

Fémorganikus vegyületek

A fémorganikus vegyületek olyan szerves vegyületek, amelyek közvetlen fém-szén kötést tartalmaznak. Ennek a kötésnek az erőssége elsősorban a fématom elektronnegativitásától, elektronszerkezetétől és atomméretétől függ. Bár szigorúan véve a nem tipikusan fémes elemek szerves származékait az elemorganikus vegyületekhez sorolják, ez a különválasztás ritkán valósul meg és számos kiadvány fémorganikus vegyületeként tárgyalja a félfémek (például B, Si, Ge, As, Te) és a nemfémes (például P) szerves származékait is. Mi is ezt a megközelítést fogjuk alkalmazni [180].

A periódusos rendszer d-mezőjének fémjei (átmeneti fémek, mint például Fe, Mn, Hg, Cd) esetében a komplex vegyületekre jellemző bonyolult donor-akceptor kölcsönhatás alakul ki, ahol a fém-szén kovalens kötés polárissá válik, mivel a fém parciálisan pozitív, a ligandum (a szénatomot/szénatomokat tartalmazó atomcsoport) parciálisan negatív töltésű az atomok elektronnegativitási különbségéből adódóan. A periódusos rendszer s-mezőjének fémjei (az alkálifémek, mint például Na, K; illetve alkáliföldfémek, mint például Ca) esetében a kicsi elektronegativitás miatt ez a különbség nagyobb, így a fém-szén kötés ionos jellegű lesz. Néhány alkáli-, illetve alkáliföldfém (például Li, Mg, Be), valamint a félfémek (például B, Al, As) esetében a fém-szén kötés átmenetet képez az ionos és a kovalens között [180].

Az 1760-as években előállított első fémorganikus vegyület a kakodil-oxid (dimetil-arzinsav-anhidrid, bisz-dimetil-arzénoxid) volt. A fémorganikus vegyületek ipari jelentősége a 20. század közepére nőtt meg, ekkorra egyre szélesebb körben használták fel az iparban, elsősorban a vegyiparban mint reagenseket és katalizátorokat. A környezetben szennyezőként való megjelenésük is elsősorban az ipari tevékenységhez köthető. A továbbiakban a mikroszennyezőként előforduló legfontosabb szerves higany-, arzén-, kadmium-, ón- és ólomvegyületekről lesz szó [180].

Szerves higanyvegyületek

A higany-szén kötés általában stabil, de fotokémiai hatásra könnyen bomlik. Fontosabb szerves higanyvegyületek [181]:

- metil-higany-kation (CH_3Hg^+),
- etil-higany-kation ($\text{C}_2\text{H}_5\text{Hg}^+$),
- dimetil-higany ($\text{CH}_3)_2\text{Hg}$,
- dietil-higany ($\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Hg}$,
- merbromin (dinátrium-dibromo-hidroxi-higany-fluorescein, vagyis a fluorescein higany- és brómtartalmú nátriumsója, amelyet helyi fertőtlenítőszerként használnak).

A higany a földkéregben nem túl gyakori, a redoxi viszonyoktól függően különböző oxidációs állapotokban (0, +1, +2) jelenik meg a környezetben. Az oldhatóság alapján a fontosabb formái [182, 183]:

- illékonyak: elemi higany (Hg^0), dimetil-higany [$(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$];
- oldott formák: higany-II-ion (Hg^{2+}), összetett higanyionok (például HgX_2 , HgX_3^- , HgX_4^{2-} , ahol X = hidroxidion vagy kloridion); szerves Hg-komplexek;
- nem oldható vegyületek: metilezett higany-származékok (például CH_3Hg^+ , CH_3HgCl , CH_3HgOH), higany-szulfid (HgS), valamint humusz-Hg-komplexek.

Az elmúlt évtizedek során több esetben tapasztaltak igen súlyos higanymérgezését. Ilyen volt a Japánban metil-higannyal szennyezett halak fogyasztásával kialakuló Minamata-betegség (súlyos idegrendszeri tünetekkel járó, járványszerű megbetegedés). A higanyt napjainkban az egyik legveszélyesebb fémszennyezőnek tartják, mivel a korábbi felfogást, miszerint a higany a természeti vizek üledékeiben kizárólag nagyon rosszul oldódó HgS formájában van jelen, megváltoztatta néhány tudományos eredmény. Ezek szerint adott körülmények között a higany biológiai úton metileződik (biometileződés), vagyis a mikroorganizmusok hatására metil- és dimetil-higannyá alakulhat át. Azt is igazolták, hogy a HgS oldhatósága nagyobb, mint ami az oldhatósági szorzatából számítható, aminek oka az, hogy a vizes fázisban nemcsak Hg-II-ionok, hanem különböző összetételű komplex részecskék is jelen vannak (savas közegben $[\text{Hg}(\text{SH})_2]^-$, lúgosban $[\text{HgS}_2]^{2-}$) [183].

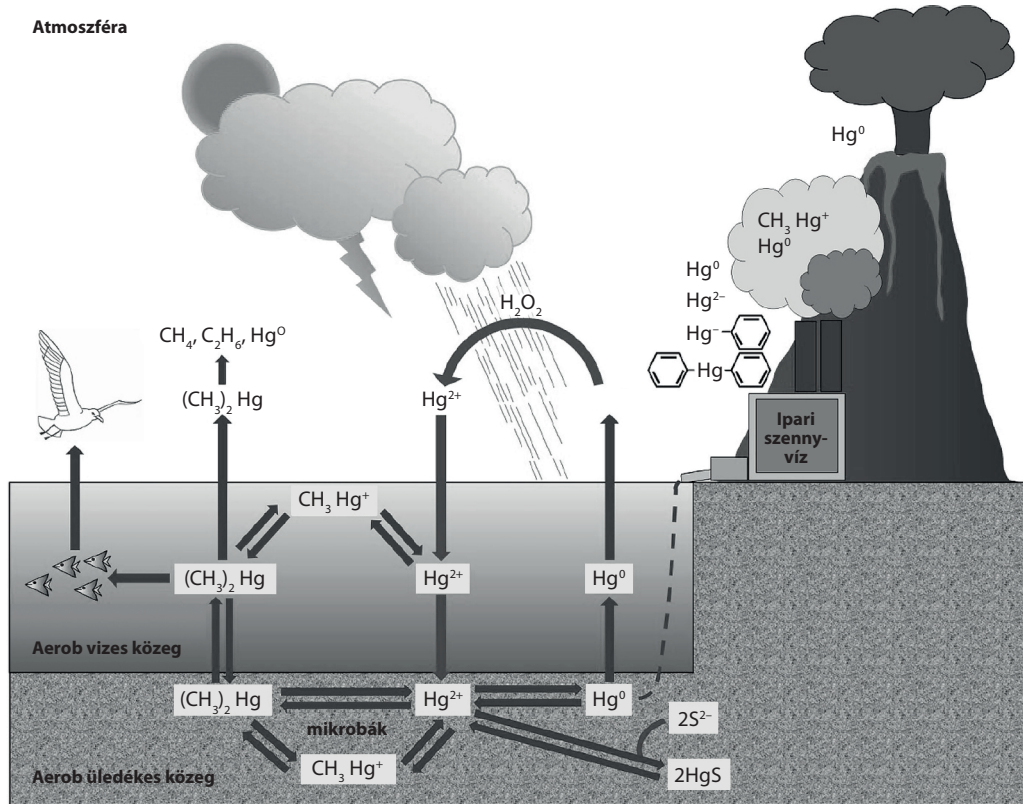
A higany a vulkánkitörések és a kőzetek mállása révén, mint elemi higanygőz juthat a légterbe, ahonnan esőzéssel kerül vissza a föld felszínére szerves higanyvegyületek formájában. A környezet higanyterheléséhez az emberi tevékenységek (például bányászat, kohászat, tüzelőanyagok égetése, ipari termelés, mezőgazdasági növényvédőszer-felhasználás, hulladékégetés) jelentősen hozzájárulhatnak, elsősorban a szerves higanyvegyületek kibocsátásával. A higany körforgást végez a környezetben (11. ábra), miközben különböző formái (elemi higany, szerves higanyvegyületek, szerves vegyületek) folyamatosan és kölcsönösen átalakulnak egymásba [182].

A higanyt és a higanyvegyületeket széles körben alkalmazzák különböző technológiai célokra (például klórgázgyártás, elektrotechnika, peszticidek és katalizátorok előállítása, fogászat, gyógyszerek előállítása), és ebből kifolyólag kerülhetnek a légkörbe, a talajba és a vizekbe. Az atmoszférába irányuló higanykibocsátás közel 30%-át antropogén eredetűnek tartják. A litoszférában a higany főként szulfid (HgS) formájában van jelen, amelyből a fém lassan mobilizálódik. A folyamat bakteriális redukcióval kezdődik, amelynek során első lépésben fémhigany keletkezik, amit viszonylag gyors reakcióban metileződik követ. A levegővel telített felszíni vizekben a Hg-II-ionok; a mérsékelten oxidáló, illetve gyengén redukáló közegben elemi higany vagy Hg-II-ionok; redukáló körülmények között elemi higany vagy HgS_2^{2-} forma van jelen. A tengervízben az egyes higanyvegyületek (például HgCl_2 , HgCl_3^- , HgCl_2Br^- , $\text{HgCl}_3\text{Br}^{2-}$, HgCl_4^{2-}) aránya a kémhatástól és a kloridion koncentrációjától függ [182, 183].

Mivel a szerves higanyvegyületek erősen mérgezőek (például a metil-higany százszor toxikusabb, mint a fémhigany), a természetben lejátszódó biológiai metileződések különös figyelmet érdemel. A keletkező szerves higanyvegyületek lipofil tulajdonságúak, metilsoportjuk révén könnyedén átjutnak a sejtmembránokon, és ennek megfelelően a vízi élőlényekben feldúsulhatnak. A metil-higany bioakkumulációja a vízi ökoszisztémán kívül a szárazföldi élőlényeket – beleértve az embert is – érinti a táplálkozásukkal összefüggésben. A metil-higany egyre növekvő akkumulált mennyiségét mutatják ki az egymásra épülő táplálkozási szintek élőlényeiben (biomagnifikáció).

Az emberi szervezetbe beléggzéssel, bőrön keresztül (például kozmetikumok, eltört hőmérő), és szájon át (például élelmiszerek, gyógyszerek, amalgám fogtömések) juthat be a higany. A lenyelés után a felszívódás mértéke függ a higany formájától: a szerves higany csaknem teljes egészében (90%), a szerves higany csak kismértékben (10%) szívódik fel. Így például a metil-higany a gyomorban metil-higany-kloriddá alakul, a tápcsatornából tökéletesen felszívódik, a véráramba kerülve a vörösvértestek hemoglobinjához kötődve szállítódik, a méhlepényen keresztül és a véragy gáton is átjut, így idegrendszeri károsodást okozhat, gyerekeknél az agy és az idegrendszer fejlődési rendellenességeihez vezethet. A metil-higany feldúsulhat a májban, vesében, izomban és a hajban, biológiai felezési ideje hosszú (45–60 nap). A szerves higanyvegyületek a májban és a vesében koncentrálnak, és bár a vizelettel ezekből a szervekből gyorsan kiürülnek,

a veszélyeztetettséggel mégis számolni kell. A higany toxicitása arra is visszavezethető, hogy fontos enzimek aktív centrumával lép reakcióba, és így ezek működését teszi tönkre [182, 183].



11. ábra: A higany körforgásának fontosabb lépései [183]

A szerves higanyvegyületek demetilizációja kémiai, fotokémiai és biokémiai úton egyaránt lehetséges. Így az atmoszférába került illékony dimetil-higany fotokémiai reakciók révén gyorsan elemi higanyra, metánra és etánra bomlik. A metil-higany-kation biológiai lebomlása a vízi üledékekben szintén elemi higany és metán képződéséhez vezet. A HgS képződésével járó reakció a természetes vizekben csak átmenetileg csökkenti a higanyionok koncentrációját. Anaerob környezetekben a szulfátredukáló baktériumok, aerob viszonyok között pedig kén-hidrogént oxidáló baktériumok képesek a kevésbé oldódó higany-szulfidot szulfáttá alakítva a Hg-II -ionok koncentrációját növelni [183].

A higanyionokkal és szerves higanyvegyületekkel szembeni rezisztencia többfajta mechanizmusa is ismert [183]:

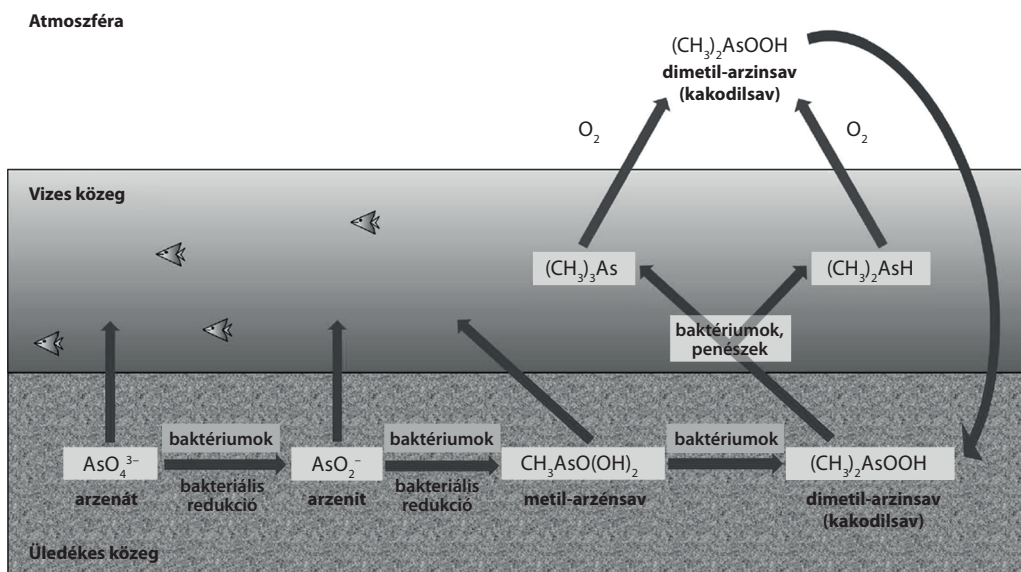
- a sejtek tiolokat (például ciszteinben gazdag fehérjéket) szintetizálnak, amelyek a higanyvegyületeket megkötik, és ezáltal csökken a sejttel szembeni toxicitás;
- a higany sejtbe lépését permeabilitási akadályok nehezítik;
- egyes baktériumok a toxikus higanyvegyületeket kevésbé vagy nem toxikus formává alakítják. Utóbbi esetben a szerves higanyvegyületek detoxifikációja a higany-szén kötések hasítására vezethető vissza.

Szerves arzénvegyületek

Az arzén könnyen alkot vegyületet a szénnel, egy vagy több arzén-szén kötéssel különféle szerves vegyületeket képezve. A szerves arzénvegyületek a szénlánc alapján alifás és aromás, az arzén oxidációs foka alapján As(III)- és As(V)-csoportokba sorolhatók be. Alifás (nyílt szénláncú) a metil-arzénessav (MMA) és a dimetil-arzénessav (DMA), amelyeket gombaölő növényvédő szerként és szárítószerként használnak. Aromás az aminofenil-arzénsav, amelyet korróziógátlóként, üzemanyag-adalékanyagként, herbicidek és fungicidek előállításához használnak. As(III)-vegyületek az arzenitek, amelyek az arzénessav (H_3AsO_3) származékai; As(V)-vegyületek az arzenátok, amelyek az arzénsav (H_3AsO_4) származékai.

A leggyakoribb természetes szerves arzénvegyületek az arzenitek, illetve arzenátok metilezett metabolitformái: dimetil-arzin $[(\text{CH}_3)_2\text{AsH}]$, trimetil-arzin $[(\text{CH}_3)_3\text{As}]$, dimetil-arzinsav (kakodilsav) $[(\text{CH}_3)_2\text{AsOOH}]$, arzenobetain $[(\text{CH}_3)_2\text{AsCH}_2\text{COOH}]$ [184].

A természetben az arzén 4-féle oxidációs állapotban fordul elő: As(V), As(III), As(0) és As(-III). Az arzén természetes körforgása (mállás, transzport a folyóvizek útján) révén mobilizálódik. Az arzenát és az arzenit rendszerint természetes vizekben és azok üledékében halmozódik fel. Az arzén(V)-vegyületeket anaerob környezetben a mikroorganizmusok erősebben mérgező arzén(III)-vegyületekké redukálják, majd penészgombák, illetve baktériumok segítségével metileződési reakciók játszódnak le (12. ábra). Ennek kapcsán feltételezik, hogy a metileződés környezeti viszonyok között különböző mechanizmusok szerint játszódhat le. A keletkező di- és trimetil-arzin vegyületek erősen mérgező anyagok és illékonyak, de könnyen oxidálódnak, miközben kevésbé toxikus vegyület (például kakodilsav) jön létre.



12. ábra: Az arzén körforgásának fontosabb lépései [183]

Az arzén a környezetbe természetes forrásokból (vulkánkitörések, kőzetek mállása, tüzek, természetes rétegvizek) és emberi tevékenység következményeként kerül (bányászat, kohászat, üvegyártás, növényvédelem, erőművek, gyógyszerek, félvezetők, pirotechnikai termékek, favédő

szerek, optikai üvegek gyártása). A különféle molekulaszervezetű és oxidációs fokú arzénvegyületek kémiai és toxikológiai jellemzői eltérőek. A szerves arzénvegyületek általában nagyon mérgezőek, károsítják az emésztőrendszer és az idegrendszer működését, bélváltozásokat (a szaruréteg elburjánzását, pigmentációs zavarokat), leukémiát, tüdő- és bőrrákot okoznak. A szerves arzénvegyületek toxicitása változó, az arzén-betain például nem mérgező [182, 183].

Szerves kadmiumvegyületek

A szerves kadmiumvegyületeket a vegyipar reagensként, valamint katalizátorként használja, a környezetbe való kikerülésük is ezen emberi tevékenységből származtatható. A fontosabb szerves kadmiumvegyületek a dimetil-kadmium ($\text{CH}_3\text{-Cd-CH}_3$), dietil-kadmium ($\text{C}_2\text{H}_5\text{-Cd-C}_2\text{H}_5$), difenil-kadmium ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-Cd-C}_6\text{H}_5$). A kadmium-szén kötés könnyen bomlik, könnyen oxidálódik, és érzékeny a fényre.

A kadmium megjelenése a környezetben elsősorban a fémkadmium és a szerves vegyületek formájában nyilvánul meg (kibocsátójuk lehet a fémkohászat, a hulladékhasznosítás, és a természetes foszfátműtrágyák használata). A szerves kadmiumvegyületek egyaránt mérgezőek és rákkeltőek. Így például a belélegzett dimetil-kadmium a vesét, a májat, a központi idegrendszert és a légzőszerveket károsítja [182].

Szerves ónvegyületek

Az ón, illetve a szerves ónvegyületei nem túl mérgezőek, a szervesek viszont toxikusak. A szerves csoportoktól függően hatásos baktériumölők és gombaölők lehetnek, egyes formák, mint például a tributil-ón fitotoxikus is. A szerves ónvegyületeket – mint például a tributil-ón (TBT), dibutil-ón (DBT), monobutil-ón (MBT), trifenil-ón (TPhT), difenil-ón (DPhT), monofenil-ón (MPhT) – elsősorban a vegyipar használja műanyagok, növényvédő szerek, festékek előállításához. Közülük a tributil-ón és trifenil-ón származékok környezetben való megjelenéséről vannak szakirodalmi adatok [185, 186]. Az 1970-es években hajótesteken az algakerakódás-gátló festékek adalékanyaga volt a TBT. Mint a vizsgálatok később kimutatták, a tengervíz a festékből kioldotta a szerves ónvegyületet, amely így ökotoxikussá vált, elsősorban a kagylólárvák és a rákfélék pusztulását okozta. A TBT perzisztens (felezési ideje több mint 2 év), ugyan egyes vízi mikroorganizmusok lebontják kevésbé mérgező dibutil-ónná és monobutil-ónná, de a lebomlás lassú folyamat, így a TBT akkumulálódik az üledékben.

Szerves ólomvegyületek

A fémes ólom nem túlságosan mérgező, de a vegyületei igen veszélyesek. A szerves ólomvegyületek (például tetraetil-ólom, tetrametil-ólom) szintetikus vegyületek, amelyeket tüzelőanyagokban és motorhajtóanyagokban adalékanyagként alkalmaznak. A vízi környezetben ezek a vegyületek biológiai és kémiai folyamatok útján szerves ólomvegyületekké alakulhatnak át. Általánosságban a szerves ólomvegyületek a halakra mérgezőbbek, mint a szerves ólomvegyületek közül az etilszármazékok mérgezőbbek, mint a metilszármazékok, a magasabb alkilezéssel a toxicitás tovább növekszik [187].

Fejezetzáró kérdések

1. Mik azok a fémorganikus vegyületek?
2. Jellemezze a szerves higanyvegyületeket, a higany körforgásának lépéseit, egészségkárosító hatását!
3. Mutassa be a szerves arzénvegyületek körforgásának lépéseit, az arzén egészségkárosító hatását!
4. Melyek a szerves ónvegyületek forrásai, környezeti és egészségre gyakorolt hatásai?
5. Melyek a szerves ólomvegyületek környezeti hatásai?