

# Toxicita ťažkých kovov – životné prostredie (Príspevok k problematike)

Napriek tomu, že dosiaľ sa ani teoretici ani praktici rôznych vedných odborov nezhodli na jednotnom výklade pojmu toxicita, ekológovia a environmentalisti sa musia tejto problematike náležite venovať a zohľadňovať pritom súvislosti, ktoré iní odborníci zatiaľ nedoceňujú. Napríklad, ak sa aj pre určité prostredia limitujú koncentrácie ťažkých kovov s ohľadom na zdravotnú bezpečnosť živých organizmov, environmentalisti upozorňujú na mnohé prírodné procesy, vďaka ktorým nastane také skoncentrovanie toxických prvkov, že sa stávajú reálne nebezpečnými. Rovnako však platí aj opačný princíp, keď ani pri zvýšenej koncentrácii ťažké kovy v prostredí nemusia byť za určitých podmienok toxické.

Príspevok vychádza z geochemických pohľadov, a preto v ňom použijeme i špecifickú geochemickú terminológiu. Geochemiu na vstup do environmentalistiky oprávňuje jej základné poslanie – o. i. skúmať pohyb chemických prvkov v jednotlivých súčiastiach Zeme, ale i celej planéty. Niet iste pochyb, že práve pohyb chemických prvkov, tak esenciálnych, ako aj toxických, je jedným zo základných princípov posudzovania kvality a iných parametrov životného prostredia.

Geochemia poníma životné prostredie ako priestor, v ktorom prebiehajú interakcie medzi jeho súčasťami, realizované výmenou látok (chemických prvkov), prípadne i energie. Jeho súčasťou sú (alebo potenciálne môžu byť) živé organizmy rastlinnej, ako aj živočíšnej ríše. Environmentálna geochemia v súčasnosti venuje pozornosť takým prostrediam alebo systémom, v ktorých sú zastúpené toxické prvky. V budúcnosti iste budú v centre pozornosti aj esenciálne prvky, i keď určité kroky v tomto smere boli zaznamenané už v minulosti.

## Špecifiká pohybu ťažkých kovov v životnom prostredí

Z hľadiska životného prostredia má toxicita nielen ťažkých kovov, ale chemických prvkov a ich zlúčenín všeobecne, niekoľko úrovní (predovšetkým päť základných, v zájomne súvisiacich), ktoré toxické pôsobenie určitej látky podmieniajú:

- výskyt alebo zdroj daných látok, napríklad toxických prvkov v určitom prostredí,
- ich koncentrácia,

- cesta alebo spôsob ich transportu k určitému živému objektu,
- interakcia s objektom,
- vlastné toxické pôsobenie.

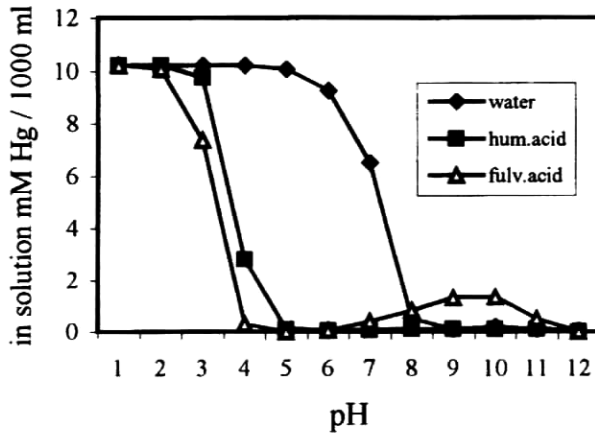
Výskyt ťažkých kovov v určitom prostredí z hľadiska ich toxického pôsobenia neznamená len ich fyzickú prítomnosť, ale aj spôsob väzby, ktorý často toto pôsobenie výrazne ovplyvňuje. Iné účinky možno očakávať od ťažkého kovu viazaného v štruktúre horninotvorných minerálov, iné v rudných mineráloch, napríklad v sulfidoch a pod.

Absolútna hodnota koncentrácie ťažkého kovu v prostredí ešte nemusí znamenať reálne nebezpečenstvo, pretože záleží od vzájomných súvislostí ďalších stupňov. Existujú napríklad údaje o tzv. bezpečných dávkach toxických látok pre človeka (Bowen, 1979) alebo maximálnych dávkach vo vzťahu k hmotnosti človeka (Lewis, 1992) a pod., ktoré však treba vo viacerých smeroch považovať za špekulatívne, i keď sú podložené experimentálne, zväčša na pokusoch so zvieratmi. Tieto údaje však nezohľadňujú mnohé iné súvislosti.

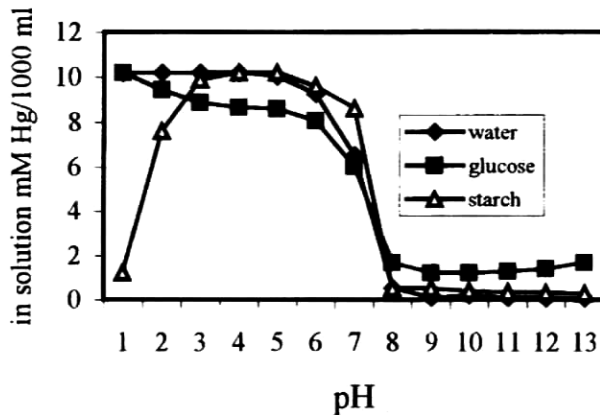
Exaktnú oporu nemajú napríklad ani tzv. normy prípustných obsahov toxických prvkov v pôdach. Sú známe rastliny, ktoré majú schopnosť niekoľkonásobne (100 i viac) skoncentrovať niektoré kovy z pôd, takže z hľadiska prostredia nie je tu už pôda vo vzťahu napríklad k človeku, rozhodujúca.

Jednou z veľmi dôležitých podmienok toxického pôsobenia ťažkých kovov je spôsob a forma, ako sa dostávajú k živému organizmu, k jeho orgánu. Môže to byť elementárna forma, zlúčeniny, jednoduché i komplexné ióny. Ich prenos sa môže uskutočňovať v tuhom i plynnom skupenstve, v rôznych typoch roztokov, prvky môžu byť sorbované alebo adsorbované na rôzne nositele, biologicky viazané na rastlinné alebo živočíšne orgány, a tak môžu najmä v potravinovom reťazci prekonávať zložitý transport k človeku.

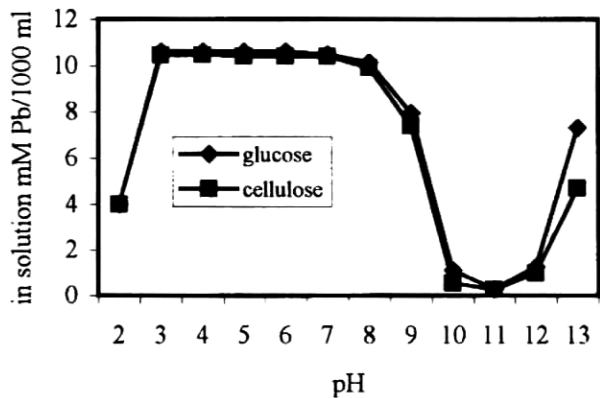
K transportným procesom patria aj zložité spôsoby uvoľňovania ťažkých kovov z určitých väzieb a prechodu na iné. Napríklad, pri zvetrávaní hornín a rudných minerálov sa uvoľňujú, a potom sa v rôznych nových väzbách zúčastňujú transportu, niekedy vo vodných systémoch, inokedy vo forme prachu alebo plynných substancií. Pri transportných procesoch môžu nastať



1. Systémy Hg (II) – voda (water), humínové a fulvokyseliny (humic and fulvic acids)



2. Systémy Hg (II) – voda (water), glukóza a škrob (glucose and starch)



3. Systémy Pb (II) – glukóza a celulóza (glucose and cellulose)

zmeny zloženia, väzieb, koncentrácie, čiže aj zmeny toxických parametrov, resp. ich toxického pôsobenia.

Dva rozhodujúce faktory podmieňujú podstatu toxického pôsobenia ťažkých kovov. Primárnym je existencia reaktívnej formy ťažkého kovu vo vzťahu k živému organizmu. Na živý organizmus nemôže toxicky pôsobiť ťažký kov, ktorý je v danom prostredí inaktívny, napríklad prítomný v nerozpustnej forme alebo vo väzbe, ktorá na tento organizmus nepôsobí. Ak je napríklad v niektorom z horninotvorných minerálov (alebo aj v rôznych odpadoch) prítomný ťažký kov vo forme nerozpustnej vo vodách, nedá sa, samozrejme teoreticky, hovoriť o ňom ako toxicky účinnom. Zdôrazňujeme, že je to úvaha do značnej miery teoretická, pretože neexistuje absolútne nerozpustná látka. V ceste ťažkých kovov k organizmom, resp. ich orgánom, môžeme však nájsť rad zložitostí. Napríklad oxid manganičitý MnO<sub>2</sub> (minerál pyroluzit, v staršej terminológii burel), je vo vode a v zriedených kyselinách nerozpustná látka, ktorá by, teoreticky, nemala byť toxická. Lewis (1992) ju však na základe pokusných zistení uvádza ako vysoko toxickú. Jej toxickosť vyvolali zrejme telesné tekutiny pokusných zvierat, ktoré oxid rozložili a uvoľnený mangán (Mn<sub>2</sub>) pôsobil ako karcinogénna látka.

Finálnym faktorom toxického pôsobenia ťažkého kovu je jeho väzba na rôzne orgány s vyvolaním chorobných a i. zmien organizmu. Niet pochybností o tom, že je to v dôsledku zložitých biochemických procesov, pri ktorých sa napríklad uplatňuje ochranný účinok bunkových membrán proti vnikaniu ťažkých kovov. Tie vstupujú do zložitých väzieb v lipidoch, bielkovinách atď. Na jednej strane nepodliehajú degradácii a ich koncentrácia sa môže neustálym dopĺňaním "denných dávok" zvyšovať (mnohé sú tzv. kumulatívne jedy), na druhej strane sa môžu z organizmu za určitých podmienok vyplavovať.

Poznatkov v oblasti biologických, medicínskych a pod. vied neustále pribúda a prinášajú i nové názory na toxicitu niektorých ťažkých kovov. Zistilo sa napríklad, že kovy alebo prvky, ktoré sa donedávna považovali za toxické v celom rozsahu (o. i. napríklad selén a chróm) sú v určitých koncentráciách pre vyššie organizmy nevyhnutné (esenciálne).

Problematika toxicity chemických prvkov sa vo vzťahu k životnému prostrediu stáva zdanlivo čoraz zložitejšou. Stále viac sa uplatňujú nové vedecké poznatky, a dnes už nestačí len poukázať na to, že v regióne sa vyskytuje toxický prvok, treba vedieť zhodnotiť, za akých reálnych podmienok sa môže stať aktívne toxicky pôsobiacim na živé organizmy.

**Ukážky vzťahov zo systémov organické látky – toxické prvky**

Pri experimentálnom výskume podmienok geoche-

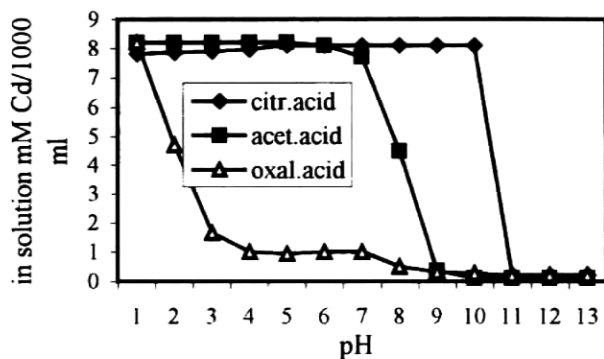
mickej migrácie niektorých ťažkých kovov, predovšetkým v systémoch s organickými látkami, sme získali poznatky, ktoré môžu pozitívne prispieť k poznaniu niektorých úsekov cesty týchto kovov od ich výskytu až po kontakt s určitými orgánmi živých organizmov. Tieto poznatky zároveň poukazujú na zložitú vzťahov toxicita ťažkého kovu – životné prostredie.

• **Ortuť.** Tento toxický prvok ohrozuje živočíchy vrátane človeka, a to buď priamo z atmosférických imisíí, v ktorých sa nachádza vo forme plynu a plyného metylderivátu, alebo nepriamo, cez pôdy a rastliny. V literatúre sa uvádza (Jackson, Jonasson, Skippen, 1978; Cibulka a kol., 1991) a naše experimenty to potvrdzujú (obr. 1), že ortuť vytvára s humínovými a fulvokyselínami nerozpustné väzby, ktoré by ju mali v pôdach zdržovať a nebezpečenstvo jej pôsobenia vylúčiť. Pri výskume malokarpatských lesných pôd sme však zistili (Babčan, Ševc, 1994a), že tieto pôdy s vysokým obsahom humínových a fulvokyselín viazali len nepatrné množstvo dodatočne pridávanej ortuti. V sérii ďalších pokusov sme zistili, že v prítomnosti glukózy, celulózy a škrobu vytvára ortuť rozpustné systémy (obr. 2) práve v tých oblastiach pH hodnôt prostredia, ktoré sú v prírode najčastejšie.

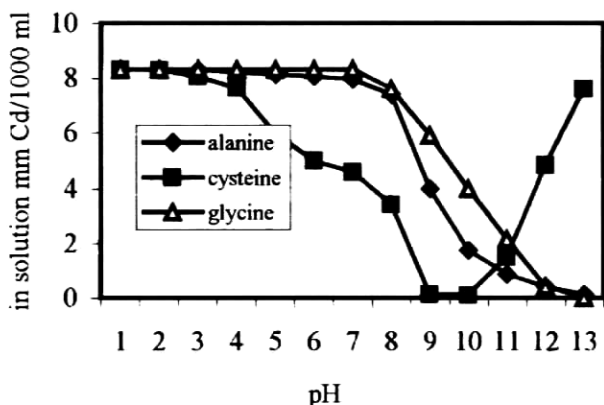
V súvislosti s konštatovaním Marholda (1980) o nevyvetlených príčinách demerkurizácie niektorých pacientov postihnutých otravou ortuťou, nie je možno príliš odľahčený názor, že to mohla vyvolať prítomnosť sacharidov, prípadne niektorých jednoduchých aminokyselín, ktoré majú podobné účinky na zlúčeniny ortuti (Babčan, Ševc, 1994b).

• **Olovo.** V pôdnych systémoch sa považuje za málo pohyblivý prvok, pretože má vytvárať nerozpustný síran a uhlíčan olovnatý, ako aj olovnatý jarožit (Liu, Ahlgren, 1996). Z našich rozsiahlych experimentov vyplynulo, že podobne ako ortuť, vytvára dobre rozpustné systémy s glukózou, celulózu a škrobom (obr. 3). Humínové a fulvokyseliny rozpustnosť Pb-zlúčenín len relatívne málo znižujú. Aminokyseliny glycín a alanín vytvárajú s olovom tiež rozpustné väzby v oblasti pH hodnôt 3 až 6 (Babčan, Ševc, 1996). Naše experimenty vysvetľujú i pozorovania Bokonbaeva a Kostenka (1996) a Liu a Ahlgrena (1996) o zvýšenej mobilite olova v pôdach, i keď v nich zistili prítomnosť uvedených nerozpustných zlúčenín. Rozpustné systémy podmieňujú nielen pohyb olova v pôde, jeho vyplavovanie z pôdy, ale umožňujú i jeho vstup do koreňového systému rastlín, a potom i do potravinového reťazca.

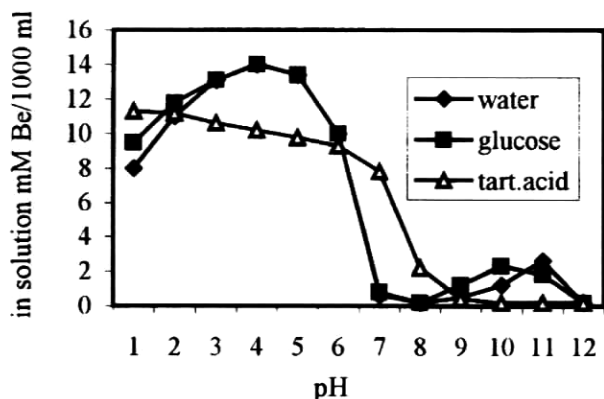
• **Kadmium.** Toxické pôsobenie na živé organizmy sa prejavuje najmä v spojitosti s pôdou, resp. s rastlinami (umelá hnojivá a pod.). Podľa našich experimentov z or-



4. Systémy Cd (II) – kyseliny citrónová (citric), octová a oxálová (acetic and oxalic acids)



5. Systémy Cd (II) – alanín (alanine), cysteín a glycín (cysteine and glycine)



6. Systémy Be (II) – voda (water), glukóza a kyselina vínna (glucose and tartaric acid)

ganických látok pôdnych systémov má na pohyblivosť kadmia najväčší vplyv kyselina citrónová (obr. 4), ktorá posúva existenciu rozpustných Cd systémov až do vysokoalkalickej oblasti. Z troch skúmaných aminokyselín – alanínu, cysteínu a glycínu – má pozoruhodnejší účinok cysteín (obr. 5), a to tvorbou nerozpustných systémov už v kyslom prostredí. Podobný jav sme zaznamenali aj v súvislosti s ortuťou, čo vysvetľujeme ako dôsledok síry v štruktúre cysteínu, na ktorú sa kadmium a ortuť viažu. Pretože podobné vlastnosti ako síra má aj selén, domnievame sa, že pozitívny účinok selénu na dekontamináciu ťažkých kovov v organizmoch treba pripísať jeho veľkej afinitite voči niektorým ťažkým kovom. Jeho pôsobením sa stávajú nerozpustné, z biochemického hľadiska inaktívne formy.

• **Berýlium.** Nepatrí síce medzi ťažké kovy, ale výsledky štúdia jeho vzťahov k rôznym anorganickým a organickým látkam ukázali niekoľko pozoruhodností. Zistili sme (Babčan, Kubová, Švec, 1996), že vo vodných roztokoch (bez prídavku iných látok, okrem HCl a NaOH upravujúcich pH prostredia), v roztokoch s prídavkom rôznych látok vrátane aktívneho uhlíka, v kyslom prostredí (pH 3,0–3,5) vznikajú nerozpustné zlúčeniny berýlia (obr. 6). V slabokyslom prostredí (pH 3,5–7) sa však tvoria rozpustné systémy. Tieto zistenia majú predovšetkým význam z hľadiska geochemického, ale môžu vysvetľovať aj toxikologické otázky.

O berýliu a jeho zlúčeninách píše Marhold (1980), že sú toxické pri vdychovaní pár a pri kontaktnom pôsobení kovového berýlia a jeho zlúčenín na poranené miesta pokožky. Naproti tomu toxicky nepôsobia jeho zlúčeniny, ktoré prejdú zažívacím traktom. Vysvetlenie možno vydedukovať z predchádzajúcich údajov. V zažívacom trakte sa zlúčeniny Be dostávajú do prostredia s pH okolo 1, čiže takého, v ktorom vznikajú nerozpustné väzby Be. Pri vdychovaní alebo v dôsledku poranenia sa berýliové zlúčeniny dostávajú do krvi (do prostredia s pH okolo 7), kde už berýlium môže toxicky pôsobiť.

\*\*\*

Toxicita nielen ťažkých kovov, ale aj ostatných chemických prvkov, má z hľadiska životného prostredia niekoľko významných súvislostí, ktoré sa dotýkajú predovšetkým výskytu alebo zdroja ťažkých kovov v určitom prostredí, ich koncentrácie, cesty k objektu a interakcie s ním, zahrňujúcej i vlastné toxické pôsobenie. Každá z naznačených súvislostí má ešte veľa ďalších, ktoré ako celok sprostredkujú obraz o environmentálnom charaktere či potenciálnej toxicite istého kovu alebo chemického prvku.

Ján Babčan  
Miroslav Khun  
Jaroslav Švec

## Literatúra

- Babčan, J., Švec, J., 1994a: Some Environmental Properties of Forest Soils of the Malé Karpaty Mts. *Acta Environmentalica Univ. Com. (Bratislava)*, 2, p. 53–68.
- Babčan, J., Švec, J., 1994b: Mercury (HgII) in Systems with Natural Organic Matter. *Ekológia (Bratislava)*, 13, p. 199–205.
- Babčan, J., Švec, J., 1996: Lead (PbII) in Systems with Organic Compounds. *Ekológia (Bratislava)*, 15, p. 111–118.
- Babčan, J., Švec, J., 1997: Cadmium (CdII) in Systems with Organic Compounds. *Ekológia (Bratislava)*, 16, p. 203–212.
- Babčan, J., Kubová, J., Švec, J., 1996: A Contribution to the Geochemistry of Beryllium: Beryllium in Systems with Organic Compounds. *Geologica Carpathica (Bratislava)*, 47, p. 323–327.
- Bokonbaev, K. J., Kostenko, L. S., 1996: Ecological Geochemistry of Kemin Mining Complex of Kyrgystan Intern. Geol. Congress. Abstracts (Beijing, China), 1, p. 44.
- Bowen, M. J. M., 1979: *The Environmental Chemistry of the Elements.* Academia Press, London, New York, Toronto, 333 pp.
- Cibulka, J. a kol., 1991: Pohyb olova, kadmia a rtuti v biosfére. Academia, Praha, 432 pp.
- Jackson, K. S., Jonasson, I. R., Skippen, G. B., 1978: The Nature of Metals-Sediment-Water Interaction in Freshwater Bodies with Emphasis of the Role of Organic Matter. *Earth Sci. Rev.*, Amsterdam, 14, p. 97–146.
- Lewis, R. J. Sr., 1992: *Sax' s Dangerous Properties of Industrial Materials.* Van Nostrand Reinhold, New York, 8, I–III, 3553 pp.
- Liu, Z., Ahlgren, M., 1996: Speciation and Bioavailability of Lead in Soils of Falun Urban Areas in Central Sweden. Intern. Geol. Congress. Abstracts (Beijing, China), 3, p. 415.
- Marhold, J., 1980: *Přehled průmyslové toxikologie.* Anorganické látky. Avicenum Praha, 528 pp.

Prof. Ing. Ján Babčan, DrSc. (1928), Púpavová 30, 841 04 Bratislava

Doc. RNDr. Miloslav Khun, CSc. (1947), prodekan Prírodovedeckej fakulty UK, Mlynská dolina G, 842 15 Bratislava  
E-mail: kgee@sns.uniba.sk

RNDr. Jaroslav Švec (1944), vedecký pracovník Geologického ústavu PRIF UK, Mlynská dolina G, 842 15 Bratislava