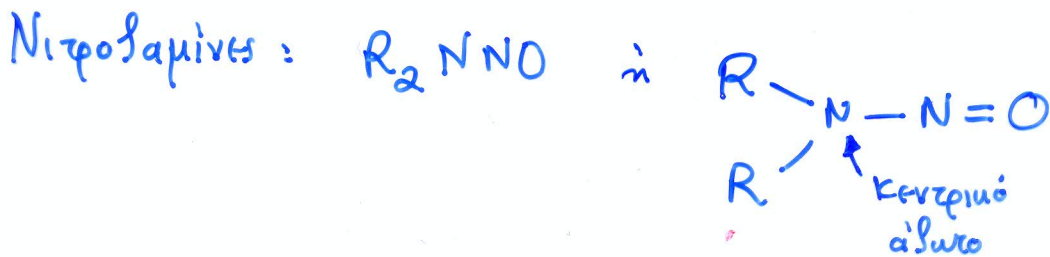
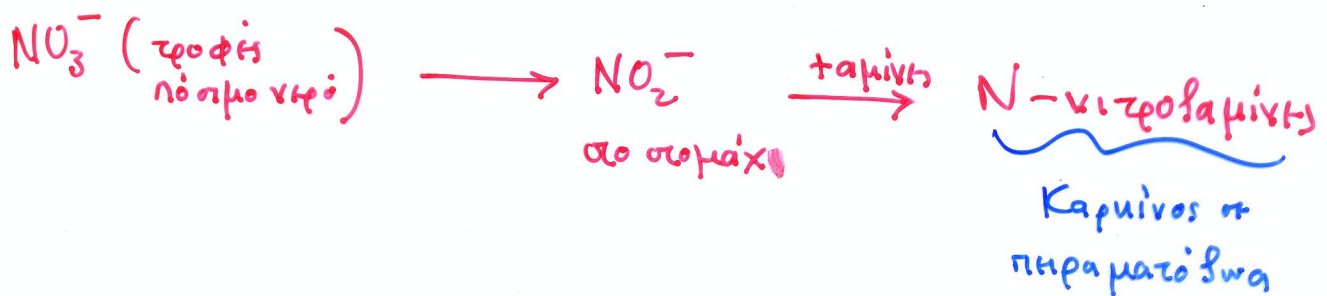
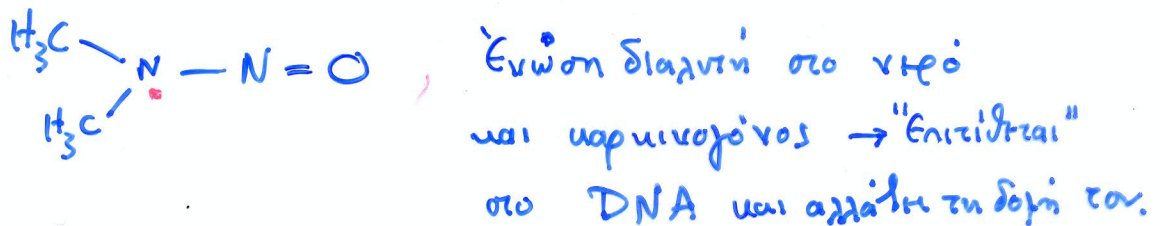


Νιτροβαμίνες σε τροφές και στο νερό



Αν  $\text{R} = -\text{CH}_3$ : Μεθυλομάδα τότε προκύπτει η ένωση  
 N-νιτροβενζαμινη ή NDMA



Υπάρχει στο πόσιμο νερό υαδύς και σε τρόφιμα και ποτά (καφέ, τσιγάρα, καπνιστό κρέας και ψάρι, μύρα).

Τα νιτρώδη δίνουν στις τροφές τη χαρακτηριστική τους χύση και χρώμα.

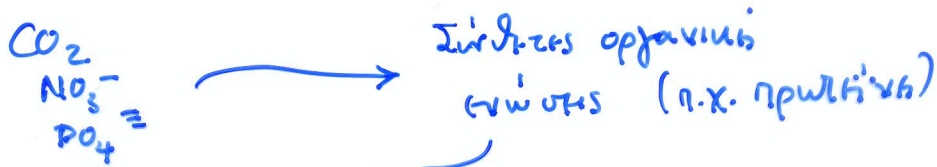
Νιτροβαμίνες σχηματίζονται από περίσσεια νιτρώδων κατά το τηγάνισμα (π.χ. του κρέατος) και στο στομάχι.

Ελάττωση επιπέδων νιτρώδων με προσθήκη βιταμινών C και E.

Επίσης NDMA μπορεί να σχηματιστεί ως παραπροϊόν σε βιομηχανικές διεργασίες π.χ. κατασκευή ελαστικών αυτοκινήτων, επεξεργασία δερμάτων και παραγωγή παρασιτοκτόνων.  $\rightarrow$  Πιθανή μόχλευση υποψίων νερού.

# Ευτροφισμός - Ανάδοση του νερού

Άλγη (φυτοπλαγκτόν, φύκη κ.α): Αυτοτροφικοί οργανισμοί



Ζωοπλαγκτόν, μικρά χέρια κ.α: Ετερότροφοι οργανισμοί

Σύνθετες οργανικές ενώσεις  $\rightarrow$  Πιο πολύπλοκες ενώσεις (βιομάζα)

Αποσυντίξεις: Ετερότροφοι οργανισμοί  
Σύνθετες ενώσεις  $\rightarrow$  Απλές  
π.χ. Βακτήρια Μύκητες Φυσιολογική καθαριότητα νερού

Τα θρεπτικά συστατικά (ενώσεις C, N, P, S κ.α) ρυθμίζουν την παραγωγικότητα της τροφικής αλυσίδας (όρος κρίσιμου)  
(Αν  $N/P > 7-10$  τότε ο περιοριστικός παράγοντας είναι ο φώσφορος, P)  
(Αν  $N/P < 7 \Rightarrow$  Περιοριστικός παράγοντας το N)

Ευτροφισμός: Εμπλοκή νερού σε θρεπτικά συστατικά (N, P ιδιαίτερα)

Ανάδοση νερού  $\rightarrow$  Ανατροφή φυτοπλαγκτού προς τροφική αλυσίδα λόγω υπέρμετρης αέθισης των αλγών

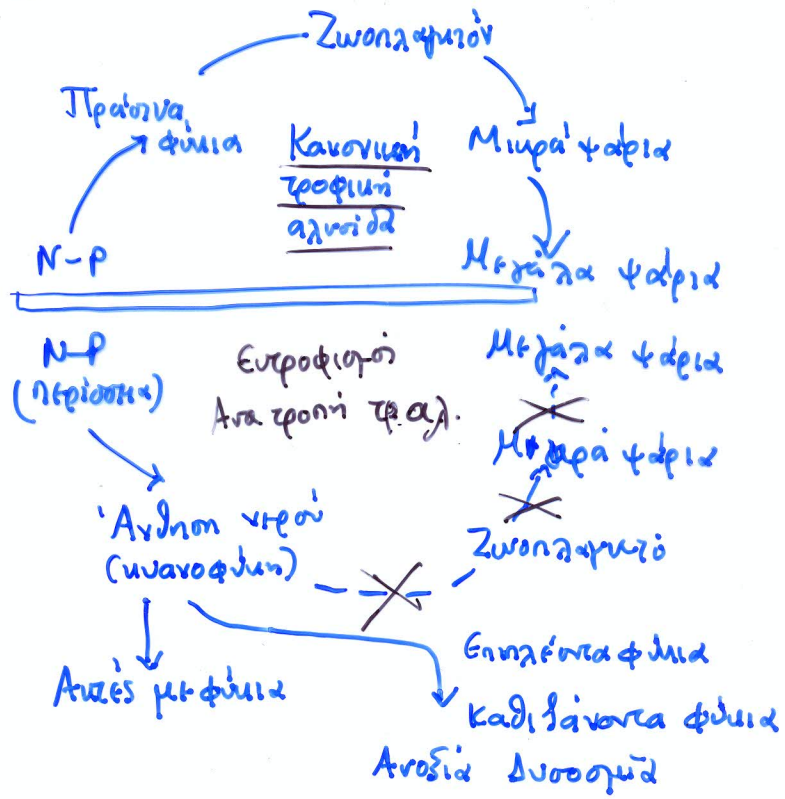
Ανάδοση νερού (φυτικοί οργανισμοί  $> 500/cm^3$ )

Καταίνεση ανάπτυξης άλλων οργανισμών  
Κυανοφύκη ανεξάρτητα για τροφή ζωοπλαγκτού

Νερά θολά - φαινοράβια  
Νερά φύκη στα νυθμένα  $\rightarrow$  Κατανάλωση  $O_2$  κατά την αποικοδόμηση  $\rightarrow$  αναερόβια διασπάρση και δυσοξεία

Άλατα P → Ευτροφισμός ποταμών κ' λίμνών

Ενώσεις N → Ευτροφισμός θαλασσών



Θερμά νερά  
σε συνδυασμό  
με ηλιακό φως  
→ Αύξηση αλγών

Τι δημιουργεί τον ευτροφισμό;  
Ανθρώπινη δραστηριότητα:

Λιπάσματα - Απορρυπαντικά - Λύματα - Αποβλήτα  
με υψηλή συγκέντρωσης φωσφορικών  
και νιτρικών αλάτων

Σταδιακή μετατροπή λίμνης σε έλος → Σειρά

Βαθμίδες τροφισμού

Ολιγοτροφικός: Καθαρή - φτωχή σε οργανικά συστατικά - Ελάχιστο φυτοπλαγκτόν  
70% υορτομής σε O<sub>2</sub> στον πυθμένα

Μεσοτροφικός: Ορατότητα > 2 μέτρα αλλά γενικά μικρή . Μικρή παραγωγή θρ. ουστ.  
30-70% υορτομής σε δικλ. O<sub>2</sub> Μέτρια παραγωγή φυτοπλαγκτικού

Ευτροφικός: Πλούσιος σε θρ. ουστ. - Μεγάλη παραγωγή φυτοπλαγκτικού  
Ορατότητα < 2 μέτρα 0-30% δ. O<sub>2</sub>

Πολυτροφική: Πολύ μεγάλη + συνεχής παραγωγή θρ. ουσ.  
ελάχιστη ορατότητα  
Πανελλήνι έλληψη δ. Ο<sub>2</sub> το υαλομαίρι  
Κατά διαστήματα έκλυση Η<sub>2</sub>S

Μέτρα αντιμετώπισης ευτροφισμού

- Περιορισμένη χρήση απορρυπαντικών + λιπασμάτων με <sup>(λιπάσματα)</sup> φωσφορικά + νιτρίδια <sup>(απορρυπαντικά)</sup> <sup>(λιπάσματα)</sup>
- Απομάκρυνση φωσφορικών από τα αστικά λύματα
- Κανάλια γύρω από τις ευτροφικές λίμνες
- Απομάκρυνση ιζήτος των αυτών (κοφική επαναδιάχυση φωσφορικών)
- Τεχνητός αερισμός του υποζημνίου. <sup>(και αποδέσμευσή τους από τα</sup> <sup>λύματα στο υπερυψωμένο νερό)</sup>

Αιτιώματα σερτά στα νερά

Προέρχονται από φυσική αποσάθρωση εδάφους + πετρωμάτων και από τα υγρά απόβλητα

- Μείωση διαπερατότητας φύλλου (+ φυλοσύνδεσης)
- Επιβλαβή στον βιώσιμο <sup>υδροχάρη</sup> οργανισμό
- Περιορισμό χρήσης νερού
- Φορτίς (προσρόρηση) τοξικών ουσιών

Καθιέρωση ανώτατων επιφθνηών φηλ σε πόσιμο νερό, λύματα, απόβλητα και μέτρα για την απομάκρυνση τους.

Θερμική αλλοίωση (ή μόλυνση) των νερών

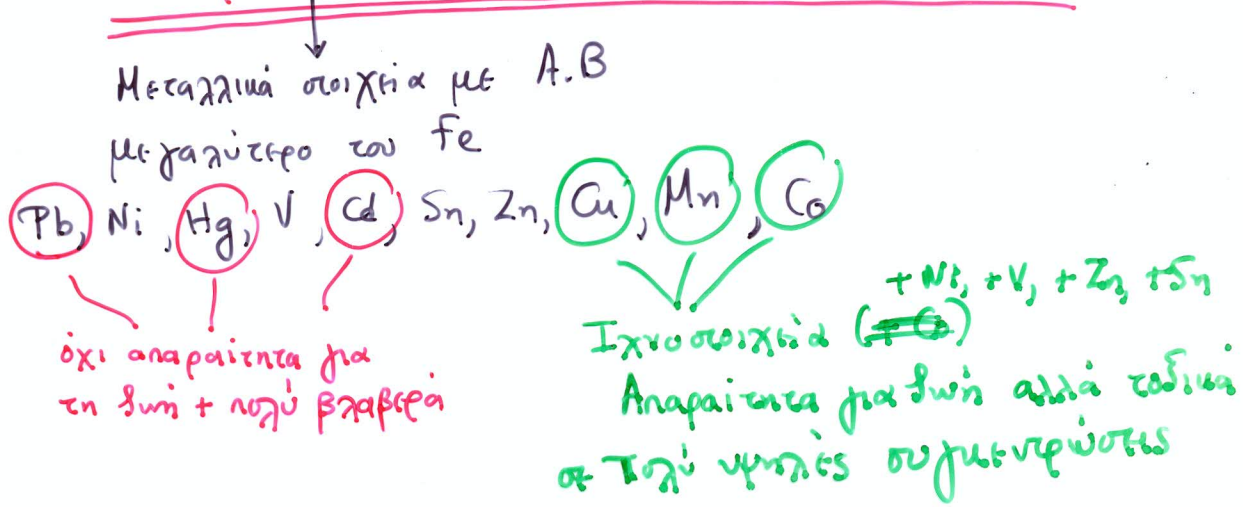
Αποβολή στο νερό μεγάλης ποσότητας υπερθερμικής θέρμοκρασίας.

Θερμοκητεγριμιά + πυρηνική εργοστάσια κοντά σε ποταμούς ή λίμνες.

# Προβλήματα λόγω αήθους θερμοκρασίας νερού :

- (α) Μείωση συρμίνερωσης διαλυμένου οξυγόνου  
(ελάττωση διαλυτότητας)  
Εμποδισμός διάχυσης  $O_2$  στα κατώτερα στρώματα  
για το αποβαλλόμενο θερμό νερό, ως ελαφρύτερο, παραμένει στην επιφάνεια και εμποδίζει διάχυση  $O_2$  προς τα κάτω.
  - (β) Αήθηση ταχύτητας χημικών αντιδράσεων + ρυθμού μεταβολισμού  
(Διπλασιασμός ανά  $+10^\circ C$ )
  - (γ) Ελάττωση αντίστασης υδροχλωρής θινής σε ασθένειες + τοξικά στοιχεία  
θανάτος από υπέρπληξη αήθους θερμοκρασίας  
υδρ. οξείων
  - (δ) Υπερμετρος πολλαπλασιασμός βακτηριδίων → Γρήγορη κατανοήση  $O_2$   
Δυσάρεστη οσμή + γέιση
- Ανώτατες επιτρεπτή θερμοκρασία για τα βιομηχανικά απόβλητα

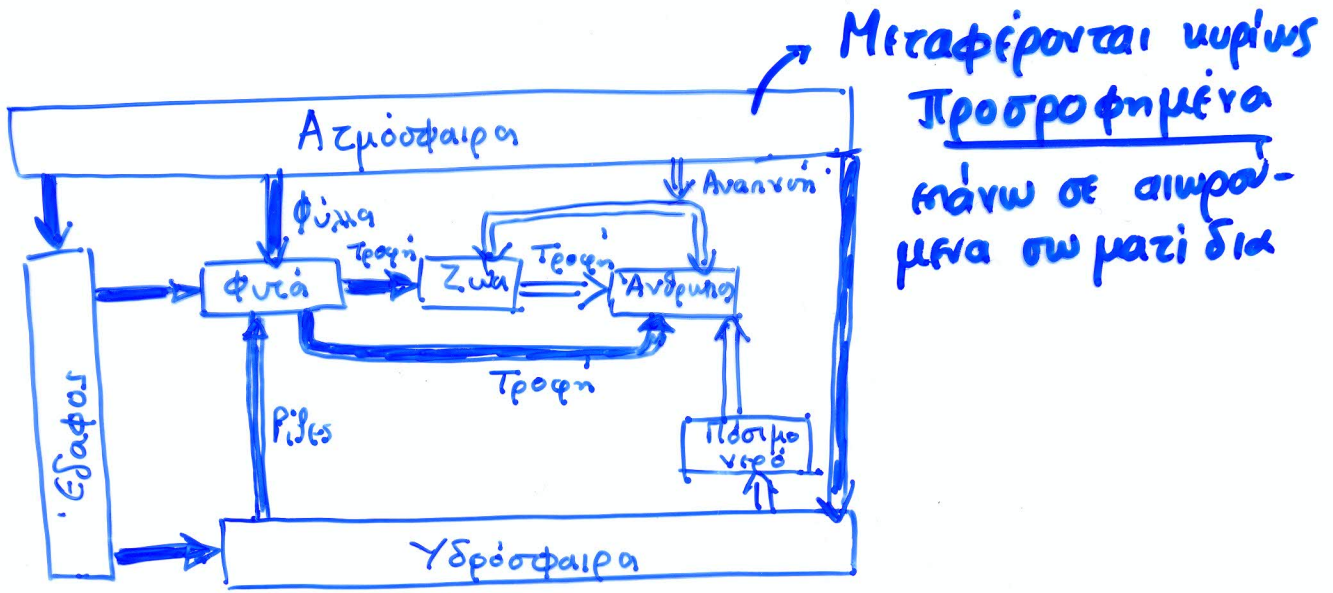
## Βαρέα Μέταλλα - Τοξικά στοιχεία



As, Se, Te, Sb : Μεταλλοειδή που είναι  
Αρσενικό Σελήνιο Αντιμόνιο  
τοξικά + επικίνδυνα και εξετάζονται  
μαζί με τα βαρέα μέταλλα.

Γιατί είναι επικίνδυνα : ΔΕΝ ΑΠΟΙΜΟΔΟΜΟΥΝΤΑΙ ΚΑΙ ΣΥΣΣΩΡΕΥΟΝΤΑΙ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ  
Εισέρχονται σε βιοχημικούς κύκλους και διαταράσσουν τις ισορροπίες τους. → Διαταραχή σε βιοχημική αλυσίδα.

Τρόποι μεταφοράς βαρέων μετάλλων και τοξικών στοιχείων στον άνθρωπο



Μεταφέρονται κυρίως Προσροφημένα πάνω σε αιωρούμενα σωματίδια

Ανώτατα επιτρεπτά όρια σε πόσιμο νερό, τα βιομηχανικά απόβλητα και τα τρόφιμα.

Τα βαρέα μέταλλα εμπλέκονται στον κύκλο της βιογεωχημικής κύκλος π.χ. Βιογεωχημικός κύκλος Αρσενικού στη φύση

Μηχανισμοί τοξικής δράσης βαρέων μετάλλων

1) Δηλητηρίαση των ενζύμων  
Δημιουργία χημικών ενώσεων μεταξύ ιόντων των μετάλλων και οξυτεταμένων δραστικών οργανικών ομάδων των ενζύμων.

- NH<sub>2</sub> αμινο
  - NH ιμινο
  - SH σουλφιδρικό
- } -ομάδες.

② Αντίδραση βαρέων μετάλλων με μεμβράνες των υδατών. Πρωτογενής διαπερατότητα. Προβληματική η μεταφορά  $K^+$ ,  $Na^+$  και οργανικών μορίων διαμέσου των μεμβρανών.

③ Αντίδραση με υγρία προϊόντα μεταβολισμού. Σχηματισμός σαδερών υδράτων ή ουρικών (οργανομεταλλικών) ενώσεων.

Τα μεθυλιωμένα παράγωγα των βαρέων μετάλλων (π.χ.  $CH_3-Pb^{++}$  ή  $CH_3-Hg^+$ ) είναι πολύ πιο τοξικά από τα απλά μεταλλικά ιόντα.

④ Τοξική δράση αλίων μεταλλικών ανιόντων (αρσενικά, αντιμονικά, σεληνικά ιόντα) ως αντιμεταβολιζή. Παίρνουν τη θέση των φωσφορικών ή νιτρικών ιόντων.

## Βιοσυσσώρευση βαρέων μετάλλων

Η ιδιότητα της συσσώρευσης μιας ουσίας στα διάφορα μέρη της τροφικής αλυσίδας σε συνεχώς αυξανόμενες συγκεντρώσεις.

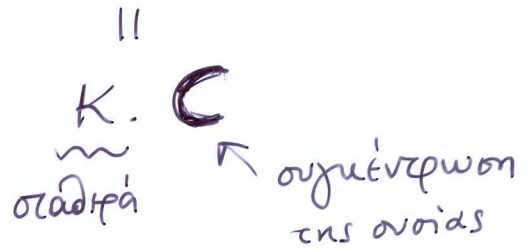
Π.χ. Hg ή Cd έχουν μεγάλη βιοσυσσώρευση σε σπέρμα/μύδια.

Συγκέντρωση στη θαλάσσια : C

Συγκέντρωση στο σπέρμα : 100.000 C

Στο πόσιμο νερό, οι συγκεντρώσεις των περισσότερων βαρέων μετάλλων είναι συνήθως μικρές.

Συσώρευση μιας ουσίας εξαρτάται από τον ρυθμό πρόσληψης,  $R$  και τον ρυθμό αποβολής της ουσίας από τον οργανισμό



Σε συνθήκες σταθερής κατάστασης (steady state)<sub>ss</sub>

λογικά ότι  $K C_{ss} = R \Rightarrow$

$$\Rightarrow C_{ss} = \frac{R}{K}$$

Αν  $t_{1/2} = 0$  χρόνος που απαιτείται για να αντιδράσει το μισό του ανυδρώντος (= ημιπερίοδος ζωής) τότε αποδεικνύεται ότι  $K = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}$

Οπότε  $C_{ss} = \frac{R}{\ln 2} \cdot t_{1/2} = 1,45 \cdot R \cdot t_{1/2}$

Π.χ. Στο ανθρώπινο σώμα, η ημιπερίοδος ζωής για τον Hg με τη μορφή  $Hg^{2+}$  είναι  $t_{1/2} = 6$  ημέρες

Αν κάποιος προσλαμβάνει  $1 \text{ mg } Hg^{2+} / \text{ημέρα}$ , πόση θα είναι η βιοσυσώρευση σε σταθερή κατάσταση;

$$C_{ss} = 1,45 \cdot \frac{1 \text{ mg } Hg^{2+}}{\text{day}} \cdot 6 \text{ days} = 9 \text{ mg } Hg^{2+}$$



# Υδράργυρος (Hg)

Είναι το μόνο μέταλλο σε υφή μορφή σε θερμοκρασία δωματίου

Είναι ο πτηνότερος από όλα τα μέταλλα

Ατμός → πολύ τοξικός (προσοβική κεντρικού κεντρικού συστήματος)

Υγρός Hg → όχι ιαχυρά τοξικός και το μεγαλύτερο μέρος του αποβάλλεται

## Φόρτιση ατμόσφαιρας με Hg μέσω

Κάυση άνθρακα και πετρελαίου που περιέχουν ιχθυοσοότητες Hg

Αποδέφρωση αερίων αποβλήτων (π.χ. μπαταρίες)

## Μορφές υδραργύρου

→ Ιονικός υδράργυρος:  $Hg^{2+}$

Είναι το πιο συνηθισμένο ιόν υδραργύρου

- Μέταλλωμα  $HgS$  που είναι ένα άχρως πολύ αδιάλυτο στο νερό → δημιουργεί ίζημα  $Hg^{2+} + S^{2-} \rightleftharpoons HgS(s)$

- Χρήση ως  $HgO$  στις μπαταρίες των ακουστικών βαρηκοΐας

Κατά τη λειτουργία της μπαταρίας  $Hg^{2+} + 2e^- \rightarrow Hg$

Αποϊα απορρίμματα (στοιχειακός υδράργυρος)  
Απελευθέρωση πτητικού Hg στην ατμόσφαιρα

→ Ενώσεις μεθυλο υδραργύρου:  $Hg(CH_3)_2$ ,  $CH_3Hg^+$  ( $CH_3HgCl$ ,  $CH_3HgOH$ )

$Hg(CH_3)_2$ : Σχηματίζεται στα ιζήματα ποταμών και λιμνών κάτω από αναερόβιες συνθήκες με τη δράση αναερόβιων βακτηρίων και μικροοργανισμών ( $Hg^{2+} \rightarrow Hg(CH_3)_2$ )

Είναι πολύ πτητικό υγρό και γι' αυτό εξατμίζεται από το νερό σχετικά εύκολα

-  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  ( $\text{CH}_3\text{HgCl}$ ,  $\text{CH}_3\text{HgOH}$  ή γενικά ενώσεις  
τύπου  $\text{CH}_3\text{HgX}$ )

↳ Λιγότερο πικτικός από  $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$  και κυριαρχεί ως μορφή υδραργύρου σε όξινα και ουδέτερα διαλύματα.

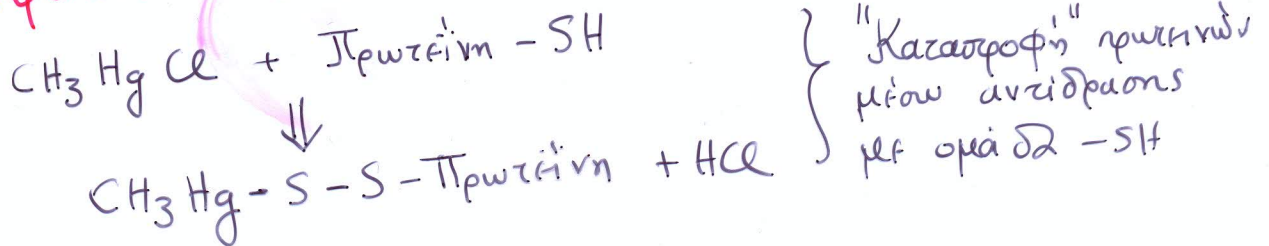
Είναι η πιο επικίνδυνη μορφή υδραργύρου και αιολογική ο ατμός του στοιχειακού υδραργύρου.

Είναι διαλυτός σε πολλούς βιολογικούς ιστούς και μπορεί να καταλήξει από το αίμα στον εγκεφαλο αλλά και μέσω των πλακούντα στο έμβryo.

Σχεδόν όλος ο  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  στον άνθρωπο προέρχεται από τα ψάρια της διατροφής.

Ψάρια: Απορροφούν  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  που είναι διαλυμένος στο νερό μέσα από τα βράχια τους αλλά και από την τροφή τους.

Ο  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  ενώνεται με την σουλφιδρυλική ομάδα  $(-\text{SH})$  των πρωτεϊνών και έτσι κατανέμεται σε όλο το ψάρι



Αναλογία  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  στο ψάρι / Διαλυμένος  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  στο νερό =  $10^6/1$  έως  $10^7/1$

Υψηλότερες συγκεντρώσεις σε μεγάλα αρναυτικά της θάλασσας (πχ. καρκαριός, Σιφιάς) και στην πέτρα στο γλυκό νερό.

- Σε όξινα νερά λίμνών η μετακίνηση του Hg είναι πιο εύκολη → οξίνιση φυσικών νερών αυξάνει έμμεσα την έκδοση των  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  (χθυσυ καταναλωτών σε  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ )
- Μη σαρμοφάγα είδη (πχ. απρόφαρο) δεν συσσωρεύουν μεγάλη ποσότητα  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$

# Ασθένεια Μιναμάτα

80

Ημιζωοδόσ ζωής ενώσεων  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  στον άνθρωπο  $t_{1/2} \approx 70$  ημέρες  $\rightarrow$   
 $\rightarrow$  Συσώρευση  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  στο σώμα σε υψηλή μόνιμη συγκέντρωση  
αιόμα και αν σε καθυμερινή βάση το άτομο λαμβάνει δόσεις  
που είναι η ιατρική ανεξάρτητα όχι επιμεινδής.

Μιναμάτα - Ιαπωνία (1956) - Μαζική δηλητηρίαση από υδράργυρο  
Μη επί-επιφανειακά  
Απόβλητα εργοστασίου χημικών  $\rightarrow$  Κόλλος της Μιναμάτα

↓  
Ψάρια  $\leftarrow$  Άνθρωπος  $\leftarrow$  Σοβαρές βλάβες  
στο νευρικό σύστημα, την  
όραση, ακοή και κινητικότητα

Ψάρια Μιναμάτα : 100 ppm ενώσεων Hg ( $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  και  $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ )  
Ανώτατο επιτρεπτό όριο σε ψάρια για κατανάλωση: 0,5 ppm  
ενώσεων Hg

## Άλλες πηγές και μορφές υδραργύρου

Οργανικές ενώσεις Hg χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία και ως  
μυκητοκτόνα στη γεωργία  $\rightarrow$  Κατάληξη στο έδαφος όπου ο  
υδράργυρος παγιδεύεται σε αρθρώσεις  
και οργανικό υλικό.

Υδράργυρος έδαφος  $\rightarrow$  Μπορεί να εισέλθει στο νερό μέσω  
φυσικών διεργασιών (π.χ. ληψίλη)

Άλατα του ιόντος  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Hg}^+$  ως προσθετικό χρωμάτων  
(φαινοκυανιδρργυρικό ιόν)  
όχι τόσο τοξικό όσο ο  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  εντάξει  
έχει αναφερθεί για χρώματα φωτιστικών χώρων

Ενώσεις υδραργύρου που περιέχουν το ιόν  $\text{Hg}^{2+}$  (π.χ.  $\text{Hg}_2(\text{Cl}_2)$ )  
Όχι ιδιαίτερα επικίνδυνο ιόν