

4. ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ

4.1 Εισαγωγή

Η ταξινόμηση ενός αποβλήτου ως επικινδύνου γίνεται με βάση την νομοθεσία, όπως εξηγήθηκε στο Κεφάλαιο 2. Εκτός από αυτήν την ταξινόμηση, είναι συχνά ιδιαίτερα χρήσιμο να γνωρίζουμε και τις χημικές ουσίες, οι οποίες υπάρχουν στο απόβλητο και το καθιστούν επικίνδυνο. Η πληροφορία αυτή είναι απαραίτητη για την αξιολόγηση της κινήσεως και βιολογικής και φυσικοχημικής συμπεριφοράς των ενώσεων αυτών στο περιβάλλον, αλλά και σε συστήματα επεξεργασίας ή διαθέσεως. Για παράδειγμα, ο μελετητής δύναται να εξάγει συμπεράσματα για την επικινδυνότητα, τον ρυθμό αποδομήσεως, την ταχύτητα κινήσεως στο έδαφος αλλά και τον ρυθμό εκπομπής μίας ουσίας στην ατμόσφαιρα. Επιπλέον, είναι δυνατόν να προταθούν μέθοδοι επεξεργασίας και να αποφευχθούν ανεπιθύμητες συνέπειες, όπως παραγωγή HCN από προσθήκη οξέος σε απόβλητα περιέχοντα κυανιούχα ανιόντα (CN⁻).

Στο κεφάλαιο αυτό θα παρουσιασθούν κατηγορίες επικινδύνων χημικών ουσιών, καθώς και παραδείγματα ουσιών που ανήκουν στις κατηγορίες αυτές. Παραδείγματα τέτοιων κατηγοριών αποτελούν το πετρέλαιο, οι οργανικοί διαλύτες, τα φυτοφάρμακα, τα εκρηκτικά και τα ραδιενεργά υλικά. Βεβαίως, οι χημικές ουσίες που ανήκουν στις εν λόγω κατηγορίες αποτελούν χρήσιμα βιομηχανικά προϊόντα και καθίστανται επικίνδυνα απόβλητα, μόνον όταν ο κάτοχός τους τις απορρίπτει ή προτίθεται ή υποχρεούται να τις απορρίψει.

4.2 Πετρέλαιο

Τα παραγόμενα απόβλητα από την διύλιση πετρελαίου κατατάσσονται στο κεφάλαιο 05 του Ευρωπαϊκού Καταλόγου Αποβλήτων και πολλά εξ αυτών είναι επικίνδυνα. Στο υποκεφάλαιο 13 07 κατατάσσονται τα απόβλητα υγρών καυσίμων. Τα περιβαλλοντικά προβλήματα, τα οποία σχετίζονται με τη χρήση πετρελαίου, είναι ποικίλα. Ένα από αυτά είναι η *διαρροή υπογείων δεξαμενών (underground storage tanks-USTs)*. Οι δεξαμενές αυτές, που αποθηκεύουν διάφορα προϊόντα πετρελαίου τοποθετούνται στο υπέδαφος προς αποφυγήν πυρκαγιάς. Ένας μεγάλος αριθμός τέτοιων δεξαμενών υπάρχει στα βενζινάδικα για την υπόγεια αποθήκευση βενζίνης. Υπόγειες ή επίγειες δεξαμενές καυσίμων υπάρχουν επίσης σε αεροδρόμια, στρατιωτικές εγκαταστάσεις και διυλιστήρια. Πολλές τέτοιες δεξαμενές έχουν υποστεί διάβρωση, με αποτέλεσμα τη διαρροή σημαντικών ποσοτήτων πετρελαίου στο περιβάλλον, κυρίως στο υπόγειο περιβάλλον. Άλλοι τρόποι διαφυγής πετρελαίου προς το περιβάλλον, είναι

τα ατυχήματα κατά την μεταφορά και οι διαρροές σε αγωγούς μεταφοράς πετρελαίου.

Για να αξιολογήσουμε τις επιπτώσεις από την διαρροή πετρελαίου στο περιβάλλον, πρέπει να γνωρίζουμε τι είναι πετρέλαιο και ποιες χημικές ουσίες υπάρχουν στα διάφορα κλάσματα του πετρελαίου. Το πετρέλαιο είναι ένα πολύπλοκο μίγμα υδρογονανθράκων, καθώς και άλλων οργανικών ουσιών, που σχηματίστηκαν από οργανικά υλικά, τα οποία εναποτέθηκαν στη γη σε γεωλογικό χρόνο, μέσω πολύπλοκων χημικών και βιοχημικών αντιδράσεων.

Με βάση την χημική ανάλυση, το πετρέλαιο αποτελείται κυρίως από αρωματικούς και αλειφατικούς υδρογονάνθρακες και μικρές ποσότητες οργανικών ενώσεων αζώτου, θείου και οξυγόνου. Τόσο στο αργό πετρέλαιο, όσο και στα διάφορα κλάσματα, η σύνθεση εξαρτάται από την προέλευση του αργού και τις συνθήκες διυλίσεως.

Θεωρητικά, η βενζίνη δύναται να περιέχει περισσότερα από 1500 συστατικά. Η χημική ανάλυση συνήθως οδηγεί στον προσδιορισμό 150 – 180 συστατικών (Maynard and Sanders, 1969). Σε αυτά περιέχονται κανονικά και διακλαδισμένα αλκάνια, κυκλοαλκάνια και κυκλοαλκένια. Υπάρχουν επίσης μικρές ποσότητες αλκενίων, κυρίως αιθυλενίου και προπυλενίου. Τέλος, μία ακόμη ομάδα ενώσεων, η οποία υπάρχει σε όλες τις βενζίνες, είναι οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες βενζόλιο, τολουόλιο, αιθυλοβενζόλιο και ξυλόλια, γνωστοί με το ακρωνύμιο *BTEX* (*benzene, toluene, ethylbenzen, xylenes*). Σύμφωνα με τον Πίνακα 4-1, το βενζόλιο είναι γνωστό καρκινογόνο, ενώ τα υπόλοιπα είναι νευροτοξικά. Επειδή οι ενώσεις αυτές είναι οι πλέον υδατοδιαλυτές, εγκυμονούν ακόμη μεγαλύτερο κίνδυνο, σε σύγκριση με άλλες ουσίες, π.χ. τα αλκάνια, τα οποία έχουν μικρή διαλυτότητα και μικρότερη τοξικότητα.

Πίνακας 4-1. Συγκέντρωση βενζολίου, τολουολίου, αιθυλοβενζολίου και ξυλολίων στην βενζίνη (Πηγή: Watts, 1997)

Συστατικό	% κατά βάρος	Βιολογική δράση
Βενζόλιο	0,12 – 3,50	Λευχαιμία
Τολουόλιο	2,73 – 21,80	Νευροτοξικότητα
Αιθυλοβενζόλιο	0,36 – 2,86	Νευροτοξικότητα
ο-Ξυλόλιο	0,68 – 2,86	Νευροτοξικότητα
μ-Ξυλόλιο	1,77 – 3,87	Νευροτοξικότητα
π-Ξυλόλιο	0,77 – 1,58	Νευροτοξικότητα
Σύνολον	6,43 – 36,47	

Η Παγκόσμια Οργάνωση Υγείας συνιστά συγκέντρωση Pb < 150 mg/L βενζίνης, όμως σε κάποιες χώρες, η συγκέντρωση μολύβδου ήταν πολύ υψηλότερη. Για παράδειγμα, οι Parekh et al. (2002) ανέφεραν συγκέντρωση μολύβδου στο Πακιστάν 1,5 – 2 g/L βενζίνης. Οι Lanphear et al. (2000) ανέφεραν ότι ο μολύβδος μπορεί να βλάψει τον εγκέφαλο ενός βρέφους σε συγκέντρωση μόλις 5 µg/dL. Ο μολύβδος προστίθεται στην βενζίνη, με στόχο την αύξηση του αριθμού των οκτανίων και ως αντικροτικό, για την ελάττωση του «κτυπήματος» των κινητήρων. Μία νέα κατηγορία προσθέτων της βενζίνης είναι οργανικές ενώσεις οι οποίες περιέχουν οξυγόνο, όπως ο *μεθυλο-tert-βουτυλαιθέρας* (*methyl tert-butyl ether – MTBE*) (Kehoe, 1969 και Yeh and Novak, 1995), με χημικό τύπο $(\text{CH}_3)_3\text{COCH}_3$. Τόσο ο μολύβδος όσο και ο συγκεκριμένος αιθέρας είναι τοξικές ουσίες και έχουν μετρηθεί σε σημαντικές συγκεντρώσεις σε εδάφη και υπόγεια ύδατα.

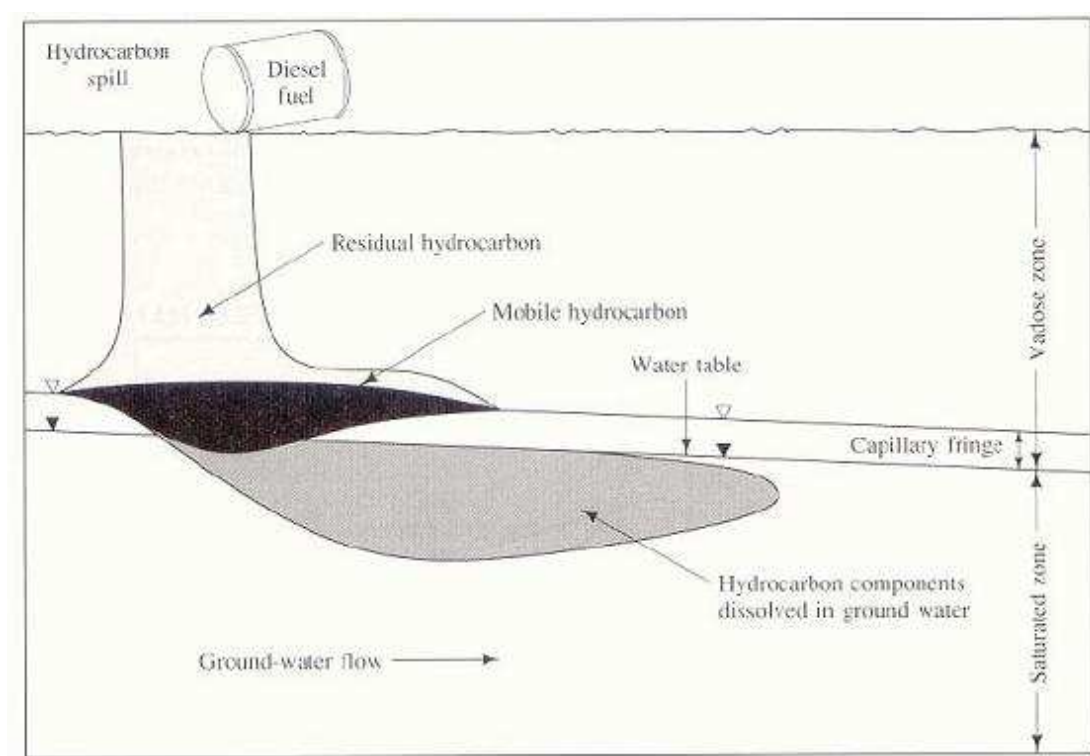
4.3 Κίνηση ελαφρών υδρόφοβων οργανικών υγρών στο υπόγειο περιβάλλον

Το πετρέλαιο και πολλά οργανικά υγρά, όπως οι μη αλογονωμένοι διαλύτες, ανήκουν στην κατηγορία των *ελαφρών υδρόφοβων οργανικών υγρών*. Τα ελαφρά υδρόφοβα οργανικά υγρά (*Light Non-Aqueous Phase Liquids – LNAPLs*) έχουν πυκνότητα μικρότερη του ύδατος. Όταν υπάρχει μία διαρροή τέτοιου υγρού στην επιφάνεια του εδάφους, το υγρό κινείται κατακόρυφα στην ακόρεστη ζώνη, υπό την επιρροή της βαρύτητας και των τριχοειδών δυνάμεων. Εκτός εάν η ακόρεστη ζώνη είναι εξαιρετικά ξηρή, θα διαβρέχεται από νερό και το LNAPL θα είναι το μη διαβρέχον υγρό.

Εάν υπάρχει επαρκής ποσότητα LNAPL, ώστε να υπερβαίνει τον υπολειμματικό κορεσμό, το υγρό θα κινηθεί κατακόρυφα και θα φθάσει στο επάνω μέρος του θύσανου. Όμως, σημαντική ποσότητα του υγρού θα παραμείνει πίσω παγιδευμένη στο ακόρεστο πορώδες μέσον, υπό μορφήν *γαγγλίων*. Συνεχίζοντας την κίνηση προς τα κάτω, το LNAPL θα εκτοπίσει νερό από τον τριχοειδή θύσανο και θα αρχίσει να συσσωρεύεται. Αρχικά, το LNAPL θα είναι σε αρνητική πίεση, αλλά με τη συσσώρευση ο βαθμός κορεσμού θα προσεγγίσει σε περιοχές το 100% και θα αποκτήσει θετική πίεση. Τελικά, ο τριχοειδής θύσανος θα εξαφανισθεί και θα σχηματισθεί ελεύθερη φάση LNAPL, η οποία θα κάθεται («επιπλέει») στον υδροφόρο ορίζοντα. Εάν το πάχος της ελευθέρως φάσεως LNAPL είναι μεγάλο, το βάρος της θα προκαλέσει και ταπείνωση του υδροφόρου ορίζοντα.

Η ελεύθερη φάση LNAPL δύναται να κινείται στην ακόρεστη ζώνη, ακολουθώντας την κλίση του υδροφόρου ορίζοντα. Στην διεπιφάνεια υπογείου ύδατος και LNAPL θα υπάρχει μεταφορά μάζας των πλέον

ευδιάλυτων συστατικών του LNAPL στο νερό, τα οποία θα σχηματίσουν το πλούμιο των διαλυμένων συστατικών (Σχήμα 4-1). Η κίνηση του πλουμίου στον υδροφορέα θα επηρεάζεται από τις διεργασίες συναγωγής, διασποράς, ροφήσεως και αβιοτικών και βιολογικών αντιδράσεων. Επί πλέον, μέρος του οργανικού υγρού στην ακόρεστη ζώνη θα εξατμισθεί, δημιουργώντας σημαντικές ποσότητες ατμών του υγρού, που θα καταλάβουν μέρος των πόρων της ακόρεστης ζώνης.



Σχήμα 4-1. Διαρροή LNAPL στο υπέδαφος (Πηγή: Fetter, 1993)

4.4 Μη αλογονωμένοι διαλύτες

Οι συνηθέστεροι μη αλογονωμένοι διαλύτες είναι διάφορα κλάσματα πετρελαίου, αλκοόλες, κετόνες, εστέρες, αιθέρες και αλειφατικοί και αρωματικοί υδρογονάνθρακες. Οι διαλύτες αυτοί χρησιμοποιούνται στον καθαρισμό μετάλλων, την απομάκρυνση χρωμάτων και ως φέρον μέσον για χρώματα και μελάνη. Καθώς ο διαλύτης εξατμίζεται, στεγνώνει το χρώμα και παραμένει στην επιφάνεια που πρόκειται να καλύψει. Στις περισσότερες χώρες και πριν την εφαρμογή της νομοθεσίας για τα επικίνδυνα απόβλητα, η διάθεση των μη αλογονωμένων διαλυτών γινόταν ανεξέλεγκτα στο έδαφος ή στην αποχέτευση. Βεβαίως, σήμερα οι διαλύτες αυτοί αποστάζονται και επαναχρησιμοποιούνται, αναμιγνύονται με υγρά καύσιμα ή καίγονται σε συστήματα καύσεως επικινδύνων αποβλήτων.

Διάφορα κλάσματα του πετρελαίου έχουν χρησιμοποιηθεί ως διαλύτες σε διάφορες εφαρμογές, όπως βιομηχανίες χρωμάτων ή στεγνό καθαρισμό υφασμάτων. Όσον αφορά στην τελευταία εφαρμογή, αναμένεται αύξηση της χρήσεως τέτοιων διαλυτών, λόγω της δυσκολίας τελικής διαθέσεως χλωριωμένων διαλυτών, η χρήση των οποίων θα περιορισθεί.

Μεμονωμένοι αλειφατικοί και αρωματικοί υδρογονάνθρακες έχουν χρησιμοποιηθεί σε ποικίλες βιομηχανικές εφαρμογές. Για παράδειγμα, 10% του τολουολίου χρησιμοποιείται στις Η.Π.Α. ως διαλύτης και για συνθετικούς σκοπούς και το υπόλοιπο 90% ως συστατικό της βενζίνης. Τα ξυλόλια και το αιθυλοβενζόλιο χρησιμοποιούνται ως διαλύτες καθαρισμού και ως πρώτη ύλη για τη σύνθεση πολυμερών. Από τους αλειφατικούς υδρογονάνθρακες χρησιμοποιούνται ως διαλύτες ενώσεις με 5 – 12 άτομα άνθρακος. Ο Πίνακας 4-2 περιέχει κατηγορίες μη αλογονωμένων οργανικών ενώσεων, οι οποίες χρησιμοποιούνται ως διαλύτες (Watts, 1997).

4.5 Αλογονωμένοι διαλύτες

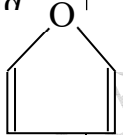
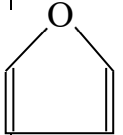
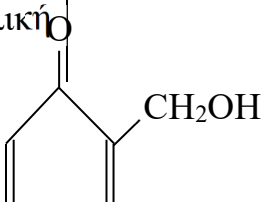
Η αλογόνωση των υδρογονανθράκων παράγει ενώσεις λιγότερο εύφλεκτες, με μεγαλύτερη πυκνότητα, μικρότερο ιξώδες και βελτιωμένες ιδιότητες διαλύτη, σε σύγκριση με τους μη αλογονωμένους υδρογονάνθρακες. Σύμφωνα με τη νομοθεσία, απόβλητα περιέχοντα αλογονωμένους διαλύτες αποτελούν μία πολύ σημαντική κατηγορία επικινδύνων αποβλήτων.

Οι συχνότερα χρησιμοποιούμενοι αλογονωμένοι διαλύτες είναι παράγωγα αλειφατικών υδρογονανθράκων μικρού μοριακού βάρους, όπως μεθανίου, αιθανίου και αιθενίου. Μερικά από τα παράγωγα μεθανίου είναι τα εξής:

CH_2Cl_2	διχλωρομεθάνιο ή μεθυλενοχλωρίδιο
CHCl_3	τριχλωρομεθάνιο ή χλωροφόρμιο
CCl_4	τετραχλωρομεθάνιο ή τετραχλωράνθρακας

Μία σημαντική εφαρμογή του διχλωρομεθανίου είναι η απομάκρυνση χρώματος από επιφάνειες. Για την εφαρμογή αυτή συνήθως αναμιγνύεται με αλκοόλες, αμίνες και αιθέρες. Άλλες εφαρμογές του διχλωρομεθανίου περιλαμβάνουν εκχύλιση της καφεΐνης από τον καφέ, καθαρισμός μετάλλων και παραγωγή και ανάλυση φυτοφαρμάκων. Το χλωροφόρμιο έχει χρησιμοποιηθεί για στεγνό καθαρισμό ενδυμάτων, καθαρισμό μετάλλων και μηχανών και στη συνθετική χημική βιομηχανία. Παρόμοιες χρήσεις έχει και ο τετραχλωράνθρακας.

Πίνακας 4-2. Διάφοροι μη αλογονωμένοι διαλύτες (Πηγή: Watts, 1997)

Χημική κατηγορία	Γενικός τύπος	Τυπικές ενώσεις	Χημική δομή
Διόλες	$\text{HO}-\text{R}-\text{R}'-\text{OH}$	Αιθυλενο- γλυκόλη	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$
		Προπυλενο- γλυκόλη	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$
		1,3-Βουτανε- διόλη	$\begin{array}{c} \text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$
Αιθέρες	$\text{R}-\text{O}-\text{R}'$	Διμεθυλαι- θέρας	$\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$
		Δι-κ-βου- τυλαιθέρας	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3-\text{O}-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$
Αμίνες	$\text{R}-\text{NH}_2$	Ισοπροπυ- λαμίνη	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
		Διμεθυλαμίνη	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{NH} \end{array}$
Αιθέρες της διόλης	$\begin{array}{c} \text{H}(\text{R}''')-\text{O}-\text{R}-\text{R}' \\ -\text{O}-\text{R}'' \end{array}$	Μονομεθυ- λαιθέρας της αιθυλενογλυ- κόλης	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$
Νιτροπαραφίνες	$\text{R}-\text{NO}_2$	Νιτροαιθάνιο	$\text{NO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
Φουράνια 		Φουράνιο 	
		Φουρφοϋρλική αλκοόλη 	
Νιτρίλια	$\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$	Ακετονιτρίλιο	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$

Μερικά από τα παράγωγα αιθανίου και αιθενίου είναι (Watts, 1997):

CH_3CCl_3	1,1,1 – τριχλωροαιθάνιο (TCA)
CCl_2CHCl	τριχλωροαιθένιο ή τριχλωροαιθυλένιο (TCE)
CCl_2CCl_2	τετραχλωροαιθένιο (PCE)

Το τριχλωροαιθάνιο είναι εξαιρετικό διαλυτικό για λίπη, έλαια, πίσσα και έχει, συγκριτικά με άλλους χλωριωμένους διαλύτες, χαμηλή τοξικότητα. Έχει χρησιμοποιηθεί για καθαρισμό ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών εξαρτημάτων, μηχανών, μετάλλων και πλαστικών αντικειμένων, τόσο εν θερμώ όσο και εν ψυχρώ.

Το τριχλωροαιθένιο είναι ένας εξαιρετικός διαλύτης, ο οποίος ευρίσκει την μεγαλύτερη εφαρμογή στον καθαρισμό μετάλλων με την μέθοδο του ατμού. Το μέταλλο δεν εμβαπτίζεται στον υγρό διαλύτη, αλλά αιωρείται σε ατμούς του διαλύτη, οι οποίοι παράγονται και υγροποιούνται συνεχώς, ώστε να υπάρχει πάντοτε καθαρός διαλύτης σε επαφή με το μέταλλο.

Το τετραχλωροαιθένιο είναι ένας από τους σταθερότερους χλωριωμένους διαλύτες, λόγω της ολικής χλωρίωσης του μορίου του αιθενίου. Η κύρια εφαρμογή του είναι στον στεγνό καθαρισμό ενδυμάτων. Χρησιμοποιείται επίσης στον καθαρισμό μετάλλων και στην παραγωγή χλωριωμένων-φθοριωμένων υδρογονανθράκων.

4.6 Φυτοφάρμακα

Ανάλογα με τη χρήση τους, τα φυτοφάρμακα διακρίνονται σε (1) εντομοκτόνα, (2) ζιζανιοκτόνα και (3) μυκητοκτόνα. Τα φυτοφάρμακα παίζουν σημαντικό ρόλο στην αύξηση της αγροτικής παραγωγής και στην καταπολέμηση οργανισμών που προκαλούν ή μεταφέρουν ασθένειες. Όμως, η χρήση-κατάχρησή τους και η τελική τους διάθεση είχαν ως αποτέλεσμα την ανεπιθύμητη εκπομπή σημαντικών ποσοτήτων φυτοφαρμάκων στο περιβάλλον.

Περιοχές με σημαντικά προβλήματα εκπομπών φυτοφαρμάκων ευρίσκονται πλησίον μονάδων παραγωγής και συσκευασίας. Στις περιοχές αυτές, συχνά εφαρμόζονται μέθοδοι εξυγιάνσεως εδαφών και υπογείων υδάτων. Επιπλέον, απόβλητα φυτοφαρμάκων απαντώνται σε χώρους διαθέσεως αστικών στερεών αποβλήτων και σε αγροτικές περιοχές. Κατωτέρω παρουσιάζονται μερικά από τα συχνότερα χρησιμοποιούμενα ή χρησιμοποιηθέντα φυτοφάρμακα (Watts, 1997). Πολλά εξ αυτών έχουν αποσυρθεί από την κυκλοφορία.

4.7 Εντομοκτόνα

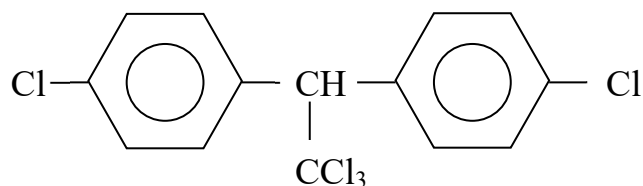
Η «πρώτη γενεά» εντομοκτόνων αναπτύχθηκε τον 19^ο αιώνα και περιελάμβανε ενώσεις του αρσενικού, όπως *αρσενικό μόλυβδο* ($Pb_3(AsO_4)_2$) και *μεθυλεστέρες του αρσενικού οξέος*. Η «δεύτερη γενεά» εντομοκτόνων αναπτύχθηκε τον 20^ο αιώνα και περιελάμβανε συνθετικές οργανικές ενώσεις. Η χρήση τους άρχισε στην δεκαετία του 1940, με την τυχαία ανακάλυψη το 1939, ότι το DDT έχει εντομοκτόνο δράση. Έτσι, η πρώτη κατηγορία ενώσεων που χρησιμοποιήθηκε ήταν οι *οργανοχλωριωμένες οργανικές ενώσεις*. Ακολούθησαν οι *οργανοφωσφορικοί εστέρες*, οι οποίοι παρασκευάστηκαν με τροποποίηση πολεμικών χημικών ουσιών, που παρήχθησαν για πιθανή χρήση κατά τον Β΄ Παγκόσμιο Πόλεμο.

Κατά τα μέσα του 20^{ου} αιώνα αναπτύχθηκαν και δοκιμάστηκαν χιλιάδες συνθετικά εντομοκτόνα. Ίσως τα περισσότερα εξ αυτών σήμερα δεν χρησιμοποιούνται, διότι έχουν απαγορευθεί σε διεθνές επίπεδο. Επιπλέον, η συνεχής χρήση εντομοκτόνων δευτέρας γενεάς είχε ως αποτέλεσμα 400 και περισσότερα είδη εντόμων να καταστούν ανθεκτικά σε μία ή και περισσότερες κατηγορίες εντομοκτόνων. Σήμερα αναπτύσσεται η «τρίτη γενεά» εντομοκτόνων, η οποία περιλαμβάνει φυσικά προϊόντα και φερομόνες.

4.7.1 Οργανοχλωριωμένα εντομοκτόνα

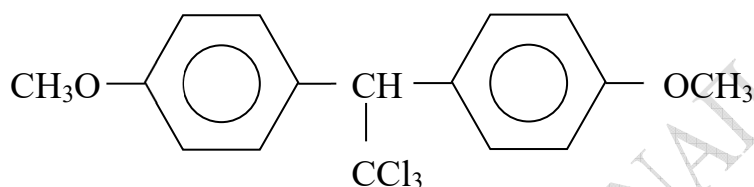
Τα οργανοχλωριωμένα εντομοκτόνα είναι χλωριωμένοι αρωματικοί και αλειφατικοί υδρογονάνθρακες, οι οποίοι ενδέχεται να περιέχουν οξυγόνο ή/και θείο. Οι ενώσεις αυτές είναι εξαιρετικά λιπόφιλες και διαπερνούν εύκολα την κυτταρική μεμβράνη των εντόμων. Εντός των κυττάρων, παρεμποδίζουν το ισοζύγιο νατρίου-καλίου και διακόπτουν τις νευρικές λειτουργίες. Στις ΗΠΑ και άλλες χώρες, η χρήση οργανοχλωριωμένων εντομοκτόνων έχει απαγορευθεί, λόγω της χρόνιας τοξικότητάς τους, της ικανότητας να βιοσυσσωρεύονται και των ανεπιθύμητων περιβαλλοντικών τους επιπτώσεων. Παραδείγματα οργανοχλωριωμένων εντομοκτόνων είναι: *DDT, methoxychlor, lindane, aldrin, dieldrin και endosulfan*.

Ο συντακτικός τύπος του DDT είναι:



π,π'-Διχλωροδιφαινυλοτριχλωροαιθάνιο ή
p,p'-Dichlorodiphenyltrichloroethane ή
 1,1,1-Trichloro-2,2-bis(4-chlorophenyl)ethane

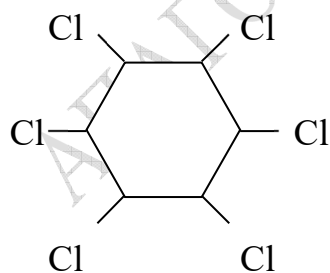
Λόγω των γνωστών περιβαλλοντικών προβλημάτων του DDT, αναπτύχθηκε το methoxychlor, ως περισσότερο βιοαποδομήσιμο του DDT:



1,1,1-Τριχλωρο-2,2-δισ(4-μεθοξυφαινυλο)αιθάνιο ή
 Methoxychlor ή
 1,1,1-Trichloro-2,2-bis(4-methoxyphenyl)ethane

Οι CH₃O- ομάδες στους βενζολικούς δακτυλίους διευκολύνουν την αερόβια βιοαποδόμηση του methoxychlor, σε σχέση με το DDT.

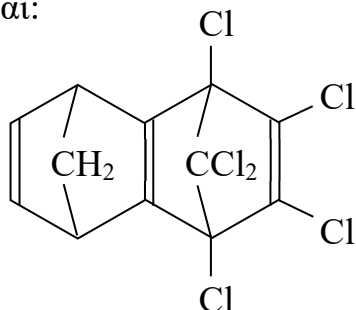
Το lindane είναι το γ-ισομερές του 1,2,3,4,5,6-εξαχλωροκυκλοεξανίου:



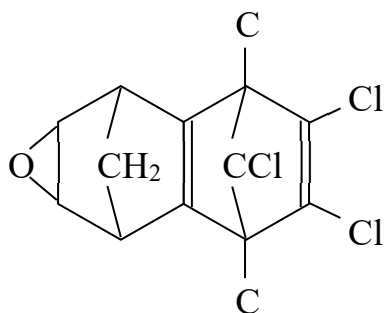
lindane ή
 γ-1,2,3,4,5,6-εξαχλωροκυκλοεξάνιο

Χρησιμοποιήθηκε ως απολυμαντικό εδάφους και για τον έλεγχο της ακρίδας, καθώς και εντόμων που ενδημούν στο βαμβάκι. Αν και η σύνθεσή του έγινε το 1825, χρησιμοποιήθηκε ως εντομοκτόνο το 1942.

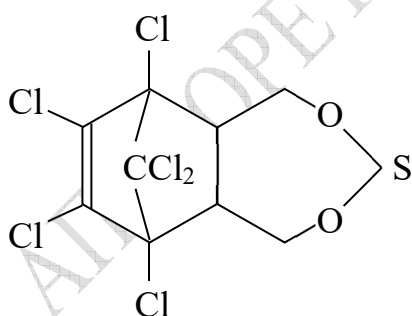
Οι συντακτικοί τύποι των εντομοκτόνων aldrin, dieldrin και endosulfan είναι:



Aldrin ή (1R, 4S, 5S, 8R)-1,2,3,4,10,10-εξαχλωρο-1,4,4a,5,8,8a-εξαϋδρο-1,4:5,8-διμεθανοναφθαλίνιο



Dieldrin ή (1,2,3,4,10,10-εξαχλωρο-1R,4S,4aS,5R,6R,7S,8S,8aR-οκταϋδρο-6,7-εποξυ-1,4:5,8-διμεθανοναφθαλίνιο)



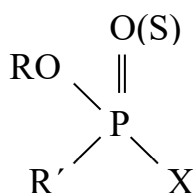
Endosulfan

Το *toxaphene* δεν είναι μία μόνον ένωση, αλλά ομάδα ισομερών με εμπειρικό τύπο $C_{10}H_{10}Cl_8$. Παρασκευάζεται με χλωρίωση του μονοτερπενίου καμφενίου, που παράγει μίγμα 175 ισομερών, τα οποία περιέχουν 67-69% χλώριο.

4.7.2 Οργανοφωσφορικοί εστέρες

Οι ενώσεις αυτές είναι ευρέου φάσματος μη επιλεκτικά εντομοκτόνα, τα οποία παρεμποδίζουν την λειτουργία της *ακετυλοχολινεστεράσης*, ενός ενζύμου του νευρικού συστήματος. Αν και ανακαλύφθηκαν το 1854, η χρήση τους ως εντομοκτόνα άρχισε στη δεκαετία του 1970, μετά την απαγόρευση των οργανοχλωριωμένων ενώσεων. Ένα σημαντικό πλεονέκτημα είναι ότι έχουν χρόνο ημιζωής μερικών ημερών, σε αντίθεση με τα οργανοχλωριωμένα, που έχουν χρόνο ημιζωής μερικά έτη. Γι' αυτό, οι οργανοφωσφορικοί εστέρες δεν συσσωρεύονται στο περιβάλλον. Η χρόνια τοξικότητά τους είναι επίσης χαμηλή σε σχέση με τα οργανοχλωριωμένα, αλλά η άμεση τοξικότητα είναι πολύ μεγαλύτερη (Watts, 1997). Αναφέρεται ότι τρεις σταγόνες παραθείου, όταν απορροφηθούν από το δέρμα, είναι θανατηφόρες.

Η γενική δομή των οργανοφωσφορικών εστέρων είναι:

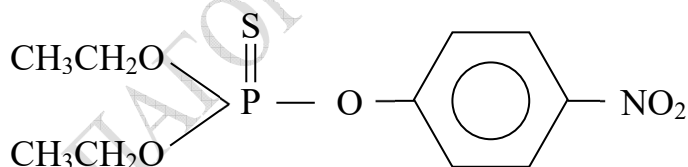


όπου: R = μεθυλική ή αιθυλική ομάδα

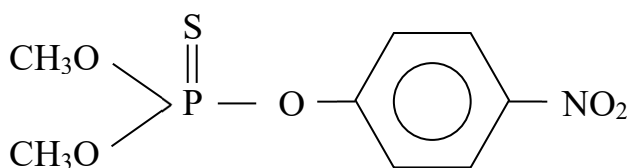
R' = συνήθως αλκοξυ-, αλκυλική, αρυλική ή αμινική ομάδα

X = ευκόλως αποχωρούσα ομάδα

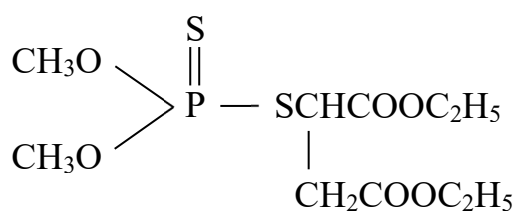
Οι συχνότερα χρησιμοποιούμενοι οργανοφωσφορικοί εστέρες είναι:



Παραθείον ή Αιθυλοπαραθείον



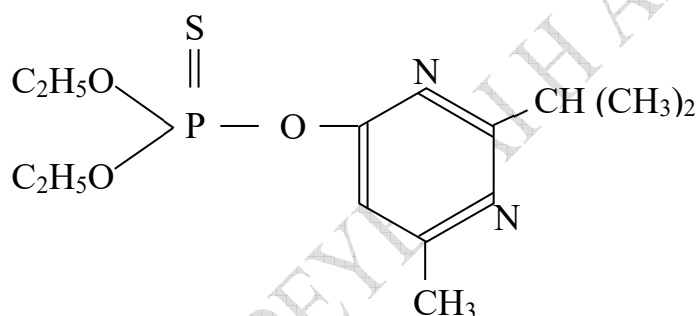
Μεθυλοπαραθείον



Μαλαθείον

Το παραθειόν είναι εξαιρετικά αποτελεσματικό σε πολλά είδη εντόμων, αλλά πολύ τοξικό και στον άνθρωπο. Το μεθυλοπαραθειόν είναι αποτελεσματικό σε συγκεκριμένα είδη εντόμων και ολιγότερο τοξικό στον άνθρωπο. Το μαλαθείον είναι χαμηλής τοξικότητας στον άνθρωπο, ευρέως φάσματος εντομοκτόνο, το οποίο χρησιμοποιείται και σε κήπους και οικίες. Λόγω της μεγάλης τοξικότητας σε πτηνά, η χρήση του έχει απαγορευθεί.

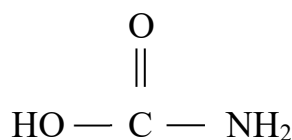
Το *diazinon* είναι γενικής χρήσεως εντομοκτόνο για έντομα εδάφους και λαχανικών:



Η χρήση του έχει απαγορευθεί λόγω της μεγάλης τοξικότητας σε πτηνά.

4.7.3 Καρβαμιδικοί εστέρες

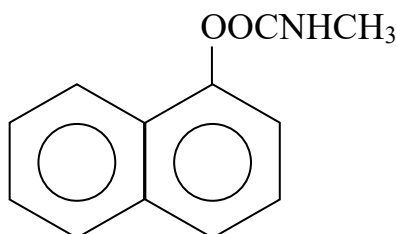
Τα εντομοκτόνα αυτά είναι παράγωγα του καρβαμιδικού οξέος, που έχει τον συντακτικό τύπο:



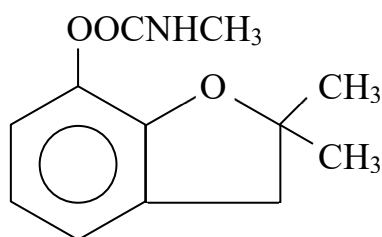
Το οξύ αυτό είναι εξαιρετικά ασταθές και δεν δύναται να απομονωθεί, διότι διασπάται. Τα υποκατεστημένα παράγωγα του καρβαμιδικού οξέος, όπως οι εστέρες, είναι σταθερές ενώσεις και αποτελεσματικά

εντομοκτόνα. Όπως και οι οργανοφωσφορικοί εστέρες παρεμποδίζουν την δράση της ακετυλοχολινεστεράσης, ενζύμου του νευρικού συστήματος.

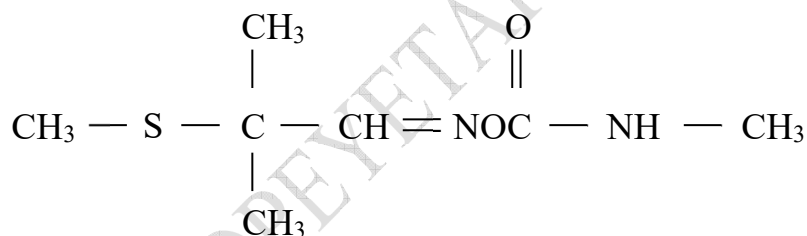
Στην κατηγορία των καρβαμιδικών εστέρων ανήκουν:



Carbaryl ή *sevin* (εμπορικό όνομα)
ή *1-Naphthyl methylcarbamate*



Carbofuran ή *Furadan* (εμπορικό όνομα)



Aldicarb ή *Temik* (εμπορικό όνομα)

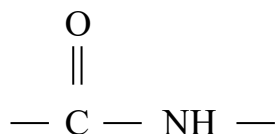
Τα ανωτέρω θεωρούνται «ιδανικά» εντομοκτόνα, διότι είναι χαμηλής τοξικότητας στον άνθρωπο και δεν συσσωρεύονται στο περιβάλλον, λόγω του μικρού χρόνου ημιζωής τους.

4.8 Ζιζανιοκτόνα

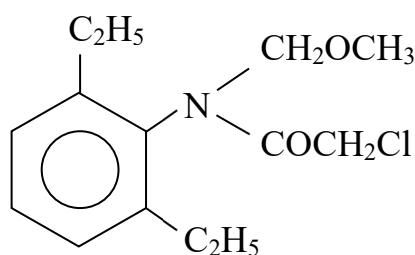
Αυτά είναι ουσίες, οι οποίες χρησιμοποιούνται για την καταστροφή των ζιζανίων. Είναι, ίσως, τα συχνότερο χρησιμοποιούμενα φυτοφάρμακα και χαρακτηρίζονται από χαμηλή τοξικότητα, συγκριτικά με πολλά είδη εντομοκτόνων. Τα περισσότερα ζιζανιοκτόνα ταξινομούνται σε είκοσι (20) κατηγορίες, με βάση την χημική τους δομή. Ακολουθεί η παρουσίαση πέντε κατηγοριών, που ευρίσκουν πολύ συχνή χρήση (Watts, 1997).

4.8.1 Αμίδια οξέων

Τα ζιζανιοκτόνα αυτά περιέχουν την ομάδα των αμιδίων, δηλαδή:

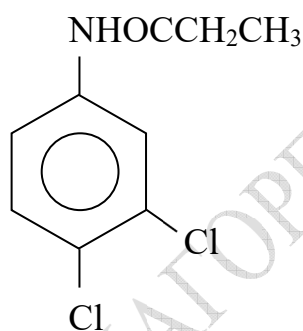


Αν και ο ακριβής μηχανισμός δράσεως δεν είναι γνωστός, φαίνεται ότι διακόπτουν την σύνθεση των πρωτεϊνών και των νουκλεϊκών οξέων των ζιζανίων. Δύο από τα συχνότερο χρησιμοποιούμενα ζιζανιοκτόνα αυτής της κατηγορίας είναι τα εξής:



Alachlor ή *Lasso* (εμπορικό) ή

2-χλωρο-2',6'-δισαιθυλο-N-μεθοξυμεθυλοακεταναλίδιο

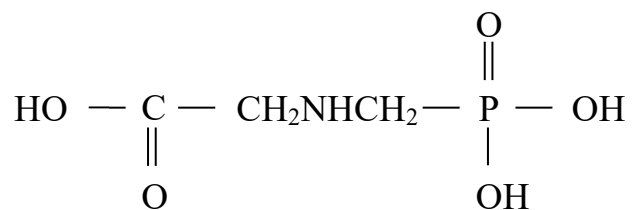


Propanil ή *stampede* (εμπορικό) ή

N-(3,4-δισαιθυλοφαινυλο)προπιοναμίδιο

4.8.2 Αλειφατικά ζιζανιοκτόνα

Αυτά παρεμποδίζουν την σύνθεση των αμινοξέων και την παραγωγή πρωτεϊνών και ενζύμων των ζιζανίων. Δύο παραδείγματα αυτής της κατηγορίας είναι τα εξής:



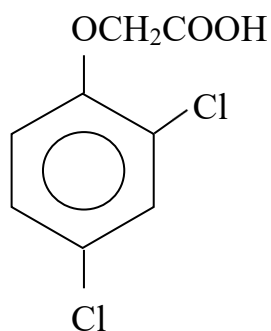
Glyphosate ή Roundup (εμπορικό)



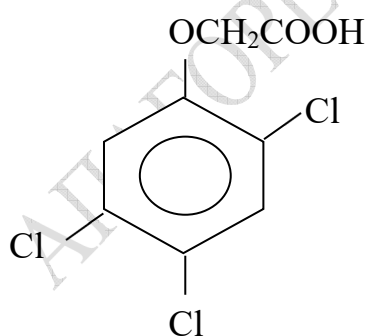
Μεθυλοβρωμίδιο ή βρωμομεθάνιο

4.8.3 Φαινοξυ-ζιζανιοκτόνα

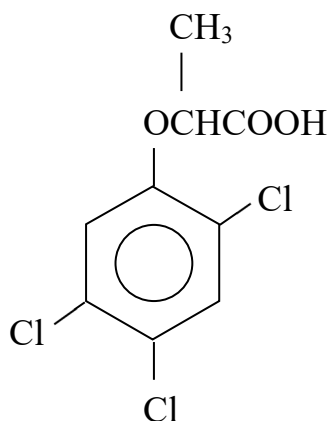
Αυτά είναι φαινυλαιθέρες, όπως φαίνεται στα κάτωθι παραδείγματα:



2,4-D ή (2,4-διχλωροφαινοξυ) - οξικό οξύ



2,4,5-T ή (τριχλωροφαινοξυ) - οξικό οξύ

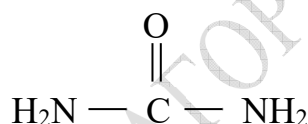


Silvex ή 2-(2,4,5-τριχλωροφαινοξύ) προπανοϊκό οξύ

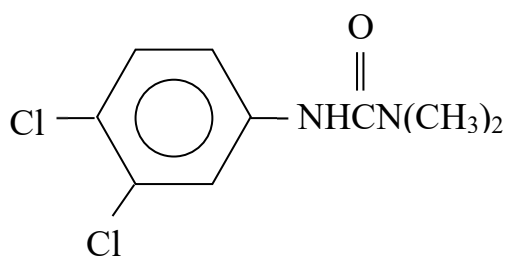
Το *Agent Orange*, που χρησιμοποιήθηκε στο Vietnam από τους Αμερικανούς στην περίοδο 1962-1971, ήταν μίγμα 1:1 κατά βάρος των *n*-βουτυλεστέρων του 2,4-D και 2,4,5-T. Τα ζιζανιοκτόνα αυτά μεταβολίζονται σχετικά γρήγορα στο περιβάλλον, αλλά κατά την σύνθεσή τους σχηματίζονται πολυχλωριωμένες διβενζοδιοξίνες και πολυχλωριωμένα διβενζοφουράνια, ενώσεις πολύ σταθερές και τοξικές. Λόγω αυτών των παραπροϊόντων, έχει απαγορευθεί η χρήση των 2,4,5-T και *silvex*.

4.8.4 Υποκατεστημένες ουρίες

Όπως φαίνεται και από το όνομα, οι ενώσεις αυτές είναι υποκατεστημένα παράγωγα της ουρίας, η οποία έχει τον συντακτικό τύπο:

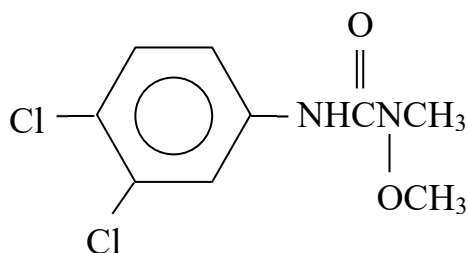


Παραδείγματα ζιζανιοκτόνων αυτής της κατηγορίας είναι τα εξής:



Diuron ή

3-(3,4-διχλωροφαινυλο)-1,1-διμεθυλουρία

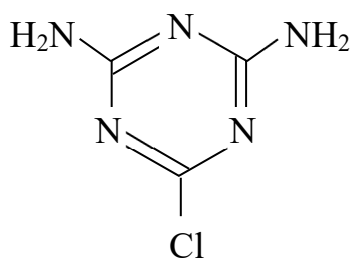


Linuron ή

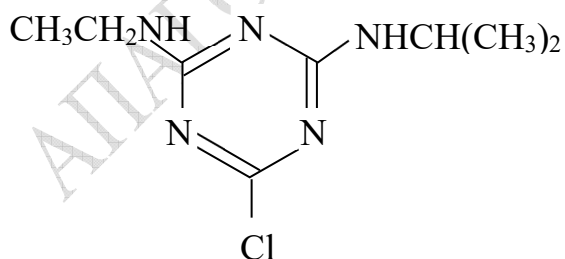
3-(3,4-διχλωροφαινυλο)-1-μεθοξυ-1-μεθυλουρία

4.8.5 Τριαζίνες

Οι τριαζίνες είναι N-αλκυλιωμένα παράγωγα της 2-χλωρο-4,6-διαμινο-s-τριαζίνης, μίας ενώσεως η οποία χρησιμοποιήθηκε για σύνθεση χρωμάτων:

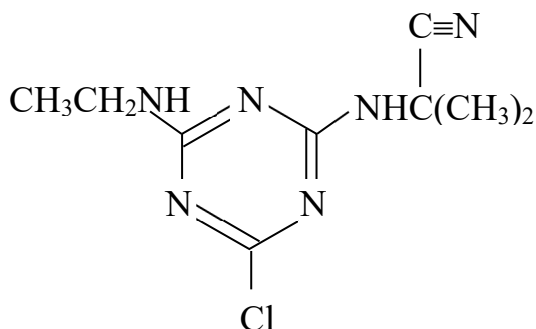


Η αποτελεσματικότητα των ενώσεων αυτών για την καταπολέμηση των ζιζανίων οφείλεται στην παρεμπόδιση της φωτοσύνθεσης. Μερικά παραδείγματα αυτής της ομάδος φυτοφαρμάκων είναι τα εξής:



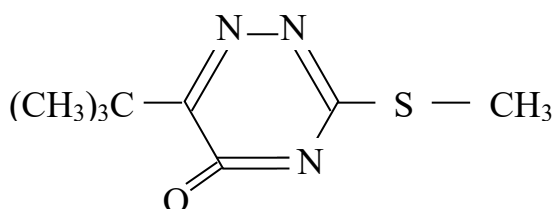
Ατραζίνη ή *AAtrex* (εμπορικό)

2-χλωρο-4-αιθυλαμινο-6-ισοπροπυλαμινο-1,3,5-τριαζίνη



Κυαναζίνη ή Bladex (εμπορικό)

2-χλωρο-4-(1-κυανο-1-μεθυλαιθυλαμινο)-6-αιθυλαμινο-1,3,5-τριαζίνη



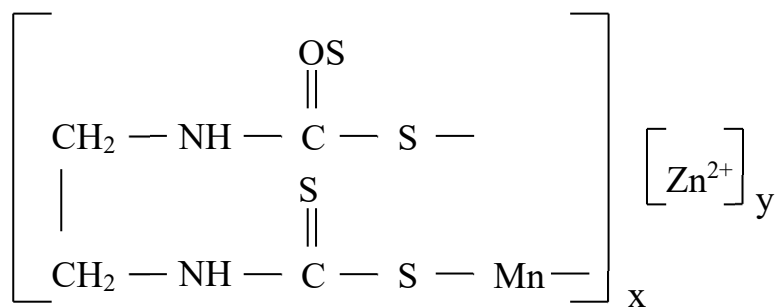
Metribuzin ή senecor (εμπορικό) ή

4-αμινο-6-tert-βουτυλο-3-(μεθυλοθειο-1,2,4-τριαζινο-5(4H)-όνη

Η εισαγωγή των τριαζινών στην αγορά έγινε στα μέσα της δεκαετίας του 1960. Έχουν χαρακτηριστεί ως «ιδανικά» ζιζανιοκτόνα, διότι χάνουν την φυτοτοξικότητά τους σε μία καλλιεργητική περίοδο και επίσης χαρακτηρίζονται από χαμηλή τοξικότητα στον άνθρωπο.

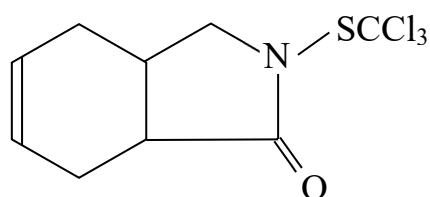
4.9 Μυκητοκτόνα

Χρησιμοποιούνται για την καταπολέμηση των μυκήτων, οι οποίοι ενδημούν σε οπωρικά, λαχανικά και δημητριακά. Παραδείγματα τέτοιων μυκητοκτόνων είναι τα εξής:

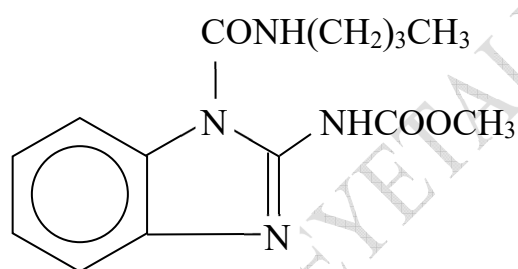


$$x : y = 10 : 1$$

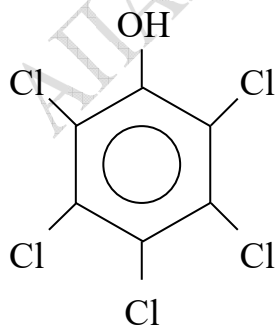
Mancozeb



Captan



Benomyl

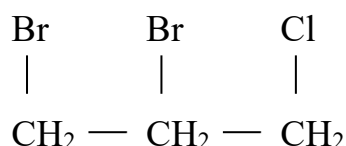


*Penta ή PCP ή
Πενταχλωροφαινόλη*

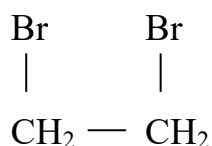
Η πεναχλωροφαινόλη χρησιμοποιείται ως μυκητοκτόνο, αλλά επίσης και ως συντηρητικό ξύλου και εντομοκτόνο.

4.10 Απολυμαντικά εδάφους

Είναι ενώσεις, οι οποίες έχουν χρησιμοποιηθεί για έλεγχο οργανισμών του εδάφους. Δύο παραδείγματα τέτοιων ενώσεων, που οδήγησαν σε σημαντικά προβλήματα ρυπάνσεως υπογείων υδάτων είναι:



*1,2-διβρωμο-3-χλωροπροπάνιο
(DBCP)*



*1,2-διβρωμοαιθάνιο ή
EDB*

Οι ενώσεις αυτές χρησιμοποιούνται στο έδαφος σε βάθος 15-100 cm και συχνά καταλήγουν στους υποκείμενους υδροφορείς. Η χρήση αυτών των δύο απολυμαντικών εδάφους έχει καταργηθεί στις Η.Π.Α. λόγω των προβλημάτων ρυπάνσεως υπογείων υδάτων.

4.11 Εκρηκτικά

Μία ουσία χαρακτηρίζεται ως εκρηκτικό, όταν μετατρέπεται βίαια από στερεό ή υγρό σε αέριο ή αέρια, ύστερα από κάποια ενεργοποίηση ή εκτυρσοκρότηση. Η έκρηξη προκαλείται από την ακραία αύξηση της πίεσεως, λόγω της παραγωγής του αερίου. Οι πολύ εκρηκτικές ουσίες χαρακτηρίζονται από μία αρωματική ή αλειφατική βασική δομή με νιτροομάδες ως υποκαταστάτες. Η ενέργεια ενεργοποίησης που απαιτείται για την έκρηξη παρέχεται με αύξηση της πίεσεως, με τριβή, με θερμότητα ή με ηλεκτρισμό.

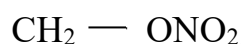
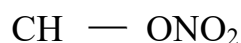
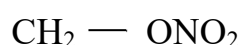
Τα εκρηκτικά χρησιμοποιούνται στα ορυχεία, στην κατασκευή και διάνοιξη οδών, στην κατεδάφιση κτιρίων και σε στρατιωτικές εφαρμογές. Ακόμη και σε μικρές συγκεντρώσεις είναι τοξικά, διότι παρεμποδίζουν την

παραγωγή φωσφορικής αδενοσίνης (ΑΤΡ). Σε υψηλές συγκεντρώσεις στο έδαφος ή στην ιλύ εμφανίζονται εκρηκτικές ιδιότητες.

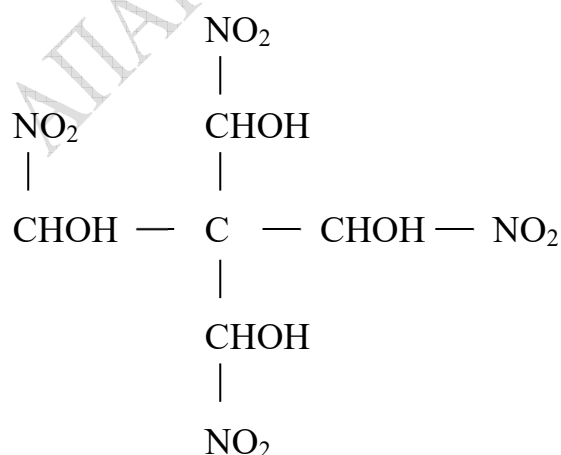
Με βάση την ταχύτητα της εκρήξεως, τα εκρηκτικά διακρίνονται σε ασθενή (*low explosives*) και ισχυρά (*high explosives*). Τα ασθενή εκρηκτικά συνήθως αντιδρούν με μικρή ταχύτητα, αλλά καίγονται με μεγάλη ταχύτητα, αντί να εκρήγνυνται. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν η νιτροκυτταρίνη, το στερεό καύσιμο προωθήσεως των πυραύλων και το καύσιμο υλικό των πυροτεχνημάτων. Τα ισχυρά εκρηκτικά είναι, συνήθως, σταθερότερα από τα ασθενή. Εκρήγνυνται μόνον όταν ικανοποιηθεί η απαίτηση της υψηλής ενέργειας ενεργοποίησης, που τα χαρακτηρίζει. Η ταχύτητα εκρήξεως των ισχυρών εκρηκτικών ανέρχεται μέχρι 6400 m/sec, ενώ των ασθενών εκρηκτικών μέχρι 80 m/sec. Με βάση τη χημική τους δομή, τα ισχυρά εκρηκτικά διακρίνονται σε τρεις ομάδες: (1) Σε αλειφατικούς εστέρες του νιτρικού οξέος, (2) σε νιτροαμίνες και (3) σε νιτροαρωματικές ενώσεις.

4.11.1 Αλειφατικοί εστέρες του νιτρικού οξέος

Στις ενώσεις αυτές ανήκουν μερικά από τα πλέον ισχυρά εκρηκτικά. Παράγονται από την αντίδραση πυκνού HNO_3 με πολυαλκοόλες, όπως η γλυκερόλη και η πενταερυθριτόλη:



νιτρογλυκερόλη ή νιτρογλυκερίνη

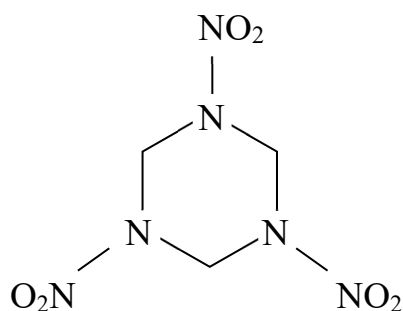


τετρανιτρική πενταερυθριτόλη

Η νιτρογλυκερίνη είναι ένα ασταθές συστατικό του δυναμίτη, που είναι μίγμα της νιτρογλυκερίνης με ένα απορροφητικό, ώστε να ελαττωθεί η αστάθειά της και να αποφευχθούν ανεπιθύμητες εκρήξεις.

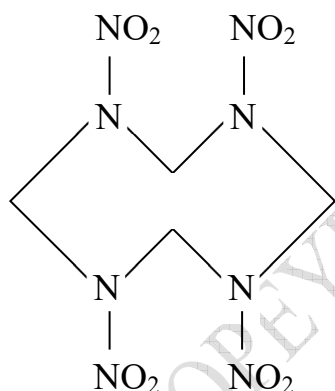
4.11.2 Νιτροαμίνες

Οι ενώσεις αυτές περιέχουν νιτροομάδες ως υποκαταστάτες σε αμινικές ομάδες. Αντιπροσωπευτικές ενώσεις αυτής της κατηγορίας είναι:



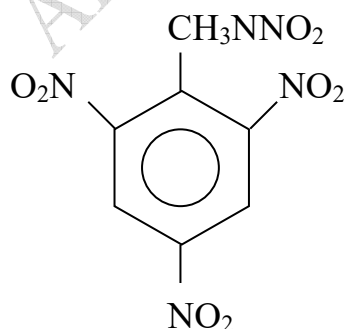
RDX ή

Κυκλοτριμεθυλενενιτροαμίνη



HMX ή

Κυκλοτετραμεθυλενετετρανιτροαμίνη



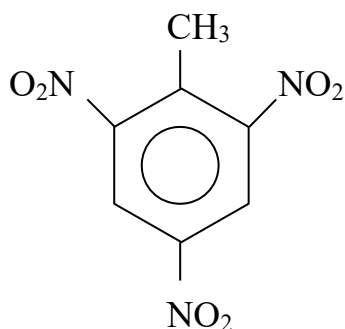
Tetryl ή

2,4,6-τρινιτροφαινυλομεθυλονιτροαμίνη

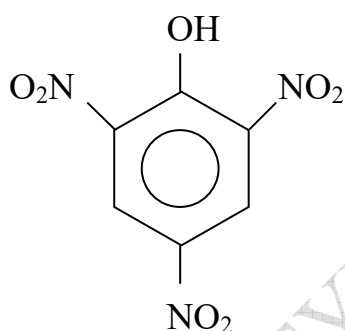
Τα RDX και HMX χρησιμοποιούνται για στρατιωτικούς σκοπούς και για προώθηση πυραύλων.

4.11.3 Νιτροαρωματικές ενώσεις

Δύο σημαντικές ενώσεις αυτής της κατηγορίας είναι:



*TNT ή
2,4,6-τρινιτροτολονόλιο*

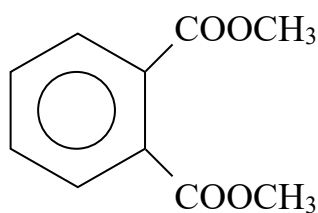


*Πικρικό οξύ ή
2,4,6-τρινιτροφαινόλη*

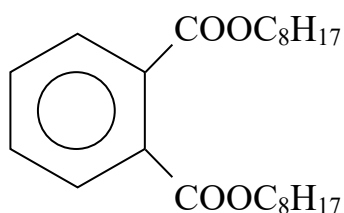
4.12 Βιομηχανικές πρώτες ύλες

Υπάρχουν πολλές οργανικές ουσίες, οι οποίες χρησιμοποιούνται ως πρώτες ύλες για τη βιομηχανική παραγωγή διαφόρων προϊόντων, όπως πλαστικά, φυτοφάρμακα, χρώματα, κ.λπ. Στις πρώτες ύλες, μεταξύ άλλων, συγκαταλέγονται το βενζόλιο και τα παράγωγά του, οι φθαλικοί εστέρες, τα χλωροβενζόλια, τα χλωροτολουόλια και οι χλωροφαινόλες (Watts, 1997).

Οι φθαλικοί εστέρες, για παράδειγμα, χρησιμοποιούνται στην παραγωγή πλαστικών και είναι παράγωγα του *ο*-φθαλικού οξέος. Δύο σημαντικά παραδείγματα είναι:

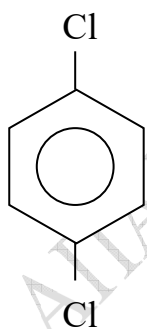


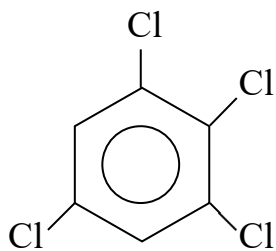
ο-φθαλικός διμεθυλεστέρας



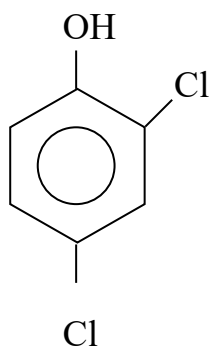
ο-φθαλικός δι-η-οκτυλεστέρας

Τα χλωροβενζόλια και οι χλωροφαινόλες χρησιμοποιούνται στην σύνθεση φυτοφαρμάκων, φαρμάκων, πλαστικών, κ.λπ. Τα χλωροβενζόλια χρησιμοποιήθηκαν για την παραγωγή του DDT και της διχλωροανιλίνης στη βιομηχανία των χρωμάτων. Η 2,4,5-τριχλωροφαινόλη για την παραγωγή του silnex και του 2,4,5-T. Παραδείγματα χλωροβενζολίων και χλωροφαινολών είναι:

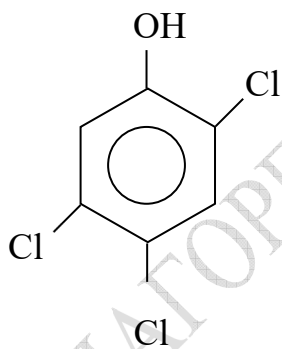
π-διχλωροβενζόλιο ή
1,4-διχλωροβενζόλιο



1,2,3,5-τετραχλωροβενζόλιο



2,4-διχλωροφαινόλη



2,4,5-τριχλωροφαινόλη

4.13 Βιβλιογραφία

- Fetter, C.W. *Contaminant hydrogeology*. Macmillan Publishing Company, New York (1993).
- Kehoe, R.A. Toxicological appraisal of lead in relation to the tolerable concentration in the ambient air. *Journal of Air Pollution Control Association*, 19, 690-700 (1969).
- Lanphear, B.P., Dietrich, K., Auinger, P., Cox, C. Cognitive deficits associated with blood lead concentrations < 10 µg/dL in US children and adolescents. *Public Health Report*, 115, 521-529 (2000).
- Maynard, J.B., Sanders, W.N. Determination of the detailed hydrocarbon composition and potential reactivity of full range motor gasolines. *Journal of Air Pollution Control Association*, 19, 505-527 (1969).
- Watts, R.J. *Hazardous wastes: Sources, pathways, receptors*. Wiley (1997).
- Yeh, C.K., Novak, J.T. The effect of hydrogen peroxide on the degradation of methyl and ethyl *tert*-butyl ether in soils. *Water Environment Research*, 67, 828-834 (1995).
- Parekh, P.P., Khwaja, H.A., Khan, A.R., Naqvi, R.R., Malik, A., Khan, K., Hussain, G. Lead content of petrol and diesel and its assessment in an urban environment. *Environmental Monitoring and Assessment*, 74(3), 255-262 (2002).