

# Μολύβδος (Pb)

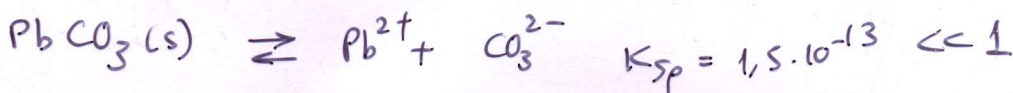
Πολύ άφθονο μέταλλο - Πολλαπλές χρήσεις -  
Ευρέως διασκορπισμένο στο περιβάλλον

Δημιουργή περιβαλλοντικά προβλήματα όταν διαλύεται  
και προώλητη η ιονική μορφή (κυρίως  $Pb^{2+}$ )

→ Μολύβδικοι σκληνές ύδρευσης → Διαλυτοποίηση  $Pb^{2+}$  στο πόσιμο νερό.  
Πρόβλημα αν το νερό είναι όξινο ή πολύ μαλακό

Διαλυτοποίηση αλάτων μολύβδου σε φυσικά νερά

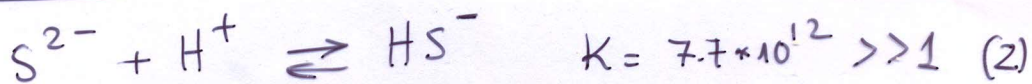
$[Pb^{2+}] = 2,9 \cdot 10^{-14}$



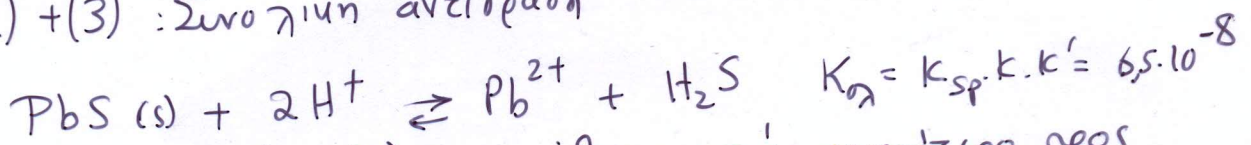
Πολύ δυσδιάλυτα άλατα οπότε δεν ευνοείται υπό κανονικές συνθήκες η  
παρουσία  $Pb^{2+}$  σε φυσικά νερά.

Αν όμως το νερό είναι ιδιαίτερα όξινο, και έρθει σε επαφή  
με ορυκτά όπως ο  $PbS$  τότε η διαλυτότητα του  $PbS$  αυξάνεται

Πορεία αντιδράσεων



(1) + (2) + (3) : Συνολική αντίδραση



Η αρχική ισορροπία (1) μετατρέπεται πολύ περισσότερο προς  
τα δεξιά.

Σε  $pH=4$  η διαλυτότητα του  $PbS$

είναι τέτοια ώστε  $[Pb^{2+}] = 2,5 \cdot 10^{-6} M$  δηλ

αυξημένη κατά  $10^8$  φορές σε σχέση με αρχή.

Επικίνδυνη συγκέντρωση  $Pb^{2+}$   
στο νερό

## Τετρασθενής μόλυβδος ( $Pb^{4+}$ ή $Pb^{IV}$ )

82

Κυρίως συναντιούνται ομοιοπολικές ενώσεις του τετρασθενούς μόλυβδου και όχι του  $Pb^{4+}$ .

Οι πιο σημαντικές:  $Pb(CH_3)_4$  Τετραμεθυλίουχος μόλυβδος

$Pb(C_2H_5)_4$  Τετρααιθυλίουχος  $Pb$

ως πρόδρομα στη βενδίνη. Γενικά ενώσεις τύπου  $PbR_4$

Από την οξείδωση της βενδίνης και με την επίδραση του ηλιακού φωτός οι ενώσεις  $PbR_4$  μετατρέπονται στον αέρα σε  $PbO$

↓  
Σε σωματιδιακή μορφή ως αεροβόλα στην ατμόσφαιρα για ώρες ή μέρες. Αποτίθεται και μακριά από το κεντρικό τμήμα των δρόμων → Απόθεση σε λαχανικά ή σε βοοειδή → είσοδος στην τροφική αλυσίδα.

## Τοξικότητα του μόλυβδου

Σε υψηλές συγκεντρώσεις είναι ένα γενικό μεταβολικό δηλητήριο

→ Χρόνια δηλητηρίαση από  $Pb$  στις αρχαίες Ρωμαϊκές από τη χρήση μόλυβδινων καπέλων.

→ Βιοχημικά, ο μόλυβδος εμποδίζει τη σύνθεση της αιμοσφαιρίνης

→ Παιδιά: παρεμπόδιση της φυσιολογικής λειτουργίας του εγκεφάλου

→ Αρχικά ο μόλυβδος βρίσκεται στο αίμα → μαλακοί ιστοί και εμετός → τελικά αποτίθεται στα οστά όπου αντισταθμίζεται το ασβέστιο (επειδή ιόν  $Ca^{2+}$  και ιόν  $Pb^{2+}$  έχουν ίδιο-παρόμοιο μέγεθος)

# Κάδμιο (Cd)

83

Ρύπανση από Cd σε περιοχές κοντά σε χυτήρια Zn, Pb και Cu.

{ Είναι παραρσιόν της χύτησης του Zn (Zn και Cd οξανατώνται συνήδως μαζί στα μεταλλεία)

→ Εισαγωγή στην ατμόσφαιρα μέσω καύσης ή μέσω των αποβλήτων αυτών των βιοβιοσυστήτων

→ Χρήση Cd στις επαναφορτιζόμενες μπαταρίες Ni-Cd (5g Cd σε κάθε μπαταρία)

↳ Απαιτείται ανακύκλωσή τους διαφορετικά το Cd εξατμίζεται και καταλήγει στο περιβάλλον.

→ Χρήση αλάτων CdS, CdSe ως χρωστικές για τη βαφή πλαστικών

→ Τα φυτά απορροφούν Cd από το νερό άρδευσης λόγω ομοιογένειας του με τον Zn.

→ Το έδαφος φορτίζεται με Cd από την ατμοσφαιρική ρύπανση, τα φωσφορικά λιπάσματα και την εχέ αποβλήτων ήδη ρυπασμένων με Cd.

Η μείωση του pH του εδάφους (π.χ. μέσω της όξινης βροχής) οδηγεί σε αυξημένη πρόσληψη Cd από τα φυτά.

## Τοξική δράση του Cd

→ Συσώρευση στο σκελετό, νεφρά, σπλήνα και θυρεοειδή

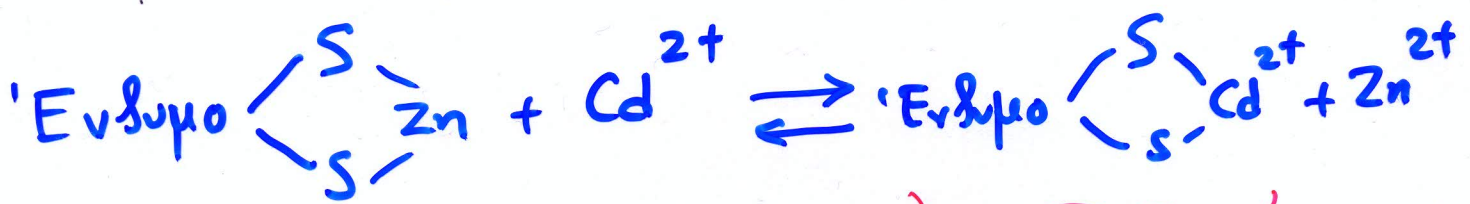
→ Αντικαθιστά το Ca των οστών

→ Η ημιζωή του στο ανθρώπινο σώμα  $t_{1/2} = 10-30$  χρόνια

Ιδιαίτερα τοξικό μέταλλο. Θανατηφόρος δόση: 1gr

Χαρακτηριστικός τρόπος της τοξικής δράσης του Cd είναι η αντικατάσταση του ψευδαργύρου (Zn) στα ένζυμα.

Ο Zn είναι απαραίτητο ιχθυοστοιχείο σε πολλά βιολογικά συστήματα. Ιχθυματική αντίδραση είναι η παρακάτω:



Το ένζυμο δν μπορεί να αντικαταστήσει με προσδεμένο Cd → Δηλητηρίαση του ενζύμου

Χαρακτηριστική περίπτωση χρόνιας δηλητηρίασης από Cd: Ιαπωνία (1947) σε ένα χωριό στις όχθες του ποταμού

Ασθένεια Itai-Itai Sintersu

Σοβαρές παθήσεις στα νεφρά, το ήπαρ, υψηλή πίεση αίματος, αλλοιώσεις στο σχήμα του σκελετού, έμμεση κατάγματα οστών και μείωση της αντίστασης του οργανισμού σε μυκητιασική παθολογία

Το 1961 βρέθηκαν ότι αιτία ήταν το Cd των αποβλήτων ενός μεταλλείου → Νερά ποταμού → αέρωση οριζώνων

Ο άνθρωπος προσατάνεται από χαμηλές δόσεις Cd από τη δράση της πρωτεΐνης μεταλλοθιονίνης

↓  
Συμμετοχολογεί το προσλαμβανόμενο Cd<sup>2+</sup> και στη συνέχεια το σύμπλοκο αποβάλλεται με την ούρα

Αν όμως υψηλή δόση Cd → δεν επαρκεί η μεταλλοθιονίνη → το Cd αποθηκεύεται στο ήπαρ και τα νεφρά

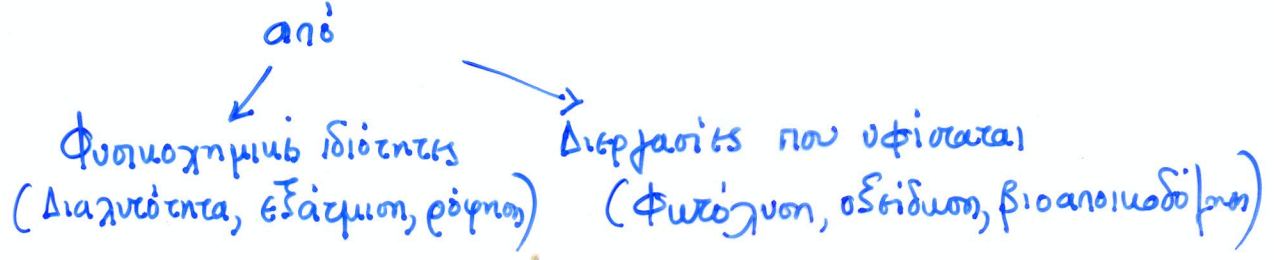


Συνθετικά χημικά : Ενώσεις που δεν εμφανίζονται στη φύση, αλλά έχουν συντεθεί από ανθρώπινες κινήσεις στο εργαστήριο.

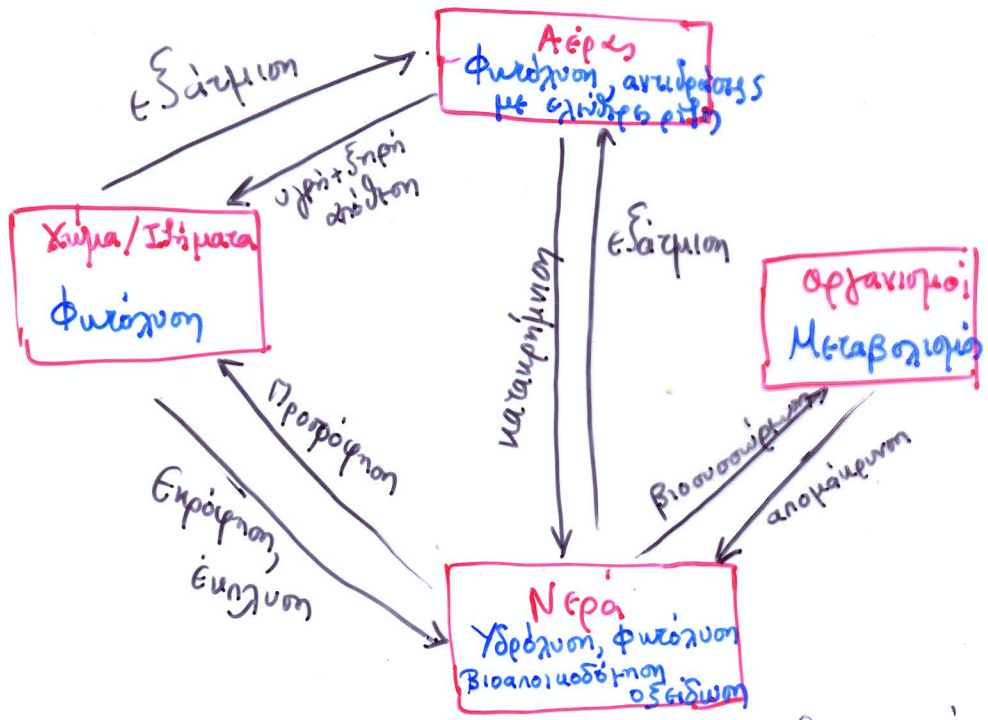
Συνίδως οργανική ένωση με πολλές περιβαλλοντική ανεπάρκειες και τοξικότητα

Έχουν διάφορες βιολογικές δράσεις : Καρκινογόνες, τερατογόνες, μεταλλαξιογόνες, τοξικές

Χρόνος παραμονής + τόχη μιας οργανικής ένωσης εξαρτάται



Σχηματική παράσταση των διεργασιών που υφίσταται οι οργανικές ενώσεις στο περιβάλλον



Για την τοξικότητα μιας ένωσης: LD50 = θανατηφόρος δόση των 50% (ppm ή σε mg/ml / Kg βάρους πηραματόζωου)

Ποσότητα ουσίας που προκαλεί θάνατο στο 50% ενός πληθυσμού πηραματόζωων χορηγούμενη σε μια δόση.

Όσο μικρότερη η LD50 τόσο πιο τοξική η ένωση.

→ Ανώτατη μη δραστηνή συζυγνωση (no effect level)

Συζυγνωση ουσίας με την οποία δεν εμφανίζεται καμία βλάβη στο πηραματόζωο

→ Υπολογισμός της ανώτατης επιζημητής ημερήσιας δόσης (mg/kg πηραματόζωου)

↓  
Υπολογισμός: Ανώτατη επιζημητή ημερήσια (acceptable daily intake) πρόσληψη για τον άνθρωπο.

Ο άνθρωπος θεωρείται 10 φορές πιο ευαίσθητος από το πηραματόζωο

→ Ανώτατη επιζημητή συζυγνωση ορζανιικών ουσιών στα ζώφια σε mg/kg ζώφια.

Κατηγορίες τοξικών ορζανιικών ενώσεων:

Παραστουτόνα, διοδίνες, φοράνια, πολυχλωρωμένα διφαινύλια (PCBs), πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακτες (PAHs), φαινόλεις, υδρογονάνθρακτες  
πτεζοχάιου

Πολυκυκλικοί (ή ποζυκλικοί) αρωματικοί

**PAH - ΠΑΥ** υδρογονάνθρακας

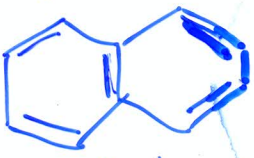
Οργανική ένωση που έχουν στο μόριό τους συμπυκνωμένους αρωματικούς δαυτήλιους. Μεταλλαξιόγόνος + Καρμιογόνη ιδιότητα

2-8 αρωματικοί δαυτήλιοι

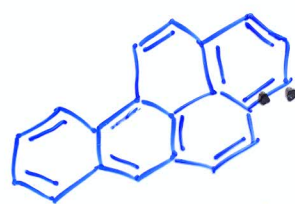
Αριθμός δαυτήλιων  
Θέση δαυτήλιων  
Θέση + φύση υποκαταστάτων  
(Cl, NO<sub>2</sub>, ...)

Φυτοκοχημική ιδιότητες  
Περιβαλλοντική συμπεριφορά  
Αλληλεπίδραση με τα βιοχημικά συστήματα.

Ότιο αλός PAH



Ναφθαλίνιο  
C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>



Βενδο(a)πυρένιο  
3,4-βενδοπυρένιο  
C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>

Το ισχυρότερο καρμιογόνο αλός PAH

Σχηματίζονται κατά φορά που οξείες οργανικές θερμαίνονται πολύ (>700°C)  
π.χ. Πυρολύσεις, αερίσις καύσεις (C, H) (660°C - 740°C)

Ανιχνεύονται οι PAHs σε: Καυσάτρία αυτοκινήτων - Ιηγάμενη τέφρα - Αεραχάματα βιομηχανιών

[Τηγάτισμα, ψήσιμο, μαήνισμα τροφών  
50 μg (C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>) / kg κρέατος μαήμένου

[~1000 PAHs με παράγωγά τους στον μαήνο στα μαήβωνα του χοίχρου]

Οι PAHs στην ατμόσφαιρα

Πηγις

- Βιομηχανία πετρελαίου: Αναχέννηση κατάρτη, παράγωγη ασφάλτου κατάρτησις διάσπαση
- Βιομηχανία άνθρακα: Καύση φυσικού αερίου, Πυρόλυση υφών αρωματιών υδρών/κων
- Βιομηχανία γυαυάτων
- Εσωτερικό χυτηρίων ή μαράβ αυτοκινήτων



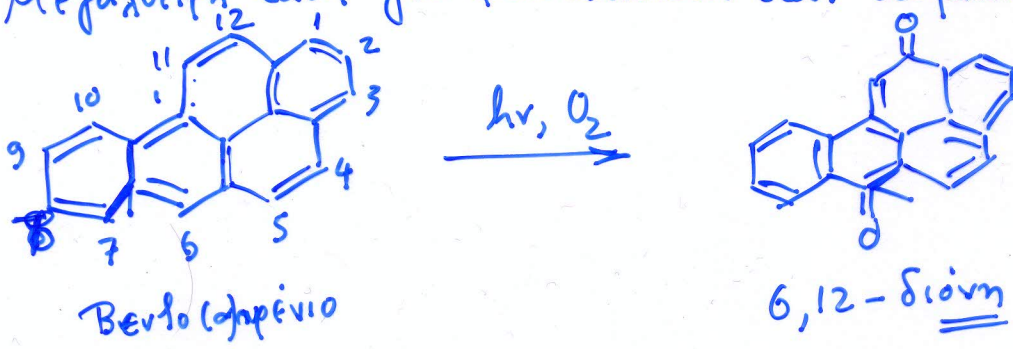


# Αντιδράσεις PAH στην ατμόσφαιρα

Προϊόντων συχνά πολύ πιο επικίνδυνα προϊόντα από τις αρχικές ενώσεις.

1) Απορρόφηση ακτινοβολίας UV  $\rightarrow$  Φωτοοξείδωση  $\rightarrow$  Φωτόλυση  $\rightarrow$  Παραγωγή καρβονυλικών ενώσεων ( $>C=O$ ,  $-CHO$ )

Μεγαλύτερη τάση για φωτοοξείδωση στις σωματιδιακές PAH.



2) PAH + Οξείδια αζώτων ( $NO_x$ )  $\Rightarrow$  Νιτροπαράγωγα  
Πολύ μεγάλης σημασίας Μεταλλαξιγόνα (διότιμες) (πεφελένιο) κ.α.

3) PAH +  $O_3$   $\rightarrow$  Οξείδιο που μπορεί να είναι ισχυρά μεταλλαξιγόνα

4) PAH +  $SO_2$   $SO_3$  ιδιαίτερα στις προσροφημένες στα αιωράσματα σωματίδια

5) PAH + Υπεροξείδια, ρίζες  $\Rightarrow$  Σχηματισμός κινονών (καρμινογόνες ενώσεις)