



**ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ
ΚΑΙ ΔΙΑΚΙΝΗΣΗ ΤΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ
ΕΝΩΣΕΩΝ**

ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ

- Χρόνια τοξικότητας ή άλλες επιδράσεις των Χ.Ο. είναι συνάρτηση της δόσης και της χρονικής διάρκειας έκθεσης.
- Έκθεση είναι μια χρονικά μέση σταθμισμένη τιμή της δόσης.
- Η περιβαλλοντική τοξικότητα εξαρτάται από τις 'ευκαιρίες' επαφής του ανθρώπου με την τοξική ουσία.
- Είναι δυνατόν Χ.Ο. με μεγάλη φαρμακολογική τοξικότητα να παρουσιάζουν μικρή περιβαλλοντική τοξικότητα.
- Η διάρκεια της έκθεσης και η δόση της Χ.Ο. εξαρτώνται από την τύχη-διακίνηση της ουσίας στο περιβάλλον

Τύχη Χημικών Ουσιών στο περιβάλλον.

α) Έδαφος

■ Πηγές εισόδου

- Αέρας
- Σωματίδια
- Βροχή
- Απόθεση σκουπιδιών
- Βιομηχανικά απόβλητα

Τύχη Χημικών Ουσιών στο περιβάλλον.

β) Ατμόσφαιρα

- Πηγές εισόδου

- Σημεία: π.χ. βιομηχανικές εγκαταστάσεις

- Περιοχές: π.χ. μία πόλη

- Γραμμικές επιφάνειες:

π.χ. τα αυτοκίνητα σε έναν αυτοκινητόδρομο.

Τύχη Χημικών Ουσιών στο περιβάλλον

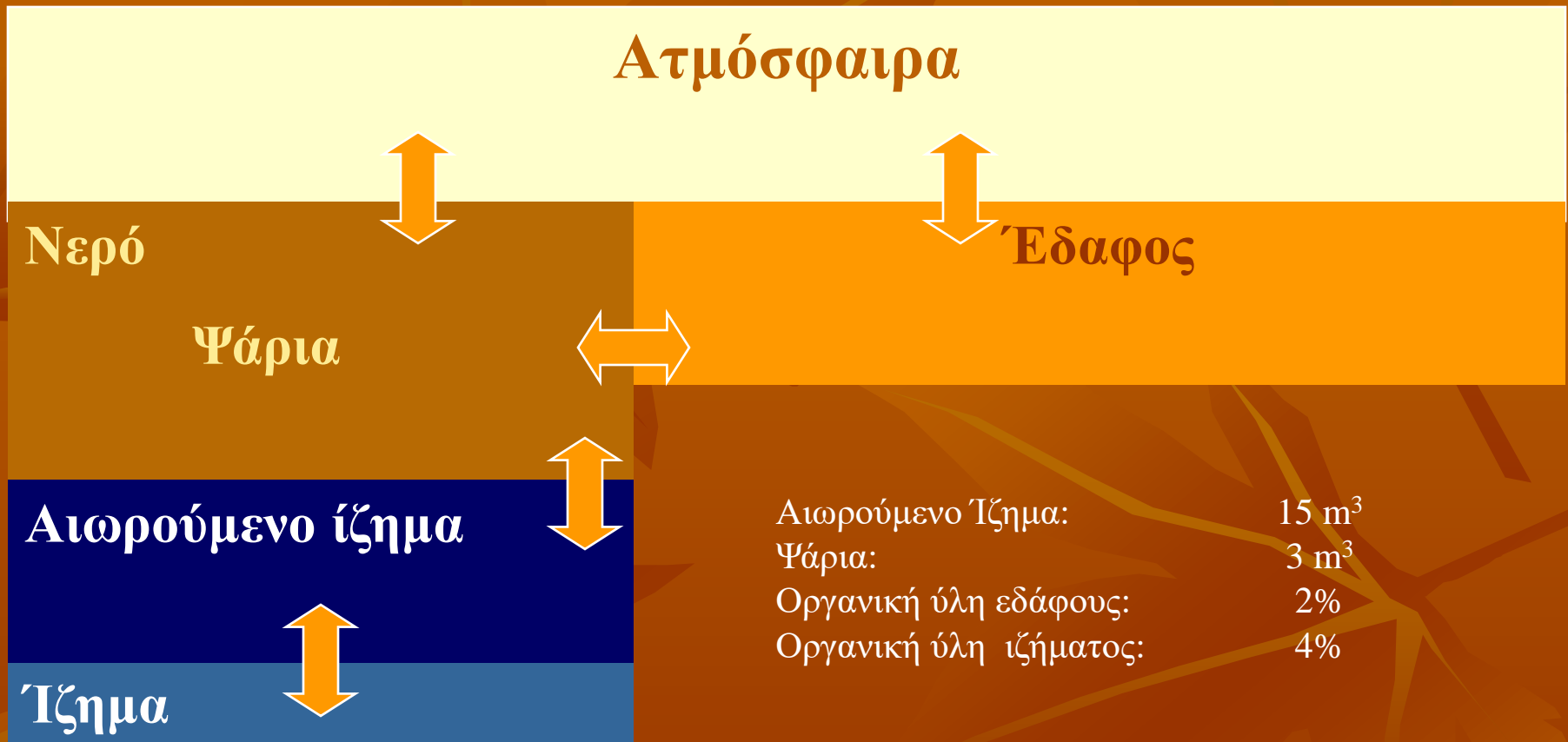
γ) Υδάτινοι χώροι.

Στον υδάτινο χώρο περιλαμβάνονται:

- Νερό
- Στερεά του βυθού σε διάλυση ή αιώρηση
- Οργανισμοί (υδρόβιοι ή προσωρινά υδρόβιοι).



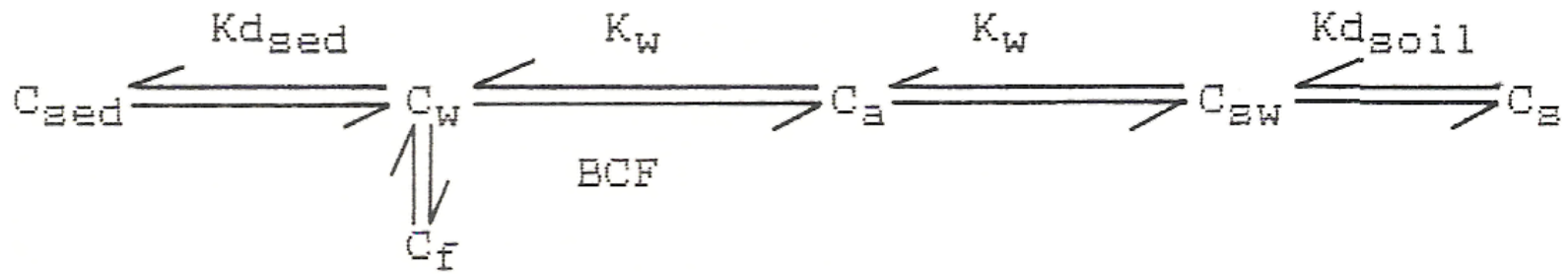
Παράδειγμα περιβαλλοντικών διαμερισμάτων



Αιωρούμενο Ίζημα: 15 m^3
 Ψάρια: 3 m^3
 Οργανική ύλη εδάφους: 2%
 Οργανική ύλη ιζήματος: 4%

Ατμόσφαιρα: $1000 \text{ m} \times 1000 \text{ m} \times 10 \text{ Km} = 10^{10} \text{ m}^3$
 Νερό: $1000 \text{ m} \times 300 \text{ m} \times 10 \text{ m} = 3 \times 10^6 \text{ m}^3$
 Έδαφος: $1000 \text{ m} \times 700 \text{ m} \times 0,076 \text{ m} = 5,4 \times 10^4 \text{ m}^3$
 Ίζημα: $1000 \text{ m} \times 300 \text{ m} \times 0,05 \text{ m} = 1,5 \times 10^4 \text{ m}^3$

Η συνολική έκφραση ισορροπίας παριστάνεται ως:



- C_{sed} = συγκέντρωση της Χ.Ο. στο βυθό
- C_w = συγκέντρωση της Χ.Ο. στο νερό
- C_f = συγκέντρωση της Χ.Ο. στα ψάρια
- C_a = συγκέντρωση της Χ.Ο. στο νερό εδάφους
- C_s = συγκέντρωση της Χ.Ο. στο έδαφος

Διάγραμμα 1.4: Υπολογισμός των φυσικών σταθερών και συντελεστών κατανομής μίας Χ.Ο.

Φυσικές Σταθερές		Χημική ουσία : Χ			
* Μοριακό βάρος	= 300	<u>Συντελεστές Κατανομής</u>			
Υδατοδιαλυτότητα	= 1,23 E + 01	* K _{oc}	=	1000	
* Τάση ατμών	= 1,00 E - 05	K _w	=	76337	
* Σημείο Τήξης	= 100	K _{ow}	=	2075	
		BCF	=	40	
ΠΟΣΟΣΤΟ ΤΗΣ Χ.Ο. ΣΕ ΚΑΘΕ ΔΙΑΜΕΡΙΣΜΑ					
Αέρας	Νερό	Ιζημα	Αιωρ.Ιξ.	Υδρ.Ζώα	Εδαφος
1,00E+10	3,00E+06	1,50E+04	1,50E+01	3,00E+00	5,40E+04
2,19E+10	5,00E+01	2,50E+01	2,50E+02	2,02E-03	2,27E+01

ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΤΗΣ Χ.Ο. ΣΕ ΚΑΘΕ ΔΙΑΜΕΡΙΣΜΑ ΣΕ ppm

Αέρας (μg/m ³)	Νερό	Ιζημα	Αιωρ.Ιξ.	Υδρ.Ζώα	Εδαφος
4,73 · 10 ⁻³	3,34 · 10 ⁻²	1,33	1,67 · 10 ⁻⁵	1,35	5,62 · 10 ⁻¹

ΗΜΙΖΩΗ ΤΗΣ Χ.Ο. ΣΕ ΚΑΘΕ ΔΙΑΜΕΡΙΣΜΑ

Εδαφος	Νερό	Ιζημα	Αέρας
300	200	150	50

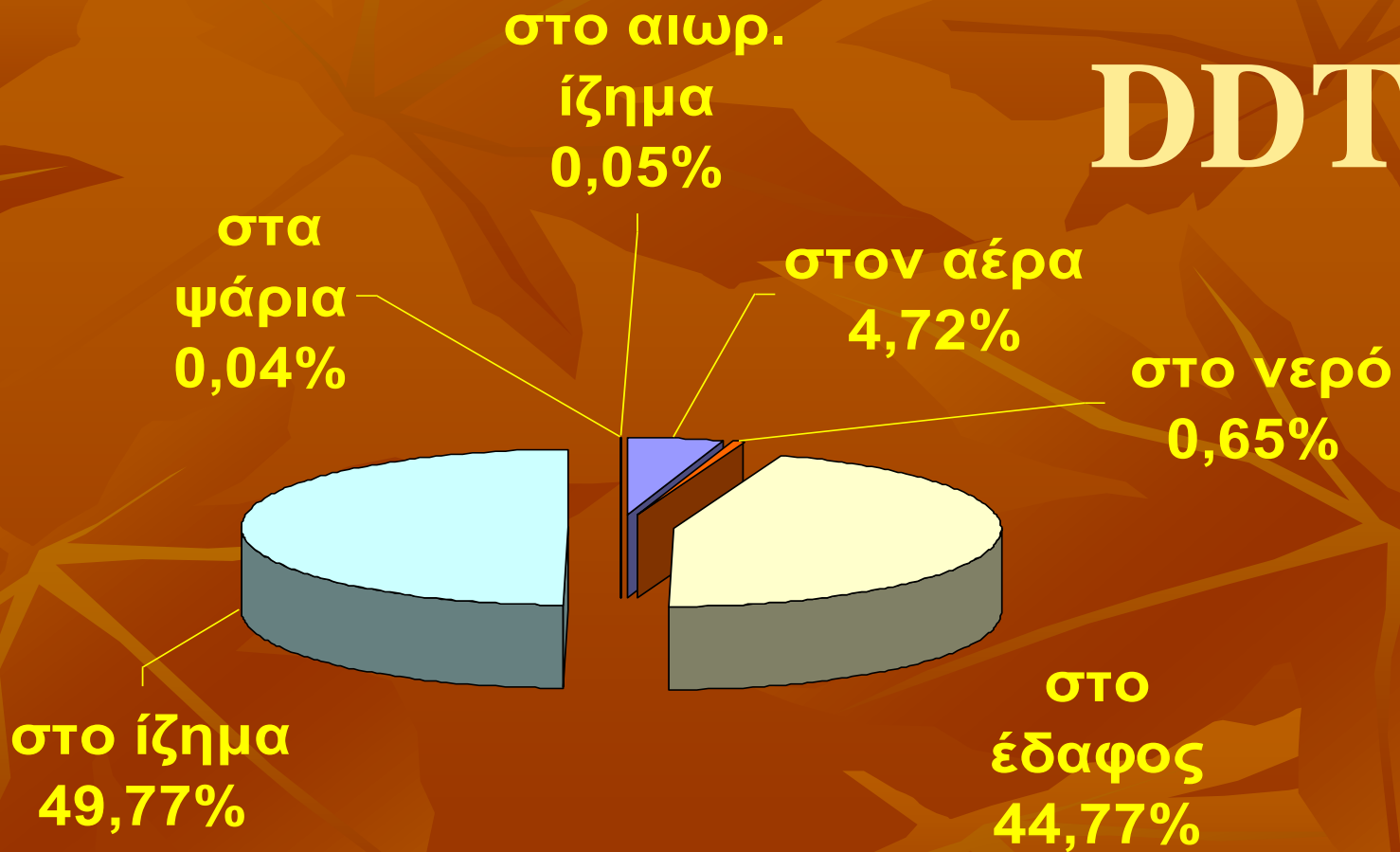
ΗΜΙΖΩΗ ΤΗΣ Χ.Ο. ΣΤΟ ΟΛΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ = 186 ΗΜΕΡΕΣ

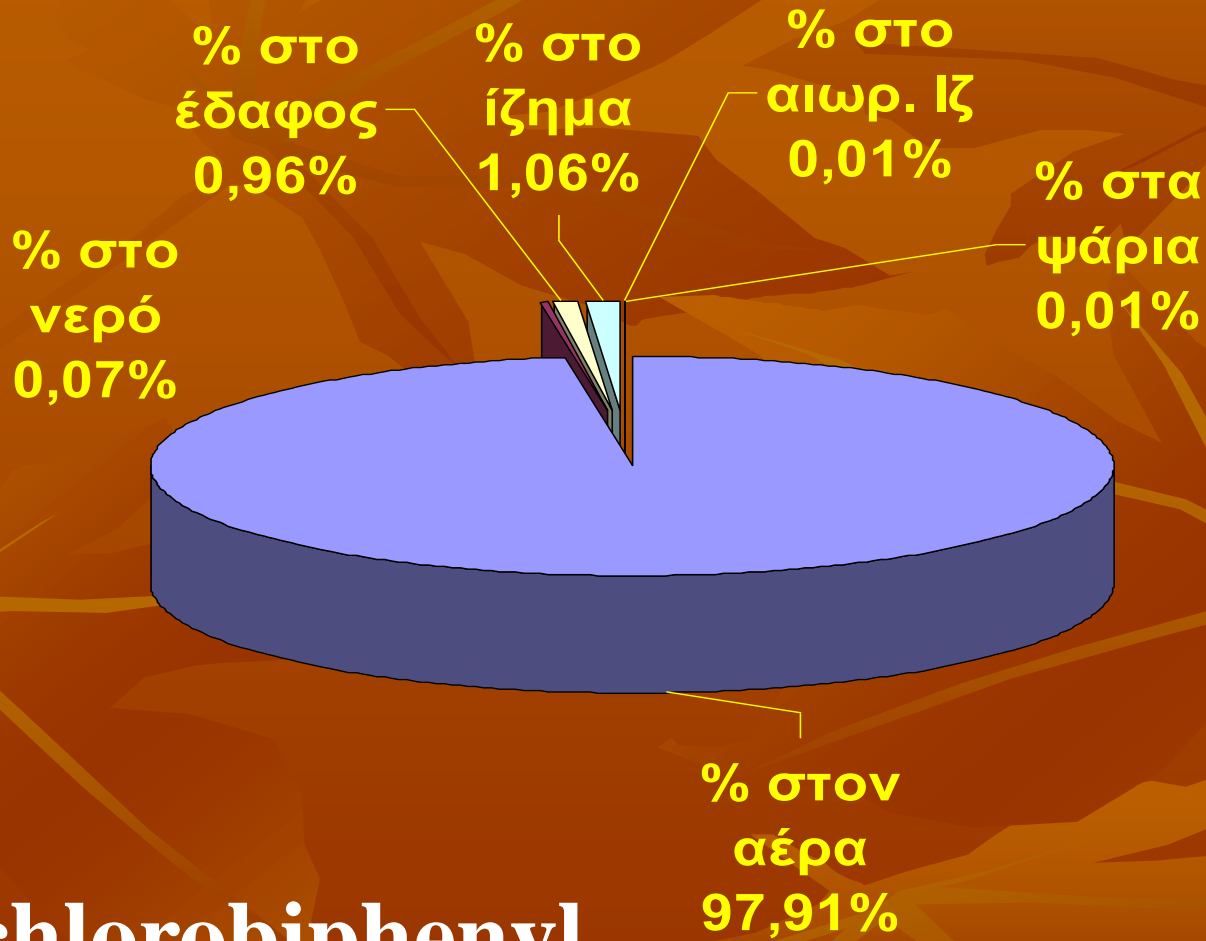
* Οι σημειούμενες με αστερίσκο τιμές δίνονται ενώ οι υπόλοιπες προκύπτουν από υπολογισμούς

Χημική ουσία

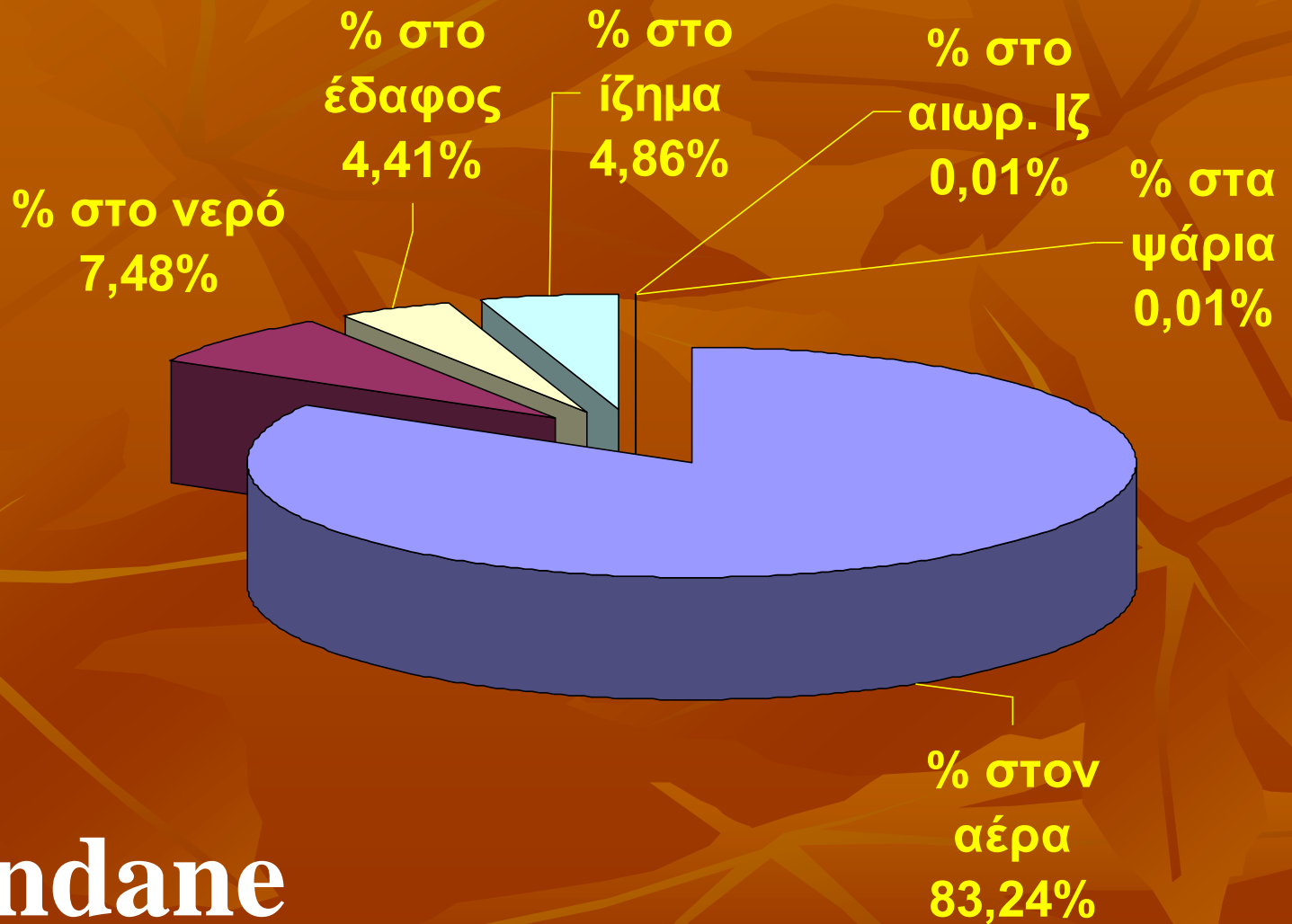
	DDT	Tetrachloro biphenyl	Lindane	Chlor-pyrifos	Nitrapyrin	Dichloropro pene
% στον αέρα	4.72	97.9	83.2	12.8	65.4	99.4
% στο νερό	0.65	0.065	7.48	12.8	22.5	0.54
% στο έδαφος	44.8	0.96	4.41	35.3	5.78	0.02
% στο ίζημα	49.8	1.06	4.86	39.1	6.31	0.02
% στο αιωρ. Ιζ	0.05	0.001	0.004	0.04	0.006	1,8*10-6
% στα ψάρια	0.04	0.0048	0.0024	0.006	0.0078	1,7*10-6
Συγκέν στον αέρα	9,43*10-3	1,96*10-1	1,66*10-1	2,56*10-2	1,31*10-1	1,99*10-1
Συγκ. στο νερό (ppm)	4,42*10-4	4,35*10-5	4,99*10-3	8,55*10-3	1,5*10-2	3,6*10-4
Συγκ. στο έδαφ (ppm)	1.16	0.023	0.11	0.87	0.14	4,7*10-4
Συγκ. στο αιωρ ιζ.(ppm)	2.65	0.057	0.26	2.09	0.34	9,7*10-4
Συγκ. στο ίζημα (ppm)	3,32*10-5	7,1*10-8	3,2*10-6	2,61*10-5	4,21*10-6	1,2*10-8
Συγκ. στα ψάρια (ppm)	27.3	3.18	1.62	4.02	1.23	0.001

DDT



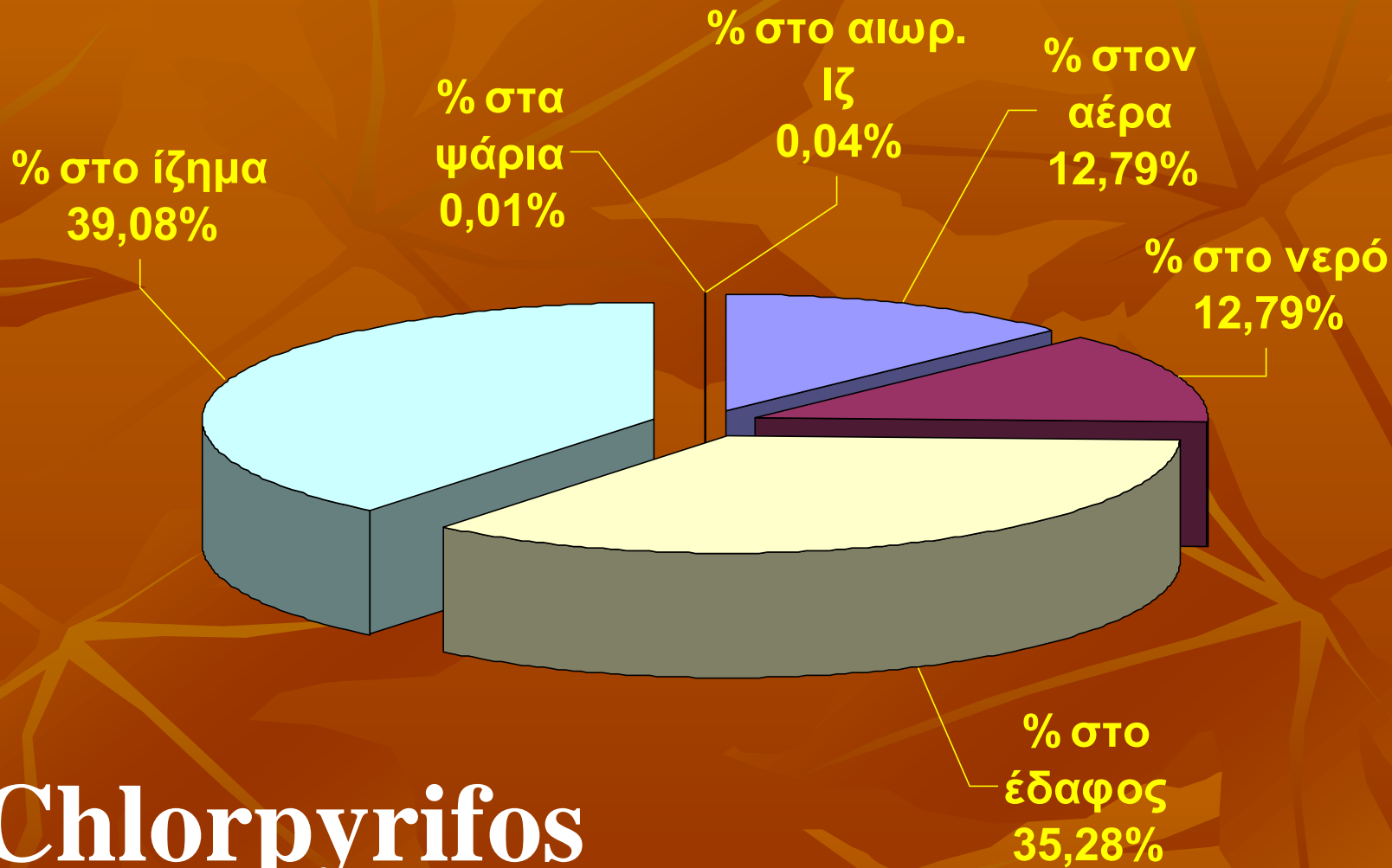


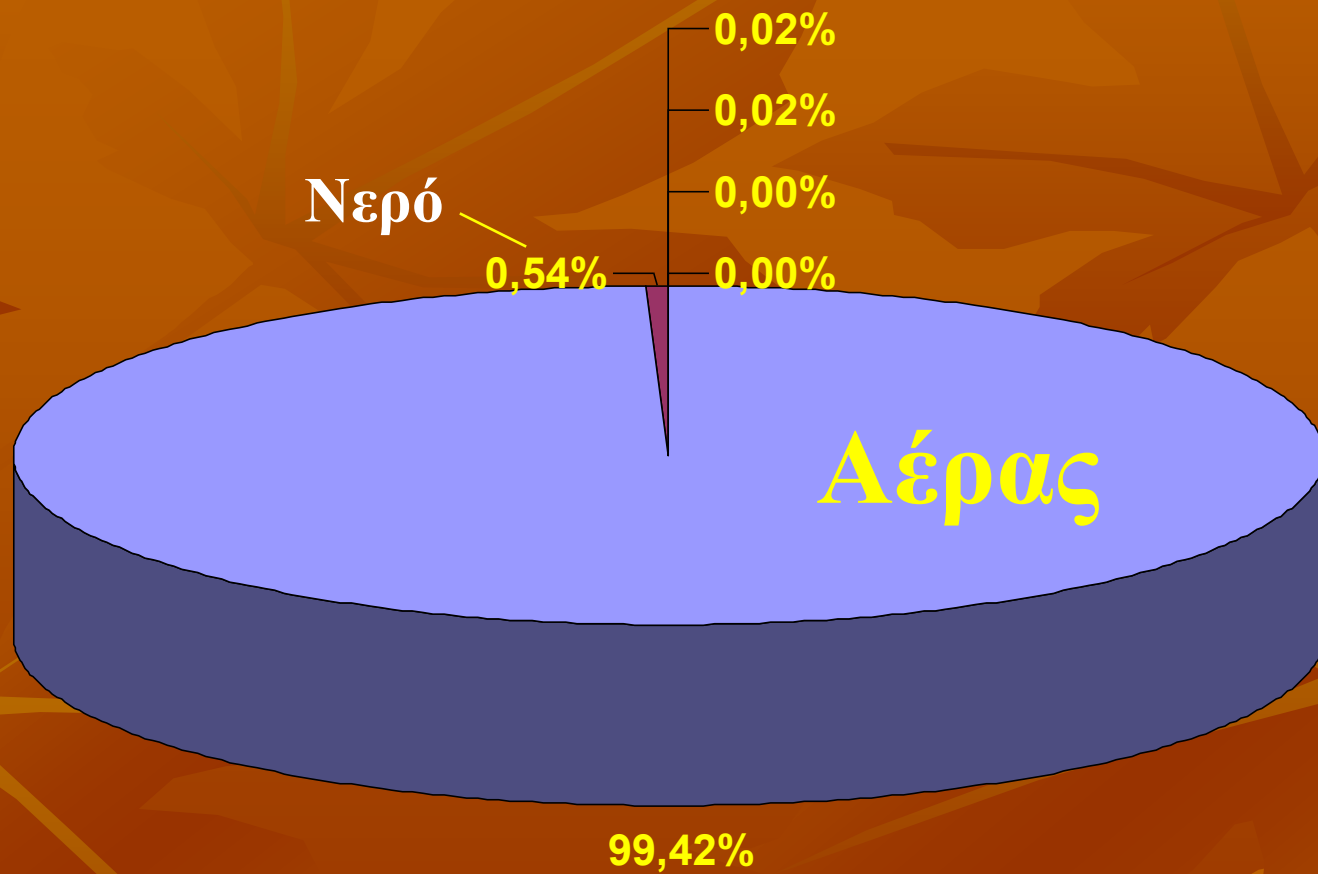
Tetrachlorobiphenyl



Lindane

Chlorpyrifos





1,3-Dichloropropene

ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΑ (PESTICIDES)

Ορισμός

Οιοσδήποτε χημικός φυσικός ή βιολογικός παράγων (ουσία ή μίγμα ουσιών) που δύναται να εξολοθρεύσει ένα ανεπιθύμητο φυτικό ή ζωικό ζιζάνιο.

ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΑ (PESTICIDES)

Ιστορικό

Το θείο χρησιμοποιήθηκε ως απολυμαντικό δια υποκαπνισμού από τους Κινέζους πριν το 1000 π.χ.

Ενώσεις αρσενικού σαν μυκητοκτόνο από το 1800 έως σήμερα από τον 16ο αιώνα από τους Κινέζους.

Από το 1630 υδατικά εκχυλίσματα καπνού σαν εντομοκτόνα.

Ο βορδιγάλειος πολτός (μίγμα Ca(OH)_2 και CaSO_4 στα αμπέλια από το 1582).

Πλέον σύνθετες ενώσεις (κυανιούχα, βρωμιούχο αιθύλιο κλπ.) από το 1930

Από το Β' παγκόσμιο πόλεμο: οργανοφωσφορικά DDT κλπ

ΓΕΝΙΚΑ ΠΕΡΙ ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑΣ

- Προκαλούν διάφορες νευρολογικές διαταραχές.

Έχουν συνδεθεί με:

Πάρκινσον, Υπέρταση, Καρδιοαγγειακές παθήσεις
Χοληστερόλη του αίματος, Επίπεδα βιταμίνης A

- Έχουν συνδεθεί με πιθανές παθήσεις του ήπατος και είναι ύποπτα για τερατογόνο, μεταλλαξιγόνο καρκινογόνο δράση.
- Σύνδεση με οξεία λευχαιμία σε παιδιά.
Δερματικά προβλήματα σε χρήστες.

ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ

- Δηλητηριάσεις - 3 εκατομμύρια περιπτώσεις
- 220.000 θάνατοι
- Η επίπτωση των δηλητηριάσεων είναι 13 φορές υψηλότερη στις υπό ανάπτυξη χώρες σε σχέση με τις βιομηχανικά ανεπτυγμένες.

ΑΝΑΓΚΑΙΟΤΗΤΑ ΧΡΗΣΗΣ

Προστασία παραγωγής

Έλεγχος λοιμωδών νοσημάτων

Έκθεση

- Τροφές, αέρας, σκόνη και πόσιμο νερό

Ομάδες σε κίνδυνο

- Εργαζόμενοι σε αγροχημικές βιομηχανίες
- Μεταφορείς φυτοφαρμάκων
- Εφαρμογείς φυτοφαρμάκων
- Συλλογείς ραντισμένων καρπών
- Εργαζόμενοι σε περιοχές που έχουν εφαρμοσθεί σε αεροψεκασμούς ή περιοχές που ψεκάζονται
- Κηπουροί και ερασιτέχνες χρήστες
- Καταναλωτές γενικά δια μέσου ρύπανσης νερού τροφών και αέρα

PESTICIDES (ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΑ)

A: ZIZANIOKTONA

ΕΚΛΕΚΤΙΚΑ: Ελέγχουν ορισμένα είδη φυτών όχι τα σπαρτά

ΜΗ ΕΚΛΕΚΤΙΚΑ: Paraquat

Τρόποι Δράσης

- Επαφής Bromoxynil Phenmidiphan
- Διάχυσης Chlortoluron Isoprotyron
- Υπολειμματικά Simazin

PESTICIDES (ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΑ)

B: ENTOMOKTONA

Επαφής

DDT, DNOC, 4,6

Δινιτροφαινόλη

Διασυστηματικά

Dimethoate, Methomyl

Επαφής στομάχου

Thiofanox

Καπνιστικά

Νικοτίνη

PESTICIDES (ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΑ)

Γ: ΜΥΚΗΤΟΚΤΟΝΑ

Captan, Carpendazim

Δ: ΡΥΘΜΙΣΤΕΣ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ

Chlormequat, Meriquat Chloride

ΚΑΤΑΤΑΞΗ ΕΝΤΟΜΟΚΤΟΝΩΝ ΑΝΑΛΟΓΑ ΜΕ ΤΗ ΧΗΜΙΚΗ ΔΟΜΗ

ΟΡΓΑΝΟΧΛΩΡΙΟΥΧΑ Chlordane, DDT

ΟΡΓΑΝΟΦΩΣΦΟΡΙΚΑ Pirimiphos methyl

ΚΑΡΒΑΜΙΔΙΚΑ Pirimicarb,
Carbofuran

ΠΥΡΕΘΡΙΝΕΣ Cypermethrin

ΟΡΓΑΝΟΧΛΩΡΙΟΥΧΑ

- Δράση επί της ανταλλαγής ιόντων Na, K δια της αλλοίωσης της διαβατότητας των μεμβρανών.
- Παραισθήσεις χειλέων, γλώσσας και προσώπου, ίλιγγοι,
- εκνευρισμός.
- Λιποδιαλυτά - βιοσυσσωρευση – ήπαρ

ΟΡΓΑΝΟΦΩΣΦΟΡΙΚΑ - ΚΑΡΒΑΜΙΔΙΚΑ

- Αναστολή της χοληνεστεράσης
- Συσσώρευση ακετυλοχολίνης
- Συσπάσεις λείων μυών βρόγχων εντερικού σωλήνα
- Βραδυκαρδία
- Μείωση οφθαλμικών κόρων
- Περιφερειακούς μύες (δύσπνοια, κυάνωση, μυϊκοί σπασμοί)
- Κεντρικό νευρικό σύστημα άγχος, αϋπνία, κεφαλαλγία.

ΘΕΡΑΠΕΙΑ ΑΜΕΣΟΥ ΔΡΑΣΕΩΣ

Θειική ατροπίνη

(2-4 mg ενδοφλεβίως ανά 110 λεπτά, μόλις καταنيκηθεί η κυάνωση με τεχνητή αναπνοή και μέχρις εμφάνισης σημείων ατροπινισμού)

Οξεία τοξικότητα των εντομοκτόνων (LD50)

Αρενες μυες

Α. Οργανο- χλωριούχα	mg/kg	
	Στόμα	Δέρμα
DDT (P.P.' DDT)	110	300
Dieldrin	50	90
Heptachlor	100	200
Β. Οργανο- φωσφορικά		
Parathion	13	20
Dichlorvos	80	100
Malathion	1375	4000
Abate	8000	4000

Γ. Καρβαμιδικά		
Baygon (Propoxur)	83	24000
Carbaxyl	850	4000

Περιβαλλοντικές ιδιότητες ορισμένων εντομοκτόνων

Είδος	T _n , Χώμα (μέρες)	Δ _v ppm	Σ _{O/N}	Π _{Χώμα} (mg/g οργανικού άνθρακος)
DDT	3800	0.0017	960.000	240.000
Dieldrin	1000	0.022	680.000	8.400
Heptachlor	2000	0.030	160.000	1.300
Parathion	15	24	6.400	4.800
Malathion	1	150	780	930
Carbofuran	80	420	40	10

- Αποδεικνύεται ότι σήμερα όλοι οι ζωϊκοί οργανισμοί παρουσιάζουν μικρές ποσότητες κυρίως DDT και DDE

(που συνοδεύει το DDT στα βιομηχανικά παρασκευάσματα, αλλά και είναι και προϊόν του καταβολισμού του DDT στους οργανισμούς)

στους λιπώδεις ιστούς τους. Κύρια πηγή για τον άνθρωπο είναι οι τροφές ιδίως οι φυτικής προέλευσης τροφές όταν έχουν ραντισθεί πρόσφατα, ο αέρας, η σκόνη και πόσιμο νερό.

- Υπολογίζεται ότι στην Αμερική ένας άνδρας 70 kg βάρους σώματος προσλαμβάνει 35 χιλιοστόγραμμα DDT ετησίως, ενώ η παραδεκτή ετήσια ποσότητα είναι 130 χιλιοστόγραμμα περίπου.

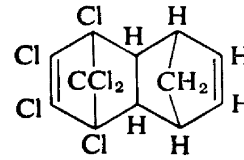
- Στην Ευρώπη, η ποσότητα BHC στους λιπώδεις ιστούς του ανθρώπου ποικίλλει από 0.08 ppm στην Ιταλία σε 1.19 ppm στη Γαλλία.
- Το DDT (και άλλα χλωριούχα εντομοκτόνα) παρουσιάζει μεγάλους συντελεστές βιοπύκνωσης, η δε ημιζωή του ανέρχεται σε 10 έως 20 χρόνια. Για το DDE όμως η ημιζωή ξεπερνά τα 50 χρόνια.
- Στις λίγες επιδημιολογικές έρευνες που έχουν γίνει δεν έχει αποδειχθεί αύξηση της νοσηρότητας σε περιοχές όπου χρησιμοποιούνται ευρύτατα τα χλωριούχα εντομοκτόνα.

- Όμως το DDT είναι πειραματικά μεταλλαξιογόνο και καρκινογόνο.
- Επομένως η ίδια δράση πρέπει να υφίσταται και στον άνθρωπο. Εκτός αυτού όμως πειραματικά έχει αποδειχθεί ότι το DDT προκαλεί και άλλες βλάβες. Τα νεογνά των μυών εμφανίζουν μεγάλη θνησιμότητα όταν αυξάνεται η ποσότητα του DDT που προσλαμβάνεται από τη μητέρα τους κατά τη διάρκεια της περιόδου του θηλασμού
- *(το DDT απεκκρίνεται σε μεγάλες συγκεντρώσεις στο γάλα, όπως άλλωστε και στο γάλα των αγελάδων που βόσκουν σε ραντισμένα λειβάδια).*

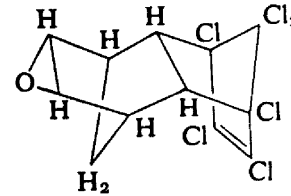
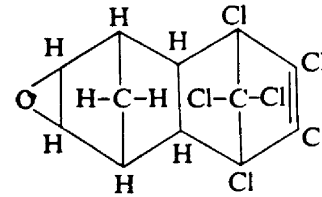
- Στα επιζώντα νεογνά παρατηρείται μείωση της ενεργητικότητας και καθυστέρηση της σωματικής ανάπτυξης τους. Το φαινόμενο αυτό γίνεται μάλιστα ακόμη πιο έντονο, όταν η διατροφή είναι πτωχή σε πρωτεΐνες. Στα πουλιά επίσης παρατηρείται αρνητική συσχέτιση μεταξύ της ποσότητας DDT που βρίσκεται συσσωρευμένο στα σώματα τους και του πάχους του κελύφους των αυγών τους.
- Τα ανωτέρω δεν αποδεικνύουν ότι το DDT και τα άλλα χλωριούχα εντομοκτόνα προξενούν άμεσους κινδύνους για την υγεία του ανθρώπου, ούτε όμως οι μέχρι σήμερα επιδημιολογικές έρευνες που έδωσαν αρνητικά αποτελέσματα αποδεικνύουν ότι είναι ακίνδυνα. Άλλωστε, οι μακρόπνοες επιδημιολογικές μελέτες που είναι αναγκαίες δεν έχουν γίνει ακόμη.

Οργανο- χλωριομένα εντομοκτόνα

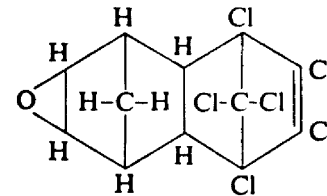
Aldrin



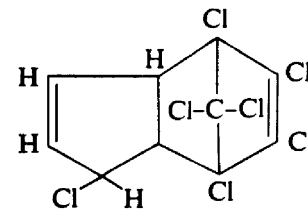
Dieldrin



Endrin

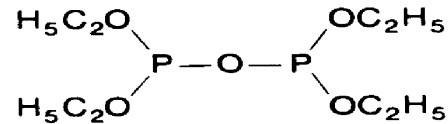


Heptachlor

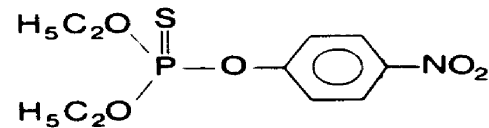


Οργανο- φωσφορικά εντομοκτόνα

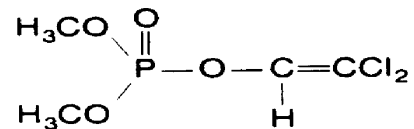
1. **TEPP (tetraethyl pyrophosphate)**



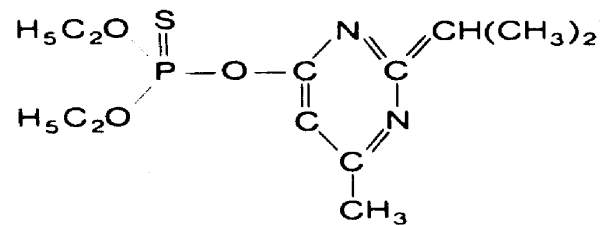
2. **Parathion**



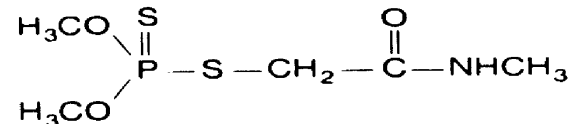
3. **Dichlorvos**



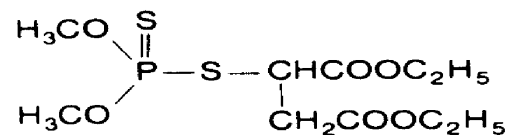
4. **Diazinon**



5. **Dimethoate**

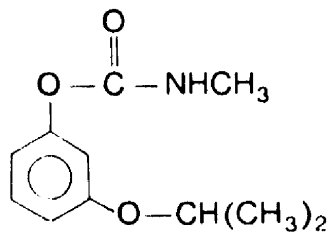


6. **Malathion**

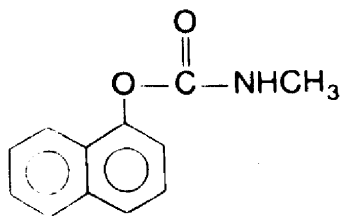


Καρβαμιδικά εντομοκτόνα

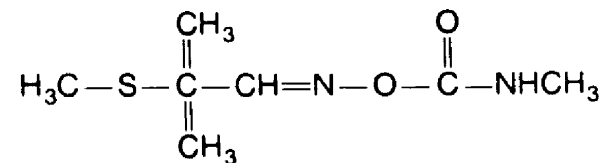
1. Propoxur (Baygon)



2. Carbaryl (Sevin)

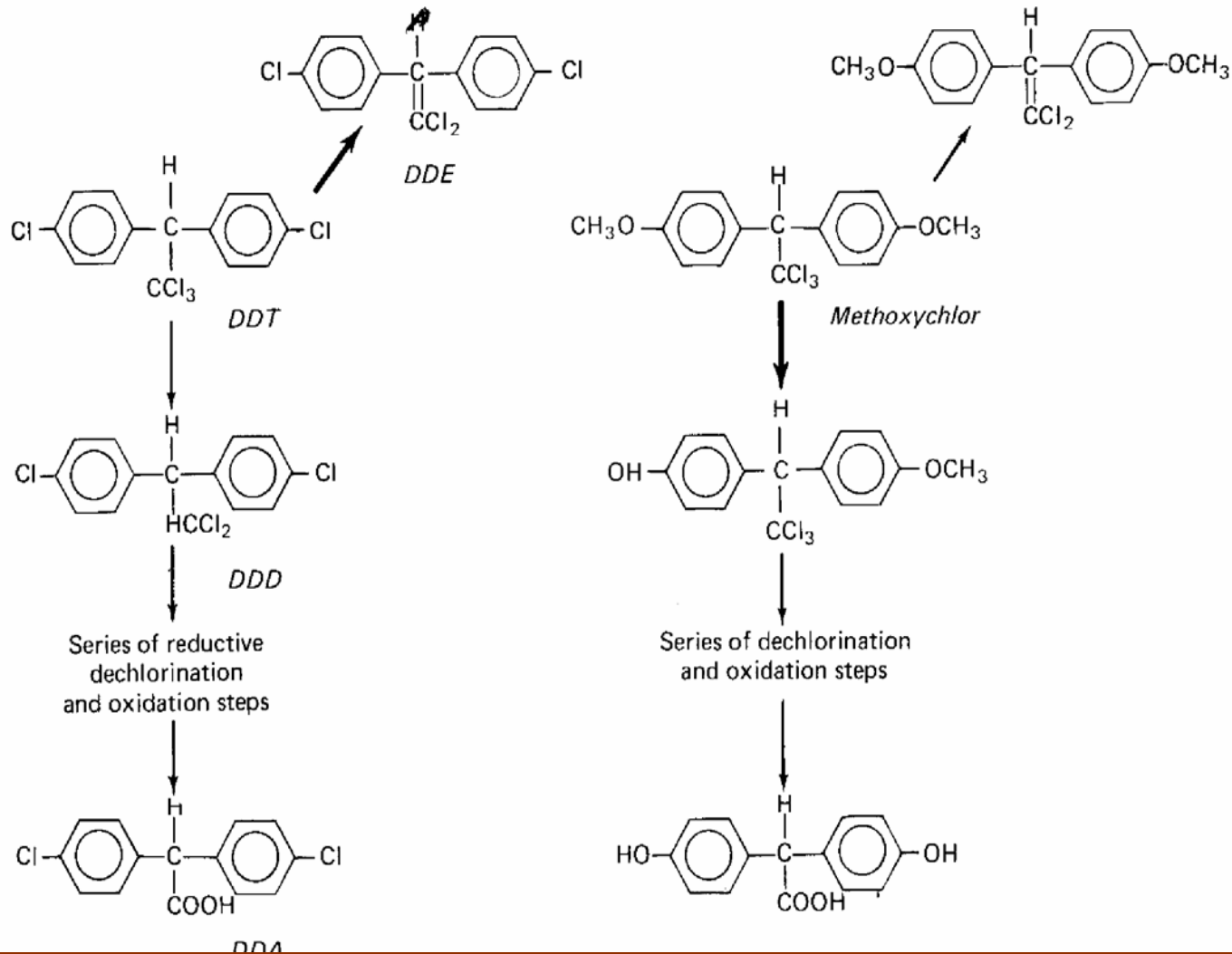


3. Aldicarb (Temik)



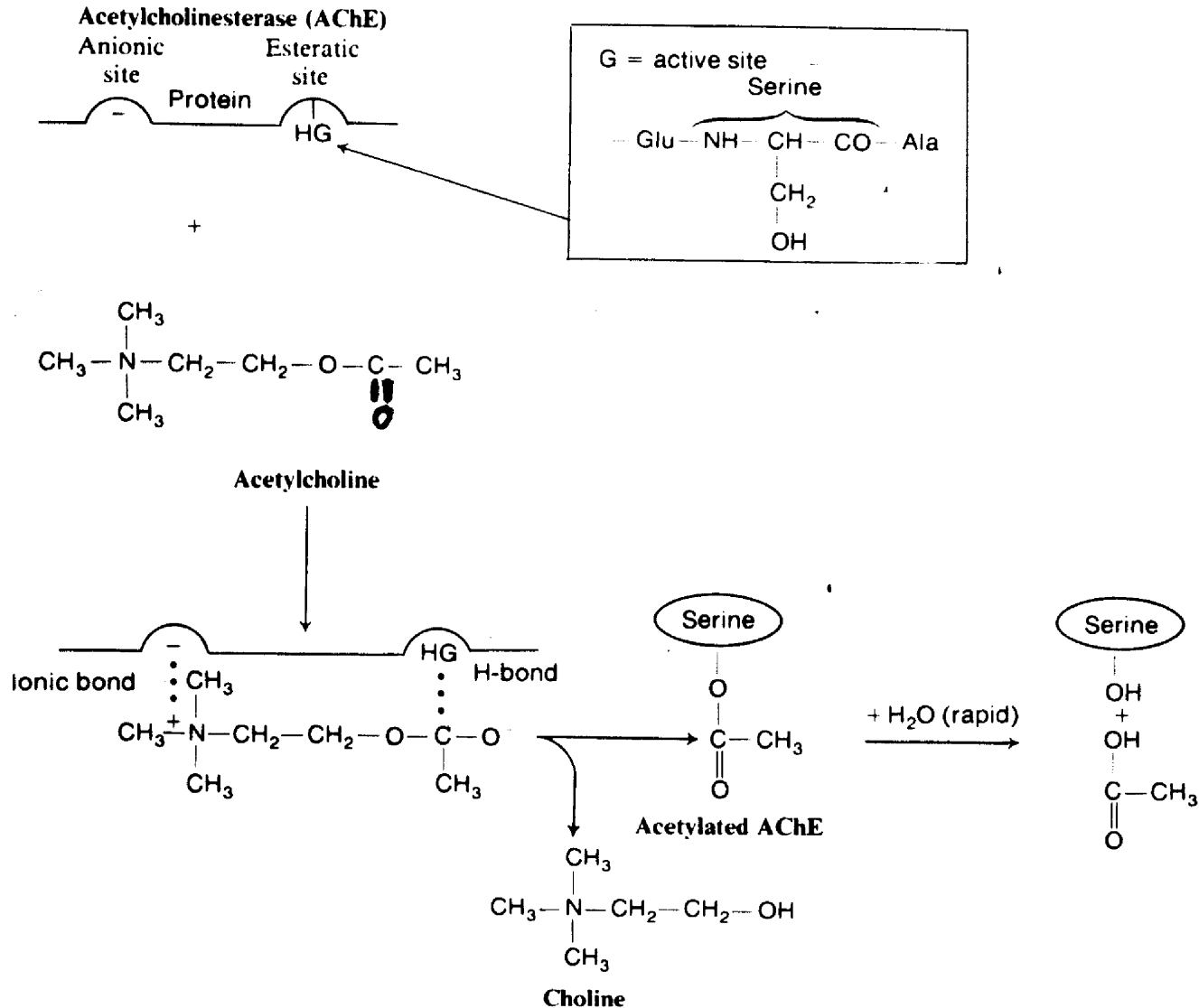
Μεταβολισμός DDT και methoxychlor

PESTICIDES



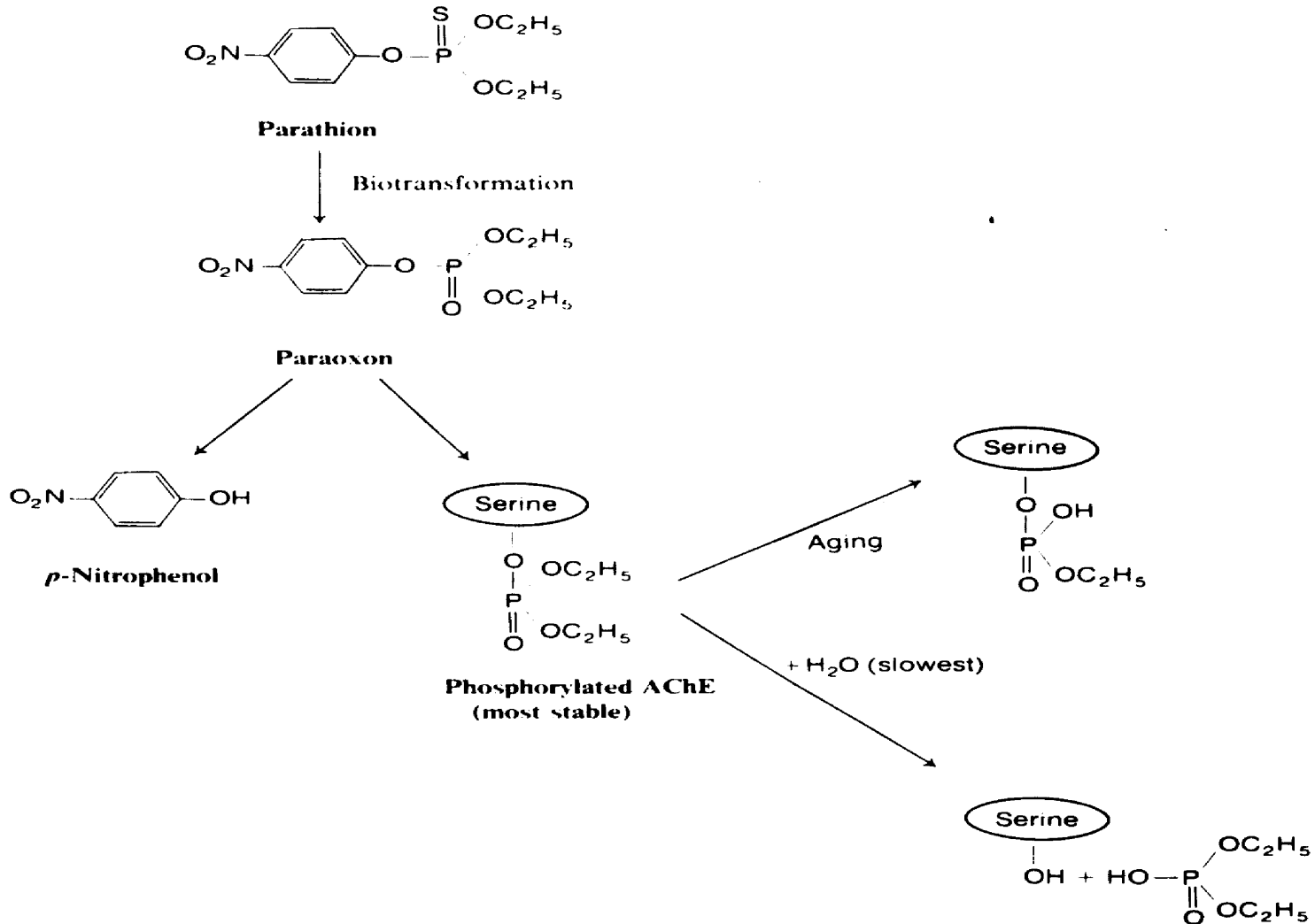
Υδρόλυση ακετυλοχολίνης από την ακετυλοχολινεστεράση

(a) Acetylcholine metabolism

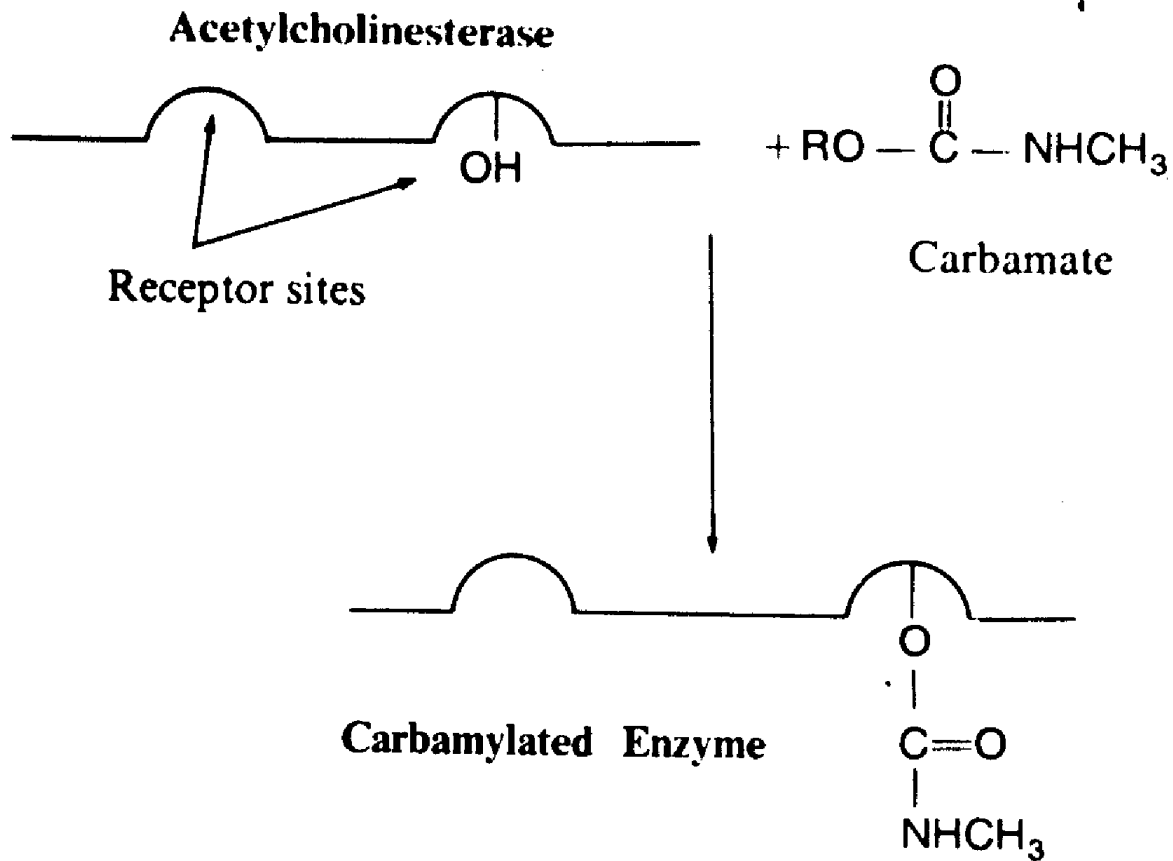


Ακετυλοχολινεστεράση και παραοxon

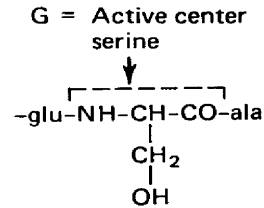
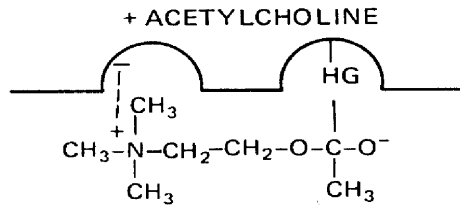
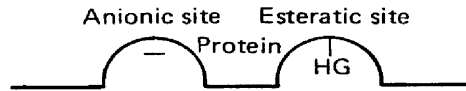
(b) Organophosphate (parathion) metabolism



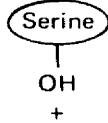
Δράση καρβαμδικών εντομοκτόνων



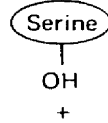
ACETYLCHOLINESTERASE (AChE)



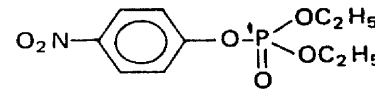
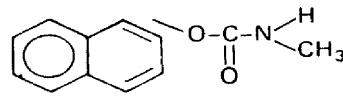
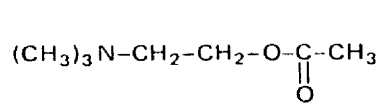
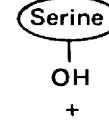
Active center



Active center



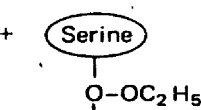
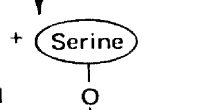
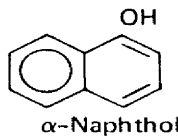
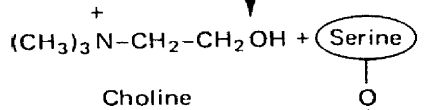
Active center



Acetylcholine

Carbaryl

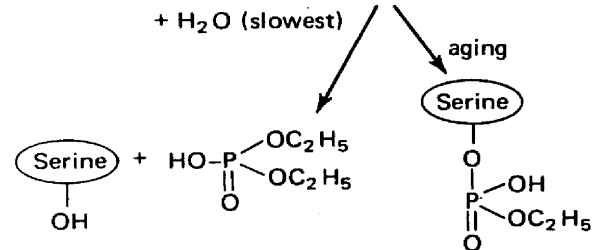
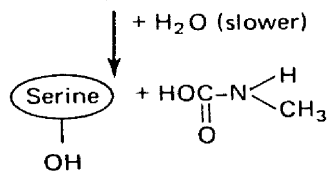
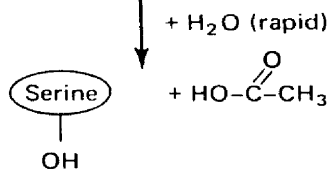
Paraoxon



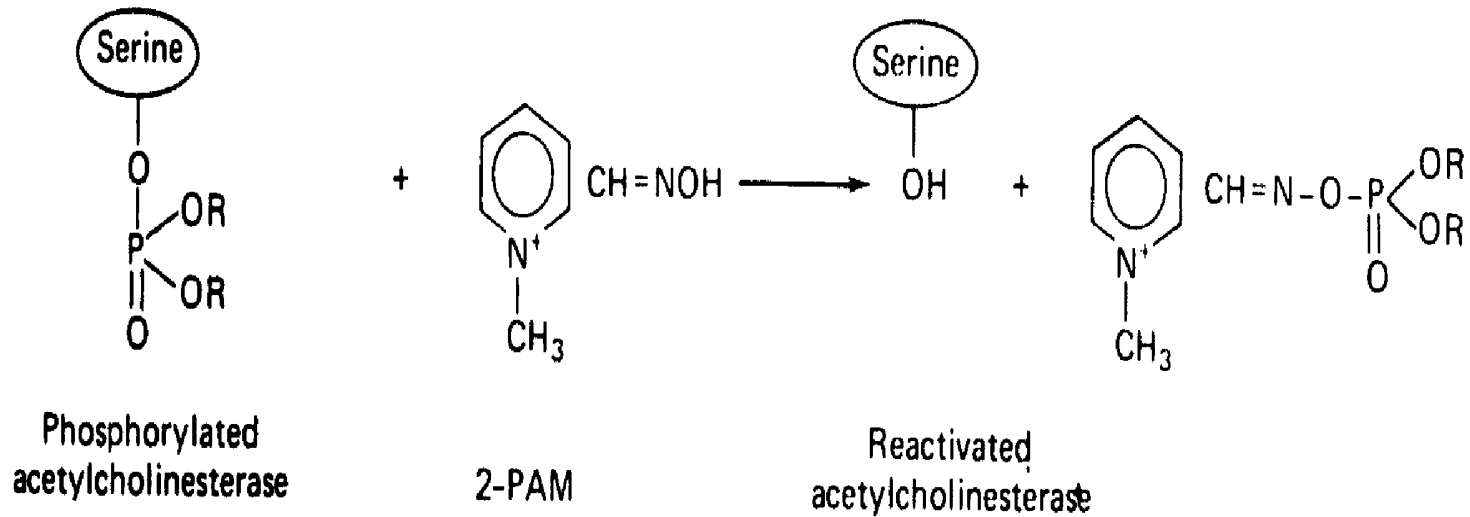
Acetylated AChE

Carbamylated AChE
(more stable)

Phosphorylated AChE
(most stable)



Επανενεργοποίηση της φωσφορυλιωμένης ακετυλχολινεστεράσης



Οδοί εισόδου

- Διαδερμική απορρόφηση
- Αναπνευστική οδός
- Στοματική οδός

Table 9. Example of Occupational Exposure Assessment Using Pesticide Handler Exposure Database

Work Scenario	Exposure Type	Exposure Per Pound Handled (μg per pound active ingredient)	Active Ingredient Handled (pounds/day)	Exposure ($\mu\text{g}/\text{day}$)	Absorbed Dose ($\mu\text{g}/\text{day}$)
Mixer/Loader	Inhalation	0.68	6.25	4	4
	Dermal	93.20	6.25	583	58
Applicator	Inhalation	1.80	6.25	11	11
	Dermal	16.60	6.25	104	10
Total				702	83

$$\text{Daily Dermal Exposure (mixer/loader)} = \frac{583 \mu\text{g/day}}{1000 \mu\text{g/mg} \times 70 \text{ kg}} = 0.0083 \text{ mg/kg/day}$$

$$\text{Daily Dermal Exposure (applicator)} = \frac{104 \mu\text{g/day}}{1000 \mu\text{g/mg} \times 70 \text{ kg}} = 0.0015 \text{ mg/kg/day}$$

$$\text{Total Daily Dermal Exposure (mixer/loader/applicator)} = 0.0083 + 0.0015 = 0.0098 \text{ mg/kg/day}$$

$$\text{Absorbed Daily Dose (mixer/loader)} = \frac{62 \mu\text{g/day}}{1000 \mu\text{g/mg} \times 70 \text{ kg}} = 0.00089 \text{ mg/kg/day}$$

$$\text{Absorbed Daily Dose (applicator)} = \frac{21 \mu\text{g/day}}{1000 \mu\text{g/mg} \times 70 \text{ kg}} = 0.0003 \text{ mg/kg/day}$$

$$\text{Absorbed Daily Dose (mixer/loader/applicator)} = 0.0012 \text{ mg/kg/day}$$

Ατομικός εξοπλισμός προστασίας

