

HIGANY

Müller Ágnes - szakoktató,
kari külügyi és nemzetközi program koordinátor
az előadás anyaga a KSOHIA projekt alapján készült

AZ ELEMEN PERIÓDUSOS RENDSZERE

1a 1 H Hidrogén 1,00794 (0,9996)	2 He Hélium 4,0026 (0,138)											13 B Bór 10,811 (FEKETE, 2,34 SÁRGA: 3,3)	14 C Szén 12,011 (GRÁFIT, 2,17 OTTÁRI, 3,515)	15 N Nitrogén 14,0067 (0,948)	16 O Oxigén 15,9994 (1,105)	17 F Fluór 18,9984 (1,311)	18 Ne Neon 20,1797 (0,496)
3 Li Lítium 6,941 (0,53)	4 Be Berillium 9,0122 (1,83)											5 Al Alumínium 26,9815 (2,70)	6 Si Szilícium 28,0855 (2,33)	7 P Foszfór 30,9738 (FEKETE, 3,12 SÁRGA: 3,5)	8 S Kén 32,066 (KÖRÖS, 2,17 BŐRÖS, 3,36)	9 Cl Klór 35,4527 (2,485)	10 Ar Argon 39,948 (1,379)
11 Na Nátrium 22,9898 (0,97)	12 Mg Magnézium 24,3050 (1,74)											13 Al Alumínium 26,9815 (2,70)	14 Si Szilícium 28,0855 (2,33)	15 P Foszfór 30,9738 (FEKETE, 3,12 SÁRGA: 3,5)	16 S Kén 32,066 (KÖRÖS, 2,17 BŐRÖS, 3,36)	17 Cl Klór 35,4527 (2,485)	18 Ar Argon 39,948 (1,379)
19 K Kálium 39,0983 (0,86)	20 Ca Kalcium 40,078 (1,55)	21 Sc Szkandium 44,9559 (2,99)	22 Ti Títán 47,88 (4,51)	23 V Vanádium 50,9415 (6,11)	24 Cr Krom 51,9961 (7,19)	25 Mn Mangán 54,9381 (7,44)	26 Fe Vas 55,847 (7,87)	27 Co Kobalt 58,9332 (8,89)	28 Ni Nikkel 58,69 (8,91)	29 Cu Réz 63,546 (8,96)	30 Zn Cink 65,39 (7,14)	31 Ga Gallium 69,723 (5,93)	32 Ge Germánium 72,61 (5,32)	33 As Árzen 74,9216 (FEKETE, 4,73 SÁRGA: 3,5)	34 Se Szelén 78,96 (4,48)	35 Br Brom 79,904 (3,12)	36 Kr Kripton 83,80 (2,899)
37 Rb Rubídium 85,4678 (1,59)	38 Sr Stroncium 87,62 (2,49)	39 Y Ittrium 88,9058 (4,47)	40 Zr Cirkónium 91,224 (6,51)	41 Nb Nióbium 92,9064 (8,57)	42 Mo Molibdén 95,94 (10,22)	43 Tc Technécium (98,9063)	44 Ru Ruténium 101,07 (11,54)	45 Rh Ródium 102,9055 (12,41)	46 Pd Palládium 106,42 (12,02)	47 Ag Ezüst 107,8682 (10,49)	48 Cd Kadmium 112,411 (8,65)	49 In Indium 114,82 (7,31)	50 Sn Ón 118,710 (FEKETE, 7,29 SZŐKE: 5,74)	51 Sb Antimon 121,75 (6,69)	52 Te Tellúr 127,60 (6,48)	53 I Jód 126,9045 (4,93)	54 Xe Xenon 131,29 (4,531)
55 Cs Cézium 132,9054 (1,87)	56 Ba Bárium 137,327 (3,51)	57 La Lantán 138,9055 (6,17)	72 Hf Hafnium 178,49 (13,25)	73 Ta Tantál 180,9479 (16,65)	74 W Volfrám 183,85 (19,26)	75 Re Rénium 186,207 (21,03)	76 Os Ozmium 190,2 (22,61)	77 Ir Iridium 192,22 (22,42)	78 Pt Platina 195,08 (21,45)	79 Au Arany 196,9665 (19,32)	80 Hg Higany 200,59 (13,546)	81 Tl Tallium 204,3833 (11,85)	82 Pb Ólom 207,2 (11,35)	83 Bi Bizmut 208,9804 (9,81)	84 Po Polónium (208,9824) (9,4)	85 At Asztácium (209,9871)	86 Rn Radon (222,0176) (7,423)
87 Fr Francium (223,0197)	88 Ra Rádium (226,0254)	89 Ac Aktinid (227,0278)	104 Rf Rutherfordium (261,1087)	105 Ha Hahnium (262,1138)	106 Unh Unnilhexium* (262,1182)	107 Uns Unnilseptium* (262,1229)	108 Uno Unniloctium* (265,1)	109 Une Unnilennium* (266,1)	110 Uun Ununillium* (272)	111 Uuu Ununiumium* (277)	112 Uub Ununbium* (284)	113 Uut Ununtrium* (289)	114 Uuq Ununquadium* (293)	115 Uup Ununpentium* (297)	116 Uuh Ununhexium* (298)	117 Uus Ununseptium* (304)	118 Uuo Ununoctium* (315)

Magyar név: Ezüst
Rendszám: 47
Relatív atomtömeg: 107,8682

Vegyjel: Ag
Sűrűség: 10,49
Elektronegativitás: 1,9

- ALKÁLI FEMEK
- ALKÁLI FÖLDFEMEK
- LANTANIDÁK
- AKTINIDÁK
- KALKOGÉNEK
- HALOGÉNEK
- NEMESGÁZOK

s mező elemei

d mező elemei

f mező elemei

ÁTMENETI FÉMEK (ÁTMENETI ELEMEN)

BITKA FÖLDFÉMEK (BELSŐ ÁTMENETI ELEMEN)

AZ ELEMENK NINCSEN STABIL IZOTÓPJA

MESTERSÉGESEN ELŐÁLLÍTOTT ELEM

GÁZNEMŰ ELEM 20°C-ON

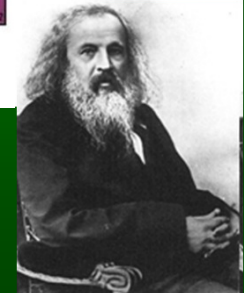
CSEPPFOLYÓS ELEM 20°C-ON

SZILÁRD ELEM 20°C-ON

58 Ce Cérium 140,115 (6,85)	59 Pr Praezodimium 140,9077 (6,49)	60 Nd Neodimium 144,24 (7,61)	61 Pm Prométhium (146,9151) (7,53)	62 Sm Szamárrium 150,36 (7,64)	63 Eu Europium 151,965 (5,45)	64 Gd Gadolium 157,25 (7,68)	65 Tb Terbium 158,9253 (8,47)	66 Dy Diszprózium 162,50 (8,64)	67 Ho Holmium 164,9303 (8,78)	68 Er Erbium 167,26 (9,04)	69 Tm Tulium 168,9342 (9,02)	70 Yb Itterbium 173,04 (6,48)	71 Lu Lutécium 174,967 (9,65)
90 Th Tórium 232,0381 (11,6)	91 Pa Protaktinium (231,0359) (15,87)	92 U Urán 238,0289 (19,8)	93 Np Neptunium (237,0482) (20,45)	94 Pu Plutónium (244,0642) (19,8)	95 Am Americium (243,0614) (13,6)	96 Cm Kürium (247,0704) (13,6)	97 Bk Berkélium (247,0703) (13,6)	98 Cf Kalifornium (251,0794) (13,1)	99 Es Einsteinium (252,0829)	100 Fm Fermium (257,0951)	101 Md Mendelévium (258,0986)	102 No Nobélium (259,1009)	103 Lr Lawrencium (260,1053)

© Stiefel Eurocart Kft., 2005. • 1155 Budapest, Kolozsvár u. 13. • 1615 Budapest, Pf. 209. • Tel: (1) 415-2010, 415-2020 • Fax: (1) 414-7080 • e-mail:stiefel@stiefel.hu • www.stiefel.hu

<http://vbk.freeblog.hu/files/elemek.JPG>



Az ólom valószínűleg a legnagyobb környezeti veszély gyermekekre nézve

- azonban a higany nagyon komoly veszély
- az előadás során főként a higanyról lesz szó
- az idő rövideje miatt az arzénról, a krómól és a kadmiumról nem lesz lehetőség beszélni
 - jelentős környezeti mérgező fémek
 - talán nagyobb veszélyt jelentenek felnőttekre, mint a gyermekekre
 - bizonyos helyeket az ivóvízben lévő arzén komoly problémát jelent
 - néhány ezek közül európai terület (Magyarország!), de magas szintek vannak Taiwan és Bangladesh egyes részein is



A higany

- a periódusos rendszer kémiai eleme
- rendszáma: 80
- angolszász elnevezése: *mercury*
- magyar nevét Schuster János alkotta (híg-anyag)
- vegyjele (Hg) a latin folyékony ezüst nevéből (*hydrargium*) alakult
- tulajdonságai
 - fémszínű
 - ezüstös
 - cseppfolyós
 - hő- és elektromos áram vezető
 - könnyen párolog (zárva tárolandó)
 - nehézfém



Tanulási célok

- **Higany** - az előadást követően tudjanak:
 - leírni 3 környezeti higanyforrást
 - elmagyarázni, hogy a higany hogyan metilálódik
 - leírni legalább két, higanymérgezésre veszélyes fejlődési szintet

A higany felhasználása I.



A higany felhasználása II.

- festékek
- gyógyszerek
- rovarölő szerek
- elemek
- fluoreszkáló villanykörte
- arckrémek
- gombaellenes szerek
- védőoltások
- klórgyártás

mindennapos
alkotóeleme

A higany főbb fajtái

- elemi higany
- metil-higany
- etil-higany

A higany szervezetbe kerülésének lehetséges módjai

- belélegzett levegővel
- fogtömésekből
- halakkal, tengeri állatokkal
- egyéb élelmiszerekkel (közvetve - rovarirtó szerek)
- oltóanyagokkal
- gyógyszerekkel

A higanyvegyületek mérgező hatása

- régóta ismert
- egészségre gyakorolt hatásai
 - remegés
 - fejfájás
 - hólyaggyulladás
 - emlékezetvesztés
 - agysorvadás
 - idegrendszeri probléma
 - veseelégtelenség
 - elbutulás
 - járási probléma
- metiláció (metileződés) !

Higany

Az alábbiak közül melyik nem szignifikáns környezeti higanyforrás?

- A. Meteorkövek
- B. Az égő szén
- C. Az aranybányászat
- D. Vulkánok

A HELYES VÁLASZ:

„A”

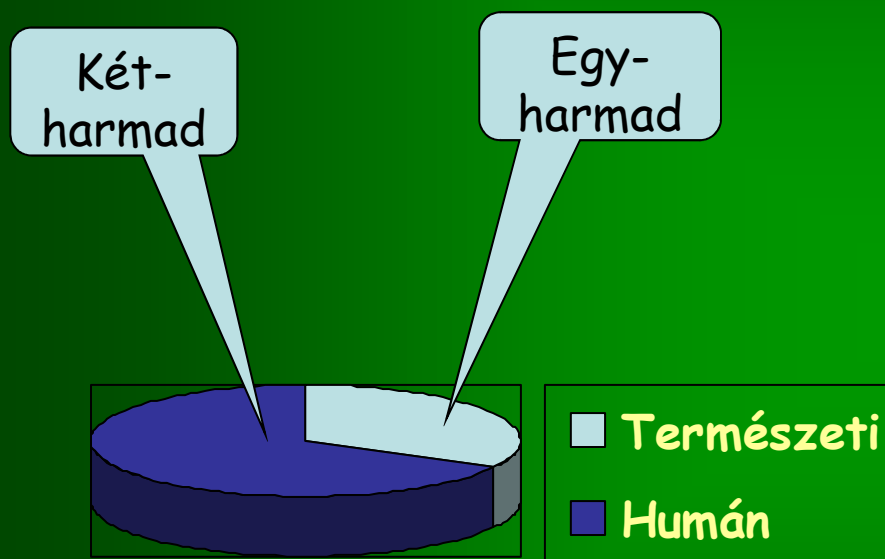
A higany belép a környezetbe

- A sziklák és az óceán
 - természetes bejutás, beleértve a tengerből való elpárolgást
 - vulkáni kitörések
- Emberi aktivitás
 - szénégetés
 - hulladékégetés
 - arany (és higany) bányászat
 - klórlúg kémiai előállítása
 - orvosi és ipari hulladék
- Fogászati amalgám - a „mikrokörnyezet” ¹⁴

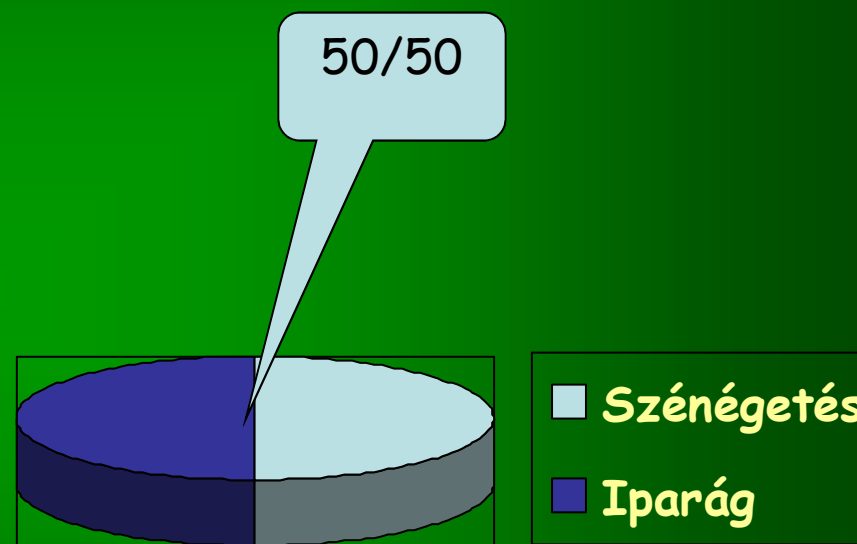
“Természetben előforduló” vs. „emberi aktivitásból származó” higány

- Melyik a leginkább helyes?
 - A. 50% természeti - 50% humán
 - B. 1/3 természeti - 2/3 humán
 - C. 2/3 természeti - 1/3 humán
 - D. 100% humán aktivitásból

Jelenlegi becslések a higany környezetben való lerakódására



"Természeti": vulkánok, erdőtüzek



Emberi közreműködés

Igaz vagy hamis?

Több higany kerül jelenleg évente a környezetbe, mint amennyi 150 évvel ezelőtt.

A. Igaz

B. Hamis

A válasz: „IGAZ”

- Egy becslés szerint: több, mint 3,4-szer annyi higany kerül a környezetbe mint 150 évvel ezelőtt, annak ellenére, hogy:
 - 1856-ban a szén arányosan szélesebb körben használták az iparban, mint napjainkban és a bányászat is szélesebb körben működött, környezeti korlátozások nélkül.
 - az 1848-as kaliforniai „aranyroham”-ban 26,000,000 font (1 font = 453,6 g) higanyt használtak - becslések szerint ennek 1/3-a a folyókban ill. a San Francisco öbölben találta meg útját

A higany ipari használata

- Klór előállításához
 - Legalább 53 európai üzem használ higanyt nagy mennyiségben az ipari klór előállításához
 - újabb módszerek nem építenek a higanyra
 - a klórt széles körben használják műanyagokhoz (PVC)
 - fehérítőként használják a háztartásban, az egészségügyben
 - használják víztisztításra is
 - a higanynak több mint 80%-a az ilyen üzemekben megmagyarázatlan - 65 tonna (65,000 kilogramm)
 - az európai klór-lúg kibocsátást az összesnek kevesebb, mint 10%-ára becsülik (210 tonna)

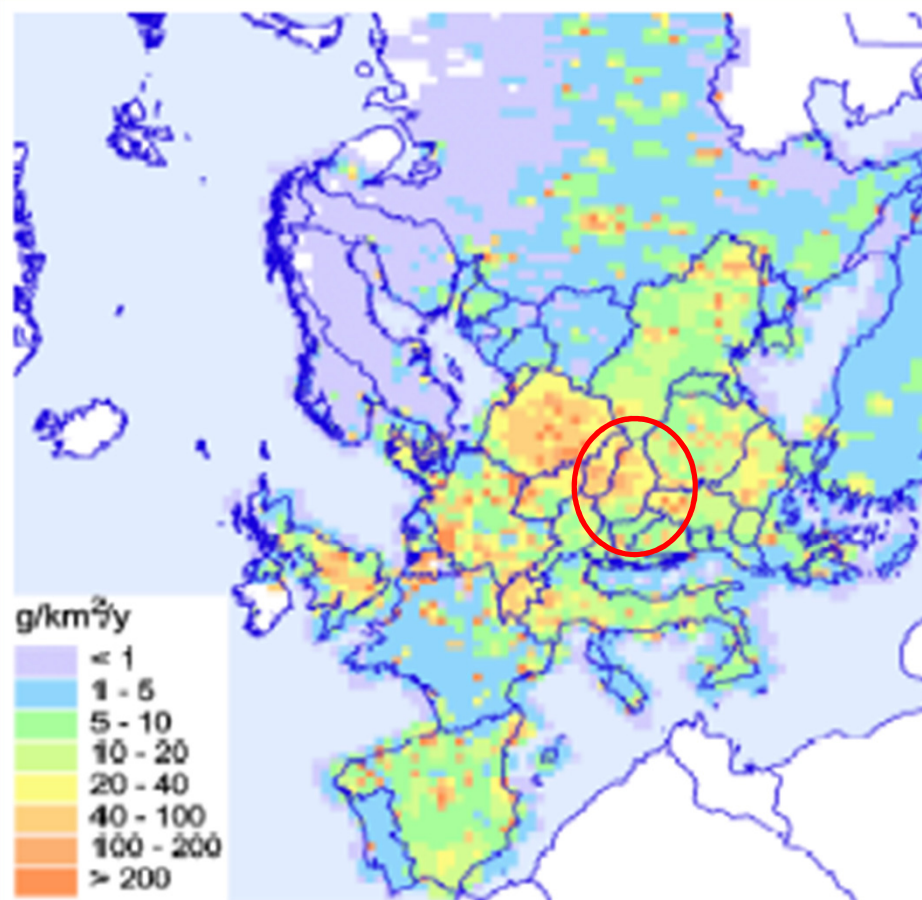


Fig. 3. Spatial distribution of mercury anthropogenic emissions in Europe in 2000

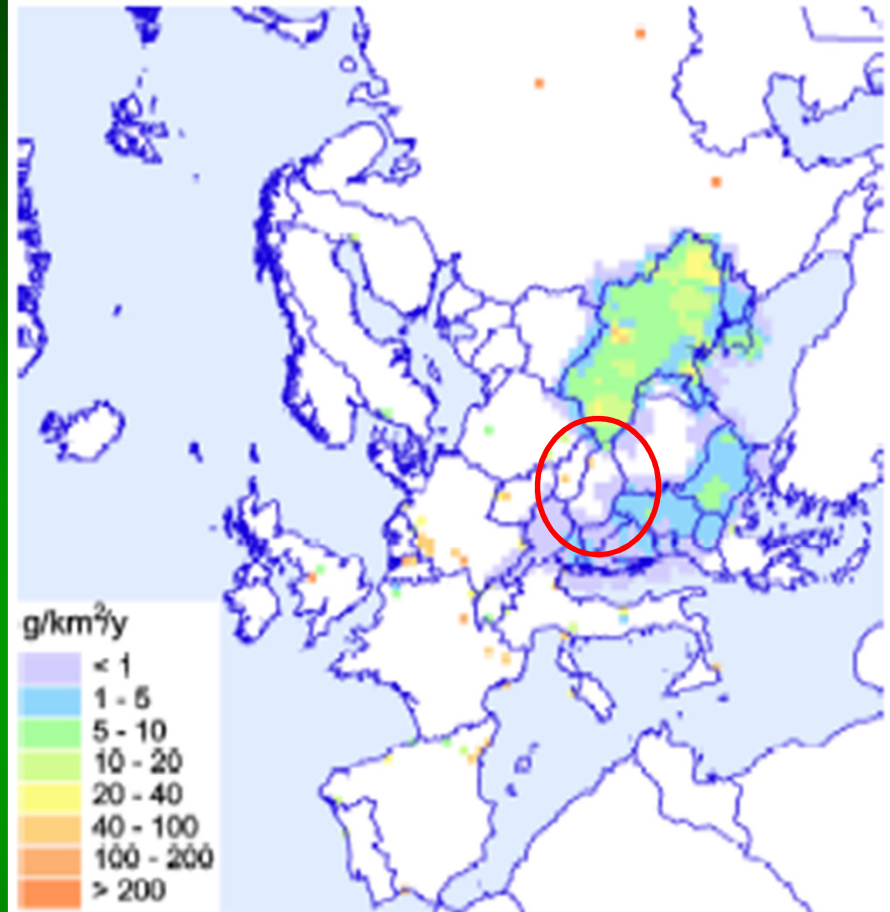


Fig. 4. Mercury emissions from chlor-alkali production in Europe in 2000

A higany antropogenetikai kibocsátásának térbeli eloszlása Európában 2000-ben

A klórlúg előállításából származó higanykibocsátás Európában 2000-ben

Higanyzárkás klórlúg gyárak E.U. 2004

Ország	Gyárak száma	% klór kapacitás
Lengyelország	3 (250,000 tonna klór kapacitás)	50%
Magyarország	1 (125,000 tonna)	100%
Románia	1 (88,000 tonna)	100%
Szlovákia	1 (76,000 tonna)	100%
Horvátország	?	?

Hogyan jut a higany az emberekhez?

- A. A levegővel, amit belélegzünk
- B. Az étellel, amit elfogyasztunk
- C. A vízzel, amit megiszunk
- D. Minden fent leírt úton

Melyik a legfontosabb forrás?

- A. A levegő, amit belélegzünk
- B. Az étel, amit elfogyasztunk
- C. A víz, amit megiszunk
- D. Minden fent leírt tényező

Higany expozíció

- Expozíciós kockázatot jelent minden alábbi:
 - levegő
 - víz
 - étel
- Ezek közül az étel a legfontosabb kockázati tényező gyermekeknél
- A legtöbb higany a levegő- vagy vízszennyeződésként indul el
 - Hogyan kerül be az ételbe?

Hogyan kerül bele a higany az ételleinkbe?

- A. Törött higanyos hőmérőkből élelmiszer előállító üzemekben
- B. A még higanyos módszert használó klórlúg-előállító üzemhez közeli lakóhely esetén
- C. A hűtőszekrényben tárolt nagy mennyiségű, higannyal finomított aranyból
- D. A higany metilációjával

Klór-lúg gyárak

- Egy svéd tanulmány szerint nincs többéthigany a vizeletben a svéd vagy olasz higanyzárkás üzemek közelében lakók esetében

- Sci Total Environ. 2005 Oct 12

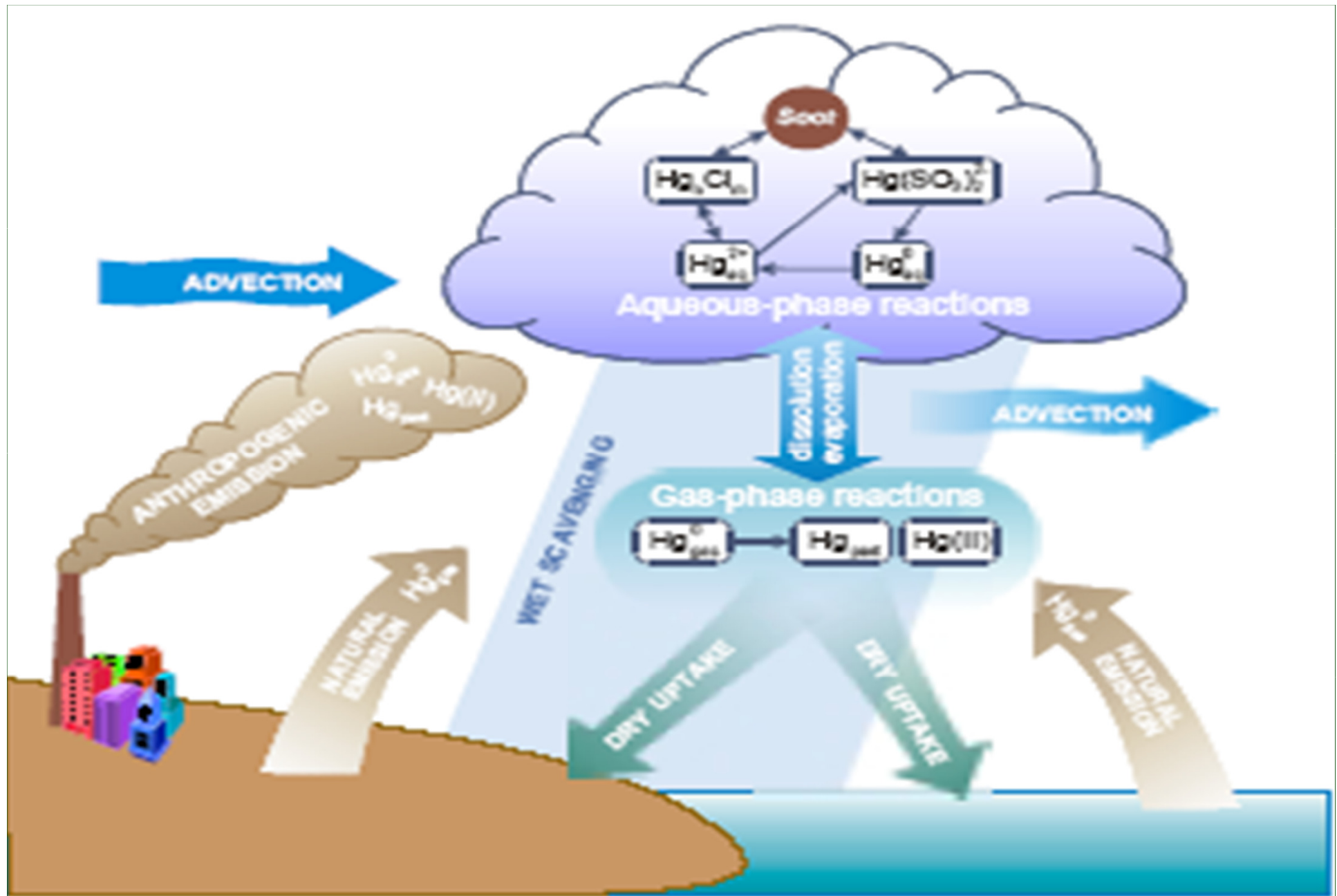
- De Magyarországon, Romániában, Szlovákiában és Horvátországban:

- A helyi max. 30-60%-os Hg szennyeződés ezekből az üzemekből származik (átlag $\leq 5\%$)

- Lengyelországban a maximum alacsonyabb (10%), valószínűleg azért, mert egyéb források jelentősebben hozzájárulnak

Metiláció

- A higany többsége az élőlényeket metilált formában érinti.
- A metiláció áttekintése előtt nézzük meg, hogyan mozog a higany a föld, a levegő és a víz között...

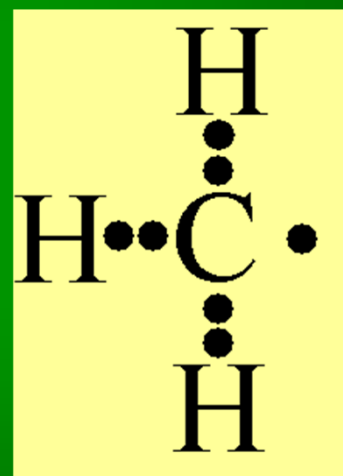


A higany légkörben való viselkedésének modellvázlata. A higany nem egy helyi szennyező anyag, hanem egy olyan, amelyik folyamatosan MOZOG!

Metiláció

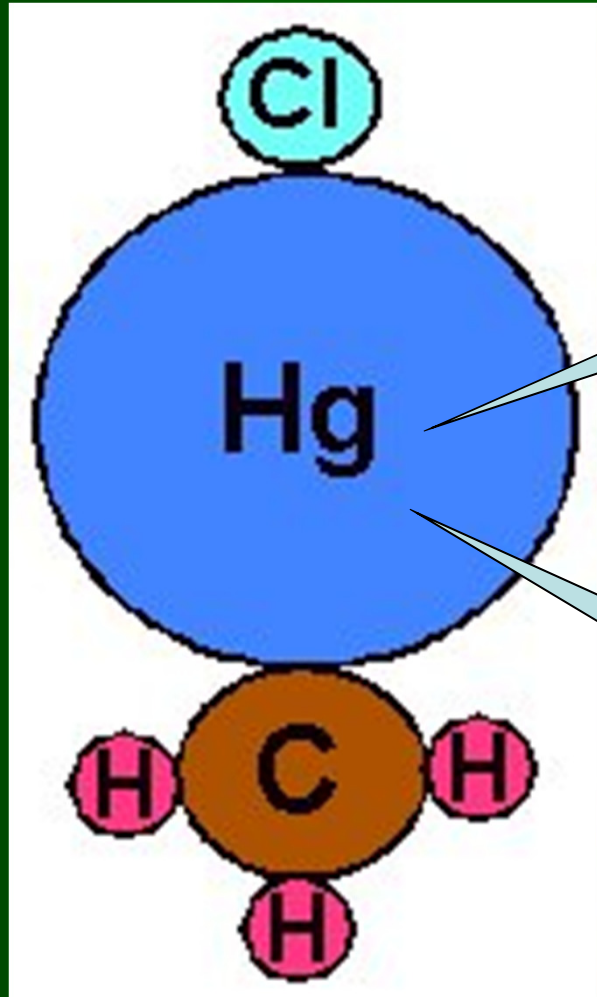
- A metiláció egy kémiai metilcsoport hozzáadása (hozzáadódása) a higany atomhoz

- Methyl: CH_3



- A környezetbe került higanyvegyületek mikroorganizmusok hatására metileződnek, a táplálékláncba jutva jelentenek az ember számára veszélyt

Metilhigany

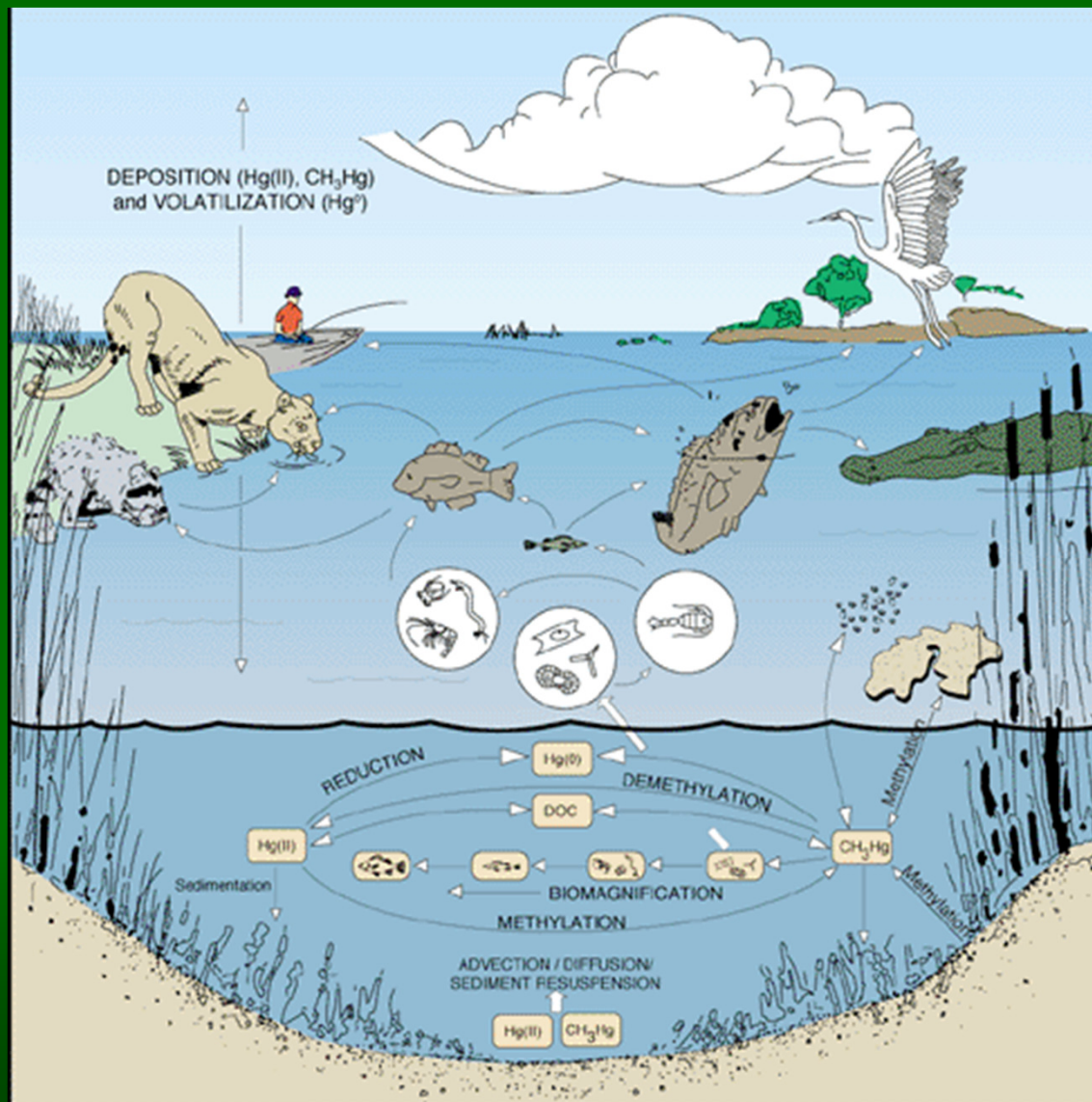


Nagyon egyszerű
molekula

Lipofil tulajdonságú vegyület keletkezik, azaz zsírban oldódóvá válik, átjuthat a sejtmembránon, vér-agy gáton, placentán.

Nagyon
mérgező

Metiláció: majdnem kizárólag a vízben vagy az üledékben



A metiláció elsődleges előfordulása

- A. Az óceánban
- B. A kis oxigéntartalmú és sok szerves anyagot tartalmazó vizekben
- C. Gyorsfolyású folyókban
- D. Nagy tavakban

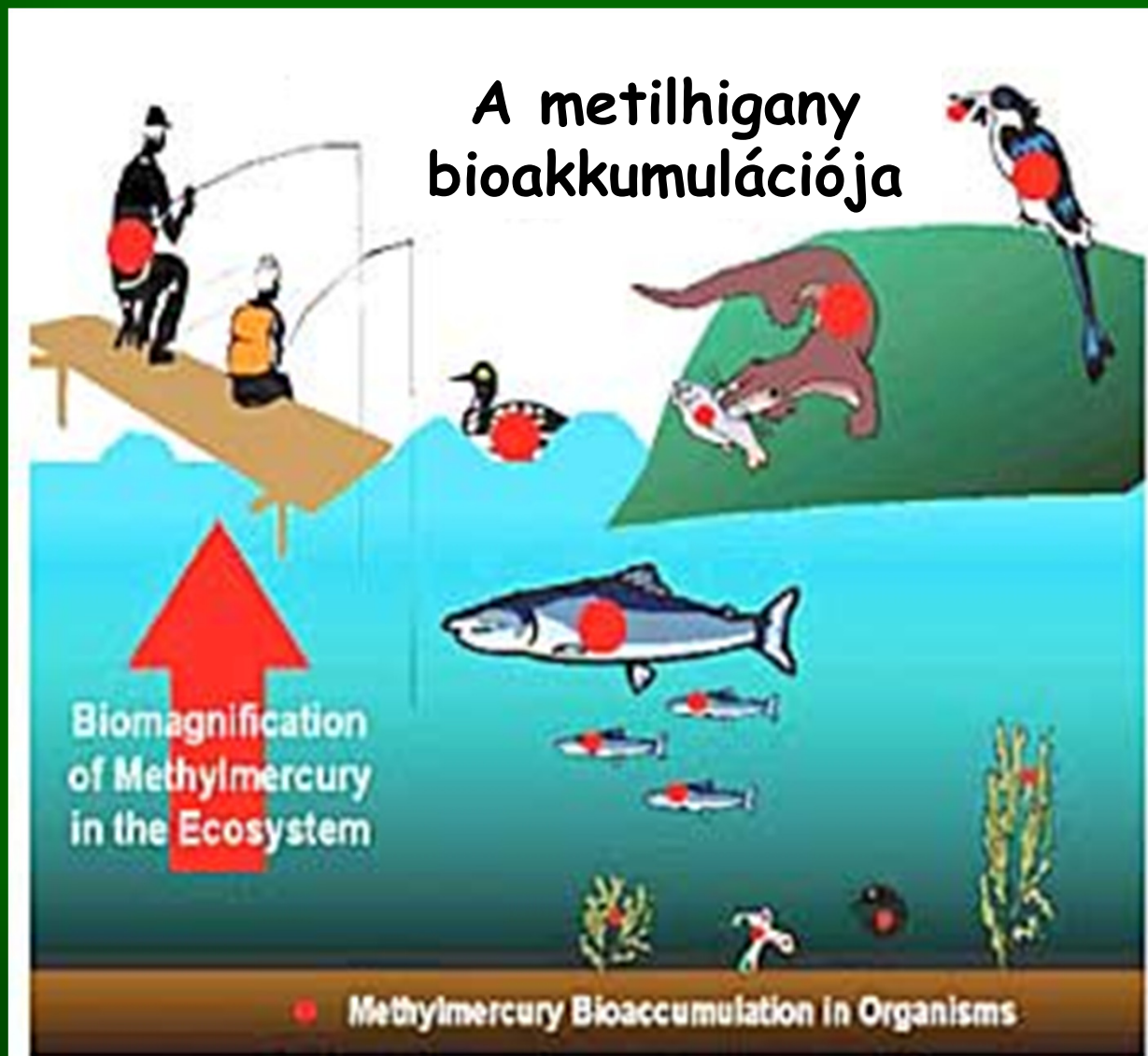
Metiláció: anaerob folyamat

- A metiláció nem teljesen egyértelmű
 - a baktériumok elősegítik a metilációt
 - a legtöbb ezek közül anaerob és metánt termel
 - ez fokozza a globális felmelegedést
 - meleg üledékek - a metiláció emelkedett aránya
 - „A metiláció elsődlegesen vizes, alacsony pH-jú (savas) környezetben jelenik meg magas szervesanyag-tartalom mellett.”
 - esős vidékeken
 - folyók üledékében
 - fokozott szén égetésekor és savas esőnél!

Miért fontos a metiláció?

- A metilhigany felszívódik a növényekbe és az élőlényekbe és „bekerül a táplálékláncba”
- Nagyon tartós a környezetben
- Nagyon mérgező

A metilhigany és a tápláléklánc



A metilhigany tartóssága

- Miután a metilhigany egy szerves összetevő, hajlamos a táplálékláncban maradni
 - Valószínűleg van némi visszaalakulás Hg (II)-vé, a légkörbe való visszakerüléssel és széleskörű szóródással
 - Nem ismert, mennyi higany de-metilálódik
- Nincs egyszerű formája a metilhigany környezetből való eltávolításának

A metilhigany mérgező hatása

- Minimata - ipari bukás - magas szintek
- Nagyon szomorú következmény
(híres Eugene Smith fotó):



A metilhigany mérgező hatása

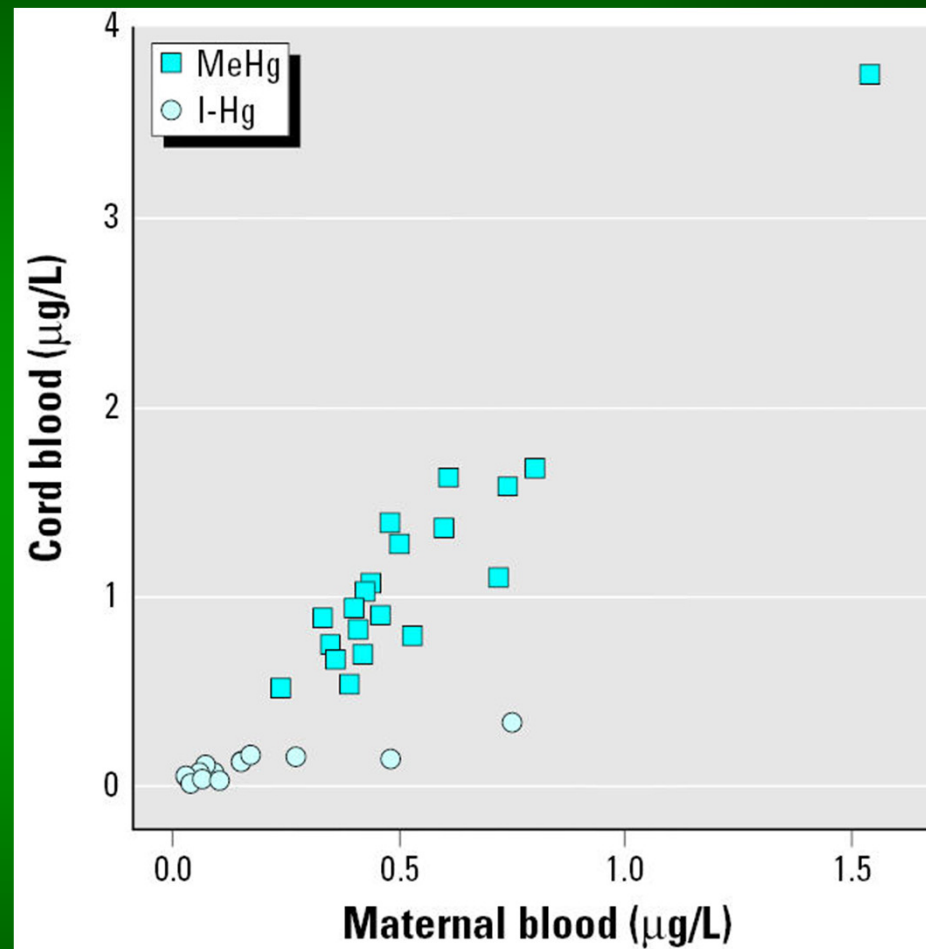
- A mérgező hatás alacsony szintjeit nehéz megállapítani
- Széles körben ismert, hogy az alacsony szintek **MÉRGEZŐEK**
- A higany:
 - Határozottan magzatmérgező
 - Gyanús prenatális mérég
 - Biztosan, de kisebb mértékben mérgező gyermekkorban, serdülőkorban és felnőttkorban
- Az idő rövidsége miatt a magzati mérgező hatással foglalkozunk

Honnan kerül be a magzatba a metilhigany?

- A. Az édesanya fogáiból
- B. Az édesanya által fogyasztott ételekből
- C. Az édesanya csonttraktáraiból
- D. Mindhárom fenti forrásból

Anyai vérszintek szüléskor

- A köldökzsinór vérben születéskor kétszer akkora szintet mértek, mint az anyánál
 - a metil higany jól mutatja az összefüggést az anyai szintekkel
 - az értékek nincsenek közel a Hg-I értékekhez
 - Anyai szintek
 - Metil higany
 - Halas étrend
 - Szervetlen higany
 - Fogtömések száma
 - Új fogászati beavatkozás várandósság alatt - a várandósság növelheti a fogszuvasodást
 - Rágási szokások (?)



Env. Health Persp. 10/05

Hogy megértsük a toxicitást...

- Seychelle - szigeteki tanulmány
 - Seychelle - szigetek: napi szintű halfogyasztás várandósság alatt
 - Anyai expozíció: a haj higanytartalma
 - Nincs drámai ártalmas fejlődési következmény, bár a tanulmány erőssége csak 50%-os a fejlődési kockázatok kimutatását tekintve
- Faroes - szigeteki tanulmány
 - Hasonló anyai hajszintek + köldökzsínór vér mérések
 - A bevitel sokkal mellékesebb volt - bálnahús
 - Fejlődési hiányosságokat 7 évesen észleltek: nyelv, figyelem, memória
 - Fontos tanulmányként ismert a kockázat értékelésére és a várandósság alatt megengedhető higanybevitel meghatározására

Kisebbs tanulmány Lengyelországból

- Jedrychowski et al, 11/2005 Ann. Epidem.
 - Bayley csecsemőkori fejlődési skála 1 évesen
 - Ha a köldökzsinór vér higanyszintje $> 0,8$
 - A fejlődési késés relatív kockázata (RR) 3.6 (1.4-9.4)
 - A fejlődésben késést mutatott és nem mutatott csoport különböző anyai higanyszinteket mutatott
 - a köldökzsinór vér higanyszintjei statisztikailag nem különböztek ($p = 0.07$)

Javaslatok a mai legjobb bizonyítékok alapján

- A kockázat nyilvánvaló lehet 1 ppm anyai hajszintnél vagy $> 5.8 \mu\text{g/L}$ köldökzsínór vér szintnél
- Hogyan lehet ezt az anyai halbevétel vonatkozásában szabályozni?
 - Az Európai Élelmezésbiztonsági Hivatal (European Food Safety Authority EFSA) azt javasolja, hogy szülés körüli nők (főként a teherbe esni kívánók), várandós nők és a szoptató anyák, valamint kisgyermekek többfajta hal közül válasszanak a nagy ragadozók túlzásba vitele nélkül, mint pl. a kardhal és a tonhal.

A hal jó. A higany rossz.

• Oken E, Wright RO, Kleinman KP, Bellinger D, Amarasiriwardena CJ, Hu H, Rich-Edwards JW, Gillman MW. Maternal fish consumption, hair mercury, and infant cognition in a U.S. Cohort. *Environ Health Perspect.* 2005 Oct;113(10):1376-80.

- **Átlag 1,2 hal fogyasztása hetente**
 - Az anyai haj higanyszintje 0.55 (csak 10% > 1.2)
 - Látás-felismerési teszt 6 hónapos korban
 - A csecsemők a legjobb eredményt mutatták ha az anya várandósság alatt:
 - Kevesebb, mint kétszer fogyasztott halat hetente
 - A haj higanyszintek 1.3 ppm alatt voltak
- **Egyéb adatok: a halbevétel összefüggést mutatott az alacsonyabb koraszüléssel és a jobb magzati súlygyarapodással**

Mi a következtetés?

- A. A halfogyasztás korlátozása várandósság alatt
- B. A tonhalfogyasztás kiiktatása várandósság alatt
- C. A további higany környezetbe való kibocsátásának csökkentésén való fáradozás
- D. Ne korlátozzuk a halfogyasztást várandósság alatt

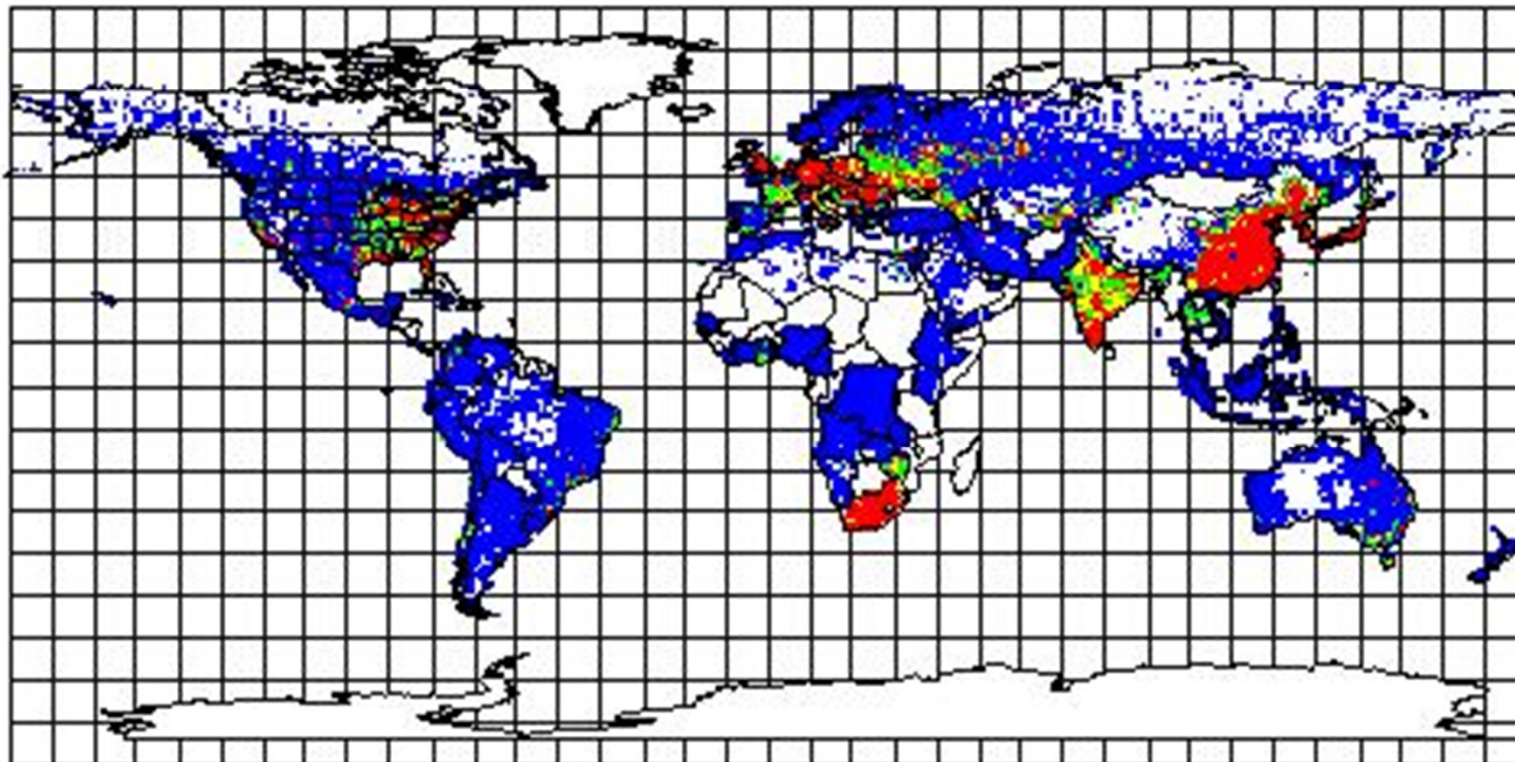
Mi a következtetés?

- A metilhigany egy fejlődési mérég, de bizonytalan az a szint, amelynél megjelenik a kockázat
- A hal egészséges várandósok számára (és mások számára is)
- Szükséges meghatározni az alacsony higanytartalmú halforrásokat - főként várandósok és kisgyermek számára
- Tovább kell dolgoznunk az újabb higanykibocsátás környezettől való távoltartásán
 - Ez politikai ügy
 - A halfogyasztás túl fontos az emberi jóllét számára, minthogy az egyre fokozódó környezeti szennyeződést figyelmen kívül hagyva eltávolítsuk étrendünkől a halat

Annual Mercury Emissions

1 deg x 1 deg latitude/longitude grid (Tonnes), Click on continental regions for detailed map:

Éves higanykibocsátás



Mercury Emissions (Tonnes/yr.)



Összefoglalás

- A szervetlen higany mérgező, de a metilhigany valószínűleg a legnagyobb veszély emberre nézve
- Dolgoznunk kell a szénégetés csökkentésén
 - egyrészt a levegő szennyező hatása, másrészt pedig a környezetbe kerülő higany csökkentése miatt
- További adatokra van szükségünk a gyermekek higanyveszélyét nézve
 - De az adatokra várva: ösztönözni kell a halfogyasztást gyermekeknél és felnőtteknél
 - El kell kerülni a nagyobb ragadozó halak fogyasztását

KÖSZÖNÖM A FIGYELMET