

1η ΕΚΔΟΣΗ
1936

ΕΝΤΥΠΟ ΚΛΕΙΣΤΟ. ΑΡ. ΑΔ. 899/95
ΕΝΟΣΗ ΕΛΛΗΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ
ΚΑΜΙΤΟΣ 27 - 106 82 ΑΘΗΝΑ

ISSN 0356-5526 • ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2003 • ΤΕΥΧΟΣ 10 • ΤΟΜΟΣ 65
CCG EAC 65 (10) • OCTOBER 2003 • ISSUE 10 • VOL. 65



PRINTED
IN
GREECE

ΧΗΜΙΚΑ ΧΡΟΝΙΚΑ

ΓΕΝΙΚΗ ΕΚΔΟΣΗ



CHEMICA CHRONICA • General Edition

10/03

Association of Greek Chemists



Κ Α Τ Α Σ Κ Ε Υ Α Σ Τ Ι Κ Η Τ Ε Β Ι Ο Μ Ε Α . Ε .

ΠΙΣΤΟΠΟΙΗΤΙΚΟ ΣΥΜΜΟΡΦΩΣΗΣ
CERTIFICATE OF CONFORMITY



ΕΛΟΤ EN ISO 9002/1994

ΦΥΣΙΚΟ ΑΕΡΙΟ

Κατασκευή δικτύων σωληνώσεων υψηλής και χαμηλής πίεσης, σταθμών μετρήσεως και μείωσης πίεσης και φίλτρων.

LPG

Κατασκευή και εγκατάσταση συγκροτημάτων και σωληνώσεων LPG καθώς και κατασκευή εξαερωτών.

ΕΝΑΛΛΑΚΤΕΣ ΘΕΡΜΟΤΗΤΟΣ

Κατασκευή και τοποθέτηση εναλλακτών θερμότητας.

ΑΤΜΟΣ

Κατασκευή και εγκατάσταση ολοκληρωμένων συγκροτημάτων λεβητοστασίου.

ΠΕΠΙΣΜΕΝΟΣ ΑΕΡΑΣ

Κατασκευή και εγκατάσταση δικτύων, αεροφυλακίων, φίλτρων και διανομέων για υψηλή και χαμηλή πίεση.

ΝΕΡΟ

Κατασκευή και εγκατάσταση δεξαμενών αντίδρασης, φίλτρων άμμου - άνθρακα, δεξαμενών αποθήκευσης νερού.

ΠΥΡΟΣΒΕΣΗ

Κατασκευή και εγκατάσταση κάθε είδους πυροσβεστικών δικτύων.

ΑΝΟΞΕΙΔΩΤΑ

Κατασκευή και εγκατάσταση ανοξειδωτων δεξαμενών σωληνώσεων σε βιομηχανίες τροφίμων, χημικών και φαρμακευτικών προϊόντων.

ΕΞΑΕΡΙΣΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

Μελέτη - κατασκευή και εγκατάσταση αεραγωγών, αερόθερμων ψύξης - θερμότητας σε βιομηχανικό χώρο.

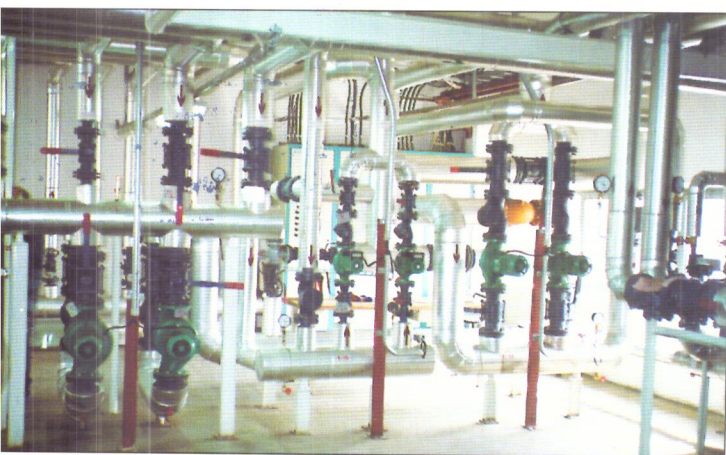
ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΚΑΤΑΣΚΕΥΕΣ

Κατασκευή και εγκατάσταση κάθε τύπου και διάστασης μεταλλικών κατασκευών.



ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΤΙΚΗ
ΤΕΧΝΙΚΗ ΕΤΑΙΡΕΙΑ
ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ

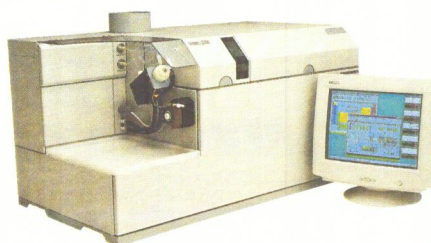
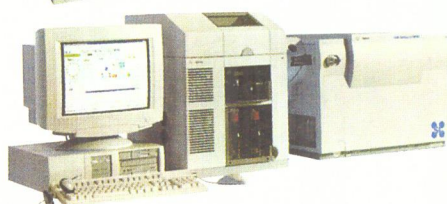
ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΤΙΚΗ
Τ.Ε. ΒΙΟΜ.Ε. Α.Ε.



ΕΔΡΑ: Οδός Χρυσάππου, Θέση Καλυφτάκι - Κάτω Κηφισιά, τηλ.: 6209957, 6209958, Fax: 6253957

ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΜΑΖΑΣ

GC/MS - LC/MS - CE/MS - ICP/MS



Agilent Technologies

Πλήρης σειρά οργάνων συνδυασμού Φασματομετρίας
Μάζας (MS), με:

- Αέρια Χρωματογραφία (GC/MS)
- Υγρή Χρωματογραφία (LC/MS)
- Τριχοειδή Ηλεκτροφόρηση (CE/MS)
- Φασματομετρία Επαγωγικής Σύζευξης Πλάσματος (ICP/MS)

**Άνω των 60 (εξήντα) μονάδων εγκατεστημένες
στα σημαντικότερα εργαστήρια της Ελλάδος:**

- Σε όλα τα ΑΕΙ, ΕΜΠ, κ.λπ. ● ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ ● ΕΚΘΕ ● ΙΓΜΕ
- ΓΧΚ ● ΥΠ. ΓΕΩΡΓΙΑΣ ● ΕΘΙΑΓΕ ● ΕΥΔΑΠ ● ΔΕΗ ● ΕΛΙΝΥΑΕ
- ΕΛΛΙΣ ● ΕΤΑΤ ● ΓΙΩΤΗΣ ● ΕΡΓ/ΡΙΑ CBL ● VENUS
- ΒΙΟΡΥΛ ● ΕΥΡΗΚΑ ● CHEMO ΕΛΛΑΣ ● AGROLAB ● ΚΑΛΙΚΟΥΝΗΣ
- ΕΡΓ. ΑΝΤΙΔΟΡΙΝΓ ● ΙΑΤΡΟΔ/ΚΗ ΥΠ/ΣΙΑ ΑΘΗΝΩΝ ● 401 ΓΣΝΑ
- ΑΚΑΔΗΜΙΑ ΑΘΗΝΩΝ (ΙΙΒΕΑΑ), κ.λπ.

Με το πλέον έμπειρο & πλήρες επιτελείο ειδικών
Υποστήριξης & Εφαρμογών
(Χημικοί, Χημ. Μηχανικοί, Ηλεκτρονικοί)

Βιβλιοθήκη
Στέφανου (1934-2012) &
Λιζερίτε Κώνστα (1936-2021)

chem 2004

26 - 29 Φεβρουαρίου 2004
ΕΧΡΟ ΑΘΗΝΣ Εκθεσιακό Κέντρο - Ανθούσα
6η Διεθνής Έκθεση Χημείας, Περιβάλλοντος & Νερού

**ΣΥΜΜΕΤΕΧΟΥΜΕ
ΠΕΡΙΠΤΕΡΟ Z5**


HELLAMCO®
ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟΣ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

TUV HELLAS



HELLAMCO A.E. ΜΑΡΑΘΩΝΟΣ 7, 152 33 ΧΑΛΑΝΔΡΙ, ΑΘΗΝΑ, ΤΗΛ.: 210 689 5260, FAX: 210 680 1672
ΤΑΧ. Δ/ΝΣΗ: ΤΑΧ. ΘΥΡΙΣ 65074, 154 10 ΨΥΧΙΚΟ

ΓΡΑΦΕΙΟ Β. ΕΛΛΑΔΟΣ: ΒΑΣ. ΟΛΓΑΣ 65, 546 42 ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ, ΤΗΛ.: 2310 869 910, FAX: 2310 869 911

E-mail: info@hellamco.gr www.hellamco.gr

2M

Π. ΜΗΤΣΑΣ - Δ. ΜΠΑΡΑΚΟΣ Ο.Ε.

ΜΑΙΑΝΔΡΟΥ 81, 143 41
ΝΕΑ ΦΙΛΑΔΕΛΦΕΙΑ, ΑΘΗΝΑ
Τηλ.: 210 25.81.607, 210 25.81.609
Fax: 210 25.81.618
www.2-m.gr, e-mail: 2m@2-m.gr



BALSTON FILTERS

STAUFF CLAMPS

**BRONKHORST HI-TEC
FLOW METERS & CONTROLLERS**



Chem 2004
26 - 29/2/2004
Συμμετέχουμε
Stand H17 αίθουσα 6

VALVES & FITTINGS

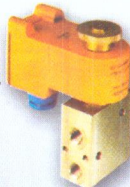


PRESSURE REGULATORS



MANIFOLD VALVES

LUCIFER SOLENOID VALVES



SS TUBING & PIPING



Περιτροφικές - παλινδρομικές

ΑΝΤΛΙΕΣ ΠΟΙΟΤΗΤΑ Ειδικών εφαρμογών ΑΠΟΔΟΣΗ ΑΞΙΟΠΙΣΤΙΑ

Πιστοποίηση ISO 9001



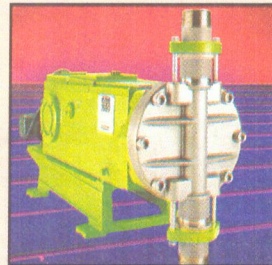
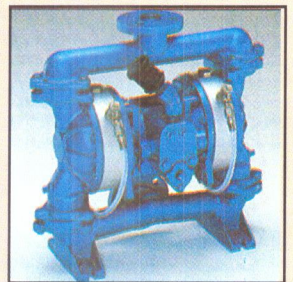
VIKING PUMP

Γραναζωτές αντλίες
για πετρελαιοειδή, υγραέριο,
freon, χρώματα, ποθυόλες,
παχύρρευστα υγρά κ.λπ.

WARREN RUPP

SandPIPER

Αντλίες διπλού διαφράγματος
αεροκίνητες για κάθε εφαρμο-
γή. Κύριες εφαρμογές στις βιο-
μηχανίες κεραμικών και χρω-
μάτων, ορυχεία, ναυτιλία,
δημόσια έργα



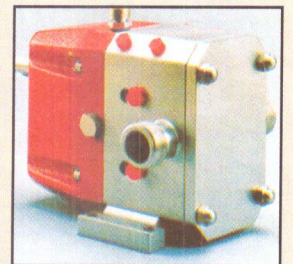
PULSAFEEDER

PULSA & PULSAR Series

Δοσομετρικές αντλίες εμβόλου
- διαφράγματος για κάθε βιομη-
χανική χρήση

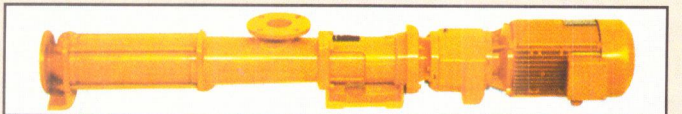
**JOHNSON
PUMP**

Λοβωτές αντλίες, ανοξειδωτές
για τρόφιμα - καλλυντικά, φάρ-
μακα και ευαίσθητα υγρά



Wangen PUMPEN

Γερμανικές αντλίες προοδευτικής κοιλότητας για διακίνη-
ση βιολογικής ή άσπης πάχυνσης - αφυδάτωσης, καθώς
και γενικά πολύ παχύρρευστων υγρών



Δ. ΚΑΝΑΤΣΟΥΛΗΣ & ΣΙΑ ΕΠΕ

ΑΠΟΚΛΕΙΣΤΙΚΟΙ ΑΝΤΙΠΡΟΣΩΠΟΙ - ΕΙΣΑΓΩΓΕΙΣ

Μαϊάνδρου 21, 11528, ΑΘΗΝΑ

τηλ.: (01) 7230.457, 7245.329, fax: (01) 7246319

e-mail: kanatsoulis@ath.forthnet.gr

Avdel **TEXTRON** **STAUFF** **Parker** **LOCTITE**

ΗΑCСP, μια οδηγία για εφαρμογή



XJ500 & iCOOL®

ΕΝΑ ΟΛΟΚΛΗΡΩΜΕΝΟ ΣΥΣΤΗΜΑ ΚΑΤΑΓΡΑΦΗΣ ΚΑΙ ΕΛΕΓΧΟΥ ΣΕ ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΟ ΧΡΟΝΟ

Με το XJ500 ο έλεγχος του ψυκτικού σας κυκλώματος απλοποιείται ακόμη περισσότερο.

Το XJ500 σε συνδυασμό με το λογισμικό XView που λειτουργεί σε περιβάλλον Windows, δίνει την δυνατότητα του ολοκληρωμένου ελέγχου ενός συστήματος καθώς και την συγκέντρωση και καταγραφή δεδομένων όπως θερμοκρασία, υγρασία, πίεση, και συναγερούς που προέρχονται από μια σειρά ελεγκτών.

Τώρα μέσω ενός επαναστατικού συστήματος iCOOL® η μεταφορά των δεδομένων μεταξύ των ελεγκτών και του XJ500 γίνεται ασύρματα ελαχιστοποιώντας τις καλωδιώσεις.



dixell



ΛΙΑΚΑΚΟΣ Α.Ε.Β.Ε. ΨΥΚΤΙΚΑ ΜΗΧΑΝΗΜΑΤΑ - ΕΞΑΡΤΗΜΑΤΑ

ΛΑΣΣΑΝΗ 37 & ΛΕΒΕΝΤΗ, 121 32 ΠΕΡΙΣΤΕΡΙ • ΤΗΛ. ΚΕΝΤΡΟ: 210 5782733, FAX: 210 5782738

www.liakakos.gr

ΧΗΜΙΚΑ ΧΡΟΝΙΚΑ

ΕΠΙΣΗΜΟ ΟΡΓΑΝΟ ΤΗΣ ΕΝΩΣΗΣ ΕΛΛΗΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ

Ν.Π.Δ.Δ., Κάνιγγος 27, 106 82 Αθήνα, Τηλ.: 210 3821 524 - 210 3832 151 - Fax: 210 3833 597
http://www.eex.gr, e-mail E.E.X.: info@eex.gr, e-mail X.X.: chemchro@eex.gr

Η Διοικούσα επιτροπή της ΕΕΧ:

Καζάνης Μ. (Πρόεδρος)
Κατσαρός Ν. (Α' Αντιπρόεδρος), Ταραντίλης Δ. (Β' Αντιπρόεδρος)
Χάλαρης Μ. (Γεν. Γραμματέας), Αρβανίτης Γ. (Ταμίας)
Σειραγάκης Γ. (Ειδ. Γραμματέας), Βαρδουλάκης Εμ., Γαγλιός Ι.,
Δασκαλόπουλος Γ., Κοΐνης Σ., Πλαστήρας Β. (Σύμβουλοι)

Περιφερειακά τμήματα της ΕΕΧ:

- **Αττικής και Κυκλάδων** (Πρόεδρος: Α. Κομπός)
Κάνιγγος 27, 10682 Αθήνα, τηλ.: 210 3821524, 210 3829266
Fax: 210 3833597, e-mail: info@eex.gr
- **Κεντρικής και Δυτικής Μακεδονίας** (Πρόεδρος: Β. Πλαστήρας)
Αριστοτέλους 6, 54623 Θεσσαλονίκη, τηλ. και fax: 2310 278077,
e-mail: eexmaced@the.forthnet.gr
- **Πελοποννήσου και Δυτικής Ελλάδας** (Πρόεδρος: Κ. Κολλιόπουλος)
Αράτου 21, 26221 Πάτρα, τηλ. και fax: 2610 224991
- **Κρήτης** (Πρόεδρος: Ρ. Αλεξιάδης)
Τ.Θ. 1335, 71110 Ηράκλειο, τηλ. και fax: 2810 220292,
e-mail: eex_kritis@hotmail.com
- **Θεσσαλίας** (Πρόεδρος: Α. Κανλής)
Σκενδεράνη 2, 38221 Βόλος, τηλ. και fax: 24210 37421,
e-mail: eexthes@vol.forthnet.gr
- **Ηπείρου-Κερκύρας-Λευκάδας** (Πρόεδρος: Τ. Αλμπάνης)
Χαρ. Τρικούπη 6, 45332 Ιωάννινα,
τηλ. και fax: 26510 75695, e-mail: talbanis@cc.uoi.gr
- **Αν. Στερεάς Ελλάδας-Εύβοιας-Ευρυτανίας** (Πρόεδρος: Γ. Γούλα)
Λεβαδίτου 2, 35100 Λαμία, τηλ.: 22310 25388
- **Ανατολικής Μακεδονίας και Θράκης** (Πρόεδρος: Σ. Μίχας)
Τ.Θ. 1418, 65110 Καβάλα, τηλ. και fax: 2510 831048,
e-mail: himkavpt@otenet.gr
- **Βορείου Αιγαίου** (Πρόεδρος: Ηλ. Πολυχινιάτης)
Ηλία Βενέζη 1, 81100 Μυτιλήνη, τηλ. και fax: 22510 28183
e-mail: naegean_eex@aegean.gr
- **Νοτίου Αιγαίου** (Πρόεδρος: Δ. Οικονομίδης)
Κλ. Πέπερ 1, 85100 Ρόδος, τηλ.: 22410 28638, 22410 37522,
fax: 22410 35623, 22410 37522, e-mail: eex@rho.forthnet.gr

- **Ιδιοκτήτης:** Ένωση Ελλήνων Χημικών
- **Εκδότης:** Ο Πρόεδρος της Ε.Ε.Χ. Μιχάλης Καζάνης
- **Αρχισυντάκτης:** Περικλής Παπαδόπουλος
- **Αναπληρωτής Αρχισυντάκτης:** Π. Σίσκος
- **Μέλη Συντακτικής Επιτροπής:** Α. Ζαμπετάκης, Σ. Κάκαρη, Π. Κυπριανίδου, Χ. Μακεδόνας, Π. Μπότσας
- **Εκπρόσωπος της Δ.Ε της Ε.Ε.Χ στην Συντακτική Επιτροπή:** Μιχάλης Χάλαρης
- **Βοηθός Έκδοσης (Επιμέλεια Ύλης):** Μαρία Καλλιάνου, Πλουσία Αποστολάτου
- **Τιμή Τεύχους:** 3 €
- **Συνδρομές:** Βιομηχανίες-Οργανισμοί: 74 € - Ιδιώτες: 40 €, Φοιτητές: 15 €
Συνδρομή Εξωτερικού: \$120
- **Σχεδίαση – Παραγωγή έκδοσης:** ΕΚΔΟΤΙΚΗ 3D – Ρ. Δημακοπούλου & ΣΙΑΕΕ,
Βουλαγμένης 49, Αθήνα 11636, τηλ.: 210 9212158, fax: 210 9222743
- **Διεύθυνση Διαφήμισης:** Νίκος Τσούνης
- **Διαφημίσεις:** Χρυσούλα Μουσουράκη, Βάνα Διαμαντοπούλου,
Αρετή Κατή, Θεόδωρος Δρακόπουλος
- **DTP Service:** SHARPEN, Φίλωνος 64, Δάφνη, τηλ.: 210 9709586
- **Εκτύπωση-Βιβλιοδεσία:** Περαντινός-Κανάκης ΟΕ
- **Αποστολή:** Ευάγγελος Μοσχόφης

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Επικαιρότητα

Τα Νόμπελ του μικρόκοσμου	5
11 ^ο Πανελλήνιο Συμπόσιο Φαρμακολογίας	6

Άρθρα

Χημεία και αναλυτικές εφαρμογές του 1-φθορο-2,4-δινιτροβενζολίου Γ. Παρασκευάς, Τ. Αττά-Πολίτου, Μ. Κουμπάρης	7
Προσωκρατικοί: Εμπεδοκλής και Δημόκριτος Η καθοριστική συμβολή τους στη Χημεία Κωνσταντίνος Ι. Βαμβακάς	14
Συμπεριφορά του υδράργυρου σε υπόγεια νερά της Χίου Ηλίας Θ. Πολυχινιάτης	17
Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά μελιού από έλατο Πελοποννήσου και πεύκο Ευβοίας Ν. Μπακανδρίτσος, Μ. Μπόκαρη, Α. Λαμπρόπουλος, Π. Κονιδάρη	22
Ιχθυολατώντας την επιστημονική περιπέτεια στη χημεία πεπτιδίων: Λεωνίδα Ζέρβας Κωνσταντίνος Σακαρέλλας	28
Μπορούν οι ωκεανοί να συμβάλλουν στη λύση του φαινομένου του θερμοκηπίου; Χριστόφορος Χριστοφορίδης, Θεμιστοκλής Κουϊμτζής, Μιχαήλ Σκούλλος	30
Η καθαρότητα των φαρμακευτικών σκευασμάτων Πέτρος Π. Γεωργακόπουλος	36
Φωτολυτικός καθαρισμός του αέρα εσωτερικών χώρων Α. Αρδίτσογλου, Ι. Πούλιος	40

Χημειοδρόμιο

Φωτοχημειοθεραπεία: Νέα εναλλακτική για ένα μεγάλο αριθμό ασθενειών Ηλεκτρικοί σπινθήρες για την απολύμανση του νερού Νέο φάρμακο για το AIDS Βασίλης Μαυρόπουλος, Χριστίνα Βαθειά, Ευδοκία Ευαγγελάτου Χριστόδουλος Μακεδόνας, Μαρία Ρούλια, Δημήτριος Σελιτσιάνος, Αθηνά Πέτρου ...	45
---	----

Θέμα εξωφύλλου: Έργο της συναδέλφου Αρτ. Σουλτογιάννη-Χατζή, από την έκθεση «Οι Χημικοί στην Τέχνη», Θεσσαλονίκη 2003



ΤΑ ΝΟΜΠΕΛ ΤΟΥ ΜΙΚΡΟΚΟΣΜΟΥ

Εφέτος, περισσότερο από ποτέ άλλοτε, η Βασιλική Ακαδημία Επιστημών της Σουηδίας βράβευσε τη διεπιστημονικότητα, αναδεικνύοντας έτσι με τον πιο λαμπερό τρόπο τον αδιάκοπο αγώνα όλων των επιστημόνων για συνεργασία με σκοπό την κατανόηση των πιο πολύπλοκων μηχανισμών της ζωής όχι μόνο των ανώτερων όντων, αλλά και των βακτηρίων και των φυτών.

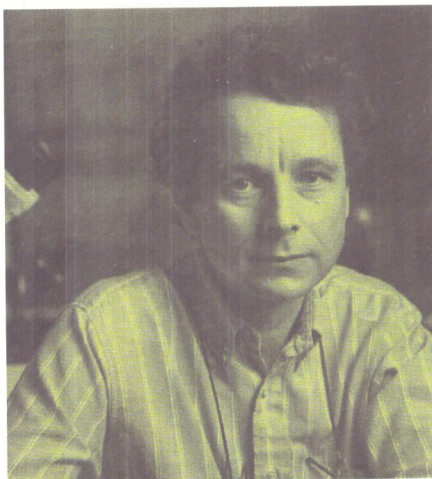
Νόμπελ Χημείας

Δυο αμερικάνοι επιστήμονες μοιράζονται το φετινό Βραβείο Νόμπελ Χημείας. Ο Πίτερ Εϊγκρ, 54 ετών, και ο Ρόντερικ Μακ Κίνον, 45 ετών, τιμήθηκαν με το φετινό βραβείο Νόμπελ Χημείας για την εργασία τους σχετικά με τη δικτύωση στις κυτταρικές μεμβράνες. Η εργασία τους είναι εξαιρετικά σημαντική, καθώς επιτρέπει την καλύτερη κατανόηση πολλών ασθενειών και ιδιαίτερα των νεφροπαθειών. Οι βραβευθέντες αποκρυστογράφησαν τους τρόπους με τους οποίους τα ιόντα των αλάτων αλλά και τα μόρια του νερού εισέρχονται ή εξέρχονται από τις κυτταρικές μεμβράνες. Η εργασία αυτή αποκτά ιδιαίτερη σημασία διότι με αυτόν τον τρόπο οι επιστήμονες μπορούν να πια να κατανοήσουν τους τρόπους με τους οποίους τα κύτταρα έρχονται σε ισορροπία με τον κόσμο που τους περιβάλλει, ερμηνεύοντας έτσιτυχόν διαταραχές αυτής της ισορροπίας, όπως για παράδειγμα στην περίπτωση του καρκίνου.

Το 1991, ο καθηγητής Εϊγκρ ανακάλυψε τον τρόπο με τον οποίο τα μόρια νερού εισέρχονται και εξέρχονται του κυττάρου. «Η ανακάλυψη αυτή

άνοιξε διάπλατα το δρόμο στη πραγματοποίηση δεκάδων ερευνών με αντικείμενο τη βιοχημεία, τη φυσιολογία, αλλά και τη γενετική αυτών ακριβώς των κυτταρικών δικτύων ύδατος», αναφέρεται στην έκθεση της Σουηδικής Ακαδημίας Επιστημών.

Ο καθηγητής ΜακΚίνον επισήμανε τον ρόλο που διαδραματίζουν δίκτυα ιόντων τα οποία στην



πραγματικότητα ενεργούν ως «φρουροί» της κυτταρικής μεμβράνης και επιτρέπουν ή εμποδίζουν την είσοδο των αλάτων στο εσωτερικό του κυττάρου.

Νόμπελ Φυσικής - Νόμπελ Ιατρικής

Τα βραβεία Νόμπελ Φυσικής και Ιατρικής 2003 είχαν ως κοινό άξονα την εξέλιξη της τεχνικής της μαγνητικής τομογραφίας και γενικότερα της διαγνωστικής Ιατρικής.

Το βραβείο νόμπελ Φυσικής 2003 απονεμήθηκε σε 2 δύο Ρώσους (Αλεξέι Αμπρικόσοφ, Βιτάλι Γκίνζμπουργκ) και σε ένα Βρετανό (Άντονι Λέγκετ) διότι μπόρεσαν να ερμηνεύσουν δυο από τα πιο εντυπωσιακά φαινόμενα της Κβαντικής Φυσικής που ακούνε στις έννοιες της «Υπεραγωγιμότητας» και της «Υπερευστότητας». Ειδικότερα, το φαινόμενο της Υπεραγωγιμότητας αποτελούσε για δεκαετίες άλυτο γρίφο των επιστημόνων και στις ημέρες μας βρίσκει τεράστια απήχηση σε ένα πλατύ φάσμα εφαρμογών, από τις μεταφορές μέχρι την αντιμετώπιση του ενεργειακού προβλήματος και από τους υπολογιστές μέχρι την Ιατρική Φυσική. Η μεγάλη σημασία των υπεραγωγών έγκειται στην ιδιότητα τους να λειτουργούν σε πάρα πολύ χαμηλές θερμοκρασίες, για τις οποίες αλλιώς απαιτούνται σύνθετες και ακριβές εγκαταστάσεις ψύξης.

Η κατανόηση της υπεραγωγιμότητας έχει προσφέρει επαναστατικές εφαρμογές στην Ιατρική και

συγκεκριμένα στην λειτουργία ενός τόσο σημαντικού οργάνου για την διάγνωση διαφόρων ασθενειών όπως είναι ο μαγνητικός τομογράφος, οποίος επιτρέπει τη λήψη ευκρινέστατων εικόνων του εγκεφάλου και των διαφόρων οργάνων μας. Γι' αυτήν ακριβώς την τεχνική της μαγνητικής τομογραφίας βραβεύτηκαν με τον Νομπελ Ιατρικής και Φυσιολογίας ο Αμερικάνος Πολ Σι Λότερμπερ και ο Βρετανός σερ Πίτερ Μανσφιλντ. Ο πρώτος ανακάλυψε τη δυνατότητα δημιουργίας εικόνων με δυο διαστάσεις μεταβάλλοντας ένα μαγνητικό πεδίο, αρχή στην οποία στηρίζεται η απεικονιστική τεχνική της μαγνητικής τομογραφίας. Ο κατά τι νεότερος του σερ Πίτερ Μάνσφιλντ βραβεύτηκε διότι κατάφερε να δείξει με ποιον τρόπο τα σήματα που εκπέμπει το ανθρώπινο σώμα, αντιδρώντας στο μαγνητικό πεδίο, είναι δυνατόν να αναλυθούν μαθηματικά.

Απόδοση κειμένου: **Ανδρέας Σουλιώτης**
Μεταπτυχιακός φοιτητής ΕΚΠΑ

Επιλογή και επιμέλεια κειμένου: **Π. Α. Σιάκος**

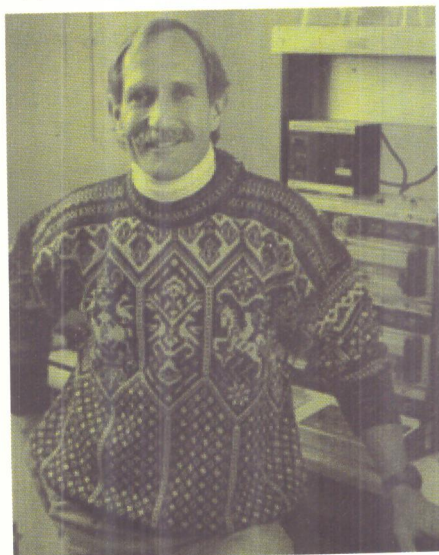
ΑΝΑΚΟΙΝΩΣΗ ΠΑΝΕΛΛΗΝΙΟΥ ΣΥΛΛΟΓΟΥ ΧΗΜΙΚΩΝ ΝΑΥΤΙΛΙΑΣ

Θέμα: «Είσοδος σε Κλειστούς και Απομονωμένους Χώρους»

Με αφορμή το τελευταίο ατύχημα στον αγωγό λυμάτων στο Μενίδι θα θέλαμε να εκφράσουμε την αμέριστη θλίψη μας και τη συμπάθειά μας προς τις οικογένειες και τους συναδέλφους των θυμάτων.

Με την ευκαιρία αυτή θα θέλαμε να επισημάσουμε το πρόβλημα εξειδικευμένων μετρήσεων της ατμόσφαιρας των κλειστών χώρων, προ της εισόδου ανθρώπου στους χώρους αυτούς. Στη ναυτιλία, με την οποία απασχολούμαστε κυρίως, υπάρχει αυστηρό θεσμικό πλαίσιο το οποίο καθορίζει το είδος των μετρήσεων που πρέπει να γίνονται, προ της εισόδου ανθρώπου σε κλειστούς χώρους και ποιος τις εκτελεί (Χημικός Ναυτιλίας). Τα αποτελέσματα των μετρήσεων και ο χαρακτηρισμός των χώρων ως προς την επικινδυνότητά τους αναγράφεται σε ειδικό έντυπο που εκδίδεται από τον Χημικό (Gas Free). Με τον τρόπο αυτό εξασφαλίζεται η ασφαλής εργασία στις ναυπηγικές εργασίες οι οποίες επί το πλείστον εκτελούνται σε κλειστούς χώρους (Δεξαμενές, στεγανοί χώροι, αντλιοστάσια, μηχανοστάσια).

Επειδή νοιώθουμε και δικό μας χρέος να συμβάλουμε στην προστασία της ανθρώπινης ζωής, ει-



μαστε στη διάθεση κάθε αρμόδιου φορέα που αναζητά τεχνική υποστήριξη για μετρήσεις της ατμόσφαιρας εργασίας.

Ο Γραμματέας **Σίμος Σαρβανίδης**
Ο Πρόεδρος **Ανδρέας Ανδρέου**

ΕΚΠΟΝΗΣΗ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

Δυνατότητα εκπόνησης διδακτορικής διατριβής

στο εργαστήριο Χημείας του Γεωπονικού Πανεπιστημίου Αθηνών στα αντικείμενα:

- α) Ανάπτυξη αναλυτών και μεθόδων για τις βιομηχανίες τροφίμων και ύδατος
- β) Ανάπτυξη μεθόδων για εκτίμηση τοξικότητας λυμάτων
- γ) Ανάπτυξη αναλυτικών μεθόδων με την τεχνική ICP-MS

Δεν απαιτείται μεταπτυχιακός τίτλος (Master). Οι υποψήφιοι διδάκτορες θα πρέπει να έχουν πτυχίο πανεπιστημίου θετικής σχολής.

Πληροφορίες:
κος Κώστας Γεωργίου
Τηλ.: 210 - 5294248
Fax: 210 - 5294265
E-mail: cag@aua.gr
URL: <http://www.aua.gr/georgiou>

ΕΠΙΔΟΤΟΥΜΕΝΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΓΙΑ ΑΝΕΡΓΟΥΣ

Το Κ.Ε.Κ ΕΛΚΕΔΕ Ε.Π.Ε. στα πλαίσια του έργου «Κατάρτιση ανέργων σε Πιστοποιημένα Κέντρα Επαγγελματικής Κατάρτισης», το οποίο έχει ενταχθεί στο Περιφερειακό Επιχειρησιακό Πρόγραμμα Αττικής 2000-2006 της Περιφέρειας Αττικής, οργανώνει με τη συνδρομή του Ευρωπαϊκού Κοινωνικού Ταμείου (ΕΚΤ) το παρακάτω επιδοτούμενο (3,50ευρώ/ώρα) Πρόγραμμα Επαγγελματικής Κατάρτισης με τίτλο:

«ΕΛΕΓΧΟΣ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΔΟΜΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΚΑΙ ΝΕΕΣ ΦΙΛΙΚΕΣ ΠΡΟΣ ΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ»

Τόπος διεξαγωγής: 12° χλμ. Ε.Ο. Αθηνών-Λαμίας, Μεταμόρφωση Αττικής
Πληροφορίες και κατάθεση δηλώσεων συμμετοχής:

Κ.Ε.Κ ΕΛΚΕΔΕ Ε.Π.Ε.
12° χλμ. Ε.Ο. Αθηνών-Λαμίας, Μεταμόρφωση Αττικής (Παράδρομος Ε.Ο.)
Τηλ.: 210 2855580, κα Καρδάση Ιωάννα και ώρες 09:00 - 14:00

11^ο ΠΑΝΕΛΛΗΝΙΟ ΣΥΜΠΟΣΙΟ ΦΑΡΜΑΚΟΧΗΜΕΙΑΣ ΠΑΤΡΑ 23-24 ΙΑΝΟΥΑΡΙΟΥ 2004

Εκ μέρους της Οργανωτικής και της Επιστημονικής Επιτροπής, θα επιθυμούσαμε να προσκαλέσουμε τους συναδέλφους που δραστηριοποιούνται στον ευρύτερο χώρο της Φαρμακοχημείας, να συμμετάσχουν στο 11^ο Πανελλήνιο Συμπόσιο Φαρμακοχημείας

Πληροφορίες: Τηλ.: 261 0 997723-4, Fax: 261 0 992776, E-mail: snikolar@upatras.gr

ΖΗΤΕΙΤΑΙ ΧΗΜΙΚΟΣ

Εργαστήριο περιβαλλοντικών αναλύσεων ζητά διδάκτορα ή πτυχιούχο χημικό με μεγάλη εμπειρία σε εργαστηριακό περιβάλλον προκειμένου να αναλάβει την οργάνωση και διοίκηση του εργαστηρίου καθώς και την προώθηση παροχής υπηρεσιών στο τομέα περιβαλλοντικών αναλύσεων. Βασικές γνώσεις στον τομέα του περιβάλλοντος είναι επιθυμητές. Αποστολή βιογραφικών : φαξ 210 4617423, e-mail: elenpoly@epe.gr, ΚΩΔ:ΔΧ

ΔΕΚΑ Α.Ε.Β.Ε.

ΓΙΑΝΝΗΣ ΔΕΣΥΛΛΑΣ ΚΑΙ ΑΝΔΡΕΑΣ ΚΑΠΑΡΟΥΔΑΚΗΣ

ΜΑΝΟΜΕΤΡΑ - ΘΕΡΜΟΜΕΤΡΑ - ΟΡΓΑΝΑ ΑΥΤΟΜΑΤΙΣΜΟΥ







Μεταδότης Σήματος Πίεσης με Έξοδο 4-20 mA

Σιφόνι Μανομέτρου

Μανόμετρο Απλό-Γλυκερίνης-Ανοξειδωτό

Βιομηχανικό Θερμόμετρο Τύπου V






Μεταδότης Σήματος Θερμοκρασίας PT 100 - K - J κ.λπ. με έξοδο 4-20 mA

Φορητό Ψηφιακό Μανόμετρο για Φυσικό Αέριο

Φορητό Ψηφιακό Θερμόμετρο, Υγρόμετρο, Ανεμόμετρο

Ψηφιακό Μανόμετρο/Θερμόμετρο





Κρουσός Μανομέτρου

Φορητή Σύσκευή Ελέγχου Θερμομέτρων

Φορητό Ψηφιακό Σύστημα Ελέγχου Μανομέτρων

Στροφόμετρο Οπτικό/Επαφής

ΚΕΝΤΡΙΚΟ: Β. ΟΥΓΚΩ 18-20, 104 38 ΑΘΗΝΑ, ΤΗΛ: 5238979-5227587, FAX: 5227587

ΥΠΟΚ/ΜΑ: ΑΡΙΣΤΕΙΔΟΥ 21α, 185 31 ΠΕΙΡΑΙΑΣ, ΤΗΛ: 4222325-6, FAX: 4118107



ΧΗΜΕΙΑ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΟΥ 1 – ΦΘΟΡΟ – 2, 4 – ΔΙΝΙΤΡΟΒΕΝΖΟΛΙΟΥ

Γ. Παρασκευάς, Τ. Αττά-Πολίτου, Μ. Κουππάρης

Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Αθηνών

Περίληψη

Στην εργασία αυτή ανασκοπούνται οι φυσικοχημικές ιδιότητες του 1-φθορο-2,4-δινιτροβενζολίου (FDNB, Αντιδραστήριο Sanger), ο μηχανισμός της αντίδρασης παραγωγοποίησης μεταξύ FDNB και πυρηνόφιλων αντιδραστηρίων και οι παράγοντες που επηρεάζουν την ταχύτητά της. Επίσης αναφέρονται οι αναλυτικές μέθοδοι που έχουν δημοσιευθεί στη διεθνή βιβλιογραφία και στηρίζονται στην παραγωγοποίηση διαφόρων αναλυτών με FDNB για τον προσδιορισμό τους σε ποικίλα υποστρώματα, όπως φαρμακευτικά σκευάσματα, τρόφιμα, περιβαλλοντικά και βιολογικά δείγματα.

Abstract

In this report the physicochemical properties of of 1-fluoro-2,4-dinitrobenzene (FDNB, Sanger's reagent), the mechanism of the derivatization reaction between FDNB and nucleophilic compounds and the factors from which the reactions rate is influenced are presented. Furthermore, the analytical methods which have been published in the literature for the determination of several analytes, based on the derivatization reaction with FDNB, on various substrates, such as pharmaceutical formulations, food, biological and environmental samples, are reviewed.

1. Εισαγωγή

Το 1 – φθορο – 2, 4 – δινιτροβενζόλιο (FDNB) ($C_6H_3FN_2O_4$ και M_r 186,10) παρασκευάσθηκε για πρώτη φορά από το Sanger το 1945 και χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της αλληλουχίας των αμινοξέων στις αλυσίδες ισοουλίνης [1 – 3]. Εξαιτίας της ανακάλυψης αυτής ο Sanger τιμήθηκε με το βραβείο Nobel το 1958 και το αντιδραστήριο πήρε προς τιμήν του το όνομά του. Σε θερμοκρασία μικρότερη των 26°C σχηματίζει κρυστάλλους υποκίτρινου χρώματος, ενώ σε μεγαλύτερη θερμοκρασία είναι κίτρινο, παχύρρευστο υγρό με οσμή νιτρικού οξέος. Το FDNB είναι εύκολα διαλυτό σε ακετονιτρίλιο, βενζόλιο, αιθέρα, στις κατώτερες αλκοόλες και στο DMSO. Στο νερό είναι δυσδιάλυτο.

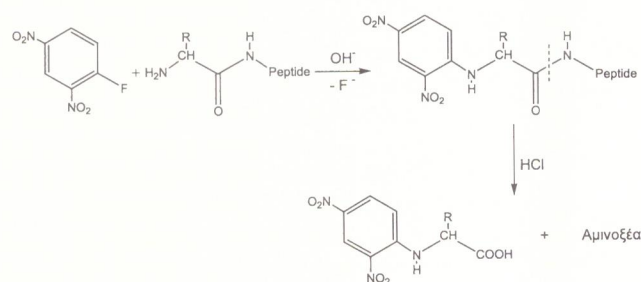
Η χρήση του απαιτεί εξαιρετική προσοχή γιατί είναι δυνατόν να προκαλέσει εγκαύματα στο δέρμα και συμπτώματα στο ανθρώπινο οργανισμό παρόμοια με αυτά του νιτροβενζολίου [4].

2. Αναλυτικές εφαρμογές του FDNB

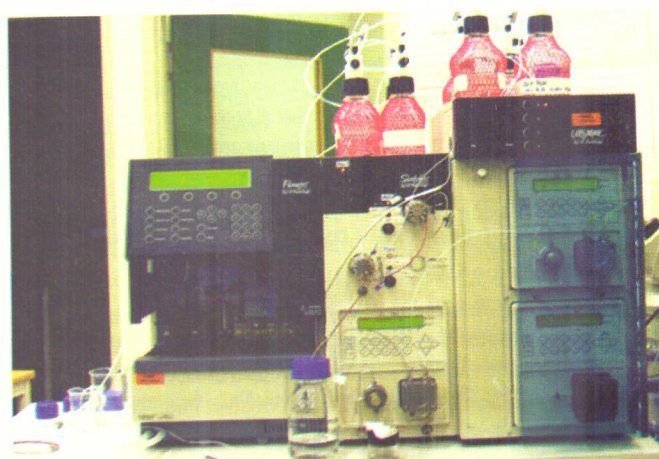
Το FDNB χρησιμοποιείται κυρίως για τον προσδιορισμό του N – τελικού αμινοξέος στα πεπτιδία (Μέθοδος Sanger [5]). Συνοπτικά, σε μια πρώτη φάση

η αντίδραση του FDNB και του εξεταζόμενου πεπτιδίου σε αλκαλικό περιβάλλον οδηγεί στο σχηματισμό N-δινιτροφαινυλοπεπτιδίου. Στη συνέχεια με όξινη υδρόλυση, με υδροχλωρικό οξύ, προκύπτουν τα αντίστοιχα αμινοξέα (μη επισημασμένα) από τα οποία αποτελείται το πεπτιδίο και το N – τελικό αμινοξύ, το οποίο είναι επισημασμένο με τη φαινυλοδινιτροομάδα. Το τελευταίο έχει κίτρινο χρώμα και ο προσδιορισμός της ταυτότητάς του επιτυγχάνεται με σύγκριση της χρωματογραφικής συμπεριφοράς του με αυτή προτύπων παρασκευασμένων παραγώγων όλης της σειράς των αμινοξέων [6, 7]. Η πορεία προσδιορισμού παρουσιάζεται συνοπτικά στο Σχήμα 1.

Η χρήση του FDNB ως αναλυτικού αντιδραστηρίου δεν περιορίστηκε μόνο στην εύρεση του N – τελικού αμινοξέος, αλλά χρησιμοποιήθηκε και από άλλους ερευνητές για τον προσδιορισμό πλήθους ουσιών σε ποικίλα υποστρώματα και με χρήση μιας μεγάλης ποικιλίας αναλυτικών τεχνικών που αναφέρονται στον Πίνακα 1.



Σχίμα 1. Πορεία προσδιορισμού του N-τελικού αμινοξέος σε μια πεπτιδική αλληλουχία



Πίνακας 1. Αναλυτικές εφαρμογές του FDNB για τον προσδιορισμό διαφόρων ουσιών

α/α	Προσδιοριζόμενη Ουσία	Δείγμα	Αναλυτική τεχνική	Όριο ανίχνευσης / ποσοτικοποίησης	Αναφορά
1	Λυσίνη	Παιδικό γάλα	RP – HPLC	----	[7]
2	Παρομυκίνη	Πλάσμα	RP – HPLC	----	[8]
3	G418 θειική (Γενετική)	Ανθρώπινος ιστός & Πλάσμα	RP – HPLC	78 ng/mL	[9]
4	Λυσίνη	Τρόφιμα	RP – HPLC	----	[10]
5	Αναστολέας της Ρενίνης Ro 42-5892	Πλάσμα	RP – HPLC	0,3 ng/mL	[11]
6	Ταυρίνη	Βιολογικό υλικό	RP – HPLC	10 pmol	[12]
7	Αμανταδίνη	Ούρα	RP – HPLC	75 ng/mL	[13]
8	Σουλφονουρία Γλιμεπερίδη και μεταβολίτες	Πλάσμα & Ούρα	RP – HPLC	5 ng/mL για Γλιμεπερίδη και μεταβολίτη 10 ng/mL για μεταβολίτη I	[14]
9	Νετιλμικίνη	Ούρα & Πλάσμα	RP – HPLC	----	[15]
10	Αμινοαλοόλες & Αμινοξέα	----	RP – HPLC	~ prpb	[16]
11	N-ακετυλοκυστεΐνη & Ακεταμινοφαινόλη	Πλάσμα	RP – HPLC	----	[17]
12	Αμικασίνη	Βιολογικό υλικό	RP – HPLC	----	[18]
13	Νεομικίνη, Νεομικίνη Β, C & Θειική νεομικίνη	Φαρμακευτικά σκευάσματα	RP – HPLC	----	[19]
14	Γενταμικίνη & Σισομικίνη	Πλάσμα	RP – HPLC	----	[20]
15	Γενταμικίνη	Πλάσμα	RP – HPLC	----	[21]
16	3-N-οξαλ-2,3-διαμοπροιονικό οξύ και μη πρωτεϊνικά αμινοξέα.	Λαθίρια	RP – HPLC ¹	----	[22]
17	Νεομικίνη θειική	Φαρμακευτικά σκευάσματα	NP – HPLC ²	----	[23]
18	Υδροχλωρική Λυσίνη	Σε κοκκία L-λυσίνης	HPLC	----	[24]
19	Μελέτη παραγωγοποίησης κ – Αλκυλαμινών	----	HPLC	----	[25]
20	Γλιμπενκλαμίδιο Χλωροπροπαμίδιο & Τολβουταμίδιο	Πλάσμα	HPLC	----	[26]
21	N-ακετυλοκυστεΐνη	Πλάσμα	HPLC	----	[27]
22	Αμινογλυκοσίδες	Πλάσμα	HPLC	----	[28]
23	S-(1,2-δικαρβοξυαιθυλ) γλουταθειόνη [I] & S-(1,2-δικαρβοξυαιθυλ) L-κυστεΐνη [II]	Αμφιβλυστροειδής χιτών	HPLC	[I] 4,05 mmol/L & [II] 1,45 mmol/L	[29]

¹RP-HPLC : *Reversed Phase High Performance Liquid Chromatography*

²NP-HPLC : *Normal Phase High Performance Liquid Chromatography*

Από τον Πίνακα 1 φαίνεται το μεγάλο εύρος των αναλυτικών εφαρμογών του FDNB για τον προσδιορισμό διαφόρων αναλυτών σε ποικιλία υποστρωμάτων όπως σε φαρμακευτικά σκευάσματα, τρόφιμα, βιολογικά και περιβαλλοντικά δείγματα.

3. Μελέτη της αντίδρασης της παραγωγοποίησης μεταξύ FDNB – Πυρηνόφιλων αντιδραστηρίων [50-65]

3.1. Εισαγωγικά

Ο μηχανισμός της αντίδρασης παραγωγοποίησης είναι τύπου S_NAr (πυρηνόφιλη υποκατάσταση σε αρωματικό πυρήνα) που σημαίνει ότι για να διεξαχθεί η αντίδραση παραγωγοποίησης το μόριο στόχος πρέπει να διαθέτει ελεύθερο ζεύγος ηλεκτρονίων δηλαδή να είναι βάση κατά Lewis. Οι ομάδες που πληρούν την παραπάνω προϋπόθεση είναι η πρωτοταγής αμινομάδα (– NH₂), η σουλφιδρυλομάδα (– SH) και η υδροξυλομάδα (– OH).

α/α	Προσδιοριζόμενη Ουσία	Δείγμα	Αναλυτική τεχνική	Όριο ανίχνευσης / ποσοτικοποίησης	Αναφορά
24	Οξειδωμένη γλουταθειόνη	Αμφιβλυστροειδής χιτών	HPLC	4 nmol/g	[30]
25	Πιπεκολικό οξύ	Rodent brain	HPLC	~ pmol	[31]
26	Νεομικίνη	Φαρμακευτικά & Κτηνιατρικά σκευάσματα	HPLC	----	[32]
27	6 – N – Τριμεθυλολυσίνη	Ούρα	HPLC	0,1 nmol (ενιέμενη ποσότητα)	[33]
28	Λυσίνη	Σόγια και ιχθυοτροφές	HPLC	----	[34]
29	Ανάλυση ομόλογης σειράς διαλκυλοδιαεπινιδίων	Περιβαλλοντικά δείγματα, H ₂ O	GC – MS	~ ng	[35]
30	Φαινολικά (ακεταμινοφαίνη & Ισοξουπρίνη) και υδραζιδία-φάρμακα (Ισονιαζίδιο)	Φαρμακευτικά σκευάσματα	E.H.I. ³ (Φθοριούχων) με τεχνική FIA ⁴	----	[36]
31	Υδροχλωρική Διυδραζίνη Λεβοδόπα Ισονιαζίδιο Ασπαράτη	Φαρμακευτικά σκευάσματα	Φασματοφωτομετρία με τεχνική FIA	1,8 x 10 ⁻⁵ M 0,65 x 10 ⁻⁵ M 2 x 10 ⁻⁵ M	[37]
32	Αμινοξέα	----	EHI (Φθοριούχων), Κινητική	----	[38]
33	Αμίνες, Αμινοξέα	----	Φασματοφωτομετρία	----	[39]
34	Νορφλοξακίνη	Φαρμακευτικά σκευάσματα	Φασματοφωτομετρία	----	[40]
35	Αμίνες	----	Φασματοφωτομετρία	----	[41]
36	Ανίχνευση Σουλφιδρυλικών ομάδων	Πρωτεΐνες	Φασματοφωτομετρία	----	[42]
37	Λισινοπρίλη	Φαρμακευτικά σκευάσματα	UV – Vis	----	[43]
38	Γενταμικίνη, Καναμικίνη, Τομπραμικίνη & Αμικασίνη	Φαρμακευτικά σκευάσματα	Χρωματομετρική	----	[44]
39	Εναντιομερή Αμφεταμίνης	----	Φασματοσκοπία Κυκλικού Διχρωϊσμού	----	[45]
40	Άζωτο αμινοξέων (Μέθοδος Goodwin)	Πλάσμα & ούρα	----	<5 μg	[46 – 48]
41	Όξινο σεληνιούχο & Πτητικές Σελενόλες	Περιβαλλοντικά δείγματα	HPLC ή TLC ή MS	----	[49]

³E.H.I. : *Εκλεκτικά Ηλεκτρόδια Ιόντων*

⁴FIA : *Flow Injection Analysis*

Οι συνθήκες που επηρεάζουν την αντίδραση παραγωγοποίησης μεταξύ FDNB και πυρηνόφιλων αντιδραστηρίων έχουν εκτενώς μελετηθεί. Συγκεκριμένα έχει μελετηθεί η επίδραση των ακόλουθων συνθηκών στην ταχύτητα της αντίδρασης παραγωγοποίησης:

Διαλύτης, απομακρυνόμενη ομάδα, παρουσία υποκαταστατών στον αρωματικό δακτύλιο, στερεοχημικές παρεμποδίσεις, ενδομοριακή κατάλυση, pH περιβάλλοντος μέσου, κατάλυση μέσα από τη δημιουργία μικυλλίων.

3.2. Διαλύτης

Η αντίδραση παραγωγοποίησης διεξάγεται σε πρωτικούς (CH₃OH, H₂O, C₂H₅OH) και απρωτικούς (DMSO⁵, DMF⁶, Ακετόνη, AcCN⁷) διαλύτες. Η επί-

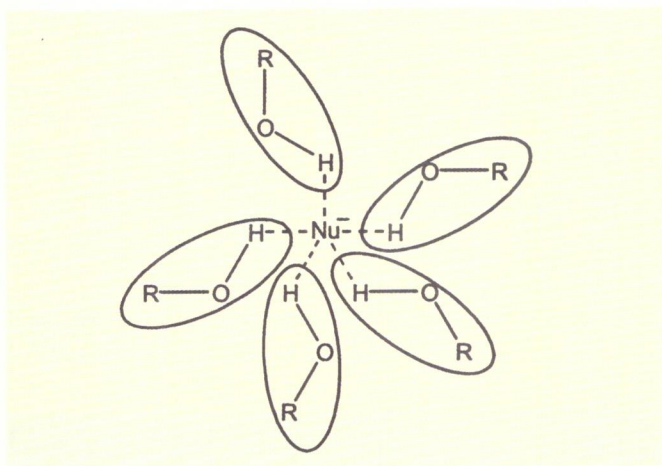
⁵DMSO: *Διμεθυλοσουλφοξείδιο*

⁶DMF: *Διμεθυλοφορμαμίδιο*

⁷AcCN: *Ακετονιτρίλιο*

δραση του διαλύτη στην ταχύτητα της αντίδρασης παραγωγοποίησης συνδέεται με τη σταθεροποίηση ή την αποσταθεροποίηση του πυρηνόφιλου αντιδραστήριου. Στην περίπτωση που χρησιμοποιούνται πολικοί πρωτικοί διαλύτες, το πυρηνόφιλο αντιδραστήριο σταθεροποιείται στη βασική του κατάσταση λόγω του ότι επιδιαλυτώνεται από μόρια διαλύτη (solvation) (Σχήμα 2) με αποτέλεσμα να ελαττώνεται η πυρηνοφιλικότητά του. Το αντίθετο συμβαίνει όταν χρησιμοποιούνται πολικοί απρωτικοί διαλύτες οι οποίοι δεν έχουν την ικανότητα των πρωτικών διαλυτών για επιδιαλυτωση του πυρηνόφιλου αντιδραστήριου με αποτέλεσμα να μην υποβιβάζεται ο πυρηνόφιλος χαρακτήρας του μορίου και άρα η αντίδραση να μπορεί να διεξάγεται με μεγαλύτερη ταχύτητα στην περίπτωση αυτή.

Χαρακτηριστικό παράδειγμα της επίδρασης του διαλύτη είναι η αντίδραση μεταξύ ιωδιούχου καλίου και FDNB η οποία διεξάγεται 500 φορές πιο γρήγορα σε ακετόνη από ό,τι σε μεθανόλη [51].
R: CH₃ ή OH ή CH₂CH₃

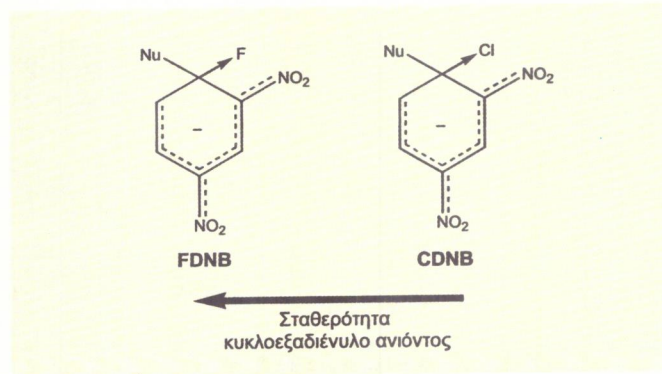


Σχήμα 2. Σχηματική αναπαράσταση επιδιαλυτωσης ενός πυρηνόφιλου αντιδραστήριου από μόρια διαλύτη

3.3. Απομακρυνόμενη ομάδα

Η αποχωρούσα ομάδα, που στην περίπτωση του FDNB είναι το ιόν φθορίου, είναι ισχυρά ηλεκτραρνητική ομάδα με αποτέλεσμα, αφενός να μπορεί να δέχεται εύκολα το αρνητικό φορτίο που προκύπτει από την απομάκρυνσή της και αφετέρου, λόγω της ιδιότητας αυτής να μπορεί να ενισχύει κινητικά το πρώτο στάδιο του μηχανισμού δηλαδή το σχηματισμό του κυκλοεξαδιένυλο ανιόντος (Σχήμα 3).

Αν αντί του FDNB χρησιμοποιηθεί το 1-χλωρο-2,4-δινιτροβενζόλιο (CDNB) τότε η αντίδραση παραγωγοποίησης διεξάγεται με σημαντικά χαμηλότερη



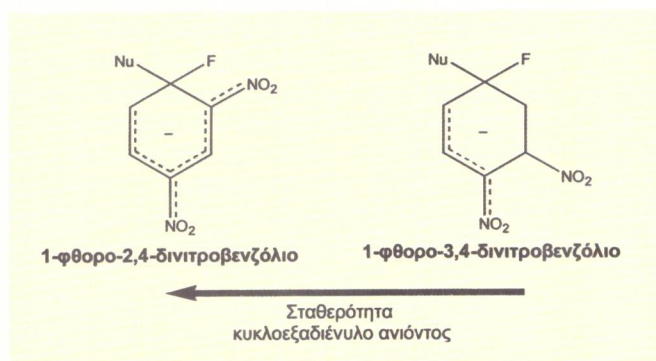
Σχήμα 3. Επίδραση απομακρυνόμενης ομάδας στην ταχύτητα της αντίδρασης παραγωγοποίησης

ταχύτητα διότι το χλώριο είναι λιγότερο ηλεκτραρνητικό από το φθόριο με αποτέλεσμα το κυκλοεξαδιένυλο ανιόν να σταθεροποιείται λιγότερο στην περίπτωση του CDNB από ό,τι στην περίπτωση του FDNB.

3.4. Υποκατάσταση στον αρωματικό δακτύλιο

Το πρώτο στάδιο της πυρηνόφιλης υποκατάστασης είναι σχετικά αργό και αυτό γιατί πρέπει να εξαφανισθεί η αρωματικότητα του δακτυλίου ώστε να σχηματιστεί το κυκλοεξαδιένυλο ανιόν. Παρουσία των δύο νιτρομάδων που είναι ισχυρά ηλεκτραρνητικές ομάδες, το αρνητικό φορτίο του δακτυλίου απεντοπίζεται και σταθεροποιείται με αποτέλεσμα να ευνοείται ο σχηματισμός του κυκλοεξαδιένυλο ανιόντος.

Αν αντί του 1-φθορο-2,4-δινιτροβενζολίου χρησιμοποιηθεί το 1-φθορο-3,4-δινιτροβενζόλιο, τότε το αντίστοιχο κυκλοεξαδιένυλο ανιόν που προκύπτει είναι λιγότερο σταθερό, λόγω της μικρότερης ικανότητας για απεντοπισμό του αρνητικού φορτίου (Σχήμα 4).



Σχήμα 4. Επίδραση της θέσης του υποκαταστάτη του αρωματικού δακτυλίου στην ταχύτητα της αντίδρασης παραγωγοποίησης

3.5. Στερεοχημικές παρεμποδίσεις [52-53]

Στερεοχημικά παρεμποδισμένα πυρηνόφιλα μόρια αντιδρούν πολύ πιο αργά από ό,τι τα λιγότερο ή καθόλου παρεμποδισμένα. Ειδικότερα, όταν η παρεμποδιστική δράση εντοπίζεται κοντά στην πυρηνόφιλη ομάδα, τότε η ταχύτητα της αντίδρασης παραγωγοποίησης μειώνεται ή είναι δυνατόν να μην διεξάγεται καθόλου η αντίδραση παραγωγοποίησης.

Για παράδειγμα η αντίδραση παραγωγοποίησης μεταξύ της 4-μεθυλοανιλίνης και του FDNB διεξάγεται πιο γρήγορα από ό,τι η αντίδραση της 2-μεθυλοανιλίνης με το FDNB, σε DMSO στους 30°C.

3.6. Ενδομοριακή κατάλυση [54]

Η αντίδραση παραγωγοποίησης μεταξύ μορίων που διαθέτουν δύο πυρηνόφιλες ομάδες, π.χ. διαμίνες και του FDNB έδειξε ότι το καθοριστικό στάδιο της αντίδρασης είναι το πρώτο (Σχήμα 6) το οποίο ακολουθεί κινητική δευτέρας τάξεως. Επιπλέον το δεύτερο στάδιο, της αποκατάστασης της αρωματικότητας (Σχήμα 8), υποβοηθείται από την ύπαρξη της δεύτερης πυρηνόφιλης ομάδας στο παραγωγοποιημένο μόριο, π.χ. της δεύτερης αμινομάδας στην περίπτωση των διαμινών, δηλαδή καταλύεται από το ίδιο το μόριο (ενδομοριακή κατάλυση).

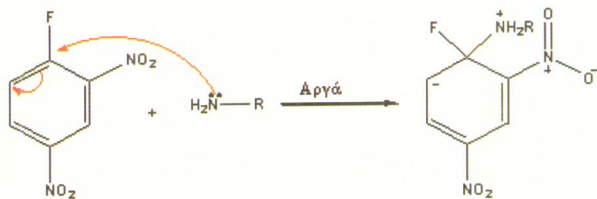
3.7. pH περιβάλλοντος μέσου

Όταν η αντίδραση παραγωγοποίησης διεξάγεται με βασικά μόρια, π.χ. αμίνες, τότε η αντίδραση παραγωγοποίησης διεξάγεται σε μίγμα διαλυτών, π.χ. H₂O και AcCN, παρουσία ρυθμιστικού διαλύματος με pH ≥ 7,5. Το αλκαλικό περιβάλλον είναι απαραίτητο για την διεξαγωγή της αντίδρασης παραγωγοποίησης διότι μετατοπίζει την ισορροπία ιονισμένης – μη ιονισμένης μορφής της βάσης (Σχήμα 5) προς την πλευρά της μη ιονισμένης μορφής, η οποία είναι η μόνη που έχει τη δυνατότητα να αντιδράσει με το FDNB δεδομένου ότι διαθέτει ελεύθερο ζεύγος ηλεκτρονίων (Σχήμα 6).



όπου Nu: Πυρηνόφιλο αντιδραστήριο - βάση

Σχήμα 5. Ισορροπία μεταξύ της ιονισμένης και της μη ιονισμένης μορφής της βάσης, εξαρτώμενη από το pH του διαλύματος



Σχήμα 6. 1ο Στάδιο της πυρηνόφιλης υποκατάστασης σε αρωματικό δακτύλιο με σχηματισμό ενός ενδιάμεσου κυκλοεξαδιενυλο-ιόντος

3.8. Κατάλυση μέσα από την δημιουργία μικυλλίων

Έχει μελετηθεί η δυνατότητα διεξαγωγής της αντίδρασης παραγωγοποίησης με τη χρήση μικυλλίων (micellar catalysis). Παρατηρήθηκε ότι με τη χρήση μικυλλίων η αντίδραση παραγωγοποίησης διεξάγεται σημαντικά πιο γρήγορα από ό,τι στο μικτό υδατικό – οργανικό περιβάλλον.

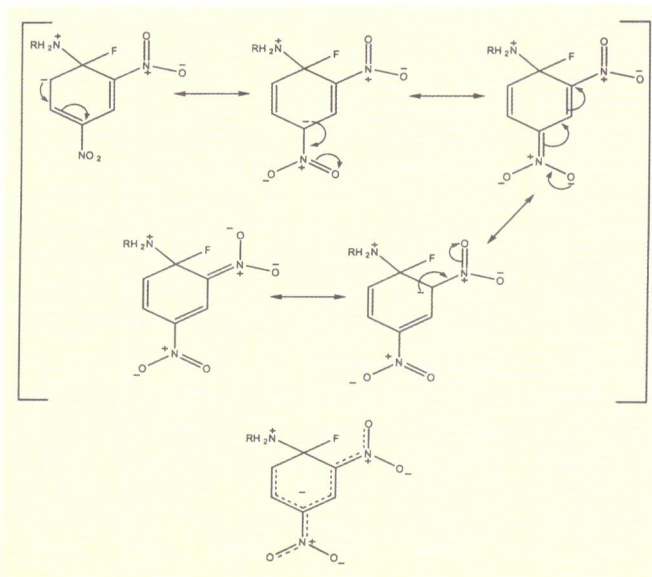
Από τη βιβλιογραφία [55 – 61] προτείνεται η χρήση διαφόρων αντιδραστηρίων, που έχουν την ικανότητα σχηματισμού μικυλλίων, όπως το βρωμιούχο δεκαεξυλτριμεθυλαμμώνιο (CTAB), και το κλωριούχο δεκαεξυλοπυριδίνιο (CPC).

Η αντίδραση παραγωγοποίησης μέσω του σχηματισμού μικυλλίων εξαρτάται από το φορτίο της δραστικής ομάδας της επιφανειοδραστικής ουσίας, από το μέγεθος της αλυσίδας της επιφανειοδραστικής ουσίας και τέλος από το φορτίο του υποστρώματος [62].

4. Μηχανισμός της αντίδρασης παραγωγοποίησης μεταξύ FDNB – Πυρηνόφιλων ουσιών

Ο μηχανισμός της πυρηνόφιλης υποκατάστασης σε αρωματικό δακτύλιο περιλαμβάνει δύο στάδια, τα οποία παρουσιάζονται παρακάτω. Το ενδιάμεσο σύμπλοκο που σχηματίζεται έχει απομονωθεί εξαιτίας των πολλαπλών δομών συντονισμού και ονομάζεται σύμπλοκο Meisenheimer [66-67].

Το πρώτο στάδιο (**Στάδιο Πυρηνόφιλης Προσθήκης**) περιλαμβάνει την προ-

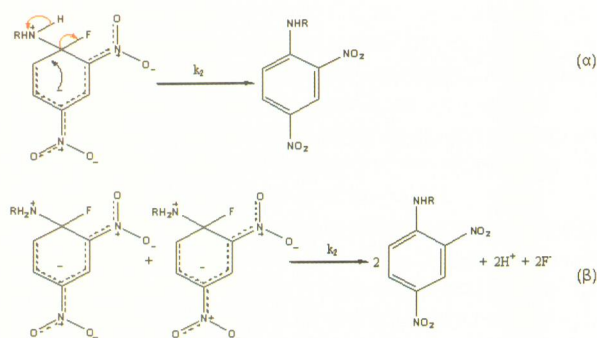


Σχήμα 7. Σύμπλοκο Meisenheimer

σθήκη του πυρηνόφιλου αντιδραστήριου, στη θέση της ενεργής – αποκωρούσας ομάδας του αρωματικού δακτυλίου (Σχήμα 6) που είναι στην προκειμένη περίπτωση το φθόριο.

Το ενδιάμεσο προϊόν που σχηματίζεται είναι το ονομαζόμενο σύμπλοκο Meisenheimer το οποίο σταθεροποιείται μέσω των εξαιρετικά ισχυρών δομών συντονισμού (Σχήμα 7).

Τέλος, στο δεύτερο και τελικό στάδιο (**Στάδιο Απόσπασης**) το αλογόνο απομακρύνεται, αποκαθίσταται η αρωματικότητα στο δακτύλιο και παράγεται το προϊόν της πυρηνόφιλης αρωματικής υποκατάστασης. Η διαδικασία αποκατάστασης της αρωματικότητας στο δακτύλιο διεξάγεται με δύο τρόπους. Ο πρώτος ακολουθεί ενδομοριακό μηχανισμό (Σχήμα 8α) και ο δεύτερος διαμοριακό μηχανισμό (Σχήμα 8β). Παρουσία βάσεων (υδροξύλια, αμίνες και άλλα πυρηνόφιλα) η αντίδραση που παριστάνεται στο Σχήμα 6, δηλαδή η πυρηνόφιλη προσθήκη, είναι ταχύτερη έτσι ώστε το καθοριστικό για την ταχύτητα στάδιο να είναι το πρώτο, ενώ η συμμετοχή της βασικής κατάλυσης να θεωρείται αμελητέα στη διαμόρφωση της ταχύτητας της αντίδρασης.



Σχήμα 8. Τελικό στάδιο με απόσπαση του αλογόνου, αποκατάσταση της αρωματικότητας του δακτυλίου και παραγωγή του προϊόντος πυρηνόφιλης αρωματικής υποκατάστασης

5. Συμπεράσματα

Το FDNB, σύμφωνα με όσα παρατέθηκαν παραπάνω, παρουσιάζει ως αναλυτικό αντιδραστήριο παραγωγοποίησης πολλά πλεονεκτήματα έναντι άλλων αντιδραστηρίων παραγωγοποίησης τα οποία μπορούν να συνοψιστούν ως εξής:

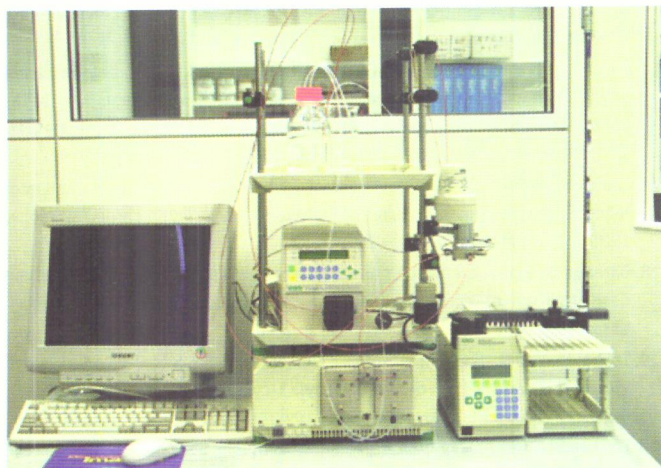
- Προσδίδει σε άχρωμες ενώσεις χαρακτηριστικό κίτρινο χρώμα.
- Το προϊόν υδρόλυσής του (2,4 – δινιτροφαινόλη), που είναι επίσης κίτρινο, αποχρωματίζεται σε όξινο περιβάλλον.
- Αντιδρά με πλήθος ενώσεων, ανάμεσα στις οποίες περιλαμβάνονται αμίνες, αμιναλκοόλες, αμινοξέα κ.τ.λ.
- Η αντίδραση παραγωγοποίησης είναι σχετικά αργή, ώστε να επιτρέψει κινητική παρακολούθηση και ανάπτυξη κινητικών μεθόδων ανάλυσης.
- Τέλος η ανίχνευση/παρακολούθηση των παραγώγων μπορεί να γίνει τόσο φασματοφωτομετρικά όσο και ποτενσιομετρικά (εκλεκτικό ηλεκτρόδιο φθοριούχων) από την απελευθέρωση του ιόντος φθορίου.

6. Βιβλιογραφία

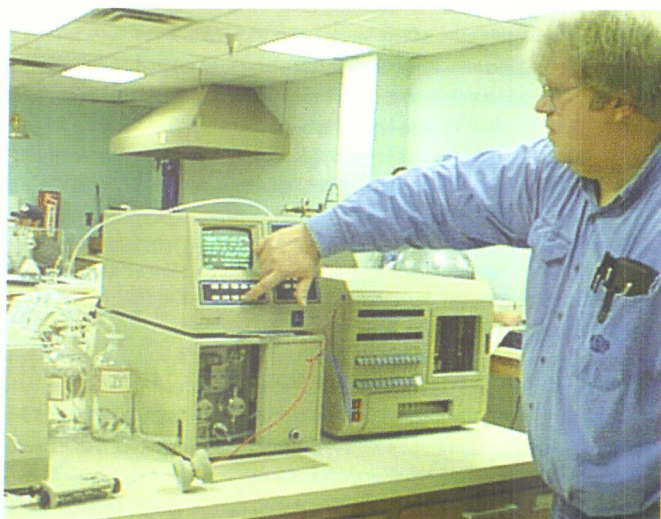
- Sanger F., 1945, Biochem. J. 34, 507.
- Sanger F., 1945, Biochem. J. 30, 262.
- Sanger F., 1949, Biochem. J. 45, 563.
- Merck Safety Data Sheet for 1-fluoro-2,4-dinitrobenzene.
- Stryer L., Biochemistry, p.126, 3rd Edition, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 1997.
- Carey A. F. 1990, Organic Chemistry, p.1111 – 1112, 3rd Edition, McGraw – Hill.

7. Albala-Hurtado S., Bover-Cid S., Izquierdo-Pulido M., Veciana-Nogues M., Vidal - Carou M., 1997, Determination of available lysine in infant milk formulae by high-performance liquid chromatography, *J. Chromatogr. -A*, 778, 235 - 241.
8. Lu J., Cwik M., Kanyuk T., 1997, Determination of paromycin in human plasma and urine by reversed-phase high-performance liquid chromatography using 2,4-dinitrofluorobenzene derivatization, *J. Chromatogr.-B-Biomed. Sci. Appl.*, 695, 329 - 335.
9. Bethune C., Bui T., Liu M., Kay M., Ho R., 1997, Development of a high-performance liquid chromatographic assay for G418 sulfate (Geneticin), *Antimicrob. Agents Chemother.*, 41, 661 - 664.
10. Castillo G., Sanz M., Serrano M., Hernandez T., Hernandez A., 1997, An isocratic high-performance liquid chromatographic method for determining the available lysine in foods, *J. Chromatogr. Sci.* 35, 423 - 429.
11. Leube J., Fischer G., 1995, Determination of the renin inhibitor Ro 42-5892 in human plasma by automated pre-column derivatization, reversed-phase high-performance liquid chromatographic separation and electrochemical detection after post-column irradiation, *J. Chromatogr.-B-Biomed. Appl.*, 665, 373 - 381.
12. Polanuer B., Ivanov S., Sholin A., 1994, Rapid assay of dinitrophenyl derivative of taurine by high-performance liquid chromatography, *J. Chromatogr. - B, Biomed. Appl.* 656, 81 - 85.
13. Van-Der-Horst F. A., Teeuwsen J., Holthius J., Brinkman U., 1990, High-performance liquid chromatographic determination of amantadine in urine after micelle-mediated pre-column derivatization with 1-fluoro-2,4-dinitrobenzene, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 8, 799 - 804.
14. Lehr K., Damm P., 1990, Simultaneous determination of the sulphonylurea glimepiride and its metabolites in human serum and urine by high-performance liquid chromatography after pre-column derivatization, *J. Chromatogr.*, 526, 497 - 505.
15. Dionisotti S., Bamonte F., Gamba M., Origni E., 1998, High-performance liquid chromatographic determination of netilmicin in guinea-pig and human serum by fluorodinitrobenzene derivatization with spectrophotometric detection, *J. Chromatogr.*, 434, 169 - 176.
16. Chang M., Chen L., Ding X., Selavka C., Krall I., Bratin K., 1987, Precolumn derivatization for improved detection in liquid chromatography-photolysis-electrochemistry, *J. Chromatogr. Sci.*, 25, 460 - 467.
17. Holdiness M., Morgan L., Gillen L., Harrison E., 1986, High-performance liquid chromatographic determination of N-acetylcysteine in human serum following acetaminophen overdose, *J. Chromatogr.*, 382, 99 - 106.
18. Wong L., Beaubien, Pakutus A., 1982, Determination of amikacin in microlitre quantities of biological fluids by high-performance liquid chromatography using 1-fluoro-2,4-dinitrobenzene, *J. Chromatogr.* 231, 145 - 154.
19. Helboe P., Kryger S., 1982, Improved high-performance liquid chromatographic method for simultaneous determination of neamine, neomycin B and neomycin C in neomycin sulphate, *J. Chromatogr.*, 235, 215- 220.
20. Barends D., Zwaan C., Hulshoff A., 1981, Improved microdetermination of gentamicin and sisomicin in serum by high-performance liquid chromatography with ultraviolet detection, *J. Chromatogr.*, 222, 316 - 326.
21. Barends D., Van-Der-Sandt J., Hulshoff A., 1980, Micro determination of gentamicin in serum by high-performance liquid chromatography with ultraviolet detection, *J. Chromatogr.*, 182, 201 - 210.
22. Wang F., Chen X., Chen Q., Qin X., Li Z. 2000, Determination of neurotoxin 3-N-oxalyl-2,3-diaminopropionic acid and non-protein amino acids in *Lathyrus sativus* by precolumn derivatization with 1-fluoro-2,4-dinitrobenzene, *J. Chromatogr. A* 883, 113-8.
23. Tsuji K., Goetz F. J., Vanmeter W., Gusciora A. K., 1979, Normal-phase high-performance liquid chromatographic determination of neomycin sulfate derivatized with 1-fluoro-2,4-dinitrobenzene, *J. Chromatogr.*, 175, 141 - 152.
24. Liu YB., Miao H., Liu YE., Guo X., 1999, HPLC determination of lysine hydrochloride in compound L-lysine granules, *Yaowu Fenxi Zazhi*, 19, 410 - 412.
25. Van-Der-Horst F., Holthius J., 1988, Study of the derivatization of n-alkylamines with 1-fluoro-2,4-dinitrobenzene in the presence of aqueous cetyltrimethylammonium bromide micelles, *J. Chromatogr.* 426, 267 - 282.
26. Zecca L., Trivulzio S., Pinelli A., Colombo R., Tofanetti O., 1985, Determination of glibenclamide, chlorpropamide and tolbutamide in plasma by high-performance liquid chromatography with ultraviolet detection, *J. Chromatogr.* 339, 203 - 209.
27. Lewis P., Woodward A, Maddock J., Improved method for the determination of N-acetylcysteine in human plasma by high-performance liquid-chromatography, 1985, *J. Chromatogr.* 26, 261 - 267.
28. Barends D., Blauw J., Mijnsbergen C., Govers C., Hulshoff A., 1985, Pre-column derivatization of aminoglycosides with 1-fluoro-2,4-dinitrobenzene, *J. Chromatogr.* 322, 321 - 331.
29. Tsuboi S., Uda N., Ikeda M., Hiroto K., Ohmori S., 1984, S-(1,2-dicarboxyethyl) glutathione and S-(1,2-dicarboxyethyl) L-cysteine in lens, *J. Clin. Chem. Biochem.*, 22, 285 - 290.
30. Chaney W., Spector A., 1984, HPLC analysis of lens GSH and GSSG, *Curr. Eye Res.*, 3, 345 - 350.
31. Kim S., Giacobini E., 1984, Quantitative determination and regional distribution of pipercolic acid in rodent brain, *Neurochem. Res.*, 9, 1559 - 1569.
32. Binns R., Tsuji K., 1984, High-performance liquid chromatographic analysis of neomycin in petrolatum-based ointments and in veterinary formulations, *J. Pharm. Sci.*, 73, 69 - 72.
33. Hoppel L. C., Weir E. D., A. Gibbons P., S. Ingulls T., A. Brittain T., Brown M. F., 1983, Determination of 6-N-trimethyllysine in urine by high-performance liquid chromatography, *J. Chromatogr.* 272, 43 - 50.
34. Rabasseda J., Rauret G., Galceran MT. 1988, Liquid chromatographic determination of available lysine in soybean and fish meal, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 71, 350-353.
35. Gomez A. J., Pozas A. J., Giraldez I., Morales E., 1999, Determination of dialkyldiselenides in water by gas chromatography - mass spectrometry using





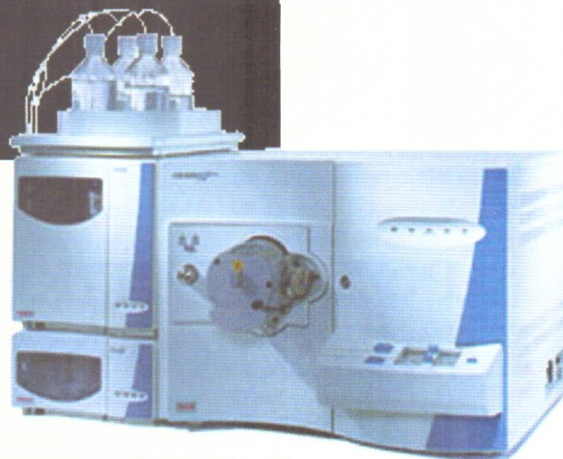
- 1-fluoro-2,4-dinitrobenzene as derivatization reagent, *J. Chromatogr. Sci.*, 37, 436 – 442.
36. Apostolakis J., Georgiou C., Koupparis M., 1991, Use of ion-selective electrodes in kinetic flow injection: determination of phenolic and hydrazine drugs with 1-fluoro-2,4-dinitrobenzene using a fluoride-selective electrode, *Analyst*, 116, 233 – 237.
 37. Georgiou C., Koupparis M., Hadjiioannou T., 1991, Flow-injection stopped-flow kinetic spectrophotometric determination of drugs, based on micellar-catalysed reaction with 1-fluoro-2,4-dinitrobenzene, *Talanta*, 38, 689 - 696.
 38. Athanasiou M. E., Koupparis M., 1987, Kinetic-potentiometric determination of amino acids based on monitoring their reaction with dinitrofluorobenzene using a fluoride-selective electrode, *The Analyst*, 112, 757 – 761.
 39. Dubin D., 1960, The assay and characterization of amines by means of 2,4-dinitrofluorobenzene, *J. Biol. Chem.* 235, 783-786.
 40. El-Walily A., Razak A., Belal S., Bakry R., 1999, Determination of norfloxacin spectrophotometrically using 2,4-dinitrofluorobenzene, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 21, 1069-1076.
 41. Wong P., Connors K., 1983, Kinetic study and analytical application of the hexadecyltrimethylammonium bromide-catalyzed reaction of 1-fluoro-2,4-dinitrobenzene with amines, *J. Pharm. Sci.*, 72, 146 – 150.
 42. Sawahata T., Neal R., 1982, Use of 1-fluoro-2,4-dinitrobenzene as a probe for the presence of hydrodisulfide groups in proteins, *Anal. Biochem*, 126, 360 – 364.
 43. Paraskevas G., Atta-Politou J., Koupparis M., 2002, Spectrophotometric determination of lisinopril in tablets using 1-fluoro-2,4-dinitrobenzene reagent, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 29, 865-872.
 44. Ryan J., 1984, Colorimetric determination of gentamicin, kanamycin, tobramycin, and amikacin aminoglycosides with 2,4-dinitrofluorobenzene, *J. Pharm. Sci.*, 73, 1301.
 45. Hedegus H., Gergely A., Veress T., Wovath P., 1999, Simultaneous determination of amphetamine enantiomers by circular dichroism spectrometry using 1-fluoro-2,4-dinitrobenzene, *Analysis*, 27, 458 – 463.
 46. Henry J. R. *Clinical Chemistry Principles and Techniques* p.571, 2nd Edition.
 47. Goodwin J. F., 1968, On the measurement of urinary amino nitrogen with 1-fluoro-2,4-dinitrobenzene, *Clin. Chim. Acta* 21, 231 - 240.
 48. Goodwin J. F., 1968, The colorimetric estimation of plasma amino nitrogen with DNFB, *Clin. Chem* 14, 1080 - 90.
 49. Ganter E., Kraus R., 1984, Identification of hydrogen selenide and other volatile selenols by derivatization with 1-fluoro-2,4-dinitrobenzene, *Anal. Biochem.*, 138, 396 – 403.
 50. McMurry J., 1996, *Organic Chemistry*, p.597 – 599, 4th Edition, Brooks/Cole.
 51. Peter K., Vollhardt C., Schore E. N., 1998, *Organic Chemistry Structure and Function*, p.992 – 996, 3rd Edition, Freeman.
 52. Persson J., Matsson O., 1998, Use of Fluorine Kinetic Isotope Effects in the Study of Steric Effects in Nucleophilic Aromatic Substitution Reactions, *J. Org. Chem.*, 63, 9348 – 9350.
 53. Forlani L., Maria D. P. Foresti E., Pradella G., 1981, Reactivity of 2-Aminothiazole toward 2,4-Dinitrofluorobenzene. Products and Structures, *J. Org. Chem.* 46, 3178-3181.
 54. Guanti G., Petrillo G., Thea S., Pero F., 1982, Intramolecular Catalysis in the Reaction of 1-Fluoro-2,4-dinitrobenzene with Diamines in Benzene, *J. Chem. Res.* 10, 2764 – 2771.
 55. Gerakis M. A., Koupparis M., Hadjiioannou P. T., 2000, Kinetic study and analytical applications of micellar catalyzed reactions of 1-fluoro-2,4-dinitrobenzene with inorganic thioanions using a fluoride-selective electrode, *Talanta* 52, 739 – 748.
 56. Buntan A. C., Robinson L., Nucleophilic Reactions in Functional and Nonfunctional Micelles. Validity of the Pseudophase Ion-Exchange Model, 1969, *J. Org. Chem.* 34, 780.
 57. Buntan A. C., Robinson L., 1970, Reaction of n-Hexylamine with 2,4-Dinitrochlorobenzene in Microemulsions, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 356,.
 58. Chaimovich H., Blanco A., Chayet L., et al., 1975, Micellar catalysis of the reaction of 2,4-dinitrofluorobenzene with phenoxide and thiophenoxide ions, *Tetrahedron* 31, 1139 - 1143.
 59. Buntan A. C., Cerichelli G., Ihara Y., Sepulveda L., 1979, Micellar Effects upon Rates of SN2 Reactions of Chloride Ion. Effects of Variations in the Hydrophobic Tails, *J. Am. Chem. Soc.* 101, 2429.
 60. Buntan A. C., Nome F., Quina H. F., Romsted S. L., 1991, Reactions in Micelles of Cetyltrimethylammonium Hydroxyde. Test of the Pseudophase Model for Kinetics, *Acc. Chem. Res.* 24, 357.
 61. Durantini N. E., Borsarelli D. C., 1996, Kinetics and mechanism of the reaction of 1-fluoro-2,4-dinitrobenzene with hydroxide ion in 'water in oil' microemulsions, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* 2, 719.
 62. Buntan A. C., Savelli G., 1986, Reactions of Primary Amines with 2,4-Dinitrochlorobenzene in Microemulsions, *Adv. Phys. Org. Chem.* 22, 213.
 63. Carey A. F. 1990, *Organic Chemistry*, p.961 – 964, 3rd Edition, McGraw – Hill.
 64. Zhong-Yuan Z., Cheng S., Te-Kang H., 1985, Determination of the absolute configuration of a secondary alcohol by NMR spectroscopy using difluoro-dinitrobenzene, *J. Chem. Soc.*, 2, 929 – 934.
 65. Nudeman N., Montserrat J., 1990, Mechanism of Reaction of Hydroxide Ion with Dinitrochlorobenzenes, *J. Chem. Soc.* 7, 1073 – 1076.
 66. Meisenheimer J., 1902, *Liebigs Ann.*, 323, 242.
 67. Bolton R., Miller J., Parker J. A., 1960, The α -Effect in SNAr Substitutions - Reaction between Oximate Nucleophiles and 2,4-Dinitrofluorobenzene in Aqueous Solution *Chem. and Ind.*, 1026. ■





Rigas Labs

when details lead to excellence...



Finnigan LCQ™ Deca XP plus

III 2 ADVANCED LC/MS INSTRUMENTATION

SINGLE Q QUADRUPOLE

Surveyor® MSQ™ το τετράπολο της "επόμενης γενιάς" από τη ThermoElectron (πρώην ThermoFinnigan).

Πιο ευαίσθητο, μικρό, ανθεκτικό και ισχυρό αλλά ταυτόχρονα απλό στη χρήση του.

ION TRAP

LCQ™ Advantage (LC/MS) και LCQ™ Deca XP plus (LC/MS/MSⁿ)

Προσδιορισμός αγνώστων ουσιών, προσδιορισμός μεταβολιτών, ανάλυση νέων φαρμάκων, proteomics, μελέτες δομής, ποσοτικός προσδιορισμός ουσιών σε ίχνη είναι μερικές από τις δυνατότητες που προσφέρουν...

TRIPLE STAGE Q QUADRUPOLE

Το νέο TSQ® Quantum Ultra θέτει νέα δεδομένα στην κατηγορία του προσφέροντας μεγαλύτερο γραμμικό δυναμικό εύρος και χαμηλότερη ευαισθησία από οποιοδήποτε άλλο τριπλό τετράπολο. Το νέο TSQ® Quantum Ultra AM ξεπερνά σε απόδοση ακόμη και όργανα βασισμένα σε τεχνολογία Q-ToF.

III THERMOELECTRON AND RIGASLABS SOLUTIONS

Η **ThermoElectron** (πρώην **ThermoFinnigan**) αποτελεί την κορυφαία εταιρεία κατασκευής επιστημονικών οργάνων παγκοσμίως, προσφέροντας "high-end" λύσεις σε όλες τις απαιτήσεις-προκλήσεις της σύγχρονης ενόργανης ανάλυσης.

Ως πρωτοπόρος εταιρεία στο χώρο της Φασματομετρίας Μάζας θέτει νέα δεδομένα στα όργανα Αέριας-Υγρής Χρωματογραφίας/Φασματομετρίας Μάζας (GC-LC/MS) καθώς και σε όργανα Επαγωγικής Σύζευξης Πλάσματος/Φασματομετρίας Μάζας (ICP/MS).

Γνωρίζοντας όμως ότι η υψηλή τεχνολογία και τα ποιοτικά προϊόντα δεν αποτελούν από μόνα τους τη λύση στα αναλυτικά προβλήματα του σύγχρονου επιστήμονα, η RigasLabs σας προσφέρει παράλληλα με τον απαραίτητο εξοπλισμό, άμεση επιστημονική και τεχνική υποστήριξη ανατακρινόμενη πλήρως στις απαιτήσεις σας.

Όλοι εμείς στην Rigas Labs εκτιμούμε την εμπιστοσύνη που μας δείχνετε και δεσμευόμαστε να σας βοηθήσουμε να αντιληφθείτε, τις μέγιστες δυνατότητες της επένδυσής σας στις **ολοκληρωμένες λύσεις** που προσφέρουμε...



Finnigan TSQ® Quantum Ultra



Surveyor® MSQ™

Analyze • Detect • Measure • Control

Thermo
ELECTRON CORPORATION

Rigas Labs A.E.B.E. Σαλαμίνος 5, 54626 Θεσσαλονίκη Τηλ. 2310-550.669, 540.410 Fax. 2310-550.073 email: sales@rigaslabs.gr web: www.rigaslabs.gr



ΠΡΟΣΩΚΡΑΤΙΚΟΙ: ΕΜΠΕΔΟΚΛΗΣ ΚΑΙ ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ - Η ΚΑΘΟΡΙΣΤΙΚΗ ΣΥΜΒΟΛΗ ΤΟΥΣ ΣΤΗ ΧΗΜΕΙΑ

Κωνσταντίνος Ι. Βαμβακάς

Αναφερόμενος στο άρθρο του κ. Μιχαήλ Μπακαούκα, Δρ. Φιλοσοφίας, «Η σημασία της Προσωκρατικής Φιλοσοφίας σήμερα» (Χημικά Χρονικά, τεύχος 12, Δεκ.2002, σ. 406-407) θα ήθελα να εστιάσω την προσοχή σε ένα σημείο, το οποίο, κατά τη γνώμη μου, είναι καίριο για την κατανόηση της προσφοράς του προσωκρατικού πνεύματος προς την επιστήμη. Στο άρθρο αναφέρεται ότι *‘κατά την προσωκρατική περίοδο ήταν γνωστή μόνο η ποσοτική ή μηχανική μείξη συστατικών στοιχείων (π.χ. νερό + χώμα = λάσπη), ενώ η χημική μείξη (εννοεί προφανώς η χημική ένωση) ήταν άγνωστη... Η χημική μείξη παρουσιάζεται για πρώτη φορά στον Αριστοτέλη’*.

Η πιο πάνω παρατήρηση με τα σημερινά επιστημονικά δεδομένα δεν ευσταθεί. Σε αυτό βέβαια δεν ευθύνεται ο κ. Μ. Μπακαούκας, αλλά το άρθρο του Ο. Apelt, *Melissos bei Pseudo-Aristoteles, Jahrbücher für Classische Philologie*, (1886), 740, πάνω στο οποίο βασίζεται ο συγγραφέας. Η ανακρίβεια αυτή είναι κατανοητή, αν κανείς αναλογισθεί ότι η εργασία αυτή γράφηκε από έναν φιλόλογο το τέλος του 19ου αιώνα, όταν η έννοια του χημικού δεσμού ήταν άγνωστη και επομένως ο ορισμός της ‘χημικής ένωσης’ αποτελούσε ακόμη εικασία. Όπως θα καταδειχθεί αμέσως πιο κάτω, η έννοια της ‘χημικής ένωσης’ αναπτύχθηκε για πρώτη φορά ακριβώς από τους Προσωκρατικούς.

Ο **Παρμενίδης ο Ελεάτης** (515-440 π.Χ.), με μια αυστηρή λογική συνέπεια, είχε καταλήξει στο συμπέρασμα ότι το κενό, ως *‘μή-όν’*, ως το ‘τίποτε’, δεν υπάρχει. Εφόσον το κενό, ως ‘τίποτε’, δεν υπάρχει, δεν μπορεί να υπάρξει ούτε κίνηση (δεν υπάρχει κενός χώρος ώστε να κινηθεί κάτι προς αυτόν), ούτε *διαχωρισμός* (διότι το κενό είναι αυτό που διαχωρίζει), ούτε *αλλαγή*. Επομένως η

πραγματικότητα, κατά τον Παρμενίδη, το *‘όν’*, είναι *‘όμου πάν, έν, συνεχές... άκίνητον... άναρχον, άπαιστον’*²⁸⁸, δηλαδή το *όν* είναι ‘όλο μαζί ένα, συνεχές, προσέτι ακίνητο, χωρίς αρχή, χωρίς τέλος’¹.

Ο μαθητής του Παρμενίδη **Μελίσσος ο Σάμιος** (ακμή μέσα 5ου αι. π.Χ.), θα εξηγήσει κατά εύληπτο τρόπο την παρμενίδεια αυτή δι-

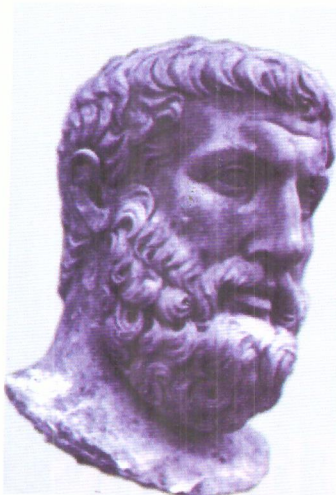
δαχή. Και είναι επόμενο να υποστηρίξει ότι εφόσον το *‘όν’* είναι ένα και μοναδικό (*‘ούτε πολλά είναι τό όν, αλλά έν’*^{30A1(8)}), δεν μπορεί να υπάρξει *‘μίξις’*, διότι η μίξη προϋποθέτει περισσότερα από ένα συστατικά (*‘τό μεμίχθαι τι έν έκ πλειόνων λέγοιτο’*^{30A1(7)}).

Βασιζόμενος αποκλειστικά και επιλεκτικά στη ρήση αυτή του Μελίσσου, ο Ο. Apelt το 1886 θα υποστηρίξει στην πιο πάνω εργασία του, σελ. 739-740 ότι κατά την προσωκρατική εποχή (6ος-5ος αι. π.Χ.) ήταν άγνωστη η διάκριση μεταξύ ‘χημικής ενώσεως’ και ‘μηχανικού μίγματος’, την οποία συναντούμε μόλις στον Αριστοτέλη (4ος αι. π.Χ.). Το συμπέρασμα αυτό όμως είναι εσφαλμένο, διότι ο Ο. Apelt, ορμώμενος από τη συγκεκριμένη θεώρηση του Μελίσσου, προβαίνει σε μια *αυθαίρετη* γενίκευση ολοκλήρου του έργου των Προσωκρατικών, αγνοώντας ότι οι Προσωκρατικοί Εμπεδοκλής και Δημόκριτος είχαν ήδη συλλάβει την έννοια της ‘χημικής ένωσης’, και μάλιστα –όπως θα καταδειχθεί αμέσως παρακάτω– κατά τρόπο που βρίσκεται *πολύ πιο κοντά* στο σημερινό ορισμό, από ότι εκείνη του Αριστοτέλους που έζησε έναν αιώνα αργότερα.

Αμέσως μετά τον Παρμενίδη, οι Έλληνες βρίσκονται μπροστά σε ένα *πνευματικό αδιέξοδο*, καθώς η ακλόνητη παρμενίδεια ‘λογική’ έχει καταφέρει το τελικό χτύπημα στον ιωνικό ‘μονισμό’, βρίσκεται σε σαφή αντίθεση με το ηρακλείτειο *‘γίνεσθαι’* και έχει απορρίψει ολόκληρο τον αισθητό, εμπειρικό κόσμο της κίνησης και αλλαγής, της γέννησης και φθοράς, ως ‘απατηλό’. Οι τελευταίοι προσωκρατικοί στοχαστές Εμπεδοκλής, Αναξαγόρας και Λεύκιππος/Δημόκριτος θα επιδιώξουν επομένως, κάτω από τη βαριά σκιά της παρμενίδεια αντινομίας, να δώσουν νέες ερμηνείες για την *κίνηση και αλλαγή* του αισθητού, υλικού κόσμου, αναπτύσσοντας *πολυαρχικές* (πλουραλιστικές) θεωρίες:

Εμπεδοκλής (494-434 π.Χ.):

- Η ύλη –και η έσχατη πραγματικότητα– αποτελείται από μικρά, αδιαίρετα σωματίδια, τα τέσσερα ‘ριζώματα’ (αέρας [A], νερό[N], γή[Γ], φωτιά[Φ]).
- Τα ‘ριζώματα’ είναι αγέννητα και άφθαρτα, ‘πάντοτε παραμένουν ίδια’^{31B17,35}.
- Τα ριζώματα ενός στοιχείου είναι όμοια από κάθε άποψη.
- Τα ριζώματα διαφορετικών στοιχείων είναι ισάξια ‘αλλά άλλη δικαιοδοσία-αρμοδιότητα έχει το καθένα και άλλον χαρακτήρα-ιδιότητα’^{31B17,28}.
- Οι σύνθετες ουσίες συγκροτούνται από δύο ή περισσότερα διαφορετικά ‘ριζώματα’.





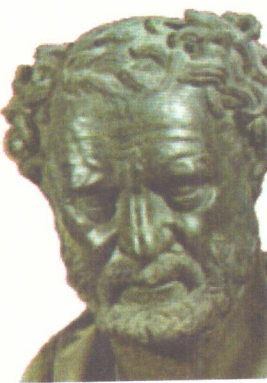
- 'Εμείς όλοι και όλα τα ουράνια σώματα αποτελούμαστε από τα ίδια στοιχεία...όχι όμως ως συγχωνευμένα μεταξύ τους, αλλά ως μικρά σωματίδια που βρίσκονται δίπλα-δίπλα και εφάπτονται'^{31A43}.
- Τα 'ριζώματα' αναδιρθρώνονται κατά την ανάμιξη και τον διαχωρισμό, σχηματίζοντας διαφορετικές ουσίες.
- Οι διαφορετικές ουσίες προκύπτουν από τη σύνθεση των 'ριζωμάτων' σε ποικίλες καθορισμένες αριθμητικές αναλογίες'.
- Οι ποιοτικές διαφορές της ύλης ανάγονται αποκλειστικά στην ποσοτική σύστασή τους (π.χ. -με τη σημερινή ορολογία μοριακών τύπων- το αίμα κατά τον Εμπεδοκλή είναι ΓΝΑΦ, τα νεύρα ΦΓΝ₂, τα οστά Ν₂Γ₂Φ₄ κ.ο.κ.).
- Ο Εμπεδοκλής εισάγει για πρώτη φορά την ιδέα της δύναμης που ασκείται επί της ύλης: ('Φιλότης' - ελκτική, 'Νείκος' - απωστική).
- Η 'φιλότιπη' έλκει και ενώνει τα ανόμοια και χωρίζει τα όμοια 'ριζώματα'. το 'νείκος' σε αντιδιαστολή απωθεί τα ανόμοια και ενώνει τα όμοια 'ριζώματα'.
- Στην επιφάνεια των 'ριζωμάτων' υπάρχουν 'πόροι'. Η σύνθεση επιτυγχάνεται μόνον εφόσον 'οι πόροι των σωματιδίων είναι σύμμετροι μεταξύ τους'^{31B91}.

Αν αντιπαράθεσουμε στην πιο πάνω θεώρηση τις σύγχρονες ονομασίες 'ρίζωμα'-στοιχείο, 'σύνθετη ουσία'-χημική ένωση, 'Φιλότης/Νείκος'-χημικός δεσμός, βλέπουμε πόσο επιστημονικά επίκαιρο είναι το πνεύμα του Εμπεδοκλέους. Θα μπορούσε μάλιστα να υποστηριχθεί ότι ο Εμπεδοκλής αναπτύσσει -θεωρητικά βεβαίως- πιο προωθημένες ιδέες από αυτές του 'θεμελιωτή της σύγχρονης χημείας' Α. Lavoisier (1743-1794): Ενώ ο Α. Lavoisier εκφράζει κατ' αρχήν χημικούς 'εμπειρικούς τύπους' (την αναλογία των ατόμων των απλών στοιχείων στο μόριο της ένωσης), ο Εμπεδοκλής προχωρεί ένα βήμα παρακάτω και συλλαμβάνει την ιδέα του 'μοριακού τύπου' (δηλαδή όχι της απλής αναλογίας, αλλά του πραγματικού αριθμού 'ριζωμάτων' που αποτελούν τη χημική ένωση). π.χ. για τα οστά Ν₂Γ₂Φ₄, ενώ θα μπορούσε να απλοποιηθεί η σχέση 2:2:4 σε 1:1:2 και να μιλήσει για τον εμπειρικό τύπο ΝΓΦ₂, αυτός δίδει το μοριακό τύπο Ν₂Γ₂Φ₄, έχοντας ήδη συλλάβει την έννοια του 'μορίου' και του πραγματικού αριθμού ατόμων που το συγκροτούν.

Δημόκριτος (460-360 π.Χ.):

- 'Η φύση των αιωνίων πραγμάτων συνίσταται σε μικρές ουσίες'^{68A37}, τα 'άτομα'.
- Το 'άτομον' είναι άτμιο^{67A14}, συμπαγές^{67A14}, αιώνιο^{68A37} και άφθαρτο^{68A57}.
- Τα 'άτομα' 'στερούνται κάθε αισθητής ποιότητας'^{68A59}. Η τεράστια ποικιλία ιδιοτήτων των αισθητών πραγμάτων οφείλεται όχι στην ουσία, αλλά στις χωρικές και ποσοτικές διαφορές των απειράριθμων ατόμων.

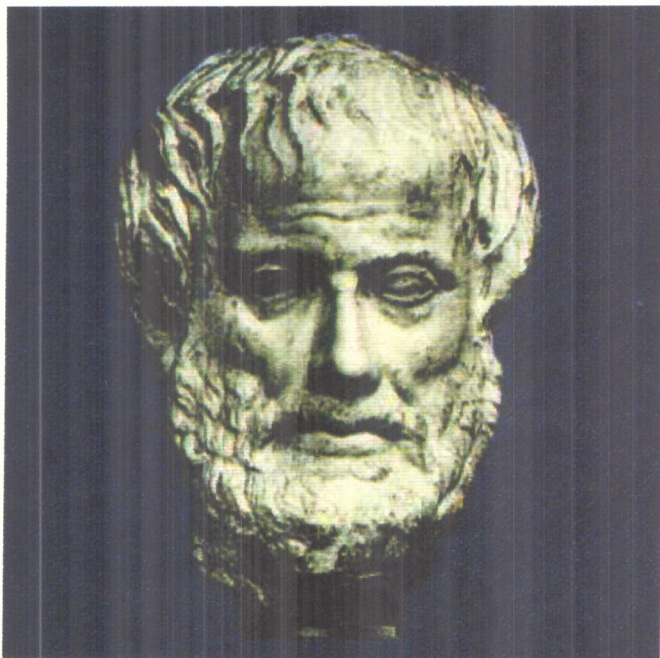
- Τα άτομα έχουν μόνο 'δύο ιδιότητες: το μέγεθος και το σχήμα'^{68A47}.
- Οι ενώσεις 'συνθέτων ατόμων'^{67A14} (σημερινά μόρια) διαφέρουν -πέραν της μορφής, του μεγέθους και του αριθμού των ατόμων στην ένωση- ως προς την 'τάξιν'^{67A6} και την 'θέσιν'^{67A6} των ατόμων μεταξύ τους.
- 'Τάξις'^{67A6} (=διάταξη): π.χ. 'το 'ΑΝ' διαφέρει από το 'ΝΑ' ως προς τη διάταξιν'.
- 'Θέσις'^{67A6} (=διευθέτηση στο χώρο): Μία ένωση ατόμων είναι διαφορετική από την άλλη, εφόσον η διεύθυνση των ατόμων μέσα στις δύο αυτές ενώσεις είναι διαφορετική.
- 'Δεν υπάρχει ένα ον, αλλά άπειρα στο πλήθος και αόρατα λόγω της μικρότητάς τους'^{68A7}.
- 'Τα άτομα... κινούνται μέσα στο κενό και καθώς προφθαίνει το ένα το άλλο συγκρούονται και μερικά επιστρακίζονται προς τυχαίες κατευθύνσεις, ενώ άλλα δημιουργούν συμπλέγματα μεταξύ τους, σύμφωνα με τη συμμετρία των ατόμων και μεγεθών, και θέσεων και διατάξεων. και παραμένουν μαζί, καθιστώντας έτσι δυνατό το σχηματισμό των σύνθετων ενώσεων'^{67A14}.
- 'Από τη διάταξη και την τοποθεσία (των ατόμων δημιουργούν οι Λευκιππος και Δημόκριτος) την αλλοίωση, ώστε οι μεταβολές της σύστασης να κάνουν το ίδιο αντικείμενο να φαίνεται διαφορετικό'^{67A9}.
- 'Όταν έλεγε ο Δημόκριτος ότι τα άτομα αλληλοεφάπτονται, δεν εννοούσε την καθαυτή επαφή... Στην πραγματικότητα ονόμαζε επαφή το αμοιβαίο πλυσίμα των ατόμων, χωρίς να απέχουν πολύ μεταξύ τους, καθώς το κενό τα διαχωρίζει από όλες τις πλευρές'^{67A7}... Γι' αυτό αρνείται ότι υπάρχουν εξ αρχής πραγματικές συγχωνεύσεις, αλλά η φαινομενική συγχώνευση δεν είναι παρά γεινίασμα ατόμων, που το καθένα από αυτά διατηρεί τη δική του φύση που είχε και πριν από την ανάμιξη. Η (εσφαλμένη) εντύπωση ότι αυτά έχουν συγχωνευθεί οφείλεται στο ότι η αίσθηση, λόγω του πολύ μικρού μεγέθους των παρακειμένων ατόμων, δεν μπορεί να αντιληφθεί το καθένα τους χωριστά'^{68A64}.
- 'Το ότι τα άτομα παραμένουν μαζί για ένα χρονικό διάστημα το αποδίδει στις συναρμογές και στις αμοιβαίες προσκολλησεις των ατόμων... Και επί τόσο χρόνο θεωρεί ότι παραμένουν τα άτομα συνδεδεμένα μεταξύ τους, έως ότου παρουσιαστεί από το περιβάλλον κάποιο ισχυρότερο αναγκαστικό αίτιο και τα διαταράξει και τα διασκορπίσει'^{68A37}.



Η εκπληκτική διορατική ικανότητα του Δημοκρίτου εμφανίζεται πολύ πιο κοντά στη σύγχρονη χημεία σε σύγκριση με τη θεωρία του J. Dalton (1766-1844), καθώς ο Δημόκριτος δεν αναφέρεται, όπως ο J. Dalton, μόνο στη στοιχειομετρική αναλογία των ατόμων (αυτό που θα λέγαμε σήμερα *μοριακό τύπο*), αλλά προβλέπει και την 'τάξιν', δηλαδή τη διάταξη των ατόμων του μορίου (*συντακτικός τύπος*) και την 'τροπίν', δηλαδή τον προσανατολισμό των ατόμων της ένωσης στο χώρο (στερεοχημικός τύπος). Ο Δημόκριτος προβλέπει επίσης σωστά τις ίδιες βασικές παραμέτρους που καθορίζουν μια χημική αντίδραση, δηλαδή την κίνηση, τη σύγκρουση, το μέγεθος και τη γεωμετρία ('μορφίν', 'θέσιν', 'τάξιν') των σωματιδίων.

Αριστοτέλης (384-322 π.Χ.):

Στον Αριστοτέλη, έναν αιώνα περίπου αργότερα, οι πιο πάνω θεωρίες απορρίπτονται, και η νέα αριστοτέλεια αντίληψη, με ελάχιστες εξαιρέσεις, θα επιβληθεί στα επόμενα 2.000 περίπου χρόνια, μέχρι την Αναγέννηση. Ο Αριστοτέλης απορρίπτει τη διάκριση και δέχεται μια συνεχή, αδιαίρετη δομή της ύλης, όπου τόσο τα διάκριτα 'ριζώματα' και 'άτομα', όσο και το



κενό δεν έχουν καμία θέση. Κίνηση και αλλαγή γι' αυτόν είναι η μετάβαση μιας κατ' ουσίαν *αναλλοίωτης, συνεχούς ύλης* από την κατάσταση της απλής δυνατότητας (*δυνάμει*) στην κατάσταση της εμπραγμάτωσης (*ἐνεργεία*). Η αριστοτέλεια *τελεολογική, οργανική* θεώρηση της φύσης βρίσκεται στους αντίποδες της μηχανιστικής αντίληψης των ατομιστών, και ως τέτοια μπορεί να θεωρηθεί ως μία σαφής *οπισθοδρομηση* σε σύγκριση με τις πρωτοποριακές αντιλήψεις του Εμπεδοκλέους και του Δημοκρίτου και της σύγχρονης χημείας.

Με έναν απaráμιλλο συνδιασμό *ενόρασης* και *ορθολογικής σκέψης*, Εμπεδοκλής και Δημοκρίτος έθεσαν τα θεμέλια της *επιστήμης της χημείας*. Παράλληλα όμως δεν πρέπει να αγνοήσουμε την διορατικότητα και επιστημονικότητα της σκέψης του Παρμενίδη, γεγονός που αποδεικνύει το απaráμιλλο πνεύμα των Προσωκρατικών στις ποικίλες εκφάνσεις του. Έτσι, για όσους πιο πάνω αντιπαρήλθαν απαξιωτικά το 'εξωφρενικό' συμπέρασμα του Παρμενίδη περί μιας *ενιαίας, ακίνητης και αναλλοίωτης* έσχατης πραγματικότητας, θα εκπλαγούν εαν πληροφορηθούν ότι ακριβώς αυτό το παρμενίδειο πνεύμα αναβιώνει υπό ποικίλες μορφές στις σύγχρονες φυσικές θεωρίες. Όπως είδαμε, εφαρμόζοντας ο **Παρμενίδης** αυστηρά την απαγωγική μέθοδο καταλήγει στο 'παράλογο' συμπέρασμα ότι η έσχατη πραγματικότητα είναι αγέννητη και αθάνατη, ακίνητη... ούτε ήταν, ούτε θα είναι, διότι τώρα είναι μαζί όλη, μία, συνεχής (*ώς αγέννητον έόν και άνώλεθρόν έστιν... άτρεμές... ούδέ ποτ' ήν, ούδ' έσται, έπει νύν έστιν όμού πάν έν συνεχές*^{288β,3-6/}). Είναι όμως το συμπέρασμα αυτό τόσο 'παράλογο', όσο εκ πρώτης όψεως φαίνεται; στην καθημερινή ζωή ο χρόνος πράγματι χωρίζεται σε τρία διαστήματα: στο 'παρελθόν', στο 'παρόν' και στο 'μέλλον', όπου το 'τώρα' που συνειδητοποιούμε γλυστρά ακατάπαυστα προς τα εμπρός. Το ερώτημα είναι, κατά πόσον αυτή η ροή του χρόνου αποτελεί μια *αντικειμενική* άποψη της πραγματικότητας, ή, όπως έγραψε ο A. Einstein, 'παρελθόν, παρόν και μέλλον δεν είναι παρά μόνον –έστω και αν αυτό αποτελεί μια επίμονη– *αυταπάτη*'.

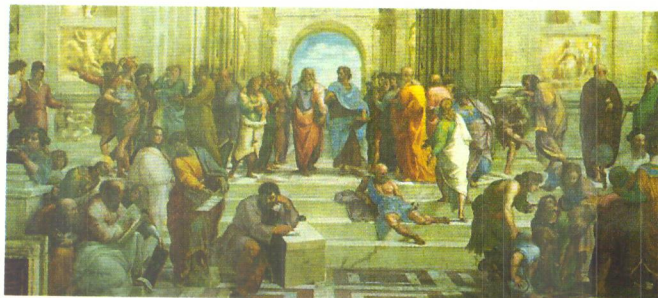
Οι υποστηρικτές της συνεχούς ροής του χρόνου θεωρούν ότι το 'βέλος του χρόνου' που στοχεύει προς το μέλλον στηρίζεται στο δεύτερο νόμο της θερμοδυναμικής, βάσει του οποίου η εντροπία (ενδεικτικό μέγεθος της αταξίας μέσα σε ένα κλειστό σύστημα) αυξάνει με το χρόνο, καταδεικνύοντας έτσι μια *ασυμμετρία* μεταξύ 'παρελθόντος' και 'μέλλοντος'. Εν τούτοις φαίνεται ότι κανείς δεν μπορεί να βασιστεί με βεβαιότητα στο δεύτερο νόμο της θερμοδυναμικής για ένα τέτοιο συμπέρασμα, διότι η ερμηνεία

του, σύμφωνα με τον L. Boltzmann, είναι πιθανοκρατούμενη, και ως εκ τούτου είναι *συμμετρική* ως προς το χρόνο³. 'Το βέλος του χρόνου', υποστηρίζει ο γνωστός θεωρητικός φυσικός Paul Davis στο πρόσφατο τεύχος του Σεπτεμβρίου 2002 του *Scientific American*, 'καταδεικνύει μια ασυμμετρία του κόσμου μέσα στο χρόνο και όχι μια ασυμμετρία ή ροή του (ίδιου του) χρόνου. Η ένδειξη 'παρελθόν' και 'μέλλον' μπορεί δικαιολογημένα να χρησιμοποιηθούν ως χρονικές κατευθύνσεις, ακριβώς όπως το 'πάνω' και το 'κάτω' μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως χωρικές κατευθύνσεις, αλλά το να μιλούμε για το παρελθόν ή το μέλλον έχει τόσο λίγο νόημα όσο το να αναφερόμαστε στο πάνω ή στο κάτω'⁴.

Ο A. Einstein συνέδεσε τον αντικειμενικό φυσικό χρόνο με τον τρισδιάστατο χώρο, δημιουργώντας ένα *αδιάσπαστο και συνεχή τετραδιάστατο χωροχρόνο*, που εκφράζει τη συμπαγή, συμπαντική πραγματικότητα. Αυτή περιλαμβάνει 'μονομιάς' την όλη ιστορία του κόσμου. Κίνηση και αλλαγή δεν είναι παρά ένα είδος 'φαινομενικής' προσήκουσας παρουσίαισης του κόσμου, ο '*έοικός διάκοσμος*' του Παρμενίδη, που μόνο από τον παρατηρητή *συνειδητοποιείται υποκειμενικά*, ενώ η αντικειμενική τετραδιάστατη έσχατη πραγματικότητα παραμένει *αναλλοίωτη και ενιαία*. 'Ο αντικειμενικός κόσμος απλώς είναι, δεν *συμβαίνει*', παρατηρεί ένας από τους πιο εξέχοντες μαθηματικούς του 20ού αιώνα, ο H. Weyl. 'Μόνο στο βλέμα της συνείδησής μας... εμφανίζεται μια τομή του κόσμου ως μια φευγαλέα εικόνα στο χώρο, η οποία συνεχώς αλλάζει στο χρόνο'⁵. Ο ίδιος ο A. Einstein αποδεχόταν τον χαρακτηρισμό της θεωρίας του ως *παρμενίδειας*⁶. Συμπερασματικά, σημειώνει ο K. Popper, 'οι ιστορικοί της επιστήμης και της φιλοσοφίας που είναι πρόθυμοι να αποδώσουν σε έναν μεγάλο στοχαστή όπως είναι ο Παρμενίδης μια θεωρία τόσο αυστηρά αντι-εμπειρική όσο ο απατηλός χαρακτήρας του κόσμου της αλλαγής...θα είναι ίσως λιγότερο πρόθυμοι όταν δούν ότι μεγάλοι επιστήμονες, όπως είναι ο L. Boltzmann, ο H. Minkowski, ο H. Weyl, ο E. Schrödinger, ο K. Gödel και, πάνω από όλους, ο A. Einstein, είδαν τα πράγματα κατά έναν παρόμοιο τρόπο με του Παρμενίδη και εκφράστηκαν με παράξενα όμοιους όρους'⁷.

Βιβλιογραφία

1. Οι εκθετικές παραπομπές με μικρά στοιχεία αναφέρονται στο τρίτομο έργο των: H. Diels-W. Kranz (Hrsg), *Die Fragmente der Vorsokratiker*, Weidmann, Zürich-Hildesheim, 1992.
2. Για όσους ενδιαφέρονται για μια σφαιρικήτερη γνώριμη με το έργο των Προσωκρατικών και για το διαχρονικό παραλληλισμό μεταξύ προσωκρατικού στοχασμού και φιλοσοφίας και φυσικής επιστήμης, βλ. Κων/νου Ι. Βαμβακά, *Οι θεμελιωτές της Δυτικής σκέψης*, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 2001.
3. G. Musser, 'A Hole at the Heart of Physics', *Scientific American*, September 2002, 31.
4. P. Davies, 'That Mysterious Flow', *Scientific American*, September 2002, 27.
5. H. Weyl, *Philosophy of Mathematics and Natural Science*, Princeton University Press, Princeton (1949), 116.
6. K. Popper, *The World of Parmenides*, Routledge, London – New York (1998), 165 κ.ε.
7. K. Popper, *The World of Parmenides*, Routledge, London – New York (1998), 172.



ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΤΟΥ ΥΔΡΑΡΓΥΡΟΥ ΣΕ ΥΠΟΓΕΙΑ ΝΕΡΑ ΤΗΣ ΧΙΟΥ

Ηλίας Θ. Πολυχνιάτης, Χημικός ΓΧΚ, Πρόεδρος του ΕΕΧ/Π.Τ.Β.Αιγαίου

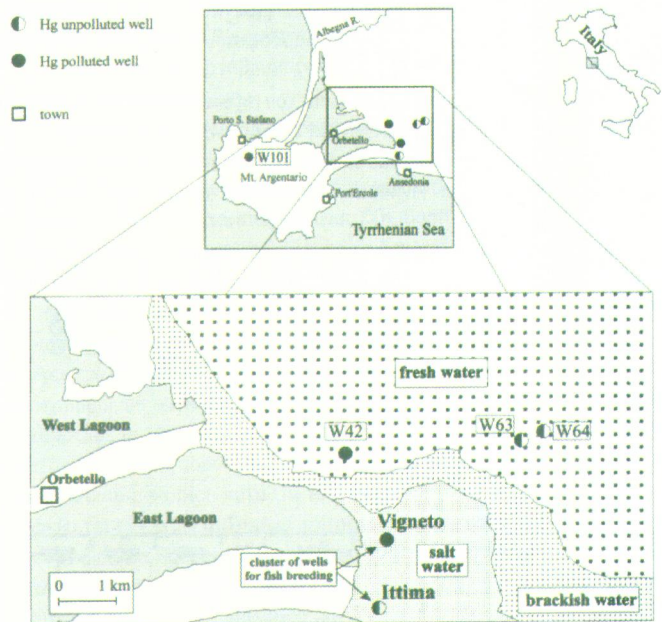
1. Εισαγωγή

Ο υδράργυρος είναι φυσικό στοιχείο με ιδιαίτερη συμπεριφορά. Αν και μέταλλο είναι υγρό, είναι πηκτικό, τα ιόντα του προσροφώνται¹ από το γυαλί, σχηματίζει ενώσεις με απλές οργανικές ουσίες. Είναι επικίνδυνο για τον ανθρώπινο οργανισμό. Εκδηλώνει το φαινόμενο της συσσωρευτικότητας, ενώ προσβάλλει τα νευρικά κύτταρα και αποτίθεται σε εγκέφαλο, μύες, ήπαρ και νεφρά κατά προτίμηση^{2,3}. Τα ανώτατο παραδεκτό επίπεδο^{4,5} στα πόσιμα νερά είναι 1 μg/L και είναι το μικρότερο όλων των τοξικών μετάλλων (έπεται το κάδμιο με 5 μg/L). Η ίδια αντιμετώπιση συναντάται και στα τρόφιμα, όπου ο Hg κατέχει τα σκήπτρα της επικινδυνότητας.

Η φυσική του παρουσία ως ορυκτό είναι σπάνια. Συχνότερη αιτία της παρουσίας του στο περιβάλλον είναι η ρύπανση από ανθρώπινες δραστηριότητες^{2,10}.

Για τούτο στη ρύπανση αναζητήθηκε, στην αρχή, η αιτία της παρουσίας του στα υπόγεια νερά της περιοχής του Δήμου Χίου, όταν για πρώτη φορά, τον Μάιο του 2002, διαπιστώθηκε στο εργαστήριο της Χ. Υ. Μυτιλήνης του ΓΧΚ, ότι αυτά περιέχουν Hg. Να σημειωθεί ότι την εξέταση των νερών της Χίου, ως προς βαρέα μέταλλα, ανέλαβε η Χ. Υ. Μυτιλήνης που διαθέτει σύστημα A.A. (Varian AA30) με φούρνο γραφίτη (GTA 96) και γεννήτρια υδριδίων (HG 900 της GBC) και η οποία ήταν η πρώτη που δέχτηκε την έκκληση από την παρουσία του υδραργύρου. Η Χ. Υ. Χίου ασχολείται με τις μικροβιολογικές και τις άλλες φυσικοχημικές παραμέτρους των νερών.

Η κοιλάδα του Κορακάρη, ο υδροφόρας της οποίας περιέχει τα εν λόγω νερά και από τον οποίο κυρίως καλύπτονται οι ανάγκες ύδρευσης δύο δή-



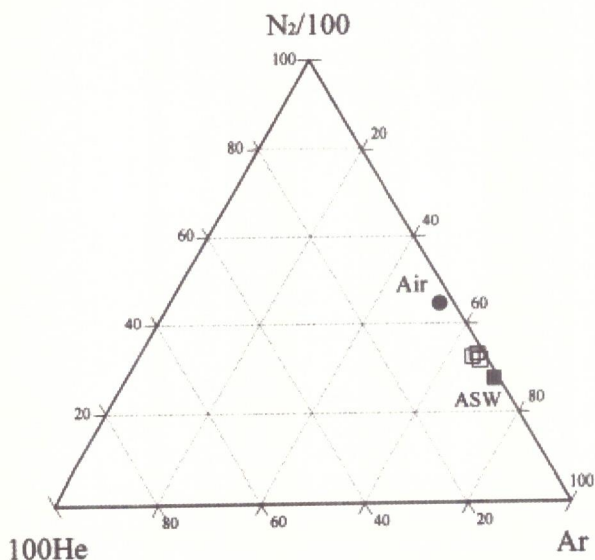
μων - Χίου και Αγίου Μηνά - αποτέλεσε έκτοτε θέατρο επιχειρήσεων μεταξύ της απαίτησης εξασφάλισης καθαρού νερού και του Hg, θέατρο τάσεων και αντιτάσεων.

Ρύπανση, να! Αλλά από πού; Εγκαταλείποντο μία - μία οι υποθέσεις. Η χωματερή του δήμου δεν απέχει πολύ. Αλλά τα δείγματα υγρών από στράγγιση των απορριμμάτων στερούντο υδραργύρου. Ούτε και η Χ. Υ. Χίου, στη διερεύνηση που έκανε, διαπίστωσε ύπαρξη χώρου ταφής μπαταριών ή άλλων αντικειμένων που πιθανόν να περιέχουν υδράργυρο. Η θάλασσα που από κάποιους ενοχοποιήθηκε, μια και τα νερά της περιοχής περιέχουν σημαντικές συγκεντρώσεις κλωριόντων, είναι πεντακάθαρη και ούτε μετρήθηκε Hg σε θαλάσσια δείγματα της γειτονικής Λέσβου.

Φως διαφάνηκε αμέσως μόλις έγινε γνωστό, ότι το 1990 το ΙΓΜΕ είχε σχεδιάσει τον γεωχημικό χάρτη της νήσου Χίου. Ο χάρτης αυτός κατέδειξε την παρουσία κινναβάρους (HgS) στο έδαφος της Χίου σε συγκεντρώσεις κυμαινόμενες, κάποιες από τις οποίες ξεπερνούσαν τα 530 μg/Kg σε Hg. Η περιοχή της κοιλάδας του Κορακάρη σημειωνόταν σαν μια από τις πλούσιες σε κιννάβαρι. Η πιθανότητα να οφείλεται σε φυσικά αίτια η παρουσία του Hg στα νερά, επισκίασε όλες τις άλλες υποθέσεις. Με ποιο μηχανισμό, όμως;

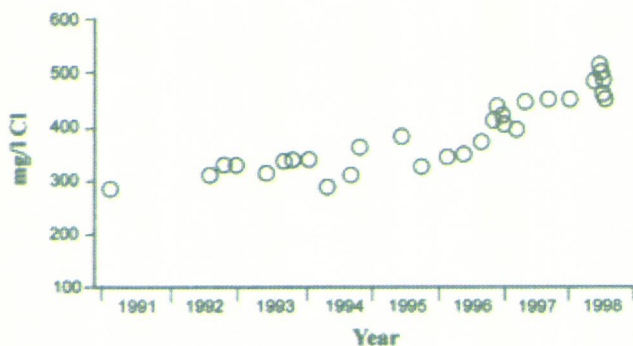
Τα δεδομένα που έπρεπε να συνεκτιμηθούν το καλοκαίρι του 2002 ήταν:

- Τα επιβαρημένα με υδράργυρο δείγματα προέρχονταν από τις περιοχές των δήμων Χίου και Αγίου Μηνά.



- Η συγκεντρώνση του Hg στα ίδια σημεία δειγματοληψίας (γεωτρήσεις) δεν παρέμενε σταθερή, αλλά παρουσίαζε με το χρόνο έντονες διακυμάνσεις.
- Το φάσμα των τιμών των συγκεντρώσεων την ίδια χρονική στιγμή, όπως αυτές προσδιορίζονταν στα διάφορα σημεία δειγματοληψίας, ήταν ευρύ. Κυμαινόταν μεταξύ 0,5 και 7 μg/L.
- Σύμφωνα με τον γεωχημικό χάρτη, τα εδάφη της νήσου Χίου και ειδικά στη βόρεια περιοχή περιείχαν κιννάβαρι.
- Ουδέν άλλο δείγμα νερού από το υπόλοιπο νησί παρουσίασε επιβάρυνση με Hg, έστω και αν προέρχονταν από περιοχές που επισημειώνονταν στο γεωχημικό χάρτη με μεγάλες συγκεντρώσεις κινναβάρους.
- Κατά τα άλλα, η ποιότητα των νερών του Κορακάρη ήταν πολύ κακή εξ' αιτίας της υψηλής αλατότητας των. Η περιεκτικότητά των σε κλωριούχα ήταν υψηλή, παρουσίαζε αυξητική τάση με την πρόοδο του θέρους και κυμαινόταν από 300 μέχρι 1500 ppm. Το φάσμα των τιμών την ίδια χρονική στιγμή στα διάφορα σημεία δειγματοληψίας ήταν ευρύ. Ήταν φανερό ότι είχαμε φαινόμενο διαπίδυσης θάλασσας στον υδροφόρο του Κορακάρη.

Ασφαλώς το φαινόμενο της εμφάνισης του Hg στα νερά ήταν καθαρά χημικό, όπως ορθά από τη πρώτη στιγμή επισήμανε το Π.Τ.Β. Αιγαίου της Ε.Ε.Χ., η δε γνώση του μηχανισμού του φαινομένου ήταν προϋπόθεση για την επιλογή αποτελεσματικών κινήσεων για την αντιμετώπισή του.



Φυσικά η κατανόηση του μηχανισμού αυτού, δεν μπορούσε παρά να είναι αποτέλεσμα της μελέτης των χημικών ιδιοτήτων του Hg στο συγκεκριμένο πεδίο δεδομένων.

2. Θεωρητική προσέγγιση – ερμηνεία του φαινομένου

Ο υδράργυρος υπήρχε και υπάρχει στη περιοχή (αλλά και σε όλη τη βόρεια Χίο), με τη μορφή θειούχου υδραργύρου (HgS), του κινναβαρίτη. Πρόκειται για εξαιρετικά δυσδιάλυτη στο νερό ουσία, όπως προκύπτει από το γινόμενο διαλυτότητας του:



Αυτό σημαίνει ότι ο HgS σε επαφή με καθαρό νερό δεν μπορεί να δώσει μετρήσιμες συγκεντρώσεις, γεγονός που επαληθεύτηκε στο εργαστήριο της Χημικής Υπηρεσίας Μυτιλήνης (μέθοδος AA – ψυχρού ατμού).

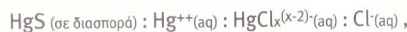
Ο Hg σχηματίζει σύμπλοκα ιόντα, υψηλής κατά περίπτωση σταθερότητας, με διάφορα ιόντα. Στη συγκεκριμένη περίπτωση, ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα σύμπλοκα με θειούχα (HgS₂²⁻) και με κλωριούχα (HgCl₄²⁻) ιόντα, των οποίων οι σταθερές ασταθείας των είναι εξαιρετικά μικρές⁶.



Επομένως ο διασπασμένος Hg, όπως τούτος ευρίσκεται στον κιννάβαρι, σε περιβάλλοντα πλούσια σε θειούχα ή κλωριούχα ιόντα αναμένεται να σχηματίζει σταθερά ευδιάλυτα σύμπλοκα άλατα. Η τάση αυτή, με βάση τις στα-

θερές ασταθείας (K_{inst}) είναι πολύ μεγαλύτερη για θειούχα. Θειούχα δεν μετρήθηκαν. Υφίσταται όμως μεγάλη περίσσεια κλωριόντων, εξ αιτίας της διεισδύσεως θαλασσινού νερού στον υδροφόρο της περιοχής.

Συνέπεια τούτων είναι η νομοτελειακή ανάπτυξη χημικών συστημάτων του τύπου:



και η εμφάνιση στο νερό σημαντικών συγκεντρώσεων υδραργύρου με μορφή κλωρισυμπλόκων.

Έτσι το αλμυρό νερό λειτουργεί σαν διαλύτης του κινναβάρους και ο υδράργυρος περνά στα νερά αυτά με μορφή πολυ- (κυρίως τετρα-) κλωρισυμπλόκων. Μάλιστα όσο πιο αλμυρό είναι το νερό, τόσο πιο πολύ υδράργυρο διαλύει. Στα γλυκά νερά ο υδράργυρος εμφανίζεται⁷ με τις αδιάστατες μορφές HgCl₂, Hg(OH)₂ και τη στοιχειακή Hg⁰, ανάλογα με το οξειδοαναγωγικό δυναμικό που επικρατεί, τη συγκεντρώνση των κλωριόντων και το pH¹⁰.

3. Πειραματικά δεδομένα

Στο εργαστήριο της Χημικής Υπηρεσίας Μυτιλήνης έγιναν δοκιμές για τις οποίες χρησιμοποιήθηκαν :

- νερό υπερκαθαρό,
- φυσικό νερό με κλωριούχα περίπου 150 mg/L,
- διάλυμα NaCl 3,5%, που παρασκευάστηκε με χρήση υπερκαθαρού νερού και NaCl p.a.
- θαλάσσιο νερό, από τον εξωτερικό χώρο του λιμένα της Μυτιλήνης
- HgS p.a.

Σε τέσσερις κωνικές φιάλες προστέθηκαν από 1 g κινναβάρους και 100 ml από τα προαναφερθέντα α, β, γ και δ. Οι φιάλες πωματίστηκαν, τέθηκαν συγχρόνως σε ισχυρή ανάδευση για μία ώρα και αφέθηκαν σε ηρεμία για 2 ημέρες. Κατόπιν οι διαυγείς φάσεις, μετά από διήθηση με χρήση φίλτρου 0,5 μm, εξετάστηκαν για την περιεκτικότητά τους σε Hg με χρήση ατομικής απορρόφησης και τη μέθοδο των ψυχρών ατμών^{1, 9, 8}. Διήθηση και μέτρηση για Hg έγινε και σε μέρος του θαλάσσιου νερού που χρησιμοποιήθηκε ως διαλύτης.

Τα αποτελέσματα από τις δοκιμές αυτές αναφέρονται στον πίνακα που ακολουθεί:

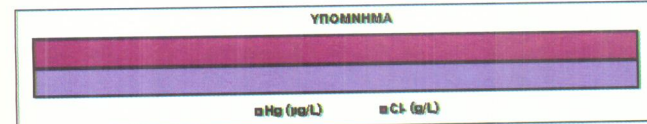
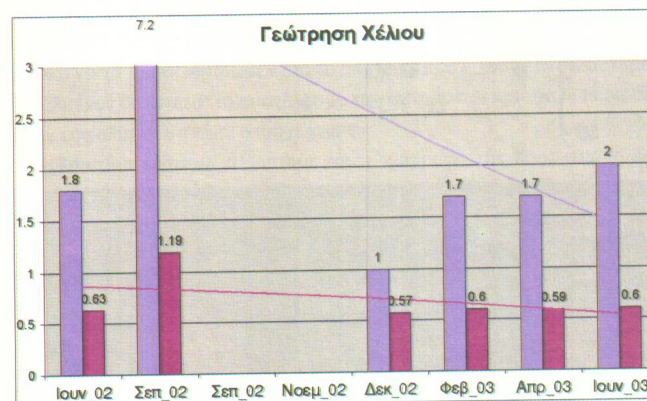
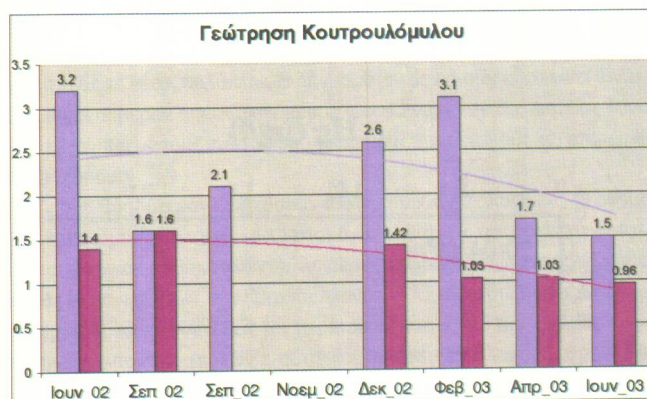
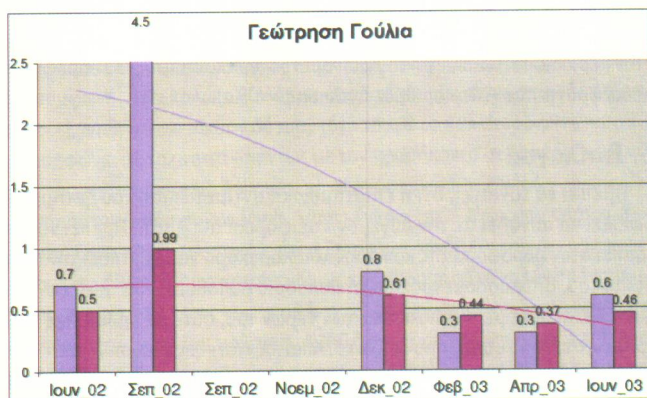
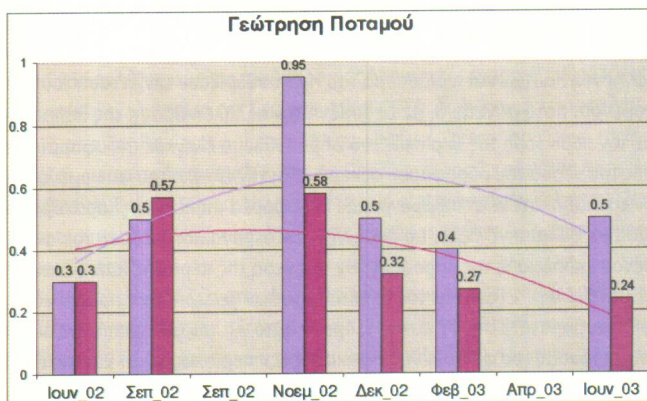
Μετρούμενο είδος	Περιεκτικότητα Hg (μg/L)
Καθαρό νερό	0,0
Φυσικό νερό	2,5
Διάλυμα άλατος (NaCl) 3,5%	33,6
Θάλασσα (χωρίς επεξεργασία με κιννάβαρι)	0,0
Θάλασσα (μετά από επεξεργασία με κιννάβαρι)	10,7

Τα πειραματικά στοιχεία αποδεικνύουν πλήρως την διαλυτική ικανότητα του υφάλμυρου νερού επί του κινναβάρους.

ΕΝΑ ΕΤΟΣ ΜΕΤΑ

Μέχρι το Νοέμβριο του 2002 τα αναλυτικά στοιχεία που υπήρχαν αφορούσαν στην περίοδο από Μάιο μέχρι και Νοέμβριο 2002, κατά την οποία η αλατότητα των υπογείων νερών του Κορακάρη αυξάνονταν συνεχώς. Δεν υπήρχαν στοιχεία για τη χειμερινή περίοδο, οπότε η αναμενόμενη μείωση της αλατότητας των νερών θα έπρεπε, σύμφωνα με τα ανωτέρω, να οδηγήσει στη μείωση των συγκεντρώσεων Hg και στην αντιστροφή του φαινομένου. Σήμερα, τα στοιχεία αυτά υπάρχουν.

Επιλέχσαν λοιπόν τέσσερα σημεία δειγματοληψίας της κοιλιάς του Κορακάρη, που συγχρόνως είναι γεωτρήσεις που κατά περίπτωση τροφοδοτούν τα δίκτυα ύδρευσης. Πρόκειται για τις γεωτρήσεις «Κουτρολύμυλου», «Γούλια», «Χέλιου» και «Ποταμού Παρθένου».



Στα αντίστοιχα διαγράμματα που ακολουθούν απεικονίζονται οι συγκεντρώσεις του Hg σε μg/L, οι αντίστοιχες ανά δείγμα συγκεντρώσεις των χλωριόντων σε g/L (για λόγους οικονομίας χώρου), οι περιόδοι δειγματοληψίας και οι «τάσεις» μεταβολής των διαγραμμάτων. Σημειώνονται όλες οι **διαθέσιμες** για τα δείγματα τιμές.

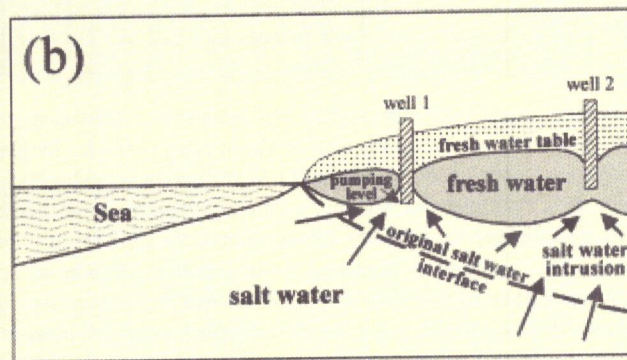
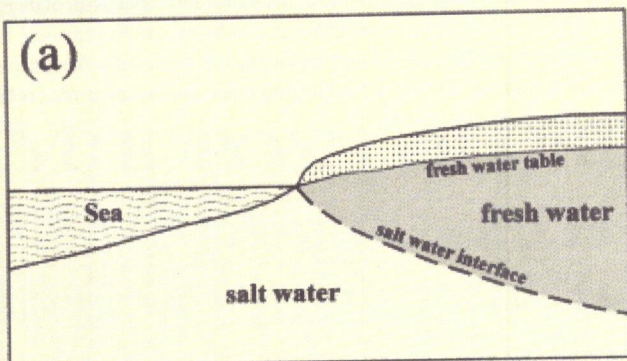
	2002		2003					
	Ιούν.	Σεπτ.	Σεπτ.	Νοέμ.	Δεκ.	Φεβρ.	Απρ.	Ιουν.
Hg								
Γεώτρηση Ποταμού Παρθένη	0,3	0,5		1,0	0,5	0,4	0,5	
Γεώτρηση Χέλιου	1,8	7,2			1,0	1,7	1,7	2,0
Γεώτρηση Γούλια	0,7	4,5			0,8	0,3	0,3	0,6
Γεώτρηση Κουτρούλμυλου	3,2	1,6	2,1		2,6	3,1	1,7	1,5
Cl ⁻								
Γεώτρηση Ποταμού Παρθένη	0,30	0,57		0,58	0,32	0,27		0,24
Γεώτρηση Χέλιου	0,63	1,19			0,57	0,60	0,59	0,60
Γεώτρηση Γούλια	0,50	0,99			0,61	0,44	0,37	0,46
Γεώτρηση Κουτρούλμυλου	1,40	1,60			1,42	1,03	1,03	0,96

Τα δείγματα νερού που εξετάστηκαν για υδράργυρο στη Χ.Υ. Μυτιλήνης ήταν στο σύνολό τους περίπου 140. Ήταν δείγματα γεωτρήσεων και δικτύων από περιοχές τόσο των δήμων Χίου και Αγ. Μηνά, όσο και των άλλων δήμων του νησιού, στα πλαίσια του ελέγχου ποιότητας νερού για ανθρώπινη κατανάλωση. Ελήφθησαν δε κατά ένα μεγάλο μέρος από τη Δ/νση Υγείας-Πρόνοιας της Ν. Α. Χίου, επίσης κατά μεγάλο μέρος από την ΔΕΥΑ Χίου και ορισμένα από μεμονωμένους δήμους. Ως φιάλες δειγματοληψίας χρησιμοποιήθηκαν πλαστικές από PET και βοριοπυρριτικές υάλινες φιάλες, όλες πρώτης χρήσεως. Όλα τα δείγματα ήταν διαυγή και πριν σταλούν, οξινίζοντο στη Χ.Υ. Χίου με υπερκαθαρό νιτρικό οξύ^{1,8} σε αναλογία 0,5%, χωρίς προηγούμενη διήθηση.

Σε δοκιμές που έγιναν δεν διαπιστώθηκαν διαφορές μεταξύ του ολικού και του ανόργανου υδραργύρου. Αυτό αποτελεί ενθαρρυντική ένδειξη, καθ' όσο αφορά στην απουσία αλκυλιωμένου υδραργύρου που είναι τοξικότερος από τον ανόργανο².

4. Σχολιασμός

- Από τη μελέτη των διαγραμμάτων προκύπτει ότι πράγματι οι μεταβολές των συγκεντρώσεων του Hg σχετίζονται ποιοτικά άμεσα με αυτές των συγκεντρώσεων των Cl⁻. Αυτό επιβεβαιώνεται και από τις (πολυωνυμικές) τάσεις των διαγραμμάτων.
- Σε κάποια δείγματα τα ζεύγη τιμών φαίνεται ότι δεν ακολουθούν τον γενικό κανόνα. Αυτά είναι το δείγμα «Ποταμού Παρθένη» του Ιουνίου 2003 και από τα δείγματα του «Κουτρούλμυλου», το πρώτο του Σεπτεμβρίου 2002 και αυτό του Φεβρουαρίου 2003. Αλλά και στα πρώτα δείγματα του Σεπτεμβρίου των γεωτρήσεων «Γούλια» και «Χέλιου», διαπιστώνεται με την αύξηση των Cl⁻ μια ιδιαίτερα μεγάλη αύξηση του Hg. Για την εξήγηση των «ανακολουθιών» αυτών, πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι οι συνθήκες που επικρατούν στον υδροφόρο ορίζοντα, διαμορφώνουν δυναμικές εξ αιτίας όχι μόνο της ίδιας της κίνησης του υπογείου νερού, αλλά και εξ αιτίας των μεταβολών στην άντληση των γεωτρήσεων, έτσι ώστε να μην επιτρέπουν αποκαταστάσεις ισορροπίας στα συστήματα [HgS (σε διασπορά) : Hg⁺⁺ : HgCl₂(x-2) : Cl⁻], περίπτωση, που αν συνέβαινε, θα είχε σαν συνέπεια την υπακοή των στο νόμο της χημικής ισορροπίας. Τότε θα μπορούσε μάλιστα να καταστεί προβλέψιμη η τιμή της συγκέντρωσης του ενός ιόντος από τη γνώση της συγκέντρωσης του άλλου. Να σημειωθεί ότι οι μεταβολές στην άντληση των γεωτρήσεων, δεν οφείλονταν μόνο στις κομινόμενες ανάγκες ύδρευσης, αλλά μετά την αποκάλυψη του φαινομένου, προστέθηκαν ο περιορισμός και η κατά διαστήματα διακοπή της άντλησης από έντονα μολυσμένες γεωτρήσεις, όπως και οι αλλαγές ακόμη και του βάθους άντλησης. Επίσης θα πρέπει να σημειωθεί ακόμη ότι η διασπορά του κινναβάρους στα πετρώματα δεν μπορεί να είναι ομοι-



όμορφη. Κατά συνέπεια, αφ' ενός μεν είναι σχεδόν αδύνατο, υπό τις συνθήκες αυτές, να ευρεθεί μαθηματική σχέση που να συνδέει τον ρυθμό μεταβολής των Cl⁻ με τον αντίστοιχο του Hg, αφ' ετέρου αλλαγές στο τρόπο χρήσης των γεωτρήσεων (ακόμα και των γειτονικών), αναμένεται να προκαλούν διατάραξη των ρυθμών εμπλουτισμού των υδάτων της περιοχής των με Hg, μέχρι και ανατροπή αυτών.

- Είναι προφανές ότι μπορούμε να έχουμε πληροφορίες για τη σχετική διασπορά του κινναβάρους στον υδροφόρο ορίζοντα, από τις συγκεντρώσεις Hg και χλωριόντων, δειγμάτων νερών που θα λαμβάνονται από γεωτρήσεις μετά από ελεγχόμενο χρόνο ημερίας των.
- Παρόμοιο συμβάν μόλυνσης των υπόγειων νερών με υδράργυρο παρατηρήθηκε τον Φεβρουάριο του 1998 στη Tuscany της Ιταλίας¹⁰. Και εκεί διαπιστώθηκε ότι τα υπόγεια νερά της παράκτιας περιοχής της Tuscany είχαν υποστεί υφαλμύρυνση από διείσδυση θαλάσσιου νερού στον υδροφόρο της περιοχής, λόγω υπεράντλησης των παράκτιων γεωτρήσεων. Και εκεί μετρήθηκαν σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις HgS στα πετρώματα της περιοχής (218 μg Hg/Kg), η δε παρουσία του υδραργύρου στα υπόγεια νερά, επίσης με μεταβαλλόμενες συγκεντρώσεις (μέχρι 3,2 μg Hg/L), αποδόθηκε στη διαλυτοποίηση κινναβάρους από τα αυξημένα χλωριόντα των νερών. Οι ερευνητές μάλιστα παρατήρησαν ότι με διαβίβαση ρεύματος αέρα δια μέσου μη οξινισμένων και μη διηθημένων δειγμάτων νερού, που είχαν ληφθεί από γεωτρήσεις της περιοχής, μειώνονταν οι συγκεντρώσεις του Hg που περιείχαν αρχικά. Μείωση επίσης των συγκεντρώσεων του Hg διαπίστωναν μετά από διήθηση των δειγμάτων. Το συμπέρασμα στο οποίο κατέληξαν, είναι ότι στα δείγματα αυτά ο υδράργυρος βρισκόταν κυρίως με μορφή στοιχειακή Hg⁰. Στην ίδια εργασία αναφέρεται ότι το φαινόμενο που παρατηρήθηκε στη Tuscany «δεν είναι μοναδικό, αφού 50 Km βορειότερα, στην Gulf της Follonica, το 1995, έκλεισαν τρεις γεωτρήσεις εξ αιτίας σημαντικής μόλυνσης των με υδράργυρο».

5. Συμπέρασμα

Ο κινναβάρης (HgS) είναι ορυκτό που όταν υπάρχει στα εδάφη βρίσκεται

σε «αδράνεια», εκδηλώνει δε την παρουσία του στα νερά εύκολα με διάλυσή του σ' αυτά παρουσία χλωριούχων (ή και θειούχων) ιόντων. Η συγκέντρωση των ιόντων αυτών και η διασπορά του HgS καθορίζουν την ένταση του φαινομένου. Κατά συνέπεια, με δεδομένη την αλληλεπίδραση της θάλασσας με τον υδροφόρο της περιοχής του Δήμου Χίου, ο έλεγχος της υφαλμύρυνσης του νερού του υδροφόρου συνεπάγεται τον έλεγχο του φαινομένου.

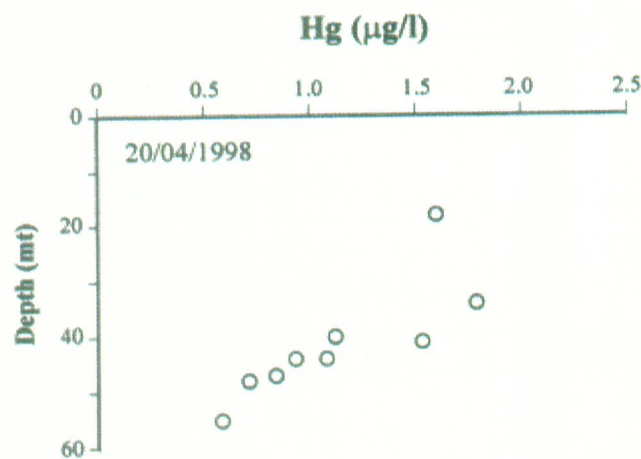
Οποιαδήποτε νέα επιβάρυνση του υδροφόρου της λεκάνης Κορακάρη της Χίου με θαλασσίνο νερό, θα σημαίνει ταυτόχρονα και διάδοση του φαινομένου εκδήλωσης της παρουσίας Hg στα νερά της περιοχής (όπου έχει επισημανθεί Hg). Έτσι κατά τον σχεδιασμό νέων γεωτρήσεων πρέπει να ληφθεί σοβαρότατα υπόψη το ενδεχόμενο αυτό για την αποτροπή, όχι απλώς της διάδοσης του φαινομένου σε «καθαρές» περιοχές, αλλά και της εκδήλωσής του με διαστάσεις μεγαλύτερες των γνωστών.

Μέτρα που θα οδηγήσουν στον περιορισμό ή αποκλεισμό της διείσδυσης της θάλασσας στον υδροφόρο της λεκάνης Κορακάρη, θα οδηγήσουν στον περιορισμό ή εξάλειψη του φαινομένου (εμπλουτισμός του υδροφόρου μέσω φράγματος – περιορισμός άντλησης – άλλα).

6. Επίλογος

Πρέπει να τονιστεί, ότι η επιστημονική αντιμετώπιση του ζητήματος οφείλει να συνάδει με την σύγχρονη αιεφορική αντίληψη. Πρέπει να επιτραπεί στον υδροφόρο της κοιλάδας του Κορακάρη να ανακτήσει την ισορροπία του, απαλασσόμενος από τη θάλασσα διείσδυση. Και αυτό δεν επιτυγχάνεται ούτε με αφαλατώσεις των νερών του, ούτε με πρόσθετες γεωτρήσεις στον ίδιο υδροφόρο ορίζοντα. Απαιτούνται εξασφάλιση νερού άλλης προέλευσης, ώστε να αφαιρεθεί η κοιλάδα του Κορακάρη σε σχετική ημερία και μικρά φράγματα για τον εμπλουτισμό του υδροφόρου.

Λεπτομερέστερα πειραματικά στοιχεία από την εργασία αυτή θα δημοσιευτούν σε προσεχές τεύχος των «Χ.Χ.»

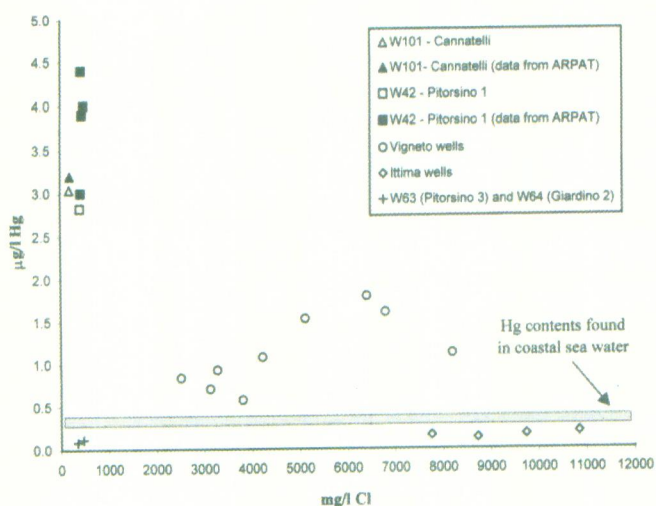


Well	No. samples	Time span	Hg range (μg/L)	Chlorine range (mg/L Cl)
W42 - Ptoleios 1*	39	Mar. 98 - Jun. 99	2.4	<5.0
W43 - Ptoleios 3*	4	Apr. 98	<0.5	0.5
W44 - Giardini 2*	27	May 98 - Jun. 99	<0.5	0.5
W101 - Cannatelli	8	Feb. 98 - Apr. 98	2.2	38.7
Vigneto wells	9	Mar. 98	0.5	3.2

Well	Apr. 98 μg/L Hg	May 98 mg/L Cl	Jul 98 μg/L Hg	mg/L Cl
W42 - Ptoleios 1	2.82	412	4.14	415
W43 - Ptoleios 3	0.12	468	0.14	461
W44 - Giardini 2	0.09	345	0.11	475
W101 - Cannatelli	3.04	187	3.12	195

Vigneto wells	Apr. 98 μg/L Hg	May 98 mg/L Cl	Jul 98 μg/L Hg	mg/L Cl
W68	1.60	6790	2.43	310
W69	1.12	8190	1.20	390
W70	1.08	4220	1.06	457
W71	1.53	5110	1.94	390
W72	0.84	2510	1.02	388
W73	0.93	3270	0.94	390
W74	1.79	5480	1.08	388
W75	0.71	3120	0.88	390
W76	0.58	3890	0.65	15700

Titima wells	Apr. 98 μg/L Hg	May 98 mg/L Cl	Jul 98 μg/L Hg	mg/L Cl
W77	0.20	10840	0.22	116
W78	0.17	9730	0.16	116
W79	0.13	8720	0.14	116
W80	0.16	7760	0.15	116



7. Πρόσθετα ιστορικά στοιχεία – Ευχαριστίες

Σχετική έκθεση με τις εργαστηριακές δοκιμές και τα συμπεράσματα για την ερμηνεία του φαινομένου μαζί με βασικές οδηγίες για την αντιμετώπισή του, επιδόθηκε από τον γράφοντα στις αρμόδιες αρχές της Χίου και στη ΔΕΥΑ, με εντολή του κ. Γενικού Διευθυντή του ΓΧΚ, σε σύσκεψη που έγινε στη Χίο στις 15-11-2002. Ακολούθως η ίδια έκθεση κοινοποιήθηκε στο Υπουργείο Αιγαίου, στη Περιφέρεια Β. Αιγαίου, στη Νομαρχία Χίου και στον Δήμο Χίου με το 2490/056/000/26-11-2002 για δικές τους ενέργειες.

Πρέπει να σημειωθεί ότι πριν γίνουν όλα αυτά, είχαν προηγηθεί, ήδη από τις αρχές του 2002, έντονες παραστάσεις του Συλλόγου «ΟΜΑΣ ΧΙΟΥ», ψυχή του οποίου ήταν οι κ. Δήμος Μυλωνάδης και Θόδ. Χαβιάρας, λόγω της υψηλής αλμυρότητας των νερών και της σχετικής γειτνίασης των γεωτρήσεων με χωματερή. Παράλληλα υπήρξε παράσταση του Π.Τ.Β.Αιγαίου της ΕΕΧ, προς τους δήμους και τη Νομαρχία της Χίου, στην οποία επισημαινόταν η αναγκαιότητα ελέγχου της ποιότητας των νερών και ειδικά της περιεκτικότητας των σε βαρέα μέταλλα.

Το Π.Τ.Β. Αιγαίου της Ε.Ε.Χ. αμέσως μόλις έγινε γνωστό το ζήτημα, έκανε παρέμβαση στην Περιφέρεια Βορείου Αιγαίου, στη Νομαρχία Χίου και στο Δήμο Χίο, επισημαινώντας ότι το φαινόμενο είναι χημικό, για την αντιμετώπισή του δε πρότεινε τη συγκρότηση επιστημονικής επιτροπής με γνωμοδοτικό χαρακτήρα, απαρτιζόμενη από χημικούς και γεωλόγους, υπηρεσιακούς παράγοντες, στην οποία να συμμετέχει εκπρόσωπος του Π.Τ.Β.Αιγαίου της ΕΕΧ

Θερμές ευχαριστίες οφείλω στον Δ/ντή της Χ.Υ. Μυτιλήνης, κ. Ηλία Κουρτζή, για τη συνεργασία του και για τη σθεναρή υποστήριξη της όλης εργασίας μου, ειδικά την πρώτη περίοδο που επικράτησε σύγχυση στη Χίο από αντιφατικά αποτελέσματα που δόθηκαν από άλλο εργαστήριο.

Θερμές ευχαριστίες, επίσης οφείλω στην χημικό – μηχανικό της ΔΕΥΑ Χίου, κα Μάιρα Ελευθερίου, για τη συνεργασία που είχαμε και για τη γνωστοποίηση των τιμών των κλωριόντων των δειγμάτων, που χρησιμοποιήθηκαν στη παρούσα εργασία.

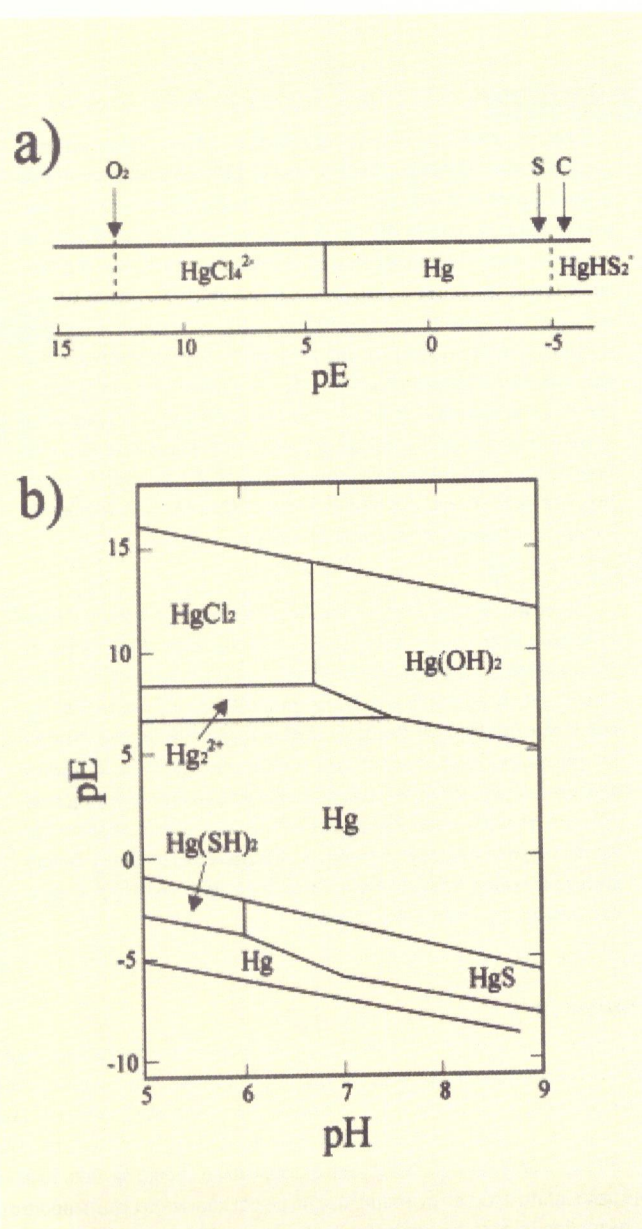
Ακόμη, οφείλω να συγχαρώ τη ΔΕΥΑ Χίου και ειδικά τον Δ/ντή της, κ. Δ. Κούβακα, γιατί κατόρθωσε εν μέσω απεχθών καταστάσεων και απογοητευτικών δεδομένων, να αξιοποιήσει τα συμπεράσματα και να εξασφαλίσει σύντομα νερό για το δίκτυο με ανεκτές τιμές περιεκτικότητας σε υδράργυρο.

8. Βιβλιογραφία

1. Atomic Spectroscopy Publications-Mercury concentrations accessory, P.N.. 8510097300 (VARIAN ASP-January 2000)
2. Γ. Ζαχαριάδης, Μελέτη Προσδιορισμού Ενώσεων Hg με Φασμ/πία ΑΑ Ψυχρού

Ατμού και Βελτιστοποίηση με Παραγοντικό Σχεδιασμό, διδακτορική διατριβή, Θεσ/νίκη 1991

3. Γ. Μανουσάκης, Χημεία με Στοιχεία Περιβαλλοντικής Χημείας και Οικολογίας, έκδ. Αφοι Κυριακίδη, Θεσ/νίκη 1984
4. Οδηγία 98/83/ΕΚ του Συμβουλίου της 3-11-1998 περί ποιότητας του νερού για ανθρώπινη κατανάλωση
5. Α5/288/86 (Υγειονομική Απόφαση) περί ποιότητας του πόσιμου νερού
6. Θεμ. Χατζηγιάννου, Χημική Ισορροπία και Κινητική, Αθήνα 1972
7. Σπ. Χατζησπύρου, Μελέτη πάνω στην Περιβαλλοντική Μεθυλίωση των Μετάλλων Hg, Sn και Pb σε Υδατικά Οικοσυστήματα, διδακτορική διατριβή, Θεσ/νίκη 1984
8. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 16th ed. 1985
9. Varian handbook for AA30, 1986
10. G. Protano, F. Riccobono, G. Sabatini, Does salt water intrusion constitute a mercury contamination risk for coastal fresh water aquifers?, Environmental Pollution, Volume 110, Issue 3, December 2000, page 451 - 458





ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΜΕΛΙΟΥ ΑΠΟ ΕΛΑΤΟ ΠΕΛΟΠΟΝΝΗΣΟΥ ΚΑΙ ΠΕΥΚΟ ΕΥΒΟΙΑΣ

Μπακανδρίτσος Ν.¹, Μπόκαρη Μ.², Λαμπρόπουλος Α.³ και Κονιδάρη Π.³

1. ΕΘ.Ι.ΑΓ.Ε Ινστιτούτο Κτηνιατρικών Ερευνών Αθηνών
2. ΕΘΙΑΓΕ Ινστιτούτο Τεχνολογίας Γεωργικών Προϊόντων
3. Τ.Ε.Ι. Αθηνών

Περίληψη

Τα μέλια ελάτης και πεύκης αποτελούν το 5% και 60% αντίστοιχα της συνολικής παραγωγής μελιού στην Ελλάδα και προέρχονται από τα μελιτώματα που παράγουν έντομα της τάξης Hemiptera που τρέφονται πάνω σε αυτά τα δένδρα. Από τα μέλια που εξετάστηκαν, τα δείγματα ελάτης προέρχονταν από την Πελοπόννησο, ενώ της πεύκης από την Εύβοια. Αναλύθηκαν στα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά της υγρασίας, του pH, της οξύτητας, της HMF, της ενζυμικής δραστηριότητας, της διάστασης και των σακκάρων. Τα αποτελέσματα των εργαστηριακών εξετάσεων έδειξαν ότι σε ορισμένα δείγματα μελιών ελάτης και πεύκης τα επίπεδα της φαινομένης σακχαρόζης βρίσκονται εκτός των ορίων που προβλέπει η ελληνική νομοθεσία που έχει εναρμονιστεί με αυτή της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Αυτό μπορεί να οφείλεται σε πολλούς παράγοντες όπως η σύνθεση του μελιού η προέλευσή του η παρουσία παρασίτων και άλλων.

Abstract

Honeydew honeys from fir and Pinus tree represent 5% and 60% of the total honey production in Greece, respectively. Their source is the honeydew, a sweet material produced from insects of the order Hemiptera fed on the fir and pinus tree. Our objective was to study some physicochemical characteristics of honeydew honeys from fir and pinus tree from Peloponese and Euboea and to compare the values with the E.U. regulation. The results indicated that the level of sucrose for both honeydew honeys exceeded the level established by the Greek Food and Beverage regulation. This could be caused by factors such as the composition of honeydews, the origin area, the presence of parasites, and many other factors.

Εισαγωγή

Τα μέλια ανάλογα με την προέλευσή τους κατατάσσονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες: στα ανθόμελα και στο μέλι μελιτωμάτων. Στα ανθόμελα ανήκουν το θυμάρισο, ρεικίσιο, πορτοκαλιάς, ηλιάνθου και μέλι βαμβακιές. Στα μέλια από μελιτώματα περιλαμβάνονται κυρίως το μέλι πεύκου, το μέλι ελάτης και το μέλι που προέρχεται από διάφορα άλλα δασικά δένδρα. Το μέλι από μελιτώματα περιέχει ένα σύμπλοκο μίγμα σακκάρων και είναι πλούσιο σε δισακχαρίτες και άλλα σάκχαρα. Η γλυκόζη, η φρουκτόζη, η σακχαρόζη, η μαλ-

τόζη, η ερλόζη, η τρεχαλόζη και η μελιτόζη είναι τα πλέον γνωστά σάκχαρα των μελιτωμάτων τα οποία προέρχονται από τις μελιτώδεις εκκρίσεις των εντόμων *Marchalina hellenica* (Genadius), *Physokermes hemicryphus*, *Eulecanium sericeum*, *Mindarus abientinus* και *Cinara juniperi* που απαντώνται σε πολλές περιοχές της Ελλάδας. Η μελιζιτόζη είναι τρισακχαρίτης που ανιχνεύεται μόνο στο μέλι από μελιτώματα, και ενίοτε μπορεί να ξεπερνά σε περιεκτικότητα το 10%, με τυπικές τιμές μικρότερες του 5% (Doner, 1977).

Η ετήσια παραγωγή μελιού στην Ελλάδα ανέρχεται περίπου στους 15.000 τόνους (Εθνική Στατιστική Υπηρεσία 1998). Το μέλι ελάτης αποτελεί μόνον το 5% της συνολικής ετήσιας παραγωγής (Εθνική Στατιστική Υπηρεσία 1998, Μπακανδρίτσος 1998). Το μέλι αυτό προέρχεται από μελιτώματα τα οποία εκκρίνονται από τα έντομα *Physokermes hemicryphus*, *Eulecanium sericeum*, *Mindarus abientinus*, και *Cinara juniperi* που παρασιτούν τα *Abies cephalonica* Loudon και *A. borisii regis* Matt (Santas 1983, Thrasyvoulou and Manikis 1995, Μπακανδρίτσος 2002). Το μέλι της πεύκης αποτελεί το 60% της συνολικής ετήσιας παραγωγής μελιού της Ελλάδος (Εθνική Στατιστική Υπηρεσία 1998). Το μέλι αυτό προέρχεται από μελιτώματα του εντόμου *Marchalina hellenica*



Coccoidea

Order: Homoptera

Family: Coccoidea

Distinguishing Characteristics:

Flattened, most adults covered with waxy secretion adhering to substrate. Some species mobile (Pseudococcidae). Mobile species are flattened, oval in shape.

The Insect Family Tree

Key

Order

Family

Interesting Links

Contact Us



Gennadius (Santas 1983, Μπακανδρίτσος 1998, 2002, Μπακανδρίτσος και Παπαδοπούλου 1999, 1998/99) το οποίο παρασιτεί στα *Pinus brutia* Ten, *P. halepensis* Miller (Bodenheimer 1953, Νικολόπουλος 1959, 1964, Καϊλίδης 1965, Pollini 1998), σπανιότερα το *P. pinea* L. (Νικολόπουλος 1964) και σε μικρότερο βαθμό το *P. nigra* (Υφαντίδης 1983, Αβτζής 1985), *P. silvestris* (Νικολόπουλος 1965). Τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των ελληνικών μελιών ελάτης και πεύκης εξετάσθηκαν μερικώς από τους Κωδούνη (1962), Θρασυβούλου και Μπλαδενοπούλου (1984), Μπακανδρίτσο κ.ά (1993), Thrasivoulou and Manikis (1995), Θρασυβούλου και Μανίκης 1998, Μπακανδρίτσο και Παπαδοπούλου 1999.

Το μέλι της ελάτης των βουνών της Πελοποννήσου έχει χαρακτηριστική εμφάνιση. Είναι ανοιχτόχρωμο, με ανταύγειες παρουσιάζοντας μια αδιαφάνεια γαλακτώδη περλέ και διαφέρει από τα μέλια ελάτης της Στερεάς Ελλάδας και Θεσσαλίας των οποίων το χρώμα κυμαίνεται από μελί έως σκούρο μελί. Λόγω του χαμηλού ποσοστού δεξτρόζης (26%) παρουσιάζει πολύ μεγάλη καθυστέρηση στην έναρξη της κρυστάλλωσης. Η γεύση του είναι αποφασιστική και επίμονη, τυπική λίγο γλυκιά όχι όμως ενοχλητική.

Το μέλι του πεύκου είναι μελί ανοιχτόχρωμο. Λόγω της φυσικής χαμηλής περιεκτικότητάς του σε γλυκόζη, η κρυστάλλωσή του γίνεται με αρκετά βραδύ ρυθμό (10 μήνες).

Στην παρούσα εργασία γίνεται προσπάθεια καταγραφής των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών των μελιών από ελάτη των βουνών της Πελοποννήσου (Χελμού και Πάρνωνα για πρώτη φορά) και πεύκης της νήσου Ευβοίας με σκοπό την τεκμηρίωση αυτών σε διεθνή πρότυπα.

Υλικά και μέθοδοι

Τα δείγματα μελιού ελάτης που εξετάσθηκαν ήταν συνολικά 115 και προέρχονταν από διάφορες περιοχές της Πελοποννήσου, ενώ για το μέλι πεύκης εξετάσθηκαν 34 δείγματα που προέρχονταν από περιοχές της Ευβοίας. Για τη συγκομιδή του μελιού ελάτης, χρησιμοποιήθηκαν ελεγχόμενα μελισσοστάσια, τα οποία από τα τέλη της άνοιξης μέχρι τις αρχές του καλοκαιριού ήταν τοποθετημένα σε βουνά της Πελοποννήσου (Χελμός - Πάρνωνα) όπου υπάρχουν μεγάλες εκτάσεις με έλατα. Για τη συγκομιδή του μελιού της πεύκης, χρησιμοποιήθηκαν ελεγχόμενα μελισσοστάσια τα οποία τοποθετήθηκαν το Φθινόπωρο στη νήσο Εύβοια σε περιοχές με πεύκα τα οποία έφεραν το έντομο *Marchalina hellenica*. Τα δείγματα συλλέχθηκαν μετά τον τρυγητό και αφού εξετάσθηκαν οργανοληπτικά από πενταμελή επιτροπή εμπειρών μελισσοκόμων δοκιμαστών στα χαρακτηριστικά γεύσης, εμφάνισης και οσμής, κατατάχθηκαν στην ανάλογη ποικιλία μελιού. Όλα τα δείγματα μέχρι να τελειώσουν οι χημικές εξετάσεις διατηρήθηκαν στο ψυγείο.

Τα δείγματα εξετάσθηκαν στα παρακάτω αναφερόμενα φυσικοχημικά χα-

ρακτηριστικά σύμφωνα με τις μεθόδους που περιγράφονται στον Codex Alimentarius Commission (1989):

Υγρασία %: Ο προσδιορισμός της γίνονταν με τη βοήθεια ψηφιακού διαθλασίμετρου τύπου GPR11-37 του οίκου Index Instruments το οποίο θερμοστατεί σε θερμοκρασία 20°C. Τα δείγματα μελιού, μετά από ομογενοποίηση, τοποθετούνταν μέσα σε φιάλη που έκλεινε αεροστεγώς και στη συνέχεια σε υδατόλουτρο θερμοκρασίας 50°C, μέχρι να διαλυθούν οι κρυσταλλοί σακχάρων. Ακολούθως τα δείγματα ψύχονταν σε θερμοκρασία δωματίου, αναδεύονταν και ακολουθούσε η μέτρηση του δείκτη διαθλάσεως. Η εκατοστιαία περιεκτικότητα υγρασίας του δείγματος υπολογιζόταν κατόπιν από το δείκτη διαθλάσεως με αναφορά σε πρότυπο πίνακα (Chataway 1932, Wedmore 1955).

Τιμή-pH: Οι μετρήσεις γίνονταν με τη βοήθεια pH-μέτρου ORION Model 940, σε υδατικό διάλυμα μελιού 10%.

Οξύτητα: Ο προσδιορισμός της οξύτητας στα δείγματα μελιού γίνονταν, μετά από διάλυση 10g μελιού σε 75ml νερού και ογκομέτρηση με 0.1M καυστικού νατρίου με δείκτη φαινολοφθαλείνης. Το αποτέλεσμα εκφράζονταν σε χιλιοστοϊσοδύναμο του οξέος ανά kg δείγματος. Με τη μέθοδο αυτή μετρήθηκε το περιεχόμενο σε ελεύθερα οξέα των δειγμάτων μελιού.

Σάκχαρα: Ο προσδιορισμός των αναγόντων σακχάρων και της φαινομένης σακκαρόζης πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο Lane Eynon (1923). Η φαινομένη σακκαρόζη υπολογίσθηκε ως το 0.95 της διαφοράς των αναγόντων σακχάρων από τα ολικά σάκκαρα μετά από ιμβεροποίηση.

Ενζυμική δραστηριότητα διαστάσης. Η ενζυμική δραστηριότητα διαστάσης προσδιορίσθηκε σύμφωνα με τη μέθοδο που περιγράφεται στον Codex Alimentarius Commission (CAC 1989) και η οποία βασίζεται στην πρωτότυπη εργασία των Schade κ.ά. (1958) με κάποιες τροποποιήσεις (White και Pairent 1959). Το αποτέλεσμα εκφράσθηκε σε αριθμό διαστάσης (DN) σε μονάδες Schade. Μια μονάδα διαστάσης αντιστοιχεί σε δραστηριότητα ενζύμου 1g δείγματος μελιού, το οποίο μπορεί να υδρολύσει 0.01g αμύλου σε 1h στους 40°C (Schade κ.ά. 1958).

Υδροξυ-μεθυλο-φουρφουράλη (HMF). Μετρήθηκε η απορρόφηση της HMF στο υπεριώδες στα 284 nm, με φασματοφωτόμετρο με τη μέθοδο που περιγράφεται από τον White (1979a). Τα αποτελέσματα εκφράσθηκαν σε mg/kg.

Η στατιστική ανάλυση των δεδομένων έγινε με το τεστ: ανάλυση παραλλακτικότητας διπλής κατεύθυνσης (analysis of variance- double direction).

Αποτελέσματα – Συζήτηση

Στους Πίνακες 1 και 4 παρουσιάζονται οι τιμές των παραμέτρων: pH, οξύτητας, υγρασίας, υδροξυμεθυλοφουρφουράλης (HMF), και διαστάσης (DN) μετά από στατιστική επεξεργασία, για τα δείγματα μελιού από έλατο και πεύκο, αντίστοιχα.

Στο σύνολο των δειγμάτων του μελιού της ελάτης η υγρασία κυμάνθηκε σε ποσοστά από 14,0-16,2% με μέσο όρο 15,1% αρκετά κάτω του 18% που είναι το όριο για την επί μακρό διατήρηση του μελιού (Thrasivoulou & Manikis 1995) και 5,9% κάτω από το ανώτερο επιτρεπτό όριο (CAC 1989). Ποσοστό μεγαλύτερο του 18% ευνοεί την έναρξη ζυμώσεων. Σε παρόμοια εργασία που πραγματοποιήθηκε από τους Thrasivoulou and Manikis (1993) βρέθηκε μέσος όρος 15,2% καθώς και οι Μπακανδρίτσος κ.ά. (1993) βρήκαν μέσο όρο 15,2%.

Το σύνολο των δειγμάτων του μελιού της πεύκης παρουσίασε υγρασία η οποία κυμάνθηκε από 14,9-18,1 με μέσο όρο 16,6%, αρκετά κάτω του επιτρεπόμενου ορίου από τον CAC (1989). Ο μέσος όρος της υγρασίας του μελιού της πεύκης είναι περίπου 1.5 ποσοστιαίες μονάδες μεγαλύτερος αυτού του μελιού της ελάτης. Σε εργασία των Θρασυβούλου και Μανίκης (1993) η υγρασία κυμάνθηκε από 13,1-19,1 με μέσο όρο 15,5%, ενώ οι Μπακανδρίτσος κ.ά. (1993) βρήκαν μέσο όρο 16,1%, και οι Μπακανδρίτσος και Παπαδοπούλου (1999) μ.ο 16,6%.

Πίνακας 1. Χημικά χαρακτηριστικά μελιού από έλατο

Παράμετροι	pH	Οξύτητα (mg/kg)	Υγρασία (%)	HMF (mg/kg)	Διαστάση (DN)
Αριθμός δειγμάτων	115	115	115	115	115
Μέσος όρος	4,9	31,4	15,1	2,0	21,6
Εύρος	4,2-6,2	21,0-42,0	14,0-16,2	0,7-4,0	15,1-34,0
Τυπική απόκλιση	1,4	3,8	0,5	1,1	4,4

Πίνακας 2. Τιμές αναγόντων σακκάρων (%) μελιού από έλατο και πεύκο

Παράμετροι	Αναγόντα Σάκχαρα	
	Μέλι από έλατο	Μέλι από πεύκο
Εύρος	45,4-76,4	57,6-70,8
Μέσος Όρος	61,7	63,3
Τυπική Απόκλιση	5,34	3,46

Πίνακας 3. Φαινομένη σακχαρόζη (g/100g) μελιού από έλατο και πεύκο

Παράμετροι	Φαινομένη σακχαρόζη	
	Μέλι από έλατο	Μέλι από πεύκο
Εύρος	4,0-17,8	4,0-11,6
Μέσος Όρος	8,4	7,1
Τυπική Απόκλιση	2,8	1,92

Πίνακας 4. Χημικά χαρακτηριστικά μελιού από πεύκο

Παράμετροι	pH	Οξύτης (mg/kg)	Υγρασία (%)	HMF (mg/kg)	Διαστάση (DN)
Αριθμός δειγμάτων	34	34	34	34	34
Μέσος όρος	4,7	26,1	16,6	5,3	31,7
Εύρος	4,2-5,2	20,0-31,5	14,9-18,1	1,0-8,9	23,2-42,2
Τυπική απόκλιση	0,2	2,6	0,8	2,6	6,9

Η τιμή του pH στο μέλι ελάτης κυμάνθηκε από 4,2 έως 6,2 με μέσο όρο 5,3 ενώ για τα μέλια της πεύκης οι τιμές κυμάνθηκαν από 4,2 έως 5,2 με μέσο όρο 4,7. Σε σχετική εργασία των Θρασυβούλου και Μανίκης (1993) οι τιμές κυμάνθηκαν από 4,7-5,9 με μέσο όρο 5 για τα μέλια ελάτης ενώ για τα μέλια πεύκης οι τιμές ήταν 4,3-5,3 με μέσο όρο 4,8. Σε εργασία που έγινε στην Ιταλία (MiPAF-Ministero delle Politiche Agricole e Forestali, 2000. I mieli uniflorali italiani. Nuove schede di caratterizzazione. P.:105), το pH κυμάνθηκε από 4,6 - 5,8 με μέσο όρο 5,3. Οι Μπακανδρίτσος και Παπαδοπούλου (1999) βρήκαν τιμές για το μέλι της πεύκης από 4,2-5,2 με μέσο όρο 4,6.

Ο μέσος όρος της οξύτητας των εξετασθέντων δειγμάτων της ελάτης ήταν 31,4 meq/Kg ενώ αυτών της πεύκης ήταν 26,1 meq/Kg. Σε εργασία που πραγματοποιήθηκε στην Ιταλία (MiPAF-Ministero delle Politiche Agricole e Forestali, 2000. I mieli uniflorali italiani. Nuove schede di caratterizzazione. p.:105) για

το μέλι ελάτης η οξύτητα κυμάνθηκε από 17,3 - 39,2 meq/kg με μέσο όρο 25,2 meq/kg.

Στον Πίνακα 2 δίνεται η στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων για τα αναγόντα σακκάρων στο μέλι ελάτης και πεύκου. Το μέλι πεύκου έδωσε αυξημένα ποσοστά αναγόντων σακκάρων σε σχέση με το μέλι από έλατο.

Η μικρότερη τιμή και στις δύο ποικιλίες μελιού βρίσκεται εκτός των προβλεπόμενων τιμών από την Ευρωπαϊκή νομοθεσία. Για το μέλι ελάτης η μικρότερη τιμή απέχει από το προβλεπόμενο όριο 14,6 ποσοστιαίες μονάδες ενώ για το μέλι της πεύκης η διαφορά είναι 2,4 ποσοστιαίες μονάδες.

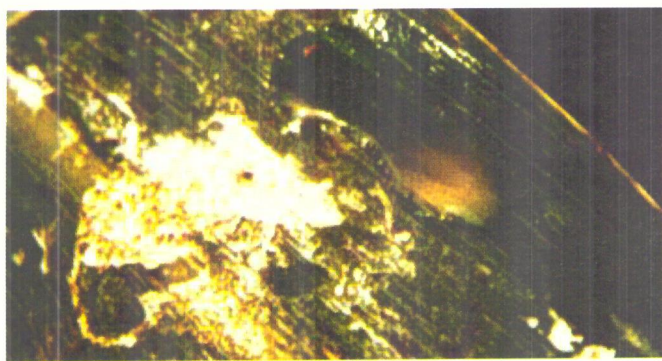
Ο κώδικας τροφίμων και ποτών που ίσχυε μέχρι το 1983 δεν επέτρεπε ποσοστό αναγόντων σακκάρων λιγότερο του 50%. Σήμερα, σύμφωνα με τη νομοθεσία δεν επιτρέπεται λιγότερο του 60%. Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε (Lane-Eynon) για τις μετρήσεις των σακκάρων έχει βρεθεί ότι στην περίπτωση μελιών από μελιτώματα δίνει μερικές φορές τιμές μεγαλύτερες των πραγματικών (Κωδούνης 1962, Doner 1977). Αυτό μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι τρισακχαρίτες και άλλοι πολυσακχαρίτες που υπάρχουν σε σημαντικά ποσοστά σε μέλια προέλευσης κωνοφόρων επηρεάζουν τις μετρήσεις των σακκάρων μια και με αυτή τη μέθοδο δεν είναι δυνατός ο διαχωρισμός τους.

Στον Πίνακα 3 φαίνεται το ποσοστό της φαινομένης σακχαρόζης το οποίο στο μέλι ελάτης είναι αυξημένο σε σχέση με το μέλι από πεύκο. Επίσης φαίνεται να υπάρχουν αυξημένες τιμές φαινομένης σακχαρόζης (11,6), για το μέλι από πεύκο, σε σχέση με το όριο που θέτει η νομοθεσία της Ευρωπαϊκής Ένωσης (10%). Αντίστοιχα αποτελέσματα παρατηρούνται και για το μέλι ελάτης το οποίο έδωσε αρκετά αυξημένες τιμές φαινομένης σακχαρόζης (μέχρι και 17,8%) σε σχέση με τη νομοθεσία της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Από τον Πίνακα 3 φαίνεται ότι ο μέσος όρος των τιμών, για τη φαινομένη σακχαρόζη, του μελιού από έλατο είναι μεγαλύτερος από το μέσο όρο των τιμών του μελιού από πεύκο.

Στο Πίνακα 3 φαίνονται επιπλέον, οι τιμές των μέσων όρων της φαινομένης σακχαρόζης μελιών ελάτης και πεύκου. Αυτές βρίσκονται εντός των ορίων της νομοθεσίας, ενώ η μέγιστη τιμή ειδικά για το μέλι της ελάτης απέχει 7,8 ποσοστιαίες μονάδες από την προβλεπόμενη τιμή του 10%. Επίσης και η μέγιστη τιμή του μελιού της πεύκης είναι εκτός ορίων και απέχει 1,6 ποσοστιαίες μονάδες από το 10%.

Η διαστάση αποτελεί κριτήριο ποιότητας του μελιού, καταστρέφεται με τη θέρμανση και επηρεάζεται από το χρόνο και τις συνθήκες αποθήκευσης. Στα εξετασθέντα δείγματα οι τιμές της διαστάσης για το μέλι της ελάτης κυμάνθηκαν από 15,1 DN έως 34,0 DN με μέσο όρο 21,6 DN ενώ για αυτά της πεύκης κυμάνθηκαν από 23,2 DN έως 42,2 DN με μέσο όρο 31,7 DN. Οι Θρασυβούλου και Μανίκης (1993) βρήκαν τιμές 10,4 DN-29,5 DN με μέσο όρο 18,5 DN για το μέλι της ελάτης ενώ για το μέλι της πεύκης από 15,1 DN-57,4 DN με μέσο όρο 29,7 DN. Στην εργασία που έγινε στην Ιταλία (MiPAF-Ministero delle Politiche Agricole e Forestali, 2000. I mieli uniflorali italiani. Nuove schede di caratterizzazione, p.:105) για το μέλι της ελάτης ο δείκτης διαστάσης κυμάνθηκε από 10,9-34,1 DN με μέσο όρο 22,9 DN.

Η υδροξυμεθυλοφουρφουράλη παράγεται με την υδρόλυση της φρουκτόζης σε όξινο περιβάλλον (Thrasivoulou & Manikis, 1993) και είναι κριτήριο φρέσκου και καλοδιατηρημένου μελιού και χρησιμοποιείται επίσης για την ανίχνευση της νοθείας του μελιού. Σύμφωνα με τον White (1979β) φρέσκα μέλια περιέχουν μικρές ποσότητες HMF, ενώ σύμφωνα με τον Rodgers (1979) σπάνια οι τιμές ξεπερνούν τα 10 mg/Kg. Το εύρος της HMF στα δείγματα μελιού ελάτης κυμάνθηκε από 0,7 mg/Kg έως 4,0 mg/Kg με μέσο όρο 2,0 mg/Kg ενώ για τα μέλια της πεύκης οι τιμές κυμάνθηκαν από 1,0 mg/Kg έως 8,9 mg/Kg με μέσο όρο 5,3 mg/Kg. Οι πιο πάνω τιμές αιτιολογούν ότι τα μέλια ήταν φυσικά και φρέσκα. Οι Θρασυβούλου και Μανίκης (1993) βρήκαν τιμές για τα μέλια της ελάτης από 0,7 mg/Kg-3,8 mg/Kg με μέσο όρο 2,1 mg/Kg ενώ για τα μέλια της πεύκης από 0,0 mg/Kg-12,0 mg/Kg με μέσο όρο 2,4 mg/Kg.



Συμπεράσματα

Όπως φαίνεται από τα αποτελέσματα οι παραμέτροι που μελετήθηκαν, βρίσκονται μέσα στα όρια της νομοθεσίας με μόνη απόκλιση στα ανάγοντα σάκκαρα και στη φαινομένη σακκαρόζη τα οποία έχουν ελαφρώς αυξημένες τιμές σε σχέση με τα όρια που δίνει η νομοθεσία της Ε.Ε. Η μέθοδος προσδιορισμού των αναγόντων σακκάρων κατά Lane-Eynon και ο υπολογισμός εξ αυτών της τιμής της φαινομένης σακκαρόζης έχει το μειονέκτημα να επηρεάζεται από την παρουσία τρισακκαριτών και πολυσακκαριτών που αυξάνουν τις τιμές των σακκάρων όπως στην παρούσα εργασία. Το γεγονός αυτό έχει απασχολήσει τις αρμόδιες ελληνικές υπηρεσίες και την Ευρωπαϊκή Επιτροπή της οποίας ομάδα εμπειρογνομόνων, πρότεινε τα όρια για τα ανάγοντα σάκκαρα (φρουκτόζη+γλυκόζη) και τη φαινομένη σακκαρόζη να γίνουν >45g/100g και <15g/100g αντίστοιχα (Bogdanov, et.al, 1997). Το θέμα όμως αντιμετωπίζεται με τη χρήση πλέον συγχρόνων μεθόδων ανάλυσης όπως η αέρια και υγρή χρωματογραφία. που στην περίπτωση αυτή δεν έγινε εφικτό να χρησιμοποιηθούν.

Βιβλιογραφία

1. Αβτζής, Ν., 1985. *Marchalina hellenica* (Monophlebus hellenicus) Gen. Το σπουδαιότερο μελιτογόνο έντομο της Ελλάδας. Δασική Έρευνα 6(1): 51-64.
2. Bodenheimer, F.S., 1953. The coccoidea of Turkey III, Istanbul. Univ. Facult. des Sci., Rev. ser. B. Tom. XVIII, 2, pp. 91-164 (152-154), 27 figs.
3. Bacandritsos, N., 2002. A scientific note on the first successful establishment on the monophlebine coccid *Marchalina hellenica* (coccoidea, Margarodidae) on the fir tree (*Abies cephalonica*).
4. Bogdanov, S., Martin, P, Lullmann, C., 1997. Introduction and general comments on the methods. *Apidologie*. Extra Issue 1-10.
5. Chataway, H.D., 1932. Determination of moisture in honey. *Canadian Journal of Research*, 6: 532-547.
6. Codex Alimentarius Commission, (1989). Codex standards for honey (worldwide standard). FAO-WHO, CAC Vol. 3, Ed 1 Supp 2, Rome.
7. Doner, L.W. 1977. The sugars of honey-A review. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 28: 443-456.
8. Εθνική Στατιστική Υπηρεσία, 1998. Στοιχεία εμπορίας μελιού.
9. Θρασυβούλου, Α. και Μανίκης, Ι., 1993. Ταυτότητα του ελληνικού μελιού, σελ 121 - 132. Πρακτικά ημερίδας: Το Μέλι Δυνατότητες Πληρέστερης Εκμετάλλευσης της Μέλισσας, Γερακινή Χαλκιδικής, 2 Οκτωβρίου, 1992. Γεωτεχνικό Επιμελητήριο Ελλάδας, σελ. 139-164.
10. Θρασυβούλου, Α. και Μανίκης, Ι., 1998. Ταυτότητα του ελληνικού μελιού. *Μελισσοκομική επιθεώρηση*, 14 (5): 217-221.
11. Θρασυβούλου, Α. και Μπαδενοπούλου, Σ. 1984. Συγκριτική ανάλυση του ελληνικού πευκόμελου και ανθόμελου. *Νέα μέλισσα*, 2(16-17): 7-10.
12. Καϊλίδης, Δ.Α. 1965. *Monophlebus hellenicus* (*Marchalina hellenica*) Gen. Το μελισσοτροφικόν έντομο της πεύκης. *Δασικά Χρονικά*, Τεύχος 81/82.
13. Κωδούνης, Μ., 1962. Κρυστάλλωση του μέλιτος. Διατριβή επί διδασκτορίας. Υπουργείο Γεωργίας. Ανωτάτη Γεωπονική Σχολή Αθηνών, σελ. 88.
14. Lane, J.H. and Eynon, L. 1923. Determination of reducing sugars by means of fehling solution with methylene blue as internal indicator. *Journal of the Society of Chemical Industry*, 42:32.
15. MiPAF-Ministero delle Politiche Agricole e Forestali, 2000. I mieli uniflorali italiani. Nuove schede di caratterizzazione, p. 105
16. Μπακανδρίτσος, Ν., Ζούτσου, Π., Μάλιος, Ι. και Μανάτος, Α., 1993. Φυσιοχημικές παράμετροι του ελληνικού μελιού, σελ 139-164. Πρακτικά ημερίδας: Το Μέλι Δυνατότητες Πληρέστερης Εκμετάλλευσης της Μέλισσας, Γερακινή Χαλκιδικής, 2 Οκτωβρίου, 1992. Γεωτεχνικό Επιμελητήριο Ελλάδας.
17. Μπακανδρίτσος Ν, 1998. Αντιμετώπιση ακαριάσεων των μελισσών με τη χρήση μη παρασιτοκτόνων ουσιών. Διδακτορική διατριβή, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών, σελ. 136.
18. Μπακανδρίτσος, Ν. και Παπαδοπούλου, Π., 1999. Φυσιοχημικές παράμετροι ελληνικού μελιού πεύκης. *Χημικά Χρονικά*, 62(10): 272-275.
19. Νικολόπουλος, Χ., 1959. Η μελισσοκομική κλωρίς της Αττικής. Αθήνα, 117 σελ.
20. Νικολόπουλος, Χ., 1964. Περί ανευρέσεως του αγνώστου μέχρι σήμερα αρρηνος ατόμου του είδους *Marchalina hellenica* (Gennadius). Ανωτάτη Γεωπονική σχολή Αθηνών.
21. Νικολόπουλος, Χ., 1965. Μορφολογία και βιολογία του είδους *Marchalina hellenica* (Gennadius) (Hemiptera: Margarodidae-Coclostomidiinae). 31σελ. Αθήνα
22. Pollini, A., 1998. *Maluale de entomologia Applicata*. Edagricole - Edizioni, agricole, p. 345-346.
23. Rodgers, P.E.W., 1979. Honey quality control chapter. 12: 314-325. In: *Honey a Comprehensive Survey* (ed. E. Crane). Heinemann London
24. Santas LA, 1983. Insects producing honeydew exploited by bees in Greece. *Apidologie* 14,(1): 93-103.
25. Schade, J.E., Marsch, G.L. and Eckert, J.E., 1958. Diastase activity and hydroxymethylfurfural in honey and their usefulness in detecting heat adulteration. *Food Research*, 23: 446-463.
26. Thrasivoulou, A. and Manikis, I., 1995. Some physicochemical and microscopic characteristics of Greek unifloral honeys. *Apidologie*, 26 (4): 441-452.
27. Υφαντίδης, Μ. 1983. Μελισσοκομία, Επιστήμη και Εφαρμογή. Θεσσαλονίκη, 2η Έκδοση, σελ. 577.
28. Wedmore, E., 1955. The accurate determination of the water content of honey. *Bee World*, 36: 197-206.
29. White, J.W. and Pairent, F.W., 1959. Report on the analysis of honey. *Journal of the Association of official analytical Chemists*, 42: 341-348.
30. White, J.W. Jr., 1979a. Spectrophotometric method for hydroxymethylfurfural in honey. *Journal of the Association of official analytical Chemists*, 62: 509-514.
31. White W., 1979β. Composition of honey. 157-206. In: *Honey, comprehensive survey* (E.Grane, ed), Heinemann, London. ■



Αισθητήρες υγιεινού τύπου ροής, πίεσης, θερμοκρασίας

°C
bar
l/min



Νέα σειρά αισθητήρων υγιεινού τύπου για την μέτρηση και επιτήρηση πίεσης, θερμοκρασίας και ροής σε εφαρμογές στις βιομηχανίες τροφίμων, αναψυκτικών και φαρμάκων που ικανοποιούν τις απαιτήσεις των FDA, EHEDG, 3A

Βασικά Χαρακτηριστικά

- 1 ή 2 εξόδων, αναλογική, προγραμματιζόμενη επαφή/ες
- με ή χωρίς ενσωματωμένη ψηφιακή ένδειξη
- μικρότεροι & ελαφρύτεροι από τους συμβατικούς
- IP67 & αντοχή σε δονήσεις και κραδασμούς
- ειδική πατενταρισμένη φλάντζα για υγιεινά εξαρτήματα
- κατάλληλοι και για CIP/SIP

ΤΥΠΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

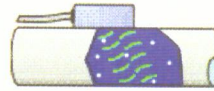
- Βιομηχανίες γαλακτοκομικών προϊόντων
- Βιομηχανίες αναψυκτικών & ζύθου
- Βιομηχανίες τροφίμων

Sigma Hellas Ltd.

Τηλ 210-4180167 Fax 210-4519020
Τηλ 2310-988040 Fax 2310-989272
Email: sales@sigmahellas.gr
<http://www.sigmahellas.gr>

Μέτρηση ροής/παροχής εξωτερικά με επαφή στον αγωγό

m / s
ft/s
gpm
lit/s



Φορητά και μόνιμης εγκατάστασης ροόμετρα, ιδεώδη για νερό και υγρά που περιέχουν αιωρούμενα στερεά ή φυσαλίδες (λύμματα, παχύρευστα, χημικά, πολφί, λιπαντικά, τοξικά/διαβρωτικά κ.α.)

SH Doppler

Βασικά Χαρακτηριστικά

- πανεύκολη εγκατάσταση μέσα σε λίγα λεπτά
- για αγωγούς διαμέτρου από 25χιλιοστά...4,5μέτρα
- ψηφιακή ένδειξη ροής, παροχής & συνόλου
- αναλογική έξοδος & ρελαί ελέγχου

ΤΥΠΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

- Δύσκολα υγρά (χημικά, διαβρωτικά κλπ)
- Βιομηχανίες (χάρτου, τροφίμων κλπ)
- ΔΕΗ, Βιολογικοί, Λύμματα

Sigma Hellas Ltd.

Τηλ 210-4180167 Fax 210-4519020
Τηλ 2310-988040 Fax 2310-989272
Email: sales@sigmahellas.gr
<http://www.sigmahellas.gr>

- στην **Πιστοποίηση της Ποιότητας**
- στον **Έλεγχο των Προϊόντων και των Κατασκευών**
- στις **Εργαστηριακές Δοκιμές και Μετρήσεις**

η Διαπίστευση από το Ε.ΣΥ.Δ.

- ✓ αναγνωρίζει την επάρκεια
- ✓ κατοχυρώνει την αξιοπιστία και
- ✓ ενισχύει την ανταγωνιστικότητα



ΕΘΝΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ ΔΙΑΠΙΣΤΕΥΣΗΣ Α.Ε.

Σισίνη 8, 115 28 Αθήνα, Τηλ.: 210 7204514, Fax: 210 7204500 - e-mail: esyd@ypan.gr , website : <http://www.quality.ypan.gr/ESYDSite>



ΧΡΩΜΑΤΟΥΡΓΕΙΑ ΤΡΙΠΟΛΕΩΣ ΑΒΕΕ

Σχηματάρι Βοιωτίας 320 09

Τηλ. (22620) 59971-4 Fax (22620) 58575

E-mail: chromtri@hol.gr, Ιστοσελίδα: www.leathernet.com/chromtrip

Δεν πουλάμε απλώς χρώματα...

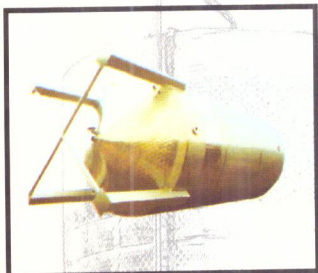
**Προσφέρουμε στην Ελληνική Βιομηχανία
πάνω από έναν αιώνα Προστιθέμενη Αξία με:**

- Υποστήριξη πριν και μετά τη πώληση
- Παραδόσεις Just In Time
- Υψηλή ποιότητα προϊόντων

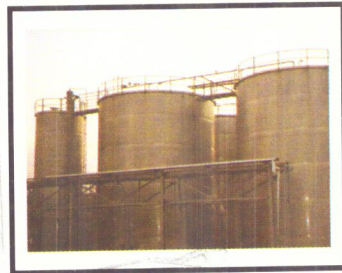
Οργανικά χρώματα για

- Υφαντουργία
- Βυρσοδεψία
- Χαρτοποιία
- Καύσιμα
- Απορρυπαντικά

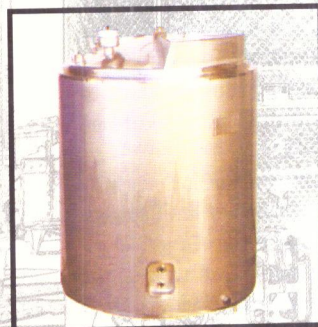
GR.INOX ΑΦΟΙ ΓΚΡΕΚΗ



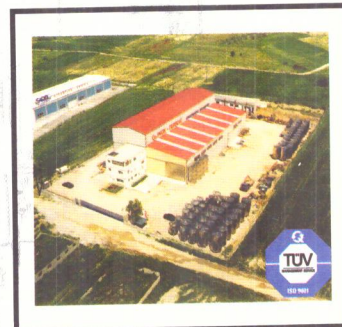
Δεξαμενή με θερμαινόμενο πυθμένα χωρητικότητας 60 τόνων



Συγκρότημα 3.000 τόνων



Δοχείο αναδείσης βουτύρου



GR INOX

Η **GR. INOX ΑΦΟΙ ΓΚΡΕΚΗ Ε.Π.Ε.** είναι μια αξιόπιστη, σύγχρονη και ευέλικτη εταιρεία με δυναμική παρουσία στο χώρο των ανοξείδωτων κατασκευών.

Η **GR. INOX** εξειδικεύεται στην κατασκευή ανοξείδωτων δεξαμενών για λάδι, κρασί, ξύδι, οινόπνευμα, χυμούς, ποτά, καθώς και χημικά προϊόντα.

Ειδικότερα, το κατασκευαστικό μας πρόγραμμα περιλαμβάνει δεξαμενές αποθήκευσης, ζύμωσης, σταθεροποίησης, ερυθράς οινοποίησης, ανάδευσης, πύσεως, δεξαμενές με μανδύα ψύξης και θέρμανσης, καθώς και συγκροτήματα τυποποίησης.

Η κάθε δεξαμενή μελετάται προσεκτικά και κατασκευάζεται σύμφωνα με τις ανάγκες του πελάτη.

Τα μεγέθη τους ποικίλουν και μπορούν να προσαρμοστούν σε οποιαδήποτε διάσταση, ώστε να τοποθετηθούν και στους πλέον δύσκολους χώρους, ενώ πάντα είμαστε σε θέση, με ειδικά οργανωμένο συνεργείο, να εκτελούμε έργα σε όλες τις περιοχές της Ελλάδας.

Τα κύρια χαρακτηριστικά λειτουργίας της εταιρείας μας είναι η χρησιμοποίηση υψηλής τεχνολογίας μηχανημάτων σε όλα τα στάδια επεξεργασίας και συγκόλλησης του ανοξείδωτου χάλυβα. Η αυστηρή εφαρμογή των όρων που έχει θέσει η Ευρωπαϊκή Κοινότητα για τη μεταφορά και αποθήκευση τροφίμων, ο συνεχής εκσυγχρονισμός της εταιρείας μας σε μηχανολογικό εξοπλισμό, η εξειδίκευση του ανθρώπινου δυναμικού, η πιστοποίησή της εταιρείας μας με **ISO 9001:2000** από την **TUV Γερμανίας**, η τήρηση των συμφωνηθέντων χρόνων παράδοσης, καθώς και ο μεγάλος αριθμός πελατών που μας έχει εμπιστευθεί, υπογράφουν την άριστη λειτουργία και αποτελεσματικότητα της **GR. INOX ΑΦΟΙ ΓΚΡΕΚΗ ΕΠΕ.**

ΒΡΥΞΕΣ, ΒΑΘΥ ΑΥΛΙΔΟΣ, ΤΗΛ. 2262 072 101, 072 192, 072 075, FAX. 2262 071 887
email: grinox@internet.gr internet address: www.grekisinox.com



ΙΧΝΗΛΑΤΩΝΤΑΣ ΤΗΝ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΗ ΠΕΡΙΠΕΤΕΙΑ ΣΤΗ ΧΗΜΕΙΑ ΠΕΠΤΙΔΙΩΝ: ΛΕΩΝΙΔΑΣ ΖΕΡΒΑΣ

Κωνσταντίνος Σακαρέλλος

Ερευνητικό Εργαστήριο Χημείας Πεπτιδίων, Τμήμα Χημείας Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Πέρυσι το 2002 συμπληρώθηκαν εκατό χρόνια από την απονομή του βραβείου Νόμπελ στον Emil Fischer, για την πρώτη σύνθεση ενός πεπτιδίου. Στο 27ο Ευρωπαϊκό Συνέδριο των Πεπτιδίων που έγινε στο Sorrento της Ιταλίας αφιερώθηκε ολόκληρη μία πρωινή συνεδρίαση σ' αυτό το γεγονός, οπότε έγινε μία μακρά αναδρομή σ' όλο το γενεαλογικό δέντρο των πεπτιδοχημικών από τον Emil Fischer και μετά, με ιδιαίτερη αναφορά στον δικό μας Δάσκαλο, τον Έλληνα Καθηγητή και Ακαδημαϊκό Λεωνίδα Ζέρβα, προς τιμήν του οποίου τέως μαθητές του ίδρυσαν το Ίδρυμα «Λεωνίδα Ζέρβας», το οποίο εκπροσωπώ. Το Ίδρυμα «Λεωνίδα Ζέρβας» αποβλέπει στην ηθική συμπαράσταση προς νέους ερευνητές με συμβολική χρηματική επιδότηση.

Αισθάνομαι ιδιαίτερα περήφανος που υπήρξα προπτυχιακός και μεταπτυχιακός φοιτητής του Ζέρβα υπό την άμεση καθοδήγησή του. Από δεκαπενταετίας και πλέον, και μόλις οκτώ έτη μετά την απώλεια του Ζέρβα, καθιερώθηκε από την Ευρωπαϊκή Επιτροπή Πεπτιδίων η απονομή ανά διετία διεθνούς βραβείου «Λεωνίδα Ζέρβας» σε σχετικά νέο επιστήμονα που το έργο του έχει συμβάλει στην πρόοδο της Χημείας των πεπτιδίων.

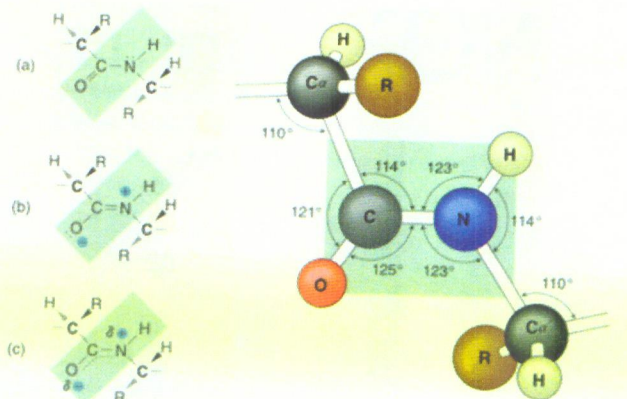
Ο Ζέρβας ανήκει στην ομάδα Οργανικών Χημικών που προήλθε από τον Emil Fischer (1852-1919). Ο Fischer, Καθηγητής στο Βερολίνο, είχε πεθάνει δύο χρόνια νωρίτερα από την άφιξη εκεί του Ζέρβα. Μέχρι τον Ζέρβα δεν υπήρχε μέθοδος εργαστηριακής σύνθεσης πρωτεΐνης με συγκεκριμένη πρωτοταγή δομή. Στο κέντρο, που προσελήφθη ο Ζέρβας, Διευθυντής ήταν ο Max Bergmann (1886-1944), Γερμανοεβραίος, που είχε διατελέσει τρίτος υποβοηθός του Fischer. Μαζί με τον Bergmann δημοσίευσαν το 1932 την καρβοβενζόξυ μέθοδο για τη σύνθεση μικρών πρωτεϊνών (πεπτιδίων).

Με την άνοδο του Χίτλερ και των ναζιστών το 1933, ο Bergmann, ως Εβραίος, εξαναγκάζεται σε παραίτηση και αναχωρεί για τις ΗΠΑ, όπου προσλαμβάνεται στο Ίδρυμα Ιατρικών Ερευνών Rockefeller, το μετέπειτα Πανεπιστήμιο Rockefeller της Νέας Υόρκης. Ο Bergmann παρακαλεί το Ζέρβα να παραμείνει στη Δρέσδη, ώσπου να τελειώσουν οι διδακτορικές διατριβές που επέβλεπαν μαζί με τον Bergmann, καθώς επίσης και οι ερευνητικές εργασίες που ήταν σε εξέλιξη. Μετά την συμπλήρωση αυτών των ερευνητικών εργασιών, το 1934, ο Ζέρβας παραιτείται και αυτός και αποχωρεί οικειοθελώς από τη Δρέσδη, μη αποδεχόμενος να αναλάβει τη θέση του Διευθυντού του Ινστιτούτου, παρά τη σχετική πρόταση που του έγινε από το Χιτλερικό καθεστώς διαμαρτυρούμενος για τη συμπεριφορά του καθεστώτος αυτού προς τον διάσημο δάσκαλο και φίλο του Bergmann.

Τον Οκτώβριο 1937 ο Ζέρβας διορίστηκε τακτικός Καθηγητής της Οργανικής Χημείας και Βιοχημείας στο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης. Τον Απρίλιο του 1939 μετακλήθηκε στο Πανεπιστήμιο Αθηνών και υποχρεώθηκε σε αυ-

ναξιοδότηση από τη στρατιωτική δικτατορία το 1968 αφού το καθεστώς αυτό μείωσε ξαφνικά το όριο ηλικίας συνταξιοδότησης των Καθηγητών στα εξήντα πέντε χρόνια. Συνέχισε όμως, ως Ομότιμος Καθηγητής πλήρη ερευνητική δραστηριότητα, καθοδηγώντας διδακτορικές διατριβές νέων Χημικών μέχρι το τέλος της ζωής του (Ιούλιος 1980).

Η προσπάθειά του για επιστημονικό εκσυγχρονισμό τον κάνει να λάβει ενεργό μέρος σε μεγάλες προς τούτο εθνικές προσπάθειες. Ίδρυσε το τότε Βασιλικό Ίδρυμα Ερευνών (ΒΙΕ), μετέπειτα Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών (ΕΙΕ) με πρότυπο το Ίδρυμα Rockefeller. Άλλη μεγάλη συμβολή του Ζέρβα ήταν στην ίδρυση και λειτουργία του Δημοκρίτου, του Ελληνικού Κέντρου Πυρ-



νικών Ερευνών. Μετά την μεταπολίτευση προσκλήθηκε από τον τότε υπουργό Κωνσταντίνο Τσάτσο να προεδρεύσει και να εισηγηθεί τα μέλη της Ελληνικής Επιτροπής Ατομικής Ενέργειας (ΕΕΑΕ). Όντως εισηγήθηκε τα ονόματα όλων των μελών προσθέτοντας στον Τσάτσο ότι ούτε ένας από αυτούς ανήκει στο κόμμα της Νέας Δημοκρατίας, αλλά, κατά τη γνώμη του ήταν οι καλλίτεροι. Είναι προς τιμήν του Τσάτσου ότι τους διόρισε όλους.

Στα δύσκολα χρόνια της κατοχής, ο αδελφός της γυναίκας του, που ήταν Γερμανός, τον επισκέπτεται σπίτι του, ντυμένος αξιωματικός της Βέρμαχτ. Ο Ζέρβας τον αποπέμνει λέγοντας ότι δεν βάζει στο σπίτι του αξιωματικό φέροντας στολή και ας ήταν γαμπρός του. Συμμετείχε στην εθνική αντίσταση με το ψευδώνυμο Πολύβιος και φυλακίστηκε πρώτα από τους Ιταλούς και μετά από τους Γερμανούς μέχρι την αποχώρησή τους.

Μαζί με δύο συναδέλφους του, τον Καθηγητή της γυναικολογίας Νικόλαο Λούρο και τον Καθηγητή της Νομικής Σχολής του Πανεπιστημίου Αθη-

νών Παναγιώτη Ζέπο, συνυπέγραψε έκκληση, που δημοσιεύθηκε στις εφημερίδες, υπέρ των διωκόμενων φοιτητών από τη Χούντα.

Το 1956 εκλέγεται μέλος της Ακαδημίας Αθηνών και χρηματίζει Πρόεδρος αυτής στη δύσκολη εποχή της Χούντας, 1969-1970. Ας δώσουμε τώρα το λόγο στον ίδιο το Ζέρβα να εκφραστεί με το μοναδικό τρόπο, που μόνο αυτός γνωρίζει, μέσα από την ομιλία του ως Προέδρου της Ακαδημίας Αθηνών στις 30 Δεκεμβρίου 1970 με τίτλο: «Επί τά ίχνη μίας επιστημονικής ερεύνης» (βλέπετε Χημικά Χρονικά τόμος 36, Γενική Έκδοση τεύχος 1-2, Ιανουάριος-Φεβρουάριος 1971):

«Τα Νουκλεϊνικά οξέα αποτελούν το νομοθετικό σώμα του ζώντος κυττάρου, ενώ η εκτελεστική εξουσία ασκείται υπό των πρωτεϊνών»...

«Το έργο των ερευνών εις τας Φυσικές Επιστήμας παρακολουθείται υπό της Φυσικής της γηραιάς αυτής Κυρίας, η οποία εποπτεύει τα πάντα με την βοήθειαν ειδικών προς τούτο εκπαιδευθέντων ερευνητών, π.χ. φυσικοχημικών, βιοφυσικών κλπ. Η Φυσική, ως ανώτατος Κριτής, εξετάζει κατά πόσον ή ιδίως εις τα οριακά πεδία κτηθείσα νέα γνώσις συμφωνεί με το δόγμα. Εάν συμφωνή, έχει καλώς. Εάν όμως συρροή τοιούτων γνώσεων δεν δύναται να εξηγηθή με το ισχύον δόγμα, τότε τόνον το καλλίτερον. Η επιστήμη αναμορφώνει με ταχύτητα –πάντως με τον προσήκοντα σεβασμόν– τους νόμους της, ούτως ώστε να δύνανται να εξηγήσουν και τας νέας γνώσεις. Εις μίαν τοιαύτην διαδικασίαν οφείλει την γένεσίν της η Νεωτέρα Φυσική του Ατόμου. Είναι κοινόν μυστικόν, ότι η Επιστήμη υποπεύεται, ότι η μειοψηφία έχει συνήθως δίκαιον και σπεύδει να της αποσπάσει το καλόν πρόγραμμά της. Η επικράτεια όμως του νέου δόγματος δεν σημαίνει την άμεσον και πλήρη ακρήστευσιν του παλαιού. Αντιθέτως προς τας συνηθείας της γραφειοκρατίας, η Επιστήμη δεν χρησιμοποιεί πολύπλοκον τρόπον αντιμετώπισεως ενός προβλήματος, εφ' όσον τούτο δύναται να επιλυθή κατ' απλούστερον τρόπον».

«Η πραγματική Επιστήμη αποφεύγει να κάμνη επίδειξιν γνώσεων, επικαλείται δε το νέον, πολύπλοκον δόγμα, όταν δεν ημπορεί να γίνει άλλως. Ακόμη και σήμερον σημαντικόν μέρος των φαινομένων της Χημείας δύναται να εξηγηθή με τους από μακρού γνωρίμους συντακτικούς και στερεοχημικούς τύπους».

«Ακόμη βραδύτερον εισήχθησαν άλλα χημικά απεικονίσεις, αι ονομαζόμεναι ατομικά και μοριακά τροχιακά, αι οποία εις την πραγματικότητα είναι απεικονίσεις μαθηματικών συλλογισμών εκφραζομένων εις την γλώσσαν των Θεών και Ημιθέων, την Κβαντομηχανικήν. Ό,τι δυνάμεθα να ενοήσωμεν ημείς οι κοινοί θνητοί εις την περίπτωσιν αυτήν από την Κβαντομηχανικήν είναι η εντολή που μας δίδει αύτη: «ού ποιήσεις είδωλον ουδέ ομοίωμα», δηλαδή να μη προσπαθήσωμεν να προσδιορίσωμεν την ακριβή θέσιν των ηλεκτρονίων τούτων πού εμπλέκονται κατά την αλληλοσύνδεσιν των στοιχείων, π.χ. άνθραξ και υδρογόνον, διότι όσον θα προσπαθώμεν να τα πλησιάσωμεν και να τα προσδιορίσωμεν επί το ακριβέστερον, τόσον περισσότερον εσφαλμένον θα γίνεται το αποτέλεσμα των μετρήσεων και τόσον περισσότερον εσφαλμένη θα είναι η απεικόνισις».

«Η Επιστήμη είναι μία, η Επιστήμη και αι εφαρμογές της. Χαρακτηριστικόν είναι ένα απόφθεγμα του μεγάλου Χημικού Liebig, αμέσου απογόνου του γαλλικού διαφωτισμού: «Εν πείραμα, του οποίου δεν προβαδίζει μία «φιλοσοφική ιδέα», έχει τόσον σχέση με την αληθινή έρευναν, όσπν ο θόρυβος παιδικού παιχνιδιού με την μουσικήν». Η «φιλοσοφική ιδέα» είναι, ότι η πείρα μετασχηματίζεται εις θεωρίαν, ένα αίτημα, το οποίον, ως γνωστόν, διέτύπωσαν πρώτοι οι Έλληνες φιλόσοφοι».

«Είναι χαρακτηριστικόν, ότι το σχετικόν εις αγγλικήν γλώσσαν δημοσίευμα των Κινέζων ερευνητών (για τη σύνθεση της ινσουλίνης) αρχίζει με δήλωσιν, ότι η επιτυχία της συνθέσεως οφείλεται εις εφαρμογήν των σκέψεων του Μάο!!»

«Φιλόσοφοι-Λογοτέχναι της αρχαιότητος συνείθιζον να ποικίλλουν τά κείμενα των με ωραίους μύθους. Επιστημονική ακριβολογία, ό,τι εθεωρείτο τότε

επιστήμη, και μύθος ημιλλώντο ποίος θ' αποδώσει καλλίτερον την απωτέραν έννοιαν των εξαντλητικών και λεπτομερειακών συζητήσεων».

Ήταν πολύ απαιτητικός ο Καθηγητής Ζέρβας από τους συνεργάτες του για ποιότητα και ποσότητα έργου. «Ζούσε» το εργαστήριο. Δημοκρατικός στις αρχές του ο Ζέρβας, όπως προαναφέρθηκε, αριστοκρατικός όμως στις επιστημονικές του πεποιθήσεις. Απόμακρος, αλλά συχνά εξομολογητικός σε όσους τον γνώρισαν από κοντά, δεν μας επέτρεψε ποτέ να τον απομυθοποιήσουμε.

Ο γρήγορος θάνατος του Bergmann στέρψε προφανώς από τους Ζέρβα και Bergmann το βραβείο Νόμπελ. Όταν το 1972 το βραβείο Νόμπελ απονεμήθηκε στους Stein και Moore, στις 25 Οκτωβρίου 1972 ο Moore έγραφε στο Ζέρβα: «Η ευκαιρία να σας συναντήσω στη Βοστώνη και τη Νέα Υόρκη το καλοκαίρι ήταν μεγάλο προνόμιο για μένα. Ποτέ δεν περίμενα να κερδίσω το βραβείο Νόμπελ. Ο Bergmann και οι συνεργάτες του είναι αυτοί που θα έπρεπε να το κερδίσουν, εάν η ζωή του Bergmann δεν τελείωνε τόσο σύντομα. Διαπίστωση όμως αυτή την εβδομάδα ότι η Martha Bergmann ήταν πολύ ευχαριστημένη για το βραβείο που μας απονεμήθηκε, διότι θεωρεί ότι βραβεύεται μία επέκταση της βασικής έρευνας που ο διακεκριμένος σύζυγός της και ο προικισμένος συνεργάτης του από την Ελλάδα είχαν αρχίσει στη Γερμανία και τη Νέα Υόρκη, και τονίσαμε αυτό το σημείο στη συνέντευξη τύπου που δώσαμε την Παρασκευή ο Dr. Stein και εγώ».

Οι τρέχουσες έρευνές σας, όπως μου τις περιγράψατε το περασμένο καλοκαίρι είναι πάρα πολύ ενδιαφέρουσες και σε πρώτο επίπεδο, και σας εύχομαι καλή υγεία και τη δυνατότητα να τις συνεχίσετε στην Αθήνα. Με τις καλύτερες ευχές.

Υπογραφή Moore»

Αυτή ήταν η διεθνής αναγνώριση του Ζέρβα. Στη χώρα του που τόσο αγαπούσε και γι' αυτό και γύρισε να την υπηρετήσει, δεν έλειψαν οι πικρίες. Ο Ζέρβας όμως ήταν ακέραιος και ευθύς χαρακτήρας. Είχε την τύχη να δει πολλούς μαθητές του να διαπρέπουν στην Ελλάδα και το Εξωτερικό.

Ήταν και θυμόσοφος ο Ζέρβας και θα κλείσω με το εξής: στη μεταπολίτευση, με Συντακτική Πράξη, την οποία συνέταξαν οι διευθύνοντες στο υπουργείο Παιδείας, όσοι Καθηγητές είχαν παρανόμως διοριστεί κατά τη διάρκεια της χούντας, αντίθετα με τα προ της χούντας ισχύοντα ακαδημαϊκά θέσμια, απολύονταν από τις θέσεις των Καθηγητών, επανέρχονταν όμως στις θέσεις τις οποίες προηγουμένως κατείχαν. Έτσι στο Δημόκριτο προσελήφθησαν εκ νέου ορισμένοι ερευνητές (τους οποίους μάλιστα τη εισήγηση του Ζέρβα το Δ.Σ. «τιμώρησε» με έναν υποβιβασμό τους στην αμέσως κατώτερη βαθμίδα από εκείνη την οποία τα επιστημονικά προσόντα τους καθόριζαν, για έλλειψη δημοκρατικού ήθους). Παρά ταύτα ο Ζέρβας άκουσε ότι ορισμένοι από τους ιθύνοντες στο Υπουργείο Παιδείας (και μάλιστα από τους συντάκτες αυτής της Συντακτικής Πράξης) διαμαρτύρονταν ότι το Δ.Σ. της Ελληνικής Επιτροπής Ατομικής Ενέργειας προσλάμβανε «χουντικούς». Είπε τότε το αμίμητο σε γλώσσα απλοελληνική, το οποίο θα μεταγλώττιζε ο Ροϊδης (ή ο Εμπειρικός): «γαλή συνευρίσκειται και γαλή οιμώζει».

Βιβλιογραφικές – Παραπομπές

1. Η παρούσα εργασία ανακινώθηκε στο 4ο Μεταπτυχιακό Συνέδριο «Ιατρικής Χημείας: Σχεδιασμός και Ανάπτυξη Φαρμακευτικών προϊόντων», στην Πάτρα 13-14 Μαρτίου 2003.
2. Χημικά Χρονικά, 29Α, 175-185 (1964)
3. Χημικά Χρονικά, 36, τεύχος 1-2 (1971)
4. Επιστολή Moore, 25 Οκτωβρίου 1972
5. Χημικά Χρονικά, 46, τεύχος 12, 35-47 (1981)
6. Πρακτικά Ακαδημίας Αθηνών, 56, (1981). Έκτακτος συνεδρία της 27-1-1981
7. Χημικά Χρονικά, 53, τεύχος 10-11 (1991)
8. Εφημερίδα «Τα Νέα», 14 Οκτωβρίου 1999



ΜΠΟΡΟΥΝ ΟΙ ΩΚΕΑΝΟΙ ΝΑ ΣΥΜΒΑΛΛΟΥΝ ΣΤΗ ΛΥΣΗ ΤΟΥ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟΥ ΤΟΥ ΘΕΡΜΟΚΗΠΙΟΥ;

Χριστοφορίδης Χριστόφορος^α, Κουϊμτζής Θεμιστοκλής^β και Σκούλλος Μιχαήλ^γ

α,β Εργαστήριο Ελέγχου Ρύπανσης Περιβάλλοντος, Τμήμα Χημείας, Α.Π.Θ.

γ Εργαστήριο Χημείας Περιβάλλοντος, Τμήμα Χημείας, Ε.Κ.Π.Α.

Περίληψη

Οι ενεργειακές ανάγκες τις ανθρωπότητας, οδήγησαν στη συνεχή και ολοένα αυξανόμενη χρήση ορυκτών καυσίμων ως πηγές ενέργειας, με άμεσο αποτέλεσμα τη διοχέτευση τεράστιων ποσοτήτων CO₂ στην ατμόσφαιρα. Η ανατροπή του φυσικού ισοζυγίου του ατμοσφαιρικού CO₂, φαίνεται να οδηγεί τα τελευταία χρόνια σε αλλαγές των κλιματικών συνθηκών, με προβλέψιμα και απρόβλεπτα μέχρι σήμερα αποτελέσματα. Στην εργασία αυτή, περιγράφεται ο ποιοτικός και (μέχρι ένα σημείο) ο ποσοτικός ρόλος των ωκεανών, στο ισοζύγιο του ατμοσφαιρικού CO₂, σε συνδυασμό με τον άμεσο και έμμεσο ρόλο της φωτοσύνθεσης στο φαινόμενο του θερμοκηπίου. Τέλος, εξετάζεται και ένας τρόπος ενίσχυσης της φωτοσυνθετικής διαδικασίας και της κατανάλωσης CO₂ στους ωκεανούς.

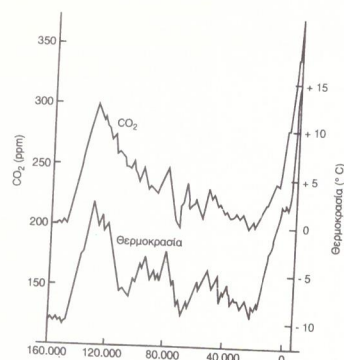
Abstract

Mankind's need for energy sources has led to the constant and increasing use of mineral fuel as a source of energy, resulting to the transmission of enormous quantities of CO₂ in the atmosphere. The disturbance of the natural balance of the atmospheric CO₂ may be linked to changes in climatic conditions, with anticipated as well as non predictable consequences. In the present work, the qualitative and, to a certain extent, quantitative role of the oceans in the balance of the atmospheric CO₂ is being described, in combination to the direct and/or indirect role of photosynthesis in the greenhouse effect. Finally, a proposal of reinforcing the photosynthetic procedure and the absorption of CO₂ is being reviewed.

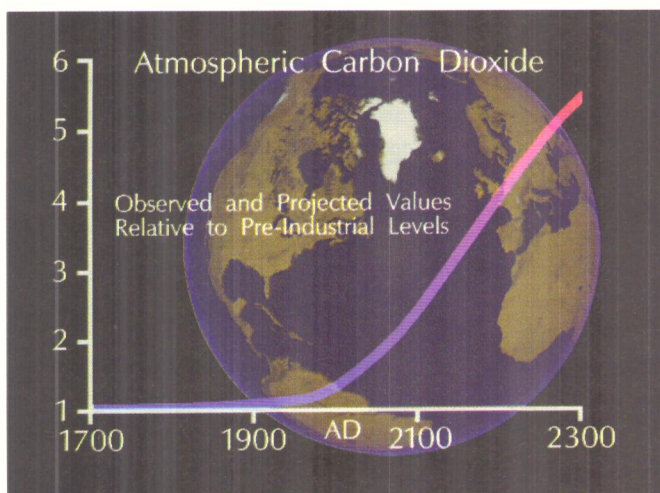
1. Εισαγωγή

Το φαινόμενο του θερμοκηπίου αποτελεί πλέον ένα από τα σημαντικότερα περιβαλλοντικά προβλήματα που αντιμετωπίζει η ανθρωπότητα. Το άμεσο αποτέλεσμα του φαινομένου αυτού, είναι η συνεχής αύξηση της μέσης παγκόσμιας θερμοκρασίας, η οποία συνοδεύεται από την αιφνιδιαστική εμφάνιση μιας πληθώρας μετεωρολογικών φαινομένων, που αν και ακόμα απλώς προβληματίζουν την παγκόσμια κοινότητα, στο μέλλον σίγουρα θα αποτελέσουν την κυριότερη μέριμνά της.

Το ατμοσφαιρικό διοξείδιο του άνθρακα (CO₂), οι υδατμοί (H₂O) και το μεθάνιο (CH₄), απορροφούν μέρος της υπέρυθρης ακτινοβολίας που δέχεται η γη από τον ήλιο καθώς και όση επανεκπέμπει η γη προς το διάστημα. Με τον τρόπο αυτό η μέση θερμοκρασία της ατμόσφαιρας είναι πολύ υψηλότερη απ' ότι θα αναμενόταν (15°C αντί για περίπου -18°C). Άρα λοιπόν ο όρος «φαινόμενο του θερμοκηπίου» αναφέρεται σε μια ιδιότητα της Γήινης ατμόσφαιρας που υπήρξε κρίσιμη και ευεργετική για την ανάπτυξη της ζωής. Η συγκέντρωση CO₂ στην ατμόσφαιρα σταθεροποιήθηκε εδώ και μερικές εκατοντάδες εκατομμύρια χρόνια περίπου από το Κάμβριο (~600 εκατομμύρια χρόνια πριν). Η ανατροπή της φυσικής ισορροπίας επέρχεται όταν μεταβληθούν οι συγκεντρώσεις των αερίων CO₂ και CH₄ στην ατμόσφαιρα. Η εκρηκτική αύξηση των ενεργειακών απαιτήσεων της ανθρωπότητας, που οδήγησε αρχικά στη χρήση βιομάζας (ξύλου) και αργότερα στη μαζική χρήση ορυκτών καυσίμων, ως απλής και σχετικά φθηνής λύσης, επέφερε έντονη αύξηση του επιπέδου του CO₂ -κύριο προϊόν της καύσης- καθώς και άλλων αερίων ρύπων όπως οξειδίων αζώτου και θείου, ανόργανων θειούχων και αλογονομένων ή πολυαρωματικών υδρογονανθράκων όπως και άλλων ενώσεων. Κάθε χρόνο παράγεται CO₂ ισοδύναμο περίπου με 6Gt. άνθρακα που προέρχεται από ορυκτά καύσιμα. Η χρήση τους προβλέπεται να αυξάνεται κατά περίπου 4% ετησίως. Από υπολογισμούς των τελευταίων ετών συνάγεται πως μέχρι το τέλος του 21ου αιώνα η συγκέντρωση του CO₂ θα φτάσει το επίπεδο των 600 ppm με επακόλουθη αύξηση της παγκόσμιας θερμοκρασίας κατά 1,5-4°C. Την παρούσα στιγμή η μέση συγκέντρωση του CO₂ υπολογίζεται σε 346 ppm που αντιστοιχεί προς 740 δισεκατομμύρια μετρικούς τόνους (1, 2, 3).



Σχήμα 1. Μεταβολή της συγκέντρωσης του ατμοσφαιρικού CO₂ και της ατμοσφαιρικής θερμοκρασίας από το 160.000 π.Χ. μέχρι σήμερα (7)



Οι υψηλές συγκεντρώσεις ατμοσφαιρικού CO₂ φαίνεται να συνοδεύονται και από αναλόγως αυξημένες ατμοσφαιρικές θερμοκρασίες. Μελέτες που έγιναν σε φυσαλίδες αέρα που βρίσκονται εγκλωβισμένες σε προϊστορικά στρώματα πάγου, απέδειξαν τη σχέση αυτή, όπως δείχνει και το σχήμα 1.

Τα αποτελέσματα του φαινομένου του θερμοκηπίου είναι σε γενικές γραμμές γνωστά: τήξη ή μηχανική αποδυνάμωση και θρυμματισμός των πολικών πάγων και χιονοκάλυψη ορέων, ανύψωση της στάθμης των ωκεανών με ό,τι αυτό συνεπάγεται, μεταβολή ή και ανατροπή λεπτών ισορροπιών σε οικοσυστήματα, εξαιτίας των αλλαγών στις κλιματικές συνθήκες. Επιπλέον, παρατηρούνται απρόβλεπτες μεταβολές σε περιοδικά κλιματικά φαινόμενα, οι οποίες όμως δεν είναι εύκολο να συνδεθούν και να αποδοθούν άμεσα στην έξαρση του φαινομένου του θερμοκηπίου.

II. Ο ρόλος των ωκεανών στο παγκόσμιο ισοζύγιο CO₂

Οι ωκεανοί αποτελούν τεράστιες υλικές και θερμοδυναμικές δεξαμενές, με ανυπολόγιστη επίδραση στις λεπτές περιβαλλοντικές ισορροπίες της υδρογείου. Η σειρά των φυσικών διεργασιών που συμβαίνουν κατά την αλληλεπίδραση του ατμοσφαιρικού CO₂ με το νερό των ωκεανών είναι η εξής:

$$\frac{m_{gas_in_liquid}}{V_{volume_of_solvent}} = k \cdot P_{gas}$$

Διάλυση του CO₂ αρχικά στην επιφάνεια και ύστερα στο εσωτερικό των ωκεανών μαζών, δημιουργία ανθρακικού οξέος.

- Συνακόλουθη δέσμευση και κατανάλωσή του CO₂ από το φυτοπλαγκτόν και άλλους φυτικούς οργανισμούς μέσω φωτοσυνθετικών διεργασιών.
- Καταβύθιση και απόθεση στα ιζήματα ανθρακικών αλάτων.

II.1. Φυσική διάλυση

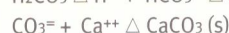
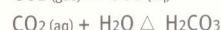
Η φυσική διάλυση του CO₂ στο θαλάσσιο νερό αποτελεί μια αένια διεργασία που εντάσσεται στον κύκλο του άνθρακα στην υδρόγειο. Συνίσταται στην αρχική αλληλεπίδραση του αερίου με το επιφανειακό στρώμα νερού στην επιφάνεια, την ανάμιξη του αερίου με το νερό και τελικά τη διάλυσή του προς τα βαθύτερα στρώματα της υδάτινης στήλης.

Από τη στιγμή της διάλυσης του CO₂ κι έπειτα επέρχεται μια θερμοδυναμική ισορροπία

CO₂ (αέριο) – CO₂ (διαλελυμένο).

Η διάλυση του CO₂ στο θαλασσινό νερό ακολουθεί το νόμο του Henry περί διάλυσης των αερίων σε υγρούς διαλύτες. Συγκεκριμένα: η σταθερά k εξαρτάται από τη θερμοκρασία του συστήματος

Η διάλυση του CO₂ στο νερό ακολουθείται από τις ακόλουθες χημικές αντιδράσεις που εντάσσονται στον ανθρακικό κύκλο (4, 5, 6, 18):



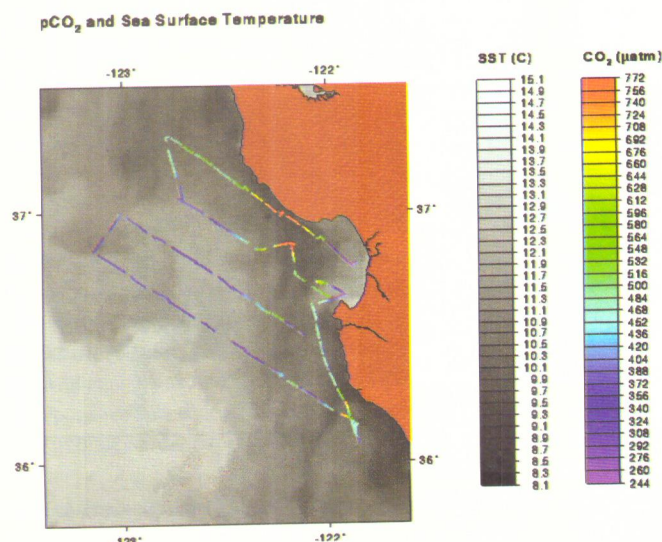
Παρατηρούμε πως η απομάκρυνση του CO₂ από την ατμόσφαιρα, συνοδεύεται από διάλυσή του και ακολουθούν πέντε ενδεχόμενες διεργασίες: (α) σχηματισμός του CaCO₃ και παραμονή του διάλυμα ως ιονικό ζεύγος, (β) επανεκπομπή του ως CO₂, (γ) κατανάλωσή του κατά τη φωτοσύνθεση, (δ) απορρόφηση του CaCO₃ από οργανισμούς και σχηματισμός κελυφών ή οστών που τελικά αποτίθενται ως αραγωνίτης ή καλσίτης, (ε) σχηματισμός στερεού CaCO₃ και καταβύθισή του στον πυθμένα.

Αρκετοί ερευνητές ασχολήθηκαν στα πλαίσια ωκεανογραφικών μελετών, με το θέμα αυτό. Στις μελέτες τους προσδιορίζονται κάποιες περιοχές ως «καταβόθρες» ή «παγίδες» CO₂ (CO₂ sinks) όταν εκεί παρατηρείται διάλυση του CO₂ πάνω από τη θεωρητική θερμοδυναμική ισορροπία και άλλες περιοχές ως «περιοχές ανάβλυσης» (upwelling sites) όταν η έκταση της διάλυσης είναι περιορισμένη.

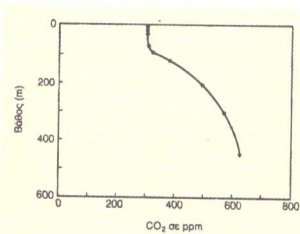
Σύμφωνα με τους Metz και Louanchi (8), οι υποτροπικές ζώνες είναι αυτές που ελέγχουν τη θερμοδυναμική ισορροπία της διάλυσης του CO₂. Επίσης υποστηρίζουν πως η υποτροπική περιοχή του Ινδικού αποτελεί μια περιοχή όπου παρατηρείται απομάκρυνση CO₂. Παρατηρείται λοιπόν, πως η διάλυση του CO₂ αυξάνεται τις τελευταίες δεκαετίες, αλλά πιο αργά απ' ό,τι αυξάνεται το ατμοσφαιρικό CO₂.

Μια πλήρης μελέτη και μοντελοποίηση της διασποράς και της διάλυσης του CO₂ στην ατμόσφαιρα, που διεξήχθη από τον Copway και τους συνεργάτες του (9), οδηγεί σε ενδιαφέρουσες απόψεις: φαίνεται πως ο αυξητικός ρυθμός της συγκέντρωσης του CO₂ στην ατμόσφαιρα επιβραδύνθηκε και σταμάτησε το 1992 σε κάποιες περιοχές του πλανήτη. Η εξήγηση αποδίδεται σε αύξηση της ποσότητας του CO₂ που δεσμεύτηκε στους ωκεανούς του Βορείου ημισφαιρίου κατά την ίδια περίοδο από 3,9 σε 5 Gt C/yr. Αυτό οφείλεται είτε στην αυξημένη φωτοσύνθεση κατά την ίδια περίοδο, είτε στη μείωση της θερμοκρασίας που αποδίδεται στην έκρηξη του ηφαιστείου Πινατούμπο. Η μείωση αυτή υποστηρίζεται ότι οδήγησε σε αύξηση της διαλυτότητας του CO₂ στη θάλασσα και την παράλληλη μείωση της αναπνοής (διεργασία που απελευθερώνει CO₂), μια και η διεργασία αυτή ελέγχεται από τη θερμοκρασία. Η πτώση πάντως του ρυθμού αύξησης του CO₂ στην ατμόσφαιρα, αν και σημαντική, ήταν παροδική.

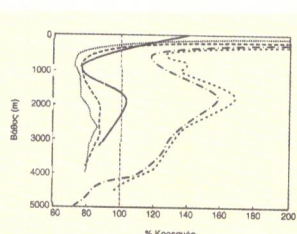
Πρέπει εδώ να επισημανθεί ότι ενώ η κάθετη κατανομή της συγκέντρω-



σης του CO₂ στη θάλασσα αυξάνεται γενικά με το βάθος, η αντίστοιχη κατανομή του CaCO₃ δείχνει ότι τα επιφανειακά στρώματα των ωκεανών είναι υπέρκορα μέχρι και πάνω από 200% (4, 5), λόγω της αλληλεπίδρασης ατμόσφαιρας-ωκεανών. Παρά ταύτα, σύμφωνα με τους Horreema και Fahrbaer (10) ακόμα και τα στρώματα του νερού του πυθμένα επηρεάζονται και επηρεάζουν τις μεταβολές του διαλυμένου CO₂ μέσω πολύπλοκων μηχανισμών ανάδευσης. Η μελέτη τους επικεντρώθηκε σε μια περιοχή της Ανταρκτικής, καθώς στις περιοχές αυτές οι θερμοκρασίες επιτρέπουν τη διάλυση του CO₂ σε μεγαλύτερες ποσότητες για δυο, κυρίως, λόγους: λόγω μειωμένης θερμοκρασίας (αύξηση της διαλυτότητας σύμφωνα με τον νόμο του Henry) και λόγω καθοδικών ρευμάτων υψηλής πυκνότητας που δημιουργούνται από την πήξη των επιφανειακών νερών (10, 19).



Σχήμα 2



Σχήμα 3

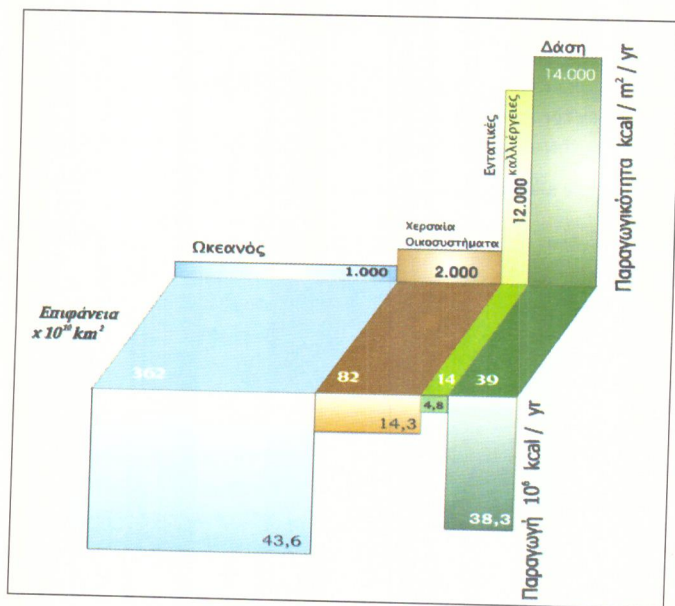
Σχήμα 2. Μέσο διαλυτό CO₂ σε περιοχές του Ειρηνικού συναρτήσει του βάθους (4, 5)

Σχήμα 3. Εκατοστιαίος κορεσμός του θαλασσιού νερού σε καλσίτη συναρτήσει του βάθους, σε διάφορες θαλάσσιες περιοχές (4, 5)

II.2. Φωτοσύνθεση

Γνωρίζουμε ότι η απόδοση της φωτοσύνθεσης εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό, όπως θα αναλυθεί παρακάτω, από τα θρεπτικά συστατικά (N, P κ.ά. -περιοριστικοί παράγοντες) (6, 11, 22). Συνεπώς είναι λογική η υπόθεση πως η αύξηση των ποσοτήτων των διαλυμένων θρεπτικών συστατικών (με τεχνητούς ή άλλους τρόπους), θα μπορούσε να αυξήσει τη φωτοσυνθετική καταπόληση του CO₂ και συνεπώς να οδηγήσει σε:

α) μεγαλύτερη διάλυση ατμοσφαιρικού διοξειδίου του άνθρακα και κατανάλωσή του



Σχήμα 4. (19)

Σύγκριση παραγωγικότητας και παραγωγής μεταξύ χερσαίων και υδάτινων οικοσυστημάτων (Κυλικίδης 1997)

β) αύξηση των ποσοτήτων φυτοπλαγκτού στους ωκεανούς και ευεργετική επίδραση στα ανώτερα είδη – καταναλωτές.

Η φωτοσυνθετική παραγωγή που υπάρχει στους ωκεανούς στο σύνολό της, κάθε άλλο παρά αμελητέα είναι σε σχέση με την αντίστοιχη της χερσαίας βλάστησης. Η πρωτογενής παραγωγικότητα των ωκεανών (δηλαδή η παραγωγή ποσότητας βιομάζας σε ορισμένο χρονικό διάστημα και εμβαδόν), αποτελεί το 1/14 περίπου της αντίστοιχης δασικής (περίπου 213 gr C/m²/έτος). Εάν όμως λάβουμε υπόψη μας το γεγονός πως οι ωκεάνιες επιφάνειες είναι πολλαπλάσιες των χερσαίων επιφανειών με φυτοκάλυψη, αντιλαμβανόμαστε πως η συνολική παραγόμενη θαλάσσια βιομάζα, είναι πολύ σημαντική. Υπολογίζεται πως η συνολική παραγωγή φυτοπλαγκτού είναι 9,3 x 10¹⁰ t/y, ίση ή λίγο μεγαλύτερη της αντίστοιχης παραγωγής χερσαίας βιομάζας που υπολογίζεται σε 8,15 x 10¹⁰ t/y περίπου. Το σχήμα 4 δείχνει παραστατικά όσα αναφέρθηκαν (13).

II.3. Σχηματισμός CaCO₃

Ο σχηματισμός CaCO₃ (ως καλσίτης) και σε πολύ μικρότερο βαθμό άλλων αλάτων (αυθιγενών ορυκτών) όπως πχ του υδροξυαπατίτου Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ είναι η σημαντικότερη φυσική οδός απομάκρυνσης των ανθρακικών ιόντων από τα θαλάσσια ύδατα. Από φυσικές και βιολογικές μελέτες παλαιότερων έτη αποδείχτηκε πως η απομάκρυνση πραγματοποιείται ως εξής:

- Καταβύθιση προς μεγάλα βάθη
- δημιουργία κοραλλιογενών υφάλων και γεωλογικών σχηματισμών
- πρόσληψη από διάφορα είδη φυτοπλαγκτού (foraminifera και calcareous nanoplankton) και βενθικών οργανισμών που χρησιμοποιούν το CaCO₃ ως δομικό υλικό του κελύφους ή του σκελετικού τμήματος του οργανισμού τους.

Ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι τρόποι μετατόπισης οποιουδήποτε σταδίου της ισορροπίας διάλυσης προς το δεξί σκέλος, δηλαδή η περαιτέρω διάλυση του CO₂ χωρίς όμως αυτό να επανεκκλύεται έμμεσα στην ατμόσφαιρα, αλλά να καταναλώνεται, δηλαδή να αλλάζει χημική μορφή. Κάθε ανθρώπινη παρέμβαση που θα μετατοπίσει την ισορροπία αυτή προς το δεξιό σκέλος, χωρίς όμως σε κάποιο δευτερεύον στάδιο να αποδίδει εκ νέου το CO₂ στην ατμόσφαιρα, θα μπορούσε να αποτελέσει ένα σημαντικό βήμα προς την αντιμετώπιση του φαινομένου του θερμοκηπίου. Μια πρώτη πιθανή ανθρώπινη παρέμβαση είναι η ενίσχυση της φωτοσυνθετικής διαδικασίας.

III. Παράγοντες που επηρεάζουν τη φωτοσύνθεση

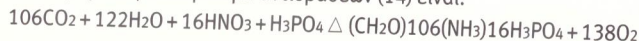
Το φυτοπλαγκτόν ή αλλιώς τα φύκη, είναι μια ομάδα φυτών μεγέθους ενός κυττάρου και ευθύνονται για το κυριότερο μέρος της θαλάσσιας φωτοσυνθετικής διαδικασίας. Τα κυριότερα είδη πλαγκτονικών οργανισμών στη θάλασσα είναι τα διάτομα και τα δεινομαστιγιά. Το φυτοπλαγκτόν όταν βρεθεί στις κατάλληλες συνθήκες λειτουργίας και ανάπτυξης φωτοσυνθέτει με ποικίλους ρυθμούς, ανάλογα με το είδος των οργανισμών και των συνθηκών που επικρατούν.

Οι παράγοντες που επηρεάζουν τη φωτοσύνθεση είναι κυρίως τα διαθέσιμα θρεπτικά συστατικά και τα βιολογικά ενεργά στοιχεία, η ένταση και το είδος του ηλιακού φωτός, καθώς και άλλες φυσικοχημικές παράμετροι όπως η αλατότητα, το pH, η θερμοκρασία κ.ά.

III.1. Η αρχή του ελαχίστου

Ένας από τους σημαντικότερους βιολογικούς νόμους είναι ο νόμος του Liebig ή νόμος του ελαχίστου που ορίζει πως εάν για την ανάπτυξη ενός οργανισμού είναι απαραίτητος ένας αριθμός παραγόντων, τότε η ανάπτυξη του οργανισμού εξαρτάται από τον παράγοντα εκείνον που βρίσκεται στη μικρότερη σχετική αναλογία.

Η συνολική αντίδραση που πραγματοποιείται στους κλωροπλάστες και αποτελεί βεβαίως το άθροισμα αντιδράσεων (14) είναι:



Η ιδανική αναλογία των συστατικών στα φυσικά νερά να είναι:

O:C:N:P = 260 : 106 : 16 : 1

ενώ ο Redfield καθόρισε με ακρίβεια τη συνήθη αναλογία 110: 106:16:1

Στη φωτοσύνθεση, τα στοιχεία άζωτο και φώσφορος είναι συνήθως περιοριστικοί παράγοντες. Συνεπώς αυτά θα καθορίσουν, κατά κύριο λόγο, το ρυθμό ανάπτυξης του φυτοπλαγκτού καθώς και την έκταση της φωτοσυνθετικής διαδικασίας (12, 14, 15).

III.2. Θρεπτικά συστατικά και βιολογικός ενεργά στοιχεία

Στο θαλάσσιο περιβάλλον η αναλογία N:P κυμαίνεται από 5:1 μέχρι και 15:1 στην ανοικτή θάλασσα. Συνεπώς, σε αντίθεση με τις λίμνες και τα ποτάμια (16:1), στις θάλασσες το άζωτο είναι συχνά το στοιχείο που βρίσκεται σε μικρότερη αναλογία.

Το άζωτο στη θάλασσα βρίσκεται με τη μορφή νιτρικών, αμμωνίας, νιτρικών, οργανικού αζώτου και διαλυμένου στοιχειακού αζώτου. Το τελευταίο αποτελεί το 95% του διαλυμένου ολικού αζώτου. Τα νιτρικά βρίσκονται σε συγκεντρώσεις 1-500 $\mu\text{g NO}_3^- \text{N/L}$, τα νιτρικά $<0,1-50 \mu\text{g N/L}$ και τα αμμωνιακά $<1-50 \mu\text{g N/L}$. Ο φώσφορος βρίσκεται κυρίως με τη μορφή φωσφορικών (20- 70 $\mu\text{g P/L}$) αλλά και ως οργανικός φώσφορος

Στα ανοικτά ωκεάνια ύδατα όπου η συγκέντρωση των φωσφορικών ενώσεων είναι $<10 \mu\text{g/L}$ τα κύτταρα του φυτοπλαγκτού καταναλώνουν τις υπάρχουσες ποσότητες αζωτούχων και ανόργανων φωσφορικών και όταν οι τελευταίες τελειώσουν, τότε αρχίζει η αφομοίωση των οργανικών φωσφορικών ενώσεων. Έτσι ο ρυθμός αύξησης του φυτοπλαγκτού εξαρτάται άμεσα από τα διαθέσιμα φωσφορικά και τις αζωτούχες ενώσεις. Όταν όμως υπάρχει αρκετή ποσότητα φωσφορικών $>10 \mu\text{g/L}$ τότε η αύξηση εξαρτάται μόνο από το διαθέσιμο άζωτο. Για εύτροφες περιοχές, κανένα από τα δύο στοιχεία δεν αποτελεί κατ' ουσίαν περιοριστικό παράγοντα (6, 7).

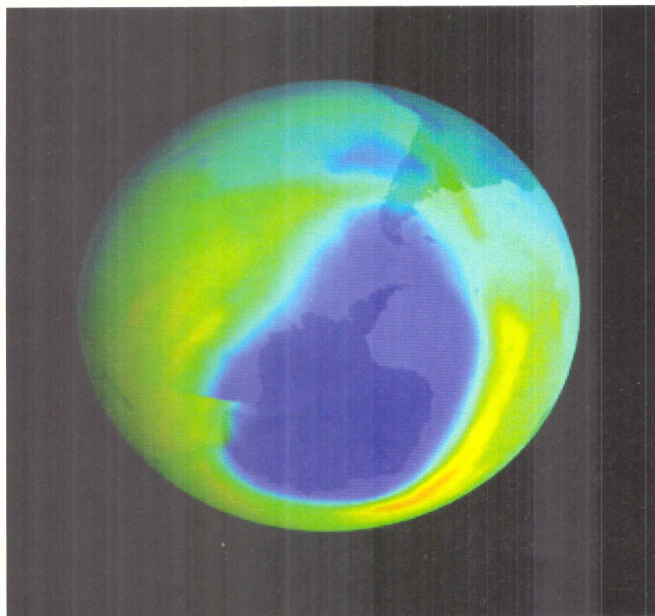
Εκτός από τα θρεπτικά συστατικά, έχει παρατηρηθεί συσχετισμός της συγκέντρωσης κάποιων άλλων στοιχείων ή ενώσεων με τη συγκέντρωση του φυτοπλαγκτού. Συγκεκριμένα, το διαθέσιμο ασβέστιο, η μορφές και η συγκέντρωση του πυριτίου και κάποιων άλλων μετάλλων επιδρούν στην ανάπτυξη του φυτοπλαγκτού, κυρίως επειδή αποτελούν δομικά στοιχεία κάποιων ιστών. Κάποια ακόμη βιολογικά σημαντικά στοιχεία είναι το μαγνήσιο, ο ψευδάργυρος, το μολυβδαίνιο, το νάτριο, το βόριο (πιθανός έλεγχος χρήσης βιταμίνης C), το θείο, το κάλιο, το σελήνιο, ο χαλκός (μεταφορά ηλεκτρονίων στη φωτοσύνθεση) κ.λπ. Τέλος αναφορά γίνεται και στο κοβάλτιο και τον ρόλο της βιταμίνης B12 όπου περιέχεται σε σχέση με τη μάζα του πλαγκτού (12, 15).

Η σημαντικότερη όμως επίδραση στο φυτοπλαγκτόν από τους δευτερεύοντες παράγοντες, είναι η συγκέντρωση και οι μορφές στις οποίες βρίσκεται ο διαλυμένος σίδηρος. Σε παλιότερες εργασίες (16, 17) αναφέρεται επανειλημμένα ο σίδηρος ως περιοριστικός παράγοντας για την ανάπτυξη του φυτοπλαγκτού. Ο σίδηρος, είναι σαφές πως επηρεάζει τη μάζα του φυτοπλαγκτού συντελώντας στην ορθή λειτουργία των ενζυμικών συστημάτων που βοηθούν τη φωτοσύνθεση, καθώς και τη λειτουργία ενεργών πορφυρινικών μορίων.

Πολλοί από τους επιμέρους παράγοντες ενεργοποιούν τη δράση τους μόνο παρουσία και άλλων παραγόντων οπότε και εμφανίζεται συνεργική δράση μεταξύ τους. Π.χ. η παρουσία κάποιων βιταμινών είναι αδιάφορη όταν δεν συνυπάρχουν και τα κατάλληλα ιχνοστοιχεία.

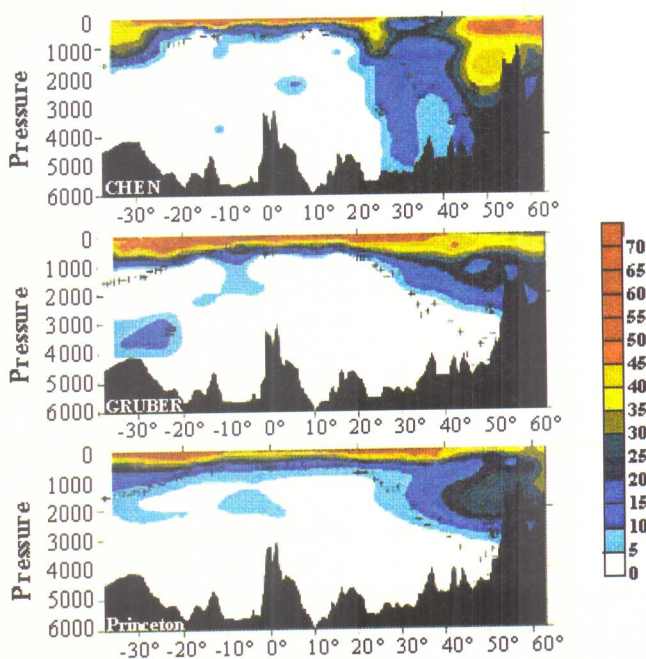
III.3. Ηλιακή ακτινοβολία και θερμοκρασία

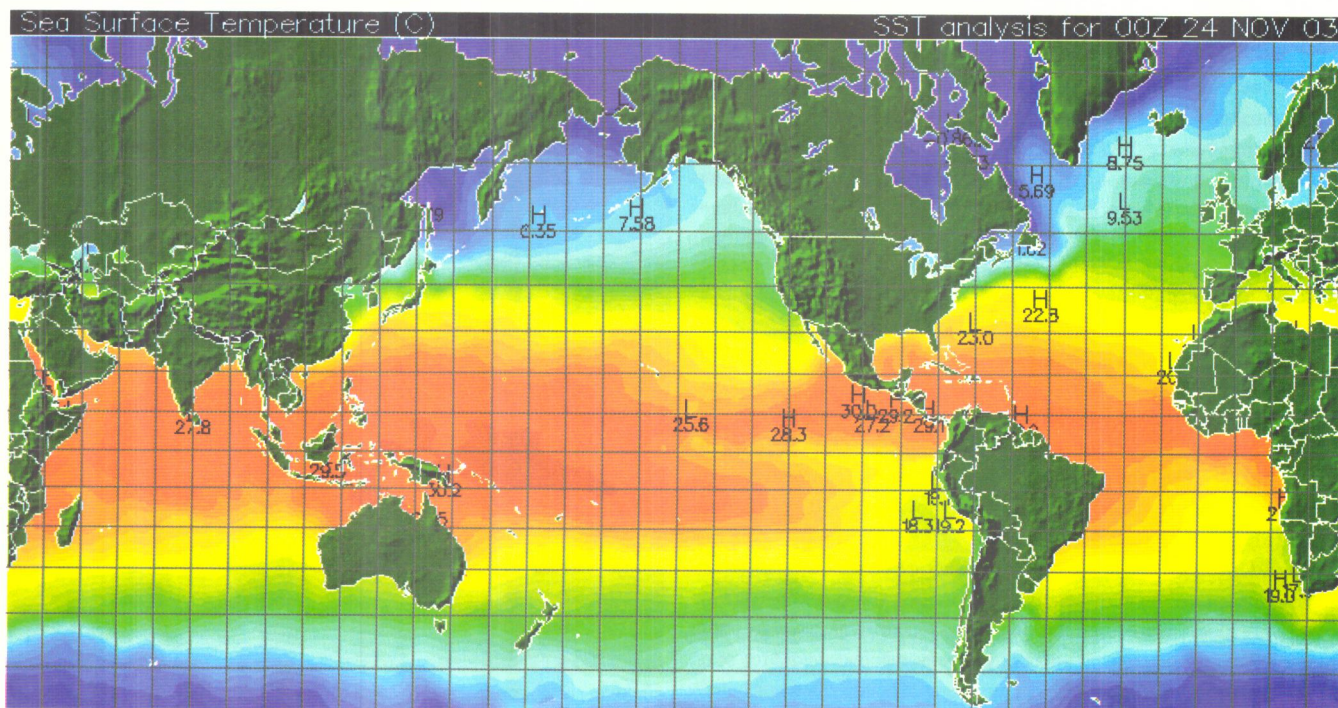
Η έλλειψη ηλιακής ενέργειας σημαίνει αυτόματα και διακοπή της φωτοσύνθεσης. Το φως εισέρχεται στη θάλασσα με ορισμένη ένταση και γωνία, ανάλογα με την ώρα της ημέρας, την εποχή, την τοποθεσία, την ατμοσφαιρική κατάσταση και τη διαύγεια των συγκεκριμένων υδάτων. Συνήθως πάνω από το 99% του εισερχόμενου φωτός απορροφάται μέχρι το πολύ 120 μέτρα. Το φως μπορεί να διαπεράσει στρώματα διαυγούς πάγου, αλλά όχι και



χιονιού. Παρόλα αυτά στις περιοχές της Ανταρκτικής ή Αρκτικής η φωτοσύνθεση είναι επαρκής, καθώς λόγω της μεγάλης διάρκειας που έχει η ημέρα τους θερινούς μήνες, οι φωτοσυνθετικοί οργανισμοί εργάζονται εντατικά.

Η ένταση του φωτός μειώνεται με το βάθος εξαιτίας της αντανάκλασης και απορρόφησης που υφίσταται από το διάλυμα και τα αιωρούμενα στερεά που συνυπάρχουν σε αυτό. Ανάλογα με την ένταση του φωτός που τις διαπερνά, αναγνωρίζονται τρεις ζώνες στα θαλάσσια ύδατα. Η ευφωτική, η δυσφωτική και η αφωτική. Το κατώτατο όριο της ευφωτικής είναι το βάθος εκείνου όπου η ένταση του φωτός είναι το 1% του επιφανειακού και είναι περίπου 120-140 μέτρα για πολύ διαυγή και ήρεμα νερά, ενώ για παραλιακά ή ευτροφικά νερά μπορεί να είναι πολύ μικρότερο (10-40 μέτρα). Στην ευφωτική ζώνη η φωτοσύνθεση υπερικχύει της αποσύνθεσης των υλικών. Επίσης στην ευφωτική ζώνη το φυτοπλαγκτόν φτάνει το 2% της μάζας όσο και το ζωοπλαγκτόν. Η συγκέντρωση του σιδήρου ποικίλει από 2-50 ppm (12).





IV. Μέθοδοι ενίσχυσης της φωτοσυνθετικής διαδικασίας και εκτίμηση της δυνατότητας εφαρμογής τους

Από τα παραπάνω συνάγεται το συμπέρασμα πως μια πιθανή λύση στο σοβαρό πρόβλημα του φαινομένου του θερμοκπιού, είναι η τεχνητή ενίσχυση της φωτοσυνθετικής διαδικασίας. Ουσίες που περιέχουν θρεπτικά συστατικά, σε συνδυασμό με άλλες που περιέχουν σίδηρο θα μπορούσαν να διασπαρούν στους ωκεανούς ώστε να ενισχυθεί η φωτοσυνθετική διαδικασία και συνεπώς να απορροφηθεί περισσότερο ατμοσφαιρικό CO₂.

Υποστηρίχθηκε ότι τον παραπάνω σκοπό θα μπορούσαν να επιτελέσουν τα ανθρώπινα λύματα που περιέχουν τα απαραίτητα συστατικά (άνθρακα, άζωτο, φωσφόρος, σίδηρος κλπ) που είναι ικανά να αυξήσουν τη φωτοσύνθεση και που απορρίπτονται πολλές φορές ανεπεξέργαστα σε θαλάσσιες περιοχές με μικρή δυνατότητα ανανέωσης των υδάτων τους δίπλα σε αστικά κέντρα. Αυτό βεβαίως με την προϋπόθεση πως δεν περιέχουν τοξικές ουσίες. Η χρήση τους σε τέτοιες πρακτικές, θα αξιοποιούσε τις τεράστιες ποσότητες των υλικών αυτών, και θα οδηγούσε σε ενίσχυση όχι μόνο της φωτοσυνθετικής διαδικασίας αλλά και της τροφικής αλυσίδας, με τελικό αποδέκτη τους ανώτερους καταναλωτές οργανισμούς των ωκεανών. Εκτός αυτού έχει προταθεί και η διασπορά στον ωκεανό ορισμένων ποσοτήτων χημικών ουσιών που περιέχουν τα απαραίτητα θρεπτικά συστατικά, όπως ανόργανα άλατα πλούσια σε N (π.χ. νιτρικό αμμώνιο). Η παρέμβαση βεβαίως του ανθρώπου στα οικοσυστήματα των ωκεανών, πέρα από τις τεράστιες τεχνικές δυσχέρειες και ενεργειακές επενδύσεις που συνεπάγεται (π.χ. μεταφορά ή αγωγή λυμάτων κλπ), θα απαιτούσε τεράστια προσοχή, εμπειρία ενδεδειγμένες μελέτες. Πρόσφατα είναι τα παραδείγματα (πολύ μικρότερης κλίμακας) εισαγωγής για παράδειγμα κάποιων οργανισμών σε οικοσυστήματα με την ελπίδα της ευεργετικής τους δράσης, αλλά τελικά με μετατροπή των νέων οργανισμών σε κυρίαρχα είδη, το εγχείρημα κατέληξε σε αποτυχία με διακοπή της τροφικής αλυσίδας.

Στο σημείο αυτό λοιπόν πρέπει να αναφερθούν οι πιθανοί κίνδυνοι της μιας τέτοιας προτάσεως, όσο δεν είμαστε βέβαιοι ότι μπορούμε να διασφαλίσουμε τον πλήρη έλεγχο μιας μεγάλης σειράς παραγόντων. Έτσι πρέπει να επισημανθούν τα παρακάτω:

1) Η συσσώρευση των θρεπτικών συστατικών σε παράκτια συστήματα, μικρούς κόλπους ή περιορισμένης κυκλοφορίας περιοχές μέσω των ρευμάτων, θα μπορούσε να οδηγήσει σε σοβαρά φαινόμενα ευτροφισμού. Αναλόγως με το είδος του φυτοπλαγκτού και τη συγκέντρωση των θρεπτικών θα μπορούσαν να αναπτυχθούν είδη φυτοπλαγκτού, μεγαλύτερων διαστάσεων και διαφορετικής κυτταρικής δομής από τα συνήθη της περιοχής, τα οποία εξαιτίας της σύστασης των τοιχωμάτων και του μεγέθους τους δεν θα είναι πιθανόν βρώσιμα από το ζωπλαγκτόν. Η διακοπή αυτή της τροφικής αλυσίδας θα σημάνει την έναρξη του φαινομένου του ευτροφισμού σε μαζική μορφή για κάποιες περιοχές, με τις γνωστές βιολογικές, περιβαλλοντικές και αισθητικές συνέπειες (ανοξικές συνθήκες, καφέ χρώμα υδάτων, θάνατος ψαριών, δυσάρεστη οσμή κλπ) (14, 20).

Ακόμα και αν δεν υπάρξει συσσώρευση των θρεπτικών σε κλειστές περιοχές, είναι πιθανός ο εγκλωβισμός κάποιων ποσοτήτων σε περιοχές της ανοικτής θάλασσας εξαιτίας των ρευμάτων και των περιοριστικών θερμοκλινών. Το φαινόμενο έχει παρατηρηθεί με άλλες ενώσεις στο παρελθόν. Συνηθέστερο, ήδη γνωστό πρόβλημα, που προέρχεται από ανώμαλη αύξηση των θρεπτικών συστατικών και των συγκεντρώσεων σιδήρου, ιδιαίτερα σε παροδικά υποξικές συνθήκες, είναι η ανάπτυξη δεινομαστιγιωτών που προκαλούν τις λεγόμενες ερυθρές παλίρροιες και παράγουν δευτερογενή προϊόντα, τοξικά για πολλούς οργανισμούς και οδηγούν σε μαζικούς θανάτους ψαριών.

2) Η ανάπτυξη των βακτηρίων και των παρασιτικών οργανισμών στη θάλασσα όταν ανατραπουν ισορροπίες όπως:

- α) του ανταγωνισμού για την απόκτηση θρεπτικών συστατικών και της περιορισμένης συγκέντρωσής τους
- β) της μείωσης του πληθυσμού τους (grazing) από το ζωπλαγκτόν
- γ) της αντιβιοτικής δράσης κάποιων προϊόντων των διατόμων.

Η αύξηση των θρεπτικών συστατικών πέρα από τα φυσιολογικά επίπεδα, σημαίνει και ανατροπή της παραπάνω ισορροπίας, με κίνδυνο να αυξηθούν τα βακτήρια και οι άλλοι παρασιτικοί οργανισμοί, με απρόβλεπτες συνέπειες.

Συνεπώς, μολονότι η ιδέα της τεχνητής ενίσχυσης της φωτοσύνθεσης, που θα οδηγούσε σε λύση του φαινομένου του θερμοκπιού, με παράλληλη αύ-

ξηση του αριθμού των ανώτερων καταναλωτών και ταυτόχρονη κατανάλωση ανεπιθύμητων υλικών, είναι ελκυστική, πρέπει να σταθούμε υπεύθυνα απέναντι στις πιθανές καταστρεπτικές επιπτώσεις τέτοιων ενεργειών, που ουσιαστικά μετατρέπουν σε ανοικτό εργαστήριο όλον τον πλανήτη.

Οι επιστημονικές μελέτες που θα απαιτούνταν για εφαρμογή σε μεγαλύτερη κλίμακα ενός τέτοιου πειράματος, θα έπρεπε να περιγράφουν με ακρίβεια τα θαλάσσια ρεύματα και τις κινήσεις των υδάτινων μαζών για την αποφυγή φαινομένων ευτροφισμού σε περιορισμένες περιοχές, βιολογικές και ωκεανογραφικές μελέτες που να αποσαφηνίσουν τις ακριβείς επιδράσεις των θρεπτικών συστατικών στους φωτοσυνθετικούς οργανισμούς, αλλά και στην ανταγωνιστική δράση άλλων οργανισμών, τον σαφή προσδιορισμό του ρόλου μιας σειράς θερμοδυναμικών παραμέτρων (θερμοκρασία, πίεση, διάχυση, ροή κτλ) σε κάθε σύστημα που αμέσως ή εμμέσως μετέχει στο πείραμα. Το σύνολο των παραπάνω μελετών πρέπει να διενεργηθεί σε πραγματικές συνθήκες, δηλαδή σε συνθήκες θαλάσσιου περιβάλλοντος, ώστε η προσομοίωση να είναι όσο το δυνατόν πιο ρεαλιστική. Αυτό δεν εμπόδισε κάποιους επιστήμονες να πειραματιστούν σε προσθήκη ανόργανων αζωτογόνων αλάτων (π.χ. NH_4NO_3), ή φωσφορικών ενώσεων σε πειράματα μικρής κλίμακας, σε περιορισμένες δεξαμενές.

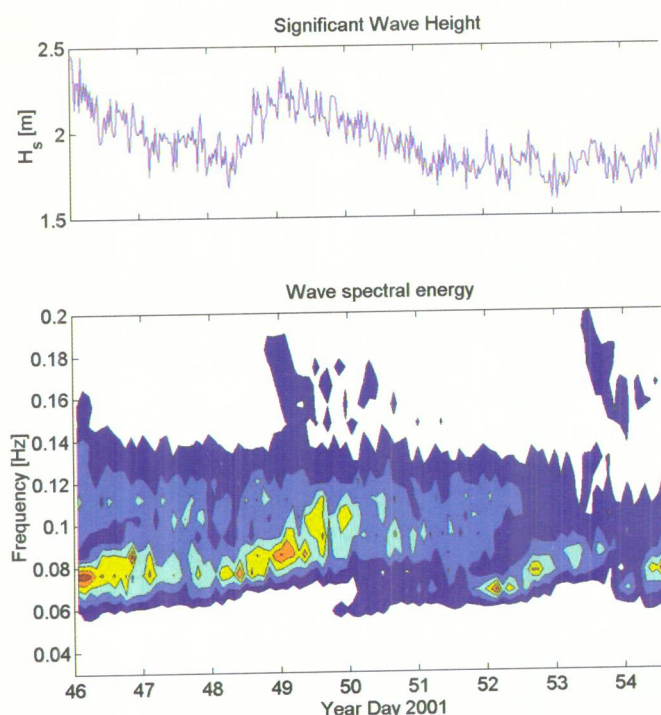
Παράλληλα, οι Watson και Law (16), από πειράματα σε μια περιοχή του Ειρηνικού έκτασης 8×8 km, βρήκαν πως η προσθήκη ποσοτήτων σιδήρου στο χώρο αυτό (με σχετικά σωστούς υπολογισμούς ροής από την ελεγχόμενη περιοχή αναφοράς), αυξάνει μεν τη φωτοσυνθετική ικανότητα, αλλά όχι στον βαθμό που αναμενόταν. Από τη μελέτη τους συνάγεται πως ο σίδηρος αποτελεί ένα είδος ρυθμιστικού παράγοντα, μόνο όμως όταν δρα συνεργικά με τα θρεπτικά συστατικά. Σε ανάλογη εργασία των H. De Baar και J. Jong (17), τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε θαλάμους επώασης με συνθήκες παρόμοιες με τις πραγματικές αλλά όχι στο περιβάλλον. Εκεί βρέθηκε πως η αύξηση του σιδήρου, ακολουθείται από πλήρη κατανάλωση των υπαρχόντων ποσοτήτων θρεπτικών ουσιών κι επομένως από πλήρη απορρόφηση του CO_2 .

Οι ωκεανοί είναι ένα τεράστιο σύστημα, που αν περιγραφόταν επιστημονικά ή και απλά μαθηματικά κάθε λειτουργία τους, θα χρειαζόταν πρακτικά άπειρες μη γραμμικές εξισώσεις για το σύνολο της μάζας του. Εάν σκεφτούμε πως στο χαοτικό αυτό σύστημα, η παραμικρή μόνιμη μεταβολή των αρχικών

συνθηκών, όπως της θερμοκρασίας ή των διαθέσιμων ποσοτήτων κάποιων συστατικών όπως τα θρεπτικά συστατικά, θα επέφερε σε μεγάλο χρόνο απροσδιόριστες μεταβολές στην εξέλιξη της κλωρίδας, την πανίδα ή του κλίματος της υδρογείου, γίνεται σαφές πως πρέπει να είμαστε εξαιρετικά προσεκτικοί στην εφαρμογή οπωσδήποτε καινοτόμων λύσεων. Άλλωστε αποτελεί κλασική πλέον αρχή η εφαρμογή του λεγόμενου «παράγοντα προβλεπτικότητας» (precautionary principle), σύμφωνα με την οποία, για να εφαρμοστεί μια τέτοια νέα καινοτόμος πρόταση πρέπει να αποδεικνύεται ότι δεν θα έχει πιθανές δυσμενείς παρενέργειες, παρά να αναμένεται ότι όσοι ανησυχούν ή αρνούνται την εφαρμογή της πρότασης θα πρέπει να αποδείξουν τις δυσμενείς συνέπειες γιατί τότε θα είναι πολύ αργά.

V. Βιβλιογραφία

1. Θ. Κουϊμτζής, Κ. Φυτιάνος, Κ. Σαμαρά (1998) Χημεία Περιβάλλοντος, University Studio Press.
2. Xu Y., Watanabe Y., (2000), Simulations of anthropogenic carbon dioxide in the N. Pacific using an ocean general circulation model, *Marine Chemistry* 71, pp 221-238.
3. Francey R.J., Tans P.P., (1995), "Changes in oceanic and terrestrial carbon uptake since 1982", *NATURE*, Vol. 373, pp 326-330.
4. Σκούλλος Μ., 1997. Χημική Ωκεανογραφία, Μια εισαγωγή στη χημεία του θαλάσσιου περιβάλλοντος. Πανεπιστήμιο Αθηνών, 3η έκδοση, Αθήνα 1997.
5. Σκούλλος Μ., Σίσκος Π., 1990. Περιβαλλοντική Χημεία ΙΙ. Πανεπιστήμιο Αθηνών, Αθήνα 1990.
6. Riley, J.P., Skirrow, G., (1976). *Chemical Oceanography*, 2nd edition, Academic Press, (London), Volumes 1-6
7. Al Gore, (1993), *Earth in the balance: ecology and the human spirit*. Penguin Group, N. York.
8. Metzl N., Louanchi F., Poisson A., (1998) "Seasonal and interannual variations of sea surface CO_2 in the subtropical Indian Ocean". *Marine Chemistry* 60, (1-2), pp 131-146.
9. Conway T., Tans P., (1994), Evidence of interannual variability of the carbon cycle from the National Oceanic and Atmospheric Administration/Climate Monitoring and Diagnostics Laboratory Global Air Sampling Network, *Journal of Geophysical Research*, Vol. 99, D11, pp 22831-22855.
10. Hoppema M., Fährbach E. (1995), Winter-summer differences of carbon dioxide and oxygen in the Weddell Sea surface layer. *Marine Chemistry*, 51, pp 177-192.
11. *The Sea* (1970), Volume 5, *Marine Chemistry*, Goldberg, Wiley Interscience.
12. A.D. Boney, (1980), *Phytoplankton*, Wiley Interscience.
13. Κιλικίδης, (1997), *Οικολογία και προστασία του περιβάλλοντος. Σύγχρονη Παιδεία Θεσσαλονίκη*
14. Vymazal J. (1995), *Algae and element cycling in wetlands*, Lewis Publishers/CRC Press.
15. Daly K.L., Smith W.O., (1993) "Physical and biological interactions influencing marine plankton production", *Annu. Rev. Ecol. Syst.* 24: pp 555-585.
16. Watson A.J., Law C.S., (1994) "Minimal effect of iron fertilization on sea-surface carbon dioxide concentrations", *NATURE*, Vol 371, pp 143-145
17. H. J. W de Baar, J. T. M de Jong (1995) "Importance of iron for plankton blooms and carbon dioxide drawdown in the Southern ocean", *NATURE*, Vol. 373, pp 412-415.
18. B. Moore, Bolin Bert, (1986), *The Oceans, CO_2 , and global climate change*, *Oceanus*, Vol 29, Iss. 4, pp 9-15.
19. Bakker D., De Baar H., (1997), Changes of CO_2 in surface waters during spring in the Southern Ocean. *Deep Sea Research II*, Vol. 44, 1-2, pp. 99-127.
20. Κ. Φυτιάνος (1996), *Ρύπανση των θαλασσών*, University Studio Press.
21. Wissenroth K., (1993), The buffering effect of the oceans, *J. Prak. Chemie.* 335, pp. 425-429.
22. Poisson A., (1998) "Carbon dioxide uptake at sea", *NATURE*, Vol. 396, pp 521-522. ■





Η ΚΑΘΑΡΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΦΑΡΜΑΚΕΥΤΙΚΩΝ ΣΚΕΥΑΣΜΑΤΩΝ

Πέτρος Π. Γεωργακόπουλος, τ. Καθηγητής Φαρμακευτικής Τεχνολογίας Α.Π.Θ.

Περίληψη

Ανασκοπείται η ορολογία των κυριότερων χαρακτηριστικών ποιότητας των αναλυτικών μεθόδων (ακρίβεια, πιστότητα (επαναληψιμότητα-αναπαραγωγιμότητα), ανικνευσιμότητα, ευαισθησία, ειδικότητα – εκλεκτικότητα, γραμμικότητα, περιοχή, ανθεκτικότητα), σχολιάζεται η σημασία τους στην επίδοση των μεθόδων και περιγράφεται η διαδικασία επικύρωσης των μεθόδων για σκοπούς διαπίστευσης

Abstract

The terminology of the main quality characteristics of analytical methods (accuracy, precision (repeatability – reproducibility), detectability, sensitivity, specificity-selectivity, linearity, range, robustness) is reviewed and their significance on the efficiency of the methods is commended on. Finally the procedure of the validation of analytical methods for accreditation purpose is described.

Η καθαρότητα των φαρμακευτικών σκευασμάτων μαζί με την τεχνολογική αρτιότητα είναι βασική απαίτηση της αποτελεσματικότητας και ασφάλειας τους.

Τα στοιχεία αυτά συνιστούν γενικά την ποιότητα των φάρμακων. Η διασφάλιση της ποιότητας επιτυγχάνεται με την τήρηση των κανόνων της καλής παραγωγής (GMP), τον έλεγχο του προϊόντος σ' όλα τα στάδια της παραγωγής, των πρώτων υλών, και των εκδόχων όσο και των υλικών της συσκευασίας.

Ως γνωστόν, πολύ μεγάλος αριθμός δραστικών φαρμακευτικών ουσιών (φαρμακομορίων) παρασκευάζεται από φυτικές δρόγες με απομόνωση και κατάλληλη κατεργασία. Η καθ' οιονδήποτε τρόπο λαμβανόμενες πρώτες ύλες ως και τα έκδοχα των φαρμάκων, πρέπει να είναι χημικά καθαρές ουσίες και κατά το δυνατόν απαλλαγμένες ξένων προσμείξεων. Η τυχόν παρουσία έστω και ελάχιστων ποσοτήτων ξένων προσμείξεων, αποτελεί αιτία αστάθειας ή δυναμικής ασυμβασίας και ανεπιθύμητων ενεργειών του τελικού σκευάσματος.

Το γεγονός ότι για τη σύνθεση των δραστικών φαρμάκων και των εκδόχων χρησιμοποιούνται χημικοί διαλύτες διαφόρου καθαρότητας, αποτελεί κατά το πλείστον, αναπόφευκτη την παρουσία τους και εξαιρετικά δύσκολη την εκδίωξή τους από τα προϊόντα.

Οι χρησιμοποιούμενοι διαλύτες πρέπει να είναι πτητικοί, να έχουν ισχυρή διαλυτική ικανότητα, να μην είναι εύφλεκτοι, να έχουν χαμηλό κόστος και οπωσδήποτε να μην είναι τοξικοί.

Εντούτοις πολλοί διαλύτες έχουν σχετική χημική καθαρότητα και το σπουδαιότερο είναι τοξικές ή και καρκινογόνες ουσίες.

Η παρουσία τους ως εκ τούτου, στο τελικό φαρμακευτικό προϊόν είναι συνήθως δεδομένη γι' αυτό και είναι πρόβλημα η εκδίωξή τους. Εξάλλου η τυχόν παρουσία τους όχι μόνο δεν προσφέρει τίποτα στην δράση του σκευάσματος αλλά είναι και επικίνδυνη.

Η φαρμακοβιομηχανία αντιμετωπίζει με ιδιαίτερη προσοχή το θέμα των υπολειμμάτων πτητικών οργανικών ουσιών στα σκευάσματα και φροντίζει κατ' αρχάς για την πλήρη ποσοτική εκδίωξη τους. Επιπλέον επιλέγει διαλύτες μη τοξικούς και ιδιαίτερα πτητικούς, ώστε να διευκολύνεται η εκδίωξη τους παρόλον ότι ως ελέχθη, η δουλειά αυτή είναι αρκετά δύσκολη και δαπανηρή.

Η φαρμακοποιία έχουσα χρέος κυρίως για την προστασία της υγείας ως και την καλή ποιότητα των φαρμακευτικών προϊόντων, συνιστά την αποφυγή της χρησιμοποίησης τοξικών ή καρκινογόνων ουσιών ενώ ταυτόχρονα θέτει αυστηρές προδιαγραφές για την περιεκτικότητα των οργανικών διαλυτών στα σκευάσματα.

Τα όρια που τίθενται είναι ανάλογα με τον βαθμό της τοξικότητας κάθε διαλύτη για την ανθρώπινη υγεία, αλλά και την επικινδυνότητά του για το περιβάλλον.

Το θέμα της παρουσίας των οργανικών πτητικών διαλυτών στα σκευάσματα θεωρείται και αντιμετωπίζεται από τις φαρμακοποιίες κατά διαφορετικό τρόπο. Μερικές είναι αυστηρές και άλλες ελαστικές, με αποτέλεσμα τα όρια ανοχής που θέτουν να είναι ποικίλα. Επίσης μερικές αναφέρουν λίστες διαλυτών ή μονογραφίες ενώ άλλες δεν κάνουν ουδεμία μνεία για διαλύτες εξαιρετικά επικίνδυνους. Επίσης απαγορεύουν την χρησιμοποίηση διαλυτών που είναι τοξικοί και επικίνδυνοι για την υγεία, αλλά δέχονται την παρουσία τους σε περιπτώσεις που είναι απαραίτητη η χρήση τους για τη σύνθεση φαρμακομορίων με εξαιρετική ή ειδική θεραπευτική δράση με βάση το γνωστό κανόνα επικινδυνότητα/όφελος (risk/benefit).



Συμφωνούν επίσης για τη χρησιμοποίηση μερικών διαλυτών ως έκδοχα διαφόρων σκευασμάτων, οπότε συνυπάρχουν στο τελικό σκεύασμα. Η επιλογή τους γίνεται με αυστηρότητα κριτήρια ως προς την τοξικότητά τους.

Οι Κρατικοί φορείς ελέγχου των φαρμάκων αλλά και οι παραγωγοί δίνουν την δέουσα σημασία ώστε τα φερόμενα στο εμπόριο φαρμακευτικά προϊόντα να πληρούν τις προδιαγραφές που αφορούν τα υπολείμματα των οργανικών πτητικών ουσιών.

Από μια σύντομη επισκόπηση των φαρμακοποιών επιβεβαιώνονται οι υπάρχουσες διάφορες για τα επιτρεπόμενα όρια των υπολειμμάτων και την καθαρότητα των σκευασμάτων.

Η Αμερικανική (USP) φαρμακοποιία π.χ. στο κεφάλαιο «Οργανικές πτητικές προσμίξεις» αναγράφει, ότι τα σκευάσματα πρέπει να δοκιμάζονται μόνον όταν υφίστανται προς τούτο ενδείξεις. Η δοκιμασία δεν είναι υποχρεωτική αν ο παραγωγός ισχυρισθεί, αιτιολογημένα, ότι το σκεύασμα είναι ελεύθερο υπολειμμάτων διαλυτών, διότι δεν έχει χρησιμοποιηθεί μέθοδος παρασκευής της δραστικής ουσίας ή κατεργασία που να παρέχει την πιθανότητα τυχόν παρουσίας υπολειμμάτων στο τελικό προϊόν. Επίσης ότι δεν υπάρχει πιθανότητα δυνητικής παρουσίας ελαχίστων ποσοτήτων διαλύτη ή επιμόλυνσης του προϊόντος κατά την μεταφορά ή την εναποθήκευση του στους χώρους του εργοστασίου. Κατόπιν αυτών η εξέταση του προϊόντος θα επιβεβαιώσει την απουσία υπολειμμάτων ή την ύπαρξη τυχόν ελαχίστων ποσοτήτων εντός των επιτρεπομένων ορίων.

Η USP παρά ταύτα απαιτεί τον έλεγχο των φαρμακευτικών προϊόντων προς διαπίστωση υπολειμμάτων διαλυτών που περιλαμβάνει ο πίνακας 1, χωρίς να αναφέρεται σε πλήθος διαλυτών που χρησιμοποιεί η φαρμακοβιομηχανία. Επίσης περιλαμβάνει μονογραφία το αιθυλενοξειδίου για το οποίο θέτει επιτρεπτό όριο 10 ppm εκτός αν άλλως ορίζεται.

Διαλύτης	Επιτρεπτά όρια (ppm)
Βενζόλιο	2
Χλωροφόρμιο	60
1,4 διοξάνιο	380
Μεθυλενοχλωρίδιο	600
Τριχλωροαιθυλένιο	80

Πίνακας 1

Η Ευρωπαϊκή (PhEur) και Ιαπωνική (JPh) φαρμακοποιία έχουν επίσης διαφορές όχι μόνο σε ότι αφορά τα επιτρεπτά όρια αλλά και το είδος των διαλυτών.

Εντούτοις έχει εκφρασθεί η επιθυμία της αναγκαιότητας καθιέρωσης ενιαίων προδιαγραφών γι' αυτό κατά καιρούς έχουν γίνει διάφορες προς τούτο προσπάθειες. Είναι βέβαιο ότι μια ενιαία αντιμετώπιση του θέματος θα εξυπηρετήσει την βιομηχανία αλλά ιδιαίτερα την ανθρώπινη υγεία.

Κατόπιν αυτών στις 17.7.1997 πραγματοποιήθηκε «Διεθνές συνέδριο εναρμόνισης τριμερούς Οδηγίας» στο οποίο συμφωνήθηκε σχετική εισήγηση, η οποία υπεβλήθη προς υιοθέτηση.

Στην πρόταση – εισήγηση αναφέρεται ειδικότερα ότι «εάν η μέθοδος σύνθεσης και καθαρής των φαρμακευτικών ουσιών και σκευασμάτων είναι εκ των προτέρων γνωστό, ότι ευθύνεται για την παρουσία υπολειμμάτων οργανικών διαλυτών που χρησιμοποιήθηκαν, επιβάλλεται ο έλεγχος του προϊόντος. Η δοκιμασία περιορίζεται μόνο στους διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν ή ενδεχομένως παρήχθησαν κατά την βιομηχανική διαδικασία ή καθάρση του σκευάσματος. Ο υπολογισμός της περιεκτικότητας του υπολείμματος του προϊόντος γίνεται δια της αθροιστικής μεθόδου, με βάση τις συγκεντρώσεις των συστατικών αυτού. Εάν οι αθροιστικές συγκεντρώσεις είναι μικρότερες ή ίσες των οριζόμενων στην οδηγία δεν χρειάζεται περαιτέρω έλεγχος των υπολειμμάτων. Εάν όμως είναι μεγαλύτερες τότε το προϊόν πρέπει να δοκι-



μάζεται για τυχόν υπολείμματα προς επιβεβαίωση ότι οι μέθοδοι βιομηχανοποίησης και καθαρής έχουν ελαττώσει την συγκέντρωση των υπολειμμάτων στα επιτρεπόμενα όρια της οδηγίας».

Σημειώνεται ότι η οδηγία δεν πρέπει να εφαρμόζεται σε νέες δραστικές φαρμακευτικές ουσίες, έκδοχα ή φαρμακευτικά σκευάσματα που προορίζονται για κλινικές έρευνες ανάπτυξης ως και σε σκευάσματα τα οποία φέρονται στο εμπόριο.

Η οδηγία επιτρέπει αυξημένες συγκεντρώσεις υπολειμμάτων σε σκευάσματα που πρόκειται να χρησιμοποιηθούν επί χρονικό διάστημα μικρότερο των 30 ημερών ή για τοπική χρήση μετά από επαρκή τεκμηρίωση.

Η Ευρωπαϊκή φαρμακοποιία (PhEur) έχει υιοθετήσει την οδηγία εναρμόνισης δεχόμενη τα επιτρεπόμενα όρια και τις λίστες των διαλυτών που αναφέρει. Ειδικότερα στην 4η έκδοση, παράγραφο 2.4.24 αναγράφονται μέθοδοι προσδιορισμού των περισσότερων διαλυτών Α' και Β' τάξεως ως και τα επιτρεπόμενα όρια αυτών. Υποδεικνύει τη δυνατότητα χρησιμοποίησης των μεθόδων για τον προσδιορισμό διαλυτών της Β' τάξεως εάν η περιεκτικότητά τους είναι >1000 ppm (0.1%) καθώς και διαλυτών της Γ' τάξεως εφόσον απαιτείται.

Η Ιαπωνική φαρμακοποιία (JPh) υιοθετεί την Οδηγία της εναρμόνισης στην XIV έκδοσή της, αλλά ορίζει ως υπολείμματα οργανικών διαλυτών εκείνα τα οποία προσδιορίζονται με αεριοχρωματογραφία και ευρίσκονται εντός των επιτρεπόμενων ορίων.

Η Οδηγία εναρμόνισης κατατάσσει τους βιομηχανικούς διαλύτες σε τρεις κύριες τάξεις με βάση την τοξικότητα και τον βαθμό της επικινδυνότητας τους για το περιβάλλον.

Σημειώνεται ότι οι τάξεις δεν περιλαμβάνουν όλους τους γνωστούς διαλύτες αλλά παρέχεται η δυνατότητα εκτίμησης όλων όσων χρησιμοποιεί η φαρμακοβιομηχανία.

Η Α' τάξη περιλαμβάνει διαλύτες καρκινογόνους οι οποίοι είναι λίαν επικίνδυνοι στην ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον και δεν θα πρέπει να χρησιμοποιούνται. Εάν όμως κάποιος από αυτούς κρίνεται ότι είναι χρήσιμος για την σύνθεση φαρμάκων με ειδική θεραπευτική αξία, τότε κατ' εξαίρεση επιτρέπεται η χρήση του υπό την προϋπόθεση αυστηρού ελέγχου τυχόν υπολείμματος αυτού στο τελικό προϊόν.

Στον πίνακα 2 δίνονται διαλύτες των οποίων αποφεύγεται η χρήση. Το 1,1,1 τριχλωροαιθάνιο είναι επικίνδυνο για το περιβάλλον και δεν πρέπει να χρησιμοποιείται εκτός αν άλλως ορίζεται.

Διαλύτης	Επιτρεπόμενο όριο (ppm)	Επικίνδυνη δράση
Βενζόλιο	2	Καρκινογόνο
Τετρακλωράνθρακας	4	Τοξικό, Επικίνδυνο στο περιβάλλον
1,2 δικλωροαιθάνιο	5	Τοξικό
1,1 δικλωροαιθάνιο	8	Τοξικό
1,1,1 τριχλωροαιθάνιο	1500	Επικίνδυνο στο περιβάλλον

Πίνακας 2. Διαλύτες οι οποίοι δεν πρέπει να χρησιμοποιούνται

Οι διαλύτες της Β' τάξεως είναι μη γενotoξικοί ζωικά καρκινογόνες ουσίες. Η χρησιμοποίησή τους γίνεται με προσοχή και τα υπολείμματα τους στα φαρμακευτικά προϊόντα πρέπει να είναι περιορισμένα (ελάχιστες συγκεντρώσεις) ένεκα της συμφορούς τοξικότητάς τους. Τα επιτρεπτά όρια μερικών διαλυτών της τάξεως έχουν υπολογισθεί με βάση τη δόση των 10 g του προϊόντος.

Οι διαλύτες της Γ' τάξεως της Οδηγίας είναι χαμηλού τοξικού δυναμικού για τους ανθρώπους. Για τις ουσίες αυτές δεν έχουν γίνει τοξικολογικές και καρκινογόνες μελέτες «μακράς περιόδου». Η μικρή τοξικότητα και η μη γενotoξικότητά τους έχει διαπιστωθεί από μελέτες «βραχέων περιόδων» γι' αυτό γίνονται αποδεκτές μόνο συγκεντρώσεις υπολειμμάτων <0.5% στα φαρμακευτικά προϊόντα χωρίς τεκμηρίωση. Η παρουσία όμως μεγαλύτερων συγκεντρώσεων απαιτεί κατάλληλη και επαρκή δικαιολογία.

Πέραν των διαλυτών που περιγράφονται στις τρεις τάξεις, η φαρμακοβιομηχανία χρησιμοποιεί και άλλους διαλύτες, για την σύνθεση φαρμακομορίων, εκδόχων και μορφοποίησης των δραστικών φαρμάκων. Κατά κανόνα γι' αυτούς δεν υπάρχουν τοξικολογικά δεδομένα με βάση τις ημερήσιες δόσεις χορήγησης των σκευασμάτων.

Στην περίπτωση που έχουν χρησιμοποιηθεί διαλύτες οι οποίοι δεν περιλαμβάνονται στις τρεις τάξεις της Οδηγίας, οι παραγωγοί είναι υποχρεωμένοι να προσκομίζουν τεκμηριωμένα στοιχεία που να δικαιολογούν την χρήση τους.

Στον πίνακα 3 δίνονται διαλύτες για τους οποίους δεν υπάρχουν επαρκή τοξικολογικά δεδομένα.

1,1 διαιθοξυπροπάνιο	Μεθυλισοπροπυλοκετόνη
1,1 διμεθοξυμεθάνιο	Μεθυλ-τετραυδροφουράνιο
2,2 διμεθοξυπροπάνιο	Πετρελαϊκός αιθέρας
Ισοοκτάνιο	Τριχλωρο οξείκο οξύ
Ισοπροπυλαιθέρας	Τριφλουοροξείκο οξύ

Πίνακας 3. Διαλύτες για τους οποίους δεν υπάρχουν τοξικολογικά δεδομένα

Η Οδηγία εναρμόνισης εκτός των διαλυτών και των επιτρεπτών ορίων τους δίνει και στοιχεία για τον προσδιορισμό των υπολειμμάτων τους στα φαρμακευτικά προϊόντα. Συνιστά την αεριοχρωματογραφία για τον προσδιορισμό υπολειμμάτων οργανικών πτητικών διαλυτών της Α' και Β' τάξεως. Επίσης υποδεικνύει ότι οι διαλύτες της Γ' τάξης μπορούν να προσδιοριστούν με την εφαρμογή και κλασικών μεθόδων όπως απώλεια δια ξηράνσεως κλπ.

Τα Εργαστήρια που ασχολούνται με τον έλεγχο υπολειμμάτων διαλυτών στα σκευάσματα πρέπει να είναι εξοπλισμένα με σύγχρονα κατάλληλα όργανα αεριοχρωματογραφίας ώστε να είναι δυνατός ο προσδιορισμός ελαχίστων συγκεντρώσεων σύμφωνα με τις φαρμακοποιίες (USP, PhEur, JPh).

Μερικές φαρμακοποιίες ως ελέχθη, περιέχουν μονογραφίες ορισμένων διαλυτών. Στην περίπτωση αυτή συνιστάται να εφαρμόζεται η μέθοδος προσ-

διορισμού της μονογραφίας χωρίς να απαιτείται επιπλέον επαλήθευση. Εάν δεν υπάρχει σχετική μονογραφία τότε είναι αναγκαία η επαλήθευση της εφαρμοζόμενης μεθόδου σε σχέση με τα οριζόμενα από την USP.

Τέλος συνιστάται η εκτίμηση της ικανότητας προσδιορισμού των χρησιμοποιούμενων οργάνων ως και των συστημάτων μεθόδων, προ της λήψης αποτελεσμάτων. Επίσης η σταθερότητα των προτύπων δειγμάτων και η πιστή τήρηση των κανόνων της καλής βιομηχανικής πράξης (GMP), ώστε η επαλήθευση των μεθόδων να είναι αξιόπιστη.

Τα λαμβανόμενα μέγιστα εκ του αεριοχρωματογραφικού ελέγχου των διαλυτών ταυτοποιούνται δια συγκρίσεως λαμβάνοντας υπόψη τους αντίστοιχους χρόνους κατακράτησης των προτύπων κάτω από ίδιες χρωματογραφικές συνθήκες.

Εάν εμφανισθεί συνεκλούμενο μέγιστο, η δοκιμασία επαναλαμβάνεται με χρησιμοποίηση δεύτερης στήλης περιεκτικής διάφορη στατική φάση.



Η εμφάνιση μεγίστων στα αεριοχρωματογραφήματα που δεν αντιστοιχούν σε γνωστές πρότυπες ουσίες, ταυτοποιούνται με την εφαρμογή της αεριοχρωματογραφίας μαζών (GM-MS).

Συμπερασματικά επισημαίνεται η ιδιαίτερη σπουδαιότητα της τήρησης των προδιαγραφών της φαρμακοποιίας που ορίζει τα φαρμακευτικά σκευάσματα να είναι απαλλαγμένα υπολειμμάτων οργανικών πτητικών ουσιών ή να περιέχουν ποσοίτητες εντός των επίσημων επιτρεπομένων ορίων. Και επειδή δεν υφίσταται συμφωνία μεταξύ των φαρμακοποιών ως προς τους διαλύτες και τα επιτρεπτά τους όρια στα σκευάσματα, οι παραγωγοί καλούνται να επιβεβαιώνουν κατά περίπτωση την απουσία υπολειμμάτων ή την εντός των ορίων περιεκτικότητά τους σύμφωνα με τις φαρμακοποιίες USP, PhEur και JPh Εάν τέλος κάποιος διαλύτης δεν περιλαμβάνεται στις φαρμακοποιίες, πρέπει να παρέχονται τοξικολογικά δεδομένα που να επιτρέπουν την χρησιμοποίησή του.

Βιβλιογραφία

1. A.m Dwivedi, Pharm. Technology Europe, 26, Dec 2002.
2. ICH Harmonised Tripartite Guideline for Residual Solvents, Step 4, 17.7.1997
3. USP. 25-NF 20.
4. Section 5.4 European Pharmacopoeia, 4th Edition
5. Section 5.1 Japanese Pharmacopoeia, XIV Edition
6. Π.Π. Γεωργακόπουλος «Φαρμακοτεχνία» Θεσ/νίκη 1985

Infralab 710: καινοτομία στις μετρήσεις ακρίβειας για τρόφιμα, από την NDC και την CONTROL SYSTEM

CS CONTROL SYSTEM
Integrated
Technology
Solutions

interact



Με το Infralab 710, η ηγετική τεχνολογία της NDC και η τεχνογνωσία του εξειδικευμένου Τομέα Οργάνων της CONTROL SYSTEM, ενισχύουν την ανάπτυξη της Βιομηχανίας Τροφίμων.

Γρήγορο, ακριβές κι εύκολο στη χρήση κι εγκατάσταση, το Infralab 710 είναι ιδανική λύση για μετρήσεις πολλαπλών συστατικών (υγρασία, λίπη, πρωτεΐνες, σάκχαρα, έλαια) σε δευτερόλεπτα, σε τρόφιμα, όπως: ανακ, μπισκότα, καφές, σοκολάτα, δημητριακά, τυρί, κρέας, αλεύρι, κ.ά.

Πλεονεκτήματα

- Μεγάλη ταχύτητα δειγματοληψίας • Βελτίωση της ποιότητας • Ακριβής εργαστηριακή ανάλυση σε 10 sec κι αποθήκευση των μετρήσεων σε Η/Υ • Εξοικονόμηση χρόνου και κόστους
- Προκαλιμπραρισμένο για κάθε βιομηχανικό προϊόν • Μέτρηση κι ανάλυση διαφορετικών προϊόντων • Ελάχιστη συντήρηση.



instrumentation

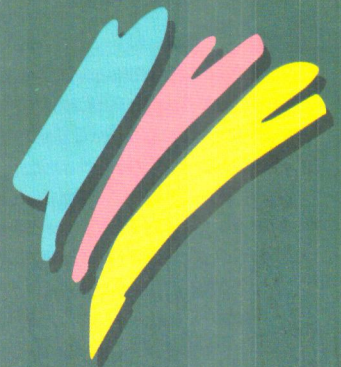
Κεντρικά Γραφεία: Χλόης 13, 546 27 Θεσσαλονίκη
Τηλ.: 2310 521 055 - 6, Fax: 2310 515 495

Γραφεία Αθηνών: Κωνσταντίνου Τσαλδάρη 62
114 76 Αθήνα

Τηλ.: 210 646 6276, Fax: 210 646 6862

e-mail: info@controlsystem.gr, www.controlsystem.gr

SaniCot



Χρώματα για:

- Βαμβακερά & Μάλλινα Χρώματα • RIDA Φακελλιάκια (Βαφές ρούχων σε φάκελα 10γρ. για οικιακή χρήση)
- Χρώματα Χαρτοποιίας • Χρώματα Ελαίου (για παραφίνη - κεριά) • Χρώματα Οινόπνευματος • Χρώματα Μελανιών
- Χρώματα Pigment • Χρώματα Καπνογόνων • Χρώματα Τροφίμων • Χρώματα Καυσίμων • Βοηθητικές Υλεις

Sanicot

Πειραιώς 37, 18346 Μοσχάτο, τηλ.: (210) 4819315-17, fax: (210) 4813669
E-mail: sanicot@ath.forthnet.gr, ιστοσελίδα: www.sanicot.gr



ΦΩΤΟΛΥΤΙΚΟΣ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΑΕΡΑ ΕΣΩΤΕΡΙΚΩΝ ΧΩΡΩΝ

Α. Αρδίτσογλου, Ι. Πούλιος, Εργαστήριο Φυσικής Χημείας, Τμήμα Χημείας, Α.Π.Θ.

Περίληψη

Η ρύπανση του αέρα εσωτερικών χώρων, ένα πρόβλημα το οποίο αποκτά με το χρόνο ολοένα και μεγαλύτερες διαστάσεις, αντιμετωπίζεται συνήθως με τη χρήση συσκευών που η λειτουργία τους στηρίζεται σε μεθόδους κατακράτησης των ρύπων (προσρόφηση). Η μη σωστή λειτουργία αυτών των συσκευών μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία μακροπρόθεσμα ακόμη μεγαλύτερων προβλημάτων υγείας στα άτομα που εργάζονται ή διαβιούν στους συγκεκριμένους χώρους. Στο παρόν ενημερωτικό άρθρο παρουσιάζεται μια καινούργια μέθοδος καθαρισμού, η οποία στηρίζεται στη φωτοκαταλυτική οξειδωση και αδρανοποίηση των διαφόρων βλαβερών συστατικών καθώς και των παθογόνων μικροοργανισμών του αέρα των εσωτερικών χώρων, ως αποτέλεσμα της συνεργητικής δράσης του φωτός με χημικά και βιολογικά αδρανή ημιαγωγά οξειδία, όπως το TiO_2 .

Abstract

Indoor air pollution is a problem that will become even greater in the future. Some of the methods used to reduce indoor air pollution are based on the adsorption of the pollutants. However, when an apparatus, based on adsorption, is not used properly, it can be the cause of long-term health problems to people living or working in an indoor environment. In the present article, a new method is presented, which is based on the photocatalytic oxidation and deactivation of various dangerous pollutants and microorganisms, as a result of the synergistic action of light with chemically and biologically inactive semiconductor oxides, such as TiO_2 .

1. Εισαγωγή

Τα τεράστια προβλήματα που προξένησε και συνεχίζει να προξενεί η ατμοσφαιρική ρύπανση στις βιομηχανικές χώρες, έθεσαν σε δεύτερη μοίρα τα θέματα που άπτονται της ποιότητας του αέρα που καταναλώνει ο σημερινός άνθρωπος σε κλειστούς χώρους όπως στο σπίτι, στον εργασιακό χώρο, στα διάφορα μέσα μεταφοράς, στους χώρους διασκέδασης κ.τ.λ. (80-90% στην περίπτωση των κατοίκων της Δ. Ευρώπης και των ΗΠΑ), ο αέρας που εισπνέεται εκτός του ότι δεν πρέπει να είναι επικίνδυνος για την υγεία του ανθρώπου, θα πρέπει επιπλέον να διατηρείται φρέσκος, ώστε να δημιουργείται μία ευχάριστη ατμόσφαιρα. Η πρώτη αναγνώριση της σημασίας της υγιεινής του αέρα των εσωτερικών χώρων έγινε από τον Max Von Pettenkofer το 1910, ενώ το 1958 ο Phair συνέδεσε την κακή ποιότητά του με δυσμε-

νείς επιδράσεις στην υγεία [1]. Ως ιδιαίτερο περιβαλλοντικό πρόβλημα, η ποιότητα της ατμόσφαιρας των εσωτερικών χώρων αναγνωρίζεται μετά το 1974, το δε Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο συζήτησε το 1988 έκθεση εξ ονόματος της επιτροπής Περιβάλλοντος, Δημόσιας Υγείας και Προστασίας των Καταναλωτών με θέμα το σύνδρομο του παθογόνου κτιρίου [2].

Το πρόβλημα της ρύπανσης του αέρα των εσωτερικών χώρων έγινε ιδιαίτερα έντονο τα τελευταία χρόνια λόγω μιας σειράς αλλαγών, οι οποίες σχετίζονται με την αντικατάσταση παραδοσιακών υλικών (π.χ. φυσικό ξύλο) από υλικά μαζικής παραγωγής και χαμηλού κόστους, τα οποία, όμως, χαρακτηρίζονται από εκπομπές διαφόρων βλαβερών πτητικών ουσιών. Αλλά και το πλήθος των συνθετικών προϊόντων οικιακής και προσωπικής φροντίδας όπως καθαριστικά, εντομοκτόνα, αποσμηπτικά, χρώματα κ.ά. συντελούν στην επιβάρυνσή του. Επιπλέον, οι αυξανόμενες διαστάσεις των σύγχρονων κτιρίων (μείωση του λόγου εμβαδόν εξωτερικής επιφάνειας : εσωτερικός όγκος) δημιουργούν ολοένα και μεγαλύτερα προβλήματα όσον αφορά την ανανέωση του αέρα, η οποία επαφίεται εξ ολοκλήρου στα μηχανήματα κλιματισμού και εξαερισμού. Στην περίπτωση όμως που τα συστήματα θέρμανσης, κλιματισμού και εξαερισμού δεν έχουν σχεδιασθεί κατάλληλα ή δεν λειτουργούν σωστά, οι συνθήκες του αέρα στο εσωτερικό των κτιρίων μπορούν να επιδεινωθούν σημαντικά, προκαλώντας την εμφάνιση πραγματικών παθολογικών καταστάσεων (σωματικών και ψυχολογικών) σε άτομα που διαβιούν και εργάζονται στους χώρους αυτούς [3].

Η κακή ποιότητα του αέρα σε έναν κλειστό χώρο έχει σαν αποτέλεσμα την εμφάνιση διαφόρων ασθενειών που εκδηλώνονται με έναν απλό ερεθισμό ματιών ή έναν πονοκέφαλο, μέχρι την εμφάνιση άσθματος ή σε ακραίες περιπτώσεις το θάνατο. Η υπερευαισθησία ενός μεγάλου αριθμού ατόμων στο εσωτερικό περιβάλλον, λόγω ενεργοποίησης ενός ειδικού μηχανισμού αντίδρασης του ανοσοποιητικού συστήματος που προκαλείται από την έκθεση στα υλικά του κτιρίου, και που δεν μπορεί να αποδοθεί σε φανερά αιτία εκφράζεται με τον όρο «Σύνδρομο του παθογόνου κτιρίου (SBS)» [3]. Σύμφωνα δε με τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (ΠΟΥ), προβλήματα υγιεινής εμφανίζει το 40% των κτιρίων παγκοσμίως, λόγω της κακής ποιότητας του αέρα σ'αυτά [4].

Η ανανέωση του εσωτερικού αέρα με φυσικό εξαερισμό (ανοιχτά παράθυρα), ή η ανεξέλεγκτη διείσδυση εξωτερικού αέρα μέσω ρωγμών, σχισμών κ.ά. είναι μια εφικτή λύση, ειδικά για περιοχές με ήπιο κλίμα όπως π.χ. η Ελλάδα. Ωστόσο, η ύπαρξη μεγάλων και αεροστεγών κλειστών κτιρίων, καθώς και ο συχνά επιβαρυνμένος εξωτερικός αέρας, κάνουν επιτακτική την ανάγκη εύρεσης αποτελεσματικών μεθόδων βελτίωσης της ποιότητας του εσωτερικού αέρα.

Παγκοσμίως, η ρύπανση του αέρα των εσωτερικών χώρων αντιμετωπίζεται συνήθως με τη χρήση συσκευών που στηρίζονται σε διάφορες φυσικοχημικές μεθόδους. Σημαντική είναι η χρήση προσροφητικών υλικών όπως π.χ. ο ενεργός άνθρακας, για την κατακράτηση των διαφόρων οργανικών αέριων ρύπων. Ωστόσο, η χρήση αυτών των υλικών οδηγεί στη μεταφορά των

ρύπων από την αέρια στη στερεή φάση, δίχως την καταστροφή τους, με αποτέλεσμα την πιθανή απελευθέρωσή τους στο εσωτερικό περιβάλλον μετά τον κορεσμό των υλικών, γεγονός το οποίο μακροπρόθεσμα μπορεί να δημιουργήσει ακόμη μεγαλύτερα προβλήματα υγείας στα άτομα που εργάζονται ή διαβιούν στους συγκεκριμένους χώρους. Ευρέως διαδεδομένες είναι, επίσης, οι συσκευές που στηρίζονται στον ιονισμό της ατμόσφαιρας και μπορούν να απομακρύνουν αποτελεσματικά τη σκόνη και διάφορους σωματιδιακούς ρύπους, η δημιουργία όμως θετικά και αρνητικά φορτισμένων σωματιδίων έχει αποδειχθεί ότι μπορεί να έχει σοβαρές επιπτώσεις στην υγεία των ζώντων οργανισμών. Στο εμπόριο διατίθενται, επίσης, και συσκευές που στηρίζονται στην οξειδωτική καταστροφή των διαφόρων οργανικών ρύπων με τη βοήθεια του όζοντος. Αν και το όζον είναι ένα αποτελεσματικό οξειδωτικό, το οποίο έχει τη δυνατότητα απελευθέρωσης οξυγόνου, αποτελεί ταυτόχρονα και ένα βλαβερό αέριο, το οποίο δεν πρέπει να υπάρχει στην ατμόσφαιρα των εσωτερικών χώρων. Σύμφωνα δε με τον ΠΟΥ, το όζον έχει χαμηλή αποτελεσματικότητα στην αδρανοποίηση ιών, βακτηρίων, και άλλων παθογόνων μικροοργανισμών. Ευρείας χρήσης, επίσης, είναι και οι συσκευές απολύμανσης με τη βοήθεια της υπεριώδους ακτινοβολίας, οι οποίες μπορούν να αδρανοποιήσουν τους διάφορους παθογόνους μικροοργανισμούς, αδυνατούν όμως να εξουδετερώσουν τις βλαβερές οργανικές και ανόργανες ουσίες του αέρα [5-7].

Στόχος του παρόντος ενημερωτικού άρθρου είναι η παρουσίαση μιας καινοτόμου μεθόδου μείωσης της ρύπανσης του αέρα των εσωτερικών χώρων, η οποία στηρίζεται στην φωτοκαταλυτική οξείδωση και αδρανοποίηση των διαφόρων βλαβερών οργανικών και ανόργανων συστατικών του, καθώς και διαφόρων μικροοργανισμών, με τη βοήθεια χημικά και βιολογικά αδρανών ημιαγωγικών οξειδίων, όπως το TiO_2 . Η μέθοδος διακρίνεται για την απλότητα και την αποτελεσματικότητά της.

2. Ετερογενής φωτοκατάλυση

Στο πλαίσιο αναζήτησης νέων αποτελεσματικών και φιλικών για το περιβάλλον μεθόδων για την αδρανοποίηση των βλαβερών οργανικών ενώσεων και των παθογόνων μικροοργανισμών που συναντώνται στο νερό ή στον αέρα, μπορεί να ενταχθεί και το αυξανόμενο τελευταία ενδιαφέρον για τη χρησιμοποίηση των λεγόμενων «Προχωρημένων Οξειδωτικών Μεθόδων Αντιρρύ-

πανσης (Advanced Oxidation Processes)» (ΠΟΜΑ) [8]. Με τον όρο αυτό εννοούνται εκείνες οι τεχνολογίες, οι οποίες στηρίζονται στη χρήση μεθόδων όπως η φωτόλυση μόνη της ή σε συνδυασμό με διάφορα χημικά αντιδραστήρια π.χ. O_3 ή H_2O_2 (UV-C, B, $\text{O}_3/\text{UV-B}$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-B}$), το αντιδραστήριο Photo-Fenton, η ετερογενής φωτοκατάλυση ($\text{TiO}_2/\text{UV-A}$), κ.ά. Η αποτελεσματικότητά τους στηρίζεται στη δημιουργία ριζών του υδροξυλίου ($\text{HO}\cdot$), οι οποίες με δυναμικό οξείδωσης 2.8 V αποτελούν το ισχυρότερο οξειδωτικό μέσο μετά το φθόριο και, επιπλέον, δε ρυπαίνουν το περιβάλλον (Πίνακας 1). Από τις μεθόδους αυτές, μερικές, όπως η φωτόλυση και η οζονόλυση (απουσία ή παρουσία της υπεριώδους ακτινοβολίας) βρίσκουν ήδη πρακτική εφαρμογή, τόσο στην απολύμανση του πόσιμου νερού και του αέρα, όσο και στην επεξεργασία αποβλήτων διαφόρων βιομηχανικών μονάδων.

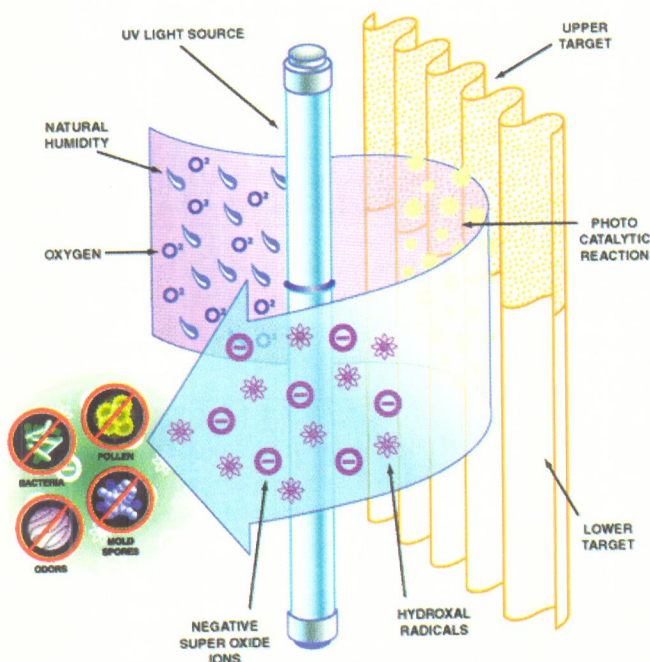
Οξειδωτικό	(V)	Οξειδωτικό	(V)
F_2	3.03	MnO_4	1.68
<u>$\text{OH}\cdot$</u>	<u>2.80</u>	ClO_2	1.57
O	2.42	HClO	1.49
O_3	2.07	Cl_2	1.36
H_2O_2	1.78	Br_2	1.09

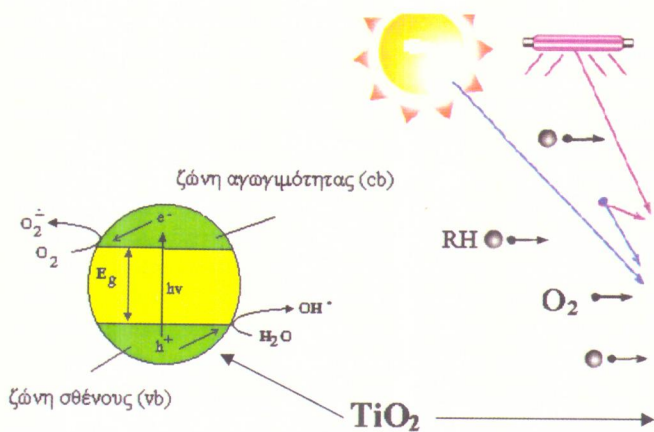
Πίνακας 1. Δυναμικό οξείδωσης διαφόρων οξειδωτικών ουσιών

Η φωτοκαταλυτική αδρανοποίηση των αερίων ρύπων των εσωτερικών χώρων, στην οποία αναφέρεται το παρόν άρθρο, αποτελεί μία από τις εφαρμογές της ετερογενούς φωτοκατάλυσης, μιας μεθόδου, η ανάπτυξη της οποίας την τελευταία δεκαετία υπήρξε σημαντική λόγω ορισμένων πλεονεκτημάτων που παρουσιάζει σε σχέση με τις υπόλοιπες στην αντιμετώπιση της υγρής και αερίας ρύπανσης. Η επαφή του προς καθαρισμό αέρα με έναν ημιαγωγικό καταλύτη (π.χ. TiO_2), ο οποίος είναι χημικά και βιολογικά αδρανής, και ο φωτισμός του συστήματος με τεχνητό ή ηλιακό φως [9, 10], μπορούν να επιφέρουν την πλήρη οξείδωση των βλαβερών οργανικών και ανόργανων συστατικών, καθώς και την αδρανοποίηση των παθογόνων μικροοργανισμών που υπάρχουν σ' αυτόν. Πρόκειται για μία μέθοδο, η οποία μιμείται πρακτικά τη φύση, η παρεμβολή δε του καταλύτη επιταχύνει τη διαδικασία καθαρισμού κατά πολλές τάξεις μεγέθους. Είναι γνωστή η ικανότητα αυτοκαθαρισμού που παρουσιάζει η φύση με τη βοήθεια του οξυγόνου της ατμόσφαιρας και του ηλιακού φωτός.

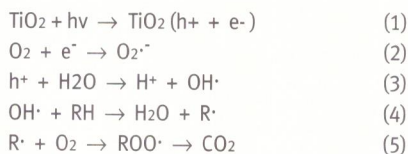
Η λειτουργία της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης στηρίζεται στο φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο, σύμφωνα με το οποίο ο φωτισμός φωτοευαίσθητων ημιαγωγικών υλικών που βρίσκονται σε επαφή με κατάλληλα οξειδοαναγωγικά συστήματα, με ενέργεια φωτός μεγαλύτερη από το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού, δημιουργεί φορείς ηλεκτρικού ρεύματος, τα ηλεκτρόνια (e^-) και τις οπές (h^+), οι οποίοι δρουν ως ισχυρά αναγωγικά και οξειδωτικά μέσα, αντίστοιχα.

Σε υδατικά διαλύματα ή στον αέρα, οι φωτοδημιουργούμενες οπές αντιδρούν με τα ιόντα OH^- ή με τα μόρια του H_2O που είναι προσροφημένα στην επιφάνεια του ημιαγωγού, τα οποία και οξειδώνουν προς τις αντίστοιχες ρίζες του υδροξυλίου ($\text{HO}\cdot$) (Σχήμα 1). Οι ρίζες αυτές αποτελούν το κύριο οξειδωτικό μέσο, το οποίο προσβάλλει τα οργανικά μόρια που βρίσκονται προσροφημένα στην επιφάνεια του καταλύτη και μέσω υπεροξειδικών ριζών τα αποικοδομεί προς CO_2 και ανόργανα ιόντα (αντιδράσεις 1-5). Λόγω δε του υψηλού δυναμικού οξείδωσης των ριζών αυτών (2.8 V), είναι δυνατή η προσβολή πρακτικά όλων των οργανικών ρύπων που συναντώνται στην υγρή και στην αέρια φάση [11].





Σχήμα 1: Φωτοκαταλυτική οξειδωση οργανικών ρύπων στον αέρα, ως αποτέλεσμα της συνεργητικής δράσης ημιαγωγικών καταλυτών και τεχνητού ή ηλιακού φωτισμού



Σημαντική παράμετρος, από την οποία εξαρτάται η δυνατότητα εφαρμογής των οξειδωτικών μεθόδων στην πράξη, αποτελεί η πιθανή κατά την οξειδωση δημιουργία ενδιάμεσων ή τελικών προϊόντων, τα οποία σε πολλές περιπτώσεις είναι εξίσου ή περισσότερο βλαβερά από τις αρχικές ενώσεις. Στην περίπτωση της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης, λόγω της συνεχούς δημιουργίας των OH· στην επιφάνεια του καταλύτη και της μη επιλεκτικής προσβολής των ρύπων από αυτές, τα ενδιάμεσα οργανικά προϊόντα συνήθως οξειδώνονται και αυτά πλήρως προς CO₂. Πρόσφατες έρευνες όμως έδειξαν ότι, σε πολλές περιπτώσεις κατά την φωτοκαταλυτική οξειδωση των αερίων ρύπων δημιουργούνται ανθεκτικά στην περαιτέρω οξειδωση προϊόντα (π.χ. CO, βενζοϊκό οξύ, οργανικές ενώσεις του αζώτου ή του θείου), τα οποία προσροφώνται ισχυρά στη επιφάνεια του καταλύτη, με αποτέλεσμα την απενεργοποίηση του [12-14]. Η ύπαρξη αυτών των προϊόντων σχετίζεται άμεσα με τις συνθήκες λειτουργίας των φωτοκαταλυτικών συσκευών (συγκέντρωση και συνεργητική δράση των ρύπων, υγρασία, ένταση της ακτινοβολίας, κ.ά.), καθώς και με την ποιότητα του καταλύτη. Η δε εμφάνιση στα τελικά προϊόντα ανόργανων οξείων (όπως π.χ. HCl, HNO₃) ως αποτέλεσμα στα πλήρους οξειδωσης των διαφόρων οργανικών και ανόργανων ρύπων, αντιμετωπίζεται συνήθως με την προσθήκη υλικών ικανών να προσροφούν και να εξουδετερώνουν την οξύτητα του αέρα [15].

Η δημιουργία από την άλλη πλευρά ενδιάμεσων βλαβερών προϊόντων όπως το όζον, ως αποτέλεσμα της αντίδρασης των υπεροξειδικών ριζών με το NO αντιμετωπίζεται επιτυχώς, όπως πρόσφατα αποδείχθηκε σε εργαστηριακά πειράματα, λόγω της πρόσληψης από αυτό των φωτοδευγόμενων ηλεκτρονίων και της διάσπασης του προς O₂ [16, 17].

Τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζει η ετερογενής φωτοκατάλυση ως μέθοδος καθαρισμού του αέρα μπορούν να συνοψισθούν στα εξής:

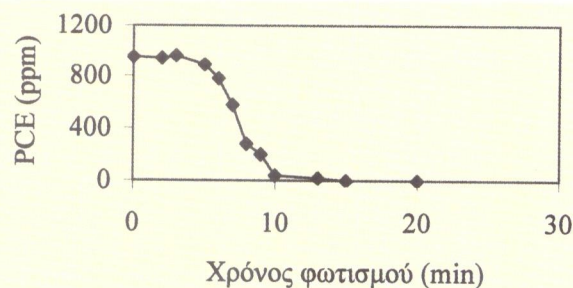
- αδρανοποίηση πρακτικά όλων των οργανικών ενώσεων προς CO₂, καθώς και ανόργανων ρύπων όπως, SO₂, NO_x, κ.ά.
- ενεργοποίηση του καταλύτη εξίσου ικανοποιητικά τόσο με λαμπτήρες εκπομπής ορατού/εγγύς υπεριώδους φωτός, όσο και με το ηλιακό φως
- χρησιμοποίηση ενός καταλύτη όπως το TiO₂, χαμηλού κόστους, ο οποίος είναι χημικά και βιολογικά αδρανής
- κανονικές συνθήκες λειτουργίας (θερμοκρασία, πίεση)
- δυνατότητα αδρανοποίησης ρύπων σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις

- απολύμανση και απόσμηση του χώρου

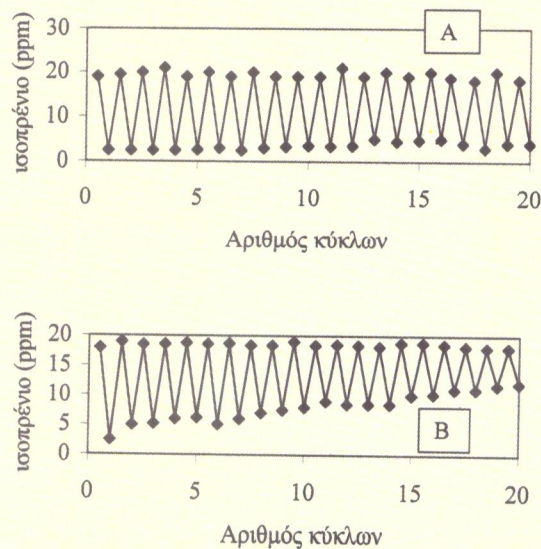
Ο ρόλος του ημιαγωγού στη φωτοκαταλυτική διεργασία είναι ουσιαστικής σημασίας. Τόσο οι φυσικές του ιδιότητες, όσο και οι φυσικοχημικές, αποτελούν παραμέτρους, οι οποίες επιδρούν αποφασιστικά στη λειτουργικότητα του συστήματος. Μελέτες με σκοπό τη σύγκριση των διαφόρων ημιαγωγικών καταλυτών έδειξαν ότι το του τιτανίου (TiO₂) και συγκεκριμένα η μορφή «ανατάση» παρουσιάζει, σε σχέση με τους υπόλοιπους ημιαγωγούς, το πλεονέκτημα της μεγαλύτερης φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας, καθώς και της ανθεκτικότητας στη διάβρωση και φωτοδιάβρωση. Σημαντικό τομέα έρευνας στο πεδίο της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης καταλαμβάνει η προσθήκη τροποποίησης των ιδιοτήτων του TiO₂ (π.χ. με ευγενή μέταλλα, ενεργό άνθρακα, κ.τ.λ.) με στόχο την αύξηση της απόδοσής του.

3. Εφαρμογές

Το έντονο ενδιαφέρον που εκδηλώθηκε τελευταία παγκοσμίως, οδήγησε στην εργαστηριακή μελέτη πολύ μεγάλου αριθμού ενώσεων από τις κυριότερες ομάδες οργανικών και ανόργανων ρύπων που συναντώνται στον αέρα εσωτερικών χώρων, όπως, αλκένια, αλδεΐδες, οργανοχλωριωμένα παράγωγα, φαινόλες, χλωροφαινόλες, βενζόλιο/τολουόλιο, SO₂, NH₃, NO_x, θειομερκαπτάνες κ.ά. [18-21]. Έχει διαπιστωθεί δε ότι είναι δυνατή η πλήρης αποικοδόμηση των οργανικών ρύπων προς CO₂ και ανόργανα ιόντα. Ενδεικτικά, στο Σχήμα 2 δίνεται η φωτοκαταλυτική οξειδωση του τετραχλωροαιθυλενίου, ενώ στο Σχήμα 3 παρουσιάζεται η αποτελεσματικότητα της ετερογενούς φωτοκατάλυσης [A] συγκριτικά με τον ενεργό άνθρακα [B] στην απομάκρυνση του ισοπρενίου από τον αέρα.



Σχήμα 2. Φωτοκαταλυτική οξειδωση του τετραχλωροαιθυλενίου



Σχήμα 3. Σύγκριση της αποτελεσματικότητας της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης [A] και της προσρόφησης σε ενεργό άνθρακα [B] στην απομάκρυνση του ισοπρενίου από τον αέρα

Μεγάλο πλεονέκτημα της ετερογενούς φωτοκαταλυτικής οξειδωσης αποτελεί το γεγονός ότι το TiO_2 , λόγω των κανονικών συνθηκών πίεσης και θερμοκρασίας κάτω από τις οποίες λειτουργεί, καθώς και της στερεής φύσης του, μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε ως εξάρτημα ήδη υπαρχόντων συστημάτων καθαρισμού, όπως π.χ. συστήματα κλιματισμού μετά από κατάλληλη τροποποίησή τους, είτε υπό μορφή πλακιδίων επικαλυμμένων με τον καταλύτη (TiO_2) τα οποία μπορούν να εισαχθούν με απλό και λειτουργικό τρόπο στους προς καθαρισμό χώρους.

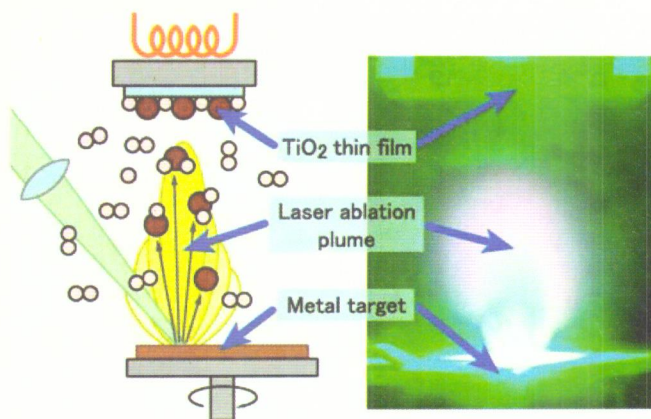


Φωτογραφία 1. Συσκευή φωτοκαταλυτικού καθαρισμού του αέρα εσωτερικών χώρων



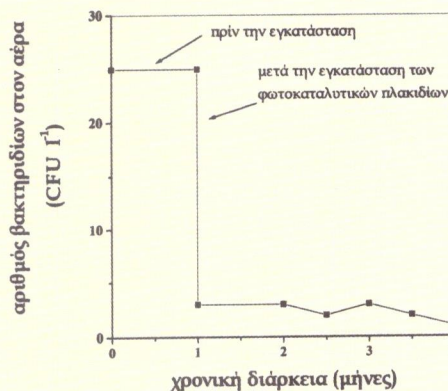
Φωτογραφία 2. Συσκευή κλιματισμού οικιακής χρήσης, με ενσωματωμένο φωτοκαταλυτικό σύστημα καθαρισμού του αέρα

Στη φωτογραφία 1 φαίνεται ένας φωτοκαταλυτικός αντιδραστήρας κατάλληλος για εργασιακούς χώρους, ο οποίος παρέχει τη δυνατότητα πλήρους καταστροφής των οργανικών και ανόργανων ρύπων [22], ενώ στη φωτογραφία 2 φαίνεται ένα κοινό κλιματιστικό μηχανήματα οικιακής χρήσης, το οποίο έχει ενσωματωμένο το φωτοκαταλυτικό σύστημα καθαρισμού [23]. Το πλεονέκτημα του συγκεκριμένου μηχανήματος σε σχέση με τα συμβατικά έγκειται στο γεγονός, ότι ο ανακυκλούμενος αέρας παραμένει ελεύθερος από δυσσομίες, βλαβερές πτητικές ουσίες και μικροοργανισμούς, ως αποτέλεσμα της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης, σε αντίθεση με τα προαναφερ-



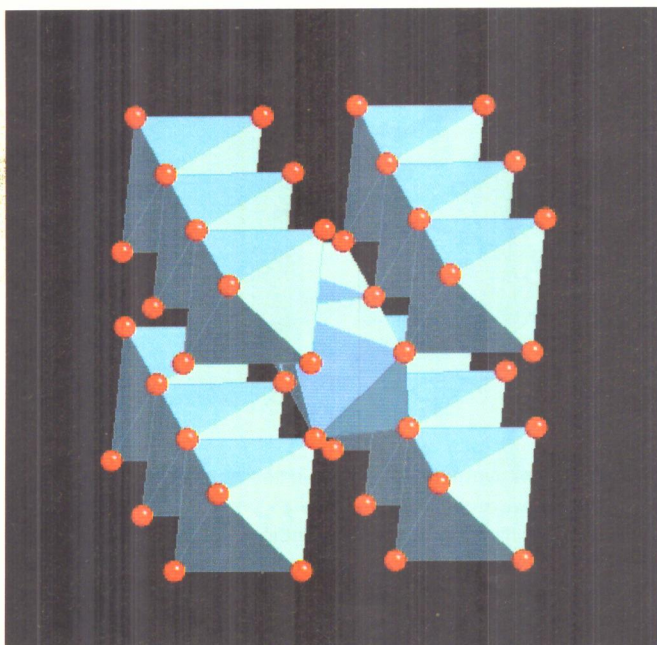
θέντα συμβατικά συστήματα καθαρισμού, που στηρίζονται στην κατακράτηση και όχι στην καταστροφή των ρύπων.

Ιδιαίτερα σημαντική είναι η συμβολή της Ιαπωνίας στην έρευνα και ανάπτυξη στο συγκεκριμένο ερευνητικό τομέα, όπου ήδη διατίθενται στο εμπόριο προϊόντα καθαρισμού του αέρα εσωτερικών χώρων που στηρίζονται στη φωτοκαταλυτική οξειδωση [24]. Στα προϊόντα αυτά, τα λεγόμενα επίσης «προϊόντα της νέας χιλιετίας», ο καταλύτης διατίθεται υπό τη μορφή λεπτού υμενίου επάνω σε διάφορα υποστρώματα (π.χ. πλάκες, διάφορα είδη οικιακής χρήσης, χαρτί, κ.τ.λ.). Ιδιαίτερα επιτυχής είναι η εφαρμογή της μεθόδου στα νοσοκομεία (αίθουσες ασθενών, αίθουσες χειρουργείων) και τα σχολικά κτίρια, με στόχο τη μείωση κατά κύριο λόγο της συγκέντρωσης των παθογόνων μικροοργανισμών. Στο Σχήμα 4 δίνονται τα αποτελέσματα από την εφαρμογή της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης σε αίθουσα χειρουργικών επεμβάσεων νοσοκομείου. Παρά το γεγονός ότι οι χώροι αυτοί αποστειρώνονται, υπάρχει πάντα μία υπολειμματική συγκέντρωση παθογόνων μικροοργανισμών. Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 4, με την τοποθέτηση πλακών επικαλυμμένων με TiO_2 στους τοίχους του χειρουργείου και με το φωτισμό του χώρου, επήλθε δραστική μείωση της συγκέντρωσης των βακτηρίων, τόσο στους τοίχους, όσο και στον αέρα. Υπό συνεχή φωτισμό του χώρου, η αποστείρωση διαρκεί όλο το εικοσιτετράωρο, γεγονός το οποίο εκτός των άλλων οδηγεί και σε σημαντική μείωση των λειτουργικών εξόδων απολύμανσης. Η μέθοδος μπορεί επίσης να εφαρμοσθεί επιτυχώς και σε διάφορες άλλες υπηρεσίες, σε βιοιατρικά/βιοχημικά εργαστήρια, κ.ά.

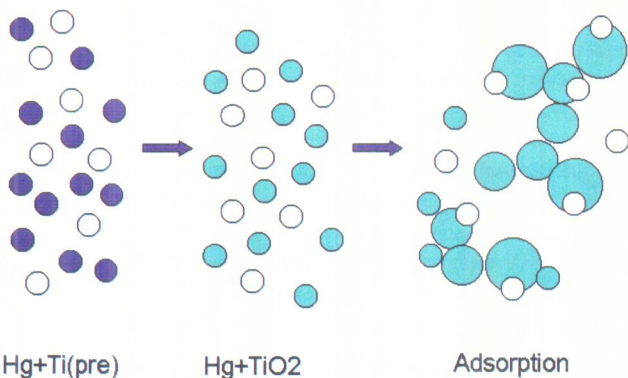


Σχήμα 4. Φωτοκαταλυτική αποστείρωση χώρων χειρουργικών επεμβάσεων

Εκτός των προαναφερθείσων περιπτώσεων, η φωτοκαταλυτική οξειδωση έχει εφαρμοσθεί επιτυχώς σε πιλοτικό επίπεδο και σε χώρους με έντονο πρόβλημα της δυσσομίας (αμμωνία, υδρόθειο, κ.ά.) εξαιτίας της δραστηριότη-



○ Hg ● HgO ● Ti(pre) ● TiO₂



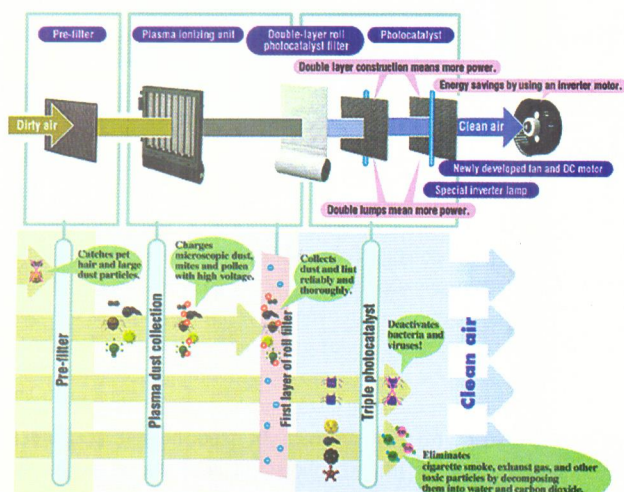
τας βακτηρίων ή μυκήτων, όπως σε δημόσιες τουαλέτες, σε εγκαταστάσεις εκτροφής πειραματοζώων, κ.ά.

4. Βιβλιογραφία

1. Turiel, I. (1985), Indoor air quality and human health, Stanford University Press, Stanford, California, pp. 3-10.
2. Έκθεση του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου, (1999), "Το Σύνδρομο του Πάσχα Κτιρίου", Ανακύκλωση, 29, 44.
3. Μπάγια, Μ., Σιάκος, Α.Π. (1996), "Η ποιότητα του αέρα εσωτερικών χώρων: το πρόβλημα των υγιεινών κτιρίων", Χημικά Χρονικά, 3, 395-398.
4. Πανδί-Αγαθοκλή, Β. (1999), "Ρύπανση αέρα εσωτερικών χώρων", Ανακύκλωση, 29, 38.
5. www.peakpureair.com/iaq.htm
6. www.indoorairpollution.com/Pages/EPA.html#EPACarbon
7. www.epa.gov/iaq/pubs/insides.html
8. Eckenfelder, W., Bowers, A., Roth, J. (1994-98), Chemical Oxidation, Technologies for the Nineties, Vol. 1-6, Technomic Publishing Co., Basel.
9. Peral, J., Domenech, X., Ollis, D.F. (1997), "Heterogeneous photocatalysis for

purification, decontamination and deodorization of air", J. Chem. Technol. and Biotechnol., 70, 117-140.

10. Goswami, D.Y. (1995), Engineering of the Solar Photocatalytic Detoxification and Disinfection Processes, in K.W. Boer (Ed.), Advances in Solar Energy, Vol. 10, American Solar Energy Society Inc., Boulder, Colorado, p. 165.
11. Hoffman, M.R., Martin, S., Choi, W., Bahnemann, D.W. (1995), "Environmental applications of semiconductor photocatalysis", Chem. Rev., 95, 69-96.
12. Jacoby, A.W., Blake, M.D., Fennel, A.J., Boulter, E.J., Vargo, M.L., George, C.M., Dolberg, K.S. (1996), "Heterogeneous photocatalysis for control of volatile organic compounds in indoor air", J. Air Waste Manage. Assoc., 46, 891-898.
13. Méndez-Roman, R., Cardona-Martinez, N. (1998), "Relationship between the formation of surface species and catalyst deactivation during the gas-phase photocatalytic oxidation of toluene", Catal. Today, 40, 353-365.
14. Peral, J., Ollis, F.D. (1997), "TiO₂ photocatalyst deactivation by gas-phase oxidation of heteroatom organics", J. Mol. Catal. A: Chemistry, 115, 347-354.
15. Ichiura, H., Kitaoka, T., Tanaka, H. (2003), "Photocatalytic oxidation of NO_x using composite sheets containing TiO₂ and a metal compound", Chemosphere, 51, 855-860.
16. Ohtani, B., Zhang, S., Nishimoto, S., Kagiya, T. (1992), "Catalytic and photocatalytic decomposition of ozone at room temperature over titanium(IV) oxide", Chem. Soc. Faraday Trans., 88, 1049-1053.
17. Mills, A., Lee, S., Lepre, A. (2003), "Photodecomposition of ozone sensitised by a film of titanium dioxide on glass", J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 155, 199-205.
18. Hager, S., Bauer, R., Kudielka, G. (2000), "Photocatalytic oxidation of gaseous chlorinated organics over titanium dioxide", Chemosphere, 41, 1219-1225.
19. Lim, T.H., Jeong, S.M., Kim, S.D., Gyenis, J. (2000), "Photocatalytic decomposition of NO by TiO₂ particles", J. Photochem. And Photobiol. A: Chemistry, 134, 209-217.
20. Einaga, H., Futamura, S., Ibusuki, T. (2002), "Heterogeneous photocatalytic oxidation of benzene, toluene, cyclohexane and cyclohexane in humidified air: comparison of decomposition behaviour on photoirradiated TiO₂ catalyst", Appl. Catal. B: Environ., 38, 215-225.
21. Blake, M.D. (1999), Bibliography of work on the heterogeneous photocatalytic removal of hazardous compounds from water and air, National Renewal Energy Laboratory, USA.
22. Photocatalytic detoxification of airborne VOCs, Final Report, Florida Solar Energy Center, 1999.
23. www.mannes.com
24. Fujishima, A., Hashimoto, K., Watanabe, T. (1999), TiO Photocatalysis, Fundamentals and Applications, BKC, Inc. Tokyo, Japan, p. 35.



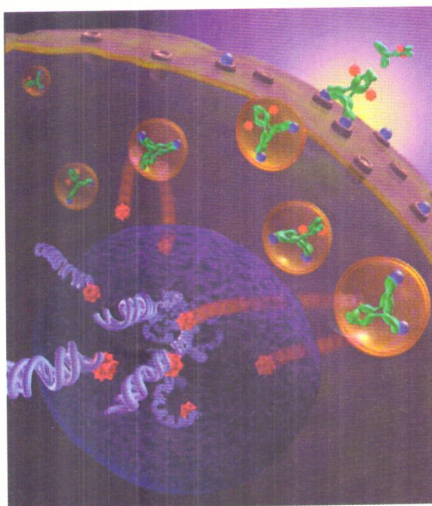


**Βασίλης Μαυρόπουλος¹, Χριστίνα Βαθειά², Ευδοκία Ευαγγελάτου³,
Χριστόδουλος Μακεδόνας³, Μαρία Ρούλια³, Δημήτριος Σελιτσιάνος⁴ και Αθηνά Πέτρου³**

¹Προπτυχιακός φοιτητής, ²Επί πτυχίω φοιτήτρια του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Αθηνών
Εργαστήρια: ³Ανοργάνου Χημείας, Πανεπιστημίου Αθηνών, ⁴Οργανικής Χημείας, Πανεπιστημίου Newcastle

ΦΩΤΟΧΗΜΕΙΟΘΕΡΑΠΕΙΑ: ΝΕΑ ΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΗ ΓΙΑ ΕΝΑ ΜΕΓΑΛΟ ΑΡΙΘΜΟ ΑΣΘΕΝΕΙΩΝ

Η φωτοχημειοθεραπεία, δηλαδή η χρησιμοποίηση του υπεριώδους, του ορατού και του υπέρυθρου φωτός στην θεραπεία μιας αρρώστιας, είναι μια τεχνική που γεφυρώνει την επιστήμη της χημείας με αυτήν της ιατρικής. Οι απ' «το φως εξαρτώμενες θεραπείες», όπως η φωτοχημειοθεραπεία, δεν είναι καινούργιες αλλά έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον των χημικών και των ειδικών σε ιατρικά επαγγέλματα απ' το μέσο του 20ου αιώνα. Ενώ οι περισσότεροι άνθρωποι συνδέουν αυτές τις θεραπείες μόνο με την αντιμετώπιση του καρκίνου, αυτές μπορούν να εφαρμοσθούν για ένα μεγάλο εύρος ασθενειών από την ακμή μέχρι το AIDS. Οι τεχνικές αυτές απορρέουν από την εφαρμογή χημικών εννοιών όπως η φασματοσκοπία, η θεωρία των μοριακών τροχιακών και οι οργανικές χημικές αντιδράσεις. Η πιο γνωστή μορφή της φωτοχημειοθεραπείας είναι η φωτοδυναμική θεραπεία (PDT). Αυτή χρησιμοποιείται κυρίως κατά του καρκίνου παρ' όλες τις άλλες εφαρμογές της. Η PDT χαρακτηρίζεται από τρία βασικά βήματα. Στο πρώτο επιλέγεται μία φωτοευαίσθητη ουσία για τον κάθε ασθενή. Η πρώτη φωτοευαίσθητη ουσία που χρησιμοποιήθηκε ήταν ένα ευμετάβλητο μίγμα από διμερή και ολιγομερή πορφυρίνης ενωμένα με αιθερικούς ή εστερικούς δεσμούς. Ωστόσο, η ανικανότητα να χαρακτηριστούν και να απομονωθούν τα συστατικά του κάθε μίγματος ήταν ένας σημαντικός παράγοντας που οδήγησε στην εύρεση νέας ουσίας. Η μόνη που έχει εγκριθεί έως σήμερα είναι το 5-aminolevulinic acid (ALA). Το ALA είναι το πρόδρομο μόριο για την πρωτοπορφυρίνη IX (PPIX), την φυσική πορφυρίνη του οργανισμού. Στο δεύτερο βήμα αυτή η ουσία εφαρμόζεται και ακολουθεί μία περίοδος αναμονής ώστε να απορροφηθεί από τα κύτταρα του οργανισμού. Οι περισσότερες φωτοευαίσθητες ουσίες εισέρχονται στον οργανισμό με ένεση. Η έγχυση μπορεί επίσης να γίνει από το στόμα ή με τοπική εφαρμογή. Η περίοδος αναμονής είναι ο χρόνος που χρειάζεται για να επιτευχθεί η μεγαλύτερη δυνατή συσσώρευσή τους μέσα



στα «κύτταρα στόχους». Η διάρκεια αυτής της περιόδου ποικίλει από μερικές ώρες έως μερικές μέρες. Αυτό εξαρτάται από τον τύπο της φωτοευαίσθητης ουσίας που χρησιμοποιείται και του ιστού πάνω στον οποίο γίνεται η θεραπεία. Το τρίτο, το τελικό στάδιο της θεραπείας είναι ο θάνατος των κυττάρων που φέρουν την ουσία αυτή, ο οποίος επιφέρεται με την έκθεση του ασθενή στο ορατό φως (συνήθως στα 630-800nm). Στο στάδιο αυτό της PDT παίζει ρόλο η ικανότητα απορρόφησης των φωτοευαίσθητων μορίων. Επιθυμείται απορρόφηση του φωτός στην κόκκινη περιοχή του ορατού φάσματος (γύρω στα 700nm). Τα φωτοευαίσθητα μόρια είναι μόνο οι μεταφορείς της ενέργειας. Η ενέργεια αυτή μεταφέρεται στο O₂ το οποίο διεγείρεται. Το O₂ στη θεμελιώδη κατάσταση δεν απορροφά την ενέργεια απευθείας από το φως. Η χρησιμοποίηση ενός φωτοευαίσθητου μορίου επιτρέπει σε ηλεκτρονική μετάπτωση να συμβεί. Το μόριο στη διεγερμένη κατάσταση είναι εξαιρετικά δραστικό. Πιστεύεται ότι στη συνέχεια αυτό αντιδρά με μόρια στην κυτταροπλασματική μεμβράνη των μιτοχονδρίων, προκαλώντας την οξείδωσή τους. Αυτό προκαλεί σημαντικές αλλαγές στην διαπερατότητα και την φυσιολογία της μεμβράνης. Με μία αλυσίδα αντιδράσεων που ακολουθεί επιφέρεται ο θάνατος του κυττάρου. Το κυριότερο μειονέκτημα της PDT είναι ότι πολλοί ασθενείς έχουν φωτοευαισθησία μετά την θεραπεία. Αυτή η παρενέργεια μπορεί να διαρκέσει από

μερικές ώρες έως μερικές ημέρες. Το πλεονέκτημά της είναι ότι τα περισσότερα φωτοευαίσθητα μόρια που χρησιμοποιούνται δεν εισέρχονται στον πυρήνα οπότε υπάρχει μικρή πιθανότητα για καταστροφή του DNA και για μεταλλάξεις. Οι θεραπείες που χρησιμοποιούνται σήμερα για τον καρκίνο όπως η χημειοθεραπεία δεν είναι επιλεκτικές. Αυτές επηρεάζουν όλα τα κύτταρα του ασθενή και οι παρενέργειες είναι περισσότερες και δριμύτερες. Τεχνικές όπως η φωτοχημειοθεραπεία, προσφέρουν νέες εναλλακτικές για έναν μεγάλο αριθμό ασθενειών αν και χρειάζεται ακόμα αρκετή έρευνα κυρίως στην εύρεση νέων φωτοευαίσθητων μορίων πιο αποτελεσματικών και λιγότερο τοξικών. Οι θεραπείες αυτές αποτελούν παράδειγμα της μεγάλης επιρροής που μπορεί να έχει η χημεία στην ιατρική.

[J.Chem. Educ., 79, 2002, p. 1331] [X.B.]

ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΙ ΣΠΙΝΘΗΡΕΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ

Μια ομάδα επιστημόνων από το πανεπιστήμιο του Poitiers της Γαλλίας και το McMaster του Καναδά ανέπτυξαν μια νέα μέθοδο για τον καθαρισμό του πόσιμου νερού. Η μέθοδος αυτή επιτυγχάνει απολύμανση του νερού χρησιμοποιώντας ηλεκτρισμό αντί χημικές ουσίες και βασίζεται στις ιδιότητες του ηλεκτρικού ρεύματος στο νερό. Μια ηλεκτρική εκκένωση μεταξύ δύο ηλεκτροδίων υψηλής τάσης βυθισμένων στο νερό δημιουργεί



Ζωή... γεμάτη χρώματα



Οικοδομικά χρώματα

Μονωτικά

Βερνίκια επιπλοποιίας

Ναυτιλιακά - Βιομηχανικά

Διαλυτικά



ASCOT ΑΦΟΙ ΙΓΝ. ΜΗΤΡΕΛΛΟΥ ΑΕΒΕ
ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ ΧΡΩΜΑΤΩΝ ΒΕΡΝΙΚΙΩΝ
Οδός Ευδόξου Κορωπί Αττικής 194 00
Τ.Θ. 106, Τηλ.: 210 6626836, 210 6620232
Αποθήκη Β. ΕΛΛΑΔΟΣ: Βουλγαροκτόνου 43,
Καλοχώρι Θεσ/νίκης, τηλ.: 2310, 753058,
www.ascot.gr
e-mail: ascotstst@otenet.gr

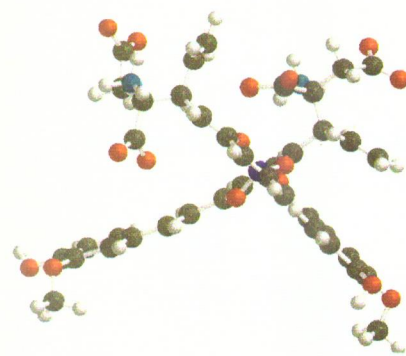
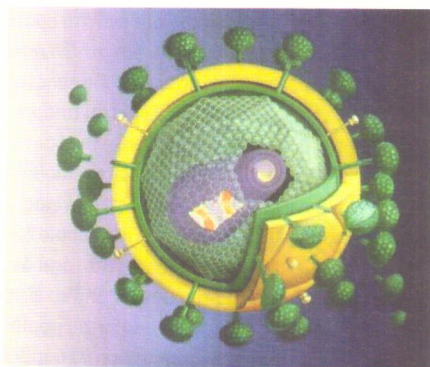
μεγάλες ποσότητες ελευθέρων ριζών. Οι ελεύθερες ρίζες δημιουργούν αλυσιδωτές αντιδράσεις στο νερό οι οποίες και καταστρέφουν τυχόν μολύνοντες παράγοντες χωρίς τη δημιουργία παραπροϊόντων. Ο Hubert Romat και η ομάδα του, του πανεπιστημίου του Poitiers μελετούν τις ιδανικές συνθήκες τάσης και απόστασης μεταξύ των ηλεκτροδίων που χρειάζονται για την ολοκληρωτική απομάκρυνση όλων των μολυσματικών ουσιών και πιστεύει ότι η διαφορά τάσης που απαιτείται θα είναι της τάξης των λίγων χιλιάδων volt.

Οι μέθοδοι απολύμανσης του νερού με προσθήκη χημικών ουσιών όπως χλωρίου που χρησιμοποιούνται μέχρι τώρα, οδηγούν στη δημιουργία παραπροϊόντων όπως τα τριαλογονομεθάνια, τα οποία μπορούν να προκαλέσουν άσθμα και προβλήματα σε αγέννητα βρέφη (Chem. Br., June 2002, p. 15). Ως αποτέλεσμα, τα παραπροϊόντα αυτά βρίσκονται κάτω από συνεχώς αυξανόμενο έλεγχο από την ΕΕ όπου είναι επιθυμητός ο περιορισμός τους. Αν η έρευνα αυτή είναι επιτυχής, θα μπορούσε να προσφέρει την καλύτερη λύση μέχρι σήμερα για την απολύμανση του νερού χωρίς τη χρήση χημικών ουσιών.

[Chemistry in Britain, 2003, 39 (5), 17] [Δ.Σ.]

ΝΕΟ ΦΑΡΜΑΚΟ ΓΙΑ ΤΟ AIDS

Ο οργανισμός ελέγχου τροφών και φαρμάκων των ΗΠΑ (FDA) ενέκρινε τη διάθεση του πιο ακριβού φαρμάκου για το AIDS μέχρι σήμερα. Το Fuzeon, ένα φάρμακο που ανακάλυψε η αμερικανική εταιρεία βιοφαρμάκων Trimeris και ανέπτυξε σε συνεργασία με την Ελβετική εταιρεία



Roche δρα εμποδίζοντας τον ιό να εισέλθει στα κύτταρα.

Η παρασκευή του απαιτεί περισσότερα από 100 στάδια, πράγμα που δικαιολογεί την τιμή των 17,633 ευρώ (20.570 δολάρια) το χρόνο για κάθε ασθενή, σύμφωνα με τη Roche, ενώ υπερβαίνει το κόστος των θεραπειών με συνδυασμούς φαρμάκων κατά το ένα τρίτο. Καθώς αρχικά έχει εγκριθεί μόνο σε συνδυασμό με άλλα φάρμακα, το συνολικό κόστος θεραπείας θα είναι ακόμα μεγαλύτερο.

Το φάρμακο αυτό είναι ένα πεπτιδίο το οποίο χορηγείται ενδοφλεβίως και δρα μπλοκάροντας έναν υποδοχέα στην επιφάνεια του ιού εμποδίζοντας τον έτσι από το να ενσωματωθεί στα κύτταρα του ανοσοποιητικού συστήματος. Αν και αρχικές δοκιμές έδειξαν το viral load, (φορτίο ιού) ένα μέτρο της συγκέντρωσης του ιού στο αίμα, να πέφτει κάτω από ανιχνεύσιμα επίπεδα για ορισμένους ασθενείς, πιστεύεται ότι ο ιός μπορεί να αναπτύξει αντοχή στο φάρμακο με την πάροδο του χρόνου.

Το Fuzeon είναι το πρώτο φάρμακο αυτής της κατηγορίας που έχει εγκριθεί, ενώ ανήκει και στην πρώτη διαφορετική κατηγορία φαρμάκων που έχουν εγκριθεί από το 1996. Λόγω του διαφορετικού μηχανισμού δράσης του φαρμάκου σε σχέση με υπάρχοντα φάρμακα, το Fuzeon θα μπορούσε να αποδειχθεί αποτελεσματικό εκεί που άλλα φάρμακα είναι αναποτελεσματικά. Παράλληλα αναμένεται να ακολουθήσουν μια σειρά φαρμάκων που μπλοκάρουν υποδοχείς στην επιφάνεια των κυττάρων αντί για τον ίδιο τον ιό. (Chemistry & Industry, 2003, (3), 6).

[Chemistry & Industry, 2003, (7), 7] [Δ.Σ.] ■

ΥΠΟΛΟΧΗ ΝΕΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ

Η Διοικούσα Επιτροπή του Περιφερειακού Τμήματος Αττικής και Κυκλάδων της Ένωσης Ελλήνων Χημικών προκαλεί τους νέους συναδέλφους χημικούς, πτυχιούχους των ετών 2002 και 2003 σε ειδική τελετή υποδοχής τους στην ΕΕΧ την Τετάρτη 17 Δεκεμβρίου 2003 στις 7:00 μμ στη Μεγάλη αίθουσα, οδός Κάνιγγος 27, Αθήνα.

Θα γίνει παρουσίαση όλων των δραστηριοτήτων της ΕΕΧ, των τμημάτων και των επιτροπών της. Θα ακολουθήσει μικρή δεξίωση.

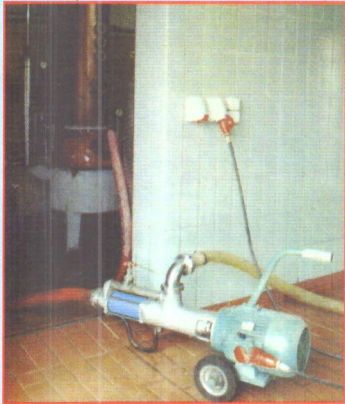
ΕΙΣΑΓΩΓΕΣ - ΑΝΤΙΠΡΟΣΩΠΕΙΕΣ Α.Γ. ΣΤΑΜΠΟΛΙΔΗΣ & ΣΙΑ Ε.Ε.

ΠΛΑΣΤΙΚΑ & ΕΛΑΣΤΙΚΑ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΧΡΗΣΗΣ: PVC Μαλακό & Σκληρό, PE, PA, POM, PTFE (Τεφλόν), PP, PVDF, Viton, Σιλικόνη, Πολυουρεθάνη κλπ.

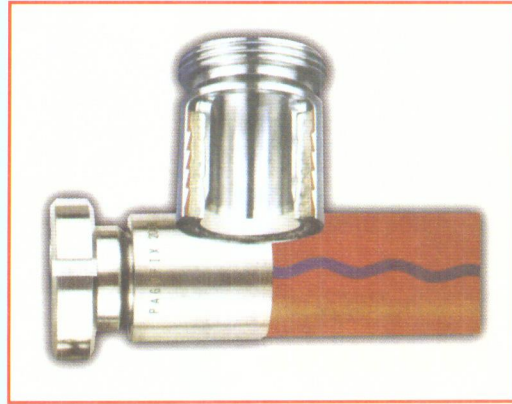
ΕΙΔΙΚΕΣ ΑΝΤΛΙΕΣ: Παχύρευστων, Κενού, Δοσομετρικές, Ανοξειδωτες Φυγόκεντρες, Πλαστικές Εργαστηριακές, Λιποάνσεως κ.τ.λ.
ΓΥΑΛΙΣΜΕΝΟΙ ΑΝΟΞΕΙΔΩΤΟΙ ΣΩΛΗΝΕΣ & ΕΞΑΡΤΗΜΑΤΑ ΓΙΑ ΤΡΟΦΙΜΑ ΠΟΤΑ & ΦΑΡΜΑΚΑ

ΣΑΛΑΜΑΣΤΡΕΣ & ΜΗΧΑΝΙΚΟΙ ΣΤΥΠΠΕΙΘΛΙΠΤΕΣ

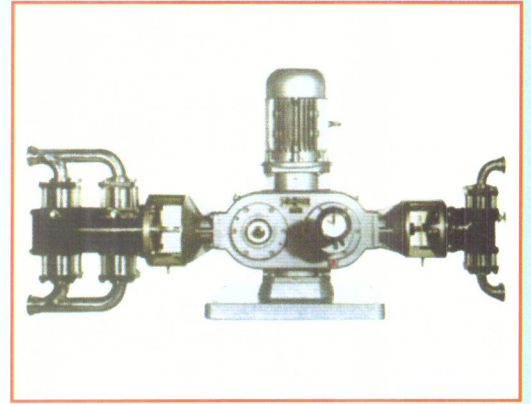
ΕΙΔΙΚΑ ΜΗΧΑΝΗΜΑΤΑ: Φυγόκεντρα ελαιοπαραγωγής, Τριβεία χρωμάτων, Γεμιστικά μηχανήματα, Ζυγιστικά παλετοφόρα



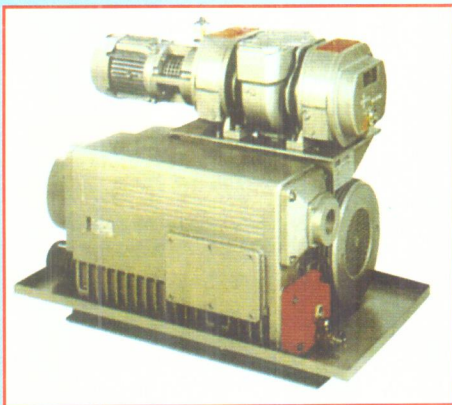
Αντλίες ΜΟΗΝΟ κρασιού (NETZSCH)



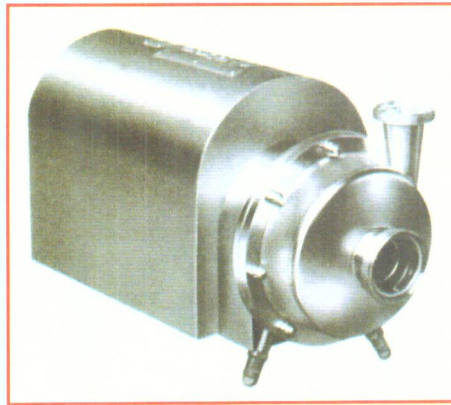
Εύκαμπτοι ελαστικοί σωλήνες



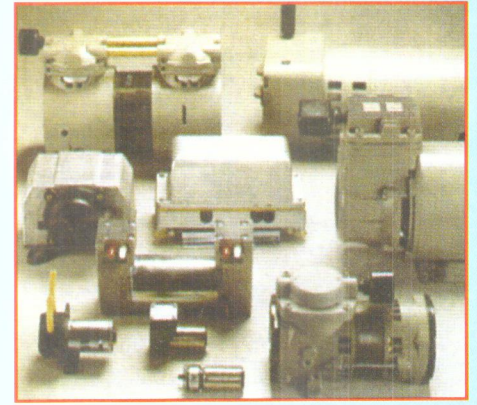
Δοσομετρικές αντλίες BRAN + LUEBBE



Αντλίες κενού, λαδιού και ξηρού τύπου (BUSCH)



Φυγόκεντρες και λοβωτές αντλίες (HILGE)



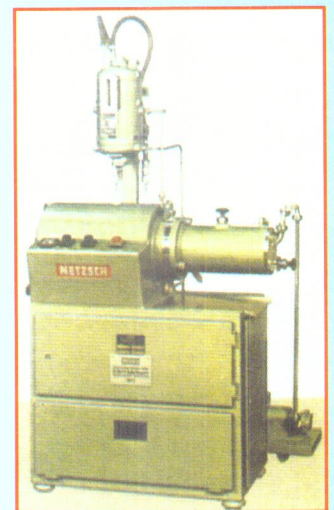
Εργαστηριακές αντλίες (ASF THOMAS)



Φυγόκεντρο ελαιοπαραγωγής DEKANTER (HILLER)



Turbomill - τριβείο χρωμάτων (NETZSCH FEINMAHLTECHNIK GMBH)



Οριζόντιο τριβείο χρωμάτων (NETZSCH FEINMAHLTECHNIK GMBH)



Ιωάννης Παπαργάκος ΕΠΕ



2 ΤΕΜ. ΑΠΟΣΚΛΗΡΙΝΤΕΣ ΣΤΗΝ ΒΙΟΜΗΧ. ΕΛΦΙΚΟ



ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΚΥΚΛΟΠΕΝΤΑΝΙΟΥ
ΣΤΗΝ ΒΙΟΜΗΧ. FRIGOGLOSS



ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΑΝΟΞΕΙΔΩΤΟΥ ΦΙΛΤΡΟΥ ΓΙΑ
COCA COLA ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ

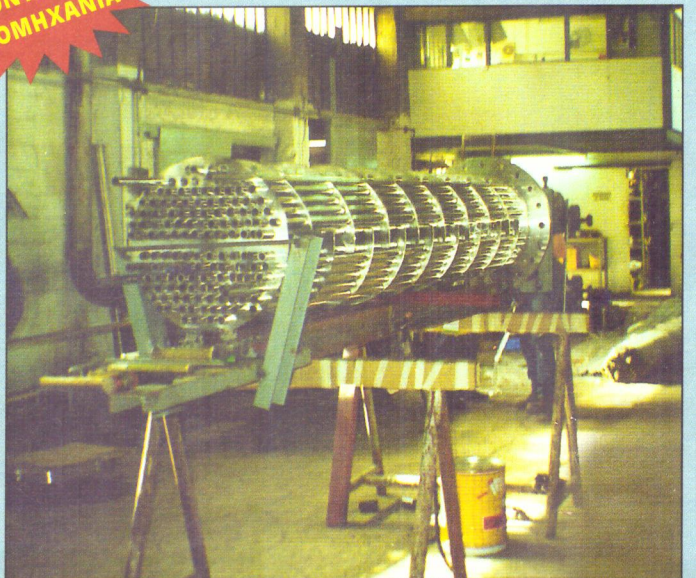


ΨΥΚΤΙΚΕΣ ΚΑΤΑΣΚΕΥΕΣ ΚΑΙ ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ
ΕΙΣ COCA COLA ΣΧΗΜΑΤΑΡΙΟΥ



- ΓΕΝΙΚΕΣ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΙΚΕΣ ΚΑΤΑΣΚΕΥΕΣ & ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ
- ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΙ & ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ ΛΕΒΗΤΟΣΤΑΣΙΩΝ
- ΣΩΛΗΝΟΥΡΓΙΚΑ ΠΑΣΗΣ ΦΥΣΕΩΣ
- ΧΩΡΟΤΑΞΙΚΕΣ ΜΕΛΕΤΕΣ
- ΕΜΠΟΡΙΑ ΠΑΝΤΟΣ ΕΙΔΟΥΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΟΥ ΥΛΙΚΟΥ
- ΜΕΛΕΤΕΣ-ΚΑΤΑΣΚΕΥΕΣ-ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ L.P.G. ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΟΥ ΑΕΡΙΟΥ
- ΣΥΝΤΗΡΗΣΕΙΣ • ΕΠΙΣΚΕΥΕΣ

ΕΡΓΟΣΤΑΣΙΟ: 12ο χλμ. ΕΘΝΙΚΗΣ ΟΔΟΥ ΑΘΗΝΩΝ - ΛΑΜΙΑΣ
ΕΔΡΑ: ΧΛΟΗΣ 100 - 144 52 ΜΕΤΑΜΟΡΦΩΣΗ ΑΤΤΙΚΗΣ
ΤΗΛ.: 28.11.857 28.11.539- FAX: 2845.315
e-mail: papparg@internet.gr



ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΑΝΟΞΕΙΔΩΤΩΝ ΕΝΑΛΛΑΚΤΩΝ ΕΙΣ
ΦΑΡΜΑΚΟΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ DEMO

Νεοχημική

Λ.Β. ΛΑΥΡΕΝΤΙΑΔΗΣ ΑΒΕΕ

Αξιόπιστη & Δυναμική



Η Νεοχημική Λ.Β. Λαυρεντιάδης ΑΒΕΕ δραστηριοποιείται στον κλάδο της παραγωγής, συσκευασίας, ανασυσκευασίας και εμπορίας πρώτων υλών της χημικής βιομηχανίας. Σήμερα αποτελεί μια από τις κυριότερες προμηθεύτριες εταιρείες και προσφέρει μια ολοκληρωμένη σειρά προϊόντων για τις ακόλουθες Βιομηχανίες:

- Τροφίμων - Ποτών
- Φαρμάκων - Καλλυντικών
 - Απορρυπαντικών
- Βαφείων - Φινιριστηρίων
- Χρωμάτων - Βερνικίων
 - Πλαστικών
 - Λιπασμάτων
 - Ζωοτροφών
- Επεξεργασίας νερού
 - Βυρσοδεψίας
- Επεξεργασίας μετάλλων
- Διυλιστηρίων - Καυσίμων - Λιπαντικών
- Επεξεργασίας χάρτου

Έδρα:
Ίωνος Δραγούμη 27, Αγ. Ιωάννης Ρέντης
Τ.Κ. 182 33 Αθήνα
τηλ.: (210) 48.38.770, fax: (210) 48.38.771

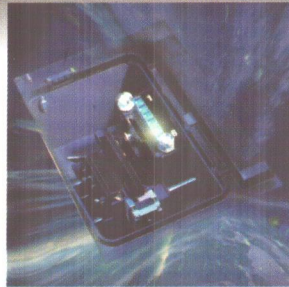
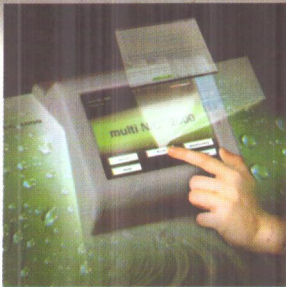
Κεντρικά Γραφεία:
Πεντέλης 34, Π. Φάληρο
Τ.Κ. 175 64 Αθήνα
τηλ.: (210) 94.60.400, fax: (210) 94.60.401

Εργοστάσιο:
Όρμος μικρού βαθέως Αυλίδα
Τ.Κ. 341 00 - χαλκίδα
τηλ.: (22210) 34.767, fax: (22210) 34.768

Υποκ/μα Θεσσαλονίκης:
ΒΙ.Π.Ε. Θεσ/νίκης
Τ.Κ. 570 22 Θεσσαλονίκη
τηλ.: (2310) 72.31.72, fax: (2310) 72.31.73

analytikjenaAG

SUM PARAMETERS
ELEMENTAL ANALYSIS
MOLECULAR SPECTROSCOPY
ATOMIC ABSORPTION
SPECTROSCOPY



Ατομική Απορρόφηση Φούρνου γραφίτη - Φλόγας - Zeeman

Φασματοφωτόμετρα Ορατού Υπεριώδους

Αναλυτές Άνθρακα TOC & TOC/TN

Στοιχειακοί Αναλυτές C, S, Cl, N

Αναλυτές AOX



ERA
ISO 9002



ALFA ANALYTICAL INSTRUMENTS
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΣΥΣΚΕΥΕΣ · ΑΝΤΙΠΡΟΣΩΠΕΙΕΣ

ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ ΧΑΛΟΥΓΛΟΣ, Καλαφάτη 1, 176 71 Καλλιθέα, Τηλ.: 210 957 3172, 210 953 1764 - 5, Fax: 210 951 6281, <http://www.instruments.gr>, e-mail: sales@instruments.gr