

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το ἀγαθὸν ορίζεται κατά τον Αριστοτέλη: «ἔστω δὴ ἀγαθὸν ὃ ἂν αὐτὸ ἐαυτοῦ ἔνεκα ἢ αἰρετόν, καὶ οὐ ἔνεκα ἄλλο αἰρούμεθα, καὶ οὐ ἐφίεται πάντα» (ας ονομασθεῖ αγαθό αυτό που επιλέγεται για ό,τι είναι και εξαιτίας του οποίου γίνονται οι περαιτέρω επιλογές και από το οποίο οδηγούμεθα περαιτέρω). Την επιλογή του αγαθού ακολουθεῖ η προσπάθεια απόκτησής του. Ο άνθρωπος σε αυτή του την προσπάθεια χρησιμοποίησε την επιστήμη της χημείας σχεδιάζοντας και συνθέτοντας χιλιάδες χημικών ουσιών που χρησιμοποιήθηκαν στην ιατρική, στη γεωργία, στη βιομηχανία και σχεδόν σε κάθε τομέα της καθημερινής μας ζωής. Η αλόγιστη όμως χρήση των επικινδύνων χημικών ουσιών προκάλεσε μεγάλα χημικά ατυχήματα (Love Canal, 1978. Καταστροφή του Τέξας, 1947. Seveso, 1976. Bhopal, 1984. Minamata, 1950). Αρκετά αργά (1990) οι επιστήμονες συνειδητοποιώντας το μέγεθος των προβλημάτων που εμφανίστηκαν από τη χρήση των χημικών ουσιών στρέφονται προς λύσεις φιλικές για το περιβάλλον και την υγεία του ανθρώπου μέσω της **Πράσινης Χημείας, που είναι η καινούργια χημεία, η εξέλιξη της χημείας και έχει σαν στόχο τη μείωση ή όπου είναι δυνατόν την εξάλειψη των επικινδύνων ουσιών στις διεργασίες σχεδιασμού, παραγωγής και εφαρμογής των χημικών προϊόντων.**

1.1 ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΕΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ ΑΠΟ ΤΗΝ ΑΡΧΑΙΟΤΗΤΑ ΕΩΣ ΣΗΜΕΡΑ

Από την αρχαιότητα ακόμη η χρήση δηλητηρίων ζωικής και φυτικής προελεύσεως για κυνηγετικούς σκοπούς, πολέμους, δολοφονίες, αυτοκτονίες ήταν πολύ διαδεδομένη. Στον πάπυρο του Ebert, 1500 π.Χ. περίπου, περιέχονται πληροφορίες που αφορούν τα πρώτα δηλητήρια όπως ακόνιτον, κώνειο, όπιο και βαρέα μέταλλα (Pb, Cu, Sb).



ακόνιτον



κώνειο



όπιο

Οι Αιγύπτιοι καθώς και ο λαός της Κίνας υπήρξαν χρήστες όλων των προαναφερθέντων δηλητηρίων. Στα 400 π.Χ. ο Ιπποκράτης ταξινομήσε ένα μεγάλο αριθμό δηλητηρίων και έθεσε τις βάσεις της τοξικολογίας και απέδωσε την πρέπουσα σημασία στη βιοδιαθεσιμότητα του δηλητηρίου, και στην υπερδοσολογία (Παράρτημα 6.1).

Υπάρχουν αναφορές σε αρκετά αρχαία συγγράμματα για πολλά δηλητήρια καθώς και λεπτομέρειες για την χρήση τους. Ο Θεόφραστος (370-286 π.Χ.), μαθητής του Αριστοτέλη, αναφέρεται σε δηλητηριώδη

φυτά στο έργο του De Historica Plantarum. Ο Διοσκουρίδης, φαρμακολόγος του 1ου αιώνα μ.Χ, ταξινομήσε τα δηλητήρια ανάλογα με την προέλευσή τους σε φυτικής, ζωικής και ορυκτής προελεύσεως.

Το πιο διαδεδομένο δηλητήριο της αρχαιότητας ήταν το κώνειο. Το όνομά του προέρχεται από το ρήμα *κωνάω* που σημαίνει περιστρέφω κυκλικά. Είναι φυτικής προελεύσεως. Τα σπόρια του έχουν βαριά και δυσάρεστη οσμή, πικρή γεύση και προκαλούν ναυτία. Είναι φυτό ποώδες, με βλαστό λείο και διακλαδιζόμενο, με ερυθροκαστανές κηλίδες προς το κάτω μέρος. Χρησιμοποιήθηκε για την θανάτωση των γερόντων των ανικάνων προς εργασία, των αναπήρων και των αρρώστων Κείων (κατοίκων της νήσου Κέας).

Παγκοσμίως γνωστή είναι η δολοφονία του Σωκράτη με κώνειο (470-399 π.Χ.).



Με κώνειο δολοφονήθηκε επίσης ο Φωκίωνας και ο ρήτορας Αισχίνης. Ο Θεόφραστος αναφέρει πως εκχύλισμα ρίζας κώνειου είναι ισχυρότατο δηλητήριο και η απαλλαγή (δηλ. ο θάνατος) είναι εύκολη ακόμα και αν χορηγηθεί σε εξαιρετικά μικρή ποσότητα. Ο Διοσκουρίδης αναφέρει: «Το κώνειο όταν το πει κανείς προκαλεί σκοτοδίνες και θαμπώματα, δεν βλέπει ούτε λίγο, έχει λόξιγκα και προκαλείται παράκρουση του νου και πάγωμα των άκρων. Στο τέλος εμφανίζεται ασφυξία με σπασμούς και σταματά η είσοδος του αέρα στην τραχεία. Αρχικά λοιπόν, όπως και στα

υπόλοιπα δηλητήρια, αποβάλλεται με εμετούς, έπειτα αφού χρησιμοποιηθεί καθαρτικό θα αποβληθεί αυτό που έχει διολισθήσει στο έντερο. Τέλος συνίσταται η πόση ανέρωτου κρασιού, σαν το καλλίτερο βοηθητικό μέσο, αφήνοντας ενδιάμεσα διαστήματα κατά τα οποία βοηθάει να δοθεί προς πόση, το γαϊδουρίσιο γάλα, ή ο δυόσμος μαζί με κρασί ή πιπέρι και σπόρο τσουκνίδας καθώς και κρασί ή φύλλα δάφνης. Και το γλυκό κρασί ενδείκνυνται επίσης σκέτο και σε μεγάλη ποσότητα».

Δηλητήρια χρησιμοποιήθηκαν και κατά την Ρωμαϊκή περίοδο για διάφορους σκοπούς. Ο Ρωμαίος ιστορικός Λίβιος καταγράφει το πρώτο κρούσμα μαζικής δηλητηρίασης στις αρχές του 4^{ου} αιώνα π.Χ.. Το 211 π.Χ. οι κάτοικοι της Καπούα αντιμετωπίζοντας το θάνατο από τους Ρωμαίους πολιορκητές οδηγήθηκαν σε ομαδική αυτοκτονία με χρήση δηλητηρίου. Γενικά οι δηλητηριάσεις στη Ρώμη πήραν επιδημιολογική έκταση κατά τη διάρκεια του 4^{ου} αιώνα π.Χ. είτε για εκδικητικούς σκοπούς ή για διάφορες άλλες κοινωνικές ή πρωσοπικές αιτίες. Χαρακτηριστικό παράδειγμα εκείνης της εποχής είναι ο θάνατος του γνωστού ζευγαριού «Αντώνιος και Κλεοπάτρα».

Υποστηρίζεται ότι ο βασιλιάς Μιθριδάτης ο VI (132-64 π.Χ.), ο τελευταίος Πέρσης βασιλιάς του Πόντου έδινε ιδιαίτερη σημασία στα δηλητήρια επιδεικνύοντας μια ιδιαίτερη ευαισθησία και φόβο με αποτέλεσμα την επινόηση των



αντιδότων. Κατανάλωνε μίγματα δηλητηρίων σε σχετικά ανεκτικές δόσεις για να προστατεύσει τον εαυτό του από τυχόν δολοφονικές απόπειρες. Έτσι στις μέρες μας έχει επικρατήσει ο όρος Μιθριδατισμός για να περιγράψει την βαθμιαία εξοικείωση του ανθρώπινου οργανισμού

σε δηλητήρια, ή μεταφορικά την βαθμιαία εξοικείωση του ανθρώπου σε δυσάρεστες καταστάσεις.

Κατά τον Μεσαίωνα και πριν την Αναγέννηση, γνωστά είναι τα συγγράμματα του Μαϊμονίδη (1135-1204 μ.Χ.), που αναφέρονται στην χρήση των δηλητηρίων για θεραπεία δηλητηριάσεων από έντομα, ερπετά και ζώα. Αργότερα, πριν από την έναρξη της Αναγέννησης, την μελέτη των δηλητηρίων ανέπτυξαν οι Ιταλοί. Έγγραφα των Δημοτικών συμβουλίων της Φλωρεντίας και της Βενετίας αναφέρονται στη χρήση δηλητηρίων για πολιτικούς σκοπούς.

Στο τέλος του Μεσαίωνα εμφανίζεται το έργο του Παράκελσου (1493-



1541 μ.Χ.) με το οποίο αρχίζει η εποχή της επιστημονικής αναζήτησης και τελειώνει η περίοδος του μυστικισμού. Ο Παράκελσος (Philippe Theophrastus Bombastus von Hohenheim) γεννήθηκε στην Ελβετία, ήταν ιατρός και προώθησε την ιδέα ότι η δηλητηριώδης δράση ενός προϊόντος οφείλεται στην παρουσία μιας χημικής ουσίας που δρα τοξικά. Η ιδέα αυτή έφερε επανάσταση την εποχή εκείνη εδραιώνοντας την επιστημονική σκέψη και τον πειραματισμό.

Τα τελευταία χρόνια, η ιστορική έρευνα αμφισβήτησε ακόμη και τις συνθήκες θανάτου του Ναπολέοντα Βοναπάρτη, το 1821, στην Αγία Ελένη. Μελέτες που δημοσιεύθηκαν το 2001 και βασίσθηκαν σε εξέταση τμήματος των μαλλιών της κεφαλής του Βοναπάρτη, δείχνουν ότι ο αυτοκράτορας δεν πέθανε από καρκίνο του στομάχου, αλλά από δηλητηρίαση με αρσενικό. Οι υποψίες βαρύνουν τον Βρετανό διοικητή της Αγίας Ελένης, αλλά και τον μετέπειτα βασιλέα της Γαλλίας, Κάρολο τον 10^ο.



Δηλητήριο χρησιμοποίησαν και οι συνωμότες, με επικεφαλής τον πρίγκιπα Γιουσσούπωφ, που οργάνωσαν τη δολοφονία του μισητού καλόγερου Ρασπούτιν στην τσαρική Αγία Πετρούπολη του 1916.

Οι συνωμότες, όμως, βρέθηκαν αντιμέτωποι με τη μοναδική κράση του Ρασπούτιν, ο οποίος άντεξε αλύγιστος τις μεγάλες δόσεις υπνωτικού και αρσενικού που του χορήγησαν οι δολοφόνοι. Οι δράστες, εξοργισμένοι από την αντοχή του Ρασπούτιν, τον πυροβόλησαν πολλές φορές στο θώρακα και την πλάτη, πριν τον ρίξουν, ζωντανό ακόμη, στον ποταμό Νέβα.



Μοναχός Ρασπούτιν



Πρίγκιπας Γιουσσούπωφ

1.2 ΜΕΓΑΛΑ ΧΗΜΙΚΑ ΑΤΥΧΗΜΑΤΑ

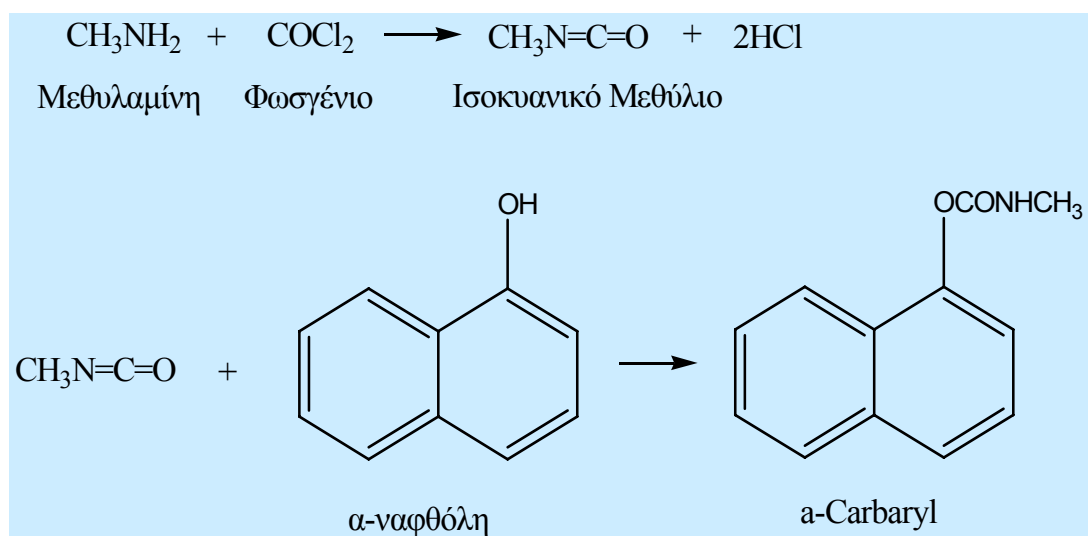
1.2.1 Ατύχημα στην Bhopal

Το μεγαλύτερο ατύχημα στην ιστορία της χημικής βιομηχανίας είναι αυτό που συνέβη στις 3 Δεκεμβρίου του 1984 στο εργοστάσιο παραγωγής παρασιτοκτόνων της Union Carbide στη Bhopal, μια πόλη 800.000



κατοίκων στην κεντρική Ινδία. Η Union Carbide, μια αμερικανική πολυεθνική εταιρία ιδρύθηκε το 1969 και επεξέτεινε τις δραστηριότητες της το 1979 στην Ινδία με την ίδρυση της θυγατρικής της, Union Carbide India Limited (UCIL), η οποία παρήγαγε εντομοκτόνα και ζιζανιοκτόνα.

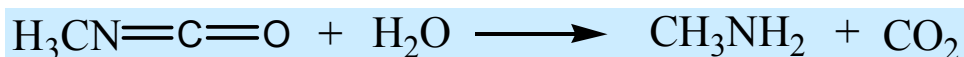
Για την παραγωγή των εντομοκτόνων και ζιζανιοκτόνων ενδιάμεσο ήταν το ισοκυανικό μεθύλιο (MIC), ένα πολύ επικίνδυνο αέριο (σχήμα 1).



Σχήμα 1: Σύνθεση του Carbaryl

Το MIC πρέπει να διατηρείται συνεχώς σε θερμοκρασία περίπου 0 °C, οι δε δεξαμενές αποθήκευσής του να ψύχονται διαρκώς.

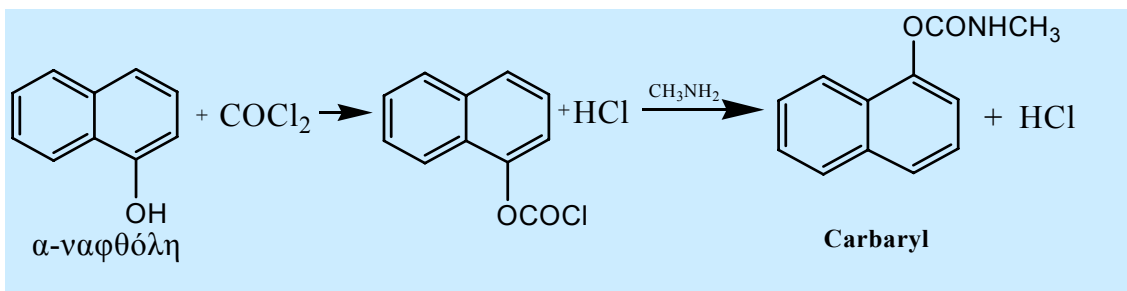
Ξημερώματα 3^{ης} Δεκεμβρίου του 1984 νερό μπήκε στη δεξαμενή του ισοκυανικού μεθυλίου (MIC), όπου υπήρχαν 40 τόνοι αποθηκευμένοι. Η είσοδος του νερού στη δεξαμενή προκάλεσε μια βίαιη, εξώθερμη χημική αντίδραση με συνέπεια την απότομη αύξηση της πίεσεως και της θερμοκρασίας (**Σχήμα 2**).



Σχήμα 2: Αντίδραση του MIC με νερό.

Η ψύξη δεν λειτουργούσε επί ενάμιση μήνα και το MIC διατηρείτο σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, περίπου 20 °C. Η παραγόμενη θερμότητα οδήγησε σε μια βίαιη αντίδραση, όπου τα αέρια δεν ήταν δυνατόν να κρατηθούν από τα συστήματα ασφαλείας. Κατά συνέπεια, MIC και COCl₂ διέφυγαν από τις εγκαταστάσεις. Δεν υπήρξε καμία προειδοποίηση για το ατύχημα, δεδομένου ότι οι σειρήνες έκτακτης ανάγκης είχαν απενεργοποιηθεί, υπολογίζεται δε ότι τουλάχιστον 3000 άνθρωποι πέθαναν και 500.000 τραυματίστηκαν. Το εργοστάσιο έκλεισε μετά από το ατύχημα.

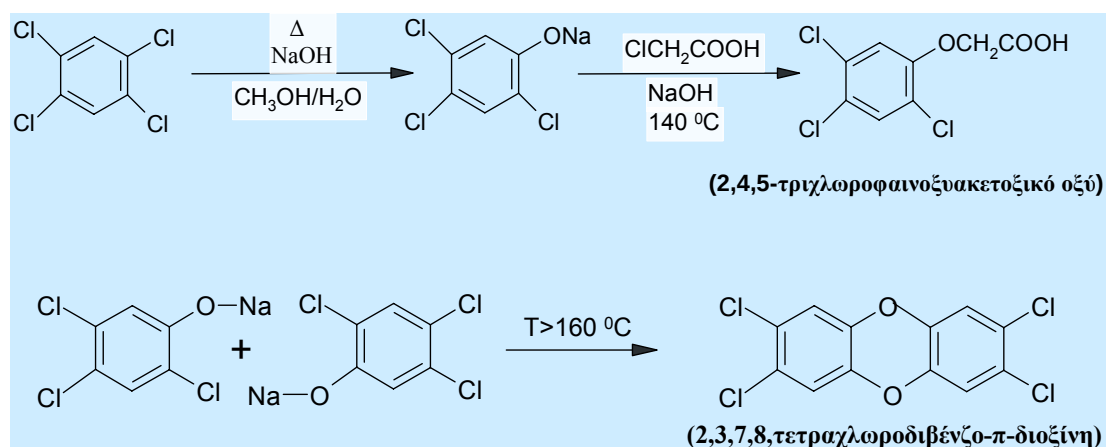
Αργότερα χρησιμοποιήθηκε μια εναλλακτική σύνθεση του Carbaryl (Βραβείο Πράσινης Χημείας) η οποία δεν περιλαμβάνει χρήση του MIC. Κατά την παρασκευή αυτή το φωσγένιο δεν αποθηκεύεται αλλά παρασκευάζεται *in situ* και αντιδρά με την ναφθόλη. Το προϊόν εν συνεχεία αντιδρά με μεθυλαμίνη και σχηματίζεται το Carbaryl (**σχήμα 3**).



Σχήμα 3: Πράσινη σύνθεση του Carbaryl.

1.2.2 Το ατύχημα του Seveso

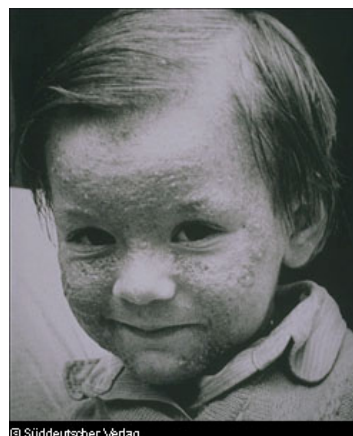
Το ατύχημα συνέβη το 1976 σε εργοστάσιο παρασκευής φυτοφαρμάκων και ζιζανιοκτόνων στο Seveso μια μικρή πόλη της Ιταλίας. Ένα πυκνό σύννεφο ατμού που περιείχε 2,3,7,8-τετραχλωροδιβένζο-π-διοξίνη (2,3,7,8- TCDD) απελευθερώθηκε από τον αντιδραστήρα παραγωγής του τριχλωροφαινόξυακετοξικού οξέος. Οι βέλτιστες συνθήκες για την αντίδραση είναι θερμοκρασία κάτω από τους 125°C. Σε περίπτωση υπερθέρμανσης λαμβάνει χώρα μια εξαιρετικά



Σχήμα 4: Σχηματισμός της διοξίνης.

εξώθερμη αντίδραση, το προϊόν της οποίας είναι η τετραχλωροδιβένζο διοξίνη μια δηλητηριώδης και καρκινογόνος ουσία, η πιο τοξική ουσία που έχει εμφανιστεί ποτέ στον πλανήτη γη (LD_{50} 22-340 mg/kg).

Λίγο μετά το μεσημέρι του Σάββατο της 10^{ης} Ιουλίου του 1976, η ψύξη του αντιδραστήρα δεν λειτούργησε και η θερμοκρασία έφτασε στους 800 °C. Στην θερμοκρασία αυτή αφενός σχηματίστηκε διοξίνη (σχήμα 3) και αφετέρου μια βαλβίδα έσπασε με αποτέλεσμα να απελευθερωθεί τεράστιο σύννεφο διοξίνης. Ο αέρας μετέφερε

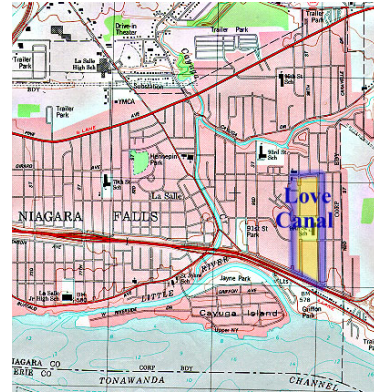


νοτιοανατολικά το τοξικό σύννεφο στις άλλες κοινότητες της περιοχής. Περίπου τρεις τόνοι χημικών ουσιών απελευθερώθηκαν στον αέρα. Το ατύχημα δεν έγινε αντιληπτό αμέσως διότι κανένας δεν παρευρίσκετο στις εγκαταστάσεις. Μερικές ώρες μετά από το ατύχημα εμφανίστηκαν εγκαύματα στα παιδιά (χλωρακμή) και μαζικός θάνατος ζώων, όπως κουνέλια.

Περίπου 37.000 άνθρωποι εξετέθησαν στην διοξίνη με γνωστές τις μετέπειτα συνέπειες στην υγεία τους, το 4 % των ζώων απεβίωσε και περίπου 80.000 ζώα θανατώθηκαν για να αποτραπεί η μεταφορά της διοξίνης στον άνθρωπο μέσω της τροφικής αλυσίδας.

1.2.3 Love Canal

Στα τέλη του 19^{ου} αιώνα ο επιχειρηματίας Γουίλλιαμ Τ. Λαβ οραματίστηκε τη δημιουργία μιας βιομηχανικής κοινότητας 8 μίλια βορειοανατολικά του Νιαγάρα, η οποία θα μπορούσε να στεγάσει 600.000 κατοίκους και θα είχε άμεση πρόσβαση σε φτηνή υδροηλεκτρική ενέργεια, λόγω εκτροπής ενός μέρους του ποταμού Νιαγάρα μέσω ενός καναλιού. Το όραμα του Love άρχισε να υλοποιείται με την δημιουργία του καναλιού, αλλά η βιομηχανική κοινότητα ποτέ δεν δημιουργήθηκε. Αιτία γι' αυτό ήταν η ανακάλυψη του εναλλασσόμενου ρεύματος από τον Tesla. Ο Tesla ανακάλυψε τρόπο οικονομικής μεταφοράς της ηλεκτρικής ενέργειας σε πολύ μεγάλες αποστάσεις, οπότε δεν αποτελούσε πια πλεονέκτημα για την βιομηχανία να είναι εγκαταστημένη κοντά στην πηγή της ηλεκτρικής ενέργειας με αποτέλεσμα το σχέδιο του Love να θεωρηθεί ξεπερασμένο.



Η περιοχή αυτή έμεινε ανεκμετάλλευτη για περίπου 50 χρόνια μέχρι το 1942 όπου η Hooker Chemicals and Plastics Corporation αγόρασε την περιοχή για να την χρησιμοποιήσει ως χωματερή των αποβλήτων τους. Τα επόμενα 11 χρόνια αποθηκεύτηκαν στο Love Canal 22.000 τόνοι χημικών αποβλήτων, κυρίως εντομοκτόνα και υλικά χημικών όπλων. Το 1953 η Chemicals and Plastics Corporation κάλυψε την περιοχή με ένα παχύ στρώμα συμπιεσμένου πηλού.



Την ίδια περίοδο ο πρόεδρος της Αμερικής Jimmy Carter εφάρμοζε προγράμματα αστικής επέκτασης. Η Hooker είχε προειδοποιήσει για τους κινδύνους της τοποθεσίας αλλά δυστυχώς κανείς δεν τις έλαβε υπόψιν.



Η εταιρία Hooker πούλησε στο Αμερικάνικο Δημόσιο την τοποθεσία για ένα δολάριο. Στην περιοχή αυτή δημιουργήθηκε συγκρότημα κατοικιών με κατασκευή υπονόμων που περνούσαν μέσα από τα στρώματα του

συμπιεσμένου πετρελίου.

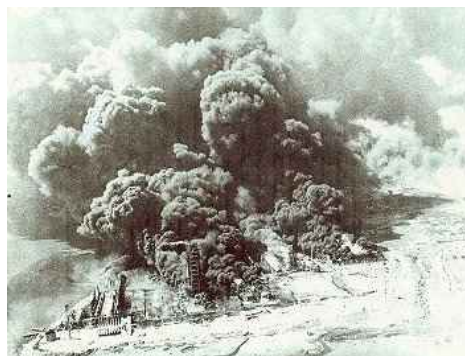
Τα επόμενα 20 χρόνια εμφανίστηκαν διάφορα σημάδια ρύπανσης όπως δυσάρεστες οσμές, υγρασία στα υπόγεια και επανειλημμένες αναφορές για προβλήματα υγείας (παιδιά με κατεστραμμένες οδοντοστοιχίες, μεγάλο αριθμό κρουσμάτων λευχαιμίας, αυξημένος αριθμός αποβολών εμβρύων κ.α.). Μετά από μια περίοδο έντονων βροχοπτώσεων τα νερά του ποταμού της περιοχής Λα Σαλ γέμισαν με λάσπες. Τα επίπεδα των υπόγειων υδάτων ανέβηκαν και ένα μέρος του εδάφους υποχώρησε με αποτέλεσμα να βγαίνουν στα υπόγεια των κατοικιών σκουριασμένα βαρέλια που είχαν θαφτεί στην χωματερή. Το 1978 αναλύσεις του εδάφους, του αέρα και των υπόγειων νερών έδειχναν ένα μεγάλο πλήθος επικινδύνων τοξικών οργανικών ενώσεων (Παράρτημα 6.2)

Η ρύπανση είχε επεκταθεί σε τέτοιο βαθμό ώστε ο Ρόμπερτ Γουέηλεν (επίτροπος της υπηρεσίας υγείας της Νέας Υόρκης) αναγκάστηκε να κλείσει το σχολείο της 99^{ης} οδού και να απομακρύνει από την περιοχή ευπαθείς κατοίκους όπως παιδιά και εγκύους. Ο δε αυξημένος αριθμός αποβολών και οι γεννήσεις ατελών βρεφών που αναφέρθηκαν τον επόμενο χρόνο (1978) ήταν η αιτία ώστε ο Jimmy Carter να εκκενώσει την πόλη που από τότε δεν κατοικήθηκε ξανά.

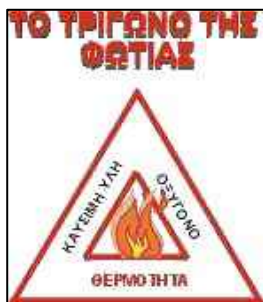


1.2.4 Καταστροφή του Τέξας

Μια μεγάλη έκρηξη σημειώθηκε στην πόλη του Τέξας στις 16 Απριλίου του 1947. Ένα γαλλικό καράβι το *Grandcamp*, φορτωμένο με λίπασμα νιτρικής αμμωνίας ανατινάχτηκε, προκαλώντας μια αλυσίδα πυρκαγιών



κατά μήκος του λιμανιού καθώς και την έκρηξη ενός άλλου σκάφους. Το πρωί της 16^{ης} Απριλίου του 1947 οι λιμενεργάτες αφαίρεσαν τις μπουκαπόρτες του αμπαριού τέσσερα (4) του γαλλικού σκάφους *Grandcamp* και φόρτωσαν. Περίπου 2.300 τόνους νιτρικής αμμωνίας των οποίων 880 τόνοι αποθηκεύτηκαν στο χαμηλότερο μέρος του αμπαριού τέσσερα. Στις 8:00 π.μ. όταν οι λιμενεργάτες φόρτωναν το πλοίο παρατηρήθηκε καπνός πυρκαγιάς. Οι λιμενεργάτες πήραν εντολή να μην ανοίξουν τις μάνικες του νερού αλλά να κλείσουν τις



μπουκαπόρτες. Αυτή είναι μια πάγια τακτική που ακολουθείται για την κατάσβεση πυρκαγιάς και έχει ως στόχο την καταστροφή του τριγώνου της φωτιάς, με την απομάκρυνση του οξυγόνου. Το τρίγωνο της φωτιάς αποτελείται από την καύσιμη ύλη, το οξυγόνο

και την θερμότητα. Εάν ένας από αυτούς τους παράγοντες εκλείψει το τρίγωνο καταστρέφεται με αποτέλεσμα την κατάσβεση της φωτιάς. Δυστυχώς όμως η νιτρική αμμωνία δεν χρειάζεται οξυγόνο για να καεί αφού η ίδια αποτελεί ισχυρή πηγή οξυγόνου (**Σχήμα 5**). Στις 9:00 π.μ. τεράστια σύννεφα καπνού εμφανίστηκαν. Οι πυροσβέστες άρχισαν να ρίχνουν νερό που ατμοποιείτο άμεσα λόγω της υψηλής θερμοκρασίας. Στις 9:12 π.μ., η φονική για αρκετούς ανθρώπους έκρηξη διασκόρπισε

παντού τεράστια κομμάτια του σκάφους. Ένα από αυτά χτύπησε ένα άλλο σκάφος το Highflyer το οποίο ήταν προσδεμένο στο λιμάνι. Το *Highflyer* περιείχε 1.050 τόνους θείου και 960 τόνους νιτρικής αμμωνίας. Η φωτιά συνεχίστηκε επί έξι μέρες μετά την έκρηξη. Υπολογίζεται ότι τουλάχιστον 576 άνθρωποι σκοτώθηκαν και 4000 τραυματίστηκαν.

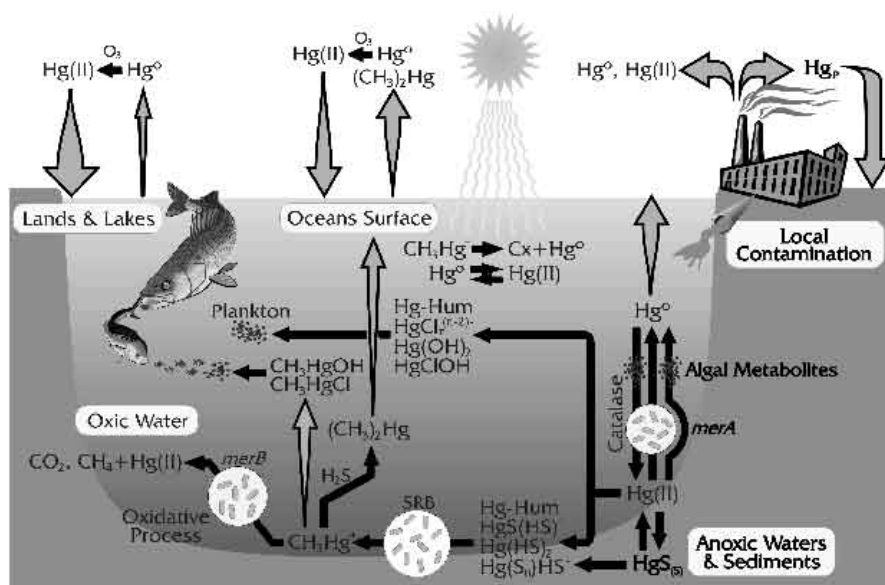


Σχήμα 5: Διάσπαση νιτρικής αμμωνίας με επίδραση υψηλής θερμοκρασίας

1.2.5 Ασθένεια Minamata

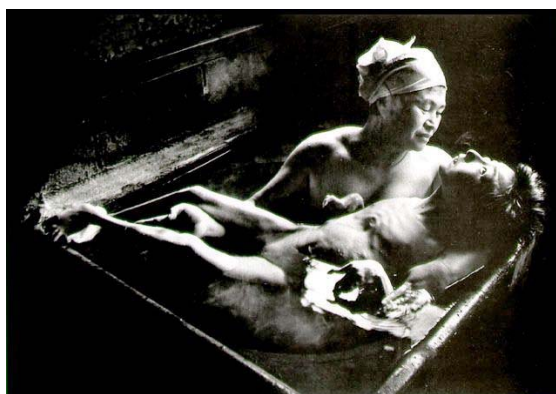
Η ασθένεια Minamata, αποκαλούμενη επίσης και εμβρυϊκή δηλητηρίαση υδραργύρου λόγω της μεταφοράς του υδραργύρου μέσω του πλακούντα στο έμβρυο, ήταν μια από τις πρώτες παρατηρούμενες δηλητηριάσεις από μέθυλο-υδράργυρο στο Minamata ένα μικρό ψαροχώρι της Ιαπωνίας . Αιτία της δηλητηρίασης ήταν τα απόβλητα του εργοστασίου Chisso Chemical Company που παρήγαγε πλαστικά. Τα απόβλητα αυτά περιείχαν Hg και διοχετεύονταν στον κόλπο της Minamata χωρίς καμιά προηγούμενη κατεργασία. Κύρια τροφή των κατοίκων της γύρω περιοχής ήταν τα ψάρια από τον κόλπο της Minamata.

Ο Hg με τη βοήθεια βακτηρίων μετατρέπεται σε CH_3Hg^+ τον οποίο λαμβάνουν τα ψάρια μέσω της τροφής τους. Ο μεθυλουδράργυρος εν συνεχεία αντιδρά με την σουλφυδρυλική ομάδα των πρωτεϊνών και έτσι κατανέμεται σε όλο το ζωικό τους ιστό. Έτσι ο Hg μέσω της τροφικής αλυσίδας συσσωρεύετο στους κατοίκους της περιοχής με αποτέλεσμα την εμφάνιση της ασθένειας Minamata της οποίας συμπτώματα ήταν

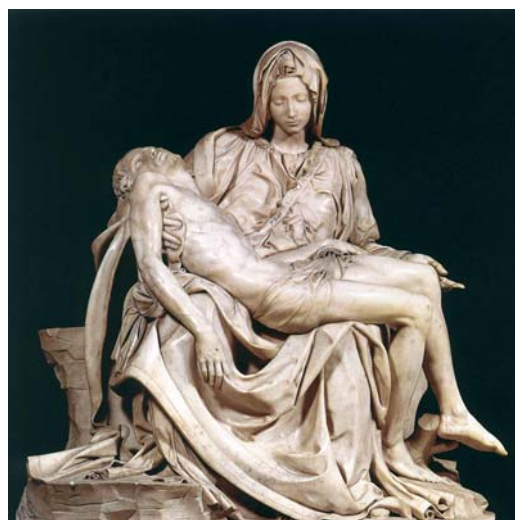


βλάβες στο κεντρικό νευρικό σύστημα, στην όραση, στην ακοή και στην κινητικότητα. Μητέρες που προσβλήθηκαν από υδράργυρο γέννησαν παιδιά τα οποία παρουσίασαν σοβαρές εγκεφαλικές βλάβες, νοητική καθυστέρηση, και προβλήματα στην κινητικότητα.

Ο μεθυλουδράργυρος (CH_3Hg^+) είναι περισσότερο τοξικός συγκρινόμενος με άλλα άλατα του Hg, διότι είναι διαλυτός στους λιπαρούς ιστούς. Ο Hg δεν είναι βιοαποικοδομήσιμος αλλά αντίθετα έχει την ιδιότητα να βιοσυσσωρεύεται και να βιομεγεθυνύεται (Παράρτημα 6.3).



Eugene Smith (1918-1978)



Michelangelo Buonarroti
(b.1475, Caprese - d.1564, Roma)

2. ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ

Η ταχεία ανάπτυξη και επέκταση της τεχνολογικής κοινωνίας έχει υιοθετήσει την εμφάνιση, ανάπτυξη και χρήση περισσότερων από 50.000 υλικών που χαρακτηρίζονται ως Επικίνδυνα Υλικά. Τα περισσότερα από αυτά θεωρούνται ασφαλή μέχρις ότου απελευθερωθούν από το σύστημα διαφύλαξης ή συσκευασίας τους. Ο χαρακτηρισμός **επικίνδυνη ουσία** αποδίδεται σε χημικές ενώσεις οι οποίες μπορεί να αποτελούν πρώτες ύλες, προϊόντα, παραπροϊόντα ή και ενδιάμεσα προϊόντα μιας διεργασίας, συμπεριλαμβανομένων και εκείνων που προκύπτουν κατά την εξέλιξη ενός ατυχήματος. Οι ουσίες αυτές ταξινομούνται σε ειδικές κατηγορίες ανάλογα με τις ιδιότητές τους.

Η δυνατότητα αναγνώρισης των επικινδύνων χημικών ουσιών είναι πολύ σημαντική και επιτυγχάνεται μέσω ειδικών, ενδεικτικών πινακίδων οι οποίες τοποθετούνται τόσο στη συσκευασία του υλικού, όσο και στο μέσο μεταφοράς και χώρο αποθήκευσής τους. Υπάρχουν πολλών ειδών ενδεικτικά σήματα με τα οποία κυκλοφορούν τα υλικά αυτά, όμως πιο διαδεδομένα είναι αυτά που έχει ορίσει η Ευρωπαϊκή Ένωση και παρουσιάζονται παρακάτω.

Η κατάταξη των χημικών ουσιών γίνεται σύμφωνα με τους κινδύνους που εμπεριέχουν. Αξίζει όμως να σημειωθεί ότι οι περισσότεροι από αυτούς συνδέονται άμεσα με τις συνθήκες χρήσης τους. Άλλοι είναι οι κίνδυνοι που υπάρχουν όταν μία ουσία μεταφέρεται ή αποθηκεύεται, όπου ελλοχεύουν οι κίνδυνοι πυρκαγιάς, έκρηξης και ξαφνικής έκθεσης του εργαζόμενου σε υψηλές συγκεντρώσεις από τυχόν διαφυγή της ουσίας, και άλλοι οι κίνδυνοι που προέρχονται από

καθημερινή έκθεση σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Διαφορετικά λοιπόν είναι και τα μέτρα προστασίας που κατά περίπτωση θα πρέπει να λαμβάνονται.

2.1 Εκρηκτικές ουσίες



Σαν εκρηκτικές ουσίες (E) ορίζονται οι υγρές ή στερεές ουσίες που με κατάλληλη χημική ή μηχανική διέγερση μπορούν να υποστούν τέτοια χημική μεταβολή και σε ελάχιστο χρόνο να παραχθούν μεγάλες ποσότητες αερίων οι οποίες μπορούν να εξασκήσουν μία ισχυρή δυναμική καταπόνηση στο περιβάλλον. Οι εκρηκτικές ουσίες μπορεί να είναι καθαρές χημικές ενώσεις ή μίγματα.

Τα αέρια προϊόντα της έκρηξης αποτελούνται κυρίως από οξείδια (CO , CO_2 , NO_x), H_2O και N_2 . Όπως γίνεται κατανοητό η εκρηκτική ουσία είτε στο ίδιο χημικό μόριο είτε σε διαφορετικό περιέχει κάποιο αναγωγικό στοιχείο (άνθρακα, άζωτο, υδρογόνο κλπ.) και μια πηγή οξυγόνου η οποία είναι συνήθως είναι μία οξυγονούχα ρίζα (ClO_3 , NO_3 , NO_2).

Με την εφαρμογή θερμότητας ή κρούσης η εκρηκτική ουσία διασπάται και σχηματίζονται εκ νέου ποσότητες αερίων με ταυτόχρονη έκλυση θερμότητας που ευθύνεται για την παραγωγή υψηλών πιέσεων στα αέρια προϊόντα. Πρέπει να σημειωθεί ότι για να προκληθεί έκρηξη είναι απαραίτητη η υψηλή ταχύτητα αντιδράσεως και αυτή είναι που κάνει εφικτή την διάκριση μεταξύ εκρηκτικής αντιδράσεως και αντιδράσεως καύσης.

Οι εκρηκτικές ουσίες ανάλογα με τη σύστασή τους ταξινομούνται σε δύο κατηγορίες:

Μίγματα οξειδίων και καύσιμης ύλης

- Μαύρη πυρίτιδα (μίγμα KNO_3 , C, S).
- Άκαπνη πυρίτιδα (νιτροκυτταρίνη), χρησιμοποιείται ως προωθητικό στα φυσίγια κυνηγιού και σκοποβολής.
- ANFO (μίγμα NH_4NO_3 με πετρέλαιο 5%), χρησιμοποιείται ως εκρηκτική ύλη.

Μίγματα καθαρών ενώσεων με σταθεροποιητές

- Δυναμίτης (μίγμα νιτρογλυκερίνης με άλλες ουσίες), χρησιμοποιείται στον εξορυκτικό τομέα σε διανοίξεις.
- Τρινιτροτολουόλη (TNT) ισχυρή εκρηκτική ύλη, χρησιμοποιείται για πολεμικούς σκοπούς.
- SLURIES (μίγμα NH_4NO_3 με νερό και άλλες εκρηκτικές ουσίες ή μίγμα χλωρικών αλάτων με άλλες ουσίες).
- Αζίδιο του μολύβδου, $(\text{Pb}(\text{N}_3)_2)$.
- Νιτρικό αμμώνιο (NH_4NO_3).

2.2 Εύφλεκτες ουσίες



Εύφλεκτες ουσίες (F) είναι οι ουσίες που αναφλέγονται εύκολα και συνεχίζουν να καίγονται στον αέρα. Οι ουσίες αυτές μπορούν να χαρακτηριστούν ως «εύφλεκτες», «πολύ εύφλεκτες» και «εξαιρετικά εύφλεκτες».

Εύφλεκτες υγρές ουσίες

- Είναι οι ουσίες που συντηρούν την καύση και έχουν σημείο αναφλέξεως ίσο ή μεγαλύτερο από 21°C και μικρότερο ή ίσο προς 55°C .

Πολύ εύφλεκτες υγρές ουσίες

- Είναι ουσίες που μπορεί να θερμανθούν και, τελικά, να αναφλεγούν σε επαφή με τον αέρα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος χωρίς παροχή ενέργειας.
- Είναι ουσίες που έχουν σημείο αναφλέξεως κατώτερο από 55°C και παραμένουν σε υγρή κατάσταση υπό πίεση, αλλά σε περιπτώσεις υψηλής πίεσεως και υψηλής θερμοκρασίας μπορούν να προκαλέσουν ατύχημα.

Εξαιρετικά εύφλεκτες υγρές και αέριες ουσίες

- Είναι υγρές ουσίες που έχουν σημείο ανάφλεξης 0°C και σημείο ζέσεως υπό κανονική πίεση μικρότερο ή ίσο των 35°C.
- Είναι αέριες ουσίες που είναι εύφλεκτες σε επαφή με τον αέρα σε θερμοκρασία και πίεση περιβάλλοντος.

- Είναι υγρές ουσίες που διατηρούνται σε θερμοκρασία υψηλότερη από το σημείο βρασμού τους.

Χαρακτηριστικές εύφλεκτες ουσίες αποτελούν η ακετόνη, ο διαιθυλαιθέρας, η βενζίνη και το νέφτι.

2.3 Οξειδωτικές ουσίες



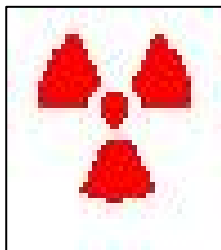
Οξειδωτικές ουσίες (O): Ουσίες οι οποίες ελευθερώνουν οξυγόνο. Με αυτό τον τρόπο συμβάλλουν στην καύση άλλων εύφλεκτων υλικών. Χαρακτηριστικές οξειδωτικές ουσίες είναι η χλωρίνη, το υπεροξείδιο του υδρογόνου καθώς και τα οργανικά υπεροξείδια.

2.4 Διαβρωτικές ουσίες



Διαβρωτικές ουσίες (C): Ουσίες που μπορούν να προσβάλλουν μέταλλα και άλλα υλικά. Είναι αιτία μόνιμης καταστροφής των ανθρωπίνων ιστών και οργάνων. Οι διαβρωτικές ουσίες μπορούν να προκαλέσουν κυρίως επιδερμικούς ερεθισμούς στους ζωντανούς οργανισμούς. Παραδείγματα τέτοιων ουσιών είναι η χλωρίνη, το όζον, το θειικό οξύ, η αμμωνία, τα ισχυρά οξέα και το HF.

2.5 Ραδιενεργές ουσίες



Ραδιενεργές ουσίες (R): ουσίες οι οποίες λόγω της ακτινοβολίας που εκπέμπουν, μπορούν να προκαλέσουν σωματικές ή γενετικές βλάβες.

Οι πυρήνες που ανήκουν στο ίδιο στοιχείο και έχουν τον ίδιο αριθμό πρωτονίων Z αλλά όχι τον ίδιο αριθμό νετρονίων N ονομάζονται ισότοποι. Τα ισότοπα ενός στοιχείου δεν βρίσκονται με την ίδια αφθονία στη φύση. Μερικοί ισότοποι πυρήνες είναι σταθεροί και άλλοι ασταθείς. Οι δεύτεροι έχουν την τάση να μετατρέπονται αυθόρμητα σε άλλους πυρήνες εκλύοντας ενέργεια με ταυτόχρονη εκπομπή ακτινοβολίας. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται ραδιενέργεια και οι πυρήνες ραδιενεργοί. Η έκλυση της ενέργειας μπορεί να γίνει με τρεις τρόπους: με διάσπαση α , με διάσπαση β και διάσπαση γ .

Κατά την *διάσπαση α* ο μητρικός πυρήνας διασπάται σε ένα θυγατρικό με ταυτόχρονη εκπομπή ενός σωματίου α (πυρήνας ${}^4_2\text{He}$). Η μάζα του μητρικού πυρήνα είναι μεγαλύτερη από το άθροισμα των μαζών του θυγατρικού πυρήνα και του σωματίου α . Η διαφορά των μαζών εκδηλώνεται ως κινητική ενέργεια του θυγατρικού πυρήνα και του σωματίου α .

Κατά την *διάσπαση β* εκπέμπεται από τον πυρήνα ένα ηλεκτρόνιο ή ένα ποζιτρόνιο. Η εκπομπή του ηλεκτρονίου οφείλεται στη διάσπαση ενός νετρονίου του πυρήνα σε ένα πρωτόνιο, ένα ηλεκτρόνιο και ένα αντνεutrino.

Η *διάσπαση γ* ακολουθεί τη διάσπαση α ή β , όπου ο θυγατρικός πυρήνας που προέκυψε μεταπίπτει από την διεγερμένη ενεργειακή του στάθμη σε μια χαμηλότερης ενέργειας με ταυτόχρονη εκπομπή ενός ή περισσοτέρων φωτονίων. Τα φωτόνια που εκπέμπονται κατά τις

αποδιεγέρσεις πυρήνων ονομάζονται ακτίνες γ και έχουν πολύ υψηλές ενέργειες σε σχέση με τις ενέργειες των φωτονίων του ορατού φωτός.

Βλάβες από ακτινοβολία

Όταν η ύλη απορροφά ακτινοβολία, μπορεί να υποστεί σοβαρές βλάβες. Το είδος και ο βαθμός των ζημιών εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, μεταξύ των οποίων είναι το είδος και η ενέργεια της ακτινοβολίας, καθώς και οι ιδιότητες του υλικού που την απορροφά. Για παράδειγμα, μέταλλα που χρησιμοποιούνται στους πυρηνικούς αντιδραστήρες εξασθενούν πολύ με το βομβαρδισμό τους από νετρόνια υψηλής ενέργειας. Η ζημιά εδώ οφείλεται σε μετακινήσεις των ατόμων μέσα στο μέταλλο, οι οποίες έχουν ως συνέπεια την αλλαγή των μηχανικών ιδιοτήτων του μετάλλου.

Οι βλάβες από πυρηνικές ακτινοβολίες στους βιολογικούς οργανισμούς οφείλονται κυρίως στον ιονισμό που προκαλούν αυτές οι ακτινοβολίες σε ουσίες που βρίσκονται μέσα στα κύτταρα. Η λειτουργία των κυττάρων μπορεί να διαταραχθεί σοβαρά, όταν σχηματισθούν μέσα στο κύτταρο δραστικά ιόντα ή ρίζες ως αποτέλεσμα της ακτινοβολίας. Για παράδειγμα, σχηματισμός ιόντων υδροξυλίου και υδρογόνου μπορεί να προκαλέσει χημικές αντιδράσεις διάσπασης δεσμών σε πρωτεΐνες και να επιφέρει αλλαγές στο γενετικό υλικό των κυττάρων (DNA). Μεγάλες ποσότητες ακτινοβολίας καταστρέφουν μεγάλο αριθμό μορίων σε ένα κύτταρο και προκαλούν το θάνατο του. Αν και ο θάνατος ενός κυττάρου δεν αποτελεί συνήθως πρόβλημα, ο θάνατος πολλών κυττάρων μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα μια μη αντιστρεπτή βλάβη του οργανισμού. Είναι πιθανόν επίσης κύτταρα που θα επιζήσουν από την ακτινοβολία να έχουν υποστεί βλάβες και κατά τον πολλαπλασιασμό τους να δημιουργήσουν νέα μεταλλαγμένα κύτταρα που πολύ συχνά οδηγούν στην εμφάνιση καρκίνου.

Βλάβες από ακτινοβολία μπορεί να προκληθούν επίσης και στο γενετικό υλικό των γενετικών κυττάρων. Στην περίπτωση αυτή οι αλλαγές των γονιδίων οδηγούν σε μεταβολές διάφορων χαρακτηριστικών των απογόνων του οργανισμού.

Στον παρακάτω πίνακα φαίνεται η ταξινόμηση των ισοτόπων σύμφωνα με τη ραδιοτοξικότητα τους (Τα ισότοπα σε κάθε κατηγορία παρατίθενται κατά σειρά αυξανόμενου ατομικού αριθμού.)

Πίνακας: Ραδιενεργά Ισότοπα

Πολύ υψηλή τοξικότητα	Sr-90 + Y-90, *Pb-210 + Bi-210 (Ra D + E), Po-210, At-211, Ra-226 + 55 per cent *daughter products. Ac-227. *U-233, Pu-239, *Am-241, Cm-242.
Υψηλή τοξικότητα	Ca-45, *Fe-59, Sr-89, Y-91, Ru-106 + *Rh-106, 'I-131, *Ba-140 + La-140, Ce-144 + *Pr-144, Sm-151, *Eu-154, *Tm-170, *Th-234 + 'Pa-234, *natural uranium
Μέτρια τοξικότητα	*Na-22, *Na-24, P-32, S-35, Cl-36, *K-42, *Sc-46, Sc-47, *Sc-48, *V-48, *Mn-52, *Mn-54, *Mn-56, Fe-55, *Co-58, *Co-60, Ni-59, *Cu-64, *Zn-65, *Ga-72, *As-74, *As-76, *Br-82, *Rb-86, *Zr-95 -f- *Nb-95, *Nb-95, *Mo-99, Tc-98, *Rh-105, Pd-103 + Rh-103, *Ag-105, Ag-111, Cd-109 + *Ag-109, *Sn-113, *Te-127, *Te-129, *I-132, Cs-137 + *Ba-137, *La-140, Pr-143, Pm-147, *Ho-166, *Lu-177, *Ta-182, *W-181, *Re-183, *Ir-190, *Ir-192, Pt-191, *PM93, *Au-196, *Au-198, *Au-199, *Tl-200, Tl-202, Tl-204, *Pb-203
Χαμηλή τοξικότητα	H-3, *Be-7, C-14, F-18, *Cr-51, Ge-71, *TI-201

2.6 Τοξικές ουσίες



Τοξικές ουσίες (T) είναι οι ουσίες που προκαλούν βλάβη στον ανθρώπινο οργανισμό προσβάλλοντας κάποιο ζωτικό του όργανο.

Η **τοξικολογία** αποτελεί την θεμελιώδη επιστήμη των δηλητηρίων που ασχολείται με τη φύση και τη δράση τους. Παράλληλα, ασχολείται με τη χρήση τοξικών ουσιών, την ανίχνευση, ταυτοποίηση και αποτίμηση των κινδύνων που απορρέουν από τη χρήση χημικών ενώσεων, φαρμάκων, τροφίμων και άλλων ουσιών.

Η σύγχρονη τοξικολογία αναπτύχθηκε ραγδαία κατά την διάρκεια των τελευταίων 100 χρόνων. Συγκροτήθηκε όμως σε ουσιαστικά επιστημονικές βάσεις κατά την διάρκεια του Β΄ Παγκόσμιου πολέμου και αμέσως μετά με την παραγωγή οργανικών ενώσεων, φαρμάκων, εντομοκτόνων και χημικών ενώσεων βιομηχανικού ενδιαφέροντος.

Οι τοξικές ουσίες παρουσιάζουν διαφορές στη δομή και προέλευση (φυσικά προϊόντα, βιομηχανικά προϊόντα, προϊόντα φαρμακοβιομηχανίας), στις ενέργειες που προκαλούν καθώς και στην εκλεκτικότητα της δράσης τους.

Οι τοξικές ουσίες μπορούν να ταξινομηθούν ανάλογα με το μηχανισμό δράσεώς τους ή με το τελικό αποτέλεσμα που προκαλούν στο όργανο στόχο(*φυσιολογική ταξινόμηση τοξικών ουσιών*), έτσι λοιπόν κατατάσσονται παρακάτω κατηγορίες.

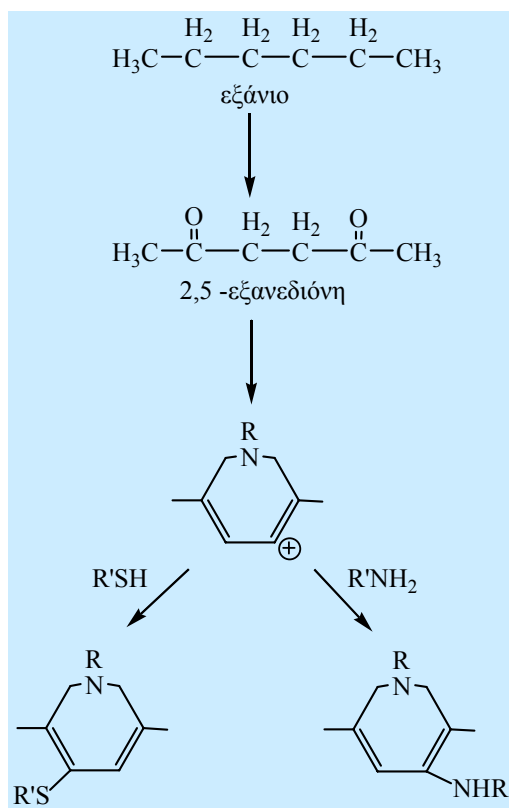
2.6.1 Νευροτοξικές Ουσίες

Στο νευρικό σύστημα οι διεγέρσεις μεταβιβάζονται σε μεγάλες αποστάσεις μέσω των νευρώνων που παρουσιάζουν ιδιαίτερα μακροσκελείς νευράξονες. Το μήκος αυτών ξεπερνάει 200.000 φορές το μέγεθος των άλλων κυττάρων. Κατά μήκος του νευράξονα παρατηρείται συνεχής ροή ουσιών η οποία εξαρτάται άμεσα από τα ενεργειακά αποθέματα (ATP). Η αποκοπή του νευράξονα από το κυρίως σώμα του νευρώνα οδηγεί σε εκφυλισμό λόγω έλλειψης τροφοδότησης προϊόντων της πρωτεϊνοσύνθεσης.

Οι νευρώνες και τα κύτταρα του μυοκαρδίου, τα οποία συμβάλλουν στην αγωγή των ηλεκτρικών διεγέρσεων, εξαρτώνται από την παροχή οξυγόνου. Επομένως η συστηματική έκθεση ατόμων σε τοξικές ουσίες που αναστέλλουν την αερόβια αναπνοή, όπως κυανιούχες ενώσεις, οδηγεί σε δυσλειτουργία της καρδιάς και των νευρώνων έχοντας ως αποτέλεσμα την εμφάνιση μόνιμων εγκεφαλικών διαταραχών. Συνήθως η διαδικασία καταστροφής των νευρώνων είναι μη αντιστρεπτή.

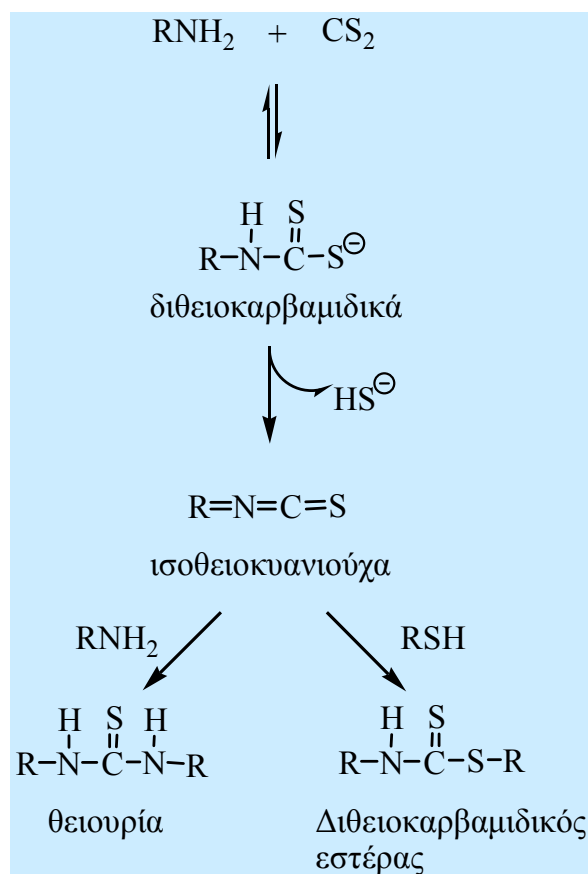
Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι οι θανατηφόρες νευροπάθειες που είχαν προκληθεί σε πληθυσμούς κατά το παρελθόν από μεθυλοϋδράργυρο (Minamata). Σοβαρή νευροπάθεια επίσης παρουσιάστηκε σε άτομα που έκαναν χρήση συνθετικής ηρωίνης που περιείχε προσμίξεις από MPTP (1-μεθυλο-4-φαινυλο,1,2,3-6-τετρα-υδρο-πυριδίνη). Τα άτομα αυτά σε λίγες ημέρες παρουσίασαν συμπτώματα της μη αντιστρεπτής νόσου του Parkinson που οδήγησε στην εμφάνιση πλήρους ακαμψίας και ακινησίας. Η τοξικότητα οφείλεται στο γεγονός ότι το MPTP μετατρέπεται μέσω ενός ένζυμου σε MPP^+ το οποίο δρα ως τοξίνη και καταστέλλει την αναπνοή του κυττάρου στα μιτοχόνδρια.

Αρκετά γνωστή νευροτοξική ουσία είναι το n-εξάνιο. Όταν εισέρχεται στον οργανισμό μετασχηματίζεται ενδιάμεσα σε γ-δικετόνη (2,5-εξανεδιόνη) η οποία αντιδρά στους ιστούς με αμινο-ομάδες πρωτεϊνών και σχηματίζει πυρρόλια που προκαλούν οξείδωση σε κάποια σημεία του νευροάξονα (Σχήμα 6).



Σχήμα 6: Νευροτοξική δράση του n-εξανίου στον ανθρώπινο οργανισμό.

Παρόμοια προβλήματα εμφανίζονται κατά την εισαγωγή διθειάνθρακα στον οργανισμό, το οποίο χρησιμοποιείται στην βιομηχανία των ελαστικών και της βισκόζης. Ο διθειάνθρακας προκαλεί νευρικές διαταραχές μέχρι και μανιακές ψυχώσεις (Σχήμα 7).



Σχήμα 7: Νευροτοξική δράση διθειάνθρακα στον ανθρώπινο οργανισμό.

Ουσίες που προκαλούν νευροπάθειες παρατίθενται στο παράρτημα (Παράρτημα 6.4).

2.6.2 Νεφροτοξικές Ουσίες

Ένα μεγάλο μέρος τοξικών ουσιών μετά την είσοδό τους στον οργανισμό και την κατανομή τους στους ιστούς προκαλούν νεφροτοξικότητα, η οποία μπορεί να είναι άλλοτε οξεία και άλλοτε χρόνια.

Οι νεφροί αποτελούν τα πλέον ζωτικά όργανα για τη ρύθμιση της ομοιόστασης αφού απεκκρίνουν τα προϊόντα του μεταβολισμού,

ρυθμίζουν τον όγκο των εξωκυττάρων υγρών, διατηρούν την οξεοβασική ισορροπία και την σύσταση των ηλεκτρολυτών στο πλάσμα. Η τοξικότητα στους νεφρούς μπορεί να επηρεάσει μερικές ή όλες τις παραπάνω φυσιολογικές λειτουργίες τους και να οδηγήσει σε νεφρική ανεπάρκεια. Μόνιμες αλλοιώσεις καθιστούν αναγκαία την αιμοκάθαρση και μπορεί να οδηγήσουν σε ανάγκη αντικατάστασης των νεφρών με μεταμόσχευση. Η νεφροτοξικότητα εκδηλώνεται με αδυναμία, κόπωση, κεφαλαλγίες, ανορεξία, ναυτία και εμετό, πολυουρία, νυκτουρία, υπέρταση και καρδιακή ανεπάρκεια. Στο παρελθόν ενώ τα περιστατικά νεφροτοξικότητας δεν ξεπερνούσαν το 10%, σήμερα αντιπροσωπεύουν ποσοστό μεγαλύτερο του 20%.

Στο παράρτημα (Παράρτημα 6.5) φαίνονται οι πιο γνωστές χημικές ουσίες που προκαλούν νεφροτοξικότητα.

2.6.3 Ηπατοτοξικές Ουσίες

Το ήπαρ μαζί με τους νεφρούς αποτελούν τα κυριότερα όργανα ρύθμισης των μεταβολικών μηχανισμών του ανθρώπινου σώματος. Οι τοξικές ουσίες που εισέρχονται στον οργανισμό επηρεάζουν τις φυσιολογικές λειτουργίες του που είναι οι εξής:

- Η ομοιοστατική ρύθμιση θρεπτικών ουσιών π.χ. αποθήκευση γλυκόζης και χοληστερόλης
- Η συγκράτηση μικροτεμαχιδίων
- Η σύνθεση πρωτεϊνών
- Ο μεταβολισμός ξένων ουσιών
- Ο σχηματισμός και η απέκκριση χολής

Η βαρύτητα της τοξικότητας που εξασκούν οι χημικές ή φαρμακευτικές ουσίες επί του ήπατος εξαρτάται από τη συγκέντρωση της τοξικής ουσίας που φθάνει στο ήπαρ, τον αριθμό των κυττάρων που προσβάλλει και τα μεταβολικά προϊόντα που σχηματίζει. Για παράδειγμα οξεία δηλητηρίαση από χλωριωμένους υδρογονάνθρακες, όπως ο τετραχλωράνθρακας, προκαλεί απότομη αύξηση των λιπών.

Το γεγονός ότι ένα μεγάλο μέρος χημικών φαρμακευτικών ουσιών παρουσιάζουν ηπατοτοξικότητα οφείλεται στο ότι πολλές από αυτές διέρχονται δια του ήπατος και μεταβολίζονται. Κατά τον μεταβολισμό τους σχηματίζονται προϊόντα ακόμη πιο επιβλαβή για το ήπαρ απ' ότι η αρχική ουσία. Υπάρχει επίσης περίπτωση να συσσωρευθούν περισσότερες της μιας τοξικής ουσίας εκ των οποίων η μια να ενεργοποιεί ή να μετασχηματίζει την άλλη σε βιολογικά ενεργά μόρια που προκαλούν ηπατοτοξικότητα. Για παράδειγμα η ακεταμινοφαίνη μεταβολίζεται προς ενεργά ενδιάμεσα προϊόντα τα οποία αφού αντιδράσουν με μακρομόρια προκαλούν νέκρωση του ήπατος.

Στο παράρτημα (Παράρτημα 6.6) φαίνονται οι πιο γνωστές χημικές ουσίες που προκαλούν ηπατοτοξικότητα.

2.6.4 Ασφυξιογόνα

Η λειτουργία της αναπνοής που αποσκοπεί στην παροχή οξυγόνου δια της εισπνοής και αποβολή του CO₂ δια της εκπνοής, επιτελείται μέσω των πνευμόνων και των ανώτερων αεροφόρων αγωγών (ρινική οδός, τραχεία, βρόγχοι) και ρυθμίζεται κεντρικά μέσω των κινήσεων του διαφράγματος. Η λειτουργία της αναπνοής διακρίνεται από τα εξής στάδια: (α) τον αερισμό των πνευμόνων δηλ. την εισπνοή και εκπνοή

αέρος στους πνεύμονες, (β) την ανταλλαγή των αερίων O_2 και CO_2 ανάμεσα στις κυψελίδες και τα αιμοφόρα αγγεία, (γ) την μεταφορά του O_2 και CO_2 προς και από τους ιστούς του σώματος και (δ) την ρύθμιση της αναπνοής.

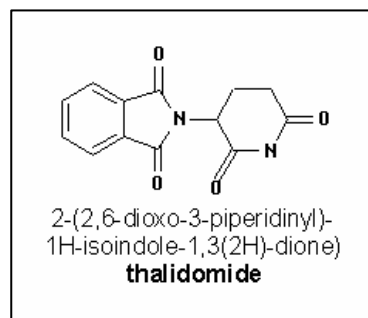
Τον 17^ο αιώνα εργάτες μεταλλωρυχείων παρουσίασαν αλλοιώσεις στους πνεύμονες και τον εγκέφαλο λόγω εισπνοής κόνεων εμπλουτισμένων με μεταλλικά στοιχεία. Τότε κάποιοι Ιταλοί γιατροί διαπίστωσαν ότι πολλές από τις ουσίες που εισέρχονται στον οργανισμό δια της εισπνοής προκαλούν τοξικότητα. Σήμερα, πέρα από κάθε αμφιβολία, γνωρίζουμε ότι η εισπνοή τοξικών ουσιών δεν οδηγεί μόνο σε αλλοιώσεις των αεροφόρων αγωγών αλλά και άλλων οργάνων και ιστών λόγω κατανομής τους στον οργανισμό.

Οι τοξικές ουσίες που προσβάλλουν το αναπνευστικό σύστημα μπορεί να είναι πτητικές, καυστικές ή διαβρωτικές ή μπορεί να βρίσκονται υπό μορφή συστήματος διασποράς (σκόνη, μικροσωματίδια). Ο βαθμός τοξικότητας εξαρτάται από την τάση ατμών και την ικανότητα τους να διαβρώνουν τους βλεννογόνους ή να διέρχονται στα αιμοφόρα αγγεία. Μικροσωματίδια τοξικών ουσιών μπορούν να διαλύονται στον κυψελιδικό χώρο και να δίνουν τοξικές ουσίες που τραυματίζουν τους πνεύμονες ή να εγκλωβίζονται για μεγάλο χρονικό διάστημα προκαλώντας διαταραχές στην αναπνοή έως και καρκινώματα.

Στο παράρτημα (Παράρτημα 6.7) φαίνονται οι πιο γνωστές χημικές ουσίες που προκαλούν τοξικότητα επί του αναπνευστικού συστήματος.

2.6.5 Τερατογόνα

Η θαλιδομίδη, που από χημικής απόψεως είναι ιμίδιο του N-φθαλυλογλουταμινικού οξέος, χορηγήθηκε ως υπνωτικό και ως αντιεμετικό φάρμακο σε εγκυμονούσες στα τέλη της δεκαετίας του '50. Η χρήση της όμως οδήγησε σε πολλαπλές περιπτώσεις νεογνών (> 7000 παγκοσμίως) με φωκομέλεια (μη ανάπτυξη των άκρων) και άλλες συγγενείς δυσπλασίες (τερατομορφία) και άνοιξε ουσιαστικά τον δρόμο για την ανάπτυξη της τοξικολογίας των τερατογόνων δηλ. εκείνων των παραγόντων που οδηγούν σε γενετικές ανωμαλίες και φαινοτυπικές αλλαγές στον άνθρωπο και τα ζώα.



Με τον όρο τερατογένεση εννοούμε τη δυσπλασία κατά την ανάπτυξη των εμβρύων και νεογνών δηλ. αντιπροσωπεύει την απόκλιση από την φυσιολογική διάπλαση του εμβρύου σωματικά και πνευματικά. Αυτή η απόκλιση είναι αποτέλεσμα επίδρασης διαφόρων παραγόντων επί της εμβρυογένεσης με σημαντικότερη αυτή που εξασκεί το περιβάλλον της μητέρας λόγω της συνεχούς ροής του αίματος και μεταφοράς ουσιών από τη μητέρα στο έμβρυο μέσω του πλακούντα. Συνεπώς οι χημικές ουσίες, τα φάρμακα, οι τοξίνες, οι ιοί, τα εξαρτησιογόνα και οι εξωγενείς ουσίες μπορούν να επηρεάσουν την εμβρυϊκή ανάπτυξη. Αυτό συνεπάγεται ότι η ανεπιθύμητη ή επιθυμητή χρήση ουσιών από την εγκυμονούσα μητέρα επιφέρει τον κίνδυνο ανάπτυξης συγγενών ανωμαλιών.

Χαρακτηριστικές ενώσεις που ανήκουν στην κατηγορία των τερατογόνων είναι τα άλατα και οι οργανικές ενώσεις του Pb.

2.6.6 Ουσίες που προκαλούν Καρδιοτοξικότητα

Το καρδιαγγειακό σύστημα αποτελείται από την καρδιά και τα αιμοφόρα αγγεία (αρτηρίες, φλέβες, τριχοειδή) και συμβάλλει στην διατήρηση της ζωτικότητας και λειτουργίας των οργάνων και των ιστών. Μια μεγάλη ομάδα χημικών ουσιών αντιδρούν με το καρδιαγγειακό σύστημα σε διάφορα επίπεδα επιφέροντας δομικές και λειτουργικές διαταραχές στην καρδιά. Οι λειτουργικές διαταραχές εντοπίζονται κυρίως στο μυοκάρδιο και εκδηλώνονται ως μεταβολές στον ρυθμό και στην συσπαστικότητα του μυοκαρδίου, του οποίου κύρια λειτουργία είναι η άντληση και μεταφορά αίματος για την οξυγόνωση και θρέψη των περιφερικών ιστών και οργάνων. Οι δομικές αλλοιώσεις εκδηλώνονται με εκφυλισμό και νέκρωση των κυττάρων του μυοκαρδίου (καρδιομυοπάθεια). Συγκεκριμένα οι τοξικές ουσίες (φαρμακευτικές και χημικές ουσίες) μπορεί να επηρεάσουν την καρδιακή λειτουργία είτε αυξάνοντας ή ελαττώνοντας τον καρδιακό ρυθμό και την συσπαστικότητα του μυοκαρδίου με αποτέλεσμα να προκαλούν αρρυθμίες. Οι κυριότερες καρδιοτοξικές ουσίες είναι χημικές ουσίες βιομηχανικού ενδιαφέροντος και φαίνονται στο παράρτημα (Παράρτημα 6.8).

2.6.7 Αγγειοτοξικές Ουσίες

Το αγγειακό σύστημα αποτελεί ένα πολύπλοκο δίκτυο αιμοφόρων αγγείων. Η κυκλοφορία του αίματος στους ιστούς επιτυγχάνεται μέσω των αγγείων υδροδυναμικά με τη βοήθεια της καρδιάς που λειτουργεί ως αντλία και ρυθμίζει την ροή του αίματος. Οι τοξικές ουσίες που εισέρχονται στον οργανισμό τραυματίζουν την ενδοθηλιακή στιβάδα των κυττάρων προκαλώντας μεταβολές που συχνά χαρακτηρίζονται από τοπική αναπαραγωγή των ενδοθηλιακών κυττάρων. Έτσι προκαλούνται διαταραχές στη δομή και τη λειτουργία των αγγείων που εκδηλώνονται με την αρτηριοσκλήρυνση, της οποίας η προοδευτική εξάπλωση στα αιμοφόρα αγγεία δυσχεραίνει την καρδιακή λειτουργία και οδηγεί σε υπέρταση, ισχαιμία του μυοκαρδίου ή έμφραγμα.

Χημικές ουσίες όπως η ακρολεΐνη, το βουταδιένιο, τα βαρέα μέταλλα και η ομοκυστεΐνη ασκούν τοξική δράση επί του τοιχώματος των αιμοφόρων αγγείων και χαρακτηρίζονται ως τοξίνες των ενδοθηλιακών κυττάρων. Γενικά οι περισσότερες ουσίες που δρουν αγγειοτοξικά είναι χημικές ενώσεις που παρουσιάζουν βιομηχανικό ενδιαφέρον ή αποτελούν απόβλητα της βιομηχανίας (Παράρτημα 6.9).

2.6.8 Καρκινογόνα

Με τον όρο χημική καρκινογένεση εννοούμε την ανάπτυξη-γένεση καρκίνου ως αποτέλεσμα δράσης χημικών ουσιών επί των ανωτέρων οργανισμών και ιδιαίτερα του ανθρώπου. Τα χημικά καρκινογόνα σε αντίθεση με τις υπόλοιπες τοξικές ουσίες έχουν συνεχή, αθροιστική και επίμονη δράση και τα αποτελέσματα γίνονται ορατά μακροπρόθεσμα. Οι

μικρές δόσεις καρκινογόνων και η λήψη αυτών σε τακτά χρονικά διαστήματα είναι περισσότερο επιβλαβείς από μια μεγάλη δόση. Τέλος παρουσιάζουν ιδιόρρυθμους μηχανισμούς δράσης επί των κυττάρων.

Ο καρκίνος αποτελεί την πιο συνηθισμένη αιτία θνησιμότητας. Με τον όρο καρκίνο εννοούμε μια ομάδα νόσων που χαρακτηρίζονται από ανωμαλίες στους μηχανισμούς ελέγχου της κυτταρικής αναπαραγωγής και διαφοροποίησης.

Χαρακτηριστικές χημικές ενώσεις που προκαλούν καρκίνο είναι οι αφλατοξίνες, η βενζιδίνη, η διμεθυλονιτροζαμίνη, η διαιθυλονιτροζαμίνη, οι αρωματικές αμίνες, οι πολυκυκλικοί ή ετεροκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες όπως το βενζο[α]πυρένιο και τέλος ο αμίαντος.

Με τον όρο “αμίαντος” χαρακτηρίζουμε μια μεγάλη ομάδα ινωδών πυριτικών ορυκτών, τα οποία έχουν χρήσιμες φυσικές και χημικές ιδιότητες. Τα υλικά αυτά είναι καλοί μονωτές του ηλεκτρισμού και της θερμότητας, επίσης λόγω της υψηλής αντοχής τους σε εφελκυσμό μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρόσθετα στο τσιμέντο. Αυτές οι πολύ καλές ιδιότητες του αμιάντου οδήγησαν στην ευρύτατη χρήση του σε χιλιάδες προϊόντα και εφαρμογές. Έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως σαν υλικό μόνωσης, στην οικοδομική βιομηχανία, σε μηχανικές κατασκευές, στα αυτοκίνητα, στα φρένα.

Δυστυχώς, όμως, αυτές οι ίδιες οι ιδιότητες, κάνουν τον αμίαντο έναν από τους σημαντικότερους παράγοντες καρκινογένεσης στην περίπτωση που οι ίνες του εισχωρήσουν στον ανθρώπινο οργανισμό.

Οι κυριότερες ασθένειες που προκαλεί ο αμίαντος είναι:

- i. **Αμιαντίαση:** Η αμιαντίαση είναι μια πολύ σοβαρή εκφυλιστική και προοδευτική ασθένεια των πνευμόνων που τους καταστρέφει σταδιακά. Προκαλείται από τη μακροχρόνια έκθεση στον αμίαντο και προκαλεί

μόνιμες αναπηρίες και ανεπάρκειες της αναπνευστικής λειτουργίας για τις οποίες χρειάζεται εξειδικευμένη ιατρική αντιμετώπιση.

ii. **Καρκίνος του πνεύμονα:** Ο αμίαντος είναι μια από τις κυριότερες αιτίες που προκαλούν καρκίνο του πνεύμονα στους μη καπνιστές. Στους καπνιστές οι οποίοι εκτίθενται στον αμίαντο η συχνότητα του καρκίνου του πνεύμονα αυξάνεται δραματικά.

iii. **Μεσοθηλίωμα:** Το μεσοθηλίωμα είναι ένα σπάνιο είδος καρκίνου το οποίο εμφανίζεται στους ιστούς της μεμβράνης που καλύπτει όλο το εσωτερικό του θώρακα και της κοιλιακής κοιλότητας. Είναι ένας σπάνιος και πολύ επικίνδυνος καρκίνος με φτωχά θεραπευτικά αποτελέσματα όσον αφορά την ίαση.

Η διαπιστωμένη, πλέον, ενοχοποίηση για καρκινογέννεση, του αμιάντου έχει οδηγήσει ήδη στη λήψη αυστηρών μέτρων για τον περιορισμό της χρήσης του.

Ο αμίαντος χρησιμοποιείται εδώ και 100 χρόνια και η υποκατάσταση του άρχισε μόλις πριν 20 χρόνια. Περισσότερα από 3000 υποκατάστατα έχουν αναπτυχθεί και τα περισσότερα από αυτά είναι λιγότερο επικίνδυνα για τον άνθρωπο και έχουν μικρότερη ημιπερίοδο ζωής στο ανθρώπινο σώμα από τον αμίαντο. Ο αμίαντος σήμερα έχει υποκατασταθεί από p-αραμίδιο, πολυβινυλική αλκοόλη (PVA) και ίνες κυτταρίνης. Για τη μόνωση χρησιμοποιούνται ίνες από γυαλί. Στην πυροπροστασία ευρεία χρήση έχουν οι ίνες από γυαλί, κεραμικά υλικά, , για τα φρένα και το συμπλέκτη μεταλλικές ίνες και ίνες από άνθρακα, για το τσιμέντο ίνες γυαλιού, οργανικές και πλαστικές ίνες, ενώ για τις φλάντζες κεραμικές, πλαστικές (PTFE) ή ίνες από γραφίτη.

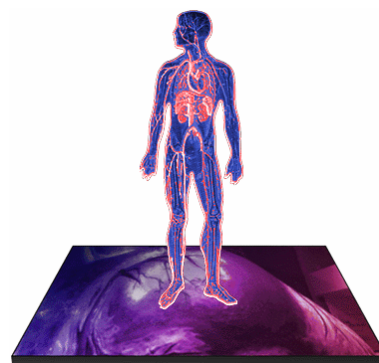
3. ΣΤΑΘΕΡΕΣ ΚΑΘΟΡΙΣΜΟΥ ΤΗΣ ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑΣ ΤΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ

Το 1927 ο Treuan εισήγαγε τη μέση θανατηφόρο δόση (LD_{50}) για να προσδιορίσει την τοξικότητα μιας ουσίας. Σήμερα προκειμένου να καθοριστεί η τοξικότητα των χημικών ουσιών χρησιμοποιούνται οι ακόλουθες έννοιες:

- ✘ **Θανατηφόρα δόση LD_{50} (Lethal Dose):** η εφάπαξ ληφθείσα δόση μιας χημικής ουσίας (σε mg / Kg βάρους πειραματόζωου) η οποία θα προκαλέσει τον θάνατο στο 50 % ενός πληθυσμού ζωντανών οργανισμών κάτω από καθορισμένες πειραματικές συνθήκες
- ✘ **Θανατηφόρα συγκέντρωση LC_{50} (Lethal Concentration) :** η συγκέντρωση μιας χημικής ουσίας στο περιβάλλον η οποία αναμένεται να προκαλέσει το θάνατο του 50 % ενός πληθυσμού ζωντανών οργανισμών κάτω από καθορισμένες συνθήκες
- ✘ **Μέση τοξική δόση TD_{50} (Toxic Dose) :** η μέση δόση η οποία προκαλεί τοξικά φαινόμενα και ανεπιθύμητες ενέργειες στο 50 % των ελεγχόμενων ατόμων ή πειραματόζωων
- ✘ **Ελάχιστη θανατηφόρα δόση MLD (Modified Low Dose) :** η δόση (mg / Kg βάρους πειραματόζωου) που αν χορηγηθεί σε μια ομάδα πειραματόζωων προκαλεί το θάνατο ενός πειραματόζωου

4. ΟΔΟΙ ΕΙΣΟΔΟΥ ΤΩΝ ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΩΝ ΟΥΣΙΩΝ ΣΤΟΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΟ ΟΡΓΑΝΙΣΜΟ

Οι οδοί εισόδου των τοξικών ουσιών στον ανθρώπινο οργανισμό ποικίλουν. Η τοξική ουσία εισέρχεται, κατανέμεται στα διάφορα όργανα, βιομετασχηματίζεται και στη συνέχεια αποβάλλεται. Το σύνολο των διεργασιών που γίνονται στον οργανισμό από την είσοδο μιας τοξικής ουσίας μέχρι την έξοδο της ονομάζεται τοξικοκινητική. Η είσοδος μιας ουσίας στον οργανισμό γίνεται με απορρόφηση από το δέρμα, με εισπνοή από το γαστρεντερικό σωλήνα ή από άλλους βλεννογόνους. Τα δηλητήρια εισέρχονται είτε μέσω του γαστρεντερικού (κυρίως από το στόμα), του δέρματος, των πνευμόνων και των παρεντερικών οδών (ενδοφλέβια, ενδομυϊκά, ενδοπεριτοναϊκά, υποδόρια, ενδοραχιαία). Σχεδόν πάντα, οι τοξικές ουσίες δρουν γρηγορότερα μετά από ενδοφλέβια ή παρεντερική χορήγηση. Συχνά, σε βιομηχανικούς χώρους η έκθεση των οργανισμών σε τοξικές ουσίες γίνεται με εισπνοή του ρυπασμένου αέρα και διαμέσου του δέρματος.



♦ Δερματική απορρόφηση

(Skin Absorption, dermal or percutaneous)

Η απορρόφηση και η κατανομή της ουσίας στους ιστούς και τα όργανα του οργανισμού, εξαρτώνται από την ικανότητά της να διέρχεται μέσα από τις κυτταρικές μεμβράνες. Το δέρμα εξαιτίας της κερατίνης στοιβάδας και του λιπώδους εκκρίματος των σμηγματογόνων αδένων γίνεται ανθεκτικό στην δίοδο διαφόρων ουσιών. Ωστόσο οι διαβρωτικές και λιποδιαλυτές ουσίες καταστρέφουν την κερατίνη στιβάδα και εισέρχονται ταχύτατα στον οργανισμό. Τέτοιες είναι το χλωροφόρμιο, ο αιθέρας, οι διάφοροι διαλύτες, οι οργανοφωσφορικοί εστέρες, τα βαρέα μέταλλα, πτητικά φυτοφάρμακα. Μερικές ουσίες μπορεί να απομακρύνουν το προστατευτικό στρώμα, καθιστώντας το δέρμα ξηρό, τραχύ και ερεθίζοντας το. Τέτοιες είναι διάφορα οξέα όπως το θειϊκό και το υδροχλωρικό οξύ.

♦ Εισπνοή (Inhalation)

Η απορρόφηση με την εισπνοή, μέσω του αναπνευστικού συστήματος, είναι η κύρια οδός εισόδου των χημικών ουσιών στον ανθρώπινο οργανισμό, σε επαγγελματικό περιβάλλον.

Το αναπνευστικό σύστημα αποτελείται από το άνω αναπνευστικό σύστημα (μύτη, στόμα, λάρυγγα), τις αεραγωγούς οδούς (τραχεία, βρόγχους, βρογχιόλια, κυψελώδεις πόρους) και την περιοχή ανταλλαγής των αερίων όπου το οξυγόνο από τον εισπνεόμενο αέρα διαχέεται στο αίμα και το διοξείδιο του άνθρακα από το αίμα διαχέεται στον αέρα. Κατά την εισπνοή, οι χημικές ουσίες που βρίσκονται στον εισπνεόμενο αέρα, εισέρχονται μέσα από τη μύτη ή το στόμα, περνούν στις

αεραγωγούς οδούς και τελικά φτάνοντας στην περιοχή της ανταλλαγής των αερίων είτε αποθηκεύονται, είτε εισέρχονται μέσα από τις μεμβράνες της περιοχής στην κυκλοφορία του αίματος, μέσω της οποίας φτάνουν στους ιστούς και τα όργανα του σώματος. Το πόσο γρήγορα θα απορροφηθεί η ουσία εξαρτάται από την συγκέντρωση της στον εισπνεόμενο αέρα και τη διαλυτότητά της στο αίμα και τον αερισμό των πνευμόνων.

Η συνολική επιφάνεια των πνευμόνων σε ένα υγιή ενήλικα είναι 90 m^2 ενώ το συνολικό αίμα εισέρχεται μέσα από τα αγγεία των πνευμόνων σε ένα λεπτό. Το γεγονός αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη γρήγορη απορρόφηση των τοξικών ουσιών που βρίσκονται στον εισπνεόμενο αέρα. Υπολογίζεται ότι ένας εργαζόμενος εισπνέει περίπου $8,5 \text{ m}^3$ αέρα στη διάρκεια 8 ωρών μέτριας εργασίας. Το γεγονός αυτό αυξάνει τον κίνδυνο έκθεσης του σε τοξικές ουσίες που βρίσκονται σε υψηλές συγκεντρώσεις στο χώρο εργασίας.

♦ Κατάποση (Ingestion)

Οι τοξικές ουσίες μεταφέρονται στο γαστρεντερικό σωλήνα με το σάλιο, τις τροφές και το νερό. Ο γαστρεντερικός σωλήνας είναι μια βιολογική μεμβράνη με διάφορα ιστολογικά, βιοχημικά και φυσικοχημικά χαρακτηριστικά. Σημαντικοί παράγοντες για την απορρόφηση των διαφόρων ουσιών από το γαστρεντερικό σωλήνα είναι η πυκνότητα και η διαλυτότητά τους. Όσο πιο ευδιάλυτη είναι μια ουσία και όσο μεγαλύτερη είναι η πυκνότητά της, τόσο ταχύτερη και μεγαλύτερη είναι η απορρόφησή της.

◆ Είσοδος μέσω του πλακούντα (Route through placenta)

Ο πλακούντας είναι ένα όργανο που αναπτύσσεται μέσα στη μήτρα με τη σύλληψη του εμβρύου. Η αποστολή του είναι κυρίως να προμηθεύει το έμβρυο από τη μητέρα με τα απαραίτητα υγρά, π.χ. νερό, και όλα εκείνα τα θρεπτικά συστατικά απαραίτητα για την φυσιολογική ανάπτυξη του εμβρύου.

Οι τοξικές ουσίες μπορούν να μεταδοθούν κατά τη διάρκεια της εγκυμοσύνης από τη μητέρα στο έμβρυο επειδή κατά την προγεννητική περίοδο η κυκλοφορία του αίματος μητέρας και εμβρύου επικοινωνούν μέσω του πλακούντα. Αν η μητέρα έρθει σε επαφή με κάποια τοξική ουσία, ακόμη και αν την εισπνεύσει, το έμβρυο μπορεί να προσβληθεί μέσω του πλακούντα.

Βασική θεμελιώδης αρχή της τοξικολογίας είναι ότι η τοξικότητα είναι δοσοεξαρτώμενη, δηλαδή ο βαθμός τοξικότητας είναι ανάλογος της δόσης. Επίσης εξαρτάται από την οδό εισόδου, διότι πολλές τοξικές ουσίες παρουσιάζουν διαφορετικό βαθμό τοξικότητας στα διάφορα όργανα ή ιστούς του οργανισμού.

5. ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΕΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ ΣΤΗΝ ΚΑΘΗΜΕΡΙΝΗ ΖΩΗ ΚΑΙ ΟΙ ΠΡΑΣΙΝΕΣ ΛΥΣΕΙΣ ΤΟΥΣ

Η ποιότητα ζωής του ανθρώπου και η ποιότητα του περιβάλλοντος συνδέονται άμεσα με την επιστήμη της χημείας. Η χημεία έχει προσφέρει σε πολλούς τομείς όπως στον τομέα της ιατρικής με την ανακάλυψη νέων φαρμάκων, στον τομέα της τεχνολογίας με την ανακάλυψη πλαστικών, πολυμερών, συνθετικών υλικών και στον τομέα της γεωργίας με την ανακάλυψη λιπασμάτων και γεωργικών φαρμάκων.

Τα τελευταία χρόνια έχει γίνει συνείδηση τόσο στους επιστήμονες όσο και στους απλούς ανθρώπους ότι παρά τα τόσα επιτεύγματα που έχει προσφέρει η χημεία, η ποιότητα του περιβάλλοντος συνεχώς υποβαθμίζεται έχοντας συνέπειες και στην ποιότητα ζωής. Η συνειδητοποίηση του μεγέθους των προβλημάτων είχε σαν αποτέλεσμα την δημιουργία της Πράσινης Χημείας που είναι η καινούργια χημεία, η εξέλιξη της χημείας και έχει σαν στόχο την μείωση ή όπου είναι δυνατόν την εξάλειψη των επικίνδυνων ουσιών στις διεργασίες σχεδιασμού, παραγωγής και εφαρμογής των χημικών προϊόντων.

Η επίτευξη των στόχων της Πράσινης Χημείας βασίζεται στις 12 παρακάτω αρχές:

1. Πρόληψη

Είναι καλύτερο να αποτραπεί η δημιουργία αποβλήτων από το να επεξεργαστούν ή να καθαριστούν αφού δημιουργηθούν.

2. Οικονομία ατόμου

Οι συνθετικές μέθοδοι πρέπει να έχουν ως σκοπό να μεγιστοποιήσουν την ενσωμάτωση όλων των υλικών που χρησιμοποιούνται στην επεξεργασία του τελικού προϊόντος.

3. Λιγότερο επικίνδυνη χημική σύνθεση

Οποιοσδήποτε εφαρμόσιμες, συνθετικές μέθοδοι πρέπει να έχουν ως σκοπό να χρησιμοποιήσουν και να παράγουν ουσίες που έχουν ελάχιστη ή καμία τοξικότητα στους ανθρώπους ή το περιβάλλον.

4. Σχεδίαση ασφαλέστερων χημικών ουσιών

Τα χημικά προϊόντα πρέπει να σχεδιάζονται με σκοπό να επιτυγχάνουν την επιθυμητή λειτουργία τους ενώ ταυτόχρονα να ελαχιστοποιούν την τοξικότητά τους.

5. Ασφαλέστεροι διαλύτες και βοηθητικά

Η χρήση των βοηθητικών ουσιών (π.χ. διαλύτες ή μέσα διαχωρισμού) πρέπει να είναι περιττή όποτε είναι δυνατόν και αβλαβής όταν πραγματοποιείται.

6. Σχέδιο για την ενεργειακή αποδοτικότητα

Οι ενεργειακές απαιτήσεις των χημικών διαδικασιών προκαλούν περιβαλλοντικές και οικονομικές αλλοιώσεις και πρέπει να ελαχιστοποιηθούν. Εάν είναι δυνατόν, οι συνθετικές μέθοδοι πρέπει να συμβάλλουν στη διατήρηση της θερμοκρασίας και την πίεσης του περιβάλλοντος.

7. Χρήση ανανεώσιμων πρώτων υλών

Μια πρώτη ύλη πρέπει να είναι ανανεώσιμη παρά την κατανάλωσή της όταν είναι τεχνικά και οικονομικά εφαρμόσιμη.

8. Μείωση παραγώγων

Η περιττή παραγωγή προϊόντων πρέπει να ελαχιστοποιηθεί ή να αποφευχθεί εάν είναι δυνατόν, επειδή τέτοια βήματα απαιτούν πρόσθετα αντιδραστήρια και μπορεί να παράγουν απόβλητα.

9. Κατάλυση

Τα καταλυτικά αντιδραστήρια (όσο το δυνατόν εκλεκτικότερα) υπερέχουν σε σχέση με τα στοιχειομετρικά αντιδραστήρια.

10. Σχέδιο αποσύνθεσης

Τα χημικά προϊόντα πρέπει να σχεδιαστούν έτσι ώστε στο τέλος της αποσύνθεσής τους να μετατρέπονται σε αβλαβή, αποικοδομήσιμα χημικά υλικά και να μην παραμένουν στο περιβάλλον.

11. Ρεαλιστικός χρόνος ανάλυσης για την πρόληψη ρύπανσης

Οι αναλυτικές μεθοδολογίες πρέπει να αναπτυχθούν περαιτέρω για να επιτρέψουν, σε ρεαλιστικό χρόνο, να πραγματοποιείται παρακολούθηση και έλεγχος της διαδικασίας, πριν από το σχηματισμό επικίνδυνων ουσιών.

12. Εγγενώς ασφαλέστερη χημεία για την πρόληψη ατυχήματος

Οι ουσίες και η μορφή με την οποία χρησιμοποιούνται, σε μια χημική διαδικασία, πρέπει να είναι επιλεγμένες για να ελαχιστοποιήσουν τη πιθανότητα χημικών ατυχημάτων, συμπεριλαμβανομένων απελευθερώσεων επικίνδυνων αερίων, εκρήξεων και πυρκαγιών.



5.1 Απορρυπαντικά

5.1.1 Δομή-Σύσταση

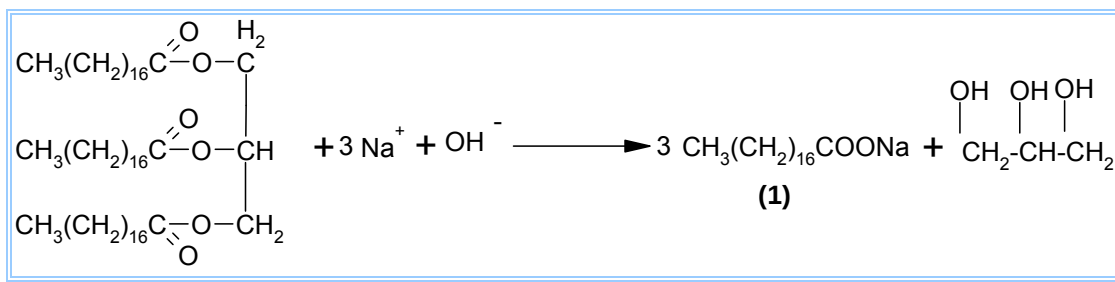
Κάθε Έλληνας χρησιμοποιεί κατά μέσο όρο 5 κιλά απορρυπαντικά σε ετήσια βάση. Η κατανάλωση τους υπερδιπλασιάστηκε τα τελευταία



δέκα χρόνια, από 19.000 τόνους το 1981 έφθασε τους 50.000 τόνους το 1992. Το πρόβλημα δεν είναι μόνον ποσοτικό. Η κύρια βλάβη που προκαλούν τα απορρυπαντικά, όταν μαζί με τα άλλα απόβλητα καταλήξουν στη θάλασσα, είναι η εμφάνιση ευτροφισμού (Παράρτημα 6.10).

Ως απορρυπαντικά χαρακτηρίζονται βιομηχανικά προϊόντα τα οποία χρησιμοποιούνται για να απομακρύνουν ρύπους. Αποτελούνται από τασενεργές ουσίες και κάποια πρόσθετα (σύνεργα, ενισχυτικά, υλικά πληρώσεως, προσθετικά και άλλα βοηθητικά συστατικά).

Το πρώτο «απορρυπαντικό» που χρησιμοποιήθηκε είναι το σαπούνι. Από χημική άποψη το σαπούνι (1, **σχήμα 8**) είναι ένα μίγμα αλάτων καλίου ή νατρίου και λιπαρών οξέων με μακριές ευθύγραμμες αλυσίδες τα οποία σχηματίζονται από αλκαλική υδρόλυση ζωικών λιπών ή φυτικών ελαίων.



Σχήμα 8: Σύνθεση σαπουνιού

Η ύπαρξη των σαπουνιών είναι γνωστή από το 600 π.Χ. από τους Φοίνικες οι οποίοι έφτιαχναν ένα παρασκεύασμα από μείξη λίπους αιγοπροβάτων με στάχτη ξύλου. Τον 5^ο αιώνα π.Χ. ο Ιπποκράτης χρησιμοποιεί για το πλύσιμο των πληγών ένα προϊόν το οποίο ονομάζει «σμήγμα» και παρασκευάζεται με βρασμό λίπους, στάχτης και ασβέστη. Το κοινό σαπούνι ήταν το πρώτο απορρυπαντικό που παρασκευάστηκε από τον άνθρωπο. Το όνομα του το οφείλει στο πρώτο κέντρο σαπωνοποιίας της Ευρώπης, την πόλη Σαβόνα της Ιταλίας. Η παρασκευή του σαπουνιού με την σημερινή μορφή αρχίζει τον 9^ο αιώνα μ.Χ. στη Μασσαλία από πρώτες ύλες ελαιόλαδο και σόδα. Η μαζική και συστηματική παραγωγή των συνθετικών απορρυπαντικών ξεκίνησε στην Αμερική, τη Γερμανία και την Μ. Βρετανία το 1930 από πρώτες ύλες υδρογονάνθρακες πετρελαίου με σουλφονώσεις.

Οι απορρυπαντικές ιδιότητες του σαπουνιού οφείλονται στα πολύ διαφορετικά άκρα του. Το ένα άκρο, που αποτελείται από μια καρβοξυλική ομάδα ιοντικού χαρακτήρα, έχει την τάση να διαλύεται στο νερό ενώ το άλλο άκρο, που αποτελείται από μια μακριά ανθρακική αλυσίδα (άπολη), προσπαθεί να διαλυθεί σε οργανικό περιβάλλον. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τα σαπούνια να έλκονται τόσο από τις λιπαρές ουσίες όσο και από το νερό και να καθίστανται εξαιρετικοί απορρυπαντές.

Χαρακτηριστικό των σκληρών νερών είναι οι υψηλές συγκεντρώσεις των ιόντων ασβεστίου και μαγνησίου. Τα σαπούνια δεν

μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε σκληρά νερά διότι περιέχουν ευδιάλυτα καρβοξυλικά άλατα τα οποία μετατρέπονται σε αδιάλυτα άλατα ασβεστίου και μαγνησίου με αποτέλεσμα να σχηματίζουν πουρί στις λεκάνες.

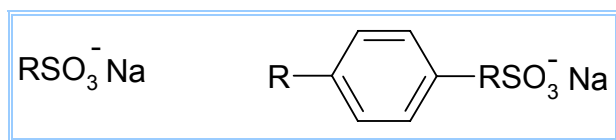
Τα συνθετικά απορρυπαντικά αναπτύχθηκαν αρχικά ως εναλλακτική λύση του σαπουνιού όταν το νερό είναι σκληρό. Τα βασικά συστατικά των απορρυπαντικών είναι :

1. **Τασενεργές ή επιφανειοδραστικές ενώσεις:** ονομάζονται οι οργανικές ενώσεις οι οποίες αποτελούνται από ένα υδρόφοβο και ένα υδρόφιλο τμήμα (αμφιφιλικά μόρια). Οι ενώσεις που αποτελούν το υδρόφοβο τμήμα είναι συνήθως αλειφατικές αλυσίδες 8 έως 18 ατόμων C (ουρά) ενώ το υδρόφιλο τμήμα είναι συνήθως μια πολική ομάδα όπως SO_3^- , COO^- , OH^- , N^+ , $NHCO_3^-$, $-O-$ κ.α.

Ανάλογα με το υδρόφιλο τμήμα οι τασιενεργές ενώσεις διακρίνονται στις παρακάτω κατηγορίες.

♦ **Ανιονικές ενώσεις**

Τα ανιονικά απορρυπαντικά ήταν τα πρώτα που παρασκευάστηκαν και αποτελούν το 60% με 70% του συνόλου των απορρυπαντικών. Χρησιμοποιούνται κυρίως ως καθαριστικά, ως γαλακτωματοποιητές ή πρόσθετα. Είναι συνήθως άλκυλο- ή αλκυλαρυλο-σουλφονικά άλατα (σχήμα 9).

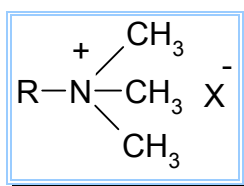


Σχήμα 9

Τα πιο γνωστά είναι το δωδεκυλο-βενζολο-σουλφονικό νάτριο (DDBS) και το δωδεκυλο-σουλφονικό νάτριο (DDS).

♦ *Κατιονικές ενώσεις*

Τα κατιονικά απορρυπαντικά είναι άλατα του τεταρτοταγούς αμμωνίου (**σχήμα 10**) και αποτελούν το 5% του συνόλου των απορρυπαντικών. Χρησιμοποιούνται ως αντισηπτικά συστατικά σε φάρμακα και καλλυντικά, ως αντιστατικά και βακτηριοστατικά στα σαμπουάν, στην απολύμανση των ιατρικών εργαστηρίων, των βιομηχανιών τροφίμων κ.α.



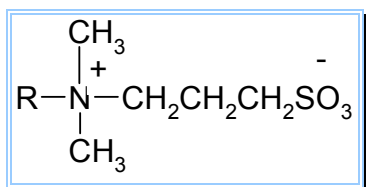
Σχήμα 10

♦ *Μη ιονικές ενώσεις*

Οι ενώσεις του τύπου αυτού χρησιμοποιούνται σε απορρυπαντικά πιάτων και ρούχων, όπου πρέπει να αποφεύγεται ο αφρισμός, εξαιτίας της ιδιότητας τους να αφρίζουν λιγότερο από τις άλλες κατηγορίες ενώσεων. Είναι συνήθως προϊόντα συμπύκνωσης των λιπαρών αλκοολών, των λιπαρών οξέων, των αμινών, των αμιδίων με αιθυλενοξείδιο και έχουν γενικό τύπο $\text{R-O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$.

♦ *Επαμφοτερίζοντες ή αμφολυτικές ενώσεις*

Είναι ενώσεις που αποτελούνται από μια ανιονική ρίζα και ένα τεταρτοταγές άτομο αζώτου (**σχήμα 11**)



Σχήμα 11

Οι υδρόφοβες ομάδες (ουρές) των απορρυπαντικών μπορεί να είναι :

- α. Μακριές αλειφατικές ανθρακικές αλυσίδες με 8-18 άτομα άνθρακα.
- β. Διακλαδισμένες αλειφατικές ανθρακικές αλυσίδες με 8-18 άτομα άνθρακα.
- γ. Άλκυλο-βενζόλια με διάφορους υποκαταστάτες.
- δ. Άλκυλο-ναφθαλίνια με διάφορους υποκαταστάτες.
- ε. Φθοριωμένες αλυσίδες.
- στ. Υψηλού μοριακού βάρους πολυοξυπροπυλένο-γλυκολικά παράγωγα.
- ζ. Πολυδιμεθυλοσιλοξάνια

2. **Οργανικές ή ανόργανες ενώσεις:** Τις χαρακτηρίζουμε ως πρόσθετα ή βοηθητικά ή γεμίσματα. Σκοπός των ενώσεων αυτών είναι να βελτιώσουν τις απορρυπαντικές ιδιότητες των τασενεργών ενώσεων με συνεργητική δράση, να αυξήσουν το βάρος του τελικού προϊόντος και να δώσουν στο τελικό προϊόν κάποια χαρακτηριστικά όπως άρωμα, χρώμα, υφή κ.α. Τα πρόσθετα αυτά διακρίνονται σε ανόργανα και οργανικά.

Τα ανόργανα πρόσθετα χρησιμοποιούνται για να μαλακώσουν το σκληρό νερό, με στόχο να επιτρέψουν στα καθαριστικά να δράσουν αποτελεσματικότερα και αποδοτικότερα. Αυτά μπορεί να είναι :

α. *Φωσφορικά ή πολυφωσφορικά άλατα*

Τα φωσφορικά ιόντα προστίθενται στα απορρυπαντικά ως πρόσθετα με στόχο την βελτίωση της καθαριστικής ικανότητας τους. Τα φωσφορικά ιόντα τα οποία κυρίως χρησιμοποιούνται είναι το τριφωσφορικό νάτριο **STP** (Na_3PO_4), το Na_2HPO_4 και το $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$. Χρησιμοποιούνται με στόχο να μαλακώσουν το νερό διότι καταβυθίζουν τα ιόντα μαγνησίου και ασβεστίου δημιουργώντας ευδιάλυτα σύμπλοκα ιόντα με τα μέταλλα αυτά. Συντελούν στη διασκόρπιση του ρύπου, διαλύουν τα λίπη με σαπωνοποίηση και καταστούν το νερό αλκαλικό με συνέπεια να

διευκολύνεται η απομάκρυνση των ρύπων. Τα φωσφορικά άλατα χρησιμοποιούνται ευρέως ως πρόσθετα από το 1947.

Τα πολυφωσφορικά ιόντα υδρολύονται ως προς μονοφωσφορικά τα οποία συντελούν στον εμπλουτισμό των νερών με θρεπτικά συστατικά με αποτέλεσμα την ενίσχυση του ευτροφισμού.

β. Πυριτικά

Τα πυριτικά προστίθενται στα απορρυπαντικά με στόχο την απόσκλήρυνση του νερού και την διασκόρπιση του ρύπου χωρίς την επαναπροσρόφηση του.

γ. Ανθρακικά

Τα ανθρακικά χρησιμοποιούνται με στόχο να ρυθμίζουν το pH και να μαλακώνουν το νερό. Τα συνήθως χρησιμοποιούμενα ανθρακικά άλατα είναι το Na_2CO_3 και το NaHCO_3 .

δ. Ουσίες που εκλύουν οξυγόνο

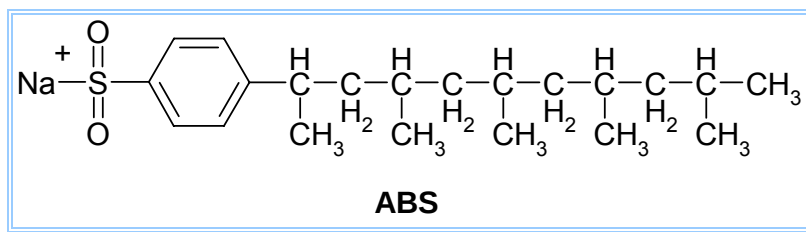
Σ' αυτή την κατηγορία ανήκει το υπερβορικό νάτριο το οποίο έχει ήπιες λευκαντικές ιδιότητες.

Τα οργανικά πρόσθετα μπορεί επίσης να είναι λαμπρυντικά ή υπερλευκαντικά, καρβοξυμεθυλο-κυτταρίνη CM, οργανικά αποσκλυντικά, βακτηριοστατικά, αμίνες, ένζυμα, αρώματα, αντιαφριστικά, χρώματα.

5.1.2 Τα απορρυπαντικά και οι Πράσινες λύσεις τους μέχρι σήμερα

♦ Απορρυπαντικά τύπου ABS (Alkyl Benzene Sulfonate)

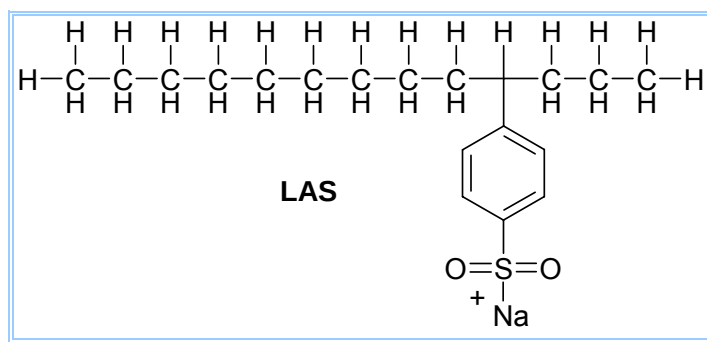
Μέχρι το 1960 τα χρησιμοποιούμενα απορρυπαντικά ήταν ανιονικά του τύπου ABS (**σχήμα 12**). Τα απορρυπαντικά αυτά είχαν μικρή βιοαποικοδομητική ικανότητα, προκαλούσαν έντονο αφρισμό και σοβαρά προβλήματα ρύπανσης σε λίμνες και ποτάμια.



Σχήμα 12: Δομή απορρυπαντικών τύπου ABS

♦ Απορρυπαντικά τύπου LAS (Linear Alkylbenzene Sulfonate)

Η πράσινη λύση της εποχής εκείνης ήταν η αντικατάσταση των απορρυπαντικών αυτών από τα τύπου LAS (**σχήμα 13**) απορρυπαντικά τα οποία παράγονται από παράγωγα του πετρέλαιου όπως βενζόλιο και κηροζίνη. Εδώ ο βενζολικός δακτύλιος μπορεί να προσκολληθεί σε οποιοδήποτε σημείο της άλκυλο υδρόφοβης αλυσίδας εκτός από τα άκρα.



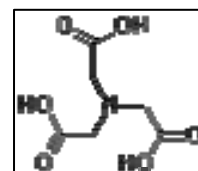
Σχήμα 13: Δομή απορρυπαντικών τύπου LAS

Η δομή αυτή έχει σαν αποτέλεσμα το LAS να είναι περισσότερο βιοαποικοδομήσιμο από το ABS, επειδή δεν περιέχει τριτοταγή άνθρακα που παρεμποδίζει την βιοαποικοδόμηση.

♦ Εναλλακτικά πρόσθετα Φωσφορικών ενώσεων

Μέχρι το 1959 όλα τα απορρυπαντικά πλυντηρίων στις ΗΠΑ περιείχαν 7 - 12% φώσφορο. Μέχρι το 1983 πάνω από 2 εκατομμύρια τόνοι φωσφόρου χρησιμοποιούνταν ετησίως στις ΗΠΑ για την παρασκευή τους. Αποτέλεσμα της συνεχούς χρήσης απορρυπαντικών πλούσια σε φωσφορικά πρόσθετα ήταν μέχρι τη δεκαετία του '60 σχεδόν 10.000 λίμνες να είναι ευτροφικές. Τα απορρυπαντικά ήταν περίπου το 50% του φωσφόρου του απόβλητου ύδατος.

Τα υψηλά και αυξανόμενα επίπεδα φωσφόρου στα επιφανειακά νερά και τα συνεχώς αυξανόμενα περιστατικά ευτροφισμού, είχαν σαν αποτέλεσμα την μείωση της χρήσης των φωσφορικών και την αντικατάστασή τους από



άλλα πρόσθετα. Ένα από τα πρόσθετα αυτά είναι το νιτριλοτριοξικό άλας του νατρίου (NTA) το οποίο άρχισε να χρησιμοποιείται το 1964. Το NTA δεν περιέχει φώσφορο, δρα ανάλογα με αυτόν σχηματίζοντας

ευδιάλυτα σύμπλοκα με τα ιόντα του ασβεστίου και μαγνησίου του σκληρού νερού. Εντούτοις, στις 18 Δεκεμβρίου 1970 απαγορεύθηκε η χρήση του ΝΤΑ. Ο λόγος ήταν ανησυχίες για πιθανή καρκινογένεση των προϊόντων υποβάθμισης του ΝΤΑ, και ανησυχίες για πιθανά τοξικά και τερατογενετικά αποτελεσμάτα.

Σήμερα το ρόλο του φώσφορου τείνουν να αντικαταστήσουν οι ζεόλιθοι. Οι ζεόλιθοι είναι φυσικά μεταλλεύματα που περιέχουν πυρίτιο. Μπορούν να χάνουν και να επανακτούν πλήρως το νερό τους με θέρμανση και απλή έκθεση στην υγρασία του αέρα, καθώς και να ανταλλάσσουν ορισμένα ιόντα, χωρίς μεταβολές στη δομή τους. Παρουσία ιόντων ασβεστίου ανταλλάσσουν τα ιόντα του νατρίου με εκείνα του ασβεστίου.

Το πιο γνωστό μέλος της κατηγορίας αυτής είναι ο ζεόλιθος NaA ο οποίος έχει τετραεδρική δομή. Σχηματίζεται από την αντίδραση της σόδας με το οξείδιο του πυριτίου και νερό. Ο ζεόλιθος A είναι ένα ενυδατωμένο πυριτικό άλας αργιλίου



νατρίου, δεν είναι τοξική ουσία, παράγει λιγότερα υποπροϊόντα τοξικών αποβλήτων κατά την εξαγωγή του από το βωξίτη και αποτελεί την πιο κοινή μορφή ζεολίθων που χρησιμοποιούνται στα απορρυπαντικά πλυντηρίων. Όπως ο φώσφορος, έτσι και ο ζεόλιθος NaA δεσμεύει τα ιόντα ασβεστίου του σκληρού νερού. Εντούτοις, δεν είναι αποτελεσματικός στο μαγνήσιο και για το λόγο αυτό πρέπει να συνδυαστεί με διάφορα άλλα συστατικά.

Τα φωσφορικά άλατα μπορούν επίσης να αντικατασταθούν από το κιτρικό και το διττανθρακικό άλας νατρίου. Το κιτρικό άλας του νατρίου χρησιμοποιήθηκε από κοινού με τον ζεόλιθο A ως πρόσθετο στα απορρυπαντικά σκόνης και μόνο του στα υγρά απορρυπαντικά. Είναι φυσικό προϊόν και παραλαμβάνεται από κιτρικό οξύ το οποίο προέρχεται

από τα σακχαρότευτλα. Το διτανθρακικό άλας του νατρίου (NaHCO_3), γνωστό ως σόδα ψησίματος έχει πολλές εφαρμογές στον καθαρισμό. Σαν σκόνη, ενεργεί ως ήπιο λευκαντικό. Η σόδα ψησίματος διαλύεται στο νερό και λειτουργεί σαν απολυμαντικό και διαλύει το λίπος.

♦ Ένζυμα

Τα ένζυμα χρησιμοποιούνται για να ενισχύσουν την απόδοση των απορρυπαντικών. Αν και λειτουργούν πρώτιστα ως μεταφορείς λεκέδων, εκτελούν και άλλες λειτουργίες, όπως η προστασία των ινών βαμβακιού. Είναι φυσικές πρωτεΐνες παραχθείσες από φυτικούς ή ζωικούς οργανισμούς. Οι πρωτεάσες είναι ένζυμα που προσβάλλουν πρωτεΐνο-βασισμένους λεκέδες, όπως αυτόν του αυγού. Οι λιπάσες προσβάλλουν τους λιπαρούς λεκέδες όπως αυτόν του βουτύρου. Οι αμυλάσες είναι ένζυμα που προσβάλλουν τους αμυλο-βασισμένους λεκέδες όπως ο ζωμός του κρέατος. Οι κυτταρινάσες (Cellulases) είναι ένζυμα που προστατεύουν υφάσματα από τη καταστροφή των ινών κατά την επαναλαμβανόμενη πλύση. Τα ένζυμα είναι περιβαλλοντικά αθώες ενώσεις, δεδομένου ότι αντικαθιστούν τη συνθετική χρήση χημικών ουσιών.

♦ Εναλλακτικές τασενεργές ενώσεις

Οι εναλλακτικές τασενεργές ενώσεις που αρχικά χρησιμοποιήθηκαν ήταν βασισμένες σε υδατάνθρακες ή σάκχαρα. Εξαιτίας της άριστης βιοδιασπασιμότητάς τους, τα σάκχαρο-παραγόμενα τασενεργά

θεωρήθηκαν ως υποκατάστατα ενώσεων που είχαν δυσμενή αποτελέσματα στο περιβάλλον, ή ενώσεων των οποίων η χρήση ήταν εν μέρει περιορισμένη. Η εταιρία Henkel πρώτη εισήγαγε το *alkylpolyglucoside* (APG) στα απορρυπαντικά πλυντηρίου στη Γαλλία το 1989. Κατόπιν εισήγαγε υδατανθρακο-βασισμένα τασενεργά ονομαζόμενα ως *Glucoron*.

♦ "Απαρωμένο" νερό

Ο Βρετανός καθηγητής Φυσικής του Αυστραλιανού Εθνικού Πανεπιστημίου της Καμπέρας, ονομαζόμενος Ρίτσαρτ Πάσλεϊ, ανακάλυψε ότι νερό από το οποίο έχει απομακρυνθεί κάθε φυσαλίδα αερίου είναι ικανό για την απομάκρυνση των λιπαρών λεκέδων. Οι λιπαρές ουσίες είναι γενικά υδρόφοβες και δε διαλύονται στο νερό. Το νερό της βρύσης περιέχει μικροσκοπικές φυσαλίδες οξυγόνου και αζώτου, οι οποίες συγκεντρώνονται πάνω στα λιπαρά σωματίδια και τα κολλούν μεταξύ τους. Τα συνήθη απορρυπαντικά συγκεντρώνονται γύρω από τα λιπαρά σωματίδια και τα εγκλωβίζουν σε ένα υδρόφιλο στρώμα, διευκολύνοντας έτσι, την απομάκρυνσή τους από επιφάνειες, όπως υφάσματα. Όταν όμως το νερό δεν περιέχει καθόλου φυσαλίδες αερίων, μπορεί να διαλύσει τους λιπαρούς λεκέδες με τη χρήση ελάχιστου ή καθόλου απορρυπαντικού.

Προκειμένου να ελέγξει αυτή τη θεωρία, ο Ρίτσαρντ Πάσλεϊ και οι συνεργάτες του στο Εθνικό Πανεπιστήμιο της Αυστραλίας εκτέλεσαν μια σειρά πειραμάτων. Σε δοκιμαστικούς σωλήνες τοποθέτησαν λάδι και στη συνέχεια πρόσθεσαν "απαρωμένο" νερό. Μετά από έντονη ανακίνηση μερικών δευτερόλεπτων παρατήρησαν ότι οι σωλήνες έγιναν πιο θολοί, ένδειξη ότι οι λιπαρές ουσίες είχαν διαλυθεί. Επανέλαβαν το ίδιο πείραμα

και με βαζελίνη και είχε απόλυτη επιτυχία. Τα πειράματα αυτά εκτελέστηκαν με συνεχείς κύκλους ψύξης - άντλησης. Για τη μαζική παραγωγή τέτοιου νερού θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν πιο αποδοτικές μέθοδοι, όπως η διήθηση του νερού από φίλτρα με υδρόφοβες επιστρώσεις.

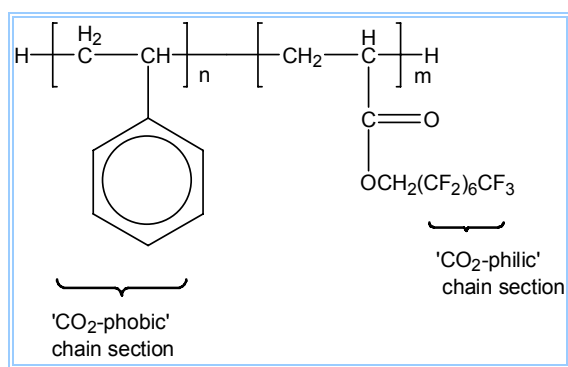
◆ Στεγνό καθαρίσμα

Η τυποποιημένη διαδικασία του στεγνού καθαρισμού χρησιμοποιεί έναν οργανικό διαλύτη συνήθως το 1,1,2,2-τετραχλωροαιθάνιο αποκαλούμενο ως perc. Αυτός ο διαλύτης είναι επιβλαβής για τους ανθρώπους και τα ζώα, και μπορεί να μολύνει το περιβάλλον. Μια πράσινη εναλλακτική λύση αυτής της διαδικασίας που έχει αναπτυχθεί πρόσφατα χρησιμοποιεί ένα καθαριστικό και κρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα ως διαλύτη. Το στεγνό καθαρίσμα με τον συγκεκριμένο διαλύτη αποτελεί μια διαδικασία που δεν παράγει επιβλαβή απόβλητα και δεν δημιουργεί προβλήματα διαχείρισης και διάθεσης των αποβλήτων. Τα πλεονεκτήματα της νέας μεθόδου είναι ότι αυτός ο διαλύτης είναι ανέξοδος, άφλεκτος, μη τοξική ουσία, εύκολα ανακυκλώσιμος, δεν καταστρέφει τη στιβάδα του όζοντος, ανήκει στους φυσικούς πόρους, και απαιτείται λιγότερη ενέργεια συνολικά.



Οι λιπαροί λεκέδες είναι μη πολικοί ενώ το νερό που χρησιμοποιούμε στην πλύση είναι πολικός διαλύτης. Ο κανόνας "όμοιο διαλύει όμοιο" μας βοηθάει να εξηγήσουμε γιατί δεν μπορούμε να αφαιρέσουμε τους λιπαρούς λεκέδες με νερό και απαιτείται σαπούνι ή

απορρυπαντικό. Ένα μόριο απορρυπαντικού περιέχει ένα πολικό άκρο που είναι διαλυτό στο νερό και ένα μη πολικό άκρο που διαλύεται στο λίπος. Ενώ το διοξείδιο του άνθρακα είναι μη πολικό μόριο, δεν προσελκύει αρκετά τα μόρια των λιπών ώστε να τα αφαιρέσει από τον ιματισμό. Ο DeSimone (1997 πράσινο βραβείο) ανακάλυψε μια ομάδα πολυμερών σωμάτων που ενεργούν όπως τα απορρυπαντικά σε αυτό τον διαλύτη. Περιέχουν και πολικά και μη πολικά τμήματα, τα οποία μιμούνται τις ιδιότητες των συμβατικών σαπουνιών. Τα πολυμερή αυτά συνδυάζουν πολυστυρένιο, το οποίο είναι διαλυτό στο λίπος, με φθοριωμένα ακρυλικά πολυμερή, τα οποία είναι διαλυτά στο CO₂ (σχήμα 14).



Σχήμα 14

Τα πολυμερή αυτά είναι ουσίες που μειώνουν την επιφανειακή τάση ενός υγρού. Η μείωση της επιφανειακής τάσης επιτρέπει σε έναν διαλύτη, σε αυτήν την περίπτωση το διοξείδιο του άνθρακα, να αυξήσει τη διαλυτότητα διαφόρων ουσιών στο διαλύτη. Αυτά τα πολυμερή επιτρέπουν στο υγρό διοξείδιο του άνθρακα να αντικαταστήσει το 1,1,2,2-тетраχλωροαιθάνιο, μια πιθανώς καρκινογόνο ουσία και ταυτόχρονα μολυσματικός παράγοντας των υπόγειων νερών.

5.2 Αγροχημικά

5.2.1 Φυτοφάρμακα

Από πολύ παλιά ο άνθρωπος προσπάθησε να παρασκευάσει προϊόντα για την προστασία των καλλιεργειών από έντομα, ζιζάνια και άλλους οργανισμούς που προσβάλλουν τα φυτά και μειώνουν την ποσότητα και ποιότητα της παραγωγής. Ενώσεις όπως το θείο, η ροτενόνη, κάποιες ενώσεις του χαλκού και του ασβεστίου χρησιμοποιήθηκαν στο παρελθόν ως «φυτοφάρμακα». Στις αρχές του Β' Παγκοσμίου Πολέμου άρχισε η μελέτη χλωριωμένων παράγωγων των υδρογονανθράκων και άλλων παρόμοιων ενώσεων. Κατά τη μεταπολεμική περίοδο η παραγωγή των γεωργικών φαρμάκων αναπτύχθηκε ραγδαία. Η συστηματική παραγωγή τέτοιων ενώσεων άρχισε μετά το 1980.



Τα φυτοφάρμακα είναι ουσίες ή μίγματα ουσιών που προκαλούν καταστροφή σε ανεπιθύμητα έντομα, παράσιτα, μύκητες και φυτά. Οι ουσίες αυτές χρησιμοποιούνται για την προστασία των αγροτικών καλλιεργειών.

Τα φυτοφάρμακα είναι ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες που συντέλεσαν στην αύξηση της γεωργικής παραγωγής. Η αλόγιστη χρήση τους όμως μπορεί να προκαλέσει πολλά προβλήματα στο φυσικό περιβάλλον και στην υγεία του ανθρώπου. Στα φυτοφάρμακα συναντάμε επικίνδυνες χημικές ενώσεις. Οι ουσίες αυτές αφενός είναι υπεύθυνες για περισσότερους από



220.000 θανάτους, αφετέρου συντέλεσαν στην αντιμετώπιση πολλών μολυσματικών ασθενιών όπως η ελονοσία.

Η χρήση φυτοφαρμάκων μπορεί να επιφέρει πολλές δυσμενείς συνέπειες στην υγεία του ανθρώπου. Αυτές μπορεί να είναι :

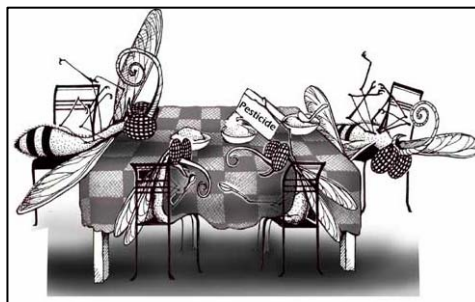
- Επίδραση στο νευρικό σύστημα όπως αλλοιώσεις - μεταβολές της λειτουργίας του ακόμη και παράλυση.
- Επίδραση στο γαστροεντερικό σύστημα, δηλητηριάσεις, παθήσεις νεφρών, παθήσεις ήπατος.
- Επίδραση στην όραση.
- Επίδραση στο αναπνευστικό σύστημα
- Επίδραση στο οστεοαρθρικό σύστημα.
- Επίδραση στο αιμοποιητικό σύστημα.
- Αναστολή βιολογικών λειτουργιών του οργανισμού.
- Μεταλλάξεις-Τερατογεννέσεις.
- Καρκίνος του δέρματος, του πνεύμονα, του στομάχου, του στόματος, του οισοφάγου, λέμφωμα, προστάτη.
- Επίδραση στο δέρμα όπως δερματίτιδα και εγκαύματα.

Κατηγορίες φυτοφαρμάκων

Οι κυριότερες ομάδες γεωργικών φαρμάκων είναι τα εντομοκτόνα, τα ζιζανιοκτόνα και τα μυκητοκτόνα.

5.2.2 Εντομοκτόνα

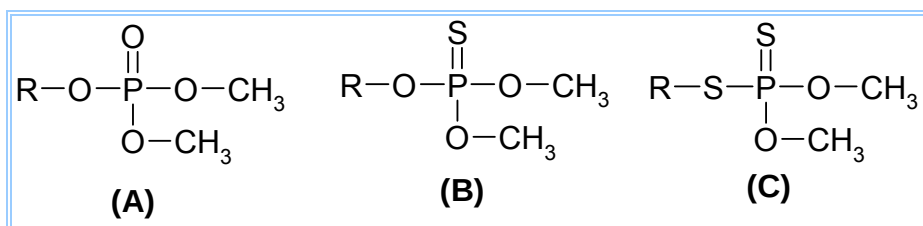
Τα εντομοκτόνα είναι χημικές ουσίες που χρησιμοποιούνται για την καταπολέμηση εντόμων που είναι επιβλαβή για φυτά και ζώα. Ανάλογα με τη χημική τους σύνθεση κατατάσσονται σε διάφορες ομάδες, οι σπουδαιότερες από τις οποίες είναι: Οργανοφωσφορικοί και Καρβαμιδικοί εστέρες, Χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες και Εντομοκτόνα βοτανικής προέλευσης



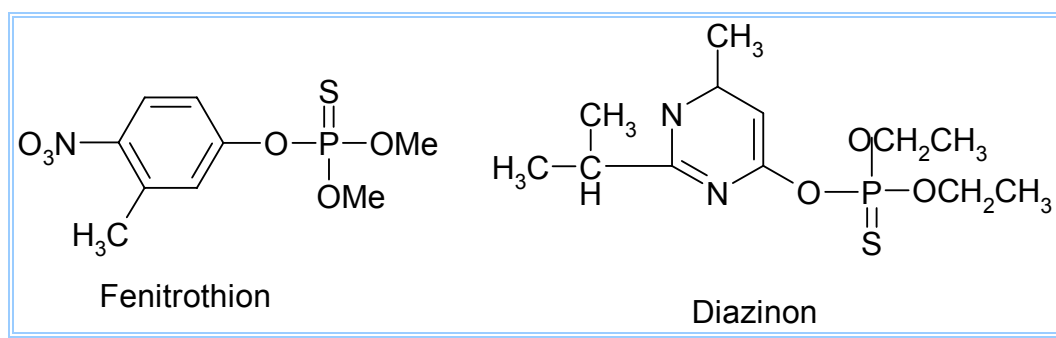
♦ Οργανοφωσφορικοί και καρβαμιδικοί εστέρες

Τα εντομοκτόνα αυτά αποτελούνται από ένα κεντρικό, πεντασθενές άτομο φωσφόρου το οποίο συνδέεται μέσω διπλού δεσμού με ένα άτομο οξυγόνου ή θείου, και με απλούς δεσμούς με δύο μεθόξυ (-OCH₃,) ή αιθόξυ (-OCH₂CH₃) ομάδες καθώς και με μια ομάδα R διαμέσου ενός ατόμου θείου ή οξυγόνου. Υπάρχουν τρεις τύποι οργανοφωσφορικών εντομοκτόνων. Αυτοί είναι τα :

- ❖ φωσφονικά (τύπος A)
- ❖ θειοφωσφορικά (τύπος B)
- ❖ διθειοφωσφορικά (τύπος C)



Παράδειγμα του τύπου Α των οργανοφωσφορικών ενώσεων είναι το Dichlorvos το οποίο χρησιμοποιείται ως οικιακό εντομοκτόνο. Είναι τοξικό για τα θηλαστικά. Παραδείγματα του τύπου Β των οργανοφωσφορικών ενώσεων αποτελούν το παραθείο, το Fenitrothion και το Diazinon. Το παραθείο είναι πολύ τοξικό για τον άνθρωπο και η χρήση του έχει απαγορευτεί σε αρκετές βιομηχανικές χώρες, αλλά χρησιμοποιείται στις αναπτυσσόμενες χώρες. Το Fenitrothion έχει παρόμοια δομή με το παραθείο αλλά έχει μικρότερη τοξικότητα στα θηλαστικά. Το Diazinon θεωρείται ασφαλές για τον άνθρωπο και έχει χρησιμοποιηθεί ως οικιακό εντομοκτόνο. Η χρήση του έχει απαγορευτεί εξαιτίας της τοξικότητας που παρουσιάζει στα πουλιά.



Παραδείγματα του τύπου C αποτελούν το μαλαθείο και το Dimethoate (Cygon) . Το μαλαθείο είναι ένα εντομοκτόνο το οποίο χρησιμοποιείται στα οικιακά αεροζόλ και στα γεωργικά εντομοκτόνα από το 1950.

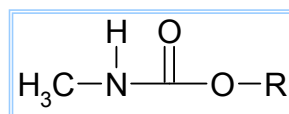
Το πρώτο οργανοφωσφορικό εντομοκτόνο που παρασκευάστηκε ήταν το TEPP (τετρααιθυλοπυρροσφωφορικός εστέρας) το οποίο λόγω της υψηλής του τοξικότητας και αστάθειας δεν χρησιμοποιήθηκε.

Τα οργανοφωσφορικά εντομοκτόνα δρουν σαν δηλητήρια των νευρών μέσω του ατόμου του φωσφόρου το οποίο επιτίθεται στα ένζυμα που καταστρέφουν την ακετυλοχολίνη. Αποτέλεσμα αυτού είναι η διακοπή της επικοινωνίας μεταξύ των κυττάρων διαμέσου του μορίου

της ακετυλοχολίνης με συνέπεια την αδυναμία πραγματοποίησης ζωτικών διεργασιών.

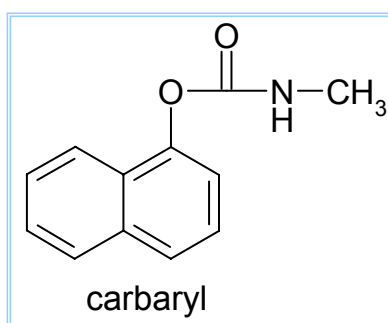
Τα εντομοκτόνα αυτά συγκεντρώνονται στους λιπαρούς ιστούς και αποικοδομούνται γρήγορα (μερικές ημέρες ή εβδομάδες). Κατά την αποσύνθεση τους οι δεσμοί P=S μετατρέπονται σε P=O από το οξυγόνο του αέρα. Τα τελικά προϊόντα αποσύνθεσης (φωσφορικό οξύ ,αλκοόλες) προκύπτουν από την προσθήκη μορίων νερού και διάσπαση των δεσμών P-O.

Τα καρβαμιδικά εντομοκτόνα είναι παράγωγα του καρβαμιδικού οξέος, NH_2COOH . Σ' αυτό ένα μεθύλιο ή αιθύλιο αντικαθιστά ένα από τα υδρογόνα της αμινο-ομάδας, ενώ υδρογόνο της καρβοξυλικής ομάδας αντικαθίσταται από μια πολύπλοκη οργανική ομάδα (R). Έχουν μικρή περίοδο ζωής και αποσυντίθενται σε μη τοξικά προϊόντα.



Τα καρβαμιδικά εντομοκτόνα διαφέρουν από τα οργανοφωσφορικά ως προς τον τρόπο δράσης τους. Εδώ το άτομο του άνθρακα είναι αυτό που επιτίθεται στα ένζυμα που αναστέλλουν την ακετυλοχολίνη και όχι το άτομο του φώσφορου.

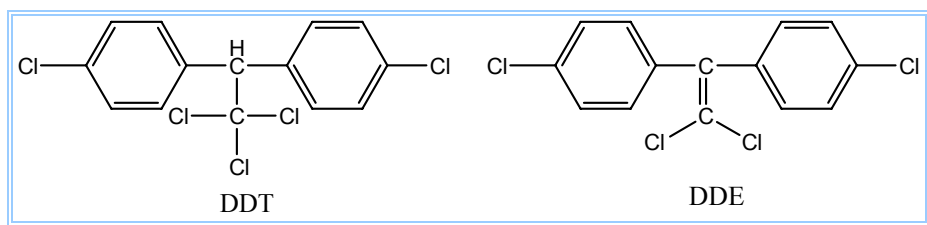
Παραδείγματα καρβαμιδικών φυτοφαρμάκων είναι το carbofuran, το carbaryl (εμπορική ονομασία Sevin) και το alicard.



- **Χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες**

Οι χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες είναι οργανικές ενώσεις με κυκλική δομή, στην οποία άτομα υδρογόνου έχουν αντικατασταθεί από άτομα χλωρίου. Οι ενώσεις αυτές δεν βιοαποικοδομούνται, δεν αποσυντίθενται σε απλούστερες ενώσεις, δεν είναι διαλυτές στο νερό, παρουσιάζουν υψηλή τοξικότητα στα έντομα και χαμηλή στον άνθρωπο.

Το πιο γνωστό μέλος της κατηγορίας αυτής είναι το DDT, ένα εντομοκτόνο με πολύ μεγάλη ανθεκτικότητα και υπεύθυνο για την αντιμετώπιση της ελονοσίας. Κατά το παρελθόν παρατηρήθηκε ότι κάποια πουλιά δεν μπορούσαν να εκκολάψουν τα αυγά τους, διότι έσπαζαν λόγω ανεπαρκούς πάχους του κελύφους. Το γεγονός αυτό ήταν αποτέλεσμα του μεταβολισμού του DDT σε DDE (με απομάκρυνση ενός μορίου HCl), το οποίο παρεμποδίζει το ένζυμο που ελέγχει την παραγωγή του ασβεστίου.

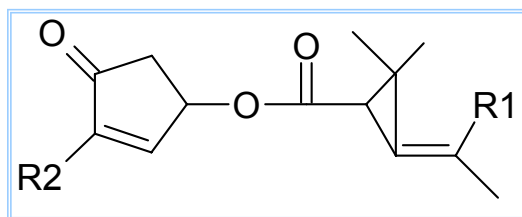


- **Εντομοκτόνα βοτανικής προέλευσης**

Τα φυτά έχουν την ιδιότητα να παράγουν ορισμένες ενώσεις για την αυτοπροστασία τους οι οποίες δρουν σκοτώνοντας ή καθιστώντας τα έντομα ανενεργά. Τέτοιες ενώσεις έχουν απομονωθεί και χρησιμοποιούνται σε ένα μεγάλο αριθμό εντομοκτόνων.

Μια ομάδα «φυσικών παρασιτοκτόνων» που έχουν χρησιμοποιηθεί κατά το παρελθόν είναι οι πυρεθρίνες (**σχήμα 15**). Στην εποχή του Ναπολέοντα χρησιμοποιήθηκαν πυρεθρίνες για την αντιμετώπιση της

ψείρας του σώματος. Οι πυρεθρίνες προέρχονται από τα άνθη του πύρεθρου ή χρυσάνθεμου.



Σχήμα 15

Από το 1982 τα πυρεθροειδή εντομοκτόνα αποτελούν το 30% της αγοράς των εντομοκτόνων. Τα προϊόντα αυτά μοιάζουν δομικά με τις πυρεθρίνες με τη διαφορά ότι παρουσιάζουν μεγαλύτερη σταθερότητα και μικρότερη τοξικότητα στα θηλαστικά. Η χρήση των πυρεθροειδών θεωρείται ασφαλής. Στα πυρεθρονοειδή ανήκουν η νικοτίνη, η ροτενόνη, οι φερομόνες και διάφορες ορμόνες. Η νικοτίνη είναι ένα αλκαλοειδές και αποτελεί μια ιδιαίτερα τοξική ουσία για τα ανώτερα θηλαστικά και τον άνθρωπο. Αποτέλεσμα της δράσης της είναι μυϊκές συσπάσεις, σπασμοί, παράλυση του διαφράγματος και θάνατος. Η ροτενόνη είναι και αυτή ένα αλκαλοειδές. Είναι ιδιαίτερα τοξική για τα ψάρια αλλά όχι για τα θηλαστικά. Η τοξικότητα της εμφανίζεται πολύ γρήγορα (2 με 3 ημέρες). Αποτέλεσμα της δράσης της είναι ταχύπνοια, συσπάσεις, και παράλυση του αναπνευστικού συστήματος.

5.2.3 Ζιζανιοκτόνα

Ζιζανιοκτόνα είναι ουσίες ή μίγματα ουσιών που έχουν την ιδιότητα να καταστρέφουν τα ζιζάνια που αναπτύσσονται στις καλλιέργειες και δημιουργούν ανεπιθύμητα προβλήματα.

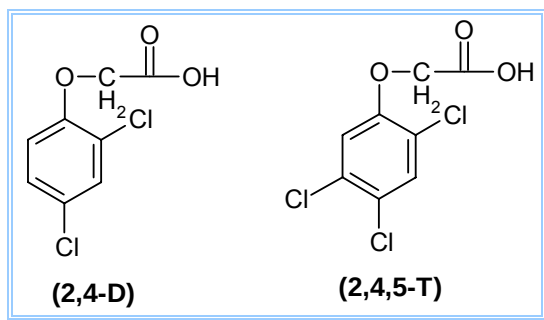
Τα ζιζανιοκτόνα άρχισαν να χρησιμοποιούνται στις αρχές της δεκαετίας

του '40. Τα πρώτα ζιζανιοκτόνα ήταν κυρίως ανόργανες ενώσεις όπως το αρσενικό νάτριο (Na_3AsO_3), το χλωρικό νάτριο (NaClO_3) και ο θειικός χαλκός (CuSO_4). Εξαιτίας της υψηλής τοξικότητάς τους και της μεγάλης τους παραμονής στο έδαφος την θέση των ανόργανων ενώσεων πήραν διάφορες οργανικές αφού αυτές είναι λιγότερο τοξικές για τα θηλαστικά και τον άνθρωπο και έχουν μικρότερο χρόνο παραμονής στο έδαφος. Οι κυριότερες κατηγορίες ζιζανιοκτόνων είναι τα Χλωροφαινοξυ-παράγωγα και τα Ζιζανιοκτόνα τριαζίνης.



♦ Χλωροφαινοξυ-παράγωγα

Τα ζιζανιοκτόνα αυτά χρησιμοποιήθηκαν εκτενώς στα τέλη του Β' παγκοσμίου πολέμου. Κυρίαρχα μέλη της κατηγορίας αυτής αποτελούν το 2,4-διχλωροφαινοξικό οξύ (2,4-D), το 2,4,5-τριχλωροφαινοξικό οξύ (2,4,5-T) καθώς και οι εστέρες και τα άλατά τους (σχήμα 16). Συμπτώματα όπως πονοκέφαλοι, ίλιγγοι, ναυτίες, κοιλιακοί πόνοι, επιπλοκές στο αναπνευστικό, νεφροτοξικότητα καταγράφηκαν σε άτομα που είχαν εκτεθεί στα ζιζανιοκτόνα αυτά.



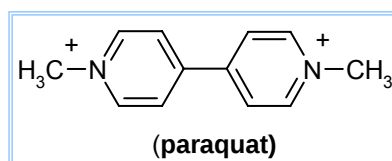
Σχήμα 16

Στον πόλεμο του Βιετνάμ χρησιμοποιήθηκε το Agent Orange το οποίο αποτελούνταν από 1:1 μίγμα του 2,4-D και 2,4,5-T για την καταστροφή του φυλλώματος των πλατύφυλλων δέντρων και θάμνων στην πυκνή ζούγκλα, όπου μπορούσε να κρυφτεί ο εχθρός. Φαίνεται ότι ευθύνεται για



αρκετές τερατομορφίες που παρατηρήθηκαν σε νεογέννητα στο Βιετνάμ. Για να είναι μάλιστα αποτελεσματικότερο πρόσθεσαν το μίγμα αυτό σε πετρέλαιο ή κηροζήνη. Πιστεύεται ότι Agent Orange περιείχε μεγάλες ποσότητες προσμίξεων της διοξίνης 2,3,4,8-τετραχλωροδιβενζο-π-διοξίνη (TCDD) οι οποίες ήταν υπεύθυνες για τις τερατογεννέσεις και τις καρκινογένεσεις.

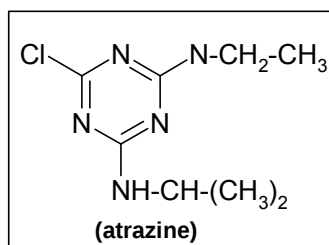
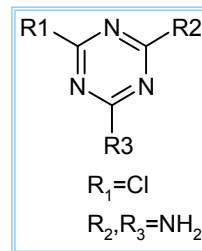
Ένα άλλο γνωστό ζιζανιοκτόνο το οποίο χρησιμοποιήθηκε στον πόλεμο του Βιετνάμ είναι το paraquat (1,1'-διμεθυλο-4,4'-



διπυρριδυλο-διχλωρίδιο). Η δράση του οφείλεται στην αναστολή της μεταφοράς ηλεκτρονίων μέσω του NADP κατά την φωτοσύνθεση. Το paraquat έχει χρησιμοποιηθεί στο παρελθόν για την θεραπεία από τις ψείρες και για την καταστροφή ζιζανίων σε χωράφια πριν φυτρώσουν την άνοιξη.

♦ Ζιζανιοκτόνα τριαζίνης

Τα τελευταία χρόνια χρησιμοποιούνται τα ζιζανιοκτόνα τριαζίνης. Όπως φαίνεται στο διπλανό σχήμα τα ζιζανιοκτόνα αυτά έχουν συμμετρική αρωματική δομή. Κάθε άτομο άνθρακα του δακτυλίου είναι ενωμένο με ένα άτομο χλώριου και με δύο αμινο ομάδες, στις οποίες τα άτομα του αζώτου ενώνονται με υδρογόνα και/ή με αλυσίδες άνθρακα.



Το περισσότερο χρησιμοποιούμενο μέλος της κατηγορίας αυτής είναι η ατραζίνη η οποία χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά το 1958 για την καταστροφή ζιζανίων σε καλλιέργειες καλαμποκιού. Η δράση της οφείλεται στην παρεμπόδιση της φωτοσύνθεσης των ζιζανίων. Επίσημα η χρήση της ατραζίνης δεν έχει συσχετιστεί με προβλήματα υγείας στον άνθρωπο, έρευνες όμως έδειξαν ότι άτομα που είχαν εκτεθεί σε υψηλά επίπεδα ατραζίνης παρουσίασαν καρκίνο και μεγάλο ποσοστό γενετικών ανωμαλιών.

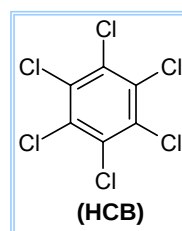
♦ Άλλα ζιζανιοκτόνα

Κάποια ζιζανιοκτόνα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν υποκατεστημένα παράγωγα της ουρίας (Monuron, Dirivon), ακετανιλίδια (Alachlor, Metochlor), καρβιμιδικά παράγωγα (Barban, Propham), δινιτρο-παράγωγα ανιλίνης, νιτρίλια και αρυλο-παράγωγα αλειφατικών οξέων (Dicamba). Όπως προκύπτει από μελέτες προκαλούν χρόνια τοξικότητα αφού συμπεριφέρονται ως μεταλλαξιογόνα, τερατογόνα και καρκινογόνα

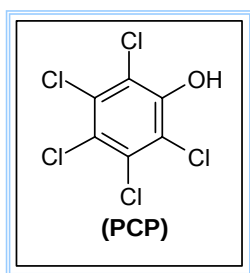
5.2.4 Μυκητοκτόνα

Τα μυκητοκτόνα είναι ουσίες ή μίγματα ουσιών που χρησιμοποιούνται για τη θανάτωση ή την αναστολή της ανάπτυξης των σπόρων ή των μυκήτων. Τα μυκητοκτόνα είτε δεν επιτρέπουν την ανάπτυξη των μυκητιάσεων, είτε καταστρέφουν τους μύκητες και τους σπόρους τους. Για να είναι αποτελεσματικά πρέπει να εμφανίζουν χαμηλή τοξικότητα στο φυτό και υψηλή στους μύκητες, να είναι σταθερά στη βροχή, στην ηλιακή ακτινοβολία και να μην επηρεάζονται από τον άνεμο. Στα μυκητοκτόνα ανήκουν ανόργανες ουσίες, οργανο-μεταλλικές ενώσεις, χλωροπαράγωγα φαινολών καθώς και παράγωγα θειοκαρβαμιδικού οξέος.

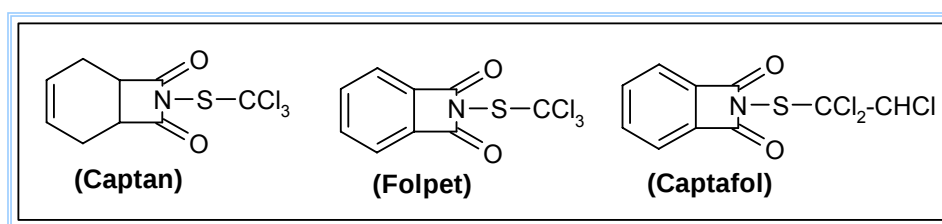
Το εξαχλωροβενζόλιο (HCB) είναι ένας κυκλικός πολυχλωριομένος υδρογονάνθρακας ο οποίος έχει χρησιμοποιηθεί ως μυκητοκτόνο. Παρουσιάζει σταθερότητα στο περιβάλλον και μεταβολίζεται αργά. Υπάρχουν ενδείξεις ότι συμπεριφέρεται ως τερατογόνο.



Ως μυκητοκτόνο έχει χρησιμοποιηθεί στην βυρσοδεψία, την συντήρηση ξύλου και την συντήρηση του χαρτιού η πενταχλωροφαινόλη (PCP). Η PCP δρα ως μυκητοκτόνο μέσω αποσύζευξης της οξειδωτικής φωσφορυλίωσης. Εξαιτίας των δυσμενών αποτελεσμάτων που είχε στη υγεία του ανθρώπου, όπως τοξικότητα στο ήπαρ και τα νεφρά, έχει πάψει να χρησιμοποιείται. Η τοξική της δράση στον άνθρωπο οφείλεται στις διάφορες προσμίξεις με πολυχλωριωμένα παράγωγα διοξίνης.



Στις αρχές της δεκαετίας του '50 αναπτύχθηκαν ως μυκητοκτόνα τα αμίδια του φθαλικού οξέος. Το γεγονός ότι η δομή τους είναι παρόμοια με αυτή της θαλιδομίδης οδήγησε σε έλεγχο για τερατογόνο και καρκινογόνο δράση χωρίς όμως να επιβεβαιωθούν οι ενδείξεις αυτές. Τα σημαντικότερα μέλη είναι το Captan, το Captafol και το Folpet, τα οποία δεν είναι ιδιαίτερα τοξικές ενώσεις.



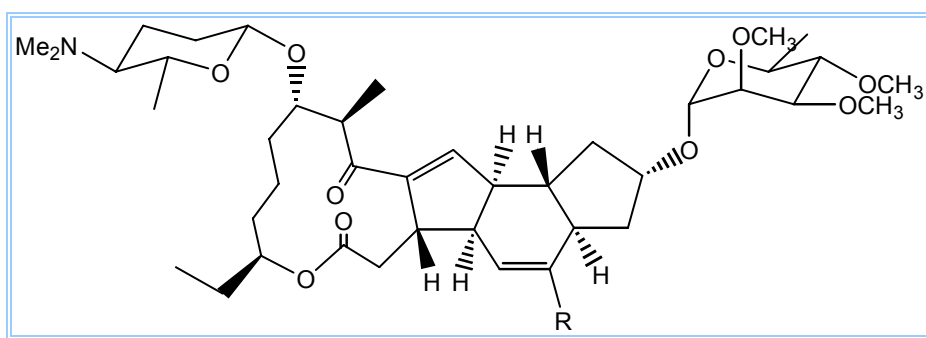
Ο μηχανισμός της μυκητοκτόνου δράσης τους αποδίδεται στην αντίδραση τους με τις θειολικές ομάδες των μυκήτων ως προς το σχηματισμό του θειοφωσγενίου που δρα τοξικά. Για την παρασκευή των μυκητοκτόνων αυτών χρησιμοποιείται σαν αρχική αντίδραση η προσθήκη Diels –Alder του βουταδιενίου στον μηλινικό ανυδρίτη με αποτέλεσμα την μείωση των ενδιάμεσων παραγώγων και τον περιορισμό χρήσης οργανικών διαλυτών, πιθανώς καρκινογόνων για τον άνθρωπο.

Τα διθειοκαρβιμιδικά είναι ενώσεις οι οποίες άρχισαν να χρησιμοποιούνται ως μυκητοκτόνα σε πολλές καλλιέργειες φρούτων και λαχανικών από το 1950. Είναι αρκετά σταθερές ενώσεις στο περιβάλλον, και εμφανίζουν χαμηλή τοξικότητα στα θηλαστικά και τον άνθρωπο. Υπάρχουν βέβαια ενδείξεις ότι παρουσιάζουν εμβρυοτοξικότητα και τερατογενετική δράση.

5.2.5 Πράσινες Λύσεις

❖ Spinosad

Η Πράσινη Χημεία προτείνει ως εναλλακτικό μυκητοκτόνο το Spinosad (σχήμα 17) το οποίο είναι μια φυσική ένωση που αποτελείται από μίγμα δυο μεταβολιτών του Spinosyl A και Spinosyl D. Το Spinosad προέρχεται από τον μικροοργανισμό *Saccharopolyspora spinosa* που απομονώθηκε από δείγμα εδάφους. Τα προϊόντα Tracer, Naturalyte, Insect Control και Precise περιέχουν το spinosad ως ενεργό συστατικό.



Σχήμα 17

Δρά μέσω της καταστολής του μυϊκού συστήματος των εντόμων με αποτέλεσμα αυτά να παρουσιάζουν συμπτώματα νευροτοξικότητας όπως έλλειψη συντονισμού, εξάντληση, τρεμούλιασμα, και συστολή των μυών που οδηγούν στην παράλυση και το θάνατο.

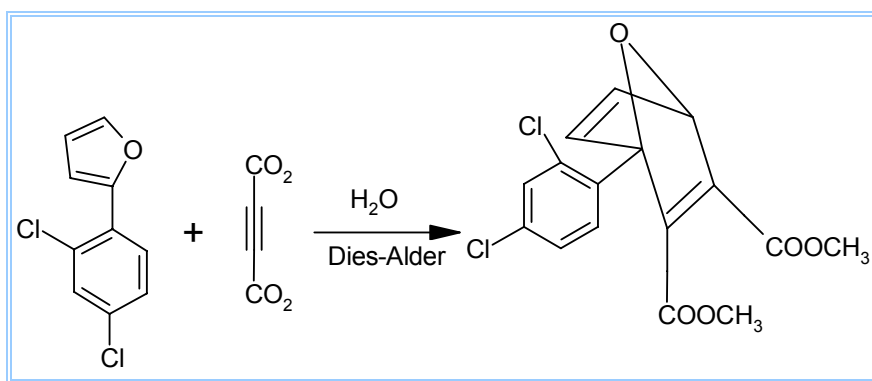
Παρουσιάζει ευνοϊκό περιβαλλοντικό προφίλ, δεν βιοσυσσωρεύεται, δεν εξατμίζεται, ή εμμένει στο περιβάλλον, προσροφάται έντονα στο έδαφος και δεν «ξεπλένεται» μέσω του χώματος στα υπόγεια νερά. Μετά την εφαρμογή και κατά την έκθεση του στο φως

αποικοδομείται φωτοχημικά. Παρουσιάζει χαμηλή τοξικότητα στα θηλαστικά και τα πουλιά ενώ απορροφάται γρήγορα από τα έντομα. Αν και είναι τοξικό για τα ψάρια, αυτή η τοξικότητα είναι πολύ μικρότερη σε σύγκριση με πολλά συνθετικά εντομοκτόνα που χρησιμοποιούνται.

Το Spinosad έχει αποδειχθεί αποτελεσματικό στον έλεγχο εντόμων που προκαλούν βλάβες στο βαμβάκι, τα δέντρα, τα φρούτα και τα λαχανικά, παρέχοντας άριστη προστασία των συγκομιδών, έχοντας παράλληλα υψηλή επιλεκτικότητα.

❖ 2,2,5– τριυποκατεστημένα τετραυδροφουράνια

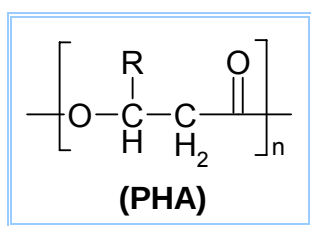
Τα τελευταία χρόνια χρησιμοποιούνται ως μυκητοκτόνα τα 2,2,5–τριυποκατεστημένα τετραυδροφουράνια. Το πλεονέκτημα της χρήσης των μυκητοκτόνων αυτών είναι ότι κατά την παρασκευή τους δεν γίνεται χρήση οργανικών διαλυτών οι οποίοι επιβαρύνουν το περιβάλλον, ούτε έχουμε το παράλληλο σχηματισμό τοξικών παραπροϊόντων. Η παρασκευή τους επιτυγχάνεται με χρήση νερού ως διαλύτη μέσω μιας Diels –Alder αντίδρασης (σχήμα 18).



Σχήμα18

❖ Βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή (PHA)

Τα τελευταία χρόνια μελετάται η χρήση βιοαποικοδομήσιμων πολυμερών ως πρόσθετα καλλιεργειών και ως μικροκάψουλες οι οποίες επιτρέπουν την παρατεταμένη απελευθέρωση των περιεχομένων τους που μπορεί να είναι μυκητοκτόνα, λιπάσματα, κ.α.. Είναι σχεδιασμένες ώστε να αποδίδουν τα ενεργά συστατικά όταν αυτό είναι επιθυμητό, με αποτέλεσμα τη μείωση της αλόγιστης χρήσης των λιπασμάτων, μυκητοκτόνων κλπ.. Ο γενικός τύπος των βιοαποικοδομήσιμων πολυμερών (PHA) είναι :

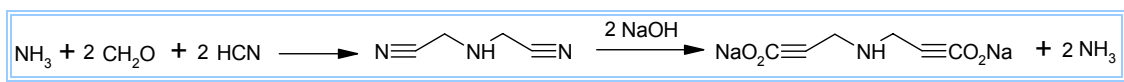


Για την παραγωγή αυτών των πολυμερών μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρώτες ύλες λιπαρά οξέα, αλκένια, σάκχαρα, άλατα μονοκαρβονικών οξέων καθώς και διάφορα άλατα πολυκαρβονικών οξέων.

Στο πρώτο στάδιο της σύνθεσης των PHA, η πρώτη ύλη μετατρέπεται σε ακυλ-συνένζυμο Α. Το ακυλ-συνένζυμο Α στη συνέχεια εισέρχεται στον κύκλο της β-οξείδωσης με αποτέλεσμα το σχηματισμό του β-κετοαλκυλ-συνενζύμου Α. Μετά από αναγωγή με τη δράση της ρεδοκτάσης του β-κετοαλκυλ-συνενζύμου Α προκύπτει το R-β-υδροξυακυλ-συνένζυμο Α, το οποίο μετά από πολυμερισμό με την βοήθεια της PHA-συνθάσης δίνει το PHA. Τα πολυμερή αυτά μετά την βιοαποικοδόμηση τους μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πηγή ενέργειας.

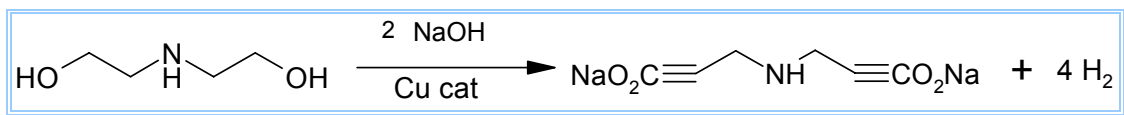
❖ Εναλλακτική παρασκευή του δινάτριου άλας του ιμινοδιοξικού οξέος

Το δινάτριο άλας του ιμινοδιοξικού οξέος είναι το βασικό συστατικό για την σύνθεση ενός ‘Πράσινου’ ζιζανιοκτόνου. Το DSIDA (Disodium iminodiacetate) παρασκευαζόταν μέσω μιας αντίδρασης Strecker (**σχήμα 19**). Ως πρώτες ύλες χρησιμοποιούταν η αμμωνία, το υδροκυάνιο και η φορμαλδεΰδη, κάποιες από τις οποίες είναι αρκετά τοξικές. Η διαδικασία αυτή συνοδεύεται από τοξικά για το περιβάλλον παραπροϊόντα με αποτέλεσμα την επιβάρυνση του.



Σχήμα 19

Εναλλακτικά για τη σύνθεση του DSIDA χρησιμοποιείται η αφυδρογόνωση της διαιθανολαμίνης παρουσία καταλύτη χαλκού (**σχήμα 20**).



Σχήμα 20

Αυτή η μέθοδος παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα σε σχέση με την αντίδραση Strecker καθώς τα αντιδραστήρια δεν είναι τοξικά και δεν συνοδεύεται από δημιουργία τοξικών παραπροϊόντων.

5.3 Οργανικοί Διαλύτες

Σχεδόν όλοι οι οργανικοί διαλύτες είναι πτητικές οργανικές ενώσεις, γνωστές ως VOCs (Volatile Organic Compounds) και έχουν ευρύτατη χρήση. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα πολλοί άνθρωποι να έχουν εκτεθεί με κάποιο τρόπο σε αυτούς αφού χρησιμοποιούνται καθημερινά ως διαλύτες χημικών ουσιών είτε ως μέσα καθαρισμού ή ως αραιωτικά χρωμάτων στη χημική βιομηχανία. Η έκθεση γενικά στους οργανικούς διαλύτες (συχνότητα έκθεσης, συγκέντρωση κ.α.) εξαρτάται από το εργασιακό περιβάλλον καθώς και το είδος του διαλύτη.



5.3.1 Κατηγορίες οργανικών διαλυτών

Οι οργανικοί διαλύτες κατανέμονται σε διάφορες κατηγορίες: αλειφατικοί και αρωματικοί υδρογονάνθρακες, παράγωγα του πετρελαίου, βενζόλιο και αλκυλο-παράγωγα του βενζολίου, αλογονωμένοι υδρογονάνθρακες, αλκοόλες και διθειάνθρακας. Οι ουσίες αυτές είναι στην πλειονότητά τους πτητικές, γνωστές ως Volatile Organic Compounds (VOCs) και μπορούν να δράσουν τοξικά δια της αναπνοής, δια μέσου της κατάποσης είτε τέλος μέσω του δέρματος. Ο βαθμός της επικινδυνότητάς τους εξαρτάται από την κατανομή τους στους ιστούς και την εκλεκτική ή γενική επίδρασή τους. Οι οργανικοί διαλύτες προκαλούν οξεία κα χρόνια τοξικότητα.

♦ Αλειφατικοί, Αρωματικοί υδρογονάνθρακες και παράγωγα πετρελαίου

Οι υδρογονάνθρακες αποτελούν μια μεγάλη ομάδα οργανικών ουσιών που διακρίνονται σε αλειφατικούς και αρωματικούς. Οι υδρογονάνθρακες που προκαλούν δηλητηριάσεις αποτελούν μίγματα κορεσμένων και ακόρεστων αλειφατικών, αρωματικών και άλλων παρεμφερών ενώσεων και αποτελούν προϊόντα απόσταξης πετρελαίου. Κάθε υδρογονάνθρακας χαρακτηρίζεται από το μοριακό του βάρος, την επιφανειακή του τάση, το ιξώδες και την πτητικότητά του. Οι πλέον πτητικοί είναι οι χαμηλού μοριακού βάρους ενώσεις και συμπεριφέρονται ως ασφυξιογόνα. Αρωματικοί υδρογονάνθρακες όπως το βενζόλιο, το τολουόλιο και το ξυλόλιο είναι πολύ πτητικοί, τοξικοί και απορροφούνται εύκολα από το γαστρεντερικό σύστημα μετά από τυχαία κατάποση. Οι επιπτώσεις από την κατάποση ή την εισπνοή των υδρογονανθράκων παρατηρούνται στους πνεύμονες με θανατηφόρες συνέπειες. Οι αρωματικοί μεταβολίζονται στο ήπαρ προς αντίστοιχες φαινόλες.

Τα παράγωγα του πετρελαίου (βενζίνη, κηροζίνη, διαλύτες), σε υψηλές συγκεντρώσεις, λόγω χαμηλής επιφανειακής τάσης και υψηλής πτητικότητας εξαπλώνονται στους πνεύμονες προκαλώντας καταστολή του κεντρικού νευρικού συστήματος και σε ορισμένες περιπτώσεις οδηγούν στο θάνατο λόγω έκπτωσης της αναπνευστικής λειτουργίας.

Τυχαία εισπνοή ή κατάποση διαλυτών παραγώγων του πετρελαίου προκαλεί αρχικά αίσθημα καύσης στην στοματική κοιλότητα και τον λαιμό, που οδηγεί σε βήχα ή αίσθημα πνιγμού λόγω ερεθισμού. Στις περισσότερες περιπτώσεις αναπτύσσεται βρογχοπνευμονία ή πνευμονίτιδα με πυρετό και βήχα. Σε δηλητηριάσεις από μεγάλες

ποσότητες βενζίνης (1mL/Kg σώματος) εμφανίζονται σοβαρά συμπτώματα στο κεντρικό νευρικό σύστημα που μπορεί να εκδηλωθούν με διέγερση, ζάλη και απώλεια συνείδησης.

Χρόνια έκθεση εργαζομένων σε παράγωγα πετρελαίου χωρίς προκαλεί εκνευρισμό, ζάλη, σύγχυση, συχνά παραισθήσεις, απώλεια βάρους και σταδιακή καταστολή της αιμοποιητικής δραστηριότητας. Χρόνια έκθεση σε ατμούς βενζίνης οδηγεί σε εξάνθημα, φλύκταινες και έκζεμα.

♦ Βενζόλιο και Αλκυλο-παράγωγα του

Το βενζόλιο και τα αλκυλο-παράγωγά του ανήκουν στη γενικότερη κατηγορία των αρωματικών υδρογονανθράκων και χρησιμοποιούνται εκτεταμένα στη χημική βιομηχανία. Το βενζόλιο θεωρείται μια από τις σοβαρότερες τοξικές ουσίες, αφού προκαλεί αναιμία και λευχαιμία σε χρόνια βάση. Είναι ένας από τους σημαντικότερους οργανικούς διαλύτες των ελαστικών και άλλων υλικών και αποτελεί πρώτη ύλη σε πολλές συνθέσεις οργανικών ενώσεων. Η εκτεταμένη παραγωγή και βιομηχανική χρήση έχει οδηγήσει σε οξείες και χρόνιες δηλητηριάσεις λόγω εισπνοής των ατμών. Αν και προκαλεί οξεία δηλητηρίαση με απώλεια συνείδησης και θάνατο λόγω καταστολής του κεντρικού νευρικού συστήματος, η κύρια τοξική του δράση εκδηλώνεται στο αιμοποιητικό σύστημα. Το βενζόλιο δρα επί του DNA προκαλώντας γενετικές χρωμοσωμικές αλλοιώσεις.

Τα αλκυλο παράγωγα του βενζολίου, όπως τολουόλιο, ξυλόλιο, κουμένιο, προκαλούν οξεία δηλητηρίαση η οποία εκδηλώνεται με καταστολή του κεντρικού νευρικού συστήματος ή άλλες διαταραχές που εμφανίζονται μετά από κάποιο χρονικό διάστημα, όπως μειωμένα

αντανακλαστικά, δυσκολία αυτοσυγκέντρωσης κ.ά. Χρησιμοποιούνται κυρίως στη βιομηχανία ελαστικών, χρωμάτων, βερνικιών, αλλά και στις οργανικές συνθέσεις.

♦ Αλογονωμένοι υδρογονάνθρακες

Οι αλογονωμένοι υδρογονάνθρακες είναι οι κύριοι υπεύθυνοι για την τρύπα του όζοντος. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν αλογονωμένα παράγωγα των κορεσμένων αλειφατικών υδρογονανθράκων, από τους οποίους οι κυριότεροι είναι το χλωροφόρμιο, ο τετραχλωράνθρακας, το τριχλωροαιθυλένιο, το τετραχλωροαιθάνιο, το αιθυλενοδιχλωρίδιο κ.ά. και χρησιμοποιούνται ως άριστα διαλυτικά στην βιοτεχνία, στη χημική βιομηχανία για εκχυλίσματα και καθαρισμό. Είναι υγρά εξαιρετικά πτητικά που προκαλούν δηλητηριάσεις όχι μόνο μέσω απορρόφησης από το δέρμα και τους βλεννογόνους αλλά και δια της εισπνοής ατμών. Οι αλογονωμένοι υδρογονάνθρακες δημιουργούν σοβαρές εκφυλιστικές αλλοιώσεις σε πολλούς ιστούς αλλά κυρίως στο κεντρικό νευρικό σύστημα, στο ήπαρ και στους νεφρούς λόγω εκλεκτικής κατανομής και διάλυσης των λιποειδών των κυτταρικών μεμβρανών. Οι αλογονωμένοι υδρογονάνθρακες που περιέχουν φθόριο προκαλούν αρρυθμίες κατά τις οξείες δηλητηριάσεις.

Το διχλωρομεθάνιο αποτελεί κοινό διαλύτη χρωμάτων και εκχυλιστικό υγρό στην βιομηχανία τροφίμων και πλαστικών. Σε δόσεις 170.000 ppm προκαλεί θάνατο από σοβαρή καταστολή του κεντρικού νευρικού συστήματος. Η εισπνοή ατμών αυτού για μεγάλο χρονικό διάστημα (περίπου 2 χρόνια) προκαλεί βλάβη στο ήπαρ. Η άποψη ότι δρα ως καρκινογόνο δίσταται.

Το χλωροφόρμιο αποτέλεσε ένα από τα πρώτα αναισθητικά σε χειρουργικές επεμβάσεις. Έκθεση σε συγκεντρώσεις ατμών μεγαλύτερες από 1.000 ppm προκαλεί ναυτία και ίλιγγο ολίγων λεπτών. Όταν η συγκέντρωση ξεπερνά τα 140.000 ppm προκαλεί νάρκωση, ενώ σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις ηπατοτοξικότητα, νεφρολογικές διαταραχές και αρρυθμίες. Βεβαία αυτά μπορούν να συμβούν ύστερα από μακροχρόνια έκθεση. Το CHCl_3 μεταβολίζεται στο ήπαρ σε ενεργούς μεταβολίτες που αντιδρούν και ενώνονται με ηπατικές πρωτεΐνες. Ο πιο τοξικός μεταβολίτης είναι το φωσγένιο COCl_2 .

Ο τετραχλωράνθρακας είναι από τους πιο γνωστούς διαλύτες οργανικών ουσιών. Η έκθεση του οργανισμού σε αυτόν προκαλεί ηπατοτοξικότητα. Χρησιμοποιείται ως εκχυλιστικό υγρό στην βιομηχανία τροφίμων και πλαστικών και στην απομόνωση καφεΐνης από τον καφέ.

Υποστηρίζεται ότι ο τετραχλωράνθρακας σχηματίζει ελεύθερες ρίζες $\cdot\text{CCl}_3$ και $\cdot\text{Cl}$, που είναι πολύ καταστρεπτικές. Επίσης πιστεύεται ότι η ελεύθερη ρίζα του τριχλωρομεθυλίου $\cdot\text{CCl}_3$ αντιδρά με O_2 , υφίσταται λιπιδική υπεροξείδωση και σχηματίζει ενεργά ενδιάμεσα προϊόντα CCl_3CO που δρουν καταστρεπτικά επί των κυτταρικών μεμβρανών.

Στην κατηγορία των αλογονωμένων υδρογονανθράκων ανήκουν το μεθυλοβρωμίδιο, μεθυλοχλωρίδιο, μεθυλοιωδίδιο, ιωδοφόρμιο, βρωμοφόρμιο, βρωμοτριχλωρομεθάνιο, διχλωρομεθάνιο, διχλωροαιθάνιο, τριχλωροαιθάνιο, βινυλοχλωρίδιο, βινυλοβρωμίδιο, βινυλοφθορίδιο κ.ά.. Όλοι δρουν τοξικά. Ορισμένα από τα παράγωγα αυτά βιομετασχηματίζονται σε εποξειδικά παράγωγα που στην συνέχεια δρουν με την γλουταθειόνη και σχηματίζουν προμερκαπτουρικό οξύ. Το βινυλοχλωρίδιο, το βινυλοβρωμίδιο και το βινυλοφθορίδιο είναι καρκινογόνα. Τέλος, ορισμένα παράγωγα συμπεριφέρονται νεφροτοξικά

όπως το τετραφθοροαιθυλένιο, το χλωροτριφθοροαιθυλένιο και το τετραχλωροαιθυλένιο.

♦ Αλκοόλες

Από τις αλειφατικές αλκοόλες το μεγαλύτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η αιθανόλη, η οποία χρησιμοποιείται για βιομηχανικούς, οικιακούς, ευφοριακούς και θεραπευτικούς σκοπούς. Είναι προϊόν της αλκοολικής ζύμωσης των σακχάρων και αποτελεί μέρος των αλκοολούχων ποτών. Το οινόπνευμα καθαρό ή μετουσιωμένο χρησιμοποιείται ως αντισηπτικό, διαλυτικό, καύσιμο, απολυμαντικών χώρων.

Η αιθανόλη ανήκει στα ισχυρά κατασταλτικά του κεντρικού νευρικού συστήματος. Η δράση αυτής ευθύνεται για την υπερδιέγερση, την χαλάρωση, την ευφορία και τις συναισθηματικές αντιδράσεις κατά την πρώτη φάση της μέθης. Προκαλεί ηπατοτοξικότητα και σε περίπτωση χρόνιας κατανάλωσης οδηγεί σε κίρρωση του ήπατος. Στα αλκοολικά άτομα αρχικά παρατηρείται ανορεξία, απώλεια βάρους, γαστρεντερίτιδα, διάρροια, ελάττωση της μνήμης και μυϊκή αδυναμία. Συχνά χρόνια αλκοολικά άτομα παρουσιάζουν τρομώδες παραλήρημα, καθώς και καρδιαγγειακές διαταραχές. Τέλος μπορεί να αναπτυχθεί οξεία αλκοολική ψύχωση με σοβαρές ψυχικές διαταραχές. Η θανατηφόρος δόση για ενήλικα άτομα κυμαίνεται στα 300-400 mL καθαρού οινόπνεύματος που καταναλώνονται εντός μιας ώρας. Προκαλεί επίσης αλκοολικό σύνδρομο σε βρέφη. Το βρεφικό σύνδρομο της αλκοόλης οφείλεται στην κατανάλωση αιθανόλης κατά την εμβρυογένεση επιφέροντας διανοητική καθυστέρηση και μικροκεφαλία.

Εξίσου σημαντική αλκοόλη είναι η μεθανόλη, η οποία χρησιμοποιείται ευρύτατα ως διαλυτικό στην χημική βιομηχανία

χρωμάτων και φαρμάκων. Απορροφάται πολύ γρήγορα από το γαστρεντερικό σύστημα, το δέρμα και τους πνεύμονες δια της εισπνοής. Κατανέμεται στους διάφορους ιστούς ανάλογα με την περιεκτικότητά της σε νερό. Μεγαλύτερη συγκέντρωση παρατηρείται στους οφθαλμούς και στα οπτικά νεύρα όπου και παρουσιάζει τη μεγαλύτερη τοξικότητα. Έτσι προκαλεί διαταραχές όρασης, οι οποίες εκδηλώνονται με πόνο στα μάτια, θολή όραση, μείωση του οπτικού πεδίου, διαστολή της κόρης, οπτικό οίδημα και τέλος οδηγεί σε τύφλωση.

♦ Διθειάνθρακας

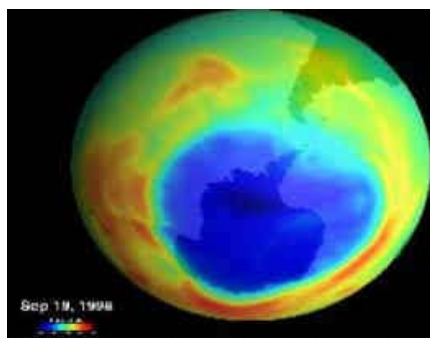
Ο διθειάνθρακας (CS_2) χρησιμοποιείται στην βιομηχανία του τεχνητού μεταξιού (rayon), σελλοφάνης, ελαστικών και στην παραγωγή του τετραχλωράνθρακα. Παράγεται και χρησιμοποιείται σε εκατομμύρια τόνους ετησίως. Είναι άχρωμο υγρό ή ελαφρώς υποκίτρινο, αιθερικής οσμής και πτητικό. Χρόνια έκθεση στον CS_2 προκαλεί εκφύλιση του εγκεφάλου και του νευρικού συστήματος, προβλήματα συμπεριφοράς, παραισθήσεις και αρτηριοσκλήρωση. Ακόμη μπορεί να επιφέρει μείωση της ακοής ή απώλειά της. Επίσης προκαλεί σημαντικές επιπτώσεις επί της καρδιακής λειτουργίας. Απορροφάται εύκολα από τους βλεννογόνους και το αναπνευστικό σύστημα μιας και είναι πτητικός διαλύτης. Σε οξείες δηλητηριάσεις εκδηλώνονται γαστρεντερικές διαταραχές από τυχαία κατάποση ή εισπνοή ατμών. Παρατηρείται επίσης ίλιγγος, μυϊκή αδυναμία, υψηλός καρδιακός ρυθμός και έκπτωση της αναπνοής. Η από του στόματος δόση LD_{50} είναι 10 mL. Η εισπνοή υψηλότερων συγκεντρώσεων επιφέρει τον θάνατο μέσα σε μια ώρα.

5.3.2 Επιδράσεις των VOCs στο Περιβάλλον

Οι διαλύτες, διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στη ζωή μας αν αναλογιστεί κανείς τη χρησιμότητά τους στον τομέα της παραγωγής και της επιστημονικής έρευνας. Παρόλο που ορισμένοι βιομηχανικοί διαλύτες έχουν μικρή επικινδυνότητα για την υγεία και το περιβάλλον, πολλοί ανήκουν στις ελεγχόμενες χημικές ουσίες λόγω της τοξικότητάς τους. Οι χλωροφθοράνθρακες (chlorofluorocarbon, CFCs) μειώνουν το στρατοσφαιρικό όζον και συντείνουν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου, λόγω της μακράς διάρκειας ζωής τους στην ατμόσφαιρα.

Το μεγαλύτερο μέρος του οξυγόνου στη γήινη ατμόσφαιρα είναι υπό μορφή μορίων που περιέχουν δύο άτομα οξυγόνου. Σε ορισμένες περιστάσεις, τρία άτομα οξυγόνου ενώνονται και δημιουργούν το όζον, O_3 . Το όζον εμφανίζεται στη γήινη ατμόσφαιρα και η συγκέντρωσή του ποικίλλει με το ύψος, είναι μεγάλη σε ύψος περίπου 30–35 χιλιομέτρων πάνω από την επιφάνεια της γης. Αυτή η περιοχή είναι γνωστή ως στρώμα του όζοντος.

Το στρώμα του όζοντος είναι ιδιαίτερα σημαντικό επειδή απορροφά ορισμένα μήκη κύματος της υπεριώδους (UV) ακτινοβολίας από τον ήλιο με αποτέλεσμα να μειώνει την έντασή της ακτινοβολίας στη επιφάνεια της γης. Οι



Οι υψηλές τιμές της UV ακτινοβολίας σε αυτά τα μήκη κύματος μπορούν να βλάψουν τα μάτια, να προκαλέσουν καρκίνο του δέρματος, να μειώσουν την αποδοτικότητα του ανοσοποιητικού συστήματος, να ανατρέψουν την ισορροπία των επίγειων και θαλάσσιων οικοσυστημάτων και να επιταχύνουν την αποικοδόμηση μερικών

πλαστικών και άλλων υλικών.

Υπάρχουν χημικές ουσίες όμως που καταστρέφουν το στρατοσφαιρικό όζον, ενισχύοντας την αύξηση της τρύπας του όζοντος. Αυτό συμβαίνει διότι είναι σταθερές στην ατμόσφαιρα και περιέχουν χλώριο ή βρώμιο. Η σταθερότητά τους, τους επιτρέπει να διαχέονται βαθμιαία μέχρι τη στρατόσφαιρα όπου διασπώνται από την ηλιακή ακτινοβολία απελευθερώνοντας ρίζες χλωρίου και βρωμίου, δίνοντας το έναυσμα για καταστρεπτικές αλυσιδωτές αντιδράσεις που διασπών το όζον μειώνοντας την ατμοσφαιρική συγκέντρωσή του. Οι ρίζες που διασπών το χλώριο ή το βρώμιο μένουν άθικτες μετά από αυτήν την αντίδραση και μπορούν να συμμετέχουν τουλάχιστον σε 100.000 παρόμοιες αντιδράσεις.

Μια άλλη σημαντική περιβαλλοντική επίδραση των οργανικών διαλυτών είναι η συμβολή τους στο φαινόμενο του θερμοκηπίου, δηλαδή τη συνεχή αύξηση της θερμοκρασίας της ατμόσφαιρας που προκαλείται από την απορρόφηση της υπέρυθρης ακτινοβολίας που εκπέμπεται από τη γη. Οι σημαντικότερες από τις άμεσες συνέπειες του φαινομένου του θερμοκηπίου είναι οι εξής:



- I. Τήξη των πάγων των πόλων με αποτέλεσμα την άνοδο της στάθμης των θαλασσών. Έτσι περιοχές που σήμερα βρίσκονται χαμηλότερα από το επίπεδο της θάλασσας ή το λίγο υψηλότερα, θα πλημμυρίσουν.
- II. Αλλαγή του κλίματος της γης με μετακίνηση των ζωνών βροχοπτώσεων από τον ισημερινό προς βορρά και ερημοποίηση του κάτω τμήματος της εύκρατης ζώνης.
- III. Αύξηση εντόμων και παρασίτων.

Εξίσου σημαντική είναι η ρύπανση του πόσιμου ύδατος, των ποταμών, των λιμνών και των θαλασσών που προκαλείται λόγω της εναπόθεσης σταγονιδίων πτητικών οργανικών ενώσεων από την ατμόσφαιρα.

5.3.3 Οργανικοί Διαλύτες: Η Πράσινη Προσέγγιση

Πρόσφατη έρευνα από την Clean Air Act Amendment έδειξε ότι οι μισοί από τους 189 ατμοσφαιρικούς ρύπους που είχαν εντοπισθεί ήταν χημικές ενώσεις της κατηγορίας (VOCs). Αν, λοιπόν αναλογιστεί κανείς την αλόγιστη χρήση των ουσιών αυτών από τη βιομηχανία,



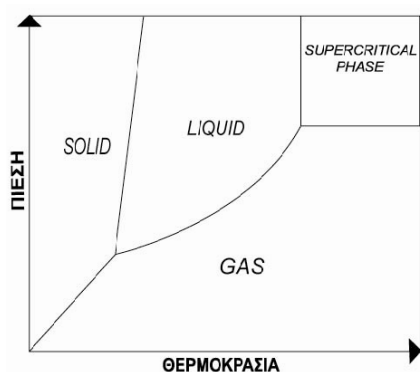
καθώς και τις επιπτώσεις τους στο περιβάλλον και στον άνθρωπο, δικαίως η Πράσινη χημεία προωθεί την αντικατάστασή τους από άλλες μη επιβλαβείς ουσίες.

Η επιλογή της εναλλακτικής λύσης πρέπει να βασιστεί σε 4 βασικούς παράγοντες που παραθέτονται (κατά σειρά σπουδαιότητας). Η εναλλακτική λύση:

- ◆ Δεν πρέπει να επηρεάζει την υγεία και την ασφάλεια των εργαζομένων ή των καταναλωτών
- ◆ Δεν πρέπει να βλάπτει το όζον
- ◆ Πρέπει να είναι οικονομική
- ◆ Δεν πρέπει να επηρεάζει το περιβάλλον

5.3.3.1 Υπερκρίσιμοι Διαλύτες

Μια από τις σημαντικότερες πράσινες λύσεις στον τομέα των οργανικών διαλυτών είναι η χρήση υπερκρίσιμων ρευστών (Supercritical

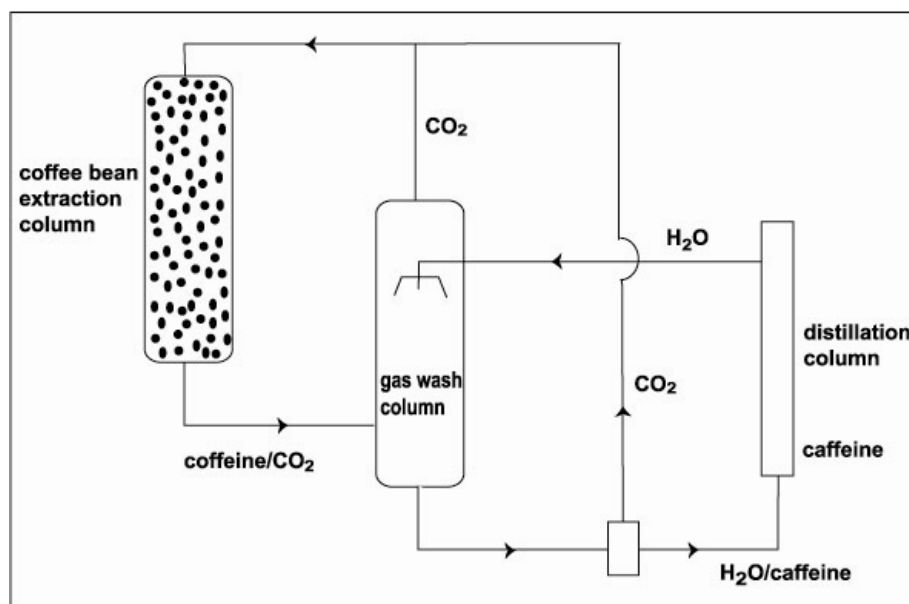


Fluids, SCFs). Τα υπερκρίσιμα ρευστά είναι αέρια που συμπιέζονται με αποτέλεσμα οι πυκνότητές τους να πλησιάζουν αυτές των υγρών. Τα SCFs υφίστανται στην υπερκρίσιμη θερμοκρασία, T_c , του ρευστού, σε χαμηλότερες θερμοκρασίες το ρευστό υγροποιείται υπό συμπίεση, ενώ σε υψηλότερες όχι. Το αέριο πέρα από τις υπερκρίσιμες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας μεταβαίνει σε μια νέα φάση αποκτώντας ειδικές ιδιότητες που συνδυάζουν αυτές της αέριας και υγρής φάσης.

Τα υπερκρίσιμα ρευστά χρησιμοποιούνται ως διαλύτες στις αντιδράσεις χωρίς τη χρήση άλλων τοξικών αντιδραστηρίων ή διαλυτών. Σημαντικό τους πλεονέκτημα είναι η δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης τους, αφού μετά το τέλος της αντίδρασης ανακτώνται σε άριστη κατάσταση. Σε πολλές περιπτώσεις, τα υπερκρίσιμα ρευστά επιτρέπουν την εύκολη ανάκτηση του προϊόντος και παραλαβή του καταλύτη, ο οποίος μπορεί εύκολα να επαναχρησιμοποιηθεί.

Τα υπερκρίσιμα ρευστά χρησιμοποιούνται όλο και περισσότερο ως διαλύτες στις διάφορες αντιδράσεις. Το ιδανικό ρευστό για μια διαδικασία είναι μη τοξικό, άφλεκτο, εμπορικά διαθέσιμο με υψηλή καθαρότητα, περιβαλλοντικά αθώο και διαθέτει εύκολα εφικτές κρίσιμες παραμέτρους. Από τα ρευστά που μελετώνται το CO_2 έχει όλες αυτές τις ιδιότητες ($T_c = 304.2 \text{ K}$; $P_c = 72.8 \text{ bar}$).

Το υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα χρησιμοποιείται εναλλακτικά στην παραγωγή του καφέ χωρίς καφεΐνη (σχήμα 21) αντικαθιστώντας τον τετραχλωράνθρακα.



Σχήμα 21: Παραγωγή καφέ χωρίς καφεΐνη.

Η διαδικασία πραγματοποιείται υπό πίεση 160 - 200 atm με ανάμιξη του καφέ και του υπερκρίσιμου CO₂, το οποίο είναι καλός διαλύτης για την καφεΐνη. Μετά από την εξαγωγή της καφεΐνης το διάλυμα αναμιγνύεται με νερό και το CO₂ ανακυκλώνεται. Το νερό απομακρύνεται με απόσταξη και λαμβάνεται η καθαρή καφεΐνη. Οι κόκκοι του καφέ αφαιρούνται από τον αντιδραστήρα.

Αξίζει να σημειωθεί ότι ο χημικός μηχανικός καθηγητής Charles A. Eckert και ο καθηγητής χημείας Charles L. Liotta του ιδρύματος 'Georgia Institute of Technology' κέρδισαν το βραβείο της Πράσινης Χημείας στην ακαδημαϊκή κατηγορία, για την έρευνά τους κατά την οποία χρησιμοποιούσαν διοξείδιο του άνθρακα και νερό θέλοντας να αναπτύξουν φιλικά προς το περιβάλλον και τον ανθρώπινο οργανισμό

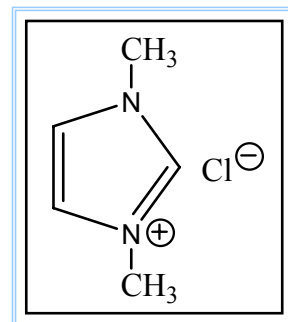
διαλυτικά συστήματα. Η ερευνητική ομάδα Eckert-Liotta χρησιμοποίησε το υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα και το νερό σε ποικίλες χημικές αντιδράσεις και διαχωρισμούς αντικαθιστώντας πολλούς πτητικούς οργανικούς διαλύτες.

Το πρόβλημα που συνδέεται με τη χρήση του υπερκρίσιμου CO₂ επικεντρώνεται στη χαμηλή πολικότητά του και ως εκ τούτου στη χαμηλή διαλυτότητα των πολικών ουσιών σε αυτό. Για τις βιομηχανικές διαδικασίες είναι αναγκαία η χρήση μεγάλων όγκων αυτού, με υψηλές - εγκαταστάσεις πίεσης. Σύμφωνα με ερευνά που έλαβε χώρα προτείνεται ως λύση η προσθήκη στο CO₂ πολικών ρευστών όπως το νερό, η μεθανόλη και το ακετονιτρίλιο με αποτέλεσμα την αύξηση της πολικότητας. Αυτοί οι διαλύτες όμως έχουν περιορισμένη διαλυτότητα στο υπερκρίσιμο CO₂ και παραμένουν συχνά ως υπολείμματα στο προϊόν όταν ελαττώνεται η πίεση στο σύστημα.

Μελετήθηκε πρόσφατα μια σειρά διαλυτών (υδοφθοράνθρακες, HFC, (1,1,1,2-τετραφθορο-αιθάνιο, διφθορομεθάνιο, πενταφθορο-αιθάνιο) οι οποίοι έχουν εύκολα εφικτές κρίσιμες σταθερές. Αυτοί είναι περισσότερο πολικοί από το υπερκρίσιμο CO₂ και σε υψηλές πιέσεις, στις υπερκρίσιμες συνθήκες, παρατηρήθηκε ότι έχουν πολικότητα συγκρίσιμη με αυτή του διαιθυλαιθέρα σε συνθήκες περιβάλλοντος. Άριστες διαλυτικές ιδιότητες παρουσιάζει μίγμα 30 % του HFC με CO₂.

5.3.3.2 Ιονικοί Διαλύτες

Μια άλλη πράσινη λύση πέρα από τα υπερκρίσιμα ρευστά αποτελεί η χρήση των ιονικών διαλυτών. Οι ιονικοί διαλύτες είναι υγρά άλατα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος με σημεία τήξεως μικρότερα από 100°C. Διαθέτουν ένα ογκώδες κατιόν οργανικής φύσεως (π.χ. παράγωγο αζωτούχου ετεροκυκλικής ενώσεως όπως πυριδίνη ή ιμιδαζόλιο) και ένα μικρό ανιόν (π.χ. άτομο χλωρίου). Είναι άχρωμα, άοσμα, με ιξώδες και πυκνότητα ίση προς του νερού. Έχουν μεγάλη ηλεκτρική αγωγιμότητα και δεν αντιδρούν με το οξυγόνο του αέρα. Οι ιονικοί διαλύτες παρόλο που είναι άλατα εμφανίζονται στην υγρή φάση λόγω της μεγάλης διαφοράς του μεγέθους των ιόντων, η οποία δεν επιτρέπει την ανάπτυξη ισχυρών ηλεκτροστατικών έλξεων και την εμφάνιση συνοχής μεταξύ ανιόντων και κατιόντων.



Οι ιδιότητές τους, καθιστούν ενδιαφέρουσα τη χρήση τους ως διαλύτες σε διάφορες συνθέσεις. Παρουσιάζουν σημαντικά πλεονεκτήματα:



- Είναι μη τοξικοί.
- Διαλύουν κυτταρίνη, αμίαντο και κάρβουνο.
- Είναι άριστοι διαλύτες για ένα ευρύ φάσμα ανόργανων και οργανικών ενώσεων.
- Είναι ιδιαίτερα πολικοί.
- Παραμένουν σταθεροί σε θερμοκρασίες πάνω από 200°C και μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε συστήματα υψηλού κενού αποφεύγοντας πολλά προβλήματα συγκράτησης.

- Είναι μη πτητικοί διαλύτες.
- Παρασκευάζονται σχετικά εύκολα και οικονομικά.
- Ανακυκλώνονται εύκολα.

Η υψηλή διαλυτότητά τους έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση των αποβλήτων αφού χρησιμοποιείται μικρότερος όγκος διαλύτη στις χημικές αντιδράσεις. Τα ιονικά διαλύματα δεν εξατμίζονται, ακόμα κι αν χρησιμοποιηθούν σε υψηλές θερμοκρασίες, με άμεση συνέπεια τη μείωση του ποσοστού των πτητικών οργανικών ενώσεων στην ατμόσφαιρα.

Από την άλλη υπάρχει και η εξής άποψη: ‘Προτού χαρακτηρίσουμε με βεβαιότητα τα ιονικά υγρά ως Πράσινα λόγω των ιδιοτήτων τους, πρέπει να εξετάσουμε όλο τον κύκλο ζωής τους, την διαδικασία ανακύκλωσης και διάθεσης τους’. (Robin Rogers, διευθυντής του Κέντρου Πράσινης Χημείας στο Πανεπιστήμιο Alabama in Tuscaloosa). Στο πανεπιστήμιο Notre Dame (IN, USA) έχουν αρχίσει ήδη οι έρευνες όσον αφορά τις οικολογικές επιδράσεις των ιοντικών διαλυμάτων στα υδρόβια οικοσυστήματα.

5.3.3.3 Διαλύτες από Βιομάζα

Η βιομάζα θεωρείται μία από τις σημαντικότερες ανανεώσιμες πηγές πρώτων υλών για την παραγωγή ενέργειας, καυσίμων και χημικών προϊόντων είτε εργαστηριακής είτε καθημερινής χρήσεως. Είναι δυνατό να προέρχεται από την γεωργική, δασική, κτηνοτροφική και θαλάσσια παραγωγή, αλλά και από τα βιομηχανικά και αστικά υπολείμματα.

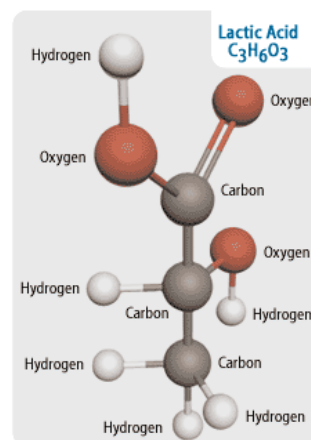
Συγκεκριμένα με τον όρο Βιομάζα αναφερόμαστε σε κάθε οργανικό υλικό που είναι διαθέσιμο σε ανανεώσιμη βάση και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή βιοπροϊόντων. Τα κυριότερα συστατικά της βιομάζας είναι οι υδατάνθρακες, τα έλαια και οι πρωτεΐνες. Τα βιοπροϊόντα παράγονται με βιοχημικές και θερμοχημικές μεθόδους. Στη βιοχημική μέθοδο παραγωγής βιοπροϊόντων χρησιμοποιούνται ένζυμα ή μικροοργανισμοί για τη μετατροπή των πρώτων υλών σε επιθυμητά χημικά προϊόντα. Οι θερμοχημικές μέθοδοι χρησιμοποιούν καταλύτες, όπως οξέα ή μέταλλα, καθώς και υψηλές πιέσεις και θερμοκρασίες. Όμως δεν αποκλείονται οι περιπτώσεις όπου για την παραγωγή ενός προϊόντος γίνεται συνδυασμός βιοχημικών και θερμοχημικών μεθόδων.

Τα σημαντικότερα προϊόντα είναι η βιοενέργεια (θερμότητα και ηλεκτρισμός), τα βιοκαύσιμα (αιθανόλη και βιοντήζελ), βιομηχανικά βιοπροϊόντα, βιοπλαστικά και βρίσκουν εφαρμογή σε διάφορους τομείς όπως στο χώρο των πολυμερών, καλλυντικών, λιπαντικών, καυσίμων, διαλυτών.

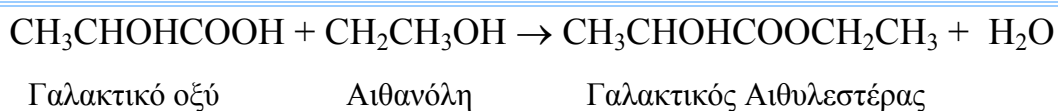
Η Πράσινη Χημεία προτείνει την αντικατάσταση των οργανικών διαλυτών από διαλύτες που προέρχονται από την βιομάζα και είναι μη τοξικοί με ικανοποιητικές διαλυτικές ικανότητες. Παρακάτω γίνεται μια μικρή αναφορά στα πλεονεκτήματα αυτών των διαλυτών.

❖ Διαλύτες από Ζύμωση Σακχάρων

Το γαλακτικό οξύ ανακαλύφθηκε από τον Σουηδό Χημικό Scheele το 1780, αλλά η σύνθεση του πραγματοποιήθηκε από τον Charles E. Avery, στην Μασαχουσέτη το 1881 και θεωρείται ως η πρώτη εφαρμογή των ζυμώσεων στη βιομηχανία. Από το γαλακτικό οξύ με ζύμωση σακχάρων αμύλου από καλαμπόκι λαμβάνονται με θέρμανση παρουσία αλκοόλης και οξέως (εστεροποίηση) γαλακτικοί εστέρες. Οι γαλακτικοί εστέρες αποτελούν μια νέα ομάδα διαλυτών με ιδιότητες καλύτερες από αυτές των οργανικών διαλυτών.

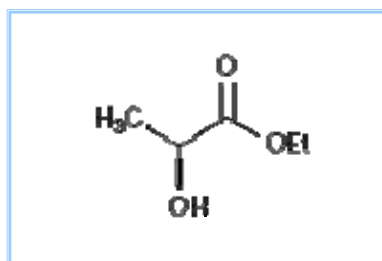


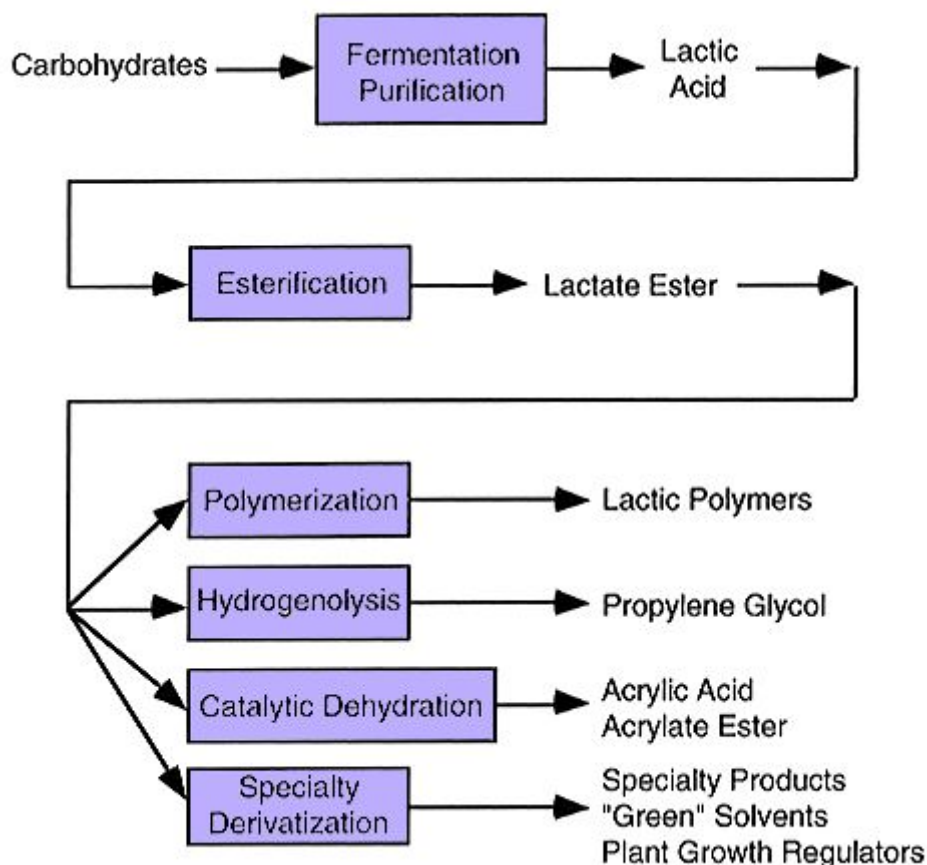
Γνωστός διαλύτης αυτής της κατηγορίας είναι ο γαλακτικός αιθυλεστέρας του οποίου η χημική σύνθεση φαίνεται στην παρακάτω αντίδραση:



Σχήμα 22: Σύνθεση γαλακτικού αιθυλεστέρα

Ο γαλακτικός αιθυλεστέρας (ethyl 2-hydroxypropionate) είναι άχρωμος διαλύτης, εξατμίζεται σε πίεση 1.2 mm Hg και θερμοκρασία 20°C, έχει σχετικά υψηλό σημείο ζέσεως (154°C).





Σχήμα 23: Βιομηχανικά χρήσιμα προϊόντα από γαλακτικούς εστέρες

Τα πλεονεκτήματα των διαλυτών αυτής της κατηγορίας εστιάζονται στο γεγονός ότι είναι σχεδόν 100% βιοαποικοδομήσιμοι, εύκολα ανακυκλώσιμοι, μη τοξικοί διαλύτες, μη διαβρωτικοί και δεν βλάπτουν το όζον, γι' αυτό η Πράσινη Χημεία προτείνει την αντικατάσταση των οργανικών διαλυτών όπου είναι εφικτό από διαλύτες από ζύμωση σακχάρων.

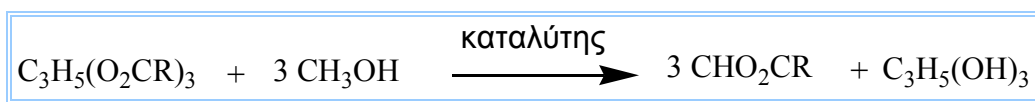
Οι γαλακτικοί εστέρες μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως γαλακτοματοποιητές στην βιομηχανία τροφίμων, διαλύτες στην βιομηχανία επεξεργασίας δερμάτων, στην βιομηχανία πλαστικών και πολυμερών. Το γαλακτικό οξύ δε, βρίσκει πολλές εφαρμογές στην φαρμακοβιομηχανία καθώς και στην βιομηχανία καλλυντικών. Τα πολυμερή από πολυγαλακτικό οξύ (polylactic acid) μπορούν να

χρησιμοποιηθούν για την κατασκευή υλικών συσκευασίας, πλαστικών σκευών, ειδών ένδυσης και δομικών υλικών.

Οι διαλύτες από γαλακτικό οξύ υπολογίζεται ότι μπορούν να καλύψουν το 80% της αγοράς διαλυτών.

❖ Διαλύτες από Φυτικά Έλαια

Η Πράσινη Χημεία προτείνει την αντικατάσταση ορισμένων οργανικών διαλυτών από διαλύτες που προέρχονται από φυτικά έλαια. Χαρακτηριστικός διαλύτης αυτής της κατηγορίας είναι ο μεθυλεστέρας σόγιας που παράγεται από το σογιέλαιο με μετεστεροποίηση με μεθανόλη (Σχήμα 24).



Σχήμα 24: Σύνθεση του μεθυλεστέρα σόγιας

Ο μεθυλεστέρας σόγιας είναι υγρός άχρωμος με μικρή διαλυτότητα στο νερό που μπορεί να αυξηθεί αν αναμειχθεί με άλλους διαλύτες ή τασενεργές ουσίες.

Παρουσιάζει πολλά πλεονεκτήματα σε σχέση με τους συνηθισμένους οργανικούς διαλύτες μια και έχει χαμηλή τοξικότητα. Είναι οικονομικός και εξαιρετικά ασφαλής αφού έχει υψηλό σημείο αναφλέξεως (flash point > 182 °C) σε αντίθεση με τους χλωριωμένους και φθοριωμένους υδρογονάνθρακες. Δεν μειώνει το ατμοσφαιρικό όζον και έχει μεγάλη βιοαποικοδομητική ικανότητα (αποικοδομείται κατά 95% σε 28 ημέρες).

Ο μεθυλεστέρας σόγιας ως διαλύτης έχει σημαντικές ιδιότητες που τον καθιστούν ελκυστικό για πολλές βιομηχανικές εφαρμογές. Η συμβατότητα του με τα μέταλλα, τα πλαστικά, τα περισσότερα ελαστομερή καθώς και πολλούς οργανικούς διαλύτες είναι άριστη.



Στην βιομηχανία χρησιμοποιείται για την αφαίρεση χρωμάτων και μελανιών, τον καθαρισμό μηχανικών εξαρτημάτων καθώς και την αντιμετώπιση της ρύπανσης από πετρελαιοκηλίδες.

Πολλά εμπορικά προϊόντα όπως κεριά αυτοκινήτων και υγρά σαπούνια έχουν ως βασικό διαλύτη τους διαλύτες από φυτικά έλαια. Επίσης χρησιμοποιούνται και για τον καθαρισμό των λιθογραφικών πλακών (κυρίως διαλύτες από σόγια και κράμβη).

6 ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

6.1 Βιοδιαθεσιμότητα (bioavailability)

Ο όρος Βιοδιαθεσιμότητα αναφέρεται στο ποσοστό απορρόφησης μιας φαρμακευτικής ή χημικής ουσίας από έναν οργανισμό σε συγκεκριμένα όργανα στόχους.

Στην επιστήμη της Φαρμακολογίας ο όρος βιοδιαθεσιμότητα χρησιμοποιείται για να περιγράψει το βαθμό απορρόφησης μίας φαρμακευτικής ουσίας που έχει χορηγηθεί για θεραπευτικούς σκοπούς και ακολουθεί τις κύριες φαρμακοκινητικές ιδιότητες. Αξίζει να αναφερθεί ότι η βιοδιαθεσιμότητα ενός φαρμάκου που έχει χορηγηθεί ενδοφλεβίως είναι 100%, ενώ αυτό το ποσοστό μειώνεται αισθητά σε περίπτωση χορήγησης του φαρμάκου μέσω άλλης οδού (γαστρεντερικής οδού). Η βιοδιαθεσιμότητα είναι πολύ χρήσιμο εργαλείο της φαρμακοκινητικής καθώς λαμβάνοντας την υπόψη ανάλογα με την οδό χορήγησης του φαρμάκου υπολογίζεται η απαιτούμενη δόση αυτού.

6.2 Οι πιο σημαντικές χημικές ενώσεις που βρέθηκαν στην περιοχή Love Canal.

Πίνακας Ι: Χημικές ενώσεις που βρέθηκαν στην περιοχή Love Canal

Ένωση	Οξείες επιδράσεις	Χρόνια αποτελέσματα
Βενζόλιο	Νάρκωση Ερεθισμός του δέρματος	Οξεία λευχαιμία Αναιμία Χρόνια λεμφική λευχαιμία
Τολουόλιο	Νάρκωση	Αναιμία Λευκοπενία
Βενζοϊκό οξύ	Ερεθισμός του δέρματος	
Τριχλωροαιθυλένιο	Κατάθλιψη Ερεθισμός του δέρματος Καταστροφή συνωτίου	Παράληση των δακτύλων Αναπνευστική Καρδιακή ανακοπή Οπτικά προβλήματα Κώφωση
Δίβρωμοαιθάνιο	Ερεθισμός του δέρματος	
Βενζαλδεύδες	Αλλεργία	
Χλωρομεθάνιο	Αναισθησία	Αναπνευστική δυσφορία

		Θάνατος
Τετραχλωράνθρακας	Νάρκωση Ηπατίτιδα Νεφρική ανεπάρκεια	Όγκος στο συκώτι
Χλωροφόρμιο	Νάρκωση Ερεθισμός του δέρματος Αναπνευστικά προβλήματα	

6.3 Βιοσυσώρευση (bioaccumulation), Βιομεγένθυση

Ο όρος Βιοσυσώρευση αναφέρεται στη δέσμευση και συσώρευση χημικών ουσιών (π.χ. μεθυλουδράργυρος) σε έναν οργανισμό ή ειδικότερα σε ένα μέρος ενός οργανισμού. Οι ουσίες εισέρχονται στον οργανισμό με δερματική απορρόφηση, κατάποση, εισπνοή. Οι ουσίες κατακρατούνται και απομονώνονται στον οργανισμό και εν συνεχεία εμφανίζουν υψηλότερη συγκέντρωση σε αυτόν σε σχέση με το γύρω περιβάλλον. Το ποσοστό βιοσυσώρευσης μιας ουσίας εξαρτάται από την οδό που εισέρχεται στον οργανισμό, την ταχύτητα αποβολής της από τον οργανισμό, την μεταφορά της στον οργανισμό μέσω του μεταβολισμού, το ποσοστό λιπιδίων στον οργανισμό, εάν η ουσία είναι υδρόφοβη καθώς και άλλες βιολογικές και φυσικές παραμέτρους.

Βιομεγένθυση είναι το φαινόμενο κατά το οποίο αυξάνεται η συγκέντρωση μιας ουσίας κατά μήκος της τροφικής αλυσίδας.

6.4 Ουσίες που προκαλούν νευροπάθειες

Πίνακας II: Ουσίες που προκαλούν νευροπάθειες

Αλουμίνιο	Παραφροσύνη, Εγκεφαλοπάθεια
6-Αμινονικοτιναμίδιο	Παράλυση άκρων σε πειραματόζωα λόγω εκφυλισμού του νωτιαίου μυελού και στελέχους του εγκεφάλου
Αρσενικό	Οξεία εγκεφαλοπάθεια, Χρόνια περιφερειακή νευροπάθεια
Αζίδιο	Σπασμοί, αταξία στο πειραματόζωα λόγω καταστροφής των νευρώνων
Βισμούθιο	Συναισθηματικές διαταραχές, εγκεφαλοπάθεια
Μονοξειδίο του άνθρακα	Εγκεφαλοπάθεια, κατατονία
Κυανιούχα	Κώμα, σπασμοί, ακαριαίος θάνατος
Διφαινυλουδαντοΐνη	Βλεφαρόπτωση, αταξία, ζάλη
Μόλυβδος	Εγκεφαλοπάθεια, νευροπάθεια
Μαγγάνιο	Συναισθηματικές διαταραχές, Παρκινσονισμός
Υδράργυρος	Συναισθηματικές διαταραχές, τρέμουλο και αδυναμία
Μεθανόλη	Κεφαλαλγία, κώμα
Μεθυλοϋδράργυρος	Αταξία, παραισθήσεις
1-μεθυλο-4-φαινυλο,1,2,3-6-τετρα-υδρο-πυριδίνη (MPTP)	Παρκινσονισμός

Στρεπτομυκίνη	Δυσκολίες ακοής λόγω εκφύλισης του εσωτερικού ωτός
Θάλιο	Συναισθηματικές διαταραχές, αταξία

6.5 Χημικές ουσίες και Ρυπαντές του Περιβάλλοντος που προκαλούν Νεφροτοξικότητα

Πίνακας ΙΙΙ : Ουσίες που προκαλούν Νεφροτοξικότητα

Μυκοτοξίνες
Αφλατοξίνη
Κιτρινίνη
Μανοκροταλίνη
Αλκαλοειδή της πυρολιζιδίνης
Ρουβρατοξίνη Β
Αλογονωμένοι Αλειφατικοί Υδρογονάνθρακες
Βρωμοβενζόλιο
Βρωμοδιχλωρομεθάνιο
Τετραχλωράνθρακας
Χλωροφόρμιο
Διβρωμοχλωροπροπάνιο
1,2-Διβρωμοαιθάνιο

1,2-Διχλωροαιθάνιο
Εξαχλωροβουταδιένιο
Πενταχλωροαιθάνιο
Τριχλωροαιθυλένιο
Τετραχλωροαιθυλένιο
Τετραφθοροαιθυλένιο
Διάφορες Χημικές Ουσίες
Τετρααιθυλιούχος μόλυβδος
Βενζιδίνη
d-Σερίνη
d-Ανσίνη
Μαλεϊκό οξύ
Βρωμοαιθαναμίνη
Φαινυλοανθρανιλικό οξύ
Πουρομυκίνη
1,4-Διχλοροβενζόλιο
P-Αμινοφαινόλη
Μέταλλα
Κάδμιο
Βισμούθιο
Γάλλιο
Μόλυβδος
Υδράργυρος
Νικέλιο

Χρώμιο
Μαγνήσιο
Μεθυλοϋδράργυρος
Ζιζανιοκτόνα
Παρακουάτ
Αμίδια του ηλεκτρικού οξέος
2,4,5-Τριχλωρο-φαινοξυ-οξεϊκό
Οργανοφωσφορικά εντομοκτόνα
Οργανικοί Διαλύτες
Αιθυλενογλυκόλη
Διαιθυλενογλυκόλη
Τολουόλιο

6.6 Ουσίες που προκαλούν Ηπατοτοξικότητα

Πίνακας IV: Ουσίες που προκαλούν Ηπατοτοξικότητα

Τετραχλωράνθρακας Αιθανόλη	Απότομη συσσώρευση λίπους
Ακεταμινοφαίνη Διμεθυλοφορμαμίδιο Σίδηρος Χαλκός	Θάνατος υπατοκυττάρων
Αρσενικούχα Αιθανόλη Αλκαλοειδή της πυρρολιδίνης Βιταμίνη Α	Κίρρωση του ήπατος
Δικαρβαζίνη Αρσενικούχα Αλκαλοειδή της πυρρολιδιζίνης	Αγγειακές διαταραχές
Τετραχλωροαιθάνιο Νιτροζαμίνες	
Αλφατοξίνη Βινυλοχλωρίδιο	Καρκίνο του ήπατος

6.7 Ουσίες που προκαλούν τοξικότητα επί του αναπνευστικού

Πίνακας V: Ουσίες που προκαλούν τοξικότητα επί του αναπνευστικού

Τοξική ουσία	Πηγές	Οξείες επιδράσεις	Χρόνιες επιδράσεις
Άζωτο Ήλιο Υδρογόνο		Ερεθισμός, δύσπνοια	
Μονοξείδιο του άνθρακα		Εμετός, καρδιακοί παλμοί, αναπνευστική δυσκολία. Ταχυπαλμία, διακοπτόμενοι παλμοί. Κώμα, σπασμοί, καταπιεσμένη καρδιακή λειτουργία, πιθανός θάνατος	
Αλουμίνιο	Εργοστάσια αλουμίνιας, κεραμικών και πυροτεχνημάτων	Βήχας, δύσπνοια	Καρκίνος
Αμμωνία	Εργοστάσια παραγωγής αμμωνίας	Πνευμονικό οίδημα, ερεθισμός αεροφόρων αγωγών	Καρκίνος, βρογχίτιδα
Αρσενικό	Εργοστάσια παραγωγής εντομοκτόνων	Βρογχίτιδα	Καρκίνος, βρογχίτιδα
Βηρύλλιο	Ορυχεία,	Πνευμονία,	Πνευμονική

	Εργοστάσια	πνευμονικό οίδημα	ίνωση, δύσπνοια, καρκίνος
Οξείδιο του Καδμίου	Εργοστάσια, Βυρσοδεψία	Βήχας, πνευμονία	Πνευμονικό εμφύσημα
Ενώσεις Τιτανίου	Εργοστάσια, Ορυχεία	Ερεθισμός, υπερπλασία	Πνευμονική ίνωση
Χλώριο	Χημική Βιομηχανία πλαστικών, χάρτου, εντομοκτόνων	Βήχας, αιμόπτυση, δύσπνοια	
Χρώμιο	Βιομηχανία χρωμάτων, ορυχεία	Βρογχίτιδα	Καρκίνος, πνευμονική ίνωση
Υδροφθόριο	Χημική Βιομηχανία	Ερεθισμός, πνευμονικό οίδημα, αιμόπτυση	
Οξείδια σιδήρου	Μεταλλουργική Βιομηχανία	Βήχας	Χρόνια βρογχίτιδα, πνευμονική ίνωση
Ισοκυανιούχα	Χημική Βιομηχανία	Ερεθισμός αεροφόρων αγωγών, δύσπνοια	Άσθμα, δυσχέρεια αναπνευστικής λειτουργίας
Μαγγάνιο	Χημική Βιομηχανία	Οξεία πνευμονία	Χρόνια πνευμονία
Νικέλιο	Ορυχεία	Πνευμονικό οίδημα	Καρκίνος
Οξείδια Αζώτου	Χημική Βιομηχανία	Πνευμονικό οίδημα	Βρογχίτιδα

Οζον	Ατμοσφαιρικοί ρύποι	Πνευμονικό οίδημα	Πνευμονική ίνωση
Φωσγένιο	Χημική Βιομηχανία πλαστικών, εντομοκτόνων	Πνευμονικό οίδημα	Βρογχίτιδα, πνευμονική ίνωση
Οξείδια του Θείου	Χημική Βιομηχανία	Βρογχοσπασμός	Χρόνια βρογχίτιδα, πνευμονική ίνωση
Βανάδιο	Χαλυβουργία	Ερεθισμός αεροφόρων αγωγών	Χρόνια βρογχίτιδα

6.8 Καρδιοτοξικές ουσίες βιομηχανικού ενδιαφέροντος.

Πίνακας VI: Καρδιοτοξικές ουσίες βιομηχανικού ενδιαφέροντος

Ουσία	Καρδιοτοξικές εκδηλώσεις
Διαλύτες	
Τολουόλιο	Αρρυθμίες
Αλογονωμένοι Υδρογονάνθρακες	Αρρυθμίες
Βαρέα μέταλλα	
Αρσενικό	Αρτηριοσκλήρυνση Εκφυλισμός αγγείων
Υδράργυρος	Εκφυλισμός αορτής

6.9 Αγγειοτοξικές ουσίες βιομηχανικού ενδιαφέροντος

Πίνακας VII: Αγγειοτοξικές ουσίες βιομηχανικού ενδιαφέροντος

Αρσενικό	Αρτηριοσκλήρυνση
Βηρύλιο	Αιμορραγία
Κάδμιο	Ενδοθηλιακή διάβρωση
Χρώμιο	Αρτηριοσκλήρυνση (χρόνια) Υπόταση
Γερμάνιο	Οίδημα πνευμόνων
Ίνδιο	Θρόμβωση
Μόλυβδος	Αρτηριοσκλήρυνση
Υδραργυρος	Αγγειοσύσπαση στους νεφρώνες
Σελήνιο	Αρτηριοσκληρωτικές πλάκες
Θάλιο	Διαταραχές αγγείων
Αλλυλαμίνη	Διαταραχές αγγείων
β-Αμινοπροπιονιτρίλιο	Ανεύρισμα
Βουταδιένιο	Καρκίνος
Καρβαμυλουδραζίνη	Καρκίνος
Διθειάνθρακας	Αρτηριοσκλήρυνση
Διμεθυλονιτροζαμίνη	Απόφραξη φλεβών
Δινιτροτολουόλιο	Αρτηριοσκλήρυνση
Πολυκυκλικοί	Αρτηριοσκλήρυνση,

αρωματικοί υδρογονάνθρακες	καρκίνος.
Οργανοφωσφορικοί εστέρες	Αρτηριοσκλήρυνση
Μονοξείδιο του άνθρακα	Αρτηριοσκλήρυνση
Μονοξείδιο του αχώτου	Πνευμονικό οίδημα

6.10 Ευτροφισμός

Ευτροφισμός είναι η κατάσταση που δημιουργείται σε κλειστές λίμνες ή λιμνοθάλασσες από τη μεγάλη συγκέντρωση θρεπτικών υλικών (άνθρακας, υδρογόνο, οξυγόνο, άζωτο, φωσφόρος, θείο, κάλιο, μαγνήσιο, ασβέστιο κ.λ.π) με αποτέλεσμα την υπερανάπτυξη φυκιών και αυτότροφων οργανισμών, δηλαδή οργανισμών που μετά το θάνατό τους εναποθέτουν προϊόντα τα οποία αποτελούν πηγή τροφής των νέων οργανισμών που γεννιούνται. Οι νεκρές οργανικές ύλες, δεσμεύουν το οξυγόνο κατά τη βιοχημική τους αποικοδόμηση με δυσμενείς συνέπειες για τα ψάρια και το περιβάλλον.

Οι επιπτώσεις του ευτροφισμού είναι ιδιαίτερα καταστροφικές και συνοψίζονται σε τρία βασικά σημεία. Η υπερπαραγωγή ορισμένων φυκιών, τα οποία επιπλέουν στην επιφάνεια, ελαττώνει στο ελάχιστο την είσοδο του φωτός στο νερό και το οξυγόνο που παράγεται φωτοσυνθετικά, ελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα. Έτσι οι ζωικοί οργανισμοί στερούνται οξυγόνου. Οι φυτικοί οργανισμοί οι οποίοι υπεραναπτύσσονται είναι ακατάλληλη τροφή για τους ζωικούς

οργανισμούς του οικοσυστήματος. Με την έντονη ηλιακή επίδραση τα φύκια υφίστανται απονέκρωση και αποσύνθεση, απελευθερώνοντας τοξικές ουσίες. Η μεγάλη μείωση της συγκέντρωσης του οξυγόνου, η ακαταλληλότητα της τροφής και η τοξικότητα των προϊόντων αποσύνθεσης δημιουργούν συχνά μαζικούς θανάτους ψαριών και άλλων ζώων του οικοσυστήματος.

7 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Clark, J. C. and Macquarrie D: *Handbook of Green Chemistry and Technology*, Blackwell Science: Oxford, **2002**
2. P.A. Carson and C.J. Munford: *Hazardous Chemicals Handbook*, Butterworth- Heinemann, **2002**
3. Α. Τσιφτσόγλου: *Βασική και Κλινική Τοξικολογία*, Art of Text: Θεσ/νικη **1997**
4. History of Farmacy- The Royal Toxicologist – Mithridates VI (<http://www.pharmacy.wsu.edu/History/history06.html>)
5. http://en.wikipedia.org/wiki/Mithridates_VI_of_Pontus
6. Center for Environmental Health Sciences, Toxic Metals (<http://www.dartmouth.edu/~toxmetal/TXSHas.htm>)
7. <http://www.ert.gr/afieromata/votana/greece.html>
8. <http://www.crystalinks.com/paracelsus.html>
9. <http://www.m-ww.de/persoenlichkeiten/paracelsus.html>
10. <http://www.kirjasto.sci.fi/parace.htm>
11. http://www.epa.gov/gcc/docs/award_entries_and_recipients2000.pdf
12. <http://www.epa.gov/ord/NRMRL/std/cppb/greenchemaltsys.htm>
13. <http://web.mit.edu/chemistry/rld/green.html>
14. University of Leicester, green_chemistry, Supercritical_fluids (http://www.le.ac.uk/chemistry/greenchem/Supercritical_fluids.html)
15. University of Leicester, green_chemistry, Ionic liquids (http://www.le.ac.uk/chemistry/greenchem/ionic_liquids.html)
16. Pacific Northwest National Laboratory, Supercritical Fluid (<http://www.pnl.gov/supercriticalfluid/about.stm>)

17. Pacific Northwest National Laboratory, Supercritical Fluid Research at PNNL (<http://www.pnl.gov/supercriticalfluid/>)
18. New Solvent: Supercritical Fluid (<http://www.kobelco.co.jp/eneka/p14/sfe01.htm#gaiyou>)
19. Applied Chemical Technologies (C-ACT) (<http://scrub.lanl.gov/>)
20. Applied Chemical Technologies (C-ACT), Solvent Replacement (<http://scrub.lanl.gov/2002/scf/capability/solvent.htm>)
21. Applied Chemical Technologies (C-ACT), Materials Modification (<http://scrub.lanl.gov/2002/scf/capability/modification.htm>)
22. Applied Chemical Technologies (C-ACT), Supercritical Fluid Capabilities: Applications for Supercritical Fluids (<http://scrub.lanl.gov/2002/scf/capability/index.htm>)
23. Supercritical Carbon-dioxide Cleaning, Technology Review (<http://www.pprc.org/pubs/techreviews/co2/co2intro.html>)
24. Technical Issues and CO₂-based Cleaning Systems (<http://www.pprc.org/pubs/techreviews/co2/co2tech.html>)
25. SCCO₂ Cleaning Economics (<http://www.pprc.org/pubs/techreviews/co2/co2econ.html>)
26. A Green Chemistry Module (<http://academic.scranton.edu/faculty/CANNM1/generalchemistry/generalnotestoinstructors.html>)
27. Sources of Indoor Air Pollution - Organic Gases (Volatile Organic Compounds - VOCs), (<http://www.epa.gov/iaq/voc.html>)
28. Room temperature ionic liquids as alternatives to organic solvents in liquid/liquid extraction (<http://bama.ua.edu/~rdrogers/webdocs/RTIL/index.htm>)
29. Why Consider Ionic Liquids? (<http://bama.ua.edu/~rdrogers/webdocs/RTIL/sld002.htm>)

30. Bhopal Disaster
(http://www.everything2.com/index.pl?node_id=999530)
31. Wikipedia, Bioavailability
(<http://en.wikipedia.org/wiki/Bioavailability>)
32. Environmental Protection Agency,
(<http://www.epa.gov/waterscience/biocriteria/glossary.html>)
33. Medsearch
(http://www.gulflink.osd.mil/medsearch/glossary/glossary_b.shtml)
34. Bioavailability (<http://www.nektar.com/content/glossary>)
35. Toxic Substances Hydrology Program, Bioaccumulation
(<http://toxics.usgs.gov/definitions/bioaccumulation.html>)
36. Electronic Journal of Biotechnology ISSN: 0717-3458 , Vol. 7 No. 2, Issue of August 15, 2004
37. http://www.chemsoc.org/exemplarchem/entries/2004/bristol_vickery/green_solvents.htm
38. <http://clean.rti.org/alt.cfm?id=yl&cat=ov>
39. © 2004 by Pontificia Universidad Católica de Valparaiso -- Chile
Received May 9, 2003 / Accepted June 10, 2004
40. Bioaccumulation (<http://biology.usgs.gov/s+t/noframe/z999.htm>)
41. Wikipedia, Bioaccumulation
(<http://en.wikipedia.org/wiki/Bioaccumulation>)
42. <http://ipmworld.umn.edu/chapters/hutchins2.htm>
43. http://www.ch.ic.ac.uk/rzepa/mim/environmental/html/245t_text.htm
44. <http://www.cals.ncsu.edu/>
45. http://www.mundosano.org/biblioteca_virtual/informacion%20general/insecticidas/introduccion/main.html
46. <http://www.riskman.unsw.edu.au/ohs/dgoods.shtml>
47. <http://www.local1259iaff.org/disaster.html>

48. <http://en.wikipedia.org/wiki/Thalidomide>
49. <http://environmentalchemistry.com/>
50. [www.epa.gov/greenchemistry/
docs/award_recipients_1996_2004.pdf](http://www.epa.gov/greenchemistry/docs/award_recipients_1996_2004.pdf)
51. <http://europe.eu.int/comm/environment/water/phosphates.html>
52. <http://europe.eu.int/comm/environment/water/phosphates.html>
53. [http://ublib.buffalo.edu/libraries/projects/lovecanal/background_love
canal.html](http://ublib.buffalo.edu/libraries/projects/lovecanal/background_lovecanal.html)
54. <http://www.health.state.ny.us/nysdoh/lcanal/lcreport.htm>
55. <http://www.angelfire.com/anime5/ans123/HgInFish.htm>
56. <http://www.getipm.com/articles/seveso-italy.htm#top>
57. [http://www.planetecologie.org/ENCYCLOPEDIE/RubriqueMois/Ch
loreEnvt/DioxinesetFuranes.htm#haut](http://www.planetecologie.org/ENCYCLOPEDIE/RubriqueMois/Ch
loreEnvt/DioxinesetFuranes.htm#haut)
58. <http://www.bhopal.org/whathappened.html>
59. www.iupac.org/publications/pac/2001/pdf/7308x1237.pdf
60. www.asa-europe.org/pdf/solvents.pdf - 19
61. www.omnitechintl.com/pdf/Solvents%20-%20T.pdf