

Ο μόλυβδος

Pb

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

• Χημικό Σύμβολο	Pb	Πυκνότητα	11,35
• Ατομικός Αριθμός	82	Σημείο Τήξεως	327,4 °C
• Ατομικό Βάρος	207,21	Σημείο Ζέσεως	
• Τυπικό Σθένος	2		1620 °C



Ο μόλυβδος είναι μέταλλο, χρώματος μπλέ – γκρί, ελατό και όλκιμο. Απαντάται στην φύση με την μορφή κερουσίτη ($PbCO_3$), γαληνίτη (PbS), κροκοΐτη ($PbCrO_4$) και αγγελουσίτη ($PbSO_4$). Εμπορικά ενδιαφέρουσες είναι επίσης οι ενώσεις του, όπως το οξείδιο του μολύβδου (PbO) που ονομάζεται και λιθάργυρος, ο λευκός μόλυβδος $[Pb(OH)_2 \cdot 2PbCO_3]$ και ο ερυθρός μόλυβδος ή μίνιο (Pb_3O_4). Τα ανόργανα άλατά του δεν είναι σχεδόν καθόλου διαλυτά στο νερό με εξαίρεση τον νιτρικό μόλυβδο, τον χλωρικό και τον χλωριούχο. Ο μόλυβδος οξειδώνεται εύκολα στην ατμόσφαιρα δημιουργώντας μια θαμπή οξειδωμένη επιφάνεια.

Στην Ελλάδα ορυκτά μολύβδου ανευρίσκονται στο Λαύριο, την Χαλκιδική, τη Θράκη, τη Μύκονο, τη Μήλο, κ.ά.

1 Ιστορικά στοιχεία

Οι αρχαίοι θα πρέπει να γνώριζαν εν μέρει τις τοξικές ιδιότητες του μετάλλου. Ο Ιπποκράτης (370 π.Χ.) περιγράφει χαρακτηριστικό κοιλιακό κολικό σε εργάτη μεταλλείου και ο Νίκανδρος τον 2^ο αιώνα π.Χ., παρατήρησε τη σχέση έκθεσης στο μέταλλο και της παρουσίας ωχρότητας, δυσκοιλιότητας, κολικών και παράλυσης.

Η μολυβδίαση ήταν κοινή ασθένεια στη ρωμαϊκή αυτοκρατορία, όμως ελάχιστοι ιστορικοί υποστηρίζουν ότι ήταν η αιτία της πτώσης της.

Μόλυβδος υπήρχε τόσο στους σωλήνες του νερού και στα οικιακά σκεύη όσο και στα χρώματα που χρησιμοποιούσαν για να βάψουν τα πρόσωπά τους. Όταν πριν από 2.000 χρόνια η Ρώμη βρισκόταν στο απόγειό της, εμφανίστηκε υψηλή συγκέντρωση μολύβδου στα χιόνια. Πάντως οι περισσότερες περιπτώσεις δηλητηρίασης από μολυβδίαση σχετίζονταν με τη διατροφή. Μαγείρευαν τα φρούτα σε σκεύη από μόλυβδο και στη συνέχεια τα χρησιμοποιούσαν για να γλυκάνουν το κρασί. Ο μόλυβδος διαλυόταν αμέσως στα όξινα φρούτα και μέσα στο κρασί.

Ρωμαίοι συγγραφείς παρατήρησαν ότι οι αριστοκράτες είχαν περισσότερες πιθανότητες να υποφέρουν από ποδάγρα, κολικούς και υδρωπικία σε σχέση με τις εργαζόμενες τάξεις, γιατί αυτοί έπιναν μεγάλες ποσότητες κρασιού. Οι ασθενείς ένιωθαν μια δυσάρεστη μεταλλική γεύση στο στόμα, κάτι που εξηγεί γιατί οι Ρωμαίοι έτρωγαν συχνά πικάντικα φαγητά. Τέλος, έρευνα στα οστά 33 παιδιών που βρέθηκαν θαμμένα σε κοιμητήριο κοντά στο Λάιντεν της Ολλανδίας, αποδεικνύει ότι ο μέσος όρος συγκέντρωσης μολύβδου ήταν 0,01%, κατά πενήντα φορές μεγαλύτερος από τα ποσοστά που εντοπίζονται στα σημερινά παιδιά.

Κατά τον 18^ο αιώνα ο μόλυβδος χρησιμοποιήθηκε και ως φάρμακο. Στη Γαλλία ο χειρουργός Thomas Gouillard, χρησιμοποίησε ενώσεις μολύβδου με κρασί, ως φάρμακα για εξωτερική χρήση, ενώ άλλοι τον χρησιμοποίησαν στην θεραπεία της επιληψίας.

2 Κυριότερες επαγγελματικές χρήσεις και πηγές έκθεσης

- Ορυχεία μολύβδου και ψευδαργύρου.
- Μεταλλουργεία μολύβδου και ψευδαργύρου.
- Βιομηχανία κατασκευών.
- Κατασκευή πυρομαχικών (σφαίρες, σκάγια).
- Εντομοκτόνα.
- Εγκαταστάσεις συσσωρευτών.
- Βολίδες.
- Χρωστικά για βαφές, εμαγιέ, βερνίκια, σμάλτο, πλαστικά υλικά.
- Μονωτές θορύβου, δονήσεων και ακτινοβολίας.
- Δοχεία για διαβρωτικά υλικά.
- Συγκόλληση και κοπή με την χρήση ακετυλίνης.
- Κατασκευή καλωδίων και συρμάτων.
- Παραγωγή κρυστάλλων και υαλικών.

- Εργασίες φανοποιείας και επιδιόρθωσης μηχανών αυτοκινήτου.
- Αναμειγνύεται με το αντιμόνιο και τον χαλκό.

3 Δυνατόν να υπάρχει επαγγελματική ή περιβαλλοντική έκθεση

- Την διαδικασία καταστροφής των συσσωρευτών (σκόνη).
- Την μεταφορά των μολυβδούχων θραυσμάτων και στον εφοδιασμό των φούρνων τήξης του μετάλλου (σκόνη).
- Την χύτευση και τήξη των μολυβδούχων καταλοίπων (ατμοί).
- Τον καθαρισμό των φούρνων τήξης (σκόνη)
- Την εκπομπή από τα φουγάρα των φούρνων του μολύβδου, όταν δεν υπάρχουν φίλτρα (ατμοί).

Επίσης ο αέρας μπορεί να διασπείρει την σκόνη από τις υπαίθριες αποθήκες εναπόθεσης του μολύβδου και η βροχή μπορεί να μεταφέρει τον μόλυβδο στον υδροφόρο ορίζοντα.

4 Πύλες εισόδου του μολύβδου στον άνθρωπο

Ο μόλυβδος μπορεί να εισέλθει στον ανθρώπινο οργανισμού με:

- Την εισπνοή ατμών ή καπνών (αναπνευστικό σύστημα)
- Την κατάποση (πεπτικό σύστημα)
- Το δέρμα

Τεράστιες ποσότητες μολύβδου ανευρίσκονται στην φύση έτσι ώστε να μπορούμε να πούμε ότι ζούμε σε έναν 'πλανήτη μολύβδου', με λογικό επακόλουθο να αποτελεί ένα 'φυσιολογικό' συστατικό του οργανισμού μας (Kehoe 1964).

5 Μεταβολισμός

Ο προσλαμβανόμενος φυσιολογικά μόλυβδος από τον άνθρωπο διαμέσου της διατροφικής αλυσίδας (τρόφιμα, ποτά, νερό), της αναπνοής (εισπνεόμενη σκόνη) ή το δέρμα (επαφή με προϊόντα βενζίνης που περιέχουν μόλυβδο) υπολογίζεται σε 0,05 έως 2 mg σε ημερήσια βάση, για μη επαγγελματικά εκτεθειμένο πληθυσμό.

Μόνο το 10% του προσληφθέντος μολύβδου απορροφάται από το έντερο και το υπόλοιπο αποβάλλεται από τα κόπρανα. Η απορρόφησή του από τον πνεύμονα είναι μεγαλύτερη, εξαρτώμενη από την χημική ένωσή του και το μέγεθος των σωματιδίων.

Ο μόλυβδος στον οργανισμό του ανθρώπου μετά την απορρόφησή του ανευρίσκεται σε τρία σημεία:

1. Στο αίμα και τους μαλακούς ιστούς (ήπαρ, νεφροί, εγκέφαλος, μυελός των οστών). Όπου γίνεται ταχεία η ανταλλαγή τους.
2. Στο δέρμα και τους μύς όπου η ανταλλαγή γίνεται με μέση ταχύτητα.
3. Στον σκελετό, όπου είναι περισσότερο σταθερό με τη μορφή του τριφωσφορικού μολύβδου και ανευρίσκεται σε ποσοστό 90%.

Έχει υπολογιστεί ότι στον ενήλικα βρίσκεται αποθηκεμένη στα οστά, ποσότητα 100 -300 mg μολύβδου.

Η αποβολή του γίνεται από τους νεφρούς, τη χολή, τον ιδρώτα και το γάλα.

Σοβαρές έρευνες έχουν αποδείξει ότι οι καπνιστές εργαζόμενοι εμφανίζουν υψηλότερες συγκεντρώσεις μολύβδου αίματος απ' ό,τι οι μη καπνιστές συνάδελφοί τους που επιτελούν την ίδια εργασία. Η συγκέντρωση μολύβδου ευρίσκεται σε ευθύγραμμη σχέση με την βαρύτητα του καπνίσματος.

6 Φυσιολογικές τιμές μολύβδου

- Κόπρανα: 200 – 400 µg / 24ωρο
- Ούρα: 40 - 80 µg/l ή 50 µg/g Κρεατινίνης
- Αίμα: < 40 µg/dl

7 Βιοχημικά αποτελέσματα

Τα βιοχημικά αποτελέσματα ταξινομούνται σε τρεις ομάδες:

- **1^η Ομάδα:** Ο θετικά φορτισμένος μόλυβδος παρουσιάζει υψηλή συγγένεια με τις αρνητικά φορτισμένες θειοϋδρικές ομάδες με επακόλουθο την εξουδετέρωση των ενζύμων εκείνων που εξαρτώνται από τις θειοϋδρικές ομάδες όπως είναι η δεϋδράση του δ-αμινολεβουλινικού οξέος και η συνθετάση της αίμης, ένζυμα απαραίτητα στην βιοσύνθεση της αίμης.
- **2^η Ομάδα:** Μιμείται το ασβέστιο στα διάφορα συστήματα, όπως στην αναπονία των μιτοχονδρίων και στην λειτουργία των νευρικών ινών. Έτσι εξηγείται και η εναπόθεση του μολύβδου στα οστά σε ποσοστό 90% της συνολικής ποσότητας που ανευρίσκεται στον ανθρώπινο οργανισμό.
- **3^η Ομάδα:** Επηρεάζει την λειτουργία και την δομή των δύο νουκλεϊνικών οξέων (DNA, RNA) στα πειραματόζωα, κυρίως η δισθενής μορφή του. Δεν έχει αποδειχθεί μέχρι σήμερα η πιθανή καρκινογόνος δράση του στον ανθρωπο.

8 Η επίδραση του μολύβδου στην βιοσύνθεση της αίμης*

Μια από τις πλέον ενδιαφέρουσες επιδράσεις του μολύβδου στον άνθρωπο, ίσως και η πλέον σημαντική στην αναγνώριση της επαγγελματικής έκθεσης

-
- * Η συνολική επιβάρυνση του αιμοποιητικού περιλαμβάνει και τις παρακάτω διαταραχές:
1. Στον αριθμό, το μέγεθος και το περιεχόμενο της αιμοσφαιρίνης των ερυθρών αιμοσφαιρίων
 2. Την οσμωτική συμπεριφορά των ερυθρών αιμοσφαιρίων
 3. Την μηχανική συμπεριφορά των ερυθρών αιμοσφαιρίων
 4. Τον μέσο χρόνο ζωής των ερυθρών αιμοσφαιρίων
 5. Τον αριθμό των δικτυοερυθροκυττάρων και την αύξηση της βασεόφιλης στίξης
 6. Τα σιδηροκύτταρα
 7. Την αυξημένη παρουσία παθολογικών αιμοσφαιρινών
 8. Το παθολογικό μυελόγραμμα

των εργαζομένων, είναι η επίδρασή του στον σχηματισμό της αίμης. Όπως ήδη έχει αναφερθεί ο μόλυβδος επιδρά σε δύο ένζυμα που αφορούν στην βιοσύνθεση της αίμης την δεϋδράση του δ-αμινολεβουλινικού οξέος (ALA-D) και την συνθετάση της αίμης. Για αυτόν ακριβώς τον λόγο το αιμοποιητικό σύστημα θεωρήθηκε ανέκαθεν ως κριτικό όργανο στην αναγνώριση της έκθεσης σε περιβάλλον μολύβδου.

Συνθετάση του δ-ALA Δεϋδράση του δ-ALA

Γλυκίνη + Ηλεκτρικό οξύ → α-αμινο-β-κετοαδιπικό οξύ → δ-αμινολεβουλικό οξύ (δ-ALA) → πορφοχολινογόνο

Τα επίπεδα της Συνθετάσης του δ-ALA-D συνεπώς αποτελούν τον πλέον ευαίσθητο δείκτη τόσον για την οξεία δόσο και για την χρόνια έκθεση στον μόλυβδο. Η μείωση της δραστηριότητάς της στο αίμα βρίσκεται σε ευθύγραμμο σχέση με την αύξηση των επιπέδων του μολύβδου του αίματος. Η αναστολή αυτή της δραστηριότητάς της έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση των επιπέδων του δ-αμινολεβουλινικού οξέος στο αίμα και στα ούρα. Η αποβολή του δ - ALA από τα ούρα αποτελεί πολύτιμο δείκτη της έκθεσης στον μόλυβδο. Στο επίπεδο των 70-90 µg/dl πρακτικά επιτυγχάνεται πλήρης αναστολή της δραστικότητας του ενζύμου.

Έχει παρατηρηθεί ότι η αναστολή της δραστηριότητας της δεϋδράσης του δ- αμινο λεβουλινικού οξέος είναι μεγαλύτερη στην ταυτόχρονη ύπαρξη έκθεσης σε περιβάλλον υψηλής συγκέντρωσης μολύβδου και ταυτόχρονης κατανάλωσης αλκοόλης, παρότι σε καθέναν από τους παράγοντες ξεχωριστά. Επιπλέον η αλκοόλη εξουδετερώνει την ευεργετική επίδραση του χαλκού και μερικών και του φευδαργύρου.

Προς το τέλος της βιοσύνθεσης της αίμης συναντούμε το ένζυμο συνθετάση της αίμης που ο ρόλος του είναι η εισαγωγή ενός ατόμου σιδήρου στην πρωτοπορφυρίνη-9 και την παραγωγή της σιδηροπρωτοπορφυρίνης-9 ή αίμης. Η αναστολή της λειτουργίας του, από την παρουσία του μολύβδου στο αίμα (αρχίζει από τα επίπεδα των 25 – 30 µg/dl), συνεπάγεται την αύξηση της πρωτοπορφυρίνης 9 και την συσσώρευσή της στις πρόδρομες μορφές του ερυθροκυττάρων στον μυελό των οστών.

Οξειδάση του PPG9 Συνθετάση της αίμης

Πρωτοπορφυρινογόνο 9 → Πρωτοπορφυρίνη 9 → Σιδηροπρωτοπορφυρίνη 9 (αίμη)

Η πρωτοπορφυρίνη-9 δεν κυκλοφορεί ελεύθερη, αλλά βρίσκεται με την μορφή χημικής ένωσης με φευδάργυρο (Zinc Protoporphyrin –ZPP). Η ZPP είναι ενωμένη με τη σφαιρίνη στο μόριο της αιμοσφαιρίνης και κατά την έκθεση στον μόλυβδο η αιμοσφαιρίνη περιέχει μεγάλη ποσότητα ZPP.