην υγεία από την κατανάλωσης όξινων υγρών από δοχεία που περιείχαν μόλυβδο ήταν γνωστές στους αρχαίους Έλληνες αλλά όχι στους αρχαίους Ρωμαίους. Η συγκέντρωση μολύβδου σε αρχαία ρωμαϊκά οστά είναι περίπου 100 φορές μεγαλύτερη από εκείνη στο σύγχρονο κόσμο.

Κάποιοι ιστορικοί υποστηρίζουν την υπόθεση της συνεισφοράς της χρόνιας δηλητηρίασης από μόλυβδο στην πτώση της Ρωμαϊκής αυτοκρατορίας. Οι αρχαίοι Ρωμαίοι των ανώτερων κοινωνικών τάξεων πρόσθεταν σε πολύ όξινο κρασί γλυκά άλατα μολύβδου για να βελτιώσουν τη γεύση. Επίσης χρησιμοποιούσαν γλυκαντικά μολύβδου στη μαγειρική.

Τοξικά Βαρέα Μέταλλα

ΜΟΛΥΒΔΟΣ (Pb)

Ο Μόλυβδος στα Συστήματα Πόσιμου Νερού

Το μέγιστο επιτρεπόμενο όριο μολύβδου στο νερό (5-15 µg/L) μπορεί να τηρείται στο διυλιστήριο παραγωγής πόσιμου νερού αλλά να ξεπεραστεί κατά τη μεταφορά του νερού στον καταναλωτή μέσω σωληνώσεων.

Είναι πιθανή η διαλυτοποίηση του μολύβδου στο πόσιμο νερό από το συγκολλητικό κασσιτέρου-μολύβδου στους οικιακούς χαλκοσωλήνες ύδρευσης αλλά και από αυτούσιους μολυβδοσωλήνες που χρησιμοποιούνταν παλαιότερα και δεν έχουν αντικατασταθεί.

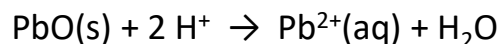
Η διαλυτοποίηση είναι **μεγαλύτερη όσο πιο όξινο ή μαλακό είναι το νερό**.

Σε περιοχές με υδροφορία σε ασβεστολιθικά πετρώματα η ρύπανση του νερού από μόλυβδο είναι μικρότερο πρόβλημα: Στην επιφάνεια του μολύβδου σχηματίζεται **αδιάλυτο στρώμα που περιέχει ενώσεις όπως ο PbCO_3** . Αυτό το στρώμα επάνω στη σωλήνα παρεμποδίζει τη διαλυτοποίηση του υποκείμενου μετάλλου στο νερό που ρέει από πάνω του.

Άλατα Μολύβδου σε Υαλώματα και Χρωστικές

Μια κρυσταλλική μορφή του PbO , γνωστή ως **μασικότης (massicot)** είναι ένα **κίτρινο στερεό** που έχει βρεθεί ότι χρησιμοποιείται από την εποχή της αρχαίας Αιγύπτου για το υάλωμα των κεραμικών. Παρέχει **αδιαβροχοποίηση και χαρακτηριστική γυαλάδα στο κεραμικό**.

Όμως το PbO **μπορεί να διαλυτοποιηθεί** (σε διάστημα μερικών ωρών/ημερών) αν στα κεραμικά αποθηκευτούν όξινα υγρά ή τρόφιμα, αποδίδοντας διαλυτό Pb^{2+} με βάση την παρακάτω αντίδραση



Πλέον στις περισσότερες χώρες για το υάλωμα χρησιμοποιείται **πυριτικός μόλυβδος**, ο οποίος είναι σχεδόν αδιάλυτος και κατά συνέπεια πιο ασφαλής.

Τοξικά Βαρέα Μέταλλα

ΜΟΛΥΒΔΟΣ (Pb)

Άλατα Μολύβδου σε Υαλώματα και Χρωστικές

Για χιλιετίες, διάφορα άλατα μολύβδου χρησιμοποιούνται ως **χρωστικές** γιατί δίνουν **σταθερά και λαμπερά χρώματα**.

Χρωμικός μολύβδος ($PbCrO_4$) κίτρινο χρώμα, **Κόκκινος μολύβδος [Pb_3O_4 , μίγμα $Pb(II)$ και $Pb(IV)$]** χρησιμοποιείται σε αντιδιαβρωτικές επιστρώσεις, **Λευκός μολύβδος [$Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$]**.

Ο τελευταίος είχε εκτεταμένη χρήση μέχρι τα μέσα του 20^{ου} αιώνα στα **λευκά χρώματα εσωτερικών χώρων**. Λόγω της μεγάλης ανθεκτικότητας, γινόταν εφαρμογή σε επιφάνειες με υψηλή καταπόνηση πχ ντουλάπια και κουφώματα παραθύρων.

Με το τρίψιμο και τη σκόνη, **ο μολύβδος περνάει στον άνθρωπο μέσω στόματος ή εισπνοής**. Ιδιαίτερα ευάλωτα **τα παιδιά**. Χρήση μολύβδινων χρωμάτων σε εσωτερικούς χώρους έχει απαγορευτεί γενικά αν και σε κάποιες χώρες φαίνεται να είναι ακόμα σε χρήση.

Έχει οριστεί μέγιστο επιτρεπόμενη επίπεδο μολύβδου (90 mg/Kg) σε χρώματα και επιφάνειες καταναλωτικών προϊόντων (πχ. σε παιδικά παιχνίδια, πλαστικά προϊόντα).

Οι χρωστικές μολύβδου σε χρώματα εξωτερικών χώρων επιβαρύνουν το γύρω έδαφος και η σχετική σκόνη που περιέχει μολύβδο σε μικροσκοπικά σωματίδια είναι η πιο σημαντική πηγή έκθεσης σε μολύβδο για τα παιδιά στις πόλεις.

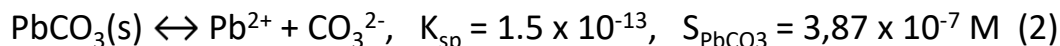
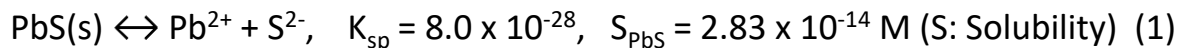
Η χρήση **αρσενικού μολύβδου [$Pb_3(AsO_4)_2$]** ως φυτοφάρμακο είναι μια ακόμη πηγή Pb^{2+} στο έδαφος.

Τοξικά Βαρέα Μέταλλα

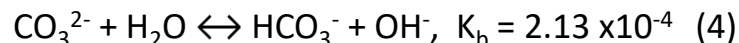
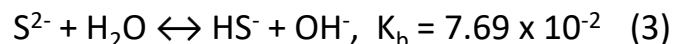
ΜΟΛΥΒΔΟΣ (Pb)

Διαλυτοποίηση Αδιάλυτων Αλάτων Μολύβδου

Τόσο ο θειούχος (PbS) όσο και ο ανθρακικός μόλυβδος είναι ενώσεις πολύ δυσδιάλυτες στο νερό και για αυτό η παρουσία σημαντικών συγκεντρώσεων διαλυμένου μολύβδου στα φυσικά ύδατα μοιάζει αρχικά παράδοξο φαινόμενο.



Όμως τα ανιόντα και στα δύο αυτά άλατα είναι ισχυρές βάσεις, οπότε επιπλέον συμβαίνουν οι παρακάτω δύο αντιδράσεις, **οι οποίες μετατοπίζουν τις αρχικές ισορροπίες διαλυτότητας προς τα δεξιά**, οδηγώντας σε αύξηση της διαλυτότητας των αλάτων μολύβδου.

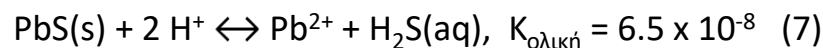


Νέες διαλυτότητες: $S_{\text{PbS}(\text{new})} = 3.95 \times 10^{-10} \text{ M}$ και $S_{\text{PbCO}_3(\text{new})} = 3.17 \times 10^{-6}$

Επιπλέον, αν ορυκτά όπως ο PbS βρεθούν μέσα σε πολύ όξινα ύδατα, το δυσδιάλυτο στερεό διαλυτοποιείται σε ακόμα μεγαλύτερο βαθμό γιατί το θειούχο ιόν (S²⁻) μετατρέπεται σχεδόν εξ' ολοκλήρου σε όξινο θειούχο ανιόν (HS⁻) το οποίο με τη σειρά του μετατρέπεται λόγω του όξινου περιβάλλοντος σε υδρόθειο H₂S (διαλυμένο στο νερό).



Αθροίζουμε (1)+(5)+(6)



Τοξικά Βαρέα Μέταλλα

ΜΟΛΥΒΔΟΣ (Pb)

Διαλυτοποίηση Αδιάλυτων Αλάτων Μολύβδου

Θεωρώντας ότι δεν εξατμίζεται σημαντική ποσότητα υδροθείου, από τη στοιχειομετρία της αντίδρασης σε κατάσταση ισορροπίας ισχύει ότι $[Pb^{2+}] = [H_2S]$ και με απλές αλγεβρικές πράξεις από την έκφραση της Κολικής προκύπτει ότι

$$[Pb^{2+}] = 2.5 \times 10^{-4} [H^+]$$

Προκύπτει ότι η διαλυτότητα του PbS αυξάνει γραμμικά με τη συγκέντρωση των H^+ σε όξινο νερό.

Σε $pH = 4$ προκύπτει $[Pb^{2+}] = 2.5 \times 10^{-8} M$, ενώ σε $pH = 2$ είναι $[Pb^{2+}] = 2.5 \times 10^{-6} M$

Συμπεραίνουμε ότι σε πολύ όξινες υδάτινες μάζες στις οποίες βρίσκονται δυσδιάλυτα ορυκτά μολύβδου μπορεί να υπάρξουν επικίνδυνες συγκεντρώσεις ιόντων μολύβδου.

Ιοντικός Μόλυβδος 4+ σε Μπαταρίες Αυτοκινήτων

Μια βασική χρήση του μολύβδου είναι **στις μπαταρίες αυτοκινήτων**, όπου ο **στοιχειακός μόλυβδος (Pb^0)** λειτουργεί ως ηλεκτρόδιο ανόδου (γίνεται οξείδωση) και το **οξείδιο του μολύβδου (IV) PbO_2** λειτουργεί ως ηλεκτρόδιο καθόδου (γίνεται αναγωγή).

Οι μπαταρίες που δεν ανακυκλώνονται είναι η **κύρια πηγή μολύβδου στα αστικά απορρίμματα**.

Κατά τη διαδικασία της ανακύκλωσης είναι δυνατόν να διαφύγει μόλυβδος στο περιβάλλον (έδαφος κυρίως) αν δεν εφαρμόζονται πολύ αυστηροί έλεγχοι/πρωτόκολλα.

Οργανικές Ενώσεις Τετρασθενούς Μολύβδου ως Πρόσθετα στη Βενζίνη

Οι περισσότερες ενώσεις του $Pb(IV)$ είναι ομοιοπολικές και όχι ιοντικές (όπως είναι οι περισσότερες ενώσεις του $Pb(II)$).

Τοξικά Βαρέα Μέταλλα

ΜΟΛΥΒΔΟΣ (Pb)

Οργανικές Ενώσεις Τετρασθενούς Μολύβδου ως Πρόσθετα στη Βενζίνη

Οι πιο σημαντικές ομοιοπολικές ενώσεις Pb(IV) από εμπορική και περιβαλλοντική άποψη είναι οι **τετρααλκυλικές ενώσεις, PbR_4** , με πιο γνωστές τον **τετραμεθυλιούχο μόλυβδο $[Pb(CH_3)_4]$** και τον **τετρααιθυλιούχο μόλυβδο $[Pb(C_2H_5)_4]$** .

Στο παρελθόν, οι δύο αυτές ενώσεις βρίσκονταν ως **πρόσθετα στη βενζίνη σε συγκέντρωση περίπου 1g/L, για χρήση ως αντικροτικά**. Η πρακτική αυτή έχει καταργηθεί στις πιο πολλές ανεπτυγμένες χώρες, εκτός από τα αεροπορικά καύσιμα, όπου ακόμα δεν έχει βρεθεί μια αποδεκτή εναλλακτική.

Οι ενώσεις PbR_4 είναι πτητικές, οπότε εξατμίζονται σε ένα ποσοστό από τη βενζίνη και απελευθερώνονται στον αέρα. Δεν είναι υδατοδιαλυτές και δεν απορροφούνται εύκολα από το δέρμα.

Στο ανθρώπινο συκώτι μετατρέπονται στις πιο τοξικές ενώσεις PbR_3^+ , οι οποίες είναι νευροτοξίνες και μπορούν να διαπεράσουν τον αιματοεγκεφαλικό φραγμό.

Σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις η έκθεση σε ενώσεις PbR_4 είναι θανατηφόρα.

Οι επιπτώσεις από χρόνια έκθεση σε χαμηλά επίπεδα δεν είναι ξεκάθαρο αν υπάρχουν και ποιες είναι.

Ο Μόλυβδος στο Περιβάλλον από τη Μολυβδούχο Βενζίνη

Η χρήση ενώσεων PbR_4 στη βενζίνη οδηγεί στην απελευθέρωση ενώσεων μολύβδου τύπου διαλογονιδίων ($PbCl_2$, $PbBr_2$, $PbBrCl$) από την εξάτμιση του κινητήρα, οι οποίες με τη σειρά τους με την επίδραση του φωτός σχηματίζουν **PbO**.

Το οξείδιο του μολύβδου, PbO , παραμένει ως σωματιδιακό αερόλυμα στην ατμόσφαιρα από μερικές ώρες μέχρι μερικές μέρες. Μια ποσότητά του (όχι όλος) αποτίθεται **στο έδαφος** κοντά στις οδικές αρτηρίες. Από εκεί, μπορεί να περάσει **στην τροφική αλυσίδα** αν αποτεθεί σε λαχανικά ή σε βοσκοτόπους ζώων.

Τοξικά Βαρέα Μέταλλα

ΜΟΛΥΒΔΟΣ (Pb)

Ο Μόλυβδος στο Περιβάλλον από τη Μολυβδούχο Βενζίνη

Μια σημαντική ποσότητα του περιβαλλοντικού μολύβδου είναι στην ανόργανη μορφή του στοιχείου και έχει προκύψει **από τις εκπομπές οχημάτων**. Η **μετάβαση σε αμόλυβδη βενζίνη** έχει μειώσει κατά πολύ τη μέση ποσότητα μολύβδου που εισερχόταν στο σώμα των κατοίκων στις πόλεις.

Σε αρκετές χώρες του κόσμου συνεχίζεται η χρήση μολυβδούχου βενζίνης. Σε αυτές, η κύρια πηγή πρόσληψης του μολύβδου από τους ανθρώπους είναι **μέσω της ατμόσφαιρας**. Αυτό γίνεται είτε μέσω απευθείας εισπνοής του εκπεμπόμενου μολύβδου από την καύση της βενζίνης είτε από την τροφή στην οποία έχει ενσωματωθεί ο εκπεμπόμενος μόλυβδος.

Οι Επιπτώσεις του Μολύβδου στην Ανθρώπινη Αναπαραγωγή και Ευφυΐα

Ο μόλυβδος αρχικά ανιχνεύεται **στο αίμα** αλλά η συγκέντρωσή του εκεί φτάνει σε μια ανώτατη τιμή και δεν αυξάνεται παραπάνω.

Η περίσσεια μολύβδου εισέρχεται **στους μαλακούς ιστούς**, δηλαδή τα διάφορα όργανα και ιδιαίτερα στον εγκέφαλο.

Τελικά ο μόλυβδος αποτίθεται **στα οστά** όπου αντικαθιστά το ασβέστιο (Pb^{2+} και Ca^{2+} παρόμοιο μέγεθος).

Σε υψηλό επίπεδο ο ανόργανος μόλυβδος (Pb^{2+}) είναι δηλητήριο. Η τοξικότητα του μολύβδου είναι ανάλογη προς την περιεχόμενη ποσότητά του στους μαλακούς ιστούς και όχι στο αίμα ή τα οστά.

Ο μόλυβδος παραμένει **στα οστά επί δεκαετίες** και είναι δυνατόν από εκεί να ξαναμπεί στην κυκλοφορία του αίματος προκαλώντας τοξικές συνέπειες κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες (οστεοπόρωση, οστεοαρθρίτιδα, υψηλό στρες, εγκυμοσύνη, εμμηνόπαυση, εκτεταμένη περιοδοντίτιδα)

Τοξικά Βαρέα Μέταλλα

ΜΟΛΥΒΔΟΣ (Pb)

Οι Επιπτώσεις του Μολύβδου στην Ανθρώπινη Αναπαραγωγή και Ευφυΐα

Οι άνθρωποι που κινδυνεύουν περισσότερο από τον Pb^{2+} ακόμα και σε χαμηλά επίπεδα είναι τα έμβρυα και τα παιδιά κάτω των επτά ετών. Αυτές οι ηλικιακές ομάδες απορροφούν περισσότερο μόλυβδο από την τροφή και ο εγκέφαλός τους αναπτύσσεται ταχύτατα.

Ο μόλυβδος περνά εύκολα από τον πλακούντα και μεταφέρεται από τη μητέρα στο έμβρυο. Ο αιματοεγκεφαλικός φραγμός του εμβρύου είναι ακόμα ανώριμος και η είσοδος του μολύβδου σε αυτόν δεν παρεμποδίζεται ιδιαίτερα. Μετά τη γέννηση, ο μόλυβδος μεταφέρεται από τη μητέρα στο έμβρυο με το θηλασμό ή με το νερό βρύσης που χρησιμοποιείται για την προετοιμασία βρεφικού γάλακτος.

Ο βασικός κίνδυνος για τα παιδιά από το μόλυβδο είναι η διατάραξη της φυσιολογικής ανάπτυξης του εγκεφάλου.

Σειρά μελετών έχουν δείξει μικρές αλλά σταθερές και κάποιες φορές σημαντικές νευροψυχολογικές βλάβες σε μικρά παιδιά εξαιτίας περιβαλλοντικού μολύβδου που απορρόφησαν είτε πριν είτε μετά τη γέννηση. Επιβλαβείς επιδράσεις στη συμπεριφορά, την προσήλωση και πιθανώς και το δείκτη νοημοσύνης των παιδιών.

Τοξικά Βαρέα Μέταλλα

ΚΑΔΜΙΟ (Cd)

Το κάδμιο βρίσκεται στην ίδια υποομάδα του περιοδικού πίνακα με τον ψευδάργυρο και τον υδράργυρο και εμφανίζει περισσότερες ομοιότητες με τον πρώτο. Όπως και ο ψευδάργυρος το κάδμιο απαντάται στο περιβάλλον στη δισθενή ιοντική μορφή του (Cd^{2+}).

Περιβαλλοντικές Πηγές Καδμίου

Το κάδμιο είναι **παραπροϊόν χύτευσης ψευδαργύρου** καθώς τα δύο αυτά στοιχεία συνυπάρχουν στα ορυκτά. Έτσι, η **περιβαλλοντική ρύπανση από κάδμιο συναντάται συχνά σε περιοχές όπου είναι εγκατεστημένα χυτήρια ψευδαργύρου**. Επιπλέον, αρκετά συχνά το κάδμιο συνυπάρχει ως πρόσμειξη στα ορυκτά **μολύβδου και χαλκού**, οπότε μπορεί να απελευθερωθεί στο περιβάλλον και από τη λειτουργία των εν λόγω χυτηρίων.

Οι **κάυσεις λιγνίτη** εισάγουν κάδμιο στο περιβάλλον.

Η **αποτέφρωση στερεών απορριμμάτων που περιέχουν κάδμιο σε διάφορα υλικά (πχ πλαστικά)** είναι επίσης σημαντική πηγή καδμίου.

Μια βασική χρήση του καδμίου είναι ως ηλεκτρόδιο στις **επαναφορτιζόμενες μπαταρίες καδμίου-νικελίου (nicad)** που χρησιμοποιούνται σε κομπιουτεράκια και παρόμοιες συσκευές. Κάθε μπαταρία περιέχει περίπου 5g καδμίου, τα περισσότερα από τα οποία απελευθερώνονται στο περιβάλλον ως αέριοι ρύποι κατά την αποτέφρωσή τους. **Το μεταλλικό κάδμιο προσροφάται εκλεκτικά πάνω στα μικρότερα σωματίδια των καυσαερίων του αποτεφρωτή**. Η ανακύκλωση αυτών των μπαταριών είναι σε ισχύ. Η ΕΕ επιτρέπει την χρήση μπαταριών nicad μόνο σε συγκεκριμένες εξειδικευμένες συσκευές (ασύρματα ηλεκτρικά εργαλεία, συστήματα ασφαλείας, ιατρικές εφαρμογές).

Στην ιοντική του μορφή (Cd^{2+}) το κάδμιο χρησιμοποιείται κυρίως σε χρωστικές. Το CdS και το CdSe έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως στο χρωματισμό πλαστικών. Το CdS παράγει μια μεγάλη παλέτα κίτρινων αποχρώσεων, ιδιαίτερα χρήσιμη στη ζωγραφική.

Τοξικά Βαρέα Μέταλλα

ΚΑΔΜΙΟ (Cd)

Ανθρώπινη Πρόσληψη Καδμίου

Το Cd^{2+} είναι αρκετά διαλυτό στο νερό, αλλά η κύρια πηγή πρόσληψης καδμίου στους ανθρώπους δεν είναι το πόσιμο νερό. Επίσης δεν είναι ο αέρας, εκτός από την περίπτωση κατοίκων κοντά σε ορυχεία και χυτήρια που παράγουν ψευδάργυρο.

Μια ειδική κατηγορία ανθρώπων που εκτίθενται σε κάδμιο μέσω του αέρα είναι οι **καπνιστές**. Τα φύλλα καπνού προσροφούν κάδμιο από το έδαφος και το νερό άρδευσης. Το κάδμιο απελευθερώνεται στη ροή του καπνού όταν καίγεται το τσιγάρο.

Τα φυτά απορροφούν εύκολα το κάδμιο από το νερό άρδευσης λόγω της χημικής του ομοιότητας με τον ψευδάργυρο. Το **αγροτικό έδαφος** μπορεί να φορτιστεί με κάδμιο μέσω της χρήσης **φωσφορικών λιπασμάτων** (περιέχουν Cd^{2+}) ή με **εφαρμογή ιλύος εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων** που πιθανόν έχει σημαντική περιεκτικότητα σε κάδμιο από βιομηχανικές εκροές. Επίσης τα εδάφη δέχονται κάδμιο και από **ατμοσφαιρική απόθεση**. Η πρόσληψη καδμίου από τα φυτά αυξάνει με μείωση του pH του εδάφους η οποία μπορεί να έχει επέλθει μέσω της **όξινης βροχής**.

Η μεγαλύτερη έκθεση σε κάδμιο για την πλειοψηφία των ανθρώπων είναι μέσω της **διατροφής**. Τα θαλασσινά και τα εντόσθια ζώων έχουν υψηλότερες ποσότητες καδμίου. Πιο συστηματική και ευρεία είναι η πρόσληψη καδμίου μέσω κατανάλωσης **πατάτας, ρυζιού και άλλων δημητριακών**.

Ιστορικό περιστατικό ρύπανσης καδμίου: Κοιλάδα του ποταμού **Jintsu στην Ιαπωνία**. Οι καλλιέργειες **ρυζιού** αρδεύονταν επί χρόνια με το νερό του ποταμού το οποίο ήταν ρυπασμένο με διαλυτό κάδμιο από **ένα ορυχείο και χυτήριο ψευδαργύρου** που λειτουργούσε σε γειτονική περιοχή με την καλλιεργήσιμη έκταση. Εμφανίστηκε εκφυλιστική ασθένεια των οστών που ονομάστηκε **«itai-itai» («πονάει-πονάει»)** και προκαλούσε σημαντικούς **πόνους στις αρθρώσεις**. Μέρος του Ca^{2+} των οστών αντικαθίσταται από Cd^{2+} . Τα οστά γίνονται σταδιακά πορώδη και στη συνέχεια σπάνε και καταρρέουν.

(Πρώτα γνωστά περιστατικά: 1912, Επιστημονική αναγνώριση ασθένειας: 1955, Επίσημη αναγνώριση της χρόνιας δηλητηρίασης από κάδμιο ως αιτία της ασθένειας από το Ιαπωνικό Υπουργείο Υγείας: 1968)

Τοξικά Βαρέα Μέταλλα

ΚΑΔΜΙΟ (Cd)

Προστασία από χαμηλά επίπεδα καδμίου

Το ιόν καδμίου είναι πολύ τοξικό. Η θανατηφόρα δόση είναι περίπου 1g.

Στο ανθρώπινο σώμα, υπάρχει μια πρωτεΐνη που ονομάζεται **μεταλλοθειονίνη** και η οποία παίζει ρόλο στη ρύθμιση του μεταβολισμού του ψευδαργύρου. Η μεταλλοθειονίνη περιέχει πολλές σουλφυδρυλομάδες (-SH) μέσω των οποίων είναι δυνατή η **δέσμευση του προσλαμβανόμενου Cd^{2+} με την επακόλουθη δημιουργία συμπλόκων τα οποία στη συνέχεια απεκκρίνονται από τα ούρα.**

Αν βέβαια η πρόσληψη καδμίου είναι μεγαλύτερη από εκείνη που μπορεί να συμπλέξει η μεταλλοθειονίνη, η περίσσεια **αποθηκεύεται στο συκώτι και στα νεφρά.** Η συσσώρευση του καδμίου στα ανθρώπινα όργανα δρα αθροιστικά δηλητηριάζοντάς τα. **Ο χρόνος παραμονής του καδμίου** στο σώμα (αν δεν απομακρυνθεί μέσω της μεταλλοθειονίνης) είναι **αρκετές δεκαετίες.**

Το ρύζι σε πολλές περιοχές της Ιαπωνίας είναι συχνά επιμολυσμένο με υψηλά επίπεδα καδμίου και η πρόσληψή του από τον πληθυσμό παρακολουθείται συστηματικά ώστε να παραμένει σε επίπεδα κάτω από εκείνα που αποδεδειγμένα οδηγούν σε βλάβες στην υγεία.

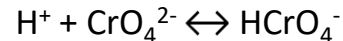
Τοξικά Βαρέα Μέταλλα

ΧΡΩΜΙΟ (Cr)

Οι οξειδωτικές καταστάσεις του χρωμίου

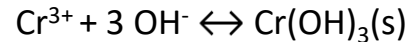
Το χρώμιο απαντάται με τη μορφή ανόργανων ιόντων. Οι συνηθέστερες οξειδωτικές καταστάσεις είναι η +3, Cr(III) και η +6, Cr(VI), γνωστές ως τρισθενές και εξασθενές χρώμιο, αντίστοιχα.

Σε οξειδωτικές, δηλαδή αερόβιες συνθήκες, το χρώμιο υφίσταται στην πιο οξειδωμένη του κατάσταση (Cr⁶⁺) ως χρωμικό ιόν, CrO₄²⁻. Σε ελαφρώς όξινες συνθήκες πρωτονιώνεται στο οξυανιόν (HCrO₄⁻).



Τα οξυανιόντα του Cr(VI) είναι πολύ διαλυτά στο νερό. Και τα δύο αυτά ιόντα Cr(VI) είναι κίτρινα και δίνουν κιτρινωπή χροιά στο νερό ακόμα και σε χαμηλές συγκεντρώσεις της τάξης του 1mg/L.

Σε αναγωγικές, δηλαδή αναερόβιες συνθήκες, το χρώμιο υφίσταται στην οξειδωτική κατάσταση III. Σε υδατικά διαλύματα, το Cr³⁺ δεν είναι πολύ διαλυτό και καταβυθίζεται ως υδροξείδιο, Cr(OH)₃.



Άρα, ανάλογα με το αν το υδάτινο περιβάλλον είναι οξειδωτικό ή αναγωγικό το χρώμιο θα βρίσκεται στο νερό είτε ως διαλυτό ιόν ή ως σωματίδιο που δεν διαλύεται.

Η διαφορά είναι σημαντική γιατί το Cr(VI) είναι τοξικό και ύποπτο καρκινογόνο, ενώ το Cr(III) είναι πολύ λιγότερο τοξικό.

Το χρωμικό ιόν, CrO₄²⁻, εισέρχεται εύκολα στα κύτταρα λόγω της δομικής του ομοιότητας με το θειικό, SO₄²⁻, και μέσα στο κύτταρο οξειδώνει τις βάσεις του DNA και του RNA.

Επειδή το εξασθενές χρώμιο είναι πιο τοξικό, πιο ευδιάλυτο και πιο ευκίνητο από το τρισθενές, αποτελεί μεγαλύτερο κίνδυνο για την υγεία.

Τοξικά Βαρέα Μέταλλα

ΧΡΩΜΙΟ (Cr)

Ρύπανση νερού από χρώμιο

Το χρώμιο χρησιμοποιείται ευρέως στις **επιμεταλλώσεις**, στην **αντιδιαβρωτική προστασία** και στη **βυρσοδεψία**.

Το χρώμιο είναι **κοινός υδάτινος ρύπος**, ιδίως στα υπόγεια νερά περιοχών με βιομηχανίες επιμετάλλωσης.

Είναι ο δεύτερος σε ποσότητα ανόργανος ρύπος σε υπόγειο νερό **στο υπέδαφος τοποθεσιών απόθεσης επικίνδυνων αποβλήτων**, μετά το μόλυβδο.

Τα διαλυτά μέταλλα μπορούν κατά κανόνα να απομακρυνθούν από τα απόβλητα με αύξηση του pH καθώς τα υδροξείδιά τους είναι αδιάλυτα. Όμως το Cr(VI) δεν μπορεί να καταβυθιστεί σε καμμία τιμή pH γιατί στο νερό δεν υφίσταται ως κατιόν αλλά ως οξυανιόν (HCrO_4^-).

Ο συνήθης τρόπος απομάκρυνσης του Cr(VI) από το νερό είναι αρχικά να χρησιμοποιηθεί ένα **αναγωγικό μέσο** που θα τον μετατρέψει σε Cr(III) το οποίο είναι **δυσδιάλυτο**.

- Συνήθη αναγωγικά μέσα: SO_2 , Na_2SO_3
- Επίσης, κοινή πρακτική καθαρισμού υγρών αποβλήτων είναι η αναγωγή του Cr(VI) **με προσθήκη σιδήρου ως Fe(II)** και στη συνέχεια προσθήκη βάσης για καταβύθιση του Cr(III).
- Άλλη εφαρμοζόμενη τεχνική είναι να τοποθετούνται στη διαδρομή ρέοντος ρυπασμένου υπόγειου νερού **διαπερατά κάθετα πετάσματα στα οποία περιέχεται λεπτόκοκκος στοιχειακός σίδηρος**. Σχηματίζεται αδιάλυτη ένωση Fe(III)-Cr(III).
- Το εξασθενές χρώμιο είναι ιδιαίτερα ευκίνητο στα εδάφη, γιατί δεν προσροφάται ισχυρά σε πολλούς τύπους εδαφών. Όμως εδάφη που είναι **πλούσια σε οργανική ύλη (χουμικές και φουλβικές ουσίες)** μπορούν να δράσουν αναγωγικά στο εξασθενές χρώμιο μετατρέποντάς το σε τρισθενές το οποίο είναι πολύ λιγότερο ευκίνητο.