

# Χημικά Χρονικά

ΓΕΝΙΚΗ ΕΚΔΟΣΗ

ΕΠΙΣΗΜΟ ΟΡΓΑΝΟ ΤΗΣ ΕΝΩΣΕΩΣ ΕΛΛΗΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ

ΑΠΡΙΛΙΟΣ 1982

APRIL 1982

Βιβλιοθήκη  
Αναστασίου Σ. Κώνστα  
(1897-1992)

ΤΟΜΟΣ  
VOLUME 47 ΤΕΥΧΟΣ  
NUMBER 4

## Συντακτική Έπιτροπή

Θανάσης Βαλαβανίδης  
Γιάννης Γαλίας  
Ματίνα Γεωργαντά  
Ειρήνη Δηλάρη  
Βασίλης Καπούλας  
Βασίλης Λαμπρόπουλος  
Γεωργία Μαργωμένου-Λεωνιδοπούλου  
Μαρία Μποτσιβάλη  
Ναυσικά Παρθένη  
Παναγιώτης Προύντζος  
Γιώργος Σκάλος

## Διοικούσα Έπιτροπή

Ειρήνη Δηλάρη Διευθνής Σύνταξης  
Γεωργία Μαργωμένου - Λεωνιδοπούλου  
Γεν. Γραμματέας  
Βασίλης Καπούλας  
Μαρία Μποτσιβάλη  
Γιώργος Σκάλος

## Εκπρόσωποι Δ.Σ. τής Ε.Ε.Χ.

Παναγιώτης Παπαδόπουλος  
Στέλιος Χατζηγιαννάκος

## Πληροφορίες

Πόπη Στάθη Κάνιγγος 27 τηλ. 3621524

## Υπεύθυνοι κατά τό Νόμο

### Υπεύθυνος Έκδοσης

Παναγιώτης Ξυθάλης  
Κάνιγγος 27. Τηλ. 3621524

### Υπεύθυνος Τυπογραφείου

Γιώργος Ζαχαρόπουλος  
Αγ. Βασιλείου 96 (Αγ. Δημήτριος)

## Φωτοσύνθεση

ΦΩΤΟΚΕΙΜΕΝΟ Ε.Π.Ε.

Α. Βουλιαγμένης 38. Τηλ. 9231806

## Συνδρομές

Βιομηχανίες - Όργανισμοί	1000 δρχ.
Ίδιώτες	500 »
Φοιτητές	100 »
Τιμή τεύχους	30 »
Συνδρομή εξωτερικού	28 \$ USA



Επιμέλεια Έκδοσης - Διαφημίσεων  
**ΕΚΔΟΤΙΚΗ  
ΔΙΑΦΗΜΙΣΤΙΚΗ ΕΠΕ**  
Α. Βουλιαγμένης 49 Τηλ. 9235487-8

## Περιεχόμενα

- Στήλη Συντακτικής Έπιτροπής.....107
- Έλευθερη Γνώμη .....110
- Περισκόπιο.....112
- Ειδήσεις - Σχόλια .....113
- «Εξελίξεις στη Χημική και Βιοχημική Τεχνολογία των Λιγνοκυτταρινοϋχων υλικών» του Ε. Γ. Κούκιου.....117
- «Ανασκόπηση τής τοξικής δράσης του χλωροφόρμιου και βλαβερές συνέπειες στην υγεία των εργαζομένων» των Ι.Κανελλόπουλου, Α.Μπαχά και Κ.Φώλια.....125
- «Αντιπυρρότητα Πολυμερών» του Α.Α.Κουτίνα .....130
- «Τό περιεχόμενο και ή λειτουργικότητα των βιβλίων Χημείας προπανεπιστημιακού και πανεπιστημιακού επιπέδου» του Μιλτ. Σταθερόπουλου .....136
- «Τό SO<sub>2</sub> στην Τροπόσφαιρα» του Σ.Γκλαβά.....140
- Ονοματολογία .....143

Ή Ε.Ε.Χ. και ή Σ.Ε. τών Χημικών Χρονικών δέν εϋθύνονται για άπόψεις που διατυπώνονται στα έλυτογράφα κείμενα.

## ΚΑΝΟΝΙΣΜΟΣ ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΩΝ

**Περιεχόμενο και Μορφή του Περιοδικού.** Αυτά αναδιαμορφώνονται με τις μακροχρόνιες συλλογικές προσπάθειες του φορέα των Ελλήνων Χημικών.

Στά ΧΧ αντικατοπτρίζονται γενικά οι προβληματισμοί του κλάδου, οι σκοποί και οι στόχοι της ΕΕΧ μαζί με την πολιτική της επίδωξης τους.

Μέσα στα πλαίσια αυτά και με τό ίδιο πνεύμα, τὰ ΧΧ θεωρούν ως κύριο σκοπό τους την ενημέρωση του κλάδου πάνω στα επαγγελματικά θέματα και στις επιτεύξεις της χημικής έπιστήμης και της χημικής τεχνολογίας που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για προώθηση λύσεων κοινωνικο-οικονομικών προβλημάτων της χώρας μας.

**Ταξινόμηση της Ύλης.** Τὰ ΧΧ δημοσιεύουν άρθρα ή μελέτες, καθώς και κείμενα με μικρή έκταση, όπως ειδήσεις, κριτική και σχόλια πάνω σε θέματα της έπιστήμης, της βιομηχανίας, της εκπαίδευσης, κλπ, καθώς και πάνω σε επαγγελματικές, συνδικαλιστικές ή άλλες δραστηριότητες της ΕΕΧ και των κλαδικών ή τοπικών συλλόγων. Στην ίδια κατηγορία υπάγονται επίσης και τὰ κείμενα ψηφισμάτων, ανακοινώσεων, ύπομνημάτων, νόμων, διαταγμάτων, αποφάσεων κλπ. Τὰ άρθρα και οι μελέτες διακρίνονται σε:

α) Ανασκοπήσεις ή ενημερώσεις πάνω σε θέματα καθαρής και εφαρμοσμένης χημείας και χημικής τεχνολογίας.

β) Άρθρα βιομηχανικού, τεχνικο-οικονομικού και οικονομολογικού ενδιαφέροντος σχετιζόμενα με τό έργο και την άποστολή του χημικού στην προσπάθεια της ανάπτυξης της εθνικής οικονομίας και της κοινωνικής προόδου της χώρας.

γ) Έρευνες και μελέτες με αντικείμενο την αξιοποίηση ή την καλύτερη και πιό συμφέρουσα εκμετάλλευση των πλουτοπαραγωγικών πηγών της χώρας.

δ) Άρθρα και έρευνες έκπολιτιστικού περιεχομένου που συνδέονται με τό έργο και την κοινωνική άποστολή των χημικών ή των έπιστημόνων γενικότερα, ως μελών του κοινωνικού συνόλου.

ε) Άρθρα και έρευνες σχετικές με την εκπαίδευση και την έπιμόρφωση των χημικών.

στ) Άρθρα και μελέτες για τὰ επαγγελματικά θέματα των χημικών, κατά προτίμηση θεμελιωμένες με στατιστικά στοιχεία.

Για την κρίση των ένυπόγραφων άρθρων ή μελετών (ένός ή περισσοτέρων συγγραφέων), σημαντικό ρόλο παίζει ο χαρακτήρισμός (ή ή κατάταξη) τους σε μιά από τις παρακάτω κατηγορίες:

**1. Άρθρα άνασκόπησης.** Τὰ άρθρα αυτά χαρακτηρίζονται ως έμπεριστατωμένες μελέτες βιβλιογραφικής άνασκόπησης (reviews) με πλήρη κάλυψη του θέματος, ενημερωμένα με τὰ τελευταία βιβλιογραφικά δεδομένα, με τυχόν σύνδεση με άλλους έπιστημονικούς κλάδους και με κριτική συνεισφορά από τόν ή τούς συγγραφείς, ώστε να εξασφαλίζεται ο άπαιτούμενος βαθμός πρωτοτυπίας.

**2. Ειδικά θέματα.** Ανασκοπήσεις ή άλλου είδους κείμενα, που άποσκοπούν στο να ενημερώνουν τόν αναγνώστη πάνω σε ένα ειδικό θέμα. Αυτά τὰ άρθρα πρέπει να είναι βιβλιογραφικά ενημερωμένα, αλλά μόνο ως προς τό συγκεκριμένο θέμα. Επί πλέον τὰ πολύ εξειδικευμένα σημεία των άρθρων αυτών με συνοπτική διατύπωση καταχωρούνται με τή μορφή «παραρτήματος» στο τέλος της εργασίας και άποτελούν συμπληρωματική προσθήκη.

**3. Θεωρητικά μέρη διατριβών.** Αυτά είναι τμήματα διατριβών που έχουν έγκριθεί από Άνώτατες Σχολές και κατά τεκμήριο εκπληρώνουν τις προϋποθέσεις ενός άρθρου άνασκόπησης. Ωστόσο, ή ειδική προσαρμογή του κειμένου τους, σύμφωνα με τούς γενικότερους σκοπούς και τό πνεύμα του περιοδικού είναι πολλές φορές άπαραίτητη.

**4. Διαλέξεις ή περιλήψεις διαλέξεων.** Κείμενα κατάλληλα προσαρμοσμένα για τό περιοδικό. Η παράθεση βιβλιογραφίας

συνιστάται αλλά δεν είναι άπαραίτητη.

**5. Μεταφράσεις (πιστές ή ελεύθερες) άρθρων δημοσιευμένων σε άλλα περιοδικά.** Για τή δημοσίευσή τους είναι άπαραίτητη ή προσυεννόηση με τή Σ.Ε. των ΧΧ.

**6. Άλλα κατατοπιστικά άρθρα ή δημοσιογραφικές έρευνες** χωρίς αξιώσεις πρωτοτυπίας, αλλά με τή βασική προϋπόθεση να πραγματεύονται κάποιο θέμα πραγματικά γενικού ενδιαφέροντος.

**Όργάνωση της Ύλης.** Τὰ κείμενα των εργασιών που υποβάλλονται στη ΣΕ για δημοσίευση πρέπει να είναι δακτυλογραφημένα σε διπλό διάστημα και με περιθώρια 3-4 εκ. στο άριστερό και πάνω μέρος της σελίδας και σε τρία αντίτυπα.

Για τὰ άρθρα και τις μελέτες ακολουθούνται οι παρακάτω προδιαγραφές:

Η πρώτη σελίδα θα περιέχει τόν τίτλο της εργασίας που θα πρέπει να είναι συνοπτικός και ενημερωτικός και προηγείται του ονόματος του συγγραφέα. Στο όνομα ή στα όνόματα των συγγραφέων μπορεί να υπάρχουν άστερίσκοι που δείχνουν τις ύποσημειώσεις είτε σχετικά με τούς τίτλους ή την παρούσα διεύθυνση εργασίας τους κλπ. Ακολουθεί μιά ελληνική περίληψη και περιγραφικές λέξεις (λέξεις κλειδιά).

Οι σελίδες της εργασίας θα πρέπει να είναι άριθμημένες. Τό όλο κείμενο που άποτελείται από ξεχωριστά κεφάλαια και ύποκεφάλαια θα πρέπει να είναι ολοκληρωμένο και καλά τεκμηριωμένο. Τό πρώτο κεφάλαιο είναι συνήθως ή εισαγωγή που καθορίζει τούς λόγους για τήν παρουσίαση της εργασίας και αναφέρεται συνήθως σε προηγούμενες εργασίες σ' αυτό τό θέμα. Σε χωριστή σελίδα ακολουθεί άγγλική περίληψη με άγγλικό τίτλο της εργασίας (λέξεις κλειδιά) και τό όνομα ή τὰ όνόματα του ή των συγγραφέων. Η ειδική βιβλιογραφική ενημέρωση με παραπομπές στο κείμενο γράφεται στο τέλος του κειμένου, σύμφωνα με τις οδηγίες που δίδονται στα Χ.Χ. Νέα Σειρά. Σε ιδιαίτερες σελίδες γράφονται οι πίνακες και τὰ σχήματα με τις λεζάντες και ο συγγραφέας σημειώνει τή θέση του πίνακα και του σχήματος μέσα στο κείμενο στο περιθώριο.

Μακροσκελείς πίνακες, με πολλές κατακόρυφες στήλες ή που περιλαμβάνουν χημικούς τύπους και άλλες παραστάσεις, πρέπει να υποβάλλονται σε τέτοια μορφή, ώστε να είναι δυνατή ή άπ' ευθείας φωτογράφησή τους σε ομίκρυνση, για τὰ σχήματα άπ' τόν ίδιο ισχύει για όλα τὰ σχήματα ή φωτογραφίες, που ένα καθαρό αναπαραγωγίσιμο πρωτότυπο πρέπει να συνοδεύει τό ένα από τὰ τρία αντίτυπα της εργασίας.

**Επιμέλεια δοκιμών.** Οι συγγραφείς είναι ύπεύθυνοι για τόν τελικό έλεγχο των κειμένων πριν από τό τύπωμα μέσα στον ελάχιστο δυνατό χρόνο και πάντως όχι με καθυστέρηση πάνω από 3 μέρες. Δραστικές τροποποιήσεις ή προσθήκες στο κείμενο κατά τό στάδιο αυτό δεν γίνονται δεκτές.

**Υποβολή της Ύλης.** Τὰ κείμενα των εργασιών κάθε κατηγορίας για δημοσίευση υποβάλλονται στα Χημικά Χρονικά (Κάνιγος 27) και πρέπει να συμφωνούν με τις τεχνικές προδιαγραφές. Άκόμα πρέπει να συνοδεύονται από ένα διαβιβαστικό γράμμα προς τή ΣΕ όπου με συντομία θα εξηγείται γιατί τό κείμενο της εργασίας μπορεί να θεωρηθεί ότι παρουσιάζει ευρύτερο ενδιαφέρον και είναι σημαντικό για τόν κλάδο. Στο γράμμα αυτό οι συγγραφείς θα καθορίζουν άκόμη σε ποιά από τις παραπάνω κατηγορίες ανήκει ή εργασία (για να διευκολυνθεί ή κρίση κάτω από τό αντίστοιχο πρίσμα).

Υπονοείται ότι βασική προϋπόθεση για τή δημοσίευση των κειμένων, που στέλνονται στα ΧΧ, είναι να μην έχουν δημοσιευτεί σε άλλο περιοδικό ή να μην έχουν σταλεί για δημοσίευση.

## ΣΤΗΛΗ ΣΥΝΤΑΚΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ

### Συζήτηση για τή Φετεινή Γενική Συνέλευση

Ἡ Σ.Ε. τῶν Χημικῶν Χρονικῶν ἐκτιμᾶει ὅτι οἱ γενικές συνελεύσεις μποροῦν καί πρέπει νά συμβάλλουν στόν πρόοδο τῆς Ε.Ε.Χ.

Ἐτσι ὀργάνωσε στίς 22-2-82 συζήτηση στρογγυλῆς τράπεζας ὅπου 9 συνάδελφοι πού ἀνήκουν σέ ὄλο τό φάσμα τῶν παρατάξεων ἀνάπτυξαν τίς ἀπόψεις τους γιά τόν τρόπο διεξαγωγῆς τῆς γενικῆς συνέλευσης, ἔκαναν συνολική ἐκτίμηση γιά τό ἔργο της καί διατύπωσαν ἀπόψεις γιά τό πῶς πρέπει νά διεξάγονται μελλοντικά οἱ γενικές συνελεύσεις, ὥστε νά εἶναι παραγωγικές.

Ἐπειδή ὁ σκοπός τῆς συζήτησης, δέν ἦταν νά καταλήξει σέ κάποια ὀριστικά συμπεράματα, ἀλλά νά ἀποτελέσει τό ἔναυσμα γιά παραπέρα προβληματισμούς, τοῦς ὁποίους μέ μεγάλη εὐχαρίστηση θά δημοσιεύσουμε στά Χ.Χ., δηλώσαμε ὅτι ὅσοι συνάδελφοι παίρνουν μέρος στήν συζήτηση, ἄσχετα ἂν εἶναι μέλη Δ.Σ., διατυπῶνουν τίς προσωπικές τους ἀπόψεις.

Στή συζήτηση πήραν μέρος οἱ συνάδελφοι Μιχ. Καζάνης μέλος τοῦ Δ.Σ. τῆς Ε.Ε.Χ., Ν. Κατσαρός συνδικαλιστής τῆς Νέας Κίνησης Χημικῶν, Θαν. Κοντοράβδης, πρόεδρος τῆς τελευταίας γενικῆς συνέλευσης, Καν. Λιακόπουλος, Περδικας Παπακώστας, μέλος τοῦ Δ.Σ. τῆς Ε.Ε.Χ., Π. Τριανταφύλλου, μέλος τοῦ Δ.Σ. τοῦ Π.Σ.Χ.Β., Παν. Χαμακιώτης, γεν. γραμματέας τῆς Ε.Ε.Χ.

Ἀπό τά Χημικά Χρονικά ἦταν ὁ Γ. Γαγλιάς καί ὁ Βασ. Λαμπρόπουλος πού συντόνιζε τή συζήτηση.



**Β. ΛΑΜΠΡΟΠΟΥΛΟΣ:** Νομίζω ότι θα ήταν χρήσιμο να άκουστούν μερικές απόψεις για το πώς έγιναν οι εργασίες της φετεινής γενικής συνέλευσης. Είχαμε μαζική συμμετοχή των συναδέλφων, οι εργασίες έγιναν όμαλά, ή συζήτηση υπήρξε εποικοδομητική; Γενικά πώς εκτιμάτε το έργο της φετεινής συνέλευσης.

**Θ. ΚΟΝΤΟΡΑΒΔΗΣ:** Άς πούμε χονδρικά μερικά νούμερα. Τά μέλη της Ε.Ε.Χ. είναι πάνω από 4.000. Ταμειακώς εντάξει είναι περίπου 2.000. Παρεβρέθησαν περίπου 250.

Μπορούμε λοιπόν να βγάλουμε όρισμένα συμπεράσματα. Θέλω να πω ότι ή συμμετοχή ήταν μικρή. Πολύ μικρότερη π.χ. από την συνέλευση που έγινε στο Πολυτεχνείο μετά την πτώση της χούντας.

Παρατηρήθηκε επίσης ότι πολλοί συνάδελφοι άποχώρησαν πολύ πριν από το τέλος. Ίσως ή αίθουσα είναι μικρή. Νομίζω ότι πρέπει να βρούμε για το μέλλον άλλο χώρο μεγαλύτερο και πιο άνετο.

Θεωρώ ότι ή γενική συνέλευση έγινε όμαλά. Όμως είναι γεγονός ότι δεν τηρήσαμε τον κανονισμό στά ψηφίσματα. Στο μέλλον ό κανονισμός πρέπει να τηρηθεί έπακριβώς. Σε κάθε προτεινόμενο ψηφισμα πρέπει να υπάρχουν τουλάχιστον 20 ύπογραφές.

Έχω επίσης να παρατηρήσω ότι ό άπολογισμός δεν ήταν τόσο έμπεριστατωμένος όσο θα έπρεπε. Από τις όμιλίες των συναδέλφων πολλές, δυστυχώς, ήταν γενικές και άοριστες.

**Ν. ΚΑΤΣΑΡΟΣ:** Πιστεύω ότι ή μικρή συμμετοχή των συναδέλφων στη Γεν. Συνέλευση της 14ης Φεβρουαρίου, δεν είναι γιατί ή αίθουσα είναι μικρή, αλλά γιατί οι συνάδελφοι δεν ενδιαφέρονται για τις πράξεις του Δ.Σ. Ύπηρχαν λίγοι όμιλητές που μίλησαν στον άπολογισμό και τουτο γιατί ό άπολογισμός του Δ.Σ. ήταν πολύ γενικός και άοριστος. Η Γεν. Συνέλευση διεξήχθηκε όμαλά, αλλά δεν τηρήθηκε ή διαδικασία στά ψηφίσματα.

**Κ. ΛΙΑΚΟΠΟΥΛΟΣ:** Οι Γενικές Συνελεύσεις στην Ε.Ε.Χ. είναι δύο ειδών. Οι προεκλογικές, και άς πούμε οι ενδιάμεσες, όπως αυτή που έγινε πριν μερικές μέρες. Δεν αντιλαμβάνομαι τό σκοπό της Γενικής αυτής Συνέλευσης. Είναι αλήθεια, άποφασιστικός ό ρόλος της; Όπως είναι γνωστό ψηφοφορία πάνω στον άπολογισμό δεν γίνεται. Άλλά έστω, άς ύποθέσουμε ότι όλοι οι όμιλητές επέκριναν τον άπολογισμό. Τί θα γίνονταν τότε;

**Π. ΤΡΙΑΝΤΑΦΥΛΛΟΥ:** Άν υπήρχε γενική έπίκριση τότε τό Δ.Σ. θα είχε ήθική ύποχρέωση να παραιτηθεί.

**Κ. ΛΙΑΚΟΠΟΥΛΟΣ:** Έγώ πάντως προβληματίζομαι για τό περιεχόμενο ενδιάμεσων γενικών συνελεύσεων.

Έχω επίσης να κάνω μία παρατήρηση για τή φετεινή Γενική Συνέλευση. Δεν έγινε συζήτηση, άπλα μερικοί έβγαλαν λόγο.

**Π. ΤΡΙΑΝΤΑΦΥΛΛΟΥ:** Οι ενδιάμεσες γενικές συνε-

λεύσεις έχουν νόημα από την άποψη του έλέγχου της πορείας του Δ.Σ. και του κλάδου σε συνάρτηση με τά έπίκαιρα και μακροχρόνια προβλήματα. Επίσης μπορούν να συμβάλουν στον προγραμματισμό νέων στόχων.

Άν έτσι δούμε τή γενική συνέλευση, πρέπει τό περιεχόμενό της να είναι συγκεκριμένο, όποτε και ή συμμετοχή των συναδέλφων γίνεται ούσιαστική.

Κατά συνέπεια ή συνέλευση της 14ης Φεβρουαρίου κρίνεται γενικά θετική.

Δημιουργήθηκε προβληματισμός και για τά γενικά θέματα που άπασχολούν τό κλάδο σαν κομμάτι του Έλληνικού λαού, και για τά πιο ειδικά ζητήματα. Επίσης αναπτύχθηκαν ενδιαφέρουσες άπόψεις για τήν άποφασιστική συμμετοχή του κλάδου στά κοινά, πράγμα έπιβεβλημένο αλλά και διακηρυγμένο από τήν ίδια τή κυβέρνηση.

Ός προς τή μαζικότητα, σίγουρα δεν μπορεί να συγκριθεί με τις άμέσως μετά τή δικτατορία γενικές συνελεύσεις, ήταν όμως πιο μαζική από τις προηγούμενες χρονιές, πιο συγκροτημένη, και αυτά είναι αισιόδοξα σημάδια.

**Π. ΧΑΜΑΚΙΩΤΗΣ:** Οι δυσκολίες που έχουμε τώρα, όταν συζητάμε μόνο έννιά άνθρωποι δείχνουν τά προβλήματα που παρουσιάζονται στη Γενική Συνέλευση όπου συμμετέχουν 200 άνθρωποι.

Θέλω να σημειώσω, ότι δεν πρέπει να μιλάμε για άπολογισμό, αλλά για έκθεση πεπραγμένων του Δ.Σ. της Ε.Ε.Χ. προς τον κλάδο.

Νομίζω ότι ή έκθεση πεπραγμένων που διαβάστηκε στη φετεινή Γενική Συνέλευση αποτέλεσε τή βάση για τον προβληματισμό, που αναπτύχθηκε και ό προβληματισμός αυτός ήταν ούσιαστικός.

Η φετεινή συνέλευση ήταν από τις μαζικότερες που έχουν γίνει. Νομίζω ότι μόνο οι συνελεύσεις που έγιναν στο Πολυτεχνείο και στο Γενικό Χημείο του Κράτους ήταν μαζικότερες.

Φέτος φάνηκε ξεκάθαρα ότι ή μεγάλη αίθουσα στά γραφεία μας, δεν έπαρκει και θα πρέπει να αναζητηθεί νέος χώρος.

Είναι αλήθεια ότι ύπάρχει διστακτικότητα στο να τοποθετούνται νέοι όμιλητές. Ίσως είναι ό άναγκαστικά περιορισμένος χρόνος που φτάρει.

Όσον άφορά τά ψηφίσματα: Είναι σημαντικό ότι ό κλάδος είναι πολιτικοποιημένος.

Άπό τήν άλλη όμως πλευρά, φαίνεται ότι άρκετοί περιμένουν τήν ώρα των ψηφισμάτων για αντίπαρθεση, ένω ή αντίπαρθεση θα μπορούσε να γίνει σε άλλα σημεία της έκθεσης πεπραγμένων έξ ίσου άν όχι περισσότερο ούσιαστικά.

Πάντως στη γενική συνέλευση φάνηκε ότι οι συνάδελφοι αντιλαμβάνονται καλά τις νέες συνθήκες που δημιουργήθηκαν και τις δυνατότητες που δίνονται στο κλάδο να παίξει ένα ούσιαστικό ρόλο πάνω σε θέματα που άπασχολούν τόσο τους συναδέλφους όσο και τό ευρύτερο κοινωνικό σύνολο.

**MIX. ΚΑΖΑΝΗΣ:** Ὁ προβληματισμός θά πρέπει νά κατευθύνεται πρὸς τὴν ἐνίσχυση τοῦ θεσμοῦ τῶν γενικῶν συνελεύσεων τοῦ κλάδου.

Ἡ παρουσία μεγάλου ἀριθμοῦ συναδέλφων καὶ ἡ οὐσιαστικὴ παρέμβασή τους στὶς ἐργασίες τῶν γενικῶν συνελεύσεων σχετίζεται ἄμεσα μὲ τὶς δυνατότητες πού ἀνοίγει ἡ Ε.Ε.Χ. καὶ τὸ Δ.Σ. στὸ κάθε συνάδελφο γιὰ νά συμμετέχει πραγματικά στὶς δραστηριότητες τῆς Ἑνώσης. Μὲ ἄλλα λόγια νά βροῦμε κίνητρα καὶ νά ἀπομακρύνουμε κάθε ἐμπόδιο πού ἀναστέλλει τὴ διαρκὴ συμμετοχὴ τῶν συναδέλφων στὴ διαμόρφωση τῆς πολιτικῆς τῆς Ἑνώσης, στοὺς στόχους πού βάζει, στὸ τρόπο πού τοὺς ὑλοποιεῖ. Θά πρέπει λοιπὸν καὶ ἐδῶ εἶναι μεγάλη ἡ εὐθύνη τοῦ Δ.Σ. ἀλλὰ καὶ τῶν συναδέλφων νά δημιουργήσουμε τοὺς μηχανισμούς πού θά διευκολύνουν τὴ συμμετοχὴ. Ἄν αὐτὸ δὲν συμβεῖ οἱ συνάδελφοι θά παραβρίσκονται ἀπλὰ στὶς γενικὲς συνελεύσεις καθηλωμένοι στὴν ἀπορία τους.

Στὴ τελευταία γενικὴ συνέλευση εἶχαμε δύο χαρακτηριστικά πού ἐπαναλαμβάνονται τὰ τελευταία χρόνια. Τὴ μικρὴ συμμετοχὴ καὶ τὴν ἀνυπαρξία παρέμβασης νέων συναδέλφων. Τὶς εὐστοχες τοποθετήσεις καὶ ὑποδείξεις πολλῶν ἀπὸ τοὺς ὀμιλητές. Τὸ Δ.Σ. θά πρέπει κατὰ τὴ γνώμη μου νά πάρει ὑπόψη του τὶς προτάσεις πού διατύπωσαν οἱ συνάδελφοι αὐτοί.

**Β. ΛΑΜΠΡΟΠΟΥΛΟΣ:** Θέλω νά θυμίσω ἀπὸ τὴ φετεινὴ γενικὴ συνέλευση ἓνα σημεῖο στὸ ὁποῖο ὑπῆρξε γενικὴ ὁμοφωνία. Ἦταν τὸ θέμα τῶν ἀπολύσεων. Ἰδιαιτέρως οἱ ἀπολύσεις τῆς Πόπης Τριανταφύλλου καὶ τοῦ Περδίκου Παπακώστα προκάλεσαν τὴ γενικὴ ἀγανάκτηση καὶ τὴ μαχητικὴ συμπάρασταση τοῦ κλάδου. Μιά καὶ πού οἱ δύο συνάδελφοι εἶστε ἀνάμεσά μας, νομίζω ὅτι εἶναι ἐνδιαφέρουσα μιά παρέμβαση δική σας στὸ σημεῖο αὐτό.

**Π. ΠΑΠΑΚΩΣΤΑΣ:** Μὲ τὴν ἀλλαγὴ ὁ κόσμος πίστευε ὅτι δὲν θά ὑπῆρχαν διώξεις γιὰ πολιτικούς ἢ συνδικαλιστικούς λόγους. Ἡ προκλητικὴ αὐτὴ ἐμφάνιση τῆς ἐργοδοσίας πού χωρὶς νά κρατᾷ τὰ προσήματα ἀπέλυσε ἓνα ἐκλεγμένο μέλος τοῦ Δ.Σ. ἔκανε τὸν κλάδο νά συσπειρωθεῖ καὶ νά ἀντιμετωπίσει τὴ νέα κατάσταση.

**Π. ΤΡΙΑΝΤΑΦΥΛΛΟΥ:** Ἡ ὁμόθυμα καταδικαστικὴ στάση τοῦ κλάδου ἀπέναντι στὶς ἀπολύσεις μᾶς δείχνει ὅτι κάθε συνάδελφος συνειδητοποιεῖ ὅτι στὸ μέλλον μπορεῖ καὶ αὐτὸς ὁ ἴδιος νά γίνῃ θύμα ἀπόλυσης. Εἶναι πιά καιρὸς νά ἐννοήσουν οἱ ἐργοδότες ὅτι ὁ χημικὸς δὲν μπορεῖ νά παίξει τὸ ρόλο τοῦ χωροφύλακα στοὺς χώρους δουλειᾶς.

**Β. ΛΑΜΠΡΟΠΟΥΛΟΣ:** Ἄς ξαναγυρίσουμε τώρα στὴν ὀργάνωση τῶν Γενικῶν Συνελεύσεων. Νομίζω ὅτι θά ἦταν χρήσιμο μὲ βάση τὶς παρατηρήσεις πού κάνατε γιὰ τὴ φετεινὴ Γ.Σ. νά διατυπωθοῦν μερικὲς σκέψεις, γιὰ τὸ πῶς θά ὀργανώσουμε καλλίτερα τὰ ἐπόμενα χρόνια, αὐτὲς τὶς ἐνδιάμεσες Γ.Σ.

**Κ. ΛΙΑΚΟΠΟΥΛΟΣ:** Πιστεύω ὅτι οἱ ἐνδιάμεσες συνελεύσεις πρέπει νά μὴν εἶναι μόνο μιά ἐκθεση πεπραγμένων καὶ μιά μεταφορὰ ἀτομικῆς προβληματικῆς, ἀλλὰ θά πρέπει νά βρεθεῖ κάποιος τρόπος, ὥστε νά ἀποκτήσουν

μιά λειτουργικότητα πού νά καταλήγει στὴν λήψη ἀποφάσεων ἢ δεσμευτικῶν ὑποδείξεων πρὸς τὸ Δ.Σ., τὸ ὁποῖο νά ἀναβαπτίζεται στὴν ἐμπιστοσύνη τοῦ κλάδου. Ἔτσι οἱ συνάδελφοι θά νοιώσουν πῶς συμμετέχουν πρὸς τὴν ἀπόφαση, μὲ ἀποτέλεσμα τὴ μεγαλύτερη μαζικοποίηση τῶν Γ.Σ.

Γιὰ νά γίνῃ αὐτὸ θά μπορούσαν οἱ Γ.Σ. νά γίνουν πρὸς συχνές, πάνω σὲ πρὸ εἰδικὰ θέματα, τὰ ὁποῖα θά καλοῦνται οἱ συνάδελφοι νά ἀποφασίσουν.

Ἐπίσης θά μπορούσαν νά γίνουν οἱ συνελεύσεις περιφερειακὲς μὲ τὰ ἴδια θέματα, ὥστε νά συμμετέχουν καὶ οἱ συνάδελφοι ἔξω ἀπὸ τὸ λεκανοπέδιο (αὐτὸ βέβαια σημαίνει προσπάθεια γιὰ ἀλλαγὴ τοῦ καταστατικοῦ τῆς Ε.Ε.Χ. καὶ πρόβλεψη στὸ νέο καταστατικό).

**Ν. ΚΑΤΣΑΡΟΣ:** Νομίζω ὅτι ἡ μικρὴ συμμετοχὴ τῶν συναδέλφων στὴ Γ.Σ. εἶναι ἀποτέλεσμα τῆς μικρῆς συμμετοχῆς τῶν συναδέλφων στὶς δραστηριότητες τοῦ Δ.Σ. Θά ἦταν παράλογο τὸ ἀντίθετο. Ἡ ἀπουσία συναδέλφων ἀπὸ τὴν ἐπαρχία εἶναι ἐμφανὴς καὶ μέχρις ἀλλαγῆς τοῦ καταστατικοῦ θά πρέπει νά μεθοδεύεται ἀπὸ τὸ Δ.Σ., ἔτσι ὥστε νά ἐξασφαλίζεται ἡ συμμετοχὴ τῶν συναδέλφων ἀπὸ τὴν ἐπαρχία, ὅπου καὶ θά ἔχουν τὴν εὐχέρεια νά παρουσιάσουν ἓνα ὀλιγόλεπτο ἀπολογισμό. Θά ἦταν ἐπίσης χρήσιμο νά συμμετέχουν καὶ ἀντιπρόσωποι τῶν τμημάτων στὸν ἐτήσιο ἀπολογισμό.

**Θ. ΚΟΝΤΟΡΑΒΔΗΣ:** Φέρνω στὴ μνήμη μου τὶς προσπάθειες πού κάναμε πολλὰ χρόνια πρὶν, γύρω στὸ 1955, γιὰ νά ζωντανέψουμε τὶς Γ.Σ. Εἶχαμε κατορθώσει τότε νά δώσουμε περιεχόμενο. Τὸ ἴδιο ἐγίνε βέβαια καὶ τὸ 1974, στὴ συνέλευση τοῦ Πολυτεχνείου. Σὲ τέτοιου εἴδους κατεύθυνση θά ἔπρεπε ἴσως νά στραφεῖ ὁ προβληματισμός μας.

**Π. ΠΑΠΑΚΩΣΤΑΣ:** Πιστεύω ὅτι ἡ συνέλευση αὐτῆς τῆς ἐποχῆς εἶναι ξεπερασμένη. Μιά Γενικὴ Συνέλευση πρὶν ἀπὸ τὶς ἐκλογὲς καλύπτει τὸ πρόβλημα τῆς πολιτικῆς ἐκφρασης. Γιὰ τὶς ἐνδιάμεσες συμφωνῶ μὲ τὸν Λιακόπουλο, ὅτι πρέπει νά ναι σὲ εἰδικὰ θέματα καὶ γιὰ ἐξέταση σὲ βάθος.

**MIX. ΚΑΖΑΝΗΣ:** Ἐλπίζω ὅτι στὸ νέο καταστατικό τῆς ἐνώσεως πού τὸ Δ.Σ. ἐπεξεργάζεται αὐτὸ τὸ καιρὸ ὥστε νά τὸ ὑποβάλλῃ στὸ κλάδο ἐγκαιρὰ γιὰ ἐγκριση, θά διατυπωθοῦν τέτοιες ρυθμίσεις πού θά καθιστοῦν τὶς γενικὲς συνελεύσεις λειτουργικὲς, ὀργανωτικὲς καὶ οὐσιαστικὲς συμμετοχικὰ.

Ἀκόμα τὰ Χημικὰ Χρονικά θά μπορούσαν νά παίξουν ἓνα ρόλο ἐνεργοποίησης τῶν συναδέλφων γιὰ τὶς γενικὲς συνελεύσεις. Ἡ ἰδέα τῆς συντακτικῆς ἐπιτροπῆς γι' αὐτὴ τὴ συνάντηση - συζήτηση εἶναι μιά καλὴ ἀρχή.

**Β. ΛΑΜΠΡΟΠΟΥΛΟΣ:** Συνάδελφοι, ἡ συντακτικὴ ἐπιτροπὴ τῶν Χημικῶν Χρονικῶν, σὰς εὐχαριστεῖ γιὰ τὸ κόπο πού κάνατε καὶ ἤρθατε ἐδῶ σήμερα. Πιστεύουμε ὅτι ἀκούστηκαν ἐνδιαφέρουσες ἀπόψεις. Ἐλπίζομε ὅτι θά ἔχουμε τὴν εὐχαρίστηση νά φιλοξενήσουμε στὶς στήλες τῶν Χημικῶν Χρονικῶν τὶς σκέψεις καὶ ἄλλων συναδέλφων γιὰ καλλίτερες γενικὲς συνελεύσεις.



## Συζήτηση γύρω από ένα άρθρο του περιοδικού μας

Αγαπητοί συνάδελφοι τών Χ.Χ.,

σας παρακαλώ να δημοσιεύσετε αυτή τη μικρή μου προσφορά στη προσπάθεια διαλόγου μέσα από τό περιοδικό μας.

**«Ο καλός, ο κακός και ο λόγος για την επιστήμη»**

Η συγγραφέας του άρθρου<sup>1</sup> συν. Είρ. Δηλάρη έδωσε με όμολογουμένως μεγάλη σαφήνεια την άποψη που κυριαρχεί στο «προοδευτικό χώρο» (και που σήμερα μόλις άρχίζει σοβαρά να άμφισβητείται) για την εκπαίδευση και την «καλή» ή «κακή» επιστήμη. Παραθέτω μερικά κομμάτια τά περισσότερο αντιπροσωπευτικά (έπαναλαμβάνω τά αντιπροσωπευτικότερα) για μία καλύτερη διατύπωση και την δική μου άνησυχία.

«Είναι άλήθεια ότι ή λεγόμενη «επανάσταση τής επιστήμης» και σ' αυτήν πρέπει να συμπεριληφθεί και ή συμβολή τής χημικής επιστήμης του είκοστού αιώνα, πρόσφερε και προσφέρει στις κοινότητες τών ανθρώπων νέες τεχνολογίες για να ξεπεράσουν τά προβλήματά τους και για ν' άναπτυχθούν κοινωνικά<sup>2</sup>.

Τό γεγονός όμως αυτό σκιάζεται συχνά άπ' τις διαπιστώσεις ότι οι νέες τεχνολογίες χρησιμοποιούνται για άλλους σκοπούς όπως π.χ. πολεμικούς ή ότι ό τρόπος... Άπό την άλλη μεριά ή άνθρωπότητα μπόρεσε στο διάστημα αυτό τής ιστορίας της να άφήσει πίσω της την εποχή του σκοταδισμού του μεσαίωνα. Τό γεγονός αυτό δείχνει τή θετική συμβολή τής εξέλιξης τής επιστήμης και τής τεχνολογίας στη κοινωνική άνάπτυξη που πραγματικά πρέπει να είναι ή μόνη επιδίωξη τών επιστημόνων και τών τεχνολόγων στις έρευνές τους<sup>3</sup>.

Και σέ άλλο σημείο «Τά βιβλία του Bernal γύρω άπ' τά θέματα αυτά ήταν μία μεγάλη προσφορά... Τό μήνυμά του ήταν «οί άνθρωποι πρέπει να δοϋν καθαρά και να χαράξουν βαθιά στο μυαλό τους ότι πρέπει να γίνεται μόνο καλή χρήση τών έπιτευγμάτων τής επιστήμης και ότι γι' αυτό οι επιστήμονες έχουν μεγάλη ευθύνη...» Και άλλοι επιστήμονες εκπαιδευτικοί κ.λ.π. προβάλλουν τις παραπάνω άπόψεις που άλλωστε δικαιώθηκαν με τά γεγονότα που άκολούθησαν<sup>4</sup>.

1. «Κυβερνητικές Έκπαιδευτικές Πολιτικές και Έκπαίδευση Διεθνής» Ε. Δηλάρη Χημικά Χρονικά Όκτώβριος 1981, Τ. 10 σελ. 15-29.

2. Οι ύπογραμμίσεις είναι δικές μου. 3. ίδια σελ. 26. 4. ίδια σελ. 27

Παράξενα ήχοϋν άλήθεια, οι γενικόλογες διατυπώσεις του σϋλ «καλή χρήση τών έπιτευγμάτων τής επιστήμης» που «σκιάζεται συχνά» (κ.λ.π. κ.λ.π.) έν έτει 1982. Όταν πέρασαν 60 και πάνω χρόνια από τή χρήση τών θανατηφόρων αερίων στον Α' Παγκόσμιο Πόλεμο, όταν πέρασαν 40 χρόνια περίπου από τά «επιστημονικά έγκλήματα» με άποκορύφωμα τή Χιροσίμα, του Β' Παγκοσμίου Πολέμου, όταν δέν έχει φυτρώσει άκόμα τό πρώτο λουλούδι στα τοπία του Βιετνάμ όπου έπεφταν με άπλοχεριά τά «επιστημονικά άποκρυσταλλώματα» του καιρού μας, όταν οι σύγχρονες έρευνες τής ψυχολογίας χρησιμοποιούν για πειραματόζωα πολιτικούς κρατούμενους στα «λευκά κελιά» τής Δ. Γερμανίας και άλλου. Όταν, όταν, όταν...

Όσο ή τεχνολογία προχωρεί, όλο και πιό πανηγυρικά διαφεύδεται ή λατρεία τής προόδου που γεννήθηκε με τό Διαφωτισμό. Δέν χρειάζεται σοβαρή προσπάθεια για να διαπιστώσει κανείς τήν άποσύνθεση τής ζωής και του περιβάλλοντος από τήν έκβιομηχάνιση. Άκόμα και εκείνοι που δέν ύποστηρίζουν τή «μηδενική άνάπτυξη» σκέπτονται ότι επιτέλους πρέπει να θέσουν έρωτήματα «ποιά άνάπτυξη;» «ποιά πρόοδο;» ή «τί να παράγουμε;», «και γιατί». Τά έρωτήματα αυτά συμπεκνώνουν τις σύγχρονες άνησυχίες που ήταν άδιανόητες πριν 50 χρόνια (στην εποχή του Bernal), που μάς τή «θύμισε» τό άρθρο τής συν. Είρ. Δηλάρη.

Σήμερα τά προϊόντα τής επιστημονικής έρευνας και γνώσης χρησιμοποιούνται για «πολεμικούς» ή για «είρηνικούς» και «κοινωνικούς» σκοπούς. Η με τά λόγια του άρθρου ύπάρχει «καλή» και «κακή» χρήση τής επιστήμης. Και στη πρώτη περίπτωση, δέν βλέπουμε από τή μία, τήν έκμετάλλευση (και τή μονοπώληση) τών διαφόρων τράστ πάνω σέ χημικά προϊόντα-φάρμακα-συσσκευές κ.λ.π. και από τήν άλλη, τήν άπουσία (και ταυτόχρονα τήν άλλοτρίωση) τών πολιτών όλου του κόσμου στο καλαμπούρι που λέγεται «επιστημονικοτεχνική επανάσταση». Σ' αυτό άκριβώς τό σημείο βρίσκεται ή άντιφατικότητα.

Τό μήνυμα τής επιστήμης είναι ή βαθειά άπελευθέρωση του κοινωνικού άτόμου. Η δημιουργία νέων, πιό ανθρώπινων ισορροπιών με τή φύση.

Η άνάπτυξη τής τεχνολογίας και οι επιστημονικές επαναστάσεις κινδυνεύουν με άφυδάτωση. Άλλαξαν τή τύχη τής άνθρωπότητας. Ναι, μά παίρνοντας τήν ίδια τήν άνθρωπότητα από τό χέρι, πατερναλιστικά, και με τό άλλο τις έκλειναν τά μάτια (άφου έτσι κι άλλιώς ήταν για τό καλό της!). Τό παράδειγμα τών πυρηνικών αντιδραστήρων είναι και έπίκαιρο και τρανταχτό. Η ίδια ή συμπίκνωση γνώσεων που περιέχει ή λειτουργία τους, τους καθιστά επικίνδυνους για τήν έλευθερία και τήν πορεία προς τήν άπελευθέρωση ενός όλόκληρου λαου. (πέρα από τά ραδιενεργά άπόβλητα κ.λ.π., κ.λ.π.)

Η «καλή» και «κακή» επιστήμη είναι όψεις του ίδιου νομίσματος. Η κοινωνικοποίηση τής γνώσης, τό άνοιγμα τών πανεπιστημίων και τών έρευνητικών κέντρων στις κοινωνικές αντίφάσεις και τούς φορείς τους (κ.λ.π.) ίσως άποτελεί τό σύγχρονο-επαναστατικό δρόμο

Ζαρκάδης Γιάννης  
Χημικός Ε.Δ.Π. Ιατρικής Πάτρας

### Άπάντηση του συγγραφέα

Σχετικά με τίς άπόψεις του συναδέλφου Γ. Ζαρκάδη, όπως τουλάχιστο αναφέρονται στο σημειώμά του, θά ήθελα νά πώ τά παρακάτω: όρισμένες άπό αυτές είναι σύμφωνες με τούς προβληματισμούς του άρθρου και χαιρόμαι γι' αυτό. Ωστόσο, δέν είναι εύκολο νά πεισθεϊ κανένας και νά συμφωνήσει π.χ. σε άντιφατικές άπόψεις όπως «ή καλή και ή κακή έπιστήμη είναι όψεις του ίδιου νομίσματος» άπόψεις μάλιστα πού συνοδεύονται με τήν παρατήρηση «ή κοινωνικοποίηση τής γνώσης, τό άνοιγμα τών Πανεπιστημίων και τών έρευνητικών κέντρων στις κοινωνικές άντιφάσεις και τούς φορείς τους κλπ. ίσως άποτελεϊ τό σύγχρονο-έπαναστατικό δρόμο».

Δέν μπόρεσε φαίνεται νά γίνει καθαρό, ότι τό άρθρο μου αυτό σάν στόχο είχε νά τονίσει τήν άνάγκη τής έκπαίδευσης τής κοινωνίας, έτσι πού νά μπορεί ν' άνοιχθεϊ ό όνομαζόμενος «σύγχρονο-έπαναστατικός δρόμος» πού νά βασίζεται στην καλή χρήση τών έπιτευγμάτων τής έπιστήμης.

Τούτο είναι ξεκάθαρο και δέ φαίνεται νά έχει κάποια σχέση με τίς παρατηρήσεις του συναδέλφου Γ.Ζ. γιά «καλή και κακή έπιστήμη» πού μάλιστα άντιπροσωπεύουν θέσεις στον προοδευτικό χώρο (και πού σήμερα μόλις αρχίζει σοβαρά ν' άμφισβητείται).

Είλικρινά θά πρέπει νά παραδεχθούμε ότι γύρω άπό τήν έπιστημο-τεχνολογική επανάσταση πρέπει έμεις οι έπιστήμονες (ιδιαίτερα ίσως οι χημικοί) νά προβληματιζόμαστε γιά πολλές αιτίες, και θά ήθελα νά προσθέσω ότι μιά άρνηση τής ευθύνης μας άπέναντι στην κοινωνία είναι και παράλογο και επικίνδυνο. Και αυτά όλα άν θέλουμε πραγματικά νά μιλάμε υπεύθυνα με έπιστημονική βάση γιά τά σύγχρονα προβλήματα τής άνθρωπότητας όπου και συμπεπεριλαμβάνονται άσφαλώς και τά κοινωνικο-πολιτικά.

Ο Bernal ήταν άναμφίβολα ένας έπιστήμονας διορατικός και υπεύθυνος άνθρωπος. Μπόρεσε και πρόβλεψε τά σημερινά συμβαίνοντα και αυτό τό δείχνουν οι προσπάθειές του μαζί με τούς συναδέλφους του.

Όμως μπορούμε νά πούμε και κάτι άλλο πού θά μάς βοηθούσε ν' άποφύγουμε άοριστίες: ή ιστορία τής άνθρωπότητας, άν τήν γνωρίζουμε βέβαια όσο πρέπει, δέν μάς διδάσκει πολλά και δέν μάς κάνει έμπειρους ανθρώπους; Νομίζω δέν υπάρχει άμφιβολία γι' αυτό.

Ο «προβληματισμοί» λοιπόν γιά τά σύγχρονα προβλήματα άνάμεσα στους προοδευτικούς ανθρώπους-έπιστήμονες στά διάφορα συνέδρια είναι πολύ έποικοδομητικοί. Ίσως μιά βαθύτερη συζήτηση γύρω άπό τό άρθρο θά όδηγούσε στους στόχους: ή «έπιστήμη στην κοινωνία» είναι άπαραίτητη και ό μόνος δρόμος πού μπορεί νά γίνει αυτό είναι ό δρόμος πού περνάει άπό τήν εκπαίδευση, τήν έπιμόρφωση, τίς άνοικτές συζητήσεις στά πανεπιστήμια κλπ. Τότε θά φανούν και οι άντιφάσεις άσφαλώς. Είμαι βέβαιη ότι σ' αυτό δέν θά διαφωνεί ό συνάδελφος Ζαρκάδης άφού και τό ζητάει. Τότε μόνο θά είναι σε θέση τά μέλη τής σημερινής κοινωνίας νά κατανοήσουν τήν καλή ή τήν κακή χρήση τών έπιτευγμάτων τής έπιστήμης

φιλικά

Ε. Δηλάρη

### Και πάλι ό Άμιάντος

Κύριοι,

Σέ σχέση με τίς έπιστολές πού δημοσιεύθηκαν στο τεύχος του Δεκεμβρίου γιά τό Σχέδιο Έλληνικού Προτύπου ΕΛΟΤ 445 «Μέθοδοι και Μέτρα Προστασίας τών εργαζομένων πού εκτίθενται ή είναι δυνατό νά εκτεθούν κατά τήν εργασία σε ίνες άμιάντου» θεωρούμε ύποχρεωσή μας νά δώσουμε όρισμένα στοιχεία, δίχως νά αναφερθούμε καθόλου σε λεπτομέρειες γιά νά μήν κουράζουμε άλλο τούς άναγνώστες σας με τό ζήτημα αυτό. Άλλωστε είναι πολλά τά σημεία τής έπιστολής του κ. Παντέλογλου πού δείχνουν ότι δέν έχει κατανοηθεϊ ποιές είναι οι άρχές πού άκολουθεϊ (άνεξάρτητα άπό πολιτικά, κοινωνικά και οικονομικά συστήματα) ή Τυποποίηση.

Φορείς όπως τό ΤΕΕ ζήτησαν νά άσχοληθεϊ ό ΕΛΟΤ με τό θέμα του άμιαντοσιμμένου και ιδιαίτερα με τά προβλήματα άνθυγιεινών έπιδράσεων του άμιάντου (έπιστολή ΤΕΕ άριθ. πρωτ. 4678/20.2.1979).

Έπίσης τό Ύπουργείο Έργασίας (έπιστολή άριθ. πρωτ. 140158/14.4.1979) ζητά τήν έπίσπευση προτύπων σχετικών με τό άντικείμενο τής τυποποίησης άμιάντου και προϊόντων άμιαντοσιμμένου.

Στίς 2.4.1979 τό Ύπουργείο Κοινωνικών Ύπηρεσιών με τήν ύπ' άριθμ. πρωτ. Α.Ι. γ/2481 έπιστολή του ζήτησε τήν σύνταξη σχετικών προτύπων πού άφορούν προϊόντα άμιαντοσιμμένου.

Τό Ύπουργείο Βιομηχανίας και Ένεργειας με τό έγγραφο με άριθμ. πρωτ. 17958/93 (30.3.1981) ζήτησε άπό τήν άρμόδια Όμάδα Έργασίας τής Τεχνικής Έπιτροπής ΤΕ 3 Άμιαντοσιμμένο τήν ολοκλήρωση και έπεξεργασία του Σχεδίου Έλληνικού Προτύπου ΕΛΟΤ 445 «Μέθοδοι και μέσα προστασίας τών εργαζομένων πού εκτίθενται κατά τήν εργασία τους σε αιώρούμενες ίνες άμιάντου».

Αυτά γιά τό γιατί άσχολήθηκε ό ΕΛΟΤ με τό θέμα.

Θά θέλαμε άκόμα νά σχολιάσουμε ότι ό ΕΛΟΤ προσπαθεϊ νά κάνει δουλειά παρά τίς δυσκολίες (ένδογενείς και έξωγενείς) πού υπάρχουν, και προσπαθεϊ νά εξασφαλίζει τό καλλίτερο δυνατό άποτέλεσμα με τίς διαδικασίες πού έχει καθιερώσει. Όμως ή συζήτηση έγινε έξαιτίας τής δημόσιας κρίσης του ΕΛΟΤ 445, σκοπός τής όποις ήταν νά λάβουν γνώση όλοι οι ενδιαφερόμενοι και νά τούς δοθεϊ ή δυνατότητα νά συμβάλλουν στην σύνταξη του Σχεδίου με αίτιολογημένες παρατηρήσεις πάνω στο Τεχνικό περιεχόμενό του και, φυσικά, δέν ήταν στόχος τής δημόσιας κρίσης ή εύκαιρία κριτικής μέσω άλληλογραφίας πρός τρίτους, πράγμα πού δέν βοηθάει στην δημιουργία όρθών Έλληνικών Προτύπων.

Δέν άρνούμεθα τή δημόσια κριτική, όμως στοιχειώδης σεβασμός στις δημοκρατικές διαδικασίες πού άκολουθούμε, θά έπέβαλε, πιστεύουμε, τήν άυστηρή κριτική στο περιεχόμενο του Σχεδίου και άν δέν λαμβανόταν ύπόψη, όποιαδήποτε κριτική στον τύπο.

Θά πρέπει επίσης νά σημειωθεϊ - γιά νά μπούν και οι τυχόν έντυπώσεις πού δημιουργήθηκαν στην σωστή τους

συνέχεια στην σελ. 116



### Θάνατος στο εργοστάσιο

Με αφορμή τό θάνατο ενός εργάτη τοῦ χημικοῦ εργοστασίου Rhone-Poulenc στό Saint-Fons (Rhone), θάνατο πού προήλθε ἀπό ἐπαγγελματική ἀρρώστια, ὁ ὑπουργός τῆς ὑγείας κ. Jack Ralite δήλωσε:

«Δέν εἶναι πιά ἀνεκτό στήν ἐποχή μας ἡ ἐργασία ἀντί γιά μέσο ζωῆς, νά μπορεῖ νάιναι αἰτία κακοῦ».

«Γιά μιά ἀκόμα φορά, οἱ συνθήκες ἐργασίας σκότωσαν» βεβαίωσε ὁ κ. Ralite ἐξηγώντας:

«ὁ Marius Mitie πέθανε ἀπό καρκίνο τοῦ συκωτιοῦ, πού ἦταν ἀποτέλεσμα τῶν ἐπαφῶν πού εἶχε, ἐδῶ καί πολλά χρόνια, στήν ἐργασία του, μέ τό μονομερές χλωριούχο βινύλιο (VCM)»

«Βέβαια», ἀναγνώρισε, «σήμερα, σάν συνέπεια τῶν ἀγῶνων τῶν ἐργαζομένων τῆς Rhone-Poulenc, μιά ἀποτελεσματική προφύλαξη ἔχει κατακτηθεῖ σ' αὐτή τήν ἐπιχείρηση καί τό προϊόν δέν μπορεῖ πιά νά βλάψει. Γι' αὐτούς ὅμως πού ἐργάστηκαν μπροστά ἀπό τά μέτρα προφύλαξης, τό βλέπουμε, τό κακό καταλήγει σέ τραγικές συνέπειες».

**Le Monde 9/3/82 No 11542. σελ. 13.**

Αὐτή εἶναι ἡ εἰδηση ἀπό τή Γαλλία.

Ἕνας ἐργάτης στή Γαλλία πέθανε ἀπό καρκίνο πού ἡ αἰτία του ἦταν μιά χημική οὐσία τό VCM, τό μονομερές βινυλοχλωρίδιο.

Τώρα ἔχουν ληφτεῖ μέτρα, καί ἐλπίζουν ὅτι δέν θά κλάψουν καινούργια θύματα. Μόνο αὐτούς πού πιά παλιά εἶχαν προσβληθεῖ. Ἔτσι ἐλπίζουν στή Γαλλία. Στήν Ἑλλάδα ὅμως;

Τό συνέδριό μας τό Ζ' Π.Σ.Χ. στά Γιάννενα, τό Νοέμβρη θά προσπαθήσει νά δείξει τήν κατάσταση πού ὑπάρχει, τά μέτρα πού πρέπει νά παρθοῦν, τό τρόπο πού θά πρέπει νά ἐπιβληθοῦν στούς βιομηχάνους.

Εἶμαι αἰσιόδοξος ὅτι ἡ συμμετοχή τῶν συναδέλφων θάιναι τέτοια πού θά δώσει τό ἀναγκαῖο ποσό γνώσης πού χρειάζεται γιά ξεκίνημα καμπάνιας γιά ὑγιεινές συνθήκες δουλειᾶς.

Ὁ χημικός ἀπό τή φύση τῆς δουλειᾶς του εἶναι στήν καρδιά τοῦ προβλήματος.

Στό σημερινό στάδιο εἶναι ἀπαραίτητη ἡ συνεισφορά ὅλων μας.

Γιά νά μή μεταφερθοῦν στόν τόπο μας ὅλες οἱ βιομηχανίες πού εἶναι ἐπικίνδυνες, ὅπως ἐγίνε στό Σεβέζο τῆς Ἰταλίας.

Ἡ Roche διάλεξε τήν Ἰταλία γιά νά παράγει τήν τριχλωροφαινόλη γιατί οἱ Ἑλβετικές ἀρχές ἀρνήθηκαν νά ἐπιτρέψουν νά ἐγκατασταθεῖ μιά τέτοια παραγωγή σ' αὐτούς, καί ἐξ' αἰτίας ἐπίσης τῆς Ἐπιστημονικῆς Ἰταλικῆς Ὑποανάπτυξης καί τῆς ἀπουσίας περιοριστικῆς νομοθεσίας μαζί μέ τήν ἀδυναμία ἐλέγχου<sup>1</sup>, ἡ ὅπως ἐγίνε μέ τήν ἀνάπτυξη βιομηχανίας ἐξόρυξης ἀμιάντου στό Ζιδάνι τῆς Κοζάνης.

Πρέπει νά βοηθήσουμε καί μποροῦμε - νά ἀξιοποιηθεῖ ἡ πείρα πού συσώρευσαν τά ἀναπτυγμένα βιομηχανικά κράτη.

Τό μονομερές βινυλοχλωρίδιο - τό VCM εἶναι ἓνα παράδειγμα. Καί εργοστάσιο παραγωγῆς του ἔχουμε καί εργοστάσιο πολυμερισμοῦ τοῦ σέ PVC ἔχουμε καί στό ἀρχικό συγκρότημα τοῦ πετροχημικοῦ προβλεπόμεν, καί εργοστάσια μορφοποίησης τοῦ PVC ἔχουμε. Καί τά θέλουμε νά ὑπάρχουν.

Ἐκεῖνο πού ζητᾶμε εἶναι νά παίρνουν τά κατάλληλα μέτρα νά ἐφαρμόζουν τήν ἀναπτυγμένη τεχνολογία πού προστατεύει τοὺς ἀνθρώπους - ἐργάτες ἀπό τοὺς κινδύνους ἐπαγγελματικῆς ἀρρώστιας.

Τί λένε οἱ συναδέλφοί μας πού δουλεύουν στήν Αἰθύλ, τήν ESSO, τόν Πετζετάκη, τήν ΕΒΕΠΥ, τήν Renoil.

Ἔχουν κάνει μετρήσεις γιά προσδιορισμό τοῦ VCM στούς χώρους δουλειᾶς;

Ἔρουν ἀν ὑπάρχει νομοθεσία καί ποιᾶ γιά τό VCM;

Ἔξερι τό ὑπουργεῖο καί ἡ τεχνική του ὑπηρεσία ὅτι τό VCM εἶναι καρκινογόνο, ὅτι ὑπάρχει νομοθεσία ποιᾶ μέτρα παίρνουν γιά τήν ἐφαρμογή τῆς;

Πόσο μποροῦμε ἡ Ε.Ε.Χ. καί ὁ Π.Σ.Χ.Β. νά βοηθήσουμε στήν κατανόηση τοῦ προβλήματος ἀπό τά ἐργατικά συνδικάτα τῶν πλαστικῶν, ἔτσι πού νά μπορέσουν νά ἐπιβάλλουν τίς σωστές ἀπόψεις γιά ὑγιεινές συνθήκες δουλειᾶς. Γιατί στό σημεῖο αὐτό δέν πρέπει νάχουμε αὐταπάτες. Μόνο ἡ συσπειρωμένη γύρω ἀπό τό συνδικάτο ἐργατική δύναμη εἶναι σέ θέση νά ἐπιβάλλει τοὺς κανονισμούς - μέ τή σημερινή ἀνάπτυξη τῆς ἐπιστήμης - κανόνες δουλειᾶς, καί νά ἐλέγχει τή σωστή ἐφαρμογή τοὺς.

Πόσο θά μπορέσει τό Ζ' Π.Σ.Χ. στά Γιάννενα νά ξεπεράσει τή δυσκολία πού ὑπάρχει ἀπό τά ἐμπόδια πού παρεμβάλλει ἡ ἐργοδοσία, καί νά προχωρήσει στή σύφιξη τῶν σχέσεων ἐργατῶν-ἐπιστημόνων, ἔτσι πού νά δημιουργεῖται ἓνα μπλόκ ἐργατῶν - ἐπιστημόνων στοὺς τόπους δουλειᾶς, πού θά ἀνατρέπει τοὺς ἀπαράδεκτους τρόπους δουλειᾶς, τίς ἐπικίνδυνες συνθήκες ἐργασίας καί θά κάνει πράξη τή μεταβολή - γιά ὄφελος τῶν ἐργαζομένων - τῶν παραγωγικῶν σχέσεων, γιά νά καταλήξουμε στή κατάργηση τῆς διευθυντικῆς καί ἐκτελεστικῆς δουλειᾶς, γιά νά καταλήξουμε - τό ὄραμα - στή κατάργηση τῆς διάκρισης πνευματικῆς καί χειρωνακτικῆς ἐργασίας.

**Περδίκας Παπακώστας**

<sup>1</sup> Περδίκας Παπακώστας

«Ἐποδομή γιά βιομηχανική Ἐκπαίδευση τῶν Χημικῶν» Πρακτικά ΣΤ' Π.Σ.Χ. Θεσσαλονίκης σελ. 299

<sup>2</sup> Τό βιβλίο Survivre à Seveso; Maspero 1977





## Ή 21η Άπριλίου και ή Ένωση Έλλήνων Χημικών

Άπό τό πιό κάτω δημοσίευμα, φαίνεται καθαρά ότι τόσο τά δύο πειθαρχικά συμβούλια τής Ε.Ε.Χ., όσο και ή «έπιτροπή για τήν κάθαρση τής Ε.Ε.Χ. από τούς συνεργάτες τής δικτατορίας» δούλεψαν σύμφωνα μέ τό καταστατικό τής Ε.Ε.Χ., νομότυπα, άντικειμενικά και μέ απόλυτη δικαιοσύνη και άμεροληψία. Γι' αυτό άλλωστε και τό συμβούλιο έπικρατείας σάν άνώτατο δικαστικό όργανο δικαίωσε κάθε τους άπόφαση, άπορρίπτοντας τίς προτάσεις τών έγκαλουμένων.

Μέ τήν ευκαιρία αυτή και επειδή στις 21.4.82 κλείνουν 15 χρόνια από τότε πού πραξικοπηματικά καταλύθηκε μέσα σέ μία νύχτα ή κοινοβουλευτική δημοκρατία στή χώρα μας, θά άναφερθώ σέ όρισμένα γεγονότα για να τά θυμίσω στους νεώτερους συναδέλφους πού μπήκαν στον κλάδο μετά τήν μεταπολίτευση, αλλά και στους παλαιότερους, γιατί πιστεύω πώς τέτοιες μνήμες δέν πρέπει να λησμονιούνται. Οι περισσότεροι χημικοί στά έπτά χρόνια τής δικτατορίας άπουσίασαν από κάθε εκδήλωση στο χώρο τής Ε.Ε.Χ.

Ή Ε.Ε.Χ. υπήρξε πάντοτε προοδευτικός και δημοκρατικός φορέας και στάθηκε πάντα κοντά στους άγώνες του λαού και τών χημικών. Και γι' αυτό ίσως δέν υπήρξε ποτέ αγαπητή στο εκάστοτε κατεστημένο τής δεξιάς.

Άμέσως μετά τή μεταπολίτευση σέ μία γενική συνέλευση τής 26.1.75 πού όμοιά της σέ όγκο και ένθουσιασμό δέν έχει να δείξει ό κλάδος, άποφασίστηκε ή σύσταση τής «έπιτροπής για τήν κάθαρση τής Ε.Ε.Χ. από τούς συνεργάτες τής δικτατορίας». Μετά από ένα χρόνο δουλειάς και στή Γ.Σ. τής 2.76 (βλέπε «Χ.Χ.» Οκτώβρης 76 σελ. 37-47) ή έπιτροπή παρουσίασε τό έργο της ολοκληρωμένο, σύμφωνα μέ τήν έντολή πού τής είχε δοθεί. Σέ συνέχεια τό έργο αυτό διαβιβάστηκε προς τό πρωτοβάθμιο πειθαρχικό συμβούλιο τής Ε.Ε.Χ. Τόσο τό πρωτοβάθμιο πειθαρχικό όσο και τό δευτεροβάθμιο πειθαρχικό, δικαίωσαν τό έργο τής έπιτροπής και επέβαλαν άνάλογες ποινές. Όρισμένοι από τούς κατηγορούμενους κατέφυγαν στο συμβούλιο Έπικρατείας, όπως είχαν δικαίωμα μέ ένστάσεις, τό όποιο όπως φαίνεται από τό πιό κάτω δημοσίευμα τίς άπέρριψε, έπικυρώνοντας έτσι τίς άποφάσεις του πειθαρχικού συμβούλιου τής Ε.Ε.Χ.

Τό σκεπτικό του Συμβουλίου Έπικρατείας καθώς και οι άποφάσεις του υπήρξαν για όλους αυτούς πού άσχολήθηκαν μέ τήν υπόθεση τής κάθαρσης του κλάδου, μία ήθική ίκανοποίηση για τό ότι έξετέλεσαν σωστά τίς έντολές πού τούς άνέθεσε ό κλάδος.

Τώρα πού ή υπόθεση αυτή εκκείσε και άνήκει πιά στην ιστορία τής Ε.Ε.Χ., άς ευχηθούμε όλοι έμεις οι χημικοί πού έδω και πολλά χρόνια εκλέγουμε προοδευτικά και δημοκρατικά Διοικητικά Συμβούλια, μέ τήν πολιτική ευθύξια πού μας διακρίνει να συνεχίσουμε να άγωνιζόμαστε για να μη χρειαστεί ποτέ πιά να ξαναλειτουργήσουν έπιτροπές και πειθαρχικά συμβούλια για συνεργάτες μέ δικτατορίες.

Λάμπρος Μαυρομάτης

Τό πρωτοβάθμιο Πειθαρχικό Συμβούλιο τής Ένώσεως Έλλήνων Χημικών.....συνελθόν τήν 29ην Μαρτίου 1976 άσκησε άυταπαγγέλτως πειθαρχική δίωξη κατά του.....χημικού εις εκτέλεση τής από 26-1-1971 άποφάσεως τής Γενικής Συνελεύσεως μέ βάση τό κατά νόμο κατηγορητήριο συνταχθέν παρά του Προέδρου του Πειθαρχικού Συμβουλίου όπου εκτίθενται τά ακόλουθα:

«Στήν Άθήνα στο χρονικό διάστημα από 9.2.1968 μέχρι 14.8.1969 Α) Έπέδειξε διαγωγή άσυμβίβαστη προς τήν έπιστημονική άξιοπρέπεια και συγκεκριμένα:

1) Δέχτηκε τήν 9.2.1968 τον παράνομο διορισμό σου στο Δ.Σ. τής ΕΕΧ από τον «Ύπουργό» Βιομηχανίας, παραβαίνοντας τίς διατάξεις του άρθρου 4 του Έσωτερικού Κανονισμού τής ΕΕΧ για τήν εκλογή τών όργάνων τής Διοίκησης. Συνεργάστηκε έτσι μέ τό δικτατορικό καθεστώς πού πρόκυψε από τό παράνομο στρατιωτικό πραξικόπημα τής 21.4.1967, δίνοντάς του βήθησια, ύποστήριξη και συμπαράσταση.

2) Πέτυχε τον άνω διορισμό σου, παράνομα, αφού δέχτηκες να συμπλήρωση πιστοποιητικό νομιμοπροσύνης τήν 9.2.1968.

3) Έξύμνησες μέ άρθρα και άνακοινώσεις στα Χ.Χ. Ίανουάριο, Φεβρουάριο, Μάρτιο 1968 τό παράνομο καθεστώς.

4) Έξύμνησες στελέχη του παράνομου καθεστώτος μέ ευχετήρια έγγραφα τήν 31.12.1968 και 9.4.1968.

5) Όργάνωσες στα γραφεία τής ΕΕΧ ύμνητικές γιορτές του παράνομου καθεστώτος και όμιλίες στελεχών του στις έπετειούς εκκαθιδρύσεώς του τα έτη 1968, 1969.

6) Έκδοσες, μαζί μέ άλλους τό προσβλητικό για τούς συναδέλφους σου τεύχος 4-5 του 1968 τών Χ.Χ.

Όλα αυτά αποτελούν παράβαση του άρθρου 52 § 1 του Έσωτερικού Κανονισμού τής Ένώσεως Έλλήνων Χημικών, δηλαδή του Νόμου 6129/1934 άρθρο 4».

Μετά τήν άνάγνωση, του κατηγορητηρίου, και τήν περάτωση τής μονίμου διαδικασίας ένώπιον του Α΄ Βαθμίου Πειθαρχικού Συμβουλίου βγήκε ή παρακάτω άπόφαση:

Κατά τό άρθρον 52 παρ. 1 του Έσωτερικού Κανονισμού τής Ε.Ε.Χ. (Ν.6129/34 άρθρον 4) «ώς πειθαρχικά παραπτώματα θεωρούνται ή άσυμβίβαστος προς τήν έπιστημονικήν άξιοπρέπεια διαγωγή, ή άποδεδειγμένως πλημμελής εκτέλεσις τών καθηκόντων και ύποχρεώσεων, ως και ή επί του χρηματικού επιπέδου έν έπιγνώσει φθορά του έπιστημονικού γοήτρου».

Κατά τήν έννοιαν τής διατάξεως ταύτης πειθαρχικών παραπτώματα του μέλους τής Ε.Ε.Χ. συνιστά πάσα ύπαίτιος και δυναμένη να καταλογισθί αυτώ άναξιοπρεπής διαγωγή και πλημμελής εκτέλεσις καθηκόντων είτε κατά τήν άσκησην του έπιστημονικού του λειτουργήματος, είτε και κατά τήν άνάληψιν οιασδήποτε άλλης δράσεως έν τή πολιτεία. Δοθέντος δε ότι βασικόν καθήκον τών Έλλήνων πολιτών και ίδια τών έξ αυτών έπιστημόνων είναι ή υπεράσπισις τής συνταγματικής νομιμότητας, συνιστά βαρείαν παράβασην καθήκοντος και συνεπώς άσυμβίβαστον προς τήν έπιστημονικήν άξιοπρέπεια διαγωγήν, αλλά και πλημμελή εκτέλεσις καθηκόντων, πάσα δραστηριότης των συναπομένη μέ τήν κατάλυσις τής συνταγματικής τάξεως και συμβάλλουσα όπωσδήποτε εις τήν επικράτησιν τής τυραννίας. Τούτο ισχύει κατά μείζοντα λόγον διά τούς έπιστήμονας

χημικούς οι οποίοι ανέλαβον αξιώματα κατά την διάρκεια της στρατιωτικής δικτατορίας 1967-1974, ή οποία εκτός του ότι κατέλυσε τās λαϊκές ελευθερίας, έτυράννησε κατά τās χιλιερικά πρότυπα τόν Έλληνικό Λαό, έδολοφόνησεν, έβασάνισεν, έφυλάκισε και έξετόπισε πολίτας, κατερράκωσε τήν εθνικήν αξιοπρέπεια, κατεπατάλισε τόν Έθνικόν πλούτον τής χώρας και έν γένει προεκάλεσε τήν καταστροφήν τής Κύπρου.

Έπειδή ούτω ή υπό του έγκαλουμένου αποδοχή του παρανόμου διορισμού του στό Διοικητικό Συμβούλιο τής Ένώσεως Έλλήνων Χημικών κατά παράβαση τών περί έκλογής τών όργάνων τής Ε.Ε.Χ. διατάξεων του Έσωτερικού αυτής Κανονισμού και ή πλημμελής άσκησης τών καθηκόντων αυτών συνιστά πειθαρχικόν άδίκημα, διότι κατά τās άνωτέρω έκτεθέντα διά τής παρανόμου αποδοχής και τής άσκήσεως επί ικανών χρονικών διάστημα του αξιώματος τούτου παρέσχεν ήθικην συμπαράστασιν εις τό δικτατορικόν καθεστώς έξυμνήσας τούτο πολλαπλώς και ποικιλοτρόπως, αλλά και ειδικώτερον εις τήν ύπ' αυτού κατάλυση τής αυτονομίας τής Ένώσεως, ένώ ώφειλε νά άποποιηθεί τόν διορισμόν τούτον, ως άλλοι συνάδελφοί του έπραξαν.

Ειρήσθω ότι ό όρος «πολιτικά πεποιθήσεις», έν σχέσει πρός τās όποιās δέν δύναται νά άσκηθής πειθαρχική δίωξις κατ' άρθρον 52 του Έσωτερικού Κανονισμού τής Ε.Ε.Χ. έχει τήν έννοιαν ότι δέν δύναται νά διωχθής τις ως έμφοροούμενος και διατυπώνων ιδέας πολιτικές αναγνωριζόμενας ως νομίμως εις δημοκρατικώς λειτουργούν πολιτεύμα, ούχι δέ τήν έννοιαν προσηκώσεως ή διαδόσεως ή αποδοχής ιδεών υπό πολιτικήν προκάλυψιν, αι όποιαί όμως κατατείνου εις κατάλυση θεμελιωδών άρχών υπό καθεστώς συνταγματικώς λειτουργούντος πολιτεύματος (Ψήφισμα Δ' άρθρον 1: «Τό στασιαστικόν κίνημα τής 21ης Απριλίου 1967, έργον όμάδος αξιωματικών και ή εκ τούτου προεληθούσα κατάσταση, μέχρι τής 23ης Ιουλίου 1974, άπετέλεσεν πραξικόπημα, δι' ού έσκοπείτο ό σφετερισμός τής έξουσίας και τών κυριαρχικών δικαιωμάτων του Λαού. Αί έξ αυτών άπορρεύσασαι Κυβερνήσεις ήσαν Κυβερνήσεις βίας»), ως συνέβη εις τήν άπασχολήσασαν περιπτώσιν καθ' ήν, ό έγκαλούμενος απέκτησεν τήν ιδιότητα του μέλους του Δ.Σ. τής Ε.Ε.Χ. διά τής αυτόχρονα καταργηθείσης όμοι μετá του Συντάγματος του έτους 1952 θεμελιώδους δημοκρατικής άρχής του εκλέγειν και εκλέγεσθαι. Υπό τήν εκτεθείσαν έννοιαν δέν δύναται νά θεωρηθής ότι ή έκφρασις τών γνωμών του κατηγορουμένου κατά τās συνεδριάσεις του Δ.Σ. τής Ε.Ε.Χ. ούτινος υπήρξεν μέλος κατ' άκολουθίαν διορισμού υπό του δικτατορικού καθεστώτος (Ψήφισμα Δ') και ότι ή έν γένει αύτου πολιτεία, ως αύτη ειδικώτερον διατυπώται εις τό κατ' αύτου κατηγορητήριο συνιστούν πολιτικές πεποιθήσεις άποκλειούσας τήν πειθαρχικήν δίωξιν αύτου κατ' άρθρον 52 παρ. 1 του Έσωτερικού Κανονισμού τής Ε.Ε.Χ. (Νόμος 6129/34 άρθρον 4).

Σημειωτέον ότι ούτος έμμένει εις τās ιδέας του ως τούτο προκύπτει υπό του ύποβληθέντος προς τό Α' Βάθμιον Πειθαρχικόν Συμβούλιον ύπαμνήματος.

Όθεν τό Συμβούλιον κρίνει ότι δέν νά κηρυχθής παμψηφεί έννοχος ό έγκαλούμενος κατά τό κατηγορητήριο, λαμβάνον δέ ύπ' όψιν τήν δλην πολιτείαν αύτου εις τήν Ένωσιν Έλλήνων Χημικών κατά τό χρονικόν διάστημα καθ' ό διετέλεσε μέλος του Διοικητικού Συμβουλίου, κρίνει ως έπιβλητέαν ποινήν τήν τσιαύτην τής διαρκούς στερήσεως του δικαιώματος εκλέγειν και εκλέγεσθαι.

#### Άκολουθεί ή άπόφαση του Β' θμιου Πειθαρχικού Συμβουλίου με τό σκεπτικό

Έπειδή αι διά του άπό 18.8.1976 κατηγορητηρίου τής Προέδρου του Α' Βαθμίου Πειθαρχικού Συμβουλίου άποδοθείσαι εις

τόν εκκαλούντα κατηγορία συνίστανται εις τό ότι ούτος: «1. Δέχτηκε τήν 9.2.1968 τόν παράνομο διορισμό του ως μέλους του Δ.Σ. και Ταμείου τής Ε.Ε.Χ. άπό τόν «Υπουργό» Βιομηχανίας, παραβαίνοντας τις διατάξεις του άρθρου 4 του Έσωτερικού Κανονισμού τής ΕΕΧ για τήν εκλογή τών όργάνων τής Διοίκησης. Συνεργάστηκε έτσι με τό δικτατορικό καθεστώς που πρόκυψε άπό τό παράνομο στρατιωτικό πραξικόπημα τής 21.4.1967, δίνοντας του βοήθεια, ύποστήριξη και συμπαράσταση. 2) Πέτυχε τόν άνω διορισμό του, παράνομα, άφου δέχτηκε νά συμπληρώσει πιστοποιητικό νομιμοφροσύνης τήν 9.2.1968. 3) Έξύμνησε με άρθρα και άνακοινώσεις στα Χ.Χ. Ιανουάριο, Φεβρουάριο, Μάρτιο 1968 τό παράνομο καθεστώς.

4) Έξύμνησε στελέχη του παράνομου καθεστώτος με ευχετήρια έγγραφα τήν 31.12.1968, και 9.4.1968. 5) Όργάνωσε στα γραφεία τής ΕΕΧ ύμνητικές γιορτές του παράνομου καθεστώτος και όμιλίες στελεχών του στις έπετειους τής εγκαθίδρουσης του στα έτη 1968, 1969. 6) Έκδοσε, μαζί με άλλους τό προσβλητικό για τούς συναδέλφους του τεύχος 4-5 του 1968 τών Χ.Χ.».

Έπειδή εκ τών καταθέσεων τών ένώπιον του τε Πρωτοβαθμίου και του παρόντος Πειθαρχικού Συμβουλίου ένόρκως εξετασθέντων μαρτύρων, περι ών τās ταυτάριθμα τή εκκαλουμένη και τή παρούση πρακτικά, άπάντων τών έν τώ φακέλλω έγγραφων, τής ένώπιον του τε Α' Βαθμίου και του παρόντος Συμβουλίου άπολογίας του εκκαλούντος, και τής ένώπιον του Συμβουλίου τούτου διαδικασίας προέκυψαν τās εξής: ό εκκαλόν, μέλος τής ΕΕΧ, μόνιμος κάτοικος Αθηνών, άπεδέχθη τόν παράνομο, καθ' ό άνευ έλευθέρων και άβιάστων εκλογών και κατά παράβαση τών διατάξεων του άρθρου 4 του ρηθέντος Κανονισμού γενόμενον διορισμόν του, ως μέλους του Δ.Σ. τής ΕΕΧ. Ούτος (εκκαλόν), διά του άπό 28.5.1978 ύπομνήματός του και τής άπολογίας του όμολογεί ότι ή 21 Απριλίου 1967 τόν εύρεν ύποψήφιον διά τās εκλογάς τής ΕΕΧ, αι όποιαί είχαν προκηρυχθής πρό τής δικτατορίας διά τήν 23.4.1967 και αίτινες τελικώς δέν διεξήχθησαν, λόγω του επελθέντος καθεστώτος. Δέν είχαν έκφράσει διάθεση διά συμμετοχήν εις τό μετέπειτα διορισθέν Δ.Σ., αλλά όταν προετάθη άπό τήν τότε «Κυβέρνηση» δέν άντέδρασαν. Μετέσχεν ένεργώς εις τήν όργάνωσιν έορταστικών εκδηλώσεων κατά τās έπετειους τών έτών 1868 και 1969 τής έπιβολής του δικτατορικού καθεστώτος εις τās γραφεία τής ΕΕΧ και παρέστη κατ' αυτās (βλ. σχετικές έν τώ φακέλλω φωτογραφίας, εις ός ούτος εικονίζεται συνομιλών μετ' εύφροσύνης μετá του «Υπουργού» του δικτατορικού καθεστώτος Κυπραίου).

Η εκτεθείσα άποδοχή του παρανόμου διορισμού του εις τό Δ.Σ. τής ΕΕΧ και ή συνεχεία ταύτης συνεργασίας του μετá τών όργάνων του δικτατορικού καθεστώτος, ως και ή συμμετοχή του εις τās ρηθείσας εκδηλώσεις, συνιστά άναμφιβόλως άσυμβίβαστον προς τήν έπιστημονικήν αξιοπρέπεια διαγωγήν, άποτελοϋσαν πειθαρχικόν παράπτωμα κατά τό άρθρο 52 παρ. 1 του Έσωτερικού Κανονισμού τής ΕΕΧ, έπισύρον τās έν τώ άρθρω 53 του αύτου κανονισμού άναφερομένας ποινάς κλπ. κλπ.

Τό Συμβούλιον άποφασίζει κατά πλειοψηφίαν ότι ή προσήκουσα διά τās ως άνω παραπτώματα ποινή είναι ή τσιαύτη τής άποστερήσεως του δικαιώματος του εκλέγειν και εκλέγεσθαι.

#### Άπόφαση του Συμβουλίου Έπικρατείας

Έπειδή ό αιτών ήλέγχθη πειθαρχικώς διότι κατά τās άνελέγκτως υπό του πειθαρχικού όργάνου δεκτά γενόμενα πραγματικά περιστατικά: 1) Έδέχθη τήν 9.2.1968 τόν άνευ έλευθέρων εκλογών ήτοι κατά παράβαση του άρθρου 4 του Έσωτερικού Κανονισμού, διορισμόν του ως μέλους του Δ.Σ. τής Ένώσεως διά πράξεως του Υπουργού Βιομηχανίας του δικτατορικού καθεστώτος παρασχών ούτω εις αύτό διά τής τσιαύτης ένεργείας του βοήθειαν, ύποστήριξιν και συμπαράστασιν. 2) Όργα-

νωσε εις τὰ γραφεῖα τῆς Ἐνώσεως ἑορτάς κατά τὴν διάρκειαν τῶν ὁποίων ἐξυμνήθη τὸ δικτατορικὸν καθεστῶς ὡς ἐπίσης ὠργάνωσε καὶ ὁμίλιας στελεχῶν τοῦ καθεστώτος τούτου εις τὰς ἐπετείας τῆς παρανόμου ἐγκαθιδρύσεώς του κατὰ τὰ ἔτη 1968 καὶ 1969. Αἱ τοιαῦτα ἐνέργειαι τοῦ αἰτούντος στοιχειοθετοῦν τῷ ὄντι τὸ πειθαρχικὸν ἀδίκημα τῆς ἀσυμβιβάστου πρὸς τὴν ἐπιστημονικὴν ἀξιοπρέπειαν διαγωγῆς (ἄρθρον 52 τοῦ Ἑσωτερικοῦ Κανονισμοῦ) καὶ ὡς ἐκ τούτου νομίμως ἐπεβλήθη αὐτῷ ἐπὶ τῷ λόγῳ τούτῳ ἡ ρηθεῖσα πειθαρχικὴ ποινή. Συνεπῶς ὁ περὶ τοῦ ἀντιθέτου προβαλλόμενος λόγος ἀκυρώσεως καθ' ὃ μέρος ἀμφισβητεῖ τὴν συνδρομὴν τῶν ὡς ἄνω πραγματικῶν περιστατικῶν τυγχάνει ἀπορριπτέος ὡς ἀπαράδεκτος καθ' ὃ πλήττων τὴν οὐσιαστικὴν ἐκτίμησιν τῆς Διοικήσεως, καθ' ὃ δὲ μέρος ἀμφισβητεῖ τὸν νομικὸν χαρακτηρισμὸν τῶν ὡς ἄνω ἀνελέγκτως γενομένων δεκτῶν πραγματικῶν περιστατικῶν εἶναι ἀπορριπτέος ὡς νόμῳ ἀβάσιμος (πρβλ. καὶ Σ.τ.Ε. 2386/79). Τέλος ἀπορριπτέος τυγχάνει ὡς ἐπὶ ἐσφαλμένης προϋποθέσεως ἐρειδόμενος ὁ λόγος ἀκυρώσεως διὰ τοῦ ὁποίου ὁ αἰτῶν προβάλλει ὅτι δὲν ἐξετιμήθη ὑπὸ τοῦ πειθαρχικοῦ ὄργανου τὸ γεγονός ὅτι ὁ αἰτῶν μετὰ τὸν διορισμὸν του παρητήθη τοῦ ἀξιώματος.

Ἐπειδὴ ὁ αἰτῶν προβάλλει ὅτι τὸ Β' βῆθμιον Πειθαρχικῶν Συμβουλίων συνεκρότηθ' οὐχὶ νομίμως διότι τούτου μετέσχεν ἀνεπιτρέπτως ὡς μέλος μετὰ ψήφου Χημικός ὁ ὁποῖος ὅμως εἶχε λάβει μέρος κατὰ τὸ στάδιον τῆς διενεργηθείσης, κατόπιν ἀποφάσεως τῆς Γενικῆς Συνελεύσεως τῆς Ἐνώσεως, ἀνακρίσεως εἰς βάρος τοῦ αἰτούντος. Ὁ λόγος ὅμως οὗτος δέον νὰ ἀπορριφθῇ ὡς ἐρειδόμενος ἐπὶ ἐσφαλμένης προϋποθέσεως δοθέντος ὅτι ἡ Ἐνωσις Ἑλλήνων Χημικῶν βεβαίωσι (βλ. τὴν ὑπ' ἀριθμ. πρωτ. 376/14.2.1980 βεβαίωσιν ὑπογραφομένην ὑπὸ τοῦ Προέδρου καὶ τοῦ Γεν. Γραμματέως τῆς Ἐνώσεως) ὅτι ὁ Β. Παπαγιάννης, ὁρισθεὶς ἀναπληρωματικὸν μέλος τῆς ὑπὸ τῆς Γεν. Συνελεύσεως τῆς Ἐνώσεως συγκροτηθείσης Ἐπιτροπῆς Καθάρσεως εἰς οὐδεμίαν συνεδρίασιν αὐτῆς ἔλαβε μέρος, ἐξ ἐτέρου δὲ ὁ αἰτῶν δὲν προσδιορίζει εἰς ποίας εἰδικωτέρας ἀνακριτικὰς εἰς βάρος του πράξεις προήλθεν οὗτος.

Ἐπειδὴ περαιτέρω ὁ αἰτῶν ὑποβάλλει ὅτι ἡ προσβαλλομένη πράξις ἐξεδόθη κατὰ κατάχρησιν ἐξουσίας ἤτοι διότι ἐπεδιώχθη δι' αὐτῆς νὰ πληγῇ ἡ καλὴ φήμη αὐτοῦ ὡς συνδικαλιστικοῦ στελέχους. Ἐξ οὐδενός ὅμως στοιχείου τοῦ φακέλλου ἀποδεικνύεται ἡ βάσις τοῦ ἰσχυρισμοῦ τούτου καὶ συνεπῶς ὁ προβαλλόμενος λόγος πρέπει νὰ ἀπορριφθῇ ὡς ἀναπόδεικτος.

Ἐπειδὴ μὴ προβαλλόμενου ἐτέρου λόγου ἀκυρώσεως δέον νὰ ἀπορριφθῇ ἡ ὑπὸ κρίσιν αἰτήσις ὡς μὴ βάσιμος.

#### Διὰ τὰ ὕτα

Ἀπορρίπτει τὴν ὑπὸ κρίσιν αἴτησιν.

### Συμμετοχὴ στὶς ἐπιτροπές IUPAC

Τὸ ἴδρυμα CIBA γιὰ τὴν προαγωγή τῆς Διεθνούς συνεργασίας στὴν Ἱατρικὴ καὶ Χημικὴ ἔρευνα, κάθε χρόνο προσφέρει ἓνα μικρὸ ἀριθμὸ χορηγιῶν γιὰ νέους ἐπιστήμονες γιὰ νὰ συμμετάσχουν σὲ ἐπιτροπές ἐργασίας τῆς IUPAC.

Γιὰ τὸ 1982 προτάθηκαν σὲ τὸ ἴδρυμα τῆς CIBA οἱ

συνάδελφοι Σπ. Λίτσας καὶ Μ. Πολυσιού γιὰ νὰ παρακολουθήσουν τὶς ἐπιτροπές: Nomenclature of Organic Chemistry & Physical Organic Chemistry ἀντίστοιχα.

Ἡ Ε.Ε.Χ. ἐγκαίρως θὰ ἀνακοινώσῃ σὲ τὸ μέλλον τὴν προκήρυξη τῶν χορηγιῶν ὥστε οἱ συνάδελφοι νὰ ἐκδηλώσουν ἐνδιαφέρον, ἀπὸ τὸ ἐρχόμενο ἔτος.

### Ἀπολογισμὸς τοῦ ΠΕΡΠΑ

#### Πρόγραμμα Ἐλέγχου Ρυπάνσεως Περιβάλλοντος

Τὸ Ὑπουργεῖο Κοινωνικῶν Ὑπηρεσιῶν-ΠΕΡΠΑ, ἀπέστειλε στὴν Ε.Ε.Χ. τὴν Τεχνικὴ Ἐκθεση πού ἐκπόνησε γιὰ τὴν χρονικὴ περίοδο 1976-1979 καὶ πού καλύπτει τοὺς ἀκόλουθους βασικοὺς τομεῖς:

- Ὀργάνωση καὶ γενικὴ δραστηριότητες (Τόμος I).
- Ἀπογραφή τῶν πηγῶν ρύπανσης στὴν εὐρύτερη περιοχή τῆς Πρωτεύουσας (Τόμος II).
- Ρύπανση τῶν νερῶν (θάλασσας) (Τόμος III).
- Ρύπανση τῆς ἀτμόσφαιρας (Τόμος IV)
- Προβλήματα πού σχετίζονται μὲ τὰ στερεὰ ἀπόβλητα (σκουπίδια, κ.λ.π.) (Τόμος VI).

Ἡ ἔκθεση αὐτὴ εἶναι στὴ Γενικὴ Χημικὴ Βιβλιοθήκη καὶ μποροῦν οἱ ἐνδιαφερόμενοι συνάδελφοι νὰ τὴν συμβουλευτοῦν.

### Ἐπιστημονικὴ Ἐκδήλωση τῆς Ε.Ε.Φχ.

Ἡ προγραμματισμένη ἐπιστημονικὴ ἐκδήλωση τῆς Ἑλληνικῆς Ἐταιρίας Φαρμακοχημείας γιὰ τὶς 17 Φεβρουαρίου μὲ ὁμιλητὴ τὸν ἰολόγο κ. Στ. Κοτταρίδη καὶ θέμα «Ἀντι-ικὰ φάρμακα καὶ ἰώσεις στὸν ἄνθρωπο», ἀναβλήθηκε λόγω ἀσθενείας τοῦ ὁμιλητῆ καὶ θὰ γίνῃ, ὅπως πληροφοροῦμαστε σὲ τέλος Μαρτίου.

Ἀντὶ γι' αὐτὴν τὴν ἐκδήλωση ἐγένετο τὴν ἴδια μέρα (17 Φεβρουαρίου) διάλεξη τοῦ Φαρμακοποιοῦ κ. Γιάννη Δρίτσα μὲ θέμα «Δράση ἀντιβιοτικῶν σὲ κυτταρικό ἐπίπεδο», μὲ προβολὴ μιᾶς σχετικῆς ταινίας καὶ σχολιασμὸς τῆς ταινίας στὴ συνέχεια.

Ὁ κ. Γιάννης Δρίτσας ἀνάπτυξε μὲ σαφήνεια τοὺς μηχανισμοὺς δράσεως τῶν διαφόρων ἀντιβιοτικῶν σὲ κυτταρικό ἐπίπεδο, σύμφωνα μὲ τὶς τελευταῖες ἀπόψεις στὸν τομέα αὐτό, χρησιμοποίησε πολλὰ παραστατικὰ φωτεινὰ εἰκόνες καὶ πέτυχε νὰ μεταδώσῃ σὲ ἀκροατήριό του ὁρισμένους βασικὰς καὶ πρακτικὰς γνώσεις.

Μετὰ τὴν προβολὴ τῆς ταινίας, πού ἀναφερόταν εἰδικὰ στὴ δράση τῆς ἐρυθρομυκίνης, ὁ κ. Γιάννης Δρίτσας τὴ σχολίασε σύντομα καὶ ἀπάντησε σὲ ἐρωτήσεις πού ὑποβλήθηκαν.

### Τροποποιήσεις στον Κώδικα Τροφίμων της Βρετανίας

Τά επιτρεπτά όρια σε νιτρώδη και νιτρικά στά αλατισμένα κρέατα και τυριά θά μειωθούν και ή προσθήκη τους στις βρεφικές τροφές θά απαγορευτεί. Αύτες οι τροποποιήσεις γιά τά συντηρητικά, του κώδικα τροφίμων 1979, έχουν προταθεί από τό Ύπουργείο Γεωργίας, Άλεις και τροφίμων και από τό τμήμα Ύγείας και Κοινωνικής Άσφάλειας στή Βρετανία. Επίσης θά γίνουν αλλαγές και στό κώδικα τροφίμων του 1980 όσον άφορά τά πρόσθετα, τούς γαλακτοματοποιητές και τούς σταθεροποιητές. Τά μέτρα άφορούν και τά διογκωτικά (πού κύρια χρησιμοποιούνται στις διαιτητικές τροφές γιά μείωση τών θερμίδων) και προβλέπουν τή χρήση ειδικών ουσιών σε τρόφιμα πού δέν προορίζονται γιά παιδιά. Μικρότερες αλλαγές θά γίνουν στό κατάλογο τών επιτρεπτών προσθέτων και στά τρόφιμα όπου αυτά χρησιμοποιούνται.

Οί κανονισμοί αυτοί θά εφαρμοστούν μόνο στήν Άγγλία και τήν Ουαλλία, άλλα παρόμοιοι θά εισαχθούν στή Σκωτία και Β. Ίρλανδία.

(Chemistry and Industry September 1981)

### Τεχνητή Γλυκαντική Ουσία από τό Φλοιό του Γκρέϊπ - Φρούτ

Μιά τεχνητή γλυκαντική ουσία, περίπου 2000 φορές γλυκύτερη από τή σακχαρόζη, παράγεται τώρα σε περιορισμένες ποσότητες από τήν Atomergic Chemetals Corp. τής Ν. Ύρκης.

Άν και ή εταιρία σχεδιάζει νά προμηθεύσει άρχικά τή γλυκαντική αυτή ουσία, πού ονομάζεται Νεοεσπεριδίνη Διυδροχαλκόνη (Neo-DHC) σε έρευνητές πού ενδιαφέρονται νά μελετήσουν τίσ γλυκαντικές ιδιότητες τής ένωσης έχουν ήδη υποβληθεί αιτήσεις γιά τήν έγκρισή της στή Διεύθυνση Τροφίμων και Φαρμάκων (**Food and Drug Administration**). Όπωςδήποτε ή Ύπηρεσία θά πρέπει νά άποφασίσει γιά τήν ύλη αυτή.

Η Neo-DHC ανακαλύφθηκε σάν γλυκαντικός παράγοντας στις άρχές του 1960, στις ΗΠΑ, από έρευνητές πού μελετούσαν τίσ φλαβονοειδείς ένώσεις του φλοιού τών έσπεριδοειδών. Παρασκευάζεται δε από τήν ναριγγίνη, πού βρίσκεται στο φλοιό του γκρέϊπ-φρούτ.

Η νέα γλυκαντική ύλη έχει ένα μειονέκτημα: άν και δίνει γλυκιά γεύση πού διαρκεί πάνω από 20 λεπτά, έχει ένα χρόνο καθυστέρησης μέχρι νά επιδράσει. Τό πρόβλημα μπορεί νά ξεπεραστεί κατά τήν Atomergic, με τόν συνδιασμό τής νέας ένωσης με άλλες έγκεκριμένες γλυκαντικές ουσίες.

(European Chemical News January 18, 1982)

### Έρευνα γιά τήν έμφύτευση πλαστικών σφαιριδίων πού περιέχουν φαρμακευτικές ουσίες

Πλαστικά σφαιρίδια πού έμφυτεύονται ύποδορίως μπορούν μελλοντικά νά χρησιμεύσουν γιά τή χορήγηση, γιά μεγάλο χρονικό διάστημα, ινσουλίνης σε διαβητικούς, έμβολίων γιά τή καταπολέμηση διαφόρων άσθενειών.

Η προσθήκη μαγνητικών ριζισμάτων μέσα σ' ένα φαρμακευτικό μείγμα, κάνει πιό εύκολη τή χορήγηση του φαρμάκου.

Διαβητικοί πού τούς έχουν έμφυτεύσει τέτοια σφαιρίδια, πού περιέχουν ινσουλίνη, θά μπορούν νά παίρνουν μεγαλύτερες ποσότητες ινσουλίνης πρό ή μετά τό φαγητό, με τή βοήθεια ενός μαγνητικού πεδίου που δημιουργείται από μηχάνημα κατάλληλα προσαρμοσμένο στον άρρωστο.

Αύτες οι δυνατότητες δηλ. ή χορήγηση φαρμάκων γιά μεγάλα χρονικά διαστήματα, μελετούνται από τόν Dr Robert S. Lahger του Massachusetts Institute of Technology Cambridge, Mass.

«Τό σύστημα βρίσκεται ακόμα στα πρώτα στάδια ανάπτυξης του και θά συνεχιστούν οι μελέτες στα ζώα. Όμως ή ιδέα αυτή ύπόσχεται πολλά» δήλωσε ό Langer. Άλλα φάρμακα, πού μπορούν, πιθανόν, νά χορηγηθούν μ' αυτό τό σύστημα είναι οι αναπτυξιακές όρμόνες, πού χορηγούνται στα κατοικίδια ζώα ή και πιθανόν στον άνθρωπο.

Adhesives Age Οκτώβρης 1981

συνέχεια από σελ. 111

θέση - ότι ή όλη συζήτηση έγινε γιά ένα ΣΧΕΔΙΟ Έλληνικού Προτύπου (πού δέν έχει ακόμα έγκριθεί ως Πρότυπο) και ότι πιστεύουμε ότι έστω και ένα - άκίνδυνο κατά τόν κ. Παντέλογλου - Πρότυπο (πού είναι τό μόνο πού μπορεί νά φτιάξει ό ΕΛΟΤ) είναι προτιμότερο από τό τίποτα.

Τέλος θέλουμε νά παρατηρήσουμε ότι από όλη τήν άλληλογραφία δέν προέκυψε ότι ό μέχρι τώρα χειρισμός αυτού του ιδιαίτερα πολύπλοκου και σοβαρού θέματος από τά άρμόδια συλλογικά όργανα του ΕΛΟΤ (δηλαδή τήν Τεχνική Έπιτροπή και τήν Όμάδα Έργασίας) δέν έγινε με τήν άπαιτούμενη προσοχή και σοβαρότητα.

Άθήνα 26-2-1982

Μέ τιμή

Εύάγγελος Π. Βαρδάκας

Άνάκληρωτής Έντεταλμένος Σύμβουλος ΕΛΟΤ.

## ΕΞΕΛΙΞΕΙΣ ΣΤΗ ΧΗΜΙΚΗ ΚΑΙ ΒΙΟΧΗΜΙΚΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΩΝ ΛΙΓΝΟΚΥΤΤΑΡΙΝΟΥΧΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Επισκόπηση του 27ου Συνεδρίου της  
IUPAC  
(Ελσίνκι, Φιλανδία, 27-31 Αυγούστου  
1979)

του Ε. Γ. Κούκιου\*

Εργαστήριο Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας Ε.Μ.Π.

### Εισαγωγή

Τό πρόβλημα της αξιοποίησης των λιγνοκυτταρινούχων (ΛΚ) υλικών είναι ένα από τό σοβαρότερα προβλήματα πού καλεϊται νά επιλύσει ή σύγχρονη τεχνολογική έρευνα [1]. Η σοβαρότητα αυτή εξηγείται μέ μία σειρά από διαπιστώσεις. Πρώτα-πρώτα μέ τό ότι πρόκειται γιά ανανεώσιμα υλικά, πού προκύπτουν από τή σημερινή άγροτική (γεωργική, δασική) και άγροβιομηχανική δραστηριότητα σέ μορφή είτε προϊόντος (ξύλο) είτε παραπροϊόντος, κατάλοιπου ή απόβλητου (άχυρο, στελέχη, φλοιοί κλπ.) [2]. Έπειτα, είναι σήμερα τούλάχιστον κατ' άρχήν γνωστό ότι μπορούμε ξεκινώντας από τά κύρια συστατικά των υλικών αυτών, δηλαδή τήν κυτταρίνη, τίς ήμικυτταρίνες και τή λιγνίνη, νά παράγουμε πολύτιμα προϊόντα, πού σήμερα παράγονται μέ βίαση μή - ανανεώσιμες πηγές, όπως τό πετρέλαιο (τροφές και ζωοτροφές, καύσιμα, λιπάσματα, ίνες, χημικά προϊόντα [3]. Ακόμα, όχι σπάνια ή συσσώρευση τέτοιων υλικών στον άγρό ή τή μονάδα επεξεργασίας δημιουργεί προβλήματα διάθεσης, ή/και ρύπανσης του περιβάλλοντος μέ ιδιόζουσα μορφή, άφου λόγω τής δομής τους τά ΛΚ αποικοδομούνται μέ ιδιαίτερα βραδύ ρυθμό [4]. Τέλος, πρόκειται γιά ένα πολύ σημαντικό από ποσοτική άποψη δυναμικό, καταμεμημένο γεωγραφικά μέ σχετική όμοιομορφία (άν κάνουμε τή σύγκριση μέ τό κάρβουνο, τό πετρέλαιο και τό φυσικό άέριο), και πού μπορεί μέ τήν αξιοποίησή του νά συντελέσει στήν ανάπτυξη των καθυστερημένων άγροτικών περιοχών του πλανήτη μας [5]. Γιά τήν Ελλάδα τό δυναμικό αυτό εκτιμάται σήμερα σέ περισσότερους από 6 εκατομ. τ. οργανικής ύλης κάθε χρόνο, σέ μορφή γεωργικού και δασικού παραπροϊόντος [6].

Όμως, ή αξιοποίηση αυτής τής έλκυστικής από τόσες άπόψεις πηγής υλικών και ενέργειας σκοντάφτει σέ άρκετά προβλήματα, κι είναι σ' αυτά άκριβώς πού προσπαθεί νά δώσει λύσεις ή σύγχρονη παγκόσμια έρευνητική δραστηριότητα [7]. Αν από τό πλήθος των προβλημάτων αυτών (οικολογικά, θεσμικά, πολιτικά, οικονομικά κλπ.) απομονώσουμε δσα έχουν νά κάνουν μέ τή διαμόρφωση τής κατάλληλης τεχνολογίας ή βιοτεχνολογίας, θά παρατηρήσουμε ότι σχεδόν πάντα πρόκειται γιά έναν συνδυασμό: (α) έλλιπούς γνώσης τής εξαιρετικά πολύπλοκης δομής των ΛΚ και συγχρόνως: (β) έλλειψης τής κατάλληλης μεθοδολογίας

\*Δρ. Χημ. Μηχ. Πτυχ. Οικονομολ. Μεταπτυχ. Διπλ. Περιφ. Αναπτυξ., ΕΔΓ/ΕΜΠ

φυσικής, χημικής ή βιοχημικής επέμβασης στή δομή αυτή, μέ στοχο τό διαχωρισμό των συστατικών της και τή μετατροπή τους σέ διάφορα προϊόντα [8]. Αξίζει νά τονιστεί ιδιαίτερα ή ανάγκη συνεχούς επικοινωνίας ανάμεσα στή βασική έρευνα τής δομής και των ιδιοτήτων των ΛΚ και των συστατικών τους, και στήν τεχνολογική έρευνα πού κάνει χρήση αυτών των ιδιοτήτων, διαμορφώνοντας συγκεκριμένες τεχνολογίες γιά τήν αξιοποίησή τους. Έτσι, και ή βασική έρευνα δέν θά κινδυνεύει νά «χαθεί» στήν διερεύνηση πολυσύνθετων προβλημάτων δίχως άμεσα ή έμμεσο τεχνολογικό ενδιαφέρον, και ή εφαρμοσμένη θά άποφύγει τήν έμπειρική αναζήτηση και τή σπατάλη χρόνου και κεφαλαίου, πού ό τρόπος αυτός έρευνας συνεπάγεται [9, 10].

Είναι λοιπόν περισσότερο από πολύτιμη ή κάθε εύκαιρία συνάντησης και ανταλλαγής άπόψεων των χημικών, γεωπόνων, βιοχημικών, τεχνολόγων και μηχανικών πού δουλεύουν έρευνητικά στό κρίσιμο αυτό πεδίο. Και μία τέτοια εύκαιρία στάθηκε τό πρόσφατο 27<sup>ο</sup> Συνέδριο τής «Διεθνούς Ένωσης Καθαρής και Έφαρμοσμένης Χημείας» (IUPAC), πού έγινε στό Έλσίνκι τήν τελευταία εβδομάδα του Αυγούστου 1979. Στή μελέτη των ΛΚ άφιερώθηκε τό μεγαλύτερο μέρος από τό τμήμα IV (Χημεία και Τεχνολογία των Φυσικών Πολυμερών και των Προϊόντων Αποικοδόμησής τους) και σημαντικό μέρος από τό τμήμα V (Βιοτεχνολογία και Βιο-μηχανική) [11]. Συγκεκριμένα, ανακοινώθηκαν 51 σχετικές έργασίες-προϊόν δουλειάς 100 περίπου έπιστημόνων - σέ σύνολο 270 ανακοινώσεων γιά τό σύνολο του Συνεδρίου. Όπως δήποτε, ή ποσοτική αυτή αναλογία δέν αντικατοπτρίζει και τήν πραγματική βαρύτητα του θέματος, καθώς ήδη μέ τήν έναρκτήρια συνεδρίαση τονιζόταν ή ιδιαίτερη σημασία τής ανάπτυξης τής βιοτεχνολογίας των ΛΚ υλικών [12], καθώς και ή σχέση του Συνεδρίου αυτού μέ έκείνο πού συνοργανώθηκε επίσης από τήν IUPAC τό 1978 στό Τορόντο, και πού είχε άναφερθεί σέ έκταση στα ίδια αυτά προβλήματα [13, 14].

Αντικείμενο αυτής έδώ τής έργασίας είναι ή επισκόπηση των σύγχρονων εξελίξεων στον τομέα τής χημείας, τεχνολογίας και βιοτεχνολογίας των ΛΚ, έτσι όπως οι εξελίξεις αυτές παρουσιάστηκαν μέσα από τίς σχετικές ανακοινώσεις του Συνεδρίου τής IUPAC. Τό ότι τό Συνέδριο αυτό άποτέλεσε «καθρέφτη» των σχετικών αναζητήσεων προκύπτει επίσης από τό γεγονός τής όργάνωσής του στή Φιλανδία (άπό τήν Όμοσπονδία τής

Φιλανδικής Χημικής Βιομηχανίας και τον Σύνδεσμο των Φιλανδικών Χημικών Ένωσεων) δηλαδή σε μία χώρα που η οικονομία της στηρίζεται σε μεγάλο βαθμό στο κύριο ΛΚ υλικό του πλανήτη μας, το ξύλο: τό 75% της αξίας των φιλανδικών εξαγωγών καλυπτόταν τό 1960 από προϊόντα ξύλου και χαρτιού, ενώ τό 1978 τά ίδια προϊόντα κάλυπταν τά 43% των εξαγωγών [15]. Τέλος, δέν είναι καθόλου άμελητέο τό γεγονός της συγκέντρωσης στό Έλσίνκι μιάς σειράς γνωστών ειδικών του τομέα αυτού, όπως οι καθηγητές Ο. SAMUELSON και Κ. Ε. ERIKSSON (Σουηδία), Ε. GADEN και Τ.Ε. TIMELL (Η.Π.Α.), Κ. V. SARKANEN (Φιλανδία - Η.Π.Α.), Α. BJÖRKMANN (Δανία) και άλλοι.

### Ταξινόμηση του Ύλικου

Όπως σημειώθηκε ήδη, 51 ανακοινώσεις του Συνεδρίου αναφέρονται σε ΛΚ υλικά: 36 από τις 51 ανακοινώσεις του Τμήματος IV, του αφιερωμένου στα Φυσικά Πολυμερή, και 15 από τις 52 του Τμήματος V, της Βιοτεχνολογίας (έχουν περιληφθεί τόσο οι προσθήκες όσο και οι ανακοινώσεις που άκυρώθηκαν, εφόσον διατίθενται σχετική περίληψη, καθώς και οι όμιλεις σε ολομέλεια). Οι υπόλοιπες εργασίες που παρουσιάστηκαν στα δύο αυτά Τμήματα αναφέρονται, γιά τό μέν πρώτο κυρίως στό άμυλο και τούς άλλους πολυσακχαρίτες, αλλά και στις ρητίνες της φουρφουράλ-άλκοόλης και μελαμίνης, τό καουτσούκ, τις πολυουρεθάνες και τούς πετρελαιούχους σχιστόλιθους, γιά δέ τό δεύτερο Τμήμα στό σχεδιασμό και τή λειτουργία των ζυμωτηρίων, τή βιομηχανική παραγωγή ένζύμων και τά μαθηματικά μοντέλα της ζυμωτικής διαδικασίας [11].

Οι ανακοινώσεις που μάς ενδιαφέρουν προέρχονται από 20 χώρες. Τήν πρώτη θέση στον κατάλογο κατέχει ή Φιλανδία με 10 ανακοινώσεις. Και ακολουθούν: ή Σουηδία με 8, ή Ε.Σ.Σ.Δ. με 7, οι Η.Π.Α. με 4, ή Γαλλία με 3, ή Γιουγκοσλαβία, ή Δυτική Γερμανία, ή Ούγγαρία και ή Τσεχοσλοβακία από 2 ανακοινώσεις καί, τέλος, οι χώρες: Αργεντινή, Αυστρία, Βέλγιο, Ελλάδα, Ιαπωνία, Ισραήλ, Λαϊκή Δημοκρατία Γερμανίας, Μεγάλη Βρετανία, Νέα Ζηλανδία, Πολωνία και Τουρκία από μία ανακοίνωση. Αναμφίβολα, έχουμε εδώ μιά ένδειξη του παγκόσμιου ενδιαφέροντος γιά τό θέμα, καθώς δίπλα στις μεγάλες βιομηχανοποιημένες χώρες της Δύσης και της Ανατολής συναντάμε και μικρότερες, λιγότερο πλούσιες χώρες.

Η ταξινόμηση σύμφωνα με τό είδος της πρώτης ύλης μάς δίνει 22 εργασίες που αναφέρονται στην κυτταρίνη, 11 στην λιγνίνη, 14 γενικές προσεγγίσεις ή έρευνες γιά τό σύνολο του ΛΚ υλικού, ενώ οι υπόλοιπες αναφέρονται στις ήμικυτταρίνες, τά πολυουρονικά και τις πηκτίνες (στούς άλλους δηλαδή πολυσακχαρίτες των ΛΚ).

Μία άλλη ταξινόμηση μπορεί να γίνει σύμφωνα με τό βαθμό τεχνολογικού ενδιαφέροντος, παράγοντα που τή σημασία του γιά τό όλο πρόβλημα της έρευνας γύρω από τά ΛΚ είδαμε στην Εισαγωγή. Έτσι, διακρίνουμε 8 ανακοινώσεις πάνω στα βασικά μεθοδολογικά προβλήματα του χώρου, και ειδικά στην σχέση θεωρίας και εφαρμογών, 15 ανακοινώσεις πάνω στην μελέτη της δομής και των ιδιοτήτων των ΛΚ δίχως (γιά τήν ώρα) άμεσο ή έμμεσο τεχνολογικό ενδιαφέρον, 20 ανακοινώσεις επίσης πάνω στην δομή και τις ιδιότητες των υλικών αυτών αλλά με κάποιο έμμεσο τεχνολογικό ενδιαφέρον και, τέλος, 8 ανακοινώσεις με άμεσο τεχνολογικό ενδιαφέρον, δηλαδή εργασίες που αναφέρονται σε τεχνολογίες ήδη εφαρμοσμένες ή με σοβαρές προοπτικές εφαρμογής στο άμεσο μέλλον.

Αυτόν ακριβώς τον τελευταίο τρόπο ταξινόμησης θα ακολουθήσουμε γιά τήν ανάπτυξη των εξελίξεων που παρουσιάζονται σ'

αυτήν εδώ τήν εργασία, πιστεύοντας ότι έτσι δίνεται καλύτερη εικόνα της δυναμικής κατάστασης στην όποια βρίσκεται σήμερα ή τεχνολογία των υλικών.

### Θεμελιώδη Μεθοδολογικά Προβλήματα

Στην έναρκτήρια διάλεξη όλου του Συνεδρίου, ο Καθηγ. Ε. GADEN JR. έθεσε με τόλμη (άν και με τρόπο αρκετά επίπεδο) τό πρόβλημα της έλλειψης της κατάλληλης τεχνολογίας γιά τήν αξιοποίηση των κυτταρινούχων προς αθανόλη-ένα καύσιμο - γέφυρα προς τό ήλιακό «αύριο» -, έπισημαίνοντας παράλληλα και μία σειρά από θέματα που σπάνια τίθενται σε παρόμοια Συνέδρια: τήν άποτυχία της βιοτεχνολογίας μέχρι σήμερα και τούς λόγους γιά αυτό, τή σημασία της στροφής στις τοπικές ανάγκες, στα τοπικά υλικά και σε μία «κατάλληλη» τεχνολογία σύμφωνα με τό κοινωνικο-οικονομικό περιβάλλον, τήν ανάγκη αξιοποίησης των ειδικών πλεονεκτημάτων των νέων πρώτων ύλών, τις προοπτικές γιά περιφερειακή «ανάκούφιση» δίχως σοβαρές σφαιρικές μεταβολές κλπ. [12].

Στή σημαντική διάλεξη του ο καθηγ. Τ. Ε. TIMELL φαίνεται να επιχειρεί να δώσει μία έμμεση απάντηση σε μερικά από τά έρωτήματα που προκάλεσε ή πιο πάνω ανακοίνωση. Συγκεκριμένα, ο όμιλητής τόνισε ότι μετά από περισσότερο από μισόν αιώνα έρευνες γύρω από τήν άπομόνωση, τή δομή, τις ιδιότητες, τό σχηματισμό, τά παράγωγα και τήν αξιοποίηση της κυτταρίνης (του ποσοτικά κυριότερου και δομικά απλούστερου συστατικού των ΛΚ), όρισμένες βασικές ιδιότητες διερευνήθηκαν μόλις πρόσφατα, ενώ πολλές μένουν ακόμα ουσιαστικά άδιερεύνητες. Γιά μερικά από τά σπουδαιότερα προβλήματα, όπως είναι τό πραγματικό μοριακό μέγεθος της κυτταρίνης, ή φύση των μακρομοριακών άλύσεων της, ή ύπαρξη των ινιδίων (FIBRILS), δόθηκαν στοιχεία γιά τή σημερινή κατάσταση και τά άποτελέσματα των σχετικών έρευνών [10].

Άλλά έχουν σημασία τέτοιες χημικές γνώσεις γιά τήν τεχνολογία των υλικών αυτών; Τήν απάντηση στο έρώτημα αυτό ειδικά γιά τή σπουδαιότερη σημερινή βιομηχανική εφαρμογή, τήν παραγωγή πολτού και χαρτιού, δίνει ή διάλεξη του καθηγ. Ο. SAMUELSON, «πατέρα» μεγάλου μέρους της σχετικής θεωρίας. Τονίζοντας τον πρωτόγονο χαρακτήρα των αναλυτικών μεθόδων που συνήθως χρησιμοποιούνται στην βιομηχανία αυτή, ο όμιλητής έδειξε, με τή βοήθεια πολλών παραδειγμάτων, πώς οι σύγχρονες χημικές και αναλυτικές εξελίξεις αρχίζουν να μάς οδηγούν στην κατανόηση του μηχανισμού άρκετών φαινομένων, που όμως χρησιμοποιούνται στην σημερινή τεχνολογία άπολιγνινοποίησης και λεύκανσης, π.χ. αντίδρασεις άκράιων ομάδων πολυσακχαριτών, αντίδρασεις τερματισμού και πολυμερισμού/άποπολυμερισμού, επίδρασεις λιγνίνης, ήμικυτταρινών και, γενικότερα, επίδραση δομής κλπ. Η πρόοδος στην κατεύθυνση αυτή μεταφράζεται ξεκάθαρα σε έξοικονόμηση χρόνου και χρημάτων και σε σημαντική συνεισφορά στην προσπάθεια γιά έλαχιστοποίηση της ρύπανσης καθώς και της κατανάλωσης ενέργειας στα πλαίσια της βιομηχανίας πολτού και χαρτιού [9].

Βλέποντας τό θέμα από τήν πλευρά της λιγνίνης, ο καθηγ. Κ. V. SARKANEN προτείνει κι αυτός ένταση της έρευνας γιά τήν κατανόηση μιάς σειράς από φαινόμενα που παίζουν άποφασιστικό ρόλο στην αξιοποίηση του ιδιόμορφου αυτού φυσικού φαινολικού πολυμερούς. Καθώς ή πιο πιθανή κατεύθυνση αξιοποίησης είναι εκείνη που οδηγεί στην παραγωγή συνθετικών φαινολικών πολυμερών, ο όμιλητής εξέτασε τις τρεις δυνατός διαφορετικές προσεγγίσεις και τά προβλήματά τους: τήν άπευθείας χρήση των βιομηχανικών λιγνινών στην παραγωγή ρητινών

καί συγκολλητικών φαινόλης-φορμαλδεϋδης, όπου υπάρχει τό πρόβλημα τής περιορισμένης δραστικότητας τής λιγνίνης ως πρός τή φορμαλδεϋδη τή χημική τροποποίηση τών λιγνινών γιά τή βελτίωση τής δραστικότητάς τους, π.χ. μέσω αντίδρασης μέ φαινόλη, προσέγγιση πού φαίνεται νά υπόσχεται πολλά τέλος, τήν πυρολυτική άποικοδόμηση τών λιγνινών (άλκαλική ή HYDRO-CRACKING) πρός μείγματα πλήθους μονομερών φαινόλων, πού όμως είναι δυνατόν νά μετατραποϋν τελικά μέ ύδρο-άπαλκυλίωση στό άπλούστερο μείγμα βενζολίου-φαινόλης [16].

Είναι φανερό πώς ή εξερεύνηση τής πολύπλοκης δομής τών φυσικών πολυμερών πού συνθέτουν τά ύλικά, δομής πού διαρθρώνεται σέ έπάλληλα επίπεδα: μικρο- και μακρο-μοριακό, όργάνωση κατά κυτταρικά ύπο-συστήματα, κατά κύτταρα (ινες) και κατά ίστους, είναι ένα από τά σοβαρότερα προβλήματα πού επιβραδύνουν τήν τεχνολογική πρόοδο. Μιά λύση φαίνεται νά είναι ή συμπλήρωση τών χημικών μεθόδων άνάλυσης τής δομής αύτης μέ τίς κατάλληλες φυσικές μεθόδους: φασματοσκοπία μαγνητικού συντονισμού, μετρήσεις ιξώδους, θερμότητας, διηλεκτρικής συμπεριφοράς κλπ. Σύμφωνα μέ τόν καθηγ. LINDBERG ή προσέγγιση αύτή άποδεικνύεται ιδιαίτερα γόνιμη, ιδίως γιά τήν εξερεύνηση τής στερεοχημείας και τής επίδρασης τών διαφόρων ύποκαταστατών [17].

Άλλά από τά προηγούμενα δέν θά έπρεπε κανείς νά συμπεράνει ότι ή τεχνολογία τών ΛΚ περιστρέφεται άποκλειστικά γύρω από τήν άποικοδόμηση τής ιδίομορφης δομής τους. Σήμερα τά φυσικά αύτά πολυμερή αρχίζουν νά ενδιαφέρουν άκριβώς γιά τήν πολυμερή τους φύση, πού ίσως θά μπορούσε, μετά τό χαρτί, τό ρεγιόν, τό σελλοφάν, τούς έστέρες κυτταρίνης, νά τροφοδοτήσει τόν πολιτισμό μας μέ νέα πολυμερή ύλικά [18]. Έτσι, σύμφωνα μέ τόν καθηγ. SCHURZ, είναι σημαντικό τό δυναμικό πού κρύβεται στίς δυνατότητες χημικού συνδυασμού τών φυσικών πολυμερών μέ διάφορα συνθετικά πολυμερή: τό άνανεώσιμο του πρώτου συστατικού -πού θά άποτελεί και τή βάση του προϊόντος, ή κατάλληλη επιλογή του συνθετικού συστατικού και ή δυνατότητα επίτευξης του συνδυασμού στό διάφορα όργανωτικά επίπεδα τής δομής (βλ. προηγ. παράγρ.) είναι μερικά μόνο από τά έλκυστικά σημεία αύτης τής νέας μεθοδολογικής κατεύθυνσης [19]. Στόν ίδιον αυτόν τομέα πρέπει νά έπισημόνουμε και τή δυνατότητα τροποποίησης τής δομής του φυσικού πολυμερούς μέσω προσθήκης μικρών μορίων μέ νέες μεθόδους π.χ. μέ φωτοπροσθήκη [20].

Περώντας τώρα στό χώρο τής βιοτεχνολογίας, συναντάμε και πάλι τό ίδιο διπλό μεθοδολογικό σχήμα; άπέναντι από τίς πολυάριθμες άπόπειρες γιά άπομόνωση ή/και άποικοδόμηση τών συστατικών τών ΛΚ πριν από τήν έφαρμογή τής βιοτεχνολογίας, συναντάμε τήν πρόταση του καθηγ. ERIKSSON γιά πλήρη άξιοποίηση του συνόλου του ΛΚ ύλικού μέσω προσβολής του από τούς κατάλληλους μικροοργανισμούς (κυρίως μήκυτες, λόγω τής μεγάλης διεισδυτικής τους ικανότητας). Η τελευταία αύτή λύση, σέ πρώτη θεώρηση, φαίνεται νά λύνει πολλά από τά προβλήματα ρύπανσης τής βιομηχανίας χαρτοπολυτου (μιάς βιομηχανίας πού άξιοποιεί ούσιαστικά λιγότερο από τό 50% του ύλικού), όπου ή βιοτεχνολογική διαδικασία θά χρησιμοποιείται γιά νά «κλείνει» τό σύστημα. Όμως, σέ εύρύτερη θεώρηση άποδεικνύεται πώς πρόκειται γιά ούσιαστική παρεμβολή τής τεχνολογίας στό όλο κύκλωμα τής συνεχούς βιολογικής άποικοδόμησης τής νεκρής φυτικής ύλης, δηλαδή σ' ένα σημαντικό τμήμα του «κύκλου του άνθρακα» [21].

## Διερεύνηση Δομής και Ίδιοτήτων

Η κυτταρίνη, ή λιγνίνη και τά άλλα συστατικά τής φυτικής ύλης προσφέρουν στόν έρευνητή μία τεράστια ποικιλία θεμάτων γιά μελέτη και διερεύνηση, δίχως άπαραίτητα νά υπάρχει (πρός τό παρόν) προοπτική κάποιας έφαρμογής. Παρόλα αυτά, καθώς και τά όρια άνάμεσα στή «βασική» και τήν «έφαρμοσμένη» έρευνα είναι ιδιαίτερα ρευστά, είναι χρήσιμη μία σύντομη έπισκόπηση και τής κατηγορίας αύτης.

Σέ μία ομάδα μπορούμε νά εντάξουμε τίς έργασίες πάνω στή σύνθεση, τό χαρακτηρισμό και τόν προσδιορισμό διαφόρων ιδιοτήτων τών χημικών παραγώγων τής κυτταρίνης: κετο-κυτταρινών [22], άμινο-κυτταρινών [23], όξεικων κυτταρινών (ιδιότητες άραιών διαλυμάτων) [24] και φθορο-όργανικών παραγώγων κυτταρίνης (ένοφθαλμισμός μέ φθοριωμένες ένώσεις, π.χ. φθοριούχο βινύλιο) [25].

Σέ μία δεύτερη ομάδα εντάσσονται οι μελέτες πάνω στή μικροβιακή προσβολή τής κυτταρίνης και τά συστήματα ένζύμων πού εμπλέκονται στή διαδικασία αύτή: παραγωγή συμπλόκου ένζυμου κυτταρινάσης και β-γλυκανάσης μέ καλλιέργεια μικροοργανισμού του γένους *Polysporus* σέ διάφορα κυτταρινούχα ύλικά (χαρτί διηθήσεως, ξύλο, «κούκλες» καλαμποκίου, ύπολείματα κριθαριού κλπ.) [26] βελτιωμένη παραγωγή κυτταρινάσης (μέ ψηλή δραστικότητα) από μία μεταλλαγμένη μορφή του *Trichoderma Reesei* [27]: μελέτη σχηματισμού τών κυτταρινολυτικών ένζύμων από τόν ίδιο αυτό μικροοργανισμό καλλιιεργημένο σέ κελλοβιόζη, χαρτί, CMC κλπ. [28α,β]: άνίχνευση τών κυτταρινάσεων του ίδιου μικροοργανισμού μέ άνοσοβιολογική μέθοδο [29]: μελέτη παραγωγής βακτηρίων του είδους *Sporocytophaga myxoscooides*, πού έχουν τήν ιδιότητα νά άποικοδομούν τήν κυτταρίνη [30].

Σέ μία τρίτη ομάδα μπορούν νά ένταχθούν οι έργασίες πάνω στή λιγνίνη και τά ύπόλοιπα συστατικά τών ΛΚ: φασματοσκοπική μελέτη τής δομής τής λιγνίνης [31], μεταβολή σύστασης ξύλου λεύκας (κυρίως ένδιαφέρουν: λιγνίνη και φλαβονοειδή) κατά τήν άνάπτυξη [32], διερεύνηση τής σχέσης άνάμεσα στήν περιεκτικότητα σέ άκετύλια και τή σύσταση τών σακχαρών κατά τήν άνάπτυξη τών φύλλων τής όξυα [33], μελέτη κατανομής ούρονικών όξέων στους πολυσακχαρίτες του φλοιού τής λευκής ίτιάς [34] και στους πολυσακχαρίτες τής κολλώδους στοιβάδας του ροδάκινου [35] και, τέλος, μελέτη τής θερμικής διάσπασης τών διαθυλ-άμινο-αιθυλ-παραγώγων τών πολυσακχαριτών [36].

## Έξελίξεις μέ Έμμεσο Τεχνολογικό Ένδιαφέρον

Στήν κατηγορία αύτή περιλαμβάνονται όλες εκείνες οι έργασίες πού διερευνούν βασικές μέν ιδιότητες τών ΛΚ ύλικών και τών συστατικών τους (κυτταρίνη, λιγνίνη, ήμικυτταρίνες), ιδιότητες όμως πού μπορούν κάποτε νά χρησιμοποιηθούν γιά τή βελτίωση τής σημερινής τεχνολογίας και τή δημιουργία νέας. Βέβαια, οι έργασίες αυτές δέν προχωρούν σέ θέματα έφαρμογών, αλλά ή γνώση τών βασικών μεθόδων του τομέα αυτού και τών προβλημάτων τους μάς επιτρέπει νά τίς έπισημόνουμε και νά τίς παρουσιάσουμε συγκεντρωμένες.

Στήν περιοχή τής κυτταρίνης ιδιαίτερο ένδιαφέρον παρουσιάζει ή ύδρολυτική άποικοδόμηση σέ όξινες συνθήκες πρός άπλά σάκχαρα, καθώς πρόκειται γιά τό συνηθέστερο πρώτο στάδιο τής χημικής άξιοποίησης τής πολύτιμης αύτης ούσιας γιά τήν παραγωγή πρωτεϊνών, αϊθανόλης και άλλων προϊόντων [8, 37]. Η δρ. MARX-FIGINI άσχολήθηκε μέ τήν κινητική αύτης τής βασικής

διαδικασίας και συγκεκριμένα με τη διερεύνηση του φαινομένου της σημαντικής πτώσης της σταθεράς της ταχύτητας στην πρώτη φάση της υδρόλυσης. Η εργασία αυτή οδηγήθηκε στη διαπίστωση ότι η υδρόλυση ακολουθεί τουλάχιστον δύο διαφορετικές, αλλά παράλληλες κινητικές, κι αυτό δεν οφείλεται ούτε στην τυχόν ύπαρξη δύο μορφών κυτταρίνης, ούτε σε κάποια παρεμπόδιση της υδρολυτικής προσβολής, αλλά μάλλον στην ύπαρξη ελαφρών τροποποιήσεων της χημικής και της ύπερ-μοριακής δομής [38].

Η αλκαλική αποικοδόμηση της κυτταρίνης είναι επίσης ενδιαφέρουσα διαδικασία για μελέτη, κυρίως με στόχο την παρεμπόδιση της, κατά την αλκαλική κατεργασία των ΛΚ που γίνεται με σκοπό την απομόνωση της κυτταρίνης. Στόν τομέα αυτόν ο δρ. ZIDERMAN διερεύνησε την επίδραση των δισθενών κατιόντων (Ca, Sr, Ba) σε συνδυασμό με τα μονοθενή (Li, Na, K), βρίσκοντας ότι σε χαμηλή αλκαλικότητα ή παρουσία των πρώτων ενισχύει την αποικοδόμηση, ενώ σε υψηλή αλκαλικότητα την παρεμποδίζει [39].

Μία τρίτη μορφή αποικοδόμησης της κυτταρίνης είναι εκείνη που επιτυγχάνεται θερμικά και που επίσης συνήθως είναι άνεπιθύμητη για τα διάφορα κυτταρινούχα προϊόντα. Για τη βελτίωση της θερμικής σταθερότητας του το υλικό εμποτίζεται με ορισμένες ανόργανες ενώσεις. Η εργασία τριών Σοβιετικών επιστημόνων πάνω στην επίδραση της καταλυτικής δραστηριότητας των αλάτων του δισθενούς σιδήρου κατά τη θερμική διάσπαση (ή μελέτη έγινε με τη μέθοδο της αέριας χρωματογραφίας σταδιακής πυρόλυσης) έδειξε ότι η παρουσία των αλάτων αυτών αυξάνει την ταχύτητα αφυδρογόνωσης, ελαττώνοντας παράλληλα την άναγκαία για τουτό θερμοκρασία [40].

Η βιοχημική αποικοδόμηση της κυτταρίνης παρουσιάζει σήμερα έντονο ενδιαφέρον, καθώς η βιοτεχνολογία μοιάζει να υπόσχεται λύσεις σε πολλά από τα βασικά προβλήματα του όλου χώρου των ΛΚ [8, 12, 21]. Σύμφωνα με τη διαδικασία αυτή, η κυτταρίνη υδρολύεται ενζυματικά με τη βοήθεια ένδο- και έξω-γλυκανασών προς ολιγοσακχαρίτες, κυρίως κελλοβιόζη, και στη συνέχεια παράγεται ή γλυκόζη με τη βοήθεια της κελλοβιάσης και της β-γλυκοσιδάσης.

Δουλεύοντας πάνω στη διαμόρφωση μιας ρεαλιστικής τεχνολογίας για την υδρόλυση της κυτταρίνης, δύο έρευνητές από τη Φιλανδία παρουσίασαν μία εργασία σχετικά με την παραγωγή β-γλυκοσιδάσης από το μήκτα *Aspergillus Niger*, προτείνοντας ταυτόχρονα ένα τρόπο αξιοποίησης της μεγάλης άνοχης στην παρουσία της γλυκόζης, που παρουσιάζει το ένζυμο αυτού του μικροοργανισμού, κατά την σακχαροποίηση [41].

Από τις πολλές και σημαντικές εφαρμογές της γλυκόζης, που προέρχεται από την υδρόλυση της κυτταρίνης, ξεχωρίζει η δυνατότητα παραγωγής αιθανόλης, ουσίας που μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν καύσιμο ή σαν πρώτη ύλη για συνθέσεις. Δύο έρευνητές από τις Η.Π.Α. μελέτησαν την χρήση αναερόβιων θερμοφίλων βακτηρίων για την αλκοολική ζύμωση της γλυκόζης, και σε μερικές περιπτώσεις της κυτταρίνης. Οι μικροοργανισμοί που χρησιμοποιήθηκαν ήταν ο *Clostridium thermohydrosulfuricum* (40-78°C, pH 5-9, απόδοση 1M αιθανόλης από 1M γλυκόζης), ο *Thermoanaerobium ethanolicum* (37°-78°C, pH 4,5-9, απόδοση 2M αιθανόλης από 1M γλυκόζης) και για τη ζύμωση της κυτταρίνης ο *Clostridium thermocellum*, που όμως οδηγεί σε βραδείς ρυθμούς κι έτσι χρησιμοποιείται σε μείγματα με τα άλλα δύο βακτήρια [42].

Μία ακόμα ενδιαφέρουσα ανακοίνωση προέρχεται από τη Σουηδία. Πρότεινε την παραγωγή αιθανόλης άπευθείας από την

κελλοβιόζη σαν έναν από τους δυνατούς τρόπους να αποφύγουμε την ισχυρή παρεμπόδιση που άσκει το ενδιάμεσο αυτό προϊόν υδρόλυσης της κυτταρίνης πάνω στις ένδο-και έξω-γλυκανάσες, με προφανή συνέπεια τη βραδεία σακχαροποίηση. Οι δύο έρευνητές απέδειξαν πειραματικά τις δυνατότητες του δρόμου αυτού, παράγοντας αιθανόλη σε θεωρητικές αποδόσεις από διαλύματα κελλοβιόζης 5%, με τη βοήθεια ειδικά διαμορφωμένης ζύμης άρτοποιίας [43].

Άξιζει να σημειωθεί ότι τα ένζυμα που υπεισέρχονται στη διαδικασία βιοχημικής αξιοποίησης της κυτταρίνης έχουν κάποτε ενδιαφέρουσες ιδιότητες και για άλλες τεχνολογικές εφαρμογές, όπως π.χ. στην ενίσχυση του «βρασίματος» του κριθαριού (MALTING) κατά τη διαδικασία παραγωγής της μπίρας [44].

Μία βασική πλευρά της συμπεριφοράς των βιοπολυμερών, που η γνώση της είναι πολύτιμη για τη διαμόρφωση της βιοτεχνολογίας αξιοποίησής τους, είναι η ένυδρωση. Δύο έρευνητές από τη Δυτ. Γερμανία μελέτησαν, με φυσικές μεθόδους ανάλυσης, το ποσό και την σχετική ισχύ των δεσμών -H των μορίων του νερού, που συνδέονται μ' αυτόν τον τρόπο με διάφορους πολυσακχαρίτες. Τα άποτελέσματά τους δείχνουν ότι σε χαμηλή σχετική υγρασία το νερό ροφείται από το πολυμερές σχηματίζοντας μ' αυτό δεσμούς -H για να παρουσιάσουν γύρω στο 50% σχετ. ύγρ. αλληλεπιδράσεις δεσμών-H όμοιες με του καθαρού ύγρου [45].

Άλλα άν το νερό είναι το κυριότερο σήμερα μέσο στη χημεία και την τεχνολογία της κυτταρίνης, δεν θα πρέπει να άμελοΰμε τις δυνατότητες που προσφέρουν τα μη-ύδατικά μέσα. Τρεις έρευνητές από την Άνατ. Γερμανία παρουσίασαν μία μελέτη πάνω στη διόγκωση και τη διάλυση της κυτταρίνης χρησιμοποιώντας μία σειρά από οργανικά ύγρά, και προτείνοντας ένα μοντέλο για την κατανόηση της δράσης των μέσων αυτών [46].

Μία άλλη περιοχή εξέλιξεων, στον τομέα πάντα της κυτταρίνης, είναι εκείνη που αντιστοιχεί στο αίτημα για έκμετάλλευση του δυναμικού του κρυμμένου στην πολυμερή δομή της ουσίας αυτής [18, 19]. Η συνεισφορά δύο Σοβιετικών επιστημόνων ήταν μία μελέτη της τροποποίησης των κυτταρινικών ινών μέσω ένοφθαλμισμού τους, π.χ. με πολυ-ακρυλονιτρίλιο και άλλα μέσα, με στόχο την παραγωγή υλικών με ιδιότητες ιονεναλλακτικές, αντι-αναφλεκτικές, λιποφοβικές ή υδροφοβικές, αιμοστατικές, αντιμικροβιακές κλπ. [47]. Στην ίδια περιοχή, τρεις Φιλανδοί έρευνητές μελέτησαν τον ένοφθαλμισμό της κυτταρίνης (χαρτόμαζα, έστερες κυτταρίνης) με άκρυλονιτρίλιο (μονομερές) προς πολυμερές υλικό βελτιωμένων ιδιοτήτων, χρησιμοποιώντας ένα νέο όξειδο-άναγωγικό σύστημα έναρξης με σύμπλοκα ιόντα Μαγγανίου (III) [48].

Ο δεύτερος μεγάλος τομέας τεχνολογικών εξέλιξεων είναι φυσικά εκείνος της λιγνίνης, όπου τα διάφορα προβλήματα μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις κατηγορίες. Στην πρώτη κατηγορία εντάσσονται τα προβλήματα απομόνωσης της πολυπλοκής αυτής ουσίας, σε όσο είναι δυνατόν λιγότερη τροποποιημένη μορφή. Μία ομάδα ερευνητών από την Τουρκία ανακοίνωσε τα άποτελέσματα από πειράματα έκχύλισης της λιγνίνης από μαλακά και σκληρά ξύλα, καθώς και εκείνης που έχει προκύψει από προηγούμενη έκχύλιση ή άλεση του ξύλου, με τη βοήθεια άέριας διοξάνης σε ύπερ-κρίσιμα επίπεδα θερμοκρασίας. Η κλασμάτωση των προϊόντων με οργανικούς διαλύτες, σε συνδυασμό με την πυρόλυση των υλικών και διάφορες φυσικές μεθόδους ανάλυσης οδηγούν σε όρισμένα συμπεράσματα γι' αυτή τη μέθοδο έπιεξεργασίας της λιγνίνης [49].

Άπό την άλλη μεριά, ο δρ. POLCIN από την Τσεχοσλοβακία θίγοντας το μεγάλο πρόβλημα της παραλαβής αναλλοίωτης



λιγνίνης πρότεινε ένα συνδυασμό άλεσης σέ αφαιρόμυλο (για τό «άνοιγμα» τής δομής και για τήν έξασθένιση τών δεσμών τής λιγνίνης και τών πολυσακχαριτών), ένζυματικής ύδρόλυσης τών πολυσακχαριτών και, τελικά, έκχύλισης τής λιγνίνης με όργανικό διαλύτη. Ίδιαίτερα σημαντικός είναι ό ρόλος τής προ-άλεσης, πού όφείλει νά ξεπερνά ένα «κρίσιμο» (ελάχιστο) όριο, ώστε νά είναι δυνατή ή δράση τών ένζύμων. Έτσι, χρησιμοποιώντας διάφορους βαθμούς άλεσης είναι δυνατόν νά μετρήσουμε, έμμεσα, τήν ίσχυ τών δεσμών ανάμεσα στις δομικές μονάδες τής λιγνίνης [50].

Ή έπομένη κατηγορία προβλημάτων άφορα στίς φυσικοχημικές ιδιότητες τής λιγνίνης. Ό δρ. LAINE μελέτησε τήν επίδραση τών υπερέχων πάνω στή μοριακή δομή τής ούσιας αυτής χρησιμοποιώντας σάν μοντέλο τήν φαινόλη σέ ύδατικό περιβάλλον, κι έφάρμοσε τά καλύτερα άποτελέσματα (ελάχιστη επίδραση) σέ διάφορα είδη λιγνίνης. Τά άποτελέσματα δείχνουν ότι, πράγματι, ύπάρχει χημική άλλοίωση κι αυτό ίσως έπηρεάσει τήν μελλοντική έφαρμογή τών υπερέχων για τή συντόμηση του χρόνου άπομόνωσης τής λιγνίνης με άλεση, ιδιότητα πού έπιβεβαιώθηκε πρόσφατα [51].

Τρεις Σοβιετικοί έρευνητές έξέτασαν τήν κινητική και τό μηχανισμό άνοδικής όξειδωσης τής λιγνίνης KRAFT και βρήκαν ότι σέ δυναμικό κάτω από τά 0,625 V ή όξειδωση συνοδεύεται από πολυμερισμό, ένw πάνω από τά 0,750 V συμβαίνει όξειδωτική διάσπαση τής λιγνίνης και σέ ψηλότερο δυναμικό παρουσία φορέων ήλεκτρονίων ή διάσπαση γίνεται πλήρης. Ένα έμμεσο συμπέρασμα τής έργασίας αυτής είναι ή έπιβεβαίωση τής ύπαρξης δεσμού λιγνίνης - ύδατανθράκων, ένw ή όλη ιδέα μπορεί νά έφαρμοστεί για τόν καθορισμό τών βιομηχανικών άποβλήτων από τήν παραγωγή του χαρτοπολτού [52].

Ή τρίτη κατηγορία προβλημάτων έχει νά κάνει με τή βιοχημική συμπεριφορά τής λιγνίνης. Ή μικροβιακή άποικοδόμηση του συστατικού αυτού τής φυτικής ύλης στο έδαφος πραγματοποιείται από μείγμα μυκήτων και βακτηρίων. Μιά έργασία δύο έπιστημόνων από τή Δυτ. Γερμανία έπιχειρεί νά διερευνήσει τήν άποικοδόμηση τής λιγνίνης από τούς έδαφικούς αυτούς μικροοργανισμούς, με τή βοήθεια μοντέλων φαινόλης και λιγνίνης (τεχνική με <sup>14</sup>C). Σέ αντίθεση με τούς μήκητες πού, άν και με διάφορη δραστηριότητα, άποικοδομούν τά μοντέλα, τά βακτήρια - με εξαίρεση όρισμένα *Norcadia spp.* - δέν έδωσαν άποικοδόμηση λιγνίνης, όμως έδειξαν δραστηριότητα στο μεταβολισμό τών φαινολών [53].

Ειδικά πάνω στή βακτηριακή προσβολή τής λιγνίνης δούλεψαν δύο Γάλλοι έρευνητές, άπομονώνοντας από τό έδαφος όρισμένα βακτήρια πού άποικοδομούν τή λιγνίνη, κυρίως τά *Pseudomonas* και *Acinetobacter*. Τά πειράματα έγιναν αρχικά με λιγνίνη άπομονωμένη με διοξάνη σάν τό μόνο όργανικό ύπόστρωμα και έδωσαν κατανάλωση 20-40% μετά από 7 ήμέρες στους 30° C. Τό συμπέρασμα αυτό έπαληθεύτηκε σέ ξύλο, όπου ή κατανάλωση τής λιγνίνης ήταν 40-50% μετά από ένα μήνα στους 30° C. Ή βιοάποικοδόμηση είναι πιό έντονη στή στοιβάδα S<sub>2</sub> του κυτταρικού τοιχώματος (και όχι στή μεσοκυτταρική ή τήν S<sub>1</sub>). Όπως οδήγησε για τήν ώρα δέν φαίνεται πιθανή κάποια τεχνολογική αξιοποίηση τών συμπερασμάτων αυτής τής έργασίας. Άλλωστε, όπως παρατήρησε σέ παρέμβασή του στή συζήτηση πού άκολούθησε ό καθηγ. ERIKSSON, στή γενικά μειωμένη δραστηριότητα τών βακτηρίων άπέναντι στή λιγνίνη στηρίζεται σέ τελευταία άνάλυση ό ίδιος ό πολιτισμός μας (*HUMUS-ζωή-γεωργία-κλπ*) [54].

Δύο μόνο άνακοινώσεις με έμμεσο τεχνολογικό ενδιαφέρον προσέγγισαν θέματα πού δέν έντάσσονται στις δύο μεγάλες

κατηγορίες έρευνας τής κυτταρίνης και τής λιγνίνης. Στή μία περίπτωση πρόκειται για τήν έργασία δύο έρευνητών από τήν Ούγγαρία επάνω στα ηηκτινικά συστατικά δύο ποικιλιών τομάτας, με στόχο τή συσχέτιση τών συστατικών αυτών με τή διαδικασία ώριμανσης του καρπού [55]. Στή δεύτερη περίπτωση πρόκειται για τή μελέτη του δρ. HOLLOWAY από τή Νέα Ζηλανδία επάνω στή διαιτητική άξία τών τριών βασικών συστατικών, τών ΛΚ. Πλαίσιο τής έργασίας αυτής είναι ή εύρύτερη άναζήτηση για τή θέση και τό ρόλο τών ίνωδών ούσιών στή διατροφή του άνθρώπου. Έξη άτομα από τά όποια είχε άφαιρεθεί τό παχύ έντερο και δέκα «κανονικά» άτομα ύποβλήθηκαν σέ σταθερή διαίτα, κατά τή διάρκεια τής όποιας έλέγχονταν τά ποσά τών τριών αυτών φυσικών πολυμερών στις τροφές και τά άπόβλητά τους. Βρέθηκε ότι ή λιγνίνη δέν πέπτεται, ένw ή κυτταρίνη πέπτεται κατά 80% (κυρίως στο παχύ έντερο) και οι ήμικυτταρίνες κατά 96% (73% στο λεπτό έντερο). Ή μόνη ήμικυτταρίνη πού έμεινε άπεπτη στο λεπτό έντερο ύπήρξε μία άραβινοξυλάνη όμοια με αυτήν τών πίτουρων του σταριού [56].

### Έξελίξεις με Άμεσο Τεχνολογικό Ένδιαφέρον

Κάτω από ένα τέτοιο τίτλο κρίθηκε σκόπιμο νά συγκεντρωθούν οι έργασίες εκείνες πού άποσκοπούν άμεσα στην έξέλιξη τής σημερινής τεχνολογίας αξιοποίησης τών ΛΚ, είτε μέσω τής βελτίωσης τών μεθόδων πού ήδη εφαρμόζονται (ύδρόλυση, χημική πολτοποίηση, ζύμωση κλπ.), είτε μέσω τής έπεξεργασίας νέων μεθόδων, πού φιλοδοξούν νά άντικαταστήσουν μερικές από τίς προηγούμενες. Είναι φανερό πως αυτό πού καθιστά άναγκαία αυτή τήν ταξινόμηση δέν βρίσκεται σέ κάποια ποιοτική διάκριση τών έργασιών, άλλα στην έπικαιρότητα και τήν κρισιμότητα τής τεχνολογικής έρευνας στο χώρο αυτό (βλφ. Εισαγωγή).

Αρχίζουμε με τήν άνακοίνωση δύο Φιλλανδών έρευνητών σχετικά με τήν επίδραση όρισμένων πρόσθετων όξειδωτικών ούσιών κατά τήν άπολιγνινοποίηση του ξύλου (πεύκου) με τή μέθοδο σόδας - όξυγόνου (σέ δύο στάδια). Πρόκειται για μέθοδο πού εκμεταλλεύεται τήν από παλιά γνωστή ιδιότητα του όξυγόνου και τών άλλων όξειδωτικών μέσων νά άπομακρύνουν τά μη-κυτταρινούχα συστατικά, με κατεργασία, σέ άραιά άλκαλικά διαλύματα [57, 58].

Έξετάστηκε ή επίδραση τής προσθήκης ύπεροξειδίου του ύδρογόνου, ύπερβορικού νατρίου και ύπεροξυ-δι-θεικού άμμωνίου (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> επάνω στην άπομάκρυνση τής λιγνίνης, πού μετρήθηκε μέσω τής άπορρόφησης σέ UV (280 nm). Βρέθηκε ότι με τό τρίτο πρόσθετο ή αντίδραση ήταν πρώτης τάξης, ένw με τά προηγούμενα δύο άνώτερης τάξης, κι αυτό δείχνει ότι τά όξειδωτικά συμμετέχουν στην άπολιγνινοποίηση με διαφορετικό τρόπο τό καθένα. Είναι επίσης σημαντικό τό ότι μόνο τό ύπερβορικό βρέθηκε νά βελτιώνει τήν εκλεκτικότητα τής άπομάκρυνσης τής λιγνίνης [59].

Στήν ένζυματική ύδρόλυση τής κυτταρίνης προς γλυκόζη άναφέρεται ή έργασία του κ. KLYOSOV από τήν Ε.Σ.Σ.Δ. Μελετήθηκαν θέματα κινητικής και μηχανισμού καθώς και προβλήματα έφαρμογής τής μεθόδου αυτής στην πράξη. Πρέπει νά σημειώσουμε έδw τήν ειδική μέθοδο μέτρησης τής (άπόλυτης) δραστηριότητας τών τεσσάρων βασικών συστατικών τών συμπλόκων τών κυτταρινάσης (έξετάστηκαν 40 είδη) δίχως προηγούμενο διαχωρισμό τους. Ή κινητική μελέτη έδειξε ότι ή ένδογλυκανάση προσβάλλει πρώτη τήν κυτταρίνη και ότι δέν φαίνεται νά ύπάρχει ειδικό «πρό-ύδρολυτικό» ένζυμο. Ένα άλλο χρήσιμο συμπέρασμα αυτής τής έργασίας ύπήρξε ή διαπίστωση γραμμικής συσχέτισης ανάμεσα στή δραστηριότητα τής κυτταρίνης και τών διαλυτών παραγώγων της, γεγονός πού έπιτρέπει ή

χρήση των τελευταίων για την παραγωγή συμπλόκων κυτταρινών με προκαθορισμένες ιδιότητες για βιομηχανική εφαρμογή [60].

Στή ζύμωση των ύδατανθράκων που προέρχονται από ΛΚ υλικά αναφέρεται η ανακοίνωση του Φιλλανδοῦ Χημικοῦ Μηχανικοῦ κ. YRJÖLA σχετικά με τή βιομηχανική μονάδα παραγωγῆς «Μονοκυτταρικής πρωτεΐνης» (SCP), πού λειτουργεῖ από τό 1975 στή Φιλανδία. Ἡ ἐγκατάσταση ἀνήκει σέ Φιλλανδική εταρεία χαρτοπολοῦ καί χαρτιοῦ καί ἀξιοποιεῖ τά ἀπόβλητα τῆς τελευταίας (μέθοδος θειωδῶν). Εἶναι ιδιαίτερα σημαντική ἡ ἐπιτυχία τῆς μονάδας αὐτῆς σήμερα, σέ μιά ἐποχή κρίσης τῆς τεχνολογίας SCP, πού εἶτε στηρίζεται στό πετρέλαιο (σάν πρώτη ὕλη ἢ/καί φθινή ἐνεργειακή πηγή), εἶτε ὀδηγεῖ σέ προϊόντα πού δύσκολα ἀποδέχεται ἡ ἀγορά [61]. Χρησιμοποιεῖται εἰδικός μύκητας (PEKLO), πού ἀναπτύσσεται σέ δύο ζυμωτήρια 360 M<sup>3</sup>, μέ ρυθμό 15 τόννων τήν ἡμέρα καί τελική παραγωγή πρωτεϊνούχου προϊόντος σέ ἀπόδοση 10% ὡς πρὸς τή χαρτόμαζα. Ἀπό τήν ἄλλη μεριά, ικανοποιεῖται ἀπόλυτα ὁ σκοπὸς τῆς προστασίας τοῦ περιβάλλοντος, πού βρίσκεται ἐπίσης στή βάση τῆς δημιουργίας αὐτῆς τῆς μονάδας [62].

Ὅμως οἱ προοπτικές γιά τή βιοτεχνολογία στά πλαίσια τῆς βιομηχανίας πολλοῦ καί χαρτιοῦ εἶναι πολὺ πλουσιότερες, σύμφωνα μέ τήν ἀνακοίνωση τοῦ καθηγ. ERIKSSON (βλπ. καί προηγούμενα). Τά σχετικά πειράματα στό Σουηδικό Ἐρευνητικό Ἐργαστήριο Δασικῶν Προϊόντων (Στοκχόλμη) βασίστηκαν στὸν θερμοανθεκτικὸ λευκὸ σασπρομύκητα *Sporotrichum pulverulentum*, πού ἀποδείχθηκε ἀπὸ τοὺς πιὸ ἀποτελεσματικοὺς μικροοργανισμοὺς γιά τὴν ἀποικοδόμηση τῶν ΛΚ. Οἱ μηχανισμοὶ ἐνζυματικῆς ἀποικοδόμησης τῆς κυτταρινῆς καί τῆς λιγνίνης (μοντέλο τό βανιλλικὸ ὀξύ) εἶναι γνωστοὶ καί μποροῦν ἔτσι νά στηρίξουν τὴν ἀνάπτυξη βιοτεχνολογίας: (α) γιά τὴν παραγωγή πρωτεϊνῶν σέ θρεπτικὸ ὑπόστρωμα διαλυτῶν ὕδατανθράκων καί στερεοῦ ΛΚ (καθαρισμὸς ἀποβλήτων πολλοῦ-χαρτιοῦ), πού μπορεῖ νά «κλεισθεῖ» τὸ ὄργανικό σύστημα τῆς χαρτοποιίας, καί (β) γιά τὴν παραγωγή μηχανικοῦ πολλοῦ σέ ψηλές ἀποδόσεις, χαμηλὸ ἐνεργειακὸ κόστος καί μέ ἐλαχιστοποίηση τῆς ρύπανσης, ὅταν ὁ μύκητας αὐτὸς (μεταλλαγμένος σέ μορφή χωρὶς κυτταρινάση) χρησιμοποιηθεῖ γιά τὴν προκατεργασία τοῦ ξύλου, τοῦ ἀχύρου κλπ. [21].

Ἐνας ἄλλος τρόπος γιά νά φτάσουμε σέ μεγάλο βαθμὸ ἀξιοποίησης τῶν ΛΚ υλικῶν εἶναι ὁ διαχωρισμὸς τῶν τριῶν βασικῶν τους συστατικῶν καί ἡ χωριστὴ ἀξιοποίησή τους, ὅπως προτείνεται, γιά τὴν περίπτωση τοῦ στελέχους τοῦ καλαμποκιοῦ, στήν ἐργασία δύο Ἑλλήνων ἐρευνητῶν. Γιά τὸ σκοπὸ αὐτὸ ἐφαρμόζεται ἀρχικὰ ὀξινή προὐδρόλωση (ἀραιὰ ὀξέα) τοῦ ὕλικου γιά τὴν παραλαβὴ τῶν ἡμικυτταρινῶν, σέ μορφή χρήσιμη γιά περαιτέρω βιοτεχνολογικὴ ἐπεξεργασία, ἀκολουθούμενη ἀπὸ ἀλκαλικὴ πολτοποιήση τοῦ ὑπολειμματος (μέθοδος KRAFT) γιά τὴν παραλαβὴ κυτταρινικοῦ πολλοῦ διαφόρων ποιοτήτων (χαρτόμαζα, καθαρὴ κυτταρινὴ κλπ.), ἐνῶ ἡ λιγνινὴ παραλαμβάνεται ἀπὸ τά ἀπόβλητα (πού περιέχουν ἐλαττωμένα ποσὰ σακχάρων) μέ ὀξινή καταβύθιση. Ἡ ὅλη διαδικασία ἀριστοποιεῖται μέ τὴ βοήθεια τοῦ κατάλληλου πειραματικοῦ σχεδιασμοῦ, πού ἐπιτρέπει ἐκτίμηση τῆς ἐπίδρασης ὄλων τῶν βασικῶν παραγόντων (θερμοκρασίες, χρόνοι, συγκεντρώσεις) σὲ κυριότερα ποιοτικά καί ποσοτικά χαρακτηριστικά τῶν προϊόντων. Ἡ συνολικὴ ἀξιοποίηση τοῦ ὕλικου φτάνει τὸ 65%, ἀλλὰ ἀποδεικνύεται πὺς θά ἦταν ἀκόμη ψηλότερη μέ μεγαλύτερη ἐκλεκτικότητα στήν ἀπολιγνινοποίηση [63].

Ἡ ἴδια ἰδέα τοῦ διαχωρισμοῦ τῶν συστατικῶν διαπερνᾶ καί τήν

ἀνακοίνωση τριῶν ἐπιστημόνων ἀπὸ τὴ Δυτ. Γερμανία. Ἐδῶ ὅμως ἀκολουθεῖται διαφορετικὴ πορεία. Ἀρχικὰ τὸ ὕλικό (ἀχυρο καί ἄλλα ἀγροτικά ὑπολείμματα) ὑποβάλλεται σέ κατεργασία μέ ἀτμὸ στοὺς 170-190° C (κάποτε μέ προσθήκη ὀξέως) γιά τὴν ἀπομάκρυνση τῶν ἡμικυτταρινῶν (κυρίως ξυλανῶν), πού παραλαμβάνονται μέ νερό καί ἀξιοποιοῦνται στήν παραγωγή φουρφουράλης πρωτεϊνῶν καί ἐνζύμων (τά τελευταία δύο προϊόντα μετὰ ἀπὸ ὀξινή ἢ ἐνζυματικὴ ὑδρόλυση τῶν ὕδατανθράκων). Τὸ ἰνώδες ὑπόλειμμα ἀξιοποιεῖται εἶτε ἀπευθείας ὡς ζωτροφή, εἶτε μέ περαιτέρω ἐνζυματικὴ ὑδρόλυση γιά τὴν παραγωγή γλυκόζης, ἀφήνοντας τὴ λιγνινὴ σὲ ἀδιάλυτο τελικὸ ὑπόλειμμα. Σύμφωνα μέ μιά δεύτερη λύση, τὸ ὕλικό ὑποβάλλεται σέ διαδοχικὴ κατεργασία μέ μείγμα ὄργανικοῦ διαλύτη, π.χ. αἰθανόλης ἢ ἀκετόνης, καί νεροῦ (διαδικασία ORGANOSOLV) στοὺς 170°-200° C, μέ τελικὸ ἀποτέλεσμα τὴ χωριστὴ παραλαβὴ καί τῶν τριῶν βασικῶν συστατικῶν σέ καθαρὴ καί ἀξιοποιήσιμη μορφή. Ἀξίζει νὰ σημειώσουμε ὅτι ἡ πρώτη λύση (προκατεργασία μέ ἀτμὸ) ἔχει προχωρήσει ἀπὸ τὸ 1978 σέ ἡμιβιομηχανικὴ φάση, ἐνῶ σὲ τέλος τοῦ 1979 ἀρχίζει ἡ βιομηχανικὴ τῆς ἐφαρμογῆς [64].

Πρὸς τὴν κατεύθυνση τῆς καλύτερης ἀξιοποίησης τῶν συστατικῶν τῆς φυτικῆς ὕλης στρέφεται καί ἡ ἐργασία τριῶν Φιλλανδῶν, πού ὅμως ἀσχολεῖται εἰδικότερα μέ τὴν καταβύθιση τῆς λιγνίνης ἀπὸ τά ἀπόβλητα τῆς βιομηχανίας χημικῆς πολτοποιήσεως τοῦ ξύλου (μέθοδος KRAFT, πεῦκο). Ἡ καταβύθιση ἐπιτυχεῖται μέ εἰσαγωγή διοξειδίου τοῦ ἀνθρακὰ σέ ψηλές πιέσεις, καθὼς ἡ αὐξηση τῆς πίεσης συντομεύει τὸν ἀναγκαῖο χρόνο. Παρατηρήθηκαν ἀποδόσεις τῆς τάξης τοῦ 80% καί οἱ μελετητῆς κατέληξαν σὲ συμπέρασμα ὅτι τὸ ἕνα τρίτο περίπου τῆς λιγνίνης τῶν ἀποβλήτων μπορεῖ νά ἀνακτηθεῖ, ἀν ἐκμεταλλευθοῦμε τά ἀέρια ἀπὸ τὴν ἐκτόνωση τῶν ἀντιδραστῆρων [65].

Τρεῖς Σοβιετικοὶ ἐρευνητῆς παρουσίασαν ἐργασία σχετικά μέ τὴ δυνατότητα σύνθεσης ἀυξημένης δραστικότητας ὀλιγοαιθέρων μέ ὀξυπροπυλίωση διαφόρων βιομηχανικῶν λιγνινῶν. Ἡ ὀξυπροπυλίωση μελετήθηκε μέ τὴ βοήθεια μοντέλων τῆς λιγνίνης πού περιέχουν τίς τυπικὲς δραστικὲς τῆς ὁμάδες. Ἡ δραστικότητα τῶν διαφόρων ὁμάδων ὡς πρὸς τὴν ἀντίδραση αὐτῆ αὐξάνει μέ τὴν ἐξῆς σειρά: ἀλκοολικά OH, φαινολικά OH, καρβοξύλια, ὁμάδες SO<sub>3</sub>H. Ἀφοῦ ἐξετάστηκαν διάφορες ἰδιότητες τῶν προϊόντων τῆς ὀξυπροπυλίωσης, ἀποδείχθηκε ὅτι οἱ ὀλιγοαἰθέρες παρουσίαζαν ἀυξημένη δραστικότητα σέ σχέση μέ τὴ λιγνινὴ, ὡς πρὸς ὀρισμένες χρήσιμες γιά περαιτέρω σύνθεση ἀντιδράσεις [66].

Ἡ τελευταία ἐργασία πού θά περιληφθεῖ σ' αὐτὴν τὴν ἐπισκόπηση ἀνακοινώθηκε ἀπὸ τὸν Οὐγγρο δρ. CZVIKOVSKY, καί ἀναφέρεται στήν ἀξιοποίηση τοῦ στερεοῦ ξύλου μέσω ἐμποτισμοῦ τοῦ μέ πολυολεφίνες. Ἡ τροποποίησή αὐτῆ τῆς δομῆς τοῦ ὕλικου μπορεῖ νά γίνει μέ ἐμποτισμὸ μέ τὸ ὑγρὸ μονομερές καί IN SITU πολυμερισμὸ, ὀδηγώντας σέ αὐξηση ὀρισμένων μηχανικῶν ιδιοτήτων, κυρίως ἀντοχῶν.

Ὁ ἀπευθείας ἐμποτισμὸς μέ τὸ πολυμερές (πολυαιθυλένιο, πολυπροπυλένιο) παρουσιάζει δυσκολίες. Στὴν ἐργασία αὐτῆ ἐξετάστηκε πειραματικὰ ἡ δυνατότητα ἐμποτισμοῦ διαφόρων εἰδῶν ξύλου μέ κηροῦς πολυαιθυλενίου καί ἀτακτικὸ πολυπροπυλένιο, εἶτε ἀπευθείας στοὺς 80° C καί ψηλές πιέσεις, εἶτε μέσω διάλυσης τοῦ πολυμεροῦς σέ συρένιο, ἐμποτισμοῦ καί ἀκόλουθου πολυμερισμοῦ. Ἄν καί οἱ μηχανικὲς ἀντοχές δέν εἶναι μεγαλύτερες σ' αὐτὰ τά προϊόντα σέ σχέση μ' αὐτὰ πού προκύπτουν μέ τὴ χρήση ἄλλων βινυλικῶν μονομερῶν, ὅμως ἡ ἀπορροφητικότητα ὡς πρὸς τὸ νερό εἶναι χαμηλότερη καί ἡ μορφικὴ σταθερότητα βελτιωμένη [67].

## Συμπεράσματα

Είναι σχεδόν αδύνατο νά καταλήξουμε σέ μερικές σκέψεις πού νά συνομίζουν τόν όγκο τής έρευνητικής δουλειάς πού παρουσιάστηκε στίς προηγούμενες σελίδες. Άλλωστε, κάτι τέτοιο δέν θά είχε καί μεγάλο ένδιαφέρον άν δέν άναφερόμαστε στή συνολική εικόνα τών τεχνολογικών εξελίξεων τού χώρου τών ΛΚ πού βέβαια δέν είναι δυνατόν νά καλυφθεί από ένα Συνέδριο, όσοδήποτε σημαντικό, όπως αυτό έδώ, πού μάλιστα δέν ήταν άφιερωμένο άποκλειστικά στό θέμα. Μπορούμε όμως νά σημειώσουμε άκόμα μιά φορά τή σημερινή ένταση τής σχετικής έρευνητικής δραστηριότητας, καί μάλιστα εκείνης μέ άμεσο τεχνολογικό προσανατολισμό, διαπίστωση πού μδς έπιτρέπει νά έλπίζουμε ότι πολύ σύντομα τά πολύτιμα αυτά όργανικά ύλικά τού πλανήτη μας θά πάρουν τή θέση πού τούς άξίζει άνάμεσα στίς ύπόλοιπες βασικές βιομηχανικές πρώτες ύλες.

## Περίληψη

Τό τελευταίο Συνέδριο τής IUPAC άποτελεί καλή εύκαιρία γιά τήν έπισκόπηση τών πρόσφατων εξελίξεων στόν κρίαμο χώρο τής τεχνολογίας καί βιοτεχνολογίας τών λιγνοκυτταρινούχων (ΛΚ). Γίνεται προσπάθεια νά έντοπισθοϋν οι κυριότερες σύγχρονες έρευνητικές τάσεις μέσα από τήν κριτική θεώρηση τών 51 σχετικών άνακοινώσεων αυτού τού Συνεδρίου, πού προέρχονται από 20 χώρες. Οι έργασίες κατατάσσονται έδώ σέ τέσσερις κατηγορίες: αυτές πού τίθουν θεμελιώδη μεθοδολογικά προβλήματα, όσες διερευνούν τή δομή καί τίς ιδιότητες τών ύλικών από θεωρητική άποψη, αυτές πού εξετάζουν θέματα μέ έμμεσο τεχνολογικό ένδιαφέρον κι όσες άσχολούνται μέ τή βελτίωση τής ύπάρχουσας τεχνολογίας καί τήν παραγωγή νέας. Η φροντίδα γιά τή βαθύτερη μελέτη τών φαινομένων πού σχετίζονται μέ τήν πιθανή έκμετάλλευση τού δυναμικού τών ΛΚ ύλικών γιά τήν παραγωγή νέων προϊόντων συμβαδίζει στίς έργασίες αυτές μέ τίς άπαιτήσεις γιά πληρέστερη άξιοποίηση όλων τών συστατικών τους, γιά περιορισμό τής ρύπανσης τού περιβάλλοντος καί γιά έξοικονόμηση ενέργειας.

## Absract

by E.G. KOUKIOS Laboratory of Organic Chemical Technology N.T.U. Athens, Greece

The last IUPAC Congress is considered as a good opportunity for reviewing the recent developments in the extremely interesting area of lignocellulosics (LC) technological and biotechnological utilization. An attempt is made to trace modern research trends through the critical approach of the 51 papers on this subject that were presented in that Congress from 20 countries all over the world. These papers are classified here in four classes: those referring to fundamental methodological problems, those examining the structure and properties of LC from a purely theoretical point of view, those of an indirect technological interest and, finally, those occupied with the improvement of the existing and the development of novel technologies. The care for a better study of the phenomena involved in possible exploitation of LC potential keeps pace in these papers with the demands for a more efficient utilization of all components, for pollution minimization and energy saving.

## Εύχαριστίες

Ο συγγραφέας έπιθυμεί νά εύχαριστήσει τό Τεχνικό Έπιμελητήριο τής Ελλάδος γιά τή μερική χρηματοδότηση τής συμμετοχής του στό 27ο Συνέδριο τής IUPAC, καθώς καί τό «Έμπειρικοίον Ίδρυμα», πού ένισχύει οικονομικά τήν έρευνά του πάνω στό λιγνοκυτταρινούχα παραπροϊόντα.

## Παραπομπές

(όπου δέν δίνονται πλήρη στοιχεία, πρόκειται γιά άνακοίνωση στό 27ο Συνέδριο τής IUPAC)

1. F.A.O., Agricultural Residues: Compendium of Technologies, Agr. Serv. Bull. 33, Rome, 1978.
2. E. Γ. Κούκιος, Συμβολή στήν Άξιοποίηση τού Έλληνικού Φυτικού Πλούτου - Τά Γεωργικά Παραπροϊόντα, Τεχνικά Χρονικά Έκδ. Χ.Μ., 4, 16, 1977.
3. E. Γ. Κούκιος, Δ. Γ. Οικονομίδης, Νέες Πρώτες Ύλες γιά τή Χημική Βιομηχανία: Τά Γεωργικά Παραπροϊόντα, Διάλεξη, Τ.Ε.Ε., Άθήνα 30 Μαΐου 1979.
4. J. Lunin, Agricultural Wastes and Environmental Pollution, in Adv. Env. Sc. Tech., Vol. 2, eds. J. N. Pius and R. J. Metcalf, Wiley-Interscience, 1971.
5. E. Γ. Κούκιος, Ο ρόλος τών Άγροτικών Παραπροϊόντων στήν Περιφερειακή Άνάπτυξη, Ίνστιτούτο Περιφερειακής Άναπτύξεως, Άθήνα, 1979.
6. Ομάδα Έργασίας Τ.Ε.Ε., Συγκέντρωση Στοιχείων γιά τά Έλληνικά Γεωργικά Παραπροϊόντα, Τ.Ε.Ε., Άθήνα, 1978.
7. F. A. O., Agricultural Residues: World Directory of Institutions, Agr. Serv. Bull. 21, Rome, 1973a, 1978b.
8. C. R. Wilke (ed.), Cellulose as a Chemical and Energy Resource, Bio- tech. Bioeng. Symp. 5, Interscience, 1975.
9. D. Samuelson, Sweden: The impact of polysaccharide chemistry on the wood pulp industry.
10. T. E. Timell, U.S.A.: Recent progress and controversy in the chemistry and biochemistry of cellulose.
11. E. Γ. Κούκιος, Τό 27ο Συνέδριο τής IUPAC, Συνοπτική Έκθεση πρός τό Τ.Ε.Ε., τό Ε.Μ.Π. καί τήν Ε.Ε.Χ., Άθήνα, 1979.
12. E. Gaden, Jr., U.S.A.: Prospects for biotechnology in a resource - limited world.
13. P. Linko (Finland), Greetings to the 27th IUPAC Conference.
14. World Conference on Future Sources of Organic Raw Materials, Sponsored by IUPAC, Chem. Inst. Canada and Am. Chem. Soc., Toronto, Canada, July 10-13, 1978.
15. Union Bank of Finland, Facts about Finland, 1979.
16. K. V. Sarkanen, U.S.A.: Lignin and phenolic polymers
17. J. J. Lindberg, Finland: Physical methods in the investigation of natural polymers.
18. E. L. Akim, Cellulose - bellwether of old hat, Chem. Tech., Nov, 1978, 676-682.
19. J. Schurz, Austria: Chemical combination of natural and synthetic polymers.
20. J. F. Rabek, Sweden: Photoaddition - a new method of the modification of polymer surfaces.
21. K-E. Eriksson, Sweden: Developments of biotechnology within the pulp and paper industry.
22. J. Defaye, A. Gadelle, and C-C. Wong, France: Synthesis and characterization of keto-celluloses.
23. R. Noreika, E. Stepaniukiene, and A. Ancuta, U.S.S.R: Preparation and characterization of aminated celluloses.
24. K. Kamide, Japan: Dilute solution properties of cellulose acetates.
25. K. Usmanov (USSR), Fluororganic cellulose derivatives.
26. B. Markovic-Devicic and I. Markovic, Yugoslavia: Cellulase and b-glucanase enzyme complex prepared by fungal cultivation on media containing different cellulosic materials.
27. H. Nevalainen, T. Palva, and M. Bailey, Finland: Improved cellulase production by a mutant strain of *Trichoderma reesei*.

- 28α. M. Vaheri, and V. Kauppinen, Finland: Formation and location of cellulolytic enzymes by *Trichoderma reesei* on soluble substrates.
- 28β. H. Geeraerts and E. Vandamme, Belgium: Cellulase and cellobiase production by *Chaetomium crispatum*.
29. M-L. Niku-Paavola, V. Raunio, and M. Nummi, Finland: Detection of *Trichoderma reesei*-cellulases by immunological methods.
30. A. Djelineo, K. Miskovic (Yugoslavia), Comparative studies of the effect of cellulose decomposing bacteria on different substrates of polysaccharide type.
31. K. Lundquist, Sweden: Spectral studies of lignins.
32. B. Monties, France: Chemical composition of poplar juvenile wood, flavonoids and lignin, in relation to growth conditions.
33. J. S. D. Bacon, United Kingdom: The relationship between acetyl content and sugar composition in expanding leaves of beech (*Fagus sylvatica* L).
34. R. Toman and R. Kohn, Czechoslovakia: Distribution of the uronic acids in the white willow bark (4-O-methyl-D-glucurono)-D-xylan.
35. R. Kohn, J. Rosik, J. Kubala, M. Repäs, and A. Maloviková, Czechoslovakia: Distribution pattern of uronic acids units in the macromolecule of peach gum polysaccharide.
36. L. Ahrgren, A. De Belder, S-O. Larsson, and T. Mälson, Sweden: Thermal decomposition of DEAE derivatives of polysaccharides.
37. V. P. Karlivan, New aspects of the production of chemicals from biomass [14] (1978).
38. M. Marx-Figini and M. Coun de Matus, Argentina: Kinetic investigations on hydrolytic degradation of native cellulose.
39. I. Ziderman, Israel: Effect of divalent cations on the alkaline depolymerisation of hydrocellulose.
40. A. Kogerman, E. Heinsoo, and O. Kirret, U.S.S.R: Investigation of the effect of catalytic activity of ferrum salts on thermal stability of cellulose by stepwise pyrolysis gas chromatography.
41. M. J. Bailey and P. M. A. Nybergh, Finland: Production and utilization of B-glucosidase by *Aspergillus niger*.
42. L. G. Ljungdahl and J. Wiegel, U.S.A: Ethanol fermentation using anaerobic thermophilic bacteria.
43. G. Hägerdal and K. Mosbach, Sweden: The direct conversion of cellobiose to ethanol using bakers yeast co-immobilized with B-glucosidase.
44. S. Home, I. Lehtomäki, and M. Linko, Finland: Stimulation of melting by microbial cellulases.
45. H. Kleeberg and W.A.P. Luck, F.R.G.: The hydration of polysaccharides: comparison of infrared spectra and sorption isotherms.
46. B. Philipp, H. Schleicher, and W. Wagenknecht, G.D.R: Swelling and dissolution of cellulose in non-aqueous media.
47. L. Galbraikh and Z. Rogovin, U.S.S.R: The state and promises of studies on chemical modification of cellulose.
48. B. Rånby, L. Gädda, and S. Stone-Erlander, Sweden: Grafting of cellulose substrates using  $Mn^{3+}$  initiation.
49. A. Olcay, A. Calimli, A. Senelt, and T. Tugrul, Turkey: Supercritical gas extraction of softwood, hardwood, dioxane lignin and milled-wood lignin.
50. J. Polčin, Czechoslovakia: Problems in isolation of unchanged lignin from wood and other lignocellulosic materials.
51. J. E. Laine, Finland: Influence of ultrasonic treatment on the molecular structure of lignin.
52. V. A. Babkin, M. I. Anisimova, and S.A. Medvedeva, U.S.S.R.: On the mechanism of anodic oxidation of lignins.
53. J. Trojanowski and K. Haider, Poland: Microbial degradation of  $^{14}C$ -labelled lignins and phenols.
54. E. Odier and B. Monties, France: Bacterial attack of lignin.
55. C. Pozsar-Hajnal and K. Zetelaki-Horvath, Hungary: Investigations into the pectin components of tomatoes.
56. W. Holloway, (New Zealand), Natural Polymers in human nutrition.
57. V. A. Vavalli, Brit. 733,364, July 13, 1955.
58. V. A. Vavalli, Fr. addn. 65,634 (to Fr. 1,076, 136) Feb. 29, 1956.
59. L. Gädda and H. Bruun, Finland: Effects of additives on soda-oxygen pulping.
60. A. A. Klysov, U.S.S.R: Enzymatic conversion of cellulose into glucose: Kinetics, mechanism and applied problems.
61. J. A. Lichtfield, Comparative technical and economic aspects of single-cell protein processes, in *Adv. Appl. Microb.* **22**, 267, 1977.
62. P. Yrjölä, Finland: Pekilo SCP-plant in Jämsänkoski, Finland.
63. E. Koukios and P. Nicolacopoulos, Greece: Optimization of sugar, cellulose and lignin production from cornstalks.
64. M. Sinner, J. Puls, and H. H. Dietrichs, F. R. G: Animal feed, substrates for biotechnology and other products from lignocelluloses by steaming or organosolv treatment.
65. R. Alén, P. Patja, and E. Sjöström, Finland: Precipitation of lignin from pine kraft black liquors with carbon dioxide.
66. V.N. Sergejeva, L. N. Mozheyko, and M. Ph. Gromova, U. S. S. R: Obtaining of oligomers from industrial lignins.
67. T. Czvikovszky, Hungary: Modification of the properties of solid wood with polyolefines.

ΕΝΩΣΗ ΕΛΛΗΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ - ΣΥΝΔΕΣΜΟΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΗΠΕΙΡΟΥ - ΚΕΡΚΥΡΑΣ - ΛΕΥΚΑΔΟΣ  
Ζ' ΠΑΝΕΛΛΗΝΙΟ ΣΥΝΕΔΡΙΟ ΧΗΜΕΙΑΣ

Γιάννενα 1-6 Νοεμβρίου 1982

ΔΗΛΩΣΗ ΣΥΜΜΕΤΟΧΗΣ

Όνοματεπώνυμο .....

Ειδικότητα .....

Επαγγελματική άπασχόληση .....

Διεύθυνση ..... Τηλ. ....

Τίτλος εισήγησης (για όσους επιθυμούν να παρουσιάσουν) .....

.....

.....

Τό δικαίωμα συμμετοχής (δρχ. 1000 ή 5000) θά καταβληθεί στά γραφεία τής Ε.Ε.Χ. ή μέ ταχυδρομική έπιταγή.

Επιθυμώ νά πάρω τά πρακτικά του συνεδρίου: ΝΑΙ - ΟΧΙ

## ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ ΤΗΣ ΤΟΞΙΚΗΣ ΔΡΑΣΗΣ ΤΟΥ ΧΛΩΡΟΦΟΡΜΙΟΥ ΚΑΙ ΒΛΑΒΕΡΕΣ ΣΥΝΕΠΕΙΕΣ ΣΤΗΝ ΥΓΕΙΑ ΤΩΝ ΕΡΓΑΖΟΜΕΝΩΝ\*

Ιωαν. Κανελλόπουλου\*\*  
Λεων. Μπαχά\*\*  
Κων. Φώλια\*\*

### Εισαγωγή

Τοξική είναι κάθε ουσία που μπορεί να προκαλέσει βλάβη της υγείας ή θάνατο, όταν με οποιοδήποτε τρόπο εισαχθεί σε ένα οργανισμό.<sup>2</sup> 'Επειδή θεωρητικά κάθε ουσία έχει αυτή τη δυνατότητα συνηθίζεται στην πράξη να ονομάζονται τοξικές μόνο ουσίες που χορηγούμενες μία φορά σε ποσότητα μικρότερη των 50gr προκαλούν βλάβες στην υγεία, ενώ ισχυρά τοξικές ουσίες οι βλαπτικές σε ποσότητες μικρότερες από 5g. Σε γενικές γραμμές η βλαπτική τους δράση οφείλεται στην αναστολή της δράσης κάποιου ενζυμικού μηχανισμού, που εξυπηρετεί θεμελιώδη λειτουργία του οργανισμού.

Οι άλογονωμένοι υδρογονάνθρακες είναι εύρυτα διαδεδομένες χημικές ενώσεις λόγω του χαμηλού κόστους παραγωγής τους και των εξαιρετικών φυσικών και χημικών ιδιοτήτων τους. Χρησιμοποιούνται κυρίως σαν διαλυτικά, έκχυλισματικά και καθαριστικά μέσα, εμφανίζουν δέ ποικίλη πτητικότητα, διαλυτική ικανότητα και τοξικότητα, ώστε να υπάρχουν πάντοτε μεγάλα περιθώρια για τή συμπερότερη, κατά περίπτωση, έκλογη του πλέον κατάλληλου.

Σημαινούσα θέση μεταξύ των χλωριωμένων υδρογονανθράκων έχει το χλωροφόρμιο, που ήταν και το πρώτο αναισθητικό που χρησιμοποιήθηκε στην ιατρική. Η πολύπλευρη όμως τοξική δράση του, πρό πάντων στο ήπαρ (συκώτι), και η βλαπτική επίδρασή του στην καρδιά κατά τή νάρκωση εκμηδένισαν αυτή του τή χρήση. 'Ανασκόπηση τής αναισθητικής δράσης του χλωροφόρμιου έχει ήδη γίνει από τόν Davison<sup>3</sup> και τόν Krantz<sup>4</sup>. Χρησιμοποιείται κυρίως σαν διαλυτικό στις χημικές βιομηχανίες, τις βιομηχανίες ύφανσιμων ύλων, απορρυπαντικών, φαρμάκων, κ.ά., καθώς επίσης και σαν διαλυτικό των έντομοκτόνων, αφού μάλιστα και αυτό καθαυτό εμφανίζει έντομοκτόνα δράση. Οί πολλαπλές λοιπόν χρήσεις του επιβάλλουν τή μελέτη τής βλαπτικής του δράσης στην υγεία του ανθρώπου και ιδιαίτερα των εργαζομένων.

\* Γιά τήν πρίν τό 1969 βιβλιογραφία καθώς και γιά τή συγγραφή του παρόντος άρθρου μάς βοήθησε ή εργασία του 'Υφηγητού Τοξικολογίας του Παν. Θεσσαλονίκης Α.Β. Κοβάτση<sup>1</sup>.

\*\*Τεταρτοετείς φοιτητές στο τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου 'Αθηνών.

### Ιδιότητες

Τό χλωροφόρμιο (τριχλωρομεθάνιο,  $\text{CHCl}_3$ ) είναι ένα άχρωμο, καθαρό, ισχυρά διαθλαστικό, βαρύ, πολύ πτητικό, γλυκειάς γεύσης υγρό με χαρακτηριστική όσμη. Έχει μοριακό βάρος 119,39, σημείο τήξης  $-63,6^\circ\text{C}$ , σημείο ζέσης  $61,7^\circ\text{C}$  και ειδικό βάρος  $1,483\text{g}/\text{cm}^3$  στους  $20^\circ\text{C}$ . Τό υγρό δέν είναι εύφλεκτο, αλλά ό άτμός του μπορεί νά καεί. Η τάση άτμών του χλωροφόρμιου είναι  $160\text{mmHg}$  στους  $20^\circ\text{C}$  και  $100\text{mmHg}$  στους  $10,4^\circ\text{C}$ . Διαλύεται ελάχιστα στό νερό και εύκολα σε όργανικούς διαλύτες (άλκοόλες, αιθέρες κλπ), υπό τήν επίδραση δέ του φωτός και του άερα άποσυντίθεται πρός τά δηλητηριώδη άερια φωσγένιο, ύδροχλώριο και χλώριο.

### Απορρόφηση και άποβολή από τόν 'Οργανισμό

Τό χλωροφόρμιο άπορροφείται από τούς πνεύμονες<sup>5</sup>, τό γαστρεντερικό σύστημα και κατά τήν έπαφή του από τό δέρμα<sup>6</sup>. 'Όσον άφορά τήν άποβολή του από τόν οργανισμό, τό μεγαλύτερο μέρος του εϊσπνεόμενου χλωροφόρμιου άποβάλλεται αναλωϊώτο από τούς πνεύμονες<sup>7</sup>, ενώ μικρό ποσοστό μεταβολίζεται και άποβάλλεται υπό τή μορφή  $\text{CO}$  και χλωριούχων άλάτων<sup>8-11</sup>. 'Ο μεταβολισμός γίνεται στά μικροσώματα των ήπατικών κυττάρων μέσω του συζευγμένου συστήματος κυτόχρωμα P-450 και του NADPH-κυτοχρώματος C.<sup>9-11</sup>

### Επίδραση του χλωροφόρμιου σε πειραματόζωα και τόν άνθρωπο

Η τοξικότητα έξαρτάται από τό ποσό του χλωροφόρμιου που έπιδρά στό συγκεκριμένο οργανισμό<sup>6</sup>, τις συνθήκες που επικρατούν, τό είδος του οργανισμού και τέλος τό φύλο<sup>12</sup>.

'Όπως παλιά απέδειξε ό Lapidus<sup>13</sup>, ή έπαφή χλωροφόρμιου μέ τό αύτι προκαλεί έρεθισμό. Παρόμοιες μελέτες έχουν γίνει από τότε μέχρι σήμερα.<sup>14</sup> Σε μία τελευταία από αυτές,<sup>6</sup> άλειφονταν τό αύτι κουνελιών μέ χλωροφόρμιο όποτε παρουσιάστηκε έλαφριά ύπεραιμία και ξεφλούδισμα μετά από μία μέ τέσσερις έπαλειψεις. Παρόμοια άποτελέσματα μέ έλαφρά ύπεραιμία, παροδική

νέκρωση και σχηματισμό έσχάρας παρουσιάστηκαν όταν για ένα μέ δύο 24ωρα έρχόταν σε έπαφή βαμβακερός επίδεσμος έμποτισμένος με χλωροφόρμιο, με την ξυρισμένη κοιλιά μερικών κουνελιών.

Σημαντική είναι και η καταστολή του νευρικού συστήματος και της καρδιάς από το χλωροφόρμιο. Πειράματα έδειξαν ότι αυτό προκαλεί μείωση στην ταχύτητα της καρδιάς,<sup>15</sup> στη συστολική πίεση και γενικά στην καρδιακή απόδοση.<sup>16</sup> Η ύπνοταση που παρατηρήθηκε κατά τη διάρκεια αναισθησίας με χλωροφόρμιο μπορεί να οφείλεται σε περιφερειακή αγγειοδιαστολή.<sup>17</sup> Το χλωροφόρμιο επίσης δρά πάνω στο κυκλοφοριακό σύστημα και τα συστατικά του αίματος προκαλώντας αιμόλυση,<sup>18</sup> αλλάζοντας τη δραστηριότητα της καταλάσης και της ανθρακικής ανυδράσης στο αίμα,<sup>19</sup> αύξανοντας τα επίπεδα της κορτικοστερόνης του πλάσματος,<sup>20</sup> της καρβόξυαιμογλοβίνης<sup>21</sup> παρεμβάλλεται στο μηχανισμό πήξης του αίματος προκαλώντας ενδιάμεσο σχηματισμό θρομβίνης<sup>22</sup>.

Αναπνέοντας χλωροφόρμιο προκαλείται διαστολή της κόρης του ματιού με μειωμένη αντίδραση στο φως καθώς επίσης και μειωμένη ένδοφθαλμια πίεση. Στο αρχικό στάδιο υπάρχει μία αίσθηση ζεστασιάς στο πρόσωπο και το σώμα, έπειτα έρεθισμός των βλεννογόνων και του δέρματος ακολουθούμενος από νευρική σύγχυση. Παρατείνουσα αναπνοή φέρει παράλυση συνδυασμένη με καρδιακές και αναπνευστικές βλάβες και τελικά θάνατο. Τα παρατηρούμενα συμπτώματα σε σχέση με τις συγκεντρώσεις του στον άερα συνοψίζονται στον Πίνακα Ι.

ΠΙΝΑΚΑΣ Ι'

Συμπτώματα λόγω εισπνοής χλωροφόρμιου		
Συγκέντρωση		Συμπτώματα
σε mg/L	σε ppm	
1-5	204-307	Μόλις αντίληψη από την όσμη του.
1-9	389	Άνεκτη επί 30' χωρίς συμπτώματα, έντονη όσμη.
5	1024	Μετά 1-10' ίλιγγοι, πονοκέφαλος, βούισμα αυτιών.
10	2048	Μετά πάροδο λίγων λεπτών ίλιγγοι, σιελόρροια, πονοκέφαλος.
20	4096	Έμετοι, λιποθυμική κατάσταση.
70-80	14336-16384	Άμεση ναρκοτική δράση, ελάττωση συγκεντρώσεως.
120	25000	Θανατηφόρα επίδραση μετά από εισπνοή για 5-7'.

Η έπαφή του με το δέρμα και τα μάτια προκαλεί τραυματισμό σε μεγαλύτερο βαθμό από αυτόν που παρατηρείται από μερικούς άλλους συνηθισμένους διαλύτες λιπαρών ουσιών. Υγρό χλωροφόρμιο που στάχθηκε μέσα στα μάτια κουνελιών προκάλεσε ελαφρό έρεθισμό του επιπεφυκώτα.<sup>6</sup> Σε δοκιμασίες που έγιναν ανάμεσα σε 11 χλωριωμένους αλειφατικούς διαλύτες, το χλωροφόρμιο βρέθηκε ότι προκαλεί το μεγαλύτερο έρεθισμό στα μάτια. Παρόμοια δράση παρατηρήθηκε και στο δέρμα.<sup>23</sup>

Μελέτες πάνω σε ζώα καθώς και η ανθρώπινη έμπειρία έδειξαν ότι το χλωροφόρμιο είχε σημαντικά συμπτώματα ήπατοτοξικότητας πέρα από την ήδη γνωστή αναισθητική του δράση. Η τοξική αυτή δράση του χλωροφόρμιου χαρακτηρίζεται από ελάττωση της άνοξης σε γλυκόζη και γαλακτόζη,<sup>24</sup> καθώς επίσης και την σε έστερασε περιεκτικότητα αυτού. Ο μηχανισμός της τοξικής δράσης του χλωροφόρμιου πάνω στο ήπαρ δεν έχει ακόμα πλήρως διαλευκανθεί πιθανόνδ να οφείλεται στο ότι

το χλωροφόρμιο ένώνεται όμοιοπολικά με τις πρωτεΐνες και τα λιπίδια των μικροσωμάτων του ήπατος.<sup>25-29</sup>

Αυτό ενισχύεται από παρατηρήσεις ότι διαίτες πλούσιες σε λιπη αύξανουν τη βλαπτική επίδραση του χλωροφόρμιου στο ήπαρ,<sup>30</sup> και από το ότι διαίτες χαμηλές σε ποσοστό πρωτεΐνης δεν έπηρεάζουν την ήπατοτοξικότητα.<sup>31</sup> Τραυματισμός του ήπατος μπορεί να συμβεί ακόμα και με χαμηλές δόσεις χλωροφόρμιου<sup>8, 32</sup>, ενώ ύψηλές δόσεις παρεμποδίζουν το ήπατικό μεταβολικό σύστημα ενζύμων.<sup>33</sup> Μικρές αλλαγές στο βάρος και την εμφάνιση του ήπατος έγκύων και μη έγκύων ποντικών έχουν αναφερθεί λεπτομερώς<sup>34</sup>.

Η δοκιμασία της φαινολοσουλφοφθαλίνης (PSP) έδειξε ότι το χλωροφόρμιο είναι ισχυρά τοξικό στα νεφρά.<sup>35</sup> Παθολογική εξέταση επίσης έδειξε ότι η ένταση των αλλαγών στο ήπαρ και τα νεφρά ελαττώνονται ελαττώνοντας τη δόση.<sup>6</sup>

Διαφορετική είναι η επίδραση του στον έγκέφαλο. Υπερβολική δόση χλωροφόρμιου σε γάτες προκαλεί μείωση της P<sub>O<sub>2</sub></sub> στον έγκεφαλικό φλοιό καθώς επίσης και στο αναπνευστικό κέντρο έμποδίζοντας την αναπνοή. Επίσης μειώνεται και η αρτηριακή πίεση.<sup>36</sup> Η αναπνοή έμποδίστηκε όταν η P<sub>O<sub>2</sub></sub> του έγκεφαλου έφθασε σε μία κρίσιμη τιμή, ενώ τη στιγμή εκείνη η αρτηριακή πίεση αύξήθηκε<sup>37</sup>.

Οι τοξικές δόσεις χλωροφόρμιου επί του ανθρώπου καθώς και άλλων ζώων συνοψίζονται στον πίνακα ΙΙ.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΙΙ''

ΤΟΞΙΚΕΣ ΔΟΣΕΙΣ	
α. Διά του στόματος στον άνθρωπο <sup>38</sup>	LDLo = 140mg/kg
β. Διά της αναπνοής στον άνθρωπο <sup>40</sup>	TCLo = 10ppm/ly
ΤΟΞΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ (συστηματικά)	
α. Διά του στόματος σε μεγάλο ποντικό <sup>41</sup>	LD50 = 800mg/kg
β. Διά του στόματος σε μεγάλο ποντικό <sup>42</sup>	TDLo = 70gm/78Wl
ΤΟΞΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ (Δημιουργία όγκων)	
α. Διά της αναπνοής σε μεγάλο ποντικό <sup>43</sup>	LCLo = 8000ppm/4h
β. Διά της αναπνοής σε μεγάλο ποντικό <sup>44</sup>	TCLo = 100ppm/7h (6-15h ημέρα έγκυμοσύνης)
ΤΟΞΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ (Τερατογενή)	
α. Διά του στόματος σε ποντικό <sup>45</sup>	LDLo = 2400mg/kg
β. Διά του στόματος σε ποντικό <sup>45</sup>	TDLo = 18gm/kg/120DI
ΤΟΞΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ (Καρκινογενετικά)	
α. Διά της αναπνοής σε ποντικό <sup>46</sup>	LC50 = 28ppm
β. Ένδοπεριτόνια σε ποντικό <sup>47</sup>	LC50 = 1671mg/kg
γ. Υποδόρεια σε ποντικό <sup>48</sup>	LD50 = 704mg/kg
δ. Διά του στόματος σε σκύλο <sup>49</sup>	LDLo = 1000mg/kg
ε. Διά της αναπνοής σε σκύλο <sup>49</sup>	LC50 = 100ppm
στ. Ένδοφλέβεια σε σκύλο <sup>49</sup>	LDLo = 75mg/kg
ζ. Διά της αναπνοής σε κουνέλι <sup>46</sup>	LC50 = 59ppm
η. Υποδόρεια σε κουνέλι <sup>49</sup>	LDLo = 800mg/kg
θ. Διά της αναπνοής σε ινδικό χοιρίδιο <sup>50</sup>	LCLo = 2000ppm/2h

Τέλος σε χώρες όπως η Αμερική, όπου τα βαρβιτουρικά χρησιμοποιούνται εύρως από σημαντικό αριθμό εργατών, μελετήθηκε η συνεργική δράση τους με το χλωροφόρμιο.<sup>51</sup> Μάλιστα μετά από δόση 0.5ml/kg χλωροφόρμιου τα επίπεδα της γλουταμινικής οξαλοξικής τρανσαμινάσης (glutaminic oxaloacetic transaminase) του όρου ήταν 413 μονάδες/ml σε σύγκριση με περίπου 48.000 μονάδες/ml για τα ζώα που τους είχε χορηγηθεί φαινυλαιθυλβαρβιτουρικό όξύ (phenobarbital). Η συνεργική δράση των βαρβιτουρικών έχει αναφερθεί επίσης από τον Scholler<sup>52</sup>, τους Scholler et al<sup>53</sup> και τον McLean.<sup>31</sup> Ο τελευταίος ανέφερε ότι το DDT παρουσίασε παρόμοια δράση με το φαινυλαιθυλβαρβιτουρικό όξύ.

## Καρκινογόνος καί Τερατογόνος Δράση του Χλωροφόρμιου

Καρκινογόνα χημικά ύλικά είναι τά ύλικά εκείνα πού μεταλλάσσοντας τή φυσιολογική λειτουργία τών κυττάρων ή κατά τήν πορεία τής ζωής τους, δημιουργοῦν μὴ φυσικά κύτταρα καί αίτιες άπαρχής καρκινικών όγκων.<sup>54</sup>

Συγκεκριμένα για τό χλωροφόρμιο, μελέτες καί στά δύο φύλα πειραματόζων, έδειξαν σημαντική αύξηση στούς όγκους τών επιθήλιων τών νεφρών στά άρσενικά. Άρκετά ύψηλές επίσης αύξήσεις παρατηρήθηκαν για τό ήπατοκυτταρικό καρκίνωμα καί στά δύο φύλα. Κομβώδης ύπερπλασία του ήπατος παρατηρήθηκε σέ πολλές περιπτώσεις χαμηλής δόσης σέ άρσενικά ποντίκια πού δέν είχαν παρουσίασει ήπατοκυτταρικό καρκίνωμα.<sup>55</sup> Μιά άλλη μελέτη έδειξε ότι επανειλημμένες χορηγήσεις χλωροφόρμιου από τό στόμα προκάλεσε καρκίνο.<sup>45</sup>

Τά άποτελέσματα του από τό στόμα χορηγηθέντος χλωροφόρμιου στά έμβρυα μελετήθηκαν σέ ποντικούς καί κουνέλια.<sup>56</sup> Δόσεις από 20-126mg/kg/ήμέρα στά ποντίκια καί 20-50mg/kg/ήμέρα στά κουνέλια χορηγήθηκαν για τήν 6η - 15η καί 6η - 18η ήμέρα κυοφορίας αντίστοιχα. Η παρουσία άνορεξίας καί ή καταστολή τής αύξησης του βάρους στίς μητέρες καί τών δύο ειδών, καθώς επίσης καί τά ύποκλινικά συμπτώματα νεφρώσεως στά ποντίκια καί ήπατοτοξικότητας στά κουνέλια, έδειξαν ότι χρησιμοποιήθηκαν οι μέγιστες άνεκτήες δόσεις χλωροφόρμιου. Δέν βρέθηκε καμιά άπόδειξη τερατογένεσης καί για τά δύο είδη.

### Επίδραση στό Περιβάλλον

Η βιομηχανική δραστηριότητα,<sup>57</sup> καθώς επίσης καί ή άπόπλυση (run off) του άγροτικού περιβάλλοντος,<sup>58</sup> συντελοῦν στήν παρουσία του χλωροφόρμιου στίς ύδάτινες μάζες. Χλωροφόρμιο από τίς ίδιες πηγές βρίσκεται επίσης στόν άέρα,<sup>59,60</sup> καί στίς άποθέσεις του βυθοῦ.<sup>61</sup> Η δράση του στό περιβάλλον εξαρτάται από πολλούς παράγοντες καί είναι ή ίδια με αυτή όλων τών χλωριωμένων ύδρογονανθράκων.

Άξια λόγου είναι ή παρουσία του στό πόσιμο νερό,<sup>62</sup> καί ή έξ αίτίας αυτής προκαλούμενη, μετά από μελέτες, καρκινογενετικότητα στό ζώα.<sup>63,64</sup> Στήν τελευταία άναφορά εξετάζονται επίσης τά έπιπρεπτά όρια του στό πόσιμο νερό, πράγμα σημαντικό για τή θέσπιση περιβαντολλογικών σταθερών. Γενικές πληροφορίες για τήν παρουσία καί δράση του χλωροφόρμιου στό περιβάλλον καί στό πόσιμο νερό δίνονται σέ άρθρα άνασκόπησης.<sup>65-68</sup>

### Επίδραση στό Έργασιακό Περιβάλλον

Έπαγγελματικές δηλητηριάσεις στή βιομηχανία από χλωροφόρμιο είναι σπάνιες καί άκόμα σπανιότερο είναι να είναι αυτές θανατηφόρες. Η κυριότερη αίτια δηλητηριάσεων είναι ή άναπνοή τών άτμών του. Με βάση δημοσιευμένα δεδομένα,<sup>69</sup> φαίνεται ότι για άπλές εκθέσεις για πάνω από τέσσερες ώρες ή συγκέντρωσή του στόν άέρα δέν πρέπει να ύπερβαίνει τά 200 ppm. Με τήν ύψηλή τάση άτμών του χλωροφόρμιου, αυτή ή συγκέντρωση είναι εύκολα έφικτή, καί έτσι πρέπει να ύπάρχει διαθέσιμο σύστημα άερισμοῦ, ώστε να άποφεύγονται τέτοιες συγκεντρώσεις. Περιστατικά δηλητηριάσεων έχουν άναφερθεί από τόν Browning<sup>70</sup> καί τόν Chalden<sup>71</sup> με όλα τά συμπτώματα πού περιγράφονται στόν πίνακα I.

Οι Rinzema καί Silverstein<sup>72</sup> μελέτησαν τήν παρουσία χλωροφόρμιου σέ χώρους όπου γίνονται συγκολλήσεις. Έκει αυτό είναι άρκετά σταθερό με άποτέλεσμα μόνο μικρές ποσότητες τών προϊόντων διασπάσεως του (ύδροχλώριο, χλώριο, φωσγένιο) να μπορούν να σχηματισθούν. Η πιθανότητα ώστε οι συγκεντρώσεις καθενός από αυτά τά τρία προϊόντα διασπάσεως να γίνουν επικίνδυνες στήν ύγεια υπό συνθήκες κανονικού άερισμοῦ του χώρου είναι πολύ μικρή.

### Προφυλάξεις

Σύμφωνα με τούς Torkelson et al.<sup>6</sup> οι προφυλάξεις πού πρέπει να παίρνονται για άσφαλή βιομηχανικό χειρισμό είναι οι παρακάτω:

α) **Κατάποση:** Δέν θα έπρεπε να ύπάρχει κανένας κίνδυνος από τήν κατάποση στίς συνηθισμένες βιομηχανικές διεργασίες. Όμως ή κατάποση μεγάλων ποσοτήτων, όπως μπορεί να συμβεί είτε έκούσια είτε σέ περίπτωση άτυχήματος, θα μπορούσε να προκαλέσει άρρώστια ή θάνατο. Τά δοχεία πού τό περιέχουν πρέπει να έχουν κατάλληλη σήμανση ώστε να μη μπορεί να συμβεί κατά λάθος κατάποση. Έπανελημμένη κατάποση προκαλεί χρονίο τραυματισμό καί πρέπει να άποφεύγεται. Τροφές χαμηλές σέ λίπος καί ύψηλές σέ ύδατανθρακες καί πρωτεΐνες άποτελοῦν τήν καλύτερη αντίσταση στό χλωροφόρμιο.

β) **Επαφή με τό μάτι:** Είναι άξιο συμβουλήσ να προστατεύεται τό μάτι όταν ύπάρχει πιθανότητα επαφής αυτού με τό ύγρο χλωροφόρμιο. Επιβάλλεται ή χρήση γυαλιών προφύλαξης για να άποφεύγεται ό πόνος καί τά δυσάρεστα άποτελέσματα τής εισόδου αυτού στά μάτια, ένω σέ περίπτωση άτυχήματος άπαιτείται γρήγορη καί προσεκτική πλύση του ματιοῦ.

γ) **Επαφή με τό δέρμα:** Αν καί τό χλωροφόρμιο πρακτικά δέν είναι πολύ επικίνδυνο όσον άφορα τήν άπορρόφηση του από τό δέρμα, έν τούτοις επανειλημμένες εκθέσεις με αυτό μπορούν να συντελέσουν στήν άπορρόφηση σημαντικής ποσότητας. Τό χλωροφόρμιο προκαλεί δερματίτιδες σέ περιπτώσεις όπου ή έκθεση σέ αυτό είναι παρατεινόμενη ή συχνή. Παρατεινόμενη επαφή με μολυσμένο ύφασμα πρέπει να άποφεύγεται, άν δέ σημαντική ποσότητα τής ουσίας πέσει πάνω στό ρουχισμό, αυτή πρέπει να άπομακρυνθεί γρήγορα καί να μην ξαναχρησιμοποιηθεί παρά μόνο μετά από τήν τέλεια άπομάκρυνση του διαλύτη.

δ) **Άναπνοή - άπλή έκθεση:** Πρέπει να παίρνονται προφυλάξεις ώστε να άποφεύγεται ή άναπνοή άτμών χλωροφόρμιου. Τυχαιές καί για μικρό χρόνο εκθέσεις σέ χαμηλές συγκεντρώσεις (λιγότερο από 200ppm) δέν είναι επικίνδυνες, άν όμως γίνονται παρατεταμένες άπαιτείται καλός άερισμός του χώρου. Άκόμα όμως καί σέ καλά άεριζόμενες περιοχές πρέπει να φοριέται άντιασφυξιόγωνα μάσκα με φίλτρο όργανικών άτμών, ιδίως όταν καθαρίζεται ή περιοχή σέ περίπτωση άτυχήματος από χύσιμο ή διαρροή τής ουσίας. Μιά κεκορεσμένη άτμόσφαιρα σέ χλωροφόρμιο στούς 25°C είναι περίπου 26% κ.δ., παρά πολύ ύψηλότερη από τίς δυνατότητες του φίλτρου τής μάσκας. Έτσι, σέ περιοχές φτωχά άεριζόμενες ή σέ περιορισμένους χώρους πού μπορούν να περιέχουν ύψηλές συγκεντρώσεις άτμοῦ ή άναπνοή πρέπει να γίνεται από φιάλες άέρα.

ε) **Άναπνοή - επανειλημμένη έκθεση:** Σύμφωνα με τίς συστάσεις TLV\* του ACGIH\* φαίνεται ότι επανειλημμένες εκθέσεις σέ χλωροφόρμιο πρέπει να περιορίζονται σέ συγκεντρώσεις του άεριου κάτω από 25ppm με ένα μέσο όρο όλων τών εκθέσεων συναρτήσεϊ του χρόνου όχι μεγαλύτερο τών 10ppm. Καθένας πού δείχνει συμπτώματα άρρώστιας από τήν άναπνοή χλωροφόρμιου πρέπει να μεταφέρεται στόν καθαρό άέρα καί να

\* TLV | Threshold Limit Value

\*\* ACGIH | American Conference of Government Industrial Hygienists

διατηρείται ζεστός και ήσυχος, αν δε σταματήσει ή άναπνοή πρέπει να άρχισει ή τεχνητή.

### Συμπεράσματα

Η άμφοιβήτηση τής άσφαλοφς άναισθητικής ικανότητας του χλωροφόρμιου οδήγησε σε ένα πλθθος άπό δημοσιεύσεις περίπου 1200 άπό τό 1907 μέχρι πρόσφατα.<sup>73</sup> Αύτες άπέδειξαν σαφώς τήν ποικιλόμορφη τοξική δράση του και τήν άνάγκη άντικατάστασης αυτού, όπου είναι δυνατόν, και του προσεκτικού χειρισμού του. Έπιβάλλεται έπομένως λήψη μέτρων, ιδιαίτερα γιά τούς έργαζόμενους στή βιομηχανία, όπως π.χ. κλειστό σύστημα λειτουργίας και άνακύκλωσή του.<sup>74</sup>

### Βιβλιογραφία

- Κοβάτσος, Α.Β.: «Δηλητηριάσεις και βιοχημεία τοξικολογία χλωροφόρμιου - τετραχλωράνθρακος», Χημικά Χρονικά, Έπισημονική Έκδοσις, **34** (1-2), 14-20 (1969).
- Άγιουάντης, Γ.: «Τοξικολογία», σελ. ΙΙ, Παρισιάνος, Άθήνα (1976).
- Armstrong Davison, M.M.: "Chloroform", Brit. J. Anaesthesia **37** (9), 655 (1965).
- Krantz, J.C.: "Anesthetics", Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol., 2nd Ed., **2**, 393 (1963).
- Von Oettingen, "The halogenated Hydrocarbons", p. 80, Elsevier Publ., N.Y. (1964).
- Torkelson, T.R., Oyen, F., and Rowe, V.K., "The toxicity of chloroform as determined by single and repeated exposure of laboratory animals", Am. Ind. Hyg. Assoc. J. **37**, 697 (1976).
- Conkle, J.P., Camp, B.J., and Welch, B.E.: "Trace composition of human respiratory gas", Arch. Environ. Health **30** (6), 290 (1975).
- Lucas, G., J. Pharmacol. Exp. Ther. **34**, 223 (1928).
- Ahmed, A.E., Kubic, V.L., and Anders, M.W.: "Metabolism of haloforms to CO. I. In vitro studies", Drug Metab. Dispos. **5** (2), 198 (1977).
- Wolf, C.R., Mansuy, D., Nastainczyk, W., Deutschmann, G., and Ullrich, V.: "The reduction of polyhalogenated methanes by microsomal cytochrome P450", Mol. Pharmacol. **13**(4), 698 (1977).
- Sipes, I.G., Krishna, C., and Gillette, J.R.: "Bioactivation of CCl<sub>4</sub>, CHCl<sub>3</sub> and bromotrichloromethanole of cytochrome P-450", Life Sci. **20** (9), 1541 (1977).
- Hill, R.N.: "Differential toxicity of chloroform in the mouse", Ann. N.Y. Acad. Sci. **298**, 170 (1977).
- Lapidus, G. Arch. Hyg. **102**, 124 (1949).
- Eckel, H., Arch. Ohren-, Nasen-, u. Kehlkopf-Heilk. **118** 139 (1948).
- Krishna, E., and Paradise, R.R.: "Mechanism of chronotropic effects of volatile inhalation anesthetics", Anesth. Analg. (Cleveland) **56**(2), 173 (1977).
- Taylor, G.I., Drew, R.T. Lores, E.J., and Clemmer, T.A.: "Cardiac depression by haloalkane propellants, solvents and inhalation anesthetics in rabbits", Toxicol. Appl. Pharmacol. **38** 379 (1976).
- Clark, S.G., and McCamell, K.L. "Vascular responses to anesthetic agents", Can. Anaesth. Soc. J. **22**, 20 (1975).
- Apitz, W., and Kochmann, M., Arch. Exp. Path. Pharm. **87**, 226 (1920).
- Neporadnyi, D.D., Voloshinskii, A.V., and Smirnova, V.E.: "Changes in activity of catalase and carbonic anhydrase under the effect of various inhalation anesthetics", Anesteziol. Reanimatol **1977**(3), 29(1977).
- Vladescu, C.: "Research on plasma corticosterone in rats during diverse conditions of stress", Rev. Roum. Morphol., Embryol. Physiol., Physiol. **12**, 221 (1975).
- Fodor, G.G., and Roscovanu, A.: "Increased blood-carbon monoxide-content in humans and animals by incorporated halogenated hydrocarbons", Zentralbl. Bakteriol., Parasitenkd., Infektionskr. Hyg., Abt. I: Orig., Reihe B **162**, 34 (1976).
- Scheuring, H., Biochem. Z. **292**, I (1957).
- Duprat, P., Delsaut, L., and Gradiski, D.: "Irritant power of the principal aliphatic chlorinated solvents on rabbit skin and ocular mucosa", Eur. J. Toxicol. Environ. Hyg. **9**, 171 (1976).
- Marshall, E., and Rowntree, L., J. Exp. Med. **22**, 333 (1915).
- Uehleke, H.: "Model system of microsomal drug activation and covalent binding to endoplasmic proteins", Proc. Eur. Soc. Study Drug Toxic. **15**, 119 (1974).
- Maling, H.M. Stripp, B., Sipes, I.G., Highman, B., Saul, W., and Williams, M.A.: "Enhanced hepatotoxicity of CCl<sub>4</sub>, thioacetamide and dimethylnitrosamine by pretreatment of rats with ethanol and some comparisons with potentiation by isopropanol", Toxicol. Appl. Pharmacol. **33**, 291 (1975).
- Uehleke, H., and Werner, T.: "A comparative study on the irreversible binding of labeled halothane trichlorofluoromethane, CHCl<sub>3</sub> and CCl<sub>4</sub> to hepatic protein and lipids in vitro and in vivo", Arch. Toxicol. **34**, 289 (1975).
- Uehleke, H.: "Age dependent role of biotransformation in toxic drug actions", Proc. Eur. Soc. Toxicol. **16**, II (1975).
- Uehleke, H., Werner, T., Greim, H., and Kraemer, M.: "Metabolic activation of haloalkanes and tests in vitro for mutagenicity", Xenobiotica **7**, 393 (1977).
- Vars, H., and Ravdin, I., Amer. J. Med. Sci. **199**, 204 (1960).
- McLean, A.E.: "The Effect of Protein Deficiency and Microsomal Enzyme Induction by DDT and Phenobarbitone on the Acute Toxicity of Chloroform and Pyrrolizidine Alkaloid, Retrosine", Brit. J. Exp. Pathol. **51**, 317 (1970).
- Norpoth, K., Witting, U., Springorum, M., and Witting, C.: "Induction of microsomal enzymes in the rat liver by inhalation of hydrocarbon solvents", Int. Arch. Arbeitsmed. **33**, 315 (1974).
- Dingell, J.V., and Heimberg, M.: "The Effect of Aliphatic



- Halogenated Hydrocarbons on Hepatic Drug Metabolism", *Biochem. Pharmacol.* **17**, 1269 (1968).
34. McCollister, D.D., Hollingsworth, R.L., Oyen, F., and Rowe, V.K.: "Comparative inhalation toxicity of fumigant mixtures", *AMA Arch. Ind. Health* **13**, 1 (1956).
35. Molnar, J., Paksy, K.A., Tuske, M., and Molnar, A.M.: "Study of liver and renal function in rats, with bromosulphophalein (BSP) and phenosulphophthalein (PSP). Effect of  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$  and  $\text{HgCl}_2$ ", *Egeszsegtudomány* **18**, 361 (1974).
36. Kochergin, E.F.: "Content of oxygen in the brain following a chloroform overdose", *Mater. Nauchn. Konf. Molodykh. Uch. Kuban Gos. Med. Inst. Krasnodar, USSR*.
37. Starkov, P.M., and Kochergin, E.F.: "Oxygen tension in the brain during overdosing of some inhalation general anesthetics", *Oksibioticheskie Anoksibioticheskie Protsestry Eksp. Klin., Potol 1975*, Ed. Berezovskii, Y. Akad. Nauk. Ukr. SSR, inst. Fisiol. Kiev, USSR.
38. "Registry of Toxic Effects of Chemical Substances", p.321, Ed. NIOSH, Rockville Maryland, (1976).
39. Dreisbach, R.H., *Handbook of poisoning: Diagnosis and Treatment*, 8th Edition, Lange Medical Publications, Los Altos, California **8**, 275 (1974).
40. *Archiv fur Gewerbepathologie und Gewerbehygiene* **24**, 127 (1967).
41. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* **19** 699 (1971).
42. National Cancer Institute Preliminary Report.
43. Smyth, H.F., Jr., Carpenter, C.P., Well, C.S., Pozzani, U.C., and Streigel, J.A.: "Rang - Finding Toxicity data; List VI" *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* **23**, 95 (1962).
44. Schwetz, b.A., Leong, B.K.J., and Gehring, P.J.: "Embry and Fetotoxicity of Inhaled Chloroform in Rats", *Toxicol. Appl. Pharmacol.* **28**, 442 (1974).
45. Eschenbrenner, A.B.: "Induction of Hepatomas in Mice by Repeated Oral Administration of Chloroform, with observations on Sex Differences", *J. Natl. Cancer Inst.* **5**, 251 (1945).
46. *Pesticide Chemicals Official Compendium*, Association of the American Pesticide Control Officials Inc., 230 (1966).
47. Klaassen, C.D., and Plaa, G.L.: "Relative Effects of Various Chlorinated Hydrocarbons on Liver and Kidney Function in Mice", *Toxicol. Appl. Pharmacol.* **9**, 139 (1966).
48. Plaa, G.L., Evans, E.A., and Hine, C.H.: "Relative hepatotoxicity of seven halogenated hydrocarbons", *J. Pharmacol. Exptl. Therap.* **123**, 224 (1958).
49. *Quarterly Journal of Pharmacy and Pharmacology* **7**, 205 (1934).
50. *Fluorine Chemistry Reviews I*, 197 (1967).
51. Cornish, H.H., Ling, B.P., and Barth, M.L.: "Phenobarbital and Organic Solvent Toxicity", *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* **34**, 478 (1973).
52. Scholler, K.L.: "Modifications of the Effects of Chloroform on the Rat Liver", *Brit. J. Anaesthesia* **42**, 603 (1970).
53. Scholler, Muller and Plehve, *Anaesthetist* **17**, 87 (1968).
54. «Χημικές ύλες που προκαλούν δυσμενείς μεταβολές στην ανθρώπινη αναπαραγωγικότητα. Μετάφραση - παρουσίαση του άρθρου του Lawy J. Ricci από το *Chemical Engineering*, 1 April 1977, *Χημικά Χρονικά*, Γενική Έκδοση **45**(2), 25 (1979)
55. Saffiotti, N.P.: "Report on carcinogenesis bioassay of chloroform", U.S. NTIS, PB Rep. 1976, PB-264018, 61pp.
56. Thompson, D.J., Warnar, S.D., and Robinson, V.B.: "Teratology studies on orally administered chloroform in the rat and rabbit", *Toxicol. Appl. Pharmacol.* **29**, 348 (1974).
57. Kopfler, F.C., Melton, R.C., Mullaney, J.L., and Tardiff, R.G.: "Human exposure to water pollutants", *Prepr. Pap. Natl. Meet., Div. Environ. Chem., Am. Chem. Soc.* **15**, 185 (1975).
58. Morris, R.L., and Johnson, L.G.: "Agricultural runoff as a source of halomethanes in drinking water", *J. Am. Water Works Assoc.* **68**, 492 (1976).
59. Singh, H.B., Salas, L.J., and Cavanagh, L.A.: "Distribution, sources and sinks of atmospheric halogenated compounds", *J. Air Pollut. Control Assoc.* **27**, 332 (1977).
60. Grishina, T.I.: "Immunological reactivity of workers engaged in production of synthetic vitamin B<sub>6</sub>", *Gig. Tr. Prof. Zabol.* **1976** (6), 50.
61. Pearson, C.R., and McConnell, G.: "Chlorinated C<sub>1</sub> and C<sub>2</sub> hydrocarbons in the marine environment", *Proc. R. Soc. London, Ser B* **189** (1096), 305 (1975).
62. Kleopfer, R.D.: "Analysis of drinking water for organic compounds", *Identif. Anal. Org. Pollut. Water, (Chem. Congr. North Am. Cont.) 1st 1975* (Pub. 1976), 399.
63. Tardiff, R.G.: "Health effects of organics: Risk and Hazards assessment of ingested chloroform", *J. Am. Water Works Assoc.* **69**, 658 (1977).
64. Stokinger, H.E.: "Toxicology and drinking water contaminants", *J. Am. Water Works Assoc.* **69**, 399 (1977).
65. National Academy of Sciences, National Research Council, "Chloroform,  $\text{CCl}_4$  and other Halomethanes. An Environmental Assessment", 1978, 294pp.
66. Yung, Y.L., McElroy M.B., and Wofsy, S.C.: "Atmospheric halocarbons: a discussion with emphasis on chloroform", *Geophys. Res. Lett.* **2**, 397 (1975).
67. Drapeau, A.J., and Trudeau M.: "Chloroform in your drinkable water", *Eau Que* **8**, (2), 19 (1975).
68. Sonneborn, M., Bohn, B.: "Formation and occurrence of haloforms in drinking water in the Federal Republic of Germany", *Water Chlorination: Environ. Impact Health Eff., Proc. Conf.* **2**, 537 (1977).
69. Kylin, B., Reichard, H., Sumegi, I., and Yllner, S.: "Hepatotoxicity of Inhaled Trichloroethylene, Tetrachloroethylene and Chloroform. Single Exposure", *Acta Pharmacol. Toxicol.* **20**, 16 (1963).
70. Browing, E., *Rep. Industr. Hth Res.* **80** (1953).
71. Challen, F., Hichike, D., Bedford, *Brit. J. Industr. Med.* **15**, 243 (1958).
72. Rinzema, L.C., and Silverstein, L.G.: "Hazards from Chlorinated Hydrocarbon Decomposition During Welding", *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* **33**, 35 (1972).
73. Winslow, S.G., Gerstner, A.B.: "Health aspects of chloroform. A review and an abstracted literature collection, 1907 to 1977", Report 1977, ORNL-TIRC-77-4, 254pp.
74. Fransis-Ewen, R.W.: "Re-use chloroform", *Water Pollut. Control (Maidstone, Engl.)* **76**, 380 (1977).

## ΑΝΤΙΠΥΡΙΚΟΤΗΤΑ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

Τού Α.Α. Κουτίνα\*

### Ιστορικό

Τό πρόβλημα τής αναφλεξιμότητας τών υλικών, ό άνθρωπος τό αισθάνθηκε καί προσπάθησε νά τό αντιμετώπισει από πολύ παλαιά. Αναφέρεται ότι, τό 83 π.χ. ό Ρωμαίος Κλαύδιος' στην πολιορκία τού Πειραιά, χρησιμοποίησε διάλυμα στύψης ΚΑΙ (SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O (alum) γιά νά προφυλάξει τούς ξύλινους πύργους του από πυρπόληση.

Τό 1638 προτάθηκε από τόν Νικόλαο Sabbatini, γιά νά αποφεύγονται οί πυρκαγιές στά θέατρα, νά προσθέτονται στά χρώματα πού χρησιμοποιόντουσαν γιά τήν βαφή караβοπάνων καί γιά βαφές διακοσμήσεων πηλός (2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·6SiO<sub>2</sub>·3-4H<sub>2</sub>O) καί κονίαμα τού παρισίου (CaSO<sub>4</sub>·O,5H<sub>2</sub>O). Τό 1735 ό Jonathan Wilde πήρε τό υπ' αριθμόν 551 Άγγλικό δίπλωμα εύρεσιτεχνίας, γιά τή χρήση αντιπυρικού μίγματος στή μάζα τής κυτταρίνης. Τό μίγμα αυτό τό χρησιμοποιούσαν γιά τήν κατεργασία ύφανσίμων ινών καί τής πούλπας άπ' όπου παρασκευάζεται τό χαρτί καί άποτελείται, από στύψη, βόρακα καί θεικό σίδηρο. Τό 1820 ό Gay Lussac χρησιμοποίησε μίγμα φωσφορικού άμμωνίου, χλωριούχου άμμωνίου καί βόρακα, γιά νά μειώσει τήν αναφλεξιμότητα τών λινών ύφασμάτων καί τών αντικειμένων από ινδική κνάβι.

### Εισαγωγή

Τά τελευταία 50 χρόνια τό πρόβλημα τής αναφλεξιμότητας τών υλικών γίνεται όλο καί περισσότερο όξύ, έξ αιτίας τής συνεχώς αύξανόμενης παραγωγής καί χρήσεως σχετικά εύφλέκτων οργανικών πολυμερών.

Οί ζημιές πού προκαλούνται από πυρκαγιές στά ύφάνσιμα υλικά (Βαμβακερά καί συνθετικά) άνέρχονται σέ πολλά έκατομμύρια δολάρια κάθε χρόνο. Γιά τό λόγο αυτό οί προσπάθειες τών ειδικών έπιστημόνων στό θέμα αυτό στρέφονται, κυρίως στην άρχή, στην αντιμετώπιση τής αναφλεξιμότητας τών περισσότερο αναφλεξιμων (βαμβακερά) καί στή συνέχεια στην αντιμετώπιση τής αναφλεξιμότητας τών πολυουρεθανών καί τών συνθετικών ύφανσίμων ινών. Επίσης παρασκευάσθηκαν τελευταία πολυμε-

ρή γιά ειδικές χρήσεις, γιά τς όποιες άπαιτείται άντοχή τών υλικών σέ ύψηλές θερμοκρασίες καί πολύ μικρή αναφλεξιμότητα. Τέτοια υλικά χρησιμοποιούνται γιά τήν κατασκευή βιομηχανικών συσκευών καί σωληνώσεων, όπως επίσης καί γιά ύφάνσιμα υλικά κατάλληλα γιά τήν κατασκευή στολών τών ένόπλων δυνάμεων, πυροσβεστών, άστροναυτών, έργατών πού εργάζονται σέ χώρους μέ αύξημένους κινδύνους αναφλέξεως κλπ.

Γιά νά αντιμετωπιστεί ή αναφλεξιμότητα άποτελεσματικότερα, πολλές χώρες (ΗΠΑ, Γαλλία, Άγγλία, Γερμανία, Έλβετία) έχουν θεσπίσει τελευταία, ειδική νομοθεσία όπου καθορίζονται οί προδιαγραφές αναφλεξιμότητας κυρίως τών ύφασμάτων.

### Παράγοντες πού έπηρεάζουν τήν αναφλεξιμότητα τών πολυμερών

Σάν αντιπυρικά ή δύσφλεκτα πολυμερή (fire retardant) χαρακτηρίζονται εκείνα, πού καίγονται άργά ή δέν έπιτρέπουν τήν γρήγορη μετάδοση τής φωτιάς καί έχουν σάν συνέπεια τό σβήσιμο τής φλόγας. Τήν αντιπυρικότητα τών πολυμερών είμαστε σέ θέση νά τή μετρήσουμε πειραματικά. Πρός τούτο έχουν αναπτυχθεί άρκέτες μέθοδοι, ή σπουδαιότερη τών όποιων είναι εκείνη μέ τήν όποία μετράμε τόν δείκτη όξυγόνου πολυμερούς (oxygen index) (ASTM D 2863-70). Δείκτης όξυγόνου είναι τό μικρότερο ποσοστό όξυγόνου, σέ μιά τεχνητή άτμόσφαιρα όξυγόνου καί άζώτου, όπου ένα δοκίμιο όρισμένων διαστάσεων μπορεί νά καίγεται τουλάχιστο γιά 3 λεπτά.

Από πειραματικά κυρίως δεδομένα συμπεραίνεται, ότι ή αναφλεξιμότητα τών πολυμερών έπηρεάζεται από όρισμένους παράγοντες. Οί παράγοντες πού συμβάλλουν στή μείωση τής αναφλεξιμότητας τών πολυμερών περιγράφονται συνοπτικά στή συνέχεια.

1. Η παρουσία τών άλογόνων στή μάζα ένός πολυμερούς, είτε υπό μορφή προσθέτων άλογονούχων ένώσεων, είτε ένωμένων στην άλυσο τού μακρομορίου, μειώνει τήν αναφλεξιμότητα.
2. Η ικανότητα τών άλογόνων νά παρέχουν αντιπυρικότητα, βάνει αύξανόμενη από τό φθόριο πρós τό βρώμιο F < Cl < Br.
3. Άλογόνο πού ένώνεται σέ βενζολικό πυρρίνα παρέχει μικρό

\* Δρ. Χημικός, Πατρών 49, Πάτρα

τερη άντιπυρικότητα από άλογόνο πού ένώνεται σέ άτομα άνθρακα άλλειφατικών άλύσεων.

4. Η παρουσία μερικών ένώσεων του φωσφόρου πού έχουν ειδική δομή παρέχει άντιπυρικότητα στά πολυμερή.

5. Συνδυασμός χρήσεως άντιπυρικών όπως του τριοξειδίου του άντιμονίου και άλογόνου ή άλογόνου και φωσφόρου παρέχει αύξημένη άντιπυρικότητα σέ ένα ύλικό, σέ σύγκριση πρός την περίπτωση, πού τό ίδιο ύλικό φέρει την ίδια περιεκτικότητα σέ ένα μόνο από τά προαναφερόμενα άντιπυρικά.

6. Η άποτελεσματικότητα ενός άντιπυρικού μπορεί νά διαφέρει από πολυμερές σέ πολυμερές και έξαρτάται από την χημική δομή του πολυμερούς.

7. Η ποσότητα του άντιπυρικού πού παρέχει όρισμένη άντιπυρικότητα, έξαρτάται και από την φυσική μορφή πού λαμβάνει τό πολυμερές (φίλμ-άφρώδες-ράβδοι κ.λ.π.).

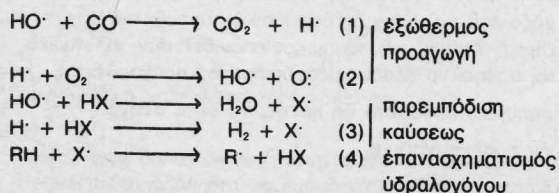
8. Μερικές συνθέσεις άντιπυρικών αφήνουν καιγόμενες μεγάλες ποσότητες άνθρακα πού ή καύση του είναι πολύ δύσκολη.

Γι' αυτό τά μέχρι σήμερα χρησιμοποιούμενα άντιπυρικά είναι από άπόψεως χημικής συστάσεως, ένώσεις των άλογόνων (κυρίως του βρωμίου και του χλωρίου), του φωσφόρου και διάφορες άνόργανες χημικές ένώσεις, όπως π.χ. τό  $Sb_2O_3$ .

Η άντιπυρική δράση των άλογόνων

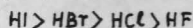
Γιά την άντιπυρική δράση των άλογόνων είναι άποδεκτό ότι τά άλογονωμένα πολυμερή ή πολυμερή σέ μίγμα με άλογονούχα άντιπυρικά πρόσθετα, παρέχουν κατά τό στάδιο της θερμικής διασπάσεως των ύδραλογόνα, πού δρούν σύμφωνα με τό σχήμα των άντιδράσεων.

ΠΙΝΑΚΑΣ



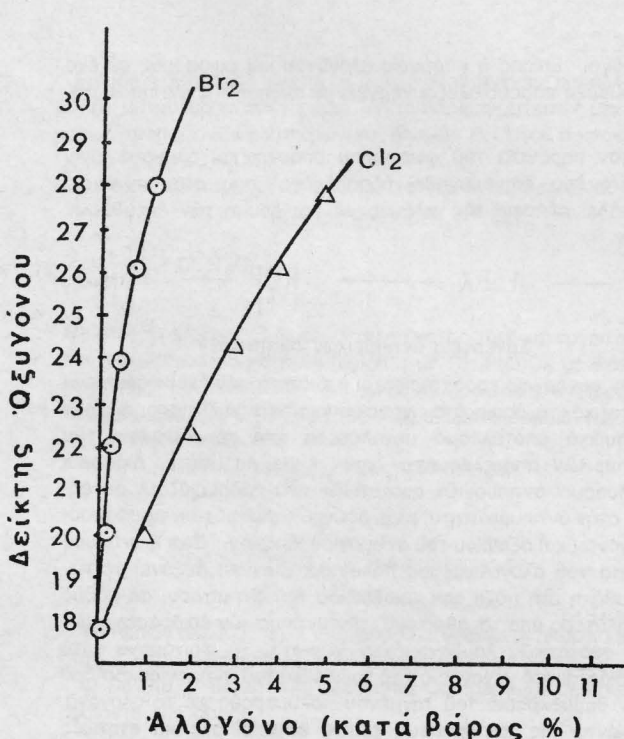
Στις άντιδράσεις 1,2,3, φαίνεται ό σχηματισμός των προϊόντων της καύσεως  $CO_2$  και  $H_2O$  από έλεύθερες ρίζες πού δημιουργούνται κατά την θερμική διάσπαση. Στην άντίδραση 3 φαίνεται ή παρεμπόδιση σχηματισμού του διοξειδίου του άνθρακα με δέσμευση της έλεύθερας ρίζας  $OH$  με μεταφορά άλύσου, κατά την όποία άποσπάται άτομο ύδρογόνου από τό ύδραλογόνο. Η άντίδραση παρεμπόδισεως 3 έχει μικρότερη ένέργεια ένεργοποιήσεως από τις άντιδράσεις προαγωγής 1,2 με άποτέλεσμα νά τις άνταγωνίζεται ίκανοποιητικά. Με την άντίδραση 4 έπανασχηματίζεται τό ύδραλογόνο πού μπαίνει πάλι στο κύκλωμα.

Έδώ μπορούμε νά πούμε ότι όσο πιο εύκολα τά διάφορα ύδραλογόνα παρέχουν Η τόσο μεγαλύτερη άντιπυρικότητα παρέχουν. Η εύκολία με την όποία τά ύδραλογόνα παρέχουν Η βαίνει αύξανόμενη από τό ύδροϊώδιο πρός τό ύδροφθόριο.



Έτσι έξηγείται γιατί τά βρωμιωμένα πολυμερή ή τά βρωμιωμένα όργανικά άντιπυρικά πρόσθετα είναι περισσότερο άντιπυρικά από τά άντίστοιχα χλωριωμένα.

Στην συνέχεια παρέχεται διάγραμμα πού δείχνει με σαφήνεια την μεγαλύτερη άντιπυρική επίδραση του βρωμίου έναντι του χλωρίου, για την ίδια περιεκτικότητα κατά βάρος του άλογόνου σέ βρωμιωμένο και χλωριωμένο πολυπροπυλένιο.



Σχήμα 1. Μεταβολή του δείκτη οξυγόνου σέ συνάρτηση με την περιεκτικότητα σέ άλογόνο βρωμιωμένου και χλωριωμένου πολυπροπυλενίου.

Η άντιπυρική δράση του φωσφόρου

Άν και ένώσεις του φωσφόρου χρησιμοποιούνται σέ εύρεία κλίμακα σάν άντιπυρικά και έχουν σημαντικότερη επίδραση από τις άλογονούχες ένώσεις, έν τούτοις όμως ό μηχανισμός δράσεως αυτών δέν έχει έξακριβωθεί έπακριβώς και αυτά πού γνωρίζουμε για τόν μηχανισμό δράσεως είναι λιγότερα από εκείνα των άλογονούχων άντιπυρικών<sup>2</sup>.

Άπό πειραματικές κυρίως παρατηρήσεις πιστεύεται ότι, ή παρουσία του φωσφόρου μειώνει την πυρολυτική διάσπαση του πολυμερούς, ένω ταυτόχρονα παρέχει όγκώδη και δύσκολα καιγόμενο άπανθράκωμα πού προστατεύει τό πολυμερές από την φλόγα.

Έπίσης πιστεύεται για τις πολυολεφίνες πού περιέχουν φωσφόρο, ότι δημιουργείται κατά την θέρμανση φωσφορικό όξύ τό όποιο ύφίσταται συμπύκνωση πρός πολυφωσφορικό όξύ. Τό όξύ αυτό στή συνέχεια καλύπτει τό τήγμα του πολυμερούς με άποτέλεσμα νά τό προστατεύει από τή φλόγα<sup>3</sup>.

Έπίσης από πειραματικές διαπιστώσεις πού έγιναν γνωστές για τις ένώσεις του φωσφόρου πιστεύεται ότι:

α. Όλες οι ένώσεις του φωσφόρου δέν παρέχουν άντιπυρικότητα. Παράδειγμα, μερικές άλκυλοφωσφίνες πού άν και περιέχουν μεγάλο ποσοστό φωσφόρου καιγούνται εύκολα στην άτμόσφαιρα.

β. Η άντιπυρικότητα των πολυμερών πού περιέχουν φωσφόρο δέν είναι άναγκαστικά γραμμική συνάρτηση της περιεκτικότητας, σέ φωσφόρο.

γ. Για νά έπιτευχθεί ή ίδια άντιπυρικότητα χρειάζεται μικρότερη επί τοις % κατά βάρος περιεκτικότητα σέ φωσφόρο παρά σέ

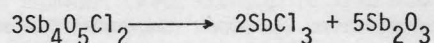
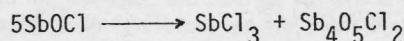
αλογόνο. Επίσης η παρουσία αλογόνου και φωσφόρου σε ένα πολυμερές παρουσιάζει συνέργεια με αύξηση της αντιπυρικότητας.

Όταν παρουσία του φωσφόρου υπάρχει και αλογόνο είναι δυνατόν να δημιουργηθεί ύδραλογόνο<sup>3</sup> που στην συνέχεια προκαλεί σβήσιμο της φλόγας με παγίδευση των ελευθέρων ριζών.



Συνέργεια αντιπυρικών συστατικών

Σάν συνέργεια χαρακτηρίζεται η ιδιότητα που έχουν όρισμένα συστατικά, τα οποία όταν χρησιμοποιούνται μαζί παρουσιάζουν αντιπυρικό αποτέλεσμα μεγαλύτερο από το άθροισμα των αντιπυρικών αποτελεσμάτων καθ' ενός απ' αυτά. Διάφοροι συνδυασμοί αντιπυρικών συστατικών που παρουσιάζουν συνέργεια στην αντιπυρικότητα, είναι άζωτου - φωσφόρου, φωσφόρου-αλογόνου και οξειδίου του αντιμονίου-χλωρίου. Έτσι η αντιπυρικότητα του αλογονωμένου πολυ(προπυλενίου) αυξάνει με την προσθήκη στη μάζα του τριοξειδίου του αντιμονίου, σε βαθμό μεγαλύτερο από το άθροισμα των αντιπυρικών επιδράσεων των δύο συστατικών λαμβανομένων χωριστά. Τό φαινόμενο αυτό αποδίδεται στο γεγονός ότι το τριοξείδιο του αντιμονίου αντιδρά στην θερμοκρασία του τηγμένου πολυμερούς με το αλογόνο. Προϊόντα της αντιδράσεως αυτής είναι οι σχετικά πτητικές ενώσεις, τριαλογονούχο αντιμόνιο  $\text{SbX}_3$  και οξυαλογονούχο αντιμόνιο  $\text{SbOX}$ . Οι άτμοι του οξυαλογονούχου αντιμονίου διασπώνται προς αλογονούχο αντιμόνιο  $\text{SbX}_3$  σύμφωνα με τό έκτιθέμενο σχήμα των χημικών αντιδράσεων<sup>3</sup>.



Τό σχηματιζόμενο πτητικό αλογονούχο αντιμόνιο προκαλεί στην συνέχεια τό σβήσιμο της φλόγας. Έχει αποδειχθεί πειραματικά ότι αυτό δέν είναι τόσο αποτελεσματικό σάν αντιπυρικό στό σβήσιμο της φλόγας, όσο τό αντίστοιχο ύδραλογόνο  $\text{HX}$ .

### Τάσεις στη Βιομηχανία γιά τήν παραγωγή αντιπυρικών πολυμερών και ύφασμάτων

Στή βιομηχανία έμφανίζονται τρείς γενικές τάσεις γιά παραγωγή αντιπυρικών πολυμερών και ύφασμάτων.

α. Η βιομηχανία παράγει πολυμερή που από τή χημική τους σύνθεση είναι αντιπυρικά ύλικά. Έτσι τά διάφορα αντικείμενα π.χ. ύφάνσιμες ίνες φίλμ, καλώδια, αφρώδη ύλικά κ.λ.π., που παράγονται με τή μορφοποίησή τους θά παρουσιάζουν μικρή αναφλεξιμότητα.

β. Η αντιπυρικότητα των διαφόρων πολυμερών επιτυγχάνεται με τήν προσθήκη αντιπυρικών προσθέτων στην προς μορφοποίηση μάζα του πολυμερούς.

γ. Η αντιπυρικότητα των διαφόρων πολυμερών επιτυγχάνεται με τήν εισαγωγή στα μακρομόρια χημικά ενωμένων αντιπυρικών ομάδων που συνήθως περιέχουν αντιπυρικά στοιχεία όπως τό άζωτο, ό φωσφόρος, τό χλώριο και τό βρώμιο.

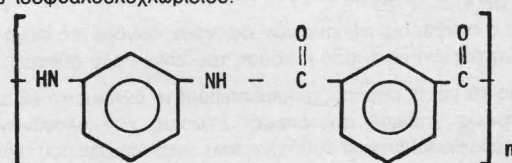
Αντιπυρικά πολυμερή από τήν χημική τους σύνθεση

Τυπικές περιπτώσεις τής κατηγορίας αυτής αναφέρονται, στην συνέχεια.

Τό πολυ(βινυλοχλωρίδιο) (PVC) είναι από τήν



δομή του αντιπυρικό. Τό πολυμερές αυτό παρασκευάζεται με πολυμερισμό του μονομερούς βινυλοχλωριδίου  $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{Cl}$ . Η μεγάλη αντιπυρική ικανότητά του αποδίδεται στην ύψηλή περιεκτικότητα σε χλώριο. Τό πολυ(μ-φαινυλενο-ισοφθαλαμίδιο) που παρασκευάζεται από αντίδραση τής μ-φαινυλενοδιαμίνης και του ισοφθαλοϋλοχλωριδίου.



είναι αρκετά αντιπυρικό πολυαμίδιο. Η αντιπυρικότητα του πολυαμιδίου οφείλεται στο ότι τό πολυαμίδιο αυτό φέρει βενζολικούς πυρήνες στην κύρια μακρομοριακή αλυσίδα. Άλλα πολυαμίδια που φέρουν στην κύρια μακρομοριακή αλυσίδα βενζολικούς πυρήνες είναι επίσης αντιπυρικά.

Αντιπυρικά πολυμερή με πρόσθετα

Στήν περίπτωση αυτή ή μείωση τής αναφλεξιμότητας στα πολυμερή επιτυγχάνεται με τήν προσθήκη στην προς μορφοποίηση μάζα του πολυμερούς αντιπυρικών προσθέτων.

Μιά χημική ένωση γιά νά χρησιμοποιηθεί σάν αντιπυρικό πρόσθετο, πρέπει νά εξασφαλίζει όρισμένες προϋποθέσεις.

- Τό αντιπυρικό πρόσθετο θά πρέπει νά είναι φθινό.
- Νά μήν παρέχει χρώμα.
- Νά είναι κατά τό δυνατόν άναμιξιμο στή μάζα του πολυμερούς.
- Νά είναι σταθερό στή θέρμανση και στό φώς.
- Νά παρέχει σε μικρά σχετικά ποσοστά ικανή αντιπυρικότητα.
- Νά μήν επηρεάζει σημαντικά τίς φυσικές ιδιότητες του πολυμερούς.

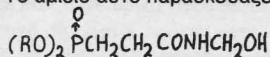
Άτυχώς σπάνια μπορεί νά συναντήσει κανείς αντιπυρικά πρόσθετα που νά εκπληρώνουν όλες τίς παραπάνω προϋποθέσεις. Αντιπυρικά πρόσθετα που παρουσιάζουν μεγάλο έμπορικό ενδιαφέρον είναι:

- Αλογονωμένοι πολυ(ύδρογονάνθρακες).
- Διάφορες όργανοφωσφορικές ενώσεις.
- Τό τριοξείδιο του αντιμονίου.

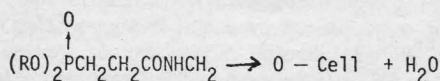
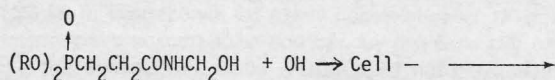
Αντιπυρικά πολυμερή με χημικά ενσωματωμένες αντιπυρικές ομάδες

Η ενσωμάτωση των αντιπυρικών ομάδων στα μακρομόρια των πολυμερών, παρουσιάζει τό πλεονέκτημα τής σταθερότητας τής αντιπυρικότητας κατά τή χρήση. Παρουσιάζει όμως και μειονεκτήματα, που είναι ή δυσκολία των τεχνολογικών μεθόδων έφαρμογής και τό ύψηλότερο κόστος παραγωγής.

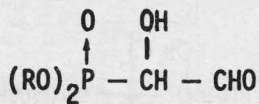
**Βαμβακερά ύφασματα.** Ένα τυπικό παράδειγμα αυτής της κατηγορίας είναι η κατεργασία των βαμβακερών ύφασμάτων με το Pyronatex. Το Pyronatex είναι από απόψεως χημικής συνθέσεως το N-ύδροξυμεθυλο παράγωγο του 2-διαλκυλοφωσφόρο προπιοναμιδίου. Το άμιδιο αυτό παρασκευάζεται κατά διαφόρους τρόπους<sup>4,5</sup>.



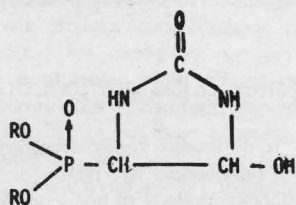
Τό αντίδραστήριο αυτό αντιδρά υπό κατάλληλες συνθήκες με τά μακρομόρια της κυτταρίνης κατά τό κατωτέρω σχήμα:



Έτσι δέν είναι δυνατή ή απόμάκρυνση με τριβή και πλύση. Επίσης ό Γ. Μικρογιαννιδής<sup>6</sup> συνθέσεσ προϊόντα με δομές



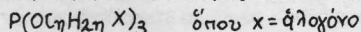
2-ύδροξυ-2-διαλκυλο-φωσφορο-αιθανάλης.



4-ύδροξυ-5-διαλκυλοφωσφορο-αιθυλενοουρίας.

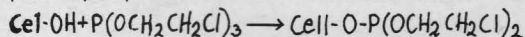
καί τά χρησιμοποιήσεσ σάν αντιπυρικά στά βαμβακερά ύφασματα. Η πρόσδεση των δομών αυτών επί του ύφασματος έγινε έμμεσα με τή χρησιμοποίηση της τριμεθυλολ-μελαμίνης. Συγκεκριμένα οί 2-ύδροξυ-2-διαλκυλοφωσφόρο αιθανάλεσ σχηματίζουσ σέ όξινο περιβάλλον άκετάλεσ με τά ύδροξύλια της κυτταρίνης καί της τριμεθυλολ-μελαμίνης. Στίσ 4-ύδροξυ-5-διαλκυλοφωσφορο-αιθυλενοουρίες, κατά τό στάδιο της θερμάνσεως, χωρεί συμπίκνωση μεταξύ των -NH- ομάδων του προϊόντος καί της N-μεθυλολ-ομάδας της τριμεθυλολμελαμίνης. Τελικά ή πρόσδεση των όργανοφωσφορικών ενώσεων επί του ύφασματος γίνεται με αντίδραση των έλευθέρων N-μεθυλολ-ομάδων της τριμεθυλολ-μελαμίνης με τήν κυτταρίνη.

Οί G.C. Tesoro and Stephen B. Sello<sup>7</sup> άνάπτυξαν μέθοδο αντιπυρικής έπεξεργασίας των βαμβακερών ύφασμάτων. Η μέθοδος αυτή στηρίζεται σέ κατεργασία του ύφασματος με τριαλκυλοφωσφορώδεσ έστέρες του τύπου



σέ σχετικά ύψηλές θερμοκρασίες (120-150°C).

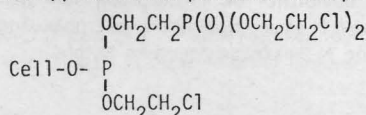
Μέ τήν κατεργασία αυτή εισάγονται στόν βάμβακα χημικά ενώμενες αντιπυρικές ομάδεσ. Αυτέσ εισάγονται σύμφωνα με τήν αντίδραση



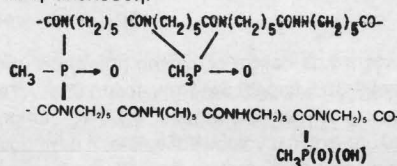
Σάν παράδειγμα λαμβάνεται ό τρισ-(β-χλωρο-αιθυλο) φωσφορώδεσ έστέρας

Έπειδή ή αντίδραση γίνεται σέ ύψηλή θερμοκρασία, παράλληλα με τή μετεστεροποίηση χωρεί καί αντίδραση Arbuzov μεταξύ μορίων φωσφορωδών έστέρων καί δεσμών C-Cl του προϊόντος Cell-O-P(OC<sub>1</sub>H<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl)<sub>2</sub>.

Μιά δομή που λαμβάνεται από μία τέτοια αντίδραση είναι:

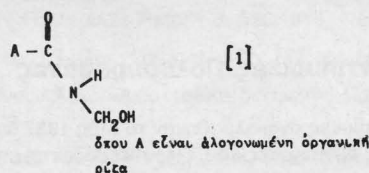


**Nylon.** Ο Mukhin, B.A. καί οί συνεργάτεσ του<sup>8</sup> κατεργάστηκαν τήν πολυ-(ε-καπρολακτάμη) (nylon6) με CH<sub>3</sub>P(O)Cl<sub>2</sub> με διάλυμα πυριδίνης σέ τολουόλιο. Η αντίδραση διαρκεί 8 ώρεσ σέ θερμοκρασία 100°C. Η δομή του λαμβανόμενου προϊόντος είναι σχηματικά ή άκόλουθη:

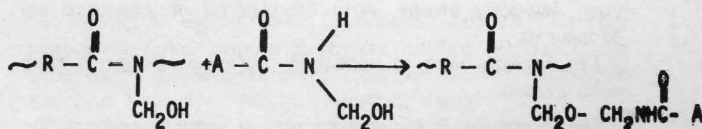
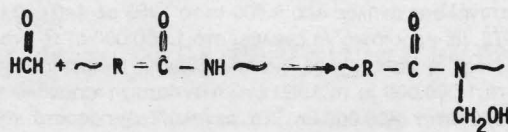
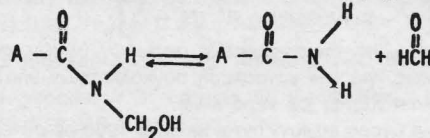


Τό προϊόν περιέχει 9,6% φωσφόρο καί γίνεται αντιπυρικό μόνο όταν ή περιεκτικότητα σέ P γίνει μεγαλύτερη του 8%.

Ο Roland J. Bryan<sup>9</sup> της Monsanto Company χρησιμοποίησε προϊόντα της δομής,



γιά νά εισάγει στά μόρια των πολυ-αμιδίων χημικά ενώμενες αντιπυρικές ομάδεσ. Οί ενώσεις της δομής [1] πιστεύεται ότι αντιδρούν σύμφωνα με τόν παρακάτω μηχανισμό.

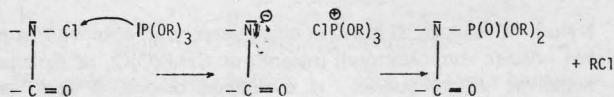


Σέ δίπλωμα εύρεσιτεχνίας<sup>10</sup> της Monsanto Co. περιγράφεται μέθοδος αντιπυρικής έπεξεργασίας άρωματικών πολυαμιδίων διά της όποιασ δίνεται ή δυνατότητα νά αύξηθει ή αντιπυρική ικανότητά τους μετά από κατεργασία, αυτών σέ ύψηλές θερμοκρασίες με άλογονίδια καί όξυαλογονίδια των στοιχείων των ομάδων IV, V καί VI του περιοδικού συστήματος. Χρησιμοποιήθηκαν σάν μέσα χλωρίσεως τό διχλωριούχον θείο SCl<sub>2</sub>, τό θειουλοχλωρίδιο SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, θειουλοβρωμίδιο SO<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, ό πενταχλω-

ριούχος φωσφόρος  $\text{PCl}_5$ , και τό τριχλωρο-μεθυλο-θειοχλωρίδιο  $\text{CCl}_3\text{SCl}$ .

Τελευταία αναπτύχθηκε μέθοδος παρασκευής άντιπυρικών Nylon και άλλων πολυαμιδίων από τούς Α.Α. Κουτίνα, Α.Κ. Τσόλη και Π. Δεμερτζή<sup>11,12</sup>.

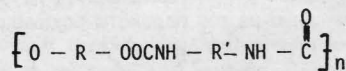
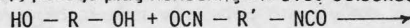
Η μέθος συνίσταται σέ Ν-χλωρίωση τών πολυαμιδίων και άντιδραση τών Ν-χλωρο-προϊόντων μέ τρακκυλοφωσφορώδεις έστερες πρós Ν-διαλκυοξυφωσφίνυλο Nylon.



Η άντιπυρικότητα σέ δεικτή όξυγόνου πού έπετεύθηκε γιά τό Nylon 66 ήταν 27-32,5 από 20,5 γιά τήν πρώτη ύλη, γιά άντίστοιχη περιοχή περιεκτικότητων φωσφόρου 0,7-7%. Επίσης γιά τό άρωματικό πολυ(μ-φαινυλενοϊσοφθαλαμίδιο) ή άντιπυρικότητα σέ δεικτή όξυγόνου πού έπετεύχθηκε ήταν 75,0 γιά περιεκτικότητα φωσφόρου 1,8%. Γιά τό ύφασμα NOMEX ή μέθοδος έδωσε άντιπυρικότητα σέ δεικτή όξυγόνου 52,0 (γιά περιεκτικότητα σέ φωσφόρο 0,4%) από 30,5 τού άκατέργαστου ύφασματος.

### Άντιπυρικές Πολυουρεθάνες

Οί πολυουρεθάνες άνακαλύφθηκαν τό έτος 1937 από τόν Otto Bayer και τούς συνεργάτες του. Παρασκευάζονται από πολυμερισμό προσθήκης μεταξύ μιás πολυόλης και ένός δισόκυανικού έστερα.



Χρησιμοποιούνται γιά τήν παρασκευή αφρώδων υλικών, σάν υλικά έπικάλυψης, γιά τήν κατασκευή συγκολλητικών υλικών (adhesives), γαλακτωμάτων σέ νερό κ.λ.π.

Στήν παγκόσμια άγορά έμφανίζονται μετά τό 1950 μέ συνεχή και ραγδαία άνοδο τής έτήσιας καταναλώσεώς των. Γιά τίς ΗΠΑ ή έτήσια κατανάλωση άνήλθε από 5.000 τn τό 1956 σέ 440.000 τn γιά τό 1972, μέ προοπτική νά άνέλθει στό 1.000.000 τn τό έτος 1980. Επίσης ή κατανάλωση γιά τήν Εύρώπη άναμένεται νά υπερβεί τό 1.000.000 τn τό 1980 ένώ ή άντίστοιχη κατανάλωση γιά τό 1972 ήταν 480.000 τn. Τό μεγαλύτερο ποσοστό τής παραγωγής τών πολυουρεθάνων χρησιμοποιείται γιά τήν παραγωγή αφρώδων υλικών. Αυτά διακρίνονται σέ εύκαμπτα και δύσκαμπτα.

Στά αφρώδη υλικά τό πρόβλημα τής άναφλεξιμότητας είναι πολύ έντονο.

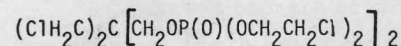
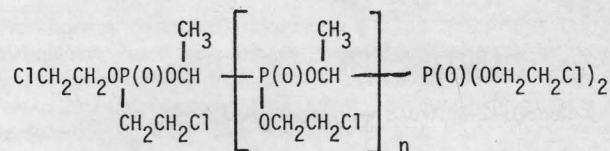
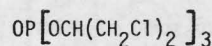
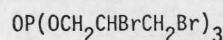
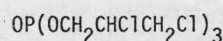
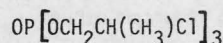
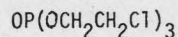
Γιά νά αύξηθεί ή άντιπυρικότητά των χρησιμοποιούνται δύο γενικοί τρόποι.

α. Η δομή τών μονομερών είναι τέτοια πού έξασφαλίζεται ή άντιπυρικότητα τού πολυμερούς. π.χ. χρήση μονομερών μέ άρωματική δομή.

β. Προσθήκη άντιπυρικών προσθέτων, κατεργασία μέ κατάλληλα άντιδραστήρια γιά είσαγωγή άντιπυρικών ομάδων και έναπόθεση τού άντιπυρικού επί τού αφρώδους υλικού ή όποια έπιτυγχάνεται μέ έμβάπτιση τού υλικού μέσα σέ διάλυμα τού άντιπυρικού.

Σάν άντιπυρικά πρόσθετα χρησιμοποιούνται κυρίως όργανικές ένώσεις πού φέρουν άλογόνο, ένώσεις φωσφόρου, προϊόντα πού φέρουν άλογόνο και φωσφόρο, όπως και τριοξειδίο τού άντιμونیου μαζί μέ άλογοουχες όργανικές ένώσεις.

Ένώσεις πού διατίθενται στό έμπόριο είναι:



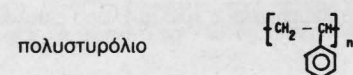
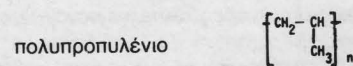
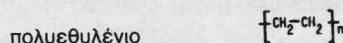
Τά άντιπυρικά χημικά στοιχεία πού πρόκειται νά ένσωματωθούν στό μακρομόρια τών πολυουρεθάνων είσάγονται συνήθως πρίν παρασκευασθούν οί πολυουρεθάνες σέ όλιγομερείς πολυόλες και δισόκυανικούς έστερες, άπ' όπου μέ πολυμερισμό παίρνουν στήν συνέχεια άντιπυρικές πολυουρεθάνες.

Επίσης πολλές φορές στίς αφρώδεις πολυουρεθάνες τά άνόργανα άντιπυρικά έπικαλύπτονται μέ τή βοήθεια υλικών διασυνδέσεως (binder). Έτσι π.χ. τό αφρώδες υλικό έμβαπτίζεται μέσα σέ ύδατικό γαλάκτωμα έναμμωνίου φωσφορικού άσβεστίου  $\text{CaNH}_4\text{PO}_4$ , έναμμωνίου φωσφορικού μαγνησίου  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  και πολυ(όξεικου βινυλεστέρα) (binder) και στήν συνέχεια ξηραίνεται.

Γιά τήν παρασκευή άντιπυρικών αφρώδων υλικών (foam) από πολυουρεθάνες έχουν έπινοηθεί μέθοδοι πού έχουν δοθεί διπλώματα εύρεσιτεχνίας, μερικά πού κατά τή γνώμη μου είναι σπουδαία, περιγράφονται στίς βιβλιογραφικές παραπομπές 13, 14, 15, 16, 17.

### Άναφλεξιμότητα πολυ(υδρογονανθράκων)

Τά πολυμερή πού άνήκουν στήν τάξη τών πολυ(υδρογονανθράκων) και παρουσιάζουν τό μεγαλύτερο ένδιαφέρον είναι:



Τά πολυμερή αυτά είναι πολύ εύφλεκτα υλικά και παρουσιάζουν δείκτη όξυγόνου της τάξεως του 18. Τό πρόβλημα της παρασκευής δυσφλέκτων προϊόντων με βάση τά πολυμερή αυτά δεν έχει επιλυθεί επαρκώς. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι αλογονούχες ενώσεις καθώς και ενώσεις φωσφόρου που χρησιμοποιούνται σαν αντιπυρικά πρόσθετα, πρέπει να προστεθούν σε σημαντικά ποσοστά προκειμένου να επιτευχθεί μία ουσιάς μείωση της αναφλεξιμότητας, πράγμα που συμβάλλει σημαντικά στην μείωση των μηχανικών ιδιοτήτων των πολυμερών αυτών.

Πρόσφατα αναφέρθηκε ότι έχουν παρασκευασθεί 18 χημικά τροποποιημένα πολυστερόλια που φέρουν στα άκρα των αλυσων τους ομάδες του τύπου  $-POCl(OCH_3)$  και παρουσιάζουν πολύ αύξημένο δείκτη όξυγόνου (της τάξεως του 60) με ποσοστό ενσωματωμένου φωσφόρου μόλις 0,7%.

Οι αλογονωμένοι υδρογονάνθρακες όπως τό Πολυ(βινυλοχλωρίδιο), τό χλωριωμένο πολυεθυλένιο και τό χλωριωμένο πολυ(προπυλένιο) είναι αντιπυρικά υλικά. Τά προϊόντα από PVC που κυκλοφορούν στο εμπόριο και φέρουν στην μάζα τους πλαστικοποιητή έχουν αναφλεξιμότητα σε δείκτη όξυγόνου 45-50.

## Περίληψη

Στήν παρούσα εργασία περιγράφεται γενικά ή αντιπυρικότητα των πολυμερών υλικών, δίδονται οι μηχανισμοί δράσεως των αντιπυρικών στοιχείων φωσφόρου και αλογόνων, ως και ή συνέργεια των αντιπυρικών συστατικών στην αύξηση της αντιπυρικότητας των πολυμερών υλικών. Ειδικότερα περιγράφονται αντιπυρικά πολυμερή από τή χημική τους σύσταση, ή παρασκευή αντιπυρικών πολυμερών με χρήση αντιπυρικών προσθέτων, ως και τρόποι παρασκευής αντιπυρικών βαμβακερών ύφασμάτων και πολυαμιδίων με χημική τροποποίηση των μακρομορίων των, με εισαγωγή χημικά ενωμένων αντιπυρικών που περιέχουν στα μόρια των φώσφορο ή αλογόνο ή και τά δύο μαζί.

Περιγράφεται επίσης τό πρόβλημα της αντιπυρικότητας στις πολυουρεθάνες και δίδονται οι σημαντικότερες των βιβλιογραφικών παραπομπών.

## Abstract

This paper reviews the flame retardancy of polymers, the mechanism of self extinguishing of the flame retardant elements (Phosphorous and halogens) and the synergism of chemical elements in flame retardancy. More specifically the influence of chemical structure on the flammability of polymers, the preparation of flame retardant polymer by the use of additives and processes for the fire retardant treatment of cotton, Nylon and Nomex fabrics, are examined.

Literature on the flammability problems of poly(urethanes) is also reviewed.

## Βιβλιογραφία

1. Kyrila, W.C., Papa, A.T.: "Flame Retardancy of Polymeric Materials", Vol. 1, p. 134, 300, Marcel Dekker, I.N.C. New York, 1973.
2. Hindersinn, R.R., Wagner, G.M.: in Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 7, Mark, H.F. and Gaylord, N.G., Eds., Wiley, New York 1967, p. 9, 14, 18, 34.
3. Kyrila, W.C., Papa, A.T.: "Flame Retardancy of Polymeric Materials", Vol. 2, p. 92, 98, 100, 102, 114, 119, Marcel Dekker, I.N.C. New York, 1973.
4. Zahir, Scheik Abdulcader: U.S. Patent 3,374, 292 (1968).
5. Harvey, R.G.: Tetrahedron, **22**, 2561 (1966).
6. Μικρογιαννίδης, Γ.: «Διδακτορική διατριβή», Πανεπιστήμιο Πατρών, 1978.
7. Tesoro, G.S., Sello, S.B.: U.S. Patent 3, 507, 610, Apr. 21 (1970).
8. Muchin, B.A. et al.: Khim. Volokna, **15(1)**, 17-19 (1973).
9. Bryan, R, J.: U.S. Patent 3, 620, 818, Nov. 16 (1971).
10. Hirsch, S.S.: Ger. Offen 1, 802, 727, 14 May (1969).
11. Κουτίνας, Α.Α.: «Διδακτορική διατριβή», Πανεπιστήμιο Πατρών, 1979.
12. Koutinas, A.A., Tsolis, A.K. and Demertzis, P.: "Fire Resistant Polyamides by a Chemical Modification Process", Paper Presented on "Symposium on Recent Aspects of Polymer Flammability", organised by American Chemical Society (Division of Organic coatings and plastics chemistry), Las Vegas, U.S.A., August 1980.
13. Monsanto Co.: U.S. Patent 3, 385, 801, 28 May (1968).
14. Woods, W.G., Larucia, D., Bengeldorf, I.S.: U.S. Patent 3, 250, 797, 10 May (1966).
15. Cox, E.F., Knopf, R.J.: U.S. Patent 3, 376, 281, 2 April (1968).
16. Baranauckas, C.F., et al: U.S. Patent 3, 248, 429, 26 April (1966).
17. Lampe, W., Praetzel, H.E.: Ger. Offen 1, 169, 119, 15 Jan (1965).
18. Χιώτης, Α., Clouet, G. και Brossas, J.: «Σύνθεση ακαύστων μακρομορίων που φέρουν οργανικές ομάδες φωσφόρου στα άκρα τους», εργασία που παρουσιάστηκε στο «Ε' πανελλήνιο Συνέδριο Χημείας», Αθήνα, Νοέμβριος 1980.

## «Τό περιεχόμενο καί ή λειτουργικότητα τῶν βιβλίων Χημείας προπανεπιστημιακοῦ καί πανεπιστημιακοῦ ἐπιπέδου.»

τοῦ Μιλτ. Σταθερόπουλου\*

«Ἡ διδασκαλία τῆς Χημείας ἔχει πιά ἀλλάξει. Παρά τήν ἀνακάλυψη νέων στοιχείων καί ἐνώσεων, ἡ διδασκαλία τῆς Χημείας μπορεῖ τώρα νά γίνει πιό εὐκόλα καί πιό ἀποτελεσματικά. Στό παρελθόν ἡ περιγραφική Χημεία χώριζε τήν ὕλη σ' ἐπί μέρους κεφάλαια χωρίς οὐσιαστική σύνδεση μεταξύ τους. Σήμερα (1947) ἡ ἀνάπτυξη γενικῶν ἐνοποιημένων ἀρχῶν, ὀδηγεῖ ὁσέ μιά ἀπλή λογική καί ἐπαγωγική παρουσίαση ἀρχῶν καί νόμων»

LINUS PAULING (1)  
(GENERAL CHEMISTRY 1947)

α. Οἱ ἀρχές καί οἱ νόμοι τῆς Χημείας, ὅπως καί κάθε ἐπιστήμης, βρίσκονται σέ δυναμική ἐξέλιξη, δηλαδή κρῦβουν μέσα τους τή θετική ἐξέλιξή τους (βελτίωση) καί συγχρόνως τήν πιθανή ἀνατροπή τους (ἀναθεώρηση) (2).

β. Οἱ ἀρχές καί οἱ νόμοι τῆς Χημείας τήν δεδομένη χρονική στιγμή γραφῆς ἐνός βιβλίου Χημείας θεωροῦνται δεδομένοι, συγκεκριμένοι καί ἀντικειμενικά σωστοί.

γ. Οἱ ἀρχές καί οἱ νόμοι τῆς Χημείας στά βασικά τους σημεῖα ἔχουν καθολικότητα, ἀλληλοσυμπληρώνονται καί ὁποσδήποτε δέν ἀλληλοαναιροῦνται (3).

Θά πρέπει νά ἐπισημανθεῖ ὅτι οἱ παραπάνω ἀξιωματικές θέσεις, δεχόμεστε πῶς ἐπηρεάζουν καί καθορίζουν τό περιεχόμενο τοῦ βιβλίου Χημείας.

### 3. Τά διαφορετικά ἐπίπεδα τῶν βιβλίων Χημείας

Τό ἐπίπεδο ἐνός βιβλίου Χημείας ἐξαρτᾶται κατ' ἀρχήν ἀπό τό ἀκροατήριο στό ὁποῖο ἀπευθύνεται (μαθητές γενικῶν ἢ τεχνικῶν σχολείων, σπουδαστές, φοιτητές, εἰδικούς ἐπιστήμονες, μὴ ἐπιστήμονες κ.λ.π.). Ὑστερα ἐξαρτᾶται βέβαια ἀπό τοὺς στόχους πού ἐξυπηρετεῖ (διδακτικούς, γνωστικούς, ἀνάπτυξη κρίσεως κ.λ.π.). Τέλος θά πρέπει νά ἐπισημανθεῖ ὅτι καί τό προσωπικό ὕφος τοῦ ἢ τῶν συγγραφέων μπορεῖ νά συμβάλλει στό ἐπίπεδο τοῦ βιβλίου, ἀλλά αὐτός ὁ παράγοντας θά πρέπει σαφῶς νά μὴ εἶναι καθοριστικός τοῦ ἐπιπέδου ἐνός βιβλίου. Στὴν ἐργασία αὐτὴ ἐξετάζεται τό προπανεπιστημιακό (διδακτικό σχολικό βιβλίο τῶν τελευταίων τάξεων γενικοῦ σχολείου μέσης ἐκπαίδευσεως) καί τό πανεπιστημιακό βιβλίο, χωρίς αὐτό νά σημαίνει ὅτι δέν ἔχει ἐνδιαφέρον καί μιά ἐξέταση τοῦ θέματος σ' ὅλο τό πλάτος (στοιχειώδης, τεχνική ἐκπαίδευση ἐκλαϊκευμένη-συνεχῆς ἐκπαίδευση κ.λ.π.). Ἡ εὐρύτερη ὁμως ἐξέταση εἰσάγει περισσότερες καί πιό πολύπλοκες παραμέτρους, πού ἀπαιτοῦν διαφορετικές θεωρήσεις ἀπ' αὐτοὺς τῆς παρούσης ἐργασίας.

Ἐδῶ πρέπει νά σημειωθεῖ πῶς στά παρακάτω γίνεται δεκτό ὅτι τό προπανεπιστημιακό βιβλίο Χημείας δέν πρέπει κατ' ἀνάγκη νά λειτουργεῖ ὡς γέφυρα μέ τό πανεπιστημιακό, ἀλλά μπορεῖ νά ἔχει κάποια αὐτοτέλεια. Οἱ μεταξύ τους διαφοροποιήσεις πρέπει νά ἐντοπίζονται ὄχι σέ πλάτος, ἀλλά σέ βάθος. Ἄλλωστε τό πανεπιστημιακό βιβλίο Χημείας, πρέπει νά βρίσκεται σέ στενή ἐπαφή μέ τό πρόγραμμα σπουδῶν τῆς Πανεπιστημιακῆς σχολῆς, ὅπου διδάσκεται καί νά διαμορφώνεται ἀπὸ τὸν προσανατολισμὸ τῆς κάθε πανεπιστημιακῆς σχολῆς.

Εἶναι σαφές λοιπὸν ὅτι ἐδῶ ὑπονοεῖται πῶς τό προπανεπιστημιακό

### 1. Εἰσαγωγή

Ἡ ἐργασία πού ἀκολουθεῖ σκοπὸ ἔχει νά κάνει μιά ἀναφορά στοὺς βασικούς παράγοντες πού καθορίζουν τό περιεχόμενο καί τὴν λειτουργικότητα τῶν βιβλίων Χημείας, μέσου καί ἀνωτάτου ἐπιπέδου. Γίνεται μιά κριτική παρουσίαση τῶν βασικῶν μεθοδολογιῶν, πού ἀκολουθοῦνται στὴ βιβλιογραφία γιὰ τὴν παρουσίαση τῆς χημείας, ἀπαριθμοῦνται τὰ πλεονεκτήματα καί τὰ μειονεκτήματα τῆς κάθε μεθόδου καί γίνονται ὀρισμένες παρατηρήσεις γύρω ἀπὸ τὴ μεθοδολογία καί τό περιεχόμενο. Μέ τὸν ὄρο προπανεπιστημιακό ἐννοεῖται τό διδακτικό σχολικό βιβλίο χημείας, πού διδάσκεται στὶς τελευταῖες τάξεις τῆς Μέσης γενικῆς ἐκπαίδευσεως, ἐνῶ μέ τὸν ὄρο πανεπιστημιακό ἐννοεῖται τό βιβλίο γενικῆς χημείας, πού διδάσκεται στά πρῶτα ἔτη διαφόρων πανεπιστημιακῶν σχολῶν στά πλαίσια τῆς διδασκαλίας τῆς Χημείας ὡς βασικοῦ γενικοῦ μαθήματος. Τό βιβλίο χημείας ἐξετάζεται ὡς ἕνας ἀπὸ τοὺς βασικούς φορεῖς μετάδοσης γνώσεων Χημείας καί ὡς ἕνα σημαντικό μέσο καί ἐργαλεῖο προσέγγισης τῶν βασικῶν ἀρχῶν καί νόμων τῆς Χημείας.

### 2. Μιά ἀξιωματική θεώρηση

Στὴν ἐργασία αὐτὴ χρησιμοποιοῦνται ὡς βασικές ἀξιωματικές θέσεις ὅτι:

\*Χημικός Μηχανικός, Ἐρευνητής συνεργάτης ἔδρας Ἀνόργανης καί Ἀναλυτικῆς Χημείας Σχολῆς Χημικῶν Μηχανικῶν Ε.Μ.Π.



μιακό βιβλίο χημείας έχει περισσότερους «βαθμούς ελευθερίας» από το πανεπιστημιακό, που θα μπορούσαμε να πούμε ότι πρέπει να είναι περισσότερο «στρατευμένο».

#### 4. Τό προπανεπιστημιακό βιβλίο χημείας

4α. Τό δίλημα ιστορική ή αυστηρά επιστημονική προσέγγιση τών νόμων και αρχών τής Χημείας;

Είναι αλήθεια πώς γύρω από τό θέμα τής παρουσίασης τών διαφόρων έννοιών, αρχών και νόμων έχουν αναπτυχθεί διάφορες σχολές (4). Είναι γνωστό επίσης πώς ή προσέγγιση τών αρχών και τών νόμων τής Χημείας μπορεί να γίνει κατά διαφόρους τρόπους. Ένας πρώτος τρόπος είναι ακολουθώντας τήν ιστορική εξέλιξη τής Χημείας (5), εισάγοντας δηλ. τίς έννοιες και τούς νόμους κατά τή σειρά πού πραγματικά ανακαλύφθηκαν. Αυτή ή «ιστορική προσέγγιση» κάνει συχνά αναφορά στους λόγους, πού όδήγησαν τήν ανακάλυψη ενός νόμου ή στήν εισαγωγή μιός έννοιας, λόγους πού ξεπηδούν από τήν «έσωτερική» εξέλιξη τής επιστήμης. Όταν λέμε «ιστορική προσέγγιση» έννοούμε τήν παράθεση τών ερωτηματικών πού μπαίνουν στο κάθε στάδιο εξέλιξης τής Χημείας και πού ή απάντηση τους συνοδεύεται από τήν εισαγωγή κάποιου νόμου ή αρχής ή έννοιας. Βέβαια μιό τέτοια ανάπτυξη συχνά περικλείει τόν κίνδυνο να μετατραπεί τό βιβλίο Χημείας σε βιβλίο ιστορίας τής Χημείας (Ένα αξιόλογο άλλωστε βιβλίο ιστορίας τής Χημείας είναι τού ISAAC ASIMOV!! (6)).

Ένας άλλος τρόπος προσέγγισης τών αρχών και τών νόμων τής Χημείας είναι ή «άξιοματική προσέγγιση». Η παρουσίαση δηλ. τών αρχών και νόμων τής Χημείας ώστε να αποτελούν ένότητα, ανεξάρτητα από τό πότε και γιατί εισήχθησαν στή Χημεία. Σύμφωνα μέ τόν τρόπο αυτό για κάθε χημική έννοια δίνεται μόνο ό σύγχρονος όρισμός, χωρίς ν' αναφέρεται ό αρχικός όρισμός και ή εξέλιξη του. Μέ αυτόν τόν τρόπο εισάγονται κάθε φορά, όσες ακριβώς έννοιες απαιτούνται για τήν εξήγηση ενός φαινομένου, ανεξάρτητα από τό γεγονός ότι οι έννοιες αυτές μπορούν να ποικίλλουν σε δυσκολία. Βασικός στόχος τής «άξιοματικής προσέγγισης» είναι ή ανάδειξη τής ερμηνευτικότητας και λειτουργικότητας τών νόμων και τών αρχών τής Χημείας. Βέβαια μιό τέτοια ανάπτυξη πολύ συχνά δέν έμβαθύνει όσο πρέπει σ' αυτές καθαυτές τίς έννοιες και τίς αρχές τής Χημείας.

Ένας τρίτος τέλος τρόπος, εισάγει κατ' αρχήν μερικές έννοιες σε χαμηλό επίπεδο και στή συνέχεια, στήν παραπέρα ανάπτυξη τής ύλης, επανέρχεται σ' αυτές σταθερά και τίς αναπτύσσει παραπέρα. Αυτή ή προσέγγιση μέ «κυκλική έπαναφορά», παρουσιάζει συχνά τό πρόβλημα τού μέχρι ποιού σημείου θεωρείται ότι είναι ικανοποιητική, ή κατ' αρχήν ανάπτυξη τών διαφόρων έννοιών, ενώ δέν πρέπει να άγνοείται πώς υπάρχει κίνδυνος να δημιουργηθεί και μεγάλη σύγχυση γύρω από έννοιες και αρχές. (Μιό τέτοια περίπτωση μπορεί εύκολα να διακρίνει κανείς στο σχολικό βιβλίο Χημείας κυρίως τής Γ' Λυκείου και έν μέρει τής Β' Λυκείου (7, 8)).

4β. Τό περιεχόμενο τού προπανεπιστημιακού βιβλίου Χημείας αλλάζει συχνά ή έχουμε «στατικές καταστάσεις»;

Είναι γεγονός ότι στήν τελευταία 20-ετία έγιναν ραγδαίες τεχνολογικές εξελίξεις (1960-1980), ενώ μιό σειρά καινούργια επιστημονικά θέματα (οικολογικό πρόβλημα, ένεργειακό, βιολογία κ.λ.π.) άποκτούν τεράστιο ένδιαφέρον. Έτσι στή Διεθνή Βιβλιογραφία βλέπουμε να αναπτύσσεται μιό έντονη τάση να περιλάβει τό θέματα αυτά τόσο στο προπανεπιστημιακό όσο και κυρίως στο πανεπιστημιακό βιβλίο Χημείας. Εά πρέπει να έπισημανθεί όμως ότι ιδιαίτερα στήν τελευταία δεκαετία (1970-80) τό βασικό περιεχόμενο τής γενικής χημείας παραμένει τό

ίδιο παρά τίς διαφαινόμενες παραπάνω τάσεις. Ές έπισημανθεί επίσης ότι απαιτείται ή επανέκδοση τού βιβλίου Χημείας κάθε 3-5 χρόνια για να γίνονται συμπληρώσεις, διορθώσεις, κ.λ.π. (ΠΙΝΑΚΑΣ 1).

#### ΠΙΝΑΚΑΣ 1

##### ΟΙ ΕΠΑΝΕΚΔΟΣΕΙΣ ΜΕΡΙΚΩΝ ΒΙΒΛΙΩΝ ΓΕΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

Αύξων αριθμός τής βιβλιογραφίας.	Έπανεκδόσεις
(1) :	1947, 50, 53, 64, 70, 75
(12):	1962, 66, 72
(15):	1966, 71, 76
(16):	1971, 75, 79
(17):	1964, 70, 73
(18):	1967, 71, 75, 77
(19):	1961, 64, 69, 76
(9) :	1957, 61, 66, 71, 76

4γ. Η ανάπτυξη τών διαφόρων αρχών ή νόμων στο επίπεδο τού «άσπρο-μαύρο»;

Είναι γνωστό ότι πολύ διευκολύνει ή μοντελοποίηση διαφόρων αρχών ή νόμων και ή παρουσίασή τους σε μιό πρώτη προσέγγιση στο επίπεδο «άσπρο-μαύρο» (πχ. διαλυτά-άδιάλυτα σώματα, χημικοί δεσμοί, κ.λ.π.). Η αλήθεια είναι πώς μιό τέτοια παρουσίαση τών θεμάτων βοηθά στήν κατ' αρχήν κατανόηση όρισμένων έννοιών. Αυτό όμως κρύβει συχνά τόν κίνδυνο να διαμορφώσει ένα τρόπο σκέψης δύσκαμπτο, πού άλλωστε δέν προσεγγίζει τήν πραγματικότητα. Για αυτό ή παρουσίαση τών έννοιών μέ μιό πλουραλιστική αντίληψη και ιδιαίτερα, ή έπισημανση τής ύπαρξης ένδιαμέσων καταστάσεων τών άκρικών περιπτώσεων, πού μελετώνται, θεωρείται μιό πιό ρεαλιστική άν και δύσκολη διαδικασία.

4δ. «Κλεισμένοι στους τέσσερεις τοίχους» ή βιβλίο σ' έπαφή μέ τόν κοινωνικό περίγυρο;

Είναι προφανές ότι θέματα όπως μόλυνση περιβάλλοντος, άξιοποίηση πρώτων ύλων, βιολογία, κ.λ.π. πρέπει να βρίσκουν χώρο, τόσο σαν άυτοτελείς ένότητες, όσο και σαν προέκταση συγκεκριμένων κεφαλαίων ή σαν θέματα άσκήσεων. Τέτοια άντιμετώπιση μπορεί να βρει κανείς στήν βιβλιογραφία (5, 9).

4ε. Τό «πρόβλημα» - άσκήσεις.

Είναι γεγονός ότι τό δέσιμο τής θεωρίας μέ τήν πράξη, ή καλλίτερη κατανόηση τής θεωρίας, άλλ' επίσης και ή γνώση τής πραγματικότητας έπιτυγχάνονται μέ τήν έπίλυση τών άσκήσεων πού περιέχονται στο βιβλίο Χημείας.

Τό πρόβλημα τών άσκήσεων είναι σύνθετο, και αυτό γιατί έχει να κάνει μέ τήν έπιλογή τών άσκήσεων.

Έτσι μπορεί να δεί κανείς:

- Άσκήσεις πού αναφέρονται σε πραγματικές περιπτώσεις (πειράματα) μέ αυτούσιες ή μέ έπεξεργασμένες μετρήσεις. Οι αυτούσιες μετρήσεις δίνουν μιό εικόνα τής σχετικότητας τής πραγματικότητας και έπιτρέπουν να αναπτύσσεται ή γνώση τής σχετικότητας τών αποτελεσμάτων, τού σφάλματος τών μετρήσεων, τής προσέγγισης κ.λ.π. Οι έπεξεργασμένες μετρήσεις έπιτρέπουν μεγαλύτερη ευελιξία και σαφώς έχουν μεγαλύτερη άπλόητητα.

- Άσκήσεις πού αναφέρονται σε προβλήματα μέ κοινωνικές προεκτάσεις (πρώτες ύλες, μόλυνση περιβάλλοντος, κ.λ.π.)

- Άσκήσεις πού «κατασκευάζονται» έτσι πού ή έπίλυση τους ν' αναπτύσσει τήν κρίση και τήν αύτενέργεια.

Εά πρέπει να έπισημανθεί ότι συχνά παρουσιάζονται στα βιβλία Χημείας διάφορες έρωτήσεις πού κυμαίνονται από άπλές

έρωτήσεις επανάληψης μέχρι και έρωτήσεις κρίσεως. Τυπικές έρωτήσεις κρίσεως είναι και αυτές, όπου δίνεται μία έρωτηση και τέσσερις πιθανές απαντήσεις από τις όποιες μία ή περισσότερες είναι σωστές (10).

4στ. Τό ειδικό μέρος.

Είναι σαφές ότι τό ειδικό μέρος μπορεί να δωθει περιγραφικά με τή μορφή έγκυκλοπαιδικών γνώσεων, αλλά μπορεί να δωθει και σάν έφαρμογή τών γενικών άρχών τής χημείας ή τέλος μπορεί να ύπάρξει και συγκερασμός τών παραπάνω άπόψεων.

### 5. Τό πανεπιστημιακό βιβλίο χημείας

5α Τό πρόβλημα τής «έκκίνησης».

Ένα βασικό πρόβλημα τού πανεπιστημιακού βιβλίου χημείας είναι άπό πού πρέπει να ξεκινήσει άπό άποψη περιεχομένου. Έδω βέβαια μπορεί κανείς να διακρίνει διάφορες τάσεις πού αναπτύσσονται στήν βιβλιογραφία (11).

Μία τάση για παράδειγμα είναι αύτή πού στό πανεπιστημιακό

βιβλίο χημείας περιλαμβάνει όλα τά θέματα, πού περιέχονται και στό προπανεπιστημιακό βιβλίο. Έδω όμως πρέπει να σημειωθεί ότι: «στούς πρωτοετείς πρέπει ή σχολική ύλη να δωθει κατά τέτοιο τρόπο, ώστε να μήν τούς κουράσει. Γι' αύτό άπαιτείται να ξαναειδωθούν τά θέματα τής σχολικής ύλης με μία κριτική στάση» (11).

Μία άλλη τάση περιλαμβάνει στό Πανεπιστημιακό βιβλίο ελάχιστα θέματα άπό τήν σχολική ύλη και αναφέρεται περισσότερο στή θεωρητική χημεία (12).

5β. Η ύλη τού Πανεπιστημιακού βιβλίου: Μέχρι πού και σέ τί βάθος;

Θά πρέπει να παρατηρήσουμε στόν ΠΙΝΑΚΑ ΙΒ, ότι μία σειρά κεφάλαια θεωρούνται βασικά σάν ύλη τής πανεπιστημιακής γενικής Χημείας. Θά πρέπει να σημειωθεί ότι τά κεφάλαια αύτά (Άτομα, Χημ. Δεσμοί, Διαλύματα, Χημική κινητική, ίσορροπία, Θερμοδυναμική, κ.λ.π.) θεωρούνται βασικά για όποιαδήποτε πανεπιστημιακή σχολή στήν όποία ή Χημεία είναι βασικό μάθημα.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΙΙ  
ΤΑ ΚΕΦΑΛΑΙΑ<sup>α</sup> ΠΟΥ ΠΕΡΙΕΧΟΝΤΑΙ ΣΕ  
ΟΡΙΣΜΕΝΑ ΒΙΒΛΙΑ ΧΗΜΕΙΑΣ<sup>β</sup>

	13	9	12	11	14	3	4	18	1	19	20
ΑΤΟΜΑ	X	X		X	X	X	X	X	X	X	X
ΠΕΡΙΟΔΙΚΟ ΣΥΣΤ.	X			X	X	X	X		X	X	
ΧΗΜ. ΔΕΣΜΟΙ	X	X	X	X	X	X	X	X		X	X
ΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ ΤΗΣ ΥΛΗΣ	X	X		X	X	X		X	X	X	X
ΧΗΜ. ΘΕΡΜ.-ΧΗΜ. ΙΣΣΟΡ.	X	X		X	X	X	X	X	X	X	X
ΧΗΜ-ΚΙΝΗΤ.-ΜΗΧ/ΜΟΙ ΑΝΤΙ/ΣΕΩΣ	X	X		X	X	X	X	X	X	X	X
ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ	X	X		X	X	X	X	X	X	X	X
ΟΞΕΑ-ΒΑΣΕΙΣ-ΑΛΑΤΑ	X				X	X	X	X			
ΣΥΜΠΛΟΚΑ	X		X		X			X	X		
ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗ	X			X					X	X	
ΕΙΔΙΚΟ ΜΕΡΟΣ-ΣΤΟΙΧΕΙΑ & ΕΝΩΣΕΙΣ	X	X	X	X	X	X		X	X	X	X
ΠΥΡΗΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ	X	X		X	X	X	X	X	X	X	X
ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑ		X			X	X	X	X	X	X	X
ΣΥΜΜΕΤΡΙΑ-ΔΟΜΗ-ΣΤΕΡΕΟΧΗΜΕΙΑ			X								
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ										X	
ΧΗΜΕΙΑ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ							X				
ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ										X	
ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ		X		X	X	X	X	X	X	X	
ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ		X		X							
ΛΙΠΗ-ΥΔΑΤΑΝΘΡΑΚΕΣ		X		X	X			X			
ΠΡΩΤΕΪΝΕΣ		X		X	X			X			
ΒΙΟΛΟΓΙΑ-ΒΙΟΧΗΜΕΙΑ		X		X	X	X	X		X		X

Παρατηρήσεις:

α: Τά κεφάλαια πού αναφέρονται στόν πίνακα είναι ένδεικτικά τού κάθε βιβλίου.

β: Τά βιβλία αύτά είναι γενικής χημείας (πλήν τού (13&12) και μάλιστα για πρωτοετείς (πλήν τού (19)).

'Αλλ' επίσης θεωρούνται βασικά κεφάλαια και για τις σχολές Χημείας και για τις σχολές Χημ.-Μηχανικής.

Θά πρέπει να παρατηρήσουμε επίσης ότι στα κεφάλαια αυτά ή αντίστοιχη ύλη περιγράφεται σέ βάθος. 'Εδώ θά πρέπει ν' αναφερθεί ότι τά διλήμματα 4α, β, γ, δ, πού μπαίνουν για τό προπανεπιστημιακό βιβλίο, για τό πανεπιστημιακό έχουν ως έξήξ: Οί προβληματισμοί για τόν τρόπο προσέγγισης (4α, 4β, 4δ) τών άρχών και τών νόμων τής χημείας παραμένουν οί ίδιοι. "Όσον άφορά τό 4γ είναι προφανές ότι ή άνάπτυξη τών άρχών και τών νόμων στό πανεπιστημιακό βιβλίο, μέ κανένα τρόπο δέν πρέπει νά γίνει σέ επίπεδο «άπρο-μαύρο», αλλά αντίθετα ή σέ βάθος εξέταση τών θεμάτων άπαιτεί τήν άνάπτυξη και έπισημάνση όλων τών ένδιαμέσων καταστάσεων. Οί προβληματισμοί για τίς άσκήσεις του πανεπιστημιακού βιβλίου παραμένουν οί ίδιοι (4ε), αλλά είναι γεγονός ότι πρέπει νά δίνεται έμφαση στίς άσκήσεις πάνω σέ πειράματα μέ αὐτούσιες μετρήσεις και στίς άσκήσεις, πού αναφέρονται σέ πρώτες ύλες, μόλυνση περιβάλλοντος, κ.λ.π. Στο Πανεπιστημιακό βιβλίο είναι αὐτονόητη ή σχεδόν «ύποχρεωτική» (13) (άν όχι και άποκλειστική) ή παρουσία έρωτήσεων κρίσεως, όπως αὐτές τών (13) ή (10). 'Από εκεί και πέρα πρέπει νά ξεκαθαρισθεῖ ότι τό ειδικό μέρος τής άνόργανης χημείας πρέπει νά αναφέρεται όχι περιγραφικά, αλλά σάν εφαρμογή τών άρχών, πού έχουν άναπτυχθεῖ πριν. 'Ετσι έπιτυγχάνεται ή πλήρης γνώση τών γενικών άρχών τής χημείας και καταδεικνύεται ή έρμηνευτικότητα τους.

Στήν όργανική χημεία επίσης, εκτός από τήν άνάπτυξη τών μηχανισμών αντίδράσεων, ή τάση πού επικρατεί είναι ν' αναπτύσσονται και βασικά στοιχεία βιολογίας και βιοχημείας.

5γ. 'Η επίδραση του προγράμματος σπουδών στο περιεχόμενο του Πανεπιστημιακού βιβλίου.

Πέρα από τήν παρουσία όρισμένων κεφαλαίων πού θεωρούνται βασικά για όποιαδήποτε κατεύθυνση σπουδών, αὐτή καθ' έαυτή ή κατεύθυνση τών σπουδών (και τό συνολικό πρόγραμμα σπουδών) επηρεάζει τήν συνολική εικόνα του πανεπιστημιακού βιβλίου Χημείας. Είναι δηλαδή πιθανόν ή κατεύθυνση τής σχολής και τό συνολικό πρόγραμμα σπουδών νά είναι έτσι, ώστε όρισμένα κεφάλαια ν' αναπτύσσονται παραπέρα ένώ πολλές φορές νά προστίθενται και όρισμένα ειδικά κεφάλαια.

## 6. Σάν 'Επίλογος

Στήν εργασία αὐτή έγινε μιά προσπάθεια νά καταγραφούν οι διάφοροι τρόποι μέ τους όποιους παρουσιάζεται ή ύλη τής Γενικής Χημείας στα αντίστοιχα βιβλία. 'Εξετάστηκαν βιβλία πού αναφέρονται τόσο στήν Μέση όσο και 'Ανωτάτη εκπαίδευση (πρώτο έτος). 'Ετσι κατά σειρά παρουσιάστηκε:

α) 'Η σχέση μεταξύ προπανεπιστημιακού και πανεπιστημιακού βιβλίου Χημείας

β) 'Η μεθοδολογία παρουσίασης τών άρχών και τών νόμων τής Χημείας στό προπανεπιστημιακό βιβλίο Χημείας.

γ) Τό περιεχόμενο του πανεπιστημιακού βιβλίου Χημείας.

δ) Τό πρόβλημα τών άσκήσεων τόσο σέ επίπεδο προπανεπιστημιακού όσο και στό επίπεδο του πανεπιστημιακού βιβλίου.

Χρησιμοποιήθηκε 'Ελληνική και κυρίως Ξένη βιβλιογραφία. "Όπου ήταν δυνατόν ή εργασία ξεφυγε από τήν άπλή έπισημάνση και προχώρησε στήν καταγραφή γενικών τάσεων γύρω από τό περιεχόμενο και τή λειτουργικότητα τών βιβλίων Χημείας, τάσεις πού σίγουρα έχουν νά κάνουν μέ τίς αντίστοιχες τάσεις τής διδασκαλίας τής Χημείας γενικά.

## Βιβλιογραφία

- (1) PAULING AND PAULING  
GENERAL CHEMISTRY W.H. FREEMAN (1975)
- (2) ΕΝΓΚΕΛΣ Φ.  
Είσαγωγή στή «Διαλεκτική τής Φύσης»
- (3) F. L. PILLAR  
CHEMISTRY: THE UNIVERSAL SCIENCE ADDISON-NESLEY (1978)
- (4) BRESCIA, ARENTS, MEISLICH, TURK  
FUNDAMENTALS OF CHEMISTRY, ACADEMIC PRESS (1980)
- (5) G. M. RAWLINS - A. H. STUBLE  
Πρακτική Χημεία (Μετάφραση)  
Μ. ΠΕΧΛΙΒΑΝΙΔΗΣ (1952)
- (6) ISAAC ASIMOV  
A SHORT HISTORY OF CHEMISTRY, ANCHOR BOOKS (1965)
- (7) Σχολικό Γ' Λυκείου (Κορμός - 'Επιλογή) Ο.Ε.Δ.Β. 1979
- (8) Σχολικό Β' Λυκείου (Κορμός - 'Επιλογή) Ο.Ε.Δ.Β. 1979
- (9) SIENKO - PLANE  
CHEMISTRY MC-GRAW HILL 1976
- (10) Σταθερόπουλος Μ.  
Πρότυπες έρωτήσεις Χημείας (1980)
- (11) BRUCE H. MAHAN (3<sup>ED</sup>)  
UNIVERSITY CHEMISTRY ADDISON - WESLEY (1978)
- (12) COTTON - WILKINSON (3<sup>ED</sup>)  
ADVANCED INORGANIC CHEMISTRY  
WILEY - INTERSCIENCE (1972)
- (13) Κατάκη Δ.  
Μαθήματα άνοργάνου Χημείας (1976)
- (14) BRADY HUMISTON (2<sup>ED</sup>)  
GENERAL CHEMISTRY PRINCIPLES AND STRUCTURE  
WILEY (1978)
- (15) SLABAUGH AND PARSONS  
GENERAL CHEMISTRY J. WILEY (1976)
- (16) T. R. DICKSON  
INTRODUCTION TO CHEMISTRY J. WILEY (1979)
- (17) J. C. MATHEWS  
A MODERN CHEMISTRY COURSE, HUTCHINSON (1973)
- (18) MORTIMER  
CHEMISTRY A CONCEPTUAL APPROACH D. VAN.  
NOSTRAND (1977)
- (19) HOLDERNESS AND LAMBERT  
A NEW CERTIFICATE CHEMISTRY HEINEMANN (1976)
- (20) J. MOORE, W. DAVIES, R. COLLINS  
CHEMISTRY MC-GRAW HILL (1975)

## ΤΟ SO<sub>2</sub> ΣΤΗΝ ΤΡΟΠΟΣΦΑΙΡΑ

του Σωτήρη Δ. Γκλαβά

Χημικός, Ph. D.

Έπιμελητής Έργαστηρίου Άνοργάνου Χημείας.  
Παν/μίου Πατρών

### Γενικά.

Τό διοξείδιο του θείου μαζί με τις ενώσεις που άπαντούν στο φωτοχημικό smog' (αίθαλομίχλη) άποτελούν τούς σπουδαιότερους ρυπαντές του άερα όλων σχεδόν τών άστικών κέντρων. Η συνύπαρξη του SO<sub>2</sub> με τά NO, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, ύδρογονάνθρακες, άλδεύδες, έλεύθερες ρίζες κτλ. δημιουργεί ένα πολύπλοκο φωτοχημικό σύστημα όμογενών και έτερογενών αντίδράσεων με άποτέλεσμα τή μεταβολή του SO<sub>2</sub> τελικά προς H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ή/και τά άλατά του.

Οι έπιπτώσεις τής εισαγωγής του πρωτεύοντος ρυπαντή SO<sub>2</sub> στην άτμόσφαιρα είναι δύσκολο νά έκτιμηθούν μόνες τους. Τό SO<sub>2</sub> μαζί με τούς δευτερεύοντες ρυπαντές SO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> και τά άλλα θειικά ίόντα άποτελούν τούς πió καταστρεπτικούς άέριους ρυπαντές.

Η έπίδραση του SO<sub>2</sub> και του άεροζόλ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> στά ζώα και τούς άνθρωπους ποικίλλει άφ' ένός με τή συγκέντρωση τών ρυπαντών - σέ μεγάλες συγκεντρώσεις μπορούν νά προκαλέσουν τό θάνατο - άφ' έτέρου με τή διάρκεια έκθεσης, τήν παρουσία ή όχι άλλων ρυπαντών, αλλά και με τά άτομα, καπνιστές - μή καπνιστές, άνδρες - γυναίκες, παιδιά - ένήλικες - ηλικιωμένοι, κτλ. Όπωςδήποτε στις συνηθισμένες συγκεντρώσεις τών πόλεων σέ όλους γενικά τούς άνθρωπους προκαλούνται δυσχέρειες στο άναπνευστικό τους σύστημα.

Στά φυτά οι έπιπτώσεις του SO<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>) και του SO<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) σχετίζονται με τή συγκέντρωση και τή διάρκεια έκθεσης και έκτείνονται από τήν έπιβράδυνση τής ανάπτυξης τους μέχρι τό κιτρίνισμα τών φύλλων τους.

Η έπίδραση του SO<sub>2</sub> και του άεροζόλ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> στην όρατότητα συνδέεται άμεσα με τό φωτοχημικό smog και άποτελεί μέρος του. Τά άεροζόλ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> και τών άλλων θειικών άλάτων (συνήθως έναμμωνίων) άποτελούν τά 5-20% του συνόλου τών διάσπαρτων σωματιδίων του άερα τών άστικών κέντρων.

Στίς κατασκευές ιδιαίτερα τις μεταλλικές, τό SO<sub>2</sub> είναι λιγότερο δραστικό από τό άεροζόλ του H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> και τά δύο όμως μαζί προκαλούν πολύ σημαντικές καταστροφές. Στη χώρα μας έχουμε ίσως πió δραματικά άποτελέσματα όπως είναι ή καταστροφή μνημείων τής Άκρόπολης.

Τέλος θά πρέπει νά αναφέρουμε τις τεράστιες έπιπτώσεις τής άλλαγής του pH τής βροχής - άποτέλεσμα τής παρουσίας SO<sub>2</sub> και SO<sub>2</sub><sup>2-</sup> - στά νερά λιμνών, ποταμών αλλά και στο έδαφος.

### Πηγές πρωτεύοντων ρυπαντών.

Οι πió σημαντικές θειούχες ενώσεις στην άτμόσφαιρα είναι τό H<sub>2</sub>S και τό SO<sub>2</sub>. Οι κύριες πηγές διά τό H<sub>2</sub>S είναι οι βιολογικές άποσυνθέσεις φυτικής και ζωικής ύλης. Πολύ μικρές ποσότητες H<sub>2</sub>S έκλύονται από άνθρωπινες διεργασίες και αυτές είναι κατά κύριο λόγο οι βιομηχανίες παραγωγής χαρτιού. Τό H<sub>2</sub>S συνεισφέρει κατά 50% στην όλική ποσότητα του κύκλου του θείου.

Τό SO<sub>2</sub> αντίθετα προς τό H<sub>2</sub>S σχηματίζεται έλάχιστα από φυσικές διεργασίες - έκρηξη ήφαιστίων - και άποτελεί μετά τό CO τόν περισσότερο έκλυόμενο στην άτμόσφαιρα άέριο ρυπαντή. Η καύση άνθρακα για τήν παραγωγή ένέργειας άποτελεί τήν πió σημαντική πηγή έκπομπής SO<sub>2</sub> στην άτμόσφαιρα 60%, άκολουθούν με περίπου τό 20% οι καύσεις πετρελαιοειδών για τήν παραγωγή ένέργειας, βιομηχανίες, θέρμανση κατοικιών. Τό ύπόλοιπο ποσοστό όφείλεται σέ άλλες ειδικές βιομηχανικές διεργασίες - βιομηχανίες παραγωγής θειικού όξέος κτλ<sup>2</sup>. Η συνεισφορά από κινητές πηγές είναι μικρή 2%. Κύριο χαρακτηριστικό τής δεκαετίας του '70 είναι ή έλλάτωση τής συγκέντρωσης του SO<sub>2</sub> στην άτμόσφαιρα σέ σύγκριση με τή δεκαετία του '60, παρά τή γενική αύξηση τών έκπομπών τών άερίων ρυπαντών. Αυτό είναι κυρίως άποτέλεσμα τής έκτεταμένης χρήσης πετρελαιοειδών και φυσικού άεριου μικρής περιεκτικότητας σέ θείο και τής χρησιμοποίησης τεχνολογίας περιορισμού τών έκπομπών, σέ σύγκριση με τήν άποκλειστική σχεδόν

χρησιμοποίηση γαιανθράκων τά προηγούμενα χρόνια.

**Δευτερεύοντες ρυπαντές.**

Οί δευτερεύοντες θειούχοι ρυπαντές πού παρατηρούνται στήν ατμόσφαιρα είναι σχεδόν αποκλειστικά τό H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> και τά έναμμώνια άλατά του, άποτέλεσμα τής όξειδωσης του SO<sub>2</sub>. Η όξειδωση του H<sub>2</sub>S πρós SO<sub>2</sub> από O(<sup>3</sup>P), OH και O<sub>3</sub> είναι άσημη τή στήν συνηθισμένες ατμοσφαιρικές συνθήκες.

**Μηχανισμός.**

Η μετατροπή του SO<sub>2</sub> πρós τό θειικό ανιόν ή θειικό όξύ μπορεί νά γίνει όμογενώς και έτερογενώς. Οί όμογενείς αντιδράσεις περιλαμβάνουν τίσ φωτοχημικές αντιδράσεις με τά συστατικά τής ατμοσφαιρας και τίσ σκοτεινές - θερμικές αντιδράσεις με χημικά δραστικά είδη, άτομα, έλεύθερες ρίζες. Οί έτερογενείς αντιδράσεις παίζουn πολύ σπουδαίο ρόλο στή μετατροπή του SO<sub>2</sub>, είναι όμως δύσκολο νά έκτιμηθούn ποσοτικά.

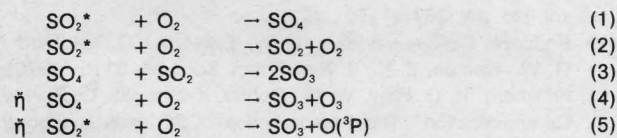
**Φωτοχημικές αντιδράσεις καθαρού SO<sub>2</sub>.**

Η φωτοδιάσπαση του SO<sub>2</sub>  $\xrightarrow{h\nu}$  SO+O χρειάζεται άκτινοβολία λ < 2180 Å και έπειδή ή άκτινοβολία πού φθάνει στήν τροπόσφαιρα είναι λ > 2900 Å ή φωτοδιάσπαση του SO<sub>2</sub> δέν έχει ένδιαφέρον στήν κατώτερη ατμόσφαιρα.

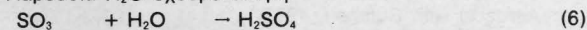
Τό SO<sub>2</sub> άπορροφά άκτινοβολία στήν ατμοσφαιρικά σημαντική περιοχή με μέγιστο άπορρόφησης στά 3700 Å όπότε δημιουργείται ή πρώτη τριπλή διηγερμένη κατάσταση. Επίσης άπορροφά, πολύ όμως ισχυρότερα, με μέγιστο στά 2900 Å όπότε δημιουργείται ή δεύτερη άπλή διηγερμένη κατάσταση. Τελευταία έχει γίνει άποδεκτό ότι ή δεύτερη άπλή διηγερμένη κατάσταση άποτελείται από δύο άπλές<sup>3</sup>. Από τίσ τρεις διηγερμένες καταστάσεις, ή τριπλή διηγερμένη κατάσταση <sup>3</sup>B<sub>1</sub>, άν και ή μετάπτωση είναι άπαγορευμένη, είναι ή πίο σημαντική στή φωτοδιέγερση του SO<sub>2</sub><sup>4</sup>.

**Φωτοχημική όξειδωση με O<sub>2</sub>.**

Φωτόλυση του SO<sub>2</sub> παρουσία O<sub>2</sub> έχει δημιουργήσει SO<sub>4</sub>. Ο άκριβής μηχανισμός δέν είναι γνωστός, οι αντιδράσεις πού χρησιμοποιούnται πίο συχνά γιά τήν έξήγηση τής όξειδωσης του SO<sub>2</sub> ξεκινούn από μία ηλεκτρονικά διηγερμένη κατάσταση τήν SO<sub>2</sub><sup>\*</sup> και είναι οι έξής:



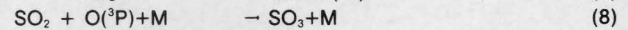
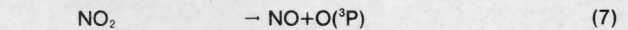
Παρουσία H<sub>2</sub>O έχουμε άκόμη:



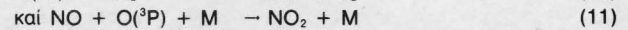
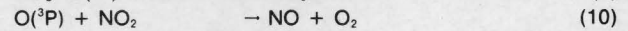
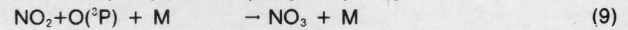
Γιά τόν παραπάνω μηχανισμό υπάρχουν συγκεκριμένες δυσκολίες όπως είναι ή ταυτοποίηση του άσταθούς SO<sub>4</sub>, ή άκόμη και γιά τόν σχηματισμό του όζοντος γιά τό όποιο δέν υπάρχουν αξιόπιστα δεδομένα. Όσον άφορά στά SO<sub>3</sub> (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), ό σχηματισμός τους μπορεί νά έξηγηθεί και με τήν αντίδραση SO<sub>2</sub> (<sup>3</sup>B<sub>1</sub>) + SO<sub>2</sub> → SO<sub>3</sub> + SO. Προφανώς άπαιτείται περισσότερη εργασία γιά τήν κατανόηση του παραπάνω συστήματος. Η ηλεκτρονικά διηγερμένη κατάσταση, όπως άναφέραμε και προηγούμενα, θά είναι ή <sup>3</sup>B<sub>1</sub>.

**Φωτοχημικές αντιδράσεις του συστήματος SO<sub>2</sub>-NO<sub>x</sub>.**

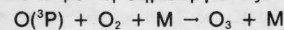
Από τό 1960<sup>5</sup> είναι γνωστό ότι φωτόλυση με φώς 3000-4000 Å του SO<sub>2</sub> παρουσία σχετικά μεγάλων ποσοτήτων NO<sub>2</sub> αυξάνει τήν όξειδωση του SO<sub>2</sub>. Η έξήγηση τής όξειδωσης γίνεται με τίσ αντιδράσεις:



Η αντίδραση (8) συναγωνίζεται με τίσ:



Από τίσ σταθερές ταχυτήτων των αντιδράσεων (8), (9), (10) και (11)<sup>6,7</sup> K<sub>8</sub> = 3,3 × 10<sup>-32</sup> cm<sup>6</sup> molecule<sup>-2</sup>s<sup>-1</sup>, K<sub>9</sub> = 6,3 × 10<sup>-32</sup> cm<sup>6</sup> molecule<sup>-2</sup>s<sup>-1</sup>, K<sub>10</sub> = 5,8 × 10<sup>-12</sup> cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> και K<sub>11</sub> = 6,9 × 10<sup>-32</sup> cm<sup>6</sup> molecule<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> βλέπουμε ότι ή άποτελεσματικότητα τής αντίδρασης (8) σε σύγκριση με τίσ (9), (10) και (11) είναι ευθέως άνάλογη του λόγου [SO<sub>2</sub>]/[NO<sub>x</sub>]. Αν ή φωτόλυση του συστήματος SO<sub>2</sub>-NO<sub>2</sub> γίνει παρουσία O<sub>2</sub>, τότε τό σύστημα γίνεται άκόμη πίο πολύπλοκο με τή δημιουργία όζοντος:



και τίσ αντιδράσεις του O<sub>3</sub> με τά άλλα είδη. Όπως όδηποτε όμως ή αντίδραση O<sub>3</sub> + SO<sub>2</sub> → SO<sub>3</sub> + O<sub>2</sub>, όπως θά δούμε και παρακάτω είναι πάρα πολύ άργη και έπομένως άμελητέα, συγκρινόμενη με τίσ γρήγορες αντιδράσεις του O<sub>3</sub> με NO<sub>2</sub> και NO.

Φωτόλυση του SO<sub>2</sub> παρουσία NO έπιβραδύνει τή μεταβολή του SO<sub>2</sub>. Αυτό όφείλεται στήν άποδιέγερση του SO<sub>2</sub><sup>\*</sup> από τό NO<sup>8</sup>.

**Φωτοχημικές αντιδράσεις του συστήματος SO<sub>2</sub> - Υδρογονάνθρακες.**

α. **Μέ παραφίνες:** Από τό 1950 οι Dainton και Ivin<sup>9</sup> είχαν βρει ότι τό κύριο προϊόν αυτού του συστήματος είναι άλκυλοσουλφινικά όξέα. Νεώτερες εργασίες Badcock et al<sup>10</sup> και Penzhorn et al<sup>11</sup> έχουν έπιβεβαιώσει τό άποτέλεσμα των Dainton και Ivin. Ο μηχανισμός όμως σχηματισμού των άσταθών σουλφινικών όξέων είναι άκόμη άβέβαιος. Οί δύο πίο πιθανοί δρόμοι είναι ή εισαγωγή του SO<sup>\*2</sup> στο δεσμό C-H του υδρογονάνθρακα RH: SO<sup>\*2</sup> + RH → RSO<sub>2</sub>H (13)

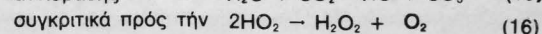
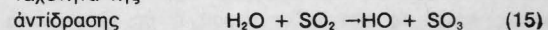
ή τό σύνολο των αντιδράσεων πού ξεκινούn από τήν άπόσπαση ενός ατόμου H κατά τήν αντίδραση: SO<sup>\*2</sup> + RH → R<sup>\*</sup> + HSO<sub>2</sub> (14)

Και γιά τίσ δύο περιπτώσεις οι Badcock et al<sup>10</sup> βρίσκουn ότι ή φωτοχημικά διηγερμένη κατάσταση του SO<sub>2</sub> είναι ή <sup>3</sup>B<sub>1</sub>.

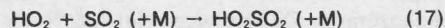
β. **Μέ όλεφίνες:** Οί όλεφίνες άποδιεγείρουν τήν <sup>3</sup>B<sub>1</sub> κατάσταση του SO<sub>2</sub> με πάρα πολύ μεγάλη ταχύτητα<sup>12</sup>. Η αντίδραση με τά 2-βουτένια έχει μελετηθεί άρκετά<sup>13,14</sup> και έχει βρεθεί ότι τό τελικό άποτέλεσμα είναι ό cis-trans ισομερισμός των βουτενίων χωρίς άλλη χημική άλλαγή. Ο σχηματισμός άεροζόλ στά φωτοχημικά συστήματα SO<sub>2</sub> - όλεφίνες είναι άσχετος με τήν παρουσία όλεφίνης και άποδίδεται στήν αντίδραση SO<sub>2</sub>(<sup>3</sup>B<sub>1</sub>) + SO<sub>2</sub> → SO<sub>3</sub> + SO(<sup>3</sup>Σ<sup>-</sup>), όπου τό SO<sub>3</sub> και τελικά τά άεροζόλ του θειικού όξέος και των άλάτων του είναι υπεύθυνα γιά τή σκέδαση του φωτός.

**Αντιδράσεις του SO<sub>2</sub> με τά δραστικά χημικά είδη τής τροπόσφαιρας.**

α. **Αντίδραση με HO<sub>2</sub>:** Ο Payne et al.<sup>15</sup> μελέτησαν τήν ταχύτητα τής

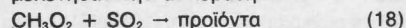


Παίρνοντας γιά τήν K<sub>16</sub> = 3,3 × 10<sup>-12</sup> cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> ύπολόγισαν τήν K<sub>15</sub> = 8,7 × 10<sup>-16</sup> cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> σε θερμοκρασία δωματίου. Από τήν τιμή τής K<sub>15</sub> φαίνεται ότι ή αντίδραση (15) είναι πολύ άργη συγκρινόμενη με τίσ αντιδράσεις του HO<sub>2</sub> με τά NO και NO<sub>2</sub>. Αυτό βέβαια δέν άποκλείει ή (15) νά είναι σημαντική γιά τή μετατροπή του SO<sub>2</sub> όπως θά δούμε παρακάτω. Η αντίδραση προσθήκης



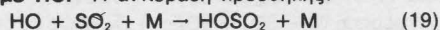
δέν έχει παρατηρηθεί πειραματικά.

β. **Αντίδραση με  $\text{CH}_3\text{O}_2$** : Πρόσφατα ο Sabhuzza et al<sup>16</sup> μελέτησαν την αντίδραση



καί βρήκαν  $K_{18} = (8,2 \pm 0,5) \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  με πίεση 1 Atm κυρίως  $\text{CH}_4$  και θερμοκρασία δωματίου. Η ομάδα Calvert<sup>17</sup> επίσης μέτρησε άμεσα την ταχύτητα της αντίδρασης (18) και αναφέρουν για την  $K_{18} = 1,06 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

γ. **Αντίδραση με HO**: Η αντίδραση προσθήκης:



έχει μελετηθεί έκτεταμένα τα τελευταία χρόνια και θεωρείται πολύ σημαντική στην όμογενή μετατροπή του  $\text{SO}_2$  στην κατώτερη ατμόσφαιρα. Παίρνοντας  $\text{M} = \text{Ar}$ , 1 Atm ο Atkinson et al<sup>18</sup> και χρησιμοποιώντας άμεση μέθοδο αναφέρουν για την  $K_{19} = (6,7 \pm 0,7) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Δεδομένου ότι ο άερας είναι πίο άποτελεσματικό τρίτο σώμα από τό  $\text{Ar}$  θά πρέπει ή παραπάνω τιμή νά αύξηθεί για τίς ατμοσφαιρικές συνθήκες. Ο Calvert et al<sup>19</sup> προτείνουν την τιμή  $K_{19} = 1,1 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

### Αξιολόγηση τών αντιδράσεων μετατροπής του $\text{SO}_2$ στην τροπόσφαιρα.

Οι αντιδράσεις του ηλεκτρονικά διηγεμένου  $\text{SO}_2$  με τά διάφορα σταθερά συστατικά τής τροπόσφαιρας, όπως  $\text{O}_2$ , όξειδια του άζώτου και ύδρογονάνθρακες είναι πολύ άργές και ή πίο σημαντική άπ' αυτές, ή αντίδραση με τό  $\text{O}_2$ , μετατρέπει τό  $\text{SO}_2$  με ταχύτητα  $\sim 0,04\% \text{ hr}^{-1}$ . Αντίθετα οι αντιδράσεις με τίς ελεύθερες ρίζες  $\text{HO}$ ,  $\text{HO}_2$  και  $\text{CH}_3\text{O}_2$  είναι πίο σημαντικές. Παίρνοντας για τίς συγκεντρώσεις τών ριζών αυτών τίς τιμές<sup>20</sup>

$$[\text{HO}] = 7,1 \times 10^8, [\text{HO}_2] = 2,6 \times 10^9 \text{ και για } [\text{CH}_3\text{O}_2] = 2,2 \times 10^9 \text{ molecule cm}^{-3}$$

και χρησιμοποιώντας τίς σταθερές ταχυτήτων πού αναφέραμε προηγούμενα, βρίσκουμε για την ταχύτητα μετατροπής του  $\text{SO}_2$  τίς τιμές:

$$\begin{aligned} R_{\text{HO}_2} &= 0,81\% \text{ hr}^{-1} \\ R_{\text{CH}_3\text{O}_2} &= 0,84-6,49\% \text{ hr}^{-1} \\ R_{\text{HO}} &= 1,71-2,81\% \text{ hr}^{-1} \end{aligned}$$

Δέν περιλάβαμε στή συζήτηση τό  $\text{O}(^3\text{P})$ , τό  $\text{O}_3$  κτλ. δραστικά είδη, γιατί είτε δέν θά βρίσκονται σέ αξιόλογες συγκεντρώσεις στην τροπόσφαιρα, όπως τό  $\text{O}(^3\text{P})$  πού ένδ αντιδρά σχετικά γρήγορα με τό  $\text{SO}_2$   $k \sim 10^{-14}$  βρίσκεται σέ συγκέντρωση  $10^4 \text{ molecule/cm}^3$ , είτε θά αντιδρούν πολύ άργά, όπως τό  $\text{O}_3$  με σταθερά ταχύτητας με τό  $\text{SO}_2$   $k \sim 10^{-22}$ .

Από την παραπάνω συζήτηση φαίνεται καθαρά ότι οι όμογενείς αντιδράσεις του  $\text{SO}_2$  στην τροπόσφαιρα έξηγούν μιά μικρή μόνο μετατροπή του. Θά πρέπει λοιπόν νά καταφύγουμε στίς έτερογενείς αντιδράσεις και πράγματι έχει βρεθεί ότι αντιδράσεις πάνω σέ σταγονίδια νερού ή σέ αιώρούμενα σωματίδια με την παρουσία ή όχι διαφόρων μετάλλων  $\text{Mg}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Mn}$  ως καταλυτών είναι υπεύθυνες για τή συντριπτική μετατροπή του  $\text{SO}_2$ .

### Περίληψη.

Στό άρθρο αυτό αναφέρονται συνοπτικά οι πηγές  $\text{SO}_2$  στην τροπόσφαιρα με τίς επιπτώσεις του  $\text{SO}_2$  και τών προϊόντων μετατροπής του στους ανθρώπους, ζώα, φυτά. Στή συνέχεια έξετάζονται οι κυριώτεροι τρόποι όμογενοϋς μετατροπής του

$\text{SO}_2$  στην κατώτερη ατμόσφαιρα και συγκεκριμένα ή φωτοδιέγερσή του και αντίδραση τής  $^3\text{B}$ , κατάστασης του με  $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$ , ύδρογονάνθρακες καθώς και ή αντίδραση του  $\text{SO}_2$ , με  $\text{HO}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{O}_2$ ,  $\text{HO}$ . Ακολουθεί μία αξιολόγηση τών όμογενών αντιδράσεων μετατροπής του  $\text{SO}_2$  στην τροπόσφαιρα.

### Abstract.

The sources of  $\text{SO}_2$  in the troposphere are discussed in brief along with the effects of  $\text{SO}_2$  and its conversion products on man, animals and plants. The homogeneous conversion of  $\text{SO}_2$  is discussed in detail and in particular the reactions of photoexcited  $\text{SO}_2$  with  $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$ , hydrocarbons, as well as the thermal reactions of  $\text{SO}_2$  with the free radicals  $\text{HO}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{O}_2$  and  $\text{HO}$ . Finally there is an evaluation of the homogeneous conversion of  $\text{SO}_2$  in the troposphere.

### Βιβλιογραφία.

1. Γκλαβός, Σ.Δ., Χημικά Χρονικά, Γεν. Έκδοση, **44**, 42, (1979).
2. Heicklen, J., Atmospheric Chemistry, σ. 211, Academic Press, New York, 1976.
3. Brus, L. E., McDonald, J.R., Chem. Phys. Letts., **21**, 283, (1973) και J. Chem. Phys., **61**, 97, (1974).
4. Okuda, S., Rao, T.N., Slater, D.H., Calvert, J. G., J. Phys. Chem., **73**, 4412, (1969).
5. Renzetti, N. A., Doyle, G.J., Inter. J. Air Pollut., **2**, 327, (1960).
6. Baulch, D. L., Drysdale, D. D., Duxbury, J., Grant, S., Evaluated Kinetic Data for High Temperature Reactions, **3**, σ. 549, Butterworths, London, 1976.
7. Baulch, D. L., Drysdale, D. D., Horne, D. G., Loyd, A. C., Evaluated Kinetic Data for High Temperature Reactions, **2**, σ. 129, 271, 375, Butterworths, London, 1973.
8. Altschuler, A. P., Bufalini, J. J. Photochem. Photobiol., **4**, 97, (1965).
9. Dainton, F. S., Ivin, K. J., Trans. Faraday Soc., **46**, 374, (1950) και ibid. **46**, 382, (1950).
10. Badcock, C. C., Sidebottom, H. W., Calvert, J. G., Reinhardt, G. W., Damon, E. K., J. Am. Chem. Soc., **93**, 3115, (1970).
11. Penzhorn, R. D. Filby, W. G., Gunter, K. Streyllitz, L., Private Communication "The Photoreaction of  $\text{SO}_2$  with Hydrocarbons, Part II, Chemical and Physical Aspects of Formation of Aerosols with Butane", 1975.
12. Wampler, F. B., Otsuka, K., Calvert, J. G., Damon, E. K., Int. J. Chem. Kinet., **5**, 669, (1973).
13. Cox, R. A., J. Photochem., **2**, 1, (1973).
14. Demerjian, K. L., Calvert, J. G., Thorsell, D. L., Int. J. Chem. Kinet., **6**, 829, (1974).
15. Payne, W. A., Stief, L. J., Davis, D.D., J. Am. Chem. Soc., **95**, 7614, (1974).
16. Sanhueza, E., Simonaitis, R., Heicklen, J., Int. J. Chem. Kinet., **11**, 907, (1979).
17. Kan, C. S., McQuigg, R. D., Witbeck, M. R., Calvert, J. G., Int. J. Chem. Kinet., **11**, 921, (1979).
18. Atkinson, R., Perry, R. A., Pitts, J. N. Jr., J. Chem. Phys., **65**, 306, (1976).
19. Calvert, J. G., Fu, Su, Bottenheim, J. W., Strausz, O. P., Atmospheric Environment, **12**, 197, (1978).
20. Eggleton, A.E.J. Cox, R. A., Atmospheric Environment, **12**, 227, (1978).