

# Toxické pôsobenie hliníka v prírodných vodách a pôdnych roztokoch na ekosystém

Hoci sú kyslé dažde známe už od r. 1852, keď prvýkrát použil tento termín Angus Smith, ako o príčine rozsiahleho okysľovania prírodných vôd sa o nich začalo uvažovať až začiatkom 60-tych rokov tohto storočia. Podmienenosť rozsiahleho zvyšovania obsahov hliníka v prírodných vodách a pôdnych roztokoch acidifikáciou prírodného prostredia zistili odborníci až koncom 70-tych rokov. Toxické pôsobenia zvýšených obsahov Al v prírodných roztokoch na faunu a flóru vo vodnom i terestickom (pevninovom) ekosystéme je preto už 20 rokov predmetom rozsiahleho výskumu.

## Fytotoxicita Al

V terestickom ekosystéme sa toxické pôsobenie Al najmarkantnejšie prejavuje na lesných porastoch, a to ako jeden z najzávažnejších činiteľov ich poškodzovania a odumierania v oblastiach najviac postihnutých kyslou depozíciou. Fytotoxicita hliníka je z biochemického hľadiska založená na jeho interakcii s fosforečnanovými aniónmi organofosfátových zlúčenín a na jeho interferencii s metabolizmom vápnika, napr. nadväzovaním Al na ADP, ATP a ATP-ázu, nukleotidy a nukleové kyseliny. Tým významne ovplyvňuje prenos a premenu energie, delenie buniek, transportné procesy cez bunkovú membránu, príjem a akumuláciu biogénnych prvkov. Vonkajším prejavom týchto porúch pri stromoch je zníženie priepustnosti bunecnej membrány, oneskorené pučanie a rozvíjanie listov, znížená produkcia biomasy listov a kmeňa, znižovanie koncentrácie Ca a Mg v tkanivách, zvyšovanie Al, znížený príjem vody koreňmi, znížená biomasa, hrúbka a rozvetvovanie koreňov, nekróza buniek v blízkosti meristematiekeho pletiva. Okrem toho Al pôsobí negatívne aj na mykorízu (symbiózu húb a koreňov), čím tiež obmedzuje príjem vody a živín.

Fytotoxicita hliníka poškodzuje zdravie lesných porastov rôznou intenzitou, hlavne v závislosti od biologických a pedologicko-geochemických faktorov.

## Biologické faktory

Ich podstatou je veľmi rozdielna citlivosť rôznych druhov drevín na zvýšené obsahy Al v pôdnom roztoku. Z rozsiahlych výskumov v postihnutých oblastiach vyplýva, že najcitlivejším druhom je červený smrek (*Picea rubens* Sarg.) so štatisticky významnou redukciou biomasy pri obsahoch 200 - 250  $\mu\text{mol Al.l}^{-1}$ . Podobné toxické účinky sa prejavujú na raste buka lesného (*Fagus sylvatica*) a javora cukrodarného (*Acer saccharum* Marsh.) pri obsahoch od 200 do 800  $\mu\text{mol}$

$\text{Al.l}^{-1}$ , kým buk veľkolistý (*Fagus grandifolia* Ehrh.), borovica kadidlová (*Pinus Faeda* L.) a niektoré pododrody duba červeného (*Quercus rubra* L.) neprejavovali žiadne zmeny v raste až do obsahov 3000  $\mu\text{mol Al.l}^{-1}$ . Podobný výskum v Škandinávii preukázal najvyššiu citlivosť smreka obyčajného (*Picea abies*) a najväčšiu odolnosť borovice sosny (*Pinus sylvestris*) v tejto oblasti. Citlivosť týchto druhov na príjem dôležitých biogénnych prvkov z pôdnych roztokov bohatých na Al je všeobecne ešte vyššia ako citlivosť na redukciiu rastu, a prejavuje sa hlavne deficitom Ca a Mg a nadbytkom Al v biomase.

Významným faktorom sa zdá byť aj fáza vegetačného obdobia porastu. Pri pokusoch s hydropónne pestovanými 1-ročnými priesadami smreka čierneho (*Picea mariana* Mill.) sa zistila oveľa menšia toxicita vysokých obsahov Al vo výživnom roztoku v období pučania na rozdiel od predchádzajúceho obdobia najrýchlejšieho rastu koreňov.

## Pedologicko-geochemické faktory

Z výsledkov súčasných výskumov vidieť, že fytotoxicita Al sa prejavuje najmä v pôdach s nižším stupňom nasýtenia kationovej výmennej kapacity bázickými kationmi ako 10-15%, s nižším pH pôdneho roztoku ako 4,9 a s vyšším obsahom síranov v pôdnom roztoku ako 80  $\mu\text{mol.l}^{-1}$ . Z hľadiska potenciálnej toxicity je dôležitý nielen obsah Al v pôdnom roztoku, ale aj jeho forma. Z pokusov vyplýva, že rozpustné organické komplexy Al sú oveľa menej toxické ako anorganické, pričom aj fytotoxicita síranových a fluoridových komplexov Al je nižšia v porovnaní s pôsobením voľných  $\text{Al}^{3+}$  iónov a Al-OH komplexov. S formami hliníka a ich rôznou toxicitou pre koreňový systém súvisí aj lokalizácia koreňov v pôdnom profile. Preto pozorujeme slabšie toxické pôsobenie vysokých obsahov Al na rastliny s koreňovým systémom vo vrchných organických horizontoch, kde je Al prítomný hlavne v rozpustných

organokomplexoch, ako na rastliny s koreňmi v hlbších minerálnych horizontoch, kde sa vyskytuje vo forme anorganických komplexov.

Fytotoxicita Al v pôdnom roztoku závisí aj od celkového chemizmu pôdneho roztoku, hlavne od jeho iónovej sily, obsahu Ca, Mg a P. Pri nižšej iónovej sile je aktivita Al v roztoku vyššia, a teda aj prejavy toxicity sú silnejšie, naopak čím vyšší je v roztoku napr. pomer Ca(Al alebo Mg)Al, tým konkurenčnejšie prostredie sa pre Al vytvára pri viazaní sa na koheťové bunky a tým je jeho toxické pôsobenie slabšie.

### Toxicita Al a vodný ekosystém

Zvýšené obsahy rozpusteného hliníka pôsobia veľmi negatívne na živé organizmy postihnutých tokov a jazier, na vodnú faunu aj flóru, no najviac negatívny je ich dopad na populácie rýb. Miera jeho toxicity takisto závisí od viacerých faktorov ako sú vývojová fáza jedince, koncentrácia Al v roztoku, jeho forma a pH roztoku. Mechanizmus toxického pôsobenia Al na ryby je založený na porušení osmoregulácie spôsobujúcej ubúdanie hlavne sodíka a chlóru z krvi, resp. neschopnosť získavať ich z vodného roztoku, ako aj na hypoxii, spôsobenej nektrózou žiabier následkom ich upchávania rôsolovitým  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

Väčšina výskumov dokazuje, že za toxické možno považovať koncentrácie  $0,1-0,2 \text{ mg Al.l}^{-1}$ , hlavne vo forme voľných  $\text{Al}^{3+}$  iónov a anorganických monomérických komplexov (Al-OH a Al-F komplexy), kým organické Al komplexy sú výrazne menej toxické. Významná je aj závislosť biotoxicity Al od pH roztoku. Výrazné obmedzenie rastu, resp. úhyn rýb sa pozorovalo u pstruha potočného (*Salmo trutta*) a pstruha dúhového (*Salmo gairdneri*) pri pH 4,0-6,5, s maximom okolo 4,5 pH (čo spôsobovalo porušenie osmoregulácie) a s druhým maximom okolo 6,1 pH v dôsledku asfyxie vyvolanej skôr fyzikálnym zražaním  $\text{Al}(\text{OH})_3$  na žiabroch. Väčšina súčasných bádání dokazuje, že najnižšiu citlivosť na zvýšené obsahy Al vo vodách majú ikry, kým pre ostatné vývojové fázy rýb platí, že čím je jedinec starší, tým je na Al citlivejší. Celkové chemické zloženie vodného roztoku má podobný vplyv na toxicitu hliníka ako pri pôdnych roztokoch (napr. zmierňuje sa pôsobením zvýšeného obsahu Ca).

Oveľa menej informácií je o toxicite Al pre iné vodné živočíchy. Pri zvýšenom obsahu rozpustného hliníka v prírodných vodách pozorujeme zvýšené zanášanie niektorých nestavovcov (hlavne efemér a vodného hmyzu) z týchto oblastí, a zároveň zníženú plošnú hustotu bentických nestavovcov. Podobné účinky (porušenie osmoregulácie a zníženie obsahu Na v krvi) pozorujeme aj pri rakoch. Na vodnom rastlinstve spôsobuje najmä inhibíciu rastu chalúh - chlorel už od  $0,1 \text{ mg Al.l}^{-1}$  a pri pH 5,8-6,2.

Zvýšený obsah Al vo vodách môže významne ovplyvňovať aj kolobeh a prístupnosť fosforu a organického uhlíka, pretože zapríčiňujú ich koaguláciu, resp. adsorpciu. Tým sa zvyšuje aj priehľadnosť acidifikovaných jazier a narúša sa tak ich termálna stratifikácia a teplotná stabilita, čo tiež nepriaznivo vplyva na ich ekosystém. V oblastiach s vysokým obsahom hliníka v jazerných vodách možno pozorovať toxické účinky aj na vodnom vtáctve, ktoré sa prejavujú hlavne poruchami v rozmnožovaní (defekty škrupiny vajec, ich znížený počet





a zvýšený úhyn), ako aj poruchami vo vývoji kostí (zvýšený obsah Al v kostnej dreni).

## Hliník a zdravie človeka

Posledných 10 - 15 rokov je hliník predmetom zvýšeného záujmu nielen ekológov, ale začínajú sa oň zaujímať aj lekári v súvislosti so zvýšeným výskytom niektorých závažných chorôb. Ešte donedávna sa tento prvok nepovažoval pre človeka za nebezpečný, no v súčasnosti ho mnoho vedcov považuje za pôvodcu Alzheimerovej choroby, predpokladajúc, že iné kovové prvky sú v komplexných zlúčeninách metaloenzýmov nahrádzané hliníkom. Zvýšené akumulácie týchto zlúčenín sa objavili v neurónoch mozgov postihnutých ľudí.

V posledných rokoch sa zistilo, že hliník sa vo zvýšenom množstve akumuluje v krvnej plazme a tkanivách najmä u pacientov s chronickými poruchami obličiek, ktorí dlhodobo podstupujú dialýzu. U tejto skupiny ľudí sa Al javí ako dôležitý etiologický faktor rôznych demencií (napr. Alzheimerovej a Parkinsonovej choroby a amyotrofickej laterálnej sklerózy), ale aj osteomalatickej dialyzačnej osteodistrofie, kde sa vápnik v kostiach nahrádza hliníkom a tiež mikrocytarnej hypochrómnej anémie. Hlavným neurotoxickým znakom Al je syndróm dialyzačnej encefalopatie, zahrňujúci poruchy reči, halucinácie, myokloniu, mentálne zmeny a typické anomálie v EEG.

Vzhľadom na to, že hliník je tretím najrozšírenejším prvkom v zemskej kôre, môže sa dostávať do ľudského tela viacerými spôsobmi - prevažná časť však stravou cez tráviaci trakt. Väčšina súčasných výskumov udáva ako primeranú dennú dávku v potrave 20-40 mg Al.

## Toxicita Al v pitnej vode

Na problematiku toxicity hliníka v pitnej vode možno pozeráť z 3 aspektov.

- Množstvá hliníka v prírodných vodách s neutrálnym pH sú veľmi nízke a tvoria obyčajne len niekoľko stotín, max. desiatin  $\text{mg Al.l}^{-1}$ . Pôsobením kyslých dažďov, resp. používaním síranov Al ako koagulantu pri čistení vôd sa však môže obsah hliníka mnohonásobne zvýšiť. No pri dodržaní ČSN pre pitnú vodu, t. j. 0,2  $\text{mg Al.l}^{-1}$  (platí len od 1. 1. 1991) je pri dennom príjme 1 - 2 litre vody dávka hliníka nižšia ako 1 mg a je teda viac-menej zanedbateľná oproti ostatným spomínaným vstupom. Či je 0,2  $\text{mg Al.l}^{-1}$  v pitnej vode dostatočný limit, je sporné, pretože výskumy v Anglicku ukázali, že riziko Alzheimerovej choroby je 1,5-krát vyššie v oblastiach s vyšším obsahom Al ako 0,11  $\text{mg.l}^{-1}$  než pri obsahoch nižších ako 0,01  $\text{mg Al.l}^{-1}$ . Určitá závislosť zvýšeného výskytu rôznych demencií v oblastiach s vyšším obsahom hliníka v pitnej vode naznačujú aj nórské štúdie.
- Používanie hliníkových nádob pri varení, skladovaní a konzervovaní jedál môže významne zvýšiť obsah hliníka vo vode. Rozpúšťanie Al z povrchu hliníkových nádob závisí takisto hlavne od pH a obsahu komplexotvorných zložiek, ako sú anióny fluoridov a rôznych organických kyselín (napr. kyselina citrónová). V ich prítomnosti sa tvoria rozpustné komplexy Al a pri pH 4-6 sa môže obsah Al zvýšiť až stonásobne. Prezentuje sa dokonca až 1000-násobné

zvýšenie vylúhovania Al z hliníkových nádob pri obsahu 1 ppm fluoridov v použitej vode. Väčšina výskumov však tiež pripisuje tejto forme len menšiu časť celkovej dennej dávky Al. Napriek tomu aj takéto relatívne nízke množstvá v používanej vode (priamo alebo z hliníkových nádob) môžu byť potenciálnym zdrojom akumulácie Al najmä u pacientov s poruchami činnosti obličiek (bez používania dialyzačných procedúr), alebo u detí a starých ľudí.

- Zdravotné riziká sú neporovnateľne vyššie pri používaní vody s vysokým obsahom Al v dialyzačných jednotkách. Tu sa môže hliník z vody priamo prenášať do krvi pacienta. Súčasné výskumy ukazujú, že ak je obsah hliníka vo vode používanej v týchto prístrojoch vyšší ako 14-15  $\mu\text{g.l}^{-1}$ , potom sa v dialyzačnom procese krv pacienta od zvýšených obsahov Al nevyčistí a naviac tento problém ešte komplikuje príjem Al z liekov. Preto je potrebné vodu s vyšším obsahom Al, používanú v dialyzačných jednotkách, upraviť deionizáciou a reverznou osmózou, čím sa znižuje aj obsah iných neurotoxických prvkov ako Cd, Pb, Hg a Sn.

\*\*\*

Problematika toxického pôsobenia zvýšených obsahov hliníka v prírodných roztokoch na životné prostredie je veľmi závažná. Je preto nevyhnutné monitorovať migráciu Al v životnom prostredí, aby sa mohlo predchádzať závažným ekologickým škodám. Aj tu však platí, že prevencia je oveľa dôležitejšia, a preto sa musíme v prvom rade snažiť odstrániť prvotnú príčinu zvýšenej záťaže ekosystému hliníkom, t. j. zabrániť vzniku kyslých dažďov.

## Literatúra

- Abreo, K., Sella, M. L., Brown, S. T., 1990: Aluminum in domestic water. *J. Environ. Health*, 52, 5, p. 289-291.
- Arp, P. A., Struel, I., 1989: Water uptake by black spruce seedlings from rooting media (solution, sand, peat) treated with inorganic and oxalated aluminum. *Water, Air and Soil Pollut.*, 44, p. 47-70.
- Cronan, C. S. et al., 1989: Aluminum toxicity in forests exposed to acidic deposition: The ALBIOS results. *Water, Air Soil Pollut.*, 48, p. 181-192.
- Effler, S. W., Schafran, G. C., Driscoll, C. T., 1985: Partitioning light attenuation in an acidic lake. *Can. J. Aquat. Fish. Sci.*, 42, p. 1707-1711.
- Flaten, T. P., 1990: Geographical associations between aluminium in drinking water and death rates with dementia (including Alzheimer's disease), Parkinson's disease and amyotrophic lateral sclerosis in Norway. *Environ. Geochem. Health*, 12, 1, p. 152-167.
- Helliwell, S. G., Batley, G. E., Florence, T. M., Lumsden, B. G., 1983: Speciation and toxicity of aluminum in a model fresh water. *Environ., Technol. Lett.*, 4, p. 141-144.
- Hem, J. D., 1968: Aluminum species in water. In Gould R. F. /Ed./: *Trace inorganics in water. Advan. Chem. Ser.*, 73, p. 98-114.
- Martin, R. B., 1986: The chemistry of aluminum as related to biology and medicine. *Clin. Chem.*, 32, p. 1797-1806.
- Muniz, I. P., Leivestad, H., 1980: Toxic effects of aluminium on the brown trout, *Salmo trutta*, L. In D. Drablos, A. Tollan (Eds): *Ecological impact of acid precipitation*, p. 320-321.
- Neville, C. M., Campbell P. G. C., 1988: Possible mechanisms of aluminum toxicity in a dilute, acidic environment to fingerlings and older life stages of salmonids. *Water, Air and Soil Pollut.*, 42, p. 311-327.
- Roseland, B. O., Eldhuset, T. D., Staurnes, M., 1990: Environmen-

