



Διάλεξη 3

*Εισαγωγή στην Βιολογική
Απορρύπανση, Κατηγορίες ρύπων*



Βιολογική Απορρύπανση: Η χρήση της μεταβολικής ικανότητας μικροοργανισμών με στόχο την απορρύπανση και αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών, υδροφόρων και λοιπών οικοσυστημάτων



Ρύπανση του Περιβάλλοντος είναι η υποβάθμιση των περιβάλλοντος που προκύπτει από την ελευθέρωση (σε οποιοδήποτε περιβαλλοντικό υπόστρωμα) από οποιαδήποτε διαδικασία, ουσιών που είναι ικανές να προκαλέσουν βλάβη ή τοξικότητα στους ανθρώπους ή σε οποιοδήποτε άλλο ζωντανό οργανισμό που υποστηρίζεται από το περιβάλλον (Environmental Protection Agency 1990)

Ρύπανση του Περιβάλλοντος είναι η ελευθέρωση στο περιβάλλον κάθε προϊόντος ικανού να προκαλέσει βλάβη ή τοξικότητα στον άνθρωπο ή σε οποιοδήποτε άλλο ζωντανό οργανισμό που υποστηρίζεται από το περιβάλλον



Η σοβαρότητα της ρύπανσης καθορίζεται από διάφορους παράγοντες που έχουν να κάνουν με τον ίδιο τον ρύπο αλλά και με το περιβάλλον:

- 1. Τοξικότητα**
- 2. Υπολειμματικότητα**
- 3. Κινητικότητα**
- 4. Χημική Δομή**



Τοξικότητα

Η πιθανή ζημιά σε ζώντες οργανισμούς από την έκθεση τους για μικρό ή μεγάλο χρονικό διάστημα σε κάποια ουσία.

Η τοξικότητα μιας ουσίας εξαρτάται από την δόση εφαρμογής αλλά και τον χρόνο έκθεσης στην δόση.

Διακρίνεται σε οξεία τοξικότητα και χρόνια τοξικότητα ανάλογα με τον χρόνο έκθεσης ενός οργανισμού σε μια ουσία



Υπολειμματικότητα

Είναι η χρονική διάρκεια παραμονής μιας ουσίας στην φυσική της κατάσταση.

Η υπολειμματικότητα κάθε ουσίας είναι άμεσα συνδεδεμένη με την βιοσυσσώρευση και την κινητικότητα στο περιβάλλον.

Υψηλή υπολειμματικότητα συνήθως σημαίνει και ανθεκτικότητα σε μικροβιακή διάσπαση και είναι ανεπιθύμητη.

Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας



Κινητικότητα

Η ικανότητα μιας ουσίας ανάλογα με τα φυσικοχημικά της χαρακτηριστικά να μεταφέρεται εντός του περιβάλλοντος σε αυτούσια μορφή.

Μερικές ουσίες λόγω χημικών ιδιοτήτων δεν είναι ιδιαίτερα κινητικές και συνεπώς σχηματίζουν *hot spots* υψηλών συγκεντρώσεων κοντά στο σημείο εφαρμογής τους.

Παράγοντες όπως η συχνότητα εφαρμογής και ο αριθμός των πηγών από τους οποίους προέρχεται η ρύπανση με την συγκεκριμένη ουσία αποτελούν παράγοντες σημαντικούς για την κινητικότητα μιας ουσίας.

Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας



Χημική Δομή Ρύπων

Τα προϊόντα μεταβολισμού μιας ουσίας στο περιβάλλον μπορεί να μην είναι βιολογικά ενεργά ή είναι δυνατόν ο μεταβολισμός της ουσίας να οδηγήσει σε αύξηση της δραστικότητας και στην παραγωγή πιο τοξικών ή περισσότερο υπολειμματικών ουσιών



Ποιους ρύπους θέλουμε να απομακρύνουμε;

- **Ανόργανους Ρύπους**

- **Οργανικούς Ρύπους**

Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας



Ανόργανοι Περιβαλλοντικοί Ρύποι

- Μέταλλα
- Ανιόντα
- Ραδιονουκλεϊδια (Radionuclides)



Ανιόντα

Περιλαμβάνουν ουσίες που δεν είναι ιδιαίτερα τοξικές αλλά χρησιμοποιούνται σε τόσο υψηλές συγκεντρώσεις που είναι πιθανόν να οδηγήσουν στην έκφραση τοξικότητας

- **Νιτρικά**
- **Φωσφορικά**



Νιτρικά

Το ανώτατο επιτρεπτό όριο νιτρικών στο πόσιμο νερό είναι 100 ppm

Τα νιτρικά καταλήγουν στα υδροφόρα συστήματα και προκαλούν:

- ευτροφισμό των υδροφόρων συστημάτων
- άμεσα τοξικά φαινόμενα όταν τα υπόγεια νερά που χρησιμοποιούνται ως πόσιμα

Συγκεντρώσεις >100 ppm NO_3^- έχουν παρατηρηθεί σε υδροφόρα συστήματα που γειτνιάζουν σε εντατικά καλλιεργούμενες αγροτικές περιοχές



Φωσφορικά

Κύριες πηγές φωσφορικών ιόντων είναι:

- Λιπάσματα**
- Σκόνες πλυσίματος**

Τα προβλήματα έχουν μειωθεί τα τελευταία χρόνια λόγω της συνεργασίας μεταξύ των βιομηχανιών παραγωγής σκονών πλυσίματος και των βιομηχανιών απορρύπανσης που οδήγησαν στην παραγωγή σκονών που δεν είναι ιδιαίτερα ανθεκτικές στην βιοαποδόμηση



Ραδιοουκλεΐδια

Πηγές ρύπανσης με ραδιοουκλεΐδια:

- Ελεγχόμενη ελευθέρωση υγρών αποβλήτων που προκύπτουν ως παραπροϊόντα σε εργοστάσια παραγωγής πυρηνικής ενέργειας
- Απελευθέρωση φυσικών και τεχνητών ραδιοουκλεΐδων κατά τις δεκαετίες 1950 και 1960 από την παραγωγή και δοκιμή πυρηνικών οπλικών συστημάτων
- Ατυχήματα σε εργοστάσια παραγωγής πυρηνικής ενέργειας
- Διαρροές από αποθηκευμένα πυρηνικά απόβλητα



Μέταλλα

Φυσικά προϊόντα που βρίσκονταν ελεύθερα στο περιβάλλον
και σε φυσιολογικές συγκεντρώσεις δεν θεωρούνται ρύποι

**Ορισμένα μέταλλα θεωρούνται ρύποι όταν είναι διαθέσιμα
σε υπερβολικές ποσότητες ύστερα από ανθρώπινες
παρεμβάσεις**



Πηγές ρύπανσης από μέταλλα

- Εξόρυξη μετάλλων
- Παραγωγή ενέργειας και καυσίμων
- Εξάτμιση αερίων
- Απορροή από γραμμές παραγωγής ενέργειας
- Εντατική γεωργική καλλιέργεια
- Απόθεση λυματόλασπης από μονάδες επεξεργασίας

αποβλήτων



- Χαλκός (Cu)
- Κάδμιο (Cd)
- Ψευδάργυρος (Zn)
- Νικέλιο (Ni)
- Μόλυβδος (Pb)
- Υδράργυρος (Hg)
- Χρώμιο (Cr)
- Αρσενικό και Σελίνιο

Κάποια μέταλλα είναι απαραίτητα για τους μικροοργανισμούς συμμετέχοντας ως συμπαράγοντες σε διάφορα ενζυμικά σύμπλοκα Άλλα (Hg, As) δεν παρουσιάζουν κανένα βιολογικό ρόλο και θεωρούνται ρύποι



Οργανικοί Περιβαλλοντικοί Ρύποι

- Πολυαρωματικοί Υδρογονάνθρακες (PAHs)
- Πολυχλωριωμένα Διφαινύλια (PCBs)
- Πολυχλωριωμένες Διβενζοδιοξίνες
- Νιτροαρωματικά (TNT, Νιτρογλυκερίνη)
- Γεωργικά Φάρμακα και προϊόντα μεταβολισμού
- Χλωροφαινόλες
- Χλωροαλκάνια ή χλωροαλκένια
- Οργανομεταλλικά σύμπλοκα

Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας



Οργανικοί Ρύποι

Οι οργανικοί ρύποι μπορεί να παρουσιάζονται **Ιδιαίτερα λιπόφιλοι** ή να περιέχουν κάποια ομάδα που προσδίδει φορτίο στο μόριο τους και συνεπώς είναι υδρόφιλοι

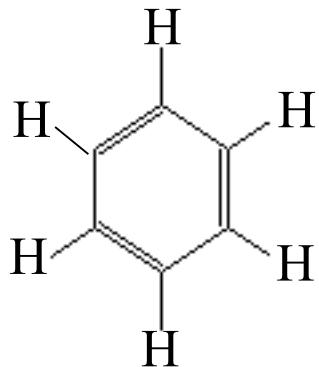
Υδρόφιλοι οργανικοί ρύποι είναι περισσότερο δραστικές ουσίες

Λιπόφιλοι οργανικοί ρύποι περιέχουν κυρίως δεσμούς C-C, C-Cl και C-H και γενικά θεωρούνται ιδιαίτερα σταθερές ουσίες



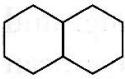
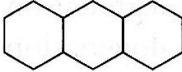
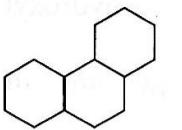
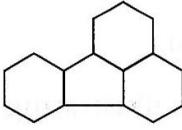
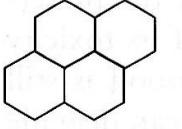
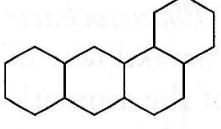
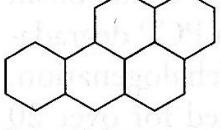
Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες

Κύριο χαρακτηριστικό η ύπαρξη **βενζολικών** ή άλλων κορεσμένων ή ακόρεστων δακτυλίων στο μόριο τους



Πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs) αποτελούνται από τρεις ή περισσότερους δακτυλίους



Compound	Solubility (mg/l)	Carcinogenicity
		
Naphthalene	31.7	No
		
Anthracene	0.07	No
		
Phenanthrene	1.3	No
		
Fluoranthene	0.26	Weak
		
Pyrene	0.14	No
		
Benz[a]anthracene	0.002	Yes
		
Benzo[a]pyrene	0.003	Yes

Μερικά μέλη της ομάδας των PAHs που αποτελούν σημαντικούς περιβαλλοντικούς ρύπους και χαρακτηρίζονται ως ύποπτοι για πρόκληση καρκινογέννεσης

Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας



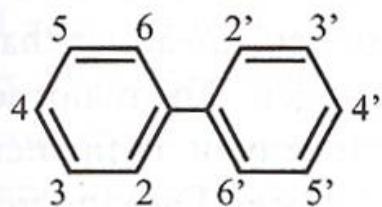
Πηγές PAHs στο Περιβάλλον

- Φυσικές αποθέσεις πετρελαίου στα ανώτερα γεωλογικά στρώματα
- PAHs παράγονται από ατελή καύση οργανική ύλης π.χ καύση ελαίων, πετρελαίου, ξύλου
- Ρύπανση υδροφόρων συστημάτων από ακατέργαστο πετρέλαιο κυρίως από ατυχήματα με ναυάγια δεξαμενόπλοιων που μεταφέρουν τεράστιες ποσότητες πετρελαίου
- Καύση συμβατικών καυσίμων

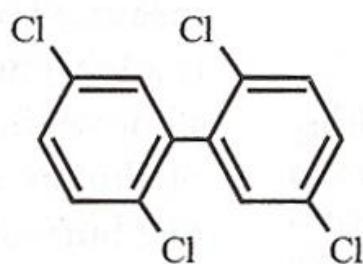


Πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCBs)

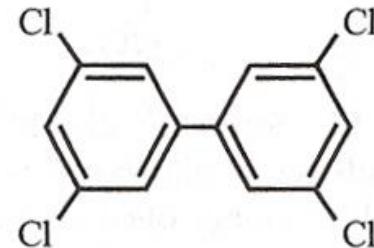
Δύο φαινυλικοί δακτύλιοι συζευγμένοι και 1-10 υποκαταστάτες CI
που τα καθιστούν ιδιαίτερα **λιπόφιλα, υπολειμματικά, τοξικά,**
ύποπτα για καρκινογέννηση και βιοσυσσώρευση



Basic unit of the PCB's



2,2',5,5'-tetrachlorobiphenyl



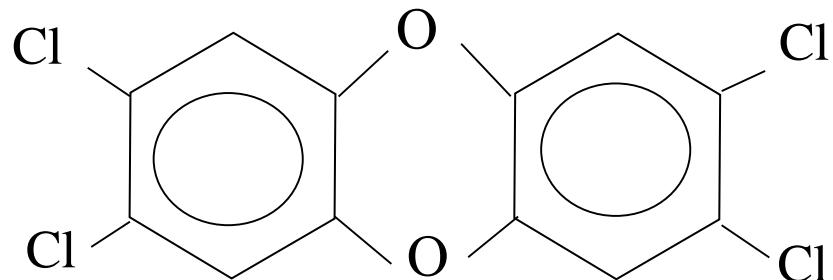
3,3',5,5'-tetrachlorobiphenyl

Χρήσεις: υδραυλικά υγρά, λιπαντικά, πλαστικοποιητικά υλικά στις μπογιές



Πολυχλωριωμένες Διβενζοδιοξίνες (PCDDs)

Το κυριότερο μέλος της ομάδας αυτής είναι το **2,3,7,8-τετραχλωρο-διβενζοδιοξίνη** ή απλά **διοξίνη**



- χημικά σταθερές ουσίες
- χαμηλή υδατοδιαλυτότητα
- ιδιαίτερα διαλυτές σε οργανικούς διαλύτες



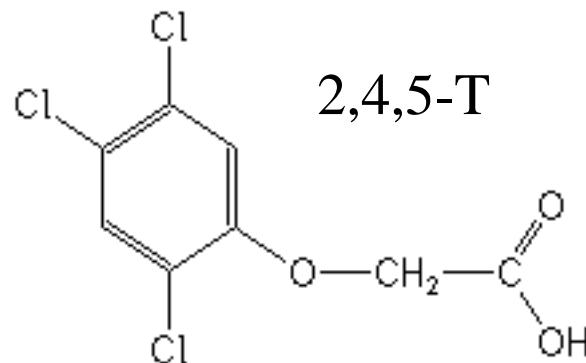
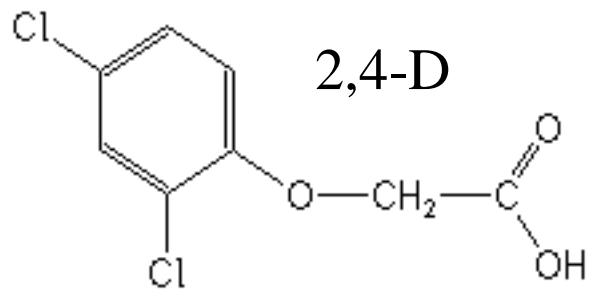
Πηγές Παραγωγής PCDDs

- Παράγονται ως παραπροϊόντα κατά την σύνθεση άλλων ενώσεων
- Παράγονται κατά την καύση PCBs
- Παράγονται ύστερα από αντιδράσεις μεταξύ χλωρο-φαινολών



Παραδείγματα ατυχημάτων με διοξίνες

Η **διοξίνη** περιέχεται ως ανεπιθύμητη πρόσμιξη σε χαμηλές ποσότητες στα εμπορικά σκευασμάτα των ζιζανιοκτόνων 2,4-D, 2,4,5-T τα οποία χρησιμοποιήθηκαν σε τεράστιες ποσότητες από τις ΗΠΑ στο Βιετνάμ.



Παραδείγματα ατυχημάτων με διοξίνες

Στην Νότια Ιταλία μετά το ατύχημα που προκλήθηκε στο εργοστάσιο της εταιρείας Seveso Chemical Works δημιουργήθηκε νέφος που περιείχε **τριχλωροφαινόλες** που οδήγησαν στην παραγωγής διαφόρων **PCDDs.** Κάτοικοι της περιοχής που εκτέθηκαν στο νέφος παρουσίασαν δερματικές παθήσεις χωρίς όμως να οδηγήσουν στο θάνατο



Παραδείγματα ατυχημάτων με διοξίνες

Σημαντικές ποσότητες **PCDDs** ανιχνεύθηκαν σε αγελάδες και έδαφος στην Σκοτία την δεκαετία του 1980 οι οποίες παρήχθησαν από την καύση αποριμμάτων που περιείχαν ποσότητες PCBs.

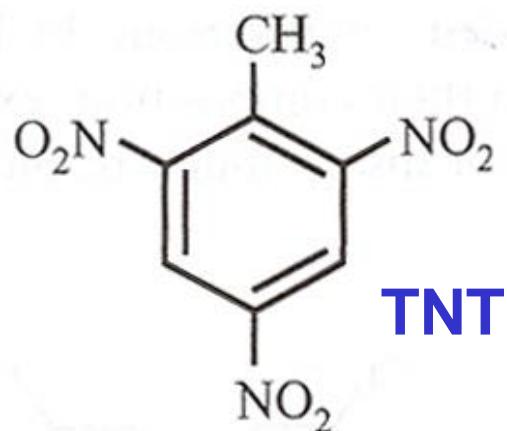


Νιτροαρωματικά

Αρωματικά μόρια που περιέχουν νιτροομάδες (NO_2).

Περισσότερες νιτροομάδες προσδίδουν αντοχή στην
μικροβιακή διάσπαση και τοξικότητα

Από τα βασικότερα νιτροαρωματικά είναι οι **εκρηκτικές ύλες TNT (2,4,6-τρινιτροτολουόλη)** και η **νιτρογλυκερίνη**



Τρινιτροτολουόλιο (TNT)

Χρησιμοποιήθηκε κατά τον πρώτο παγκόσμιο πόλεμο και αποτελεί σήμερα σημαντικό οργανικό ρύπο ιδιαίτερα σε περιοχές γύρω από εργοστάσια παραγωγής (100000 mg/kg) του καθώς και σε περιοχές όπου δοκιμάσθηκε η χρήση του

To TNT αλλά και έναν από τους μεταβολίτες του είναι τοξικό σε διάφορους οργανισμούς αλλά και στον άνθρωπο.

Είναι υδρόφιβο και αδρανές αρωματικό μόριο που αποδομείται ελάχιστα από μικροοργανισμούς στο περιβάλλον



Γεωργικά Φάρμακα

- **Εντομοκτόνα**
- **Μυκητοκτόνα**
- **Ζιζανιοκτόνα**
- **Νηματωδοκτόνα**
- **Ακαρεοκτόνα**
- **Διάφορα τρωκτικοκτόνα, φερομόνες κ.τ.λ.**



Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας



Εντομοκτόνα

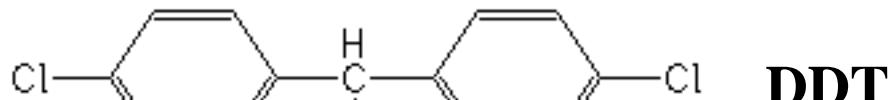
- Οργανοχλωριωμένα (DDT, lindane)
- Οργανοφωσφορικά (parathion) και Καρβαμιδικά (carbaryl)
- Πυρεθροειδή (permethrin)
- Νέα Γενιά Εντομοκτόνων (imidacloprid)



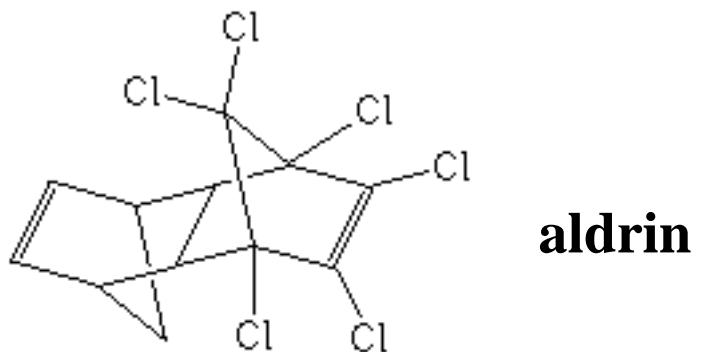
Οργανοχλωριωμένα

Το DDT και όλα τα **οργανοχλωριωμένα εντομοκτόνα** είναι:

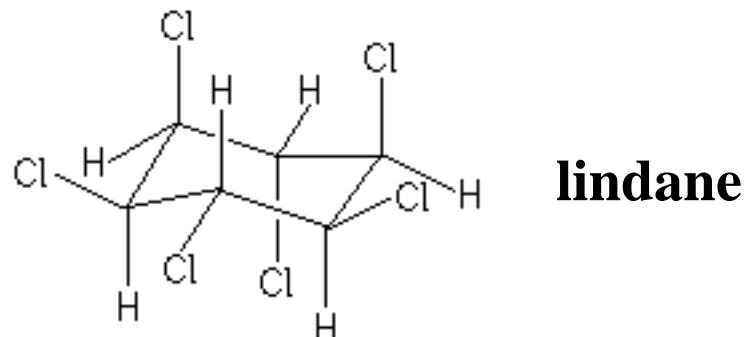
- ιδιαίτερα λιπόφιλα
- αδρανή χημικά
- μη πτητικά



DDT



aldrin



lindane

Οργανοφωσφορικά & Καρβαμιδικά εντομοκτόνα

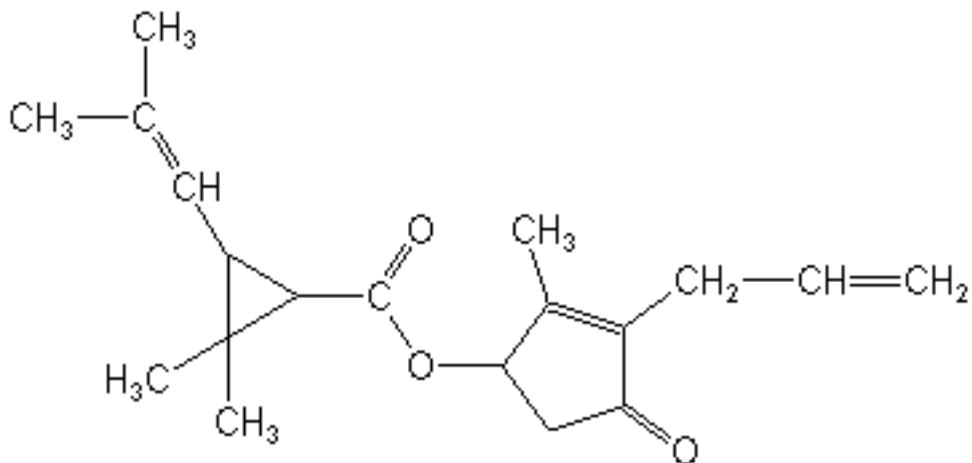
Αναπτύχθηκαν και εισήλθαν στην αγορά για να αντικαταστήσουν τα οργανοχλωριωμένα εντομοκτόνα καθώς βιοαποδομούνται σχετικά γρήγορα στο περιβάλλον

**Βασικό πρόβλημα τους η υψηλή οξεία τοξικότητα τους
λόγω της ισχυρής νευροτοξικής δράσης τους στα
θηλαστικά και στον άνθρωπο**



Πυρεθροειδή Εντομοκτόνα

Φυσικά πυρεθροειδή παράγονται από τα άνθη χρυσανθέμων (*Chrysanthemum cinerariaefolium*)



Έχουν παρόμοιο τρόπο-μηχανισμό δράσης με τα οργανοχλωριωμένα αλλά δεν είναι ιδιαίτερα υπολειμματικά στο περιβάλλον και δεν έχουν δημιουργήσει ιδιαίτερα περιβαλλοντικά προβλήματα.



Εντομοκτόνα και Περιβάλλον

Τα περισσότερα δρουν παρεμποδίζοντας την ομαλή λειτουργία κεντρικού νευρικού συστήματος των εντόμων

- Χολινεργικές συνάψεις
- Ανασταλτικές νευρομυϊκές συνάψεις
- Αντλίες Na, K, Ca

Βασικό πρόβλημα με τα εντομοκτόνα **ο κίνδυνος οξείας τοξικότητας σε ανώτερους ζωϊκούς οργανισμούς μη-στόχους είτε λόγω άμεσης έκθεσης είτε μέσω κατανάλωσης τροφίμων (φρούτα, λαχανικά) με υπολείμματα** και όχι η παρουσία τους στα επιφανειακά και υπόγεια νερά

ZiZanionoktona

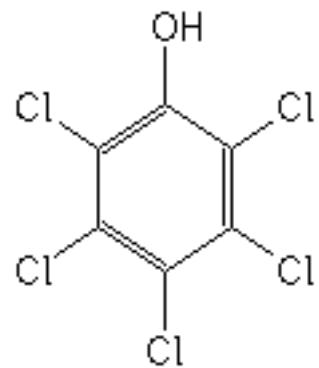
- Γεωργικά φάρμακα που έχουν έχουν ως στόχο να σκοτώνουν φυτά
- Τα τελευταία χρόνια έχουν δημιουργήσει **Ιδιαίτερα περιβαλλοντικά προβλήματα** λόγω της συχνής εμφάνισης τους στα επιφανειακά και υπόγεια υδροφόρα συστήματα σε συγκεντρώσεις που ξεπερνούν την ανώτερη επιτρεπτή τιμή των **0.1 μg/l που έχει θέσει η Ευρωπαϊκή Ένωση** για περιεκτικότητα σε ένα γεωργικό φάρμακο στο πόσιμο νερό



Χλωροφαινόλες

Σημαντικό αριθμός **πολυχλωριωμένων φαινολών**

(Polychlorinated Phenols, PCPs) έχουν αναφερθεί ως σημαντικοί περιβαλλοντικοί ρύποι



Η **πενταχλωροφαινόλη** θεωρείται ένας από τους σημαντικότερους ρύπους αυτής της ομάδας λόγω υψηλής λιποφιλικότητας και ανθεκτικότητας στην μικροβιακή διάσπαση

Πηγές προέλευσης χλωροφαινολών

- Βιομηχανία παραγωγής χαρτιού όπου χρησιμοποιούνται ως λευκαντικά
- Αγροτική πρακτική όπου χρησιμοποιούνται στην φυτοπροστασία
- Προκύπτουν ως προϊόντα μεταβολισμού άλλων δραστικών ουσιών όπως γεωργικά φάρμακα (παράγωγα ουρίας, δικαρβοξαμιδικά)

Χλωρο-αλκάνια ή -αλκένια

Τα πολυχλωριωμένα αιθυλένια ή αιθάνια αποτελούν τους βασικότερους ρύπους αυτής της ομάδας και χρησιμοποιούνται στο στεγνό καθάρισμα ρούχων

Το **τριχλωροαιθυλένιο** αποτελεί το σημαντικότερο ρύπο αυτής της ομάδας καθώς διασπάται από περιορισμένο αριθμό μικροοργανισμών κυρίως υπό αναερόβιες συνθήκες με αποχλωρίωση

Οργανομεταλλικά

Ενώσεις στις οποίες ένα **οργανικό μόριο** σχηματίζει σύμπλοκο με κάποιο μεταλλικό ίόν όπως **Cu, Hg, Sn**

Μεταλλικά ιόντα όπως Cu, Hg, Sn σχηματίζουν σύμπλοκα με οργανικές ενώσεις και με την μορφή αυτή που είναι περισσότερο διαθέσιμη στο περιβάλλον χρησιμοποιούνται στην φυτοπροστασία

Οργανομεταλλικές ενώσεις του υδραργύρου έχουν απαγορευθεί στην χώρα μας εδώ και αρκετά χρόνια



Ατυχήματα Ρύπανσης με Οργανομετταλικά

Στην Ιαπωνία το 1950 ελευθερώθηκαν στα νερά ενός ποταμού σημαντικές ποσότητες **υδραργύρου** που σταδιακά μεθυλιώθηκε και σχημάτισε **μεθυλικό υδράργυρο** που μέσω της τροφικής αλυσίδας μεταφέρθηκε στα ψάρια και τελικά στους ανθρώπους που τράφηκαν με αυτά και οδήγησε στο θάνατο 100 ανθρώπων



Ατυχήματα Ρύπανσης με Οργανομετταλικά

Στον Αμαζόνιο τεράστιες ποσότητες υδραργύρου έχουν ελευθερωθεί τα τελευταία χρόνια στα νερά του ποταμού ως αποτέλεσμα της επεξεργασίας χρυσού. Τελευταίες μετρήσεις στο ίζημα του ποταμού έδειξαν ότι ο **υδράργυρος έχει αρχίσει να μεθυλιώνεται** και πιθανότατα θα οδηγήσει σε αποτελέσματα ανάλογα με αυτά του ατυχήματος στην Ιαπωνία



Βιολογική Απορρύπανση: Η χρήση της μεταβολικής ικανότητας μικροοργανισμών με στόχο την απορρύπανση και αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών, υδροφόρων και λοιπών οικοσυστημάτων

