

Přednáška č. 3
Anorganické plynné polutanty, těžké
kovy, č. 1

Znečištění ovzduší

Table 4.2 Principal Air Pollutants, Sources, and Effects

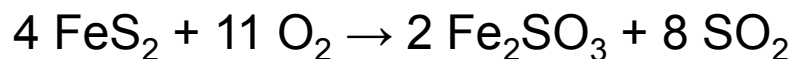
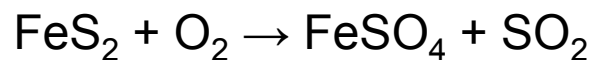
Pollutant	Sources	Significance
Sulfur oxides, particulates	Coal and oil power plants	Main component of acid deposition
	Oil refineries, smelters	Damage to vegetation, materials
	Kerosene heaters	Irritating to lungs, chronic bronchitis
Nitrogen oxides	Automobile emissions	Pulmonary edema, impairs lung defenses
	Fossil fuel power plants	Important component of photochemical smog and acid deposition
Carbon monoxide	Motor vehicle emissions	Combines with hemoglobin to form carboxyhemoglobin, poisonous Asphyxia and death
	Burning fossil fuels	
	Incomplete combustion	
Carbon dioxide	Product of complete combustion	May cause "greenhouse effect"
Ozone (O ₃)	Automobile emissions	Damage to vegetation
	Photochemical smog	Lung irritant
Hydrocarbons, C _x H _y	Smoke, gasoline fumes	Contributes to photochemical smog
	Cigarette smoke, industry	Polycyclic aromatic hydrocarbons, lung cancer
	Natural sources	
Radon	Natural	Lung cancer
Asbestos	Asbestos mines	Asbestosis
	Building materials	Lung cancer, mesothelioma
	Insulation	
Allergens	Pollen, house dust	Asthma, rhinitis
	Animal dander	
Arsenic	Copper smelters	Lung cancer

Anorganické plyny

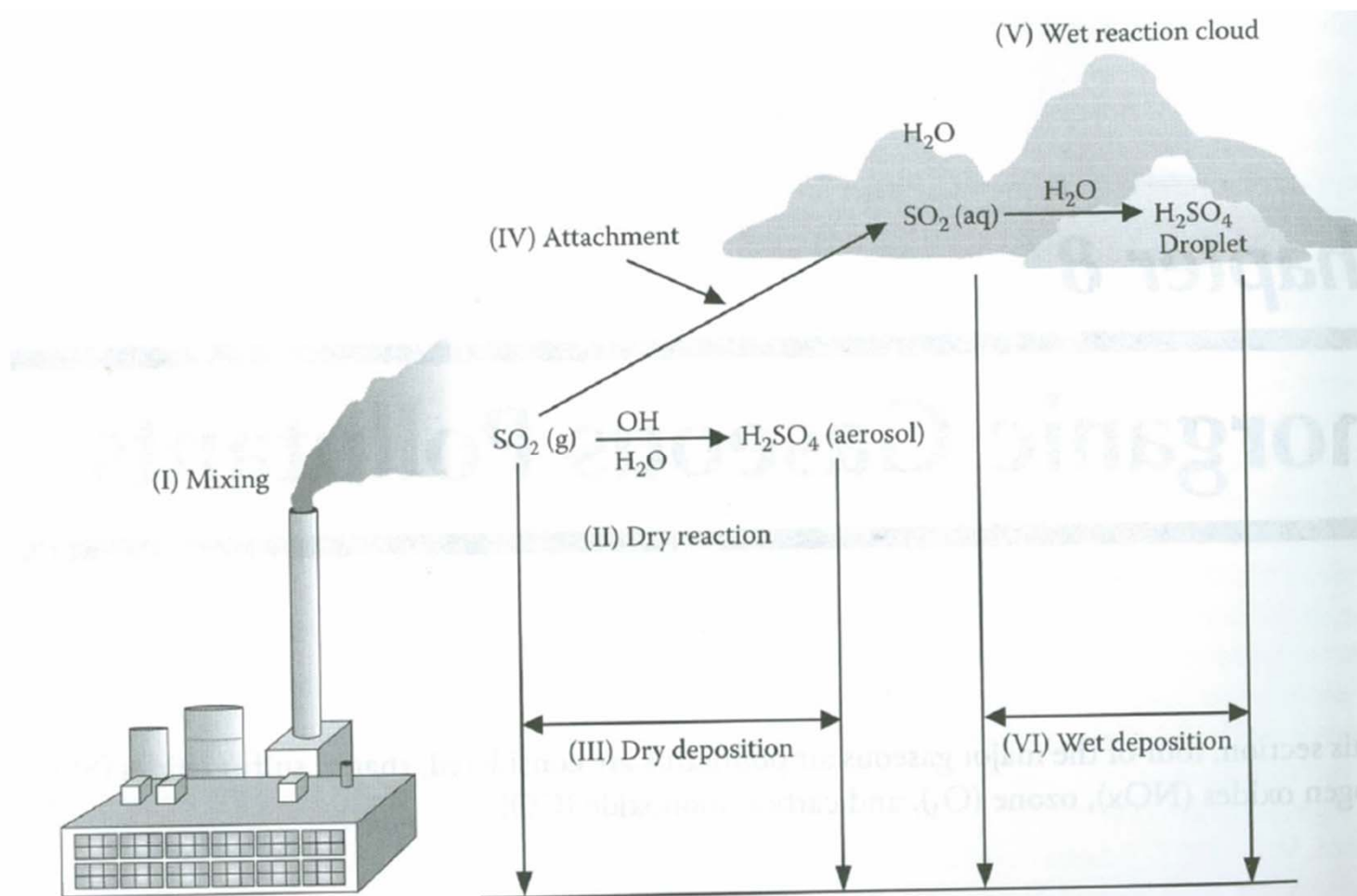
- **oxidy síry;**
- **oxidy dusíku;**
- **ozón;**
- **oxid uhelnatý;**

Oxidy síry

- SO_2 , SO_3 ;
- vzhledem k produkovánému množství lze SO_2 považovat za nejrozšířenější a nejnebezpečnější plynný polutant;
- základním zdrojem SO_2 je spalování uhlí a ropy;
- uhlí obsahuje 0,3 – 7% síry v anorganické i organické formě;
- ropa obsahuje 0,2 – 1,7% síry v organické formě;
- nejvýznamnější příměsí uhlí s obsahem síry je pyrit (FeS_2)



Oxidy síry



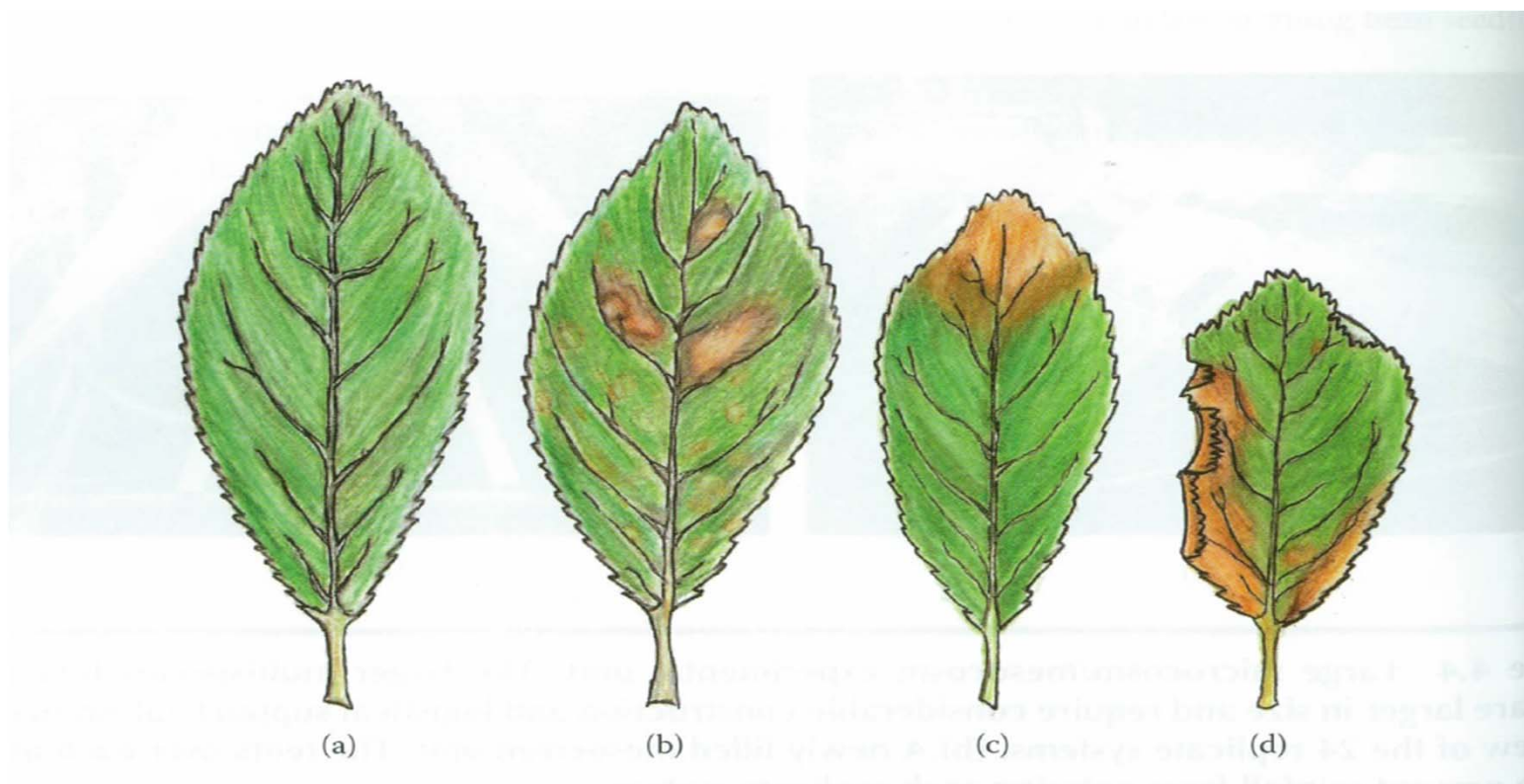
Oxidy síry

Účinky na rostliny:

- do těla rostlin SO_2 se dostává zejména průduchy;
- množství je ovlivněno jak stavem průduchů, tak dalšími faktory – světlo, teplota, vlhkost, rychlost proudění vzduchu;
- SO_2 v listech negativně ovlivňuje fotosyntézu i respiraci; ve vyšších koncentracích způsobuje makroskopicky detekovatelné poškození listů;
- působí negativně zejména na buňky listového parenchymu – tvoří ve vodném prostředí anorganické ionty (SO_3^{2-} , HSO_3^-), které jsou vysoce reaktivní;
- tvorba těchto reaktivních forem může být urychlena dalšími faktory (enzymaticky – peroxidázy, kovy, UV zářením);
- spolu se superoxidovým radikálem mohou tyto reaktivní formy přispívat ke vzniku dalších typů volných radikálů a poškozovat buňky;

Oxidy síry

Účinky na rostliny:



Oxidy síry

Účinky na živočichy:

- dráždivý plyn – oči, plicní tkáň;
- v reálných koncentracích nemá akutní toxické účinky;
- v koncentracích cca 100x vyšších je akutně toxický pro malé savce – krvácení do plic, plicní edém;
- dlouhodobá expozice 10 ppm (28,6 mg/m³)- řada nespecifických účinků – poškození nosní sliznice, poškození plicního epitelu, hyperplazie, ztráta srsti, snížený váhový přírůstek, degenerace myokardu, zrychlení stárnutí organismu;
- citlivost zvířat se zvyšuje při vysoké vlhkosti a přítomnosti polétavého prachu – důsledek působení kyseliny sírové a síranů přítomných v pevné fázi – často dráždivé účinky;

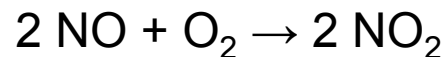
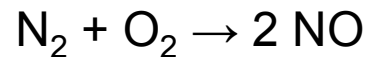
Oxidy síry

Účinky na člověka:

- v koncentracích přes 5 ppm zrychluje frekvenci dýchání, snižuje objem výměny plynů, bronchokonstrikce; akutní účinek rychle odeznívá;
- pro účinek jsou opět významné interakce s dalšími složkami ovzduší – voda, jemné a ultrajemné částice polétavého prachu;
- citlivost může být vyšší u některých onemocnění – např. astma;
- může v relativně nízkých koncentracích ovlivňovat srdeční funkce – pravděpodobně prostřednictvím vegetativního nervstva;

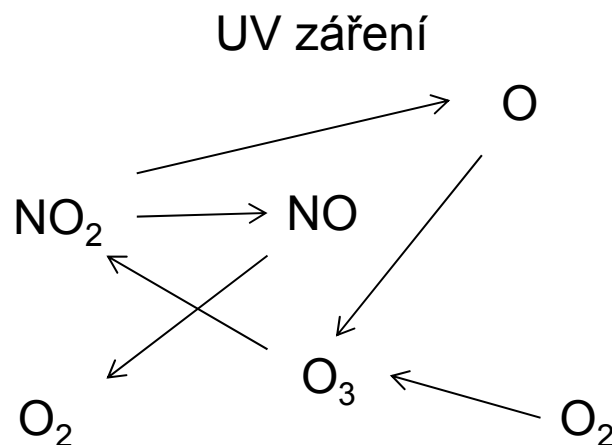
Oxidy dusíku

- v ovzduší může být přítomno více forem oxidů dusíku;
- z hlediska rozšíření a toxicity je však sledován zejména vliv NO₂;
- významným zdrojem je automobilová doprava;
- oxidy dusíku hrají významnou roli v tvorbě troposférického ozónu



Oxidy dusíku

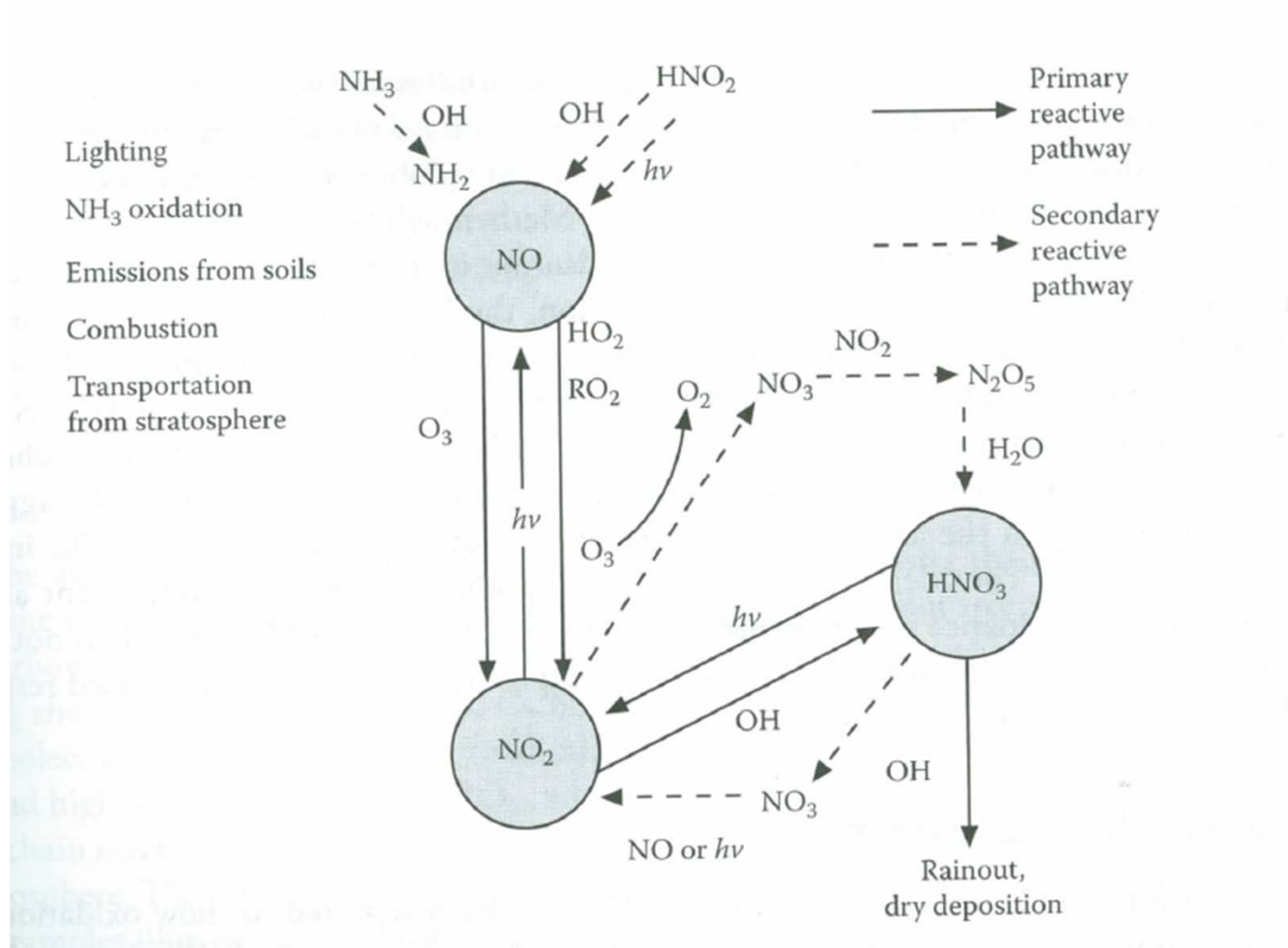
Fotolytický cyklus NO_2



W.G. Landis a kol., 2011, Introduction to Environmental Toxicology

- v ovzduší může být přítomno více forem oxidů dusíku;
- z hlediska rozšíření a toxicity je však sledován zejména vliv NO_2 ;
- významným zdrojem je automobilová doprava;

Oxidy dusíku



Oxidy dusíku

Účinky na rostliny:

- do těla rostlin NO_x se dostává zejména průduchy;
- NO je méně ve vodě rozpustný ve vodě – proto rostliny lépe absorbují NO_2 ;
- podobně jako SO_2 , NO_2 negativně ovlivňuje fotosyntézu i respiraci; obecně je akutně toxický v mnohem vyšších koncentracích, ale jeho účinky na fotosyntézu se mohu projevit i při nižších hladinách;
- NO_2 negativně ovlivňuje funkci chloroplastů – může souviset s tvorbou čpavku; může ovlivnit i biosyntézu lipidů, oxidaci nenasycených mastných kyselin a peroxidázovou aktivitu;

Oxidy dusíku

Účinky na živočichy a člověka:

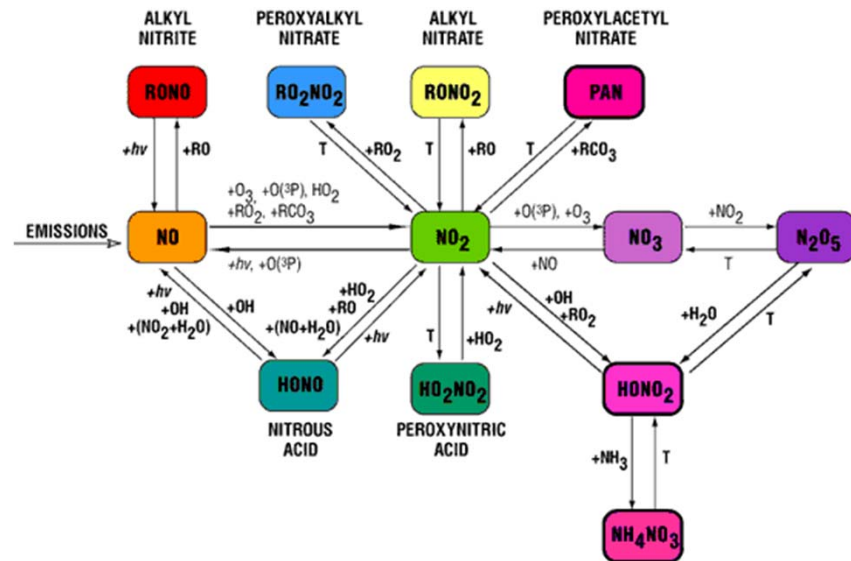
- ve vysokých koncentracích toxické účinky na plicní tkáň;
- v plicích je přeměňován na dusitanové a dusičnanové ionty, které rychle přecházejí do krve;
- může přispívat k tvorbě methemoglobinu, ovlivnit složení krve (snížení hladiny hemoglobinu, leukocytóza, snížení fagocytární aktivity);
- jeho koncentrace mohou být lokálně zvýšené v budovách – respirační problémy u malých dětí;
- může přispívat k oxidaci lipidů v plicní tkáni;
- řada zdravotních efektů může být skrytá – součást znečištění ovzduší produkty spalování

Oxidy dusíku

Oxidy dusíku jsou významnými složkami **fotochemického smogu**.

Ten dále zahrnuje:

- volatilní organické sloučeniny;
- přízemní ozón;
- aldehydy;
- další plyny;
- produkty jejich reakcí;



Zdroj: <http://mtweb.mtsu.edu/nchong/Smog-Atm1.htm>



Zdroj: http://en.wikipedia.org/wiki/File:AerialViewPhotochemicalSmogMexicoCity_2.jpg

Ozón

- nejvýznamnějším zdrojem ozónu jsou chemické reakce probíhající ve fotochemickém smogu;
- rozklad NO_2 na NO a atomární kyslík; O reaguje s dalšími typy volných radikálů a vzniká tak nadbytečný ozón;

Ozón

Účinky na rostliny:

- ozón je nejvýznamnější plynný fytotoxický polutant;
- má především komplexní účinky na metabolismus rostlin;
- jak ozón, tak jeho reaktivní produkty mohou oxidovat –SH skupiny proteinů a tak významně ovlivnit např. aktivitu enzymů;
- řada enzymů podílejících se na metabolismu cukrů je inhibována ozónem;
- přítomnost ozonu také negativně ovlivňuje metabolismus lipidů;

Ozón

Účinky na živočichy a člověka:

- dráždění očí a dýchací soustavy; bolesti hlavy, pálení v krku;
- chronická expozice může vést k dlouhodobému poškození plicní tkáně, vč. bronchitidy, plicní fibrózy, zhoršení infekčních onemocnění;
- dlouhodobé působení může také vyústit v jistou formu adaptace;
- mechanismus působení – reakce s biologickými makromolekulami – proteiny (vč. reakcí s –SH skupinami), nenasycené mastné kyseliny, NADH/NAPDH, glutathion;

Oxid uhelnatý

- hlavním zdrojem je doprava a průmyslové zdroje;
- hlavní ohrožené skupiny představují především zaměstnanci rizikových provozů a osoby pohybující se v prostředí s intenzívní aut. dopravou;
- hlavním mechanismem účinku je kompetice s O_2 o vazbu na hemoglobin – CO má > 200x vyšší afinitu; vedle toho také blokuje funkce alveolárních makrofágů (oslabení imunity);
- CO je také schopen se vázat na další proteiny, především myoglobin, cytochrom c oxidázu, cytochromy P450

Těžké kovy

- znečištění životního prostředí těžkými kovy představuje celosvětový problém;
- mezi hlavní rizikové látky patří především sloučeniny olova, rtuti, arzenu, chrómu, zinku a mědi;
- **z hlediska toxicity jsou za nejvýznamnější polutanty považovány především Pb, Cd a Hg;**
- některé další kovy např. Cr^{VI} , Ni^{II} , As^{III} nebo As^{V} mohou být významnými karcinogenními polutanty;

Olovo

- představuje jeden z klasických kovů využívaných v průmyslu – např. v USA se roční množství olova uvolněného do životního prostředí v důsledky průmyslové výroby odhaduje až na 600 000 tun;
- do nedávné doby byla významným zdrojem také automobilová doprava – olovnatý benzín;
- vzhledem ke jeho toxicitě pro člověka může znečištění olovem představovat významný lokální problém

Olovo

Zdroje a rozšíření:

- hlavním zdrojem Pb v ovzduší bylo používání olovnatého benzínu (tetraethylolovo); po skončení jeho používání hladina Pb v ovzduší ve vyspělých státech značně klesla;
- lokálně může být zvýšená hladina v povrchových vodách;
- významným zdrojem byla kontaminovaná potrava;
- dlouhodobě významná byla depozice Pb do půdy, především v okolí frekventovaných silnic;

Olovo

Toxické účinky:

- negativní účinky na klíčení semen některých druhů rostlin;
- otravy ptáků v důsledku požití olověných broků;
- Pb je systémový jed, který negativně ovlivňuje celou řadu orgánů; mezi projevy akutní/chronické otravy patří nevolnost, anorexie, bolesti břicha, ztráta váhy, anémie, dysfunkce ledvin, bolesti svalů a kloubů;

Olovo

Toxické účinky:

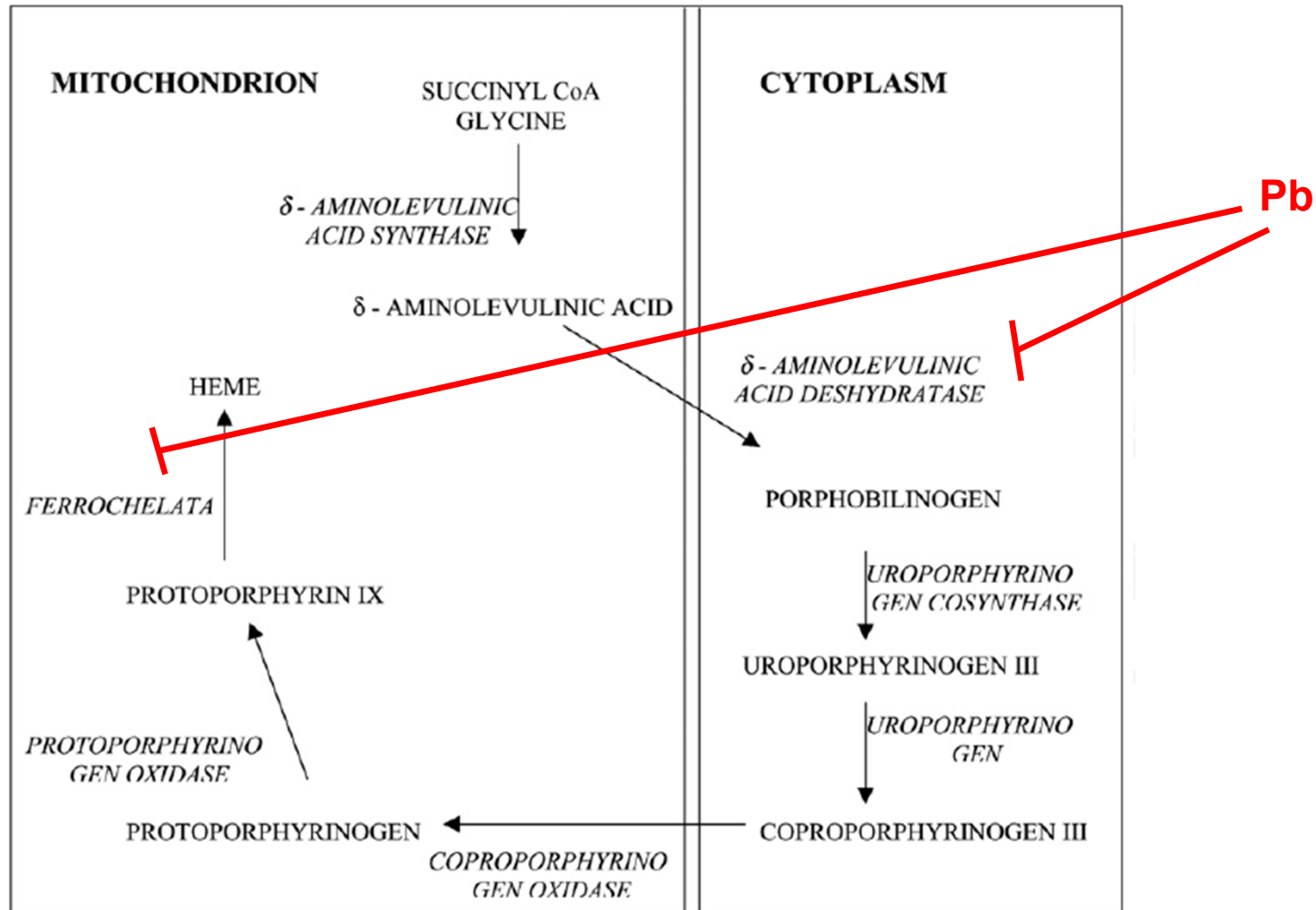
- negativně postihuje centrální nervový systém – encefalopatie, záchvaty;
- velké množství Pb se ukládá v kostech, odkud může být znovu uvolňováno do systémového oběhu;
- jak anorganické tak organické sloučeniny olova způsobují nádory u experimentálních zvířat – u člověka neprokázáno;
- vzhledem k vysoké afinitě vůči –SH skupinám může inhibovat aktivitu enzymů s SH skupinou v aktivním místě – např. adenylátcykláza, aminotransferázy;

Olovo

Toxické účinky:

- vzhledem k podobným vlastnostem Pb^{2+} a Ca^{2+} může ovlivňovat procesy řízené Ca^{2+} - přenos signálu na synapsích, respirace v mitochondriích;
- Pb může interagovat s nukleovými kyselinami;
- Pb má negativní vliv na tvorbu erytrocytů – je to dáno jeho schopností blokovat syntézu hemu;

Olovo



Kadmium

- kov často využívaný ve slitinách s železem, mědí a bronzem – anti-korozivní účinky; barviva; chemická výroba;
- zdrojem expozice – kontaminovaný vzduch, voda a potrava;
- zdroje zahrnují dolování, zpracování kovů, recyklační zařízení, fungicidy a herbicidy, cigaretový kouř;
- tabákové výrobky představují velmi významný zdroj Cd (jedna cigareta obsahuje až 2 mg Cd);
- řada vodních zdrojů je kontaminována Cd; podobně čistírenské kaly obsahují velké množství Cd, které se může akumulovat v zemědělských plodinách;

Kadmium

Toxické účinky na rostliny:

- rostliny mohou snadno akumulovat Cd, které má řadu fytotoxických účinků – chloróza, inhibice fotosyntézy, nekróza listů, snížená klíčivost a omezený růst kořenů a dopad na vývoj semenáčků;
- Cd je účinný inhibitor řady rostlinných enzymů, negativně ovlivňuje fotofosforylaci, tvorbu ATP a elektronový transport v mitochondriích;

Kadmium

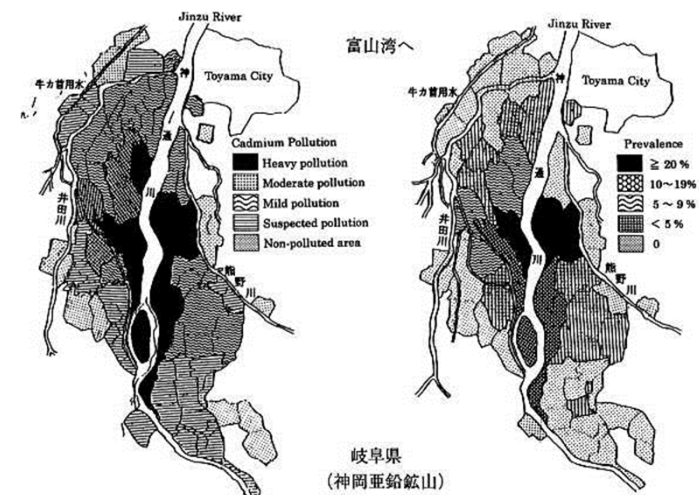
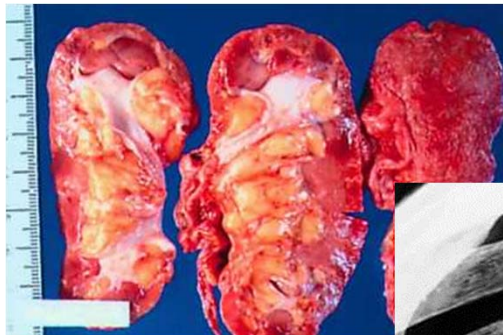
Toxické účinky na člověka a živočichy:

- Cd je toxické již v malých dávkách; jako toxické se projevují denní dávky ~ 300 mikrog; akutní otrava Cd – nemoc itai-itai – 600-1000 mikrog/den (japonští zemědělci otrávení rýží kontaminovanou důlní vodou);
- Cd je embryotoxické; při požití způsobuje poškození GIT, zvracení, jaterní dysfunkce, poškození ledvin
- absorbované Cd se šíří navázané na albumin, v játrech na metallothioneiny; může se ukládat i v ledvinách a svalech; je vysoce perzistentní;
- i v živočišných tkáních inhibuje řadu enzymů – alkalická fosfatáza, ATPázy – vazba na –SH skupiny, vytěsňování Zn^{2+} z aktivních center enzymů;

Kadmium

Nemoc itai-itai:

- jedna ze 4 „japonských nemocí ze znečištěného prostředí“;
- prefektura Tojama – od začátku 1. do konce 2. světové války – znečištění říčních toků důlními vodami – rozsáhlá kontaminace těžkými kovy;

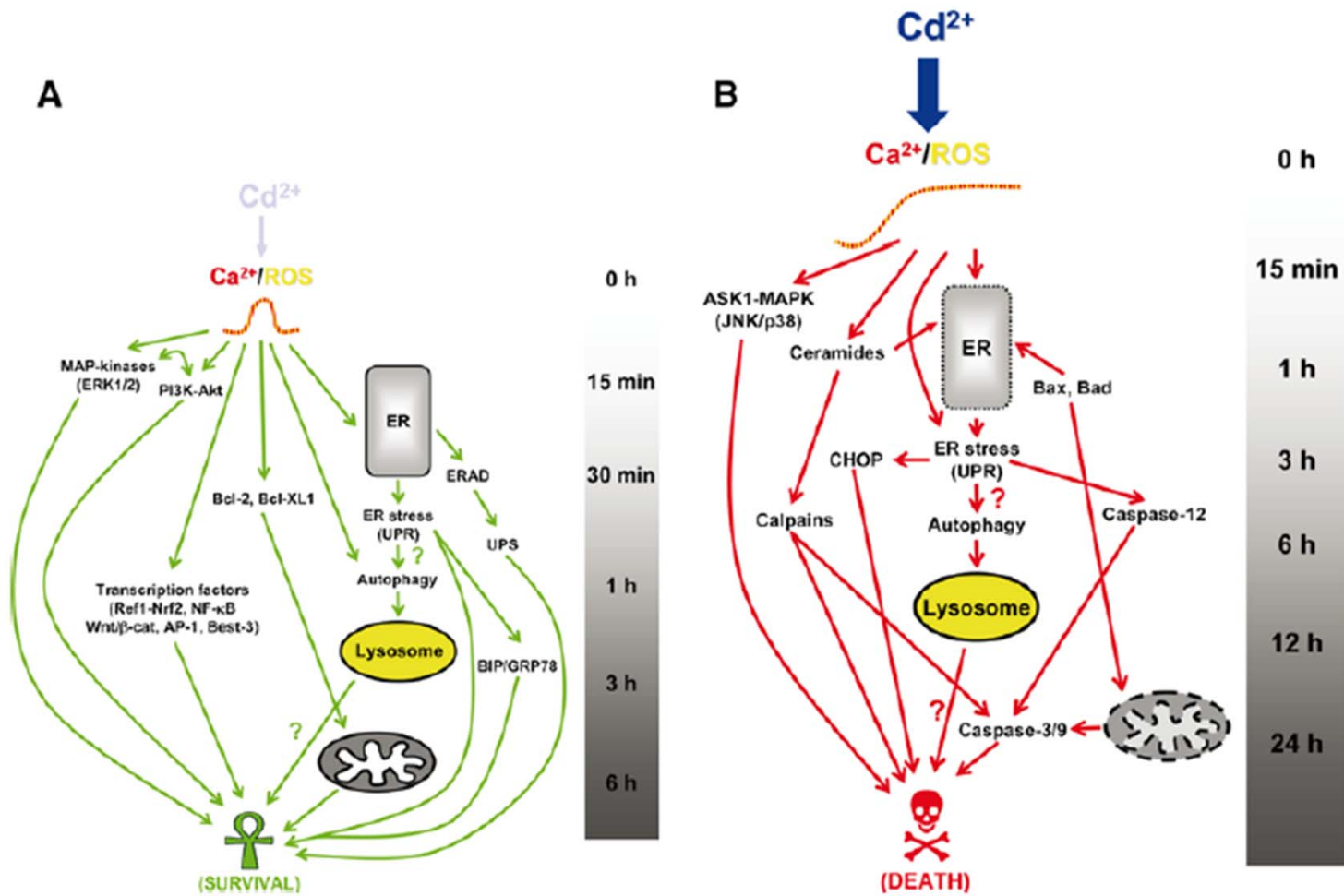


Kadmium

Toxické účinky na člověka a živočichy:

- Cd ovlivňuje metabolismus vápníku - zeslabení kostní hmoty;
- Cd má předpokládané karcinogenní účinky;
- vysoké dávky Cd^{2+} mohou narušovat Ca^{2+} signalizaci;
- podobně jako další těžké kovy může přispívat k oxidativnímu stresu – vedle tvorby ROS může také negativně ovlivňovat antioxidační enzymy;

Kadmium



Rtuť

- kov často využívaný v chemickém průmyslu – sloučeniny Hg jako katalyzátory, elektrotechnika; barviva; pesticidy;
- zdrojem expozice – kontaminovaný vzduch, voda a potrava;
- zdroje zahrnují dolování, zpracování rudy, průmyslový odpad, spalování;

Rtuť

Toxické účinky:

- fytotoxicita: Hg má toxické účinky, které jsou závislé na druhu rostliny; snížená klíčivost a omezený růst kořenů a dopad na vývoj semenáčků;
- sladkovodní a mořské organismy jsou obvykle více exponovány Hg než terestrické organismy – akumulace zejména v dravých rybách, hlavně ve formě methylrtuti;
- divocí ptáci akumulují Hg zejména ledvinách a játrech – hladiny Hg v organismu u nich korelují se sníženou reprodukcí; jedním ze zdrojů je ošetřené osivo;

Rtuť

Toxické účinky na člověka:

- expozice zejména z ryb, mořských plodů a částečně i červeného masa;
- toxické účinky jsou opět známy z Japonska – dva případy rozsáhlých otrav methylrtutí (Minamata, Niigata) – Minamata disease; v důsledku kontaminace řek a pobřeží průmyslovým odpadem – akumulace methylrtuti v rybách a mušlích – otrava n 1000 obětí; kritická kontaminace – 300 mg/den; na rozdíl od Cd se Hg rychleji vylučuje z organismu;
- neurotoxicita – ataxie, necitlivost končetin, slabost svalů, poškození zraku, sluchu a mluvy;
- vysoké hladiny – psychické poruchy, paralýza, koma, smrt;

Rtuť

Toxické účinky na člověka:

- citlivost závisí na věku – zvláště citlivý je vyvíjející se mozek plodu a novorozence – psychomotorické poruchy;
- největší nebezpečí – Hg páry;
- chronické otravy – slinění a žízeň, podráždění GIT, bolesti břicha, anémie, poškození ledvin;

Rtuť

Mechanismus toxického působení:

- podobně jako Pb a Cd působí Hg především jako inhibitor enzymů;
- Hg ve formě methylrtuti snadno reaguje s –SH skupinami;
- Hg narušuje metabolismus Na a K, blokuje aktivní transport do buněk, může poškozovat mitochondrie a mít genotoxické účinky (narušení mitózy);
- Hg se váže na metallothioneiny v ledvinách – částečná ochrana organismu, ale zvýšené dávky – morfologické poškození ledvin;
- selen, vitamín E – protektivní účinky;