

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΙΓΑΙΟΥ ΣΧΟΛΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΤΜΗΜΑ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΠΜΣ “ΓΕΩΡΓΙΑ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ”



«Η Σύμβαση της Στοκχόλμης για τους Έμμοτους
Οργανικούς Ρύπους»

Κελεμένης Νικόλαος

ΥΠΕΥΘΥΝΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ
Μιχάλης Ο. Αγγελίδης, Καθηγητής
Τμήμα Περιβάλλοντος Πανεπιστήμιο Αιγαίου

Μυτιλήνη Οκτώβριος 2007

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	5
ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	6
Η επίδραση των POPs στην υγεία και το περιβάλλον.....	8
<i>Εμμόνη, μεταφορά και βιοσυσσωρευση.....</i>	8
<i>Τοξικότητα.....</i>	11
Η Συνθήκη της Βασιλείας.....	12
Σύμβαση Ρότερνταμ (PIC).....	14
Σύμβαση της Στοκχόλμης.....	16
Στόχοι και πρόνοιες της Σύμβασης της Στοκχόλμης.....	18
Εθνικό Πρόγραμμα Υλοποίησης (National Implementation Plan-NIP).....	20
Άλλες διεθνείς δράσεις για τους έμμοτους ρύπους.....	23
<i>Το Σχέδιο Εφαρμογής της Παγκόσμιας Διάσκεψης για την Αειφόρο Ανάπτυξη (ΠΔΑΑ)</i> <i>του Γιοχάνεσμπουργκ για τους Ανθεκτικούς Οργανικούς Ρύπους.....</i>	23
<i>Το UNEP για τους Ανθεκτικούς Οργανικούς Ρύπους.....</i>	24
<i>Το GEF για τους Ανθεκτικούς Οργανικούς Ρύπους.....</i>	25
<i>Σχετικά προγράμματα του GEF.....</i>	25
Οργανοχλωριωμένες ενώσεις.....	26
Κατηγορίες.....	26
Χαρακτηριστικά.....	27
<i>Λιποφιλία.....</i>	27
<i>Εμμόνη.....</i>	28
<i>Συσσωρευση.....</i>	28
<i>Τοξικότητα.....</i>	29
<i>Φυσιολογικές αντιδράσεις.....</i>	30
Ενώσεις του παραρτήματος Α.....	32
ALDRIN.....	32
CHLORDANE.....	36
DIELDRIN.....	40
ENDRIN.....	44
HEPTACHLOR.....	47
HEXACHLOROBENZENE.....	50
MIREX.....	53
Ενώσεις του παραρτήματος Β – DDT.....	57
<i>Ιστορική αναδρομή για το DDT.....</i>	57
<i>Καταπολέμηση της ελονοσίας με DDT.....</i>	57
<i>Τοξικότητα και περιβαλλοντικά προβλήματα και DDT.....</i>	58
<i>Τοξική και καρκινογόνος δράση του DDT στον άνθρωπο.....</i>	59
<i>Η (ΠΟΥ) και το πρόβλημα της ελονοσίας στις αναπτυσσόμενες χώρες.....</i>	61
<i>Νομοθεσία για την απαγόρευση του DDT.....</i>	62
Ενώσεις του παραρτήματος Γ.....	64
Τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCBs).....	64
<i>Γενικά.....</i>	64

<i>Καταστροφή του κλοφέν</i>	67
<i>Επιπτώσεις στο περιβάλλον και τον άνθρωπο</i>	68
<i>Επεμβάσεις για αντιμετώπιση του προβλήματος</i>	69
Διοξίνες και Φουράνια	71
<i>Έλεγχος Εκπομπών Διοξινών</i>	75
<i>Οριακές Τιμές Διοξινών</i>	76
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	76
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	79
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	85

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η Ελληνική Δημοκρατία πρόσφατα, με τον νόμο 3447 του 2006 κύρωσε την Διεθνή Σύμβαση της Στοκχόλμης για τους Έμμοιους Οργανικούς Ρύπους (POPs- Persistent Organic Pollutants). Έμμοι Οργανικοί Ρύποι είναι οι ουσίες που έχουν τοξικές ιδιότητες, ανθίστανται στη διάσπαση, συσσωρεύονται στον οργανισμό του ανθρώπου και των ζώων και μεταφέρονται μέσω του αέρα, του νερού και των μεταναστευτικών ειδών και αποτίθενται μακριά από τον τόπο έκλυσης τους. Τέτοιες ουσίες διεθνώς αναγνωρισμένες, είναι τα πολυχλωριομένα διφαινύλια (PCB's), το DDT, κ.α.

Με τη Σύμβαση αυτή τα Συμβαλλόμενα Μέρη υποχρεούνται να απαγορεύουν ή να λαμβάνουν μέτρα για την εξάλειψη των χημικών ουσιών που καθορίζονται στην Σύμβαση (περιλαμβάνονται εννέα χημικές ουσίες ή ομάδες χημικών προϊόντων) και να περιορίσουν την παραγωγή και χρήση μιας χημικής ουσίας του 1,1,1-τριχλωρο-2,2-δις(4-χλωροφαινυλ)αιθανίου γνωστού, ως DDT. Επίσης τα Συμβαλλόμενα Μέρη, πρέπει να λάβουν μέτρα για τη μείωση ή εξάλειψη των εκπομπών Έμμοιων Οργανικών Ρύπων που παράγονται ακούσια από ανθρωπογενείς πηγές [39].

Εξαιρέσεις μπορούν να δοθούν μετά από συγκεκριμένη διαδικασία σε Συμβαλλόμενα Μέρη οι οποίες θα καταχωρούνται σε ειδικό Μητρώο. Με την Σύμβαση αυτή καθορίζονται επίσης τα μέτρα που θα πρέπει να ληφθούν για μείωση ή εξάλειψη της απελευθέρωσης των Έμμοιων Οργανικών Ρύπων στο περιβάλλον και τα οποία περιλαμβάνουν:

- α) την ανάπτυξη Εθνικού Σχεδίου Δράσης,
- β) την αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας της υφιστάμενης νομοθεσίας και πολιτικής,
- γ) την εφαρμογή μέτρων για την προώθηση της εκπαίδευσης και επιμόρφωσης

Η διάθεση αποθεμάτων ή αποβλήτων Έμμοιων Οργανικών Ρύπων, που ενδέχεται να οδηγήσει σε ανάκτηση, ανακύκλωση, αποκατάσταση, άμεση επανάχρηση ή εναλλακτικές χρήσεις των ουσιών αυτών απαγορεύεται.

Τέλος με την συγκεκριμένη Σύμβαση απαγορεύεται και η διασυνοριακή μεταφορά αποθεμάτων και αποβλήτων Έμμονων Οργανικών Ρύπων χωρίς να λαμβάνονται υπόψη διεθνείς κανόνες, πρότυπα και κατευθυντήριες γραμμές [39].

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι έμμονοι οργανικοί ρύποι (POPs) είναι χημικές ουσίες οι οποίες: είναι εξαιρετικά σταθερές και έμμονες στο περιβάλλον, βιοσυσσωρεύονται στους οργανισμούς και επομένως στην τροφική αλυσίδα, είναι τοξικές στους ανθρώπους και τα ζώα και έχουν χρόνιες επιπτώσεις όπως η προσβολή των αναπαραγωγικών, ανοσοποιητικών και ενδοκρινών συστημάτων, καθώς επίσης και η υποψία καρκινογένεσης, και μεταφέρονται στο περιβάλλον σε πολύ μεγάλες αποστάσεις και σε περιοχές αρκετά μακριά από τα σημεία παραγωγής και απελευθέρωσης τους [38].

Έχοντας ως γνώμονα το γεγονός ότι οι έμμονοι οργανικοί ρύποι μεταφέρονται σε περιοχές που δεν είχαν παραχθεί ή χρησιμοποιηθεί ποτέ στο παρελθόν, η διεθνής κοινότητα αποφάσισε το 1997 να εργαστεί προς την καθιέρωση μιας Συνθήκης που θα χρησιμεύσει ως ένα διεθνές, δεσμευτικό νομικά όργανο, προκειμένου να μειώσει ή/και να εξαλείψει τις εκπομπές δώδεκα έμμονων οργανικών ρύπων (POPs).. Ο αρχικός κατάλογος των POPs περιέχει εννέα φυτοφάρμακα η χρήση των οποίων απαγορεύεται εντελώς. Η απόφαση περιλαμβάνει επίσης τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCBs) (που χρησιμοποιούνται κυρίως στον ηλεκτρικό εξοπλισμό) και δύο υποπροϊόντα της καύσης αυτών, τις διοξίνες και τα ουράνια [32].

Το Συμβούλιο της UNEP (United Nations Environment Programme) επίσης ζήτησε να οριστούν κριτήρια και μια διαδικασία προκειμένου να προσδιοριστούν στο μέλλον νέες ενώσεις και να χαρακτηριστούν ως POPs με απώτερο σκοπό να συμπεριληφθούν στην λίστα των 12 επικινδύνων έμμονων ρύπων που ισχύει τώρα.

Τα φυτοφάρμακα που ταξινομούνται τώρα ως POPs άρχισαν να χρησιμοποιούνται σε μεγάλη κλίμακα μετά το Δεύτερο Παγκόσμιο Πόλεμο στη γεωργία και για το έλεγχο ασθενειών που μεταδίδονται από έντομα. Για πολλά χρόνια οι στρατηγικές ελέγχου προστασίας των καλλιεργειών αλλά και ασθενειών που μεταδίδονται από έντομα, έγιναν στηριζόμενες στην εφαρμογή αυτών των

φυτοφαρμάκων και μόνο. Οι παραδοσιακές μέθοδοι προστασίας αλλά και η φαρμακευτική έρευνα, σταμάτησαν να λειτουργούν μπροστά στα επιτεύγματα της χρήσης των συγκεκριμένων φυτοφαρμάκων τα οποία χαρακτηρίστηκαν θαυματουργά.

Οι αρνητικές επιπτώσεις των φυτοφαρμάκων στα αγροοικοσυστήματα καθώς επίσης στο περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία άρχισε, να γίνεται όλο και περισσότερο εμφανής στη δεκαετία του '50. Ορόσημο στην αφύπνιση του κοινού ήταν η δημοσίευση, το 1962, του βιβλίου Σιωπηλή άνοιξη, στην οποία η συγγραφέας του Rachel Carson κατηγόρησε εύγλωττα ενάντια τη συνεχή απεριόριστη χρήση των χλωριωμένων φυτοφαρμάκων, και ιδιαίτερα του DDT. Τα στοιχεία επιστημονικών ερευνών πάνω στα χλωριωμένα φυτοφάρμακα συνέχισαν και στο μέλλον να υποστηρίζουν το κύριο συμπέρασμα της Carson, κατά το οποίο, ο έλεγχος παρασίτων που αγνοεί την οικολογία όχι μόνο αποτυγχάνει, αλλά δημιουργεί πρόσθετα προβλήματα που έχουν επιπτώσεις στην υγεία του ανθρώπου και στο περιβάλλον [37].

Το 2001 στη Στοκχόλμη υπογράφηκε η διεθνής σύμβαση για τον περιορισμό και απαγόρευση των Έμμονων Οργανικών Ρύπων (Persistent Organic Pollutants, POPs). Η σύμβαση αυτή έγινε με αυστηρά επιστημονικά κριτήρια μετά από πολυάριθμες έρευνες περιβαλλοντικής τοξικολογίας σε υδάτινα συστήματα διαφόρων περιοχών του πλανήτη μας. Ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης/νερού (Kow) πρέπει να είναι περίπου στο 5, ο παράγοντας βιοσυσσώρευσης πάνω από 5.000 (τάση προς συσσώρευση σε ιστούς), και ο χρόνος βιοδιάσπασης μεγαλύτερος από 2 ημέρες (αέρας), 2 μήνες (νερό), 6 μήνες (έδαφος) και 6 μήνες (ιζήματα) [39]. Η απαγόρευση χλωριωμένων ουσιών λόγω των επιπτώσεων στους βιολογικούς οργανισμούς έχει ξεκινήσει από το 1972 με την απαγόρευση του DDT στις ΗΠΑ και μετά σε άλλες χώρες (παρά τη σημαντική συμβολή στην καταπολέμηση επιδημιών), των PCBs από το 1979 (ΗΠΑ) και την αφύπνιση για τις επιπτώσεις των διοξινών μετά την έκρηξη στο Seveso (Μιλάνο, 1976).

Τελικά, με τη σύμβαση της Στοκχόλμης τέθηκαν οι βάσεις για τον περιορισμό και απαγόρευση των παρακάτω ουσιών: το εντομοκτόνο εδάφους Aldrin, το διαδεδομένο εντομοκτόνο Chlordane, ρύθμιση των αποθεμάτων DDT που χρησιμοποιούνται σε μερικές χώρες για την καταστολή των εξάρσεων ελονοσίας, το εντομοκτόνο Dieldrin, περιορισμό των διοξινών (Polychlorinated dibenzo-para-dioxins) που παράγονται ως παραπροϊόντα σύνθεσης άλλων χημικών ουσιών αλλά κυρίως στα καυσαέρια καύσης

ορυκτών καυσίμων, βιομάζας κλπ, τα πολυχλωριωμένα φουράνια (Polychlorinated dibenzofurans, PCBFs) προϊόντα καύσης αποβλήτων, καυσαέρια οχημάτων, κλπ, το εντομοκτόνο και τρωκτικοκτόνο Endrin, το μυκητοκτόνο εξαχλωροβενζόλιο (Hexachlorobenzene, HCB) και παραπροϊόν παρασκευής τετραχλωράνθρακα κ.λπ, το εντομοκτόνο εδάφους Heptachlor, το εντομοκτόνο Mirex, τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια (διηλεκτρικά υγρά σε συμπυκνωτές) και το εντομοκτόνο Toxaphene.

Η επίδραση των POPs στην υγεία και το περιβάλλον

Εμμονή, μεταφορά και βιοσυσσωρευση

Τα φυτοφάρμακα που χαρακτηρίζονται σαν POPs και τα υπολείμματά τους βρίσκονται αυτή την στιγμή σαν ρύποι σε ολόκληρο τον κόσμο. Επειδή είναι ημι-πτητικές ενώσεις, μεταφέρονται σε πολύ μεγάλες αποστάσεις. Αυτή η πτητικότητα είναι μεγαλύτερη στα ζεστά τροπικά απ' ότι στα μέτρια ή κρύα κλίματα, με αποτέλεσμα να καταλήγουν παγιδευμένα στα πιο κρύα μέρη του πλανήτη [19]. Επομένως τα υψηλά επίπεδα σε ρύπους ανιχνεύονται στους οργανισμούς της αρκτικής περιοχής, στην οποία ελάχιστα έως κανένα από τα παραπάνω ρυπογόνα φυτοφάρμακα ουδέποτε χρησιμοποιήθηκε. Τα παραδείγματα των επιπέδων υπολειμμάτων που βρίσκονται στα βόρεια οικοσυστήματα δίνονται στον Πίνακα 1 Υπολείμματα POPs φυτοφαρμάκων στην περιοχή της Β. Αμερικής και Αρκτικής. Επίσης έχει διαπιστωθεί ότι τέτοια επίπεδα ρύπων, τα οποία ανιχνεύονται στο μητρικό γάλα, παραμένουν αμετάβλητα, ή ακόμα και αυξάνονται, στις περιοχές όπου η χρήση τους απαγορεύθηκε δεκαετίες πριν.

Η εμμονή φύση των POPs φυτοφαρμάκων αποδεικνύεται από το πολύ μικρό ποσοστό υποβάθμισής τους στο χόμα σε μεγάλο χρονικό διάστημα, ιδιαίτερα στα κρύα κλίματα. Η ημίσεια ζωή τους εκτείνεται μερικές φορές περισσότερο από μια δεκαετία όπως φαίνεται και στον Πίνακα 2 Χρόνος ημίσειας ζώνης POPs

Pesticide	Residues found in	Levels (ppb dry weight)
Chlordane	Falcons	100-2500
	Fish	3-220
	Polar bears	1810-7090
	Terrestrial herbivores (fat)	2-7.4
	Whales (blubber)	620-2380
	Zooplankton	10
DDT	Falcons	1650-63000
	Fish	0-29000
	Polar bears	5-1190
	Terrestrial herbivores (fat)	5-55
	Whales (blubber)	670-6830
	Zooplankton	6
Dieldrin	Falcons	80-3450
	Fish	0-750
	Terrestrial herbivores (fat)	0.07-2.2

Πίνακας 1 Υπολείμματα POPs φυτοφαρμάκων στην περιοχή της Β. Αμερικής και Αρκτικής.

Pesticide	Approximate half life
Aldrin	5 years ¹ in temperate soils
Camphechlor (toxaphene)	3 months - 12 years
Chlordane	2 - 4 years
DDT	10 - 15 years
Dieldrin	5 years in temperate soils
Endrin	up to 12 years
HCB	3 - 6 years
Heptachlor	up to 2 years
Mirex	up to 10 years

Πίνακας 2 Χρόνος ημίσειας ζώνης POPs φυτοφαρμάκων

Η ρύπανση του εδάφους και των υδάτινων συστημάτων από φυτοφάρμακα έχουν γίνει στόχος πολυάριθμων ερευνών και συντονισμένων προγραμμάτων σε όλες τις αναπτυγμένες χώρες. Παρόμοιες έρευνες έχουν επικεντρωθεί σε ιστούς και όργανα ζώων και φυτών για να μελετηθεί η διείσδυση των ενεργών συστατικών των POPs φυτοφαρμάκων και τους μηχανισμούς βλαβών στα έμβια ζώα. Τα POPs φυτοφάρμακα αναστέλλουν ενζυμικές λειτουργίες, προκαλούν οξειδωτικό stress ή βλάβες στο πρωτεϊνικό υπόστρωμα των ενζύμων και στο DNA. Η εξαιρετικά αργή βιοαποικοδόμηση των POPs φυτοφαρμάκων και η διατήρησή τους επί μακρόν χρονικό διάστημα στα περιβαλλοντικά διαμερίσματα δημιούργησε εκτεταμένη διασυννοριακή ρύπανση (θάλασσες, λιμναία και ποτάμια συστήματα), ενώ και υψηλές συγκεντρώσεις σε όργανα και ιστούς ζώων βρέθηκαν στους πόλους και σε απομακρυσμένες περιοχές.

Επομένως μια άλλη ιδιότητα αυτών των ενώσεων είναι η διαλυτότητά τους στις λιπαρές ουσίες και τους ιστούς, η οποία οδηγεί στη συσσώρευσή τους στο ζωικό λίπος. Οι συγκεντρώσεις αυτές μπορούν να εκατονταπλασιαστούν περαιτέρω με την πάροδο των χρόνων και την διάδοση των ρύπων μέσα στην τροφική αλυσίδα. Τα μεγαλύτερα επίπεδα συγκεντρώσεων στην τροφική αλυσίδα έχουν παρατηρηθεί σε έρευνητες πάνω σε αυγά ζώων.

Αλλά ακόμα και τα σχετικά χαμηλά επίπεδα των POPs στο περιβάλλον μπορούν εξίσου να προκαλέσουν διαταραχές στους οργανισμούς. Μελέτες για τα αρπακτικά πουλιά, τα υδρόβια θηλαστικά (μεταξύ άλλων δελφίνια και φάλαινες) και τα εργαστηριακά τρωκτικά έχουν παρουσιάσει αποτελέσματα κατά τα οποία συγκεντρώσεις, ιδιαίτερα των χλωριωμένων και πολυχλωριωμένων οργανικών ουσιών, που συσσωρεύονται στους λιπώδεις ιστούς των ζώων επιφέρουν σημαντικές βλάβες στην υγεία τους, ιδιαίτερα μέσω εμπλοκής με ενζυμικούς μεταβολισμούς, αλλά και βλάβες στο αναπαραγωγικό και το ανοσοποιητικό σύστημα. Ο Πίνακας 3 παρουσιάζει τα στοιχεία για ψάρια του γλυκού νερού στην Αφρική, στην Ευρώπη και στην Αμερική. Σύμφωνα με αυτά βλέπουμε ότι επίπεδα στην Αφρική είναι σήμερα στις περισσότερες περιπτώσεις πιο υψηλά από ήταν στις βιομηχανικές χώρες όταν άρχισαν οι περιορισμοί στη δεκαετία του '70, και είναι αρκετά υψηλά προκειμένου να διατρέχουν κίνδυνο εξαφάνισης διάφορα είδη ψαριών.

Pesticide	Region	Number of samples	Mean levels (ppb dry weight)
DDT	USA and Europe	80	2270
	Africa	190	5450
Dieldrin	USA and Europe	56	90
	Africa	74	2890

Πίνακας 3 Υπολείμματα POPs φυτοφαρμάκων σε δείγματα ψαριών στην Ευρώπη, Αμερική και Αφρική

Οι οργανοχλωριωμένες ουσίες, λόγω του ότι παραμένουν σε υδρόβιους οργανισμούς για μεγάλο χρονικό διάστημα, αποτελούν βιοδείκτες ρύπανσης και διασυννοριακής μεταφοράς ρύπων ανά την υφήλιο. Τα τελευταία χρόνια έχουν δημιουργηθεί δίκτυα παρακολούθησης που επικεντρώνονται στις οργανοχλωριωμένες ενώσεις σε διάφορα όργανα των υδρόβιων οργανισμών σε παράκτιες περιοχές, αλλά και

σε απομακρυσμένες, όπως η Αρκτική, στις οποίες η ρύπανση μεταφέρεται με τον άνεμο από την εκτεταμένη χρήση ζιζανιοκτόνων και εντομοκτόνων για τις γεωργικές καλλιέργειες

Τοξικότητα

Αν και όλα τα POPs φυτοφάρμακα είναι τοξικά στους ανθρώπους, ο βαθμός τοξικότητας τους ποικίλλει. Εντός αυτού του πλαισίου το endrin είναι το τοξικότερο, ενώ άλλα όπως το heptachlor και το εξαχλωροβενζόλιο είναι τα λιγότερο τοξικά. Το επίπεδο τοξικότητας των POPs επηρεάζεται και από την συνύπαρξη τους με άλλα φυτοφάρμακα.. Πολλά οργανοφωσφορικά και καρβαμιδικά εντομοκτόνα και νηματοκτόνα έχουν πολύ υψηλότερο επίπεδο τοξικότητας από το χειρότερο οργανοχλωριωμένο POP , το endrin.

Παρόλα αυτά το κριτήριο για να χαρακτηριστεί μια ένωση επικίνδυνη και να συμπεριληφθεί στον κατάλογο των POPs που είναι προς απαγόρευση, είναι η εμμονή φύση της, η ικανότητα της για βιοσυσσώρευση και επομένως η μακροχρόνια τοξικότητα της. Αναλογιζόμενοι όμως, την καταστροφικές συνέπειες που έχουν τα περισσότερα φυτοφάρμακα, η διεθνής κοινότητα κάνει μελέτες και αγώνα για την μείωση των εκροών τους προτείνοντας στους καλλιεργητές εναλλακτικές λύσεις καταπολέμησης των ασθενειών και γενικότερα προωθώντας την ανάπτυξη της ολοκληρωμένης διαχείρισης των αγροτεμάχιων τους.

Χρόνια δυσμενή αποτελέσματα των φυτοφαρμάκων στην ανθρώπινη υγεία, λόγω της παρατεταμένης χρήσης τους, αναγνωρίστηκαν αρχικά στη δεκαετία του '60. Αρκετά από τα POPs φυτοφάρμακα εμφάνισαν καρκινώματα στα πειραματόζωα και επομένως θεωρούνται ενδεχομένως καρκινογόνα και για τον άνθρωπο. Άλλες έρευνες υποψιάζονται επίσης ότι επιδρούν αρνητικά στο ανοσοποιητικό σύστημα στρεσάροντας το. Οι τιμές τοξικότητας (LD50) που δημιουργούν σοβαρά προβλήματα υγείας στον άνθρωπο παρουσιάζονται στον πίνακα 4, όπως επίσης και οι τιμές τοξικότητας διαφόρων POPs φυτοφαρμάκων καθώς και ορισμένων άλλων φυτοφαρμάκων. Πιο πρόσφατες μελέτες έδειξαν ότι η έκθεση τόσο σε υψηλές ποσότητες οργανοχλωριωμένων φυτοφαρμάκων όσο και σε χαμηλότερες, πιθανότατα συσχετίζονται με διαταραχές στο

ορμονικό σύστημα και συγκεκριμένα στην παραγωγή των ορμονών ανδρόγυνο, οιστρογόνο και τεστοστερόνη.

Κατά συνέπεια είναι εμφανής η πίεση που πρέπει να ασκήσει η Διεθνής Κοινότητα στις επιμέρους χώρες για την καταστολή της παραγωγής και της χρήσης των παραπάνω POPs ενώσεων καθώς επίσης θα πρέπει να εντείνουν οι έρευνες για την συσχέτιση αυτών των ενώσεων με την ανθρώπινη υγεία.

Η Συνθήκη της Βασιλείας

Η Συνθήκη της Βασιλείας ήταν η πρώτη κίνηση των Ηνωμένων εθνών σχετικά με τον έλεγχο των διασυνοριακών μετακινήσεων των επικίνδυνων χημικών αποβλήτων και της διάθεσής σε τρίτες χώρες για επεξεργασία ή καταστροφή τους.

Η σύμβαση υιοθετήθηκε το 1989 και περιλαμβάνει 170 χώρες μέλη (συμβαλλόμενα μέρη) με την Ελλάδα να είναι μια από αυτές, κυρώνοντας την σύμβαση το 1994 με τον Ν. 2203/1994, Φ.Ε.Κ.:58/A/15.4.1994. Οι βασικοί στόχοι της σύμβασης είναι η προστασία της ανθρώπινης υγείας και του περιβάλλοντος από τα δυσμενή αποτελέσματα της παραγωγής, διαχείρισης, διάθεσης, και διασυνοριακής μετακίνησης των επικίνδυνων χημικών αποβλήτων [42] [34].

Η διασυνοριακή μεταφορά των επιβλαβών αποβλήτων απέσπασε την προσοχή του κοινού στη δεκαετία του '80 έπειτα από κάποια σοβαρά χημικά ατυχήματα. Με τον όρο επικίνδυνα χημικά απόβλητα η σύμβαση της Βασιλείας χαρακτηρίζει όλα τα:

Βιοϊατρικά και απόβλητα υγειονομικής περίθαλψης

- Χρησιμοποιημένα ορυκτέλαια
- Χρησιμοποιημένες όξινες μπαταρίες μολύβδου
- Έμμονοι Οργανικοί Ρύποι (POP's).

Κατά την σύμβαση της Βασιλείας τέθηκαν σε εφαρμογή τρεις προτεραιότητες σύμφωνα με τις οποίες η σύμβαση μπορεί αποφέρει αποτελέσματα. Οι τρεις αυτές προτεραιότητες θέτονται παρακάτω ως τρία σημαντικά βήματα:

Βήμα Πρώτο: Ελαχιστοποίηση της παραγωγής επικίνδυνων απόβλητων.

Όσο λιγότερα είναι τα απόβλητα τόσο λιγότερα θα είναι και τα χρήματα που ξοδεύονται, το εργατικό προσωπικό αλλά και ο κίνδυνος ρύπανσης κατά τις διαδικασίες διαχείρισης τους. Ξεκινώντας από αυτό μπορούμε να πούμε ότι η τάση του μέλλοντος σε όλες τις βιομηχανικές χώρες είναι η ελαχιστοποίηση των χημικών αποβλήτων ως ένας μοχλός αειφορικής ανάπτυξης της οικονομίας αυτών των χωρών. Η συνθήκη της Βασιλείας επιδιώκει να πιέσει τις ανεπτυγμένες χώρες σε αυτή την κατεύθυνση τόσο χρονικά, όσο και ποσοτικά [18].

Βήμα Δεύτερο: Μεταχείριση και εξολόθρευση των επικίνδυνων απόβλητων όσο το δυνατόν πιο κοντά στις περιοχές παραγωγής

Με τις τρέχουσες βιομηχανικές τεχνολογίες, η παραγωγή τουλάχιστον μερικών επικίνδυνων απόβλητων παραμένει αναπόφευκτη. Η λύση που προτείνεται μέσω της σύμβασης είναι να παραμείνουν τα παραγόμενα απόβλητα όσο το δυνατόν πιο κοντά στον τόπο παραγωγής τους. Με αυτόν τον τρόπο αποτρέπεται κατά μεγάλο βαθμό η ρύπανση άλλων περιοχών και περιορίζεται ο κίνδυνος σε τοπικό επίπεδο. Επίσης με αυτόν τον τρόπο επιβαρύνεται με τον καθαρισμό των αποβλήτων ο τόπος στον οποίο παράχθηκαν (κράτος, πόλη, τοπική κοινωνία) και κατ' επέκταση και οι άμεση παραγωγόί τους [18].

Βήμα Τρίτο: Ελαχιστοποίηση των διεθνών μετακινήσεων των επικινδύνων απόβλητων.

Η Συνθήκη της Βασιλείας επιδιώκει να ελαχιστοποιήσει τη μετακίνηση των αποβλήτων στα διεθνή σύνορα μέσω ενός συμφωνηθέντος καθεστώτος με κανόνες και ασφαλείς διαδικασίες για το περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία. Αυτό το καθεστώς θέτει αυστηρά μέτρα για τον προσδιορισμό των ειδών των αποβλήτων που θα θεωρούνται επικίνδυνα και υπόκεινται έτσι στους κανόνες για την σωστή διασυνοριακή μετακίνηση [18].

Σύμβαση Ρότερνταμ (PIC)

Το κείμενο της Συνθήκης υιοθετήθηκε στις 10 Σεπτεμβρίου 1998 από μια διάσκεψη των πληρεξούσιων στο Ρότερνταμ, της Ολλανδίας. Οι στόχοι της Συνθήκης όπως αυτοί τέθηκαν στο Ρότερνταμ είναι εν ολίγης :

Η προώθηση της κοινής ευθύνης και της ομαδικής προσπάθειας μεταξύ των συμβαλλόμενων μερών στο διεθνές εμπόριο ορισμένων επικίνδυνων χημικών ουσιών προκειμένου να προστατευθούν η ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον από την πιθανή ρύπανση. Η συμβολή στην περιβαλλοντικά υγιή χρήση εκείνων των επικίνδυνων χημικών ουσιών, με τη διευκόλυνση της ανταλλαγής πληροφοριών για τα χαρακτηριστικά τους, με την δημιουργία μιας εθνικής διαδικασίας λήψης αποφάσεων στην εισαγωγή και την εξαγωγή τους και με τη διάδοση αυτών των αποφάσεων στα συμβαλλόμενα μέρη.

Η Ελλάδα, ως Κράτος-Μέλος της Ευρωπαϊκής Ένωσης, έχει υπογράψει και έχει προσχωρήσει στη Σύμβαση PIC (Prior Informed Consent Procedure for Certain Hazardous Chemicals and Pesticides in International Trade) στις 29 Αυγούστου 2003 με τον νομο Ν. 3176/2003 Φ.Ε.Κ.:208/Α/29.8.2003 [42]

Η Ευρωπαϊκή Ένωση καθιστά ουσιαστικά υποχρεωτική την κύρωση της Σύμβασης PIC από τα Κράτη Μέλη, βάσει του Ευρωπαϊκού Κανονισμού 304/2003. Με τον Κανονισμό αυτό, κατ' αντιστοιχία με τη Σύμβαση PIC, καθορίζονται ουσίες και προϊόντα για τα οποία απαιτείται όπως τα Κράτη-Μέλη ορίσουν Αρμόδια Αρχή για ανταλλαγή πληροφοριών με άλλες αρμόδιες αρχές σχετικά με τις εισαγωγές/εξαγωγές τους [35].

Η Σύμβαση PIC εισάγει περιορισμούς στην εισαγωγή ή εξαγωγή ορισμένων επικίνδυνων χημικών ουσιών και προϊόντων φυτοπροστασίας, 39 συνολικά γεωργικά φάρμακα και χημικές ουσίες, συμπεριλαμβανομένων 24 φυτοφαρμάκων, 4 σοβαρά επικίνδυνες διατυπώσεις φυτοφαρμάκων και 11 βιομηχανικές χημικές ουσίες, δημιουργώντας ένα μηχανισμό αλληλοενημέρωσης των εμπλεκόμενων κρατών στις

περιπτώσεις που υπάρχει εισαγωγή ή εξαγωγή ενός από τα προϊόντα αυτά. Συγκεκριμένα, με την πιο πάνω Σύμβαση καθορίζονται:

- Κατάλογος 27 ομάδων χημικών ουσιών που θεωρούνται πολύ επικίνδυνες για την ανθρώπινη υγεία ή για το περιβάλλον και οι οποίες υπόκεινται σε διαδικασία συναίνεσης μετά από πληροφόρηση.
- Η διαδικασία συναίνεσης μετά από πληροφόρηση αφορά τη λειτουργία μηχανισμού αλληλοενημέρωσης των εμπλεκόμενων κρατών στις περιπτώσεις που υπάρχει εισαγωγή ή εξαγωγή ουσίας που καλύπτει η Σύμβαση.
- Η διαδικασία ένταξης πρόσθετων χημικών ουσιών στον Κατάλογο.
- Η διαδικασία γνωστοποίησης εξαγωγής χημικής ουσίας που έχει απαγορευθεί ή υπόκειται σε αυστηρούς περιορισμούς στην επικράτεια ενός Κράτους Μέρους της Σύμβασης.
- Οι πληροφορίες που συνοδεύουν τις εξαγόμενες χημικές ουσίες και η διαδικασία ανταλλαγής των πληροφοριών αυτών μεταξύ των εμπλεκόμενων κρατών.
- Οι προϋποθέσεις για εφαρμογή των προνοιών της Σύμβασης και οι διαδικασίες που ακολουθούνται στην περίπτωση μη συμμόρφωσης.
- Οι διαδικασίες λειτουργίας της Διάσκεψης των Μερών και της Γραμματείας, η διαδικασία διευθέτησης διαφορών μεταξύ Μερών της Σύμβασης και η διαδικασία για τροποποίηση της Σύμβασης.
- Η δυνατότητα για το συμβαλλόμενο μέρος που είναι αναπτυσσόμενη χώρα ή χώρα στη μετάβαση για να ενημερώσει άλλα συμβαλλόμενα μέρη ότι δοκιμάζει τις επιπτώσεις που προκαλούνται από ένα επικίνδυνο φυτοφάρμακο υπό τους όρους χρησιμοποίησης στο έδαφός του.

Όπως γίνεται εύκολα αντιληπτό από τα παραπάνω, η σύμβαση του Ρότερνταμ ήταν ένα μεγάλο βήμα για την καθιέρωση κανόνων μεταφοράς και εμπορίας επικίνδυνων χημικών ουσιών μεταξύ των περισσότερων κρατών του πλανήτη. Ισχυροποιεί την σύμβαση της Βασιλείας, και θέτει βάσεις για την περιβαλλοντικά υγιή χρήση των 39 επικίνδυνων χημικών ουσιών [35].

Σύμβαση της Στοκχόλμης

Μέσα στα πλαίσια της προσπάθειας για προστασία της ανθρώπινης υγείας και του περιβάλλοντος και με στόχο να περιορισθούν και εξαλειφθούν οι κίνδυνοι από Έμμονους Οργανικούς Ρύπους, το Πρόγραμμα για το Περιβάλλον των Ηνωμένων Εθνών προχώρησε το 2001 στην ετοιμασία της πιο πάνω Σύμβασης. Μέχρι σήμερα έχουν υπογράψει τη Σύμβαση 151 χώρες ενώ την έχουν κυρώσει 134. Η Ελλάδα κύρωσε τη Σύμβαση στις 13 Μαρτίου 2006 με τον νόμο Ν. 3447/2006, Φ.Ε.Κ.:52/Α/13.3.2006 [42]

Με βάση το άρθρο 3 της Σύμβασης αυτής τα Συμβαλλόμενα Μέρη υποχρεούνται να απαγορεύουν ή να λαμβάνουν μέτρα για εξάλειψη των εννέα χημικών ουσιών που περιλαμβάνονται στο Παράρτημα Α της Σύμβασης, οι οποίες είναι [33]:

- Aldrin - εντομοκτόνο
- Chlordane - εντομοκτόνο
- Dieldrin – εντομοκτόνο
- Endrin - εντομοκτόνο
- Heptachlor – εντομοκτόνο
- Εξαχλωροβενζόλιο - μυκητοκτόνο
- υποπροϊόν από την παραγωγή άλλων χημικών ουσιών
- ακαθαρσία / υπόλειμμα σε άλλες χημικές ουσίες
- εκπέμπεται κατά την καύση
- Mirex - εντομοκτόνο
- πρόσθετο σε πλαστικά και ελαστικά για μείωση του ρυθμού καύσης
- Toxaphene - εντομοκτόνο

• Πολυχλωριωμένα Διφαινύλια (PCBs) – Αυτές οι χημικές ουσίες έχουν χρησιμοποιηθεί ως έλαια σε εναλλάκτες θερμότητας, μετασχηματιστές, πυκνωτές, πρόσθετα σε βαφές και πλαστικά καθώς επίσης και σε χαρτί αντιγραφής χωρίς λαδόκολλα (carbonless copy paper). Οι ουσίες αυτές εκπέμπονται επίσης από διεργασίες καύσης.

Άλλη πρόνοια του άρθρου 3 της Σύμβασης είναι ο περιορισμός της παραγωγής ή χρήσης του 1,1,1-τριχλωρο-2,2-δις (4-χλωροφαινυλ)αιθανίου γνωστού ως DDT (Παράρτημα Β της Σύμβασης).

Τα Συμβαλλόμενα Μέρη πρέπει επίσης με βάση το άρθρο 5 της Σύμβασης να λάβουν μέτρα για τη μείωση ή εξάλειψη των εκπομπών Έμμονων Οργανικών Ρύπων που περιλαμβάνονται στο Παράρτημα Γ της Σύμβασης οι οποίοι παράγονται ακούσια από ανθρωπογενείς πηγές. Οι ρύποι αυτοί είναι:

- Διοξίνες και Φουράνια - Διοξίνες είναι το όνομα μιας γενικής ομάδας πολύ τοξικών, πολυκυκλικών χλωριωμένων χημικών ενώσεων, οι οποίες παράγονται κυρίως κατά την καύση. Η ομάδα των διοξινών αποτελείται από 75 είδη πολυχλωριωμένων διβενζο – p – διοξινών (PCDD) και 135 είδη πολυχλωριωμένων διβενζοφουρανίων (PCDF). Οι ουσίες αυτές δεν έχουν παραχθεί ποτέ σε βιομηχανική κλίμακα αλλά μόνο σε εργαστήρια για ερευνητικούς σκοπούς. Παράγονται όμως κατά τη διεργασία της καύσης (καυσίμων και αποβλήτων) καθώς επίσης και ως υποπροϊόντα από διάφορες βιομηχανικές διεργασίες. Οι διοξίνες έχουν την τάση να συσσωρεύονται στο ανθρώπινο και ζωικό λίπος [33].

- Εξαχλωροβενζόλιο και Πολυχλωριωμένα Διφαινύλια – Αυτές οι χημικές ενώσεις περιλαμβάνονται και στο Παράρτημα Α της Σύμβασης και έχουν αναφερθεί πιο πάνω. Διευκρινίζεται ότι εκτός από τις χρήσεις αυτών των χημικών ουσιών που αναφέρονται πιο πάνω, εκπέμπονται επίσης από τις διάφορες καύσεις.

Το άρθρο 5 της Σύμβασης περιλαμβάνει διάφορα μέτρα που πρέπει να ληφθούν για μείωση των εκπομπών των πιο πάνω ρύπων. Τα πιο βασικά μέτρα που αναφέρονται είναι:

(α) Εφαρμογή των Βέλτιστων Διαθέσιμων Τεχνικών (Best Available Techniques, BAT) σε βιομηχανικές εγκαταστάσεις.

(β) Προώθηση της ανάπτυξης και, όπου κρίνεται ενδεδειγμένο, απαίτηση χρήσης υποκατάστατων ή τροποποιημένων υλικών, προϊόντων και διεργασιών για πρόληψη του σχηματισμού και απελευθέρωσης στο περιβάλλον των χημικών ουσιών του Παραρτήματος Γ της Σύμβασης.

Άλλες υποχρεώσεις με βάση τη Σύμβαση της Στοκχόλμης είναι:

(α) Η λήψη μέτρων για μείωση των εκπομπών Έμμονων Οργανικών Ρύπων από τυχόν αποθέματα φυτοφαρμάκων καθώς επίσης και από απόβλητα (άρθρο 6).

(β) Η ετοιμασία Εθνικού Σχεδίου Εφαρμογής των προνοιών της Σύμβασης από κάθε Συμβαλλόμενο Μέρος (άρθρο 7).

(γ) Η εφαρμογή μέτρων για προώθηση της ενημέρωσης του κοινού για τις πρόνοιες της Σύμβασης (άρθρο 10).

(δ) Η διεξαγωγή έρευνας και ελέγχου των πηγών, των εκπομπών και των επιπέδων Έμμονων Οργανικών Ρύπων στο περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία (άρθρο 11)

(ε) Η υποβολή εκθέσεων προς τη διάσκεψη των κρατών μελών μέσω της Γραμματείας σχετικά με την εφαρμογή της Σύμβασης (άρθρο 15).

(στ) Η αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας της Σύμβασης (άρθρο 16).

Το άρθρο 8 της Σύμβασης αναφέρεται στη διαδικασία που πρέπει να ακολουθείται για την κατάταξη στο μέλλον άλλων χημικών ουσιών στον κατάλογο των Έμμονων Οργανικών Ρύπων [33]

Στόχοι και πρόνοιες της Σύμβασης της Στοκχόλμης

Απώτερος σκοπός της Σύμβασης είναι η προστασία του περιβάλλοντος και της υγείας από τους Έμμοτους Οργανικούς Ρύπους. Ειδική μνεία γίνεται στην αρχή προφύλαξης κατά την έννοια της θεμελιώδους αρχής 15 της δήλωσης του Ρίο για το περιβάλλον και την ανάπτυξη. Ειδικότερα η αρχή αυτή καθίσταται λειτουργική στο άρθρο 8 της Σύμβασης, το οποίο ορίζει τους κανόνες βάσει των οποίων εντάσσονται στη Σύμβαση νέες χημικές ουσίες [19].

Προς την κατεύθυνση αυτή μπορούμε όλοι να αποδεχθούμε μερικές βασικές αρχές, και να υιοθετήσουμε τους στόχους και της πρόνοιες της σύμβασης που παραθέτονται παρακάτω. Συγκεκριμένα βασικός στόχος των συμβαλλόμενων μερών είναι η λήψη των αναγκαίων νομικών και διοικητικών μέτρων για τον τερματισμό της παραγωγής και της χρήσης των χημικών ουσιών του Παραρτήματος Α και παράλληλα ο περιορισμός της παραγωγής και χρήσης των χημικών του Παραρτήματος Β (DDT) [19].

Επίσης πρέπει να διασφαλιστεί από τα συμβαλλόμενα μέρη ότι τα χημικά των Παραρτημάτων Α ή Β εισάγονται μόνο για σκοπούς ασφαλούς περιβαλλοντικής διάθεσης ή για επιτρεπόμενες χρήσεις (π.χ. χρήση του DDT για καταπολέμηση των εντόμων που προκαλούν ασθένειες, όπως η Μαλάρια και ο Κίτρινος Πυρετός). Όσον αφορά την εξαγωγή τους τα χημικά των Παραρτημάτων Α ή Β πρέπει να εξάγονται μόνο για σκοπούς ασφαλούς περιβαλλοντικής διάθεσης ή για επιτρεπόμενες χρήσεις, προς άλλο Κράτος Μέρος της Σύμβασης στο οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί το εν λόγω χημικό με βάση αυτά που προνοεί η Σύμβαση. Επίσης σε Κράτος που δεν είναι Μέρος της Σύμβασης αλλά δεσμεύεται ότι συμμορφώνεται με συγκεκριμένες διατάξεις της Σύμβασης. Ειδικές εξαιρέσεις για ουσίες των Παραρτημάτων Α ή Β (εφόσον απαιτούνται) ή παρατείνονται οι κατάλληλα αιτιολογημένες εξαιρέσεις [19].

Μια επίσης βασική πρόνοια της σύμβασης της Στοκχόλμης είναι η ανάπτυξη και εφαρμογή Σχεδίου Δράσης σε εθνικό ή περιφερειακό επίπεδο για τη μείωση των συνολικών εκλύσεων από ανθρωπογενείς πηγές των χημικών του Παραρτήματος Γ (PCDD, PCDF, HCB, PCBs). Παράλληλα θα πρέπει η διαχείριση των αποθεμάτων και αποβλήτων των POPs να γίνεται κατά τρόπο που να προστατεύει την υγεία και το περιβάλλον. Επομένως στόχος της σύμβασης είναι η απαγόρευση της διάθεσης των αποθεμάτων και των αποβλήτων POPs που ενδέχεται να οδηγήσει σε ανάκτηση, ανακύκλωση, αποκατάσταση, άμεση επανάχρηση ή και εναλλακτική χρήση τους. Ακόμα πρέπει να απαγορευθεί η διασυνοριακή μεταφορά αποθεμάτων και αποβλήτων POPs χωρίς να λαμβάνονται υπόψη διεθνείς κανόνες, πρότυπα και κατευθυντήριες γραμμές [19].

Όσον αφορά τον τρόπο υλοποίησης όλων των παραπάνω από τα συμβαλλόμενα μέρη, αυτά υποχρεώνονται μέσω της σύμβασης για κατάρτιση και υποβολή προς τη Διάσκεψη των Μερών (CoP) ενός Εθνικού Προγράμματος Υλοποίησης (National Implementation Plan-NIP), για τη συμμόρφωση με τις διατάξεις της Σύμβασης, εντός δύο ετών από την ημερομηνία έναρξης ισχύος της, και προβλέπεται επίσης τακτική αναθεώρηση και ενημέρωσής του (για την Ελλάδα μέχρι τον Αύγουστο του 2008) [42].

Τέλος σημαντικός στόχος της σύμβασης είναι και η ενημέρωση του κοινού για τα θέματα της, αλλά και η ανταλλαγή πληροφοριών και υλικής βοήθειας μεταξύ των συμβαλλόμενων μερών. Εντός αυτού του πλαισίου πρέπει να διασφαλιστεί ότι το κοινό

έχει πρόσβαση σε όλες τις πληροφορίες σχετικά μετά POPs ιδιαίτερα όσον αφορά αυτές που σχετίζονται με την ανθρώπινη υγεία την ασφάλεια και το περιβάλλον. Ακόμα θεωρείται υποχρέωση κάθε συμβαλλόμενου μέρους η παροχή τεχνικής βοήθειας από αναπτυγμένες σε αναπτυσσόμενες χώρες ή σε χώρες με μεταβατικές οικονομίες. Στο ίδιο πνεύμα συνεργασίας πρέπει να παρέχεται και οικονομική στήριξη σε χώρες αναπτυσσόμενες προκειμένου να ανταποκριθούν στην εφαρμογή των μέτρων εκπλήρωσης των υποχρεώσεών τους προς την σύμβαση [19].

Εθνικό Πρόγραμμα Υλοποίησης (National Implementation Plan-NIP)

Βασική υποχρέωση της Σύμβασης είναι η κατάρτιση και η υποβολή στη Διάσκεψη των Μερών, από κάθε κράτος –μέρος, ενός εθνικού προγράμματος υλοποίησης (National Implementation Plan-NIP), για τη συμμόρφωση με τις διατάξεις της Σύμβασης, εντός δύο ετών από την ημερομηνία έναρξης ισχύος της Σύμβασης (δηλ. έως τον Μάιο του 2007, η Ελλάδα έχει προθεσμία μέχρι Αύγουστο 2008), καθώς επίσης και η πρόβλεψη τακτικής αναθεώρησης και ενημέρωσής του (αρθρ. 7 παρ. 1).

Η κατάρτιση και η υλοποίηση ενός εθνικού προγράμματος (NIP) (σημείο 11) έχει ιδιαίτερη σημασία, για την έγκαιρη εκπλήρωση των υποχρεώσεων κάθε χώρας, ως Συμβαλλόμενου Μέρους, προς τις διατάξεις της Σύμβασης. Για το λόγο αυτό έχει αναπτυχθεί ένα αναλυτικό σχέδιο, που περιέχει τις κατευθυντήριες οδηγίες για τη δημιουργία της δομής και του μηχανισμού ανάπτυξης του αυτού του εθνικού προγράμματος. Το εθνικό πρόγραμμα απαιτεί υψηλού επιπέδου πολιτική δέσμευση, που πρέπει να ανταποκρίνεται στις υποχρεώσεις της Σύμβασης, με τρόπο συνεπή προς τις ανάγκες, τους πόρους και τις προτεραιότητες του Συμβαλλόμενου Μέρους.

Πρωταρχικής σημασίας για τη χώρα μας είναι η δημιουργία μιας εθνικής επισπεύδουσας Αρχής, αρμόδιας για την κατάρτιση και την υλοποίησή του. Απαραίτητη επίσης είναι η εμπλοκή όλων των ενδιαφερομένων μερών, αρμόδιων υπουργείων (Περιβάλλοντος, Οικονομικών, Αγροτικής Ανάπτυξης, Ανάπτυξης, Υγείας και Μεταφορών), περιφερειακών αρχών, διεθνών περιβαλλοντικών οργανώσεων καθώς και των Μη Κυβερνητικών Οργανώσεων (εκπρόσωποι βιομηχανίας, εμπορίου,

καταναλωτών, επαγγελματικών οργανώσεων κλπ.) για την ορθή λειτουργία της Σύμβασης. Σύμφωνα με το σχέδιο του Οδηγού προβλέπονται οι ακόλουθες 5 φάσεις για την ανάπτυξη του εθνικού προγράμματος:

Φάση I

•Εγκατάσταση συντονιστικού μηχανισμού και οργάνωσης της συνολικής πορείας.

Φάση II

Δημιουργία μητρώων καταγραφής Έμμονων Οργανικών Ρύπων και αξιολόγηση των εθνικών υποδομών και πόρων

Φάση III

•Καθορισμός προτεραιοτήτων δράσης και θέση βραχυπρόθεσμων και μακροπρόθεσμων στόχων

Φάση IV

•Εξέταση των διαθέσιμων επιλογών για την επίτευξη των υποχρεώσεων της Σύμβασης, αλλά και των εθνικών στόχων για τη διαχείριση των Έμμονων Οργανικών Ρύπων και επιλογή του καταλληλότερου σχεδίου.

Φάση V

•Υιοθέτηση και υποβολή του σχεδίου, μετά από διαβούλευση με τους εμπλεκόμενους φορείς, τελική αποδοχή έγκριση και έναρξη λειτουργίας του μηχανισμού υλοποίησής του.

Παρακάτω παραθέτουμε την μεθοδολογία που χρησιμοποιήθηκε από την Κυπριακή Κυβέρνηση για την υλοποίηση του Εθνικού Σχεδίου Εφαρμογής της όπως καταγράφεται μέσα σε αυτό.

Την ευθύνη για την ετοιμασία του Εθνικού Σχεδίου Εφαρμογής ανέλαβε το Τμήμα Επιθεώρησης Εργασίας του Υπουργείου Εργασίας και Κοινωνικών Ασφαλίσεων το οποίο έχει την ευθύνη για την εφαρμογή της πιο πάνω Σύμβασης.

Η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε για την ετοιμασία του Εθνικού Σχεδίου Εφαρμογής είναι η ακόλουθη:

- (α) Έγινε απογραφή των εκπομπών Έμμονων Οργανικών Ρύπων στην Κύπρο με την οποία αναγνωρίστηκαν οι κυριότερες πηγές εκπομπής στο περιβάλλον.

- (β) Στάληκαν επιστολές σε όλες τις εμπλεκόμενες κυβερνητικές υπηρεσίες καθώς επίσης και στην Ένωση Δήμων σχετικά με το θέμα των Έμμονων Οργανικών Ρύπων με τις οποίες έγινε η σχετική ενημέρωση και ζητήθηκαν λεπτομερή στοιχεία που πιθανό να έχει η κάθε υπηρεσία ώστε αυτά να περιληφθούν στο Εθνικό Σχέδιο.
- (γ) Διοργανώθηκε ημερίδα για ενημέρωση όλων των κυβερνητικών και μη κυβερνητικών οργανισμών, της Βουλής των Αντιπροσώπων, εκπροσώπων διαφόρων οργανώσεων (εμπορικών, βιομηχανικών, γεωργικών), των συντεχνιών, οικολογικών οργανώσεων και άλλων.
- (δ) Σχετική ενημέρωση έγινε επίσης για το ευρύτερο κοινό μέσω της ιστοσελίδας του Τμήματος Επιθεώρησης Εργασίας.
- (ε) Ετοιμάστηκε προσχέδιο του Εθνικού Σχεδίου Εφαρμογής το οποίο εστάλη σε όλους τους εμπλεκόμενους για σχόλια. Παράλληλα το Εθνικό Σχέδιο ήταν διαθέσιμο στην ιστοσελίδα του Τμήματος Επιθεώρησης Εργασίας για περίοδο τεσσάρων εβδομάδων για σχόλια.
- (στ) Ετοιμάστηκε το τελικό Εθνικό Σχέδιο Εφαρμογής το οποίο εγκρίθηκε από το Υπουργικό Συμβούλιο
- (δ) Η διεξαγωγή έρευνας και ελέγχου των πηγών, των εκπομπών και των επιπέδων Έμμονων Οργανικών Ρύπων στο περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία (άρθρο 11)
- (ε) Η υποβολή εκθέσεων προς τη διάσκεψη των κρατών μελών μέσω της Γραμματείας σχετικά με την εφαρμογή της Σύμβασης (άρθρο 15).
- (στ) Η αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας της Σύμβασης (άρθρο 16).

Το άρθρο 8 της Σύμβασης αναφέρεται στη διαδικασία που πρέπει να ακολουθείται για την κατάταξη στο μέλλον άλλων χημικών ουσιών στον κατάλογο των Έμμονων Οργανικών Ρύπων

Άλλες διεθνείς δράσεις για τους έμμοτους ρύπους

Το Σχέδιο Εφαρμογής της Παγκόσμιας Διάσκεψης για την Αειφόρο Ανάπτυξη (ΠΔΑΑ) του Γιοχάνεσμπουργκ για τους Ανθεκτικούς Οργανικούς Ρύπους

Στο εν λόγω Σχέδιο Εφαρμογής γίνεται αναφορά στην ορθολογική διαχείριση των χημικών κατά την διάρκεια του κύκλου ζωής τους δέσμευση που περιέχεται στην Ατζέντα 21 και η οποία επανήλθε στο Γιοχάνεσμπουργκ. Στόχος μεταξύ άλλων είναι το 2020 τα χημικά να παράγονται και να χρησιμοποιούνται με τρόπους που οδηγούν στην ελαχιστοποίηση των επιπτώσεων στην ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον, με την χρήση διαφανών και επιστημονικά τεκμηριωμένων διαδικασιών διαχείρισης του κινδύνου, παίρνοντας υπ' όψιν την αρχή της προφύλαξης όπως αυτή αναφέρεται στο άρθρο 15 της διακήρυξης του Ρίο για το Περιβάλλον και τη Ανάπτυξη.

Παράλληλα, θα πρέπει να βοηθηθούν οι αναπτυσσόμενες χώρες ώστε να αποκτήσουν την ικανότητα για ορθή διαχείριση των χημικών ουσιών μέσω της παροχής προς αυτές τεχνικής και οικονομικής βοήθειας. εφαρμογής των σχετικών θεσμικών εργαλείων, όπως η Σύμβαση του Ρότερνταμ που αναφέρεται στις διαδικασίες έγκαιρης πληροφόρησης και συμφωνίας στο διεθνές εμπόριο για ορισμένες επικίνδυνες χημικές ουσίες και φυτοφάρμακα, ώστε αυτή να τεθεί σε ισχύ το 2003, καθώς και η Σύμβαση της Στοκχόλμης για τους Ανθεκτικούς Οργανικούς Ρύπους, προκειμένου αυτή να ισχύσει από το 2004, ενθαρρύνοντας και βελτιώνοντας τον συντονισμό και την στήριξη προς τις αναπτυσσόμενες χώρες για την εφαρμογή της.

Προβλέπεται περαιτέρω ανάπτυξη μιας στρατηγικής για την διαχείριση των χημικών σε διεθνές επίπεδο που πρέπει να βασισθεί στην διακήρυξη της Bahia για τις προτεραιότητες και την δράση μετά το 2000, στο Διακυβερνητικό φόρουμ για την Χημική ασφάλεια (IFCS) του 2005, ενώ το UNEP, το IFCS καθώς και άλλοι οργανισμοί καλούνται να συνεργασθούν προς αυτή την κατεύθυνση. Ενθαρρύνει τις χώρες να υιοθετήσουν ένα διεθνές σύστημα ετικετοποίησης των χημικών με στόχο αυτό να είναι σε πλήρη λειτουργία το 2008.

Το UNEP για τους Ανθεκτικούς Οργανικούς Ρύπους

Στο τελευταίο Διοικητικό του Συμβούλιο (Φεβρουάριος 2003) το United Nations Environment Programme (UNEP) συμπεριέλαβε πέντε αποφάσεις σε σχέση με τα χημικά που αναφέρονται στην εφαρμογή της Σύμβασης του Ρότερνταμ, στην εφαρμογή της Σύμβασης της Στοκχόλμης, στο μόλυβδο της βενζίνης, στην στρατηγική για την διαχείριση των χημικών σε διεθνές επίπεδο, και τέλος την αποτίμηση σε παγκόσμιο επίπεδο του υδραργύρου (mercury assessment).

Το Άρθρο 16 της Σύμβασης της Στοκχόλμης για τους POP s ζητά από την Συνδιάσκεψη των Μερών να προβούν σε αποτελεσματική αξιολόγηση της εφαρμογής της σύμβασης, ξεκινώντας την πρώτη τέσσερα χρόνια μετά την θέση σε ισχύ της Σύμβασης (22 Μαΐου 2001), η οποία θα επαναλαμβάνεται περιοδικά.

Για την διευκόλυνση της αξιολόγησης η Συνδιάσκεψη των Μερών θα προχωρήσει σε συνεννοήσεις προκειμένου να αποκτήσει συγκρίσιμα δεδομένα σε σχέση με την παρουσία των χημικών ουσιών που προβλέπει η Σύμβαση καθώς και σε ότι αφορά στην μεταφορά τους σε περιφερειακό επίπεδο.

Μετά από αίτημα της Διακυβερνητικής Διαπραγματευτικής Επιτροπής η αρμόδια διεύθυνση του UNEP για τα χημικά, εξήγγειλε ένα Πρόγραμμα παγκόσμιας εμβέλειας για την παρακολούθηση των POP s. Το πρόγραμμα στοχεύει στην δημιουργία μιας βάσης για την αποτελεσματική αξιολόγηση της Σύμβασης της Στοκχόλμης. Οι δράσεις θα περιλαμβάνουν οδηγίες για την δειγματοληψία και την ανάλυση των POP s, διαδικασίες διασφάλισης και ελέγχου της ποιότητας (QA/QC), επεξεργασία δεδομένων, κοινοποίησή τους και αξιολόγηση δεδομένων. Επιπλέον, το πρόγραμμα θα περιλαμβάνει την δημιουργία μιας ομάδας ανταλλαγής απόψεων ηλεκτρονικά πάνω σε θέματα παρακολούθησης των POP s. Στην ομάδα θα κληθούν να συμμετέχουν προγράμματα σε εξέλιξη και εργαστήρια τα οποία θα ανταλλάσσουν τις εμπειρίες τους στο θέμα.

Το πρόγραμμα εστιάζεται στις 12 χημικές ουσίες της Σύμβασης και σχεδιάζεται ώστε να μπορεί να συμπεριλάβει και άλλες ουσίες που στο μέλλον θα μπορούσαν να συμπεριληφθούν στην Σύμβαση της Στοκχόλμης όπως έχει συμφωνηθεί στην Συνδιάσκεψη των Μερών.

Το GEF για τους Ανθεκτικούς Οργανικούς Ρύπους

Το Διεθνές Ταμείο για το Περιβάλλον **Global Environment Facility** (GEF), στο πλαίσιο του επιχειρησιακού του προγράμματος για τον περιορισμό της απελευθέρωσης μολυσματικών ουσιών προωθεί προγράμματα σχετικά με μολυσματικούς παράγοντες που αποβάλλονται από πλοία όπως οι Ανθεκτικοί Οργανικοί Ρύποι, με στόχο περιφερειακά ή διεθνή προγράμματα να χρησιμεύσουν στον καθορισμό προτεραιοτήτων για πιθανές παρεμβάσεις του GEF.

Σχετικά προγράμματα του GEF

Το Δεκέμβριο του 1999, το Συμβούλιο του GEF αποφάσισε να συμπεριλάβει στο σχεδιασμό των δραστηριοτήτων του για το 2000-2001 ένα πλήρες πρόγραμμα για την Αποτίμηση των Ανθεκτικών Τοξικών Ουσιών σε περιφερειακό επίπεδο.

Το πρόγραμμα στοχεύει στη σύνταξη εκθέσεων αποτίμησης ανά περιοχή των βλαβών και των απειλών που προκαλούνται από τις Ανθεκτικές Οργανικές Ουσίες και βασίζεται στη συλλογή και ερμηνεία υπαρχόντων δεδομένων, προερχομένων από ερωτηματολόγια σε επίπεδο χώρας. Χρηματοδοτούμενο από το GEF σε συνεργασία με χώρες χορηγούς, το πρόγραμμα τίθεται σε εφαρμογή από το UNEP Chemicals.

Ο παγκόσμιος χάρτης χωρίζεται σε 12 περιοχές όπου λαμβάνει χώρα η αποτίμηση. Οι 12 αυτές περιοχές είναι: η Αρκτική, η Βόρεια Αμερική, η Ευρώπη (το Βόρειο Τμήμα της, μαζί με τη Βαλτική, τη Μαύρη Θάλασσα και την Κασπία), η Μεσόγειος, η Αφρική νοτίως της Σαχάρας, ο Ινδικός Ωκεανός, η Κεντρική και Βορειοανατολική Ασία (Βορειοδυτικός Ειρηνικός), η Νοτιοανατολική Ασία και ο Νότιος Ειρηνικός, τα Νησιά του Ειρηνικού, η Κεντρική Αμερική και η Καραϊβική, η Ανατολική και Δυτική Νότια Αμερική και η Ανταρκτική. Μια Έκθεση, θα αναδείξει τα κύρια ζητήματα των Εκθέσεων ανά περιοχή, θα παράσχει μια λίστα με προτεραιότητες και θα προτείνει παρεμβάσεις για την αντιμετώπιση των προβλημάτων που ανέκυψαν. Η Διεθνής Έκθεση θα αποτελέσει οδηγό για το GEF και το UNEP για περαιτέρω ενέργειες.

Η Παγκόσμια Τράπεζα και το UNEP υπέγραψαν τον Μάιο του 2001 μία συμφωνία για την ενίσχυση της συνεργασίας τους στην κατεύθυνση της εφαρμογής της

Σύμβασης της Στοκχόλμης. Το Μνημόνιο Συνεργασίας αναφέρεται στην παροχή βοήθειας για την εκπόνηση των σχεδίων δράσης στο πλαίσιο του GEF.

Οργανοχλωριωμένες ενώσεις

Η ανακάλυψη του DDT το 1939 χαιρετίστηκε ως τεράστιο επιστημονικό κατόρθωμα. Καταπολέμησε αποτελεσματικά τα ανθρώπινα παράσιτα στον Δεύτερο Παγκόσμιο Πόλεμο και στην συνέχεια η δράση του εξαπλώθηκε στην γεωργική χρήση. Αρχικά εμφανίστηκαν μαρτυρίες ότι οι οργανοχλωριωμένες ενώσεις (organochlorine compounds) επιδρούσαν αρνητικά σε διάφορα είδη στην φύση (αλλά μόνο σε αυτά για τα οποία προοριζόταν η χρήση του). Σταδιακά σωρεύτηκαν πολλές μαρτυρίες σχετιζόμενες με:

- Την τοξικότητα των οργανοχλωριωμένων ενώσεων σε θηλαστικά κα αλλα ζώα
- Την εμμονή ή την μεγάλη διάρκεια παραμονής τους στο περιβάλλον (persistence)
- Τις λιποφιλικές ιδιότητες τους, που προκαλούσαν συσσώρευση καταλοίπων στο σώμα σπονδυλωτών (κυρίως), με τελικές συνέπειες θνησιμότητα, μείωση παραγωγικής επιτυχίας και μείωση ή εξάλειψη ορισμένων πληθυσμών αγρίων ζώων [1].

Οι διαθέσιμες πληροφορίες για τις επιπτώσεις των οργανοχλωριωμένων ενώσεων στο περιβάλλον προέρχονται μόνο από λίγες χώρες, κυρίως της Β. Αμερικής και της Ευρώπης. Το σίγουρο πάντως είναι ότι ίσως καμιά άλλη ομάδα ρύπων δεν έχει προκαλέσει παρόμοιας έκτασης βλάβες στο περιβάλλον όσο οι οργανοχλωριωμένες ενώσεις [1].

Κατηγορίες

Οι οργανοχλωριωμένες ενώσεις μπορούν να διακριθούν βάσει χημικού τύπου στις εξής κατηγορίες:

1. DDT και ανάλογα

DDT και αλλα 10 ανάλογα : dicofol (Kelthane[®]), DDD (TDE), Bulan[®], chlorfenethol DMC), chlorobenzilate, chloropropylate, DFDT, ethylan (Perthane[®]), methoxychlor

και Prolan[®]. Μερικά χαρακτηρίζονται από πολύ διαφορετικές ιδιότητες: π.χ. στο DDT εμφανίζεται αργός μεταβολισμός, αξιοσημείωτη αποθήκευση στον οργανισμό ενώ στο methaxychlor γρήγορος μεταβολισμός και αμελητέα αποθήκευση. Τα περισσότερα ανάλογα του DDT χρησιμοποιήθηκαν ελάχιστα και ελάχιστα είναι τα δεδομένα για την οικοτοξικολογική τους δράση [1].

2. HCH 8 στερεοϊσομερή, μεταξύ των οποίων το γ-ισομερές (lindane). Τα ισομερή αυτά παρουσιάζουν διαφορετικές ιδιότητες μεταξύ τους

3. Κυκλοδιένια και παρόμοιες ενώσεις

Aldrin, isodrin, dieldrin (HEOD), endrin, telodrin, heptachlor, isobenzam, chlordane και endosulfan. Η ομάδα αυτή περιλαμβάνει τις πιο τοξικές ενώσεις σε σχέση με οξεία δηλητηρίαση.

4. Toxaphene και συγγενικές ενώσεις

Πολύπλοκο μείγμα που πολλά συστατικά του είναι ακόμα άγνωστα

5. Mirex και chlordane (εγκλωβισμένες δομές)

Χαρακτηρίζονται από αργό μεταβολισμό και εύκολη αποθήκευση

Χαρακτηριστικά

Λιποφιλία

Είναι κοινό χαρακτηριστικό όλων των οργανοχλωριωμένων ενώσεων. Εκφράζεται ως συντελεστής καταμερισμού (partition coefficient) σε n-οκτανόλη/νερό.

Λόγω της ιδιότητας τους αυτής οι οργανοχλωριωμένες ενώσεις τείνουν να βρίσκονται κυρίως στα λίπη και τους λιπώδεις ιστούς. Τα κατάλοιπα των οργανοχλωριωμένων ενώσεων στον οργανισμό (και που εκφράζονται σε υγρό βάρος εκτός αν αναφέρεται το αντίθετο) διασπείρονται σε όλο το σώμα, όπου υπάρχουν λιπαρές ουσίες. Με μείωση βάρους ή με αύξηση των θερμικών αναγκών κινητοποιούνται στο σώμα. Μπορεί να μεταφερθούν στον εγκέφαλο όπου μπορούν να προκαλέσουν το θάνατο ή σοβαρές υποθανάτιες επιδράσεις. Κατάλοιπα των οργανοχλωριωμένων ενώσεων έχουν βρεθεί σε φυτά και ζώα παγκοσμίως, αν και η

συχνότητα εμφάνισης και οι συγκεντρώσεις έχουν μειωθεί κατά πολύ μετά την απαγόρευση της χρήσης τους σε πολλές χώρες [1].

Εμμογή

Η εμμογή (ή διάρκεια παραμονής ή ανθεκτικότητα) πολλών οργανοχλωριωμένων ενώσεων είναι σημαντικό χαρακτηριστικό τους. Μετράται σε διάρκεια ημιζωής. Τόσο στο περιβάλλον όσο και στον οργανισμό η εμμογή τους είναι μεγάλη. Σε οργανισμούς η ημιζωή κυμαίνεται από μήνες έως χρόνια ενώ στο περιβάλλον έως και δεκαετίες – ίσως αιώνες. Η εμμογή τους στο περιβάλλον επηρεάζεται από παράγοντες όπως θερμοκρασία, φως, pH και υγρασία.

Μερικοί μικρο-οργανισμοί διασπούν τις οργανοχλωριωμένες ενώσεις. Χειμερία νάρκη, αναπαραγωγή και άλλες λειτουργίες ή δραστηριότητες του οργανισμού μπορεί να επηρεάσουν το ρυθμό απώλειας των καταλοίπων. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η ημιζωή να ποικίλλει.

Η εμμογή ποικίλλει επίσης μεταξύ των ενώσεων. Για παράδειγμα τα aldrin και heptachlor μεταβολίζονται γρήγορα αλλά οι κύριοι μεταβολιτές τους (εποξειδίο του heptachlor και dieldrin) είναι ανθεκτικά και εξ ίσου τοξικά, αντίθετα τα endrin και dicofof έχουν μικρή διάρκεια ημιζωής τόσο σε οργανισμούς όσο και στο περιβάλλον αλλά ενώ το dicofof δεν έχει τοξικούς μεταβολιτές μείζονος σημασίας ο μεταβολιτής του endrin, 12-ketoendrin, σπάνια έχει επίδραση στα πουλιά αλλά είναι σημαντικό σε λίγα θηλαστικά [1].

Συσσώρευση

Βιοσυγκέντρωση (bioconcentration): η συγκέντρωση μιας ένωσης μέσα στο σώμα ενός οργανισμού όταν βρίσκεται στο περιβάλλον σε χαμηλότερη συγκέντρωση. Μπορεί να φτάσει έως 10^6 από το νερό σε υδρόβιους οργανισμούς (π.χ. σε στρείδια το DDT έχει μετρηθεί έως και 700000 φορές την συγκέντρωση του περιβάλλοντος νερού). Η τοξική ουσία μπορεί να εισέρχεται στον οργανισμό μέσω της τροφής ή από τα βράγχια, την επιδερμίδα κλπ. Τα επίπεδα συγκέντρωσης μπορεί να εκφράζονται στο σύνολο του οργανισμού ή σε συγκεκριμένους ιστούς [1].

Βιομεγέθυνση (biomagnification): η αύξηση της περιεκτικότητας μιας ουσίας κατά μήκος μιας τροφικής αλυσίδας (π.χ. τυπικά 30 – 100 φορές από την τροφή σε ιστούς και αυγά ψαροφάγων πουλιών, γύρω στις 10 φορές σε χερσαίους οργανισμούς)

Βιοσυσσώρευση (bioaccumulation): ο συνδυασμός των δυο προηγούμενων (Βιομεγέθυνση + Βιοσυγκέντρωση)

Βιοσυσσωρευτικότητα (bioaccumulativeness): η ικανότητα μιας ουσίας να βιοσυσσωρεύεται

Στα υδρόβια είδη και συστήματα η πρόσληψη μέσω της τροφής δεν είναι τόσο σημαντική για ανθεκτικούς οργανικούς ρύπους όπως οι οργανοχλωριωμένες ενώσεις αλλά στη στεριά η τροφή είναι η σημαντικότερη οδός εισόδου στο σώμα

Σε ειδικές περιπτώσεις η έκθεση σε οργανοχλωριωμένες ενώσεις γίνεται με άλλους τρόπους και προκαλείται οξεία δηλητηρίαση από υψηλές συγκεντρώσεις με κατάποση ή απορρόφηση από το δέρμα [1].

Τοξικότητα

Μέσα στον οργανισμό, τα μόρια των οργανοχλωριωμένων ενώσεων και άλλων ρίπων ενώνονται και δρουν πάνω σε δέκτες (δηλαδή μόρια ή τμήματα μορίων). Αυτό προκαλεί την ονομαζόμενη βιοχημική αλλοίωση (biochemical lesion), που είναι το πρώτο βήμα στην δράση της τοξικής ουσίας, πριν εμφανιστούν οποιαδήποτε συμπτώματα. Π.χ. το DDT επιδρά στην μεμβράνη του άφωνα των νεύρων.

Γενικά οι οργανοχλωριωμένες ενώσεις ασκούν μη-μεταβολικές επιδράσεις στα νεύρα π.χ. αλλοιώνοντας την διαπερατότητα των ιόντων (DDT και ανάλογα) ή δρώντας στους νευροδέκτες (κυκλοδιένια και HCH). Η τοξικότητα τους εξαρτάται από πολλούς παράγοντες (μεταξύ αυτών και η χημική δομή τους). Εκτός από την είσοδο μέσω του πεπτικού συστήματος, όλες μπορούν να απορροφηθούν από τις αναπνευστικές επιφάνειες και το δέρμα [1].

Η σημασία της εισόδου από το δέρμα ποικίλλει, π.χ.:

LD₅₀ 1- > 2080 mg/kg σε πουλιά, 8 – 6000 mg/kg σε *Rattus* (LD₅₀ με τροφή: 14- >5000 στα πουλιά). LD₅₀ για 69 ώρες σε νερό για ψάρια ή άλλους υδρόβιους οργανισμούς: 1 – 4300 mg/l

Ο θάνατος μπορεί να επέλθει μετά από διάστημα ωρών αλλά πιο συχνά μετά από βδομάδες ή μήνες, καθώς συγκεντρώνονται οι ποσότητες μέσα στο σώμα. Η μέτρηση συγκεντρώσεων στον εγκέφαλο πειραματικών πουλίων και *Rattus* βοήθησε στο να εξηγήσει το μηχανισμό με τον οποίο παρατηρείται θνησιμότητα στο πεδίο [1].

Ο βαθμός τοξικότητας επηρεάζεται από πληθώρα παραγόντων:

- Φύλο και ηλικία
- Αποθητικότητα
- Τρόπος έκθεσης
- Σκεύασμα
- Αλληλεπίδραση με άλλους ρύπους
- Πιέσεις / stress: ανεπάρκεια τροφής, καιρός, μετανάστευση, αναπαραγωγή, χειμερία νάρκη
- Είδος

Ανθεκτικότητα σε οργανοχλωριωμένες ενώσεις έχει αναφερθεί ήδη από το 1947 σε βατράχους, ψάρια και πιο συχνά, σε ασπόνδυλα. Αντίθετα, ως τώρα δεν είναι γνωστή περίπτωση σε πουλιά ή θηλαστικά, εκτός από την περίπτωση του *Microtus pinetorum* που πιθανώς να αναπτύσσει μια ανθεκτικότητα στο endrin. Σε πολλές περιπτώσεις έχει βρεθεί ότι ανθεκτικότητα σε μια ένωση συνοδεύεται από ανθεκτικότητα σε άλλες συγγενικές [1].

Φυσιολογικές αντιδράσεις

Είναι αποδεδειγμένο ότι υπάρχουν σημαντικές διειδικές (μεταξύ ειδών) διαφορές στο ρυθμό μεταβολισμού από το ήπαρ των οργανοχλωριωμένων ενώσεων. Αυτές οι διαφορές μεταφράζονται σε διαφορές στο ρυθμό μετατροπής τους σε υδατοδιαλυτές μορφές, δηλαδή μορφές που μπορούν να απεκκριθούν.

Πολλές οργανοχλωριωμένες ενώσεις έχουν βρεθεί να επηρεάζουν τη δράση των οιστρογόνων: αυξάνουν τη δράση ενζύμων που προκαλούν υδροξυλίωση των

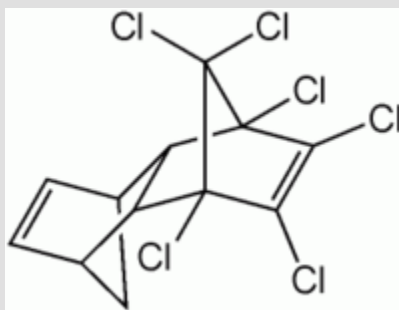
στεροειδών, π.χ. έχει βρεθεί ότι το DDT σε πουλιά προκαλεί καταστροφή των αναπαραγωγικών ορμονών που ελέγχουν το μεταβολισμό ασβεστίου. Γενικότερα έχει βρεθεί ότι οι οργανοχλωριωμένες ενώσεις έχουν αρνητικές επιπτώσεις στην έκκριση του θυρεοειδούς και των παρανεφριδίων, στην μεταναστευτική κατάσταση των πουλιών, στις βιογενείς αμίνες, στο ανοσοποιητικό σύστημα και άλλες φυσιολογικές λειτουργίες. Ελάχιστες από αυτές τις επιπτώσεις έχουν δοκιμαστεί στο πεδίο. Ωστόσο υπάρχει μια πολύ καλή γνώση σχετικά με τις επιπτώσεις των οργανοχλωριωμένων ενώσεων σε τελικά αποτελέσματα, όπως θνησιμότητα και στην αναπαραγωγική επιτυχία διαφόρων ειδών [1].

Στην δράση μιας οργανοχλωριωμένης ένωσης, όπως και κάθε τοξικής ουσίας, σε συνδυασμό με άλλες οργανοχλωριωμένες ενώσεις ή άλλες ουσίες μπορεί να παρατηρηθεί συνεργεία (πολλαπλασιαστική σχέση), ενίσχυση (αύξηση της τοξικότητας όταν συνυπάρχει με άλλη ουσία – τοξική ή μη), ανταγωνισμός (μια ουσία μειώνει την δραστηριότητα της άλλης) και απλή προσθετικότητα [1].

Ενώσεις του παραρτήματος Α

ALDRIN

CAS χημική ονομασία: 1,2,3,4,10,10-Hexachloro-1, 4, 41, 5, 8, 8a -hexahydro-1, 4:5, 8-dimethanonaphthalene.



Εμπορικές ονομασίες: Aldrec, Aldrex, Aldrex 30, Aldrite, Aldrosol, Alttox, Compound 118, Drinox, Octalene, Seedrin.

CAS No.: 309-00-2; Χημικός τύπος: $C_{12}H_8Cl_6$; Μοριακό βάρος: 364.92 g/mol

Εμφάνιση: Λευκό, άοσμο, κρυσταλλώδες

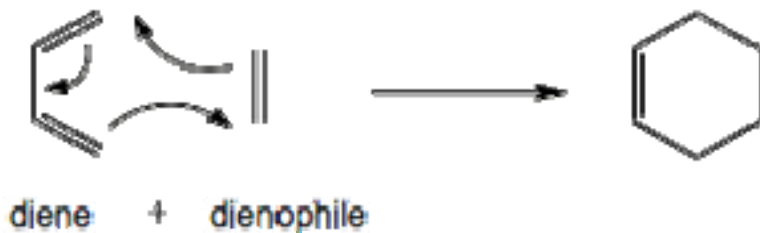
Ιδιότητες: Σημείο τήξης: 104°C, 49-60°C(τεχνικά); Σημείο βρασμού: 145°C σε πίεση 2mm Hg, $K_H: 4,96 \times 10^{-4} \text{ atm m}^3/\text{mol at } 25^\circ\text{C}$, $\log K_{oc}: 2.61, 4.69$, $\log K_{ow}: 5.17-7.4$, διαλυτότητα στο νερό: 17-180 $\mu\text{g/L}$ στους 25°C; Πίεση εξάτμισης: $2.31 \times 10^{-5} \text{ mm Hg}$ στους 20°C.

Το Aldrin συντέθηκε αρχικά σαν χημική ουσία το 1948, και κατασκευάστηκε εμπορικά ως φυτοφάρμακο το 1950. Aldrin είναι το κοινό όνομα από το εντομοκτόνο που περιέχει 95% HHDN (ένα αρκτικόλεξο για το χημικό όνομα 1.2.3.4.10, 10-hexachloro-1,4,4a, 5,8,8a-hexahydro-exo-1, 4 -4-endo-5.8-dimethanonaphthalene). [25]

Το τεχνικό aldrin περιέχει τουλάχιστον 85.5% του κύριου συστατικού (HHDN), περισσότερο από 4.5% εντομοκτόνες ενώσεις και περίπου 10% από άλλες ενώσεις. Το Aldrin μεταβολίζεται εύκολα σε dieldrin τόσο από τα φυτά όσο και από τα ζώα. Κατά

συνέπεια, υπολείμματα του aldrin είναι σπάνια στα τρόφιμα και στα ζώα, και βρίσκονται μόνο σε πολύ μικρά ποσοστά. Επίσης το Aldrin δεσμεύεται έντονα στα μόρια του εδάφους και είναι πολύ ανθεκτικό στην διάλυση του στα υπόγεια νερά [25].

Το παράγεται χημικά από την αντίδραση Diels-Alden του hexachlorocyclopentadiene με ένα παράγωγο bicycloheptadiene στους 100°C. Χρησιμοποιείται για την καταπολέμηση εντόμων εδάφους όπως οι τερμίτες, οι γαιοσκώληκες, οι σιδηροσκώληκες, κολεόπτερα εδάφους, και ακρίδες. Επίσης έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως στο παρελθόν για να προστατεύσει καλλιέργειες όπως το καλαμπόκι και οι πατάτες, αλλά και ξύλινες κατασκευές από τους τερμίτες [25]



Εικόνα 1. Η αντίδραση Diels-Alden

Το Aldrin έχει απαγορευτεί σε πολλές χώρες, συμπεριλαμβάνοντας μεταξύ άλλων τις ΗΠΑ, την ΕΕ, την Ιαπωνία, την Νέα Ζηλανδία, τον Καναδά από το 1979 και συμπεριληφθεί στην βρώμικη δωδεκάδα της σύμβασης της Στοκχόλμης το 2001 Σήμερα λίγες είναι οι χώρες οι οποίες έχουν υπολείμματα του Aldrin, και γενικά δεν θεωρείται από τις πιο επικίνδυνες της δωδεκάδας [15].

Το Aldrin είναι τοξικό στους ανθρώπους και η θανατηφόρα δόση για ένα ενήλικο άτομο έχει υπολογιστεί να είναι περίπου ισοδύναμο με 83 mg/kg ανθρώπινου βάρους. Τα συμπτώματα της δηλητηρίαση από aldrin περιλαμβάνουν πονοκέφαλο, ίλιγγο, ναυτία, γενική δυσφορία, και εμετό, με σύγχρονες μυϊκές συσπάσεις. Μελέτες σε εργαζομένους σε χώρους παρασκευής aldrin, dieldrin και endrin έδειξαν αυξημένα ποσοστά παρουσίασης καρκίνου στο συκώτι και στην χολή [25].

Άλλες οργανοχλωριωμένες ενώσεις, όπως οι διοξίνες και τα DDT, έχουν συνδεθεί με τοξικότητες στο ανοσοποιητικό σύστημα του ανθρώπου αλλά και με επιπλοκές στις παραγόμενες ορμόνες. Εντούτοις το Aldrin δεν έχει συνδεθεί άμεσα με αυτά τα αποτελέσματα αυτό καθ' εαυτό, παρά την ομοιότητα της δομής αλλά και των χημικών ιδιοτήτων με άλλους χλωριωμένους αρωματικούς υδρογονάνθρακες [9].

Σε μελέτες που έγιναν στα εργαστηριακά ζώα το Aldrin έδειξε να είναι ιδιαίτερα τοξικό. Η τοξικότητα για δια στόματος προσβολή κυμάνθηκε σε LD₅₀ 35-100 mg /kg βάρους σώματος, ενώ σε δερμικές προσβολές οι τιμές ποικίλλουν από LD₅₀ 100-150 mg /kg βάρους σώματος. Άλλες μελέτες σε ποντίκια έδειξαν ότι το aldrin επηρεάζει την αναπαραγωγή τους αλλά δεν δημιουργεί τερατογενέσεις όπως άλλα οργανοχλωριωμένα. Η τοξικότητα aldrin στους υδρόβιους οργανισμούς είναι αρκετά μεταβλητή, και κυρίως επηρεάζει τα υδρόβια έντομα που είναι η πιο πολύ ευαίσθητη ομάδα των ασπόνδυλων. Οι τιμές τοξικότητας LC₅₀ κυμαίνονται από 1-200 µg/L για τα έντομα, και από 2.2-53 µg /L για τα ψάρια [25].

Species	Route	Vehicle	LD50 (mg/kg body weight)
Mouse	oral	corn oil	44
Rat	oral	various	38-67
Rat	dermal	xylene	~ 100
Hamster	oral	olive oil	320
Guinea Pig	oral	corn oil	33
Rabbit	oral	corn oil	50-80
Rabbit	dermal	dimthylphthalate	150
Dog	oral	corn oil	65-95

Πίνακας 4 Τιμές τοξικότητας του aldrin σε διάφορα πειραματόζωα (Ritter 1995) [15]

SPECIES	DEVELOPMENTAL STAGE, BODY WEIGHT OR LENGTH	TEMPERATURE (°C)	96 H LC50 (STATIC) (MG/L)
<i>Daphnia magna</i>			29a
<i>Crangon septemspinosa</i> (sand shrimp)	0.25 g 2.6 cm	20	8
<i>Pteronarcys californica</i> (stonefly)	naiad 3-3.5 cm	15.5	1.3
<i>Salmo gairdneri</i> (rainbow trout)	0.6 g	13	2.6

<i>Pimephales promelas</i> (fathead minnow)	0.6 g	18	8.2
<i>Lepomis macrochirus</i> (bluegill)	0.7 g	18	6.2

Πίνακας 5 Τιμές τοξικότητας του aldrin σε υδρόβια είδη (Ritter 1995) [15]

Όσον αφορά τα φυτά το aldrin έχει γενικά χαμηλή φυτοτοξικότητα, συγκεκριμένα μόνο έπειτα από υψηλές ποσότητες εφαρμογής παρουσιάστηκαν προβλήματα σε τομάτες και αγγούρια. Τέτοιες ποσότητες κυμαίνονται σε 16kg ενεργής ουσίας/ha για 2 με 3 εβδομάδες, έπειτα από τις οποίες παρουσιάστηκε μια δυσλειτουργία στην ανάπτυξη των ριζών αρκετών λαχανικών..

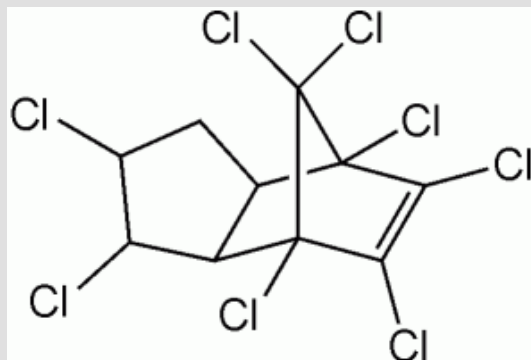
Το Aldrin εύκολα και γρήγορα μετατρέπεται σε dieldrin και διατηρείται έτσι στο περιβάλλον. Η ημίσεια ζωή του dieldrin μέσα στο έδαφος είναι περίπου 5 έτη. Αυτή η εμμονή, που συνδυάζεται με το υψηλό ποσοστό διαλυτότητας σε λίπος, παρέχει τους απαραίτητους όρους για το Aldrin να αυξάνει την βιοσυγκέντρωση του και στους οργανισμούς. Επίσης μπορούμε να πούμε το νερό είναι η βασική πηγή που αυξάνει την συσσώρευση του Aldrin και επομένως η συγκέντρωση του σε μολυσμένα ύδατα είναι μεγαλύτερη από ότι στο έδαφος [15].

Οι βασικές χημικές ιδιότητες του Aldrin είναι η χαμηλή διαλυτότητα που παρουσιάζει στο νερό, η υψηλή του σταθερότητα, και ημι-αστάθεια οι οποίες ευνοούν την μεταφορά του σε μεγάλες αποστάσεις. Έχουν παρατηρηθεί αρκετά υπολείμματα dieldrin στο αρκτικό αέρα, το νερό και τους οργανισμούς.

Όπως αναφέραμε προηγούμενος το Aldrin μεταβολίζεται εύκολα σε dieldrin και στα ζώα και στα φυτά, και επομένως υπολείμματα aldrin είναι σπάνια να εμφανιστούν στα ζώα παρά μόνο σε πολύ μικρές ποσότητες. Στην Ελλάδα τα υπολείμματα του aldrin τόσο σε τρόφιμα όσο και στην ατμόσφαιρα είναι κάτω από τα όρια που έχει θεσπίσει η διεθνής νομοθεσία και δεν αποτελούν άμεσο κίνδυνο για την υγεία μας.

CHLORDANE

CAS χημική ονομασία: 1,2,3,4,5,6,7,8,8-octachloro-2,3,3a,4,7,7a-hexahydro-4,7-methano-1H-indene



Εμπορικές ονομασίες: Aspon, Belt, Chlориandrin, Chlorkil, Chlordane, Corodan, Cortilaneu, Dowchlor, HCS 3260, Kypchlor, M140, Niran, Octachlor, Octaterr, Ortho-Klor, Synklor, Tat chlor 4, Topichlor, Toxichlor, Veliscol-1068

CAS No.: 57-74-9; Χημικός τύπος: $C_{10}H_6Cl_8$; Μοριακό βάρος: 409.78 g/mol

Εμφάνιση: Κίτρινο – καφετί χρώματος, κολλώδες υγρό, με χαρακτηριστικό άρωμα παρόμοιο με αυτό της χλωρίνης

Ιδιότητες: Σημείο τήξης: $<25^{\circ}C$; Σημείο βρασμού: $165^{\circ}C$ σε πίεση 2 mm Hg, $K_H: 4.8 \times 10^{-5} \text{ atm m}^3/\text{mol}$ στους $25^{\circ}C$, $\log K_{oc}: 4.58 - 5.57$, $\log K_{ow}: 6$, διαλυτότητα στο νερό: 56 ppb στους $25^{\circ}C$; Πίεση εξάτμισης: 10^{-6} mm Hg στους $20^{\circ}C$.

Το chlordane είναι ένα μίγμα χλωριωμένων υδρογονανθράκων που περιέχουν ενώσεις όπως το chlordane, το heptachlor, το nonachlor και άλλες σε μικρότερο ποσοστό. Το εργαστηριακό chlordane περιέχει στην ένωση του το χλώριο κατά 64-67%. Το chlordane είναι ιδιαίτερα αδιάλυτο στο νερό, αλλά διαλυτό στους οργανικούς διαλύτες. Είναι ημι-πτητικό και για αυτό τον λόγο μπορεί να διασπαστεί στην ατμόσφαιρα. Δεσμεύεται εύκολα στα υδρόβια ιζήματα και βιοσυσσωρεύεται στο λίπος των οργανισμών [15].

Το chlordane χρησιμοποιήθηκε αρχικά ως εντομοκτόνο το 1945. Παράγεται με την αντίδραση του hexachlorocyclopentadiene με το cyclopentadiene σχηματίζοντας chlordene, που στην συνέχεια χλωριώνεται σε chlordane . Πριν από το 1951 οι συγκεντρώσεις του hexachlorocyclopentadiene ήταν πολύ υψηλές με αποτέλεσμα την αυξημένη τοξικότητα σε δερματικές και αναπνευστικές προσβολές. Έπειτα από παρέμβαση των Ηνωμένων Εθνών η συγκέντρωση του hexachlorocyclopentadiene για την παραγωγή του chlordane δεν ξεπερνάει το 1% [16].

Το chlordane είναι εντομοκτόνο επαφής με ευρύ φάσμα και έχει χρησιμοποιηθεί σε διάφορες γεωργικές καλλιέργειες όπως των λαχανικών, του αραβόσιτου, της πατάτας, του βαμβακιού αλλά και διαφόρων εσπεριδοειδών δέντρων. Επίσης έχει χρησιμοποιηθεί εκτενώς και στον έλεγχο ξυλοφάγων εντόμων όπως οι τερμίτες [15].

Η χρήση του έχει απαγορευθεί σε αρκετές χώρες από το 1988 αλλά μέχρι πρότινος εξακολουθούσε να χρησιμοποιείται σε ένα μεγάλο αριθμό κρατών κυρίως της Αφρικής και της νότιο ανατολικής Ασίας. Σύμφωνα με την σύμβαση της Στοκχόλμης το chlordane επιτρέπεται για παραγωγή μόνο σε όσα συμβαλλόμενα μέρη (κρατη) πληρούν τις προϋποθέσεις και αναφέρονται στο μητρώο ειδικών εξαιρέσεων, ενώ η χρήση του επιτρέπεται σε αρκετά κρατη σαν τοπικό παρασιτοκτόνο, εντομοκτόνο και τερμιτοκτόνο σε κτίρια, φράγματα και δρόμους. Τέτοια κρατη είναι ο Καναδάς το Βέλγιο αλλά και η Κύπρος [15].

Το chlordane θεωρείται ιδιαίτερα τοξικό για τον άνθρωπο. Τα συμπτώματα της έκθεσης σε chlordane περιλαμβάνουν τη θολωμένη όραση, την γενική σύγχυση, τον βήχα, πόνους στην κοιλιακή χώρα, ναυτία, εμετός, διάρροια, και μυϊκούς σπασμούς. Οι πρώτες μελέτες για την επίδραση του chlordane στους ανθρώπους δεν έδειξαν σημαντικά αποτελέσματα, στην συνέχεια όμως ήρθαν στο επιφάνεια καινούριες μελέτες που συσχέτιζαν το chlordane με πονοκεφάλους, λιγγους και γενικότερη αδιαθεσία σε εργαζόμενους σε χώρους παρασκευής και χρήσης του chlordane [16].

Σε μια άλλη μελέτη που ακολούθησε, σε 23 εργαζομένους που συμμετέχουν στην παραγωγή του chlordane κατά τη διάρκεια ενός έτους, παρουσιάστηκε μια αυξημένη δυσλειτουργία στο εγκεφαλοαγγειακό σύστημα με συμπτώματα τις ζαλάδες, την συχνή έλλειψη ισορροπίας αλλά κυρίως την θολωμένη όραση των εργαζομένων [16].

Όπως οι περισσότερες οργανοχλωριωμένες ενώσεις έτσι και το chlordane έχουν συνδεθεί με δυσλειτουργίες και προσβολές στο ανοσοποιητικό σύστημα του ανθρώπου. Το IARC το 1991 κατάληξε στο συμπέρασμα ότι ενώ δεν υπάρχουν επαρκή στοιχεία για την καρκινογένεση που προκαλεί το chlordane στους ανθρώπους, υπάρχουν επαρκή στοιχεία στα πειραματόζωα. Επομένως επίσημα το chlordane έχει ταξινομηθεί από το IARC ως πιθανή ανθρώπινη καρκινογόνο ουσία [13].

Όσον αφορά τα πειράματα σε εργαστηριακά ζώα το chlordane έδειξε να έχει οξεία τοξικότητα και το LD₅₀ να κυμαίνεται περίπου στα 83 mg/kg βάρους για προσβολή δια στόματος ενώ σε δερματική προσβολή το LD₅₀ παίρνει τιμές από 1100-1200 mg/kg βάρους. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι οι τιμές αυτές είναι για chlordane που συντέθηκε μετά το 1951. Το αντίστοιχο LD₅₀ πριν την παρέμβαση των Ηνωμένων Εθνών ήταν για δερματική προσβολή 780 mg/kg. Μετά την εφαρμογή του chlordane σε δόση 50 mg/kg βάρους σε ποντίκια παρατηρήθηκε μια μείωση στην αναπαραγωγή των επόμενων γενεών και κυρίως στην τρίτη και τέταρτη γενιά τα αποτελέσματα ήταν ανησυχητικά. Η ανησυχία αυτή δεν οφείλετε μόνο στην μειωμένη παραγωγή αλλά και στην μείωση της βιωσιμότητας των ποντικιών της τρίτης και τέταρτης γενιάς. Αντίθετα έπειτα από εφαρμογή μιας δόσης chlordane της τάξεως των 25 mg/kg βάρους δεν παρατηρήθηκε κανένα στατιστικά σημαντικό αποτέλεσμα για τις επόμενες 6 γενεές.

Species	Sex	Route	Vehicle	LD50 (mg/kg)
Rat	M	oral	peanut oil	335
Rat	F	oral	peanut oil	430
	F	dermal	xylene	530
Rabbit	NS	oral	NS	100-300
	NS	dermal	NS	1100-1200
Hamster	NS	oral	NS	1720

Πίνακας 6 Τιμές τοξικότητας του chlordane σε διάφορα πειραματόζωα (Ritter 1995) [15]

Επιλεγμένες μελέτες για την επίδραση του chlordane στους υδρόβιους οργανισμούς μετά το 1951 συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα .

Species	Size/Age	Temp (°C)	96-h LC50 (µg/L)
<i>Penaeus duorarum</i> (pink shrimp)	50-65 mm	28.4	0.4
<i>Cancer magister</i> (Dungeness crab)	zoeal	13	1.3 (immobil.)
<i>Lepomis macrochirus</i> (bluegill)	38-44	25	22
<i>Pimphales promelas</i> (fathead minnow)	38-84 mm	25	52
<i>Salmo gairdneri</i> (rainbow trout)	0.9 g	13	7.8

Πίνακας 7 Τιμές τοξικότητας του chlordane σε υδρόβιους οργανισμούς (Ritter 1995) [15]

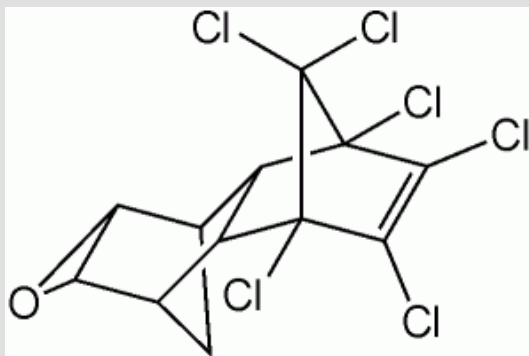
Υπάρχουν μεγάλες διαφορές ανάμεσα στα είδη, οι οποίες μπορούν να αποδοθούν στις διαφορές της θερμοκρασίας του νερού και των ιζημάτων, στην ηλικία, αλλά και στους διαφορετικούς τρόπους που εφαρμόστηκε η δραστική ουσία.

Η εμμονή του chlordane συνδυάζεται με έναν υψηλό συντελεστή διάσπασης, που παρέχει στην ένωση τις απαραίτητες συνθήκες για την βιοσυσσώρευση του στους οργανισμούς. Πειράματα που έγιναν σε μικρά ψάρια, που εκτέθηκαν σε chlordane έδειξαν ότι οι παράγοντες συγκέντρωσης στα ψάρια που εκτέθηκαν στο chlordane στη διατροφή τους ήταν χαμηλότεροι από εκείνους για τα ψάρια που εκτέθηκαν στο chlordane μέσω του νερού. Τα αποτελέσματα αυτά μας δείχνουν την σημαντική βιοσυσσώρευση του chlordane στο νερό και την απειλή που διατρέχουν οι υδρόβιοι οργανισμοί από την συγκεκριμένη ένωση.

Όπως και οι υπόλοιπες οργανοχλωριωμένες ενώσεις έτσι και το chlordane ευνοείται από τις χημικές του ιδιότητες και μεταφέρεται μέσω του νερού αλλά και της ατμόσφαιρας σε μακρινές αποστάσεις και συναντάτε κυρίως σε αρκτικές συνθήκες λόγω των χαμηλών θερμοκρασιών. Τέλος μπορούμε να αναφέρουμε ότι η έκθεση στο chlordane μπορεί γίνει μέσω των τροφίμων, αλλά κυρίως μέσω αυτόν των τροφίμων που έρχονται σε επαφή με το νερό.

DIELDRIN

CAS χημική ονομασία: 3,4,5,6,9,9-Hexachlorodimethanonaphth-[2,3-*b*]oxirene.



Εμπορικές ονομασίες: Alvit, Dieldrite, Dieldrix, Illoxol, Panoram D-31, Quintox.

CAS No.: 60-57-1; Χημικός τύπος: C₁₂H₈Cl₆O; Μοριακό βάρος: 380.91 g/mol

Εμφάνιση: Λευκό, άοσμο, κρυσταλλώδες

Ιδιότητες: Σημείο τήξης: 175-176°C; K_H: 5.8 x 10⁻⁵ atm m³/mol at 25°C, log K_{oc}: 4.08 – 4.55, log K_{ow}: 3.692 - 6.2, διαλυτότητα στο νερό: 140 μg/L στους 20°C; Πίεση εξάτμισης: 1.78 x 10⁻⁷ mm Hg στους 20°C.

Το Dieldrin πρωτοσυντέθηκε, μαζί με aldrin, το 1948, και εμπορικά κατασκευάστηκε πρώτη φορά μέσα στο 1950. Το Dieldrin είναι το κοινό όνομα του εντομοκτόνου που περιέχει 85% HEOD (ένα αρκτικόλεξο για χημικό όνομα 1.2.3.4.10.10 hexachloro-6, 7 epoxy-1, 4,4a, 5.6, 7, 8,8a-octahydro-endn-1, 4 exo- 5, 8-dimethanonaphthalene). Για να χαρακτηριστεί, τεχνικό το dieldrin πρέπει να περιέχει περισσότερο από 80.75% HEOD, περισσότερο από 14.25% εντομοκτονικές ενώσεις και λιγότερο από 5% άλλες ενώσεις. Το Dieldrin δεσμεύεται έντονα στα μόρια του εδάφους και ως εκ τούτου είναι πολύ ανθεκτικό στη διύλιση του με νερό όταν βρίσκεται στο έδαφος. Από το έδαφος εξατμίζεται μη την βοήθεια του αέρα, και για αυτό τον λόγω το

έδαφος που περιέχει υπολείμματα Dieldrin θα πρέπει να αναμοχλεύεται και να αερίζεται τακτικά [25].

Το Dieldrin μπορεί να συντεθεί από την ένωση του aldrin με ένα οξύ, όπως το παρασετικό, όπως επίσης μέσω της συμπύκνωσης του hexachlorocyclopentadiene με το εποξειδίο του bicycloheptadiene. Το Dieldrin έχει χρησιμοποιηθεί στη γεωργία για τον έλεγχο εντόμων εδάφους αλλά και ως εντομοκτόνο σπόρων (εμποτισμός πριν την σπορά). Επίσης έχει χρησιμοποιηθεί στο παρελθόν για την προστασία της ανθρώπινης υγείας (καταπολέμηση κουνουπιών και άλλων διπτέρων), για την καταπολέμηση εξωπαρασίτων σε κτηνοτροφικά ζώα αλλά και για την προστασία ενδυμάτων και ξύλου.

Μέτρα για την απαγόρευση της χρήσης του dieldrin έχουν ληφθούν σε πολλές χώρες παράλληλα με αυτά για την χρήση του aldrin. Συνεπώς η απαγόρευση της χρήσης του dieldrin έχει αποφασιστεί σε μεγάλο αριθμό κρατών αρχικά το 1979, και σταδιακά με την διεθνή νομοθεσία έχουμε φτάσει σήμερα να θεωρείται ένα φυτοφάρμακο του προηγούμενου αιώνα [15].

Όπως το Aldrin έτσι και το παράγωγο του Dieldrin είναι τοξικό σύμφωνα με μελέτες στον ανθρώπινο οργανισμό. Με βάση ανέκδοτα στοιχεία, η θανατηφόρα δόση του dieldrin υπολογίζεται περίπου στα 10 mg/kg ανθρώπινου βάρους. Συμπτώματα της δηλητηρίασης από dieldrin είναι ουσιαστικά τα ίδια όπως για aldrin, συμπεριλαμβανομένου του πονοκέφαλου, του ίλιγγου, της ναυτίας, της γενικής δυσφορίας και του εμετού που ακολουθούνται από μυϊκές συσπάσεις. Η συσχέτιση του dieldrin με εμφάνιση καρκίνου είναι η ίδια με αυτή του aldrin με αποτέλεσμα να θεωρείται πιθανή αλλά όχι απόλυτα αποδεδειγμένη. Εντούτοις το IARC (**International Agency for Research on Cancer**) έχει καταλήξει στο συμπέρασμα ότι υπάρχουν ανεπαρκή στοιχεία για την καρκινογένεση του dieldrin στους ανθρώπους, και περιορισμένα στοιχεία στα πειραματόζωα με αποτέλεσμα το Dieldrin να μην είναι ταξινομημένο ανάμεσα στις καρκινογόνες ενώσεις για τον ανθρώπινο οργανισμό [10].

Μελέτες του Dieldrin στα εργαστηριακά ζώα έδειξαν ότι η τοξικότητα του είναι ιδιαίτερα σημαντική. Σε προσβολή δια στόματος το LD₅₀ υπολογίζεται περίπου στα 100-400 mg/kg βάρους, ενώ το LD₅₀ της δερμικής προσβολής κυμαίνεται από 200-2700 mg ενεργής ουσίας/kg βάρους. Όπως και άλλες οργανοχλωριωμένες ενώσεις έτσι και το Dieldrin, προσβάλλει κατά κύριο λόγο το συκώτι σε τρωκτικά αλλά και σε άλλα

πειραματόζωα. Αποτελέσματα μελετών πάνω σε αρουραίους έδειξαν μιας αυξημένη αναλογία βάρους συκωτιού/ βάρος σώματος, με αποτέλεσμα την υπερτροφία και τις δυσλειτουργίες της ανάπτυξης του σώματος [16].

Species	Route	Vehicle	LD50 (mg/kg body weight)
Mouse	oral	corn oil	38
Rat	oral	various	37-87
Rat	dermal	xylene	60-90
Hamster	oral	olive oil	330
Guinea-pig	oral	corn oil	49
Rabbit	oral	corn oil	45-50
Rabbit	dermal	dimethyl phthalate	150
Dog		corn oil	65-80

Πίνακας 8 Τιμές τοξικότητας του Dieldrin σε πειραματόζωα [15]

Το Dieldrin εμφανίζει χαμηλή τοξικότητα στα λαχανικά, με αποτέλεσμα να τα επηρεάζει σε δόσεις μεγαλύτερες από 22 kg/ha. Σε πειράματα που έγιναν σε σόγια, τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η ανάπτυξη του φυτού δεν επηρεάστηκε μετά από εφαρμογή του Dieldrin σε δοσολογία 11kg δραστικής ουσίας/ ha..

Όσο αφορά τους υδρόβιους οργανισμούς το Dieldrin επηρεάζει τα ασπόνδυλα όπως ακριβώς και το aldrin με την μόνη διαφορά ότι το Dieldrin έχει μεγαλύτερη βιοσυγκέντρωση στο νερό από ότι το aldrin με αποτέλεσμα να βρίσκεται εκεί σε μεγαλύτερες ποσότητες.

Species	Developmental stage, body weight or length	Temp. (°C)	96-h LC50 (µg/L)
<i>Daphnia magna</i>	-	-	330a
<i>Crangon septemspinosa</i> (Sand shrimp)	0.25 g, 2.6 cm	20	7
<i>Pteronarcys californica</i> (stonefly)	naiad, 3-3.5 cm	15.5	0.5
<i>Salmo gairdneri</i> (rainbow trout)	1.4 g	13	12

<i>Pimephales promelas</i> (Fathead minnow)	0.6 g	18	3,8
<i>Lepomis macrochirus</i> (bluegill)	1.3 g	18	3.1

Πίνακας 9 Τιμές τοξικότητας του Dieldrin σε υδρόβιους οργανισμούς [15]

Το Dieldrin έχει βρεθεί πειραματικά ότι δεν προκαλεί σοβαρή λέπτυνση του κελύφους των αυγών των πτηνών αν και παρατηρείται μια μείωση της αναπαραγωγικής επιτυχίας έπειτα από την εφαρμογή του. Γενικότερα μειώσεις πληθυσμών πουλιών στην Ευρώπη αλλά και στην Αμερική σε περιοχές όπου βρέθηκαν στο περιβάλλον ποσότητες Dieldrin, πιθανώς προήλθαν από τη συνδυασμένη δράση του Dieldrin και του aldrin με άλλα ογανοχλωριωμένα φυτοφάρμακα όπως το DDT [15].

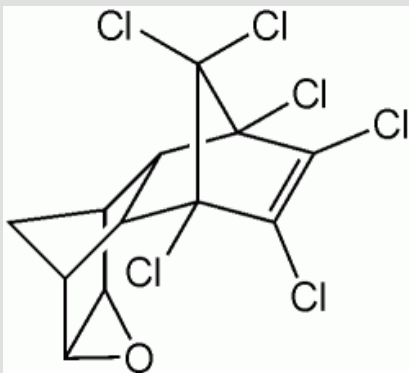
Η ημίσεια ζωή του dieldrin στο έδαφος είναι περίπου τα 5 έτη. Αυτή η εμμόνη, που συνδυάζεται με το υψηλό ποσοστό συσσώρευσης σε λίπος, παρέχει τους απαραίτητους όρους για το Dieldrin να αυξάνει την βιοσυγκέντρωση του και στους οργανισμούς. Επίσης μπορούμε να πούμε το νερό είναι η βασική πηγή που αυξάνει την συσσώρευση του το Dieldrin και επομένως η συγκέντρωση του σε μολυσμένα ύδατα είναι μεγαλύτερη από ότι στο έδαφος [16].

Το Dieldrin έχει τις ίδιες χημικές ιδιότητες με το Aldrin (χαμηλή διαλυτότητα στο νερό, υψηλή σταθερότητα, και ημι-αστάθεια) και επομένως η μεταφορά του μέσω της ατμόσφαιρας σε μακρινές περιοχές, κυρίως πιο ψυχρές θεωρείται αυτονόητη. Υπολείμματα του Dieldrin έχουν βρεθεί σε αρκτικές περιοχές όπου συνορεύονται και η αποσύνθεση τους θεωρείται πολύ δύσκολη [29].

Το Dieldrin όπως και το Aldrin μπορεί να ανιχνευθεί στον αέρα, στο νερό, στο έδαφος, στα ψάρια, στα πουλιά, στα ζώα αλλά και στους ανθρώπους κυρίως στο μητρικό γάλα. Στην Ελλάδα έπειτα από μελέτες, οι επιστήμονες έχουν καταλήξει στο συμπέρασμα ότι το Dieldrin και το Aldrin σίγουρα είναι δυο πολύ επικίνδυνες ενώσεις αλλά μετά την απαγόρευση της χρήσης τους οι ποσότητες των υπολειμμάτων που έχουν βρεθεί είναι πολύ μικρές και δεν φέρουν περιθώρια ανησυχίας.

ENDRIN

CAS χημική ονομασία: 3,4,5,6,9, 9-Hexachlorodimetanonaph[2,3- b]oxirene



Εμπορικές ονομασίες: Compound 269, Endrex, Hexadrin, Isodrin Epoxide, Mendrin, Nendrin.

CAS No.: 72-20-8; Χημικός τύπος: $C_{12}H_8Cl_6O$; Μοριακό βάρος: 380.92 g/mol

Εμφάνιση: Λευκού χρώματος, κρυσταλλώδες, άοσμο

Ιδιότητες: Σημείο τήξης: 200°C; Σημείο βρασμού: 245°C, K_H : $5,0 \times 10^{-7}$ atm m³/mol στους 25°C, $\log K_{ow}$: 3,209 – 5,339, διαλυτότητα στο νερό: 220 – 260 μg/L στους 25°C; Πίεση εξάτμισης: 7×10^{-7} mm Hg στους 25°C.

Το endrin είναι το ενδό-στερεοϊσομερές του dieldrin και η χρήση του καταχωρήθηκε αρχικά στις ΗΠΑ το 1952. Το εργαστηριακό endrin έχει μια καθαρότητα τουλάχιστον 92%. Το endrin μεταβολίζεται γρήγορα από τα ζώα και δεν συσσωρεύεται στο λίπος σε αντίθεση με τους άλλους έμμοιους οργανικούς ρύπους της σύμβασης. Μπορεί όμως να εισαχθεί στην ατμόσφαιρα μέσω της εξάτμισης του και να μολύνει τα νερά μέσω της εδαφικής απορροής [28].

Το endrin παράγεται από τη συμπύκνωση του βινυλοχλωριδίου με το hexachlorocyclopentadiene, και το σύμπλεγμα αυτό αντιδρά με το cyclopentadiene με αποτέλεσμα το isodrin, το οποίο στην συνέχεια εποξειδώνεται από το υπεροξικό οξύ σε endrin. Το endrin είναι ένα εντομοκτόνο διαφυλλικό και χρησιμοποιείται κυρίως στις

καλλιέργειες όπως το βαμβάκι και τα σιτηρά. Έχει χρησιμοποιηθεί επίσης και ως τροφτικοκτόνο με μεγάλη επιτυχία [15].

Το endrin έχει απαγορευθεί σε αρκετές χώρες από τις αρχές του 1980 και σύμφωνα με την σύμβαση της Στοκχόλμης απαγορεύεται σε όλα τα συμβαλλόμενα μέρη τόσο η παραγωγή όσο και η χρήση του. Στα μητρώα ειδικών εξαιρέσεων και υπάρχει καμιά αναφορά για το endrin.

Το endrin είναι εξαιρετικά τοξικό στους ανθρώπους και η κατ' εκτίμηση θανατηφόρα δόση είναι περίπου 100 mg/kg βάρους. Τα συμπτώματα της ήπιας δηλητηρίασης περιλαμβάνουν ίλιγγους, αδυναμία στα πόδια, πόνους στην κοιλιακή χώρα, ναυτία αλλά συνήθως όχι εμετός. Σε ισχυρότερες δόσεις τα συμπτώματα της δηλητηρίασης από endrin περιλαμβάνουν βίαιους επαναλαμβανόμενους μυϊκούς σπασμούς ακολουθούμενους από απώλεια των αισθήσεων και η κατάσταση μπορεί να οδηγήσει τον ασθενή και σε κώμα [16].

Μελέτες που έγιναν σε εργαζομένους σε χώρους παραγωγής aldrin, dieldrin και endrin δεν έδειξαν ποσότητες endrin στο αίμα παρά μόνο σε ελάχιστες τυχαίες περιπτώσεις όπου η έκθεση τους ήταν τυχαία αυξημένη. Το endrin έχει χαρακτηριστεί από το IARC σαν ένωση μη καρκινογόνος για τους ανθρώπους. Το IARC κατέληξε σε αυτό το συμπέρασμα λόγω των ανεπαρκών στοιχείων για εμφάνιση καρκίνου στους ανθρώπους και παράλληλα λόγω των περιορισμένων στοιχείων σε πειραματόζωα [15].

Η τοξικότητα του endrin σε ποντίκια είναι υψηλή και το LD₅₀ για δια στόματος προσβολή βρέθηκε να είναι 7.6 mg/ kg βάρους ενώ για δερμική προσβολή φτάνει τα 21.80 mg/kg. Παράλληλα παρατηρήθηκε μια αυξημένη θνησιμότητα για τέκνα δεύτερης και τρίτης γενιάς αλλά καμιά τερατογενετική ιδιότητα. Όπως αναφέραμε και παραπάνω το endrin μεταβολίζεται γρήγορα από τα ζώα και βιοσυσσωρεύεται στο λίπος σε πολύ μικρές ποσότητες. Επίσης μπορούμε να αναφέρουμε ότι το endrin δεν έχει παρουσιάσει καμιά τοξικότητα στο φυτικό βασίλειο παρά την ευρεία χρήση του στις περασμένες δεκαετίες ως διαφυλλικό εντομοκτόνο [16].

Σε μερικά θηλαστικά το endrin μετατρέπεται στο πολύ πιο τοξικό 12-ketoendrin, παρόλα αυτά, όποιες περιπτώσεις θανάτων σε άγρια πουλιά ή θηλαστικά στην φύση έχουν καταγραφεί αφορούν το ίδιο το endrin και όχι το 12-ketoendrin. Όσον αφορά τους υδρόβιους οργανισμούς το endrin θεωρείται μια από τις πλέον τοξικές

οργανοχλωριωμένες ενώσεις μαζί με το telodrin. Μελέτες έδειξαν ότι το LC₅₀ σε αρκετά είδη ήταν κάτω από 1.0 µg/L γεγονός που αποδεικνύει την επικίνδυνα τοξική φύση του endrin.

SPECIES	ROUTE	VEHICLE	LD50 (MG/KG BODY WEIGHT)	
			MALES	FEMALES
Mouse	oral	unknown	13	13
Rat	oral	unknown	4	4
	dermal	xylene	18	15
Guinea pig	oral	peanut oil	36.0	16.0
Rabbit	oral	peanut oil	-	7-10
Hamster	oral	unknown	18	18
Monkey (Macacus mulatta)	oral	peanut oil	3	-

Πίνακας 10 Τιμές τοξικότητας του endrin σε πειραματόζωα [15]

Organism	Size/age	Temp. (°C)	96-h LC50
Freshwater			
<i>Daphnia magna (water flea)</i>		22.24	59 mg/L
<i>Palaemonetes kadiakensis (glass shrimp)</i>	Adult	21	0.5 mg/L
<i>Pteronarcys californica (stonefly)</i>	Larvae	15	0.25 mg/L
<i>Oncorhynchus mykiss (rainbow trout)</i>	1.4 g	18	0.75 µg/L
<i>Lepomis macrochirus (bluegill)</i>	1.5 g	18	0.61 µg/L
Estuarine/Marine			
<i>Penaeus duorarum (pink shrimp)</i>	adult	17	0.037 µg/L
<i>Cyprinodon variegatus (sheepshead minnow)</i>	adult	18	0.38 µg/L
<i>Mugil cephalus (striped mullet)</i>	83 mm	20	0.3 µg/L

Πίνακας 11 Τιμές τοξικότητας του endrin σε υδρόβιους οργανισμούς [15]

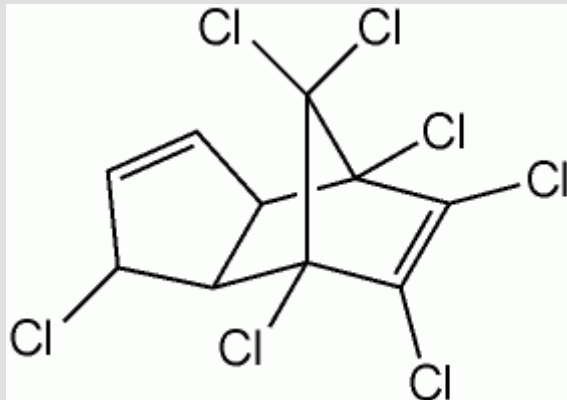
Ο χρόνος ημίσειας ζωής του endrin στο έδαφος μπορεί να φτάσει μέχρι τα 12 έτη, ανάλογα με τις τοπικές κλιματολογικές συνθήκες, και τις φυσικοχημικές ιδιότητες

του εδάφους. Σε αντίθεση η διάρκεια ημιζωής του μέσα σε ιστούς των ζώων είναι αρκετά μικρή. Η βιοσυσώρευση του endrin στο νερό είναι μεγαλύτερη από ότι στο έδαφος και στους ιστούς των ζώων και συνεπώς μεταφέρεται εύκολα σε μακρινές αποστάσεις μέσω της κίνησης των θαλασσών αλλά κυρίως μέσω της υγροποίησης της ατμόσφαιρας. Υπολείμματα του endrin έχουν βρεθεί σε γλυκά νερά της αρκτικής αλλά επίσης και σε παγόβουνα [16].

Η κύρια πηγή έκθεσης στο endrin είναι τα υπολείμματα του στα τρόφιμα. Σήμερα στην Ελλάδα αλλά και στις περισσότερες χώρες της σύμβασης της Στοκχόλμης τα υπολείμματα του endrin δεν ξεπερνάνε την καθημερινή αποδεκτή δόση εισαγωγής στο σώμα που είναι 0.002 mg/kg βάρους και έχει θεσπιστεί από την κοινή απόφαση FAO και WHO .

HEPTACHLOR

CAS χημική ονομασία: 1,4,5,6,7,8,8-Heptachloro-3a,4,7,7-tetrahydro-4,7-methanol-1H-indene



Εμπορικές ονομασίες: Aahepta, Agroceres, Baskalor, Drinox, Drinox H-34, Heptachlorane, Heptagran, Heptagranox, Heptamak, Heptamul, Heptasol, Heptox, Soleptax, Rhodiachlor, Veliscol 104, Veliscol heptachlor

CAS No.: 76-44-8; Χημικός τύπος: C₁₀H₅Cl₇; Μοριακό βάρος: 373.32 g/mol

Εμφάνιση: Λευκού – ανοιχτού καφέ χρώματος, κηρώδες στερεό ή κρυσταλλώδες, με χαρακτηριστικό άρωμα παρόμοιο της καμφοράς

Ιδιότητες: Σημείο τήξης: 95-96°C; Σημείο βρασμού: 135-145°C σε πίεση 1 – 1,5 mm Hg, log K_{oc}: 4.38 , log K_{ow}: 4,40 – 5,5 , διαλυτότητα στο νερό: 180 ppb στους 25°C; Πίεση εξάτμισης: 3*10⁻⁴ mm Hg στους 20°C.

Το Heptachlor απομονώθηκε από το εργαστηριακό chlordane το 1946, και χρησιμοποιήθηκε πρώτη φορά ως εντομοκτόνο στις ΗΠΑ το 1952 [22]. Το Heptachlor περιέχει κατά προσέγγιση 72% heptachlor και 28% άλλες σχετικές ενώσεις, που περιλαμβάνουν το chlordane κατά 20% περίπου. Είναι ιδιαίτερα αδιάλυτο στο νερό, αλλά διαλυτό στους οργανικούς διαλύτες [15]. Είναι ιδιαίτερα αδιάλυτο στο νερό, αλλά διαλυτό στους οργανικούς διαλύτες [15]. Είναι αρκετά πτητικό και μπορεί να βρίσκεται σε μεγάλες ποσότητες στην ατμόσφαιρα. Δεσμεύεται εύκολα στα υδρόβια ιζήματα και βιοσυσσωρεύεται στο λίπος των ζωικών οργανισμών. Το Heptachlor μεταβολίζεται εύκολα στο εποξειδίο του στα ζώα, η τοξικότητα του οποίου είναι παρόμοια με αυτή του heptachlor, και μπορεί και αυτό να αποθηκευτεί στο ζωικό λίπος [22]. Η σύνθεση του heptachlor είναι παρόμοια με αυτήν του chlordane κατά την οποία το hexachlorocyclopentadiene αντιδρά με το cyclopentadiene και διαμορφώνει το chlordane. Στην συνέχεια το Heptachlor παράγεται από την χλωρίωση του chlordane [15].

Το Heptachlor είναι ένα εντομοκτόνο στομάχου και επαφής, που χρησιμοποιείται κατά προτίμηση ενάντια στα έντομα εδάφους και τους τερμίτες. Έχει χρησιμοποιηθεί ενάντια στα έντομα βαμβακιού, σε ακρίδες, και σε παράσιτα συγκομιδής. Έχει χρησιμοποιηθεί επίσης, σε αρκετές χώρες για την καταπολέμηση της ελονοσίας. Η απαγόρευση του Heptachlor έχει προωθηθεί στις περισσότερες ανεπτυγμένες χώρες από το 1979 ενώ σύμφωνα με την συνθήκη της Στοκχόλμης η παραγωγή του απαγορεύεται εντελώς χωρίς καμιά εξαίρεση για τα συμβαλλόμενα μέρη έχω η χρήση του επιτρέπεται μόνο για την αντιμετώπιση των τερμιτών.

Δεν υπάρχουν αρκετές πληροφορίες για τυχαία ή μη προβολή ανθρωπίνων πληθυσμών από το Heptachlor επομένως τα συμπτώματα της δηλητηρίασης από αυτό παραμένουν υποθετικά. Σε μεγάλα θηλαστικά την προσβολή από Heptachlor ακολούθησαν μυϊκοί σπασμοί και νευρική κατάσταση. Επίσης μελέτες σε πειραματόζωα έδειξαν μια συσχέτιση του Heptachlor και του εποξειδίου του με την στειρότητα των αρσενικών πληθυσμών, αφού η αναπαραγωγή τους μειώθηκε αισθητά. Ακόμα έπειτα από έκθεση

ποντικιών σε Heptachlor παρουσιάστηκαν καρκινογόνοι όγκοι σε μικρό όμως ποσοστό του πληθυσμού, και έπειτα από υψηλή δόση της ουσίας. Σύμφωνα με τα παραπάνω το IARC έχει καταλήξει στο συμπέρασμα ότι ενώ υπάρχουν ανεπαρκή στοιχεία για την καρκινογένεση του heptachlor στους ανθρώπους, υπάρχουν επαρκή στοιχεία στα πειραματόζωα. με αποτέλεσμα να ταξινομείται το heptachlor ως πιθανή ανθρώπινη καρκινογόνο ουσία [13].

Όσον αφορά τα πουλιά το Heptachlor είναι ήπια τοξικό για αρκετά είδη με LD₅₀ για προσβολή δια στόματος σε πάπιες να φτάνει τα 2080 mg/kg βάρους. Υπολείμματα όμως του Heptachlor και του εποξειδίου του έχουν βρεθεί στο λίπος πολλών πτηνών σε αρκετές περιοχές. Οι υδρόβιοι οργανισμοί αντιμετωπίζουν μεγάλο πρόβλημα τοξικότητας από το Heptachlor και μελέτες που έχουν γίνει έδειξαν ότι το LC₅₀ για 96h έκθεση είναι 5.3 έως 13 µg/L για το *lepomis machrochirus* (bluegill sunfish), 7.4 έως 20 µg/L στην πέστροφα και 10 µg/L στις πέρκες. Η τοξικότητα του Heptachlor στους υδρόβιους οργανισμούς δεν περιορίζεται μόνο στα ψάρια, αλλά παρουσιάζεται έντονα και στα μαλάκια, το πλαγκτόν και τα άλγη. Τέλος παρατηρείτε και μια υψηλή τοξικότητα του Heptachlor στις μέλισσες [22].

Species	Route	Sex	LD50 (mg/kg body weight)
Rat	oral	M	40
Rat	dermal	NS	119
Mouse	oral	NS	68
Guinea pig	oral	NS	80-90
Rabbit	oral	NS	116

Πίνακας 12 Τιμές τοξικότητας του Heptachlor σε πειραματόζωα[15]

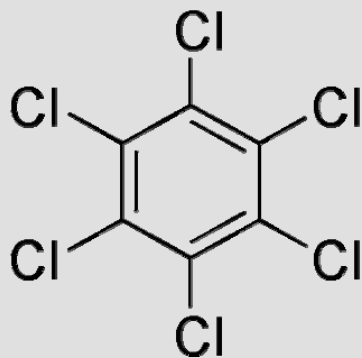
Organism	Grade	Temp (°C)	96-h LC50 (µg/ L)
Stonefly	technical (72%)	15.5	0.9-1.1
<i>Penaeus duorarum</i> (pink shrimp)	technical	27.5-30	0.11
<i>Pimephales promelas</i> (fathead minnow)	technical (72%)	25	130
<i>Lepomis macrochirus</i> (bluegill)	technical (72%)	25	26
<i>Salmo gairdneri</i> (rainbow trout)	technical (72%)	25	7.0

Πίνακας 13 Τιμές τοξικότητας του Heptachlor σε υδρόβια είδη [15]

Το Heptachlor λαμβάνεται εύκολα μέσω του δέρματος, των πνευμόνων, και του γαστροεντερικού συστήματος τόσο από τους ανθρώπους όσο και από τα ζώα. Μόλις απορροφηθεί, μεταφέρεται και αποθηκεύεται στο λιπώδες ιστό όπου και εμμένει. Στα εδάφη η ημίσεια ζωή του Heptachlor μπορεί να φτάσει έως τα 2 έτη ανάλογα με τον εδαφολογικό τύπο και τις κλιματικές συνθήκες. Τα υψηλότερα ποσοστά υποβάθμισης του Heptachlor παρουσιάζονται σε αμμώδη εδάφη λόγω του εύκολου αερισμού τους [22].

HEXACHLOROBENZENE

CAS χημική ονομασία: Hexachlorobenzene



Εμπορικές ονομασίες: Amaticin, Anticarie, Buntcure, Buntnomore, Co-op hexa, Granox, No bunt, Sanocide, Smut-go, Sniecotox.

CAS No.: 118-74-1; Χημικός τύπος: C₆Cl₆; Μοριακό βάρος: 284.78 g/mol

Εμφάνιση: Λευκού χρώματος, κρυσταλλικό στερεό, χωρίς ιδιαίτερη οσμή

Ιδιότητες: Σημείο τήξης: 227-230°C; Σημείο βρασμού: 323-326°C, K_H : $7,1 \times 10^{-3}$ atm m³/mol στους 20°C, log K_{oc} : 2,56 – 4,54, log K_{ow} : 3,03 – 6,42, διαλυτότητα στο νερό: 40 μg/L στους 20°C; Πίεση εξάτμισης: $1,089 \times 10^{-5}$ mm Hg στους 20°C.

Το Hexachlorobenzene (HCB) είναι ένα μυκητοκτόνο που παρουσιάστηκε αρχικά το 1945 για την αντιμετώπιση μυκήτων σε σπόρους, ειδικά για τον έλεγχο προσβολών σε σπόρους σιταριού. Το εξαχλωροβεζνόλιο είναι επίσης ένα υποπροϊόν αρκετών βιομηχανικών χημικών ουσιών όπως το carbontetrachloride, το perchlorethylene, το trichloroethylene και το pentachlorobenzene. Το εξαχλωροβεζνόλιο είναι ιδιαίτερα αδιάλυτο στο νερό, αλλά αρκετά διαλυτό στους οργανικούς διαλύτες. Είναι αρκετά πτητικό και μπορεί κατά συνέπεια να μετακινείται εύκολα μέσω της ατμόσφαιρας. Είναι πολύ ανθεκτικό στη βιοδιάσπαση, έχοντας έναν υψηλό συντελεστής Kow που κυμαίνεται από 3.03-6.42, που του επιτρέπει την μεγάλη συσσώρευση του στο ζωικό λίπος. Το εξαχλωροβεζνόλιο διαμορφώνεται κατά τη διάρκεια της αντικατάστασης της υγρής φάσης του χλωρίου και του βενζολίου, με έναν καταλύτη οξειδίων του σιδήρου, σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 150°C. Μπορεί επίσης να παραχθεί από το στερεοϊσομερές του hexachlorocyclohexane από την επεξεργασία του με τα χλωρίδια μετάλλων ή το άνυδρο θειικό οξύ. Το εξαχλωροβεζνόλιο σύμφωνα με την συνθήκη της Στοκχόλμης απαγορεύεται σε όλα τα συμβαλλόμενα μέρη με εξαίρεση την παραγωγή του στα κρατη που έχουν εναρμονιστεί στο μητρώο ειδικών εξαιρέσεων ενώ η χρήση του επιτρέπεται μόνο στα παραπάνω κρατη ως ενδιάμεσο προϊόν για άλλες ενώσεις και ως οργανικός διαλύτης για την παραγωγή άλλων φυτοφαρμάκων [15].

Το εξαχλωροβεζνόλιο έχει παρουσιάσει τοξικότητα στους ανθρώπους και έχουν συμβεί στο παρελθόν και ατυχήματα κατά την χρήση του. Συγκεκριμένα στο χρονικό διάστημα 1954 – 1959 στην Τουρκία παρουσιάστηκε ατύχημα με κατάποση HCB από ανθρώπους κατά την χρήση του ως μυκητοκτόνο σε σπόρους σιταριού. Η προσβολή έγινε μέσω της κατανάλωσης των σπόρων από τον αγροτικό πληθυσμό του τόπου. Τα συμπτώματα του συγκεκριμένου ατυχήματος συμπεριέλαβαν δερμικές ευαισθησίες, διαταραχές στο στομάχι και γενικότερη αδυναμία του οργανισμού. Το αξιοσημείωτο είναι ότι ποσότητες HCB βρέθηκαν και σε απογόνους των προσβεβλημένων ατόμων μέσω του μητρικού γάλακτος. Η θνησιμότητα του συγκεκριμένου πληθυσμού έφτασε το 14% συμπεριλαμβανομένου του ποσοστού θνησιμότητας των νεογνών που ήταν 95%, ενώ ο αριθμός των ατόμων που προσβλήθηκαν ήταν περίπου 3000 – 4000.

Όσον αφορά μελέτες πάνω σε εργαστηριακά ζώα, το εξαχλωροβενζόλιο παρουσιάζει χαμηλή οξεία τοξικότητα, με συμπτώματα τις αλλαγές σε ενζυμικές δραστηριότητες, στην μορφολογία του συκωτιού, αλλά και δυσλειτουργίες στο ανοσοποιητικό σύστημα των ζώων. Σύμφωνα με το IARC το εξαχλωροβενζόλιο έχει συμπεριληφθεί στον κατάλογο με τις ουσίες που πιθανόν να προκαλούν καρκίνο στους ανθρώπους αφού υπάρχουν επαρκή στοιχεία για παρουσίαση καρκινωμάτων σε πειραματόζωα έπειτα από την προσβολή τους [12].

Species	Route	LD50 (mg/kg body weight)
Rat	Oral	3 500
Mouse	Oral	4 000
Rabbit	Oral	>2 600
Rabbit	dermal	>2 000

Πίνακας 14 Τιμές τοξικότητας του Hexachlorobenzene σε πειραματόζωα [15]

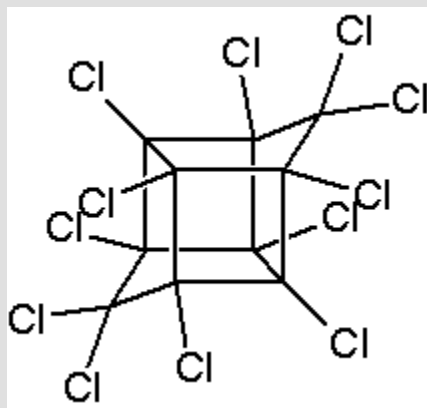
Το HCB δεν έχει παρουσιάσει καμιά τοξικότητα στο φυτικό βασίλειο, ενώ και σε υδρόβιους οργανισμούς θεωρείται μάλλον απίθανο να δημιουργήσει άμεσα τουλάχιστον τοξικολογικές παρενέργειες.

Το HCB έχει πολύ έμμονη φύση και η κατ' εκτίμηση ημίσεια ζωή του στο έδαφος, έπειτα από την αερόβια και αναερόβια υποβάθμιση του κυμαίνεται από 2,7 έως 22,9 έτη. Εντούτοις, η εμμογή που παρουσιάζει το HCB παράλληλα με την μεγάλη βιοσυσσώρευση του στο ζωικό λίπος του επιτρέπει να μεταφέρεται πολύ εύκολα σε μεγάλες αποστάσεις. Όπως και οι υπόλοιποι έμμονοι οργανικοί ρύποι έτσι και το HCB παρατηρείται σε μεγάλες ποσότητες σε αρκτικές περιοχές, όπου οι συνθήκες ευνοούν την περαιτέρω εμμογή του.

Υπολείμματα του HCB μπορούν να βρεθούν σε κάθε είδος ζωικό τρόφιμο και να επηρεάσουν άμεσα το καταναλωτικό κοινό. Στο παρελθόν μελέτες που έχουν γίνει σε ζωικό λίπος τα τελευταία χρόνια έδειξαν πολύ χαμηλές ποσότητες HCB οι οποίες είναι αρκετά χαμηλότερα από τα όρια που έχει θέσει το WHO.

MIREX

CAS χημική ονομασία: 1,1a,2,2,3,3a,4,5,5a,5b,6- dodecachloroactahydro - 1,3,4 – metheno 1H – cyclobuta[cd]pentalene



Εμπορικές ονομασίες: Dechlorane, Ferriamicide, GC 1283.

CAS No.: 2385-85-5; Χημικός τύπος: $C_{10}Cl_{12}$; Μοριακό βάρος: 545,5 g/mol

Εμφάνιση: Λευκό, άοσμο, κρυσταλλώδες

Ιδιότητες: Σημείο τήξης: $485^{\circ}C$, Πίεση εξάτμισης: 3×10^{-7} mm Hg στους $20^{\circ}C$.

Το Mirex συντέθηκε αρχικά το 1946 αλλά χρησιμοποιήθηκε ως φυτοφάρμακο το 1959. Το τεχνικό mirex περιέχει 95.12% mirex και 2.58% chlordecone και συντίθεται από διμερισμό του hexachlorocyclopentadiene παρουσία του χλωριδίου του αργιλίου [23]. Το Mirex είναι πολύ ανθεκτικό στη διάσπαση, και πολύ αδιάλυτο στο νερό ενώ παράλληλα παρουσιάζει υψηλή βιοσυσώρευση σε αυτό. Λόγω των παραπάνω ιδιοτήτων του το Mirex δεσμεύεται έντονα στα υδρόβια ιζήματα και κατά επέκταση στους υδρόβιους οργανισμούς. Το Mirex χρησιμοποιήθηκε στην γεωργία ως εντομοκτόνο στομάχου αλλά και με μικρή δράση σαν εντομοκτόνο επαφής. Ως

εντομοκτόνο καταπολέμησε στο παρελθόν κυρίως μυρμήγκια, τερμίτες αλλά και δίπτερα έντομα [15].

Έπειτα την σύμβαση της Στοκχόλμης η παραγωγή του Mirex επιτρέπεται στα συμβαλλόμενα μέρη τα οποία έχουν καταγραφεί στα μητρώα ειδικών εξαιρέσεων, ενώ η χρήση του επιτρέπεται μόνο ως τερμιτοκτόνο.

Το Mirex είναι θεωρείται ελαφρό τοξικό σε μελέτες που έχουν γίνει σε πειραματόζωα. Μπορεί να εισαγάγει το σώμα μέσω της εισπνοής, της κατάποσης και μέσω του δέρματος. Οι τιμές LD₅₀ για προσβολές δια κατάποση κυμαίνονται από 365 - 3000 mg/kg. Τα περισσότερα αποτελέσματα των μελετών στα πειραματόζωα συνδέονται κυρίως με προβλήματα στο συκώτι, και μάλιστα σε αρκετά χαμηλές δόσεις όπως 1.0 mg/kg έχουν παρατηρηθεί δυσμορφίες και δυσλειτουργίες στην ανάπτυξη του, ενώ σε δόσεις μεγαλύτερες των 6.0 mg/kg ανά ημέρα έχουν παρατηρηθεί και τερατογενέσεις στις επόμενες γενεές. Επίσης υπάρχουν επαρκή στοιχεία για καρκινογενέσεις σε ποντίκια έπειτα από την έκθεση τους σε Mirex με αποτέλεσμα το IARC να το κατατάσσει στις ουσίες που πιθανόν να προκαλούν καρκίνο και στον άνθρωπο [8].

Εκτός αυτών το Mirex έχει βρεθεί να είναι τοξικό και για είδη του φυτικού βασιλείου, τα οποία έπειτα από έκθεση σε μεγάλες ποσότητες Mirex έχουν χαμηλότερη βλαστητική ικανότητα [23].

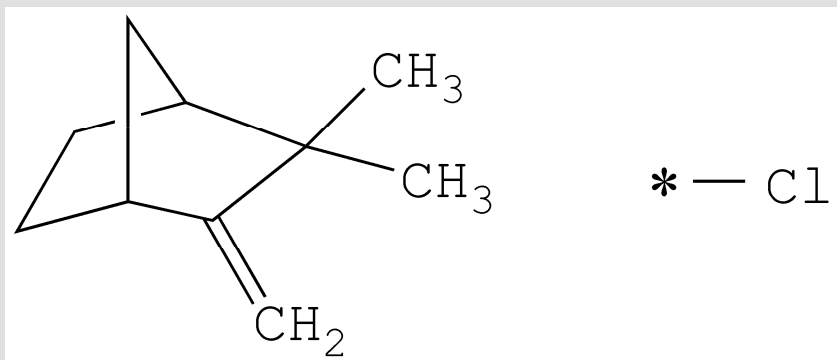
Species	Route	Sex	Vehicle	LD50 (mg/kg body weight)
Rat	oral	F	corn oil	600
Rat		M and F	-	2000
Hamster	oral	F	-	125
Dog	oral	M	corn oil	1000

Πίνακας 15 Τιμές τοξικότητας του Mirex σε πειραματόζωα [15]

Το Mirex προσροφάτε έντονα στα ιζήματα και έχει μια χαμηλή διαλυτότητα στο νερό. Θεωρείται ένα από τα σταθερότερα φυτοφάρμακα, αφού η ημίσεια ζωής του φτάνει τα 10 έτη. Όπως και οι υπόλοιποι έμμονοι οργανικοί ρύποι μεταφέρονται μέσω της ατμόσφαιρας προς τις αρκτικές περιοχές στις οποίες έχουν βρεθεί υπολείμματα του στο νερό, στον αέρα, αλλά και σε οργανισμούς [23].

TOXAPHENE

CAS χημική ονομασία: Toxaphene



Εμπορικές ονομασίες: Alltex, Alltox, Attac 4-2, Attac 4-4, Attac 6, Attac 6-3, Attac 8, Camphechlor, Camphochlor, Camphoclor, Chemphene M5055, chlorinated camphene, Chloro-camphene, Clorchem T-590, Compound 3956, Huilex, Kamfochlor, Melipax, Motox, Octachlorocamphene, Strobane-T, Strobane T-90, Texadust, Toxakil, Toxon 63, Toxyphen, Vertac 90%

CAS No.: 8001-35-2; Χημικός τύπος: C₁₀H₁₀Cl₈, Μοριακό βάρος: 413.82. g/mol

Εμφάνιση: Κίτρινου χρώματος, κηρώδες στερεό, με χαρακτηριστικό άρωμα χλωρίου

Ιδιότητες: Σημείο τήξης: 65-90°C; Σημείο βρασμού: >120°C, Κ_H: 6.3*10⁻² atm m³/mol στους 20°C; log K_{oc}: 3,18, log K_{ow}: 3,23 – 5,50 , διαλυτότητα στο νερό: 550 μg/L στους 20°C; Πίεση εξάτμισης: 0.2-0.4 mm Hg στους 25°C

Το Toxaphene τέθηκε σε παραγωγή το 1949 και ήταν το πλέον χρησιμοποιημένο εντομοκτόνο στις ΗΠΑ μέχρι το 1975. Είναι ένα σύνθετο μίγμα χλωριωμένης καμφοράς περιέχοντας 67-69% χλώριο και παραγόταν από τη χλωρίωση των ρητινών των πεύκων [15]. Το Toxaphene είναι ιδιαίτερα αδιάλυτο στο νερό, και έχει ημίσεια ζωή στο χόμα μέχρι 12 ετών. Παρουσιάζει υψηλή βιοσυγκέντρωση στους υδρόβιους οργανισμούς και

είναι γνωστό για την εύκολη ατμοσφαιρική μεταφορά του. Το Toxarhene είναι ένα μη-συστηματικό εντομοκτόνο επαφής και χρησιμοποιήθηκε με μεγάλη επιτυχία σε καλλιέργειες όπως το βαμβάκι, τα δημητριακά και τα λαχανικά. Έχει χρησιμοποιηθεί επίσης για να ελέγξει τους κρότωνες και τα ακάρεα στο ζωικό κεφάλαιο των αγροτών. Με την συμβαση της Στοκχόλμης το Toxarhene έχει απαγορευθεί σε όλα τα συμβαλλόμενα μέρη τόσο για την χρήση του όσο και για την παραγωγή του .

Τα συμπτώματα της οξείας δηλητηρίασης από toxarhene περιλαμβάνουν τη ναυτία, την διανοητική σύγχυση, και τους μυϊκούς σπασμούς. Σε μια εθελοντική μελέτη είκοσι πέντε ανθρώπων, εκτέθηκαν σε μια κλειστή αίθουσα με ένα αερόλυμα toxarhene για 30 λεπτά/την ημέρα για 10 διαδοχικές ημέρες σε μια μέγιστη συγκέντρωση toxarhene 500 mg/m³. Μετά από 3 εβδομάδες, η ίδια έκθεση επαναλήφθηκε για τρεις ημέρες. Στην συνέχεια έγιναν εξετάσεις αίματος και ούρων που δεν έδειξαν τίποτα το τοξικό. Ομοίως, μια έρευνα για 199 υπαλλήλους σε εργοστάσιο παραγωγής toxarhene διαπίστωσε ότι δεν υπήρχε καμιά τοξικολογική ασθένεια που να είναι άμεσα σχετιζόμενη με την έκθεση των υπαλλήλων στην ουσία. Αντίθετα στα εργαστηριακά ζώα, η έκθεση του σε toxarhene έχει συνδυαστεί με αρκετές τοξικές παρενέργειες όπως δυσμορφία στην ανάπτυξη, θνησιμότητα στις επόμενες γενεές μέχρι και καρκινογενέσεις [16]. Το IARC έχει καταλήξει στο συμπέρασμα ότι ενώ δεν υπάρχουν επαρκές στοιχεία για την καρκινογένεση στους ανθρώπους από το toxarhene, υπάρχουν επαρκή στοιχεία στα πειραματόζωα. Το IARC έχει ταξινομήσει το toxarhene ως πιθανή ανθρώπινη καρκινογόνο ουσία [7].

Species	Route	Vehicle	LD50 (mg/kg)
Rat	oral	corn oil	60
Rat	dermal	xylene	780-1075
Mouse	oral	corn oil	112
Dog	oral	corn oil	49
Guinea pig	oral	kerosene	365
Rabbit	oral	peanut oil	75-100
Rabbit	dermal	peanut oil	>250

Πίνακας 16 Τιμές τοξικότητας του toxarhene σε πειραματόζωα [15]

Ενώσεις του παραρτήματος Β – DDT

Ιστορική αναδρομή για το DDT

Το DDT (p,p'-Dichloro-diphenyl-trichloroethane) παρασκευάστηκε το 1874 από τον Othmar Zeidler, ο οποίος δεν αναγνώρισε τις εντομοκτόνες ιδιότητές του. Η ανακάλυψη των εντομοκτόνων ιδιοτήτων του DDT και η χρήση του ως εντομοκτόνου έγινε πολύ αργότερα, κατά τη δεκαετία του 1930 από τον Paul Hermann Müller, χημικό της χημικής βιομηχανίας Geigy Pharmaceuticals στην Ελβετία κατά την έρευνά του για την καταπολέμηση των εντόμων της πατάτας και του σκώρου των ρούχων [37].

Το DDT αποδείχθηκε εξαιρετικά αποτελεσματικό για την εξολόθρευση των κουνουπιών και άλλων εντόμων και παρασίτων, έτσι γρήγορα δοκιμάσθηκε στην καταπολέμηση της ελονοσίας, του τύφου και άλλων παρασιτικών ασθενειών. Επίσης, δοκιμάσθηκε με επιτυχία στην καταπολέμηση εντόμων που κατέστρεφαν τη γεωργική παραγωγή λόγω του μικρού κόστους και τον εύκολο διασκορπισμό του [20].

Καταπολέμηση της ελονοσίας με DDT

Το DDT αρχικά έγινε γνωστό κατά τη χρήση του από αμερικανικά στρατεύματα το 1942-43 σε ελώδεις περιοχές της Ευρώπης και της Ασίας. Η πιο σημαντική επιτυχία της χρήσης του DDT υπήρξε η καταπολέμηση της επιδημίας του τύφου στην Νάπολη τον Ιανουάριο του 1944. Ένα εκατομμύριο κατοίκων ραντίσθηκε με το εντομοκτόνο και η επιδημία εξαφανίσθηκε. Ήταν η πρώτη φορά που μια παρασιτική ασθένεια σταμάτησε σε τόσο σύντομο διάστημα με την εφαρμογή χημικών εντομοκτόνων. Η φήμη του DDT επεκτάθηκε και με τη χρήση του για την καταπολέμηση της ελονοσίας στις μάχες του Νότιου Ειρηνικού, χωρίς να προκαλεί συμπτώματα στα στρατεύματα που ραντίζονταν με την άσπρη σκόνη [37].

Μετά το 1945 το DDT άρχισε να χρησιμοποιείται συστηματικά στην καταπολέμηση των κουνουπιών και άλλων εντόμων στην Ευρώπη, στην Ινδία, τη σημερινή Σρι Λάνκα και την Νότιο Αμερική. Το 1955 η Παγκόσμια Οργάνωση Υγείας (ΠΟΥ) άρχισε να χρησιμοποιεί το DDT ευρύτατα για την καταπολέμηση της ελονοσίας

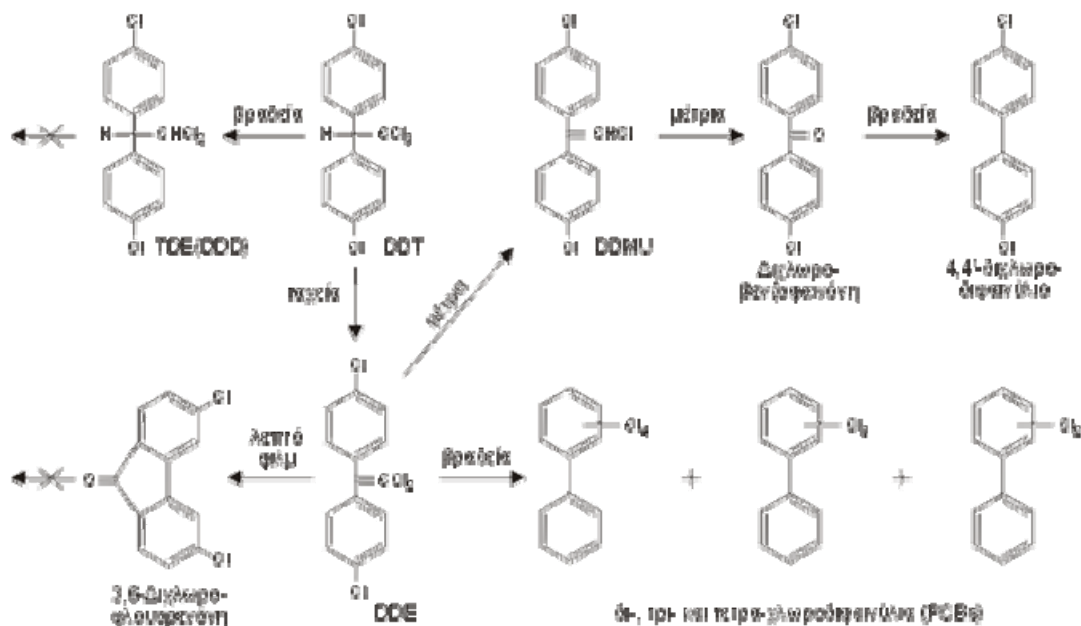
σε όλο τον κόσμο λόγω της αποτελεσματικότητας και της εύκολης και φθηνής εφαρμογής του.

Από την αρχική αυτή χρήση του DDT υπολογίζεται ότι σώθηκαν αρκετά εκατομμύρια άνθρωποι και εξαφανίσθηκαν σε μεγάλο βαθμό η ελονοσία και άλλες παρασιτικές ασθένειες από περιοχές όπου η νοσηρότητα και η θνησιμότητα ήταν εξαιρετικά υψηλές. Για σύγκριση, ας λάβουμε υπόψη τη σημερινή κατάσταση όπου 300-500 εκατομμύρια άνθρωποι πάσχουν από ελονοσία κάθε χρόνο (Αφρική, Λ. Αμερική και Ασία) και περίπου ένα εκατομμύριο πεθαίνουν (ιδιαίτερα παιδιά κάτω των 5 ετών στην Αφρική). Ήταν φυσικό ότι η συμβολή του DDT στην καταπολέμηση επιδημιών και παρασιτικών ασθενειών που μάστιζαν την ανθρωπότητα επί αιώνες να επιβραβευθεί, έτσι το 1948 απονεμήθηκε στον Paul Hermann Müller το Βραβείο Νόμπελ Φυσιολογίας και Ιατρικής.

Αυτή είναι η θετική πλευρά της ιστορίας και η συμβολή της χημείας στην ανθρωπότητα, αλλά όπως όλες οι ιστορίες με ανακαλύψεις χημικών ουσιών που είχαν σημαντικές πρακτικές εφαρμογές έχει και την αρνητική της πλευρά.

Τοξικότητα και περιβαλλοντικά προβλήματα και DDT

Αρχικές έρευνες του DDT δεν έδειξαν υψηλά επίπεδα τοξικότητας ή συμπτώματα στον άνθρωπο και στα ζώα. Εκείνη την εποχή δεν υπήρχαν ακόμη έρευνες βιοσυσσώρευσης και βιολογικών επιδράσεων για τοξικές πολυχλωριωμένες ουσίες. Η βιοσυσσώρευση πολυχλωριωμένων ουσιών στους βιολογικούς ιστούς και ιδιαίτερα στο λίπος των ζωντανών οργανισμών μέσω της διατροφικής αλυσίδας είναι γνώσεις που αποκτήθηκαν συστηματικά κατά τις τελευταίες δεκαετίες και η περίπτωση του DDT αποτέλεσε σημαντικό εργαλείο στην προσπάθεια αυτή.



Εικόνα 2 Προϊόντα διάσπασης του DDT υπό την επίδραση ηλιακού φωτός.

Το DDT έχει εξαιρετικές ιδιότητες για την καταπολέμηση των εντόμων, αλλά ως πολυχλωριωμένη ένωση είναι μη βιοδιασπάσιμη και η τοξικότητά της αυξάνει με τις υψηλές συγκεντρώσεις που συγκεντρώνονται στους λιπώδεις ιστούς. Η χρήση του DDT ως χρήσιμου εντομοκτόνου στη γεωργία των ανεπτυγμένων χωρών και ιδιαίτερα των ΗΠΑ, αυξήθηκε αλόγιστα και με αλματώδη ρυθμό, ενώ οι επιπτώσεις στη ρύπανση του περιβάλλοντος εμφανίστηκαν μόνο κατά τις επόμενες δεκαετίες.

Τα πρώτα συμπτώματα των επιδράσεων του DDT εμφανίστηκαν στις δεκαετίες του 1950-60, όπως νεκρά ψάρια σε ποτάμια ή λίμνες μετά από ραντίσματα, μείωση των χρήσιμων εντόμων και αναπόφευκτα των πουλιών (που τρέφονται με αυτά) στις γεωργικές περιοχές. Ανάλογες παρατηρήσεις έκαναν και ορνιθολόγοι, που διεπίστωσαν μείωση αρπακτικών πουλιών (γεράκια, αετοί) σε διάφορες αγροτικές περιοχές

Τοξική και καρκινογόνος δράση του DDT στον άνθρωπο

Η πρώτη περίπτωση πρόκλησης εκτεταμένης θνησιμότητας ήταν με την χρήση του DDT για την καταπολέμηση της ασθένειας Dutch Elm στην Β. Αμερική την δεκαετία του 1950. Κατ' αρχήν σε περιοχές που χρησιμοποιήθηκε εντατικά το DDT

παρατηρηθήκαν θάνατοι σε πάνω από 90 είδη πουλιών, κυρίως *Turdus migratorius*. Στην συνέχεια παρατηρήθηκε μαζική θνησιμότητα και σε έντομα και άλλα ασπόνδυλα.

Οι έρευνες για την τοξικότητα του DDT στον άνθρωπο είναι ανάμικτες, με θετικά και αρνητικά αποτελέσματα. Επιδημιολογικές έρευνες και με άτομα που εκτέθηκαν σε υψηλές συγκεντρώσεις έδειξαν ότι το DDT δεν είναι τοξικό στον άνθρωπο. Επίσης, για χρόνια έκθεση άνω των 60 ετών σε χαμηλές δόσεις για την καταπολέμηση της ελονοσίας δεν έδειξε τοξικότητα εκτός από μερικές περιπτώσεις δηλητηρίασης από κατάποση. Αν και έχουν γίνει πειράματα σε πειραματόζωα για καρκινογόνο δράση τα αποτελέσματα ήταν ανάμικτα. Το International Agency for Research on Cancer (IARC) μετά από ανασκόπηση των ερευνών σε πειραματόζωα το κατέταξε στην ομάδα 2B (πιθανό καρκινογόνο), τα πειράματα του US National Toxicology Program (NTP) έδωσαν αμφισβητούμενα αποτελέσματα, βρήκαν ότι δεν είναι μεταλλαξιγόνο και η δράση του είναι περίπλοκη για την καρκινογένεση του ήπατος. Η NOAEL (δόση με μη παρατηρούμενο αρνητικό αποτέλεσμα) για καρκινογένεση στον άνθρωπο καθορίστηκε σε 6,2 (mg/Kg)/ημέρα για τον άνθρωπο (αρκετά υψηλή όταν δεχθούμε ότι η έκθεση σε απλά ραντίσματα ή με τη διατροφή ρυπασμένων τροφών είναι εξαιρετικά μικρότερη) [14].

Άλλες έρευνες προσπάθησαν να συσχετίσουν την παρουσία μικρών ποσοτήτων DDT και μεταβολιτών του στο λιπαρό ιστό του μαστού γυναικών και του καρκίνου του μαστού. Μία έρευνα έδειξε θετική συσχέτιση, αλλά η ομάδα μαρτύρων ήταν μικρή, αντίθετα με πολυάριθμες νεότερες έρευνες που δεν βρήκαν καμία συσχέτιση. Επίσης εξετάστηκαν καρκίνοι του παγκρέατος, πολλαπλό μυέλωμα, κ.λπ. και πάλι δεν βρέθηκε θετική συσχέτιση.

Το DDT και οι μεταβολίτες του δοκιμάστηκαν και για την επίδρασή τους στην αναπαραγωγή του ανθρώπου. Μελέτες έδειξαν ότι χρόνια έκθεση σε DDT δεν έχει αρνητικές επιπτώσεις στον τοκετό, στις αποβολές, κ.λπ. Η ενδοκρινική δράση του DDT έχει υπερτονισθεί και πράγματι ανήκει στους ενδοκρινικούς διαταράκτες (endocrine disrupters), αλλά η δράση του είναι εξαιρετικά χαμηλή. Ενώνεται με τον υποδοχέα των οιστρογόνων στον άνθρωπο, αλλά περίπου 1000-φορές ασθενέστερα από την οιστραδιόλη. Επίσης, έχει μελετηθεί η επίδραση του DDT στο ανοσολογικό σύστημα του

ανθρώπου, αλλά χωρίς να υπάρχουν θετικά αποτελέσματα. Τέλος, έχουν γίνει και έρευνες σε γεωργούς που χρησιμοποίησαν DDT για ραντίσματα σε αγρούς. Τα μέχρι τώρα αποτελέσματα δεν έχουν δείξει κάποιο ισχυρό συσχετισμό της έκθεσης και διαφόρων τύπων καρκίνου ή αρνητικών επιπτώσεων στην υγεία για χαμηλές συγκεντρώσεις (0,25 mg ανά kg σωματικού βάρους και ημέρα).

Σε γενικές γραμμές, η τοξικότητα του DDT στον άνθρωπο δεν είναι τόσο υψηλή και η καρκινογόνος και η ενδοκρινική του δράση σε τόσο επικίνδυνο επίπεδο για να απαγορευθεί. Η απαγόρευση ήταν αποτέλεσμα κυρίως των προβλημάτων περιβαλλοντικής τοξικότητας και της μακροχρόνιας βιοσυσσώρευσης και βιομεγέθυνσης σε λιπαρούς ιστούς των οργανισμών. Η τοξικότητα στον άνθρωπο βρίσκεται στα επίπεδα πολλών επιτρεπόμενων χημικών ενώσεων και εξαιρετικά χαμηλότερη για παράδειγμα από τον καπνό του τσιγάρου και το βενζόλιο που προστίθεται στα καύσιμα

Η (ΠΟΥ) και το πρόβλημα της ελονοσίας στις αναπτυσσόμενες χώρες

Παρά την απαγόρευση του DDT για γεωργικές χρήσεις, η Παγκόσμια Οργάνωση Υγείας (ΠΟΥ) και διάφορες οργανώσεις καταπολέμησης της ελονοσίας (Malaria Foundation International, United Nations Decade to Roll Back Malaria, Africa Fighting Malaria), προέτρεψαν και πέτυχαν να μην απαγορευθεί τελείως το DDT για έκτακτες ανάγκες, επιδημίες από έντομα και ιδιαίτερα σε χώρες με υψηλά ποσοστά περιπτώσεων ελονοσίας, σε μια εποχή που η βιομηχανική παραγωγή του είχε πλέον μειωθεί δραστικά.

Προσπάθειες να βρεθούν άλλα εντομοκτόνα για τα κουνούπια, αλλά χωρίς τις αρνητικές επιπτώσεις του DDT, δεν έχουν δώσει ικανοποιητικά αποτελέσματα. Προσπάθειες προστασίας με εντομοαπωθητικές κουνουπιέρες και με ανθελονοσιακά φάρμακα είχαν περιορισμένα αποτελέσματα. Η χρήση των δύο φαρμάκων, η chloroquine (φθινό φάρμακο με εκτεταμένη χρήση στην Αφρική) και η sulfadoxine-pyrimethamine είχαν αρχικά αρκετή επιτυχία, αλλά με την πάροδο του χρόνου ξεπεράστηκε η αποτελεσματικότητά τους λόγω της ανθεκτικότητας που ανέπτυξε το παράσιτο της ελονοσίας. Η ιατρική κοινότητα και οι διεθνείς οργανισμοί πάλεψαν με μια από τις πιο δύσκολες ασθένειες της εποχής μας. Ακόμα και σήμερα συμβαίνουν 300-500 εκατομμύρια κρούσματα ελονοσίας (κατ' έτος) και 1 εκατομμύριο πρόωροι θάνατοι

(στην Ελλάδα του 1930-40 το 1/3 του πληθυσμού έπασχε από ελονοσία και 6-7 χιλιάδες πέθαιναν κάθε χρόνο). Από το 1 εκατομμύριο θανάτων, το 90% συμβαίνουν στην Αφρική και ιδιαίτερα σε παιδιά κάτω των 5 ετών.

Παρά τις προσπάθειες των διεθνών οργανισμών, των ιατρικών υπηρεσιών και παρά τα προληπτικά μέτρα, η ελονοσία εξακολουθεί να αποτελεί μάστιγα των χωρών του λεγόμενου Τρίτου Κόσμου (100 χώρες) και ιδιαίτερα των Υποσαχάρων Αφρικανικών χωρών. Η ελονοσία, ο τυφοειδής πυρετός, η λείσμανίαση και διάφορες άλλες παρασιτικές ασθένειες βρίσκονται πάλι σε έξαρση. Στις επιδημίες αυτές συμβάλλουν η φτώχεια, ο υποσιτισμός, η ανομβρία και οι εμφύλιοι πόλεμοι. Η ελονοσία προκαλεί τεράστιο οικονομικό πρόβλημα στην Αφρική (χαμένες εργάσιμες ημέρες, νοσοκομειακή περίθαλψη, κ.λπ.) που υπολογίζεται σε απώλεια περίπου 12 δισεκατομμυρίων δολαρίων στις 20 πιο φτωχές χώρες του πλανήτη μας.

Νομοθεσία για την απαγόρευση του DDT

Οι πρώτες ενδείξεις επιπτώσεων σε αρπακτικά γεράκια και αετούς και η βιοσυσσώρευση στο περιβάλλον και στους λιπαρούς ιστούς ώθησαν στις αρχές του 1970 τις Σκανδιναβικές χώρες να απαγορεύσουν τη χρήση του στη γεωργία και το 1972 η νεοσύστατη Environmental Protection Agency (EPA) απαγόρευσε το DDT για τις περισσότερες γεωργικές χρήσεις και ταξινόμησε το εντομοκτόνο στην κατηγορία δύο (II) από άποψη τοξικότητας . Πολύ σύντομα ακολούθησαν οι άλλες ανεπτυγμένες βιομηχανικές χώρες. Στην Ελλάδα απαγορεύθηκε το 1977 [42].

Εξαρχής υπήρξαν αντιδράσεις ορισμένων επιστημόνων για την απαγόρευση του DDT σε σχέση με την καταπολέμηση των κουνουπιών και άλλων εντόμων, που μαστίζουν τις υποανάπτυκτες περιοχές της Αφρικής και της Ασίας. Όσοσο, οι έρευνες για την τοξική δράση των πολυχλωριωμένων ενώσεων και η διαπίστωση της βιοσυσσώρευσης σε πληθυσμούς ζώων ακόμη και σε απομακρυσμένες περιοχές, στους λιπαρούς ιστούς των ανθρώπων, το μητρικό γάλα κ.λπ., ήταν αρκετά τεκμηριωμένα για να αποτρέψουν την απαγόρευσή του. Οι περιβαλλοντικές ευαισθησίες της εποχής και η διαμάχη για τοξικές συνθετικές ουσίες βρήκε στο DDT τη μεγάλη πρόκληση και έτσι

έγινε το «θύμα», ενώ άλλες ουσίες, όπως το Αλντρίν, δεν απαγορεύθηκαν την εποχή εκείνη.

Το 2001 όπου προωθήθηκε η Σύμβαση της Στοκχόλμης για τους έμμοιους οργανικούς ρύπους και η απαγόρευση της χρήσης 12 μη βιοδιασπάσιμων πολυχλωριωμένων ενώσεων (ή επίμοιων οργανικών ρύπων, γνωστών ως "**Dirty Dozen**") η μάχη για την ολική εξάλειψη του DDT πήρε σάρκα και οστά. Διάφορες οργανώσεις για την καταπολέμηση παρασιτικών ασθενειών και ιδιαίτερα της ελονοσίας αντιστάθηκαν στην ολοκληρωτική απαγόρευση του DDT και ζήτησαν την εξαίρεση για ψεκασμούς σε εσωτερικό σπιτιών και σε περιοχές με υψηλά ποσοστά επιδημίας ελονοσίας. Πολλές περιβαλλοντικές οργανώσεις (όπως η Greenpeace) αρνήθηκαν τις εξαιρέσεις με τη αιτιολογία ότι και μειωμένη χρήση του θα μπορούσε να αποτελέσει κακό προηγούμενο, ενώ άλλες όπως η Environmental Defense (πρωτοστάτησε στην κατάργηση του DDT στις ΗΠΑ) και το Sierra Club, υποστήριζαν την εξειδικευμένη χρήση του DDT σε εσωτερικά σπιτιών και σε περιοχές με επιδημίες.

Τη θέση των διεθνών οργανισμών για την εξαίρεση του DDT υποστήριζαν η Malaria Foundation International και η Roll Back Malaria (RBM) που ξεκίνησε η ΠΟΥ το 1998 (υποστηριζόμενη από τις UNICEF, World Bank και United Nations Development Programme). Την εκστρατεία υπεστήριζαν 400 γνωστά ονόματα (συμπεριλαμβανομένων πολλών τιμηθέντων με βραβείο Νόμπελ), γνωστοί γιατροί από όλο τον κόσμο και το έγκυρο ιατρικό περιοδικό Lancet με κύρια άρθρα. Τελικά το Σεπτέμβριο του 2006 η ΠΟΥ, μετά από εμπειριστατωμένη μελέτη για τα υπέρ και κατά της χρήσης του DDT, κατέληξε στην απόφαση να επιτρέψει τη χρήση DDT σε ραντίσματα εσωτερικών σπιτιών και κοινόχρηστων χώρων σε χώρες που μαστίζονται από την ελονοσία, όπως και εναντίον σμηνών κουνουπιών που εμφανίζονται ορισμένες εποχές.

Συνοψίζοντας μπορούμε να πούμε ότι η ιστορία του DDT είναι μια εξαιρετικά ενδιαφέρουσα περίπτωση, όπου η περιβαλλοντική ευαισθησία υποκλίνεται στα ανθρώπινα δράματα των φτωχών χωρών. Σίγουρα, η επιστημονική κοινότητα έχει κάνει πολλά βήματα στην καταπολέμηση της ελονοσίας (φάρμακα, προληπτικά μέτρα, ακόμη και μεταλλάξεις στο γονιδίωμα κουνουπιών με γενετική μηχανική για να καταστούν ακίνδυνα). Αλλά ακόμη και σήμερα 1 εκατομμύριο παιδιά κάτω των 5 ετών πεθαίνουν

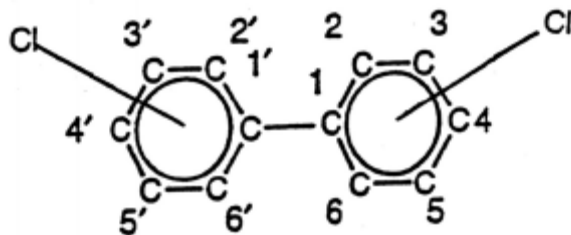
κάθε χρόνο, ενώ σε αναπτυσσόμενες χώρες, όπως και στην Ελλάδα, η ασθένεια είναι πλέον άγνωστη.

Ενώσεις του παραρτήματος Γ

Τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCBs)

Γενικά

Τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια (αγγλικά: Polychlorinated Biphenyls και σε συντομογραφία: PCBs) με τις εμπορικές ονομασίες **clophen**, **pyralene**, **aroclor**, **kanechlor**, **perchlor** κ.λπ. είναι μία κατηγορία χλωριωμένων υδρογονανθράκων (για την ακρίβεια αρωματικών οργανοχλωριωμένων ενώσεων, βλέπε τη χημική τους δομή στην Εικόνα 1) που περιλαμβάνει πάνω από 200 μέλη [30]. Έχουν μικρή περιεκτικότητα σε χλώριο και είναι υγρά ελαιώδη, σχεδόν αδιάλυτα στο νερό (βλέπε τις φυσικές ιδιότητες τριών PCBs στον Πίνακα 1), άχρωμα ή ελαφρώς κιτρινωπά, με οσμή που πλησιάζει αυτή του χλωρίου. Οι ενώσεις αυτές παρουσιάζουν μεγάλη αντοχή σε υψηλή θερμοκρασία, δεν είναι πτητικές και συγκεντρώνονται σε ιζήματα χωρίς να αποικοδομούνται βιολογικά



Εικόνα 3 Δομή των PCBs και αρίθμηση των ατόμων άνθρακα

PCB	Μοριακός τύπος	Μοριακό βάρος	Σημείο τήξης (°C)	Πίεση ατμών στους 25 °C (Pa)	Διαλυτότητα στο νερό (mole/L)
Διφαινύλιο	C ₁₂ H ₁₀	154,2	71,0	9,4 * 10 ⁻¹	4,4 * 10 ⁻²
2,2',4,5,5' – Πενταχλωρο διφαινύλιο	C ₁₂ H ₅ Cl ₅	326,4	76,5	1,1 * 10 ⁻³	4,7 * 10 ⁻⁵
Δεκαχλωροδιφαινύλιο	C ₁₂ Cl ₁₀	498,7	305,9	6,9 * 10 ⁻⁹	1,3 * 10 ⁻⁹

Πίνακας 17 Φυσικές ιδιότητες τριών PCBs

Ειδικότερα το κλοφέν θεωρείται από τις πλέον τοξικές ουσίες που περιέχονται στη λίστα των 129 επικίνδυνων ρυπαντών η οποία έχει καταρτιστεί από την έγκυρη Υπηρεσία Περιβάλλοντος των ΗΠΑ. Στον αντίστοιχο κατάλογο της Ευρωπαϊκής Ένωσης τα PCBs περιλαμβάνονται μαζί με άλλες 20 τοξικές ουσίες. Ήδη από το 1970 είχε συνειδητοποιηθεί ο κίνδυνος που συνιστά το κλοφέν, με αποτέλεσμα πρώτες οι ΗΠΑ και η Μ. Βρετανία να προχωρήσουν σε πλήρη απαγόρευση της παραγωγής του, το 1977. Η απαγόρευση αυτή υιοθετήθηκε και σε όλες σχεδόν τις χώρες της Ε.Ε.. Το κλοφέν βρήκε εφαρμογή από τη δεκαετία του 1960 σε κλειστά συστήματα [15]:

- ως διηλεκτρικό υγρό στους μετασχηματιστές και τους πυκνωτές
- ως υδραυλικό υγρό στον εξοπλισμό ορυχείων και
- ως υγρό μεταφοράς θερμότητας σε εναλλάκτες.

Είναι υλικό που παρουσιάζει άριστες μονωτικές ιδιότητες, δεν αναφλέγεται εύκολα, είναι χημικά σταθερό και εμφανίζει υψηλή διηλεκτρική αντοχή. Αυτές ακριβώς οι ιδιότητες συνετέλεσαν στην ταχύτατη διάδοσή του μέχρις ότου διαπιστώθηκε η τοξικότητά του τόσο για τον άνθρωπο όσο και για το υπέδαφος, την πανίδα και τη χλωρίδα. Εξαιτίας των ανωτέρω διαπιστώσεων αποφασίστηκε διεθνώς στις αρχές της δεκαετίας του 1980:

1. Να σταματήσει η γενικά η παραγωγή των PCBs.
2. Να αντικατασταθούν τα μηχανήματα που χρησιμοποιούν PCBs με άλλα μη τοξικά.

3. Να καταστραφούν τα αποσυρόμενα μηχανήματα σύμφωνα με τους διεθνείς κανόνες καταστροφής τοξικών αποβλήτων.

Επειδή όμως η εφαρμογή των αποφάσεων β) και γ) ήταν πρακτικά ανέφικτη λόγω τεχνικών, χωροταξικών αλλά κυρίως οικονομικών αιτιών (η αντικατάσταση ενός τοξικού μηχανήματος στοιχίζει τουλάχιστον το τριπλάσιο της πρωτογενούς αξίας του, χωρίς να ληφθεί υπόψη το κόστος εργατικών) αποφασίστηκε η υλοποίηση της καταγραφής των τοξικών μηχανημάτων με στόχο τη σταδιακή αντικατάστασή τους. Στην πράξη παρέμειναν μέχρι σήμερα πολλά από τα τοξικά μηχανήματα (μετασχηματιστές, πυκνωτές κ.α.) τα οποία συνεχίζουν να μολύνουν το περιβάλλον.

Στην Ελλάδα με απόφαση του Ανωτάτου Χημικού Συμβουλίου του Γενικού Χημείου του Κράτους (ΑΧ. Σ 1310 / 86) απαγορεύτηκε η χρήση των PCBs, πλην όμως επιτρέπονταν η κατά παρέκκλιση χρήση τους σε συσκευές μέχρι τις 30/6/86. Με την συμβαση της Στοκχολμης το 2001, σε περισσότερα από 150 κρατη, συμπεριλαμβανομενων αυτων της Ε.Ε. απαγορευθηκε εντελως η παραγωγη, η χρηση αλλα και η εμπορια των PCBs, με οργανομενο τροπο χρησημοποιοντας αυστηρα μετρα και κυρώσεις για τους παραβάτες [42].

Σύμφωνα με την συνθήκη της Στοκχόλμης όσον αφορά τα Πολυχλωριωμένα διφαινύλια PCBs κάθε συμβαλλόμενο μέλος θα πρέπει αναφορικώς προς την κατάργηση της χρήσης τους σε εξοπλισμό (π.χ. μετασχηματιστές, πυκνωτές ή άλλα δοχεία που περιέχουν ποσότητες υγρών) έως το 2025, να:

1. κάνει σταθερές προσπάθειες για εντοπισμό, επισήμανση και απομάκρυνση από την χρήση εξοπλισμού που περιέχει περισσότερο από 10 τοις εκατό πολυχλωριωμένα διφαινύλια και όγκους μεγαλύτερους από 5 λίτρα
2. κάνει σταθερές προσπάθειες για εντοπισμό, επισήμανση και απομάκρυνση από την χρήση εξοπλισμού που περιέχει περισσότερο από 0,05 τοις εκατό πολυχλωριωμένα διφαινύλια και όγκους μεγαλύτερους από 5 λίτρα,
3. προσπαθεί να εντοπίζει και απομακρύνει από την χρήση εξοπλισμό που περιέχει περισσότερο από 0,005 τοις εκατό πολυχλωριωμένα διφαινύλια και όγκους μεγαλύτερους από 0,05 λίτρα.

4. τα χρησιμοποιεί μόνο σε άθικτο εξοπλισμό που δεν παρουσιάζει διαρροές και μόνο σε περιοχές όπου ο κίνδυνος από έκλυση στο περιβάλλον μπορεί να ελαχιστοποιηθεί και γρήγορα να αποκατασταθεί,
5. μην τα χρησιμοποιεί σε εξοπλισμό σε χώρους σχετικούς με την παραγωγή ή επεξεργασία τροφίμων ή τροφοδοσιών,
6. όταν χρησιμοποιούνται σε κατοικημένους χώρους, περιλαμβανομένων σχολείων και νοσοκομείων, θα προωθεί όλα τα εύλογα μέτρα για προστασία από ηλεκτρολογική βλάβη που θα μπορούσε να οδηγήσει σε φωτιά, και τακτική επιθεώρηση εξοπλισμού για διαρροές

Καταστροφή του κλοφέν

Η καταστροφή του κλοφέν επιτυγχάνεται με θερμικές, φυσικοχημικές και βιολογικές μεθόδους. Η μόνη μέθοδος που εφαρμόζεται σήμερα διεθνώς σε βιομηχανική κλίμακα, είναι η αποτέφρωση σε υψηλή θερμοκρασία 1000-1200 °C. Διακρίνονται δύο τεχνικές:

α) Αποτέφρωση στην ξηρά: Είναι η πλέον διαδεδομένη μέθοδος καταστροφής. Το κλοφέν καίγεται με περίσσεια οξυγόνου σε υψηλές θερμοκρασίες σε ειδικούς αποτεφρωτήρες.

β) Αποτέφρωση σε πλοίο: Γίνεται σε πλοία-αποτεφρωτήρες. Η τεχνολογία αυτή δεν είναι ικανοποιητική διότι ο χρόνος παραμονής του κλοφέν για καύση είναι ανεπαρκής. Εφαρμόζεται μόνο σε υγρά απόβλητα που έχουν μολυνθεί από κλοφέν και έχει χαμηλότερο κόστος από την αποτέφρωση στην ξηρά. Επισημαίνεται ότι βάσει του άρθρου 3 της οδηγίας COM 559 τελικό SYN 161 τα κράτη μέλη οφείλουν να λαμβάνουν τα κατάλληλα μέτρα για να απαγορεύσουν την αποτέφρωση PCBs σε πλοία από το 1995. Το δυναμικό εξάλειψης των PCBs σε αποτεφρωτήρες ξηράς υπολογίζεται σε 16.000 τόνους για τις χώρες της κοινότητας.

Επιπτώσεις στο περιβάλλον και τον άνθρωπο

Σύμφωνα με μελέτες, υπάρχει μία συνεχής μετακίνηση των PCBs καθώς και άλλων οργανοχλωριωμένων ενώσεων τόσο ανάμεσα στο νερό και τα ιζήματα, όσο ανάμεσα στο νερό και την ατμόσφαιρα [2] [3]. Εκτιμάται ότι στο περιβάλλον έχουν διασκορπιστεί παγκοσμίως περίπου 370.000 τόνοι PCBs που απαντώνται σε μεγάλο βαθμό σε παράκτια ιζήματα, αλλά και στα ανοικτά των ωκεανών. Το κλοφέν έχει δράση ανάλογη με το DDT και συχνά ανιχνεύεται μαζί του στη θάλασσα και στους θαλάσσιους οργανισμούς. Είναι από τις ανθεκτικότερες ουσίες στη φύση (δεν διασπάται στο φυσικό περιβάλλον) και με έμμεσο τρόπο συσσωρεύεται στον ανθρώπινο οργανισμό συνήθως μέσω της τροφής και του πόσιμου νερού. Ακόμη και όταν καεί, μόνο ένα πολύ μικρό ποσοστό καταστρέφεται και το υπόλοιπο παραμένει στη στάχτη. Άλλωστε, κατά τη διάρκεια της καύσης παράγεται η γνωστή τοξική ουσία διοξίνη. Έχει την ιδιότητα να διεισδύει στο μητρικό γάλα και το αίμα, ενώ μέσω του πλακούντα και του θηλασμού μεταφέρεται στο έμβρυο και το νεογέννητο αντίστοιχα. Σύμφωνα με υπολογισμούς επιστημόνων, ακόμα και στην περίπτωση που θα έπαυε κάθε έκθεση σε PCBs, θα ήταν δυνατή η ανίχνευσή τους σε ανθρώπινους ιστούς επί έξι συνεχείς γενιές [15].

Οι επιπτώσεις στο οικοσύστημα και τον άνθρωπο συνοψίζονται κυρίως στις ακόλουθες:

- Μείωση της φωτοσύνθεσης στο φυτοπλαγκτόν.
- Αύξηση της θνησιμότητας σε ανώτερους θαλάσσιους οργανισμούς.
- Πρόκληση στειρότητας σε θαλάσσιους και χερσαίους οργανισμούς.
- Δημιουργία δυσλειτουργιών και εξασθένηση του ανοσοποιητικού συστήματος σε ανθρώπους και ζώα.
- Καρκίνος του μαστού.
- Προβλήματα ανάπτυξης σε παιδιά.

Το κλοφέν εισέρχεται στον οργανισμό μέσω της εισπνοής, της επαφής με τα μάτια και το δέρμα ή της κατάποσης. Έχει την ιδιότητα να προσρροφάται από το δέρμα, συνεπώς πρέπει να λαμβάνονται όλα τα μέτρα για την αποφυγή της επαφής με τον άνθρωπο. Η απορρόφηση διευκολύνεται ανάλογα με το βαθμό κατακερματισμού των μολυσμένων σωματιδίων. Γενικά τα μικρότερα σωματίδια χαρακτηρίζονται από

μεγαλύτερη επικινδυνότητα. Το κλοφέν είναι επίσης δυνατό να προκαλέσει ερεθισμό των ματιών, της μύτης και του λαιμού. Επιπρόσθετα, μπορεί να δημιουργήσει βλάβη στο συκώτι και τα νεφρά, η οποία εκδηλώνεται με κόπωση, σκουρόχρωμα ούρα και ίκτερο. Η κατ' επανάληψη επαφή με το δέρμα μπορεί να προκαλέσει ερεθισμό. Επιπρόσθετα, έχει αποδειχθεί ότι προκαλεί εμφάνιση όγκων στο συκώτι και βλάβες στο αναπαραγωγικό σύστημα των πειραματόζωων [3].

Έκθεση ματιών.

Σε περίπτωση εισόδου κλοφέν στα μάτια, απαιτείται πλύσιμο με πολύ νερό με ταυτόχρονο άνοιγμα των πάνω και κάτω βλεφάρων κατά διαστήματα. Απαγορεύεται η χρήση φακών επαφής σε όσους χειρίζονται κλοφέν.

Έκθεση του δέρματος.

Εάν το κλοφέν έρθει σε επαφή με το δέρμα, χρειάζεται άμεσα καλό πλύσιμο με σαπούνι ή απορρυπαντικό και νερό. Εάν διαβραχούν τα ρούχα, πρέπει να αφαιρεθούν και να πλυθεί το δέρμα όπως περιγράφηκε. Σε περίπτωση που επιμένει ο ερεθισμός απαιτείται ιατρική βοήθεια.

Εισπνοή.

Εάν ένα άτομο εισπνεύσει μεγάλες ποσότητες κλοφέν μεταφέρεται αμέσως στον καθαρό αέρα. Αν δεν αναπνέει εφαρμόζεται τεχνητή αναπνοή και καλείται γιατρός.

Κατάποση.

Σε περίπτωση κατάποσης καλείται αμέσως γιατρός. Καλό είναι να προκληθεί εμετός μόνο όμως αν το άτομο έχει τις αισθήσεις του.

Επεμβάσεις για αντιμετώπιση του προβλήματος

Τα μέτρα που μπορούν να ληφθούν από ιδιώτες και δημόσιους φορείς για την αντιμετώπιση του κινδύνου από διαρροή και μόλυνση με κλοφέν είναι:

α) Αντικατάσταση του τοξικού μηχανήματος με συσκευή νέας τεχνολογίας.

Το κόστος αυτής της λύσης είναι πολύ υψηλό όπως αναφέρθηκε, ωστόσο δίνει οριστική λύση στο πρόβλημα.

β) Μετατροπή του υπάρχοντος μηχανήματος με προσθήκη συσκευής ΣΑΠ

(Συσκευή Απομόνωσης Περιβάλλοντος).

Η συσκευή ΣΑΠ όπως ονομάζεται εμπορικά, αποτελεί προσωρινή λύση μέχρι την απόσυρση του μηχανήματος λόγω παλαιότητας. Ουσιαστικά πρόκειται για μία επέμβαση στο σύστημα κυκλοφορίας του μονωτικού και ψυκτικού υγρού που δεν επηρεάζει την απόδοση του μηχανήματος. Το ΣΑΠ εμποδίζει την εξάτμιση του κλοφέν ώστε να μην κυκλοφορεί στον αέρα των κτιρίων και μολύνει ανθρώπους και εσωτερικούς χώρους, ενώ σε περίπτωση βλάβης τα τοξικά αέρια παραμένουν εγκλωβισμένα στη συσκευή με ταυτόχρονη ειδοποίηση για τη βλάβη αυτή. Σαν λύση η μετατροπή αυτή είναι σημαντικά οικονομικότερη από την αντικατάσταση του μηχανήματος.

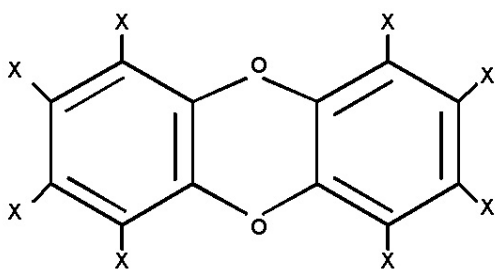
γ) Υποκατάσταση κλοφέν στις συσκευές.

Μια ακόμα λύση που προτείνεται είναι η αντικατάσταση του περιεχόμενου κλοφέν με άλλο κατάλληλο υγρό χαμηλής τοξικότητας. Οι οδηγίες που πρέπει να εφαρμοστούν στην περίπτωση αυτή είναι:

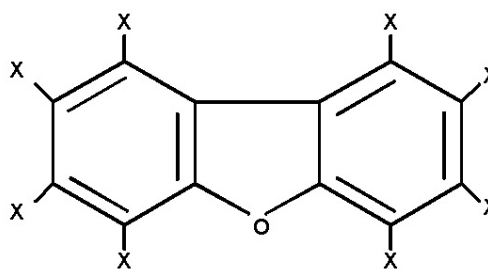
- α) Η εκκένωση και επαναπλήρωση των συσκευών πρέπει να γίνεται με τρόπο που να αποφεύγεται η μόλυνση του περιβάλλοντος.
- β) Το κλοφέν που περιέχεται στο υγρό υποκατάστασης πρέπει να είναι διαχωρίσιμο με φυσικές ή χημικές μεθόδους.
- γ) Το επίπεδο μόλυνσης του νέου υγρού από τα κατάλοιπα του κλοφέν που παρέμεινε στη συσκευή δεν πρέπει να υπερβαίνει τα 500 ppm.
- δ) Οι έλεγχοι του υγρού υποκατάστασης συνεχίζονται για περίοδο 90 ημερών μέχρι να αποδειχθεί ότι τα επίπεδα επιμόλυνσης με κλοφέν είναι χαμηλότερα από 500 ppm.
- ε) Κατά την απόσυρση συσκευής στην οποία είχε γίνει υποκατάσταση u965 υγρού υποβάλλονται σε ανάλυση τα τμήματά της. Αν περιέχουν περισσότερο από 50 ppm κλοφέν η συσκευή και το υγρό της πρέπει να καταστραφούν σύμφωνα με τις ισχύουσες διατάξεις. Σε αντίθετη περίπτωση τα υλικά της συσκευής μπορούν να ανακυκλωθούν.

Διοξίνες και Φουράνια

Διοξίνες είναι ένας γενικός όρος ο οποίος περιλαμβάνει δύο μεγάλες ομάδες χημικών ενώσεων τις διοξίνες και τα φουράνια. Είναι άχρωμες και άοσμες τρικυκλικές αρωματικές οργανικές ενώσεις οι οποίες περιέχουν άνθρακα, υδρογόνο, οξυγόνο και χλώριο. Διαφέρουν η μια από την άλλη από τη θέση και τον αριθμό των ατόμων χλωρίου στο μόριό τους. Αντιπροσωπεύουν μια ομάδα τοξικών ουσιών γνωστές με το όνομα πολυχλωριο - διβενζο - παρα - διοξίνες [*polychloro - dibenzo - para - dioxins*] και πολυχλωριωριωμένα διβενζοφουράνια [*polychloro - dibenzo - furans*]. Αμφότερες, είναι παραπροϊόντα χημικών βιομηχανιών παραγωγής παρασιτοκτόνων ουσιών, πολυχλωριωμένων διφαινυλίων, βιομηχανιών παραγωγής προϊόντων συντήρησης ξύλου, βιομηχανιών οι οποίες εφαρμόζουν μεθόδους λεύκανσης χαρτοπολτού με χλώριο, αλλά είναι και αποτέλεσμα των διαδικασιών της διαχείρισης των στερεών αποβλήτων [*MSW-Municipal Solid Waste*]. Ιδιαίτερη σημασία αποδίδεται στη διαδικασία της ανακύκλωσης της οποίας οι εκπομπές των ρύπων αυτών στο περιβάλλον είναι πολύ μεγάλες. Όλες οι διοξίνες [*PCDDs*] αλλά και τα φουράνια [*PCDFs*] έχουν την ίδια χημική διάταξη με 1 έως 8 άτομα χλωρίου οι διάφοροι δε πιθανοί συνδυασμοί δίνουν 75 διαφορετικές ενώσεις διοξινών ενώ για τα φουράνια δίνουν 135 διαφορετικούς συνδυασμούς. Οι διοξίνες έχουν το μοριακό τύπο $C_{12}H_{(8-n)}O_2Cl_n$ όπου $n > 2$ και τα φουράνια τον μοριακό τύπο $C_{12}H_{(8-n)}OCl_n$ όπου $n > 2$. Είναι γενικά αποδεκτό, ότι η ένωση 2,3,7,8-τετραχλωρο-διβενζο-π-διοξίνη [*2,3,7,8-TCDD*] (γνωστή ως διοξίνη του Seveso) είναι η περισσότερο τοξική χημική ένωση από όλες τις διοξίνες και τα φουράνια [17].



Εικόνα 4 Μόριο Διοξινών και μόριο Φουρανίων.



X= Χλώριο ή Υδρογόνο, O= Οξυγόνο

Η τοξικότητα αυτών των χημικών ενώσεων διαφέρει μεταξύ τους και εξαρτάται από τον αριθμό και τη θέση των ατόμων Χλωρίου που περιέχουν.

Dioxins				
Παρόμοια Ομάδα	Μοριακό Βάρος (g/mol)	Πίεση Εξάτμισης (Pa X 10 ⁻³)	Διαλυτότητα στο νερό(mg/m ³)	Τοξικότητα TEF
M1CDD	218.5	73-75	295-417	0.0001
D2CDD	253.0	2.47-9.24	3.75-16.7	0.001
T3CDD	287.5	1.07	8.41	0.01
T4CDD	322.0	0.00284-0.272	0.0193-0.55	0.01
P5CDD	356.4	0.00423	0.118	0.1
H6CDD	391.0	0.00145	0.00442	0.1
H7CDD	425.2	0.000177	0.0024	0.01
O8CDD	460.0	0.000953	0.000074	0.0001
Furans				
Παρόμοια Ομάδα	Μοριακό Βάρος (g/mol)	Πίεση Εξάτμισης(Pa X 10 ⁻³)	Διαλυτότητα στο νερό(mg/m ³)	Τοξικότητα TEF
D2CDF	237.1	14.6	14.5	0.0001
T3CDF	306.0	0.199	0.419	0.01
P5CDF	340.42	0.0172	0.236	0.5
H6CDF	374.87	0.0031-0.0036	0.0177-0.0083	0.1
H7CDF	409.31	0.00054-0.00057	0.00135	0.01
O8CDF	443.8	0.000101	0.00116	0.0001

Πίνακας 18 Χημικές ιδιότητες και τοξικότητα των διοξινών και των φουρανίων [15]

Από το σύνολο των 210 ενώσεων, τα ισομερή με 1 έως 3 άτομα χλωρίου δεν θεωρούνται τοξικά. Από τις υπόλοιπες ενώσεις, τοξικές ιδιότητες εμφανίζουν εκείνες οι οποίες παρουσιάζουν υποκαταστάτες χλωρίου στις θέσεις 2,3,7 και 8. Έτσι, 7 παράγωγα από τις 75 διοξίνες και 10 από τα 135 φουράνια παρουσιάζουν υψηλή τοξικότητα. Για πρακτικούς λόγους, έχει αναπτυχθεί μια μέθοδος υπολογισμού της ισοδύναμης τοξικότητας με την οποία εκφράζεται η συνολική αθροιστική τοξικότητα των διαφόρων παραγώγων [17].

Συμφώνα με την μέθοδο αυτή, σε κάθε παράγωγο αντιστοιχεί ένας ατομικός συντελεστής ισοδύναμης τοξικότητας (Toxicity Equivalent Factor, TEF). Προκειμένου για την διοξίνη του Seveso ο συντελεστής αυτός παίρνει την τιμή 1,0. Όλα τα υπόλοιπα παράγωγα παίρνουν χαμηλότερες τιμές συντελεστών τοξικότητας που κυμαίνονται από

0.00001 μέχρι 0,5. το τοξικό ισοδύναμο ενός μείγματος (Toxicity Equivalent Quantitiw, TEQ) υπολογίζεται στην συνέχεια πολλαπλασιάζοντας τη συγκέντρωση κάθε παραγώγου με τον αντίστοιχο ατομικό συντελεστή τοξικότητας και αθροίζοντας τα επιμέρους γινόμενα. Οι ατομικοί συντελεστές τοξικότητας έχουν τιμές που μεταβάλλονται ανάλογα με το σύστημα που χρησιμοποιείται. Για παράδειγμα υπάρχει το σύστημα του WHO του EPA και άλλων. Είναι φανερό ότι σημαντικό στοιχείο αναφοράς για μετρήσεις αυτών των ρύπων αποτελεί η συγκέντρωσή τους σε ισοδύναμο τοξικότητας και όχι η συνολική συγκέντρωση των διοξινών και φουρανίων που περιέχει όλα τα παράγωγα (τοξικά και μη τοξικά).

PCDDs	EPA/87	NATO/89		WHO/97
2,3,7,8-TCDD	1	1		1
1,2,3,7,8-PeCDD	0.5	0.5		1
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.04	0.1		0.1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.04	0.1		0.1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.04	0.1		0.1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.001	0.1		0.01
1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD	0	0.001		0.0001
PCDFs				
2,3,7,8-TCDF	0.1	0.1		0.1
1,2,3,7,8-PeCDF	0.1	0.05		0.05
2,3,4,7,8-PeCDF	0.1	0.5		0.5
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.01	0.1		0.1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.01	0.1		0.1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.01	0.1		0.1
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.01	0.1		0.1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.001	0.01		0.01
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.001	0.01		0.01
1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF	0	0.001		0.0001

Πίνακας 19 Συντελεστές ισοδύναμης τοξικότητας TEF διοξινών και φουρανίων σύμφωνα με διάφορους οργανισμούς [4]

Οι διοξίνες απαντώνται στον αέρα, στο εδαφος και στα ιζήματα θαλασσών, νερών και ποταμιών. Στον αέρα η παρουσία τους οφείλεται στις εκπομπές από πηγές ρύπων, ενώ στο εδαφος οφείλεται σε μηχανισμούς εναπόθεσης από τον αέρα και στην χρήση ουσιών επιβαρυνμένων με διοξίνες (φυτοφάρμακα). Λόγω του ισχυρά λιπόφουλου χαρακτήρα τους, οι συγκεντρώσεις των διοξινών στα νερά είναι χαμηλές και συνήθως βρίσκονται προσροφημένες σε σωματίδια οργανικής ύλης. Οι συγκεντρώσεις των ουσιών αυτών σε βιομηχανικές περιοχές μπορούν να φτάσουν ακόμα και μερικές χιλιάδες ng/kg [15].

Οι διοξίνες θεωρούνται ισχυρά τοξικές ουσίες τόσο για τον άνθρωπο και τον ζωικό πληθυσμό όσο και για το φυτικό περιβάλλον. Οι επιδράσεις τους περιλαμβάνουν αύξηση του καρκίνου των γεννητικών οργάνων και την απώλεια της αξίας του σπέρματος για τους άνδρες ενώ για τις γυναίκες αύξηση του καρκίνου του στήθους και της ενδομητρίωσης. Επίσης μπορεί να συσχετιστούν με αύξηση των περιστατικών διαβήτη, βλάβη του ανοσοποιητικού συστήματος, ανωμαλίες στην μαθησιακή ικανότητα κ.α.. Σύμφωνα με τον WHO και τον EPA δεν υπάρχουν ασφαλές όρια έκθεσης στις διοξίνες. Έτσι στις μέρες μας υπάρχει ένα διεθνές σχέδιο για μείωση της παραγωγής σχηματισμού αυτών των ουσιών [31].

Η συμβαση της Στοκχόλμης κατανοώντας το μέγεθος του προβλήματος θέτει κανόνες και μέτρα στα συμβαλλόμενα μέρη προκειμένου να απαλειφθεί η ακούσια παραγωγή των διοξινών και των φουρανίων. Τέτοιες πηγές ακούσιας παραγωγής διοξινών σύμφωνα με το μέρος III του παραρτήματος Γ της σύμβασης είναι η: ανοιχτή καύση απορριμμάτων, περιλαμβανομένης της καύσης σε χωματερές, οι θερμικές διεργασίες στη μεταλλουργική βιομηχανία, οι οικιακές πηγές καύσης, οι μονάδες που χρησιμοποιούν καύσιμα από απολιθώματα (fossil fuel) και βιομηχανικοί λέβητες, οι εγκαταστάσεις καύσεως για ξύλο και άλλα καύσιμα βιομάζας, οι ειδικές χημικές διεργασίες παραγωγής που ακούσια εκλύουν σχηματισθέντες έμμονους οργανικούς ρύπους, ιδιαίτερα παραγωγή χλωροφαινολών και chloranil, τα κρεματόρια, τα μηχανοκίνητα οχήματα, ιδιαίτερα εκείνα που καίνε βενζίνη με μόλυβδο, η καταστροφή κουφαριών ζώων, η βαφή υφανσίμων υλών και δέρματος (με chloranil) και φινίρισμα

αυτών (με αλκαλική εκχύλιση), οι μονάδες τεμαχισμού για αποσυρθέντα αυτοκίνητα, η βραδεία καύση χάλκινων καλωδίων και τα διυλιστήρια χρησιμοποιηθέντος ορυκτελαίου.

Έλεγχος Εκπομπών Διοξινών

Ο έλεγχος των εκπομπών διοξινών κατά την αποτέφρωση αντιμετωπίζεται με τους ακόλουθους τρόπους:

1. Περιορισμός της παραγωγής τους όπου είναι δυνατό, με την αφαίρεση χλωριωμένων χημικών ενώσεων από τα προς καύση υλικά.
2. Έλεγχος της καύσης
 - σταθερές συνθήκες, συνεχής λειτουργία αποτεφρωτήρα
 - καύση σε ελάχιστη θερμοκρασία 850 °C
 - ελάχιστος χρόνος παραμονής αερίων στο θάλαμο καύσης δύο δευτερολέπτων
 - όσο το δυνατό γρηγορότερη ψύξη αερίων της καύσης σε θερμοκρασίες κάτω των 250 °C
3. Κατάλληλη επεξεργασία αερίων αποβλήτων με συστήματα δέσμευσης διοξινών.
4. Κατάλληλες μετρήσεις εκπομπής διοξινών στα αέρια απόβλητα

Άλλες δραστηριότητες που ευθύνονται για μεγάλες εκπομπές διοξινών είναι οι ανεξέλεγκτες καύσεις γεωργικών και οικιακών αποβλήτων. Για το λόγο αυτό είναι σημαντικό να αποφεύγονται όλες οι καύσεις γεωργικών και οικιακών αποβλήτων, ακόμη και αυτές που γίνονται σε μικρή κλίμακα από ιδιώτες για την καύση χόρτων, αποβλήτων από αναγειρόμενες οικοδομές, ελαστικών, πλαστικών κ.λ.π [17].

Οριακές Τιμές Διοξινών

Λόγω της μεγάλης τοξικότητας των διοξινών που δεν διασπώνται εύκολα και συσσωρεύονται στο λίπος (ζώων και ανθρώπων), η Παγκόσμια Οργάνωση Υγείας έχει καθορίσει ως ανώτατο όριο ασφαλείας για τον άνθρωπο ημερήσια λήψη διοξινών μέχρι 3 pg (0,000 000 000 003g) ανά κιλό βάρους. Για τον ίδιο λόγο οι εκπομπές διοξινών από τη διεργασία αποτέφρωσης έχουν καθορισθεί στις σχετικές Οδηγίες της Ευρωπαϊκής Ένωσης στο 0,1 ng/Nm³ (0,000 000 000 1g/Nm³). Όπως φαίνεται από Πίνακα 20 του παραρτήματος, τα εξεταζόμενα δείγματα τροφίμων όχι μόνο δεν υπερέβησαν τα καθορισμένα από την Ε.Ε. όρια αλλά τα περισσότερα ήταν πολύ χαμηλότερα από τον Ευρωπαϊκό μέσο όρο. Το γεγονός αυτό δεν πρέπει να μας καθησυχάσει μιας και οι διοξίνες από την φύση τους είναι ουσίες απρόβλεπτες και εξαιρετικά επικίνδυνες [17].

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Το χλώριο βρίσκεται στη γη σε ποσοστό 0,19%. Το χλώριο χρησιμοποιείται για την κατασκευή περισσότερων από 10.000 προϊόντων, δηλαδή το 95% των προϊόντων που χρησιμοποιούμε ως καταναλωτές περιέχει ή έχει σχέση με το χλώριο. Πάνω από το 80% των φαρμάκων και των βιταμινών που παρασκευάζονται συνθετικά χρησιμοποιούν χλώριο.

Επίσης τα απολυμαντικά για το πόσιμο νερό και για τις πισίνες, τα πλαστικά, οι καταλύτες, οι διαλύτες, τα λευκαντικά μέσα για χαρτί και βαμβάκι, η μεταλλουργία τιτανίου, αλουμινίου, μαγνησίου, νικελίου ακόμη και τα ηλεκτρονικά chips πυριτίου με τα οποία λειτουργούν τα computers χρησιμοποιούν το χλώριο. Παρατηρούμε δηλαδή ότι το χλώριο έχει μπει για τα καλά στη ζωή μας. Ο κίνδυνος όμως

που διατρέχουμε όλοι μας από τις χλωριωμένες ενώσεις είναι υπαρκτός, τόσο στην υγεία μας όσο και στο περιβάλλον. Η διεθνής κοινότητα έχει θέσει σε υψηλή προτεραιότητα το ζήτημα της χρήσης των επικίνδυνων χημικών, με πολυάριθμες οδηγίες και αντίστοιχους νόμους.

Η Σύμβαση της Στοκχόλμης, η σημαντικότερη οδηγία μέχρι σήμερα για την κατάργηση της χρήσης των επικίνδυνων έμμονων οργανικών ρύπων, λειτουργεί ως οδηγός για όλα τα κράτη του κόσμου, προκειμένου να αντιμετωπίσουν με την πρέπουσα σοβαρότητα το συγκεκριμένο πρόβλημα με τους έμμοτους οργανικούς ρίπους, οι οποίοι απειλούν ολόκληρο τον πλανήτη αν αναλογιστεί κανείς την ευκολία που έχουν να μετακινούνται σε μεγάλες αποστάσεις και να εμμένουν στον χρόνο.

Εντούτοις το πρόβλημα μπορεί να χαρακτηριστεί διεθνές, και τα συμβαλλόμενα μέρη θα πρέπει να δημιουργήσουν τις κατάλληλες σχέσεις μεταξύ τους να το αντιμετωπίσουν. Από την πλευρά της η σύμβαση τυπικά ενθαρρύνει τις διασυνοριακές συνεργασίες με σκοπό την ανάληψη κοινών δράσεων αλλά και την απαραίτητη ανταλλαγή πληροφοριών. Επίσης, προβλέπει την οικονομική στήριξη των λιγότερο αναπτυγμένων οικονομιών από τις αναπτυγμένες χώρες, είτε με τη μορφή πρόσθετων χρηματοδοτικών πόρων, είτε με τη μορφή τεχνολογικής βοήθειας.

Ο αγώνας για καθαρό περιβάλλον δεν κερδίζεται με μια μάχη. Θα λέγαμε ακριβέστερα ότι πρόκειται για μια σειρά από συνεχείς μάχες, που δεν επιτρέπουν εφησυχασμό. Η Σύμβαση της Στοκχόλμης, την οποία καλούμαστε σαν κράτος αλλά και σαν γενιά να αποδεχθούμε και να προωθήσουμε, αποτελεί σημαντικό βήμα σ' αυτή την προσπάθεια.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Pg/g λίπους	TEQ PCDD/Fs Μέσος όρος (εύρος)	TEQ PCDD/Fs Μέγιστα επίπεδα Ε.Ε.	TEQ PCDD/Fs Μέσος όρος Ε.Ε.	TEQ <i>non-ortho</i> PCBs Μέσος όρος (εύρος)
ΓΑΛΑ ΚΑΙ ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΤΟΥ				
Νωπό αγελαδινό γάλα (n=18)	0.49 (0.34- 0.93)	3	0.77	0.28 (0.07- 1.39)
Σκόνη γάλακτος 2 ^{ης} βρεφικής ηλικίας (n=3)	0.40 (0.35- 0.48)	3	0.77	0.04 (0.01- 0.08)
Γιαούρτι (n=2)	0.44 (0.38- 0.51)	3	0.77	0.41 (0.14- 0.67)
Ελληνικά τυριά (ΠΟΠ) (n=4)	1.03 (0.46- 1.88)	3	0.77	0.13 (0.01- 0.19)
ΑΥΓΑ				
Αυγά (ελευθέρας βοσκής) (n=10)	0.39 (0.34- 0.66)	3	0.63	0.12 (0.02- 0.37)
ΚΡΕΑΣ ΚΑΙ ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΤΟΥ				
Βοδινό κρέας (n=8)	0.72 (0.35 – 1.22)	3	0.46	0.45 (0.01- 0.83)
Χοιρινό κρέας (n=5)	0.43 (0.36 – 0.57)	1	0.21	0.69 (0.07- 1.22)
Κρέας αιγοπροβάτων (n=15)	0.51 (0.22 – 0.82)	3	0.46	0.36 (0.15- 0.74)

Κρέας πουλερικών (n=4)	0.36 (0.23 – 0.53)	2	0.65	0.14 (0.04- 0.36)
Συκώτι μόσχου (n=3)	1.64 (1.17 – 2.47)	6	4.43	0.02 (0.01 – 0.04)
ΙΧΘΥΗΡΑ ΚΑΙ ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΤΟΥΣ *				
Ψάρι ανοιχτής θαλάσσης* (n=4)	0.12 (0.00- 0.39)	4	0.49	0.32 (0.01- 0.98)
Ψάρι ιχθυοτροφείου* (n=11)	0.38 (0.14- 1.12)	4	0.49	0.94 (0.27- 2.90)
ΛΙΠΗ ΚΑΙ ΕΛΑΙΑ				
Φυτικό λίπος (ελαιόλαδο, μαργαρίνες) (n=5)	0.30 (0.23 – 0.36)	0.75	0.21	0.04 (0.01- 0.09)
Ζωικό λίπος (βούτυρο, κλπ) (n=12)	0.77 (0.29- 1.92)	3	0.66	0.37 (0.01- 0.87)
ΔΗΜΗΤΡΙΑΚΑ, ΦΡΟΥΤΑ, ΛΑΧΑΝΙΚΑ				
ΔΗΜΗΤΡΙΑΚΑ* (ρύζι) (n=3)	0.01 (0.00 – 0.02)	Δεν έχει θεσμοθετηθεί		0.00
ΦΡΟΥΤΑ* (ροδάκινο κονσέρβα, πορτοκάλι, μήλο, σταφύλια, αχλάδι) (n=5)	0.47 (0.38– 0.54)	Δεν έχει θεσμοθετηθεί		0.01 (0.01- 0.01)
ΛΑΧΑΝΙΚΑ* (καρότα, κρεμμύδια, σκόρδο, πατάτες) (n=4)	0.43 (0.37- 0.48)	Δεν έχει θεσμοθετηθεί		0.01 (0.01- 0.01)

Πίνακας 20 Τιμές διοξινών στην Ελληνική αγορά [3]

Φυτοφάρμακο	Χρήση	POP	PIC	Acute toxicity (LD50)	Πιθανές Επιπτώσεις στη υγεία
1,2-dibromoethane (EDB)	fumigant		yes	146	Πιθανές ενδοκρινικές διαταραχές
2,4,5-T	ζιζανιοκτόνο		yes	500	Τερατογενέσεις, Πιθανές ενδοκρινικές διαταραχές
aldrin	εντομοκτόνο	yes	yes	83 (humans)38	Τοξικότητα του ανοσοποιητικού συστήματος, Χρόνιες διαταραχές στο συκώτι, Προβλήματα στο ανδρικό αναπαραγωγικό σύστημα
camphechlor (toxaphene)	εντομοκτόνο	yes		30 (humans) 40	Διαταραχές στο νευρικό σύστημα
captafol	μυκητοκτόνο		yes	5000	
chlordan	εντομοκτόνο	yes	yes	25 (humans)	Πιθανές ενδοκρινικές διαταραχές
				250	
chlordanimeform	ακαριοκτόνο		yes	340	Πιθανές ενδοκρινικές διαταραχές
chlorobenzilate	ακαριοκτόνο		yes	700	Προβλήματα στο ανδρικό αναπαραγωγικό σύστημα, ερεθισμοί στην όραση
DDT	εντομοκτόνο	yes	yes	113	Τοξικότητα του ανοσοποιητικού συστήματος, Πιθανές ενδοκρινικές διαταραχές
dieldrin	εντομοκτόνο	yes	yes	37	Τοξικότητα του ανοσοποιητικού συστήματος, Χρόνιες διαταραχές στο συκώτι, Προβλήματα στο ανδρικό αναπαραγωγικό σύστημα
dinoseb and dinoseb salts	ζιζανιοκτόνο		yes	25	Προβλήματα στο αναπαραγωγικό σύστημα
endrin	εντομοκτόνο	yes		7	
fluoroacetamide	μυοκτόνο		yes	13	
HCB	μυκητοκτόνο	yes	yes	>10000	Διαταραχές στο νευρικό σύστημα, Προβλήματα θυρεοειδούς και στο αναπαραγωγικό σύστημα
HCH (mixed isomers)	εντομοκτόνο		yes	100	
heptachlor	εντομοκτόνο	yes	yes	147	Πιθανές ενδοκρινικές διαταραχές, Προβλήματα στο αναπαραγωγικό σύστημα
lindane	εντομοκτόνο		yes	88	
mercury compounds	μυκητοκτόνο, εντομοκτόνο		yes	1-210	Διαταραχές στο νευρικό σύστημα
methamidophos (certain formulations)	εντομοκτόνο		yes	30	
methyl-parathion (certain formulations)	εντομοκτόνο		yes	3	
mirex	εντομοκτόνο	yes		306	Τερατογενέσεις
monocrotophos (certain formulations)	εντομοκτόνο		yes	14	

Πίνακας 21 Τοξικότητες POPs και PIC φυτοφαρμάκων και πιθανές επιπτώσεις στην υγεία. (IOMC), Geneva, 2002 [36]

Country	PCDDs/Fs (pg/g fat WHO-TEQ)	Dioxin-like PCBs (pg/g fat WHO-TEQ)	Indicator PCBs (ng/g fat)
Egypt	22.33	5.48	106
The Netherlands	18.27	11.57	192
Belgium	16.92	12.60	191
Luxembourg	14.97	13.67	217
Italy	12.66	16.29	253
Germany	12.53	13.67	220
Spain	11.56	9.42	241
Ukraine	10.04	19.95	136
Sweden	9.58	9.71	146
Finland	9.44	5.85	91
Russia	9.36	13.45	126
Slovak Republic	9.07	12.60	443
Romania	8.86	8.06	173
Hong Kong SAR	8.69	4.73	45
Czech Republic	7.78	15.24	502
Ireland	7.72	4.57	60
Greece (Athens)	7.83	5.57	67
Norway	7.30	8.08	119
USA	7.18	4.61	54
New Zealand	6.86	3.92	37
Hungary	6.79	2.87	34
Croatia	6.40	7.17	135
Bulgaria	6.14	4.21	42
Australia	5.57	2.89	30
Philippines	3.94	2.38	26
Brazil	3.92	1.77	16
Fiji	3.34	1.75	17

Πίνακας 22 Τιμές διοξινών, Φουρανίων και PCBs στην Ελλάδα και σε άλλες χώρες [13]

POPs	RW Mean Ng/L	PSE Mean ng/L	SSE Mean Ng/L	PS Mean ng/g (dw)	AS Mean ng/g (dw)	FS Mean ng/g (dw)	Kow
Hexachlorobutadine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—
Dichlobenil	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—
Hexachlorobenzene	20	9.1	1.7	11	13	6.8	5.5
Quintozene	60	35	14	20	30	20	4.7
Isobenzan	ND	0.35	0.23	1.9	6.1	15	—
a-Endosulfan	51	34	2.7	28	3.5	6.4	3.55
a-HCH	39	26	6.2	11	9.2	5.0	3.86
b-HCH	26	8.8	6.3	1.1	21	8.2	3.86
g-HCH	1.4	1.3	0.57	3.1	2.0	10	3.71
Aldrin	10	ND	ND	ND	ND	ND	5.1
Isodrin	ND	ND	ND	ND	ND	ND	5.1
Dieldrin	27	20	8.9	45	19	15	4.6
Endrin	1.8	ND	2.8	5.6	ND	ND	4.6
Heptachlor	46	11	6.4	13	43	40	5.4
Heptachlor-exo-epoxide	330	170	25	240	200	270	4.51
Heptachlor-endo-epoxide	ND	ND	ND	ND	ND	ND	4.51
p-p0-DDE	12	1.6	0.23	13	24	27	5.7
p-p0-DDD	22	17	6	67	8.3	78	6.0
p-p0-DDT	6.9	ND	ND	ND	ND	ND	6.2
PCB-28	4.8	4.5	3.3	5.6	11	6.8	5.7
PCB-52	390	220	110	115	300	160	6.2
PCB-101	260	130	45	150	120	91	6.6
PCB-118	15	12	5.9	18	13	30	6.4
PCB-153	14	10	0.98	17	9.8	22	6.7
PCB-138	11	4	2.9	15	10	22	7.44
PCB-180	340	250	74	140	150	210	7.2
SPCBs	1000	630	250	460	620	550	—

Πίνακας 23 Τιμές διαφόρων POPs σε λύματα της Θεσσαλονίκης [2]

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Ακριώτης Τριαντάφυλλος, 2006, Σημειώσεις στο μάθημα Οικοτοξικολογία, ΜΤΠ Γεωργία και Περιβάλλον, Τμήμα Περιβάλλοντος, Πανεπιστήμιο Αιγαίου, Μυτιλήνη 2006
2. Athanasios Katsoyiannis, Constantini Samara, 2007, Ecotoxicological evaluation of the wastewater treatment process of the sewage treatment plant of Thessaloniki, Greece, *Journal of Hazardous Materials* 141 (2007) 614–621
3. Athanasios Papadopoulos, Irene Vassiliadou, Danae Costopoulou, Christina Papanicolaou, Leondios Leondiadis, 2004, Levels of dioxins and dioxin-like PCBs in food samples on the Greek market, *Chemosphere* 57 (2004) 413–419
4. Danae Costopoulou, Irene Vassiliadou, Athanasios Papadopoulos, Vassilios Makropoulos, Leondios Leondiadis, 2006, Levels of dioxins, furans and PCBs in human serum and milk of people living in Greece, *Chemosphere* 65 (2006) 1462–1469
5. FAO/UNEP, 1995. Joint Programme on Prior Informed Consent (PIC) Circular IV –January 1995, FAO, Rome.
6. IARC. 1977. Chlorinated dibenzodioxins. In: IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans, Volume 15 Some fumigants, 2,4-D and 2,4,5-T, chlorinated dibenzodioxins and miscellaneous industrial chemicals. International Association for Research on Cancer, Lyon, France, pp. 41-102.
7. IARC. 1979a. Toxaphene. In: IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans, Volume 20: Some Halogenated Hydrocarbons. International Association for Research on Cancer, Lyon, France, pp. 327-348.
8. IARC. 1979b. Mirex. In: IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans, Volume 20: Some Halogenated Hydrocarbons. International Association for Research on Cancer, Lyon, France, pp.283-302.
9. IARC. 1987a. Aldrin. In: IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Supplement 7. Overall Evaluations of Carcinogenicity: An updating of IARC Monographs Volumes 1 to 42. International Association for Research on Cancer, Lyon, = France. pp. 88-89.
10. IARC. 1987b. Dieldrin. In: IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks' to Humans, Supplement 7. Overall Evaluations of Carcinogenicity: An updating of IARC Monographs Volumes 1 to 42. International Association for Research on Cancer, Lyon, France. pp. 196-197.
11. IARC. 1987c. 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxins. In: IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Supplement 7. Overall Evaluations of Carcinogenicity: An updating of IARC Monographs Volumes 1 to 42. International Association for Research on Cancer, Lyon, France. pp. 350-354.
12. IARC. 1987d. Hexachlorobenzene. In: IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Supplement 7. Overall Evaluations of Carcinogenicity: An updating of IARC

- Monographs Volumes 1 to 42. International Association for Research on Cancer, Lyon, France. pp. 219-220.
13. IARC. 1991a. Chlordane and heptachlor. In: IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Volume 53. Occupational exposures in insecticide application, and some pesticides. International Association for Research on Cancer, Lyon, France. pp. 115-178.
 14. IARC. 1991b. DDT and associated compounds. In: IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Volume 53. Occupational exposures in insecticide application, and some pesticides. International Association for Research on Cancer, Lyon, France. pp. 179-249.
 15. L. Ritter, K.R. Solomon, J. Forget, 1995, a review of selected persistent organic pollutants, The International Programme on Chemical Safety,
 16. Smith, A.G. 1991. Chlorinated Hydrocarbon Insecticides. In: W.J. Hayes Jr. and E.R. Laws Jr. (eds.), Handbook of Pesticide Toxicology: Volume 2, Classes of Pesticides. Academic Press, Inc., Toronto
 17. Τυρπένου Αθανάσιος Ε., 2000, Διοξίνες, ΔΕΚΕ, 51(3):169-181, 2000
 18. United Nations Environment Programme (UNEP/SBC), 2002, Basel Convention Minimizing Hazardous Wastes: A Simplified Guide to the Basel Convention, Geneva September 2002,
 19. United Nations Environment Programme, 2005, Ridding the world of pops: a guide to the Stockholm Convention on persistent organic pollutants, Geneva 2005
 20. WHO. 1979. DDT and its derivatives. Environmental Health Criteria 9, World Health Organization, Geneva.
 21. WHO. 1984a. Chlordane. Environmental Health Criteria 34. World Health Organization, Geneva.
 22. WHO. 1984b. Heptachlor. Environmental Health Criteria 38. World Health Organization, Geneva.
 23. WHO. 1984c. Mirex. Environmental Health Criteria No. 44. World Health Organization, Geneva.
 24. WHO. 1984d. Camphechlor. Environmental Health Criteria 45. World Health Organization, Geneva.
 25. WHO. 1989a. Aldrin and Dieldrin. Environmental Health Criteria 91. World Health Organization, Geneva.
 26. WHO. 1989b. DDT and its Derivatives: Environmental Aspects. Environmental Health Criteria 83. World Health Organization, Geneva.
 27. WHO. 1989c. Polychlorinated dibenzo-para-dioxins and dibenzofurans. Environmental Health Criteria 88, World Health Organization, Geneva.

28. WHO. 1992a. Endrin. Environmental Health Criteria 130. World Health Organization, Geneva.
29. WHO. 1992b. Polychlorinated biphenyls (PCBs) and polychlorinated terphenyls (PCTs) health and Safety guide. Health and Safety Guide No. 68, World Health Organization, Geneva.
30. WHO. 1993. Polychlorinated Biphenyls and Terphenyls (second edition). Environmental Health Criteria 140, World Health Organization, Geneva.
31. WHO. 1995. Summary of toxicological evaluations performed by the Joint Meeting on Pesticide Residues (JMPR) (WHO/PCS/95.50), World Health Organization, Geneva.
32. Υπουργείο Εργασίας και Κοινωνικών Ασφαλίσεων, Τμήμα Επιθεώρησης Εργασίας Εθνικό Σχέδιο Εφαρμογής της Σύμβασης της Στοκχόλμης για τους Έμμοτους Οργανικούς Ρύπους, Απρίλιος 2007

Διαδικτυακές Πηγές (available 15/10/2007)

1. <http://www.efet.gr/pcb.html>
2. <http://www.pops.int/>
3. <http://www.basel.int>
4. <http://www.pic.int/>
5. <http://www.unep.org/>
6. http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem_ddt.htm
7. <http://www.greenpeace.org/greece/>
8. <http://europa.eu/scadplus/leg/el/lvb/l21279.htm>
9. <http://www.who.int/en/>
10. <http://www.mlsi.gov.cy>
11. <http://www.et.gr/>
12. <http://www.greenpeace.org/greece/>

