

# **ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**

ΔΠΜΣ : “ΕΛΕΓΧΟΣ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΚΑΙ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ”

## **ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ «ΠΟΙΟΤΙΚΗ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ ΤΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΜΙΚΡΟΡΥΠΑΝΤΩΝ ΣΤΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ ΤΟΥ ΗΡΑΚΛΕΙΟΥ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ SPME-GC-MS»**

**ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ: ΨΥΛΛΑΚΗ Ε.**

**ΕΠΙΤΡΟΠΗ ΕΞΕΤΑΣΗΣ: ΚΑΛΟΓΕΡΑΚΗΣ Ν.  
ΝΙΚΟΛΑΪΔΗΣ Ν.**

**ΔΑΛΔΑΪΝΑ ΣΠΥΡΙΔΟΥΛΑ**

## Πρόλογος

Στο κείμενο που ακολουθεί παρουσιάζεται αρχικά μία περίληψη της εργασίας. Στη συνέχεια, μετά την εισαγωγή και την περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας, παρουσιάζονται αναλυτικοί πίνακες των αποτελεσμάτων και κατόπιν ακολουθεί συζήτηση για τα αποτελέσματα. Στη συζήτηση γίνεται μία παρουσίαση για την κάθε ένωση καθώς και τις ιδιότητές της, την γενική της χρήση και στοιχεία νομοθεσίας που μπορεί να υπάρχουν για αυτήν την ένωση. Επίσης παρατίθενται κάποια στοιχεία σχετικά με το πώς κάθε συγκεκριμένη ένωση μπορεί να σχηματισθεί, είτε από φυσικές είτε από χημικές διεργασίες, και επίσης σχετικά με το ποια μπορεί να είναι η προέλευση μιας χημικής ουσίας που ανιχνεύθηκε στη βιομηχανική περιοχή και η οποία μπορεί να βρεθεί για οποιοδήποτε πιθανό λόγο μέσα στη φύση. Επίσης παρατίθενται κάποια στοιχεία για την προέλευση μίας χημικής ένωσης από ανθρωπογενείς πηγές. Μετά την παρουσίαση του «προφίλ» κάθε χημικής ένωσης ακολουθούν κάποιες παρατηρήσεις οι οποίες εκφράζουν την άποψη του συγγραφέα, σε σχέση με όσα στοιχεία έχουν προαναφερθεί για την κάθε ένωση και τα οποία στοιχεία έχουν προκύψει είτε από βιβλιογραφική έρευνα, είτε από τα αποτελέσματα της πειραματικής διαδικασίας. Επίσης ένας ακόμη στόχος της παρουσίασης των παρατηρήσεων είναι να τονιστούν κάποια πράγματα τα οποία έχουν προαναφερθεί και τα οποία δεν αποτελούν άποψη του συγγραφέα, αλλά συμπύκνωση των πειραματικών και βιβλιογραφικών δεδομένων, έτσι ώστε να είναι πιο εύκολη και κατανοητή η αιτιολόγηση των συμπερασμάτων του συγγραφέα. Στη συνέχεια ακολουθεί μετά από κάθε ένωση που ανιχνεύτηκε, παράθεση πινακιδίων στα οποία περιέχονται πιθανές πηγές βιομηχανικής προέλευσης των ενώσεων, κατά την άποψη του συγγραφέα, με βάση όλα τα προηγούμενα που αναφέρθηκαν, σε συνδυασμό με τις βιομηχανίες που υπάρχουν στη βιομηχανική περιοχή. Η καταγραφή των βιομηχανιών έγινε με βάση την επίσκεψη στην ΒΙ.ΠΕ. αλλά και με βάση τον κατάλογο των κοινοχρήστων της ΒΙ.ΠΕ. που παραχωρήθηκε από τους εργαζόμενους στη ΒΙ.ΠΕ., στον οποίο αναφέρονται οι βιομηχανίες που υπάρχουν εκεί. Ο κατάλογος αυτός παρατίθεται στο παράρτημα. Στο τέλος, παρατίθεται επίσης παράρτημα με σχετική νομοθεσία και νομολογία.

Στο σημείο αυτό, οφείλω να ευχαριστήσω κάποιους ανθρώπους που εκτός από την επιβλέπουσα καθηγήτρια Ε. Ψυλλάκη, συνέβαλαν στο να ολοκληρωθεί αυτή η εργασία και των οποίων τα ονόματα δεν έχουν μέχρι τώρα αναφερθεί. Έτσι κατά αρχήν οφείλω να ευχαριστήσω την Χαραλαμπίκη Μάγδα, Χημικό και υποψήφια διδάκτορα, για την πολύτιμη βοήθειά της και αυστηρή επίβλεψή της στο κομμάτι της πειραματικής διαδικασίας, καθώς και για την παραχώρηση των αποτελεσμάτων των αναλύσεων, των παρελθόντων μηνών, ώστε να μπορεί να προκύψει κάποιο συμπέρασμα. Επίσης για την σωστή συμπεριφορά και συμπαράστασή της σε εμένα αλλά και σε όποιον άλλο έτυχε να βρεθεί στο εργαστήριο. Επίσης, οφείλω να ευχαριστήσω τους εργαζόμενους στο βιολογικό καθαρισμό της ΒΙ.ΠΕ. Ηρακλείου για την περιήγησή τους στο χώρο και την παραχώρηση των στοιχείων για τη ΒΙ.ΠΕ. και το βιολογικό καθαρισμό. Επίσης οφείλω να ευχαριστήσω τους φίλους και νέους επιστήμονες για τη βοήθειά τους, τους Μυρίλλα Αγγελική, πολιτικό μηχανικό, Μετσολάρη Βασίλη, βιολόγο, και Δασκαλάκη Μάρκο, ηλεκτρολόγο μηχανικό. Τέλος οφείλω να ευχαριστήσω την οικογένειά μου για την οικονομική και όχι μόνο, συμπαράσταση.

Δαλαΐνα Σπυριδούλα – Χημικός Μηχανικός

## Περίληψη

Στην παρούσα εργασία γίνεται προσπάθεια για την ανίχνευση των μικροοργανικών ρυπαντών στη βιομηχανική περιοχή του Ηρακλείου. Οι μικροοργανικοί ρυπαντές είναι οργανικές ενώσεις που ανιχνεύονται σε μικρές συγκεντρώσεις. Ο προσδιορισμός τους έχει μεγάλη σημασία καθώς μπορεί να είναι επιζήμιοι για το περιβάλλον και τον άνθρωπο, ακόμα και σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αυτών, είναι οι ενώσεις που προκαλούν ενδοκρινικές διαταραχές, διάφορες καρκινογόνες ενώσεις και τοξικές ενώσεις. Για την ανίχνευσή τους χρησιμοποιήθηκε αέριος χρωματογράφος σε συνδυασμό με φασματογράφο μάζας. Πρόκειται για ένα πανίσχυρο όργανο που είναι πολύ χρήσιμο για τον προσδιορισμό αγνώστου ταυτότητας ρυπαντών, σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις. Παράλληλα η εφαρμογή της τεχνικής της μικροεκχύλισης στερεάς φάσης, η οποία είναι μία σύγχρονη και δοκιμασμένη μέθοδος σε πολλούς επικίνδυνους μικροοργανικούς ρυπαντές, βοήθησε στην κατεύθυνση της μείωσης του εργαστηριακού χρόνου ανάλυσης, δίνοντας αξιόπιστα αποτελέσματα.

Στη βιομηχανική περιοχή του Ηρακλείου υπάρχουν πολλές μεγάλες και μικρές βιομηχανικές μονάδες, με διάφορες γραμμές και προϊόντα παραγωγής, οι οποίες συνεισφέρουν στη ρύπανση του περιβάλλοντος. Πρέπει να σημειωθεί ότι στην παρούσα εργασία, έγινε μία πρώτη προσπάθεια ποιοτικής ανίχνευσης της ρύπανσης, σε ότι αφορά στα απόβλητα του βιολογικού καθαρισμού, τα υγρά και τη λάσπη. Έγινε επίσης μία σημαντική προσπάθεια προσδιορισμού της βιομηχανικής προέλευσης των ανιχνευόμενων ρυπαντών. Στο σημείο αυτό πρέπει να τονιστεί ότι η ποιοτική ανίχνευση, αποτελεί το πρώτο βήμα, για τον προσδιορισμό του βαθμού της ρύπανσης. Το βήμα αυτό είναι απαραίτητο καθώς θέτει τη βάση από την οποία μπορεί να προχωρήσει κανείς, σε ποσοτική πλέον ανίχνευση, κάθε ρυπαντή ξεχωριστά. Με βάση λοιπόν την παρούσα εργασία μπορεί να γίνει ένας πρώτος χαρακτηρισμός του βιολογικού καθαρισμού της βιομηχανικής περιοχής του Ηρακλείου αλλά και ταυτόχρονα της ΒΙ.ΠΕ. συνολικότερα.

Ο προσδιορισμός της προέλευσης των ρυπαντών είναι απαραίτητος για την λήψη μέτρων άμβλυνσης της ρύπανσης, ξεκινώντας από την ίδια την πηγή.

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

<b>1. Εισαγωγή</b>	<b>1</b>
1.1. Οι μικροοργανικοί ρυπαντές	2
1.2. Ενώσεις που προκαλούν ενδοκρινικές διαταραχές(Endocrine disruptive chemicals).	3
1.3. Μέθοδοι ανάλυσης οργανικών μικρορυπαντών	7
1.4.Βιομηχανία	10
1.5.Υγρά απόβλητα	10
1.6.Νομικό θεσμικό πλαίσιο στη Ελλάδα - Μελέτη Περιβαλλοντικών Επιπτώσεων για βιομηχανίες	11
1.7. Η βιομηχανική περιοχή του Ηρακλείου	16
1.8. Η μέθοδος ανάλυσης	18
<b>2. Πειραματική διαδικασία και όργανα</b>	<b>22</b>
2.1.Δείγματα	22
2.2.Υλικά-όργανα	22
<b>3. Αποτελέσματα</b>	<b>24</b>
<b>4. Συζήτηση αποτελεσμάτων- α' μέρος</b>	<b>29</b>
4.1. H/C-Αλκάνια-γραμμικά αλκυλοβενζολια(LAB)	29
4.2. Λιπίδια-Λιπαρά οξέα-Καρβοξυλικά Οξέα	35
4.3. Απορρυπαντικά	46
4.4. Αλδεΐδες	50
4.5. Αλκοόλες	51
4.6. Κετόνες	52
4.7. Τρόφιμα	54
4.8.Διμεθυλοτρισουλφίδιο	66
4.9. Πυραζίνες	67
<b>5. Συζήτηση αποτελεσμάτων – β' μέρος</b>	<b>68</b>
5.1. Οργανικά προϊόντα ευρείας βιομηχανικής χρήσης	68
5.1.1. Διαλύτες	68
5.1.2. Λιπαντικά λάδια, λίπη και κεριά & Ασφαλτικά υλικά και πίσσες	70
5.1.3.Εποξικές ρητίνες- εποξικά υλικά	71
5.1.4.Επικαλύψεις – χρώματα	72
5.1.5.Συγκολλητικές ουσίες-κόλλες(adhesives)	73
5.1.6.Πλαστικοποιητές	73
5.1.7.Επιφανειοδραστικές ουσίες	74
5.2. Εστέρες	76
5.3.Πυριδίνες	77
5.4.Indolizine	78
5.5. Σιλάνια-σιλοξάνια-σιλικόνες	78
5.6. Τερπένια	80
5.6.1. Λεμονένιο	80
5.6.2.Camphene	82
5.6.3.Καμφορά	83
5.7. Αμίνες	84
5.8.Χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες	86
5.9. Φθαλικά	87
5.10.Φουράνιο	90
5.11. 1,2-διμέθυλο-υδραζίνη	90
5.12.Isobornyl formate	92
5.13.Parsol MCX	92
5.14.piperonyl butoxide	92

5.15.Ethylene glycol monododecyl ether	92
5.16.Γλυκερίνη – γλυκερόλη	94
5.17.benzalkonium compounds-benzalkonium chloride	94
5.18 Αρωματικές ενώσεις	
5.18.1. 1,2-διμέθυλο-1,1'-διφαινόλιο	96
5.18.2. Βενζαλδεΐδη	97
5.18.3. Βενζυλική αλκοόλη	99
5.18.4. Βενζοφαινόνη	100
5.18.5. Φαινυλαιθυλική αλκοόλη	102
5.18.6 Βενζολικές ενώσεις	102
5.18.7. Φαινόλες	105
5.18.8. Τολουόλιο	109
5.18.9. Μεθόξυ-φαινόλο-οξίμη	113
5.18.10. Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες	114

## 1. Εισαγωγή

Η ρύπανση του περιβάλλοντος αναφέρεται στη διασπορά των ρύπων από μία τοπική πηγή σε ολόκληρο το περιβάλλον, σε παγκόσμιο επίπεδο, και η οποία προκαλείται από τις ανθρώπινες δραστηριότητες. Έτσι, ο φυσικός κύκλος κάποιων στοιχείων έχει διαταραχθεί σημαντικά, υπό την επίδραση των ανθρώπινων παρεμβάσεων, ενώ άλλες καινούργιες ενώσεις έχουν εισέλθει στο περιβάλλον και ο κύκλος τους έχει μόλις ξεκινήσει. Κάποιες χημικές ενώσεις και χημικά στοιχεία δεν θεωρούνται επικίνδυνες για τα φυσικά οικοσυστήματα, ενώ άλλες ενώσεις μπορούν να προκαλέσουν σοβαρές βλάβες. Παρόλο που οι πιο επικίνδυνες οργανικές ενώσεις είναι αυτές που έχουν την τάση να βιοσυσσωρεύονται ή να μεγεθύνονται, υπάρχουν και άλλες παράμετροι που καθορίζουν τον πιθανό κίνδυνο, όπως η τοξικότητα, οι μεταλλάξεις και η καρκινογονικότητα.

Με τον όρο «βιοσυσσώρευση» περιγράφεται η κατακράτηση μιας ουσίας στο σώμα και η παραμονή της σε αυτό παρόλο που μπορεί να αποβάλλεται ή να αποβάλλεται μερικώς. Με τον όρο «βιομεγέθυνση» περιγράφεται η διαδικασία κατά την οποία η συγκέντρωση μιας χημικής ουσίας στο σώμα ενός οργανισμού, αυξάνεται συνεχώς λόγω συνεχούς εισόδου σε αυτό. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η περίπτωση της τροφικής κατανάλωσης ρυπασμένων φυτών από ζώα, μετά την οποία τα ζώα εμφανίζονται περισσότερο ρυπασμένα (δηλαδή περιέχουν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις) από ότι τα φυτά. Με τον όρο «τοξικές ουσίες» περιγράφονται εκείνες οι ουσίες, οι οποίες προκαλούν βλάβες στους ανθρώπους, στα ζώα και σε άλλους οργανισμούς, ακόμα και σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις[1].

Ένας αριθμός οργανικών ενώσεων, υπάρχει στο περιβάλλον, αλλά αυτές που ανιχνεύονται είναι συχνά μεταλλαξιογόνες, τερατογόνες και καρκινογόνες. Η πλειοψηφία των οργανικών ρυπαντών εισέρχεται στο περιβάλλον, μέσω ανθρώπινων δραστηριοτήτων, ενώ μερικές από αυτές μπορούν να εισέλθουν στο περιβάλλον μέσω φυσικών διεργασιών, όπως εκρήξεις ηφαιστείων, πυρκαγιές δασών, κ.α.

Κάποιοι οργανικοί ρυπαντές διασπώνται στο περιβάλλον, ενώ κάποιοι άλλοι είναι πολύ ανθεκτικοί και έχουν μεγάλη διάρκεια παραμονής στο περιβάλλον (Persistent Organic Pollutants-POPs). Συνήθως, οι POPs έχουν μικρή διαλυτότητα στο νερό και μεγάλη λιποφιλικότητα. Για το λόγο αυτό, έχουν την τάση να συσσωρεύονται στους λιπαρούς ιστούς των ζωντανών οργανισμών. Οι POPs μπορεί να παραμείνουν στο περιβάλλον για μήνες ή και για χρόνια. Κάποιοι από αυτού του είδους τους ρυπαντές μπορεί να συμμετέχουν σε φαινόμενα όπως βιοσυσσώρευση και βιομεγέθυνση. Η συμπεριφορά και η περιβαλλοντική τους τύχη, καθορίζονται από τη δομή του μορίου και τη φύση των ατόμων του μορίου τους. Για παράδειγμα, ο δεσμός χλωρίου-άνθρακα είναι πολύ ανθεκτικός στην υδρόλυση, ενώ το χλώριο που είναι συνδεδεμένο με αρωματικούς δακτυλίους, είναι ακόμα πιο σταθερό[2]. Στις βιοσυσσωρευόμενες χημικές ενώσεις περιλαμβάνονται τα φυτοφάρμακα, τα PCBs (πολυχλωριομένα διφαινύλια), οι PAHs (πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες) όπως είναι το ναφθαλένιο, το ανθρακένιο, το φαινανθρένιο και το βενζοπυρένιο, η ομάδα BTEX (βενζόλιο, τολουόλιο, ξυλένια), οι διοξίνες, οι χλωριομένοι υδρογονάνθρακες (πχ Trichloroethylene-TCE), τα FREON και τα φουράνια. Μπορούν να εισέλθουν στους ζωντανούς οργανισμούς μέσω της ρυπασμένης τροφής και νερού, κατά της απορρόφησης μέσω της αναπνευστικής οδού, ή λόγω της παρουσίας τους σε ρυπασμένο περιβάλλον[1].

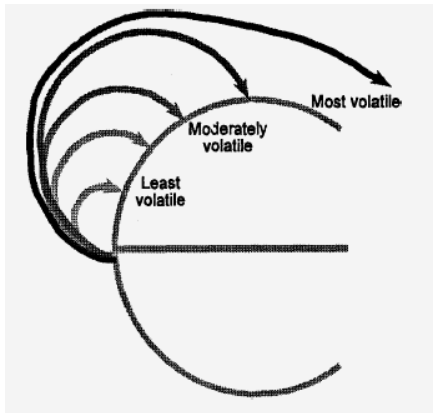
Οι Persistent Organic Pollutants (POPs) είναι οργανικές ενώσεις που αντιστέκονται στην φωτολυτική, βιολογική και χημική αποδόμηση. Πολλοί από αυτούς είναι ημιπτητικές ενώσεις, πράγμα που έχει ως αποτέλεσμα, να διεισδύουν στην ατμόσφαιρα και να διανύουν μεγάλες αποστάσεις μέσα σε αυτήν, πριν την εναπόθεσή τους[2].



Εικόνα 1.1

Γενικά οι POP είναι ενώσεις που παραμένουν στο περιβάλλον, έχουν όμως μεγάλη κινητικότητα και είναι τοξικοί. Αυτό σημαίνει ότι σε μία συγκεκριμένη τοποθεσία ανιχνεύονται λιγότερο συχνά. Τα παραπάνω περιγράφονται από την εξίσωση:

Μακρά παραμονή, κινητικότητα, τοξικότητα = τοξικότητα, λιποφιλικότητα



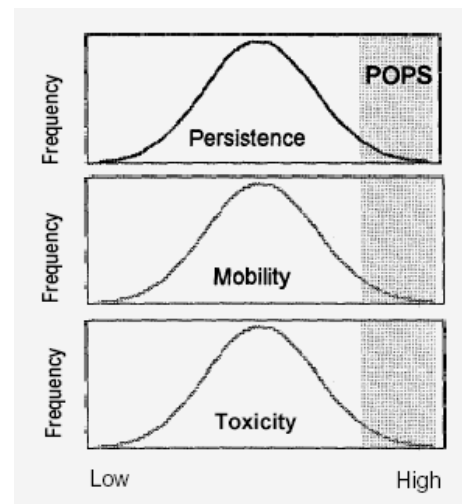
Μπορεί οι POPs να φαίνεται ότι εξαφανίζονται από το περιβάλλον, με βάση τις μετρήσεις σε μία συγκεκριμένη θέση. Αυτό όμως συμβαίνει γιατί μπορεί να έχουν μετατραπεί σε άλλα προϊόντα αποδόμησης, αλλά και μπορεί να έχουν μεταφερθεί σε άλλη τοποθεσία. Επειδή είναι κατά κανόνα ενώσεις ημιπτητικές, εξατμίζονται, προσροφούνται σε σωματίδια στην ατμόσφαιρα, και μεταφέρονται σε άλλες ψυχρότερες περιοχές όπου και συμπυκνώνονται (πχ Ανταρκτική).

Σχήμα 1.1: επίπτωση της πτητικότητας των POPs στην απόσταση μεταφοράς.

Η υψηλή λιποφιλικότητα έχει ως αποτέλεσμα η ουσία να συσσωρεύεται από το γύρω περιβάλλον στους οργανισμούς. Η βιομεγέθυνση, έχει ως αποτέλεσμα την έκθεση των ανώτερων οργανισμών της τροφικής αλυσίδας, σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις.

Τα PCBs μπορεί να βιομεγενθύνονται κατά έναν παράγοντα 70000 και να παραμένουν στο περιβάλλον για πολλά χρόνια. Οι POPs βρίσκονται παντού στον κόσμο, σε περιοχές όπου ποτέ δεν έχουν χρησιμοποιηθεί, όπως σε αχανείς έρημους, σε ανοιχτούς ωκεανούς, στην αρκτική και στην ανταρκτική[2].

Σχήμα 1.2 : Οι POPS εμφανίζονται λιγότερο συχνά, έχουν όμως μεγάλη τοξικότητα, κινητικότητα και διάρκεια παραμονής στο περιβάλλον.



Οι άνθρωποι μπορεί να εκτεθούν στους POPs άμεσα ή έμμεσα. Έχει αποδειχθεί ότι οι POPs συσχετίζονται με ενδοκρινικές διαταραχές, δυσλειτουργίες του αναπαραγωγικού και ανοσοποιητικού συστήματος, νευρολογικές διαταραχές, αναπτυξιακές διαταραχές και καρκινογένεσεις, ειδικά στα παιδιά. Επίσης θεωρούνται αιτιακοί παράγοντες του καρκίνου των μαστών[2].

### 1.1. Οι οργανικοί μικρορυπαντές

Οι οργανικοί μικρορυπαντές (microorganic pollutants), υπάρχουν στα περισσότερα επιφανειακά νερά και κυρίως στα εσωτερικά ύδατα. Οι συγκεντρώσεις τους κυμαίνονται σε εύρος από <10 ng/l έως πολλά mg/l. Η φύση της συμπεριφοράς τους στα υδατικά συστήματα είναι αρκετά περίπλοκη λόγω των φυσικών και ανθρωπογενών πηγών από τις οποίες μπορεί να προέρχονται, και λόγω του τρόπου που μπορεί να εισέρχονται στο περιβάλλον και να διαχέονται σε αυτό.

Η εκτίμηση της περιβαλλοντικής τύχης κάθε ένωσης, απαιτεί προσεκτική ανίχνευση και στην πηγή αλλά και στην μεταφορά της στο περιβάλλον. Η παρακολούθηση των ιχνοενώσεων έχει σκοπό την παροχή πληροφοριών, σε ότι αφορά το χρονικό και χωρικό επίπεδο εμφάνισής τους. Οι πληροφορίες που παρέχονται από την ανίχνευση και την παρακολούθηση αυτών των ενώσεων, είναι απαραίτητες για την εκτίμηση των επιπτώσεων των μικρορυπαντών στους υδάτινους πόρους και γενικότερα στα επιφανειακά ύδατα [3].

### **1.2. Ενώσεις που προκαλούν ενδοκρινικές διαταραχές(Endocrine disruptive chemicals).**

Οι ενδοκρινείς αδένες εκκρίνουν ορμόνες, οι οποίες δρουν ως αγγελιαφόροι, ρυθμίζοντας και ολοκληρώνοντας τις λειτουργίες του σώματος. Οι νευρικές διεγέρσεις περνούν κατά μήκος των νευριτών και οι ορμόνες διαδίδονται σε όλους ή σχεδόν σε όλους τους ιστούς του σώματος, με την κυκλοφορία. Ορισμένοι μόνο ιστοί είναι προγραμματισμένοι να αντιδρούν σε δεδομένη ορμόνη. Συνεπώς, τα ενδοκρινικά μηνύματα οφείλουν την ειδικότητα τους στην ικανότητα των ειδικών εκείνων ιστών να τα υποδέχονται[4]. Συνοπτικά η δράση των ορμονών μπορεί να περιγραφεί από τις παρακάτω προτάσεις:

- Μερικές ορμόνες προκαλούν στα όργανα στόχους την έναρξη σύνθεσης ενζύμων και άλλων πρωτεϊνών απαραίτητων για διάφορες λειτουργίες.
- Διεγείρουν διάφορες κινήσεις, ρυθμίζουν το μεταβολισμό συγκεκριμένων ουσιών, επηρεάζουν τη συμπεριφορά, επιδρώντας στο νευρικό σύστημα.
- Η δράση των ορμονών, περιλαμβάνει αλληλεπιδράσεις με τα κύτταρα στόχους είτε στην επιφάνειά τους, είτε στο εσωτερικό τους. Το σύστημα αυτό περιλαμβάνει στην επιφάνεια του κυττάρου έναν ειδικό υποδοχέα πρωτεΐνη, ο οποίος συνδέεται με την ορμόνη.

Έχει προταθεί ότι οι άνθρωποι και τα ήμερα και άγρια είδη έχουν υποστεί “επιζήμιες” επιδράσεις στην υγεία που είναι αποτέλεσμα της έκθεσης σε περιβαλλοντικά χημικά που επιδρούν στο ενδοκρινικό σύστημα. Ως «adverse health effects”(επιζήμιες επιδράσεις), το υπουργείο προστασίας περιβάλλοντος των Ηνωμένων Πολιτειών της Αμερικής(US Environmental Protection Agency-USEPA),σε όρους περιβαλλοντικής εκτίμησης κινδύνου, προσδιορίζονται οι επιδράσεις που περιλαμβάνουν μείωση των πληθυσμών, και συχνά απώλειές τους ή εξαφάνισή τους, αλλαγές στις δομές των κοινωνιών τους. Οι παράμετροι που λαμβάνονται υπόψη και που θεωρούνται πιθανές τάσεις στη δυναμική των πληθυσμών, αφορούν στην επιβίωση, ανάπτυξη και αναπαραγωγή. Οι εκθέσεις σε χημικά που έχουν ως συνέπεια την αρνητική επίδραση των παραμέτρων αυτών θεωρείται ότι προκαλούν επιζήμιες επιδράσεις[5].

Εντούτοις, υπάρχει σημαντική αβεβαιότητα για τη σχέση αυτών του είδους των αποτελεσμάτων και της έκθεσης στους περιβαλλοντικούς ρυπαντές. Περιληπτικά, τα χημικά που έχουν τη δυνατότητα να παρεμβάλλονται στη λειτουργία του ενδοκρινικού συστήματος καλούνται ως ενώσεις που προκαλούν ενδοκρινικές διαταραχές.(Endocrine Disruptive Chemicals-EDCs). Τα EDCs έχουν προσδιοριστεί ως εξωγενείς παράγοντες που παρεμβάλλονται στην παραγωγή, απελευθέρωση και μεταφορά, στο μεταβολισμό, στο δεσμό και στη δράση ή την εξολόθρευση των φυσικών ορμονών του σώματος που είναι υπεύθυνες για τη διατήρηση της ομοιόστασης[6] και τη ρύθμιση της διεργασίας της ανάπτυξης[5].

Σε αυτά περιλαμβάνονται εντομοκτόνα και παρασιτοκτόνα ή άλλα βιομηχανικά χημικά, φαρμακευτικά και φυσικές ορμόνες που δρουν ως υποκαταστάτες για τους οιστρογονικούς ανδρογονικούς ή αρυλδροκαρβονικούς(arylhydrocarbon=AhR) υποδοχείς ή ασκώντας συνδυασμένη δράση(π.χ. οιστρογονική και αντιανδρογονική)[7]. Οιστρογονική δράση, έχουν παρουσιάσει οι αλκυλφαινόλες, η διφαινόλη S, και τα χλωριωμένα παράγωγά τους, μέσω πρόκλησης γονιδιακής έκφρασης[8]. Επίσης καταγράφεται η επίδραση υψηλώς βιοσυσσωρευόμενων παραγώγων των PCBs, στους οιστρογονικούς και ανδρογονικούς υποδοχείς[9].



**Πίνακας 1.1 [10] σύνδεση των βλαβών των άγριων ειδών, σε σχέση με τα EDCs**

παρατήρηση/επίδραση	είδος	βαθμός συσχέτισης
ποιότητα σπέρματος και κρυπορχιδισμός	πάνθηρας	2 με 3
ελάττωση πληθυσμού	λουτρεόλη(μίνκ), ενυδρίδα	2 με 3
αναπαραγωγικές διαταραχές στα θυληκά, αδρενοκορτική υπερπλασία	φώκια	4 με 5
λέπτυνση του φλοιού των αυγών, εμβρυοτοξικότητα και δυσπλασίες.	πουλιά	4 με 5
δυσπλασίες στην αναπαραγωγική συμπεριφορά, αναπαραγωγική συμπεριφορά		2 με 3
μικροφαλισμός και χαμηλά επίπεδα τεστοστερόνης	αλιγάτορες	3 με 4
βιτελλογενίνη(vitellogenin)	ψάρια	4 με 5
αρσενικοποίηση, χαμηλά επίπεδα τεστοστερόνης		
ελαττωμένο μέγεθος όρχεων		
M74 και σύνδρομο πρώιμης θνησιμότητας		
αλλαγή φύλου(imposex)	μύδια	5

Οι επιδράσεις που σημειώθηκαν σε άγρια είδη, οι οποίες έχει αποδειχθεί ότι έχουν σχέση με αλλαγές στις ενδοκρινικές λειτουργίες, περιλαμβάνουν την αλλαγή φύλου σε οστρακοειδή που εκτέθηκαν σε alkyltins, την επαγωγή βιτελλογενίνης(vitellogenin) σε ψάρια που ζουν κοντά σε εκροές αστικών λυμάτων, αλλαγές σε στεροειδή ψαριών κοντά σε απόβλητα[5,11], διαταραγμένη αναπαραγωγική ανάπτυξη σε αλιγάτορες της λίμνης Απορκα, η οποία ακολούθησε τη διοχέτευση στη λίμνη παρασιτοκτόνων, η σχεδόν ολοκληρωτική θνησιμότητα της λίμνης Οντάριο που πιθανότατα προήλθε από τη διοχέτευση στη λίμνη διοξινών. Οι λεπτότεροι φλοιοί των αυγών άγριων πτηνών, από έκθεση σε DDT και των μεταβολιτών του, και οι δυσπλασίες κατά τις γεννήσεις των κορμοράνων της λίμνης Μίσιγκαν, από έκθεση σε PCBs και άλλων υποκαταστατών-Ah, αποτελούν επίσης

συνέπειες. Επίσης ένα πλήθος ποικίλων επιδράσεων έχει παρατηρηθεί εργαστηριακά, σε τρωκτικά που εκτέθηκαν σε πολύ μικρά επίπεδα διοξινών[5].

**Πίνακας1.2: σύνδεση των βλαβών των άγριων ειδών, σε σχέση με τα EDCs**

παρατηρήσεις/ επίδρασεις	είδος	ουσία	σύνδεση
λέπτυνση των φλοιών των αυγών	άλμπατρος, ψαραετός(πανδίων), αετός, γεράκι πετρίτης	DDT/DDE	5
Αναπαραγωγή	φώκια, ενυδρίδες	PCB	4
σκελετικές δυσπλασίες	γκρίζα φώκια	DDT,PCB	4
παθολογικές αλλαγές	φώκια	PCB,DDT, μεταβολίτες	3
Αναπαραγωγή	μινκ	PCB	5
αναπαραγωγικές διαταραχές	ψαραετός	DDT,PCB	5
αναπαραγωγικές διαταραχές	αετός	DDT,PCB	2 με 3
αναπαραγωγή(M74 σύνδρομο)	σολομός	Χλωριωμένες ενώσεις	2
αλλαγή φύλου(imposex)	μύδια	TBT	5

Στους ανθρώπους, οι συνέπειες από την έκθεση, κατά την εμβρυακή ζωή, στην αναπαραγωγική οδό και των αρσενικών και των θηλυκών, είναι γνωστές, ενώ τα προβλήματα της νευρολογικής ανάπτυξης των παιδιών που έχουν εκτεθεί σε PCBs και PCDFs είναι αναγνωρισμένα. Επιπροσθέτως, αναφορές σχετικά με τις αποκλίσεις στην ποιότητα και την ποσότητα του σπέρματος τις τελευταίες δεκαετίες και αύξηση συγκεκριμένων καρκίνων που μπορεί να έχουν ενδοκρινική βάση(όπως ο καρκίνος των μαστών, προστάτης, καρκίνος των όρχεων), έχουν οδηγήσει στην υπόθεση περιβαλλοντικών αιτιών[5,12,7,13,14,15,16]. Ο καρκίνος των όρχεων έχει

συνδεθεί με τα ξενοοιστρογόνα σε πλαστικά PVC[17]. Επίσης αυτό που αποκαλείται ως σύνδρομο ορχιδικής δυσπλασίας(TDS=testicular dysgenesis syndrome), καθώς και αλλαγές του λόγου των φύλων, συνδέεται πολύ πιθανά με τα EDCs. Πολλά χημικά, δεν προκαλούν οιστρογονική ή ανδρογονική δράση μόνο με την υποκατάσταση υποδοχέων αλλά μπορούν να προκαλέσουν παρεμβολές σε ένζυμα που σχετίζονται με στεροειδογένεση ή με το μεταβολισμό ορμονών.

**Πίνακας1.3[18]:**  
Ουσίες για τις οποίες υπάρχει συσχετισμός της λίστας του Nordic ecolabelling, της λίστας του INCI, της λίστας κατηγοριών για Carc, Mut,Rep,R42/R43, τη λίστα της Ευρωπαϊκής Ένωσης για ουσίες που προκαλούν ενδοκρινικές διαταραχές.

Όνομα	Cas No	Κατηγοριοποίηση εκτίμησης
styrene	100-42-5	endocrine disruption cat1
Butylbenzylphthalate(BBP)	85-68-7	endocrine disruption cat1
Di-(2-ethylhexyl)phthalate(DEHP)	117-81-7	endocrine disruption cat1
Di-n-butylphthalate(DBP)	84-74-2	endocrine disruption cat1
2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)-propane=Bisphenol-A	80-05-7	endocrine disruption cat1
Recorsinol	108-46-3	endocrine disruption cat1N,R50
4-chloro-3-methylphenol(chlorocresol)	59-50-7	endocrine disruption cat2 R43;N,R50
o-phenylphenol(Biphenyl-2-ol)	90-43-7	endocrine disruption cat2
Diisodecyl phthalate(DIDP)	26761-40-0	endocrine disruption cat2
Diisonyl phthalate, Diisononyl ester(DINP)	28553-12-0	endocrine disruption cat2
Benzophenone	119-61-9	endocrine disruption cat3A
Bis(2-ethylhexyl)adipat	103-23-1	endocrine disruption cat3B
Dicyclohexyl phthalate(DCHP)	84-61-7	endocrine disruption cat3B
Diethyl phthalate(DEP)	84-66-2	endocrine disruption cat3B
Vinylacetate	108-05-4	endocrine disruption cat3B
4-vinylguaiacol(4VG)(2-methoxy-4-vinylphenol	7786-61-0	suspected endocrine disruption
4-vinylphenol(4VP)(p-vinylphenol)	2628-17-3	suspected endocrine disruption
Ethanol, 2-(nonylphenoxy)	27986-36-3	suspected endocrine disruption
Glycols, polyethylene, mono(p-(1,1,3,3-t=octoxynol=poly(oxy-1,2-ethanediyl), alpha-(4-1,1,3,3-tetramethyl-butyl)phenyl)-omega-hydroxy-	9002-93-1	suspected endocrine disruption
Nonylphenoethoxylate	9016-45-9	suspected endocrine disruption
OP-7=Poly(oxy-1,2-ethanediyl), alpha-(iso-octylphenyl)-omega-hydroxy-	9004-87-9	suspected endocrine disruption
Poly(oxy-1,2-ethanediyl), alpha-sulfo-omega-nonylphenoxy	9014-90-8	suspected endocrine disruption
tert-Butylhydroxyanisole(BHA)	25013-16-5	suspected endocrine disruption
<b>Name</b>	<b>Cas No</b>	<b>assessment classification</b>
Di-n-phthalate(DHP)	84-75-3	suspected endocrine disruption
Di-n-octyl phthalate(DnOP)		suspected endocrine disruption
Di-n-pentyl phthalate(DPP)	131-18-0	suspected endocrine disruption
Di-n-propyl phthalate(DprP)	131-16-8	suspected endocrine disruption
Mono-2-ethylhexyl phthalate(MEHP)	4376-20-9	suspected endocrine disruption
Mono-Butyl phthalate(MBP)	131-70-4	suspected endocrine disruption
Diphenyltetramethyldisiloxane PhMe2-SiOSiMe2Ph	56-33-7	suspected endocrine disruption
2,2'-Dihydroxy-4,4'-dimethoxybenzophenon	131-54-4	suspected endocrine disruption
2,4-Dihydroxybenzophenon=Resbenzophenone	131-56-6	suspected endocrine disruption
3,3-Bis(4-hydroxyphenyl)phthalic=phenolphthaleine	77-09-8	suspected endocrine disruption
1-Naphthol	90-15-3	suspected endocrine disruption
Hydroxyhydroquinone(Benzene-1,2,4-triol)	533-73-3	suspected endocrine disruption

Παράδειγμα αποτελεί το ένζυμο αρωματάση που καταλύει την μετατροπή των ανδρογόνων σε οιστρογόνα. Άλλα χημικά παρουσιάζουν γενετοξικά χαρακτηριστικά. Μπορεί δηλαδή να προκαλέσουν αύξηση της οιστρογονικής δράσης ενδογενών οιστρογόνων σε κυτταρικό επίπεδο[7]. Πάντως υπάρχουν ακόμα αμφιβολίες στην επιστημονική κοινότητα για το κατά πόσο τα EDCs

συνδέονται με αυτές ή και άλλες βλάβες στην υγεία. Έτσι συχνά γίνεται λόγος για σοβαρές ενδείξεις της ύπαρξης αυτής της σχέσης [7,19].

**Πίνακας 1.4[10]** κύριες πηγές και χρήσεις μερικών χημικών που έχουν μεγάλους χρόνους παραμονής στο περιβάλλον (σε αυτά περιλαμβάνονται τα EDCs). Ο πίνακας που ακολουθεί έχει φτιαχτεί με βάση το υπουργείο προστασίας περιβάλλοντος της Σουηδίας.

συντόμηση	τύπος χημικού	εφαρμογές/πηγές
ACB	alkylated chlorobiphenyls	υποκατάστατα των PCBs
CP	chlorinated paraffins	C10,C30 αλκάνια με 30-70% χλωριο, πλαστικοποιητές για χρήση στην παραγωγή πολυμερών, υγρά επεξεργασίας μετάλλων,επιβραδυντές φλόγας, προσθετικά μογιός
Cyclodiens	aldrin, endrin, diendrine,endosulfan,chlordane,heptachlor	παρασιτοκτόνα
DDE	4,4-dichloro-diphenyl-dichloroethene	προϊόν αποδόμησης του DDT
DDT	4,4-dichloro-diphenyl-trichloroethane	εντομοκτόνα, χρησιμοποιούνται ακόμα σε τροπικές αναπτυσσόμενες χώρες
HCB	hexachlorobenzene	παλιότερα χρησιμοποιήθηκε ως μυκητοκτόνο, παραπροϊόν καύσης
HCH	hexachlorohexanes	χρησιμοποιήθηκε ως εντομοκτόνο. Πολλά παραμένοντα ισομερή, περιλαμβανόμενου και του λινδανου(γάμμα ισομερές)
NPN	nonylphenol	σταθερό ενδιάμεσο αποδόμησης νονυλφαιλικών αιθοξυλίων που χρησιμοποιούνται ως απορρυπαντικά και προσθετικά στο latex και στα πλαστικά φαγητά
PAC	polycyclic aromatic compounds	ετεροκυκλικές αρωματικές ενώσεις, παράγωγα των PAHs.
PAE paint	phthalic acid esters(phthalates)	πλαστικοποιητές, προσθετικά, βερνίκια, κοσμήματα, γυαλιστικά
PAH	polycyclic aromatic hydrocarbons	ακατέργαστο πετρέλαιο, παραπροϊόντα ατελούς καύσης καυσίμων και ξύλου, συντηρητικό ξύλου, πίσσα
PBB/PBDE	polybrominated biphenyls/diphenyl ethers	ενδιάμεσα για τη βιομηχανία, επιβραδυντές φλόγας
PCB	polychlorinated biphenyls(and their degradation products)	πάνω από 200 ουσίες,βρίσκονται σε τεχνικά προϊόντα ή στο περιβάλλον).καλώδια, πλαστικά, προσθετικά μογιός και πετρελαίου,υδραυλικά υγρά,παραπροϊόντα καύσης
PCC	polychlorinated camphenes	παρασιτοκτόνα, π.χ.toxaphene, campechlor
PCDD/F	polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans	πάνω από 200 ουσίες,κυρίως παραπροϊόντα καύσης και άλλων χημικών διεργασιών, όπως η αποτέφρωση, λεύκανση του χαρτιού και ραφινάρισμα μετάλλων., ως ακαθαρσίες στα PCBs, PCP,χλωριομένα φαινιλικά ζιζανιοκτόνα,
PCDE	polychlorinated diphenyl ethers	παραπροϊόντα της παραγωγής PCP,υποκατάστατα PCBs, προσθετικά παρασιτοκτόνων
PCS	polychlorinated styrenes	παραπροϊόντα χημικών διεργασιών
PCT	polychlorinated terphenyls	υποκατάστατα των PCBs
PCP	pentachlorophenol	μυκητοκτόνα,βακτηριοκτόνα,συντηρητικά ξύλου

Δεν είναι γνωστές οι ακριβείς συγκεντρώσεις των EDs, οι οποίες θα είχαν επιδράσεις πάνω στο σύνολο πληθυσμών. Εντούτοις είναι γνωστό ότι η κανονική λειτουργία, όλων των οργάνων του σώματος, ρυθμίζεται από ενδοκρινικούς παράγοντες. Μικρές διαταραχές στην ενδοκρινική λειτουργία, ειδικά κατά τη διάρκεια συγκεκριμένων σταδίων της ζωής, όπως είναι ανάπτυξη, η εγκυμοσύνη και ο θηλασμός, μπορεί να οδηγήσει σε βαθιά και χρόνια ελαττώματα[5,7].

### 1.3. Μέθοδοι ανάλυσης οργανικών μικρορυπαντών

Στους μικροοργανικούς ρυπαντές περιλαμβάνονται φυσικές και συνθετικές ορμόνες καθώς και βιομηχανικά χημικά, παρασιτοκτόνα και ζιζανιοκτόνα. Υπάρχουν διάφορες μέθοδοι ανάλυσης και γίνονται ακόμα προσπάθειες για την βελτίωσή τους και την επίτευξη χαμηλών ορίων ανίχνευσης. Τέτοιες μέθοδοι είναι η αέριο-χρωματογραφία σε συνδυασμό με φασματομετρία μάζας (GC-MS), και η υγρή χρωματογραφία υψηλής πίεσης (HPLC-MS) σε συνδυασμό με φασματομετρία μάζας. Έχουν αναλυθεί διάφορων ειδών νερά, όπως νερά από υπονόμους, από μονάδες επεξεργασίας λυμάτων, πόσιμα νερά, υπόγεια νερά και ποτάμια νερά.

Η εκχύλιση στερεάς φάσης (SPE) χρησιμοποιείται πάντα για εμπλουτισμό και σε πολλές περιπτώσεις έχει χρησιμοποιηθεί και άλλες χρωματογραφικές μέθοδοι καθαρισμού. Για την HPLC δεν είναι απαραίτητη η παραγωγοποίηση των ενώσεων. Εντούτοις, για την αέρια χρωματογραφία, εφαρμόζεται συνήθως η παραγωγοποίηση. Συχνά τα trimethylsilyl (TMS) παράγωγα έχουν μετρηθεί με single ion monitoring (SIM) και με electron impact ionization (EI). Για τις μετρήσεις φθοριούχων παραγώγων έχουν χρησιμοποιηθεί μέθοδοι ανίχνευσης αρνητικού χημικού ιονισμού και μέθοδοι SIM.

Επίσης έχουν χρησιμοποιηθεί μέθοδοι HPLC, συνδυασμένες με ultraviolet, fluorescence, electrochemical, ή MS για ανίχνευση. Οι φαινολικές ενώσεις, η διφαινόλη Α, οι νονυλφαινόλες έχουν αναλυθεί με GC-MS ή με LC-MS μεθόδους. Επίσης με GC-MS έχουν αναλυθεί οιστρογόνα. Για πολικές ενώσεις έχουν χρησιμοποιηθεί GC-MS-MS. Γενικά, οι HPLC μέθοδοι δεν είναι ανώτερες από τις GC μεθόδους [13,20,21].

Οι POPs έχουν ανιχνευθεί (σε δίθυρα, από διαφορετικές αγορές της Ιταλίας και της Ευρώπης, με τη μέθοδο της αέριας χρωματογραφίας [23]) Έχει εφαρμοσθεί εκχύλιση Soxhlet για την προετοιμασία του δείγματος και ανίχνευση με ECD.

Επίσης έχει χρησιμοποιηθεί για την ανίχνευση των οργανικών μικρορυπαντών, η μέθοδος SPE-GC/MS-MS και NCI και με παραγωγοποίηση με pentafluorobenzyl/trimethylsilyl [22]. χρησιμοποιήθηκε, ανιχνευτής αρνητικού ιοντικού χημικού ιονισμού (NCI), μία διάταξη που χρησιμοποιείται για την επίτευξη υψηλής διαχωριστικότητας (SRM) παραπλήσιων λόγων ( $m/z$ ). Με τη μέθοδο της αέριας χρωματογραφίας, εφαρμόζεται παραγωγοποίηση των φαινολικών και υδροξυομάδων των οιστρογόνων, για να επιτευχθεί επιπρόσθετη επιλεκτικότητα και να βελτιωθούν οι χρωματογραφικές κορυφές. Με τη χρήση ανιχνευτή NCI και με παραγωγοποίηση των οιστρογόνων, επιτεύχθηκε η υψηλότερη ευαισθησία. Η μέθοδος της συζευγμένης φασματομετρίας μάζας επιπλέον επιλεκτικότητα, που είναι απαραίτητη για την ανάλυση δειγμάτων αυξημένης πολυπλοκότητας της μήτρας, καθώς ελαχιστοποιεί τα προβλήματα συνέκλουσής της.

Μία άλλη περίπτωση είναι ο προσδιορισμός EDCs σε δείγματα νερού με τη μέθοδο SPE-vaporisation-GC-MS [12], κατά την οποία στήθηκε μια αυτοματοποιημένη γραμμή εκχύλισης στερεάς φάσης (SPE)-αέριας χρωματογραφίας-φασματογραφίας μάζας, για τον προσδιορισμό ομάδας EDCs σε δείγματα νερού. Η ενδιάμεση συσκευή που χρησιμοποιήθηκε για τη σύνδεση της SPE διεργασίας με την αέρια χρωματογραφία, ήταν μονάδα εξάτμισης με προγραμματισμό της θερμοκρασίας (PTV). Έγινε βελτιστοποίηση των παραμέτρων που επηρεάζουν και την SPE και την PTV σε solvent vent mode (έξοδος διαλύτη). Η απόδοση της μεθόδου ελέγχθηκε, με τη χρήση πολλών περιβαλλοντικών δειγμάτων νερού. Τα όρια ανίχνευσης της μεθόδου ήταν 0.001 και 0.036  $\mu\text{g l}^{-1}$  κάτω από πλήρη ανίχνευση. Προσδιορίστηκαν φθαλικά και αδιτικά (adipates), ατραζίνη και το p,p'-DDE.

Για την ανάλυση ιχνών nonylphenol, bisphenol A and 17- $\alpha$  ethinylestradiol, σε απόβλητα νερού εφαρμόστηκε η μέθοδος SPME GC-MS [24]. Χρησιμοποιήθηκαν πολυακρυλικές ίνες. Η αυτοματοποίηση της μεθόδου, συνδυάζει υψηλή εξαγωγή του δείγματος και υψηλή αξιοπιστία. Το γεγονός αυτό την καθιστά χρήσιμη για την παρακολούθηση βιομηχανικών διεργασιών και τη διεξαγωγή εργαστηριακών πειραμάτων.



Η SPME, έχει χρησιμοποιηθεί με εφαρμογή Column silylation για τον προσδιορισμό EDCs από δείγματα νερού [25]. Στην SPME ο αναλύτης μοιράζεται το coating και στο δείγμα και μετά ο συμπυκνωμένος αναλύτης πηγαίνει προς GC-MS, όπου οι αναλύτες εκροφούνται θερμικά και στη συνέχεια διαχωρίζονται στη στήλη και ποσοτικοποιούνται με τη βοήθεια του ανιχνευτή. Η SPME είναι φθηνή μέθοδος, απλή και μπορεί να εφαρμοστεί στο πεδίο, ενώ δεν απαιτεί διαλύτες. Πιο ακριβή αποτελέσματα μπορούν να αποκτηθούν από την HS-SPME με χρήση οξέος και παραγωγή άλατος, όπου η ίνα τοποθετείται πάνω από το υγρό δείγμα.. Οι κορυφές των παραγώγων(trimethylsilylate) βελτιώνονται σημαντικά σε σχέση με τις κορυφές των ελεύθερων φαινολών.

Η πρόσθεση αλατιού (κορεσμένο χλωριούχο νάτριο και η πρόσθεση υδροχλωρικού οξέος (Ph 2) είναι πολύ σημαντικά βήματα για το διαχωρισμό των ουσιών μέσα στο πολυμερές (coating), και για την παρεμπόδιση του ιονισμού των αναλυτών. Η μέθοδος είχε όρια ανίχνευσης subparts per billion.

Η μέθοδος SPME μπορεί να εφαρμοστεί για περιβαλλοντικές αναλύσεις στο πεδίο, όταν συνδεθεί με φορητή συσκευή αέριας χρωματογραφίας υψηλής πίεσης. Η SPME είναι πολύ πιο απλή από τις συμβατικές μεθόδους και ελαττώνει την πιθανότητα απώλειας διαλύτη κατά τη διάρκεια της εκχύλισης. Δε χρησιμοποιούνται καθόλου διαλύτες.

Η ισορροπία επιτυγχάνεται πιο γρήγορα με την μέθοδο Headspace SPME(HS-SPME), επειδή οι αναλύτες μπορούν να διαχυθούν πιο γρήγορα στην ίνα. Με αυτή τη μέθοδο μπορεί να γίνει έμμεση δειγματοληψία με τοποθέτηση της ίνας ακριβώς πάνω από το διάλυμα του δείγματος, αντί για εμβάπτισή της μέσα σε αυτό, επειδή ο συντελεστής διάχυσης των αναλυτών, είναι 4 φορές μεγαλύτερος στην αέρια φάση από ότι στην υγρή. Επιπλέον, ελαχιστοποιείται η παρεμβολή στην ανάλυση, και μπορεί να επιμηκυνθεί ο χρόνος ζωής της ίνας.

Καλύτερα αποτελέσματα αποκτούνται με μια πολική επένδυση(polar coating) και με διαδικασία παραγωγοποίησης των μελετούμενων ουσιών, προκειμένου να ελαττωθεί η πολικότητά τους και να βελτιωθούν οι χρωματογραφικές ιδιότητες. Ο χρόνος ζωής των ινών αντιστοιχεί ικανοποιητικά σε πρακτική χρήση 50 με 100 αναλύσεων για κάθε ίνα.

Η τεχνική της μικροεκχύλισης στερεάς φάσης, έχει συνδυαστεί με HPLC και ανίχνευση ultra violet (UV) και με ηλεκτροχημική ανίχνευση (ED)[26]. Η μικροεκχύλιση στερεάς φάσης, μπορεί να γίνει και με τη μέθοδο ίνας λεπτής μεμβράνης[21]που έχει ως πλεονέκτημα το σχετικά υψηλό εμπλουτισμό που μπορεί να επιτευχθεί με μικρούς όγκους δείγματος και διαλύτη. Η τεχνική της ίνας λεπτής μεμβράνης, έχει χρησιμοποιηθεί για την ανάλυση ιχνών αντιανδρογόνων, σε φυσικά νερά, με εφαρμογή της μικροεκχύλισης υγρής φάσης, σε περιβαλλοντικά δείγματα νερού και ιζήματος[27].

Η μέθοδος της παραγωγοποίησης των προς ανάλυση ενώσεων έχει εφαρμοστεί στην αέρια χρωματογραφία σε συνδιασμό με φασματοσκοπία μάζας για τον προσδιορισμό επιλεγμένων συνθετικών και φυσικών EDCs[13]. Σε αυτή την ερευνητική μελέτη, όλα τα EDCs παραγωγοποιήθηκαν αυτόματα, με ανυδρίτη επταφθοροβουτυρικού(HFBA) οξέος και με ανυδρίτη τριφθοροακετοξέος(TFAA). Επίσης σκοπός ήταν να βρεθεί ένας τρόπος απλής και γρήγορης παραγωγοποίησης που να μπορεί να εφαρμοστεί σε πολλές φυσικές και συνθετικές ορμόνες. Η αντίδραση θα έπρεπε να οδηγήσει σε παράγωγα με μεγάλα μοριακά βάρη που θα αποδώσουν ιόντα με μεγάλες μάζες για χημικό ιονισμό. Έτσι όλες οι υδρόξυ-ομάδες των αναλυτών θα πρέπει να παραγωγοποιηθούν. Αυτό είναι απαραίτητο για καλές χρωματογραφικές ιδιότητες(σταθερότητα, προφίλ έκλουσης). Ικανοποιητική ανίχνευση και για τους δύο τύπους παραγώγων επιτεύχθηκε με θετικό χημικό ιονισμό(PCI) με φέρον αέριο το μεθάνιο. Προτιμούνται τα παράγωγα του TFAA γιατί είναι πιο σταθερά.

Η υγρή χρωματογραφία έχει χρησιμοποιηθεί με σύζευξη φασματομετρίας μάζας (LC-tandem MS), για τον προσδιορισμό συγκεκριμένων ρυπαντών(στεροειδείς ορμόνες φάρμακα) στο υδάτινο περιβάλλον[28]. Τις τελευταίες δεκαετίες, οι μέθοδοι LC-MS και LC-MS-MS έχουν εξελιχθεί πολύ. Σήμερα για την ανάλυση στεροειδών, φαρμάκων και οργανικών ρυπαντών χρησιμοποιείται

ευρέως η LC-MS ανάλυση. Γενικά στο υδατικό περιβάλλον χρησιμοποιούνται οι electrospray(ESI) atmospheric pressure chemical ionization (APCI). Ο ESI χρησιμοποιείται για την ανάλυση πολικών ενώσεων ενώ ο APCI είναι αποτελεσματικός για την ανάλυση μετρίως και λίγο πολικών ενώσεων. Οι μέθοδοι LC-MS και LC-MS-MS εφαρμόζονται κυρίως με παρακολούθηση επιλεγμένων ιόντων(SIM) και με την παρακολούθηση επιλεγμένης αντίδρασης(SRM). Με την υγρή χρωματογραφία δεν απαιτείται η διαδικασία της παραγωγοποίησης όπως συμβαίνει στην αέρια.

**Πίνακας 1.5: μέθοδοι ανίχνευσης οργανικών μικρορυπαντών**

Μέθοδος	Προετοιμασία δείγματος	ανίχνευση	Όρια ανίχνευσης- απόδοση- γραμμικότητα
POPs(PCBs, DDT, HCB, HCHs, PAHs, DDT αέρια χρωματογραφία/ HPLC	εκχύλιση soxhlet	ECD	Χαμηλά όρια ανίχνευσης
προσδιορισμός φαινολικών ενώσεων και στεροειδών με SPE-GC-MS	Μετά την SPE ακολούθησε παραγωγοποίηση των εκχυλισμάτων(derivatisation),	ανάλυση των παραγώγων με SIM-GC-MS(electron impact ionisation).	όρια ανίχνευσης από 0.3 έως 5.3 ng/l. (RSD<10%). γραμμικότητα 10-2000 και 10-500 ng/l
ποσοτικοποίηση οιστρογόνων με SPE-GC/MS-MS	παραγωγοποίηση με πενταφθοροβενζυλοβρωμίδιο(PFBBR) και με TMSI(N-trimethylsilylimidazole	ανιχνευτής (NICI)	0.2 έως 0.6 ng/l
προσδιορισμός EDCs σε δείγματα νερού SPE- vaporisation-GC-MS φθαλικά και αδιπικά(adipates), ατραζίνη και το p,p'-DDE	ενδιάμεση συσκευή που χρησιμοποιήθηκε για τη σύνδεση της SPE διεργασίας με την αέρια χρωματογραφία, ήταν μονάδα εξάτμισης με προγραμματισμό της θερμοκρασίας(PTV).		γραμμικότητα της μεθόδου σε εύρος από 0.003 έως 10 µg/l. Τα όρια ανίχνευσης(LODs) 1 έως 36 ng/l
ανάλυση ιχνοενώσεων με SPME GC-MS	πολυακρυλικές ίνες		6 έως 10%(RSD). όρια ανίχνευσης χαμηλότερα του 1µg/l <sup>-1</sup>
SPME- GC-MS	πολυακρυλικές ίνες παραγωγοποίηση με 1 µl BSTFA(bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide)		3-12% RSDs όρια ανίχνευσης subparts per billion
Spme-hplc οιστρογονικών ενώσεων	πολυακρυλικές ίνες (85 µm)	UV-EC(ultra violet-electrochemical) ανίχνευση	όρια ανίχνευσης από 0.3 -1.1 µg/l <sup>-1</sup> με τη χρήση UV και 0.06- 0.08 µg/l <sup>-1</sup> με τη χρήση ED
SPME για βιολογικά ενεργές ενώσεις GC-MS	ίνες λεπτής μεμβράνης, πορώδους πολυπροπυλενίου		όρια ανίχνευσης της μεθόδου ήταν της τάξης των ng/l
ανάλυση αντιανδρογόνων LPME- GC	ίνα λεπτής μεμβράνης, από Accurel Q3/2πολυπροπυλενίου	ECD(electron capture detection)	όρια ανίχνευσης 0.001µg/l, γραμμικότητα στα 0.010 έως 50 µg/l.
GC-MS συνθετικών και φυσικών EDCs	παραγωγοποίηση TFAA	θετικός χημικός ιονισμός(PCI) με φέρον αέριο το μεθάνιο	χαμηλά όρια ανίχνευσης σε διατάξεις MS-MS ή πολλαπλής MS
Ασθενείς όξινες ενώσεις- EDCs LC-MS	πρόσθεση βάσης μετά τη στήλη	ανιχνευτής ESI(electrospray ionization)	όρια της τάξης των χαμηλών ng/l
LC-tandem MS (στεροειδείς ορμόνες φάρμακα) στο υδατικό περιβάλλον	δεν απαιτείται η διαδικασία της παραγωγοποίησης	electrospray(ESI) atmospheric pressure chemical ionization (APCI)	

#### 1.4.Βιομηχανία

Ως αποτέλεσμα της γρήγορης εκβιομηχάνισης, το νερό ρυπαίνεται κατά αναντίστροφο τρόπο, από ανόργανους και οργανικούς ρυπαντές. Αυτοί οι ρυπαντές είναι συχνά τοξικοί και έχουν βλαβερές επιδράσεις στους ανθρώπους και στο ζωικό βασίλειο. Η φύση των ρυπαντών που εντοπίζονται στα βιομηχανικά απόβλητα, ποικίλλει από βιομηχανία σε βιομηχανία, αλλά υπάρχουν κάποιοι κοινοί ρυπαντές, όπως μεταλλικά ιόντα, φαινόλες, βαφές, εντομοκτόνα, απορρυπαντικά, κτλ [29].

Για την απομάκρυνση των τοξικών ρυπαντών από τα βιομηχανικά απόβλητα, η διεργασία της προσρόφησης θεωρείται η καλύτερη για την απομάκρυνση οργανικών και ανόργανων ρυπαντών. Ο ενεργός άνθρακας είναι το πιο προσροφητικό υλικό. Παρόλα αυτά, παρουσιάζει υψηλό κόστος. Για το λόγο αυτό, υπάρχει ερευνητική κατεύθυνση προς την ανάπτυξη χαμηλού κόστους προσροφητών. Έτσι, έχει διερευνηθεί η δυνατότητα χρησιμοποίησης στερεών αποβλήτων από διάφορες βιομηχανίες, ως προσροφητικό υλικό. Τέτοια υλικά είναι λάσπες, κόκκινες λάσπες, σκωρία, απόβλητα από βιομηχανίες όπως απόβλητα από μονάδες λιπασματοποίησης, και ιπτάμενες τέφρες [29].

#### 1.5.Υγρά απόβλητα

Τα αστικά λύματα προέρχονται από τον άνθρωπο και περιέχουν κυρίως βιοαποδομήσιμο οργανικό φορτίο (πχ. λίπη, έλαια, πρωτεΐνες, υδατάνθρακες, κλπ.), θρεπτικά συστατικά, όπως άζωτο, φωσφόρο. Το άζωτο οφείλεται κυρίως στις πρωτεΐνες αμινοξέα, ενώ ο φωσφόρος στα απορρυπαντικά. Υπολογίζεται ότι η παραγωγή των λυμάτων κυμαίνεται από 120-250 l/ημέρα/κάτοικο. Η διάθεση των λυμάτων στα μεγάλα αστικά κέντρα γίνεται σε κεντρικούς αποχετευτικούς αγωγούς, όπου στη συνέχεια γίνεται τελική διάθεση στο περιβάλλον μετά από επεξεργασία σε κεντρικά συστήματα αποβλήτων(πρωτοβάθμια δευτεροβάθμια τριτοβάθμια) ή χωρίς επεξεργασία[30].

Τα υγρά βιομηχανικά απόβλητα δημιουργούνται κυρίως από τη βιομηχανία και σε αντίθεση με τα αστικά απόβλητα περιέχουν πολύ υψηλά και ποικίλα βιομηχανικά φορτία, ανάλογα με την παραγωγική διαδικασία της κάθε βιομηχανίας. Τα απόβλητα ατά καταλήγουν στο περιβάλλον(έδαφος, υδάτινοι αποδέκτες). Οι κύριοι τρόποι διάθεσης τους είναι[30]:

- Τα απόβλητα μετά από επεξεργασία καταλήγουν στους κύριους αποχετευτικούς αγωγούς των αστικών λυμάτων για να υποστούν παραπέρα επεξεργασία
- Οι ίδιες οι μονάδες διαθέτουν πλήρη συστήματα επεξεργασίας.
- Ύπαρξη κεντρικού συστήματος επεξεργασίας αποβλήτων για πολλές βιομηχανίες. Αυτό είναι εφικτό στις περιπτώσεις που υπάρχει οργανωμένη βιομηχανική περιοχή.

Βασικός στόχος πρέπει να είναι η μείωση του ρυπαντικού φορτίου μέσα από την παραγωγική διαδικασία. Είναι πολλές φορές δυνατό, με αλλαγή της παραγωγικής διαδικασίας ή την εισαγωγή καθαρής τεχνολογίας να μειωθούν τα ρυπαντικά φορτία.

Τα φυσικά χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων είναι: αιωρούμενα στερεά, διαλυτά στερεά, θερμοκρασία, οσμές, θολερότητα[30].

Τα αιωρούμενα στερεά χωρίζονται σε καθιζάνοντα και μη καθιζάνοντα, οργανικά ή ανόργανα και είναι η κύρια αιτία της θολερότητας των υγρών αποβλήτων. Απόβλητα με υψηλό φορτίο αιωρούμενων σωματιδίων μπορούν να προκαλέσουν προβλήματα στα συστήματα επεξεργασίας. Τα διαλυτά στερεά περιλαμβάνουν άλατα, οξέα, βάσεις, έλαια κα. Διαλυτές ενώσεις παράγονται από βιομηχανίες όπως επιμεταλλώσεις, βαφεία, ζυθοποιεία, χημικές βιομηχανίες κ.α. η παρουσία τους προσδιορίζεται με μέτρηση της αγωγιμότητας του αποβλήτου.

Το βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο και το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο ανήκουν στην κατηγορία των χημικών χαρακτηριστικών των αποβλήτων.

Το βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο εκφράζει την ποσότητα του οξυγόνου που απαιτείται από τους μικροοργανισμούς για τη βιολογική διάσπαση των ουσιών που περιέχονται στο δείγμα και επομένως αποτελεί ένδειξη του οργανικού φορτίου του αποβλήτου και της ρύπανσης που μπορεί

να προκαλέσει. Το βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο για πέντε μέρες ( $BOD_5$ ) είναι παράμετρος που χρησιμοποιείται κυρίως για οικιακά απόβλητα, είτε για απόβλητα βιομηχανιών τροφίμων, σφαγεία, κονσερβοποιεία και που μπορεί να αποδομηθούν. Απόβλητα που περιέχουν τοξικά συστατικά όπως είναι οι φαινόλες, οι μικροοργανισμοί που χρησιμοποιούνται για αυτή τη μέτρηση θα πρέπει πρώτα να εγκλιματιστούν στη τοξική ουσία προκειμένου αν μη θανατωθούν. Υπάρχει περίπτωση να προκύψει  $BOD$  ίσο με μηδέν, πράγμα που σημαίνει ότι όλοι οι μικροοργανισμοί έχουν θανατωθεί πριν προλάβουν να καταναλώσουν οξυγόνο. Με την παράμετρο  $BOD_5$  μετράται το 60-70% των βιοαποδομήσιμων οργανικών ενώσεων όπως υδατάνθρακες, σάκχαρα, πρωτεΐνες, γνωστές ως ανθρακούχες ενώσεις. Για πιο ολοκληρωμένη διάσπαση του οργανικού φορτίου χρησιμοποιείται το απαιτούμενο οξυγόνο για 20 μέρες ( $BOD_{20}$ ).

Η μέτρηση του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου ( $COD$ ) εκφράζει την ποσότητα του οξυγόνου που απαιτείται από το δείγμα του αποβλήτου κατά τη πέψη του σε διάλυμα διχρωμικού καλίου παρουσία θειικού οξέος. Σχεδόν όλα τα οργανικά οξειδώνονται πλήρως, με εξαίρεση ορισμένων αρωματικών ενώσεων όπως πυριδίνη, βενζόλιο ή τολουόλιο. Το  $COD$  δίνει όλο το οργανικό φορτίο του αποβλήτου ανεξάρτητα αν μπορεί να διασπαστεί βιολογικά κα επομένως από την αναλογία  $BOD/COD$  μπορεί κανένας να υπολογίσει τη ποσότητα του οργανικού φορτίου που μπορεί να διασπαστεί βιολογικά.

Γενικά για την επεξεργασία των βιομηχανικών αποβλήτων που περιέχουν βιοαποδομήσιμο οργανικό φορτίο είναι δυνατόν να εφαρμοστούν τεχνολογίες παρόμοιες με αυτές που χρησιμοποιούνται για τα αστικά λύματα, όπως φυσικές χημικές και βιολογικές μέθοδοι επεξεργασίας. Όμως για τα βιομηχανικά απόβλητα που περιέχουν διαλυτές ουσίες ή ουσίες που διασπώνται δύσκολα θα πρέπει να εφαρμοστούν μέθοδοι προηγμένης τεχνολογίας ή άλλες φυσικοχημικές μέθοδοι. Ανάλογα με το βαθμό επεξεργασίας των αποβλήτων, οι μέθοδοι επεξεργασίας μπορούν να χωριστούν σε τρία επίπεδα-πρωτοβάθμια, δευτεροβάθμια-τριτοβάθμια[30].

Οι μέθοδοι πρωτοβάθμιας επεξεργασίας-φυσικές μέθοδοι είναι απλές διεργασίες και πρέπει να είναι και η πρώτη επιλογή. Τέτοιες διεργασίες είναι ο εσχαρισμός, η επίπλευση, η χρήση αμμοσυλλεκτών, η εξισορρόπηση, η καθίζηση, η διήθηση, και διασφαλίζουν την ομαλή λειτουργία και απόδοση των συστημάτων που ακολουθούν.

Στη δευτεροβάθμια επεξεργασία-βιολογική επεξεργασία περιλαμβάνεται η αερόβια και αναερόβια. Πρόκειται για τη διάσπαση των οργανικών ουσιών που γίνεται με τη βοήθεια μικροοργανισμών παρουσία ή απουσία οξυγόνου. Κατά την αερόβια επεξεργασία, τα απόβλητα που προκύπτουν μετά από την αποδόμηση των οργανικών ουσιών είναι κυρίως διοξείδιο του άνθρακα και νερό, ενώ κατά την αναερόβια αποδόμηση εκλύονται αέρια όπως  $H_2S$ ,  $CH_4$ ,  $NH_3$ .

Στις διεργασίες αναερόβιας επεξεργασίας περιλαμβάνονται οι δεξαμενές σταθεροποίησης, αναερόβιες δεξαμενές, αναερόβιες/ αερόβιες δεξαμενές, αναερόβια χώνευση, αναερόβια χώνευση καθολικής ανάμιξης, αναερόβια χώνευση με επαναφορά ιλύος, αναερόβια φίλτρα. Στις διεργασίες αερόβιας επεξεργασίας περιλαμβάνονται αεριζόμενες δεξαμενές, βιολογικά φίλτρα, βιοπύργοι, περιστρεφόμενοι βιολογικοί δίσκοι, μέθοδος ενεργούς ιλύος, οξειδωτική τάφρος.

Υπάρχουν επίσης και μέθοδοι επεξεργασίας προηγμένης τεχνολογίας, όπως διεργασίες προσρόφησης, χημικής οξείδωσης, χημικής οξείδωσης/ αναγωγής, συσσωμάτωσης- κροκκίδωσης-καθίζησης, χημικής κατακρήμνισης(μέταλλα), φωτοοξείδωσης.

## 1.6. Νομικό και θεσμικό πλαίσιο για τα χημικά και τα βιομηχανικά απόβλητα

### 1.6.1. Ευρωπαϊκό Δίκαιο

Τα τελευταία 30 χρόνια, η χάραξη στρατηγικής για τον έλεγχο των χημικών, πέρασε σε ευρωπαϊκό επίπεδο. Ο ευρωπαϊκός κανονισμός για τα χημικά ξεκίνησε το 1967 με την εναρμόνιση, σε όλη



την Ευρώπη, των διοικητικών και νομοθετικών κανονισμών για την ταξινόμηση, επισήμανση και συσκευασία επικίνδυνων ουσιών, πρώτα με σκοπό μόνο την προστασία της ανθρώπινης υγείας. Αυτό έγινε σε τρία στάδια ξεκινώντας από την Ευρωπαϊκή Οδηγία 67/548/EEC(Kock 2001:303):

1. Έκτη τροποποίηση στην οδηγία 67/548/EEC που έγινε στις 18 Σεπτεμβρίου 1979 και ήρθε σε ισχύ στις 18 Σεπτεμβρίου του 1981, σχετικά με την επισήμανση νέων χημικών ουσιών που βγαίνουν στην αγορά. Έθετε τις απαιτήσεις στον εφαρμογέα. Περιλάμβανε το περιβάλλον, για πρώτη φορά, ως δεύτερο στόχο προστασίας, πέραν της ανθρώπινης υγείας.
2. Εντάθηκαν οι απαιτήσεις για έλεγχο και επισήμανση(labeling) και εισαχθήκανε ενιαίες αρχές για τον επίσημο έλεγχο, στην έβδομη τροποποίηση, το 1992.
3. Η οδηγία που κάλυπτε τα υπάρχοντα χημικά ήρθε σε ισχύ στις 23 Μαρτίου του 1992. τα χημικά τοποθετήθηκαν σε λίστα από τον Ευρωπαϊκό Οργανισμό για τις Υπάρχουσες Χημικές Ουσίες(European INventory of Existing Chemical Substances), υπό την επίβλεψη της Ευρωπαϊκής Κοινότητας. Οι παραγωγοί και οι εισαγωγείς πρέπει να παρέχουν στις αρχές βάση δεδομένων με τα διαθέσιμα χημικά, βασιζόμενη στους όγκους που παράγονται ή εισάγονται. Η ισχύουσα βασική δομή της του ευρωπαϊκού κανονισμού για τα χημικά είναι το δυαδικό σύστημα για τα υπάρχοντα και για τα νέα χημικά. Η διεργασία για τον έλεγχο των χημικών, υποδιαιρείται σε τρία βασικά στάδια: παροχή δεδομένων, εκτίμηση κινδύνου και διαχείριση κινδύνου. Το πρώτο βήμα ελέγχεται από την Οδηγία 67/548 για τις νέες ουσίες, και τον Κανονισμό 793/93 για τα υπάρχοντα χημικά. Το δεύτερο βήμα ελέγχεται από την Οδηγία 93/67 και τον Κανονισμό 1488/94, ενώ το τρίτο βήμα ελέγχεται και για τις δύο περιπτώσεις από την Οδηγία 76/769, η οποία περιορίζει την χρήση και το εμπόριο επικίνδυνων ουσιών[27].

### **Η ευρωπαϊκή λευκή βίβλος- μία καινούργια στρατηγική της ευρωπαϊκής πολιτικής για τα χημικά**

Στα συμπεράσματά του για την πολιτική στα χημικά, των Ιουνίου του 1999 το Ευρωπαϊκό Συμβούλιο Υπουργών περιβάλλοντος, διατύπωσε μία σειρά ανακυπτόντων ιδεοληπτικών και λειτουργικών ζητημάτων. Το Συμβούλιο κάλεσε την Ευρωπαϊκή Commission, να υποβάλει πρόταση για μία καινούργια στρατηγική της ευρωπαϊκής πολιτικής για τα χημικά, μέχρι το τέλος του 2000. Η Commission υπέβαλε τη Λευκή Βίβλο για τη Στρατηγική για μία Μελλοντική Πολιτική στα χημικά, το Φεβρουάριο του 2001. Η Ευρωπαϊκή Κομισσιόν ανέπτυξε ένα καινούργιο σύστημα ελέγχου των χημικών, η οποία περιλάμβανε πέντε βασικά σημεία:

1. Τη δημιουργία ενός ενιαίου συστήματος για τα υπάρχοντα και τα καινούργια χημικά, μέχρι το 2012, με τη βαθμιαία ενσωμάτωση των υπαρχόντων χημικών.
2. Μετατόπιση του βάρους για την απόδειξη και τον έλεγχο για την ανάλυση κινδύνου, από τις κυβερνητικές αρχές στις χημικές εταιρίες.
3. Να περιληφθούν οι τρέχοντες χρήστες(‘downstream users’) στις απαιτήσεις για την παροχή δεδομένων και για τον έλεγχο των ουσιών
4. Την εισαγωγή μίας θεσμοθετημένης διαδικασίας για τις πολύ επικίνδυνες ουσίες.
5. Το άνοιγμα στο κοινό με τη διευκόλυνση στην πρόσβαση των πληροφοριών για τα χημικά.[27]

### **Οι αρχές της προφύλαξης ,της πρόληψης και της επανόρθωσης στην πηγή**

Η πολιτική της Ευρωπαϊκής Κοινότητας στηρίζεται επίσης στις αρχές της προφύλαξης και της προληπτικής δράσης. Η αρχή της πρόληψης, προβλέπει να λαμβάνονται προληπτικά μέτρα εάν με βάση τα επιστημονικά δεδομένα της εποχής είναι αποδεδειγμένο ότι συγκεκριμένη δραστηριότητα είναι επιβλαβής για το περιβάλλον.

Η αρχή της προφύλαξης επιβάλλει σε περιπτώσεις όπου υπάρχει υπόνοια ότι μία συγκεκριμένη δραστηριότητα μπορεί να εγκυμονεί δυνάμει κινδύνους για το περιβάλλον, να λαμβάνονται τα πρόσφορα μέτρα ώστε να αποτραπούν ή να ελεγχθούν οι επιπτώσεις που μπορεί να έχει. Αρκεί δηλαδή να πιθανολογείται με βάση τα επιστημονικά δεδομένα της εποχής, έστω και αν αυτά δεν

έχουν επιβεβαιωθεί, ο κίνδυνος δυσμενής επίπτωσης ή εξέλιξης για το περιβάλλον, ώστε να ενεργοποιηθεί αυτή η αρχή.

Η αρχή της επανόρθωσης στην πηγή προβλέπει ότι οι περιβαλλοντικές ενέργειες και ζημίες, πρέπει να επανορθώνονται κατά προτεραιότητα στην πηγή τους. Η Κοινότητα θέτει όρια και παραμέτρους στις εκπομπές, προσπαθώντας να ρυθμίσει το πρόβλημα στην πηγή. Θέτει όμως και ποιοτικά όρια(στόχους), όσον αφορά το περιβαλλοντικό μέσο που υφίσταται τη ρύπανση. Ο εθνικός δικαστής έχει καθολική αρμοδιότητα για την εφαρμογή του κοινοτικού δικαίου.

### **EPER και E-PRTR**

Η πρώτη ευρωπαϊκή προσπάθεια καταγραφής των βιομηχανικών εκπομπών στον αέρα και στο νερό, η European Pollutant Emmission Register, θεσμοθετήθηκε από μία απόφαση της Κομισσιόν, την 17 Ιουλίου του 2000.η απόφαση για την EPER, βασίζεται στο άρθρο 15(3), της Οδηγίας του Συμβουλίου 96/61/EC, σχετικά με την ολοκληρωμένη πρόληψη και έλεγχο της ρύπανσης. Σύμφωνα με αυτήν την απόφαση, τα κράτη μέλη, υποχρεούνται να παράγουν μία τριετή αναφορά, η οποία καλύπτει την εκπομπή 50 ρυπαντών, εφόσον αυτοί ξεπερνάνε τα όρια που υποδεικνύονται στο παράρτημα Α1 της Οδηγίας. Τα αποτελέσματα αυτά δημοσιοποιούνται στο ΕΕΑ(European Environmental Agency). Τα αποτελέσματα αυτά είναι διαθέσιμα στο κοινό, μέσω της ηλεκτρονικής διεύθυνσης «[www.eper.cec.eu.int](http://www.eper.cec.eu.int)». Η δεύτερη αναφορά, πρέπει να αναφέρεται στο έτος 2004, και θα δημοσιοποιηθεί το έτος 2006.

Η “European Pollutant Release and Transfer Register – EPRTR” θα ακολουθήσει την Οδηγία EPER και βασίζεται στον Κανονισμό 166/2006/EC. Έρχεται να εκπληρώσει τις υποχρεώσεις του UN-ECE πρωτοκόλλου που υπογράφηκε από 36 χώρες και την ευρωπαϊκή κοινότητα το Μάιο του 2003. οι υποχρεώσεις που απορρέουν από τον κανονισμό E-PRTR, επεκτείνονται πιο πέρα από αυτές της Οδηγίας EPER. Έτσι, περιλαμβάνονται περισσότερες ουσίες προβλέπεται η κάλυψη των εκπομπών στο έδαφος, η αναφορά παράπλευρης μεταφοράς και απελευθέρωσης αποβλήτων, από διάχυτες πηγές, η συμμετοχή του κοινού και η ετήσια αντί της τριετούς αναφοράς. Το πρώτο έτος αναφοράς θα είναι το 2007 και θα εκδοθούν το 2009.

Ο διαχειριστής κάθε μονάδας που διεξάγει μία ή παραπάνω δραστηριότητες από αυτές που περιγράφονται στο ANNEX I του κανονισμού είναι υποχρεωμένος με βάση το άρθρο 5, να αναφέρει σε ετήσια βάση τα ποσά εκπομπής στην αρμόδια αρχή μαζί με μια υπόδειξη για το αν αυτές οι τιμές βασίζονται σε πειραματικές μετρήσεις, υπολογισμούς ή εκτίμηση των ακολούθων. Στην αναφορά θα πρέπει να περιλαμβάνεται η απελευθέρωση σε αέρα, νερό, γη, οποιουδήποτε ρυπαντή αναφέρεται στο ANNEX II και για τον οποίο υπερβαίνονται τα όρια. Στο Annex III του κανονισμού περιγράφονται οι πληροφορίες που θα πρέπει να δοθούν στην αρμόδια αρχή. Επίσης θα πρέπει να αναφέρονται οι απελευθερώσεις των ρυπαντών που οφείλονται σε ατυχήματα. Τα κράτη μέλη οφείλουν να καθορίσουν, σε συμφωνία με τα άρθρα 2 και 3 την ημερομηνία στην οποία οι διαχειριστές θα πρέπει να καταθέσουν τις πληροφορίες, καθώς και την αρμόδια αρχή. Τα κράτη μέλη οφείλουν να προσκομίσουν τις πληροφορίες αυτές στην Κομισσιόν, το έτος 2007. Τα κράτη μέλη, σύμφωνα με το άρθρο 20 θα πρέπει να διαμορφώσουν τις ποινές που θα πρέπει να εφαρμόζονται σε περίπτωση παραβιάσεων του κανονισμού.

Αξίζει να σημειωθεί ότι στο ANNEX I, περιγράφονται με λεπτομέρεια μονάδες που υπόκεινται στην εφαρμογή του κανονισμού. Σε αυτές περιλαμβάνονται μονάδες στον τομέα της ενέργειας, μονάδες επεξεργασίας και παραγωγής μετάλλων(ανάμεσα στα οποία μεταλλουργικές μονάδες, βιομηχανίες τσιμέντου και παραγωγής ασβέστου, παραγωγή γυαλιών, μεταλλικών ινών, κεραμικών υλικών κ.α.), εγκαταστάσεις χημικής βιομηχανίας, εγκαταστάσεις διαχείρισης αποβλήτων και υγρών αποβλήτων, στις οποίες περιλαμβάνονται και μονάδες διαχείρισης υγρών αποβλήτων, των οποίων η δυναμικότητα δεν ξεπερνάει τα 10000m<sup>3</sup> per day. Επίσης αναφέρονται λεπτομερώς βιομηχανίες που παράγουν ζωικά ή φυτικά προϊόντα στον τομέα των τροφίμων και ποτών. Επίσης αναφέρονται λεπτομερώς, εγκαταστάσεις για την επεξεργασία επιφανειών

αντικειμένων ή προϊόντων με χρήση οργανικών διαλυτών, βιομηχανίες εκτύπωσης (printing industries), επικαλύψεις, απολιπαντικά, στεγανώσεις, μονώσεις, βαφές, καθαρισμούς, επενδύσεις.

### 1.6.2. Ελληνική νομοθεσία και νομολογία

Στο τέλος του κειμένου παρατίθεται παράρτημα με την ελληνική νομοθεσία και νομολογία. Παρακάτω γίνονται αναφορές στην πιο πρόσφατη νομοθεσία και νομολογία για τα χημικά και τα βιομηχανικά απόβλητα.

#### **Μελέτες Περιβαλλοντικών Επιπτώσεων για βιομηχανίες**

Ο θεσμός των Μ.Π.Ε.(Μελέτη Περιβαλλοντικών Επιπτώσεων) , εμφανίστηκε για πρώτη φορά στην χώρα μας το 1981 με το Π.Δ.(Προεδρικό διάταγμα) 1180/81. Το Π.Δ. βέβαια ανέφερε ότι, για την χορήγηση άδειας εγκατάστασης ή λειτουργίας των εγκαταστάσεων που προβλέπονταν στους Πίνακες 3 & 4 του Π.Δ., απαιτείτο η **υποβολή** (και όχι η έγκριση) Μ.Π.Ε.. Στην συνέχεια και σε εφαρμογή της Οδηγίας 85/337/27-6-1985, εκδόθηκε η Κ.Υ.Α. 69269/5387/1990[31]:

Για τις Βιομηχανίες της Α' Κατηγορίας, απαιτείται η σύνταξη Μ.Π.Ε., σύμφωνα με την Κ.Υ.Α.(Κυβερνητική Υπουργική Απόφαση). Όσον αφορά το περιεχόμενο αυτών, αναφέρονται παρακάτω τα βασικά κεφάλαια που θα πρέπει να περιλαμβάνουν οι Μελέτες[31]:

1. Γενικά στοιχεία(επωνυμία, είδος δραστηριότητας κτλ)
2. Περίληψη
3. Γεωγραφική θέση
4. Υφιστάμενη κατάσταση ρύπανσης
5. Χλωρίδα - πανίδα.

#### **Η Εγκύκλιος 117266-2003**

Η εγκύκλιος αυτή εκδόθηκε από το ΥΠΕΧΩΔΕ στις 27-5-2003 , από τη διεύθυνση ΕΑΡΘ και το τμήμα βιομηχανιών, και έχει αριθμό πρωτοκόλλου οικ 117266. με την ΚΥΑ ΗΠ 15393/23/2002 και συγκεκριμένα στο παράρτημα ΙΙ, καθορίζονται τα έργα και οι δραστηριότητες για τα οποία απαιτείται ολοκληρωμένη πρόληψη και συνολική εκτίμηση των επιπτώσεών τους στον αέρα, τα νερά και το έδαφος, ώστε να επιτυγχάνεται υψηλό επίπεδο προστασίας του περιβάλλοντος στο σύνολό του. Επιβάλλεται στα έργα και δραστηριότητες που εντάσσονται στον πίνακα ΙΙ της Η.Π. 15393/2332/2002 ΚΥΑ, να ενημερώνουν τις αρχές για τις απορρίψεις ρύπανσης (εκπομπών και αποβλήτων) από τις δραστηριότητες του παραρτήματος ΙΙ του άρθρου 5 της υπ'αριθμού 15393/23332/2002 ΚΥΑ (Β'1022). Η ενημέρωση θα γίνεται σε ετήσια βάση, εκ μέρους των φορέων λειτουργίας των έργων και δραστηριοτήτων προς την αρχή που εκδίδει τους περιβαλλοντικούς όρους και θα χρησιμοποιούνται για την κάλυψη κοινοτικών υποχρεώσεων, αναφοράς της ρύπανσης.

#### **Νόμος 3325 / 2005 – ΦΕΚ 68/Α/11.32005 «Ίδρυση και λειτουργία βιομηχανικών και βιοτεχνικών εγκαταστάσεων στο πλαίσιο της αειφόρου ανάπτυξης και άλλες διατάξεις»**

Στην εφαρμογή του συγκεκριμένου νόμου εμπίπτουν και οι βιομηχανικές περιοχές. Περιγράφονται οι όροι για την άδεια εγκατάστασης και λειτουργίας τέτοιων μονάδων και θεσπίζεται ο έλεγχος της ικανοποίησης αυτών των όρων. Επίσης στον ίδιο νόμο θεσμοθετείται ο καθορισμός ζωνών περιβαλλοντικής αναβάθμισης και η περιβαλλοντική αναβάθμιση των εγκαταστάσεων. Επίσης θεσμοθετείται η οχτάχρονη άδεια λειτουργίας τω νέων βιομηχανικών και βιοτεχνικών δραστηριοτήτων, καθώς και η χρονική ταυτοποίηση στα οχτώ χρόνια των παλιότερων , αορίστου χρόνου, αδειών λειτουργίας. Επίσης στο νόμο αυτό προβλέπεται η διακοπή λειτουργίας με τη συνδρομή της αστυνομίας και η επιβολή προστίμου μη τήρησης των όρων που περιγράφονται σε αυτό το νόμο αλλά και των διατάξεων που μπορεί να απορρέουν από αυτόν. Επιβάλλονται πρόστιμα στους μηχανικούς που υπογράφουν τις υπεύθυνες δηλώσεις, πέραν των υπόλοιπων ποινικών και αστικών διώξεων, σε περίπτωση που οι δηλώσεις αποδειχθούν αναληθείς.

**Νόμος 3447/2006 – ΦΕΚ 52/Α/13.3.2006. «Κύρωση της σύμβασης της Στοκχόλμης για τους έμμονους οργανικούς ρύπους (Persistent Organic Pollutants - POPs).»**

Ο νόμος βασίζεται στην αρχή της πρόληψης που περιγράφεται στην Αρχή 15 της διακήρυξης του Ρίο. Γίνεται αναφορά συγκεκριμένων ουσιών για τις οποίες θα πρέπει να απαγορευθεί η παραγωγή, χρήση, εισαγωγή και εξαγωγή (ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α). Σε αυτές τις ουσίες περιλαμβάνονται τα πολυχλωριομένα διφαινύλια. Επίσης αναφέρει ουσίες για τις οποίες θα πρέπει να απαγορευτεί η παραγωγή και χρήση τους (ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β). Σε αυτές τις ενώσεις περιλαμβάνεται και το DDT. Τέλος αναφέρονται ουσίες που εκπέμπονται ακούσια στο περιβάλλον, λόγω ανθρωπογενών δραστηριοτήτων (ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ). Σε αυτές τις ενώσεις περιλαμβάνονται πολυχλωριομένες διβένζο-*p*-διοξίνες και διβένζο – φουράνια καθώς και χλωροφαινόλες. Γενικώς συνίσταται αποφυγή του χλωρίου.

Το κάθε κράτος μέλος θα πρέπει να αναπτύξει συστήματα εντοπισμού των αποθεμάτων τέτοιων ενώσεων και της εκπομπής των αποβλήτων. Αυτά θα πρέπει να διαχειρίζονται, να συλλέγονται και να μεταφέρονται κατά τρόπο ασφαλή. Επίσης θα πρέπει να επεξεργάζονται έτσι ώστε να μην προκύπτουν νέες ενώσεις που περιέχουν τα χαρακτηριστικά των POPs.

Τέλος αναφέρεται ότι θα χρησιμοποιούνται οι καλύτερες διαθέσιμες τεχνικές για τον επαναπροσδιορισμό των οποίων θα πρέπει να δίνεται έμφαση στη χρήση λιγότερο επικίνδυνων ουσιών, τεχνολογιών παραγωγής μικρότερου όγκου αποβλήτων, στην ανάκτηση επικίνδυνων ουσιών που χρησιμοποιούνται σε κάποια διεργασία, στην αντικατάσταση των υλικών που είναι ο POPs ή από τα οποία προκύπτουν POPs, στην ελαχιστοποίηση αυτών των ουσιών ως προσμίξεων σε χημικά προϊόντα. Συνίσταται η αποφυγή στοιχειακού χλωρίου.

Προτείνονται διάφορα μέτρα αντιμετώπισης, ανάμεσα στα οποία περιλαμβάνονται η επεξεργασία υπολειμμάτων λυμάτων, αποβλήτων, και η λάσπη επεξεργασίας λυμάτων, π.χ. μέσω της θερμικής επεξεργασίας, ή μέσω χημικών διεργασιών που τα καθιστούν μη τοξικά.

Στο επίσημο έντυπο αναφοράς που έχει εκδώσει το ΥΠΕΧΩΔΕ, ζητείται από τους διαχειριστές, για τις εγκαταστάσεις που περιλαμβάνονται στο παράρτημα II της ΚΥΑ ΗΠ 15393/2332/2002 (ΦΕΚ 1022/Β/2002) να δηλώνονται στο ΥΠΕΧΩΔΕ οι εκπομπές ρύπων του προηγούμενου έτους από όλες τις εγκαταστάσεις που αναφέρονται στο εν λόγω παράρτημα.

Έτσι, για παράδειγμα, για την περίπτωση της διάθεσης, σε μονάδα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, εκτός της μονάδας, ζητείται να γίνει αναφορά για το ολικό άζωτο και φώσφορο καθώς και για τα βαρέα μέταλλα και τις ουσίες που τα περιέχουν.

Επίσης ζητείται αναφορά για χλωριομένες οργανικές ουσίες, όπως τα χλωροαλκάνια (C10-C13), το 1,2-διχλωροαιθάνιο, το διχλωρομεθάνιο, τις αλογονωμένες οργανικές ουσίες, το εξαχλωροβενζόλιο, το εξαχλωροκυκλοεξάνιο (HCH), την ομάδα BTEX(βενζόλιο, τολουόλιο, αιθυλοβενζόλιο, ξυλόλιο), φαινόλες, πολυκυκλικούς αρωματικούς Η/С, τον ολικό οργανικό άνθρακα (TOC), καθώς και τα χλωριούχα, κυανιούχα και φθοριούχα.

Επίσης θα πρέπει να υπολογίζονται οι εκπομπές στα επιφανειακά νερά, μετά από οποιαδήποτε επεξεργασία τους.

### 1.7. Η βιομηχανική περιοχή του Ηρακλείου

#### **Βιομηχανικές περιοχές[32]:**

Η ΕΤΒΑ Α.Ε. συμβάλλει στην ίδρυση και οργάνωση του δικτύου Βιομηχανικών Περιοχών, που χωροθετούνται και οργανώνονται.. Η Βιομηχανική Περιοχή (ΒΙ.ΠΕ) είναι εδαφική έκταση, οργανωμένη και εξοπλισμένη με τα έργα υποδομής, τα οποία είναι απαραίτητα για τη σωστή εγκατάσταση και λειτουργία σύγχρονων βιομηχανικών μονάδων. Οι ΒΙ.ΠΕ προσφέρουν δίκτυα οδοποιίας, ύδρευσης, αποχέτευσης, ηλεκτροφωτισμού, τηλεπικοινωνιών, καθώς και μονάδες επεξεργασίας αποβλήτων.

**Λειτουργία ΒΙ.ΠΕ[32]:** Σήμερα λειτουργούν στην Ελλάδα 21 ΒΙ.ΠΕ (σύμφωνα και με τις περιοχές κινήτρων του νέου Αναπτυξιακού Νόμου 1892/90):

- Περιοχή Α':ΒΙ.ΠΕ. Θεσσαλονίκης
- Περιοχή Β': ΒΙ.ΠΕ Πατρών, Ηρακλείου, Βόλου, ( κύρια Περιοχή και Παράρτημα), Λαρίσης και Ρόδου ( Πολυώροφο Βιοτεχνικό Κέντρο) Περιοχή Γ': ΒΙ.ΠΕ Καβάλας, Δράμας, Σερρών, Ιωαννίνων, Πρεβέζης, Λαμίας, Τριπόλεως, και ΝΑΒΙΠΕ Πλατυγιάλου (στον Αστακό Αιτωλοακαρνανίας)
- Περιοχή Δ' : ΒΙ.ΠΕ Κομοτηνής, Ξάνθης, Κιλκίς, Φλωρίνης, Αλεξανδρουπόλεως, Καλαμάτας (στον Μελιγαλά) και Εδέσσης ( στη Δροσιά)

**Μονάδες που εγκαθίστανται στις ΒΙ.ΠΕ:** Στις ΒΙ.ΠΕ μπορούν να εγκατασταθούν κυρίως οι παρακάτω μονάδες[32]:

1. Κάθε είδους Βιομηχανικές και Βιοτεχνικές Επιχειρήσεις
2. Ναυπηγοεπισκευαστικές μονάδες
3. Επιχειρήσεις επεξεργασίας, αποθήκευσης και εμπορίας αγροτικών προϊόντων

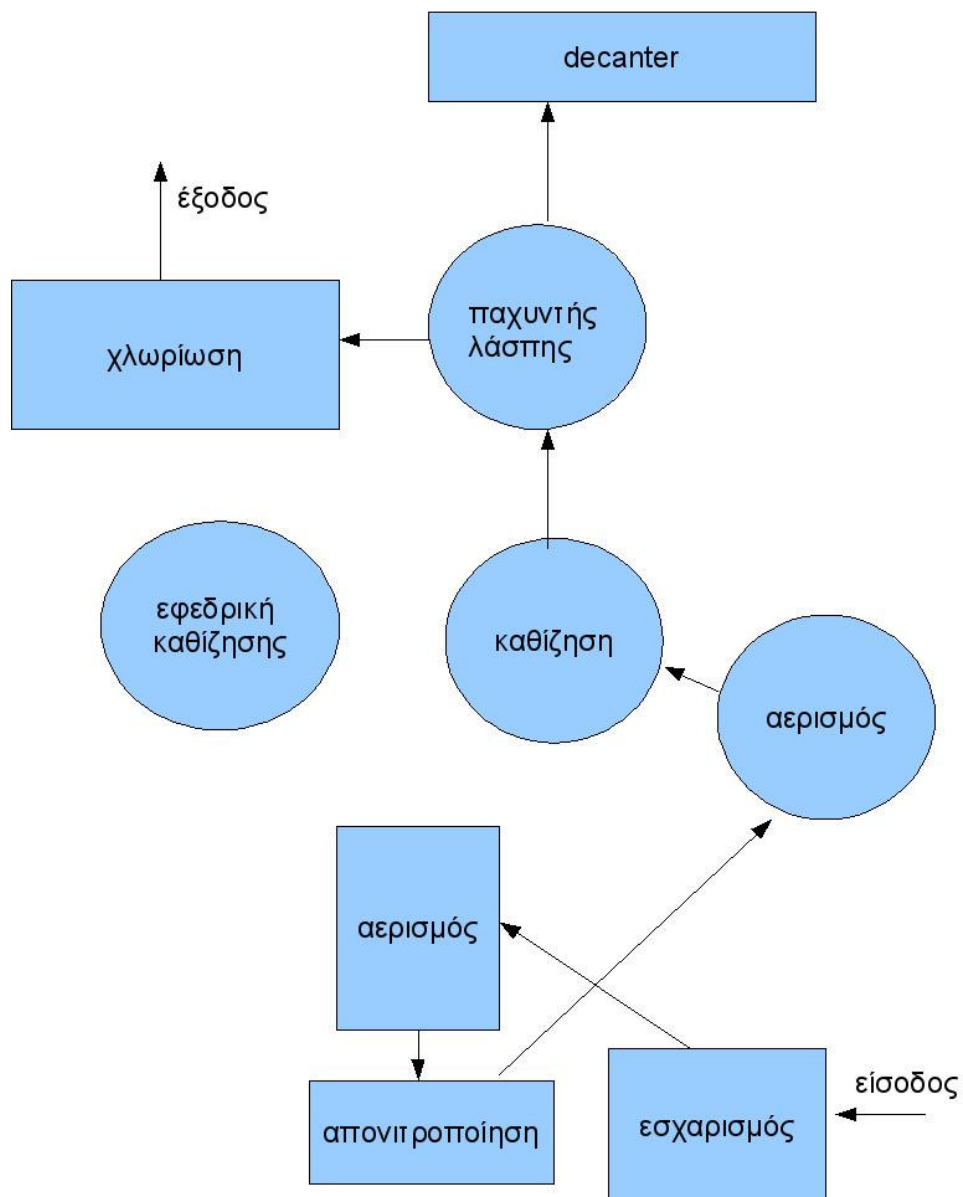
#### **ΒΙ.ΠΕ. Ηρακλείου**

Η βιομηχανική περιοχή του Ηρακλείου περιλαμβάνει 250 βιομηχανίες, από τις οποίες, με βάση τον επιβλέποντα του βιολογικού καθαρισμού και μέλος της ΕΤΒΑ, οι 180 που βρίσκονται σε λειτουργία, παρουσιάζουν ενδιαφέρον σε ότι αφορά στην παραγωγή αποβλήτων. Σε αυτές, περιλαμβάνονται μικρές και μεγάλες βιοτεχνικές μονάδες οι οποίες, σε γενικές γραμμές, θα μπορούσαν να ομαδοποιηθούν, ως εξής:

- Σταφιδεργοστάσια
- Βιομηχανικά πλυντήρια ρούχων
- Ζαχαροπλαστική(π.χ. Σαβοϊδάκης)
- Αναψυκτικά-ποτά (π.χ. Coca Cola 3E)
- Επιχειρήσεις παραγωγής φαγητών, catering κτλ (μικρές και μεγάλες)
- Ελαιουργεία
- Διάφορα μηχανουργεία
- Πλαστικά

Στο τέλος της διπλωματικής εργασίας παρατίθεται παράρτημα στο οποίο περιλαμβάνονται οι βιομηχανίες – βιοτεχνίες που βρίσκονται στη βιομηχανική περιοχή του Ηρακλείου, με βάση τον κατάλογο του επιμερισμού δαπανών λειτουργίας της ΒΙ.ΠΕ. Ηρακλείου.

Οι εγκαταστάσεις του βιολογικού καθαρισμού της βιομηχανικής περιοχής του Ηρακλείου, περιλαμβάνουν, εγκαταστάσεις εσχάρωσης για τη συγκράτηση των στερεών, δεξαμενές αερισμού, δεξαμενή απονιτροποίησης, δεξαμενές καθίζησης, δεξαμενή χλωρίωσης. Επίσης υπάρχουν παχυντές λάσπης και decanter.



Σχήμα 1.3: διάγραμμα ροής του βιολογικού καθαρισμού της ΒΙ.ΠΕ. Ηρακλείου

### 1.8. Η μέθοδος ανάλυσης

Σημαντική δουλειά για τη συγκεκριμένη μέθοδο και τη βελτιστοποίηση των παραμέτρων, έχει κάνει ο Ανδρίτσος Θανάσης στα πλαίσια της διατριβής του, στο ίδιο εργαστήριο, στο τμήμα μηχανικών περιβάλλοντος του πολυτεχνείου Κρήτης[33].

Μία μικρής διαμέτρου ίνα  $\text{SiO}_2$  επικαλυμμένη με τη φάση εκχύλισης, είναι τοποθετημένη σε μία συσκευή που μοιάζει με σύριγγα για προστασία και ευκολία στη χρήση. Στη συγκεκριμένη εργασία, χρησιμοποιήθηκε ίνα με επικάλυψη PDMS. Η ίνα PDMS δείχνει μεγάλη σχέση με υψηλού μοριακού βάρους ενώσεις, όπως οι πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες. Οι ίνες PDMS μεγάλη σταθερότητα και υψηλή ταχύτητα. Η βελόνα εξυπηρετεί στη σωστή διατήρηση του διαφράγματος κατά τη διάρκεια της εκχύλισης του δείγματος αλλά και κατά τη διάρκεια των διαδικασιών εκρρόφησης

Με την μικροεκχύλιση στερεής φάσης το απορροφητικό υλικό προσκολλάται στην επιφάνεια μιας ίνας και δεν αποθηκεύεται σε σωλήνα ή στην επιφάνεια ενός επίπεδου δίσκου, όπως συμβαίνει με την εκχύλιση στερεής φάσης. Η τεχνική SPME μπορεί να χρησιμοποιηθεί για υγρά και αέρια δείγματα και στοχεύει στην μερική ή μέχρις αποκατάστασης της ισορροπίας εκχύλιση του δείγματος. Η ισορροπία επιτυγχάνεται με ανάδευση.



Σχήμα 1.4: συσκευή SPME

Η μέθοδος που χρησιμοποιείται είναι η αέρια χρωματογραφία σε συνδυασμό με φασματογράφο μάζας και με εφαρμογή της τεχνικής της μικροεκχύλισης στερεάς φάσης. Αυτή η νέα τεχνική εκχύλισης, βασίζεται στον διαχωρισμό του κατάλοιπου μεταξύ της ακινητοποιημένης φάσης εκχύλισης σε λειωμένη ίνα πυριτίου και της μήτρας του δείγματος (αέρας, νερό, κ.τ.λ). Μετά την επίτευξη της ισορροπίας ή με την πάροδο ενός καλά ορισμένου χρονικού διαστήματος, οι ενώσεις που έχουν απορροφηθεί, εκροφούνται θερμικά με την έκθεση της ίνας στην περιοχή που γίνεται η ένεση του δείγματος στον αέριο χρωματογράφο.

Γενικά οι υδρόφοβοι οργανικοί ρύποι, αφού είναι μη υδάτινα μόρια, παρουσιάζουν την τάση να έλκονται προς την επιφάνεια της ίνας και να κατανέμονται μεταξύ της ίνας και της μήτρας του δείγματος μέχρι την έλευση της ισορροπίας, κατά την διάρκεια της δειγματοληψίας. Οι τεχνικές δειγματοληψίας με SPME είναι δυο: Η δειγματοληψία βύθισης και η δειγματοληψία υπερκείμενου χώρου.

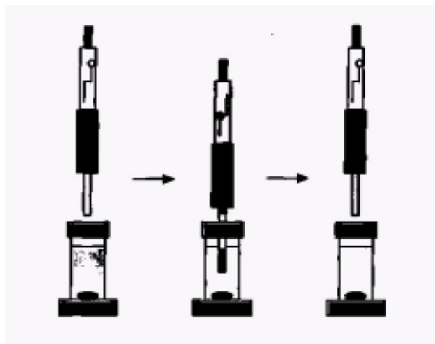


Εικόνα 1.2: SPME

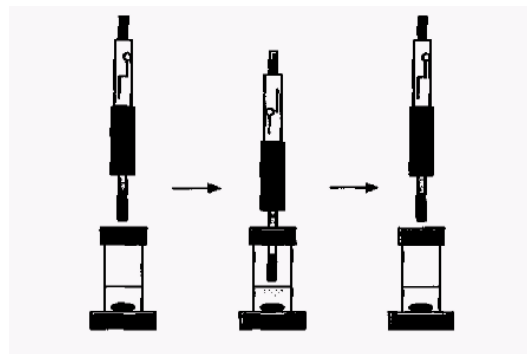
**Δειγματοληψία Βύθισης (Immersion Sampling)**

Σε αυτήν την περίπτωση έχουμε απευθείας βύθιση της ίνας στο υδατικό διάλυμα του δείγματος και οι προς ανάλυση ουσίες μεταφέρονται προς τη φάση εκχύλισης.

Για να προάγουμε τη μεταφορά των προς ανάλυση ενώσεων (αναλύτες), από το δείγμα προς την περιοχή γύρω από την ίνα, απαιτείται ανάδευση, και για το λόγο αυτό χρησιμοποιείται μαγνητικός αναδευτήρας.



Σχήμα 1.5: δειγματοληψία βύθισης



Σχήμα 1.6: δειγματοληψία υπερκείμενου χώρου

**Δειγματοληψία Υπερκείμενου Χώρου (Headspace Sampling)**

Σε αυτήν την περίπτωση έχουμε την τοποθέτηση της ίνας στην υπερκείμενη αέρια φάση του υγρού ή στερεού δείγματος. Αυτή η τεχνική είναι κατάλληλη για την ανάλυση και τον προσδιορισμό ιχνοποσοτήτων πτητικών ενώσεων και στερεών δειγμάτων, παρουσία μεγάλων ποσοτήτων μη πτητικών ουσιών. Οι ενώσεις που περιέχονται στο δείγμα, για να συναντήσουν την επικαλυμμένη ίνα, θα πρέπει να εξατμιστούν και στη συνέχεια να περάσουν μέσα από την υπερκείμενη αέρια φάση.

Πίνακας 1.6

Κριτήρια επιλογής του τρόπου δειγματοληψίας		
Τρόπος δειγματοληψίας	Ιδιότητα συστατικών που θέλουμε να αναλύσουμε,	Μήτρες δειγμάτων
Απευθείας	Μέτρια και χαμηλή πτητικότητα	Αέρια δείγματα υδατικά (κατά προτίμηση)
Υπερκείμενου χώρου	Υψηλή ως μέτρια πτητικότητα	Υδατικά (περιλαμβάνονται τα πολύπλοκα) εδαφικά
Προστασία με μεμβράνη	Χαμηλή πτητικότητα	Πολύπλοκα δείγματα

**Προσθήκη Άλατος**

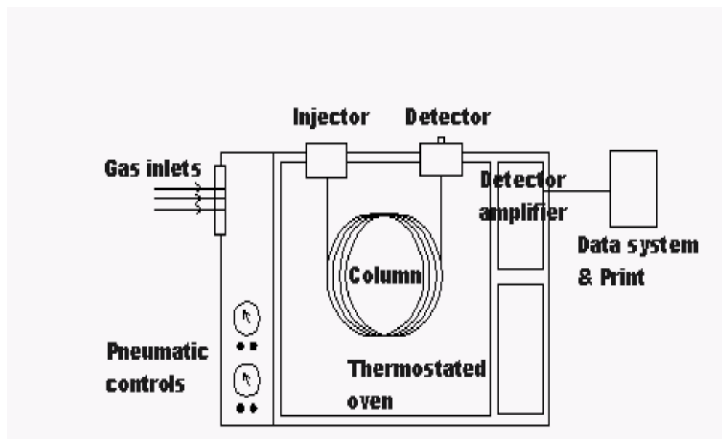
Η προσθήκη άλατος (NaCl) μπορεί είτε να αυξήσει είτε να μειώσει την ποσότητα που εκχυλίζεται ανάλογα με την συγκέντρωση της ένωσης και του αλατιού. Γενικά, η ποσότητα που εκχυλίζεται αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης αλατιού στην υδατική φάση και την αυξημένη πολικότητα της ένωσης. Η ευαισθησία μπορεί να αυξηθεί σημαντικά για πολικά συστατικά που θέλουμε να αναλύσουμε, όπως ισχυρά οξέα και βάσεις.

**Αέριος χρωματογράφος**

Όταν η εκχύλιση αυτών που θέλουμε να αναλύσουμε έχει τελειώσει, η ίνα που τα περιέχει μεταφέρεται στην περιοχή εισόδου δείγματος ενός αέριου χρωματογράφου. Για συνδυασμό με αέρια χρωματογραφία, η ίνα εκτίθεται στην θερμασμένη υποδοχή που γίνεται η ένεση ενός αέριου χρωματογράφου και η θερμική εκρόφιση απελευθερώνει τα συστατικά που θέλουμε να



αναλύσουμε, από την ίνα. Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας εκρόφησης, οι οργανικές ενώσεις διαχέονται από το επικαλυπτικό στρώμα μέσα στο ρεύμα του φέροντος αερίου.



Σχήμα1.7: αέριος χρωματογράφος

Ο αέριος χρωματογράφος χρειάζεται ένα τελείως κλειστό σύστημα (εκτός από την έξοδο του αερίου στο τέλος). Τα βασικά χαρακτηριστικά φαίνονται στο σχήμα. Το φέρον αέριο περιέχεται σε χαλύβδινους κυλίνδρους με μεγάλη πίεση και παρέχεται στη συσκευή με έναν ή περισσότερους ρυθμιστές πίεσης, που ρυθμίζουν την ταχύτητα ροής. Το δείγμα εισάγεται σε ένα θερμαινόμενο θάλαμο με μια ειδική βαλβίδα, εάν είναι αέριο.

Το φέρον αέριο μεταφέρει τα συστατικά του δείγματος μέσα στη στήλη όπου διαχωρίζονται το ένα με το άλλο και διέρχονται από τον ανιχνευτή, που στέλνει σήμα στον καταγραφέα. Η στήλη, το σύστημα εισαγωγής του δείγματος και ο ανιχνευτής βρίσκονται μέσα σε ένα θερμοστατούμενο φούρνο.

Σε κανονικές πιέσεις και θερμοκρασίες, τα συνηθισμένα φέροντα αέρια θεωρούνται χημικός αδρανής, για παράδειγμα, το ήλιο, το άζωτο, το υδρογόνο και το αργό. Τα αέρια αυτά είναι σχετικά φτηνά, υπάρχουν στο εμπόριο και δεν είναι επικίνδυνα στη χρήση τους, εκτός από το υδρογόνο που είναι εύφλεκτο και απαιτεί ορισμένες προφυλάξεις. Η φιάλη που περιέχει το φέρον αέριο είναι εφοδιασμένη με ρυθμιστή πίεσης, που επιτρέπει τη διέλευση του μέσα από τη στήλη με σταθερή και συγκεκριμένη ροή.

Η διατήρηση της ροής του φέροντος αερίου σε γνωστό και σταθερό ρυθμό, επιτυγχάνεται μέσω ενός ελεγκτή πίεσης ή ελεγκτή ρυθμού ροής, που διασφαλίζουν τη σταθερότητα της ροής ανεξάρτητα από τις αλλαγές του προγράμματος θερμοκρασίας. Ο ελεγκτής πίεσης, διατηρεί σταθερή την πτώση πίεσης επί του ανοίγματος, ρυθμίζοντας τη ροή του φέροντος αερίου. Η επιθυμητή πίεση επιλέγεται προσαρμόζοντας μια βίδα που μεταβάλλει την τάση στη μεμβράνη και έτσι αλλάζει η ροή του φέροντος αερίου. Ο ελεγκτής ροής, διατηρεί σταθερό το ρυθμό του φέροντος αερίου.

Η σωστή ρύθμιση της θερμοκρασίας φούρνου είναι σημαντική παράμετρος για την απόκτηση καλών αναλύσεων. Η θερμοκρασία φούρνου διαμορφώνεται σύμφωνα με το Πρόγραμμα Θερμοκρασίας Φούρνου, στο οποίο η θερμοκρασία ξεκινά από μια χαμηλή τιμή και σταδιακά αυξάνεται. Ο ρυθμός αύξησης και η χρονική στιγμή στην οποία γίνεται, επιλέγονται κάθε φορά κατάλληλα από το πρόγραμμα φούρνου και ορίζεται πριν την έναρξη των αναλύσεων. Πραγματοποιούνται μία ή περισσότερες γραμμικές θερμοκρασιακές αυξήσεις γνωστές ως «ράμπες», μία τελική ισοθερμική περίοδος και τέλος μια αυτόματη μείωση θερμοκρασίας και επαναφορά στις αρχικές συνθήκες.

Η τριχοειδής στήλη ενός αερίου χρωματογράφου αποτελείται από δύο μέρη: τη σωλήνωση και τη στάσιμη φάση. Μια λεπτή ταινία (0.1-10.0 mm) ενός ψηλού μοριακού βάρους, θερμικά σταθερού πολυμερούς σώματος είναι επικαλυμμένη επάνω στον εσωτερικό τοίχο μιας

σωλήνωσης μικρής διαμέτρου (0,05-0,53mm). Αυτό το πολυμερές επίστρωμα καλείται στάσιμη φάση. Το φέρον αέριο ρέει μέσω της σωλήνωσης και καλείται κινητή φάση.

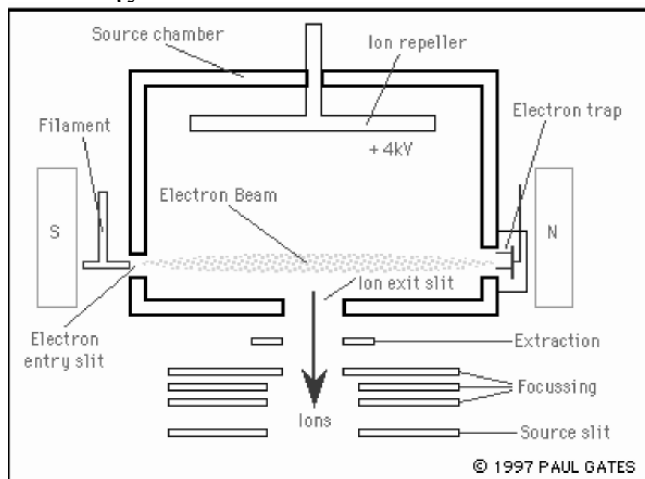
Κατά την εισαγωγή στη στήλη, τα μόρια διαλυτής ουσίας διανέμονται μεταξύ της στάσιμης και κινητής φάσης. Τα μόρια στην κινητή φάση φέρονται κάτω από τη στήλη ενώ τα μόρια στη στάσιμη φάση είναι προσωρινά ακίνητα και δεν κινούνται κάτω από τη στήλη. Καθώς τα μόρια στην κινητή η φάση κινούνται μέσω της στήλης, μερικά από αυτά συγκρούονται τελικά και ξαναεισέρχονται εκ νέου στη στάσιμη φάση.

Στο θάλαμο εισαγωγής δείγματος, γίνεται η εισαγωγή του δείγματος στη στήλη, κατά τέτοιο τρόπο, ώστε το δείγμα να καταλαμβάνει το μικρότερο δυνατό πλάτος σε αυτήν. Αυτό είναι επιθυμητό για τη λήψη καλοσχηματισμένων κορυφών στο χρωματογράφημα, δηλαδή κατά το δυνατό στενών και ψηλών. Για να το επιτύχουμε αυτό επιδιώκουμε την εισαγωγή του μικρότερου δυνατού όγκου δείγματος, όσο το δυνατόν ταχύτερα στον εισαγωγέα. Έτσι, η ποσότητα δείγματος διαχωρίζεται σε δύο ανόμοια μέρη, από τα οποία το μικρότερο εισάγεται στη στήλη (τυπικά μόνο το 0,1 - 10% τον δείγματος) ενώ το μεγαλύτερο αποβάλλεται έξω από αυτήν. Έτσι, μόνο ένα μικρό κλάσμα του εισαγόμενου δείγματος χρησιμοποιείται, ενώ το υπόλοιπο οδηγείται προς την ατμόσφαιρα. Το ποσοστό του φέροντος αερίου που εισάγεται στη στήλη ρυθμίζεται κατάλληλα. Στη συγκεκριμένη εργασία χρησιμοποιήθηκε splitless mode. Ο διαχωρισμός splitless mode είναι κατάλληλος για ιχνοανάλυση ενώσεων.

Για την ανίχνευση των εκλούμενων από τη χρωματογραφική στήλη ενώσεων, χρησιμοποιείται φασματογράφος μάζας(φασματοόμετρο). Στη μαζική φασματομετρία, μια ουσία βομβαρδίζεται με μια δέσμη ηλεκτρονίων που έχει την ενέργεια να τεμαχίσει το μόριο. Τα θετικά τεμάχια που παράγονται (κατιόντα και ριζικά κατιόντα) επιταχύνονται σε ένα κενό μέσω ενός μαγνητικού πεδίου και ταξινομούνται βάσει της αναλογίας μάζα-φόρτισης. Η ανάλυση των πληροφοριών μαζικής φασματοσκοπίας περιλαμβάνει την εκ νέου συγκέντρωση των τεμαχίων, που λειτουργούν προς τα πίσω για να παραγάγει το αρχικό μόριο. Μια σχηματική αντιπροσώπευση ενός μαζικού φασματομέτρου παρουσιάζεται στο σχήμα.

Δεδομένου ότι ο όγκος των ιόντων που παράγονται στο μαζικό φασματοόμετρο φέρνει μια θετική φόρτιση μονάδων, η αξία μάζα/ φόρτιση είναι ισοδύναμη με το μοριακό βάρος του τεμαχίου. Μια πολύ χαμηλή συγκέντρωση των μοριακών δειγμάτων επιτρέπεται για να διαρρεύσει στην αίθουσα ιονισμού (που είναι κάτω από ένα πολύ υψηλό κενό) όπου βομβαρδίζονται από μια υψηλής ενέργειας δέσμη ηλεκτρονίων.

Τα μόρια τεμαχίζονται και τα θετικά ιόντα που παράγονται επιταχύνονται μέσω ενός μαγνητικού πεδίου. Τα ιόντα που έχουν τη χαμηλή μάζα (χαμηλή ορμή) θα εκτραπούν πιο πολύ από αυτόν τον τομέα και θα συγκρουστούν με τους τοίχους της συσκευής ανάλυσης. Επιπλέον, τα υψηλά ιόντα ορμής δεν θα εκτραπούν αρκετά και θα συγκρουστούν επίσης με τον τοίχο συσκευών ανάλυσης.



Σχήμα1.8:φασματογράφος μάζας

## 2. Πειραματική διαδικασία και όργανα

### 2.1. Δείγματα

Τα δείγματα λαμβάνονται κάθε μήνα από το βιολογικό καθαρισμό και αποστέλλονται από εργαζόμενους του βιολογικού καθαρισμού της βιομηχανικής περιοχής του Ηρακλείου. Τα δείγματα φυλάσσονται μέσα σε γυάλινα φιαλίδια, στο ψυγείο, στους 4°C σε σκοτεινό μέρος. Επίσης τα φιαλίδια τυλίγονται με αλουμινόχαρτο για την αποφυγή διέλευσης φωτός, το οποίο μπορεί να προκαλέσει φωτοαποδόμηση. Επίσης τυλίγονται με παραφίλμ για να επιτευχθεί η επιθυμητή στεγάνωση.

### 2.2. Υλικά-όργανα

- Για την μικροεκχύλιση στερεάς φάσης, για την περίπτωση του υγρού αποβλήτου, χρησιμοποιούνται ίνες PDMS (Polydimethyl siloxane), της SUPELCO, τύπου 57300-U.
- Για την μικροεκχύλιση στερεάς φάσης, για την περίπτωση του στερεού αποβλήτου, χρησιμοποιείται ίνα DVB (divinyl benzene).
- Για την εισαγωγή του δείγματος στο χρωματογράφο, δεν χρησιμοποιείται σύριγγα, αλλά μία ειδική συσκευή υποστήριξης της ίνας (HOLDER) της SUPELCO (Micro-Extraction Holder 57330-U), στον οποίο στηρίζεται η ίνα.
- Οι ίνες αυτές σταθεροποιούνται για μισή ώρα πριν την πρώτη εισαγωγή του δείγματος (conditioning), στους 250 °C προκειμένου να σταθεροποιηθεί το πολυμερές της ίνας.
- Κάθε νέα εργαστηριακά μέρα, ένα καινούργιο septum τοποθετείται στον injector, αφού προτρυπηθεί. Με αυτόν τον τρόπο αποφεύγεται διαρροή του φέροντος αερίου.
- Χρησιμοποιείται αέριος χρωματογράφος SHIMADZU GC/MS-17A QP-5050A.
- Στα υδατικά διαλύματα προστίθεται 4,7% NaCl (MERCK) K32104204 324 για το υγρό απόβλητο.
- SPME Fiber assembly 50/30 m DVB/Carboxen/PDMS. Stable Flex 57328-U SUPELCO.
- Ως φέρον αέριο χρησιμοποιήθηκε ήλιο (>99.999% καθαρότητας), με ρυθμό ροής 1.2 ml/min.
- Εφαρμόστηκε electron impact ionization mode.
- Capillary column (Agilent Technologies)

### 2.3. Πειραματική διαδικασία

#### Προετοιμασία του δείγματος για το υγρό απόβλητο:

- παρασκευάζουμε 5 ml υδατικού διαλύματος αλατιού, περιεκτικότητας 4,7%
- εισάγουμε στο φιαλίδιο μαγνητικό αναδευτήρα με γυάλινη επικάλυψη και εφαρμόζουμε ανάδευση 1000 στροφές/λεπτό (rpm).
- τοποθετούμε τον Holder της SPME και εκθέτουμε την ίνα στο υδατικό διάλυμα (βύθιση της ίνας στο υδατικό διάλυμα. Τη στιγμή αυτή ξεκινάει η εκχύλιση, η οποία διαρκεί 60 min. Εάν μέσα στο δείγμα υπάρχουν αιωρούμενα σωματίδια, τότε, διηθούμε το δείγμα χρησιμοποιώντας ηθμό από υαλοβάμβακα.

#### Προετοιμασία του δείγματος για στερεό απόβλητο (sludge):

- Σε ειδικά φιαλίδια (vials) των 10 ml, τοποθετούνται 2 gr από τη λάσπη, τα οποία κλείνονται με ειδικά καπάκια.
- Τοποθετούμε τα φιαλίδια στο μαγνητικό αναδευτήρα (συσκευή μαγνητικής ανάδευσης) μέσα σε λουτρό, σε θερμοκρασία 60°C. Η εκχύλιση πραγματοποιείται για 45 min.

### **Ανάλυση του δείγματος**

Θερμοκρασιακό πρόγραμμα για την ανάλυση στην αεριο- χρωματογραφία.:

- Ο φούρνος του αέριου χρωματογράφου, ορίζεται αρχικά στους 50<sup>0</sup>C για 5 λεπτά.
- Στη συνέχεια, η θερμοκρασία αυξάνεται μέχρι τους 160<sup>0</sup>C με ρυθμό 10<sup>0</sup>C/min.
- Στους 160<sup>0</sup>C μένει σταθερό για 2 min και τελικά φτάνει στους 310<sup>0</sup>C με ρυθμό 50C/min.

Η τάση του ανιχνευτή είναι 70eV. Το δε εύρος μάζας κυμαίνεται σε τιμή m/z από 50 έως 400. τα δεδομένα συλλέγονται σε διαστήματα των 0,5 sec.

Γίνεται η εισαγωγή της ίνας στον injector .

Η εκρόφιση των δειγμάτων από την ίνα γίνεται σε splitless mode για 5 min στους 270<sup>0</sup>C οπότε και αφαιρείται η ίνα από τον χρωματογράφο.

Η ταυτοποίηση των χημικών ενώσεων των δειγμάτων γίνεται με σύγκριση των κορυφών των χρωματογραφημάτων και των αντίστοιχων φασμάτων μάζας, με τα αρχεία της βιβλιοθήκης NIST. Η ταυτοποίηση γίνεται δεκτή για παράγοντα συσχέτισης  $\geq 90\%$ . Η σύγκριση γίνεται αυτόματα με πρόγραμμα που είναι εγκατεστημένο σε ηλεκτρονικό υπολογιστή που βρίσκεται σε άμεση σύνδεση με τον ανιχνευτή. Για την ανάλυση κάθε δείγματος από τον αέριο χρωματογράφο(GC-MS), απαιτείται περίπου μία ώρα.

Ο χειριστής του μηχανήματος καλείται να αναγνωρίσει τις διακριτές κορυφές που φαίνονται στο χρωματογράφημα. Χρειάζεται ιδιαίτερη προσοχή στο σημείο αυτό καθώς μπορεί να υπάρχουν φαινόμενα αλληλεπικάλυψης των κορυφών. Το «διάβασμα» του χρωματογραφήματος μπορεί να γίνει ταυτόχρονα με την ανάλυση ή και άλλη ημέρα, καθώς υπάρχει η δυνατότητα «αποθήκευσης» του χρωματογραφήματος σε αρχείο στον υπολογιστή.

### 3. Αποτελέσματα

Από την ανάλυση των δειγμάτων προέκυψαν τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται αναλυτικά στους πίνακες 3.1 και 3.2.

**Πίνακας 3.1** ενώσεις που ανιχνεύονται στο υγρό απόβλητο\*

ΟΞΕΑ	
ACETIC ACID	December1 in, January1 out, February1 out in, march1 in, sept in,
STEAROLIC ACID	December1 in, febl in
METHYLFORMATE ή ACETIC ACID	October1 in
LINOLEIC ACID	April1 in, Sept1 in, november1 in, feb 2 in
OLEIC ACID	December1 in, febl in, April1 in, aug1 in, feb 2 out, march2 in, march2 out, june 2 in
n-DECANOIC ACID	January1 in, may1 in, july1 in, October1 in, january2 in,
DODECANOIC ACID	January1 in, may1 in, july1 in, aug1 in, October1 in, november1 in, december2 in, january2 in
MYRISTIC ACID; HEXADECANOIC ACID	January1 in, aug1 in, December1 in, febl in
n-HEXADECANOIC ACID	Feb1 in, December1 in
OCTANOIC ACID	May1 in
2-PROPENOIC ACID,2-ETHYLHEXYL	November1 in
TETRADECANOIC ACID	May1 in, july1 in
ΑΛΚΟΟΛΕΣ	
1-OCTANOL	December1 in, may1 in,
2-NONE-1-OL	December1 in
1-NONANOL	December1 2 in, june1 in, October1 in,
DEC-2-EN-1-OL	December1 in
1-TRIDECANOL	December1 in, January1 out in, febl in, march1 in, april1 in, may1 in, june1 in, july1 in, aug1 in, sept1 in, january2 in, june 2 in
1-DECANOL	January1 in, febl in, april1 in, aug1 in, january2 in, March1 in, sept1 in, October1 in, feb2 in, feb2 out, march2 in,
1-DECANOL, 2-ETHYL	March2 in, june2 in
ETHANOL, 2-[DODECYLOXY]	May1 in, june1 in
1-HEXANOL,2-ETHYL	July1 in, march2 in
7-OCTEN-2-OL,2,6-DIMETHYL	March1 in, may1 in, november1 in, december2 in, january2 in, Sept1 in, feb2 in
9,12-OCTADECADIEN-1-OL	Aug1 in
E-11,13-TETRADECADIEN-1-OL	March2 in, june2 in
ΑΛΔΕΥΔΕΣ	
NONANAL	March1 in, sept1 in, October1 in, feb2 in, feb2 out, march2 in, june2 in
1-DECANAL	March 2 in, june 2 in
UNDECANAL	March 2 in
2-OCTENAL, [E]	January2 out

H/C	
OCTYLCYCLOPROPANE	December1 in, june1 in
4-TRIDECENE	October1 in
TETRACHLOROETHYLENE	October1 in
17-PENTATRIACONTENE	December2 in
ΤΕΡΠΕΝΙΑ	
CAMPHENE	December1 in
LIMONENE	November, December, January in
CAMPHOR	June2 in
ΑΜΙΝΕΣ	
1-DODECANAMINE, N,N-DIMETHYL-	December1 in, april1 in, aug1 in
2-PENTANAMINE 2,4,4-TRIMETHYL	Sept11 in
N,N,O-TRIMETHYL-HYDROXYLAMINE	November1 in
1-HEPTADECANAMINE, N,N-DIMETHYL	November1 in, December2 in
ΕΣΤΕΡΕΣ	
1,2-ETHANEDIOL MONOFORMATE	December2 in
2-PROPENOIC ACID 3-[4-METHOXYPHENYL]-2-ETHYLEXYL ESTER	June1 in
PROPANOIC ACID, 2-METHYL-,3-HYDROXY-2.4.4TRIMETHYLPENTYL ESTER	June2 in
1,2-ETHANOL MONOFORMATE	Aug1 in,
4-TERT-BUTYLCYCLOHEXYL ACETATE	December2 in
2-PROPENOIC ACID,2-METHYL, 2-ETHYL,2-[(2-METHYL-1-OXO-2-PROPENYL)OXY]METHYL]-1,3-PROPANEDIYL ESTER	January2 in
ACETIC ACID ,1,7,7-TRIMETHYLBICYCLO[2.2.1]HEPT-2-YL ESTER	Feb2 in, October1 in
ΑΡΩΜΑΤΙΚΑ	
METHOXY-PHENYL-OXIME	March1 in
1-ETHYL-3-METHYL-BENZENE	March1 in
BENZENE-1-METHYL-[1-METHYLETHYL]	January2 in,
BENZENE-1-METHYL-2-[1-METHYLETHYL] iso	January2 in,
BENZENE, [1-METHYLETHYL]	October1 in, november1 2 in, january 2 in
1,2,3-TRIMETHYL BENZENE	March1 in, july1 in, sept1 in, October1 in, november1 in, december2 in, january2 in
1,2,4-TRIMETHYL BENZENE	March1 in
1,3-DIETHYL-BENZENE	March1 in, November in
BENZENE, 1,2-DIETHYL	Feb2 in
BENZENEACETALDEHYDE,.ALPHA.-METHYL-	October1 in
BENZENE 1,2,4,5-TETRAMETHYL	October1 in
BENZOPHENONE	December2 in
TOLUENE	January2 in
ΔΙΑΦΟΡΑ	
PHTHALATE ISOMER	Σε όλα τα δείγματα
DIMETHYLTRISULFIDE	March1 in, jun2 in
BENZALKONIUM CHLORIDE-1-C7H8Cl	January2 in, feb2 in, March1 in
BENZALKONIUM CHLORIDE-1-C7H8Cl ( 1-DODECANAMINE, N,N-DIMETHYL)	March2 in, june2 in
9,12-OCTADECADIENOYL CHLORIDE	June1 in
NAPHTHALENE, ISOMER 14-17 MIN	February1 in
NAPHTHALENE 1,8 DIMETHYL	July1 in
FURAN, 2-BUTYLTETRAHYDRO	Septemb1 out,
1,6-METHANO [10] ANNULENE	Sept1 in

1,1' BIPHENYL, 2-METHYL	March2 out
ETHANONE, 2,2-DIMETHOXY-1,2-DIPHENYL	October1 in, november1 in, January2 in, feb2 in, march2 in, june2 in
SILANE TRICHLORODOCOSYL	April1 in, may1 in, june1 in, july1, sept1 in, in, aug1 in
ETHYLENE GLYCOL MONODODECYL ETHER	Sept1 in, june2 in
PARSOL MCX [2-ETHYLHEXYL P-METHOXYCINNAMATE	Sept1 in
2-ETHYLHEXYL p-METHOXYCINNAMATE	June2 in
ISOBORNYL FORMATE	November1 in, January2 in
PIPERONYL BUTOXIDE	December2 in
GLYCERIN	December1 in
CYCLIC OCTATOMIC SULFUR	January2 in

\* 1=2003, 2=2004

Πίνακας 3.2 ενώσεις που ανιχνεύονται στη λάσπη (έξοδος)

αλκοόλες	
2-NONEN-1-OL	Dec03, jan03, feb04, march03
DEC-2-EN-1-OL	Dec03, jan03
1-HEXANOL 2-ETHYL	Jan03
1-OCTANOL	Jan03, feb04
TRANS-2-UNDECANE-1-OL	Jan03
PHENYLETHYL ALCOHOL	Feb03, april04, may04, june04, sept04, oct04,
2-TRIDECEN-1-OL	April04
BENZYL ALCOHOL	Aug04,
1-DECANOL, 2-ETHYL	Oct04
οξέα	
ACETIC ACID	Feb04,march04, april04
PENTANOIC ACID	Feb04, march04, may 04, aug 04, aug 04
3-METHYL-BUTANOIC ACID	Feb04
2-METHYL-BUTANOIC ACID	Feb04
HEXA OR PENTANOIC ACID	Feb04
BUTANOIC ACID	March04, aug 04
PROPANEDIOIC ACID, PROPYL	July 04, oct 04
εστέρες	
PROPANOIC ACID, 2-PHENYLETHYLESTER	June04
ETHANOL,2-[2-BUTOXYETHOXY]-ACETATE	Aug04
1,2-ETHANEDIOL DIFORMATE	Sept04
PROPANOIC ACID, 2-PHENYLETHYLESTER	Sept04
αλδεΐδες	
BENZALDEHYDE	Dec04, jan04, feb04 march04, may 04, july04,ayg04, oct04
N-OCTANALDEHYDE	Jan04
BENZENEACETALDEHYDE	Jan04, feb04, july04,sept04, oct04
2-NONENAL	Jan04, feb 04
5-METHYL 2-PHENYL 2-HEXENAL	Jan04
OCTANAL	Feb04
DECANAL	Feb04, aug04
NONANAL	April04, may04, aug04
κετόνες	
2-DECANONE	Jan04
2-NONANONE (ISO)	June04, july04
Αλκάνια - αλκένια	
N-DECANE	Dec04, feb04
3-METHYLNONANE	Dec04, oct04
UNDECANE	AUG04
UNDECANE P627	Oct04
UNDECANE 2,6-DIMETHYL	Oct04
DECANE,3,7 DIMETHYL	Oct04
DODECANE	Dec04, feb04
DODECANE 2,6,10TRIMETHYL	April04, sept04, oct04
DODECANE 2-METHYL OR PENTA- HEXA-TRIDECANE	Feb04, sept04
TRIMETHYLDODECANE	Dec04
N-TRIDECANE 'H DODECANE 2-METHYL 'H 21 'H HEPTADECANE 2,6-DIMETHYL 'H	Feb04



EICOSANE	
TRIDECANE	Feb04, march 04, april 04, may04, july04
TRIDECANE (iso)	Sept04, oct04
TRIDECANE, 6-METHYL	Oct04
TRI OR PENTADECANE	Feb04
HEXADECANE	Dec04, feb04, may04
HEPTADECANE	Feb04
OCTADECANE	Feb04, april 04
TRIMETHYLPENTADECANE	Dec04
PENTADECANE 2,6,10 TRIMETHYL	Feb04, april 04, may 04
HEPTADECANE 2,6-DIMETHYL	Feb04, april04, may 04
TRIDECANE, 6-CYCLOHEXYL	Feb04
EICOSANE	Dec04, feb04, april04, june 04, aug04
EICOSANE OR HEPTA OR OCTADECANE	Jan04
TETRAMETHYLHEPTADECANE	Dec04
HEPTADECANE 2,6,10,14 TETRAMETHYL(+ISO)	April04, may04, oct04
5-EICOSENE	Jan04
5-OCTADECENE	Sept04
TRIDECANE P772	sept04, oct04
3-TRIDECENE, [E]	Oct04
2-ETHYL-3,6-DIMETHYLPYRAZINE	Dec04
N-DODECYLCHLORIDE	Dec04
διάφορα	
PHTHALATE ISOMER	Σε όλα τα δείγματα
BENZENE 2,4-DIISOCYANATO 1-METHYL	Jan04
INDOLIZINE	Feb04
5H-1PYRINDINE	March04, april04, may04, June04, july04, sept04, aug04, oct04
CYCLOTTRISILOXANE, HEXAMETHYL	Aug04
NAPHTHALENE	Aug04
PHENOL, 2-METHYL	Aug04,sept04
DIMETHYLTRISULFIDE	June04, Dec04

## 4. Συζήτηση αποτελεσμάτων- α' μέρος

### 4.1. Η/C-Αλκάνια-γραμμικά αλκυλοβενζολία(LAB)

Οι υδρογονάνθρακες, δηλαδή τα αλκάνια ευθείας και διακλαδισμένης αλυσίδας, τα κυκλοαλκάνια και οι ακόρεστοι υδρογονάνθρακες (αλκένια) που ανιχνεύονται στο βιολογικό καθαρισμό της βιομηχανικής περιοχής του Ηρακλείου περιγράφονται αναλυτικά στον πίνακα των αποτελεσμάτων του κεφαλαίου 3. Στον παρακάτω πίνακα γίνεται μία πιο συνοπτική παρουσίαση.

**Πίνακας 4.1: αλκάνια αλκένια και άλλοι Η/C που ανιχνεύονται στη ΒΙ.ΠΕ. Ηρακλείου**

Λάσπη (Sludge)		
C10-C12 ισομερή κορεσμένα	feb04, aug04, oct04, Dec04	
C13 ισομερή κορεσμένα	Oct04, Feb04, sept04, march04, April04, may04, july04	
C14 – C16 ισομερή κορεσμένα	Feb04, April 04, may04, sept04, oct04, Dec04	
C17 – C20 ισομερή κορεσμένα	Jan04, Feb04, April 04, may04, june04, aug04	
C21 ισομερή κορεσμένα	April04, may04, oct04, Dec04	
C13 ακόρεστα	Oct04	
C18 ισομερή (ακόρεστα)	Sept04	
C20 ισομερή (ακόρεστα)	Jan04	
Υγρό απόβλητο (sewage)		
	Είσοδος	Έξοδος
OCTYLCYCLOPROPANE (C11)	December1 in, june1 in	-
4-TRIDECENE (C13 ακόρεστο)	October1 in	-
17-PENTATRIACONTENE (C35 ακόρεστο)	December2 in	-

Μπορεί εύκολα να διαπιστωθεί ότι στη ΒΙ.ΠΕ. ανιχνεύονται υδρογονάνθρακες και κυρίως αλκάνια που έχουν αριθμό ατόμων άνθρακα μεγαλύτερο του C10 ενώ συχνότερη είναι η εμφάνιση των C13 – C20 ισομερών και ειδικά των C13 ισομερών. Λιγότερο συχνά εμφανίζονται τα ισομερή που έχουν αριθμό ατόμων άνθρακα μεγαλύτερο από 21. γενικώς, τα περισσότερα αλκάνια ανιχνεύονται στη λάσπη του βιολογικού, ενώ κάποιοι ακόρεστοι και διακλαδισμένοι με κυκλικά τμήματα εμφανίζονται και στο υγρό απόβλητο, τους χειμερινούς μήνες.

Οι αλειφατικοί υδρογονάνθρακες (κανονικοί και διακλαδισμένοι, τα γραμμικά αλκυλοβενζόλια (linear alkylbenzenes-LABs) και οι πολυκυκλικοί αρωματικοί H/C, έχουν βρεθεί σε βιομηχανικά απόβλητα. Η συμβολή των απορρυπαντικών στα υγρά απόβλητα, έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση γραμμικών αλκυλοβενζολικών ενώσεων (LABs), με 11 και 12 άτομα άνθρακα στην αλκυλική αλυσίδα. Αυτές οι ενώσεις είναι άφθονες στα περισσότερα απορρυπαντικά[34].

Συστατικά του πετρελαίου αποτελούν τα n-αλκάνια(n-alkanes), οι διακλαδισμένοι υδρογονάνθρακες, τα κυκλοαλκάνια και οι αρωματικές ενώσεις[35]. Έχει γίνει η διάγνωση από πολλούς ερευνητές ότι οι υδρογονάνθρακες του πετρελαίου έχουν προέλθει από λιπαρά οξέα μακράς αλυσίδας και από φυσικούς κήρους.

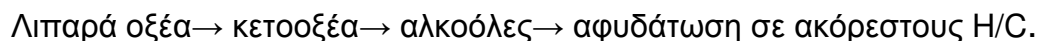
Έτσι σε «ώριμα» πετρελαιούχα ιζήματα, μεγάλης ηλικίας(180 εκατομμύρια χρόνια) στα n-αλκάνια με μέγεθος ατόμων άνθρακα από C10-C26, δεν παρατηρείται κάποια ιδιαίτερη τάση για περιττού αριθμού ατόμων άνθρακα αλυσίδες, ενώ σε πιο ανώριμα ιζήματα(70 εκατομμύρια χρόνια), υπάρχει υψηλός αριθμός υδρογονανθράκων περιττού αριθμού ανθρακικής αλυσίδας[35].

Ως κύρια συστατικά του πετρελαίου οι υδρογονάνθρακες μπορούν να εισέλθουν στο θαλάσσιο περιβάλλον μέσα από τις εκροές ποταμών και από άλλες επιφανειακές απορροές, αλλά κυρίως από τη διάθεση υγρών αποβλήτων οικιακής και βιομηχανικής προέλευσης. Οι H/C προσροφούνται στη σωματιδιακή ύλη και στα ιζήματα, όπου και δρουν ως δεξαμενή και ως «μαγνήτες» υδροφοβικών ρυπαντών[36]. Ορισμένοι υδρογονάνθρακες παράγονται από βακτηριακή και χημική αποδόμηση των λιπιδίων που υπάρχουν ή εισέρχονται στο περιβάλλον. θεωρείται ότι οι αλειφατικοί H/C προέρχονται από λιπαρά οξέα[37]. Η ικανότητα σύνθεσης των H/C έχει αποδειχθεί για πολλές ομάδες οργανισμών και μικροοργανισμών[37,38,34,39]. Τέτοιοι μικροοργανισμοί είναι τα κυανοβακτήρια, διάφορα αερόβια και αναερόβια βακτήρια, οι ζύμες και οι μύκητες[37].

#### **n-αλκάνια**

Οι n-παραφίνες(n-paraffins) με αλυσίδες C12-C13, αποτελούν συστατικά των πισσών και των ασφατικών υλικών. Επίσης στις πίσσες απαντώνται και διακλαδισμένα αλκάνια όπως τα 2,6,10,14-trimethylhexadecane, 2,6,10,14-tetramethylheptadecane, 2,6,10-trimethylpentadecane και 2,6,10-trimethylpentadecane.

Οι διαφορές που απαντώνται στις συγκεντρώσεις των παραφινών, μπορεί να οφείλονται σε διαφορές στις περιβαλλοντικών συνθηκών, οι οποίες είχαν ως αποτέλεσμα να υπάρχουν διαφορές στην βιοαποδόμηση των αρχικών πρώτων υλών, κατά τις διεργασίες της διάσπασης των αλυσίδων και των αναγωγικών αντιδράσεων. Οι πρόδρομοι των παραφινών ήταν πιθανότατα λιπαρά οξέα και κερογενικοί εστέρες (λιπίδια). Κατά τον Berger(1960), το σχήμα της γενικής αντίδρασης ήταν[39]:



Τα λιπαρά οξέα με ζυγό αριθμό ατόμων άνθρακα(even carbon fatty acids), μετατράπηκαν σε ζυγού αριθμού ατόμων κανονικές παραφίνες(odd carbon numbered paraffins). Για την περίπτωση του ζυγού αριθμού ατόμων, οι παραφίνες προήλθαν από την αφυδρογόνωση των παραγόμενων αλκοολών, από την οποία πρέπει να παράχθηκαν αλκένια τα οποία ανάχθηκαν σε H/C ζυγού αριθμού ατόμων άνθρακα[39].

Στα παραγόμενα απόβλητα βιομηχανιών λιπασμάτων, περιέχονται n-παραφίνες με αριθμό ατόμων nC12-nC21[36].

Όπως έχει ήδη προαναφερθεί, πολλά μικροβιακά είδη μπορούν να παράγουν H/C. Έτσι υδρογονάνθρακες μικρού αριθμού ατόμων άνθρακα όπως το προπάνιο το προπυλένιο έχουν παραχθεί από μικροοργανισμούς(ζύμες, μύκητες, βακτήρια και ακτινομύκητες) σε αερόβικες συνθήκες. Η παραγωγή αλειφατικών υδρογονανθράκων, από θειοαναγωγικά βακτήρια(sulfur reducing) bacteria, παρατηρήθηκε πρώτη φορά το 1944. Το πιο ενδιαφέρον βήμα αποτελεί ο τρόπος της αποκαρβοξυλίωσης των λιπαρών οξέων. Έτσι έχει προταθεί ο δρόμος, ο οποίος για παράδειγμα για το 1-δεκαεξάνιο, περιγράφεται ως εξής[37]:

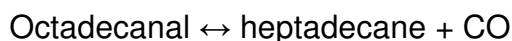
1-δεκαεξανικό οξύ→ 1-δεκαεξανόλη→ 1δεκαεξανόλη→1 δεκαεξάνιο .

Τα βακτήρια μπορούν να παράγουν υδρογονάνθρακες μήκους αλυσίδας C19-C21 και C16-C18. Τα gram-positive βακτήρια του γένους *clostridium* παράγουν υδρογονάνθρακες αλυσίδας C11-C35, και κυρίως n-αλκάνια, μεσαίου μήκους αλυσίδας(C18-C27) αλλά και μεγάλου μήκους αλυσίδας C25-C35. Τα gram negative αναερόβια βακτήρια(sulfate reduction) παράγουν H/C C11-C35, στους οποίους κυριαρχούν τα C25-C35 n-αλκάνια. Επίσης στα gram negative βακτήρια αποδίδεται η παραγωγή n-δεκαεπτανίου, ενώ σε αλογονοανθεκτικά βακτήρια παρατηρείται η παραγωγή αλκανίων C15-C24 [37].

Τα θειοαναγωγικά βακτήρια μπορούν να συνθέσουν υδρογονάνθρακες παρόμοιους με αυτού που απαντώνται στην κηροζίνη ή στο πετρέλαιο φωτισμού.

Οι ζύμες μπορούν να παράγουν αλκάνια μεσαίου μήκους αλυσίδας(C16-C19), σε μέσο που υπάρχει γλυκόζη ή αιθανόλη, καθώς και μεγάλου μήκους αλκάνια(C22-C35). Οι μύκητες μπορούν να παράγουν αλκάνια (C27, C29,C35) και n-αλκάνια C19-C30[37].

Το δεκαεπτάνιο είναι ένα αλκάνιο που μπορεί να προέλθει από την ενζυματική διάσπαση(π.χ. enzyme 4.1.99.5) της δεκαοκτανόλης.



Το ένζυμο αυτό εμπλέκεται στη βιοσύνθεση των αλκανίων από λιπαρά οξέα, με αλυσίδα μήκους C18-C32 [40].

### Παραφίνες

Όπως, έχει ήδη αναφερθεί, οι παραφίνες είναι η ονομασία για υψηλού μοριακού βάρους αλκανικούς H/C με το γενικό τύπο  $C_nH_{2n+2}$ ,  $n \geq 20$ . οι παραφίνες χρησιμοποιούνται σε[41,42,43]:

- Κηροποιεία
- Προστατευτική επικάλυψη σε σκληρά τυριά(π.χ. Edam)
- Επικαλύψεις για χαρτί
- Για το σφράγισμα και τη στεγάνωση σε βαζάκια, κονσέρβες, μπουκάλια και δοχεία
- Προσθετικό τροφίμων(glazing agent) με αριθμό E905.
- Διαλύτες

Τα πιο ευρέως διαδεδομένα κεριά(εικόνα 4.1) είναι τα παραφινικά κεριά, τα κεριά του κηρού της μέλισσας, τα φυτικά κεριά(σόγια, καρναούμπα, φοίνικα) και τα κεριά από ζωικό λίπος. Επίσης στα κεριά πολλές φορές περιέχουν χρώματα ανιλίνης[43]. Από χημική άποψη, ένα κερί μπορεί να είναι εστέρας αιθυλενογλυκόλης και δύο λιπαρών οξέων. Τα πετρελαϊκά κεριά συνήθως αποτελούνται από μακράς αλυσίδας H/C[44].



Εικόνα 4.1

Το “white spirit” είναι γνωστό και ως διαλύτης “Stoddart”. Είναι ένας διαλύτης που προέρχεται από τις παραφίνες και χρησιμοποιείται στα χρώματα, στις βαφές και στη διακόσμηση. Πρόκειται για ένα μίγμα κορεσμένων αλειφατικών και αλεικυκλικών H/C και 25%αρωματικών H/C. Χρησιμοποιείται ως διαλύτης εκχύλισης, ως καθαριστικό, διαλυτικό, απολιπαντικό καθώς και ως διαλύτης στα αεροζόλ, χρώματα, συντηρητικά ξύλου, βερνίκια, γυαλιστικά και ασφαλικά προϊόντα[45].

Η κηροζίνη, που είναι, ως γνωστό προϊόν απόσταξης του πετρελαίου, περιέχει παραφίνες. Χρησιμοποιείται ως διαλυτικό λιπών και βρίσκεται σε καθαριστικά γενικής χρήσης, απολιπαντικά και σε γυαλιστικά επίπλων και ξύλου.

**Διακλαδισμένα αλκάνια**

Σε πετρελαιούχα ιζήματα απαντώνται διακλαδισμένοι υδρογονάνθρακες (isoprenoid alkanes) όπως το 2,6,10-trimethyltridecane, 2,6,10,trimethylpentadecane και τα 2,6,10,14 tetramethylpentadecane και 2,6,10,14 tetramethylhexadecane [35,38]. Τα διακλαδισμένα αλκάνια που έχουν μήκος αλυσίδας C16, C18 και C19, είναι προϊόντα αποδόμησης διακλαδισμένου πρόδρομου, αριθμού ατόμων C20 και όχι προϊόντα σύνθεσης. Μεγάλο ποσοστό διακλαδισμένων ενώσεων υπάρχει στις πύσσες και στα ασφαλτικά υλικά [34].

Όπως και τα n-αλκάνια, έτσι και τα διακλαδισμένα είναι προϊόντα βιοσύνθεσης μικροοργανισμών. Έτσι, τα κυανοβακτήρια παράγουν 7 και 8-methylheptadecanes. Τα αεροβικά φωτοσυνθετικά κυανοβακτήρια, διακρίνονται για την ικανότητά τους να συνθέτουν διακλαδισμένους C18 υδρογονάνθρακες. Η σύνθεση των mono-, di-, trimethylheptadecane, γίνεται από το κυανοβακτήριο *Colothrix scorulorum*, όπως και η σύνθεση διακλαδισμένων αλκανίων με μήκος αλυσίδας από 17 έως 20 άτομα άνθρακα.

Διακλαδισμένα αλκάνια μπορούν να παραχθούν και από τα φωτοτροφικά βακτήρια (phototrophic bacteria). Τέλος, οι ζύμες μπορούν να συνθέσουν ενός μεγάλου εύρους υδρογονάνθρακες από C10 έως C34, στους οποίους περιλαμβάνονται όχι μόνο n-αλκάνια αλλά και διακλαδισμένοι υδρογονάνθρακες [37].

**Γραμμικά αλκυλοβενζόλια (Linear alkylbenzenes-LAB)**

Τα LABs χρησιμοποιούνται ως πρώτη ύλη για τα σουλφονιωμένα αλκυλοβενζόλια (Linear Alkylbenzene Sulphates) που χρησιμοποιούνται ως ανιονικά επιφανειοδραστικά στα συνθετικά απορρυπαντικά. Στο περιβάλλον βρίσκονται λόγω της ατελούς σύνθεσης των απορρυπαντικών κατά την παραγωγή τους. Τα LABs περιέχουν αλκυλικές αλυσίδες από 10 έως δεκατρία άτομα άνθρακα. Αυτά που απαντώνται συχνότερα είναι τα γραμμικά αλκυλοβενζόλια με ανθρακική αλυσίδα C12 και C11 (dodecylbenzene και undecylbenzene) [36,46,47]. Μερικές φορές απαντώνται και απορρυπαντικά με LAB των 14 και 15 ατόμων άνθρακα, αλκυλικών αλυσιδών [38].

Όπως αναφέρθηκε, τα LAB χρησιμοποιούνται κυρίως για την παρασκευή απορρυπαντικών. Όμως ένα μικρό ποσοστό τους χρησιμοποιείται και ως διαλύτες και υλικά πρόσδεσης για ορισμένες εφαρμογές, όπως καλωδιακό λάδι, βιομηχανία μελανιών, μπογιές και βερνίκια, μονώσεις και ηλεκτρονικά [47].

Επίσης, στο πετρέλαιο, απαντώνται και μικρής αλυσίδας αλκυλοβενζόλια, όπως το ethylbenzene, propylbenzene, methylethylbenzene και tert-butyl benzene [35].

Υπάρχουν ενδείξεις ότι τα γραμμικά αλκυλοβενζόλια μεταβολίζονται από τα ψάρια και ότι είναι τοξικά στη *Daphnia* [47].

**Κυκλικοί υδρογονάνθρακες**

Τα φωτοσυνθετικά βακτήρια (photosynthetic bacteria), διακρίνονται για τη σύνθεση κυκλικών υδρογονανθράκων [37]. Πολλά κυκλοεξάνια, όπως το dimethylcyclohexane, isopropyl cyclohexane, methylpropyl cyclohexane, και το κυκλοπεντάνιο methylethylcyclopentane έχουν ανιχνευτεί με τη μέθοδο GLC-MS σε πετρελαιούχα ιζήματα [39].

### Παρατηρήσεις:

- Στους υδρογονάνθρακες που περιγράφηκαν, περιλαμβάνονται οι υδρογονάνθρακες που ανιχνεύθηκαν στη ΒΙ.ΠΕ. του Ηρακλείου.
- οι υδρογονάνθρακες προέρχονται από λιπαρά οξέα μακράς αλυσίδας και από φυσικούς κήρους, με τις διεργασίες της βιοαποδόμησης και της βιοσύνθεσης και αποτελούν προϊόντα πετρελαίου.
- Οι υδρογονάνθρακες έχουν προέλθει από τη βακτηριακή και χημική αποδόμηση των λιπιδίων που υπάρχουν ή εισέρχονται στο βιολογικό καθαρισμό, από διάφορους μικροοργανισμούς, καθώς η ικανότητα σύνθεσης των H/C έχει αποδειχθεί για πολλές ομάδες οργανισμών και μικροοργανισμών. Σε αυτούς τους H/C περιλαμβάνονται οι κανονικές παραφίνες και τα διακλαδισμένα αλκάνια καθώς και ακόρεστοι υδρογονάνθρακες, όπως τα αλκένια.
- Η διεργασία μετατροπής των λιπαρών οξέων σε αλκάνια περιλαμβάνει την μετατροπή σε αλκοόλες και αφυδρογόνωση σε αλκένια και συνήθως καταλήγει σε ζυγού αριθμού ατόμων άνθρακα υδρογονάνθρακες.
- Τα λιπίδια και τα λιπαρά οξέα προέρχονται από τις βιομηχανίες τροφίμων και επεξεργασίας φαγητού, καθώς και από ελαιουργεία.
- Οι N-παραφίνες(n-paraffins) με αλυσίδες C12-C13 τα διακλαδισμένα αλκάνια, αποτελούν συστατικά των πισσών και των ασφαλτικών υλικών.
- Τα αλκάνια και οι ακόρεστοι H/C βρίσκονται και στα παραγόμενα απόβλητα βιομηχανιών λιπασμάτων.
- Επίσης οι παραφίνες χρησιμοποιούνται στην κηροποιεία, προστατευτική επικάλυψη σε σκληρά τυριά(π.χ. Edam), Επικαλύψεις για χαρτί, Για το σφράγισμα και τη στεγάνωση σε βαζάκια, κονσέρβες, μπουκάλια και δοχεία, ως προσθετικό τροφίμων(glazing agent) με αριθμό E905, και σε διαλύτες.
- Στα τα φυτικά κεριά(σόγια, καρναούμπα, φοίνικα) υπάρχουν εστέρες λιπαρών οξέων. Τέτοιου είδους λιπαρά οξέα απαντώνται και στο βιολογικό καθαρισμό της ΒΙ.ΠΕ. καθώς και τα αντίστοιχα αλκάνια.
- Επίσης ανιχνεύονται υδρογονάνθρακες που βρίσκονται στο διαλύτη “white spirit”, ο οποίος έχει εφαρμογές σε ως διαλύτης εκχύλισης, ως καθαριστικό, διαλυτικό, απολιπαντικό καθώς και ως διαλύτης στα αεροζόλ, χρώματα, συντηρητικά ξύλου, βερνίκια, γυαλιστικά και ασφαλτικά προϊόντα
- Ανιχνεύονται αλκάνια που βρίσκονται στην κηροζίνη, η οποία έχει εφαρμογές σε καθαριστικά γενικής χρήσης, απολιπαντικά και σε γυαλιστικά επίπλων και ξύλου.
- Οι H/C προσροφούνται στη σωματιδιακή ύλη και στα ιζήματα, όπου και δρουν ως δεξαμενή και ως «μαγνήτες» υδροφοβικών ρυπαντών, και για αυτό το λόγο τους συναντάμε κυρίως στη λάσπη του βιολογικού.
- Οι μικροοργανισμοί, μπορούν να συνθέσουν και κυκλικούς υδρογονάνθρακες. Τέτοιοι H/C ανιχνεύονται στο βιολογικό καθαρισμό και φαίνεται ότι έχουν προέλθει από άλλες ενώσεις(π.χ. λιπαρά οξέα), διεργασία χαρακτηριστική κατά το σχηματισμό πετρελαίου.
- Τα LABs προέρχονται από απορρυπαντικά αλλά και από διαλύτες και υλικά πρόσδεσης που έχουν εφαρμογές σε καλωδιακό λάδι, στη βιομηχανία μελανιών, σε μπογιές και βερνίκια, μονώσεις και ηλεκτρονικά.

### **Βιομηχανίες πιθανής προέλευσης**

με βάση τα παραπάνω οι ακόρεστοι και κορεσμένοι H/C φαίνεται να προέρχονται από τις παρακάτω βιομηχανίες:

#### **Τρόφιμα-ελαιουργεία:**

Μονάδες αρτοποιίας και ζαχαροπλαστικής  
Μονάδες επεξεργασίας κρέατος-αλλαντοποιία  
Μονάδες επεξεργασίας ελαιολάδου και σόγιας  
Μονάδες τυροκομικών προϊόντων  
Μονάδες catering και ειδών διατροφής

#### **Διαλύτες-καθαριστικά σε ξύλα βερνίκια γυαλιστικά για έπιπλα:**

Ξυλουργεία – ξυλουργικές εργασίες  
Μονάδες επιπλοποιίας

#### **Λιπάσματα:**

Μονάδες παραγωγής ή επεξεργασίας ή χρήσης λιπασμάτων

#### **Κηροποιεία:**

Μονάδες κηροπλαστικής

#### **Χρώματα- απολιπαντικά:**

Αυτά μπορούν εκτός από τις προφανείς διεργασίες παραγωγή να χρησιμοποιούνται και σε μηχανουργεία σε εκτυπωτήρια:  
εκτυπώσεις μεταξοτυπίες.  
μηχανουργεία:- καροσσερι:  
γραφικές τέχνες-επιγραφές

#### **χρώματα:**

μονάδες παραγωγής χρωμάτων

#### **διαλύτες-πλαστικά:**

μονάδες παραγωγής πλαστικών – ελαστικά  
μονάδες πλαστικών – συσκευασιών

#### **Προστατευτικές επικαλύψεις για χαρτί-στεγανώσεις**

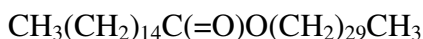
Μονάδες παραγωγής συσκευασιών  
Μονάδες παραγωγής χάρτινων ειδών  
Μονάδες παραγωγής υλικών συσκευασίας  
Μονάδες συσκευασίας-συντήρησης



## 4.2. Λιπίδια-Λιπαρά οξέα-Καρβοξυλικά Οξέα

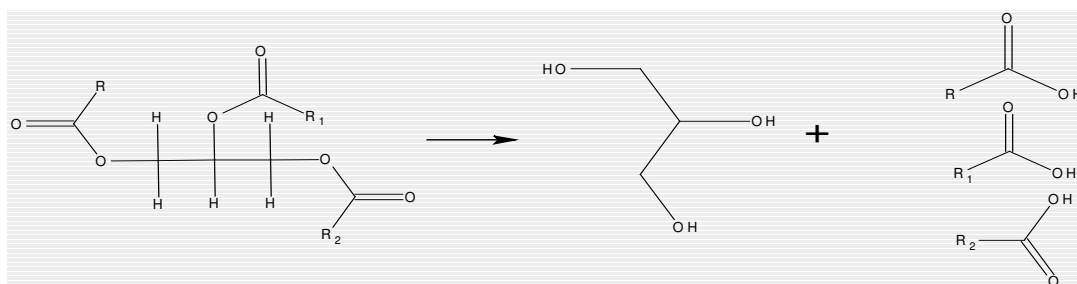
Τα λιπίδια ταξινομούνται σε δύο γενικές κατηγορίες: σε αυτά που περιέχουν εστερομάδες και μπορούν να υδρολύνονται όπως τα λίπη και οι κηροί και σε αυτά που δεν υδρολύνονται όπως η χοληστερόλη και άλλα στεροειδή[48].

Οι κηροί είναι μίγματα εστέρων καρβοξυλικών οξέων και αλκοολών με μεγάλες ανθρακικές αλυσίδες. Το καρβοξυλικό οξύ περιέχει συνήθως άρτιο αριθμό ατόμων άνθρακα από 16 έως 36, ενώ οι αλκοόλες περιέχουν επίσης άρτιο αριθμό ατόμων άνθρακα από 24 έως 36. Τα κηρώδη προστατευτικά περιβλήματα, στα περισσότερα φρούτα, στα φύλλα και στο τρίχωμα των ζώων, έχουν δομές παραπλήσιες του κεριού της μέλισσας[48]:



Δεκαεξανοϊκό τριακοντύλιο (κερί μέλισσας)

Τα ζωικά λίπη και τα φυτικά έλαια είναι τα πιο διαδεδομένα λιπίδια. Τα ζωικά λίπη, όπως το βούτυρο και το λαρδί, είναι στερεά, ενώ τα φυτικά έλαια όπως το καλαμποκέλαιο και το φυσιτέλαιο, είναι υγρά. Οι δομές τους παρουσιάζουν μεγάλες ομοιότητες. Από χημική άποψη, τα λίπη και τα έλαια είναι τριγλυκερίδια(τριγλυκερόλες), δηλαδή τριεστέρες της γλυκερόλης με τρία καρβοξυλικά οξέα που φέρουν μακριές ευθείες ανθρακικές αλυσίδες. Η υδρόλυση ενός λίπους ή ενός ελαίου με υδατικό διάλυμα NaOH οδηγεί στο σχηματισμό γλυκερόλης και τριών λιπαρών οξέων[48,49].



Σχήμα 4.1: Λίπος - Υδρόλυση προς σχηματισμό γλυκερόλης και οξέων

Πίνακας 4.2: δομή μερικών κοινών λιπαρών οξέων

Ονομασία	Αριθμός C	ατόμων	Δομή
<b>κορεσμένα</b>			
Λαουρικό	12		$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$
Μυριστικό	14		$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$
Στεατικό	18		$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$
Αραχιδικό	20		$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$
<b>ακόρεστα</b>			
Παλμιτικό	16		$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
ελαϊκό	18		$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Αραχιδονικό	20		$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$



**Πίνακας 4.3: κατά προσέγγιση σύσταση μερικών λιπών**

Πηγή	Λαυρικό c12	Μυριστικό c14	Παλμιτικό c16	Στεατικό C18	Ελαϊκό C18	Ρακινελαϊκό C18	Λινελαϊκό C18
<b>Ζωικά λίπη</b>							
λαρδί	-	1	25	15	50	-	6
βούτυρο	2	10	25	10	25	-	5
Ανθρώπινο λίπος	1	3	25	8	46	-	10
Κήτσιο στέαρ	-	8	12	3	35	-	10
<b>Φυτικά έλαια</b>							
καρυδέλαιο	50	18	8	2	6	-	1
αραβοσιτέλαιο	-	1	10	4	35	-	45
ελαιόλαδο	-	1	5	5	80	-	7
φυστικέλαιο	-	-	7	5	60	-	20
λινέλαιο	-	-	5	3	20	-	20
καστορέλαιο	-	-	-	1	8	85	4

**Πίνακας 4.4: συνήθης ονομασία, μοριακός τύπος και μάζα μερικών λιπαρών οξέων**

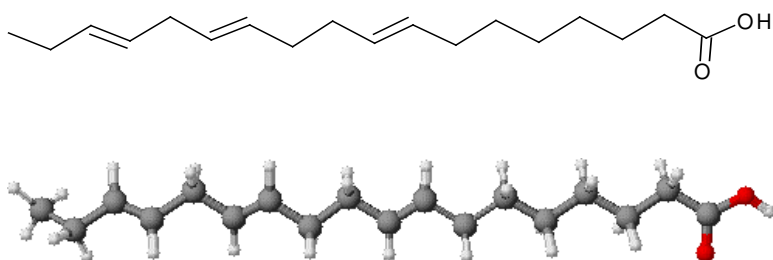
LM_ID	Συνήθης ονομασία	Συστηματική ονομασία	μάζα	M.T
<u>LMFA01010001</u>	Palmitic acid	hexadecanoic acid	256.24	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>
<u>LMFA01010002</u>	Acetic acid	ethanoic acid	60.02	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>
<u>LMFA01010003</u>	Propioic acid	propanoic acid	74.04	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>
<u>LMFA01010004</u>	Butyric acid	butanoic acid	88.05	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>
<u>LMFA01010005</u>	Valeric acid	pentanoic acid	102.07	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>
<u>LMFA01010006</u>	Caproic acid	hexanoic acid	116.08	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>
<u>LMFA01010007</u>	Heptylic acid	heptanoic acid	130.10	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>
<u>LMFA01010008</u>	Caprylic acid	octanoic acid	144.12	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>
<u>LMFA01010009</u>	Pelargonic acid	nonanoic acid	158.13	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>
<u>LMFA01010010</u>	Capric acid	decanoic acid	172.15	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>
<u>LMFA01010011</u>	Undecylic acid	undecanoic acid	186.16	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>
<u>LMFA01010012</u>	Lauric acid	dodecanoic acid	200.18	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>
<u>LMFA01010013</u>	Tridecylic acid	tridecanoic acid	214.19	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub>
<u>LMFA01010014</u>	Myristic acid	tetradecanoic acid	228.21	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>
<u>LMFA01010015</u>	Pentadecylic acid	pentadecanoic acid	242.22	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>
<u>LMFA01010017</u>	Margaric acid	heptadecanoic acid	270.26	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>
<u>LMFA01010018</u>	Stearic acid	octadecanoic acid	284.27	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>
<u>LMFA01010019</u>	Nonadecylic acid	nonadecanoic acid	298.29	C <sub>19</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>
<u>LMFA01010020</u>	Arachidic acid	eicosanoic acid	312.30	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub>
<u>LMFA01010021</u>	-	heneicosanoic acid	326.32	C <sub>21</sub> H <sub>42</sub> O <sub>2</sub>
<u>LMFA01010022</u>	Behenic acid	docosanoic acid	340.33	C <sub>22</sub> H <sub>44</sub> O <sub>2</sub>
<u>LMFA01010023</u>	-	tricosanoic acid	354.35	C <sub>23</sub> H <sub>46</sub> O <sub>2</sub>
<u>LMFA01010024</u>	Lignoceric acid	tetracosanoic acid	368.37	C <sub>24</sub> H <sub>48</sub> O <sub>2</sub>
<u>LMFA01010025</u>	-	pentacosanoic acid	382.38	C <sub>25</sub> H <sub>50</sub> O <sub>2</sub>
<u>LMFA01010026</u>	Cerotic acid	hexacosanoic acid	396.40	C <sub>26</sub> H <sub>52</sub> O <sub>2</sub>
<u>LMFA01010027</u>	Carboceric acid	heptacosanoic acid	410.41	C <sub>27</sub> H <sub>54</sub> O <sub>2</sub>
<u>LMFA01010028</u>	Montanic acid	octacosanoic acid	424.43	C <sub>28</sub> H <sub>56</sub> O <sub>2</sub>
<u>LMFA01010029</u>	-	nonacosanoic acid	438.44	C <sub>29</sub> H <sub>58</sub> O <sub>2</sub>
<u>LMFA01010030</u>	Melissic acid	triacontanoic acid	452.46	C <sub>30</sub> H <sub>60</sub> O <sub>2</sub>
<u>LMFA01010031</u>	-	hentriacontanoic acid	466.47	C <sub>31</sub> H <sub>62</sub> O <sub>2</sub>
<u>LMFA01010032</u>	Lacceroic acid	dotriacontanoic acid	480.49	C <sub>32</sub> H <sub>64</sub> O <sub>2</sub>
<u>LMFA01010033</u>	Psyllic acid	tritriacontanoic acid	494.51	C <sub>33</sub> H <sub>66</sub> O <sub>2</sub>
<u>LMFA01010034</u>	Gheddic acid	tetortriacontanoic acid	508.52	C <sub>34</sub> H <sub>68</sub> O <sub>2</sub>
<u>LMFA01010035</u>	Ceroplactic acid	pentatriacontanoic acid	522.54	C <sub>35</sub> H <sub>70</sub> O <sub>2</sub>
<u>LMFA01010036</u>	-	hexatriacontanoic acid	536.55	C <sub>36</sub> H <sub>72</sub> O <sub>2</sub>
<u>LMFA01010037</u>	-	heptatriacontanoic acid	550.57	C <sub>37</sub> H <sub>74</sub> O <sub>2</sub>
<u>LMFA01010038</u>	-	octatriacontanoic acid	564.58	C <sub>38</sub> H <sub>76</sub> O <sub>2</sub>
<u>LMFA01010039</u>	-	hexatetracontanoic acid	676.71	C <sub>46</sub> H <sub>92</sub> O <sub>2</sub>
<u>LMFA01010040</u>	Formic acid	methanoic acid		

Τα λιπαρά οξέα είναι καρβοξυλικά οξέα που έχουν μακριές αλειφατικές αλυσίδες και έχουν συνήθως πάνω από 8 άτομα C. Τα περισσότερα λιπαρά οξέα που απαντώνται στη φύση έχουν ζυγό αριθμό ατόμων C γιατί στη βιοσύνθεσή τους εμπλέκεται το CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>- (acetate ή ethanoate), το

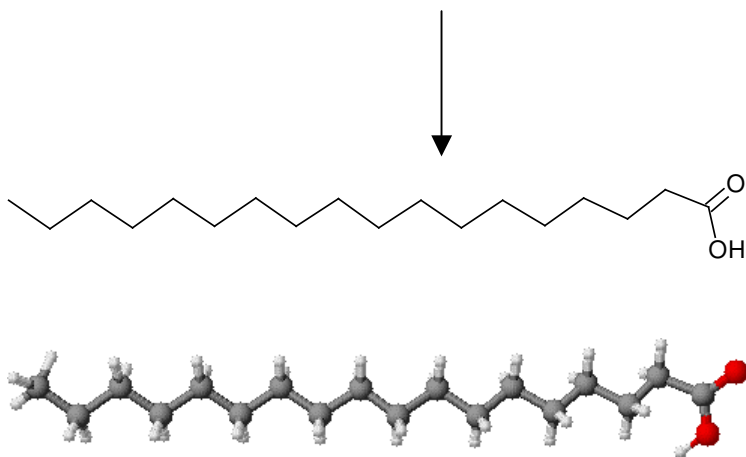
οποίο έχει δύο άτομα άνθρακα. Βιομηχανικά, τα λιπαρά οξέα παράγονται από την υδρόλυση εστερικών δεσμών που περιέχονται στο λίπος ή σε έλαια[50].

Τα ακόρεστα λιπαρά οξέα έχουν, γενικότερα, χαμηλότερα σημεία τήξεως. Επίσης τα φυτικά έλαια περιέχουν συνήθως υψηλότερο ποσοστό ακόρεστων λιπαρών οξέων και έχουν χαμηλότερα σημεία τήξεως. Αυτό είναι θέμα δομής διότι στα ακόρεστα φυτικά έλαια, λόγω της παρουσίας διπλών δεσμών  $C=C$ , οι ανθρακικές αλυσίδες είναι κεκαμμένες οπότε ο σχηματισμός κρυστάλλων καθίσταται δυσκολότερος[48].

Οι δεσμοί  $C=C$  των φυτικών ελαίων μπορούν να αναχθούν με καταλυτική υδρογόνωση, σχηματίζοντας κορεσμένα στερεά ή ημιστερεά μαγειρικά λίπη. Η μαργαρίνη και τα στερεά μαγειρικά λίπη παράγονται με ελεγχόμενη υδρογόνωση του σογιελαίου του φυσικελαίου ή του βαμβακελαίου έως ότου επιτευχθεί ή επιθυμητή πυκνότητα του σχηματιζόμενου προϊόντος[48,51].

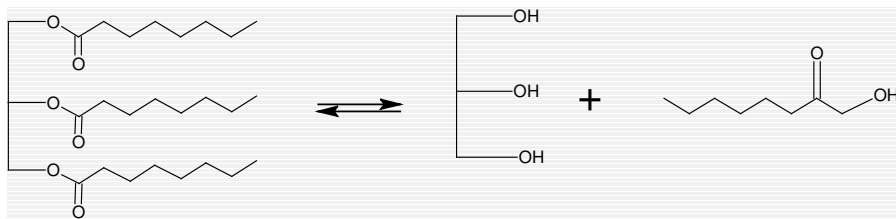


Σχήμα 4.2: λινολενικό οξύ



Σχήμα 4.3: στεατικό οξύ

Οι λιπάσες είναι ένζυμα που καταλύουν τη διάσπαση των λιπών και ελαίων με συνεπακόλουθη την απελευθέρωση ελεύθερων λιπαρών οξέων, μονο- και δι-άκυλογλυκερολών με μακριές αλυσίδες  $H/C$  και γλυκερόλης. Οι λιπάσες, επίσης καταλύουν την εστεροποίηση και την αμινόλυση που λαμβάνει χώρα σε οργανικούς διαλύτες. Για παράδειγμα, η λιπάση triacylglycerol hydrolase (E.C.3.11.3) αντιπροσωπεύει μία ομάδα ενζύμων που καταλύουν την υδρόλυση των τριγλυκεριδίων στη διεπιφάνεια νερού-λιπιδίων[49], μέσω της αντίδρασης που περιγράφεται:



Σχήμα 4.4: παραγωγή τριών μορίων οκτανοϊκού οξέος από την υδρόλυση τριακυλογλυκερόλης

Έτσι οι καρβοξυλικοί εστέρες μετατρέπονται σε λιπαρά οξέα που είναι μερικώς διαλυτά στο νερό.

Η tributyrin μετατρέπεται σε ακυλογλυκερόλες και εστέρες μακριάς αλυσίδας λιπαρών οξέων που στη συνέχεια μετατρέπονται σε μικρής αλυσίδας λιπαρά οξέα.

Τα έλαια και τα λίπη μετατρέπονται σε ακυλογλυκερόλες, μεθυλεστέρες και λιπαρά οξέα. Από τα φυτικά έλαια παράγονται τριοκτανολικές γλυκερόλες οι οποίες μετατρέπονται σε εστέρες λιπαρών οξέων και ελεύθερα λιπαρά οξέα[49].

### Τα λιπαρά οξέα των βακτηριδίων

Πίνακας 4.5: φάσματα λιπαρών οξέων μερικών βακτηριδίων

Fatty acids	<i>Lactobacillus arabinosus</i> (62, 66) <sup>a</sup>	<i>Lactobacillus casei</i> (62, 71)	<i>Lactobacillus delbrueckii</i> (61)	<i>Streptococcus</i> sp. (62, 72)	<i>Clostridium butyricum</i> (45)	<i>Escherichia coli</i> (113)	<i>Agrobacterium tumefaciens</i> (62, 73)
<b>Saturated</b>							
C <sub>10</sub>	1.1 <sup>b</sup>	2.1	0.5	0.5	0.5	0.3	0.9
C <sub>12</sub>	2.3	2.8	1.1	5.2	2.4	0.3	4.0
C <sub>14</sub>	1.2	2.1	2.5	4.4	0.4	0.7	1.1
C <sub>16</sub>	18.7	24.3	27.5	26.6	49.0		8.2
C <sub>16</sub> + C <sub>17</sub> <sup>c</sup>						85.4	
C <sub>18</sub>		7.0	10.8	18.0	6.2		
C <sub>18</sub> + C <sub>19</sub> <sup>c</sup>						0.5	
<b>Unsaturated</b>							
C <sub>16</sub>					17.0		
C <sub>18</sub>					7.9		
C <sub>16</sub> + C <sub>18</sub>	35.6	37.6	45.5	38.0		11.6	63.6
<b>Cyclopropane</b>							
C <sub>13</sub>					0.4		
C <sub>15</sub>					1.5		
C <sub>17</sub>					9.0	+ <sup>d</sup>	
C <sub>19</sub>	30.1	12.6	6.4		5.2	+ <sup>d</sup>	9.4

Είναι γνωστό, ότι στους βιολογικούς καθαρισμούς των αποβλήτων, οι μικροοργανισμοί «δουλεύουν» για τον καθαρισμό των αποβλήτων. Φαίνεται, λοιπόν, ότι έχει ιδιαίτερη σημασία η εξέταση του ρόλου των μικροοργανισμών σε αυτή τη διαδικασία, και άρα η σχέση τους με τα λιπαρά οξέα. Πάντα υπήρχε ενδιαφέρον για τα λιπίδια των μικροοργανισμών, σε ότι αφορά στις διαδικασίες σύνθεσης, αποδόμησης, αλλά και την ενδομοριακή κατανομή και λειτουργικότητα[52].

Γενικώς, τα λιπώδη υλικά είναι αδιάλυτα στο νερό. Τα λιπαρά οξέα είναι θεμελιώδη συστατικά των βακτηριακών λιπιδίων. Τα μυκοβακτήρια περιέχουν τα μεγαλύτερα ποσά λιπιδίων, σε σχέση με τα υπόλοιπα βακτήρια. Το συνολικό λιπιδιακό περιεχόμενο στα περισσότερα είδη βακτηρίων κυμαίνεται από 1-10% του ξηρού κυτταρικού βάρους. Επίσης, αρκετά λιπίδια και ελεύθερα λιπαρά οξέα, περιέχουν και οι ζύμες[52].

Κορεσμένα λιπαρά οξέα ευθείας αλυσίδας: οξέα που έχουν αλυσίδες λιγότερων από 12 άτομα άνθρακα έχουν ανιχνευθεί σε μικρές ποσότητες σε όλα τα είδη. Σε αυτά περιλαμβάνονται το φορμικό οξύ (C1), το ακετικό οξύ(C2), προπιονικό οξύ(C3), βουτυρικό οξύ(C4), καπροϊκό οξύ(C6), καπρυλικό(C8) και καπρικό οξύ(C10). Τα μεγαλύτερα λιπαρά οξέα(μακρύτερες αλυσίδες) αποτελούν το μεγαλύτερο μέρος του συνολικού περιεχομένου των λιπαρών οξέων των κυττάρων. Παραδείγματα αυτών αποτελούν το λαουρικό(lauric acid)(C12), το μυριστικό οξύ(C14), το παλμιτικό οξύ(palmitic acid)(C16), το στεατικό οξύ(C18), το αραχιδικό οξύ(C20), το εικοσιδυανοϊκό οξύ (behenic acid)(C22), το λιγνοκερικό(lignoceric acid)(C24) και το εικοσιοκτανικό οξύ(C28). Τα μεγαλύτερα από αυτά βρίσκονται στα μυκοβακτήρια. Το παλμιτικό οξύ απαντάται σε μεγαλύτερες ποσότητες, ενώ σε μικρότερες ποσότητες υπάρχουν τα στεατικό, μυριστικό και λαουρικό(lauric). Τα C20-C28 οξέα απαντώνται σε συγκεκριμένα βακτήρια. Στα βακτήρια ανιχνεύονται, κυρίως, ενώσεις ζυγού αριθμού ατόμων άνθρακα, όπως είναι αναμενόμενο για λιπαρά οξέα που εξάγονται από βιολογικά υλικά. Ωστόσο, υπάρχουν αναφορές μονού αριθμού ατόμων άνθρακα, σε βακτήρια. Επιπλέον, έχουν βρεθεί και C15 και C17 ευθείας αλυσίδας κορεσμένα λιπαρά οξέα σε καλλιέργειες *P.aeruginosa*[52].

Υδροξυοξέα(b-hydroxy-acids):τα υδροξυοξέα απαντώνται σε πολλά βακτήρια. Κλασσικό παράδειγμα αποτελεί το β-υδροξυ-βουτυρικό οξύ(*Azotobacter*, *Chromatobacterium*, *Bacillus*, *Pseudomonas micrococcus*), το μεβαλονικό οξύ(*mevalonic acid-lactobacillus*), το β-υδροξυδεκανοϊκό οξύ (*E. coli*, *Serrata*, *Pseudomonas pyayanea*), το διυδροξυστεαρικό οξύ(*L.acidophilus*) [52].

Διακλαδισμένης αλυσίδας λιπαρά οξέα: παράδειγμα αυτών αποτελεί το μεβαλονικό οξύ, το λακτοβακιλικό οξύ(*lactobacillic acid*) για τους μικροοργανισμούς *Lactobacillus arabinosus*, *casei*, *delbreckii*, *Agrobacterium*, *Tumafaciens*, καθώς και το 10 ή 11-μέθυλο-δεκαεννεανοϊκό-οξύ ή φυτομονικό οξύ(*phytomonas*), και το C19 κυκλοπροπανικό οξύ. Τα διακλαδισμένης αλυσίδας C18-C19 λιπαρά οξέα παντώνται στο μικροοργανισμό *P.aeroginosa*.

Κυκλοπροπενικά οξέα: παράδειγμα αυτών αποτελεί το *cis*-9-μεθυλενο-9-δεκαοκτενοϊκό οξύ (*Sterculia foetida*) [52].

Πίνακας 4.6: λιπαρά οξέα των βακτηρίων ευθείας αλυσίδας και υδροξυοξέα

Common name	Systematic name	Carbon atoms	Formula
<b>Higher straight chain saturated acids</b>			
Lauric	Dodecanoic	12	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$
Myristic	Tetradecanoic	14	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-\text{COOH}$
Palmitic	Hexadecanoic	16	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COOH}$
Stearic	Octadecanoic	18	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COOH}$
Arachidic	Eicosanoic	20	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{18}-\text{COOH}$
Behenic	Docosanoic	22	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{20}-\text{COOH}$
Lignoceric	Tetracosanoic	24	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{22}-\text{COOH}$
Montanic	Octacosanoic	28	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{26}-\text{COOH}$
<b>Hydroxy acids</b>			
$\beta$ - Hydroxybutyric	3-Hydroxybutanoic	4	$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{COOH}$
Mevalonic ( $\beta$ - $\delta$ - Dihydroxy - $\beta$ - methylvaleric)	3,5 - Dihydroxy - 3 - methyl pentanoic	6	$\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{COOH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$
	$\beta$ - Hydroxyoctanoic (3 - hydroxyoctanoic)	8	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{COOH}$
	$\beta$ - Hydroxydecanoic (3 - hydroxydecanoic)	10	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{COOH}$
	$\beta$ - Hydroxydodecanoic (3 - hydroxydodecanoic)	12	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{COOH}$
$\beta$ - Hydroxymyristic	3 - Hydroxytetradecanoic	14	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{COOH}$
Di - hydroxystearic	Di - hydroxyoctadecanoic	18	$\text{C}_{17}\text{H}_{33}(\text{OH})_2\text{COOH}$
Corynomycolic		32	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}-\text{COOH} \\   \\ \text{C}_{14}\text{H}_{29} \end{array}$
Corynomycolenic		32	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}-\text{COOH} \\   \\ \text{C}_{14}\text{H}_{29} \end{array}$
Corynolic		52	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\   \qquad \qquad \qquad   \qquad \qquad \qquad   \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \qquad \text{CH}_3 \qquad \qquad \qquad \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{CH}-(\text{CH}_2)_{17}-\text{C}-\text{COOH} \\   \qquad \qquad \qquad   \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \qquad \text{H} \end{array}$



Ακόρεστα λιπαρά οξέα: κάποια ακόρεστα λιπαρά οξέα που απαντώνται στους μικροοργανισμούς είναι τα δεκαοκτενοϊκά οξέα(L. Casei, Tumefaciens), το ολεϊκό οξύ που απαντάται σε πολλά βακτήρια, τα δεκαεξενοϊκά οξέα όπως το παλμιτολεϊκό οξύ(cis-9-hexadecenoic acid), το cis-11-δεκαεξενοϊκό οξύ(streptococci), το παλμιτοβακενικό οξύ(palmitvaccenic acid), το δεκατετρενοϊκό οξύ(diphtheriae), τα C10 και C12 ακόρεστα οξέα(Brucella suis). Τα ακόρεστα οξέα με αλυσίδες μεγαλύτερες από C18, έχουν αναφερθεί σε cornylbacteria, όπως τα C20, C22-C24 και C28 ακόρεστα οξέα[52].

Πίνακας 4.7: λιπαρά οξέα των βακτηρίων, διακλαδισμένης αλυσίδας, κυκλοπροπανικά και ακόρεστα

TABLE 1.—(Continued)			
Common name	Systematic name	Carbon atoms	Formula
<i>Branched chain acids</i> Isooctanoic	Methylheptanoic	8	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_x-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-(\text{CH}_2)_y-\text{COOH} \quad (x + y = 4)$
	6-Methyloctanoic	9	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$
	13 - Methyltetradecanoic	15	$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-(\text{CH}_2)_{11}-\text{COOH}$
	15 - Methylhexadecanoic	17	$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-(\text{CH}_2)_{13}-\text{COOH}$
Corinnic Diphtheric		35	$\text{C}_{35}\text{H}_{68}\text{O}_2$
		35	$\text{C}_{35}\text{H}_{68}\text{O}_2$
<i>Cyclopropane acids</i>	Methylene - hexadecanoic	17	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_x-\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}-(\text{CH}_2)_y-\text{COOH} \quad (x + y = 12)$
Lactobacillic	cis - 11,12 - Methylene - octadecanoic	19	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}-(\text{CH}_2)_9-\text{COOH}$
<i>Unsaturated acids</i>	Tetradecenoic	14	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_x-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_y-\text{COOH} \quad (x + y = 10)$
	Hexadecenoic	16	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_x-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_y-\text{COOH} \quad (x + y = 12)$
	Palmitoleic cis-9-Hexadecenoic	16	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$
	Palmitvaccenic cis-11-Hexadecenoic	16	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_9-\text{COOH}$
	Octadecenoic	18	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_x-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_y-\text{COOH} \quad (x + y = 14)$
	Oleic cis-9-Octadecenoic	18	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$
	cis-11-Octadecenoic	18	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_9-\text{COOH}$
	Eicosenoic	20	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_x-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_y-\text{COOH} \quad (x + y = 16)$
	Heneicosenoic	21	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_x-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_y-\text{COOH} \quad (x + y = 17)$
	Docosenoic	22	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_x-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_y-\text{COOH} \quad (x + y = 18)$
	Tetracosenoic	24	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_x-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_y-\text{COOH} \quad (x + y = 20)$
	Octacosenoic	28	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_x-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_y-\text{COOH} \quad (x + y = 24)$

**Βακτηριακά λιπίδια:** Τα βακτηριακά λιπίδια παρουσιάζουν κάποια διακριτά χαρακτηριστικά, σε σχέση με τα λιπίδια των ανώτερων οργανισμών. Έτσι, χαρακτηρίζονται από την παρουσία μεγάλων αναλογιών ελεύθερων λιπαρών οξέων. Το περιεχόμενο των φωσφολιπιδίων σε άζωτο είναι χαμηλό ενώ των υδατανθράκων, υψηλό. Η αναλογία των ελεύθερων ή μη εστεροποιημένων λιπαρών οξέων που βρίσκονται στα βακτηριακά κύτταρα, είναι συνήθως μεγαλύτερη. Παραδείγματα μικροοργανισμών με πλούσιο κυτταρικό περιεχόμενο σε ελεύθερα λιπαρά οξέα είναι οι *C.diphtheriae*, *L.acidophilus*, *Bacillus megatherium*, *A.tumefaciens*, *Hemophilus(Bortadella)*, *Pertusiis*, και *Salmonella typhimurium*. Τα συχνότερα απαντούμενα ελεύθερα λιπαρά οξέα είναι το παλμιτικό, το στεαρικό, και τα δεκαοκτενοϊκά οξέα.

Πολυμερή ελεύθερων λιπαρών οξέων. Η λιπώδης ύλη αποτελείται από πολυμερισμένα β-υδροξυβουτυρικά οξέα(*azotobacter*, *chromobacterium*, *pseudomonas*, *bacillus*, *micrococcus*). Επίσης τα βακτήρια απαντώνται και τα μονο-, δι- και τρι- γλυκερίδια. Η παρουσία κήρων(εστέρες μακρών λιπαρών οξέων και μακράς αλυσίδας αλκοολών) σημειώνεται στα μυκοβακτήρια και στα *cornylbacteria*.

Τα φωσφολιπίδια είναι βασικά συστατικά των κυττάρων. Οι υδατάνθρακες και οι γλυκερόλες είναι συνήθως συστατικά αυτού του είδους των λιπιδίων.

Τα γλυκολιπίδια είναι ενώσεις που χαρακτηρίζονται από το συνδυασμό ενός ή περισσότερων μορίων λιπαρών οξέων ή αλκοολών και ενός ή περισσότερων μορίων σακχάρων(π.χ. γλυκόζη, γαλακτόζη, αραβινόζη, μαννόζη, ραμνόζη(rhamnose), τρεαλόζη(trehalose). Επίσης εντοπίζονται και αμινοσάκχαρα. Τα γλυκολιπίδια , δεν είναι διαλυτά στο νερό, αλλά είναι διαλυτά στο βενζόλιο και στον αιθέρα. Εντούτοις εντοπίζονται και υδατοδιαλυτά γλυκολιπίδια όπως τα λιποπολυσακχαρίδια(*Pseudomonas*, gram-negative bacteria) [52].

Η βακτηριακή αποδόμηση των λιπαρών οξέων έχει συνδεθεί με τη β-οξειδωση των λιπαρών οξέων[52,53]. Τα λιπαρά οξέα καταβολίζονται μέσω μιας επαναλαμβανόμενης αλληλουχίας τεσσάρων αντιδράσεων που ονομάζονται β-οξειδωση. Σε κάθε ολοκλήρωση της διεργασίας διασπάται μια ακέτυλο-ομάδα από το άκρο της αλυσίδας του λιπαρού οξέως, έως ότου τελικά διασπαστεί ολόκληρο το μόριο[53]. Επίσης, ο σχηματισμός μακράς αλυσίδας λιπαρών οξέων προκύπτει από την επιμήκυνση των ήδη υπαρχόντων λιπαρών οξέων. Μια άλλη χαρακτηριστική αντίδραση είναι οι συμπυκνώσεις των λιπαρών οξέων που σχετίζονται με τα διακλαδισμένης αλυσίδας λιπαρά οξέα, που είναι συνήθη στα βακτήρια [52].

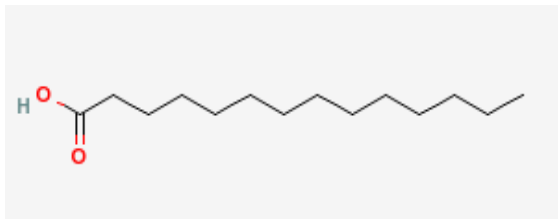
Τα λιπαρά οξέα βιοσυντίθεται από μία απλή πρόδρομη ένωση, το ακέτυλο CoA. Πρόκειται για μία αντίδραση οχτώ σταδίων που έχει ως αποτέλεσμα τη συνένωση δύο ακετυλο ομάδων[54]. Ο βακτηριακός μεταβολισμός των λιπιδίων, συνδέεται με τη σύνθεση κορεσμένων λιπαρών οξέων, τα οποία μπορεί να σχηματισθούν από τη σταδιακή επιμήκυνση, κατά δύο άτομα άνθρακα τη φορά, κάποιου άγνωστου μικρής αλυσίδας πρόδρομου [52].

Τα κορεσμένα και ακόρεστα λιπαρά οξέα μπορούν να παρεμποδίσουν ή να προκαλέσουν την αύξηση των βακτηρίων. Οι παρεμποδιστικές επιδράσεις αυξάνουν με τον αριθμό των διπλών δεσμών. Τα C15 ισομερή, είναι τα πιο παρεμποδιστικά. Είναι γενικώς αποδεκτό ότι τα φαινόμενα παρεμποδισμού από τα λιπαρά οξέα και άλλες ενώσεις, οφείλονται σε επιφανειοδραστικές ιδιότητες που προκαλούν συγκεκριμένες αλλαγές στην κυτταρική διαπερατότητα και κατά συνέπεια στην απώλεια απαραίτητων κυτταρικών συστατικών. Σε αρκετές περιπτώσεις, από ακόρεστα λιπαρά οξέα, προκύπτουν καινούργια οξέα, στα οποία, στη θέση του αρχικού διπλού δεσμού εμφανίζεται κυκλοπροπανικός δακτύλιος(παράδειγμα με *vaccenic acid* και *lactobacillic acid*). Αυτός ο κυκλοπροπανικός δακτύλιος, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως φορέας μεθυλενομάδας για άλλες συνθέσεις.

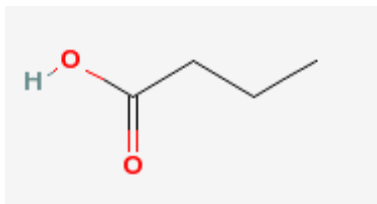
Για τη σύνθεση μονονοαιθανοϊκών οξέων υπάρχουν δύο οδοί: οξειδωτικός κορεσμός(ζύμες, κυανοβακτήρια, άλγη και κάποια αερόβια βακτήρια), και αναερόβιοι μηχανισμοί στους οποίους περιλαμβάνεται επιμήκυνση της αλυσίδας των ήδη ακόρεστων λιπαρών οξέων. Επίσης έχει παρατηρηθεί συμμετοχή των οκτενοϊκών και δεκενοϊκών οξέων στη βιοσύνθεση των υψηλότερων ακόρεστων κυκλοπροπανικών οξέων[52].

**Myristic acid**

Το μυριστικό οξύ είναι η κοινή ονομασία του δεκατετρανοϊκού οξέος. Έχει μοριακό βάρος 228,371 και μοριακό τύπο  $C_{14}H_{26}O_2$ . Η δομή του φαίνεται στο σχήμα. Το μυριστικό οξύ, είναι ένα κορεσμένο λιπαρό οξύ που υπάρχει στα περισσότερα φυτικά και ζωϊκά λίπη, ειδικά στην καρύδα, στο φοινικέλαιο και στα φυστίκια. Χρησιμοποιείται πολύ για τη σύνθεση των τεχνητών αρωμάτων για τα τρόφιμα (flavor) αλλά και ως συστατικό του σαπουνιού[55]. Επίσης απαντάται πολύ συχνά στα γαλακτοκομικά προϊόντα[50]



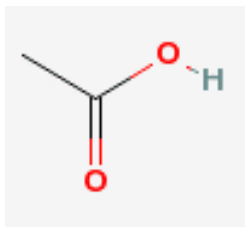
Σχήμα 4.5:μυριστικό οξύ

**Βουτανοϊκό οξύ**

Το βουτανοϊκό οξύ είναι ένα καρβοξυλικό οξύ,  $CH_3CH_2CH_2COOH$ , με δυσάρεστη οσμή που συναντάται στο βούτυρο και στο τυρί παρμεζάνα[50, 56]. Η δομή του φαίνεται στο σχήμα:

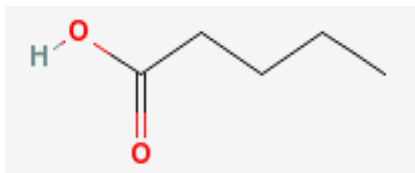
Σχήμα 4.6 : βουτανοϊκό οξύ

**Acetic acid:** το ακετοξύ είναι ένα άχρωμο υγρό που χρησιμοποιείται ευρέως στην παραγωγή πλαστικών και φαρμακευτικών προϊόντων. Το ακετικό οξύ, όπως και άλλα οξέα και βάσεις, προστίθεται σε υγρά απορρυπαντικά και καθαριστικά τραχέων επιφανειών και σε υγρά σαπούνια. Επίσης, το ακετικό οξύ είναι προϊόν οξείδωσης της αιθανόλης και της καταστρεπτικής απόσταξης του ξύλου. Έχει μοριακό βάρος 60,052 και μοριακό τύπο  $C_2H_4O_2$ . Είναι αντιδραστήριο και προϊόν



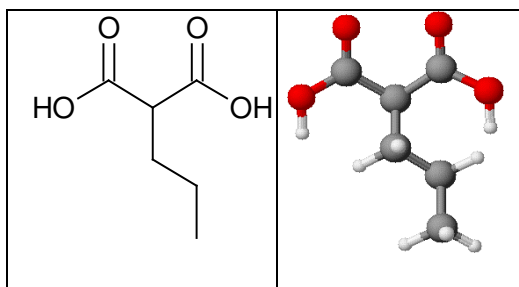
πολλών ενζύμων[46,57]. Το ακετικό οξύ απαντάται επίσης και στα τρόφιμα (βλ. τροφ20), και στο ξύδι, ενώ χρησιμοποιείται και ως προσθετικό και συντηρητικό τροφίμων[59,50,58]. Το ακετικό οξύ είναι ασθενές οξύ και θεωρείται ότι αποδομείται σε αερόβιες και σε ανοξικές συνθήκες. Το 95% αποδομείται μέσα σε 5 μέρες. Περιλαμβάνεται στο Annex I της λίστας των επικίνδυνων ουσιών της οδηγίας 67/548/EEC του συμβουλίου της ΕΕ[46].

Σχήμα 4.7: ακετικό οξύ

**Pentanoic acid-valeric acid**

Το πεντανοϊκό οξύ ή βαλερικό οξύ, είναι ένα καρβοξυλικό οξύ, που χρησιμοποιείται σε αρώματα και φάρμακα. Βρίσκεται στο καλλωπιστικό φυτό *valeriana officinalis*[60]. Είναι αντιδραστήριο ή προϊόν του ενζύμου EC.3.5.1.50. Έχει μοριακό τύπο  $C_5H_{10}O_2$  και μοριακό βάρος 102,32 [61].

Σχήμα 4.8: πεντανοϊκό οξύ

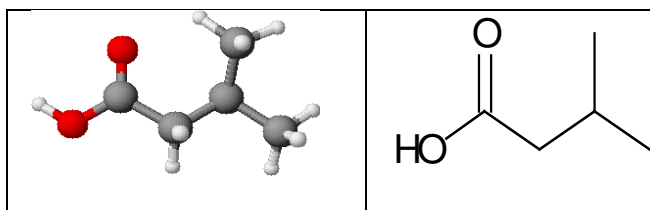


**Πρόπυλ-προπανοδυϊκό οξύ(propyl-propanedioic acid)**

Το πρόπυλο-προπανοδυϊκό οξύ ή πρόπυλο-μαλονικό οξύ έχει μοριακό βάρος 146.41 και μοριακό τύπο  $C_6H_{10}O_4$  [62].

Σχήμα 4.9: πρόπυλ-προπανοδυϊκό οξύ

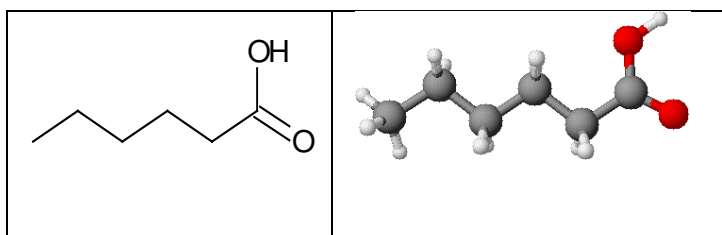
**3-μέθυλο-βουτανοϊκό οξύ**



Το 3-μέθυλοβουτανοϊκό ή ισο-βαλερικό οξύ έχει μοριακό τύπο  $C_5H_{10}O_2$  και μοριακό βάρος 102,32[63]. Απαντάται πολύ συχνά στα τρόφιμα(βλ. κεφάλαιο για τρόφιμα).

Σχήμα 4.10: 3-μέθυλοβουτανοϊκό οξύ

**Εξανοϊκό οξύ**

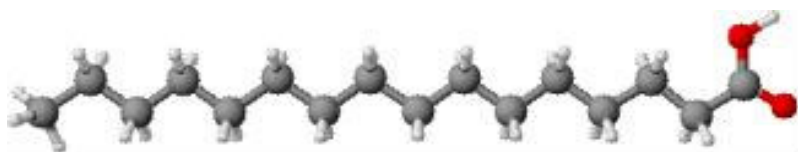


Το εξανοϊκό οξύ ή καπροϊκό οξύ είναι αντιδραστήριο ή προϊόν του ενζύμου E.C.3.5.1.39. έχει μοριακό βάρος 116,58 και μοριακό τύπο  $C_6H_{12}O_2$ [64].

Σχήμα 4.11:εξανοϊκό οξύ

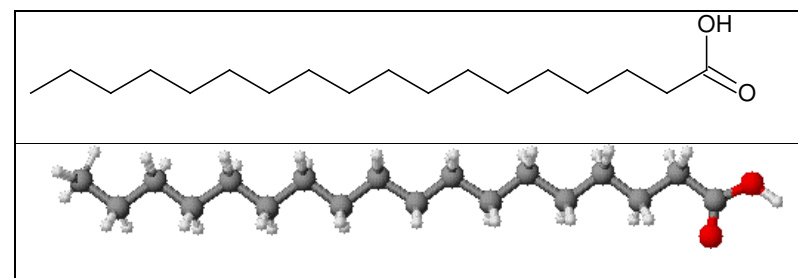
**Παλμιτικό οξύ(δεκαεξανοϊκό οξύ)**

Το δεκαεξανοϊκό οξύ απαντάται στο βούτυρο, το τυρί, το γάλα και το κρέας[50].



Σχήμα 4.12:παλμιτικό οξύ

**Στεαρολικό ή στεαρικό οξύ**

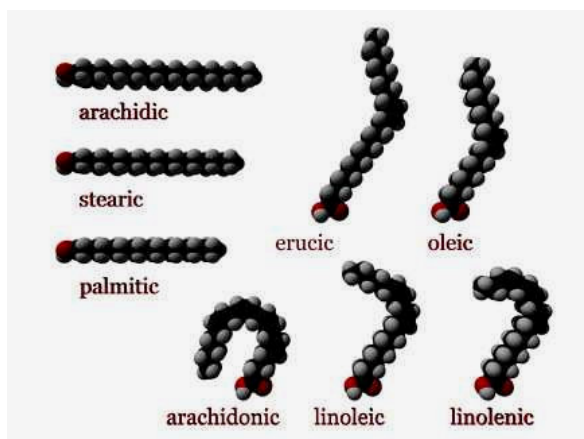


Το στεαρολικό ή δεκαοκτανοϊκό οξύ προέρχεται από πολλά ζωικά και φυτικά λίπη[50].

Σχήμα 4.13:στεαρολικό οξύ



Τα λιπαρά οξέα και οι ενώσεις των λιπαρών οξέων, χρησιμοποιούνται επίσης στη βιομηχανία των τροφίμων και ως στερεοποιητές, σταθεροποιητές και γαλακτοματοποιητές. Περιγράφονται με τους αριθμούς E400-E499[65].



Σχήμα 4.14: μόρια διάφορων λιπαρών οξέων

Γενικώς, τα λιπαρά οξέα και τα ακόρεστα μέχρι αριθμού ατόμων άνθρακα C18 χρησιμοποιούνται ως προσθετικά τροφίμων και βρίσκονται στη λίστα της ευρωπαϊκής ένωσης, των χρησιμοποιούμενων προσθετικών τροφίμων. Τέτοια παραδείγματα αποτελούν τα λιπαρά οξέα του ζωϊκού λίπους, των καρπών της σόγιας, και του κακάο. Άλλα παραδείγματα είναι το βουτυρικό οξύ, το καπρυλικό οξύ, το δεκανοϊκό οξύ, το λαουρικό οξύ, το στεαρικό οξύ, το παλμιτικό οξύ, το ελαϊκό οξύ, το λάδι της σόγια[66].

Στη λίστα της Ευρωπαϊκής Ένωσης των επιτρεπόμενων προσθετικών τροφίμων βρίσκονται τα γραμμικά, αλειφατικά, μονοκαρβοξυλικά οξέα με αριθμό ατόμων άνθρακα C2-C24, τα οποία προέρχονται από φυσκά λίπη και έλαια καθώς και οι μονο-, δι- και τρι- γλυκερολικοί εστέρες τους. Στην ίδια λίστα βρίσκονται και λιπαρά οξέα από φυτικά ή ζωικά λίπη καθώς και από υδρογονωμένα φυτικά και ζωικά λίπη. Σε αυτά αναφέρονται και το εξανοϊκό, το καπρυλικό και το n-δεκανοϊκό οξύ[66].

## Παρατηρήσεις

- Παρατηρείται ότι στη λάσπη του βιολογικού, βρίσκονται μικρής αλυσίδας λιπαρά οξέα, πιθανότατα λόγω του ότι, τα μακράς αλυσίδας λιπαρά οξέα, έχουν βιοαποδομηθεί από τους μικροοργανισμούς, με τις διεργασίες που έχουν αναπτυχθεί διεξοδικά, στο παρόν κεφάλαιο.
- Ανιχνεύονται οξέα διακλαδισμένης αλυσίδας στη λάσπη, γιατί όπως έχει εξηγηθεί, οι μικροοργανισμοί δυσκολεύονται να διασπάσουν από την αλυσίδα τεταρτοταγής άνθρακες, πιθανότατα λόγω στερεοχημικής παρεμπόδισης.
- Αυτά τα οξέα που ανιχνεύονται στη λάσπη, μπορεί να είναι τα λιπαρά οξέα που απελευθερώθηκαν από τις βιομηχανίες προς το βιολογικό καθαρισμό(με τις γνωστές διαδικασίες, όπως υδρόλυση εστέρων των λιπιδίων και κηρών), ή να είναι προϊόντα αποδόμησης οξέων μακρύτερων αλυσίδων.
- Όπως έχει ήδη αναλυθεί σε αυτό το κεφάλαιο και στο κεφάλαιο για τα αλκάνια, από τα λιπαρά οξέα προκύπτουν αλκάνια και H/C(ευθείας και διακλαδισμένης αλυσίδας, αλκένια και κυκλικοί). Στη λάσπη ανιχνεύονται αλκάνια που αντιστοιχούν στον αριθμό ατόμων άνθρακα της αλυσίδας των λιπαρών οξέων που εισέρχονται στο βιολογικό, αλλά και αλκάνια που έχουν μακρύτερες αλυσίδες. Αυτά μπορεί να είναι προϊόντα της διαδικασίας της βιοσύνθεσης των μικροοργανισμών, δηλαδή να προέρχονται από την πρόσθεση επιπλέον C2 ομάδων στα αρχικά λιπαρά οξέα, και κατόπιν μετατροπή τους σε αλκάνια. Άλλωστε, ένα μεγάλο ποσοστό των αλκανίων στη λάσπη είναι διακλαδισμένης αλυσίδας(δυσκολία αποδόμησης τεταρτοταγούς άνθρακα).
- Τα λιπαρά οξέα ανιχνεύονται στο ρεύμα εισόδου του βιολογικού καθαρισμού και όχι στο ρεύμα εξόδου. Έχουν λοιπόν αποδομηθεί ή έχουν μετατραπεί σε αλκάνια τα οποία έχουν «κάτσει» στο ίζημα, όπου ανιχνεύονται οξέα κορεσμένα, τα οποία όπως έχει αναφερθεί, έχουν την τάση να στερεοποιούνται.
- Στην αρχή της εισόδου του ρεύματος των αποβλήτων υπάρχει διαδικασία απομάκρυνσης των λιπαρών ουσιών από το ρεύμα. Παρόλα αυτά ανιχνεύονται λιπαρά οξέα στο απόβλητο που εισέρχεται στο βιολογικό.

## Βιομηχανίες πιθανής προέλευσης



Τα λιπαρά οξέα έχουν προέλευση τις βιομηχανίες τροφίμων(βλ. κεφάλαιο τρόφιμα). Επιπλέον, το **μυριστικό οξύ** μπορεί να προκύπτει από τις μονάδες πλυντηρίων που βρίσκονται στο βιολογικό καθαρισμό(βλ.κεφ. απορρυπαντικά) αλλά και από όλες τις μονάδες, καθώς τα απορρυπαντικά χρησιμοποιούνται και για τον καθαρισμό των βιομηχανικών μονάδων.Το **ακετικό οξύ** μπορεί να προέρχεται και από τις βιομηχανίες πλαστικών(βλ. κεφάλαιο αλκάνια), καθώς και από τις βιομηχανικές μονάδες παραγωγής ξυδιού, και ποτών, οινοποιείων και παρόμοιων βιομηχανικών μονάδων.Στη βιομηχανική περιοχή του Ηρακλείου υπάρχουν οι βιομηχανίες που αναφέρονται στον πίνακα των κοινοχρήστων αλλά και άλλες που δεν περιλαμβάνονται σε αυτές, π.χ. η βιομηχανία των εικόνων.

Εικόνα 4.2

Το **πεντανοϊκό οξύ** εκτός από την προέλευσή του από τις βιομηχανίες τροφίμων μπορεί να προέρχεται και από τα βιομηχανικά πλυντήρια που υπάρχουν στη ΒΙ.ΠΕ. αλλά και από τα απορρυπαντικά που χρησιμοποιούνται για τον καθαρισμό των βιομηχανικών μονάδων. εικόνα 4.3



εικόνα 4.3

### 4.3. Απορρυπαντικά

Τα απορρυπαντικά χρησιμοποιούνται πολύ σε καθημερινή βάση, σε νοικοκυριά, επιχειρήσεις αλλά και σε βιομηχανικό επίπεδο, όπου έχουν πολλές εφαρμογές. Για το λόγο αυτό αποτελούν βασική πηγή εισροής ρυπαντών στο περιβάλλον και τα παράγωγά τους απαντώνται σε μονάδες επεξεργασίας αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων. Βασικές παράγωγες ενώσεις είναι τα λιπαρά οξέα και τα αλκάνια αλλά και άλλες ομάδες ενώσεων (π.χ. κετόνες, εστέρες, αλδεΐδες κτλ). Για το λόγο αυτό αλλά και επειδή θεωρείται ότι συνδέονται άμεσα με τα λύματα του βιολογικού καθαρισμού της ΒΙ.ΠΕ. του Ηρακλείου, παρατίθενται, στο σημείο αυτό, κάποια σχετικά στοιχεία. Σημαντική δουλειά, σε σχέση με τα είδη των απορρυπαντικών, έχει γίνει από το Υπουργείο Προστασίας Περιβάλλοντος της Δανίας[46], το οποίο, ανεξάρτητα από την πολιτική που ακολουθεί, έχει δημοσιεύσει και μελέτες που δεν αντανakλούν απαραίτητα την πολιτική του.

Σύμφωνα με το USEPA[67], οι ουσίες από τα απορρυπαντικά, που τυγχάνουν περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος, είναι οι επιφανειοδραστικές ουσίες (τασιενεργά), τα λευκαντικά, τα χρώματα και οι διαλύτες. Τα θετικά περιβαλλοντικά χαρακτηριστικά τους είναι η αποδόμηση σε ενώσεις όπως ευθείας αλυσίδας H/C, βεταΐνες (betaines) και αιθοξύλια γραμμικών αλκοολών[67]. Μία βεταΐνη είναι μία ενδιάμεση ένωση που έχει προέλθει από μία αλδεΐδη ή κετόνη στην οποία έχει προστεθεί ένα φωσφοράνιο ( $R_2C^+P^+(C_6H_5)_3$ ). η ενδιάμεση βετίνη δεν απομονώνεται αλλά αποσυντίθεται προς ένα αλκένιο και ένα τριφαινυλοφωφοξείδιο ( $(C_6H_5)_3P=O$ ). Τα αρνητικά περιβαλλοντικά χαρακτηριστικά τους είναι ότι κάποια προϊόντα αποδόμησης παρουσιάζουν τοξικότητα προς τους υδρόβιους οργανισμούς όπως τα ψάρια (σπονδυλόζωα) και η *daphnia* (ασπόνδυλα), καθώς και η μακρά παραμονή τους στο περιβάλλον. Επίσης κάποια αυτά μπορούν να επηρεάζουν το ενδοκρινικό σύστημα (EDCs), το οποίο ελέγχει το μεταβολισμό, την αναπαραγωγή και την ανάπτυξη. Επιπλέον, οι μεταλλικές βαφές παρουσιάζουν κινδύνους για την υγεία.

**Ανιονικά τασιενεργά:** πρόκειται για επιφανειακά ενεργές ουσίες που αποτελούνται από μία υδροφοβική αλκυλική αλυσίδα και μία υδροφιλική ομάδα. Τα ανιονικά τασιενεργά είναι αρνητικά φορτισμένα σε υδατικό περιβάλλον, εξαιτίας της παρουσίας ομάδων  $SO_3^-$ ,  $-COO^-$ ,  $PO_3^-$ . Τα εμπορικά ανιονικά τασιενεργά, περιέχουν μίγματα ομόλογων ενώσεων με διάφορα μήκη αλυσίδων. Ο μεγαλύτερος όγκος των ανιονικών τασιενεργών, χρησιμοποιείται σε προϊόντα όπως απορρυπαντικά ρούχων, καθαριστικά και απορρυπαντικά πιάτων, καθώς και σε προϊόντα προσωπικής χρήσης. Τα καθαριστικά είναι σχεδιασμένα για τη χρήση σε βιομηχανικές και μεγάλες μονάδες (έχουμε πλυντήρια, ξενοδοχεία και αυτοκίνητα). Οι κυριότερες κατηγορίες των ανιονικών τασιενεργών είναι τα σαπούνια λιπαρών οξέων, τα θειούχα γραμμικά αλκυλοβενζόλια ( $SO_3^-$  Linear Alkylbenzenes), οι θειούχοι αλκυλικοί αιθέρες ( $SO_3^-$  alkyl ethers) [46].

**Αλκυλικά  $SO_3^-$  (AS):**

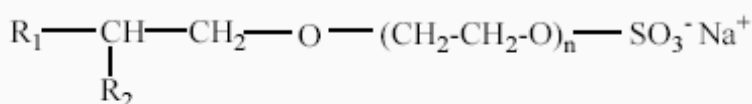
Δομή AS	
Primary AS have the structure: $R-CH_2-O-SO_3^- Na^+$	Η υδροφοβική αλυσίδα (R1+R4) συνήθως περιέχει 12-18 άτομα άνθρακα
Secondary AS have the structure: $  \begin{array}{c}  R_1-CH-O-SO_3^- Na^+ \\    \\  R_2  \end{array}  $	

Σχήμα 4.15: αλκυλικά  $SO_3^-$

Η βιολογική αποδόμηση των AS ξεκινάει από το υδρολυτικό σπάσιμο του εστερικού δεσμού. Τα λιπαρά οξέα αποδομούνται με τις διεργασίες της β-οξείδωσης και τελικά διαλυτοποιούνται ή ενσωματώνονται στη βιομάζα(Steber and Berger 1995). Για τα δευτεροταγή AS σχηματίζονται κετόνες αντί για αλδεϋδες(στα πρωτοταγή). Οι κετόνες υφίστανται υδροξυλίωση και σχηματίζουν μια αλδεϋδη και ένα καρβοξυλικό οξύ, τα οποία υφίστανται περαιτέρω αποδόμηση μέσω της β-οξείδωσης). Η αποδόμηση σε αναερόβιες συνθήκες ακολουθεί την ίδια οδό. Οι πολλαπλές διακλαδώσεις των αλκυλικών αλυσίδων ελαττώνουν δραστικά το ρυθμό και την έκταση της βιοαποδόμησης[46].

Για τις C14 αλυσίδες, σε αερόβιες συνθήκες επιτυγχάνεται 60% διαλυτοποίηση(πλήρης αποδόμηση και παραγωγή αερίων CO<sub>2</sub> και CH<sub>4</sub>), ενώ το 30% σνδέεται με τη λάσπη και το 10% βρίσκεται στο υγρό απόβλητο. Το 90% των C14 αλυσίδες που βρίσκεται στη λάσπη, αποδίδεται στη βακτηριακή βιομάζα. Τα γραμμικά AS είναι σχεδόν βιοαποδομήσιμα ενώ οι διακλαδώσεις στις αλκυλικές αλυσίδες μειώνουν τη βιοαποδομησιμότητα, καθώς είναι πιο δύσκολο για τα βακτήρια να «επιτεθούν» στη διακλάδωση. Γενικώς τα AS θεωρείται ότι έχουν χαμηλή πιθανότητα βιοσυσσώρευσης στους υδρόβιους οργανισμούς[46].

**Αλκυλικοί αιθέρες SO<sub>3</sub><sup>-</sup>(AES):** οι αλκυλικοί αιθέρες είναι βασικά συστατικά των βιομηχανικών καθαριστικών προϊόντων και επίσης βοηθητικοί παράγοντες σε κάποια στάδια βιομηχανικών διεργασιών. Οι AES είναι πρωτοταγής εστέρες SO<sub>3</sub><sup>-</sup> που παρασκευάζονται από τα αντίστοιχα αιθοξείδια των αλκοολών(alcohol ethoxylates).



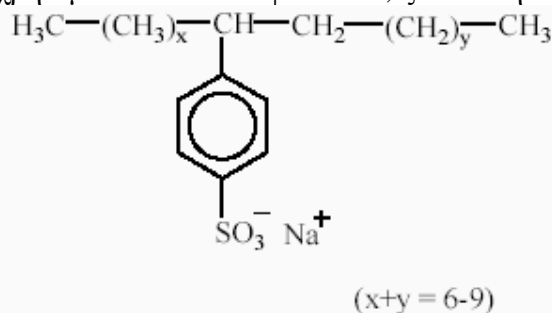
Alkyl ether sulfates: R<sub>2</sub> = H; R<sub>1</sub> = C<sub>10-14</sub>; n = 1-4

Oxoalkyl ether sulfates: R<sub>2</sub> = H, C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>; R<sub>1</sub> + R<sub>2</sub> = C<sub>11-15</sub>; n = 1-4

Σχήμα 4.16: δομή των AES(μερικές φορές παρατηρούνται μακρύτερες αλυσίδες

Το συνηθέστερο αρχικό στάδιο της αποδόμησης είναι η διάσπαση ενός αιθερικού δεσμού. Από αυτή τη διάσπαση μπορεί να προκύψει κάποια αλκοόλη ή κάποιο αιθοξείδιο αλκοόλης και αιθυλενογλυκολικό SO<sub>3</sub><sup>-</sup>(SO<sub>3</sub><sup>-</sup> ethylene glycol). Η αλκοόλη αποδομείται συνήθως με β-οξείδωση ενώ η SO<sub>3</sub><sup>-</sup> αιθυλενογλυκόλη αποδομείται σταδιακά με διαδοχικές οξειδώσεις και διασπάσεις μονάδων C<sub>2</sub> παράλληλα με αποσουλφούρωση. Η ύπαρξη διακλαδώσεων μπορεί να παρεμποδίσει αυτή τη διεργασία. Οι AES είναι πλήρως αποδομήσιμοι σε αερόβιες συνθήκες. Τα AES δεν βιοσυσσωρεύονται στους υδρόβιους οργανισμούς[46].

**Γραμμικά αλκυλοβενζολικά SO<sub>3</sub><sup>-</sup> (Linear Alkylbenzene sulfonates-LAS):** τα LAB-SO<sub>3</sub><sup>-</sup> είναι τα μεγαλύτερου όγκου ανιονικά τασιενεργά στην αγορά. Περιλαμβάνουν μία αλκυλική αλυσίδα συνδεδεμένη με το βενζολικό δακτύλιο στη θέση πάρα-. Μερικές φορές αντί για βενζόλιο χρησιμοποιούνται ναφθαλένιο, ξυλένιο ή τολουόλιο.



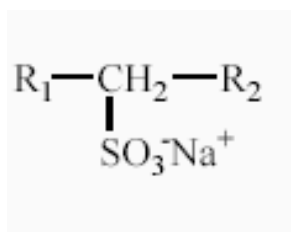
Σχήμα 4.17: γραμμικά αλκυλοβενζολικά SO<sub>3</sub><sup>-</sup>

Το αρχικό βήμα για την αποδόμηση των LAS είναι ω-οξείδωση της τελικής μεθυλενομάδας της αλκυλικής αλυσίδας και σχηματισμός καρβοξυλικού οξέος. Ακολουθεί περαιτέρω σταδιακή μείωση του μήκους της αλκυλικής αλυσίδας μέσω β-οξείδωσης η οποία οδηγεί στο σχηματισμό ενός σουλφοφαινολικού καρβοξυλικού οξέος. Παρουσία μοριακού οξυγόνου, η δομή του αρωματικού δακτυλίου υφίσταται διάνοιξη πριν την αποσουλφούρωση του σχηματιζόμενου δικαρβοξυλικού οξέος. Τα τελικά στάδια της αποδόμησης, συμβαίνουν, πιθανόν, από τις μεταβολικές διεργασίες των βακτηρίων, στις οποίες περιλαμβάνεται ολοκληρωτική διαλυτοποίηση και ενσωμάτωση ενός μέρους στη λάσπη[46].

Τα αρχικά βήματα της αποδόμησης απαιτούν μοριακό οξυγόνο και δεν είναι δυνατόν να συμβούν σε ανοξικές συνθήκες. Στην απομάκρυνση των LAS στις μονάδες επεξεργασίας αποβλήτων περιλαμβάνεται και η προσρόφηση στα σωματίδια της λάσπης[46].

Τα LAS κατηγοριοποιούνται ως ερεθιστικά με τις φράσεις «ερεθιστικά για το δέρμα(R3)» και «κίνδυνος σοβαρής βλάβης στα μάτια(R41)». Περιλαμβάνονται στο Annex I της λίστας των επικίνδυνων ουσιών της Οδηγίας 67/548/EEC.

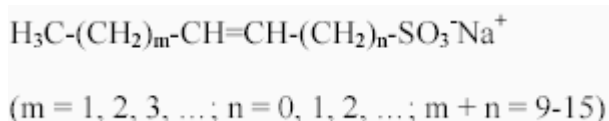
### Τα δευτεροταγή αλκυλικά SO<sub>3</sub><sup>-</sup> (Alkane Sulfonates-AS)



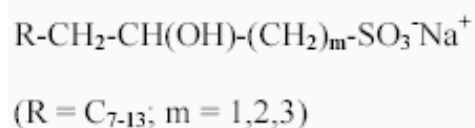
Σχήμα 4.18: Δευτεροταγή AS. (R1+R2)=C11-C17 και η ομάδα του SO<sub>3</sub><sup>-</sup> τοποθετείται τυχαία κατά μήκος της αλκυλικής αλυσίδας.

Χρησιμοποιούνται σε υγρά απορρυπαντικά. Τα εμπορικά προϊόντα αποτελούνται σχεδόν αποκλειστικά από δευτεροταγή AS. Κάποιοι μελετητές προτείνουν ότι το αρχικό στάδιο της αποδόμησης απαιτεί μοριακό οξυγόνο. Η δράση καταλήγει σε σχηματισμό υδρόξυ-SO<sub>3</sub><sup>-</sup> που υδrolύεται προς σχηματισμό θειικού άλατος και κετόνη. Η κετόνη οξειδώνεται σε εστέρα και τελικά διασπάται σε ακετοξύ και στην αντίστοιχη αλκοόλη(Painter 1992). Τα AS δεν αποδομούνται σε αναερόβιες συνθήκες[46].

### A-ολεφινικά SO<sub>3</sub><sup>-</sup> (α-olefin sulfonates-AOS):



Σχήμα 4.19 : δομή των AOS



Σχήμα 4.20: δομή των υδροξυλικών AOS



μία πιθανή διεργασία αποδόμησης περιλαμβάνει το σχηματισμό κετόνης ή οξέος. Είναι αποδομήσιμα σε αερόβιες συνθήκες και δεν αποδομούνται σε αναερόβιες συνθήκες. Τα AOS υφίστανται 84% αποδόμησης σε 27 μέρες[46].

**Τα σαπούνια λιπαρών οξέων:** είναι αλκαλικά άλατα λιπαρών οξέων και χρησιμοποιούνται ως πλάκες σαπουνιών τουαλέτας και ως καθαριστικοί παράγοντες. Για την παρασκευή τους χρησιμοποιούνται διάφορα γνωστά έλαια και λίπη, όπως τω πυρηνέλαιο(C8-C14), το λάδι καρύδας(C12-C16), το λάδι φοινικιάς(C12-C16) και το ζωικό λίπος(C16-C18). Η αποδόμηση των λιπαρών οξέων ακολουθεί τη διεργασία της β-οξειδωσης. Ακολουθεί διαδοχική μείωση του μήκους της αλυσίδας. Τα θραύσματα της αλυσίδας χρησιμοποιούνται για την παραγωγή ενέργειας στα βακτηριακά κύτταρα[46].

### Παρατηρήσεις

- Από τα ανιονικά τασιενεργά μπορούν να προκύψουν λιπαρά οξέα, τα οποία υπάρχουν ελεύθερα στο υγρό απόβλητο ή έχουν μετατραπεί σε αλκάνια (C12-C18). Συνήθως τα C14 αλκάνια ευθείας ή διακλαδισμένης αλυσίδας είναι αντιπροσωπευτικά της αρχικής τους παρουσίας.
- Από τους αλκυλικούς αιθέρες, μπορούν να προκύψουν C10-C15 αλκοόλες, λιπαρά οξέα ή αλκάνια, ευθείας ή διακλαδισμένης αλυσίδας.
- Από τα LAS μπορούν να προκύψουν αλκάνια με κεντρική ανθρακική αλυσίδα
- C10-C13, και στα οποία μπορεί επιπλέον να περιέχουν κάποια ομάδα φαινυλίου ή διακλαδώσεις μετά την διάνοιξη του βενζολικού δακτυλίου.
- Από τα AS με τη διαδικασία της αποδόμησης κετόνη-εστέρας-ακετοξύ, μπορεί να προκύψει ακετικό οξύ και C10-C16 αλκοόλες, οι οποίες με βιολογικές διεργασίες μπορούν να μετατραπούν σε C10-C16 αλκάνια.
- Τα AOS έχουν C12-C18 ανθρακική αλυσίδα. Μπορούν να δώσουν μέσω της αποδόμησης τους κετόνη ή οξύ και με περαιτέρω βιοαποδόμηση και βιοσύνθεση αλκάνια και H/C ευθείας και διακλαδισμένης αλυσίδας.
- Τα σαπούνια λιπαρών οξέων μπορούν να δώσουν ελεύθερα λιπαρά οξέα αλυσίδας C8-C18 και μετά να μειωθεί το μήκος της αλυσίδας δίνοντας λιπαρά οξέα μικρότερης αλυσίδας ενώ με τη διαδικασία της βιοσύνθεσης μπορούν να προκύψουν λιπαρά οξέα μεγαλύτερης ανθρακικής αλυσίδας καθώς επίσης και αλκάνια με τις γνωστές διεργασίες.

### Πιθανή προέλευση

Τα απορρυπαντικά καθώς και οι ενώσεις που μπορούν να προκύψουν από τα βιομηχανικά πλυντήρια και από τη διαδικασία καθαρισμού των βιομηχανικών μονάδων. Τα βιομηχανικά πλυντήρια δουλεύουν κυρίως κατά τους καλοκαιρινούς μήνες, κατά τους οποίους τα ξενοδοχεία είναι σε πλήρη σεζόν. Για παράδειγμα:

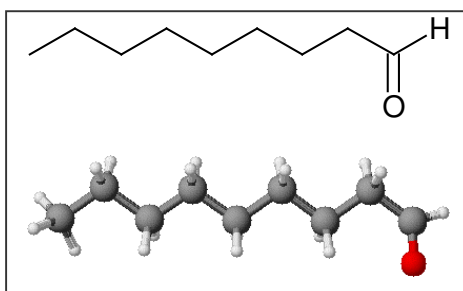
**Μονάδες βιομηχανικών πλυντηρίων ιματισμού**  
**Μονάδες παραγωγής υλικών καθαρισμού**

#### 4.4. Αλδεΐδες

Οι αλδεΐδες προκύπτουν από τα τρόφιμα με διάφορες μικροβιακές διαδικασίες(βλ.κεφάλαιο για τρόφιμα).

##### Εννεανάλη

Η εννεανάλη(nonanal) απαντάται σε εποξικές κόλλες(π.χ. Loctile Extra time Epoxy), σε ρητίνες και σκληρυντικά (Loctile Quickset Poxo Pouch Resin and Hardener και Ardex Moisture Control System-Ardex Hardener). Επίσης, χρησιμοποιείται σε σκευάσματα που χρησιμοποιούνται ως προστατευτικά από την υγρασία (π.χ. Ardex S-2K High Performance Two Component Waterproofing Compound) [68].



Σχήμα 4.21: εννεανάλη

Οι θερμικές διεργασίες συνθετικών πολυμερών παρουσία οξυγόνου σε υλικά συσκευασίας τροφίμων έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία παράπλευρων προϊόντων, συνήθως πτητικών ουσιών. Για παράδειγμα, έχουν προσδιοριστεί 14 υλικά[69] που είναι κορεσμένες και ακόρεστες αλδεΐδες και κετόνες. Έτσι σε συσκευασίες πολυαιθυλενίου έχουν προσδιοριστεί η **εξανάλη**, η 1-επτεν-3-όνη(1-hepten-3-one), 1-όκτεν-3-όνη(1-octen-3-one), **οκτανάλη**, 1-εννεεν-3-όνη(1-nonen-3-one), εννεανάλη(nonanal), τρανσ-2-εννεανάλη(trans-2-nonenal), και διακέτυλο-α-(diacetyl α) ακόρεστες αλδεΐδες και κετόνες.

Έχει βρεθεί ότι η έκθεση εργαζόμενων σε nonanal γίνεται μέσω επιδερμικής επαφής και εισπνοής ενώ ο γενικότερος πληθυσμός εκτίθεται στην nonanal μέσω της χρήσης προϊόντων που την περιέχουν(NIOSH, NOES Survey 1981-1983) [70].

Η εννεανάλη(nonanal) ανιχνεύεται επίσης σε τρόφιμα και σε μονάδες όπου γίνεται επεξεργασία, αποθήκευση και χειρισμός τροφίμων. παράδειγμα αυτών αποτελούν τα ημίσκληρα τυριά(Havarti cheese, 38% λιπαρά) [72], το κατσικίσιο τυρί[73], το επεξεργασμένο ξηρό άπαχο γάλα[71], το ωμό και παστεριωμένο γάλα[74], οι μονάδες επεξεργασίας κρέατος με μαγειρικά λίπη και έλαια(ελαιόλαδο, ηλιέλαιο, βούτυρο και χοιρινό λαρδί) [75], το λαρδί, το κρέας που αποθηκεύεται σε κατάψυξη[76](βλ. κεφ. τρόφιμα).

Έχει ερευνηθεί η αλδεϋδική μόλυνση μεταλλικών νερών σε μπουκάλια PET[77] και έχει βρεθεί ότι οι πιο σημαντικές καρβονυλικές ενώσεις που απαντώνται, είναι η φορμαλδεϋδη και η ακεταλδεϋδη καθώς και οι προπανάλη(propenal) και εννεανάλη(nonanal). Οι αλδεΐδες απαντώνται συχνά στο περιβάλλον σε συγκεντρώσεις  $1 \mu\text{g/l}^{-1}$ , όμως σε μεταλλικό νερό που αποθηκεύεται σε μπουκάλια PET, οι συγκεντρώσεις υπερβαίνουν τα  $200 \mu\text{g/l}^{-1}$ .

Η εννεανάλη είναι συστατικό και του λεμονέλαιου(αιθέρια έλαια)[59].



**Βιομηχανίες πιθανής προέλευσης**

Όπως έχει αναφερθεί, η εννεανάλη απαντάται σε εποξικές κόλλες, σε σκληρυντικά, προστατευτικά από την υγρασία. Επομένως μπορεί να χρησιμοποιείται σε μία σειρά από βιομηχανίες που αυτά τα υλικά έχουν εφαρμογές:

**Καροσσερί, μηχανουργία**

**Επιπλοποιεία-ξυλουργικές εργασίες** (βλ. κεφ. αλκάνια) για παράδειγμα

**Μονωτικά υλικά**

**Για την παραγωγή προϊόντων πολλαπλών φύλλων, ή επιφανειών που έρχονται σε επαφή (π.χ. πολυκαρβονικά φύλλα)**

**Μονάδες παραγωγής και εφαρμογής συσκευασιών**

**Εμφιαλώσεις**

**Μονάδες παραγωγής και διαμόρφωσης πλαστικών και πλαστικών αντικειμένων**

Επίσης η εννεανάλη όπως και άλλες αλδεΐδες παράγονται από τις βιομηχανίες τροφίμων και ποτών και αναψυκτικών, σταφιδεργοστάσια κ.α.(βλ. κεφ. Τρόφιμα). Επιπλέον, η εννεανάλη είναι συστατικό του λεμονελαίου, όπως και το λεμονένιο, το οποίο και αυτό ανιχνεύεται στο βιολογικό καθαρισμό του βιολογικού, και επομένως μπορεί να έχει προέλευση από τις βιομηχανίες τροφίμων(flavoring), από τα απορρυπαντικά και τις βιοτεχνίες κηροπλαστικής(άρωμα), για τα οποία γίνεται εκτενέστερη αναφορά στα κεφάλαια για τα τρόφιμα, απορρυπαντικά, και τα αλκάνια.

**4.5. Κετόνες**

Οι κετόνες που ανιχνεύονται στο βιολογικό καθαρισμό της βιομηχανικής περιοχής του ηρακλείου περιγράφονται στον πίνακα:

**Πίνακας 4.8**

<b>Κετόνες που ανιχνεύονται στη ΒΙ.ΠΕ. Ηρακλείου</b>	
<b>Υγρό απόβλητο</b>	
BENZOPHENONE	December2 in
ETHANONE, 2,2-DIMETHOXY-1,2-DIPHENYL	October1 in, november1 in, January2 in, feb2 in, march2 in, june2 in
<b>Λάσπη</b>	
2-DECANONE	Jan04
2-NONANONE (ISO)	June04, july04

Οι κετόνες γενικώς απαντώνται πολύ συχνά στα τρόφιμα ή στις μονάδες επεξεργασίας τους(βλ.κεφ.τρόφιμα). η βενζοφαινόνη είναι μία ένωση που βρίσκεται σε πολλά άλλα προϊόντα της χημικής βιομηχανίας σε άλλες βιομηχανικές εφαρμογές(βλ.κεφ.βενζοφαινόνη). Επίσης, οι 2-δεκανόνη και 2-εννεανόνη μπορούν να βρίσκονται σε απορρυπαντικά[81].

#### 4.6. Αλκοόλες

Στον πίνακα που ακολουθεί, παρουσιάζονται οι αλκοόλες που ανιχνεύονται στη ΒΙ.ΠΕ. Ηρακλείου.

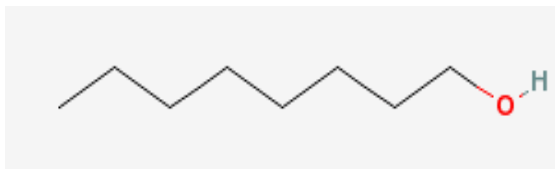
**Πίνακας 4.9 : αλκοόλες που ανιχνεύονται στη ΒΙ.ΠΕ. Ηρακλείου**

<b>Υγρό απόβλητο(είσοδος)</b>	
C8 – C9 κορεσμένες	October1 in, December 1,2 in, may1 in, june1 in, July1 in, march2 in
C10 κορεσμένες	January1 in, feb1 in, april1 in, aug1 in, january2 in, March1 in, sept1 in, October1 in, feb2 in, feb2 out, march2 in,
C12 - C13 κορεσμένες	December1 in, January1 out in, feb1 in, march1,2 in, april1 in, may1 in, june1 in, july1 in, aug1 in, sept1 in, january2 in, june 2 in
C9-C10 ακόρεστες	December1 in, March1 in, may1 in, november1 in, december2 in, january2 in, Sept1 in, feb2 in
ETHANOL, 2-[DODECYLOXY]	May1 in, june1 in
9,12-OCTADECADIEN-1-OL c18	Aug1 in
E-11,13-TETRADECADIEN-1-OL c14	March2 in, june2 in
<b>Λάσπη</b>	
C8 – C12 κορεσμένες	Jan03, feb04, Oct04
C9 – C11 ακόρεστες	Dec03, jan03, feb04, march03
2-TRIDECEN-1-OL C13	April04
PHENYLETHYL ALCOHOL	Feb03, april04, may04, june04, sept04, oct04,
BENZYL ALCOHOL	Aug04,

Οι αλκοόλες παράγονται από την αποδόμηση ποτών και τροφίμων(βλ.κεφ. τρόφιμα).Στη συνέχεια παρατίθενται κάποια στοιχεία για κάποιες από τις αλκοόλες που ανιχνεύονται στο βιολογικό καθαρισμό της βιομηχανικής περιοχής του Ηρακλείου.

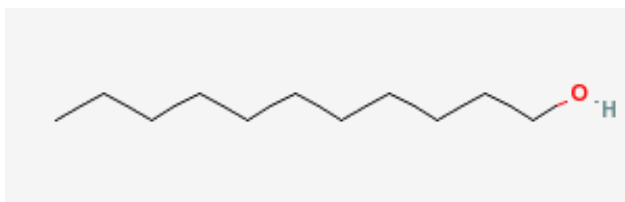
##### 1-οκτανόλη

Η 1-οκτανόλη έχει μοριακό βάρος 130,228 και μοριακό τύπο  $C_8H_{18}O$ . Η δομή της φαίνεται στο σχήμα:



**Σχήμα 4.22: 1-οκτανόλη**

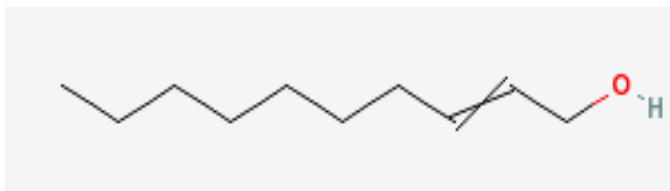
Η 1-οκτανόλη είναι ένα ελαφρώς ιξώδες υγρό που χρησιμοποιείται ως αντιαφριστικός παράγοντας ή ως υγραντικός παράγοντας. Επίσης, χρησιμοποιείται σε προστατευτικές επιστρώσεις, επικαλύψεις και επενδύσεις, σε κεριά και λάδια και ως πρώτη ύλη για πλαστικοποιητές[78]. Περιλαμβάνεται στη λίστα των επικίνδυνων ουσιών του «P.A Labor& Industry Laws& Regulations»[79]. Η 1-οκτανόλη βρίσκεται στη λίστα της Ευρωπαϊκής Ένωσης των χρησιμοποιούμενων προσθετικών τροφίμων[58].

**Ενδεκανόλη**

Σχήμα 4.23: ενδεκανόλη

Η ενδεκανόλη έχει μοριακό βάρος 172.3 και μοριακό τύπο  $C_{11}H_{24}O$ . Άλλες ονομασίες της είναι δεκυλική καρβινόλη και “tip-nip”. Η μοριακή δομή της φαίνεται στο σχήμα[80]:

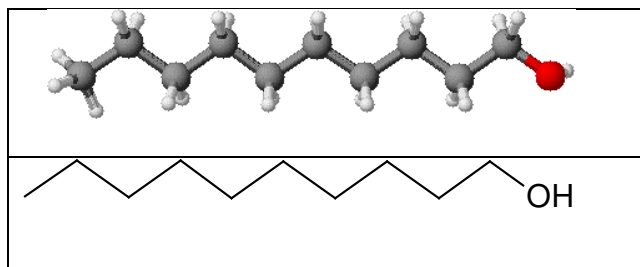
Η ενδεκανόλη απαντάται στα τρόφιμα(βλ. κεφάλαιο τρόφιμα).

**trans-2-δεκενόλη**

Σχήμα: trans-2-δεκενόλη

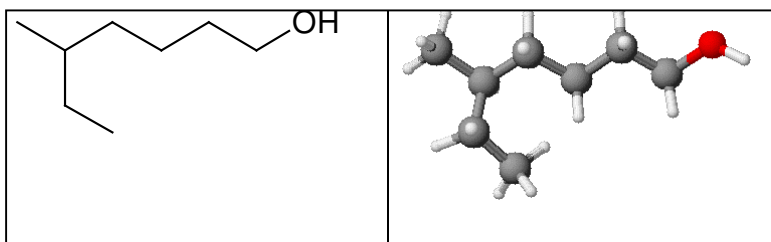
Η trans-2-δεκενόλη έχει μοριακό τύπο  $C_{10}H_{20}O$  και μοριακό βάρος 156.265. η δομή της φαίνεται στο σχήμα:

Η trans-2-δεκενόλη απαντάται στα τρόφιμα(βλ. κεφάλαιο τρόφιμα).

**Δεκανόλη**

Σχήμα 4.24: δεκανόλη

Η δεκανόλη ανιχνεύεται στο υγρό απόβλητο και στη λάσπη του βιολογικού καθαρισμού της ΒΙ.ΠΕ. Ηρακλείου. Γενικώς ανιχνεύεται στα τρόφιμα(βλ.κεφ τρόφιμα). Βρίσκεται στη λίστα των επικινδύνων ουσιών σύμφωνα με το «P.A Labor& Industry Laws& Regulations»[79].

**2-αίθυλο-1-εξανόλη**

Σχήμα 4.25: 2-αίθυλο-1-εξανόλη

Η 2-αίθυλο-1-εξανόλη ανιχνεύεται στο υγρό απόβλητο και στη λάσπη του βιολογικού της ΒΙ.ΠΕ. Ηρακλείου. Περιλαμβάνεται στη λίστα των επικινδύνων ουσιών του «P.A Labor& Industry Laws& Regulations» [79].

**Εννεανόλη** :η εννεανόλη βρίσκεται στη λίστα της Ευρωπαϊκής Ένωσης των χρησιμοποιούμενων προσθετικών τροφίμων[66].

**Βιομηχανίες προέλευσης**

- Με βάση τα παραπάνω, οι αλκοόλες έχουν προέλευση από τις βιομηχανίες τροφίμων και ποτών.
- Η 1-οκτανόλη μπορεί να έχει προέλευση από τις βιομηχανίες των πλαστικών(πλαστικοποιητές), από τις μονάδες κηροπλαστικής, αλλά και σε μονάδες που μπορεί να χρησιμοποιούνται διαλύτες προστατευτικές επικαλύψεις(π.χ. σε μηχανουργία, επιπλοποιία, στην ALOUMIL(πλαστικά), κ.α.)

#### 4.7. Τρόφιμα

Ως αποτέλεσμα της ατελούς αναερόβιας αποδόμησης της οργανικής ύλης(π.χ. στην κοπριά), ειδικά των **πρωτεϊνών και των υδατανθράκων**, προκύπτουν ομάδες προϊόντων που μπορούν να υποδιαιρεθούν σε τέσσερις χημικές κατηγορίες: **λιπαρά οξέα ευθείας και διακλαδισμένης αλυσίδας, αρωματικές ενώσεις(π.χ. ινδόλια και φαινόλες), αζωτούχες ενώσεις και θειούχες ενώσεις** (π.χ. υδρογονοσουλφίδια και μερκαπτάνες)[82].

Τα **λιπαρά οξέα** μπορεί να περιέχουν 2 έως 9 άτομα άνθρακα. Παραδείγματα αυτών αποτελούν το βουτυρικό, το βαλερικό, και το καπροϊκό οξύ με ευθεία ή διακλαδισμένη αλυσίδα. Οι ζυμώσεις της ζάχαρης συνήθως αποδίδουν μικρής αλυσίδας λιπαρά οξέα(**acetic, propionic, lactic, succinic, formic and butyric acids**). Από την αποδόμηση των πρωτεϊνών παράγονται καρβοξυλικά οξέα ευθείας και διακλαδισμένης αλυσίδας θειούχες ενώσεις, **αμίνες, αμμωνία, φαινόλες και ινδόλια**. Οι κύριες ενώσεις που ανήκουν στην ομάδα των αρωματικών ενώσεων είναι το ινδόλιο, η p-κρεζόλη, η 4-ethylphenol και phenylpropionate, και παράγονται από τη μικροβιακή αποδόμηση της τυροζίνης. Οι ενώσεις phenylacetate και phenylpropionate παράγονται από τη φαινυλαλανίνη. Ο μεταβολισμός της τρυπτοφάνης έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή **indole** και indole acetate. Οι θειούχες ενώσεις παράγονται από τα ανεροβικά βακτήρια μέσω της αναγωγής του θείου και το μεταβολισμό των θειούχων αμινοξέων. Από την μικροβιακή αποδόμηση παράγονται ενώσεις χαρακτηριστικής μυρωδιάς όπως υδρογονοσουλφίδια, μερκαπτάνες και dimethylsulfide, **αμίνες, μικρής αλυσίδας αλκοόλες, κετόνες αλδεΐδες αρωματικές ενώσεις και οξέα**[82].

Η αντίδραση Maillard ανάμεσα σε αναγόμενα σάκχαρα και αμινοξέα είναι μία από της πιο σημαντικές αντιδράσεις για την παραγωγή οργανικών ενώσεων σε μαγειρεμένα τρόφιμα. Τα προϊόντα της αντίδρασης Maillard, υφίστανται περαιτέρω αντιδράσεις που οδηγούν στο σχηματισμό σημαντικών πτητικών ενώσεων, συμπεριλαμβανόμενων και των ετεροκυκλικών, όπως οι **πυραζίνες, oxazoles, thiophenes, thiazoles, 2-furfurthiol** και άλλες ετεροκυκλικές θειούχες ενώσεις.

Κατά την αντίδραση Shrecker, ως αποτέλεσμα της αποδόμησης της μεθειονίνης, παράγονται ενώσεις όπως η methional, mathanethiol και **2-propenal**[82]. Οι θειούχες ενώσεις βρίσκονται σε πολλά τρόφιμα, ποτά και αναψυκτικά, και συνήθως απαντώνται σε γαλακτοκομικά προϊόντα, όπως το γιαούρτι και τα «μουχλιασμένα» τυριά[83]. Οι θειούχες ενώσεις αποτελούν μία, δομικά, διακριτή τάξη μορίων που παρέχουν ένα μεγάλο εύρος αρωματικών και γευστικών χαρακτηριστικών σε διάφορα τυριά(πχ Cheddar και άλλες ποικιλίες)[83,84]. Σε αυτές τις ενώσεις περιλαμβάνονται οι methanethiol, methional, dimethyl sulfide(DMDS), dimethyl trisulfide(DTMS), carbonyl sulfide και hydrogen sulfide[82,83,84]. Σε αναλύσεις που έγιναν σε λάσπη από μονάδες παραγωγής τυριού, ανιχνεύθηκαν θειούχες ενώσεις, εκ των οποίων και το διμέθυλοτρισουλφίδιο, το οποίο συσχετίστηκε με την methanethiol[84].

Η παραγωγή πολλών θειούχων ενώσεων, στο τυρί, συνδέεται με την παραγωγή της methanethiol, όχι μόνο από βακτήρια αλλά και από ζύμες. Από το μεταβολισμό της methanethiol, παράγεται ένα μεγάλο εύρος οργανικών ενώσεων που συμβάλουν στο άρωμα και τη γεύση του τυριού, μεταξύ των οποίων το DMDS και DMTS. Το DMTS που είναι ένα τυπικό συστατικό του αρώματος του τυριού, παράγεται από την αυτοοξειδωση της methanethiol[83].

Στον πίνακα 4.10 παρουσιάζονται συνοπτικά οι αλδεΐδες Shrecker και οι πυραζίνες, σε τηγανητή πατάτα[85]:

**Πίνακας 4.10**

**Αλδεΐδες Shrecker και πυραζίνες σε τηγανητή πατάτα**

<b>Αλδεΐδες</b>	<u>Benzaldehyde</u> , benzeneacetaldehyde, 3-methyl-butanal, 3-(metyltio)-propanal, 2-methyl-butanal
<b>Πυραζίνες</b>	2,5-dimethyl-pyrazine, 2,3-dimethyl-pyrazine, 2,5-dimethyl-ethyl-pyrazine, 2,6-dimethyl-pyrazine, 5-methyl-2-ethyl-pyrazine, 2-ethyl-6-methyl-pyrazine, ethyl-pyrazine, ethyl-pyrazine, 2-ethyl-3-methyl-pyrazine, 2-vinyl-pyrazine, 2-ethenyl-6-methyl-pyrazine
<b>σουλφίδια</b>	Dimethyl disulfide, dimethyl trisulfide

Κατά την επεξεργασία των τροφίμων, συμβαίνει θερμική οξείδωση των άκρων των ακυλικών αλυσίδων των ακόρεστων λιπιδίων. Ως αποτέλεσμα αυτής της αντίδρασης, παράγεται ένας μεγάλος αριθμός οργανικών ενώσεων. Τα τυπικά προϊόντα της οξείδωσης του λίπους, είναι λιπαρά οξέα, **αλδεΐδες, κετόνες, αλκοόλες, εστέρες, αλκάνια, και αλκένια [82,86,87]**. Επίσης παράγεται και ένας αριθμός τερπενίων και φουρανίων(π.χ. 2-pentyl-furan)[87].

Κατά την επεξεργασία του κρέατος με μαγειρικά λίπη και έλαια(ελαιόλαδο, ηλιέλαιο, βούτυρο και χοιρινό λαρδί) αυξάνονται οι ενώσεις που σχηματίζονται από την οξείδωση των λιπαρών οξέων, όπως οι αλδεΐδες, οι κετόνες, οι αλκοόλες και οι H/C. Από αναλύσεις που έγιναν με την τεχνική SPME-GC-MS, βρέθηκε[75] ότι επεξεργασμένο χοιρινό κρέας με ηλιέλαιο παρουσίασε υψηλή περιεκτικότητα σε αλειφατικές κετόνες, λόγω των πολυκόρεστων οξέων, και ιδιαίτερα σε εξανάλη. Επίσης παρουσιάστηκαν περισσότερες ετεροκυκλικές ενώσεις που προέρχονται από λιπίδια, και επίσης η pentan-1-ol, hexanal, hept-2-enal, nonanal, decanal, benzaldehyde, heptan-2-one, undecan-2-one, tridecanone, heptadecan-2-one και nonane-2-one. Στο λαρδί απομονώθηκαν αλδεΐδες Shreker, όπως 2-methylbutanal και 3-methiopropanal και θειούχες ενώσεις.

Οι αλδεΐδες θεωρείται ότι αποτελούν μεταβολικά ενδιάμεσα της μικροβιακής αλκανικής μετατροπής. Οι αλδεΐδες οξειδώνονται σε λιπαρά οξέα μέσω της αλδεϋδικής dehydrogenase [88]. Επιπλέον, κατά την αποθήκευση των λιπαρών τροφίμων, παρατηρείται αυτοοξείδωση των πολυακόρεστων λιπαρών οξέων(από τα λιπίδια), από την οποία παράγονται μικρής αλυσίδας κορεσμένες ή ακόρεστες αλδεΐδες, κετόνες και αλκοόλες. Οι ακόρεστες αυτές ενώσεις μπορούν να υποστούν περαιτέρω οξείδωση, σε δευτερεύουσες αντιδράσεις, οι οποίες αποδίδουν έναν αριθμό άλλων προϊόντων όπως αλδεΐδες κετόνες, οξέα, αλκοόλες, υδρογονάνθρακες, λακτόνες και εστέρες. Έχει τεκμηριωθεί ότι από έναν τύπο λιπαρού οξέος μπορούν να παραχθούν περίπου 100 νέα προϊόντα[82].

Ένας αριθμός πτητικών οργανικών ενώσεων στα τρόφιμα μπορεί να παραχθεί από μικροβιολογικές διεργασίες. Οι μικροοργανισμοί, όπως οι ζύμες οι μύκητες και τα βακτήρια παράγουν μίγματα οργανικών ενώσεων, όπως οξέα, αλκοόλες, **αλδεΐδες, εστέρες, κετόνες, λακτόνες, πυραζίνες, αμίνες**, θειούχες ενώσεις και **τερπενοειδή[82]**.

Η αλλοίωση του κρέατος που αποθηκεύεται σε κατάψυξη, οφείλεται κυρίως στη δράση των ψυχροτροφικών βακτηρίων. Από χημική ανάλυση κατεψυγμένου κρέατος(luncheon meat) με τη μέθοδο GC-MS[76], ανιχνεύθηκε ένας αριθμός οργανικών ενώσεων, στις οποίες περιλαμβάνονται οι υδρογονάνθρακες, αλδεΐδες, κετόνες και αλκοόλες. Σε αυτές τις ενώσεις περιλαμβάνονται οι διακλαδισμένης αλυσίδας C12 H/C, 3-methylbutanal, ethanol, 2-methylpropanal, 3-methylbutanal, nonanal, decanol, butanol και 2,3 diol. Κατά την αποθήκευση στην κατάψυξη μαγειρεμένου κοτόπουλου[86] παρατηρήθηκαν μεγάλες αυξήσεις στα τυπικά προϊόντα οξείδωσης των λιπιδίων, όπως οι κορεσμένες και ακόρεστες αλδεΐδες καθώς και τα αλκυλιωμένα φουράνια.

Έχει βρεθεί από την οξείδωση των ημίσκληρων τυριών, από την ακτινοβολία του φωτός μπορούν να παραχθούν παραπροϊόντα τα οποία έχουν προσδιοριστεί σε τυρί (Havarti cheese, 38% λιπαρά), μέσω της αναλυτικής μεθόδου SPME-GC [72] και είναι η 1-πεντανόλη, 1-εξανόλη, nonanal και βενζαλδεΐδη. Η αύξηση των στερεών στα τυριά έχει ως αποτέλεσμα την απώλεια λίπους[89]. Επίσης, σε κατσικίσιο τυρί έχουν προσδιοριστεί μέσω της μεθόδου SPME-GC/MS [73], αυξημένες συγκεντρώσεις των πτητικών ουσιών, 1-επτανόλη, επτανάλη, nonanal, decanal, 2-decenone οι οποίες σχηματίζονται από την οξείδωση των ακόρεστων λιπαρών οξέων. Με χρήση της αέριας χρωματογραφίας/ φασματομετρίας μάζας[90], έχει γίνει ποιοτικός προσδιορισμός οργανικών ενώσεων σε τυρί, κατά την αποθήκευσή του. Προσδιορίστηκαν 28 οργανικές ενώσεις και παρατηρήθηκε ότι, κατά την έκθεση του τυριού σε φως, ανιχνεύθηκαν αυξημένες συγκεντρώσεις εξανίου, εξανάλης, επτανάλης, οκτανάλης και εννεανάλης, ενώ με άνοδο της θερμοκρασίας, καταγράφηκαν αυξημένες συγκεντρώσεις της 2-propyl-1-pentanol, 2-hexanone, 2-octanone, 2-decanone, 2-tridecanone, octanal, nonanal και decanal.



Με ανάλυση(headspace) σε κατσικίσιο τυρί(Monterey Jack goat milk cheese)[89], προσδιορίστηκαν συγκεκριμένες οργανικές ενώσεις εκ των οποίων τα οξέα, οι εστέρες, οι αλδεΐδες, οι κετόνες και οι αλκοόλες περιγράφονται συνοπτικά στον πίνακα 4.11:

Πίνακας 4.11

<b>Οργανικές ενώσεις σε κατσικίσιο τυρί(Monterey Jack goat milk cheese)</b>	
<b>Αλδεΐδες</b>	Propionaldehyde, butanal, pentanal
<b>Κετόνες</b>	2,3-butanedione, 2-hexanone, 3-ethyl-2-pentanone, 2-heptanone, 3-hydroxy-2-butanone, hydroxy-acetone, nonanone, 2-decanone
<b>Αλκοόλες</b>	Methanol, ethanol, propanol, butanol, pentanol, 3-methyl-2-pentanol, 2-butanediol
<b>Οξέα-εστέρες</b>	Acetic acid, butanoic acid, 2-methyl-butanoic acid, pentanoic acid, hexanoic acid, heptanoic acid, octanoic acid, nonanoic acid

Επίσης, με χρήση αέριας χρωματογραφίας έχει προσδιοριστεί ότι η nonanal, 4,5-epoxy-2-decanal, 3-methoxy-4-hydroxy-benzaldehyde(vanillin), butanoic acid, pentanoic acid, phenylacetic acid, octanoic acid και το εξανοϊκό οξύ βρίσκεται και σε θερμικά επεξεργασμένο ξηρό άπαχο γάλα [71]. Πολλές πτητικές ουσίες παράγονται κατά τη θερμική επεξεργασία του γάλακτος. Με χρήση της μικροεγχύλισης και της αέριας χρωματογραφίας, έχουν προσδιοριστεί 20 τέτοιες ενώσεις σε ωμό και παστεριωμένο γάλα, των οποίων το ποσοστό των λιπαρών ποικίλλει [74]. Τέτοιες ενώσεις, είναι το dimethyltrisulfide, 2-hexanone, 2-heptanone, 2-nonanone, 2-undecanone, 2-methylpropanal, 3-methylbutanal, heptanal decanal. Σε γάλα με υψηλή περιεκτικότητα σε λιπαρά, απαντώνται μεγαλύτερες συγκεντρώσεις των μεθυλοκετονών. Για παράδειγμα συχνά απαντώνται ενώσεις όπως η 2,3 butanedione, 2-heptanone, 2 nonanone, 2 methyl propanal, 3 methylbutanal, nonanal, decanal και dimethylsulfide.

Στον πίνακα που ακολουθεί περιγράφονται οι οργανικές ενώσεις που ανιχνεύονται σε αλατισμένα, στεγνά, καπνιστά κρέατα[91], αφού έγινε κάποια στοιχειώδης ομαδοποίησή τους:

Πίνακας 4.12

<b>Οργανικές ενώσεις που ανιχνεύονται σε αλατισμένα, στεγνά, καπνιστά κρέατα</b>	
<b>αλδεΐδες</b>	Hexanal, benzaldehyde, nonanal, octanal, decanal, benzeneacetaldehyde, heptanal, butanal-3-methyl, 2-methyl-butanal, hexenal, pentanal, 2-methyl-propanal, 2,4 heptadienal, 2-ethyl-hexanal
<b>Κετόνες</b>	2-butanone, 2-pentanone, 2-heptanone, 2-hexanone, 2,3-butanedione, 2-nonanone, methyl isobutyl ketone, 3-hydroxy-butanone, cyclopentanone, 3-methyl-2-pentanone, 1-hydroxy-2-propanone, 2,3-octanedione, 2-methyl-cyclopentanone, 3-methyl-cyclopentanone, 2-methyl-2-cyclopenten-1-one, 3-methyl-2-cyclopenten-1-one
<b>Αλκοόλες</b>	1-hexanol, 1-butanol, 2-butanol, 2-pentanol, 1-butanol-2-methyl, 1-octanol, 1-pentanol, 1-propanol, 1-butanol-3-methyl, isopropyl alcohol, 1-octen-3-ol, 1-propanol-2-methyl, 2-heptanol, 2-ethyl-1-hexanol, 1-penten-3-ol
<b>Οξέα</b>	Acetic acid, butanoic acid, 2-methyl-butanoic acid
<b>Εστέρες</b>	Ethyl acetate, butanoic acid-ethyl ester, hexanoic acid-ethyl ester, 1-butanol-3-methyl acetate, acetic acid-methyl ester, propanoic acid-ethyl ester, butanoic acid methyl ester, octanoic acid ethyl ester, n-Propyl acetate, butanoic acid-2-methyl-ethyl ester, pentanoic acid ethyl ester, butanoic acid-3-methyl-ethyl ester, 1-butanol-2-methyl-acetate,
<b>Τερπένια</b>	a-pinene, limonene, camphene
<b>Πυριδίνες</b>	Pyridine, 2-methyl-pyridine, 3-methyl-pyridine
<b>Πυραζίνες</b>	Trimethyl-pyrazine, methyl-pyrazine, 2,6-dimethyl-pyrazine, ethyl-pyrazine
<b>Σουλφίδια</b>	Dimethyl-disulfide, dimethyl-trisulfide
<b>Αρωματικά</b>	Benzene, toluene, ethylbenzene, 1,2,3-trimethyl-benzene, 1-ethyl-2-methyl-benzene, dimethyl-benzene
<b>φουράνια</b>	2-furancarboxaldehyde, 2-(n-pentyl)-furan, 2-methyl-furan, 2-ethyl-furan
<b>φαινόλες</b>	Φαινόλη, 4-methyl-phenol, 2-methyl-phenol, 2-methoxy phenol,
<b>Η/С</b>	1-octene, 1-undecene 2-octene

Στον πίνακα 4.13 [92] και 4.14[93] περιγράφονται οι οργανικές ενώσεις που ανιχνεύονται σε βοδινό και σε χοιρινό κρέας αντιστοίχως:

Πίνακας 4.13

Οργανικές ενώσεις που ανιχνεύονται σε βοδινό κρέας	
αλδεΐδες	Pentanal, hexanal, benzaldehyde, heptanal, nonanal, octanal, benzeneacetaldehyde, 3-methyl-butanal, 2-methyl-butanal, 2,4-decadienal, 2-heptenal, 2-octenal, 2-nonenal, 2-decenal, undecanal, 2-methyl-2-butenal
αλκοόλες	1-hexanol, 1-heptanol, 1-octanol, 1-pentanol, 1-octen-3-ol, 2-cyclopenten-1-ol-2-methyl
κετόνες	2-pentanone, 3-pentanone, 2-hexanone, 3-hexanone, 2-heptanone, 3-heptanone, 2-octanone, 2-nonanone, 2-decanone, cyclopentanone, 1-hydroxy-2-propanone, 3-hydroxy-2-pentanone, 2-hydroxy-3-pentanone,
σουλφίδια	Dimethyl disulfide, dimethyl trisulfide, dimethyl-tetrasulfide, methylethyl-disulfide
πυραζίνες	Pyrazine, methyl-pyrazine, ethyl-pyrazine, trimethyl-pyrazine, 2-ethyl-5-methyl-pyrazine, 2-ethyl-3-methyl-pyrazine, 2,5-dimethyl-pyrazine, 2,3-dimethyl-pyrazine, 2,6-dimethyl-pyrazine, 2,5-dimethyl-3-ethyl-pyrazine,
φουράνια	5-methyl-2-furancarboxaldehyde, 2-ethyl-furan, 2,5-dimethyl-furan, 2-n-butyl-furan, 2,4-dimethyl-furan, 2-hexyl-furan, 2-propyl-furan, 2-ethyl-5-methyl-furan, 2-heptyl-furan, 3-phenyl-furan, 2-n-octyl-furan, 2-92-pentenyl-furan
θειούχες ενώσεις	2-methyl-thiophene, 2-ethyl-thiophene, thiazole, 2-acetylthiazole, 3-methyl-thiophene, 2,5-dimethyl-thiophene, 4-methyl-thiazole, 4,5-dimethyl-thiazole, 2,3-dihydro-thiophene, 4,5-dihydro-2-methyl-thiophene, 2-octyl-4-methyl-thiazoline

Πίνακας 4.14

Οργανικές ενώσεις που ανιχνεύονται σε χοιρινό	
Αλδεΐδες	Pentanal, 3-methyl-butanal, 3-methyl-butanal, hexanal, heptanal, octanal, nonanal, decanal, undecanal, dodecanal, tridecanal, tetradecanal, pentadecanal, hexadecanal, 2-octenal, 2-nonenal, 2-decenal, 2-undecenal, 2,4-decadienal, benzaldehyde, benzeneacetaldehyde
Κετόνες	Acetone, 2-butanone, 2-pentanone, 3-pentanone, 2-heptanone, 2-octanone, 2-nonanone, 2-decanone, 2-pentadecanone, 2,3-butanedione, 2,3-pentanedione, 2,3-octanedione, 2-propanone-1-hydroxy, 2-butanone-3-hydroxy, 2-propanone-1-acetyloxy
Αλκοόλες	1-pentanol, 1-heptanol, 1-octanol, 1-octen-3-ol
Οξέα	Acetic acid
Σουλφίδια	Dimethyl disulfide, dimethyl trisulfide, carbon disulfide, dimethyl tetrasulfide
φουράνια	2-furancarboxaldehyde, 2-n-pentyl-furan, 2-furanmethanol, tetrahydro-furan, 2-ethyl-furan, 2-n-butyl-furan, 2-hexyl-furan, 2-heptyl-furan, 2-phenyl-furan, 2-n-octyl-furan, 2-pentenyl-furan,
Θειούχες ενώσεις	Thiophene, 2-methyl-thiophene, 2-acetyl-thiazole, 2-thiophene-carboxaldehyde, 2-pentyl-thiophene
πυραζίνες	Pyrazine, methyl-pyrazine, ethyl-pyrazine, 2,6-dimethyl-pyrazine, 2,5-dimethyl-pyrazine, trimethyl-pyrazine, 2,5-dimethyl-3-ethyl-pyrazine, 2-ethyl-5-methyl-pyrazine, 2-ethyl-6-methyl-pyrazine
H/C	1,3-octadiene

Στον πίνακα 4.15 περιγράφονται συνοπτικά οι ενώσεις που ανιχνεύθηκαν σε καφέ φίλτρου και στιγμιαίο καφέ[94]:

Πίνακας 4.15

Οργανικές ενώσεις που ανιχνεύθηκαν σε καφέ φίλτρου και στιγμιαίο καφέ	
πυραζίνες	2,5-dimethyl-3-ethylpyrazine, 2,6-dimethyl-3-ethylpyrazine, 2-isopropyl-3-methoxypyrazine, 2,3-diethyl-5-methylpyrazine, 2-isobutyl-3-methoxypyrazine, 2-ethenyl-3,5-dimethyl-pyrazine, 2-ethenyl-3-ethyl-5-methyl-pyrazine
Φουράνια	2,3-dihydro-4-hydroxy-2,5-dimethyl-(3-furanone), 3-hydroxy-4,5-dimethyl-2(5H)furanone, 3-hydroxy-5-ethyl-4-methyl-2(5H)furanone
Θειούχες ενώσεις	3-methylthio-propanal, 2-furanmethanethiol, 2-methyl-3-furanethiol, 2-acetyl-thiazoline, 3-mercapto-methylbutylformate
Σουλφίδια	Dimethyl trisulfide
Φαινόλες	4-ethyl-2-methoxy-phenol, 2-methoxy-4-vinyl-phenol
Ινδόλια	1H-indole-3-methyl
Αλδεΐδες	4-hydroxy-3-methoxy-benzaldehyde
κετόνες	2,3-butanedione, 1-octen-3-one, β-damascenone

Στον πίνακα 4.16 [95] περιγράφονται κάποιες οργανικές ενώσεις που ανιχνεύθηκαν σε ψημένη πατάτα και στον πίνακα 4.17, κάποιες οργανικές ενώσεις που ανιχνεύονται σε καπνιστό σολομό και άλλα θαλασσινά:



Πίνακας 4.16

<b>οργανικές ενώσεις που ανιχνεύθηκαν σε ψημένη πατάτα</b>	
<b>πυραζίνες</b>	Methyl-pyrazine, ethyl-pyrazine, trimethyl-pyrazine, 2,5-dimethyl-pyrazine, 2,5-dimethyl-3-ethyl- pyrazine, 2,6-dimethyl- pyrazine, 2-ethyl-5-methyl- pyrazine, 2-ethyl-6-methyl- pyrazine, 2,6-dimethyl-3-ethyl-pyrazine, 2-isopropyl-3-methoxy-pyrazine, 2,3-diethyl-5-methyl-pyrazine, 2-ethyl-3-methyl- pyrazine, 2-ethenyl-6-methyl- pyrazine, 2,5-dimethyl-3-(3-methylbutyl)-pyrazine-, 2,6-dimethyl-3-(2-methylpropyl)- pyrazine, 2,3,5-trimethyl-6-(3-methylbutyl)-pyrazine, 2-methyl-5-(1-propenyl)- pyrazine, 2,6-dimethyl-3-(2-methylbutyl)- pyrazine
<b>Σουλφίδια</b>	Dimethyl disulfide, dimethyl trisulfide, methyl-propyl-disulfide, benzyl-methyl-sulfide, diphenyl-sulfide, benzyl-methyl-disulfide
<b>Φουράνια</b>	2-furan-carboxaldehyde, 2-(n-pentyl)-furan, 5-methyl-2-furan-carboxaldehyde, 2-methyl-3(2H)furanone
<b>Φαινόλες</b>	2-methoxy-phenol, 2-methoxy-4-vinyl-phenol
<b>Αρωματικά</b>	Ethyl-benzene, propyl-benzene
<b>Θειούχες ενώσεις</b>	3,4-dithionane, 2,3-dithioctane, 5-methyl-2-thiophene-carboxaldehyde
<b>Αλδεΐδες</b>	Hexanal, heptanal, nonanal, decanal, 2-heptenal, 2-nonenal, 2-undecenal, 2-dodecenal, 2,4-heptadienal, 2,4-nonadienal, 2,4-decadienal, benzaldehyde, benzeneacetaldehyde
<b>Κετόνες</b>	2-pentadecanone, 3,5,5-trimethyl-2-cyclohexen -1-one, 3,5-octadien-2-one, 2,3-octanedione, 3-ethylcyclopentanone
<b>Αλκοόλες</b>	1-octen-3-ol, cetyl-alcohol
<b>Οξέα-εστέρες</b>	Methyl ester-hexadecanoic acid, octadecanoic acid-methyl ester, tetradecanoic acid-methyl ester

Πίνακας 4.17[96]

<b>Οργανικές ενώσεις που ανιχνεύονται σε καπνιστό σολομό και άλλα θαλασσινά</b>	
<b>1-πεντεν-3-όλη (1-penten-3-ol)</b>	Καπνιστός σολομός, κοκκινιστός σολομός, σολομός κονσέρβα
<b>1-επτανόλη (1-heptanol)</b>	κοκκινιστός σολομός, σολομός κονσέρβα
<b>Εννεανάλη (Nonanal)</b>	Καπνιστός σολομός, κοκκινιστός σολομός, σολομός κονσέρβα
<b>Λεμονένιο (d-limonene)</b>	Καπνιστός σολομός, μαγειρευτά μύδια
<b>2,3-διμέθυλο-πυραζίνη (2,3-dimethylpyrazine)</b>	Χυμός μυδιού, ψητές γαρίδες
<b>2-μέθυλοφαινόλη (2-methylphenol)</b>	Καπνιστός σολομός

Στον πίνακα 4.18 περιγράφονται, συνοπτικά, κάποιες οργανικές ενώσεις που ανιχνεύθηκαν κατά το μαγείρεμα σιτάλευρου [97]:

Πίνακας 4.18

<b>Οργανικές ενώσεις που ανιχνεύθηκαν κατά το μαγείρεμα σιτάλευρου</b>	
<b>Θειούχες ενώσεις</b>	2-methyl-thiophene, 2-furan-methanethiol, 2-acetylthiazole, 2-thiophenecarboxaldehyde, 2-ethyl-thiophene, 2-methyl-4,5-dihydro-3(2H)-thiophenone, 4-methylthiazole, 3-mercapto-butanone, 4,5-dimethyl-thiazole, 3,4-dimethyl-thiophene, 2-butyl-thiophene, 4,5-dimethyl-thiazole, 4,5-dihydro-methylthiophene, 3-ethyl-thiophenecarboxaldehyde, 4-ethyl-2-methyl-thiazoline, 2,4,5-trimethyl-thiazoline, 1-methylthio-propanone
<b>Πυραζίνες</b>	Pyrazine, methyl-pyrazine, 2,5-dimethyl- pyrazine, 2,3-dimethyl- pyrazine, 2,5-dimethyl-ethyl-pyrazine, 2-ethyl-6-methyl- pyrazine, 2,6-dimethyl-3-ethyl- pyrazine, ethyl- pyrazine, 2,3-diethyl-5-methyl- pyrazine, 2-vinyl- pyrazine, 2-ethenyl-6-methyl- pyrazine, n-pentyl- pyrazine
<b>Φουράνια</b>	2-(n-pentyl)-furan, 2-furanmethanol, 2-ethyl-furan, 2-propyl-furan, 2-(1-pentenyl)furan, 2-methyl-5-propyl-furan
<b>Αρωματικές</b>	Toluene, naphthalene, dimethylbenzene
<b>Πυρρόλια</b>	Pyrrole, 2-methyl-1H-pyrrole, 1-ethyl-1H-pyrrole, 3-methyl-pyrrole
<b>Σουλφίδια</b>	Dimethyl trisulfide
<b>Τερπένια</b>	limonene
<b>Οξέα-εστέρες</b>	Acetic acid
<b>Ινδόλια</b>	2,3-dihydro-1H-indole
<b>Αλδεΐδες</b>	Hexanal, benzaldehyde, nonanal, octanal, decanal, benzeneacetaldehyde, heptanal, 3-methyl-butanal, 2,4-decadienal, pentanal, 2-nonenal, 2-methyl-butanal, dodecanal, undecanal, 2-octenal, 2-heptenal, 2-butyl-2-octenal
<b>Κετόνες</b>	2-heptanone, 2-hexanone, 2-nonanone, 1-octen-3-one, 6-methyl-5-hepten-2-one, 2,3-pentanedione, 6,10-dimethyl-5,9-undecanediene-2-one
<b>αλκοόλες</b>	1-hexanol, 1-pentanol, 1-octen-3-ol

Στον πίνακα 4.19 παρουσιάζονται οι οργανικές ενώσεις που ανιχνεύονται σε κολοκυθόσπορους κατά τη θερμική επεξεργασία τους για τη διεξαγωγή σπορελαίου:

Πίνακας 4.19[98]

<b>Οργανικές ενώσεις σε κολοκυθόσπορους κατά τη διεξαγωγή σπορελαίου</b>	
<b>Αλδεΐδες</b>	Hexanal, benzaldehyde, nonanal, benzeneacetaldehyde, 3-methyl-butanal, 2-hexenal, pentanal, 2-methyl-butanal, 2-methyl-propanal, 2-heptenal
<b>κετόνες</b>	2-butanone, 2-pentanone, 2-heptanone, 2,3-butanedione
<b>Αλκοόλες</b>	1-hexanol, 1-pentanol, 3-methyl-butanal, benzene-ethanol, benzyl-alcohol, 1-butanol-2-methyl, 1-penten-3-ol
<b>Πυραζίνες</b>	Methyl-pyrazine, 2,5-dimethyl-pyrazine, 2,5-dimethyl-3-ethyl-pyrazine, 5-methyl-2-ethyl-pyrazine 2-ethyl-6-methyl-pyrazine, ethyl-pyrazine
<b>φουράνια</b>	2-(n-pentyl)furan, 2-furan-methanol

Στον πίνακα που ακολουθεί περιγράφονται ορισμένες χημικές κατηγορίες οργανικών ενώσεων που απαντώνται σε διάφορα τρόφιμα, ποτά και αναψυκτικά, και μονάδες επεξεργασίας τροφίμων[59,82,99,87,49,100]:

Πίνακας 4.20

<b>Τύπος τροφίμων, ποτών, επεξεργασίας τροφίμων</b>	<b>Κατηγορίες οργανικών ενώσεων</b>
<b>Ψωμί</b>	Αλδεΐδες(3-methylbutanal, 2-nonanal, 2,4-decadienal, hexanal, phenylacetaldehyde, methional, 2-methylpropanal), οξέα(acetic acid, 3-methylbutanoic acid), vanillin, κετόνες(2,3-butanedione, 3-hydroxy-4,5-dimethyl-2(5H)furanone, 1-octen-3-one), φουράνια, εστέρες, αλκοόλες, θειούχες ενώσεις, υδρογονάνθρακες, λακτόνες, φαινόλες, ακετάλες, εποξειδία, νιτρίλια, πυραζίνες(2-methyl-3-ethylpyrazine, 2-ethyl-3,5-dimethylpyrazine), n-ετεροκυκλικές(2-acetyl-pyridine)
<b>ρύζι</b>	Υδρογονάνθρακες, αλκοόλες, αλδεΐδες(2,4-decadienal, 2-nonanal, decanal), κετόνες, καρβοξυλικά οξέα, εστέρες, λακτόνες, φουράνια, πυρρόλες(2-acetyl-1-pyridine), πυριδίνες, πυραζίνες, αζωτούχες ενώσεις, ετεροκυκλικές θειούχες, θειοφάνια, θειαζόλες, φαινόλες και φαινολικοί εστέρες.
<b>Κέικ ρυζιού</b>	Καρβονυλικές ενώσεις(1-hydroxy-2-propanone, 3-hydroxy-2-butanone, 1-octen-3-one, hexanal, 2,4-decadienal), αλκοόλες(furfural alcohol, pentanol, 4-vinylguacol, 1-octen-3-ol), πυραζίνες(2,5-dimethylpyrazine, 2-methylpyrazine, pyrazine, ethyl-3,6-dimethylpyrazine, 2-ethyl-3,5-dimethylpyrazine), θειούχες ενώσεις(dimethyltrisulfide), πυρρόλες
<b>Τηγανητή πατάτα(chips)</b>	Θειούχες ενώσεις(methanethiol), αλδεΐδες(2,4-decadienal, 2-methylpropanal, 2-methylbutanal, 3-methylbutanal, trans-4,5-epoxy-(E)-2-decanal, 2-nonanal, methional, hexanal, phenylacetaldehyde), πυραζίνες(2-ethyl-3,5-dimethylpyrazine, 2-ethyl-3,6-dimethylpyrazine, 3-ethyl-2,5-dimethylpyrazine, 2,3-diethyl-5-methylpyrazine, 2-ethyl-3ethyl-5methylpyrazine), κετόνες(1-octen-3-one, 1-penten-3-one)
<b>Γάλα</b>	Καρβονυλικές ενώσεις, ελεύθερα λιπαρά οξέα(C4-C18), θειούχες ενώσεις, πυραζίνες, πυρρόλες, πυριδίνες, θειαζόλες, φουράνια
<b>Φρέσκο τυρί</b>	Αλδεΐδες, θειούχες ενώσεις, αρωματικές ενώσεις, κετόνες(2,3-butanedione, 2,3-pentanedione, 3-hydroxy 2-butanone), αλκοόλες(ethanol, 2-methylpropanol, 3-methylbutanol), εστέρες(ethyl acetate), οξέα
<b>Τυρί Limburger</b>	Φαινόλες, θειούχες ενώσεις(dimethylsulfide, higher dimethyl polysulfides), ινδόλιο, μεθυλοκετόνες, ακετοφαινόνη
<b>Φασόλια σόγιας (fermented soya beans)</b>	Κετόνες(3-hydroxy-2-butanone, butanedione, 3-hydroxy-2-butanone, 1-octanone), πυραζίνες(2,5-dimethylpyrazine, trimethylpyrazine 3,6-dimethyl-2-ethylpyrazine), αλδεΐδες(nonanal, decanal, benzaldehyde), αλκοόλες(1-octen-3-ol), φουράνια (2-pentylfuran), θειούχες ενώσεις(dimethyl sulfide), φαινόλες(2-methoxyphenol) αλειφατικές κετόνες, οξέα(2-methylbutanoic acid, acetic acid), αλειφατικοί εστέρες
<b>Μονάδες επεξεργασίας κρέατος</b>	Αμμωνία, θειούχες ενώσεις(dimethyl disulfide, methanethiol, hydrogen sulfide, organic sulfides, disulfides), C-4 έως C-7 αλδεΐδες(hexanal, 2-methylbutanal, 3-methylbutanal), αμίνες(trimethylamine, C-4 amines), αμίδια, κινολίνη, πυραζίνες(dimethylpyrazine, άλλες πυραζίνες), C-3 έως C-6 οργανικά οξέα, C-4 έως C-7 αλκοόλες, κετόνες, αλειφατικοί υδρογονάνθρακες, αρωματικές ενώσεις
<b>Μονάδες παρασκευής γευμάτων κρέατος</b>	Θειούχες ενώσεις(hydrogen sulfide, dimethyl disulfide, dimethyl sulfide), αμμωνία, αλδεΐδες(3-methylbutanal), κετόνες(acetone), αρένια(toluen), φουράνια(2-pentylfuran), μερκαπτάνες, αμίνες(trimethylamine)
<b>Μονάδες επεξεργασίας ζωικού λίπους</b>	Αλδεΐδες, κετόνες, καρβοξυλικά οξέα
<b>Μονάδες επεξεργασίας λιπών και ελαίων</b>	Αλδεΐδες(pentanal, hexanal, octanal, 2-heptanal, 2,4-nonadienal, 2,4-decadienal), κετόνες, οξέα-εστέρες(octanoic acid methyl ester), φουράνια(2-pentyl-furan), τερπένια(terpinene, limonene), H/C(1-methyl-4-(1-methyl-ethyl)cyclohexene).
<b>Φυτικά έλαια</b>	Τριακυλογλυκερόλες οκτανοϊκών οξέων octanoic acid

Τύπος τροφίμων, ποτών επεξεργασίας τροφίμων	Κατηγορίες οργανικών ενώσεων	συνέχεια του πίνακα 20α
<b>Κρέας</b>	Υδρογονάνθρακες, αλκοόλες, φαινόλες, αλδεΐδες(methional, 2,4-decadienal, 2,4-nonanedienal, 12-methyltridecanal), κετόνες(1-octen-3-one), καρβοξυλικά οξέα, εστέρες, λακτόνες, φουράνια(2-methyl-3-(methylthio)furan, 2-methyl-furanthiol, bis(2-methylthio-furyl)disulfide, furfuryl mercaptan), πυράνια, πυρόλες, πυριδίνες, πυραζίνες, άλλες αζωτούχες ενώσεις, θειοφαίνια, θειαζόλες, άλλες ετεροκυκλικές θειούχες ενώσεις	
<b>Βραστό βοδινό</b>	Θειούχες ενώσεις(methanethiol, dimethyl disulfide, <u>dimethyl trisulfide</u> , dimethyl tetrasulfide), αλδεΐδες( <u>octanal</u> , <u>nonanal</u> , acetaldehyde, methylpropanal, hexanal, methional, 3-methylbutanal, <u>2-nonenal</u> ), φουράνια, κετόνες αλεικυκλικές θειούχες ενώσεις)	
<b>Λουκάνικα Φρανκφούρτης</b>	Τερπενικοί υδρογονάνθρακες, φαινυλικά προπανοικά οξέα, φαινόλες, αλδεΐδες, κετόνες, φουρανοθειόλες αλεικυκλικές θειούχες ενώσεις	
<b>θαλασσινά</b>	Θειούχες ενώσεις, τριμεθυλαμίνη, ακόρεστοι υδρογονάνθρακες	
<b>Σάλτσα ψαρικών</b>	Αλδεΐδες(2-methyl-propanal, 2-methyl-butanal), κετόνες(2-pentanone, 4-ethyl-6-hepten-one, acetophenone), αλκοόλες(3-methyl-1-butanol, 1-methyl-1-hexanol), οξέα(butanoic acid, 3-methyl-butanoic acid, caprylic acid), αμίνες(trimethylamine), πυριδίνες(2-ethyl-pyridine, 2-methyl-pyridine, pyridine, πυραζίνες(2,6-dimethyl-pyrazine, ethyl-pyrazine, 2-ethyl-6-methyl-pyrazine)) και σουλφίδια( <u>dimethyl trisulfide</u> )	
<b>Μαγειρεμένα μύδια</b>	Καρβονύλια(methional, heptanal), θειούχες ενώσεις(dimethyl disulfide, <u>dimethyl trisulfide</u> )	
<b>Μονάδα γευμάτων ψαρικών</b>	Αλκοόλες, καρβονύλια, θειούχες ενώσεις, αμίνες, αμμωνία	
<b>Μονάδα παραγωγής ψαρέλαιου</b>	Αλκοόλες, αλδεΐδες, φουράνια, υδρογονάνθρακες, κυκλικοί υδρογονάνθρακες, κετόνες, θειούχες ενώσεις	
<b>φρούτα</b>	Τερπενικοί υδρογονάνθρακες, αλδεΐδες, εστέρες, αλκοόλες	
<b>Μονάδες κονσερβοποιημένων φρούτων και λαχανικών</b>	Αλκοόλες, αλδεΐδες, κετόνες, τερπένια, αρωματικές ενώσεις, οξέα, εστέρες, θειούχες ενώσεις, αζωτούχες ενώσεις	
<b>Απόβλητα μονάδων κονσερβοποιίας φρούτων</b>	Acetic acid	
<b>Μονάδα εξαγωγής ζάχαρης από ζαχαρότευτλα</b>	Ανηγμένες θειούχες ενώσεις, οργανικά οξέα, εστέρες, ετεροκυκλικές ενώσεις, κετόνες	
<b>Υγρή ζάχαρη τεύτλου</b>	Καρβοξυλικά οξέα( <u>propionic acid</u> , <u>butyric acid</u> , isovaleric acid), καρβονύλια( <u>octanal</u> , <u>nonanal</u> , <u>decanal</u> ), φουράνια(furfural, 5-(hydroxy-methyl)-2-furfural, 2,5-dimethylfuran), πυραζίνες(2,5-dimethylpyrazine, 2,6-dimethylpyrazine), θειούχες ενώσεις(dimethyl disulfide), φαινόλες(4-methoxyphenol)	
<b>Μονάδα αποξήρανσης ζαχαρότευτλων</b>	Αλδεΐδες, αμίνες, καρβοξυλικά οξέα, εστέρες, ετεροκυκλικές ενώσεις, οξέα	
<b>Μονάδες εξαγωγής σπορέλαιου</b>	Εξάνιο, αλδεΐδες, λιπαρά οξέα	
<b>κρασί</b>	Αλκοόλες, εστέρες, τερπένια, οξέα, λακτόνες, καρβονύλια, ακετάλες, φαινόλες, θειούχες ενώσεις, αζωτούχες ενώσεις, αμίνες, ακεταμίδια, πυραζίνες	
<b>Ποτά απόσταξης μπύρα</b>	Αλκοόλες, καρβονύλια, αλδεΐδες, ακετάλες, δικετόνες, λιπαρά οξέα, εστέρες	
<b>Αλκοολούχα ποτά</b>	Αλδεΐδες(Acetaldehyde), κετόνες(acetone), αλκοόλες(methanol, ethanol, isopropanol, n-propanol, sec-butanol, isobutanol, isoamyl alcohol), εστέρες(ethyl formate, ethyl acetate)	
<b>Μπαχαρικά και καρυκεύματα</b>	Υδρογονάνθρακες, αλκοόλες, τερπένια, καρβονύλια, αλδεΐδες, κετόνες, εστέρες, φαινόλες και παράγωγα, φουράνια, πυράνια	
<b>Κακάο, τσάι, καφές</b>	Θειούχες ενώσεις(2-furfurylthiol, methanethiol, 2-methyl-3-furanthiol, dimethyl sulfide, <u>dimethyl trisulfide</u> , bis(2-methyl-3-furyl)disulfide, 3-methyl-2-buten-1-thiol), φουρανόνες, κετόνες(1-octen-3-one, damascenone, diacetyl, 5-methyl-2-heptene-4-one), αλδεΐδες( <u>octanal</u> , <u>nonanal</u> , 2,4-decadienal, methional, methyltridecanal, 2-nonenal, acetaldehyde, methylpropanal, phenylacetaldehyde, 3-methylbutanal), πυραζίνες(2-ethyl-3,5-dimethyl-pyrazine, <u>2-ethyl-3,6-dimethyl-pyrazine</u> , 2-ethenyl-3,5-dimethylpyrazine, 2,3-diethyl-5-methyl-pyrazine, 3-isobutyl-2-methoxypyrazine, 2,5-dimethylpyrazine, tetramethyl-pyrazine, pyrazine), αλκοόλες(3-mercapto-3-methyl-1-butanol, <u>2-phenylethanol</u> ), υδρογονάνθρακες, οξέα, εστέρες, λακτόνες, φαινόλες και παράγωγα, θειοφαίνια, πυρρόλες, οξαζόλες, θειαζόλες, πυριδίνες, κινολίνες, αμίνες	
<b>Μονάδες ψησίματος κόκκων καφέ</b>	Πυριδίνες(pyridine), πυραζίνες(pyrazine, 2-methyl-pyrazine, 2,5-dimethyl-pyrazine, 2,6-dimethyl-pyrazine, 2-ethyl-pyrazine), ακετοφαινόνη, σουλφίδια(dimethyl sulfide), κετόνες(3-hydroxy-2-butanone, 2,3-butanedione, 2,3-pentanedione, acetophenone), καρβοξυλικά οξέα(acetic acid, 3-methyl-butanoic acid), φαινόλες(2-methoxyphenol), αλδεΐδες(acetaldehyde, 2-methyl-propanal, 2-methyl-butanal, 3-methyl-butanal, 2-furfural,)	

Στον πίνακα έχουν υπογραμμισθεί οι ενώσεις που έχουν ανιχνευθεί και στα απόβλητα, στο βιολογικό καθαρισμό της βιομηχανικής περιοχής του Ηρακλείου.

## Παρατηρήσεις

Αλδεΐδες:

φαίνεται ότι οι αλδεΐδες υπάρχουν σε πολλά τρόφιμα και προκύπτουν από την επεξεργασία πολλών τροφίμων. Έτσι αλδεΐδες υπάρχουν σε ψωμί, ρύζι, τηγανητή πατάτα (chips), γάλα, σε επεξεργασμένο ξηρό άπαχο γάλα, σε ωμό και παστεριωμένο γάλα, σε γάλα με υψηλή περιεκτικότητα σε λιπαρά, σε φρέσκο τυρί, σε ημίσκληρα τυριά (Havarti cheese-38% λιπαρά), σε κατσικίσιο τυρί, σε σόγια (πχ σε catering για σαλάτες), σε μονάδες επεξεργασίας κρέατος και παρασκευής κρεατογενυμάτων, σε μονάδες επεξεργασίας ζωικού λίπους, σε μονάδες επεξεργασίας λιπών και ελαίων, στο κρέας, σε μαγειρεμένο κοτόπουλο, σε μονάδες επεξεργασίας κρέατος με μαγειρικά λίπη (με έλαια, ελαιόλαδο, ηλιέλαιο, βούτυρο, χοιρινό λαρδί), σε λουκάνικα Φρανκφούρτης, σε ψαρογεύματα, σε καπνιστό, κοκκινιστό και κονσερβοποιημένο σολομό, σε ψαρέλαια, σε μονάδες αποξήρανσης ζαχαρότευτλων και εξαγωγής ζάχαρης καθώς και στην ίδια τη ζάχαρη, σε σπορέλαιο, σε κρασιά, αποσταγμένα ποτά και μύρα, και σε κακάο, τσάι, καφέ. Επίσης, κορεσμένες αλδεΐδες προκύπτουν και από την αποθήκευση λιπαρών τροφίμων και από κατάψυξη κρέατος.

Οι αλδεΐδες που υπάρχουν στο βιολογικό καθαρισμό της ΒΙ.ΠΕ. Ηρακλείου περιγράφονται στον πίνακα:

**Πίνακας 4.21**

<b>Αλδεΐδες που ανιχνεύονται στη ΒΙ.ΠΕ. Ηρακλείου</b>	<b>Τρόφιμα/ μονάδες</b>
Οκτανάλη (octanal) (sludge)	Βραστό βοδινό, αποθήκευση επεξεργασμένου τυριού, αλατισμένα στεγνά καπνιστά κρέατα, μαγειρεμένο χοιρινό
2-οκτενάλη (2-octenal) (sew)	Βοδινό κρέας, μαγειρεμένο χοιρινό
Εννεανάλη (Nonanal) (sew+sludge)	Βραστό βοδινό, μαγειρεμένο χοιρινό, τηγανητή πατάτα, ψημένη πατάτα, σόγια, μονάδες επεξεργασίας κρέατος με μαγειρικά λίπη, κατεψυγμένο κρέας (luncheon meat), ημίσκληρα τυριά (Havarti cheese-38% λιπαρά), κατσικίσιο τυρί, επεξεργασμένο ξηρό άπαχο γάλα, γάλα με υψηλή περιεκτικότητα σε λιπαρά, αποθήκευση επεξεργασμένου τυριού, αλατισμένα στεγνά καπνιστά κρέατα, καπνιστό σολομό, κοκκινιστό σολομό, σολομό κονσέρβα
Εννεναλδεΐδη (2-nonenal) (sludge)	Ψωμί, ρύζι, ψημένη πατάτα, βοδινό κρέας, μαγειρεμένο χοιρινό
Δεκανάλη (Decanal) (sew+sludge)	Ρύζι, σόγια, μονάδες επεξεργασίας κρέατος με μαγειρικά λίπη, αλατισμένα στεγνά καπνιστά κρέατα, σε μαγειρεμένο χοιρινό, ωμό και παστεριωμένο γάλα, γάλα με υψηλή περιεκτικότητα σε λιπαρά, κατσικίσιο τυρί, αποθήκευση επεξεργασμένου τυριού, ψημένη πατάτα
Ενδεκανάλη (Undecanal) (sew)	Βοδινό κρέας, μαγειρεμένο χοιρινό
Βενζαλδεΐδη (benzaldehyde) (sludge)	Σόγια, μονάδες επεξεργασίας κρέατος με μαγειρικά λίπη, ημίσκληρα τυριά (Havarti cheese-38% λιπαρά), τηγανητή πατάτα, ψημένη πατάτα, αλατισμένα στεγνά καπνιστά κρέατα, βοδινό κρέας, μαγειρεμένο χοιρινό
Βενζολική ακεταλδεΐδη (benzeneacetaldehyde) (sludge)	τηγανητή πατάτα, ψημένη πατάτα, αλατισμένα στεγνά καπνιστά κρέατα, βοδινό κρέας, μαγειρεμένο χοιρινό
5-μεθυλ-2-φαινυλ-εξενάλη (5-methyl-2-phenyl-hexenal) (sludge)	

**Αλκοόλες:** οι αλκοόλες απαντώνται επίσης σε πολλά τρόφιμα και μονάδες επεξεργασίας τροφίμων. Αλκοόλες μπορούν να βρεθούν σε ψωμί, ρύζι, κέικ ρυζιού, σόγια, σε ημίσκληρα τυριά(Havarti cheese-38% λιπαρά), σε κατσικίσιο τυρί, μονάδες επεξεργασίας κρέατος(C-4 έως C-7), σε μονάδες επεξεργασίας κρέατος με μαγειρικά λίπη(με έλαια, ελαιόλαδο, ηλιέλαιο, βούτυρο, χοιρινό λαρδί), σε κρέας, σε μονάδες ψαρογευμάτων και μονάδες παραγωγής ψαρέλαιου, σε καπνιστό σολομό, σε κοκκινιστό σολομό, σε κονσερβοποιημένο σολομό, σε φρούτα και μονάδες κονσερβοποίησης φρούτων και κατεψυγμένων λαχανικών, σε κρασιά, ποτά απόσταξης και μύρες, και σε κακάο, τσάι και καφέ. Επίσης αλκοόλες ανιχνεύονται και στο κατεψυγμένο κρέας(luncheon meat).

Επιπλέον, οι αλκοόλες που ανιχνεύονται στα απόβλητα της βιομηχανικής περιοχής του Ηρακλείου, μπορεί να έχουν προέλθει από τις αντίστοιχες αλδεΐδες ή οξέα, μετά από αποκαρβοξυλίωση(βλ. κεφάλαιο αλκάνια). Με βάση αυτό το σκεπτικό, η φαινυλαιθυλική αλκοόλη, μπορεί να έχει προέλθει από την φαινυλακεταλδεΐδη(ψωμί, τηγανητή πατάτα, τσάι, καφές,κακάο). Η 2-εννεανόλη μπορεί να έχει προέλθει από την 2-εννεανάλη(βραστό βοδινό, τηγανητή πατάτα, σόγια), η δεκενόλη από τη decenone(κατσικίσιο τυρί) η βενζυλική αλκοόλη από την βενζαλδεΐδη(σόγια), η 2-εννεανόλη από την 2-εννεανάλη(ψωμί, ρύζι). Επίσης, η 1-δεκατριανόλη μπορεί να έχει προέλθει από την 12-μέθυλο-δεκατριανάλη, μετά από αποκαρβοξυλίωση και αφαίρεση του μεθυλίου(κρέας, κακάο, τσάι, καφές). Επίσης, οι 7-octen-2-ol-2,6-dimethyl μπορεί να έχει προέλθει από την 2,6-dimethyl-7-octen-2-one και η 1-hexanol-2-ethyl μπορεί να έχει προέλθει από την 2-ethyl-hexanal.

Πίνακας 4.22

Αλκοόλες που ανιχνεύονται στη ΒΙ.ΠΕ. Ηρακλείου	Τρόφιμα/ μονάδες
1-οκτανόλη(1-octanol) (sew+sludge)	αλατισμένα στεγνά καπνιστά κρέατα, βοδινό κρέας, μαγειρεμένο χοιρινό
7-οκτεν-2-όλη(7-octen-2-ol) (sew)	
2-αιθυλ-1εξανόλη(1-hexanol, 2-ethyl) (sew+sludge)	αλατισμένα στεγνά καπνιστά κρέατα
1-εννεανόλη(1-nonanol) (sew)	Βραστό βοδινό*, τηγανητή πατάτα*, σόγια*
εννεανόλη(2-nonen-1-ol) (sew+sludge)	Ψωμί*, ρύζι*
1-δεκανόλη(1-decanol) (sew)	κατεψυγμένο κρέας(luncheon meat)
Δεκενόλη(Dec-2-en-ol) (sew+sludge)	Κατσικίσιο τυρί*
Ενδεκανόλη(undecanol) (sludge)	Επεξεργασία κρέατος με μαγειρικά λίπη*
2-αιθυλ-1-δεκανόλη(1-decanol-2-ethyl) (sludge)	
1-δεκατριανόλη(1-tridecanol) (sludge)	Επεξεργασία κρέατος με μαγειρικά λίπη*, Κρέας*, κακάο*, τσάι*, καφές*
Δεκατριενόλη(2-tridecen-2-ol) (sew)	
11,13-δεκατετραδιεν-1-όλη(E-11,13-tetradecadien-1-ol) (sew)	
9,12-δεκαοκταδιεν-1-όλη(9,12-octadecadien-1-ol) (sew)	
αλκοόλες που ανιχνεύονται στη ΒΙ.ΠΕ. Ηρακλείου	Τρόφιμα/ μονάδες
Βενζυλική αλκοόλη(Benzyl alcohol) (sludge)	Σόγια*
Φαινυλαιθυλική αλκοόλη(Phenylethyl alcohol) (sludge)	Κακάο, τσάι, καφές, ψωμί*, τηγανητή πατάτα*
Δωδεκυλοξυ-2-αιθανόλη(Ethanol-2-dodecyloxy) (sew)	
1,2-ethanol-monoformate(sew)	

\*=Οι αλκοόλες αυτές μπορεί να έχουν προέλθει από τις αντίστοιχες αλδεΐδες και κετόνες που υπάρχουν σε αυτά τα τρόφιμα(βλέπε πίνακα 20)

Στη ΒΙ.ΠΕ. ανιχνεύονται αλκοόλες μακρίων αλυσίδων, μακρύτερων από αυτές που εμφανίζονται στα περιγραφόμενα τρόφιμα. Είναι λοιπόν πιθανόν αυτές να προέρχονται από τα λιπαρά οξέα και τις πρωτεΐνες των οξέων, μέσω της διαδικασίας της βιοσύνθεσης και μετατροπής των λιπαρών οξέων σε αλκοόλες, όπως έχει περιγραφεί σε προηγούμενα κεφάλαια.

**Κετόνες:** οι κετόνες απαντώνται σε ψωμί, ρύζι, κέικ ρυζιού, τηγανητή πατάτα(chips), γάλα, σε ωμό και παστεριωμένο γάλα, σε γάλα με υψηλή περιεκτικότητα σε λιπαρά(ειδικά μεθυλοκετόνες), σε φρέσκο τυρί, τυρί Limburger, σόγια, μονάδες παρασκευής γευμάτων κρέατος, μονάδες επεξεργασίας ζωικού λίπους, μονάδες επεξεργασίας λιπών και ελαίων, σε κρέας, σε βραστό βοδινό, λουκάνικα Φρανκφούρτης, σε μονάδες επεξεργασίας κρέατος με μαγειρικά λίπη(με έλαια, ελαιόλαδο, ηλιέλαιο, βούτυρο, χοιρινό λαρδί), σε μονάδες παραγωγής ψαρέλαιου, μονάδες κονσερβοποιημένων φρούτων και λαχανικών, μονάδα εξαγωγής ζάχαρης από ζαχαρότευτλα, σε ποτά απόσταξης και μπύρα, σε κακάο, τσάι, και καφέ. Επίσης, κορεσμένες κετόνες προκύπτουν και από την αποθήκευση λιπαρών τροφίμων και από κατάψυξη κρέατος.

Οι κετόνες που απαντώνται στο βιολογικό καθαρισμό της βιομηχανικής περιοχής του Ηρακλείου είναι οι:

**Πίνακας 4.23**

κετόνες που ανιχνεύονται στη ΒΙ.ΠΕ. Ηρακλείου	Τρόφιμα/ μονάδες
2-δεκανόνη (2-decanone)	Αποθήκευση επεξεργασμένου τυριού, κατσικίσιο τυρί, βοδινό κρέας, μαγειρεμένο χοιρινό
2-εννεανόνη (2-nonanone)	μονάδες επεξεργασίας κρέατος με μαγειρικά λίπη, βοδινό κρέας, αλατισμένα στεγνά καπνιστά κρέατα, ωμό και παστεριωμένο γάλα, γάλα με υψηλή περιεκτικότητα σε λιπαρά, κατσικίσιο τυρί, μαγειρεμένο χοιρινό
Βενζοφαινόνη (Benzophenone)	
2,2-διμεθόξυ-1,2-διφαινυλο-αιθανόνη (Ethanone, 2,2-dimethoxy, 1,2-diphenyl)	

**Οργανικά οξέα:** οργανικά οξέα έχουν ανιχνευθεί στο ψωμί, στο ρύζι και στη σόγια. Στο γάλα και σε επεξεργασμένο ξηρό άπαχο γάλα, έχουν ανιχνευθεί ελεύθερα λιπαρά οξέα(C4-C18) καθώς και στο φρέσκο τυρί. Στις μονάδες επεξεργασίας κρέατος ανιχνεύονται C3 έως C6 οργανικά οξέα. Καρβοξυλικά οξέα παράγονται από την επεξεργασία ζωικού λίπους, και ανιχνεύονται σε μονάδες επεξεργασίας λιπών και ελαίων, ενώ τα λουκάνικα Φρανκφούρτης περιέχουν φαινυλικά και προπανοϊκά οξέα. Ορισμένα λιπαρά οξέα ανιχνεύονται σε σάλτσα ψαρικών. Οργανικά οξέα παράγονται και από τις μονάδες κονσερβοποιίας φρούτων και λαχανικών, και από τις μονάδες αποξήρανσης ζαχαρότευτλων, ενώ ανιχνεύονται και στη ζάχαρη. Λιπαρά οξέα ανιχνεύονται στα ποτά απόσταξης και στη μπύρα. Τέλος, οξέα περιέχουν το κακάο, το τσάι και ο καφές, ενώ ανιχνεύονται και σε μονάδες ψησίματος κόκκων καφέ.

Τα οργανικά οξέα που απαντώνται στο βιολογικό καθαρισμό της βιομηχανικής περιοχής του Ηρακλείου περιγράφονται:



Πίνακας 4.24

οξέα που ανιχνεύονται στη ΒΙ.ΠΕ. Ηρακλείου	Τρόφιμα/ μονάδες
Ακετοξύ (Acetic acid) (sew+sludge)	Ψωμί, σόγια, ζάχαρη, αλατισμένα στεγνά καπνιστά κρέατα, μαγειρεμένο χοιρινό, κατσικίσιο τυρί, ξύδι, απόβλητα μονάδων κονσερβοποιίας φρούτων
Βουτανοϊκό οξύ (Butanoic acid) (sew+sludge)	Γάλα, επεξεργασμένο ξηρό άπαχο γάλα, κατσικίσιο τυρί, τυρί παρμεζάνα, βούτυρο, μονάδες επεξεργασίας κρέατος, αλατισμένα στεγνά καπνιστά κρέατα, σάλτσα ψαρικών, ζάχαρη
Πεντανοϊκό οξύ (Pentanoic acid) (sludge)	Γάλα, επεξεργασμένο ξηρό άπαχο γάλα, κατσικίσιο τυρί, μονάδες επεξεργασίας κρέατος
3-μέθυλ-βουτανοϊκό οξύ (3-methyl-butanoic acid) (sludge)	Ψωμί, κατσικίσιο τυρί, σάλτσα ψαρικών, επεξεργασία κρέατος
1-methyl-butanoic acid (sludge)	Γάλα, μονάδες επεξεργασίας κρέατος
Εξανοϊκό οξύ (Hexanoic acid) (sludge)	Γάλα, επεξεργασμένο ξηρό άπαχο γάλα, κατσικίσιο τυρί, μονάδες επεξεργασίας κρέατος
Οκτανοϊκό οξύ (Octanoic acid)	Γάλα, επεξεργασμένο ξηρό άπαχο γάλα, κατσικίσιο τυρί, φυτικά έλαια
n-δεκανοϊκό οξύ (n-decanoic acid) (sew)	γάλα
Δωδεκανοϊκό οξύ (Dodecanoic acid) (sew)	Γάλα, βούτυρο, καρυδέλαιο
Δεκατετρανοϊκό οξύ (Tetradecanoic acid)	γάλα
Στερολικό οξύ (Stearolic acid) (sew)	Γάλα, λαρδί, βούτυρο, καρυδέλαιο, αραβοσιτέλαιο, ελαιόλαδο, φυστικέλαιο
Λινολεϊκό οξύ (Linoleic acid) (sew)	Γάλα, βούτυρο, λαρδί, καρυδέλαιο, αραβοσιτέλαιο, ελαιόλαδο, φυστικέλαιο
Ολαϊκό οξύ (Oleic acid) (sew)	Λαρδί, βούτυρο, καρυδέλαιο, αραβοσιτέλαιο, ελαιόλαδο, φυστικέλαιο
Μυριστικό οξύ (Myristic acid; hexadecanoic acid) (sew)	Γάλα, γαλακτοκομικά, βούτυρο, καρυδέλαιο, αραβοσιτέλαιο, ελαιόλαδο, φοινικέλαιο, φυστικέλαιο
Πρόπυλ-προπανοδυϊκό- οξύ (Propyl, propanedioic acid) (sludge)	

**Διμέθυλοτρι σουλφίδιο:** ενώσεις που περιέχουν θείο ανιχνεύονται στο ψωμί, στο γάλα, σε κονσερβοποιημένα φρούτα και λαχανικά, στο φρέσκο τυρί, σε θαλασσινά και σε μονάδες παραγωγής ψαρέλαιου και παρασκευής ψαρογευμάτων. Η συγκεκριμένη ένωση ανιχνεύεται κατά το μαγείρεμα σιτάλευρου, καθώς και σε κέικ ρυζιού, στο γάλα, σε ωμό και παστεριωμένο γάλα, στο τυρί limburg (higher dimethyl polysulfides) και στο τυρί τύπου Cheddar, σε λάσπη από μονάδες παραγωγής τυριού, σε μαγειρεμένο χοιρινό, σε βοδινό κρέας, αλατισμένα στεγνά καπνιστά κρέατα, στην τηγανητή πατάτα, στην ψημένη πατάτα, στα μαγειρεμένα μύδια, στη σάλτσα ψαριών, καθώς και στο κακάο, το τσάι και τον καφέ φίλτρου και τον στιγμιαίο καφέ.

**Φουράνια, 2-βουτυλ-τετραυδροφουράνιο:** τα φουράνια ανιχνεύονται στο ψωμί, το ρύζι, τη σόγια (2-pentylfuran), στις μονάδες παραγωγής ψαρελαίου, σε μονάδες επεξεργασίας λιπών και ελαίων, σε μαγειρεμένα τρόφιμα, σε κατεψυγμένο μαγειρεμένο κοτόπουλο, και σε καρυκεύματα και μπαχαρικά. Το τετραυδροφουράνιο ανιχνεύεται σε μαγειρεμένο χοιρινό.

**Φαινόλες, 2-μεθυλ-φαινόλη:** οι φαινόλες ανιχνεύονται στο τυρί, το ρύζι, το τυρί limburg, στα λουκάνικα φρανκφούρτης, και στο κακάο, το τσάι και τον καφέ. Η 2-μεθυλο-φαινόλη, ανιχνεύεται σε αλατισμένα στεγνά καπνιστά κρέατα, σε καπνιστό σολομό.



**Πυριδίνες:** πυριδίνες ανιχνεύονται σε ρύζι, γάλα, κρέας, σε σάλτσα ψαριών, σε μπύρα, σε καφέ, τσάι και κακάο, καθώς και σε μονάδες ψησίματος κόκκων καφέ. Στο βιολογικό καθαρισμό της βιομηχανικής περιοχής του Ηρακλείου ανιχνεύεται η 5H-πυριδίνη.

**Πυραζίνες:** στη βιομηχανική περιοχή του ηρακλείου ανιχνεύεται η 2-αίθυλο-3,6-διμεθυλο-πυραζίνη. Πυραζίνες ανιχνεύονται σε ψωμί ρύζι, γάλα, μονάδες επεξεργασίας κρέατος, στο κρέας, σε σάλτσα ψαρικών, σε χυμό μυδιών, σε ψητές γαρίδες, σε μαγειρεμένα τρόφιμα, σε ζάχαρη τεύτλων, σε μονάδες ψησίματος κόκκων καφέ, ενώ η συγκεκριμένη ένωση ανιχνεύεται σε διεργασίες όπως η παραγωγή σπορέλαιου και το μαγείρεμα σταρένιου αλεύρου, καθώς και σε τηγανητή πατάτα, σε κέικ ρυζιού, σε ψημένη πατάτα, σε σόγια, σε βοδινό κρέας, σε μαγειρεμένο χοιρινό και σε καφέ φίλτρου και στιγμιαίο καφέ, σε ζάχαρη, τσάι και κακάο.

### Τερπένια

Τα τερπένια ανιχνεύονται σε λουκάνικα Φρανκφούρτης, σε φρούτα, σε μονάδες κονσερβοποιημένων φρούτων και λαχανικών, σε κρασί, σε μπαχαρικά και καρυκεύματα. Το λεμονένιο, το οποίο προσδιορίζεται και στο βιολογικό καθαρισμό της ΒΙ.ΠΕ. Ηρακλείου, ανιχνεύεται σε καπνιστό σολομό, σε μαγειρευτά μύδια, σε αλατισμένα, στεγνά, καπνιστά κρέατα, σε μονάδες επεξεργασίας λιπών και ελαίου, και ανιχνεύεται και κατά το μαγείρεμα σιτάλευρου. Επίσης το καμφένιο το οποίο, επίσης προσδιορίζεται στο βιολογικό καθαρισμό της ΒΙ.ΠΕ. Ηρακλείου, ανιχνεύεται σε αλατισμένα στεγνά και καπνιστά κρέατα.

### Αρωματικές ενώσεις

Αρωματικές ενώσεις ανιχνεύονται σε αλατισμένα και στεγνά κρέατα, σε μονάδες επεξεργασίας κρέατος, σε μονάδες κονσερβοποιημένων φρούτων και λαχανικών, κατά το μαγείρεμα του σιτάλευρου καθώς και σε ψημένη πατάτα. Στον πίνακα 20ζ παρουσιάζονται κάποιες ενώσεις που ανιχνεύθηκαν στη ΒΙ.ΠΕ. του Ηρακλείου:

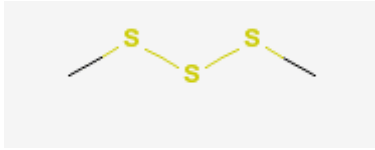
**Πίνακας 4.25**

<b>Αρωματικές ενώσεις που ανιχνεύθηκαν στη ΒΙ.ΠΕ. του Ηρακλείου</b>	
Βενζόλιο (benzene)	Αλατισμένα στεγνά και καπνιστά κρέατα
1, 2, 3-τριμέθυλοβενζόλιο (1, 2, 3-trimethyl-benzene)	Αλατισμένα στεγνά και καπνιστά κρέατα
Τολουόλιο (toluene)	Αλατισμένα στεγνά και καπνιστά κρέατα, μαγείρεμα σιτάλευρου
Ναφθαλένιο (naphthalene)	Μαγείρεμα σιτάλευρου

### Βιομηχανίες πιθανής προέλευσης:

Μονάδες αρτοποιίας και ζαχαροπλαστικής  
 Μονάδες αλλαντοποιίας – επεξεργασίας κρέατος  
 Μονάδες επεξεργασίας ελαιολάδου και ελαιουργεία  
 Μονάδες επεξεργασίας σόγιας  
 Τυροκομικές και γαλακτοκομικές μονάδες  
 Μονάδες κάτερινγκ και ειδών διατροφής  
 Ζωοτροφικές μονάδες  
 σταφιδεργοστάσια  
 αναψυκτικά  
 μονάδες ποτοποιίας – οινοποιεία  
 μονάδες επεξεργασίας καφέ  
 μονάδες επεξεργασίας πατάτας  
 μονάδες κατεψυγμένων κρεάτων και προϊόντων αλιείας

#### 4.8. Διμέθυλοτρισουλφίδιο



Σχήμα 4.26: διμέθυλοτρισουλφίδιο

Σε αερόβιες συνθήκες παράγεται dimethyltrisulfide και dimethyldisulfide από τη βακτηριακή αποδόμηση ρυπαντών. Η παρουσία της methionine καθώς και του άλγους *Peridinium*, συνδέονται άμεσα με την παρουσία των δύο αυτών ρυπαντών (παράδειγμα από τη λίμνη Kinneret στο Ισραήλ)[101]. Τα dimethyloligosulfides έχουν επίσης συνδεθεί με τις αναγωγικές συνθήκες που μπορεί να επικρατούν σε διάφορους ανοξικούς υδροφορείς, όπου φαίνεται ότι παράγονται από τη μεθυλίωση ανόργανων ολιγοσουλφιδίων. Η μετατροπή αυτή γίνεται μετά από την αργή πλασμόλυση του άλγους *peridinium* σε οξικές πλέον συνθήκες (παράδειγμα από τη λίμνη της Γαλιλαίας στο Ισραήλ)[102]. Επίσης η παραγωγή dimethylsulfide και dimethyltrisulfide έχει συνδεθεί με τη δράση διάφορων ζυμών σε «μουχλιασμένο» τυρί[103]. Το διμέθυλοτρισουλφίδιο απαντάται γενικότερα στα τρόφιμα (βλ. κεφάλαιο τρόφιμα).



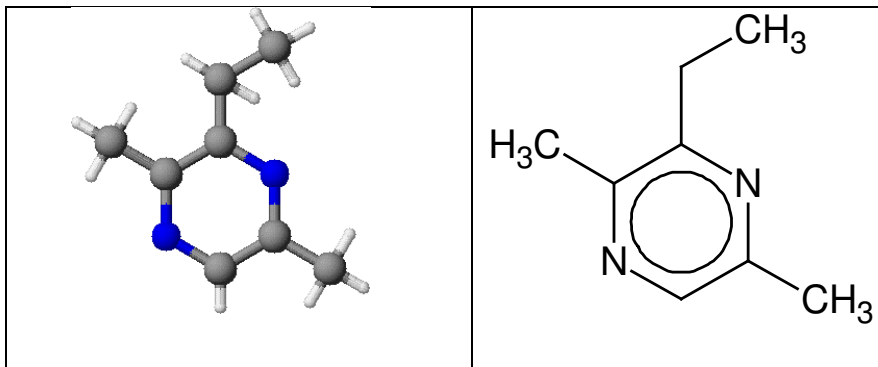
Εικόνα 4.4: βιομηχανία τυριού στη ΒΙ.ΠΕ.



Εικόνα 4.5: μονάδα catering στη ΒΙ.ΠΕ. Ηρακλείου

#### 4.9. Πυραζίνες

Στη ΒΙ.ΠΕ. Ηρακλείου, στη λάσπη και στο υγρό απόβλητο, ανιχνεύεται και η χημική ένωση της κατηγορίας των πυραζινών, 3-αίθυλο-2,5-διμέθυλο-πυραζίνη ή 2-αίθυλο-3,6-διμέθυλοπυραζίνη.



Σχήμα 4.27: 3-αίθυλο-2,5-διμέθυλο-πυραζίνη

Η 3-αίθυλο-2,5-διμέθυλο-πυραζίνη ανιχνεύεται στα τρόφιμα και σε μονάδες επεξεργασίας τροφίμων(βλ.κεφ.τρόφιμα).



Εικόνα 4.6: μονάδα επεξεργασίας καφέ στη ΒΙ.ΠΕ Ηρακλείου



Εικόνα 4.7:μονάδα επεξεργασίας κρέατος στη ΒΙΠΕ Ηρακλείου



Εικόνα 4.8: μονάδα επεξεργασίας καφέ

## 5. Συζήτηση αποτελεσμάτων – β' μέρος

### 5.1. Οργανικά προϊόντα ευρείας βιομηχανικής χρήσης

Κάποια οργανικά προϊόντα, όπως διαλύτες, πλαστικοποιητές, κόλλες, επιφανειοδραστικές ουσίες κ.α. έχουν ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών, ενώ περιέχουν ένα μεγάλο εύρος οργανικών ενώσεων, οι οποίες τυχαίνει να ανιχνεύονται στη βιομηχανική περιοχή του Ηρακλείου. Για το λόγο αυτό, σε αυτό το σημείο, γίνεται κάποια σχετική αναφορά.

#### 5.1.1. Διαλύτες

Πίνακας 5.1: μερικοί διαλύτες και οι ιδιότητές τους.

διαλύτης	χημικός τύπος	σημείο βρασμού	πολικότητα	πυκνότητα
Μη πολικοί διαλύτες				
Hexane	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	69 °C	2.0	0.655 g/ml
Benzene	$\text{C}_6\text{H}_6$	80 °C	2.3	0.879 g/ml
Toluene	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3$	111 °C	2.4	0.867 g/ml
Diethyl ether	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$	35 °C	4.3	0.713 g/ml
Chloroform	$\text{CHCl}_3$	61 °C	4.8	1.498 g/ml
Ethyl acetate	$\text{CH}_3\text{-C(=O)-O-CH}_2\text{-CH}_3$	77 °C	6.0	0.894 g/ml
Tetrahydrofuran (THF)	$\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$	66 °C	7.5	0.886 g/ml
Methylene chloride	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	40 °C	9.1	1.326 g/ml
Πολικοί απρωτικοί διαλύτες				
Acetone	$\text{CH}_3\text{-C(=O)-CH}_3$	56 °C	21	0.786 g/ml
Acetonitrile (MeCN)	$\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{N}$	82 °C	37	0.786 g/ml
Dimethylformamide (DMF)	$\text{H-C(=O)N(CH}_3)_2$	153 °C	38	0.944 g/ml
Dimethyl sulfoxide (DMSO)	$\text{CH}_3\text{-S(=O)-CH}_3$	189 °C	47	1.092 g/ml
Πολικοί πρωτικοί διαλύτες				
Acetic acid	$\text{CH}_3\text{-C(=O)OH}$	118 °C	6.2	1.049 g/ml
n-Butanol	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$	118 °C	18	0.810 g/ml
Isopropanol	$\text{CH}_3\text{-CH(OH)-CH}_3$	82 °C	18	0.785 g/ml
n-Propanol	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$	97 °C	20	0.803 g/ml
Ethanol	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$	79 °C	24	0.789 g/ml
Methanol	$\text{CH}_3\text{-OH}$	65 °C	33	0.791 g/ml
Formic acid	$\text{H-C(=O)OH}$	100 °C	58	1.21 g/ml
Water	$\text{H-O-H}$	100 °C	80	0.998 g/ml

Διαλύτης είναι ένα υγρό που διαλύει στερεά υγρά ή αέρια διαλύματα, πράγμα που έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό διαλύματος. Οι διαλύτες έχουν χαμηλό σημείο ζέσεως και εξατμίζονται αφήνοντας τη διαλυμένη ουσία. Οι διαλύτες μπορούν επίσης να εξαγουν (εκχύλιση) διαλυμένες ενώσεις από ένα μίγμα. Δεν αντιδρούν με τις ενώσεις που διαλύουν. Οι διαλύτες έχουν πολλές εφαρμογές, μεταξύ των οποίων και ο στεγνός καθαρισμός (π.χ. tetrachloroethylene), σε διαλυτικά χρώματος (π.χ. acetone, methyl acetate, ethyl acetate), σε καθαριστικά λεκέδων (π.χ. hexane), σε απορρυπαντικά (terpenes), σε αρώματα (αιθανόλη), και σε χημικές συνθέσεις.

Οι διαλύτες μπορεί να είναι πολικοί (υδροφιλικοί) και άπολοι (λιποφιλικοί). Οι πολικοί διαλύτες διαλύουν πολικές ενώσεις και οι άπολοι, άπολες. Έτσι, για

παράδειγμα, τα έλαια και οι κηροί διαλύονται από εξάνιο. Παραδείγματα οργανικών διαλυτών αποτελούν το τετραϋδροφουράνιο (THF), ο διαιθυλεθέρας, το χλωροφόρμιο και το βενζόλιο[104].

Ως διαλύτες χρησιμοποιούνται C8-C12 αρωματικοί υδρογονάνθρακες και C7-C13 αλειφατικοί υδρογονάνθρακες[105].

### Πετρελαϊκοί διαλύτες

Οι πετρελαϊκοί διαλύτες παράγονται εκτεταμένα και έχουν ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών. Πρόκειται για πολύπλοκα μίγματα υδρογονανθράκων. Οι διαλύτες ειδικού σημείου ζέσεως (Special Boiling Point Solvents-SBP), όπως ο πετρελαϊκός αιθέρας είναι μίγματα C5-C9 κανονικών και διακλαδισμένης αλυσίδας παραφινών και κυκλοπαραφινών και έχουν ειδικά σημεία βρασμού που κυμαίνονται από 30-60°C. Οι άσπροι διαλύτες όπως ο διαλύτης Stoddart (White Spirit), και οι χαμηλής αρωματικότητας διαλύτες, περιέχουν υδρογονάνθρακες με C7-C12 ανθρακικές αλυσίδες, καθώς και διάφορα ποσά αρωματικών ενώσεων και έχουν σημείο ζέσεως 160-300°C. Οι υψηλότερου σημείου ζέσεως διαλύτες περιέχουν περισσότερα από 9 άτομα άνθρακα ανά μόριο[106].

Πίνακας 5.2: Σύνθεση πετρελαϊκών διαλυτών(SBP)			
Τύπος υδρογονάνθρακα	υδρογονάνθρακας	% ποσοστό μάζας στο διαλύτη	Σημείο ζέσεως °C
normal	n-pentane	0.2	36.2
paraffines	n-hexane	8.2	69.0
	n-heptane	17.2	98.4
Branched paraffines	2 methyl butane	0.1	27.9
	2,2 dimethyl butane	trace	49.7
	2,3 dimethyl butane	0.3	58.0
	2 methyl pentane	1.5	60.3
	3 methyl pentane	1.6	63.3
	2,2 dimethyl pentane	1.0	79.2
	2,4 dimethyl pentane	1.3	80.5
	2,2,3 trimethyl butane	0.3	80.9
	2,3 dimethyl pentane	9.7	89.8
	3 methyl hexane	9.2	91.9
	3 ethyl pentane	3.1	93.5
	2,2,4 trimethyl pentane	trace	99.2
	2,2 dimethyl hexane	trace	106.8
	2,5 dimethyl hexane	0.6	109.1
	3,3 dimethyl hexane	trace	112.0
	2,3 dimethyl hexane	0.8	115.66
	3,4 dimethyl hexane	trace	117.7
	3 methyl heptane	0.5	118.9
Cyclo C6 paraffines	cyclohexane	8,4	80,7
	Methyl-cyclo hexane	14,2	100,9
Cyclo C5 paraffines	cyclopentane	Trace	49,3
	Methyl-cyclopentane	4,7	71,8
	1,1-dimethyl-cyclopentane	2,9	87,9
	1-cis-3-dimethyl-cyclopentane	1,9	90,8



**Πίνακας 5.3: σύσταση τυπικού δείγματος Solvesso**

υδρογονάνθρακας	% ο/ο διαλύτη
n-butylbenzene	2,47
sec-butylbenzene	0,08
tert-butylbenzene	0,03
1,2-diethylbenzene	1,72
1,3-diethylbenzene	1,10
1,4-diethylbenzene	0,56
1,2-dimethyl-3-ethylbenzene	2,86
1,2-dimethyl-4-ethylbenzene	6,64
1,3-dimethyl-2-ethylbenzene	0,71
1,3-dimethyl-4-ethylbenzene	4,17
1,3-dimethyl-5-ethylbenzene	2,80
1,4-dimethyl-2-ethylbenzene	3,26

**Πίνακας 5.4: σύσταση τυπικού δείγματος Solvesso**

υδρογονάνθρακας	% ο/ο διαλύτη
m-xylene	0,05
o-xylene	0,03
p-xylene	0,03
C-11-naphthalenes	0,31
C-11-alkylbenzene	18,27
C-12-alkylbenzene	0,73
C-13-alkylbenzene	0,02
C-12-naphthalenes	Τχνη
C-13-naphthalenes	
aromatic compounds (Total)	94,55

### Χρήσεις των SPBs

Χρησιμοποιούνται ως διαλυτικά χρώματος και σε λάκες, ως διαλύτες εκχύλισης για αρώματα, για φυτικά έλαια και λίπη ζωικής προέλευσης. Επίσης χρησιμοποιούνται ως διαλύτες ταχείας εξάτμισης για μελάνια εκτύπωσης, για επικαλύψεις και συγκολλητικά υλικά(adhesives), για καύσιμα αναπτήρων, για στεγνό καθαρισμό και εφαρμογές απολίπανσης[106].

Τα “White spirits” χρησιμοποιούνται ως διαλύτες και διαλυτικά για λάκες, χρώματα, ρητίνες και μελάνια εκτύπωσης. Επίσης χρησιμοποιούνται ως διαλύτες για διάφορα χημικά σκευάσματα, όπως τα φυτοφάρμακα, απολιπαντικά μετάλλων και μαλλιού, και για τα σκευάσματα στεγνού καθαρισμού.

Τα αρωματικά εκχυλίσματα έχουν πολύ καλές διαλυτικές ιδιότητες για πολλά πολυμερή και χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία των ελαστικών, των πλαστικών, των ασφαλτικών υλικών και των πισσών, καθώς και ως διαλύτες για εκτυπωτικά μελάνια και για σκευάσματα εντομοκτόνων και παρασιτοκτόνων[106].

### 5.1.2.Λιπαντικά λάδια, λίπη και κεριά & Ασφαλτικά υλικά και πίσσες

#### Λιπαντικά λάδια, λίπη και κεριά

Τα λιπαντικά λάδια(lubricant oils), λίπη και κεριά είναι προϊόντα με σημεία ζέσεως εύρους 30-700°C, που παράγονται συνήθως με απόσταξη υψηλού κενού του αρχικού προϊόντος απόσταξης του πετρελαίου.

Τα λιπαντικά λάδια και τα λάδια για την επεξεργασία των μετάλλων και τα σχετικά προϊόντα παράγονται με εμπλουτισμό των βασικών λαδιών(base oils), προκειμένου αυτά να αποκτήσουν τις



επιθυμητές φυσικές ιδιότητες. Στις προστιθέμενες ενώσεις περιλαμβάνονται βελτιωτικά ιξώδους, γαλακτοματοποιητές, υγραντικοί παράγοντες, αντιοξειδωτικά, διασπартικές ουσίες, προσθετικά για αντοχή στις υψηλές πιέσεις, αντισκωριακά, αντιαφριστικοί παράγοντες και μικροβιοκτόνα. Τα λίπη που βασίζονται στα μεταλλικά λάδια, αποτελούνται από στερεά και ημιστερεά σωματίδια μεταλλο-σαπώνων και άλλων παχυντικών, διασπαρμένα στο μεταλλικό έλαιο(metal base oil) [106].

Τα “base oils” είναι πολύπλοκα μίγματα εκατοντάδων έως χιλιάδων διαφορετικών υδρογονανθράκων και περιέχουν ευθείας και διακλαδισμένης αλυσίδας παραφίνες, ναφθενικά αρωματικά, και πολυαρωματικούς υδρογονάνθρακες με αριθμό ατόμων άνθρακα από 17 και πάνω. Το κάθε μόριο είναι πολύ μεγάλο και μπορεί να περιέχει έναν ή περισσότερους αρωματικούς υδρογονάνθρακες με μία ή περισσότερες μακριές πλευρικές αλυσίδες[106].

Τα πετρελαϊκά κεριά αποτελούνται από υψηλού μοριακού βάρους παραφινικούς υδρογονάνθρακες. Τα παραφινικά κεριά αποτελούνται κυρίως από κανονικές παραφίνες και ισο- και κυκλικές παραφίνες. Τα μικροκρυσταλλικά κεριά αποτελούνται κυρίως από ίσο- και κυκλοπαραφίνες μαζί με μερικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες.

Σε γενικές γραμμές, οι κύριες χρήσεις των λιπαντικών λαδιών και των λαδιών επεξεργασίας μετάλλων, είναι για την ελάττωση της θραυσσιμότητας, για την απαγωγή της παραγόμενης θερμότητας, για την απομάκρυνση θραυσμάτων από την επιφάνεια επαφής, και για την προστασία ενάντια στη διάβρωση. Παράλληλα, τα μεταλλικά λάδια χρησιμοποιούνται ως υδραυλικά μέσα, σε ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών[106]. Παρουσιάζεται μία λίστα εφαρμογών των λιπαντικών ελαίων και των λαδιών επεξεργασίας μετάλλων καθώς και των αντίστοιχων λιπών:

- Βιομηχανικά λιπαντικά λάδια που χρησιμοποιούνται σε μηχανές
- Λιπαντικά λάδια για μηχανές εσωτερικής καύσης, ποικίλων τύπων.
- Μπάρες περιστροφής μηχανικών τμημάτων και στρόφαλων(crankcase), συμπιεστές, ταχύτητες και λάδια τουρμπίνας.
- Υδραυλικά, μετατροπές, μονώσεις, και λάδια απαγωγής θερμότητας.
- Ψυκτικά και αντιδιαβρωτικά.
- Λάδια για την επεξεργασία των μετάλλων: κόψιμο, ακόνισμα, ρολάρισμα, τρύπημα, χάραξη. Αποτελούνται από πολύπλοκα μίγματα ποικίλων προσθέτων για απευθείας χρήση ή στη μορφή υγρών και γαλακτωμάτων.
- Για υφάσματα.
- Λάδια για μελάνια εκτύπωσης και τεχνικά άσπρα λάδια για καλλυντικά κ.α.
- Κεριά.
- Λάδια ιατρικής εφαρμογής.
- Λάδια για τη σκλήρυνση του ατσαλιού(quenching).

### Ασφαλτικά υλικά και πίσσες

Η κύρια χρήση τους είναι στην επίστρωση των δρόμων[106]. Παρατίθεται ένας αριθμός άλλων εφαρμογών τους:

- Επένδυση αρδευτικών καναλιών, δεξαμενών αποθήκευσης νερού και φράγματα
- Βιομηχανικά δάπεδα
- Βιομηχανικά στέγαστρα
- Προστατευτικές επικαλύψεις σε τοίχους, αυτοκίνητα, σωλήνες.
- Συγκολλητικά υλικά για τις οικοδομικές κατασκευές.
- Ηλεκτρικές μονώσεις.

### 5.1.3.Εποξικές ρητίνες- εποξικά υλικά

Οι εποξικές ρητίνες συνήθως παράγονται από την αντίδραση μεταξύ μιας επιχλωρυδρίνης και διφαινόλης Α. σε αυτά τα υλικά μπορούν να προστεθούν και άλλες μεταλλικές ουσίες(talk,

alumina, silica), ελαστοποιητές, ουσίες που μειώνουν το ιξώδες, παχυντές, επιταχυντές, χρώματα, κόλλες κ.α[107].

Τα εποξικά υλικά χρησιμοποιούνται σε επικαλύψεις(coating), σε κόλλες, σε νήματα άνθρακα, πλαστικά ενισχυμένα με γυαλί. Έχουν καλές μηχανικές ιδιότητες, χημική και θερμική αντοχή και καλές ηλεκτρομονωτικές ιδιότητες[107].

Όπως ήδη αναφέρθηκε, τα εποξικά υλικά, χρησιμοποιούνται σε χρώματα και επικαλύψεις. Τέτοια παραδείγματα αποτελούν οι επικαλύψεις σκόνης(powder coating). Οι εποξικές ρητίνες χρησιμοποιούνται για να βελτιώνουν την πρόσδεση χρωμάτων στις διάφορες επιφάνειες, όπως σε αυτοκίνητα, και χρησιμοποιούνται σε θαλάσσια χρώματα. Έχουν εφαρμογή σε μεταλλικές επιφάνειες όπου προστασία από τη διάβρωση είναι σημαντική παράμετρος. Επίσης, τα μεταλλικά κουτιά, οι κονσέρβες και διάφορα δοχεία, επενδύονται με εποξικές επικαλύψεις ειδικά για τρόφιμα όπως η ντομάτα που είναι όξινη. Επίσης έχουν εφαρμογές σε επικαλύψεις δαπέδων (terasso flooring, chip flooring, colored flooring, colored aggregate flooring) [107].

Κόλλες

Οι εποξικές κόλλες(στις οποίες περιλαμβάνεται και η πολυουρεθάνη, ακρυλικά και κυανοακρυλικές ενώσεις) είναι δυνατές κόλλες που χρησιμοποιούνται σε αεροπλάνα, αυτοκίνητα, σκι, σανίδες(snowboards) και αλλού. Είναι ιδανικές για ξύλο, μέταλλο, γυαλί, πέτρα και πλαστικά[107].

Τα εποξικά υλικά χρησιμοποιούνται σε βιομηχανικές εφαρμογές, στο μηχανολογικό εξοπλισμό και σε ενισχυμένα νήματα.επίσης χρησιμοποιούνται σε ηλεκτρικά συστήματα και σε ηλεκτρονικά αφού έχουν ηλεκτρομονωτικές ιδιότητες[105,107].

#### **5.1.4.Επικαλύψεις – χρώματα**

Οι επικαλύψεις ή υλικά επένδυσης(coatings) έχουν ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών. Καινούργιες εξελίξεις σε αυτά τα υλικά, αποτελούν η υψηλής απόδοσης υδατοδιαλυτές βιομηχανικές επικαλύψεις(waterborne coatings), οι χαμηλής περιεκτικότητας σε πτητικά υλικά αρχιτεκτονικές μογιές και οι πανίσχυρες επικαλύψεις σκόνης(powder coatings).

Οι υγρές και σε μορφή σκόνης επικαλυπτικές ρητίνες, έχουν διάδοση στους ακόλουθους τομείς της αγοράς[108,105]:

- Αρχιτεκτονική
- Βιομηχανική συντήρηση
- Κατασκευή εξοπλισμού

τα προϊόντα των επικαλύψεων, προέρχονται από τις εξής χημικές κατηγορίες[108]:

- ακρυλικά
- αλκυλικά
- εποξικά
- πολυεστέρες
- πολυουρεθάνες

Οι επικαλύψεις σε φορέα νερό(waterborne) μπορεί να έχουν εφαρμογές σε ξύλο, μέταλλο καθώς και αρχιτεκτονικές εφαρμογές(χρώματα). Οι υδατοδιαλυτές λάκες(γυαλιστικά) είναι επικαλύψεις για ξύλο και έχουν τα ίδια αποτελέσματα με τις συμβατικές λάκες, χωρίς να υπάρχουν τα αρνητικά αποτελέσματα από τα συστήματα που βασίζονται σε οργανικούς διαλύτες[109].

Κατά την παραγωγή συσκευασία, χρήση και επεξεργασία πιγμένων και βαφών παράγονται απόβλητα που εισέρχονται στο περιβάλλον. Σε αυτά τα απόβλητα περιλαμβάνονται και λάσπες ή υγρά από τα απόβλητα επεξεργασίας, απόβλητα από τη διαδικασία καθαρισμού, ακαθαρσίες από τα φίλτρα, και κατακαθίσεις σε στήλες[110].

### 5.1.5.Συγκολλητικές ουσίες-κόλλες(adhesives)

Συγκολλητική ουσία είναι μία ουσία που κολλάει ή δένει μεταξύ τους δύο υλικά. Αυτές οι ουσίες χρησιμοποιούνται σε πολλά προϊόντα και βιομηχανικές εφαρμογές[111,105].

#### Drying adhesives

Πρόκειται για υλικά , συνήθως πολυμερή, διαλυμένα σε κάποιον διαλύτη. Οι κόλλες και τα “rubber cements” ανήκουν σε αυτήν την κατηγορία. Αυτά χρησιμοποιούνται σε προϊόντα οικιακής χρήσης.

#### Hot adhesives

Είναι γνωστά και ως «hot-melt». Εφαρμόζονται θερμά και στερεοποιούνται καθώς ψύχονται(εργαλείο gluegun)



Εικόνα 5.1

#### Reactive adhesives

οι επόξυ-ρητίνες ανήκουν σε αυτήν την κατηγορία. Τα δύο συστατικά πρέπει να αναμιχθούν αμέσως πριν την εφαρμογή τους. το ένα συστατικό είναι ένα μονομερές ή ρητίνη, και το άλλο συστατικό είναι ένα υλικό για την έναρξη της αντίδρασης. Όταν αναμιγνύονται και τα δύο, προκύπτει ένα πολυμερές που στερεοποιεί την κόλλα. Ενός τέτοιου τύπου υλικό είναι το cyanoacrylate(super glue). Αυτού του είδους οι συγκολλητικές ουσίες είναι πολύ δυνατές και χρησιμοποιούνται για ισχυρές εφαρμογές, όπως η πρόσδεση φτερών σε αεροσκάφη. Επίσης χρησιμοποιούνται για να παρεμποδίσουν τη χαλάρωση μηχανικών δεσμών σε ταχέως κινούμενες ενώσεις, όπως για παράδειγμα στις μηχανές αυτοκινήτων.

#### Temporary adhesives

Τα υλικά αυτά, έχουν σχεδιαστεί για να κολλάνε και να ξεκολλάνε εύκολα. Χρησιμοποιούνται συνήθως σε χαρτί αλλά μπορούν να χρησιμοποιηθούν και αλλού. Παραδείγματα αποτελούν τα “Blu-tak” ή οι κολλητικές ταινίες και τα χαρτάκια τύπου “post-it-note”.

### 5.1.6.Πλαστικοποιητές

Οι υψηλής απόδοσης πλαστικοποιητές χρησιμοποιούνται για στεγανώσεις, υδατοστεγανώσεις, επισφραγίσεις και γεμίσματα κενών[112]. Για παράδειγμα οι «Benzoflex» πλαστικοποιητές χρησιμοποιούνται για επικαλύψεις δαπέδων[113]. Στους υψηλής απόδοσης πλαστικοποιητές περιλαμβάνονται και μη φθαλικοί πλαστικοποιητές(Velsicol), οι οποίοι χρησιμοποιούνται για συγκολλητικές επισφραγίσεις(adhesive sealants). Αυτού του είδους οι πλαστικοποιητές(Benzoflex 2088) προσφέρουν καλύτερες συγκολλητικές ιδιότητες, καλύτερη πρόσφυση των βαφών και χρωμάτων, σταθερότητα στη συσκευασία, και καλές αποδόσεις σε χαμηλές θερμοκρασίες. Επίσης για τις επισφραγίσεις και τις στεγανώσεις χρησιμοποιούνται πολυμερικοί πλαστικοποιητές(polymer coating plasticisers, Admex)[113].

Στον παρακάτω πίνακα[114,115,116,117,118,119,120] παρουσιάζονται ορισμένα χαρακτηριστικά προέλευσης και εφαρμογής πλαστικοποιητών της εταιρίας Velsicol. Από τα στοιχεία αυτά, μπορούν να εξαχθούν χρήσιμα συμπεράσματα όχι μόνο για τους συγκεκριμένους πλαστικοποιητές και υλικά αλλά και για άλλους πλαστικοποιητές και τις εφαρμογές τους καθώς και για τον τρόπο της εισόδου τους στο περιβάλλον.

Πίνακας 5.5

προϊόν	ιδιότητες
Admex® 412	Χαμηλού μοριακού βάρους πολυεστερικός πλαστικοποιητής. Ελαστικότητα σε χαμηλές θερμοκρασίες. Κατάλληλος για πλαστιζολικά υλικά(επενδυμένα αντικείμενα ή αντικείμενα καλουπιού). Μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε συνδυασμό με άλλους πλαστικοποιητές. Κατάλληλο για βινυλικές ενώσεις. Αντοχή στην εκχύλιση από σαπουνόνερο και διαλύτες. Σταθερότητα στην υγρασία και αντοχή στην μετανάστευση.
Admex® 429	Μεσαίου έως υψηλού μοριακού βάρους πολυεστερικός πλαστικοποιητής. Προσφέρει καλή ελαστικότητα σε χαμηλές θερμοκρασίες. Καλές ηλεκτρικές ιδιότητες και αντοχή στην μετανάστευση. Αντοχή στην υγρασία και αντίσταση στην εκχύλιση από έλαια και διαλύτες. Καλή αντίσταση στη μετανάστευση από τα PVC σε διάφορα ελαστικά και πολυστυρενικά συμπολυμερή. Κατάλληλο για ηλεκτρικές μονώσεις και καταψύκτες καθώς και για ηλεκτρικά καλώδια. Χρήσιμο για να πλαστικοποιεί πολλά υλικά (ethyl cellulose, nitrocellulose, acrylic caulking compounds) και για συστήματα συγκολλήσεων(polyvinyl acetate, styrenebutadiene and acrylic lattices)
Admex® 523	Χαμηλού μοριακού βάρους πολυμερικός πλαστικοποιητής. Κατάλληλο για συνθέσεις PVC και άλλα πολυμερή. Παρέχει καλή πρόσδεση σε μεταλλικές επικαλύψεις. Κατάλληλο για θερμοπλαστικά. Και για πλαστιζόλες.
Benzoflex® 2-45	Diethylene glycol dibenzoate. Καλή συμβατότητα με PVA (polyvinyl acetate), και για γαλακτώματα ομοπολυμερών και συμπολυμερών. Χρησιμοποιείται και σε συγκολλητικά υλικά.
Benzoflex® 131	isodecyl benzoate. Ελαττώνει το ιξώδες των βινυλικών πλαστιζολών.
Benzoflex® 1046	Πλαστικοποιητής βενζυλικού εστέρα. Χρησιμοποιείται για PVC ή PVC acetate συμπολυμερή. Κατάλληλο για επικαλύψεις τοίχων και πατωμάτων και για πλαστιζόλες και οργανικά γαλακτώματα.
Benzoflex® 6000	Χαμηλού ιξώδους διολικός εστέρας. Κατάλληλο για επικαλύψεις τοίχων και πατωμάτων. Πολύ καλή συμβατότητα με PVC. Παρέχει πολύ καλή πρόσφυση για χρώματα.
Benzoyl chloride	Ως ενδιάμεσο για την παραγωγή ρητινών, υπεροξειδίων, βαφών, φαρμακευτικών, αρωμάτων και σταθεροποιητών.

### Παρατηρήσεις

Φαίνεται λοιπόν ότι οι πλαστικοποιητές έχουν ένα πολύ μεγάλο εύρος εφαρμογών, στις οποίες περιλαμβάνονται και δραστηριότητες στην βιομηχανική περιοχή του ηρακλείου. Επίσης, όπως φαίνεται υπάρχουν πολλοί τρόποι εισόδου τους στα απόβλητα που φτάνουν στο βιολογικό καθαρισμό. Σε αυτές τις εφαρμογές πιθανότητα να περιλαμβάνονται διαδικασίες παραγωγής πλαστικών υλικών από τις αντίστοιχες εταιρίες πλαστικών, χρώματα από τα μηχανουργεία και πιθανές βαφές μεταλλικών επιφανειών, πχ. καροσερί, συνεργεία αυτοκινήτων, συγκολλητικά υλικά από επιπλοποιία. Επίσης πιθανή μετανάστευση από δοχεία αποθήκευσης τροφίμων ή λάδια, τυριά, αναψυκτικά, εμφιαλωμένα νερά. Εφαρμογές στα κινούμενα μηχανικά μέρη του μηχανολογικού εξοπλισμού.

#### 5.1.7.Επιφανειοδραστικές ουσίες

Οι επιφανειοδραστικές ουσίες χρησιμοποιούνται σε διάφορα εμπορικά προϊόντα που έχουν εφαρμογή στον βιομηχανικό καθαρισμό και στον καθαρισμό μεγάλων κτιριακών οργανισμών, στον καθαρισμό νοικοκυριών, σε δάπεδα και τάπητες[121]. Επίσης χρησιμοποιούνται σε προϊόντα που έχουν εφαρμογές στον καθαρισμό γαλακτοκομικών μονάδων, μονάδων επεξεργασίας τροφίμων και μονάδων ζυθοποιίας, και στον καθαρισμό τραχέων επιφανειών[121,122]. Εκτός από τον καθαρισμό, επειδή έχουν καλές σταθεροποιητικές ιδιότητες για υψηλού μοριακού βάρους ενώσεις, έχουν εφαρμογή στην επεξεργασία και ζύμωση πολτού και χαρτιού, σε μελάνια, στα χρώματα, στις επικαλύψεις(coating), σε γαλακτοματοποιητές και σε άλλες βιομηχανικές εφαρμογές. Χρησιμοποιούνται και στη σταθεροποίηση πολυμερών γαλακτώματος και στη σταθεροποίηση χρωμάτων και πιγμέντων(pigments), ειδικά για συμπυκνωμένα συστήματα

διασποράς. Επίσης χρησιμοποιούνται σε κόλλες και συγκολλητικά υλικά(adhesives), σε αγροχημικά και σε φυτοφάρμακα[121,122,42]. Οι επιφανειοδραστικές ουσίες μπορεί να έχουν εφαρμογή ως αντιαφριστικοί παράγοντες στο πλύσιμο των τροφίμων στον καθαρισμό μετάλλων καθώς και σε διάφορα υγρά επεξεργασίας μετάλλων. Χρησιμεύουν και ως γαλακτοματοποιητές για αρωματικούς και χλωριωμένους διαλύτες καθώς και ως σταθεροποιητές για τη θέρμανση και την ψύξη[122].

#### **5.1.8.Dispersants-fumigants-fungistatic**

Οι **διασπαρτές** είναι υγρά ή αέρια που προστίθενται σε ένα μίγμα για να προάγουν τη διασπορά ή να διατηρήσουν τα διασπαρμένα σωματίδια σε κατάσταση αιωρήματος[123].

##### **Fumigants**

Είναι μία χημική ένωση, η οποία χρησιμοποιείται στην αέρια κατάστασή τα ως παρασιτοκτόνο ή απολυμαντικό[124].

##### **Fungistatic**

Είναι μία ουσία που έχει παρεμποδιστική δράση στην ανάπτυξη και αναπαραγωγή των μυκήτων, χωρίς όμως να τους καταστρέφει[124].

## 5.2. Εστέρες

Στο βιολογικό καθαρισμό ανιχνεύονται και χημικές ενώσεις που ανήκουν στην κατηγορία των εστέρων, στην είσοδο των υγρών αποβλήτων αλλά και στη λάσπη.

**Πίνακας 5.6**

<b>ΕΣΤΕΡΕΣ ΠΟΥ ΑΝΙΧΝΕΥΟΝΤΑΙ ΣΤΟ ΒΙΟΛΟΓΙΚΟ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟ ΤΗΣ ΒΙΠΕ ΗΡΑΚΛΕΙΟΥ</b>	
<b>ΥΓΡΟ ΑΠΟΒΛΗΤΟ (SEWAGE)</b>	
1,2-ETHANEDIOL MONOFORMATE	December2 in
2-PROPENOIC ACID, 3-[4-METHOXYPHENYL]-2-ETHYLEXYL ESTER	June1 in
PROPANOIC ACID, 2-METHYL-,3-HYDROXY-2,4,4-TRIMETHYLPENTYL ESTER	June2 in
1,2-ETHANOL MONOFORMATE	Aug1 in,
4-TERT-BUTYLCYCLOHEXYL ACETATE	December2 in
2-PROPENOIC ACID,2-METHYL, 2-ETHYL,2-[[ (2-METHYL-1-OXO-2-PROPENYL)OXY]METHYL]-1,3-PROPANEDIYL ESTER	January2 in
ACETIC ACID ,1,7,7-TRIMETHYLBICYCLO[2.2.1]HEPT-2-YL ESTER	Feb2 in, October1 in
<b>ΛΑΣΠΗ (SLUDGE)</b>	
PROPANOIC ACID, 2-PHENYLETHYLESTER	June04
ETHANOL,2-[2-BUTOXYETHOXY]- ACETATE	Aug04
1,2-ETHANEDIOL DIFORMATE	Sept04
PROPANOIC ACID, 2-PHENYLETHYLESTER	Sept04

Οι εστέρες σχηματίζονται από καρβοξυλικά οξέα και αλκοόλες, και έχουν δομικά χαρακτηριστικά παρόμοια με αυτά των οξέων. Καθώς αυξάνεται το μήκος της αλυσίδας τους μειώνεται η διαλυτότητά τους στο νερό. Μία σημαντική αντίδραση που υφίστανται στο περιβάλλον είναι η διεργασία της υδρόλυσης, κατά την οποία αποδίδεται μία αλκοόλη και ένα οξύ[125].

Γενικά οι εστέρες είναι χημικές ενώσεις που απαντώνται στα απορρυπαντικά και στα αρωματικά προσθετικά (fragrances) που χρησιμοποιούνται. Τα τελευταία χρόνια υπάρχει αυξημένο ενδιαφέρον για τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις των απορρυπαντικών. Για το λόγο αυτό η διεύθυνση περιβάλλοντος της πόλης Göteborg της Σουηδίας[81], εξέδωσε το 2005 τα αποτελέσματα μελέτης για τα απορρυπαντικά που χρησιμοποιούνται για τον καθαρισμό και το πλύσιμο των οχημάτων καθώς και κριτήρια για τη χρήση τους.

Ως βιοαποδομήσιμος εστέρας θεωρήθηκε ένας εστέρας που προκύπτει από μία βιοαποδομήσιμη αλκοόλη και ένα βιοαποδομήσιμο οργανικό οξύ. Σε γενικές γραμμές, τα κορεσμένα αλκυλικά οξέα με αριθμό ατόμων άνθρακα έως C18, είναι βιοαποδομήσιμα, εκτός από τα οξέα που περιέχουν ένα τεταρτοταγές άτομο άνθρακα. Τα ακόρεστα καρβοξυλικά οξέα είναι βιοαποδομήσιμα για αριθμό ατόμων άνθρακα μέχρι C11, εκτός από τα οξέα που περιέχουν ένα τεταρτοταγές άτομο άνθρακα. Επίσης οι λιπαρές αλκοόλες, οι γραμμικές οξο-αλκοόλες και οι τροποποιημένες οξο-αλκοόλες είναι βιοαποδομήσιμες. Όλες οι κορεσμένες αλκοόλες με αριθμό ατόμων άνθρακα μέχρι C20 και οι ακόρεστες αλκοόλες με αριθμό ατόμων άνθρακα μέχρι C11, ενώ η παρουσία τεταρτοταγούς ατόμου άνθρακα παρεμποδίζει τη διαδικασία της βιοαποδόμησης[81].

Οι εστέρες της 1,2-προπανοδιόλης και της 1,3- ή 1,4-βουτανοδιόλης καθώς και της πολυπροπυλενογλυκόλης καθώς και της n-οκτανόλης και n-δεκανόλης με το αδιπικό οξύ ή με C12-C18 λιπαρά οξέα, βρίσκονται στη λίστα της Ευρωπαϊκής Ένωσης των επιτρεπόμενων προσθετικών τροφίμων[66]. Επίσης, στην ίδια λίστα βρίσκονται και οι εστέρες των C20-C22 αλειφατικών μονοκαρβοξυλικών οξέων με πολυγλυκερόλες.



Στους εστέρες που ανιχνεύονται στη ΒΙ.ΠΕ. Ηρακλείου υπάρχουν εστέρες που περιέχουν φαινυλικές ομάδες. Στη σουηδική μελέτη[81] αναφέρονται απορρυπαντικά που περιέχουν τέτοιες ομάδες, είτε στο τμήμα του οξέος είτε στο τμήμα της αλκοόλης, και τα οποία αναφέρονται ως βιοαποδομήσιμα. Επίσης αναφέρονται και οξυ-οξέα διακλαδισμένης ή ευθείας αλυσίδας τα οποία επίσης θεωρούνται βιοαποδομήσιμα. Παρατηρείται ότι στη ΒΙΠΕ Ηρακλείου ανιχνεύονται εστέρες που περιλαμβάνουν τέτοια οξέα. Επίσης παρατηρείται στους εστέρες που ανιχνεύονται περιλαμβάνονται τεταρτοταγή άτομα άνθρακα. Πολλοί εστέρες παίζουν σημαντικό ρόλο στα φυτοφάρμακα, καθώς πολλοί εστέρες είναι φυτοφάρμακα[125].

### Παρατηρήσεις

- Οι εστέρες που ανιχνεύονται στη ΒΙ.ΠΕ. του Ηρακλείου περιέχουν αρωματικές ομάδες οπότε είναι αρκετά πιθανό να προέρχονται από φυτοφάρμακα παρασιτοκτόνα και εντομοκτόνα. Επίσης και από απορρυπαντικά.
- Οι εστέρες που εντοπίζονται είναι ενώσεις υψηλής διακλάδωσης και άρα είναι δύσκολο να βιοαποδομηθούν από τους μικροοργανισμούς.

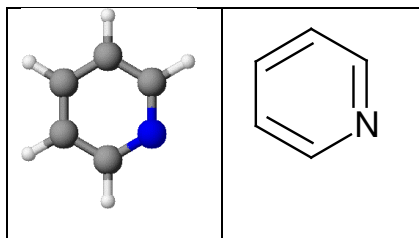
### Πιθανή βιομηχανική προέλευση

**Απορρυπαντικά** π.χ. από βιομηχανικά πλυντήρια (βλ. κεφ. απορρυπαντικά)  
**Καροσσερί ή συνεργεία** όπου πιθανόν γίνονται πλύσεις των οχημάτων  
**Φυτοφάρμακα**

### 5.3.Πυριδίνες

Στη λάσπη του βιολογικού καθαρισμού της ΒΙ.ΠΕ. του Ηρακλείου ανιχνεύεται η 5H-1 πυριδίνη. Ανήκει στην κατηγορία των πυριδινών.

Η πυριδίνη είναι η πρόδρομη ένωση του νικοτινικού οξέος και είναι η ένωση κλειδί του NAD(Nicotinamide Adenine Dinucleotide). Η πυριδίνη, η οποία βρίσκεται στην πίσσα και στο κάρβουνο χρησιμοποιείται επίσης και σε χημικές συνθέσεις[125]. Οι πυριδίνες ανιχνεύονται επίσης σε τρόφιμα, ποτά και ροφήματα καθώς και σε μονάδες παραγωγής και επεξεργασίας τους(βλ.κεφάλαιο τρόφιμα).



Σχήμα 5.1 : πυριδίνη

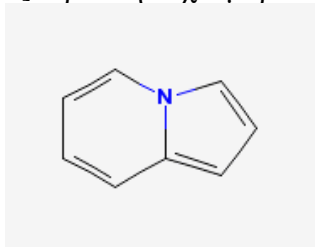
Επίσης η πυριδίνη χρησιμοποιείται και ως καταλύτης σε αντιδράσεις αρυλαμινών από τις οποίες παράγονται π.χ. υποκατεστημένες ανιλίνες που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία των χρωμάτων, στα φάρμακα και σε εντομοκτόνα, φυτοφάρμακα κ.τ.λ. [125].

## Πιθανή βιομηχανική προέλευση

**Βιομηχανίες ποτών και τροφίμων**(βλ. κεφάλαιο τρόφιμα)  
**Χρώματα** (βλ. κεφάλαιο χλωροαλκάνια)  
**Εντομοκτόνα - φυτοφάρμακα:**  
**Βιομηχανίες στις οποίες χρησιμοποιούνται ή παράγονται πίσσες**  
 Εταιρίες παραγωγής δομικών χημικών  
 Εταιρίες παραγωγής ασφαλτικών υλικών  
 Εταιρίες παραγωγής μονωτικών υλικών

### 5.4.Indolizine

Η χημική ένωση ινδολιζίνη, ανιχνεύεται στη λάσπη του βιολογικού καθαρισμού της βιομηχανικής περιοχής του Ηρακλείου. Άλλες ονομασίες της είναι πυρροκολίνη(pyrrocolin), και πύρρολο[1,2-α]πυριδίνη. Έχει μοριακό βάρος 117,148 και μοριακό τύπο  $C_8H_7N$  [126,127].



Σχήμα 5.2:indolizine

### 5.5. Σιλάνια-σιλοξάνια-σιλικόνες

Τα σιλάνια είναι ενώσεις πυριτίου. Πρόκειται για πυριτικά υδρίδια με γενικό τύπο  $Si_nH_{2n+2}$ . παραδείγματα αυτών, αποτελούν το  $SiH_4$  μονοσιλάνιο, το  $S_2H_6$  δισιλάνιο και το  $SiH_3$  τρισιλάνιο. Από τα σιλάνια μπορούν τα χλωρίδια οργανοπυριτικών ενώσεων, παραδείγματα των οποίων αποτελούντα  $RSiCl_3$ ,  $R_2SiCl_2$ ,  $R_3SiCl$ [128]. Τα χλωρίδια των σιλανίων παράγονται σε βιομηχανική κλίμακα(Wacker, Müller Kochow), μεταξύ των οποίων διμέθυλο-δίχλωροσιλάνια, μέθυλο-τριχλωροσιλάνια και τριμέθυλο-χλωροσιλάνια[129]. Από την υδρόλυση τέτοιου τύπου χλωριδίων, προκύπτουν οι σιλανόλες, παραδείγματα των οποίων αποτελούν οι  $R_3SiOH$ ,  $R_2Si(OH)_2$ ,  $RSi(OH)_3$ . οι σιλανόλες είναι σιλικονικές ενώσεις στις οποίες είναι προσδεμένοι υδροξυ-υποκαταστάτες[130, 128].

Οι σιλανόλες μερικές φορές απομονώνονται (ειδικά οι διόλες και οι τριόλες), αλλά κυρίως συμπυκνώνονται και ανάλογα με τα προϊόντα υδρολύσεως, δίνουν προϊόντα πολυμερισμού που περιέχουν δεσμούς της μορφής  $Si-O-Si$  (σιλικόνες)[128]. Από τις σιλανόλες παράγονται σιλικονικά υγρά, σιλικονικά ελαστομερή και σιλικονικές ρητίνες[129]. Οι σιλανόλες υπάρχουν ως χημικές ενώσεις στν επιφάνεια της silica. Η silica χρησιμοποιείται για την υποστήριξη των καταλυτών, για πολλές χημικές αντιδράσεις[130].

#### Silane trichlorodocosyl

Το Silane trichlorodocosyl είναι ένα χλωρίδιο σιλανίου που έχει γενικό τύπο  $C_{20}H_{39}SiCl_3$ .

#### Σιλικόνες

Οι οργανομεταλλικές αυτές ενώσεις των παραπάνω στοιχείων μπορούν να αποδοθούν με το γενικό τύπο  $R_4-nMX_n$ , όπου R αλκύλιο ή αρύλιο και X μία μεγάλη ποικιλία ατόμων ή ομάδων ατόμων

όπως H,Cl,O,COR,OR, ή ακόμα και ετεροκυκλικών ενώσεων. Οι δεσμοί πυριτίου άνθρακα ( $C^{\delta-}-Si^{\delta+}$ ) γίνονται ευκολότερα αντικείμενο πυρηνόφιλης στο Si και ηλεκτρονιόφιλης στον C προσβολής[128, 131,66].

Οι σιλικόνες(σιλοξάνια), ανάλογα με τις συνθήκες συμπύκνωσης, έχουν ευθυγραμμισμένο ή διακλαδισμένο ή κυκλικό σκελετό. Οι φυσικές ιδιότητες των σιλικονών εξαρτώνται από το είδος των αλκυλίων τους. Οι μικρού μοριακού βάρους σιλικόνες είναι λεπτόρρευστα υγρά. Με την αύξηση του μοριακού βάρους αυξάνεται και το ιξώδες τους. με την αύξηση της θερμοκρασίας δεν σημειώνεται καμία μεταβολή στο ιξώδες(viscostatic) [128].

Οι σιλικόνες είναι σώματα ανθεκτικά σε υψηλές θερμοκρασίες και σε χημικά αντιδραστήρια. Είναι υδρόφοβες και μονωτικές και δεν παρουσιάζουν μεγάλη τοξικότητα. Έχουν εφαρμογή ως λιπαντικά, μονωτικά, πλαστικά, κτλ. Με βουλκανισμό του silastex(2000-4000 μόρια μονομερούς) προκύπτει πολυμερές με ιδιότητες καουτσούκ[128]. Επίσης βρίσκονται σε καλλυντικά, αποσμητικά ή αρωματικά σκευάσματα, σε σαπούνια, στα αέρια των χώρων υγειονομικής ταφής, και χρησιμοποιούνται ως εναλλακτική ουσία του perchloroethylene για το στεγνό καθαρισμό[131]. Επίσης, οι σιλικόνες χρησιμοποιούνται για επικαλύψεις τροφίμων και για τη συσκευασίες, στη βιομηχανία των τροφίμων[66].

Τα λειτουργικά σιλοξάνια περιλαμβάνουν μία δραστική ομάδα όπως υδροξυ-, αμινόξυ- ή επόξυ-σιλοξάνια, ά αλλους οργανικούς υποκαταστάτες. Τα σιλοξάνι αυτά βρίσκουν εφαρμογές στην επεξεργασία υφασμάτων και την υφασματοποίηση, στα καλλυντικά και έχουν εφαρμογή και ως γυαλιστικά[129].

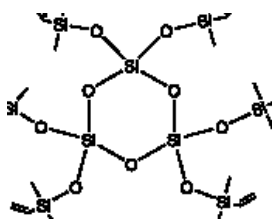
#### Κυκλοτρισιλοξάνια-εξαμέθυλοκυκλοτρισιλοξάνιο

Υπάρχει πολύ μεγάλο ενδιαφέρον για την παραγωγή προϊόντων υψηλού επιπέδου διασταύρωσης(crosslinking).Το ενδιαφέρον έγκειται στο γεγονός ότι αυτού του είδους τα υλικά μπορεί να έχουν κάποιες διακριτές ιδιότητες σε σχέση με τα αντίστοιχα γραμμικά υλικά. Παραδείγματα τέτοιων υλικών αποτελούν τα δενδριμερή τα αστεροειδή και τα υψηλής διακλάδωσης πολυμερή[132].

Τα άλατα των κυκλικών σιλικονών μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παρασκευή δενδριμερών και αστεροειδών πολυμερών[132,133]. Τα σιλοξάνια έχουν μία σειρά από χρήσιμες ιδιότητες. Ανάμεσα σε αυτές είναι η διατήρηση της ελαστικότητάς τους σε χαμηλές θερμοκρασίες, η υψηλή θερμική σταθερότητα, η βιοσυμβατότητα και η ανθεκτικότητα στην οξείδωση[132].

Για την παραγωγή των πολυμερών των επιθυμητών ιδιοτήτων εφαρμόζεται η διεργασία του συμπολυμερισμού. Η επίδραση των πολυσιλοξανίων με διάφορες οργανικές ομάδες, συμβάλει στο να προσδοθούν στα πολυμερή μία σειρά από επιθυμητές ιδιότητες, όπως υδροφιλικότητα, πυρηνοφιλικότητα, πολυηλεκτρολυτικά πολυμερή, αύξηση της υδροφοβικότητας, βιοκτόνες ιδιότητες, ή ειδικές οπτικές ιδιότητες. Για παράδειγμα, το hexamethyl-cyclotrisiloxane χρησιμοποιείται για το συμπολυμερισμό με το 2-vinyl-2,4,4,6,6-pentamethylcyclotrisiloxane[134].

Η θερμική δράση στην γραμμική PDMS(polydimethylsilicone) μπορεί να την μετατρέψει σε κυκλικά ολιγομερή όπως το hexamethylcyclotrisiloxane[133]. Η διαδικασία της διασταύρωσης έχει μεγάλη σημασία για την μετατροπή της χαμηλούς ιξώδους PDMS σε χρήσιμα υλικά. Αυτό μπορεί αν γίνει με επεξεργασία με υπεροξείδιο του υδρογόνου με συμπύκνωση πολυσιλοξανίων με σιλανολικές άκρες[132].



Σχήμα 5.3: κυκλοτρισιλοξάνια

## Βιομηχανίες πιθανής προέλευσης

**Μηχανουργία συνεργεία –επεξεργασία μεταλλικών αντικειμένων(λιπαντικά)**

**μηχανουργία**

**μονάδες επεξεργασίας μεταλλικών αντικειμένων**

**καροσσερί**

**εξατμίσεις**

**συνεργεία**

**ηλεκτρολογία**

**Μονωτικά**

**Μονάδες δομικών χημικών**

**Μονάδες ασφαλικών υλικών**

**Επεξεργασία υφασμάτων –υφασματοποιεία**

**Βιομηχανικός καθαρισμός ενδυμάτων (στεγνός καθαρισμός), βλ. κεφάλαιο απορρυπαντικά**

**Γυαλιστικά ξύλου**

**Ξυλουργεία ξυλουργικές εργασίες**

**Μονάδες επιπλοποιίας**

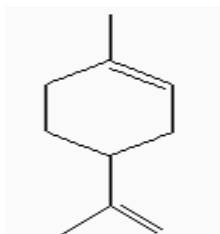
**Πλαστικά**

**Μονάδες παραγωγής και μορφοποίησης πλαστικών και πλαστικών αντικειμένων**

## 5.6. Τερπένια

### 5.6.1. Λεμονένιο

Μία άλλη ένωση που ανιχνεύεται στο βιολογικό καθαρισμό της ΒΙΠΕ Ηρακλείου, είναι το λεμονένιο(limonene). Το λεμονένιο έχει μοριακό τύπο  $C_{10}H_{16}$  και χημική ονομασία 1-methyl-4-(1-methylethenyl)-cyclohexene. Το λεμονένιο έχει υψηλή τάση ατμών και η διαλυτότητα του στο νερό είναι χαμηλή, πράγμα που σημαίνει ότι παρουσιάζει υψηλούς ρυθμούς εξάτμισης. Ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης/ νερού είναι  $\log K_{ow}=4.23$ . Η χημική δομή του φαίνεται στο σχήμα[135]:



Σχήμα 5.4: λεμονένιο

Το λεμονένιο προκαλεί δερματικούς ερεθισμούς σε πειραματόζωα και σε ανθρώπους. Το κύριο όργανο-στόχος για τα ζώα είναι το συκώτι. Επίσης στα ζώα, έχουν παρατηρηθεί βλάβες στα νεφρά. Γενικώς, το λεμονένιο, θεωρείται ότι παρουσιάζει χαμηλή τοξικότητα για τον άνθρωπο[135]. Είναι ερεθιστικό για το δέρμα(R38) και μπορεί να προκαλέσει ερεθισμούς από την

δερματική επαφή(R43)[46]. Σε ότι αφορά στους υδρόβιους οργανισμούς, το λεμονένιο παρουσιάζει οξεία τοξικότητα στα ψάρια και στη *daphnia*.

Όταν εισέρχεται στο έδαφος, το λεμονένιο αναμένεται να παρουσιάζει χαμηλή κινητικότητα. Η ισχυρή απορρόφησή του στο έδαφος μπορεί να επιβραδύνει το ρυθμό εξάτμισής του. Επίσης παρουσιάζει μεγάλη πρόσδεση στα ιζήματα. Λόγω του υψηλού συντελεστή βιοσυσσωρεύσης (246-262), το λεμονένιο αναμένεται να βιοσυσσωρεύεται στους οργανισμούς[135].

Ο κυκλοξενικός δακτύλιος και η αιθυλενομάδα είναι παρουσιάζουν αντίσταση στην υδρόλυση. Πολλοί μικροοργανισμοί όπως *penicillium digitatum*, *corynespora casiicola*, *diploia gossypina* και *Pseudomonas*, μπορούν αν βιοαποδομούν το λεμονένιο, σε αερόβιες συνθήκες. Σε αναερόβιες συνθήκες δεν παρατηρείται βιοαποδόμηση του λεμονενίου, πιθανόν λόγω τοξικότητας προς τους μικροοργανισμούς. Το λεμονένιο αντιδρά με ρίζες υδροξυλίου σχηματίζοντας παράγωγες ενώσεις όπως 4-acetyl-1-methylcyclohexene, κετοαλδεΐδες, φορμαλδεΐδη, 3-οξοβουτανάλη, γλυοξάλη, και C10 δικαρβονύλια τα οποία μπορούν να αντιδρούν με το όζον. Στην ατμόσφαιρα αντιδρά ταχύτητα με ελεύθερες ρίζες και το όζον. Το λεμονένιο, όπως και άλλα τερπένια συμβάλουν στο σχηματισμό αεροζόλ και φωτοχημικού νέφους[135]. Τα προϊόντα της φωτοοξείδωσής του είναι ισχυρά sensitizers[46].

Το λεμονένιο υπάρχει στη φύση σε δέντρα και θάμνους. Απαντάται στη φλούδα των εσπεριδοειδών, στο σέλινο και σε άλλα λαχανικά καθώς και στα κωνοφόρα δέντρα. Σε μεγάλες ποσότητες, το λεμονένιο χρησιμοποιείται ως διαλύτης στα απολιπαντικά μετάλλων(30%), στη βιομηχανία χρωμάτων, στις βιομηχανικές μονάδες εκτυπωτικών(printing industry)(30-100%), και στη βιομηχανία ηλεκτρονικών ειδών ως καθαριστικό(50-100%), όπου έρχεται να υποκαταστήσει τη χρήση των χλωριομένων και φθοριομένων υδρογονανθράκων. Επίσης χρησιμοποιείται ως προσθετικό τροφίμων, καθώς και σε καθαριστικά οικιακής χρήσης[135,46] και σε αρωματικά σκευάσματα[135]. Επίσης, είναι συστατικό της συνθετικής αρωματικής ουσίας του περγαμόντο[59]. Το λεμονένιο ανιχνεύεται επίσης και σε απόβλητα χοιροτροφίων[136].

Για την ανίχνευση και την ποσοτική ανάλυση του λεμονενίου χρησιμοποιείται κυρίως η αέρια χρωματογραφία με ανιχνευτές ιονισμού φλόγας ή ανιχνευτές φασματομετρίας μάζας. Επίσης έχει αναπτυχθεί και μέθοδος ανίχνευσης του λεμονενίου που βασίζεται στην υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης. Για το αίμα και τους ιστούς χρησιμοποιείται τεχνική εκχύλισης στον υπερκείμενο χώρο(headspace).

Το λεμονένιο έχει ανιχνευθεί σε επιφανειακά και υπόγεια νερά, σε ιζήματα, στο έδαφος και στον πάγο. Δείγματα που συλλέχθηκαν από τον κόλπο του μεξικού περιείχαν 2-40ng/l λεμονένιο, ενώ ανιχνεύθηκε επίσης και στον κόλπο της Νέας Γης. Σε στήλες πάγου από την ανταρκτική, η καταγραφόμενη συγκέντρωση του λεμονενίου ήταν 15ng/l[135]. Το λεμονένιο περιλαμβάνεται στη λίστα των επικίνδυνων ουσιών της οδηγίας 67/948/EEC[46].

## Παρατηρήσεις

Το λεμονένιο έχει υψηλή τάση ατμών, άρα μπορεί να γίνει η υπόθεση ότι, το μεγαλύτερο μέρος του εξατμίζεται ενώ κάποιο άλλο μέρος παραμένει στο απόβλητο

Το λεμονένιο ανιχνεύεται στο υγρό απόβλητο τους χειμερινούς μήνες(Νοέμβριος, Δεκέμβριος, Γενάρης), πιθανότατα γιατί λόγω χαμηλών θερμοκρασιών δεν εξατμίζεται στο βαθμό που εξατμίζεται τους καλοκαιρινούς μήνες, κατά τους οποίους επικρατούν υψηλότερες θερμοκρασίες, οπότε και δε ανιχνεύεται. Ας σημειωθεί ότι ειδικά στο Ηράκλειο, το κλίμα είναι ξηρό και θερμό, τους περισσότερους μήνες του χρόνου, πράγμα που ευνοεί την εξάτμιση.

### Πιθανή βιομηχανική προέλευση

**Βιομηχανίες παραγωγής χυμών φρούτων – βιομηχανίες τροφίμων:** βλ. κεφάλαιο τρόφιμα

**Χρώματα-βιομηχανίες εκτύπωσης:**

**Μονάδες κατασκευής επιγραφών**

**Μονάδες εφαρμογής γραφικών τεχνών**

**μεταλλοτυπίες**

**βιομηχανίες- βιοτεχνίες παραγωγής χρωμάτων**

**Μονάδες στις οποίες γίνεται βαφή μεταλλικών τμημάτων**

**μηχανουργεία**

**καροσσερί**

**εξατμίσεις**

**Μεταλλοκατασκευές επεξεργασία μετάλλων:**

**μονάδες επεξεργασία αλουμινίου – αλουμινοκατασκευές- κουφώματα**

**Μονάδες μεταλλικών κατασκευών και αντικειμένων**

**Μονάδες κατασκευής μεταλλικών δοχείων**

**σιδηροκατασκευές**

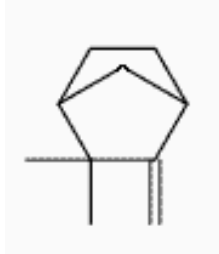
**Απορρυπαντικά**

**Βιομηχανικά πληντύρια ιματισμού**

**Μονάδες παραγωγής υλικών καθαρισμού**

### 5.6.2. Camphene

Το camphene είναι ένα κυκλικό μονοτερπένιο, του οποίου η κοινή ονομασία είναι 2,2-διμεθύλ-3-μεθυλενοδικυκλο(2.2.1)-επτάνιο. Έχει μοριακό τύπο  $C_{10}H_{16}$ , μοριακό βάρος 136,23 και  $\log K_{ow}=4,12$ , ενώ η διαλυτότητά του στο νερό είναι 4.2mg/l.



Σχήμα 5.5: καμφένιο

Στη Γερμανία το camphene παρασκευάζεται βιομηχανικά με ισομερίωση του  $\alpha$ -πινενίου, σε θερμοκρασίες πάνω από  $100^{\circ}C$  και σε συνήθη πίεση. Το καμφένιο χρησιμοποιείται στη χημική βιομηχανία για την παραγωγή αρωμάτων και για την παραγωγή ακρυλικών. Είναι συστατικό του λεμονελαίου(αιθέρια έλαια)[59]. Επίσης είναι συστατικό και άλλων αιθέριων ελαίων, όπως το



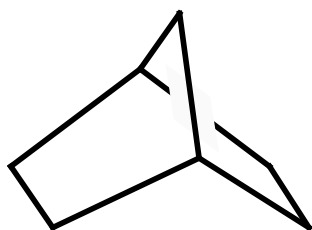
κυπαρισσέλαιο ή σιτρονέλλα, το έλαιο του τζίντζερ και της βαλεριάνας[138]. Τα αιθέρια έλαια χρησιμοποιούνται ως προσθετικά γεύσης και αρώματος σε τρόφιμα, ποτά και αναψυκτικά[139]. Κάποια ποσότητα χρησιμοποιείται για την παραγωγή τερπενο-φαινολικών ρητινών. 10 τόνοι το χρόνο χρησιμοποιούνται για την παραγωγή αρωματικών σκευασμάτων (π.χ. πλάκες για τον αρωματισμό της τουαλέτας). Επίσης, μία μεγάλη ποσότητα του καμφενίου χρησιμοποιείται ως διαλύτης για την παραγωγή γυαλιστικών που χρησιμοποιούνται στην αυτοκινητοβιομηχανία. Απελευθερώνεται στο περιβάλλον από τα σπρέι βαφής που χρησιμοποιούνται στην αυτοκινητοβιομηχανία[137]. Το καμφένιο είναι ένα τερπένιο που βρίσκεται στην καμφορά[46]. Επιπλέον, το camphene χρησιμοποιείται και ως προσθετικό τροφίμων[137].

Το καμφένιο δεν είναι βιοαποδομήσιμη ένωση. Ο συντελεστής κατανομής ( $\log K_{ow}=4,1$ ) δείχνει ότι βιοσυσσωρεύεται στους υδρόβιους οργανισμούς[46]. Έχει διαπιστωθεί από μελέτες σε θηλαστικά ότι το καμφένιο μπορεί να είναι τοξικό για τα θηλαστικά για συγκεντρώσεις που φτάνουν τα 500mg/kg bw. Επίσης έχει παρατηρηθεί ότι όταν αποτελεί συστατικό της διατροφής(1%) παρατηρείται αύξηση του μεγέθους του συκωτιού. Από μελέτες σε οστρακόδερμα έχει καταγραφεί  $LC_{50}=46\text{mg/l}$  για 24 ώρες και  $LC_{50}=22\text{mg/l}$  για 48 ώρες. Σε ψάρια(zebrafish) έχει παρατηρηθεί οξεία τοξική δράση[46, 137] στα 150-180mg/l για 48 ώρες, ενώ απέναντι στα άλγη παρουσιάζει χαμηλή τοξικότητα[46]. Γενικά, όμως, εξατμίζεται πολύ γρήγορα από το νερό και επομένως δεν αναμένεται μεγάλη έκθεση των υδρόβιων οργανισμών. Τέλος, καταγραφόμενη  $LD_{50}=96\text{ mg/kg}$  καταναλισκόμενης τροφής για τα πτηνά[137].

Το καμφένιο απορροφάται από το δέρμα και προκαλεί σε αυτό ερεθισμούς(sensitizer) [46].

### 5.6.3.Καμφορά

Η καμφορά είναι ένα υποκατεστημένο νορβοράνιο. Τα υποκατεστημένα νορβοράνια απαντούν συχνά στη φύση. Το νορβοράνιο είναι ένας «συμπυκνωμένο» σύστημα δακτυλίων. Η συστηματική του ονομασία είναι δίκυκλο[2.2.1]επτάνιο. Το μόριό του περιέχει 7 άνθρακες, είναι δicycλικό και έχει τρεις γέφυρες με 2,2 και 1 άτομα άνθρακα, που συνδέουν τους δύο άνθρακες της γέφυρας[140]. Έχει αριθμό CAS number 5989-27-5[46].



Σχήμα 5.6: νορβοράνιο

Η καμφορά είναι η ουσία που χρησιμοποιείται ως το γνωστό απωθητικό των εντόμων(π.χ. για τα ρούχα). Η ιδιότητά της αυτή οφείλεται στο σχήμα του μορίου της που μπορεί να «προσδένεται» στους υποδοχείς των απολήξεων των νεύρων της οσφρήσεως, από όπου κατόπιν αποστέλλεται στον εγκέφαλο μήνυμα που γίνεται αντιληπτό με την αίσθηση της αντίστοιχης μυρωδιάς[141,142]. Επίσης, χρησιμοποιείται ως αρωματικό συστατικό(fragrance) στα απορρυπαντικά[46]. Η καμφορά είναι μία από τις χημικές ουσίες που περιλαμβάνονται στη λίστα της Ευρωπαϊκής Ένωσης, των επιτρεπόμενων προσθετικών τροφίμων[66].

Η καμφορά χρησιμοποιείται επίσης σε φαρμακευτικά σκευάσματα όπως είναι αντιβηχικές αλοιφές μαζί με μενθόλες ή και κάψουλες όπως το “One-Rhino-Caps”[143,142], καθώς και σε αρωματικά έλαια[144]. Επιπλέον, χρησιμοποιείται στην παραγωγή φίλμ, πλαστικών, γυαλιστικών, και εκρηκτικών[142].

Η καμφορά είναι μετρίως τοξική με  $LD_{50}=1.31\text{ g/kg}$ . Σε ενός χρόνου παιδί η μοιραία δόση ήταν 1g. Η καμφορά απορροφάται από το δέρμα και είναι ερεθιστική για το δέρμα και τα μάτια[46].



Εικόνες 5.2 : βιομηχανίες στη ΒΙ.ΠΕ. Ηρακλείου

### Βιομηχανίες πιθανής προέλευσης

#### ΚΑΜΦΕΝΙΟ

**Βιομηχανίες τροφίμων**(βλ. κεφάλαιο τρόφιμα)

**Βιομηχανίες ποτών- αναψυκτικών**

**αρωματικά σκευάσματα για τουαλέτα:** από όλες τα βιομηχανικά συγκροτήματα και γραφεία

**ρητίνες:** πχ από εργοστάσια χρωμάτων, συσκευασίας, επιπλοποιία (βλ. κεφάλαιο αλδεΐδες)

συνεργεία αυτοκινήτων όπου γίνονται βαφές ή καροσσερί, ενώ θα μπορούσε να έχει προέλευση και από μηχανουργεία στα οποία πραγματοποιούνται βαφές μεταλλικών μερών:

**καροσσερί - συνεργεία**

#### ΚΑΜΦΟΡΑ

**Απορρυπαντικά:** βλ. κεφάλαιο απορρυπαντικά

**Προσθετικά τροφίμων:** βλ. κεφάλαιο τρόφιμα

**Μονάδες συσκευασίας, πλαστικά, επιπλοποιία (φιλμ-πλαστικά-ρητίνες):**  
βλ. κεφάλαια αλδεΐδες, αλκάνια.

**Μονάδες όπου μπορεί να χρησιμοποιείται ή να παράγεται ως εντομοαπωθητικό:**

**Υφαντήρια και μονάδες ετοιμών ενδυμάτων**

**Βιομηχανικά πλυντήρια ιματισμού**

**Βιομηχανίες παραγωγής υλικών καθαρισμού**

### 5.7. Αμίνες

Πίνακας 5.7

Αμίνες που ανιχνεύονται στη ΒΙΠΕ Ηρακλείου.	
<b>1-dodecanamine, n,n-dimethyl-</b>	december1 in, april1 in, aug1 in
<b>2-pentanamine 2,4,4-trimethyl</b>	sept11 in
<b>n,n,o-trimethyl-hydroxylamine</b>	november1 in
<b>1-heptadecanamine, n,n-dimethyl</b>	november1 in, december2 in

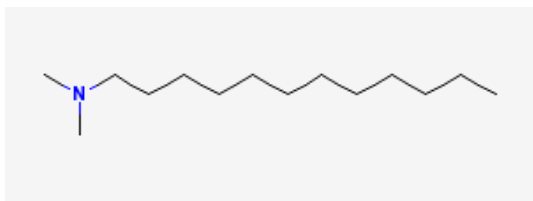
Οι αμίνες είναι χημικές ενώσεις περισσότερο πολικές από τα αλκάνια και λιγότερο πολικές από τις αλκοόλες. Οι αμίνες με αριθμό ατόμων άνθρακα μικρότερου του 7, είναι υδατοδιαλυτές. Οι αμίνες παίζουν σημαντικό ρόλο στα βιολογικά συστήματα[125].

Η 2,4,4 τριμεθυλο-πενταναμίνη είναι άνωση που ανιχνεύεται στα υγρά απόβλητα. Στην λίστα των επικίνδυνων ουσιών του «P.A Labor& Industry Laws& Regulations» περιλαμβάνονται η πενταναμίνη και η n-πεντυλο-πενταναμίνη[79].

Οι αρωματικές αμίνες είναι σημαντικοί περιβαλλοντικοί ρυπαντές, γιατί αποτελούν ενδιάμεσα σε πολλές συνθετικές διεργασίες παραγωγής φυτοφαρμάκων, καλλυντικών, βαφών, φαρμάκων και εκρηκτικών. Η κυκλοεξαμίνη χρησιμοποιείται στην παραγωγή φυτοφαρμάκων, πλαστικοποιητών, απορρυπαντικών στεγνού καθαρισμού, και παρεμποδιστές διάβρωσης[125].

Οι αλκυλαμίνες χρησιμοποιούνται στη χημική βιομηχανία ως πρώτες ύλες στην παρασκευή των εντομοκτόνων-παραιοτοκτόνων και φαρμακευτικών ουσιών[145].

Η n,n,-διμέθυλο-1-δοδεκαναμίνη έχει μοριακό τύπο  $C_{14}H_{31}N$  και μοριακό βάρος 213,403. άλλες ονομασίες της είναι διμέθυλο-λαουραμίνη, δοδεκυλο-διμέθυλαμίνη. Χρησιμοποιείται ως αντιοξειδωτικό(DDA, Barlene 125). Έτσι χρησιμοποιείται στη συντήρηση των τροφίμων[146]. Θεωρείται επικίνδυνη χημική ουσία και η παραγωγή της στις ΗΠΑ ξεπερνάει τις 1000000 pounds το χρόνο[147].



Σχήμα 5.7: n,n,-διμέθυλο-1-δοδεκαναμίνη

### Παρατηρήσεις

- Οι αμίνες που ανιχνεύονται στον βιολογικό καθαρισμό της ΒΙ.ΠΕ. Ηρακλείου δεν είναι αρωματικές αμίνες. Επομένως είναι πιθανόν να προκύπτουν από βιολογικές διεργασίες των μικροοργανισμών σε ύλες που προέρχονται από βιομηχανίες τροφίμων. Επιπλέον, μπορεί να προκύπτουν και από τη χρήση τους ως συντηρητικά τροφίμων και να απελευθερώνονται στα απόβλητα λόγω περίσσειας φαρμάκων, ή λόγω εκχύλισής τους στο νερό κατά τη διαδικασία της πλύσης των τροφίμων.
- Επίσης, οι αλκυλαμίνες είναι πιθανόν να προέρχονται από μονάδες παραγωγής φυτοφαρμάκων(αγροχημικά Κρήτης) και από τον καθαρισμό των βιομηχανικών μονάδων π.χ. απολύμανση).

### Πιθανή βιομηχανική προέλευση

**Βιομηχανίες τροφίμων**(βλ. κεφάλαιο τρόφιμα)

**Φυτοφάρμακα – γεωργικά φάρμακα:**

**n, n –δοδεκαναμίνη:**

**μονάδες επεξεργασίας πατάτας**

**μονάδες συντήρησης τροφίμων**

### 5.8.Χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες

Το **τετραχλωροαιθυλένιο** είναι ένα χλωροαλκάνιο που ανιχνεύεται στο βιολογικό καθαρισμό της βιομηχανικής περιοχής του Ηρακλείου. Κατατάσσεται στις λίστες των επικίνδυνων ουσιών που εισέρχονται στο περιβάλλον από χώρους διάθεσης αποβλήτων και τελικά καταλήγουν στον άνθρωπο[148]. Πρόκειται για ένωση που είναι πυκνότερη από το νερό και για το λόγο αυτό, επικάθεται στο κάτω μέρος του υπόγειου υδροφορέα. Ανήκει στην κατηγορία των DNAPLs (Dense Non Aqueous Phase Liquids). Το τετραχλωροαιθυλένιο είναι ένας από τους ρυπαντές των υπόγειων υδάτων. Χρησιμοποιείται ως διαλύτης καθώς και σε απολιπαντικά. Επίσης, χρησιμοποιείται για τον καθαρισμό μηχανών[125].

Επίσης άλλα χλωροαλκάνια που ανιχνεύονται είναι το **9,12-δεκαοκταδιενόυλο-χλωρίδιο**(9,12-octadecadienoyl chloride) και το **n-δωδεκυλο-χλωρίδιο**(n-dodecylchloride).

Τα χλωροαλκάνια με ανθρακική αλυσίδα C10-C13 περιλαμβάνονται στη σύσταση της Commission της Ευρωπαϊκής Ένωσης 1999/721/EC, στην οποία περιλαμβάνεται ανάλυση εκτίμησης κινδύνου[149]. Αυτές οι ενώσεις έχουν μοριακό τύπο  $C_xH_{(2x+\psi-2)}Cl_\psi$ , όπου  $x=10-13$  και  $\psi=1-13$ . οι ενώσεις αυτές χρησιμοποιούνται κυρίως ως προσθετικά σε υγρά επεξεργασίας μετάλλων. Άλλες χρήσεις τους είναι ως επιβραδυντικά φλόγας σε ελαστικά, και ως προσθετικά σε χρώματα και άλλα συστήματα επικαλύψεων (coatings, βλ. κεφάλαιο επικαλύψεις-χρώματα). Επίσης χρησιμοποιούνται στην επεξεργασία του δέρματος και στην επεξεργασία των υφασμάτων, καθώς και ως προσθετικές ενώσεις σε ουσίες επισφραγιστικές (sealing compounds).

Οι αλογονωμένες αλειφατικές ενώσεις είναι επικίνδυνοι περιβαλλοντικοί ρυπαντές λόγω του υψηλού όγκου παραγωγής τους και της μακράς παραμονής τους στο περιβάλλον (persistence) [125]. Υπάρχουν ανησυχίες σχετικά με τις επιπτώσεις τέτοιων ενώσεων στα υδατικά οικοσυστήματα, καθώς και ανησυχίες σε σχέση με τη διάδοσή τους στην τροφική αλυσίδα. Σύμφωνα με τη σύσταση της Commission, θα πρέπει να περιοριστεί η χρήση και η εμπορία τέτοιων χημικών ενώσεων[149].

### Πιθανή βιομηχανική προέλευση

#### Χρώματα

#### Βιομηχανίες χρωμάτων

#### Μονάδες κατασκευής επιγραφών

#### Μονάδες εφαρμογής γραφικών τεχνών

#### Μεταλλοτυπίες

#### Μονάδες επεξεργασίας υφασμάτων

#### Μηχανουργία

#### Καροσερί

#### Εξατμίσεις

#### Μεταλλοκατασκευές επεξεργασία μετάλλων:

#### Βιομηχανίες επεξεργασίας αλουμινίου – αλουμινοκατασκευές - κουφώματα.

#### Σιδητοκατασκευές

#### Κατασκευή μεταλλικών αντικειμένων - δοχείων

#### Ηλεκτρολογία – άνοδοι αλουμινίου

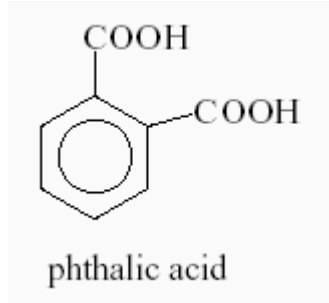
#### Πυροσβεστήρες ή επιβραδυντικά φλόγας - αναγομώσεις:

#### Ξυλουργία – ξυλουργικές εργασίες

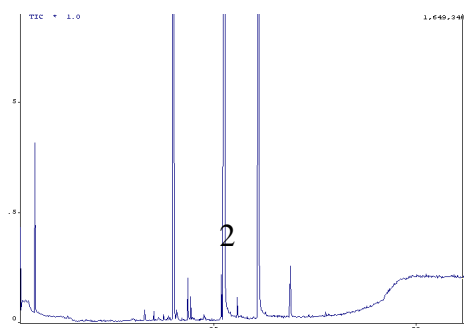
#### Μονάδες επιπλοποιίας

### 5.9. Φθαλικά

Στο βιολογικό καθαρισμό της βιομηχανικής περιοχής του Ηρακλείου, ανιχνεύονται φθαλικά ισομερή ή κοινώς αποκαλούμενα «φθαλικά», στην είσοδο και στην έξοδο, στη λάσπη και στα υγρά απόβλητα και όλες τις εποχές. Φαίνεται ότι αυτά προκύπτουν από τους φθαλικούς εστέρες.



Σχήμα 5.8: φθαλικό οξύ



Σχήμα 5.9: χρωματογράφημα-στην κορυφή 2 αντιστοιχεί το φθαλικό ισομερές

Οι εστέρες των φθαλικών οξέων(phthalic acid esters-PAE) χρησιμοποιούνται ως προσθετικά στη βιομηχανία των πλαστικών, λόγω των άριστων ιδιοτήτων τους και τη συμβατότητά τους με τα βινύλια και άλλα πολυμερή. Αντιπροσωπεύουν πάνω από το 90% στην αγορά των πλαστικοποιητών στη δυτική Ευρώπη[150,151]. Ο di-(2-ethylhexyl)phthalate-DEHP, αποτελεί το 50% της συνολικής παραγωγής PAE και είναι ο πιο σημαντικός φθαλικός πλαστικοποιητής για το PVC και χαρακτηρίζεται από την ιδιότητα του να απελευθερώνεται πολύ εύκολα από την πλαστική μήτρα[150,151,152]. Άλλα, υψηλού όγκου παραγωγής φθαλικά, είναι το Butyl-Benzyl-Phthalate(BBP) και το Di-n-Butyl-Phthalate(DBP).

Στον πίνακα 16 παρουσιάζονται οι σημαντικότεροι φθαλικοί εστέρες:

Πίνακας 5.8

Φθαλικοί εστέρες και όρια ανίχνευσης για τη μέθοδο της αέριας χρωματογραφίας		
Φθαλικοί εστέρες	Όριο ανίχνευσης	
	Νερό(μg/l)	Χώμα(ng/gr)
Διμέθυλο- (Dimethyl (DMP))	0.012	0.240
Διαίθυλο (Diethyl (DEP))	0.008	0.160
Δι-ισοπρόπυλο- (Di-isopropyl (DiPP))	0.006	0.125
Διπρόπυλο- (Dipropyl (DPP))	0.006	0.125
Δι-ισοοβυτύλο (Di-isobutyl (Di-BP))	0.006	0.125
Διβούτυλο- (Dibutyl (DBP))	0.006	0.125
n-βούτυλο βενζυλικός- (n-Butylbenzyl (BBP))	0.010	0.200
Δι-αιθυλ-εξυλικός- (Di-2-ethylhexyl (DEHP))	0.008	0.160
Δι-n-οκτυλικός- (Di-n-octyl (DOP))	0.006	0.125



Τα PAE απαντώνται στη σύνθεση μαλακών PVC και γενικά ως πλαστικοποιητές PVC, κόλλες, πλαστικά [150,151], σε υποστρώματα χαλιών, πλαστικά σε επικαλύψεις, εξαρτήματα καθημερινής χρήσης(π.χ. μπουκαλάκια για νερό), μπογιές, καλλυντικά, πλαστικά [151], επικαλύψεις για φιλμ σελοφάν, ρητίνες[150]. Επίσης χρησιμοποιούνται σε ιατρικό εξοπλισμό και εξαρτήματα, όπως ενδοφλέβιες σακούλες, σακούλες αίματος, σωληνάκια, γάντια και καθετήρες[151,153,152]. Περίπου το 25% των ιατρικών πλαστικών, γίνονται μαλακά, με χρήση φθαλικών εστέρων. Οι φθαλικοί εστέρες μπορούν να διεισδύσουν από τα πλαστικά, στα υγρά, και να καταλήξουν έτσι στους ασθενείς[153]. Μετά την στοματική, ενδοφλέβια ή αναπνευστική πρόσληψη, ο DEHP μετατρέπεται σε μονο-(2-αιθυλεξυλικό) εστέρα(MEHP) και ε 2-αιθυλοεξανόλη. Αυτά τα προϊόντα μεταβολίζονται προς ένα πλήθος νέων μεταβολικών προϊόντων και τελικά ελαττώνονται στα νεφρά[152].

Οι φθαλικοί εστέρες επιδεικνύουν οιστρογονικό χαρακτήρα[151] και θεωρούνται τοξικά που προκαλούν ένα μεγάλο εύρος προβλημάτων υγείας σε πειραματόζωα[153]. Η χρόνια έκθεση των πειραματόζωων στον DEHP, προκαλεί ηπατοτοξικότητα, νεφροτοξικότητα, καρκινογονικές και αναπαραγωγικές τοξικές επιδράσεις[152]. Λόγω της μεγάλης διάχυσής τους στο περιβάλλον, υπάρχουν πολλοί κανονισμοί για τις συγκεντρώσεις τους στο νερό και στον αέρα, για τη διάθεση των αποβλήτων και για την έκθεση των εργατών σε αυτούς. Οι Ηνωμένες Πολιτείες και πολλές άλλες χώρες έχουν κατηγοριοποιήσει τα φθαλικά ως ρυπαντές προτεραιότητας[150]. Έτσι το USEPA(US-Environmental Protection Agency), έχει θεσπίσει ως μέγιστη αποδεκτή συγκέντρωση(MAC) στο νερό, τα 6 μg/l για το DEHP. Τα επίπεδα που αναφέρονται για το DBP, BBP DEHP είναι της τάξης των 0,02-0,6 μg/l για το πόσιμο νερό, 0,2-110 μg/l για την επεξεργασία νερού, και 0,1-12 μg/l για τα επεξεργαζόμενα βιομηχανικά λύματα[151].

Η παρουσία και η παραμονή(persistence), των PAE στο περιβάλλον, εξαρτάται άμεσα από τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες και τις διεργασίες αποδόμησης. Οι PAE είναι πρακτικά αδιάλυτοι στο καθαρό νερό. Στο υδατικό περιβάλλον είναι διαλυτοί ως σύμπλοκα των χουμικών και φουλβικών οξέων, ενώ ταυτόχρονα, προσροφούνται σε σωματιδιακή ύλη, με αποτέλεσμα να επικάθονται στα ιζήματα. Οι χρόνοι ημιζωής των PAE στο υδατικό περιβάλλον, λόγω των διεργασιών αποδόμησης (π.χ. υδρόλυση, φωτόλυση), είναι της τάξης μεγέθους των ετών. Εντούτοις, υπάρχουν βακτήρια και ψάρια που μεταβολίζουν, μερικώς ή και πλήρως, τους φθαλικούς εστέρες, σε αερόβιες συνθήκες[150].

Γενικώς, οι φθαλικοί εστέρες στα βιομηχανικά και αστικά υγρά απόβλητα, παρουσιάζουν χαμηλή παραμονή, λόγω της χαμηλής διαλυτότητάς τους και της επακόλουθης καθίζησής τους και ενσωμάτωσής τους στα ιζήματα. Έχουν αναφερθεί χρόνοι ημιζωής των PAE και από 1-30 μέρες, σε φρέσκο νερό. Η παρουσία των φθαλικών στο φρέσκο νερό, όπως έχει αποδειχθεί από ερευνητές[150] έχει άμεση σχέση με την ύπαρξη εισόδων σε αυτό, αστικών και βιομηχανικών λυμάτων, και επεκτείνεται σε απόσταση της τάξης μερικών χιλιομέτρων από την πηγή εισόδου (στον άνω και κάτω ρου).

Υπάρχει η αντίληψη ότι δεν πρέπει να καθοριστεί πιο όριο ακριβώς είναι ασφαλές για την πρόσληψη των φθαλικών εστέρων, αλλά ότι πρέπει να βρεθεί κάποιο ασφαλέστερο υποκατάστατό του. Στην Ευρώπη επίσημες αρχές τοποθετούνται ενάντια στη χρήση των φθαλικών εστέρων και του PVC. Για παράδειγμα, το υπουργείο περιβάλλοντος της ομοσπονδίας της Γερμανίας, έκανε σύσταση για κατάργηση του PVC, ενώ η Δανική κυβέρνηση αύξησε το φόρο για τη χρήση του. Παράλληλα, στη Μεγάλη Βρετανία το αντίστοιχο υπουργείο περιβάλλοντος και μεταφορών εξέδωσε οδηγό για αποφυγή του PVC. Η δεύτερη εκτίμηση του ευρωπαϊκού υπουργείου περιβάλλοντος(European Environmental Protection Agency) απαριθμεί μία σειρά από προβλήματα από τη χρήση του PVC. Επίσης, διάφορες μεγάλες εταιρίες όπως η Nike, Visa International, η αμερικανική Firestone(κατασκευή οροφών), και μεγάλες εταιρίες επικοινωνιών όπως η German Telekom, Nippon Telegraph, έχουν σταματήσει τη χρήση του PVC[153].



Οι συνηθέστερες μέθοδοι ανάλυσης που χρησιμοποιούνται για τα ΠΑΕ, είναι:

Αέρια χρωματογραφία (GC-Electron Capture Detector ή MS), σε συνδυασμό με εκχυλίσεις όπως η υγρή-υγρή εκχύλιση(μέθοδος USEPA)[150,151] και η μικροεκχύλιση στερεάς φάσης(SPME)[151]. Μία άλλη μέθοδος που χρησιμοποιείται είναι η “Reversed Phase Chromatography” με UV ή MS, σε συνδυασμό με SPME. [151].

### Παρατηρήσεις

- Οι πλαστικοποιητές, όπως είναι οι περιγραφόμενοι φθαλικοί εστέρες έχουν ένα μεγάλο εύρος δυνατών βιομηχανικών εφαρμογών και χρήσεων και απελευθερώνονται στο περιβάλλον κατά τις διαδικασίες παραγωγής τους, χρήσης τους για την παραγωγή άλλων προϊόντων, και χρήσης προϊόντων που τους περιέχουν. Αυτό επιβεβαιώνεται και από την ανίχνευσή τους στη ΒΙ.ΠΕ. Ηρακλείου.
- Μπορεί να χρησιμοποιούνται άμεσα ή έμμεσα από τις εταιρίες εμφιαλώσεως καθώς και στα μαλακά πλαστικά και ειδικά στα PVC. Σε αυτά περιλαμβάνονται και τα υλικά συσκευασίας, όπως σακούλες και φιλμ σελοφάν.
- Μπορούν επίσης να χρησιμοποιούνται σε μπογιές και χρώματα τα οποία παράγονται στη ΒΙ.ΠΕ. αλλά και χρησιμοποιούνται μέσα σε αυτή, π.χ. σε εκτυπωτήρια (printing industries), αλλά και στη βαφή διάφορων υλικών, όπως μεταλλικές και ξύλινες επιφάνειες, π.χ. σε επιπλοποιεία ή ξυλουργεία, συνεργεία ή μηχανουργεία και μεταλλικές κατασκευές.
- Οι πλαστικοποιητές χρησιμοποιούνται και στις κόλλες, οι οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για διάφορες επιφάνειες, π.χ. ξύλινες ή υλικά συσκευασίας.
- Άλλη γνωστή χρήση τους είναι στις στεγανώσεις και στα μονωτικά υλικά καθώς και στις συγκολλήσεις και επισφραγίσεις συσκευασιών, π.χ. στις συσκευασίες ελαιολάδου, τυριών κ.α.
- Θα πρέπει να αναφερθεί ότι τα φθαλικά είναι μία γνωστή αιτία επιμόλυνσης κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας και ανάλυσης.

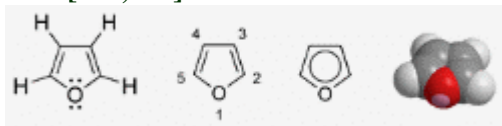
### Βιομηχανική προέλευση

Με βάση τα παραπάνω οι πιθανές βιομηχανίες προέλευσης μπορούν να προσδιοριστούν ως εξής:

**Μονάδες παραγωγής πλαστικών**(βλ. κεφάλαιο αλδεϋδες).  
**Μονάδες εμφιαλώσεως και αναψυκτικών** (βλ. κεφάλαιο αλδεϋδες).  
**Μονάδες συσκευασίας** (βλ.κεφάλαιο αλδεϋδες).  
**Επιπλοποιεία** (βλ.κεφάλαιο αλκάνια).  
**Βιομηχανίες χρωμάτων και χρήσεις τους** (βλ. κεφάλαιο λεμονένιο).  
**Στεγανώσεις, υδατοστεγανώσεις και μονωτικά υλικά.**  
**Μονάδες παραγωγής μονωτικών υλικών**  
**Μονάδες παραγωγής πλαστικών φύλλων**  
**Μονάδες παραγωγής πλαστικών διχτυών**

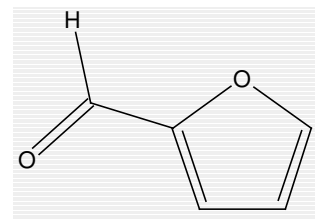
### 5.10.Φουράνιο

Άλλες ονομασίες για το φουράνιο είναι φουράνη ή φουρφουράλη. Πρόκειται για μία αρωματική ετεροκυκλική οργανική ένωση και παράγεται από την απόσταξη του ξύλου(πεύκο). Το φουράνιο είναι πτητικό και εύφλεκτο και επίσης είναι τοξικό και πιθανόν καρκινογενές. Η καταλυτική υδρογόνωση δίνει τετραϋδροφουράνιο, το οποίο χρησιμοποιείται ως διαλύτης, κυρίως για το PVC[156,125].



Σχήμα 5.10: τετραϋδροφουράνιο

Επιπλέον το φουράνιο παράγεται από τη φουρφουράλη που είναι η αντίστοιχη αλδεϋδη, και η οποία παράγεται με αφυδάτωση μίγματος πεντοζών(σακχάρων) που απαντούν στους φλοιούς της βρώμης και στα στάχυα του καλαμποκιού[125,157]. Η φουρφουράλη είναι η αντίστοιχη αλδεϋδη.



Σχήμα 5.11: φουρφουράλη

### Βιομηχανίες πιθανής προέλευσης

Το τετραϋδροφουράνιο είναι πιθανόν να προέρχεται από τις βιομηχανίες πλαστικών και ειδικά σε αυτές που γίνεται χρήση PVC, όπου μπορεί να χρησιμοποιείται ως διαλύτης. Σε αυτές περιλαμβάνεται και η ΑΛΟΥΜΙΑ καθώς και τα ΠΛΑΣΤΙΚΑ ΚΡΗΤΗΣ.

**Βιομηχανίες παραγωγής πλαστικών**

**Συσκευαστικές - πλαστικά**

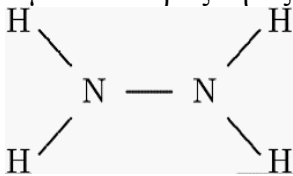
**Βιομηχανικά πλαστικά**

### 5.11. 1,2-διμέθυλο-υδραζίνη

Η 1,2-διμέθυλο-υδραζίνη είναι παράγωγη ένωση της υδραζίνης, στην οποία δύο άτομα υδρογόνου έχουν υποκατασταθεί από μεθυλομάδες. Και αυτή η ένωση περιγράφεται ως «υδραζίνες».

Η κατάποση ή πόση μικρής ποσότητας υδραζινών μπορεί να προκαλέσει ναυτία, εμετούς, τρέμουλο, φλεγμονή των νεύρων, ή και κόμμα. Επίσης καρκινικοί όγκοι(π.χ σε αγγεία και πνεύμονες) έχουν σχηματισθεί σε ζώα που έχουν εκτεθεί σε υδραζίνες.

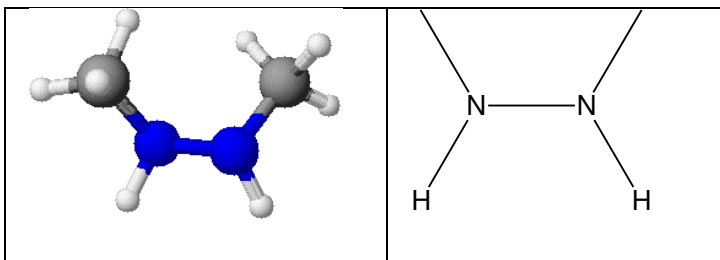
Το τμήμα υγείας και ανθρώπινων υπηρεσιών(Department of Health and Human Services) των ΗΠΑ, το ACGIH(American Conference of Governmental Industrial Hygienists και το USEPA(Environmental Protection Agency), έχουν χαρακτηρίσει την υδραζίνη και τη 1,2-διμέθυλο-υδραζίνη ως καρκινογενής[158].



Σχήμα 5.12: υδραζίνη

Η υδραζίνη και η 1,2-διμέθυλο-υδραζίνη είναι γνωστές για τη χρήση τους στα καύσιμα των πυραύλων αλλά έχουν πολλές άλλες χρήσεις. Έτσι, χρησιμοποιούνται για την παραγωγή αγροχημικών, και συνθετικών ινών. Χρησιμοποιούνται επίσης και ως αντιδιαβρωτικά σε

βραστήρες νερού και καυστήρες, ως καταλύτες πολυμερισμού, ως εκρηκτικοί παράγοντες, σε επιμεταλλώσεις γυαλιών και πλαστικών, σε μεταλλόκολλες και σε φωτογραφικά υγρά. Χρησιμοποιούνται επίσης σε στρατιωτικά καύσιμα, σε επιμεταλλώσεις νικελίου, στον πολυμερισμό της ουρεθάνης και ως χημικό επεξεργασίας νερού. Χρησιμοποιείται και ως ενδιάμεσο για εκρηκτικούς παράγοντες, για φωτογραφικά χημικά, για βαφές υφασμάτων, για σταθεροποιητές θερμότητας και εκρηκτικά[158].



Σχήμα 5.13: 1,2-διμεθυλ-υδραζίνη

### Βιομηχανίες πιθανής προέλευσης

#### Μονάδες παραγωγής φυτοφαρμάκων και γεωργικών φαρμάκων

#### Μονάδες παραγωγής πλαστικών

#### Βιομηχανικά πλαστικά

#### Μονάδες παραγωγής πλαστικών συσκευασιών

#### Μονάδες επεξεργασίας υφασμάτων

#### Συνεργεία- μηχανουργεία (μεταλλόκολλες)

#### Μηχανουργεία

#### Καροσσερί

#### Συνεργεία

#### Εξατμίσεις

#### Ηλεκτρολογία

#### Χρώματα – μελάνια

#### Κατασκευές επιγραφών

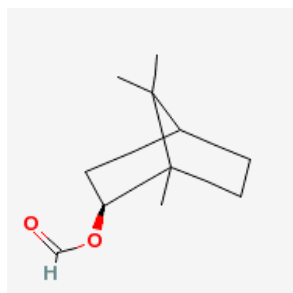
#### Μονάδες εφαρμογής γραφικών τεχνών

#### Μεταλλοτυπίες

#### Παραγωγή χρωμάτων

Από όλη τη ΒΙ.ΠΕ. λόγω προστασίας και συντήρησης μηχανολογικού εξοπλισμού (αντιδιαβρωτικά για βραστήρες νερού και καυστήρες).

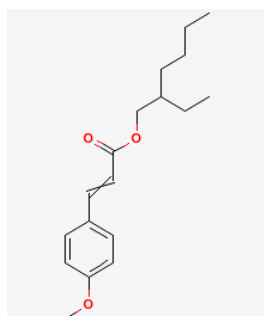
### 5.12.Isobornyl formate



Σχήμα 5.14: isobornyl formate

Η κατά IUPAC ονομασία του Isobornyl formate είναι 1,7,7-trimethylnorbornan-2-yl)formate. Άλλες ονομασίες είναι isobornyl methanoate, επίσης, exo-1,7,7-trimethylbicyclo(2.2.1)hept-2-yl formate και 1,7,7-trimethylbicyclo(2.2.1)heptan-2-yl formate, exo. Ο μοριακός τύπος της ένωσης είναι C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> και έχει μοριακό βάρος 182.259[159]. Ο αριθμός CAS number είναι 1200-67-5[160]. Η μοριακή δομή της ένωσης φαίνεται στο σχήμα:

### 5.13.Parsol MCX

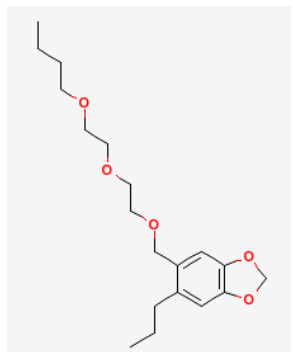


Σχήμα 5.15: p-methoxycinnamate

Το Parsol MCX είναι η ένωση 2-ethylhexyl p-methoxycinnamate ή 2-propenoic acid, 3-(4-methoxyphenyl)-2-ethylhexyl ester. Η κατά IUPAC ονομασία είναι 2-ethylhexyl 3-(4-methoxyphenyl)prop-2-enoate. Έχει μοριακό τύπο C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub> και μοριακό βάρος 290,397. Η δομή του μορίου φαίνεται στο σχήμα[160]:

Πρόκειται για μία ένωση που έχει φαρμακολογική δράση ως αντηλιακός παράγοντας που χρησιμοποιείται για την παρεμπόδιση της φωτοοξειδωτικής καταστροφής του DNA[162].

### 5.14.piperonyl butoxide

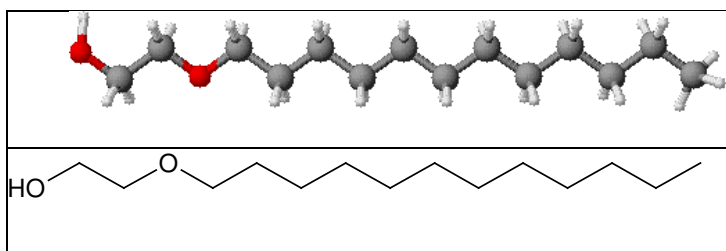


Σχήμα 5.16: piperonyl butoxide

το piperonyl butoxide ονομάζεται κατά IUPAC 5-[2-(2-butoxyethoxy)ethoxymethyl]-6-propyl-benzo[1,3]dioxole. Έχει μοριακό βάρος 338,439 και μοριακό τύπο C<sub>19</sub>H<sub>30</sub>O<sub>5</sub>. η δομή της φαίνεται στο σχήμα:

Το piperonyl butoxide χρησιμοποιείται ως συνεργιστικός παράγοντας στα εντομοκτόνα - φυτοφάρμακα και ιδιαίτερα στα pyrethroids και στο ROTENONE[163].

### 5.15.Ethylene glycol monododecyl ether



Σχήμα 5.17: μονοδοδεκυλικός αιθέρας αιθυλενογλυκόλης

Η κατά IUPAC ονομασία του Ethylene glycol monododecyl ether είναι 2-dodecoxyethanol. Άλλες ονομασίες είναι Lauryl ethoxylate, Laureth-1, Lipocol-1, Lauryl monoethoxylate, Lauryl alcohol

oxy ethanol, ethylene glycol monolauryl ether, ethylene glycol mono-n-dodecyl ether. Έχει μοριακό τύπο  $C_{14}H_{30}O_2$  και μοριακό βάρος 230,387. η δομή της ένωσης φαίνεται στο σχήμα[164]. Χρησιμοποιείται ως επιφανειοδραστική ουσία[164]. Γενικώς, οι αιθυλενογλυκόλες χρησιμοποιούνται ως ψυκτικά υγρά ή αντιπηκτικά[168].

### Παρατηρήσεις

- Το Parsol MCX πιθανόν να προέρχεται από το σύστημα αποχέτευσης από το πλύσιμο των χεριών των εργαζομένων στη ΒΙ.ΠΕ., καθώς αυτό ανιχνεύεται το Σεπτέμβρη που είναι καλοκαιρινός μήνας και ακόμα χρησιμοποιούνται τα αντιηλιακά, ή μπορεί να προέρχεται από επιμόλυνση του δείγματος από τον εργάτη που πήρε το δείγμα στη ΒΙ.ΠΕ. ή από επιμόλυνση του δείγματος στο εργαστήριο από τα χέρια των εργαζόμενων στο εργαστήριο.
- Το Isobornyl Formate είναι όπως φαίνεται από τη δομή του ένα υποκατεστημένο νορβοράνιο, όπως η καμφορά και πιθανόν να έχει παρόμοιες χρήσεις με την καμφορά(βλ. κεφάλαιο τερπένια), ή καθώς πρόκειται για εστέρα να χρησιμοποιείται στα απορρυπαντικά (βλ. κεφάλαιο εστέρες).
- Το piperonyl butoxide είναι συνεργιστικός παράγοντας στα πυρεθροειδή, τα οποία είναι νέας γενιάς φυτοφάρμακα που έρχονται να αντικαταστήσουν τα οργανοφωσφορικά και που όμως έχει αποδειχθεί ότι προκαλούν ενδοκρινικές διαταραχές(EDCs). Είναι λοιπόν πιθανόν να προέρχονται από βιομηχανίες φυτοφαρμάκων αλλά και από ελαιουργεία, στα οποία μπορεί να έχουν φτάσει ραντισμένες ελιές. Ανιχνεύεται το Δεκέμβρη κατά τον οποίο φτάνουν οι πρώτες συγκομιδές ελιάς στα ελαιουργεία.
- Ο μονοδωδεκυλικός αιθέρας που χρησιμοποιείται ως ψυκτικό υγρό ή αντιπηκτικό είναι πιθανό να προέρχεται από ψυγεία που λειτουργούν στη ΒΙ.ΠΕ. ή από κατασκευή ψυγείων ή ψυκτικών μηχανημάτων, καθώς και από συνεργεία που μπορεί να χρησιμοποιούν ή να πετάνε αντιπηκτικά για τα οχήματα.

### Βιομηχανίες πιθανής προέλευσης

**Piperonyl butoxide**

**Φυτοφάρμακα**

**Μονάδες παραγωγής φυτοφαρμάκων  
ελαιουργεία**

**Μονοδωδεκυλικός αιθέρας  
συνεργεία**

**κατασκευή ψυκτικών μηχανημάτων  
βιομηχανικά ψυγεία**

**βιομηχανίες τροφίμων  
παγωτά**

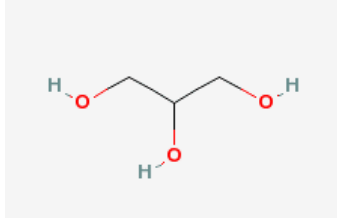
**κατεψυγμένα**

**κατεψυγμένα προϊόντα αλιείας.**

**Άλλες βιομηχανίες τροφίμων π.χ τυριά, κρέατα, κτλ.(βλ. κεφ. Τρόφιμα)**

### 5.16.Γλυκερίνη – γλυκερόλη

Η γλυκερίνη ή γλυκερόλη είναι η κοινή ονομασία της propane-1,2,3-triol. Έχει μοριακό τύπο  $C_3H_8O_3$  και αριθμό CAS number 56-81-5[166,46]. Είναι προϊόν υδρόλυσης των εστέρων των λιπαρών οξέων που βρίσκονται στο ζωικό και φυτικό λίπος[49]. Έχει μοριακό βάρος 92.0938[165]. Η δομή της φαίνεται στο σχήμα:



Σχήμα 5.18: γλυκερίνη

Χρησιμοποιείται ως παράγοντας στη σαπωνοποιία και στα εκρηκτικά[166]. Επίσης αποτελεί ενδιάμεσο του μεταβολισμού των υδατανθράκων και των λιπιδίων. Χρησιμοποιείται ως διαλύτης, μαλακτική ουσία σε καλλυντικά, σαπούνια και φαρμακευτικά σκευάσματα. Επιπλέον χρησιμοποιείται και ως γλυκαντικός παράγοντας[165]. Η γλυκερόλη χρησιμοποιείται στα απορρυπαντικά ως «διαλύτης»[165,81]. Οι πιο κοινοί διαλύτες στα απορρυπαντικά είναι αλκοόλες γλυκόλες και γλυκολικοί αιθέρες. Χρησιμοποιούνται σε όλων των ειδών τα καθαριστικά και έχουν την ιδιότητα του «αυτοκαθαρισμού», χωρίς να απαιτείται επιπλέον τρίψιμο στο χέρι[46]. Επιπλέον, η γλυκερόλη βρίσκεται στη λίστα, της Ευρωπαϊκής Ένωσης, των χρησιμοποιούμενων προσθετικών τροφίμων και στη λίστα της Ευρωπαϊκής Ένωσης των επιτρεπόμενων προσθετικών τροφίμων[66].

Η γλυκερόλη είναι βιοαποδομήσιμη(readily biodegradable). Έχει επιβεβαιωθεί αποδόμηση της γλυκερόλης σε αναερόβιες συνθήκες(90% αποδόμηση σε 8 μέρες). Η τιμή του συντελεστή κατανομής οκτανόλης /νερού ( $\log K_{ow} = -2,56$ ) δείχνει ότι η γλυκερόλη δεν βιοσυσσωρεύεται στους υδατικούς οργανισμούς. Η γλυκερόλη δεν περιλαμβάνεται στο Annex I της οδηγίας 67/548/EEC. Μπορεί όμως να προκαλέσει βλάβες στα μάτια λόγω του φαινομένου της οσμωτικής πίεσης[46,81].

#### Βιομηχανίες πιθανής προέλευσης

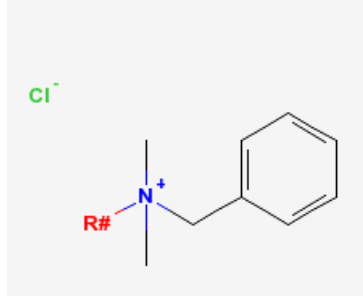
**Βιομηχανίες ζαχαροπλαστικής**  
**Μονάδες αρτοποιίας ζαχαροπλαστικής**  
**Είδη ζαχαροπλαστικής**  
**Παγωτά**  
**Πρώτες ύλες ζαχαροπλαστικής**  
**Απορρυπαντικά** (βλ κεφάλαιο απορρυπαντικά)

### 5.17.benzalkonium compounds-benzalkonium chloride

Αυτές οι ενώσεις έχουν βακτηριοκτόνες ιδιότητες και χρησιμοποιούνται σε φάρμακα, αποσμητικά, οδοντόκρεμες, στοματικά διαλύματα, χειρουργικά αντισηπτικά, καθώς και ως γαλακτωματοποιητές σε φάρμακα και καλλυντικά. Χρησιμοποιούνται ως τοπικοί αντιμολυσματικοί παράγοντες και ως σπερματοκτόνα. Η βακτηριοκτόνος και μικροβιοκτόνος δράση του οφείλεται σε παρεμποδίσεις που προκαλεί στις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις. Επίσης,



καθώς είναι επιφανειοδραστικές ουσίες, χρησιμοποιούνται σε απορρυπαντικά και καθαριστικά τουαλέτας και σε συντηρητικά. Η δομή τους φαίνεται στο σχήμα[169,170,171,167]:



Σχήμα 5.19: Benzalkonium Chloride

Το benzalkonium chloride είναι ένα μίγμα αλκυλοβενζολικών διμεθυλαμωνιακών χλωριδίων με αλκυλικές αλυσίδες διάφορων μηκών, δηλαδή από C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>-C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>. Η μεγαλύτερη βακτηριοκτονική δράση παρατηρείται για αλκυλικές αλυσίδες C12-C14[169].

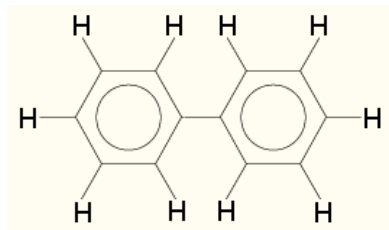
### Πιθανή προέλευση

Το Benzalkonium Chloride, ενδεχομένως να προέρχεται από τον καθαρισμό της τουαλέτας όλων των βιομηχανικών μονάδων ή από βιομηχανίες παραγωγής καθαριστικών. Για παράδειγμα:

## 5.18 Αρωματικές ενώσεις

### 5.18.1. Biphenyl- 1,1-biphenyl,2-methyl

#### Biphenyl

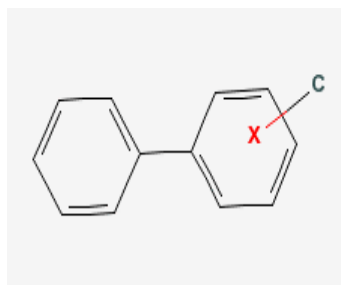


Το διφαινύλιο(biphenyl) ονομάζεται αλλιώς και 1,1'- διφαινύλιο (1,1'-biphenyl) και φαινυλοβενζόλιο(phenylbenzene). Η μοριακή δομή του φαίνεται στο σχήμα:

Σχήμα 5.19: διφαινύλιο

Έχει μοριακό τύπο  $C_{12}H_{10}$  και αριθμό CAS number 92-52-4. είναι πτητικό και έχει χαμηλή διαλυτότητα στο νερό. Όπως φαίνεται αποτελείται από δύο δακτυλίους χωρίς επιπρόσθετη ενεργοποίηση από κάποια λειτουργική ομάδα και άρα είναι σχετικά λίγο δραστικό[172]. Το διφαινύλιο υπάρχει στην πίσσα στο ακατέργαστο πετρέλαιο και στο φυσικό αέριο και ανιχνεύεται σε προϊόντα που προέρχονται από αυτό. Το διφαινύλιο χρησιμοποιείται ως μέσο μεταφοράς θερμότητας σε θερμαντικά υγρά, ως φορέας χρώματος σε βαφές για υφάσματα, ως διαλύτης σε φαρμακευτικά προϊόντα, σε γαλακτωματοποιητές, σε συντηρητικά φρούτων, σε προστατευτικά για τις γεωργικές σοδειές και ως βοηθητική ουσία στη βιομηχανία των πλαστικών. Επίσης, αποτελεί συστατικό των κρεοζότων για την συντήρηση του ξύλου, και απαντάται και σε χρώματα για φωτοτυπικές μονάδες. Είναι βιοαποδομήσιμο σε αερόβιες συνθήκες και βιοσυσσωρεύεται[172,173].

Το 2-μέθυλο-1,1-διφαινύλιο (1,1-biphenyl,2-methyl) ή φαινυλοτολουόλιο φαίνεται να είναι προϊόν υποκατάστασης ενός  $-H-$  από μία ομάδα  $-CH_3-$ . Πιθανότατα είναι και αυτό προϊόν πετρελαίου και μπορεί να είναι παρόν σε όλες τις προαναφερθείσες χρήσεις του διφαινυλίου.



Το 2-μέθυλο-1,1-διφαινύλιο είναι ερεθιστικό για τα μάτια, το δέρμα, την αναπνευστική οδό, προκαλεί γαστρεντερικές διαταραχές, ναυτία, εμετούς και διάρροια[174] και κατατάσσεται στη λίστα των επικίνδυνων ουσιών[175,79].

Το 2-μέθυλο-1,1-διφαινύλιο βρίσκεται σε προϊόντα που είναι φτιαγμένα από χρωματισμένες ίνες πολυεστέρα, σε τρόφιμα, και ανιχνεύεται στον αέρα και στο νερό[176].

Σχήμα 5.20: 2-μέθυλο-1,1-διφαινύλιο

#### Παρατηρήσεις

- Το μέθυλο-διφαινύλιο μπορεί να βρίσκεται στα προϊόντα που βρίσκεται και το φαινύλιο. Για παράδειγμα φαίνεται ότι το φαινύλιο χρησιμοποιείται για τις βαφές των υφασμάτων και το μέθυλοδιφαινύλιο βρίσκεται στις χρωματισμένες ίνες πολυεστέρα. Είναι χημικές ενώσεις παραπλήσιας δομής και πιθανόν να παράγονται κατά την ίδια διαδικασία.
- Το μέθυλο-διφαινύλιο ανιχνεύεται ενώ το διφαινύλιο όχι. Αυτό πιθανόν συμβαίνει γιατί το φαινύλιο αποδομείται (χαρακτηρίζεται ως βιοαποδομήσιμο), ενώ το διφαινύλιο κατατάσσεται ως επικίνδυνη ουσία.
- Το μέθυλο – διφαινύλιο ανιχνεύεται στο υγρό απόβλητο, το Μάρτη.

### Πιθανές βιομηχανίες προέλευσης

#### Πλυντήρια- επεξεργασία υφασμάτων

Βιομηχανικά πλυντήρια ιματισμού

Υφαντήρια

Έτοιμα ενδύματα

**τρόφιμα (βλ κεφάλαιο τρόφιμα)**

**αναψυκτικά – ποτά** (συντήρηση φρούτων)

**πλαστικά**(βλ. κεφάλαιο φθαλικά)

#### χρώματα- εκτυπωτήρια – επιγραφές

μονάδες κατασκευής επιγραφών

μονάδες εφαρμογής γραφικών τεχνών

μονάδες παραγωγής χρωμάτων

μεταλλοτυπίες

#### Βιομηχανίες στις οποίες χρησιμοποιούνται ή παράγονται πίσσες

Δομικά χημικά

ασφαλτομηχανική.

Μονάδες παραγωγής μονωτικών υλικών και ασφαλικών υλικών

#### επιπλοποιεία-ξυλουργικές εργασίες

ξυλουργεία

ξυλουργικές εργασίες

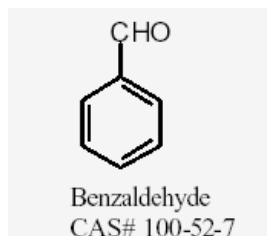
επιπλοποιεία

#### φυτοφάρμακα

μονάδες παραγωγής φυτοφαρμάκων

### 5.18.2. Βενζαλδεΰδη

Η **βενζαλδεΰδη**, έχει μοριακό τύπο  $C_7H_6O$  και μοριακό βάρος 106,12. είναι υγρό με σημείο βρασμού τους  $179,2^{\circ}C$  και είναι αρκετά πτητική. Άλλες ονομασίες της είναι artificial almond oil, benzoic aldehyde, phenylmethanal, benzaldehyde FFC, benzenecarboxaldehyde, phenylformaldehyde. Ο αριθμός CAS number είναι 100-52-7. Είναι αναμίξιμη με αλκοόλες, αιθέρες και έλαια ή πετρελαϊκά προϊόντα[177]. Η μοριακή δομή της φαίνεται στο σχήμα:



Σχήμα 5.21: Βενζαλδεΰδη

η βενζαλδεΰδη είναι πολύ διαλυτή και σχεδόν βιοαποδομήσιμη ενώ έχει συντελεστή κατανομής οκτανόλης-νερού  $\log K_{ow} = 1.48$ . έχει υπολογισθεί ότι η φωτοαποδόμησή της γίνεται σε 9.4 h με

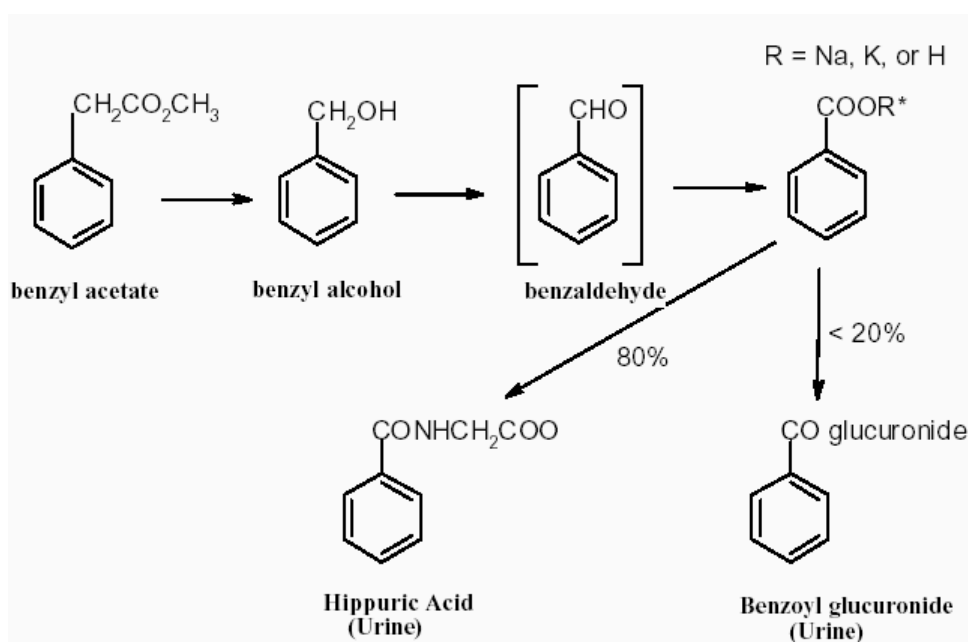
ρίζες υδροξυλίου. Έχει εκτιμηθεί ότι η κατανομή της είναι 29%, 68,8%, 1,8% και 4% στον αέρα, στο νερό, στο έδαφος και στα ιζήματα αντιστοίχως.

Η βενζαλδεΐδη **χρησιμοποιείται** ως άμεσο και έμμεσο προσθετικό υλικό στα τρόφιμα και επίσης ως αρωματική προσθετική ουσία. Χρησιμοποιείται επίσης σε πολλά αρωματικά έλαια, ειδικά στα έλαια του νακίνθου, της citronella, και της κανέλας. Επίσης χρησιμοποιείται και ως διαλύτης για ρητίνες, πετρέλαια και έλαια και για γυαλιστικό στις επιμεταλλώσεις ψευδαργύρου. Από την ανάλυση εκτίμησης κινδύνου που έγινε από την ολλανδική μονάδα παραγωγής στο Rotterdam Botlec site, με βάση το σύστημα “Uniform System for the Evaluation of Substances” (USES-RIVM, VROM & WVC, 1994), προέκυψαν οι εκτιμήσεις ότι από την παραγωγή 25000 τόνων/έτος οι 500 τόνοι/έτος χρησιμοποιούνται ως αρωματικό προσθετικό και ως προσθετικό τροφίμων. Η βενζαλδεΐδη βρίσκεται στη λίστα, της Ευρωπαϊκής Ένωσης, των επιτρεπόμενων προσθετικών τροφίμων. Στο Rotterdam Botlec site, η βενζαλδεΐδη παράγεται με 95% καθαρότητα, μέσω της οξείδωσης του τολουολίου, και κατόπιν μεταφέρεται οδικώς στις μονάδες του DSM Geleen, όπου καθαρίζεται στο 99%. Οι πιθανές προσμίξεις που μπορεί να περιέχει είναι το τολουόλιο και το βενζοϊκό οξύ. Η βενζαλδεΐδη χρησιμοποιείται επίσης ως ενδιάμεσο προϊόν για την παραγωγή φαρμακευτικών προϊόντων, αρωματικών αλκοολών, φωτογραφικών χημικών, βαφών, βενζοϊκού οξέος και cinnamic acid [177, 66].

Από μελέτες που έχουν γίνει στη Φινλανδία, έχει βρεθεί ότι η βενζαλδεΐδη, μπορεί να εκπέμπεται στο περιβάλλον κατά την κοπή μετάλλων με φλόγα προπανίου [177].

Σε ότι αφορά στις έμμεσες επιδράσεις της στους ανθρώπους, η βενζαλδεΐδη παρουσιάζει χαμηλή τοξικότητα. Στους ανθρώπους ως αποτελέσματα έκθεσης σε αυτήν, έχουν αναφερθεί δερματικοί ερεθισμοί, ερεθισμός του αναπνευστικού συστήματος και των οφθαλμών. Η βενζαλδεΐδη παρουσιάζει σοβαρή τοξικότητα για τα θηλαστικά και συνδέεται με καρκίνο, μεταλλάξεις και διαταραχές του μεταβολισμού (σε διάφορα θηλαστικά). Τα οικοτοξικολογικά δεδομένα δείχνουν ότι η βενζαλδεΐδη είναι πολύ τοξική στα ψάρια, επιβλαβής στη daphnia, και ελαφρά τοξική στα άλγη. Το θεσπισμένο όριο για την πρόσληψη της βενζαλδεΐδης από το στόμα, μέσω των προσθετικών τροφίμων είναι 5mg/kg σωματικού βάρους, ως συνολική ποσότητα βενζοϊκού οξέος (benzoic acid) [177].

Η κύρια αντίδραση του μεταβολισμού της βενζαλδεΐδης είναι η ενζυματική οξείδωση ή αναγωγή της καρβονυλομάδας για την παραγωγή βενζοϊκού οξέος και βενζυλικής αλκοόλης που στη συνέχεια μπορεί να συζευχθεί με γλυκίνη προς ιππουρικό οξύ.

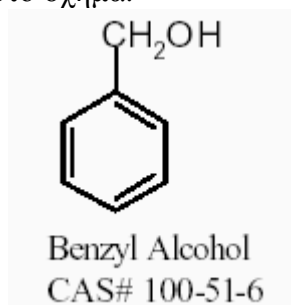


Σχήμα 5.22: αντιδράσεις μεταβολισμού

Γενικά, η βενζαλδεΰδη έχει χαρακτηριστεί «σχεδόν» και «φυσικά» αποδομήσιμη (readily, inherently biodegradable) [177].

### 5.18.3. Βενζυλική αλκοόλη

Η βενζυλική αλκοόλη, είναι ένα άχρωμο υγρό με διαλυτότητα στο νερό 40gr/l και με συντελεστή κατανομής οκτανόλης/νερού  $\log K_{ow}=1,1$ . Βρίσκεται συνήθως στο νερό, δεν υδρολύεται και είναι βιοαποδομήσιμη. Δεν παρατηρείται ιδιαίτερη βιοσυσσώρευση[178]. η μοριακή δομή της φαίνεται στο σχήμα:



Σχήμα 5.22: βενζυλική αλκοόλη

Έχουν παρατηρηθεί συστηματικά τοξικά αποτελέσματα ([συκώτι, νεφρά]). Η βενζυλική αλκοόλη είναι ερεθιστική για το δέρμα και τα μάτια. Σε δόσεις υψηλότερες από 400 και 200 mg/bw/d για αρουραίους και ποντίκια παρατηρήθηκαν επιπτώσεις στον εγκέφαλο στους σκελετικούς μύες και στα νεφρά. Η βενζυλική αλκοόλη δεν προκαλεί μεταλλάξεις. Για τα ψάρια, τη daphnia, τα άλγη και τα βακτήρια, παρουσιάζει χαμηλή έως μέτρια τοξικότητα. Ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης/νερού δείχνει ότι υπάρχει μικρή τάση για βιοσυσσώρευση. Έχει υπολογιστεί ότι η βενζυλική αλκοόλη καθώς και τα benzoates φωτοαποδομούνται σε 1 έως 3 μέρες [178].

Η κύρια **χρήση** της βενζυλικής αλκοόλης είναι ως παράγοντας στις εποξικές επικαλύψεις(30%) και απαντάται και στους πλαστικοποιητές. Χρησιμοποιείται επίσης ως διαλύτης σε υδατικά διαλύματα επικαλυπτικών υλικών(10%) και ως ενδιάμεσο για τη σύνθεση βενζυλικών εστέρων που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία αρωματικών προσθετικών και προσθετικών γεύσης στα τρόφιμα(flavor/ fragrances) και στα σαπούνια. Επίσης χρησιμοποιείται και ως διαλύτης σε καθαριστικά μπογιάς(paint stripper), καθώς και σε χρώματα, βερνίκια, διαλύτες, παράγοντες καθαρισμού, απολιπαντικό, ως διαλύτης για μελάνια και επικαλύψεις, και ως φωτοχημικοί και αντιπηκτικοί(antifreezing) παράγοντες σε μηχανολογικό εξοπλισμό[179,178,66].

### Παρατηρήσεις

- Οι εποξικές επικαλύψεις χρησιμοποιούνται στη βιομηχανική συντήρηση, στα πλαστικά, στην κατασκευή εξοπλισμού. Επίσης χρησιμοποιούνται στην επεξεργασία και χρήση πιγμέντων στη βιομηχανία των χρωμάτων.
- Οι πλαστικοποιητές χρησιμοποιούνται, εκτός από την παραγωγή πλαστικών αντικειμένων(βλ. κεφάλαιο φθαλικά), και σε στεγανώσεις και υδατοστεγανώσεις, στη βιομηχανία των χρωμάτων για την καλύτερη πρόσφυση στις επιφάνειες, στις συσκευασίες για την επιθυμητή σταθερότητα της συσκευασίας, σε επενδυμένα αντικείμενα, π.χ. συσκευασία ελαιολάδου, στα PVC για την καλύτερη πρόσδεση με μεταλλικές επιφάνειες διαδικασίες επικάλυψης αυτών.
- Η διαδικασία της επιμετάλλωσης μπορεί να έχει εφαρμογή στην κατασκευή μεταλλικών αντικειμένων, ή στα ηλεκτρολογεία.

## Βιομηχανίες πιθανής προέλευσης

### Βενζαλδεΐδη

**Βιομηχανίες τροφίμων** (βλ. κεφάλαιο τρόφιμα)

**Ζαχαροπλαστεία** (βλ. κεφάλαιο τρόφιμα)

**Χρώματα- μελάνια**

Μονάδες κατασκευής επιγραφών

Μονάδες παραγωγής γραφικών τεχνών

Μονάδες παραγωγής χρωμάτων

Μεταλλοτυπίες

**Κατασκευή μεταλλικών αντικειμένων - ηλεκτρολογία**

Θερμοσίφωνες

Ηλιακοί θερμοσίφωνες

Ηλεκτρολογία

**Πλαστικά** (βλ. κεφάλαιο φθαλικά)

### Βενζυλική αλκοόλη

**Πλαστικά** (βλ. κεφάλαιο φθαλικά)

Μονάδες παραγωγής πολυκαρβονικών φύλλων(π.χ. ALOUMIL)

**Χρώματα - μελάνια**

**Συνεργεία**(αντιπηκτικά – απολιπαντικά)

**Μηχανουργεία – επεξεργασία μετάλλων** (απολιπαντικά)

ελαιοραβδιστικά

σκαπτικά μηχανήματα Τ.

ελαιουργικά μηχανήματα

μηχανουργεία

μεταλλικές κατασκευές

καροσσερί

μηχανουργεία

**Επιπλοποιεία** (βλ. κεφ. Τολουόλιο)

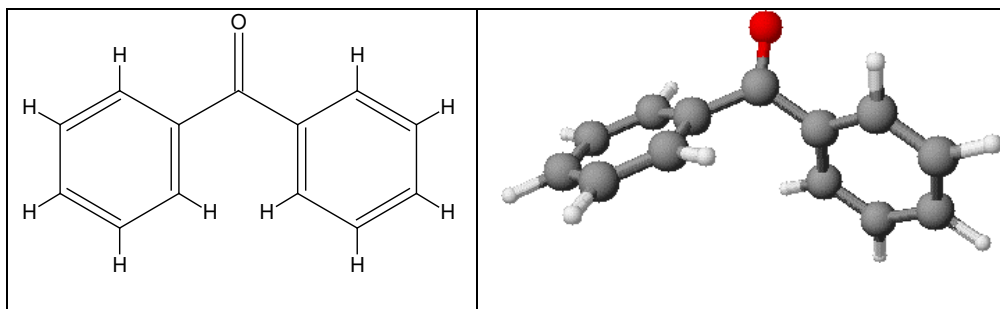
**Συσκευασίες**

Συσκευασίες - χαρτικά

Συσκευασίες προϊόντων χαρτοποιίας

Μονάδες επεξεργασίας και συσκευασίας

### 5.18.4. Βενζοφαινόνη



Σχήμα 5.23:βενζοφαινόνη

Η βενζοφαινόνη τεχνικού βαθμού(Velsicure benzophenone), μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως «photo-initiator» σε εφαρμογές στις οποίες παίζει σημαντικό ρόλο η UV ακτινοβολία, όπως τα



μελάνια και η δημιουργία εικόνων π.χ. με scanner(imaging), και οι διαφανείς επικαλύψεις. Ακόμα έχει εφαρμογές στη δημιουργία κλειστών κυκλωμάτων σε ηλεκτρονικές πλακέτες. Επίσης, χρησιμοποιείται ως ενδιάμεσο για φαρμακευτικά προϊόντα όπως τα αντισταμινικά και τα υπνωτικά, καθώς και σε παρασιτοκτόνα. Χρησιμοποιείται ακόμα στα συνθετικά γεύσης και αρώματος(flavoring)[180,114]. Επιπλέον, η βενζοφαινόνη χρησιμοποιείται για την παραγωγή πλαστικοποιητών και εποξικών επικαλύψεων δαπέδων(Benzoflex-Diethylene glycol dibenzoate) [113,114].

Μία αποτελεσματική Ultra Violet(UV) επικάλυψη ή κόλλα(adesive) απαιτεί προσεκτικό χειρισμό ενός «photo-initiator», όπως η βενζοφαινόνη(velsicure®). Γενικώς, ως «photo-initiator», περιγράφονται οι χημικές ενώσεις που αντιδρούν στην επίδραση UV ακτινοβολίας, σχηματίζοντας ελεύθερες ρίζες που είναι ικανές για ταχύτατο πολυμερισμό[180].

### **Βιομηχανίες πιθανής προέλευσης**

**Βιομηχανίες τροφίμων** (βλ. κεφάλαιο τρόφιμα)

**Μελάνια**

Μονάδες κατασκευής επιγραφών

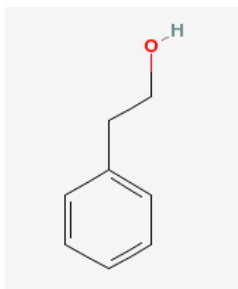
Μονάδες παραγωγής γραφικών τεχνών

**Φυτοφάρμακα**

Μονάδες παραγωγής φυτοφαρμάκων και γεωργικών φαρμάκων

**Πλαστικά** (βλ. κεφάλαιο φθαλικά)

### 5.18.5. Φαινυλαιθυλική αλκοόλη



Η φαινυλαιθυλική αλκοόλη έχει μοριακό τύπο  $C_8H_{10}O$  και μοριακό βάρος 122,164. Η δομή της φαίνεται στο σχήμα. Είναι αντιμικροβιακό, αντισηπτικό, και απολυμαντικό και χρησιμοποιείται ως συντηρητικό και ως αρωματική ουσία σε φαρμακευτικά προϊόντα και σε αρώματα διάφορων εφαρμογών[181].

Σχήμα 5.24: φαινυλαιθυλική αλκοόλη

### Βιομηχανίες πιθανής προέλευσης

**Βιομηχανίες τροφίμων** (βλ. κεφάλαιο τρόφιμα)

**Απορρυπαντικά**

Βιομηχανικά πλυντήρια ιματισμού

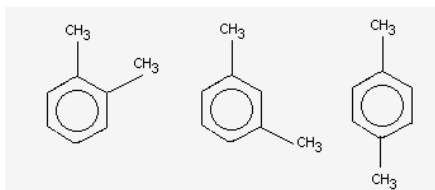
Μονάδες παραγωγής υλικών καθαρισμού

### 5.18.6. Βενζολικές ενώσεις

Στα απόβλητα της ΒΠΠΕ του Ηρακλείου, ανιχνεύονται και οι ενώσεις του βενζολίου και συγκεκριμένα οι 1-ethyl-3-methyl-benzene, benzene-1-methyl-2-[1-methylethyl]iso, benzene-[1-methylethyl], 1,2,3-trimethylbenzene, 1,2,4-trimethylbenzene, 1,3-diethylbenzene, 1,2-diethylbenzene, 1,2,4,5-tetramethylbenzene, οι οποίες είναι προϊόντα του πετρελαίου και απαντώνται στα ξυλένια[106,182].

### Ξυλένια

Τα ξυλένια υπάρχουν σε τρεις ισομερικές μορφές την όρθο-, μέτα- και πάρα-. Έχουν χημικό τύπο  $C_8H_{10}$  και η μοριακή δομή τους φαίνεται στο σχήμα:



Σχήμα 5.25: ξυλένια

Το εμπορικό προϊόν μπορεί να περιέχει και ποσότητες τολουολίου και  $C_9$  αρωματικά κλάσματα (benzene-1-methylethyl).

Συνήθως, το εμπορικό προϊόν, περιέχει και τα τρία ισομερή(mixed xylenes). Τα περισσότερα ξυλένια παράγονται με καταλυτικό μετασχηματισμό του πετρελαίου, ενώ παράγονται, επίσης, και από την πίσσα. Υπάρχουν διαφορές στη σύνθεση των εμπορικών ξυλένιων που προέρχονται από την πετρέλαιο, σε σχέση με αυτά που προέρχονται από την πίσσα. Η γενική σύνθεση των πετρελαϊκής προέλευσης ξυλένιων, είναι 44% m-ξυλένιο, 23% o-ξυλένιο, 15% ethylbenzene. Η σύνθεση των ξυλένιων που προέρχονται από την πίσσα είναι 45-70% m-ξυλένιο, 23% p-ξυλένιο και 10-15% ethylbenzene. Το εμπορικό ξυλένιο μπορεί να περιέχει και μικρά ποσά τολουολίου,

trimethylbenzene, phenol, triophene, pyridine και μη αρωματικούς H/C ενώ συχνά περιέχει και βενζόλιο[182].

Το 92% των ξυλένιων, χρησιμοποιούνται στη βενζίνη. Τα ξυλένια χρησιμοποιούνται ως διαλύτες και στις μπογιές και στα μελάνια εκτύπωσης. Τα ξυλένια χρησιμοποιούνται και για την παρασκευή χρωμάτων, φυτοφαρμάκων και εντομοκτόνων, για επικολλητικά υλικά, και επίσης στα χρώματα, στα λάστιχα και ελαστικά υλικά, στα πλαστικά και στη βυρσοδεψία[182].

Τα ξυλένια έχουν χαμηλή διαλυτότητα στο νερό και υψηλή πτητικότητα. Έχει εκτιμηθεί ότι ο χρόνος εξάτμισης του ο-ξυλενίου από το υδάτινο όγκο και βάθους 1m, είναι 5.6 h. Παρόμοια συμπεριφορά αναμένεται και για τα υπόλοιπα ξυλένια. Επίσης τα ξυλένια προσροφώνται αρκετά στα ιζήματα και στο έδαφος. Η προσρόφηση, όμως στο έδαφος, εξαρτάται από την παρουσία του νερού και του φορτίου του άνθρακα. Το p-ξυλένιο προσροφάται πολύ λίγο στο έδαφος. Γενικά, τα ξυλένια προσροφώνται αρκετά στο ξηρό έδαφος[182].

Στον πίνακα που ακολουθεί περιγράφονται κάποιοι συντελεστές κατανομής των ξυλένιων:

**Πίνακας 5.9**

περιγραφή	ο- ξυλένιο	m-ξυλένιο	p-ξυλένιο
Έδαφος-νερό (οργανικός άνθρακας 4.7%)	8.9		10.5
Εδαφικός οργανικός άνθρακας-νερό (Koc) (οργανικός άνθρακας 0.2-3.7%)	219	129, 158, 289	

Τα ξυλένια (όρθο-, πάρα-) βιοαποδομούνται στο νερό και στο έδαφος, σε ένα μεγάλο εύρος αερόβιων και αναερόβιων συνθηκών αλλά το ορθο- ξυλένιο είναι πιο δύσκολο να αποδομηθεί. Σε αερόβιες συνθήκες έχει βρεθεί ότι οι κύριοι μεταβολίτες είναι το toluic acid για τα μέτα- και πάρα-ισομερή(*pseudomonas*, *nocardia*) και το 2,3-dihydroxy-p-toluic acid(*nocardia*). Το όρθο-ξυλένιο μπορεί να αποδομηθεί παρουσία άλλων πηγών άνθρακα, π.χ. δεκαεξανοϊκό οξύ. Κατά την βιοαποδόμηση σε υπόγεια νερά φαίνεται ότι η απομάκρυνση των ξυλένιων γίνεται μετά από 11-12 μέρες και το πρώτο βήμα είναι η μετατροπή στην αντίστοιχη methyl-benzylalcohol. Τα μέτα- και πάρα- ξυλένια αποδομούνται σε ενεργό ιλή αποβλήτων μετά από 13 μέρες για αρχικές συγκεντρώσεις 100 και 30 mg/l[182].

Έχει επίσης μελετηθεί η βιοαποδόμηση των μειγμάτων βενζολίου, τολουολίου και p-ξυλενίου με καλλιέργειες *pseudomonas* και *arthrobacter*. Έχει παρατηρηθεί επιμήκυνση της περιόδου πριν την έναρξη της αποδόμησης του τολουολίου και του βενζολίου, καθώς και μείωση του ρυθμού αποδόμησης του βενζολίου. Παρουσία βενζολίου, το πάρα-ξυλένιο αρχίζει να αποδομείται πιο γρήγορα, ενώ όταν αποδομηθεί όλο το τολουόλιο, ο ρυθμός αποδόμησης του πάρα-ξυλενίου μειώνεται ξανά. Έχει επίσης βρεθεί ότι ο ρυθμός αποδόμησης του βενζολίου, τολουολίου και ξυλένιων(BTEX), σε λάσπες υπόγειων νερών και εδάφους εξαρτάται πολύ από την παρουσία του διαλυμένου οξυγόνου. Γενικά, όσο μειώνεται το διαλυμένο οξυγόνο μειώνεται και η ικανότητα αποδόμησης. Έχει παρατηρηθεί μικρή και έως μηδενική αποδόμηση για συγκεντρώσεις 0, 0.1 και 0.5 mg/l διαλυμένου οξυγόνου σε νερό[182].

Σε αναερόβιες και μεθανογονικές συνθήκες, φαίνεται ότι το ορθο- ξυλένιο μαζί με τις αλκυλοβενζολικές ενώσεις αποδομούνται. Μετά από 120 εβδομάδες παραμένει μόνο το 1% της αρχικής ποσότητας του ορθο-ξυλενίου. Επίσης, έχει βρεθεί ότι σε ανοξικά αιωρήματα του μικροοργανισμού *pseudomonas* τα μέτα- και πάρα- ξυλένιο οξειδώνονται σε 3- και 4-methylbenzoate. Επίσης ένα άλλο προϊόν μετατροπής του m-ξυλενίου είναι η 3-methylbenzaldehyde[182].

Έχει επίσης βρεθεί ότι τα βενζόλιο, αλκυλοβενζόλια και όρθο- και μέτα- ξυλένια αποδομούνται σε νιτροαναγωγικές και νιτροοξειδωτικές συνθήκες. Και τα τρία ξυλένια αποδομούνται σε

αναερόβιες διεργασίες απονιτριποίησης, αλλά ο ρυθμός αποδόμησης για το όρθο- ισομερές είναι πιο αργός.

Τα ξυλένια στην ατμόσφαιρα δεν φωτοοξειδώνονται απευθείας, καθώς το φάσμα απορρόφησής τους εκτείνεται κάτω από τα 290nm και το όζον της ατμόσφαιρας απορροφάει τα μήκη κύματος κάτω των 290 nm. Φαίνεται όμως ότι αντιδρούν με ελεύθερες ρίζες υδροξυλίων, όζοντος, αλκοξυλίων και οξειδίων του αζώτου που βρίσκονται στην ατμόσφαιρα [182].

### 1,3-διαίθυλοβενζόλιο και 1,2-διαίθυλοβενζόλιο

στη ΒΙ.ΠΕ. του Ηρακλείου ανιχνεύονται οι ενώσεις 1,3-διαίθυλοβενζόλιο και 1,2-διαίθυλοβενζόλιο. Το 1,4-διαίθυλοβενζόλιο χρησιμοποιείται ως διαλύτης σε κλειστά συστήματα και έχει κυρίως βιομηχανικές εφαρμογές. Θεωρείται σχεδόν βιοαποδομήσιμη ουσία. Είναι τοξικό για τη *daphnia* και με βάση τα νούμερα για της θανατηφόρες δόσεις για διάφορους ζωικούς και φυτικούς οργανισμούς, στους οποίους περιλαμβάνονται και οι οργανισμοί του υδατικού περιβάλλοντος, θεωρείται χημική, ένωση χαμηλού περιβαλλοντικού κινδύνου. Ας σημειωθεί ότι η εκτίμηση αυτή έχει γίνει από φορέα των Ηνωμένων Εθνών, με σπόνσορα την Ιαπωνία[183]. Ο βιομηχανικός διαλύτης περιέχει και ακαθαρσίες 1,3- και 1,2-διαίθυλοβενζολίου.

### Παρατηρήσεις

- Στη ΒΙ.ΠΕ. ηρακλείου ανιχνεύονται το 1,3-διαίθυλοβενζόλιο και 1,2-διαίθυλοβενζόλιο και όχι το 1,4-διαίθυλοβενζόλιο. Μία ερμηνεία για αυτό το γεγονός είναι ότι οι δύο πρώτες ενώσεις, λόγω στερεοχημικής παρεμπόδισης είναι πιο δύσκολο να προσβληθούν από τους μικροοργανισμούς από ότι η τρίτη ένωση.
- Επίσης αυτές οι βενζολικές ενώσεις που ανιχνεύονται είναι προϊόντα καταλυτικής επεξεργασίας πετρελαίου και μπορεί να περιέχονται σε ασφατικά υλικά και πίσσες ; ή ακόμα και βιομηχανίες χρωμάτων ή μονάδες όπου χρησιμοποιούνται χρώματα και κόλλες, π.χ. βαφεία, εκτυπωτήρια(printing industries), πλαστικά σωληνουργίες, λάστιχα ,μηχανουργία, καροσσερί.

### Βιομηχανίες πιθανής προέλευσης

#### Χρώματα-μελάνια

Μονάδες παραγωγής επιγραφών  
Μονάδες εφαρμογής γραφικών τεχνών  
Μεταλλοτυπίες  
Μονάδες παραγωγής χρωμάτων

#### Φυτοφάρμακα

Μονάδες παραγωγής φυτοφαρμάκων

#### Πλυντήρια- επεξεργασία υφασμάτων

Βιομηχανικά πλυντήρια ιματισμού  
υφαντήρια  
παραγωγή ετοιμών ενδυμάτων

#### Πλαστικά(βλ. κεφάλαιο φθαλικά)

Μονάδες παραγωγής πλαστικών σωλήνων

#### Ποτιστικά συστήματα

Αρδευτικά

#### Λάστιχα-ελαστικά

Βιοτεχνίες ελαστικών.

#### Βιομηχανίες στις οποίες χρησιμοποιούνται ή παράγονται πίσσες

Μονάδες παραγωγής δομικών χημικών  
Μονάδες παραγωγής ασφατικών υλικών και μονωτικών υλικών

### 5.18.7. Φαινόλες

Οι πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAH) και οι χλωριωμένες φαινόλες προέρχονται από φυσικές και από ανθρωπογενής πηγές, ενώ τα εντομοκτόνα, παρασιτοκτόνα, και οι επιφανειοδραστικές ουσίες συνδέονται κυρίως με τη γεωργία και τη βιομηχανία[3].

Οι φαινόλες και οι υποκατεστημένες φαινόλες χρησιμοποιούνται εκτεταμένα στην παραγωγή ενός μεγάλου εύρους προϊόντων, όπως πολυμερή, λιπάσματα, επικολλητικά υλικά(adhesives), μπιγιές, εντομοκτόνα, παρασιτοκτόνα, φυτοφάρμακα, αντισηπτικά και εκρηκτικά[184]. Τα απόβλητα από μονάδες παραγωγής αερίων και κάρβουνου, από βαφεία, χημικές μονάδες, βιομηχανίες υφασμάτων, πετρελαιοβιομηχανίες, βιομηχανίες χαρτιού, χρωματοποιίες, βιομηχανίες σαπουνιού, κ.τ.λ. περιέχουν φαινόλες και υποκατεστημένες φαινόλες. Οι φαινόλες βρίσκονται πολύ συχνά στα απορρυπαντικά. Επίσης, σχηματίζονται κατά τη φυσική αποδόμηση χουμικών ενώσεων, χρωμάτων και λιγνίνης, και ως προϊόντα φωτοαποδόμησης των φυτοφαρμάκων και των εντομοκτόνων[184,29,185]. Οι φαινόλες και οι υποκατεστημένες φαινόλες, όπως οι μεθυλο-υποκατεστημένες φαινόλες[29], θεωρούνται πρώτης προτεραιότητας ρυπαντές[29,184], αφού επιφυλάσσουν υψηλούς κινδύνους για την υγεία, ακόμα και σε χαμηλές συγκεντρώσεις.

Σε πολλά ποτάμια και επιφανειακά νερά έχουν ανιχνευτεί φυτοφάρμακα φαινοξυξέων(phenoxyacid pesticides), όπως 2,4-D, MCPA, MCPB, καθώς και φαινολικά παράγωγα όπως φαινόλη, 2-ethylphenol, 2-chlorophenol, 4-nitrophenol, 2-methylphenol, 4-ethylphenol, 2,4-dichlorophenol [3]. Οι χλωροφαινόλες αποτελούν προϊόντα αποδόμησης φυτοφαρμάκων [186]. Για παράδειγμα η 2,4-dichlorophenol είναι ένας μεταβολίτης του φυτοφαρμάκου 2,4-D[3]. Η χλωρομεθυλφαινόλη (CMP)είναι υψηλού όγκου παραγωγής χημικό, και βρίσκεται στη λίστα προτεραιότητας της Ε. Ε., σύμφωνα με την οδηγία EEC/793/33 [187].

Έχουν διερευνηθεί διάφοροι τρόποι αποδόμησης της 4-chloro-2-methylphenol. Έτσι, όταν η ένωση αυτή, ακτινοβολείται(ην ακτινοβολία), σε καθαρό νερό, παρατηρείται αποχλωρίωση με καλή απόδοση ( $\Phi=0,66$ )[187]. Όταν η 4-chloro-methylphenol διαλύεται σε φυσικά νερά και εκτίθεται στο ηλιακό φως, προκύπτουν προϊόντα αποχλωρίωσης ή διάνοιξης του κυκλικού δακτυλίου[187]. Σχετικά με την αποδόμηση της CMP, οι χουμικές ενώσεις[186,187] και τα φουλβικά[187] οξέα αυξάνουν σημαντικά την φωτοαποδόμησης της, όταν αυτή βρεθεί στο περιβάλλον[187]. Η διάνοιξη του δακτυλίου, γίνεται με την επίδραση των διεγερμένων χουμικών ενώσεων(σε μορφή ριζών) και μπορεί να γίνει σε φυσικά νερά με την επίδραση του ηλιακού φωτός. Για την επεξεργασία τω φαινολών και των χλωροφαινολών, απαιτείται ειδική επεξεργασία. Τέτοιες δοκιμές έχουν γίνει με προσαρμοσμένη σε dichlorophenol ενεργό ιλή [186].

**Πίνακας 5.10**

Micro-organic compounds monitored in the LOIS rivers programme

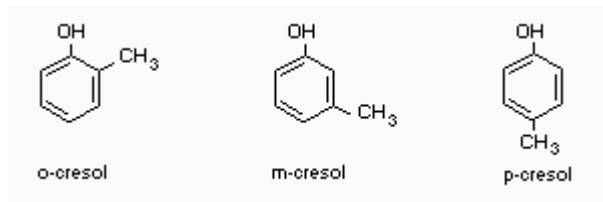
Compounds	Group	Laboratory	Extraction method	Analysis
Simazine, atrazine, propazine, desmetryn, prometryn	(I) triazines	IFE Warcham	SPE with elution of suspended solids	GC/NPD
Fenitrothion, malathion, parathion	(II) organo-phosphorus	IFE Warcham	As above	GC/NPD
Chlorotoluron, diuron, isoproturon, linuron	(III) phenylureas	IH Wallingford	Liquid/liquid (DCM)	HPLC
2,4-D, MCPA, MCPB, Mecoprop	(IV) phenoxy-acids	IH Wallingford	As above	GC/MS
Phenol, 2-methylphenol, 3-methylphenol, 2-ethylphenol, 4-ethylphenol, 2-chlorophenol, 2,4-dichlorophenol, 4-nitrophenol	(V) phenols	IFE Windermere	Empore disk with elution of suspended matter	GC/MS
HEOD, <i>p,p</i> -DDE, <i>p,p</i> -DDT, <i>p,p</i> -TDE, HCB, $\alpha$ -HCH, $\gamma$ -HCH, PCBs (8, 18, 28, 31, 52, 77, 101, 118, 126, 128, 138, 149, 153, 169, 170, 180)	(VI) organo-chlorines	ITE Monkswood	Liquid/liquid (hexane)	GC/ECD
<i>Cis</i> -permethrin, <i>trans</i> -permethrin, fenvalerate, cypermethrin	(VII) synthetic pyrethroids	IFE Wareham	SPE with elution of suspended solids	GC/MS

Symbols: IFE, Institute of Freshwater Ecology; IH, Institute of Hydrology; ITE, Institute of Terrestrial Ecology; DCM, dichloromethane; SPE, solid-phase extraction; MCPA, 4-chloro-*o*-tolylxyacetic acid; MCPB, 4-(4-chloro-2-methylphenoxy)butanoic acid; 2,4-D, 2,4-dichlorophenoxyacetic acid.



**Μέθυλο - φαινόλη**

Η μέθυλο - φαινόλη (methyl-phenol) ανήκει στην κατηγορία των κρεζολών. Οι κρεζόλες αντιπροσωπεύονται από την παρακάτω απεικόνιση[188]: Η 2-μέθυλο-φαινόλη, έχει μοριακό τύπο  $C_7H_8O$  και μοριακό βάρος 108,14. ο αριθμός CAS number είναι 95-48-7. η χημική της δομή αντιστοιχεί στη δομή της μ-κρεζόλης [189]. Άλλα ονόματά της είναι o-cresol, o-hydroxytoluene, o-methylphenol, 1-hydroxy-2-methylbenzene, 2-cresol, 2-hydroxytoluene, 2-methylphenol, Rera waste number U052, O-Cresylic acid[186].



**Σχήμα 5.26:** κρεζόλες

Οι κρεζόλες είναι μετρίως διαλυτές στο νερό και διαλυτές στους αιθέρες στη αιθανόλη, στην ακετόνη και στις βάσεις των αλκαλίων. Η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος για την ανίχνευση των κρεζολών, είναι η αέρια χρωματογραφία σε συνδυασμό με φασματοσκοπία μάζας (GC-MS) καθώς και η χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC). Τα όρια ανίχνευσης που αναφέρονται είναι[189]:

αέρας	1.33 ng/m <sup>3</sup>
νερό	4–10mg/l
έδαφος	300μg/kg
ούρα	0.5–3 mg/l

Οι κρεζόλες, απαντώνται στη φύση στα έλαια διάφορων ανθών και δέντρων, όπως το γιασεμί, το κρινάκι του πάσχα, η γιούκα, τα κωνοφόρα και το σανταλόξυλο. Εμπορικά οι κρεζόλες παράγονται ως παραπροϊόντα της κλασματικής απόσταξης του πετρελαίου και στις πίσσες. Οι κρεζόλες έχουν ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών και χρήσεων, ως διαλύτες, απολυμαντικά, ή ενδιάμεσα για την παρασκευή άλλων προϊόντων. Οι κρεζόλες χρησιμοποιούνται για την παραγωγή αρωματικών ουσιών, αντιοξειδωτικών, βαφών, φυτοφαρμάκων και ρητινών. Επιπλέον, η 2-methyl-phenol χρησιμοποιείται και στην παρασκευή εκρηκτικών[189].

Επιπλέον, η μεθυλοφαινόλη χρησιμοποιείται για την παρασκευή του συντηρητικού τροφίμων BHT(βουτυλιωμένο υδροξυτολουόλιο), το οποίο παρασκευάζεται κατά την αλκυλίωση Fiedel-Crafts της μεθυλοφαινόλης με 2-μεθυλοπροπένιο, παρουσία οξέος[190].

Η διάδοση των κρεζολών στο περιβάλλον μπορεί να γίνει μέσω της αέριας φάσης στην ατμόσφαιρα και από την ατμόσφαιρα στο νερό και στο έδαφος. Λόγω της πτητικότητάς τους, της πρόσδεσής τους στα ιζήματα και της βιοαποδόμησης, μόνο μικρές ποσότητες των κρεζολών απαντώνται στα επιφανειακά νερά. Η κινητικότητά τους στο έδαφος είναι υψηλή[HSG 100].

Κρεζόλες έχουν ανιχνευθεί σε τρόφιμα και σε ποτά και αναψυκτικά. Οι κρεζόλες κατανέμονται σε όλα τα όργανα των οργανισμών, από τη στιγμή που θα εισέλθουν σε αυτούς. Σε ότι αφορά στα ζώα, έχει βρεθεί ότι τοξικότητα και θάνατος μπορεί να προέλθει από την δερματική επαφή. Στους ανθρώπους, οι κρεζόλες επηρεάζουν το συκώτι, τους πνεύμονες, τα νεφρά, το αίμα, την καρδιά και το κεντρικό νευρικό σύστημα, ενώ μπορεί να προκληθεί κώμα και θάνατος. Έχουν αναφερθεί περιπτώσεις δερματικής επαφής, κατά τις οποίες έχουν προκληθεί σοβαρά εγκαύματα, πληγές, τοξικότητα και θάνατος[189].

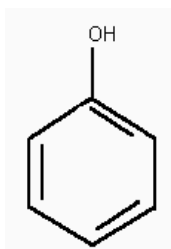
Οι κρεζόλες χαρακτηρίζονται ως «τοξικά απόβλητα» και δεν επιτρέπεται η διάθεσή τους στους υδροφορείς [189]. Για τις μεθυλο-υποκατεστημένες φαινόλες, όπως η 2-methylphenol, 4-methylphenol, 2,4 dimethylphenol, 2,4,6-trimethylphenol, έχει διερευνηθεί η προσροφητική



ικανότητα διάφορων ανθρακούχων στερεών αποβλήτων, και έχει βρεθεί ότι τα στερεά απόβλητα από μονάδες λιπασματοποίησης είναι ένας καλός προσροφητής. Το κόστος σε σχέση με τον ενεργό άνθρακα είναι πολύ πιο χαμηλό, ενώ η προσροφητική ικανότητα είναι 45% αυτής του ενεργού άνθρακα[29].

### Φαινόλη

Η φαινόλη έχει μοριακό τύπο  $C_6H_6O$ , και η μοριακή της δομή φαίνεται στο σχήμα. Μερικές κοινές ονομασίες[188, 185] για τη φαινόλη είναι acidum carbolicum, acidum phenolicum, acidum phenylicum, benzaphenol, benzene phenol, benzenol carbolic acid, hydroxybenzene (IUPAC), oxybenzene, monohydroxybenzene, monophenol, phenic acid, phenol alcohol, phenyl hydrate, phenyl hydroxide, phenylic acid.



Σχήμα 5.27: φαινόλη

Μερικές εμπορικές της ονομασίες είναι:

kristalliertes Kreosot (GER), Steinkohlenkreosot (GER), Steinkohlenteercreosot (GER), venzénol(FRA), ENT 1814.

Ο αριθμό CAS number είναι 108-95-2.

Η διαλυτότητά της είναι περιορισμένη σε αλειφατικούς διαλύτες και ο συντελεστής κατανομής  $K_{ow}=1,46d$  [185].

Ως σημαντικές μέθοδοι ανίχνευσης της φαινόλης, αναφέρονται η αέρια χρωματογραφία με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (GC-FID) και υγρή χρωματογραφία σε συνδυασμό με UV φασματοφωτόμετρο (HPLC-UV). Η GC σε συνδυασμό με φασματογράφο μάζας (GC-MS) είναι πιο ευαίσθητη μέθοδος αλλά πιο ακριβή. Τα ποσοτικά όρια ανίχνευσης έχουν αναφερθεί 1mg/kg υγρού βάρους για δείγματα εδάφους/ιζήματος και 1-200 ng/kg για απόβλητα και στα 10 μg/l για φυσικά νερά[185].

Η φαινόλη είναι συστατικό της πίσσας και του κάρβουνου και σχηματίζεται κατά τη φυσική αποδόμηση των οργανικών υλικών[185].

Η φαινόλη χρησιμοποιείται στις φαινολικές ρητίνες και στην παραγωγή διφαινολης. Έτσι οι σημαντικότερες εκπομπές φαινολών, προέρχονται από τις φαινολικές ρητίνες. Οι φαινολικές ρητίνες χρησιμοποιούνται ως προσδετικό υλικό σε μονωτικά υλικά, σε “νοβομπάν”(chipboard), σε μογιές και στις αμμοβολές. Το ποσοστό τους κυμαίνεται από 2-3% σε μονωτικά υλικά και >50% για φόρμες (Bolling&Decker, 1980). Οι φαινόλες μπορούν να παράγονται ή να εκπέμπονται στο περιβάλλον κατά τη θερμική αποσύνθεση των ρητινών. Η κυριότερη χρήση των φαινολικών ρητινών είναι στην παραγωγή της καπρολακτάμης που χρησιμοποιείται για την παραγωγή του νάυλον, και τις Bisphenol A. Επιπλέον, οι φαινολικές ρητίνες έχουν εφαρμογές στη βιομηχανία ξύλου(επιπλοποιία), στην «κόντρα πλακέ»(plywood), σε χυτήρια σιδήρου και χάλυβα, στην υαλουργία, στον υαλοβάμβακα, σε συνθετικές ίνες, σε υγρά συντήρησης ξύλου(creosote) [15,187]. Επίσης, η φαινόλη χρησιμοποιείται στην παραγωγή χρωμάτων, διαλυτικών και καθαριστικών για βερνίκια, σε γυαλιστικά, βαφές, λάστιχα, μελάνια, αέρια φωτισμού, αρώματα, σαπούνια και παιχνίδια(IARC 1985) [185].

Η φαινόλη, είναι κατάλληλη για χρήση ως αντιοξειδωτικό. Στις φαρμακευτικές χρήσεις της φαινόλης περιλαμβάνεται και η ενσωμάτωσή της σε απολυμαντικά και αντισηπτικά, σε λοσιόν,

άλατα και αλοιφές[185]. Επίσης, χρησιμοποιείται και ως συντηρητικό τροφίμων με τον αριθμό E230-E239. Οι αριθμοί E απαντώνται σε όλη την ευρωπαϊκή ένωση και έχουν καθοριστεί από το International Numbering System και έχουν αποφασιστεί από την Codex Alimentation Committee[65].

Τέλος, η φαινόλη απαντάται σε καπνιστά τρόφιμα, όπως κρέας και ψάρια[185,191].

Η φαινόλη είναι ένωση που εισέρχεται στο περιβάλλον από χώρους διάθεσης αποβλήτων και με βάση ανάλυση εκτίμησης κινδύνου(risk assessment) του USEPA, καταλήγει στον άνθρωπο[148].

Η φαινόλη απορροφάται πολύ γρήγορα από τον οργανισμό, από όλες τις οδούς απορρόφησης. Μετά την απορρόφηση, η ουσία κατανέμεται γρήγορα σε όλους τους ιστούς. Μελέτες in vitro και in vivo, έχουν δείξει ότι η φαινόλη σχηματίζει ομοιοπολικό δεσμό με τις πρωτεΐνες του πλάσματος και των ιστών. Επίσης, μερικοί μεταβολίτες των φαινολών, σχηματίζουν, επίσης, δεσμούς με τις πρωτεΐνες. Ο κύριος τρόπος αποβολής της φαινόλης, στα ζώα και στους ανθρώπους, είναι μέσω του ουροποιητικού συστήματος. Από έρευνες που έχουν γίνει σε τρωκτικά, των οποίων το πόσιμο νερό περιείχε φαινόλη, έχει αποδειχθεί ότι η φαινόλη συνδέεται με καρκίνο του θυρεοειδούς κα με λευχαιμία, ακόμα και για χαμηλές συγκεντρώσεις. Η έκθεση του ανθρώπου σε φαινόλη, έχει συνδεθεί με γαστρεντερικές διαταραχές, με απλή λεύκανση ή ερύθρωση του δέρματος μέχρι και πλήρη απονέκρωση και διάβρωσή του. Στις επιπτώσεις της φαινόλης στον άνθρωπο περιλαμβάνονται η καρδιακή δυσρυθμία, προβλήματα στο μεταβολισμό, αναπνευστικά προβλήματα, έντονη υπατική ανεπάρκεια και κύρωση του ήπατος, αιμόλυση, νευρολογικές επιδράσεις(έως και επιληψία), καρδιακή ανακοπή κόμμα και θάνατος-στο περιστατικό που έχει αναφερθεί περιγράφεται θάνατος μέσα σε 10 min και ποσότητα 4,8 gr [185]. Σύμφωνα με την επιτροπή Committee on Mutagenicity-UK, υπάρχει πιθανότητα μεταλλαξιογόνου δράσης της φαινόλης, μέσω της πρόσληψης από το πεπτικό σύστημα. Επίσης υπάρχουν μελέτες που αναφέρουν τοξική δράση της φαινόλης. Στις σχετικές μελέτες το όριο για αυτού του είδους τις δράσεις αναφέρεται στα 70mg/kg bw/day. Όμως, σε συγκεντρώσεις αρκετά χαμηλότερες από αυτή, παρατηρείται ελάττωση του αριθμού των ερυθρών αιμοσφαιρίων και της παραγωγής αντισωμάτων[191].

Η φαινόλη είναι τοξική και στους ανώτερους υδρόβιους οργανισμούς ( $LC_{50}=3-7\text{MG/L}$ ). Στους οργανισμούς Salma και Carassius έχει αναφερθεί  $LC_1=0,2-2\text{ mg/l}$ .

Οι παράγοντες βιοσυσσώρευσης της φαινόλης σε διάφορους οργανισμούς, ήταν γενικώς χαμηλή ( $<1-10$ ), παρόλο που για μερικές τιμές 2200 έχουν επίσης αναφερθεί. Επομένως, δε φαίνεται αν βιοσυσσωρεύεται σημαντικά. Η φαινόλη είναι τοξική στους υδρόβιους οργανισμούς. Συγκεντρώσεις του επιπέδου 0,02 mg/l συνδέονται με περιβαλλοντικά προβλήματα(US EPA)[185].

Εξαιτίας της τοξικότητάς τους και της μακράς παραμονής τους στο περιβάλλον (persistence), οι φαινόλες οι χλωροφαινόλες και οι νιτροφαινόλες, θεωρούνται υψηλής προτεραιότητας ρυπαντές[184,185]. Υψηλές φαινολικές συγκεντρώσεις έχουν αναφερθεί στα ιζήματα και στα υπόγεια νερά λόγω της βιομηχανικής ρύπανσης. Λόγω της υψηλής διαλυτότητάς τους στο νερό, οι φαινόλες, αναμένεται να καταλήγουν περισσότερο στο νερό παρά στον αέρα[185].

Η φαινόλη στην ατμόσφαιρα μπορεί να μετατραπεί, μέσω φωτοχημικών αντιδράσεων σε dihydroxybenzenes, νιτροφαινόλες και σε προϊόντα διάνοιξης του αρωματικού δακτυλίου. Η φαινόλη έχει μεγάλη κινητικότητα στο έδαφος[185]. Η φαινόλη στο νερό και στο έδαφος, μπορεί να αποδομηθεί από μία σειρά αβιοτικών και μικροβιακών δράσεων, σε έναν αριθμό παραγώγων ενώσεων, από τις οποίες οι κυριότερες είναι το  $\text{CO}_2$  και  $\text{CH}_4$ . τα βακτήρια σε αεροβικές συνθήκες μπορούν να τη μετατρέψουν σε  $\text{CO}_2$  και σε αναερόβιες συνθήκες σε  $\text{CH}_4$ [185].

Αναφέρεται ότι οι ρυθμοί αποδόμησης της φαινόλης είναι γρήγοροι στα λύματα. Η αποδόμηση στο έδαφος αναφέρεται ότι πραγματοποιείται σε 2 έως 5 μέρες, στο φρέσκο νερό σε λιγότερο από μία μέρα και στο θαλασσινό νερό ότι φτάνει στο 50% σε 9 μέρες[185]. Επίσης, η φαινόλη αποδομείται με την επίδραση ακτινοβολίας υπεριώδους[191].

## Παρατηρήσεις

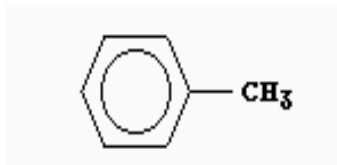
Πρέπει να λαμβάνονται δείγματα όχι ανά μήνα αλλά σε καθημερινή βάση για να φαίνεται αν υπάρχει πρόβλημα. Να λαμβάνονται δείγματα στο σημείο εκροής και σε σημεία στη θάλασσα ανάλογα με τα ρεύματα. Καλό είναι να γίνουν γεωτρήσεις στη γύρω περιοχή για να διερευνηθεί πιθανή ρύπανση των υπόγειων υδάτων.

## Βιομηχανίες πιθανής προέλευσης

**Τρόφιμα ποτά και αναψυκτικά** (βλ. κεφάλαιο τρόφιμα)  
**Βιομηχανίες πλαστικών** (βλ. κεφάλαιο φθαλικά)  
**Λιπάσματα – φυτοφάρμακα**  
Μονάδες παραγωγής φυτοφαρμάκων και γεωργικών φαρμάκων  
Μονάδες παραγωγής λιπασμάτων  
Μονάδες συσκευασίας λιπασμάτων  
**Επιπλοποιεία- ξυλουργικές εργασίες** (βλ. κεφάλαιο διφαινύλιο)  
**Χρώματα – μελάνια**  
Μονάδες κατασκευής επιγραφών  
Μονάδες εφαρμογής γραφικών τεχνών  
Μονάδες παραγωγής χρωμάτων  
μεταλλοτυπίες  
**Συνεργεία – καροσσερί**  
**Συσκευασίες – χαρτί**  
Μονάδες συσκευασίας - χαρτικών  
Μονάδες συσκευασίας προϊόντων χαρτοποιίας  
Μονάδες συσκευασίας λιπασμάτων  
Μονάδες επεξεργασίας - συσκευασίας  
**Απορρυπαντικά** (βλ. κεφάλαιο απορρυπαντικά)  
**Βιομηχανίες στις οποίες χρησιμοποιούνται ή παράγονται πίσσες**  
Μονάδες παραγωγής δομικών χημικών  
Μονάδες παραγωγής ασφατικών υλικών  
Μονάδες παραγωγής μονωτικών υλικών

### 5.18.8. Τολουόλιο

Το τολουόλιο, είναι η κοινή ονομασία του methylbenzene ή phenylmethane. Το εμπορικό σκεύασμα μπορεί να περιέχει και σημαντικές ποσότητες βενζολίου. Συνηθισμένες εμπορικές ονομασίες του σκεύασματος είναι «Methacide», «Methylbenzol», «Toluol». Το τολουόλιο έχει μοριακό τύπο  $C_7H_8$  και μοριακό βάρος 92,13. Ο αριθμός CAS number είναι 108-88-3. η μοριακή του δομή φαίνεται στο σχήμα:

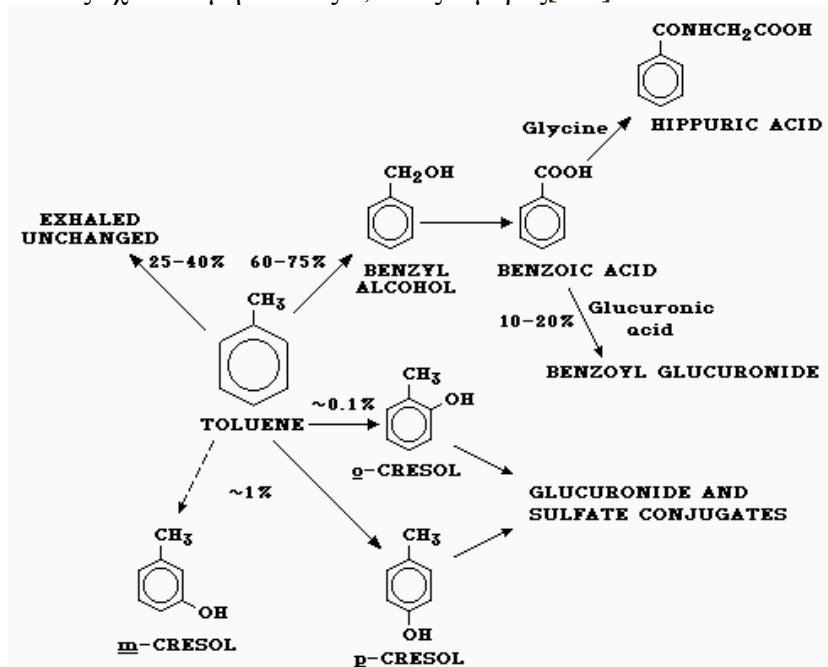


Σχήμα 5.28: Τολουόλιο

Η διαλυτότητά του στο νερό είναι 535mg/l και στο θαλασσινό νερό είναι 380mg/l. Το σημείο βρασμού του (760mmHg) είναι 110.6°C και η τάση ατμών του 28.7 mmHg (25°C). Ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης νερού είναι logKow=2.69. για την ανίχνευσή του συνήθως χρησιμοποιείται

η μέθοδος της αέριας χρωματογραφίας. Το τολουόλιο εκπέμπεται στο περιβάλλον από τους τόπους παραγωγής τους και μέσω των χρήσεών του[192].

Το τολουόλιο μεταβολίζεται προς βενζοϊκό οξύ και έρχεται σε σύζευξη με τη γλυκίνη προς σχηματισμό ιππουρικού οξέος. Το 10% του προσλαμβανόμενου από τον οργανισμό τολουολίου, αποβάλλεται από το ουροποιητικό σύστημα. Ένα μέρος(20-40%) του απορροφόμενου τολουολίου αποβάλλεται στην ατμόσφαιρα μέσω της εκπνοής. Η ημιζωή του τολουολίου στους υποδόριους ιστούς έχει εκτιμηθεί στις 0,5 έως 2 μέρες[192].



**Σχήμα 5.29:** μεταβολισμός του τολουολίου σε ανθρώπους και ζώα

Το τολουόλιο προκαλεί ελαφρύ ερεθισμό στο δέρμα και μέτριο ερεθισμό στα μάτια. Το τολουόλιο επηρεάζει κυρίως το κεντρικό νευρικό σύστημα και τα συμπτώματα είναι παρόμοια με τα συμπτώματα ναρκωτικής ουσίας, δηλαδή αρχική υπερδιέγερση με σταδιακή μείωση της ανταπόκρισης. Παρατηρείται επίσης σταδιακή νάρκωση και σπασμοί. Κατά τη διάρκεια βιομηχανικών ατυχημάτων, έχουν αναφερθεί αρχικά διεγερτικά συμπτώματα του κεντρικού νευρικού συστήματος (ευφορία, ενθουσιασμός) ακολουθούμενα από σταδιακή απώλεια συνείδησης με τελικό αποτέλεσμα το κώμα. Επίσης το τολουόλιο έχει συνδεθεί με οφθαλμικό ατροφισμό και με σημαντικές περιπτώσεις εγκεφαλοπάθειας, ειδικά στα παιδιά. Το τολουόλιο δεν σχετίζεται με πρόκληση τερατογενέσεων ή μεταλλάξεων, παρόλο που υπάρχουν θετικές σχετικές μελέτες στις οποίες όμως δεν έχει διευκρινισθεί η καθαρότητα του τολουολίου. Το τολουόλιο έχει συνδεθεί με καρκινογένεσεις [192].

Λόγω της χαμηλής του διαλυτότητας στο νερό, η μεταφορά του τολουολίου από το νερό στην ατμόσφαιρα είναι ταχύτατη. Η εξάτμιση του τολουολίου από σώμα νερού 1m βάθους, έχει υπολογισθεί σε 5h. Στον αέρα σχηματίζει σύμπλοκα με το μοριακό οξυγόνο, τα οποία απορροφούν ακτινοβολία(350nm) και τα οποία σχετίζονται με το σχηματισμό φωτοχημικού νέφους. Λόγω της διαλυτότητάς του και της πτητικότητας του το τολουόλιο δεν ανιχνεύεται στο νερό σε συγκεντρώσεις πάνω από 10μg/l. Μέσα στο έδαφος, το τολουόλιο μπορεί να συμμετέχει σε χημικές αντιδράσεις. Η κινητικότητά του στο έδαφος εξαρτάται από το οργανικό περιεχόμενο. Έχει παρατηρηθεί κινητικότητα σε αμμώδες έδαφος με χαμηλό οργανικό περιεχόμενο.

Έχει αναφερθεί από το USEPA, ότι τολουόλιο έχει ανιχνευθεί σε ψάρια τα οποία ψαρεύτηκαν σε ρυπασμένο νερό(1mg/kg). Ο συντελεστής κατανομής νερού δείχνει ελαφριά προς μέτρια τάση για βιοσυσσωρευση. Γενικώς, έχει αναφερθεί ότι το τολουόλιο αποδομείται ικανοποιητικά σε μονάδες βιολογικού καθαρισμού βιομηχανικών και αστικών λυμάτων[192].

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται στοιχεία για την τοξικότητα του τολουολίου σε διάφορους οργανισμούς.

**Πίνακας 5.10**

Species	Duration	Effect	Concentration	Reference
	(h)	(mg/litre)		
Mosquito larvae & Brammer (1977)	24	LC <sub>50</sub>	21.5	Berry
( <i>Aedes aegypti</i> )				
Zebrafish (1979)	48	LC <sub>50</sub>	25	Sloof
( <i>Brachydanio rerio</i> )				
Goldfish Brenniman et al. (1976)	96	LC <sub>50</sub>	23 <sup>a</sup> ; 58 <sup>b</sup>	
( <i>Carassius auratus</i> )				
Fathead minnow et al. (1982)	96	LC <sub>50</sub>	63 (embryos)	Devlin
( <i>Pimephales promelas</i> )	96	LC <sub>50</sub>	29 (1-day fry)	
	96	LC <sub>50</sub>	26 (juvenile)	
	32 days	no effect	4 - 6	
Sheepshead minnow et al. (1981)	96	LC <sub>50</sub>	13 (juvenile)	Ward
( <i>Cyprinodon variegatus</i> ) et al. (1981)	28 days	no effect	3.2 - 7.7	Ward
Coho salmon et al. (1981)	96	LC <sub>50</sub>	5.5 (fry)	Moles
( <i>Oncorhynchus kisutch</i> )	40 days	no effect	1.4 - 2.8	
		avoidance	2.0	
Maynard & Weber (1981)		no effect		
Pink salmon et al. (1979)	96	LC <sub>50</sub>	7.0 (fry)	Korn
( <i>Oncorhynchus gorbuscha</i> ) Thomas & Rice (1979)	24	LC <sub>50</sub>	5.4	
Guppy (1980)	96	LC <sub>50</sub>	59.3	US EPA
( <i>Poecilia reticulata</i> )				
Bluegill (1980)	96	LC <sub>50</sub>	24	US EPA
( <i>Lepomis machrochirus</i> )				
Mosquito fish (1980)	96	LC <sub>50</sub>	1180	US EPA
( <i>Gambusia affinis</i> )				
<i>Daphnia magna</i> (1980)	?	LC <sub>50</sub>	313	US EPA
Striped bass Benville & Korn (1977)	96	LC <sub>50</sub>	7.3	
( <i>Morone saxatilis</i> )				
Grass shrimp (1975)	24	LC <sub>50</sub>	17.2 (adult)	Potera
( <i>Palaemonetes pugio</i> )	24	LC <sub>50</sub>	25.8 (larvae)	
Dungeness crab Caldwell et al. (1976)	96	LC <sub>50</sub>	28	
( <i>Cancer magister</i> ) EPA (1980)	48	LC <sub>50</sub>	170	US

Species	Duration (h)	Effect (mg/litre)	Concentration	Reference
Brine shrimp (1980) ( <i>Artemia salina</i> )	24	LC <sub>50</sub>	33	US EPA
Copepod (1980) ( <i>Nitocra spinipes</i> )	24	LC <sub>50</sub>	24.2 – 74.2	US EPA
Marine algae <sup>c</sup> <i>Chlorella vulgaris</i> EPA (1980)	24	EC <sub>50</sub>	245	US
<i>Selenastrum capri</i> EPA (1980) <i>cornutum</i>	96	EC <sub>50</sub>	> 433	US

Το τολουόλιο που παράγεται σε μορφή μίγματος, χρησιμοποιείται για εμπλουτισμό της βενζίνης(για την αύξηση του αριθμού οκτανίων). Το καθαρό τολουόλιο χρησιμοποιείται για την παρασκευή άλλων χημικών, όπως το βενζοϊκό οξύ, η βενζαλδεΐδη, τα ξυλένια, toluene diisocyanate και toluene sulfonilchliride. Επίσης χρησιμοποιείται ως διαλύτης, ως φορέας χρώματος(carrier), ως διαλυτικό μπογιάς, σε βερνίκια και λάκες(επιπλοποιία), σε επικολλητικά υλικά(adhesives), σε μελάνια και σε κάποιες διεργασίες εκτύπωσης, σε υλικά επικαλύψεων, σε απολιπαντικά(degreasers) και σε λιπαντικά(lubricants), και σε φαρμακευτικά προϊόντα. Επιπλέον, χρησιμοποιείται ως προσθετικό στα καλλυντικά αλλά και στην παραγωγή των απορρυπαντικών[192,47,193,1]. Κάποιες άλλες χρήσεις του βενζολίου είναι ο σχηματισμός πολυμερών και η επεξεργασία υφασμάτων, καθώς και εφαρμογές στην καρπετοβιοτεχνία[193]. Το καθαρό τολουόλιο περιέχει λιγότερο από 0,01% βενζόλιο, αλλά το βιομηχανικό προϊόν μπορεί να περιέχει έως και 25% βενζόλιο. Το καθαρό τολουόλιο έχει πολύ μεγάλη αξία ως διαλύτης, μεγαλύτερη και από αυτή των ξυλενίων και του βενζολίου[192].

Σε ότι αφορά στο νομοθετικό πλαίσιο για το τολουόλιο, σύμφωνα με την σύσταση της Commission της 29 Απριλίου του 2004, θα πρέπει να ληφθούν υπόψη οι περιορισμοί της Οδηγίας 76/769/EC σχετικά με τα επίπεδα για τη χρήση και την εμπορία της ουσίας ή τα σκευάσματα για χρήση σε κόλλες και επικολλητικά υλικά και σε μπογιές(spray). Το τολουόλιο θα πρέπει να θεωρηθεί ως σχετικό με τη λίστα II των ουσιών που περιλαμβάνει η οδηγία 76/464/EEC του Ευρωπαϊκού Συμβουλίου, για τη ρύπανση που προκαλείται από επικίνδυνες ουσίες που απελευθερώνονται στο υδατικό περιβάλλον της κοινότητας, και για τις οποίες, επομένως, απαιτείται θέσπιση σε εθνικό επίπεδο, στόχων για την παρακολούθηση και τον έλεγχο της ποιότητας του περιβάλλοντος και τελικά θέσπιση περιοριστικών μέτρων[193].

Επίσης για την διευκόλυνση της διακίνησης του προϊόντος κάτω από την κάλυψη της Οδηγίας 96/61/EC(Integrated pollution prevention and control), θα πρέπει να γίνει επιπλέον δουλειά σχετικά με την ουσία, για την ανάπτυξη οδηγίας για τις καλύτερες υπέχουσες τεχνικές μεθόδους.

Επίσης οι τοπικές εκπομπές στο περιβάλλον, μέσω της χρήσης σε χρώματα, βερνίκια, και σε βαφές αυτοκινήτων, όταν είναι απαραίτητο θα πρέπει να ελέγχονται από εθνικούς κανονισμούς[193].



## Παρατηρήσεις

Στη ΒΙ.ΠΕ. έχουμε χρώματα ή χρήσεις χρωμάτων(φορέας χρώματος, διαλυτικά μπογιάς), μηχανουργία(απολιπαντικά), βαφεία, έπιπλα, σιδηροκατασκευές και κατασκευές μηχανημάτων(χρώματα, επικολλητικά υλικά, βερνίκια, λιπαντικά, απολιπαντικά), εκτυπωτήρια(μελάνια), πλαστικά-πόρτες και μονάδες συσκευασίας(υλικά επικαλύψεων), πλαστικά και φυτοφάρμακα(διαλύτες).

## Βιομηχανίες πιθανής προέλευσης

**Βιομηχανίες πλαστικών** (βλέπε κεφάλαιο φθαλικά)

Μονάδες παραγωγής προϊόντων τα οποία έχουν δημιουργηθεί από επικαλύψεις και συγκολλήσεις επιφανειών(π.χ. πολυκαρβονικά φύλλα)

Μονάδες παραγωγής πλαστικών αντικειμένων, εφαρμογής πλαστικών επικαλύψεων και πλαστικών χρωμάτων

Μονάδες παραγωγής πλαστικών διχτυών

**Βιομηχανίες χρωμάτων – χρήσης μελανιών** (βλ. κεφάλαιο διφαινύλια)

**Καροσσερί- συνεργεία**

**Μεταλλοκατασκευές –επεξεργασία μετάλλων** (βλ. κεφάλαιο λεμονένιο)

**Μηχανουργία** (βλ. κεφάλαιο λεμονένιο)

**Κατασκευές μηχανημάτων**

ελαιοραβδιστικά

σκαπτικά μηχανήματα

ελαιουργικά μηχανήματα

**Μονάδες συσκευασίας**(βλ. κεφάλαιο αλδεΰδες)

**Επιπλοποιεία – ξυλουργικές εργασίες**

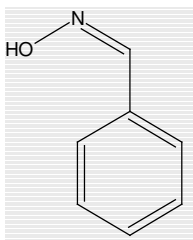
ξυλουργεία

επιπλοποιεία

ξυλουργικές εργασίες

### 5.18.9. Μεθόξυ-φαίνυλο-οξίμη

Η μεθόξυ-φαίνυλο-οξίμη ανιχνεύεται στο υγρό απόβλητο του βιολογικού καθαρισμού της βιομηχανικής περιοχής του Ηρακλείου. Αυτή η ένωση ανήκει στην κατηγορία των οξιμών, οι οποίες είναι ιμίνες. Οι ιμίνες( $R_2C=N-R$ ) σχηματίζονται από τη πυρηνόφιλη προσθήκη πρωτοταγών αμινών σε αλδεΰδες και κετόνες και αποτελούν σημαντικά ενδιάμεσα στις μεταβολικές οδούς. Οι οξίμες έχουν γενικό τύπο  $R_2C=N-OH$ [194].



Σχήμα 5.30: μεθόξυ-φαίνυλο-οξίμη

## Παρατηρήσεις:

- Η μεθόξυ-φαίνυλο οξίμη είναι πιθανόν να προήλθε από μεταβολική διεργασία των μικροοργανισμών κατά τη διαδικασία του μεταβολισμού της βενζαλδεΰδης.

**5.18.10. Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες.**

Ο όρος πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες αναφέρεται σε μία μεγάλη ομάδα οργανικών ενώσεων που περιέχουν δύο ή περισσότερους αρωματικούς δακτυλίους από C και H. Οι πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες είναι διαλυτοί σε πολλούς οργανικούς διαλύτες και είναι υδροφοβικές και πολύ λιποφιλικές ενώσεις. Ωστόσο σημαντικές ποσότητες απαντώνται στην υδρόσφαιρα. Έχουν υψηλό συντελεστή κατανομής οκτανόλης νερού. Πρόκειται για σχετικά, χημικά αδρανής ενώσεις. Εξαιτίας των χαμηλών τάσεων ατμών τους κάποιοι PAH είναι παρόντες στο περιβάλλον σε αέρια φάση αλλά και συνδεδεμένοι με αιωρούμενα σωματίδια. Οι αντιδράσεις που μπορούν να υποστούν στην ατμόσφαιρα και που έχουν ενδιαφέρον από περιβαλλοντική άποψη, είναι η φωτοαποδόμηση και οι αντιδράσεις με τα οξείδια του αζώτου και του θείου, με το νιτρικό καιθεικό οξύ και με τις ρίζες υδροξυλίου[195,1].

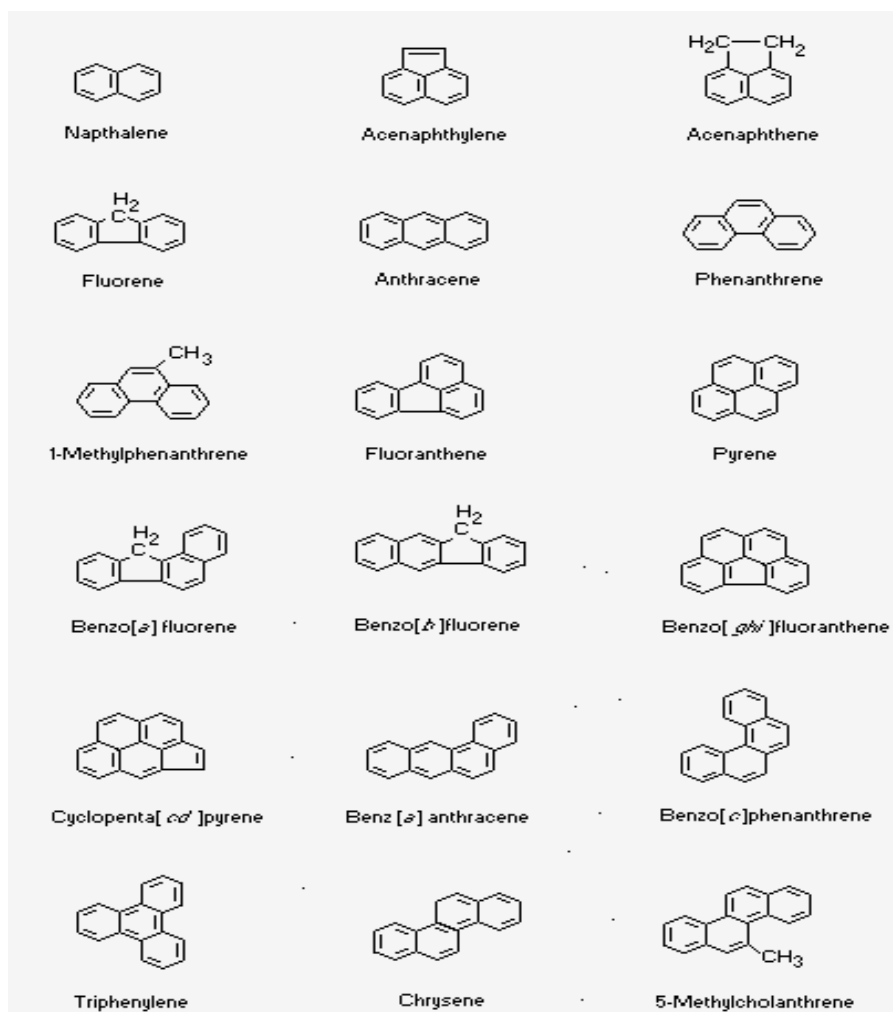
Οι πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες, όπως έχει προαναφερθεί είναι πολύ λιποφιλικό και για το λόγο αυτό βιοσυσσωρεύονται στους οργανισμούς. Οι πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες κατανέμονται σε όλους τους ιστούς μετά από την απορρόφηση από τους οργανισμούς, και ανιχνεύονται σε όλα τα εσωτερικά όργανα, αλλά κυρίως σε αυτά που έχουν πλούσια περιεκτικότητα σε λιπίδια. Επίσης, μεταβολίζονται από τους μικροοργανισμούς, τα ψάρια, τα άλλα, και τους ανώτερους οργανισμούς της τροφικής αλυσίδας. Οι μεταβολίτες, όμως, που σχηματίζονται, μπορεί να είναι καρκινογενείς[195,196,191]. Ο μεταβολισμός των PAH είναι πολύπλοκος. Οι αρχικές ενώσεις μετατρέπονται, μέσω ενδιάμεσων εποξειδίων σε φαινόλες, διόλες και τετρόλες, οι οποίες μπορούν να συνδεθούν με διάφορα οξέα. Τα περισσότερα αποτελέσματα οδηγούν σε αποτοξικοποίηση, όμως μερικοί μεταβολίτες έχουν ικανότητα πρόσδεσης με το DNA, πράγμα που μπορεί να οδηγήσει σε σχηματισμό όγκων[195].

Οι χημικές δομές και τα ονόματα των δεκάξι πολυαρωματικών ρυπαντών στη λίστα προτεραιότητας της USEPA, φαίνονται στο παρακάτω σχήμα.

Οι πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες βρίσκονται κυρίως στην ως ενδιάμεσα στην παραγωγή πολυβινυλοχλωριδίου και πλαστικοποιητών(ναφθαλένιο), σε pigments(acenaphthene, pyrene), σε βαφές(anthracene, fluoranthene) και φυτοφάρμακα(phenanthrene).

Οι μεγαλύτερες εκπομπές των PAH προκύπτουν από την ατελή καύση διάφορων οργανικών υλικών, και λαμβάνει χώρα κατά την διάρκεια διάφορων βιομηχανικών και άλλων ανθρώπινων δραστηριοτήτων, όπως[195]:

- Επεξεργασία κάρβουνου, ακατέργαστου πετρελαίου και φυσικού αερίου
- Παραγωγή και άλλες διεργασίες κρεοζώτου(creosotes), πίσσας, και ασφατικών υλικών
- Παραγωγή αλουμινίου και σιδήρου, διεργασίες σε χυτήρια και μεταλλουργικές εργασίες
- Μονάδες θέρμανσης και παρασκευής εδεσμάτων
- καυσαέρια



Σχήμα 5.31: πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες

Πίνακας 5.11

Ένωση	Μορ. Τύπος	Μορ. Βάρος	CAS No
naphthalene	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	128.2	91-20-3
acenaphthylene	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub>	152.2	208-96-8
acenaphthene	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	154.2	83-32-9
fluorene	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>	166.2	86-73-7
anthracene	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	178.2	120-12-7
phenanthrene	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	178.2	85-01-8
1-methylphenanthrene	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub>	192.3	832-69-9
fluoranthene	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	202.3	206-44-0
pyrene	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	202.3	129-00-0
benzofluorene	C <sub>17</sub> H <sub>12</sub>	216.3	238-84-6
benzofluoranthene	C <sub>18</sub> H <sub>10</sub>	226.3	203-12-3
Cyclopenta[ <i>c,d</i> ]pyrene	C <sub>18</sub> H <sub>10</sub>	226.3	2720837-3
Benz[ <i>a</i> ]anthracene	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	228.3	56-55-3
Benzo[ <i>c</i> ]phenanthrene	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	228.3	195-19-7
chrysene	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	228.3	218-01-9
triiphenylene	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	228.3	217-59-4
5-methylchrysene	C <sub>19</sub> H <sub>14</sub>	242.3	3697-24-3
Benzo[ <i>b</i> ]fluoranthene	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252.3	205-99-2
Benzo[ <i>a</i> ]pyrene	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252.3	50-32-8
Benzo[ <i>e</i> ]pyrene	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252.3	192-97-2

perylene	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252.3	198-55-0
anthanthrene	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	276.3	191-26-4
Benzo[ghi]perylene	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	276.3	191-24-2
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	276.3	193-39-5
Dibenzo[a,b]anthracene	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub>	278.4	53-70-3
coronene	C <sub>24</sub> H <sub>14</sub>	300.4	191-07-1
Dibenzo[a,e]pyrene	C <sub>24</sub> H <sub>14</sub>	302.4	192-65-4
Dibenzo[a,h]pyrene	C <sub>24</sub> H <sub>14</sub>	302.4	189-64-0
Dibenzo[a,i]pyrene	C <sub>24</sub> H <sub>14</sub>	302.4	189-55-9
Dibenzo[a,l]pyrene	C <sub>24</sub> H <sub>14</sub>	302.4	191-30-0

το συντηρημένο ξύλο με κρεόζωτο είναι μια σημαντική πηγή εισόδου πολυαρωματικών υδρογονανθράκων στην υδρόσφαιρα, καθώς και η απόθεση υγρών βιομηχανικών και αστικών αποβλήτων. Επίσης ένας άλλος τρόπος εισόδου πολυαρωματικών υδρογονανθράκων στο περιβάλλον είναι η χρήση του κάρβουνου για την επεξεργασία των τροφίμων και την παρασκευή φαγητού. Επειδή πρόκειται για ενώσεις ευρέως διαδεδομένες στο περιβάλλον, απαντώνται συχνά σε χαμηλές συγκεντρώσεις, σε πολλά τρόφιμα[191,196]. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις ανιχνεύονται σε λιπαρά τρόφιμα που έχουν μεγάλη περιεκτικότητα σε λίπη και έλαια[196]. ΡΑΗ παράγονται κατά την επεξεργασία των τροφίμων, κυρίως κατά το ψήσιμο και το τηγάνισμα. Σε καπνιστό κρέας, έχουν ανιχνευθεί συγκεντρώσεις πάνω από 100 µg/kg, σε καπνιστό ψάρι 86 µg/kg, σε δημητριακά 160 µg/kg και σε λάδι καρύδας 460 µg/kg[195]. Υπάρχει η αντίληψη ότι δεν μπορεί να καθοριστεί ένα κατώτατο όριο ασφαλούς ημερήσιας πρόσληψης, αφού οι ενώσεις αυτές ασκούν καρκινογονική δράση μέσω ενός γενετοξικού μηχανισμού[191,196].

Πολλές μέθοδοι χρησιμοποιούνται για την ανίχνευση των πολυαρωματικών υδρογονανθράκων, όπως η χρωματογραφία υψηλής απόδοσης(HPLC), η χρωματογραφία λεπτού στρώματος (thin layer chromatography), φασματοσκοπία υπέρυθρου(infrared analysis). Πολύ καλός διαχωρισμός εξασφαλίζεται με ρις στήλες που χρησιμοποιούνται στην αέρια χρωματογραφία, ενώ παράλληλα οι ανιχνευτές MS είναι πολύ ισχυρά όργανα που εξασφαλίζουν σωστή ανάλυση, τόσο για την ποιοτική ανίχνευση όσο και για την ποσοτικοποίηση των αποτελεσμάτων, δηλαδή τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης[195].

### Ναφθαλένιο

Όπως έχει αναφερθεί, οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες είναι σχετικά αδρανείς ενώσεις. Όταν αντιδρούν, υποβάλλονται σε δύο τύπων αντιδράσεις: στην ηλεκτρονιόφιλη υποκατάσταση και στην προσθήκη.

Από τους ΡΑΗ ρυπαντές το πιο σημαντικό βιομηχανικό προϊόν, είναι το ναφθαλένιο, το οποίο ανιχνεύεται και στη βιομηχανική περιοχή του Ηρακλείου. Όπως όλοι οι πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες και το ναφθαλένιο προέρχεται από την ατελή καύση οργανικών υλικών που συμβαίνει κυρίως κατά τη διάρκεια βιομηχανικών διεργασιών από την καύση πετρελαίου και στερεών καυσίμων. Απελευθερώνεται κυρίως στην ατμόσφαιρα προσροφάται σε σωματιδιακή ύλη, η οποία στη συνέχεια αποτίθεται στην υδρόσφαιρα και στη γεώσφαιρα, μέσω κατακρήμνισης. Επίσης απευθείας απελευθέρωση μπορεί να γίνει από ρυπασμένα ρεύματα εισόδου στο περιβάλλον, όπως είναι εκροές από μονάδες επεξεργασίας αποβλήτων και ιπτάμενες τέφρες.

Η κυριότερη χρήση του ναφθαλενίου είναι στην παραγωγή του φθαλικού ανυδρίτη, το οποίο είναι ενδιάμεσο για την παραγωγή των πλαστικοποιητών του PVC καθώς και για την παρασκευή βαφών. Χρησιμοποιείται επίσης για την παραγωγή υδروναφθαλενίων, τα οποία χρησιμοποιούνται σε λιπαντικά και καύσιμα. Επίσης χρησιμοποιείται για την παραγωγή αζω-χρωμάτων, επιφανειοδραστικών ουσιών(απορρυπαντικά), dispersants, παράγοντες tanning, carbaryl(εντομοαπωθητικό), αλκυλοναφθαλικών διαλυτών(για φωτοτυπικό χαρτί). Άλλη χρήση

του ναφθαλενίου είναι ως ανασταλτικό ανάπτυξης-εντομοαπωθητικό(π.χ. στη μύγα) ενώ παλαιότερα χρησιμοποιούνταν και ως εντομοκτόνο. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, το ναφθαλένιο χρησιμοποιείται και στο κρεοζώτο, το οποίο έχει εφαρμογή στη συντήρηση του ξύλου. Από εκτιμήσεις που έχουν γίνει για αποθηκευτικούς χώρους ξύλου στην ολλανδία, εκπέμπονται από αυτούς στο περιβάλλον, 200 τόνοι ναφθαλενίου ετησίως. Επίσης ένας άλλος τρόπος εισόδου ναφθαλενίου στην ατμόσφαιρα είναι από ασφατικές και coal-tar επικαλύψεις και στεγανώσεις από δεξαμενές αποθήκευσης και από το δίκτυο των σωληνώσεων. Μπορεί να εισέλθει στην ατμόσφαιρα και από ιπτάμενες τέφρες διάφορων βιομηχανικών μονάδων[195, 47, 1].

Οι συγκεντρώσεις των PAH στην τελική ροή των επεξεργασμένων αποβλήτων που προέρχονται από μονάδες επεξεργασίας λυμάτων, είναι της τάξης των  $\mu\text{g/l}$ . Σε ρεύμα εξόδου από μονάδα επεξεργασίας στις ΗΠΑ, η εκροή του ναφθαλενίου έχει υπολογιστεί στα  $9.3\text{kg/yr}$ . Έχουν ανιχνευθεί, επίσης, μέγιστες συγκεντρώσεις των  $29\text{ }\mu\text{g/l}$ .

Ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης νερού για το ναφθαλένιο είναι  $\log K_{ow}=3,4$  που δείχνει ότι η δυνατότητα για βιοσυσώρευση είναι μεγάλη. Ο συντελεστής κατανομής οργανικού άνθρακα-νερού στο έδαφος και στα ιζήματα είναι επίσης μεγάλος ( $\log K_{oc}\sim 3$ ) πράγμα που δείχνει ότι η παρουσία του ναφθαλενίου σε αυτές της φάσεις ευνοείται[195]. Ο «χρόνος ημιζώης» εξάτμισης του ναφθαλενίου από το νερό βάθους 22.5 m, έχει βρεθεί πειραματικά ότι είναι 6.3h ενώ η υπολογισμένη τιμή είναι 2.1h. Από μελέτη της αποδόμησης των πολυαρωματικών υδρογονανθράκων στο νερό, έχει φανεί ότι, σε αερόβιες συνθήκες, οι PAH μέχρι τεσσάρων αρωματικών δακτυλίων, είναι βιοαποδομήσιμοι, αλλά για τις ενώσεις με περισσότερους δακτυλίους, ο ρυθμός αποδόμησης είναι πολύ χαμηλός. Η αποδόμηση, σε αναερόβιες συνθήκες, είναι πολύ αργή για όλους τους πολυαρωματικούς υδρογονάνθρακες. Ο χρόνος ημιζώης(βιοαποδόμηση) του ναφθαλενίου σε διάφορα φυσικά νερά κυμαίνεται από 30-500 μέρες και εξαρτώνται από την αρχική συγκέντρωση[195].

Το ναφθαλένιο είναι ο λιγότερο τοξικός πολυαρωματικός υδρογονάνθρακας για τους υδρόβιους οργανισμούς. Για τα ασπόνδυλα, η τιμή  $LC_{50}$  για 48 ώρες είναι  $700-23000\text{ }\mu\text{g/l}$ . Η χαμηλότερη συγκέντρωση στην οποία έχουν παρατηρηθεί επιπτώσεις είναι  $300-1000\text{ }\mu\text{g/l}$ .

Έχει διαπιστωθεί ότι οι πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες προκαλούν βλάβες στο αμυντικό σύστημα, γεγονός που οφείλεται κυρίως στους μεταβολίτες που σχηματίζονται μέσα στους οργανισμούς. Οι PAH έχουν την ικανότητα να διαπερνούν την κυτταρική μεμβράνη και να παρεμποδίζουν τη μεταφορά των διακυτταρικών μηνυμάτων, καθώς και να αντιδρούν με τους διάφορους υποδοχείς. Έτσι προκαλούν αλλαγές στη δυνατότητα απόκρισης του αμυντικού συστήματος στα διάφορα ερεθίσματα. επίσης, αλληλεπιδρούν με τους Ah-υποδοχείς και προκαλούν διαταραχές στη ρύθμιση της κινητικότητας και της συγκέντρωσης του ασβεστίου.

Οι PAH συνδέονται με καρκινογένεση που οφείλεται στο σχηματισμό διολικών εποξειδίων (μεταβολίτες των PAH). Αυτές οι ενώσεις όπως όλες οι καρκινογενείς ενώσεις χαρακτηρίζονται από την παρουσία ενός ηλεκτρονιόφιλου κέντρου που μπορεί να αντιδράσει με πυρηνόφιλα μακρομόρια, όπως τα μόρια του DNA, του RNA, και οι πρωτεΐνες. Οι πνεύμονες, το συκώτι και τα νεφρά είναι τα κυριότερα όργανα-στόχοι[195].

Για το ναφθαλένιο έχει παρατηρηθεί οφθαλμοτοξικότητα, η οποία είναι αποτέλεσμα μεταβολικών διεργασιών υπεύθυνων για το σχηματισμό αδιάλυτων σωματιδίων στο μάτι. Ο καταράκτης είναι μία επίπτωση της επαναλόμενης έκθεσης στο ναφθαλένιο (θηλαστικά, άνθρωπος). Επαναλαμβανόμενη έκθεση σε σκόνη ή ατμούς ναφθαλενίου, έχει συνδεθεί με βλάβες στον κερατοειδή, καταράκτη (εργάτες που εργάζονται σε μηχανουργείο), ενώ έχουν αναφερθεί και αρκετά περιστατικά δηλητηρίασης καθώς το ναφθαλένιο έχει οικιακή χρήση ως εντομοαπωθητικό. Μία από τις επιπτώσεις της στοματικής, δερματικής και αναπνευστικής πρόσληψης ναφθαλενίου είναι η αιμολυτική αναιμία. Επίσης, το ναφθαλένιο έχει συνδεθεί με γονοτοξικότητα (lymphocytes) [195,197].

**Πίνακας 5.12**

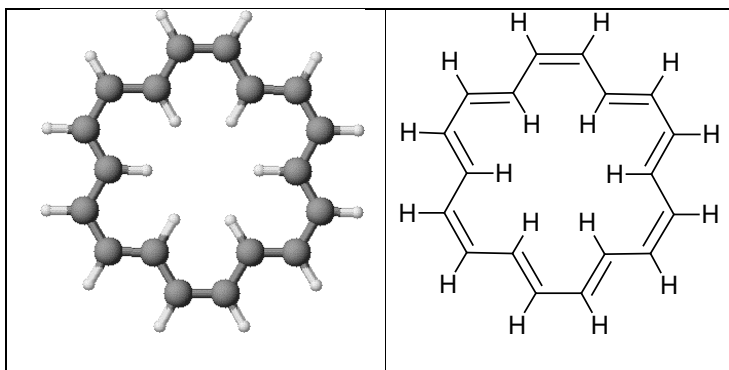
Καταγραφόμενες συγκεντρώσεις ναφθαλενίου σε διάφορα περιβαλλοντικά μέσα	
αέρας	0,03–940 mg/m <sup>3</sup>
Πόσιμο νερό	0,38–8,8 mg/l
Επιφανειακά νερά	0,4–2100 mg/l
έδαφος	3–6 µg/kg
Εδαφος κοντά σε βιομηχανική περιοχή	3–5,2 mg/kg
ίζημα	0,7–44000 µg/kg

**Παρατηρήσεις**

Η λάσπη στο Ηράκλειο περιέχει πολλούς υδρογονάνθρακες-αλκάνια μακράς αλυσίδας πράγμα που ευνοεί την παρουσία του ναφθαλενίου σε αυτήν. Τα αλκάνια δρουν ως ρεζερβουάρ και μαγνήτης των υδροφοβικών ενώσεων.

**Μέθανο- αννουλένιο**

Στη ΒΙ.ΠΕ. του Ηρακλείου ανιχνεύεται και το μεθανο-αννουλένιο το οποίο είναι προϊόν υποκατάστασης του αννουλενίου. Το αννουλένιο είναι ένας αρωματικός υδρογονάνθρακας 18 ατόμων άνθρακα.

**Παρατηρήσεις**

Το αννουλένιο είναι πετρελαϊκό προϊόν και άρα μπορεί να βρίσκεται στις πίσσες. Μπορούμε να υποθέσουμε ότι προέρχεται από βιομηχανίες στις οποίες χρησιμοποιούνται τέτοια υλικά.

**Σχήμα 5.32: αννουλένιο**



## Πιθανές βιομηχανίες προέλευσης

### **Ναφθαλένιο**

**Βιομηχανίες πλαστικών** (βλ. κεφάλαιο φθαλικά)

**Χρώματα – βιομηχανίες εκτύπωσης** (βλ. κεφάλαιο διφαινύλιο)

**Επεξεργασία υφασμάτων**

Υφαντήρια

Έτοιμα ενδύματα

**Φυτοφάρμακα**

Μονάδες παραγωγής γεωργικών φαρμάκων

**Επιπλοποιεία – ξυλουργικές εργασίες**

Ξυλουργεία

Ξυλουργικές εργασίες

επιπλοποιεία

**Τρόφιμα – ποτά – αναψυκτικά** (βλ. κεφάλαιο τρόφιμα)

**επικαλύψεις – στεγανώσεις – πίσσες**

μονάδες παραγωγής δομικών χημικών

μονάδες παραγωγής μονωτικών υλικών

μονάδες παραγωγής και χρήσης ασφαλτικών υλικών

### **Αννουλένιο**

μονάδες παραγωγής δομικών χημικών

μονάδες παραγωγής μονωτικών υλικών

μονάδες παραγωγής και χρήσης ασφαλτικών υλικών

## 6. Συμπεράσματα

- ▶ Στην έξοδο του υγρού ρεύματος του βιολογικού καθαρισμού ανιχνεύονται ακίνδυνες (2-οκτενάλη, η δεκατριανόλη, το ακετικό οξύ και το ελαϊκό οξύ) αλλά και επικίνδυνες ενώσεις (φθαλικά ισομερή, προϊόντα αποδόμησης πολυαρωματικών υδρογονανθράκων, το 2-βούτυλο-τετραϋδροφουράνιο, το 2-μέθυλο-1,1-διφαινύλιο, εννεανάλη).
- ▶ Στη λάσπη ανιχνεύονται ακίνδυνες αλλά και επικίνδυνες ενώσεις. Στη λάσπη ανιχνεύονται αλκοόλες διακλαδισμένης αλλά και ευθείας αλυσίδας, ενώσεις με αρωματικούς δακτυλίους, οξέα διακλαδισμένης αλλά και ευθείας αλυσίδας, εστέρες κυρίως διακλαδισμένης αλυσίδας και εστέρες που περιέχουν αρωματικούς δακτυλίους, αλδεΐδες, κετόνες, αλκάνια (κυρίως μακράς αλυσίδας), πολυαρωματικοί H/C, σιλοξάνια, σουλφίδια, και πυριδίνες.
- ▶ Στο βιολογικό καθαρισμό ανιχνεύονται και ενώσεις που θα έπρεπε να έχουν αποδομηθεί, όπως για παράδειγμα είναι οι αλκοόλες, οι αλδεΐδες, τα οργανικά οξέα και το διμέθυλοτρι σουλφίδιο. Πιθανόν το φορτίο που εισέρχεται στις εγκαταστάσεις του βιολογικού καθαρισμού, σε ορισμένες χρονικές περιόδους να είναι πολύ μεγάλο, με αποτέλεσμα ο χρόνος παραμονής των οργανικών ενώσεων στο βιολογικό καθαρισμό να μην είναι ικανός για τη βιοαποδόμησή τους.
- ▶ Η λειτουργία του βιολογικού καθαρισμού αποτρέπει την εκπομπή πολλών ρυπαντών στο περιβάλλον. Έτσι ανιχνεύονται αρκετοί ρυπαντές, όμως υπάρχουν πολλοί άλλοι που δεν ανιχνεύονται. Εάν ο βιολογικός καθαρισμός δεν υπήρχε, το περιβάλλον θα επιβαρυνόταν πολύ περισσότερο. Αυτό φαίνεται και από τη σύγκριση των αποτελεσμάτων σε ότι αφορά στην ποιοτική ανίχνευση των οργανικών ρυπαντών στα ρεύματα εισόδου και εξόδου.
- ▶ Η ποιοτική ανίχνευση είναι χρήσιμη για τον προσδιορισμό της επαγόμενης ρύπανσης από το βιολογικό καθαρισμό στο περιβάλλον, καθώς μπορούν να ανιχνευθούν οι ρυπαντές που υπάρχουν στα απόβλητα. Η ποιοτική ανίχνευση αποτελεί το πρώτο βήμα προσδιορισμού της ρύπανσης από συγκεκριμένους ρυπαντές. Οι κλασσικές μετρήσεις BOD, COD, TOC, TSS, pH, δείχνουν μία χονδρική εκτίμηση της ρύπανσης όμως δεν είναι επαρκείς. Επίσης, τα δείγματα λαμβάνονται περίπου κάθε μήνα. Η παρακολούθηση θα ήταν πιο επαρκής εάν γινόταν δειγματοληψία σε συχνότερη βάση, παραδείγματος χάριν σε ημερήσια βάση. Για το λόγο αυτό θα ήταν χρήσιμη η εγκατάσταση εργαστηρίου εξοπλισμένου με σύγχρονα και ισχυρά όργανα ανάλυσης (όπως το GC-MS) και η επάνδρωσή του με επιστημονικό προσωπικό, στο χώρο της βιομηχανικής περιοχής του Ηρακλείου. Το συμπέρασμα αυτό ισχύει για όλες τις βιομηχανικές περιοχές.
- ▶ Για την ελάττωση της εκπομπής των επικίνδυνων ρυπαντών, που συνήθως απαντώνται στα βιομηχανικά απόβλητα, θα ήταν χρήσιμο να εφαρμοστούν σύγχρονες τεχνολογίες αποδόμησης, σε συνδυασμό με τις εγκαταστάσεις του βιολογικού, είτε σε σύζευξη με τις εγκαταστάσεις του βιολογικού, είτε με τις εγκαταστάσεις κάθε βιομηχανίας ξεχωριστά. Τέτοιες τεχνολογίες είναι η προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα ή άλλα φθινότερα υλικά (όπως είναι απόβλητα από την λιπασματοποιία), φωτοκατάλυση και φωτοοξειδωση.
- ▶ Η παρακολούθηση της ρύπανσης θα είναι πιο επαρκής με την ποσοτική πλέον ανάλυση, κατά την οποία μπορεί να προσδιοριστεί η συγκέντρωση στο απόβλητο του κάθε ρυπαντή που προσδιορίστηκε από την ποιοτική ανίχνευση, ξεχωριστά.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1 T. Navratil, Institute of Geology, Academy of Sciences, L. Mivaric, Prague, CR, “Trace Elements and contaminants”, [www.gli.cas.cz/lesnipolok/tommy/document](http://www.gli.cas.cz/lesnipolok/tommy/document)
- 2 John Mc Murry, “Φασματοσκοπία των αρωματικών ενώσεων», Οργανική Χημεία, Τόμος II, 2002, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, σελ 684-690
- 3 W.A. House, D. Leach, J.A. Long, P. Cranwell, C.Smith, L.Bharwaj, A. Meharg, G. Ryland, D.O. Orr, J. Wright, “Micro-organic compounds in the Humber rivers”, The Science of Total Environment 194/195 , 1997, p 357-371
- 4 «Ενδοκρινείς Αδένες του Ανθρώπου», κείμενο που υπογράφεται από τον William F. Ganong, M.D. καθηγητή και πρόεδρο του τμήματος Φυσιολογίας στο Πανεπιστήμιο της Καλιφόρνιας, Σαν Φρανσίσκο, και συγγραφέας του “Review of Medical Physiology”. Επίσης από τον Aubrey Gorbman, καθηγητή ζωολογίας στο Πανεπιστήμιο Ουάσιγκτον Σηάτλ, συγγραφέα στο “Textbook of Comparative Endocrinology” και από τον Michael Bisson , διευθυντή κλινικής στο Παρίσι.
- 5 Research plan for endocrine disruptors, Office of Research and Development Washigton, EPA/600/R-98/042, February 1998, [www.epa.gov](http://www.epa.gov)
- 6 Kei Ohkimoto, Yoichi Sakakibara, Masahito Suiko, Hiromichi Yoshikawa, Ming-Cheh Liu, Hiroto Tamura, “ Biocides, tributyltin and triphenyltin, as possible inhibitors of the human sulfotrasferase involved in the estrogen homeostasis”, Pesticide Biochemistry and Physiology 81(2005) 32-38
- 7 F.Eestermans. W.Dhooge, S.Stuyvaert, F.Comhaire, “Endocrine disruptors: effect on male fertility and screening tools for their assessment”, Department of Endocrinology, UZ Ghent, De Pintelaant 185, B9000 Ghent, Belgium, Toxicology in Vitro, 17(2003) 515-524.
- 8 Ryoko Kuruto-Niwa, Ryushi Nozawa, Takashi Miyakoshi, Tatsushi Shiozawa, Yoshiyasu Terao, “Estrogenic activity of alkylphenols, bisphenol S, and their chlorinated derivatives using a GFP expression system”, Environmental Toxicology and Pharmacology 19(2005) 121-130
- 9 Eva Cecilie Bonefeld-Jorgensen, Helle Raun Andersen, Thomas Hoj Rasmussen, Anne Marie Vinggaard, “Effect of highly boaccumulated polychlorinated biphenyl congeners on estrogen and androgen receptor activity”, Toxicology 158(2001) 141-153
- 10 Europe’s environment: the third assessment, Chemicals
- 11 Roland Klein, Martina Bartel, Xiaohua He, Josef Muller, Markus Quack, “Is there a linkage between bioaccumulation and the effects of alkylphenols on male breams (Abramis brama)?», Environmental Research, (2004)
- 12 L.Brossa, R.M. Marce, F. Borull, E.Pocurull, “Determination of EDCs in water samples by on line Solid phase extraction programmed temperature vaporization gas chromatography mass spectrometry”, Journal of Chromatography A, 998(2003) 41-50
- 13 Oliver Lerch, Peter Zinn, “Derivatisation and gas chromatography-chemical ionisation mass spectrometry of selected synthetic and natural endocrine disruptive chemicals”, Journal of Chromatography A, 991(2003) 77-79
- 14 Rajendra S. Chhabra, John R. Bucher, Mary Wolfe, Christopher Portier, Toxicity characterization of environmental chemicals by the US National Toxicology Program: an overview. International Journal of Hygiene and Environmental Health 206, 437-445 (2003)
- 15 Kathleen F. Arcaro, Patrick W. O’Keefe, Yi Yang, William Clayton, John F. Gierthy, “Antiestrogenicity of environmental polycyclic aromatic hydrocarbons in human breast cancer cells”, Toxicology 133(1999) 115-127
- 16 Lennart Hardell, Bert van Banel, Gunilla Lindstrom, Helen Bjornforth, Petter Orgum, Michael Carlberg, Claus Smed Sorensen, Marianne Graflund, “Adipose tissue concentrations of p,p’-DDE and the risk for endometrial cancer”, Gynecologic Oncology 95(2004) 706-711
- 17 Carl Goran Ohlson, Lennart Hardell, “Testicular Cancer and occupational exposures with a focus on xenoestrogens in polyvinyl chloride plastics”, Chemosphere 40(2000) 1277-1282
- 18 “Substances of the INCI list classified in accordance with R3 and R4”, Swan labelling of cosmetic

- products
- 19 Stephen Safe, "Endocrine disruptors and human health: is there a problem», Department of veterinary physiology and pharmacology, Texas A&M University, College Station, TX 77843-4466, USA, Institute of Biosciences and Technology, The Texas A&M University, System Health Care Science Center, Toxicology 205(2004) 3-10.
  - 20 R.Liu, J.L.Zhou, A.Wilding, "Simultaneous determination of endocrine disrupting phenolic compounds and steroids in water by solid-phase extraction-gas chromatography-mass spectrometry", Journal of Chromatography A, 1022(2004) 179-189
  - 21 Sabine Müller, Monica Moder, Steffi Schrader, Peter Popp, "Semi-automated hollow fibre membrane extraction, a novel enrichment technique for the determination of biologically active compounds in water samples", Journal of Chromatography A, 985(2003) 99-106
  - 22 Dennis D. Fine, G.Peter Breidenbach, Treaver L.Price, Stephen R.Hutchins "Quantitation of estrogens in ground water and swine lagoon samples using solid-phase extraction, pentafluorobenzyl/trimethylsilyl derivatizations and gas chromatography-negative ion chemical ionization tandem mass spectrometry.», Journal of Chromatography A, 1017(2003) 167-185
  - 23 A.Binelli, A.Provini, Department of biology, University of Milan, "POPs in edible clams from different Italian and European markets and possible human health risk", Marine Pollution bulletin 46(2003) 879-866
  - 24 P.Braun, M.Moeder, St.Schrader, P.Popp, P.Kusch, W.Engewald, "Trace analysis of technical nonylphenol, bisphenol A and 17- $\alpha$  ethinylestradiol, in wastewater, using solid phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry", Journal of Chromatography A, 988(2003) 41-51
  - 25 Murad I.H. Helaleh, S.Fujii, T.Korenaga, "Column silylation method for determining endocrine disruptors from environmental water samples by solid phase micro-extraction" Talanta 54(2001) 1039-1047
  - 26 A.Peñavler, E.Pocurull, F. Borull, R.M.Marcè, "Method based on solid-phase microextraction-high performance liquid chromatography with UV and electrochemical detection to determine estrogenic compounds in water samples", Journal of Chromatography A, 964(2002) 153-160
  - 27 Dimitra Lambropoulou, Triantafyllos A.Albanis, "Sensitive trace enrichment of environmental androgen vinclozolin from natural waters and sediment samples using hollow-fiber liquid-phase microextraction", Journal of Chromatography A, 1061 (2004) 11-18
  - 28 Maria J.Lopez de Alda, Silvia Diaz Cruz, Mira Petrovic, Damià Barcelò, "Liquid chromatography –(tandem) mass spectrometry of selected emerging pollutants (steroid sex hormones, drugs and alkyphenolic surfactants) in the aquatic environment." Journal of Chromatography A, 1000(2003) 503-526
  - 29 "Methylphenols Removal from Water by low cost Adsorbents", Journal of Colloids and Interface Science, 251, p 39-45, (2002)
  - 30 Μαρία Λοϊζίδου, Αν. Καθηγήτρια, «ΥΓΡΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ», Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Εργαστήριο Γενικής Χημείας, Αθήνα 1995
  - 31 Τμήμα Βιομηχανιών, δν/ση ΕΑΡΘ, Γενική Διεύθυνση Περιβάλλοντος, ΥΠΕΧΩΔΕ, 1998, «Σύνταξη ΜΠΕ Βιομηχανικών και βιοτεχνικών δραστηριοτήτων»
  - 32 Κεντρικά και Περιφερειακά Γραφεία των ΚΣΜΜΕ, «Βιομηχανικές περιοχές»
  - 33 Θανάσης Β.Ανδρίτσος, Διπλωματική Εργασία «Ποιοτικός έλεγχος φθαλικών εστέρων σε επεξεργασμένο νερό, από βιολογικούς (ΚΕΛ), χρησιμοποιώντας την τεχνική SPME σε συνδυασμό με GC/MS.», Ιούλιος 2003, Πολυτεχνείο Κρήτης
  - 34 Patricia Matheus Medeiros, Marcia Caruso Bicego, "A study on the inputs in sediments using geochemical markers", J. Santes, SP – Brazil", Marine Pollution Bulletin 49/2004, 761-769
  - 35 W.Heller, M.Schallies, K.Schmidt "Gas-liquid chromatographic mass spectrometric studies on extracts and distillates from posidonomia shales", Journal of Chromatography, 186(1979), 843-849
  - 36 Patricia Matheus Medeiros, Marcia Caruso Bicego, Renato Menezes Castela, Clarissa Del Rosso,

- Gilberto Fillmann, Ademilson Josemar Zamboni, "Natural and anthropogenic hydrocarbon inputs to sediments of Patos Lagoon Estuary Brazil", *Environmental International* 31(2005) 77-87
- 37 M. Ladygina, E.G. Dedycikhina, M.B. Vainstein, "A review on microbial synthesis of hydrocarbons", *Proces Biochemistry* (2005)
- 38 Patricia Matheus Medeiros, Marcia Caruso Bicego, "Investigation of natural and anthropogenic hydrocarbon inputs in sediments using geochemical markers II Sao Sebastiao sP-Brazil" *Marine Pollution Bulletin* 49(2004) 892-899
- 39 W.E.Robinson, J.J. Cummins, G.U. DINEEN "Changes in Green River al-shale paraffins with depth", *Geochimica and cosmochimica acta* 1965 Vol 29, 249-258
- 40 Pubchem substance summary – sid 4940, [pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary](http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary)
- 41 [encyclopedia.thefreedictionary.com/paraffins](http://encyclopedia.thefreedictionary.com/paraffins)
- 42 [encyclopedia.thefreedictionary.com/surfactants](http://encyclopedia.thefreedictionary.com/surfactants)
- 43 [encyclopedia.thefreedictionary.com/candles](http://encyclopedia.thefreedictionary.com/candles)
- 44 [encyclopedia.thefreedictionary.com/wax](http://encyclopedia.thefreedictionary.com/wax)
- 45 [encyclopedia.thefreedictionary.com/furan](http://encyclopedia.thefreedictionary.com/furan)
- 46 Danish Environment Protection Agency "Environmental and Health Assessment of substances in Household Detergents and Cosmetic Detergent products" Environmental Project, No615, 2001 Miljoproject
- 47 "European Union Risk Assessment Report for benzene C10-C13 alkylderivs GAS No:67774-74-4, EINECS No:267-051-0111", institute for Health and Consumer Protection, European chemicals Bureau, Existing Substances, 1<sup>st</sup> priority list, volume 3
- 48 John McMurry, ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ, ΤΟΜΟΣ II, 2002 κεφ 28, 1346-1349
- 49 Brindusa Dragoi, Emil Dimitriu "Are interfacial biocatalysts important tools for nonpolluting technologies. Production, structural mechanisms of lipases" *Environmental Engineering and Management Journal*, March 2005, Vol 4, No 1
- 50 [encyclopedia.thefreedictionary.com/fattyacids](http://encyclopedia.thefreedictionary.com/fattyacids)
- 51 John McMurry, « Αναγωγή Αλκενίων, υδρογόνωση» ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ, ΤΟΜΟΣ I, 2002 297
- 52 William M.O'Leary "The fatty acids of bacteria" Department of Microbiology and Immunology, Cornell University Medical College, New York
- 53 John McMurry, "Καταβολισμός λιπών : β-οξείδωση» ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ, ΤΟΜΟΣ II, 2002 κεφ 30., 1440-1448
- 54 John McMurry, "Αναβολισμός των λιπαρών οξέων» ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ, ΤΟΜΟΣ II, 2002 κεφ 30., 1467-1471
- 55 Pubchem substance summary – sid 8659, [pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary](http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary)
- 56 Pubchem substance summary – butanoic acid
- 57 Sid 3335 – Acetic Acid
- 58 European Commission, Health and Consumer Protection, Directorate-general, Directorate D. Food Safety, production and distribution chain, D3 – chemical and physical risks; surveillance, EMB/993 – Rev.5-1, 02/03/2003
- 59 FOODS FLAVORS AND FRAGRANTS, [www.restek.com](http://www.restek.com)
- 60 <http://en.wikipedia.org/wiki/valericacid>
- 61 SID 4061 – pentanoic acid
- 62 SID 15534 [pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary](http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary)
- 63 SID 35680
- 64 SID 4740
- 65 [encyclopedia.thefreedictionary.com/Enumber](http://encyclopedia.thefreedictionary.com/Enumber)
- 66 European Commission, Health and Consumer Protection, Directorate-general, Directorate D. Food



- Safety, production and distribution chain, D3 – chemical and physical risks; surveillance, EMB/993 – Rev.5-1, 02/03/2003
- 67 EPA – 744-F-99-808, May 1999 “key characteristics of Laundry Detergent Agents”, Design for the environment
  - 68 <http://hpd.nlu.nih.gov/cgi-bin/household/brands?tbl=brands&sid=8019001>
  - 69 Institute Food science, stocking Hall, Cornell University, Ithaka NY 14853 , J.Agric Food Chem, 40(10),1992, 1881-1885
  - 70 NONANAL – Human Health Effects, Frampton ME et al; Res. Rep Health Effect Inst (90) : 1-15 (1999), NIOSH : National Occupational Exposure Survey (NORS) (1983)
  - 71 Karagul-Yucery, Frake MA Cadwallader Kr. “Aroma active components of nonfat dry milk” J.Agric Food Chem, 2001, Jun, 49(6):2948-53
  - 72 Mortensen G. Sorensen, G, Shapelfeldth “Light – induced oxidation of semi-hard cheeses, Evaluation of methods used to determine levels of oxidation” J.Agric Food Chem, 2002, Jul 17, 50(15):4364-70
  - 73 Kim G.Y. Lee JH Min DB “Study of light- induced volatile compounds in goat milk cheese” J.Agric Food Chem, 2003, Feb 26, 51(5):1405-9 Journal of Agricultural and Food Chemistry
  - 74 P.A. Vazquez – Landaverde, G.Velazquez, J.A. Torres ad M.C.Qian, “Quantitative determination of Thermally Derived Off-Flavour Compounds in Milk Using solid phase microextraction and gas chromatography”, American Daing Shience Association 2005, Journal of Daing Sxience, 88:3764-3772
  - 75 Maria Rosario Ramirez, Mario Estevez, David Morcuende, Ramon Cava “Effect of the type of frying culinary fat on Volatile Compounds Isolaed in FriedPord Loin chops by using SPME-GC-MS” J.Agric Food Chem, 2004, 527637-7643
  - 76 Gerald Stanley Kevins Shaw and Aubrey F. Egam “Volatili Compounds Associated with spoilage of Vacuum Packaged sliced Luncheon Meat by Brochothrix Thermospacta” , Applied and Environmental Microbiology Vol 41 No3 Nov 1981, 816-818
  - 77 Darowska A, Borez A, Nawocki J, “Aldehyde contamination of mineral water stored in PET bottles”, Food Additivos and Containments 2003 Dec, 20(12) 1170-7
  - 78 SID – 3023 I-octanol
  - 79 “Hazardus Substances Lists” PA Labour and Industry Internet Laws and Regulations, [www.dli.state.pa.us](http://www.dli.state.pa.us)
  - 80 SID 17754
  - 81 “Fragrances and biodegradation” August 2001, The Environment Administration, City Goteborg Sweden, [www.eea.eu.int](http://www.eea.eu.int)
  - 82 S. Rapper, R.Muller “Odor compounds in waste gas emissions from agricultural operations and food industry”, Waste Management 25(2005) 887-907
  - 83 H.E.Spinnler, C.Berger,C.Lapadatescu, P.Bonname, :Production of Sulfur compounds by several years f technological interest of cheese ripening”, International Dairy Journal 11(2001) 245-252
  - 84 R.Adolf, “Preparation of methyl cis -9, trans -11, trans -9, trans -11-octadecadienoate – 17,17,28,18-d4, two of the isomers of conjugated linoleric acid” , Chemistry and Physics of Lipids 88 (1997) 107-112
  - 85 Martin F.L, Anes J.M, “Formation of shrecker aldehydes and pyrazines in a fried potato model system”, J. Agric Food Chain, 2001, (49) 3885-3892
  - 86 Barbara Siegmund and W. Pfannhauser “Changes of the Volatile Fraction of cooked chicken meat during chill storing : results obtained by the electronic nose in comparison to GC-MS and GC-olfactometry”, European Food Research and Technology, Springer – Verlag Gmbh Vol 208, Number 5-6, 336-341, May 1999
  - 87 R.Ranau, KK.Kleeberg, MSchlegelmilch, J. Streese, R Stegnann, H. Stemhart., “Analytical determination of the suitability of different processes for the treatment of odorous waste gas”,



- Waste Management 25(2005) 908-916
- 88 M.E.SINGER and W.R.FINNERTY, "Fatty aldehyde Dehydrogenases in Acinetobacter sp Strain H01-N : Role in Hexadecane and Hexadecanol Metabolism", Journal of Bacteriology Dec, 1985 Vol 164, No3, 1011-1016
  - 89 APSA Dairy Foods : cheese, J.Anim.Sci Vol 79, Suppl 1/, J.Dairy. Sci, Vol 84, Suppl1/, Poult Sci, vol 80, Suppl1/, 54<sup>th</sup> Annu.Rec.Meat.Conf, Vol II, 602 –"Quality attributes of cheddar cheese in the North Carolina marketplace Attanseu M Kezia", 609 – "Headspace analysis of volatile compounds in Monterey Jack goat milk cheese, R Attaie"
  - 90 O.Sunesen, PLund, J. Sorenson and Q Holmer, "Development of Volatile Compounds in Processed cheese during storage" –Lebensmittel – Wissenschaftund –Technologie, Volume 35, Issue 2, March 2002, p 128-134
  - 91 Hiero E, de la Hoz, L'Ordonez,J.A. , "Headspace Volatile Compounds from salted and occasionally smoked dried meats as affected by , animal species", Food Chemistry, 2004, 85, 649-657
  - 92 Elmove JS, Mottram DS, Enser M, Wood JD, "Effect of the polyunsaturated fatty acid composition of beef muscle on the profile of aroma volatiles" J.Agric. Food Chain, 1999, 47, 1619-1625
  - 93 Elmove JS, Mottram DS,Hierro E, "Two – fibre, solid-phase microextraction combined with gas chromatography –mass spectrometry for the analysis of volatile aroma compounds in cooked pork", J. Cromatogr A, 2000 905,233-240
  - 94 Sanz C,m Cherny M, Cid C, Shieberle P., "Comparison of potent odorants in a filtered coffee brew and in an instant coffee leverage by aroma extract dilution analysis (AEDA)." Eur.Food – Res Technol, 2002, 214, 299-302
  - 95 Oruna-Concha MJ, Duckam SC, Ames JM, "Comparison of volatile compounds isolated from the skin and flesh of four potato cultivors after baking", J.Agric. Food Chain, 2001(49) 2414-2421
  - 96 Vincent Varlet, Carole Prost, Thiery Serot, "New procedure for the study of odour representativeness of aromatic extracts from smoked salmons", Food Chemistry 2006
  - 97 Bredie W.L.P., Mottram D.S., Guy R.C.E. "Effect of temperature and PH on the generation of flavour volatiles in extension cooking of wheat flower" J.Agric. Food Chem, 2002, (50), 1118-1125
  - 98 Siegmund B, Murkovic C, "Changes in chemical composition of pumkin seeds during the roasting process for production of pumkin seed oil" J.Agric. Food Chem, 2004 (84), 367-374
  - 99 Katsuya Fukami, Sachiyo Ishiyama, Hitoshy Yagaramaki, Tatuxa Masurawa, Yoshimihi Nabeta, Kanichi Endo, Mitsuxa Shimoda "Identification of Distinctive Volatile Compounds in Fish Sauce", J.Agric. Food Chem, 2002, 50 (19), 5412-5416
  - 100 Eleni Pavlidou, Alexandros Aicaridis, Vasileios Diamantis, "UASB Treatment of fruit canning wastewater, pilot scale investigation", Environmental and Engineering and Management Journal September 2005, Vol 4, 339-352
  - 101 B. Ginzburg, L.Califa, O. Hadas, L Dar, O Lev, "Formation of dimethyloligosulphides in the Lake Kinneret", Water Science and Technologies, vol 40 Issue 6, 73-78
  - 102 B. Ginzburg L. Cholita, T. Zokans, O.Hadas, I.Dor,O.Lev, "Identification of oligosulphide odours compounds and their source in the lake of Galilee", Wat. Res. Vol 32, 1998, No6, 1789-1800
  - 103 H.E.Spinnler, C.Berger, C. Lapadesku, P.Bonnarme, "Production of sulphur compounds by several years of technological interest for cheese ripening", International Dairy Journal 11(2001) 245-252
  - 104 encyclopedia.thefreedictionary.com/solvent
  - 105 Huntsman Advanced materials Everslaan 4s, B-3078, Everberg, Belgium,  
[www.Huntsman.com/advanced\\_meterials/index.cfm](http://www.Huntsman.com/advanced_meterials/index.cfm), coatings, construction, adhesives, page Id =5985
  - 106 International Program of Health Criteria 52

- 107 encyclopedia.thefreedictionary.com/epoxy+resins
- 108 [www.reichhold.com/coatings](http://www.reichhold.com/coatings)
- 109 “Waterborne Coatings”, Waterborne.ca (Australian Specialty waterborne Coating Pty Ltd), [www.waterbone.ca](http://www.waterbone.ca)
- 110 USEPA : WASTES “Wastes from the production of Dyes and pigments listed as hazardous:, Fact Sheet, EPA 530-F-05-004, Febr 2005
- 111 encyclopedia.thefreedictionary.com/adhesives
- 112 Velsicol High Performance Plasticizers Caulcks and Sealants, [www.Velsical.com](http://www.Velsical.com)
- 113 “Velsicol Benzoflex Plasticizers, epoxy floor Coatings”, [www.Velsical.com.plasticizers](http://www.Velsical.com.plasticizers)
- 114 “Benzophenone”, [www.Velsicol.com](http://www.Velsicol.com)
- 115 [www.Velsical.com/asps/documents/MSDS/Admex412.pdf](http://www.Velsical.com/asps/documents/MSDS/Admex412.pdf)
- 116 [www.Velsical.com/asps/documents/pibs/Ax429.pdf](http://www.Velsical.com/asps/documents/pibs/Ax429.pdf)
- 117 [www.Velsical.com/asps/documents/pibs/pdfpib18.pdf](http://www.Velsical.com/asps/documents/pibs/pdfpib18.pdf)
- 118 [www.Velsical.com/asps/documents/pibs/pdfpib.pdf](http://www.Velsical.com/asps/documents/pibs/pdfpib.pdf)
- 119 [www.Velsical.com/asps/documents/pibs/pdfpib.2s.pdf](http://www.Velsical.com/asps/documents/pibs/pdfpib.2s.pdf)
- 120 [www.Velsical.com/asps/documents/pibs/pdfpib32.pdf](http://www.Velsical.com/asps/documents/pibs/pdfpib32.pdf)
- 121 The Dow Chemical Company “Dow surfactants”- cleaning products
- 122 “Dow Surfactants, paints coatings and inks”, [www.dow.com/surfactants](http://www.dow.com/surfactants)
- 123 encyclopedia.thefreedictionary.com/dipersants
- 124 encyclopedia.thefreedictionary.com/fumigants
- 125 C.M. Lee, CPL Graclyfr, “ORAGANIC CHEMISTRY TUTORIAL”, Environmental Engineering and Science
- 126 Pubchem Substance summary – indolizine, [pubchem.ncbi.nlm.gov/summary](http://pubchem.ncbi.nlm.gov/summary)
- 127 The Comparative Toxicogenomics Database, “chemicals –indolizine”
- 128 Γεώργιος Μανουσάκης, «Γενική και Ανόργανη Χημεία» 1999, 502-508
- 129 «Silanes and Siloxanes for unlimited application” Wacker Silicones Offers, [www.wacker.com](http://www.wacker.com)
- 130 encyclopedia.thefreedictionary.com/silanol
- 131 «Silanes and Siloxanes for unlimited application” Wacker Silicones Offers, [www.wacker.com](http://www.wacker.com)
- 132 Guoping Gai, William P. Weber “Synthesis of terminal Si-H irregular tetra-branched star polysiloxanes. Pt –catalysed hydrosilylation with unsaturated epoxides. Polysiloxane films by photo-acid catalysed cross-liking”, Polymer 4s (2004) 2941-2948
- 133 Guopoin Gai, Jonathan R. Sargent William P. Weber, “Preparation and reactivity of polyfunctional six and eight membered cyclic silicates.” Journal of Organometallic Chemistry 689 (2004) 689-693
- 134 J Chojnowski, M Cytryk, W Fortuniak, K Rozga – Wilas, M Scibiorek, “Controlled Synthesis of vinylmethyl siloxane – dimethylsiloxane gradient, block and alternate copolymers by anionic ROP of cyclotrisiloxanes”
- 135 “Concise International Chemical Assessment Document , Limonene” INTERNATIONAL PROGRAMME ON CHEMICAL SAFETY
- 136 ‘Effect of in situ composting on reducing offensive odors and volatile organic compounds in Swineries” AIHA Journal Taylor and Francis, Vol 62 159-167
- 137 Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD) – Screening information DataSet (SIDs), “OECD – SIDS-Camphene”, UNEP PUBLICATIONS
- 138 Encyclopedia.thefreedictionary.com/camphene
- 139 encyclopedia.thefreedictionary.com/essential oil
- 140 John McMurry, ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ, ΤΟΜΟΣ Ι, ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΕΣ ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΚΡΗΤΗΣ, 171-172

- 141 Γιώργος Μανουσάκης, «Γενική και ανόργανη χημεία» Εκδόσεις αδελφών Κυριακίδη 1999  
142 encyclopedia.thefreedictionary.com/camphor
- 143 Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD) – Screening information  
DataSet (SIDs), “OECD – SIDS-Menthols”, UNEP – PUBLICATIONS
- 144 Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD) – Screening information  
DataSet (SIDs), “OECD – SIDS-Linalool”, UNEP – PUBLICATIONS
- 145 John McMurry, “Βιομηχανικές πηγές και χρήσεις των αλκυλαμινών» ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ,  
ΤΟΜΟΣ II, 2002 κεφ 30., 1153-1154
- 146 m,n-dimethyl-dodecanamine Comparison Toxigenomics DataBase
- 147 [www.scorecard.org/chemical-profiles/index.td](http://www.scorecard.org/chemical-profiles/index.td)
- 148 The Office of Solid Waste U.S. Environmental Protection Agency, “Addendum to the Risk  
Assessment Technical Background Document for the Paint and Coatings Hazardous waste Listing  
Determination” Feb 28, 2002 DRTI project No:07780002036
- 149 COMMISSION RECOMMENDATION OF 12 OCTOBER 1999
- 150 Carlo Cremisini, Mateo Vitali, Maurizio Guidotti and Granueldo , “Phthalate Esters in  
Freshwaters as markers of contamination sources – a side study in Italy” , Environment  
International, Vol 23, No 3, 337-347, 1997
- 151 Francisco Jose Lopez – Jimenez, Soledad Rubio Dolores Perez –Bendito, “determination of  
phthalate esters in sewage by hemimicelles – based – solid – phase extraction and liquid  
chromatography – mass spectrometry”, Analytica Chimica Acta, 551 (2005) 142-149
- 152 Rettenmeier A.W., Metlang T., “PVC plasticizers – DEHP – Aspects of metabolism and toxicity”  
153 “precaution and PVC in medicine”, Aug 1999, [www. Envirolink.org](http://www.Envirolink.org)
- 154 ΠΛΑΣΤΙΚΑ ΚΡΗΤΗΣ- σελίδα επικοινωνίας
- 155 Σελίδα επικοινωνίας με την Aloumil, ΒΙ.ΠΕ. Ηρακλείου
- 156 Encyclopedia.thefreedictionary.com/furan
- 157 John Mc Murry, «Βιομηχανικές χρήσεις των φαινολών», Οργανική Χημεία, Τόμος II, 2002,  
Πανεπιστημιακές εκδόσεις Κρήτης, σελ 1153-1154
- 158 Encyclopedia.thefreedictionary.com/hydrazine
- 159 Pubchem substance summary – sid 203685, [pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary](http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary)
- 160 [www.chemindustry.com/apps/chemicals](http://www.chemindustry.com/apps/chemicals), “isobornyl formate”
- 161 [pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary](http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary) , “Pubchem substance summary – sid 87328”
- 162 [www.chemindustry.com/apps/chemicals](http://www.chemindustry.com/apps/chemicals), “parsol MCX”
- 163 [pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary](http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary) , “Pubchem substance summary – sid 85939”
- 164 [pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary](http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary) , “Pubchem substance summary – sid 34629”
- 165 [pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary](http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary) , “Pubchem substance summary – sid 2796”
- 166 [www.chemindustry.com/apps/chemicals](http://www.chemindustry.com/apps/chemicals), “glycerin”
- 167 [pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary](http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary) , “Pubchem substance summary – sid 10237”
- 168 The Comparative Toxicogenomics DataBase – “Ethylene Glycols” , [ctd.mdibl.org](http://ctd.mdibl.org)
- 169 Encyclopedia.thefreedictionary.com/benzalkonium chloride
- 170 Allegro.medical.com
- 171 [pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary](http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary) , “Pubchem substance summary – benzalkonium chloride”
- 172 Encyclopedia.thefreedictionary.com/biphenyl
- 173 Consise International Chemical Assesment Document- Biphenyl
- 174 MSDS- biphenyl
- 175 Commonshealth of Pennsylvani, “hazardous substance list”, copyright 1998 (243831) No284 July  
98

- 176 Hazardous Substances DataBank – HSDB, «methylbiphenyl-CASRN 2865272-4»
- 177 Organisation Economic Co-operation and Development- Screening Information DataSet, “OECD-SIDS-benzaldehyde”, UNEP Publications
- 178 Organisation Economic Co-operation and Development- Screening Information DataSet, “OECD-SIDS-benzoates”, UNEP Publications
- 179 Benzyl Alcohol Suppliers - Velsicol
- 180 [www.Velsicol.com](http://www.Velsicol.com), “Velsicure®, Benzophenone, Technical Flake Grade”
- 181 pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary , “Pubchem substance summary – sid 8146”
- 182 Environmental Health Criteria – 190, (IPCS)
- 183 SIDS Initial Assessment Report, (siam 2, paris, 4-6 july 1994), unep publications
- 184 Wei Zhang, Neil D. Danielson, “Determination of phenols by flow injection and liquid chromatography with on line quinine-sensitised photo-oxidation and quenched lumiell chemiluminescence detection”, Analytica Chimica Acta 493(2003) 167-177
- 185 Consise International Chemical Assessment Document- phenol
- 186 Paolo Beltrame, Pier Wigi Beltrame, Paolo Carniti, Demetrio Pitea, “Kinetics of biodegradation of mixtures containing 2,4-dichlorophenol in a continuous stirred reactor”, Water Res., Vol 16, pp 429-433, 1982
- 187 Delphine Vialation, Claire Richard, Daniela Baglio, Ana Beatriz Paya- Perez, “Phototransformation of 4-chloro-2-methylphenol in waterQ influence of humic substances on the reaction”, Journal of Photochemistry and Photology A: Chemistry 119 (1998) 39-45
- 188 pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary , “Pubchem substance summary – sid 158092”
- 189 Health and Safety Guide –Cresols, International Programme on Chemical Safety
- 190 John Mc Murry «Ακόρεστες ετεροκυκλικές ενώσεις με πενταμελή δακτύλιο», ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ , τόμος II, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 2002, σελ 1195-1198
- 191 COT MINUTES, 18 June 2002, Food Standards Agency, Committee on Toxicity, [www.food.gov.uk](http://www.food.gov.uk)
- 192 Environmental Health Criteria – 52, (IPCS)
- 193 Commission Recommendation of 29 April on the results of the risk evaluation and the risk reduction strategies for the substances acetonitrile, acrylamide, acrylonitrile, acrylic acid, butadiene hydrogen fluoride, hydrogen peroxide, methacrylic acid, methyl methacrylate, toluene, trichlorobenzene.
- 194 John Mc Murry, “Πυρηνόφιλη προσθήκη αμινών, σχηματισμός ιμινών και εναμινών», Οργανική Χημεία – τόμος II, σελ 896-901, 2002
- 195 Environmental Health Criteria – 202, (IPCS)
- 196 TOX/2002/26-Committee on Toxicity , [www.food.gov.uk](http://www.food.gov.uk)
- 197 American Chemistry Council- olefins panel, HPV Implementation Task Group, High Production Volume (HPV) Chemical Challenge Program, “Test Plan for the fuel oils category”

**ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι – ΠΙΝΑΚΑΣ ΤΩΝ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΩΝ & ΒΙΟΤΕΧΝΙΩΝ ΠΟΥ ΠΕΡΙΕΧΟΝΤΑΙ ΣΤΗ ΒΙΠΕ ΗΡΑΚΛΕΙΟΥ**

1	BIM ΑΕ	ΞΥΛΟΥΡΓΕΙΟ	38	ΒΟΓΙΑΤΖΑΚΗ ΜΑΡΙΑ	ΧΑΡΤΙΝΑ ΕΙΔΗ
2	CAREFOUR -- MARINOPOULOS	ΥΛΙΚΑ ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑΣ	39	ΒΟΥΥΡΑΚΗ ΜΑΡΙΑ	ΚΥΛΙΚΕΙΟ
3	COCA COLA 3Ε	ΑΝΑΨΥΚΤΙΚΑ	40	ΒΟΥΛΓΑΡΗ ΑΦΟΙ ΑΕΒΕ	ΑΛΛΑΝΤΟΠΟΙΕΙΑ
4	CREDIN ΚΡΗΤΗΣ	ΖΑΧΑΡΟΠΛ.	41	ΓΑΛΑΝΑΚΗΣ ΕΜΜ.	ΣΥΝΕΡΓΕΙΟ
5	CRETA FARM ΑΒΕΕ	ΕΠΕΞ. ΚΡΕΑΤ.	42	ΓΑΛΑΝΑΚΗΣ Ν.	ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΕΙΟ
6	HELLENIC QUALITY FOODS ΑΕ	ΣΥΣΚ. – ΣΥΝΤ.	43	ΓΕΩΡΓΑΚΑΚΗΣ Ν. 7 ΥΙΟΙ ΟΕ	ΕΠΕΞ. ΥΑΛΟΥ
7	HOF- ΕΠΙΠΛΑ ΚΟΥΖΙΝΑΣ – ΗΛ. ΣΥΣΚ. ΑΕΒΕ	ΕΠΙΠΛΑ ΚΟΥΖΙΝΑΣ	44	ΓΙΑΚΟΥΜΑΚΗ Μ&Ε ΟΕ	ΕΠΙΣΚΕΥΕΣ
8	INFO ΑΕ	Η/Υ	45	ΓΙΑΝΝΑΡΗΣ Ν. ΑΕ.	ΤΥΠ. ΚΡΕΑΤΟΣ
9	INFOTYP HELLAS ΑΕΒΕ	ΧΑΡΤΙΚΑ	46	ΓΙΑΝΝΟΥΛΑΚΗΣ ΔΗΜ. & ΚΛΗΡ Γ. ΓΙΑΝ.	ΣΙΔΗΡΙΚΑ – Μ.
10	INTEREXPO	ΛΙΠΑΣΜΑΤΑ	47	ΓΙΑΝΟΥΛΗΣ ΧΒΙ ΑΕ	ΟΙΝΟΠΝΕΥΜ.
11	M & A ΚΑΡΑΤΖΗΣ ΑΕ (BIOT)	ΕΛΑΣΤΙΚΑ Δ.	48	ΓΙΑΤΡΟΜΑΝΩΛΑΚΗΣ Μ. -ΠΑΠΑΔΑΚΗΣ	ΕΠΕΞ. ΣΥΣΚ. ...
12	MEGA FARM ΑΕ	ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ - ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑ	49	ΓΡΥΛΛΟΣ Ν& Ι.&Α. ΑΕ	ΑΠΟΘΗΚΕΣ
13	MEGA PPLAST ΑΕ	ΠΛΑΣΤΙΚΑ	50	ΔΑΜΑΝΑΚΗΣ Ι. ΑΕ	ΕΜΦΙΑΛΩΣΗ
14	OLYMPIC SA	ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ...	51	ΔΑΜΑΝΑΚΗΣ Ι. ΕΠΕ	ΕΜΦΙΑΛΩΣΗ
15	PLUS PACK	ΕΡΕΚΤ ΠΛΑΣΤ.	52	ΔΑΝΔΑΛΗΣ Α & ΥΙΟΙ ΑΕΒΕ	ΚΑΦΕΔΕΣ
16	SOYA HELLAS ΑΒΕΕ	ΑΠΟΘΗΚΗ. ΕΛΑΙΟΥ	53	ΔΑΝΔΟΥΤΗΣ ΑΕ	ΑΓΡΟΤΙΚΑ Γ.
17	SUNTOS ΑΕ(τοσκούδης)	ΣΤΑΦΙΔΕΡΓΟΣΤΑΣΙΟ	54	ΔΕΡΜΙΤΖΑΚΗΣ ΕΜΜ.	ΑΕΡΑΓΩΓΟΙ
18	VAVARIA ΑΕ	ΤΥΠΟΠΟΙΗΣΗ. ΕΜΦΙΑΛΩΣΗ	55	ΔΕΤΟΡΑΚΗΣ Γ. – ΓΡΑΦ. ΤΕΧΝΕΣ ΑΕΒΕ	ΓΡΑΦΙΚΕΣ ΤΕΧΝΕΣ
19	ΑΓΡΟΤΕΧΝΙΚΗ ΚΡΗΤΗΣ ΑΒΕΕ	ΕΛΑΙΟΡΑΒΔΙΣΤΙΚΑ	56	ΔΙΑΚΑΙΝΙΣΑΚΗΣ ΤΖΑΝΟΔΑΣΚΑΛΑΚΗΣ	ΜΗΧΑΝΟΥΡΓΕΙΟ
20	ΑΓΡΟΧΗΜΙΚΑ ΚΡΗΤΗΣ	ΓΕΩΡΓΙΚΑ ΦΑΡΜΑΚΑ	57	ΔΙΑΡΜΙΣΑΚΗ ΑΦΟΙ ΟΒΕΕ	ΧΑΡΤΙΝΑ ΕΙΔΗ
21	ΑΘΗΝΑΙΚΗ ΖΥΘΟΠΟΙΕΙΑ AMSTEL ΑΕ	ΑΠΟΘΗΚΕΣ	58	ΔΟΜΙΚΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΑΕ	ΕΤΟΙΜΟ ΣΚΥΡΟΔΕΜΑ
22	ΑΙΛΑΝΑΜΑΚΗ ΑΘΗΝΑ	ΑΡΤΟΠΟΙΑ	59	ΔΟΜΙΚΗ ΚΡΤΗΣ ΑΕ	ΤΕΧΝΙΚΗ ΕΤΑΙΡΕΙΑ
23	ΑΙΧΜΗ ΑΠΕ	ΕΠΙΓΡΑΦΕΣ	60	ΔΟΜΙΚΗ ΜΠΕΤΟΝ ΑΕ	ΕΤΟΙΜΟ ΣΚΥΡΟΔΕΜΑ
24	ΑΛΕΞΑΝΔΡΕΙΟ GROUP ΑΕ	ΕΜΦΙΑΛΩΣΗ	61	ΔΟΞΑΣΤΑΚΗΣ Γ. ΕΠΕ	ΕΡΕΚΤ. ΒΙΟΜ.
25	ΑΛΙΚΟΝ ΕΠΕ	ΠΡΟΪΟΝΤΑ ...	62	ΔΡΕΤΑΚΗΣ Π. ΛΕΙΒΑΔΙΤΗ Φ. -	ΜΗΧΑΝΟΥΡΓΕΙΟ
26	ΑΝΑΓΝΩΣΤΟΠΟΥΛΟΣ ΣΦΑΚΙΩΤΑΚΗΣ	ΔΟΜΙΚΑ ΧΗΜΙΚΑ	63	Ε.Α.Σ.Σ.Η.	ΠΑΡΑΓΩΓΗ ...
27	ΑΝΔΡΙΩΤΗΣ ΓΚΕΖΟΓΛΑΝΗΣ ΟΕ	ΞΥΛΟΥΡΓΙΚΕΣ ΕΡΓΑΣΙΕΣ	64	Ε. ΣΚΡΑΦΝΑΚΗ – Κ. ΔΑΣΚΑΛΑΚΗΣ ΟΕ	ΚΗΡΟΠΛΑΣΤΙΚΗ
28	ΑΝΔΡΟΥΛΑΚΗΣ Γ&Σ ΟΕ	ΞΥΛΟΥΡΓΕΙΟ	65	ΕΒΕΚ ΑΕΒΕ (ΥΙΟΙ Χ. ΚΑΤΣΕΛΗΣ ΟΕ)	ΑΡΤΟΠΟΙΑ
29	ΑΝΔΡΙΝΑΚΗΣ – ΚΑΣΤΡΙΝΑΚΗΣ ΑΕΒΕ	ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ	66	ΕΛΑΙΟΛΑΔΑ ΚΡΗΤΗΣ – ΠΑΠΑΔΟΓΙΩΡΓ.	ΣΥΣΚ. ΕΛΑΙΟ.
30	ΑΝΤΩΝΑΚΑΚΗΣ ΑΕ	ΜΗΧΑΝΟΥΡΓΕΙΟ	67	ΕΛΕΥΘΕΡΑΚΗΣ ΠΕΤΡΟΣ	ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ
31	ΑΡΓΩ ΓΚΡΟΥΠΙΑΖ ΑΕ	ΜΕΤΑΦΟΡΕΣ	68	ΕΝΑ ΑΕ.	ΑΠΟΘΗΚΕΣ
32	ΑΡΕΤΗ -ΑΕΒΕ	ΕΡΕΚΤ – ΤΥΠ.	69	ΕΝΩΜΕΝΑ ΚΑΦΕΚΟΠΤΕΙΑ ΑΕ	ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΚΑΦΕΔΕΣ
33	ΑΡΗΣ ΑΤΕ	ΤΕΧΝΙΚΗ ΕΤΑΙΡΕΙΑ	70	ΕΝΩΣΗ ΣΟΥΛΤ/ΓΩΝ ΚΡΗΤΗΣ	ΣΤΑΦΙΔΕΡΓΟΣΤΑΣΙΑ
34	ΑΣΑΡΙΩΤΗΣ ΕΜΜ.	ΜΕΤΑΞΟΤΥΠΙΕΣ	71	ΕΡΓΑΤΕΞ ΑΕ	ΜΟΝΩΤΙΚΑ
35	ΑΣΦΑΛΤΙΚΗ ΑΕ	ΑΣΦΑΛΤΟΜ.	72	ΕΡΕΣΤ. ΤΡΟΦΟΔ. ΑΕΡΟΣΚΑΦΩΝ ΕΛΛ.	CATERING
36	ΑΧΧΙΟΝ ΑΕΒΕ	ΕΠΙΠΛΑ ΚΟΥΖΙΝΑΣ	73	ΕΥΡΩΠΑΚ ΑΒΕΕ	ΠΛΑΣΤΙΚΑ

37	ΒΑΪΡΑΜΑΚΗ ΑΦΟΙ	ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ...	74	ΕΥΡΩΠΕΤ ΑΕ	ΠΛΑΣΤΙΚΑ
75	ΒΑΡΔΟΥΛΑΚΗΣ Γ. ΧΡΙΣΤΟΔΟΥΛΟΥ	ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΑ ΠΛΥΝΤΗΡΙΑ	110	ΖΙΩΤΟΠΟΥΛΟΣ Ι. ΑΕ	ΕΤΟΙΜΑ ΕΝΔΥΜΑΤΑ
76	ΒΑΡΙΑΚΑΚΗ ΑΦΟΙ ΟΕ		111	ΗΛΙΑΔΗ ΕΥΑΓΓΕΛΙΑ	ΕΜΦΙΑΛΩΣΗ
77	ΒΑΣΙΛΑΚΗ ΑΦΟΙ ΟΕ	ΕΠΙΓΡΑΦΕΣ	112	ΘΡΑΚΗ ΑΕ	ΑΛΛΑΝΤΙΚΑ
78	ΒΑΣΙΛΑΚΗΣ Ι.	ΚΑΡΟΣΣΕΡΙ	113	ΙΕΡΩΝΥΜΑΚΗΣ Γ. ΕΠΕ	ΜΗΧΑΝΟΥΡΓΕΙΟ
79	ΒΑΣΣΙΛΑΚΗΣ Ν.	ΚΑΡΟΣΣΕΡΙ	114	ΙΟΡΔΑΝΙΔΗΣ Π. ΚΑΣΑΜΠΑΛΗΣ Π ΟΕ	ΠΛΑΣΤΙΚΑ
80	ΒΑΣΙΛΕΙΟΥ ΑΕ - ΤΡΟΦΙΝΓΚΟ	ΚΑΤΕΨΥΓΜΕΝΑ	115	ΚΑΒΑΛΗΣ ΙΩΑΝΝΗΣ	ΚΕΡΑΜΕΙΚΑ
81	ΒΑΣΣΑΛΟΣ ΕΜΜ.	ΡΑΒΔΙΣΤΙΚΑ	116	ΚΑΔΕΜΙΛΗΣ ΧΑΡΑΛ.	ΕΠΕΞ. ΜΑΡΜΑΡΟΥ
82	ΒΕΜΕΤ ΑΕ.	ΣΙΔΗΡΟΚΑΤΑΣΚΕΥΕΣ	117	ΚΑΖΑΝΑΚΗ Γ – Δ/ΧΟΙ –ΤΥΠΟΚΡΕΤΑ	ΓΡΑΦΙΚΕΣ ΤΕΧΝΕΣ
83	ΒΕΝΕΡΗΣ ΣΤΑΥΡΟΣ ΑΕ	ΕΠΙΠΛΑ	118	ΚΑΛΟΓΕΡΑΚΗ ΑΦΟΙ ΑΕΒΕ	ΤΥΡΟΚΟΜΙΚΑ
84	ΒΗΤΑΚΑΡ ΑΒΕΕ	ΚΑΡΟΣΣΕΡΙ	119	ΚΑΜΠΙΤΑΚΗΣ Μ & Ε ΑΕΒΕ	ΕΛΑΙΟΡΑΒΔΙΣΤΙΚΑ
85	ΒΙΟΔΟΜΗ Β. ΕΛΛΑΔΟΣ	ΚΑΤΑΣΚ. –ΔΟΜ.	120	ΚΑΝΔΕΜΥΛΗΣ Κ 7 ΣΙΑ ΟΕ	ΨΥΓΕΙΑ ΚΑΛ.
86	ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΑ ΠΛΥΝΤΗΡΙΑ ΙΜΑΤΙΣΜΟΥ	ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΑ ΠΛΗΝΤΥΡΙΑ	121	ΚΑΝΤΑΡΤΖΗΣ ΠΡΟΔΡΟΜΟΣ	ΓΡΑΦΙΚΕΣ ΤΕΧΝΕΣ
87	ΒΛΑΧΑΚΗΣ ΑΕ	ΑΛΟΥΜΙΝΙΑ	122	ΚΑΡΑΓΙΩΡΓΑΚΗ ΑΝΝΑ	ΠΟΤΟΠΟΙΑ
88	ΚΑΡΑΤΖΗ Μ & Α. ΑΕ	ΕΛΑΣΤΙΚΑ Δ.	123	ΠΑΝΑΓΙΩΤΑΡΟΣ ΔΗΜ.	ΣΥΝΕΡΓΕΙΟ
89	ΚΑΡΟΥΖΑΚΗΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ	ΑΝΟΔΟΙ ΑΛΟΥΜ.	24	ΠΑΝΑΓΡΟΤΙΚΗ ΠΛΑΣΤΙΚΑ ΕΠΕ	ΑΡΔΕΥΤΙΚΑ
90	ΚΑΣΑΜΠΑΛΗΣ Π. ΑΕ	ΠΛΑΣΤΙΚΑ	125	ΠΑΠΑΔΑΚΗ ΑΦΟΙ ΑΒΒΕΕΞΤΕ	ΕΤΟΙΜΑ ΕΝΔΥΜΑΤΑ
91	ΚΑΣΤΕΛ. ΕΒΑΕ	ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ – Τ....	126	ΠΑΠΑΔΑΚΗΣ Ι. (ΧΡΩΜΕΤ)	ΧΡΩΜΑΤΑ
92	ΚΑΣΤΡΙΝΟΓΙΑΝΝΗ ΕΛΕΝΗ ΑΕ	ΥΦΑΝΤΗΡΙΟ	127	ΠΑΠΑΔΑΚΗΣ ΠΑΝΑΓ	ΞΥΛΟΥΡΓΕΙΟ
93	ΚΑΣΤΡΙΝΟΓΙΑΝΝΗΣ ΑΛΕ.Ξ. ΑΕ	ΣΚΑΠΤΙΚΑ ΜΧΑΝΗΜΑΤΑ	128	ΠΑΠΑΔΑΠΟΥΛΟΣ ΧΑΡ ΑΕ	CATERING
94	ΚΑΤΣΑΜΠΟΞΑΚΗΣ ΕΛΕΥΘ.	ΑΛΟΥΜΙΝΙΑ	129	ΠΑΠΑΔΟΠΟΥΛΟΣ & ΣΙΑ ΟΕ	ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΕΙΟ
95	ΚΑΤΣΑΝΕΒΑΣ ΑΕΒΕ	ΜΕΤΑΠΟΙΗΣΕΙΣ	130	ΠΑΠΑΧΡΙΣΤΟΠΟΥΛΟΣ Ι ΑΕ	ΗΥ
96	ΚΑΤΣΙΜΠΡΗΣ Μ ΑΒΕΕ	ΞΑΤΑΣΚΕΥΗ..	131	ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΓΑΣΤΡΟΝΟΜΙΚΩΝ ΠΡΟΙΟΝΤΩΝ	ΕΙΔΗ ΖΑΧΑΡΟΠΛΑΣΤΙΚΗΣ
97	ΚΕΦΑΚΗΣ Γ. ΑΕΒΕ – ΚΡΕΤΑ ΧΑΡΤ	ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑΣ	132	ΠΑΣΗΕ ΕΠΕ	ΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ ΜΗΧ.
98	ΚΛΕΙΝΑΚΗΣ Κ.	ΠΛΑΣΤΙΚΑ	133	ΠΑΤΡΑΜΑΝΗ ΕΜΜ. ΥΙΟΙ ΟΕ	ΖΑΧΑΡΟΠΛΑΣΤΙΚΗ
99	ΚΟΙΝ. ΙΑΚ& ΔΗΜ. ΠΑΜΠΑΖΟΛΙΑΣ	ΣΚΑΠΤΙΚΑ Γ.	134	ΠΕΡΑΝΤΩΝΑΚΗΣ INTERFROST	ΚΑΤΕΨ. ΑΛΙΕΙ.
100	ΚΟΙΝ. ΚΛΗΡ. Κ. ΓΙΑΜΑΚΗ	ΕΛΑΙΟΡΑΒΔΙΣΤΙΚΑ	135	ΠΕΡΣΕΜΑΤΗΣ ΕΠΕ	ΑΛΟΥΜΙΝΟΚΑΤΑΣΚ ΕΥΕΣ
101	ΚΟΚΑΛΗΣ ΑΕ	ΨΥΚΤΙΚΟΙ Θ.	136	ΠΛΑΣΤΙΚΑ ΚΡΗΤΗΣ ΑΒΕΕ	ΠΛΑΣΤΙΚΑ
102	ΚΟΝΙΟΡΔΟΥ ΑΦΟΙ ΑΕ	ΜΕΤΑΦΟΡΕΣ	137	ΠΛΕΚΤΕΜΠΟΡΙΚΗ ΦΟΥΝΤΟΥΛΑΚΣ	ΒΙΜΗΧ ΕΝΔ. (ΓΕΩΡΓΙΚΑ ΔΙΧΤΥΑ)
103	ΚΟΝΙΤΣΙΩΤΗΣ Κ 7 ΣΙΑ ΟΕ	ΠΟΤΟΠΟΙΑ	138	ΠΟΣΝΑΙΔΟΥ ΟΛΓΑ & ΣΙΑ ΟΕ	ΑΡΤΟΠΟΙΑ
104	ΚΟΠΙΔΑΚΗΣ Κ.	ΞΥΛΟΥΡΓΕΙΟ	139	ΡΑΖΟΥΛΗΣ Α. – ΧΡΙΑΣΤΑΚΗΣ Δ. ΣΤΑΜΑΤ	ΕΠΙΠΛΑ
105	ΚΟΥΚΑΚΗΣ ΜΙΧ.	ΖΥΓΑΡΙΕΣ	140	ΣΑΒΟΙΔ.	ΑΠΟΘ. ΤΥΠΟΠ.
106	ΚΟΥΚΑΚΗΣ ΝΙΚ	ΖΥΓΑΡΙΕΣ	141	ΣΑΒΟΙΔΑΚΗΣ Γ. ΑΕ	ΕΙΔΗ ΖΑΧΑΡΟΠΛΑΣΤΙΚΗΣ
107	ΚΡΕΜΕΛ ΑΕ	ΤΥΠΟΠ. ΕΙΔ	142	ΣΑΚΑΛΗΣ ΔΜΗΤΡΙΟΣ	ΗΛΙΑΚΟΙ ΘΕΡΜΟΣΙΦΩΝΕΣ
108	ΚΡΕΤΑ ΕΜΠΟΡΙΚΗ ΑΕ	ΕΠΕΞ/ ΣΙΑ – ΤΥ.	143	ΣΑΚΑΡΑΚΗΣ ΑΕΒΕ	ΞΕΑΤΜΙΣΕΙΣ



109	ΚΡΥΣΤΑΛ ΚΡΗΤΗΣ ΑΒΕΕ	ΕΜΦΙΑΛΩΣΗ	144	ΣΑΜΠΑΘΙΑΝΑΚΗΣ ΖΑΧ. ΑΒΕΕ	ΤΖΑΜΙΑ - ΚΡΥΣΤΑΛΛΑ
145	ΚΣΟΣ ΣΤΑΦΙΔΕΡΓΟΣΤΑΣΙΟ	ΣΤΑΦΙΔΕΡΓΟΣΤΑΣΙΟ	180	ΣΒΑΣΧΟΝΗ ΣΠΕ	ΜΗΧΑΝΟΥΡΓΕΙΟ
146	ΚΤΙΣΤΑΚΗΣ Ν.	ΞΥΛΟΥΡΓΙΚΕΣ ΕΡΓΑΣΙΕΣ	181	ΣΤΑΡ ΝΤΡΕΣΣΙΝΓΚΣ ΑΕ	
147	ΚΥΚΛΟΣ ΕΠΕ	ΔΙΑΦΗΜΙΣΕΙΣ	182	ΣΤΑΥΡΑΚΑΝΤΩΝΑΚΗΣ Γ. ΑΕ	ΣΩΛΗΝΕΣ Α
148	ΚΥΠΡΙΩΤΑΚΗΣ Ι. –SILK COLOR	ΧΡΩΜΑΤΑ	183	ΣΤΑΦΥΛΑΚΗΣ Γ. & ΣΙΑ ΟΕ	ΥΦΑΣΜΑΤΑ
149	ΚΥΠΡΙΩΤΑΚΗΣ - ΚΕΛΑΡΑΚΗΣ	ΗΛΙΑΚΟΙ ΘΕΡΜΟΣΙΦΩΝΕΣ	184	ΣΤΑΦΥΛΑΚΗΣ ΜΙΧ	ΥΦΑΣΜΑΤΑ
150	ΚΥΡΙΑΚΑΚΗΣ ΙΩΑΝ.	ΣΚΑΠΤΙΚΑ Τ.	185	ΣΤΕΦΑΝΑΚΗΣ Ι & ΣΙΑ ΟΕ	ΥΛΙΚΑ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΥ
151	ΛΕΒΕΝΤΑΚΗΣ ΑΕΒΕ	ΤΥΠΟΠ. ΚΡΕ.	186	ΣΤΡΙΛΙΓΚΑΣ Β – ΠΑΠΑΔΑΚΗΣ ΟΕ	ΑΛΟΥΜΙΝΙΑ
152	ΛΕΜΠΙΔΑΚΗ ΑΦΟΙ ΟΕ	ΒΟΤ ΑΡΤΟΥ	187	ΣΤΥΛΙΑΝΑΚΗ ΣΤΥΛΙΑΝΗ	ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΑ ΠΛΥΝΤΗΡΙΑ
153	ΛΕΥΚΟΣΙΔΗΡΟΥΡΓΕΙΑ ΚΡΗΤΗΣ	ΣΙΔ. ΔΟΧΕΙΑ	188	ΣΥΣΚΕΥΑΣΤΙΚΗ ΑΕΒΕ	ΠΛΑΣΤΙΚΑ
154	ΜΑΛΙΩΤΑΚΗ ΣΟΦΙΑ	ΜΗΧΑΝΟΥΡΓΕΙΟ	189	ΣΦΑΚΙΑΝΑΚΗΣ ΜΙΧ.	ΤΥΠΟΠ. ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ
155	ΜΑΝΟΥΣΑΚΗΣ ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ	ΞΥΛΟΥΡΓΙΚΗ	190	ΤΕΧΝΟΔΟΜΙΚΗ ΚΡΗΤΗΣ	ΕΡΕΚΤ - ΑΣΦ
156	ΜΑΤΖΟΥΡΑΝΑΚΗΣ ΕΜΜ	ΑΛΟΥΜΙΝΟΚΑΤΑΣΚΕΥΕΣ	191	ΤΕΧΝΟΧΗΜΙΚΗ ΕΠΕ	
157	ΜΑΝΩΛΙΔΑΚΗΣ Μ ΑΕΒΕ	ΕΙΔΗ ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ	192	ΤΡΑΝΣ ΜΠΕΤΟ ΑΕ	ΕΤΟΙΜΟ ΣΚΥΡΟΔΕΜΑ
158	ΜΑΡΜΑΡΑ ΓΩΝΙΑΝΑΚΗ ΑΒΕΕ	ΜΑΡΜΑΡΑ	193	ΤΡΟΥΛΗΣ Γ.	ΖΩΟΤΡΟΦΕΣ
159	ΜΑΡΝΕΛΑΚΗ Γ. ΚΑΣΩΤΑΚΗ	ΚΕΡΑΜΙΚΑ	194	ΤΣΑΓΚΑΡΑΚΗ ΑΦΟΙ & ΥΙΟΙ ΟΕ	ΑΝΤΛΗΤΙΚΑ
160	ΜΑΡΝΙ ΑΕ	ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΠΑΤΑΤΑΣ	195	ΤΣΑΓΚΑΡΑΚΗΣ ΕΜΜ.	ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ
161	ΜΑΥΡΑΚΗΣ Γ.	ΜΗΧΑΝΟΥΡΓΕΙΟ	196	ΤΣΑΚΙΡΛΛΗΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ	ΦΩΤΙΣΤΙΚΑ
162	ΜΑΥΡΟΜΑΤΗΣ ΑΡΙΣΤ & ΣΙΑ ΕΕ	ΗΛΙΑΚΟΙ ΘΕΡΜΟΣΙΦΩΝΕΣ	197	ΤΣΙΚΑΝΔΥΛΑΚΗΣ Μ. ΑΕΒΕ	ΑΛΟΥΜΙΝΙΚΑΤΑΣΚΕΥΕΣ
163	ΜΕΛΙΣΣΙΔΗΣ ΑΛΕΞ &ΣΙΑ ΑΕ	ΣΤΑΦΙΔΕΡΓΟΣΤΑΣΙΟ	198	ΥΔΡΟΜΕΤΑΛ. ΑΛΥΦΑΝΤΑΚΗΣ Ι ΑΒΕΕ	ΑΠΟΘΗΚΗ
164	ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΚΤΙΡΑ ΑΕ	ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ	199	ΦΑΓΕ ΑΕ	ΠΡΟΙΟΝΤΑ
165	ΜΕΤΑΛΛΟΝ ΑΕ	ΕΛΑΙΟΥΡΓΙΚΑ ΜΗΧΑΝΗΜΑΤΑ	200	ΦΑΙΣΤΟΣ ΑΕΒΕ	ΑΠΟΘΗΚΕΣ
166	ΜΕΤΑΛΛΟΣΤΕΓΑΣΤΙΚΗ ΑΚΤΕΒΕ	ΣΙΔ/ΚΑΤΑΣΚΕΥΕΣ	201	ΦΑΚΙΔΗΣ ΑΒΕΕ	ΜΑΧΑΙΡΟΠ.
167	ΜΕΤΑΛΛΟΤΥΠΙΑ ΚΡΗΤΗΣ ΑΕΒΕ	ΜΕΤΑΛΛΟΤΥΠΙΑ	202	ΦΑΡΣΑΛΗΣ Μ. – ΖΩΟΤΡ. ΚΡΗΤΗΣ	
168	ΜΕΤΡΟ ΑΕ	ΞΥΛΟΥΡΓΕΙΟ	203	ΦΘΕΝΑΚΗΣ ΜΑΡΚΟΣ	ΧΗΜΙΚΑ – ΠΙΣΤ.
169	ΜΕΦΣΟΥΤ Α. – ΜΑΡΚΑΚΗΣ Ε. ΟΕ.	ΕΛ/ΚΑ-ΟΙΝ/ΚΑ	204	ΧΑΙΡΕΤΗΣ ΚΩΝ.	ΜΗΧΑΝΟΥΡΓΕΙΟ
170	ΜΗΛΙΑΡΑΚΗΣ – ΜΑΡΑΚΗΣ ΟΕ	ΕΡΕΚΤ ΕΜΦ	205	ΧΑΡΙΤΑΚΗΣ Μ&Ν ΟΕ	ΑΝΑΓΟΜΩΣΕΙΣ
171	ΜΙΝΩΙΚΑ ΠΛΑΣΤΙΚΑ ΑΕ	ΠΛΑΣΤΙΚΑ	206	ΧΑΡΤΟΚΡΕΤΑ ΑΒΕΕ	ΞΗΡΗ ΕΠΕΞ.
172	ΜΝΩΙΚΗ CENTRIFUGE ΑΚΕΒΕ	ΕΛΑΙΟΥΡΓΙΚΑ ΜΗΧΑΝΗΜΑΤΑ	207	ΧΑΡΤΟΠΟΙΑ ΘΡΑΚΗΣ ΑΕ	ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑ
173	ΜΙΧΑΛΑΚΗ ΑΦΟΙ ΑΕ	ΟΙΝΟΠΟΙΕΙΟ	208	ΧΑΡΩΝΙΤΑΚΗΣ Ν & ΣΙΑ ΑΕ	ΞΥΛΟΥΡΓΕΙΟ
174	ΜΟΥΡΤΖΑΚΗΣ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ	ΣΚΑΠΤΙΚΑ Τ.	209	ΧΑΧΛΑΚΗΣ Μ & ΣΙΑ ΟΕ	ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑ ΛΙΠΑΣΜΑΤΩΝ
175	ΜΠΙΚΑΚΗΣ Ι.	ΞΥΛΟΥΡΓΙΚΕΣ ΕΡΓΑΣΙΕΣ	210	ΧΡΙΣΤΟΔΟΥΛΑΚΗΣ Μ. - ΜΑΡΑΚΑΚΗΣ	ΜΗΧΑΝΟΥΡΓΕΙΟ
176	ΜΠΟΥΝΤΟΥΡΑΚΗΣ ΑΕ	ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΑ ΨΥΓΕΙΑ	211	ΧΡΙΣΤΟΦΟΡΑΚΗΣ Ι	ΕΞΑΤΜΙΣΕΙΣ
177	ΜΥΚΟΝΙΑΤΗΣ Α ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΑΕ	ΕΚΔΟΣΕΙΣ	212	ΠΑΝΑΓΙΩΤΑΚΗΣ Γ & ΣΙΑ ΟΕ	ΚΟΥΦΩΜΑΤΑ
178	ΝΙΚΑΣ Π ΑΒΕΕ	ΑΛΛΑΝΤΟΠΟ.			

179	ΝΥΡΓΙΑΝΑΚΗ ΑΛΕΞΑΝΔΡΑ ΜΑΡΙΑ	ΠΑΓΩΤΑ			
-----	-------------------------------	--------	--	--	--

## **ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ II : ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ – ΝΟΜΟΛΟΓΙΑ**

### **Ευρωπαϊκό Δίκαιο**

Οδηγία του Συμβουλίου για τα απόβλητα, 75/442/EEC

Οδηγία του Συμβουλίου της 12 Δεκεμβρίου του 1991 , 91/61/EC για τα επικίνδυνα απόβλητα

Οδηγία του Συμβουλίου της 24 Σεπτεμβρίου για την ολοκληρωμένη πρόληψη και έλεγχο της ρύπανσης, 96/61/EC

Οδηγία του Συμβουλίου και του κοινοβουλίου για τα επικίνδυνα απόβλητα , 96/689/EEC.

White Paper on the Strategy for a future Chemicals Policy, 13th February, 2001, the European Commission (2001/479/EC).

EPER Commission Decision of 17 July 2001.

REGULATION (EC) No 166/2006 of THE EUROPEAN PARLIAMENT AND THE COUNCIL of 18 January 2006, concerning the establishment of a European Pollution Release and Transfer Register and amending council directives 91/689/EEC and 96/61/EC.

### **Ελληνικό Δίκαιο**

ΚΥΑ Ε1β 221/65 (ΦΕΚ 138Β/65) περί διαθέσεως λυμάτων και βιομηχανικών αποβλήτων

Π.Δ. 329/83 (ΦΕΚ 118 Α/83). Ταξινόμηση, συσκευασία και επισήμανση των επικίνδυνων ουσιών σε συμμόρφωση με τις Οδηγίες του Συμβουλίου των ΕΚ 67/548/ΕΟΚ, 69/81/ΕΟΚ, 70/189/ΕΟΚ, 71/141/ΕΟΚ, 73/146/ΕΟΚ, 79/831/ΕΟΚ και της επιτροπής των ΕΚ 76/907/ΕΟΚ, 79/370/ΕΟΚ.

ΠΔ 445183 (ΦΕΚ 166 Α/83) . Περιορισμοί θέσης σε κυκλοφορία και χρήσης μερικών επικίνδυνων ουσιών και παρασκευασμάτων, σε συμμόρφωση με τις Οδηγίες του Συμβουλίου των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων 73/404/ΕΟΚ και 73/405/ΕΟΚ.

ΚΥΑ 18186/271/88 (ΦΕΚ 125Β/88). Μέτρα και περιορισμοί για την προστασία του υδάτινου περιβάλλοντος και ειδικότερα καθορισμός οριακών τιμών των επικίνδυνων ουσιών στα υγρά απόβλητα.

ΠΥΣ 73/90 (ΦΕΚ 90Α/90). Καθορισμός των κατευθυντήριων οριακών τιμών ποιότητας των νερών από απορρίψεις ορισμένων επικίνδυνων ουσιών, που υπάγονται στον κατάλογο 1 του παραρτήματος Α του άρθρου 6 της αριθμ 144/2.11.1987

ΚΥΑ 55648/2210/91 (ΦΕΚ323Β/91). Μέτρα και περιορισμοί για την προστασία του υδάτινου περιβάλλοντος και ειδικότερα καθορισμός των οριακών τιμών των επικίνδυνων ουσιών στα υγρά απόβλητα

ΠΥΣ 255/94 (ΦΕΚ 123<sup>Α</sup>/94). Συμπλήρωση του παραρτήματος του άρθρου 6 της υπ' αριθμ. 73/29.6.1990 Πράξης Υπουργικού Συμβουλίου. Καθορισμός των κατευθυντήριων και οριακών τιμών ποιότητας των νερών από απορρίψεις ορισμένων επικίνδυνων ουσιών που υπάγονται στον κατάλογο Ι του Παραρτήματος Α του άρθρου 6 της υπ' αριθμ. 144/2.11.1987 Πράξης Υπουργικού Συμβουλίου (Α197/1967).

ΥΑ 90461/2193194 (ΦΕΚ 843Β/94). Συμπλήρωση του παραρτήματος του άρθρου 12 της υπ'αριθμ. 55648/2210/1991 ΚΥΑ «Μέτρα και περιορισμοί για την προστασία του υδάτινου περιβάλλοντος και ειδικότερα καθορισμός οριακών τιμών των επικίνδυνων ουσιών στα υγρά απόβλητα.

ΥΑ ΗΠ 15393/ 2332 (ΦΕΚ 1022Β). κατάταξη δημόσιων και ιδιωτικών έργων και δραστηριοτήτων σε κατηγορίες, σύμφωνα με το άρθρο 3, του Ν.1650/1986 όπως αντικαταστάθηκε με το άρθρο 1 του Ν.3010/2002 «Εναρμόνιση του Ν.1650/86 με τις Οδηγίες 97/11/ΕΕ και 96/61/ΕΕ. (Α'91).»