

Strona czasopisma: <http://analit.agh.edu.pl/>

Glin w otoczeniu i jego wpływ na organizmy żywe

Aluminum in the environment and its influence on living organisms

Justyna Zuziak ^[a], Małgorzata Jakubowska ^[a]

[a] AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Polska

ABSTRAKT: Do niedawna glin nie budził większego zainteresowania toksykologii środowiskowej, choć należy do głównych składników skorupy ziemskiej. Wzrost stopnia zakwaszenia gleb spowodowany kwaśnymi deszczami, rozkładem materii organicznej prowadzi do stopniowego wymywania glinu z gleb o niskiej pojemności buforowej. Im niższe pH, tym wyższe stężenie glinu. Rozpuszczalne związki glinu mogą być akumulowane przez niektóre rośliny uprawiane na glebach kwaśnych, np. przez krzewy herbaty. Źródłem glinu w diecie człowieka są też inne produkty, tj. przyprawy (np. majeranek, kminek), rośliny motylkowe, amerykańskie przetworzone produkty spożywcze (np. pancake) oraz przygotowywanie posiłków w naczyniach aluminiowych. Glin jest niekorzystny dla zdrowia człowieka, może przyczyniać się do wielu różnych zaburzeń neurologicznych, demencji, a także stymulować rozwój choroby Alzheimera.

Słowa kluczowe: glin, glin w przyrodzie, metabolizm glinu, choroba Alzheimera

1. Wstęp

Niniejsza praca to przegląd systematyczny zmierzający do odnalezienia informacji na temat obecności glinu w środowisku i jego wpływie na organizmy żywe. Syntezę informacji przeprowadzono zgodnie ze stanem aktualnej wiedzy na podstawie najnowszych doniesień literaturowych. Praca składa się z pięciu części, w których poruszono zagadnienia dotyczące ogólnej charakterystyki glinu, jego obecności w przyrodzie oraz zawartości w produktach spożywczych. Podjęto także temat metabolizmu glinu oraz jego wpływu na organizm człowieka. Zakwaszenie gleb powoduje, że glin może być w nadmiarze kumulowany przez rośliny np. krzewy herbaty. Podobne zjawisko obserwowane jest podczas dodatku cytryny do herbaty. Kwas cytrynowy może łączyć się z glinem, a powstały cytrynian glinu powodować szkodliwe działanie na organizm człowieka. Kumulacja tego pierwiastka w mózgu przyczynia się do powstania różnego rodzaju demencji, a nawet choroby Alzheimera.

2. Charakterystyka glinu

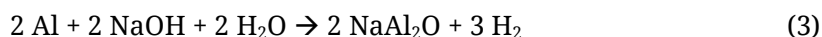
Glin oznaczany symbolem Al to pierwiastek chemiczny o masie atomowej 26,98 u i liczbie atomowej 13. Wraz z borem, galem, indem i talem należy do 13 grupy układu okresowego – tzw. borowce. Oprócz boru wszystkie pierwiastki tej grupy są pierwiastkami metalicznymi. Odkrycie glinu zawdzięcza się duńskiemu chemikowi i filozofowi – Oerstedowi, który to w 1825 roku w reakcji $AlCl_3$ z amalgamatem potasowym otrzymał glin.

$^{27}_{13}Al$ - srebrzystobiały metal o niebieskawym odcieniu jest kowalnym i ciągliwym pierwiastkiem, jednym z najlepszych przewodników ciepła i prądu elektrycznego. W odpowiednich warunkach może być też nadprzewodnikiem. Ze względu na swoje właściwości fizyczne metal ten można nitować, sklejać, spawać, emaliować, odlewać, wyciągać w rury, w cienki drut, a nawet formować w bardzo cienkie folie. W temperaturze 600 °C staje się kruchy i może być sproszkowany. W tabeli (tab.1.) zamieszczono najważniejsze parametry charakteryzujące glin [1].

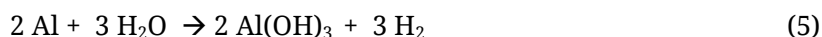
Tabela 1. Zestawienie wartości wybranych parametrów dla glinu.

Parametr	Wartość parametru
Temperatura topnienia	660,4 °C
Temperatura wrzenia	2467 °C
Gęstość (dla 20 °C)	2,7 g/cm ³
Współczynnik przewodzenia ciepła	237 $\frac{W}{m \cdot K}$
Elektroujemność (wg. Paulinga)	1,61

Glin jest pierwiastkiem występującym na +3 stopniu utlenienia, bardzo rzadko na +1 i +2 stopniu. Na powietrzu ulega pasywacji i pokrywa się cienką, niewidoczną i szczelną warstewką Al₂O₃ zapobiegającą dalszemu utlenianiu. Warstewka ta odporna jest na działanie wody i rozcieńczonych kwasów. Ulega natomiast zniszczeniu pod wpływem mocnych kwasów i zasad z wydzieleniem wodoru i utworzeniem soli, co można potwierdzić poniższymi równaniami reakcji:



W wyniku ogrzewania glinu w powietrzu powstaje tlenek glinu (w przyrodzie występuje pod nazwą korund), a w temperaturze 100 °C w wyniku reakcji z wodą – wodorotlenek glinu, co można zobrazować równaniami reakcji:



Zarówno tlenek jak i wodorotlenek glinu wykazują właściwości amfoteryczne, co oznacza, że mogą reagować z kwasami jak i zasadami. W wyniku tych reakcji mogą powstawać gliniany oraz bezbarwne i nietrujące sole glinowe. Najpospolitsze z nich to Al₂(SO₄)₃, Al(NO₃)₃, Al(CH₃COO)₃ oraz ałuny – siarczany podwójne glinu i metali jednowartościowych z grupy litowców oraz amonu i Tl⁺. W tabeli 2 zestawiono informację o rozpuszczalności niektórych związków glinu.

Tabela 2. Rozpuszczalność związków

anion	Br ⁻	Cl ⁻	ClO ³⁻	F ⁻	I ⁻	NO ³⁻	OH ⁻	PO ₄ ³⁻	SiO ₃ ⁻	AsO ₄ ³⁻
Al³⁺	R	R	R	R	R	R	N	N	I	n
anion	SO ₄ ²⁻	S ²⁻	[Fe(CN) ₆] ⁴⁻	cytrynian	mrówczan	octan	szczawian	winian		
Al³⁺	R	d	r	R	R	R(d)	N	r		

Objaśnienia skrótów:

d-substancja ulega rozkładowi w wodzie,

n- nierozpuszczalna w wodzie, częściowo rozpuszczalna w kwasach,

I – nierozpuszczalna w wodzie i kwasach,

N- nierozpuszczalna w wodzie, rozpuszczalna w kwasach,

r- częściowo rozpuszczalna w wodzie, rozpuszczalna w kwasach,

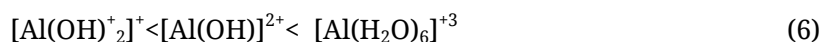
R- rozpuszczalna w wodzie.

Jedyną metodą otrzymywania glinu na skalę przemysłową jest elektroliza czystego Al₂O₃, rozpuszczonego w stopionym kriolicie (Na₃AlF₆) – katodę stanowi grafit, anodę elektroda węglowa. Czysty tlenek glinu otrzymuje się z boksytów niemiecką metodą alkaliczną Bayera lub polską metodą kwaśną Bretsznajdera [4].

Znaczenie użytkowe glinu wciąż wzrasta. Wyroby codziennego użytku, przewody elektryczne, folia aluminiowa to najbardziej znane wykorzystanie glinu. Oprócz wymienionych glin jest składnikiem licznych farb, materiałów wybuchowych i pirotechnicznych. Granulowana forma glinu wykorzystywana jest do wydzielania innych metali tj. chromu, manganu, wanadu z ich tlenków – tzw. aluminotermia. Szerokie zastosowanie znajdują też sole glinu. Chlorek glinu wykorzystywany jest w przemyśle kosmetycznym, a inne związki glinu także w medycynie np. lek przeciw nadkwasocie, środki antyseptyczne i ściągające [1,5,6].

3. Obecność glinu w przyrodzie

Glin jest jednym z najpopularniejszych metali na globie ziemskim. Jego zawartość w skorupie ziemskiej szacowana jest na około 7-8%, co daje trzecie miejsce po tlenie i krzemie, a pierwsze wśród metali. W stanie wolnym metal ten nie występuje, jest bardzo reaktywny, a jego związki obecne są prawie we wszystkich skałach, wodach powierzchniowych oraz organizmach żywych. Złożone właściwości chemiczne glinu, regulujące jego ruchliwość i przechodzenie z fazy stałej do fazy wodnej wyznaczają jego ważną rolę w środowisku. Tworzy on liczne kompleksy mineralne i organiczne o różnym stopniu hydratacji. Wspólną cechą tych związków jest metastabilność czyli łatwość przechodzenia w inne formy oraz duża rozpuszczalność w środowisku kwaśnym [7,8]. W naturalnych warunkach glin można spotkać w postaci trudno rozpuszczalnych minerałów – krzemianów i glinokrzemianów. Nie są one szkodliwe dla człowieka, jednak różne formy specjacyjne glinu mogą cechować się różnymi właściwościami. Jedne mogą być niezbędne dla prawidłowego funkcjonowania organizmów żywych, zaś inne mogą przejawiać właściwości toksyczne [8]. Akwakompleksy można uszeregować według wzrastającej toksyczności [9]:



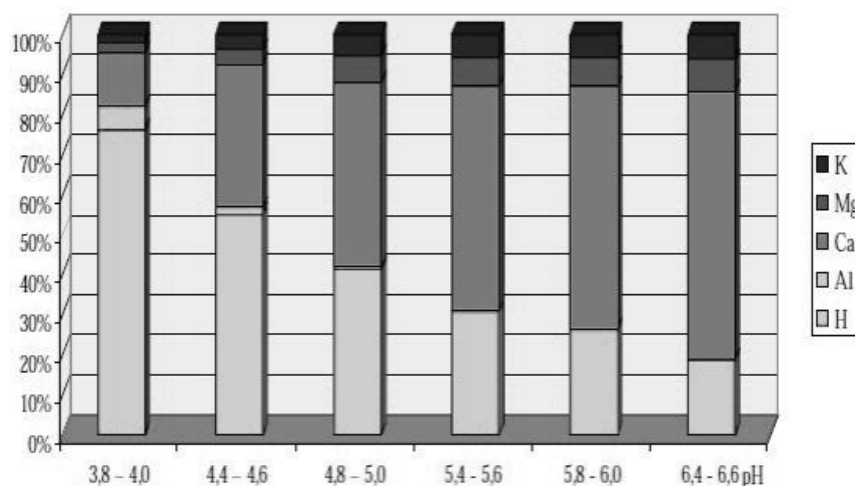
Stężenie toksycznych związków glinu w glebie zależy od rodzaju gleby. Całkowita zawartość glinu w glebach waha się w szerokim przedziale od 1% do ponad 25%. W miarę wzrostu w glebie drobniejszej frakcji (<0,02 mm) obniża się zawartość krzemu, a wzrasta zawartość glinu. Przykładem bogatych w glin są skały magmowe i gliny łupkowe (8% Al), a także gleby z terenów górskich i podgórszych. Niższym stężeniem glinu odznaczają się piaskowce (2,5% Al) oraz wapienie (0,4% Al). Ze względu na reaktywność i sposób związania glinu wyróżnia się w glebie następujące formy:

- glin krystaliczny - minerały pierwotne i wtórne;
- glin niekrystaliczny – amorficzne tlenki i wodorotlenki;
- glin związany organicznie – kompleksy glin-próchnica;
- glin międzywarstwowy i polimeryczny;
- glin ruchomy (wymienny) – zaadsorbowany specyficznie i niespecyficznie.

Obniżenie pH gleby do 4,2 i niżej powoduje uwolnienie jonów glinu ze struktur mineralnych i powstanie aktywnej formy akwakompleksu $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ – w uproszczeniu podawanej jako Al^{3+} . Formy aktywne glinu (glin ruchomy, wymienny) mają największy wpływ na rolnictwo. W polskich glebach ich zawartość sięga 100 mg/kg gleby, podczas gdy szkodliwe działanie glinu odnotowane jest już znacznie poniżej tej wartości.

Wzrost aktywności frakcji glinu w środowisku glebowym związany jest ze zwiększeniem zakwaszenia gleby, a jego szkodliwość polega na sorpcji chemicznej fosforanów, antagonizmie Al^{3+} w stosunku do Ca^{2+} i Mg^{2+} . Wzrost zakwaszenia gleb spowodowany jest między innymi przez kwaśne deszcze, rozkład materii organicznej, rozwój przemysłu, stosowanie nawozów. Kationy zasadowe wypłukiwane z gleby, są często wymieniane przez kompleks sorpcyjny gleby na jony glinowe i wodorowe, co również zwiększa kwasowość gleb. Zakwaszenie gleby prowadzi do stopniowego wymywania glinu z gleb o niskiej pojemności buforowej. Im niższe pH, tym wyższe stężenie glinu. Wpływ pH na wysycenie gleb kationami przedstawiono na rysunku (rys.1.). Rozpuszczalne związki

glinu mogą być akumulowane przez niektóre rośliny uprawiane na glebach kwaśnych, np. przez herbatę [10].



Rys.1 Wpływ pH na wysycenie kationami kwaśnych gleb [10].

Zakwaszenie gleby poniżej pH=4,8 i uwolnienie do roztworu glebowego glinu ruchomego powoduje w efekcie przedostanie się glinu w postaci jonowej do wód powierzchniowych. Podstawowe formy glinu w wodach to kompleksy wodorotlenkowe, fluorkowe, siarczanowe i organiczne. Odczyn wód waha się w zakresie pH=5-9, a przy takim stężeniu jonów wodorowych związki glinu odznaczają się małą rozpuszczalnością. W zbiornikach o takim odczynie stężenie glinu w większości przypadków nie przekracza 300 µg/l, a w wodach rzecznych średnio 64 µg/l. Zawartość glinu w wodach morskich (1-5 µg/l) jest wyższa niż w wodach słodkich (0,5 µg/l). Jest ona uzależniona od odczynu fazy wodnej, co ilustruje poniższa tabela (tab.3.) [11].

Tabela 3. Zawartość glinu w zależności od odczynu wody [11]

pH wody	Zawartość Al [µg/l]
6,5	100-400
4,4	5700

Obecność glinu w powietrzu atmosferycznym związana jest z wietrzeniem glinokrzemianów zawartych w skałach i glebach. Jest to zapylenie naturalne tzw. pył kontynentalny i np. nad biegunem południowym wynosi 0,3-0,8 ng/m³, a nad półkulą południową 10-krotnie więcej. Wartości te są uzależnione od pogody, wiatrów i pory roku. Antropogenicznymi źródłami glinu są spaliny samochodowe, pyły pochodzące ze spalania węgla (ok. 15 tys. ton rocznie), odpadów oraz z przemysłu hutniczego (np. huty żelaza, aluminium). Średnia zawartość glinu w powietrzu na terenach wiejskich (50-500 ng/m³) jest znacznie niższa niż w miastach, gdzie wynosi 100-5000 ng/m³ [12].

Glin zawarty jest także w roślinach, a jego głównym źródłem jest gleba, pyły atmosferyczne, opady deszczowe. Mechanizm pobierania glinu przez korzenie roślin jest złożonym procesem związanym z wymianą jonową przez błonę komórkową, transportem wewnątrzkomórkowym, odczynem roztworów w rizosferze, substancjami wydzielanymi przez korzenie do otaczającego środowiska. Jest on niezbędnym pierwiastkiem dla roślin, jednak tylko w odpowiedniej proporcji, gdyż w nadmiarze jest już toksyczny. Najkorzystniejsze stężenie Al³⁺ to 0,5-5 mg/kg gleby. Ilość glinu w roślinie zależy od

środowiska, gatunku, części rośliny a także stadium rozwoju. Zawartość glinu dla wybranych roślin przedstawiono w tabeli (tab.4.). Koncentracja glinu w tkankach roślin wzrasta wraz z ich dojrzewaniem i starzeniem się [13, 15].

Tabela 4. Zawartość glinu w wybranych roślinach [2]

Roślina	Zawartość Al [ppm suchej masy]
ziarna zbóż	10-140
warzywa liściaste	9-100
korzenie spichrzowe	10-80
jabłka	7
pomidory	20
szpinak	104
grzyby	25-130
trawy	7-3410
rośliny motylkowate	85-3470

Jak widać z tabeli 4 rośliny stanowią poważne źródło glinu, zarówno dla zwierząt jak i dla człowieka, dlatego z dietetycznego i medycznego punktu widzenia ważnym jest, aby badać i kontrolować zawartość tego pierwiastka.

Bardzo dużymi stężeniami glinu mogą się odznaczać rośliny gleb kwaśnych. Przykładem takiej rośliny może być herbata, która akumuluje w liściach 500-20000 ppm glinu i przyprawy np. majeranek, tymianek, kminek. Przyprawy te spożywamy jednak w niewielkich ilościach w przeciwieństwie do herbaty, która przez wielu ludzi jest głównym napojem dnia. Obecny w liściach herbaty glin występuje w formie nierozpuszczalnej w wodzie soli i do naparu przechodzą niewielkie ilości – od 2 do 6 mg/l [13].

W organizmach zwierzęcych glin występuje w ilościach śladowych. Największa zawartość tego pierwiastka zauważalna jest w tkankach twardych morskich organizmów (70-4500 ppm). Stężenie glinu w organizmach zwierzęcych uzależniona jest od jego zawartości w paszy, w wodzie i innych pokarmach zjadanych przez zwierzęta oraz od zdolności tkanek kumulowania glinu [2].

4. Zawartość glinu w produktach spożywczych

Glin trafia bezpośrednio do organizmu człowieka wraz z wodą pitną i żywnością, lekami, kosmetykami, odżywkami dla niemowląt oraz pośrednio z naczyń i opakowań aluminiowych. Badania wykazały, że wielkość migracji jonów glinu zależy od rodzaju aluminium, z którego wykonane jest naczynie, pH żywności, czasu kontaktu oraz obecności soli [14]. Migrację glinu z naczyń aluminiowych do żywności dla wybranych produktów przedstawiono w tabeli (tab.5.).

Tabela 5. Migracja glinu z naczyń aluminiowych do żywności [14].

Rodzaj potrawy	Stężenie glinu [mg/kg produktu]		
	Bez gotowania	Gotując w naczyniu	
		aluminiowym	stalowym
pomidory	0,10	75,1	0,16
kapusta	0,13	36,1	0,20
sok jabłkowy	0,13	7,1	0,12
kurczak	0,47	1	0,66
ryż	1,5	1,7	1,7

Według WHO dopuszczalna dawka glinu wynosi 7 mg/kg masy ciała/tydzień, co w przeliczeniu na dzień daje 1mg glinu na 1 kg masy ciała dziennie. Człowiek o średniej masie 70 kg mógłby zatem bez szkodliwego wpływu na zdrowie człowieka przyjąć ok. 70 mg glinu. Szacowane dzienne spożycie glinu waha się w przedziale od 10 do 100 mg glinu. Zalecany przez ekspertów poziom dopuszczalnego przyjmowania glinu możliwy jest tylko i wyłącznie przy zachowaniu odpowiedniego reżimu w przetwórstwie, przygotowywaniu i magazynowaniu żywności oraz odpowiednim stylu życia (np. unikanie przyjmowania leków przeciw nadkwasocie zawierających potężne ilości glinu).

Na podstawie licznych badań stwierdzić można, że glin zawarty jest we wszystkich produktach spożywczych - jednak w różnych ilościach. W tabeli 6 przedstawiono zawartość glinu w typowych polskich produktach spożywczych [2,16].

Tabela 6. Zawartość glinu w żywności [39].

Produkt	Zakres stężeń glinu [mg/kg]	Średnie stężenie glinu [mg/kg]
Ogórki	0,4 - 2,0	1,0
Czarna porzeczka	11,0 - 70,0	18
Truskawki	0,56 - 2,42	1,56
Mleko krowie	0,4-10,0	1,0
Mięso drobiowe	1,0 - 5,0	2,0
Mięso wołowe	2,0 - 11,0	4,5
Ser edamski	2,0-3,0	2,50

Zawartość glinu w spożywanych posiłkach może też różnić się w zależności od obszaru geograficznego, zwyczajów kulinarnych w danym kraju, sposobu przygotowywania i przechowywania żywności. W 2005 roku naukowcy z USA badali stężenie glinu w typowych amerykańskich produktach spożywczych. Pomiary wykonano metodą ASA, wyniki zestawiono w tabeli (tab.7.). „Amerykańskie” – bardziej przetworzone posiłki dostarczając znacznie więcej glinu niż polska kuchnia [17].

Tabela 7. Zawartość glinu w amerykańskich produktach spożywczych [17].

Produkt	Glin jako składnik w produkcji	Zawartość glinu [mg/kg]
Doughnut	NA	7 ± 4
Hot cocoa mix with mini marshmallows	NA	25 ± 8
Blueberrymuffin mix	SALP	490 ± 30
American cheese	SALP	470 ± 200
Pizza pepperoni	SALP	490 ± 260
Pancake	SALP	1200 ± 600
Bakingpowder	NA	28000 ± 1000

NA – aluminium nie jest wymienione na liście składników; SALP – na liście składników fosforan sodowo-aluminiowy o wzorze $\text{NaH}_{14}\text{Al}_3(\text{PO}_4)_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ znakowany jako E541.

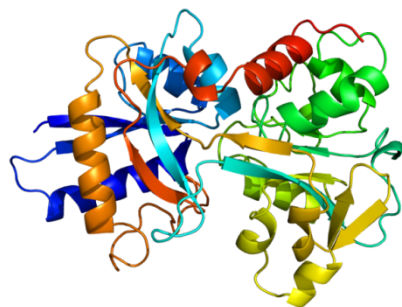
5. Metabolizm glinu

W organizmie dorosłego, zdrowego człowieka obecne jest od 50 do 150 mg glinu, z czego 50% przypada na układ kostny, 25% na płuca, a reszta zawarta jest w tkankach miękkich. Stężenie glinu w płucach rośnie wraz z wiekiem. Spowodowane jest to osadzaniem stałych i nierozpuszczalnych związków glinu, które przedostały się do układu oddechowego. Ilość glinu w tkance mózgowej waha się w granicy 0,5 mg/kg masy mózgu i jest dwa razy większa w istocie szarej niż białej. Zawartość Al^{3+} (podobnie jak w przypadku roślin) zwiększa się wraz z wiekiem – od 0,2 mg/kg u niemowląt do 0,6-0,7 mg/kg u ludzi starszych. Nie odnaleziono informacji na temat minimalnej ilości spożywanego glinu. Rozmieszczenie glinu w tkankach i narządach człowieka zestawiono w tabeli 8 [2].

Tabela 6. Zawartość glinu w wybranych tkankach i narządach człowieka o masie 70kg

Tkanka/Narząd	Zawartość Al w świeżej tkance [$\mu\text{g/g}$]
płuca	24
skóra	2,8
wątroba	0,71
żołądek	0,52
kości	0,44
nerka	0,41
serce	0,3
mózg	0,29
krw	0,16

Podobieństwo promienia jonu Al^{3+} do promieni czynnych biologicznie jonów Fe^{3+} oraz Mg^{2+} jest powodem podstawienia ich przez glin i kumulacji tego pierwiastka w organizmie człowieka. Metabolizm glinu wynika z podobieństw fizykochemicznych jonów żelaza i glinu. Po przedostaniu się przez barierę śluzówki glin konkuruje z żelazem o miejsce wiązania do transferyny – białka transportującego jony Fe^{3+} . Transferyna (rys.2.) reguluje stężenie jonów żelaza w osoczu krwi i transportuje je do tkanek.



Rys.2 Fragment cząsteczki transferryny [18]

Wysyciona jonami żelaza łączy się z receptorem transferryny i na drodze endocytozy kompleks ten zostaje wchłonięty do wnętrza komórki, gdzie uwolnione zostaje żelazo, a wolna transferryna wraca na błonę komórkową i do krwiobiegu. W taki sam sposób do różnych tkanek organizmu, np. mózgu, wątroby, śledziony, płuc, nerek, kości transportowany jest jon glinu. Po przejściu jonu glinu do cytoplazmy tworzy on w cytozolu tzw. pulę labilną, związaną z cytrynianami i innymi czynnikami chelatującymi. Stopień kumulacji zależy od formy chemicznej glinu, dawki, czasu i rodzaju ekspozycji. Odkładaniu się glinu w tkankach współtowarzyszy wystąpienie zmian w stężeniu biopierwiastków tj. Ca, Fe, Mg, Zn, Cu, które mogą wchodzić w interakcje z glinem o bardzo zróżnicowanym charakterze.

Brak zdolności redukcji glinu do dwuwartościowego jonu uniemożliwia mu łączenie się i magazynowanie z ferrytyną oraz przenikanie do mitochondriów. Jony glinu mogą natomiast łączyć się z molekułami wykazującymi silniejsze od cytozolowej puli chelatów powinowactwo do tego metalu, np. ATP, GTP, aniony fosforanowe, grupy fosforanowe fosfolipidów błon komórkowych, fosforyzowane białka. Efekty tych procesów mogą powodować zaburzenia śródkomórkowego przekazywania, metabolizmu, czynności sekrecyjnych oraz wzrostu komórek [19].

6. Wpływ glinu na organizm człowieka

Wpływ glinu na organizm człowieka jednoznacznie można określić jako toksyczny. Dowodem na wyżej postawione stwierdzenie może być historia z Cameford z 1988 roku, kiedy to 20 ton siarczanu glinu ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ jest popularnym i często stosowanym koagulantem podczas oczyszczania ścieków) w wyniku awarii przedostało się do zbiornika z wodą pitną. Wykrycie i usunięcie usterki nastąpiło z opóźnieniem, skutkiem czego mieszkańcy Wielkiej Brytanii dostali zanieczyszczoną glinem (320 mg/l) oraz mocno zakwaszoną (pH 3,5-5) wodę pitną. Początkowo mieszkańcy uskarżali się na zły smak wody, a następnie na pieczenie w przelyku i inne dolegliwości z strony układu pokarmowego, wysypki skórne, bóle stawów oraz utratę pamięci. Zwierzęta, które miały kontakt z skażoną wodą, głównie ryby – zginęły [20].

Wyniki badań prowadzonych w ciągu ostatnich dziesięcioleci zmieniły pogląd na rolę glinu w funkcjonowaniu roślin, zwierząt i ludzi. Udokumentowano szkodliwe działanie Al^{3+} w patogenezie wielu chorób u pacjentów dializowanych. Przepony Donnana stosowane w urządzeniach do dializy nie eliminują glinu tak skutecznie jak nerki, co sprawia kłopoty chorym nefrologicznie. Zaburzenia koordynacji ruchów, drżenie, ruchy mimowolne, mioklonie, dysartria i dysfajza to jedne z bezpośrednich objawów encefalopatii poddializowej. Długodystansowym objawem tego zaburzenia jest demencja, która pojawiała się już nawet po około 15 miesiącach od rozpoczęcia dializ. W mózgu, mięśniach oraz kościach osób zmarłych w skutek tej choroby stwierdzano znacznie podwyższone stężenie glinu. Na wystąpienie encefalopatii poddializowej ma wpływ jakość wody używanej w dializatach oraz uszkodzenie bariery krew-mózg. Już w latach osiemdziesiątych stwierdzono, że jony glinu z wody mogą dyfundować do osocza krwi powodując uszkodzenia układu nerwowego, a przenikanie jonów przez barierę krew-mózg uzależnione jest od stopnia jonizacji związku, jego

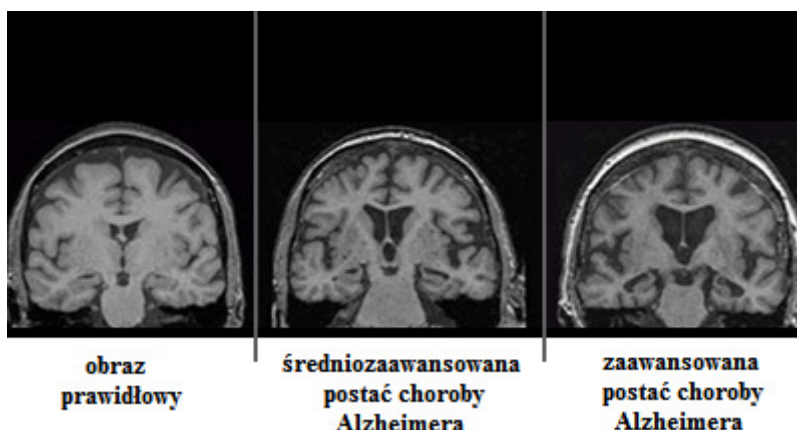
rozpuszczalności w lipidach i wielkości cząsteczki [7]. Kolejne badania wykazały duże znaczenie dynamiki przenikania glinu do mózgu i funkcji nerek. Okres półtrwania glinu w surowicy krwi wynosi około 30 min, zatem jego kumulacja uzależniona jest od wydolności nerek. Opisywany zespół encefalopatii może także występować w wyniku zażywania leków zawierających w swoim składzie glin np. środki przeciw nadkwasocie zawierające $Al(OH)_3$. W efekcie licznych badań i podjętych prób eliminacji glinu z leków oraz dializatów przypadki encefalopatii zdarzają się stosunkowo rzadko [2].

Stwardnienie zanikowe boczne, parkinsonizm skojarzony z demencją starczą to kolejne jednostki chorobowe za których przyczynę w dużej mierze uważa się glin. Cechą wspólną tych chorób jest atrofia neuronów, degeneracja neurofibryli, limfopenia, zaburzenia funkcji limfocytów T. Badania rezonansu magnetycznego wskazują na kumulację glinu w obrębie hipokampa [21].

Istnieje prawdopodobieństwo, że glin jest również czynnikiem etiologicznym klasycznej choroby Parkinsona. Zwolennicy tej teorii powołują się między innymi na to, że 30-50% cierpiących na parkinsonizm choruje równocześnie na chorobę Alzheimera, a u 60% pacjentów z demencją Alzheimera zdarzają się zaburzenia pozapiramidowe. Typowymi objawami Parkinsona są: spowolnienie ruchowe, drżenia spoczynkowe, wzmożenia napięcia mięśni typu plastycznego. Na chorobę Parkinsona choruje ok. 1,5 -2% osób po 70. roku życia (0,15% ogółu populacji), średni wiek zachorowania to 58 lat, mężczyźni chorują częściej niż kobiety [22].

Z powodu starzenia się społeczeństwa znacząco wzrasta odsetek osób w starszym wieku, a co za tym idzie – liczba ludzi cierpiących na zespoły otępienne czego przykładem może być choroba Alzheimera. Choroba ta jest najczęstszą przyczyną demencji i występuje u około 1% populacji w wieku 60 lat, a nawet do 50% osób w wieku 90 lat. Choroba Alzheimera dziedziczona jest u około 5% - mutacja genu na 21. chromosomie. Pierwsze symptomy tej choroby to zaburzenia pamięci, orientacji, koncentracji i uwagi, zaburzenia językowe („wypadanie słów”), a w kolejnych stadiach choroby urojenia i omamy, niepokój psychoruchowy i objaw wędrowania, zaburzenia snu i rytmu dobowego, zaburzenia zachowania i nastroju, mioklonie i napady padaczkowe oraz wiele innych zaburzeń neurologicznych [22].

Otępienie starcze typu alzheimerowskiego można zdiagnozować poprzez badania histopatologiczne mózgu, które pozwalają na określenie rodzaju zaburzeń i obszarów dotkniętych zmianami zwyrodnieniowo-zanikowymi. Charakterystycznymi zmianami w mózgu jest nadmierna obecność płytki starczej zbudowanej z patologicznego białka β -amyloidu oraz parzyste sploty zdegenerowanych komórek nerwowych zlokalizowane w podwzgórzu i tworze siatkowatym. Dzięki badaniom MR stwierdzono także około 40% zmniejszenie hipokampa (odpowiada za proces uczenia się i zapamiętywania) w porównaniu do grupy kontrolnej, co jest ważnym elementem diagnostyki opisywanej amyloidozy [22,23]. Innym charakterystycznym objawem jest symetryczne poszerzenie bruzd na sklepiści półkul. Na rysunku (rys.3.) przedstawiono przekrój czołowy MR głowy ze zróżnicowaniem obrazu prawidłowego, średniozaawansowanej i wysoce zaawansowanej choroby Alzheimera.



Rys.3 Rezonans magnetyczny głowy - przekrój czołowy (opracowano na podstawie [24])

Rola glinu w chorobie Alzheimera jest tematem wielu badań. Uważa się, że glin może działać jako czynnik środowiskowy, przyspieszający rozwój choroby. W badaniach histologicznych mózgu osób zmarłych w wyniku procesów neurodegeneracyjnych stwierdza się wyższy poziom glinu w miejscach objętych zmianami zwyrodnieniowymi. Według licznych badań stężenie Al^{3+} w tkance mózgowej osób zmarłych na chorobę Alzheimera wynosi 1-11,5 mg/kg suchej masy, podczas gdy u osób zmarłych z innych przyczyn tylko 0,23-2,7 mg/kg suchej masy. Badania epidemiologiczne również wskazują na wprost proporcjonalną zależność między liczbą zachorowań a stężeniem różnych form glinu dostępnych w środowisku. Dowodem na to jest zwiększona zachorowalność na choroby neurodegeneracyjne rdzennych mieszkańców wyspy Guam na Oceanie Spokojnym jak i imigrantów z Filipin, mieszkańców Nowej Gwineji oraz półwyspu Kii w Japonii – terenów bogatych w złoża boksytu. Bliskość skał osadowych bogatych w wodorotlenki glinu pociągała za sobą wysokie stężenie Al^{3+} w glebach i wodzie pitnej przy równoczesnym niedoborze jonów Mg^{2+} oraz Ca^{2+} [25]. Również w Europie odnotowywano zwiększoną liczbę zgonów wywołanych starczą demencją w wyniku większego narażenia na glin. Centralne Biuro Statystyczne Norwegii donosi, że w miastach położonych wzdłuż południowego wybrzeża, gdzie występują obfite opady kwaśnego deszczu i stężenie glinu w wodzie pitnej jest 10 razy wyższe niż w głębi lądu odnotowano około trzykrotnie wyższą śmiertelność wywołaną demencją. Badania tomografii komputerowej pacjentów z 88 gmin w Anglii i Walii również umocniły tezę o korelacji choroby Alzheimera z zawartością glinu. W gminach w których stężenie glinu w wodach pitnych przekraczała 0,11 mg/l zapadalność na chorobę Alzheimera była 1,5 razy wyższa niż w rejonach, gdzie poziom glinu w wodzie pitnej był niższy niż 0,01 mg/l [21,26].

7. Wnioski

Mechanizmy działania glinu na organizm człowieka, mimo wielu badań, nie są jeszcze do końca poznane. W oczekiwaniu na wyniki dalszych prac należałoby zmienić, co sugeruje wielu badaczy, panujący dotychczas pogląd o nieszkodliwości tego pierwiastka i zwracać baczniejszą uwagę na jego pobieranie z otoczenia [2,26]. Jego nadmierne spożywanie nie jest obojętne dla organizmu człowieka, a także roślin i zwierząt. Glin może trafić do naszego organizmu poprzez produkty spożywcze, a następnie przy udziale transferyny odkładać się w płucach, kościach, mózgu i innych narządach. Prowadzić to może do licznych zaburzeń neurologicznych, choroby Parkinsona i również choroby Alzheimera.

Literatura

- [1] A. Trzeciak, Wstęp do chemii nieorganicznej środowiska, Wydawnictwo Uniwersytetu Wrocławskiego, Wrocław, 1995
- [2] K. Gromysz-Kałkowska, E. Szubartowska, Glin – występowanie w przyrodzie oraz wpływ na organizmy roślin, zwierząt i człowieka, UMCS, Lublin 1999
- [3] M. Kotowski, L. Pawłowski, Z. Xiaoping, Glin w środowisku, Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Lubelskiej, Lublin 1995
- [4] P. Neill, Chemia środowiska, PWN, Warszawa 1997
- [5] P. Tan, S. Reid, J. Harrigan, Z. Zou, S. Li, Dynamic compressive strength properties of aluminium foams. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 53 (2005) 2174-2205
- [6] P. Mastalerz, Elementarna chemia nieorganiczna, Wydawnictwo Chemiczne, Wrocław 1997
- [7] M. Widłak, A. Widłak, Environmental determination of aluminium soils, *Archives of Waste Management and Environmental Protection* 15 (2013) 81-88
- [8] M. Migaszewski, A. Gałuszka, Podstawy Geochemii Środowiska, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 2007
- [9] M. Kotowski, E. Wieteska, L. Pawłowski, Z. Kozak, Charakterystyka występowania różnych form glinu w wybranych elementach środowiska w Polsce, Państwowa Inspekcja Ochrony Środowiska, Warszawa 1994
- [10] T. Filipek, M. Fotyma, W. Lipiński, Stan, przyczyny i skutki zakwaszenia ziem ornyc w Polsce. *Nawozy, Nawożenie* 2 (2006) 7-38
- [11] E. Stryjewska, S. Rubel, J. Sadowska, J. Karpiuk, *Chem. Anal.* 38 (1993)
- [12] M. Widłak, Toksyczność glinu wyzwaniem środowiskowym, *Rocznik Świętokrzyski* 32 (2011) 131–140
- [13] L. Santos, M. Souza, A. Paulino, E. Garcia, *Microchem. J.* 112 (2014) 50-55
- [14] K. Skibiniewska, S. Smoczyński, Określenie stopnia migracji glinu z naczyń do mleka. *ROCZ. PZH.* 47 (1996) 239
- [15] E. Kucharczyk, A. Moryl, Zawartość metali w roślinach uprawnych pochodzących z rejonu zgorzelecko-bogatyńskiego, *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych* 42 (2010)
- [16] A. Szteke, Glin w żywności. Chrom, nikiel i glin w środowisku, *Ossolineum.* (1993) 197-203
- [17] S. Saied, R. Yokel, *Food Additives and Contaminants* 22 (2005) 234–244
- [18] R.K. Murray, D.K. Granner, V.W. Rodwell, *Biochemia Harpera ilustrowana*, Wydawnictwo Lekarskie PZWL, Warszawa 2010, 711–715
- [19] M. Fiejka, M. Długaszek, G. Alfreda, M. Sławikowska, P. Górka, *Med. Dośw. Mikrobiol.* 53 (2001) 102-106
- [20] M. Kwasek, Jakość i bezpieczeństwo żywności a zdrowie konsumenta, Instytut Ekonomiki Rolnictwa i Gospodarki Żywnościowej Państwowy Instytut Badawczy, Warszawa 2011
- [21] A. Zabłocka, *Postępy Hig. Med. Dośw.* 60 (2006) 209-216.
- [22] M. Gaweł, A. Potulska-Chromik, *Postępy Nauk Medycznych* 7 (2015)
- [23] G. Berthon, *Coordination Chemistry Reviews* 228 (2002) 319-341.
- [24] R.J. Clifford, <http://www.mayo.edu/research/labs/aging-dementia-imaging/overview> Mayo Clinic (dostęp 15.05.2016)
- [25] J. Matczak, Rola glinu w środowisku. *Wiad. Chem.* 49 (1995) 483
- [26] H. Langauer-Lewiocka, Glin – zagrożenia środowiskowe, *Medycyna Środowiskowa* 8 (2005)