

# Medicinska geokemija

Nina Zupančič

UL, Naravoslovnotehniška fakulteta, Oddelek  
za geologijo

[nina.zupancic@ntfgeo.uni-lj.si](mailto:nina.zupancic@ntfgeo.uni-lj.si)

# Medicinska geokemija

- ❖ Proučevanje učinkov geokemičnih procesov in geoloških dejavnikov na zdravje ljudi in živali

## Geomedicina

- ❖ Proučevanje geografske porazdelitve bolezni

# Klasifikacije kemijskih prvin

- ❖ Periodni sistem
- ❖ Glavne in sledne prvine
- ❖ Geokemična klasifikacija po afiniteti
- ❖ Bistvene in nebistvene prvine

<b>1H</b>																	<b>2He</b>
<b>3Li</b>	<b>4Be</b>											<b>5B</b>	<b>6C</b>	<b>7N</b>	<b>8O</b>	<b>9F</b>	<b>10Ne</b>
<b>11Na</b>	<b>12Mg</b>											<b>13Al</b>	<b>14Si</b>	<b>15P</b>	<b>16S</b>	<b>17Cl</b>	<b>18Ar</b>
<b>19K</b>	<b>20Ca</b>	<b>21Sc</b>	<b>22Ti</b>	<b>23V</b>	<b>24Cr</b>	<b>25Mn</b>	<b>26Fe</b>	<b>27Co</b>	<b>28Ni</b>	<b>29Cu</b>	<b>30Zn</b>	<b>32Ga</b>	<b>32Ge</b>	<b>33As</b>	<b>34Se</b>	<b>36Br</b>	<b>36Kr</b>
<b>37Rb</b>	<b>38Sr</b>	<b>39Y</b>	<b>40Zr</b>	<b>41Nb</b>	<b>42Mo</b>	<b>43Tc</b>	<b>44Ru</b>	<b>45Rh</b>	<b>46Pd</b>	<b>47Ag</b>	<b>48Cd</b>	<b>49In</b>	<b>50Sn</b>	<b>51Sb</b>	<b>52Te</b>	<b>53I</b>	<b>54Xe</b>
<b>55Cs</b>	<b>56Ba</b>	<b>57-71</b>	<b>72Hf</b>	<b>73Ta</b>	<b>74W</b>	<b>75Re</b>	<b>76Os</b>	<b>77Ir</b>	<b>78Pt</b>	<b>79Au</b>	<b>80Hg</b>	<b>81Tl</b>	<b>82Pb</b>	<b>83Bi</b>	<b>84Po</b>	<b>85At</b>	<b>86Rn</b>
<b>87Fr</b>	<b>88Ra</b>	<b>89-103</b>	<b>104Db</b>	<b>105Jo</b>	<b>106Rf</b>	<b>107Bh</b>	<b>108Hn</b>	<b>109Mt</b>	110	111							
			<b>57La</b>	<b>58Ce</b>	<b>59Pr</b>	<b>60Nd</b>	<b>61Pm</b>	<b>62Sm</b>	<b>63Eu</b>	<b>64Gd</b>	<b>65Tb</b>	<b>66Dy</b>	<b>67Ho</b>	<b>68Er</b>	<b>69Tm</b>	<b>70Yb</b>	<b>71Lu</b>
			<b>89Ac</b>	<b>90Th</b>	<b>91Pa</b>	<b>92U</b>	<b>93Np</b>	<b>94Pu</b>	<b>95Am</b>	<b>96Cm</b>	<b>97Bk</b>	<b>98Cf</b>	<b>99Es</b>	<b>100Fm</b>	<b>101Md</b>	<b>102No</b>	<b>108Lr</b>

**FIGURE 1** Periodic table illustrating major elements (pink), minor elements (blue), trace elements (yellow), and noble gases (gray) in the biosphere. Those in green are essential trace elements. Known established toxic elements are shown in red.



# Glavne in sledne prvine

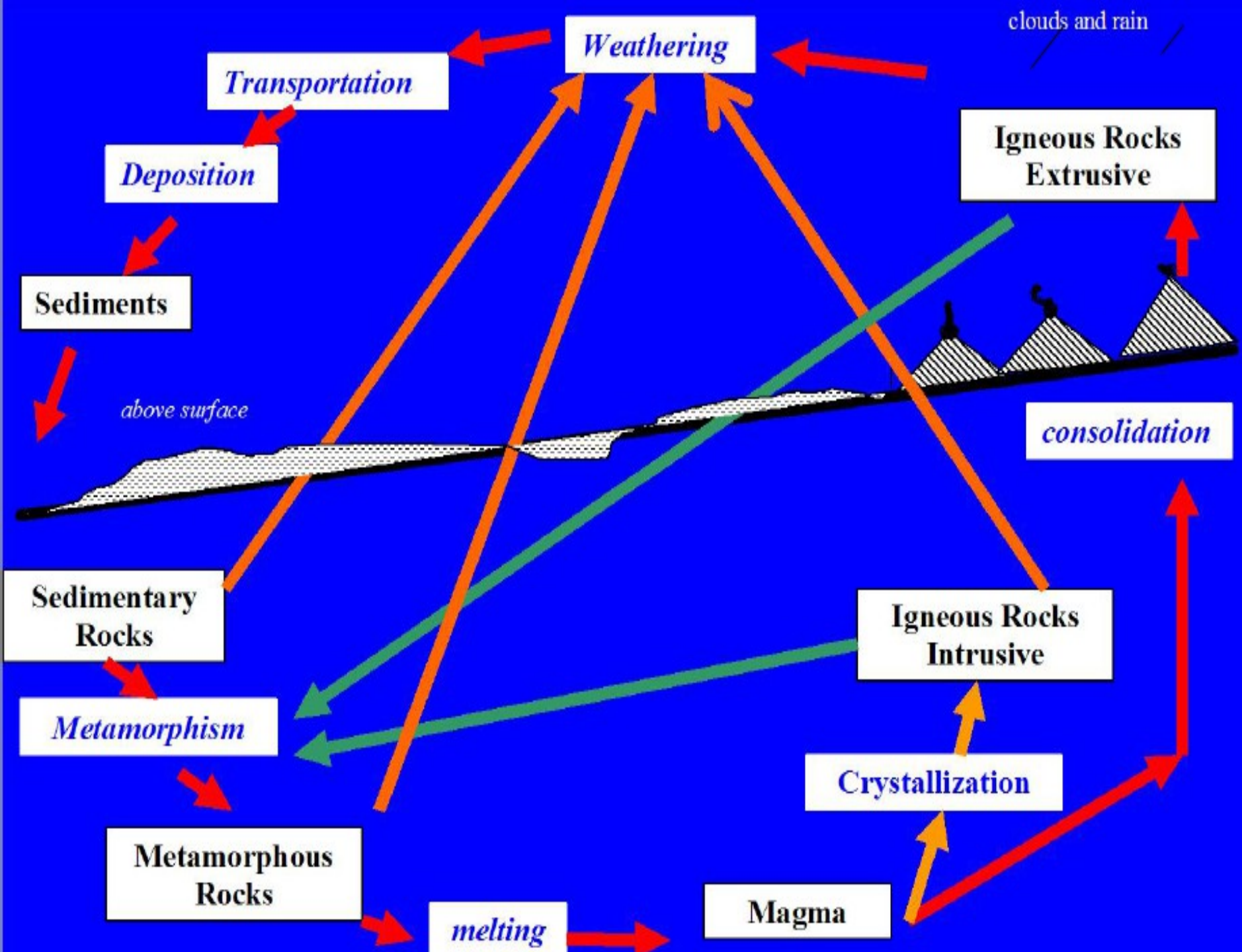
- ❖ Glavne (major) prvine – vsebnosti nad 1% (1g/100g)
- ❖ Stranske (minor) prvine – vsebnosti 0,1 – 1%
- ❖ Sledne (trace) prvine – vsebnosti pod 0,1 %
  - ❖ ppm – parts per million ( $\mu\text{g/g}$  –  $10^{-6}$  g/g)
  - ❖ ppb – parts per billion (ng/g -  $10^{-9}$  g/g)

# Vsebnost glavnih prvin

	Zemljina skorja	Človeško telo
O	46,6 %	65,4%
Si	27,7 %	260 ppm (0,026%)
Al	8,1 %	
Fe	5,0 %	60 ppm (0,006%)
Ca	3,6 %	1,4%
Na	2,8 %	0,14%
K	2,6 %	0,34%
Mg	2,1 %	0,5%
C	2 ppm (0,02%)	19,4%
H	15 ppm (0,15%)	9,3%
N	0,2 ppm (0,002%)	5,1%

# Geokemična klasifikacija po afiniteti

Klasifikacija	Značilnosti	Prevladujoče prvine
Siderofilne	Samorodne prvine oz. zlitine z železom - rude	Au, C, Co, Fe, Ge, Mo, Ni, P, skupina Pt, (Pb), Sn, (W)
Halkofilne	Vezava z žveplom v sulfide - rude	Ag, As, (Au), Cd, Cu, (Fe), Hg, (Mo), Pb, S, Sb, Se, Zn
Litofilne	Prvine skorje - silikati, oksidi, karbonati	Al, Ba, Ca, (Fe), Li, K, Mg, Na, Rb, REE, Sr, U
Atmofilne	V ozračju	(C), H, He, Hg, N, O, žlahtni plini
Hidrofilne	V vodni fazi pri magmatskih procesih	Au, Be, Cl, Li, Mo, Nb, Sn





# Geološke in biološke spremembe v času

Čas (pred mio let)	Biološke spremembe	Interpretacija	O %	Izgube	Obogatitve	Nespremenjeno
				$\text{Fe}^{2+}$ , $\text{S}^{2-}$ , $\text{Se}^{2-}$ $\text{H}_2$ , $\text{MoS}_4^{2-}$ , $\text{NH}_3$ , $\text{CO}_2$	$\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{MoO}_4^{2-}$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{I}_2$ , $\text{SeO}_4^{2-}$	$\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{Si(OH)}_4$ , $\text{HPO}_4^{2-}$
400	Velike ribe, kopenske rastline		100			
550	Kambrijska fauna	Lupinasti metazoji, absorpcija preko zunanje lupine	10			
670	Ediakarijska fauna	Metazoji, kolagen	1			
1400	Večje celice	Eukariotske celice	>1			
2000	Povečanje celic z odebeljeno skorjo	Kisik tolerirajoče modro-zelene cepljivke	1			
2800	Filamentene verige, stromatoliti	Podobni modro-zelenim cepljivkam	0,1			
3500	Stromatoliti, osiromašeneje s $^{13}\text{C}$	Predhodniki modro-zelenih cepljivk	<0,01			
3800	Ritmično pasaste kamnine, osiromašeneje s $^{13}\text{C}$	Mikrobni organizmi (?)	<0,01			



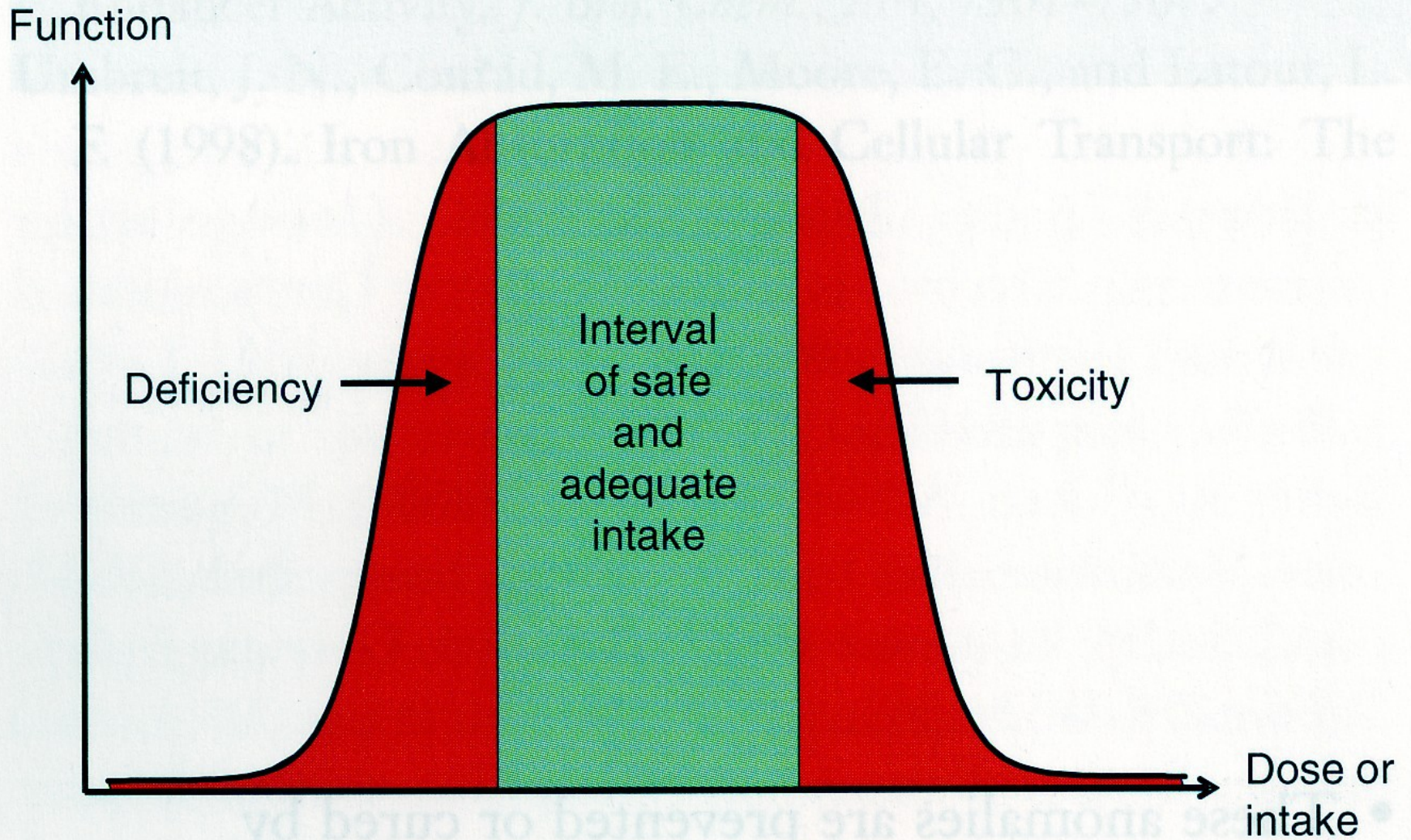
# Bistvene prvine

- ❖ Prisotne v zdravih tkivih
- ❖ Stalna koncentracija
- ❖ Pomanjkanje povzroča fiziološke nenormalnosti
- ❖ Ponovno dodajanje simptome odpravi
- ❖ Fiziološke spremembe, ki so posledica pomanjkanja ali prebitka prvine, je možno preprečiti in zdraviti

# Bistvene prvine za živali in rastline

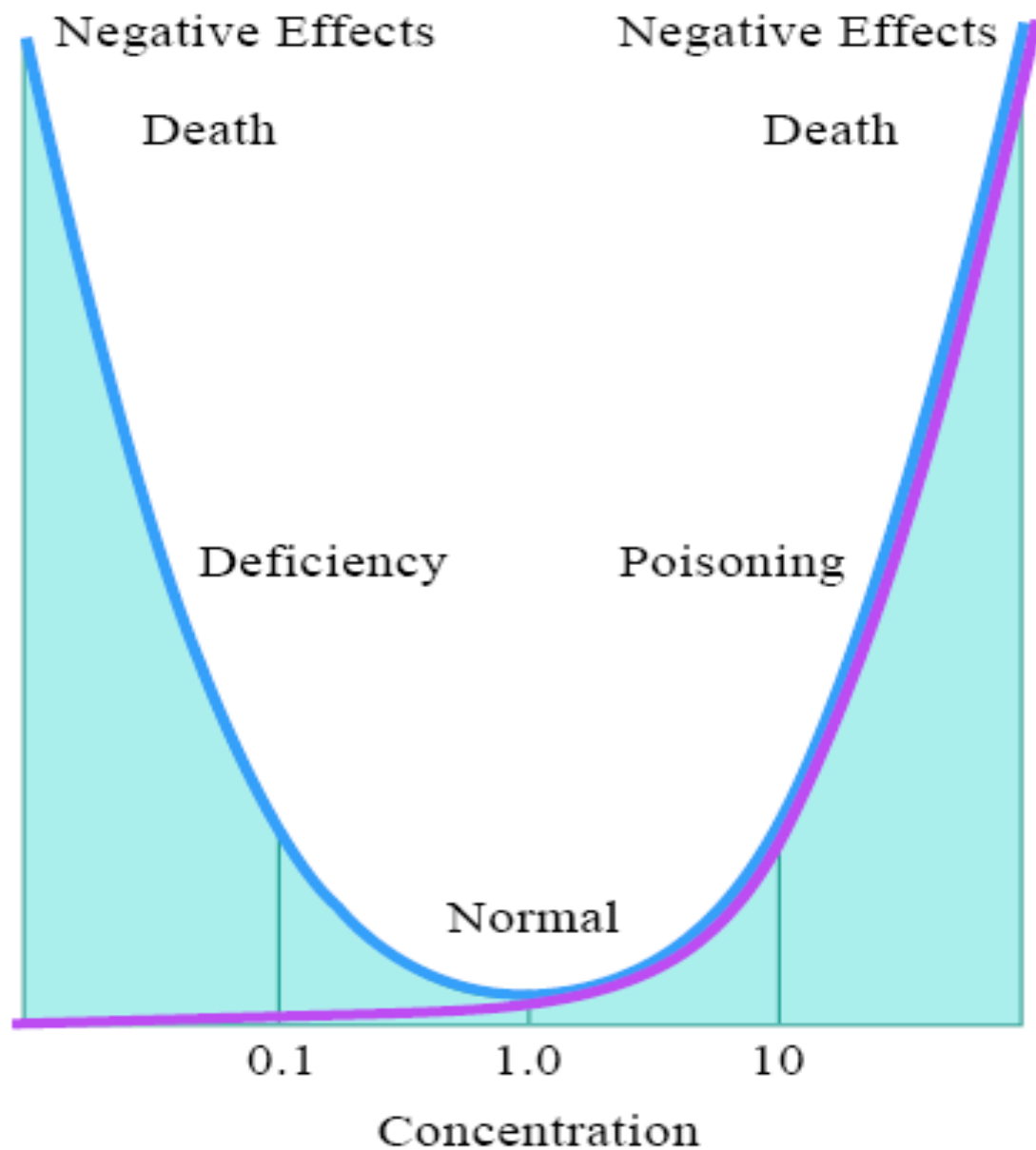
Za vse	Za večino razredov	Za nekatere razrede	Za nekatere vrste	Mogoče bistvene
H, C, N	Si, V, Co	B, F, Cr	Li, Al, Ni	Rb, Sn
O, Na, Mg	Mo, I	Br	Sr, Ba	
P, S, Cl				
K, Ca, Mn				
Fe, Cu, Zn, Se				





**FIGURE 1** Dose–response of essential trace elements.





Dose-effect curve showing the relationship between concentrations and biological effects of essential (blue) and of non-essential (purple) elements.

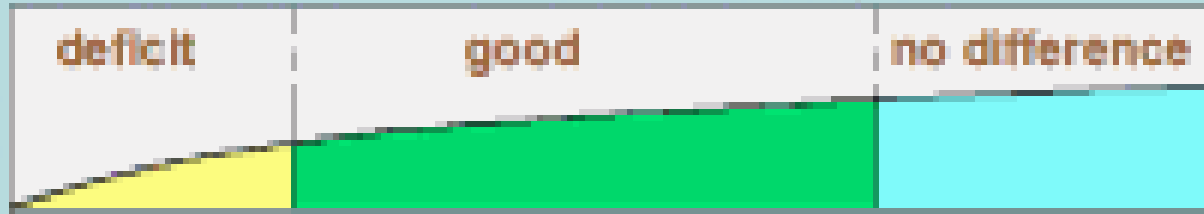
# PATTERNS OF INFLUENCE OF THE ELEMENTS

assimilation increase



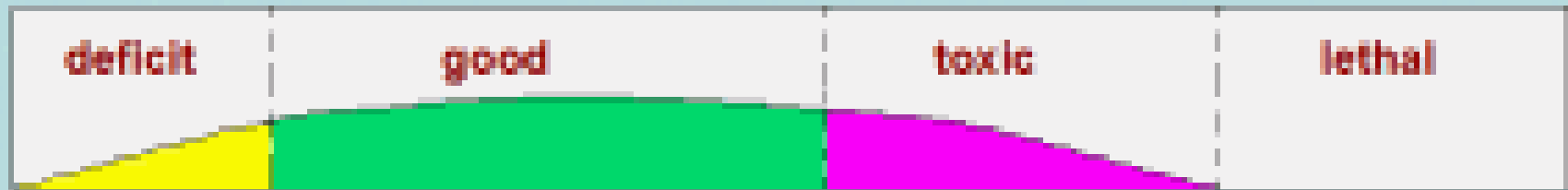
## MACRONUTRIENTS

(C, Ca, Cl, P, Mg, K, Na, S, O, H)



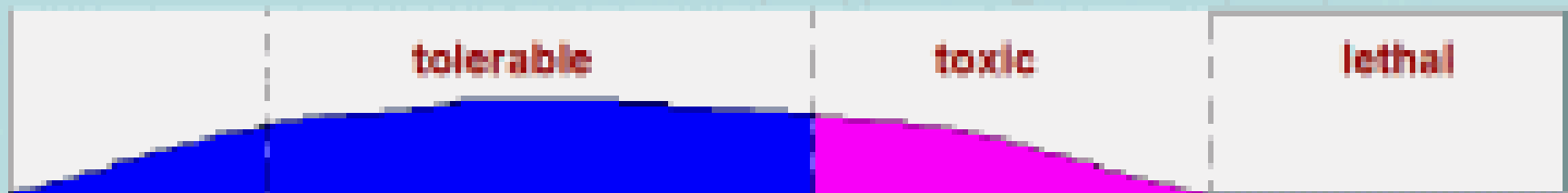
## ESSENTIAL MICRONUTRIENTS

(As, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Se, V, Zn, F, I, Si)



## NON ESSENTIALS

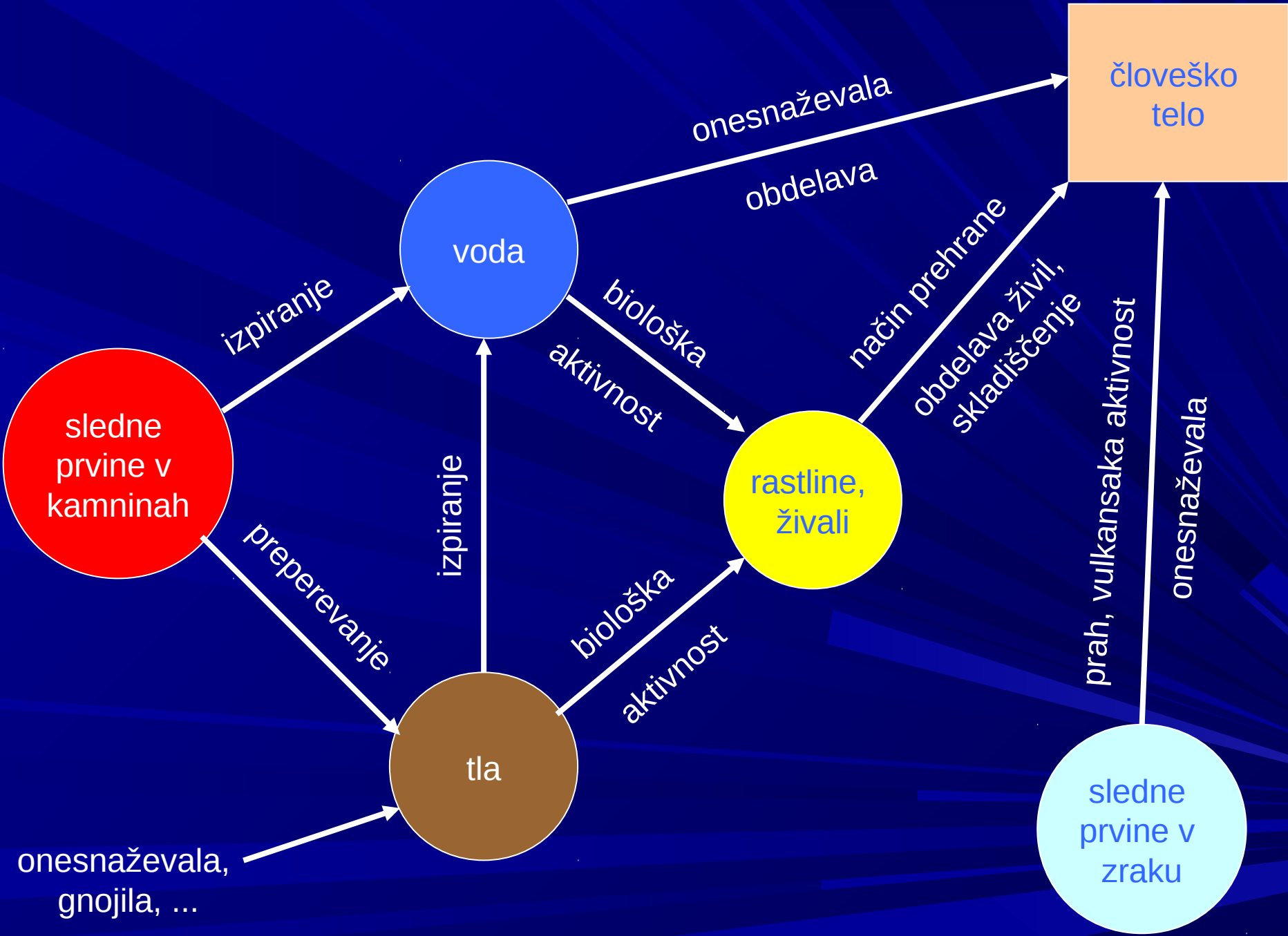
(Be, Cd, Hg, Ni, Pb, Sb, Sn, Ti etc.)



"Everything is poisonous, nothing is poisonous. It is just a question of dosage."

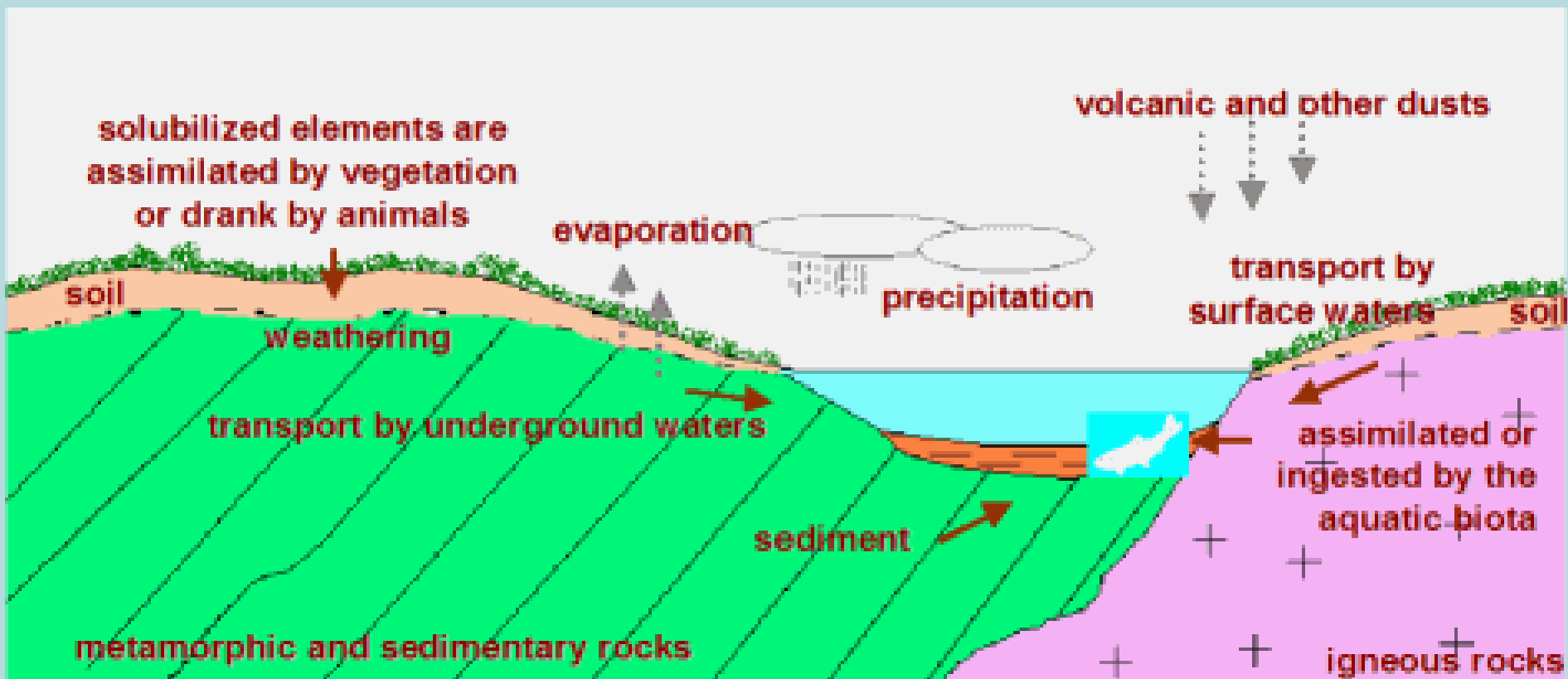
# Vstopanje prvin v organizem

- ❖ Prvine so vezane v minerale, ki sestavljajo kamnine
- ❖ Med preperenjanjem se minerali spreminjajo in prvine premeščajo – topne vstopajo v vodne raztopine
- ❖ Poti vnosa:
  - ❖ Zrak (dihanje)
  - ❖ Absorbcija
  - ❖ Pitna voda
  - ❖ Prehrambena veriga





# COMMON PATHWAYS OF THE ELEMENTS TO REACH THE FOOD CHAIN TO REACH THE FOOD CHAIN

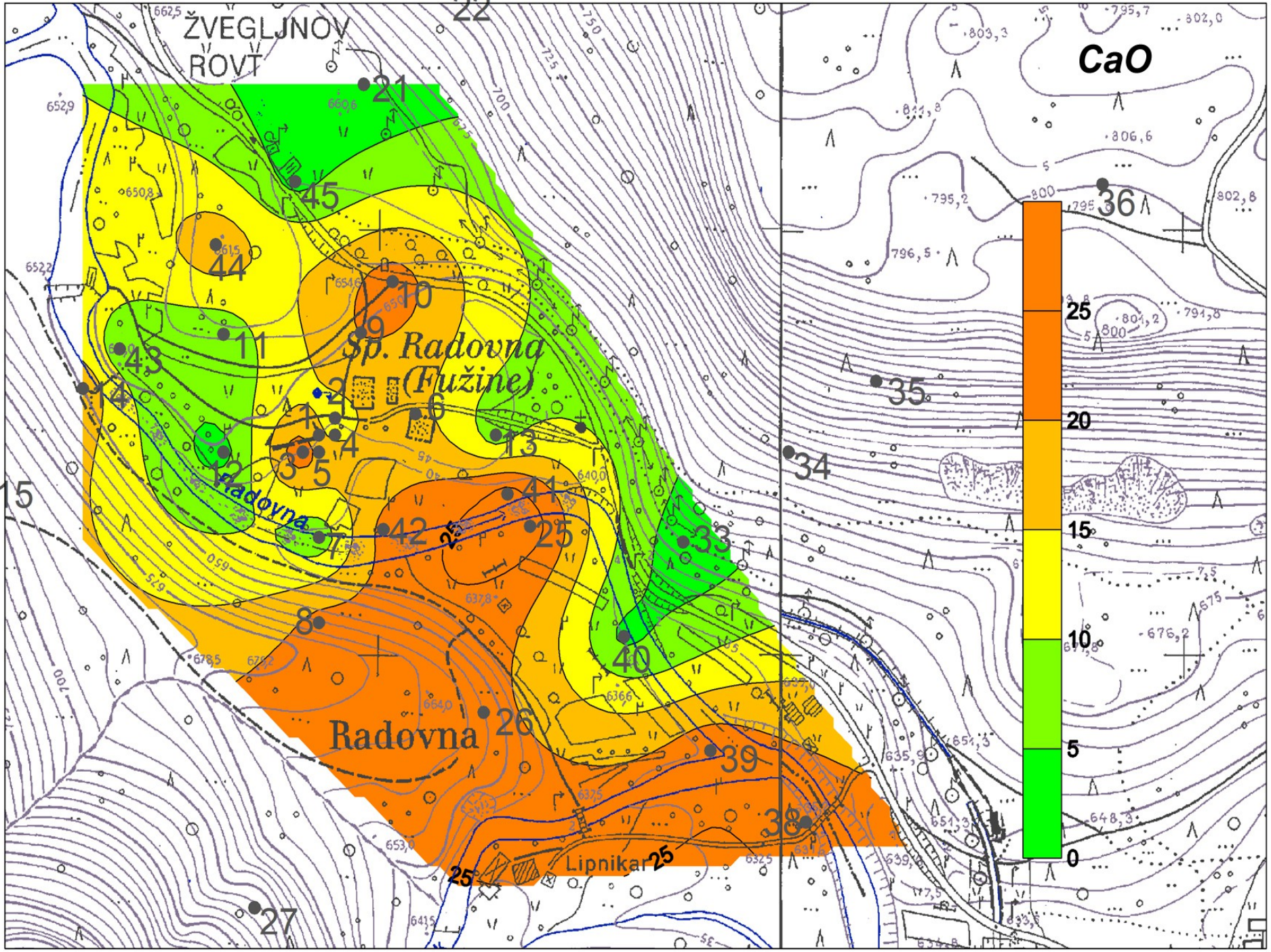


Anthropomorphic actions not considered.

# Spremenljivost vsebnosti prvin v različnih kamninah

		Granit	Bazalt	Peščenjak	Glinavec	Apnenec
Si	%	32,3	24,0	36,5	27,1	2,4
Al	%	7,7	8,8	3,0	9,7	0,5
Fe	%	2,7	8,6	1,0	4,7	0,4
Mg	%	0,6	4,5	0,7	1,5	4,8
Ca	%	1,6	6,7	3,9	2,2	30,0
Na	%	2,8	1,9	0,3	1,0	0,04
K	%	3,3	0,8	1,1	2,7	0,3
Ti	%	2,3	9,0	4,6	1,5	0,4
P	ppm	700	1400	750	170	400
Mn	ppm	600	2000	850	10-100	1100
Cr	ppm	25	200	100	35	11
Cu	ppm	20	100	50	1-10	4
Pb	ppm	20	8	20	7	9
Ni	ppm	8	160	80	2	20
Co	ppm	5	45	20	0,3	0,1









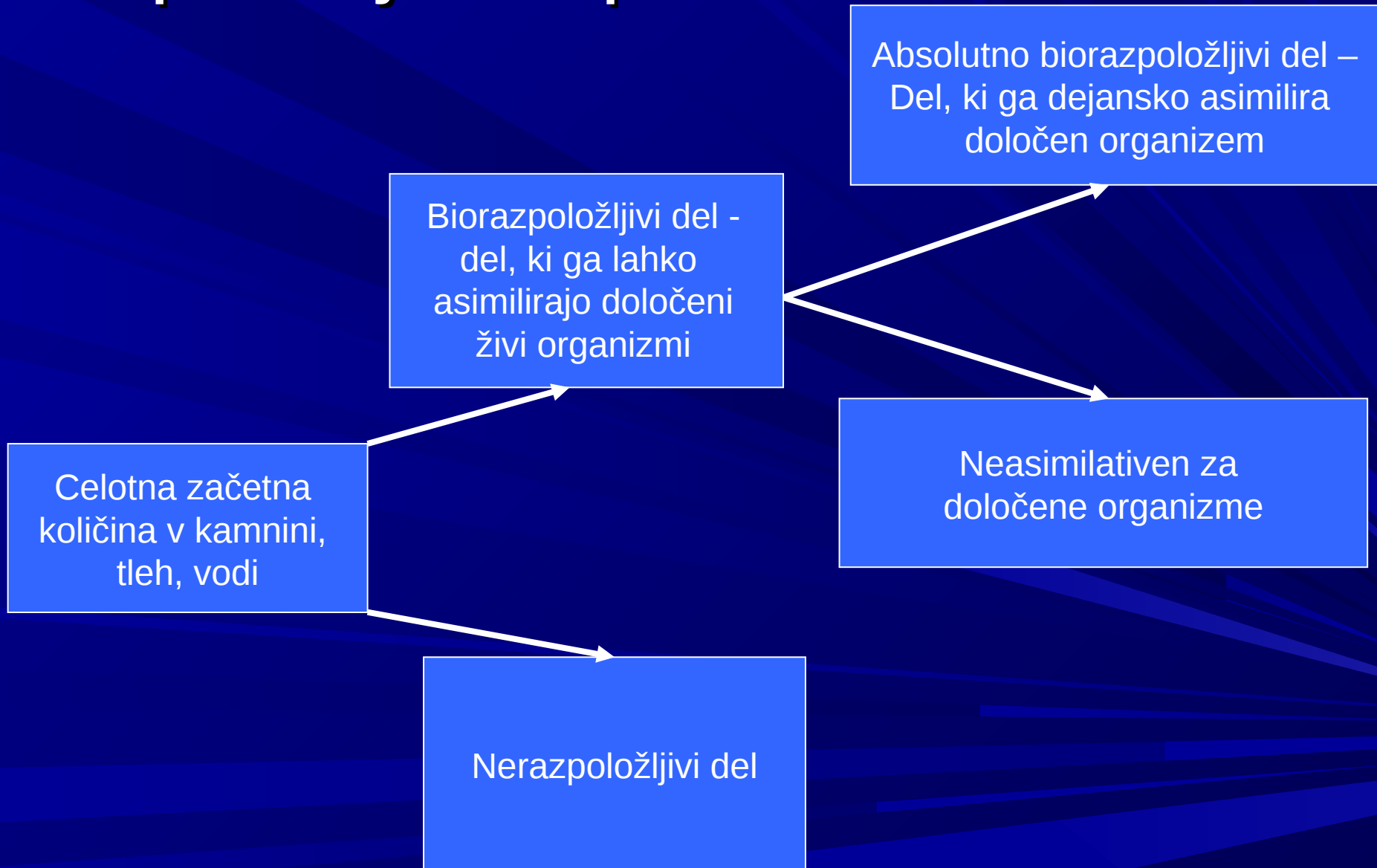


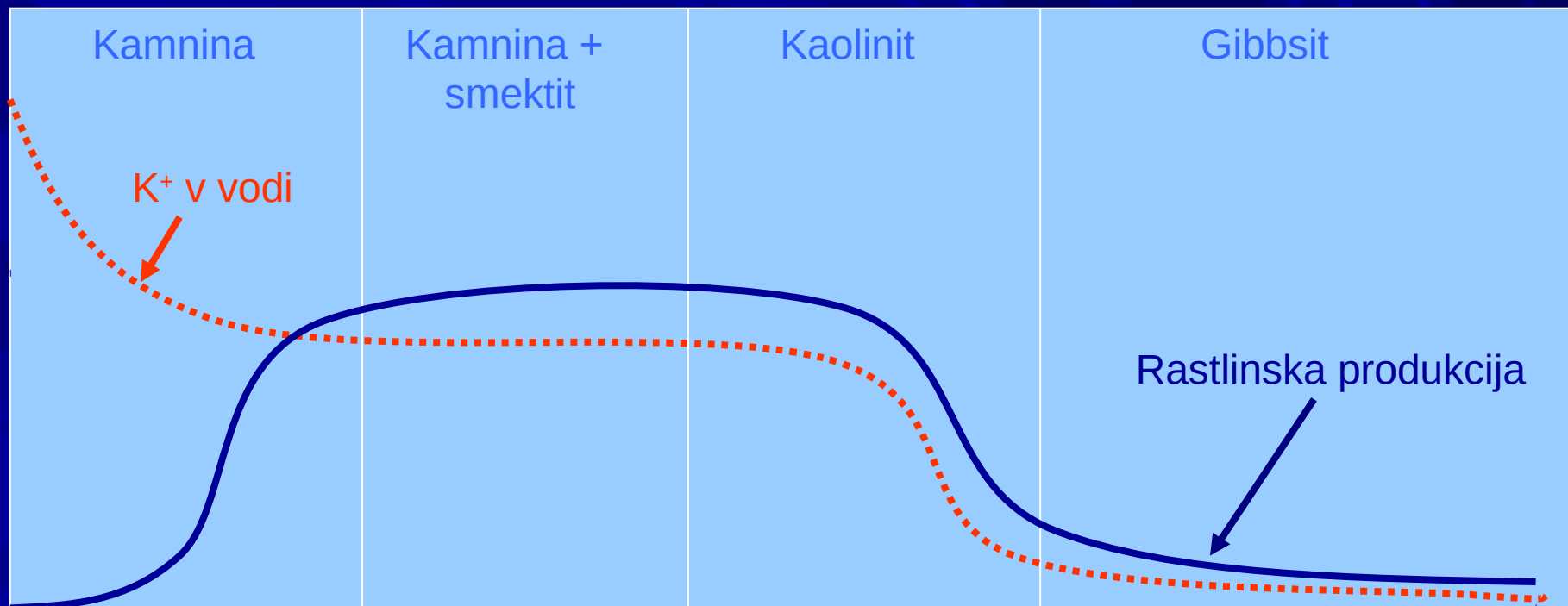
# Onesnaženje kot vir anomalij

- ❖ Naravno
  - ❖ Vulkanizem
  - ❖ Peščeni viharji
- ❖ Antropomorfno
  - ❖ Industrijski odpadki
  - ❖ Rudarski odpadki
  - ❖ Insekticidi
  - ❖ Desertifikacija
  - ❖ Urbana središča
  - ❖ Drugo



# Razpoložljivost prvin





- ❖  $\text{Kamnina} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{smektit} + \text{H}_4\text{SiO}_4 + \text{K}^+ + \text{Na}^+ + \text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+}, \dots$   
naraščajoča rodovitnost tal
- ❖  $\text{Smektit} + \text{raztopina} + \text{rastlina} \rightarrow \text{rastlinska hranila z Mg, K, Fe, Mn, Cu, Zn}$   
največja rodovitnost tal
- ❖  $\text{Smektit} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{kaolinit} + \text{raztopina s } \text{K}^+, \text{Na}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \dots$   
vpadajoča rodovitnost tal
- ❖  $\text{Kaolinit} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{gibbsit} + \text{H}_4\text{SiO}_4$   
najmanjša rodovitnost tal



# Biorazpoložljivost

je odvisna od klime, pH, Eh, vrste rastlin in mikroorganizmov, mineralogije, temperature, speciacije prvine, interferenc med prvinami ( $\downarrow$ Cu ob  $\uparrow$ Zn, Fe, Mo)

Pojav soli	večja	Pb-oksalat
zvišuje	$\uparrow$	Pb-karbonat
biorazpoložljivost		Pb-sulfat
kovin	manjša	Pb-sulfid

Kovine, raztopljene v kationski obliki so bolj biorazpoložljive v kisli raztopini.

Kovine, raztopljene kot okso-anioni so bolj biorazpoložljive v bazični raztopini.

# Spremembe ravni toksičnosti zaradi speciacije prvine

Manj toksična

Bolj toksična

As

$As^{3+}$

$As^{3+}$  (arzenat)

organski

anorganski

Cr

$Cr^{3+}$

$Cr^{5+}$  (kromat)

Mo

$Mo^{2+}$

$Mo^{6+}$  (molibdat)

# Kemične interference

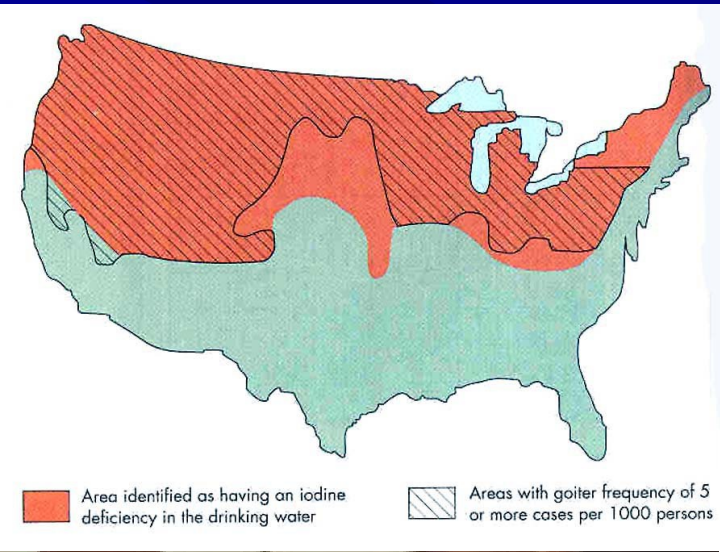
Mo	Cu	Dvig pH tal poviša mobilnost Mo v primerjavi z mobilnostjo Cu, kar zmanjša sposobnost rastlin za asimilacijo Cu
Cu	Fe	Prisotnost Cu in verjetno Ni je potrebna za pravilno delovanje Fe v metabolizmu
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Zn	Povišanje količine P <sub>2</sub> O <sub>5v</sub> tleh zmanjša sposobnost rastlin za asimilacijo Zn, kar ima škodljive posledice za živali in človeka
Zn	Cd	Povišanje količine Zn zmanjša sposobnost rastlin, živali in človeka za asimilacijo Cd
S	Se	Uporaba s S bogatih gnojil zmanjša sposobnost rastlin za asimilacijo Se iz tal, kar ima škodljive posledice za živali in človeka



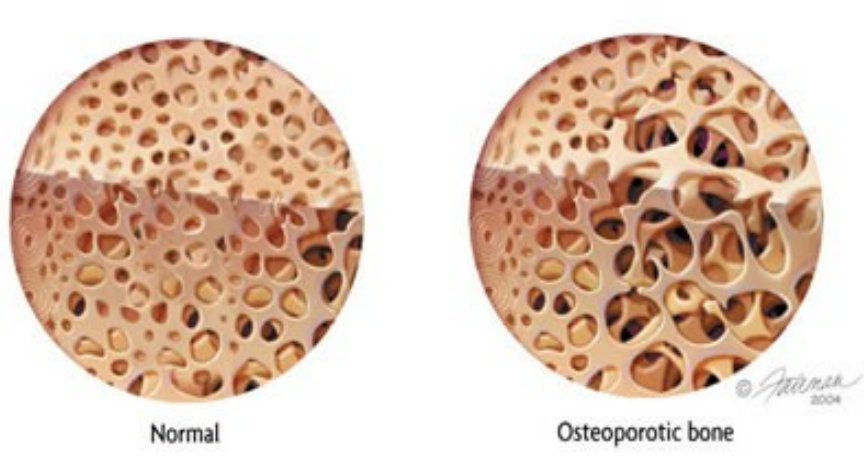
# Primeri medicinske geokemije

- ❖ Jod
- ❖ Fluor
- ❖ Selen

# Jod



- ❖ Pomanjkanje joda povzroča motnje delovanja ščitnice – golšavost
- ❖ Do preteklega stoletja je bila golšavost pogosta v S delu ZDA
- ❖ Vzrok je nizka vsebnost I v tleh
- ❖ Ta je posledica celinske poledenitve v času zadnje ledene dobe, ko so ob taljenju ledeniške vode izprale I iz podlage



# Fluor

- ❖ F vstopa v človeško telo večinoma z vodo (nekaj ppm), lahko tudi s prahom (premogovniki, industrija)
- ❖ Vgrajuje se v apatit, ki gradi zobe in kosti
- ❖ Pomanjkanje povzroča propadanje zob in osteoporozo
- ❖ Prevelika količina povzroča fluoroso in kostno sklerozo



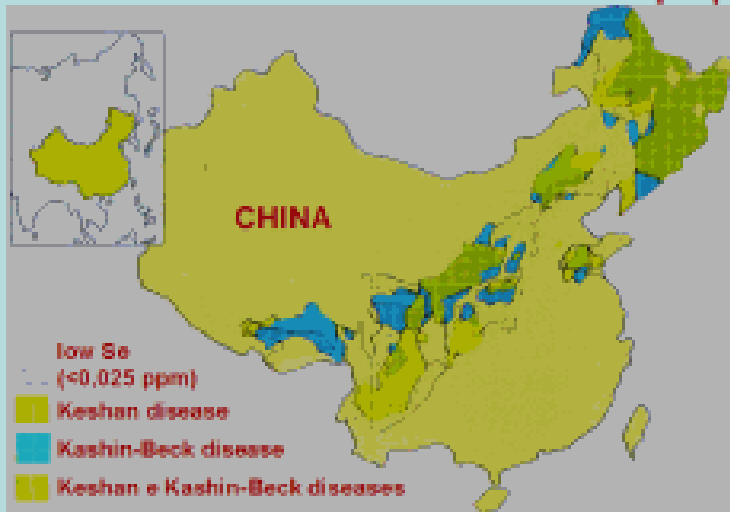


# Selen

- ❖ Bistven pri metabolizmu in anti-oksidantnih encimih, ki zavirajo staranje
- ❖  $>0,04$  mg  $\Rightarrow$  pomanjkanje,  $<0,1$   $\Rightarrow$  toksično
- ❖ Bolezni povezane s pomanjkanjem značilne za nekatere predele Kitajske

## SELENIUM

A belt of low-Se rocks influences millions of people.



Keshan disease – weakening of the heart  
Kashin-Beck disease – muscular pains, other effects

© Selinus & A. Frank in "Medical Geology",  
in "Environmental Medicine", L. Moller

- ❖ V naravi običajno vezan na sulfide
- ❖  $\text{Se}^{6+}$  lažje topen od  $\text{Se}^{4+}$  in zato bolj biorazpoložljiv
- ❖ Nekaterе rastline ga kocentrirajo (*Astragalus*, zelje, čebula, gorčica)