

## ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΗ ΟΡΙΣΜΕΝΩΝ ΠΡΟΗΓΜΕΝΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΠΑΡΑΓΟΝΤΩΝ ΜΕ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΣΤΗΝ ΑΜΥΝΑ ΚΑΙ ΤΗΝ ΑΣΦΑΛΕΙΑ

**A. N. Νικολόπουλος\***

Κέντρο Έρευνας και Τεχνολογίας Στρατού (ΚΕΤΕΣ), Αθήνα, Ελλάδα  
(\* [apnikolopoulos@hotmail.com](mailto:apnikolopoulos@hotmail.com) και [a.n.nikolopoulos@army.gr](mailto:a.n.nikolopoulos@army.gr))

### ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα ανακοίνωση πραγματεύεται το θέμα των προηγμένων υλικών τα οποία χρησιμοποιούνται ή δύνανται να χρησιμοποιηθούν στην ανίχνευση (detection) επικίνδυνων/ελεγχόμενων χημικών παραγόντων (hazardous/ regulated chemical agents), οι οποίοι αποτελούν απειλή για την εθνική άμυνα, την εσωτερική ασφάλεια, τον άνθρωπο και το περιβάλλον.

### ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το σύγχρονο διεθνές περιβάλλον άμυνας και ασφάλειας χαρακτηρίζεται από τη παρουσία σημαντικών πηγών κινδύνου, όπως η χρήση επικινδύνων χημικών παραγόντων.

Η χρήση αυτών ελέγχεται από ποικίλο θεσμικό πλαίσιο<sup>[1]</sup>, το οποίο περιλαμβάνει, μεταξύ άλλων, την Διεθνή Σύμβαση για τα Χημικά Όπλα<sup>[2]</sup>, και τον Κανονισμό REACH<sup>[3]</sup> της Ευρωπαϊκής Ένωσης, οι οποίοι επιβάλλουν περιοριστικές και απαγορευτικές διατάξεις για επικίνδυνες ουσίες, αμυντικής και βιομηχανικής χρήσης.

Από την πλευρά της έρευνας, είτε αμιγώς αμυντικής, είτε διττής χρήσης (dual use), δηλαδή στρατιωτικής και πολιτικής/βιομηχανικής χρήσης, καταγράφεται ενδιαφέρον για την σύνθεση προηγμένων υλικών, τα οποία θα μπορούν να χρησιμοποιούνται αποτελεσματικά στην ανίχνευση ή/και τον προσδιορισμό αυτών των παραγόντων, όπου και εστιάζει η παρούσα εργασία.

Σύμφωνα με την ανωτέρω Σύμβαση, ορισμένοι από τους παράγοντες αυτούς είναι οι ακόλουθοι:

- α. O-Alkyl (<C10, incl. cycloalkyl) alkyl (Me, Et, n-Pr or i-Pr)-phosphonofluoridates.  
πχ: O-Isopropyl methylphosphonofluoridate ("Sarin", Αριθμός CAS: 107-44-8).
- β. O-Alkyl (<C10, incl. cycloalkyl) N,N-dialkyl (Me, Et, n-Pr or i-Pr) phosphoramidocyanidates.  
πχ: O-Ethyl N,N-dimethyl phosphoramidocyanidate ("Tabun", Αριθμός CAS: 77-81-6).
- γ. O-Alkyl (H or <C10, incl. cycloalkyl) S-2-dialkyl (Me, Et, n-Pr or i-Pr)-aminoethyl alkyl (Me, Et, n-Pr or i-Pr) phosphonothiolates and corresponding alkylated or protonated salts.  
πχ: O-Ethyl S-2-diisopropylaminoethyl methyl phosphonothiolate ("VX", Αριθμός CAS: 50782-69-9).
- δ. Θειούχοι (Sulfur mustards).  
πχ: Bis(2-chloroethyl)sulfide ("Mustard gas", Αριθμός CAS: 505-60-2).
- ε. Αζωτούχοι (Nitrogen mustards).  
πχ: Bis(2-chloroethyl)ethylamine ("HN1", Αριθμός CAS: 538-07-8).

### ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΗ

Σε αυτό το μέρος παρουσιάζονται κύριες ερευνητικές και τεχνολογικές εξελίξεις σε υλικά τα οποία δύνανται να χρησιμοποιηθούν στην ανίχνευση επικινδύνων χημικών παραγόντων.

α. Νανοσωλήνες άνθρακα (Carbon Nanotubes, CNT's)<sup>[4]</sup>

Κατ' αρχάς γίνεται αναφορά στους νανοσωλήνες άνθρακα (Carbon Nanotubes, CNT's), ακολουθώντας κατηγοριοποίηση των παραγόντων ανάλογα με την βιοχημική αλληλεπίδραση με

τον άνθρωπο: αέρια που προκαλούν βλάβη στο νευρικό σύστημα (nerve agents), φλυκταινογόνες ουσίες (vesicating agents), αέρια που προκαλούν βλάβη στο αναπνευστικό σύστημα (respiratory agents) και άλλοι. Λόγω της επικινδυνότητας των παραγόντων αυτών, οι σχετικές μελέτες στηρίζονται εν μέρει σε δοκιμές με λιγότερο επικίνδυνες ουσίες «μιμητές/ προσομοιωτές» (mimics/ simulants). Σε αυτές περιλαμβάνονται το Dimethyl Methylphosphonate (DMMP), το Diisopropyl Methylphosphonate (DIMP) και άλλες.

Οι αναλυτικές μέθοδοι για την ανίχνευση των παραγόντων αυτών περιλαμβάνουν την φασματοσκοπία ιοντικής κινητικότητας (ion mobility spectroscopy), την φασματομετρία μάζας (mass spectrometry), τα ακουστικά κύματα επιφανείας (surface acoustic waves), οι ηλεκτροχημικοί αισθητήρες (electrochemical sensors), η φασματοσκοπία υπερύθρου (infrared spectroscopy), τον φθορισμό (fluorescence) και οι χρωματομετρικοί αισθητήρες (colorimetric sensors). Αν και οι μέθοδοι αυτές χαρακτηρίζονται από εξαιρετική ευαισθησία (sensitivity) και εκλεκτικότητα (selectivity), υφίστανται σε αυτές ορισμένοι εγγενείς περιορισμοί. Για παράδειγμα, η μέθοδοι φασματοσκοπίας μάζας και υπερύθρου απαιτούν ογκώδη, ευαίσθητο ή/και ενεργοβόρο εξοπλισμό, ο οποίος δεν ενδείκνυται για εργασία πεδίου.

Αναφορικά με την ευαισθησία των νανοσωλήνων άνθρακα σε επίπεδα ppb έναντι του μιμητή DMMP, έχει παρατηρηθεί μείωση στην αγωγιμότητα (conductance) νανοσωλήνων άνθρακα με p-νόθευση (p-doped), ενώ επιπλέον σημειώθηκε μεταβολή της τάσης κατωφλίου της κρυσταλλοτριόδου επίδρασης πεδίου (Field-Effect Transistor threshold voltage) κατά -2 V, το οποίο αποτελεί ένδειξη προσφοράς ηλεκτρονικού φορτίου (electron charge donation) από την προσροφούμενη ουσία (adsorbent) προς τους νανοσωλήνες άνθρακα. Ομοίως, νανοσωλήνες άνθρακα σε καθαρή μορφή (pristine CNT's) χρησιμοποιήθηκαν σε χημικούς πυκνωτές (chemocapacitors) για την ανίχνευση DMMP σε επίπεδα ppb.

## β. Γραφένιο<sup>[5]</sup>

Το γραφένιο είναι υλικό δύο διαστάσεων (2D) και αποτελείται από μία επίπεδη εξαγωνική δομή ατόμων άνθρακα με ομοιοπολικούς δεσμούς, πάχους ίσου με ένα άτομο. Οι  $sp^2$  υβριδικοί δεσμοί μεταξύ γειτονικών ατόμων άνθρακα συγκαταλέγονται μεταξύ των ισχυρότερων στην φύση (ελαφρά ισχυρότεροι από τους  $sp^3$  δεσμούς στον αδάμαντα), με ενέργεια δεσμού (bonding energy) περίπου 5,9 eV. Η αξιοποίηση του γραφενίου στην ανάπτυξη αισθητήρων συνδέεται με ορισμένα πλεονεκτήματα, όπως η μεγάλος λόγος επιφάνειας προς όγκο, οι μοναδικές οπτικές ιδιότητες, καθώς και οι εξαιρετικές ηλεκτρικές και θερμικές ιδιότητες που διαθέτει, σε σχέση με άλλες αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα. Ένα επιπλέον χαρακτηριστικό του γραφενίου έναντι μετάλλων για χρήσεις σε ανάπτυξη αισθητήρων αποτελούν οι περιορισμένες περιβαλλοντικές επιπτώσεις του. Ομοίως, το γραφένιο διαθέτει ιδιότητες, οι οποίες το καθιστούν ήδη εφαρμοζόμενη τεχνολογία σε ηλεκτροχημικούς και ηλεκτρικούς καθώς και αισθητήρες παραμόρφωσης, είναι η υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητά του ( $\approx 1,0 \cdot 10^8$  S/m), το υψηλό σημείο ζέσης του (4510 K), η υψηλή θερμική αγωγιμότητά του (2000-4000 W/mK) καθώς και η μέγιστη πυκνότητα ρεύματος ( $\approx 1,6 \cdot 10^9$  A/cm<sup>2</sup>).

Ειδικότερα, η επίδοση του γραφενίου στην ανίχνευση χημικών ουσιών και βιομορίων, σε σειρά μελετών μεταξύ γραφενίου-νανοσωλήνων άνθρακα-αργύρου (Ag), δείχνουν ότι αν και τα επιτυγχανόμενα όρια ανίχνευσης είναι παρεμφερή μεταξύ των τριών αυτών υλικών, εντούτοις το γραφένιο παρέχει γραμμική απόκριση σε μεγαλύτερο εύρος τιμών. Επιπλέον, το γραφένιο με τροποποίηση (functionalisation) της επιφάνειάς του με κατάλληλες ουσίες ή/ και βιομόρια, όπως ένζυμα, αντισώματα, απτομερή (aptamers), μονόκλωνο DNA (single-stranded DNA), ή άλλα, αναπτύσσει περαιτέρω το πεδίο των εφαρμογών του ως προς την εκλεκτικότητα και την ευαισθησία προς χημικούς και βιολογικούς παράγοντες.

γ. Εφαρμογές τροποποιημένων νανο-υλικών και νανο-δομών σε ηλεκτροχημικούς βιοαισθητήρες, καθώς και σε Μικροσυστήματα Ολοκληρωμένης Ανάλυσης (Lab-on-a-Chip)<sup>[6]</sup>.

Οι ηλεκτροχημικοί βιοαισθητήρες και τα μικροσκοπικά LOC αναπτύσσονται για να απαντήσουν σε μερικές από τις πιο δύσκολες αναλυτικές προκλήσεις. Οι ιδανικοί βιοαισθητήρες αναζητούνται για την ανίχνευση αναλυτών χαμηλής περιεκτικότητας στο αρχικό τους περιβάλλον, και σε μικροσκοπικό όγκο, με ακριβή αποτελέσματα, ενώ παραμένουν σταθεροί υπό οποιεσδήποτε συνθήκες περιβάλλοντος και δοκιμής και παρέχουν όλα αυτά με χαμηλό κόστος και με εύκολες διαδικασίες ανάλυσης. Οι τρόποι ανίχνευσης in vivo, inline, on-line, ex situ και απομακρυσμένες, συνεχούς παρακολούθησης, είναι χαρακτηριστικοί για την εφαρμογή τους. Επίσης, η βιοσυμβατότητα, η μη τοξικότητα και η περιορισμένη ενεργειακή κατανάλωση είναι μερικά από τα πιο προηγμένα χαρακτηριστικά που μπορεί να απαιτηθούν. Μια ικανοποιητική αναλογία επιφάνειας προς όγκο είναι ένα σημαντικό πλεονέκτημα που προσφέρουν τα ναν-οϋλικά στους ηλεκτροχημικούς βιοαισθητήρες. Στον Πίνακα 1 τα ναν-οϋλικά συνοψίζονται περαιτέρω σε σχέση με την ηλεκτροχημική απόδοση, τη λειτουργία, τη βελτιωμένη ιδιότητα και σχετικό παράδειγμα όπου είναι διαθέσιμο.

**Πίνακας 1.** Ενίσχυση ηλεκτροχημικής επίδοσης μέσω τροποποιημένων νανο-υλικών

Ηλεκτροχημική Επίδοση	Νανο-υλικό	Λειτουργία	Βελτιωμένη Ιδιότητα	Παράδειγμα Συντελεστή Βελτίωσης
Ευαισθησία	Υλικά νανο-μεγέθους	Κουλομετρικός Μορφοτροπέας	Ενίσχυση διάχυσης	Τρεις (3) τάξεις μεγέθους χαμηλότερη χωρητικότητα ηλεκτροδίου
			Χαμηλό ρεύμα υποβάθρου	Τρεις (3) τάξεις μεγέθους χαμηλότερο όριο ανίχνευσης
Εκλεκτικότητα	Νανο-πορώδεις δομές	Μορφοτροπέας	Καλός διαχωρισμός ουσιών με βάση την διάχυση	-
Χαμηλές αποθέσεις στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου	Νανοπορώδη ηλεκτρόδια, νανοπορώδεις διατάξεις	Φίλτρο	Απώθηση μεγάλων μορίων	~13-φορές μεγαλύτερος χρόνος για μείωση έντασης σήματος κατά 50% (έναντι επίπεδου ηλεκτροδίου Au)
Σταθερότητα	Νανοπορώδη ηλεκτρόδια, πχ μικροσφαίρες μεσοπορώδους πυριτίας	Εγκλωβισμός	Προστασία ηλεκτροενεργών στοιχείων από την διάβρωση	-

γ. Συζευγμένα πολυμερή (Conjugated polymers)<sup>[7]</sup>

Γενικά, τα εν λόγω υλικά όταν βρίσκονται στις ουδέτερες (pristine) καταστάσεις τους λειτουργούν ως ημιαγωγοί με ευρύ ενεργειακό διάκενο (wide band gap). Τα συζευγμένα πολυμερή εμφανίζουν επίπεδα αγωγιμότητας μεταξύ ημιαγωγού και μονωτή στην ουδέτερη κατάστασή τους, αλλά μπορούν να γίνουν αγωγά με νόθευση (doping). Η νόθευση στην περίπτωση ενός συζευγμένου πολυμερούς αναφέρεται στην οξείδωση ή την αναγωγή του π-ηλεκτρονιακού συστήματος, ως p-ντόπινγκ και n-ντόπινγκ, και μπορεί να πραγματοποιηθεί χημικά ή ηλεκτροχημικά.

Η ικανότητα των συνδετών (ligands) πυριδυλικής βάσης να συμπλέκονται (co-ordinate) μια μεγάλη ποικιλία μετάλλων τα καθιστά ελκυστικά για ενσωμάτωση στους αισθητήρες με συζευγμένα πολυμερή. Η σύμπλεξη (co-ordination) μεταλλικών ιόντων μπορεί να οδηγήσει σε αλλαγές διαμόρφωσης, οπτικές ή ηλεκτροχημικές στο πολυμερές.

Τα συζευγμένα πολυμερή με ελικοειδείς δευτερεύουσες δομές που έχουν σχηματισθεί μέσω χημικού και ηλεκτροπολυμερισμού υπό την παρουσία χειρόμορφων και μη ηλεκτρολυτών εμφανίζουν εναντιοεκλεκτικότητα προς χειρόμορφα ιόντα νόθευσης.

Από την άλλη πλευρά, οι βιοαισθητήρες που χρησιμοποιούν τα συζευγμένα πολυμερή ως συστατικό σε λεπτές μεμβράνες, έχουν χρησιμοποιηθεί για την ανίχνευση μεγάλων και μικρών βιομορίων. Μέσα σε αυτούς τους αισθητήρες, η διαβίβαση ενός συμβάντος δέσμευσης έχει επιτευχθεί ηλεκτροχημικά, οπτικά και ακουστικά. Σε αυτές τις χρήσεις, τα συζευγμένα πολυμερή συνδέονται με συνθετικές πρωτεΐνες, μονόκλωνο DNA (sDNA) και ένζυμα ή αντισώματα.

δ. Πλατφόρμες MEMS (Microelectromechanical systems, μικρο-ηλεκτρο-μηχανικά συστήματα) για αισθητήρες αερίου<sup>[8]</sup>

Προκειμένου να καλυφθεί η απαίτηση για αισθητήρες που παρακολουθούν διαδικασίες σε βιομηχανικές εγκαταστάσεις, τόσο σε λειτουργία, όσο και σε περίπτωση ατυχήματος, είναι δυνατή η χρήση αισθητήρων με βάση πλατφόρμες MEMS. Αυτοί μπορεί να έχουν την μορφή ημιαγωγών μετάλλου-οξειδίου (MOX) ή καταλυτικών θερμοδομετρικών αισθητήρων.

Αυτή η εφαρμογή των αισθητήρων απαιτεί πολύ χαμηλή κατανάλωση ισχύος της συσκευής, επειδή σε περίπτωση ατυχήματος, η παροχή ρεύματος συχνά διακόπτεται και το όργανο πρέπει να λειτουργεί αυτόνομα.

Ως εκ τούτου, η πιο εφαρμόσιμη προσέγγιση για την κατασκευή των αισθητήρων MOX και θερμοκαταλυτικού αερίου είναι η εφαρμογή διαφορετικού τύπου συνδυασμού πλατφόρμας μικροηλεκτρονικής MEMS με νανο-δομημένο υλικό για την ανίχνευση αερίου. Αυτή η προσέγγιση εγγυάται τη δυνατότητα μαζικής παραγωγής συσκευών ανίχνευσης που είναι χαρακτηριστικές της μικροηλεκτρονικής με σχετικά καλές ιδιότητες νανοδομημένων υλικών που κατασκευάζονται με υγρή ή ξηρή τεχνολογία. Αυτή η προσέγγιση ονομάζεται "nano-on-micro" και είναι αποτέλεσμα της περαιτέρω ανάπτυξης των αισθητήρων αερίου θερμοκαταλυτικού και ημιαγωγού σε παχύ φιλμ.

Επίσης, το κύριο πλεονέκτημα του κεραμικού  $ZrO_2$  με σταθεροποίηση σε υτρία σε σύγκριση με όλα τα άλλα κεραμικά υλικά είναι ο εξαιρετικά χαμηλός συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας, που είναι ίσος με περίπου  $2,5 \text{ W/mK}$ . Αυτή η τιμή είναι κατά προσέγγιση μία τάξη μεγέθους μικρότερη από την θερμική αγωγιμότητα του οξειδίου του αλουμινίου. Επομένως, η συσκευή MEMS που κατασκευάζεται από κεραμικά ζirkονίου θα καταναλώνει σημαντικά χαμηλότερη ισχύ σε σύγκριση με τη συσκευή κατασκευασμένη από αλουμίνα με το ίδιο πάχος.

ε. Μεταλλικά-Οργανικά Πλαίσια (Metal-Organic Framework Materials, MOF's)<sup>[9]</sup>

Μεταξύ των κατηγοριών των πολύ πορωδών υλικών, τα μεταλλικά-οργανικά πλαίσια (MOFs) είναι απaráμιλλα στον βαθμό ευχρησίας και στη δομική ποικιλομορφία τους, καθώς και στο εύρος χημικών και φυσικών ιδιοτήτων τους. Τα MOF's είναι εκτεταμένες κρυσταλλικές δομές όπου μεταλλικά κατιόντα ή συστάδες κατιόντων ("κόμβοι") συνδέονται με πολυτοπικά οργανικά "συνδετικά" ιόντα ή μόρια. Η ποικιλία των μεταλλικών ιόντων, των οργανικών συνδέσμων και των δομικών μοτίβων προσφέρει έναν ουσιαστικά άπειρο αριθμό πιθανών συνδυασμών. Επιπλέον, η δυνατότητα για μετασυνθετική τροποποίηση προσθέτει μια πρόσθετη διάσταση στη συνθετική μεταβλητότητα.

Πρόσφατα, αρκετοί ερευνητές έχουν αρχίσει να εξερευνούν το δυναμικό των MOF's ως χημικών αισθητήρων. Παρόλο που απαιτείται περαιτέρω εργασία μέχρι να αξιοποιηθούν συστηματικά, η εξαιρετική δυνατότητα συντονισμού των MOF's αποτελεί σημαντικό πλεονέκτημα των δομών

αυτών έναντι άλλων υποψηφίων κατηγοριών υλικών σε χημικούς αισθητήρες. Πολλά MOF's έχουν επίσης αποδειχθεί ότι είναι θερμικώς ανθεκτικά, και κατά κανόνα αντιστέκονται στην αποσύνθεση σε θερμοκρασίες μέχρι 300 °C ή υψηλότερες (και σε μερικές περιπτώσεις σε θερμοκρασίες άνω των 500 °C).

Πρόσφατα, αναφέρθηκε ότι δύο MOF's με φθορίζοντα μόρια Zn ικανά να ανιχνεύσουν μόρια που περιέχουν νίτρο που σχετίζονται με την ανίχνευση εκρηκτικών. Η ανίχνευση επικίνδυνων υλικών αποτελεί σημαντική ανησυχία για την εθνική ασφάλεια και οι φορητοί αισθητήρες είναι επιθυμητοί για να παρακάμψουν την πολυπλοκότητα που συνδέεται μερικές φορές με παραδοσιακές αναλυτικές μεθόδους. Στην περίπτωση των εκρηκτικών, η ταυτοποίηση μπορεί να επιτευχθεί με ανίχνευση ενός υποπροϊόντος ή προσθέτου όταν το εκρηκτικό καθαυτό δεν είναι άμεσα ανιχνεύσιμο (π.χ. λόγω χαμηλής τάσης ατμών). Το  $Zn_2(\text{bpdC})_2\text{bpee}$  (bpdC=4,4'-biphenyldicarboxylate, bpee=1,2-bipyridylethene), το οποίο είναι MOF που περιέχει έναν συνδετήρα με πιθανότητα φθορισμού, εξετάστηκε για την ανίχνευση 1,4-δινιτροτολουόλιου (DNT) υποπροϊόν του σχηματισμού 2,4,6-τρινιτροτολουολίου (TNT) και 2,3-διμεθυλο-2,3-δινιτροβουτανίου (DMNB). Το τελευταίο είναι ένα πρόσθετο που χρησιμοποιείται για τη διευκόλυνση της ανίχνευσης πλαστικών εκρηκτικών.

Είναι αξιοσημείωτο ότι αυτός ο αισθητήρας εμφανίζει ευαισθησία συγκρίσιμη με τις μεμβράνες συζευγμένου πολυμερούς για την ανίχνευση του DNT και τις υπερβαίνει σε όρους χρόνου απόκρισης. Επιπροσθέτως, αυτός ο αισθητήρας εμφανίζει εξαιρετική ευαισθησία στο DMNB, το οποία είναι γνωστό ότι είναι δύσκολο να ανιχνευθεί, πιθανώς λόγω ασθενών αλληλεπιδράσεων π-π και στη συνέχεια ασθενούς σύνδεσης.

στ. Αισθητήρες με βάση τα νανοϋλικά για την ανίχνευση παραγόντων βιολογικής απειλής<sup>[10]</sup>

Παράλληλα με την ανάγκη ανίχνευσης χημικών απειλών, υφίσταται η αντίστοιχη απαίτηση ανάπτυξης ανώτερων αισθητήρων και τεχνικών παρακολούθησης για βιολογικές απειλές.

Οι επικίνδυνοι βιολογικοί παράγοντες περιλαμβάνουν βακτηρίδια, ιούς και τοξίνες, οι οποίοι δεν πρέπει να διαδοθούν εκ προθέσεως προκειμένου να αποτελέσουν απειλή για την ανθρώπινη υγεία. Επιπλέον, η ανάγκη ανίχνευσης μελών αυτής της ποικίλης ομάδας με εκλεκτικότητα, ευαισθησία και ταχύτητα ενισχύει μια ήδη σημαντική πρόκληση.

Τα βακτήρια είναι μονοκύτταροι οργανισμοί που αναπαράγονται με αντιγραφή και προκαλούν ασθένεια είτε μέσω εισβολής ιστού ξενιστή είτε απελευθέρωσης μιας τοξίνης. Οι ιοί είναι μολυσματικοί παράγοντες που απαιτούν έναν ξενιστή για διάδοση. Οι τοξίνες μπορούν να προέρχονται από διάφορες πηγές, συμπεριλαμβανομένων των ζώων, των φυτών και των μικροβίων και δεν καθορίζονται από την πηγή τους αλλά από τις κοινές ιδιότητές τους: είναι χημικές ουσίες που προκαλούν τοξική απόκριση και δεν είναι ούτε ανθρωπογενείς ούτε πτητικές. Σε αντίθεση με τα βακτηρίδια και τους ιούς, που αναπαράγονται κάτω από κατάλληλες συνθήκες, οι τοξίνες δεν έχουν την ικανότητα να διαδίδονται και να εξαπλώνονται σε νέους ξενιστές.

Μία από τις πλέον απλές και ευαίσθητες μεθόδους ανίχνευσης βιολογικών αλληλεπιδράσεων είναι η παρακολούθηση των αλλαγών στις ιδιότητες εκπομπής φωτός. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί χρησιμοποιώντας νανο-σωματίδια με εγγενείς ιδιότητες φωταύγειας, και κυρίως κβαντικές κουκίδες (QDs - Quantum Dots). Τα QDs είναι ένα υποσύνολο των νανο-σωματιδίων που ορίζονται ως κβαντοειδείς ημιαγώγιμοι νανοκρύσταλλοι. Οι μοναδικές ιδιότητές τους, όπως οι μικρές διαστάσεις, η φυσική ευρωστία και η εύκαμπτη λειτουργία της επιφάνειας, έχουν συγκεντρώσει σημαντικό ενδιαφέρον για την ανίχνευση των βιολογικών παραγόντων. Τα προϊόντα συζεύξεως QD-αντισώματος έχουν μεγάλη επιτυχία στην ανίχνευση πρωτεϊνών τοξινών και ιών, όπως η ρικίνη (ricin) και ο *S. typhi*, καθώς επίσης και της Staphylococcal enterotoxin B, της χολέρας και της shiga-τοξίνης. Εκτός από τις απλές ELISAs, τα επισημασμένα με αντίσωμα QDs μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην σήμανση φθορισμού και συζευγμένα με εργαστηριακές τεχνικές όπως κυτταρομετρία ροής ή προσδιορισμοί συγκολλησεως / κροκίδωσης.

Τα νανο-υλικά άνθρακα χρησιμοποιούνται σε βιοαισθητήρες λόγω της υψηλής ηλεκτρικής αγωγιμότητας και της βιοσυμβατότητάς τους, αφού απλή συσσωμάτωση και ομαδοποιημένη απεικόνιση νανοσωλήνων άνθρακα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να δείξει την παρουσία μίας ουσίας, όπως καταδεικνύεται με το *Bacillus anthracis*.

Για παράδειγμα, νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs) εμβολιάζονται με AuNP in situ, και στη συνέχεια τροποποιούνται με αντισώματα γρίπης. Τα τροποποιημένα με αντισώματα QDs που προστίθενται στα συγκροτήματα CNT / AuNP προσκολλώνται σε κάθε ιικό αναλύτη που έχει συλληφθεί. Το σύστημα ανίχνευσης δίνει ανατροφοδότηση φωταύγειας που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ανίχνευση του ιού σε συγκεντρώσεις που καλύπτουν έξι τάξεις μεγέθους.

Επιπλέον πληροφορίες αναφορικά με την ανίχνευση επικινδύνων βιολογικών παραγόντων περιλαμβάνονται στην βιβλιογραφία <sup>[11-12]</sup>.

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Οι ανωτέρω ενδεικτικές αναφορές συγκλίνουν στο συμπέρασμα ότι συγκεκριμένα προηγμένα υλικά χρησιμοποιούνται ήδη επιτυχώς ή δύνανται κατόπιν ωρίμανσης να χρησιμοποιηθούν με αποτελεσματικότητα στην ανίχνευση επικινδύνων χημικών και βιολογικών παραγόντων.

Ευελπιστούμε ότι η παρούσα επισκόπηση θα αξιοποιηθεί προς την κατεύθυνση της ανάπτυξης νέων μεθόδων ανίχνευσης για την βελτίωση των υφιστάμενων ανάλογων εφαρμογών στους τομείς της άμυνας και της ασφάλειας.

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Ο συγγραφέας ευχαριστεί την κα. Ειδική Γραμματέα ΥΠΕΘΑ, τις Διευθύνσεις Έρευνας και Πληροφορικής, Πολιτικού Προσωπικού και Οικονομικού του Γενικού Επιτελείου Στρατού, καθώς και την Διοίκηση του Κέντρου Έρευνας και Τεχνολογίας Στρατού (ΚΕΤΕΣ) για την έγκριση συμμετοχής του στο 12ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] European Union Agency for Criminal Justice Cooperation “EUROJUST CBRN-E Handbook - Overview of EU and international legislation applicable to CBRN (Chemical, Biological, Radiological and Nuclear) substances and Explosives” (2017). Version VI.
- [2] Convention on the Prohibition of the Development, Production, Stockpiling and Use of Chemical Weapons and on their Destruction (1993)
- [3] Κανονισμός (ΕΚ) αριθ. 1907/2006 για την καταχώριση, την αξιολόγηση, την αδειοδότηση και τους περιορισμούς των χημικών προϊόντων (REACH)
- [4] Schroeder V, Savagatrup S, He M, Lin S, Swager TM (2019). *Chem. Rev.*, 119: 599–663.
- [5] Naga A, Mitrab A, Mukhopadhyaya SC (2018). *Sens. Actuators A*, 270: 177–194.
- [6] Wongkaew N, Simsek M, Griesche C, Baeumner AJ (2019). *Chem. Rev.*, 119: 120–194.
- [7] McQuade DT, Pullen AE, Swager TM, (2000). *Chem. Rev.*, 100: 2537-2574.
- [8] Vasiliev AA, Pislakova AV, Sokolova AV, Samotaev NN, Soloviev SA, Oblov K, Guarnieri V, Lorenzelli L, Brunelli J, Maglione A, Lipilinf AS, Mozalev A, Legin AV (2016). *Sens. Actuators B*, 224: 700–713.
- [9] Kreno LE, Leong K, Farha OK, Allendorf M, Van Duyne RP, Hupp JT (2012). *Chem. Rev.*, 112: 1105–1125.
- [10] Rowland CE, Brown III CW, Delehanty JB, Medintz IL (2016). *Mater. Today* 19 (8) 464-477.
- [11] Dorner BG, Zeleny R, Harju K, Hennekinne JA, Vanninen P, Schimmel H, Rummel A, (2016). *TrAC* 85: 89–102
- [12] Pearton SJ, Ren F, Wang YL, Chu BH, Chen KH, Chang CY, Lim W, Lin J, Norton DP (2010). *Prog. Mater. Sci.* 55: 1–59.