

**ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΚΡΗΤΗΣ**



**ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΧΑΝΙΩΝ**



**ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ & ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**

**ΤΟΜΕΑΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ  
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ & ΒΙΟΧΗΜΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ**



**ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

***" Ανθεκτικότητα αερομεταφερόμενων μικροοργανισμών σε  
μόλυβδο και υδράργυρο"***

***Μόσιος Κ. Σπυρίδων  
Μπέης Α. Ιωάννης***

*Επιβλέπουσα καθηγήτρια*

***Αναπλ. Καθ. ΕΛΕΥΘΕΡΙΑ ΚΑΤΣΙΒΕΛΑ***

**ΧΑΝΙΑ 2011**

*" Αλληλεπίδραση αερομεταφερόμενου  
μικροβιακού φορτίου με βαρέα μέταλλα"*

*Μόσιος Κ. Σπυρίδων  
Μπέης Α. Ιωάννης*

*στης μάθησης το δρόμο,  
που αποχτιέται κάθε μέρα κατιτί...  
σε όσους μας στήριζαν,  
να πετάζουμε σε άλλες τροχιές...  
σ' εκείνους τους δασκάλους,  
που μας έδειξαν τον δρόμο...*



## **ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ**

Ευχαριστούμε όσους πίστεψαν σε εμάς.  
Τα παιδιά που συμπαραστάθηκαν στο δύσκολο δρόμο που διαλέξαμε  
Και σε όσους διαλέγουν το δύσκολο δρόμο της αντίστασης κερδίζοντας την ζωή τους μέρα  
με την μέρα και από λίγο.

## **ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ**

Αναπλ. Καθ. Ελευθερία Κατσίβελα  
Καθ. Εφαρμογών Δημήτριος Καλδέρης  
MSc. Ηλίας Κοπανάκης

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην εργασία αυτή μελετήθηκε η ανάπτυξη και η αντοχή των αερομεταφερόμενων ζώντων μικροβίων (ετερότροφα βακτήρια, ακτινοβακτήρια και μεσόφιλοι μύκητες), παρουσία συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων (ανόργανο μόλυβδο και υδράργυρο). Αέρια δείγματα συλλέχθηκαν για τον προσδιορισμό της μικροβιακής συγκέντρωσης, με πρόσκρουση και χρήση του δειγματολήπτη αέρα (MAS 100, Merck, Germany). Διπλά επαναλαμβανόμενα δείγματα συλλέχθηκαν σε 14 δειγματοληψίες συνολικά σε μια προαστιακή, κατοικημένη περιοχή της πόλης των Χανίων (Κρήτης, Ελλάδας) από τον Οκτώβρη 2009 έως τον Μάρτιο 2010.

Οι μέσες τιμές των μετεωρολογικών συνθηκών του περιβάλλοντος κατά την περίοδο των μετρήσεων είχαν ως εξής: Θερμοκρασία  $19,6 \pm 3,6$  °C, σχετική υγρασία  $54,5 \pm 10,8$  %, τοπική ταχύτητα ανέμου  $0,5 \pm 0,3$  m/sec. Η μέση συγκέντρωση των αερομεταφερόμενων καλλιεργήσιμων ετερότροφων βακτηρίων, ακτινοβακτηρίων και μεσόφιλων μυκήτων του ατμοσφαιρικού αέρα ήταν  $179 \pm 104$  cfu/m<sup>3</sup>,  $632 \pm 856$  cfu/m<sup>3</sup> και  $114 \pm 74$  cfu/m<sup>3</sup> αντίστοιχα. Οι μέσες συγκεντρώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων (PM) ήταν γενικά χαμηλές στο σημείο δειγματοληψίας κατά τις συγκεκριμένες ημερομηνίες. Συγκεκριμένα, οι μετρήσεις των τριών κλασμάτων των εισπνεύσιμων αιωρούμενων σωματιδίων (PM<sub>1</sub>, PM<sub>2,5</sub> και PM<sub>10</sub>) κατά την ίδια χρονική περίοδο έδειξε ότι οι μέσες συγκεντρώσεις μάζας των PM<sub>10</sub>, PM<sub>2,5</sub> και PM<sub>1</sub> ήταν  $30 \pm 14$  μg/m<sup>3</sup>,  $23 \pm 12$  μg/m<sup>3</sup> και  $18 \pm 9$  μg/m<sup>3</sup> αντίστοιχα, ενώ η μέση συγκέντρωση του αριθμού των σωματιδίων PM<sub>1</sub> ήταν  $2.430 \pm 1.224$  σωματίδια/cm<sup>3</sup>.

Η μικροβιακή αντοχή στην τοξικότητα των βαρέων μετάλλων των αερομεταφερόμενων καλλιεργήσιμων μικροβίων μελετήθηκε χωριστά με τη χρήση χλωριούχου μόλυβδου και χλωριούχου υδράργυρου, σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονταν από 50 έως 1.000 μM και 5 έως 100 μM ανά θρεπτικό υπόστρωμα, αντίστοιχα. Η υψηλότερη ανθεκτικότητα σε βαρέα μέταλλα παρατηρήθηκε για το μόλυβδο και στις τρεις ομάδες των μικροβίων. Η ανθεκτικότητα των μικροβίων στον μόλυβδο, ποικίλει μεταξύ 47 και 73 %, ακόμη και στις υψηλές συγκεντρώσεις των 1.000 μM. Παραδόξως, η πρόσθεση χλωριούχου μόλυβδου σε συγκεντρώσεις μικρότερες των 200 μM ενίσχυε την ανάπτυξη μικροβίων σε πολλά δείγματα. Αντίθετα η τοξικότητα του υδραργύρου στα αερομεταφερόμενα ζώντα μικρόβια ήταν υψηλότερη από την τοξικότητα που προέκυψε από τον μόλυβδο. Αν και μέχρι 60 % του συνόλου των καλλιεργήσιμων μικροβίων ήταν ανεκτικά σε χαμηλές συγκεντρώσεις υδραργύρου (5-10 μM), μόνο 1 έως 5 % μπορούσαν να επιβιώσουν σε συγκεντρώσεις υδραργύρου 100 μM ανά μέσο ανάπτυξης.

Συγκρίνοντας τις διαφορετικές κατηγορίες μικροβίων διαπιστώθηκε, ότι τα βακτήρια φάνηκαν να είναι πιο ανεκτικά σε ανόργανο υδράργυρο και μόλυβδο από τους μύκητες, παρόλο που η συνολική τους συγκέντρωση στον αέρα ήταν χαμηλότερη ( $179 \pm 104$  cfu/m<sup>3</sup>) σε σύγκριση με τους μύκητες ( $632 \pm 856$  cfu/m<sup>3</sup>).

**ABSTRACT**

The growth and persistence of airborne, viable microbes (heterotrophic bacteria, actinobacteria and mesophilic fungi) in the presence of heavy metals concentrations (inorganic lead and mercury) was studied. Air samples were collected by impaction using an air sampler (MAS 100, Merck, Germany) for the determination of the microbial concentrations. Duplicates of samples were collected at each sampling period (14 campaigns in total) in a suburban, residential site of the coastal Mediterranean city of Chania (Crete, Greece) from October 2009 to March 2010.

The mean values of the ambient meteorological conditions during the measurement period were as follows: Temperature  $19.6 \pm 3.6$  °C; relative humidity:  $54.5 \pm 10.8$  %; local wind speed:  $0.8 \pm 0.3$  m/s. The mean concentration of the airborne, viable, heterotrophic bacteria, actinobacteria, and the mesophilic fungi in the ambient air was  $179 \pm 104$  CFU/m<sup>3</sup>,  $632 \pm 856$  CFU/m<sup>3</sup>, and  $114 \pm 74$  CFU/m<sup>3</sup>, respectively. The mean particulate matter (PM) concentrations were in general low for the measurement location. Specifically, measurements of the three different fractions of respirable particulate matter (PM<sub>1</sub>, PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub>) at the same time period revealed that the mean concentrations of PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub>, and PM<sub>1</sub> were  $30 \pm 14$  µg/m<sup>3</sup>,  $23 \pm 12$  µg/m<sup>3</sup>, and  $18 \pm 9$  µg/m<sup>3</sup>, respectively, whereas the mean cumulate counts of PM<sub>1</sub> particles was  $2,430 \pm 1,224$  particles/cm<sup>3</sup>.

The microbial resistance to heavy metal toxicity in airborne, culturable microbes was studied using, separately, lead chloride or mercury chloride in concentrations varying from 50 to 1,000 µM and from 5 to 100 µM per growth medium, respectively. The highest heavy metal resistance was obtained for lead in all three groups of microbes. Persistence of microbes in lead varied from 47 to 73%, even at high concentrations of 1,000 µM per growth medium. Surprisingly, supplementation of lead chloride in concentrations up to 200 µM enhanced microbial growth in many samples. In contrast, the toxicity of mercury to the airborne, viable microbes was higher than the toxicity resulted from lead. Although up to 60% of the total culturable microbes were tolerant in low mercury concentrations (5-10 µM), only 1 to 5% was tolerant at mercury concentrations of 100 µM per growth medium.

In comparison, bacteria showed to be more tolerant to inorganic mercury and lead than fungi, even though their total concentration in air was lower ( $179 \pm 104$  CFU/m<sup>3</sup>) compared to fungi ( $632 \pm 856$  CFU/m<sup>3</sup>).

**ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ**

|   |    |
|---|----|
| ΠΡΟΛΟΓΟΣ  | 8  |
| ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΩΝ  | 9  |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 – ΕΙΣΑΓΩΓΗ   | 10 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 – ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ  | 12 |
| 2.1 Γενικά  | 12 |
| 2.1.1 Τοξικότητα βαρέων μετάλλων  | 13 |
| 2.1.2 Πηγές ρύπανσης της ατμόσφαιρας με βαρέα μέταλλα   | 14 |
| 2.1.3 Κάποια από τα τοξικότερα βαρέα μέταλλα, αναλυτικά   | 14 |
| 2.1.3.1 Αρσενικό  | 14 |
| 2.1.3.2 Κάδμιο  | 16 |
| 2.1.3.3 Χρόμιο  | 17 |
| 2.1.3.4 Νικέλιο   | 19 |
| 2.2 Τα βαρέα μέταλλα υδράργυρος (Hg) και μόλυβδος (Pb)  | 20 |
| 2.2.1 Υδράργυρος (Hg)   | 21 |
| 2.2.1.1 Πως διαχέεται ο υδράργυρος στην ατμόσφαιρα  | 24 |
| 2.2.1.2 Ενώσεις και άλατα του υδραργύρου  | 26 |
| 2.2.1.3 Γενικές χημικές ιδιότητες των ενώσεων Hg  | 26 |
| 2.2.2 Μόλυβδος (Pb)   | 30 |
| 2.2.2.1 Γενικές χημικές ιδιότητες των ενώσεων Pb  | 36 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 – ΑΝΘΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΜΙΚΡΟΟΡΓ/ΣΜΩΝ ΣΕ ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ   | 40 |
| 3.1 Γενικά  | 40 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 – ΑΕΡΟΜΕΤΑΦΕΡΟΜΕΝΑ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ<br>ΚΑΙ ΑΕΡΟΜΕΤΑΦΕΡΟΜΕΝΟΙ ΜΙΚΡΟΟΡΓΑΝΙΣΜΟΙ         | 44 |
| 4.1 Γενικά  | 44 |
| 4.1.1 Πηγές εκπομπής αιωρούμενων σωματιδίων   | 44 |
| 4.1.2 Ιδιότητες των αιωρούμενων σωματιδίων  | 45 |
| 4.1.3 Χρόνος παραμονής των σωματιδίων στην ατμόσφαιρα   | 46 |
| 4.2 Διαχωρισμός των αιωρούμενων σωματιδίων  | 47 |
| 4.2.1 Οι επιπτώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων στην υγεία<br>αφορούν κυρίως το αναπνευστικό σύστημα | 49 |
| 4.3 Αερομεταφερόμενοι μικροοργανισμοί   | 51 |
| 4.3.1 Πηγές εκπομπής των βιοαεροζόλ   | 51 |
| 4.3.2 Μέγεθος βιοαεροζόλ και μέγεθος μικροοργανισμών  | 51 |
| 4.4 Βακτήρια  | 53 |
| 4.4.1 Ταξινόμηση βακτηρίων  | 54 |
| 4.4.2 Συνθήκες διαβίωσης  | 54 |
| 4.5 Μύκητες   | 54 |
| 4.5.1 Χαρακτηριστικά μυκήτων  | 54 |
| 4.5.2 Ταξινόμηση μυκήτων  | 56 |
| 4.5.3 Συνθήκες διαβίωσης  | 56 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 – ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ  | 58 |
| 5.1 Γενικά  | 58 |
| 5.2 Παρουσίαση του χώρου δειγματοληψίας   | 59 |
| 5.3 Παρουσίαση των συσκευών που χρησιμοποιήθηκαν  | 59 |

|                           |   |    |
|---------------------------|---|----|
| 5.3.1                     | Η συσκευή MAS-100   | 59 |
| 5.3.2                     | Η συσκευή Dust-TRAK, εταιρίας TSI                               | 59 |
| 5.3.3                     | Η συσκευή P-TRAK ultrafine particle counter, εταιρίας TSI       | 60 |
| 5.3.4                     | Η συσκευή VELOCICALC air velocity meters, εταιρίας TSI          | 60 |
| 5.4                       | Τα υλικά, και οι ουσίες που χρησιμοποιήθηκαν                    | 60 |
| 5.4.1                     | Παρασκευή των θρεπτικών υποστρωμάτων                            | 61 |
| 5.4.2                     | Παρασκευή τρυβλίων  | 61 |
| 5.4.3                     | Παρασκευή διαλυμάτων βαρέων μετάλλων                            | 62 |
| 5.4.4                     | Ο τρόπος της δειγματοληψίας                                     | 62 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 – ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ |   | 64 |
| 6.1                       | Παρουσίαση των αποτελεσμάτων                                    | 64 |
| 6.1.1                     | Δειγματοληψία 1 <sup>η</sup> πραγματοποιηθείσα στις 20/10/2009  | 64 |
| 6.1.2                     | Δειγματοληψία 2 <sup>η</sup> πραγματοποιηθείσα στις 03/11/2009  | 65 |
| 6.1.3                     | Δειγματοληψία 3 <sup>η</sup> πραγματοποιηθείσα στις 04/11/2009  | 67 |
| 6.1.4                     | Δειγματοληψία 4 <sup>η</sup> πραγματοποιηθείσα στις 02/12/2009  | 68 |
| 6.1.5                     | Δειγματοληψία 5 <sup>η</sup> πραγματοποιηθείσα στις 03/12/2009  | 70 |
| 6.1.6                     | Δειγματοληψία 6 <sup>η</sup> πραγματοποιηθείσα στις 09/12/2009  | 71 |
| 6.1.7                     | Δειγματοληψία 7 <sup>η</sup> πραγματοποιηθείσα στις 10/12/2009  | 73 |
| 6.1.8                     | Δειγματοληψία 8 <sup>η</sup> πραγματοποιηθείσα στις 15/12/2009  | 74 |
| 6.1.9                     | Δειγματοληψία 9 <sup>η</sup> πραγματοποιηθείσα στις 02/03/2010  | 76 |
| 6.1.10                    | Δειγματοληψία 10 <sup>η</sup> πραγματοποιηθείσα στις 03/03/2010 | 77 |
| 6.1.11                    | Δειγματοληψία 11 <sup>η</sup> πραγματοποιηθείσα στις 09/03/2010 | 78 |
| 6.1.12                    | Δειγματοληψία 12 <sup>η</sup> πραγματοποιηθείσα στις 10/03/2010 | 80 |
| 6.1.13                    | Δειγματοληψία 13 <sup>η</sup> πραγματοποιηθείσα στις 17/03/2010 | 81 |
| 6.1.14                    | Δειγματοληψία 14 <sup>η</sup> πραγματοποιηθείσα στις 18/03/2010 | 82 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ |   | 85 |
| 7.1                       | Γενικά  | 85 |
| 7.2                       | Αντοχή βιώσιμων αερομεταφερόμενων μικροβίων                     | 85 |
| ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ              |   | 90 |



## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Ο σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν η μελέτη της πιθανότητας ύπαρξης στο περιβάλλον αερομεταφερόμενων μικροοργανισμών που παρουσιάζουν ανθεκτικότητα στα βαρέα μέταλλα, και συγκεκριμένα σε ανόργανο υδράργυρο και ανόργανο μόλυβδο. Επίσης η συσχέτιση του μικροβιακού φορτίου με τα αιωρούμενα σωματίδια και κάποιες καιρικές συνθήκες

Η δειγματοληψίες πραγματοποιήθηκαν από 20/10/2009 έως 18/03/2010 και ώρες από 10:00 το πρωί έως 15:00το μεσημέρι στον εξωτερικό χώρο του ΤΕΙ Κρήτης στο Παράρτημα Χανίων, στην περιοχή της Χαλέπας. Η εργασία πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικής Χημείας και Βιοχημικών Διεργασιών του Τομέα Περιβαλλοντικής Τεχνολογίας του Τμήματος Φυσικών Πόρων και Περιβάλλοντος του ΤΕΙ Κρήτης.

Το πρώτο κεφάλαιο αποτελεί την εισαγωγή της εργασίας και περιέχει κάποιες βασικές γνώσεις για την κατανόηση της εργασίας.

Στο δεύτερο κεφάλαιο γίνεται αναφορά στα βαρέα μέταλλα. Συγκεκριμένα εξετάζονται σαν ομάδα χημικών ρύπων, η τοξικότητά τους και οι πηγές εκπομπής τους. Στη συνέχεια γίνεται λόγος ξεχωριστά για τον υδράργυρο και το μόλυβδο.

Στο τρίτο κεφάλαιο γίνεται αναφορά στους μηχανισμούς αντοχής και απομάκρυνσης των βαρέων μετάλλων από τους μικροοργανισμούς.

Στο τέταρτο κεφάλαιο γίνεται αναφορά στα αιωρούμενα σωματίδια και στους αερομεταφερόμενους μικροοργανισμούς. Συγκεκριμένα αναφέρονται οι πηγές εκπομπής αεροζόλ και βιοαεροζόλ, οι επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία και τέλος γίνεται μια εκτενέστερη αναφορά στα βακτήρια και τους μύκητες

Στο πέμπτο κεφάλαιο αναλύεται το πειραματικό μέρος αυτής της εργασίας, περιγράφονται ο χώρος δειγματοληψίας, παρουσιάζονται οι συσκευές που χρησιμοποιήθηκαν, η παρασκευή θρεπτικών υποστρωμάτων και διαλυμάτων βαρέων μετάλλων και τέλος ο τρόπος δειγματοληψίας.

Στο έκτο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα κάθε μίας δειγματοληψίας ξεχωριστά.

Στο έβδομο κεφάλαιο σχολιάζονται τα αποτελέσματα και παρουσιάζονται τα συμπεράσματα που προέκυψαν μετά από το τέλος της εργασίας.



|                               |
|-------------------------------|
| <b>ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΩΝ</b> |
|-------------------------------|

|     |  |
|-----|--|
| AIA | Θρεπτικό υπόστρωμα Actinomycete Isolation Agar της εταιρίας Difco™ |
| MEB | Θρεπτικό υπόστρωμα Malt Extract Broth της εταιρίας LABM            |
| TSB | Θρεπτικό υπόστρωμα Tryptone Soy Broth της εταιρίας LABM            |
| TSA | Δείγμα ετερότροφων βακτηρίων                                       |
| MEA | Δείγμα μυκήτων   |
| AKT | Δείγμα ακτινοβακτηρίων   |

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

### ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Κατά τα τέλη του 20<sup>ου</sup> αιώνα, η τεχνολογία αναπτύχθηκε με τέτοιο ρυθμό όπου ήταν αρκετά δύσκολο να αποφευχθεί η οικολογική καταστροφή του πλανήτη μας. Η ατμόσφαιρα του πλανήτη μας δέχτηκε και ακόμη δέχεται τόση επιβάρυνση από ρυπαντικούς παράγοντες, με ένα τρομακτικό και συνεχώς αυξανόμενο ρυθμό.<sup>[1]</sup>

Η δυναμική της ατμόσφαιρας έχει άμεση επίδραση στις καιρικές συνθήκες, οι οποίες επηρεάζουν το κλίμα και τη διαβίωση των ανθρώπων. Οι εκπομπές αερίων ρύπων στην ατμόσφαιρα επηρεάζουν την δημόσια υγεία, το φυσικό οικοσύστημα και επιφέρουν μεταβολές στις κλιματικές συνθήκες.

#### Η ατμόσφαιρα<sup>[37]</sup>

Ως ατμόσφαιρα καλείται το αεριώδες περίβλημα που μπορεί να περιβάλλει κάποιο ουράνιο σώμα. Ειδικότερα όμως στην Μετεωρολογία χαρακτηρίζεται αυτό που περιβάλλει τη Γη, το οποίο συγκρατείται λόγω της βαρύτητάς της και φθάνει πρακτικά σε ύψος 3.500 χιλιομέτρα. Στην ατμόσφαιρα της Γης οφείλεται η ύπαρξη ζωής, εφόσον σε αυτήν οφείλονται η απορρόφηση μεγάλου τμήματος της υπεριώδους ακτινοβολίας και η μείωση της διαφοράς των ακραίων θερμοκρασιών που θα υπήρχαν μεταξύ ημέρας και νύχτας χωρίς αυτήν. Ο ατμοσφαιρικός αέρας αποτελεί μίγμα πολλών αερίων, με το μεγαλύτερο ποσοστό σε όγκο να κατέχει το άζωτο (78%) και το οξυγόνο (21%). Εκτός αυτών, υπάρχει αργό, διοξείδιο του άνθρακα, ευγενή αέρια, ίχνη υδρογόνου, όζοντος κ.ά.. Στην ατμόσφαιρα επίσης αιωρούνται σχεδόν πάντοτε και μόρια γεωλογικής προέλευσης, καπνού, άλατος (από τα σταγονίδια των κυμάτων) κ.ά., καθώς και μεγάλη επίσης ποσότητα υδρατμών που προέρχεται από την εξάτμιση θαλασσών, λιμνών και γενικότερα των επιφανειακών υδάτων. Το ποσό των υδρατμών αυτών μεταβάλλεται συνεχώς, αφού αυξάνει με την εξάτμιση και ελαττώνεται με τη πτώση ή εναπόθεση ως βροχή ή άλλων μορφών νετού στην επιφάνεια της Γης.

#### Τα βαρέα μέταλλα

Τα βαρέα μέταλλα, αν και συνιστούν μαζί με τα ραδιενεργά στοιχεία και τις συνθετικές οργανικές ενώσεις τις τρεις κύριες ομάδες ρύπων στο περιβάλλον, είναι φυσικά συστατικά του στερεού φλοιού της Γης. Σαν βαρέα μέταλλα χαρακτηρίζονται τα μέταλλα που έχουν πυκνότητα μεγαλύτερη από 5,0 g/cm<sup>3</sup> <sup>[42]</sup> ή κατά άλλους, σχετική ατομική μάζα (ατομικό βάρος) μεγαλύτερη από 20, που είναι η σχετική ατομική μάζα του Ca <sup>[43]</sup>. Από την ομάδα αυτή εξαιρούνται τα αλκάλια, οι αλκαλικές γαίες, οι λανθανίδες και οι ακτινίδες. Για λόγους καλύτερης ερμηνείας στην ομάδα συμπεριλαμβάνονται και στοιχεία που δεν ικανοποιούν τον χημικό ορισμό, όπως τα ελαφρύτερα μέταλλα Al και Li και κάποια μεταλλοειδή όπως τα As, Se, Sb <sup>[44]</sup>. Η κυριότερη πηγή μετάλλων στο περιβάλλον είναι το έδαφος της γης όπου βρίσκονται όλα σχεδόν τα μέταλλα και τα οποία με διάφορους γεωχημικούς κύκλους και ανθρωπογενείς επεμβάσεις ανακατανέμονται στα διάφορα περιβαλλοντικά διαμερίσματα. Η βιομηχανική, τεχνολογική και γεωργική δραστηριότητα αποτελούν σημαντικούς παράγοντες ρύπανσης από μέταλλα, όπως είναι η απόρριψη βιομηχανικών αποβλήτων, οι μεταλλευτικές εκμεταλλεύσεις, ο εμπλουτισμός και η παραγωγή μεταλλικών αντικειμένων, η χρήση λιπασμάτων, κ.ά.. Η καύση στερεών καυσίμων είναι μία άλλη πηγή εκπομπής μετάλλων στην ατμόσφαιρα που τελικά εναποτίθενται στο έδαφος και τα νερά. Τα περισσότερα μέταλλα δεν αφομοιώνονται, αποβάλλονται μόνο σε μικρές ποσότητες από το σύστημα των οργανισμών, και κατά συνέπεια συσσωρεύονται εμφανίζοντας έτσι υψηλές

συγκεντρώσεις. Η καρκινογόνος δράση μερικών βαρέων μετάλλων έχει μελετηθεί σε μεγάλο αριθμό τοξικολογικών ερευνών και έχει βρεθεί ότι ο μηχανισμός της άμεσης προσθήκης σε κυτταρικό DNA (που προκαλεί μεταλλάξεις) είναι δευτερεύουσας σημασίας, σε σχέση με τη δράση μέσω οξειδωτικών βλαβών στο DNA που προκαλούνται από την παραγωγή ελευθέρων ριζών.<sup>[38]</sup>

Ο υδράργυρος και ο μόλυβδος ανήκουν στα βαρέα μέταλλα, τα οποία έχουν χρησιμοποιηθεί σε πολλές εφαρμογές και εν μέρει μεταφέρονται μέσω των αιωρούμενων σωματιδίων της ατμόσφαιρας.

Μεγάλες ποσότητες ατμών Hg απελευθερώνονται στο περιβάλλον με την καύση του άνθρακα και του πετρελαίου, που περιέχουν πάντοτε ίχνοποσότητες του στοιχείου αυτού, καθώς και με την αποτέφρωση στερεών αποβλήτων που περιέχουν προϊόντα με Hg, όπως οι μπαταρίες.

Οι ανθρωπογενείς εκπομπές μόλυβδου στην ατμόσφαιρα είναι κυρίως αποτέλεσμα της χρήσης καυσίμων με τετρααιθυλιούχο μόλυβδο (αντικροτικό βενζίνης), καύσης απορριμμάτων, καύσης κάρβουνου, βιομηχανικές επεξεργασίες μεταλλευμάτων κ.ά..<sup>[40]</sup>

### Γενικά για τους μικροοργανισμούς

Ως μικροοργανισμοί ή μικρόβια νοούνται εκείνοι οι οργανισμοί, από τους οποίους οι περισσότεροι είναι μονοκύτταροι, αόρατοι με γυμνό οφθαλμό και ορατοί μόνον με μικροσκόπιο. Συμβατικά οι μικροοργανισμοί διαιρούνται σε πέντε ομάδες:<sup>[41]</sup>

- μύκητες
- μικροφύκη
- πρωτόζωα
- βακτήρια
- ιοί

Οι μύκητες και τα πρωτόζωα έχουν διαφοροποιημένους πυρήνες με πυρηνικές μεμβράνες, για αυτό ονομάζονται ευκαρυωτικοί μικροοργανισμοί. Τα βακτηριακά κύτταρα δεν έχουν διαφοροποιημένο πυρήνα και ονομάζονται προκαρυωτικά. Οι ιοί δεν έχουν κυτταρική δομή και θεωρούνται ζώντες οργανισμοί, γιατί δεν διαθέτουν την ικανότητα να αυτοδιπλασιάζονται, να αυτοεπιδιορθώνονται ή να διατηρούνται σε κατάσταση ελάχιστης εντροπίας. Πολλαπλασιάζονται ζώντας παρασιτικά μέσα σε κύτταρα.<sup>[41]</sup>

Λόγω του ότι στην γη, από την αρχή της δημιουργίας της, υπήρχαν βαρέα μέταλλα πολλοί μικροοργανισμοί εξελίχθηκαν ώστε να παρουσιάζουν κάποια ανθεκτικότητα σε κάποια βαρέα μέταλλα. Υπάρχουν πέντε βασικοί μηχανισμοί ανοχής στα βαρέα μέταλλα, οι οποίοι περιγράφονται στο κεφάλαιο 3.

Στην παρούσα εργασία μελετήσαμε την πιθανότητα ύπαρξης αερομεταφερόμενων μικροοργανισμών ανθεκτικών σε υδράργυρο και μόλυβδο και συσχετίσαμε το ποσοστό επιβίωσης με την συγκέντρωση βαρέων μετάλλων στα θρεπτικά υποστρώματα.

Η σημαντικότητα της εργασίας δεν θα πρέπει να υποτιμηθεί μιας και πολλοί από τους ανθεκτικούς οργανισμούς μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την εξυγίανση ρυπασμένου περιβάλλοντος ή σαν βιολογικοί δείκτες ρύπανσης.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

### ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ

#### 2.1 Γενικά

Στη χημεία τα βαρέα μέταλλα αναφέρονται σε μια ομάδα χημικών στοιχείων, πολλά από τα οποία είναι τοξικά για τον άνθρωπο.<sup>[1]</sup>

Εξήντα πέντε από τα γνωστά χημικά στοιχεία, εκτός των υπερουρανίων, είναι μεταλλικά στον χαρακτήρα. Αυτά παρουσιάζουν υψηλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα, είναι ελατά, όλκιμα και έχουν υψηλή πυκνότητα.<sup>[4]</sup>

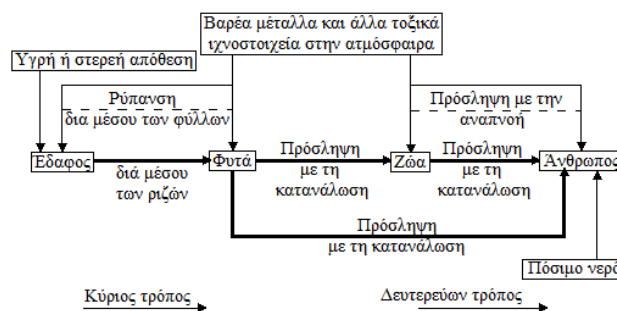
Τα στοιχεία εκείνα που έχουν πυκνότητα μεγαλύτερη των 5g/cm<sup>3</sup> χαρακτηρίζονται γενικώς ως βαρέα μέταλλα.<sup>[10]</sup>

Έχουν συνήθως μεγάλο ατομικό βάρος, μεγαλύτερο του 20, εκτός των αλκαλικών γαιών, λανθανιδίων και ακτινιδίων. Τα βαρέα μέταλλα, σε αντίθεση με τις περισσότερες τοξικές οργανικές ουσίες, δεν αποικοδομούνται εύκολα, παραμένουν στο περιβάλλον για μεγάλο χρονικό διάστημα και είναι τοξικά για τον βίοκοσμο. Κάποια από τα βαρέα μέταλλα παρουσιάζονται στον **πίνακα 2.1**.<sup>[4]</sup>

**Πίνακας 2.1** Παράδειγμα των χημικών στοιχείων που χαρακτηρίζονται ως βαρέα μέταλλα<sup>[4]</sup>

| Στοιχείο    | Σύμβολο | Ατομικό βάρος |
|-------------|---------|---------------|
| Μόλυβδος    | Pb      | 207,21        |
| Υδράργυρος  | Hg      | 200,59        |
| Πλουτόνιο   | Pu      | 244,00        |
| Κασσίτερος  | Sn      | 118,69        |
| Κάδμιο      | Cd      | 112,41        |
| Άργυρος     | Ag      | 107,87        |
| Σελήνιο     | Se      | 78,96         |
| Αρσενικό    | As      | 74,92         |
| Ψευδάργυρος | Zn      | 65,38         |
| Χαλκός      | Cu      | 63,55         |
| Κοβάλτιο    | Co      | 58,70         |
| Νικέλιο     | Ni      | 58,70         |
| Χρώμιο      | Cr      | 51,99         |

Τελικά, ένα μέρος των βαρέων μετάλλων, καταλήγει με τη βιολογική τροφική αλυσίδα έως τον άνθρωπο, στον οποίο προκαλούν χρόνιες ή οξείες βλάβες. Στο **σχήμα 2.1**, παριστάνονται οι σπουδαιότεροι τρόποι διακίνησης με τους οποίους καταλήγουν τα βαρέα μέταλλα και άλλα τοξικά στοιχεία στον άνθρωπο, ενώ στον **πίνακα 2.2**, αναφέρονται οι μέγιστες επιτρεπτές συγκεντρώσεις του υδραργύρου και του μολύβδου στους χώρους εργασίας.<sup>[1]</sup>



**Πίνακας 2.2** Μέγιστες επιτρεπτές συγκεντρώσεις μόλυβδου και υδραργύρου στους χώρους εργασίας (WHO)<sup>[1]</sup>

| Ουσία                             | mg/m <sup>3</sup> |
|-----------------------------------|-------------------|
| Μόλυβδος (Pb)                     | 0,1               |
| Τετρααιθυλιούχος μόλυβδος (Pb)    | 0,075             |
| Τετραμεθυλιούχος μόλυβδος (Pb)    | 0,075             |
| Υδράργυρος (Hg)                   | 0,9               |
| Οργανικές ενώσεις υδραργύρου (Hg) | 0,01              |

Τα βαρέα μέταλλα μεταφέρονται από τόπο σε τόπο μέσω του αέρα, συνήθως ως συστατικά προσροφημένα πάνω σε αιωρούμενη σωματιδιακή ύλη.<sup>[1]</sup>

### 2.1.1 Τοξικότητα βαρέων μετάλλων

Η τοξικότητα των βαρέων μετάλλων εξαρτάται από πάρα πολλούς παράγοντες. Ο **πίνακας 2.3**, αναφέρεται στους κυριότερους. Οι κυριότεροι από τους μηχανισμούς τοξικής δράσης των βαρέων μετάλλων είναι:

1. Δηλητηρίαση ενζυμικών συστημάτων  
 Μέταλλο + ενεργός ομάδα ενζύμου → μεταλλοϊόν  
 Ομάδα: άμινο (NH<sub>2</sub><sup>-</sup>), ιμινο, (HN<sup>-</sup>), σουλφυδρυλο (SH<sup>-</sup>)
2. Δημιουργία ανιόντων (π.χ. αρσενικά, αντιμονιακά, σεληνιακά κλπ) που δρουν ως “αντιμεταβολίτες” παίρνοντας τη θέση των PO<sub>4</sub><sup>-3</sup> ή NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ιόντων
3. Σχηματισμός ιζημάτων αντιδρώντας με φωσφορικές ρίζες βιομορίων
4. Αντιδρούν με τις μεμβράνες των κυττάρων περιορίζοντας τη διαπερατότητά τους<sup>[4]</sup>

**Πίνακας 2.3** Παράγοντες που επηρεάζουν την τοξικότητα των βαρέων μετάλλων σε διάλυμα<sup>[1][1]</sup>

|  |   |   |   |
|--|---|---|---|
| Μορφή του μετάλλου στο νερό  | ανόργανη<br>οργανική  | διαλυτή<br><br>σωματιδιακή                                      | ιόν<br>σύνθετο ιόν<br>χηλικό ιόν<br>μόριο<br><br>κολλοειδής<br>κατακρημνιζόμενη<br>προσροφώμενη |
| Παρουσία άλλων μετάλλων ή δηλητηρίων   | δράση από κοινού<br>καμία αντίδραση<br>ανταγωνισμός   | συνεργισμός<br>προσθετική δράση<br>μικρότερη από την προσθετική |   |
| Παράγοντες που επηρεάζουν την φυσιολογία των οργανισμών και πιθανώς τη μορφή του μετάλλου στο νερό | θερμοκρασία<br>pH<br>διαλυμένο οξυγόνο<br>φως<br>αλατότητα  |   |   |
| Κατάσταση του οργανισμού   | βιολογικό στάδιο (αυγό, προνύμφη κ.λπ.)<br>αλλαγές στον κύκλο ζωής (μάδηση, αναπαραγωγή)<br>ηλικία και μέγεθος<br>φύλο<br>πέινα<br>ενεργητικότητα<br>συμπληρωματική προστασία<br>προσαρμογή στα μέταλλα | (π.χ. κέλυφος)  |   |
| Αντίδραση στη συμπεριφορά  | αλλαγή συμπεριφοράς   |   |   |

Οι κυριότερες από τις επιπτώσεις των βαρέων μετάλλων στον άνθρωπο είναι:

1. Καταστροφή των νεφρών, υπέρταση, πόνοι στις αρθρώσεις, δερματοπάθειες, κράμπες, παράλυση της καρδιάς, όπως συμβαίνει στην τοξικότητα Cd. Η ασθένεια αυτή είναι γνωστή και ως <<Ouch – ouch>> στη Toyama της Ιαπωνίας.
2. Καταστροφή νεφρών, ήπατος, αναιμία, αθροιστικό στον εγκέφαλο (τοξικότητα Pb)
3. Καταστροφή νευρικού συστήματος, χρωμοσωμικές αλλαγές, ασθένεια της Minamata (τοξικότητα Hg)
4. Το πλουτόνιο (Pu) είναι το πιο τοξικό όλων των βαρέων μετάλλων, 1-2 mg προκαλεί τον θάνατο<sup>[4]</sup>

Από τα βαρέα μέταλλα, εκείνα που έχουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον ως ρύποι, είναι ο υδράργυρος, ο μόλυβδος, το κάδμιο, το χρώμιο και το νικέλιο. Τα στοιχεία αυτά θεωρούνται ιδιαίτερα τοξικά για τους φυτικούς και ζωικούς οργανισμούς και δεν ανήκουν στα απαραίτητα για την αύξηση και ανάπτυξή τους. Στα παραπάνω θα μπορούσαν να προστεθούν και άλλα όπως ο χαλκός και ο ψευδάργυρος, τα οποία παρόλο ότι είναι απαραίτητα θρεπτικά στοιχεία, όταν βρεθούν σε υψηλές συγκεντρώσεις στο νερό (ή στο έδαφος) είναι πολύ τοξικά.<sup>[4]</sup>

Επίσης πολλά από τα βαρέα μέταλλα είναι απαραίτητα στον μεταβολισμό των οργανισμών όπως: Zn, Mn, Co, Cu, Mo, Fe <sup>[55-56]</sup>. Ο σίδηρος π.χ. αποτελεί συστατικό της αιμοσφαιρίνης, συστατικό ενζύμων όπως της καταλάσης και περοξειδάσης, ενώ το κοβάλτιο είναι συστατικό της βιταμίνης B<sub>12</sub>.<sup>[4]</sup>

Τα βαρέα μέταλλα έχουν ευρύτατη χρήση στη σύγχρονη τεχνολογία. Οι κίνδυνοι ρύπανσης νερών, εδάφους και ατμόσφαιρας έχουν διαπιστωθεί εδώ και πολλά έτη και η σχετική βιβλιογραφία είναι πλούσια.<sup>[4]</sup>

### **2.1.2 Πηγές ρύπανσης της ατμόσφαιρας με βαρέα μέταλλα**

Τα μέταλλα εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα, τόσο από φυσικές διεργασίες (φυσικές πηγές), όσο και από ανθρώπινες δραστηριότητες (ανθρωπογενής πηγές). Κυριότερες πηγές εκπομπής βαρέων μετάλλων, είναι:

- Ηφαίστεια
- Πετρώματα και ορυκτά (καύσεις υγρών και στερεών καυσίμων)
- Χημικές ουσίες που χρησιμοποιούνται στη γεωργία (όπως μερικά γεωργικά φάρμακα και λιπάσματα που περιέχουν βαρέα μέταλλα, π.χ. **PbHAsO<sub>4</sub>**, **Na<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>** κ.λπ.)
- Καυσαέρια αυτοκινήτων
- Απόβλητα αγροτικών ζώων
- Βιομηχανικά απόβλητα και ιδίως των μεταλλουργείων, χυτηρίων, θερμοηλεκτρικών σταθμών, εργοστασίων λιπασμάτων, τσιμέντων, γεωργικών φαρμάκων, χάλυβα κ.λπ.
- Τήξη μετάλλων και κραμάτων
- Παραγωγή τσιμέντου
- Αποτέφρωση απορριμμάτων

Η κυριότερη φυσική πηγή εκπομπής μετάλλων στην ατμόσφαιρα είναι το έδαφος. Τα μέταλλα και οι ενώσεις του, κατά κανόνα, βρίσκονται στην ατμόσφαιρα με τη μορφή στερεών σωματιδίων ή σταγονιδίων (αχλύς). Υπάρχουν, όμως, και ορισμένα μεταλλικά στοιχεία και ενώσεις που έχουν σημαντική πτητικότητα στη θερμοκρασία περιβάλλοντος και βρίσκονται στην ατμόσφαιρα με μορφή ατμών (π.χ. καρβονύλια μετάλλων, τετρααιθυλιούχος μόλυβδος, υδράργυρος κ.ά.).<sup>[5]</sup>

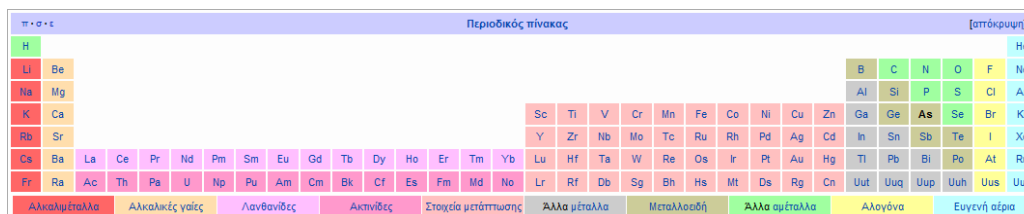
### **2.1.3 Κάποια από τα τοξικότερα βαρέα μέταλλα, αναλυτικά**

#### **• 2.1.3.1 Αρσενικό**

Το χημικό στοιχείο Αρσενικό, με σύμβολο As, είναι ένα μεταλλοειδές στοιχείο με ατομικό αριθμό 33 και ατομικό βάρος 74,9216 g . Έχει θερμοκρασία τήξης 817 °C και θερμοκρασία βρασμού 613 °C, και στον περιοδικό πίνακα κατατάσσεται στην ομάδα VA, λεγόμενη του αζώτου. Είναι άοσμο, χωρίς ιδιαίτερη γεύση, γεγονός που καθιστά την ανίχνευση του πολύ δύσκολη.<sup>[6]</sup>



Πίνακας 2.4 Η θέση του χημικού στοιχείου Αρσενικό στον περιοδικό πίνακα<sup>[6]</sup>



The image shows a standard periodic table of elements. The element Arsenic (As) is highlighted in green. It is located in the 15th group (pnictogens) and the 4th period. The table includes element symbols and names in Greek, with color-coded groups at the bottom: Alkali metals (red), Alkaline earth metals (orange), Lanthanides (yellow), Actinides (purple), Transition metals (pink), Other metals (light blue), Metalloids (green), Other non-metals (light green), Halogens (yellow-green), and Noble gases (light blue).

Είναι ένα από τα πιο επικίνδυνα δηλητήρια και σε μεγάλες ποσότητες, μπορεί να σκοτώσει ακαριαία τον ανθρώπινο οργανισμό. Αντίθετα, η συνεχής μακροχρόνια έκθεση στο αρσενικό προκαλεί αργό θάνατο και άλλες ασθένειες όπως καρκίνο, διαβήτη, ασθένειες του ήπατος, πεπτικά προβλήματα και πάχυνση του δέρματος. Στο νευρολογικό σύστημα μπορεί να προκαλέσει απώλεια ακοής και απώλεια της αίσθησης στα μέλη.<sup>[6]</sup>

Το αρσενικό στην ελεύθερη κατάσταση είναι γκρίζο (χαλυβδόφαιο) στερεό, εύθραυστο με χαμηλή θερμική και χημική αγωγιμότητα. Εξαχνώνεται στους 613 °C. Ο ατμός του αποτελείται από μόρια  $As_4$  που διατηρούνται μέχρι τους 800 °C, πέραν των οποίων αποσυντίθενται σε  $As_2$ , η δε αποσύνθεσή του ολοκληρώνεται στους 1700 °C. Το αρσενικό ενώ στον ξερό αέρα παραμένει σταθερό, στον υγρό καλύπτεται από ένα μαύρο οξειδίο. Το ελεύθερο στοιχείο του δεν επηρεάζεται από το νερό ή τις βάσεις, πλην όμως μπορεί να οξειδωθεί από το νιτρικό οξύ. Τέλος στο αρσενικό επιδρούν τα αλογόνα με συνέπεια να μπορεί να ενωθεί με πολλά άλλα μέταλλα σχηματίζοντας αρσενικούχες ενώσεις.<sup>[6]</sup>



Εικ. 2.1: Αρσενικό<sup>[6]</sup>

### Παραγωγή – χρήση

Το αρσενικό παράγεται κυρίως από τον αρσενοπυρίτη που όταν θερμανθεί περίπου στους 670° C, σε απουσία του αέρα σχηματίζει το μεταλλικό αρσενικό. Γενικά το αρσενικό τόσο στον αρσενοπυρίτη όσο και σε προσμίξεις του με άλλα ορυκτά, όταν θερμανθούν στον αέρα, ενώνεται εύκολα με το οξυγόνο δημιουργώντας το οξειδίο  $As_4O_6$  γνωστό και ως "λευκό αρσενικό". Ο ατμός του οξειδίου συλλέγεται, και σε διαδοχικούς θαλάμους συμπυκνώνεται, και στη συνέχεια καθαρίζεται με "επανεξάχνωση". Έτσι με την αναγωγή από άνθρακα της σκόνης του οξειδίου που συλλέγεται κατά το τρόπο αυτό παρασκευάζεται και το περισσότερο αρσενικό.<sup>[6]</sup>

Σε παγκόσμια κλίμακα η κατανάλωση του μεταλλικού αρσενικού είναι σχετικά μικρή, περίπου 500 τόνοι ετησίως. Η μεγαλύτερη παραγωγή και κατανάλωση είναι από τη Σουηδία. Λόγω των ιδιοτήτων του χρησιμοποιείται σε κράμα 1% στη παραγωγή μολύβδινων σφαιρών, 3% σε μολύβδινους τριβείς καθώς και σε μπαταρίες και περικαλύμματα καλωδίων, ενώ σε υψηλότερη καθαρότητα χρησιμοποιείται μαζί με το πυρίτιο και το γερμάνιο σε κατασκευές ημιαγωγών, καθώς και σε μορφή αρσενικούχου γαλλίου σε διόδους για λείζερ, και σε κρυσταλλοτριόδους (τρανζίστορ). Σε αντίθεση όμως του περιορισμένου μεταλλικού αρσενικού, σε χιλιάδες τόνους, καταναλώνονται ετησίως σε μορφές πλείστων χημικών ενώσεών του, και ιδίως στη γεωργία, ως εντομοκτόνα, ζιζανιοκτόνα, ξηραντικά αλλά και απολυμαντικά προϊόντα. Επίσης κάποια εξ αυτών χρησιμοποιούνται και ως κύρια ύλη βεγγαλικών καθώς και στην υαλουργία για κατασκευή φακών και γι' αποχρωματισμό γυαλιών.<sup>[6]</sup>

### Αποτίμηση έκθεσης

Στο περιβάλλον απαντάται μια πληθώρα ενώσεων του αρσενικού, οι οποίες είναι τόσο οργανικές όσο και ανόργανες. Οι συγκεντρώσεις του αρσενικού στην ατμόσφαιρα κυμαίνονται



από 1 έως 10 ng/m<sup>3</sup> σε αστικές περιοχές και από λίγα νανογραμμάρια ανά κυβικό μέτρο έως 30 ng/m<sup>3</sup> σε μη πυκνοκατοικημένες αστικές περιοχές. Κοντά σε πηγές εκπομπής όπως σε χυτήρια μη σιδηρούχων μετάλλων και σε μονάδες παραγωγής ενέργειας που χρησιμοποιούν άνθρακα που περιέχει αρσενικό, οι συγκεντρώσεις του αρσενικού μπορούν να υπερβούν το 1.0 mg/m<sup>3</sup>.<sup>[3]</sup>

### Όρια ασφάλειας

Για συγκέντρωση στην ατμόσφαιρα 1,0 μg/m<sup>3</sup> η εκτιμώμενη επικινδυνότητα για την ανθρώπινη ζωή είναι 1,5x10<sup>-3</sup>. Συγκεντρώσεις αρσενικού στην ατμόσφαιρα της τάξης των 66 ng/m<sup>3</sup>, 6,6 ng/m<sup>3</sup> και 0,66 ng/m<sup>3</sup> επιφέρουν επικινδυνότητα για την ανθρώπινη ζωή της τάξης των 10<sup>-4</sup>, 10<sup>-5</sup> και 10<sup>-6</sup> αντίστοιχα.<sup>[3]</sup>

#### • 2.1.3.2 Κάδμιο

Πίνακας 2.5 Η θέση του χημικού στοιχείου Κάδμιο στον περιοδικό πίνακα<sup>[6]</sup>

Το Κάδμιο είναι χημικό στοιχείο του περιοδικού πίνακα με σύμβολο Cd, ατομικό αριθμό 48, ατομικό βάρος 112,41 g και με σημείο τήξης 320 °C περίπου. Είναι ένα σχετικά σπάνιο, μαλακό (σκληρότητα 2), ελαφρώς γαλάζιο, τοξικό μέταλλο.<sup>[6]</sup>



Εικ. 2.2: Κάδμιο<sup>[6]</sup>

### Παραγωγή – χρήση

Το κάδμιο ανακαλύφθηκε από τον Στρόμαγιερ το 1817 σε σκόνη ψευδαργύρου. Συναντάται ως θειούχο κάδμιο στη Γροιλανδία, τη Σκωτία και τη Πενσυλβάνια συνηθέστερα όμως απαντάται σε ορυκτά του ψευδαργύρου και σε αναλογία 1 προς 400 μέρη ψευδαργύρου από τα οποία λαμβάνεται με κλασματική απόσταξη, και μάλιστα ως πτητικό του ψευδαργύρου στα πρώτα κλάσματα της απόσταξης. Στη συνέχεια με χημική κατεργασία και τελική αναγωγή σχηματίζεται το οξείδιο του καδμίου (CdO). Κυριότερη παραγωγός χώρα καδμίου είναι οι ΗΠΑ. Χρησιμοποιείται ευρύτατα σε κράματα (επικαδμίωση μετάλλων), στις μπαταρίες (ηλεκτρόδια καδμίου), και σε άλλες εφαρμογές.<sup>[6]</sup>

### Αποτίμηση έκθεσης

Η έκθεση σε κάδμιο γίνεται κυρίως μέσω του καπνίσματος και μέσω της τροφής. Για τον λόγο αυτό δεν είναι δυνατόν να διεξαχθεί ανάλυση δόσης – απόκρισης για το κάδμιο στην ατμόσφαιρα βασισμένη σε επιδημιολογικά δεδομένα.<sup>[3]</sup>

### Όρια ασφάλειας

Το κάδμιο και οι ενώσεις του καδμίου έχουν χαρακτηριστεί ως καρκινογόνες για τον άνθρωπο με βάση τη διαπίστωση, ότι οδηγούν στην πρόκληση και στη δημιουργία καρκίνου του πνεύμονα σε ανθρώπους και ζώα που έχουν εισπνεύσει κάδμιο. Το κάδμιο, όταν απορροφάται είτε μέσω της εισπνοής είτε μέσω της τροφής, αυξάνει το μεταβολισμό των νεφρών. Οι εργάτες που

εκτίθενται σε αυτές τις συγκεντρώσεις παρουσιάζουν αυξημένη νεφρική δυσλειτουργία (παρουσία χαμηλού μοριακού βάρους πρωτεΐνης στα ούρα) ή καρκίνο του πνεύμονα. Το όριο για πολυετή έκθεση σε κάδμιο ανέρχεται σε  $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Η συνεχής έκθεση εφ' όρου ζωής δίνει μια τιμή γύρω στο  $0,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Τα επίπεδα των συγκεντρώσεων καδμίου στην ατμόσφαιρα των αστικών και αγροτικών περιοχών ανέρχεται στο 1/5 αυτής της τιμής.<sup>[3]</sup>

### • 2.1.3.3 Χρώμιο

Πίνακας 2.6 Η θέση του χημικού στοιχείου Χρώμιο στον περιοδικό πίνακα<sup>[6]</sup>

Το χρώμιο είναι χημικό στοιχείο με σύμβολο Cr και ατομικό αριθμό 24. Είναι αργυρόλευκο γυαλιστερό και σκληρό μέταλλο με υψηλό σημείο τήξης. Το όνομά του προέρχεται από την ελληνική λέξη «χρώμα», επειδή έχει πολλές έγχρωμες ενώσεις.<sup>[6]</sup>

Το χρώμιο είναι ένα λαμπερό, σκληρό μέταλλο που όταν γυαλίζεται, δίνει μια όμορφη μεταλλική λάμψη. Γι' αυτό η βιομηχανία το χρησιμοποιεί για την παρασκευή εντυπωσιακών μεταλλικών αντικειμένων. Οι ενώσεις του είναι συνήθως τοξικές.<sup>[6]</sup>



Εικ. 2.3: Χρώμιο<sup>[6]</sup>

Το χρώμιο που προκύπτει φυσιολογικά αποτελείται από 3 σταθερά ισότοπα: το  $^{52}\text{Cr}$ , το  $^{53}\text{Cr}$  και το  $^{54}\text{Cr}$  με το πρώτο από τα τρία να υπερσχύει σε ποσοστό ύπαρξης από τα άλλα δύο (83,789%). Δεκαεννιά ισότοπα του χρωμίου έχουν βρεθεί με πιο σταθερά από αυτά τα  $^{50}\text{Cr}$  (διάρκεια ημιζωής: παραπάνω από  $1,8 \cdot 10^{17}$  χρόνια) και  $^{51}\text{Cr}$  (διάρκεια ημιζωής: 27,7 μέρες). Όλα τα υπόλοιπα ισότοπα έχουν διάρκεια ημιζωής μικρότερη από 24 ώρες και η πλειοψηφία αυτών έχει διάρκεια ημιζωής μικρότερη του ενός λεπτού.<sup>[6]</sup>

Είναι αξιοσημείωτο για τις μαγνητικές του ιδιότητες: είναι το μόνο στερεό στοιχείο που μπορεί, όταν βρίσκεται στη φύση σαν στοιχείο και όχι σε ενώσεις, να μην έλκεται μαγνητικά σε θερμοκρασία δωματίου (ή χαμηλότερη). Πάνω από τους  $38^\circ\text{C}$  έρχεται σε παραμαγνητική κατάσταση.<sup>[6]</sup>

Έχει επίσης βιολογική σημασία. Το τρισθενές χρώμιο ( $\text{Cr(III)}$  ή  $\text{Cr}^{3+}$ ) απαιτείται σε ελάχιστες ποσότητες για τη ζάχαρη και το μεταβολισμό των λιπιδίων στους ανθρώπους και η απώλειά του μπορεί να προκαλέσει αρρώστια ονομαζόμενη "απόλεια χρωμίου". Αντίθετα το εξασθενές χρώμιο ( $\text{Cr(VI)}$  ή  $\text{Cr}^{6+}$ ) είναι πολύ τοξικό και μπορεί να προκαλέσει μεταλλάξεις, όταν καταπίνεται. Το  $\text{Cr(VI)}$  έχει αποδειχθεί ως καρκινογόνο σε διάλυμα, παρόλο που μπορεί να προκαλέσει δερματίτιδα εξαιτίας κάποιας αλλεργίας. Η χρήση διατροφικών συμπληρωμάτων με χρώμιο είναι αμφιλεγόμενη εξαιτίας των περίπλοκων αποτελεσμάτων των συγκεκριμένων συμπληρωμάτων. Κάποιες περίπλοκες οργανικές ενώσεις του χρωμίου προκαλούν ζημιά στα χρωμοσώματα των κυττάρων των χάμστερ. Στις Ηνωμένες Πολιτείες οι διατροφικές οδηγίες για την ημερήσια κατανάλωση χρωμίου μειώθηκαν από τα 50-200  $\mu\text{g}$  για έναν ενήλικα στα 35  $\mu\text{g}$  (για τους άντρες) και 25  $\mu\text{g}$  (για τις γυναίκες).<sup>[6]</sup>

### Παραγωγή – χρήση

Το χρώμιο ανακαλύφθηκε από τον Louis-Nicholas Vauquelin το 1797. Δεν απαντάται ελεύθερο στην φύση. Εξάγεται από τα ορυκτά του, κυρίότερο από τα οποία είναι ο χρωμίτης ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ). Το χρώμιο είναι το 21<sup>ο</sup> πιο συνηθισμένο στοιχείο στην επιφάνεια της γης με μέση συγκέντρωση 100 ppm. Ενώσεις του χρωμίου βρίσκονται στο περιβάλλον εξαιτίας του εμποτισμού πετρωμάτων με υδατικά διαλύματα αποβλήτων που περιέχουν χρώμιο. Η συγκέντρωση του στο χώμα είναι μεταξύ 1 και 3.000 mg/kg, στο θαλασσίνο νερό 5 με 800 μg/L και στα ποτάμια και τις λίμνες 26 μg/L με 5,2 mg/L. Η σχέση μεταξύ του  $\text{Cr}^{+3}$  και του  $\text{Cr}^{+6}$  εξαρτάται άμεσα από το pH και τα οξειδωτικά στοιχεία της περιοχής, αλλά στις περισσότερες περιπτώσεις το  $\text{Cr}^{+3}$  υπερισχύει, παρόλο που σε μερικές περιοχές τα υπόγεια ύδατα μπορούν να περιέχουν έως και 39 μg/L χρωμίου συνολικά και τα 30 μg/L από αυτά να είναι  $\text{Cr}^{+6}$ .<sup>[6]</sup>

Χρησιμοποιείται στα οδοντοτεχνικά κράματα όπως: CoCr και NiCr. Σημαντική εφαρμογή βρίσκει, επίσης, στην κατασκευή χρωμιοχαλύβων, οι οποίοι είναι ανοξειδωτοι, αλλά και στην επιχρωμίωση μετάλλων που επιθυμείται η προστασία τους από τη διάβρωση.<sup>[6]</sup>

Φυσικές πηγές χρωμίου: Θυμάρι, σιτάρι, μαγιά μύρας, λαχανικά, φρούτα, κρέας, γαλακτοκομικά προϊόντα και δημητριακά.<sup>[6]</sup>



Εικ. 2.4: Μερικές από τις ενώσεις Χρωμίου<sup>[6]</sup>

### Αποτίμηση έκθεσης

Το χρώμιο είναι ευρέως διαδεδομένο στη φύση. Σύμφωνα με τα διαθέσιμα δεδομένα η συγκέντρωση του ολικού χρωμίου γενικά στο περιβάλλον κυμαίνεται από 5 έως 200 ng/m<sup>3</sup>.<sup>[3]</sup>

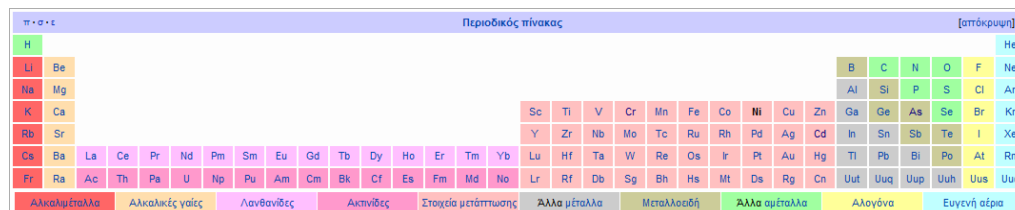
### Όρια ασφάλειας

Το εξασθενές χρώμιο, όταν εισπνέεται, έχει καρκινογόνο δράση στους ανθρώπους. Εξετάζοντας τη σχέση δόσης – απόκρισης για το εξασθενές χρώμιο και τον καρκίνο του πνεύμονα διαπιστώνουμε, ότι δεν δύναται να προταθεί ασφαλές επίπεδο της συγκέντρωσης χρωμίου. Για

συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου  $1.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$  ο εκτιμώμενος κίνδυνος για την ανθρώπινη ζωή είναι  $4 \times 10^{-2}$ . Πρέπει επίσης να τονίσουμε, ότι η συγκέντρωση του χρωμίου στην ατμόσφαιρα δίνεται ως ολικό χρώμιο και όχι ως συγκεκριμένα ως εξασθενές χρώμιο. Συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου στην ατμόσφαιρα της τάξης των 2,5, 0,25 και 0,025  $\text{ng}/\text{m}^3$  επιφέρουν επικινδυνότητα για την ανθρώπινη ζωή της τάξης των  $10^{-4}$ ,  $10^{-5}$  και  $10^{-6}$  αντίστοιχα.<sup>[3]</sup>

### • 2.1.3.4 Νικέλιο

Πίνακας 2.7 Η θέση του χημικού στοιχείου Νικέλιο στον περιοδικό πίνακα<sup>[6]</sup>



The image shows a standard periodic table of elements. The element Nickel (Ni) is highlighted in a light blue color. It is located in the 10th column and the 4th row of the main body of the table. The table includes element symbols and names in Greek, and is color-coded by groups.

Το χημικό στοιχείο Νικέλιο είναι ένα μέταλλο με ατομικό αριθμό 28 και ατομικό βάρος 58,71 g, ειδικό βάρος 8,9 g, θερμοκρασία τήξης  $1.453 \text{ }^\circ\text{C}$  και θερμοκρασία βρασμού  $2.732 \text{ }^\circ\text{C}$ . Το σύνηθες νικέλιο είναι μίγμα 5 ισοτόπων των: 58 (66,4%), 60 (26,7%), 61 (1,6%), 62 (3,7%) και 64 (1,6%). Ανήκει στη κατηγορία των στοιχείων μετάπτωσης του Περιοδικού πίνακα.<sup>[6]</sup>

Το Ni είναι αργυρόλευκο και κάτω από τους  $375 \text{ }^\circ\text{C}$ , ελαφρώς μαγνητικό μέταλλο. Είναι σκληρό όπως ο σίδηρος ή και σκληρότερο. Επίσης είναι ελατό, ανθεκτικότερο του σιδήρου και αμετάβλητο στον αέρα ως συμπαγές. Στιλβωμένο αποκτά ισχυρή λάμψη. Διαλύεται στο νιτρικό οξύ, ενώ στο υδροχλωρικό οξύ διαλύεται αργά και "εν βρασμό". Δεν αντιδρά με τα αλκάλια. Επειδή σε λεπτό διαμερισμό διαλύει το υδρογόνο σε ποσοστό 17 φορές τον όγκο του, χρησιμοποιείται ευρύτατα ως καταλύτης υδρογόνωσης των ελαίων στη παρασκευή λιπών.<sup>[6]</sup>



### Παραγωγή – χρήση

Εικ. 2.5: Νικέλιο<sup>[6]</sup>

Το Ni απαντάται ως μεταλλικό μαζί με τον Fe στους μετεωρίτες. Ως ορυκτά νικελίου ενδιαφέρον έχουν ο νικελίνης και η παραλλαγή του μιλερίνης NiS, το αρσενονικέλιο NiAs, το αντιμονονικέλιο NiSb, ο αρσενονικελοπυρίτης  $(\text{Ni,Fe}) \text{AsS}$ , ο αντιμονονικελοπυρίτης NiSbS, ο χλωανθίτης  $(\text{Ni,Co,Fe})\text{As}_2$  κ.ά.. Κυριότερα μεταλλεύματα του νικελίου είναι το ορυκτό γαρνιερίτης, ένυδρο πυριτικό άλας, που απαντάται κυρίως στη Νέα Καληδονία και οι σιδηροπυρίτες (πεντλανδίτες) του Καναδά που περιέχουν 3% νικέλιο. Στην Ελλάδα απαντάται ο γαρνιερίτης με 1-3% νικέλιο στη περιοχή της Λάρυμνας όπου από το 1953 βρίσκονται εγκαταστάσεις παρασκευής σιδηρονικελίου με ταυτόχρονη εκμετάλλευση και του σιδηρούχου μεταλλεύματος μέσα στο οποίο απαντάται και το νικέλιο.<sup>[6]</sup>



Εικ. 2.6: Νικέλιο<sup>[6]</sup>



Εκτός της χρήσης του ως καταλύτη σε μικρές ποσότητες, σε μεγαλύτερες χρησιμοποιείται κυρίως σε κράματα με το χάλυβα (νικελιοχάλυβας) για την επαύξηση της σκληρότητας και της ανθεκτικότητάς του. Έτσι, από αυτό παρασκευάζονται πυροσωλήνες (πυροβόλων όπλων) και θωρακίσεις αρμάτων μάχης. Χαρακτηριστική επίσης είναι και η επινικέλωση διαφόρων υλικών κυρίως οικιακής χρήσης για προστασία από τη διάβρωση. Άλλες χρήσεις του είναι στη κατασκευή διαφόρων εργαλείων, αντικειμένων πολυτελείας, χημικών οργάνων, εξαρτήματα ραδιοφώνων και ηλεκτρονικών συσκευών, ασυρμάτων, στην Χημεία ως καταλύτης και, τέλος, στη παραγωγή ειδικών κραμάτων νικελίου. Χρησιμοποιείται, επίσης, για την ασφαλή μεταφορά υδρογόνου (διαλύεται στο νικέλιο), ιδιαίτερα σε οχήματα που χρησιμοποιούν το υδρογόνο ως καύσιμο.<sup>161</sup>

### Αποτίμηση έκθεσης

Το νικέλιο είναι ευρέως διαδεδομένο βαρύ μέταλλο στη φύση και εκλύεται στην ατμόσφαιρα τόσο από φυσικές όσο και από ανθρωπογενείς πηγές. Σε μη καπνιστές το 99% της ημερήσιας πρόσληψης νικελίου γίνεται μέσω της τροφής και του ύδατος, ενώ για τους καπνιστές το ποσοστό αυτό εκτιμάται σε 75% γιατί ένα μεγάλο ποσοστό Ni προσλαμβάνεται μέσω του καπνίσματος. Σε αγροτικές περιοχές η συγκέντρωση νικελίου στον ατμοσφαιρικό αέρα κυμαίνεται από 1-10 ng/m<sup>3</sup>, ενώ σε μεγάλα αστικά κέντρα και σε βιομηχανικές περιοχές τα επίπεδα νικελίου είναι υψηλότερα και φθάνουν στα 110-18 ng/m<sup>3</sup>. Επίπεδα έκθεσης νικελίου της τάξης των 10-100 ng/m<sup>3</sup> έχει μελετηθεί, ότι επέφεραν αυξημένο κίνδυνο καρκίνου σε εργαζόμενους. Τα επίπεδα έκθεσης σε νικέλιο σε διυλιστήρια είναι συνήθως μικρότερα από 1-2 mg/m<sup>3</sup> και σε πολλές περιπτώσεις μικρότερα από 0,5 mg/m<sup>3</sup>.<sup>131</sup>

### Επικινδυνότητα

Οι αλλεργικές δερματολογικές αντιδράσεις αποτελούν τα πιο συχνά συμπτώματα που εμφανίζονται στο 2% του γυναικείου πληθυσμού. Το περιεχόμενο σε νικέλιο που βρίσκεται σε καταναλωτικά αγαθά καθώς και σε τρόφιμα και στο νερό ευθύνεται για την εμφάνιση δερματολογικών συμπτωμάτων. Η έκθεση σε νικέλιο εργαζομένων σε βιομηχανία καθαρισμού νικελίου έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του κινδύνου για πρόκληση καρκίνου του πνεύμονα και της ρινικής κοιλότητας. Το νικέλιο έχει ισχυρή και διαδεδομένη αλλεργική δράση. Το κριτήριο για την εκτίμηση του κινδύνου έκθεσης σε νικέλιο είναι η καρκινογόνος δράση του.<sup>131</sup>

### Όρια ασφάλειας

Οι ενώσεις του νικελίου είναι καρκινογόνες για τον άνθρωπο, όταν το μονοπάτι έκθεσης είναι η εισπνοή. Σύμφωνα με πρόσφατα αποτελέσματα της έκθεσης κινδύνου σε πληθυσμούς βιομηχανικών περιοχών μια υψηλή επικινδυνότητα της τάξης του  $3,8 \times 10^{-4}$  δίνεται για συγκέντρωση νικελίου στη ατμόσφαιρα 1,0 μg/m<sup>3</sup>. Συγκεντρώσεις νικελίου στην ατμόσφαιρα της τάξης των 250 ng/m<sup>3</sup>, 25 ng/m<sup>3</sup> και 2,5 ng/m<sup>3</sup> επιφέρουν επικινδυνότητα για την ανθρώπινη ζωή της τάξης των 10<sup>-4</sup>, 10<sup>-5</sup> και 10<sup>-6</sup> αντίστοιχα.<sup>131</sup>

## **2.2 Τα βαρέα μέταλλα υδράργυρος (Hg) και μόλυβδος (Pb)**

Σε αυτή την εργασία, αναλύθηκαν με πειραματικό τρόπο τα εξής δύο βαρέα μέταλλα, ο υδράργυρος και ο μόλυβδος. Ο λόγος του περιορισμού αυτού ήταν τόσο η υψηλή τοξικότητα αυτών των δύο μετάλλων, καθώς και η μεγάλη τους συγκέντρωση στην ατμόσφαιρα λόγω της χρήσης τους σε πολλές τεχνολογικές εφαρμογές.

Παρακάτω αναφέρονται αναλυτικά για κάθε ένα από αυτά τα μέταλλα διάφορες πληροφορίες, όσον αφορά τα χαρακτηριστικά, την χρήση τους, τις πηγές ρύπανσης αυτών, των ιδιοτήτων τους και τις επιπτώσεις τους στην υγεία.

### 2.2.1 Υδράργυρος (Hg)

Το πλέον τοξικότερο από όλα τα βαρέα μέταλλα είναι ο υδράργυρος (Hg). Το χημικό στοιχείο υδράργυρος είναι ένα μέταλλο με ατομικό αριθμό 80 και ατομικό βάρος 200,59 g. Έχει θερμοκρασία τήξης  $-38,87\text{ }^{\circ}\text{C}$ , θερμοκρασία βρασμού  $356,58\text{ }^{\circ}\text{C}$  και είναι ένα βαρύ, αργυρόλευκο μέταλλο. Σε σύγκριση με άλλα μέταλλα είναι σχετικά καλός αγωγός της θερμότητας, αλλά αρκετά καλός αγωγός του ηλεκτρισμού. Είναι το μόνο μέταλλο που σε συνήθη θερμοκρασία παραμένει σε υγρή κατάσταση (εκτός των σπανιότατων μετάλλων καίσιο [σ.τ.  $28,4^{\circ}\text{C}$ ] και γάλλιο [σ.τ.  $29,8^{\circ}\text{C}$ ] που μπορούν επίσης να είναι υγρά σε θερμοκρασία δωματίου σε κατάσταση υπέρτηξης<sup>[7]</sup>).



Εικ. 2.7: Σταγόνες υγρού Hg<sup>[6]</sup>

Μία από τις πιο γνωστές χρήσεις του είναι αυτή στα θερμομέτρα, λόγω της ιδιότητάς του να διαστέλλεται εύκολα, σε ορισμένα όργανα όπως το βαρόμετρο, στους λαμπτήρες φθορισμού και σε άλλα αντικείμενα. Ο Υδράργυρος ανήκει στα στοιχεία μετάπτωσης στον περιοδικό πίνακα. Είναι ένα ισχυρό δηλητήριο! Βρίσκεται στον οργανισμό σε πολύ μικρές ποσότητες, αλλά όταν ανευρίσκεται σε μεγάλες ποσότητες επηρεάζει τον εγκέφαλο.<sup>[6]</sup>

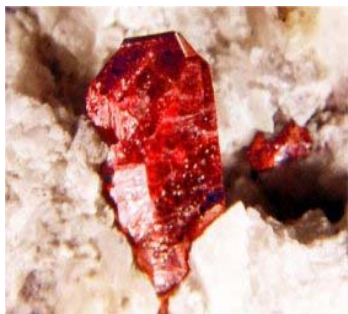
Πίνακας 2.8 Η θέση του χημικού στοιχείου Νικέλιο στον περιοδικό πίνακα<sup>[6]</sup>

| 1                                  | 2                              | 3                                 | 4                              | 5                                | 6                                | 7                                 | 8                               | 9                                  | 10                              | 11                               | 12                                | 13                               | 14                                 | 15                                | 16                                 | 17                                 | 18                                  |                                 |                                |                                |                              |                             |                               |                                 |                                 |                              |                                 |                               |                                |
|------------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|------------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|
| 1<br>H<br>Υδρογόνο<br>1,00794      | 2<br>He<br>Ήλιο<br>4,002602    |                                   |                                |                                  |                                  |                                   |                                 |                                    |                                 |                                  |                                   | 3<br>Li<br>Λίθιο<br>6,941        | 4<br>Be<br>Βερίλλιο<br>9,012182    | 5<br>B<br>Βόριο<br>10,811         | 6<br>C<br>Κάρβουνο<br>12,011       | 7<br>N<br>Άζωτο<br>14,0064         | 8<br>O<br>Οξυγόνο<br>15,9994        | 9<br>F<br>Φθόριο<br>18,9984032  | 10<br>Ne<br>Νέον<br>20,1797    |                                |                              |                             |                               |                                 |                                 |                              |                                 |                               |                                |
| 11<br>Na<br>Νάτριο<br>22,98976928  | 12<br>Mg<br>Μαγνήσιο<br>24,304 |                                   |                                |                                  |                                  |                                   |                                 |                                    |                                 |                                  |                                   | 13<br>Al<br>Άργηλο<br>26,9815386 | 14<br>Si<br>Ψευδάργυρος<br>28,0855 | 15<br>P<br>Φωσφόρος<br>30,973762  | 16<br>S<br>Θείο<br>32,06           | 17<br>Cl<br>Χλωρίο<br>35,453       | 18<br>Ar<br>Άργον<br>39,948         |                                 |                                |                                |                              |                             |                               |                                 |                                 |                              |                                 |                               |                                |
| 19<br>K<br>Κάλιο<br>39,0983        | 20<br>Ca<br>Κάλσιο<br>40,078   | 21<br>Sc<br>Σκότιο<br>44,955912   | 22<br>Ti<br>Τίτανο<br>47,887   | 23<br>V<br>Βανάδιο<br>50,9415    | 24<br>Cr<br>Χρómιο<br>51,9961    | 25<br>Mn<br>Μαγγάνιο<br>54,938045 | 26<br>Fe<br>Σίδηρος<br>55,845   | 27<br>Co<br>Κόβальτος<br>58,933195 | 28<br>Ni<br>Νικέλιο<br>58,6934  | 29<br>Cu<br>Μεσσηνίο<br>63,546   | 30<br>Zn<br>Κadmίo<br>65,38       | 31<br>Ga<br>Γαλλίο<br>69,723     | 32<br>Ge<br>Γερμάνιο<br>72,63      | 33<br>As<br>Άρσενικό<br>74,9216   | 34<br>Se<br>Σελήνιο<br>78,96       | 35<br>Br<br>Βρώμιο<br>79,904       | 36<br>Kr<br>Κρυπτόνιο<br>83,798     |                                 |                                |                                |                              |                             |                               |                                 |                                 |                              |                                 |                               |                                |
| 37<br>Rb<br>Ρουβίδιο<br>85,4678    | 38<br>Sr<br>Στρώντιο<br>87,62  | 39<br>Y<br>Ίτριο<br>88,90585      | 40<br>Zr<br>Ζιρκόνιο<br>91,224 | 41<br>Nb<br>Νιόβιο<br>92,90638   | 42<br>Mo<br>Μολυβδαίνιο<br>95,96 | 43<br>Tc<br>Τεχνήτιο<br>98        | 44<br>Ru<br>Ρουθένιο<br>101,07  | 45<br>Rh<br>Ρόδιο<br>102,9055      | 46<br>Pd<br>Παλλάδιο<br>106,42  | 47<br>Ag<br>Άργεντιο<br>107,8682 | 48<br>Cd<br>Κadmίo<br>112,411     | 49<br>In<br>Ινδίο<br>114,818     | 50<br>Sn<br>Σταννίο<br>118,710     | 51<br>Sb<br>Αντιμόνιο<br>121,757  | 52<br>Te<br>Τελούριο<br>127,6      | 53<br>I<br>Ιώδιο<br>126,90545      | 54<br>Xe<br>Ξενονάιο<br>131,29      |                                 |                                |                                |                              |                             |                               |                                 |                                 |                              |                                 |                               |                                |
| 55<br>Cs<br>Καίσιο<br>132,90545196 | 56<br>Ba<br>Βαρίο<br>137,327   | 57-71<br>Lanthanides              | 72<br>Hf<br>Ήφαιστο<br>178,49  | 73<br>Ta<br>Ταντάλο<br>180,94788 | 74<br>W<br>Βολφράμιο<br>183,84   | 75<br>Re<br>Ρένιο<br>186,207      | 76<br>Os<br>Όσμιο<br>190,23     | 77<br>Ir<br>Ιρίδιο<br>192,222      | 78<br>Pt<br>Πλάτινιο<br>195,084 | 79<br>Au<br>Χρómιο<br>196,966569 | 80<br>Hg<br>Υδράργυρος<br>200,59  | 81<br>Tl<br>Θάλλιο<br>204,3833   | 82<br>Pb<br>Πολύβιο<br>207,2       | 83<br>Bi<br>Βισμούριο<br>208,9804 | 84<br>Po<br>Πολόνιο<br>(209)       | 85<br>At<br>Άστυρίδιο<br>(210)     | 86<br>Rn<br>Ραδόνιο<br>(222)        |                                 |                                |                                |                              |                             |                               |                                 |                                 |                              |                                 |                               |                                |
| 87<br>Fr<br>Φράνσιο<br>(223)       | 88<br>Ra<br>Ραδίο<br>(226)     | 89-103<br>Actinides               | 104<br>Rf<br>Ριφθένιο<br>(261) | 105<br>Db<br>Νιούβιο<br>(262)    | 106<br>Sg<br>Σιργκόμιο<br>(263)  | 107<br>Bh<br>Μπέρκλιο<br>(264)    | 108<br>Hs<br>Ήλσιο<br>(265)     | 109<br>Mt<br>Μπλάνκιο<br>(266)     | 110<br>Ds<br>Νιχάσιο<br>(268)   | 111<br>Rg<br>Ρουθέρφιο<br>(269)  | 112<br>Cn<br>Κοπνερνίκιο<br>(284) | 113<br>Nh<br>Νιχολόβιο<br>(284)  | 114<br>Fl<br>Φλόροβιο<br>(285)     | 115<br>Uup<br>Ουπνιόβιο<br>(286)  | 116<br>Uuh<br>Ουουμπιόβιο<br>(286) | 117<br>Uus<br>Ουουσνιόβιο<br>(288) | 118<br>Uuo<br>Ουουόβιο<br>(286)     |                                 |                                |                                |                              |                             |                               |                                 |                                 |                              |                                 |                               |                                |
| 57<br>La<br>Λανθάνιο<br>138,90547  | 58<br>Ce<br>Κερίτιο<br>140,116 | 59<br>Pr<br>Πραμιθίο<br>140,90766 | 60<br>Nd<br>Νιόβιο<br>144,242  | 61<br>Pm<br>Προμιθίο<br>(145)    | 62<br>Sm<br>Σαμάριο<br>150,36    | 63<br>Eu<br>Ευρώπιο<br>151,964    | 64<br>Gd<br>Γαδολίνιο<br>157,25 | 65<br>Tb<br>Τέρβιο<br>158,92535    | 66<br>Dy<br>Δυσμπίριο<br>162,5  | 67<br>Ho<br>Όλοιο<br>164,93032   | 68<br>Er<br>Ερβίοιο<br>167,259    | 69<br>Tm<br>Θυμίοιο<br>168,93421 | 70<br>Yb<br>Ίττιβιο<br>173,054     | 71<br>Lu<br>Λουθένιο<br>174,967   | 89<br>Ac<br>Ακτινίο<br>(227)       | 90<br>Th<br>Θόριο<br>232,03756     | 91<br>Pa<br>Πρωακτινίο<br>231,03688 | 92<br>U<br>Ουράνιο<br>238,02891 | 93<br>Np<br>Νεπτούριο<br>(237) | 94<br>Pu<br>Πλουτωνίο<br>(244) | 95<br>Am<br>Αμείβιο<br>(243) | 96<br>Cm<br>Κουρίο<br>(247) | 97<br>Bk<br>Μπέρκλιο<br>(247) | 98<br>Cf<br>Καλιφόρνιο<br>(251) | 99<br>Es<br>Αινστάϊνιο<br>(252) | 100<br>Fm<br>Φέρμιο<br>(257) | 101<br>Md<br>Μεντλέβιο<br>(288) | 102<br>No<br>Νοβόβιο<br>(289) | 103<br>Lr<br>Λουβένιο<br>(260) |

Ο υδράργυρος είναι γνωστό μέταλλο από την αρχαιότητα! Ποσότητες του έχουν βρεθεί σε Αιγυπτιακούς τάφους του 1.500 π.Χ.. Από τον Αριστοτέλη (350 π.Χ.) αναφέρεται ως "χυτός άργυρος" και από τον Διοσκουρίδη (50 μ.Χ) ονομάστηκε "υδράργυρος". Οι λατινικές ονομασίες του είναι "hydrargyrum" (από την οποία προέρχεται και το σύμβολό του Hg) και "mercurius", επειδή συνδεόταν από τους αλχημιστές με τον πλανήτη Ερμή.<sup>[7]</sup>

Είναι μέταλλο ημιευγενές, προσβάλλεται από το θείο και τις θειούχες ενώσεις, που μαυρίζουν την αστραφτερή και ανακλαστική του επιφάνεια. Διαλύει πολλά μέταλλα (π.χ. Au, Ag, Zn, Sn, Cu, Pb, Cd) σχηματίζοντας αμαλύματα (υγρά ή στερεά διαλύματα μετάλλων σε υδράργυρο). Δεν σχηματίζει αμάλαμα με τον σίδηρο και για τον λόγο αυτό μεγάλες ποσότητες του φυλάσσονται και μεταφέρονται με ασφάλεια σε σιδηρά δοχεία. Διαλύεται εύκολα σε νιτρικό οξύ, ενώ δεν προσβάλλεται από αραιό υδροχλωρικό και αραιό θειικό οξύ, όπως και από διαλύματα καυστικών αλκαλίων.<sup>171</sup>

Κυριότερο ορυκτό του υδραργύρου είναι το **κιννάβαρι** (HgS) (**εικ.2.8**), που χρησιμοποιήθηκε κατά το παρελθόν και ως ακριβό ερυθρό χρώμα (vermilion). Σπάνια ευρίσκεται και ως **ελεύθερος υδράργυρος** ("αυτοφυής") (**εικ.2.8**) σε σχισμές και κοιλώματα άλλων ορυκτών.<sup>171</sup>



Κιννάβαρι, (HgS). Χρησιμοποιήθηκε από τους ζωγράφους της Αναγέννησης ως πανάκριβο κόκκινο χρώμα.

Υδράργυρος "αυτοφυής" (τα σταγονίδια που διακρίνονται στην επιφάνεια του πετρώματος)



**Εικ. 2.8:** Διάφορες ενώσεις Hg<sup>171</sup>

Οι διαλυτές ενώσεις του είναι τοξικότερες. Εξαιρετικά πιο επικίνδυνες είναι οι οργανοϋδραργυρικές ενώσεις, όπως π.χ. ο διμεθυλοϋδράργυρος, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Hg, που σε ελάχιστες ποσότητες μπορούν να απορροφηθούν από το δέρμα και να είναι θανατηφόρες. Οι ατμοί του ίδιου του μετάλλου (**εικ.2.9**), που παράγονται ακόμη και σε θερμοκρασία δωματίου, είναι επίσης τοξικοί και απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή και καλός αερισμός κατά τη χρήση του. Οι ατμοί του είναι άορατοι, αλλά επειδή



απορροφούν στην υπεριώδη περιοχή του φάσματος, η σκιά τους μπορεί να εμφανιστεί σε φθορίζον πέτασμα που φωτίζεται με υπεριώδη ακτινοβολία.<sup>171</sup>

**Εικ. 2.9:** Ατμοί Hg<sup>171</sup> Οι άορατοι και επικίνδυνοι ατμοί υδραργύρου δημιουργούν σκιά σε φθορίζον πέτασμα, όταν αυτό φωτίζεται με υπεριώδη ακτινοβολία.

Κάτω από νερό ο υδράργυρος δεν εκλύει ατμούς και είναι σχετικά ασφαλής. Η συνεχής εργασία με υδράργυρο χωρίς τα κατάλληλα μέσα προστασίας προκαλεί πονοκέφαλο, μαύρισμα των δοντιών και διαταραχές του νευρικού συστήματος.<sup>171</sup>

### Παραγωγή – χρήση

Παγκοσμίως παράγονται περίπου 1.500 τόνοι υδραργύρου τον χρόνο (στοιχεία 2007). Κυριότερες παραγωγί χώρες είναι η Κίνα και το Κιργιστάν. Η Ισπανία κάνει τις μεγαλύτερες εξαγωγές υδραργύρου από αποθέματα υδραργύρου που διαθέτει.<sup>171</sup>

Μεγάλες ποσότητες ατμών Hg απελευθερώνονται στο περιβάλλον με την καύση του άνθρακα και του πετρελαίου, που περιέχουν πάντοτε ιχνοποσότητες του στοιχείου αυτού, καθώς και με



**Εικ. 2.10:** Απορρίμματα που περιέχουν Hg<sup>171</sup>



την αποτέφρωση στερεών αποβλήτων που περιέχουν προϊόντα με Hg, όπως οι μπαταρίες. Αυτή η πηγή ατμοσφαιρικού Hg έχει αυξηθεί σημαντικά στον 20<sup>ο</sup> αιώνα και τώρα συναγωνίζεται την εκπομπή από τα ηφαίστεια. Στην ατμόσφαιρα η πλειονότητα του Hg είναι στην αέρια κατάσταση, και μόλις ένα πολύ μικρό ποσοστό του είναι συνδεδεμένο με αιωρούμενα σωματίδια. Ο ατμοσφαιρικός υγρός Hg μπορεί να ταξιδεύει μεγάλες αποστάσεις πριν αποθεθεί στη γη ή στα υδατικά συστήματα.



Εικ. 2.11: Σταγόνα Hg<sup>[7]</sup>

Άλλες πηγές Hg στην ατμόσφαιρα είναι η γεωργία και βιομηχανία κατά τις οποίες οργανικές ενώσεις Hg, που χρησιμοποιούνται συνήθως ως μυκητοκτόνα, καταλήγουν στο περιβάλλον σαν αποτέλεσμα των εφαρμογών αυτών. Κατά την επαφή των ενώσεων αυτών με το έδαφος διασπώνται και ο υδράργυρος παγιδεύεται υπό μορφή αδιάλυτων ενώσεων με τις θεϊκές ομάδες σε αργιλώδες και οργανικό υλικό.<sup>[1]</sup>

Επίσης χρησιμοποιείται ως υλικό καθόδου κατά την ηλεκτρολυτική παραγωγή χλωρίου και NaOH σε βιομηχανική κλίμακα, παραλαβή ευγενών μετάλλων από ορυκτά και άμμο, λυχνίες υδραργύρου (υπεριώδους ακτινοβολίας), ηλεκτρικές συσκευές, επιστημονικά όργανα (π.χ. θερμόμετρα, βαρόμετρα, αντλίες διάχυσης), οδοντιατρική (με τη μορφή αμαλαμάτων με Sn και Zn ως υλικό σφραγισμάτων δοντιών), αν και διεθνώς καταβάλλεται προσπάθεια περιορισμού των χρήσεών του (π.χ. τα υδραργυρικά θερμόμετρα έχουν πλέον αντικατασταθεί από ψηφιακά θερμόμετρα).<sup>[7]</sup>

Τα οδοντικά αμαλγάματα περιέχουν πολύ μεγάλη συγκέντρωση υδραργύρου, και οι οδοντίατροι που ασχολούνται με σφραγίσματα πολλές ώρες την ημέρα είναι πολύ επιρρεπείς στους ατμούς του υδραργύρου. Επίσης, όσοι έχουν σφραγίσματα υδραργύρου λαμβάνουν καθημερινά υδράργυρο, μέσω της εξάτμισης του οδοντικού αμαλαμάτος, πολύ πάνω από τα επιτρεπτά όρια. Ο υδράργυρος αυτός εξατμίζεται είτε όταν τρώμε κάτι ζεστό, είτε όταν βουρτσίζουμε τα δόντια μας, είτε όταν τα τροχίζουμε στον οδοντίατρο.<sup>[39]</sup>



Εικ. 2.12: Λάμπες που χρησιμοποιούν Hg<sup>[18]</sup>

### Αποτίμηση έκθεσης

Σε περιοχές μακριά από βιομηχανίες τα επίπεδα του υδραργύρου στην ατμόσφαιρα είναι περίπου 2-4 ng/m<sup>3</sup> και σε αστικές περιοχές είναι 10 ng/m<sup>3</sup>. Αυτό σημαίνει, ότι η ημερήσια ποσότητα που απορροφάται στο κυκλοφορικό σύστημα από την ατμόσφαιρα ως αποτέλεσμα της εισπνοής ανέρχεται σε 32-64 ng για απομακρυσμένες περιοχές και σε 160 ng περίπου για αστικές περιοχές. Η έκθεση σε υδράργυρο από τον ατμοσφαιρικό αέρα παρουσιάζεται ασήμαντη συγκρινόμενη με αυτή των οδοντιατρικών κραμάτων υδραργύρου δεδομένου, ότι η μέση ημερήσια πρόσληψη ατμών υδραργύρου από οδοντιατρικά σφραγίσματα κυμαίνεται μεταξύ 3.000 και 7.000 ng.<sup>[3]</sup>

### Επικινδυνότητα

Όταν τα άλατα του υδραργύρου βρεθούν στο περιβάλλον αλκυλιώνονται από μικροοργανισμούς ή ένζυμα και εισέρχονται έτσι με ευκολία στο οικοσύστημα, κάτω από το οποίο ο άνθρωπος παίρνει πολλές ποσότητες κυρίως με τις τροφές (ψάρια κ.λπ.). Ο αέρας περιέχει περίπου 50 ng Hg /m<sup>3</sup> και κάθε άτομο εισπνέει ημερησίως 1 μg (του οποίου το 80% απορροφάται από τον οργανισμό). Οι αλκυλιώμενες μορφές του απορροφώνται σχεδόν ποσοτικά, ενώ οι ανόργανες κατά ένα ποσοστό 15%. Οι επιδημιολογικές πληροφορίες είναι ανεπαρκείς για να

καθιερώσουμε ένα ασφαλές κριτήριο για αυτόν τον ρύπο, εντούτοις ο παγκόσμιος οργανισμός υγείας έχει καθορίσει το επιτρεπτό όριο κάτω από 40  $\mu\text{g Hg}$  /ημέρα.<sup>[2]</sup>

Σε όλες του τις μορφές ο Hg καταστρέφει το συκώτι και τα νεφρά. Αν και παγκοσμίως οι παραγόμενες ποσότητες Hg είναι μικρές (<10<sup>4</sup> τόνους/έτος), έχουν παρατηρηθεί στην ατμόσφαιρα πολλές ενώσεις Hg σε επαρκή συγκέντρωση και διάρκεια ώστε να προκαλέσουν επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία.<sup>[2]</sup>

Συγκεκριμένα ο υδράργυρος επηρεάζει το ανθρώπινο μυαλό, την σπονδυλική στήλη, τα νεφρά και το συκώτι. Επηρεάζει την ικανότητα να αισθάνεσαι, να βλέπεις, να γεύεσαι και να κινείσαι. Μπορεί να προκαλέσει μυρμηγκιασμα στα δάκτυλα, ένα μούδιασμα γύρω από το στόμα και προβλήματα όρασης. Μακροχρόνια έκθεση στον υδράργυρο μπορεί να οδηγήσει σε συμπτώματα τα οποία προοδευτικά χειροτερεύουν και οδηγούν σε αλλαγές στην προσωπικότητα, λήθαργο και κόμα. Τα παιδιά είναι πιο ευαίσθητα απ' τους ενήλικες στη δηλητηρίαση από υδράργυρο και είναι πιο πιθανό να έχουν σοβαρές παρενέργειες από την έκθεση σε ατμούς υδραργύρου.

Πολλές κατηγορίες ζώων, ιδιαίτερα κάποια πουλιά, παρουσιάζουν ήδη παρενέργειες από τη δηλητηρίαση από υδράργυρο. Υπάρχει τόσο μεγάλη έκταση ρύπανση από υδράργυρο που σε πολλές χώρες οι κάτοικοι προειδοποιούνται να μην τρώνε συγκεκριμένα είδη ψαριών που πιάνονται σε όλες ή μερικές λίμνες και ποταμούς των περιοχών αυτών.<sup>[8]</sup>

Σε έγκυες γυναίκες, ο υδράργυρος μπορεί να περάσει μέσω του πλακούντα, όπου επηρεάζει την εμβρυϊκή ανάπτυξη εμποδίζοντας το μυαλό και το νευρικό σύστημα από τη φυσιολογική ανάπτυξη. Παιδιά που έχουν επηρεαστεί εμφανίζουν χαμηλότερη ευφυΐα και εξασθενημένη ακοή. Οι λεκτικές και κινητικές ικανότητες τους μπορεί να επιβραδυνθούν. Λόγω αυτών των απειλών στο αναπτυσσόμενο έμβρυο, οι γυναίκες (ιδιαίτερα οι έγκυες) δεν πρέπει να τρώνε ψάρια ρυπασμένα από υδράργυρο.<sup>[8]</sup>

Κάποιες περιβαλλοντικές βλάβες που έχουν προκληθεί, στο παρελθόν, από την έκθεση σε Hg, είναι αρκετοί θάνατοι σε διάφορες χώρες (Η.Π.Α., Ιράκ) από την κατανάλωση ψωμιού που έγινε από σιτάρι που είχε υποστεί κατεργασία με  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  ως μυκητοκτόνου, θάνατοι πουλιών σε Σουηδία και Καναδά που κατανάλωσαν σπόρους που περιείχαν  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ , δηλητηριάσεις στην Minamata που οφείλονταν στις οργανικές ενώσεις του Hg ( $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  και  $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ ), οι οποίες σχηματίζονται με επίδραση αερόβιων μικροοργανισμών στις ανόργανες ενώσεις του Hg που υπάρχει στα ιζήματα, ρύπανση των υδάτων σε διάφορες χώρες όπως Καναδάς, Σουηδία, κ.ά., σοβαρές εγκεφαλικές βλάβες σε παιδιά που γεννήθηκαν από μητέρες που είχαν δηλητηριαστεί έστω και ελαφρά από Hg, κ.ά..<sup>[1]</sup>

### Ορια ασφάλειας

Τα επίπεδα υδραργύρου στον αέρα εσωτερικών χώρων – εκτός συγκεκριμένων περιοχών υψηλών συγκεντρώσεων - είναι συνήθως της τάξης των 0,005 – 0,010  $\text{ng/m}^3$ , οριακά συγκρινόμενα με αυτά των οδοντιατρείων. Η έκθεση σε συγκεντρώσεις της τάξης των 0,005 – 0,010  $\text{ng/m}^3$  δεν αναμένεται να επιφέρει άμεσες επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία. Το όριο ποιότητας και ασφάλειας αέρα για τους ατμούς υδραργύρου ανέρχεται σε 15 – 30  $\mu\text{g/m}^3$ .<sup>[3]</sup>

#### **2.2.1.1 Πως διαχέεται ο υδράργυρος στην ατμόσφαιρα**

Ο υδράργυρος μπορεί να ελευθερωθεί στην ατμόσφαιρα από την εξάτμιση ποσότητας υδραργύρου που έχει χυθεί, την αποτέφρωση προϊόντων που περιέχουν υδράργυρο ή αφήνοντας προϊόντα που περιέχουν υδράργυρο σε χωματερές. Επίσης, γεννήτριες που καίνε κάρβουνο ελευθερώνουν υδράργυρο. Απ' τον αέρα ο υδράργυρος μπορεί να πέσει στις λίμνες και στους ποταμούς με καθίζηση.<sup>[8]</sup>



Σύμφωνα με τους Pignone και Mason (2009), εκτιμάται ότι κάθε χρόνο απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα περίπου 8.116 Mg υδραργύρου. Από αυτά, τα 2.909 Mg προέρχονται από ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Η καύση ορυκτών καυσίμων, αποτελώντας τη ρυπογόνο δραστηριότητα που συμβάλλει περισσότερο στην αύξηση των επιπέδων του υδραργύρου στην ατμόσφαιρα, συμμετέχει με 1.422 Mg κατά έτος. Η Κίνα και η Ινδία κρατούν τα πρωτεία στην παραγωγή υδραργύρου μέσω αυτής της δραστηριότητας (62 %) και ακολουθούν η Ευρώπη και οι ΗΠΑ (23%). Από τα 5.207 Mg που εκπέμπονται μέσω φυσικών διεργασιών (π.χ. ηφαιστειακή και υδροθερμική δραστηριότητα, δασικές πυρκαγιές, εξάτμιση, διάβρωση πετρωμάτων), η μεγαλύτερη ποσότητα προέρχεται από τους ωκεανούς (2.682 Mg) και την καύση της βιομάζας. Ωστόσο, αξίζει

να σημειωθεί, ότι περίπου τα δύο τρίτα του υδραργύρου που εκπέμπεται μέσω των φυσικών διεργασιών έχει ουσιαστικά ανθρωπογενή προέλευση, αφού πρόκειται για υδράργυρο που έχει προηγουμένως αποτεθεί από βιομηχανικές χρήσεις.<sup>[9]</sup>

Στην ατμόσφαιρα, ο υδράργυρος εισέρχεται υπό στοιχειακή μορφή, που είναι και η επικρατούσα στον αέρα μορφή του με ποσοστό που φτάνει το 95% (Hg(0)), καθώς και υπό ανόργανη (Hg(II)) ή σωματιδιακή μορφή (Hg(P)). Η χημική μορφή παίζει καθοριστικό ρόλο στην περαιτέρω 'κίνηση' του υδραργύρου, όπως φαίνεται και από όσα παρατίθενται στη συνέχεια. Η ανόργανη και η σωματιδιακή μορφή είναι περισσότερο υδατοδιαλυτές, με αποτέλεσμα να παραμένουν στην ατμόσφαιρα για μικρό χρονικό διάστημα (ημέρες - εβδομάδες) και να αποτίθενται, συνήθως, σχετικά κοντά στην περιοχή εκπομπής τους. Μέσω της υγρής (βροχόπτωση, χιόνι) και ξηρής απόθεσης, ο υδράργυρος καταλήγει είτε απευθείας στην επιφάνεια της θάλασσας είτε στα εδαφικά και υδατικά οικοσυστήματα της χέρσου, όπου και πάλι αργά ή γρήγορα καταλήγει στη θάλασσα μεταφερόμενος μέσω των ποταμών, της απόπλυσης της χέρσου, των υπόγειων υδάτων και της παράκτιας διάβρωσης. Αντίθετα, ο Hg(0) παραμένει για μεγαλύτερα χρονικά διαστήματα στην ατμόσφαιρα (της τάξης του 0,5-1 χρόνου) πριν εισέλθει στα υπόλοιπα στάδια του κύκλου και διασπείρεται (μοριακή και τυρβώδης διάχυση, οριζόντια και κατακόρυφη μεταφορά) σε μεγάλες αποστάσεις. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η παρουσία υδραργύρου στην Αρκτική, σε μια περιοχή δηλ. στην οποία δε θα περίμενε κανείς να υπάρχει τέτοιο πρόβλημα ρύπανσης.<sup>[9]</sup>

Σημαντικό ρόλο διαδραματίζουν και οι αντιδράσεις μετατροπής από τη μια μορφή στην άλλη, όπως είναι η οξειδωση του Hg(0) σε Hg(2+) που έχει ως αποτέλεσμα την ταχύτερη απομάκρυνση του υδραργύρου εξαιτίας των όσων αναφέρθηκαν παραπάνω. Βέβαια, όπως όλες οι ατμοσφαιρικές διεργασίες, έτσι και η μετατροπή του στοιχειακού υδραργύρου σε ανόργανο, αποτελεί μια πολύπλοκη διαδικασία, το μεγαλύτερο μέρος της οποίας αποτελεί μυστήριο ακόμα για τους επιστήμονες. Ορισμένοι από τους παράγοντες που τη ρυθμίζουν είναι η παρουσία του όζοντος, του διοξειδίου του θείου, καθώς και των συσσωρευμένων ανθρακούχων σωματιδίων που σχηματίζονται από ατελή καύση και παραμένουν κοντά στο σημείο καύσης χωρίς να παρασυρθούν στα απαέρια.<sup>[9]</sup>

Η οξειδωση του στοιχειακού υδραργύρου σε δισθενή λαμβάνει χώρα και βιογενώς κυρίως από μικροοργανισμούς.

### 2.2.1.2 Ενώσεις και άλατα του υδραργύρου<sup>[6]</sup>

Κάποιες από τις βασικές ενώσεις και άλατα του υδραργύρου, είναι οι εξής:

- Φθοριούχος Υδράργυρος  $HgF_2$
- Χλωριούχος Υδράργυρος  $Hg_2Cl_2$  και  $HgCl_2$
- Βρωμιούχος Υδράργυρος  $Hg_2Br_2$  και  $HgBr_2$
- Ιωδιούχος Υδράργυρος  $Hg_2I_2$ ,  $HgI_2$  και  $[HgI_4]^{2-}$
- Αζώθ (αλχημεία)

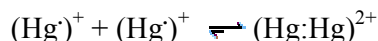
### 2.2.1.3 Γενικές χημικές ιδιότητες των ενώσεων Hg<sup>[7]</sup>

#### Οξειδωτικές καταστάσεις

- Σταθερές οξειδωτικές καταστάσεις του Hg σε υδατικά διαλύματα είναι η Hg(I) και η Hg(II), αν και ορισμένες ενώσεις (π.χ. οξείδια, θειούχα άλατα) του Hg(I) δεν είναι σταθερά, υφιστάμενα αυτοοξειδοαναγωγή προς την αντίστοιχη ένωση του Hg(II) και Hg(0), π.χ.



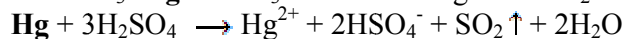
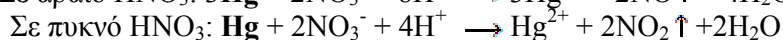
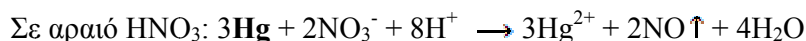
- Στην οξειδωτική κατάσταση Hg(I), ο Hg βρίσκεται σε διμερή μορφή  $Hg_2^{2+}$ , που είναι αποτέλεσμα συνένωσης μέσω κοινού ζεύγους ηλεκτρονίου δύο κατιονικών ριζών



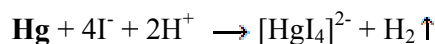
- Χαρακτηριστική διαφορά μεταξύ των Hg(I) και Hg(II) βρίσκεται στη διαλυτότητα των χλωριούχων αλάτων τους. Ο Hg(I) σχηματίζει δυσδιάλυτο  $Hg_2Cl_2$  και για τον λόγο αυτό ο Hg(I) περιλαμβάνεται στην Ιη ομάδα κατιόντων μαζί με τα ιόντα  $Ag^+$  και  $Pb^{2+}$ , που επίσης σχηματίζουν δυσδιάλυτα χλωριούχα άλατα. Ο Hg(II) σχηματίζει διαλυτό  $HgCl_2$  και για τον λόγο αυτό περιλαμβάνεται (σαν να πρόκειται για διαφορετικό μέταλλο) στην ΙΙ-η ομάδα κατιόντων.

#### Διαλυτοποίηση του μετάλλου

- Ο Hg διαλυτοποιείται μόνο σε οξειδωτικά οξέα ( $HNO_3$ , πυκνό-θερμό  $H_2SO_4$ ), π.χ.



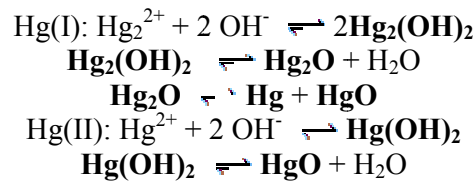
- Επίσης, διαλυτοποιείται σε HI με έκλυση  $H_2$  και αυτό οφείλεται στο σχηματισμό του εξαιρετικώς σταθερού ιωδιοσυμπλόκου:



- Ο Hg δεν προσβάλλεται από διαλύματα ισχυρών βάσεων.

### Σταθερότητα των διαλυμάτων του

- Τα ιόντα  $\text{Hg}_2^{2+}$  και  $\text{Hg}^{2+}$  υδρολύονται εύκολα και για να παραμείνουν τα διαλύματά τους διαυγή και απαλλαγμένα από δυσδιάλυτα βασικά άλατα, απαιτούν την παρουσία περίσσειας ισχυρού οξέος, π.χ. τα διαλύματα  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  και  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ , απαιτούν σημαντική περίσσεια  $\text{HNO}_3$ , ανάλογα με τη συγκέντρωσή τους.
- Τα διαλύματα του  $\text{HgCl}_2$  δεν υδρολύονται εύκολα επειδή ο  $\text{Hg}(\text{II})$  βρίσκεται σχεδόν αποκλειστικά στην αδιάστατη μορφή  $[\text{HgCl}_2]$  και τα ελεύθερα ιόντα  $\text{Hg}^{2+}$  είναι ελάχιστα, δηλ. ο  $\text{HgCl}_2$  συμπεριφέρεται ουσιαστικά ως ομοιοπολική ένωση.
- Σε αλκαλικά διαλύματα σχηματίζονται ασταθή υδροξειδία, τα οποία διασπώνται αμέσως προς  $\text{HgO}$  σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



### Σχηματισμός συμπλόκων ιόντων

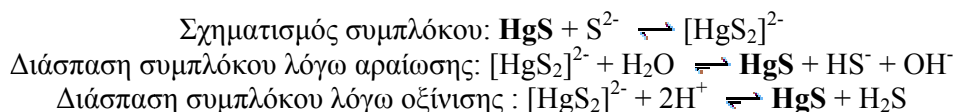
- $\text{Hg}(\text{I})$  δεν σχηματίζει σύμπλοκα. Ο  $\text{Hg}(\text{II})$  δεν σχηματίζει σύμπλοκα με την  $\text{NH}_3$ , αλλά δυσδιάλυτες λευκές αμιδο-ενώσεις, π.χ.:



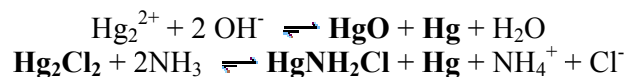
- Ο  $\text{Hg}(\text{II})$  σχηματίζει σειρά πολύ σταθερών συμπλόκων με τα αλογονοϊόντα και με τα κυανιούχα :  $[\text{HgX}_2]^0$ ,  $[\text{HgX}_3]^-$ ,  $[\text{HgX}_4]^{2-}$  (X: Cl, Br, I, CN).

### Ειδικά χαρακτηριστικά

- Ο  $\text{Hg}$  σχηματίζει το πλέον δυσδιάλυτο θειούχο άλας της Ιης ομάδας κατιόντων. Ο  $\text{HgS}$  δεν διαλύεται σε  $\text{HCl}$  6 M και σε θερμό αραιό  $\text{HNO}_3$  (χαρακτηριστική διαφορά από τα θειούχα άλατα των Pb, Bi, Cu και Cd), αντίθετα διαλύεται σε περίσσεια  $\text{S}^{2-}$  παρέχοντας θειουδραργυρικό σύμπλοκο, το οποίο όμως διασπάται κατά την αραιώση ή οξίνιση των διαλυμάτων του:



- Χαρακτηριστική διαφορά του  $\text{Hg}(\text{I})$  από τον  $\text{Hg}(\text{II})$  είναι η αμαύρωση των διαλυμάτων των διαλυτών αλάτων του ή και των στερεών δυσδιάλυτων αλάτων του (όπως ο  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) με επίδραση διαλύματος βάσης ή αμμωνίας. Σε όλες τις περιπτώσεις η αμαύρωση αυτή οφείλεται στην απελευθέρωση  $\text{Hg}$  που είναι μαύρος, λόγω του λεπτού διαμερισμού του:



Για τον λόγο αυτό ο  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  ονομάζεται (από την εποχή των αλχημιστών) **καλομέλανος**, ("αλκάλι" + "μέλας"). Να σημειωθεί ότι ο χημικός τύπος του αμιδοχλωριούχου

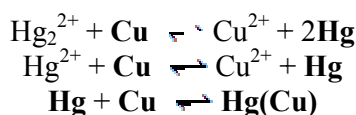


υδραργύρου είναι κατά προσέγγιση μόνο σωστός και στην πραγματικότητα πρόκειται για μίγμα ενώσεων.

- Κύριο χαρακτηριστικό του Hg(II) είναι ο σχηματισμός σταθερών συμπλόκων με τα αλογονοϊόντα (Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>), τα οποία είναι τόσο σταθερά, που η παρουσία των αλογονοϊόντων σε μεγάλες συγκεντρώσεις μπορεί να "καλύψει" (κρύψει) πολλές από τις αντιδράσεις των ιόντων Hg<sup>2+</sup> ή να προκαλέσει και τη διαλυτοποίηση δυσδιάλυτων ενώσεών του, π.χ.



- Τα άλατα του Hg(I) ή Hg(II) ανάγονται εύκολα από μέταλλα ηλεκτροθετικότερα από τον ίδιο. Ιδιαίτερα χρήσιμη για την ποιοτική ανάλυση είναι η αναγωγή τους με μεταλλικό Cu (π.χ. σύρμα Cu). Ο παραγόμενος Hg προσροφάται στην επιφάνεια του χαλκού σχηματίζοντας αργυρόχρωμο αμάλαμα Hg(Cu), που παραμένει στην επιφάνεια του Cu μετά από ελαφρά στίλβωση με διηθητικό χαρτί (διάκριση από άλλα αποτιθέμενα μέταλλα, όπως ο Ag):



Η αντίδραση αυτή είναι χαρακτηριστική για τον Hg και επιτρέπει την ανίχνευσή του στο αρχικό διάλυμα.

#### A. Τυπικές αντιδράσεις Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup>

##### **A1. Ιόντα Cl<sup>-</sup>**

$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons 2\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  / Με Cl<sup>-</sup> σχηματίζεται λευκό τυρώδες ίζημα από Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, αδιάλυτο στο ψυχρό και θερμό ύδωρ, αλλά διαλυτό σε HNO<sub>3</sub>, λόγω οξειδωσης του Hg(I) προς Hg(II).

$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{HgNH}_2\text{Cl} + \text{Hg} + \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$  / Ο Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> αντιδρά με NH<sub>3</sub> και σχηματίζει μικτό ίζημα από HgNH<sub>2</sub>Cl (λευκό) και Hg (μαύρο λόγω του λεπτού διαμερισμού του) που καλύπτει το χρώμα του HgNH<sub>2</sub>Cl. Επειδή ο λευκός Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> μαυρίζει με την αντίδραση αυτή (αλλά και γενικά με αλκαλικά αντιδραστήρια) ονομάστηκε "καλομέλανος" (άλκαλο + μέλας).

##### **A2. Ιόντα I<sup>-</sup>**

$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{I}^- \rightleftharpoons 2\text{Hg}_2\text{I}_2$  / Με I<sup>-</sup> σχηματίζεται πρασινοκίτρινο ίζημα Hg<sub>2</sub>I<sub>2</sub>,  
 $\text{Hg}_2\text{I}_2 + 2\text{I}^- \rightleftharpoons [\text{HgI}_4]^{2-} + \text{Hg}$  / που με περίσσεια I<sup>-</sup> διασπάται παρέχοντας ιωδιούχα σύμπλοκα του Hg(II) και μεταλλικό Hg.

##### **A3. Ιόντα OH<sup>-</sup>**

$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{HgO} + \text{Hg} + \text{H}_2\text{O}$  / Με διάλυμα ισχυρής βάσης σχηματίζεται τελικά μικτό ίζημα HgO (κίτρινο) και Hg (μαύρο) που καλύπτει το χρώμα του HgO.

##### **A4. Ιόντα S<sup>2-</sup>**

$\text{Hg}_2^{2+} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{HgS} + \text{Hg}$  / Με ιόντα  $\text{S}^{2-}$  σχηματίζεται τελικά μαύρο μικτό ίζημα  $\text{HgS}$  και  $\text{Hg}$ .

## A5. Μεταλλικός Cu

$\text{Hg}_2^{2+} + \text{Cu} \rightleftharpoons 2\text{Hg} + \text{Cu}^{2+}$  / Ο χαλκός (ως περισσότερο ηλεκτροθετικός) ανάγει τον  $\text{Hg(I)}$  προς μεταλλικό  $\text{Hg}$ . Ο παραγόμενος  $\text{Hg}$  προσροφάται στην επιφάνεια του χαλκού σχηματίζοντας αμάλγαμα. Με την αντίδραση αυτή ανιχνεύεται εύκολα ο υδράργυρος παρουσία όλων των άλλων κατιόντων.

## B. Τυπικές αντιδράσεις $\text{Hg}^{2+}$

### B1. Ιόντα $\text{S}^{2-}$

$\text{Hg}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightleftharpoons \text{HgS}$  / Με ιόντα  $\text{S}^{2-}$  σχηματίζεται από όξινα, ουδέτερα ή αλκαλικά διαλύματα μαύρο ίζημα από  $\text{HgS}$ . Συχνά σχηματίζονται ενδιάμεσα λευκά και υποκίτρινα ιζήματα οφειλόμενα σε μικτά θειοχλωριούχα άλατα του  $\text{Hg}$  (π.χ.  $\text{Hg}_2\text{SCl}_2$  ή  $\text{HgCl}_2 \cdot \text{HgS}$ ).

$\text{HgS} + \text{S}^{2-} \rightleftharpoons [\text{HgS}_2]^{2-}$  / Περίσσεια ιόντων  $\text{S}^{2-}$  διαλυτοποιεί το  $\text{HgS}$  με σχηματισμό θειοσυμπλόκων,  
 $[\text{HgS}_2]^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HgS} + \text{H}_2\text{S}$  / τα οποία με αραίωση ή, πιο εύκολα, με οξίνιση διασπώνται με επανακαθίζηση του  $\text{HgS}$ .

$2\text{S}^{2-} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{S}_2^{2-} + 2\text{OH}^-$  / Τα θειούχα ιόντα οξειδώνονται από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο προς διθειούχα ιόντα (τριθειούχα  $\text{S}_3^{2-}$ , πολυθειούχα ιόντα  $\text{S}_n^{2-}$ ).

$\text{S}_2^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S} + \text{S}$  / Την επανακαθίζηση μπορεί να συνοδεύει σχηματισμός κolloειδούς θείου προερχόμενο από τη διάσπαση πολυθειούχων ιόντων (ως π.χ. του  $\text{S}_2^{2-}$ ) που προκύπτουν από οξείδωση των θειούχων ιόντων από το  $\text{O}_2$ . Το φαινόμενο αυτό παρουσιάζεται συχνά κατά τις αντιδράσεις των κατιόντων της ΙΙης ομάδας και το στοιχειακό  $\text{S}$  (λευκό έως υποκίτρινο ίζημα) δεν πρέπει να συγχέεται με τα αναμενόμενα κατά τις αντιδράσεις ιζήματα.

$3\text{HgS} + 12\text{Cl}^- + 2\text{NO}_3^- + 8\text{H}^+ \rightarrow 3[\text{HgCl}_4]^{2-} + 2\text{NO} \uparrow + 3\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$  / Ο  $\text{HgS}$  είναι η πιο δυσδιάλυτη ένωση του  $\text{Hg}$ . Είναι αδιάλυτος στο  $\text{HCl}$ , στο θερμό αραιό  $\text{HNO}_3$ , σε αντίθεση με τα θειούχα άλατα του  $\text{Pb}$ ,  $\text{Bi}$ ,  $\text{Cu}$  και  $\text{Cd}$ . Διαλύεται σε βασιλικό νερό (3 όγκοι π.χ.  $\text{HCl}$  + 1 όγκος π. $\text{HNO}_3$ ),

$\text{HgS} + \text{HClO} + 3\text{Cl}^- + \text{H}^+ \rightarrow [\text{HgCl}_4]^{2-} + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$  / όπως επίσης και σε υποχλωριώδες οξύ ( $\text{NaClO} + \text{HCl}$ ).

### B2. Αμμωνία

$\text{HgCl}_2 + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{HgNH}_2\text{Cl} + \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$  / Με αμμωνία καθιζάνει λευκό ίζημα αμιδοχλωριούχου υδραργύρου (διαφορά από τον  $\text{Hg}_2^{2+}$  που παρέχει μαύρο μικτό ίζημα από  $\text{HgO} + \text{Hg}$ ).

### B3. Ιόντα $\text{OH}^-$

$\text{Hg}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{HgO} + \text{H}_2\text{O}$  / Με διάλυμα ισχυρής βάσης καθιζάνει κίτρινο  $\text{HgO}$  (διαφορά από τον  $\text{Hg}_2^{2+}$  που παρέχει μαύρο μικτό ίζημα).



#### B4. Ιόντα Γ

$\text{Hg}^{2+} + 2\text{I}^- \rightleftharpoons \text{HgI}_2$  / Με ιόντα Γ σχηματίζεται αρχικά ερυθρό ίζημα  $\text{HgI}_2$ ,  
 $\text{HgI}_2 + 2\text{I}^- \rightleftharpoons [\text{HgI}_4]^{2-}$  / το οποίο διαλύεται σε περίσσεια ιόντων Γ με σχηματισμό του  
εξαιρετικά σταθερού συμπλόκου. Το σύμπλοκο είναι τόσο σταθερό, που δεν διασπάται ακόμη και  
σε ισχυρώς αλκαλικό περιβάλλον. Αλκαλικό διάλυμα του συμπλόκου αποτελεί το αντιδραστήριο  
Nessler, που χρησιμοποιείται για την ανίχνευση της  $\text{NH}_3$  και του  $\text{NH}_4^+$ .

#### B5. $\text{SnCl}_2$

$2\text{Hg}^{2+} + \text{Sn}^{2+} + 8\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + [\text{SnCl}_6]^{2-}$  / Ο Sn(II) ανάγει τον Hg(II) προς Hg(I), που  
καθιζάνει ως λευκός  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ .  
 $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{Sn}^{2+} + 4\text{Cl}^- \rightleftharpoons 2\text{Hg} + [\text{SnCl}_6]^{2-}$  / Περίσσεια Sn(II) προκαλεί αναγωγή του  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$   
προς τεφρόχρωμο έως μαύρο Hg.

#### B6. Μεταλλικός Cu

$\text{Hg}^{2+} + \text{Cu} \rightleftharpoons \text{Hg} + \text{Cu}^{2+}$  / Ο χαλκός (ως περισσότερο ηλεκτροθετικός) ανάγει τον Hg(II) προς  
μεταλλικό Hg. Ο παραγόμενος Hg προσροφάται στην επιφάνεια του χαλκού σχηματίζοντας  
αργυρόχρωμο αμάλαμα. Η αντίδραση αυτή επιτρέπει την ανίχνευση του Hg (είτε ως  $\text{Hg}_2^{2+}$  είτε  
ως  $\text{Hg}^{2+}$ ) παρουσία όλων των άλλων κατιόντων.

### 2.2.2 Μόλυβδος (Pb)

Το χημικό στοιχείο Μόλυβδος (λατινικά: Plumbum) είναι ένα μέταλλο με  
ατομικό αριθμό 82 και ατομικό βάρος 207,2 g. Έχει θερμοκρασία τήξης  
327,5 °C και θερμοκρασία βρασμού 1740 °C. Το χημικό του σύμβολο είναι  
Pb.<sup>[6]</sup>



δος<sup>[18]</sup>

Πίνακας 2.9 Η θέση του χημικού στοιχείου Μόλυβδος στον περιοδικό πίνακα<sup>[6]</sup>

|                              |                             |
|------------------------------|-----------------------------|
| 17<br>Chlorine<br>(35.45)    | 18<br>Argon<br>(39.948)     |
| 70<br>Ytterbium<br>(173.054) | 71<br>Lutetium<br>(174.967) |
| 102<br>Nobelium<br>(289)     | 103<br>Lawrencium<br>(262)  |

Είναι ένα μαλακό, στιλπνό, ελατό και όλκιμο, δίνοντας σύρματα και ελάσματα μικρής αντοχής, μέταλλο. Έχει χρώμα κυανόλευκο και πάνω σε χαρτί αφήνει τεφρόχροα ίχνη. Είναι σταθερό ως προς το οξυγόνο και το νερό. Διαλύεται εύκολα σε αραιωμένο (1:1) νιτρικό οξύ, όπως και σε διαλύματα καυστικών αλκαλίων. Οι ενώσεις του μολύβδου είναι τοξικές και έχουν τάση συσσώρευσης στον οργανισμό.<sup>[7]</sup>

Προσβάλλεται από τον αέρα και καλύπτεται από στρώμα υδροξειδίου του μολύβδου και ανθρακικού μολύβδου. Σε ξηρό αέρα καλύπτεται από στρώμα οξειδίου του μολύβδου. Αντιδρά με αλογόνα και δίνει  $PbCl_2$ ,  $PbI_2$  κλπ. Επίσης προσβάλλεται από το θείο και δίνει  $PbS$ . Κατά την πύρωσή του με οξυγόνο δίνει  $PbO$  ή  $Pb_3O_4$ . Αντιδρά με οξέα. Το υδροχλωρικό οξύ και το αραιό θειικό οξύ προσβάλλουν το μολύβδο μόνο επιφανειακά, ενώ το πυκνό και θερμό θειικό οξύ προσβάλλει το μολύβδο και σχηματίζει  $PbSO_4$  (θειικό μολύβδο). Διαλύεται από αραιό ή πυκνό νιτρικό οξύ και σχηματίζει νιτρικό μολύβδο.<sup>[13]</sup>

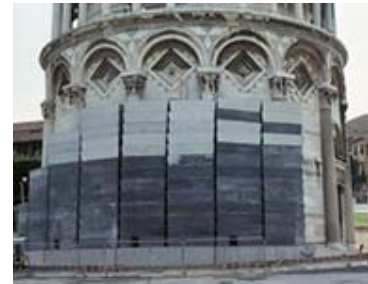
Τα κράματα του μολύβδου που χρησιμοποιούνται πολύ είναι: Το κράμα των τυπογραφικών στοιχείων (μόλυβδος - κασσίτερος - αντιμόνιο), το συγκολλητικό κράμα (καλάι) (μόλυβδος - κασσίτερος), το κράμα των σκαγιών (μόλυβδος - αρσενικό), το κράμα Wood (βισμούθιο - μολύβδος - κασσίτερος - κάδμιο).<sup>[13]</sup>

Ο μολύβδος είναι γνωστός ήδη από την αρχαιότητα. Συνέβαλε στην πτώση της Ρωμαϊκής αυτοκρατορίας. Πολλοί από τους αυτοκράτορες της ανάμεσα τους ο Νέρωνας και ο Καλιγούλας έπασχαν από νευροψυχιατρική πάθηση και άλλα συμπτώματα όπως ποδάγρα που οφειλότανε σε δηλητηρίαση από μολύβδο. Στην αρχαία Ρώμη έβαζαν μολύβδο στα ποτήρια του κρασιού και έδινε μια γλυκιά γεύση στο κρασί που έπινε η αριστοκρατία. Επίσης οι σωλήνες του πόσιμου νερού ήταν μολυβένιες.<sup>[14]</sup>

Ο μολύβδος γνώρισε πολλές εφαρμογές κατά τη διάρκεια των ετών. Έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως από το 5.000 π.Χ. για εφαρμογές σε μεταλλικά προϊόντα, καλώδια και σωληνώσεις, αλλά και στα χρώματα και τα φυτοφάρμακα. Ο μολύβδος είναι ένα από τα τέσσερα μέταλλα που έχουν τα πιο καταστρεπτικά αποτελέσματα στην ανθρώπινη υγεία. Μπορεί να εισαχθεί στο ανθρώπινο σώμα μέσω της λήψης των τροφίμων (65%), του νερού (20%) και του αέρα (15%).<sup>[12]</sup>

### Παραγωγή – χρήση

Ο μολύβδος, δεν απαντάται σε ελεύθερη μορφή στη φύση. Το κυριότερο ορυκτό του μολύβδου είναι ο γαληνίτης  $PbS$ . Το μετάλλευμα εμπλουτίζεται αρχικά σε  $PbS$ . Κατόπιν με φρύξη ("ψήσιμο" του ορυκτού σε ρεύμα αέρα και μετατροπή των θειούχων ενώσεων σε οξειδία) μετατρέπεται σε  $PbO$  και ακολουθεί η αναγωγή του οξειδίου από άνθρακα. Κατά μια άλλη μέθοδο αφού γίνει μερική φρύξη του μεταλλεύματος, παράγεται μείγμα οξειδίου του μολύβδου  $PbO$  και θειικού μολύβδου  $PbSO_4$ . Κατόπιν, οι δύο αυτές ενώσεις αντιδρούν με γαληνίτη που δεν αντέδρασε κατά την πρώτη φάση, αλλά σε ψηλότερη θερμοκρασία.<sup>[13]</sup>



Εικ. 2.14 Αντιστήριξη του κεκλιμένου πύργου της Πίζας με τοποθέτηση μεγάλων μπλόκ μολύβδου στη βάση του<sup>[7]</sup>



Εικ. 2.15 Διάφορες ενώσεις Μολύβδου<sup>[7]</sup>

Ο μόλυβδος που παράγεται με τις μεθόδους αυτές περιέχει και μικρές ποσότητες Aw, Sb, Sn, Cu και Ag. Ο μόλυβδος λειώνει σε ειδικούς φούρνους και οι διάφορες προσμίξεις οξειδώνονται γρηγορότερα από το μόλυβδο, επιπλέον στην επιφάνεια και απομακρύνονται. Ο άργυρος απομακρύνεται και με τη μέθοδο της κυπέλλωσης.<sup>[13]</sup>

Άλλα ορυκτά που περιέχουν μόλυβδο, είναι ο κερρουσίτης  $PbCO_3$ , ο αγγλεσίτης  $PbSO_4$  ο κροκοΐτης  $PbCrO_4$  και ο ψιμυθίτης  $PbCrO_3$ .<sup>[13]</sup>

Παγκοσμίως παράγονται περίπου 3,5 εκατομμύρια τόνοι μολύβδου τον χρόνο (στοιχεία 2007). Κυριότερες παραγωγικοί χώρες είναι η Κίνα, η Αυστραλία, οι ΗΠΑ, το Περού, το Μεξικό, ο Καναδάς, η Ισπανία, και η Αυστραλία. Στην Ελλάδα υπάρχει γαληνίτης στο Λαύριο.<sup>[2]</sup>

Χρησιμοποιείται σε διάφορες εφαρμογές, όπως υλικό κατασκευών (σωληνώσεις), μπαταρίες, χρώματα (λευκό μολύβδου, "στουπέτσι":  $Pb(OH)_2 + PbCO_3$ , κίτρινο μολύβδου:  $PbCrO_4$ , ερυθρό μολύβδου, "μίνιο":  $Pb_3O_4$ ) αν και λόγω της τοξικότητάς τους η χρήση τους έχει πλέον απαγορευθεί ή είναι περιορισμένη, ύαλοι υψηλού δείκτη διάθλασης, σαν πρόσθετο στη βενζίνη, στα καλώδια, στον ηλεκτρικό και ηλεκτρονικό εξοπλισμό, σε κράματα, στην ακτινοπροστασία και επίσης θεωρείται αξιόλογο προστατευτικό απέναντι στη ραδιενέργεια. Λόγω της ανθεκτικότητάς του στη διάβρωση χρησιμοποιείται εκτενώς στην οικοδόμηση κτιρίων.<sup>[2]</sup>

### Αποτίμηση έκθεσης

Σε μη αστικές περιοχές τα μέσα επίπεδα του μολύβδου είναι συνήθως μικρότερα από  $0,15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Τα επίπεδα του μολύβδου στις περισσότερες Ευρωπαϊκές πόλεις είναι μεταξύ  $0,15$  και  $0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Πρόσθετη έκθεση πρέπει να λαμβάνεται υπόψη, όπως στην περίπτωση μολύβδου που υπάρχει σε σκόνη που χρίζει ιδιαίτερης ανησυχίας για τα παιδιά. Σε χαμηλά επίπεδα έκθεσης η απόκλιση από τη γραμμικότητα μεταξύ των συγκεντρώσεων έκθεσης σε μόλυβδο στον αέρα και του μολύβδου στο αίμα είναι ασήμαντη και τα γραμμικά μοντέλα συσχετισμού πρόσληψης μολύβδου στον αέρα και μολύβδου στο αίμα αποτελούν ικανοποιητικές προσεγγίσεις.<sup>[2]</sup>

### Επικινδυνότητα

Μετά την αναγνώριση της τοξικότητας του Pb στην ανθρώπινη υγεία, οι βιολόγοι μελέτησαν εκτεταμένα τόσο τις επιδράσεις του όσο και τους μηχανισμούς λήψης του από τους ζώντες οργανισμούς. Η τοξική επίδραση του Pb στην ανθρώπινη υγεία εμφανίζεται στην αρχή σαν μια περιφερειακή νευροπάθεια. Σε ένα μεγάλο αριθμό ( $\approx 160$ ) περιστατικών δηλητηρίασης από μόλυβδο, παρουσιάστηκε χρόνια νεφρίτιδα σχεδόν σε όλους, παράλυση των κάτω άκρων κατά ποσοστό 78%, ενώ το 9% εκδήλωσε κάποιου είδους εγκεφαλοπάθεια. Είναι πιθανή και η δράση του ως καρκινογόνο στοιχείο, αν και αυτό έχει διαπιστωθεί μόνο σε πειραματόζωα.<sup>[2]</sup>

Συγκεκριμένα, μπορεί να προκαλέσει διάφορα ανεπιθύμητα αποτελέσματα, όπως:<sup>[12]</sup>

- Διάσπαση της βιοσύνθεσης της αιμογλοβίνης και αναιμία

*(Από το αίμα αναστέλλει την σύνθεση της αίμης επεμβαίνοντας σε ενζυματικές λειτουργίες προκαλώντας αναιμία. Σήμερα πολύ σπάνια βλέπουμε σε παιδιά αναιμία από δηλητηρίαση με μόλυβδο.<sup>[14]</sup>)*

- Αύξηση της πίεσης του αίματος

*(Η έκθεση στο μόλυβδο μπορεί μεταξύ άλλων να προκαλέσει ψηλή αρτηριακή πίεση. Για το λόγο αυτό, γιατροί από διάφορα ακαδημαϊκά κέντρα εξέτασαν τη σχέση που υπάρχει μεταξύ του μολύβδου στο αίμα, την αρτηριακή πίεση, την ψηλή πίεση και την οστεοπόρωση. Εξέτασαν συνολικά 2.165*

γυναίκες ηλικίας από 40 έως 59 ετών. Οι γυναίκες αυτές βρισκότουσαν κατά ή μετά την εμμηνόπαυση. Μετρήθηκαν τα επίπεδα μολύβδου στο αίμα τους και έγινε συσχετισμός με την αρτηριακή τους πίεση. Επίσης λήφθηκαν υπ' όψη και διάφοροι άλλοι παράγοντες, οι οποίοι πιθανόν να επηρέαζαν τα αποτελέσματα όπως η ηλικία, η φυλετική προέλευση, το κάπνισμα, η νεφρική λειτουργία, ο δείκτης μάζας σώματος και η κατανάλωση αλκοόλ. Τα αποτελέσματα τους έδειξαν ότι κατά και μετά από την εμμηνόπαυση, η μείωση της οστικής μάζας συνοδεύεται από αύξηση του μολύβδου στο αίμα. Δηλαδή γίνεται μια ενδογενής ανακατανομή του μολύβδου λόγω της απώλειας οστικής μάζας με αποτέλεσμα ο μολύβδος να κυκλοφορεί σε ψηλές συγκεντρώσεις στο αίμα. Οι γυναίκες που παρουσίαζαν τα ψηλότερα επίπεδα μολύβδου, είχαν 40% περισσότερες πιθανότητες να παρουσιάσουν υψηλή πίεση. Το φαινόμενο αυτό ήταν ακόμη πιο έντονο στις γυναίκες μετά την εμμηνόπαυση παρά σε αυτές που βρισκότουσαν κατά την εμμηνόπαυση. Η έρευνα έδειξε ότι η υψηλή συστολική και αρτηριακή πίεση παρατηρούνται σε χαμηλά επίπεδα μολύβδου αίματος. Οι πιο ψηλές τιμές πίεσης, καταγράφηκαν σε επίπεδα μολύβδου αίματος που κυμαίνονταν κατά μέσο όρο γύρω στο 6,4 mg/d.<sup>[151]</sup>)

- Βλάβη στα νεφρά

(Στα νεφρά μπορεί να προκαλέσει Σύνδρομο όμοιο με το Fanconi, χρόνια Νεφροπάθεια και Ποδάγρα.<sup>[14]</sup>)

- Αποβολές και ανεπιθύμητες αμβλώσεις

(Η χρόνια αλλά και η βραχυπρόθεσμη έκθεση σε μολύβδο αυξάνει τον κίνδυνο διακοπής της κύησης σε εγκύους γυναίκες. Πιο συγκεκριμένα, όσον αφορά την ηλικία της γυναίκας, ο κίνδυνος μιας αποβολής είναι 9.5% για γυναίκες μικρότερες των 24 ετών. Αυτός ο κίνδυνος αυξάνεται σταθερά με την ηλικία φτάνοντας το 11% στην ηλικία των 30 ετών και αγγίζοντας το 33% σε γυναίκες 40 ετών. Σε γυναίκες μεγαλύτερες των 44 ετών το ποσοστό των αποβολών αυξάνεται δραματικά σε 53%.)

- Βλάβες στον εγκέφαλο και διατάραξη του νευρικού συστήματος

(Το Νευρικό Σύστημα είναι ο πιο ευάλωτος στόχος της έκθεσης στον μολύβδο, ιδιαίτερα στα έμβρυα και τα μικρά παιδιά που ο εγκέφαλος τους ευρίσκεται σε συνεχή εξέλιξη και ο φραγμός αίματος-εγκεφάλου είναι ελλιπής. Στα παιδιά οξεία έκθεση με επίπεδα 70-80μg/dl δηλώνουν θανάσιμο κίνδυνο και προκαλούν εγκεφαλοπάθεια με υπερδιεγερσιμότητα, αταξία, σπασμούς, καταπληξία, κόμα και θάνατο. Επίσης αυτά τα επίπεδα ακόμη και χωρίς εγκεφαλοπάθεια, σχετίζονται με χρόνιες νευρολογικές βλάβες και προβλήματα συμπεριφοράς. Μέχρι και το 1940 πολλοί πίστευαν ότι εφόσον ένα παιδί δεν πεθάνει από οξεία δηλητηρίαση (οξεία εγκεφαλοπάθεια) από μολύβδο τότε είναι καλά χωρίς κατάλοιπα στην διανοητική ή σωματική του υγεία. Όταν μερικοί παιδίατροι διαπίστωσαν την υψηλή συχνότητα προβλημάτων μάθησης και συμπεριφοράς στα παιδιά που επιβίωναν της οξείας δηλητηρίασης με μολύβδο τότε υπέθεσαν ότι μόνο παιδιά με εμφανή συμπτώματα δηλητηρίασης από μολύβδο υποφέρουν με διαταραχές συμπεριφοράς και διανοητικής ανάπτυξης.<sup>[14]</sup>)

- Διαταραχές συμπεριφοράς στα παιδιά, όπως επιθετικότητα, παρορμητική συμπεριφορά, υπερκινητικότητα και μειωμένες δυνατότητες εκμάθησης

(Κατά τις δεκαετίες του 60 και 70 έρευνες απέδειξαν ότι ασυμπτωματικά παιδιά με ψηλά επίπεδα μολύβδου στο αίμα είχαν χαμηλότερο δείκτη νοημοσύνης, δυσκολία στην έκφραση, προβλήματα συγκέντρωσης, και διαταραχές συμπεριφοράς. Με καλύτερα επιδημιολογικά στοιχεία τα αποδεκτά επίπεδα μολύβδου που προκαλούν βλάβες έχουν αλλάξει δραματικά. Σήμερα αποδεκτά επίπεδα



παγκόσμια είναι το 10 µg/dl πάνω από το οποίο μόνιμες βλάβες μπορεί να δημιουργηθούν. Αυτό ονομάστηκε «επίπεδο δράσης» (Action level). Και όμως σε παιδιά 6-12 χρονών παρατηρήθηκαν δυσκολίες στη αριθμητική και ανάγνωση σε επίπεδα <5 µg/dl. Μερικές από τις νευρολογικές επιδράσεις του μολύβδου συνεχίζουν προς την ενήλικη ζωή. Ορισμένες μελέτες απέδειξαν την συσχέτιση της έκθεσης στον μόλυβδο και την απόδοση στο σχολείο (αρνητική), περισσότερες απουσίες, δυσκολία στην ανάγνωση και ελλιπές λεξιλόγιο, ελλειμματικό χρόνο αντίδρασης, λεπτών κινήσεων και συντονισμού ματιού χεριού σε νεαρούς ενήλικες 10 χρόνια μετά την έκθεση. Ο μόλυβδος αιτιολογείται για το Σύνδρομο Ελλειμματικής Προσοχής με ή χωρίς Υπερκινητικότητα, το οποίο μπορεί να επιμείνει και στην ενήλικη ζωή.<sup>[14]</sup>)

- Μειωμένη γονιμότητα στους άντρες λόγω βλάβης στο σπέρματος

(Με το αναπαραγωγικό σύστημα υπάρχει συσχέτιση του βαθμού έκθεσης στον μόλυβδο με συγκεκριμένα αναπαραγωγικά και αναπτυξιακά επακόλουθα. Στους άνδρες η επαγγελματική έκθεση στον μόλυβδο ελαττώνει τον απόλυτο αριθμό σπερματοζωαρίων και αυξάνει τον αριθμό των ανώμαλων μορφών. Χρόνια έκθεση ελαττώνει τον αριθμό, την κινητικότητα και την συγκέντρωση των σπερματοζωαρίων. Δεν είναι γνωστό πόσο διαρκεί η βλάβη μετά την παύση της έκθεσης.<sup>[14]</sup>)

- Επίδραση Μολύβδου κατά την Αναπτυξιακή Περίοδο.

(Ο μόλυβδος διαπερνά τον πλακούντα με ευκολία και είναι πολύ επικίνδυνος για τον αναπτυσσόμενο εγκέφαλο εφόσον δεν υπάρχει ο φραγμός αίματος-εγκεφάλου. Το επίπεδο μολύβδου στο αίμα της μητέρας είναι ένας βασικός δείκτης έκθεσης του εμβρύου. Και επιπλέον σε περιπτώσεις που μητέρες είχαν ψηλά επίπεδα μολύβδου στο παρελθόν, τα αποθηκεύουν στα οστά τους και όταν βρεθούν σε ανάγκη αυξημένης ζήτησης ασβεστίου όπως είναι η εγκυμοσύνη και ο θηλασμός, τα αποδεσμεύουν στην κυκλοφορία. Στην εγκυμοσύνη μπορεί να προκαλέσει πρόωρο τοκετό και χαμηλό βάρος γέννησης. Προγεννητική έκθεση σε χαμηλά επίπεδα- 14 µg/dl στο αίμα της μητέρας αυξάνει τον κίνδυνο χαμηλού βάρους γέννησης και πρόωρου τοκετού. Συγγενείς ανωμαλίες, όπως κρυσορχία και ελαφρές ανωμαλίες του δέρματος, μεταγεννητική αρνητική επίδραση στη σωματική και πνευματική ανάπτυξη.<sup>[14]</sup>)

- Ενδοκρινολογικές διαταραχές

(Από το ενδοκρινολογικό σύστημα ο μόλυβδος επεμβαίνει στην ορμονική σύνθεση της Βιταμίνης D και επηρεάζει πολλαπλές διαδικασίες στον οργανισμό, συμπεριλαμβανομένης της ωρίμανσης των κυττάρων και της ανάπτυξης του σκελετού.<sup>[14]</sup>)

Ο ευκολότερος τρόπος εισόδου του Pb στην κυκλοφορία του αίματος είναι η εισπνοή, εφόσον τα ιόντα του δεν απορροφούνται εύκολα από το έντερο. Παρά ταύτα οι τροφές και το νερό αποτελούν μια σημαντική πορεία εισόδου του Pb προς τον οργανισμό, εφόσον μεγάλες ποσότητες από τις ενώσεις του, σωματιδιακού όντας τύπου, επικάθονται στο έδαφος.<sup>[2]</sup>

Στο πλάσμα του αίματος και στα κύτταρα βρίσκουμε τον Pb προσδεδεμένο σε πρωτεΐνες. Ενώνεται ευχερώς και με την αιμοσφαιρίνη του αίματος. Ο μη προσδεδεμένος σε πρωτεΐνες Pb θα καταλήξει στον εγκέφαλο, όπου η τοξικότητά του με τη μορφή αλλοιώσεων του εγκεφάλου είναι αποδεδειγμένη. Απεκκρίνεται γρήγορα από το σώμα μέσω των ούρων και της χολής. Παρά ταύτα μια σημαντική ποσότητα συσσωρεύεται στο σώμα όπου το 90% αυτής απαντάται στον σκελετό.<sup>[2]</sup>

Οι κύριοι 'στόχοι' του Pb είναι το κεντρικό νευρικό σύστημα και το αιμοποιητικό. Ο ατμοσφαιρικός αέρας με περιεκτικότητα σε Pb της τάξης του 0,07 µg/m<sup>3</sup> είναι επικίνδυνος για κάθε οργανισμό που τον εισπνέει. Στα παιδιά ο εισπνεόμενος Pb προκαλεί αναιμία πνευματική καθυστέρηση και διαταραχές της συμπεριφοράς. Μια έκθεση σε επίπεδα κάτω των 5 mg/dl είναι

σχετικά ανεκτή για φυσιολογική ανάπτυξη του κεντρικού νευρικού συστήματος των παιδιών, ενώ έκθεση στα επίπεδα π.χ. των 25 mg/dl προκαλούν ανεπάρκεια του πνευματικού επιπέδου.<sup>[21]</sup>

Ο μόλυβδος μπορεί να περάσει σε ένα έμβρυο μέσω του πλακούντα της μητέρας. Λόγω αυτού μπορεί να προκαλέσει σοβαρή βλάβη στο νευρικό σύστημα και τον εγκέφαλο των αγέννητων παιδιών.<sup>[12]</sup>

Ο Pb μολύνει το περιβάλλον είτε σαν ελεύθερο στοιχείο, είτε υπό μορφή ενώσεων. Στην ατμόσφαιρα συναντάται υπό μορφή αιωρούμενων σωματιδίων. Ιδιαίτερη αναφορά αυτού του ρυπογόνου παράγοντα γίνεται τόσο για την ισχυρά τοξική δράση του, αλλά κυρίως για την τεράστια αύξησή της περιεκτικότητάς του στον αέρα μέσω ανθρωπογενών δραστηριοτήτων.

Μέσω των καυσαερίων των αυτοκινήτων, ιδιαίτερα αυτών της παλιάς τεχνολογίας (μη – καταλυτικά), εκπέμπονται μεγάλες ποσότητες Pb στην ατμόσφαιρα, εξαιτίας της προσθήκης του μολύβδου στην βενζίνη (τετρααιθυλιούχος μόλυβδος) ως αντικροτικού μέσου, δηλ., για την ανύψωση του αριθμού των οκτανίων αυτής. Αυτά τα πρόσθετα είναι υπεύθυνα για το 80% περίπου της συνολικής εισόδου Pb στην ατμόσφαιρα από ανθρώπινες δραστηριότητες, που εκτιμούνται στους  $4 \times 10^6$  τόνους /έτος. Η ποσότητα του Pb που προέρχεται από φυσικές πηγές είναι ασήμαντη (6% της ολικής έκλυσης Pb στο περιβάλλον). Στις ΗΠΑ το 1986 είχαμε μια ετήσια εκπομπή της τάξης των 200 χιλιάδων τόνων. Ας σημειωθεί ότι η σταδιακή καθιέρωση της αμόλυβδης βενζίνης στις ΗΠΑ κατά το διάστημα 1976-1986 μείωσε τις εκπομπές του Pb στην ατμόσφαιρα κατά 87%. Το παράδειγμα έχει ακολουθηθεί σήμερα από τις περισσότερες χώρες του κόσμου, με αποτέλεσμα την ουσιαστική μείωση της έκθεσης σε Pb των ζώντων οργανισμών.<sup>[2]</sup>

Τρόφιμα όπως τα φρούτα, τα λαχανικά, τα κρέατα, τα σιτηρά, τα θαλασσινά, τα μη αλκοολούχα ποτά και το κρασί μπορούν να περιέχουν σημαντικά ποσά μολύβδου. Ο καπνός των τσιγάρων περιέχει, επίσης, μικρή ποσότητα μολύβδου.<sup>[12]</sup>

Ο μόλυβδος μπορεί να εισχωρήσει στο (πόσιμο) νερό μέσω της διάβρωσης των σωλήνων. Αυτό είναι πιθανότερο να συμβεί όταν το νερό είναι ελαφρώς όξινο. Γι' αυτό τα δημόσια συστήματα κατεργασίας νερού απαιτείται τώρα να διαθέτουν ρυθμιστές του pH του νερού που εξυπηρετεί σκοπούς κατανάλωσης.<sup>[12]</sup>

Απ' ότι είναι γνωστό, ο μόλυβδος δεν εκπληρώνει καμία ουσιαστική λειτουργία στο ανθρώπινο σώμα, μπορεί μόνο να προκαλέσει βλάβη μετά από τη λήψη μέσω των τροφίμων, του αέρα ή του νερού.<sup>[12]</sup>

Παρά ταύτα, η τοξικότητα μολύβδου από τα τρόφιμα είναι πολύ σπάνια και σχεδόν πάντα προκαλείται εξαιτίας της περιβαλλοντικής ρύπανσης.<sup>[12]</sup>

### Μεταβολισμός μολύβδου

Ο μεταβολισμός του μολύβδου είναι πολύπλοκος και εξαρτάται από την ηλικία. Η απορρόφηση εξαρτάται από το μέγεθος των μορίων μολύβδου. Μόρια <1 μικρού απορροφούνται κατά 70% από τους πνεύμονες. Από το γαστρεντερικό σύστημα στα παιδιά η απορρόφηση είναι 40-70% και στους ενήλικες 10-20%. Η απορρόφηση αυξάνεται στις περιπτώσεις αναιμίας, χαμηλών επιπέδων στο αίμα σιδήρου, ασβεστίου, ψευδαργύρου και σε φαγητά με υψηλή οξύτητα. Όταν απορροφηθεί, διανέμεται πρώτα στο αίμα και μετά στους μαλακούς ιστούς όπως το συκώτι, οι νεφροί ο εγκέφαλος. Σε χρόνια έκθεση εναποτίθεται κατά 90% στα οστά και αποβάλλεται αργά κυρίως μέσω των ούρων. Είναι ενδιαφέρον το γεγονός ότι στα παιδιά μέχρι της ηλικίας των 2 ετών το 1/3 του απορροφηθέντος μολύβδου συγκρατείται (παραμένει) στο σώμα ενώ στους ενήλικες μόλις το 1%.<sup>[14]</sup>

### Όρια ασφάλειας

Τα όρια που αφορούν τον μόλυβδο στην ατμόσφαιρα βασίζονται στη συγκέντρωση του μολύβδου στο αίμα. Κρίσιμες επιδράσεις που πρέπει να ληφθούν υπόψη είναι οι εξής:

- Για ενήλικες: αύξηση της ελεύθερης πρωτοπορφυρίνης των ερυθρών αιμοσφαιρίων,
- Για παιδιά: γνωστική δυσλειτουργία. Εξασθένηση της ακοής και παρεμπόδιση του μεταβολισμού της βιταμίνης D

Τα φαινόμενα αυτά χαρακτηρίζονται ως προσωρινά. Προτείνεται για την αποφυγή όλων αυτών των συμπτωμάτων το όριο των 100 μg/Lt μολύβδου στο αίμα.<sup>[3]</sup>

### 2.2.2.1 Γενικές χημικές ιδιότητες των ενώσεων Pb <sup>[7]</sup>

#### Οξειδωτικές καταστάσεις

- Η μόνη σταθερή οξειδωτική κατάσταση του Pb σε υδατικά διαλύματα είναι η Pb(II).
- Επίσης υπάρχει και η οξειδωτική κατάσταση Pb(IV), που δεν παρέχει άλατα σταθερά σε υδατικά διαλύματα. Τυπική ένωση του Pb(IV) είναι το PbO<sub>2</sub> (ισχυρό οξειδωτικό αντιδραστήριο), όπως και ο Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>4</sub>, που μπορεί να διαλυθεί σε άνυδρο CH<sub>3</sub>COOH χωρίς να διασπαστεί και χρησιμοποιείται ως ισχυρό οξειδωτικό στην οργανική σύνθεση.

#### Διαλυτοποίηση του μετάλλου

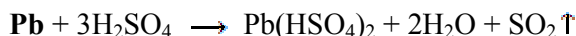
- Ο Pb προσβάλλεται από όλα τα οξέα, αλλά επειδή πολλά από τα άλατά του είναι δυσδιάλυτα στο νερό ή στην περίσσεια του οξέος, καλύπτεται από στρώμα αδιάλυτου άλατος που τον προστατεύει από περαιτέρω προσβολή. Ο Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> είναι διαλυτός στο νερό, αλλά επειδή είναι ένα από τα λιγότερο διαλυτά νιτρικά άλατα δεν διαλύεται σε πυκνό νιτρικό οξύ και για το λόγο αυτό ο Pb διαλύεται ευκολότερα σε αραιό HNO<sub>3</sub>:



- Το αραιό H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> προσβάλλει μόνο επιφανειακά το Pb, επειδή σχηματίζεται προστατευτικό στρώμα αδιάλυτου PbSO<sub>4</sub>:



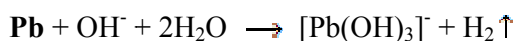
ενώ το πυκνό-θερμό H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> τον διαλύει επειδή σχηματίζεται το διαλυτό όξινο θειικό άλας:



- Το αραιό HCl δεν προσβάλλει το Pb, λόγω του δυσδιάλυτου PbCl<sub>2</sub>, ενώ το πυκνό-θερμό HCl διαλυτοποιεί τον Pb επειδή σχηματίζεται διαλυτό χλωρισύμπλοκο:



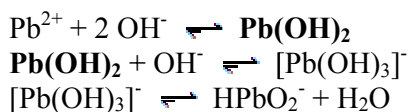
- Ο Pb διαλύεται και σε πυκνά διαλύματα ισχυρών βάσεων με έκλυση υδρογόνου σχηματίζοντας υδροξυσύμπλοκα, όπως [Pb(OH)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> και [Pb(OH)<sub>3</sub>], που βρίσκονται σε ισορροπία με αφυδατωμένες μορφές τους (μολυβδώδη ανιόντα):





### Σταθερότητα των διαλυμάτων του

- Τα ιόντα  $Pb^{2+}$  δεν υδρολύονται εύκολα και τα διαλύματά τους παραμένουν διαυγή κατά την αραιώση, ωστόσο είναι απαραίτητη η οξίνιση των διαλυμάτων τους για να περιοριστεί η έστω και σε μικρό βαθμό υδρόλυσή τους. Σε αλκαλικά διαλύματα σχηματίζεται δυσδιάλυτο  $Pb(OH)_2$ , το οποίο, ως επαμφοτερίζον υδροξείδιο, διαλύεται σε περίσσεια βάσης σχηματίζοντας υδροξυσύμπλοκα, που βρίσκονται σε ισορροπία αφυδατωμένες μορφές τους (μολυβδωδή ανιόντα).



### Σχηματισμός συμπλόκων ιόντων

- $Pb(II)$  δεν σχηματίζει σύμπλοκα με την  $NH_3$  και τα ιόντα  $CN^-$  (χαρακτηριστική διαφορά από τα  $Cu(II)$  και  $Cd(II)$ ), αντίθετα σχηματίζει αρκετά σταθερά σύμπλοκα με οξικά ιόντα,  $CH_3COO^-$ , όπως και με άλλα ανιόντα οργανικών οξέων (τρυγικών, κιτρικών, κ.λπ.), γεγονός που επιτρέπει τη διαλυτοποίηση δυσδιάλυτων αλάτων του, όπως του  $PbSO_4$ , με πυκνό διάλυμα  $CH_3COONH_4$ .



- Ο  $Pb(II)$  σχηματίζει σειρά σταθερών συμπλόκων με τα αλογονοϊόντα, π.χ.  $[PbX]^+$ ,  $[PbX_2]^0$ ,  $[PbX_3]^-$ ,  $[PbX_4]^{2-}$  (όπου X: Cl, Br, I).

### Ειδικά χαρακτηριστικά

- Χαρακτηριστική ιδιότητα του  $Pb(II)$  είναι το ότι παρέχει σχετικώς δυσδιάλυτα άλατα με αλογονοϊόντα, τα οποία όμως είναι ουσιαστικώς ευδιάλυτα σε θερμό ύδωρ. Το ότι παρέχει δυσδιάλυτο χλωριούχο άλας, τον κατατάσσει στην Ιη ομάδα κατιόντων μαζί με τον  $Ag(I)$  και τον  $Hg(I)$ . Ωστόσο, η διαλυτότητα του  $PbCl_2$  (σε 100 g ύδατος διαλύονται 0,7 και 3,3 g  $PbCl_2$  στους 0 και 100°C, αντίστοιχα) είναι πολύ μεγαλύτερη σε σχέση με εκείνη των  $AgCl_2$  και  $Hg_2Cl_2$ . Αποτέλεσμα της μερικής διαλυτότητας του  $PbCl_2$  είναι η **ατελής παραλαβή** του κατά τον διαχωρισμό των κατιόντων της Ιης ομάδας από τις υπόλοιπες ομάδες κατιόντων. Για τον λόγο αυτό ο  $Pb(II)$  εξετάζεται και στα κατιόντα της Ιης ομάδας, εφόσον κλάσμα του αναμένεται να βρεθεί με τα στοιχεία της ομάδας αυτής.
- Ιδιαίτερο χαρακτηριστικό του  $Pb(II)$  σε σχέση με τα κατιόντα της Ιης ομάδας, είναι ο σχηματισμός δυσδιάλυτου θειικού αλάτος, το οποίο είναι διαλυτό παρουσία περίσσειας οξικών ιόντων.

### Τυπικές αντιδράσεις $Pb^{2+}$

#### 1. Ιόντα $Cl^-$

$Pb^{2+} + 2Cl^- \rightleftharpoons PbCl_2$  / Με ιόντα  $Cl^-$  σχηματίζεται λευκό ίζημα από  $PbCl_2$ . Ο  $PbCl_2$  δεν είναι τόσο δυσδιάλυτος, όσο ο  $AgCl_2$  και ο  $Hg_2Cl_2$ . Σε 100 g ύδατος διαλύονται 0,7 και 3,3 g  $PbCl_2$  στους 0 και 100°C, αντίστοιχα. Ο  $PbCl_2$  σχηματίζεται σχετικά με βραδύ ρυθμό, η καθίζησή του με

$\text{Cl}^-$  δεν είναι ποτέ ποσοτική και για τον λόγο αυτό μέρος του  $\text{Pb}^{2+}$  περνάει και ανιχνεύεται μαζί με τα κατιόντα της ομάδας II.

$\text{PbCl}_2 + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons [\text{Pb}(\text{OH})_3]^- + 2\text{Cl}^-$  / Ο  $\text{PbCl}_2$ , όπως και άλλα δυσδιάλυτα άλατα του Pb, διαλύεται σε ισχυρώς αλκαλικά διαλύματα σχηματίζοντας ανιοντικά υδροξυσύμπλοκα.

$\text{PbCl}_2 + 4\text{CH}_3\text{COO}^- \rightleftharpoons [\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4]^{2-} + 2\text{Cl}^-$  / Επίσης διαλύεται σε πυκνά διαλύματα οξικών αλάτων (π.χ.  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ) σχηματίζοντας ανιοντικά οξικά σύμπλοκα.

$\text{PbCl}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightleftharpoons [\text{Pb}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-} + 2\text{Cl}^-$  / όπως επίσης και σε διαλύματα θειοθειικών ιόντων σχηματίζοντας ανιοντικά θειοθειικά σύμπλοκα.

$\text{PbCl}_2 + n\text{Cl}^- \rightleftharpoons [\text{PbCl}_{2+n}]^{n-}$  (n=1-2) / Ανάλογα με τον  $\text{AgCl}_2$ , παρουσία περίσσειας  $\text{Cl}^-$  σχηματίζει διαλυτά χλωρισύμπλοκα και για τον λόγο αυτό μεγάλη περίσσεια  $\text{Cl}^-$  δεν βοηθά στην πληρέστερη καθίζηση του  $\text{PbCl}_2$ , αντίθετα τον διαλυτοποιεί.

## 2. Ιόντα $\text{I}^-$

$\text{Pb}^{2+} + 2\text{I}^- \rightleftharpoons \text{PbI}_2$  / Με ιόντα  $\text{I}^-$  σχηματίζεται κίτρινο ίζημα  $\text{PbI}_2$ , επίσης διαλυτό σε θερμό ύδωρ από το οποίο επανακαθιζάνει κατά τη βραδεία ψύξη με τη μορφή όμορφων χρυσοχρωμων κρυστάλλων ("χρυσή βροχή").

$\text{PbI}_2 + n\text{I}^- \rightleftharpoons [\text{PbI}_{2+n}]^{n-}$  (n=1-2) / Ανάλογα με τον  $\text{PbCl}_2$ , με περίσσεια ιόντων  $\text{I}^-$  διαλύεται σχηματίζοντας διαλυτά ιωδισύμπλοκα. Μια ενδιαφέρουσα ιδιότητα του ιωδιούχου μολύβδου είναι ο θερμοχρωμισμός, δηλ. η αντιστρεπτή αλλαγή του χρώματος κατά τη θέρμανση. Έτσι, αν θερμάνουμε στερεό  $\text{PbI}_2$  σε δοκιμαστικό σωλήνα θα παρατηρήσουμε τις σταδιακές αλλαγές χρώματος που δείχνονται στην **Εικόνα 2.16**.



## 3. Ιόντα $\text{OH}^-$

$\text{Pb}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{OH})_2$  / Με διάλυμα ισχυρής βάσης καθιζάνει λευκό ίζημα  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ,

$\text{Pb}(\text{OH})_2 + \text{OH}^- \rightleftharpoons [\text{Pb}(\text{OH})_3]^-$  / το οποίο, ως τυπικό επαμφοτερίζον υδροξείδιο, διαλύεται σε περίσσεια  $\text{OH}^-$  σχηματίζοντας ανιοντικά υδροξυσύμπλοκα...

$[\text{Pb}(\text{OH})_3]^- \rightleftharpoons \text{HPbO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$  / που βρίσκονται σε ισορροπία με αφυδατωμένες μορφές τους (μολυβδωδή ιόντα).

## 4. Ιόντα $\text{S}^{2-}$

$\text{Pb}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightleftharpoons \text{PbS}$  / Με ιόντα  $\text{S}^{2-}$  σε ασθενώς όξινα, ουδέτερα ή αλκαλικά διαλύματα καθιζάνει μαύρο ίζημα  $\text{PbS}$ ,

$3\text{PbS} + 8\text{H}^+ + 2\text{NO}_3^- \rightleftharpoons 3\text{Pb}^{2+} + 2\text{NO}\uparrow + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{S}$  / το οποίο διαλύεται σε θερμό  $\text{HNO}_3$ , λόγω της παράλληλης οξειδωτικής δράσης του οξέος. Πρέπει να σημειωθεί ότι οι διαλυτοποιήσεις των θειούχων αλάτων σε θερμό  $\text{HNO}_3$  σπάνια παρέχουν διανυγρή διαλύματα και αυτό επειδή σχεδόν πάντοτε συνοδεύονται από σχηματισμό κolloειδούς θείου.

$\text{PbS} + 4\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{PbSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$  / Μαύρη κηλίδα  $\text{PbS}$  σχηματισμένη π.χ. με επίδραση  $\text{H}_2\text{S}$  σε διηθητικό χαρτί ποτισμένο με διάλυμα άλατος  $\text{Pb}^{2+}$ , αντιδρά με διάλυμα  $\text{H}_2\text{O}_2$  και αποχρωματίζεται παρέχοντας λευκό  $\text{PbSO}_4$  (μία από τις χαρακτηριστικές **σταγονοδοκιμασίες ανίχνευσης  $\text{H}_2\text{O}_2$** ).

### 5. Ιόντα $\text{SO}_4^{2-}$

$\text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{PbSO}_4$  / Με ιόντα  $\text{SO}_4^{2-}$  σχηματίζεται λευκό ίζημα  $\text{PbSO}_4$  (χαρακτηριστικό δυσδιάλυτο θειικό άλας), αδιάλυτο σε θερμό ύδωρ και αραιά οξέα.

$\text{PbSO}_4 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + \text{HSO}_4^-$  / ...διαλυτό όμως σε πυκνά ισχυρά οξέα.

$\text{PbSO}_4 + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons [\text{Pb}(\text{OH})_3]^- + \text{SO}_4^{2-}$  / Ο  $\text{PbSO}_4$  διαλύεται εύκολα και σε πυκνά διαλύματα ισχυρών βάσεων με σχηματισμό υδροξυσυμπλόκων / μολυβδωδών ανιόντων,

$\text{PbSO}_4 + 4\text{CH}_3\text{COO}^- \rightleftharpoons [\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4]^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$  / όπως επίσης και σε διάλυμα οξικών ιόντων (ή ιόντων άλλων οργανικών οξέων, π.χ. τρυγικού οξέος) σχηματίζοντας ανιοντικά οξικά σύμπλοκα.

### 6. Ιόντα $\text{CrO}_4^{2-}$

$\text{Pb}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{PbCrO}_4$  / Με ιόντα  $\text{CrO}_4^{2-}$  σχηματίζεται κίτρινο ίζημα  $\text{PbCrO}_4$ ,

$2\text{PbCrO}_4 + \text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Pb}^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$  / διαλυτό σε ισχυρώς όξινα διαλύματα. Το διάλυμα αποκτά το πορτοκαλόχρωμο χρώμα των διχρωμικών ιόντων ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ).

$\text{PbCrO}_4 + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons [\text{Pb}(\text{OH})_3]^- + \text{CrO}_4^{2-}$  / Επίσης διαλύεται και σε διαλύματα βάσεων με σχηματισμό υδροξυσυμπλόκων / μολυβδωτών ιόντων. Στην περίπτωση αυτή το διάλυμα αποκτά το κίτρινο χρώμα των χρωμικών ιόντων ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ).

### 7. Ιόντα $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

$\text{Pb}^{2+} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{PbS}_2\text{O}_3$  / Με ιόντα  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  αρχικά σχηματίζεται λευκό ίζημα  $\text{PbS}_2\text{O}_3$ ,  
 $\text{PbS}_2\text{O}_3 + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightleftharpoons [\text{Pb}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$  / το οποίο διαλύεται σε περίσσεια ιόντων  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  παρέχοντας ανιοντικό σύμπλοκο.

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3**

### **ΑΝΘΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΜΙΚΡΟΟΡΓΑΝΙΣΜΩΝ ΣΕ ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ**

#### **3.1 Γενικά**

Πολλά από τα βαρέα μέταλλα όπως προαναφέρθηκε και στα προηγούμενα κεφάλαια είναι τοξικά για τα βιολογικά μόρια. Παρόλα αυτά, η τοξικότητά τους δεν είναι δεδομένη. Η τοξικότητα επηρεάζεται άμεσα από την χημική μορφή που βρίσκονται και τις συνθήκες που επικρατούν στο περιβάλλον.

Οι περιβαλλοντικές συνθήκες που μπορούν να επηρεάσουν την τοξικότητα των βαρέων μετάλλων είναι :

- Η δέσμευση βαρέων μετάλλων σε συστατικά του περιβάλλοντος
- Το pH
- Η αλληλεπίδραση ιόντων

#### Δέσμευση βαρέων μετάλλων σε περιβαλλοντικά συστατικά

Ένας από τους πιο σημαντικούς παράγοντες, ο οποίος καθορίζει την βιοδιαθεσιμότητα ενός μετάλλου σε ένα σύστημα, είναι δέσμευσή του σε άλλα περιβαλλοντικά συστατικά. Αν ένα μέταλλο δεσμευθεί σε κάποιο συστατικό, μπορεί να μειωθεί ή και να εξαφανιστεί πλήρως η τοξικότητά του.

Στα εδάφη, τα μέταλλα μπορούν να δεσμευθούν από οργανικές ενώσεις, όπως τα είναι τα χουμικά και τα φουλβικά οξέα και οι πρωτεΐνες. Για να δούμε πόσο σημαντική είναι αυτή η παράμετρος αρκεί να σκεφτούμε πως σε μερικές περιπτώσεις η διαθεσιμότητα των μετάλλων, λόγω της δέσμευσής τους από χουμικά οξέα, είναι τόσο περιορισμένη που μπορεί να καταστείλει την ανάπτυξη των φυτών που μεγαλώνουν σε τέτοια εδάφη.<sup>[36]</sup>

Τα μόρια αργίλου μπορούν και αυτά να δεσμεύσουν μεταλλικά κατιόντα. Κάποια μέταλλα μπορούν να εισαχθούν στο κρυσταλλικό πλέγμα και να γίνουν μη βιοδιαθέσιμα.<sup>[45-46]</sup> Πειράματα τα οποία έγιναν με το κάδμιο, έχουν δείξει πως τα μεταλλεύματα αργίλου, όπως ο μοντοριλονίτης και ο καολινίτης, προστάτευσαν ορισμένα βακτήρια, ακτινοβακτήρια και θερμοφίλους μύκητες από τα τοξικά αποτελέσματα του καδμίου. Αυτή η προστασία συσχετίζεται με την ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (Cation Exchange Capacity) των πετρωμάτων και όσο μεγαλύτερη είναι η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων τόσο μεγαλύτερη ποσότητα καδμίου προσροφήθηκε.<sup>[47-48]</sup>

Σε υδατικά περιβάλλοντα μερικά μέταλλα όπως ο ψευδάργυρος και ο χαλκός μπορούν να απομακρυνθούν με την μορφή οργανικών ιζημάτων και κατ' αυτό τον τρόπο να μειωθεί η συγκέντρωσή τους στο διάλυμα. Λόγω αυτού του μηχανισμού σε πολλά υδάτινα οικοσυστήματα φαίνεται να μειώνονται η τοξικότητα των βαρέων μετάλλων απέναντι σε κάποιους μικροοργανισμούς.<sup>[49]</sup>

Σε ορισμένα ρυπασμένα οικοσυστήματα, μέταλλα όπως ο υδράργυρος μπορούν να δεσμευτούν από το πετρέλαιο αφήνοντας οργανισμούς ευαίσθητους σε αυτά να αναπτυχθούν.

Μόρια τα οποία μπορούν να δημιουργήσουν χηλικές ενώσεις με μέταλλα, όπως για παράδειγμα η κυστεΐνη και το EDTA, παίζουν σημαντικό ρόλο στην τοξικότητα των βαρέων μετάλλων, όταν υπάρχουν μέσα στο θρεπτικό μέσο των μικροβίων.

Αν και στις περισσότερες περιπτώσεις τα βαρέα μέταλλα κατά την δέσμευσή τους σε άλλα περιβαλλοντικά συστατικά μειώνουν την τοξικότητά τους σε κάποιες περιπτώσεις τα μεταλλικά σύμπλοκα είναι πιο τοξικά από τα ίδια τα μέταλλα.

## pH

Το pH σε ένα περιβάλλον παίζει σημαντικό ρόλο στην βιοδιαθεσιμότητα άρα και στην τοξικότητα των βαρέων μετάλλων. Σε γενικές γραμμές τα όξινα pH ευνοούν την ύπαρξη ελεύθερων μεταλλικών κατιόντων ενώ σε αλκαλικά περιβάλλοντα τα κατιόντα βρίσκονται υπό την μορφή δυσδιάλυτων οξειδίων ή υδροξειδίων.

## Αλληλεπίδραση ιόντων

Η τοξικότητα των βαρέων μετάλλων μπορεί να μειωθεί αισθητά από την παρουσία άλλων ιόντων. Κατιόντα όπως του μαγνησίου και του ασβεστίου μπορούν συχνά να μειώσουν τις αρνητικές επιπτώσεις των βαρέων μετάλλων λόγω της αλληλεπίδρασής τους με αυτά. Πειράματα έδειξαν πως τα τοξικά αποτελέσματα του νικελίου, του καδμίου, του κοβαλτίου, του μαγγανίου και του ψευδαργύρου στο βακτήριο *Escherichia coli* μειώνονται όταν το βακτήριο αναπτύσσεται σε περιβάλλον με υψηλή συγκέντρωση μαγνησίου. Τα ανιόντα μπορούν να μειώσουν την τοξικότητα μέσω της δημιουργίας ιζήματος. Φωσφορικά, δισανθρακικά, ανθρακικά και θειοθειικά ανιόντα μπορούν να δημιουργήσουν ιζήματα με τα βαρέα μέταλλα. Η προσθήκη τέτοιων ανιόντων στο θρεπτικό μέσο συχνά μειώνει την τοξικότητα. Παρόλα αυτά, κάποιες φορές η ύπαρξη και άλλων ιόντων στο θρεπτικό μέσο μπορεί να αυξήσει τα τοξικά αποτελέσματα των βαρέων μετάλλων. Στην περίπτωση της άλγης *Chlorella vulgaris* ενώ το μείγμα φθορίου και χαλκού έχει τοξικά αποτελέσματα παρατηρήθηκε ότι χωριστά τα ιόντα έχουν μικρή επίδραση.

## **3.2 Μικροβιακοί μηχανισμοί αντοχής και απομάκρυνσης**

Οι μικροοργανισμοί οι οποίοι αναπτύχθηκαν στην γη, από την αρχή της ζωής μέχρι σήμερα, συνυπάρχουν με τα βαρέα μέταλλα. Λόγω αυτού πολλοί μικροοργανισμοί έχουν αναπτύξει αντοχή σε κάποια βαρέα μέταλλα. Αν θέλαμε να τα κατηγοριοποιήσουμε θα βλέπαμε πως οι μηχανισμοί αντοχής χωρίζονται σε δύο κατηγορίες : 1) την εξωκυτταρική αντοχή, η οποία περιορίζει στην ουσία την βιοδιαθεσιμότητα των βαρέων μετάλλων, αποτρέποντας τα να εισαχθούν μέσα στο κύτταρο και 2) την ενδοκυτταρική αντοχή η οποία αναφέρεται στους μηχανισμούς που έχουν αναπτύξει τα κύτταρα ώστε να αποτρέψουν την δηλητηρίασή τους από τα βαρέα μέταλλα που έχουν καταφέρει να εισαχθούν στο κύτταρο τους. Παρακάτω εξηγούνται οι μηχανισμοί αντοχής και απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων από τους μικροοργανισμούς.

### **3.2.1 Εξωκυτταρικοί μηχανισμοί αντοχής και απομάκρυνσης**

#### **3.2.1.1 Παραγωγή H<sub>2</sub>S**

Η παραγωγή H<sub>2</sub>S συχνά έχει σαν αποτέλεσμα την απομάκρυνση των περισσότερων βαρέων μετάλλων από κάποιο υδατικό περιβάλλον. Τα περισσότερα βαρέα μέταλλα σχηματίζουν ένα δυσδιάλυτο άλας με το -S, και έτσι οι μικροοργανισμοί που παράγουν H<sub>2</sub>S εμφανίζουν αντοχή σε κάποια βαρέα μέταλλα. Τα ανθεκτικά στελέχη του *Sacharomyces cerevisiae* παράγουν περισσότερο H<sub>2</sub>S από τα μη ανθεκτικά <sup>[50]</sup>. Επίσης έχει παρατηρηθεί πως σε μερικές περιπτώσεις μικροοργανισμοί που παράγουν H<sub>2</sub>S έχουν την δυνατότητα να προστατεύσουν ευαίσθητους οργανισμούς από τα τοξικές συνέπειες των βαρέων μετάλλων.

### 3.2.1.2 Παραγωγή Οργανικών ενώσεων

Σε μερικές περιπτώσεις κάποιοι μικροοργανισμοί είναι σε θέση να παράγουν οργανικά μόρια, τα οποία αντιδρούν με τα βαρέα μέταλλα καθιστώντας τα λιγότερο βιοδιαθέσιμα. Για παράδειγμα πολλές ζύμες και μύκητες μπορούν να παράγουν κιτρικό οξύ, το οποίο δεσμεύει τον χαλκό προστατεύοντας με αυτό τον τρόπο τους μικροοργανισμούς από το να δηλητηριαστούν από τον χαλκό <sup>[51]</sup>.

### 3.2.1.3 Βιοσυσσώρευση

Οι μικροοργανισμοί έχουν μηχανισμούς, οι οποίοι μπορούν να εισάγουν και να συσσωρεύσουν κάποια βαρέα μέταλλα, τα οποία τις περισσότερες φορές είναι απαραίτητα για την επιβίωση του οργανισμού. Παρόλα αυτά οι μηχανισμοί αυτοί συνεχίζουν να λειτουργούν ακόμα και όταν η συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων είναι μεγαλύτερη από την επιθυμητή. Αυτός ο μηχανισμός έχει ταυτόχρονα σαν αποτέλεσμα να μειωθεί η συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων στο περιβάλλον αφήνοντας τους πιο ευαίσθητους οργανισμούς να επιβιώσουν.

Φαίνεται πως υπάρχουν δύο τρόποι λήψης βαρέων μετάλλων από τους μικροοργανισμούς. Ο πρώτος περιλαμβάνει την μη εξαρτώμενη λήψη από τον μεταβολισμό. Ενώ ο δεύτερος περιλαμβάνει ενδοκυτταρική λήψη εξαρτώμενη από τον μεταβολισμό.

Ο πρώτος είναι και πιο σημαντικός μιας και η συσσώρευση των μετάλλων πραγματοποιείται και από τους νεκρούς και από τους ζωντανούς μικροοργανισμούς. Στην πραγματικότητα, έχει παρατηρηθεί πως η πρόσθεση περισσότερων νεκρών βακτηρίων σε ένα περιβάλλον το οποίο είχε ρυπανθεί με χαλκό είχε σαν αποτέλεσμα την μείωση της τοξικότητας του χαλκού <sup>[52]</sup>. Αν και αυτοί οι μικροοργανισμοί πού μπορούν να εκτελέσουν αυτή την λειτουργία, μπορούν να βοηθήσουν τους πιο ευαίσθητους μικροοργανισμούς να επιβιώσουν σε περιβάλλοντα που διαφορετικά δεν θα μπορούσαν, είναι πολύ επικίνδυνοι σε περίπτωση που αποτελέσουν τροφή για κάποιον άλλο οργανισμό.

## 3.2.2 Ενδοκυτταρικοί μηχανισμοί αντοχής και απομάκρυνσης

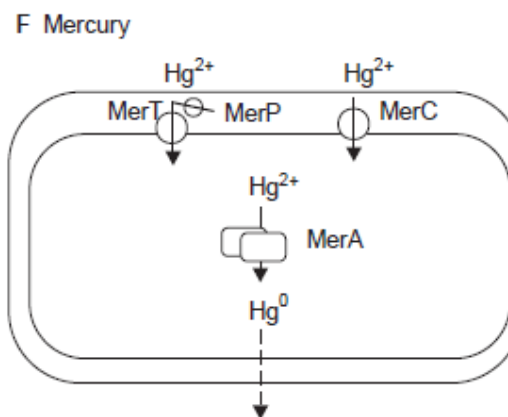
Από την στιγμή που τα βαρέα μέταλλα εισαχθούν στο κύτταρο, και λόγω του ότι τα βαρέα μέταλλα δεν μπορούν να διασπαστούν σε απλούστερες ενώσεις, όπως οι οργανικές τοξικές ενώσεις, υπάρχουν τρεις πιθανοί μηχανισμοί αντοχής. Πρώτον, η συσσώρευση του μετάλλου μπορεί να μειωθεί μέσω μιας ενεργής εξαγωγής από τα κύτταρα. Δεύτερον, τα κατιόντα μπορούν να μετατραπούν σε σύνθετες ενώσεις αν αντιδράσουν με μόρια που περιέχουν θείο. Και τρίτον, σε κάποια ιόντα μπορεί να μειωθεί ο βαθμός οξειδωσης. Σε πολλές περιπτώσεις η αντοχή των μικροοργανισμών στα βαρέα μέταλλα και η ομοιόστασι προέρχεται από έναν συνδυασμό αυτών των βασικών μηχανισμών <sup>[53]</sup>.

## 3.3 Μηχανισμός αντοχής μικροοργανισμών στον υδράργυρο και στις οργανικές του ενώσεις

Ο υδράργυρος είναι το πιο τοξικό από όλα τα στοιχεία που δοκιμάστηκαν στο *E. Coli* <sup>[54]</sup>. Παρόλα αυτά υπάρχει μεγάλη πιθανότητα να συναντήσουμε μικροοργανισμούς ανθεκτικούς στον υδράργυρο. Λόγω αυτού ο μηχανισμός αντοχής των μικροοργανισμών στον υδράργυρο είναι ο πρώτος που μελετήθηκε και ακόμα ο πιο καλά κατανοητός. Ο υδράργυρος κατά την είσοδο του στο κύτταρο ανάλογα με την μορφή του έχει δύο διαφορετικές διαδρομές να ακολουθήσει. Εάν βρίσκεται σε ιονική μορφή  $Hg^{2+}$  αρχικά δεσμεύεται στην πρωτεΐνη MerP, η οποία βρίσκεται στο



περίπλασμα του κυττάρου. Έπειτα με την βοήθεια των πρωτεϊνών MerT, MerC ή MerF οδηγείται στην πρωτεΐνη MerA, όπου εκεί μειώνεται ο αριθμός οξειδώσεως του  $Hg^{2+}$  και μετατρέπεται σε  $Hg^0$ . Στην συνέχεια ο υδράργυρος αποβάλλεται από το κύτταρο μέσω της εξάτμισης. Εάν ο υδράργυρος βρίσκεται σε οργανική μορφή τότε κατά την είσοδό του δεσμεύεται στην πρωτεΐνη MerB όπου διαχωρίζεται από το οργανικό μέρος του μορίου και στην συνέχεια ο  $Hg^{2+}$  οδηγείται στην πρωτεΐνη MerA όπου, όπως προαναφέρθηκε, μειώνεται σε  $Hg^0$  και αποβάλλεται μέσω της εξάτμισης [54].



### 3.4 Μηχανισμός αντοχής μικροοργανισμών στον μόλυβδο

Η μικροβιακή αντοχή στον μόλυβδο ήταν γνωστή αρκετό καιρό λόγω του ότι κάποια βακτήρια αναπτύσσονται σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις  $Pb^{2+}$  από ότι άλλα. Παρόλα αυτά είναι ακόμα ασαφές το εάν υπάρχει ένας ενιαίος μηχανισμός αντοχής στον μόλυβδο ή υπάρχουν διαφορετικοί μηχανισμοί αντοχής στα διαφορετικά είδη μικροοργανισμών.

Πρόσφατα, τα γονίδια τα οποία ευθύνονται για την αντοχή στον μόλυβδο ενός συγκεκριμένου βακτηρίου (*Rastonia Metallidurans* και στέλεχος CH34) αναπαράχθηκαν και αποκωδικοποιήθηκαν. Τα γονίδια τα οποία ευθύνονται για την αντοχή του στον μόλυβδο είναι έξι: pbrT (Membrane uptake permease) pbrR (MerR-like regulator) pbrA (P-Type ATPase) pbrB (outer membrane lipoprotein) pbrC (peptidase) και pbrD (intercellular metal binding motif). Η πρωτεΐνη pbrT φαίνεται να πραγματοποιεί την λήψη του  $Pb^{2+}$ , το ερώτημα που προκύπτει είναι γιατί ένα βακτήριο χρειάζεται να λαμβάνει ένα τοξικό ιόν όπως ο  $Pb^{2+}$ . Παρόλα αυτά τα κύτταρα που έχουν αναπτύξει τον μηχανισμό αντοχής *PBR* βιοσυσσωρεύουν 3-4 φορές περισσότερο μόλυβδο σε σχέση με τα κύτταρα που δεν έχουν αναπτύξει αυτό τον μηχανισμό αντοχής. Σε γενικές γραμμές ο μηχανισμός *PBR* είναι ένας μηχανισμός όπου ο μόλυβδος εξάγεται ενεργά από το κύτταρο. Σε αντίθεση με τον μηχανισμό *PBR* του *R. Metallidurans*, βρέθηκαν επίσης ιζήματα φωσφορικού μολύβδου μέσα στο κύτταρο του *Saccharomyces aureus*, τα οποία δείχνουν έναν διαφορετικό μηχανισμό αντιμετώπισης της τοξικότητας του μολύβδου [54].

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

### ΑΕΡΟΜΕΤΑΦΕΡΟΜΕΝΑ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΚΑΙ ΑΕΡΟΜΕΤΑΦΕΡΟΜΕΝΟΙ ΜΙΚΡΟΟΡΓΑΝΙΣΜΟΙ

#### 4.2 Γενικά

Σε αυτό το κεφάλαιο αναλύονται η φύση των αιωρούμενων σωματιδίων, η εμφάνιση και ο ρόλος τους όταν βρίσκονται στην ατμόσφαιρα καθώς και οι διάφορες διεργασίες που υφίστανται στο περιβάλλον.

Ως αιωρούμενα σωματίδια ( Suspended Particulate Matter , SPM ) χαρακτηρίζουμε κάθε σώμα, στερεό ή υγρό, εκτός του ύδατος, που βρίσκεται σε διασπορά και έχει διάμετρο μεγαλύτερη από 0,0002 μm και μικρότερη από 500 μm περίπου.<sup>[25]</sup>

Τα σωματίδια είναι συνδυασμοί πολλών μορίων, μερικές φορές παρομοίων άλλες φορές διαφορετικών μεταξύ τους. Περιλαμβάνουν ιόντα, συμπλέγματα μορίων, κρυστάλλους πάγου, σκόνη, σωματίδια καπνού, σταγόνες βροχής, γύρης κ.ά.. Το μέγεθος και η σύστασή τους μπορεί να μεταβληθεί στον αέρα με αρκετές διαφορετικές διαδικασίες. Μερικά από αυτά τα σωματίδια λειτουργούν σαν πυρήνες, στους οποίους συμπυκνώνονται ατμοί. Μερικά σωματίδια αντιδρούν χημικά με αέρια της ατμόσφαιρας ή ατμούς και σχηματίζουν διάφορες συνθέσεις.<sup>[2]</sup>

Κάποια σωματίδια είναι αρκετά μεγάλα ή σκουρόχρωμα, ώστε καθίστανται ορατά όπως ο καπνός, ενώ άλλα είναι τόσο μικρά που δύναται να ανιχνευθούν μόνο με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο.<sup>[25]</sup>

Όταν δυο σωματίδια συγκρούονται στον αέρα, τείνουν να συγκολληθούν εξαιτίας ελκτικών δυνάμεων δημιουργώντας έτσι σταδιακά όλο και μεγαλύτερα συσσωματώματα. Όσο μεγαλύτερο γίνεται το σωματίδιο, τόσο μεγαλώνει το βάρος του κι επομένως οι πιθανότητες του για βαρυτική εναπόθεση στο έδαφος αυξάνονται. Η διαδικασία κατά την οποία ένα σωματίδιο της ατμόσφαιρας επικάθεται στη Γη λέγεται εναπόθεση. Η διεργασία κατά την οποία η σωματιδιακή ύλη παρασύρεται από τις νιφάδες του χιονιού, τη βροχή, το χαλάζι, ή την ομίχλη, είναι συνηθισμένη μορφή συσσωμάτωσης και εναπόθεσης (υγρή εναπόθεση). Μερικά σωματίδια εγκαταλείπουν τον αέρα κατόπιν συγκρούσεως, και επακόλουθης συγκράτησης, σε στερεές επιφάνειες, όπως των φυτών και του εδάφους. Η ύπαρξη σωματιδίων ύλης στην ατμόσφαιρα είναι ένα δυναμικό φαινόμενο με συνεχείς εκτινάξεις από πηγές μικροσωματιδίων, δημιουργία συσσωματωμάτων στον αέρα από συμπύκνωση ατμών επάνω τους ή χημικές αντιδράσεις μεταξύ αυτών με αέρια και ατμούς, και απομάκρυνσης τους από τον αέρα με συσσωματώσεις, ξηρές ή υγρές εναποθέσεις και συγκρούσεις.<sup>[2]</sup>

Εξαιτίας της συστηματικής αυτοκάθαρσης της ατμόσφαιρας από την σωματιδιακή ύλη μέσω των μηχανισμών εναπόθεσης (ξηρής και υγρής) που αναφέραμε, μπορούμε να υποθέσουμε ότι τα επίπεδα σωματιδιακής ύλης σε απομακρυσμένα σημεία (π.χ. στην "μέση" της θάλασσας, στους πόλους ή στις βουνοκορφές), πλησιάζουν αυτές που θεωρούμε ιδανικές, μη-ρυπασμένου αέρα, συγκεντρώσεις.<sup>[2]</sup>

#### 4.1.1 Πηγές εκπομπής αιωρούμενων σωματιδίων

Οι πηγές των αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα μπορεί να είναι αποτέλεσμα φυσικών και ανθρωπογενών ενεργειών. Επίσης τα αιωρούμενα σωματίδια μπορούν να χωριστούν σε πρωτογενή και δευτερογενή σωματίδια.

Πρωτογενή σωματίδια:<sup>[26]</sup>

➤ Ως φυσικές πηγές εκπομπής των πρωτογενών σωματιδίων, θεωρούνται:

- οι ηφαιστειακές δράσεις
- η διάβρωση του εδάφους
- οι φυσικές πυρκαγιές



Εικ. 4.1 Αιωρούμενα σωματίδια  
στην ατμόσφαιρα<sup>[26]</sup>

- οι θάλασσες, ωκεανοί
- **Ως ανθρωπογενείς πηγές εκπομπής, θεωρούνται:**
  - η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας
  - η βιομηχανία (τσιμεντοβιομηχανίες, μεταλλουργίες, βιομηχανία λιπασμάτων κ.ά.)
  - η οικιακή θέρμανση
  - η κυκλοφορία των αυτοκινήτων
  - η καύση σκουπιδιών
  - η γεωργία
- **Επίσης πηγές εκπομπής πρωτογενών αιωρούμενων σωματιδίων, θεωρούνται:**
  - τα υπολείμματα φυτών (τεμάχια φύλλων, κ.λπ.)
  - μικροβιακά μόρια (βακτήρια, μύκητες, ιοί, άλγη, γύρη, σπόροι, κ.λπ.)

#### Δευτερογενή σωματίδια:<sup>[26]</sup>

- **Θεικά άλατα**  
Σχηματίζονται από χημικές αντιδράσεις πρόδρομων αερίων, όπως SO<sub>2</sub> από ανθρωπογενείς πηγές και ηφαίστεια, (CH<sub>3</sub>)S από βιογενής πηγές, κ.ά..
- **Νιτρικά άλατα**  
Σχηματίζονται από χημικές αντιδράσεις πρόδρομων αερίων NO<sub>x</sub> & NH<sub>3</sub>.
- **Δευτερογενή οργανικά αεροζόλ**  
Σχηματίζονται από τη φωτοχημική οξείδωση πτητικών οργανικών ενώσεων

Ορισμένα σωματίδια διαφεύγουν απευθείας από τις πηγές τους, όπως οι καπνοδόχοι και τα αυτοκίνητα. Σε άλλες πάλι περιπτώσεις, αέρια όπως CO, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, και VOC αντιδρούν με διάφορες ενώσεις του αέρα και δημιουργούν έτσι τα λεπτόκοκκα σωματίδια.<sup>[25]</sup>

### 4.1.2 Ιδιότητες των αιωρούμενων σωματιδίων

Η σωματιδιακή ύλη μετρείται σε ξηρή βάση. Υπάρχουν διάφορες ενδιαφέρουσες μετρήσεις σωματιδίων ύλης. Αυτές περιλαμβάνουν:

- μέγεθος (διάμετρος, d)

(Το μέγεθος κυμαίνεται από μια διάμετρο 0,0002 m (περίπου το μέγεθος ενός μικρού μορίου) ως 500 m. Το μέγεθος έχει μεγάλη σημασία γιατί συνδέεται με την ταχύτητα κατακρήμνισης. Τα μικρότερα σωματίδια μένουν σε αιώρηση στην ατμόσφαιρα μερικούς μήνες, ενώ τα μεγαλύτερα μερικά δευτερόλεπτα μόνο. Οποσδήποτε υπάρχουν και άλλοι, ατμοσφαιρικοί κυρίως, παράγοντες που καθορίζουν τον χρόνο που θα παραμείνουν τα σωματίδια μιας ουσίας σε αιώρηση. Ενδεικτικά μπορούν να αναφερθούν οι ακόλουθες τιμές: σωματίδιο d = 0.1 m καθιζάνει με ταχύτητα  $8 * 10^{-5}$  cm/sec ενώ d = 1.000 m με ταχύτητα 390 cm/sec. Δηλαδή, όταν η διάμετρος αυξάνει κατά 10.000 φορές η ταχύτητα καθιζήσεως αυξάνει κατά 4 εκατομμύρια φορές.)<sup>[4]</sup>

- σχήμα σωματιδίου

(Τα υγρά σταγονίδια και μερικά σωματίδια που σχηματίζονται μέσω της συμπύκνωσης ατμών είναι ελλειψοειδή – σφαιρικά, τα σωματίδια που σχηματίζονται μέσω της θραύσης έχουν ακανόνιστο σχήμα και κάποια κρυσταλλικά σωματίδια, όπως τα σωματίδια του κυβικού θαλασσινού αλατιού, παρουσιάζουν κανονικά γεωμετρικά σχήματα. Στη θεωρητική περιγραφή των ιδιοτήτων των σωματιδίων, το σφαιρικό σχήμα συνήθως θεωρείται αληθές. Στην εφαρμογή αυτών των θεωριών στα μη σφαιρικά σωματίδια χρησιμοποιούνται παράγοντες διόρθωσης ή ισοδύναμες αεροδυναμικές διαμέτροι για να εκτιμηθούν οι ιδιότητές τους. Η ισοδύναμη αεροδυναμική διάμετρος είναι η διάμετρος ενός μη σφαιρικού σωματιδίου, εάν

1. ήταν σφαιρικό σωματίδιο
2. είχε πυκνότητα ίση με 1 g/cm<sup>3</sup>
3. είχε την ίδια ταχύτητα πτώσης με το εξεταζόμενο σωματίδιο)<sup>[29]</sup>

- ικανότητα συγκρατήσεως άλλων ουσιών – εμβαδόν επιφανείας

(Η ικανότητα αυτή είναι συνάρτηση του εμβαδού της επιφάνειας των σωματιδίων. Όταν ένα μόριο μιας ουσίας συγκρουστεί με ένα σωματίδιο τότε μπορεί να συμβεί η απλή απόκρουση ή το σωματίδιο να συγκρατήσει το μόριο. Η συγκράτηση μπορεί να οφείλεται σε προσρόφηση, απορρόφηση ή χημική αντίδραση. Ο τρόπος συγκράτησης έχει σημασία γιατί καθορίζει κατά μεγάλο μέρος τη φύση των επιδράσεων που έχουν τα σωματίδια επί της υγείας του ανθρώπου.)<sup>141</sup>

- οπτικά γνωρίσματα

(Τα σωματίδια με  $d$  μικρότερη των  $0,1 \mu\text{m}$  είναι τόσο μικρά ώστε να επηρεάζουν το φως όπως τα μόρια, π.χ. να το διαχέουν. Σωματίδια  $d$  πάνω από  $1 \mu\text{m}$  αναχαιτίζουν ή διαχέουν το φως σχεδόν ανάλογα με το μέγεθός τους. Οι οπτικές ιδιότητες των σωματιδίων έχουν σημασία σε μελέτες των επιπτώσεών τους στην ηλιακή ακτινοβολία και στην ορατότητα.)<sup>141</sup>

- χημική σύσταση

(Ένα ατμοσφαιρικό αιωρούμενο σωματίδιο μπορεί να περιέχει χημικές ενώσεις ποικίλων προελεύσεων, οι οποίες ενδέχεται να έχουν σχηματιστεί από την μίξη διαφορετικών αερίων χημικών συστατικών ή από τη συσσωμάτωση ανόμοιων σωματιδίων. Τα ατμοσφαιρικά αιωρούμενα σωματίδια είναι, κατά συνέπεια, μια μίξη από άλλα μίγματα. Βρίσκονται στην ατμόσφαιρα σε στερεή, υγρή μορφή ή σε μια ενδιάμεση κατάσταση, όπου ένας στέρεος πυρήνας περιβάλλεται από υγρό περιβλήμα. Περιέχουν ανόργανα ιόντα, ενώσεις μετάλλων, στοιχειακό άνθρακα, οργανικές ενώσεις και ανόργανες χημικές ενώσεις από το έδαφος. Στα τελευταία συγκαταλέγονται οξείδια όπως  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{FeO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  και  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Κάποια σωματίδια είναι υγροσκοπικά και εμπεριέχουν δεσμό σωματιδίων με  $\text{H}_2\text{O}$ . Επίσης τα οργανικά σωματίδια αποτελούνται από εκατοντάδες (ή και χιλιάδες) ενώσεις, με αποτέλεσμα η μελέτη τους να καθίσταται ιδιαίτερα περίπλοκη.)<sup>1301</sup>

- πυκνότητα

(η πυκνότητα ενός σωματιδίου περιγράφει τη μάζα ανα μονάδα όγκου του σωματιδίου. Η πυκνότητα των σταγονιδίων ή των σωματιδίων από συνθλιμμένο υλικό, θα είναι η ίδια με το μητρικό υλικό. Τα συσσωρευμένα σωματίδια ποικίλης προέλευσης, συμπεριλαμβανομένων κάποιων σωματιδίων καπνού και αναθυμιάσεων, έχουν πυκνότητες μικρότερες από το μητρικό υλικό τους, λόγω του κενού διαστήματος στη συσσωρευμένη δομή τους.)<sup>1291</sup>

- μέτρηση της συγκέντρωσης των σωματιδίων ανά μονάδα όγκου του αέρα ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

(Οι συγκεντρώσεις σωματιδίων εκφράζονται συνήθως σε  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  αέρα. Ως αντιπροσωπευτικές συγκεντρώσεις αναφέρονται οι ακόλουθες τιμές: ύπαιθρος 10, περιφέρεια οικισμών 60, οικισμοί 60-220 και περιοχές με βαριά ρύπανση σωματιδίων ως  $2.000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Πρέπει να σημειωθεί ότι οι αστικές περιοχές των ξηρών και ημίξηρων περιοχών αναμένεται να έχουν στην ατμόσφαιρά τους περισσότερα σωματίδια από ότι οι αστικές περιοχές των χωρών με υγρό κλίμα.)<sup>141</sup>

- μέτρηση του βάρους αλλά και του αριθμού των σωματιδίων σε συγκεκριμένα μεγέθη ακτίνας (κατανομή μεγεθών) ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ),

Μερικά σωματίδια στον αέρα είναι τόσο μικρά που δεν μπορούμε να τα δούμε με οπτικό μικροσκόπιο. Το βάρος τους είναι τόσο μικρό που η παρουσία τους ανακαλύπτεται έμμεσα. Το βάρος  $w$  (σε g) ενός σφαιρικού σωματιδίου είναι:

$$w = (4/3) \pi r^3 \rho$$

όπου  $\rho$  η πυκνότητα ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) και  $r$  η ακτίνα του σωματιδίου (cm).<sup>121</sup>

#### 4.1.3 Χρόνος παραμονής των σωματιδίων στην ατμόσφαιρα<sup>1271</sup>

Από τον ορισμό της ταχύτητας κατακρήμνισης ( $u = dx / dt$ ) μπορούμε εύκολα να καταλάβουμε ότι ο χρόνος παραμονής ενός σωματιδίου στην ατμόσφαιρα είναι περίπου αντιστρόφως ανάλογος με την τελική ταχύτητα κατακρήμνισης του. Από το νόμο του Stokes όπως αυτός εκφράστηκε από τη σχέση  $u = g * d^2 * \rho_{\text{part}} / 18 \eta$ , μπορούμε εύκολα να καταλάβουμε ότι ο χρόνος παραμονής ενός σωματιδίου στην ατμόσφαιρα μεταβάλλεται αντιστρόφως ανάλογα με το τετράγωνο της διαμέτρου του. Στην πραγματικότητα, ο χρόνος

παραμονής των αερολυμάτων στην ατμόσφαιρα δεν εξαρτάται μόνο από το μέγεθος των σωματιδίων.

Θα πρέπει να σκεφθούμε ότι ο χρόνος παραμονής των σωματιδίων στην ατμόσφαιρα εξαρτάται και από άλλες παραμέτρους, όπως η κατακόρυφη κατανομή των υδρατμών στην ατμόσφαιρα και η κατακόρυφη κατανομή άλλων συστατικών του ατμοσφαιρικού αέρα, τα οποία είναι χημικά δραστικά και επηρεάζουν την εξέλιξη της σύστασης και του μεγέθους των ατμοσφαιρικών σωματιδίων.

Επειδή είναι σπάνιο τα ατμοσφαιρικά σωματίδια να παρουσιάζουν ομοιομορφία ως προς το μέγεθος τους, σε κάθε πρόβλημα μελέτης τους, θα πρέπει να προσδιορίζεται η συνάρτηση κατανομής του μελετώμενου πληθυσμού των σωματιδίων ως προς το μέγεθος τους.

Όπως αναφέρθηκε η αεροδυναμική διάμετρος ενός σωματιδίου είναι αυτή που αντιστοιχεί σε σφαιρικό σωματίδιο μοναδιαίας πυκνότητας, του οποίου η τελική ταχύτητα κατακρήμνισης έχει την ίδια τιμή με αυτή της ταχύτητας του πραγματικού σωματιδίου. Παρατηρούμε ότι για μικρά σωματίδια με αεροδυναμική διάμετρο, η οποία κυμαίνεται μεταξύ 0,01 και 1  $\mu\text{m}$ , ο χρόνος παραμονής τους είναι περίπου ίσος με μία εβδομάδα στην κατώτερη ατμόσφαιρα και φθάνει τα δύο χρόνια στη στρατόσφαιρα. Τα σωματίδια μπορούν να μεταφέρονται μέσω της ατμόσφαιρας σε μεγάλες αποστάσεις από τις πηγές εκπομπής τους. Για το λόγο αυτό, μπορούν να επηρεάζουν τους βιογεωχημικούς κύκλους των στοιχείων στη φύση.

## 4.2 Διαχωρισμός των αιωρούμενων σωματιδίων [25]

Τα αιωρούμενα σωματίδια δεν είναι ένας ενιαίος ρύπος, αλλά μάλλον είναι ένα μίγμα πολλών ρύπων. Μέτρο της προσροφητικής ικανότητας των σωματιδίων αποτελεί η ειδική επιφάνειά τους, η οποία αυξάνει όσο μειώνεται η διάμετρος των σωματιδίων. Αυτό συγκλίνει και με τις τελευταία δημοσιευμένες έρευνες, σύμφωνα με τις οποίες τα πιο επικίνδυνα για την ανθρώπινη υγεία σωματίδια είναι αυτά με την μικρότερη διάμετρο.

Αρχικά, οι μετρήσεις αιωρούμενων σωματιδίων αναφέρονταν στα ολικά αιωρούμενα σωματίδια (*Total Suspended Particulates, TSP*), δίχως να γίνεται διαφοροποίηση αυτών ανάλογα με το μέγεθός τους. Η προσέγγιση αυτή ωστόσο, εξελίχθηκε με την ανάπτυξη της τεχνολογίας και την ανακάλυψη των διαφορετικών επιπτώσεων των σωματιδίων ανάλογα με τη διάμετρό τους.

Πίνακας 4.1 Ταξινόμηση αιωρούμενων σωματιδίων με βάση το μέγεθος<sup>[26]</sup>

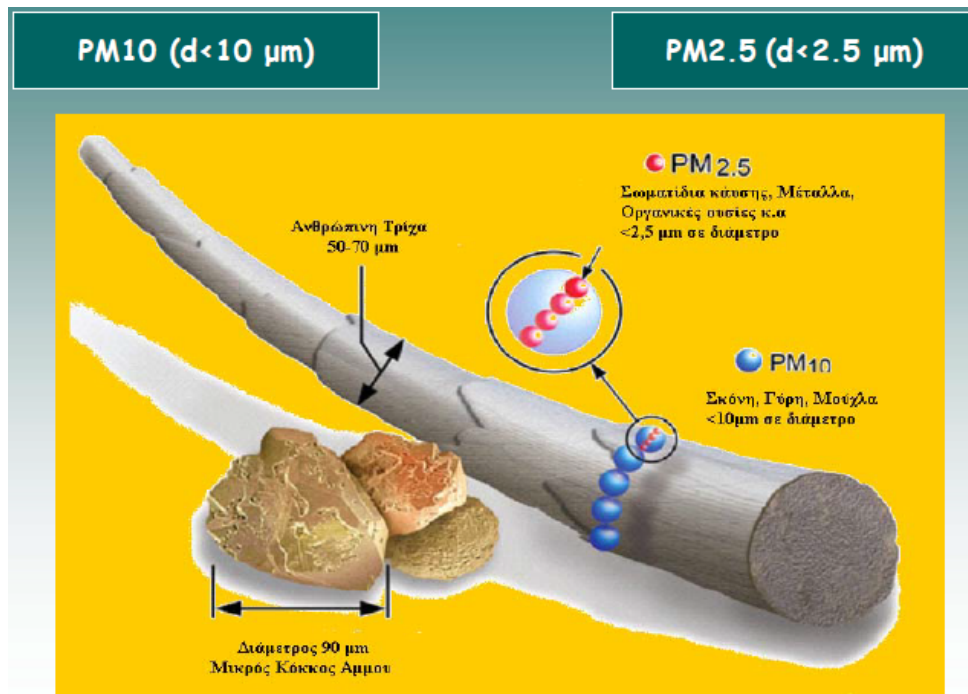
| Κατηγορία                                    | Διάμετρος                  |
|--|----------------------------|
| Ολικά αιωρούμενα σωματίδια (TSP)             | $d < 50 \mu\text{m}$       |
| Εσπνεύσιμα σωματίδια ( $PM_{10}$ )           | $d < 10 \mu\text{m}$       |
| Μεγάλα σωματίδια                             | $2,5 < d < 10 \mu\text{m}$ |
| Μικρά ή αναπνεύσιμα σωματίδια ( $PM_{2,5}$ ) | $d < 2,5 \mu\text{m}$      |
| Υπέρλεπτα σωματίδια ( $PM_{1,0}$ )           | $d < 0,1 \mu\text{m}$      |
| Νανოსωματίδια                                | $d < 0,01 \mu\text{m}$     |

Το πρωταρχικό μέτρο TSP αντικαταστάθηκε με το  $PM_{10}$ , το οποίο αναφέρεται μόνο σε αιωρούμενα σωματίδια διαμέτρου 10  $\mu\text{m}$  ή και μικρότερης ( $< 10 \mu\text{m}$ ). Μελέτες που αφορούν στην μεταφορά και τον μετασχηματισμό των αιωρούμενων σωματιδίων προτείνουν τον ακόλουθο διαχωρισμό: Αιωρούμενα σωματίδια διαμέτρου μεταξύ 2,5 – 10,0  $\mu\text{m}$ , χαρακτηρίζονται ως *χονδρόκοκκα σωματίδια*,  $PM_{2,5-10}$  ("coarse" particles). Τα χονδρόκοκκα σωματίδια έχουν διάφορες πηγές προέλευσης, όπως από τη σκόνη μεταφερόμενη με τον άνεμο, από οχήματα τα οποία κινούνται σε δρόμους, από μηχανήματα βιομηχανιών συμπιέσεως, λιωσίματος και τροχισμού διαφόρων υλικών, αλέσματος, κ.ά.. Σχηματίζονται υπό την επίδραση, κυρίως, μηχανικών δυνάμεων, όπως η τριβή και η σύνθλιψη. Σωματίδια σκόνης ή χόματος προέρχονται από την κίνηση του ανέμου, ή από άλλες μηχανικές δράσεις της περιοχής. Γύρη και σπόρια απαντώνται ως μέρη των χονδρόκοκκων σωματιδίων, και κυριαρχούν ιδιαίτερος υλικά γεωλογικής προελεύσεως. Τα  $PM_{10}$  επομένως, αποτελούνται κυρίως από λεπτομερώς διαχωρισμένη ανόργανη ύλη-ορυκτά, όπως *Οξείδια του Αργιλίου, Πυρίτιο, Σίδηρο και Κάλιο*.

Αιωρούμενα σωματίδια διαμέτρου μικρότερης των 2,5  $\mu\text{m}$  αναφέρονται ως *λεπτόκοκκα σωματίδια*,  $PM_{2,5}$  ("fine" particles). Ως μέτρο σύγκρισης, μπορεί να αναφερθεί πως μία ανθρώπινη τρίχα έχει διάμετρο



περίπου 70  $\mu\text{m}$ , όπως φαίνεται στην **εικόνα 4.2** . Αποδίδονται στα σχηματιζόμενα από την αέρια φάση σωματίδια, με διαδοχικές συσσωρεύσεις, συμπύκνωση, μεταφορά ή καύση, και αρχικά έχουν διάμετρο περίπου 0,05  $\mu\text{m}$ . Αναφέρονται ως πολύ λεπτόκοκκα σωματίδια ( *ultra fine* ) ή πυρήνες σωματιδίων ( *nuclei mode* ή *very fine nuclei* ). Τα σωματίδια αυτά έχουν την τάση να συσσωρευτούν περαιτέρω, σχηματίζοντας τα χαρακτηριζόμενα ως συσσωρευμένα σωματίδια (accumulation mode), διαμέτρου γύρω στα 0,5  $\mu\text{m}$  και τα οποία είναι σχετικά σταθερά στον αέρα. Τα πολύ λεπτόκοκκα σωματίδια τα οποία συνενώνονται, υπό φυσιολογικές βεβαίως ατμοσφαιρικές συνθήκες, προς συσσωρευμένα, δεν μπορούν να φτάσουν σε μέγεθος χονδροκόκκων σωματιδίων.



**Εικ. 4.2** Νομοθετημένα κλάσματα αιωρούμενων σωματιδίων<sup>[26]</sup>

Τα  $\text{PM}_{2.5}$  προκύπτουν από πολλές, διαφορετικές πηγές, όπως από τα καυσαέρια των αυτοκινήτων, από διάφορες βιομηχανικές εγκαταστάσεις, από εργοστάσια παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, καθώς επίσης και από οικιακές εστίες φωτιάς, τζάκια, φούρνους κ.ά., κι έτσι η σύστασή τους ποικίλλει. Δημιουργούνται επίσης από αέρια πυρανάφλεξης, τα οποία μετατρέπονται με χημικό τρόπο σε σωματίδια. Λόγω της προελεύσεώς τους από αέρια, αποτελούνται από ανόργανα ιόντα όπως: Θειϊκά ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), Νιτρικά ( $\text{NO}_3^-$ ), Αμμωνία ( $\text{NH}_3$ ), Άνθρακα (C, όπως προκύπτει από την καύση), οργανικά αερολύματα, μέταλλα, και γενικότερα άλλα προϊόντα καύσεως.

Ωστόσο, η *EPA* ( *Environmental Protection Agency* ) δίνει μία νέα διάσταση και επικεντρώνεται πλέον, σε ακόμη μικρότερα σωματίδια, τα οποία διεισδύουν βαθύτερα στους πνεύμονες και προκαλούν πλήθος συμπτωμάτων. Αυτά ονομάζονται ως υπέρλεπτα σωματίδια με διάμετρο ( $\text{PM}_{1.0}$   $\mu\text{m}$ )<sup>[26]</sup>. Οι μέχρι τώρα έρευνες δείχνουν ότι σωματίδια αυτής της τάξης μεγέθους < 2.5  $\mu\text{m}$  αποτελούνται από ποικίλες ποσότητες Θειϊκών ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) και Νιτρικών ( $\text{NO}_3^-$ ) ιόντων, ιόντων Αμμωνίου ( $\text{NH}_4^+$ ), Άνθρακα, Οργανικών ενώσεων του Άνθρακα, Ύδατος, καθώς και μικρών ποσοτήτων χρώματος, σκόνης, ενώσεων του Μολύβδου (Pb) και ίχνη άλλων. Το είδος, αυτού του μεγέθους των σωματιδίων, προέρχεται κυρίως από την ανθρώπινη δραστηριότητα. Τα σωματίδια με διάμετρο μικρότερη από 0,1  $\mu\text{m}$  είναι πολύ μικρά συγκρινόμενα με το μήκος κύματος του ορατού φάσματος και συμπεριφέρονται όπως τα άλλα μόρια, π.χ. σκεδάζουν το φως. Σωματίδια με διάμετρο μεγαλύτερη του 1  $\mu\text{m}$  είναι πολύ μεγάλα σε σύγκριση με το μήκος κύματος του ορατού φάσματος, κι εμφανίζουν παρόμοια συμπεριφορά με τα μικροσκοπικά αντικείμενα, δηλαδή διαχέουν ή διακόπτουν το φως. Αποτέλεσμα αυτής της ιδιότητας είναι η ελάττωση της ορατότητας καθώς και της ηλιακής ακτινοβολίας που φθάνει στη γη.



Οι επιδράσεις των αιωρούμενων σωματιδίων είναι σημαντικές και ποικιλόμορφες σε όλους τους τομείς του περιβάλλοντος, ενώ ειδικότερα στην υγεία εξαρτώνται από τη διάμετρό τους, τη χημική τους σύσταση καθώς και από την ύπαρξη άλλων ρύπων, με τους οποίους δρουν συνεργατικά.

#### 4.2.1 Οι επιπτώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων στην υγεία αφορούν κυρίως το αναπνευστικό σύστημα <sup>[27]</sup>

Ένας ενήλικας αναπνέει περίπου 10.000 λίτρα αέρα κάθε μέρα. Άρα, η ποιότητα του ατμοσφαιρικού αέρα που αναπνέουμε διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην υγεία και στη ποιότητα της ζωής. Παγκοσμίως, η ατμοσφαιρική ρύπανση θεωρείται υπεύθυνη για μεγάλο αριθμό θανάτων, αλλά και ασθενειών του αναπνευστικού/καρδιαγγειακού συστήματος. Σήμερα, η ατμοσφαιρική ρύπανση στις πόλεις μας διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην υγεία και την ποιότητα ζωής των ανθρώπων, ειδικά για αυτούς που ζουν στα αστικά κέντρα.

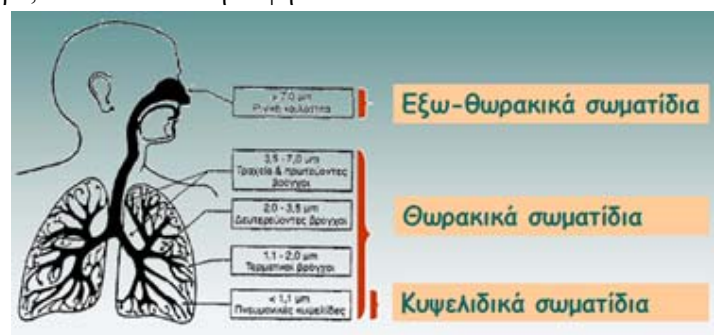
Η ικανότητα του αναπνευστικού συστήματος να προστατεύεται από τη σωματιδιακή ύλη καθορίζεται κυρίως από το μέγεθος των σωματιδίων. Όσον πιο μικρά είναι τα σωματίδια, τόσο πιο πολύ αυξάνει η πιθανότητα εισχώρησης τους στην αναπνευστική περιοχή των πνευμόνων, όπου εναποτίθενται κυρίως στις κυψελίδες των πνευμόνων και με την πάροδο του χρόνου επιφέρουν σοβαρές βλάβες στην υγεία των ανθρώπων.

Στην **Εικόνα 4.3**, παρουσιάζεται μια πρόβλεψη της απόθεσης των σωματιδίων διαφόρων μεγεθών στα διάφορα μέρη του αναπνευστικού συστήματος. Κάθε μια από τις σκιαζόμενες περιοχές δείχνει το εύρος της απόθεσης για μια δεδομένη (αεροδυναμική) διάμετρο σωματιδίων. Παρατηρούμε στην εικόνα ότι στη ρινοφαρυγγική κοιλότητα αντιστοιχούν σωματίδια μεγάλης διαμέτρου. Αντίθετα, το μέγιστο της απόθεσης στους πνεύμονες αντιστοιχεί στις μικρές διαμέτρους. Τέλος, η καμπύλη που αντιστοιχεί στην τραχεία και στους βρόγχους καλύπτει ευρύ φάσμα διαμέτρων με σχετικά χαμηλά ποσοστά απόθεσης. Το μέγεθος των σωματιδίων είναι σημαντικό, καθώς αυτό είναι που καθορίζει το σημείο της αναπνευστικής οδού όπου θα εναποτεθεί το σωματίδιο, καθώς και το πόσο γρήγορα και με ποιο τρόπο θα απομακρυνθεί. Ωστόσο, δεν είναι μονάχα το πλήθος των σωματιδίων σε ένα συγκεκριμένο εύρος διαμέτρου που είναι σημαντικό, αλλά και η χημική σύσταση του αερολύματος. Η χημική σύσταση είναι εκείνη που καθορίζει κατά κύριο λόγο το πως θα αντιδράσει ένα ανθρώπινο όργανο ή σημείο όταν έρθει σε επαφή με τα σωματίδια. Είναι γνωστό ότι πολλά σωματίδια λειτουργούν ως μεταφορείς άλλων σωματιδίων ή αερίων χημικών ουσιών τα οποία απορροφώνται ή προσροφώνται στο αρχικό σωματίδιο. Αυτά τα μεταφερόμενα χημικά είδη μπορούν να προκαλέσουν διάφορα προβλήματα υγείας.

Τα λεπτά σωματίδια, πέρα από τις συνέπειες που μπορούν να προκαλέσουν στην αναπνευστική λειτουργία, μπορούν λόγω του μεγέθους τους να διανύσουν σχετικά σύντομα μεγάλες αποστάσεις καθώς και να εισχωρήσουν στο εσωτερικό των κτιρίων συμβάλλοντας έτσι στην ρύπανση των εσωτερικών χώρων, που αποτελεί ένα ακόμη σημαντικό πεδίο έρευνας τα τελευταία χρόνια. Επιπλέον, χημικές μετατροπές μπορούν να δημιουργήσουν ή να εμπλουτίσουν τα αερολύματα της ατμόσφαιρας με ουσίες ικανές να προκαλέσουν μεταλλάξεις ή/και καρκινογενέσεις.

Ιδιαίτερα επιβλαβερικό είναι για την ατμόσφαιρα του σπιτιού το κάπνισμα. Μείγμα επικίνδυνων αερίων σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις, που απειλούν άμεσα την υγεία μας, κατέγραψαν επιστήμονες σε έρευνα σε 50 κατοικίες στο Κερατσίνι, τον Πειραιά, τη Νίκαια, την Καλλιθέα, το Χαλάνδρι, τα Πατήσια, του Ζωγράφου, την Καισαριανή, το Καματερό, το Μενίδι και τη Ραφήνα.

Από τις μετρήσεις των επιστημόνων της Ομάδας Κτιριακού Περιβάλλοντος του Τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Αθηνών προκύπτει ότι ρύποι όπως οι πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs) και τα αιωρούμενα σωματίδια (PM<sub>10</sub> και PM<sub>2,5</sub>) εμφανίζονται σε συγκεντρώσεις που ξεπερνούν κατά πολύ τα ανώτατα επιτρεπτά όρια και τα πρότυπα που ορίζει ο ευρωπαϊκός κανονισμός για την ποιότητα του αέρα στους εσωτερικούς χώρους.



Δείσδυση στο αναπνευστικό σύστημα <sup>[26]</sup>

Πρόκειται για ρύπους που έχουν πολύ σοβαρές επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία. Ιδιαίτερα τα αιωρούμενα σωματίδια  $PM_{10}$  και  $PM_{2,5}$ , τα οποία προέρχονται από το εξωτερικό περιβάλλον, από τον καπνό του τσιγάρου, τις εγκαταστάσεις κεντρικής θέρμανσης και όσες συσκευές έχουν ανοιχτές εστίες φωτιάς, χαρακτηρίζονται συχνά «φονιάδες».

Ευθύνονται για την εμφάνιση άσθματος, αναπνευστικών και πνευμονικών προβλημάτων, ενώ λόγω της πολύ μικρής διάστασής τους (10 ή 2,5  $\mu m$ ) δεν φιλτράρονται από τους πνεύμονες. Σύμφωνα με τις μετρήσεις, στα 21 από τα 50 σπίτια, η συγκέντρωση σωματιδίων  $PM_{2,5}$  ξεπερνά το όριο των 65 μικρογραμμάρια ανά κυβικό μέτρο ( $\mu g/m^3$ ), ενώ σε ορισμένες περιπτώσεις οι συγκεντρώσεις είναι διπλάσιες. Ακόμη χειρότερη είναι η εικόνα για τα  $PM_{10}$ : Στα 47 από τα 50 σπίτια, δηλαδή σε ποσοστό 94%, η παρατηρούμενη συγκέντρωση υπερβαίνει το ημερήσιο όριο που έχει θεσπίσει η Ευρωπαϊκή Ένωση και είναι τα 50  $\mu g/m^3$ . Δεν είναι λίγα, δε, τα σπίτια όπου οι συγκεντρώσεις των  $PM_{10}$  φτάνουν ή ξεπερνούν τιμές όπως τα 400 ή 500  $\mu g/m^3$ .

Ως προς το τι προκαλεί τη ρύπανση του περιβάλλοντος ακόμα και μέσα στα σπίτια μας, οι επιστήμονες την αποδίδουν στη μεγάλη συγκέντρωση των ρύπων αυτών στο εξωτερικό περιβάλλον, στον κακό αερισμό, στο κάπνισμα, στο τηγάνισμα και στη χρήση ακατάλληλων θερμαντικών μέσων, με χειρότερο τη σόμπα πετρελαίου. Σε ότι αφορά τις πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs), η συντριπτική πλειονότητα των μετρήσεων σε όλες τις περιοχές, με εξαίρεση τη Νίκαια, υπερβαίνουν κατά 70% το όριο των 0,05 ppm (μέρη ανά εκατομμύριο), το οποίο συνδέεται με ένα αίσθημα δυσφορίας.

### 4.3 Αερομεταφερόμενοι μικροοργανισμοί

Υπάρχει επίσης μια άλλη κατηγορία αερομεταφερόμενων σωματιδίων, αυτή των αερομεταφερόμενων μικροοργανισμών ή αλλιώς ονομαζόμενων βιοαεροζόλ.

Σύμφωνα με το Αμερικάνικο Συνέδριο των Κυβερνητικών Βιομηχανικών Υγιεινολόγων ACGIH (American Conference of Governmental Industrial Hygienist), ως βιοαεροζόλ ορίζονται όλα τα αερομεταφερόμενα σωματίδια, τα μεγάλα μόρια ή οι πτητικές ενώσεις που περιέχουν ζωή ή ζώντες οργανισμούς ή απελευθερώθηκαν από ζώντες οργανισμούς.<sup>[30]</sup>

Μερικά παραδείγματα βιοαεροζόλ μπορεί να είναι αερομεταφερόμενοι ιοί, βακτήρια, μύκητες, γύρη ανθέων, τμήματα από μικροβιακά κύτταρα ή έντομα, προϊόντα μεταβολισμού διαφόρων ζώντων οργανισμών (π.χ. μυκητοξίνες, βακτηριακές ενδοτοξίνες, περιττώματα εντόμων) κ.ά.. Θεωρείται ότι κάθε κυβικό μέτρο εσωτερικού ή υπαίθριου αέρα μπορεί να περιέχει χιλιάδες ή ακόμα και εκατομμύρια μικροοργανισμούς και βιολογικά μόρια.<sup>[30]</sup>

Τα βιοαεροζόλ είναι ευρέως διαδεδομένα στη φύση και μπορούν να τροποποιηθούν από τις ανθρώπινες δραστηριότητες. Όλοι οι ζώντες οργανισμοί εκτίθενται επανειλημμένως και για μεγάλο χρονικό διάστημα, σε μια μεγάλη ποικιλία τέτοιων βιογενών σωματιδίων.<sup>[31]</sup>

#### 4.3.1 Πηγές εκπομπής των βιοαεροζόλ

Τα βιοαεροζόλ μπορεί να προέλθουν από οποιαδήποτε φυσική ή ανθρωπογενή δραστηριότητα και κάθε πηγή μπορεί να προκαλέσει μια μοναδική συνάθροιση βιοαεροζόλ.<sup>[30]</sup> Παράδειγμα αυτών είναι η μικροβιακή αποσύνθεση των οργανικών υλικών σε όλες τις διαδικασίες που πραγματοποιούνται στη φύση.<sup>[31]</sup>

Κάποιες ενδεχόμενες δραστηριότητες που σχετίζονται με τις πηγές εκπομπής των βιοαεροζόλ μπορεί να είναι:<sup>[31]</sup>

➤ **δραστηριότητες διαχείρισης και τελικής διάθεσης απορριμμάτων και αποβλήτων:**

- βιολογική επεξεργασία των απορριμμάτων
- υγειονομική ταφή απορριμμάτων
- μονάδες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων

➤ **γεωργία και κτηνοτροφία:**

- φυτική και ζωική παραγωγή

- παραγωγή τροφίμων
- άλλες δραστηριότητες:
  - επεξεργασία χαρτιού και ξύλου
  - εγκαταστάσεις δενδροκομίας
  - εγκαταστάσεις ψύξης

Η συγκέντρωση των βιοαεροζόλ μπορεί να κυμαίνεται από χαμηλά σχετικά επίπεδα ( $\leq 10^2$  CFU/m<sup>3</sup>) π.χ. σε καθαρά δωμάτια ή χειρουργεία νοσοκομείων έως πολύ υψηλά ( $10^5$  έως  $10^{10}$  CFU/m<sup>3</sup>) σε μερικές βιομηχανικές και γεωργικές δραστηριότητες. Στον **Πίνακα 4.2** που ακολουθεί, αναφέρονται μερικά παραδείγματα πηγών εκπομπής βιοαεροζόλ καθώς και οι συγκεντρώσεις τους στις διαφορετικές πηγές.<sup>[30]</sup>

**Πίνακας 4.2** Συγκεντρώσεις βιοαεροζόλ σε διαφορετικά περιβάλλοντα<sup>[58]</sup>

| Κατηγορία                          | Δραστηριότητα                           | Βακτήρια (CFU/m <sup>3</sup> ) | Μύκητες (CFU/m <sup>3</sup> ) |
|------------------------------------|---|--------------------------------|-------------------------------|
| <b>Γεωργία</b>                     | Κτηνοτροφία                             | $10^3 - 10^5$                  | $10^2 - 10^8$                 |
|                                    | Κομποστοποίηση                          | $10^3 - 10^6$                  | $10^2 - 10^7$                 |
|                                    | Συγκομιδή                               | $10^2 - 10^3$                  | $10^3 - 10^9$                 |
|                                    | Αποθήκευση                              | $10 - 10^3$                    | $10^2 - 10^7$                 |
| <b>Κλιματισμός</b>                 | Θέρμανση, Εξαερισμός & Air Conditioning | $10 - 10^4$                    | $10 - 10^3$                   |
| <b>Εσωτερικοί χώροι</b>            | Τοίχοι                                  | $10 - 10^3$                    | $10 - 10^4$                   |
|                                    | Χαλιά                                   | $10^3 - 10^6$                  | $10^2 - 10^5$                 |
|                                    | Φυτά                                    | $10 - 10^4$                    | $10^2 - 10^5$                 |
|                                    | Δωμάτιο εργασίας                        | $10 - 10^2$                    | $10 - 10^2$                   |
| <b>Βιομηχανία</b>                  | Τροφίμων                                | $10 - 10^3$                    | $10^2 - 10^4$                 |
|                                    | Κατασκευών                              | $10^2 - 10^6$                  | $10^2 - 10^6$                 |
| <b>Επεξεργασία υγρών αποβλήτων</b> | Δεξαμενές αερισμού                      | $10^2 - 10^3$                  | $10 - 10^2$                   |
|                                    | Ενεργός ιλύς                            | $10^2 - 10^6$                  | $10 - 10^3$                   |

Αυτές οι συγκεντρώσεις είναι προσεγγιστικές και όχι απαραίτητα αντιπροσωπευτικές λόγω της συνεχόμενης μεταβολής τους. Η συγκέντρωση των ζώντων βακτηρίων και μυκήτων ανά κυβικό μέτρο αέρα δίνεται σε αριθμό σχηματιζόμενων αποικιών (CFU – Colony Forming Unit per m<sup>3</sup>).<sup>[30]</sup>

#### 4.3.2 Μέγεθος βιοαεροζόλ και μέγεθος μικροοργανισμών<sup>[30]</sup>

Το μέγεθος των βιοαεροζόλ ποικίλει και η διάμετρός τους κυμαίνεται συνήθως από 0,5 έως 30 μm<sup>[57]</sup> (ή κατά άλλους ερευνητές κατά 0,01 έως 100 μm). Βιοαεροζόλ, τα οποία είναι μεγαλύτερα από 30 μm, αιωρούνται στην ατμόσφαιρα για μικρότερες χρονικές περιόδους σε σχέση με τα μικρότερα και κάποια στιγμή εναποτίθενται.

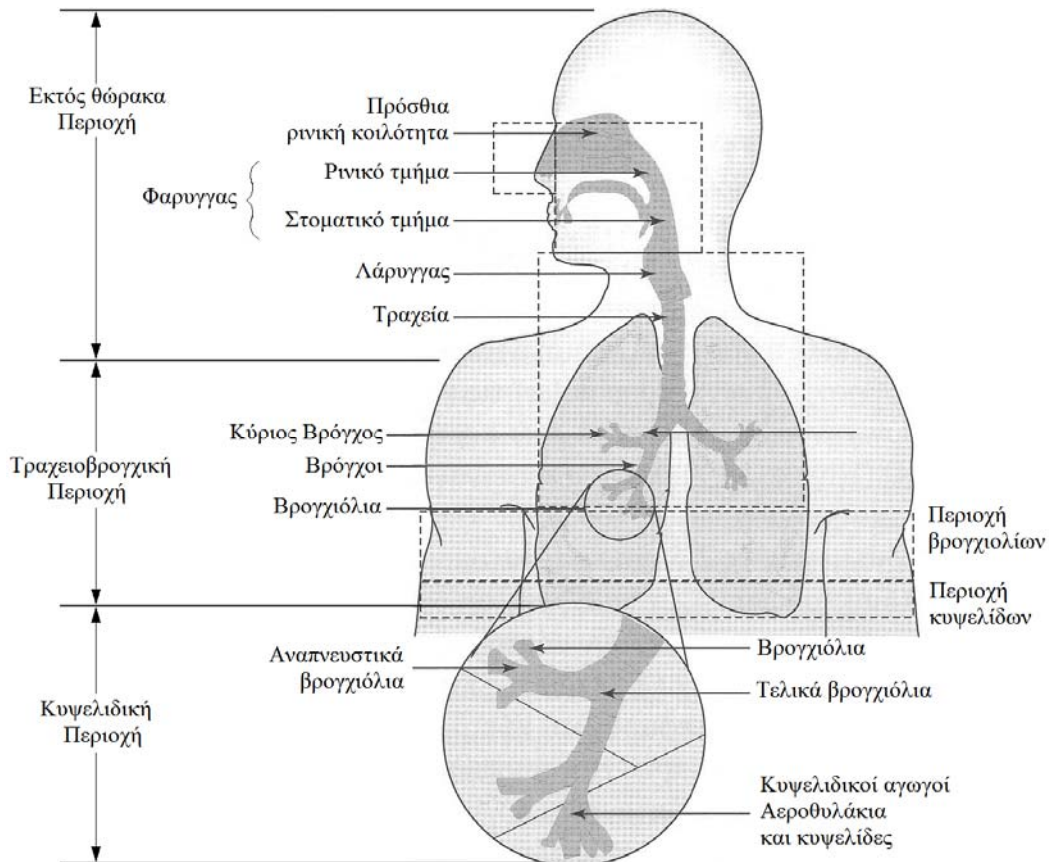
Το μέγεθος των βιοαεροζόλ καθώς και το μέγεθος των κυττάρων των μικροοργανισμών που υπάρχουν σε αυτά είναι ένας σημαντικός παράγοντας στον καθορισμό των κινδύνων που συνδέονται με μικροβιακές μολύνσεις και αερομεταφερόμενες ασθένειες.

Το μέγεθος των τριών κατηγοριών μικροοργανισμών (ακύτταροι, προκαρυωτικοί και ευκαρυωτικοί οργανισμοί) που υπάρχουν, κυμαίνεται από 0,025 έως 40 μm, όπως φαίνεται και στον **Πίνακα 4.3**.

**Πίνακας 4.3** Μέγεθος μικροοργανισμών σε μm<sup>[30]</sup>

| Κατηγορία     | Μικροοργανισμός           | Μέγεθος κυττάρων (μm) |
|---------------|---------------------------|-----------------------|
| Ακύτταροι     | Ιοί (ακύτταρες οντότητες) | 0,025 – 0,25          |
| Προκαρυωτικοί | Βακτήρια                  | 0,25 – 2              |
| Ευκαρυωτικοί  | Μύκητες, φύκη, πρωτόζωα   | 1 – 40                |

Οι κύριοι τρόποι ανθρώπινης έκθεσης σε αερομεταφερόμενους μικροοργανισμούς είναι μέσω της αναπνοής, της κατάποσης ή μέσω της επαφής με το δέρμα, αν και η αναπνοή είναι ο επικρατέστερος. Ένας άνθρωπος εισπνέει κατά μέσο όρο  $10 \text{ m}^3$  αέρα περίπου την μέρα <sup>[59]</sup>. Στην **Εικόνα 4.5** διακρίνεται η δυνατότητα διείσδυσης βιοαεροζόλ διαφορετικών μεγεθών μέσα στο αναπνευστικό σύστημα του ανθρώπου. Όπως φαίνεται, όσο μικρότερο είναι ένα σωματίδιο, τόσο μεγαλύτερος είναι και ο κίνδυνος για την υγεία που περικλείει λόγω του ότι διεισδύει βαθύτερα. Τα μικρότερα σωματίδια παγιδεύονται μέσα στον ιστό των πνευμόνων και δεν αποβάλλονται εύκολα. Βιοαεροζόλ που αποτελούνται από αποσπασμένα τμήματα των κυττάρων διάφορων οργανισμών μπορούν να εμπεριέχουν μεγαλύτερους κινδύνους για την υγεία λόγω του ότι είναι πολύ μικρότερα από το μητρικό κύτταρο και διεισδύουν βαθύτερα στο αναπνευστικό σύστημα (**Εικόνα 4.5**).<sup>[30]</sup>



**Εικ. 4.5** Ανατομία του αναπνευστικού συστήματος (ICRP, 1994) <sup>[30]</sup>

Κατά την ανθρώπινη εκπνοή απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα σταγονίδια διαμέτρου από  $0,3$  έως  $8 \mu\text{m}$ , εκ των οποίων τα περισσότερα είναι μικρότερα από  $2 \mu\text{m}$ . Επίσης βιοαεροζόλ με διάμετρο μικρότερη από  $5 \mu\text{m}$  απελευθερώνονται κατά την ομιλία και σε διάφορες άλλες δραστηριότητες του ανθρώπου, όπως π.χ. κατά το φτέρνισμα, φύσημα, σφύριγμα, τραγούδι ή σκούπισμα της μύτης <sup>[60-61]</sup>. Αυτού του τύπου τα βιοαεροζόλ μπορούν να μεταφερθούν μέσω της εισπνοής στους πνεύμονες ή μέσω της κατάποσης στον φάρυγγα άλλων ανθρώπων. Ερευνητές έχουν καταμετρήσει κατά το βήξιμο ή την δυνατή ομιλία απελευθέρωση σταγονιδίων με συγκέντρωση περίπου  $10^5$  σταγονιδίων ανά  $\text{m}^3$  αέρα και μια μέση διάμετρο μικρότερη από  $1 \mu\text{m}$  και συγκέντρωση  $10^4$  σταγονιδίων ανά  $\text{m}^3$  αέρα με μία μέση διάμετρο μεγαλύτερη από  $1 \mu\text{m}$  <sup>[62]</sup>.



## 4.4 Βακτήρια

Τα βακτήρια είναι προκαρυωτικοί οργανισμοί, δηλαδή δεν διαθέτουν οργανωμένο πυρήνα. Συνήθως σχηματίζουν αθροίσματα, τις αποικίες.<sup>[34]</sup>

Το γενετικό τους υλικό (DNA) βρίσκεται κατά κανόνα σε μια συγκεκριμένη περιοχή, που ονομάζεται πυρηνική περιοχή (πυρηνοειδές). Συχνά διαθέτουν, επιπλέον, μικρότερα μόρια γενετικού υλικού, τα πλασμίδια.<sup>[34]</sup>

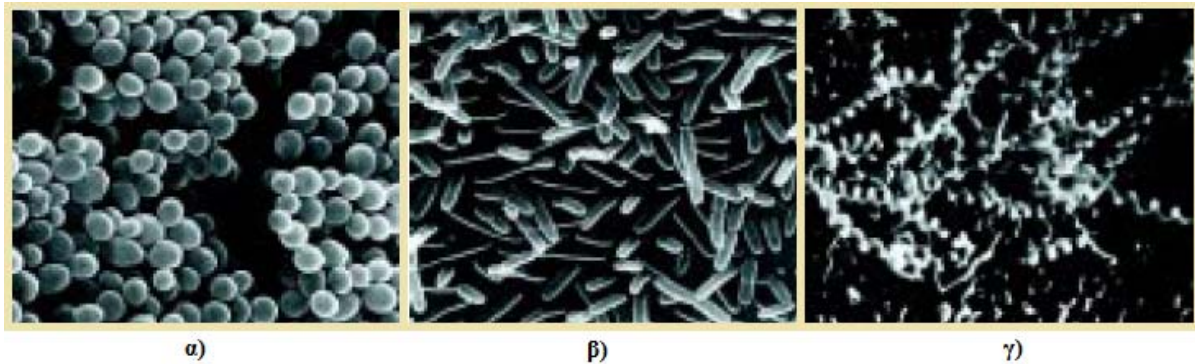
Είναι σχετικά μικροί μικροοργανισμοί που περικλείονται από κυτταρικό τοίχωμα (Gram(+), π.χ., *Bacillus subtilis*) ή από μια εξωτερική μεμβράνη (Gram(-), π.χ., *E. coli*) **Εικόνα 4.5**. Αναπαράγονται με διχοτόμηση (fission) – το κύτταρο μεγαλώνει και μετά χωρίζεται σε δύο ίσα κύτταρα. Μερικά βακτήρια δεν είναι Gram(+) ή Gram(-), π.χ., το μυκόπλασμα (*mycoplasma*) δεν έχει κυτταρικό τοίχωμα (προκαλεί πνευμονία, μολύνει θρεπτικά παρασκευάσματα για κυτταροκαλλιέργειες) **Εικόνα 4.6**.<sup>[32]</sup>

Ορισμένα βακτήρια διαθέτουν ένα επιπλέον περιβλήμα, την κάψα. Δεν έχουν μεμβρανώδη οργανίδια, έχουν όμως ριβοσώματα στα οποία γίνεται η σύνθεση των πρωτεϊνών τους.<sup>[34]</sup>

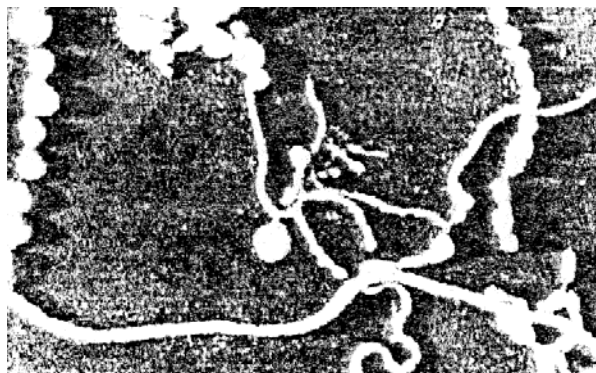
Τα ακτινοβακτήρια (*actinobacteria*, παλαιότερα ονομαζόμενα *actinomycetes*) είναι βακτήρια αλλά μοιάζουν μορφολογικά στους μύκητες (*molds*). Είναι σημαντικά για την παραγωγή αντιβιοτικών. Επίσης μερικά ακτινοβακτήρια μπορούν να υδρολύουν το άμυλο και την κυτταρίνη.

Υπάρχει μεγάλη ποικιλία στο μέγεθος και σχήμα των βακτηρίων.<sup>[32]</sup>

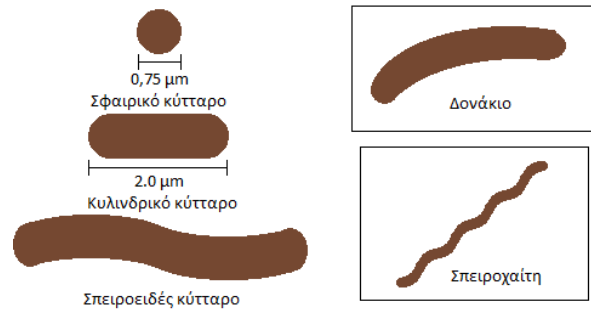
- σφαιρικά (*cocci*)
- ραβδοειδή – κυλινδρικά (*bacilli*)
- σπειροειδή (*spirilla*)



**Εικ. 4.7** Μερικά από τα πιο χαρακτηριστικά σχήματα βακτηρίων α) οι κόκκοι, β) οι βάκιλλοι, γ) οι σπειρόλλια.<sup>[32]</sup>



**Εικ. 4.8** Εικόνα από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο του μυκοπλάσματος *Mycoplasma mycoides*.<sup>[32]</sup>



**Εικ. 4.6** Διάφορα Σχήματα βακτηριδίων



#### 4.4.1 Ταξινόμηση βακτηρίων <sup>[32]</sup>

Τα βακτήρια σχηματίζουν ένα βασίλειο από χιλιάδες γνωστά, ζωντανά είδη. Ταξινομούνται βάση της ανάλυσης του γονιδιώματός τους, της διαφοράς στο κυτταρικό τοίχωμα (Gram (+), Gram (-)), του σχήματος του κυττάρου, της απαίτησης σε οξυγόνο, της παραγωγής ενδοσπορίων, του υποστρώματος που αναπτύσσονται, της παραγωγής μεταβολιτών και της δυνατότητας να προκαλούν ασθένειες. Τα περισσότερα βακτήρια, που απομονώνονται από τον αέρα είναι σαπροφυτικά και χρησιμοποιούν μη ζωντανό οργανικό υλικό, π.χ. γλυκόζη. Μερικά είναι αυτότροφα και μπορούν να συνθέσουν οργανικές ενώσεις από ανόργανα συστατικά π.χ. CO<sub>2</sub> παρόλο που δεν είναι τόσο αποτελεσματικά όσο τα φυτά. Άλλα βακτήρια πάλι π.χ. rickettsiae, chlamydiae και ehrlichiae, είναι υποχρεωτικά παρασιτικά, απαιτώντας ζωντανούς 'οικοδεσπότες' για τους οποίους είναι παθογόνοι. Κάποια σαπροφυτικά βακτήρια είναι δυνητικά παθογόνα και παρασιτούν εισβάλλοντας σε ζωντανούς 'οικοδεσπότες' μόνο υπό ασυνήθιστες συνθήκες, οι οποίες επικρατούν όταν το ανοσοποιητικό σύστημα του 'οικοδεσπότη' δεν λειτουργεί καλά. <sup>[33-35]</sup>

#### 4.4.2 Συνθήκες διαβίωσης <sup>[32]</sup>

Υπάρχει τρομαχτική ποικιλία στις συνθήκες διαβίωσης των βακτηρίων:

- θερμοκρασία (από - 20 °C μέχρι 110 °C)
- pH (από 1,5 μέχρι και 9)
- νερό (από υδάτινα διαλύματα μέχρι σε έδαφος με πολύ χαμηλή σχετική υγρασία)
- οξυγόνο (αερόβια, αναερόβια, δυνητικά αναερόβιοι, μικρο-αερόφιλα)
- θρεπτικές ουσίες, κ.τ.λ.
- φωτοαυτότροφα και ετερότροφα

### 4.5 Μύκητες

Οι μύκητες είναι ευκαρυωτικοί μικροοργανισμοί και ανήκουν σε ξεχωριστό βασίλειο.<sup>[32]</sup> Δεν περιέχουν χλωροφύλλη και αποτελούνται από κύτταρα που περικλείονται από άκαμπτα τοιχώματα που σχηματίζονται συνήθως από χιτίνη και γλυκάνες.<sup>[33]</sup>

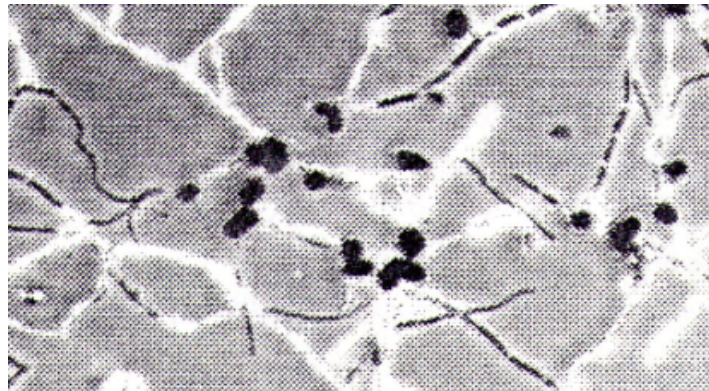
Για τους μύκητες χρησιμοποιείται ο όρος fungus (πληθυντικός: fungi), που σημαίνει μανιτάρι.<sup>[32]</sup>

#### 4.5.1 Χαρακτηριστικά μυκήτων<sup>[32]</sup>

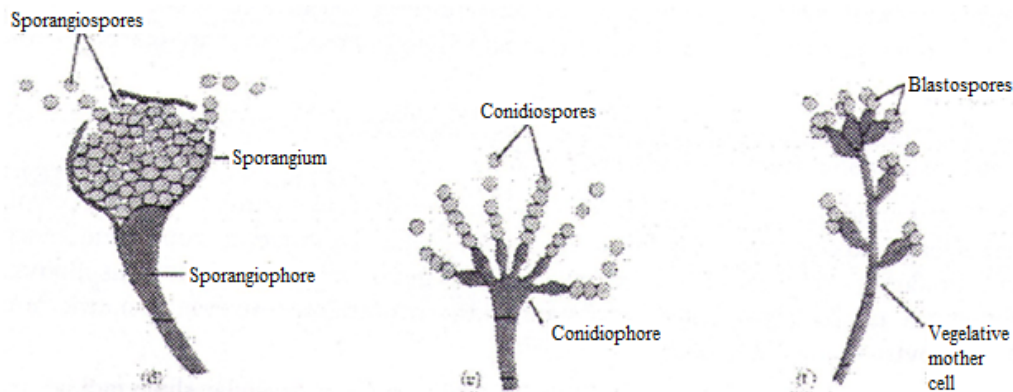
Οι μύκητες είναι:

- ευκαρυωτικοί μικροοργανισμοί
- μονοκύτταροι ή πολυκύτταροι κοινοκυτταρικοί (μυκηλιακοί επειδή σχηματίζουν μυκήλια)
- σπορογόνοι **Εικόνα 4.7**
- τα σπόρια είναι η βασική μονάδα αναπαραγωγής τους
- οι σπόροι έχουν μεγάλη ανθεκτικότητα στη ζέστη, κρύο, ξηρασία και χημικές ενώσεις
- οι πολυκύτταροι μύκητες δημιουργούν νηματώδεις διακλαδιζόμενες υφές (hyphae) που περιβάλλονται από κυτταρικά τοιχώματα. Το σύνολο των υφών επάνω σε στέρεο υπόστρωμα Άγαρ ονομάζεται μυκήλιο (mycelium). Το μυκήλιο είναι ένα σύστημα διακλαδισμένων σωλήνων όπου περιέχει πολλούς πυρήνες και το διακινούμενο κυτταρόπλασμα και είναι ορατό με γυμνό οφθαλμό. Ορισμένες διακλαδώσεις μπορούν να βγαίνουν και στον αέρα. Έτσι το μυκήλιο διακρίνεται στο αέριο και βλαστικό μυκήλιο. Το σχηματιζόμενο σώμα τους ονομάζεται θαλλός (thallus)
- στις άκρες των υφών σχηματίζονται σφαιρικοί 'σπόροι', τα κωνίδια (conidia)
- κωνίδια και σπόροι μπορούν υπό κατάλληλες συνθήκες να βλαστάνουν και δημιουργήσουν νέες υφές (που έχει σαν συνέπεια την εξάπλωση του μυκήλου) **Εικόνα 4.8**
- χωρίς χλωροφύλλη (αχλωρόφυλλη)
- με ετεροτροφικό μεταβολισμό (χημειοετεροτρόφοι μικροοργανισμοί)

- έχουν φυλετική (με ένωση φυλετικών γαμετών και παραγωγή διπλοειδούς ζυγωτή) ή αγενή (με διαίρεση, εκβλάστηση ή με σπόρια) αναπαραγωγή
- τα κυτταρικά τους τοιχώματα αποτελούνται σχεδόν εξολοκλήρου από τον πολυσακχαρίτη χιτίνη
- αυξάνονται κυρίως στο σκοτάδι, σε υγρά περιβάλλοντα πλούσια σε οργανικό υλικό και σε στέρεα υποστρώματα
- αυξάνονται καλύτερα σε όξινο pH σε αντίθεση με τα βακτήρια
- είναι ανθεκτικότεροι των βακτηρίων στην οσμωτική πίεση και έτσι μπορούν να αναπτυχθούν σε υψηλές συγκεντρώσεις αλάτων και σακχάρων
- είναι κυρίως εδαφικοί μικροοργανισμοί, πολύ λίγοι έχουν σαν φυσικό τους περιβάλλον το γλυκό ή το θαλάσσιο νερό
- όταν αναπτύσσονται σε υδατικό διάλυμα θρεπτικών ουσιών (π.χ. ανάπτυξη σε βιοαντιδραστήρα) τότε δημιουργούν κυτταρικά συσσωματώματα (cell aggregates) κυτταρικά σφαιρίδια (pellets). Τα τελευταία δημιουργούν προβλήματα παροχής θρεπτικών ουσιών (κυρίως οξυγόνου) στο κέντρο του σφαιριδίου αλλά συγχρόνως ελαττώνουν το ιξώδες της υγρής φάσης (που επιτρέπει την καλύτερη μεταφορά οξυγόνου από τις φυσαλίδες στην υγρή φάση)
- οι περισσότεροι είναι σαπροφυτικοί και αποκτούν τα θρεπτικά συστατικά τους από την νεκρή ύλη
- αποικοδομούν πολύπλοκα οργανικά υλικά του περιβάλλοντος, κυρίως από τη νεκρή φάση, και έτσι συμβάλουν στην ανακύκλωση της οργανικής ύλης στον πλανήτη μας
- πολλοί παράγουν μυκητοτοξίνες και προξενούν μυκώσεις σε ζώντες οργανισμούς (φυτά, ζώα και άνθρωποι)
- έχουν σημαντικές βιοτεχνολογικές και βιομηχανικές εφαρμογές. Οι σημαντικότερες εφαρμογές τους είναι στην αρτοποιία, στην παρασκευή τυριών, στην οινοποίηση και ζυθοποιία και παραγωγή φαρμάκων (αντιβιοτικών κ.ά.), που επιτυγχάνονται με τις ζυμώσεις



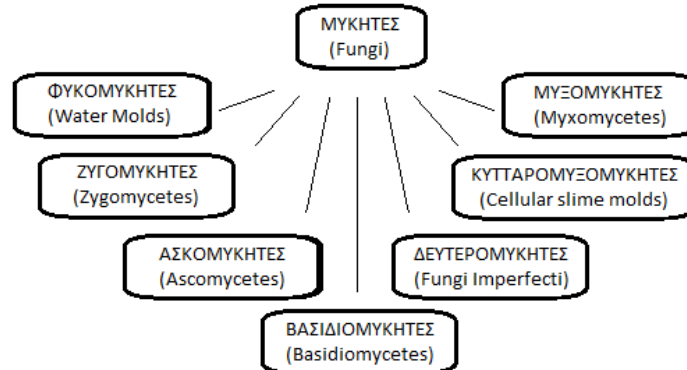
Εικ. 4.9 Βλάστηση των σπορίων του μύκητα *Alternaria alternata*.  
Διακρίνονται τα σπόρια, οι βλαστικοί και οι διακλαδώσεις τους (x240) [32]



Εικ. 4.10 Διάγραμμα της αγενούς αναπαραγωγής των  
μυκήτων με τρία διαφορετικά είδη σπορίων [32]

#### 4.5.2 Ταξινόμηση μυκήτων<sup>[32]</sup>

Η ταξινόμηση των μυκήτων είναι ακόμη και σήμερα ιδιαίτερα δύσκολη και περίπλοκη. Στην **Εικόνα 4.9** παρουσιάζονται οι εφτά ομάδες (κλάσεις) μυκήτων που είναι μέχρι σήμερα διεθνώς αναγνωρισμένες.



Εικ. 4.11 Η ταξινόμηση των μυκήτων σχηματικά <sup>[32]</sup>

Οι **φυκομύκητες (Phycomycetes)** θεωρούνται εξελικτικά κατώτεροι μύκητες, είναι υδρόβιοι και μοιάζουν με φύκη χωρίς να έχουν τη δυνατότητα φωτοσύνθεσης.

Οι **ζυγομύκητες (Zygomycetes)** με χαρακτηριστικό τους γνώρισμα ότι παράγουν ζυγοσπόρια περιλαμβάνουν πολλά είδη που χρησιμοποιούνται στην βιομηχανική παραγωγή προϊόντων όπως ένζυμα, οργανικά οξέα, αμινοξέα κ.ά..

Οι **ασκομύκητες (Ascomycetes)** ανήκουν στους ανώτερους μύκητες και αναπαράγονται με την δημιουργία ασκοσπορίων (όπως οι ζυγομύκητες) π.χ. τα γένη *Neurospora*, *Aspergillus* και *Penicillium*. Στην κλάση των ασκομυκήτων ανήκουν και οι ζύμες. Το μεγαλύτερο ποσοστό ζυμώσεων που γίνονται σε βιομηχανική κλίμακα είναι με ασκομύκητες π.χ. παραγωγή πενικιλίνης από *Penicillium chrysogenum*, κιτρικού οξέως από *aspergillus niger*.

Οι **βασιδιομύκητες (Basidiomycetes)** είναι οι πιο εξελιγμένοι μύκητες και παράγουν βασιδιοσπόρια επάνω σε ειδικές αναπαραγωγικές δομές τα βασίδια. Στους βασιδιομύκητες ανήκουν και τα μανιτάρια που χρησιμοποιούνται στην διατροφή του ανθρώπου.

Οι **δευτερομύκητες (Deuteromycetes, Fungi Imperfecti)** αναπαράγονται μόνο με αφυλετικά σπόρια (*asexual spores*) τα κονίδια.

Οι **κωτταρομυξομύκητες (Myxomycetes, Cellular slime molds)** με τους οποίους ασχολήθηκε ο διάσημος Έλληνας μυκητολόγος Ι. Αλεξόπουλος. Χαρακτηριστικό τους γνώρισμα είναι το πλασμώδιο, που αποτελεί τη σωματική φάση των μυξομυκήτων.

#### 4.5.3 Συνθήκες διαβίωσης <sup>[33]</sup>

##### ➤ Υγρασία

(Η διαθεσιμότητα του νερού είναι ένας από τους πιο κρίσιμους παράγοντες που ελέγχουν την ανάπτυξη των μυκήτων. Οι μυκητολόγοι ορίζουν την διαθεσιμότητα του νερού με τον όρο της ενεργότητας του νερού ( $a_w$ ), η οποία είναι η ποσότητα του νερού που βρίσκεται εντός ενός υποστρώματος και μπορεί να την χρησιμοποιήσει ένας οργανισμός για να αναπτυχθεί. Για τους περισσότερους μύκητες, ανεξάρτητα από το εάν είναι υδρόφιλοι ή ξηροανεκτικοί, η καταλληλότερη  $a_w$  είναι πάνω από 0,90.)

##### ➤ Θερμοκρασία

(Η θερμοκρασία επηρεάζει την ανάπτυξη των μυκήτων, άμεσα αλλά και μέσω της ρύθμισης της ενεργότητας του νερού. Η θερμοκρασία ελέγχει το ρυθμό, με τον οποίο οι βιοχημικές αντιδράσεις οδηγούν στο να επιτευχθεί η ανάπτυξη. Οι περισσότεροι οργανισμοί έχουν ελάχιστη, μέγιστη και βέλτιστη θερμοκρασιακή κλίμακα για ανάπτυξη. Οι μύκητες διαιρούνται σε τρεις κατηγορίες ανάλογα με την ανεκτικότητα στη θερμοκρασία. Περισσότεροι μύκητες είναι μεσόφιλοι, με βέλτιστη θερμοκρασία μεταξύ 15°C και 30°C. Οι ψυχρόφιλοι (π.χ. *Acetoniium psychrofilum*) μπορούν να αναπτυχθούν

σε θερμοκρασία υπό του 0°C, ενώ ο ρυθμός ανάπτυξής τους επιβραδύνεται πάνω από περίπου 17°C. Η ψυχροανεκτικοί μύκητες (π.χ. *Cladosporium herbarum*) έχουν ελάχιστη θερμοκρασία τους 15°C, ενώ μπορούν να αναπτυχθούν εξίσου καλά και σε θερμοκρασία ανώτερη από αυτή των 20°C. Η θερμοφιλοι (π.χ. *Thermomyces spp*) συνήθως δεν μπορούν να αναπτυχθούν σε θερμοκρασίες κάτω των 20°C περίπου και ο ρυθμός ανάπτυξής τους είναι ιδανικός ανάμεσα στους 35°C και 50°C. Υπάρχουν ενδείξεις ότι οι μύκητες μπορούν να προσαρμοστούν στις θερμοκρασίες. Όπως αναφέρθηκε και πριν, η θερμοκρασία επίσης ελέγχει και την  $a_w$  και έτσι τη διαθεσιμότητα του νερού του υποστρώματος. Επιπροσθέτως, οι μετρήσεις των απαιτήσεων της  $a_w$  για συγκεκριμένους μύκητες εξαρτώνται πολύ από τις θερμοκρασίες, στις οποίες διεξάγονται τα πειράματα.)

➤ Φως

(Το φως αρχικά επηρεάζει το σχηματισμό των σπορίων των μυκήτων, πολύ περισσότερο από την μυκηλιακή ανάπτυξη. Πολλοί μύκητες απαιτούν κάποια έκθεση στον ήλιο για να προκαλέσουν την παραγωγή σπορίων. Γενικά οι μύκητες που παράγουν σπόρια στο σκοτάδι είναι ανθεκτικά στην υπεριώδη ακτινοβολία – ένα βασικό χαρακτηριστικό γιατί τα σπόρια τους ταξιδεύουν στον εξωτερικό αέρα κατά την διάρκεια της ημέρας.)

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

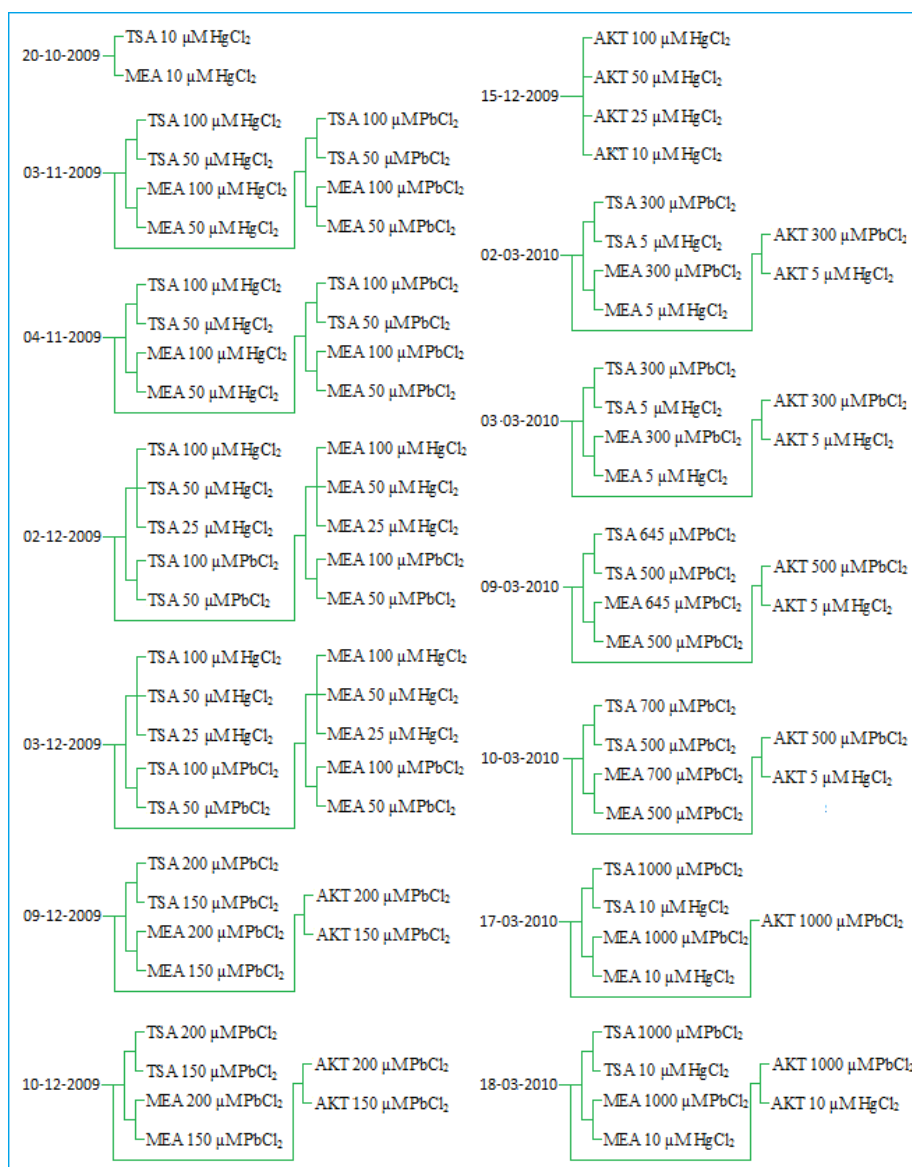
### ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

#### 5.1 Γενικά

Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζεται αναλυτικά η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε κατά την διεξαγωγή αυτής της πτυχιακής άσκησης, καθώς και των συσκευών, των ουσιών και υλικών που χρησιμοποιήθηκαν.

Στον **πίνακα 5.1** που ακολουθεί, φαίνονται διαγραμματικά οι ημερομηνίες των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν καθώς και ο τύπος των δειγμάτων που πήραμε ανά κάθε πειραματική διαδικασία.

**Πίνακας 5.1** Ημερομηνίες δειγματοληψιών, θρεπτικά υποστρώματα και συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων που χρησιμοποιήθηκαν





## 5.2 Παρουσίαση του χώρου δειγματοληψίας

Η πειραματική διαδικασία πραγματοποιήθηκε στο πίσω μέρος του προαύλιου χώρου της εγκατάστασης του Τ.Ε.Ι. Κρήτης στο Παράρτημα Χανίων, στην περιοχή της Χαλέπας Χανίων, κάτω από στέγαστρο του κτηρίου, για την ασφάλεια των εργαστηριακών συσκευών που χρησιμοποιήθηκαν, από περιβαλλοντικούς και άλλους παράγοντες.



δειγματοληψίας<sup>[21]</sup>

## 5.3 Παρουσίαση των συσκευών που χρησιμοποιήθηκαν

Κατά την πειραματική διαδικασία χρησιμοποιήθηκαν οι ακόλουθες συσκευές:

- της εταιρίας **MBV**
- δειγματοληψίας αέρα (**MAS-100 NT**)
  - της εταιρίας **TSI**
- προσδιορισμού συγκεντρώσεων αιωρούμενων σωματιδίων (**Dust Trak**)
- προσδιορισμού αριθμού αιωρούμενων σωματιδίων (**P-TRAK ultrafine particle counter**)
- προσδιορισμού περιβαλλοντικών συνθηκών (**VELOCICALC air velocity meters**)

### 5.3.1 Η συσκευή MAS-100<sup>[19]</sup>



Εικ. 5.2 Η συσκευή MAS 100

Η συσκευή δειγματοληψίας αέριου μικροβιακού φορτίου **MAS-100<sup>®</sup>** χρησιμεύει για τη μέτρηση των μικροοργανισμών σε αέρια δείγματα.

Στην **Εικόνα 5.3** φαίνεται η ιδανική απόδοση των **MAS-100<sup>®</sup>** σε συνθήκες γραμμικής ροής, κατά την

οποία δεν παράγονται κανενός είδους αναταραχές σε μια στρωτή ροή αέρα. Επίσης γίνεται φανερό πως η ταχύτητα απορρόφησης του **MAS-100<sup>®</sup>** ανταποκρίνεται ακριβώς στην ταχύτητα του αέρα στο σημείο της δειγματοληψίας.



Εικ. 5.3 Η συσκευή MAS-100 κατά την διάρκεια δειγματοληψίας<sup>[19]</sup>

### 5.3.2 Η συσκευή Dust Trak, εταιρίας TSI<sup>[16]</sup>

Η συσκευή Dust Trak (μοντέλο 8520) είναι μια συσκευή προσδιορισμού κλασμάτων αναπνεύσιμων αερολυμάτων μεγέθους  $PM_{10}$ ,  $PM_{2.5}$  και  $PM_1$ . Είναι ένα φορητό όργανο που λειτουργεί με μπαταρίες και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για μακροχρόνιας διάρκειας και χωρίς έλεγχο δειγματοληψία. Επίσης μπορεί να συνδεθεί με υπολογιστή, για μακρινή καταγραφή και φόρτωση των στοιχείων που προσδιορίζονται, σε αυτόν.

Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης μάζας των αιωρούμενων σωματιδίων



Εικ. 5.4 Η συσκευή Dust Trak<sup>[16]</sup>

PM<sub>10</sub>, PM<sub>2,5</sub> και PM<sub>1</sub> γίνονται με κεφαλές πόρου αντίστοιχης διαμέτρου, οι οποίες βιδώνονται στην είσοδο του αέρα της συσκευής. Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης δινόταν σε mg ή μg /m<sup>3</sup>.

### 5.3.3 Η συσκευή P-TRAK ultrafine particle counter, εταιρίας TSI <sup>[16]</sup>

Η συσκευή P-Track (μοντέλο 8525) είναι μια συσκευή όμοια με την προηγούμενη, με την διαφορά ότι προσδιορίζει μόνο πολύ λεπτά αιωρούμενα σωματίδια διαμέτρου PM<sub>1</sub> και μικρότερα από αυτά και μετρά μόνο τον αριθμό των σωματιδίων στον πραγματικό χρόνο κι όχι συγκεντρώσεις όπως η προηγούμενη συσκευή. Είναι επίσης φορητή συσκευή που λειτουργεί με μπαταρίες και μπορεί χρησιμοποιηθεί επίσης και σε σύνδεση με υπολογιστή.



Εικ. 5.5 Ο Η συσκευή P-TRACK ultrafine particle counter<sup>[16]</sup>

### 5.3.4 Η συσκευή VELOCICALC air velocity meters, της εταιρίας TSI <sup>[16]</sup>

Η συσκευή VelociCalc (μοντέλο 8346) είναι μια συσκευή προσδιορισμού περιβαλλοντικών συνθηκών στον χώρο, όπου χρησιμοποιήθηκε ευρέως στην εργασία αυτή. Οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν με αυτό το όργανο, ήταν η θερμοκρασία T (σε °C), η σχετική υγρασία RH (σε %) καθώς και η ταχύτητα του ανέμου (σε m/sec).

Οι μετρήσεις λαμβάνονταν με τη χρήση μιας κεραίας περίπου 80 cm, όπου στην άκρη της περιείχε τους υπερευαίσθητους αισθητήρες μέτρησης. Επίσης περιείχε μια λειτουργία που μας επέτρεπε να πραγματοποιήσουμε πολλές μετρήσεις κάθε παραμέτρου και να υπολογίσουμε τον μέσο όρο για μεγαλύτερη ακρίβεια.

Συγκεκριμένα τα όρια μέσα στα οποία αυτή η συσκευή μπορούσε να μετρήσει τις τρεις παραμέτρους είναι τα εξής:

- Θερμοκρασία T από 12 °C (0 °F) έως 90 °C (140 °F)
- Υγρασία RH από 0 % Έως 95 %
- Ταχύτητα ανέμου από 0 έως 6.000 ft/min ή 30,48 m/sec



Εικ. 5.6 Ο Η συσκευή Velocalc air velocity meters<sup>[16]</sup>

## 5.4 Τα υλικά, και οι ουσίες που χρησιμοποιήθηκαν

Για την εκτέλεση του πειραματικού μέρους της εργασίας αυτής, χρησιμοποιήθηκαν τρυβλία (Εικόνα 5.8) όπου μέσα είχε τοποθετηθεί θρεπτικό υπόστρωμα κατάλληλο για την ανάπτυξη των βακτηρίων, μυκήτων και ακτινοβακτηρίων.

Οι συνταγές που ακολουθήθηκαν για την παρασκευή των θρεπτικών υποστρωμάτων για τον προσδιορισμό των παραπάνω μικροβίων, ακολουθεί στο επόμενο εδάφιο.



Εικ. 5.7 Τρυβλία<sup>[20]</sup>

### 5.4.1 Παρασκευή των θρεπτικών υποστρωμάτων

Για την Παρασκευή των θρεπτικών υποστρωμάτων χρησιμοποιήθηκαν τα εξής συστατικά:

- 1) Tryptone Soy Broth (TSB) της εταιρίας παραγωγής χημικών LABM
- 2) Agar της εταιρίας παραγωγής χημικών LABM
- 3) Malt Extract Broth (MEB) της εταιρίας παραγωγής χημικών LABM
- 4) Difco™ Actinomycete Isolation Agar (AIA)
- 5) Γλυκερόλη
- 6) Υδράργυρος υπό μορφή HgCl<sub>2</sub>
- 7) Μόλυβδος υπό μορφή PbCl<sub>2</sub>



Εικ. 5.8 Αντιδραστήριο  
Εταιρίας LAB<sup>[22]</sup>

Οι συνταγές για κάθε κατηγορία μικροβίων που προσδιορίσαμε, είχαν ως εξής:

- Για τα βακτήρια:

Για τα βακτήρια (TSA) το θρεπτικό συστατικό αποτελούνταν από TSB και Agar σε συγκεντρώσεις (που μας δινόντουσαν από τον παρασκευαστή στην ετικέτα των δοχείων των συστατικών)

Ανά 100 ml:  
3,0 gr TBS + 1,5 gr Agar

- Για τους μύκητες

Για τους μύκητες (MEA) οι αντίστοιχες προαπαιτούμενες δόσεις, ήταν:

Ανά 100 ml:  
2,0 gr MEB + 1,5 gr Agar

- Για τους ακτινοβακτήρια

Για τους ακτινοβακτήρια (AKT) οι προαπαιτούμενες δόσεις συστατικών, ήταν:

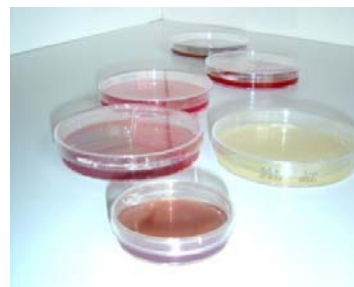
Ανά 100 ml  
2,2 gr AIA + 0,5 gr γλυκερίνης (≈ 9 σταγ.)

### 5.4.2 Παρασκευή τρυβλίων

Αρχικά παίρναμε αριθμό φιαλών ανάλογο με τον αριθμό των διαφορετικών συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων που θα μετρούσαμε και αφού σημειώναμε σε αυτές τις αντίστοιχες ονομασίες, τοποθετούσαμε σε αυτές, τα θρεπτικά συστατικά για να αποστειρωθούν.

Αφού προσδιορίζαμε τις κατάλληλες ποσότητες, τοποθετούσαμε σε κάθε φιάλη, το νερό, και την ποσότητα του θρεπτικού υποστρώματος ανακατεύοντας ώστε να σχηματιστεί ένα ομοιογενές μίγμα και ύστερα με αργές κινήσεις και ανακατεύοντας πολύ σιγά αυτή τη φορά, προσθέταμε το Agar, έτσι ώστε να μην μείνει ποσότητα αυτού στα τοιχώματα.

Ύστερα για την διαδικασία της αποστείρωσης, τοποθετούσαμε τις φιάλες, με βιδωμένο ελαφρώς το καπάκι κάθε φιάλης, ώστε να μπορούν διαφεύγουν τα αέρια (για την αποφυγή απότομης εκτόνωσης αυτών) σε ένα κλίβανο αποστείρωσης σε θερμοκρασία 121°C και πίεση 1,2 bar για 15 min. Μετά το πέρας αυτής της διαδικασίας, αφήναμε την πίεση στο μηδέν. Όταν η θερμοκρασία των θρεπτικών υποστρωμάτων ήταν περίπου 60 °C προσθέτονταν οι



Εικ. 5.9 Τρυβλία με θρεπτικά  
υλικά<sup>[23]</sup>

κατάλληλες ποσότητες βαρέων μετάλλων από τα αποστειρωμένα με διήθηση μητρικά διαλύματα (βλέπε 5.4.3).

Έτσι λοιπόν, αφού είχαμε από πριν έτοιμα τα τρυβλία και είχαμε καταγεγραμμένες τις ονομασίες επάνω σε αυτά, τοποθετούσαμε μερικά ml από το θρεπτικό σε κάθε τρυβλίο στον θάλαμο κάθετης νηματικής ροής σε αποστειρωμένες συνθήκες.

### 5.4.3 Παρασκευή διαλυμάτων βαρέων μετάλλων

Για την Παρασκευή των βαρέων μετάλλων πραγματοποιήσαμε αρχικά τα μητρικά διαλύματα αυτών, τα οποία αποστειρώθηκαν με διήθηση σε αποστειρωμένα φίλτρα διαμέτρου πόρων 0,2 μm.

➤ Για την Παρασκευή του μητρικού διαλύματος HgCl<sub>2</sub>

προσθέσαμε σε 10 ml απιονισμένου νερού 0,2715 g στερεού HgCl<sub>2</sub>  
η συγκέντρωση που παρασκευάσαμε με αυτόν τον τρόπο ήταν 100 mM

Για τις διάφορες συγκεντρώσεις, από το αρχικό μητρικό δ/μα HgCl<sub>2</sub> που δημιουργήσαμε, πραγματοποιήσαμε τις παρακάτω αραιώσεις:

|          |    |                                   |     |        |
|----------|----|-----------------------------------|-----|--------|
| 3,75 μl  | σε | 75 ml αποστειρωμένου υποστρώματος | για | 5 μM   |
| 7,5 μl   | σε | 75 ml αποστειρωμένου υποστρώματος | για | 10 μM  |
| 18,75 μl | σε | 75 ml αποστειρωμένου υποστρώματος | για | 25 μM  |
| 37,5 μl  | σε | 75 ml αποστειρωμένου υποστρώματος | για | 50 μM  |
| 75 μl    | σε | 75 ml αποστειρωμένου υποστρώματος | για | 100 μM |

➤ Για την Παρασκευή του μητρικού διαλύματος PbCl<sub>2</sub>

προσθέσαμε σε 10 ml απιονισμένου νερού 0,278 g στερεού PbCl<sub>2</sub>  
η συγκέντρωση που παρασκευάσαμε με αυτόν τον τρόπο ήταν 40 mM

Για τις διάφορες συγκεντρώσεις, από το αρχικό μητρικό δ/μα PbCl<sub>2</sub> που δημιουργήσαμε, πραγματοποιήσαμε τις παρακάτω αραιώσεις:

|           |    |                                   |     |         |
|-----------|----|-----------------------------------|-----|---------|
| 375 μl    | σε | 75 ml αποστειρωμένου υποστρώματος | για | 50 μM   |
| 750 μl    | σε | 75 ml αποστειρωμένου υποστρώματος | για | 100 μM  |
| 1125 μl   | σε | 75 ml αποστειρωμένου υποστρώματος | για | 150 μM  |
| 2250 μl   | σε | 75 ml αποστειρωμένου υποστρώματος | για | 300 μM  |
| 3750 μl   | σε | 75 ml αποστειρωμένου υποστρώματος | για | 500 μM  |
| 4837,5 μl | σε | 75 ml αποστειρωμένου υποστρώματος | για | 645 μM  |
| 5250 μl   | σε | 75 ml αποστειρωμένου υποστρώματος | για | 700 μM  |
| 7500 μl   | σε | 75 ml αποστειρωμένου υποστρώματος | για | 1000 μM |

### 5.4.4 Ο τρόπος της δειγματοληψίας

Για καλύτερη και αντιπροσωπευτικότερη δειγματοληψία, η λήψη των δειγμάτων γίνονταν ως ακολούθως. Αρχικός παίρναμε ένα δείγμα μάρτυρα από κάθε κατηγορία μικροβίων, δείγμα το οποίο περιείχε μόνο τα συστατικά θρέψης των μικροβίων χωρίς βαρέα μέταλλα. Στη συνέχεια λαμβάνονταν εναλλάξ ένα δείγμα TSA ένα δείγμα MEA και ένα δείγμα AKT



Εικ. 5.10 Συσκευές δειγματοληψίας<sup>[20]</sup>

Αυτή η σειρά επαναλαμβανόταν, έτσι ώστε να έχουμε όσο μπορούμε ένα δείγμα από κάθε κατηγορία μικροβίων περίπου κατά την ίδια χρονική στιγμή. Παράλληλα με τις δειγματοληψίες αερομεταφερόμενων μικροβίων παίρναμε και δείγματα αιωρούμενων σωματιδίων και περιβαλλοντικών παραμέτρων.

Μετά το πέρας της δειγματοληψίας και αφού είχαμε συλλέξει μεγάλο αριθμό δειγμάτων από κάθε κατηγορία μικροοργανισμών και σε διάφορες ποσότητες αέρα, τοποθετούσαμε τα τρυβλία σε επωαστικούς θαλάμους για συγκεκριμένο χρόνο και θερμοκρασία, ώστε να αναπτυχθούν. Βέβαια ανά ημέρα γινόταν παρακολούθηση αυτών και καταμέτρηση των αποικιών που είχαν δημιουργηθεί.

Συγκεκριμένα αφήναμε στους 37°C για δύο ημέρες τα δείγματα ετερότροφων βακτηρίων που συλλέξαμε, καταμετρώντας στις 24 και στις 48 ώρες τον αριθμό αποικιών που είχαν δημιουργηθεί. Τα δείγματα των μυκήτων επωάζονταν στους 20°C για 3 ημέρες καταμετρώντας τις αποικίες στις 48 και 72 ώρες, ενώ τα δείγματα των ακτινοβακτηρίων και επίσης στους 28°C για επτά ημέρες καταμετρώντας στις 5, 6 και 7 ημέρες.

Ύστερα γινόταν η θεωρητική επεξεργασία των αποτελεσμάτων, που περιελάμβανε:

- Διόρθωση των τιμών (μέσω κάποιων πρότυπων τιμών που είχε δοθεί από την εταιρία για τη συσκευή MAS 100, λόγω απόκλισης της συσκευής από τις πραγματικές τιμές)
- Αναγωγή των τιμών όλων των δειγμάτων για 1000 L αέρα
- Μέσο όρο των τιμών
- Γραφικές απεικονίσεις των αποτελεσμάτων
- Συμπεράσματα



**Εικ. 5.11** Αποικίες σε τρυβλίο<sup>[24,31]</sup>



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

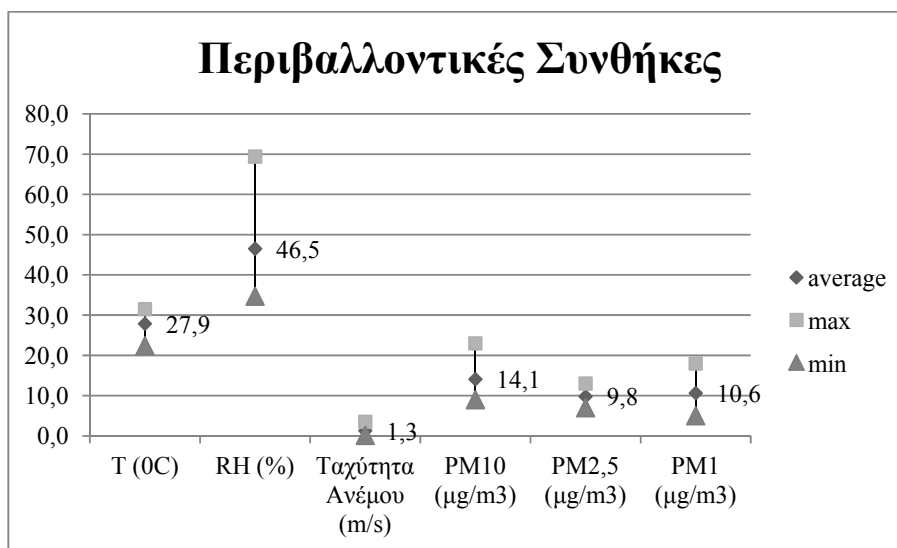
### ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

#### 6.1 Παρουσίαση των αποτελεσμάτων

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα αποτελέσματα ανά δειγματοληψία

##### ➤ 6.1.1 Δειγματοληψία 1<sup>η</sup> πραγματοποιηθείσα στις 20/10/2009

Η δειγματοληψία αυτή πραγματοποιήθηκε από τις 10:43 π.μ. έως τις 12:45 μ.μ.. Οι μέσες τιμές καθώς και ενδεικτικά οι μέγιστες και ελάχιστες τιμές των περιβαλλοντικών παραμέτρων που επικρατούσαν κατά την διάρκεια της δειγματοληψίας, παρουσιάζονται στο **Σχήμα 6.1**:

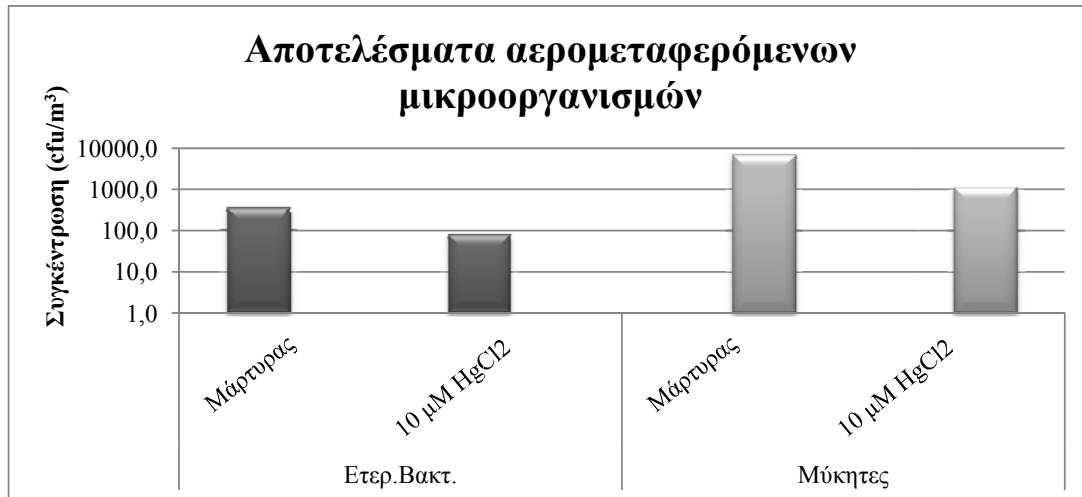


**Σχήμα 6.1** Μέσες, μέγιστες και ελάχιστες τιμές περιβαλλοντικών παραμέτρων από 20/10/2009 και ώρα 10:43-12:45 μ.μ.

Ο μέσος όρος του αριθμού των PM<sub>1</sub> σωματιδίων ήταν 519,3 particles/cm<sup>3</sup>, η διεύθυνση του ανέμου την ώρα που πάρθηκαν τα δείγματα ήταν δυτική-βορειοδυτική, ενώ οι όγκοι των αέριων δειγμάτων που συλλέχτηκαν με τον δειγματολήπτη MAS 100 ήταν 250, 1.000 και 2.000 L για τα διάφορα δείγματα ετερότροφων βακτηρίων και 100, 250, 1.000 και 2.000 L για τα διάφορα δείγματα μυκήτων.

Στη συγκεκριμένη δειγματοληψία συλλέχθηκαν συνολικά 16 δείγματα και ελέγχθηκε η ανάπτυξη των αερομεταφερόμενων ετερότροφων βακτηρίων και μυκήτων σε συγκέντρωση 10 μM HgCl<sub>2</sub>.

Στη συνέχεια στο **Σχήμα 6.2** που ακολουθεί, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα αυτής της δειγματοληψίας, σε λογαριθμική κλίμακα.



**Σχήμα 6.2** Ανάπτυξη των αερομεταφερόμενων ετερότροφων βακτηρίων και μυκήτων σε υποστρώματα εμπλουτισμένα με 10 μM HgCl<sub>2</sub>

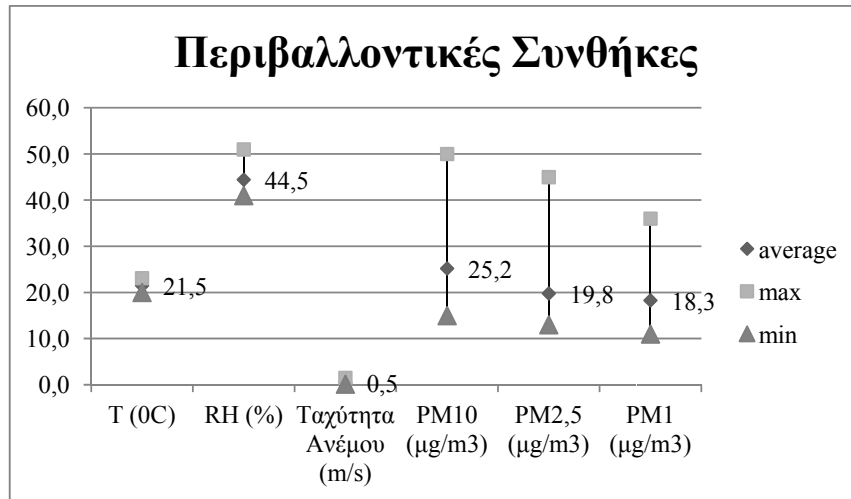
Όπως φαίνεται στο **Σχήμα 6.2**, παρατηρούμε πως οι συγκεντρώσεις των ετερότροφων βακτηρίων και των μυκήτων μειώνονται αισθητά με την προσθήκη 10 μM HgCl<sub>2</sub> σε σχέση με τους αντίστοιχους μάρτυρες.

Το ίδιο συμπέρασμα φαίνεται κι από το ποσοστό επιβίωσης, όπου στα ετερότροφα βακτήρια έχουμε μείωση κατά 77,5%, ενώ στους μύκητες κατά 83,7%, γεγονός που δείχνει την ισχυρή τοξικότητα του Hg. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι στη συγκεκριμένη δειγματοληψία η συγκέντρωση των μυκήτων (7.131,7 cfu/m<sup>3</sup>) ήταν περίπου 20 φορές υψηλότερη αυτής των ετερότροφων βακτηρίων (355,0 cfu/m<sup>3</sup>).

Παρατηρώντας τις περιβαλλοντικές συνθήκες συμπεραίνουμε πως η θερμοκρασία ήταν υψηλή, ενώ η σχετική υγρασία και η ταχύτητα του ανέμου είχαν χαμηλές τιμές εκείνη την ημέρα κατά την διάρκεια της δειγματοληψίας, ενώ οι συγκεντρώσεις των PM<sub>10</sub>, PM<sub>2,5</sub> και PM<sub>1</sub> σωματιδίων ήταν σε ιδιαίτερα χαμηλά επίπεδα.

#### ➤ 6.1.2 Δειγματοληψία 2<sup>η</sup> πραγματοποιηθείσα στις 03/11/2009

Η δειγματοληψία αυτή πραγματοποιήθηκε από τις 10:18 π.μ. έως τις 14:41 μ.μ.. Οι μέσες τιμές καθώς και ενδεικτικά οι μέγιστες και ελάχιστες τιμές των περιβαλλοντικών παραμέτρων που επικρατούσαν κατά την διάρκεια της δειγματοληψίας, παρουσιάζονται στο **Σχήμα 6.3**:

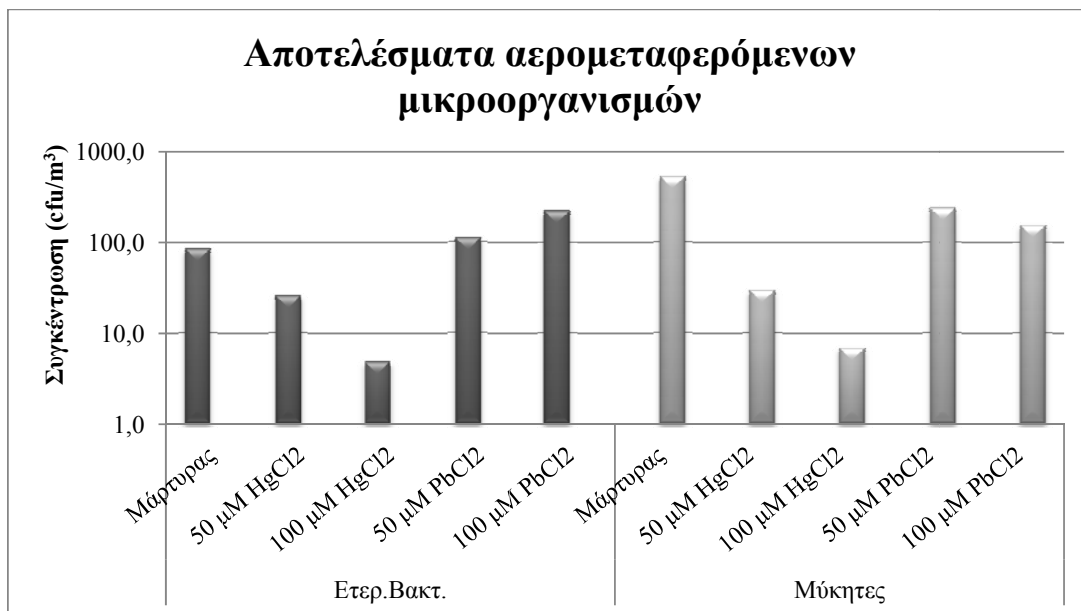


Σχήμα 6.3 Μέσες, μέγιστες και ελάχιστες τιμές περιβαλλοντικών παραμέτρων από 03/11/2009 και ώρα 10:18-14:41 μ.μ.

Ο μέσος όρος του αριθμού PM<sub>1</sub> σωματιδίων ήταν 2019.6 particles/cm<sup>3</sup>, η διεύθυνση του ανέμου που επικρατούσε τις ώρες τις δειγματοληψίας ήταν νότια, νοτιοανατολική και ανατολική, ενώ οι όγκοι των αέριων δειγμάτων που συλλέχτηκαν με τον δειγματολήπτη MAS 100 ήταν 250, 500, 1.000 και 2.000 L για τα διάφορα δείγματα ετερότροφων βακτηρίων και 200, 500 και 1.000 L για τα διάφορα δείγματα μυκήτων.

Στη συγκεκριμένη δειγματοληψία συλλέχθηκαν συνολικά 24 δείγματα και ελέγχθηκε η ανάπτυξη των αερομεταφερόμενων ετερότροφων βακτηρίων και μυκήτων σε 100 μM HgCl<sub>2</sub>, 50 μM HgCl<sub>2</sub>, 100 μM PbCl<sub>2</sub> και 50 μM PbCl<sub>2</sub>.

Στη συνέχεια στο Σχήμα 6.4 που ακολουθεί, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα αυτής της δειγματοληψίας, σε λογαριθμική κλίμακα.



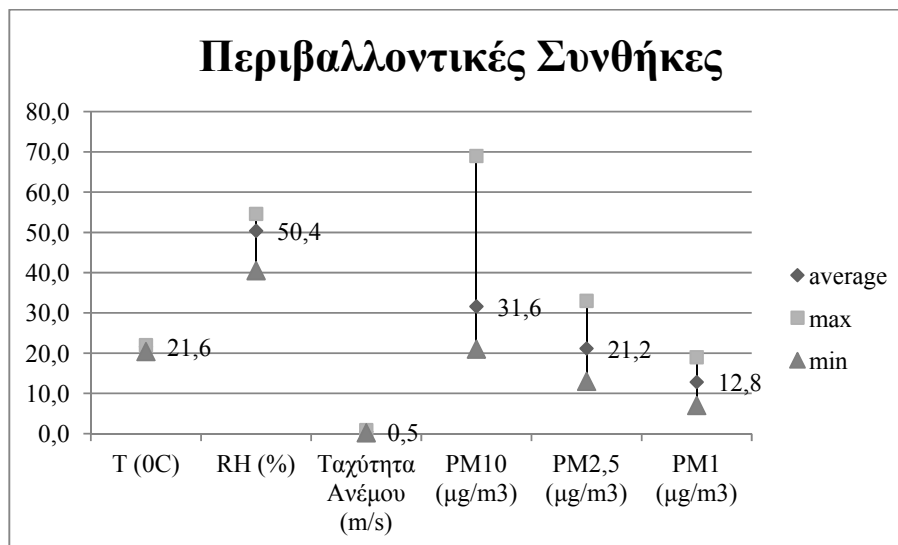
Σχήμα 6.4 Ανάπτυξη των αερομεταφερόμενων ετερότροφων βακτηρίων και μυκήτων σε υποστρώματα εμπλουτισμένα με 100 μM HgCl<sub>2</sub>, 50 μM HgCl<sub>2</sub>, 100 μM PbCl<sub>2</sub> και 50 μM PbCl<sub>2</sub>

Όπως φαίνεται στο **Σχήμα 6.2**, παρατηρούμε πως ενώ οι συγκεντρώσεις των ετερότροφων βακτηρίων με την προσθήκη 50 και 100  $\mu\text{M}$   $\text{HgCl}_2$  μειώνονται κατά 69,8 και 94,4 % αντίστοιχα, στα δείγματα με την προσθήκη 50 και 100  $\mu\text{M}$   $\text{PbCl}_2$  αυξάνεται η ανάπτυξη των βακτηρίων κατά 30,8 και 163,7 % (63% υψηλότερη από τον μάρτυρα) αντίστοιχα. Αυτό το παράδοξο αποτέλεσμα μπορεί να οφείλεται, είτε στους μηχανισμούς ανθεκτικότητας των μικροβίων, είτε σε λανθασμένη παρατήρηση ή διεξαγωγή της δειγματοληψίας, είτε σε αντίδραση του Pb με συστατικό του δείγματος. Αρχικά δεν θα το λάβουμε υπόψιν, παρά μόνο εάν ίδια αποτελέσματα εμφανιστούν και σε επόμενες δειγματοληψίες. Από τα αποτελέσματα των μυκήτων, παρατηρούμε μια ισχυρή μείωση των συγκεντρώσεων τους στα δείγματα με την προσθήκη 50 και 100  $\mu\text{M}$   $\text{HgCl}_2$  κατά 94,4 και 98,7 % αντίστοιχα, καθώς και σε αυτά με την προσθήκη 50 και 100  $\mu\text{M}$   $\text{PbCl}_2$  κατά 54,8 και 70,6 % αντίστοιχα. Και σε αυτή τη δειγματοληψία παρατηρήσαμε το γεγονός ότι οι συγκεντρώσεις των μυκήτων ( $535,0 \text{ cfu/m}^3$ ) ήταν περίπου 7 φορές υψηλότερες αυτών των ετερότροφων βακτηρίων ( $86,0 \text{ cfu/m}^3$ ).

Παρατηρώντας τις περιβαλλοντικές συνθήκες συμπεραίνουμε πως η θερμοκρασία μειώθηκε κατά 6  $^{\circ}\text{C}$ , ενώ η σχετική υγρασία και η ταχύτητα του ανέμου ήταν στα ίδια χαμηλά επίπεδα όπως και κατά την διάρκεια της προηγούμενης δειγματοληψίας. Οι συγκεντρώσεις των  $\text{PM}_{10}$ ,  $\text{PM}_{2,5}$  και  $\text{PM}_1$  σωματιδίων είχαν μια μικρή αύξηση σε σχέση με την προηγούμενη δειγματοληψία γεγονός που μπορεί να οφείλεται μεταξύ άλλων και στην συχνή κίνηση μηχανοκινήτων κοντά στο σημείο της δειγματοληψίας.

### ➤ 6.1.3 Δειγματοληψία 3<sup>η</sup> πραγματοποιηθείσα στις 04/11/2009

Η δειγματοληψία αυτή πραγματοποιήθηκε από τις 10:10 π.μ. έως τις 13:51 μ.μ. και ήταν συμπληρωματική σε αυτή της προηγούμενης δειγματοληψίας στις 03/11/2009. Οι μέσες τιμές καθώς και ενδεικτικά οι μέγιστες και ελάχιστες τιμές των περιβαλλοντικών παραμέτρων που επικρατούσαν κατά την διάρκεια της δειγματοληψίας, παρουσιάζονται στο **Σχήμα 6.5**:

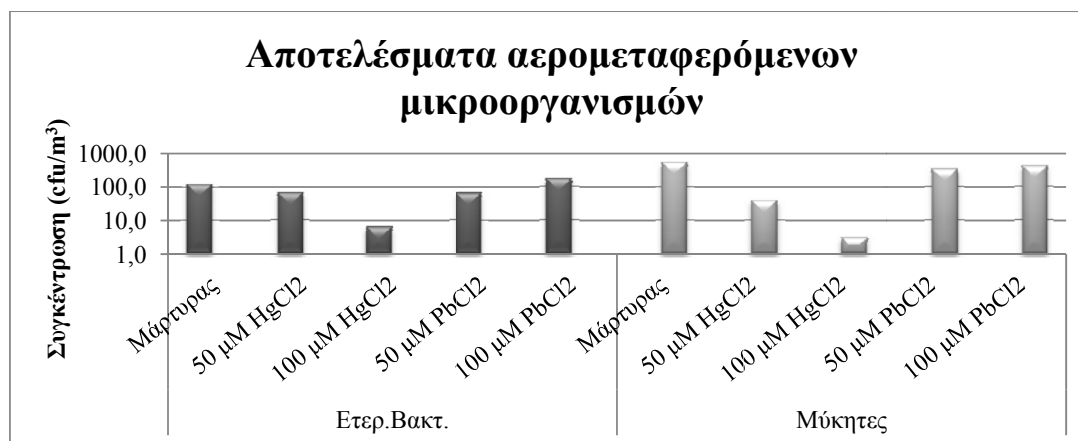


**Σχήμα 6.5** Μέσες, μέγιστες και ελάχιστες τιμές περιβαλλοντικών παραμέτρων από 04/11/2009 και ώρα 10:10-13:51 μ.μ.

Ο μέσος όρος του αριθμού  $\text{PM}_1$  σωματιδίων ήταν  $2.835,0 \text{ particles/cm}^3$ , η διεύθυνση του ανέμου που επικρατούσε τις ώρες τις δειγματοληψίας ήταν δυτική και νοτιοδυτική, ενώ οι όγκοι των αέριων δειγμάτων που συλλέχθηκαν με τον δειγματολήπτη *MAS 100* ήταν 500, 750, 1.500 και 2.000L για τα διάφορα δείγματα ετερότροφων βακτηρίων και 500, 750 και 1.000 L για τα διάφορα δείγματα μυκήτων.

Στη συγκεκριμένη δειγματοληψία συλλέχθηκαν συνολικά 22 δείγματα και επαναλήφθηκαν οι μετρήσεις από 03/11/2009 ελέγχοντας την ανάπτυξη των αερομεταφερόμενων ετερότροφων βακτηρίων και μυκήτων σε **100  $\mu\text{M}$   $\text{HgCl}_2$ , 50  $\mu\text{M}$   $\text{HgCl}_2$ , 100  $\mu\text{M}$   $\text{PbCl}_2$  και 50  $\mu\text{M}$   $\text{PbCl}_2$ .**

Στη συνέχεια στο **Σχήμα 6.6** που ακολουθεί, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα αυτής της δειγματοληψίας, σε λογαριθμική κλίμακα.



**Σχήμα 6.6** Ανάπτυξη των αερομεταφερόμενων ετερότροφων βακτηρίων και μυκήτων σε υποστρώματα εμπλουτισμένα με 100  $\mu\text{M}$   $\text{HgCl}_2$ , 50  $\mu\text{M}$   $\text{HgCl}_2$ , 100  $\mu\text{M}$   $\text{PbCl}_2$  και 50  $\mu\text{M}$   $\text{PbCl}_2$

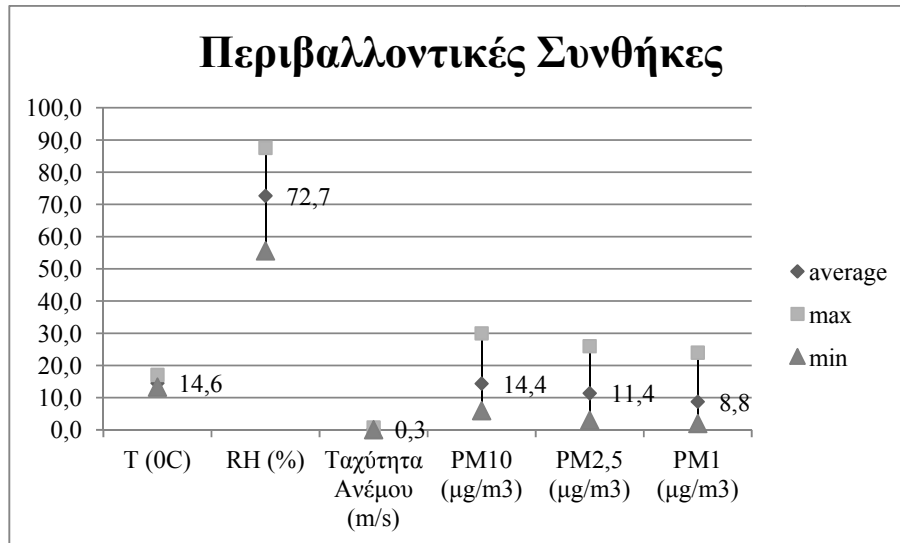
Όπως φαίνεται στο **Σχήμα 6.6**, παρατηρούμε ξανά μια μικρή αύξηση σε σχέση με τον μάρτυρα, αυτή την φορά μόνο στο δείγμα με προσθήκη 100  $\mu\text{M}$   $\text{PbCl}_2$  κατά 38,9 % όπου μας βάζει σε υποψίες όσον αφορά την μη αποτελεσματική ανάμειξη του βαρέως μετάλλου στο δείγμα, το οποίο πιθανόν είχε καθιζήσει στο τρυβλίο και προφανώς δεν είχε κατασταλτική δράση. Από τα υπόλοιπα αποτελέσματα παρατηρούμε μείωση των ετερότροφων βακτηρίων στα τρυβλία με συγκεντρώσεις 50 και 100  $\mu\text{M}$   $\text{HgCl}_2$  και 50  $\mu\text{M}$   $\text{PbCl}_2$  κατά 47,6 , 94,4 και 18,3 % αντίστοιχα. Από τα αποτελέσματα των μυκήτων παρατηρούμε μια ισχυρή μείωση των συγκεντρώσεων 50 και 100  $\mu\text{M}$   $\text{HgCl}_2$  κατά 92,8 και 99,5 % αντίστοιχα, ενώ στα δείγματά με τις συγκεντρώσεις 50 και 100  $\mu\text{M}$   $\text{PbCl}_2$ , αν και βλέπουμε πως αυτές μειώνονται σε σχέση με τους μάρτυρες κατά 38,4 και 25,8 , υπάρχει μια μη λογική αύξηση στο δείγμα των 100  $\mu\text{M}$   $\text{PbCl}_2$  σε σχέση με το δείγμα των 50  $\mu\text{M}$   $\text{PbCl}_2$  κατά 20,45 % πράγμα που παραπέμπει στο πιθανό πρόβλημα της μη αποτελεσματικής ανάμειξης. Επίσης, εδώ οι συγκεντρώσεις των μυκήτων (522,0  $\text{cfu/m}^3$ ) ήταν περίπου 4 φορές υψηλότερες αυτών των ετερότροφων βακτηρίων (126,0  $\text{cfu/m}^3$ ).

Παρατηρώντας τις περιβαλλοντικές συνθήκες διαπιστώνουμε πως η θερμοκρασία, η σχετική υγρασία και η ταχύτητα του ανέμου κυμάνθηκαν σε παρόμοια επίπεδα όπως την προηγούμενη ημέρα. Τα σωματίδια είχαν (όπως και στην αμέσως προηγούμενη δειγματοληψία) μια μικρή αύξηση σε σχέση με την προηγούμενη δειγματοληψία. Επίσης με μια απλή σύγκριση των αποτελεσμάτων της πρώτης δειγματοληψίας και τις δεύτερης και τρίτης, σε σχέση με τις περιβαλλοντικές συνθήκες αυτών, παρατηρούμε πως καθώς οι συγκεντρώσεις των  $\text{PM}_{10}$   $\text{PM}_{2,5}$  και  $\text{PM}_1$  σωματιδίων αυξήθηκαν κατά την δεύτερη και τρίτη δειγματοληψία, υπήρξε μείωση των συγκεντρώσεων των βακτηρίων και μυκήτων, πράγμα που δηλώνει την αντίστροφη συσχέτιση των  $\text{PM}_{10}$   $\text{PM}_{2,5}$  και  $\text{PM}_1$  σωματιδίων με τα μικρόβια.

#### ➤ 6.1.4 Δειγματοληψία 4<sup>η</sup> πραγματοποιηθείσα στις 02/12/2009

Η δειγματοληψία αυτή πραγματοποιήθηκε από τις 10:26 π.μ. έως τις 14:17 μ.μ.. Οι μέσες τιμές καθώς και ενδεικτικά οι μέγιστες και ελάχιστες τιμές των περιβαλλοντικών παραμέτρων που επικρατούσαν κατά την διάρκεια της δειγματοληψίας, παρουσιάζονται στο **Σχήμα 6.7**:



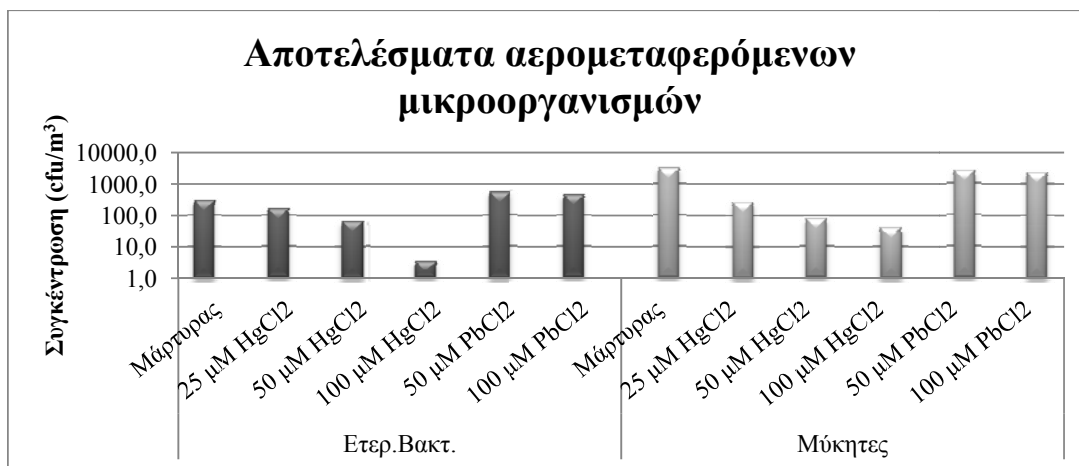


Σχήμα 6.7 Μέσες, μέγιστες και ελάχιστες τιμές περιβαλλοντικών παραμέτρων από 02/12/2009 και ώρα 10:26-14:17 μ.μ.

Ο μέσος όρος του αριθμού PM<sub>1</sub> σωματιδίων ήταν 4.034,7 particles/cm<sup>3</sup>, η διεύθυνση του ανέμου που επικρατούσε τις ώρες τις δειγματοληψίας ήταν νότια-νοτιοδυτική και οι όγκοι των αέριων δειγμάτων που συλλέχθηκαν με τον δειγματολήπτη MAS 100 ήταν 250, 500, 1.000 και 2.000 L για τα διάφορα δείγματα ετερότροφων βακτηρίων και 50, 100 και 1.000 L για τα διάφορα δείγματα μυκήτων.

Στη συγκεκριμένη δειγματοληψία συλλέχθηκαν συνολικά 35 δείγματα και ελέγχθηκε η ανάπτυξη των αερομεταφερόμενων ετερότροφων βακτηρίων και μυκήτων σε 100 μM HgCl<sub>2</sub>, 50 μM HgCl<sub>2</sub>, 25 μM HgCl<sub>2</sub>, 100 μM PbCl<sub>2</sub> και 50 μM PbCl<sub>2</sub>.

Στη συνέχεια στο Σχήμα 6.8 που ακολουθεί, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα αυτής της δειγματοληψίας, σε λογαριθμική κλίμακα.



Σχήμα 6.8 Ανάπτυξη των αερομεταφερόμενων ετερότροφων βακτηρίων και μυκήτων σε υποστρώματα εμπλουτισμένα με 100 μM HgCl<sub>2</sub>, 50 μM HgCl<sub>2</sub>, 25 μM HgCl<sub>2</sub>, 100 μM PbCl<sub>2</sub> και 50 μM PbCl<sub>2</sub>

Γενικά στο πείραμα αυτό οι περιβαλλοντικές συνθήκες ήταν διαφορετικές. Παρατηρήθηκε μια σημαντική αύξηση της σχετικής υγρασίας, της οποίας η μέση τιμή που επικράτησε ήταν 72,7 % και μια πτώση της θερμοκρασίας με μέση τιμή 14,6 °C. Από τις συγκεντρώσεις των βακτηρίων όμως, οι οποίες παρέμειναν σε παρόμοια επίπεδα, σε σχέση με τις προηγούμενες δειγματοληψίες, μπορούμε να πούμε σε

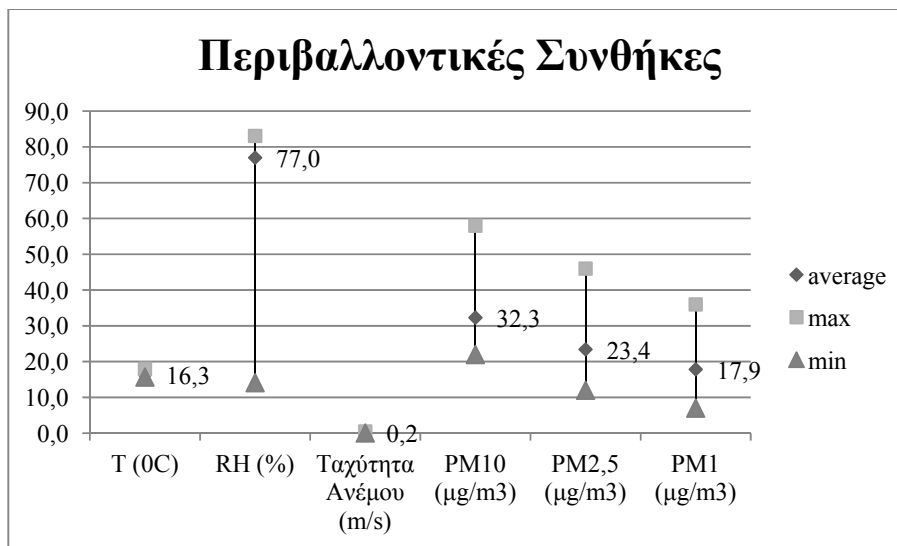
πρώτη φάση πως η σχετική υγρασία και θερμοκρασία, δεν επηρεάζει την εξέλιξη τους. Αντίθετα η αύξησή της σχετικής υγρασίας φαίνεται να ευνοεί την ανάπτυξη των μυκήτων ( $3.193,3 \text{ cfu/m}^3$ ).

Όπως φαίνεται στο **Σχήμα 6.8** παρατηρούμε και σε αυτή την δειγματοληψία μια αύξηση των ετερότροφων βακτηρίων στα δείγματα με την προσθήκη 50 και 100  $\mu\text{M PbCl}_2$  σε σχέση με τον μάρτυρα κατά 84 και 53,9 % αντίστοιχα. Από τα υπόλοιπα αποτελέσματα επιβεβαιώθηκε η μείωση των ετερότροφων βακτηρίων στα δείγματα με συγκεντρώσεις 25, 50 και 100  $\mu\text{M HgCl}_2$  κατά 44,8 , 77,8 και 98,8 % αντίστοιχα. Από τα αποτελέσματα των μυκήτων παρατηρούμε επίσης μια ισχυρή μείωση των συγκεντρώσεων τους στα δείγματα με προσθήκη 25, 50 και 100  $\mu\text{M HgCl}_2$  κατά 91,5 , 97,6 και 98,7 % αντίστοιχα, ενώ στα δείγματά με τις συγκεντρώσεις 50 και 100  $\mu\text{M PbCl}_2$ , παρατηρήθηκε πως και αυτές μειώνονται σε σχέση με τους μάρτυρες κατά 19,4 και 26,6 % αντίστοιχα. Σε αυτή την δειγματοληψία είχαμε αύξηση στις συγκεντρώσεις των μυκήτων ( $3.193,3 \text{ cfu/m}^3$ ) σχεδόν 10 φορές υψηλότερη αυτής των ετερότροφων βακτηρίων ( $296.7 \text{ cfu/m}^3$ ).

Παρατηρώντας τα επίπεδα, των  $\text{PM}_{10}$   $\text{PM}_{2,5}$  και  $\text{PM}_1$  σωματιδίων διαπιστώσαμε ότι ήταν σχετικά χαμηλά σε σχέση με τις προηγούμενες δειγματοληψίες, εκτός του αριθμού σωματιδίων  $\text{PM}_1$ , ο οποίος αυξήθηκε σε  $4.034,7 \text{ particles/cm}^3$  χωρίς να επηρεάζει τις συγκεντρώσεις των μικροβίων.

#### ➤ 6.1.5 Δειγματοληψία 5<sup>η</sup> πραγματοποιηθείσα στις 03/12/2009

Η δειγματοληψία αυτή πραγματοποιήθηκε από τις 10:29 π.μ. έως τις 13:49 μ.μ. και ήταν συμπληρωματική σε αυτή της προηγούμενης δειγματοληψίας στις 02/12/2009. Οι μέσες τιμές καθώς και ενδεικτικά οι μέγιστες και ελάχιστες τιμές των περιβαλλοντικών παραμέτρων που επικρατούσαν κατά την διάρκεια της δειγματοληψίας, παρουσιάζονται στο **Σχήμα 6.9**:

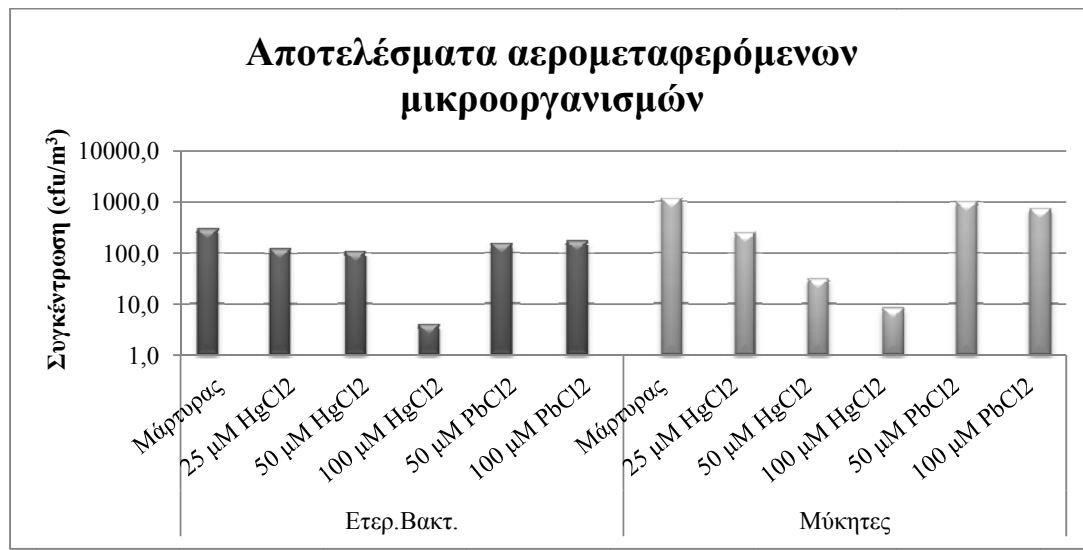


**Σχήμα 6.9** Μέσες, μέγιστες και ελάχιστες τιμές περιβαλλοντικών παραμέτρων από 03/12/2009 και ώρα 10:29-13:49 μ.μ.

Ο μέσος όρος του αριθμού  $\text{PM}_1$  σωματιδίων ήταν ακόμη αυξημένος  $4.033,0 \text{ particles/cm}^3$ , η διεύθυνση του ανέμου που επικρατούσε τις ώρες τις δειγματοληψίας ήταν νοτιοδυτική, ενώ οι όγκοι των αέριων δειγμάτων που συλλέχτηκαν με τον δειγματολήπτη *MAS 100* ήταν 250, 500, 1.000 και 2.000 L για τα διάφορα δείγματα ετερότροφων βακτηρίων και 50, 100, 250, και 500 L για τα διάφορα δείγματα μυκήτων.

Στη συγκεκριμένη δειγματοληψία συλλέχθηκαν συνολικά 35 δείγματα και ελέγχθηκε η ανάπτυξη των αερομεταφερόμενων ετερότροφων βακτηρίων και μυκήτων σε **100  $\mu\text{M HgCl}_2$ , 50  $\mu\text{M HgCl}_2$ , 25  $\mu\text{M HgCl}_2$ , 100  $\mu\text{M PbCl}_2$ , 50  $\mu\text{M PbCl}_2$  και 25  $\mu\text{M PbCl}_2$ .**

Στη συνέχεια στο **Σχήμα 6.10** που ακολουθεί, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα αυτής της δειγματοληψίας, σε λογαριθμική κλίμακα.



**Σχήμα 6.10** Ανάπτυξη των αερομεταφερόμενων ετερότροφων βακτηρίων και μυκήτων σε υποστρώματα εμπλουτισμένα με 100 μM HgCl<sub>2</sub>, 50 μM HgCl<sub>2</sub>, 25 μM HgCl<sub>2</sub>, 100 μM PbCl<sub>2</sub>, 50 μM PbCl<sub>2</sub> και 25 μM PbCl<sub>2</sub>

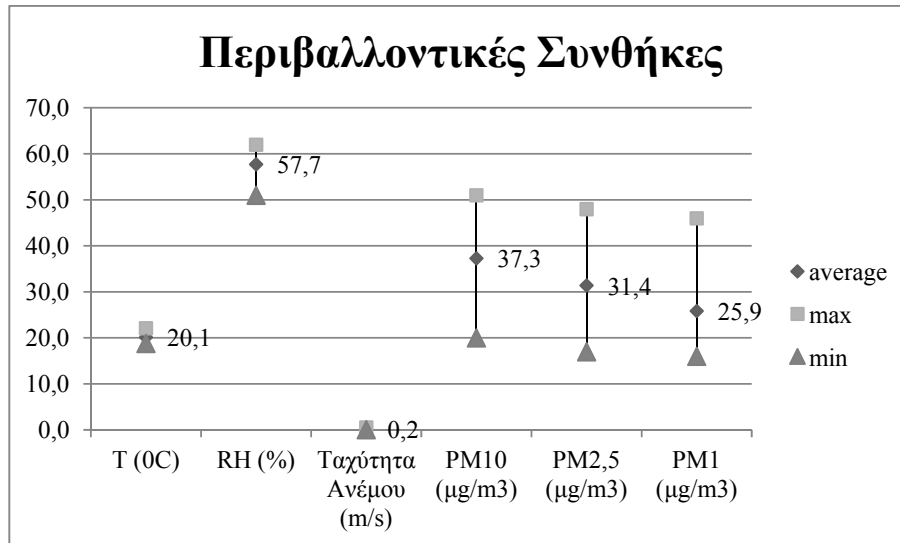
Και σε αυτό το πείραμα βλέπουμε σημαντική αύξηση της σχετικής υγρασίας, της οποίας η μέση τιμή που επικράτησε ήταν 77 %. Αυτό οφείλεται στο ότι κατά την διάρκεια αυτής της δειγματοληψίας υπήρχε βροχόπτωση.

Όπως φαίνεται στο **Σχήμα 6.10**, παρατηρούμε την αναμενόμενη μείωση των ετερότροφων βακτηρίων σε όλα τα δείγματα σε σχέση με τους μάρτυρες και συγκεκριμένα στα δείγματα με προσθήκη 25, 50 και 100 μM HgCl<sub>2</sub> μείωση κατά 58,1, 64,2 και 98,7 % αντίστοιχα. Στα δείγματα με προσθήκη 50 και 100 μM PbCl<sub>2</sub> παρατηρήθηκε μείωση κατά 48,7 και 40,8 % αντίστοιχα. Από τα αποτελέσματα των μυκήτων παρατηρούμε επίσης μια ισχυρή μείωση των συγκεντρώσεων τους στα δείγματα με προσθήκη 25, 50 και 100 μM HgCl<sub>2</sub> κατά 78,2, 97,3 και 99,2 % αντίστοιχα, ενώ στα δείγματά με τις συγκεντρώσεις 50 και 100 μM PbCl<sub>2</sub> βλέπουμε πως και αυτές μειώνονται σε σχέση με τους μάρτυρες κατά 11,8 και 34 % αντίστοιχα. Σε αυτή την δειγματοληψία, η μέση συγκέντρωση των μυκήτων (1.153,3 cfu/m<sup>3</sup>) ήταν περίπου 4 φορές υψηλότερη αυτής των ετερότροφων βακτηρίων (298.7 cfu/m<sup>3</sup>).

Οι περιβαλλοντικές συνθήκες σε αυτή την δειγματοληψία κυμάνθηκαν σε παρόμοια επίπεδα όπως στην προηγούμενη από 02/12/2009. Τα PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> σωματίδια είχαν σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις σε σχέση με τις προηγούμενες δειγματοληψίες, εκτός του αριθμού σωματιδίων PM<sub>1</sub> όπου παρέμεινε υψηλός 4.033,0 particles/cm<sup>3</sup>.

#### ➤ 6.1.6 Δειγματοληψία 6<sup>η</sup> πραγματοποιηθείσα στις 09/12/2009

Η δειγματοληψία αυτή πραγματοποιήθηκε από τις 11:38 π.μ. έως τις 14:34 μ.μ. και ήταν η πρώτη δειγματοληψία, στην οποία προσδιορίσαμε και ακτινοβακτήρια. Οι μέσες τιμές καθώς και ενδεικτικά οι μέγιστες και ελάχιστες τιμές των περιβαλλοντικών παραμέτρων που επικρατούσαν κατά την διάρκεια της δειγματοληψίας, παρουσιάζονται στο **Σχήμα 6.6**:

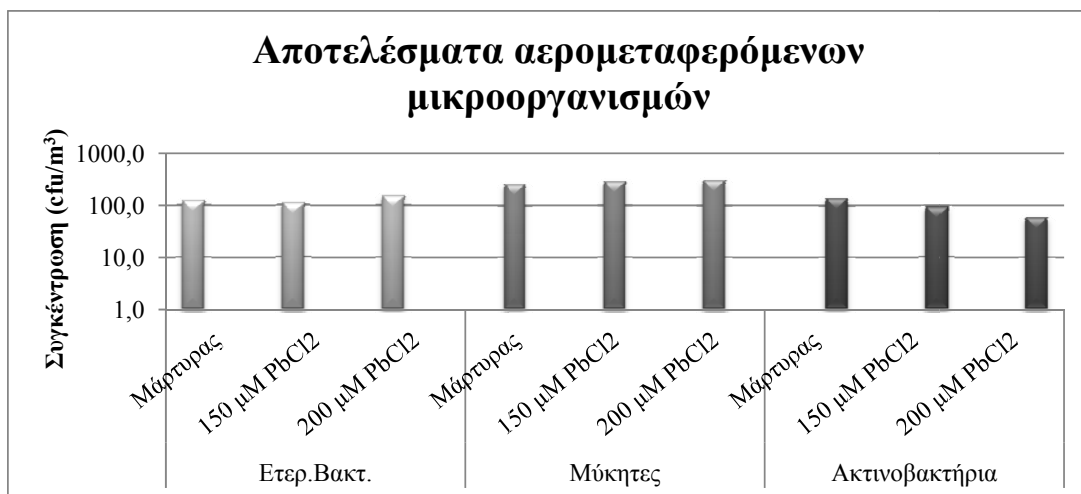


Σχήμα 6.11 Μέσες, μέγιστες και ελάχιστες τιμές περιβαλλοντικών παραμέτρων από 09/12/2009 και ώρα 11:38-14:34 μ.μ.

Ο μέσος όρος του αριθμού PM<sub>1</sub> σωματιδίων ήταν 3.711,3 particles/cm<sup>3</sup>, η διεύθυνση του ανέμου που επικρατούσε την ώρα της δειγματοληψίας ήταν δυτική-νοτιοδυτική, ενώ οι όγκοι των αέριων δειγμάτων που συλλέχθηκαν με τον δειγματολήπτη MAS 100 ήταν 250, 500, 750 και 1.000 L για τα διάφορα δείγματα ετερότροφων βακτηρίων, 250, 500, 750 και 1.000 L για τα διάφορα δείγματα ακτινοβακτηρίων και 250 και 500 L για τα διάφορα δείγματα μυκήτων.

Στη συγκεκριμένη δειγματοληψία συλλέχθηκαν συνολικά 27 δείγματα και ελέγχθηκε η ανάπτυξη των αερομεταφερόμενων ετερότροφων βακτηρίων, ακτινοβακτηρίων και μυκήτων σε 200 μM PbCl<sub>2</sub> και 150 μM PbCl<sub>2</sub>.

Στη συνέχεια στο Σχήμα 6.12 που ακολουθεί, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα αυτής της δειγματοληψίας, σε λογαριθμική κλίμακα.



Σχήμα 6.12 Ανάπτυξη των αερομεταφερόμενων ετερότροφων βακτηρίων, ακτινοβακτηρίων και μυκήτων σε υποστρώματα εμπλουτισμένα με 200 μM PbCl<sub>2</sub> και 150 μM PbCl<sub>2</sub>

Σε αυτή την δειγματοληψία ασχοληθήκαμε ιδιαίτερα με το μόλυβδο, ο οποίος προστέθηκε σε όλα τα δείγματα. Αυτό έγινε προς μελέτη της επίδρασης του μολύβδου στην ανάπτυξη των

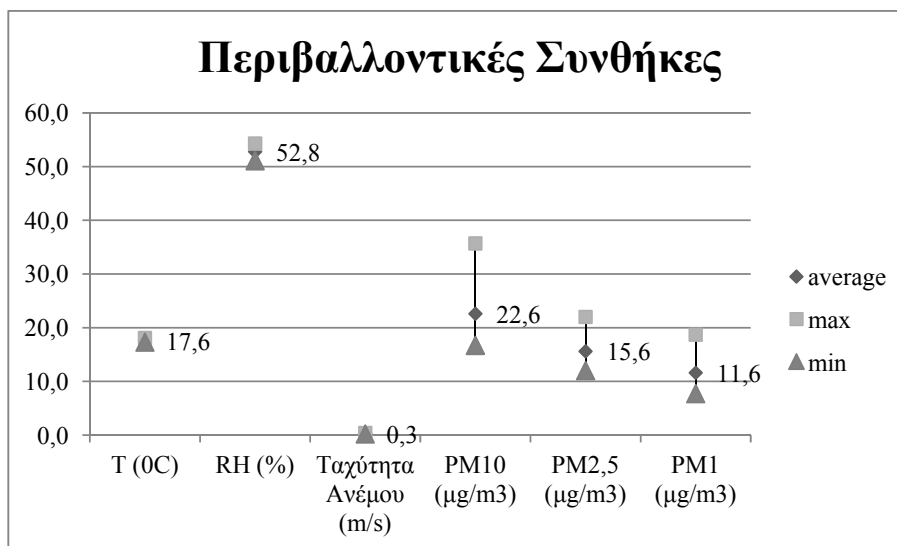
αερομεταφερόμενων μικροβίων σε υψηλότερες συγκεντρώσεις από αυτές που είχαν ελεχθεί στα προηγούμενα πειράματα. Επίσης για πρώτη φορά συλλέξαμε και δείγματα με ακτινοβακτήρια.

Όπως φαίνεται στο **Σχήμα 6.10**, παρατηρούμε μια μείωση των συγκεντρώσεων των ακτινοβακτηρίων στα δείγματα με προσθήκη 150 και 200  $\mu\text{M}$   $\text{PbCl}_2$  κατά 34,9 και 57,8 % αντίστοιχα. Στα υπόλοιπα όμως δείγματα, παρατηρήθηκε ξανά μια αύξηση των συγκεντρώσεων σε σχέση με τους μάρτυρες. Συγκεκριμένα στα δείγματα των μυκήτων με προσθήκη 150 και 200  $\mu\text{M}$   $\text{PbCl}_2$  αύξηση κατά 10,9 και 17,2 %, ενώ δείγματα των ετερότροφων βακτηρίων με προσθήκη 200  $\mu\text{M}$   $\text{PbCl}_2$  αύξηση κατά 24,1.

Παρατηρώντας τις περιβαλλοντικές συνθήκες διαπιστώσαμε πως σε αυτή την δειγματοληψία η θερμοκρασία ήταν υψηλότερη, η σχετική υγρασία και η ταχύτητα του ανέμου κυμάνθηκαν χαμηλά επίπεδα, ενώ τα  $\text{PM}_{10}$ ,  $\text{PM}_{2,5}$  και  $\text{PM}_1$  σωματίδια είχαν υψηλότερες συγκεντρώσεις σε σχέση με τις προηγούμενες δειγματοληψίες που πραγματοποιήθηκαν το μήνα Δεκέμβριο.

### ➤ 6.1.7 Δειγματοληψία 7<sup>η</sup> πραγματοποιηθείσα στις 10/12/2009

Η δειγματοληψία αυτή πραγματοποιήθηκε από τις 11:59 π.μ. έως τις 14:58 και ήταν συμπληρωματική σε αυτή της προηγούμενης δειγματοληψίας στις 09/12/2009. Οι μέσες τιμές καθώς και ενδεικτικά οι μέγιστες και ελάχιστες τιμές των περιβαλλοντικών παραμέτρων που επικρατούσαν κατά την διάρκεια της δειγματοληψίας, παρουσιάζονται στο **Σχήμα 6.13**:



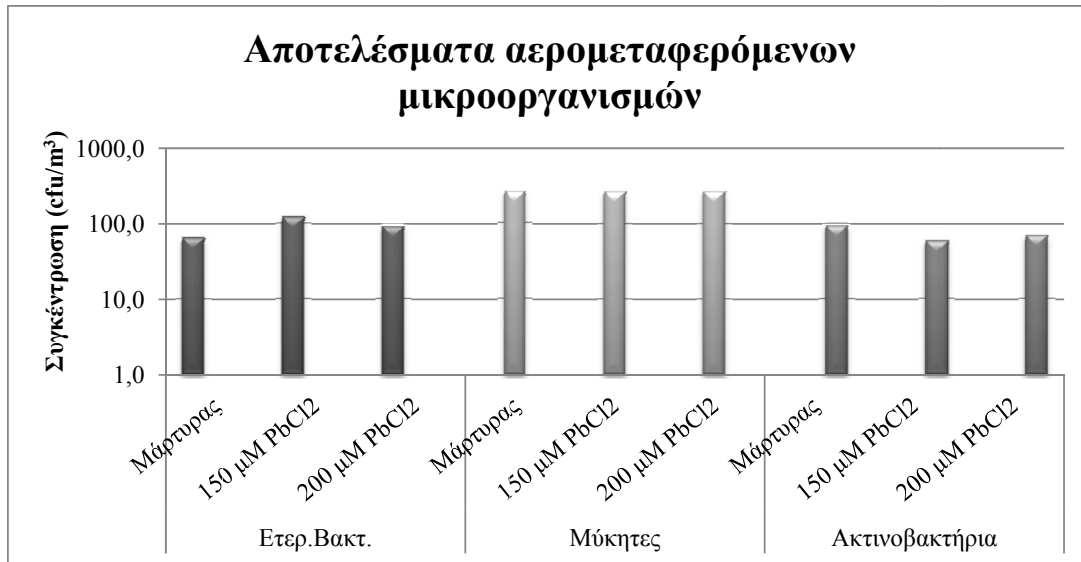
**Σχήμα 6.13** Μέσες, μέγιστες και ελάχιστες τιμές περιβαλλοντικών παραμέτρων από 10/12/2009 και ώρα 11:59-14:58

Ο μέσος όρος του αριθμού  $\text{PM}_1$  σωματιδίων ήταν  $3.974 \text{ particles/cm}^3$ , η διεύθυνση του ανέμου που επικρατούσε την ώρα της δειγματοληψίας ήταν δυτική-νοτιοδυτική, ενώ οι όγκοι των αέριων δειγμάτων που συλλέχτηκαν με τον δειγματολήπτη *MAS 100* ήταν 250, 500, 750 και 1.000 L για τα διάφορα δείγματα ετερότροφων βακτηρίων και ακτινοβακτηρίων και 250 και 500 L για τα διάφορα δείγματα μυκήτων.

Στη συγκεκριμένη δειγματοληψία συλλέχθηκαν συνολικά 27 δείγματα και ελέγχθηκε η ανάπτυξη των αερομεταφερόμενων ετερότροφων βακτηρίων, ακτινοβακτηρίων και μυκήτων σε **200  $\mu\text{M}$   $\text{PbCl}_2$**  και **150  $\mu\text{M}$   $\text{PbCl}_2$** .

Στη συνέχεια στο **Σχήμα 6.14** που ακολουθεί, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα αυτής της δειγματοληψίας.





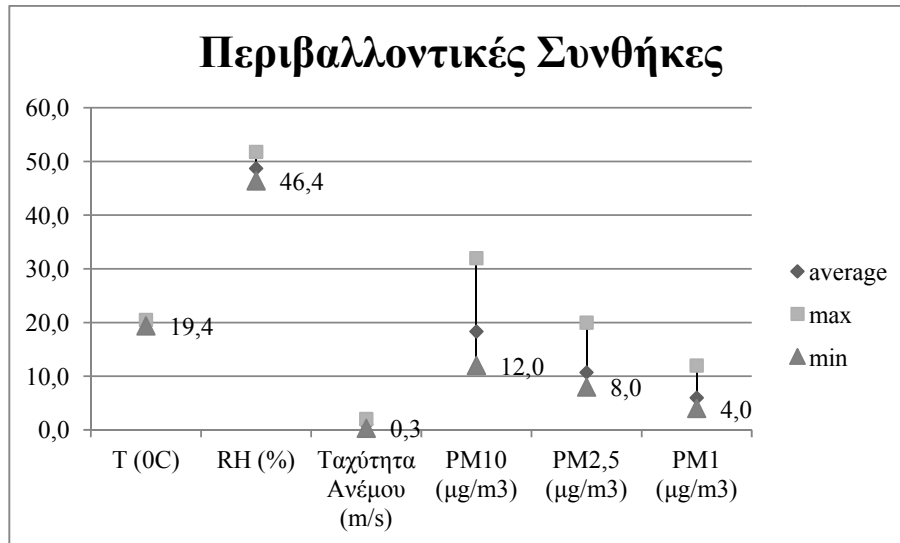
**Σχήμα 6.14** Ανάπτυξη των αερομεταφερόμενων ετερότροφων βακτηρίων, ακτινοβακτηρίων και μυκήτων σε υποστρώματα εμπλουτισμένα με 200 μΜ PbCl<sub>2</sub> και 150 μΜ PbCl<sub>2</sub>

Στο **Σχήμα 6.14** βλέπουμε την ανάπτυξη σε 150 μΜ και 200 Μμ PbCl<sub>2</sub> κάθε κατηγορίας μικροοργανισμών. Στα ετερότροφα βακτήρια βλέπουμε πως ο μόλυβδος σε συγκεντρώσεις 150 και 200 μΜ ευνοεί την ανάπτυξη τους και εμφανίζει ποσοστό επιβίωσης 186,5 και 140,4 % (86,5 % και 40,4 % υψηλότερο του μάρτυρα). Οι μύκητες δεν επηρεάζονται σε συγκεντρώσεις μολύβδου 150 και 200 μΜ στην ανάπτυξή τους και παρουσιάζουν ποσοστό επιβίωσης 103.3 % σε κάθε περίπτωση. Τα ακτινοβακτήρια βλέπουμε να παρουσιάζουν μη αναμενόμενα αποτελέσματα λόγω του ότι σε συγκέντρωση μολύβδου 150 μΜ παρουσιάζουν ποσοστό επιβίωσης μικρότερο από το αντίστοιχο ποσοστό σε συγκέντρωση μολύβδου 200μΜ.

Οι περιβαλλοντικές συνθήκες σε αυτή την δειγματοληψία (η θερμοκρασία, η σχετική υγρασία και η ταχύτητα του ανέμου) κυμάνθηκαν σε παρόμοια επίπεδα με την προηγούμενη δειγματοληψία. Τα PM<sub>10</sub>, PM<sub>2,5</sub> και PM<sub>1</sub> σωματίδια είχαν μικρότερη συγκέντρωση σε σχέση με την προηγούμενη δειγματοληψία αν και ο αριθμός PM<sub>1</sub> σωματιδίων παρέμεινε σχεδόν αμετάβλητος.

#### ➤ 6.1.8 Δειγματοληψία 8<sup>η</sup> πραγματοποιηθείσα στις 15/12/2009

Η δειγματοληψία αυτή πραγματοποιήθηκε από τις 10:39 π.μ. έως τις 13:11. Οι μέσες τιμές καθώς και ενδεικτικά οι μέγιστες και ελάχιστες τιμές των περιβαλλοντικών παραμέτρων που επικρατούσαν κατά την διάρκεια της δειγματοληψίας, παρουσιάζονται στον **Σχήμα 6.15**:

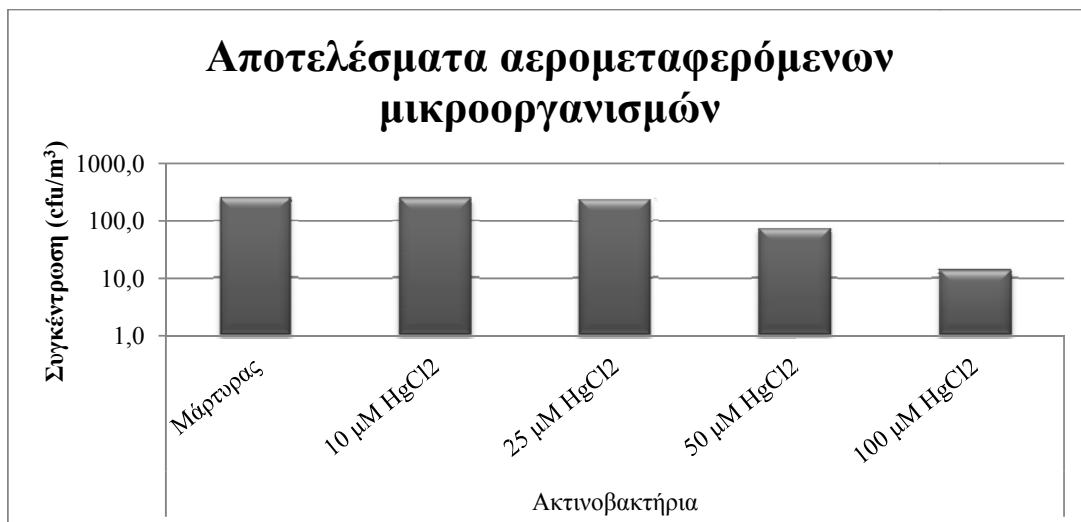


**Σχήμα 6.15** Μέσες, μέγιστες και ελάχιστες τιμές περιβαλλοντικών παραμέτρων από 15/12/2009 και ώρα 10:39-13:11

Ο μέσος όρος του αριθμού PM<sub>1</sub> σωματιδίων ήταν 738,8 particles/cm<sup>3</sup>, η διεύθυνση του ανέμου που επικρατούσε την ώρα της δειγματοληψίας ήταν ανατολική-νοτιοανατολική, ενώ οι όγκοι των αέριων δειγμάτων που συλλέχτηκαν με τον δειγματολήπτη MAS 100 ήταν 250, 500 και 1.000 L για τα διάφορα δείγματα ακτινοβακτηρίων. Οι περιβαλλοντικές συνθήκες ήταν σε παρόμοια επίπεδα, όπως και στην προηγούμενη δειγματοληψία.

Στη συγκεκριμένη δειγματοληψία συλλέχθηκαν συνολικά 29 δείγματα και ελέγχθηκε η ανάπτυξη των αερομεταφερόμενων ακτινοβακτηρίων σε 10 μM HgCl<sub>2</sub>, 25 μM HgCl<sub>2</sub>, 50 μM HgCl<sub>2</sub> και 100 μM HgCl<sub>2</sub>.

Στη συνέχεια στο **Σχήμα 6.16** που ακολουθεί, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα αυτής της δειγματοληψίας.



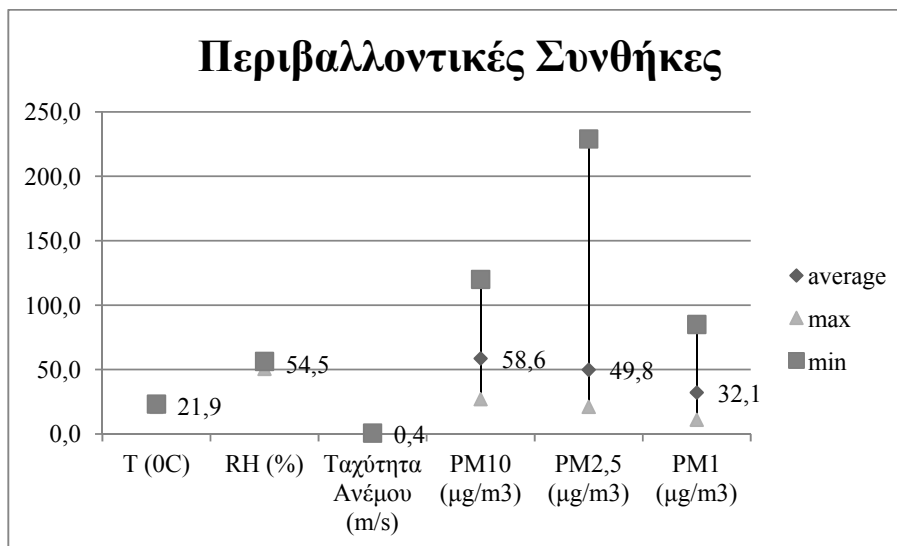
**Σχήμα 6.16** Ανάπτυξη των αερομεταφερόμενων ακτινοβακτηρίων σε υποστρώματα εμπλουτισμένα με 10, 25, 50 και 100 μM HgCl<sub>2</sub>

Από το **Σχήμα 6.16** βλέπουμε την σαφή τοξικότητα του υδραργύρου με αυξανόμενη συγκέντρωση. Συγκεκριμένα όσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση του υδραργύρου στο θρεπτικό μέσο τόσο μεγαλύτερη

θνησιμότητα παρατηρούμε. Επίσης παρατηρείται πως σε συγκέντρωση < 25  $\mu\text{M}$  τα περισσότερα ακτινοβακτήρια παρουσιάζουν ενδεχομένως αντοχή, η οποία θα αναλυθεί στα συμπεράσματα.

➤ 6.1.9 Δειγματοληψία 9<sup>η</sup> πραγματοποιηθείσα στις 02/03/2010

Η δειγματοληψία αυτή πραγματοποιήθηκε από τις 13:07 π.μ. έως τις 15:03. Οι μέσες τιμές καθώς και ενδεικτικά οι μέγιστες και ελάχιστες τιμές των περιβαλλοντικών παραμέτρων που επικρατούσαν κατά την διάρκεια της δειγματοληψίας, παρουσιάζονται στον **Σχήμα 6.17**:

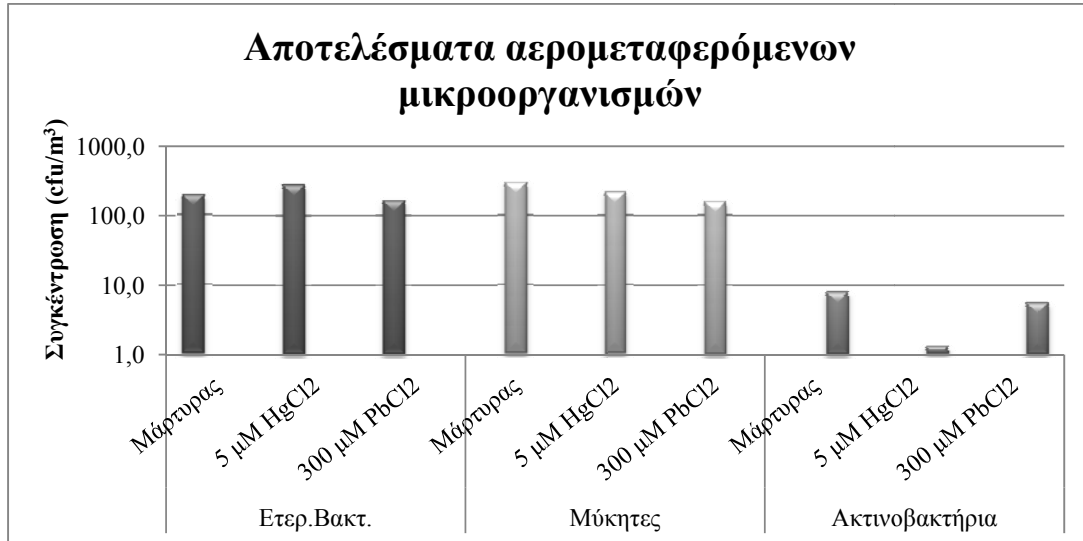


**Σχήμα 6.17** Μέσες, μέγιστες και ελάχιστες τιμές περιβαλλοντικών παραμέτρων από 02/3/2010 και ώρα 13:07-15:03.

Ο μέσος όρος του αριθμού  $\text{PM}_{10}$  σωματιδίων ήταν  $2.304,1 \text{ particles}/\text{cm}^3$ , η διεύθυνση του ανέμου που επικρατούσε την ώρα της δειγματοληψίας ήταν δυτική-νοτιοδυτική, ενώ οι όγκοι των αέριων δειγμάτων που συλλέχθηκαν με τον δειγματολήπτη *MAS 100* ήταν 100, 250, 750 και 1.000 L για τα διάφορα δείγματα ετερότροφων βακτηρίων και για τα διάφορα δείγματα ακτινοβακτηρίων και 100, 250 και 750L για τα διάφορα δείγματα μυκήτων.

Στη συγκεκριμένη δειγματοληψία συλλέχθηκαν συνολικά 30 δείγματα και ελέγχθηκε η ανάπτυξη των αερομεταφερόμενων ετερότροφων βακτηρίων, ακτινοβακτηρίων και μυκήτων σε **5 $\mu\text{M}$  HgCl<sub>2</sub>** και **300  $\mu\text{M}$  PbCl<sub>2</sub>**.

Στη συνέχεια στο **Σχήμα 6.18** που ακολουθεί, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα αυτής της δειγματοληψίας.



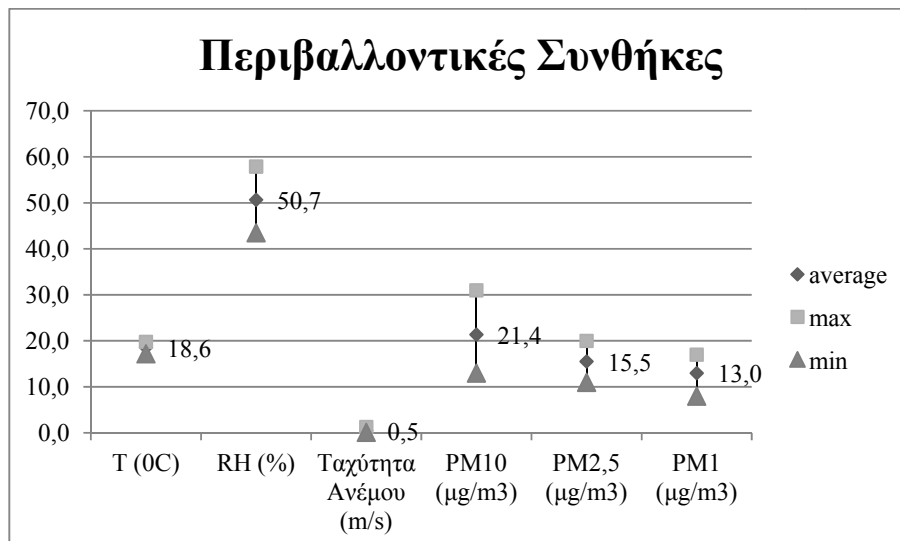
Σχήμα 6.18 Ανάπτυξη των αερομεταφερόμενων ετερότροφων βακτηρίων, ακτινοβακτηρίων και μυκήτων σε υποστρώματα εμπλουτισμένα με 5 μΜ HgCl<sub>2</sub> και 300 μΜ PbCl<sub>2</sub>

Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 6.18 στην συγκέντρωση των 5 μΜ HgCl<sub>2</sub> στα ετερότροφα βακτήρια έχουμε αύξηση 153% (53 % υψηλότερα του μάρτυρα) αλλά στους μύκητες και τα ακτινοβακτήρια παρατηρούμε ποσοστό επιβίωσης της τάξης 72.7 % και 16.2 % αντίστοιχα. Παράλληλα στην συγκέντρωση 300 μΜ PbCl<sub>2</sub> παρατηρούμε για τα βακτήρια, τους μύκητες και τα ακτινοβακτήρια ποσοστό επιβίωσης 84.7 %, 52.9 % και 71.2 % αντίστοιχα. Βλέπουμε πως η συγκέντρωση των 300 μΜ PbCl<sub>2</sub> είναι τοξικότερη από την συγκέντρωση των 150 μΜ Hg και 200 μΜ Hg , που ελέγχθηκε στην 6<sup>η</sup> δειγματοληψία..

Οι περιβαλλοντικές συνθήκες κυμάνθηκαν σε παρόμοια επίπεδα, ενώ η συγκέντρωση των αιωρούμενων σωματιδίων ήταν αυξημένη σε σχέση με όλες τις προηγούμενες δειγματοληψίες.

➤ 6.1.10 Δειγματοληψία 10<sup>η</sup> πραγματοποιηθείσα στις 03/03/2010

Η δειγματοληψία αυτή πραγματοποιήθηκε από τις 11:16 π.μ. έως τις 13:57. Οι μέσες τιμές καθώς και ενδεικτικά οι μέγιστες και ελάχιστες τιμές των περιβαλλοντικών παραμέτρων που επικρατούσαν κατά την διάρκεια της δειγματοληψίας, παρουσιάζονται στον Σχήμα 6.19:

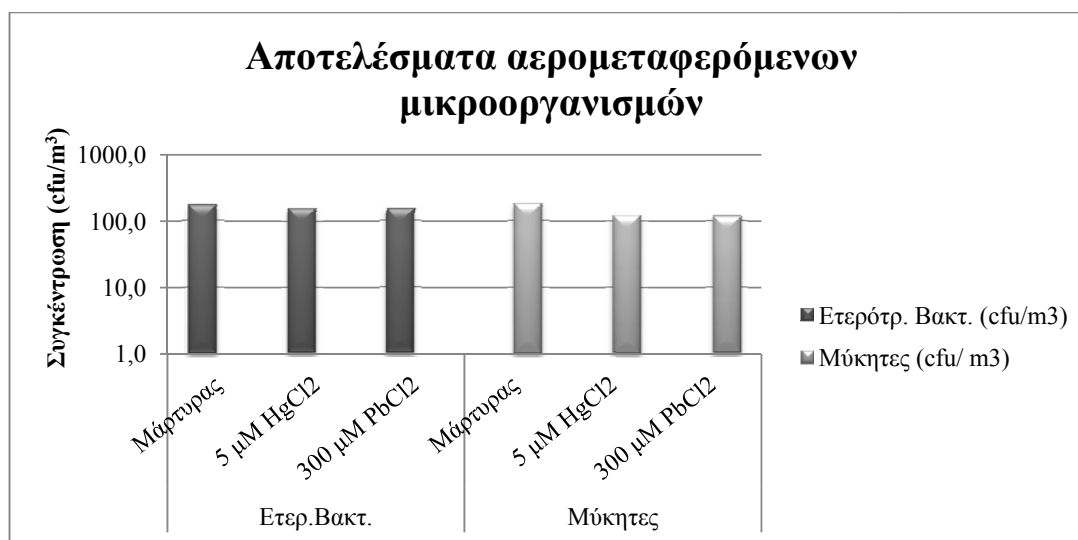


**Σχήμα 6.19** Μέσες, μέγιστες και ελάχιστες τιμές περιβαλλοντικών παραμέτρων από 03/3/2010 και ώρα 11:16-13:57.

Ο μέσος όρος του αριθμού PM<sub>1</sub> σωματιδίων ήταν 758 particles/cm<sup>3</sup>, η διεύθυνση του ανέμου που επικρατούσε κατά την διάρκεια της δειγματοληψίας ήταν βορειοανατολική, ενώ οι όγκοι των αέριων δειγμάτων που συλλέχθηκαν με τον δειγματολήπτη MAS 100 ήταν 250 και 500 L για τα διάφορα δείγματα ετερότροφων βακτηρίων και 100, 250 και 500 L για τους μύκητες.

Στη συγκεκριμένη δειγματοληψία συλλέχθηκαν συνολικά 32 δείγματα και ελέγχθηκε η ανάπτυξη των αερομεταφερόμενων ετερότροφων βακτηρίων και μυκήτων σε **5 μM HgCl<sub>2</sub>** και **300 μM PbCl<sub>2</sub>**.

Στη συνέχεια στο **Σχήμα 6.20** που ακολουθεί, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα αυτής της δειγματοληψίας.



**Σχήμα 6.20** Ανάπτυξη των αερομεταφερόμενων ετερότροφων βακτηρίων και μυκήτων σε υποστρώματα εμπλουτισμένα με 5 μM HgCl<sub>2</sub> και 300 PbCl<sub>2</sub>

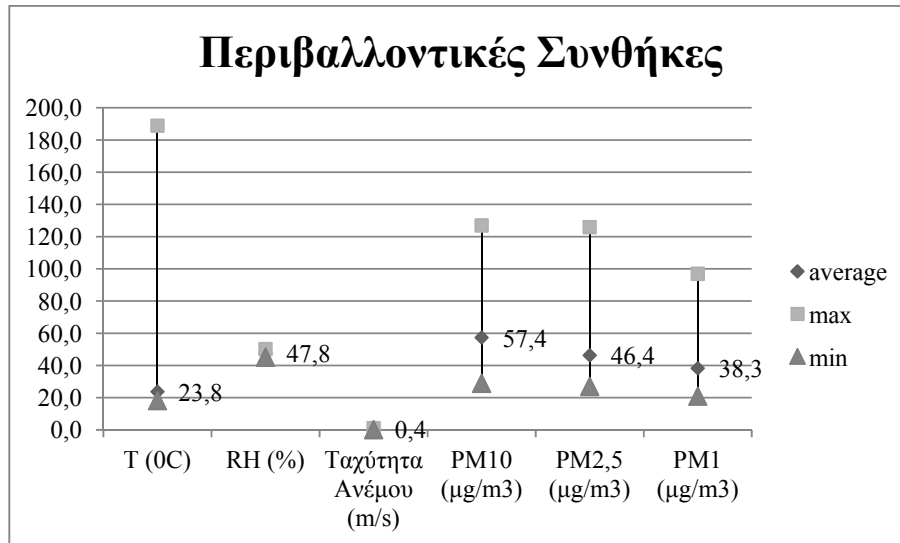
Από το **Σχήμα 6.20** φαίνεται πως το θρεπτικό υπόστρωμα με συγκέντρωση 300 μM PbCl<sub>2</sub> ήταν τοξικότερο από το υπόστρωμα με συγκέντρωση 5 μM HgCl<sub>2</sub>, τα ίδια αποτελέσματα παρατηρήθηκαν και στο προηγούμενο πείραμα. Τα ποσοστά επιβίωσης σε συγκέντρωση 5μM HgCl<sub>2</sub> στα ετερότροφα βακτήρια και τους μύκητες ήταν 93.4 % και 68.1 % αντίστοιχα, ενώ σε συγκέντρωση 300μM PbCl<sub>2</sub> παρατηρήθηκε ποσοστό επιβίωσης 88.9 % και 65.2 % παρόλο που τα ετερότροφα βακτήρια σε συγκέντρωση 5μM HgCl<sub>2</sub> έδειξαν υψηλό ποσοστό επιβίωσης που αγγίζει σχεδόν το 100 % δεν επιβεβαιώθηκε το προηγούμενο αποτέλεσμα που έδειχνε το HgCl<sub>2</sub> να ευνοεί την ύπαρξη των βακτηρίων.

Οι συγκεντρώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων βλέπουμε να έχουν μειωθεί σε σχέση με την προηγούμενη μέρα, ενώ οι περιβαλλοντικές συνθήκες παραμένουν σχεδόν ίδιες.

#### ➤ 6.1.11 Δειγματοληψία 11<sup>η</sup> πραγματοποιηθείσα στις 09/03/2010

Η δειγματοληψία αυτή πραγματοποιήθηκε από τις 11:21 π.μ. έως τις 13:42. Οι μέσες τιμές καθώς και ενδεικτικά οι μέγιστες και ελάχιστες τιμές των περιβαλλοντικών παραμέτρων που επικρατούσαν κατά την διάρκεια της δειγματοληψίας, παρουσιάζονται στον **Σχήμα 6.21**:



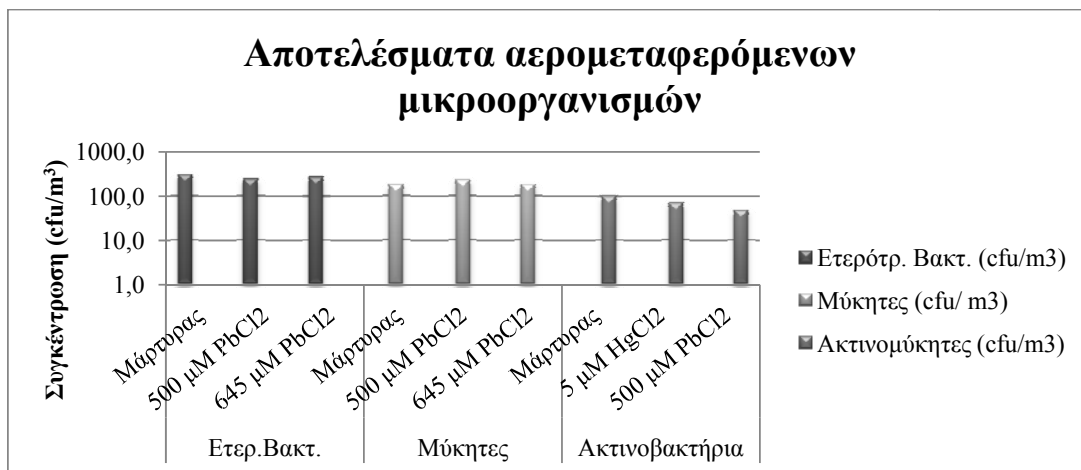


Σχήμα 6.21 Μέσες, μέγιστες και ελάχιστες τιμές περιβαλλοντικών παραμέτρων από 09/3/2010 και ώρα 11:21-13:42.

Ο μέσος όρος του αριθμού PM<sub>1</sub> σωματιδίων ήταν 2.876 particles/cm<sup>3</sup>, η διεύθυνση του ανέμου που επικρατούσε την ώρα της δειγματοληψίας ήταν δυτική, ενώ οι όγκοι των αέριων δειγμάτων που συλλέχθηκαν με τον δειγματολήπτη MAS 100 ήταν 250 και 500 L για τα διάφορα δείγματα ετερότροφων βακτηρίων, 100, 250 και 500 L για τους μύκητες, και 250 και 500 L για τα ακτινοβακτήρια.

Στη συγκεκριμένη δειγματοληψία συλλέχθηκαν συνολικά 36 δείγματα και ελέγχθηκε η ανάπτυξη των αερομεταφερόμενων ετερότροφων βακτηρίων και μυκήτων σε 500 μM PbCl<sub>2</sub> και 645 μM PbCl<sub>2</sub>. Ταυτόχρονα ελέγχθηκε και η ανάπτυξη αερομεταφερόμενων ακτινοβακτηρίων σε 5 μM HgCl<sub>2</sub> και 500 μM PbCl<sub>2</sub>.

Στη συνέχεια στο Σχήμα 6.22 που ακολουθεί, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα αυτής της δειγματοληψίας, σε λογαριθμική κλίμακα.



Σχήμα 6.22 Ανάπτυξη των αερομεταφερόμενων ετερότροφων βακτηρίων και μυκήτων σε υποστρώματα εμπλουτισμένα με 500 μM PbCl<sub>2</sub> και 645 μM PbCl<sub>2</sub> και ακτινοβακτηρίων σε υποστρώματα εμπλουτισμένα με 5μM HgCl<sub>2</sub> και 500 μM PbCl<sub>2</sub>

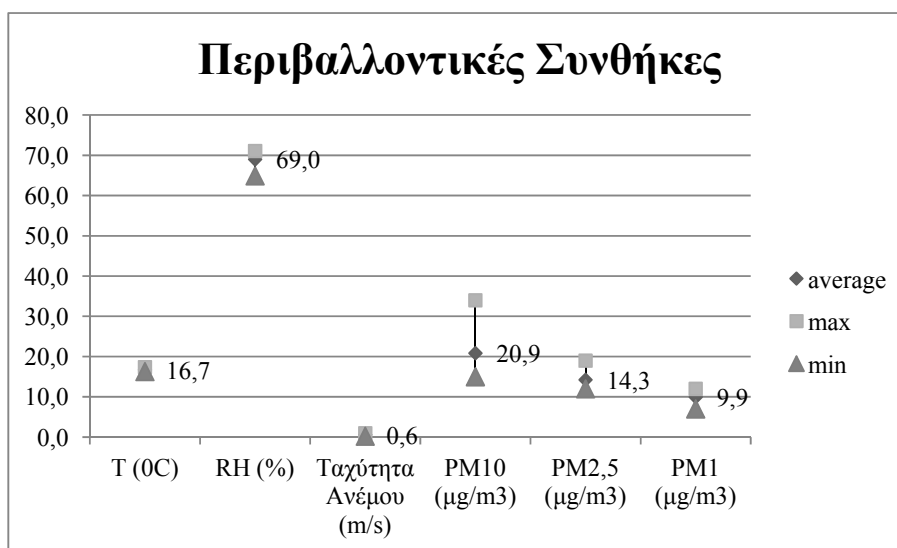
Από το Σχήμα 6.22 φαίνεται πως η προσθήκη 500 μM και 645 μM PbCl<sub>2</sub> στους μύκητες και στα βακτήρια δεν επηρεάζει το ποσοστό επιβίωσης. Όσον αφορά τα ακτινοβακτήρια η τοξικότητα είναι

μεγαλύτερη σε 500  $\mu\text{M}$   $\text{PbCl}_2$  από ότι σε 5  $\mu\text{M}$   $\text{HgCl}_2$ . Τα ποσοστά επιβίωσης είναι 47.6 % και 68.6 % αντίστοιχα.

Οι συγκεντρώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων είναι αυξημένες όπως στην 9<sup>η</sup> δειγματοληψία. Όσον αναφορά τις υπόλοιπες καιρικές συνθήκες δεν παρατηρούμε κάποια ιδιαίτερη διαφορά με την προηγούμενη δειγματοληψία, αν εξαιρεθεί η αύξηση της θερμοκρασίας κατά 6 °C.

➤ 6.1.12 Δειγματοληψία 12<sup>η</sup> πραγματοποιηθείσα στις 10/03/2010

Η δειγματοληψία αυτή πραγματοποιήθηκε από τις 12:10 π.μ. έως τις 14:30. Οι μέσες τιμές καθώς και ενδεικτικά οι μέγιστες και ελάχιστες τιμές των περιβαλλοντικών παραμέτρων που επικρατούσαν κατά την διάρκεια της δειγματοληψίας, παρουσιάζονται στο **Σχήμα 6.23**:

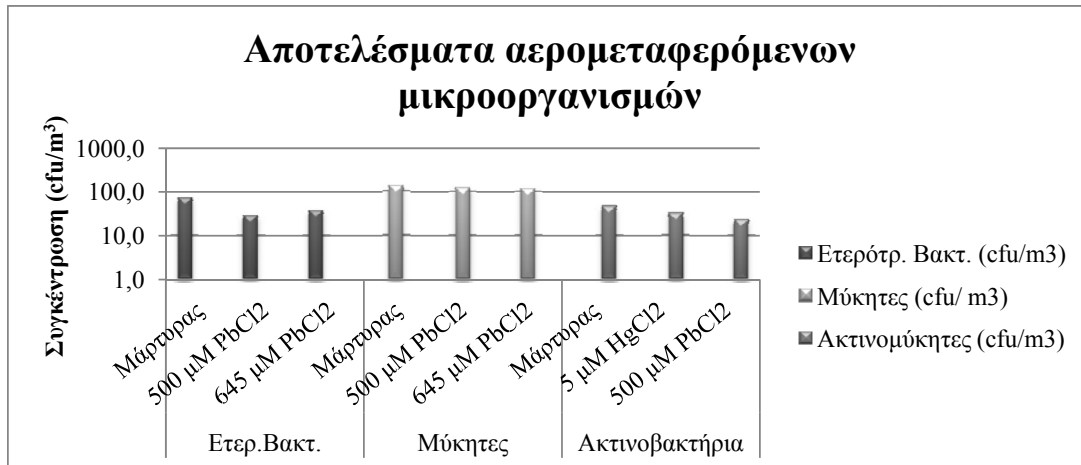


**Σχήμα 6.23** Μέσες, μέγιστες και ελάχιστες τιμές περιβαλλοντικών παραμέτρων από 10/3/2010 και ώρα 12:10-14:30

Ο μέσος όρος του αριθμού  $\text{PM}_{10}$  σωματιδίων ήταν 1.947 particles/cm<sup>3</sup>, η διεύθυνση του ανέμου που επικρατούσε κατά την διάρκεια της δειγματοληψίας ήταν ανατολική-βορειοανατολική, ενώ οι όγκοι των αέριων δειγμάτων που συλλέχθηκαν με τον δειγματολήπτη MAS 100 ήταν 250 και 500 L για τα διάφορα δείγματα ετερότροφων βακτηρίων, 100, 250 και 500 L για τους μύκητες και 250 και 500 L για τα ακτινοβακτήρια.

Στη συγκεκριμένη δειγματοληψία συλλέχθηκαν συνολικά 36 δείγματα και ελέγχθηκε η ανάπτυξη των αερομεταφερόμενων ετερότροφων βακτηρίων και μυκήτων σε 500  $\mu\text{M}$   $\text{PbCl}_2$  και 645  $\mu\text{M}$   $\text{PbCl}_2$ . Ταυτόχρονα ελέγχθηκε και η ανάπτυξη αερομεταφερόμενων ακτινοβακτηρίων σε 5  $\mu\text{M}$   $\text{HgCl}_2$  και 500  $\mu\text{M}$   $\text{PbCl}_2$ .

Στη συνέχεια στο **Σχήμα 6.24** που ακολουθεί, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα αυτής της δειγματοληψίας.



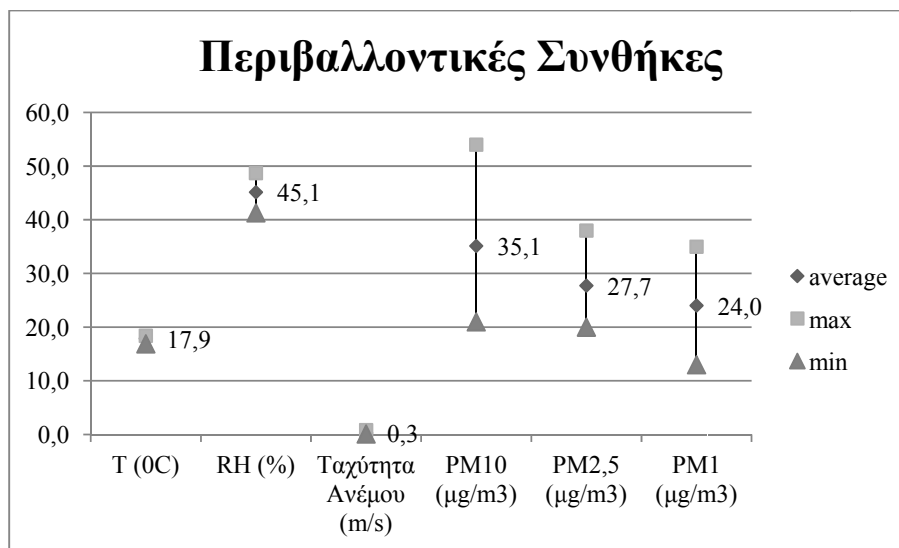
**Σχήμα 6.24** Ανάπτυξη των αερομεταφερόμενων ετερότροφων βακτηρίων και μυκήτων σε υποστρώματα εμπλουτισμένα με 500 μM PbCl<sub>2</sub> και 645 μM PbCl<sub>2</sub> και ακτινοβακτηρίων σε υποστρώματα εμπλουτισμένα με 5 μM HgCl<sub>2</sub> και 500 μM PbCl<sub>2</sub>

Όπως και στην προηγούμενη δειγματοληψία φαίνεται στο **Σχήμα 6.24** πως τα ποσοστά επιβίωσης σε 500 μM και 645 μM PbCl<sub>2</sub> στους μύκητες και στα βακτήρια που αναπτύχθηκαν, δεν παρουσιάζουν κάποια ουσιαστική διαφορά. Παρόλα αυτά στα ακτινοβακτήρια φαίνεται πως τα εμπλουτισμένα με 500 μM PbCl<sub>2</sub> υποστρώματα είναι τοξικότερα από αυτά με 5 μM HgCl<sub>2</sub>.

Από τις καιρικές συνθήκες βλέπουμε πως η σχετική υγρασία είναι πολύ υψηλή. Ταυτόχρονα παρατηρήθηκε μείωση της θερμοκρασίας κατά 7 °C και μείωση της συγκέντρωσης των PM<sub>10</sub>, PM<sub>2,5</sub> και PM<sub>1</sub> σωματιδίων σε ποσοστό υψηλότερο από 70 %.

➤ **6.1.13 Δειγματοληψία 13<sup>η</sup> πραγματοποιηθείσα στις 17/03/2010**

Η δειγματοληψία αυτή πραγματοποιήθηκε από τις 11:26 π.μ. έως τις 13:46. Οι μέσες τιμές καθώς και ενδεικτικά οι μέγιστες και ελάχιστες τιμές των περιβαλλοντικών παραμέτρων που επικρατούσαν κατά την διάρκεια της δειγματοληψίας, παρουσιάζονται στο **Σχήμα 6.25**:

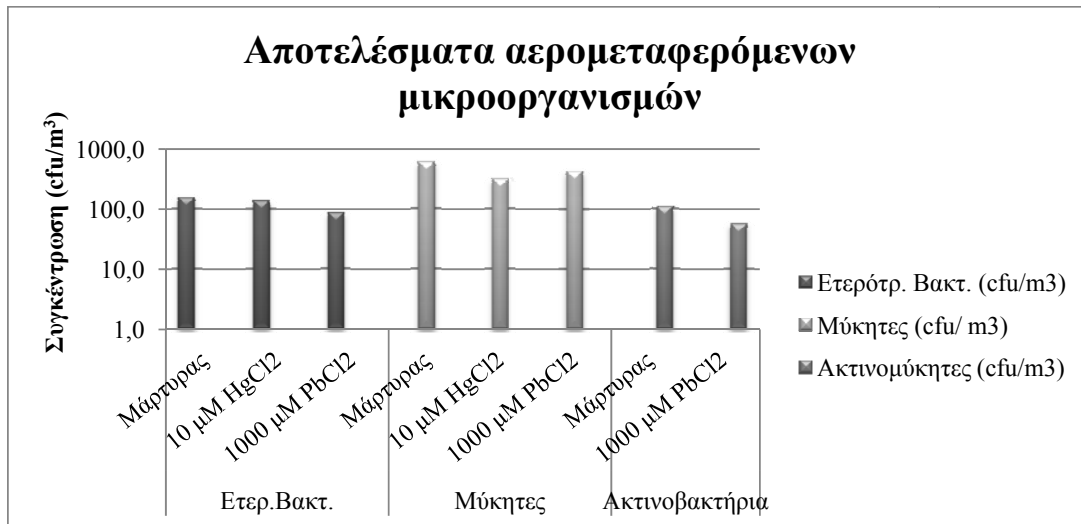


**Σχήμα 6.25** Μέσες, μέγιστες και ελάχιστες τιμές περιβαλλοντικών παραμέτρων από 17/3/2010 και ώρα 11:26-13:46

Ο μέσος όρος του αριθμού  $PM_{10}$  σωματιδίων ήταν  $2.270 \text{ particles/cm}^3$ , η διεύθυνση του ανέμου που επικρατούσε την ώρα της δειγματοληψίας ήταν δυτική-βορειοδυτική, ενώ οι όγκοι των αέριων δειγμάτων που συλλέχθηκαν με τον δειγματολήπτη *MAS 100* ήταν 250, 500 και 1.000 L για τα διάφορα δείγματα ετερότροφων βακτηρίων, 100, 250 και 500 L για τους μύκητες, και 250, 500 και 1.000 L για τα ακτινοβακτήρια.

Στη συγκεκριμένη δειγματοληψία συλλέχθηκαν συνολικά 31 δείγματα και ελέγχθηκε η ανάπτυξη των αερομεταφερόμενων ετερότροφων βακτηρίων και μυκήτων σε  $1000 \mu\text{M PbCl}_2$  και  $10 \mu\text{M HgCl}_2$ . Ταυτόχρονα ελέγχθηκε και η ανάπτυξη αερομεταφερόμενων ακτινοβακτηρίων σε  $1000 \mu\text{M PbCl}_2$ .

Στη συνέχεια στο *Σχήμα 6.26* που ακολουθεί, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα αυτής της δειγματοληψίας, σε λογαριθμική κλίμακα.



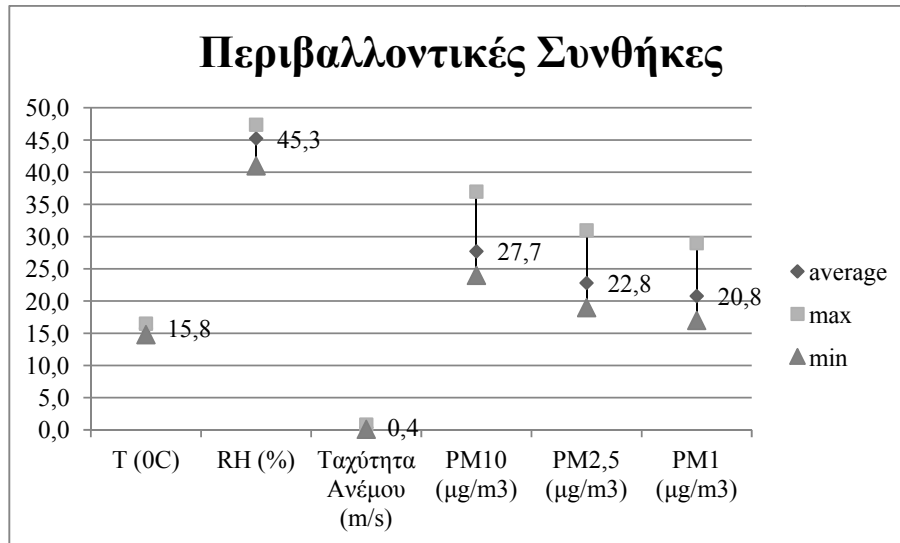
*Σχήμα 6.26* Ανάπτυξη των αερομεταφερόμενων ετερότροφων βακτηρίων και μυκήτων σε υποστρώματα εμπλουτισμένα με  $1000 \mu\text{M PbCl}_2$  και  $10 \mu\text{M HgCl}_2$  και ακτινοβακτηρίων σε υποστρώματα εμπλουτισμένα με  $1000 \mu\text{M PbCl}_2$

Από το *Σχήμα 6.26* συμπεραίνουμε πως στα υποστρώματα που ήταν εμπλουτισμένα με  $1000 \mu\text{M PbCl}_2$  παρατηρήθηκε μείωση της ανάπτυξης. Πιο συγκεκριμένα μετρήθηκαν ποσοστά επιβίωσης 54.7 % για τα ετερότροφα βακτήρια, 72.8 % για τους μύκητες και 51.8 % για τα ακτινοβακτήρια. Όσον αφορά την προσθήκη  $10 \mu\text{M HgCl}_2$  παρατηρήθηκε πως το ποσοστό επιβίωσης στα ετερότροφα βακτήρια είναι 89.0 % και στους μύκητες 52.7 %

Οι καιρικές συνθήκες και οι συγκεντρώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων κυμαίνονται στα επίπεδα των μέσων τιμών για την συγκεκριμένη εποχή του χρόνου.

#### ➤ 6.1.14 Δειγματοληψία 14<sup>η</sup> πραγματοποιηθείσα στις 18/03/2010

Η δειγματοληψία αυτή πραγματοποιήθηκε από τις 11:52 π.μ. έως τις 14:09. Οι μέσες τιμές καθώς και ενδεικτικά οι μέγιστες και ελάχιστες τιμές των περιβαλλοντικών παραμέτρων που επικρατούσαν κατά την διάρκεια της δειγματοληψίας, παρουσιάζονται στον *Σχήμα 6.27*:

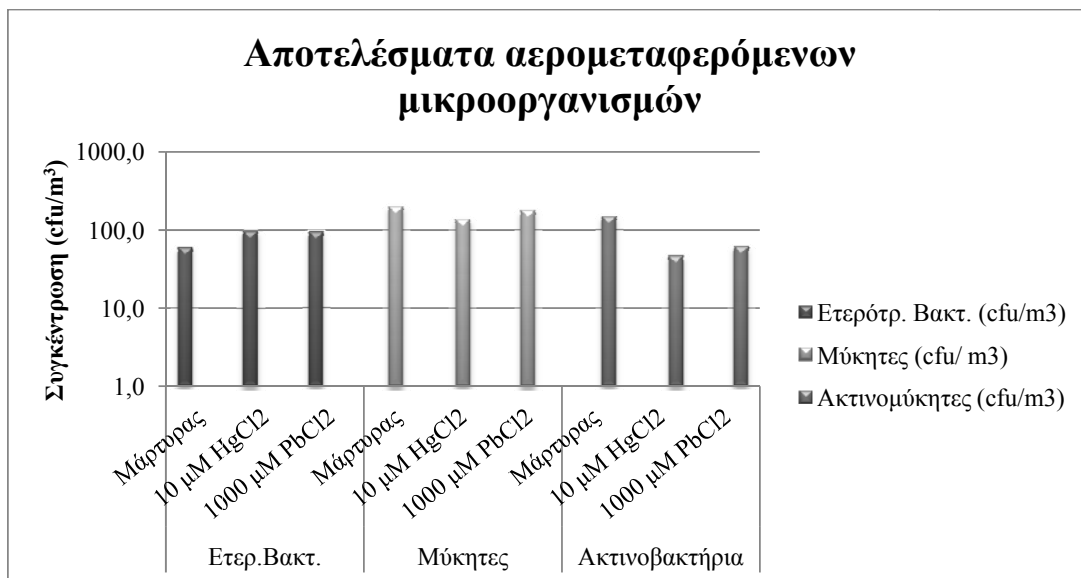


Σχήμα 6.27 Μέσες, μέγιστες και ελάχιστες τιμές περιβαλλοντικών παραμέτρων από 18/3/2010 και ώρα 11:52 – 14:09

Ο μέσος όρος του αριθμού PM<sub>1</sub> σωματιδίων ήταν 1.995 particles/cm<sup>3</sup>, η διεύθυνση του ανέμου που επικρατούσε την ώρα της δειγματοληψίας ήταν βόρεια-βορειοδυτική, ενώ οι όγκοι των αέριων δειγμάτων που συλλέχθηκαν με τον δειγματολήπτη MAS 100 ήταν 250 και 500 L για τα διάφορα δείγματα ετερότροφων βακτηρίων, 100, 200, 250 και 500 L για τους μύκητες και 250 και 500 L για τα ακτινοβακτήρια.

Στη συγκεκριμένη δειγματοληψία συλλέχθηκαν συνολικά 34 δείγματα και ελέγχθηκε η ανάπτυξη των αερομεταφερόμενων ετερότροφων βακτηρίων και μυκήτων σε 1000 μM PbCl<sub>2</sub> και 10 μM HgCl<sub>2</sub>. Ταυτόχρονα ελέγχθηκε και η ανάπτυξη αερομεταφερόμενων ακτινοβακτηρίων σε 1000 μM PbCl<sub>2</sub>.

Στη συνέχεια στο Σχήμα 6.28 που ακολουθεί, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα αυτής της δειγματοληψίας, σε λογαριθμική κλίμακα.



Σχήμα 6.28 Ανάπτυξη των αερομεταφερόμενων ετερότροφων βακτηρίων, ακτινοβακτηρίων και μυκήτων σε υποστρώματα εμπλουτισμένα με 1000 μM PbCl<sub>2</sub> και 10 HgCl<sub>2</sub>



Από το **Σχήμα 6.28** βλέπουμε πως τα ετερότροφα βακτήρια ευνοούνται από την ύπαρξη  $\text{HgCl}_2$  συγκέντρωσης 10  $\mu\text{M}$  και την ύπαρξη  $\text{PbCl}_2$  συγκέντρωσης 1000  $\mu\text{M}$  κατά 65,5 % και 56,3 % αντίστοιχα. Οι μύκητες και τα ακτινοβακτήρια αντίθετα δείχνουν μείωση στις ίδιες συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων. Τα ποσοστά επιβίωσης σε 10  $\mu\text{M}$   $\text{HgCl}_2$  είναι στους μύκητες 31 % ενώ στα ακτινοβακτήρια 68,5 %. Ανάλογα τα ποσοστά επιβίωσης σε 1000  $\mu\text{M}$   $\text{PbCl}_2$  είναι 10,3 % και 58,4 % αντίστοιχα. Βλέπουμε επίσης πως υπάρχουν διαφορές όσον αναφορά κάθε μέτρηση και γι' αυτό τα συμπεράσματα θα πρέπει να εκφραστούν ως προς το σύνολο των μετρήσεων αυτών στο κεφάλαιο των συμπερασμάτων..

Οι καιρικές συνθήκες και οι συγκεντρώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων κυμαίνονταν σε παρόμοια επίπεδα με αυτά της προηγούμενης δειγματοληψίας.

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7**

### **ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ**

#### **7.1 Γενικά**

Στην εργασία αυτή όπως γίνεται φανερό και στα προηγούμενα κεφάλαια, ασχοληθήκαμε με την μελέτη της ανθεκτικότητας και της ανάπτυξης των καλλιεργούμενων, αερομεταφερόμενων μικροβίων (ετερότροφα βακτήρια, ακτινοβακτήρια και μεσόφιλοι μύκητες) παρουσία βαρέων μετάλλων στο θρεπτικό τους υπόστρωμα.

Για την παρατήρηση της μικροβιακής ανθεκτικότητας στην τοξικότητα βαρέων μετάλλων, τα βαρέα μέταλλα που χρησιμοποιήσαμε ήταν ο χλωριούχος μόλυβδος ( $PbCl_2$ ) σε συγκεντρώσεις από 50 έως 1000  $\mu M$  και ο χλωριούχος υδράργυρος ( $HgCl_2$ ) σε συγκεντρώσεις από 5 έως 100  $\mu M$ .

Εκτός από την μελέτη των παραπάνω κατά τις πειραματικές δειγματοληψίες, ελέγχθησαν επίσης οι περιβαλλοντικές συνθήκες και οι συγκεντρώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων της ατμόσφαιρας, ενώ έγινε και μια ποσοτική συσχέτιση αυτών με την αύξηση των μικροβίων.

Τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα των συνθηκών που επικρατούσαν κατά την διάρκεια των δειγματοληψιών παρουσιάζονται στον **Πίνακα 7.1** που ακολουθεί.

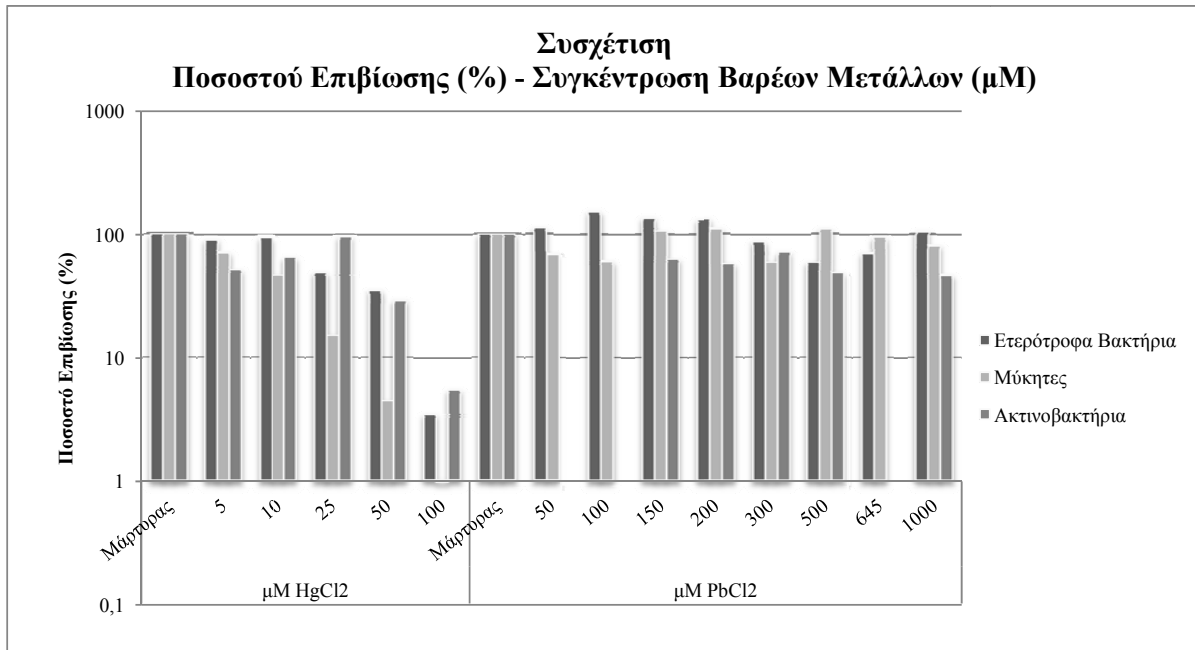
*Πίνακας 7.1 Συγκεντρώσεις των ζώντων, αερομεταφερόμενων μικροβίων και περιβαλλοντικές συνθήκες κατά τις δειγματοληψίες που πραγματοποιήθηκαν από τον Οκτώβριο του 2009 έως τον Μάρτιο του 2010.*

| <b>Παράμετροι:</b>                                | <b>Μέση Τιμή</b> | <b>Τοπική Απόκλιση</b> | <b>Ανώτερη Τιμή</b> | <b>Κατώτερη Τιμή</b> |
|---|------------------|------------------------|---------------------|----------------------|
| <b>Ετερότροφα Βακτήρια (<math>cfu/m^3</math>)</b> | 179              | 104                    | 355                 | 60                   |
| <b>Ακτινοβακτήρια (<math>cfu/m^3</math>)</b>      | 114              | 74                     | 258                 | 8                    |
| <b>Μύκητες (<math>cfu/m^3</math>)</b>             | 632              | 856                    | 3.193               | 140                  |
| <b>PM<sub>10</sub> (<math>\mu g/m^3</math>)</b>   | 30               | 14                     | 59                  | 14                   |
| <b>PM<sub>2,5</sub> (<math>\mu g/m^3</math>)</b>  | 23               | 13                     | 50                  | 10                   |
| <b>PM<sub>1,0</sub> (<math>\mu g/m^3</math>)</b>  | 18               | 9                      | 38                  | 6                    |
| <b>T (<math>^{\circ}C</math>)</b>                 | 19,6             | 3,6                    | 27,9                | 14,6                 |
| <b>RH (%)</b>                                     | 54,5             | 10,8                   | 77                  | 44,5                 |
| <b>Ταχ/τα Ανέμου (m/sec)</b>                      | 0,5              | 0,3                    | 1,3                 | 0,2                  |

Όπως φαίνεται και στον **Πίνακα 7.1**, οι μέσες συγκεντρώσεις των αερομεταφερόμενων, ζώντων μικροβίων στον περιβαλλοντικό αέρα ήταν ιδιαίτερα μεταβλητή ( $179 \pm 104$  CFU/ $m^3$  για τα ετερότροφα βακτήρια,  $114 \pm 74$  CFU/ $m^3$  για τα ακτινοβακτήρια, και  $632 \pm 856$  CFU/ $m^3$  για τους μεσόφιλους μύκητες), ενώ στις τιμές των περιβαλλοντικών παραμέτρων παρατηρήθηκε μικρή μεταβολή (θερμοκρασία  $19,6 \pm 3,6$   $^{\circ}C$  σχετική υγρασία  $54,5 \pm 10,8$  % και ταχύτητα αέρα στο σημείο δειγματοληψίας  $0,5 \pm 0,3$  m/s). Επίσης κατά την ίδια χρονική περίοδο οι μέσες συγκεντρώσεις των τριών διαφορετικών κλασμάτων εισπνευσίμων αιωρούμενων σωματιδίων ήταν PM<sub>10</sub>  $30 \pm 14$   $\mu g/m^3$ , PM<sub>2,5</sub>  $23 \pm 13$   $\mu g/m^3$  και PM<sub>1,0</sub>  $18 \pm 9$   $\mu g/m^3$ .

#### **7.2 Αντοχή βιώσιμων αερομεταφερόμενων μικροβίων**

Παρακάτω στα **Σχήματα 7.1, 7.2 και 7.3** παρουσιάζονται διαγραμματικά οι συσχετίσεις των μέσων τιμών ποσοστών επιβίωσης των ζώντων, αερομεταφερόμενων μικροβίων σε σχέση με τις διάφορες συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων  $PbCl_2$  και  $HgCl_2$  που προστέθηκαν στα θρεπτικά υποστρώματα.

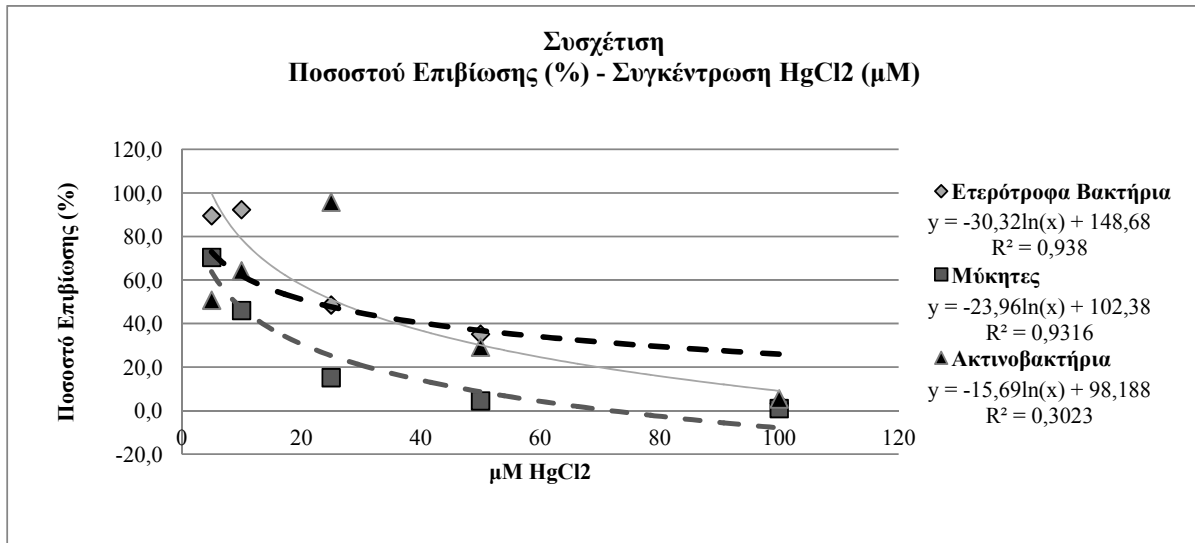


**Σχήμα 7.1** Αντοχή μικροοργανισμών στις διάφορες συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων

Όπως παρατηρούμε από το παραπάνω **Σχήμα 7.1** στα δείγματα με την προσθήκη υδραργύρου βλέπουμε μείωση του ποσοστού επιβίωσης των αερομεταφερόμενων μικροοργανισμών ανάλογα με την αύξηση της συγκέντρωσης του HgCl<sub>2</sub>, πράγμα που μαρτυρά την ισχυρή τοξικότητα του υδραργύρου. Συγκεκριμένα σε χαμηλές συγκεντρώσεις της τάξης 5 με 10 μM, το 60 % του συνόλου των καλλιεργήσιμων μικροβίων ήταν ανθεκτικά. Σε μεγάλες όμως, συγκεντρώσεις υδραργύρου όπως 100 μM το ποσοστό επιβίωσης ήταν μόλις 1 - 5 %.

Στα δείγματα με την προσθήκη PbCl<sub>2</sub> παρατηρήσαμε μεγάλη ανθεκτικότητα. Στις μεγάλες συγκεντρώσεις (πάνω από 200 μM) είχαμε μείωση του ποσοστού επιβίωσης των μικροοργανισμών μεταξύ 47 και 73%, ακόμη και στην μεγαλύτερη συγκέντρωση των 1000 μM. Αντίθετα στις συγκεντρώσεις μέχρι τα 200 μM παρατηρήθηκε αύξηση στην ανάπτυξη των μικροβίων σε αρκετά δείγματα σε σχέση με τους μάρτυρες.

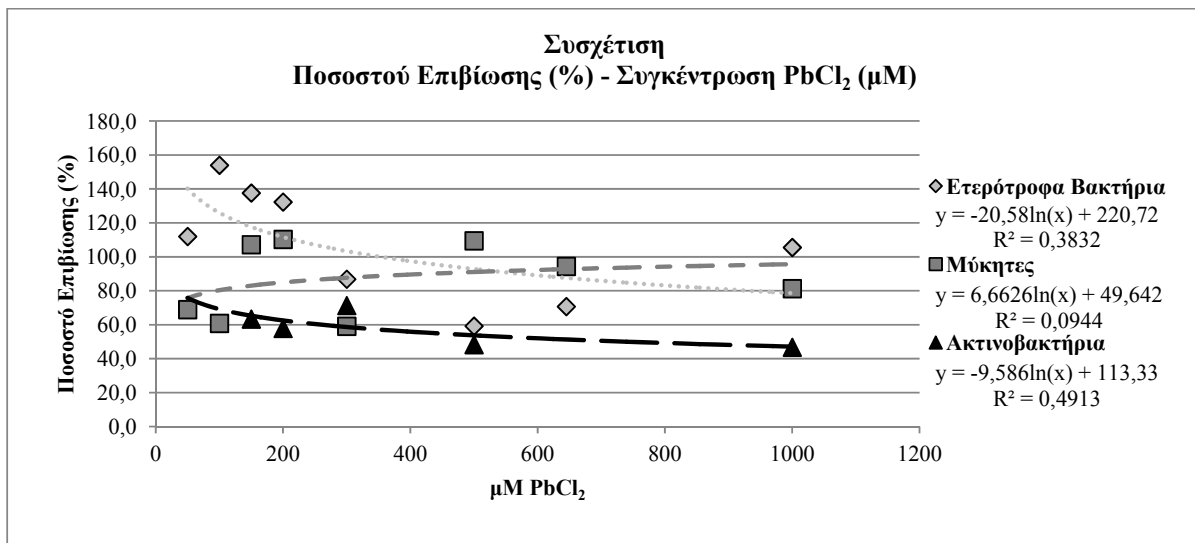
Όσον αφορά τα βακτήρια παρατηρήσαμε πως αυτά ήταν ανθεκτικότερα από τους μύκητες στην προσθήκη ανόργανου μολύβδου και στη προσθήκη ανόργανου υδραργύρου, ακόμη κι αν η συνολική τους συγκέντρωση στον αέρα ήταν χαμηλότερη ( $179 \pm 104$  cfu/m<sup>3</sup>) σε σύγκριση με τους μύκητες ( $632 \pm 856$  cfu/m<sup>3</sup>).



Σχήμα 7.2 Δείκτες συσχέτισης του ποσοστού επιβίωσης των μικροοργανισμών μετά από προσθήκη HgCl<sub>2</sub>

Στο Σχήμα 7.2 παρατηρούμε την μέση αναμενόμενη μείωση του ποσοστού επιβίωσης των μικροοργανισμών σε HgCl<sub>2</sub> και ως εκ τούτου την ισχυρή τοξικότητα του υδραργύρου. Επίσης παρατηρούμε την ομαλή μείωση του ποσοστού επιβίωσης ανάλογα με την αύξηση της συγκέντρωσης και συγκεκριμένα στα βακτήρια μετρήθηκε δείκτης συσχέτισης R<sup>2</sup> = 0,938, στους μύκητες R<sup>2</sup> = 0,931.

Αντίθετα το ποσοστό επιβίωσης στα ακτινοβακτήρια μετρήθηκε χαμηλότερος δείκτης συσχέτισης R<sup>2</sup> = 0,302. Εάν εξαιρεθεί στα 25 μM, το οποίο μπορεί να περιέχει σφάλμα, ο δείκτης συσχέτισης μεταβάλλεται σε R<sup>2</sup> = 0,962.

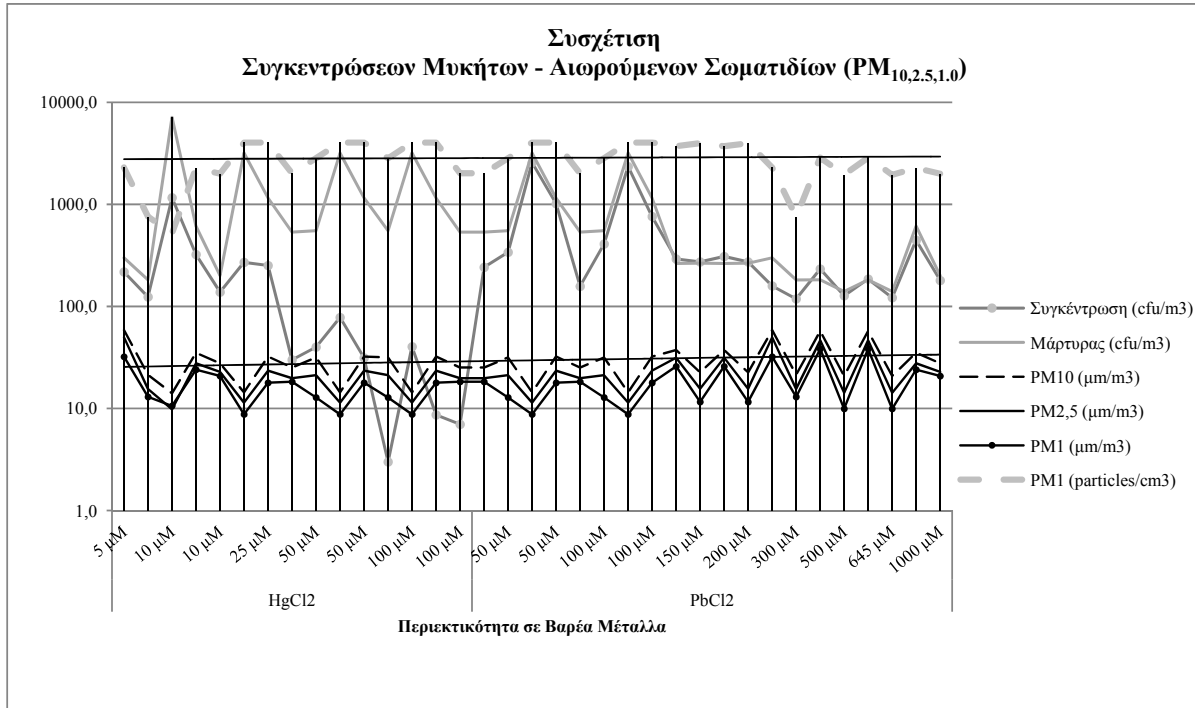


Σχήμα 7.3 Δείκτες συσχέτισης του ποσοστού επιβίωσης των μικροοργανισμών μετά από προσθήκη PbCl<sub>2</sub>

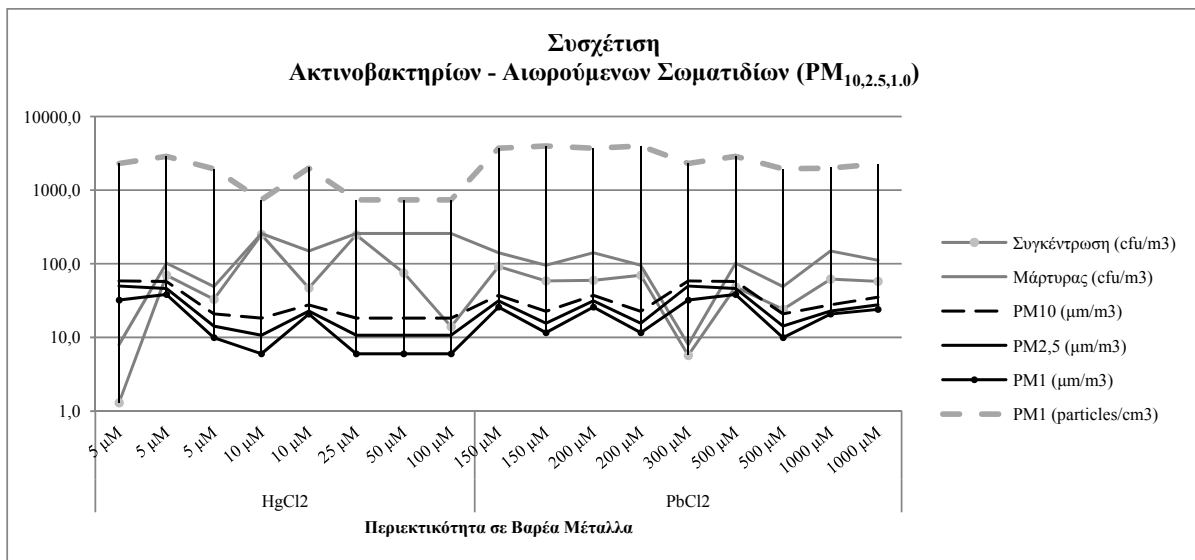
Στο Σχήμα 7.3 παρατηρούμε τη διαφοροποίηση μεταξύ των ποσοστών επιβίωσης των μικροοργανισμών στις συγκεντρώσεις μέχρι 200 μM, όπου είχαμε την μη αναμενόμενη αύξηση της ανάπτυξης τους και πάνω από 200 μM, όπου παρατηρήθηκε μείωση. Το ίδιο μαρτυρούν και οι δείκτες συσχέτισης (ετερότροφων βακτηρίων R<sup>2</sup> = 0,383, μυκήτων R<sup>2</sup> = 0,094 και ακτινοβακτηρίων R<sup>2</sup> = 0,491).







Σχήμα 7.5 Συσχέτιση συγκέντρωσης μυκήτων με τις τρεις κλάσεις αναπνεύσιμων αιωρούμενων σωματιδίων



Σχήμα 7.6 Συσχέτιση συγκέντρωσης ακτινοβακτηρίων και αναπνεύσιμων αιωρούμενων σωματιδίων

Στα Σχήματα 7.4 έως 7.6 συνοψίζονται οι μέσες συγκεντρώσεις των αερομεταφερόμενων μικροοργανισμών πριν και μετά την προσθήκη βαρέων μετάλλων καθώς και οι μέσες συγκεντρώσεις των αερομεταφερόμενων αιωρούμενων σωματιδίων. Όπως φαίνεται, υπάρχει μια πολύ καλή συσχέτιση μεταξύ των συγκεντρώσεων μάζας των PM<sub>10</sub>, PM<sub>2,5</sub> και PM<sub>1</sub> σωματιδίων. Επίσης παρατηρείται μια μικρή συσχέτιση ανάλογα με την ημερομηνία δειγματοληψίας μεταξύ των συγκεντρώσεων μάζας των σωματιδίων και της συγκέντρωσης του αριθμού PM<sub>1</sub> σωματιδίων. Σε αυτά τα διαγράμματα φαίνεται επίσης η μεταβλητότητα των συγκεντρώσεων των αερομεταφερόμενων μικροβίων καθώς και η επίδραση της προσθήκης βαρέων μετάλλων. Φαίνεται και σε αυτά τα σχήματα η τοξικότητα υψηλών συγκεντρώσεων HgCl<sub>2</sub> (50 μM και 100 μM) καθώς και η μεγάλη ανθεκτικότητα των μικροοργανισμών στον PbCl<sub>2</sub>. Όπως

φαίνεται σε σειρά επαναλαμβανόμενων μετρήσεων ο  $PbCl_2$  σε συγκεντρώσεις μικρότερες των 200  $\mu M$  επιταχύνει την ανάπτυξη των ετερότροφων βακτηρίων.

Όπως παρατηρούμε στα **Σχήματα 7.4 έως 7.6**, οι συγκεντρώσεις των περιβαλλοντικών (χωρίς την προσθήκη βαρέων μετάλλων) μικροοργανισμών αυξομειώνονταν ως επί το πλείστον ανάλογα με τις στιγμιαίες συγκεντρώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων  $PM_{10}$   $PM_{2,5}$  και  $PM_{1,0}$  πράγμα που υποδηλώνει την άμεση συσχέτιση της συγκέντρωσης των μικροοργανισμών με τη συγκέντρωση των σωματιδίων. Βέβαια αυτή η μελέτη χρειάζεται περαιτέρω ανάπτυξη και ανάλυση σε κάποια ξεχωριστή εργασία, που θα συμπεριλαμβάνει περισσότερες μετρήσεις.

## BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Κουϊμτζή Θ., Φυτιανού Κ. και Σαμαρά - Κωνσταντίνου Κ. (1987). *Χημεία Περιβάλλοντος. Θεσσαλονίκη*, εκδ.: ΖΗΤΗ.
- [2] Ιωάννης Β. Γεντεκάκης (2003). *Ατμοσφαιρική Ρύπανση Επιπτώσεις Έλεγχος & Εναλλακτικές Τεχνολογίες*. Θεσσαλονίκη, εκδ.: ΤΖΙΟΛΑ.
- [3] Μιχάλης Λαζαρίδης (2005). *Ατμοσφαιρική Ρύπανση με Στοιχεία Μετεωρολογίας*. Θεσσαλονίκη. Εκδ.: ΤΖΙΟΛΑ.
- [4] Σωτήριος Ε. Τσιουρής (2004). *Θέματα προστασίας περιβάλλοντος. Θεσσαλονίκη*, εκδ.: ΓΑΡΤΑΓΑΝΗ.
- [5] Θ. Κουϊμτζή και Κ. Σαμαρά – Κωνσταντίνου (1994). *Έλεγχος ρύπανσης περιβάλλοντος*. Θεσσαλονίκη, εκδ.: ΖΗΤΗ.
- [6] Βικιπαίδεια. *Η ελεύθερη εγκυκλοπαίδεια*. Διαθέσιμο από: <http://el.wikipedia.org>. Ανασύρθηκε στις 7 Φεβρουαρίου 2011
- [7] Κ. Ευσταθίου (1997). Πρόγραμμα "ΣΣΑΤΕΣ", *Χημικά χαρακτηριστικά και χαρακτηριστικές αντιδράσεις κατιόντων*. Διαθέσιμο από: [http://www.chem.uoa.gr/quali/quali\\_credits.htm](http://www.chem.uoa.gr/quali/quali_credits.htm). Ανασύρθηκε στις 12 Φεβρουαρίου 2011
- [8] Πολυχρόνης Σ. Καραγκιοζίδης & Δημήτρης Χριστοφορίδης. *Γιατί ο υδράργυρος είναι επικίνδυνος*. Διαθέσιμο από: <http://www.polkarag.gr/FILES/chem/Hg/START.HTM>. Ανασύρθηκε στις 12 Φεβρουαρίου 2011
- [9] *Ο κύκλος του Υδραργύρου στο Περιβάλλον*. Διαθέσιμο από: [http://www.google.com/url?sa=t&source=web&cd=1&ved=0CBYQFjAA&url=http%3A%2F%2Fwww.w.ep-empower.eu%2FLinkClick.aspx%3Ffileticket%3DrvkvAlJf9Ik%253D%26tabid%3D475&ei=KeTdq uFMT2sgbov9H1AQ&usq=AFQjCNE4\\_fj7qi4f26X8jPBPg1bfMz02Q](http://www.google.com/url?sa=t&source=web&cd=1&ved=0CBYQFjAA&url=http%3A%2F%2Fwww.w.ep-empower.eu%2FLinkClick.aspx%3Ffileticket%3DrvkvAlJf9Ik%253D%26tabid%3D475&ei=KeTdq uFMT2sgbov9H1AQ&usq=AFQjCNE4_fj7qi4f26X8jPBPg1bfMz02Q). Ανασύρθηκε στις 8 Απριλίου 2011
- [10] Forstner, U., and G.T.W. Wittmann. (1983). *Metal Pollution in the Aquatic Enviroment*. Springer-Verlag. pp. 488
- [11] Bryan, G.W. (1976). Heavy *metal contamination in the sea. In: Marine Pollution*. Johnston, R. (Ed). Academic Press Londo, pp. 185-302
- [12] Food-Info. *Ιστοσελίδα πρωτοβουλίας του πανεπιστημίου Wageningen της Ολλανδίας*. Διαθέσιμο από: <http://www.food-info.net/gr/metal/lead.htm>. Ανασύρθηκε στις 18 Φεβρουαρίου 2011
- [13] Live Pedia, *Ελληνική ελεύθερη εγκυκλοπαίδεια*. Διαθέσιμο από: <http://www.LivePedia.gr>. Ανασύρθηκε στις 17 Φεβρουαρίου 2011
- [14] Υπουργείο Κυπριακής δημοκρατίας. *Επίσημη ιστοσελίδα στη διεύθυνση*. Διαθέσιμο από: <http://www.moh.gov.cy>. Ανασύρθηκε στις 27 Φεβρουαρίου 2011
- [15] medlook®, *Έγκυρη πληροφόρηση για την υγεία*, <http://www.medlook.net>. Ανασύρθηκε στις 12 Φεβρουαρίου 2011
- [16] Trust-Science-Innovation TSI. *The leader in performance measurement solutions*. Διαθέσιμο από: <http://www.tsi.com/en-1033/index.aspx>. Ανασύρθηκε στις 29 Δεκεμβρίου 2010
- [17] Mason, C.F. (1981). *Biology of freshwater pollution Longman Group Ltd*. pp. 250
- [18] Αρμπούζη Γεωργία. *Υδράργυρος (Hg), Τι προκαλεί;*. Παρουσίαση του Microsoft Office PowerPoint 97-2003. Διαθέσιμο από: [http://www.sch.gr/index.php?option=com\\_schsites&view=people&Itemid=318](http://www.sch.gr/index.php?option=com_schsites&view=people&Itemid=318). Ανασύρθηκε στις 3 Μαρτίου 2011
- [19] MBV AG. *Professional Microbial Air Sampler Systems*. Επίσημη ιστοσελίδα της εταιρίας στην διεύθυνση: <http://www.mbv.ch/>. Ανασύρθηκε στις 28 Απριλίου 2011
- [20] Medilab. *Αναλώσιμα ιατρικού μικροβιολογικού εργαστηρίου*. Επίσημη ιστοσελίδα της εταιρίας στη διεύθυνση: <http://www.medilab.gr/Content.php?PagelD=157>
- [21] Τ.Ε.Ι. Κρήτης παράρτημα Χανίων. *Εικόνα αρχικής σελίδας*. Επίσημη ιστοσελίδα Τ.Ε.Ι. στην διεύθυνση: <http://www.chania.teicrete.gr/>. Ανασύρθηκε στις 12 Μαΐου 2010
- [22] innovation diagnostics. Malt Extract Agar. Διαθέσιμο από: [http://www.innovationdiagnostics.com/store/product.php?id\\_product=630042](http://www.innovationdiagnostics.com/store/product.php?id_product=630042). Ανασύρθηκε στις 02 Ιουλίου 2011
- [23] Tzimas bio med lab equipment. *Θρεπτικά υλικά*. Διαθέσιμο από: [http://www.tzimas-bml.gr/products/treptika\\_ulika](http://www.tzimas-bml.gr/products/treptika_ulika). Ανασύρθηκε στις 02 Ιουλίου 2011

- [24] **Εικόνα εξωφύλλου:**  
Από αριστερά προς τα δεξιά:
1. Lab Tests Online<sup>®</sup> GR. *Άρθρο: Επώαση της καλλιέργειας.* Διαθέσιμο από τη σελίδα: [http://www.labtestsonline.gr/lab/Throat\\_culture.html?id=7](http://www.labtestsonline.gr/lab/Throat_culture.html?id=7). Ανασύρθηκε στις 29 Ιουνίου 2011
  2. Σύλλογος περιβάλλοντος και ποιότητας ζωής Δήμου Δημητρίου Υψηλάντη. *Άρθρο Τρίτης 29 Απριλίου 'ας ξεσηκωθούμε όλοι μας'*. Διαθέσιμο από τη σελίδα [http://pontokomicom.blogspot.com/2008\\_04\\_01\\_archive.html](http://pontokomicom.blogspot.com/2008_04_01_archive.html). Ανασύρθηκε στις 29 Ιουνίου 2011
  3. Lab Tests Online<sup>®</sup> GR. *Άρθρο: Έλεγχος για την θεραπεία.* Διαθέσιμο από τη σελίδα: [http://www.labtestsonline.gr/lab/Throat\\_culture.html?id=7](http://www.labtestsonline.gr/lab/Throat_culture.html?id=7). Ανασύρθηκε στις 29 Ιουνίου 2011
- [25] AirDMS (Data Management System). *Αιωρούμενα Σωματίδια.* Διαθέσιμο από την σελίδα: <http://www.air-quality.gr/air.php>. Ανασύρθηκε στις 02 Ιουλίου 2011
- [26] Κ. Σαμαρά – Κωνσταντίνου. *Αιωρούμενα σωματίδια της ατμόσφαιρας – Ένας επικίνδυνος ρύπος.* Διαθέσιμο από την σελίδα: <http://www.helexpo.gr/HelexpoPortal/inst/helexpo/gallery/Root/Pdf/eco/Σαμαρά.pdf>. Ανασύρθηκε στις 02 Ιουλίου 2011
- [27] Scientific Journal Articles C<sub>YP</sub>. *Ο ρόλος των αιωρούμενων σωματιδίων της ατμόσφαιρας και του όζοντος στη διαμόρφωση του κλίματος. Οι επιπτώσεις τους στην υγεία του ανθρώπου.* Διαθέσιμο στη σελίδα: <http://www.scientific-journal-articles.com/greek/free-online-journals/medical/medical-articles/saxinidis/somatidia.htm>. Ανασύρθηκε στις 02 Ιουλίου 2011
- [28] Υπουργείο Περιβάλλοντος Ενέργειας & Κλιματικής Αλλαγής. *Ποιότητα Της Ατμόσφαιρας: Νομοθεσία.* Διαθέσιμο από τη σελίδα: <http://www.ypeka.gr/Default.aspx?tabid=493&language=el-GR>. Ανασύρθηκε στις 03 Ιουλίου 2011
- [29] L. S. Ruzer, N. H. Harley, (2005), *Aerosols Handbook; Measurement, Dosimetry and Health Effects*, CRC Press, Florida
- [30] Μιχάλης Λαζαρίδης. *Ποιότητα Αέρα σε εσωτερικούς χώρους.* Θεσσαλονίκη, Εκδ.: ΤΖΙΟΛΑ.
- [31] V. Kummer, W. R. Thiel, (2007) *Bioaerosols – Sources and Control Measures*, Int. J. Hyg. Environ.-Health, doi: 10.1016/ijheh.2007.06.006
- [32] Δρ. Ελευθερία Κατσιβελα, Δρ. Νίκος Καλογεράκης. (Χανιά 2005). *Περιβαλλοντική Μικροβιολογία Σημειώσεις.* Χανιά
- [33] American Conference of Governmental Industrial Hygienist, 1999, *Bioaerosols: Assessment and Control*, ACGIH, U.S.A.
- [34] Οργανισμός Εκδόσεων Διδακτικών Βιβλίων. (Αθήνα 2006). *Βιολογία Γ' Ενιαίου Λυκείου.*
- [35] Ν. Καλογεράκης, (2003), *Σημειώσεις μαθήματος Τεχνικής Βιοχημικών Διεργασιών – Αρχές Βιοχημικών διεργασιών*, Πολυτεχνίο Κρήτης, Χανιά
- [36] Ennis, M. T., and J. C. Brogan. (1961). *The availability of copper from copper-humic acid complex.* Ir. J. Agric. Res. 1, 35-42.
- [37] Βικιπαίδεια. *Η ελεύθερη εγκυκλοπαίδεια.* Διαθέσιμο από: <http://el.wikipedia.org/wiki/ατμόσφαιρα>. Ανασύρθηκε στις 25 Ιουλίου 2011
- [38] ΧΗΜΙΚΟ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ. *Βαρέα μέταλλα.* Διαθέσιμο από: <http://chimikoergastirio.blogspot.com/2010/03/blog-post.html> Ανασύρθηκε στις 25 Ιουλίου 2011
- [39] Κέντρο Φυσικής Ευεξίας. *Βαρέα μέταλλα.* Διαθέσιμο από: <http://www.detoxcenter.gr/1101/βαρεα-μεταλλα/>. Ανασύρθηκε στις 25 Ιουλίου 2011
- [40] Πανεπιστήμιο Αθήνας. *ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΕΙΣ ΕΡΕΥΝΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗΣ ΟΙΚΟΤΟΞΙΚΟΛΟΓΙΑΣ.* Διαθέσιμο από: [http://www.chem.uoa.gr/courses/organiki\\_1/oikotoxikologia/oikt\\_x\\_par\\_1.pdf](http://www.chem.uoa.gr/courses/organiki_1/oikotoxikologia/oikt_x_par_1.pdf). Ανασύρθηκε στις 25 Ιουλίου 2011
- [41] Βικιπαίδεια. *Η ελεύθερη εγκυκλοπαίδεια.* Διαθέσιμο από: <http://el.wikipedia.org/wiki/Μικροοργανισμός>. Ανασύρθηκε στις 25 Ιουλίου 2011
- [42] Förstner U., Wittmann G T W. (1983). *Metal pollution in the aquatic environment*, Springer-Verlag, Berlin.
- [43] Mason C F. (1991). *Biology of freshwater pollution*, 2<sup>nd</sup>ed., J Wiley & Sons, New York.
- [44] Campbell P G C., Lewis A G, Chapman P M, Crowder A A., Flether W K., Imber B., Luoma S N., Stokes P M., Winfrey M. (1988). *Biologically Available Metals in Sediments National Research Council of Canada*, Publ., No NRCC 27694, Ottawa.
- [45] Hogson, J. F., (1963). *Chemistry of micronutrient elements in soils.* Adv. Agron. 15, 119-159

- [46] Zajic, J. E., (1969) **Microbial biogeochemistry**. Academic Press. New York
- [47] Badich, H., and G. Stotzky, (1977). **Reduction in the toxicity of cadmium to microorganisms by clay minerals**. Appl. Environ. Microbiol. 33, 696-705
- [48] Badich, H., and G. Stotzky, (1977). **Effects of cadmium on fungi and on interactions between fungi and bacteria in soil: influence of clay minerals and pH**. Appl. Environ. Microbiol. 33, 1059-1066
- [49] Milanovich, F., D. Wilson, and Y. Yeh, (1975) **The detoxifying effect of yellow substance on Escherichia coli in media containing copper**. Nature 253, 460-461
- [50] Kikuchi, T., (1964). **Studies for pathway of sulphide production in a copper-adapted yeast**. Plant Cell Physiol. 6, 195-210
- [51] Ross, I. S., (1975). **Some effects of heavy metals on fungal cells**. Trans. Br. Mycol. Soc. 64, 175-193
- [52] Griffiths, A. J., D. E. Hughes, and D. Thomas, (1975). **Some aspects of microbial resistance to metal pollution**. In M. J. Jones (Editor), Minerals and the Environment, 387-394. **Institution of Mining and Metallurgy**, Washington D. C
- [53] Nies, D. H., (1999). **Microbial heavy-metal resistance**, Appl. Microbiol. Biotechnol., 51, 730-750
- [54] Simon, Silver, Le T. Phung, (2005). **A bacterial view of the periodic table: genes and proteins for toxic inorganic ions**, J. Ind Microbiol. Biotechnol., 32, 587-605
- [55] Schroeder, H.A., D.V. Frost, and J.J. Balassa. (1970). J.Chron. Dis. 23, 227-243.
- [56] O' Dell, B.L., and B.J. Cambell. (1971). **Comprehensive Biochemistry** 21, 179-266.
- [57] Lighthart, B. (1994). **Physics of microbial aerosols**, pp. 5-27
- [58] Stelzenbach, L.D. (2002). **Introduction to aerobiology**, pp. 801-813.
- [59] Lynch, J.M. και Poole, N.J. (1979). **Aerial dispersal and the development of microbial communities**, pp. 140-170
- [60] Slotte, L. (1976). **Viral aerosols – a potential occupationally related health threat in aerated wastewater treatment systems**. J. Environmental Health 38, 310-314.
- [61] Brown, J.H., Cook, K.M., Ney, F.G. και Hatch, T. (1950). **Influence of particle size upon the retention of particulate matter in the human lung**. American J. Public Health 40, 450-458
- [62] Papineni, R.S. και Rosenthal, F.S. (1997). **The size distribution of droplets in the exhaled breath of healthy human subjects**. J. Aerosol Medicine 10, 105-116.

