

Agnieszka OCIEPA-KUBICKA

Politechnika Częstochowska, Wydział Zarządzania
al. Armii Krajowej 19b, 42-200 Częstochowa

Ewa OCIEPA

Politechnika Częstochowska, Instytut Inżynierii Środowiska
ul. Brzeźnicka 60a, 42-200 Częstochowa
e-mail: eociopa@is.pcz.czesz.pl

Toksyczne oddziaływanie metali ciężkich na rośliny, zwierzęta i ludzi

Zanieczyszczenie środowiska metalami ciężkimi jest jednym z ważniejszych zagrożeń dla zdrowia ludzi. Do organizmu człowieka metale ciężkie są wchłaniane przez skórę, wdychane, spożywane z produktami roślinnymi i zwierzęcymi. Przechodzenie pierwiastków do kolejnych ogniw łańcucha pokarmowego, a w konsekwencji do organizmu człowieka jest ograniczone działaniem barier biologicznych. Należy jednak podkreślić, że przy nadmiernym stężeniu pierwiastków działanie tych barier jest zmniejszone, co wiąże się z ryzykiem negatywnego ich oddziaływania na środowisko, a przede wszystkim na zdrowie człowieka.

Metale mogą wywołać natychmiastowe ostre zatrucia lub stany przewlekłe. Zatrucia ostre powodują takie metale, jak: As, Zn, Cd, Cu, i Hg. Zatrucia przewlekłe mogą wywoływać m.in. As, Zn, Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Sn, Co, Ni, Mn, Se, Fe i Ag. Schorzenia przewlekłe występują przez długi czas w formie utajonej. Po pewnym czasie mogą wywołać bardzo niebezpieczne zmiany mutagenne lub uszkodzenia centralnego systemu nerwowego. Do najbardziej toksycznych metali ciężkich należą: ołów, rtęć i kadm. Stwierdzono istotne zależności między stężeniami metali ciężkich w spożywanych pokarmach czy wdychanym powietrzu a umieralnością na nowotwory.

Słowa kluczowe: toksyczne oddziaływanie, metale ciężkie, toksyczność ostra, toksyczność przewlekła

Wprowadzenie

W związku z szybkim rozwojem przemysłowym świata znacznie wzrosło niebezpieczeństwo zatrucia środowiska metalami ciężkimi. Metale ciężkie to pierwiastki o masie właściwej większej od $4,5 \text{ g/cm}^3$, które w reakcjach chemicznych wykazują tendencję do oddawania elektronów, tworząc proste kationy. W stanach stałym i ciekłym charakteryzują się dobrą przewodnością cieplną i elektryczną, posiadają połysk i są nieprzezroczyste. Mają wysoką temperaturę topnienia i wrzenia. Są kowalne i ciągliwe, a ich pary są najczęściej jednoatomowe. Wykazują właściwości redukujące.

Metale ciężkie ze względu na stopień zagrożenia podzielono na następujące grupy:

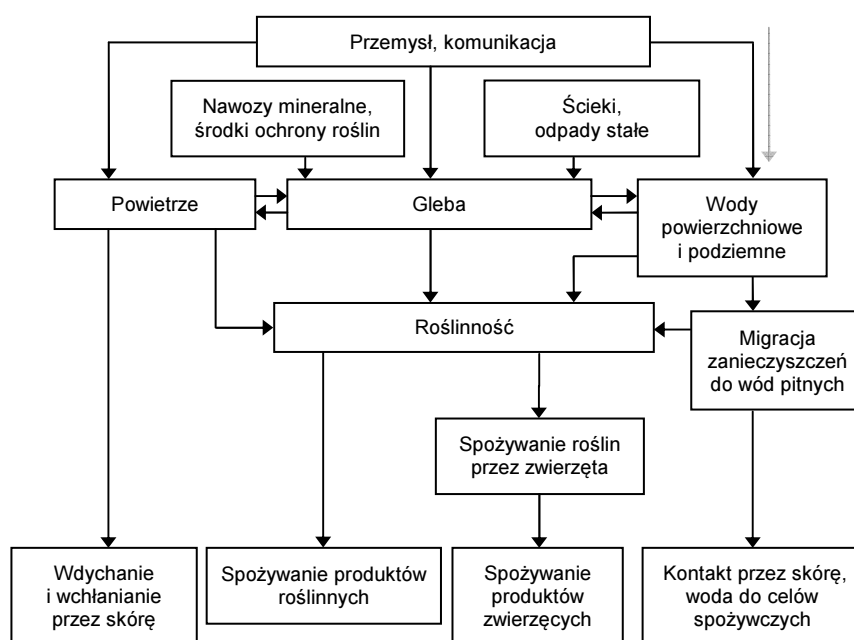
- o bardzo wysokim stopniu potencjalnego zagrożenia, np. Cd, Hg, Pb, Cu, Zn,
- o wysokim stopniu potencjalnego zagrożenia, np. Mo, Mn, Fe,

- o średnim stopniu potencjalnego zagrożenia, np. Ni, Co,
- o niskim stopniu potencjalnego zagrożenia, np. Sr, Zr.

Przemieszczanie pierwiastków do kolejnych ogniw łańcucha pokarmowego, a w konsekwencji do organizmu człowieka jest ograniczone działaniem barier biologicznych [1]. Należy jednak podkreślić, że przy nadmiernym stężeniu metali ciężkich działanie tych barier jest ograniczone, co wiąże się z ryzykiem negatywnego ich oddziaływania na środowisko, a przede wszystkim na zdrowie ludzi.

1. Drogi przedostawania się metali ciężkich do organizmu człowieka

Zagrożenie ze strony metali ciężkich wynika bezpośrednio z ich przemieszczania się w łańcuchu troficznym gleba - roślina - zwierzę - człowiek i z możliwości kumulacji w ostatnim ogniwie, czyli organizmie człowieka (rys. 1). Do najważniejszych źródeł metali ciężkich w glebie zaliczyć należy skałę macierzystą, emisje przemysłowe, komunikacyjne, gospodarkę komunalną oraz rolnictwo. Spośród najbardziej istotnych antropogenicznych źródeł zanieczyszczenia gleb metalami ciężkimi wymienia się: górnictwo i hutnictwo metali nieżelaznych, przemysł metalurgiczny, chemiczny, składowanie odpadów, stosowanie w wysokich dawkach zanieczyszczonych nawozów mineralnych (głównie fosforowych), stosowanie odpadowego wapna do odkwaszania gleb, środków ochrony roślin, nawożenie osadami, a także sploty powierzchniowe z dróg o dużym natężeniu ruchu [2-6].



Rys. 1. Drogi transportu metali ciężkich w środowisku

2. Toksyczność metali ciężkich dla roślin

Liczne badania dowodzą, że w zależności od rodzaju, stężenia w środowisku oraz form, w jakich występują, metale ciężkie mogą w następujący sposób oddziaływać na organizmy żywe:

1. Stymulująco - pierwiastki konieczne dla prawidłowego przebiegu procesów metabolicznych (Fe, Mn, Cu, Zn, Mo), w nadmiernej ilości są bardziej szkodliwe dla roślin niż dla organizmów zwierzęcych i człowieka.
2. Toksycznie - pierwiastki, które już w niewielkich stężeniach (As, Hg, Pb, Cd) wykazują dużą szkodliwość dla ludzi i zwierząt, natomiast mniejszą dla wzrostu i rozwoju roślin [7-9].

Przemieszczanie się metali ciężkich z gleby do organizmów zwierząt i ludzi zachodzi przede wszystkim poprzez rośliny, które są najważniejszym ogniwem w łańcuchu pokarmowym: gleba - roślina - zwierzę - człowiek. Metale ciężkie zanieczyszczające glebę hamują rozwój funkcjonujących tam mikroorganizmów, co prowadzi do zakłócenia ich podstawowych funkcji fizjologicznych, a przede wszystkim procesów związanych z rozkładem i przemianą substancji organicznej [10-12]. Negatywną korelację pomiędzy biomasą mikroorganizmów a zawartością Pb, Zn, Cu w glebach zanieczyszczonych metalami stwierdzili autorzy prac [13, 14]. Ograniczenie aktywności mikroorganizmów ryzosfery jest głównym czynnikiem hamującym rozwój roślin i ich odporność na patogeny. Zakłócenie rozkładu materii organicznej przez drobnoustroje może również doprowadzić do zwiększenia puli biodostępnych form metali w glebie. Z kolei formy, w jakich występują metale ciężkie w glebie, są jednym z czynników decydujących o ich mobilności w środowisku i toksyczności [15, 16]. Biodostępna frakcja metali ciężkich jest łatwa do pobierania przez organizmy żywe i przemieszczania się w łańcuchu troficznym i przez to bardzo niebezpieczna [18-20].

Pobieranie metali ciężkich przez rośliny odbywa się przez system korzeniowy, ale również przez blaszki liściowe. Najłatwiej przez rośliny z gleby pobierane są metale występujące w formie wolnych jonów, natomiast metale występujące w formie kompleksów mogą być mobilizowane przez substancje aktywne wydzielane przez korzenie roślin i następnie pobierane przez rośliny [21, 22]. Korzenie roślin mogą wydzielać do gleby kwasy organiczne oraz chelatory metali, powodujące uwalnianie metali z nierozpuszczalnych kompleksów glebowych. Ilość pobieranych metali przez rośliny zależy od rodzaju metalu, ich zawartości w glebie, form, w jakich występują, oraz od gatunku rośliny [23]. Zawartość metali ciężkich w różnych organach roślin zmniejsza się w kolejności: korzeń > liście > łodyga > kwiaty > nasiona. Ściany komórkowe poszczególnych tkanek korzeni tworzą barierę ograniczającą migrację pierwiastków śladowych do części nadziemnych roślin. Toksyczne oddziaływanie metali ciężkich na większość roślin występuje często dopiero przy wysokim zanieczyszczeniu gleb metalami ciężkimi. Człowiek natomiast jest szczególnie wrażliwy na obecność podwyższonych ilości metali ciężkich, zwłaszcza kadmu i ołowiu [24].

Ołów występuje naturalnie w organizmach roślinnych, ale jego funkcja w metabolizmie nie została potwierdzona. Przy nadmiernych ilościach wpływa negatywnie na podstawowe procesy życiowe roślin. Powoduje zaburzenia fotosyntezy, podziału komórek, metabolizmu azotowego oraz gospodarki wodnej. Efektem toksycznego oddziaływania jest niższe plonowanie, małe ciemnozielone lub czerwone liście, w skrajnych przypadkach pojawiają się na nich plamy nekrotyczne, skrócone korzenie o mniejszej gęstości włósników [24]. Mobilność ołowiu w roślinach jest bardzo ograniczona, badania wskazują, że na ogół ponad 90% tego pierwiastka kumulowana jest w korzeniach. Pobieranie Pb z gleby przez korzenie roślin jest niewielkie. Dlatego też zawartość całkowita Pb w glebie powyżej 500 mg/kg określana jest jako toksyczna dla roślin. Należy podkreślić, że biodostępność ołowiu dla roślin może ulegać zmianie pod wpływem zmiany odczynu, zawartości związków organicznych, tlenków żelaza, ilości fosforu. Istotnym czynnikiem decydującym o biodostępności ołowiu dla roślin jest również pojemność wymienna gleby. Antagonistyczny wpływ na pobieranie Pb przez rośliny mają takie pierwiastki, jak: Ca, S i P, powodując wytrącanie go w formach słabo rozpuszczalnych [15].

Kadm powoduje m.in. zaburzenia fotosyntezy, przemiany związków azotowych, zmiany przepuszczalności błon komórkowych, zmiany struktury DNA. Ze względu na występowanie w środowisku glebowym głównie w postaci jonu Cd^{2+} jest stosunkowo intensywnie pobierany przez rośliny i łatwo transportowany poprzez system korzeniowy do wszystkich organów. Badania wskazują, że najistotniejszymi czynnikami wpływającymi na pobieranie kadmu przez rośliny jest jego zawartość i odczyn gleby [24]. Czynniki, które mogą mieć wpływ na intensywność pobierania kadmu przez rośliny, są zawartości mikro- i makroskładników w glebie, zwłaszcza azotu, oraz warunki atmosferyczne. Badania donoszą, że istotny wpływ na pobór Cd przez rośliny może mieć obecność Zn w roztworze glebowym, jednak doniesienia na ten temat nie są jednoznaczne. Również dobór gatunku i odmiany rośliny wpływa znacząco na pobór tego pierwiastka. Objawy toksyczności Cd dla roślin występują na ogół przy jego zawartości w glebie 5÷30 mg/kg. Do podstawowych z nich należą plamy chlorotyczne i brunatne na blaszkach liściowych, zaczerwienienia żyłek, skręcenia liści, skrócenie korzeni [15, 24].

Cynk odgrywa istotną rolę w metabolizmie roślin. Zarówno niedobór, jak i nadmiar tego pierwiastka ogranicza wzrost i rozwój roślin. Niedobór Zn w roślinach stwierdza się na ogół, gdy zawierają one mniej niż 20 mg/kg, a toksyczne działanie, gdy zawierają powyżej 300÷400 mg/kg. Jego niedobór dezorganizuje metabolizm białek, fosforanów, węglowodanów oraz syntezę RNA i DNA, efektem czego jest upośledzenie wzrostu i reprodukcji roślin [24]. Przy nadmiernej zawartości Zn w glebie i zwiększonym pobieraniu przez korzenie, podobnie jak i przy niedoborze, następuje ograniczenie rozwoju roślin. Objawami nadmiernych stężeń Zn w biomacie roślin są zmiany chlorotyczne i nekrotyczne na liściach, ograniczenie fotosyntezy, czego efektem jest marszczenie liści, a tym samym wolniejszy ich wzrost. Cynk jest pobierany przez rośliny najczęściej proporcjonalnie do zawartości w gle-

bie, chociaż zarówno właściwości gleby, jak i dobór gatunków wpływają istotnie na jego kumulację w roślinach [15, 24].

Miarą mobilności, a co za tym idzie, dostępności metali ciężkich dla roślin, jest tzw. współczynnik bioakumulacji, wyznaczany jako iloraz zawartości danego metalu w roślinie do jego zawartości w glebie. Wartości współczynników zależą od gatunku uprawianej rośliny, właściwości gleby, głównie jej odczynu i pojemności sorpcyjnej. Największą zdolność gromadzenia metali ciężkich mają: sałata, kapusta, buraki, marchew, szpinak, pietruszka, ziemniaki. Zdecydowanie mniej metali zatrzymują pomidory, ogórki, warzywa strączkowe i dyniowate oraz owoce. Zanieczyszczone mogą też być ziarna zbóż, a w konsekwencji mąka i przetwory zbożowe. Nadmierna ilość metali w roślinach przeznaczonych na paszę może być przyczyną skażenia nimi produktów pochodzenia zwierzęcego, zwłaszcza kumulacji w wątrobie, nerkach. Tak więc człowiek jako ostateczny konsument żywności pochodzenia roślinnego i zwierzęcego narażony jest na ciągłą kumulację [25, 26].

3. Kancerogeny wpływ wybranych metali ciężkich na ludzi i zwierzęta

Do organizmów ludzi i zwierząt metale ciężkie dostają się najczęściej drogą pokarmową. Skutki zdrowotne regularnego spożywania produktów zawierających nawet niewielkie ilości tych pierwiastków mogą ujawnić się po wielu latach. Absorpcja metali ciężkich poprzez wdychanie skutkuje najłatwiejszym pochłanianiem i szybkim rozprowadzeniem przez układ krążenia. Szczególnie proces ten zachodzi efektywnie, gdy metal występuje w postaci dających się wchłonąć cząstek o wymiarach mniejszych od 100 um, na przykład w postaci lotnych związków metaloorganicznych lub jako pary metalu w postaci pierwiastkowej [27]. Metale ciężkie mogą również być wchłanianie przez skórę na drodze transportu transfolikularnego. Proces ten zachodzi przez przydatki skóry, głównie gruczoły łojowe i mieszki włosów, w mniejszym stopniu przez gruczoły potowe.

Metale ciężkie w organizmach zwierzęcych czy ludzkich wywołują przede wszystkim zmiany w syntezie białka i zaburzenia wytwarzania ATP, w następstwie których może dochodzić do poważnych zmian chorobowych łącznie z nowotworowymi. Skala zaburzeń uzależniona jest w dużym stopniu od ilości wprowadzonego do organizmu pierwiastka. Należy podkreślić, że stopień toksyczności pierwiastków śladowych dla organizmów zależy również od rodzajów związków, w jakich metale występują, ich formy chemicznej, rozpuszczalności w płynach ustrojowych i lipidach, czasu ekspozycji organizmu, a także odporności danego osobnika [28]. Metale w postaci nieorganicznych kationów wykazują w większości przypadków skłonności do silnego powiązania z białkami i innymi tkankami. Wiązanie takie zwiększa bioakumulację i hamuje ich wydzielenie z organizmu. Jony metali najczęściej wiążą się z aminokwasami. Grupami elektronodonorowymi najłatwiej dostępnymi dla wiązania jonów metali są grupy: aminowa i karboksylowa. Wiązanie jest szczególnie silne w przypadku wielu metali i grup tiolowych, jest to szczegól-

nie ważne, ponieważ grupy –SH często stanowią miejsca aktywne wielu enzymów. Na absorpcję przez przewód pokarmowy ma wpływ pH, szybkość przechodzenia przez przewód oraz obecność innych substancji. Określone kombinacje tych czynników mogą powodować, że absorpcja będzie albo bardzo silna, albo bardzo słaba.

Toksyczne działanie metali na ludzi i zwierzęta jest bardzo szerokie. Do najbardziej toksycznych metali ciężkich należą: ołów, rtęć i kadm. Metale łatwo ulegają kumulacji w określonych organach, a rakotwórcze oddziaływanie występuje, gdy poziom metalu w danym organizmie osiągnie lub przekroczy dawkę progową. Często organami najbardziej atakowanymi są te organy, które są związane z detoksykacją lub eliminacją metalu. Dlatego też metale ciężkie głównie atakują wątrobę i nerki. Ponadto często stwierdza się kumulację metali w kościach, mózgu i mięśniach. Metale mogą wywołać natychmiastowe ostre zatrucia lub stany przewlekłe. Zatrucia ostre powodują takie metale, jak: As, Zn, Cd, Cu i Hg. Zatrucia przewlekłe mogą wywoływać m.in.: As, Zn, Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Sn, Co, Ni, Mn, Se, Fe, i Ag. Schorzenia przewlekłe występują przez długi czas w formie utajonej. Po pewnym czasie mogą wywołać bardzo niebezpieczne zmiany mutagenne lub uszkodzenia centralnego systemu nerwowego. Zmiany mutagenne, których etapy przedstawiono poniżej, mogą prowadzić do schorzeń nowotworowych. Poszczególne etapy karcynogenezy:

1. Inicjacja - powstanie jednej lub kilku mutacji w materiale genetycznym komórki pod wpływem substancji chemicznych lub czynników fizycznych, w wyniku infekcji wirusowej.
2. Promocja - rozumiana jako szybki wzrost i niekontrolowany podział komórek. Białka stymulujące komórki, zwane czynnikami wzrostowymi, mogą być produkowane przez same zmutowane komórki. Może więc rozpocząć się proces samonapędzania i braku kontroli. Karcynogeneza może również polegać na nieprawidłowym różnicowaniu się tkanek. Wymienione powyżej etapy karcynogenezy odnoszą się też do nowotworów, które można określić jako łagodne.
3. Progresja - polega na klonowej ekspansji zmienionych genetycznie komórek i zmianie samych komórek do stanu brodawczakowego, włókniakowego, tłuszczakowego.

Dalsza progresja polega na:

1. Kolejnych zmianach genetycznych w protoonkogenach lub w genach supresorowych hamujących niekontrolowany rozwój takich tkanek.
2. Zaprzestaniu syntezy enzymów kontrolujących wzrost komórki lub niekontrolowaną syntezę enzymów powodujących rozrost komórki.
3. Przechodzeniu komórek ze stanu np. brodawczakowego do stanu rakowego.
4. Inwazji na sąsiednie tkanki.
5. Przerzutach - komórki tracą przyczepność do pozostałych komórek i roznoszone są po całym organizmie [29, 30].

Metale ciężkie nie podlegają degradacji biologicznej. Ich detoksykacja przez organizmy polega na „ukrywaniu” aktywnych jonów metali w obrębie białek, takich

jak metalotioneiny, lub na odkładaniu ich w formie nierozpuszczalnej w granulach międzykomórkowych w celu długotrwałego składowania lub wydalenia wraz z odchodami [31, 32].

Postać metalu może decydować, który organ będzie zaatakowany. Na przykład rozpuszczalna w tłuszczach rtęć pierwiastkowa albo w postaci związku rtęcioorganicznego niszczy mózg i układ nerwowy, a jon Hg^{2+} może atakować nerki. Również toksyczne oddziaływanie kadmu związane jest głównie z jego występowaniem w organizmie w postaci wolnych jonów kadmowych.

Obserwuje się znaczną selektywność w wiązaniu metali do tkanki. Toksyczny ołów i radioaktywny radon gromadzą się w tkance kostnej, natomiast nerki i wątroba gromadzą głównie kadm i rtęć [32-34].

Poniżej przedstawiono toksyczne oddziaływanie wybranych metali na organizmy ludzi i zwierząt.

Kadm

Toksyczne oddziaływanie kadmu związane jest głównie z jego występowaniem w organizmie w postaci wolnych jonów kadmowych. Wiąże się one z atomami siarki, wodoru i tlenu, powodując zaburzenia różnych cykli metabolicznych. Zaburza metabolizm białek, zakłóca przemianę witaminy B_1 . W zatruciach przewlekłych wpływa na metabolizm związków wapnia i fosforu, upośledza prawidłową mineralizację kości, a tym samym zwiększa ich łamliwość. Kadm został zaliczony do pierwiastków o działaniu rakotwórczym, potwierdzone jest również działanie embriotoksyczne i teratogenne. Toksycznie oddziałuje przede wszystkim na:

1. Układ wydalniczy - pojawienie się w moczu białek wysokocząsteczkowych, zahamowanie działalności sorpcyjnej kanalików nerkowych, kamica nerkowa.
2. Układ oddechowy - obrzęk pęcherzyków płucnych i rozedma płuc, zapalenie błony śluzowej nosa i gardła, niewydolność oddechowa, zanik węchu.
3. Układ krwionośny - zaburzenia krążenia.
4. Embriotoksycznie - niedokrwistość niedobarwliwa, zwyrodnienie mięśnia sercowego i nadciśnienie tętnicze, przedwczesne porody, niska masa urodzeniowa noworodków i różne zaburzenia węgchowe płodu.

Głównymi docelowymi organami kumulującymi kadm są wątroba i nerki, a także trzustka, jelita, gruczoły oraz płuca. W moczu ten pierwiastek pojawia się dopiero po uszkodzeniu nerek. Jeżeli w korze nerkowej zgromadzi się $200 \mu g Cd/g$, występują ostre objawy choroby. Ilość kadmu w organizmach zwiększa się z wiekiem, ponieważ jego okres połowicznego zaniku w organizmie wynosi ok. 20-30 lat. Średnio na tydzień człowiek z pożywieniem wprowadza do organizmu od 0,2 do 0,4 mg Cd, co mieści się w dopuszczalnych granicach określonych przez WHO, tj. $0,4 \div 0,5$ mg [32].

Wyniki badań wskazują, że wypalanie dziennie 20 papierosów odpowiada pobieraniu $40 \mu g Cd$ z żywnością, co oznacza, że pobieranie kadmu ulega w tym przypadku podwojeniu. Na podstawie zastosowanych modeli matematycznych,

przy uwzględnieniu szybkości wchłaniania, czas wydalania kadmu z organizmu obliczono, że spożywając 10 µg kadmu dziennie, można w ciągu 50 lat osiągnąć stężenie krytyczne w korze nerek, wynoszące wg ekspertów WHO 200 mg/kg. Kadm został umieszczony przez International Agency for Research on Cancer na liście związków rakotwórczych, wywołujących raka prostaty i jąder oraz nowotwory układu krwionośnego [30-32].

Ołów

Metal ten wchłaniany jest do organizmu człowieka głównie przez drogi oddechowe i skórę, w niższym stopniu przez układ pokarmowy. Wszystkie związki ołowiu są trujące. Najczęściej spotykaną chorobą jest ołowica. Jest to przewlekłe zatrucie ołowiem i jego solami występujące u pracowników drukarni, fabryk akumulatorów i fabryk farb ołowiowych. Zatrucia ostre są rzadko spotykane. Zatrucia przewlekłe dotyczą przede wszystkim układu pokarmowego i nerwowego. Główne objawy to znużenie, zmęczenie, porażenie mięśni, szara obwódka wokół zębów, osłabienie pamięci, zaburzenia neurologiczne i psychiczne. Szczególnie toksycznie oddziałuje na układ nerwowy ludzi młodych, u których bariera krew-mózg nie jest jeszcze dobrze wykształcona. Już przy stężeniu 0,2 mg/kg we krwi ołów uszkadza ośrodkowy i obwodowy układ nerwowy. Na zatrucie ołowiem narażone są ponadto układy krwionośny i sercowo-naczyniowy, oddechowy, a także nerki i wątroba. Powoduje zaburzenia funkcji rozrodczych i metabolizmu wapnia, przez co jego nadmiar w organizmie jest przyczyną deformacji kości [30-33]. Toksyczne działanie ołowiu na ludzi i zwierzęta jest bardzo szerokie:

1. Embriotoksyczne - zmniejszenie liczebności i wielkości płodów, wzrost śmiertelności noworodków.
2. Rakotwórcze - u zwierząt łagodne i złośliwe nowotwory nerek, guzy gruczołów wydzielania wewnętrznego, gruczolaki płuc.
3. Mutagenne - uszkodzenie leukocytów u myszy.

Maksymalna dawka ołowiu wchłaniana przez człowieka dorosłego w ciągu tygodnia nie powinna przekraczać 3 mg (wg WHO), a dawka dla dzieci 1 mg.

Cynk

Spełnia w organizmie człowieka bardzo istotne funkcje, takie jak: tworzenie enzymów regulujących metabolizm białek i węglowodanów, reguluje pracę układu krwionośnego, rozrodczego i kostnego. Ponadto niedobór cynku powoduje choroby skóry, a także stany alergiczne i łysienie. Jednak nadmiar Zn jest szkodliwy dla zdrowia. Przy wysokich stężeniach odkłada się w nerkach i wątrobie, powoduje niedokrwistość, co wiąże się z obniżeniem przez ten pierwiastek przyswajalności innych pierwiastków, takich jak: żelazo, fosfor, miedź i wapń. Uważany jest również za czynnik rakotwórczy.

Chrom

Chrom w przyrodzie występuje w dwóch postaciach jako Cr(III) oraz Cr(VI) [34]. Chrom w niewielkich ilościach jest niezbędny dla życia, spełnia istotną rolę w przemianach metabolicznych glukozy, niektórych białek i tłuszczów. Wchodzi także w skład niektórych enzymów i stymuluje działalność innych. Jednak przekroczenie stężeń fizjologicznych, zwłaszcza w przypadku Cr(VI), jest czynnikiem alergicznym, a nawet rakotwórczym. Ekspozycja na chrom(VI) jest zwykle związana z solami chromianowymi, takimi jak Na_2CrO_4 . Sole te są stosunkowo dobrze rozpuszczalne w wodzie i łatwo absorbują się do krwiobiegu poprzez płuca. Związki chromu uszkadzają układ pokarmowy, powodują zmiany skórne, wykazują działanie mutagenne, embriotoksyczne i teratogenne [33]. Rakotwórczość chromianu została ujawniona w trakcie badań robotników narażonych na działanie związków chromu. Ekspozycja na chromian zawarty w atmosferze może powodować raka jamy nosowej oraz oskrzeli z okresem utajonym od 10 do 15 lat.

Rtęć

Związki rtęci należą do najbardziej toksycznych. Do nieorganicznych związków mogących stwarzać szczególne zagrożenie dla zdrowia należą: chlorek rtęciowy (HgCl_2 - sublimat), cyjanek rtęciowy ($\text{Hg}(\text{Cn})_2$) i siarczek rtęciowy (HgS - cynober) [36]. Rtęć jest trucizną enzymatyczną i przy stężeniach przekraczających dopuszczalne wywołuje uszkodzenia komórek. Nieorganiczne i organiczne związki rtęci intensywnie kumulowane są w nerkach, wątrobie, a związki metylortęci w układzie nerwowym. Metylortęć łatwo przenika do mózgu i poraża zakończenia nerwów czuciowych [37]. Inny charakter toksycznego działania obserwuje się w przypadku narażenia na pary rtęci. Zatrucie wówczas następuje poprzez płuca, skąd rtęć łatwo przedostaje się do krwi. Bezpośrednio po zatruciu 70% rtęci we krwi występuje w postaci metalicznej, z której przez płuca usuwana jest na zewnątrz, część przedostaje się do mózgu. Opary rtęci mogą spowodować silne zatrucie, a nawet śmierć. Pierwszym zarejestrowanym przypadkiem zatrucia rtęcią był przypadek zatrucia dużej grupy osób systematycznie jedzących ryby złowione w wodach zanieczyszczonej związkami rtęci Zatoki Minamata w Japonii. U setek osób stwierdzono poważne objawy uszkodzeń mózgu, niektóre z nich zmarły [35, 36].

Podsumowanie

W grupie metali ciężkich występują zarówno pierwiastki niezbędne dla organizmów żywych, jak i pierwiastki o nieznannej roli fizjologicznej. Wspólną cechą jest to, że po przekroczeniu dopuszczalnej dawki nawet te, które są niezbędne w niewielkich czy śladowych ilościach, działają toksycznie na organizmy roślin, zwierząt i ludzi. Do najbardziej toksycznych, wywołujących liczne schorzenia, zalicza się kadm, rtęć i ołów - metale zbudne dla organizmów żywych.

Metale ciężkie w organizmach zwierzęcych czy ludzkich wywołują przede wszystkim zmiany w syntezie białka i zaburzenia wytwarzania ATP, w następstwie których może dochodzić do poważnych zmian chorobowych łącznie z nowotworowymi. Toksyczne oddziaływanie zależy w dużym stopniu od ilości wprowadzonego do organizmu pierwiastka. Należy podkreślić, że stopień toksyczności zależy również od postaci chemicznej, w jakiej metale występują, rozpuszczalności w płynach ustrojowych i lipidach, czasu ekspozycji organizmu, a także odporności danego organizmu.

Podziękowania

Badania były prowadzone w ramach BS-PB/401/306/11.

Literatura

- [1] Walker C.H., Hopkin S.P., Sibly R.M., Peakall D.B., Podstawy ekotoksykologii, WN PWN, Warszawa 2002.
- [2] Ociepa A., Pruszek K., Lach J., Ociepa E., Wpływ długotrwałego nawożenia gleb obornikiem i osadem ściekowym na wzrost zawartości metali ciężkich w glebach, *Ecol. Chem. Eng. S* 2008, 1(15), 103-109.
- [3] Gouder de Beauregard A.C., Mahy G., Phytoremediation of heavy metals: the role of macrophytes in stormwater basin, *Ecohydrol. Hydrobiol.* 2002, 2(1-4), 290-294.
- [4] Vasquez-Murrieta M.S., Migules-Garduno I., Franco-Hernandez O., Govaerts B., Dendooven L., C and N mineralization and microbial biomass in heavy-metal contaminated soil, *Eur. J. Soil Biol.* 2006, 42, 89-98.
- [5] Bień J.B., Osady ściekowe: teoria i praktyka, Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2007.
- [6] Sas-Nowosielska A., Fitotechnologie w remediacji terenów zanieczyszczonych przez przemysł cynkowo-ołowiowy, Monografia nr 189, Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2009.
- [7] Wang Q., Cui Y., Liu X., Dong Y., Christie P., Soil contamination and plant uptake of heavy metals at polluted sites in China, *Journ. Environ. Sci. Health Part A* 2003, 38, 823-838.
- [8] Pueyo M., Lopez-Sanchez J.F., Rauret G., Assessment of CaCl₂, NaNO₃, and NH₄NO₃ extraction procedures for the study of Cd, Cu, Pb and Zn extractability in contaminated soils, *Anal. Chim. Acta* 2004, 504, 217-225.
- [9] Wójcik W., Odum H.T., Szilder L., Ołów i cynk w środowisku oraz rola mokradel w ich usuwaniu, Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne, Kraków 2004.
- [10] Hander K., Dyckmans J., Joergensen R.G., Meyer B., Raubuch M., Different sources of heavy metals and their long-term effects on soil microbial properties, *Biol. Fertil. Soils* 2001, 34, 241-247.
- [11] Badura L., Krupa P., Mikroorganizmy glebowe i ich znaczenie dla rozwoju roślin, *Mat. Konf. Dlaczego mikoryza jest szansą sukcesu dla roślin ogrodniczych i leśnych?* Wyd. SGGW, Warszawa 2004.
- [12] Becker J.M., Parkin T., Nakatsu C.H., Wilbur J.D., Konopka A., Bacterial activity, community structure and centimeter-scale spatial heterogeneity in contaminated soil, *Microbiol. Ecol.* 2006, 51, 221-231.

- [13] Bååth E., Diaz-Raviña M., Frostegard A., Campbell C.D., Effect of metal-rich sludge amendments on the soil microbial community, *Appl. Environ. Microbiol.* 1998, 64(1), 238-45.
- [14] Kacprzak M., Wspomaganie procesów remediacji gleb zdegradowanych, Monografia 128, Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2007.
- [15] Kabata-Pendias A., Pendias H., Biogeochemia pierwiastków śladowych, WN PWN, Warszawa 2001.
- [16] Meers E., Samson R., Tack F.M.G., Ruttens A., Vandeghechuchte M., Vangronsveld J., Verloo M.G., Phytoavailability assessment of heavy metals in soils by single extractions and accumulation by *Phaseolus vulgaris*, *Environ. Experim. Bot.* 2007, 60, 385-396.
- [17] Fijałkowski K., Kacprzak M., Grobelak A., Placek A., Wpływ wybranych parametrów na mobilność metali ciężkich, *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 2012, 15(1), 81-92.
- [18] Caussy D., Gochfeld M., Gurzau E., Neagu C., Ruedel H., Lessons from case studies of metals: investigating exposure, bioavailability, and risk, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2003, 56, 45-50.
- [19] Adamus M.L., Zhao F.J., McGrath S.P., Nicholson F.A., Chambers B.J., Technical report. Heavy metals in the environment. Predicting cadmium concentrations in wheat and barley grain using soil properties, *J. Environ. Qual.* 2004, 33, 533-541.
- [20] Yanai J., Fang-Jie Zhao, McGrath S.P., Kosaki T., Effect of soil characteristics on Cd uptake by the hyperaccumulator *Thlaspi caerulescens*, *Environ. Pollut.* 2006, 139, 167-174.
- [21] Chaney R., Malik M., Li Y.M., Brown S.L., Brewer E.P., Angle J.S., Baker A.J.M., Phytoremediation of soil metals, *Current Options in Biotechnology* 1998, 8, 279-284.
- [22] Inal A., Gunes A., Zhang F., Cakmak I., Peanut/maize intercropping induced changes in rhizosphere and nutrient concentrations in shoots, *Plant Physiology and Biochemistry* 2007, 45, 350-356.
- [23] Jin C.W., Zheng S.J., He Y.F., Zhou G.D., Zhou Z.X., Lead contamination in tea garden soils and factors affecting its bioavailability, *Chemosphere* 2005, 59, 1151-1159.
- [24] Kabata-Pendias A., Mukherjee A.B., Trace elements from soil to human, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg 2007.
- [25] Gruca-Królikowska S., Waclawek W., Metale w środowisku cz. II, Wpływ metali ciężkich na rośliny, *Chemia Dydaktyka Ekologia Metrologia* 2006, 1-2, 41-55.
- [26] Więckowski S., *Ekologia ogólna*, Oficyna Wydawnicza Branta, 2008.
- [27] Manahan S.E., *Toksykologia środowiska. Aspekty chemiczne i biochemiczne*, WN PWN, Warszawa 2006.
- [28] Marzec Z., *Żywnościowa i zdrowotna ocena pobierania kadmu, ołowiu, rtęci, chromu, niklu i seleniu z całodziennymi racjami pokarmowymi osób dorosłych*, Wyd. Akademii Medycznej w Lublinie, Lublin 2006.
- [29] Chmielnicka J., *Metale i metaloidy*, [w:] *Toksykologia*, red. W. Seńczuka, Wydawnictwo Lekarskie PZWL, Warszawa 1999, 433-511.
- [30] Siemiński M., *Środowiskowe zagrożenia zdrowia*, WN PWN, Warszawa 2008.
- [31] Ware G.W. (red.), *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, Springer-Verlag, Heidelberg 2001.
- [32] Walker C.H., Hopkin S.P., Sibly R.M., Peakall D.B., *Podstawy ekotoksykologii*, WN PWN, Warszawa 2002.
- [33] Kołacz R., Bodak E., *Toksyczność metali ciężkich*, [w:] *Ekotoksykologiczne problemy chowu zwierząt w rejonach skażeń metalami ciężkimi*, red. B. Bodak, Z. Dobrzyński, ELMA, Wrocław-Rudna 1997, 43-54.
- [34] Szymański K., *Związki ołowiu i chromu w środowisku naturalnym i odpadach*, *Rocznik Ochrona Środow.* 2009, 11, 173-181.
- [35] Zwoździak J., *Człowiek, środowisko, zagrożenie*, Wyd. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2002.

- [36] Brandys J., Toksykologia wybrane zagadnienia, Wyd. Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków 1999.
- [37] Albińska J., Góralski J., Szynkowska M., Leśniewska E., Paryczak T., Rtęć w tłuszczach zwierząt łownych pochodzących z terenu województwa łódzkiego, Rocznik Ochrona Środow. 2011, 13, 525-539.

Toxic Effects of Heavy Metals on Plants, Animals and Humans

Contamination of the environment with heavy metals is one of the major threats for human health. Heavy metals are absorbed by skin, inhaled and consumed with plant and animal products. Transport of elements to subsequent links of food chain, and in consequence to a human organism, is limited by functioning of biological barriers. It has to be pointed out that at the excessive concentration of these elements the functioning of these barriers is impaired, and thus leading to risk of negative impact on the environment, and primarily on human health. Heavy metals do not undergo biological degradation. Detoxification of heavy metals by living organisms mostly occurs through "hiding" active ions of heavy metals in protein structures such as metallothioneins or storing heavy metals in insoluble forms in intracellular granules for long-time accumulation or excretion with faeces. Heavy metals can cause acute toxicity or persistent conditions. Acute toxicity is caused by As, Zn, Cd, Cu, and Hg whereas persistent conditions are mostly due to As, Zn, Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Sn, Co, Ni, Mn, Se, Fe and Ag. Persistent conditions are in latent form for long periods. After some time they can cause extremely dangerous mutagenic changes or damages to the central nervous system. The most toxic heavy metals include lead, mercury and cadmium. There is a significant correlation between the concentrations of heavy metals in consumed foods or inhaled air and cancer mortality. The correlations between malicious cancers of the gastro-intestinal tract, lymphatic system, bone marrow, breasts and the intake of cadmium or lead have been proven.

Keywords: toxic effects, heavy metals, acute toxicity, chronic toxicity