

Rocznik Świętokrzyski. Ser. B – Nauki Przyr. 32: 131–140, 2011

Polska Akademia Nauk – Oddział w Krakowie, Kieleckie Towarzystwo Naukowe,  
Katedra Ochrony i Kształtowania Środowiska  
Uniwersytetu Jana Kochanowskiego w Kielcach

## Toksyczność glinu wyzwaniem środowiskowym (przeгляд literatury)

---

The toxicity of aluminium environmental challenge  
(review of literature)

MAŁGORZATA WIDŁAK

**Summary.** This work covers a brief description of aluminium, its presence in minerals and the contents in lithosphere and the soil on the background of other elements. Here are presented the elements of environment (atmospheric, aquatic, soil, biosphere and organism of a human) taking into consideration the presence of aluminium and its toxic influence. There is a need of carrying on research in the field of the presence of aluminium in environment in relation to the universality of usage in many areas of life.

**Key words:** aluminium, the toxic forms of aluminium, the natural environment, the universality of aluminium usage.

*Małgorzata Widlak, Politechnika Świętokrzyska w Kielcach, e-mail: m.widlak@tu.kielce.pl*

### WPROWADZENIE

Glin należy do najbardziej rozpowszechnionych pierwiastków na Ziemi, występuje w glebie, wodzie i powietrzu. Jego zawartość w skorupie ziemskiej wynosi ok. 8% ogólnej masy pierwiastków. Nie występuje w postaci rodzimej. Jest pierwiastkiem występującym na +3 stopniu utlenienia, bardzo rzadko +1 i +2, wykazującym właściwości amfoteryczne. Jego związki występują prawie we wszystkich skałach, wodach powierzchniowych i organizmach żywych. Wysoka zawartość glinu wiąże się z występowaniem w postaci licznych, na ogół,

trudno rozpuszczalnych minerałów – krzemianów i glinokrzemianów wchodzących w skład skał magmowych, osadowych i metamorficznych (Kotowski 1994; Gromysz-Kałowska, Szubartowska 1999). Glinokrzemiany, do których zaliczamy skalenie: ortoklaz  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ , albit  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ , anortyt  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , leucyt  $\text{KAlSi}_2\text{O}_6$  oraz różne rodzaje mik (łyszczków), np: biotyt  $\text{K}_2\text{O}(6\text{MgFe})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , muskowit  $\text{KAl}_2(\text{OHF})_2 \cdot \text{AlSi}_3\text{O}_{10}$ , zawierają największe ilości glinu. Występujące również krzemiany glinowe, np.: cjanit, sillimanit i andaluzyt, wszystkie o składzie  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ , różni jedynie budowa krystaliczna (Frankowski i in. 2008). Produktami wietrzenia glinokrzemianów w środowisku są minerały ilaste, zaliczamy do nich np. kaolinit  $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5$ , illit i montmorylonit  $\text{Al}_2(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Szacuje się ich liczbę na około 300. Bogate w glin skały magmowe zawierają 8,1% glinu, gliny łupkowe aż 8,2%, uboższe w glin skały osadowe 0,4–2,5%. Zawartość glinu w skorupie ziemskiej i glebie różnicuje procentowy udział masy objętościowej wszystkich skał. Skały krystaliczne i zmetamorfizowane stanowią 95%, skały osadowe 5%, natomiast na powierzchni litosfery proporcje zostały odwrócone, to skały osadowe stanowią 75% (Gworek 2006).

Tabela 1. Zawartość wybranych pierwiastków w litosferze i glebach (Graczyk i in., 1992)

Table 1. The contents of chosen elements in lithosphere and soils

Pierwiastek <i>Element</i>	Zawartość w litosferze [ppm] <i>The contents in lithosphere [ppm]</i>	Zakres zawartości w glebach [ppm] <i>The range of contents in soils [ppm]</i>
Tlen	465 000	–
Krzem	276 000	230 000–350 000
Glin	81 000	10 000–300 000
Żelazo	51 000	7 000–550 000
Wapń	36 000	7 000–500 000

Rozwój cywilizacji i urbanizacji, postępujące uprzemysłowienie sprawiają, że wzrasta zagrożenie środowiska przyrodniczego (gleby, wody i powietrza) poprzez występowanie form glinu o działaniu toksycznym.

#### GLIN W EKOSYSTEMIE

W związku z procesami zachodzącymi w przyrodzie w sposób naturalny bądź antropogeniczny zmieniają się parametry fizykochemiczne podstawowych

elementów ekosystemów. Zmiana społeczeństw tradycyjnych w przemyśle, dzięki mechanizacji produkcji oraz urbanizacji, doprowadziła do zwiększenia się w powietrzu ilości tlenków kwaśnych. Występowanie „kwaśnych deszczów” powoduje obniżenie pH wody i gleby, czyli przyczynia się do występowania toksycznych form glinu, które negatywnie oddziałują na rośliny i inne organizmy żywe. Zachodzą zmiany w łańcuchu pokarmowym gleba – roślina – zwierzę – człowiek (Dziadek, Waclawek 2005; Wyszowska, Kucharski 2003).

**Glin znajduje się we wszystkich wodach naturalnych i wodociągowych.** Może występować w formie rozpuszczalnej i nierozpuszczalnej, w związkach organicznych i związkach nieorganicznych. Jego ilość jest zróżnicowana od 0,0001 do 1 mg/dm<sup>3</sup>, w wodach kwaśnych (pH < 5) stężenie Al może przekroczyć wartość 100 mg/dm<sup>3</sup>. W Polsce, według Rozporządzenia Ministra Zdrowia, dopuszczalny zakres wartości Al w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi wynosi 200 µg/l (DzU 07.61.417; Langauer-Lewowicka 2005; Szteke 1993). Związki glinu w środowisku wodnym wykazują zróżnicowany stopień toksyczności, zależny od odczynu wody. Małą rozpuszczalność wykazują związki glinu w zakresie pH = 6–8, dlatego w wodach powierzchniowych i podskórnych stężenia glinu są bardzo niskie i klasyfikują się w przedziale 60–300 µg/l (Gromysz-Kałowska, Szubartowska 1999).

W zakresie pH 5,1–5,5 dominują monomeryczne toksyczne hydroksokompleksy Al(OH)<sup>2+</sup>, Al(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup>, które stanowią zagrożenie dla organizmów wodnych: fitoplanktonu, raków, ślimaków i ryb. Działanie form toksycznych glinu polega na wnikaniu do organizmu, kumulacji i zaburzeniu równowagi osmoregulacyjnej u ryb. Przy wzroście odczynu pH powyżej 6 i wysokim stężeniu glinu efekt śnięcia jest wynikiem zatykania skrzelu ryb (Playe, Wood 1990; Bezak-Mazur 2004; Zioła i in. 2008). Duże stężenie glinu i niskie pH (4,0–4,5) jest jednym z czynników powodującym śnięcie ryb (Nalewajko, Paul 1985; Kotowski i in. 1995; Frankowski i in. 2008).

**Zawartość glinu w powietrzu atmosferycznym** zależy od procesów wietrzenia glinokrzemianów występujących w skałach i glebach oraz od czynników antropogenicznych.

W zależności od pory roku, pogody i wiatru zawartość glinu ulega znacznym zmianom. Dodatkowo wpływ na jego zawartość w powietrzu mają spaliny samochodowe, emisja dymów z hut żelaza, aluminium i cementowni oraz spaliny emitowane przez ciepłownie i elektrociepłownie. Stężenie glinu w powietrzu oceniane jest na 0,0003 do 0,0012 mg/m<sup>3</sup> w rejonach wielkich miast i na

ok. 0,0125 mg/m<sup>3</sup> na obszarach silnie przemysłowych (Nguyen Phu Lich 1984; Sawicka 1996; Langauer-Lewowicka 2005; Ciba i in. 2005).

**W glebach glin jest podstawowym składnikiem większości minerałów pierwotnych i wtórnych**, które w środowisku kwaśnym ulegają rozkładowi, uwalniając go do profilu glebowego, najaktywniejsze procesy zachodzą przy pH 4,0–4,5. Zawartość glinu w glebie jest zmienna i zależy od rodzaju skały macierzystej oraz od typu gleby. Uwzględniając reaktywność glinu i sposób wiązania, możemy wyróżnić w glebie następujące formy (Bezak-Mazur 2004; Ziola, Sobczyński 2004):

- glin krystaliczny związany w minerałach pierwotnych i wtórnych,
- glin niekrystaliczny w postaci amfoterycznych tlenków i wodorotlenków,
- glin związany organicznie w kompleksach glinowo-próchnicowych,
- glin międzywarstwowy i monomeryczny,
- glin wymienny zaadsorbowany specyficznie i niespecyficznie.

Konsekwencją migracji glinu w profilu glebowym jest bielicowanie gleb, proces polegający na wiązaniu kwasów organicznych wymywanych z materii roślinnej i tworzeniu z glinem kompleksów organicznych (Gworek 2006).

W czasie przemieszczania przez kolejne warstwy gleby rozpuszczalne i nierozpuszczalne nieorganiczne związki glinu znacznie zwiększają koncentrację na głębokości do 50 cm w stosunku do poziomu powierzchniowego, dotyczy to gleb o dużej przepuszczalności (Porębska 1996). Duża koncentracja glinu w profilu glebowym na znacznej głębokości hamuje rozwój roślin, powodując ich płytkie ukorzenie (Kabata-Pendias 1993).

**Glin jest powszechnym składnikiem roślin**, a jego zawartość zależy od zakwaszenia gleby. Uprawy rolne, mające na celu stworzenie optymalnych warunków wzrostu i plonowania roślin uprawnych, powodują zakwaszenie gleby, co w konsekwencji prowadzi do uwalniania jonów glinu z minerałów i przechodzenia ich do roztworu glebowego. Nadmiar glinu w roślinach konsumpcyjnych może stanowić zagrożenie dla zdrowia ludzi i zwierząt (Langauer-Lewowicka 2005). Zagrożenie związane jest ze wzrostem ilości form monomerycznych, przyswajalnych, toksycznych (Gworek 2006). Zawartość glinu w roślinach zależy od gatunku, odmiany, etapu rozwoju i części rośliny wykazującej skłonność do kumulacji, występuje w przedziale 7–140 mg/kg s.m. Toksyczne działanie glinu polega na zahamowaniu wzrostu i zniekształcaniu korzeni roślin, zaburzeniu pobierania i transportu składników pokarmowych, zmniejszeniu przyrostu masy oraz może doprowadzić do zmian w genotypach. Proces zakwaszania gleby prowadzi do obumierania drzew i żyjących z nimi w symbiozie grzybów mikoryzowych, które chronią je przed zwiększoną podatnością

na choroby oraz wzmacniają odporność drzew na czynniki abiotyczne (Zioła i in. 2008; Ciba i in. 2005; Sawicka 1996).

Wrażliwymi na glin gatunkami roślin są: sałata, buraki, jęczmień i tymotka, jest on również obecny w naturalnych produktach spożywczych: majeranek, bazylia, czarny pieprz, herbata (Gromysz-Kałowska, Szubartowska 1999; Langauer-Lewowicka 2005).

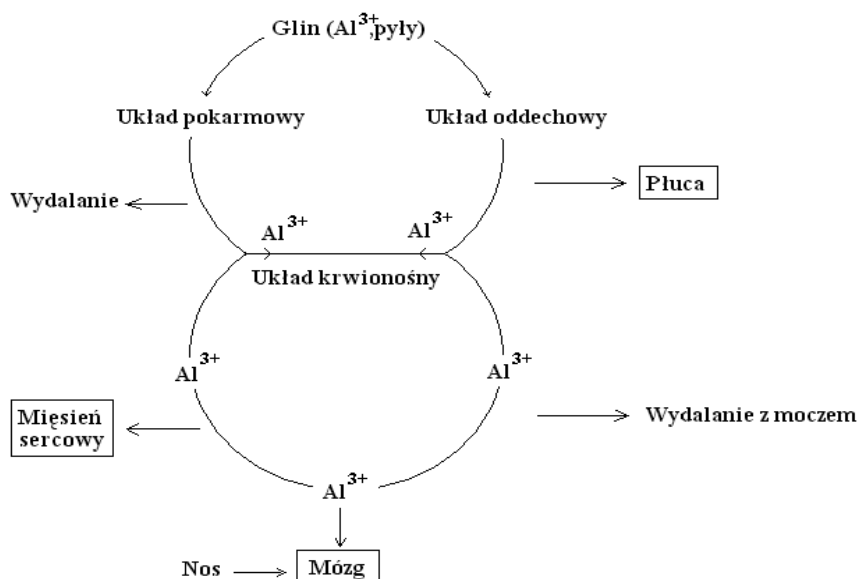
Największe ilości glinu kumulują się w roślinach pastewnych, ziarnie zbóż, w liściach i korzeniach bulwiastych spożywanych roślin (tab. 2).

Tabela 2. Glin w ziarnach zbóż, owocach, warzywach, roślinach (Kabata-Pendias 1993)

Table 2. Aluminium in the grains of cereals, fruit, vegetables and plants

Roślina <i>Plant</i>	Zawartość Al [ppm s.m.] <i>The Al contents</i> [ppm s.m.]	Roślina <i>Plant</i>	Zawartość Al [ppm s.m.] <i>The Al contents</i> [ppm s.m.]
Kukurydza	2,6	Cebula	63
Pszemica	31	Ziemniaki – bulwy	76
Jęczmień	38	Pomidory – owoce	20
Żyto	70	Jabłka – owoce	7,2
Owies	47	Pomarańcze – owoce	15
Kapusta – liście	8,8	Rośliny motylkowe	85–3470
Szpinak – liście	104	Trawy	7–3410
Sałata – liście	73	Grzyby	25–130
Marchew – korzeń	7,8		

**W organizmie ludzkim glin występuje w śladowych ilościach.** Znajduje się w kościach, w płucach i w tkankach miękkich w ilości od 50 do 500 ppm, z czego 1/2 tego pierwiastka zlokalizowana jest w kościach, 1/4 w płucach, a 1/4 w pozostałych narządach. Dostarczany jest do organizmu człowieka z żywnością, wodą pitną, w lekach, kosmetykach oraz w wyniku działań gospodarczo-antropogenicznych.



Rys. 1. Metabolizm glinu w organizmie człowieka (Gromysz-Kałowska, Szubartowska 1999)

Fig. 1. Aluminium metabolism in an organism of a human

Glin do organizmu dostaje się drogą pokarmową, przez układ oddechowy, a także przez układ krwionośny w przypadku osób dializowanych (Zioła i in. 2008; Sigel 1998). Niewielkie dawki glinu w 90% usuwane są z organizmu z moczem, akumulacja u zdrowego człowieka jest zatem niewielka (rys. 1). Obecność glinu w organizmie zaburza procesy metaboliczne przebiegające w organellach komórkowych (Gworek 2006). Wpływ na metabolizm komórkowy polega, między innymi, na (Mansour i in. 1983):

1. blokowaniu enzymów aktywowanych przez jony wapnia i magnezu,
2. utrudnianiu podziału komórkowego,
3. degradacji włókien nerwowych.

Związki przekazujące bodźce nerwowe (neurotransmitery) również ulegają blokującej roli glinu (Lai i in. 1980).

Naturalne źródła glinu nie stanowią zagrożenia dla zdrowia i życia ludzi, ale zakwaszenie środowiska powstające w wyniku działań antropogenicznych zwiększa występowanie form toksycznych glinu. Źródłem glinu są artykuły spożywcze: mleczne, mięsne, roślinne oraz woda pitna. Dodatkowo leki stosowane przy nadkwasocie żołądka, przeciwzapalne i przeciwbólowe, łagodzące stany zapalne skóry, płyny dializujące oraz produkty żywnościowe przechowywane

w naczyniach i foliach aluminiowych, np. piwo, soki (Langauer-Lewowicka 2005).

Efekty działania glinu na organizm ludzki to encefalopatia dializacyjna, zapadalność na stwardnienie rozsiane, chorobę Parkinsona i Alzheimerera. Glin w organizmie człowieka oddziałuje toksycznie na układ nerwowy, kostny i krwiotwórczy (Sieńczuk 1994; Michałek 1997).

#### CHEMICZNE FORMY GLINU

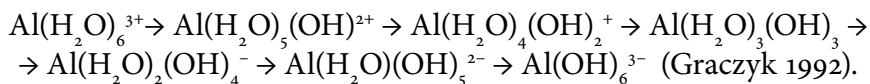
Glin jest metalem amfoterycznym, leżącym w 13 grupie układu okresowego. Ze względu na małą gęstość  $2,7 \text{ g/cm}^3$ , mały promień jonowy (0,50 pm) oraz duży ładunek (3+) i dużą reaktywność (standardowy potencjał redoks dla  $\text{Al}^{3+} \text{E}^{\circ} = -1,662 \text{ V}$ ) występuje wyłącznie w stanie związanym (Graczyk 1992; Bielański 2004; Zioła-Frankowska i in. 2008).

Stężenie glinu w środowisku zależy między innymi od ilości i rodzaju minerałów pierwotnych i wtórnych zawierających ten pierwiastek, nieorganicznych i organicznych ligandów, temperatury i czasu oddziaływania. Istotnym czynnikiem, który wpływa na formę występowania glinu (forma mineralno-organiczna, rozpuszczalna, nierozpuszczalna, koloid, jon), jest wartość pH (Zioła i in. 2008).

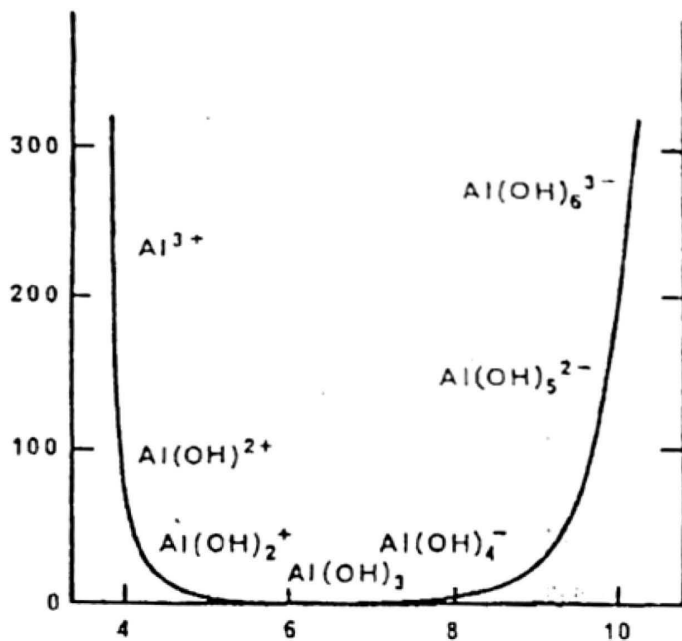
W roztworze glebowym glin stanowi mieszaninę **monomerycznych** kompleksów mineralnych, tj. jonów hydroksoglinowych  $[\text{Al}(\text{OH})_2^{2+}, \text{Al}(\text{OH})_3^+, \text{Al}(\text{OH})_4^-]$  w zakresie  $\text{pH} < 4,7$ ; fluoroglinowych  $[\text{AlF}_2^+, \text{AlF}_3, \text{AlF}_6^{3-}]$ , siarczanoglinowych  $[\text{AlSO}_4^+, \text{Al}(\text{SO}_4)_2^-]$ , fosforanoglinowych  $[\text{AlH}_2\text{PO}_4^{2+}, \text{AlHPO}_4^+]$  i krzemianoglinowych  $[\text{AlH}_3\text{SiO}_4^{2+}]$  oraz kompleksów organicznych, które występują w górnych warstwach gleby przy dużej zawartości substancji organicznej. Zawartość kwasów organicznych w profilu glebowym odnotowuje się w szerokim spektrum, od ułamka mikromola do kilku milimoli w  $\text{dm}^3$ , posiadają zróżnicowaną zdolność kompleksowania glinu. Trwałość kompleksów zmienia się następująco: kwas mrówkowy, mlekowy, bursztynowy < salicylowy, malonowy, jabłkowy < cytrynowy, szczawiowy, winowy.

Wiązanie glinu z substancją organiczną zależne jest o rodzaju substancji humusowej zawierającej grupy karboksylowe (Gworek 2006).

Zmiana odczynu gleby uruchamia uwalnianie glinu ze struktur mineralnych i przechodzenia w aktywny kompleks  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ , zdolny do uwalniania jonu  $\text{H}^+$  w miarę zakwaszania środowiska (praca dok.), reakcje przebiegają według mechanizmu:



Toksyczny glin w postaci monomerycznych połączeń  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$  uczestniczy w procesach kształtujących podstawowe właściwości środowiska glebowego.



Rys. 2. Wpływ pH na rozpuszczalność glinu (Gworek 2006)

Fig. 2. The influence of pH on aluminium solubility

Jak wynika z rysunku 2 kationowe i anionowe formy glinu dla  $\text{pH} < 4,7$  oraz  $> 8$  wykazują dobrą rozpuszczalność. W glebach o odczynie  $\text{pH} 6-8$  występuje w postaci związków trudno rozpuszczalnych, czyli niebiorących udziału w cyklach biochemicznych. Aktywność chemiczna glinu w środowisku prowadzi do bielcowania gleby, co powoduje pogorszenie jej właściwości fizycznych spowodowanych wymywaniem składników pokarmowych oraz powoduje wzrost zakwaszenia.



## PODSUMOWANIE

Glin w środowisku przyrodniczym występuje w różnych formach, które zależą od pH, potencjału Eh oraz nieorganicznych i organicznych ligandów.

Powszechność występowania oraz duża różnorodność związków i form chemicznych glinu budzi zainteresowanie w zakresie wielu dziedzin życia: leki, kosmetyki, nawozy i opakowania. Czynniki naturalne i antropogeniczne przyczyniają się do występowania chorób cywilizacyjnych związanych między innymi z toksycznym oddziaływaniem na organizmy żywe (Nalewajko i in. 1985; Langauer-Lewowicka 2005; Ziola i in. 2008). Zastosowanie odpowiednich technologii może zmniejszyć stężenie tego pierwiastka w środowisku. Zobowiązuje to do prowadzenia badań mających na celu kontrolę i możliwą eliminację glinu ze środowiska (Szafraniak 2005).

## Literatura

- Bezak-Mazur E., 2004. Specjacja w ochronie i inżynierii środowiska. PAN. Kielce.
- Biełański A., 2004. Chemia ogólna i nieorganiczna. PWN. Warszawa.
- Ciba J., Trojanowska J., Złotajkin M., 2005. Prawie wszystko o pierwiastkach. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej. Gliwice.
- Dziadek K., Waclawek W., 2005. Metale w środowisku. Metale ciężkie w środowisku glebowym. Metrologia. 1–2: 33–44.
- Frankowski M., Ziola A., Siepak J., 2008. Źródło i formy występowania glinu w środowisku. Ochrona Środowiska. 7–8: 62–66.
- Gromysz-Kałowska K., Szubartowska E., 1999. Glin. Występowanie w przyrodzie oraz wpływ na organizmy roślin, zwierząt i człowieka. UMCS. Lublin.
- Graczyk A., Konarski J., Radomska K., Długoszek ., Sobczyńska J., 1992. Glin nowa trucizna środowiska. Biblioteka Monitoringu Środowiska. Warszawa.
- Gworek B., 2001. Obieg pierwiastków w przyrodzie. Monografia. Warszawa.
- Gworek B., 2006. Glin w środowisku przyrodniczym a jego toksyczność. Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych. 29: 27–38.
- Kabata-Pendias A. (red.). 1993. Chrom, nikiel i glin w środowisku. Problemy Ekologiczne i Metodyczne. PAN. Warszawa.
- Kotowski M. (red.). 1994. Charakterystyka występowania różnych form glinu w wybranych elementach środowiska w Polsce. Inspekcja Ochrony Środowiska. Warszawa.
- Kotowski M., Pawłowski L., Zhu X., 1995. Glin w środowisku. Komitet Badań Naukowych. Lublin.

- Lai J.C.K. et al., 1980. The effects cadmium, manganese and aluminium on sodium-potassium activated and magnesium – activated adenosine triphosphatase activity and choline uptake in rat brain synaptosomes. *Biochem. Pharmacol.* 29: 141–146.
- Langauer-Lewowicka H., 2005. Glin – zagrożenia środowiskowe. *Medycyna Środowiska.* 1: 59–64.
- Mansour J.M., Ehrlich A., Mansour T.E., 1983. The dual effect of aluminium as activator and inhibitor of adenylate cyclase in the liver fluke *Fasciola*. *Biochem. Biophys. Acta.* 744: 36–45.
- Michałek W.J., 1997. *Ekotoksykologia. Wybrane aspekty dotyczące toksyczności glinu. Ekoinżynieria.* 34.
- Nalewajko C., 1985. Paul B., *Can J. Fish. Aquat. Sci.* 42.
- Nguyen Phu Lich, 1984. Etude de l'aluminium. *Ann Fals Exp Chim Tox.* 829: 357–358.
- Playe R.C., Wood C.M., 1990. Is precipitation of aluminum fast enough to explain aluminum deposition on fish gills? *Can. J. Fish. Aqu. Sci.* 47: 1558–1561.
- Porębska G., 1996. Zakwaszenie gleb i rola glinu w tym procesie – przegląd literatury. *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych.* 9: 105–123.
- Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (DzU 07.61.417).
- Sawicka B., 1996. Toksyczność ostra jonów glinu (Al) dla przedstawicieli fauny słodkowodnej na przykładzie kielża (*Gammarus* sp.). Zakład Biologii Środowiskowej Politechniki Koszalińskiej. Koszalin.
- Sieńczuk W., 1994. *Toksykologia. Państwowe Zakłady Wydawnictw Lekarskich.* Warszawa.
- Sigel S. (red.). 1988. *Aluminium and its Role in Biology.* New York.
- Szafraniak J., 2005. Toksyczne oddziaływanie glinu. *Przegląd Komunalny.* 8.
- Szteke B., 1993. Glin w żywności. Chrom, nikiel i glin w środowisku. *Problemy ekologiczne i metodyczne. PAN „Człowiek i środowisko”.* Zeszyty Naukowe. Ossolineum. 5: 197–203.
- Wyszkowska J., Kucharski J., 2003. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.* 492: 435–442.
- Zioła A., Frankowski M., Siepak J., 2008. Toksyczność glinu – fakt czy mit?. *Ochrona Środowiska.* 3: 56–59.
- Zioła A., Sobczyński T., 2004. Chemiczna i geochemiczna charakterystyka różnych form glinu w glebie. *Ekologia i Technika.* 1: 11–14.
- Zioła-Frankowska A., Frankowski M., Siepak J., 2008. Analiza specjacyjna w oznaczeniach glinu. *Ochrona Środowiska.* 9: 58–62.