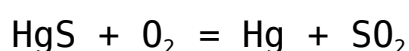
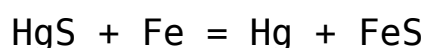


Związki rtęci i ich toksyczność

W przyrodzie jest pierwiastkiem dość rzadkim. Występuje zarówno w stanie rodzimym jak i związanym. Głównym źródłem rtęci jest minerał o nazwie cynober HgS . Minerał ten poddaje się flotacji w celu wzbogacenia w siarczek rtęci. Następnie praży się siarczek rtęci w strumieniu powietrza i kondensuje wydzielone pary rtęci:



Stosuje się także ogrzewanie cynobru z opiłkami żelaza:

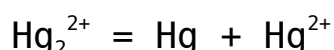


Surową rtęć filtruje się i przemywa rozcieńczonym kwasem azotowym (w celu usunięcia zanieczyszczeń w postaci metali nieszlachetnych). Zanieczyszczenia metalami szlachetnymi usuwa się przeprowadzając destylację w próżni [9,15].

Rtęć jest zaliczana do metali półszlachetnych. W temperaturze pokojowej jest odporna na działanie tlenu, wody, ditlenku węgla, ditlenku siarki, chlorowodoru, fluorowodoru, siarkowodoru i amoniaku, reaguje natomiast z fluorowcami i siarką elementarną, a w podwyższonej temperaturze z tlenem. Nie ulega działaniu kwasów nieutleniających, natomiast rozтворя się w kwasie azotowym (V) i gorącym, stężonym kwasie siarkowym (VI). Rtęć już w temperaturze pokojowej rozpuszcza wiele metali (Na, Zn, Cu, Mn) tworząc tzw. amalgamaty. Reaguje z wieloma związkami organicznymi tworząc związki metaloorganiczne [9,15].

Rtęć tworzy związki na +1 i +2 stopniu utlenienia. W związkach rtęci (I) występuje dimeryczny jon Hg_2^{2+} zawierający kowalencyjne wiązania $\text{Hg} - \text{Hg}$. Ponieważ potencjały standardowe

układów Hg^{2+}/Hg i Hg^+/Hg są do siebie zbliżone, a więc podczas otrzymywania związków Hg(I) ustala się równowaga:



Wartość stałej równowagi reakcji dysproporcjonowania wynosi 0,01, co oznacza, że rtęć (I) jest stosunkowo trwała w roztworze, jednakże w wyniku reakcji strącania lub tworzenia kompleksów, równowaga ulega przesunięciu na korzyść produktów.

Do najważniejszych związków rtęci (I) zalicza się połączenia z fluorowcami o wzorze ogólnym Hg_2X_2 , gdzie $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ i kwasami tlenowymi np.: $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, Hg_2SO_4

Większość związków rtęci (II) ma kowalencyjną strukturę, stąd są na ogół trudno rozpuszczalne. Rtęć (II) tworzy liczne i trwałe kompleksy, jest mało reaktywna w roztworach wodnych. Związki z fluorowcami wykazują dużą lotność, lepiej rozpuszczają się w rozpuszczalnikach organicznych, niż w wodzie. W roztworach wodnych tworzą z nadmiarem jonów halogenkowych trwałe jony kompleksowe. Inne ważne związki rtęci (II) to: tlenek HgO , sole kwasów tlenowych np. $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, HgSO_4 , zasadowe sole i związki zawierające azot np.: HgNH_2Cl , Hg_2NOH (zasada Millona) i związki kompleksowe [17].

Rtęć także tworzy bardzo ważną grupę związków metaloorganicznych typu RHgX , RHgR' w których R i R' to rodniki alkilowe lub aryłowe. Połączenia RHgX są trwałe i nie dysocjują w wodzie, ani w słabych kwasach i zasadach. Jony rtęci (II) mogą tworzyć wiele trwałych kompleksów z białkami i innymi związkami, głównie zawierającymi grupy sulfhydryłowe – [17].

Toksyczność rtęci zależy od formy w jakiej występuje. Rtęć pierwiastkowa w postaci ciekłej jest raczej obojętna i nietrująca, natomiast jej pary są silnie toksyczne. Jony rtęci (I-wartościowe) charakteryzują się raczej niską toksycznością,

w przeciwieństwie do jonów dwuwartościowych. Naj-bardziej niebezpieczne są związki rtęcioorganiczne w szczególności metylo-rtęć, które są rozpuszczalne w tłuszczach szczególnie we frakcjach lipidowych i tkance mózgowej. Związki dialkilowe rtęci wykazują mniejszą toksyczność, lecz mogą przechodzić w alkilortęć w kwaśnym środowisku [15]. Podstawowe grupy związków rtęci można ze względu na stopień toksyczności ustawić w następującym szeregu.

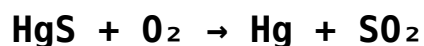
Związki metylortęciowe i etylortęciowe → Pary rtęci metalicznej → Sole nieorganiczne → Związki fenylortęciowe i metoksyetylortęciowe [17].

Jasne. Poniżej ta sama wersja bez linków i odnośników internetowych.

Związki rtęci i ich toksyczność

Rtęć należy do pierwiastków występujących w skorupie ziemskiej w stosunkowo niewielkich ilościach. Może pojawiać się zarówno w stanie rodzimym, jak i w postaci związków chemicznych, przy czym najważniejszym jej minerałem jest cynober, czyli siarczek rtęci(II) HgS . Cynober występuje przede wszystkim w postaci czerwonej i od czasów starożytnych był wykorzystywany również jako pigment. Przemysłowe otrzymywanie rtęci opierało się przede wszystkim na przerobie rud zawierających ten minerał.

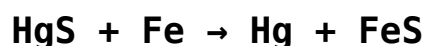
Po wydobyciu ruda może zostać poddana wzbogacaniu, a następnie prażeniu w obecności powietrza. Podczas ogrzewania siarczek rtęci reaguje z tlenem, a powstająca rtęć przechodzi do fazy gazowej. Po ochłodzeniu pary ulegają kondensacji:



Proces ten wymaga szczególnej kontroli ze względu na wysoką toksyczność par rtęci i możliwość emisji tego pierwiastka do środowiska. Rtęć nie ulega bowiem degradacji w takim znaczeniu jak większość związków organicznych. Raz uwolniona może

uczestniczyć w obiegu między atmosferą, wodą, osadami i organizmami żywymi.

Inną znaną metodą otrzymywania metalu jest ogrzewanie siarczku rtęci z żelazem:



Żelazo ma większe powinowactwo do siarki, dzięki czemu wypiera rtęć z jej siarczku. Otrzymany metal może następnie wymagać oczyszczenia z innych pierwiastków. Historycznie wykorzystywano między innymi przemywanie odpowiednimi odczynnikami oraz destylację, wykorzystując stosunkowo dużą lotność rtęci w porównaniu z wieloma zanieczyszczeniami metalicznymi.

Rtęć, o symbolu chemicznym Hg i liczbie atomowej 80, jest metalem ciężkim. Jej najbardziej charakterystyczną cechą fizyczną jest występowanie w stanie ciekłym w temperaturze pokojowej. Ma srebrzystą barwę, dużą gęstość i stosunkowo wysokie napięcie powierzchniowe, dlatego rozlana tworzy charakterystyczne kuliste krople.

Jednocześnie nawet w temperaturze pokojowej rtęć powoli paruje. Cecha ta ma zasadnicze znaczenie toksykologiczne. Niewielka ilość rozlanego metalu może przez długi czas być źródłem niewidocznych i bezwonnych par, których wdychanie stanowi znacznie większe zagrożenie niż samo krótkotrwałe zetknięcie skóry z ciekłą rtęcią.

Pod względem chemicznym rtęć wykazuje stosunkowo niewielką reaktywność wobec wielu substancji. W temperaturze pokojowej nie reaguje gwałtownie z wodą i częścią rozcieńczonych kwasów nieutleniających. Reaguje natomiast z silnymi utleniaczami, między innymi kwasem azotowym, a w odpowiednich warunkach także z gorącym stężonym kwasem siarkowym. Łączy się z siarką i fluorowcami, tworząc odpowiednie siarczki i halogenki.

Charakterystyczną właściwością rtęci jest zdolność tworzenia

amalgamatów, czyli stopów lub układów zawierających rtęć i inne metale. Amalgamaty mogą powstawać między innymi z udziałem srebra, złota, cynku, sodu czy cyny. Zjawisko to znalazło zastosowanie techniczne, laboratoryjne, a historycznie także medyczne i górnicze.

Szczególnie ważne z punktu widzenia chemii i toksykologii jest jednak występowanie rtęci w różnych stopniach utlenienia i w różnych formach chemicznych. Najważniejsze są rtęć elementarna Hg^0 , związki rtęci(I), związki rtęci(II) oraz związki organiczne, przede wszystkim alkilortęciowe. Właśnie forma chemiczna w bardzo dużym stopniu decyduje o drodze wchłaniania, rozmieszczeniu w organizmie, zdolności przenikania przez bariery biologiczne oraz narządach najbardziej podatnych na uszkodzenie.

Związki rtęci(I)

Rtęć tworzy związki na +1 i +2 stopniu utlenienia. Charakterystyczną cechą związków rtęci(I) jest występowanie kationu dimerycznego Hg_2^{2+} , w którym dwa atomy rtęci są połączone wiązaniem $\text{Hg}-\text{Hg}$. Z tego względu zapis Hg^+ jest jedynie uproszczeniem formalnego stopnia utlenienia poszczególnych atomów.

Do najważniejszych związków tej grupy należy chlorek rtęci(I), Hg_2Cl_2 , znany tradycyjnie jako kalomel. Występują również bromek i jodek rtęci(I), a także odpowiednie sole kwasów tlenowych, na przykład azotan $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ i siarczan Hg_2SO_4 . Chlorek rtęci(I) był w przeszłości stosowany w medycynie, a obecnie spotyka się go między innymi w niektórych elektrodach odniesienia używanych w elektrochemii.

W roztworach związki rtęci(I) mogą uczestniczyć w reakcji dysproporcjonowania:



Położenie tej równowagi zależy od warunków środowiska

chemicznego. Strącanie trudno rozpuszczalnego produktu lub tworzenie bardzo trwałych kompleksów z jonami Hg^{2+} może powodować przesunięcie równowagi.

Nie należy jednak przyjmować prostego założenia, że wszystkie związki rtęci(I) są mało toksyczne. Toksyczność zależy od rozpuszczalności, dawki, drogi narażenia i przemian zachodzących w organizmie. Ogólnie znacznie ważniejsze toksykologicznie są dobrze przyswajalne postacie rtęci, ale również nieorganiczne związki tego pierwiastka mogą powodować poważne działania niepożądane, zwłaszcza wobec nerek i przewodu pokarmowego.

Związki rtęci(II)

Rtęć(II) tworzy znacznie większą liczbę trwałych związków. Należą do nich halogenki, tlenek rtęci(II), siarczki rtęci(II), azotan, siarczan oraz liczne związki kompleksowe.

Tlenek rtęci(II), HgO , może występować w odmianach różniących się barwą i rozdrobnieniem. Pod wpływem silnego ogrzewania rozkłada się do rtęci i tlenu.

Chlorek rtęci(II), HgCl_2 , określany dawniej jako sublimat, jest związkiem bardzo toksycznym i żrącym. W przeciwieństwie do trudno rozpuszczalnego kalomelu wykazuje znacznie większą dostępność biologiczną i może powodować ciężkie zatrucia. Dlatego dawne uproszczenie, według którego związki rtęci(II) jako grupa są na ogół trudno rozpuszczalne, nie jest wystarczająco dokładne – ich właściwości różnią się bardzo znacznie w zależności od anionu i struktury danego związku.

Jony Hg^{2+} mają duże powinowactwo do ligandów zawierających siarkę. Ma to szczególne znaczenie biologiczne, ponieważ wiele białek i enzymów zawiera grupy tiolowe, dawniej określane również jako sulfhydryłowe, $-\text{SH}$. Wiązanie rtęci z takimi grupami może zmieniać strukturę białek, hamować aktywność enzymów i zaburzać liczne procesy komórkowe.

Z tego względu toksyczność rtęci nie wynika wyłącznie z obecności metalu w organizmie. Istotne jest jego oddziaływanie z funkcjonalnymi grupami cząsteczek biologicznych i wynikające z tego zaburzenia metabolizmu komórkowego.

Nieorganiczne sole rtęci mogą działać żrąco na skórę, błony śluzowe i przewód pokarmowy. Po wchłonięciu istotnym narządem docelowym są nerki. Przy większym narażeniu możliwe są także zaburzenia neurologiczne i ogólnoustrojowe.

Związki rtęcioorganiczne

Szczególne znaczenie toksykologiczne mają związki metaloorganiczne rtęci, w których atom metalu jest bezpośrednio połączony z atomem węgla. Mogą mieć między innymi budowę typu $RHgX$ lub $RHgR'$, gdzie R i R' oznaczają grupy organiczne.

Do najbardziej znanych należą związki metylortęciowe, etylortęciowe i fenylortęciowe, a także dialkilowe związki rtęci.

W tej grupie szczególną uwagę należy zwrócić na **metylortęć**. Powstaje ona między innymi wskutek przemian mikrobiologicznych nieorganicznych form rtęci zachodzących w środowisku wodnym i osadach. Następnie jest łatwo włączana w łańcuch pokarmowy.

Metylortęć kumuluje się w organizmach wodnych, a jej stężenie może wzrastać na kolejnych poziomach troficznych. Z tego względu szczególnie wysokie stężenia mogą występować w dużych, długo żyjących rybach drapieżnych spożywających liczne mniejsze organizmy. Dla większości populacji podstawową drogą narażenia na metylortęć jest właśnie żywność pochodzenia wodnego.

Metylortęć jest silnym neurotoksynantem. Szczególnie wrażliwy jest rozwijający się układ nerwowy płodu i małego dziecka. Narażenie prenatalne może wpływać na rozwój funkcji poznawczych, pamięć, uwagę, zdolności językowe i koordynację

ruchową. U osób narażonych na większe dawki mogą wystąpić zaburzenia czucia, ograniczenie pola widzenia, problemy z koordynacją, mową, słuchem i chodzeniem oraz osłabienie mięśni.

Klasycznym przykładem środowiskowego zatrucia metylortęcią była choroba Minamata, która wystąpiła w Japonii w związku z przemysłowym skażeniem środowiska wodnego. Przypadek ten stał się jednym z najważniejszych historycznych przykładów pokazujących, że niewidoczne zanieczyszczenie może ulec koncentracji w łańcuchu pokarmowym i doprowadzić do masowego narażenia ludzi.

Etylortęci nie należy natomiast automatycznie traktować jako równoważnej metylortęci pod względem toksykokinetyki. Etylortęć jest szybciej eliminowana z organizmu i nie kumuluje się w taki sam sposób jak metylortęć. Dlatego proste ustawianie metylortęci i etylortęci w jednej kategorii toksyczności może prowadzić do błędnych wniosków.

Szczególnego sprostowania wymaga także pogląd, że dialkylowe związki rtęci są zasadniczo mniej toksyczne. Nie można przyjąć takiej reguły. **Dimetylortęć, $(CH_3)_2Hg$, jest związkiem skrajnie niebezpiecznym**, bardzo łatwo przenikającym przez niektóre materiały ochronne i wykazującym silne działanie neurotoksyczne. Jest jednym z najbardziej znanych przykładów substancji laboratoryjnych wymagających wyjątkowo rygorystycznych zasad bezpieczeństwa.

Toksyczność rtęci metalicznej

Stwierdzenie, że ciekła rtęć metaliczna jest nietrująca, wymaga istotnego doprecyzowania.

Połknięta rtęć elementarna rzeczywiście jest stosunkowo słabo wchłaniana z nieuszkodzonego przewodu pokarmowego. Nie oznacza to jednak, że metal można uznać za obojętny. Największym zagrożeniem jest jego **parowanie i wdychanie par**. Metaliczna

rtęć w temperaturze pokojowej stale przechodzi częściowo do fazy gazowej, a pary są dobrze wchłaniane w płucach.

Po przedostaniu się do organizmu mogą oddziaływać przede wszystkim na układ nerwowy i nerki. Długotrwałe narażenie inhalacyjne może prowadzić między innymi do drżeń, zaburzeń emocjonalnych, drażliwości, problemów ze snem, zaburzeń pamięci, osłabienia mięśni i pogorszenia sprawności poznawczej. Przy dużych ekspozycjach możliwe są także ciężkie uszkodzenia płuc i nerek.

Historycznie przewlekłe zawodowe zatrucia rtęcią obserwowano między innymi u osób wykorzystujących związki rtęci w przemyśle kapeluszniczym. Zaburzenia neurologiczne i psychiczne występujące u pracowników przyczyniły się do powstania znanego określenia „szalony jak kapelusznik”.

Mechanizm działania toksycznego

Toksyczne oddziaływanie rtęci jest wielokierunkowe. Jednym z podstawowych mechanizmów jest wspomniane wcześniej wiązanie się z grupami tiolowymi białek. Może to powodować zaburzenie działania enzymów, białek strukturalnych i systemów odpowiedzialnych za utrzymanie równowagi oksydacyjno-redukcyjnej komórki.

W wyniku ekspozycji mogą pojawiać się zaburzenia gospodarki antyoksydacyjnej, uszkodzenie błon komórkowych, mitochondriów oraz nieprawidłowości w przekazywaniu sygnałów w komórkach nerwowych.

Nie wszystkie postacie rtęci docierają jednak do tych samych tkanek z jednakową łatwością. Jest to jeden z powodów tak dużych różnic toksykologicznych pomiędzy rtęcią elementarną, solami nieorganicznymi i związkami organicznymi.

Pary Hg^0 mogą przenikać przez bariery biologiczne, a następnie ulegać utlenieniu w organizmie. Z kolei metylortęć wyjątkowo skutecznie dociera do układu nerwowego i może przenikać przez

barierę łożyskową, dlatego narażenie rozwijającego się płodu jest szczególnym problemem toksykologicznym.

Toksyczność a droga narażenia

Przy ocenie ryzyka nie wystarczy podać nazwy związku chemicznego. Należy uwzględnić również dawkę, czas ekspozycji oraz sposób przedostawania się substancji do organizmu.

W przypadku rtęci elementarnej podstawową drogą narażenia jest inhalacja par. W przypadku metylortęci największe znaczenie ma droga pokarmowa, przede wszystkim spożywanie skażonych ryb i innych organizmów wodnych. Dla nieorganicznych soli rtęci istotne mogą być narażenie pokarmowe, zawodowe lub kontakt z określonymi produktami zawierającymi takie związki.

Z tego względu nie jest naukowo uzasadnione tworzenie jednego, prostego szeregu toksyczności w rodzaju:

metylortęć → pary rtęci → sole nieorganiczne → związki fenylortęciowe

bez wskazania dawki i drogi narażenia.

Takie zestawienie może mieć wyłącznie bardzo orientacyjny charakter. Silnie toksyczna substancja słabo wchłaniana określoną drogą może stanowić w konkretnych warunkach mniejsze zagrożenie niż substancja o mniejszej toksyczności wewnętrznej, ale łatwo dostająca się do organizmu. Toksykologia ocenia więc nie tylko właściwości samej substancji, lecz również rzeczywistą ekspozycję.

Rtęć w środowisku

Problem toksyczności rtęci nabiera szczególnego znaczenia ze względu na jej trwałość w środowisku.

Rtęć może być uwalniana naturalnie, między innymi w wyniku aktywności wulkanicznej i wietrzenia skał, ale bardzo istotne

są również źródła antropogeniczne. Należą do nich spalanie paliw kopalnych, procesy przemysłowe, spalanie odpadów i niektóre rodzaje górnictwa.

Po przedostaniu się do atmosfery rtęć może być transportowana na znaczne odległości, a następnie osadzać się na powierzchni gleby i wód. W środowisku wodnym część jej związków może zostać przekształcona przez mikroorganizmy do metylortęci.

Właśnie ten etap ma szczególne znaczenie ekologiczne. Powstająca metylortęć jest pobierana przez organizmy i kumuluje się w łańcuchach pokarmowych. W rezultacie stężenie obserwowane w tkankach drapieżników może być znacznie większe niż stężenie rtęci w samej wodzie.

Zagrożenie nie ogranicza się więc do miejsc bezpośredniej emisji. Rtęć jest zanieczyszczeniem zdolnym do przemieszczania się między różnymi elementami środowiska i oddziaływania na organizmy znajdujące się daleko od pierwotnego źródła.

Znaczenie toksykologiczne poszczególnych form rtęci

Podsumowując, różne związki rtęci wykazują bardzo odmienne właściwości toksykologiczne. Rtęć metaliczna jest szczególnie niebezpieczna w postaci par, nieorganiczne sole mogą powodować ciężkie uszkodzenia nerek i przewodu pokarmowego, natomiast metylortęć należy do najważniejszych środowiskowych neurotoksyn. Wszystkie te formy wymagają więc ostrożnego traktowania, choć mechanizmy i typowe drogi narażenia są różne.

Najważniejszym wnioskiem jest to, że **toksyczności rtęci nie można oceniać wyłącznie na podstawie stopnia utlenienia pierwiastka**. O rzeczywistym zagrożeniu decydują forma chemiczna, rozpuszczalność i lotność związku, jego zdolność do przenikania przez błony biologiczne, droga ekspozycji, dawka oraz czas narażenia. Szczególne znaczenie posiada także

możliwość przemian jednej formy rtęci w inną.

Z punktu widzenia zdrowia człowieka największą uwagę zwraca się na narażenie inhalacyjne na pary rtęci elementarnej oraz narażenie pokarmowe na metylortęć. Właśnie dlatego ograniczanie emisji rtęci do środowiska, właściwe gospodarowanie odpadami zawierającymi ten pierwiastek i kontrola jego obecności w łańcuchu pokarmowym stanowią podstawowe elementy profilaktyki.

Rtęć jest pierwiastkiem naturalnym, lecz sposób jej przemieszczania się w środowisku i przekształcania w bardziej biodostępne formy powoduje, że nawet stosunkowo niewielkie emisje mogą mieć znaczenie toksykologiczne daleko poza miejscem ich powstania.

[9] Gworek B., *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych*, 1998, **14**, 67

[15] Kabata-Pendias A., Żmudzki J., *Rtęć w środowisku naturalnym. Problemy Ekologiczne i Metodyczne*, PAN, Zeszyty Naukowe 4, Warszawa 1992,

[17] Kulczycka J., *Dezaktywacja metalicznej rtęci w materiałach użytkowych i odpadach przemysłowych*. Instytut Chemii, Technologii Nieorganicznej i Elektrochemii, Rozprawa doktorska, Gliwice 1999]

Dla osób szukających pomocy w pisaniu prac z różnych dziedzin polecamy serwis [pisanie prac](#) z prawa, administracji, zarządzania, marketingu, pedagogiki i wielu innych dziedzin.