ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ
ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

Προσδιορισμός Φθαλικών Εστέρων σε πόσιμα ύδατα στην Κρήτη

ΚΑΤΣΙΚΑΝΤΑΜΗ ΙΩΑΝΝΑ

Επιβλέπων καθηγητής: Στεφάνου Ευριπίδης

ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2014

UNIVERSITY OF CRETE
DEPARTMENT OF CHEMISTRY
MASTER OF SCIENCE DEGREE
ENVIRONMENTAL SCIENCE AND ENGINEERING

Determination of phthalates in potable water from Crete

KATSIKANTAMI IOANNA

Supervisor: Stephanou Euripides

HERAKLION 2014

<u>Επιβλέπων Καθηγητής</u>

Ευριπίδης Στεφάνου
Καθηγητής Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

<u>Μέλη τριμελούς εξεταστικής επιτροπής:</u>

Ευριπίδης Στεφάνου
Καθηγητής Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

Σπυρίδων Περγαντής
Καθηγητής Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

Απόστολος Σπύρος
Επίκουρος Καθηγητής Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

Στον Κωστή

Ευχαριστίες

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω το Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης και τους καθηγητές μου, που δέχτηκαν την εισαγωγή μου στο Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών, «Επιστήμες και Μηχανική Περιβάλλοντος». Ευχαριστώ ιδιαιτέρως τον επιβλέποντα καθηγητή κ. Ευριπίδη Στεφάνου για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε και το έργο που μου ανέθεσε να φέρω εις πέρας. Θα ήθελα να τον ευχαριστήσω για την καθοδήγηση και τις ουσιώδεις υποδείξεις που μου παρείχε σε όλη την διάρκεια του ερευνητικού έργου. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους καθηγητές της τριμελούς επιτροπής κ. Σπυρίδων Περγαντή και κ. Απόστολο Σπύρο που δέχτηκαν να γίνουν κριτές της εργασίας μου.

Ευχαριστώ θερμά την Δρ. Μαρία Αποστολάκη για την καθοριστική βοήθειά της, ώστε να ολοκληρωθεί επιτυχώς η παρούσα εργασία. Οι γνώσεις που αποκόμισα από την συνεργασία μας είναι ουσιαστικές και πολύτιμες. Την ευχαριστώ για τον χρόνο που αφιέρωσε στην έρευνά μου και για τις λύσεις που έδωσε σε προβλήματα, τα οποία δεν θα μπορούσα να αντιμετωπίσω μόνη. Την ευχαριστώ πάρα πολύ για το συνεχές ενδιαφέρον της, την υπομονή, την κατανόηση και την ευγένειά της.

Σημαντική ήταν και η προσφορά του Δρ. Αντώνη Κουβαράκη. Οι γνώσεις και η εμπειρία του αποδείχτηκαν εξαιρετικά σημαντικές και με βοήθησαν να ξεπεράσω τις δυσκολίες που αντιμετώπισα. Ευχαριστώ πολύ τους συναδέλφους του εργαστηρίου, Δρ Σοφία Καργάκη και τους υποψήφιους διδάκτορες Αντώνη Μυριδάκη και Μηνά Ιακωβίδη, για την συνεργασία που είχαμε και τις πολύτιμες συμβουλές τους.

Ευχαριστώ όλους όσους συμμετείχαν στην έρευνά μου και με βοήθησαν στη συλλογή των δειγμάτων. Ήταν πρόθυμοι να απαντήσουν σε ερωτήματα που τους τέθηκαν και έδειξαν ενδιαφέρον για την εργασία μου.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένειά μου και στον σύντροφό μου Κωστή, για την υποστήριξη και την ενθάρρυνση που έτυχα.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Οι φθαλικοί εστέρες (ΦΕ) χρησιμοποιούνται κυρίως ως πρόσθετα σε πολυμερή με σκοπό να βελτιώσουν την λειτουργικότητά τους. Η διαδικασία αυτή λέγεται πλαστικοποίηση και απαιτείται σε υλικά όπως το τερεφθαλικό πολυαιθυλένιο (Polyethylene Terephthalate, PET). Τα προϊόντα στα οποία προστίθενται οι ΦΕ ποικίλουν από ηλεκτρικά καλώδια, κόλλες και επενδύσεις δαπέδων, μέχρι πλαστικές συσκευασίες νερού και τροφίμων, καλλυντικά, ιατρικές συσκευές και φάρμακα.

Η αλληλεπίδραση των ΦΕ με το υλικό είναι ασθενής, γεγονός που τους επιτρέπει να μεταφέρονται από το υλικό στον περιβάλλοντα χώρο. Το αποτέλεσμα είναι η έκθεση του ανθρώπινου οργανισμού στους ΦΕ μέσω της κατάποσης, της δερματικής επαφής και της εισπνοής. Οι ΦΕ κατατάσσονται μεταξύ άλλων στους ενδοκρινικούς διαταράκτες. Για το λόγο αυτό, η διερεύνηση της παρουσίας τους σε διάφορα περιβαλλοντικά και άλλου τύπου δείγματα, είναι πολύ σημαντική.

Στόχος της εργασίας αυτής, είναι ο προσδιορισμός των ΦΕ σε πόσιμα ύδατα στην Κρήτη. Η ανάλυση των δειγμάτων στηρίζεται στην μέθοδο που προτείνει η Υπηρεσία Προστασία Περιβάλλοντος των Η.Π.Α. (US–EPA) και περιλαμβάνει την υγρή – υγρή εκχύλιση του νερού και τον προσδιορισμό των ΦΕ με σύστημα αέριας χρωματογραφίας/φασματομετρία μάζας (GC/MS). Ωστόσο, η μέθοδος τροποποιήθηκε και βελτιστοποιήθηκε με σκοπό να γίνει πιο εύχρηστη. Ο συστηματικός έλεγχος των τυφλών δειγμάτων, έδειξε την επίτευξη χαμηλών ορίων ανίχνευσης από 3,6 έως 53,7 ng/L για τους εστέρες Di-Methyl Phthalate (DMP) και Di-Ethyl-Hexyl Phthalate (DEHP) αντίστοιχα. Η μέθοδος παρουσιάζει πολύ καλή επαναληψιμότητα (RSD: 0,23%-3,44%) και γραμμικότητα (R^2: 0,9990-0,9999) στο εύρος των συγκεντρώσεων που προσδιορίστηκαν στα δείγματα.

Το νερό των δικτύων ύδρευσης που μελετήθηκε μεταφέρεται με πλαστικούς σωλήνες και αποθηκεύεται σε πλαστικές δεξαμενές. Η επαφή του νερού με τα πλαστικά υλικά είναι πιθανό να προκαλεί την ρύπανσή του με ΦΕ. Τα δείγματα που αναλύθηκαν περιλαμβάνουν νερό από το δίκτυο ύδρευσης τριών πόλεων, Ηρακλείου, Ρεθύμνου και Χανίων, ενώ προς σύγκριση αναλύθηκαν και εμφιαλωμένα νερά σε συσκευασίες από PET. Οι φθαλικοί που ανιχνεύτηκαν στα δείγματα είναι οι Di-Ethyl Phthalate (DEP), Di-Iso-Butyl Phthalate (DiBP), Di-Butyl Phthalate (DBP) και DEHP. Η μέγιστη συγκέντρωση του DEHP που βρέθηκε στο νερό από το δίκτυο ύδρευσης είναι 2,04 μg/L. Η τιμή αυτή είναι μικρότερη από την μέγιστη επιτρεπτή συγκέντρωση 6,0 μg/L που έχει τεθεί από την US–EPA. Οι εποχιακές διακυμάνσεις της θερμοκρασίας επηρεάζουν θετικά την συγκέντρωση των ΦΕ στο νερό (r=0,994, p-value=0,0001). Επίσης, ο βρασμός ενός επιβαρυμένου δείγματος είναι ένας

παράγοντας ο οποίος φαίνεται να επηρεάζει αρνητικά τη συγκέντρωση των ΦΕ. Τα αποτελέσματα των μετρήσεών μας συγκρίθηκαν με αυτά των πειραμάτων που διενεργήθηκαν στο εργαστήριο με νερό που ήλθε σε επαφή με πλαστικούς σωλήνες.

Η ημερήσια πρόσληψη ΦΕ για έναν ενήλικα μέσω της πόσης του νερό του δικτύου είναι 3,35 μg/kg ΦΕ και για ένα παιδί αντίστοιχα είναι 11,7 μg/kg. Η πρόσληψη ΦΕ μέσω της πόσης του νερού του δικτύου είναι η κύρια πηγή έκθεσης στις ουσίες αυτές, και αντιστοιχεί στο 88,2% της συνολικής έκθεσης μέσω του νερού. Το υπόλοιπο οφείλεται στην δερματική απορρόφηση και στην εισπνοή των ΦΕ κατά τη διάρκεια του λουτρού. Η επιβάρυνση των εμφιαλωμένων νερών σε ΦΕ, ήταν πολύ χαμηλότερη από αυτή του νερού του δικτύου, καθιστώντας την πρόσληψή τους μέσω της πόσης σχεδόν μηδενική.

ABSTRACT

Phthalate esters (PEs) are used as additives in polymers in order to improve their plasticity. This process is required for materials such as PET and PVC. The products that PEs are added to, range from electrical cables, adhesives and floor coverings to water and food packaging, cosmetics, medical devices and medicines.

Because PEs are not chemically bound to the plastics they are added, they are continuously released into the air, food and liquids. Humans are exposed through ingestion of food and water contaminated with plasticizers, inhalation and dermal exposure during their whole lifetime. PEs possess endocrine disrupting properties. They are among the chemicals of concern called emerging pollutants.

The aim of this thesis was to investigate the occurrence of PEs in potable waters from Crete. The experimental procedure was based upon the protocol of US Environmental Protection Agency (US–EPA). Liquid–liquid extraction with dichloromethane was employed for the isolation of the target analytes. The analysis was performed using a gas chromatograph coupled with a quadrupole mass spectrometer (GC/MS). Nevertheless, the US–EPA method was modified to become faster and to consume less amounts of solvents. Thus, the bank problems were minimized and the method detection limits (MDL) were lowered up to 3.6–53.7 ng/L for DMP and DEHP respectively. Linearity with R^2 values ≥0.9990 was observed for all PEs. The observed repeatability for all PEs was very satisfactory (RSD: 0.23%-3.44%).

Municipal drinking water, in the major cities of Crete, circulating through plastic pipes and stored in plastic storage tanks. The contact of the water with the plastic might cause its contamination with PEs. We collected samples from the drinking water supply network of Heraklion, Rethymno and Chania, which were analyzed for PEs. In addition, drinking water in PET bottles was also analyzed for the same purpose. DEP, DiBP, DBP and DEHP were detected in some water samples. The maximum concentration of DEHP in tap water was 2.04 μg/L. This value is below the maximum admissible concentration value of 6.0 μg/L DEHP in drinking water established by the US–EPA. The concentration, of the examined compounds in tap water, was affected by the seasonal ambient temperature fluctuations and the water temperature (r=0.994, p-value=0.0001). Boiling of tap water resulted in decreased concentrations of PEs. The obtained results of the tap water analysis were compared with those from laboratory experiments of plastic pipes leaching with water.

The calculated daily intake of PEs via tap water drinking was 3.35 μg/kg for adults and 11.7 μg/kg for children. Ingestion of water is the main route of exposure to PEs and

accounts for the 88.2% of the total intake. The rest of it refers to exposure through inhalation and dermal adsorption during bathing and showering. The concentration of PEs measured in bottled water was by far lower than those found in tap water. The daily intake via bottled water drinking is almost insignificant.

Πίνακας περιεχομένων

ΟΙ ΦΘΑΛΙΚΟΙ ΕΣΤΕΡΕΣ 17
1.1 Χημικές ουσίες για την πλαστικοποίηση των πολυμερών 17
1.2 Οι φθαλικοί εστέρες 17
1.3 Κατηγοριοποίηση των φθαλικών εστέρων 21
1.4 Ο μηχανισμός της πλαστικοποίησης 22
1.5 Εφαρμογές και χρήσεις των φθαλικών εστέρων 25
1.6 Νομοθεσία 26
1.6.1 Νομικοί περιορισμοί για την βιομηχανία παιδικών πλαστικοποιημένων προϊόντων 28
1.6.2 Νομικοί περιορισμοί για την βιομηχανία καλλυντικών 29
1.6.3 Νομικοί περιορισμοί για τα πόσιμα ύδατα 29
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 31
ΟΙ ΦΘΑΛΙΚΟΙ ΕΣΤΕΡΕΣ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΚΑΙ ΤΟΝ ΑΝΘΡΩΠΟ 31
2.1 Η παρουσία των φθαλικών εστέρων στο περιβάλλον 31
2.2 Πηγές ΦΕ για τον ανθρώπινο οργανισμό 33
2.2.1 Έκθεση μέσω της κατάποσης 34
2.2.2 Πηγές έκθεσης μέσω της δερματικής επαφής 36
2.2.3 Έκθεση μέσω της εισπνοής 37
2.2.4 Έκθεση μέσω ιατρικών συσκευών και φαρμάκων 37
2.3 Ενδοκρινικοί διαταράκτες στον ανθρώπινο οργανισμό 38
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 41
ΟΙ ΦΘΑΛΙΚΟΙ ΕΣΤΕΡΕΣ ΣΕ ΠΟΣΙΜΑ ΥΔΑΤΑ 41
3.1 Η παρουσία των φθαλικών εστέρων σε εμφιαλωμένα νερά 41
3.1.1 Ρύπανση του νερού κατά την παραγωγική διαδικασία 43
3.1.2 Ρύπανση του νερού από το υλικό της φιάλης 43
3.1.3 Επίδραση του μεγέθους της επιφάνειας της φιάλης 44
3.1.4 Επίδραση του χρόνου αποθήκευσης 44
3.1.5 Επίδραση της θερμοκρασίας αποθήκευσης 44
3.1.6 Επίδραση του pH του νερού 45
3.2 Η παρουσία των φθαλικών εστέρων σε νερά από το δίκτυο ύδρευσης 45
3.3 Μέθοδοι ανάλυσης των φθαλικών εστέρων σε πόσιμα ύδατα 46
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 49
ΣΤΟΧΟΣ ΚΑΙ ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΜΕΛΕΤΗΣ 49
4.1 Στόχος και αντικείμενο μελέτης 49
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 51
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ 51
5.1 Δειγματοληψία 51
5.2 Πειραματική διαδικασία 58
5.2.1 Αντιδραστήρια 58
5.2.2 Επεξεργασία του δείγματος 59
5.2.3 Έλεγχος των τυφλών δειγμάτων 61
5.3 Οργανολογία 63
5.3.1 Περιστροφικός εξατμιστήρας 63

5.3.2 Αέρια Χρωματογραφία 63
5.3.3 Φασματομετρία Μάζας 66
5.3.3.1 Πηγή Ηλεκτρονικού Ιονισμού 66
5.3.3.2 Τετραπολικός αναλυτής μαζών 67
5.3.3.3 Φάσμα μάζας 68
5.4 Ποσοτικός προσδιορισμός των φθαλικών εστέρων 69
5.5 Στατιστική ανάλυση 71
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 73
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ 73
6.1 Επικύρωση της μεθόδου 73
6.1.1 Γραμμικότητα του ανιχνευτή 73
6.1.2 Γραμμικότητα και ανάκτηση της μεθόδου 73
6.1.3 Επαναληψιμότητα της μεθόδου 75
6.1.3 Υπολογισμός του ορίου ανίχνευσης της μεθόδου 76
6.2 Αναλύσεις τυφλών δειγμάτων 78
6.2.1 Χρήση του υπερκάθαρου νερού στα τυφλά δείγματα 78
6.2.2 Παρουσία των φθαλικών εστέρων στα τυφλά δείγματα 80
6.3 Αποτελέσματα αναλύσεων σε δείγματα νερού 82
6.3.1 Συγκεντρώσεις ΦΕ σε δείγματα νερού από το δίκτυο ύδρευσης 82
6.3.2 Φθαλικοί εστέρες σε δείγματα από τρεις πόλεις της Κρήτης 84
6.3.2.1 Φθαλικοί εστέρες σε δείγματα από την πόλη του Ηρακλείου 86
6.3.3 Επίδραση της θερμοκρασίας στις συγκεντρώσεις των ΦΕ 88
6.3.3.1 Επίδραση της θερμοκρασίας του νερού στους ΦΕ 88
6.3.3.2 Εποχιακή διακύμανση των ΦΕ στο νερό 90
6.3.4 Επίδραση του βρασμού στους φθαλικούς εστέρες στο νερό 91
6.3.5 Συγκεντρώσεις φθαλικών εστέρων που βρέθηκαν σε πλαστικούς σωλήνες 92
6.3.5.1 Συγκεντρώσεις των ΦΕ σε κρύο νερό από πλαστικούς σωλήνες 93
6.3.5.2 Συγκεντρώσεις των ΦΕ σε ζεστό νερό από πλαστικούς σωλήνες 94
6.3.5.3 Μεταφορά των ΦΕ από το πολυμερές στο νερό 96
6.3.6 Συγκεντρώσεις φθαλικών εστέρων στα εμφιαλωμένα νερά 98
6.3.7 Εκτίμηση της επικινδυνότητας 100
6.3.7.1 Ημερήσια έκθεση μέσω της πόσης του νερού 100
6.3.7.2 Ημερήσια έκθεση μέσω της δερματικής απορρόφησης 102
6.3.7.3 Συνολική έκθεση μέσω του νερού 104
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 107
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ 107
7.1 Βελτιστοποίηση της μεθόδου 107
7.2 Φθαλικοί εστέρες στο νερό 107
7.2 Αντιμετώπιση του προβλήματος 110
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 113
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι – Καμπύλες Γραμμικότητας 123
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ – Χρωματογραφήματα 125

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΟΙ ΦΘΑΛΙΚΟΙ ΕΣΤΕΡΕΣ

1.1 Χημικές ουσίες για την πλαστικοποίηση των πολυμερών

Το 1951 η Διεθνής Ένωση Καθαρής και Εφαρμοσμένης Χημείας, IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) όρισε ως πλαστικοποιητή την ουσία ή το υλικό που ενσωματώνεται σε ένα πολυμερές, με σκοπό να του προσδώσει ένα σύνολο ιδιοτήτων που θα βελτιώσουν την χρηστικότητά του. Οι ιδιότητες αυτές συνήθως περιλαμβάνουν την ελαστικότητα, ανθεκτικότητα και ρευστότητα.

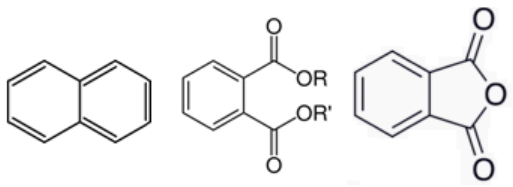
Οι πλαστικοποιητές δρουν μειώνοντας την θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης του πολυμερούς. Είναι ενώσεις σε υγρή ή στερεή μορφή και έχουν χαμηλή τάση ατμών. Είναι αδρανείς με το πολυμερές στο οποίο προστίθενται και αλληλεπιδρούν φυσικά με αυτό δημιουργώντας ένα ομοιογενές σύστημα (Wilkes et al. 2005). Ο ιδανικός πλαστικοποιητής είναι άχρωμος, άοσμος, με αντοχή στο νερό και με χαμηλή πτητικότητα, ελαφρύς, αδρανής, μη τοξικός, μη αναφλέξιμος και με χαμηλό κόστος.

Οι χημικές ενώσεις που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι εστέρες, μονομερή και πολυμερή, πολύ συχνά δικαρβοξυλικά οξέα και επίσης το φωσφορικό οξύ. Η χρήση πολυχλωριωμένων διφαινυλίων καταργήθηκε ύστερα από την απόφαση της Συγκλήτου των Ηνωμένων Πολιτειών (United States Congress) το 1979 και την υπογραφή της Σύμβαση της Στοκχόλμης, το 2001 (Porta and Zumeta, 2002). Από τους εκατοντάδες διαφορετικούς πλαστικοποιητές που υπάρχουν, οι πιο ευρέως χρησιμοποιούμενοι είναι οι εστέρες του 1,2 βενζοδικαρβοξυλικού οξέος (*1,2 benzenedicarboxylic acid*), που εμπειρικώς ονομάζεται φθαλικό οξύ (Heise and Litz, 2004).

1.2 Οι φθαλικοί εστέρες

Οι φθαλικοί εστέρες (ΦΕ) ή φθαλικά (*phthalates*) είναι εστέρες του φθαλικού οξέος ή 1,2 βενζοδικαρβοξυλικού οξέος. Η ονομασία *«φθαλικός»* προέρχεται από το ναφθαλένιο (Σχήμα 1.1α), λόγω της ομοιότητας που εμφανίζουν στη δομή. Ένα μόριο ΦΕ αποτελείται από ένα βενζολικό δακτύλιο με προσδεμένες δυο εστερικές λειτουργικές ομάδες σε δυο

διαδοχικούς άνθρακες του αρωματικού δακτυλίου (Σχήμα 1.1β). Η ανθρακική αλυσίδα κάθε εστερομάδας, R και R', είναι υπεύθυνη για την ονομασία (Πίνακας 1.1) και τις διαφορετικές ιδιότητες κάθε ΦΕ (Πίνακας 1.2).



(α) *(β)* *(γ)*

Σχήμα 1.1 (α) Δομή του ναφθαλενίου. (β) Δομή φθαλικών εστέρων. (γ) Δομή φθαλικού ανυδρίτη.

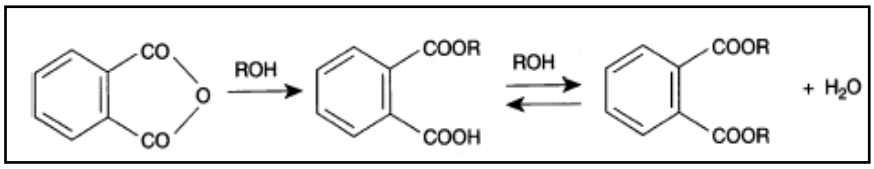
Πίνακας 1.1 Ονοματολογία των πιο κοινών φθαλικών εστέρων[1].

Όνομα	Σύμβολο	Δομή	CAS No.	Μοριακό βάρος
Dimethyl phthalate	DMP	$C_6H_4(COOCH_3)_2$	131-11-3	194,0
Diethyl phthalate	DEP	$C_6H_4(COOC_2H_5)_2$	84-66-2	222,0
Diallyl phthalate	DAP	$C_6H_4(COOCH_2CH{=}CH_2)_2$	131-17-9	246,0
Di-n-propyl phthalate	DPP	$C_6H_4(COO(CH_2)_2CH_3)_2$	131-16-8	250,1
Di-n-butyl phthalate	DBP	$C_6H_4(COO(CH_2)_3CH_3)_2$	84-74-2	278,1
Diisobutyl phthalate	DIBP	$C_6H_4(COOCH_2CH(CH_3)_2)_2$	84-69-5	278,1
Butyl cyclohexyl phthalate	BCP	$CH_3(CH_2)_3OOCC_6H_4COOC_6H_{11}$	84-64-0	304,1
Di-n-pentyl phthalate	DNPP	$C_6H_4(COO(CH_2)_4CH_3)_2$	131-18-0	306,1
Dicyclohexyl phthalate	DCP	$C_6H_4(COOC_6H_{11})_2$	84-61-7	330,1
Butyl benzyl phthalate	BBP	$CH_3(CH_2)_3OOCC_6H_4COOCH_2C_6H_5$	85-68-7	312,1
Di-n-hexyl phthalate	DNHP	$C_6H_4(COO(CH_2)_5CH_3)_2$	84-75-3	334,2
Diisohexyl phthalate	DIHxP	$C_6H_4(COO(CH_2)_3CH(CH_3)_2)_2$	146-50-9	334,2
Diisoheptyl phthalate	DIHpP	$C_6H_4(COO(CH_2)_4CH(CH_3)_2)_2$	41451-28-9	362,2
Butyl decyl phthalate	BDP	$CH_3(CH_2)_3OOCC_6H_4COO(CH_2)_9CH_3$	89-19-0	362,2
Di(2-ethylhexyl) phthalate	DEHP,DOP	$C_6H_4(COOCH_2CH(C_2H_5)(CH_2)_3CH_3)_2$	117-81-7	390,2
Di(n-octyl) phthalate	DNOP	$C_6H_4(COO(CH_2)_7CH_3)_2$	117-84-0	390,2
Diisooctyl phthalate	DIOP	$C_6H_4(COO(CH_2)_5CH(CH_3)_2)_2$	27554-26-3	390,2
n-Octyl n-decyl phthalate	ODP	$CH_3(CH_2)_7OOCC_6H_4COO(CH_2)_9CH_3$	119-07-3	418,3
Diisononyl phthalate	DINP	$C_6H_4(COO(CH_2)_6CH(CH_3)_2)_2$	28553-12-0	418,3
Diisodecyl phthalate	DIDP	$C_6H_4(COO(CH_2)_7CH(CH_3)_2)_2$	26761-40-0	446,3
Diundecyl phthalate	DUP	$C_6H_4(COO(CH_2)_{10}CH_3)_2$	3648-20-2	474,3
Diisoundecyl phthalate	DIUP	$C_6H_4(COO(CH_2)_8CH(CH_3)_2)_2$	85507-79-5	474,3
Ditridecyl phthalate	DTDP	$C_6H_4(COO(CH_2)_{12}CH_3)_2$	119-06-2	530,4
Diisotridecyl phthalate	DITDP	$C_6H_4(COO(CH_2)_{10}CH(CH_3)_2)_2$	27253-26-5	530,4

Πίνακας 1.2 Οι φυσικοχημικές ιδιότητες των φθαλικών εστέρων (Cao, 2010).

ΦΕ	Πυκνότητα (g/ml)	Σ.ζ. (^{o} C)	Σ.τ. (^{o} C)	Τάση Ατμών (25° C, Pa)	Διαλυτότητα στο νερό (25° C, mg/l)	Λιποφιλία $LogK_{ow}$ (25° C)
DMP	1,191	282	2	0,263	5220	1,61
DEP	1,232	295	-40,5	$6,48 \times 10^{-2}$	591	2,54
DPP	1,078	317,5		$1,75 \times 10^{-2}$	77	3,40
DiBP	1,039	327	-37	$4,73 \times 10^{-3}$	9,9	4,27
DBP	1,043	340	-35	$4,73 \times 10^{-3}$	9,9	4,27
BBP	1,119	370	<-35	$2,49 \times 10^{-3}$	3,8	4,70
DCHP	1,383	222 to 228 (0,5kPa)	66	13,3 (150° C)	4,0 (24° C)	3-4
DnHP	1,011	350	-27,4	$3,45 \times 10^{-4}$	0,159	6,00
DEHP	0,985	384	-47	$2,52 \times 10^{-5}$	$2,49 \times 10^{-3}$	7,73
DnOP	0,985	390	-25	$2,52 \times 10^{-5}$	$2,49 \times 10^{-3}$	7,73
DiNP	0,972	370	-50	$6,81 \times 10^{-6}$	$3,08 \times 10^{-4}$	8,60
DiDP	0,966	>400	-50	$1,84 \times 10^{-6}$	$3,81 \times 10^{-5}$	9,46

Η κάθε ανθρακική αλυσίδα προέρχεται από την αλκοόλη με την οποία αντέδρασε ο φθαλικός ανυδρίτης (Σχήμα 1.2) για να σχηματίσει τον αντίστοιχο διεστέρα. Συνήθως χρησιμοποιείται ένα εύρος αλκοολών από την μεθανόλη και την αιθανόλη που έχουν ένα και δύο άτομα άνθρακα αντίστοιχα, έως την τριδέκυλο αλκοόλη με δεκατρία άτομα άνθρακα. Η αλυσίδα μπορεί να είναι γραμμική ή με διακλαδώσεις (Σχήμα 1.3).



Σχήμα 1.2 Αντιδράσεις σχηματισμού φθαλικών εστέρων.

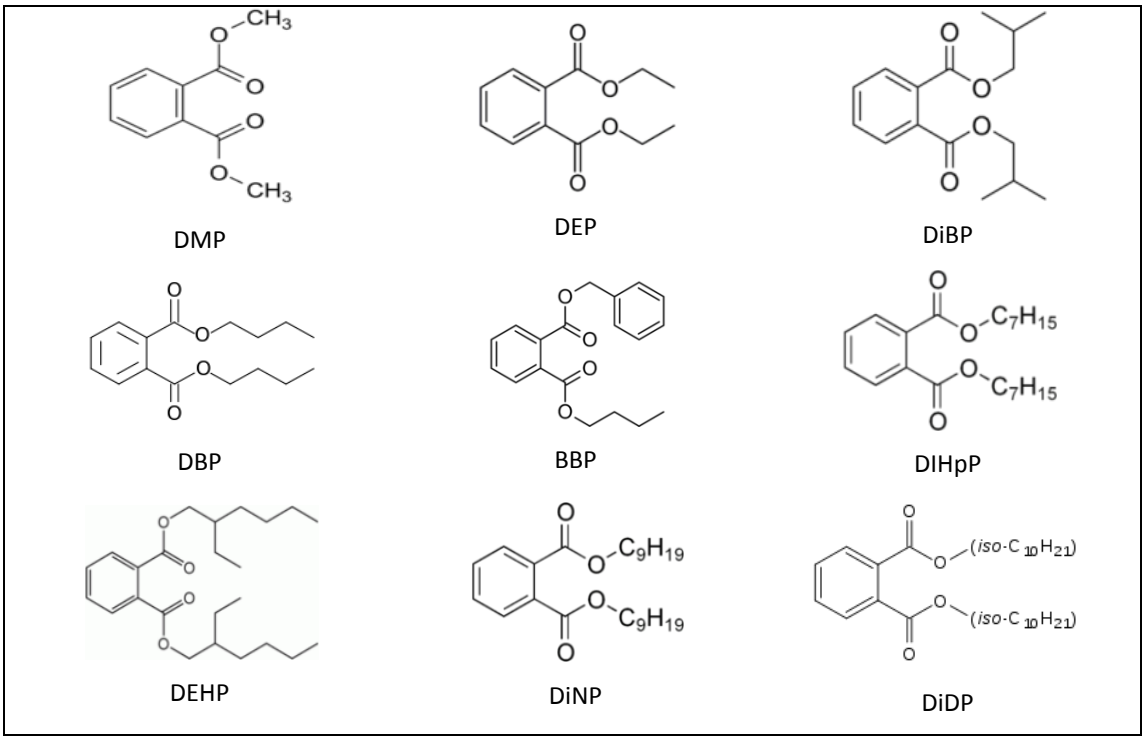
Η διαδικασία παραγωγής ενός ΦΕ ξεκινά με την αντίδραση του φθαλικού ανυδρίτη με την αλκοόλη, προς σχηματισμό ενός μονοεστέρα:

$$\mathbf{C_6H_4(CO)_2O + ROH \rightarrow C_6H_4(CO_2H)CO_2R} \qquad (1.1)$$

Ο υποκαταστάτης R, που προέρχεται από την αλκοόλη, αποτελείται κυρίως από γραμμικές ή διακλαδισμένες άλκυλο αλυσίδες, συνήθως κορεσμένες, και σε μικρότερο βαθμό από φαινυλικές, κυκλοαλκυλικές ή αλκόξυ ομάδες.

Η δεύτερη αντίδραση εστεροποίησης απαιτεί απομάκρυνση νερού, παρουσία καταλύτη οξέος και θέρμανσης. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι ο DBP παρασκευάζεται παρουσία θειϊκού οξέος 1% wt στους 100° C, και η αντίδραση ολοκληρώνεται σε 10 λεπτά (Rylander, 1979; Rylander, 1985).

$$\mathbf{C_6H_4(CO_2H)CO_2R + ROH \rightleftarrows C_6H_4(CO_2R)_2 + H_2O} \qquad (1.2)$$



Σχήμα 1.3 Η δομή εννέα φθαλικών εστέρων.

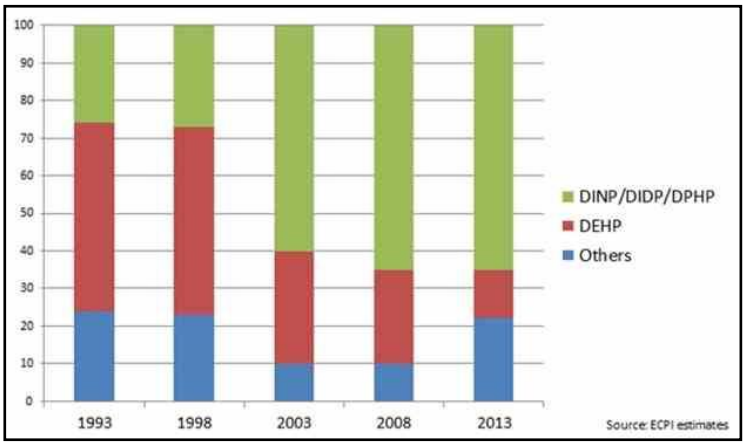
1.3 Κατηγοριοποίηση των φθαλικών εστέρων

Οι ΦΕ διαιρούνται σε δύο διακριτές ομάδες με βάση τον αριθμό των ατόμων άνθρακα στην ανθρακική αλυσίδα. Οι δυο κατηγορίες αυτές, έχουν πολύ διαφορετικές εφαρμογές και τοξικολογικές ιδιότητες:

Υψηλού μοριακού βάρους (*High Molecular Weight, HMW ή high phthalates*). Η κατηγορία αυτή περιλαμβάνει τους εστέρες DINP, DIDP, DPHP, DIUP και DTDP. Στην ομάδα αυτή ανήκουν οι εστέρες οι οποίοι περιέχουν περισσότερα από 8 άτομα άνθρακα στην ανθρακική αλυσίδα. Χαρακτηρίζονται από αυξημένη σταθερότητα και αντοχή. Οι εκτιμήσεις επικινδυνότητας έχουν δείξει θετικά αποτελέσματα σχετικά με την ασφαλή χρήση των εστέρων που ανήκουν σε αυτή την ομάδα.

Χαμηλού μοριακού βάρους (*Low Molecular Weight, LMW ή low phthalates*). Σε αυτή την κατηγορία περιλαμβάνονται οι εστέρες DBP, DiBP, BBP και DEHP. Η ανθρακική αλυσίδα των εστέρων αυτών αποτελείται από 3 έως 8 άτομα ανθράκων. Οι εκτιμήσεις κινδύνου οδήγησαν στην ταξινόμηση και την επισήμανσή τους ως Κατηγορία *1B Reproductive agents*. Αυτοί οι πλαστικοποιητές θα καταργηθούν οριστικά από την Ευρωπαϊκή Ένωση μέχρι το Φεβρουάριο του 2015[2].

Την τελευταία δεκαετία, η ευρωπαϊκή αγορά έχει στραφεί από τους ΦΕ χαμηλού μοριακού βάρους στους εστέρες υψηλότερου μοριακού βάρους. Σήμερα, περισσότερο από 80% των φθαλικών που χρησιμοποιούνται αντιστοιχεί στους *high phthalates*. Στην Σχήμα 1.4 απεικονίζεται διαγραμματικά η χρονική εξέλιξη αυτής της προσπάθειας.



Σχήμα 1.4 Η χρήση φθαλικών εστέρων χαμηλού και υψηλού μοριακού βάρους στην δυτική Ευρώπη μέχρι το 2013[3].

Το Ευρωπαϊκό Συμβούλιο για Πλαστικοποιητές και Ενδιάμεσα, (European Council for Plasticizers and Intermediates, ECPI) διακρίνει τρεις κατηγορίες ΦΕ. Η διάκριση αυτή γίνεται με βάση τη χρήση τους και τα χαρακτηριστικά που προσδίδουν στα πολυμερή[4].

Πρωτογενείς: Είναι συμβατοί με το πολυμερές σε μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων. Προσδίδουν στο πολυμερές την ιδιότητα να επιμηκύνεται, να μορφοποιείται και να κόβεται.

Δευτερογενείς: Έχουν περιορισμένη συμβατότητα με το πολυμερές και όταν προστίθενται μόνοι τους δεν επιφέρουν τα επιθυμητά αποτελέσματα πλαστικοποίησης. Χρησιμοποιούνται σε συνδυασμό με τους πρωτογενείς πλαστικοποιητές και ενισχύουν την συνολική απόδοση.

Παράγοντες επέκτασης (extenders): Είναι απολύτως μη συμβατοί με το πολυμερές και χρησιμοποιούνται σε συνδυασμό με τους πρωτογενείς πλαστικοποιητές με στόχο να μειωθεί το κόστος της διαδικασίας.

1.4 Ο μηχανισμός της πλαστικοποίησης

Έχουν διατυπωθεί τρεις διαφορετικές θεωρίες που περιγράφουν τον μηχανισμό της πλαστικοποίησης (Wilkes et al. 2005):

- Η θεωρία της λίπανσης *(The Lubrication Theory),*
- Η θεωρία της γέλης *(The Gel Theory)* και
- Η θεωρία του ελεύθερου όγκου *(The Free Volume Theory).*

Σύμφωνα με την θεωρία της λίπανσης, σε υψηλές θερμοκρασίες τα μόρια του πλαστικοποιητή διαχέονται στο πολυμερές και εξασθενούν τις αλληλεπιδράσεις Van der Waals που αναπτύσσονται μεταξύ των αλυσίδων του πολυμερούς. Έτσι, εμποδίζεται ο σχηματισμός ενός άκαμπτου δικτύου από τις αλυσίδες του πολυμερούς. Το αποτέλεσμα είναι ότι το υλικό γίνεται πιο εύκαμπτο, μαλακό και υπάρχει δυνατότητα επιμήκυνσής του.

Η θεωρία της γέλης εξετάζει το πολυμερές σαν ένα υλικό που δεν είναι ούτε στερεό ούτε υγρό αλλά βρίσκεται σε μια ενδιάμεση κατάσταση. Σε αυτή την περίπτωση, οι πλαστικοποιητές παρεμβάλλονται μεταξύ των πολυμερικών μορίων και αίρουν τις αλληλεπιδράσεις πολυμερές – πολυμερές. Εφαρμόζοντας εξωτερική δύναμη, οι ασθενείς

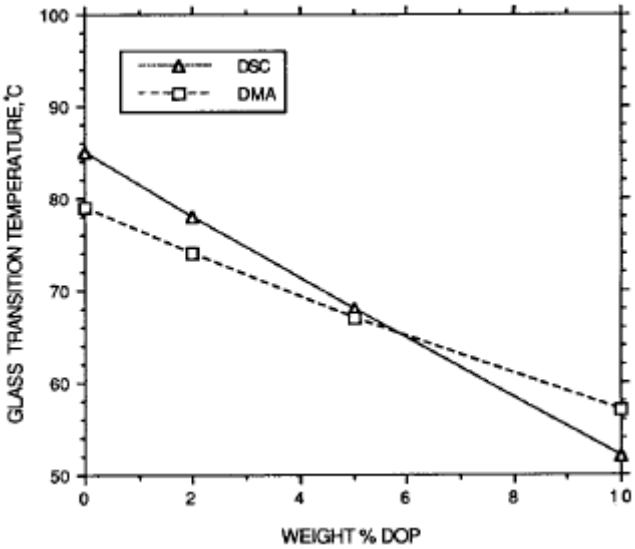
αλληλεπιδράσεις μεταξύ πολυμερούς και πλαστικοποιητή υπερνικούνται, επιτρέποντας στο επεξεργασμένο υλικό να κάμπτεται, να συμπιέζεται και να επιμηκύνεται.

Η τρίτη θεωρία, βασίζεται στον ελεύθερο όγκο που υπάρχει μεταξύ των αλυσίδων του πολυμερούς. Όταν ο χώρος αυτός είναι μικρός, το πολυμερές είναι ένα σκληρό και άκαμπτο υλικό, καθώς δεν υπάρχει διαθέσιμος ελεύθερος χώρος ώστε τα μόρια να κινούνται. Όταν το πολυμερές θερμαίνεται σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από την θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g), η θερμική ενέργεια και οι δονήσεις των μορίων δημιουργούν μεγαλύτερο ελεύθερο όγκο (free volume) και το σύστημα γίνεται εύκαμπτο και ελαστικό. Οι πλαστικοποιητές που προστίθενται είναι μικρά μόρια μεταξύ των αλυσίδων του πολυμερούς, με αποτέλεσμα να αυξάνουν τον ελεύθερο όγκο και να μειώνουν την T_g του υλικού (Wilkes et al. 2005).

Όλα τα πολυμερή αποτελούνται από το άμορφο και το κρυσταλλικό τμήμα. Η κατάσταση υαλώδους μετάπτωσης (ΚΥΜ), είναι μια ιδιότητα του άμορφου τμήματος. Κατά την ΚΥΜ το κρυσταλλικό μέρος παραμένει κρυσταλλικό. Η θερμοκρασία που καθορίζει την κατάσταση του άμορφου τμήματος λέγεται θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης[5].

- Θερμοκρασία μεγαλύτερη από την Tg, το πολυμερές έχει ελαστικές ιδιότητες. Τα μόρια του άμορφου τμήματος έχουν την ικανότητα να κινούνται και να συστρέφονται, έχουν δηλαδή ιδιότητες υγρού.
- Θερμοκρασία μικρότερη από την Tg, το πολυμερές έχει χάσει την ελαστικότητά του. Αν ασκηθεί εξωτερική δύναμη, το πολυμερές σπάει (ψαθυρή θραύση).
- Θερμοκρασία ίση με την Tg, το πολυμερές είναι γυαλί: σε μικρά χρονικά διαστήματα έχει ιδιότητες στερεού (ακίνητα μόρια) ενώ σε βάθος χρόνου φαίνεται ότι συμπεριφέρεται σαν υγρό, δηλαδή τα μόρια κινούνται.

Ο στόχος της πλαστικοποίησης είναι να μειωθεί η Tg του πολυμερούς. Η Tg για το υλικό PET είναι στους 69° C, ενώ για το PVC είναι 81° C. Ανάλογα με την ποσότητα και το είδος του πλαστικοποιητή που προστίθεται, μεταβάλλεται η Tg (Woo and Cheung, 1990) και οι ιδιότητες του πολυμερούς (Σχήμα 1.5).



Σχήμα 1.5 Η μεταβολή της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης (Tg) για το υλικό PET ανάλογα με την ποσότητα DEHP που προστίθεται. Οι μετρήσεις έγιναν με τις τεχνικές DSC και DMA(Woo and Cheung, 1990).

Απαραίτητη προϋπόθεση για την αποτελεσματικότητα της πλαστικοποίησης, είναι η παρουσία ενός πολικού και ενός μη πολικού τμήματος στο μόριο του πλαστικοποιητή. Το πολικό τμήμα του μορίου αλληλεπιδρά με το πολυμερές ενώ το μη πολικό επιτρέπει και ελέγχει το βαθμό της αλληλεπίδρασης ώστε να μην διαλυθεί το πολυμερές στον πλαστικοποιητή. Στις τρεις παραπάνω θεωρίες, η «σύνδεση» των ΦΕ με το πολυμερές βασίζεται στις πολικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ του πολικού κέντρου του εστέρα (ομάδα –C=O) με τις θετικά φορτισμένες περιοχές του πολυμερούς. Στην περίπτωση του PVC, η θετικά φορτισμένη περιοχή είναι ο άνθρακας που σχηματίζει το δεσμό με το χλώριο. Οι αλληλεπιδράσεις αυτές δημιουργούνται σε πολύ υψηλή θερμοκρασία και όταν το μίγμα ψυχθεί, οι αλληλεπιδράσεις παραμένουν.

Από τον μηχανισμό της πλαστικοποίησης προκύπτουν δύο συμπεράσματα:

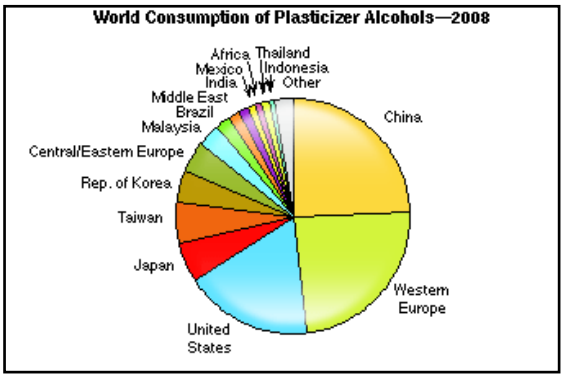
1. Οι αλυσίδες του ΦΕ παρεμβάλλονται ανάμεσα στις αλυσίδες του πολυμερούς, συνεπώς, μικρές αλλαγές στο μήκος της αλυσίδας του πλαστικοποιητή προκαλούν αλλαγές στις ιδιότητες του πλαστικοποιημένου πολυμερούς.
2. Οι ΦΕ δεν είναι χημικά συνδεδεμένοι με το πολυμερές. Ασθενείς αλληλεπιδράσεις συγκρατούν τα χημικές ενώσεις πάνω στο πολυμερές. Μεταβολές στο περιβάλλον του πολυμερούς όπως είναι η αύξηση της θερμοκρασίας, οδηγούν στην άρση των αλληλεπιδράσεων αυτών και την ελευθέρωση του πλαστικοποιητή από το πολυμερές στο περιβάλλον.

1.5 Εφαρμογές και χρήσεις των φθαλικών εστέρων

Οι ΦΕ βρίσκουν εφαρμογή ως πρόσθετα σε ένα πολύ μεγάλο εύρος προϊόντων μαζικής κατανάλωσης. Τα πλαστικά μέρη αυτοκινήτων, ηλεκτρικά καλώδια, σωλήνες, κόλλες και επενδύσεις δαπέδων, ακόμα και συσκευασίες νερού και τροφίμων, καλλυντικά και είδη προσωπικής φροντίδας, ιατρικές συσκευές και φάρμακα, είναι μερικά από τα προϊόντα στα οποία προστίθενται οι ΦΕ.

Ειδικότερα, οι ΦΕ προστίθενται σε καλλυντικά όπως, ενυδατικές κρέμες, σκιές ματιών και βερνίκια νυχιών. Οι ενώσεις με χαμηλό μοριακό βάρος χρησιμοποιούνται ως διαλύτες σε αρώματα, σπρέι μαλλιών και αποσμητικά σώματος. Η ιδιότητά τους να σταθεροποιούν το άρωμα σε ένα προϊόν, τους καθιστούν απαραίτητο συστατικό σε προϊόντα όπως κρέμες σώματος, αφρόλουτρα και σαμπουάν. Πολύ συχνά, αν και εσφαλμένα, η παρουσία τους στο προϊόν δεν αναφέρεται. Ωστόσο, υποδηλώνεται από τον όρο *fragrance* ή *parfum* στην ετικέτα των συστατικών αυτών των προϊόντων[6]. Οι πλαστικές συσκευασίες τροφίμων, η πλαστική μεμβράνη περιτύλιξης τροφίμων και το αλουμινόχαρτο, είναι υλικά στα οποία προστίθενται οι ΦΕ. Από τον κατάλογο δεν απουσιάζουν τα πλαστικά πολυμερή τα οποία χρησιμοποιούνται για την εμφιάλωση του νερού και των αναψυκτικών (Tickner et al. 2001; Hauser et al. 2004; Hauser and Calafat, 2005; Schettler, 2005; Heudorf et al. 2007; Cao, 2010; Fierens et al. 2012).

Το Σχήμα 1.6α,β δείχνει την παγκόσμια κατανάλωση των αλκοολών που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή των πλαστικοποιητών, κατά τα έτη 2008 και 2012. Περίπου το 45% των αλκοολών που παράγονται, χρησιμοποιείται για την σύνθεση των ΦΕ. Συνεπώς, το ποσοστό παγκόσμιας κατανάλωσής τους, είναι αντιπροσωπευτικό της παγκόσμιας παραγωγής ΦΕ.



Σχήμα 1.6α Παγκόσμια κατανάλωση αλκοολών που χρησιμοποιούνται στην παραγωγή φθαλικών, κατά το έτος 2008[7].

Σχήμα 1.6β Παγκόσμια κατανάλωση αλκοολών που χρησιμοποιούνται στην παραγωγή φθαλικών, κατά το έτος 2012[7].

Λόγω της γρήγορης ανάπτυξης της Κίνας, προβλέπεται αύξηση στην παραγωγή των φθαλικών με ρυθμό 3,8% ετησίως κατά τα έτη 2011-2018. Το 74% των αλκοολών που καταναλώθηκαν το 2012 αντιστοιχεί στις 2-ethylhexanol (2-EH) και n-butanol, οι οποίες χρησιμοποιούνται για την παραγωγή των εστέρων DEHP, DiBP, DBP και BBP. Το ποσοστό αυτό το 2008 ήταν 70%. Αναμένεται αύξηση της κατανάλωσης και των δύο αλκοολών κατά τα έτη 2012-2018. Ωστόσο, νομοθετικοί περιορισμοί από τους οργανισμούς υγείας και περιβάλλοντος μπορεί να επηρεάσουν αρνητικά την χρήση ορισμένων ΦΕ και να αντικατασταθούν από άλλους φθαλικούς ή πλαστικοποιητές.

1.6 Νομοθεσία

Λόγω των δυσμενών επιπτώσεων που έχουν οι ΦΕ στην υγεία του ανθρώπου, η παρουσία τους σε προϊόντα ευρείας κατανάλωσης παρακολουθείται και διέπεται από νομοθετικούς περιορισμούς και απαγορεύσεις. Ωστόσο, επειδή δεν έχει διευκρινιστεί πλήρως η επικινδυνότητα που παρουσιάζουν όλοι οι φθαλικοί για τον ανθρώπινο οργανισμό, ορισμένοι δεν υπόκεινται σε νομοθετικό περιορισμό. Με βάση τις μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί σε τρωκτικά και ανθρώπους, τέθηκαν οι τιμές Ανεκτής Ημερήσιας Πρόσληψης (Tolerable Daily Intake, TDI) από την Επιστημονική Επιτροπή της Ευρωπαϊκής Ένωσης (European Union Scientific Committee on Toxicity Ecotoxicity and the Environment, EU CSTEE). Οι τιμές αυτές εκτιμούν την ποσότητα μιας ουσίας η οποία βρίσκεται στην τροφή και το νερό και μπορεί να προσλαμβάνεται από τον άνθρωπο εφ όρου ζωής χωρίς αξιόλογο κίνδυνο για την υγεία. Αναφέρονται σε ημερήσια πρόσληψη και εκφράζονται σε ποσότητα ουσίας ανά μονάδα βάρους σώματος (μg/kg bw/ημέρα).

Η Υπηρεσία Τοξικών Ουσιών και Μητρώου Ασθενειών (Agency for Toxic Substances and Disease Registry, ATSDR) στις Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής (ΗΠΑ), εκφράζει τις συγκεντρώσεις αυτές με το Ελάχιστο Επίπεδο Κινδύνου (Minimal Risk Level, MRL). Ανάλογα με το χρόνο έκθεσης αναφέρονται σε οξεία έκθεση από του στόματος (1 έως 14 ημέρες), ενδιάμεση έκθεση (15-365 ημέρες) και χρόνια έκθεση (>365 ημέρες). Η Δόση Αναφοράς από του στόματος (oral Reference Dose, RfD) έχει τεθεί από την Υπηρεσία Προστασίας του Περιβάλλοντος στις ΗΠΑ (US–EPA) και αναφέρεται σε χρόνια έκθεση. Στον Πίνακα 1.3 φαίνονται οι ανώτατες επιτρεπτές συγκεντρώσεις των ΦΕ στον ανθρώπινο οργανισμό, όπως έχουν θεσπιστεί από την ATSDR, την US–EPA, την EU CSTEE, τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (World Health Organization, WHO) και τον Health Canada.

Πίνακας 1.3 Εκτίμηση του κινδύνου από τους ΦΕ (ATSDR, US-EPA, EU CSTEE, Health Canada, WHO).

ΦΕ	Επιτροπή, έτος	MRL/TDI/RfD	mg/kg/ημέρα	Τοξικότητα
DEP	ATSDR 1995	MRL (οξεία έκθεση)	7	Αλλοιώσεις στο βάρος οργάνων
		MRL (χρόνια έκθεση)	5	
	US-EPA 1993a	RfD	0,8	
DBP	ATSDR 2001	MRL	0,5	Αναπαραγωγικό σύστημα
	US-EPA 1990	RfD	0,1	
	EU CSTEE 1998 a, b	TDI	0,1	
	Health Canada 1994	TDI	0,06	
BBP	US-EPA 1993 b	RfD	0,2	Αλλοιώσεις στο βάρος οργάνων, Αναπαραγωγικό σύστημα
	EU CSTEE 1998 a, b	TDI	0,2	
DEHP	US-EPA 1991	RfD	0,020	Αυξημένο βάρος ήπατος, Αναπαραγωγικό σύστημα
	ATSDR 2002	MRL (χρόνια έκθεση)	0,06	
		MRL (ενδιάμεση έκθεση)	0,1	
	EU CSTEE 1998 a, b	TDI	0,05	
	Health Canada 1994	TDI	0,044	
	WHO 2003	TDI	0,025	
DnOP	ATSDR 1997	MRL (οξεία έκθεση)	3	Διαταραχές σε ήπαρ και θυρεοειδή
		MRL (ενδιάμεση έκθεση)	0,4	
	EU CSTEE 1998 a, b	TDI	0,37	
DINP	EU CSTEE 1998 a, b	TDI	0,15	Διαταραχές σε ήπαρ
DIDP	EU CSTEE 1998 a, b	TDI	0,25	Διαταραχές σε ήπαρ

Να σημειωθεί ότι για τον εστέρα DiBP δεν έχει οριστεί ακόμα όριο TDI επειδή δεν έχει βρεθεί ακόμα συσχέτιση μεταξύ της δόσης και των διαταραχών που προκαλεί. Τα προβλήματα που προκαλεί στο αναπαραγωγικό σύστημα και στην ανάπτυξη του ανθρώπου είναι όμοια με αυτά που προκαλούν οι DEHP και DBP[8].

1.6.1 Νομικοί περιορισμοί για την βιομηχανία παιδικών πλαστικοποιημένων προϊόντων

Μέχρι το 1980, ο ΦΕ DEHP ήταν ο επικρατέστερος πλαστικοποιητής σε παιδικά προϊόντα κατασκευασμένα από PVC. Το 1982, βιολογικές έρευνες καρκινογένεσης που διεξήχθηκαν από το Εθνικό Πρόγραμμα Τοξικολογίας (National Toxicology Program) έδειχναν ότι υψηλές δόσεις DEHP ήταν καρκινογόνες για το ήπαρ των τρωκτικών. Σαν αποτέλεσμα αυτών, η US-EPA ταξινόμησε τον DEHP στην κατηγορία B2 δηλαδή, ουσία πιθανώς καρκινογόνος για τον άνθρωπο (Wilkinson and Lamb, 1999). Οι βιομηχανίες παιχνιδιών της Αμερικής (Toy Manufactures of America, TMA) ανέπτυξαν ένα εθελοντικό πρότυπο για την μείωση της ποσότητας του DEHP κάτω από 3% σε πιπίλες και βοηθήματα οδοντοφυΐας κατασκευασμένα από PVC (TMA, 1986).

Το 1993 θεσπίστηκε η Ρύθμιση για τις Υφιστάμενες Ουσίες (Existing Substances Regulation, ESR) (Council Regulation EEC 793/93) με σκοπό την αξιολόγηση και τον έλεγχο των κινδύνων που θέτουν οι υπάρχουσες χημικές ουσίες. Δημιουργήθηκαν δύο κατηγορίες χημικών ενώσεων: στην πρώτη ανήκουν οι ενώσεις που παράγονται ή εισάγονται και η ποσότητά τους υπερβαίνει τους 1000 τόνους ανά έτος (Χημικές ενώσεις μεγάλου όγκου παραγωγής, High Production Volume Chemicals – HPVC) και στην δεύτερη ανήκουν τα χημικές ενώσεις που παράγονται ή εισάγονται και οι ποσότητά τους είναι 10-1000 τόνοι ανά έτος (Χημικές ενώσεις μικρού όγκου παραγωγής, Low Production Volume Chemicals – LPVC). Η λίστα των HPVCs περιέχει 22 ΦΕ, ενώ η LPVC περιέχει 11.

Ένα μεγάλο κύμα ανησυχίας σχετικά με τα θέματα υγείας που προκύπτουν από τη χρήση των φθαλικών εστέρων, ειδικά τον DINP, ξεκίνησε το 1997. Οι Αρχές της Δανίας διαπίστωσαν ότι πολύ μεγάλη ποσότητα DINP εκλύεται από παιδικά προϊόντα κατασκευασμένα από PVC, εισαγόμενα από την Κίνα. Τα προϊόντα αυτά αποσύρθηκαν εθελοντικά από την Δανέζικη αγορά, εν αναμονή περαιτέρω αξιολόγησης. Το παράδειγμα ακολούθησαν κι άλλες Ευρωπαϊκές χώρες όπως Σουηδία, Αυστρία, Γερμανία, Γαλλία και Ιταλία.

Η Ευρωπαϊκή Επιτροπή τοποθετήθηκε, και λαμβάνοντας υπόψη τις τρέχουσες μελέτες, όρισε αναγκαίο να διεξαχθούν περαιτέρω έρευνες τόσο για τα προϊόντα που

περιέχουν τους ΦΕ, όσο και για την συνολική έκθεση του ανθρώπου – και ιδιαίτερα των παιδιών, σε αυτούς (EU CSTEE, 1998a). Κατόπιν τούτου, αρκετά κράτη μέλη εκδήλωσαν την πρόθεσή τους να απαγορεύσουν ή να ελέγξουν τις πωλήσεις των ύποπτων προϊόντων.

Σύμφωνα με την Οδηγία 2005/84/EC, η οποία υπάγεται στον κανονισμό REACH (Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals), και την τρίτη αναθεώρηση της στρατηγικής COM (1999) 706, SEC (2007) 1635, θέτονται περιορισμοί ή απαγορεύεται η χρήση των ΦΕ χαμηλού μοριακού βάρους σε προϊόντα που απευθύνονται σε παιδιά, δηλαδή παιδικά παιχνίδια και αντικείμενα φροντίδας παιδιών. Συγκεκριμένα, έχει απαγορευτεί η παρουσία των DEHP, DBP, DiBP και BBP σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 0,1%. Οι ΦΕ με μεγαλύτερο μοριακό βάρος όπως οι DINP, DIDP, DnOP, επιτρέπεται να χρησιμοποιούνται σε προϊόντα που δεν έρχονται σε επαφή με το στόμα των παιδιών.

Η Καλιφόρνια τον Ιανουάριο 2009 έγινε η πρώτη Πολιτεία της Αμερικής η οποία απαγόρεψε την πώληση προϊόντων που προορίζονται για παιδιά και περιέχουν ΦΕ σε ποσοστό μεγαλύτερο από 0,1%. Οι ΦΕ που απαγορεύτηκαν σε κάθε περίπτωση είναι οι DEHP, DBP και BBP. Διαφορετικοί περιορισμοί ισχύουν στην περίπτωση που το προϊόν δεν έρχεται σε επαφή με το στόμα των παιδιών.

1.6.2 Νομικοί περιορισμοί για την βιομηχανία καλλυντικών

Διαφορετικοί είναι οι περιορισμοί που διέπουν την βιομηχανία των καλλυντικών. Σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή Νομοθεσία Καλλυντικών (European Cosmetics Legislation), απαγορεύεται η χρήση των ΦΕ χαμηλού μοριακού βάρους σε προϊόντα προσωπικής φροντίδας, διότι έχουν ταξινομηθεί στον κανονισμό REACH (2006/1907/EC) ως ουσίες καρκινογόνες, μεταλλαξιογόνες και τοξικές για την αναπαραγωγή (CMR, carcinogenic, mutagenic, repro-toxic). Εξαίρεση αποτελούν οι ΦΕ DMP και DEP οι οποίοι επιτρέπεται να χρησιμοποιηθούν ως πρόσθετα. Η νομοθεσία στις ΗΠΑ δεν απαγορεύει την χρήση των ΦΕ στα καλλυντικά, ωστόσο, κάποιες εταιρίες εθελοντικά δεν τους χρησιμοποιούν. Να σημειωθεί ότι στην περίπτωση των καλλυντικών, η χρήση ΦΕ υψηλού μοριακού βάρους δεν μπορεί να αντικαταστήσει την χρήση των φθαλικών εστέρων χαμηλότερου μοριακού βάρους (ECPI).

1.6.3 Νομικοί περιορισμοί για τα πόσιμα ύδατα

Η Οδηγία 2007/19/EC τροποποίησε την 2002/72/EC και θέτει αυστηρούς περιορισμούς στην χρήση πέντε ΦΕ χαμηλού μοριακού βάρους σε πλαστικά προϊόντα που

έρχονται σε επαφή με τρόφιμα. Ο DEHP ως ο πιο ευρέως χρησιμοποιούμενος ΦΕ, βρίσκεται στον κατάλογο των ουσιών προτεραιότητας στα πλαίσια της πολιτικής της Ευρωπαϊκής Ένωσης και του WHO για τα πόσιμα και καθαρά ύδατα. Πιο συγκεκριμένα, η ανώτατη συγκέντρωση του DEHP που επιτρέπεται σε πόσιμα και καθαρά ύδατα είναι τα 8,0 μg/L (WHO, 2003). Η US-EPA με το νόμο Δράση για το Ασφαλές Πόσιμο νερό θέτει μέγιστο επιτρεπτό όριο την τιμή 6,0 μg/L για τον DEHP σε πόσιμα ύδατα. Ακόμα, προτείνει συνεχή έλεγχο και των άλλων ΦΕ στο πόσιμο νερό, ιδιαίτερα όταν ξεπερνούν τα 0,6 μg/L (US–EPA, 1991).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΟΙ ΦΘΑΛΙΚΟΙ ΕΣΤΕΡΕΣ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΚΑΙ ΤΟΝ ΑΝΘΡΩΠΟ

2.1 Η παρουσία των φθαλικών εστέρων στο περιβάλλον

Οι ΦΕ που συναντώνται στο περιβάλλον είναι κυρίως ο DEHP και σε μικρότερες συγκεντρώσεις οι DBP και BBP. Εισέρχονται στο περιβάλλον κατά την παραγωγή και βιομηχανία προϊόντων (*minor pathway*). Οι ΦΕ που υπάρχουν σε προϊόντα που χρησιμοποιούνται ή απορρίπτονται, περνούν στην αέρια φάση λόγω εξάτμισης ή λόγω έκπλυσης των προϊόντων αυτών (*major pathway*) (Heise and Litz, 2004).

Οι Berset and Etter-Holzer (2001) παρουσίασαν μια λίστα από βιβλιογραφικά δεδομένα που αφορούν σε έρευνες που έχουν πραγματοποιηθεί σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Η ανεπεξέργαστη εισροή περιέχει υψηλότερες συγκεντρώσεις DEHP σε σχέση με την επεξεργασμένη υγρή εκροή. Ωστόσο, η λυματολάσπη που προκύπτει από την επεξεργασία μπορεί να περιέχει συγκεντρώσεις που ποικίλουν από το μηδέν μέχρι 160 mg/kg ξηρής μάζας (ξ.μ.). Όπως προκύπτει, ο DEHP προσροφάται απευθείας στα στερεά σωματίδια της ιλύος.

Η λυματολάσπη που προκύπτει από τις εγκαταστάσεις αυτές αναμιγνύεται με το χώμα. Οι Vikelsøe et al. (2002) ανέλυσαν χώμα το οποίο είχε αναμειχθεί με λυματολάσπη και βρέθηκαν έως και 2 mg DEHP/kg ξ.μ, σημαντικές ποσότητες DBP και nonyl phthalates. Σε νερά ποταμών βρέθηκαν οι DEHP, DBP, DiBP, και DEP, με τον πρώτο να έχει την μεγαλύτερη συγκέντρωση. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι στον Ρήνο βρέθηκαν 10 μg/L DEHP (Furtmann 1994). Ο Tan (1995) αναφέρει επίπεδα πάνω από 60 μg/L στο νερό ποταμού στην Μαλαισία και έως 15 mg/kg στα ιζήματα.

Υπολογίζεται ότι η ιλύς που εναποτίθεται στους Χώρους Υγειονομικής Ταφής Απορριμμάτων (ΧΥΤΑ) μπορεί να περιέχει περίπου 1 kg ΦΕ ανά τόνο ξ.μ. από το οποίο το 1 g φθαλικών διαφεύγει στα υπόγεια ύδατα μέσω στράγγισης. Οι ΧΥΤΑ αποτελούν δεξαμενή

αποθήκευσης ΦΕ. Εκτιμάται ότι στην Δυτική Ευρώπη 250 τόνοι DEHP διαφεύγουν στα υπόγεια ύδατα ετησίως (Bauer and Herrmann 1997).

Στην Ευρώπη ισχύουν νομοθετικοί περιορισμοί μόνο για τον DEHP. Η Δανία έχει θεσπίσει ως ανώτατο όριο τα 50 mg/kg ξ.μ. στην λυματολάσπη ενώ το ευρωπαϊκό σχέδιο προβλέπει 100 mg/kg ξ.μ. (Braun et al. 2001).

Οι Gibson et al. (2007) αναφέρουν συγκέντρωση 25 ng/L για τον DEHP σε νερό από πηγή. Σε προγενέστερη έρευνα (Mihovec-Grdic et al. 2002) αναφέρονται υψηλές συγκεντρώσεις ΦΕ σε υπόγεια ύδατα. Αναλυτικότερα, ND-3,6 mg/L DMP, ND-14,8 mg/L DEP, ND-18,1 mg/L DBP, ND-7,0 mg/L BBP, ND-5,3 mg/L DEHP και από ND-2,8 mg/L DnOP. Όπως προέκυψε από την συγκεκριμένη έρευνα, οι ΧΑΔΑ (Χώροι Ανεξέλεγκτης Διάθεσης Απορριμάτων) είναι υπεύθυνοι για την επιβάρυνση των υπόγειων υδάτων με ΦΕ. Μάλιστα, κατά την χειμερινή περίοδο όπου οι βροχές είναι άφθονες, παρατηρήθηκαν υψηλότερες συγκεντρώσεις ΦΕ στα υπόγεια ύδατα. Κατά την περίοδο ξηρασίας, πολύ λίγοι ΦΕ βρέθηκαν σε βάθος ικανό να ρυπάνει τα υπόγεια ύδατα.

Οι Penalver et al. (2001) βρήκαν ποσότητες από πέντε ΦΕ στα νερά του ποταμού Έβρου και σε δύο λιμάνια της Ταρραγόνας στην Καταλονία. Το ένα από το δύο λιμάνια χρησιμοποιείται από τις βιομηχανίες, ενώ το δεύτερο αξιοποιείται για την αλιεία. Οι συγκεντρώσεις των ΦΕ που ανιχνεύτηκαν στο βιομηχανικό λιμάνι ξεπερνούν τις συγκεντρώσεις που βρέθηκαν στο αλιευτικό λιμάνι και στον Έβρο (Πίνακας 2.1).

Πίνακας 2.1 Συγκεντρώσεις ΦΕ (μg/L) που βρέθηκαν σε τρία περιβαλλοντικά δείγματα (Penalver et al. 2001).

ΦΕ	**Έβρος**	**Αλιευτικό λιμάνι**	**Βιομηχανικό λιμάνι**
DMP	ND	1,6	2,1
DEP	0,6	1,4	1,8
DBP	0,4	1,3	1,9
BBP	ND	0,5	1,1
DEHP	1,1	2,1	3,2

Οι Clark et al. (2003) προσδιόρισαν τις συγκεντρώσεις των ΦΕ σε διάφορες περιβαλλοντικές μήτρες, όπως το έδαφος, τα υπόγεια και επιφανειακά ύδατα και τον αέρα σε εσωτερικούς και εξωτερικούς χώρους. Στον Πίνακα 2.2 συνοψίζονται οι τιμές που αφορούν στον DEHP.

Πίνακας 2.2 Μέσες τιμές συγκεντρώσεων του DEHP σε περιβαλλοντικές μήτρες (Clark et al. 2003).

Περιβαλλοντική μήτρα	Συγκέντρωση	Εύρος
Υπόγεια ύδατα (μg/L)	15,7	ND-470
Επιφανειακά ύδατα (μg/ L)	0,21	<0,002-137
Πόσιμα ύδατα (μg/ L)	0,55	0,16-170
Ιζήματα (μg/g)	1,4	0,0003-218
Έδαφος (μg/g)	0,03	0,03-1280
Εξωτερικός αέρας (ng/m^3)	5	<0,4-65
Αέρας σε εσωτερικούς χώρους (ng/m^3)	109	20-240
Σκόνη (g/kg)	3,24	2,38-4,1
Υγρά απόβλητα (μg/ L)	27	0,01-4400
Ιλύς (g/kg)	0,3	0,0004-58,3
Βρόχινα ύδατα (μg/ L)	0,17	0,004-0,68

2.2 Πηγές ΦΕ για τον ανθρώπινο οργανισμό

Η διευρυμένη χρήση των φθαλικών έχει σαν αποτέλεσμα την πολλαπλή έκθεση του ανθρώπου σε αυτούς, μέσω της κατάποσης, εισπνοής και απορρόφησης από το δέρμα (Heudorf et al. 2007; Blount et al. 2000). Στο Γενικό Χημείο του Κράτους (ΓΧΚ) στην Ελλάδα και την Κύπρου, ελέγχεται από το 1992 μια ποικιλία υλικών που έρχονται σε επαφή με τρόφιμα όπως τα πλαστικά, κεραμικά, μεταλλικά και αντικολλητικά (Πίνακας 2.3).

Πίνακας 2.3 Ευρήματα από ελέγχους του ΓΧΚ για την παρουσία των ΦΕ σε προϊόντα ευρείας κατανάλωσης (Ιωάννου-Κακούρη, 2010).

Δείγματα που συλλέχτηκαν	Είδος/Προϊόν	Επιβαρυμένα Δείγματα	Συγκεντρώσεις ΦΕ	Ενέργειες που έγιναν
19	Πλαστικά παρεμβύσματα σε μεταλλικά καπάκια γυάλινων μπουκαλιών	3	DIDP 0,38% DEHP 20,9% και 21,3%	Απορρίφθηκαν βάσει Νόμου ΕΟ 372/2007 & Οδηγία 2002/72/ΕΟ
62	Εμφιαλωμένα παιδικά νερά (HDPE, PET)	62	DEHP 8-127 μg/L	Απορρίφθηκαν βάσει Καν. 178/2002 αρθ. 14
28	Παιχνίδια, τσάντες, κασετίνες, βοηθητικά οδοντοφυΐας (προέλευση από Τρίτες Χώρες)	16	DEHP 0,2-31,6% DINP 0,4-48% DBP 0,2-6,4%	Απόσυρση και ανακοίνωση στο RAPEX της ΕΕ

Τα προϊόντα που ελέγχονται είναι επιτόπια ή εισαγόμενα και περιλαμβάνουν μαγειρικά σκεύη, φλιτζάνια, πιάτα, κονσέρβες, σακούλες, μεμβράνες, θήλαστρα και άλλα. Σε συνεργασία με το Τμήμα Επιθεώρησης εργασίας, πραγματοποιούνται έλεγχοι σε πλαστικά παιχνίδια και είδη παιδικής φροντίδας (Ιεραπετρίτης και άλλοι, 2009, Ιωάννου-Κακούρη, 2010).

2.2.1 Έκθεση μέσω της κατάποσης

Τα τρόφιμα, το νερό και τα ποτά γενικότερα, όταν έλθουν σε επαφή με ένα πλαστικοποιημένο προϊόν, επιβαρύνονται με ΦΕ. Αυτό μπορεί να συμβεί κατά την παραγωγή, επεξεργασία ή τυποποίησή τους. Συγκεκριμένα, ο Wildbrett (1973), αναφέρει ότι τρόφιμα όπως το γάλα που μεταφέρεται με σωλήνες από PVC, όταν βρίσκεται ακόμα σε στάδιο επεξεργασίας, διαλύει στη μάζα του τους ΦΕ που υπάρχουν στο πλαστικοποιημένο πολυμερές.

Οι Daun and Gilbert (1977), μελέτησαν την μεταφορά πλαστικοποιητών από PVC μεμβράνη περιτύλιξης τροφίμων στο κρέας, όταν αυτό φυλάσσεται στους 4° C. Παρατήρησαν ότι η συγκέντρωση του DEHP ήταν μεγαλύτερη, όταν το κρέας περιέχει περισσότερο λίπος. Επίσης, ο χρόνος επαφής της τροφής με την μεμβράνη ήταν ανάλογος με την συγκέντρωση του DEHP που μετρήθηκε.

Πολλές είναι οι μελέτες που ακολούθησαν, μεταξύ των οποίων η έρευνα των Startin et al. (1987), οι οποίοι μελέτησαν την μεταφορά του DEHP στην τροφή όταν αυτή βρίσκεται τυλιγμένη με μεμβράνη σε φούρνο μικροκυμάτων. Ακόμα, παρατήρησαν ότι εκτός από το περιεχόμενο σε λίπος, η υγρασία είναι ένας παράγοντας που επηρεάζει την μεταφορά των φθαλικών στο τυρί.

Οι Page and Lacroix (1992) μέτρησαν συγκεντρώσεις ΦΕ σε λιπαρές ύλες στον Καναδά συσκευασμένες σε αλουμινόχαρτο. Πιο συγκεκριμένα, οι φθαλικοί που βρέθηκαν ήταν οι DBP, BBP, και DEHP σε συγκεντρώσεις 10,6, 47,8 και 11,9 mg/kg αντίστοιχα. Οι ίδιοι φθαλικοί βρέθηκαν και στο αλουμινόχαρτο της συσκευασίας. Ακόμα, διεξήχθησαν αναλύσεις σε λιπαρές τροφές που αποθηκεύονται σε γυάλινα δοχεία (Tsumura et al. 2002a; Tsumura et al. 2002b; Fankhauser-Noti and Grob, 2006). Οι συγκεντρώσεις των ΦΕ που βρέθηκαν στις τροφές αυτές, οφείλονται στα παρεμβύσματα από PVC στα μεταλλικά καπάκια των δοχείων.

Στον Πίνακα 2.4 φαίνονται οι συγκεντρώσεις του DEHP σε μια ποικιλία τροφίμων. Τα δεδομένα αυτά προκύπτουν από διάφορες βιβλιογραφικές αναφορές.

Πίνακας 2.4 Συγκεντρώσεις του DEHP σε τρόφιμα. Οι τιμές δίνονται σε μg/g.

Τρόφιμα	**Μέση συγκέντρωση**	**Εύρος συγκεντρώσεων**	**Βιβλιογραφία**
Παιδική τροφή	0,12	0,01-0,6	Clark et al. 2003
Μητρικό γάλα	0,062	0,01-0,6	Clark et al. 2003
Δημητριακά	0,05	0,02-1,7	Clark et al. 2003
Κρέμες	-	0,2-2,7	Sharman et al. 1994
Γαλακτοκομικά	0,96	0,059-16,8	Clark et al. 2003
Αυγό	0,12	<0,01-0,6	Clark et al. 2003
Λίπη και έλαια	2,4	0,7-11,9	Clark et al. 2003
Ξηροί καρποί	1,58	-	Pfordt, 2004
Βρεφικές κρέμες	0,12	<0,012-0,98	Clark et al. 2003
Κρέας	0,05	<0,1-0,8	Clark et al. 2003
Γάλα (αγελαδινό)	0,035	<0,05-1,4	Clark et al. 2003
Γάλα (ανθρώπινο)	0,22	0,16-0,4	Zhu et al. 2006
Πουλερικά	0,9	0,05-2,6	Clark et al. 2003
Λαχανικά	0,048	0,0098-2,2	Clark et al. 2003
Φρούτα	ND	ND-1,41	Fierens et al. 2012
Ψάρια	0,086	ND-5,93	Fierens et al. 2012
Σάλτσες και καρυκεύματα	0,044	ND-2,15	Fierens et al. 2012

Εκτός από την τροφή, το νερό είναι μια πηγή ΦΕ για τον ανθρώπινο οργανισμό. Οι συγκεντρώσεις ΦΕ που έχουν ανιχνευτεί σε εμφιαλωμένα νερά αποδίδονται κυρίως στο υλικό της συσκευασίας ή σε επιβάρυνση κατά την παραγωγική διαδικασία (Casajuana and Lacorte, 2003; Psillakis and Kalogerakis, 2003; Serodio and Nogueira, 2006; Bosnir et al. 2007; Cao, 2010; Montuori et al. 2008; Schmid et al. 2008; Amiridou and Voutsa, 2011).

Οι Bosnir et al. (2007) σύγκριναν τις ποσότητες των ΦΕ που βρέθηκαν σε εμφιαλωμένα νερά και αναψυκτικά τα οποία βρίσκονταν σε συσκευασίες από το ίδιο υλικό. Το συμπέρασμα που προέκυψε ήταν ότι τα αναψυκτικά περιείχαν 5 έως 40 φορές υψηλότερες συγκεντρώσεις φθαλικών σε σχέση με τα νερά. Η μήτρα των αλκοολούχων ποτών και αναψυκτικών είναι καλός διαλύτης για τους ΦΕ. Σύμφωνα με βιβλιογραφικές αναφορές, οι ρυπαντές έχουν προσδιοριστεί σε λευκούς και ερυθρούς οίνους του εμπορίου (Carrillo et al. 2007; Carlo et al. 2008).

Ωστόσο, η έκθεση μέσω της κατάποσης δεν οφείλεται μόνο στην τροφή, το νερό και τα ροφήματα. Το 2007 η Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος της Δανίας, πραγματοποίησε έρευνα για την παρουσία των φθαλικών DEHP και DINP σε σχολικά προϊόντα[9]. Η επιβάρυνση βρέθηκε κυρίως σε γομολάστιχες. Η έρευνα δίνει εκτιμήσεις για

την ποσότητα των φθαλικών που περνούν στο σάλιο των μαθητών μέσω της μάσησης της γόμας. Τα αποτελέσματα της έρευνας δημοσιεύτηκαν το 2008 και ακολούθησε δημόσια διαβούλευση.

2.2.2 Πηγές έκθεσης μέσω της δερματικής επαφής

Τα προϊόντα περιποίησης και προσωπικής φροντίδας αποτελούν επίσης μια σημαντική πηγή ΦΕ για τον ανθρώπινο οργανισμό. Σε αυτά συγκαταλέγονται τα αρώματα, η γέλη και τα σπρέι μαλλιών, οι λοσιόν σώματος, τα σαμπουάν και τα αφρόλουτρα, οι κρέμες, το αποσμητικό και το βερνίκι νυχιών[10] (Koch et al. 2003a; Koo and Lee, 2004). Από τον κατάλογο δεν απουσιάζουν τα προϊόντα περιποίησης που απευθύνονται σε μωρά και βρέφη, όπως λοσιόν, πούδρες και σαμπουάν (Sathyanarayana et al. 2008).

Οι Koo and Lee, (2004) πραγματοποίησαν αναλύσεις σε 71 καλλυντικά προϊόντα τα οποία περιλαμβάνουν βερνίκια νυχιών, αρώματα, αποσμητικά και καλλυντικά μαλλιών (Πίνακας 2.5). Ο ΦΕ που βρέθηκε σε όλα τα προϊόντα είναι ο DEP, ενώ σε ορισμένα βρέθηκαν οι DBP, BBP και DEHP.

Πίνακας 2.5 Συγκεντρώσεις ΦΕ (μg/ml) που βρέθηκαν σε 71 καλλυντικά προϊόντα (Koo and Lee, 2004).

Προϊόν	DEP	DBP	BBP	DEHP
Βερνίκι νυχιών	1,585 (31)	1671(3901)	ND	1,615 (25)
Αρώματα	3044 (12401)	444 (5050)	1,640 (63)	0,678 (18)
Αποσμητικά	1473 (6906)	ND	ND	ND
Καλλυντικά μαλλιών	3,280 (98)	ND	ND	ND

Οι κύριοι ΦΕ που περιέχονται στα προϊόντα ομορφιάς είναι οι DEP και DBP (Lowekamp-Swan and Davis, 2003; Koo and Lee, 2004). Στις Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής, τα επίπεδα των μεταβολιτών του DBP στα ούρα γυναικών μεταξύ 20 και 40 χρονών είναι σημαντικά υψηλότερα σε σχέση με των ανδρών ή άλλες κατηγορίες (Blount et al. 2000).

Τρεις οργανισμοί περιβάλλοντος και δημόσιας υγείας στις ΗΠΑ, τεκμηρίωσαν την παρουσία των ΦΕ σε ένα ευρύ φάσμα καλλυντικών και προϊόντων προσωπικής φροντίδας. Η αναφορά φέρει τον τίτλο *Not Too Pretty* και δημοσιεύτηκε τον Ιούλιο 2002. Στα πλαίσια αυτής της έρευνας, μελετήθηκαν 72 προϊόντα ομορφιάς επώνυμων εταιριών. Η έκθεση των αποτελεσμάτων έδειξε ότι τα αρωματικά συστατικά ήταν υπεύθυνα για την επιβάρυνση του προϊόντος με ΦΕ. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, οι φθαλικοί χρησιμοποιούνται ως

διαλύτες των αρωματικών ουσιών, λόγω της ιδιότητάς τους να σταθεροποιούν και να προσφέρουν μεγαλύτερη διάρκεια στο άρωμα[10] (Environmental Health Association of Nova Scotia).

2.2.3 Έκθεση μέσω της εισπνοής

Ακόμα και ο αέρας στους εσωτερικούς χώρους φαίνεται πως συνεισφέρει στην συνολική έκθεση του ανθρώπου στους ΦΕ (Rudel et al. 2003; Bornehag et al. 2004; Wensing et al. 2005; Heudorf et al. 2007; Περράκη Α., 2011; Tsai et al. 2012). Πρόκειται για μια έμμεση πηγή φθαλικών, καθώς δεν προέρχονται από τον ίδιο τον αέρα, αλλά από τα αντικείμενα που υπάρχουν στον εσωτερικό χώρο. Δείγματα σκόνης που συλλέχτηκαν από το γείσο και τα ράφια παιδικών δωματίων έδειξαν την παρουσία έξι ΦΕ (Bornehag et al. 2004). Στον Πίνακα 2.6 φαίνονται οι μέσες συγκεντρώσεις των ΦΕ που βρέθηκαν στα δωμάτια με δάπεδο επενδυμένο με PVC και σε δωμάτια με άλλο υλικό δαπέδου. Ακόμα, υπήρξε συσχέτιση μεταξύ των αλλεργικών συμπτωμάτων που εμφανίζονταν τα παιδιά και των ΦΕ που ανιχνεύτηκαν σε κάθε σπίτι. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι ο BBP συσχετίστηκε με αλλεργική ρινίτιδα ενώ ο DEHP με άσθμα.

Πίνακας 2.6 Μέσες συγκεντρώσεις (μg/g σκόνης) ΦΕ σε εσωτερικούς χώρους (Bornehag et al. 2004).

ΦΕ	Δάπεδο με PVC	Δάπεδο με άλλο υλικό
BBP	208	147
DEHP	994	638

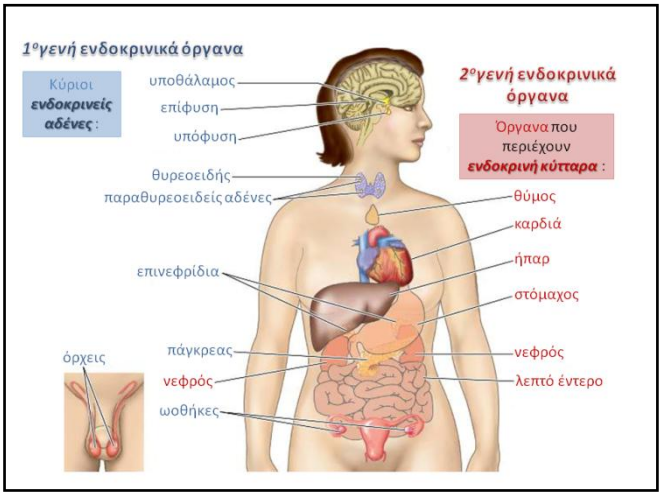
2.2.4 Έκθεση μέσω ιατρικών συσκευών και φαρμάκων

Ιδιαίτερη ανησυχία προκαλεί επίσης το γεγονός ότι το υμένιο που περιβάλλει φαρμακευτικά χάπια και ιατρικές συσκευές που χρησιμοποιούνται κατά την μετάγγιση αίματος και την αιμοκάθαρση, θεωρούνται πηγή ΦΕ για τον άνθρωπο (Calafat et al. 2004; Singh and Li 2011). Ο σωλήνας που μεταφέρει τον αέρα σε ασθενείς με αναπνευστικά προβλήματα, οι πλαστικές σακούλες που χρησιμοποιούνται για την αποθήκευση αίματος, ορού ή άλλων φαρμάκων, είναι μερικά ακόμα προϊόντα που συνεισφέρουν στην αύξηση της ποσότητας των ΦΕ που απορροφά ο ανθρώπινος οργανισμός (Needham and Corley, 1976; Tickner et al. 2001; Hill et al. 2003; Singh and Li, 2011; U.S. FDA, 2011).

2.3 Ενδοκρινικοί διαταράκτες στον ανθρώπινο οργανισμό

Ο όρος *ενδοκρινικοί διαταράκτες* αναφέρεται σε ουσίες ή μίγμα ουσιών οι οποίες τροποποιούν τις λειτουργίες του ενδοκρινικού συστήματος. Οι διαταραχές που προκαλούν έχουν αρνητικές επιπτώσεις στην υγεία του οργανισμού αλλά και των απογόνων του. Οι ενδοκρινικοί διαταράκτες παρεμβάλλονται στη λειτουργία του ενδοκρινικού συστήματος μιμούμενοι την δράση μιας φυσικά παραγόμενης ορμόνης, αναστέλλοντας τους υποδοχείς των ορμονών ή επηρεάζοντας την σύνθεση, μεταφορά και μεταβολισμό των φυσικών ορμονών (COM, 1999). Οι ορμόνες του θυρεοειδούς αδένα και του αναπαραγωγικού συστήματος, είναι οι πιο ευπαθείς ορμόνες στους ενδοκρινικούς διαταράκτες. Παραδείγματα ουσιών που δρουν ως ορμονικοί διαταράκτες είναι οι ΦΕ (Rudel et al. 2003; Latini, 2005), η δισφαινόλη Α, το φυτοφάρμακο DDT, οι διοξίνες και τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια-PCBs (Ιωάννου-Κακούρη, 2010).

Το ενδοκρινικό σύστημα είναι ένα περίπλοκο σύστημα αδένων, ορμονών και υποδοχέων. Είναι υπεύθυνο για τον έλεγχο βασικών λειτουργιών του οργανισμού όπως είναι η αναπαραγωγή, ο μεταβολισμός και η σύσταση των εξωκυτταρικών υγρών. Διαδραματίζει κυρίαρχο ρόλο στην διατήρηση της ομοιόστασης του οργανισμού, δηλαδή στην διατήρηση της σταθερότητας του εσωτερικού περιβάλλοντος του οργανισμού (ισοζύγιο νερού, σταθερή θερμοκρασία). Ο έλεγχος των λειτουργιών αυτών πραγματοποιείται με την έκκριση κατάλληλων ορμονών από τους ενδοκρινείς αδένες (επίφυση και υπόφυση, θυρεοειδής και παραθυρεοειδής, πάγκρεας, νεφροί και επινεφρίδια, γονάδες και ωοθήκες), σε συνεργασία με το νευρικό σύστημα (Σχήμα 2.1).



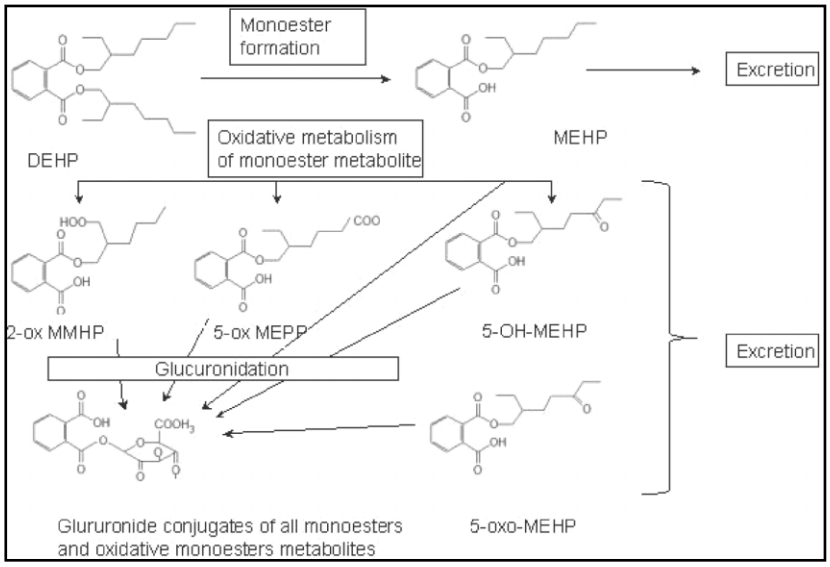
Σχήμα 2.1 Ενδοκρινείς αδένες και δευτερογενή ενδοκρινικά όργανα στον ανθρώπινο οργανισμό[11].

Οι ενδοκρινικοί διαταράκτες έχουν προταθεί ως υπεύθυνοι για εμφανείς αλλοιώσεις που παρατηρήθηκαν στον άνθρωπο τις τελευταίες δεκαετίες (Ιωάννου-Κακούρη, 2010). Αυτές περιλαμβάνουν μείωση του αριθμού και της κινητικότητας των σπερματοζωαρίων (Duty et al. 2003; Hauser et al. 2006; Zhang et al. 2006), μείωση των επιπέδων τεστοστερόνης στο αίμα (Pan et al. 2006) και βλάβες στο γενετικό υλικό του σπέρματος (Duty et al. 2003; Hauser and Calafat, 2005; Hauser et al. 2007). Υπάρχουν ακόμα αναφορές για θάνατο εμβρύων, εμφάνιση καρκίνου, δυσμορφία και δυσλειτουργία σε νεφρούς και ήπαρ (Latini et al. 2006; Hauser & Calafat, 2005; Lowekamp-Swan & Davis, 2003). Η αυξημένη συχνότητα εμφάνισης αρρένων παιδιών που γεννιούνται με δυσμορφίες γεννητικών οργάνων, έχει συσχετιστεί με την έκθεση των γονέων τους στους ΦΕ (Main et al. 2006; Lyche et al. 2009).

Φαίνεται πως υπάρχει συσχέτιση μεταξύ της παρουσίας των ΦΕ στον οργανισμό και φαινομένων ενδομητρίωσης (Cobellis et al. 2003; Reddy et al. 2006). Σύμφωνα με τους Latini et al. (2003b), η παρουσία του DEHP στο αίμα του πλακούντα ευθύνεται για την μείωση του χρόνου κυήσεως και τον πρόωρο τοκετό. Οι ΦΕ έχουν την ικανότητα να διαπερνούν τον πλακούντα και το έμβρυο να εκτίθεται σε αυτούς.

Τα φθαλικά είναι ενώσεις που δεν συσσωρεύονται στον οργανισμό (Schmid and Schlatter, 1985). Όταν εισέλθουν, μεταβολίζονται στους αντίστοιχους μονοεστέρες (Σχήμα 2.2). Στη συνέχεια μετατρέπονται σε οξειδωτικά προϊόντα, τα οποία συζεύγνυνται με γλυκουρονικές ομάδες και αποβάλλονται μέσω των ούρων (Albro et al. 1973; Schmid and Schlatter, 1985; Ward et al. 1986; Dirven et al. 1993). Ο οξειδωτικός μεταβολισμός του DEHP εξαρτάται από την ηλικία του οργανισμού. Η αναλογία οξειδωμένου DEHP προς τον μονοεστέρα MEHP αυξάνεται όσο πιο μικρή είναι η ηλικία του παιδιού (Becker et al. 2004).

Οι μεταβολίτες των ΦΕ έχουν βρεθεί σε βιολογικά υγρά και πιο συγκεκριμένα, στην ανθρώπινη ουρία (Koch et al. 2004), στο μητρικό γάλα (Latini et al. 2003a; Preuss et al. 2005; Lottrup et al. 2006; Main et al. 2006; Zhu et al. 2006), στο αμνιακό υγρό (Silva et al. 2004), στον ορό του αίματος και το σάλιο (Calafat et al. 2004; Koch et al. 2005). Η έκθεση του οργανισμού στους ΦΕ εκτιμάται κυρίως από τις συγκεντρώσεις των μεταβολιτών τους που μετρώνται στα ούρα (Blount et al. 2000; Koch et al. 2003b; Silva et al. 2004; CDC, 2005; Wittassek et al. 2007, Γαϊτατζή, 2011). Τα μεταβολικά μονοπάτια των ΦΕ στον οργανισμό δεν είναι πλήρως γνωστά για όλους τους εστέρες. Οι γνώσεις για την κατανομή τους στα άλλα βιολογικά υγρά όπως το μητρικό γάλα, είναι επίσης περιορισμένες.



Σχήμα 2.2 Μεταβολικά μονοπάτια του DEHP με έμφαση στους πέντε πιο σημαντικούς μεταβολίτες (Lyche et al. 2009).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΟΙ ΦΘΑΛΙΚΟΙ ΕΣΤΕΡΕΣ ΣΕ ΠΟΣΙΜΑ ΥΔΑΤΑ

3.1 Η παρουσία των φθαλικών εστέρων σε εμφιαλωμένα νερά

Οι περισσότερες έρευνες που αφορούν στα πόσιμα ύδατα έχουν πραγματοποιηθεί σε εμφιαλωμένα νερά (Casajuana and Lacorte, 2003; Psillakis and Kalogerakis 2003; Criado et al. 2005; Serodio and Nogueira, 2006; Bosnir et al. 2007; Xu et al. 2007; Cao, 2008; Montuori et al. 2008; Amiridou and Voutsa, 2011; Keresztes et al. 2013) ενώ είναι περιορισμένος ο αριθμός αυτών που έχουν γίνει σε νερά δικτύου (Fatoki and Ogunfowokan, 1993; Mihovec-Grdic et al. 2002; Casajuana and Lacorte, 2003; Psillakis and Kalogerakis 2003; Serodio and Nogueira, 2006; Xu et al. 2007; Wu et al. 2010). Σύμφωνα με τις έρευνες αυτές, η επιβάρυνση του εμφιαλωμένου νερού με ΦΕ οφείλεται είτε στην επαφή του νερού με το πλαστικό είτε σε ρύπανση κατά την διαδικασία παραγωγής. Το υλικό της φιάλης αποτελείται συνήθως από τερεφθαλικό πολυαιθυλένιο (Polyethylene Terephthalate, PET), πολυανθρακικό (Polycarbonate, PC), πολυαιθυλένιο (Polyethylene, PE) ή γυαλί. Παρά το γεγονός ότι οι ΦΕ χρησιμοποιούνται κυρίως για την πλαστικοποίηση του PVC, η παρουσία τους στα εμφιαλωμένα νερά δείχνει ότι προστίθενται και σε άλλα πολυμερή. Μάλιστα, η μεταφορά τους από το πλαστικό στο νερό φαίνεται να επηρεάζεται από παράγοντες όπως η θερμοκρασία και ο χρόνος παραμονής στην φιάλη (Keresztes et al. 2013).

Στον Πίνακα 3.1 συνοψίζονται οι συγκεντρώσεις των ΦΕ που έχουν βρεθεί σε εμφιαλωμένα νερά. Οι τιμές που αφορούν σε νερό εμφιαλωμένο σε γυαλί είναι γενικά χαμηλότερες από αντίστοιχες σε PET.

Πίνακας 3.1 Μέσες συγκεντρώσεις ΦΕ σε εμφιαλωμένα νερά (ng/L). Στις παρενθέσεις αναγράφονται οι μέγιστες συγκεντρώσεις.

Υλικό Συσκευασίας	**DMP**	**DEP**	**DiBP**	**DBP**	**BBP**	**DEHP**	**Βιβλιογραφία**
PET	2 (3)	214 (355)	NA	46 (70)	2 (10)	134 (188)	Casajuna and Lacorte, 2003
PE	3 (5)	432 (990)	NA	46 (72)	ND	196 (332)	Casajuna and Lacorte, 2003
Γυαλί	1	88,9	NA	ND	ND	ND	Casajuna and Lacorte, 2003
PET	NA	90 (130)	NA	410 (510)	NA	610 (650)	Psillakis and Kalogerakis, 2003
PET	NA	NA	NA	2000	NA	NA	Criado et al. 2005
PET	ND	40	NA	350	20	170	Serodio and Nogueira, 2006
PET	ND	110 (1000)	NA	11330 (50000)	ND	8780 (50000)	Bosnir et. al, 2007
PET	ND	2800	NA	4600	NA	NA	Xu et al. 2007
PC	ND	67	191	1720	ND	223	Cao, 2008
Γυαλί	ND	79	364	151	ND	177	Cao, 2008
PET	ND	80	223	138	ND	118	Cao, 2008
PET	50 (100)	240 (250)	330 (450)	310 (520)	ND	10 (20)	Montuori et al. 2008
Γυαλί	20(40)	30(40)	40 (60)	50 (90)	NA	ND	Montuori et al. 2008
PET	NA	33	NA	44	NA	350	Amiridou and Voutsa, 2011

NA-Not Analyzed
ND-Not Detected

Οι συγκεντρώσεις των ΦΕ στα εμφιαλωμένα νερά επηρεάζονται από τους εξής παράγοντες:

- Επιβάρυνση κατά την μεταφορά και εμφιάλωση στην παραγωγική διαδικασία (Cao, 2008; Montuori et al. 2008).
- Το υλικό της φιάλης (Casajuna and Lacorte, 2003; Cao, 2008; Montuori et al. 2008)
- Το μέγεθος της επιφάνειας που έρχεται σε επαφή με το νερό (Montuori et al. 2008; Keresztes et al. 2013)
- Το χρόνο αποθήκευσης (Keresztes et al. 2013)

- Τη θερμοκρασία αποθήκευσης (Casajuna and Lacorte, 2003; Amiridou and Voutsa, 2011; Keresztes et al. 2013)
- Το pH του νερού (Cao, 2008; Montuori et al. 2008; Keresztes et al. 2013)

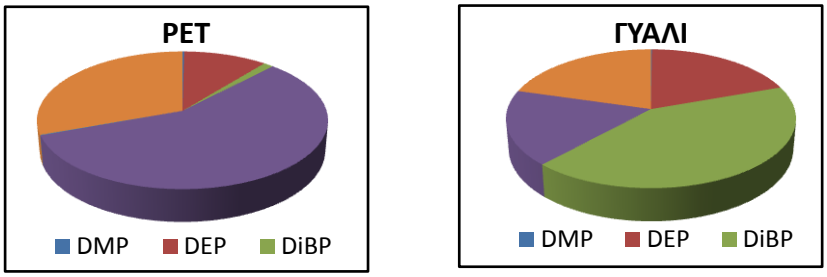
3.1.1 Ρύπανση του νερού κατά την παραγωγική διαδικασία

Σύμφωνα με τους Cao (2008) και Montuori et al. (2008) η επιβάρυνση με τους ΦΕ συμβαίνει κατά την παραγωγική διαδικασία, όταν το προϊόν έρχεται σε επαφή με πλαστικά. Πιο συγκεκριμένα, οι Montuori et al. (2008) αναφέρουν ότι οι ΦΕ που βρέθηκαν σε νερό εμφιαλωμένο σε γυάλινες φιάλες οφείλονται σε:

- Σωλήνες μεταφοράς από PVC,
- Πλαστικές δεξαμενές αποθήκευσης,
- Τα στάδια φιλτραρίσματος και
- Τα παρεμβύσματα από PVC στα καπάκια.

3.1.2 Ρύπανση του νερού από το υλικό της φιάλης

Στην βιβλιογραφία αναφέρονται μεγαλύτερες συγκεντρώσεις ΦΕ σε νερά εμφιαλωμένα σε PET σε σχέση με τις γυάλινες φιάλες. Στον Πίνακα που ακολουθεί φαίνονται οι συγκεντρώσεις που έχουν βρεθεί σε εμφιαλωμένα νερά στα δύο υλικά. Η μέγιστη μέση συγκέντρωση ΦΕ σε νερό εμφιαλωμένο σε PET είναι 11330 ng/L (DBP) ενώ η αντίστοιχη για γυάλινη συσκευασία είναι 364 ng/L για τον DiBP (Πίνακας 3.1). Ο φθαλικός με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση κατά μέσο όρο, στα εμφιαλωμένα νερά είναι ο DBP και ακολουθούν οι DEHP και DEP. Σε εμφιαλωμένα νερά σε PET ο κύριος ΦΕ είναι ο DBP και ακολουθεί ο DEHP. Στο γυαλί ο κύριος φθαλικός είναι ο DiBP και ακολουθούν οι DEP, DBP και DEHP σε περίπου ίδιο ποσοστό (Σχήμα 3.1).



Σχήμα 3.1 Φθαλικοί εστέρες που βρίσκονται σε νερά εμφιαλωμένα σε PET και γυαλί, σύμφωνα με βιβλιογραφικές αναφορές.

3.1.3 Επίδραση του μεγέθους της επιφάνειας της φιάλης

Δύο αντικρουόμενες απόψεις υπάρχουν σχετικά με την επίδραση που έχει το μέγεθος της επιφάνειας της φιάλης που έρχεται σε επαφή με το νερό. Σύμφωνα με τους Keresztes et al. 2008, η επιφάνεια επαφής εκφράζεται ως το λόγο επιφάνεια/όγκος, και είναι μεγαλύτερος για τα μπουκάλια χωρητικότητας 0,5 λίτρου. Έτσι, ανέλυσαν δείγματα εμφιαλωμένων νερών ίδιας μάρκας, όγκου 0,5, 1,5 και 2 λίτρων. Υψηλότερες συγκεντρώσεις βρέθηκαν για όλους τους φθαλικούς, στα εμφιαλωμένα όγκου 0,5L (Keresztes et al. 2013). Στην έρευνα των Montuori et al. (2008), δεν βρέθηκε καμία συσχέτιση μεταξύ της χωρητικότητας της φιάλης και της συγκέντρωσης των ΦΕ στο νερό.

3.1.4 Επίδραση του χρόνου αποθήκευσης

Οι Keresztes et al. (2013) πραγματοποίησαν δειγματοληψία εμφιαλωμένων νερών ίδιας μάρκας, με διαφορετικές ημερομηνίες εμφιάλωσης. Τα δείγματα που συλλέχτηκαν είχαν εμφιαλωθεί από 44 έως 1283 ημέρες πριν την ανάλυσή τους. Τις πρώτες 700 ημέρες μετά την εμφιάλωση, περνά από το υλικό στο νερό η μεγαλύτερη ποσότητα ΦΕ. Μετά τις 700 ημέρες, η αύξηση γίνεται με μικρότερο ρυθμό και μετά τις 1100 ημέρες, η ποσότητα μένει σχεδόν σταθερή.

3.1.5 Επίδραση της θερμοκρασίας αποθήκευσης

Η έκθεση των εμφιαλωμένων νερών για ένα μήνα στον ήλιο και σε υψηλές θερμοκρασίες (έως 40° C), έδειξε να επηρεάζει την συγκέντρωση των ΦΕ όχι όμως σε μεγάλο βαθμό (Amiridou and Voutsa, 2011). Η μικρή μείωση που παρατηρήθηκε στις συγκεντρώσεις ίσως να οφείλεται σε διεργασίες φωτόλυσης.

Οι Casajuana and Lacorte (2003) υποστηρίζουν ότι η αποθήκευση σε εξωτερικό χώρο (έως 30° C) προκαλεί αύξηση στην συγκέντρωση των ΦΕ στο νερό που είναι εμφιαλωμένο σε PET, PE και γυαλί. Τα δείγματα που αναλύθηκαν αμέσως μετά την αγορά δεν περιείχαν ΦΕ, ενώ μετά από δέκα ημέρες αποθήκευσης στον ήλιο βρέθηκαν οι εστέρες DMP, DEP και DBP.

Η επίδραση της θερμοκρασίας κατά την αποθήκευση αποδείχτηκε σημαντικός παράγοντας και από την έρευνα των Keresztes et al. (2013). Αύξηση της θερμοκρασίας από τους 22 στους 60° C προκάλεσε μεταφορά μεγάλης ποσότητας φθαλικών από το πολυμερές στο νερό.

3.1.6 Επίδραση του pH του νερού

Εκτός από το υλικό της φιάλης, ο Cao (2008) μελέτησε την επίδραση του pH του νερού που περιέχεται στην φιάλη. Έτσι, ανέλυσε δείγματα ανθρακούχων και μη ανθρακούχων νερών τα οποία ήταν εμφιαλωμένα σε φιάλες από διαφορετικά υλικά. Οι δύο τύποι νερού εμφάνισαν πολύ μικρές διαφορές, υποδηλώνοντας πως η μεταφορά των ΦΕ στο νερό δεν επηρεάζεται από τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του νερού. Σε παρόμοια έρευνα αναφέρεται ότι σε δείγματα ανθρακούχου νερού δεν βρέθηκε κανένας ΦΕ (Keresztes et al. 2013). Ομοίως, οι Montuori et al. (2008), αναφέρουν ότι δεν βρέθηκε καμία συσχέτιση μεταξύ της συγκέντρωσης των ΦΕ στο νερό και των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του, όπως το pH και η αγωγιμότητα.

3.2 Η παρουσία των φθαλικών εστέρων σε νερά από το δίκτυο ύδρευσης

Η μεγαλύτερη συγκέντρωση ΦΕ σε νερά δικτύου που αναφέρεται στην βιβλιογραφία είναι 6,38 $x10^5$ ng/L DBP (Πίνακας 3.2) στην έρευνα των Fatoki and Ogunfowokan (1993) στην Νιγηρία. Σε επιφανειακά ύδατα (νερά ποταμών) βρέθηκαν παρόμοιες συγκεντρώσεις. Εξίσου υψηλές συγκεντρώσεις αναφέρονται στην έρευνα των Mihovec-Grdic et al. (2002) στο Zagreb της Κροατίας. Οι Psillakis and Kalogerakis, (2003) πραγματοποίησαν αναλύσεις σε νερό από το δίκτυο ύδρευσης της πόλης των Χανίων και η μέγιστη συγκέντρωση που ανιχνεύτηκε είναι 1040 ng/L DBP.

Πίνακας 3.2 Μέσες συγκεντρώσεις ΦΕ σε νερά από το δίκτυο ύδρευσης πόλεων (ng/L).

DMP	DEP	DBP	BBP	DEHP	Βιβλιογραφία
1,93 $x10^5$	4,18 $x10^5$	6,38 $x10^5$	NA	NA	Fatoki and Ogunfowokan, 1993
ND	160	640	50	60	Luks Betleij et al. 2001
1,35$x10^5$	1,95 $x10^5$	ND	3,22 $x10^5$	2,47 $x10^5$	Mihovec-Grdic et al. 2002
4	67	23	14	331	Casajuana and Lacorte, 2003
NA	300	1040	NA	930	Psillakis and Kalogerakis, 2003
40	190	520	30	60	Serodio and Nogueira, 2006
ND	900	600	NA	NA	Xu et al. 2007

NA-Not Analyzed
ND-Not Detected

Πόσιμα ύδατα που συλλέχτηκαν στην Καταλονία της Ισπανίας από δημόσιες πηγές αναλύθηκαν για ΦΕ (Casajuana and Lacorte, 2003). Το νερό διανέμεται στην πόλη με σωλήνες από διάφορα υλικά, μεταξύ των οποίων σωλήνες πολυαιθυλενίου. Στα δείγματα

βρέθηκαν ορισμένοι ΦΕ σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις. Το ένα από τα εφτά δείγματα που αναλύθηκαν, προέρχεται από υπόγεια ύδατα σε περιοχή κοντά στον ποταμό Mogent, ο οποίος επιβαρύνεται με βιομηχανικά και οικιακά ανεπεξέργαστα στερεά απόβλητα. Στο δείγμα ανιχνεύτηκαν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις ΦΕ σε σχέση με τα πόσιμα ύδατα, και πιο συγκεκριμένα 331 ng/L DEHP.

3.3 Μέθοδοι ανάλυσης των φθαλικών εστέρων σε πόσιμα ύδατα

Η επεξεργασία του νερού για την ανάλυση των ΦΕ βασίζεται σε τρεις διαφορετικούς τρόπους εκχύλισης:

- Εκχύλιση Στερεάς Φάσης (Solid Phase Extraction, SPE) (Jara et al. 2000; Casajuana and Lacorte, 2003),
- Υγρή-Υγρή Εκχύλιση (Liquid-Liquid Extraction, LLE) (Criado et al. 2005; Bosnir et al. 2007; Amiridou and Voutsa, 2011; Fierens et al. 2012; Keresztes et al. 2013) και
- Μικροεκχυλίσεις (Micro-extraction) (Penalver et al. 2000; Penalver et al. 2001; Psillakis and Kalogerakis, 2003; Kayali et al. 2006; Farahani et al. 2007; Cao, 2008; Montuori et al. 2008; Ranjbari and Hadjmohammadi, 2012; Mousa et al. 2013).

Στην μέθοδο εκχύλισης με SPE οι αναλύτες κατακρατούνται από φυσίγγιο με πληρωτικό υλικό C18 και εκλούονται με μίγματα οργανικών διαλυτών. Η επίσημη μέθοδος της US-EPA για την ανάλυση των ΦΕ στο νερό (US-EPA, 1995), περιλαμβάνει LLE με διχλωρομεθάνιο. Η μέθοδος αυτή εφαρμόστηκε και τροποποιήθηκε από τους Bosnir et al. (2007), Fierens et al. (2012) και Keresztes et al. (2013). Οι Criado et al. (2005) πραγματοποίησαν εκχύλιση του νερού με κανονικό εξάνιο.

Ο τρίτος τρόπος επεξεργασίας ενός δείγματος είναι με την μέθοδο των μικροεκχυλίσεων. Σε αυτή την περίπτωση εκχύλισης, οι όγκοι δείγματος και οργανικού διαλύτη που χρησιμοποιούνται είναι από μερικά μl μέχρι κάποια ml. Οι μέθοδοι αυτοί αποτελούν τροποποιήσεις των κλασικών μεθόδων LLE και SPE. Έτσι, υπάρχει η εκχύλιση LPME (Liquid Phase Micro-Extraction) και η SPME (Solid Phase Micro-Extraction) οι οποίες έχουν χρησιμοποιηθεί για την ανάλυση ΦΕ (Penalver et al. 2000; Penalver et al. 2001; Farahani et al. 2007; Cao, 2008; Cheng et al. 2010).

Στην παρούσα εργασία επιλέχτηκε να γίνει η επεξεργασία των δειγμάτων με LLE λόγω των πλεονεκτημάτων που προσφέρει η συγκεκριμένη μέθοδος. Αυτός ο τρόπος

εκχύλισης, δεν απαιτεί ειδικό εξοπλισμό και το κόστος της ανάλυσης περιορίζεται στους διαλύτες που χρησιμοποιούνται. Όλα τα σκεύη που χρησιμοποιούνται είναι γυάλινα και επαναχρησιμοποιούνται. Τα ειδικά φυσίγγια τα οποία απαιτούνται στην SPE, εκτός από το κόστος που έχουν, δεν θεωρούνται απόλυτα αξιόπιστα για την ανάλυση των ΦΕ, λόγω του πλαστικού υλικού από το οποίο αποτελούνται.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΣΤΟΧΟΣ ΚΑΙ ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΜΕΛΕΤΗΣ

4.1 Στόχος και αντικείμενο μελέτης

Την τελευταία δεκαετία, οι πλαστικοί σωλήνες τείνουν να αντικαταστήσουν τους μεταλλικούς στο δίκτυο ύδρευσης των πόλεων και των κατοικιών. Το χαμηλό κόστος και η ευκολία στην χρήση τους, είναι μερικά από τα πλεονεκτήματά τους έναντι των μεταλλικών σωλήνων. Έτσι, οι σωλήνες του δικτύου υδροδότησης των πόλεων αποτελούνται από πλαστικό σε νεόδμητες περιοχές, ενώ όταν συμβαίνει βλάβη στο υπόλοιπο μεταλλικό δίκτυο, προστίθενται πλαστικά τμήματα κατά την επιδιόρθωση. Ομοίως, σε καινούριες κατοικίες η αποθήκευση του νερού γίνεται σε πλαστικές δεξαμενές και η μεταφορά και διανομή με πλαστικές σωληνώσεις.

Βασικός στόχος της εργασίας αυτής, είναι ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των ΦΕ στο νερό από το δίκτυο ύδρευσης, κυρίως στην πόλη του Ηρακλείου, ώστε να αποτιμηθεί η έκθεση των κατοίκων της πόλης στην συγκεκριμένη κατηγορία ρυπαντών. Οι επιμέρους στόχοι περιλαμβάνουν:

- Βελτιστοποίηση της μεθόδου 506 της US-EPA για την ανάλυση των ΦΕ σε πόσιμα ύδατα.
- Έλεγχος και περιορισμός της επιβάρυνσης του δείγματος κατά την ανάλυση.
- Διερεύνηση της προέλευσης των ΦΕ στο νερό από το δίκτυο ύδρευσης.
- Διερεύνηση των παραμέτρων που επηρεάζουν την επιβάρυνση του νερού από το δίκτυο με ΦΕ.
- Προσδιορισμός της συγκέντρωσης των ΦΕ σε εμφιαλωμένα νερά και σύγκριση της ποιότητάς τους με το νερό του δικτύου.
- Εκτίμηση της έκθεσης του ανθρώπινου οργανισμού στους ΦΕ λόγω της παρουσίας των ρυπαντών στο νερό από το δίκτυο ύδρευσης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

5.1 Δειγματοληψία

Η περίοδος δειγματοληψίας ξεκίνησε τον Νοέμβριο 2013 και ολοκληρώθηκε τον Σεπτέμβριο 2014. Τα δείγματα νερού συλλέχτηκαν σε γυάλινη φιάλη με γυάλινο εσμύρισμα, χωρητικότητας 250 ml. Πριν από κάθε δειγματοληψία οι φιάλες τοποθετούνταν σε φούρνο στους 420° C για τέσσερις ώρες, ώστε να απομακρυνθεί οποιαδήποτε οργανική ένωση και να μην υπάρξει επιβάρυνση του δείγματος.

Λόγω της παρουσίας των ΦΕ στο περιβάλλον, η δειγματοληψία γινόταν με πολύ προσοχή ώστε το πώμα και το χείλος της φιάλης να μην ακουμπήσουν πουθενά. Το νερό συλλεγόταν αμέσως μετά το άνοιγμα της βρύσης, χωρίς να χαθεί η πρώτη ποσότητα του νερού. Μετά την συλλογή, η φιάλη φυλασσόταν στην συντήρηση, μέχρι να γίνει η ανάλυση.

Στην προσπάθεια να γίνουν οι συνθήκες δειγματοληψίας επαναλήψιμες, το νερό συλλεγόταν πάντα από την βρύση του μπάνιου και είχε μεγάλο χρόνο παραμονής στο δίκτυο. Ο χρόνος της δειγματοληψίας προγραμματιζόταν έτσι ώστε να ικανοποιηθεί η τελευταία συνθήκη.

Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε σε διαφορετικές περιοχές της πόλης του Ηρακλείου (Σχήμα 5.1). Η επιλογή των κατοικιών έγινε με τυχαίο τρόπο, ωστόσο, τέθηκαν συγκεκριμένες ερωτήσεις στους ιδιοκτήτες σχετικά με:

- Την ηλικία του σπιτιού.
- Το υλικό της δεξαμενής αποθήκευσης του νερού.
- Το υλικό των σωληνώσεων του δικτύου ύδρευσης του σπιτιού.
- Τυχόν προσθήκες και επιδιορθώσεις στην εγκατάσταση ύδρευσης.
- Τον τύπο των πλαστικών, εφόσον υπήρχαν.

Να σημειωθεί ότι δεν μπόρεσαν να απαντηθούν όλες οι παραπάνω ερωτήσεις για όλα τα δείγματα που συλλέχτηκαν. Συνολικά αναλύθηκαν 49 δείγματα νερού από 33

κατοικίες. Στα δείγματα αυτά συμπεριλαμβάνονται 6 δείγματα ζεστού νερού και δύο δείγματα από βρύση που συνδέεται άμεσα με το δίκτυο υδροδότησης του Ηρακλείου.

Σχήμα 5.1 Χάρτης της πόλης του Ηρακλείου με σημειωμένες τις περιοχές από τις οποίες έγινε η δειγματοληψία.

Παράλληλα, πραγματοποιήθηκε έλεγχος της επιβάρυνσης που προκαλούν στο νερό οι πλαστικοί σωλήνες στο δίκτυο ύδρευσης. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν τμήματα από 7 διαφορετικού τύπου σωληνώσεις που τοποθετούνται στις υδραυλικές εγκαταστάσεις των κατοικιών. Οι σωλήνες πληρώθηκαν με νερό το οποίο αναλύθηκε για ΦΕ. Συνολικά αναλύθηκαν 16 δείγματα νερού από τους σωλήνες αυτούς.

Στην πόλη του Ηρακλείου η πλειοψηφία των κατοίκων χρησιμοποιεί το εμφιαλωμένο νερό προς πόση. Για το λόγο αυτό, συλλέχτηκαν και αναλύθηκαν 10 εμφιαλωμένα νερά από διαφορετικές εταιρίες.

Τέλος, συλλέχτηκαν 10 δείγματα νερού από περιοχές του Ρεθύμνου και των Χανιών με σκοπό να γίνει σύγκριση με το νερό της πόλης του Ηρακλείου.

<u>Συνολικά, συλλέχθηκαν και αναλύθηκαν 85 δείγματα νερού στα οποία περιλαμβάνονται:</u>

- 49 δείγματα από 33 κατοικίες στην πόλη του Ηρακλείου,
- 10 δείγματα εκτός Ηρακλείου,
- 16 δείγματα που προέρχονται από 7 διαφορετικούς πλαστικούς σωλήνες και
- 10 εμφιαλωμένα νερά.

Στον Πίνακα 5.1 που ακολουθεί φαίνονται τα 49 δείγματα νερού που συλλέχτηκαν από κατοικίες στην πόλη του Ηρακλείου και τα 10 δείγματα από τις πόλεις Ρέθυμνο και Χανιά. Στον Πίνακα 5.2 φαίνονται τα χαρακτηριστικά των 10 εμφιαλωμένων νερών που αναλύθηκαν. Στον Πίνακα 5.3 φαίνονται τα δείγματα νερού από τμήματα εφτά διαφορετικών πλαστικών σωλήνων και τα χαρακτηριστικά των σωλήνων αυτών.

Πίνακας 5.1 Στοιχεία δειγματοληψίας νερού από το δίκτυο (συνεχίζεται).

Κωδικός Δείγματος	Τύπος Δείγματος	Ημ/νία Δειγματοληψίας	Περιοχή	Χαρακτηριστικά
1	Κρύο νερό	Ιούλιος 2014	Χανιόπορτα	Πλαστική Δεξαμενή
2	Κρύο νερό	Ιούλιος 2014	Χανιόπορτα	Πλαστική Δεξαμενή
3	Κρύο νερό	Ιούλιος 2014	Ατσαλένιο	Τίποτα πλαστικό
4	Κρύο νερό	Ιούλιος 2014	Ατσαλένιο	Πλαστική Δεξαμενή
5	Κρύο νερό	Νοέμβριος 2013	Ν. Μασταμπάς	Πλαστική Δεξαμενή και Πλαστικό Δίκτυο
6	Κρύο νερό	Σεπτέμβριος 2014	Ν. Μασταμπάς	Πλαστική Δεξαμενή και Πλαστικό Δίκτυο
7	Κρύο νερό	Νοέμβριος 2013	Ν. Μασταμπάς	Πλαστικό Δίκτυο
8	Κρύο νερό	Σεπτέμβριος 2014	Ν. Μασταμπάς	Δημόσιο Δίκτυο
9	Κρύο νερό	Ιούλιος 2014	Β. Μασταμπάς	Πλαστική Δεξαμενή και Πλαστικό Δίκτυο
10	Κρύο νερό	Ιούλιος 2014	Β. Μασταμπάς	Πλαστικά τμήματα στο δίκτυο
11	Κρύο νερό	Ιούνιος 2014	Ξηροπόταμος – Γιόφυρο	Πλαστική Δεξαμενή
12	Κρύο νερό	Σεπτέμβριος 2014	Ξηροπόταμος – Γιόφυρο	Πλαστική Δεξαμενή
13	Κρύο νερό	Σεπτέμβριος 2014	Ξηροπόταμος – Γιόφυρο	Τίποτα Πλαστικό
14	Κρύο νερό	Ιούνιος 2014	Ξηροπόταμος – Γιόφυρο	Πλαστικά τμήματα στο δίκτυο
15	Κρύο νερό	Ιούνιος 2014	Ξηροπόταμος – Γιόφυρο	Πλαστική Δεξαμενή
16	Κρύο νερό	Ιούνιος 2014	Ξηροπόταμος – Γιόφυρο	Τίποτα Πλαστικό
17	Κρύο νερό	Ιούνιος 2014	Ξηροπόταμος – Γιόφυρο	Πλαστική Δεξαμενή
18	Κρύο νερό	Σεπτέμβριος 2014	Ξηροπόταμος – Γιόφυρο	Δημόσιο δίκτυο
19	Κρύο νερό	Ιούλιος 2014	Πόρος	Τίποτα Πλαστικό
20	Κρύο νερό	Ιούλιος 2014	Πόρος	Πλαστική Δεξαμενή και Πλαστικό Δίκτυο
21	Κρύο νερό	Ιούνιος 2014	Κηπούπολη	Τίποτα Πλαστικό
22	Κρύο νερό	Νοέμβριος 2013	Κηπούπολη	Πλαστικό Δίκτυο
23	Κρύο νερό	Ιούλιος 2014	Αγία Τριάδα	Τίποτα Πλαστικό
24	Κρύο νερό	Ιούλιος 2014	Όαση	Πλαστική Δεξαμενή και Πλαστικό Δίκτυο
25	Κρύο νερό	Ιούνιος 2014	Τρία Πεύκα	Πλαστική Δεξαμενή
26	Κρύο νερό	Ιούνιος 2014	Λ. Δημοκρατίας	Πλαστική Δεξαμενή και Πλαστικά τμήματα στο δίκτυο

Πίνακας 5.1 Στοιχεία δειγματοληψίας νερού από το δίκτυο (συνεχίζεται).

Κωδικός Δείγματος	Τύπος Δείγματος	Ημ/νία Δειγματοληψίας	Περιοχή	Χαρακτηριστικά
27	Κρύο νερό	Ιούλιος 2014	Πατέλες	Πλαστική Δεξαμενή
28	Κρύο νερό	Ιούνιος 2014	Αλικαρνασσός	Πλαστική Δεξαμενή και Πλαστικό Δίκτυο
29	Κρύο νερό	Ιούλιος 2014	Μίνωος	Πλαστική Δεξαμενή
30	Κρύο νερό	Νοέμβριος 2013	Μίνωος	Πλαστική Δεξαμενή
31	Κρύο νερό	Ιούλιος 2014	Κέντρο	Πλαστική Δεξαμενή και Πλαστικό Δίκτυο
32	Κρύο νερό	Ιούλιος 2014	Κέντρο	Πλαστική Δεξαμενή
33	Κρύο νερό	Ιούλιος 2014	Κέντρο	Πλαστική Δεξαμενή
34	Κρύο νερό	Ιούλιος 2014	Καμίνια	Πλαστική Δεξαμενή
35	Κρύο νερό	Ιούλιος 2014	Καμίνια	Πλαστική Δεξαμενή
36	Κρύο νερό	Ιούλιος 2014	Καμίνια	Πλαστική Δεξαμενή
37	Κρύο νερό	Μάρτιος 2014	Καμίνια	Πλαστική Δεξαμενή και Πλαστικό Δίκτυο
38	Κρύο νερό	Μάρτιος 2014	Κέντρο	Πλαστική Δεξαμενή και Πλαστικό Δίκτυο
39	Ζεστό νερό	Ιούνιος 2014	Κέντρο	Πλαστική Δεξαμενή και Πλαστικό Δίκτυο
40	Κρύο νερό	Ιούνιος 2014	Κέντρο	Πλαστική Δεξαμενή και Πλαστικό Δίκτυο
41	Ζεστό νερό	Μάρτιος 2014	Κέντρο	Πλαστική Δεξαμενή και Πλαστικό Δίκτυο
42	Κρύο νερό	Μάρτιος 2014	Ν. Μασταμπάς	Πλαστικό Δίκτυο
43	Ζεστό νερό	Ιούνιος 2014	Ν. Μασταμπάς	Πλαστικό Δίκτυο
44	Κρύο νερό	Ιούνιος 2014	Ν. Μασταμπάς	Πλαστικό Δίκτυο
45	Ζεστό νερό	Μάρτιος 2014	Ν. Μασταμπάς	Πλαστικό Δίκτυο
46	Κρύο νερό	Μάρτιος 2014	Ν. Μασταμπάς	Πλαστική Δεξαμενή και Πλαστικό Δίκτυο
47	Ζεστό νερό	Ιούνιος 2014	Ν. Μασταμπάς	Πλαστική Δεξαμενή και Πλαστικό Δίκτυο
48	Κρύο νερό	Ιούνιος 2014	Ν. Μασταμπάς	Πλαστική Δεξαμενή και Πλαστικό Δίκτυο
49	Ζεστό νερό	Δεκέμβριος 2013	Ν. Μασταμπάς	Πλαστική Δεξαμενή και Πλαστικό Δίκτυο
50	Κρύο νερό	Δεκέμβριος 2013	Ρέθυμνο	Πλαστικό Δίκτυο
51	Κρύο νερό	Μάρτιος 2014	Ρέθυμνο	Πλαστικό Δίκτυο
52	Κρύο νερό	Μάρτιος 2014	Ρέθυμνο	Πλαστικό Δίκτυο

Πίνακας 5.1 Στοιχεία δειγματοληψίας νερού από το δίκτυο (συνέχεια).

Κωδικός Δείγματος	Τύπος Δείγματος	Ημ/νία Δειγματοληψίας	Περιοχή	Χαρακτηριστικά
53	Ζεστό νερό	Μάρτιος 2014	Ρέθυμνο	Πλαστικό Δίκτυο
54	Κρύο νερό	Μάρτιος 2014	Χανιά	Πλαστικό Δίκτυο
55	Ζεστό νερό	Μάρτιος 2014	Χανιά	Πλαστικό Δίκτυο
56	Κρύο νερό	Μάρτιος 2014	Χανιά	Πλαστικό Δίκτυο
57	Ζεστό νερό	Μάρτιος 2014	Χανιά	Πλαστικό Δίκτυο
58	Κρύο νερό	Μάρτιος 2014	Χανιά	Πλαστικό Δίκτυο
59	Ζεστό νερό	Μάρτιος 2014	Χανιά	Πλαστικό Δίκτυο

Πίνακας 5.2 Στοιχεία δειγματοληψίας εμφιαλωμένων νερών σε PET.

Κωδικός Δείγματος	Ημ/νία Εμφιάλωσης
E1	Νοέμβριος 2013
E2	Νοέμβριος 2013
E3	Νοέμβριος 2013
E4	Ιούλιος 2014
E5	Ιούλιος 2014
E6	Αύγουστος 2014
E7	Σεπτέμβριος 2014
E8	Αύγουστος 2014
E9	Αύγουστος 2014
E10	Αύγουστος 2014

Πίνακας 5.3 Στοιχεία πλαστικών σωλήνων που χρησιμοποιήθηκαν.

Κωδικός Πλαστικού σωλήνα	**Υλικό κατασκευής**	**Χαρακτηριστικά πλαστικού σωλήνα**	**Εταιρία κατασκευής**
PP3	Πολυπροπυλένιο	Πράσινος σωλήνας, 1^{ης} γενιάς	Κ
PP2	Πολυπροπυλένιο	Πράσινος σωλήνας, 3^{ης} γενιάς	Κ
PP3	Πολυπροπυλένιο	Πράσινος σωλήνας	Λ
PE1	Πολυαιθυλένιο	Μαύρος σωλήνας	Μ
PE2	Πολυαιθυλένιο	Μαύρος σωλήνας	Ν
PE3	Πολυαιθυλένιο	Μαύρος σωλήνας	Π
PB	Πολυβουτένιο	Γκρι σωλήνας	Κ

5.2 Πειραματική διαδικασία

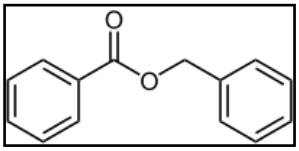
5.2.1 Αντιδραστήρια

1. Διχλωρομεθάνιο (Riedel de Haen PESTANAL – 99,8%)
2. Κανονικό εξάνιο (Riedel de Haen PESTANAL – 99,8%)
3. 2-προπανόλη (Sigma-Aldrich, Chromasolv for HPLC – 99,8%)
4. Θειικό νάτριο άνυδρο (Riedel de Haen, Reag. ACS, Reagent ISO – 99%)

Για τον ποσοτικό προσδιορισμό χρησιμοποιήθηκαν δύο πρότυπα διαλύματα. Το πρώτο, είναι το πρότυπο ανάκτησης (Recovery Standard, RS) και χρησιμοποιήθηκε η δευτεριωμένη μορφή του φθαλικού DEHP, DEHP-D4. Το δεύτερο πρότυπο είναι το εσωτερικό πρότυπο (Internal Standard, IS) και χρησιμοποιήθηκε η ένωση Benzyl Benzoate (Σχήμα 5.2).

Και οι δύο ενώσεις επιλέγονται με βάση τα εξής χαρακτηριστικά:

- Δεν περιέχονται στο δείγμα.
- Δεν μπορούν να υπάρξουν στο δείγμα λόγω επιβάρυνσης κατά την ανάλυση.
- Ο ανιχνευτής έχει παρόμοια απόκριση με τους αναλύτες.



Σχήμα 5.2 Δομή του Benzyl Benzoate.

Για την ποσοτική ανάλυση των δειγμάτων και την ανάπτυξη της μεθόδου χρησιμοποιήθηκαν δύο ακόμα πρότυπα διαλύματα, ένα μίγμα ΦΕ που περιέχει τους DMP, DEP, DBP, BBP, DEHP και DnOP και ένα πρότυπο που περιέχει τον DiBP. Στον Πίνακα 5.4 φαίνονται οι πρότυπες ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν για τις αναλύσεις.

Πίνακας 5.4 Πρότυπα διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν για τις αναλύσεις.

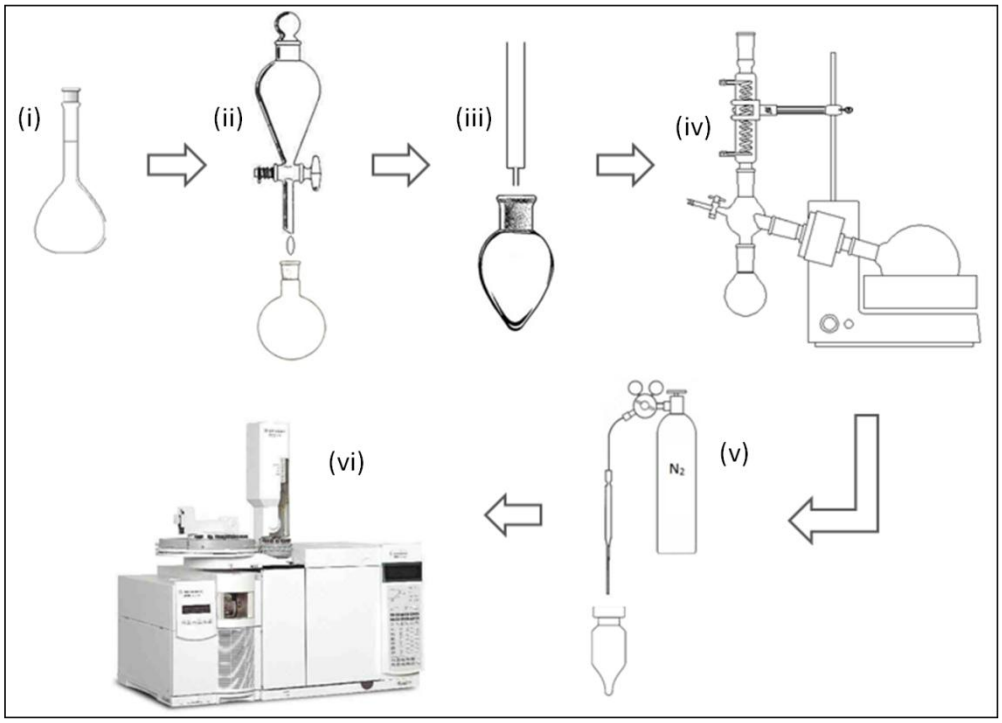
Πρότυπη ουσία	Εταιρία	Impurity	LOT
DEHP-D4	Dr Ehrenstorfer	98,4%	30626
Benzyl Benzoate	Dr Ehrenstorfer	99,5%	20925
Phthalate mix-8060	Chem Service	-	1830600
DiBP	Chem Service	98,6%	2355400

5.2.2 Επεξεργασία του δείγματος

Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση των ΦΕ σε πόσιμα ύδατα, στηρίζεται στην επίσημη μέθοδο που προτείνει η US–EPA, Method 506 Revision 1.1 (US–EPA, 1995). Σύμφωνα με την μέθοδο αυτή, 1 L δείγματος εκχυλίζεται τρεις φορές με 60 mL διχλωρομεθάνιο κάθε φορά, παρουσία χλωριούχου νατρίου, NaCl. Η εκχύλιση διαρκεί 2 λεπτά και ο διαχωρισμός των φάσεων πραγματοποιείται σε 10 λεπτά. Ακολουθεί μία ακόμα εκχύλιση με 40 mL εξανίου. Η οργανική φάση, της οποίας ο συνολικός όγκος είναι 220 mL, συλλέγεται και συμπυκνώνεται. Στη συνέχεια, διέρχεται από κολόνα ξηραντικού (θειϊκό νάτριο) και συμπυκνώνεται ξανά. Το τελευταίο στάδιο της μεθόδου περιλαμβάνει περεταίρω συμπύκνωση υπό ροή αζώτου.

Επειδή η συγκεκριμένη μέθοδος είναι χρονοβόρα και απαιτεί μεγάλους όγκους δείγματος και οργανικού διαλύτη, έγιναν κάποιες τροποποιήσεις με σκοπό να γίνει πιο χρηστική. Επίσης, η διαδικασία πρέπει να ολοκληρώνεται σε λιγότερα στάδια για την αποφυγή της ρύπανσης του δείγματος με ΦΕ που υπάρχουν στο περιβάλλον κατά την ανάλυση.

Τα στάδια της ανάλυσης απεικονίζονται διαγραμματικά στο Σχήμα 5.3. Πιο συγκεκριμένα, ο όγκος του δείγματος που χρησιμοποιήθηκε είναι 100 mL (i). Στο νερό προστίθεται το πρότυπο ανάκτησης το οποίο είναι διάλυμα του DEHP-D4 σε 2-προπανόλη. Πραγματοποιήθηκαν τρεις εκχυλίσεις με 5 mL διχλωρομεθάνιο κάθε φορά (ii). Ο χρόνος της εκχύλισης είναι ένα λεπτό και ο χρόνος διαχωρισμός των φάσεων 5 λεπτά. Ο συνολικός όγκος της οργανικής φάσης είναι μόλις 15 mL. Αφού συλλεχτεί η οργανική φάση, διέρχεται από κολόνα πληρωμένη με 5 γραμμάρια θειϊκού νατρίου και βαμβάκι (iii). Στο σχήμα 5.4 φαίνεται η κολόνα του ξηραντικού και η απιοειδής φιάλη στην οποία συλλέγεται η οργανική φάση. Στη συνέχεια συμπυκνώνεται σε περιστροφικό εξατμιστήρα μέχρι τελικό όγκο περίπου 0,5 mL (iv). Ακολουθεί συμπύκνωση υπό ήπια ροή αζώτου (v), εναλλαγή διαλύτη, από διχλωρομεθάνιο σε εξάνιο και προσθήκη του εσωτερικού προτύπου Benzyl Benzoate σε διαλύτη εξάνιο. Ο τελικός όγκος είναι περίπου 100 μL. Η ανάλυση του δείγματος πραγματοποιείται με σύστημα αέριας χρωματογραφίας/φασματομετρίας μάζας (GC/MS)(vi).



Σχήμα 5.3 Σχηματική απεικόνιση των σταδίων της πειραματικής διαδικασίας.

Σχήμα 5.4 Κολόνα θειικού νατρίου.

Στον Πίνακα 5.5 γίνεται σύγκριση της επίσημης μεθόδου για την ανάλυση των ΦΕ με την τροποποιημένη μέθοδο που αναπτύχθηκε και χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία. Από την σύγκριση αυτή προκύπτουν τα πλεονεκτήματα της τροποποιημένης εκδοχής της μεθόδου έναντι της αρχικής.

Πίνακας 5.5 Σύγκριση της μεθόδου 506 της US–EPA με την τροποποιημένη μέθοδο της παρούσας εργασίας.

US–EPA, Μέθοδος 506	**Μέθοδος ανάλυσης στην παρούσα εργασία**
1 L δείγματος	100 mL δείγματος
Παρουσία NaCl	-
Εκχύλιση με Διχλωρομεθάνιο και εξάνιο	Εκχύλιση με Διχλωρομεθάνιο
220 mL οργανικής φάσης	15 mL οργανικής φάσης
Συμπύκνωση μετά την εκχύλιση	-
Κολόνα Na_2SO_4, Εναλλαγή διαλύτη	Κολόνα Na_2SO_4
Συμπύκνωση μετά την αφυδάτωση	Συμπύκνωση μετά την αφυδάτωση
Συμπύκνωση υπό ροή αζώτου	Συμπύκνωση υπό ροή αζώτου, Εναλλαγή διαλύτη

Τα πλεονεκτήματα που απορρέουν από την τροποποίηση της μεθόδου είναι τα εξής:

- Μικρότερος όγκος δείγματος.
- Χαμηλές απαιτήσεις σε οργανικούς διαλύτες.
- Μικρότερος χρόνος ανάλυσης:
    - Μικρότερος χρόνος εκχύλισης.
    - Απαιτείται μία μόνο προ-συμπύκνωση.
- Χαμηλή επιβάρυνση του δείγματος:
    - Μικρός χρόνος ανάλυσης και λίγα στάδια επεξεργασίας
    - Το εξάνιο δεν χρησιμοποιείται κατά την εκχύλιση και η εναλλαγή διαλύτη πραγματοποιείται στο τελευταίο στάδιο.

5.2.3 Έλεγχος των τυφλών δειγμάτων

Το μεγάλο πρόβλημα στην ανάλυση των ΦΕ είναι η παρουσία των ενώσεων στα τυφλά δείγματα. Οι επιβαρύνσεις κατά την διάρκεια της ανάλυσης είναι πολλές, καθώς οι ΦΕ βρίσκονται στην ατμόσφαιρα του εργαστηρίου, τα σκεύη που χρησιμοποιήθηκαν κατά την ανάλυση, ακόμα και τους διαλύτες. Οι συνθήκες ανάλυσης ήταν αυστηρά ελεγχόμενες ώστε οι συγκεντρώσεις στα τυφλά δείγματα να είναι όσο το δυνατόν χαμηλότερες. Για το λόγο αυτό:

- Όλες οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν χωρίς τη χρήση εργαστηριακών γαντιών.
- Οι διαλύτες ελέγχονταν τακτικά. Όπως διαπιστώθηκε στην παρούσα έρευνα, ένα μέρος των συγκεντρώσεων που βρέθηκαν στα τυφλά δείγματα οφείλεται στο διχλωρομεθάνιο που χρησιμοποιήθηκε για τις αναλύσεις. Οι Tienpont et al. (2005)

αναφέρουν επίσης ότι οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν για τις αναλύσεις στην έρευνά τους, περιείχαν μικρές ποσότητες από ορισμένους ΦΕ.

- Χρησιμοποιήθηκαν μόνο γυάλινα σκεύη με γυάλινα πώματα.
- Τα γυάλινα σκεύη, (διαχωριστικές χοάνες, σφαιρικές και απιοειδείς φιάλες, κολόνες, γυάλινη φιάλη προσωρινής αποθήκευσης του διαλύτη, πιπέτες Pasteur, φιαλίδια του GC και φιαλίδια για την παρασκευή των προτύπων) θερμαίνονταν στους 420° C για τέσσερις ώρες, πριν από κάθε χρήση.
- Όσα σκεύη δεν μπορούσαν να τοποθετηθούν στον φούρνο, για παράδειγμα σύριγγες, ογκομετρικός κύλινδρος, ογκομετρική φιάλη και μεταλλική λαβίδα, πλένονταν πολύ προσεκτικά με οργανικούς διαλύτες πριν από την χρήση.
- Το θειικό νάτριο καθαρίστηκε σε σύστημα επιταχυνόμενης εκχύλισης (Accelerated Solid Extraction, ASE) με μίγμα διαλυτών εξάνιο και διχλωρομεθάνιο, και θερμάνθηκε στους 420° C για τέσσερις ώρες.
- Το βαμβάκι καθαρίστηκε στην ASE όπως και το θειικό νάτριο και στην συνέχεια τοποθετήθηκε σε ξηραντήρα για 24 ώρες.
- Η κολόνα πλήρωσης με το θειικό νάτριο και το βαμβάκι, ξεπλένονταν με μεγάλους όγκους διχλωρομεθάνιο.
- Τα γυάλινα πώματα στις φιάλες που περιείχαν το θειικό νάτριο, το βαμβάκι, το εξάνιο και το διχλωρομεθάνιο σκεπάζονταν με αλουμινόχαρτο ώστε να μην επικαθίσει σκόνη στο χείλος της φιάλης γύρω από το πώμα.
- Κατά την διάρκεια της ανάλυσης το δείγμα βρισκόταν πάντα σε κλειστή φιάλη, και ερχόταν σε επαφή με τον ατμοσφαιρικό αέρα μόνο αν ήταν απαραίτητο και για λίγα μόνο δευτερόλεπτα.

Από την ανάλυση των τυφλών δειγμάτων προκύπτει η συγκέντρωση των ΦΕ που υπάρχει στο δείγμα και οφείλεται σε επιβάρυνση που λαμβάνει χώρα κατά την επεξεργασία του δείγματος. Ο έλεγχος αυτός πραγματοποιείται ακολουθώντας όλη την πειραματική διαδικασία, χωρίς την μήτρα νερού. Το πρότυπο ανάκτησης προστίθεται απευθείας στον οργανικό διαλύτη και ουσιαστικά, παρακάμπτοντας το στάδιο της εκχύλισης, περνά από την κολόνα του θειικού νατρίου.

5.3 Οργανολογία

Οι συσκευές που χρησιμοποιήθηκαν κατά την πειραματική διαδικασία είναι ο περιστροφικός εξατμιστήρας και ο αέριος χρωματογράφος συζευγμένος με φασματογράφο μάζας.

5.3.1 Περιστροφικός εξατμιστήρας

Η λειτουργία του περιστροφικού εξατμιστήρα στηρίζεται στην εξάτμιση του οργανικού διαλύτη υπό κενό, καθώς η φιάλη που περιέχει το δείγμα περιστρέφεται. Λόγω της περιστροφής, στα τοιχώματα της φιάλης σχηματίζεται ένα λεπτό στρώμα διαλύτη από όπου γίνεται η εξάτμιση. Όσο πιο γρήγορα περιστρέφεται η φιάλη, το στρώμα αυτό γίνεται λεπτό και ανανεώνεται πιο γρήγορα, οπότε αυξάνεται η ταχύτητα της εξάτμισης του διαλύτη. Η πίεση είναι ρυθμιζόμενη, ώστε ανάλογα με την πτητικότητα του διαλύτη να εφαρμόζεται υψηλό ή χαμηλό κενό. Στο σύστημα υπάρχει θερμοστατούμενο υδατόλουτρο, ώστε να υποβοηθάται η εξάτμιση με την αύξηση της θερμοκρασίας. Ο εξατμιστήρας που χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα είναι της εταιρίας Buchi rotavapor R-200.

Σχήμα 5.5 Περιστροφικός εξατμιστήρας συνδεδεμένος με αντλία κενού.

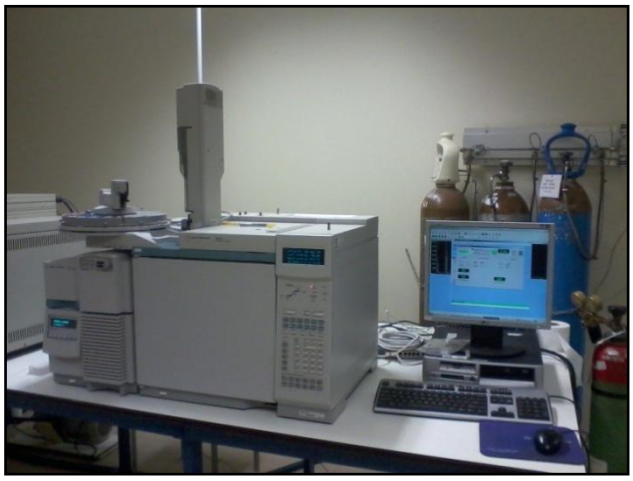
5.3.2 Αέρια Χρωματογραφία

Η βασική αρχή της αέριας χρωματογραφίας, είναι ο διαχωρισμός οργανικών πτητικών ενώσεων ο οποίος πραγματοποιείται σε στήλη χρωματογραφίας τοποθετημένη σε θερμοστατούμενο φούρνο. Ο διαχωρισμός επιτυγχάνεται επειδή οι ουσίες έχουν διαφορετικό σημείο ζέσης και διαφορετική πολικότητα. Η κίνηση του αναλύτη στην στήλη υποβοηθάται από την ροή αδρανούς αερίου (φέρον αέριο).

Το φέρον αέριο περνά από το σύστημα εισαγωγής του δείγματος, το οποίο βρίσκεται μαζί με την στήλη χρωματογραφίας στον φούρνο. Η βελόνα της μικροσύριγγας που περιέχει το δείγμα διατρυπά το ελαστικό διάφραγμα σιλικόνης (septum), και εισέρχεται στο θάλαμο εξάτμισης ο οποίος βρίσκεται στην κεφαλή της στήλης. Η θερμοκρασία στο χώρο αυτό είναι στους 60° C, λίγο χαμηλότερη από την θερμοκρασία στην οποία εξατμίζεται το κανονικό εξάνιο (69° C).

Το σύστημα εισαγωγής δείγματος που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα είναι αυτόματο και είναι on column, δηλαδή η βελόνα εισέρχεται μέσα στη στήλη. Το αυτόματο σύστημα εισαγωγής του δείγματος (Σχήμα 5.6), σε σχέση με τη χειροκίνητη έγχυση, υπερτερεί σε επαναληψιμότητα και ακρίβεια. Ο αυτόματος δειγματολήπτης είναι της εταιρίας Agilent Technologies, 7683 Series. Ο αέριος χρωματογράφος είναι και αυτός της εταιρίας Agilent Technologies, 6890N Network GC system (Σχήμα 5.7).

Σχήμα 5.6 Σύστημα αυτόματης εισαγωγής του δείγματος.



Σχήμα 5.7 Σύστημα αέρια χρωματογραφία-φασματομετρία μάζας και καταγραφικό.

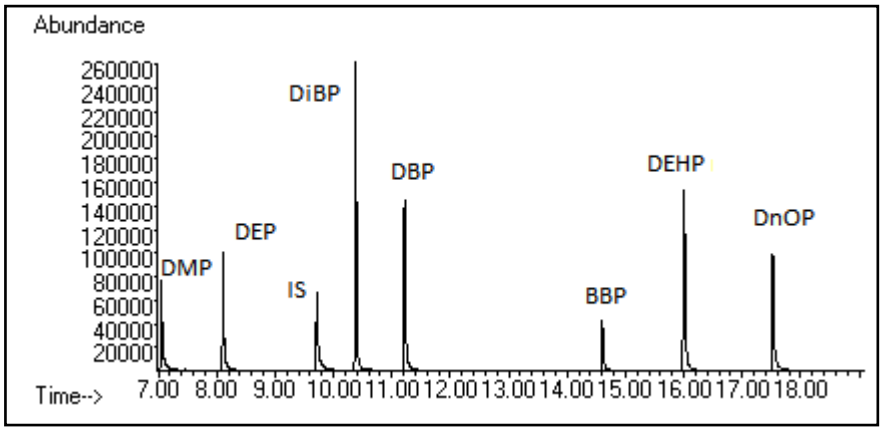
Όταν οι αναλύτες εισέλθουν στην στήλη, η θερμοκρασία του φούρνου αυξάνεται προοδευτικά. Οι ουσίες με το χαμηλότερο σημείο ζέσεως περνούν πρώτες στην αέρια φάση και διαχωρίζονται από τις υπόλοιπες. Έτσι, η ένωση που είναι πιο πτητική θα κινηθεί πιο γρήγορα στην στήλη και θα εκλουστεί πρώτη, σε σχέση με μια άλλη με υψηλότερο σημείο ζέσεως. Σύμφωνα με τα παραπάνω, ο DMP είναι ο πιο πολικός και πτητικός εστέρας και εκλούεται πρώτος. Ακολουθούν οι DEP, DiBP, DBP, BBP, DEHP και DnOP. Η διάρκεια του χρωματογραφήματος είναι 27 λεπτά (Σχήμα 5.8).

<u>Συνθήκες Χρωματογραφίας</u>

Ροή (ml/min):	0,8
Πίεση (psi):	5,81
Θερμοκρασία γραμμής μεταβίβασης (^{o} C):	290
Όγκος ένεσης (μl):	1

<u>Θερμοκρασιακό πρόγραμμα</u>

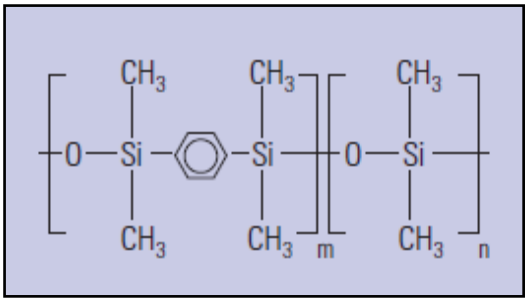
Αρχική θερμοκρασία:	60° C
Ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας:	20 ^{o} C/min μέχρι τους 180° C
	10 ^{o} C/min μέχρι τους 290° C
Τελική θερμοκρασία:	290° C για 10 min



Σχήμα 5.8 Χρωματογράφημα πρότυπου διαλύματος φθαλικών εστέρων (1ng/μL).

Η στήλη που χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα είναι της εταιρίας Agilent Technologies, DB-5MS, 0,25mm x 30m x 0,25μm. Η επιλογή της έγινε με βάση την χρωματογραφία, τις ενώσεις που αναλύθηκαν και τον ανιχνευτή που χρησιμοποιήθηκε. Στο Σχήμα 5.9 φαίνεται η δομή της στατικής φάσης.

Αποτελείται από φαινυλικές ομάδες πάνω σε σκελετό από σιλοξάνιο, τα λεγόμενα αρυλένια (arylenes). Η φαινυλική ομάδα ενισχύει και κάνει άκαμπτο το σκελετό, εμποδίζοντας έτσι την αποδόμηση της στατικής φάσης, όταν εκτεθεί σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες, προκαλώντας αύξηση του σήματος του υποβάθρου. Στήλες που ανήκουν σε αυτή την κατηγορία χρησιμοποιούνται όταν ο ανιχνευτής της χρωματογραφίας είναι ένας φασματογράφος μάζας (Agilent J&W GC column selection guide).



Σχήμα 5.9 Δομή στατικής φάσης στην στήλη DB-5MS.

5.3.3 Φασματομετρία Μάζας

Η φασματομετρία μαζών είναι η τεχνική με την οποία ενώσεις που βρίσκονται στην αέρια φάση, ιονίζονται και ανιχνεύονται με βάση το λόγο μάζα:φορτίο (m/z). Αρχικά μετατρέπονται σε ιόντα στην πηγή ιονισμού, και στη συνέχεια διαχωρίζονται με βάση τον λόγο μάζα προς φορτίο από τον αναλυτή μαζών.

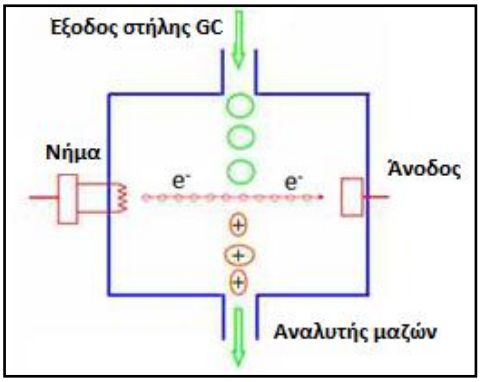
Στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν, χρησιμοποιήθηκε ως πηγή ιονισμού ο ηλεκτρονικός ιονισμός ή αλλιώς ιονισμός με πρόσκρουση ηλεκτρονίων (electron impact) και αναλυτής μαζών το τετράπολο. Ο φασματογράφος μάζας είναι της εταιρίας Agilent Technologies, 5973 inert Mass Selective Detector.

5.3.3.1 Πηγή Ηλεκτρονικού Ιονισμού

Στην πηγή πρόσκρουσης ηλεκτρονίων ή ηλεκτρονικού ιονισμού, εκπέμπονται ηλεκτρόνια από ένα θερμαινόμενο νήμα από ρήνιο ή βολφράμιο. Εφαρμόζεται δυναμικό 70eV μεταξύ νήματος και ανόδου, το οποίο επιταχύνει τα ηλεκτρόνια.

Κάθετα στην δέσμη των ηλεκτρονίων, εισέρχονται τα ουδέτερα μόρια που εκλούονται από την στήλη της χρωματογραφίας. Όταν γίνει η πρόσκρουση των μορίων με τα ηλεκτρόνια, επιτυγχάνεται ο ιονισμός. Το αρχικό μόριο φορτίζεται θετικά και περνά από

πλάκες εστίασης και επιτάχυνσης στις οποίες εφαρμόζονται υψηλές τάσεις. Σκοπός είναι, το ιόν να αποκτήσει κατάλληλη ταχύτητα ώστε να εισέλθει στον αναλυτή μαζών.



Σχήμα 5.10 Αρχή λειτουργίας Ηλεκτρονικού Ιονισμού.

Ο ηλεκτρονικός ιονισμός χαρακτηρίζεται ως σκληρή πηγή ιονισμού. Τα μόρια λόγω της κρούσης με τα ηλεκτρόνια, μετατρέπονται σε θετικά φορτισμένες ρίζες, οι οποίες δεν μπορούν να σταθεροποιήσουν την περίσσεια ενέργειας και θραυσματοποιούνται περεταίρω.

$$ΚΛΜ + e^- \rightarrow ΚΛΜ^{\cdot +} + 2e^-$$

$$ΚΛΜ^{\cdot +} \rightarrow Κ^+ + ΛΜ^{\cdot}$$

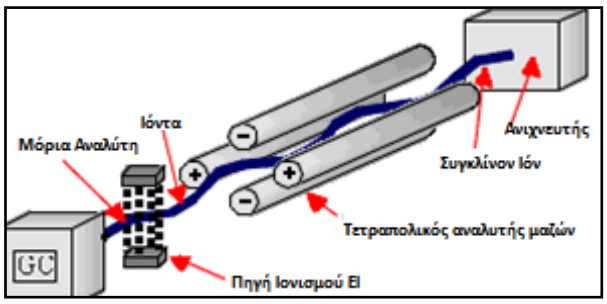
$$ΚΛΜ^{\cdot +} \rightarrow ΚΛ^+ + Μ^{\cdot}$$

Η εκτεταμένη θραύση έχει σαν αποτέλεσμα πολλές κορυφές στο φάσμα μάζας της ένωσης επομένως, υπάρχουν περισσότερες ενδείξεις για την ταυτότητα της ένωσης. Το μειονέκτημα είναι ότι η θραυσματοποίηση εξαφανίζει την κορυφή του μοριακού ιόντος, οπότε δε μπορεί να καθορισθεί το μοριακό βάρος της ένωσης.

5.3.3.2 Τετραπολικός αναλυτής μαζών

Ο τετραπολικός αναλυτής μαζών έχει το πλεονέκτημα των μικρών χρόνων σάρωσης (<100 ms), το οποίο είναι ιδιαίτερα χρήσιμο για σαρώσεις χρωματογραφικών κορυφών σε πραγματικό χρόνο. Αποτελείται από τέσσερις ράβδους παράλληλες μεταξύ τους. Οι διαγώνιες ράβδοι συνδέονται ηλεκτρικά μεταξύ τους και σε κάθε ζεύγος εφαρμόζονται μεταβλητές τάσεις, με συχνότητα στην περιοχή των ραδιοσυχνοτήτων και διαφορά φάσης 180° . Τα ιόντα επιταχύνονται στο χώρο ανάμεσα στις ράβδους με ένα δυναμικό 5 έως 10 V.

Μόνο τα ιόντα με τον επιθυμητό λόγο m/z διατηρούν σταθερή τροχιά και περνούν στον μεταλλάκτη ιόντων. Τα υπόλοιπα πέφτουν πάνω στις ράβδους και απομακρύνονται.



Σχήμα 5.11 Αρχή λειτουργίας του τετραπολικού αναλυτή μαζών[12].

Η φασματομετρία μαζών επιτρέπει την επιλεκτική ανίχνευση των χαρακτηριστικών ιόντων μιας ένωσης με την μέθοδο παρακολούθησης επιλεγμένου ιόντος (Selected Ion Monitoring, SIM). Τα φάσματα των δειγμάτων λήφθηκαν με αυτή τη μέθοδο.

5.3.3.3 Φάσμα μάζας

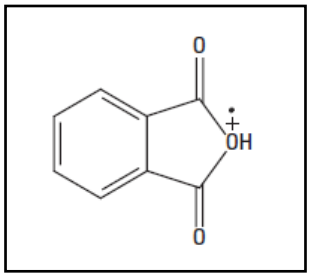
Η αφθονία της κορυφής ενός ιόντος στο φάσμα μάζας, εξαρτάται από την σταθερότητα του συγκεκριμένου ιόντος και την συγκέντρωση της ένωσης. Η ταυτοποίηση μιας ένωσης γίνεται με βάση το χρόνο έκλουσης από την στήλη της αέριας χρωματογραφίας και το φάσμα μάζας που προκύπτει από τον φασματογράφο μάζας.

Το ιόν με την μεγαλύτερη αφθονία χρησιμοποιήθηκε ως ιόν ποσοτικοποίησης και χρησιμοποιείται για τον ποσοτικό προσδιορισμό της ένωσης, ενώ το ιόν επιβεβαίωσης χρησιμοποιείται για την ταυτοποίηση της ένωσης. Ο λόγος των δύο αυτών ιόντων είναι χαρακτηριστικός για μια ένωση (Πίνακας 5.6).

Πίνακας 5.6 Χαρακτηριστικά ιόντα για τους ΦΕ που αναλύθηκαν, και τα πρότυπα που χρησιμοποιήθηκαν.

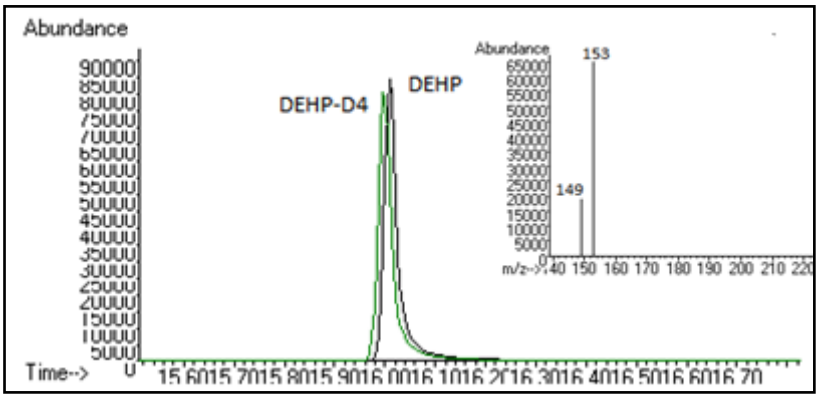
Χημική ένωση	Ιόν ποσοτικοποίησης	Ιόν επιβεβαίωσης	Χρόνος έκλουσης (min)
DMP	163	194	7,08
DEP	149	177	8,13
IS	105	91	9,74
DiBP	149	223	10,40
DBP	149	223	11,24
BBP	149	206	14,62
DEHP-D4	153	171	16,01
DEHP	149	167	16,02
DnOP	149	279	17,54

Το ιόν ποσοτικοποίησης για τον φθαλικό εστέρα DMP έχει λόγο m/z 163. Το ιόν ποσοτικοποίησης για τους υπόλοιπους ΦΕ έχει m/z 149 (Σχήμα 5.12). Η δομή του ιόντος 163 είναι ίδια με αυτή του 149, αν το υδρογόνο στον πενταμελή δακτύλιο αντικατασταθεί από μια ομάδα $–CH_3$.



Σχήμα 5.12 Δομή ιόντος ποσοτικοποίησης με λόγο m/z 149.

Στο Σχήμα 5.13 φαίνεται η συνέκλουση των DEHP και DEHP-D4. Ο διαχωρισμός τους δεν είναι ικανοποιητικός, ωστόσο για την ποσοτικοποίηση χρησιμοποιήθηκε η επιφάνεια των χαρακτηριστικών ιόντων 149 για τον DEHP και 153 για τον DEHP-D4.



Σχήμα 5.13 Διαχωρισμός κορυφών του DEHP και DEHP-D4, σε πρότυπο διάλυμα.

5.4 Ποσοτικός προσδιορισμός των φθαλικών εστέρων

Η ποσοτική ανάλυση στηρίζεται στο εμβαδόν της κορυφής του ιόντος ποσοτικοποίησης στο χρωματογράφημα. Στο εύρος των συγκεντρώσεων στο οποίο η απόκριση του ανιχνευτή είναι γραμμική, η επιφάνεια της κορυφής είναι ανάλογη με την ποσότητα της ένωσης.

Η ποσοτική ανάλυση γίνεται με βάση την γνωστή ποσότητα εσωτερικού προτύπου που προστίθεται στο άγνωστο δείγμα μετά το τέλος της πειραματικής διαδικασίας.

Λαμβάνοντας υπόψη την επιφάνεια της κορυφής του προτύπου, την ποσότητα που προστέθηκε και την επιφάνεια της ουσίας στο άγνωστο, υπολογίζεται η ποσότητα της άγνωστης ουσίας. Η εξίσωση που συνδέει τα μεγέθη είναι:

$$(\mathbf{X}) = \frac{(\boldsymbol{IS})\times \boldsymbol{Area_x}}{\boldsymbol{Area_{IS}}\times \boldsymbol{RRF}} \qquad (4.1)$$

Όπου (IS), η ποσότητα εσωτερικού προτύπου που προστέθηκε στο δείγμα (ng),
$Area_x$ και $Area_{IS}$ οι επιφάνειες της άγνωστης ουσίας και του εσωτερικού προτύπου αντίστοιχα,
RRF (Relative Response Factor), ο παράγοντας απόκρισης της ουσίας Χ.

Ο παράγοντας απόκρισης RRF υπολογίζεται για κάθε ΦΕ από την σχέση 4.1. Στην περίπτωση αυτή, οι επιφάνειες προκύπτουν από το χρωματογράφημα του πρότυπου διαλύματος ΦΕ με το εσωτερικό πρότυπο. Έτσι, η παραπάνω εξίσωση γίνεται:

$$\mathbf{RRF} = \frac{(\boldsymbol{IS})\times \boldsymbol{Area_x}}{\boldsymbol{Area_{IS}}\times (\boldsymbol{X})} \qquad (4.2)$$

Όπου (IS) η γνωστή ποσότητα του IS στο πρότυπο διάλυμα,
$Area_X$ η επιφάνεια της κορυφής του ΦΕ στο χρωματογράφημα,
(Χ), η γνωστή ποσότητα του φθαλικού στο πρότυπο διάλυμα (ng) και
$Area_{IS}$ η επιφάνεια της κορυφής του IS στο χρωματογράφημα.

Πριν ξεκινήσει η ανάλυση ενός δείγματος, προστίθεται το πρότυπο ανάκτησης, με βάση το οποίο υπολογίζεται η ανάκτηση σε κάθε δείγμα. Το ποσοστό ανάκτησης του DEHP-D_4, υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$\%\mathbf{Ανάκτηση} = \frac{(\boldsymbol{X})}{(\boldsymbol{RS})} \times \mathbf{100} \qquad (4.3)$$

Όπου (Χ) τα ng του DEHP-D_4 που προκύπτουν από την εξίσωση 4.1 και
(RS)τα ng του προτύπου ανάκτησης που προστέθηκαν στην αρχή της ανάλυσης.

Η ποσότητα ενός ΦΕ στο δείγμα που προκύπτει από την εξίσωση 4.1 διορθώνεται με βάση την ανάκτηση του δευτεριωμένου προτύπου που προκύπτει από την εξίσωση 4.3. Η διόρθωση γίνεται από την εξίσωση:

$$\textbf{Διορθωμένη ποσότητα (ng)} = \frac{\mathbf{100} \times (\boldsymbol{X})}{\%\ \boldsymbol{Ανάκτηση}} \quad (4.4)$$

Γίνεται έλεγχος της τιμής που προκύπτει σε σχέση με το όριο ανίχνευσης της μεθόδου. Αν η τιμή που προκύπτει από την εξίσωση 4.4 είναι μεγαλύτερη από το όριο ανίχνευσης της μεθόδου, τότε χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης του ΦΕ στο δείγμα. Ωστόσο, στην ποσότητα αυτή συμπεριλαμβάνεται η επιβάρυνση που υπολογίστηκε από τα τυφλά δείγματα, η οποία αφαιρείται και η ποσότητα μετατρέπεται σε συγκέντρωση ng/L.

5.5 Στατιστική ανάλυση

Για την στατιστική περιγραφή των αποτελεσμάτων, υπολογίστηκαν ο αριθμητικός μέσος, η διάμεσος τιμή, η ελάχιστη και η μέγιστη τιμή. Για τη μελέτη των συσχετίσεων μεταξύ των συγκεντρώσεων των ΦΕ, χρησιμοποιήθηκαν τα one-tailed Spearman και one-tailed Pearson. Για την μελέτη της εποχιακής διακύμανσης χρησιμοποιήθηκε το Mann Whitney U test (Κολυβά και Μπόρα-Σέντα, 1995, Φωτιάδης, 1995), σε συγκεντρώσεις μετασχηματισμένες με log10. Οι τιμές κάτω από τα όρια ανίχνευσης αντικαταστάθηκαν με το μισό του ορίου ανίχνευσης. Επιλέχθηκε το Mann Whitney-test επειδή η κατανομή των συγκεντρώσεων είναι μη κανονική (μεγάλη απόκλιση διαμέσου τιμής και αριθμητικού μέσου) και τα δείγματα είναι ανεξάρτητα μεταξύ τους.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

6.1 Επικύρωση της μεθόδου

6.1.1 Γραμμικότητα του ανιχνευτή

Με τον όρο γραμμικότητα του ανιχνευτή, εννοούμε την γραμμική απόκριση του ανιχνευτή σε ένα εύρος συγκεντρώσεων. Όταν ο ανιχνευτής έχει γραμμική απόκριση, το εμβαδόν και το ύψος της κορυφής είναι ανάλογα με τη συγκέντρωση του αναλύτη.

Για να κατασκευαστεί η καμπύλη γραμμικότητας, χρησιμοποιήθηκαν έξι πρότυπα διαλύματα ΦΕ σε συγκεντρώσεις από 0,6 έως 50 ng/μL. Το εύρος αυτό επιλέχτηκε έτσι ώστε να καλύπτει την ελάχιστη και τη μέγιστη ποσότητα φθαλικών που μπορεί να βρεθεί σε ένα πραγματικό δείγμα. **Ο συντελεστής γραμμικότητας R^2 κυμάνθηκε από 0,997 έως 0,999.** Τα αποτελέσματα φαίνονται στον παρακάτω πίνακα. Οι καμπύλες γραμμικότητας βρίσκονται στο παράρτημα Ι.

Πίνακας 6.1 Γραμμική απόκριση του ανιχνευτή για κάθε φθαλικό εστέρα.

ΦΕ	Ποσότητα (ng)	R^2
DMP	0,597-49,39	0,998
DEP	0,597-49,51	0,999
DiBP	0,659-54,70	0,997
DBP	0,597-49,41	0,999
BBP	0,601-49,77	0,999
DEHP	0,601-49,83	0,999
DnOP	0,597-49,41	0,999

6.1.2 Γραμμικότητα και ανάκτηση της μεθόδου

Σύμφωνα με το ICH (International Conference on Harmonisation of Technical Requirements for Registration of Pharmaceuticals for Human Use), η γραμμικότητα μιας

αναλυτικής διαδικασίας αναφέρεται στην δυνατότητά της να παρέχει πειραματικά αποτελέσματα ανάλογα με το ποσό του αναλύτη στο δείγμα [13, 14].

Για την κατασκευή της καμπύλης γραμμικότητας, προστέθηκε γνωστή ποσότητα ΦΕ σε 100 ml υπερκάθαρου νερού και ακολουθήθηκε η πειραματική διαδικασία όπως περιγράφηκε στο κεφάλαιο 5. Η μέθοδος παρουσιάζει γραμμικότητα σε πέντε διαφορετικά επίπεδα συγκεντρώσεων που καλύπτουν το εύρος από 230 έως 40000 ng/L. **Ο συντελεστής γραμμικότητας R^2 κυμάνθηκε από 0,9990 έως 0,9999.** Οι καμπύλες γραμμικότητας βρίσκονται στο παράρτημα Ι.

Για να εκτιμηθούν τυχόν απώλειες κατά την επεξεργασία του δείγματος, υπολογίστηκε το ποσοστό ανάκτησης για κάθε εστέρα. Ο υπολογισμός έγινε για όλες τις συγκεντρώσεις που χρησιμοποιήθηκαν στον έλεγχο για τη γραμμικότητα. Στον Πίνακα 6.2 φαίνονται ο συντελεστής γραμμικότητας της μεθόδου και το ποσοστό ανάκτησης. Στον Πίνακα 6.3 γίνεται σύγκριση με αντίστοιχες τιμές στην βιβλιογραφία. **Η ανάκτηση στην παρούσα εργασία κυμάνθηκε από 63% έως 110%.**

Πίνακας 6.2 Συντελεστής γραμμικότητας και ποσοστό ανάκτησης της μεθόδου.

ΦΕ	Εύρος Συγκεντρώσεων (ng/L)	Γραμμικότητα (R^2)	% Ανάκτηση
DMP	230-40.000	0,9998	82-90
DEP	230-40.100	0,9995	75-92
DiBP	255-44.300	0,9996	63-91
DBP	230-40.020	0,9999	74-91
BBP	232-40.300	0,9997	83-90
DEHP	232-40.360	0,9990	69-110
DnOP	230-40.020	0,9999	71-81

Πίνακας 6.3 Συντελεστής γραμμικότητας και ποσοστό ανάκτησης σε μεθόδους ανάλυσης φθαλικών εστέρων σε πόσιμα ύδατα (συνεχίζεται).

Μέθοδος ανάλυσης	Γραμμικότητα (R^2)	Εύρος Συγκεντρώσεων (ng/L)	% Ανάκτηση	Βιβλιογραφία
LLE	0,9990-0,9999	230-40.000	69-110	Παρούσα εργασία
SPE	0,993-0,999	---	42-92	Casajuana and Lacorte, 2003
SPME	0,998	10.000-110.000	---	Kayali et al. 2006
SBSE-LD*	0,987-0,998	25-2000	5-98,5	Serodio and Nogueira, 2006
LLE	0,9996-0,9999	6.000-600.000	86-110	Cai et al. 2007

Πίνακας 6.3 Συντελεστής γραμμικότητας και ποσοστό ανάκτησης σε μεθόδους ανάλυσης φθαλικών εστέρων σε πόσιμα ύδατα (συνέχεια).

Μέθοδος ανάλυσης	Γραμμικότητα (R^2)	Εύρος Συγκεντρώσεων (ng/L)	% Ανάκτηση	Βιβλιογραφία
SPME	0,995-0,999	---	---	Cao, 2008
SPME	>0,98	10-1000	---	Montuori et al. 2008
LLE	>0,993	10-200	70-94	Amiridou and Voutsa, 2011
LLME	0,993-0,999	$1000\text{-}10^6$	---	Ranjbari and Hadjmohammadi, 2012
LLE	>0,98	---	70-92	Keresztes et al. 2013

*Stir bar sorptive extraction with liquid desorption

6.1.3 Επαναληψιμότητα της μεθόδου

Με τον όρο επαναληψιμότητα της μεθόδου, εννοούμε την ικανότητα της μεθόδου να εξαγάγει επαναλήψιμα αποτελέσματα όταν το ίδιο δείγμα αναλυθεί τουλάχιστον τρεις φορές, υπό τις ίδιες πάντα συνθήκες.

Ο έλεγχος της επαναληψιμότητας πραγματοποιήθηκε σε δύο επίπεδα συγκεντρώσεων (800 ng/L και 10000 ng/L) τα οποία ήταν εντός του εύρους γραμμικότητας. Η διαδικασία πραγματοποιήθηκε τρεις φορές σε κάθε επίπεδο και στη συνέχεια υπολογίστηκε η επαναληψιμότητα της μεθόδου, μέσω της σχετικής τυπικής απόκλισης (Πίνακας 6.4).

Πίνακας 6.4 Αποτελέσματα επαναληψιμότητας (RSD) της μεθόδου για διαφορετικές συγκεντρώσεις (ng/L). Σύγκριση με τιμές στην βιβλιογραφία.

ΦΕ	Παρούσα εργασία LLE		Penalver et al. 2000 SPME	Serodio and Nogueira, 2006 SBSE-LD	Cao, 2008 SPME	Ranjbari and Hadjmohammadi, 2012 LLME	Keresztes et al. 2013 LLE
	800	10000	1000	10000	1500	$1000\text{-}10^6$	
DMP	0,23	2,72	10	2,20	1,73	2,65	NA
DEP	3,44	1,25	10	8,30	1,38	1,50	NA
DiBP	3,00	1,69	NA	NA	3,62	NA	5,60
DBP	2,73	1,76	17	14,8	5,01	1,76	4,90
BBP	1,35	1,88	19	13,0	17,1	1,83	2,70
DEHP	2,47	2,44	7	11,9	17,2	NA	8,00
DnOP	1,22	1,83	10	NA	2,83	NA	NA

Η επαναληψιμότητα στο χαμηλό επίπεδο συγκέντρωσης κυμάνθηκε από 0,23% έως 3,44%, ενώ στην υψηλή συγκέντρωση από 1,25% έως 2,72%. Οι τιμές αυτές είναι χαμηλότερες ή ίσες με τις βιβλιογραφικές αναφορές (Penalver et al. 2000; Serodio and Nogueira, 2006; Cao, 2008; Ranjbari and Hadjmohammadi, 2012; Keresztes et al. 2013).

6.1.3 Υπολογισμός του ορίου ανίχνευσης της μεθόδου

Το όριο ανίχνευσης της μεθόδου (Method Detection Limit, MDL), αναφέρεται στην ελάχιστη συγκέντρωση ή ποσότητα αναλύτη η οποία μπορεί να παράγει σήμα μέτρησης ικανό να διακριθεί από το σήμα υποβάθρου (θόρυβος). Οι συγκεντρώσεις των ΦΕ που προσδιορίζονται στα τυφλά δείγματα, καθορίζουν το όριο ανίχνευσης της μεθόδου. Όσο πιο επιβαρυμένο είναι το τυφλό δείγμα, τόσο πιο υψηλή θα είναι η τιμή του ορίου ανίχνευσης.

Για τον υπολογισμό του ορίου ανίχνευσης για κάθε ΦΕ, χρησιμοποιήθηκαν δεκατρία τυφλά δείγματα τα οποία αναλύθηκαν παράλληλα με τα πραγματικά δείγματα. Έτσι, το όριο ανίχνευσης είναι αντιπροσωπευτικό όλων των αναλύσεων που έγιναν και περιλαμβάνει τις διακυμάνσεις του τυφλού στο χρονικό διάστημα αυτό. Το όριο ανίχνευσης της μεθόδου υπολογίστηκε από την παρακάτω εξίσωση (ACIL ESSTC, 2006):

$$\boldsymbol{MDL = \bar{X} + s \times t_{(12,0,99)}} \qquad (6.1)$$

Όπου, $\bar{X}$ η μέση ποσότητα για κάθε ΦΕ στα τυφλά δείγματα (ng),
s η τυπική απόκλιση της ποσότητας των ΦΕ στα τυφλά δείγματα και
$t_{(12,\ 0,99)}$ =2,681, η τιμή Student's test για 12 βαθμούς ελευθερίας και όριο εμπιστοσύνης 99%.

Οι τιμές των ΦΕ στα τυφλά δείγματα, η μέση ποσότητα και η τυπική απόκλιση φαίνονται στον Πίνακα 6.9. Όπως προκύπτει από την εξίσωση 6.1, το όριο ανίχνευσης της μεθόδου αναφέρεται σε ποσότητα κι όχι συγκέντρωση ΦΕ. Η μέση επιβάρυνση του δείγματος, $\bar{X}$, δεν μπορεί να εκφραστεί με μονάδες συγκέντρωσης, καθώς δεν επηρεάζεται από τον όγκο του δείγματος που αναλύεται.

Το όριο ανίχνευσης για τις ενώσεις DMP, BBP και DnOP οι οποίες δεν βρέθηκαν στα τυφλά δείγματα, υπολογίστηκε λαμβάνοντας υπόψη το όριο ανίχνευσης του οργάνου, την ανάκτηση της μεθόδου και την συμπύκνωση του δείγματος.

Με τον όρο όριο ανίχνευσης του οργάνου (Instrument Detection Limit, IDL), περιγράφεται η μικρότερη συγκέντρωση ή ποσότητα αναλύτη που μπορεί να προσδιοριστεί με αξιοπιστία από το σύστημα GC-MS. Ο υπολογισμός έγινε με βάση το λόγο σήμα προς θόρυβος S/N=3 (S/N=signal/noise). Τα αποτελέσματα φαίνονται στον Πίνακα 6.5.

Πίνακας 6.5 Όριο ανίχνευσης του οργάνου (IDL) με βάση το λόγο S/N=3.

ΦΕ	**IDL (pg/μl)**
DMP	3,19
BBP	3,67
DnOP	3,05

Ο όγκος του δείγματος που εκχυλίζεται με την συγκεκριμένη μέθοδο είναι 100 ml, τα οποία συμπυκνώνονται τελικά, υπό ροή αζώτου, μέχρι τα 100 μl. Λαμβάνοντας υπόψη το βαθμό συμπύκνωσης, την ανάκτηση και το όριο ανίχνευσης του οργάνου, υπολογίζεται το όριο ανίχνευσης της μεθόδου. Τα αποτελέσματα φαίνονται στον Πίνακα 6.6 για όλους τους ΦΕ, και γίνεται σύγκριση με αντίστοιχες τιμές της βιβλιογραφίας. **Τα όρια ανίχνευσης της μεθόδου κυμαίνονται από 3,6 έως 53,7 ng/L για τους DMP και DEHP αντίστοιχα. Οι τιμές αυτές είναι συγκρίσιμες με τα χαμηλότερα όρια ανίχνευσης που αναφέρονται στην βιβλιογραφία** (Casajuana and Lacorte, 2003; Serodio and Nogueira, 2006; Bosnir et al. 2007; Cao, 2008; Montuori et al. 2008; Amiridou and Voutsa, 2011; Ranjbari and Hadjmohammadi, 2012; Keresztes et al. 2013).

Πίνακας 6.6 Όριο ανίχνευσης της μεθόδου (ng/L). Σύγκριση με βιβλιογραφικές αναφορές.

ΦΕ	**MDL Παρούσα εργασία LLE**	**Casajuana and Lacorte 2003 SPE**	**Serodio and Nogueira, 2006 SBSE-LD**	**Cao, 2008 Headspace SPME**	**Ranjbari and Hadjmohammadi, 2012 LLME**	**Keresztes et al. 2013 LLE**
DMP	3,6	2000	8,0	12	380	6,8
DEP	6,7	2000	15	49	190	22
DiBP	9,1	NA	NA	64	NA	3,0
DBP	5,6	3000	40	60	210	6,6
BBP	4,1	4000	3,0	85	130	6,0
DEHP	53,7	2000	40	49	NA	16
DnOP	3,8	NA	NA	3	NA	NA

NA-Not Analyzed

Τα όρια ανίχνευσης των Amiridou and Voutsa (2011) προσδιορίστηκαν με την χρήση προτύπων και υπολογίστηκαν από την τυπική απόκλιση εφτά επαναλήψεων. Η υψηλότερη τιμή ήταν τα 30 ng/L για τον DMP. Τα όρια ανίχνευσης στην έρευνα των Bosnir et al. (2007), για την ίδια μέθοδο, προσδιορίστηκαν επίσης με την χρήση προτύπων και το εύρος τους ήταν από 5 ng/L για τον BBP και 40 ng/L για τον DnOP. Οι Montuori et al. (2008) αναφέρουν όριο ανίχνευσης της μεθόδου SPME 10 ng/L για τον DBP.

6.2 Αναλύσεις τυφλών δειγμάτων

6.2.1 Χρήση του υπερκάθαρου νερού στα τυφλά δείγματα

Λόγω της επιβάρυνσης του δείγματος κατά την διαδικασία της ανάλυσης, ο τακτικός έλεγχος της συγκέντρωσης του τυφλού δείγματος είναι απαραίτητος για την αξιοπιστία των αποτελεσμάτων. Κατά την ανάλυση ενός τυφλού δείγματος ακολουθείται όλη η πορεία της πειραματικής διαδικασίας χωρίς την παρουσία της μήτρας.

Το ερώτημα που τέθηκε είναι αν είναι ορθή η χρήση του υπερκάθαρου νερού σαν μήτρα για την ανάλυση των τυφλών δειγμάτων. Έτσι, αναλύθηκαν τρεις φορές 100 ml υπερκάθαρου νερού και έγινε σύγκριση των συγκεντρώσεων που βρέθηκαν με τις ποσότητες στο τυφλό χωρίς μήτρα νερού. Οι συγκεντρώσεις των ΦΕ που βρέθηκαν σε κάθε περίπτωση και η επαναληψιμότητα των αποτελεσμάτων φαίνονται στον Πίνακα 6.7 και απεικονίζονται διαγραμματικά στο Σχήμα 6.1.

Όπως προκύπτει, η μήτρα του υπερκάθαρου νερού δεν είναι απόλυτα καθαρή. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία, το υπερκάθαρο νερό δύναται να περιέχει ΦΕ. Οι Kayali et al. (2006) βρήκαν 22 μg/L DEHP.

Η ποσότητα των ΦΕ που βρέθηκε, μάλλον οφείλεται στα πλαστικά μέρη της συσκευής επεξεργασίας του νερού. Την μεγαλύτερη διακύμανση παρουσίασε ο DEHP στο υπερκάθαρο νερό, γεγονός το οποίο αποτελεί ένδειξη ότι η ποσότητά του επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες. Σύμφωνα με βιβλιογραφικές αναφορές, η ποσότητα των ΦΕ που μεταφέρεται στο νερό επηρεάζεται από τον χρόνο επαφής του νερού με το υλικό-πηγή ΦΕ και τη θερμοκρασία (Keresztes et al. 2013). Θα μπορούσε λοιπόν να προκύψει το συμπέρασμα ότι:

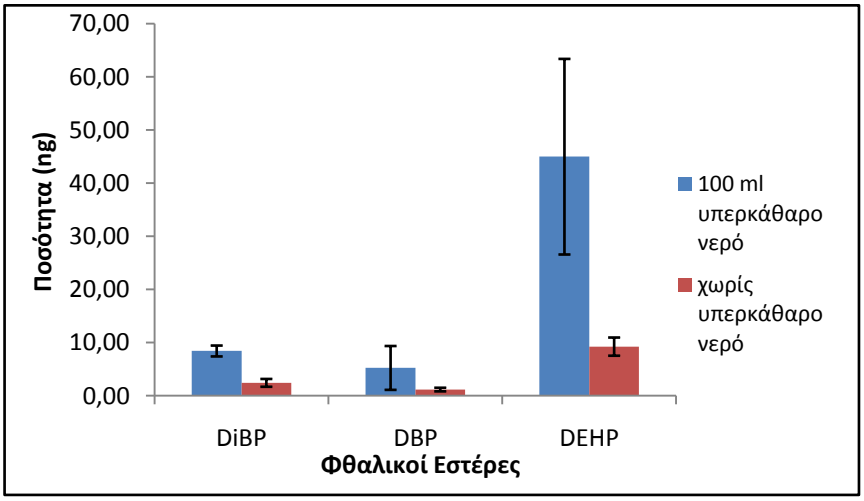
- Η ποσότητα του DEHP επηρεάζεται από τον χρόνο παραμονής του νερού στην συσκευή.
- Όταν η συσκευή είναι σε λειτουργία και το νερό που υπάρχει δεν καταναλώνεται ή ανανεώνεται, η θερμοκρασία αυξάνεται μέχρι και τους 30° C. Σε αυτή τη

θερμοκρασία, είναι πιθανό η ποσότητα των ΦΕ που περνά στη μάζα του νερού να είναι μεγαλύτερη.

Οι παράγοντες αυτοί ήταν δύσκολο να τεθούν υπό έλεγχο, καθώς η χρήση του νερού ήταν κοινοί για όλους τους ερευνητές.

Πίνακας 6.7 Σύγκριση τυφλών δειγμάτων με μήτρα και χωρίς μήτρα νερού. Οι ποσότητες είναι σε ng.

Τυφλό Δείγμα	DiBP	DBP	DEHP
	Με υπερκάθαρο νερό		
1	8,96	2,05	51,3
2	7,23	3,74	24,3
3	9,05	9,89	59,4
Αριθμητικός Μέσος	8,41	5,23	45,0
Τυπική απόκλιση	1,03	4,13	18,4
	Χωρίς υπερκάθαρο νερό		
1	1,57	0,80	8,04
2	2,84	1,20	8,48
3	2,84	1,48	11,2
Αριθμητικός Μέσος	2,42	1,16	9,24
Τυπική απόκλιση	0,74	0,34	1,71



Σχήμα 6.1 Σύγκριση των συγκεντρώσεων των ΦΕ που βρέθηκαν σε 100 ml υπερκάθαρου νερού και σε τυφλό δείγμα χωρίς μήτρα νερού.

Συμπερασματικά, δεν μπορούμε να είμαστε σίγουροι για την καθαρότητα της μήτρας του υπερκάθαρου νερού και οι τιμές του DEHP έχουν μεγάλη διακύμανση. **Συνεπώς, δεν είναι αξιόπιστη η χρήση του ως μήτρα για τα τυφλά δείγματα.**

6.2.2 Παρουσία των φθαλικών εστέρων στα τυφλά δείγματα

Υπάρχουν πολλοί παράγοντες που επηρεάζουν τη συγκέντρωση των ΦΕ στα τυφλά δείγματα. Οι συνιστώσες που αφορούν στην αναλυτική διαδικασία και θα μπορούσαν να προκαλέσουν επιβάρυνση του δείγματος, είχαν τεθεί αυστηρώς υπό έλεγχο, όπως έχει αναφερθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο. Ωστόσο, υπάρχουν πηγές επιβάρυνσης οι οποίες δεν μπορούν να ελεγχθούν:

- Ο αέρας του εργαστηρίου. Σύμφωνα με τους Fierens et al. (2012) η προετοιμασία του δείγματος πρέπει να γίνεται σε εργαστήριο διαμορφωμένο μόνο για την ανάλυση των ΦΕ. Αυτό συνεπάγεται ότι δεν υπάρχουν πλαστικά αντικείμενα στον χώρο και η αίθουσα καθαρίζεται τακτικά ώστε να μην υπάρχει σκόνη στην ατμόσφαιρα. Οι Tienpont et al. (2005) τοποθέτησαν 1 ml κυκλοεξανίου σε γυάλινο φιαλίδιο και παρέμεινε εκτεθειμένο στον αέρα του εργαστηρίου, χωρίς καπάκι, για 30 λεπτά. Οι ΦΕ που βρέθηκαν είναι οι DEP, DiBP, DBP και DEHP σε συγκεντρώσεις 0,5 , 1,3 , 3,7 και 2,4 μg/L αντίστοιχα. Οι Marega et al. (2013) βρήκαν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις ΦΕ στον αέρα του εργαστηρίου όταν ο χώρος δεν αεριζόταν αρκετά (Πίνακας 6.8). Σε παρόμοια έρευνα αναφέρεται η παρουσία των ΦΕ στον αέρα εσωτερικών χώρων, όταν σε αυτόν υπάρχουν πλαστικά αντικείμενα (Περράκη Α., 2011).
- Η βελόνα της σύριγγας. Η βελόνα του αυτόματου δειγματολήπτη εκτίθεται στον αέρα του εργαστηρίου και τα εξωτερικά τοιχώματα επιμολύνονται με τους ΦΕ του περιβάλλοντος αέρα (Marega et al. 2013). Μόνο ένα τμήμα της βελόνας ξεπλένεται πριν την έγχυση του δείγματος. Ωστόσο, ολόκληρη η βελόνα εισέρχεται στον θάλαμο εξάτμισης του εισαγωγέα του δείγματος, με αποτέλεσμα να επιβαρύνεται το δείγμα με 28 έως 3900 pg από τους φθαλικούς DiBP, DBP και DEHP.
- Το septum. Οι Tienpont et al. (2005) αναφέρουν ότι όταν το καπάκι στο φιαλίδιο τρυπηθεί δύο φορές από την βελόνα, η κορυφή του DEHP στο χρωματογράφημα σχεδόν διπλασιάζεται.

Πίνακας 6.8 Συγκεντρώσεις φθαλικών εστέρων που προσδιορίστηκαν στον αέρα του εργαστηρίου στην έρευνα των Marega et al. 2013. Οι τιμές δίνονται σε μg/m^3.

ΦΕ	Κλειστά παράθυρα	Ανοιχτά παράθυρα
DiBP	2,9	0,95
DBP	0,65	0,35
DEHP	0,95	0,60

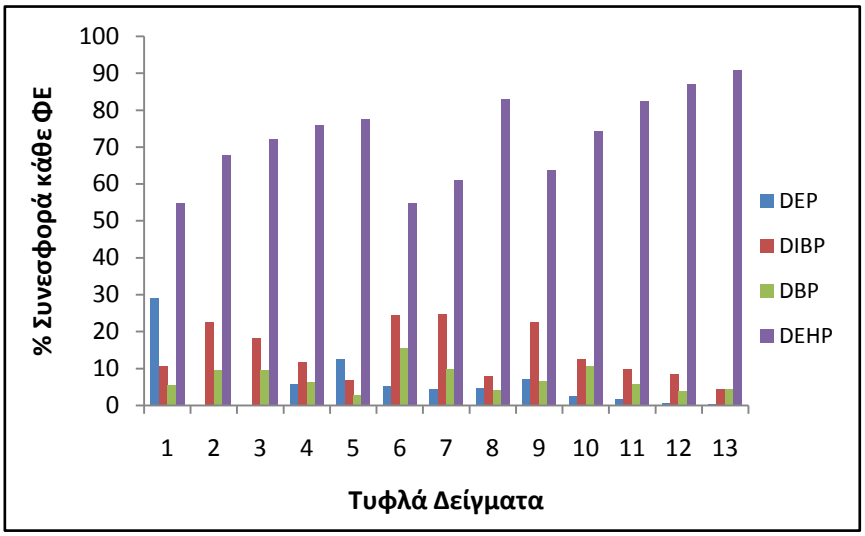
Οι παράγοντες αυτοί δεν είναι σταθεροί και επαναλήψιμοι. Για το λόγο αυτό, ο έλεγχος των τυφλών δειγμάτων γινόταν πολύ τακτικά. Για την ακρίβεια, για κάθε τέσσερα πραγματικά δείγματα, αναλυόταν ένα τυφλό δείγμα. Στον Πίνακα 6.9 φαίνεται η στατιστική ανάλυση των συγκεντρώσεων που προσδιορίστηκαν σε δεκατρία τυφλά δείγματα τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό του ορίου ανίχνευσης της μεθόδου.

Πίνακας 6.9 Περιγραφική στατιστική ανάλυση των τυφλών δειγμάτων (ng).

ΦΕ	Αριθμητικός Μέσος	Διάμεσος	Ελάχιστο	Μέγιστο	Τυπική απόκλιση
DEP	1,6	1,0	ND	6,6	1,9
DiBP	3,9	3,6	1,3	8,8	1,9
DBP	2,1	1,7	0,8	5,5	1,3
DEHP	22,9	22,3	8,0	41,0	11,5

Ο ΦΕ που προσδιορίστηκε σε μεγαλύτερη ποσότητα στα τυφλά δείγματα είναι ο DEHP, με εύρος τιμών από 8 έως 41 ng. Ο εστέρας αυτός, ως ο πιο ευρέως χρησιμοποιούμενος και έτσι είναι πιο εύκολο να προκληθεί επιβάρυνση του δείγματος από αυτό τον φθαλικό. Οι εστέρες DEP, DiBP και DBP εμφανίζονται σε παρόμοιες ποσότητες σε όλα τα τυφλά δείγματα. Η παρουσία τους οφείλεται στο διχλωρομεθάνιο που χρησιμοποιήθηκε για τις αναλύσεις.

Η τυπική απόκλιση είναι μικρή και η διάμεσος δεν διαφέρει από τον αριθμητικό μέσο. Τα αποτελέσματα αυτά είναι πολύ σημαντικά, καθώς η συγκεκριμένη κατηγορία ενώσεων παρουσιάζει την ιδιαιτερότητα να υπάρχει στον περιβάλλοντα χώρο και οι πηγές ρύπανσης κατά την ανάλυση των δειγμάτων είναι πολλές. Παρόλα αυτά, **η επιβάρυνση του δείγματος κατά την ανάλυση διατηρήθηκε σε χαμηλά επίπεδα, με αποτέλεσμα τα χαμηλά όρια ανίχνευσης της μεθόδου. Οι συγκεντρώσεις των ΦΕ στα τυφλά δείγματα είναι χαμηλές και επαναλήψιμες.** Στο Σχήμα 6.2 φαίνεται η συνεισφορά των ΦΕ σε κάθε τυφλό δείγμα.



Σχήμα 6.2 Συνεισφορά των ΦΕ σε κάθε τυφλό δείγμα.

6.3 Αποτελέσματα αναλύσεων σε δείγματα νερού

6.3.1 Συγκεντρώσεις ΦΕ σε δείγματα νερού από το δίκτυο ύδρευσης

Αναλύθηκαν 49 δείγματα νερού από 33 κατοικίες σε 15 περιοχές της πόλης του Ηρακλείου και 10 δείγματα νερού από 6 κατοικίες στο Ρέθυμνο και το Ηράκλειο. **Οι ΦΕ που προσδιορίστηκαν είναι οι DEP, DiBP, DBP και DEHP.** Να σημειωθεί ότι **η συγκέντρωση του εστέρα DEHP δεν ξεπέρασε τα 6000 ng/L**, δηλαδή το όριο που έχει τεθεί από την US-EPA. Ωστόσο, **προσδιορίστηκαν πολύ υψηλές συγκεντρώσεις του εστέρα DiBP με την μέγιστη να φτάνει έως και τα 48942 ng/L.** Από την στατιστική ανάλυση (Πίνακας 6.10) προκύπτει ότι οι τιμές εμφανίζουν μεγάλη διακύμανση.

Πίνακας 6.10 Περιγραφική στατιστική ανάλυση των συγκεντρώσεων (ng/L) των ΦΕ δείγματα νερού από το δίκτυο. Σύγκριση με τιμές από την βιβλιογραφία.

ΦΕ	Εύρος συγκεντρώσεων		Αριθμητικός Μέσος		Τυπική Απόκλιση	
	Παρούσα εργασία	Wu et al. 2010	Παρούσα εργασία	Wu et al. 2010	Παρούσα εργασία	Wu et al. 2010
DMP	ND	ND-84,70	ND	25,52	ND	25,53
DEP	ND-21304	ND-133,91	513	28,76	3038	31,18
DiBP	ND-48942	NA	1814	NA	7729	NA
DBP	ND-44876	10,17-5513	1024	2363	6401	1902
BBP	ND	ND-19,48	ND	3,18	ND	5,8
DEHP	ND-2037	ND-1188	373	234,2	511	371,8

NA-Not Analyzed
ND-Not Detected

Το εύρος των συγκεντρώσεων είναι πολύ μεγάλο (ND-48942 ng/L), και η τυπική απόκλιση φτάνει έως και τα 7729 ng/L. Οι Wu et al. (2010) ανέλυσαν 32 δείγματα νερού από το δίκτυο της πόλης Nanjing, στην Κίνα. Οι ΦΕ παρουσίασαν μεγάλη διακύμανση με την τυπική απόκλιση να φτάνει έως το 1902 ng/L για τον DBP.

Στον Πίνακα 6.11 φαίνονται οι μέσες συγκεντρώσεις ΦΕ που έχουν προσδιοριστεί σε δείγματα νερού από δίκτυο ύδρευσης. Ο εστέρας DMP απαντάται σπάνια στο νερό του δικτύου και σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Το ίδιο ισχύει και για τον φθαλικό BBP. Ο DBP αφθονεί στο νερό του δικτύου και οι συγκεντρώσεις του ξεπερνούν αυτές του DEHP σε πολλές χώρες. Ο εστέρας DiBP δεν έχει αναλυθεί σε άλλη μελέτη, εξ όσων γνωρίσουμε, στην βιβλιογραφία. Ωστόσο, από την παρούσα εργασία φαίνεται πως η συγκέντρωσή του στο νερό του δικτύου είναι σημαντική και δεν μπορεί να αγνοηθεί. **Οι μέσες συγκεντρώσεις των ΦΕ στην παρούσα εργασία βρίσκονται στα ίδια επίπεδα με αυτές που βρέθηκαν στην έρευνα των Psillakis and Kalogerakis, (2003), η οποία πραγματοποιήθηκε στην πόλη των Χανίων.**

Πίνακας 6.11 Σύγκριση των μέσων συγκεντρώσεων (ng/L) των ΦΕ που βρέθηκαν στο νερό του δικτύου με άλλες μελέτες.

Χώρα	DMP	DEP	DiBP	DBP	BBP	DEHP	Βιβλιογραφία
Ελλάδα	ND	513	1814	1024	ND	373	Παρούσα εργασία
Ελλάδα	NA	300	NA	1040	NA	930	Psillakis and Kalogerakis, 2003
Πολωνία	NA	160	NA	640	50	60	Luks Betleij et al. 2001
Γερμανία	NA	200	NA	380	20	50	Luks Betleij et al. 2001
Κροατία	$1,4x10^5$	$1,9x10^5$	NA	ND	$3,2\ x10^5$	$2,5\ x10^5$	Mihovec-Grdic et al. 2002
Ισπανία	4	67	NA	23	14	331	Casajuana and Lacorte, 2003
Πορτογαλία	40	190	NA	520	30	60	Serodio and Nogueira, 2006
Κίνα	NA	900	NA	600	NA	NA	Xu et al. 2007
Κίνα	25,5	28,7	NA	2363	3,18	234,2	Wu et al. 2010
Νιγηρία	$1,9\ x10^5$	$4,2\ x10^5$	NA	$6,4\ x10^5$	NA	NA	Fatoki and Ogunfowokan, 1993

NA-Not Analyzed
ND-Not Detected

Τα ερωτήματα που τίθενται και θα απαντηθούν στο κεφάλαιο αυτό είναι τα εξής:

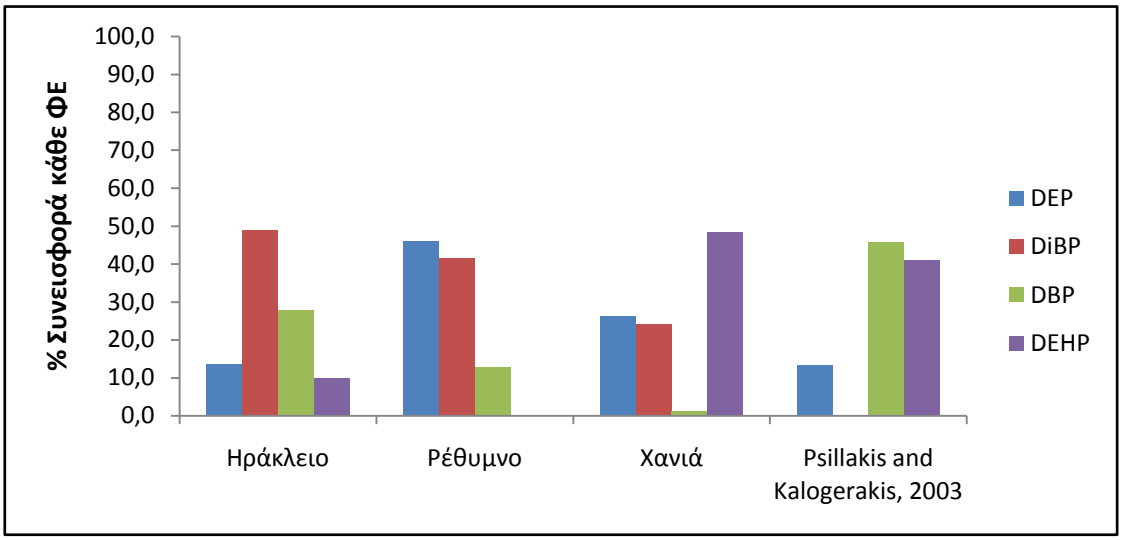
- Πού οφείλεται η παρουσία των ΦΕ στο νερό του δικτύου;
- Ποιοι παράγοντες επηρεάζουν την παρουσία των ΦΕ στο νερό του δικτύου;
- Πού οφείλεται η μεγάλη διακύμανση των συγκεντρώσεων που βρέθηκαν στο νερό;

6.3.2 Φθαλικοί εστέρες σε δείγματα από τρεις πόλεις της Κρήτης

Στον Πίνακα 6.12 γίνεται σύγκριση των συγκεντρώσεων των ΦΕ στο νερό του δικτύου σε τρεις πόλεις της Κρήτης με την έρευνα των Psillakis and Kalogerakis, (2003) που πραγματοποιήθηκε στα Χανιά. Οι μέσες συγκεντρώσεις των ΦΕ στο νερό των Χανίων το 2003 βρίσκονται στα ίδια επίπεδα με τις συγκεντρώσεις στο νερό του Ηρακλείου στην παρούσα εργασία. Οι τιμές που βρέθηκαν στο Ρέθυμνο και τα Χανιά κατά την παρούσα εργασία δεν παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές. Στις παρενθέσεις αναγράφεται το εύρος των συγκεντρώσεων ενώ το σύνολο των ΦΕ αναφέρεται στη μέση τιμή όλων των ΦΕ που προσδιορίστηκαν στην συγκεκριμένη πόλη. Η συσχέτιση αυτή γίνεται πιο εμφανής στο Σχήμα 6.3.

Πίνακας 6.12 Σύγκριση των συγκεντρώσεων των ΦΕ (ng/L) στο νερό του δικτύου σε Ηράκλειο, Ρέθυμνο και Χανιά, με παρόμοια εργασία στα Χανιά.

ΦΕ	Παρούσα εργασία			Psillakis and Kalogerakis, 2003
	Ηράκλειο	**Ρέθυμνο**	**Χανιά**	**Χανιά**
DEP	575 (ND-21304)	66,4 (ND-106)	74 (ND-84,3)	300
DiBP	2059 (ND-48942)	59,8 (ND-179)	68 (40,1-11)	NA
DBP	1165 (ND-44876)	18,4 (ND-55,1)	3 (ND-9,8)	1040
DEHP	416 (ND-2037)	ND	137 (ND-410)	930
Σύνολο	4215	144,5	282,6	2270

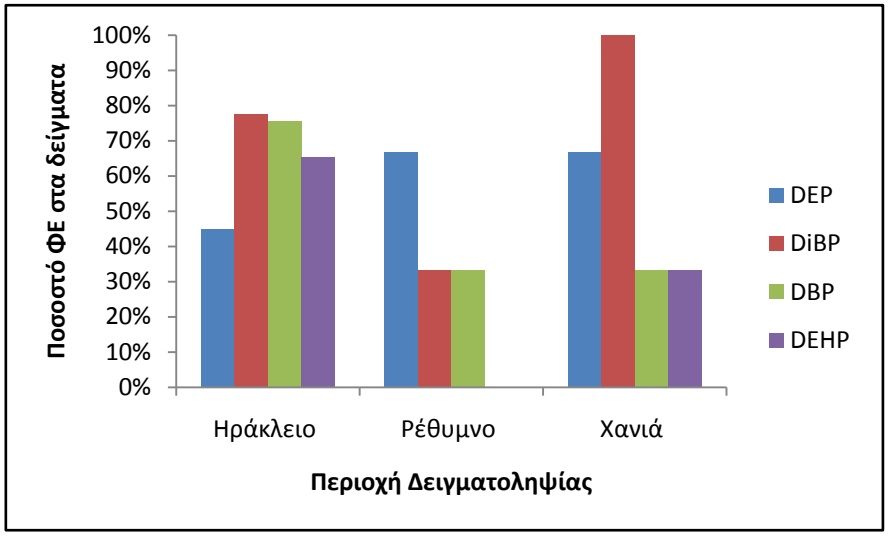


Σχήμα 6.3 Συνεισφορά κάθε ΦΕ στα δείγματα νερού από το δίκτυο ύδρευσης στην Κρήτη.

Όπως φαίνεται στο παραπάνω Σχήμα, **ο κύριος ΦΕ στα δείγματα από το Ηράκλειο είναι ο DiBP με ποσοστό εμφάνισης 77,5%** (Πίνακας 6.13). **Στο νερό του Ρεθύμνου οι DEP και DiBP είναι οι ΦΕ με την μεγαλύτερη συγκέντρωση,** ενώ το ποσοστό εμφάνισής τους στα δείγματα είναι 66,7% και 33,3% αντίστοιχα. **Στα δείγματα που συλλέχτηκαν από τα Χανιά ο DEHP είναι ο κύριος ΦΕ, ενώ ο DiBP είναι ο εστέρας ο οποίος υπήρχε σε όλα τα δείγματα.** Στην εργασία των Psillakis and Kalogerakis (2003) οι DBP και DEHP είναι οι ΦΕ με την μεγαλύτερη συγκέντρωση στο νερό.

Πίνακας 6.13. Συχνότητα εμφάνισης (% ποσοστό) κάθε ΦΕ στο νερό του δικτύου.

ΦΕ	Ηράκλειο	Ρέθυμνο	Χανιά
DEP	44,9	66,7	66,7
DiBP	77,5	33,3	100
DBP	75,5	33,3	33,3
DEHP	65,3	0	33,3



Σχήμα 6.4 Συχνότητα εμφάνισης κάθε ΦΕ στα δείγματα νερού από το δίκτυο ύδρευσης στην Κρήτη.

Σύμφωνα με τα χαρακτηριστικά που αποτυπώθηκαν στο ερωτηματολόγιο, τα δείγματα διακρίνονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες:

1) Δείγματα νερού που προέρχονται από κατοικίες με πλαστικά τμήματα στην εγκατάσταση ύδρευσης (πλαστικοί σωλήνες και πλαστική δεξαμενή) και

2) Δείγματα νερού από κατοικίες χωρίς πλαστικά τμήματα στην εγκατάσταση ύδρευσης (μεταλλικοί σωλήνες και τσιμεντένιες δεξαμενές).

Στον Πίνακα 6.14 περιγράφονται στατιστικά οι δύο ομάδες δειγμάτων. Όπως προκύπτει, το νερό που έχει περάσει από πλαστικούς σωλήνες και έχει αποθηκευτεί σε πλαστικές δεξαμενές, περιέχει κατά μέσο όρο 4441 ng/L ΦΕ, ενώ το νερό από το δίκτυο χωρίς πλαστικά περιέχει κατά μέσο όρο 480,5 ng/L ΦΕ. Είναι προφανές ότι **οι συγκεντρώσεις των ΦΕ στο νερό του δικτύου οφείλεται κατά κύριο λόγο στα πλαστικά υλικά με τα οποία έρχεται σε επαφή κατά την αποθήκευση και διανομή.** Το 5% των δειγμάτων που ανήκουν στην πρώτη ομάδα δεν περιείχαν κανένα ΦΕ. Συνεπώς, προκύπτει το συμπέρασμα ότι **δεν προκαλούν όλα τα πλαστικά την ίδια επιβάρυνση στο νερό.** Στο 83,3% των δειγμάτων της δεύτερης κατηγορίας προσδιορίστηκαν οι ΦΕ, παρά το γεγονός ότι δεν υπήρχαν πλαστικά υλικά στην εγκατάσταση ύδρευσης. Αυτό υποδεικνύει την **παρουσία των ΦΕ στο νερό πριν εισέλθει στην δεξαμενή αποθήκευσης της κατοικίας.**

Πίνακας 6.14 Διαφοροποίηση στις συγκεντρώσεις των ΦΕ ανάλογα με το υλικό του δικτύου ύδρευσης.

Στατιστική επεξεργασία	**Με πλαστικά υλικά**	**Χωρίς πλαστικά υλικά**
Εύρος συγκεντρώσεων ΦΕ (ng/L)	ND-68758	ND-1093
Αριθμητικός μέσος (ng/L)	4441	480,5
Ποσοστό δειγμάτων που περιέχουν ΦΕ	95 %	83,3 %
Ποσοστό δειγμάτων με συγκέντρωση ΦΕ μεγαλύτερη από 1000 ng/L	35 %	16,7 %

6.3.2.1 Φθαλικοί εστέρες σε δείγματα από την πόλη του Ηρακλείου

Τα δείγματα νερού από το Ηράκλειο αντιπροσωπεύουν 15 διαφορετικές περιοχές της πόλης. Από την ομαδοποίηση των αποτελεσμάτων με βάση την περιοχή δειγματοληψίας δεν προέκυψε κάποιο συμπέρασμα. Οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις ΦΕ προσδιορίστηκαν στα δείγματα από τις περιοχές Κέντρο και Μασταμπάς, ενώ ακολουθούν οι περιοχές Ξηροπόταμος – Γιόφυρο, Καμίνια, Αγ. Τριάδα, Όαση και Λ. Δημοκρατίας (Πίνακας 6.15). Σύμφωνα με πληροφορίες, οι σωλήνες μεταφοράς του νερού στην πόλη του Ηρακλείου, αποτελούνται είτε από πλαστικό είτε από μέταλλο ανάλογα με την περιοχή (Σουλτάνου, 2008). Σε αυτό οφείλεται η διακύμανση των συγκεντρώσεων των ΦΕ από περιοχή σε περιοχή.

Πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία νερού απευθείας από τον αγωγό ύδρευσης της πόλης σε δύο περιοχές, Μασταμπάς και Ξηροπόταμος – Γιόφυρο, στις οποίες οι συνολική συγκέντρωση των ΦΕ στο νερό ήταν υψηλή (Πίνακας 6.15).

Πίνακας 6.15 Μέση συγκέντρωση ΦΕ (ng/L) ανά περιοχή δειγματοληψίας στο Ηράκλειο.

Περιοχή Δειγματοληψίας στο Ηράκλειο	Μέση συγκέντρωση ΦΕ
Κέντρο	11077
Μασταμπάς	9888
Λ. Δημοκρατίας	2342
Καμίνια	2153
Όαση	1738
Αγ. Τριάδα	1093
Ξηροπόταμος – Γιόφυρο	1043
Πόρος	661
Χανιόπορτα	599
Κηπούπολη	432
Αλικαρνασσός	365
Ατσαλένιο	254
Μίνωος	243
Τρία πεύκα	22,9
Πατέλες	62,3

Το νερό από το δίκτυο της πόλης στις περιοχές αυτές περιείχε ΦΕ, γεγονός που επιβεβαιώνει την παρατήρηση (παράγραφος 6.3.2) ότι το νερό είναι ήδη επιβαρυμένο με την συγκεκριμένη κατηγορία ρυπαντών πριν εισέλθει στην εγκατάσταση ύδρευσης των κατοικιών (Πίνακας 6.14). Τα αποτελέσματα φαίνονται στον Πίνακα 6.16.

Πίνακας 6.16 Συγκεντρώσεις των ΦΕ (ng/L) που βρέθηκαν στο νερό που συλλέχτηκε απευθείας από τον αγωγό υδροδότησης της πόλης.

Περιοχή δειγματοληψίας	DEP	DiBP	DBP	DEHP
Μασταμπάς	ND	ND	ND	292
Ξηροπόταμος – Γιόφυρο	ND	172	1101	421

Η υδροδότηση της πόλης του Ηρακλείου στηρίζεται στα υπόγεια ύδατα. Όπως αναφέρθηκε εκτενώς στο Κεφάλαιο 2, οι συγκεντρώσεις των ΦΕ στις πηγές αποδίδονται στους ΧΥΤΑ και ΧΑΔΑ (Bauer and Herrmann, 1997; Mihovec-Grdic et al. 2002). Μέσω στράγγισης, οι ΦΕ διαφεύγουν στα υπόγεια ύδατα, τα οποία αξιοποιούνται για ύδρευση. Όπως αναφέρουν οι Mihovec-Grdic et al. (2002), η επιβάρυνση του υπόγειου υδροφόρου ορίζοντα ποικίλει ανάλογα με την περιοχή, την εποχή και την βροχόπτωση. Σύμφωνα με την έρευνα αυτή, σε περιόδους έντονης βροχόπτωσης, οι ΦΕ βρέθηκαν σε μεγαλύτερο εδαφικό

βάθος ικανό να επιβαρύνει τα υπόγεια ύδατα. Η παρουσία των ΦΕ στα βρόχινα ύδατα (Clark et al. 2003) και σε άλλες περιβαλλοντικές μήτρες (Πίνακας 2.2) ίσως να προκαλεί μια επιπλέον επιβάρυνση του υπόγειου υδροφόρου ορίζοντα με ΦΕ.

Ο χρόνος επαφής του νερού με το πλαστικό ίσως να είναι μία ακόμα παράμετρος η οποία επηρεάζει τις συγκεντρώσεις των ΦΕ στο νερό. Οι παράγοντες που πρέπει να ληφθούν υπόψη είναι πάρα πολλοί, και είναι δύσκολος ο προσδιορισμός της συνεισφοράς καθενός στην επιβάρυνση του νερού. Η μεγάλη διακύμανση των συγκεντρώσεων που βρέθηκαν στο νερό του δικτύου οφείλεται σε όλους αυτούς τους παράγοντες οι οποίοι δεν είναι σταθεροί και προβλέψιμοι. Οι πολύ υψηλές συγκεντρώσεις ΦΕ που βρέθηκαν στα δείγματα κυμαίνονται από 21304 έως 48942 ng/L και πιθανώς να οφείλονται στην αμοιβαία συνεισφορά όλων των παραγόντων που αναφέρθηκαν, δηλαδή:

- Τα πλαστικά υλικά στην εγκατάσταση ύδρευσης των κατοικιών.
- Ο πλαστικός αγωγός ύδρευσης της πόλης.
- Η επιβάρυνση των υπόγειων υδάτων με ΦΕ.
- Ο χρόνος επαφής του νερού με το πλαστικό.

6.3.3 Επίδραση της θερμοκρασίας στις συγκεντρώσεις των ΦΕ

6.3.3.1 Επίδραση της θερμοκρασίας του νερού στους ΦΕ

Η θερμοκρασία του νερού ίσως να είναι ένας παράγοντας ο οποίος επιδρά στις συγκεντρώσεις των ΦΕ στο νερό του δικτύου. Για να εξακριβωθεί η συσχέτιση, πραγματοποιήθηκαν δειγματοληψίες ζεστού νερού από θερμοσίφωνα παράλληλα με το κρύο νερό. Από τα αποτελέσματα (Πίνακας 6.17) φαίνεται πως **οι συγκεντρώσεις των ΦΕ στο ζεστό νερό είναι πάντα υψηλότερες από τις αντίστοιχες στο κρύο νερό.** Η τάση αυτή ισχύει τόσο για κάθε ΦΕ ξεχωριστά όσο και για το άθροισμα των ΦΕ. Η συσχέτιση αυτή αποτυπώνεται διαγραμματικά στο Σχήμα 6.5.

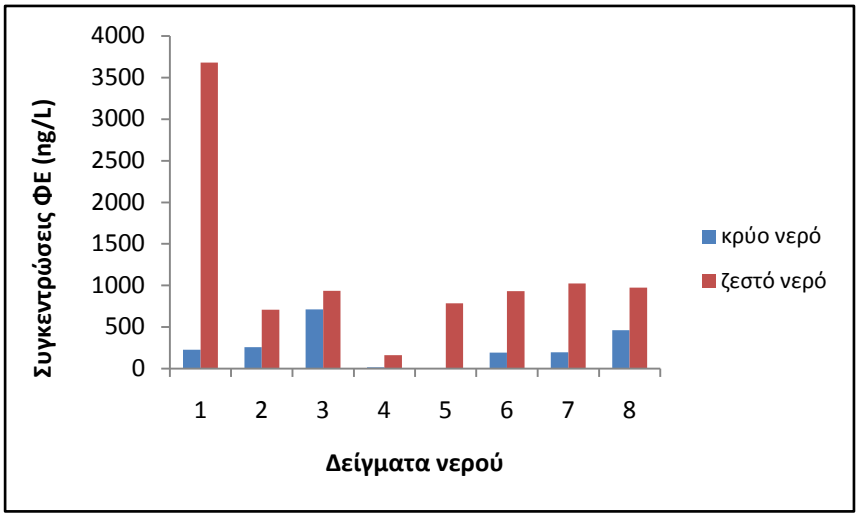
Πίνακας 6.17 Σύγκριση των συγκεντρώσεων (ng/L) των ΦΕ στο κρύο και το ζεστό νερό (συνεχίζεται).

Δείγματα		DEP	DiBP	DBP	DEHP	Άθροισμα	Συντελεστής αύξησης
1	κρύο	161	66	0	0	227	16
	ζεστό	0	2907	335	438	3680	
2	κρύο	64	184	10	0	258	2,7
	ζεστό	361	248	3	97	708	

Πίνακας 6.17 Σύγκριση των συγκεντρώσεων (ng/L) των ΦΕ στο κρύο και το ζεστό νερό (συνέχεια).

Δείγματα		DEP	DiBP	DBP	DEHP	Άθροισμα	Συντελεστής αύξησης
3	κρύο	0	248	47	417	712	1,3
	ζεστό	56	266	43	571	937	
4	κρύο	0	17	0	0	17	9,5
	ζεστό	56	89	18	0	163	
5	κρύο	0	0	0	0	0	---
	ζεστό	0	59	79	645	784	
6	κρύο	138	54	0	0	192	4,9
	ζεστό	55	0	0	877	932	
7	κρύο	84	111	0	0	196	5,2
	ζεστό	0	176	0	847	1024	
8	κρύο	0	40	10	410	460	2,1
	ζεστό	97	21	0	858	975	

Ο συντελεστής αύξησης της συγκέντρωσης των ΦΕ στο ζεστό νερό κυμαίνεται από 1,3 έως 16, όπου μπορεί να υπολογιστεί. Η μεταβολή δεν είναι ίδια για όλα τα δείγματα, γεγονός που ίσως να οφείλεται στα διαφορετικά χαρακτηριστικά κάθε πλαστικού σωλήνα.



Σχήμα 6.5 Σύγκριση των συγκεντρώσεων των ΦΕ στο ζεστό και το κρύο νερό.

6.3.3.2 Εποχιακή διακύμανση των ΦΕ στο νερό

Η ηλιακή ακτινοβολία και η εποχιακή διακύμανση της θερμοκρασίας επηρεάζουν τον χρόνο ζωής και την ποιότητα του υλικού. Οι εξωτερικές συνθήκες στις οποίες εκτίθεται η πλαστική δεξαμενή και ο πλαστικός σωλήνας, είναι πιθανό να επηρεάζουν τις συγκεντρώσεις των ΦΕ στο νερό. Για το λόγο αυτό, μελετήθηκε η διακύμανση των συγκεντρώσεων των ΦΕ σε δείγματα που συλλέχτηκαν από κατοικίες σε διαφορετικές περιοχές της πόλης του Ηρακλείου, του νομού Χανίων και του νομού Ρεθύμνης, κατά την χρονική περίοδο Νοεμβρίου 2013 – Σεπτεμβρίου 2014.

Οι συγκεντρώσεις των ΦΕ στα δείγματα που συλλέχτηκαν κατά την θερινή περίοδο είναι υψηλότερες συγκριτικά με τις αντίστοιχες το χειμώνα (Πίνακας 6.18). Από την στατιστική επεξεργασία των δειγμάτων (Mann Whitney U test) **προκύπτει μια στατιστικά σημαντική διαφοροποίηση του DEHP κατά την θερινή περίοδο (Mann Whitney U test, p-value=0,0002) σε σχέση με την περίοδο που επικρατούν χαμηλότερες θερμοκρασίες** (Πίνακας 6.19). Φαίνεται δηλαδή ότι η συγκέντρωση του DEHP στο νερό επηρεάζεται σε σημαντικό βαθμό από την θερμοκρασία του περιβάλλοντος. **Στατιστική διαφοροποίηση αλλά λιγότερο σημαντική, προέκυψε και για τον DEP (Mann Whitney U test, p-value=0,031).**

Πίνακας 6.18 Εποχιακή διακύμανση της συγκέντρωσης των ΦΕ (ng/L) στο νερό του δικτύου στην Κρήτη.

ΦΕ	Χειμώνας	Καλοκαίρι
DEP	32	682
DiBP	1642	1649
DBP	104	1342
DEHP	54	481
Σύνολο	1832	4154

Πίνακας 6.19 Στατιστική ανάλυση για την εποχιακή διακύμανση των φθαλικών εστέρων στο νερό.

ΦΕ	DEP	DiBP	DBP	DEHP
p-value	0,031	0,810	0,267	0,0002

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, οι πλαστικοποιητές μειώνουν την Tg του πολυμερούς, ώστε στις συνήθεις θερμοκρασίες περιβάλλοντος, το υλικό να διατηρεί την πλαστικότητά

του. Όταν η θερμοκρασία είναι μεγαλύτερη από την θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, Tg (Κεφάλαιο 1) το άμορφο τμήμα έχει ιδιότητες υγρού, δηλαδή, τα μόρια κινούνται και μεταφέρονται. Όσο αυξάνεται η θερμοκρασία, τόσο πιο έντονη γίνεται η κίνηση (Ejlertsson et al. 2003; Teuten et al. 2009). Σαν αποτέλεσμα, οι πλαστικοποιητές που ανήκουν στο άμορφο τμήμα του πολυμερούς, έχουν την ικανότητα να μεταφέρονται από το πολυμερές στο περιβάλλον.

Κατά την θερινή περίοδο, όπου επικρατούν υψηλές θερμοκρασίες, η μεταφορά των πλαστικοποιητών από το πολυμερές στο νερό γίνεται πιο έντονη σε σχέση με το χειμώνα, με αποτέλεσμα τις υψηλές συγκεντρώσεις ΦΕ στο νερό κατά την περίοδο αυτή. **Η εξάρτηση της συγκέντρωσης των ΦΕ στα δείγματα του νερού από την θερμοκρασία, ενισχύει το συμπέρασμα ότι η προέλευση των ρυπαντών στο νερό οφείλεται κατά κύριο λόγο, στα πλαστικά υλικά με τα οποία έρχεται σε επαφή κατά την διέλευσή του από την εγκατάσταση ύδρευσης.**

6.3.4 Επίδραση του βρασμού στους φθαλικούς εστέρες στο νερό

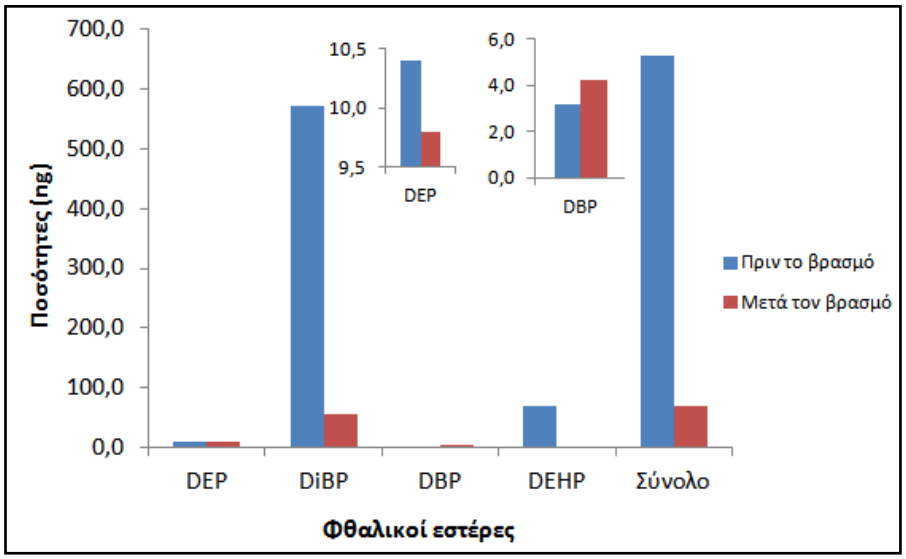
Για τις καθημερινές ανάγκες, όπως είναι το μαγείρεμα, χρησιμοποιείται κατά κύριο λόγο το νερό του δικτύου. Τέθηκε λοιπόν το ερώτημα, αν οι ΦΕ που υπάρχουν στο νερό του δικτύου απομακρύνονται κατά το βρασμό. Για το λόγο αυτό, επιλέχτηκε ένα από τα δείγματα που περιείχαν υψηλή συγκέντρωση φθαλικών και υπέστη βρασμό. Στην συνέχεια αναλύθηκε για ΦΕ.

Συμπυκνώθηκαν 100 ml δείγματος που συλλέχτηκε από κατοικία στην περιοχή Καμίνια, μέχρι τελικό όγκο 37 ml (Πίνακας 6.20). Σχηματική απεικόνιση των αποτελεσμάτων γίνεται στο Σχήμα 6.6. **Το συμπέρασμα που προέκυψε είναι ότι κατά τον βρασμό του νερού η συνολική ποσότητα των ΦΕ μειώνεται.**

Πίνακας 6.20 Επίδραση του βρασμού στην ποσότητα (ng) των ΦΕ στο νερό.

ΦΕ	Πριν το βρασμό	Μετά τον βρασμό	Μεταβολή
DEP	10,4	9,8	-5,7%
DiBP	570,5	56,3	-90%
DBP	3,18	4,2	+32%
DEHP	70,8	ND	-100%
Σύνολο	654,9	70,3	-89,3%

Λόγω της πτητικότητάς τους μεταφέρονται από το νερό στην ατμόσφαιρα μέσω των υδρατμών. Ο DEP ο οποίος είναι ο πιο πολικός, δεν παρουσίασε σημαντική μεταβολή, ενώ ο DEHP ο οποίος είναι ο πιο άπολος δεν ανιχνεύτηκε μετά τον βρασμό. Ο DiBP μειώθηκε σημαντικά, με ποσοστό μείωσης 90%. Η ποσότητα του εστέρα DBP στο νερό ήταν ελαφρώς μεγαλύτερη μετά τον βρασμό. Είναι πιθανό να συνέβη επιβάρυνση του νερού κατά τον βρασμό, με DBP από την ατμόσφαιρα. Από την στατιστική συσχέτιση των αποτελεσμάτων, **προκύπτει μια στατιστικά σημαντική διαφοροποίηση (r=0,969, p-value=0,0065) μεταξύ των συγκεντρώσεων των ΦΕ πριν και μετά τον βρασμό του νερού, η οποία ενισχύει στο παραπάνω συμπέρασμα.**



Σχήμα 6.6 Μεταβολή της ποσότητας των φθαλικών εστέρων στο νερό, μετά τον βρασμό του δείγματος.

6.3.5 Συγκεντρώσεις φθαλικών εστέρων που βρέθηκαν σε πλαστικούς σωλήνες

Για την επιβεβαίωση των παρατηρήσεων από τις αναλύσεις του νερού του δικτύου, χρησιμοποιήθηκαν εφτά διαφορετικοί πλαστικοί σωλήνες οι οποίοι χρησιμοποιούνται σε εγκαταστάσεις ύδρευσης. Οι αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν περιλαμβάνουν την πλήρωση κάθε πλαστικού σωλήνα με κρύο και ζεστό νερό.

Οι πλαστικοί σωλήνες είναι πολυστρωματικοί, δηλαδή, αποτελούνται από 2-3 επιστρώσεις από διαφορετικά υλικά, το εσωτερικό στρώμα, ένα ενδιάμεσο μίγμα με ειδικό συνθετικό υαλώδες υλικό, και το εξωτερικό στρώμα. Σε ορισμένους σωλήνες το εξωτερικό στρώμα είναι ίδιο με το εσωτερικό που έρχεται σε επαφή με το νερό. Σε άλλες περιπτώσεις, το εξωτερικό στρώμα αποτελείται από υλικό το οποίο προσφέρει προστασία από την

υπεριώδη ακτινοβολία. Οι σωλήνες αυτοί βρίσκουν επιπλέον εφαρμογή στους ηλιακούς θερμοσίφωνες.

6.3.5.1 Συγκεντρώσεις των ΦΕ σε κρύο νερό από πλαστικούς σωλήνες

Το νερό που χρησιμοποιήθηκε ήταν από την βρύση του εργαστηρίου, με σκοπό να προσομοιάσει τα χαρακτηριστικά του πόσιμου νερού. Οι σωλήνες πληρώθηκαν με νερό το οποίο, πρώτα αναλύθηκε ως τυφλό για ΦΕ, και μετά παρέμεινε για μία ημέρα στο εσωτερικό κάθε σωλήνα, και στη συνέχεια αναλύθηκε αντιστοίχως.

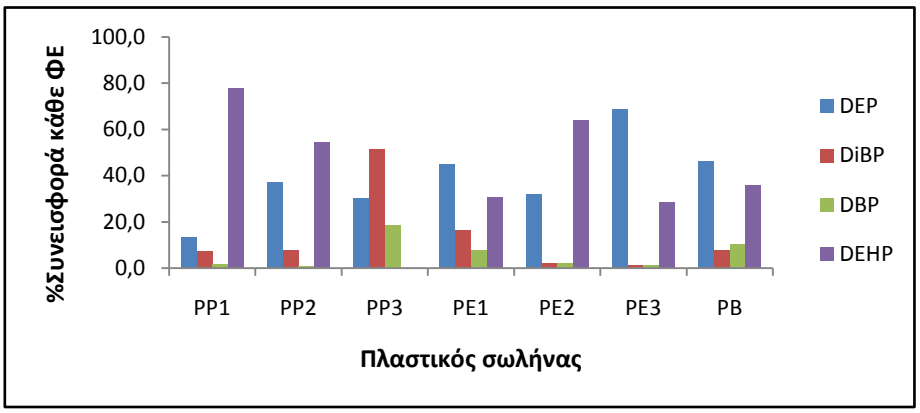
Στον Πίνακα 6.21 φαίνονται οι συγκεντρώσεις που βρέθηκαν σε κάθε σωλήνα. Η υψηλότερη συγκέντρωση ΦΕ προσδιορίστηκε για τον PP3, στον οποίο βρέθηκε η υψηλότερη συγκέντρωση DiBP ενώ δεν ανιχνεύτηκε ο DEHP. Οι σωλήνες PP1, PP2 και PB, ανήκουν στην ίδια εταιρία. Στον σωλήνα PP2 προσδιορίστηκε η χαμηλότερη συγκέντρωση ΦΕ (497 ng/L). Να σημειωθεί ότι ο σωλήνας αυτός είναι από πολυπροπυλένιο και ανήκει στους σωλήνες τρίτης γενιάς, ενώ ο σωλήνας PP1 είναι πρώτης γενιάς από το ίδιο υλικό και στο νερό αυτού προσδιορίστηκε υψηλότερη συγκέντρωση ΦΕ (1035 ng/L). Ο σωλήνας PB είναι από πολυβουτένιο και περιείχε την μεγαλύτερη συγκέντρωση ΦΕ από αυτούς τους τρεις σωλήνες της ίδιας εταιρίας. Οι σωλήνες με κωδικό PE1, PE2 και PE3 αποτελούνται από πολυαιθυλένιο και ανήκουν σε διαφορετικές εταιρίες. Οι κύριοι ΦΕ που προσδιορίστηκαν είναι οι DEP και DEHP (Σχήμα 6.7). Στον σωλήνα PE1 προσδιορίστηκαν οι υψηλότερες συγκεντρώσεις.

Πίνακας 6.21 Συγκεντρώσεις φθαλικών εστέρων (ng/L) που βρέθηκαν στο νερό που παρέμεινε στους εφτά πλαστικούς σωλήνες.

Πλαστικοί Σωλήνες	DEP	DiBP	DBP	DEHP	$\sum ΦΕ$
PP1	137	73,6	19,1	804	1035
PP2	183	39,0	4,84	269	497
PP3	2371	4011	1448	ND	7830
PE1	1706	623	302	1165	3795
PE2	396	28,1	25,1	787	1236
PE3	1063	22,2	17,7	441	1544
PB	712	120	155	556	1543

Όπως προκύπτει, **ο τύπος κάθε σωλήνα επηρεάζει τις συγκεντρώσεις και την κατανομή των ΦΕ στο νερό.** Το αποτέλεσμα αυτό, ενισχύει το συμπέρασμα στην

παράγραφο 6.3.2, δηλαδή ότι δεν προκαλούν όλα τα πλαστικά την ίδια επιβάρυνση στο νερό. **Να σημειωθεί ότι οι εστέρες χαμηλού μοριακού βάρους DMP, BBP και DnOP δεν ανιχνεύτηκαν στο νερό από το δίκτυο ύδρευσης ούτε στο νερό από τους πλαστικούς σωλήνες.**



Σχήμα 6.7 Φθαλικοί εστέρες που προσδιορίστηκαν στο νερό που παρέμεινε για μία ημέρα σε εφτά διαφορετικούς πλαστικούς σωλήνες.

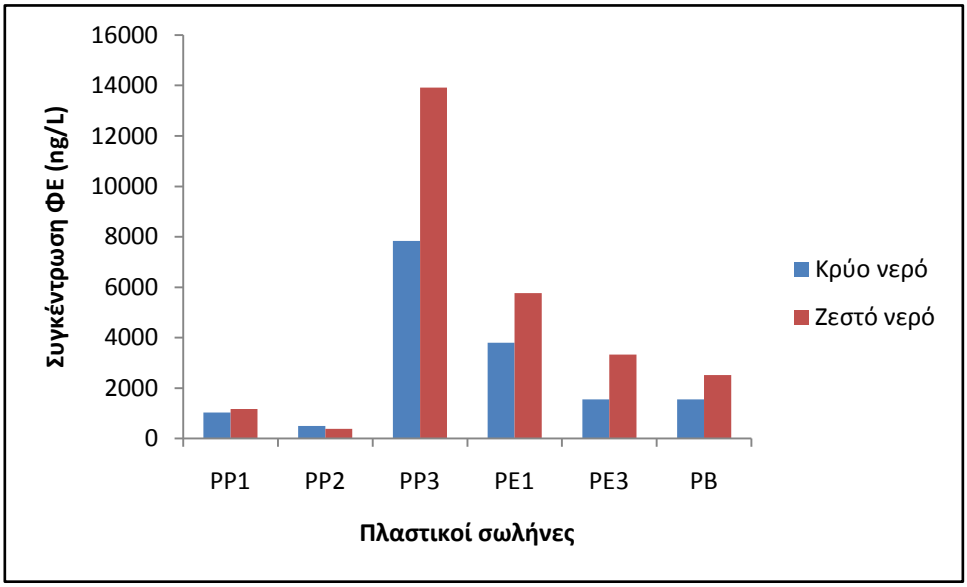
6.3.5.2 Συγκεντρώσεις των ΦΕ σε ζεστό νερό από πλαστικούς σωλήνες

Από τα δείγματα ζεστού νερού που συλλέχτηκαν από κατοικίες της πόλης του Ηρακλείου, προέκυψε το συμπέρασμα ότι η μεταφορά των ΦΕ από το πολυμερές στο νερό επηρεάζεται από την θερμοκρασία του νερού. Για να εξακριβωθεί η ορθότητα αυτού του συμπεράσματος, ζεστάθηκε νερό μέχρι τους 70° C και με αυτό πληρώθηκαν οι ίδιοι πλαστικοί σωλήνες που χρησιμοποιήθηκαν και στα προηγούμενα πειράματα. Το νερό παρέμεινε σε κάθε σωλήνα για μία ημέρα. Οι τιμές που βρέθηκαν στο κρύο και το ζεστό νερό φαίνονται στον Πίνακα 6.22. Οι συγκεντρώσεις στο κρύο και το ζεστό νερό από τους σωλήνες PP1 και PP2 δεν διαφέρουν σημαντικά, ενώ στο ζεστό νερό από τους υπόλοιπους τέσσερις σωλήνες προσδιορίστηκαν υψηλότερες συγκεντρώσεις ΦΕ συγκριτικά με το κρύο νερό (Σχήμα 6.8).

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι **η αύξηση της θερμοκρασίας του νερού συνεπάγεται αύξηση των συγκεντρώσεων των ΦΕ στο νερό, όταν αυτό διέρχεται από πλαστικούς σωλήνες.** Το συμπέρασμα αυτό συμπίπτει με τα αποτελέσματα των αναλύσεων στο νερό του δικτύου ύδρευσης, που συλλέχτηκε από κατοικίες με πλαστικό δίκτυο. Από την στατιστική ανάλυση των αποτελεσμάτων, **προκύπτει μια πολύ ισχυρή και στατιστικά σημαντική συσχέτιση (r=0,994, p-value=0,0001) μεταξύ του κρύου και του ζεστού νερού από όλους τους σωλήνες, η οποία ενισχύει το παραπάνω συμπέρασμα.**

Πίνακας 6.22 Συγκεντρώσεις φθαλικών εστέρων (ng/L) που βρέθηκαν σε κρύο και ζεστό νερό που παρέμεινε για μία ημέρα στους σωλήνες.

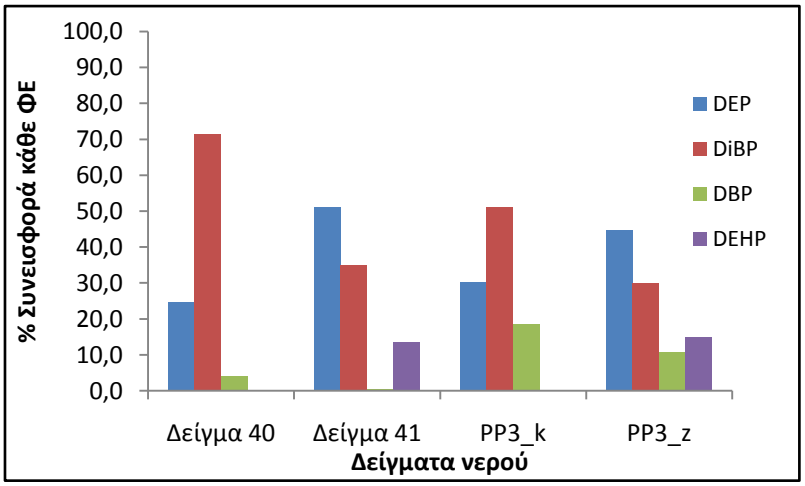
Πλαστικοί σωλήνες	**Συγκεντρώσεις ΦΕ**	
	Κρύο	**Ζεστό**
PP1	1035	1172
PP2	497	380
PP3	7830	13922
PE1	3795	5767
PE3	1544	3322
PB	1543	2517



Σχήμα 6.8 Σύγκριση συγκεντρώσεων ΦΕ που βρέθηκαν σε δείγματα κρύου και ζεστού νερού που παρέμειναν στους πλαστικούς σωλήνες.

Από τα ερωτήματα που τέθηκαν στον ιδιοκτήτη κατοικίας στην περιοχή Κέντρο του Ηρακλείου, προέκυψε ότι στο δίκτυο ύδρευσης της συγκεκριμένης κατοικίας έχουν εγκατασταθεί πλαστικοί σωλήνες τύπου PP3, όμοιο με το σωλήνα που χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα στο εργαστήριο. Συγκρίθηκαν τα αποτελέσματα του κρύου και του ζεστού νερού από την κατοικία, με το κρύο και το ζεστό νερό που παρέμεινε στον PP3. Στο Σχήμα 6.9 περιγράφεται διαγραμματικά η σύγκριση αυτή. Τα δείγματα με αριθμό 40 και 41 αντιστοιχούν σε κρύο και ζεστό νερό από την κατοικία, και τα δείγματα με κωδικό PP3_k και PP3_z, αντιστοιχούν στο κρύο και το ζεστό νερό με τα οποία πληρώθηκε ο σωλήνας. Το

νερό PP3_k και το δείγμα 40 παρουσιάζουν το ίδιο προφίλ, **γεγονός που αποδεικνύει ότι η παρουσία των ΦΕ στο νερό οφείλεται στον σωλήνα PP3 που υπάρχει στο δίκτυο ύδρευσης της κατοικίας αυτής.** Ομοίως, το ζεστό νερό PP3_z, παρουσιάζει σημαντικές ομοιότητες με το ζεστό νερό από την κατοικία, δείγμα 41. **Από την στατιστική συσχέτιση των αποτελεσμάτων, προκύπτει στατιστικά σημαντική διαφοροποίηση (r=0,937, p-value=0,019) μεταξύ των δειγμάτων κρύου νερού, PP3_k και δείγμα 40. Πιο σημαντική στατιστικά είναι η διαφοροποίηση (r=0,987, p-value=0,0017) μεταξύ των δειγμάτων ζεστού νερού, PP3_z και δείγμα 41.**



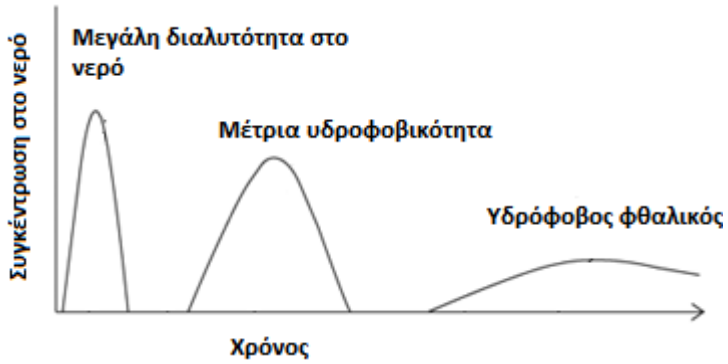
Σχήμα 6.9 Σύγκριση δειγμάτων κρύου (δείγμα 40) και ζεστού νερού (δείγμα 41) από δίκτυο ύδρευσης με σωλήνα PP3, με κρύο (PP3_k) και ζεστό νερό (PP3_z) παρέμειναν στον PP3 για μία ημέρα.

6.3.5.3 Μεταφορά των ΦΕ από το πολυμερές στο νερό

Οι ΦΕ λόγω των ασθενών αλληλεπιδράσεων με το πολυμερές, διαφεύγουν στον περιβάλλοντα χώρο, που καταλαμβάνεται από νερό στην συγκεκριμένη περίπτωση. Ο βαθμός της επιβάρυνσης του νερού με ΦΕ επηρεάζεται από την θερμοκρασία του νερού, όπως αποδείχτηκε στην παρούσα εργασία, και τις φυσικοχημικές ιδιότητες των ΦΕ.

Η διαλυτότητα του DMP στο νερό είναι 5220 mg/L και ο συντελεστής λιποφιλίας είναι 1,61 (Κεφάλαιο 1). Ο DMP είναι ο πιο πολικός φθαλικός, συνεπώς αναμένεται να μεταφέρεται πιο γρήγορα από την επιφάνεια του πολυμερούς στο νερό (Σχήμα 6.10). Οι ΦΕ μεγαλύτερου μοριακού βάρους, όπως ο DEHP είναι λιγότερο πολικοί με μεγαλύτερη λιποφιλία (DEHP: διαλυτότητα στο νερό 2,49 10^{-3}mg/L, συντελεστής λιποφιλίας $\log K_{ow}$ 7,73), με αποτέλεσμα η μεταφορά από το πολυμερές στο νερό να γίνεται σε μικρότερο

βαθμό. Η μείωση της συγκέντρωσης του πλαστικοποιητή στην επιφάνεια του πολυμερούς, εντείνει την μεταφορά νέων μορίων από τα εσωτερικά στρώματα του πλαστικού προς τα εξωτερικά (Teuten et al. 2009).



Σχήμα 6.10 Χρονική μεταβολή της συγκέντρωσης των ΦΕ στο νερό ανάλογα με την διαλυτότητα κάθε ένωσης στο νερό (Teuten et al. 2009).

Ο DMP δεν βρέθηκε σε κανένα δείγμα νερού στην παρούσα εργασία, είτε λόγω της γρήγορης απομάκρυνσής του από το υλικό, είτε επειδή δεν χρησιμοποιήθηκε κατά την πλαστικοποίηση. Ο DEP όντας ο πιο πολικός εστέρας, μετά τον DMP, απομακρύνεται γρήγορα από το πολυμερές, με αποτέλεσμα την μείωση της ποσότητάς του στο υλικό. Σε όλους τους σωλήνες (ποσοστό εμφάνισης στα δείγματα 100%) βρέθηκε ο φθαλικός DEP σε συγκεντρώσεις από 137-2371 ng/L. Στα δείγματα νερού που συλλέχτηκαν από το δίκτυο των πόλεων, ο DEP είχε συχνότητα εμφάνισης 44,9% (Πίνακας 6.13). Ο DEHP είναι ο πιο υδρόφοβος εστέρας χαμηλού μοριακού βάρους με αποτέλεσμα να μην ευνοείται η μεταφορά του στο νερό. Όπως προέκυψε στην παρούσα εργασία, η αύξηση της θερμοκρασίας υποβοηθά την διάχυσή του στο νερό.

Από την συσχέτιση Spearman (one-tailed) και Pearson (one-tailed) των ΦΕ που βρέθηκαν στα δείγματα, **προκύπτει ότι υπάρχει ισχυρή και στατιστικά σημαντική συσχέτιση μεταξύ των ενώσεων DBP και DEP (r=0,996, p-value=1,7x10^{-52}) και μεταξύ των DBP και DiBP (r=0,562, p-value=0,00001).** Λιγότερο σημαντική είναι η συσχέτιση μεταξύ του DEHP και των DEP, DiBP και DBP (Πίνακας 6.23). Οι συσχετίσεις αυτές οφείλονται στο γεγονός ότι **οι ΦΕ προστίθενται σαν μίγμα στο πολυμερές κατά την πλαστικοποίηση.** Για τον εστέρα DBP η νομοθεσία θέτει αυστηρά όρια, με αποτέλεσμα η χρήση του να είναι περιορισμένη. Αντίθετα, η χρήση του DiBP δεν υπόκειται σε κάποιο περιορισμό. Οι ιδιότητες των εστέρων DBP και DiBP είναι παραπλήσιες, γεγονός που επιτρέπει την αντικατάσταση του DBP από τον DiBP ή την χρήση μιγμάτων αυτών των εστέρων[15]. Η

συσχέτιση μεταξύ του DBP και του DiBP έχει αποδειχτεί επίσης, σε παρόμοια εργασία, κατά την οποία μελετήθηκαν οι ΦΕ στην ατμόσφαιρα (Περράκη, 2011).

Πίνακας 6.23 Συσχετίσεις Spearman και Pearson μεταξύ των ΦΕ στο νερό.

ΦΕ	DBP	DEHP
DEP	Pearson: r=0,996, p-value=1,7x10^{-52} <0,01	Pearson: r=0,305, p-value=0,016 <0,05
DiBP	Spearman: r=0,562, p-value=0,00001 <0,01	Spearman: r=0,243, p-value=0,046 <0,05
DBP	-	Pearson: r=0,309, p-value=0,015 <0,05

6.3.6 Συγκεντρώσεις φθαλικών εστέρων στα εμφιαλωμένα νερά

Η πλειονότητα των κατοίκων της πόλης του Ηρακλείου καταναλώνει εμφιαλωμένο νερό λόγω της δυσάρεστης οσμής και γεύσης του νερού του δικτύου. Για το λόγο αυτό, συλλέχτηκαν και αναλύθηκαν δέκα εμφιαλωμένα νερά σε PET, σε κάποια από τα οποία βρέθηκαν χαμηλές συγκεντρώσεις ΦΕ (Πίνακας 6.24).

Πίνακας 6.24 Συγκεντρώσεις φθαλικών εστέρων (ng/L) που βρέθηκαν σε δέκα εμφιαλωμένα νερά.

Εταιρία	DEP	DiBP	DBP	DEHP
Α	ND	ND	ND	ND
Β	ND	ND	ND	ND
Γ	ND	ND	8,3	ND
Δ	ND	ND	47	687
Ε	ND	136	ND	ND
Ζ	ND	ND	ND	ND
Η	ND	143	ND	ND
Θ	ND	ND	ND	ND
Ι	ND	ND	ND	ND
Κ	ND	ND	ND	ND

Οι συγκεντρώσεις που προσδιορίστηκαν στα εμφιαλωμένα νερά σε PET στην παρούσα εργασία, είναι πολύ χαμηλές συγκριτικά με αντίστοιχες τιμές στην βιβλιογραφία. Η σύγκριση φαίνεται στον Πίνακα 6.25. Στις παρενθέσεις αναγράφονται οι μέγιστες συγκεντρώσεις που προσδιορίστηκαν. Η μέγιστη συγκέντρωση του DEHP στην παρούσα εργασία βρίσκεται πολύ κοντά στην αντίστοιχη τιμή που δίνεται από τους Psillakis and

Kalogerakis, (2003) ενώ η μέγιστη ποσότητα του DBP που προσδιορίστηκε στην παρούσα εργασία είναι σχεδόν ίση με την τιμή που δίνεται από τους Amiridou and Voutsa, (2011). Αυτές οι δύο έρευνες έχουν πραγματοποιηθεί σε εμφιαλωμένα νερά που πωλούνται στην ελληνική αγορά.

Πίνακας 6.25 Σύγκριση των συγκεντρώσεων των ΦΕ (ng/L) που βρέθηκαν σε εμφιαλωμένα νερά στην παρούσα εργασία με αντίστοιχες τιμές στην βιβλιογραφία.

Χώρα	DMP	DEP	DiBP	DBP	BBP	DEHP	Βιβλιογραφία
Ελλάδα	ND	ND	28 (143)	5,5 (47)	ND	68,7 (687)	Παρούσα εργασία
Ελλάδα	NA	90 (130)	NA	410 (510)	NA	610 (650)	Psillakis and Kalogerakis, 2003
Ελλάδα	NA	33	NA	44	NA	350	Amiridou and Voutsa, 2011
Ισπανία	2 (3)	214 (355)	NA	46 (70)	10 (10)	134 (188)	Casajuna and Lacorte, 2003
Πορτογαλία	ND	40	NA	350	20	170	Serodio and Nogueira, 2006
Αργεντινή	NA	NA	NA	2000	NA	NA	Criado et al. 2005
Κροατία	ND	110 (1000)	NA	11330 ($5x10^4$)	ND	8780 ($5x10^4$)	Bosnir et., 2007
Κίνα	ND	2800	NA	4600	NA	NA	Xu et al. 2007
Καναδάς	ND	80	223	138	ND	118	Cao, 2008
Ιταλία	50 (100)	240 (250)	330 (450)	310 (520)	ND	10 (20)	Montuori et al. 2008

Οι συγκεντρώσεις των ΦΕ στα εμφιαλωμένα νερά είναι πολύ χαμηλότερες από αυτές που βρέθηκαν στο νερό του δικτύου, και κυμαίνονται από ND-687 ng/L. Η σύγκριση των αποτελεσμάτων γίνεται στον Πίνακα 6.26, όπου στις παρενθέσεις αναγράφονται οι μέγιστες συγκεντρώσεις.

Πίνακας 6.26 Σύγκριση των συγκεντρώσεων των ΦΕ (ng/L) που προσδιορίστηκαν στο νερό από το δίκτυο ύδρευσης και σε εμφιαλωμένα νερά.

ΦΕ	Νερό από το δίκτυο ύδρευσης	Εμφιαλωμένα νερά
DEP	575 (21304)	ND
DiBP	2059 (48942)	28 (143)
DBP	1165 (44876)	5,5 (47)
DEHP	416 (2037)	68,7 (687)

6.3.7 Εκτίμηση της επικινδυνότητας

6.3.7.1 Ημερήσια έκθεση μέσω της πόσης του νερού

Το νερό ύδρευσης στην πόλη του Ηρακλείου δεν χρησιμοποιείται προς πόση λόγω της δυσάρεστης οσμής και γεύσης. Πέρα από τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά, η χημική σύστασή του το καθιστά κατάλληλο για πόση. Πράγματι, το νερό χρησιμοποιείται από τους κατοίκους σε καθημερινές συνήθειες όπως το μαγείρεμα και τα ροφήματα. Για το λόγο αυτό, υπολογίστηκε ο βαθμός έκθεσης του ανθρώπου στα φθαλικά μέσω της πόσης του νερού του δικτύου, από τον δείκτη *Ημερήσια έκθεση μέσω του πόσιμου νερού*.

Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε η εξίσωση 6.2. Η προσέγγιση που πρέπει να ληφθεί υπόψη σύμφωνα με τον WHO (2003) είναι ότι ο μέσος άνθρωπος έχει βάρος 60 kg. Ωστόσο, χρησιμοποιήθηκε η προσέγγιση που ορίζει η US-EPA (2008a), σύμφωνα με την οποία ο μέσος άνθρωπος έχει βάρος 70 kg. Η μέση κατανάλωση νερού είναι 2 λίτρα νερό την ημέρα. Στην περίπτωση των παιδιών ισχύει η κατανάλωση 1 λίτρου νερό και μέσο βάρος σώματος 10 kg (WHO, 2006). Από τον Πίνακα 6.27 προκύπτει ότι **η ημερήσια πρόσληψη μέσω του πόσιμου νερού είναι τριπλάσια για τα παιδιά σε σχέση με τους ενήλικες.**

$$\boldsymbol{Ημερήσια\ έκθεση\ μέσω\ του\ πόσιμου\ νερού} = [\boldsymbol{X}] \times \frac{\boldsymbol{K}}{\boldsymbol{ΒΣ}} \qquad (6.2)$$

Όπου η ημερήσια έκθεση στην ουσία μέσω της πόσης του νερού δίνεται σε μg/kg/ημέρα,
[X] η συγκέντρωση του εστέρα στα δείγματα νερού που αναλύθηκαν σε μg/L,
K η ποσότητα νερού που καταναλώνεται ημερησίως σε L/ημέρα και
ΒΣ το μέσο βάρος του ανθρώπινου σώματος σε κιλά.

Πίνακας 6.27 Ημερήσια πρόσληψη ΦΕ μέσω της πόσης του νερού από το δίκτυο για τους ενήλικες και τα παιδιά (μg/kg/ημέρα).

ΦΕ	Ενήλικες		Παιδιά	
	Μέση πρόσληψη	Μέγιστη πρόσληψη	Μέση πρόσληψη	Μέγιστη πρόσληψη
DEP	0,015	0,61	0,051	2,13
DiBP	0,052	1,40	0,18	4,89
DBP	0,029	1,28	0,10	4,49
DEHP	0,011	0,058	0,037	0,20
Σύνολο	0,106	3,35	0,372	11,7

Ο Πίνακας 6.28 αναφέρεται στο ακραίο σενάριο, κατά το οποίο στο νερό υπάρχουν 2,04 μg/L DEHP, δηλαδή η μέγιστη συγκέντρωση που βρέθηκε στα δείγματα του νερού από το δίκτυο. Σύμφωνα με τον WHO (2006), η ημερήσια πρόσληψη DEHP μέσω του πόσιμου νερού αποτελεί το 1% της συνολικής έκθεσης του οργανισμού στον DEHP. Με βάση αυτό, υπολογίζεται η ανεκτή ημερήσια πρόσληψη μέσω του νερού είναι 0,25 μg/kg/ημέρα σύμφωνα με τον WHO και 0,20 μg/kg/ημέρα σύμφωνα με την US-EPA. **Η ημερήσια έκθεση μέσω του νερού, όπως υπολογίστηκε στην παρούσα εργασία, αντιστοιχεί στο 23,2% της οριακής τιμής σύμφωνα με τον WHO και στο 29% της οριακής τιμής σύμφωνα με την US-EPA.** Για τους εστέρες DEP, DiBP και DBP δεν έχουν τεθεί οριακές συγκεντρώσεις στο νερό.

Δείκτες TDI για τον DEHP WHO/EPA (μg/kg/ημέρα):	25/ 20
Ανεκτή ημερήσια πρόσληψη DEHP μέσω του νερού WHO/EPA (μg/kg/ημέρα):	0,25/0,20

Πίνακας 6.28 Έκθεση του οργανισμού στον DEHP μέσω της πόσης του νερού του δικτύου. Σύγκριση με τιμές της βιβλιογραφίας.

	Παρούσα εργασία	**Psillakis and Kalogerakis, 2003**	**Serodio and Nogueira, 2006**
Μέγιστη συγκέντρωση (μg/L)	2,04	0,930	0,060
Μέγιστη ημερήσια έκθεση μέσω του πόσιμου νερού (μg/kg/ημέρα)	0,058	0,031	0,002
Συσχέτιση με την Ανεκτή ημερήσια πρόσληψη μέσω του νερού που ορίζουν οι WHO/EPA	23,2%/29%	12,4%/15,5%	0,8%/1%

Στην έρευνα των Marsee et al. (2006) η μέση ημερήσια έκθεση στους ΦΕ κυμαίνεται από 0,12 έως 6,64 μg/kg/ημέρα. Η τιμή αναφέρεται σε μια ειδική ομάδα πληθυσμού, στις εγκύους γυναίκες. Ωστόσο, επειδή δεν βρέθηκε άλλη αναφορά συνολικής πρόσληψης ΦΕ στην βιβλιογραφία, χρησιμοποιήθηκε η τιμή αυτή για τον υπολογισμό του ποσοστού συνεισφοράς της πόσης του νερού στην συνολική έκθεση στους ΦΕ. **Η μέση ημερήσια πρόσληψη του DEHP από την πόση του νερού, όπως προέκυψε από την παρούσα εργασία, δεν ξεπερνά το 1% της μέσης ημερήσιας έκθεσης** (Πίνακας 6.29). Η πρόσληψη του DiBP μέσω της πόσης του νερού αντιστοιχεί στο 43% της συνολικής έκθεσης. Το ποσοστό αυτό είναι σημαντικό, ωστόσο, δεν υπάρχει ακόμα νομοθετικός περιορισμός για τον DiBP.

Πίνακας 6.29 Ποσοστό συνεισφοράς της πόσης του νερού στην συνολική ημερήσια έκθεση στους ΦΕ (μg/kg/ημέρα).

ΦΕ	Μέση ημερήσια έκθεση (Marsee et al. 2006)	Μέση ημερήσια πρόσληψη από την πόση του νερού	Ποσοστό συνεισφοράς της πόσης του νερού
DEP	6,64	0,015	0,2%
DiBP	0,12	0,052	43%
DBP	0,84	0,029	3,5%
DEHP	1,32	0,011	0,83%

Παρόλο που βρέθηκαν υψηλές συγκεντρώσεις ΦΕ στην παρούσα εργασία, η ημερήσια πρόσληψη κάθε ΦΕ μέσω της πόσης του νερού από το δίκτυο είναι χαμηλή. Στον Πίνακα 6.30 γίνεται σύγκριση της πρόσληψης ΦΕ από το νερό του δικτύου με την πρόσληψη από το εμφιαλωμένο νερό. **Οι κάτοικοι του Ηρακλείου που καταναλώνουν εμφιαλωμένο νερό προσλαμβάνουν ακόμα μικρότερες ποσότητες ΦΕ στον οργανισμό τους.**

Πίνακας 6.30 Έκθεση στους ΦΕ (μg/kg/ημέρα) μέσω της πόσης του νερού από το δίκτυο και των εμφιαλωμένων νερών.

ΦΕ	Νερό από το δίκτυο	Εμφιαλωμένο νερό
DEP	0,61	ND
DiBP	1,40	0,0041
DBP	1,28	0,0013
DEHP	0,058	0,020
Σύνολο	3,35	0,025

6.3.7.2 Ημερήσια έκθεση μέσω της δερματικής απορρόφησης

Για τον υπολογισμό της ποσότητας των ΦΕ που απορροφώνται ημερησίως από το δέρμα κατά την διάρκεια του ντους πρέπει να ληφθούν υπόψη πολλές παράμετροι (US-EPA, 2004). Οι σταθερές παράμετροι αναφέρονται στο γεγονός (ντους), για παράδειγμα την συχνότητα επανάληψης και την διάρκεια (Πίνακας 6.31). Οι μεταβλητές παράμετροι που λήφθηκαν υπόψη είναι ο συντελεστής λιποφιλίας κάθε ένωσης και η ικανότητά της να διαπερνά το δέρμα.

Πίνακας 6.31 Παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό της ημερήσιας έκθεσης μέσω της δερματικής απορρόφησης.

Παράμετρος	**Μονάδες**	**Τιμή**
ΣΓ (Συχνότητα γεγονότος)	Γεγονότα/1 ημέρα	1
ΣΕ (Συχνότητα έκθεσης)	Ημέρες/1 έτος	350
ΔΕ (Διάρκεια έκθεσης)	Έτη	30
ΕΔ (Επιφάνεια του δέρματος που απορροφά)	cm^2	18000
ΒΣ (Βάρος σώματος)	kg	70
Χ (Μέσος χρόνος ζωής)	Ημέρες	25550
ΠΑ (Ποσότητα της ουσίας που απορροφάται)	$\mu g/cm^2$/γεγονός	Μεταβλητή παράμετρος

Για τον υπολογισμό της ημερήσιας έκθεσης στους ΦΕ μέσω της δερματικής απορρόφησης κατά το ντους χρησιμοποιήθηκε η παρακάτω εξίσωση 6.3. Οι τιμές που προκύπτουν (Πίνακας 6.32), αναφέρονται σε χρόνια έκθεση.

$$\boldsymbol{Ημερήσια\ έκθεση\ μέσω\ της\ δερματικής\ απορρόφησης} = \frac{\boldsymbol{ΠΑ \times ΣΓ \times ΔΕ \times ΣΕ \times ΕΔ}}{\boldsymbol{ΒΣ \times Χ}}$$

Πίνακας 6.32 Ημερήσια έκθεση στους ΦΕ μέσω της δερματικής απορρόφησης (μg/kg/ημέρα) κατά το ντους.

ΦΕ	**Μέγιστη συγκέντρωση στο νερό (μg/L)**	**Ημερήσια έκθεση μέσω της δερματικής απορρόφησης**
DEP	21,3	0,012
DiBP	48,9	0,108
DBP	44,9	0,099
DEHP	2,04	0,002
Σύνολο	117	0,221

Με βάση την δερματική απορρόφηση του DEHP υπολογίστηκε ο κίνδυνος εμφάνισης καρκίνου του δέρματος από την εξίσωση 6.4 (US-EPA, 1989; US-EPA, 2004):

$$\boldsymbol{Κίνδυνος\ εμφάνισης\ καρκίνου = Ημερήσια\ πρόσληψη\ μέσω\ του\ δέρματος \times SF_{ABS}} \quad (6.4)$$

Στην εξίσωση αυτή, ο παράγοντας SF_{ABS} είναι χαρακτηριστικός για τον DEHP και προκύπτει από τον παράγοντα SF_0 [κίνδυνος ανά μονάδα δόσης, 1,4 x 10^{-5} (μg/kg/ημέρα)$^{-1}$]

προς το κλάσμα του DEHP που απορροφάται, το οποίο είναι μονάδα (100% απορρόφηση). **Η τιμή που προκύπτει είναι 6,29x10^{-8}. Σύμφωνα με την US-EPA (2008b) τιμές μεγαλύτερες από 1,00 x10^{-5} δηλώνουν κίνδυνο ενδεχόμενης καρκινογένεσης. Οι τιμές που προκύπτουν στην παρούσα εργασία είναι τρεις τάξεις μεγέθους χαμηλότερες.**

Ο παράγοντας καρκινογένεσης μέσω της πόσης του νερού, που αφορά στον DEHP είναι ο όρος *unit risk* (US-EPA, 1991) και η τιμή του όρου αυτού είναι 4,0 x 10^{-7} (μg/L)$^{-1}$. Ο παράγοντας αυτός εκφράζει ότι η χρόνια έκθεση σε 1 μg DEHP/L πόσιμου νερού, προκαλεί 4 επιπλέον περιστατικά καρκίνου ανά 10.000.000 ανθρώπους. Στην παρούσα εργασία βρέθηκαν 2,04 μg/L DEHP. Σύμφωνα με τα παραπάνω, **η χρόνια έκθεση σε αυτή την ποσότητα προκαλεί 8 επιπλέον περιστατικά καρκίνου ανά 10.000.000 ανθρώπους.**

Σύμφωνα με την US-EPA (1990) ο εστέρας DBP ανήκει στην κατηγορία D *"Not Classifiable"* μαζί με τον DEP, ενώ ο WHO δεν τους ταξινομεί σε κάποια κατηγορία[16]. Ο εστέρας DEHP έχει ταξινομηθεί από την US-EPA (1991) στην κατηγορία B2 ως πιθανώς καρκινογόνος ουσία για τον άνθρωπο (επαρκή δεδομένα από μελέτες σε ζώα, ανεπαρκή ή ανύπαρκτα δεδομένα για τον άνθρωπο). Ο WHO δεν έχει χαρακτηρίσει τον DEHP ως καρκινογόνο λόγω ανεπάρκειας των δεδομένων[17].

6.3.7.3 Συνολική έκθεση μέσω του νερού

Σύμφωνα με τον WHO (2006) οι πτητικές ενώσεις που περιέχονται στο νερό ελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα κατά το ντους και άλλες δραστηριότητες. Εκτός από τη δερματική έκθεση, η εισπνοή γίνεται μια εξίσου σημαντική πηγή έκθεσης. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται με την παρούσα έρευνα στο Υποκεφάλαιο 6.3.4. Όταν το νερό βρίσκεται σε πολύ υψηλή θερμοκρασία, οι ΦΕ μεταφέρονται στην ατμόσφαιρα. Συνεπώς, πρέπει να ληφθεί υπόψη ένας παράγοντας διόρθωσης ο οποίος διπλασιάζει την δερματική έκθεση στους ΦΕ κατά το ντους. Η συνολική έκθεση στους ΦΕ που υπάρχουν στο νερό υπολογίζεται από την εξίσωση 6.5.

$$\boldsymbol{Ολικ}\text{ή }\boldsymbol{έκθεση\ στους\ ΦΕ\ μέσω\ του\ νερο}\text{ύ} = (\text{Έ}\boldsymbol{κθεση\ μέσω\ της\ π}\text{όσ}\boldsymbol{ης}) + (\text{Έ}\boldsymbol{κθεση\ μέσω\ της\ δερματικ}\text{ής}\ \boldsymbol{απορρ}\text{ό}\boldsymbol{φησης}) \times \mathbf{2} \qquad (6.5)$$

Όπως προκύπτει (Πίνακας 6.33), **η ολική έκθεση στους ΦΕ που υπάρχουν στο νερό καθορίζεται από την ημερήσια πρόσληψη μέσω της πόσης.** Το νερό του δικτύου δεν απειλεί άμεσα την ανθρώπινη υγεία. Ωστόσο, επειδή οι πηγές ΦΕ για τον οργανισμό είναι

πάρα πολλές, και δρουν αθροιστικά, πρέπει, όπου αυτό είναι εφικτό, να μειωθεί η παρουσία τους στο ελάχιστο και εν τέλει να μηδενιστεί.

Πίνακας 6.33 Ολική έκθεση στους ΦΕ που υπάρχουν στο νερό από το δίκτυο ύδρευσης.

Τρόπος έκθεσης στους ΦΕ του νερού	**DEP**	**DiBP**	**DBP**	**DEHP**	$\sum \Phi E$
Πόση (μg/kg/ημέρα)	0,610	1,40	1,28	0,058	3,35
Δερματική απορρόφηση (μg/kg/ημέρα)	0,0122	0,108	0,099	0,002	0,221
Εισπνοή (μg/kg/ημέρα)	0,0122	0,108	0,099	0,002	0,221
Ολική έκθεση (μg/kg/ημέρα)	0,633	1,614	1,480	0,062	3,80
% συνεισφορά της πόσης	96,4	86,7	86,5	93,6	88,2

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

7.1 Βελτιστοποίηση της μεθόδου

Τα κυριότερα συμπεράσματα που προέκυψαν από την τροποποίηση της μεθόδου 506 της US-EPA, είναι τα εξής:

1) Αναπτύχθηκε μια μέθοδος χρηστική, με χαμηλότερη κατανάλωση διαλυτών και μικρότερο χρόνο ανάλυσης.
2) Η μέθοδος παρουσιάζει πολύ καλή γραμμικότητα σε πέντε διαφορετικά επίπεδα συγκεντρώσεων που καλύπτουν το εύρος από 230 έως 40000 ng/L. Ο συντελεστής γραμμικότητας R^2 κυμαίνεται από 0,9990 έως 0,9999.
3) Η ανάκτηση κυμαίνεται από 63% έως 110% σε όλο το εύρος γραμμικότητας.
4) Η επαναληψιμότητα της μεθόδου υπολογίστηκε σε δύο επίπεδα συγκεντρώσεων. Στο χαμηλό επίπεδο συγκέντρωσης η σχετική τυπική απόκλιση (RSD) κυμάνθηκε από 1,25% έως 2,72%, ενώ στην υψηλή συγκέντρωση από 1,25% έως 2,72%. Οι τιμές αυτές είναι χαμηλότερες ή ίσες με τις βιβλιογραφικές αναφορές.
5) Τα όρια ανίχνευσης της μεθόδου κυμαίνονται από 3,6 έως 53,7 ng/L για τους DMP και DEHP αντίστοιχα. Οι τιμές αυτές είναι συγκρίσιμες με τα χαμηλότερα όρια ανίχνευσης που αναφέρονται στην βιβλιογραφία.
6) Η επιβάρυνση του δείγματος κατά την ανάλυση διατηρήθηκε σε χαμηλά επίπεδα, με αποτέλεσμα τα χαμηλά όρια ανίχνευσης της μεθόδου. Οι συγκεντρώσεις των ΦΕ στα τυφλά δείγματα είναι χαμηλές και επαναλήψιμες.

7.2 Φθαλικοί εστέρες στο νερό

Τα κύρια συμπεράσματα που προέκυψαν από τις αναλύσεις σε πόσιμα ύδατα είναι τα εξής:

1) Οι ΦΕ που προσδιορίστηκαν στο νερό από το δίκτυο ύδρευσης στο Ηράκλειο, το Ρέθυμνο και τα Χανιά είναι οι DEP, DiBP, DBP και DEHP. Το εύρος των

συγκεντρώσεων είναι πολύ μεγάλο (ND-48942 ng/L) και η τυπική απόκλιση φτάνει έως και τα 7729 ng/L.

2) Η συγκέντρωση του DEHP στο νερό δεν ξεπέρασε τα 6000 ng/L, δηλαδή το όριο που έχει τεθεί από την US-EPA. Ωστόσο, προσδιορίστηκαν πολύ υψηλές συγκεντρώσεις του εστέρα DiBP, με την μέγιστη να φτάνει έως τα 48942 ng/L.
3) Οι μέσες συγκεντρώσεις των ΦΕ στην παρούσα εργασία, βρίσκονται στα ίδια επίπεδα με αυτές που βρέθηκαν στην έρευνα των Psillakis and Kalogerakis (2003), η οποία πραγματοποιήθηκε στην πόλη των Χανίων.
4) Ο κύριος ΦΕ στα δείγματα από το Ηράκλειο είναι ο DiBP με ποσοστό εμφάνισης 77,5%. Στο νερό του Ρεθύμνου οι DEP και DiBP είναι οι ΦΕ με την μεγαλύτερη συγκέντρωση, ενώ το ποσοστό εμφάνισής τους στα δείγματα είναι 66,7% και 33,3% αντίστοιχα. Στα δείγματα που συλλέχτηκαν από τα Χανιά ο DEHP είναι ο κύριος ΦΕ, ενώ ο DiBP είναι ο εστέρας ο οποίος υπήρχε σε όλα τα δείγματα. Οι εστέρες χαμηλού μοριακού βάρους DMP, BBP και DnOP δεν ανιχνεύτηκαν στο νερό από το δίκτυο ύδρευσης ούτε στο νερό από τους πλαστικούς σωλήνες.
5) Το νερό είναι ήδη επιβαρυμένο με την συγκεκριμένη κατηγορία ρυπαντών πριν εισέλθει στην εγκατάσταση ύδρευσης των κατοικιών.
6) Οι συγκεντρώσεις των ΦΕ στο νερό επηρεάζονται από την θερμοκρασία:
   i. Στο ζεστό νερό οι συγκεντρώσεις είναι πάντα υψηλότερες από τις αντίστοιχες στο κρύο νερό. Το συμπέρασμα αυτό επιβεβαιώθηκε και από τα πειράματα με τους πλαστικούς σωλήνες που πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο, από τα οποία προέκυψε μια πολύ σημαντική διαφοροποίηση (r=0,994, p-value=0,0001) μεταξύ του κρύου και του ζεστού νερού.
   ii. Οι συγκεντρώσεις των ΦΕ στα δείγματα που συλλέχτηκαν κατά την θερινή περίοδο είναι υψηλότερες συγκριτικά με τις αντίστοιχες το χειμώνα. Προκύπτει μια στατιστικά σημαντική διαφοροποίηση του DEHP κατά την θερινή περίοδο (Mann Whitney U test, p-value=0,0002) σε σχέση με την περίοδο που επικρατούν χαμηλότερες θερμοκρασίες. Στατιστική διαφοροποίηση αλλά λιγότερο σημαντική, προέκυψε και για τον DEP (Mann Whitney U test, p-value=0,031).

Η εξάρτηση της συγκέντρωσης των ΦΕ στα δείγματα του νερού από την θερμοκρασία, ενισχύει το συμπέρασμα ότι η προέλευση των ρυπαντών στο νερό οφείλεται κατά κύριο λόγο, στα πλαστικά υλικά με τα οποία έρχεται σε επαφή κατά την διέλευσή του από την εγκατάσταση ύδρευσης.

7) Κατά τον βρασμό του νερού η συνολική ποσότητα των ΦΕ μειώνεται έως και 89,3%. Προκύπτει μια στατιστικά σημαντική διαφοροποίηση (r=0,969, p-value=0,0065) μεταξύ των συγκεντρώσεων των ΦΕ πριν και μετά τον βρασμό του νερού, η οποία ενισχύει στο παραπάνω συμπέρασμα.
8) Οι συγκεντρώσεις των ΦΕ στο νερό του δικτύου οφείλεται κατά κύριο λόγο στα πλαστικά υλικά με τα οποία έρχεται σε επαφή κατά την αποθήκευση και διανομή.
9) Δεν προκαλούν όλα τα πλαστικά την ίδια επιβάρυνση στο νερό.
10) Παρατηρήθηκε στατιστικά σημαντική συσχέτιση (r=0,937, p-value=0,019 και r=0,987, p-value=0,0017) μεταξύ των συγκεντρώσεων των ΦΕ σε δείγματα που συλλέχτηκαν από κατοικία με γνωστό τύπο πλαστικών σωλήνων στην εγκατάσταση ύδρευσης και των συγκεντρώσεων των ΦΕ που προσδιορίστηκαν στον συγκεκριμένο τύπο πλαστικού σωλήνα.
11) Υπάρχει στατιστικά σημαντική συσχέτιση μεταξύ των εστέρων DBP και DEP (r=0,996, p-value=$1,7x10^{-52}$) και μεταξύ των DBP και DiBP (r=0,562, p-value=0,00001). Λιγότερο σημαντική είναι η συσχέτιση μεταξύ του DEHP με τους DEP (r=0,305, p-value=0,016), DiBP (r=0,243, p-value=0,046) και DBP (r=0,309, p-value=0,015). Οι συσχετίσεις αυτές οφείλονται στο γεγονός ότι οι ΦΕ προστίθενται σαν μίγμα στο πολυμερές κατά την πλαστικοποίηση.
12) Οι συγκεντρώσεις των ΦΕ στα εμφιαλωμένα νερά είναι πολύ χαμηλότερες από αυτές που βρέθηκαν στο νερό του δικτύου, και κυμαίνονται από ND-687 ng/L.
13) Η ημερήσια πρόσληψη μέσω του πόσιμου νερού είναι τριπλάσια για τα παιδιά σε σχέση με τους ενήλικες. Πιο συγκεκριμένα, η μέγιστη πρόσληψη ΦΕ για έναν ενήλικα είναι 3,35 μg/kg/ημέρα ΦΕ, ενώ η αντίστοιχη τιμή για τα παιδιά είναι 11,7 μg/kg/ημέρα.
14) Η ημερήσια έκθεση μέσω του νερού, όπως υπολογίστηκε στην παρούσα εργασία, αντιστοιχεί στο 23,2% της οριακής τιμής σύμφωνα με τον WHO και στο 29% της οριακής τιμής σύμφωνα με την US-EPA.
15) Παρόλο που βρέθηκαν υψηλές συγκεντρώσεις ΦΕ στην παρούσα εργασία, η ημερήσια πρόσληψη κάθε ΦΕ μέσω της πόσης του νερού από το δίκτυο είναι χαμηλή. Η μέση ημερήσια πρόσληψη του DEHP από την πόση του νερού, όπως προέκυψε από την παρούσα εργασία, δεν ξεπερνά το 1% της μέσης ημερήσιας έκθεσης.
16) Οι κάτοικοι του Ηρακλείου που καταναλώνουν εμφιαλωμένο νερό προσλαμβάνουν ακόμα μικρότερες ποσότητες ΦΕ στον οργανισμό τους. Πιο συγκεκριμένα, η

μέγιστη πρόσληψη ΦΕ μέσω της πόσης του νερού από το δίκτυο είναι 3,35 μg/kg/ημέρα, ενώ η αντίστοιχη τιμή για το εμφιαλωμένο νερό είναι 0,025 μg/kg/ημέρα.

17) Η χρόνια έκθεση στην μέγιστη συγκέντρωση DEHP που προσδιορίστηκε στο νερό του δικτύου (2,04 μg/L), προκαλεί 8 επιπλέον περιστατικά καρκίνου ανά 10.000.000 ανθρώπους.
18) Ο κίνδυνος εμφάνισης καρκίνου του δέρματος από την δερματική απορρόφηση του DEHP κατά το ντους, στην παρούσα εργασία λαμβάνει την τιμή $6,29x10^{-8}$. Ο αριθμός αυτός είναι τρεις τάξεις μεγέθους χαμηλότερος από την τιμή που ορίζει η US-EPA, η οποία εκφράζει κίνδυνο ενδεχόμενης καρκινογένεσης.
19) Η ολική έκθεση στους ΦΕ που υπάρχουν στο νερό περιλαμβάνει έκθεση μέσω της πόσης, της δερματικής απορρόφησης και της εισπνοής κατά το ντους. Η ημερήσια πρόσληψη ΦΕ μέσω της πόσης αντιστοιχεί στο 88,2% της συνολικής έκθεσης.

7.2 Αντιμετώπιση του προβλήματος

Οι επιδράσεις των ΦΕ στην υγεία του ανθρώπου δεν έχουν διερευνηθεί πλήρως. Όσο οι έρευνες συνεχίζονται, πρέπει παράλληλα να βρεθούν τρόποι να μειωθεί η έκθεση του ανθρώπινου οργανισμού στους ΦΕ στο ελάχιστο. Νέες μέθοδοι ανάλυσης αναπτύσσονται και τα όρια ανίχνευσης μειώνονται. Είναι πολύ πιθανό, στο μέλλον, να μειωθούν τα ανώτατα όρια συγκεντρώσεων που έχουν τεθεί από τους διεθνείς οργανισμούς υγείας και περιβάλλοντος.

Οι τρόποι αντιμετώπισης του ζητήματος είναι πολύπλευροι και μπορεί να περιλαμβάνουν:

- Απομάκρυνση των ΦΕ από το νερό[18] (Okoli et al. 2014).
- Αντικατάσταση των ΦΕ από άλλους πλαστικοποιητές (LCSP, 2011).
- Χρήση πλαστικών τα οποία δεν απαιτούν την προσθήκη ΦΕ (LCSP, 2011).
- Χρήση βιολογικών πλαστικών (LCSP, 2011).

Απομάκρυνση των ΦΕ από το νερό

Το πρόβλημα της παρουσίας των ΦΕ στο νερό επιζητά λύση. Η απομάκρυνση μέσω προσρόφησης σε ενεργό άνθρακα φαίνεται να είναι η πιο αποτελεσματική[18]. Ωστόσο, το υψηλό κόστος και η δυσκολία στην αναγέννηση του προσροφητικού μέσου δίνουν το έναυσμα για περεταίρω έρευνες και εναλλακτικούς τρόπους προσρόφησης.

Η επιστήμη των πολυμερών έχει στραφεί στους υδατάνθρακες για την παραγωγή νέων προσροφητικών μέσων. Μεταξύ άλλων, το άμυλο, η κυκλοδεξτρίνη (κυκλοαμυλόζη), η χιτίνη και η χιτοζάνη (Crini, 2005) μπορούν να λειτουργήσουν σαν πρόδρομες προσροφητικές ενώσεις. Το άμυλο και η κυκλοδεξτρίνη παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον λόγω των ιδιοτήτων τους:

- Διαλυτότητα στο νερό
- Σχετική αφθονία στη φύση
- Έχουν συγκεκριμένη δομή (σε αντίθεση με την χιτοζάνη)
- Είναι βιοαποικοδομήσιμες
- Χημικές ιδιότητες όπως *host-guest* αλληλεπιδράσεις και υψηλή δραστικότητα.

Οι αλληλεπιδράσεις *host – guest* αφορούν σε μη ομοιοπολικούς δεσμούς οι οποίοι σχηματίζονται μεταξύ των μορίων, και δεν επιφέρουν αλλαγές στην τρισδιάστατη δομή των μορίων. Η υψηλή δραστικότητα οφείλεται στις υδροξυλομάδες οι οποίες επιτρέπουν την χημική τροποποίηση του μορίου. Τις ιδιότητες αυτές εκμεταλλεύτηκαν οι Okoli et al. 2014 για την σύνθεση προσροφητικών μέσων για τους φθαλικούς DMP και DEP, από πολυμερή πολυουρεθάνης με άμυλο και κυκλοδεξτρίνη.

Αντικατάσταση των ΦΕ από άλλους πλαστικοποιητές

Στην βιβλιογραφία (LCSP, 2011) αναφέρονται 19 πλαστικοποιητές οι οποίοι δύνανται να αντικαταστήσουν τους ΦΕ. Εκτός από την πλαστικοποίηση του PVC, μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν διαλύτες και σταθεροποιητές σε καλλυντικά, μελάνια, κόλλες και άλλα προϊόντα καθημερινής χρήσης. Σε ορισμένα προϊόντα έχει ήδη αρχίσει η εφαρμογή του σχεδίου. Ωστόσο, έχουν καταγραφεί κρούσματα ερεθισμού των ματιών και του δέρματος και αναπνευστικά προβλήματα που συνδέονται με την παρουσία των ενώσεων αυτών. Υπάρχουν επίσης ενδείξεις ότι δρουν επιζήμια σε ζωτικά όργανα όπως στο συκώτι και τους νεφρούς. Οι ενώσεις αυτές θα πρέπει επίσης να είναι βιοδιασπώμενες και να μην είναι τοξικές για τους υδρόβιους οργανισμούς.

Χρήση πλαστικών τα οποία δεν απαιτούν την προσθήκη ΦΕ

Η άποψη αυτή εξετάζει την αντικατάσταση του PVC από πετρελαιοειδή πλαστικά τα οποία απαιτούν μικρότερες ποσότητες ή λιγότερο βλαβερούς πλαστικοποιητές. Συνολικά αναφέρονται 9 πολυμερή στην βιβλιογραφία (LCSP, 2011). Οι ενώσεις αυτές προέρχονται από μη ανανεώσιμους πόρους ορυκτών καυσίμων. Η χρήση τους εγείρει ανησυχίες τόσο

για το περιβάλλον όσο και για την υγεία. Διοξείδιο του θείου, βαρέα μέταλλα και πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες είναι μερικές από τις ουσίες που σχηματίζονται κατά την βιομηχανία και την απόρριψη αυτών των υλικών.

Χρήση βιολογικών πλαστικών

Τα βιολογικά πλαστικά είτε έχουν απόλυτη φυτική προέλευση, είτε είναι μίγμα φυτικών καρπών και πετρελαιοειδών. Σύμφωνα με αυτή την τοποθέτηση (LCSP, 2011), το καλαμπόκι, το ρύζι, η σόγια, το σιτάρι και ο λιναρόσπορος μετατρέπονται σε πλαστικά από γενετικά τροποποιημένους οργανισμούς (ΓΤΟ). Ωστόσο, τα φυτοφάρμακα, οι ΓΤΟ και η βιοαποικοδομησιμότητα των υλικών αυτών είναι παράγοντες ανησυχίας τόσο για το περιβάλλον, όσο και για την ανθρώπινη υγεία.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Γαϊτατζή Χ., (2011). Προσδιορισμός μεταβολιτών φθαλικών εστέρων στα ούρα επιλεγμένου ανδρικού πληθυσμού στην Κρήτη. Μεταπτυχιακή Διατριβή. Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης.

Ιεραπετρίτης Ι., Λιούπης Α., Βλάχου Κ., Λαμπή Ε. Ν. (2009). Μετανάστευση επιμολυντών από τα υλικά στα τρόφιμα. Γενικό Χημείο του Κράτους, Εθνικό εργαστήριο αναφοράς ελέγχου υλικών και αντικειμένων σε επαφή με τρόφιμα. Αθήνα.

Ιωάννου-Κακούρη (2010). Φθαλικοί εστέρες και δισφαινόλη Α σε υλικά σ' επαφή με τρόφιμα και παιδικά παιχνίδια. Γενικό Χημείο του Κράτους. Διάλεξη στο Συνέδριο Βιολόγων 2010, Ινστιτούτο Γενετικής και Νευρολογίας, Λευκωσία.

Κολυβά, Φ., Μπόρα-Σέντα, Ε. (1995). Στατιστική: Θεωρία-Εφαρμογές. Θεσσαλονίκη, Εκδόσεις ΖΗΤΗ.

Περράκη Α., (2011). Μελέτη της παρουσίας φθαλικών εστέρων σε εσωτερικούς χώρους με τη χρήση αέριας χρωματογραφίας-φασματομετρίας μάζας. Μεταπτυχιακή Διατριβή. Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης.

Σουλτάνου (2008).Εκτίμηση επικινδυνότητας της ποιότητας του νερού του δικτύου ύδρευσης του δήμου Ηρακλείου του νομού Ηρακλείου Κρήτης. Μεταπτυχιακή Διατριβή. Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης.

Φωτιάδης, Ν. (1995). Εισαγωγή στη Στατιστική για Βιολογικές Επιστήμες. Θεσσαλονίκη, University Studio Press.

ΔΙΕΘΝΗΣ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ACIL ESSTC (2006). Proposed procedures for determining the method detection limit and minimum level. ACIL Environmental Services Section Technical Commitee. Revision 3.0

Amiridou D. and Voursa D. (2011). Alkyphenols and phthalates in bottled waters. *Journal of Hazardous Materials* 185 281-286.

ATSDR (1995). Toxicological Profile for Diethylphthalate. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, GA.

ATSDR (1997). Toxicological Profile for Di-n-Octylphthalate. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, GA.

ATSDR, 2001. Toxicological Profile for Di-n-Butyl Phthalate. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, GA.

ATSDR, 2002. Toxicological Profile for Di(2-ethylhexyl) Phthalate. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, GA.

Albro PW, Thomas R, Fishbein L. Metabolism of diethylhexyl phthalate by rats. Isolation and characterization of the urinary metabolites. J Chromatogr 76:321–330 (1973).

Bauer, M. J., Herrmann R. (1997). Estimation of the environmental contamination by phthalic acid esters leaching from household wastes, *Sci. Total Environ.* 208, 49-57.

Becker, K., Seiwert, M., Angerer, J., Heger, W., Koch, H.M., Nagorka, R., Rosskamp, E., Schluter, C., Seifert, B., Ullrich, D., (2004). DEHP metabolites in urine of children and DEHP in house dust. Int. *J. Hyg. Environ. Health* 207, 409–417.

Berset, J.-D., R. Etter-Holzer (2001). Determination of phthalates in crude extracts of sewage sludges by high-resolution capillary gas chromatography with mass spectrometric detection. *JAOAC International* 84, 383-391.

Blount Benjamin C., Silva Manori J. , Caudill Samuel P., Needham Larry L., Pirkle Jim L., Sampson Eric J., Lucier George W., Jackson Richard J., and Brock John W. (2000). Levels of Seven Urinary Phthalate Metabolites in a Human Reference Population. Environ Health Perspect 108:979–982.

Bornehag C. G., Sundell J., Weschler C. J., Sigsgaard T., Lundgren B., Hasselgren M., Hägerhed-Engman L. (2004). The Association between Asthma and Allergic Symptoms in Children and Phthalates in House Dust: A Nested Case–Control Study. *Environ Health Perspect* 112:1393–1397

Bosnir J., Puntaric D., Galic A., Skes I., Dijanic T., Klaric M., Grgic M., Curkovic M., Smit Z. (2007). Migration of phthalates from plastic containers into soft drinks and mineral water, *Food Technol. Biotechnol.* 45 91–95.

Braun, G., U. Brüll, J. Alberti, K. Furtmann (2001). Untersuchungen zu Phthalaten in Abwassereinleitungen und Gewässern, UBA Texte 31/01, Umweltbundesamt

Calafat, A. M., Needham, L. L., Silva, M. J., and Lambert, G. 2004. Exposure to di-(2-ethylhexyl) phthalate among premature neonates in a neonatal intensive care unit. *Pediatrics* 113:e429–e434.

Cao X.L. (2008). Determination of phthalates and adipate in bottled water by headspace solid-phase microextraction and gas chromatography/mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1178: 231-238.

Cao Xu-Liang (2010). Phthalate Esters in Foods: Sources, Occurrence, and Analytical Methods. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety. Vol. 9, 2010. 2010 *Institute of Food Technologists*.

Carrillo J.D., Martinez M.P., Tena M.T. (2008). Determination of phthalates in wine by headspace solid-phase microextraction followed by gas chromatography – mass spectrometry, Use of deuterated phthalates as internal standards. *J. Chromatogr. A* 1181 : 125-130.

Casajuana N. and Lacorte S. (2003). Presence and release of phthalic esters and other endocrine disrupting compounds in drinking water. *Chromatographia* 57:649–55.

CDC (2005) Third National Report on Human Exposure to Environmental Chemicals. Department of Health and Human Services, Centers for Disease Control and Prevention (CDC), Atlanta, GA.

Clark, K., Cousins, I. T., Mackay, D., Yamada, K. (2003). Observed concentrations in the environment. In *The handbook of environmental chemistry*, ed. Staples, C. A., pp. 125–177. New York; Springer-Verlag.

Criado M.V., Fernandez Pinto V.E., Badessari A., Cabral D. (2005). Conditions that regulate the growth of moulds inoculated into bottled mineral water*, Int. J. Food Microbiol.* 99 343–349.

Crini, G. (2005). Recent developments in polysaccharide-based materials used asadsorbents in wastewater treatment. *Progress in Polymer Science*, 30, 38–70.

Daun H, Gilbert S. G. (1977). Migration of plasticizers from polyvinylchloride packaging films to meat. *J Food Sci* 42:561–2.

Dirven HA, van den Broek PH, Jongeneelen FJ. (1993). Determination of four metabolites of the plasticizer di(2-ethylhexyl)phthalate in human urine samples. *Int Arch Occup Environ Health* 64:555–560.

ECN (2006). Energy research Centre of the Netherlands. Soils, sludges and treated bio-wastes - Organic constituents -Determination of selected phthalates by using capillary gas chromatography with mass spectrometric detection. No 3-14. Results of consultation phase II through CEN BT/TF151 task groups.

Ejlertsson, E., Karlsson, A., Lagerkvist, A., Hjertberg, T., Svensson, B.H. (2003). Effects of co-disposal of wastes containing organic pollutants with municipal solid waste - a landfill simulation study *Adv. Environ. Res.*, 7:949-960.

EU CSTEE (1998a). Phthalate migration from soft PVC toys and child-care articles. European Union Scientific Committee on Toxicity Ecotoxicity and the Environment. Opinion expressed at the CSTEE Third Plenary Meeting, Brussels, April 24, 1998.

EU CSTEE (1998b). Opinion on phthalate migration from soft PVC toys and child-care articles. European Union Scientific Committee on Toxicity Ecotoxicity and the Environment. Opinion expressed at the Sixth CSTEE Plenary Meeting, Brussels, 26/27 November 1998.

Fankhauser-Noti A, Grob K. 2006. Migration of plasticizers from PVC gaskets of lids for glass jars into oily foods: amount of gasket material in food contact, proportion of plasticizer migrating into food and compliance testing by simulation. Trends *Food Sci Technol* 17:105– 12.

Fatoki O.S., Ogunfowokan A.O. (1993). Determination of phthalate ester plasticizers in the aquatic environment of southwestern nigeria. *Environment International* Vol 19, 619-623.

Fierens T, Servaes K, Van Holderbeke M, Geerts L, De Henauw S, Sioen I, Vanermen G. (2012). Analysis of phthalates in food products and packaging materials sold on the Belgian market. *Food and Chemical Toxicology* 50 2575–2583.

Furtmann, K. (1994). Phthalates in surface water – a method for routine trace level analysis. Fres. *J. Anal. Chem.* 348, 291-296.

Gibson R., Becerril-Blavo E., Silva-Castro V., Jimenez B. (2007). Determination of acidic pharmaceuticals and potential endocrine disrupting compounds in wastewaters and spring waters by selective elution and analysis by gas chromatography – mass spectrometry. *Journal of Chromatography A,* 1169;31–39.

Hauser R, Duty S, Godfrey-Bailey L, Calafat AM. (2004). Medications as a source of human exposure to phthalates. *Environ Health Perspect* 112:751–753

Hauser R., Calafat A M. (2005). Phthalates and human health. *Occup Environ Med* 62:806–818.

Health Canada (1994). Priority substances list. Assessment report: bis(2-ethylhexyl) phathalate. Government of Canada, Environment Canada, Health Canada.

Heise S., Litz N. (2004). Deskstudy Phthalates. German Federal Environmental Agency, Berlin, Germany.

Heudorf U., Volker Mersch-Sundermann, Angerer J., (2007). Phthalates: Toxicology and exposure. Int. *J. Hyg. Environ. Health* 210 623–634.

Hill SS, Shaw BR, Wu AH. (2003). Plasticizers, antioxidants, and other contaminants found in air delivered by PVC tubing used in respiratory therapy. *Biomed Chromatogr.* 17:250-262.

Jara S., Lysebo C., Greibrokk T., Lundanes E. (2000). Determination of phthalates in water samples using polystyrene solid-phase extraction and liquid chromatography quantification, *Analytica Chimica Acta* 407:165-171.

Kayali N., Tamavo F.G., Polo-Diez L.M. (2006). Determination of diethylhexyl phthalate in water by solid phase microextraction coupled to high performance liquid chromatography. *Talanta* 69:1095-1099.

Keresztes S., Tatar E., Czegeny Z., Zaray G., Mihucz V.G. (2013). Study on the leaching of phthalates from polyethylene terephthalate bottles ino mineral water. *Science of Total Environment* 458-460;451-458.

Koch, H. M., Drexler, H., and Angerer, J. (2003a). An estimation of the daily intake of di(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP) and other phthalates in the general population. *Int. J. Hyg. Environ. Health* 206:77–83.

Koch, H. M., Rossbach, B., Drexler, H. & Angerer, J. (2003b) Internal exposure of the general population to DEHP and other phthalates – determination of secondary and primary phthalate monoester metabolites in urine. *Environmental Research* 93, 177–185.

Koch HM, Bolt HM, Angerer J. (2004). Di(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP) metabolites in human urine and serum after a single oral dose of deuterium-labelled DEHP. *Arch Toxicol.*78:123–30.

Koch, H. M., Bolt, H. M., Preuss, R., and Angerer, J. (2005). New metabolites of di(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP) in human urine and serum after single oral doses of deuterium-labelled DEHP. *Arch. Toxicol*. 79:367–376.

Koo, H. J., Lee, B. M. 2004. Estimated exposure to phthalates in cosmetics and risk assessment. *J. Toxicol. Environ. Health A* 67:1901–1914.

Latini, G., De Felice, C., Del Vecchio, A., Presta, G., De Mitri, B., Ruggieri, F., and Mazzeo, P. (2003a). Lactational exposure to di-(2-ethylhexyl)-phthalate. *Pediatr. Res*. 54:56A.

Latini, G., De Felice, C., Presta, G., Del Vecchio, A., Paris, I., Ruggieri, F., and Mazzeo, P. (2003b). In utero exposure to di-(2-ethylhexyl) phthalate and duration of human pregnancy. *Environ. Health Perspect*. 111:1783–1785.

Latini, G. (2005). Monitoring phthalate exposure in humans. *Clin. Chim. Acta* 361:20–29.

Latini, G., Del Vecchio, A., Massaro, M., Verrotti, A., and De Felice, C. (2006). In utero exposure to phthalates and fetal development. *Curr. Med. Chem*. 13:2527–2534.

LCSP (2011). Phthalates and their alternatives: Health and Environmental concerns. Technical Briefing. Lowell Centre for Sustainable Production. University of Massachusetts Lowell.

Lottrup, G., Andersson, A. M., Leffers, H., Mortensen, G. K., Toppari, J., Skakkebaek, N. E., and Main, K. M. (2006). Possible impact of phthalates on infant reproductive health. *Int. J. Androl*. 29:172–180; discussion 181–185.

Luks-Betlej K., Popp P., Janoszka B., Paschke H. (2001). Solid-phase microextraction of phthalates from water. *J. Chromatogr. A* 938 :93-101.

Lyche J. L., Gutleb A. C., Bergman, Eriksen G. S., Murk A. J., Ropstad E., Saunders M., Skaare J. U. (2009). Reproductive and Developmental Toxicity of Phthalates, J. Toxicol. Environ. Health, Part B: Critical Reviews, 12:4, 225-249.

Main, K. M., Mortensen, G. K., Kaleva, M. M., Boisen, K. A., Damgaard, I. N., Chellakooty, M., Schmidt, I. M., Suomi, A. M., Virtanen, H. E., Petersen, D. V., Andersson, A. M., Toppari, J., and Skakkebaek, N. E. (2006). Human breast milk contamination with phthalates and alterations of endogenous reproductive hormones in three months old infants. *Environ. Health Perspect*. 114:270–276.

Marega M., Grob K., Moret S., Conte L. (2013). Phthalate analysis by gas chromatography-mass spectrometry: Blank problems related to syringe needle. *J. Chromatogr. A* 1273:105-110.

Marsee, K., Woodruff, T.J., Axelrad, D.A., Calafat, A.M., Swan, S.H. (2006). Estimated daily phthalate exposures in a population of mothers of male infants exhibiting reduced anogenital distance. *Environmental Health Perspectives* 114 (6), 805–809.

Mihovec-Grdic M., Smit Z., Puntari D., Bosnir J. (2002). Phthalates in underground waters of Zagreb area. *Croatian medical journal* 43(4):493-497.

Montuori P., Jover E., Morgantini M., Bayona J. M., Triassi M. (2008). Assessing human exposure to phthalic acid and phthalate esters from mineral water stored in polyethylene terephthalate and glass bottles. *Food Addit Contam Part A* 25(4): 511-518.

Mousa A., Basheer C., Al-Arfaj A.R. (2013). Determination of phthalate esters in bottled water using dispersive liquid-liquid microextraction coupled with GC-MS. *J. Sep. Sci.* 36:2003-2009.

Needham TE., Corley JH. (1976). Letter: plasticizer delivered from polyvinyl chloride intravenous bags. *N Engl J Med* 976:294-398.

Okoli C. P., Adewuyi G. O., Zhang Q., Diagboy P. N., Guo Q. (2014). Mechanism of dialkyl phthalates removal fron aqueous solution using γ-cyclodextrin and starch based polyurethane polymer adsorbents. *Carbohydrate Polymers* 114:440-449.

Page B. D. Lacroix G. M. (1992). Studies into the transfer and migration of phthalate esters from aluminium foil-paper laminates to butter and margarine. *Food Addit Contam* 9(3): 197–212.

Penalver A ., Pocurrull E., Borrull F., Marce R.M. (2000) *J. Chromatogr. A* 872 191.

Penalver A ., Pocurrull E., Borrull F., Marce R.M. (2001) *J. Chromatogr. A* 922 377.

Porta, M., Zumeta, E. (2002). Implementing the Stockholm Treaty on Persistent Organic Pollutants. *Occupational and Environmental Medicine* 10 (59): 651–2.

Preuss, R., Koch, H.M., Angerer, J. (2005). Biological monitoring of the five major metabolites of di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) in human urine using column – switching liquid chromatography – tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. B Analyt. Technol. Biomed. Life Sci.*816 (1–2), 269–280.

Psillakis E., Kalogerakis N. (2003). Hollow-fibre liquid-phase microextraction of phthalate esters from water. *Journal of Chromatography A* (999):145-153.

Ranjbari E., Hadjmohammadi M.R. (2012). Magnetic stirring-assisted dispersive liquid – liquid microextraction followed by high performance liquid chromatography for determination of phthalate esters in drinking and environmental water samples. *Talanta* 100:447-453.

Rudel RA, Camann DE, Spengler JD, Korn LR, Brody JG. (2003). Phthalates, alkylphenols, pesticides, polybrominated diphenyl ethers, and other endocrine-disrupting compounds in indoor air and dust. *Environ Sci Technol* 37:4543–4553.

Rylander P. N. (1979). Catalytic Hydrogenation in OrganicSyntheses, Academic Press, Inc., New York

Rylander P. N. (1985). Hydrogenation Methods, Academic Press, Inc., New York

Sathyanarayana, S., Karr, C. J., Lozano, P., Brown, E., Calafat, A. M., Liu, F., and Swan, S. H. (2008). Baby care products: possible sources of infant phthalate exposure. *Pediatrics* 121:260–268.

Schettler T. (2005). Human exposure to phthalates via consumer products. International *Journal of Andrology* ISSN 0105-6263

Schmid P., Schlatter C. (1985). Excretion and metabolism of di(2-ethylhexyl)phthalate in man. *Xenobiotica* 15:251–256.

Schmid P., Kohler M., Meierhofer R., Luzi S., Wegelin M. (2008). Does the reuse of PET bottles during solar water disinfection pose a health risk due to the migration of plasticizers and other contaminants into water? *Water Res.* 42 5054–5060.

Serodio P., Nogueira J.M.F. (2006). Considerations on ultra-trace analysis of phthalates in drinking water. *Water Res*. 40 2572 – 2582.

Silva, M. J., Barr, D. B., Reidy, J. A., Malek, N. A., Hodge, C. C., Caudill, S. P., Brock, J. W., Needham, L. L. and Calafat, A. M. (2004). Urinary levels of seven phthalate metabolites in the U.S. population from the National Health and Nutrition Examination Survey (NHANES) 1999–2000. *Environmental Health Perspectives* 112, 331–338.

Singh S., Li SS. (2011). Phthalates: toxicogenomics and inferred human diseases. *Genomics* 97:148-157

Staples, C. A., Peterson D. R., Parkerton T. F., Adams W. J. (1997). The environmental fate of phthalate esters: A literature review. *Chemosphere* 35, 667-749

Startin J. R., Sharman M., Rose M. D., Parker I., Mercer A. J., Castle L., Gilbert J. (1987). Migration from plasticized films into foods. 1. Migration of di-(2-ethylhexyl)adipate from PVC films during home-use and microwave cooking. *Food Addit Contam* 4:385–98.

Tan, G. H. (1995). Residue levels of phthalate esters in water and sediment samples from the Klang river basin, Bull. Environ. Contam. Toxicol. 54, 171-176.

Teuten E. L., Saquing J. M., Knappe D. R. U., Barlaz M. A., Jonsson S., Bjorn A., Rowland S. J., Thomson R. C., Galloway T. S., Yamashita R., Ochi D., Watanuki Y., Moore C., Viet P. H., Tana T. S., Prudente M., Boonyatumanond R., Zakaria M. P., Akkhavong K., Ogata Y., Hirai H., Iwasa S., Mizukawa, Hagino Y., Imamura A., Saha M., Takada H. (2009). Transport and release of chemicals from plastics to the environment and to wildlife. *Philos. Trans. R. Soc. B*, 364:2027-2045.

Tickner J. A., Schettler T., Guidotti T., McCally M. and Rossi M. (2001). Health Risks Posed by Use of Di-2-Ethylhexyl Phthalate (DEHP) in PVC Medical Devices: A Critical Review. *American Journal of Industrial Medicine* 39:100-111.

Tienpont B., David F., Dewulf E., Pat S. (2005). Pitfalls and solutions for the trace determination of phthalates in water samples. *Chromatographia* 61:365-370.

TMA (1986). Voluntary Standard Specification for the Reduction of DEHP [Di-(2-ethylhexyl) phthalate] in PVC Pacifiers and Teethers. Toy Manufacturers of America.

Tsai M-J., Kuo P-L., Ko Y-C. (2012). The association between phthalate exposure and asthma. Kaohsiung *Journal of Medical Sciences* 28, S28-S36

Tsumura Y, Ishimitsu S, Hirayama K, Fujimaki T, Nakazawa H, Tonogai Y. (2002a). Migration of di(2-ethylhexyl) phthalate from polyvinyl chloride tubes used in preparation of foods. *Shokuhin Eiseigaku Zasshi* 43(4):254–9.

Tsumura Y, Kaihara A, Ishimitsu S, Yoshii K, Tonogai Y. (2002b). Contents of plasticizers in cap-sealing for bottled food and their migration into food. *Shokuhin Eiseigaku Zasshi* 43(6):377–84.

US-EPA (1989). Risk assessment guidance for superfund volume I human health evaluation manual (Part A). EPA/540/1-89/002. Office of Emergency and Remedial Response; U.S. Environmental Protection Agency Washington, DC. Available from http://www.epa.gov/oswer/riskassessment/ragsa/pdf/rags-vol1-pta_complete.pdf

US-EPA Integrated Risk Information System (IRIS), (1990). Dibutyl phthalate www.epa.gov/iris/subst/0038.htm

US-EPA Integrated Risk Information System (IRIS), (1991). Di(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP) www.epa.gov/iris/subst/0014.htm

US-EPA Integrated Risk Information System (IRIS), (1993a). Butyl benzyl phthalate www.epa.gov/iris/subst/0293.htm

US-EPA Integrated Risk Information System (IRIS), (1993b). Diethyl phthalate www.epa.gov/iris/subst/0226.htm

US-EPA (1995). Method 506. Determination of phthalate and adipate esters in drinking water by liquid-liquid extraction or liquid-solid estraction and gas chromatography with photoionization detection. Revision 1.1. Edited by J.W., Munch. Cincinnati, Ohio 45268.

US-EPA (1997). Exposure factors handbook. National Center for Environmental Assessment Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency Washington, DC. http://www.cfpub.epa.gov/ncea/cfm/recordisplay.cfm?deid=22463

US-EPA (2004). Risk assessment guidance for superfund volume I: Human health evaluation manual. Part E, Supplemental guidance for dermal risk assessment. EPA/540/R/99/005 OSWER 9285.7-02EP PB99-963312. July 2004.

US-EPA (2008a). Residential tap water supporting table available from http://www.epa-prgs.ornl.gov/chemicals/index.shtml

US-EPA (2008b). Acceptable risk levels at EPA. Workshop on Tolerable Risk Evaluation. Office of Water, US-EPA. Available at http://www.usbr.gov/ssle/damsafety/jointventures/tolerablerisk/07Schoeny.pdf

US-EPA (2014). Toxicity and Bioaccumulation Factors Used in the Draft 2014 Updated Ambient Water Quality Criteria for the Protection of Human Health. May 2014. http://water.epa.gov/scitech/swguidance/standards/criteria/current/upload/Toxicity-and-Bioaccumulation-Factors-Used-in-the-Draft-2014-Updated-Ambient-Water-Quality-Criteria-for-the-Protection-of-Human-Health.pdf

US-FDA (2011). Food and Drug Administration. Public Health Notification: PVC Devices Containing the Plasticizer DEHP. http://www.fda.gov/MedicalDevices/Safety/AlertsandNotices/PublicHealthNotifications/ucm062182.htm [accessed 24.11.11].

Vikelsøe, J., Thomsen M., Carlsen L. (2002). Phthalates and nonylphenols in profiles of differently dressed soils, *Sci. Total Environ.* 296, 105-116.

Ward J. M, Diwan B. A, Ohshima M., Hu H., Schuller H. M., Rice J. M. (1986).Tumor-initiating and promoting activities of di(2-ethylhexyl) phthalate in vivo and in vitro. *Environ Health Perspect* 65:279–291.

Wensing M., Uhde E., and Salthammer, T. (2005). Plastics additives in the indoor environment—Flame retardants and plasticizers. *Sci.Total Environ*. 339:19–40.

WHO (2003). Di(2-ethylhexyl)adipate in drinking-water. Background document for preparation of WHO Guidelines for drinking-water quality. Geneva, World Health Organization (WHO/SDE/WSH/03.04/68).

WHO (2006). Guidelines for drinking-water quality. First Addendum to Third Edition. Volume 1. Geneva, World Health Organization.

Wildbrett G. (1973). Diffusion of phthalic acid esters from PVC milk tubing. *Environ Health Perspect* 3:29–35.

Wilkes, C. E., Daniels, C. A., Summers, J. M. (2005). PVC Handbook, Hanser, ISBN 3-446-22714-8.

Wilkinson D. F., Lamb IV J. C. (1999). The potential health effects of phthalate esters in children's toys: A review and risk assessment. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 30, 140-155.

Wittassek, M., Wiesmuller, G. A., Koch, H. M., Eckard, R., Dobler, L., Muller, J., Angerer, J. & Schluter, C. (2007) Internal phthalate exposure over the last two decades – a retrospective human biomonitoring study. *International Journal of Hygiene and Environmental Health* 210, 319–333.

Woo L., Y. Wilson Cheung, (1990). Physical aging studies in amorphous poly(ethylene terephthalate) (PET) blends. *Thermochimica Acta*, 166 77-92.

Wu B., Zhang Y., Zhang X., Cheng S. (2010). Health risk from exposure of organic pollutants through drinking water consumption in Nanjing, China. *Bull Environ Contam Toxicol* 84:46-50.

Xu J., Liang P., Zhang T. (2007). Dynamic liquid-phase microextraction of three phthalate esters from water samples and determination by gas chromatography. *Analytica Chimica Acta* 597:1-5.

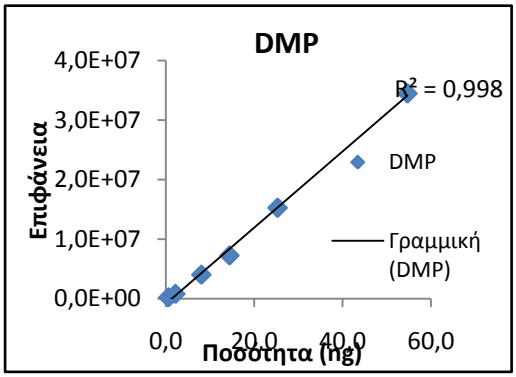
Zhu, J., Phillips, S. P., Feng, Y. L., and Yang, X. (2006). Phthalate esters in human milk: concentration variations over 6-month postpartum time. *Environ. Sci. Technol*. 40:5276–5281.

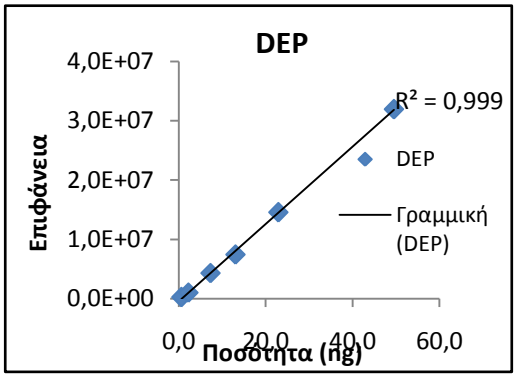
ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΕΣ ΔΙΕΥΘΥΝΣΕΙΣ

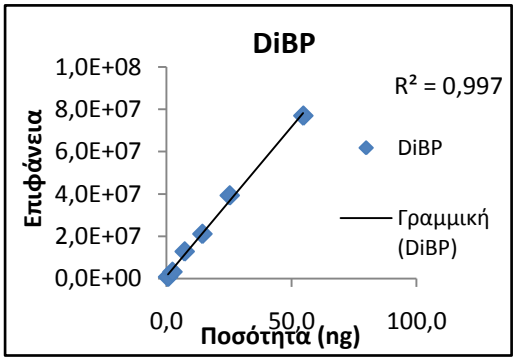
[1] http://www.chemicalbook.com
[2] https://www.fira.co.uk/document/reach-substance-sheet-2--low-phthalates.pdf
[3] http://www.plasticisers.org/en_GB/plasticisers/high-phthalates
[4] http://www.ecpi.org/
[5] http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/glass-transition/index.php
[6] http://www.organiccolorsystems.com/what-are-phthalates-in-shampoo/
[7] http://chemical.ihs.com/nl/Public/2009/0905/0905.html#f
[8]http://ec.europa.eu/health/opinions/en/phthalates-school-supplies/l-2/5-safe-daily-exposure.htm
[9]http://ec.europa.eu/health/scientific_committees/opinions_layman/en/phthalates-school-supplies/index.htm#il1
[10] http://www.environmentalhealth.ca/fall02pretty.html
[11]http://blogs.sch.gr/geortsolbio/tag/%CE%B5%CE%BD%CE%B4%CE%BF%CE%BA%CF%81%CE%B9%CE%BD%CE%B5%CE%AF%CF%82-%CE%B1%CE%B4%CE%AD%CE%BD%CE%B5%CF%82/
[12] http://huygensgcms.gsfc.nasa.gov/Mass_Spec_Intro.htm
[13] http://www.cipac.org/document/guidance%20documents/validat.pdf
[14] https://www.chem.agilent.com/Library/primers/Public/5990-5140EN.pdf
[15] http://www.greenfacts.org/glossary/def/di-isobutyl-phthalate.htm
[16] http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/index.php
[17]http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol77/volume77.pdf
[18]http://www.epa.gov/ogwdw/pdfs/factsheets/soc/phthalat.pdf

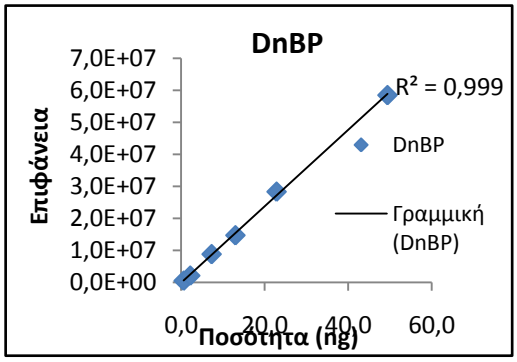
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι – Καμπύλες Γραμμικότητας

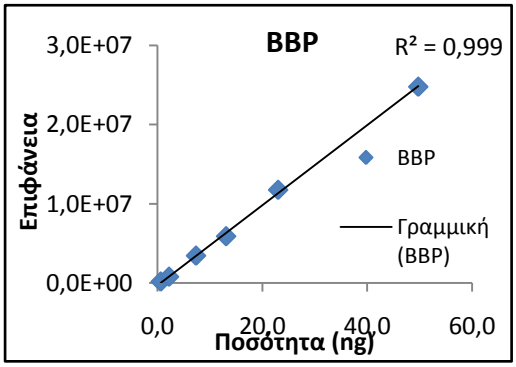
Καμπύλες γραμμικότητας του ανιχνευτή

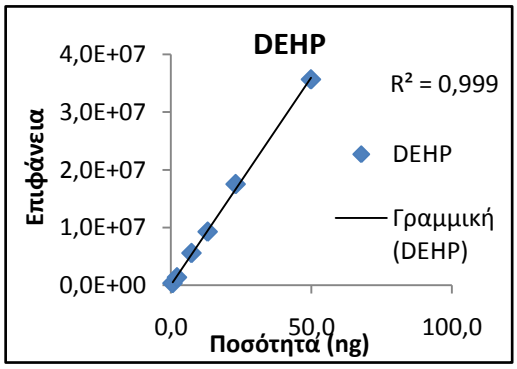


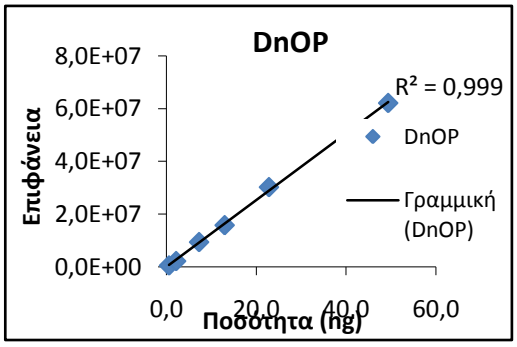




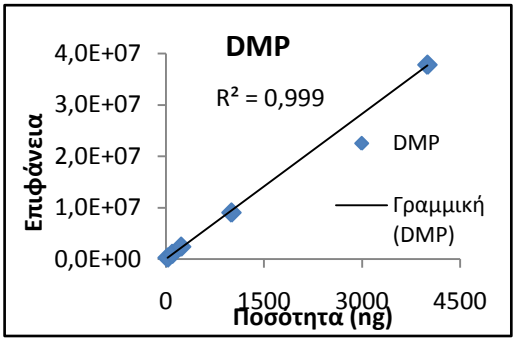


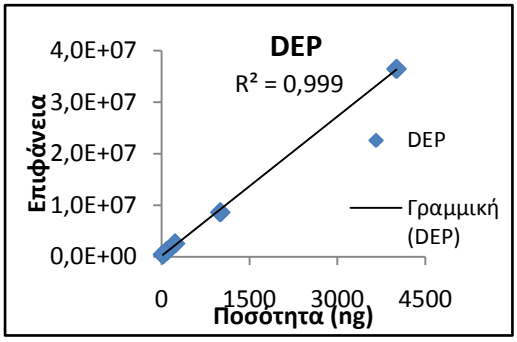


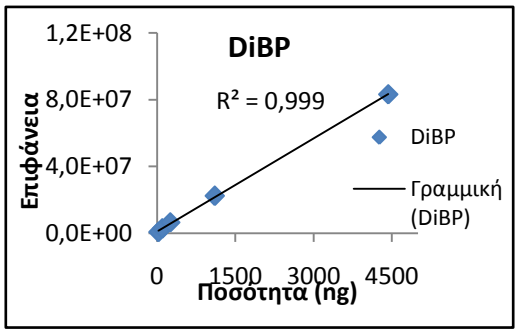


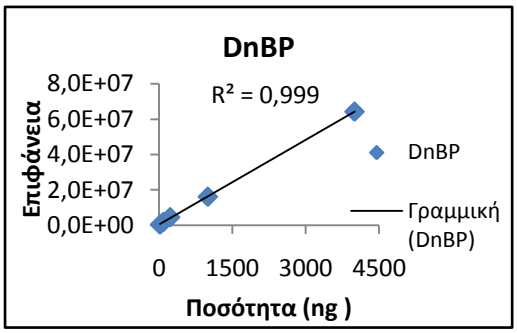


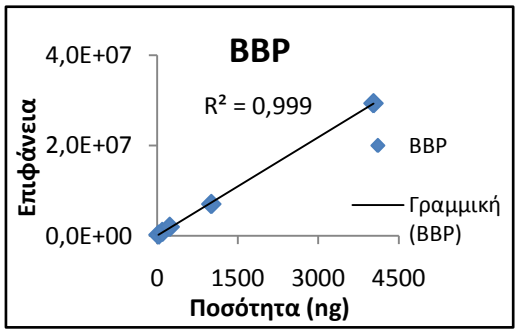
Καμπύλες γραμμικότητας της μεθόδου

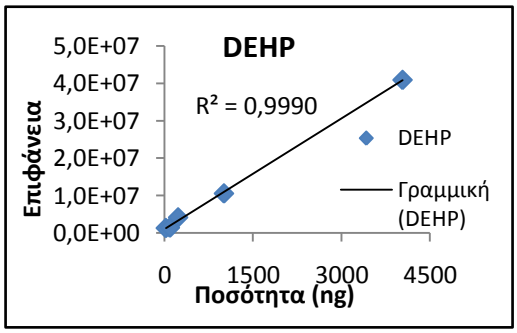


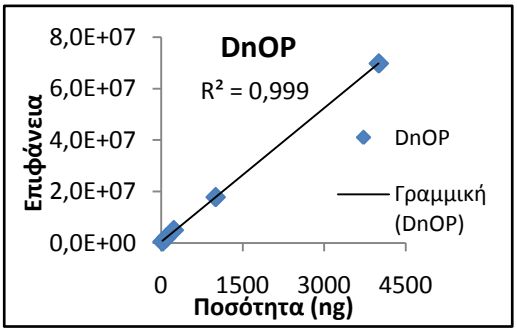




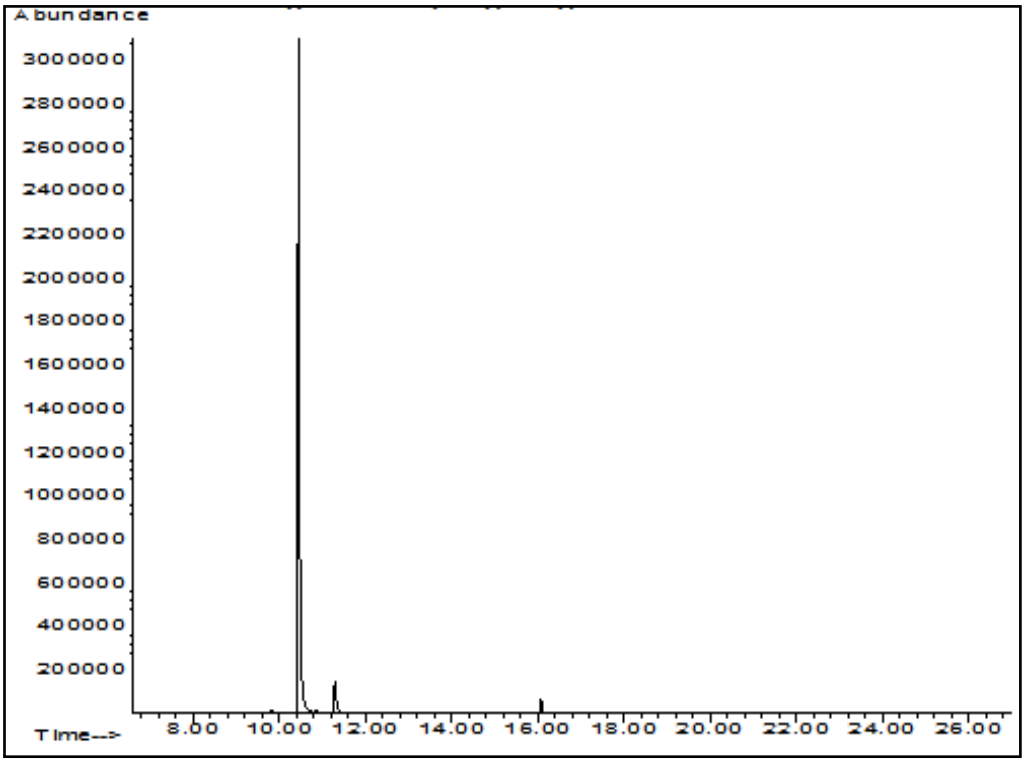




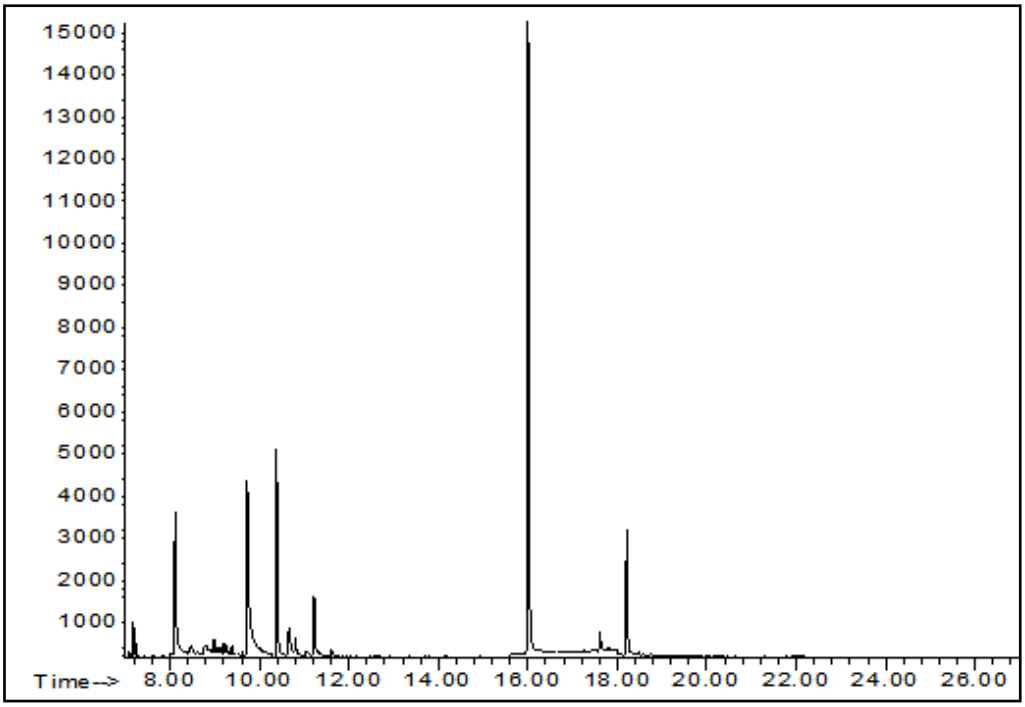




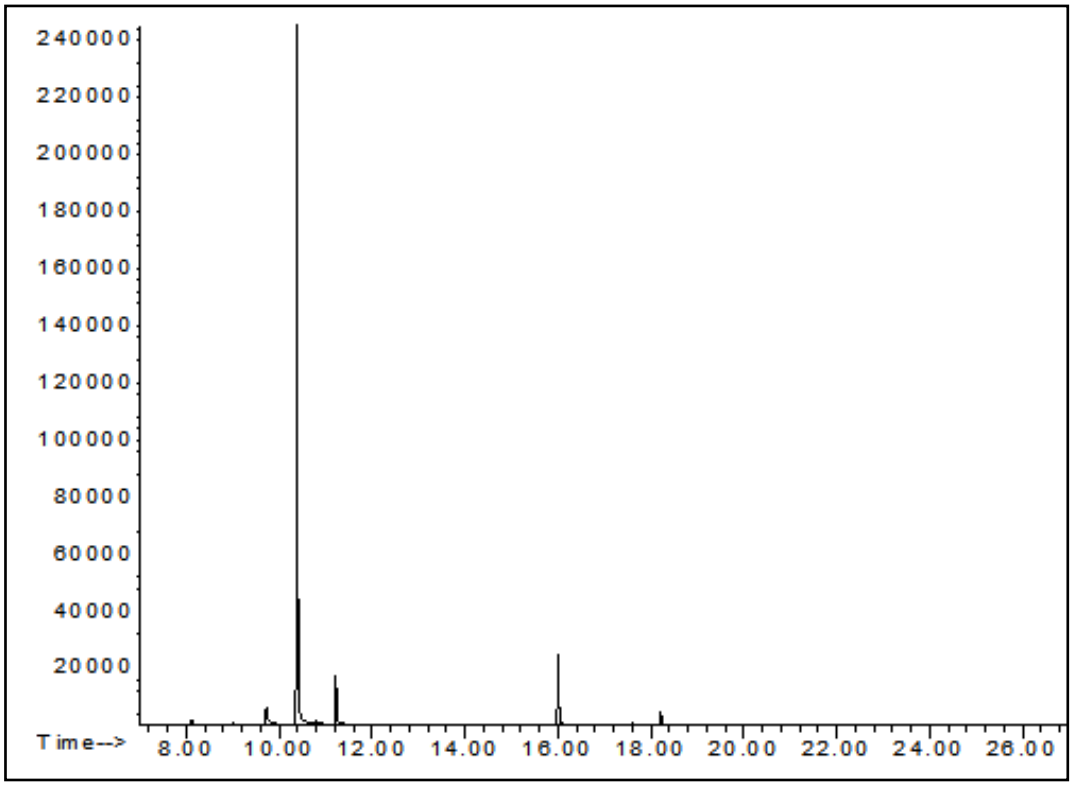
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ – Χρωματογραφήματα



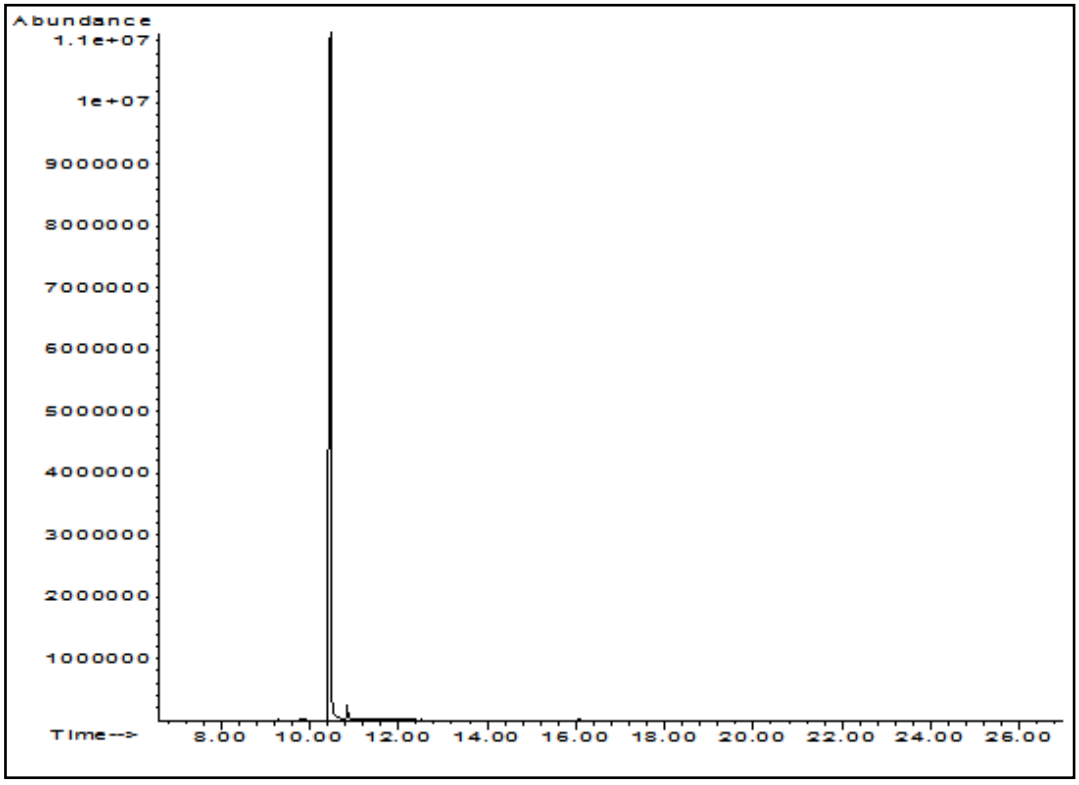
Χρωματογράφημα 1. Δείγμα 31 από την περιοχή Κέντρο του Ηρακλείου.



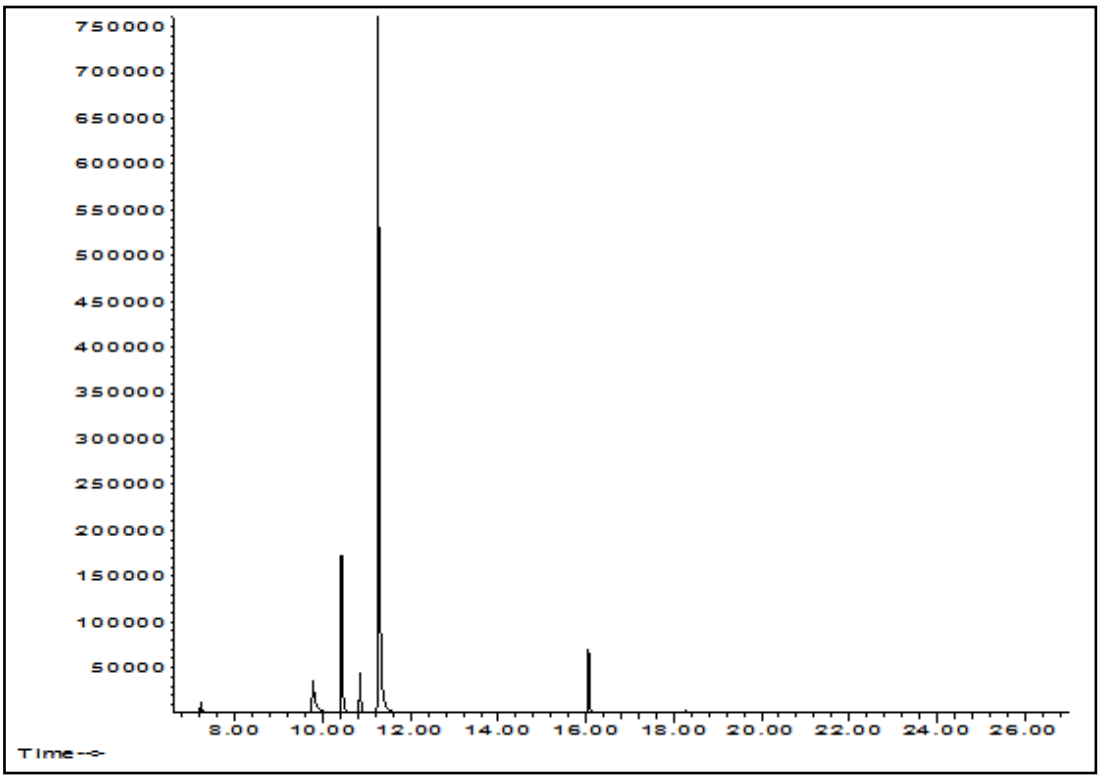
Χρωματογράφημα 2. Δείγμα 38 από την περιοχή Κέντρο του Ηρακλείου.



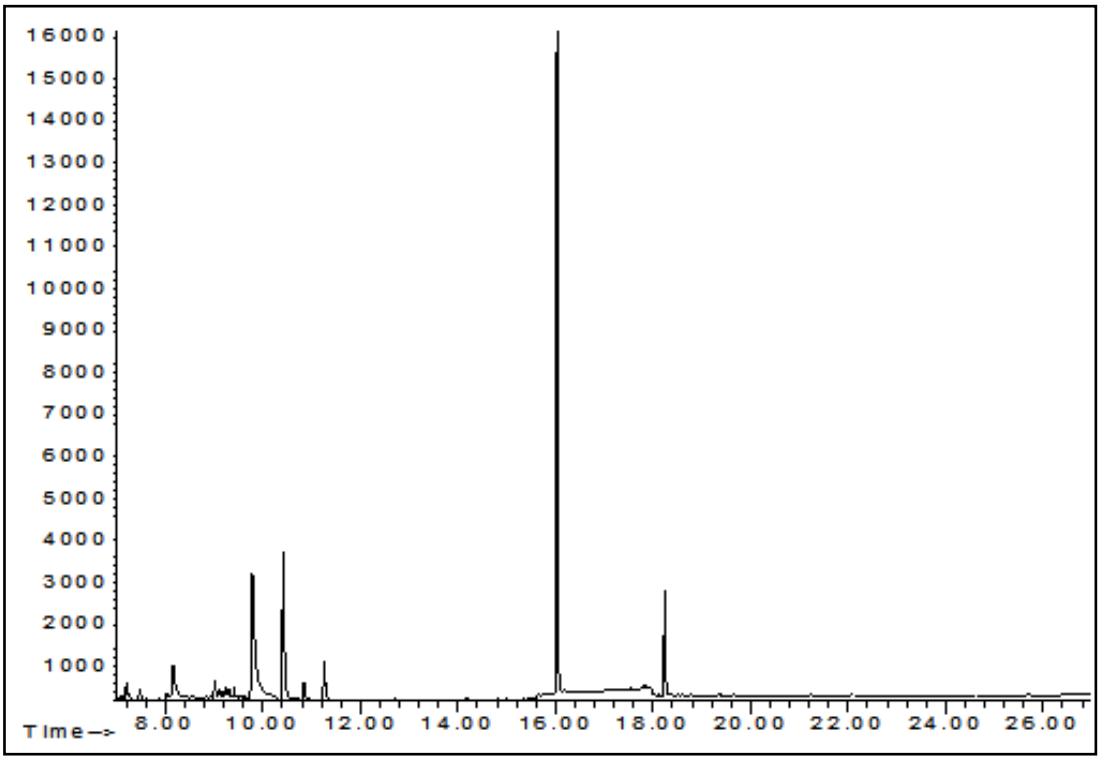
Χρωματογράφημα 3. Δείγμα 39 από την περιοχή Κέντρο του Ηρακλείου.



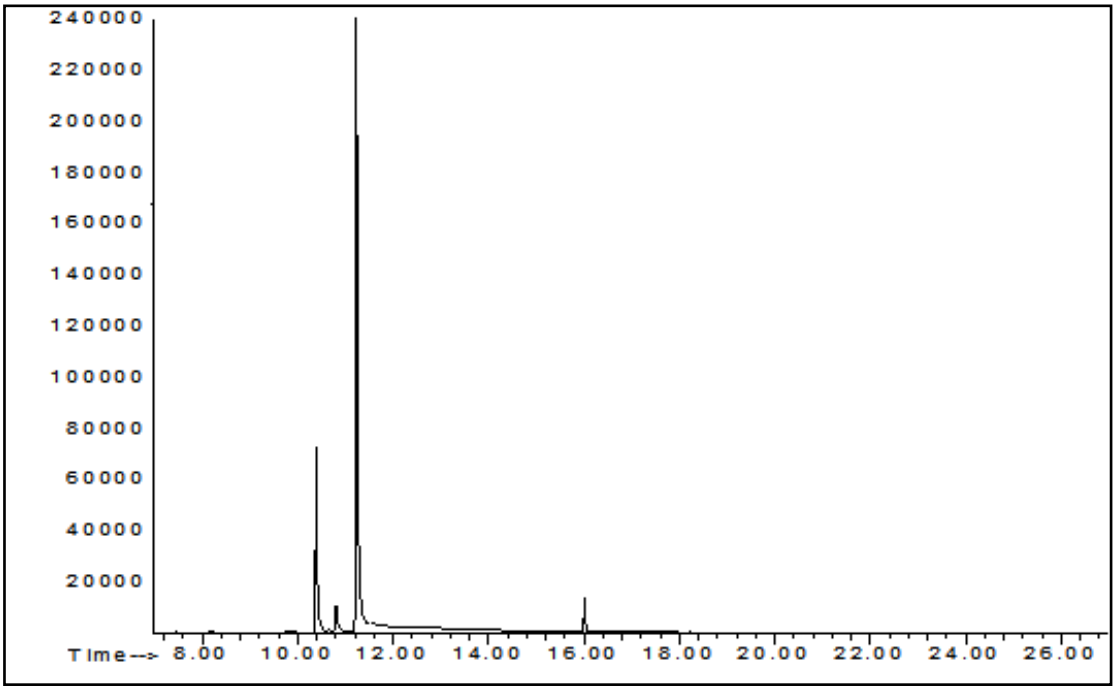
Χρωματογράφημα 4. Δείγμα 7 από την περιοχή Μασταμπάς.



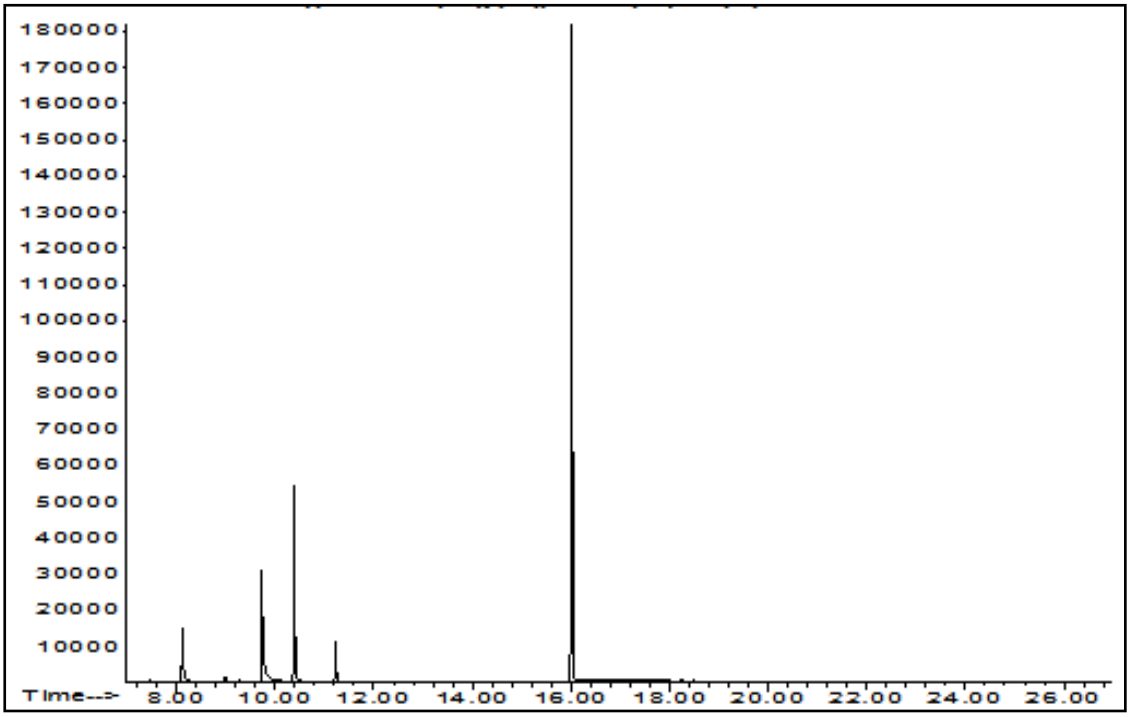
Χρωματογράφημα 5. Δείγμα 5 από την περιοχή Μασταμπάς.



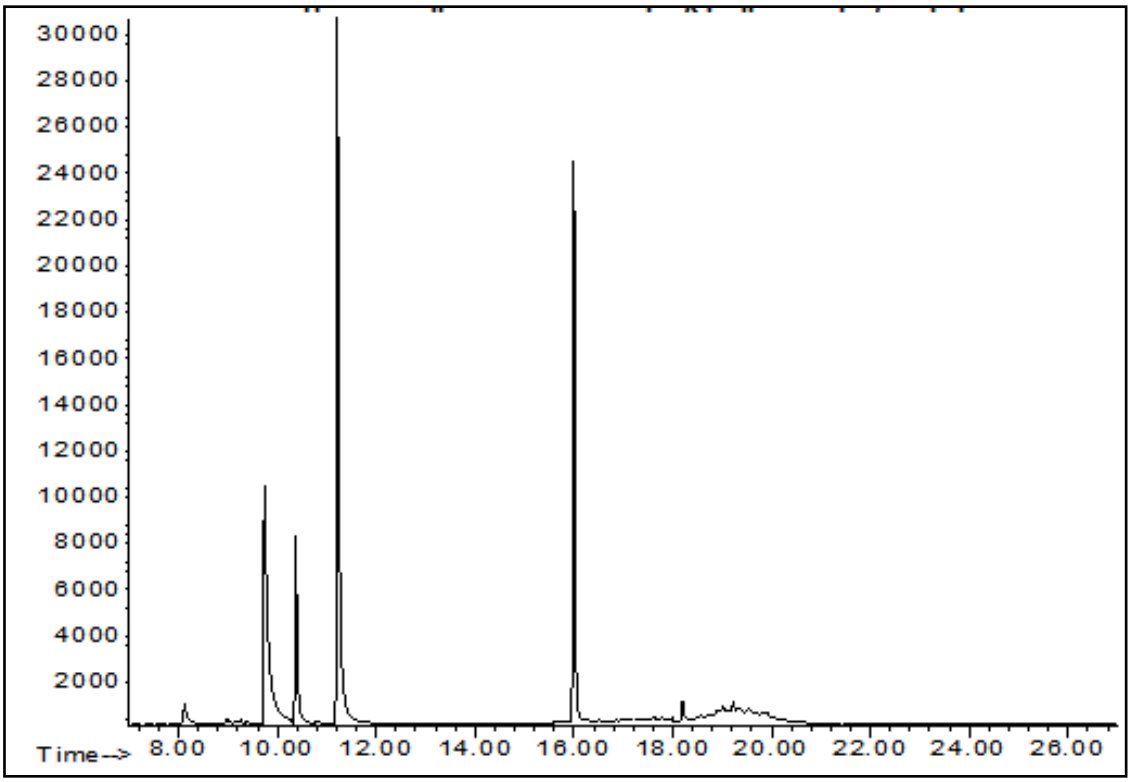
Χρωματογράφημα 6. Δείγμα 46 από την περιοχή Μασταμπάς.



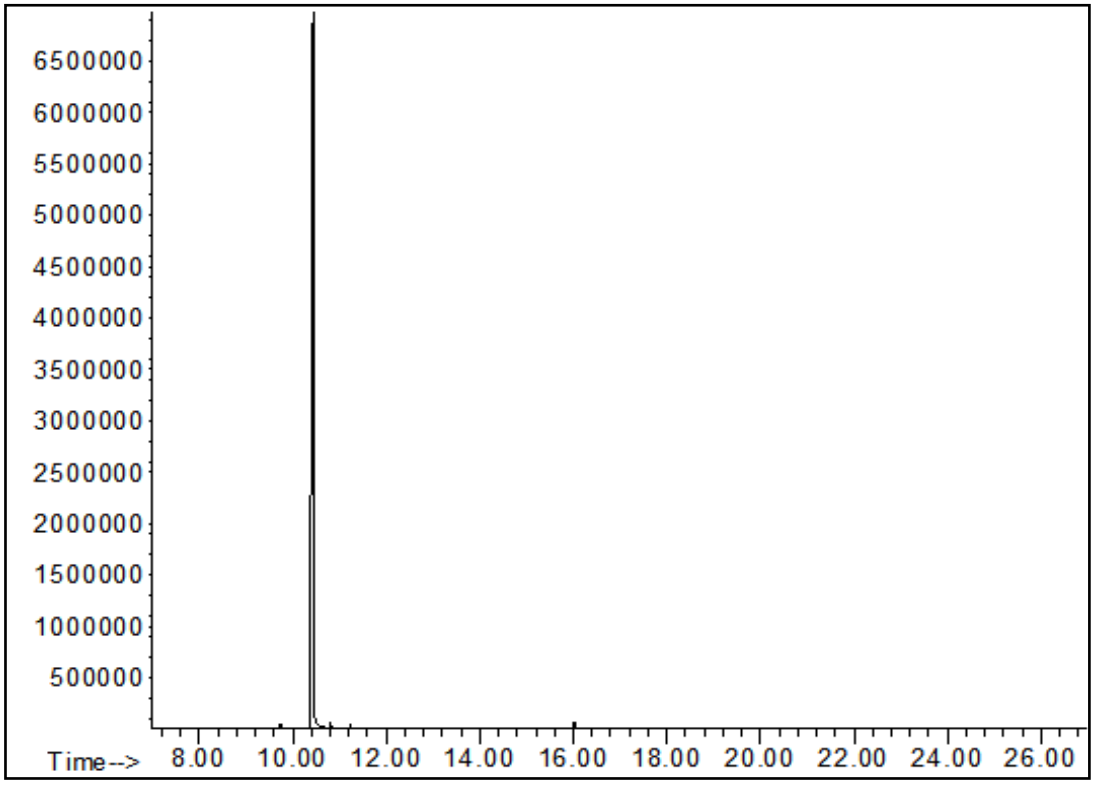
Χρωματογράφημα 7. Δείγμα 48 από την περιοχή Μασταμπάς.



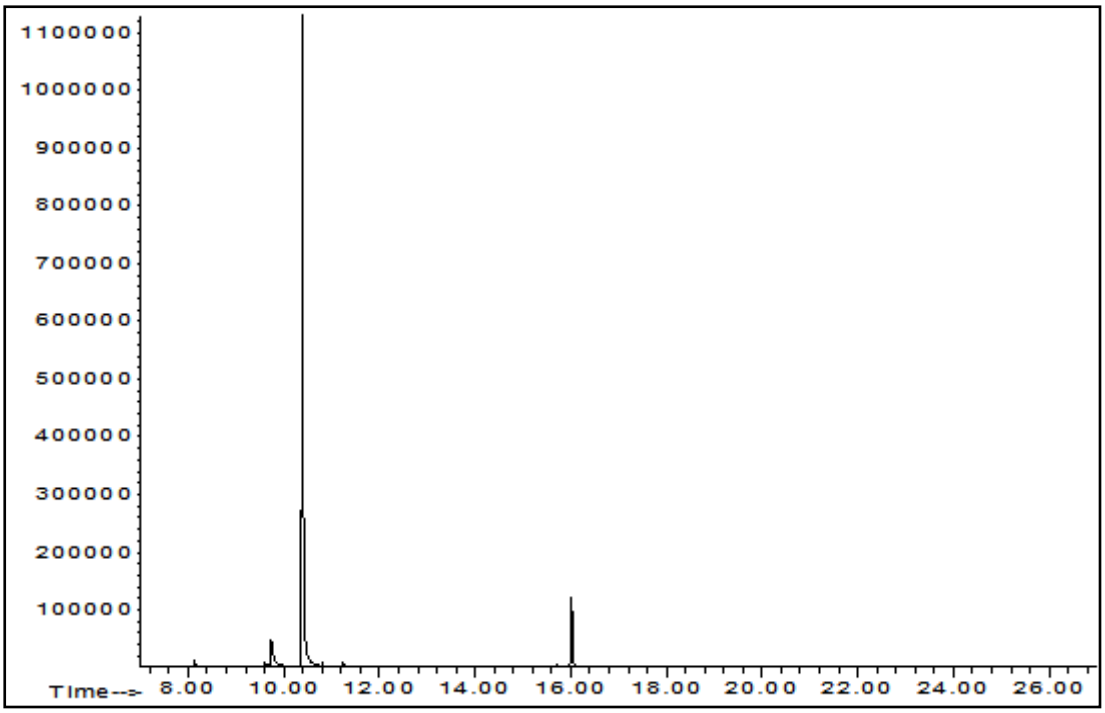
Χρωματογράφημα 8. Δείγμα 11 από την περιοχή Ξηροπόταμος – Γιόφυρο.



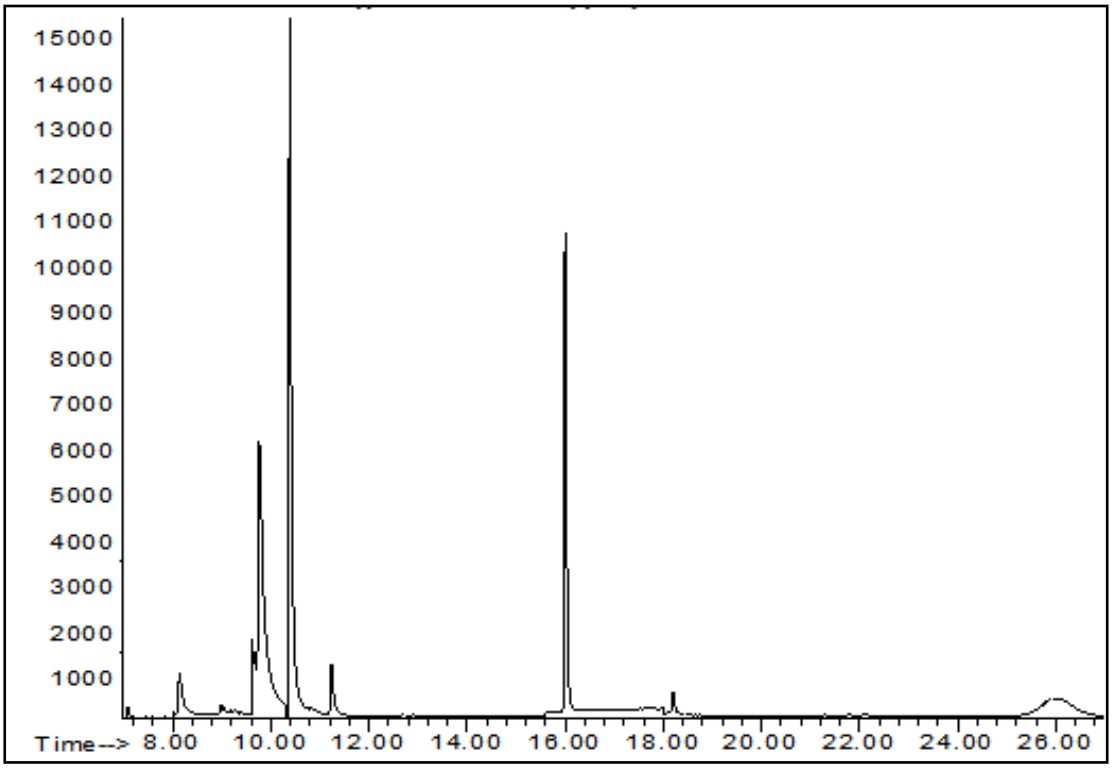
Χρωματογράφημα 9. Δείγμα 18 από την περιοχή Ξηροπόταμος – Γιόφυρο.



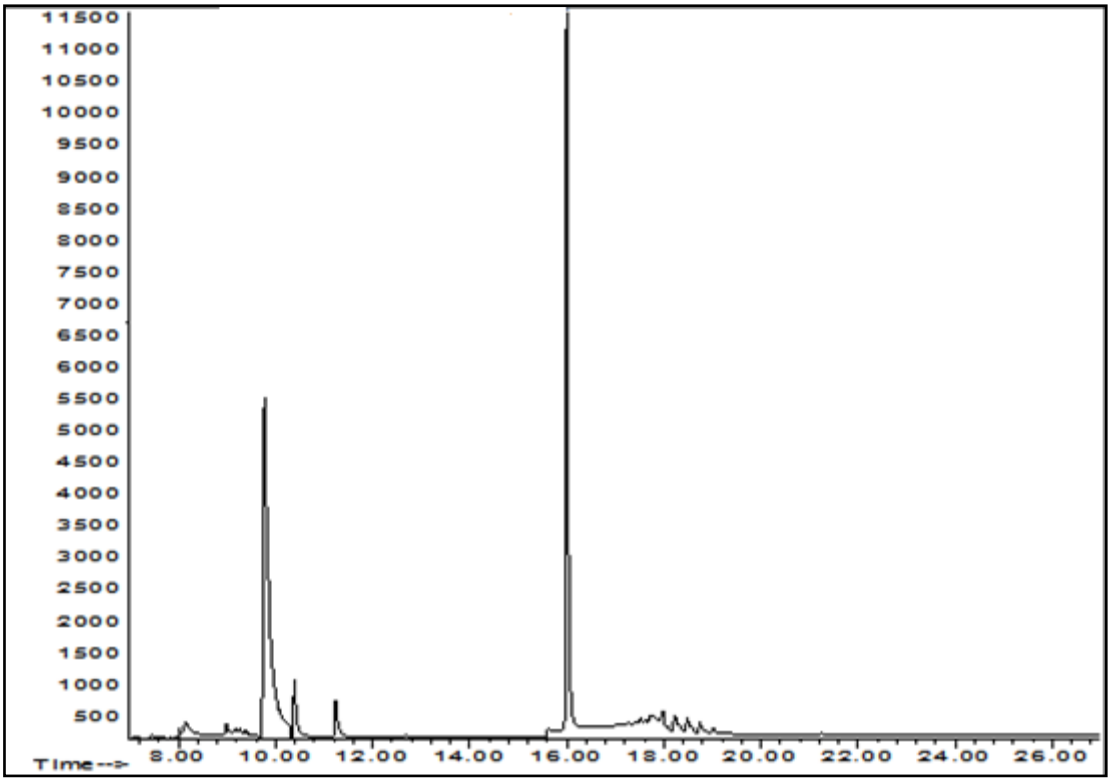
Χρωματογράφημα 10. Δείγμα 33 από την περιοχή Κέντρο του Ηρακλείου.



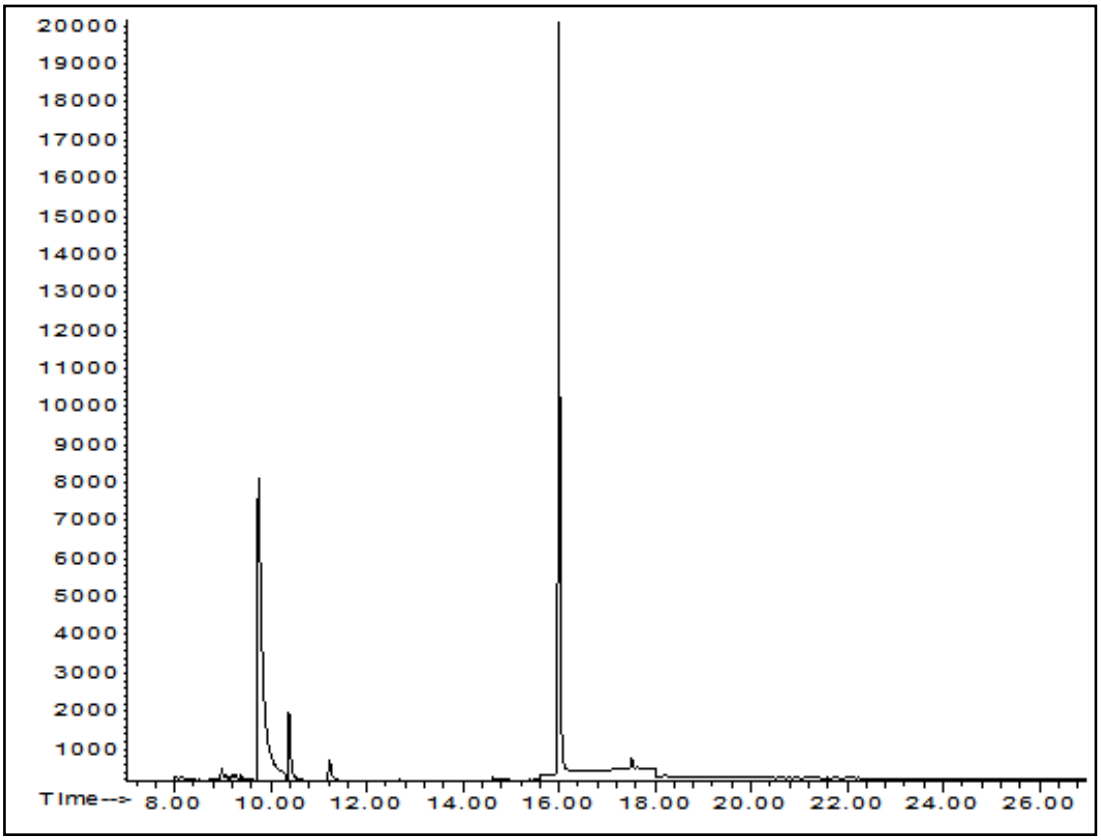
Χρωματογράφημα 11. Δείγμα 34 από την περιοχή Καμίνια.



Χρωματογράφημα 12. Δείγμα 34 μετά τον βρασμό.



Χρωματογράφημα 13. Δείγμα εμφιαλωμένου νερού από την εταιρία Ζ.



Χρωματογράφημα 14. Τυφλό δείγμα.