

ΧΗΜΙΚΑ ΧΡΟΝΙΚΑ

ΜΗΝΙΑΙΟΝ ΕΠΙΣΗΜΟΝ ΟΡΓΑΝΟΝ ΤΗΣ ΕΝΩΣΕΩΣ ΕΛΛΗΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ

Διοικούσα Έπιτροπή:

Μ. Δέφνερ, Μ. Βαρνάβας, Θ. Γιαννακόπουλος, Π. Ζούκιος, Κ. Άσκητόπουλος, Α. Νικολάου

ΠΡΟΣ ΝΕΑΣ ΜΕΘΟΔΟΥΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΥΠΕΡΦΩΣΦΟΡΙΚΩΝ ΛΙΠΑΣΜΑΤΩΝ

Υπό ΑΔΑΜΑΝΤΙΟΥ ΔΕΡΛΕΡΕ, Χημικού Διευθυντού
Ίνστιτούτου Χημείας και Γεωργίας «Ν. Κανελλόπουλος»

Ἡ παγκόσμιος παραγωγή ὑπερφωσφορικῶν λιπασμάτων καὶ ἡ χρησιμοποίησις αὐτῶν αὐξάνουσι κατ' ἔτος μὲ καταπλήσσοντα ῥυθμῶν.

Τὸ ἔτος 1940 ἡ παραγωγή ὑπερφωσφορικῶν εἰς τὰς Ἡνωμ. Πολιτείας ἀνήρχετο εἰς 3.514.400 s.t. μὲ μέσην περιεκτικότητα 18% εἰς P_2O_5 . Τὸ ἔτος 1950 ἡ παραγωγή ἀνήλθεν εἰς 9.296.051 s.t. (1). Ἦτοι παρ' ὄλην τὴν μεσολάβησιν τοῦ πολέμου ἡ ἑτησίᾳ παραγωγή ὑπερφωσφορικῶν ἐτριπλασιάσθη περίπου ἐντὸς μιᾶς 10ετίας.

Εἰς τὴν Εὐρώπην ἡ παραγωγή καὶ κατανάλωσις ὑπερφωσφορικῶν ἠκολούθησεν ἡλαττωμένον ρυθμὸν αὐξήσεως κατὰ τὴν ἰδίαν δεκαετίαν. Ἡ κατανάλωσις ὑπερφωσφορικῶν, ὑπολογιζομένη εἰς μέσην περιεκτικότητα 16%, εἶχεν αὐξησθῆν 31,5%. Ἦτοι ἐνῶ τὸ ἔτος 1939 ἦτο 8.592.000 μ.τ., τὸ 1949 ἔφθασε τοὺς 11.280.000 μ.τ. (2).

Εἰς ἡμᾶς ἡ κατανάλωσις ὑπερφωσφορικῶν κατὰ τὸ ἔτος 1939 ἦτο 88.380 μ.τ., ἔφθασε δὲ κατὰ τὸ ἔτος 1950 τοὺς 95.611 μ.τ. (3). Ἦτοι παρ' ἡμῖν ἡ κατανάλωσις ὑπερφωσφορικῶν κατὰ τὴν δεκαετίαν 1939—1950 παρουσίασεν αὐξησθῆν μόνον κατὰ 8,2%.

Αἰτία τῆς μικρᾶς χρησιμοποίησεως ὑπερφωσφορικῶν παρ' ἡμῖν εἶναι ἡ μεσολαβήσασα ἀνώμαλος μεταπολεμικὴ κατάστασις κατὰ κύριον λόγον, οὐχ ἦττον ὅμως καὶ ἡ ἐφαρμοσθεῖσα μεταπολεμικῶς ἐσφαλμένη κρατικὴ λιπαντικὴ πολιτικὴ, τοὔτεστιν ἡ κατάργησις τῶν ἀναμικτων τύπων, ἡ ἐπιβολὴ τῆς ἀπλῆς λιπάνσεως καὶ ἐν γένει ἡ παρεμβατικὴ πολιτικὴ τοῦ Κράτους εἰς τὴν παραγωγήν, ἐμπορίαν καὶ διάθεσιν τῶν λιπασμάτων, ἀσκηθεῖσαν μέσῳ τῆς Ἄγροτ. Τραπεζῆς.

Ἡ παγκόσμιος ἑτησίᾳ ἐξόρυξις φωσφοριτῶν ἀπὸ 11.500.000 μ.τ. τοῦ ἔτους 1939 ἔφθασε κατὰ τὸ ἔτος 1949 τοὺς 19.420.000 μ.τ. εἰς τοὺς ὁποίους δὲν περιλαμβάνονται αἱ ἐξωρυχθεῖσαι ποσότητες ὑπὸ τῆς Σοβ. Ρωσίας, Παλαιστίνης, Ἰνδιῶν, Ἰνδοκίνας, Ἰαπωνίας καὶ τινῶν ἄλλων χωρῶν, αἱ ὁποῖαι ὑπολογίζονται εἰς 2.500.000 μ.τ. (4).

Ἐὰν παραδεχθῶμεν ὅτι οἱ κατ' ἔτος βιομηχανοποιούμενοι πρὸς φωσφορικὰ λιπάσματα 22.000.000 μ.τ. φωσφορίτου ἔχουν μέσην περιεκτικότητα 32% εἰς P_2O_5 , ἀπαιτοῦν πρὸς μετατροπὴν τῶν εἰς ὑπερφωσφορικὰ λιπάσματα 14.700.000 μ.τ. περίπου θειικοῦ ὀξέος 100%, ἦτοι 5.000.000 μ.τ. θείου ὑπὸ μορφήν θείου ἢ θειούχων μεταλλευμάτων. Ἡ ποσότης αὕτη θείου ὑπὸ μορφήν θειικοῦ ὀξέος δὲν χρησιμοποιεῖται σήμερον διὰ τὴν παραγωγὴν ὑπερφωσφορικῶν, διότι ἤδη ἤρχισε νὰ ἐγκαταλείπεται ἡ κλασσικὴ μέθοδος προσβολῆς τῶν φωσφοριτῶν διὰ θειικοῦ ὀξέος λόγῳ ἐλλείψεως θείου.

Ἡ παγκόσμιος κατανάλωσις θείου κατὰ τὸ ἔτος 1952 ἀνήλθεν εἰς 7.596.300 μ.τ. καὶ κατανέμεται οὕτω: 4.573.200 μ.τ. διὰ θειικόν ὀξύ, 1.131.000 διὰ θειῶδες ὀξύ, 669.700 διὰ διθειούχον ἄνθρακα, 513.000 διὰ γεωργικοὺς σκοποὺς καὶ 708.600 δι' ἄλλας χρήσεις (5).

Ἐκ τῶν 29.000.000 μ.τ. θειικοῦ ὀξέος παραχθέντος κατὰ τὸ 1952, οἱ 10.472.000 μ.τ. καταναλώθησαν διὰ τὴν παραγωγὴν ὑπερφωσφορικῶν λιπασμάτων (6), Ἦτοι πλεόν τοῦ 1/3 τοῦ παραγωγέου κατ' ἔτος θειικοῦ ὀξέος χρησιμοποιεῖται διὰ τὴν παραγωγὴν ὑπερφωσφορικῶν.

Ὑπολογίζεται ὅτι αἱ ἀνάγκαι τοῦ κόσμου εἰς θεῖον κατὰ τὸ ἔτος 1955 θὰ εἶναι μεγαλύτεραι ἀπὸ τὴν δυναμένην νὰ παραχθῆ ποσότητα. Δέον δὲ νὰ ληφθῆ ὑπ' ὄψιν ὅτι ἡ χρησιμοποίησις τοῦ θειικοῦ ὀξέος αὐξάνεται συνεχῶς κατ' ἔτος καὶ διὰ τὰς ἄλλας χρήσεις τοῦ ὅπως διὰ τὴν παραγωγὴν ἐκκρηκτικῶν, χάρτου, τεχνητῆς μετάξης, ἐλαστικοῦ, χρωμάτων κλπ. εἰς τὰς ὁποίας δὲν δύναται ν' ἀντικατασταθῆ. Συνεπῶς μόνον ἐὰν ἐγκαταλειφθῆ ἡ παραγωγὴ ὑπερφωσφορικῶν διὰ θειικοῦ ὀξέος ἐπέρχεται σεβαστὴ οἰκονομία θείου καὶ θειικοῦ ὀξέος. Πρὸς τὴν ἰδέαν δὲ αὐτὴν φαίνεται ἀποκλίνουσα ἡ παγκόσμιος βιομηχανία ὑπερφωσφορικῶν. Πολὺ συντόμως θὰ ἐγκαταλειφθῆ ὄλοσχερῶς ἡ κλασσικὴ παραγωγὴ ὑπερφωσφορικῶν διὰ θειικοῦ ὀξέος καὶ νέα μέθοδοι θὰ ἐφαρμοσθοῦν,

αί όποια σήμεραν έφαρμόζονται μόνον εις περιωρισμένην κλίμακα.

Τό Γραφείον Τεχνικής Βοηθείας τών 'Ην. 'Εθνών κατήρτισε τήν ύπ' άριθ. 138 'Επιτροπήν έξ Εύρωπαϊών ειδικών, πρός μελέτην και έπίσκεψιν τών έν Εύρώπη λειτουργουσών έγκαταστάσεων παραγωγής ύπερφωσφορικών διά μεθόδων έξοικονομουσών θειϊκόν όξύ. Εις τήν 'Επιτροπήν αύτήν δέν συμπεριελήθη έκπρόσωπος τής 'Ελλάδος. Τά συμπεράσματα όμως τής 'Επιτροπής αύτης, τά όποια πιθανόν νά έκδοθουν τό προσεχές έτος, ένδιαφέρουν ήμάς περισσότερο από πολλές άλλας Εύρωπαϊκάς Χώρας, διότι ήμεϊς διαθέτομεν έγκαταστάσεις παραγωγής ύπερφωσφορικών λιπασμάτων και θειϊκού όξέος και μεταλλεύματα σιδηροपुरιτιών.

Αί μέθοδοι παραγωγής ύπερφωσφορικών λιπασμάτων άνευ θειϊκού όξέος δύνανται νά διαιρεθώσιν εις τέσσαρας κατηγορίας :

1η) Χρησιμοποίησις άλλων όξέων άντι τοϋ θειϊκού, πλην τοϋ φωσφορικού όξέος.

2α) Χρησιμοποίησις φωσφορικού όξέος παραγομένου έκ φωσφόρου δι' άναγωγής τοϋ φωσφορίτου.

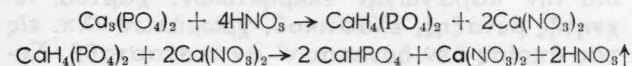
3η) Φρύξις φωσφοριτών πρός μετατροπήν αύτών εις ευδιάλυτον μορφήν.

4η) Παραγωγή μεταφωσφορικών άλάτων άντι τών ύπερφωσφορικών.

I. Χρησιμοποίησις άλλων όξέων

Αί έρευναι προσβολής τών φωσφοριτών δι' άλλων όξέων έχουν άρχισει πρό 50 περίπου έτών.

'Η διά νιτρικού όξέος προσβολή τοϋ φωσφορίτου έκ πρώτης όψεως παρουσιάζει τό πλεονέκτημα δι τήν όξύ, τό όποϊον, θά μετατρέψη εις διαλυτήν μορφήν τόν φωσφορίτην, ειναί θρεπτικόν στοιχείον τών φυτών και παραμένον έντός τοϋ μίγματος θά δώση λίπασμα άζωτοφωσφορικόν. Εις τήν έφαρμογήν όμως παρουσιάζεται διαφορετικά. 'Εν πρώτοις αί έγκαταστάσεις διά τήν προσβολήν φωσφορίτου διά νιτρικού όξέος έχουν μεγάλην φθοράν ώς έκ τής φύσεως τοϋ όξέος. Τό προσλαμβανόμενον μίγμα ύπερφωσφορικού άσβεστίου και νιτρικής άσβεστου ειναί ύδαρης πολτός μη έπιδεχόμενος ξήρανσιν. Κατά τήν ξήρανσιν τοϋ μίγματος τούτου τό ήμισυ τοϋ χρησιμοποιηθέντος νιτρικού όξέος θά έξατμισθή.



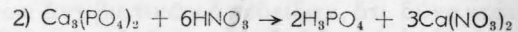
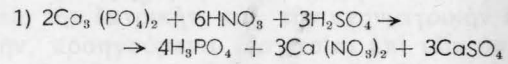
Τό παραμένον στερεόν υπόλειμμα ειναί μίγμα διασβεστίου φωσφορικού όξέος και νιτρικής άσβεστου, ή όποια καθιστά τό μίγμα τόσον πολύ ύγροσκοπικόν, ώστε ή συσκευασία και ή διάθεσις αύτου καθίσταται δυσχερεστάτη.

'Από τοϋ έτους 1910 πολυάριθμοι έρευναι έγένοντο πρός έξουδετέρωσιν τών άνωτέρω άναφερθέντων μειονεκτημάτων τής προσβολής

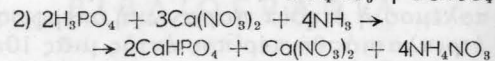
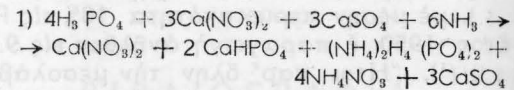
φωσφορίτου διά νιτρικού όξέος. Πολλαι τών έρευνών αύτών έσχον τόσην έπιτυχίαν ώστε εύρον βιομηχανικήν έφαρμογήν. 'Αναφέρω τάς πλέον έπιτυχείς μεθόδους, αί όποιαί έφηρμόσθησαν ύπό τής I. G. Farben industrie και Rhenania verein chem. fabriken (*) πρό 25ετίας περίπου.

Εις μίαν από τάς μεθόδους αύτάς ή προσβολή τοϋ φωσφορίτου ένεργείται διά μίγματος θειϊκού και νιτρικού όξέος, εις τάς λοιπάς μόνον διά νιτρικού όξέος.

'Εάν δέν ληφθουν ύπ' όψιν αί περιεχόμεναι εις τούς φωσφορίτας ξένοι ούσαι, αί άντιδράσεις προσβολής έχουν ούτω :



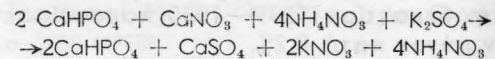
Μετά τήν όξινην προσβολήν ένεργείται έξουδετέρωσις δι' άερίου άμμωνίας και μάλιστα εις τοιαύτην αναλογίαν ώστε αί άντιδράσεις νά λάβουν χώραν ώς άκολουθως :



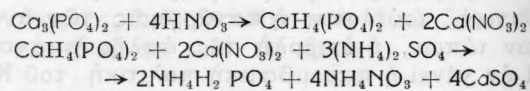
Τά λαμβανόμενα προϊόντα έχουν μικράν μόνον ύγροσκοπικήν ιδιότητα και δύνανται εύκόλως νά συσκευασθουν και νά χρησιμοποιηθουν ώς άζωτοφωσφορικά λιπάσματα.

Κατά τήν φάσιν τής άμμωνιώσεως εις τάς προαναφερθείσας μεθόδους δύνανται νά προστεθῆ θειϊκόν κάλιον ή θειϊκή άμμωνία.

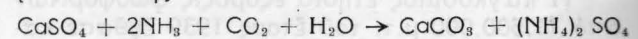
Εις τήν πρώτην περίπτωσην τό θειϊκόν τοϋ καλίου δεσμεύει τό άσβέστιον και τό προϊόν γίνεται όλιγώτερον ύγροσκοπικόν λόγω τοϋ σχηματιζομένου νιτρικού καλίου.



Εις τήν δευτέραν περίπτωσην διά τής προσθήκης θειϊκής άμμωνίας λαμβάνεται διήθημα άποτελούμενον έκ φωσφορικής άμμωνίας και νιτρικής άμμωνίας.



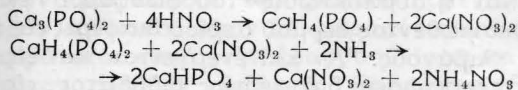
'Η γύψος μετά τήν διήθησιν χρησιμοποιείται πρός παραγωγήν θειϊκής άμμωνίας κατά τήν μέθοδον τής Badische Anilin Fabrik.



Αί μέθοδοι αύται άναπτυχθεισαι κατά πρώτον εις Γερμανίαν και Αυστριαν, έφηρμόσθησαν βραδύτερον και εις άλλας Εύρωπαϊκάς Χώρας (*), τελευταίως δέ ήλκυσαν τό ένδιαφέρον τών 'Ην. Πολιτειών (*, *).

'Εκ τών λοιπών μεθόδων προσβολής φωσφο-

ριτών δια νιτρικού οξέος ενδιαφέρον παρουσιάζει ή υπό της Odda Smeltwerke εις Νορβηγίαν και Netherlands State Mines εις 'Ολλανδίαν έφαρμοζομένη μέθοδος. Κατά την μέθοδον αυτήν ό φωσφορίτης προσβάλλεται δια νιτρικού οξέος και έξουδετεροϋται δι' άμμωνίας μέχρι σχηματισμού διασβεστίου άλατος.



Δια διηθήσεως αποχωρίζονται τά έν διαλύσει εύρισκόμενα νιτρικόν άμμώνιον και νιτρικόν άσβεστιον έκ του ίζήματος του φωσφορικού διασβεστίου.

Τό διήθημα όξινίζεται δια νιτρικού οξέος, ψύχεται και αποχωρίζεται ή νιτρική άσβεστος ως $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Μετά τόν αποχωρισμόν τó ύγρον έξουδετεροϋται δι' άμμωνίας αναμινύεται μετά του αποχωρισθέντος φωσφορικού διασβεστίου ξηραίνεται, κοκκοποιείται και λαμβάνεται λίπασμα περιέχον 20 μονάδ. άζώτου και 20 μονάδας P_2O_5 . Κατά την έπεξεργασίαν δύναται νά προστεθί και θεικόν κάλιον όποτε τó προϊόν καθίσταται όλιγώτερον ύγροσκοπικόν και φέρεται εις τó έμπόριον ως λίπασμα τύπου 13.13.13. 'Η αποχωρισθείσα νιτρική άσβεστος άφυδατοϋται και υπό μορφήν κοκκώδη φέρεται εις τó έμπόριον ως νιτρική άσβεστος. 'Η μέθοδος αύτη άν και φαίνεται έκ πρώτης όψεως πολυδάπανος, εις τάς βορείους χώρας, όπως ή Νορβηγία, εφαρμόζεται με ίκανοποιητικόν οικονομικόν αποτέλεσμα δια τρεις λόγους: α) 'Η ψύξις λόγω του κλίματος δέν έπιβαρύνεται οικονομικώς πολύ. β) 'Η ταπεινή τιμή του ήλεκτρικού ρεύματος των χωρών αυτών έπιτρέπει την εφαρμογήν της μεθόδου. γ) 'Η νιτρική άσβεστος λαμβανομένη ως υποπροϊόν αξιοποιείται και καταναλίσκεται έξ ολοκλήρου. 'Η νιτρική άσβεστος πρό πάντων δια τά έδάφη της 'Ολλανδίας, εις τά όποια άφθονεί τó έναλλακτικόν νάτριον, είναι τó καταλληλότερον νιτρικόν λίπασμα, διότι έμπλουτίζει τά έδάφη με έναλλακτικόν άσβεστιον και αύξάνει την σχέσιν έναλλακτικού άσβεστίου πρός έναλλακτικόν νάτριον εις τó κολλοειδές του έδάφους. Δέν είναι άσκοπον νά τονισθί και ένταυθα ότι και παρ' ήμίν ή νιτρική άσβεστος δέον νά άντικαταστήσθ τó νιτρικόν νάτριον, τó όποιον δυστυχώς χρησιμοποιείται εύρέως πρός βλάβην των έδαφών μας.

'Εκ των λοιπών οξέων τó ύδροχλωρικόν οξύ άν και έχρησιμοποιήθη υπό του Liebig από τó έτος 1865 δια την προσβολήν του φωσφορίτου δέν εϋρεν αξιόλογον εφαρμογήν δια δύο λόγους: α) διότι είναι ακριβώτερον του θειικού οξέος και β) διότι σχηματίζει χλωριούχον άσβεστιον, τó όποιον έκτός της ύγροσκοπικότητός του είναι βλαβερόν δια πλείστα έδάφη και πλείστας καλλιέργειας.

2. Φωσφορικόν οξύ έξ αναχθέντος φωσφορίτου πρός φωσφόρον

Παλαιότερον ό φωσφόρος παρήγετο έκ του φωσφορικού οξέος δι' αναγωγής. Δια την παραγωγήν του δηλαδή κατηναλίσκετο θεικόν οξύ. 'Η πρώτη βιομηχανική εφαρμογή παραγωγής φωσφόρου έκ φωσφορίτου έγινε εν Εύρώπη υπό της 'Αγγλικής 'Εταιρείας the Blaydon Manure and Alkali ή όποια έφήρμοσε τó 1887 την μέθοδον B. P. Hill (¹¹). Κατ' αύτην μίγμα έκ λεπτής κόνεως φωσφορίτου και άνθρακος έμφυσάται εις χώρον ίσχυρως θερμαινόμενον ένθα ό φωσφορίτης ανάγεται πρός φωσφόρον. 'Επίσης τó έτος 1890 ό Readman μετά της Colwe's Company (¹²) παρήγαγε φωσφόρον δι' ήλεκτροθερμικής αναγωγής έκ μίγματος φωσφορίτου άνθρακος και πυριτικού οξέος.

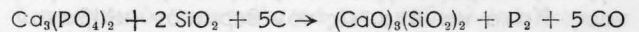
Αί πρώται αύται μέθοδοι θερμικής και ήλεκτροθερμικής αναγωγής του φωσφορίτου, με διαφόρους τροποποιήσεις και τελειοποιήσεις εφαρμόζονται και σήμερα πρό πάντων εις 'Αμερικήν.

'Αφθονοί είναι αί έπακολουθήσασαι τās εύρωπαϊκάς μεθόδους έργασίαι 'Αμερικανών έρευνητών. 'Η βιομηχανική όμως παραγωγή φωσφόρου έκ φωσφορίτου εις 'Αμερικήν έλαβε τεραστίαν ανάπτυξιν μετά τās έργασίας των W. Ross (¹³) και W. Waggaman (¹⁴).

'Η βιομηχανική παραγωγή φωσφόρου και φωσφορικού οξέος έκ φωσφορίτου δι' αναγωγής τά τελευταία έτη έλαβε τεραστίαν εξέλιξιν. 'Η παραγωγή φωσφόρου των 10.000 μ.τ. του έτους 1930 έφθασε τούς 240.000 μ.τ. τó έτος 1951. Εις την ανάπτυξιν δέ αύτην συνετέλεσε μεγάλης και ό πόλεμος, κατά τόν όποιον έχρησιμοποιήθησαν μεγάλα ποσότητες φωσφόρου.

Αί κυριώτεροι βιομηχανίαί αί παράγουσαι φωσφόρον πρός παραγωγήν φωσφορικού οξέος είναι ή Monsanto Chem. Co με έτησίαν παραγωγήν 60.000 μ.τ. φωσφόρου και ή Victor Chemical Works με 57.000 μ.τ. Αί δύο 'Εταιρείαί όμοι παράγουν 117.000 τ. έκ των παραγομένων έν συνόλω έν 'Αμερική 192.000 τ. φωσφόρου.

Κατά τās μετρήσεις του W. Ross όταν ή αναγωγή του φωσφορίτου λάβη χώραν παρουσία πυριτικού οξέος, απαιτεί όλιγώτερας θερμίδας και ταπεινότεραν θερμοκρασίαν.



Αί δια την αναγωγικήν σύντηξιν απαιτούμεναι ποσότητες πυριτικού οξέος και άνθρακος έξαρτώνται βεβαίως και έκ των λοιπών, πλήν του φωσφορικού τριασβεστίου, συστατικών του όρυκτου, πρό πάντων δέ έκ του περιεχομένου σιδήρου και άργιλίου. Κανονικώς αί σχέσεις CaO/SiO_2 και P/C κυμαίνονται ούτω:

$$\begin{aligned} \text{CaO} : \text{SiO}_2 &= 1 : 1 - 1,2 \\ \text{P} : \text{C} &= 1 : 2,3 - 2,6 \end{aligned}$$

Διά την άναγωγὴν δὲ ἀπαιτεῖται θερμοκρασία 1200° C περίπου.

Αἱ μεγαλύτεραι βιομηχανικαὶ δυσκολίαι κατὰ τὴν άναγωγὴν τοῦ φωσφορίτου παρουσιάζονται: α) εἰς τὴν σχηματοποίησιν τοῦ φωσφορίτου εἰς κατάλληλον πρὸς τροφοδοσίαν μορφήν καὶ β) εἰς τὸν διαχωρισμὸν τῶν ἀτμῶν τοῦ φωσφόρου ἐκ τῆς συμπαρασυρομένης κόνεως.

Ἀσχέτως ἐφαρμοζομένου συστήματος καὶ εἰς τὴν ἠλεκτροθερικὴν καὶ εἰς τὴν θερικὴν άναγωγὴν ὁ τροφοδοτούμενος φωσφορίτης πρέπει νὰ ἔχη μέγεθος μικρῶν τεμαχίων περίπου 3 ἐκ. τοῦ μέτρου. Τοῦτο ἐπιβάλλεται ἵνα τὰ σχηματιζόμενα ἀέρια ἀπάγονται ἐκ τοῦ κλιβάνου άναγωγῆς εὐκόλως διὰ μέσου τῶν σχηματιζόμενων κενῶν ὑπὸ τῶν τεμαχίων τούτων. Πρὸς ἐπιτευξιν ἀνθεκτικῶν καὶ σταθεροῦ σχήματος καὶ μεγέθους τεμαχίων φωσφορίτου, ἡ κόνις τοῦ φωσφορίτου ὑφίσταται μίαν προκατεργασίαν σχηματοποιήσεως. Πρὸς σχηματοποίησιν τοῦ φωσφορίτου εἰς κατάλληλον μορφήν τροφοδοσίας ἐφαρμόζονται εἰς Ἀμερικὴν τέσσαρες τρόποι (¹⁵) Sintering—Pellei Zing—Noduli Zing καὶ Briquetting).

Ἐκ τούτων ὁ μᾶλλον εὐχρηστος καὶ ἐφαρμοζόμενος εἰς μεγάλην κλίμακα εἶναι ὁ τῆς ἡμιτελοῦς συντήξεως (Sintering). Διὰ τοῦ τρόπου αὐτοῦ ἐπιτυγχάνεται συσσωμάτωσις τοῦ φωσφορίτου διὰ μερικῆς συντήξεως τῆς κόνεως αὐτοῦ ἐν προσμίξει μὲ 10% ἄνθρακα.

Τὸ μίγμα ἄνθρακος καὶ φωσφορίτου διερχόμενον διὰ μέσου χυτοσιδηρᾶς ἀρθρωτῆς ταινίας ἀναφλέγεται διὰ καυστήρος πετρελαίου. Ἡ ἔξαγωγή τῶν καυσαερίων πετρελαίου, ἐκ τοῦ περικαλύμματος τῆς ταινίας ἐνεργουμένη δι' ἀναρροφήσεως ἀναγκάζει τὴν δίοδον ἀερίων μέσῳ τῆς μάζης τοῦ φωσφορίτου διὰ τῶν ὑπαρχουσῶν πρὸς τὸν σκοπὸν αὐτὸν ὁπῶν ἐπὶ τῆς ταινίας. Οὕτω ὁ συντηκόμενος ἡμιτελῶς φωσφορίτης καθίσταται πορώδης μᾶζα. Τὸ προϊόν τῆς συντήξεως θραύεται καὶ τὸ μὲν μέγεθος μεταξὺ 1.5—4.5 ἐκ.μ. τροφοδοτεῖ τὸν κλιβανὸν άναγωγῆς, τὸ δὲ λεπτότερον ἐπανέρχεται πρὸς σύντηξιν εἰς τὴν ταινίαν.

Ὁ ἀποχωρισμὸς τοῦ ἀναχθέντος φωσφόρου ἐκ τῆς παρασυρομένης κόνεως εἶναι διάφορος εἰς τὴν χρησιμοποίησιν ἠλεκτρικοῦ κλιβάνου ἀπὸ τὸν θερικὸν κλιβανὸν, διότι διαφέρει τὸ ποσὸν τῆς παρασυρομένης κόνεως εἰς τοὺς δύο κλιβάνους. Κατὰ κανόνα εἰς τὸν θερικὸν κλιβανὸν λαμβάνεται 7—8 φορές περισσότερον ἀέριον ἀπὸ τὸ λαμβανόμενον εἰς τὸν ἀντιστοίχου παραγωγῆς ἠλεκτρικὸν κλιβανὸν καὶ συνεπῶς ἡ παρασυρομένη κόνις εἶναι περισσοτέρα εἰς τὸν θερικὸν κλιβανὸν.

Ὁ ἀποχωρισμὸς τοῦ παραγομένου ἀερίου εἰς τὸν ἠλεκτρικὸν κλιβανὸν ἐπιτυγχάνεται διὰ δύο ἢ καὶ περισσότερων ἐν σειρά ἠλεκτροφίλων τάσεως 40.000 Volt τὰ ὅποια λειτουργοῦν ἐντὸς θερμοαινομένου ἀγωγοῦ εἰς τὴν θερμοκρα-

σίαν δρόσου τοῦ φωσφόρου ἥτοι περί τοὺς 250—350° C.

Εἰς τὸν θερικὸν κλιβανὸν ὁ ἀποχωρισμὸς τῆς κόνεως ἐνεργεῖται κατ' ἀρχὰς εἰς κυκλῶνας καὶ κεντροφυγικοὺς διαχωριστὰς εἰς ὑψηλότεραν θερμοκρασίαν καὶ ἐν συνεχείᾳ εἰς δύο ἠλεκτρόφιτρα.

Καὶ ἡ συμπύκνωσις τοῦ φωσφόρου ἐκ τοῦ ἀποκονιωθέντος θερμοῦ ἀερίου διαφέρει εἰς τοὺς δύο κλιβάνους. Ἄν καὶ ἐνεργεῖται καὶ εἰς τὰς δύο περιπτώσεις διὰ ψύξεως δι' ὕδατος, εἰς τὸν θερικὸν κλιβανὸν ἡ ψύξις δέον νὰ εἶναι μεγαλύτερα, διότι ἡ ποσότης τοῦ ἀερίου εἶναι μεγαλύτερη καὶ συνεπῶς περισσότερος ὁ παραμῆνεν ἐν διαλύσει εἰς τὸ ἀέριον φωσφόρος. Εἶναι δὲ σεβαστὴ ἡ ποσότης κορεσμοῦ τοῦ ἀερίου εἰς φωσφόρον καὶ ἐξαρτᾶται αὕτη ἐκ τῆς θερμοκρασίας. Εἰς τοὺς 40° C παραμένει εἰς τὸ ἀέριον 1 γραμ. φωσφόρος κατὰ κυβικὸν μέτρον, εἰς τοὺς 55° C 2.5 γρ./κ.μ. καὶ εἰς τοὺς 100° C 25 γρ./κ.μ.).

Αἱ ποσότητες παρασυρομένης κόνεως καὶ ἀερίου αἱ ὅποια, ὡς ἐλέχθη, διαφέρουν εἰς τοὺς δύο τύπους κλιβάνων, ἐπηρεάζουν τὴν ἀπόδοσιν αὐτῶν εἰς φωσφόρον. Οὕτω ἡ ἀπόδοσις εἰς τὸν ἠλεκτρ. κλιβανὸν φθάνει τὰ 92%, ἐνῶ εἰς τὸν θερικὸν τὰ 88%.

Ὁ ὑπόλοιπος ὅμως φωσφόρος καὶ εἰς τὰς δύο περιπτώσεις παραγωγῆς δὲν ἀπόλλυται, ἀλλὰ παραμένει κατὰ μέγιστον ποσοστὸν εἰς ἀφομοιώσιμον διὰ τὰ φυτὰ μορφήν ἐντὸς τῆς κόνεως, ἡ ὁποία ἀποτελεῖ φωσφοροῦχον λίπασμα συνήθους περιεκτικότητος 25% εἰς P₂O₅. Ἡ ποσότης τῆς λαμβανομένης ἡμερησίως κόνεως ἀνέρχεται συνήθως εἰς τὸν ἠλεκτρικὸν κλιβανὸν εἰς 8—10% τοῦ παραγομένου ἡμερησίως φωσφόρου, εἰς δὲ τὸν θερικὸν κλιβανὸν 15—25% τοῦ ἡμερησίως παραγομένου φωσφόρου.

Τὸ ποσὸν τῆς κόνεως ἐξαρτᾶται βεβαίως ἐκ τῆς μορφῆς τοῦ τροφοδοτουμένου φωσφορίτου.

Παρ' ὅλα τὰ πλεονεκτήματα, τὰ ὁποία παρουσιάζει ὁ ἠλεκτρικὸς κλιβανός, τὸ μεγαλύτερον ποσοστὸν παραγομένου φωσφόρου παράγεται διὰ θερικῶν κλιβάνων.

Τὸ κόστος φωσφόρου τοῦ θερμικοῦ κλιβάνου ἐπηρεάζεται ἐκ τῆς τιμῆς τοῦ κῶκ, τοῦ δὲ ἠλεκτρικοῦ κλιβάνου ἐπηρεάζεται ἐκ τῆς τιμῆς τοῦ ἠλεκτρικοῦ ρεύματος (¹⁶). Ὄταν τὸ χιλιοβατόριον ἔχη ἀξίαν ἴσην πρὸς τὰ 0.4 τῆς ἀξίας τοῦ χιλιογράμμου κῶκ 85% C, τότε τὸ κόστος τοῦ παραγομένου φωσφόρου εἶναι ἴδιον καὶ εἰς τοὺς δύο κλιβάνους. Ὄταν τὸ χιλιοβατόριον ἀντιστοιχῇ εἰς ἀξίαν ὀλιγωτέραν τοῦ 0,4 χιλιογρ. τοῦ κῶκ, τότε συμφέρουσα εἶναι ἡ ἠλεκτροθερικὴ άναγωγή.

Κατὰ κανόνα σήμερον ὁ ἠλεκτρικὸς κλιβανός χρησιμοποιεῖται ὅπου ἡ τιμὴ χιλιοβατορίου εἶναι περίπου 0,25 ἑκατοστὰ τοῦ δολλαραίου.

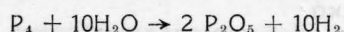
Ἡ παραγωγή φωσφορικοῦ ὀξέος δύναται νὰ λάβῃ χώραν εὐθὺς ἅμα τῇ ἀπομακρύνσει τῆς

κόνεως διά καύσεως του έξαχνουμένου φωσφόρου εις ειδικόν θάλαμον καύσεως ραντιζόμενον δι' ύδατος. Εις την περίπτωση αυτήν συνήθως καίεται μετά του φωσφόρου και τό σχηματιζόμενον κατά την άναγωγήν μονοξειδιον του άνθρακος. Κανονικώς όμως ή καυσις ρυθμίζεται ούτως ώστε ή ποσότης οξυγόνου νά έπαρκή μόνον προς καυσις του τροφοδοτουμένου φωσφόρου, τό μονοξειδιον δέ παραμένει και παραλαμβάνεται κατά την έφαρμοσθείσαν κατά τό πρῶτον μέθοδον υπό της Chemische Fabrik Griesheim Elektron Frankfurt (17).

Διά την παραγωγήν όμως φωσφορικού οξέος εκ φωσφόρου προτιμάται ή εις δύο στάδια παραγωγή. Πρῶτον στάδιον είναι ή άναγωγή του φωσφόρου, παραλαβή αυτού εις υγρην μορφήν και άποχωρισμός του CO. Δεύτερον στάδιον είναι ή καυσις του φωσφόρου εις ειδικόν θάλαμον καύσεως του όποιου τά τοιχώματα ραντίζονται διά φωσφορικού οξέος και τό έσωτερικόν δι' ύδατος. Ο φωσφόρος προς παραγωγήν φωσφορικού τροφοδοτείται εις τόν καυστήρα υπό θερμανσιν εις υγρην μορφήν.

Η παραγωγή πυκνών υπερφωσφορικών εκ πυκνου φωσφορικού οξέος είναι πολυ άπλουστερα της παραγωγής πυκνών υπερφωσφορικών διά φωσφορικού οξέος παραχθέντος δι' υγρᾶς όδοϋ διά θειϊκού οξέος. Εις τό φωσφορικό οξύ εκ φωσφόρου λαμβάνονται άφ' ένός προϊόντα καθαράς μορφής και άφ' έτέρου άποφεύγεται ή συμπύκνωσις του οξέος και ή ξήρανσις του υπερφωσφορικού. Φωσφορικών οξύ πυκνότητος 78% προσβάλλει εύχερωδς τόν φωσφορίτην και σχηματίζει υπερφωσφορικών περιέχον τόσην μόνον υγρασίαν όση απαιτείται διά την ώρίμανσιν.

Η παραγωγή υπερφωσφορικών εκ φωσφόρου άναχθέντος φωσφορίτου είναι ή μέθοδος του μέλλοντος ήτις τείνει νά συνδεθῆ τεχνολογικώς με την βιομηχανικήν παραγωγήν άζώτου. Πρό 30ετίας οι Γερμανοί Α. Mittasch και G. Wietzel έφήρμοσαν εις την I. G. Farben Industrie (18) μέθοδον καύσεως του φωσφόρου δι' ύδρατμου τη έπιδράσει καταλύτου προς σύγχρονον παραγωγήν φωσφορικού οξέος και ύδρογόνου,



Πρῶτος έργασθεις επί του θέματος τούτου ήτο ό F. G. Liljenzoth (19).

Η μέθοδος αυτή μελετάται δραστηρίως εις Ην. Πολιτείας και έπιδιώκεται ή άνακάλυψις του καταλλήλου καταλύτου ώστε άφ' ένός μεν ή καυσις προς φωσφορικών οξύ νά είναι τελεία άφ' έτέρου δέ νά μη σχηματίζονται ύδρογονοϋχοι ένώσεις του φωσφόρου ή έάν σχηματίζονται νά άποχωρίζονται από τό παραγόμενον ύδρογόνον. Η έπίλυσις των δυσκολιών αυτών θα έπιφέρη σύνδεσιν της παραγωγής φωσφορικού οξέος και άζώτου με σεβαστήν έλάττωσιν του κόστους παραγωγής άμφοτέρων και

συνεπώς και των άζωτοφωσφορικών λιπασμάτων.

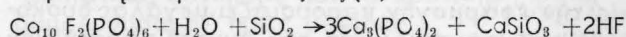
3) Φρύξις φωσφοριτών

Η μετατροπή των φωσφοριτών εις διαλυτήν μορφήν έπιτυγχάνεται διά φρύξεως ήτις έφαρμόζεται βιομηχανικώς.

Διά της φρύξεως έπιδιώκεται ή άποφθορίσις του φωσφορίτου και άπατίτου ή ή χημική ένωσις άλκάλεως μετά του φωσφορικού άσβεστίου.

Αποφθορίσις.

Αυτή ενεργείται κυρίως διά πυρακτώσεως παρουσία πυριτικού οξέος (19).



Κατά την μέθοδον αυτήν ό φωσφορίτης καθώς και τό πυριτικόν οξύ κονιοποιούνται παρουσία ύδατος εις ειδικούς μύλους μέχρι λεπτότητος 85% από κόσκινον 200 Mesh. Τό μίγμα πυρακτοϋται εις περιστρεφόμενον κλίβανον εις 1480°—1590° C και τό παραλαμβανόμενον προϊόν διατίθεται ως κιτρικοδιαλυτόν φωσφορικών λιπασμα.

Χημική ένωσις καλίου μετά φωσφορικού άσβεστίου διά πυρακτώσεως.

Η παραγωγή φωσφοροκαλιούχων λιπασμάτων διά πυρακτώσεως φωσφοριτών μετά καλιούχων πετρωμάτων εφαρμόζεται έν Εύρώπη έπιτυχώς πρό τεσσαρονταετίας περίπου υπό της Rhenania Chemische Fabrik Aachen (20). Κατά την εφαρμοζομένην υπό της έν λόγω εταιρείας μέθοδον άξιοποιούνται πτωχοί φωσφορίται. Επί παραδείγματι 100 μέρη φωσφορίτου περιεκτικότητος 40% εις Ca₃(PO₄)₂ και 60% εις CaCO₃, με 100 μέρη λευκίτου περιέχοντος 18% K₂O με πρόσμιξιν 15 μερών CaO και 10 μερών σόδας διά ίσχυρᾶς πυρακτώσεως, δίδου λιπασμα περιέχον 8% K₂O και 10% κιτρικοδιαλυτόν P₂O₅.

Η μέθοδος αυτή τελευταίως εϋρεν εφαρμογήν και εις Αμερικην υπό διαφόρους τροποποιήσεις.

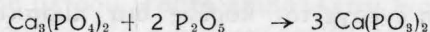
4. Παραγωγή μεταφωσφορικών άλάτων και χρησιμοποίησης αυτών άντι των υπερφωσφορικών.

Πειραματικώς άπεδείχθη ότι τά μεταφωσφορικά άλατα δύνανται ν' άντικαταστήσουν διά λιπαντικούς σκοπούς τά κιτρικοδιαλυτά φωσφορικά. Τά μεταφωσφορικά άλατα του άσβεστίου και του καλίου τά όποια παράγονται ήδη εις μικράν κλίμακα και χρησιμοποιούνται άντι των υπερφωσφορικών παρουσιάζουν ως προς τά τελευταία τά έξης πλεονεκτήματα. Εις τό ίδιον βάρος και όγκον περιλαμβάνουν περισσοτέρας θρεπτικᾶς ούσίας διά τά φυτά από τά πυκνά υπερφωσφορικά και συνεπώς ή συσκευασία και μεταφορά αυτών είναι εύθηνοτέρα των πυκνών υπερφωσφορικών. Διά της παραγωγής του με-

ταφωσφορικού άσβεστίου δύναται νά χρησιμοποιηθῆ ἢ θερμότης καύσεως τοῦ φωσφόρου πρὸς P_2O_5 καὶ συνεπῶς ἡ παραγωγή αὐτοῦ εἶναι εὐθηνότερα τῆς παραγωγῆς ὑπερφωσφορικῶν. Καὶ τέλος διὰ τῆς παραγωγῆς μεταφωσφορικοῦ καλίου ἀξιοποιεῖται καλλίτερον τὸ χλωριούχον κάλιον καὶ προσλαμβάνεται, ὡς ὑποπροϊόν, ὑδροχλωρικὸν ὀξύ.

Παραγωγή Μεταφωσφορικοῦ άσβεστίου

Ἡ παραγωγή μεταφωσφορικοῦ άσβεστίου ἂν καὶ ἐκ πρώτης ὄψεως παρουσιάζεται ἀπλή



εἰς τὴν ἐφαρμογὴν παρουσιάζει μεγάλας δυσκολίας πρὸ πάντων κατὰ τὴν συνεχῆ παραγωγὴν τὴν ἐκμεταλλευομένην τὴν θερμότητα τῆς συγχρόνου καύσεως τοῦ φωσφόρου.

Ἐξιόλογοι βιομηχανικαὶ ἐρευνᾶν ἐγένοντο ὑπὸ τῆς Tennessee Valley Authority ὅπου ἐδοκιμάσθησαν αἱ θερμοκρασίαι παραγωγῆς, τὸ σύστημα καμίνου καὶ ὑλικά κατασκευῆς (*). Ὑπάρχουν βεβαίως ἀκόμη θέματα πρὸς μελέτην, δύναται ὅμως ἀπὸ τοῦδε ἡ μέθοδος αὐτὴ νά θεωρηθῆ ὡς ἐφαρμόσιμος καὶ οἰκονομικῶς συμφέρουσα. Κατ' αὐτὴν ἡ καύσις τοῦ φωσφόρου ἐνεργεῖται διὰ καυστήρος τοῦ ὁποῦ τὰ θερμὰ καυσάερα εἰσέρχονται ἐντὸς καμίνου εἰδικῆς κατασκευῆς, τὴν ὁποίαν πληροῦν συνεχῶς ἐκ τῶν ἄνω διὰ σχηματοποιηθέντων προηγουμένως τεμαχίων φωσφορίτου. Εἰς τὴν θερμοκρασίαν τῆς καμίνου τῶν 1000°C περίπου ἐνεργεῖται ἡ χημικὴ ἀντίδρασις. Τὸ τῆγμα τοῦ μεταφωσφορικοῦ άσβεστίου ἐξέρχεται ἐκ τῆς κάτω ἐσχάρας μετὰ τῆς σκωρίας, ἣτις ἀποτελεῖται ἀπὸ τὰς ἐμπεριεχομένας ξένας εἰς τὸν φωσφορίτην οὐσίας. Τὸ μεταφωσφορικὸν άσβέστιον ὡς τῆγμα ἀποτελεῖ ὑαλώδη μάζαν, ἣτις λόγω ἀνωμάλου ψύξεως παρουσιάζει ἐσωτερικὰς τάσεις καὶ θραύεται εὐκόλως. Τὸ προϊόν περιέχει 64% P_2O_5 .

Μεταφωσφορικὸν κάλιον

Μεταφωσφορικὸν κάλιον πρὸς τὸν σκοπὸν τῆς χρησιμοποίησεώς του ὡς φωσφοροκαλιούχου λιπάσματος παρήχθη ἐν Γερμανίᾳ ὑπὸ τῆς Ἑταιρείας Salzbergwerks Neustassfurt (**). Κατὰ τὴν μέθοδον αὐτὴν ἐν μοριακὸν βάρους χλωριούχου καλίου συντήκεται μετὰ 2 μοριακὰ βάρη H_3PO_4 . Παραλαμβάνεται ὑδροχλωριὸν καὶ τῆγμα φωσφορικοῦ καλίου, τὸ ὁποῖον δι' ἀποτόμου ψύξεως μετατρέπεται εἰς ὑδατοδιαλυτὴν μορφήν.

Αἱ πειραματικαὶ ἐργασίαι εἰς Ἀμερικὴν πρὸς βιομηχανικὴν παραγωγὴν μεταφωσφορικοῦ καλίου (***) ἀποβλέπουν εἰς τὴν ἐκμετάλλευσιν τῆς θερμότητος τῆς καύσεως τοῦ φωσφόρου πρὸς τὴν παραγωγὴν μεταφωσφορικοῦ καλίου καὶ ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος. Πρὸς τοῦτο εἰς τὸν θάλαμον καύσεως τοῦ φωσφόρου ἐμφυσᾶται συγχρόνως κόνις χλωριούχου καλίου καὶ ἡ θερμοκρασία διατηρεῖται εἰς 1000—1050°C. Ἡ ἐνω-

σις τοῦ P_2O_5 μετὰ τοῦ K_2O δὲν εἶναι μὲν τελεία ἀλλὰ διὰ καταλλήλων πύργων προσροφήσεως ἐπιτυγχάνεται ἡ παραλαβὴ τοῦ μὴ ἐπιδράσαντος P_2O_5 , ὡς φωσφορικοῦ. Μετὰ τὴν ψύξιν τοῦ ἀερίου δεσμεύεται τὸ ὑδροχλωρικὸν ὀξύ εἰς δοχεῖα προσροφήσεως.

Ἐκ τῶν ἀναφερθέντων ἀνωτέρω τρόπων παραγωγῆς φωσφορικῶν λιπασμάτων διὰ μερικῆς χρησιμοποίησεως ἢ ἀνευ χρησιμοποίησεως θειικοῦ ὀξέος βλέπομεν ὅτι οἱ περισσότεροι ἀποδίδουν προϊόντα περιέχοντα P_2O_5 ὑπὸ κιτρικοδιαλυτικὴν μορφήν.

Μόνον ἡ παραγωγὴ ὑπερφωσφορικῶν ἐκ φωσφόρου καὶ ἡ χρησιμοποίησις θειικῆς ἀμμωνίας κατὰ τὴν προσβολὴν διὰ νιτρικοῦ ὀξέος ἀποδίδουν ὑδατοδιαλυτὰ φωσφορικά λιπάσματα.

Παλαιότερον ὑπῆρχεν ἡ ἀντίληψις ὅτι τὰ ὑπερφωσφορικά ὑπὸ ὑδατοδιαλυτὴν μορφήν εἶναι πλέον κατάλληλα καὶ καλλίτερον ἀφομοιώσιμα ὑπὸ τῶν φυτῶν. Διὰ τὸν λόγον τοῦτον αἱ νομοθεσίαι τῶν περισσοτέρων κρατῶν ὡς ὑπερφωσφορικὸν λίπασμα, καὶ σήμερον ἀκόμη, νοοῦν μόνον τὴν ὑδατοδιαλυτὴν περιεκτικότητά τούτου εἰς P_2O_5 .

Πραγματικότης εἶναι ὅτι τὸ ὑδατοδιαλυτὸν P_2O_5 εἰς άσβεστοῦχον ἔδαφος θὰ μετατραπῆ εἰς φωσφορικὸν διασβέστιον. Ἐως ὅτου ὅμως μετατραπῆ εἶναι εὐκίνητον εἰς τὸ ἔδαφος καὶ διαχέεται ἐντὸς αὐτοῦ, ὥστε προλαμβάνει νά φθάσῃ εἰς τὴν περιοχὴν τοῦ ριζικοῦ συστήματος. Τούναντίον, ὅταν ἐξ ἀρχῆς προστεθῆ, ὡς ἀδιάλυτον εἰς τὸ ὕδωρ παραμένει μόνον εἰς τὰ σημεῖα ἐκεῖνα εἰς τὰ ὁποῖα προστίθεται καὶ πρέπει αἱ ρίζαι νά φθάσουν πρὸς αὐτό. Ἐκτὸς τούτου ὅμως εἰς τὰ ἔδάφη ἐκεῖνα, εἰς τὰ ὁποῖα ἡ ποσότης τοῦ ἐν διαλύσει άσβεστίου εἶναι μικρά, τὸ ὑπερφωσφορικὸν δὲν μεταπίπτει εἰς διασβέστιον καὶ προσλαμβάνεται εὐκόλως ἀπὸ τὰς ρίζας τῶν φυτῶν. Συνεπῶς ἀναμφιβόλως ἡ ὑδατοδιαλυτὴ μορφή τῶν φωσφορικῶν εἶναι ἡ πλέον κατάλληλος.

Φαίνεται ὅμως ὅτι ἡ βιομηχανικὴ σκοπιμότης ὑπερίσχυσε καὶ τελευταίως οἱ ἐπὶ τῆς διατροφῆς τῶν φυτῶν εἰδικοὶ δὲν παραπονιῶνται πολὺ διὰ τὰ κυκλοφοροῦντα κιτρικοδιαλυτὰ ὑπερφωσφορικά.

Παρ' ἡμῖν ἡ νομοθεσία ὀρίζει ὅτι τὸ ὑπερφωσφορικὸν δέον νά εὑρίσκειται ὑπὸ ὑδατοκιτρικοδιαλυτὴν μορφήν, χωρὶς νά καθορίζῃ τὴν σχέσιν ὑδατοδιαλυτοῦ. Αὕτη εἰς ἡμᾶς ἀνεκὰθεν ἦτο πλέον τῶν 95% τοῦ περιεχομένου P_2O_5 εἰς ὑδατοδιαλυτὴν μορφήν. Καὶ τὰ κυκλοφοροῦντα εἰς τὸ ἐξωτερικὸν ὑπερφωσφορικά ἦσαν περίπου τῆς αὐτῆς ὑδατοδιαλυτῆς σχέσεως. Τελευταίως ὅμως πολλοὶ βιομηχανία τοῦ ἐξωτερικοῦ παράγουν κιτρικοδιαλυτὰ ὑπερφωσφορικά τὰ ὁποῖα μάλιστα κατὰ κανόνα προορίζουν πρὸς ἐξαγωγήν. Εἶναι σκόπιμον λοιπὸν νά προστατεῦθῃ ὁ Ἕλλην Γεωργὸς ἀπὸ τυχὸν εἰσαγωγήν τοιούτων λιπασμάτων, τὰ ὁποῖα

οί εισαγωγείς των θά δύνανται νά διαθέσουν ἐν Ἑλλάδι, ἐκμεταλλεόμενοι τὴν ἀσάφειαν αὐτὴν τοῦ Ἑλληνικοῦ Νόμου.

Πρέπει δὲ συντόμως καὶ ἐπὶ πολλὰ ἔτη νά ἐκτελεσθοῦν πειραματικαὶ καλλιέργειαι παρ' ἡμῖν πρὸς διαπίστωσιν τοῦ βαθμοῦ ἀποδόσεως τοῦ κιτρικοδιαλυτοῦ ἐν συγκρίσει πρὸς τὸ ὕδατοδιαλυτὸν P_2O_5 εἰς τοὺς διαφόρους τύπους τῶν ἔδαφῶν καὶ νά μὴν ἀφαιθῆ ὁ Ἑλλην Γεωργὸς νά ὑποστῆ πιθανὸν ζημίας ἐκ τῆς χρησιμοποίησεως ἀκαταλλήλων διὰ τὰ ἐδάφη του λιπασμάτων.

Ἡ Ἑλλάς ἔχει ἀρκετοὺς σιδηροπυρίτας ὡστε δι' ἀρκετὰ ἔτη ἀκόμη δύναται νά βασιζῆ τὴν παραγωγὴν τῶν ὑπερφωσφορικῶν τῆς ἐπὶ τοῦ θεϊκοῦ ὀξέος. Ἄλλωστε αἱ ἐγκαταστάσεις πα-

ραγωγῆς ὑπερφωσφορικῶν πυκνῶν καὶ ἀραιῶν παρ' ἡμῖν ἐγένοντο προσφάτως ὑπὸ ἰδιωτικῆς μὲν ἐπιχειρήσεως, ἀλλὰ βάσει τοῦ ὑπὸ τοῦ Κράτους καταρτισθέντος προγράμματος ἀνασυγκροτήσεως. Συνεπῶς ζήτημα παρ' ἡμῖν ἀλλαγῆς μεθόδου ὑπερφωσφορικῶν θά τεθῆ μόνον ὅταν ἀποσβεσθοῦν αἱ ἐν λόγῳ ἐγκαταστάσεις καὶ μόνον ὅταν εἰς τὴν ἐθνικὴν μας οἰκονομίαν θά συμφέρη περισσότερον ἢ ἐξοικονόμησις θεϊκοῦ ὀξέος πρὸς ἐξαγωγὴν, ἀντὶ τῆς χρησιμοποίησεώς του πρὸς παραγωγὴν λιπασμάτων. Μέχρι τῆς ἐποχῆς ἐκείνης ὑπάρχει ἀρκετὸς χρόνος ὡστε νά μελετηθοῦν ὑπὸ τῶν εἰδικῶν οἱ νέοι τρόποι παραγωγῆς ἐν συναρτήσει πρὸς τὰς Ἑλληνικὰς συνθήκας καὶ νά προτιμηθῆ ἢ πλέον συμφέρουσα δι' ἡμᾶς μέθοδος.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. U.S. Dept. of Agriculture figures.
2. L'Industrie Chimique Apr. 1952, 417, 102.
3. Δελτίον Ἀγροτ. Τραπεζῆς ἀρ. 49 1951.
4. Wm. H. Waggaman Phosphates, Phosphoric acid, and Phosphatic Fertilizers 1952 38, 407.
5. L'Industrie Chimique Febr. 1952 415, 50.
6. L'Industrie Chimique Sept. 1951 265.
7. D.R.P. No 405832, 418874, 416820, 392952, 383192, 380242.
8. L'Industrie Chimique 1947 9, 165.
9. Chemical Engineering 1951 5, 166.
10. Agricultural Chemicals 1953 8, 8.
11. Engl. Pat. 236576.
12. Z. angew. Chem. 1891, 654, 1892, 152.
13. Ind. Eng. Chem. 1917, 9, 26. 1924 16. 563.
14. Ind. Eng. Chem. 1918 10, 353.
15. Wm. H. Waggaman Phosphates, Phosphoric acid and Phosphatic Fertilizers 1952, 139.
16. Ind. Eng. Chem. 1950 42, 276.
17. D.R.P. No 408925.
18. D.R.P. No 405411, 431504, 444797, 409344.
19. Ind. Eng. Chem. 1949 41, 1325.
20. D.R.P. No 274921, 277705, 283284, 288089.
21. Ind. Eng. Chem. 1943 35, 774 Chem. Eng. 1946 Nov 212, 1947 May 214.
22. D.R.P. 639976.
23. Ind. Eng. Chem. 1942 Jan. 30 R. L. Cresser. Ind. Eng. Chem. 1940 244 K. G. Clark.

Η ΣΥΜΒΟΛΗ ΤΗΣ ΒΙΟΧΗΜΕΙΑΣ ΕΙΣ ΤΗΝ ΜΕΛΕΤΗΝ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΗΝ ΤΩΝ ΕΝΤΟΜΟΚΤΟΝΩΝ

ὑπὸ ΕΦΗΣ Ν. ΤΣΑΓΚΑΡΗ βιοχημικοῦ
[Ἐκ τοῦ Ἰνστιτούτου «Ν. Κανελλόπουλος»]

Ἡ εὐρεῖα χρήσις τῶν ἐντομοκτόνων κατὰ τὰ τελευταῖα ἔτη, δημιουργεῖ πολλὰ προβλήματα διὰ τὸν βιοχημικόν.

Πρῶτον πρέπει νά προστατευθοῦν οἱ ἄνθρωποι, τὰ ζῶα καὶ τὰ φυτά, ἀπὸ τὴν πιθανὴν βλαβερὰν ἐπίδρασιν τῶν ὑπολειμμάτων ἐντομοκτόνων εἰς τὰ τρόφιμα καὶ εἰς τοὺς ἀγρούς, καθὼς ἐπίσης καὶ νά ἀποφευχθοῦν τὰ δυστυχήματα, τὰ ὁποῖα δύνανται νά προκύψουν κατὰ τὴν χρησιμοποίησιν τῶν ἐντομοκτόνων.

Δεύτερον πρέπει νά διευκρινισθῆ ὁ τρόπος τῆς φυσιολογικῆς καὶ τοξικολογικῆς δράσεως τῶν ἐνώσεων αὐτῶν εἰς τὰ ἔντομα, οὕτως ὡστε νά καταστῆ δυνατὴ ἡ ἐφαρμογὴ ἐνὸς συστηματικοῦ τρόπου εὐρέσεως νέων ἐντομοκτόνων.

Τοιαῦται μελέται ἀπαιτοῦν μακρὰς καὶ ἐπιπόνους βιοχημικὰς καὶ ἱστολογικὰς ἐρεῦνας, καὶ δι' αὐτὸν

τὸν λόγον εὐρίσκονται ἀκόμη μεταξὺ τῶν ὀλιγότερον γνωστῶν κλάδων τῆς ἐφηρμοσμένης ἐντομολογίας, ἐν τούτοις, θά ἦτο περιττὸν νά τονίσωμεν πόσον μεγάλη εἶναι ἡ σπουδαιότης τῶν ἐργασιῶν αὐτῶν, ἐφ' ὅσον μόνον αὐταὶ δύνανται νά μᾶς πληροφορήσουν περὶ τῆς ἀκριβοῦς δράσεως μιᾶς ἐνώσεως ἢ χημικῆς ρίζης ἐπὶ ὀρισμένου ὄργανου ἢ ἱστοῦ, καὶ τοιουτοτρόπως νά συντελέσουν εἰς τὴν ἀνακάλυψιν νέων, καὶ πλέον ἀποτελεσματικῶν ἐντομοκτόνων.

Τοξικότης εἰς τὸν ἄνθρωπον, τὰ ζῶα καὶ τὰ φυτά.

Τὰ πλεῖστα τῶν ἐντομοκτόνων εἶναι χημικῶς δραστικὰ καὶ δηλητηριώδεις οὐσίαι. Εἶναι ἀπαραίτητον ἐπομένως νά διευκρινισθῆ ὁ μηχανισμὸς δράσεως καὶ ὁ βαθμὸς τοξικότητος τῶν ἐνώσεων αὐτῶν εἰς τὸν ἄνθρωπον, τὰ ζῶα καὶ τὰ φυτά, καθὼς ἐπίσης καὶ νά εὐρεθῆ, κατὰ πόσον αἱ ἐνώσεις αὐταὶ συκρατοῦνται ἢ ἀποβάλλονται ἀπὸ τὸν ὄργανισμὸν. Ἡ το-

ξική δράσις τῶν έντομοκτόνων εἰς τὰ θηλαστικά ὀφείλεται κατά τὸ πλεῖστον εἰς τὴν παρεμπόδισιν μιᾶς βαθμίδος σειρᾶς διαδοχικῶν ζωτικῶν ἀντιδράσεων· συνήθως εἰς τὴν παρεμπόδισιν εὐζύμων, τοῦ ζῶντος ὀργανισμοῦ.

Κατωτέρω ἀναφέρονται παραδείγματα σχετικᾶ μὲ ὠρισμένα ἐκ τῶν συνηθέστερον χρησιμοποιουμένων έντομοκτόνων.

Αἱ ἐνώσεις τοῦ ἄρσενικοῦ, αἱ ὁποῖαι χρησιμοποιοῦνται ὡς έντομοκτόνα, δροῦν ὡς δηλητήριο τοῦ πρωτοπλάσματος. Ἐνα γνωστὸν ἀποτέλεσμα τῆς δράσεως τῶν ἐνώσεων τοῦ ἄρσενικοῦ εἰς τὰ σπονδυλωτά, εἶναι ἡ καταστροφή τοῦ ἐπιθυλίου τοῦ πεπτικῆς συστήματος. Τοῦτο ὀφείλεται εἰς τὴν παρεμπόδισιν τοῦ κυτταρικοῦ μεταβολισμοῦ τῶν ἰσθῶν ὑπὸ τοῦ τρισθενοῦς ἄρσενικοῦ λόγω δεσμεύσεως τῶν ἐλευθέρων—SH ὁμάδων εἰς τὰς δευδράσας. Ἡ τοξικὴ δράσις τοῦ ἄρσενικοῦ ἀποφεύγεται ἐὰν ληφθῆ ἀξιόλογος ποσότης ἐνώσεων αἱ ὁποῖαι περιέχουν ὁμάδας—SH ὅπως ἡ *κυστεΐνη* καὶ τὸ *γλουταθειον*.

Ἡ θανατηφόρος δόσις διὰ τὸν ἄνθρωπον εἶναι 130 mg. As_2O_3 . Διὰ τὸν λόγον αὐτόν, αἱ ποσότητες As αἱ ὁποῖαι χρησιμοποιοῦνται εἰς τὰ έντομοκτόνα παρασκευάσματα εἶναι πολὺ μικρά. Τὸ ἄρσενικὸν δὲν ἔχει ἀξιολόγους ἀθροιστικὰς ἰδιότητας. Ἐπὶ πλέον οἱ Norris καὶ Elliott ἀπέδειξαν ὅτι ἐπανειλημμέναι δόσεις ἄρσενικοῦ ἀυξάνουν τὴν ἀνθεκτικότητα τοῦ ὀργανισμοῦ, εἰς τὸ δηλητήριο αὐτό.

Τὸ *ὕδροκυάνιον* τὸ ὁποῖον χρησιμοποιεῖται κυρίως διὰ ὑποκαπνισμοὺς δένδρων, εἶναι ἐκ τῶν πλέον τοξικῶν ἀτμῶν διὰ τὰ θηλαστικά ζῶα. Τοῦτο ἀπορροφᾶται ἀπὸ τὸ αἷμα καὶ μεταφέρεται εἰς τοὺς ἰστούς ὅπου παρεμποδίζει τὴν κυτοχρωμο-οξειδάσην, ἡ ὁποία εἶναι ἀπαραίτητος διὰ τὴν ἀναπνοὴν τοῦ κυττάρου. Τὸ ἐνζυμον αὐτὸ περιέχει Fe εἰς πορφυρικὴν ὁμάδα δεσμευμένην μὲ πρωτεΐνην.

Τὸ HCN ὅπως καὶ τὸ CO καὶ H_2S ἐνοῦται μὲ τὸν σίδηρον, καὶ τοιοῦτοτρόπως ἀχρηστεύει τὸ ἐνζυμον.

Τὸ νιτρῶδες νάτριον, νιτρῶδες ἀμόλιον ἢ τὸ κυανοῦν τοῦ μεθυλενίου, μετατρέπει τὴν αἰμογλοβίνην εἰς τὸ αἷμα εἰς μεθαιμογλοβίνην, ἡ ὁποία δεσμεύει τὸ HCN, καὶ δὲν δύναται νὰ φθάσῃ τοῦτο εἰς τοὺς ἰστούς. Παρουσία θειοθεικοῦ νατρίου, μετατρέπεται ἡ κυανιοῦχος ἐνώσις εἰς θειοκυανιοῦχον τοιαύτην, καὶ ὑπὸ τὴν μορφήν αὐτὴν τὸ δηλητήριο ἀποβάλλεται διὰ τῶν οὐρῶν. Αἱ μεγαλύτεραι συγκεντρώσεις ἀτμῶν, εἰς τὰς ὁποίας δύναται νὰ ἀνθέξουν τὰ θηλαστικά χωρὶς συμπτώματα εἶναι 0,02 mg. κατὰ λίτρον. Ἡ θανατηφόρος δόσις HCN λαμβανομένη διὰ τοῦ στόματος εἶναι 50 mg. Τὸ ὕδροκυάνιον δὲν ἔχει ἀθροιστικὰς ἰδιότητας. Ἐὰν ληφθῆ δόσις μικροτέρα τῆς θανατηφόρου μέρος ταύτης ἀποβάλλεται ἐκ τῶν πνευμόνων καὶ μέρος καθίσταται ἀβλαβὲς διὰ μετατροπῆς εἰς θειοκυανιοῦχον ἐνωσιν.

Τὸ *μεθυλοβρωμίδιον*, τὸ ὁποῖον χρησιμοποιεῖται εὐρέως ὡς έντομοκτόνον εἰς τὰ δημητριακά, ἐπιφέρει σοβαρὰς ἰστολογικὰς ἀλλοιώσεις εἰς τοὺς νευρικοὺς ἰστούς τῶν θηλαστικῶν. Τοῦτο ὀφείλεται εἰς τὴν παρεμπόδισιν τοῦ ἐνζύμου, δευδράσης τοῦ ἠλεκτρι-

κοῦ δξέος, (1) τὸ ὁποῖον λαμβάνει ἐνεργὸν μέρος εἰς τὸν μεταβολισμὸν τῶν νεύρων.

Ἡ τοξικότης τῶν *πυρεδρινῶν* εἶναι πολὺ μικρά. Οἱ ἐστέρες οὗτοι ὕδρολοῦνται εἰς τὸ πεπτικὸν σύστημα καὶ εἰς τοὺς ἰστούς, καὶ τὸ σχηματιζόμενον χρυσανθεμικὸν δξὺ ἀποβάλλεται διὰ τῶν οὐρῶν. (2)

Τὰ νεώτερα ὀργανικά φωσφορικά έντομοκτόνα, HETP (τετραφωσφορικὸν ἑξα-αἰθύλιον), TEPP πυροφωσφορικὸν τετρα-αἰθύλιον), καὶ παραθειον 0,0-διαιθυλο 0,π-νιτρο-φαινυλο-θειοφωσφορικὴ ἐνώσις ἀχρηστεύουν τὴν χοληνεστεράσην, ἐνζυμον τὸ ὁποῖον εἶναι ἀνάγκαϊον διὰ τὴν κανονικὴν λειτουργίαν τῶν νεύρων. Ἐφ' ὅσον τὸ ἐνζυμον αὐτὸ εἶναι ἀπαραίτητον εἰς ὅλους τοὺς ὀργανισμοὺς οἱ ὁποῖοι ἔχουν νευρικὸν σύστημα, προκύπτει ὅτι τὰ έντομοκτόνα αὐτὰ εἶναι τοξικά διὰ τὸν ἄνθρωπον καὶ ὅλα ἀνεξαίρετως τὰ ζῶα. Ἡ θανατηφόρος δόσις HETP διὰ τὰ θηλαστικά ζῶα, λαμβανομένη διὰ τοῦ στόματος, εἶναι 7 mg. κατὰ χιλιογράμμον βάρους τοῦ ζώου, τὸ δὲ TEPP εὐρέθῃ 6—8 φορές τοξικώτερον. Διὰ τὸ παραθειον ἡ θανατηφόρος δόσις εὐρέθῃ 6—8 mg. κατὰ χιλιογράμμον βάρους τοῦ ζώου. Αἱ ἀθροιστικαὶ ἰδιότητες τῶν ἐνώσεων αὐτῶν δὲν εἶναι ἀξιόλογοι.

Ἡ κυρία δράσις τοῦ DDT (διχλωρο-διφαινυλοτριχλωροαιθάνιον) εἶναι ἡ διέγερσις τοῦ νευρικοῦ συστήματος. Δὲν ἔχει ἀκόμη ἀποδε ἰχθὴ εἰς ποῖαν βιοχημικὴν παρεμπόδισιν ὀφείλεται ἡ δράσις αὐτῆ. Ἡ πλέον καταφανὴς ἰστοπαθολογικὴ δράσις τοῦ DDT εἰς τὰ θηλαστικά, εἶναι ἡ νέκρωσις τοῦ ἥπατος. Ὅμοιαν δρᾶσιν ἔχουν καὶ αἱ ἐνώσεις $CHCl_3$, CCl_4 , καθὼς καὶ ὅλοι οἱ χλωριωμένοι ὕδρογονάνθρακες. Τὸ DDT ἔχει ἀθροιστικὰς ἰδιότητας. (3) Μόνον μικρὸν μέρος αὐτοῦ διασπᾶται ἐντὸς τοῦ ὀργανισμοῦ. Τὸ πλεῖστον παραμένει εἰς τὸ ἀπόθεμα λίπους τοῦ σώματος, καὶ δύναται νὰ ἐπιφέρῃ σοβαρὰ συμπτώματα εἰς περίπτωσιν κατὰ τὴν ὁποῖαν γίνῃ σημαντικὴ καύσις τοῦ ἀποθέματος λίπους τοῦ ὀργανισμοῦ λόγω ἀσθeneίας ἢ ἀποτόμου ἐλαττώσεως βάρους. Μελέται εἰς κονί κλους ἔδειξαν ὅτι τὸ DDT μεταβάλλεται ὑπὸ τοῦ ὀργανισμοῦ εἰς δις-π-χλωρο-φαινυλο-δξικὸν δξὺ, καὶ ὑπὸ τοιαύτην μορφήν, ἀποβάλλεται διὰ τῶν οὐρῶν. (4) Ὡς ἀντίδοτα τοῦ DDT χρησιμοποιοῦνται βαρβιτουρικά ἐνώσεις, καθὼς καὶ ἄλλα κατευναστικά τῶν νεύρων. Ἡ θανατηφόρος δόσις DDT διὰ τοῦ στόματος εἶναι περίπου 250 mg κατὰ χιλιογράμμον βάρους. Αἱ τοξικότητες διαφόρων έντομοκτόνων ἐν σχέσει πρὸς τὸ DDT ἀναφέρονται ὡς: DDT 1, TEPP 125, παραθειον 70, BHC O_2 , γ BHC O, 25.

Τὸ *λινδάνιον* (γ-ἰσομερὲς τοῦ ἑξαχλωρο-κυκλοεξανίου) ἔχει τὸ μέγαλον πλεονέκτημα ὅτι δὲν εἶναι σχεδὸν καθόλου τοξικὸν διὰ τὰ θηλαστικά, ἐνῶ συγχρόνως εἶναι πολὺ ἀποτελεσματικὸν ὡς έντομοκτόνον. Μεγάλῃ δόσις λινδανίου δύναται νὰ ἐπιφέρῃ συμπτώματα χαρακτηριστικὰ νευρικῆς διαταραχῆς εἰς τὰ θηλαστικά. Ἡ χρονία τοξικότης τοῦ γ-ἰσομεροῦς, εἶναι πολὺ μικροτέρα τῆς τοῦ DDT. (5) Τὸ λινδάνιον διασπᾶται ταχέως καὶ δὲν συσσωρεύεται εἰς ἀξιόλογον ποσότητα εἰς τὸ ἀπόθεμα λίπους τοῦ σώματος. Ὀλίγον τριχλωροβενζόλιον, καὶ πιθανόν τριχλωροφαινόλη ἀποβάλλονται εἰς τὰ οὐρα.

Όσον αφορά τον μηχανισμό των βιοχημικών αντιδράσεων των έντομοκτόνων εις τὰ φυτά, μόνον ὀλίγα στοιχεία εἶναι δυνατόν νὰ ἀναφερθῶν καθ' ὅσον τὸ ζήτημα τοῦτο δὲν ἔχει μελετηθεῖ ἐπαρκῶς. Π.χ. ἡ φυτοτοξικὴ δράσις τοῦ DNOC πιθανόν νὰ ὀφείλεται εἰς τόσον σημαντικὴν ἐπιτάχυνσιν τοῦ ὀξειδωτικοῦ καταβολισμοῦ (διασπάσεως), ὥστε ὁ φωτοσυνθετικὸς ἀναβολισμὸς (σύνθεσις), δὲν δύναται νὰ ἐπιφέρει ἰσορροπίαν⁽⁶⁾. Αἱ ὀργανικαὶ φωσφορικαὶ ἐνώσεις ὡς τὸ παραθεῖον, HETP καὶ TEPH ὅταν χρησιμοποιοῦνται εἰς ὠρισμένας καλλιεργείας ὡς εἰς τὰ γεώμηλα, δίδουν ἠὺξημένης ἀποδόσεως. Πιθανόν μέρος τοῦ φωσφορικοῦ ὀξέος τῶν ἐνώσεων αὐτῶν νὰ λαμβάνη μέρος εἰς φωσφορυλιώσεις καὶ κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον νὰ ἐπιταχύνεται ἡ ἀνάπτυξις τῶν φυτῶν.

Ἀναφέρεται ἐπίσης ὅτι ἐνίοτε ἡ φυτοτοξικὴ δράσις ἐντομοκτόνων τινῶν, πιθανόν νὰ ὀφείλεται εἰς ἀλλαγὴν τοῦ pH τοῦ κυτταρικοῦ χυμοῦ τῶν φυτῶν.

Χημικαὶ δράσεις τῶν ἐντομοκτόνων εἰς τὰ τρόφιμα.

Πολλὰ τροφαὶ ὅπως τὰ ὀπωρικὰ καὶ ἰδίως τὰ δημητριακὰ, εἶναι ἐκτεθειμένα εἰς ἐντομοκτόνους ἐνώσεις κατὰ τὴν ἀνάπτυξιν καὶ ἀποθήκευσιν αὐτῶν. Εἶναι ἐπομένως ἀναπόφευκτον νὰ ἀπορροφηθῶν καὶ νὰ συγκρατηθῶν ἀπὸ τὰ τρόφιμα, ἴχνη τῶν ἐντομοκτόνων. Τὸ ἄλευρον, ὁ ἀραβόσιτος, οἱ ξηροὶ καρποὶ, τὰ ὀπωρικὰ καὶ τὰ λαχανικὰ, περιέχουν συχνὰ ὑπολείμματα ἐντομοκτόνων.

Διὰ τὴν ἀποφευχθῆ ἐπομένως ὁ κίνδυνος δηλητηρίασεως τοῦ καταναλωτοῦ, πρέπει νὰ μελετηθῆ ὁ πιθανὸς μεταβολισμὸς τῶν διαφόρων αὐτῶν ἐνώσεων, λόγῳ ἀντιδράσεως μετ' ὠρισμένας οὐσίας εἰς τὰς τροφάς, ἢ λόγῳ διασπάσεως κατὰ τὴν ἔψωσιν αὐτῶν (π.χ. εἰς τὴν παρασκευὴν ἄρτου) καὶ νὰ διαπιστωθῆ ἐὰν τὰ προϊόντα ἀντιδράσεως εἶναι ὀλιγώτερον ἢ περισσότερον τοξικὰ τοῦ ἀρχικοῦ.

Πολλὰ ἐργασίαι ἔγιναν κατὰ τὰ τελευταῖα ἔτη σχετικῶς μετ' ὁ μεταβολισμὸν τοῦ DDT κατὰ τὴν παρασκευὴν ἄρτου. Ὁ Winteringham καὶ ἄλλοι, ἐρευνηταὶ⁽⁷⁾ ἐχρησιμοποίησαν διὰ τὰ πειράματά των DDT περιέχον ραδιενεργὸν βρώμιον. Ὁ σίτος ἔρραντίσθη μετ' τὸ ραδιενεργὸν ἐντομοκτόνον καὶ περίπου ἐν τέταρτον τοῦ ὑπολείμματος τοῦ DDT ἀνευρέθη εἰς τὸν ἄρτον ὁ ὁποῖος παρεσκευάσθη ἐκ τοῦ ραντισθέντος σίτου. Τὸ ἥμισυ περίπου τοῦ ὑπολείμματος τοῦ DDT εἰς τὴν κόραν τοῦ ἄρτου διεσπάσθη κατὰ τὴν ἔψωσιν εἰς οὐσίαν ἢ ὁποία κατὰ χρωματογραφικὴν ἀνάλυσιν συμπεριφέρεται ὡς παράγωγον τῆς βενζοφαινόνης.

Ἐπίσης ἐνδείξεις ὅτι ἡ ἔνωσις αὕτη εἶναι ὀλιγώτερον τοξικὴ τῆς ἀρχικῆς οὐσίας, εἰς τὰ θηλαστικά. Ἐνα ἄλλο, ἐνδιαφέρον πρόβλημα εἶναι ἡ ἀπορρόφισις καὶ συγκράτησις τοῦ HCN εἰς ξηροὺς καρποὺς ὑπὸ τὰς συνήθεις συνθήκας καπνισμοῦ. Ὁ Turtle⁽⁸⁾ εἰργάσθη ἐπὶ τοῦ θέματος αὐτοῦ καὶ εὗρεν ὅτι μέρος τοῦ ἀπορροφηθέντος HCN ἀντιδρᾷ μετὰ ἀναγωγικὰ σάκχαρα καὶ δίδει κυανουδρίνας. Ἐπίσης ἀπέδειξεν ὅτι αἱ ἐνώσεις αὗται εἶναι ἐξ ἴσου τοξικαὶ μετὰ τὸ ἀντίστοιχον βάρους ἐλευθέρου HCN.

Τὸ μεθυλοβρωμίδιον ἐχρησιμοποίηθη εὐρέως κατὰ τὰ τελευταῖα ἔτη εἰς καπνισμοὺς σίτου καὶ ἀραβόσιτου. Οἱ Roehm, Winteringham καὶ ἄλλοι ἐρευνηταὶ⁽⁹⁾,⁽¹⁰⁾

ἐμελέτησαν τὴν ἀπορρόφισιν καὶ συγκράτησιν τοῦ CH₃Br ἀπὸ τὰ δημητριακὰ. Εὐρέθη ὅτι μέρος τοῦ ἐντομοκτόνου αὐτοῦ ἀντιδρᾷ μετὰ τὰς πρωτεῖνας τῶν δημητριακῶν. Οἱ Hermitte καὶ Shellenberger⁽¹¹⁾ παρατήρησαν δυσάρεστον ὄσμην, ὅταν ἀλκοολικὸν διάλυμα καυστικοῦ καλίου προσετέθη εἰς ἄλευρον τὸ ὁποῖον εἶχεν καπνισθῆ μετὰ CH₃Br. Ἡ ἔνωσις αὕτη ἐνοῦται μετὰ τὴν μεθειονίνην τοῦ ἀλεύρου καὶ δίδει βρωμο-σουλφονο-μεθειονίνην.⁽¹²⁾

Αὕτη διασπᾶται ὑπὸ τοῦ ἀλκάλειος καὶ ἐλευθεροῦται διμεθυλοσουλφίδιον.⁽¹³⁾ Ἀργότερον ὁ Lewis ἐπιβεβαίωσεν τὴν ἐλευθέρωσιν διμεθυλοσουλφιδίου ὑπὸ παρομοίας συνθήκας.

Ἐν συνεχείᾳ ἐχρησιμοποίηθη μεθυλοβρωμίδιον, περιέχον ραδιενεργὸν C¹⁴ διὰ τὴν μελέτην τῶν ἀντιδράσεων αἱ ὁποῖαι λαμβάνουν χώραν εἰς τὰ διάφορα συστατικά τοῦ ἀλεύρου. Ἐγένετο διαχωρισμὸς τῆς πρωτεΐνης (γλουτένης), τοῦ ἀμύλου, τοῦ ὕδατοδιαλυτοῦ, καὶ τοῦ διαλυτοῦ εἰς αἰθέρα μέρους. Ἡ περιεκτικότης εἰς C¹⁴ ἐκάστου συστατικοῦ προσδιορίσθη διὰ τῆς μετρήσεως τῆς ραδιενεργείας. Τὰ 87% τοῦ ἀντιδράσαντος μεθυλοβρωμιδίου εὐρέθησαν εἰς τὴν γλουτένην, 9% εἰς τὸ ἄμυλον, 3% εἰς τὸ ὕδατοδιαλυτὸν μέρος, καὶ 0,5% εἰς τὸ διαλυτὸν εἰς αἰθέρα μέρος.

Τὸ τελευταῖον πιθανόν νὰ ὀφείλεται, εἰς τὴν λιποπρωτεΐνην ἢ ὁποία, ὡς γνωστὸν, περιέχει ἐνεργὰς θειολικὰς ομάδας.

Αἱ ομάδες αἱ ὁποῖαι ἔλαβον μέρος εἰς τὴν ἀντίδρασιν τῶν πρωτεϊνῶν προσδιορίσθησαν ὡς ἐξῆς: Οἰαδήποτε σουλφονικὴ ἔνωσις περιέχουσα τὴν ὁμάδα C*H₂-S⁺-CH₂, (δι' ἀντιδράσεως C*H₂Br μετὰ μεθει-

νίνης), διασπᾶται ὑπὸ ἀλκάλειος δίδουσα τὴν ἔνωσιν C*H₂-S-CH₂. Αἱ θειομεθόξυ ομάδες, -S·C*H₂, (δι' ἀντιδράσεως τοῦ μεθυλοβρωμιδίου μετὰ τῶν θειολικῶν ὁμάδων τῶν πρωτεϊνῶν) δίδουν μετὰ ἄλκαλι τὰ ἀνάλογα ἄλατα. Ταῦτα διὰ προσθήκης ὀξέος ἐλευθεροῦν τὴν πτητικὴν μεθυλομερκαπτάνην.

Ἐπίσης αἱ θειομεθόξυ ομάδες τῆς μεθειονίνης αἱ ὁποῖαι δὲν ἔχουν ἀντιδράσει συμπεριφέρονται κατὰ τὸν ἴδιον τρόπον. Εἰς τὴν περίπτωσιν ὅμως ταύτην ἡ μεθυλομερκαπτάνη (μεθυλοσουλφίδιον) δὲν περιέχει ραδιενεργὸν C¹⁴.

Τὰ διμεθυλο καὶ μεθυλο σουλφίδια, ἀπομονοῦνται τὸ πρῶτον ὡς ἄλας κυανιοῦχου ὕδραργύρου, καὶ τὸ δεύτερον ὡς ἄλας χλωριούχου ὕδραργύρου. Ἡ περιεκτικότης ραδιενεργοῦ ἀνθρακος ἐκάστης ἐνώσεως, δίδει τὸ ποσοστὸν τῶν σχηματισθέντων ὁμάδων θειομεθόξυ καὶ σουλφονίου. Μία ἄλλη πιθανὴ ἀντίδρασις εἶναι ἡ ἐστεροποίησης τῶν ἐλευθέρων -COOH ὁμάδων τοῦ γλουταμινικοῦ ὀξέος, αἱ ὁποῖαι δίδουν -OC*H₂. Ἡ ὁμάς ὅμως αὕτη, καθὼς καὶ αἱ θειομεθόξυ, καὶ σουλφονικαὶ ομάδες μετὰ ἐλαφρᾶς ὕδρολύσεως μετὰ ὕδροϊωδικοῦ ὀξέος δίδουν τὴν πτητικὴν μεθυλοϊωδίδιον. Τὸ ποσοστὸν τῶν -OC*H₂ ὁμάδων αἱ ὁποῖαι ἐσηματίσθησαν εὐρίσκεται ἐκ τῆς διαφορᾶς τοῦ ραδιενεργοῦ μεθυλοϊωδιδίου καὶ τῶν ἀλάτων τοῦ ὕδραργύρου. Ἐπίσης ομάδες >N·C*H₂ προσδιορίσθησαν ὡς μεθυλοϊωδίδιον διὰ δραστικῆς ὕδρολύσεως τῆς πρωτεΐνης

μέ το ύδροϊωδικόν δξύ παρουσιάζει ιωδιούχου άμμωνίου. Τά άποτελέσματα έδειξαν τά έξής: 40% του μεθυλοβρωμιδίου εύρέθησαν υπό μορφήν σουλφονικών παραγών, 10% ώς θειομεθόξυ ένώσεις και τó υπόλοιπον $>NC^*H_3$. Μόνον πολύ μικρόν μέρος μεθόξυ παραγών εύρέθη. Η τοξικότης τών προϊόντων τών αντιδράσεων αυτών του μεθυλοβρωμιδίου έμελετήθη εις διάφορα ζώα.

Μηχανισμοί τής έντομοκτόνου δράσεως

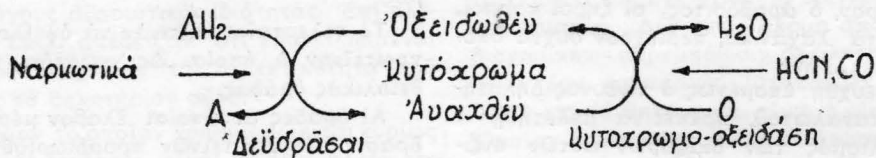
Διά τήν μελέτην του τρόπου δράσεως ένός έντομοκτόνου, βασιζόμεθα συνήθως εις ότι γνωρίζομεν σχετικώς με τήν δράσιν τής ένώσεως αυτής εις τά θηλαστικά, έφ' όσον οί μηχανισμοί του κυτταρικού μεταβολισμού είναι παρόμοιοι εις όλόκληρον τó ζώϊκόν βασίλειον. Διά τόν λόγον αυτόν, φαίνεται κατ' άρχήν άκατόρθωτος ή εύρεσις έντομοκτόνων ένώσεων, αί όποια νά μήν είναι έξ ίσου τοξικαί διά τόν άνθρωπον και τά ζώα, τά όποια αυται προορίζονται νά προστατεύσουν. Έν τούτοις βασιζόμενοι εις ώρισμένα ειδικά χαρακτηριστικά τών έντόμων, όπως αί άναπνευστικά όδοι κατά μήκος του σώματος, τó πολύ έκτεθειμένον νευρικόν σύστημα και ή έλλειψις μηχανισμών άποτοξινώσεως ώρισμένων ούσιων, δυνά-

μεθα νά παρασκευάσωμεν ούσιαις αί όποιαί νά είναι πολύ περισσότερον τοξικαί εις τά έντομα, παρά εις τόν άνθρωπον και τά ζώα. Η έντομοκτόνος δράσις όφείλεται κατά τó πλείστον εις τήν παρεμπόδισιν ένζύμων, αλλά ένιοτε και εις άλλους παράγοντας όπως ή διαπερατότης του κυττάρου. Ώρισμένοι πάλιν κόνεισ άν και χημικώς άδρανεις, δροϋν ώς έντομοκτόνα λόγω του ότι καθιστούν τó έντομον άνίκανον νά συγκρατήσει έστω και τήν έλάχιστην ποσότητα ύδατος, ή όποια του είναι άπαραίτητος διά νά ζήση.

Τó άρσενικόν έπιφέρει εις τά έντομα, τας αυτας ιστολογικας αλλοιώσεις, αί όποιαι παρετηρήθησαν και εις τά σπονδυλωτά. Πιστεύεται έπομένως ότι ή έντομοκτόνος δράσις ώς και ή τοξικότης του άρσενικού εις τόν άνθρωπον όφείλονται εις τήν παρεμπόδισιν τών —SH ομάδων εις τας δεϋδράσας.

Τó ύδρακύνιον δρᾶ εις τά έντομα όπως και εις τά θηλαστικά, δηλαδή σταματά τόν άναπνευστικόν μηχανισμόν τών κυττάρων, λόγω τής παρεμποδίσεως τής κυτοχρωμοξειδάσης.

Τά ναρκωτικά έξ άλλου, όπως ή οϋρεθάνη, και αί ανώτεροι αλκοόλοι παρεμποδίζουν τας δεϋδράσας (14).



Εικόν 1.

Ο Richards (15) εισήγαγεν εις *Culex* larvae ξυλόλιον τó όποιον ειχε χρωματισθή με Sudan. Τó πείραμα άπεκάλυψε ότι τούτο άπορροφάται μόνον άπό τó νευρικόν σχοινίον. Έπιπλέον δέν εισχωρεί εις τόν νευράξονα αλλά περιορίζεται εις τó μυελώδες έλιτρον τó όποιον συνίσταται άπό λιποειδή κυρίως λεκιθίνη και χοληστερίνη, δεσμευμένη με πρωτεΐνην. Δοκιμαί με άλλα ναρκωτικά όπως τó βενζόλιον, ό τετραχλωράνθραξ, τó χλωροφόρμιον, έδωσαν παρόμοια άποτελέσματα. Έξ άλλου ό Schafer παρετήρησεν ότι οί ναρκωτικοί άτμοι προκαλούν τά ίδια συμώματα τά όποια προκαλεί και ή άπουσία όξυγόνου. Έκ τούτων προκύπτει ότι ή δράσις τών πτητικών αυτών ένώσεων όφείλεται εις έλλειψιν όξυγόνου, τήν όποιαν προκαλεί εις τούς ιστούς, ιδιαιτέρως εις τά νευρικά κύτταρα.

Αί νιτροφαινόλαι και νιτροκρεζόλαι έχουν σημαντικήν επίδρασιν επί τών λειτουργιών του μεταβολισμού. Αμφότεροι αί ένώσεις 2,4 δινιτροφαινόλη και 3,5 δινίτρο-ο-κρεζόλη (DNOC) έπιταχύνουν τήν άναπνοήν, καθώς και τούς μεταβολισμούς λιπών και ύδατανθράκων. Έφ' όσον ή διεγερτική δράσις τών δινίτρο αυτών ένώσεων έξουδετεροϋται με HCN και CO, πιθανόν αύτη νά έχη σχέσηιν με τó σύστημα τής κυτοχρωμοξειδάσης. Πυκνά διαλύματα τών ένώσεων αυτών παρεμποδίζουν τελείως τó άναπνευστικόν σύστημα.

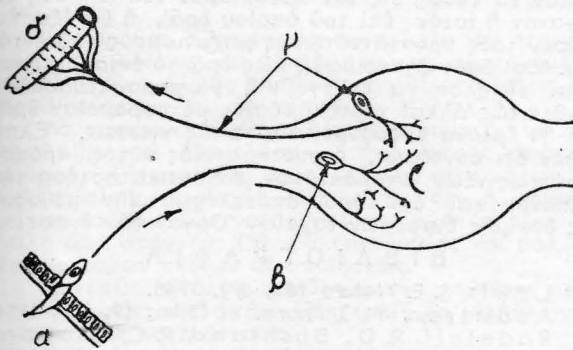
Αί πυρεθρίνη τών όποίων τοξικαί ούσιαι είναι ή πυρεθρίνη I και II και ή cinerin I και II δροϋν άπ' ευθείας επί του κεντρικού νευρικού συστήματος και έπιφέρουν άκαριαίαν παράλυσιν. Γνωρίζομεν ότι καταστρεπτικά μεταβολαί έπέρχονται εις νευρικούς ιστούς παραμένει όμως άκόμη άγνωστος ή αίτία ή όποια έπιφέρει τας μεταβολάς αυτας.

Τó DDT είναι δηλητήριον του νευρικού συστήματος του έντόμου. Τά αισθητήρια νεϋρα, τά όποια μεταφέρουν έρεθίσματα εις τó κεντρικόν νευρικόν σύστημα είναι τά πλέον ευαίσθητα εις τó DDT και τά γάγγλια τά όλιγώτερον ευαίσθητα. Όταν τó DDT έλθη εις έπαφήν με τó σώμα του έντόμου, τούτο δρᾶ επί εκατοντάδων άκρων αισθητηρίων νεϋρων. Τά νεϋρα τότε παράγουν έρεθίσματα ταχύτερον και δυνατώτερον του κανονικού, και τούτο προκαλεί τούς χαρακτηριστικούς σπασμούς τούς όποιους έπιφέρει τó DDT (Εικόν 2). Επίσης άχρηστεύεται ή ικανότης του κεντρικού νευρικού συστήματος νά συντονίζει τά αισθητήρια έρεθίσματα, όπως είναι καταφανές έκ τής γενικής άσταθείας του έντόμου.

Δέν γνωρίζομεν άκόμη κατά ποιον τρόπον τó DDT δηλητηριάζει τούς ιστούς τών νεϋρων. Πιστεύεται ότι τούτο άχρηστεύει τó ένζυμον χοληνεστεράση τó όποιον είναι άπαραίτητον διά τήν κανονικήν λειτουργίαν τών νεϋρων. Δέν ύπάρχουν όμως άπο-

δείξεις αι οποίαι να επιβεβαιώνουν την θεωρίαν αυτήν. Έξ άλλου, πειράματα απέδειξαν ότι η δράσις του DDT εξουδετεροῦται με περίσσειαν άσβεστίου. (16) Έκ τούτων συμπεραίνεται ότι πιθανόν τὸ DDT να προκαλῆ μείωσιν άσβεστίου εἰς τούς νευρικούς ιστούς, ἢ οποία ἐπιφέρει τὰ άνωτέρω συμπτώματα.

Έκ τών 16 δυνατῶν Ισομερῶν τοῦ εξαχλωροκυκλοεξανίου, 5 μόνον εἶναι γνωστά, α, β, γ, δ καί ε. Τὸ γ - Ισομερές, κοινῶς λινδάνιον, εἶναι μερικός έκατοντάδας φοράς πλέον τοξικόν τῶν άλλων Ισομερῶν εἰς τὰ έντομα. Όμοίως με τὸ DDT προκαλεῖ σπασμούς καί αὐξάνει τὴν ἐλευθέραν άκετυλοχολήνην εἰς τὰ νεύρα. Επίσης ἡ τοξική του δράσις, εξουδετεροῦται διὰ άτρωπίνης καί βαρβιτουρικών ένώσεων. Υπάρχει ἐπίσης ἡ θεωρία τοῦ Slade (17) ὅτι τὸ λινδάνιον ὀφείλει τὴν έντομοκτόνον δράσιν του, εἰς τὸ ὅτι ἔχει παρόμοιον στερεοχημικόν σχηματισμόν με τὸν μεσοίνοςίτην, μίαν έκ τῶν βιταμινῶν Β., δηλαδή ὅτι ὑπάρχει ἕνα εἶδος βιοχημικοῦ ανταγωνισμοῦ μεταξὺ τῶν δύο αὐτῶν ένώσεων. Πειράματα με τὴν παραλλαγὴν μαγυῆς *Saccharomyces cerevisiae*, ἢ οποία χρειάζεται ἰνوسίτην, ἔδειξαν ὅτι τὸ λινδάνιον σταματᾷ τὴν ανάπτυ-



Εἰκὼν 2.—Διάγραμμα ἀπλοῦ ἀντανακλαστικοῦ κύκλου δεικνύον τὸν τρόπον κατὰ ὅποιον τὰ αἰσθητήρια ἐρεθίσματα μεταφέρονται εἰς τὰ κινητικὰ νεύρα καί προκαλοῦν σπασμούς τῶν μυῶν.
α) Αἰσθητήριον ὄργανον ὁδηγόν εἰς αἰσθητήριον νεῦρον.
β) Συνδετικός νευρῶν.
γ) Κινητικὸς νευρῶν, σχηματίζον κινητικὸν νεῦρον.
δ) μύς.

ξιν καί ὅτι ἡ δράσις του εξουδετεροῦται διὰ προσθέσεως ἰνوسίτου (18). Εἰς τὴν κατασπίδαν ὅμως *Periplaneta* καί εἰς άλλα έντομα τὰ ἀποτελέσματα δὲν συμφωνοῦν με τὰ άνωτέρω. Ὁ Srivastava εἰδεν ὅτι 9% ἰνوسίτης εἰς δίαιταν περιέχουσαν 1% λινδάνιον, ἐπιφέρει μεγίστην άνθεκτικότητα εἰς τὴν κατασπίδα *Blattella Germanica*. Αὐξήσις ἢ ἐλάττωσις τοῦ ποσοστοῦ ἰνوسίτου εἰς τὴν τροφήν αὐξάνει τὴν θνησιμότητα (19).

Αἱ ὀργανικὰ φωσφορικά ένώσεις, HETP, TEPP καί παραθεϊόν, ὅπως καί εἰς τὸν άνθρωπον τοιουτοτρόπως καί εἰς τὰ έντομα ἀχρηστεύουν τὴν χοληνεστεράση. Ἡ άκετυλοχολήνη εἶναι οὐσία ἢ οποία παράγεται εἰς τὰ άκρα τῶν νεύρων καί συντελεῖ εἰς τὴν μεταβίβασιν τῶν ἐρεθισμάτων. Ἐάν ἡ οὐσία αὕτη δὲν καταστραφῆ άμέσως άφοῦ έκτελέσῃ τὸν προορισμόν της, συνεχίζει νὰ προκαλῆ ἐρεθίσματα. Ἡ λειτουργία τοῦ ένζυμου χοληνεστεράση, εἶναι νὰ ὑδρολῆ τὴν άκετυλοχολήνην. Τὰ ὀργανικὰ φωσφοροῦχα έντομοκτόνα δηλητηριάζουν τὸ ένζυμον, καί τοιουτοτρόπως ἢ άκετυλοχολήνην συσσωρεύεται καί προκαλεῖ μὴ συντονισμένα ἐρεθίσματα. Τὸ ἀποτέλεσμα εἶναι σπασμοί, παραλυσία τῶν μυῶν καί τέλος θάνατος. Πιθανόν αἱ ένώσεις αὗται, νὰ δηλητηριάσουν καί κατὰ άλλους τρόπους τὰ έντομα, αλλά αὐτός εἶναι ὁ κυριώτερος.

*Άλλαι φωσφοροῦχα ένώσεις αἱ οποία ὑπόσχονται πολλὰ ὅσον άφορᾷ τὴν καταπολέμησιν ὠρισμένων έντόμων εἶναι τὰ διασυστηματικά (Systemic) έντομοκτόνα. Πολλὰ φυτὰ άπορροφοῦν τὰς ένώσεις αὐτάς ἀπὸ τὸ ἔδαφος. Έντομα τὰ οποία τρέφονται έκ τοῦ χυμοῦ τῶν φυτῶν, δηλητηριάζονται. Τὰ διασυστηματικά έντομοκτόνα δὲν φαίνεται νὰ ἐπιδροῦν ἐπὶ τῆς χοληνεστεράσης. Όταν τὰ έντομα ραντισθοῦν με

αὐτὰ ἢ τοξικότης τῶν εἶναι μικρά. Ὁ χυμὸς ὅμως τῶν φυτῶν τὰ οποία ἔχουν άπορροφήσει τὰ έντομοκτόνα αὐτὰ εἶναι λίαν δηλητηριώδης ὡς πρὸς τὴν χοληνεστεράσην.

Τοῦτο δεικνύει ὅτι ὁ τρόπος δράσεως τῶν ένώσεων αὐτῶν, εἶναι ὁ ἴδιος με τὰς άλλας φωσφοροῦχους ένώσεις, αλλά μόνον ἐφ' ὅσον ἡ οὐσία αλλοιωθῆ κατὰ κάποιον τρόπον ὑπὸ τῶν φυτικῶν ιστῶν. Επίσης τὰ ζωικά ἡπατικά κύτταρα, αὐξάνουν τὴν τοξικὴν δράσιν τῶν έντομοκτόνων αὐτῶν.

Μέθοδοι ἐρευνητικῶν ἐργασιῶν

Ὁ τρόπος διεξαγωγῆς ἐρευνητικῶν ἐργασιῶν, ὅσον άφορᾷ τὴν δράσιν τῶν έντομοκτόνων εἰς τὰ έντομα βασίζεται ἐπὶ τῶν κάτωθι:

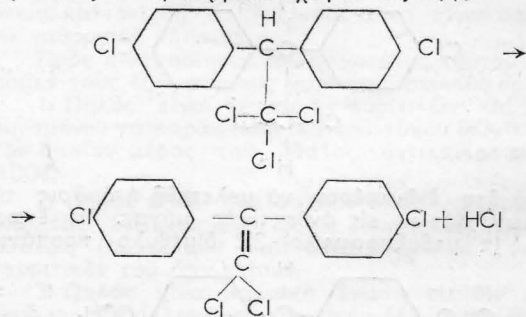
1. Τὴν ποσοτικὴν μελέτην τῆς άπορροφήσεως καί κατανομῆς τοῦ έντομοκτόνου εἰς τὸ έντομον. Τοῦτο εἶναι ἀπαραίτητον διὰ νὰ προσδιορισθῆ ἡ ποσότης έντομοκτόνου ἢ οποία άπορροφᾷται ἐν σχέσει με τὴν ποσότητα ἢ οποία χρησιμοποιεῖται.

2. Τὴν ἐξακρίβωσιν εἰς τὸ ἴδιον τὸ έντομοκτόνον ἢ εἰς προϊόν τοῦ μεταβολισμοῦ αὐτοῦ, καθὼς ἐπίσης καί εἰς τὴν ὑπάρχη εἰς τὸ έντομον προστατευτικῶν μηχανισμῶν διὰ τὴν άποτοξίνωσιν τοῦ ἐν λόγω έντομοκτόνου.

3. Τὴν μελέτην τῶν άνωμαλιῶν τοῦ φυσιολογικοῦ μεταβολισμοῦ τοῦ έντόμου, αἱ οποία προκαλοῦν τὰ τελικὰ συμπτώματα.

Τὸ μικρὸν μέγεθος τῶν έντόμων εἶναι σοβαρὸν ἐμπόδιον εἰς τὰς μελέτας αὐτάς, ὅχι μόνον διότι ἀπαιτεῖ ἐπιπόνους ἀνατομικάς καί ἱστολογικάς ἐργασίας, αλλά καί διότι καθιστᾷ λίαν δυσχερῆ τὸν προσδιορισμόν διαφόρων φυσιολογικῶν μεταβολῶν, ὅπως ἡ θερμοκρασία τοῦ σώματος, ἢ ἐπιτάχυνσις τῆς ἀναπνοῆς κ. λ. π.

Κατὰ τὰ τελευταῖα ἔτη ἀνεπτύχθη ἡ τεχνικὴ χρησιμοποίησεως ραδιενεργῶν στοιχείων ὡς ἀνιχνευτῶν, καθὼς καί ἡ χρωματογραφία ἐπὶ χάρτου. Με τὴν βοήθειαν τῶν δύο αὐτῶν μεθόδων οἱ βιοχημικοὶ ἔκαναν σημαντικάς προόδους ὅσον άφορᾷ τὴν άπορρόφησιν, κατανομὴν καί μεταβολισμόν τῶν έντομοκτόνων εἰς τὰ έντομα. Ἰδιαιτέρως ἐμελετήθη τὸ πρόβλημα τῆς άποκτηθείσης άνθεκτικότητος τῶν μυγῶν εἰς τὸ DDT, εἰς περιοχάς εἰς τὰς οποίας ἔχει ἐπανειλημμένως χρησιμοποιηθῆ τὸ έντομοκτόνον αὐτό. (20, 21) Ἔργασιαί αἱ οποία ἔγιναν τελευταίως εἰς τὴν Μ. Βρετανίαν καί τὰς Ἡνωμένας Πολιτείας σχετικῶς με τὸ ζήτημα αὐτό, ἔδειξαν ὅτι αἱ άνθεκτικὰ μύγα μεταβάλλουν τὸ άπορροφηθέν DDT εἰς παράγωγον τοῦ αἰθυλενίου τὸ ὅποιον δὲν εἶναι τοξικόν. Ἡ άφυδραλογόνωσις αὕτη λαμβάνει χώραν ὡς ἐξήξ:

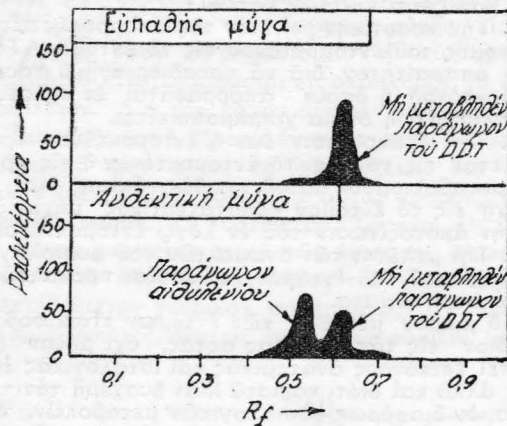


Ἡ ἰκανότης αὕτη πιθανόν νὰ ὀφείλεται εἰς ἐνζυματικὴν δράσιν (22). Διὰ νὰ μελετηθῆ τὸ πρόβλημα, ἔχρησιμοποιηθῆ DDT περιέχον ραδιενεργὸν βρώμιον. Τὸ έντομοκτόνον εἰσήχθη ὑπὸ μορφὴν ένέσεως εἰς άνθεκτικάς καθὼς καί εἰς εὐπαθεῖς μύγας. Κατὰ διαστήματα, τὸ έντομοκτόνον καί τὰ προϊόντα μεταβολισμοῦ αὐτοῦ ἐκχυλίζονται καί ἀποχωρίζονται χρωματογραφικῶς. Διὰ τῆς μεθόδου αὐτῆς τὰ προϊόντα μεταβολισμοῦ ἀποχωρίζονται εἰς συμπυκνωμένας ζῶνας, αἱ ἀποστάσεις τῶν ὁποίων κατὰ μήκος τοῦ χάρτου ἐξαρτῶνται ἐκ τῆς τιμῆς Rf (23). Ἐφ' ὅσον αἱ ζῶναι αὗται εἶναι ραδιενεργοὶ δύνανται νὰ προσδιορισθοῦν ραδιομετρικῶς διὰ γραφικῆς παραστάσεως ἢ οποία ἔχει ὡς τε-

τημένην την Rf και ως τεταγμένην τας μονάδας ραδιενεργείας. Η επιφάνεια κάτωθι εκάστης κορυφής ραδιενεργείας, ή θέσις της οποίας είναι χαρακτηριστική εκάστου παραγώγου, είναι ανάλογος του βάρους του παραγώγου αυτού.

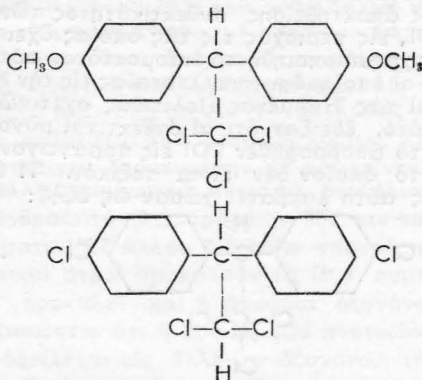
Η εικὼν 3 ἐξηγεί την εφαρμογὴν τῆς μεθόδου αὐτῆς εἰς ἀνθεκτικὴν καὶ εὐπαθῆ εἰς τὸ DDT μύγαν.

Αἱ μύγαι αὐταὶ ἐξητάσθησαν εἰκοσι τέσσαρας ὥρας μετὰ τὴν δι' ἐνέσεως εἰσαγωγὴν τοῦ ραδιενεργοῦ DDT. Περισσότερον τοῦ ἡμίσεος τοῦ ἔντομοκτόνου μετετρέπει εἰς παράγωγον τοῦ αἰθυλενίου ὑπὸ τῆς ἀνθεκτικῆς μύγας ἐνῶ τοῦτο παρέμεινεν ἀμετάβλητον εἰς τὴν εὐπαθῆ μύγαν.

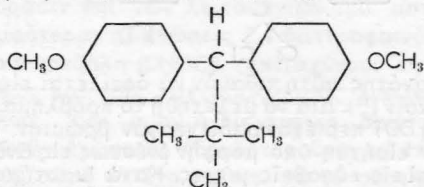


Εικὼν 3.

Πολλὰ ἐκ τῶν παραγῶγων τοῦ DDT ἔχουν ἔντομοκτόνον δράσιν. Ἐὰν ἡ ἀνθεκτικότης τῶν μυγῶν ὀφείλεται εἰς τὴν ἰκανότητά των νὰ ἀφυδραλογωνῶν τὸ DDT εἶναι δυνατόν νὰ προεῖπωμεν ἔνωσησιν τοῦ τύπου DDT, ἡ ὁποία δὲν θὰ ὑφίσταται εὐκόλως τὴν μεταβολὴν ταύτην. Τοιαῦται ἐνώσεις εἶναι αἱ κάτωθι:



Θὰ ἦτο ἐνδιαφέρον νὰ μελετηθῆ ἡ δράσις τῶν ἐνώσεων αὐτῶν εἰς ἀνθεκτικὰς μύγας. Ἡ ἔνωσις 1,1-δισ (π μεθοξυφαινυλο)-2,2 διμέθυλο προπάνιον



ἐμελετήθη καὶ εὐρέθη ὅτι αὕτη ἔχει ἔντομοκτόνον δράσιν ἀλλὰ μόνον εἰς τὰς εὐπαθεῖς μύγας. Ἐκ τούτων συμπεραίνομεν ὅτι πιθανόν νὰ ὑπάρχουν διαφοροὶ προστατευτικοὶ μηχανισμοί, ἐκ τῶν ὁποίων μερικοὶ νὰ μὴν στηρίζωνται εἰς τὴν ἀποικοδόμησιν τοῦ ἔντομοκτόνου.

Οἱ Metcalf καὶ March⁽²⁴⁾ ἐμελέτησαν τὰς χοληνεστεράσας τῆς μελίσης, τῆς μύγας, καὶ τοῦ ποντικίου,

καὶ τὴν παρεμπόδισιν αὐτῶν ἀπὸ ὄργανικὰ φωσφορικά ἔντομοκτόνα. Εὐρέθη ὅτι ὑπάρχουν μετὰ τῶν ἐνζύμων αὐτῶν σαφεῖς βιοχημικαὶ διαφοραὶ χαρακτηριστικαὶ τῶν τριῶν ἀνωτέρω ὀργανισμῶν.

Τὸ παραθεῖον παρεμποδίζει καὶ τὰς τρεῖς χοληνεστεράσας, ἐνῶ μόνον τὸ ἐνζύμον τῆς μύγας εἶναι εὐαίσθητον εἰς τὸ ἰσοπροπυλο-ἀνάλογον τῆς ἐνώσεως αὐτῆς, ἡ ὁποία εὐρέθη μὲν τοξικὴ εἰς τὴν μύγαν ἀλλὰ σχετικῶς ἀβλαβὴς εἰς τὴν μέλισσαν καὶ ποντικίον. Λεπτομερεῖς γνώσεις σχετικῶς μετὰ τὰς χαρακτηριστικὰς ιδιότητας τῆς χοληνεστεράσης εἰς ἕκαστον ὀργανισμόν, πιθανόν νὰ ἔχουν ὡς ἀποτέλεσμα τὴν παρασκευὴν ἔντομοκτόνων τὰ ὁποῖα θὰ εἶναι μὲν τοξικὰ εἰς τὰ καταστρεπτικὰ ἔντομα ἀλλὰ καὶ συγχρόνως σχετικῶς ἀβλαβῆ διὰ τὸν ἄνθρωπον, ζῶα καὶ ὠφέλιμα παράσιτα.

Ἡ πλήρης κατανόησις τοῦ τρόπου κατὰ τὸν ὁποῖον μία χημικὴ οὐσία δηλητηριάζει τὸ ἔντομον θὰ συντελέσῃ σημαντικὰ εἰς τὴν παρασκευὴν ἔντομοκτόνων εὐνοϊκωτέρας συστάσεως. Κατὰ τὴν παρασκευὴν π.χ. ἐνὸς ἔντομοκτόνου μίγματος θὰ ἦτο δυνατόν νὰ προστεθῆ οὐσία ἡ ὁποία θὰ ὑποβοηθοῦσεν τὸ δηλητήριον νὰ φθάσῃ εἰς τὸν προορισμὸν του (δηλαδὴ τὸ ὄργανον ἢ ἴστων ἐπὶ τοῦ ὁποίου δρᾷ), ἢ θὰ ἐξασθενούσεν τοὺς προστατευτικοὺς μηχανισμοὺς τοῦ ἔντομου. Ἐφ' ὅσον ἐξακριβωθῆ πῶς δρᾷ τὸ ἔντομοκτόνον εἶναι εὐκόλον νὰ ἐκλεγοῦν ἢ νὰ παρασκευασθοῦν συνθετικῶς ἄλλαι χημικαὶ οὐσίαι μετὰ παρομοίαν δράσιν. Ἡ ἔρευνα προσφέρει αὐτὰς τὰς γνώσεις. Ἐλπίζομεν ὅτι συντόμως, ὁ συστηματικὸς αὐτὸς τρόπος εὐρέσεως νέων ἔντομοκτόνων, θὰ ἀντικαταστήσῃ τὴν ἐπίπονον καὶ δαχὶ τόσον ἀποτελεσματικὴν μέθοδον τῆς δοκιμῆς διαφόρων τυχαίων ὄργανικῶν ἐνώσεων.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Lewis, S. E. Nature **161**, 692, 1948.
- Audiffren, M. J. Pharm. et Chim., **19**, 535, 1934.
- Radeleff, R. D., Bushland, R. C. Claborn H.V. Insects-The Yearbook of Agriculture, 278, 1952.
- Frear, D. E. H. Chemistry of Insecticides, Fungicides and Herbicides, 72, 1948.
- Taylor, H. and Frodsham, J. Nature, **158**, 558, 1946.
- Robbins, W. W., Crafts, A. S. and Raynor, R. N. Weed Control, 543, 1942.
- Winteringham, E. P. W., Harrison, A., Jones, C. R., McGirr, J. L., and Templeton, W. H. J. Sci. Food Agric., **1**, 7, 214, 1950.
- Winteringham, F. P. W. Endeavour, **11**, 24, 1952.
- Roehm, L. S., Shrader, S. A. and Stenger, V. A. Cereal Chem., **19**, 2, 235, 1942.
- Winteringham, F. P. W. and Harrison, A. J. Soc. Chem. Ind., **65**, 140, 1946.
- Hermite, R. J. J. and Shellenberger, J. A. Cereal Chem., **24**, 449, 1947.
- Toennies, G. and Kolb, J. J. J. Amer. Chem. Soc., **67**, 849, 1945.
- Crane, C. W. and Rydon, H. N. J. Chem. Soc. 766, 1947.
- Baldwin, E. Dynamic Aspects of Biochemistry, 457, 1947.
- Brown, A. W. A. Insect Control by Chemicals, 283, 1951.
- Vaz, Z., Pereira, R. S. and Malheiro, D. M. Science, **101**, 434.
- Slade, R. E. Chem. and Ind., **40**, 314, 1945.
- Kirkwood, S. and Phillips, P. I. J. Biol. Chem. **163**, 251, 1946.
- Srivastava, A. S. Science, **115**, 403-4, 1952.
- Lindquist, A. W., Roth, A. R., Hoffman, R. A. and Butts, J. S. J. Econ. Ent. **44**, 931, 1951.
- Hoffman, R. A., Roth, A. R., Lindquist, W., and Butts, J. S. Science, **115**, 312, 1952.
- Winteringham, F. P. W., Loveday, P. M. and Harrison, A. Nature, **167**, 106, 1951.
- Winteringham, F. P. W., Harrison, A. and Bridges, R. G. Nature **166**, 999, 1950.
- Metcalf, R. L. and March, R. B. J. Econ. Ent. **43**, 5, 670, 1950.