

G. Pavlović, S. Siketić*

KEMIJSKI ASPEKTI EKOTOKSIKOLOGIJE ŽIVE I NJEZINIH SPOJEVA

UDK 613.632.3:546.49(094.5)

PRIMLJENO: 3.11.2010.

PRIHVAĆENO: 29.11.2010.

SAŽETAK: Visoka toksičnost žive u mnogim njezinim kemijskim oblicima čini razumijevanje kemije žive i njezinih spojeva neobično važnim.

Toksični učinak vezan je za anorganske, a poglavito organoživine spojeve, dok je toksičnost elementarne žive izražena samo ako se udišu njezine pare.

Osim vrste spoja, na toksičnost utječe i oksidacijsko stanje žive (+I ili +II). Tako su anorganski spojevi žive(II), u pravilu, toksičniji od analognih spojeva žive(I), jer su bolje topljivi u vodi i brže se apsorbiraju kroz probavni trakt. Osim toga, spojevi žive(II) skloniji su kompleksiranju, negoli spojevi žive(I) koja postoji u anorganskim spojevima samo kao dikation Hg_2^{2+} . Toksičnost žive, poglavito njezinih alkilnih i arilnih derivata zasniva se na: liofilnosti (lagan prolazak kroz moždane membrane) i tiofilnosti (sklonost stvaranju izrazito stabilnih Hg-S kovalentnih veza sa -SH sulfurhidridnim skupinama aminokiselina u tijelu i time blokiranje funkcija odgovarajućih proteina u organizmu).

Učinci trovanja različiti su, ovisno o vrsti živinog spoja, što utječe na apsorpciju i metaboličke puteve.

Organometalni spojevi žive svrstavaju se u vrlo jake otrove 1. kategorije. Najnoviji propisi od travnja 2010. zabranjuju i u nas uporabu žive u toplomjerima, termometrima i barometrima.

Poznavanje kemije žive donosi stoga razumijevanje ne samo puteva intoksikacije, već otvara puteve učinkovite detoksikacije temeljene na kelatacijskoj terapiji. Naposljetku, na ovakvim temeljnim kemijskim spoznajama može se zasnivati i kvalitetna zakonska regulativa i zaštita na radu.

Ključne riječi: živa i njezini spojevi, toksičnost, ekološki incidenti, protuotrovi pri intoksikaciji živom i njezinim spojevima, zakonska regulativa i propisi

UVOD

Onečišćenje okoliša svaka je kvantitativna i kvalitativna promjena fizikalnih, kemijskih i bioloških karakteristika osnovnih sastavnica okoliša (zrak, voda, tlo), što narušava zakonitosti u ekosustavu temeljenih na mehanizmima samoregulacije (*Springer i sur., 2008.*). Ekosustav sastoji se

od biocenoze i biotopa. Biocenoza je zajednica organizama različitih vrsta u jednom ograničenom životnom prostoru, biotopu.

Onečišćenje se razlikuje od zagađenja okoliša. Naime, polutanti se dijele na onečištače i zagađivače. Ako je polutant prisutan u okolišu u koncentracijama većim od dopuštenih, on se naziva zagađivačem i trajno narušava prirodnu ravnotežu ekosustava, za razliku od prisutnosti unutar dopuštenih koncentracija kada se smatra onečišćivačem. Granica između zagađivanja i

*Dr. sc. Gordana Pavlović, izv. prof., (gpavlov@ttf.hr), Snježana Siketić, univ. bacc. ing., Tekstilno-tehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Prilaz baruna Filipovića 28a, 10000 Zagreb.

onečišćenja određena je graničnim vrijednostima ili najvećom mogućom dopuštenom koncentracijom neke tvari u zraku, vodama, tlu ili u nekim proizvodima. S druge strane, također treba razlikovati ekologiju od znanosti o okolišu.

Ekologija je znanost o procesima koji reguliraju raspodjelu i zastupljenost organizama i interakciju među njima te njihov utjecaj na transport i transformaciju energije i tvari u biosferi.

Znanost o okolišu izučava žive organizme, ali i socijalni, kulturološki i tehnološki utjecaj čovjeka na taj okoliš. *Okoliš* je prirodno okruženje: zrak, voda, more, tlo, klima, krajobraz, biljni i životinjski svijet u svojoj raznolikosti i ukupnosti uzajamnog djelovanja, te kulturna baština kao dio okruženja koje je stvorio čovjek.

Znanost o okolišu izrazito je interdisciplinarna i izučava utjecaj čovjeka na okoliš njegovom gospodarskom, poglavito industrijskom aktivnošću, kao i mjere i aktivnosti kojima je cilj sprečavanje onečišćenja i zagađenja okoliša. Razumljivo je da ljudska aktivnost tijekom povijesti nije značajno utjecala na okoliš sve do razvoja industrije. Stoga se znanost o okolišu zapravo počela razvijati nakon prvobitne akumulacije kapitala koja začetke ima u otkriću parnog stroja (James Watt, 1769. g.). Industrijska revolucija donijela je za sobom kao posljedicu i znatan, do tada neviđen utjecaj čovjeka na promjene u njegovom okolišu (tlo, voda, zrak) i živa bića u njemu. Te promjene postupno su utjecale na pogoršanje zdravstvenih, gospodarstvenih i drugih uvjeta života.

Novim, do tada nepoznatim tvarima u okolišu, ksenobioticima (koji mogu djelovati kao toksikanti - otrovi u okolišu, ali i kao spomenuti polutanti) počela se baviti ekotoksikologija pručavajući njihov direktni ili indirektni učinak na ekosustav, na sve žive organizme i njihovu organizaciju. Termin je godine 1969. uveo Rene Truhaut, tako da se radi o relativno mladoj znanstvenoj disciplini.

Glavne skupine polutanata koje onečišćuju okoliš dijele se na teške metale (kadmij, olovo,

živa i polumetal arsen, ali i druge anorganske tvari onečišćuju okoliš poput primjerice kroma i njegovih spojeva), organske polutante (pesticidi, policiklički aromatski ugljikovodici ili PAH, poliklorirani bifenili ili PCB), organometalne spojeve (od kojih su najznačajniji organoživini spojevi), radioaktivne izotope (alfa, beta i gama emiteri) te plinove (ozon, O₃, ugljikov monoksid, CO, ugljikov dioksid, CO₂, sumporov dioksid, SO₂, freoni ili CFC, neki dušikovi oksidi, tzv. NO_x). Poznavanje kemijskih svojstava i djelovanja na živa bića određenih kemijskih elemenata i njihovih spojeva temelj su razumijevanja njihova toksičnog djelovanja. Različiti kemijski spojevi jednog te istog elementa nisu jednako toksični: oksidacijsko stanje elementa u tim spojevima i vrsta spoja (organski ili anorganski) su glavni čimbenici koji određuju različito ponašanje u živom organizmu, a time i toksičnost. Ponajčešće su spojevi otrovniji od samog elementa, a lijep primjer koji to ilustrira upravo su živa i njezini spojevi.

PREGLED EKOTOKSIKOLOGIJE ŽIVE I NJEZINIH SPOJEVA

Živa (lat. hydrargyrum, Hg), znana još i kao tekuće srebro, je element 12. skupine periodnog sustava elemenata atomskog broja 80 i relativne atomske mase 200,59. Elektronska konfiguracija atoma žive je [Xe] 4f¹⁴5d¹⁰6s². Ima sedam izotopa od kojih se živa-202 javlja u izotopskoj smjesi sa 30% udjela, a živa-200 sa 23%, a niti jedan nije radioaktivan (*Grdenić, 1987.*).

Elementarna živa pri sobnoj temperaturi je jedini tekući i hlapljivi metal, a karakterizira ju i velika napetost površine (slika 1). U većini spojeva je jednovalentna ili dvovalentna, ona je najteža tekućina, otapa mnoge metale i s njima stvara legure – amalgame (osim sa željezom), kemijski je otporna gotovo poput plemenitih metala (ima pozitivan standardni elektrodni potencijal). Živa se u prirodi pojavljuje samorodna, ali tvori i veliki broj spojeva. S prosječnim udjelom od 0,083 ppm u Zemljinoj kori nalazi se na 65. mjestu po zastupljenosti među kemijskim elementima.



Slika 1. Elementarna živa (Hg)

Figure 1. Mercury (Hg) in elementary form

Živa je srebrnobijela sjajna metalna tekućina čije je talište $-38,87\text{ }^{\circ}\text{C}$, a vrelište $356,6\text{ }^{\circ}\text{C}$. Gustoća joj je pri $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $13,534\text{ g/cm}^3$ (Tablica 1). Ima veću električnu otpornost od svih metala osim bizmuta. Topljivost u vodi nije znatna, ali se povećava prisutnošću zraka do 700 puta.

Tablica 1. Neka fizikalna svojstva žive

Table 1. Some physical properties of mercury

Svojstvo	Vrijednost
Kritična temperatura	$\sim 1480\text{ }^{\circ}\text{C}$
Kritični tlak	$\sim 1150\text{ bar}$
Kritična gustoća	$4,60\text{ g/cm}^3$
Talište	$-38,87\text{ }^{\circ}\text{C}$
Vrelište	$356,57\text{ }^{\circ}\text{C}$
Gustoća ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$)	$13,534\text{ g/cm}^3$
Toplina taljenja	$2,367\text{ kJ/mol}$
Toplina isparavanja (pri vrelištu)	$59,455\text{ kJ/mol}$
Specifični toplinski kapacitet, C_p ($0\text{ }^{\circ}\text{C}$)	$0,1397\text{ J/g K}$
Toplinska provodnost ($17\text{ }^{\circ}\text{C}$)	$0,082\text{ J/cm s K}$
Električna otpornost ($20\text{ }^{\circ}\text{C}$)	$95,76 \times 10^8\ \Omega\text{ m}$
Površinska napetost ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$)	$4,84 \times 10^{-3}\text{ N/cm}$
Topljivost u vodi ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$)	$0,6\ \mu\text{g}/100\text{g}$
Standardni elektroodni potencijal, E/V Hg^{2+}/Hg	$+0,854$

Velika površinska napetost žive u usporedbi s vodom uzrok je razmjerno velikim kapima žive unatoč njezinoj velikoj gustoći.

Pare žive su bezbojne i monoatomne, nisu električni vodljive, no ako je u blizini jakog električnog polja živa ionizira te postaje vodljiva, a potom se živini atomi pobuđuju na intenzivnu emisiju ultraljubičastog zračenja.

Čvrsta živa je svjetlija od tekućine, nalikuje više kositru nego srebru. Pod tlakom se lako deformira, poput olova, a lom joj je zrnat.

Najvažnija nalazišta živine glavne rude, cina-barita, HgS, jesu Almaden u južnoj Španjolskoj i Idrija u Sloveniji (rudnik koji je više godina zatvoren, a ubrajao se među najveća nalazišta žive u svijetu). Metalna živa upotrebljava se u elektrotehnici, elektrokemiji i kemijskoj industriji, za proizvodnju pesticida, sastavni je dio laboratorijskih i mjernih instrumenata, legirana s metalima kao amalgam primjenjuje se u zubarstvu (iako sve manje jer je zamjenjuju kompozitni polimerni materijali).

Živu nastalu iz prirodnih izvora možemo naći u biosferi kao rezultat erupcije vulkana, erozije tla te bakterijske razgradnje organskih živinih spojeva (količina od 1×10^5 tona žive na godinu). Ako čovjek utječe na akumulaciju žive u atmosferi, govorimo o antropogenim izvorima žive kao što su izgaranje fosilnih goriva, prerađivanje nafte, plinovi i otpad nuklearnih reaktora, medicinski otpad, odlaganje baterija i fluorescentnih lampi.

Živa kruži različitim dijelovima okoliša (Tablica 2), prvenstveno zbog golemog prirodnog unosa iz vulkana. Tome se još dodaje otpuštanje žive ljudskim djelovanjem: izgaranjem ugljena i plina te iz spalionica otpada gdje potječe iz baterija i fluorescentnih cijevi (količina od 5×10^4 tona žive na godinu).

Tablica 2. Živa u okolišu**Table 2. Mercury in the environment**

Okoliš	Količina
Zemljina kora	0,08 ppm
Tlo	0,1-0,5 ppb, onečišćena tla do 0,2 ppm
Morska voda	40 ppt
Atmosfera	2-10 ng/m ³ , nalazišta rude do 1500 ng/m ³ , u kišnici 2-5 ppt

Glavni problem žive je, kada je riječ o zaštiti okoliša, dakle, njezina široka uporaba i to prije svega u industrijskoj proizvodnji.

Tablica 3. Gustoća teških metala**Table 3. Density of heavy metals**

Element	$\rho / \text{g cm}^{-3}$
Hg	13,6
Pb	11,3
Cd	8,7
As	5,8

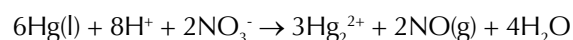
Ekologija ubraja živu u skupinu teških metala (s obzirom na gustoću tih elemenata); (Tablica 3) zajedno s olovom, kadmijem i polumetalom arsenom.

Kemijska svojstva žive

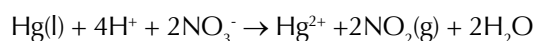
Kemijska svojstva žive određena su elektronima zadnje i predzadnje ljuske. Ionizacijska energija u usporedbi s drugim metalima je jako velika. Od metala svoje skupine jedino živa tvori dva niza spojeva, one s oksidacijskim brojevima +I i +II.

Prema položaju u elektrokemijskom nizu elemenata, za razliku od metala iste skupine, cinka i kadmija, živa se ne otapa u neoksidirajućim kiselinama uz razvijanje vodika. Otapa se samo u oksidirajućim kiselinama kao što su nitratna (razrijeđena i koncentrirana) i sumpornoj kiselini (koncentrirana i vruća).

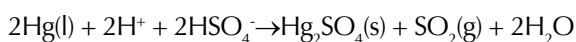
Vruća razrijeđena nitratna kiselina, uz višak žive, oksidira živu do stupnja oksidacije +I:



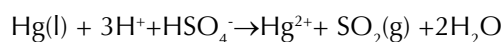
Koncentrirana nitratna kiselina, uz višak kiseline, oksidira živu do stupnja oksidacije +II:



Koncentrirana vruća sulfatna kiselina oksidira živu do stupnja oksidacije +I ako je živa u višku:



S viškom kiseline, oksidacija ide do žive(II):



Spojevi žive

Spojevi žive, osim prema oksidacijskom stanju žive, mogu se podijeliti na:

- anorganske
- organometalne.

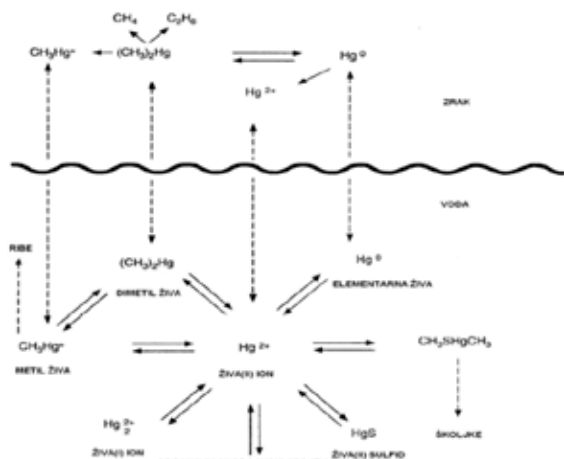
Anorganski spojevi žive, između ostalih, uključuju živin(II) sulfid (HgS), živin(II) oksid (HgO) i živin(II) klorid (HgCl₂). Ti spojevi nazivaju se živinim solima. Mnogi anorganski spojevi su u obliku bijelog praha kristalića, osim živa(II) oksida (HgO), koji je crven ili crn ako se podvrgne djelovanju svjetla.

Određene soli žive, kao što je živin(II) klorid (HgCl₂), dovoljno su hlapljive da odlaze kao plinovi u atmosferu. Ipak, njihova topljivost u vodi i kemijska reaktivnost vode do mnogo bržeg uklanjanja iz atmosfere nego u slučaju elementarne žive.

Kada živa reagira s ugljikom, nastali spojevi nazivaju se organoživinim spojevima. Tih spojeva ima mnogo kao što su dimetilživa [(CH₃)₂Hg], odnosno dimetilživin kation], metil živa (CH₃Hg⁺, odnosno metilživin kation), fenil živa (C₆H₅Hg⁺), etil živa (C₂H₅Hg⁺) i mnogi drugi, a najviše zastupljen organoživin spoj u okolišu je metil živa. Kao i anorganski spojevi žive, i metilživa i fenilživa egzistiraju u obliku soli. Ako su ti spojevi u čistom stanju, onda su bijele kristalinične krute tvari, dok je dimetil živa bezbojna tekućina.

Određeni mikroorganizmi i prirodni procesi mogu kemijski transformirati živu u okolišu iz

jednog njezinog oblika u drugi (slika 2); (<http://www.epa.gov/>; Mercury in the Environment: <http://www.usgs.gov/themes/factsheet/146-00>).



Slika 2. Glavne transformacije žive iz jednog kemijskog oblika u drugi u okolišu

Figure 2. Main transformations of mercury from one chemical form to another in the environment

Toksičnost žive ovisi o njezinom kemijskom obliku i vrsti izloženosti. Spojevi koji sadrže živu u oksidacijskom stanju +I manje su toksični od spojeva žive u oksidacijskom stanju +II jer su slabije topljivi (pri tome je važno uspoređivati analogne spojeve, primjerice HgCl_2 i Hg_2Cl_2). Organski spojevi toksičniji su od anorganskih. Toksičnost nekih anorganskih spojeva prikazana je u Tablici 4 (Baird, 2000.).

Tablica 4. Vrijednosti letalnih doza odabranih anorganskih spojeva

Table 4. Lethal doses values of selected inorganic compounds

	$\text{LD}_{50}(\text{mg kg}^{-1})$
HgS	1600
HgO	16
HgCl_2 (sublimat)	1
Hg_2Cl_2 (kalomel)	210

HgCl_2 – anorganski spoj žive

Živin(II)klorid (HgCl_2) poznat pod imenom sublimat dobiva se reakcijom žive s klorom u suvišku ili zagrijavanjem živina(II) sulfata s natrijevim kloridom. Tali se pri temperaturi 277°C , a gustoća mu je $5,44 \text{ g/cm}^3$.

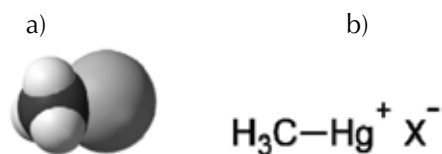
Živin(II) klorid nije ionski spoj već linearna troatomna molekula (Cl-Hg-Cl) koja ima tendenciju sublimiranja. Upotrebljava se u tvorbi živinih amalgama s metalima kao što je aluminij, a služi i kao katalizator pri sintezi drugih živinih spojeva.

Jako je otrovan spoj, koji se prije upotrebljavao kao baktericid i fungicid, ali se danas njegova primjena zbog velike otrovnosti sve više izbjegava.

Organski spojevi žive

Metilživa

Od organometalnih živinih spojeva, metilživa (slika 3) zauzima posebno mjesto glede izloženosti faune i ljudske populacije njome. Kao i kod drugih alkil- živinih spojeva, toksičnost metilživinih je veća s obzirom na anorgansku živu. Ona je snažan neurotoksin, te se prema njoj treba odnositi s izrazitom pažnjom. Može nastati iz raznih oblika žive djelovanjem bakterija.



Slika 3. a) 3D model metilživinog kationa
b) formula ionskog spoja što sadrži metilživin kation; za X vrijedi bilo koji anion
Figure 3. a) 3D model of the methylmercury cation
b) formula of general ionic compound containing methylmercury cation; any anion is valid as X

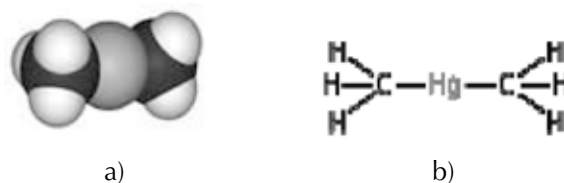
Metilživu u vodenom okolišu prvenstveno nalazimo u ribama i morskim sisavcima. Riba i proizvodi od ribe su glavni, ako ne i jedini izvor

metilžive prisutne u ljudskom tijelu. Visoke koncentracije pronađene su u velikim grabežljivim ribama kao što su morski psi, sabljarke, velike tune, u riječnim ribama poput štika, brancina, jegulja i u morskim sisavcima, tuljanima i kitovima (*Springer i sur. 2008.*).

Svaki korak u prehrambenom lancu povećava koncentraciju metilžive u organizmu (pojava je poznata pod nazivom bioakumulacija); (*Plavšić, 2010.*), pa tako njezina koncentracija u velikim grabežljivim ribama može dosegnuti razinu milijun puta veću od razine u vodi. Koncentracija se povećava jer se metilživa brže akumulira u organizmu nego što se uspije izlučiti. Apsorbira je probavni trakt. Kompleksira se s aminokiselinom cisteinom i proteinima koji sadrže cistein. Cistein sadrži sulfhidrilne (tiolne) –SH skupine s kojima živa stvara jake kovalentne veze (tzv. tiofilnost). Proteini zaduženi za transport, ovaj kompleks prepoznaju kao metionin. Zbog ove mimikrije lako prolazi tijelom i krvotokom dopijeva do mozga, a kod fetusa lako prelazi placentu.

Dimetilživa

Dimetilživa (slika 4) je zapaljiva, bezbojna tekućina, organski spoj žive ubraja se u snažne neurotoksine kao i metilživa. Miris joj je slatkast, iako se udisanje količine potrebne da se miris osjeti smatra značajnim izlaganjem. Apsorpcija 0,001 ml dimetil žive predstavlja fatalnu dozu, što je čini ekstremno opasnom supstancom. I najmanja prolivena kap ovog spoja može osloboditi toksičnu koncentraciju pare. Molekula dimetilžive ima linearnu strukturu. Vrlo brzo prolazi kroz moždane barijere i sporo se eliminira iz organizma, odnosno ima izraženu tendenciju bioakumulacije. Simptomi trovanja se mogu pojaviti nakon duljeg vremena, i to često prekasno da bi se otrovanje moglo pravilno tretirati. Zbog liofilnosti i stvaranja kompleksa sa cisteinom, prolazi lako iz krvi u moždane membrane, a ima tendenciju akumuliranja zbog toga jer se vrlo teško uklanja iz organizma. Simptomi se kasno pojavljuju.



Slika 4. a) 3D model dimetilžive
b) strukturna formula dimetilžive

Figure 4. a) Model of dimethylmercury
b) structural formula of dimethylmercury

Dimetilživa u nekoliko sekundi prolazi kroz lateks, PVC i neopren te se apsorbira kroz kožu. Iz tog razloga, većina laboratorijskih rukavica ne pruža adekvatnu zaštitu. Jedinu sigurnu zaštitu pružaju visokootporne višeslojne rukavice u kombinaciji s neoprenskim rukavicama, kao i rad u dobro prozračenom prostoru.

Visoka otrovnost dimetilžive je prvi put opažena nakon trovanja i smrti američke kemičarke Karen Wetterhahn koja je umrla upravo nakon prolijevanja nekoliko kapi spoja na svoje lateks rukavice.

Fiziološka svojstva žive

Živa se od davnina spominjala kao lijek ili kao otrov (*Raos, 2007.*). Dok su u drevnoj Kini i Indiji živu i njezine spojeve upotrebljavali za liječenje raznih bolesti, antički su liječnici zazirali od njezine primjene. Prije otkrića antibiotika živa se upotrebljavala kao lijek protiv sifilisa u formi HgO sirupa. U elementarnom stanju živa je otrovna u obliku pare ili veoma sitnih kapljica.

Pomalo neobično, gutanje tekuće elementarne žive ne predstavlja rizik za zdravlje, no s udisanjem para je upravo suprotno: budući da lako isparava, živine pare se mogu lako apsorbirati u plućima, pa zbog toga koncentracija žive u zraku ne smije prelaziti 0,1 mg /m³ zraka.

Živine pare jako su otrovne i udisanjem mogu izazvati trovanja koja se u početku očituju u lakom krvarenju zubnog mesa, kasnije u slabosti pamćenja, glavoboljama, smetnjama u

probavi i na kraju teškim oštećenjima živčanog sustava. U nekim zemljama, kao što je Velika Britanija, dopušta se najviše $0,05 \text{ mg/m}^3$ živinih para u zraku uz osmosatno radno vrijeme.

U ljudi, približno 80% inhaliranih živinih para apsorbira se respiratornim sustavom i njime dalje preko cirkulatornog sustava distribuira u tijelu.

Topljivi živini spojevi u vodi su veoma otrovni, a netopljivi spojevi nisu. Otrovanje živom, merkurijalizam, obično je kronična, profesionalna bolest, posljedica trajne izloženosti živinim parama ili živinim spojevima u laboratoriju ili tehnološkom pogonu gdje se primjenjuje (*Gerstner, 1997.*).

Postojalo je i medicinsko trovanje živom, nesvjesno trovanje s namjerom liječenja. Čuvana receptura za terapijom živom nije se napuštala. Donedavno se živin(II) klorid (HgCl_2) upotrebljavao za dezinfekciju, kao sredstvo protiv začeca, danas još uvijek za liječenje spolne bolesti sifilisa, a kalomel (Hg_2Cl_2) kao purgativ, protivno suvremenom znanju o fiziološkim svojstvima žive i njezinih spojeva.

Ako živa dospije u krv iz pluća, iz probavnog trakta ili kroz kožu, nakuplja se u bubrezima, jetri, središnjem živčanom sustavu, žlijezdama s unutrašnjim izlučivanjem i u kostima.

Prvi znaci trovanja živom su, uglavnom, suhoća usta i grla, tegobe pri disanju, bol u prsima, drhtavica, razdražljivost, upala desni, nepreciznost u pokretima ruku i prstima i probavne tegobe. Isti su i znaci trovanja živinim spojevima, a pri teškom trovanju žive nastaje gubitak pamćenja, grčevi, oduzetost i smrt (*Gerstner, 1997.*).

Organoživini spojevi, osobito oni hlapljivi ili lako topljivi u vodi ili masti, veoma su otrovni. Brzo prodiru u živčani sustav i mozak, osobito alkilživini spojevi, uzrokuju psihoze, smetnje u govoru i vidu. Neki organoživini spojevi nadražuju kožu i uzrokuju pojavu mjehurića.

Općenito, doza i manja od 0,5 grama topljivih živinih spojeva može biti kobna pri trovanju preko probavnog sustava.

Znaci trovanja živom u krvi javljaju se pri koncentraciji $3-11 \mu\text{g}$ na 100 ml, a najveća dopuštena koncentracija organoživih spojeva u zraku je $0,01 \text{ mg/m}^3$.

U organizmu žive vežu molekule bjelančevina preko tiolne skupine (-SH), ali je vežu i slobodne molekule cisteina. Nakon trovanja živinim parama, živa se u početku razmjerno brzo izlučuje iz organizma urinom, a zatim sve sporije.

Slučajevi trovanja živinim spojevima u prošlosti – ekološki incidenti

Zaljev Minamata (slika 5) u Japanu poznat je kao poprište velikog ekološkog onečišćenja metilživom 50-ih godina 20. st.

Tvrtka Nippon Chisso Co. (Mercury in the Environment: <http://www.usgs.gov/themes/factsheet/146-00>) branila je svim sredstvima postupak proizvodnje acetaldehida i polivinilklorida iako je bila svjesna činjenice da je on opasan za okoliš i ljude. Tim se postupkom trajno zagađivala morska voda metilživom u koncentracijama većim od dopuštenih (Tablica 5) gdje se živa upotrebljavala kao membrana za odvajanje klora i natrijeve lužine.



Slika 5. Minamata zaljev, Chisso tvornica, Japan
Figure 5. Minamata Bay, Chisso factory site, Japan

Otrovni spojevi iz morske vode u Minamata zaljevu uneseni su konzumacijom riba u ljudski organizam, što je uzrokovalo nakupljanje organskih živinih spojeva u mozgu.

Prvih pet oboljelih od Minamata bolesti otkriveno je 1956. godine. Bolesnici su gotovo izgubili vid, sluh i mogućnost govora, ali se dugo vremena nije točno znao uzrok trovanja. Žrtve i njihove obitelji počele su sumnjati, udruživati se i protestirati protiv tvornice, ali bez dokaza da ih ona truje. Napokon, 1968. godine, Japanska vlada je otkrila izvor trovanja i Izvršni sud je proglasio Chisso tvrtku krivom i ocijenio odštetu za obitelji svakog umrlog čovjeka i ljude koji su se razboljeli. Službeno je priznato 2.265 žrtava, od kojih je 1.435 umrlo. Prije desetak godina koncentracija žive u zaljevu je pala na prirodnu vrijednost.

Drugi slučaj jednog od najvećih trovanja metilživom u prošlosti bio je u Iraku 1960. godine, te opet zimi 1971./72. godine kada se pšenica tretirana fungicidima radi sprečavanja gljivičnih infekcija upotrebljavala za prehranu.

U Hrvatskoj je bio slučaj zagađivanja metilživom kod izvornog postupka proizvodnje polivinilklorida u Kaštel Sućurcu gdje se živa taložila u Kaštelanskom zaljevu.

Simptomi trovanja metilživom uključuju ataksiju (poremećaj ravnoteže), utrnutost ruku i stopala, poremećaj govora, mišićnu slabost, suženje vidnog polja, oštećenje sluha i otežan govor. U ekstremnim slučajevima nastupa ludilo, paraliza, koma i smrt. Također su moguće pojave malformacija na fetusu.

Tablica 5. Vrijednosti masenih udjela žive (mg kg⁻¹) u zaljevu Minamata sredinom 20. st.

Table 5. Mass portions of mercury (mg kg⁻¹) in Minamata Bay in mid-20th century

Organ	Mačke	Ljudi	
		Minamata (raspon)	Normalne vrijednosti (srednja vrijednost)
bubreg	12,2-36,1	3,1-144,0	0,14
jetra	37-145,5	0,3-70,5	0,03
mozak	8-18	0,1-24,8	0,0042
kosa (dlaka)	21-70	96-705	1-5 (raspon)

U Velikoj Britaniji u 20. stoljeću pojavila se bolest koja je uzrokovala kod djece promjenu boje na dlanovima i stopalima u ružičastu boju, kod pojedinaca i u plavu te je nazvana akrodinijom (tzv. ružičasta bolest). Popraćena je svrbežom i boli, kasnije bi se koža ljuštila, te su se dlanovi i stopala jako znojili. Moguć je bio i gubitak tjelesne težine, sklonost bronhitisu, tahikardiji (ubrzani rad srca), hipertenziji (visoki tlak) i grčevima. Danas je ta bolest vrlo rijetka.

Nakon mnoštvo istraživanja zaključilo se da su se djeca trovala živinim(II) kloridom koji je bio jedan od sastojaka u pastama za zube. Godine 1954. takve paste su bile izbačene iz upotrebe.

Ekološko opterećenje živom

Glavni čimbenici onečišćenja okoliša dijele se na dvije skupine: prirodne i antropogene. Prirodni izvori mogu biti erupcije vulkana, zemljotresi, izvori plinova i vruće vode, vjetrovi, oborine itd. Antropogeni izvori su oni koje je uzrokovao sam čovjek. Brzi tehnološki napredak uzrokovao je više otpada iz proizvodnje, pa tako i iz kućanstva. Povećanje broja stanovnika na Zemlji uzrokovalo je porast proizvodnje hrane i intenzivne upotrebe kemijskih sredstava u poljoprivredi, umjetnih gnojiva i pesticida. To je na posljetku narušilo prirodnu ravnotežu u okolišu.

Borba protiv štetočina započela je odavnina, čim su ljudi počeli uzgajati na jednom mjestu biljke od kojih su imali koristi. U 18. st. živin(II) klorid (HgCl₂) upotrebljavao se za zaštitu drva.

Primjena pesticida ima velikih nedostataka i krije u sebi mnoge opasnosti, uglavnom su to spojevi otrovni za ljude i životinje. U tekućem su ili čvrstom obliku, a koncentri za emulzije danas su najčešći oblici pesticidnih sredstava.

Fungicidi se prvenstveno upotrebljavaju u poljoprivredi za zaštitu biljaka i njihovih proizvoda od štetnih gljivica. Najveće količine troše se na prskanje krošnje biljaka, a osim toga, fungicidima se zaštićuje sjeme namijenjeno sjetvi žitarica i pamuka. Procjenjuje se da oko 18% svjetske proizvodnje sredstava za zaštitu bilja završi na poljima pamuka.

Anorganske soli žive, kadmija, cinka, kroma, nikla i arsena pokazuju izraženu fungicidnost, ali se uglavnom zbog toksičnosti prema životinjama ili biljkama u te svrhe ne primjenjuju.

Danas su se kao fungicidi zadržali u upotrebi neki organometalni spojevi žive i kositra, ali se isto tako zbog toksičnosti i opasnosti od onečišćenja okoliša njihova primjena sve više ograničava, a kod nas su potpuno zabranjeni.

Najpoznatiji organoživini spojevi koji su se upotrebljavali kod nas kao fungicidi su fenilživin acetat ($C_6H_5HgOCOCH_3$) i fenilživin klorid (C_6H_5HgCl).

U Tablici 6 dane su vrijednosti maksimalno dopuštenih koncentracija (MDK) žive u vodi za piće. Zbog visoke otrovnosti žive, vrijednosti MDK za taj metal su niže nego za ostale metale, pa je i to jedan od kvantitativnih pokazatelja toksičnosti žive i važnosti njezinog stalnog praćenja u okolišu.

Tablica 6. Maksimalno dopuštene količine teških metala (u ppb) u vodi za piće u SAD-u i prema Svjetskoj zdravstvenoj organizaciji

Table 6. Maximum allowable concentration of heavy metals (in ppb) in potable water in the USA and according to the World Health Organization (WHO)

METAL	SAD	SVJETSKA ZDRAVSTVENA ORGANIZACIJA
As	50	10
Cd	5	3
Pb	15	10
Hg	2	1

Antidoti (protuotrovi)

Antidoti (grč. antididomi, nasuprot dajem, vraćam) su tvari koje neutraliziraju djelovanje otrova podizanjem općeg stanja organizma ili kemijskom interakcijom s otrovom.

U slučaju trovanja živom (a i drugim teškim metalima) provodi se kelatacijska terapija (*Filipović i sur., 1995.*) na osnovi izrazite sklonosti iona Hg^{2+} kao i alkilživinih i arilživinih kationa da stvaraju kompleksne spojeve (slika 6).

OTROV (METAL) + KELATIRAJUĆA TVAR → KELATNI KOMPLEKS

Slika 6. Načelo kelatacijske terapije

Figure 6. Chelation therapy principle

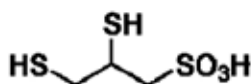
Kelatacijska terapija zasniva se na unošenju u organizam onih tvari koje će vezati ion Hg^{2+} , a to znači da na temelju kemizma živinih spojeva to trebaju biti tvari koje zadovoljavaju kriterij tiofilnosti. Protuotrovi, u ovim slučajevima su ligandi - spojevi koji se vežu za katione metala (poput klijesta raka) dajući koordinacijske spojeve ili komplekse (*Filipović i sur., 1995.*); (izlučuju se urinom). Molekule koje djeluju u primjeni kelatacijske terapije ponajčešće sadrže već spomenute tiolne skupine s kojima živa stvara jaku kovalentnu vezu, a nastali kompleks izlučuje se iz organizma urinom što vrlo često kao popratne pojave ima nefrološke učinke – oštećenja bubrega. Kelatacijska terapija provodi se infuzijom ili hemodijalizom.

Najpoznatiji ligandi (slika 7) koji lako kelatiraju živu su: d-penicilamin (metalkaptaza), dimerkaprol (BAL), dimerkaptopropan sulfonat (DMPS) i dimerkaptosukcinska kiselina (DMSA), a kelatni kompleksi se odlikuju velikom stabilnošću.

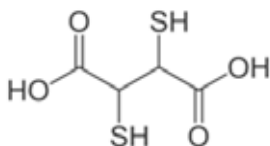
DMPS u SAD-u je klasificiran prema FDA (Food and Drug Administration - Američka agencija za hranu i lijekove); (Food and Drug Administration: <http://www.fda.gov>) 1992. godine kao eksperimentalan i potencijalno opasan lijek, između ostalog je istraživanjima dokazano da može uzrokovati SJS sindrom (Stevens-Johnson sindrom) koji se opisuje kao bolest sluznice i kože kada imunitet oslabi, a prisutna je velika količina lijekova u organizmu.

Dimerkaprol (BAL) potencijalno je otrovan i nije učinkovit kod kroničnog trovanja organometalnim živinim spojevima kao što su fenilživini ili alkilživini spojevi, ali zato stvara stabilne kelate s anorganskom živom. U organizam se unosi intravenozno te se mora pažljivo dozirati.

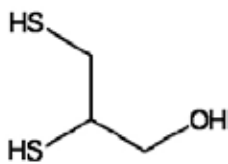
Dimerkaptosukcinska kiselina (DMSA) je bezbojna kruta tvar koja sadrži dvije karboksilne i dvije tiolne skupine gdje se preko tiolnih skupina veže na metal koje kod kompleksiranja ioniziraju.



dimerkaptopropan sulfonat (DMPS)



dimerkaptosukcinska kiselina (DMSA)



dimerkaprol (BAL)

Slika 7. Strukturne formule odabranih liganada u kelatacijskoj terapiji pri trovanju živom

Figure 7. Structural formulas of selected ligands in chelation therapy in mercury poisoning

U usporedbi s drugim kelatirajućim tvarima, DMSA je dala najbolje rezultate pri akutnom trovanju živom gdje se izlučivanje žive povećavalo s vremenom u urinu.

Nakon eksperimenata na miševima koji su bili izloženi metilživom zaključeno je da je DMSA bila najučinkovitija u uklanjanju iz krvi, jetara, mozga, slezene, pluća, debelog crijeva, kostiju i ponajviše žive iz bubrega. Niti jedna druga tvar nije pronađena koja bolje uklanja živu iz mozga od DMSA. Ima i dodatnu prednost uporabe jer se može uzimati u kapsulama.

Prema FDA, 1992. godine DMSA je klasificiran kao siguran lijek i može se kupiti u ljekarnama bez recepta.

ZAKLJUČAK

Živa je teški metal opasan za čovjeka i u malim količinama toksičan. Danas se pokušava smanjiti proizvodnja i upotreba žive na najmanju moguću mjeru. EPA (Organizacija za zaštitu okoliša u SAD-u); (Environmental Protection Agency: <http://www.epa.gov/>) odlučila je koja

količina žive smije biti prisutna u vodi za piće. Za živu najveća dopuštena koncentracija je 0,001 mg/l Hg.

Godine 2007. EU je potpuno zabranila proizvodnju termometara i barometara koji sadrže živu, a u Norveškoj je od 2009. godine zabranjen uvoz, izvoz i proizvodi koji sadrže taj isti element.

Dana 1. travnja 2010. objavljena je nova lista opasnih kemikalija čiji promet je zabranjen, odnosno ograničen (N.N., br. 39/10.) u kojoj za živu stoji:

»1. Ne smije se stavljati u promet:

- (a) u toplomjerima;
- (b) u drugim mjernim uređajima namijenjenim za slobodnu prodaju (primjerice u manometrima, barometrima, sfigmomanometrima, termometrima i toplomjerima).

2. Ograničenje iz stavka 1. ne važi za mjerne uređaje koji su bili u uporabi prije 3. travnja 2009. Međutim, može se ograničiti ili zabraniti stavljanje u promet takvih mjernih uređaja.

3. Ograničenje iz stavka 1.(b) ne primjenjuje se na:

- (a) mjerne uređaje koji su 3. listopada 2007. stariji od 50 godina;
- (b) barometre (osim barometara obuhvaćenih točkom (a) do 3. listopada 2010.);

Potrebno je preispitati dostupnost pouzdano sigurnijih tehnički izvedivih i ekonomičnih alternativa za živine sfigmomanometre i druge mjerne uređaje koji se koriste u svrhe skrbi za zdravlje i druge profesionalne i industrijske svrhe. Na temelju toga preispitivanja ili čim nove informacije o pouzdano sigurnijim alternativama za sfigmomanometre i druge mjerne uređaje koji sadrže živu postanu dostupne, po potrebi će se proširiti ograničenja iz stavka 1. na sfigmomanometre i druge mjerne uređaje koji se koriste u svrhe skrbi za zdravlje i druge profesionalne i industrijske svrhe, kako bi se uporaba žive u mjernim uređajima postupno ukinula kad god je to tehnički izvedivo i ekonomično.“

LITERATURA

Baird, C.: *Environmental chemistry*, University of Western Ontario, W.H. Freeman and Company, New York, 2000.

Emsley, J.: *Vodič kroz elemente*, Izvori, Zagreb, 2005.

Environmental Protection Agency. Dostupno na: <http://www.epa.gov/>, pristupljeno 15.10.2010.

Filipović, I., Lipanović, S.: *Opća i anorganska kemija*, Školska knjiga, Zagreb, 1995.

Food and Drug Administration. Dostupno na: <http://www.fda.gov/>, pristupljeno 25.8.2010.

Gerstner, H.B., Huff, J.A.: Clinical toxicology of mercury, *Journal of Toxicology and Environmental Health*, part A, 2, 1997., 491-526.

Grdenić, D.: *Živa, Tehnička enciklopedija*, ur. XXX, 1987.

Mercury in the Environment. Dostupno na: <http://www.usgs.gov/themes/factsheet/146-00>, pristupljeno 20.9.2010.

Plavšić, F.: *Knjiga o toksikologiji: Bojite li se otrova?* Dostupno na: http://www.otrovno.com/book/_HZT_Source/Knjiga/magazin.html; Hrvatski institut za toksikologiju, pristupljeno 17.9.2010.

Raos, N.: Liječenje živom u povijesti medicine, *Pregledni radovi*, 63, 2007., 7-8, 453-463.

Raos, N.: *Metali života - metali smrti*, Školska knjiga, Zagreb, 2008.

Springer, O. P., Springer, D.: *Otrovani mo-drozeleni planet, priručnik iz ekologije*, Meridijani, Zagreb, 2008.

CHEMICAL ASPECTS OF THE ECOTOXICOLOGY OF MERCURY AND ITS COMPOUNDS

SUMMARY: The extreme toxicity of mercury in its many forms renders the understanding of its chemistry a matter of utmost importance.

High mercury toxicity is less connected with its elementary form than with its inorganic salts or organomercury compounds. The three chemical forms vary in effects due to differences in their absorption and metabolism, among other factors. The toxicity of its elementary form is connected with inhalation of mercury vapours, not ingestion of liquid mercury. Aside from the type of chemical compound, the main factor affecting mercury toxicity is its oxidation state (+I or +II). The inorganic compounds of mercury(II) are basically more toxic than mercury(I) compounds due to their better water solubility and absorption in the gastrointestinal tract. Furthermore, the Hg₂⁺ ion exhibits remarkable tendency for complex formation, as opposed to the mercury(I) ion, which exists only as Hg₂²⁺ cation. Toxicity of organomercury compounds, and especially of its alkyl and aryl derivatives, is based on lyophilicity (which enables easy transport through brain membranes) as well as thiophilicity (formation of strong Hg-S bonds with -SH amino acid groups while inhibiting the protein function in the body).

Organomercury compounds are very strong poisons of the first category.

The use of mercury in instruments such as thermometers, barometers, etc. has been forbidden in the Republic of Croatia since April 2010.

The knowledge about mercury and its compounds is a basis for understanding intoxication modes, but at the same time brings effective detoxication processes based on chelation therapy. The quality of law regulations can be based only on deep understanding of the fundamental chemical behaviour of mercury and its compounds.

Key words: *mercury and its compounds, toxicity, ecological accidents, antidotes, laws and regulations*

Subject review

Received: 2010-11-03

Accepted: 2010-11-29