

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ - ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ
Π.Μ.Σ. : ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ

ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣ ΦΘΑΛΙΚΩΝ ΕΣΤΕΡΩΝ ΣΕ
ΕΣΩΤΕΡΙΚΟΥΣ ΧΩΡΟΥΣ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΑΕΡΙΑΣ
ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑΣ-ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑΣ ΜΑΖΑΣ

ΠΕΡΡΑΚΗ ΑΝΤΩΝΙΑ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ : ΕΥΡΙΠΙΔΗΣ Γ. ΣΤΕΦΑΝΟΥ

ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2011

UNIVERSITY OF CRETE – DEPARTMENT OF CHEMISTRY
MASTER OF SCIENCE DEGREE
ENVIRONMENTAL SCIENCE AND ENGINEERING
ENVIRONMENTAL CHEMICAL PROCESSES LABORATORY

STUDY OF THE PRESENCE OF PHTHALATES IN INDOOR
ENVIRONMENTS WITH USE OF
GAS CHROMATOGRAPHY-MASS SPECTROMETRY

PERRAKI ANTONIA

SUPERVISOR PROFESSOR : EURIPIDES STEPHANOU

HERAKLION 2011

Επιβλέπων καθηγητής :

Ευριπίδης Γ. Στεφάνου

Καθηγητής Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

Μέλη τριμελούς εξεταστικής επιτροπής :

Ευριπίδης Γ. Στεφάνου

Καθηγητής Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

Νικόλαος Μιχαλόπουλος

Καθηγητής Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

Μαρία Κανακίδου

Καθηγήτρια Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

Βούτες, Τ.Θ. 2208, 710 03 Ηράκλειο Κρήτης
Τηλ.: +30 2810 545133, 5134 Fax: +30 2810 545166

Ηράκλειο, 25 Οκτωβρίου 2011

Πρακτικό Εξεταστικής Επιτροπής
της Μεταπτυχιακής Φοιτήτριας κας Περράκη Αντωνίας,
για την Απόκτηση Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης

Η κα **Περράκη Αντωνία**, μεταπτυχιακή φοιτήτρια του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών στις «**Επιστήμες και Μηχανική Περιβάλλοντος**» του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης, παρουσίασε υπό μορφή σεμιναρίου σε ανοικτό ακροατήριο στις **25 Οκτωβρίου 2011** την ερευνητική της εργασία με τίτλο :

«Μελέτη της παρουσίας φθαλικών εστέρων σε εσωτερικούς χώρους με τη χρήση αέριας χρωματογραφίας-φασματομετρίας μάζας»

Η τριμελής εξεταστική επιτροπή (η οποία ορίσθηκε στις Γ.Σ.Ε.Σ. 07/12/2010) έκρινε την εν γένει παρουσίαση και ερευνητική εργασία της υποψήφιας «**Α.ρ.ι.σ.α.**» και προτείνει ομόφωνα την απονομή του Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης στις «**Φυσικές Επιστήμες Περιβάλλοντος**»

Η Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή

Στεφάνου Ευριπίδης (Επιβλέπων)
Καθηγητής, Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

Μιχαλόπουλος Νικόλαος
Καθηγητής, Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

Κανακίδου Μαρία
Καθηγήτρια, Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

ΠΡΟΣΩΠΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Όνοματεπώνυμο : Περράκη Αντωνία
Τόπος γέννησης : Χανιά Κρήτης
Ημερομηνία γέννησης : 17 Μαΐου 1985
Τηλέφωνο : 6977983910
Email : twniaperraki@gmail.com

ΤΙΤΛΟΙ ΣΠΟΥΔΩΝ

2011 : Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης
Τίτλος ειδίκευσης : “Επιστήμες και Μηχανική Περιβάλλοντος”
Τμήμα Χημείας, Σχολή Θετικών και τεχνολογικών επιστημών
Πανεπιστήμιο Κρήτης (<http://www.chemistry.uoc.gr/>)

2009 : Πτυχίο Χημείας (Βαθμός πτυχίου : 6,80/10, Λίαν καλώς)
Τμήμα Χημείας, Σχολή Θετικών και τεχνολογικών επιστημών
Πανεπιστήμιο Κρήτης

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΔΡΑΣΤΗΡΙΟΤΗΤΑ

2009-2011 : Εκπόνηση Διατριβής Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης
Θέμα διατριβής : «Μελέτη της παρουσίας φθαλικών εστέρων σε εσωτερικούς χώρους με τη χρήση αέριας χρωματογραφίας – φασματομετρίας μάζας»
Επιστημονικός υπεύθυνος : Δρ. Ευρυπίδης Στεφάνου
Βαθμός : Άριστα

2008-2009 : Εκπόνηση Διπλωματικής εργασίας
Θέμα εργασίας : «Ανάλυση κεριών με τη Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού, NMR»
Επιστημονικός υπεύθυνος : Δρ. Απόστολος Σπύρος
Βαθμός : 10/10

ΕΠΑΓΓΕΛΜΑΤΙΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ

2007 : Πρακτική άσκηση – Γενικό Χημείο του Κράτους, στα πλαίσια του προγράμματος Ε.Π.Ε.Α.Ε.Κ.
«Ποσοτική και Ποιοτική ανάλυση τροφίμων και ποτών»
Βαθμός : 10/10

2009-2010: Έμμισθη απασχόληση στα προπτυχιακά εργαστήρια Αναλυτικής Χημείας

ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΓΝΩΣΕΙΣ

- Αέρια Χρωματογραφία σε συνδυασμό με φασματομετρία μάζας (GC-EI-MS και GC-NCI-MS)
- Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR)

ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΕΙΣ – ΣΥΝΕΔΡΙΑ

- Technart 2009 – Αθήνα
“Non-destructive and Microanalytical Techniques in Art and Cultural Heritage Research”
- 10ο Συνέδριο Χημείας Ελλάδας - Κύπρου
“Χημική συνείδηση στον 21ο αιώνα”
E. Kartsonaki, A. Perraki, U. Knutinen and A. Spyros, “Identification of natural waxes in Pompeii wall paintings by Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy”
- 2010 : 16^ο Συνέδριο Μεταπτυχιακών Φοιτητών Χημείας Ελλάδας - Κύπρου
- 2011 : 17^ο Συνέδριο Μεταπτυχιακών Φοιτητών Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ

E. Kartsonaki, A. Perraki, U. Knutinen and A. Spyros, “Identification of natural waxes in Pompeii wall paintings by Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy”

ΕΠΙΠΛΕΟΝ ΓΝΩΣΕΙΣ

- Η/Υ : Windows, Office (Word, Excel, Power Point), Chem Draw, Origin, Statistica
- Ξένες γλώσσες :
Αγγλικά : First Certificate in English, University of Cambridge
Γερμανικά : Zeugnis, Zentrale Mittelstufeprüfung, Goethe-Institut
Γαλλικά : Προετοιμασία για Certificat

ΕΝΔΙΑΦΕΡΟΝΤΑ

- Κινηματογράφος, θέατρο, τένις, λογοτεχνία, πολιτιστικά

CURRICULUM VITAE

PERSONAL DETAILS

Name : Perraki Antonia
Place of birth : Chania of Crete
Date of birth : 17/05/1985
Mobile phone : 6977983910
Email : twniaperraki@gmail.com

STUDIES

2011 : Master of Science Degree
Title of Specialization : "Environmental Science and Engineering"
Department of Chemistry, School of Science and Technology
University of Crete

2009 : Bachelor in Chemistry (Grade : 6,80/10, Very Good)
Department of Chemistry, School of Science and Technology
University of Crete

RESEARCH EXPERIENCE

2009-2011 : Elaboration of Master of Science Degree
MSc Thesis : «Study of the presence of phthalates in indoor environment
with use of gas chromatography – mass spectrometry»
Supervisor professor : Dr. Euripides G. Stephanou
Grade : Excellent

2008-2009 : Elaboration of Diploma dissertation
Undergraduate thesis : «Waxes analysis with NMR spectroscopy»
Supervisor professor : Dr. Apostolos Spyros
Grade : 10/10

WORK EXPERIENCE

2007 : Internship : General Chemical State Laboratory, Heraklion, Greece
«Quantitative and qualitative analysis of food and beverages»
Grade : 10/10

2009-2010: Teaching assistant in the Laboratory of Analytical Chemistry,
Department of Chemistry, School of Science and Technology
University of Crete

ANALYTICAL TECHNIQUES

- Gas Chromatography – Mass Spectrometry (GC-EI-MS και GC-NCI-MS)
- Nuclear Magnetic Resonance (NMR)

PRESENTATIONS – CONFERENCES

- Technart 2009 – Athens
“Non-destructive and Microanalytical Techniques in Art and Cultural Heritage Research”
- 10th Hellenic and Cyprus Conference of Chemistry
“Chemical consciousness in 21st century”
E. Kartsonaki, A. Perraki, U. Knuutinen and A. Spyros, “Identification of natural waxes in Pompeii wall paintings by Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy”
- 2010 : 16th Hellenic and Cypriot Chemistry Post Grads Conference
- 2011 : 17th Hellenic Chemistry Post Grads Conference

PUBLICATIONS

E. Kartsonaki, A. Perraki, U. Knuutinen and A. Spyros, “Identification of natural waxes in Pompeii wall paintings by Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy”

ADDITIONAL KNOWLEDGE

- Computer software : Windows, Office (Word, Excel, Power Point), Chem Draw, Origin, Statistica
- Foreign Languages :
English : First Certificate in English, University of Cambridge
German : Zeugnis, Zentrale Mittelstufepprüfung, Goethe-Institut
French : Preparation for Certificat

INTERESTS

- Cinema, theatre, tennis, literature, cultural interests

Ευχαριστίες

Η εργασία αυτή πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών του τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης, στα πλαίσια του μεταπτυχιακού προγράμματος σπουδών “Επιστήμες και Μηχανική Περιβάλλοντος” και υπό την επίβλεψη του καθηγητή κ. Ευριπίδη Στεφάνου. Θα ήθελα να ευχαριστήσω το Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης, το οποίο με δέχτηκε ως μεταπτυχιακή φοιτήτρια τον Οκτώβριο του 2009.

Θα ήθελα να εκφράσω τις ειλικρινείς μου ευχαριστίες στον επιβλέποντα καθηγητή κ. Ευριπίδη Στεφάνου για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε, αναθέτοντάς μου αυτή τη μελέτη, καθώς επίσης και για τη συνεχή καθοδήγηση, τις πολύτιμες συμβουλές και υποδείξεις του.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ακόμη τους καθηγητές κ. Νίκο Μιχαλόπουλο και κ. Μαρία Κανακίδου που δέχτηκαν να συμμετάσχουν στην εξεταστική μου επιτροπή καθώς και όλους του καθηγητές του προγράμματος “Επιστήμες και Μηχανική Περιβάλλοντος” για τις γνώσεις που απέκτησα στο τομέα Περιβαλλοντικών Επιστημών κατά τη διάρκεια της συμμετοχής μου στο πρόγραμμα αυτό.

Ευχαριστώ ιδιαίτερα τη Δρ. Μαρία Αποστολάκη για την αμέριστη βοήθεια της καθώς και για τις συμβουλές, τις εύστοχες υποδείξεις και την καθοδήγηση καθόλη τη διάρκεια της μελέτης αυτής. Κυρίως την ευχαριστώ γιατί ήταν πάντοτε πρόθυμη να με βοηθήσει, οποτεδήποτε το χρειάστηκα, στην επίλυση διαφόρων προβλημάτων που προέκυψαν κατά τη διάρκεια της μελέτης αυτής.

Ευχαριστώ θερμά το Δρ. Αντώνη Κουβαράκη και το Δρ. Γιώργο Κουβαράκη για τις χρήσιμες συμβουλές τους, τις υποδείξεις τους και τις επικοινωνητικές συζητήσεις που είχαμε, όπως και όλους τους συναδέλφους μεταπτυχιακούς και διδακτορικούς φοιτητές του εργαστηρίου για το ευχάριστο περιβάλλον.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά όλους του φίλους μου που με στήριξαν και με βοήθησαν στις δύσκολες στιγμές που αντιμετώπισα κατά τη διάρκεια των μεταπτυχιακών μου σπουδών.

Τέλος, θα ήθελα να εκφράσω την απεριόριστη ευγνωμοσύνη μου στους γονείς μου, Διομήδη και Νίκη και στην αδελφή μου Μαρία για την αγάπη, την ενθάρρυνση και την ηθική και οικονομική υποστήριξή τους. Η συμβολή τους ήταν και είναι ανεκτίμητη. Στους γονείς μου και στην αδερφή μου αφιερώνω αυτή την εργασία σαν μια ανταμοιβή για όλα όσα μου προσέφεραν μέχρι σήμερα.

Περίληψη

Οι φθαλικοί εστέρες είναι κοινοί πλαστικοποιητές και βρίσκονται σε μια ευρεία ποικιλία προϊόντων. Έχουν αναγνωριστεί ευρέως ως σημαντικοί ρυπαντές σε εσωτερικούς χώρους και είναι υπεύθυνοι για ενδοκρινικές διαταραχές και άλλες επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία. Σκοπός της παρούσας μελέτης ήταν η ανάπτυξη κατάλληλης μεθοδολογίας για τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό των κυριότερων φθαλικών εστέρων στην ατμόσφαιρα εσωτερικών χώρων (κατοικιών και αυτοκινήτων) με τη χρήση αέριας χρωματογραφίας – φασματομετρίας μάζας.

Η εργασία αυτή εστιάστηκε στην αποφυγή των επιμολύνσεων κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας των δειγμάτων, καθώς το πιο σημαντικό πρόβλημα στον ποσοτικό προσδιορισμό των υπό μελέτη ενώσεων που έχει αναφερθεί είναι τα υψηλά επίπεδα στα τυφλά δείγματα. Στα πλαίσια αυτής της εργασίας, αναπτύχθηκε μία ιδιαίτερα ευαίσθητη και επιλεκτική μέθοδος με μείωση των επιμολύνσεων και βελτιστοποίηση της αναλυτικής διαδικασίας. Στη συνέχεια η μέθοδος αυτή εφαρμόστηκε για τον ποσοτικό προσδιορισμό των φθαλικών εστέρων σε μία σειρά δειγμάτων που συλλέχθηκαν από εσωτερικούς χώρους κατοικιών και αυτοκινήτων. Επιπλέον εφαρμόστηκε σε δείγματα επικαθήμενης σκόνης και σε δείγματα από τον περιβάλλοντα εξωτερικό χώρο.

Στον εσωτερικό χώρο των κατοικιών τη μεγαλύτερη αφθονία παρουσίασε το DEP (Διαιθυλεστέρας του ορθο-φθαλικού οξέος) με εύρος συγκέντρωσης 107 – 5.499 ng/m³ και ποσοστό συνεισφοράς στη συνολική συγκέντρωση των φθαλικών 52% και ακολουθούσε το DiBP (Δισοβουτυλεστέρας του ορθο-φθαλικού οξέος) με εύρος συγκέντρωσης 484 – 1.756 ng/m³ και αντίστοιχο ποσοστό 29%. Παρόμοια κατανομή προσδιορίστηκε στο εσωτερικό των αυτοκινήτων, όπου το DEP συνεισέφερε σε ποσοστό 64% στη συνολική συγκέντρωση των φθαλικών και ακολουθούσε το DiBP με αντίστοιχο ποσοστό συνεισφοράς 20%. Τα επίπεδα των συγκεκριμένων ενώσεων στην καμπίνα των αυτοκινήτων κυμάνθηκαν από 237 έως 11.449 ng/m³ για το DEP και από 197 έως 2.288 ng/m³ για το DiBP. Διαφορετική κατανομή παρατηρήθηκε στα δύο δείγματα επικαθήμενης σκόνης που ελήφθησαν από κατοικίες, όπου τη μεγαλύτερη αφθονία παρουσίασε το DEHP με ποσοστό 79%, ενώ ακολουθούσε το DiBP με ποσοστό 19%. Επίσης έγινε σύγκριση των επιπέδων των φθαλικών εστέρων που προσδιορίστηκαν στους εσωτερικούς χώρους κατοικιών με τις αντίστοιχες που μετρήθηκαν στον άμεσα περιβάλλοντα εξωτερικό χώρο. Σε κάθε περίπτωση τα επίπεδα των φθαλικών

στους εσωτερικούς χώρους ήταν πάντοτε αρκετά υψηλότερα από τα επίπεδα στους αντίστοιχους εξωτερικούς.

Τέλος, με βάση τις συγκεντρώσεις των φθαλικών εστέρων που προσδιορίστηκαν τόσο στην ατμόσφαιρα, όσο και στην επικαθήμενη σκόνη εσωτερικών χώρων στην παρούσα μελέτη, υπολογίστηκε η συνολική ημερήσια πρόσληψη των υπό μελέτη ενώσεων μέσω της εισπνοής. Η μέση τιμή της ημερήσιας πρόσληψης ήταν 65 $\mu\text{g}/\text{ημέρα}$ και αποτελούσε το 5% της συνολικής ποσότητας που προσλαμβάνεται ημερησίως.

Abstract

Phthalic acid esters (PAEs) are common plasticizers and they are used in a wide variety of products. They have been recognized as major indoor pollutants and they are responsible for endocrine disruption and other impacts on human health. The purpose of this study was to develop an appropriate methodology for the qualification and quantification of phthalic acid esters in indoor air samples (homes and cars) using gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS).

Since high levels of phthalates have been reported in blank samples, this study focused on eliminating contamination during sample treatment. The developed method was used to quantify PAEs (phthalic acid esters) in samples collected from indoor environments (residences and cars). Moreover, two samples of settled dust and outdoor air samples were analyzed according to the above developed analytical method.

The greater abundance in homes presented DEP (Diethyl phthalate) (484 – 1.756 ng/m³ conc. range) and DiBP (Diisobutyl phthalate) (107 -5.499 ng/m³ conc. range). The average contribution of DEP and DiBP to Σ PAE (sum of seven PAE congeners) was 52% and 29%, respectively. Similar distribution of phthalate esters was determined in car's interior, where DEP and DiBP contributed to Σ PAE at 64% and 20%, respectively. The concentration range of the same phthalates was 237 – 11.449 ng/m³ for DEP and 197 – 2.288 ng/m³ for DiBP. Different distribution of phthalate esters was observed in settled dust from homes interior, where DEHP was the most abundant member among PAE group, with an average contribution of 79% to Σ PAE.

Furthermore, ambient concentration of phthalates were determined in surrounding outdoor air of homes and compared with the concentrations in their respective interiors. In all cases outdoor concentrations were about 14 - 20 times lower than the corresponding indoor levels.

Based on concentration levels determined in indoor and outdoor samples, as well as in settled dust, total daily intake of phthalate esters due to inhalation was estimated. The average daily intake through inhalation was 65 μ g/day and constituted the 5% of total daily intake.

Περιεχόμενα

| | |
|---|----|
| Περίληψη..... | 15 |
| 1 Θεωρητικό μέρος..... | 27 |
| 1.1 Γενικά | 27 |
| 1.2 Ονοματολογία..... | 30 |
| 1.3 Παραγωγή..... | 32 |
| 1.4 Χρήσεις..... | 32 |
| 1.5 Φυσικοχημικές ιδιότητες..... | 34 |
| 1.5.1 Φυσική κατάσταση..... | 34 |
| 1.5.2 Διαλυτότητα στο νερό..... | 34 |
| 1.5.3 Συντελεστής λιποφιλίας : συντελεστής κατανομής οκτανόλης/νερού k_{ow} | 35 |
| 1.5.4 Τάση ατμών..... | 38 |
| 1.6 Τρόποι έκθεσης..... | 38 |
| 1.6.1 Κατάποση | 38 |
| 1.6.2 Εισπνοή | 40 |
| 1.6.3 Απορρόφηση από το δέρμα..... | 41 |
| 1.6.4 Ελλιπής πληροφόρηση..... | 42 |
| 1.7 Μεταβολισμός των φθαλικών εστέρων στον άνθρωπο..... | 43 |
| 1.8 Έκθεση παιδιών σε φθαλικούς εστέρες | 45 |
| 1.9 Τοξικότητα των φθαλικών εστέρων και ενδοκρινικοί διαταράκτες..... | 45 |
| 1.10 Οι φθαλικοί εστέρες στην ατμόσφαιρα | 48 |
| 1.10.1 Κατανομή των φθαλικών εστέρων μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης.. | 48 |
| 1.10.2 Οι φθαλικοί εστέρες στην ατμόσφαιρα εσωτερικών χώρων και η σύγκριση με τους εξωτερικούς χώρους | 53 |
| 1.11 Οι φθαλικοί εστέρες σε επικαθήμενη σκόνη εσωτερικών χώρων..... | 55 |
| 1.12 Οι φθαλικοί εστέρες στην ατμόσφαιρα του εσωτερικού χώρου των αυτοκινήτων . | 56 |
| 1.13 Στόχοι της διατριβής | 59 |
| 2 Πειραματικό μέρος..... | 61 |
| 2.1.1 Δειγματοληψίες – συλλογή ατμοσφαιρικών δειγμάτων | 61 |
| 2.1.2 Δειγματοληψίες – συλλογή επικαθήμενης σκόνης | 67 |
| 2.2 Αναλυτική διαδικασία..... | 68 |
| 2.2.1 Υλικά..... | 68 |
| 2.2.2 Εσωτερικό πρότυπο και πρότυπο ανακτήσεως..... | 68 |
| 2.2.3 Εκχύλιση των ατμοσφαιρικών δειγμάτων | 69 |
| 2.2.4 Εκχύλιση των δειγμάτων επικαθήμενης σκόνης | 72 |
| 2.2.5 Χημική κατεργασία των ατμοσφαιρικών δειγμάτων..... | 72 |
| 2.2.6 Χημική κατεργασία των δειγμάτων επικαθήμενης σκόνης..... | 73 |
| 2.3 Οργανολογία..... | 74 |
| 2.3.1 Αέρια χρωματογραφία - φασματογράφος μάζας τετραπολικού φίλτρου | 74 |
| 2.3.2 Αρχή λειτουργίας φασματογράφου μάζας τετραπολικού φίλτρου | 75 |
| 2.3.3 Χαρακτηριστικά ιόντα και εύρος παρακολούθησης..... | 78 |
| 3 Αποτελέσματα | 79 |
| 3.1 Δειγματοληψίες | 79 |
| 3.1.1 Όγκος δείγματος | 79 |
| 3.1.2 Σύγκριση αντλίας Millipore με την αντλία Buck | 79 |
| 3.2 Μελέτη των πιθανών επιμολύνσεων | 80 |
| 3.2.1 Καθαρισμός των αφρών πολυουρεθάνης | 80 |
| 3.2.2 Έλεγχος επιμόλυνσης από το ξηραντήρα | 84 |
| 3.2.3 Έλεγχος επιμόλυνσης από το σύστημα της ASE | 85 |

| | | |
|-------|--|-----|
| 3.2.4 | Έλεγχος επιμόλυνσης από τα δοχεία αποθήκευσης των αφρών πολυουρεθάνης | 87 |
| 3.3 | Ανάλυση τυφλών δειγμάτων | 88 |
| 3.4 | Ανακτήσεις | 90 |
| 3.5 | Απόδοση της εκχύλισης των δειγμάτων | 91 |
| 3.6 | Ποσοτικός προσδιορισμός | 92 |
| 3.7 | Εφαρμογή της μεθόδου σε πραγματικά δείγματα | 94 |
| 3.7.1 | Δείγματα κατοικιών..... | 94 |
| 3.7.2 | Δείγματα αυτοκινήτων | 104 |
| 3.7.3 | Δείγματα επικαθήμενης σκόνης | 112 |
| 3.7.4 | Σύγκριση όλων των δειγμάτων | 115 |
| 3.7.5 | Ημερήσια πρόσληψη..... | 116 |
| 4 | Συμπεράσματα..... | 120 |
| 5 | Βιβλιογραφία | 124 |

Ευρετήριο εικόνων

| | |
|---|-----|
| Εικόνα 1: Γενική δομή των φθαλικών εστέρων | 30 |
| Εικόνα 2: Δομή των υπό μελέτη φθαλικών εστέρων..... | 30 |
| Εικόνα 4 : Μεταβολικά μονοπάτια των φθαλικών διεστέρων | 43 |
| Εικόνα 5 : Μεταβολισμός του DEHP (με κύκλο παρουσιάζονται οι κύριοι μεταβολίτες του)...44 | |
| Εικόνα 6 : % κατανομή των φθαλικών εστέρων μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης | 51 |
| Εικόνα 7 : Συσχέτιση της θερμοκρασίας με τη συνολική συγκέντρωση των φθαλικών εστέρων στην αέρια και σωματιδιακή φάση [118] | 52 |
| Εικόνα 8 : Κατανομή των συγκεντρώσεων (ng/m^3) σε αέρια και σωματιδιακή φάση σε σχέση με το ύψος της δειγματοληψίας των φθαλικών εστέρων (a) DMP (b) DEP | 53 |
| Εικόνα 9 : Συγκεντρώσεις (ng/m^3) στην ατμόσφαιρα εσωτερικών και εξωτερικών χώρων για το DBP (σύνολο αέριας και σωματιδιακής φάσης) από επιλεγμένες μελέτες | 55 |
| Εικόνα 10 : Η αντλία Buck (αριστερά) και ο γυάλινος υποδοχέας τοποθέτησης του PUF (δεξιά) | 66 |
| Εικόνα 11 : Η διάταξη του υποδοχέα τοποθέτησης του φίλτρου ινών υάλου | 67 |
| Εικόνα 12 : Συσκευή επιταχυνόμενης εκχύλισης ASE300 της Dionex | 69 |
| Εικόνα 13 : Ακριβής διάταξη της ASE300 της Dionex..... | 70 |
| Εικόνα 15 : Περιστροφικός εξατμιστήρας Rotavapor R-200 της BUCHI | 72 |
| Εικόνα 16 : Τετραπολικός αναλυτής μαζών | 76 |
| Εικόνα 17 : Συγκεντρώσεις των φθαλικών εστέρων (ng/m^3) στα παράλληλα δείγματα H08 (αντλία Millipore) και H09 (αντλία Buck)..... | 79 |
| Εικόνα 18 : Συσκευή Soxhlet | 81 |
| Εικόνα 19 : Σύγκριση καθαρισμού των PUF σε συσκευή Soxhlet και ASE..... | 83 |
| Εικόνα 20 : Σύγκριση των ποσοτήτων των φθαλικών εστέρων (ng) πριν και μετά το στάδιο του ξηραντήρα | 84 |
| Εικόνα 21 : Σύγκριση των ποσοτήτων των φθαλικών εστέρων (ng) στους διαλύτες της ASE πριν και μετά από 4 μέρες που η ASE έμεινε εκτός λειτουργίας | 86 |
| Εικόνα 23 : Ποσοστό (%) των φθαλικών εστέρων σε όλα τα τυφλά δείγματα που αναλύθηκαν | 89 |
| Εικόνα 24 : % ανακτήσεις των φθαλικών εστέρων σε όλα τα δείγματα που αναλύθηκαν..... | 90 |
| Εικόνα 25 : % ποσοστά εκχύλισης των υπό μελέτη ενώσεων στο δείγμα H01 για 3 κύκλους εκχύλισης..... | 91 |
| Εικόνα 26 : % ποσοστά εκχύλισης των υπό μελέτη ενώσεων στο δείγμα H02 για 3 κύκλους εκχύλισης..... | 91 |
| Εικόνα 27 : % συνεισφορά κάθε φθαλικού εστέρα σε κάθε δείγμα εσωτερικού χώρου από οικίες | 96 |
| Εικόνα 28 : Το σύνολο των συγκεντρώσεων των φθαλικών εστέρων (ng/m^3) σε κάθε δείγμα εσωτερικού χώρου από οικίες | 96 |
| Εικόνα 29 : Η συνολική κατανομή του μέσου όρου των συγκεντρώσεων των φθαλικών εστέρων στις οικίες | 97 |
| Εικόνα 30 : Συσχέτιση μεταξύ των συγκεντρώσεων του DiBP (ng/m^3) και DBP (ng/m^3) σε εσωτερικούς χώρους από οικίες..... | 98 |
| Εικόνα 31 : Συσχέτιση μεταξύ των συγκεντρώσεων του DiBP (ng/m^3) και DEP (ng/m^3) σε εσωτερικούς χώρους από οικίες..... | 98 |
| Εικόνα 32 : Σύγκριση του εσωτερικού χώρου οικίας (δείγμα H13) με τον εξωτερικό (δείγμα H19) | 100 |
| Εικόνα 33 : Σύγκριση του εσωτερικού χώρου οικίας (δείγμα H15) με τον εξωτερικό (δείγμα H21) | 101 |
| Εικόνα 34 : Σύγκριση του μέσου όρου των συγκεντρώσεων των φθαλικών εστέρων στους εσωτερικούς χώρους με το μέσο όρο των εξωτερικών (ng/m^3)..... | 101 |

| | |
|---|-----|
| Εικόνα 35 : % συνεισφορά κάθε φθαλικού εστέρα σε κάθε δείγμα εσωτερικού χώρου από αυτοκίνητα | 106 |
| Εικόνα 36 : Το σύνολο των συγκεντρώσεων των φθαλικών εστέρων (ng/m ³) σε κάθε δείγμα εσωτερικού χώρου αυτοκινήτου | 106 |
| Εικόνα 37 : Η συνολική κατανομή του μέσου όρου των συγκεντρώσεων των φθαλικών εστέρων στα αυτοκίνητα | 107 |
| Εικόνα 38 : Συσχέτιση μεταξύ των συγκεντρώσεων του DEP (ng/m ³) και DEHP (ng/m ³) σε εσωτερικούς χώρους αυτοκινήτων | 108 |
| Εικόνα 39 : Συσχέτιση μεταξύ των συγκεντρώσεων του DBP (ng/m ³) και DiBP (ng/m ³) σε εσωτερικούς χώρους αυτοκινήτων | 108 |
| Εικόνα 40 : Συσχέτιση μεταξύ των συγκεντρώσεων του DEHP (ng/m ³) και DBP (ng/m ³) σε εσωτερικούς χώρους αυτοκινήτων | 108 |
| Εικόνα 41 : Σύγκριση των αυτοκινήτων με και χωρίς αποσμητικό χώρου (ng/m ³) | 109 |
| Εικόνα 42 : Συγκέντρωση του DEP (ng/m ³) στα αυτοκίνητα με αποσμητικό χώρου και χωρίς | 110 |
| Εικόνα 44 : Κατανομή των φθαλικών εστέρων (μg/g) στα δύο δείγματα επικαθήμενης σκόνης | 112 |
| Εικόνα 45 : Η συνολική κατανομή των φθαλικών εστέρων στα δύο δείγματα επικαθήμενης σκόνης | 113 |
| Εικόνα 46 : Σύγκριση της % συνεισφοράς κάθε φθαλικού εστέρα στα δείγματα σπιτιών, αυτοκινήτων και επικαθήμενης σκόνης | 115 |
| Εικόνα 47 : % κατανομή των διαφόρων οδών πρόσληψης στη συνολική ημερήσια πρόσληψη των φθαλικών εστέρων | 119 |

Ευρετήριο πινάκων

| | |
|---|-----|
| Πίνακας 1: Φθαλικοί διεστέρες και οι χρήσεις τους..... | 33 |
| Πίνακας 2 : Φυσικές ιδιότητες 16 φθαλικών διεστέρων..... | 34 |
| Πίνακας 3 : Επιλεγμένοι παράγοντες καθοριστικοί για την κατανομή των φθαλικών εστέρων στο περιβάλλον..... | 36 |
| Πίνακας 4 : Συγκεντρώσεις του DMP (μg/g ή nmol/g) σε πραγματικά δείγματα φυτικού και ζωϊκού λίπους..... | 39 |
| Πίνακας 5 : Συγκεντρώσεις των φθαλικών εστέρων στην αέρια και σωματιδιακή φάση (ng/m ³) και σε σωματίδια σκόνης (μg/g)..... | 50 |
| Πίνακας 6 : Συγκεντρώσεις των φθαλικών εστέρων στην ατμόσφαιρα εσωτερικού χώρου αυτοκινήτων (ng/m ³) από 13 διαφορετικούς κατασκευαστές..... | 57 |
| Πίνακας 7 : Προκαταρκτικά δείγματα που ελήφθησαν για την ανάπτυξη της μεθόδου..... | 62 |
| Πίνακας 8 : Στοιχεία δειγματοληψίας για τα ατμοσφαιρικά δείγματα που ελήφθησαν από οικίες..... | 63 |
| Πίνακας 9 : Στοιχεία δειγματοληψίας για τα ατμοσφαιρικά δείγματα που ελήφθησαν από αυτοκίνητα..... | 64 |
| Πίνακας 10 : Γενικές πληροφορίες των υπό εξέταση αυτοκινήτων..... | 65 |
| Πίνακας 12 : Παράμετροι λειτουργίας του συστήματος επιταχυνόμενης εκχύλισης για την ανάλυση των φθαλικών εστέρων στα ατμοσφαιρικά δείγματα..... | 71 |
| Πίνακας 13 : Χρόνος κατακράτησης, επιλεγμένα ιόντα ποσοτικοποίησης, ιόντα επιβεβαίωσης και χρόνος παρακολούθησης των επιλεγμένων ιόντων σε σύστημα GC 6890N/MSD 5973..... | 78 |
| Πίνακας 14 : Ποσότητες των φθαλικών εστέρων (ng) που βρέθηκαν σε εκχύλιση καθαρισμού PUF σε συσκευή Soxhlet μετά από δύο 24ωρα..... | 82 |
| Πίνακας 15 : Ποσότητες των φθαλικών εστέρων (ng) που βρέθηκαν σε εκχύλιση καθαρισμού PUF σε συσκευή επιταχυνόμενης εκχύλισης ASE..... | 83 |
| Πίνακας 16 : Ποσότητες των φθαλικών εστέρων (ng) που βρέθηκαν σε εκχύλιση μετά από την απομάκρυνση του PUF από τον ξηραντήρα..... | 84 |
| Πίνακας 17 : Ποσότητες των φθαλικών εστέρων (ng) που βρέθηκαν όταν εκχυλίσαμε το καπάκι του δοχείου συλλογής της ASE..... | 85 |
| Πίνακας 18 : Ποσότητες των φθαλικών εστέρων (ng) που βρέθηκαν σε 20 ml εξανίου μετά από ένα 24ωρο μέσα σε γυάλινο δοχείο..... | 87 |
| Πίνακας 19 : Ποσότητες των φθαλικών εστέρων (ng) σε όλα τα τυφλά δείγματα που αναλύθηκαν..... | 89 |
| Πίνακας 20 : Ανακτήσεις των αναλυόμενων ενώσεων..... | 90 |
| Πίνακας 21 : Συγκεντρώσεις των φθαλικών εστέρων (ng/m ³) σε 11 εσωτερικούς χώρους κατοικιών..... | 94 |
| Πίνακας 22 : Στατιστικά στοιχεία από τους 11 εσωτερικούς χώρους κατοικιών..... | 95 |
| Πίνακας 23 : Οι συσχετίσεις (r) μεταξύ των πιο άφθονων φθαλικών εστέρων στις οικίες..... | 97 |
| Πίνακας 24 : Συγκεντρώσεις των φθαλικών εστέρων (ng/m ³) σε 2 εξωτερικούς χώρους από οικίες..... | 100 |
| Πίνακας 25 : Συγκεντρώσεις των φθαλικών εστέρων (ng/m ³) σε εσωτερικούς χώρους κατοικιών από διάφορες μελέτες..... | 102 |
| Πίνακας 26 : Συγκεντρώσεις των φθαλικών εστέρων (ng/m ³) σε 10 εσωτερικούς χώρους αυτοκινήτων..... | 104 |
| Πίνακας 27 : Στατιστικά στοιχεία από τους 10 εσωτερικούς χώρους αυτοκινήτων..... | 105 |
| Πίνακας 28 : Οι συσχετίσεις (r) μεταξύ των πιο άφθονων φθαλικών εστέρων στα αυτοκίνητα..... | 107 |
| Πίνακας 29 : Συγκεντρώσεις των φθαλικών εστέρων (ng/m ³) σε εσωτερικούς χώρους αυτοκινήτων από δύο μελέτες..... | 111 |

| | |
|--|-----|
| Πίνακας 30 : Συγκεντρώσεις των φθαλικών εστέρων (μg/g) σε δύο δείγματα επικαθήμενης σκόνης από οικίες..... | 112 |
| Πίνακας 31 : Συγκεντρώσεις των φθαλικών εστέρων (μg/g) σε δείγματα επικαθήμενης σκόνης σπιτιών από διάφορες μελέτες..... | 114 |
| Πίνακας 32 : Εκτίμηση της ημερήσιας έκθεσης μέσω της εισπνοής στους εθελοντές της παρούσας μελέτης (μg/day)..... | 117 |
| Πίνακας 33 : Συνολική έκθεση των εθελοντών της παρούσας μελέτης μέσω της ατμόσφαιρας, της σκόνης εσωτερικών χώρων και της τροφής σε ημερήσια βάση (μg/kg/day)..... | 118 |

| Ορολογία (ελληνικά) | Ορολογία (αγγλικά) | Αρχικά (αγγλικά) |
|--|--|-------------------------|
| Αέρια Χρωματογραφία | Gas Chromatography | GC |
| Φασματομετρία Μάζας | Mass Spectrometry | MS |
| Αμερικανικός Οργανισμός Προστασίας του Περιβάλλοντος | United States Environmental Protection Agency | US EPA |
| Χημικές ενώσεις που παράγονται σε μεγάλους όγκους | High Production Volume chemicals | HPV chemicals |
| Καταχώρηση, Αξιολόγηση, Αδειοδότηση των χημικών ουσιών | Registration, Evaluation, Authorisation of chemical substances | REACH |
| Ενδοκρινικοί Διαταράκτες | Endocrine Disrupting Chemicals | EDCs |
| Πολυβινυλοχλωρίδιο | Polyvinyl chloride | PVC |
| Διμεθυλεστέρας του ορθο-φθαλικού οξέος | Dimethyl phthalate | DMP |
| Διαιθυλεστέρας του ορθο-φθαλικού οξέος | Diethyl phthalate | DEP |
| Διισοβουτυλεστέρας του ορθο-φθαλικού οξέος | Diisobutyl phthalate | DiBP |
| Διβουτυλεστέρας του ορθο-φθαλικού οξέος | Dibutyl phthalate | DBP |
| Βένζυλβουτυλεστέρας του ορθο-φθαλικού οξέος | Benzyl butyl phthalate | BBP |
| Δι(2-αιθυλεξυλ)-εστέρας του ορθο-φθαλικού οξέος | Bis(2-ethylhexyl) phthalate | DEHP |
| Διοκτυλεστέρας του ορθο-φθαλικού οξέος | Diocetyl phthalate | DOP |
| Αφρός πολυουρεθάνης | Polyurethane Foam | PUF |
| Φίλτρο ινών υάλου | Glass Fiber Filter | GFF |
| Ιονισμός πρόσκρουσης ηλεκτρονίων | Electron Impact | EI |
| Παρακολούθηση επιλεγμένων ιόντων | Selected Ion Monitoring | SIM |

1 Θεωρητικό μέρος

1.1 Γενικά

Τα τελευταία 50 χρόνια υπάρχει μια ταχεία ανάπτυξη νέων δομικών υλικών, επίπλων και καταναλωτικών προϊόντων επομένως και μία αντίστοιχη «έκρηξη» παραγωγής και χρήσης νέων χημικών ενώσεων που ανιχνεύονται στην ατμόσφαιρα εσωτερικών χώρων. Μία ευρύτερη ποικιλία χημικών ουσιών άρχισε να χρησιμοποιείται, μειώθηκαν οι ανταλλαγές αέρα για τη βελτίωση της ενεργειακής απόδοσης των κτιρίων με αποτέλεσμα τα επίπεδα έκθεσης σε αυτές τις ουσίες καθώς και η τοξικότητα τους να μην έχουν πλήρως καταγραφεί [1].

Οι αλλαγές στον τρόπο ζωής και εργασίας στη σύγχρονη κοινωνία επέφεραν μοιραία αύξηση στο χρόνο κατά τον οποίο ο άνθρωπος ζει και κινείται σε εσωτερικούς χώρους. Το γεγονός ότι ο άνθρωπος καταναλώνει το 90% του χρόνου του σε εσωτερικούς χώρους, στους οποίους οι συγκεντρώσεις των χημικών ενώσεων είναι συχνά μεγαλύτερες (κυρίως λόγω των πηγών), μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η ανθρώπινη έκθεση σχετίζεται περισσότερο με τους εσωτερικούς χώρους παρά με το εξωτερικό περιβάλλον [2, 3, 4].

Παρόλο που οι βιομηχανικοί ρυπαντές και οι ρυπαντές που σχετίζονται με την κυκλοφορία οχημάτων έχει αποδειχθεί ότι μεταφέρονται από το εξωτερικό περιβάλλον στους εσωτερικούς χώρους, αναμένεται ότι οι κύριες πηγές ρυπαντών στο εσωτερικό των κτιρίων προέρχονται στο μεγαλύτερο ποσοστό από διάφορα καταναλωτικά προϊόντα που χρησιμοποιούνται σε αυτά. Μάλιστα ορισμένες μελέτες έχουν αποδείξει ότι σε πυκνοκατοικημένες περιοχές, οι ρυπαντές από τους εσωτερικούς χώρους επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό τις συγκεντρώσεις του αέρα στο εξωτερικό περιβάλλον. Οι μηχανισμοί δράσης, οι ανεπιθύμητες ενέργειες καθώς και οι σχέσεις δράσης-αντίδρασης για πολλές χημικές ενώσεις έχουν κατανοηθεί ελάχιστα [5]. Εξαιτίας του ότι δε δημιουργείται ομοιοπολικός δεσμός αλλά μόνο διπολικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των φθαλικών εστέρων και των πλαστικών, μέσα στα οποία περιέχονται, απελευθερώνονται σχετικά εύκολα στο περιβάλλον [6, 7, 8] και έχουν αναγνωριστεί ευρέως ως σημαντικές πηγές ρυπαντών σε εσωτερικούς χώρους [6, 9, 10, 11, 12, 13, 14].

Ως αποτέλεσμα των περιορισμένων κανονισμών και νομοθεσίας για τη χημική ασφάλεια, δεν είναι διαθέσιμα τοξικολογικά δεδομένα για πολλά κοινής χρήσης, εμπορικά χημικά. Ο Αμερικανικός Οργανισμός Προστασίας του Περιβάλλοντος (US EPA, US

Enviromental Protection Agency) έδειξε ότι για τις 3.000 χημικές ενώσεις που παράγονται σε μεγάλες ποσότητες κάθε χρόνο (HPV, High Production Volume chemicals), για λιγότερο από το 7% αυτών έχει πραγματοποιηθεί το πλήρες σετ τοξικολογικών τεστ ενώ για το 43% αυτών δεν υπάρχουν τοξικολογικά δεδομένα. Πρόσφατα η Ευρωπαϊκή Ένωση έβαλε σε εφαρμογή ένα πρόγραμμα καταχώρησης, αξιολόγησης και αδειοδότησης (REACH Program) για τις χημικές ενώσεις που παράγονται σε μεγάλους όγκους, το οποίο υποχρεώνει τις χημικές βιομηχανίες να παρέχουν πληροφορίες για τη τοξικότητα των ενώσεων που παράγουν καθώς και τα αποτελέσματα της ανθρώπινης έκθεσης σε αυτές [15].

Τα τελευταία 15 χρόνια οι φθαλικοί εστέρες έχουν κατηγορηθεί ως ενδοκρινικοί διαταράκτες (Endocrine Disrupting Chemicals, EDCs). Δηλαδή παρεμβαίνουν στη δράση των ενδογενών ορμονών. Η μεγαλύτερη ανησυχία που σχετίζεται με την έκθεση στους EDCs είναι οι δυσμενείς επιπτώσεις που έχουν στην αναπαραγωγή και στην ανάπτυξη. Έχει αποδειχθεί ότι διαταράσσουν την ομαλή ενδοκρινική σηματοδότηση σε πειράματα in vitro και in vivo που έχουν γίνει σε ζώα [16]. Επίσης μελέτες έχουν δείξει ότι οι φθαλικοί εστέρες σχετίζονται με τα αλλεργικά συμπτώματα και το άσθμα που εμφανίζεται σε μικρά παιδιά [17, 18] όπως και τη συσχέτιση των μεταβολιτών των φθαλικών εστέρων σε μητρικά ούρα με την ανάπτυξη του ουροποιητικού συστήματος στους αντίστοιχους αρσενικούς απογόνους [19].

Η παγκόσμια παραγωγή των φθαλικών εστέρων έχει αυξηθεί από μικρές ποσότητες στο τέλος του Δεύτερου Παγκοσμίου Πολέμου σε περίπου 3,5 εκατομμύρια τόνους το χρόνο [17]. Οι φθαλικοί εστέρες είναι κοινοί πλαστικοποιητές στις ρητίνες πολυβινυλοχλωριδίων (PVC) [20, 21, 22] και αποτελούν το 10 - 60% κατά βάρος των πλαστικών επειδή τους προσδίδουν ευελιξία, διαφάνεια και άλλες επιθυμητές φυσικές ιδιότητες [7]. Επίσης δρουν ως λιπαντικά, συμπεριφέρονται ως διαλύτες και προσδίδουν επιθυμητές ιδιότητες στα προϊόντα [23]. Πολλοί φθαλικοί εστέρες προστίθενται σε εμπορικά προϊόντα ώστε να διατηρούν το χρώμα και το άρωμα του προϊόντος, να παρέχουν γυαλάδα και στην περίπτωση της φαρμακευτικών προϊόντων για μεγαλύτερη διάρκεια χρόνου. Οι ενώσεις αυτές βρίσκονται σε μια ευρεία ποικιλία προϊόντων συμπεριλαμβανομένου ταπετσαρίες PVC, κουρτίνες ντους, συσκευασίες περιτυλίγματος τροφίμων, ρούχα, τεχνητά δέρματα, υποδήματα, παιχνίδια, πλακάκια δαπέδου, σφραγίδες, κόλλες και μονωτικά [8, 21, 22, 24]. Πέραν της χρήσης τους στα προϊόντα PVC, ανιχνεύονται ακόμα σε καλλυντικά προϊόντα όπως αρώματα, σκιές ματιών, ενυδατικές, βερνίκια νυχιών, σπρέϊ μαλλιών, υγρά σαπούνια ακόμα και ως συστατικό των φυτοφαρμάκων [20, 21, 22]. Στις ενώσεις αυτές γίνεται αναφορά από τη δεκαετία του '70 [25, 26].

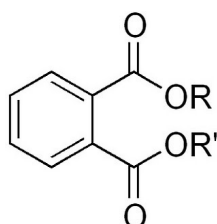
Οι φυσικές ιδιότητές τους κι επομένως το πεδίο εφαρμογής τους εξαρτάται από το μήκος και τις διακλαδώσεις των διάλυτο ή άλυτο/άρυτο πλευρικών αλυσίδων. Αυτοί οι πλαστικοποιητές εκλύονται με σταθερό ρυθμό από τα πλαστικά προϊόντα στο περιβάλλον με αποτέλεσμα να είναι ευρέως διασκορπισμένοι στα οικοσυστήματα και να αποτελούν τους πιο άφθονους τεχνητούς ρυπαντές [27].

Υπάρχουν πάνω από 300 τύποι πλαστικοποιητών, εκ των οποίων 50 - 100 έχουν εμπορική χρήση. Οι “ειδικοί πλαστικοποιητές” είναι ενώσεις που προσδίδουν ακόμα πιο εξειδικευμένες ιδιότητες στα πλαστικά, όπως ανθεκτικότητα σε ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών.

Ο πρώτος πλαστικοποιητής που χρησιμοποιήθηκε ήταν το ρετσινόλαδο το 1856. Αργότερα, το 1870, το ρετσινόλαδο αντικαταστάθηκε από την καμφορά. Το 1920 χρησιμοποιήθηκαν για πρώτη φορά οι φθαλικοί εστέρες ως πλαστικοποιητές και γρήγορα αντικατέστησαν την ασταθή καμφορά. Το 1931, το PVC έγινε εμπορικά διαθέσιμο και παράλληλα με την ευρεία χρήση του DEHP έγινε μία «έκρηξη» στη PVC βιομηχανία.

1.2 Ονοματολογία

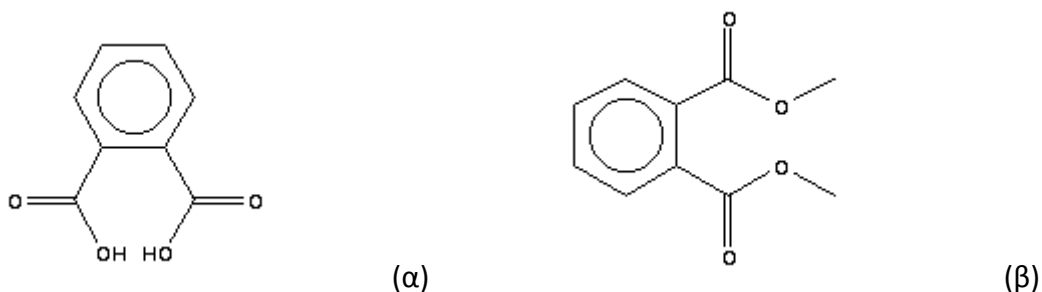
Με την ονομασία φθαλικές ενώσεις αναφερόμαστε στους διεστέρες του 1,2 βενζοδικαρβοξυλικού οξέος, κοινώς του φθαλικού οξέος και έχουν τη γενική δομή [27]:



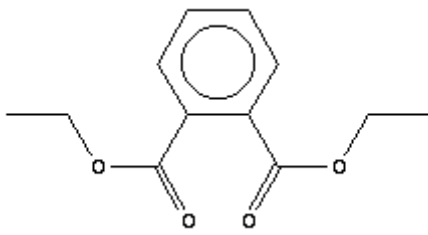
Εικόνα 1: Γενική δομή των φθαλικών εστέρων

Οι φθαλικοί εστέρες είναι οι διάλκυλο- ή άλκυλοάρυλο- εστέρες του φθαλικού οξέος^α, το οποίο ονομάζεται και 1,2-βένζοδικαρβοξυλικό οξύ. Η ονομασία φθαλικό οξύ προέρχεται από τη λέξη ναφθαλένιο. Είναι λιπόφιλα με χαμηλή διαλυτότητα στο νερό και χαμηλή πτητικότητα. Οι πολικές καρβοξυλομάδες συμβάλουν ελάχιστα στις φυσικές ιδιότητες των φθαλικών εστέρων εκτός και αν οι ομάδες R και R' είναι μικρές (μέθυλ- και αίθυλ-).

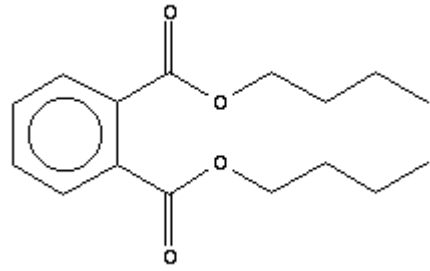
Οι εστερομάδες είναι συνδεδεμένες στο βενζολικό δακτύλιο σε δύο γειτονικές θέσεις. Οι ενώσεις που μας ενδιαφέρουν στην παρούσα εργασία είναι οι διμέθυλ-^β (DMP), διαίθυλ-^γ (DEP), διβούτυλ-^δ (DBP), δισοβούτυλ-^ε (DiBP), βένζυλβουτυλ-^{στ} (BBP), δι(2-αίθυλεξυλ)-^ζ (DEHP), και διόκτυλ-^η (DOP) εστέρες του όρθο-φθαλικού οξέος. Οι δομές των ενώσεων φαίνονται στην Εικόνα 2 :



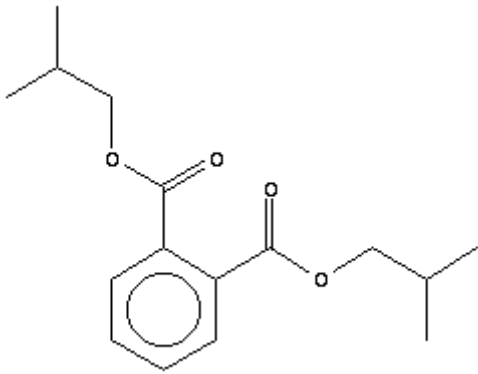
Εικόνα 2: Δομή των υπό μελέτη φθαλικών εστέρων



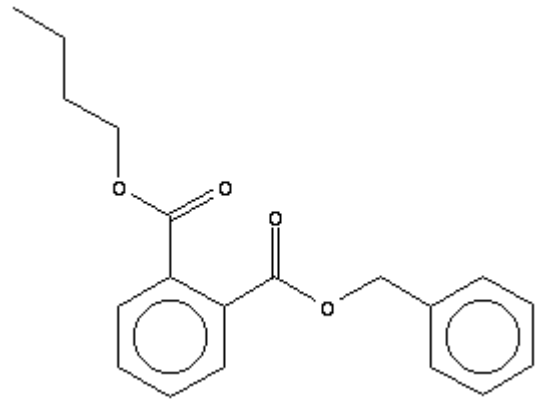
(γ)



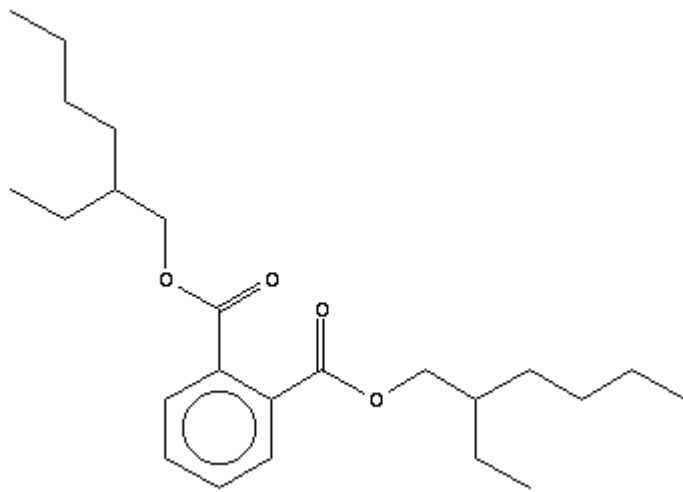
(δ)



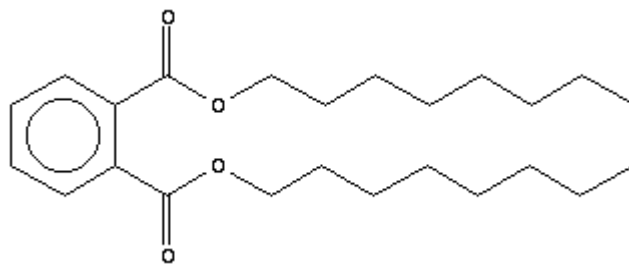
(ε)



(στ)



(ζ)



(η)

Εικόνα 2 (συνέχεια): Δομή των υπό μελέτη φθαλικών εστέρων

1.3 Παραγωγή

Η παγκόσμια παραγωγή των φθαλικών εστέρων αυξήθηκε από 1,8 εκατομμύρια τόνους το 1975 σε 3 εκατομμύρια τόνους το 2001, το $\frac{1}{4}$ της οποίας αναφέρεται στην παραγωγή του DEHP [28, 29]. Το 1997 η Ευρωπαϊκή κατανάλωση ήταν 500.000 - 600.000 χιλιάδες τόνοι το χρόνο για το DEHP, 20.000 - 50.000 τόνοι το χρόνο για το BBP και το DnBP και τέλος 10.000 – 20.000 τόνοι το χρόνο για το DMP και DEP [28, 30].

Ωστόσο, ο μέσος όρος της παγκόσμιας παραγωγής PVC είναι 20 εκατομμύρια τόνοι. Το 15% χρησιμοποιείται για συσκευασίες ενώ >50% για δομικά υλικά. Πλέον παγκοσμίως παράγονται περισσότεροι από 8 εκατομμύρια τόνοι φθαλικών εστέρων ετησίως, εκ των οποίων τα 3 - 4 εκατομμύρια τόνοι αντιστοιχούν στην παραγωγή του DEHP [31]. Αυτό αντιστοιχεί στο 50% στο μερίδιο της αγοράς, ενώ η κατανάλωση του DnBP και BBzP είναι μικρότερη αλλά παραμένει μεγάλη [32].

Οι ποσότητες των αποβλήτων PVC εκτιμήθηκαν το 1999 στα 4,1 εκατομμύρια τόνους, επήλθε μια αύξηση 30% το 2010 και αναμένεται μια αύξηση 80% μέχρι το 2020. Αυτό θα έχει σαν αποτέλεσμα να αυξηθούν κατά πολύ τα επίπεδα μόλυνσης στο περιβάλλον καθώς οι φθαλικές ενώσεις είναι τα κύρια πρόσθετα στη βιομηχανία των πλαστικών [28].

1.4 Χρήσεις

Οι χρήσεις των φθαλικών εστέρων εξαρτώνται εν μέρει από το μοριακό τους βάρος. Οι μεγάλοι μοριακού βάρους φθαλικοί εστέρες είναι αυτοί που παράγονται σε μεγαλύτερες ποσότητες και χρησιμοποιούνται σε δομικά υλικά, ρουχισμό και έπιπλα. Εκεί που έχουν όμως μεγάλη εφαρμογή είναι στην παραγωγή PVC.

Οι σχετικά μικρού μοριακού βάρους φθαλικοί εστέρες όπως το DMP, DEP και DBP τείνουν να χρησιμοποιούνται ως διαλύτες, σε κόλλες, κεριά, βαφές, καλλυντικά, εντομοκτόνα και φαρμακευτικά προϊόντα. Κάποιες άλλες εφαρμογές απαιτούν μίγμα φθαλικών εστέρων [23]. Στον Πίνακα 1 παρατίθενται κάποιες από τις χρήσεις τους :

Πίνακας 1: Φθαλικοί διεστέρες και οι χρήσεις τους

| Φθαλικοί διεστέρες | Χρήσεις |
|---|---|
| Διμεθυλεστέρας του ορθο-φθαλικού οξέος (DMP) | Παρασιτοκτόνα, προωθητικά πυραύλων και εντομοαπωθητικά |
| Διαιθυλεστέρας του ορθο-φθαλικού οξέος (DEP) | Διαλύτης σε προϊόντα προσωπικής φροντίδας, καλλυντικά και αρώματα. Βάση σε απορρυπαντικά και αεροζόλ |
| Διβουτυλεστέρας του ορθο-φθαλικού οξέος (DBP) | Πρόσθετο συγκολλητικών ουσιών και μελανών εκτύπωσης. Παρασιτοκτόνα, προϊόντα προσωπικής φροντίδας, καλλυντικά, βαφές |
| Διισοβουτυλεστέρας του ορθο-φθαλικού οξέος (DiBP) | Πλαστικά νιτροκυτταρίνης, βερνίκια νυχιών, εκρηκτικά υλικά |
| Βένζυλβουτυλεστέρας του ορθο-φθαλικού οξέος (BzBP) | Πλαστικοποιητής σε αφρούς βινυλίου, πλακίδια δαπέδου, κώνους κυκλοφορίας, ιμάντες (βιομηχανία τροφίμων), τεχνητό δέρμα |
| Δι(2-αιθυλεξυλ)-εστέρας του ορθο-φθαλικού οξέος (DEHP) | Πλαστικοποιητής σε αντικείμενα PVC, διηλεκτρικό υγρό σε πυκνωτές, διαλύτης σε κόλλες, ιατρικές συσκευές (καθετήρες, ρινογαστρικοί σωλήνες κ.α.) |
| Διόκτυλεστέρας του ορθο-φθαλικού οξέος (DOP) | Μάνικες κήπων, πισίνες, πλακάκια, τσιμέντο, πώματα φιαλών, ιμάντες (βιομηχανία τροφίμων) |

Εξαιτίας της ευρείας χρήσης τους, εκτίθενται σε αυτά άνθρωποι και κατοικίδια ζώα. Υπάρχουν πολλά κενά κι επομένως είναι δύσκολο να υπάρξει πλήρης εξήγηση της σχέσης των πηγών από τις οποίες προέρχονται οι φθαλικές ενώσεις με την έκθεση σε αυτά που έχει αναφερθεί στο γενικό πληθυσμό.

1.5 Φυσικοχημικές ιδιότητες

1.5.1 Φυσική κατάσταση

Οι φθαλικές ενώσεις που χρησιμοποιούνται ευρέως, είναι υγρά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Σχεδόν όλες έχουν σημείο τήξης (ή σημείο ροής) χαμηλότερο από τους -25 °C. Οι εξαιρέσεις είναι τα DMP, DUP με σημεία τήξης +5,5 °C και -9 °C αντίστοιχα. Το σημείο βρασμού των φθαλικών εστέρων κυμαίνεται από 230 °C έως 486 °C. Οι φθαλικοί εστέρες με μεγάλο μοριακό βάρος έχουν σημείο βρασμού που πρέπει να υπολογιστεί σε συνθήκες χαμηλών πιέσεων ώστε να αποτραπεί η θερμική διάσπασή τους.

Τα χαμηλά σημεία τήξης και ταυτόχρονα τα υψηλά σημεία βρασμού συνεισφέρουν στην χρησιμότητά τους σαν πλαστικοποιητές και σαν υγρά μεταφοράς θερμότητας :

Πίνακας 2 : Φυσικές ιδιότητες 16 φθαλικών διεστέρων [33, 34, 35]

| Φθαλικός εστέρας | Χημικός τύπος | Μήκος αλυσίδας αλκυλίου | Μοριακό βάρος | Σημείο τήξης (°C) | Ειδικό βάρος (°C) |
|------------------|--|-------------------------|---------------------|-------------------|--------------------|
| DMP | C ₁₀ H ₁₀ O ₄ | 1 | 194.2 | 5.5 | 1.192 |
| DEP | C ₁₂ H ₁₄ O ₄ | 2 | 222.2 | -40 | 1.118 |
| DAP | C ₁₄ H ₁₄ O ₄ | 3 | 246.2 | - | - |
| DPP | C ₁₄ H ₁₈ O ₄ | 3 | 250.2 | - | - |
| DBP | C ₁₆ H ₂₂ O ₄ | 4 | 278.4 | -35 | 1.042 |
| DiBP | C ₁₆ H ₂₂ O ₄ | 4 | 278.4 | -58 | 1.050 ^b |
| BBP | C ₁₉ H ₂₀ O ₄ | 4, 6 | 312.4 | -35 | 1.111 |
| DHP | C ₂₀ H ₃₀ O ₄ | 6 | 334.4 | -27.4 | 1.011 |
| DnOP | C ₂₄ H ₃₈ O ₄ | 8 | 390.4 | -25 | 0.978 |
| BOP | C ₂₀ H ₃₀ O ₄ | 6, 8 | 334.4 {278.4-390.6} | .37 | - |
| DEHP | C ₂₄ H ₃₈ O ₄ | 8 | 390.6 | -47 | 0.986 |
| DiOP | C ₂₄ H ₃₈ O ₄ | 8 | 390.6 {376.6-390.6} | -46 | 0.986 |
| DiNP | C ₂₆ H ₄ O ₄ | 9 | 418.6 {418.6-432.6} | -48 | 0.97 |
| DiDP | C ₂₈ H ₄₆ O ₄ | 10 | 446.7 {432.7-446.7} | -46 | 0.961 |
| DUP | C ₃₀ H ₅₀ O ₄ | 11 | 447.7 {432.7-474.7} | -9 | 0.96 |
| DTDP | C ₃₄ H ₅₈ O ₄ | 13 | 530.8 {506.8-544.8} | -37 | 0.953 |

1.5.2 Διαλυτότητα στο νερό

Η διαλυτότητα στο νερό είναι μια εξαιρετικά σημαντική ιδιότητα, η οποία επηρεάζει την πιθανότητα βιοδιάσπασης και βιοσυσσώρευσης μιας χημικής ουσίας, καθώς και την

τοξικότητα της. Επίσης, η διαλυτότητα είναι ένας καθοριστικός παράγοντας που ελέγχει την κατανομή των χημικών ουσιών στο περιβάλλον.

Ωστόσο, ο υπολογισμός της διαλυτότητας υδρόφοβων ουσιών είναι αρκετά περίπλοκος αφού περιπλέκονται διάφορα πειραματικά προβλήματα. Στην περίπτωση των φθαλικών διεστέρων, η αδυναμία να διαχωριστούν τα κολλοειδή γαλακτώματα από το υδατικό διάλυμα είναι ένα αρχικό πρόβλημα που εμποδίζει τον ακριβή υπολογισμό της διαλυτότητας [36]. Δεύτερον, υπάρχει επιμόλυνση από τη χρήση πλαστικών στο εργαστήριο [37]. Τρίτον, από τη στιγμή, που οι φθαλικές ενώσεις υψηλού μοριακού βάρους είναι ελαφρώς λιγότερο πυκνά υγρά από το νερό στη θερμοκρασία περιβάλλοντος, σχηματίζουν ένα λεπτό στρώμα στην επιφάνεια τους, οπότε καθίσταται δύσκολη η μεταφορά υδατικών διαλυμάτων δια μέσου των στρωμάτων αυτών.

Γνωρίζοντας τα παραπάνω προβλήματα, στον Πίνακα 3 συνοψίζονται οι διαλυτότητες των φθαλικών εστέρων στο νερό. Στα αποτελέσματα φαίνεται ότι για τις φθαλικές ενώσεις χαμηλού μοριακού βάρους υπάρχει μια τάση μείωσης της διαλυτότητας καθώς αυξάνεται ο αριθμός των ανθράκων στο τμήμα OR' του διεστέρα (βλ. Εικόνα 1).

Εν αντίθεσει, οι φθαλικές ενώσεις υψηλού μοριακού βάρους δεν φαίνεται να εμφανίζουν παρόμοια τάση. Επιπλέον, μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν με διαφορετικές πειραματικές διαδικασίες συχνά διέφεραν αρκετές τάξεις μονάδων. Πιο πρόσφατες μετρήσεις είναι κατά ένα μεγάλο ποσοστό σύμφωνες με τις θεωρητικές προβλέψεις που βασίζονται στη δομή των μορίων.

1.5.3 Συντελεστής λιποφιλίας : συντελεστής κατανομής οκτανόλης/νερού k_{ow}

Ο λιποφιλικός ή όχι χαρακτήρας μιας ένωσης μας παρέχει σημαντικές πληροφορίες για την περιβαλλοντική της συμπεριφορά (πιθανότητα ενσωμάτωσης ή πρόσληψης από οργανισμούς, προσρόφησης σε στερεά που περιέχουν οργανική ύλη κ.α.). Ο λιπόφιλος χαρακτήρας μιας ένωσης μπορεί να προσεγγιστεί μέσω της τάσης μιας ένωσης να κατανέμεται μεταξύ οκτανόλης και νερού.

Ένας απλός, αξιόπιστος και ακριβής τρόπος υπολογισμού του συντελεστή λιποφιλίας υδρόφοβων ενώσεων με μικρή διαλυτότητα, όπως οι φθαλικοί διεστέρες είναι η μέθοδος “αργής ανάδευσης” [38, 39, 40]. Αυτή η μέθοδος επιτρέπει το σχηματισμό ισορροπίας μειώνοντας ταυτόχρονα τον σχηματισμό γαλακτωμάτων.

Μερικές τιμές K_{ow} φαίνονται στον Πίνακα 3. Για φθαλικούς εστέρες χαμηλού μοριακού βάρους, όπως το DMP, DEP, DBP και το BBP εμφανίζονται αρκετά σταθερές τιμές.

Όσο αυξάνεται το μέγεθος της αλκυλο αλυσίδας, το $\log K_{ow}$ αυξάνεται, υποδεικνύοντας την υψηλή υδροφοβία τους. Οι μεσαίες τιμές $\log K_{ow}$ των DMP, DEP, DBP και BBP ήταν 1,61, 2,38, 4,45 και 4,59 αντίστοιχα. Ο φθαλικός εστέρας DEHP έχει μελετηθεί περισσότερο. Το $\log K_{ow}$ έχει υπολογιστεί 7,54 με χρήση HPLC [33], ενώ με χρήση της μεθόδου “αργής ανάδευσης” υπολογίστηκε από 7,14 έως 7,45 [38, 39, 40]. Η U.S. EPA έχει υπολογίσει το $\log K_{ow}$ 7,54 βασιζόμενη στη μοριακή του δομή με χρήση του μοντέλου SPARK [41]. Οι τιμές $\log K_{ow}$ για φθαλικούς εστέρες με μοριακό βάρος μεγαλύτερο από του DiNP κυμαίνονται από 9 έως 13 [41].

Στον Πίνακα 3 παρατίθενται καθοριστικοί παράγοντες για την κατανομή των φθαλικών εστέρων στο περιβάλλον :

Πίνακας 3 : Επιλεγμένοι παράγοντες καθοριστικοί για την κατανομή των φθαλικών εστέρων στο περιβάλλον

| Ένωση | Log K_{ow} | | AQ SOL (mg/L) | | VP (mm Hg, ~25°C) | |
|-------------|-------------------|-------------------|-------------------|-----------------|---|------------------------|
| | | | | | | |
| DMP | 1.46 | 1.61 | 2179 ^b | 4280 | 1.65 10 ⁻³ | |
| | 1.47 | 1.62 | 2810 | 4290 | 1.9 10 ⁻³ | |
| | 1.48 ^a | 1.62 | 3160 | 4320 | 5.4 10 ⁻³ | |
| | 1.53 | 1.66 ^b | 3300 ^a | | 5.5 10 ⁻³ | |
| | 1.56 | 1.66 | 4000 | | 2.9 10 ^{-2b} | |
| | 1.60 | 1.74 | | | | |
| | 1.61 | 1.90 | | | | |
| | | 1,61* | | 4200* | 2,0 10 ^{-3*} | |
| DEP | 2.21 | 2.42 | 260 ^b | 1080 | | |
| | 2.21 | 2.47 | 400 ^a | 1160-1240 20 °C | 4.8 10 ⁻⁵ | |
| | 2.24 | 2.51 ^a | 680 | 1340-1400 30 °C | 3.9 10 ⁻⁴ | |
| | 2.29 | 2.65 ^b | 720 | 7028 | 6.1 10 ⁻⁴ | |
| | 2.35 | 2.67 | 896 | | 8.1 10 ⁻⁴ | |
| | 3.00 | | 928 | 1100* | 1.2 10 ⁻³ | |
| | | 2.38* | | | 1.65 10 ⁻³ 5.0 10 ^{-3b} 1.0 10 ^{-3*} | |
| DAP | 3.16 ^a | 3.36 ^b | 43 | 182 | 3.7 10 ⁻⁵ | 1.16 10 ^{-3b} |
| | 3.23* | | 100 ^a | | 1.6 10 ^{-4*} | |
| DPP | 3.27* | 3.63 ^b | 38 ^b | 108* | 8.9 10 ⁻⁵ | 1.16 10 ⁻³ |
| | 3.57 ^a | | 47 ^a | | 1.04 10 ^{-3b} | |
| DnBP | 3.74 | 4.57 | 1.5 ^b | 10.5-11.1 20 °C | 9.3 10 ⁻⁶ | 4.1 10 ⁻⁵ |
| | 4.08 | 4.61 ^b | 3.2 | 11.2-11.5 30°C | 1.7 10 ⁻⁵ | 7.3 10 ⁻⁵ |
| | 4.11 | 4.63 ^a | 3.25 | 11.2 | 1.9 10 ⁻⁵ | 1.2 10 ⁻⁴ |
| | 4.13 | 4.72 | 4.9 ^a | 13.0 | 2.08 10 ⁻⁵ | 2.5 10 ^{-4b} |
| | 4.30 | 4.72 | 8.7-9.6 | | 2.7 10 ⁻⁵ | |
| | 4.39 | 4.79 | 10.1 | 11.2* | 3.5 10 ⁻⁵ | 2.7 10 ^{-5*} |
| | 4.50 | 5.15 | | | 3.6 10 ⁻⁵ | |
| 4.56 | 4.45* | | | | | |

Πίνακας 3 (συνέχεια) : Επιλεγμένοι παράγοντες καθοριστικοί για την κατανομή των φθαλικών εστέρων στο περιβάλλον

| Ένωση | Log K _{ow} | | AQ SOL (mg/L) | | VP (mm Hg, ~25°C) | |
|-------|---------------------|-------------------|-----------------------|--------------------|------------------------|------------------------|
| DiBP | 4.11 | 4.46 ^b | 5.1 ^b | 20.0 | 1.8 10 ⁻⁶ | |
| | 4.31 ^a | | 6.2 | 20.3 | 5.8 10 ^{-4b} | |
| | | 4.11* | 9.6 ^a | | | |
| | | | 20.0* | | | |
| BBP | 3.57 | 4.77 | 0.67 ^b | 2.82 | 8.7 10 ⁻⁷ | |
| | 3.97 | 4.77 | 0.70 | 2.90 | 7.7 10 ^{-6b} | |
| | 4.05 | 4.77 ^a | 1.90 | 2.90 | 8.6 10 ⁻⁶ | |
| | 4.11 | 4.84 ^b | 2.40 ^a | 40.2 | 9.0 10 ⁻⁶ | |
| | 4.73 | 4.91 | 2.69 | | 9.1 10 ⁻⁵ | |
| | 4.75 | | | 2.7 | | |
| DHP | | 4.59* | | | 5.0 10 ^{-6*} | |
| | 5.65 | 6.67 ^a | | 0.019 ^b | 1.9 10 ⁻⁸ | |
| | 5.93 | 6.82 | | 0.049 ^a | 1.8 10 ⁻⁶ | |
| | 6.57 ^b | | | 0.24 | 1.4 10 ⁻⁵ | |
| | | 6.30* | | | 1.2 10 ^{-5b} | |
| | | | 0.05* | | | |
| DnOP | 5.22 | 8.10 | 0.00046 ^a | 0.02 | 5.0 10 ^{-6*} | 1.3 10 ⁻⁵ |
| | 7.06 | 8.30 ^a | 0.0005 ^b | 0.02 | 2.2 10 ⁻⁷ | 1.9 10 ⁻⁴ |
| | 8.06 | 8.54 ^b | 0.001 | 3.00 | <3.4 10 ⁻⁷ | 3.4 10 ^{-7b} |
| | | | | | | 1.0 10 ^{-7*} |
| BOP | | 8.06* | | 0.0005* | | |
| | 6.28 ^a * | | 0.02 ^b | <1.0 | 1.1 10 ^{-7*} | 1.2 10 ⁻⁴ |
| | 6.5 ^b | | 0.11 ^a * | | 2.4 10 ^{-5b} | |
| DEHP | 4.20-5.22 | 7.54 ^a | 0.0006 | 0.285 | 4.1 10 ⁻⁸ | <3.4 10 ⁻⁷ |
| | 5.11 | 7.80 8.90 | 0.0011 ^b | 0.34 | 4.5 10 ⁻⁸ | 3.8 10 ⁻⁷ |
| | 7.06 | 7.86-8.15 | 0.041 | 0.40 | 7.2 10 ⁻⁸ | 7.1 10 ⁻⁷ |
| | 7.14±0.15 | 7.94 | 0.16 | 0.40 | 9.8 10 ⁻⁸ | 6.4 10 ⁻⁶ |
| | 7.27 | 8.06 | 0.27-0.36 | 1.16 | 2.8 10 ⁻⁷ | 1.4 10 ^{-6b} |
| | 7.45 | 8.39 ^b | | 1.2 | 3.3 10 ⁻⁷ | 1.4 10 ⁻⁴ |
| | 7.45±0.006 | | | | | |
| DiOP | | 7.50* | | 0.003* | | 1.0 10 ^{-7*} |
| | 8.00 ^a * | | 0.00024 ^b | 0.09 | 3.4 10 ⁻⁷ | 1.4 10 ⁻⁶ |
| | 8.39 ^b | | 0.00081 ^a | | 1.4 10 ⁻⁶ | 5.6 10 ⁻⁶ |
| | | | | 0.001* | | |
| DiNP | >8.0* | 9.4 ^b | 7.8 10 ^{-5a} | 0.0006 | <1.0 10 ⁻¹ | 1.0 10 ^{-6*} |
| | 9.0 | | 2.3 10 ^{-5b} | 0.20 | 2.3 10 ^{-7b} | 5.4 10 ⁻⁷ |
| | | | | | | 5.0 10 ^{-7*} |
| DiDP | >8.0* | 10.3 ^b | 2.2 10 ^{-6b} | <0.001 | 5.1 10 ⁻⁸ | 3.7 10 ^{-8b} |
| | 10.0 ^a | | 7.4 10 ^{-6a} | 0.28 | 5.6 10 ⁻⁸ | <1.0 10 ⁻¹ |
| | | | <0.00013 | 1.19 | <5.0 10 ⁻⁷ | |
| | | | | <0.001 | | <5.0 10 ^{-7*} |
| DUP | >8.0* | 11.5 ^b | 1.7 10 ⁻⁷ | <0.001 | <1.0 10 ⁻¹ | 5.3 10 ⁻⁷ |
| | 11.2 | | 4.2 10 ⁻⁷ | 1.10 | 1.2 10 ^{-9b} | |
| DTDP | >8.0* | 13.4 ^b | 1.5 10 ^{-9b} | <0.001 | <5.0 10 ⁻⁷ | 5.0 10 ^{-7*} |
| | 13.1 ^a | | 4.2 10 ^{-9a} | 0.34 | 2.5 10 ^{-11b} | <5.0 10 ⁻⁷ |
| | | | <0.3 | <0.001* | <1.0 10 ⁻¹ | <5.0 10 ^{-7*} |

a : Υπολογίστηκε από SPARC, Structure Activity Program (Long, 1995)

b : Υπολογίστηκε σύμφωνα με EPIWIN (Meylan and Howard, 1995)

* : Προτεινόμενη τιμή

1.5.4 Τάση ατμών

Η τάση ατμών παίζει ένα σημαντικό ρόλο για την πορεία των εκπομπών και άλλων εκλύσεων που προέρχονται από τις φθαλικές ενώσεις. Συνήθως, υπολογίζεται με απευθείας μέτρηση της πίεσης σε αυξανόμενες θερμοκρασίες. Με τα συγκεκριμένα αποτελέσματα και χρησιμοποιώντας την εξίσωση Clausius-Clapeyron ή Antoine είναι δυνατός ο υπολογισμός της τάσης ατμών.

Οι τιμές της τάσης ατμών που αναφέρονται στη βιβλιογραφία συνοψίζονται στον Πίνακα 3. Υπάρχουν αρκετές τιμές που διαφέρουν κατά αρκετές τάξεις μεγέθους. Ωστόσο, υπάρχει μια γενική τάση ότι η τάση ατμών των φθαλικών εστέρων μειώνεται περισσότερο από τέσσερις τάξεις μεγέθους καθώς αυξάνεται το μήκος της αλκυλο αλυσίδας.

1.6 Τρόποι έκθεσης

Πιθανοί τρόποι έκθεσης στις φθαλικές ενώσεις είναι η κατάποση, η εισπνοή, η δερματική επαφή αλλά και ενδοφλέβια. Η ανθρώπινη έκθεση στους φθαλικούς εστέρες μπορεί να συμβεί είτε με απευθείας επαφή ή με τη χρήση προϊόντων που τους περιέχουν. Αυτό γίνεται διαμέσου της έκλυσης των φθαλικών ενώσεων από το ένα προϊόν στο άλλο, όπως συμβαίνει με τις συσκευασίες τροφίμων [42], με τα ενδοφλέβια υγρά ή με τη γενικότερη επιμόλυνση στο περιβάλλον.

1.6.1 Κατάποση

Η κατάποση μπορεί να συμβεί διαμέσου του φαγητού, φαρμάκων και διατροφικών συμπληρωμάτων. Επιπρόσθετα στα παιδιά μπορεί να γίνει από τα παιχνίδια ή άλλα αντικείμενα που φέρουν σε επαφή με το στόμα.

Τροφή : Η μεγαλύτερη πηγή έκθεσης σε φθαλικούς εστέρες στο γενικό πληθυσμό είναι η τροφή. Τα επίπεδα των φθαλικών εστέρων από τρόφιμο σε τρόφιμο ποικίλουν. Οι έρευνες που έχουν γίνει σε τρόφιμα είναι αρκετά παλιές και ίσως δεν αντανακλούν τα πραγματικά επίπεδα έκθεσης σήμερα. Τα αποτελέσματα μιας πρόσφατης έρευνας που έγινε σε πραγματικά δείγματα ζωικού (κρέας και ψάρι) και φυτικού λίπους φαίνονται στον Πίνακα 4 [43]:

Πίνακας 4 : Συγκεντρώσεις του DMP (μg/g ή nmol/g) σε πραγματικά δείγματα φυτικού και ζωϊκού λίπους

| Δείγμα | DMP Συγκέντρωση (μg/g ή nmol/g) |
|-----------------------|---------------------------------|
| Βακαλάος σε μαγιονέζα | 1,9 ± 0,3 (9,8 ± 1,5) |
| Ρέγκα Βαλτικής | 5,6 ± 0,7 (28,8 ± 3,5) |
| Βούτυρο | 12,5 ± 0,6 (64,3 ± 3,2) |
| Χοιρινό λίπος | 7,2 ± 0,4 (37,1 ± 2,2) |
| Λίπος χήνας | 1,8 ± 0,2 (9,3 ± 1,0) |
| Λίπος πάπιας | Δ.Α. |
| Ηλιέλαιο | 2.1 ± 0,2 (10,8 ± 1,1) |
| Ελαιόλαδο | 1.5 ± 0,2 (7,7 ± 0,9) |
| Κραμβέλαιο | 2.4 ± 0,2 (12,4 ± 0,9) |
| Λινέλαιο | 3.2 ± 0,2 (16,5 ± 1,2) |

Δ.Α. : Δεν Ανιχνεύθηκε

Επιλέχθηκαν οι συγκεκριμένες μήτρες εξαιτίας της τάσης των φθαλικών εστέρων να συσσωρεύονται στα λίπη, τα οποία αποτελούν ένα σημαντικό μέρος της ανθρώπινης διατροφής.

Εκτιμάται ότι η μέγιστη ημερήσια πρόσληψη του DBP μέσω της τροφής είναι 0,5 μg/kg/day [44], του DEHP είναι 4,9 - 18,0 μg/kg/day [45] και του BBP είναι 0,1 - 0,3 μg/kg/day [44].

Ιατρικές συσκευές : Οι ιατρικές συσκευές, οι οποίες είναι φτιαγμένες από PVC και έχουν υποστεί επεξεργασία με DEHP, χρησιμοποιούνται για την αποθήκευση διαφόρων διαλυμάτων και αίματος, με αποτέλεσμα να εκλύονται σε αυτές μεγάλες ποσότητες φθαλικών εστέρων. Τα διαλύματα που περιέχουν λιπίδια διευκολύνουν την έκλυσή τους. Το ίδιο ισχύει και για τους σωλήνες σίτισης. Κατά τη σίτιση μέσω σωλήνα, γαλακτώματα λιπιδίων που περιέχονται σε σακούλες PVC/DEHP μεταφέρονται μέσω του PVC/DEHP σωλήνα στον άνθρωπο. Εκτιμάται ότι η μέγιστη ημερήσια έκθεση σε DEHP είναι περίπου 9,5 mg/day. Συγκεκριμένα 0,1 mg/kg/day σε ενήλικες και 2,5 mg/kg/day σε νεογνά [46].

Φαρμακευτικά προϊόντα, φυτικά σκευάσματα, συμπληρώματα διατροφής : Τα φαρμακευτικά σκευάσματα συχνά επικαλύπτονται με ένα πολυμερές που επηρεάζει το χρόνο και την εναπόθεση του φαρμάκου στο γαστρεντερικό σωλήνα.

Για παράδειγμα, το Eudragit, ένα μεθακρυλικό συμπολυμερές της αμμωνίας, παραμένει άθικτο σε χαμηλά pH ενώ σε υψηλότερα pH διαλύεται στον πεπτικό σωλήνα [47]. Διάφοροι πλαστικοποιητές, συμπεριλαμβανομένου του DBP και DEP προστίθενται στο

Eudragit για να βοηθήσουν την μεταφορά του φαρμάκου στο έντερο. Είναι πολλά τα παραδείγματα φαρμακευτικών προϊόντων, στα οποία προστίθενται DBP και DEP για επικάλυψή τους, ανάμεσα τους συχνά χρησιμοποιούμενα αντιβιοτικά, αντιισταμινικά και καθαρτικά. Επίσης πολλά φυτικά σκευάσματα και συμπληρώματα διατροφής, ακόμη και αυτά που προορίζονται για τη διάρκεια της εγκυμοσύνης, μπορεί να περιέχουν φθαλικές ενώσεις.

Επίσης έχει αναφερθεί μία περίπτωση ανδρός, στου οποίου τα ούρα βρέθηκαν υψηλά επίπεδα (17 $\mu\text{g}/\text{ml}$) του μονοεστέρα του DBP, mBP, το οποίο αποδόθηκε στη λήψη του φαρμάκου Asacol (ελκώδης κολίτιδα) [48].

Επομένως αυτές οι πηγές είναι εξαιρετικά σημαντικές και χρήζουν περαιτέρω έρευνας.

Παιχνίδια : Τα παιχνίδια από πολυμερή, στα οποία προστίθενται φθαλικοί εστέρες, είναι μία πιθανή πηγή έκθεσης των παιδιών από το στόμα. Η Ευρωπαϊκή Ένωση απαγόρευσε προσωρινά να κυκλοφορούν στην αγορά παιχνίδια και είδη παιδικής φροντίδας, τα οποία περιέχουν DEHP, DBP και BBP. Επίσης απαγορεύτηκαν παιχνίδια που περιέχουν DiNP, DnOP και DiDP, τα οποία προορίζονται για παιδιά κάτω των τριών χρόνων. Εκτιμάται ότι η μέση έκθεση σε DiNP, ως αποτέλεσμα των παιδιών να εισάγουν τα παιχνίδια στο στόμα, κυμαίνεται από 6 -44 $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$ (χρήση στατιστικών τεχνικών).

1.6.2 Εισπνοή

Ιατρικές συσκευές: Το DEHP μπορεί να μεταφερθεί στα αναπνευστικά αέρια μέσω του σωλήνα PVC, αν και η ποσότητα της έκθεσης δεν έχει εξακριβωθεί. Εκτιμάται ότι η έκθεση σε DEHP από τα αναπνευστικά αέρια είναι 28 - 95 $\mu\text{g}/\text{day}$ και βασίζεται σε μετρήσεις κάτω από πειραματικές συνθήκες [49].

Πλαστελίνη : Μετά το σχηματισμό της πλαστελίνης, το πολυμερές αυτό τοποθετείται σε φούρνο. Εν συνεχεία προστίθεται ένα μίγμα φθαλικών εστέρων, το οποίο προσδίδει μαλακότητα σε θερμοκρασία δωματίου. Σε πρόσφατη μελέτη αναλύθηκαν 10 δείγματα τέτοιου είδους πολυμερών (Sculpey και Fimo) και βρέθηκε ότι τα επίπεδα των φθαλικών εστέρων κυμαίνονταν από 4 - 14% κατά βάρος. Συγκεκριμένα ανιχνεύθηκαν τα DnOP, DEHP, BBP και το τερεφθαλικό οξύ [50]. Οι συγκεντρώσεις που ανιχνεύθηκαν στον αέρα μετά το στάδιο του φούρνου ήταν 32 – 2.667 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ για το BBP και Δ.Α. – 6.670 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

για το DnOP. Το DEHP ανιχνεύθηκε μεταξύ 6 - 4.993 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Η Αμερικανική Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος συνιστά ότι παιδιά μικρότερα των 18 ετών εισπνέουν κατά μέσο όρο 1 m^3/h . Η πιθανότητα εισπνοής με μία ώρα έκθεσης σε αυτές τις ενώσεις είναι 2.667 μg BBP, 6.670 μg DnOP και 4.993 μg DEHP.

Σκόνη και αέρας εσωτερικών χώρων : Ο αέρας εσωτερικών χώρων και η σκόνη περιέχουν φθαλικούς εστέρες, οι οποίοι εκλύονται από δομικά υλικά, έπιπλα, παιχνίδια, ρούχα και διάφορα αξεσουάρ, ενώ στα αυτοκίνητα από τα πλαστικά εξαρτήματα που περιέχουν. Η γενικότερη επιμόλυνση του περιβάλλοντος με φθαλικές ενώσεις συμβάλλει απροσδιόριστα στα επίπεδα που υπάρχουν αυτές οι ενώσεις σε τρόφιμα, νερό και σκόνη.

Το 2001 στη Μασαχουσέτη μετρήθηκαν οι ολικές συγκεντρώσεις των φθαλικών εστέρων σε σκόνη από ένα γραφείο και 5 σπίτια και βρέθηκαν μεταξύ 0,3 - 524 $\mu\text{g}/\text{g}$ σκόνης [51].

Το 2004 μετρήθηκαν τα επίπεδα του DEHP σε σκόνη από τα σπίτια 254 παιδιών όπως και οι μεταβολίτες του DEHP στα ούρα τους. Η μέση τιμή σκόνης ήταν 508 μg DEHP/g σκόνης, ενώ δεν υπήρχε συσχέτιση με τους μεταβολίτες στα ούρα. Επομένως βγήκε το συμπέρασμα ότι η σκόνη δεν είναι κύριος παράγοντας της ολικής έκθεσης στο DEHP. Επίσης η έκθεση σε φθαλικούς εστέρες μέσω εισπνοής δεν έδειξε σημαντική συσχέτιση μεταξύ των επιπέδων του DEHP στον αέρα με τον μεταβολίτη MEHP στα ούρα. Ωστόσο υπήρξε μεγάλη συσχέτιση με τους DEP, DBP και BBP που πιθανώς δείχνει ότι η εισπνοή είναι μία σημαντική πηγή έκθεσης για τους φθαλικούς εστέρες μικρού μοριακού βάρους [52].

Το 1997 στη Νορβηγία βρέθηκε ότι ο μέσος όρος της ολικής συγκέντρωσης των φθαλικών εστέρων ανά γραμμάριο σκόνης σε 38 σπίτια ήταν 960 μg (κυμαίνονταν μεταξύ 130 -2920 $\mu\text{g}/\text{g}$ σκόνης) με το DEHP να έχει τη μεγαλύτερη συγκέντρωση (640 $\mu\text{g}/\text{g}$ σκόνης). Εκτιμήθηκε ότι η μέση έκθεση ενός ενήλικα σε DEHP από σκόνη είναι 64 $\mu\text{g}/\text{day}$ [53].

Το 2004 στο Τόκιο ανέλυσαν τα επίπεδα των φθαλικών εστέρων στον αέρα από 27 σπίτια και βρέθηκε ότι οι μέσες συγκεντρώσεις των DEP, DBP, BBP και DEHP ήταν 0,1, 0,4, 0,01 και 0,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ αντίστοιχα. Δηλαδή για έναν ενήλικα που αναπνέει 20 m^3/day εκτίθεται κατά 2,8, 0,2, και 22 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ αντιστοίχως [54].

1.6.3 Απορρόφηση από το δέρμα

Το δέρμα μπορεί να έρθει σε απευθείας επαφή με τις φθαλικές ενώσεις μέσω των ρούχων, των καλλυντικών, των αντηλιακών, των εντομοκτόνων, των προϊόντων προσωπικής υγιεινής, των παιχνιδιών, των κεριών, των προϊόντων καθαρισμού και άλλα [55].

Γενικά, η διαδερμική απορρόφηση εξαρτάται από τη χημική συγκέντρωση, τη χημική δομή, τη διαλυτότητα στο νερό, τον παράγοντα οκτανόλης-νερού μεταξύ του προϊόντος και της κεράτινης στιβάδας καθώς και την ανατομική περιοχή που έρχεται σε επαφή το εκάστοτε προϊόν (US EPA, 1992). Για παράδειγμα, η απορρόφηση των χημικών από το πρόσωπο ή τη μασχάλη μπορεί να είναι 10 φορές μεγαλύτερη απ' ό,τι από το χέρι.

Μελέτες που χρησιμοποίησαν δέρμα από τρωκτικό έδειξαν ότι η απορρόφηση των φθαλικών εστέρων από το δέρμα είναι γενικά αργή. Μια 'in vitro' σύγκριση που έγινε, έδειξε ότι το ανθρώπινο δέρμα είναι λιγότερο διαπερατό στις φθαλικές ενώσεις από το δέρμα τρωκτικού. Ωστόσο οι έρευνες που έχουν γίνει σε ανθρώπινο δέρμα είναι ελάχιστες [56, 57]. Μια 'in vivo' μελέτη για την απορρόφηση του DBP σε ανθρώπινο δέρμα στο πάνω μέρος του βραχίονα, έδειξε ότι η ροή ήταν $10 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{h}$ όταν εφαρμόστηκε σε αυτό κορεσμένο διάλυμα DBP σε προπυλενογλυκόλη [58]. Έτσι συμπέραναν ότι ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης - νερού καθορίζει σε μεγαλύτερο βαθμό την απορρόφηση των φθαλικών εστέρων από το δέρμα.

Το DMP και DBP έχουν χρησιμοποιηθεί και ως εντομοαπωθητικά [27]. Ο Αμερικανικός Οργανισμός Προστασίας του Περιβάλλοντος έβαλε σε λίστα 'ως πιθανώς τοξικά αδρανή' τα DMP, DEP, DBP και DnOP. Έτσι μπορούν να χρησιμοποιηθούν μαζί με άλλα συστατικά σε εντομοαπωθητικά, με αποτέλεσμα να υπάρχει έκθεση σε αυτά από το δέρμα ή την εισπνοή.

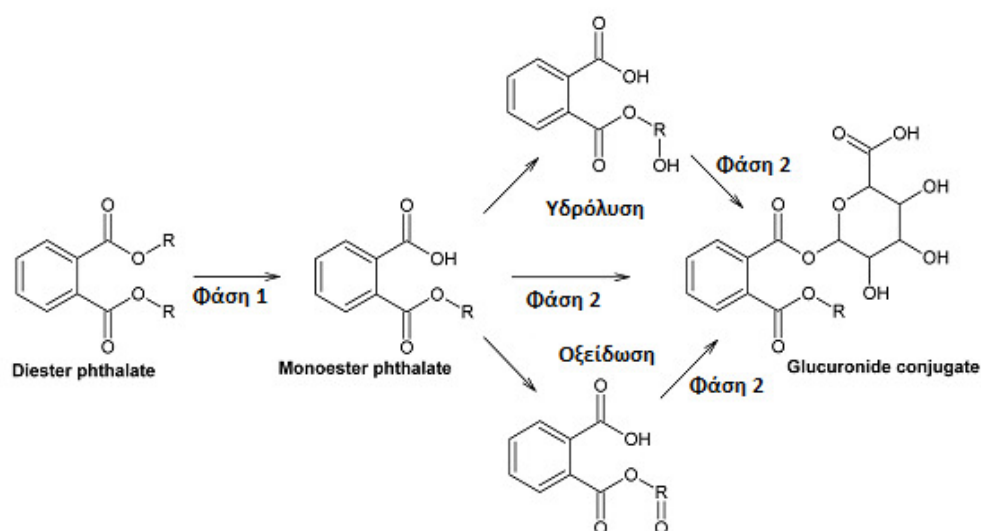
Η ακριβής έκθεση στους φθαλικούς εστέρες από εμπορικά προϊόντα που εφαρμόζονται στο δέρμα δεν είναι διαθέσιμη.

1.6.4 Ελλιπής πληροφόρηση

Ωστόσο, οι έρευνες είναι περιορισμένες για να μιλήσει κανείς με βεβαιότητα για τις διάφορες πηγές, τον τρόπο έκθεσης και τις σχετικές τους συνεισφορές στα παρατηρούμενα επίπεδα φθαλικών εστέρων στο γενικό πληθυσμό. Οι μελέτες που έχουν γίνει για την έκθεση του ανθρώπου στις φθαλικές ενώσεις μέσω της διατροφής είναι ελάχιστες, ενώ γενικά η έκθεση από τα φαρμακευτικά προϊόντα, τα φυτικά σκευάσματα και τα συμπληρώματα διατροφής δεν έχει ποσοτικοποιηθεί. Η σχετική συνεισφορά της έκθεσης μέσω του δέρματος και της εισπνοής από καλλυντικά, προϊόντα προσωπικής υγιεινής και εντομοκτόνα παραμένει άγνωστη. Η εμβρυϊκή έκθεση σε DEHP μέσω της ιατρικής φροντίδας ή άλλων πηγών κατά τη διάρκεια της εγκυμοσύνης δεν έχει ερευνηθεί, παρόλο που είναι γνωστό ότι το DEHP και οι μεταβολίτες του διαπερνούν τον πλακούντα [27].

1.7 Μεταβολισμός των φθαλικών εστέρων στον άνθρωπο

Οι φθαλικές ενώσεις μεταβολίζονται ταχύτατα στον οργανισμό του ανθρώπου σε δύο φάσεις :

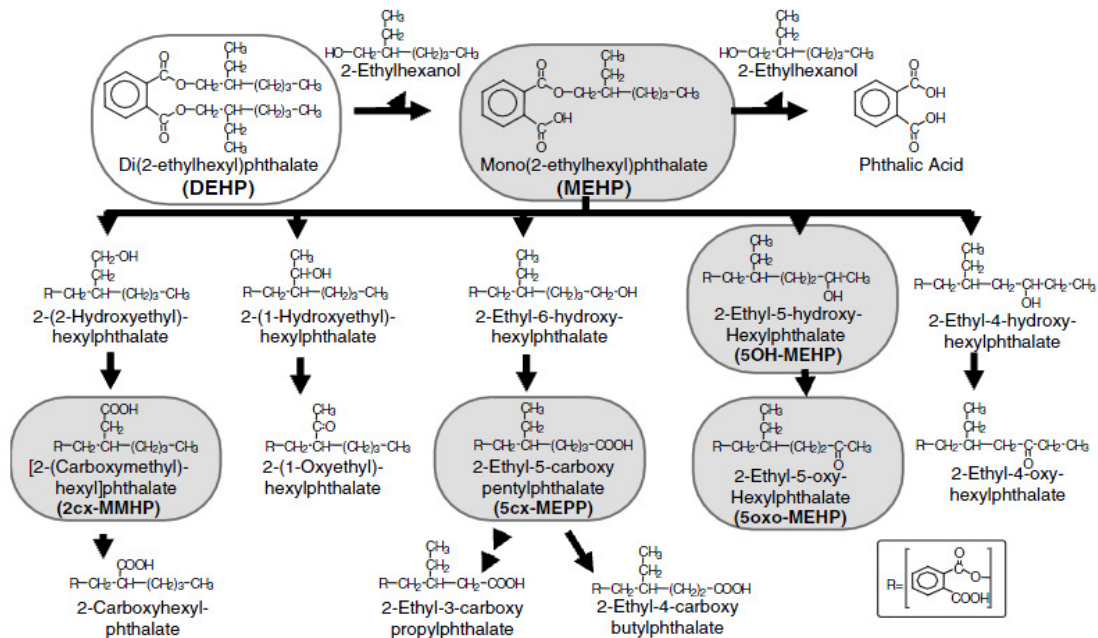


Εικόνα 3 : Μεταβολικά μονοπάτια των φθαλικών διεστέρων [59]

Η πρώτη φάση περιλαμβάνει τη μετατροπή των φθαλικών εστέρων στους αντίστοιχους μονοεστέρες τους. Η δεύτερη φάση περιλαμβάνει την υδρόλυση ή την οξείδωση των μονοεστέρων και την περαιτέρω μετατροπή τους στη γλουκορονιομένη τους μορφή. Οι ελεύθερες και οι γλουκορονιομένες μορφές των μεταβολιτών αποβάλλονται στη συνέχεια στα ούρα και στα κόπρανα.

Πιο συγκεκριμένα, οι φθαλικοί εστέρες με μικρές πλευρικές αλυσίδες (DEP, DBP) μεταβολίζονται κυρίως στους αντίστοιχους μονοεστέρες τους, οι οποίοι αποβάλλονται από τα ούρα, συνήθως στη γλουκορονιομένη τους μορφή. Οι φθαλικοί εστέρες με μεγαλύτερες πλευρικές αλυσίδες (DEHP, DnOP, DiNP) ομοίως υδρολύονται στους αντίστοιχους μονοεστέρες τους και μεταβολίζονται περαιτέρω με οξείδωση της άλκυλο πλευρικής αλυσίδας τους.

DEHP : είναι ο πλέον χρησιμοποιούμενος φθαλικός εστέρας και επιπλέον είναι αυτός που έχει μελετηθεί περισσότερο. Μεταβολίζεται ταχύτατα μέσω διάφορων αντιδράσεων οξειδωσης :



Εικόνα 4 : Μεταβολισμός του DEHP (με κύκλο παρουσιάζονται οι κύριοι μεταβολίτες του) [60]

Το DEHP μεταβολίζεται εκτενώς ανεξαιρέτως τον τρόπο έκθεσης. Το πρώτο βήμα είναι ο ταχύτατος μεταβολισμός του DEHP σε MEHP. Αυτό με τη σειρά του μεταβολίζεται μέσω της ω-οξειδωσης της πλευρικής αλειφατικής αλυσίδας στα 5OH-MEHP και 5oxo-MEHP. Ενώ μέσω της ω-1-οξειδωσης μετατρέπεται στα 5cx-MEPP και 2cx-MMHP. Λιγότερο από το 10% του αρχικού DEHP εκκρίνεται στα ούρα με τη μορφή του μονοστέρα, ενώ το υπόλοιπο εκκρίνεται με τη μορφή των οξειδωμένων μεταβολιτών του.

Ενώ στο παρελθόν, είχε δοθεί έμφαση στους μονοεστέρες των φθαλικών, βρέθηκε ότι οι δευτερεύοντες οξειδωμένοι μεταβολίτες είναι σημαντικότεροι από αναλυτική και τοξικολογική άποψη [27].

1.8 Έκθεση παιδιών σε φθαλικούς εστέρες

Οι ανησυχίες για την αύξηση των κρουσμάτων άσθματος και αλλεργιών παγκοσμίως οδήγησε σε περαιτέρω έρευνες για την εύρεση των αιτιών [61]. Το μεγαλύτερο μέρος αυτών των ερευνών επικεντρώθηκε στις οικίες, όπου τα παιδιά περνούν το μεγαλύτερο μέρος του χρόνου τους.

Έχει αποδειχθεί ότι υπάρχει συσχέτιση μεταξύ κάποιων υλικών και των εκπομπών τους με αναπνευστικές και αλλεργικές επιπτώσεις στην υγεία, συμπεριλαμβανομένου του άσθματος και των πνευμονικών λοιμώξεων, τα οποία εμφανίζονται σε παιδιά και βρέφη. Κάποια από τα υλικά που σχετίζονται είναι τα χαλιά, τα δάπεδα από PVC, οι βαφές, τα πλαστικά όπως επίσης και οι δραστηριότητες που σχετίζονται με τα υλικά αυτά.

Υψηλές συγκεντρώσεις συγκεκριμένων φθαλικών πλαστικοποιητών (που μετρήθηκαν σε σκόνη) ή η παρουσία πλαστικοποιητών σε επιφάνειες π.χ σε PVC και ο χαμηλός ρυθμός αερισμού συσχετίστηκαν με :

- αυξημένη διάγνωση άσθματος [62]
- βρογχική παρεμπόδιση [63]
- βήχα και φλέγματα [64, 65, 66]
- αλλεργίες [62, 65]
- ρινίτιδες και εκζέματα [62]
- προβλήματα στο ανώτερο αναπνευστικό [64]

1.9 Τοξικότητα των φθαλικών εστέρων και ενδοκρινικοί διαταράκτες

Από πειράματα που έγιναν σε ζώα αποδείχθηκε ότι οι φθαλικοί εστέρες είναι καρκινογόνοι και μπορούν να προκαλέσουν εμβρυϊκό θάνατο, δυσπλασίες, παθήσεις όρχεων και ήπατος, αντι-ανδρογονική δραστηριότητα, τερατογένεση, τοξικότητα κατά την αναπαραγωγή και άλλα [67, 68, 69, 70]. Το προφίλ της τοξικότητας και η δραστηριότητα ποικίλουν ανάλογα με τον φθαλικό εστέρα. Η επέκταση αυτής της τοξικότητας στους ανθρώπους παραμένει ελλιπής και αμφιλεγόμενη [71, 72]. Γίνεται πολλή συζήτηση για το φαινόμενο καρκινογένεσης στο ήπαρ όπως και για την επιρροή τους στην ανάπτυξη και στην αναπαραγωγή. Είναι πάντως γνωστό ότι οι φθαλικοί εστέρες είναι καρκινογόνοι σε ποντίκια [70, 72], ενώ η συσχέτιση με την καρκινογένεση στους ανθρώπους δεν έχει αποδειχθεί ακόμα [73, 74, 75].

Σύμφωνα με τα παραπάνω, κάποιοι φθαλικοί εστέρες και τα μεταβολικά τους παράγωγα φαίνεται να είναι τοξικά όσο αναφορά την ανάπτυξη και την αναπαραγωγική επηρεάζοντας κυρίως την ανάπτυξη του ανδρικού αναπαραγωγικού συστήματος [76, 77, 78, 79]. Οι φθαλικές ενώσεις έχουν επίσης ενοχοποιηθεί για ενδοκρινικές διαταραχές [80]. Ο ενδοκρινικός διαταράκτης είναι μια ουσία που έχει τη δυνατότητα να μεταβάλλει τη δράση της ορμόνης στον ανθρώπινο οργανισμό [50]. Έτσι, οι φθαλικοί εστέρες παρεμβαίνουν στη λειτουργία του ενδοκρινικού συστήματος, το οποίο είναι υπεύθυνο για την ανάπτυξη του φύλου, τη γενικότερη ανάπτυξη και άλλες ουσιαστικές, φυσιολογικές λειτουργίες σε θηλυκά και αρσενικά [81, 82].

Συγκρίνοντας την επίδραση των φθαλικών εστέρων σε θηλυκά και αρσενικά, υπάρχουν ομοιότητες και διαφορές. Στα ποντίκια, το DEHP δρα με παρόμοιους μηχανισμούς και είναι τοξικό για την αναπαραγωγικότητα και στα δύο φύλα. Αντιστρόφως, το DBP και ο ενεργός μεταβολίτης του, mBP, δημιουργούν διαταραχές ανάπτυξης στα αρσενικά και διαταραχές αναπαραγωγικής οδού στα θηλυκά. Έτσι, σε θηλυκά και αρσενικά διαφορετικές ενώσεις επιδρούν με τον ίδιο τρόπο ή διαφορετικά.

Συγκεκριμένα, έχει αναφερθεί ότι το DBP προκαλεί σε ποντίκια αισθητή μείωση της τεστοστερόνης και αύξηση στον αριθμό των κυττάρων Leydig των όρχεων μετά από χορήγηση DBP [83]. Επιπρόσθετα, η χορήγηση DBP σε κυοφορούντα θηλυκά προκαλεί ένα σύνδρομο που μοιάζει με το σύνδρομο δυσγενεσίας των όρχεων στους άρρενες απογόνους [84, 85]. Αυτό εμφανίζεται επειδή οι φθαλικές ενώσεις καταστέλλουν την ενδογενή παραγωγή τεστοστερόνης από τους εμβρυϊκούς όρχεις (γονάδες) και έτσι επηρεάζεται η διαδικασία διαφοροποίησης του φύλου. Ωστόσο, οι διαταραχές στην αναπαραγωγή και στην ανάπτυξη που δημιουργεί το DEHP, του οποίου η τοξικότητα επηρεάζει τα θηλυκά σε μεγαλύτερες ηλικίες από ότι τα αρσενικά, είναι ακόμα υπό συζήτηση [86]. Το DEHP και ο μεταβολίτης του MEHP φαίνεται να στοχεύουν ανάλογες θέσεις στους όρχεις (κύτταρα Sertoli) και στις ωοθήκες (κύτταρα granulose-κύτταρα ωοφόρου δίσκου). Η τοξικότητα στους όρχεις φαίνεται να συμβαίνει μέσω αναστολής του σήματος μεταφοράς της ορμόνης FSH (ωοθυλακιοτρόπος ορμόνη) [87, 88]. Επιπροσθέτως έχει αναφερθεί ορμονική διαταραχή ανάπτυξης του εμβρυϊκού όρχεως [89] και έχει αποδειχθεί ότι το DEHP επιδρά στην παραγωγή στεροειδών από τα κύτταρα Leydig ανάλογα με το στάδιο ανάπτυξης κατά την έκθεση [90]. Τελικά, η παρατεταμένη έκθεση σε DEHP αυξάνει στον ορό του αίματος των ποντικών τις συγκεντρώσεις της γοναδοτροπίνης LH (ωχρινότροπος ορμόνη) και τις ορμόνες του φύλου (τεστοστερόνη και οιστραδιόλη (E2)), που δείχνει την πιθανότητα πολλαπλών αλληλεπιδράσεων μεταξύ υποδοχέων ανδρογόνων, οιστρογόνων και στεροειδών ορμονών.

Από την άλλη, η παρουσία οιστρογονικών υποδοχέων σε άλλους ιστούς, όπως το καρδιαγγειακό σύστημα και τα οστά, συνεπάγεται ότι η αύξηση της οιστραδιόλης στον ορό του αίματος έχει επιπτώσεις και πέραν του αναπαραγωγικού συστήματος περιλαμβάνοντας τη φυσιολογία ολόκληρου του οργανισμού [91, 92].

Πρόσφατες επιδημιολογικές έρευνες έδειξαν ότι οι γυναίκες έχουν μια ιδιαίτερη έκθεση στους φθαλικούς εστέρες. Η έκθεση σε DBP έχει σαν αποτέλεσμα αυτόματες αποβολές και θηλεοποίηση των αρσενικών εμβρύων ποντικών [69, 93]. Η μακροπρόθεσμη έκθεση σε DEHP σε ενήλικα θηλυκά ποντίκια έχει επίσης επιβλαβή αποτελέσματα, περιλαμβάνοντας υποστρογονικούς ανωορρηκτικούς κύκλους και πολυκυστικές ωοθήκες [94]. Συγκεκριμένα, το DEHP, μέσω του μεταβολίτη του MEHP, δρα ως ενδιάμεσος υποδοχέας σήματος και μεταβάλλει την παραγωγή της οιστραδιόλης στις ωοθήκες, οδηγώντας σε ανωορρηξία [95].

Οι δευτερεύοντες, οξειδωμένοι μεταβολίτες του DEHP είναι αυτοί που εκκρίνονται κυρίως στα ούρα και έχει δειχθεί ότι είναι 100 φορές πιο εμβρυοτοξικοί από το μεταβολίτη MEHP [96]. Μόνο πρόσφατα διαπιστώθηκε η αντι-ανδρογονική δράση αυτών των μεταβολιτών σε σχέση με το MEHP, αποδεικνύοντας ότι έχουν μεγάλη επιρροή στη ρύθμιση του ενδοκρινικού.

Οι μελέτες που έχουν γίνει σε ανθρώπους είναι ελάχιστες αλλά αναφέρουν συσχέτιση της έκθεσης σε φθαλικούς εστέρες με κινδύνους για την υγεία. Η παρουσία των μεταβολιτών των φθαλικών εστέρων στα ανθρώπινα υγρά του σώματος δεν υποδηλώνει απαραίτητα ασθένειες. Σύμφωνα με τις πρόσφατες επιδημιολογικές μελέτες υπάρχουν αρκετοί περιορισμοί. Ωστόσο, καινούργια στοιχεία αποδεικνύουν επιβλαβείς επιδράσεις στο αναπαραγωγικό σύστημα, μετά από έκθεση στις φθαλικές ενώσεις [97]. Η ανάπτυξη ενός εμβρύου θηλαστικού σε φαινοτυπικό άρρενα εξαρτάται πρώτα από τη δημιουργία των όρχεων και δεύτερον από την παραγωγή ορμονών στους όρχεις [98]. Δηλαδή απαιτείται η συμμετοχή στην παραγωγή και στη δράση των ορμονών, όπως στα ανδρογόνα και στην αντιμυλλέριο ορμόνη. Η μη φυσιολογική ανάπτυξη των όρχεων στην εμβρυϊκή και νεογνική ηλικία μπορεί να έχει συνέπειες σε όλες τις πτυχές της λειτουργίας του αναπαραγωγικού συστήματος στην ενήλικη ζωή (π.χ. στον αριθμό των σπερματοζωαρίων) [98]. Εν αντιθέσει, η ανάπτυξη ενός εμβρύου σε θήλυ είναι ανεξάρτητο από την παραγωγή των ορμονών. Βέβαια η ανάπτυξη είναι ευαίσθητη σε μια ορμονική διαταραχή, όπως για παράδειγμα η αρσενοποίηση του θηλυκού εμβρύου μετά από έκθεση σε ανδρογόνα [98]. Επίσης, έχουν βρεθεί υψηλές συγκεντρώσεις DEHP στο αίμα γυναικών με ενδομητρίωση [99] και μια αντίστροφη σχέση των συγκεντρώσεων αυτών με τη διάρκεια εγκυμοσύνης [100].

Πρόσφατα η έκθεση σε φθαλικούς εστέρες συσχετίστηκε με αλλαγές στην πνευμονική λειτουργία [101]. Όταν οι πνεύμονες νεογέννητων ποντικών εκτέθηκαν σε DEHP εμφάνισαν ιστολογικά χαρακτηριστικά που έμοιαζαν με δείγματα αυτοψίας από πνεύμονα παιδιών με χρόνια πνευμονική νόσο, βρογχοπνευμονική δυσπλασία (BPD) [102]. Φαίνεται λοιπόν ότι τα νεογνά και γενικότερα τα παιδιά αποτελούν ομάδες υψηλού κινδύνου όταν εκτίθενται στους φθαλικούς εστέρες.

1.10 Οι φθαλικοί εστέρες στην ατμόσφαιρα

Οι φθαλικοί εστέρες παράγονται σε πολύ μεγάλους όγκους με αποτέλεσμα να ανιχνεύονται σε μεγάλες συγκεντρώσεις στο περιβάλλον, στο οποίο ελευθερώνονται κατά την παραγωγή τους, τη χρήση τους και τη διάθεση των αποβλήτων. Δηλαδή ελευθερώνονται είτε από τη διαδικασία παραγωγής είτε από τα τελικά προϊόντα. Κάθε προϊόν έχει συγκεκριμένη διάρκεια ζωής και στη συνέχεια καταλήγει στους χώρους υγειονομικής ταφής. Μία μελέτη στη Γερμανία έδειξε ότι περισσότερο από το 90% του συνόλου των φθαλικών ενώσεων απαντώνται σε υλικά των οικιακών αποβλήτων με το DEHP να κυριαρχεί [103].

1.10.1 Κατανομή των φθαλικών εστέρων μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης

Όταν οι φθαλικοί εστέρες εισέρχονται στην ατμόσφαιρα, κατανέμονται μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης. Στη συνέχεια πραγματοποιούνται μηχανισμοί απομάκρυνσης όπως αντιδράσεις οξειδωσης και φωτόλυσης, οι οποίες ακολουθούνται από διαδικασίες υγρής και ξηρής εναπόθεσης. Η εξάτμιση και η εναπόθεση συμβαίνουν ταυτόχρονα και η ισορροπία τους καθορίζεται από διάφορους παράγοντες όπως η ταχύτητα του ανέμου, η θερμοκρασία και οι φυσικοχημικές ιδιότητες των ενώσεων (τάση ατμών, διαλυτότητα στο νερό κ.α). [104]. Σε γενικές γραμμές, η μεταφορά, ο ατμοσφαιρικός χρόνος παραμονής, η εναπόθεση και οι χημικές αντιδράσεις των φθαλικών εστέρων ελέγχονται σε μεγάλο βαθμό από την κατανομή τους μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης [105].

Όπως αναφέρθηκε και πιο πάνω, η εναπόθεση των φθαλικών εστέρων μπορεί να γίνει σε ξηρές ή υγρές συνθήκες. Στην κατακρήμνιση, οι ρυπαντές απομακρύνονται με δύο τρόπους :

- Μέσω της βροχής, η οποία διαλύει τις ενώσεις που βρίσκονται στην ατμόσφαιρα και τις μετατρέπει σε αερολύματα
- Μέσω της ξηρής εναπόθεσης

Ως γνωστόν, οι φθαλικοί εστέρες δεν είναι στενά συνδεδεμένοι με την πολυμερική μήτρα κι έτσι εισέρχονται πολύ εύκολα στο περιβάλλον. Είναι χημικά σταθεροί και έχουν μεγάλη παραμονή στον αέρα [106]. Με εξαίρεση το DMP, το οποίο ανήκει στις πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs), οι υπόλοιποι φθαλικοί εστέρες ταξινομούνται ως ημιπτητικές οργανικές ενώσεις (SVOCs). Η κατανομή τους μεταξύ της αέριας φάσης και των επιφανειών στους εσωτερικούς χώρους, συμπεριλαμβανομένου των σωματιδίων και της επικαθήμενης σκόνης, είναι κοινό χαρακτηριστικό για όλες τις ημιπτητικές ενώσεις [107, 108, 109]. Καθώς αυξάνονται τα μοριακά βάρη των φθαλικών εστέρων, το κλάσμα που αντιπροσωπεύει την αέρια φάση μειώνεται, ενώ το κλάσμα που σχετίζεται με τη σωματιδιακή φάση αυξάνεται. Έτσι το DMP (M.B 194) συναντάται κυρίως στην αέρια φάση, ενώ το DiNP (M.B 418) συναντάται κυρίως στη σωματιδιακή φάση.

Η κατανομή των φθαλικών εστέρων μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης σε εξωτερικούς χώρους έχει μελετηθεί εκτενώς [25, 28, 110, 111, 112]. Κάποιες άλλες μελέτες έχουν υπολογίσει την αναμενόμενη κατανομή των φθαλικών εστέρων βασιζόμενοι στις τάσεις ατμών τους [104, 113]. Επίσης έχει γίνει μία εκτίμηση για την κατανομή μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης του BBP και DEHP σε παιδικά δωμάτια [9, 17]. Πολύ μικρή προσοχή έχει δοθεί για την κατανομή των φθαλικών εστέρων μεταξύ της αέριας φάσης και της επικαθήμενης σκόνης σε εσωτερικούς χώρους.

Συνηθίζεται οι φθαλικοί εστέρες να μετρώνται ως η συνολική συγκέντρωση τους στον αέρα [6, 13, 114]. Επιπλέον, συνηθίζεται να μετρώνται οι συγκεντρώσεις των φθαλικών εστέρων στην επικαθήμενη σκόνη σε επιφάνειες από εσωτερικούς χώρους κατοικιών [115, 52]. Οι τεχνικές δειγματοληψίας και η επεξεργασία των δειγμάτων επηρεάζει σε αρκετά μεγάλο βαθμό τα αποτελέσματα της ανάλυσης [116]. Η ανάλυση της σκόνης μπορεί να είναι περίπλοκη για το γεγονός ότι η χημική σύστασή της είναι ανομοιογενής και ποικίλει στο μέγεθος των σωματιδίων. Σε γενικές γραμμές, οι φθαλικοί εστέρες μεγαλύτερου μοριακού βάρους τείνουν να κυριαρχούν στη σκόνη.

Σε μια έρευνα που έγινε στην αστική περιοχή του Παρισιού για την εκτίμηση των ατμοσφαιρικών επιπέδων των φθαλικών εστέρων καθώς και για την κατανομή τους σε αέρια και σωματιδιακή φάση βρέθηκε ότι [28]:

- Υπήρχαν χαμηλά επίπεδα του DEHP σε σχέση με την τεράστια παραγωγή του και απρόσμενα υψηλά επίπεδα για το DBP. Αυτό ίσως οφείλεται στο χρόνο ημιζωής του DBP στην ατμόσφαιρα, ο οποίος είναι τρεις φορές μεγαλύτερος από αυτόν του DEHP [117].

- Οι φθαλικοί εστέρες βρίσκονται κυρίως στην αέρια φάση και ειδικότερα αυτοί που έχουν μικρό αριθμό ατόμων άνθρακα.

Οι μέγιστες τιμές ήταν:

- για την αέρια φάση : 59,3 ng/m³ DBP και 25,7 ng/m³ DEHP.
- για τη σωματιδιακή φάση : 4,6 ng/m³ DBP και 10,4 ng/m³ DEHP.

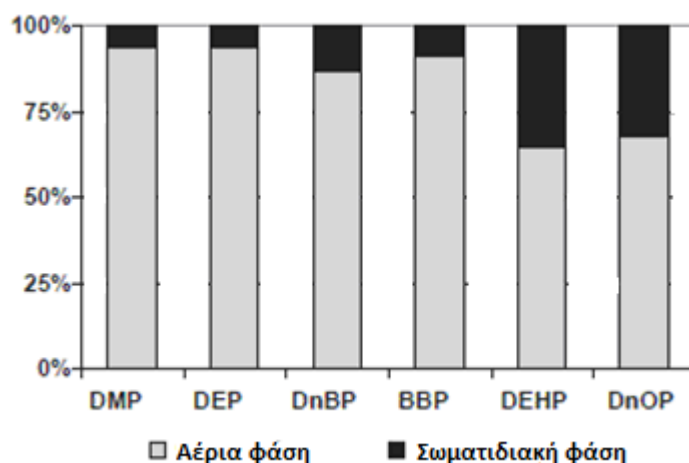
Τα συνολικά αποτελέσματα φαίνονται στον Πίνακα 5 :

Πίνακας 5 : Συγκεντρώσεις των φθαλικών εστέρων στην αέρια και σωματιδιακή φάση (ng/m³) και σε σωματίδια σκόνης (μg/g) [28]

| Αέρια φάση | Μέσος όρος | Διάμεσος τιμή | Μέγιστη τιμή | Ελάχιστη τιμή |
|-------------------------|------------|---------------|-------------------------|---------------|
| DMP | 5,9 | 5,0 | 21,2 | 0,1 |
| DEP | 9,1 | 8,7 | 24,6 | 1,7 |
| DnBP | 21,9 | 17,4 | 59,3 | 2,9 |
| BBP | 4,7 | 4,1 | 12,2 | 0,5 |
| DEHP | 13,2 | 12,3 | 25,7 | 3,4 |
| DnOP | 0,4 | 0,2 | 1,1 | 0,0 |
| ΣΡΑΕs | 55,3 | 51,4 | 109,3 | 20,6 |
| Σωματιδιακή φάση | | | ng/m³ | |
| DMP | 0,1 | 0,1 | 0,3 | 0,0 |
| DEP | 0,4 | 0,4 | 0,9 | 0,1 |
| DnBP | 1,9 | 1,8 | 4,6 | 0,6 |
| BBP | 0,3 | 0,3 | 0,5 | 0,1 |
| DEHP | 5,4 | 5,2 | 10,4 | 2,4 |
| DnOP | 0,1 | 0,1 | 0,6 | 0,0 |
| ΣΡΑΕs | 8,2 | 8,3 | 13,0 | 3,9 |
| Σωματίδια σκόνης | | | μg/g | |
| DMP | 7,6 | 3,4 | 40,7 | 1,3 |
| DEP | 20,6 | 17,2 | 38,2 | 2,6 |
| DnBP | 114,2 | 88,9 | 361,9 | 0,5 |
| BBP | 14,5 | 12,7 | 24,0 | 1,0 |
| DEHP | 296,3 | 237,4 | 631,5 | 0,3 |
| DnOP | 7,2 | 2,7 | 45,8 | 0,0 |
| ΣΡΑΕs | 461 | 411 | 1001 | 168 |

Η κατανομή των φθαλικών εστέρων μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης με ποσοστά της αέριας φάσης μεταξύ 65% και 94%, δείχνουν ότι οι εστέρες με πλευρικές αλυσίδες μικρότερες των 6 ατόμων άνθρακα (από το DMP μέχρι το DBP) βρίσκονται κυρίως

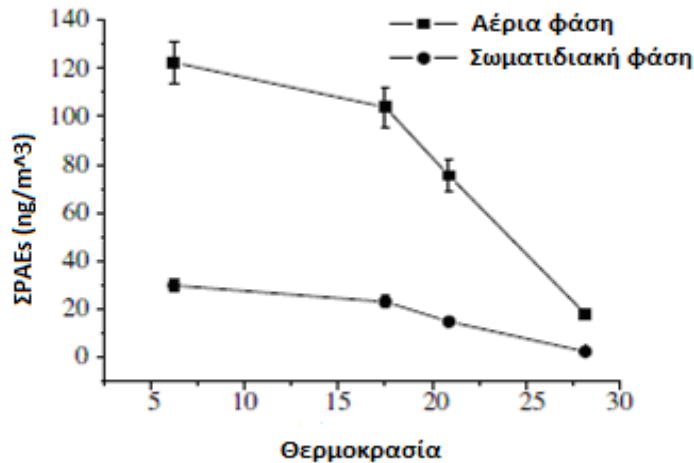
στην αέρια φάση ενώ οι εστέρες με μεγαλύτερες πλευρικές αλυσίδες συνδεόνται με τα αερολύματα, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 6 :



Εικόνα 5 : % κατανομή των φθαλικών εστέρων μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης [28]

Σε μια άλλη έρευνα που έγινε σχετικά με την κατανομή των φθαλικών εστέρων μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης στην πόλη Nanjing της Κίνας είχε παρόμοια αποτελέσματα. Για όλα τα δείγματα που αναλύθηκαν, το 75 - 89% των φθαλικών εστέρων υπήρχαν στην ατμόσφαιρα στην αέρια φάση [118].

Οι συγκεντρώσεις των φθαλικών εστέρων στην ατμόσφαιρα εξαρτώνται και από τη θερμοκρασία. Όσο αυξάνεται η θερμοκρασία, οι συγκεντρώσεις των φθαλικών εστέρων μειώνονται. Οι μέγιστες συγκεντρώσεις των φθαλικών εστέρων στην αέρια φάση ($\Sigma_6\text{PAEs } 122,3 \pm 8,4 \text{ ng/m}^3$) και στη σωματιδιακή ($\Sigma_6\text{PAEs } 29,8 \pm 2,4 \text{ ng/m}^3$) παρατηρήθηκαν κατά τον ψυχρότερο μήνα Ιανουάριο, ενώ οι ελάχιστες συγκεντρώσεις στην αέρια φάση ($\Sigma_6\text{PAEs } 18,0 \pm 1,5 \text{ ng/m}^3$) και στη σωματιδιακή ($\Sigma_6\text{PAEs } 2,4 \pm 0,5 \text{ ng/m}^3$) παρατηρήθηκαν κατά τον θερμότερο μήνα Ιούλιο. Αυτό μπορεί να συνέβη για 2 λόγους. Πρώτον, γιατί κατά το μήνα Ιούλιο είναι αυξημένες οι φωτοχημικές αντιδράσεις με τις ελεύθερες ρίζες. Δεύτερον, γιατί τον Ιανουάριο η ταχύτητα διαφυγής των ενώσεων είναι πολύ μικρότερη (βαρύτερο στρώμα αναστροφής) ενώ η φωτοχημική δραστηριότητα είναι μικρότερη λόγω των συννέφων. Στην Εικόνα 7 φαίνεται η συσχέτιση της θερμοκρασίας με την συνολική συγκέντρωση των φθαλικών εστέρων σε αέρια και σωματιδιακή φάση :

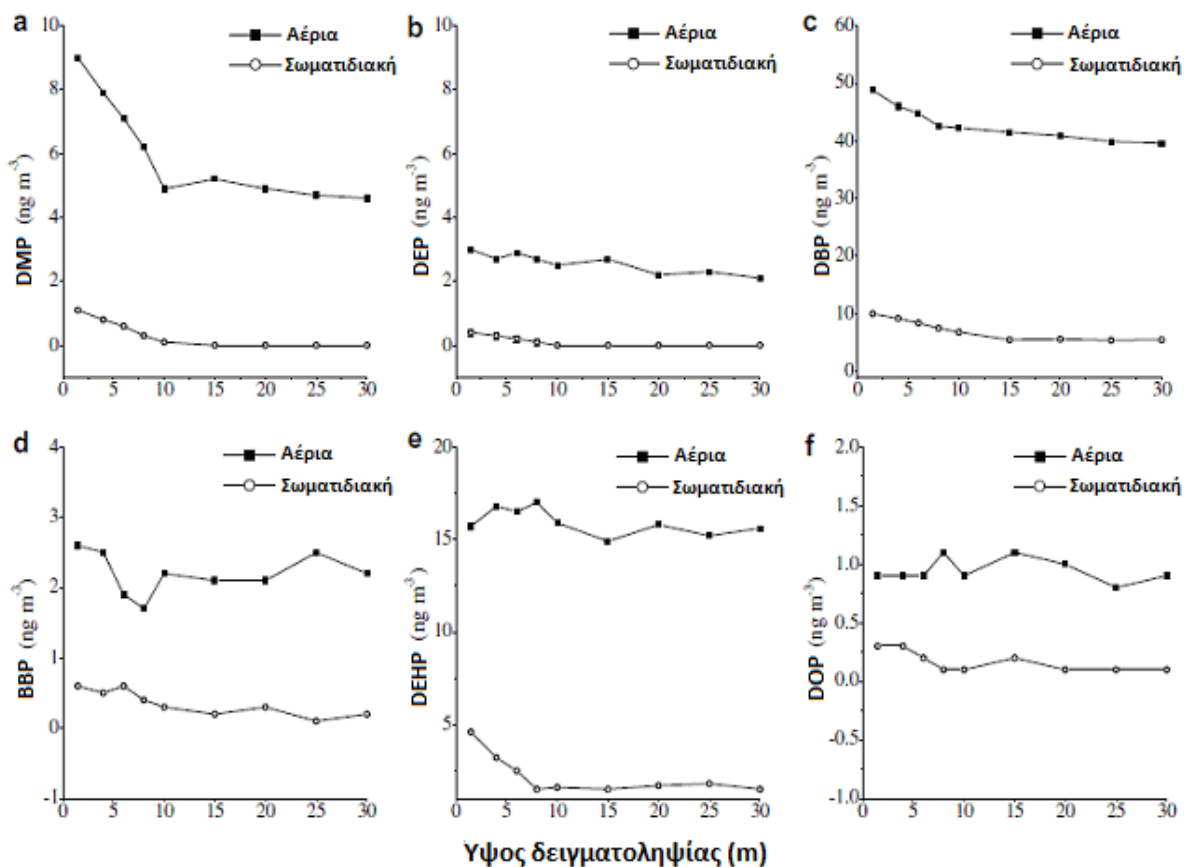


Εικόνα 6 : Συσχέτιση της θερμοκρασίας με τη συνολική συγκέντρωση των φθαλικών εστέρων στην αέρια και σωματιδιακή φάση [118]

Στην ίδια έρευνα, έγινε συσχέτιση των επιπέδων των φθαλικών ενώσεων με το ύψος της δειγματοληψίας και βρέθηκε ότι με τη μείωση του ύψους αυξάνονται οι συγκεντρώσεις τους. Συγκεκριμένα, τα επίπεδα του DEHP και DOP μειώθηκαν κατά 16 - 17% σε μεγαλύτερο ύψος (30 m), ενώ η μείωση ήταν μεγαλύτερη για τα DMP και DBP. Σε γενικές γραμμές οι συγκεντρώσεις ήταν σχετικά σταθερές σε όλα τα ύψη με κάποιες μικρές διακυμάνσεις. Επομένως, δεν υπάρχει πολύ μεγάλη εξάρτηση από το ύψος της δειγματοληψίας. Ωστόσο, οι υψηλότερες συγκεντρώσεις των φθαλικών εστέρων στην αέρια και σωματιδιακή φάση εμφανίστηκαν στο επίπεδο του εδάφους. Οι λόγοι μπορεί να είναι οι εξής :

- Η ροή του αέρα στα χαμηλά επίπεδα των δρόμων που περιτριγυρίζονται από κτίρια ύψους πάνω από 30 m είναι πιο σταθερή σε σύγκριση με τη ροή σε υψηλότερα ύψη, με αποτέλεσμα οι ατμοσφαιρικοί ρύποι να συσσωρεύονται στα χαμηλότερα ύψη [114]
- Οι βιομηχανικές, εμπορικές και ανθρωπογενείς πηγές βρίσκονται κοντά στο έδαφος
- Η διάχυση των αέριων ρυπαντών αυξάνεται με το ύψος
- Τα χονδρά σωματίδια (coarse) έχουν μεγαλύτερη ταχύτητα καθίζησης από τα λεπτά σωματίδια (fine) σε χαμηλά ύψη (1 - 30 m) [119]

Συγκρίνοντας την αέρια με τη σωματιδιακή φάση, δεν υπάρχουν μεγάλες διαφορές στη διακύμανση των φθαλικών εστέρων ανάλογα με το ύψος. Στην Εικόνα 8 φαίνεται η κατανομή των φθαλικών εστέρων σε αέρια και σωματιδιακή φάση σε σχέση με το ύψος της δειγματοληψίας :



Εικόνα 7 : Κατανομή των συγκεντρώσεων (ng/m³) σε αέρια και σωματιδιακή φάση σε σχέση με το ύψος της δειγματοληψίας των φθαλικών εστέρων (a) DMP (b) DEP (c) DBP (d) BBP (e) DEHP (f) DOP [118]

1.10.2 Οι φθαλικοί εστέρες στην ατμόσφαιρα εσωτερικών χώρων και η σύγκριση με τους εξωτερικούς χώρους

Τα τελευταία 50 χρόνια υπάρχει μια ραγδαία ανάπτυξη νέων δομικών υλικών, επίπλων και εμπορικών προϊόντων καθώς και μια αντίστοιχη «έκρηξη» νέων χημικών [1]. Ενώ τα επίπεδα έκθεσης δεν έχουν πλήρως καταγραφεί, μια τεράστια ποικιλία χημικών χρησιμοποιείται, ενώ έχουν μειωθεί σε μεγάλο βαθμό οι ρυθμοί ανταλλαγής αέρα στα κτίρια με σκοπό τη βελτίωση της ενεργειακής τους απόδοσης [1]. Οι ρυπαντές που έχουν να κάνουν με τη βιομηχανία και τις μεταφορές μεταφέρονται από τα εξωτερικά περιβάλλοντα στα εσωτερικά. Παρόλα αυτά αναμένεται ότι οι πηγές έκθεσης σε εσωτερικό περιβάλλον κυριαρχούν λόγω της χρήσης όλων αυτών των εμπορικών προϊόντων. Μάλιστα σε κάποιες μελέτες έχει αναφερθεί ότι αυτές οι πηγές είναι ο κυρίαρχος παράγοντας που επηρεάζει τις

συγκεντρώσεις των ρυπαντών στην ατμόσφαιρα των εξωτερικών χώρων σε πυκνοκατοικημένες περιοχές.

Σύμφωνα με στοιχεία πρόσφατης έρευνας, οι άνθρωποι ξοδεύουν το 88% του χρόνου τους σε εσωτερικούς χώρους, το 7% μέσα σε κάποιο όχημα και μόνο 5% σε εξωτερικούς χώρους [2, 3, 4]. Λαμβάνοντας υπόψη το μεγάλο ποσοστό χρόνου που καταναλώνει ο σημερινός άνθρωπος σε εσωτερικούς χώρους όπως η κατοικία, ο εργασιακός χώρος, οι χώροι διασκέδασης κ.τ.λ. αντιλαμβανόμαστε πόσο σημαντικός είναι ο έλεγχος της ποιότητας της ατμόσφαιρας των χώρων αυτών.

Η πρώτη αναγνώριση της σημασίας της υγιεινής του αέρα των εσωτερικών χώρων έγινε από τον Max Von Pettenjofer το 1875 [120], ο οποίος μελέτησε τις επιπτώσεις των εστιών θέρμανσης στην ατμόσφαιρα τέτοιων χώρων, ενώ το 1958 ο Phair συνέδεσε την κακή ποιότητα του με δυσμενείς επιδράσεις στην υγεία. Γενικά πάντως, πριν τη δεκαετία του 1970 τα προβλήματα που σχετίζονταν με την ποιότητα της ατμόσφαιρας σε κατοικίες και μη-βιομηχανικούς χώρους εργασίας, μελετούνταν περιστασιακά και το επίπεδο του ενδιαφέροντος ήταν χαμηλό [121]. Ως ιδιαίτερο πρόβλημα η ποιότητα της ατμόσφαιρας των εσωτερικών χώρων αναγνωρίζεται μετά το 1974.

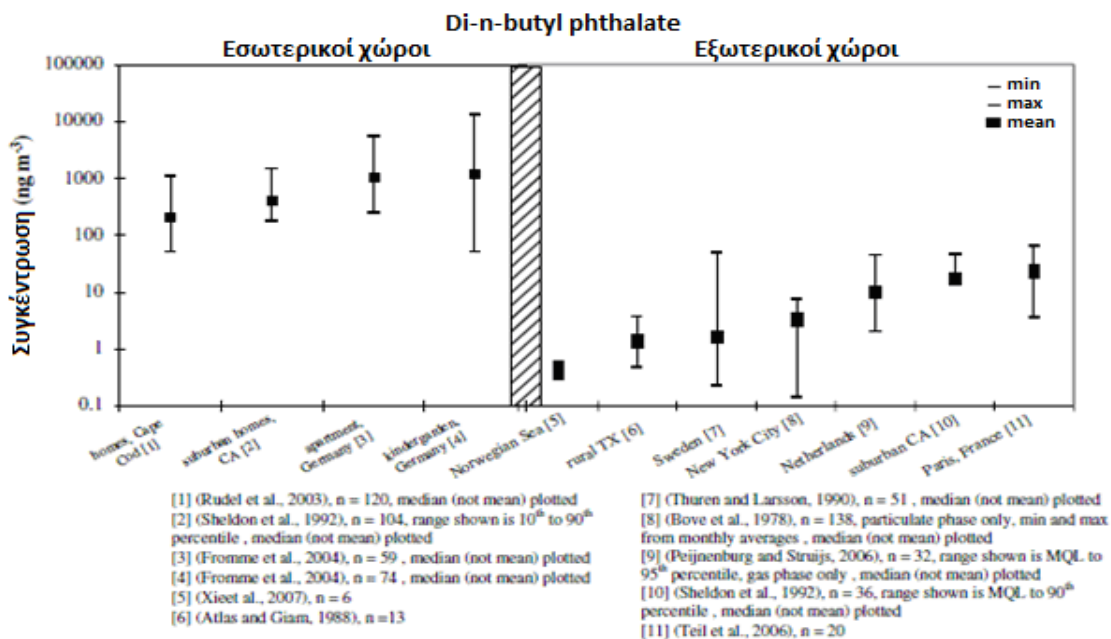
Σήμερα, η Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος των Ηνωμένων Πολιτειών (Environmental Protection Agency, EPA) κατατάσσει τη ρύπανση της ατμόσφαιρας των εσωτερικών χώρων μεταξύ των πρώτων τεσσάρων περιβαλλοντικών κινδύνων στην Αμερική [122], ενώ σύμφωνα με τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας, το 40% των κτιρίων παγκοσμίως εμφανίζει προβλήματα υγιεινής.

Γενικά η συγκέντρωση ενός ρυπαντή σε εσωτερικό χώρο εξαρτάται από :

- Το ρυθμό παραγωγής η εκπομπής του ρυπαντή
- Το ρυθμό απομάκρυνσης του ρυπαντή από την ατμόσφαιρα μέσω αντίδρασης ή εναπόθεσης
- Το ρυθμό ανταλλαγής με την εξωτερική ατμόσφαιρα
- Τη συγκέντρωση του ρυπαντή στον εξωτερικό χώρο [123]

Σε παλαιότερη έρευνα που έγινε στον Καναδά, οι συγκεντρώσεις των DEHP και DBP ήταν πολύ χαμηλές, ενώ σε κάποιες πιο πρόσφατες που έγιναν σε δωμάτια με νέο πάτωμα από PVC, τα επίπεδα των φθαλικών εστέρων κυμαίνονταν μεταξύ 200 - 300 ng/m³ για το DEHP και 150 - 260 ng/m³ για το DBP. Σε μια άλλη έρευνα που έγινε σε 125 σπίτια στην Καλιφόρνια στις αρχές του 1990, η συγκέντρωση για το DEHP ήταν 140 ng/m³ και για το DBP ήταν 630 ng/m³ (διάμεσες τιμές) [124]. Στο Βερολίνο, από δείγμα 40 σπιτιών βρέθηκαν 25 - 2.200 ng/m³ για το DEHP και 23-2.300 ng/m³ για το DBP.

Οι φθαλικοί εστέρες, εξαιτίας της φύσης των πηγών τους, συναντώνται σε πολύ μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στους εσωτερικούς χώρους [7, 22, 125]. Στους εξωτερικούς χώρους, οι συγκεντρώσεις των φθαλικών εστέρων στις αστικές και προαστιακές περιοχές είναι υψηλότερες από αυτές των αγροτικών και απομακρυσμένων περιοχών. Μια μικρή ένδειξη για τα παραπάνω φαίνεται στην Εικόνα 9 :



Εικόνα 8 : Συγκεντρώσεις (ng/m³) στην ατμόσφαιρα εσωτερικών και εξωτερικών χώρων για το DBP (σύνολο αέριας και σωματιδιακής φάσης) από επιλεγμένες μελέτες [5]

1.11 Οι φθαλικοί εστέρες σε επικαθήμενη σκόνη εσωτερικών χώρων

Οι περισσότεροι φθαλικοί εστέρες είναι ημιπτητικές ενώσεις (SVOCs) όπως αναφέρθηκε και παραπάνω. Αυτές οι ενώσεις απορροφώνται στα στερεά και συγκεκριμένα στα σωματίδια και στην επικαθήμενη σκόνη [10, 108]. Υπάρχει μια δυναμική κατανομή των φθαλικών εστέρων μεταξύ σκόνης και αέρα κι έτσι είναι σημαντική η εύρεση των επιπέδων τους και στη σκόνη και στον αέρα για να εκτιμηθεί η ανθρώπινη έκθεση μέσω εισπνοής και δερματικής επαφής σε εσωτερικούς χώρους [126]. Επίσης, έχει αποδειχθεί ότι η επικαθήμενη σκόνη σε εσωτερικούς χώρους περιέχει ουσίες που δρουν ως ενδοκρινικοί διαταράκτες καθώς και πολλά άλλα τοξικά χημικά [115, 127]. Ο πιθανός κίνδυνος έκθεσης των μικρών

παιδιών σε τοξικά χημικά μέσω της κατάποσης επιμολυσμένης σκόνης είναι ίσος ή ακόμα και πιο σημαντικός από την έκθεση μέσω της τροφής.

Η σκόνη σε εσωτερικούς χώρους είναι ένα ετερογενές μίγμα οργανικών και ανόργανων ουσιών που αποτελείται από τρίχες, χνούδια κ.τ.λ. όπως και από αιωρούμενα σωματίδια, τα οποία προέρχονται από μοκέτες και έπιπλα [127]. Οι μοκέτες αποτελούν την μεγαλύτερη αποθήκη σκόνης. Οι οργανικοί ρυπαντές δεσμεύονται στη σκόνη και είναι πιο ανθεκτικοί σε εσωτερικούς χώρους εξαιτίας του ότι δεν πραγματοποιούνται βιοτικές (π.χ. μικροβιακές) και αβιοτικές (π.χ. φωτόλυση) διαδικασίες αλλά ούτε διαδικασίες απομάκρυνσης (π.χ. εξάτμιση).

Το 2004 μετρήθηκε στη Γερμανία η σκόνη που συλλέχθηκε από σπίτια και βρέθηκαν 300 – 4.000 mg/kg σκόνης για το DEHP και 60 - 510 mg/kg για το DBP, ενώ δεν υπήρχε συσχέτιση μεταξύ των συγκεντρώσεων στον αέρα με αυτές της σκόνης [6]. Σε μια έρευνα που έγινε στη Νορβηγία βρέθηκαν 100 – 1.610 mg/kg για το DEHP, 10 – 1.030 mg/kg για το DBP και 0 - 440 mg/kg για το BBP ενώ υπήρχε σημαντική συσχέτιση των συγκεντρώσεων σε αέρα και σκόνη (μόνο για το DEHP και DBP) [53]. Στο πλαίσιο μιας έρευνας στη Γερμανία (1998) αναλύθηκαν 199 δείγματα σκόνης και βρέθηκε μέση συγκέντρωση για το DEHP 416 mg/kg με μέγιστη συγκέντρωση 7.530 mg/kg (διάμεση τιμή : 416 mg/kg). Σε μια επιδημιολογική έρευνα που πραγματοποιήθηκε στη Γερμανία το 1997, τα επίπεδα του DEHP βρέθηκαν μεταξύ 0,7 - 8.600 mg/kg (διάμεση τιμή : 735 mg/kg) [128]. Τέλος, το 2002 αναλύθηκαν στο Βερολίνο 600 δείγματα σκόνης από σπίτια, γραφεία και νηπιαγωγεία και οι συγκεντρώσεις που βρέθηκαν για το DEHP ήταν πάνω από 27.400 mg/kg [129].

1.12 Οι φθαλικοί εστέρες στην ατμόσφαιρα του εσωτερικού χώρου των αυτοκινήτων

Πέρα από τις οικίες και τους εργασιακούς χώρους, οι άνθρωποι στις μοντέρνες κοινωνίες ξοδεύουν ένα σημαντικό ποσοστό του χρόνου τους (5,5%) και στα αυτοκίνητά τους, τα οποία χρησιμοποιούν για την καθημερινή μετακίνηση από το σπίτι στο γραφείο, τα ψώνια, τη διασκέδαση και τα ταξίδια. Η καμπίνα των αυτοκινήτων έχει αναγνωριστεί ως ένα σημαντικό μικροπεριβάλλον, όπου οι άνθρωποι εκτίθενται σε μια μεγάλη ποικιλία επικίνδυνων ουσιών, όπως οι πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs), τα PBDEs και οι φθαλικοί εστέρες. Αυτό το μίγμα ουσιών ελευθερώνεται από υλικά και τελικά επιχρίσματα που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή του εσωτερικού των αυτοκινήτων. Τέτοια υλικά είναι τα πλαστικά, το ξύλο, το δέρμα, τα υφάσματα, οι κόλλες και τα στεγανωτικά υλικά. Οι έκθεση σε

αυτές τις χημικές ουσίες μπορεί να προκαλέσει αλλεργίες, συμπτώματα άσθματος, προβλήματα στα μάτια και στη μύτη, ερεθισμό στο λαιμό, βήχα, πονοκεφάλους, ερεθισμούς στο δέρμα και άλλα γενικά συμπτώματα.

Τα αποτελέσματα κάποιων πρόσφατων ερευνών έδειξαν ότι τα επίπεδα των χημικών ουσιών που ανιχνεύονται στην ατμόσφαιρα καινούργιων αυτοκινήτων είναι σημαντικά υψηλότερα από τα προτεινόμενα όρια για τους εσωτερικούς χώρους. Όταν η μυρωδιά ενός καινούργιου αυτοκινήτου εξασθενεί και τα επίπεδα των χημικών ουσιών μειώνονται με την πάροδο του χρόνου δεν σημαίνει ότι δεν υπάρχει πλέον κανένας κίνδυνος. Τα επίπεδα των ουσιών μπορούν πολύ εύκολα να αυξηθούν όταν για παράδειγμα, κατά τους καλοκαιρινούς μήνες υπάρχουν πολύ υψηλές θερμοκρασίες στο εσωτερικό των αυτοκινήτων. Άλλες πηγές που μπορούν να αυξήσουν τα επίπεδα των ουσιών ίσως είναι οι ρυπαντές από το εξωτερικό περιβάλλον που εισέρχονται στο αυτοκίνητο μέσω του συστήματος αερισμού ή από τα ανοιχτά παράθυρα, ο καπνός από τα τσιγάρα, η έκλυση ουσιών μέσα στο αυτοκίνητο, η εξάτμιση των καυσίμων, τα αποσμητικά καθώς και τα προϊόντα καθαρισμού [130].

Σε μια έρευνα του Οικολογικού Κέντρου της πόλης Ann Arbor της πολιτείας Michigan των Η.Π.Α που πραγματοποιήθηκε σε 133 οχήματα, τα οποία ήταν μοντέλα του 2000 - 2005 από 13 διαφορετικούς κατασκευαστές, βρέθηκαν οι συγκεντρώσεις που αναφέρονται στον Πίνακα 6 [131] :

Πίνακας 6 : Συγκεντρώσεις των φθαλικών εστέρων στην ατμόσφαιρα εσωτερικού χώρου αυτοκινήτων (ng/m³) από 13 διαφορετικούς κατασκευαστές

| Αυτοκινητοβιομηχανία (αριθμός δειγμάτων που ελήφθησαν) | Συνολική συγκέντρωση των φθαλικών εστέρων (ng/m³) |
|---|---|
| Volvo (10) | 3.000 |
| BMW (7) | 3.000 |
| VW (8) | 4.000 |
| General Motors (10) | 5.000 |
| Toyota USA (10) | 6.000 |
| Honda USA (10) | 6.000 |
| Mercedes (8) | 6.000 |
| Honda Import (8) | 7.000 |
| Subaru (6) | 7.000 |
| Chrysler (10) | 7.000 |
| Toyota Import (8) | 8.000 |
| Ford (10) | 10.000 |
| Hyundai (6) | 24.000 |

Επίσης αποδείχθηκε ότι η έκθεση μέσω της εισπνοής στις ενώσεις αυτές για 90 λεπτά της ώρας κατά την οδήγηση ισοδυναμεί με την έκθεση 8 ωρών σε εργασιακό χώρο.

Σημαντικοί παράγοντες για την έκθεση στους φθαλικούς εστέρες είναι επίσης η μάρκα του αυτοκινήτου, η παλαιότητα του και τα υλικά που έχουν χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή του.

Μια άλλη έρευνα σε 23 αυτοκίνητα στην περιοχή Ispra της Βόρειας Ιταλίας το χειμώνα του 2007, έδειξε ότι οι πιο άφθονοι φθαλικοί εστέρες ήταν το DBP και το DEHP με συγκεντρώσεις που κυμαίνονταν από 196 μέχρι 3.656 ng/m³. Το DMP, το BBP και το DOP δεν ανιχνεύθηκαν σε κανένα δείγμα [132].

Ωστόσο, η μελέτη της παρουσίας των φθαλικών εστέρων στο εσωτερικό των αυτοκινήτων είναι πολύ περιορισμένη και χρήζει περαιτέρω έρευνας.

1.13 Στόχοι της διατριβής

Ο κύριος σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν η ανάπτυξη κατάλληλης μεθοδολογίας για τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό των φθαλικών διεστέρων στην ατμόσφαιρα εσωτερικών χώρων με υψηλή διαχωριστική ικανότητα, ευαισθησία, επιλεκτικότητα, επαναληψιμότητα, ακρίβεια, υψηλές ανακτήσεις και κυρίως όσο το δυνατό πιο χαμηλά επίπεδα των φθαλικών εστέρων στα τυφλά δείγματα.

Οι επιμέρους στόχοι είναι:

- Η μελέτη των επιμολύνσεων κατά τη διάρκεια της ανάλυσης και οι πιθανές πηγές τους. Τα υψηλά επίπεδα των φθαλικών εστέρων στα τυφλά δείγματα είναι το πιο σημαντικό πρόβλημα που προκύπτει.
- Ο ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός των φθαλικών εστέρων σε εσωτερικούς χώρους κατοικιών.
- Ο προσδιορισμός των φθαλικών εστέρων στον άμεσο περιβάλλοντα εξωτερικό χώρο των κατοικιών και η σύγκριση με τα επίπεδα στους αντίστοιχους εσωτερικούς χώρους.
- Ο ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός των ενώσεων αυτών σε εσωτερικούς χώρους αυτοκινήτων.
- Μια πιθανή εκτίμηση της πηγής προέλευσης των φθαλικών εστέρων στις οικίες και στα αυτοκίνητα.
- Η συσχέτιση των συγκεντρώσεων των ενώσεων αυτών.
- Ο ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός των φθαλικών εστέρων σε δείγματα επικαθήμενης σκόνης από οικίες.
- Η σύγκριση των αποτελεσμάτων με αντίστοιχες μελέτες από τη βιβλιογραφία και εκτίμηση των πιθανών διαφορών τους.
- Η αξιολόγηση της επικινδυνότητας, λόγω της έκθεσης των ιδιοκτητών των κατοικιών και των αυτοκινήτων στις ενώσεις αυτές. Συγκεκριμένα η εκτίμηση της ημερήσιας πρόσληψης κυρίως μέσω της εισπνοής.

2 Πειραματικό μέρος

2.1.1 Δειγματοληψίες – συλλογή ατμοσφαιρικών δειγμάτων

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας πραγματοποιήθηκαν δειγματοληψίες από οικίες και αυτοκίνητα χημικών που εργάζονται στο Πανεπιστήμιο Κρήτης. Συγκεκριμένα συλλέχθηκαν 18 δείγματα από εσωτερικούς χώρους κατοικιών, 3 δείγματα από εξωτερικούς χώρους κατοικιών και 10 δείγματα από αυτοκίνητα. Οι δειγματοληψίες πραγματοποιήθηκαν από 02/04/2011 μέχρι 12/07/2011.

Η συλλογή των δειγμάτων έγινε με τη βοήθεια μιας αντλίας χαμηλού όγκου (Buck I.H. Sampling Pump, USA - Sigma - Aldrich). Η αντλία αυτή παρείχε εύρος ροής μέχρι 5 L/min με ακρίβεια $\pm 3\%$. Ο συγκεκριμένος δειγματολήπτης μπορούσε να προγραμματιστεί ώστε να παρέχει την ώρα έναρξης της δειγματοληψίας, την ώρα λήξης καθώς και τις τυχόν διακοπές. Ο συνολικός χρόνος της δειγματοληψίας αποθηκευόταν στη μνήμη. Επίσης μπορούσε να παρέχει τον πραγματικό όγκο του δείγματος, ο οποίος βασιζόταν στη ροή του αέρα, τον χρόνο που έχει παρέλθει καθώς και την θερμοκρασία.

Το σύστημα της δειγματοληψίας περιελάμβανε την παραπάνω αντλία, συνδεδεμένη με ένα κυλινδρικό γυάλινο υποδοχέα μέσα στον οποίο τοποθετούνταν ένας προσροφητικός αφρός πολυουρεθάνης (PUF ή Polyurethane foam, διαμέτρου 5,5 cm και ύψους 8 cm).

Κάποια προκαταρκτικά δείγματα ελήφθησαν με την αντλία Millipore και Buck με σκοπό την ανάπτυξη της μεθόδου, εκτός από το δείγμα H₂O, στο οποίο προέκυψε σφάλμα κατά τη δειγματοληψία του. Τα δείγματα αυτά παρουσιάζονται στον Πίνακα 7 :

Πίνακας 7 : Προκαταρκτικά δείγματα που ελήφθησαν για την ανάπτυξη της μεθόδου

| Δείγμα | Ημερομηνία δειγματοληψίας | Χρόνος δειγματοληψίας (h, min) | Μέσος όρος ροής άντλησης του αέρα (L/min) | Συνολικός όγκος δείγματος (L) | Αντλία |
|---------------|--------------------------------------|---|--|--|---------------|
| H01 | 02/04/2011 (Π) | 8h | 5 | 2088 | Millipore |
| H02 | 03/04/2011 (Π) | 8h και 9min | 5 | 2099 | Millipore |
| H03 | 03/04/2011 (Β) | 12h | 5 | 2780 | Millipore |
| H04 | 11/04/2011 (Η) | 24h | 5 | 5520 | Millipore |
| H06 | 06/05/2011 (Π) | 10h | 4,735 | 2835 | Buck |
| H08 | 24/05/2011 (Β) | 10h και 12min | 4 | 2611 | Millipore |
| H09 | 24/05/2011 (Β) | 10h και 54min | 4 | 2632 | Buck |
| H20 | 20/06/2011 (Β) | 10h και 9min | 4,386 | 784 | Buck |

Π : ΠΡΩΙ, Β : ΒΡΑΔΥ, Η : ΗΜΕΡΗΣΙΑ

Οι λόγοι που τελικά προτιμήθηκε η αντλία Buck αναφέρονται στο κεφάλαιο των αποτελεσμάτων.

Οικίες : Η συνολική διάρκεια της δειγματοληψίας ήταν κατά μέσο όρο 10 ώρες. Η τοποθέτηση του δειγματολήπτη γινόταν στο κέντρο του σαλονιού σε ύψος περίπου 1 m από το δάπεδο, ενώ της αντλίας στο εσωτερικό της κατοικίας και σε κάποιες περιπτώσεις έξω. Οι οικίες που έγιναν οι δειγματοληψίες διέφεραν αρκετά ως προς την παλαιότητα τους, τις συνήθειες των ιδιοκτητών τους και τα υλικά κατασκευής τους. Στον Πίνακα 8 αναφέρονται η ημερομηνία, ο χρόνος κάθε δειγματοληψίας, ο μέσος όρος της ροής άντλησης του αέρα, ο συνολικός όγκος του κάθε δείγματος και η αντλία που χρησιμοποιήθηκε σε κάθε περίπτωση :

Πίνακας 8 : Στοιχεία δειγματοληψίας για τα ατμοσφαιρικά δείγματα που ελήφθησαν από οικίες

| Δείγμα | Ημερομηνία δειγματοληψίας | Χρόνος δειγματοληψίας (h, min) | Μέσος όρος ροής άντλησης του αέρα (L/min) | Συνολικός όγκος δείγματος (L) | Αντλία |
|--------|---------------------------|--------------------------------|---|-------------------------------|--------|
| H05 | 04/04/2011 (B) | 10h | 4,683 | 2823 | Buck |
| H07 | 12/05/2011 (Π) | 9h και 28min | 4,730 | 2693 | Buck |
| H10 | 27/05/2011 (B) | 10h και 24min | 4,443 | 2757 | Buck |
| H11 | 28/05/2011 (B) | 10h και 17min | 4,449 | 2728 | Buck |
| H12 | 29/05/2011 (B) | 10h και 46min | 4,426 | 2852 | Buck |
| H13 | 31/05/2011 (B) | 10h και 39min | 4,418 | 2827 | Buck |
| H14 | 02/06/2011 (B) | 10h και 55min | 4,421 | 2892 | Buck |
| H15 | 03/06/2011 (B) | 10h και 46min | 4,419 | 2854 | Buck |
| H16 | 06/06/2011 (B) | 11h και 21min | 4,433 | 2832 | Buck |
| H17 | 07/06/2011 (B) | 11h και 25min | 4,404 | 2891 | Buck |
| H18 | 16/06/2011 (B) | 16h και 43min | 4,376 | 4169 | Buck |
| H19 | 19/06/2011 (B) | 10h και 54min | 4,411 | 2890 | Buck |
| H21 | 26/06/2011 (B) | 11h και 14min | 3,844 | 2663 | Buck |

Π : ΠΡΩΙ, Β : ΒΡΑΔΥ, Η : ΗΜΕΡΗΣΙΑ

Τα δείγματα H05 έως H18 ήταν αυτά που χρησιμοποιήθηκαν για την εξαγωγή των αποτελεσμάτων σχετικά με τις συγκεντρώσεις των φθαλικών εστέρων σε εσωτερικούς χώρους κατοικιών, ενώ αυτά που ελήφθησαν από εξωτερικούς χώρους είναι τα H19 και H21.

Αυτοκίνητα : Η συνολική διάρκεια της δειγματοληψίας ήταν κατά μέσο όρο 15 ώρες. Η τοποθέτηση του δειγματολήπτη γινόταν στο προσκέφαλο του καθίσματος του συνοδηγού, ενώ της αντλίας στα πίσω καθίσματα. Τα αυτοκίνητα διέφεραν ως προς τη μάρκα, τα κυβικά και την παλαιότητά τους. Στον Πίνακα 9 αναφέρονται η ημερομηνία, ο χρόνος κάθε δειγματοληψίας, ο μέσος όρος της ροής άντλησης του αέρα, ο συνολικός όγκος του κάθε δείγματος και η αντλία που χρησιμοποιήθηκε σε κάθε περίπτωση :

Πίνακας 9 : Στοιχεία δειγματοληψίας για τα ατμοσφαιρικά δείγματα που ελήφθησαν από αυτοκίνητα

| Δείγμα | Ημερομηνία δειγματοληψίας | Χρόνος δειγματοληψίας (h, min) | Μέσος όρος ροής άντλησης του αέρα (L/min) | Συνολικός όγκος δείγματος (L) | Αντλία |
|--------|---------------------------|--------------------------------|---|-------------------------------|--------|
| A01 | 23/05/2011 (B) | 12h και 5min | 5,404 | 4269 | Buck |
| A02 | 24/05/2011 (B) | 12h και 37min | 4,636 | 3486 | Buck |
| A03 | 28/05/2011 (B) | 15h και 52min | 3,961 | 3752 | Buck |
| A04 | 30/05/2011 (B) | 15h και 59min | 3,936 | 3791 | Buck |
| A05 | 02/06/2011 (B) | 16h και 8min | 3,942 | 3821 | Buck |
| A06 | 03/06/2011 (B) | 17h και 3min | 3,942 | 3885 | Buck |
| A07 | 06/06/2011 (B) | 15h και 35min | 3,942 | 3692 | Buck |
| A08 | 07/06/2011 (B) | 16h και 25min | 3,936 | 3821 | Buck |
| A09 | 16/06/2011 (B) | 18h και 29min | 3,936 | 4383 | Buck |
| A10 | 17/06/2011 (B) | 16h και 35min | 3,887 | 3930 | Buck |

B : ΒΡΑΔΥ

Στον Πίνακα 10 παρατίθενται κάποια επιπλέον στοιχεία για το κάθε αυτοκίνητο :

Πίνακας 10 : Γενικές πληροφορίες των υπό εξέταση αυτοκινήτων

| Δείγμα | Χρόνος παραμονής στο συτοκίνητο (λεπτά) | Κάπνισμα | Αποσμητικό χώρου | Έτος κατασκευής | Είδος καθισμάτων | Παρκάρισμα |
|----------------------------------|--|-----------------|-----------------------------|----------------------------|-----------------------------|-------------------|
| A01 (Toyota Corolla) | 60 | Όχι | Όχι | 2006 | Υφασμα | Έξω |
| A02 (Toyota Auris) | 40 | Όχι | Όχι | 2007 | Υφασμα | Έξω |
| A03 (Citroen Saxo) | 45 | Όχι | Ναι | 2001 | Υφασμα | Έξω |
| A04 (Seat Ibiza) | 40 | Ναι | Ναι | 2004 | Υφασμα | Έξω |
| A05 (Peugeot 307) | 30 | Όχι | Όχι | 2003 | Υφασμα | Έξω |
| A06 (Toyota Yaris) | 60 | Όχι | Όχι | 2002 | Υφασμα | Έξω |
| A07 (Volkswagen Lupo) | 20 | Όχι | Ναι | 1999 | Υφασμα | Έξω |
| A08 (Renault Clio) | 50 | Όχι | Όχι | 2002 | Υφασμα | Έξω |
| A09 (Seat Ibiza) | 45 | Όχι | Ναι | 2002 | Υφασμα | Έξω |
| A10 (Nissan Micra) | 50 | Όχι | Όχι | 2006 | Υφασμα | Έξω |

Για τη δειγματοληψία στα αυτοκίνητα χρησιμοποιήθηκε μπαταρία 12V. Προηγουμένως είχε γίνει δοκιμαστικός έλεγχος για τη διάρκεια που μπορεί να λειτουργήσει η μπαταρία μέχρι να αποφορτιστεί εντελώς υπό συνθήκες δειγματοληψίας (συνδεδεμένη με την αντλία και ένα δοκιμαστικό PUF). Είχε γίνει φόρτιση της μπαταρίας για 3 ώρες στα 14V. Η μπαταρία αποφορτίστηκε σε 28h και 37min. Επομένως μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για τις δειγματοληψίες για τις συγκεκριμένες δειγματοληψίες.

Επιπλέον, πριν τις δειγματοληψίες είχε γίνει βαθμονόμηση των ροών των αντλιών με ειδικό ροόμετρο. Στην Εικόνα 10 φαίνεται η αντλία που χρησιμοποιήθηκε εκτενώς (Buck) και ο γυάλινος κυλινδρικός υποδοχέας που τοποθετούνταν ο αφρός πολυουρεθάνης :



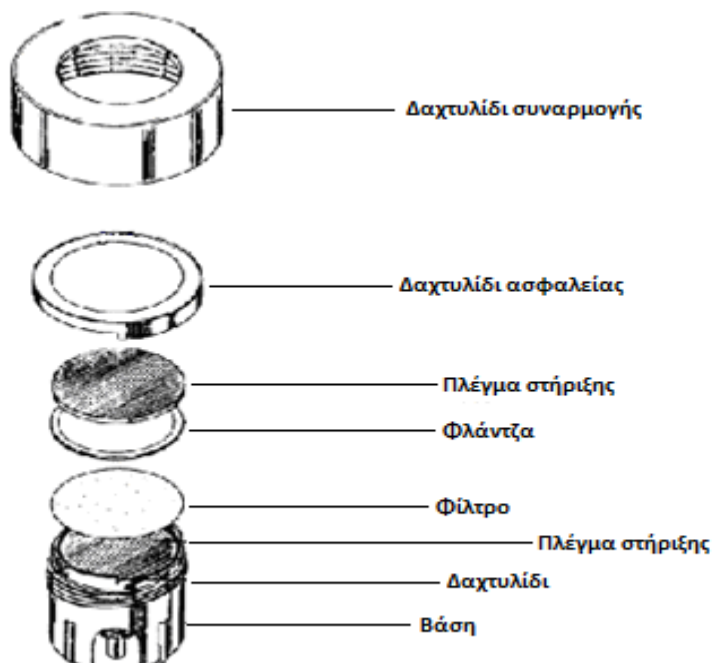
Εικόνα 9 : Η αντλία Buck (αριστερά) και ο γυάλινος υποδοχέας τοποθέτησης του PUF (δεξιά)

Καθαρισμός των PUF : Ιδιαίτερη προσοχή δόθηκε στην μεταχείριση των δειγμάτων πριν και μετά τη λήξη της συλλογής. Πριν την χρήση τους οι αφροί πολυουρεθάνης φυλάσσονταν σε κουτί επικαλυμμένο με αλουμινόχαρτο μέσα στον απαγωγό της laminae για να μην υπάρχει επιμόλυνση από την ατμόσφαιρα του εργαστηρίου. Ο καθαρισμός των PUF πραγματοποιήθηκε με τη χρήση ενός συστήματος επιταχυνόμενης εκχύλισης (Accelerated Solvent Extraction, ASE) και στη συνέχεια τοποθετούνταν σε ξηραντήρα κενού για δύο 24h μέχρι να εξατμιστεί όλη η ποσότητα των διαλυτών που χρησιμοποιήθηκαν για την εκχύλιση. Εν συνεχεία, οι αφροί πολυουρεθάνης τοποθετούνταν σε γυάλινα βάζα μέσα στον απαγωγό της laminae μέχρι την ημέρα της χρήσης τους. Μετά τη δειγματοληψία, οι αφροί πολυουρεθάνης κλείνονταν ερμητικά μέσα στα γυάλινα δοχεία, μεταφέρονταν στο εργαστήριο, όπου τοποθετούνταν στην κατάψυξη (-20 °C) μέχρι την ημέρα της ανάλυσής τους.

Τα PUF που χρησιμοποιήθηκαν ήταν σε ένα βαθμό καθαρισμένα από φθαλικούς εστέρες από την προμηθεύτρια εταιρία, Klaus Ziemer GmbH, αλλά μετά από έλεγχο διαπιστώθηκε ότι ήταν αναγκαίος ο περαιτέρω καθαρισμός τους.

2.1.2 Δειγματοληψίες – συλλογή επικαθήμενης σκόνης

Για την παρούσα εργασία, πραγματοποιήθηκαν δύο δειγματοληψίες επικαθήμενης σκόνης από δύο κατοικίες. Η συλλογή των δειγμάτων γινόταν με τη βοήθεια μιας αντλίας Millipore, στην οποία ήταν συνδεδεμένος ένας υποδοχέας τοποθέτησης του φίλτρου ινών υάλου (GFF, Glass Fiber Filter). Τα GFF που χρησιμοποιήθηκαν είχαν διάμετρο 45 mm και πριν τη χρήση τους είχαν τοποθετηθεί στο φούρνο στους 400 °C μέσα σε αλουμινόχαρτο. Εν συνεχεία τοποθετούνταν μέσα στη lamina για να μην υπάρχει επιμόλυνση από τον αέρα του εργαστηρίου μέχρι την ημέρα χρήσης τους. Μετά την δειγματοληψία, η σκόνη αφαιρούνταν επιμελώς από το φίλτρο με λαβίδα, αποδιώχνοντας ότι τυχόν τρίχες ή άλλου είδους σωματίδια υπήρχαν, και τοποθετούνταν μέσα σε γυάλινα vials στην κατάψυξη (-20 °C) μέχρι την ημέρα της ανάλυσης. Ο πλαστικός υποδοχέας του φίλτρου είχε ξεπλυθεί με υπερκάθαρο νερό και εξάνιο πριν τη δειγματοληψία και είχε τοποθετηθεί μέσα σε αλουμινόχαρτο, το οποίο προηγουμένως είχε τοποθετηθεί στο φούρνο στους 400 °C για αποφυγή τυχόν επιμολύνσεων. Στην Εικόνα 11 φαίνεται ο υποδοχέας τοποθέτησης του φίλτρου :



Εικόνα 10 : Η διάταξη του υποδοχέα τοποθέτησης του φίλτρου ινών υάλου

Για το κάθε δείγμα σκόνης (D01 και D02) συλλέχθηκαν περίπου 0,5 g, τα οποία υπολογίστηκαν μετά από αφαίρεση του βάρους του φίλτρου και του vial.

2.2 Αναλυτική διαδικασία

2.2.1 Υλικά

Όλοι οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν υψηλής καθαρότητας και ελέγχονταν πάντα πριν από τη χρήση τους, ενώ προμηθεύτριες εταιρίες είναι οι Fluka και Panreac. Επίσης όλα τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν, όπως το βαμβάκι και το άνυδρο Na_2SO_4 καθαρίστηκαν πριν από την χρήση τους. Το βαμβάκι εκχυλίστηκε 2 φορές στην ASE με διαλύτη εξάνιο : διχλωρομεθάνιο (1:1), ενώ το Na_2SO_4 εκχυλίστηκε σε συσκευή Soxhlet για ένα 24ωρο με διαλύτη μεθανόλη:ακετόνη (1:1) και δύο 24ωρα με διχλωρομεθάνιο. Μετά την εκχύλιση τοποθετήθηκαν σε ξηραντήρα κενού για 24 ώρες και στη συνέχεια φυλάχτηκαν σε γυάλινα δοχεία μέσα στη laminar.

Τα γυάλινα σκεύη που χρησιμοποιήθηκαν (vials, πιπέτες, σφαιρικές φιάλες, απιοειδείς, δοχεία συλλογής της ASE, μπουκάλια διαλυτών, δοχεία αποθήκευσης των PUF) όπως και οι λαβίδες πλένονταν επιμελώς με υπερκάθαρο νερό και ακετόνη. Εν συνεχεία τοποθετούνταν στο φούρνο στους 400 °C.

Τα καπάκια της ASE καθαρίζονταν με ξεχωριστή διαδικασία. Αρχικά ξεπλένονταν με εξάνιο και στη συνέχεια εκχυλίζονταν με ακετόνη στους υπερήχους για μισή ώρα. Έπειτα τυλίγονταν με αλουμινόχαρτο και τοποθετούνταν στο φούρνο μαζί με τα κελιά στους 70 °C.

2.2.2 Εσωτερικό πρότυπο και πρότυπο ανακτήσεως

Για τον ποσοτικό προσδιορισμό των φθαλικών εστέρων γινόταν προσθήκη του προτύπου ανάκτησης DEHP-d4 (δι(2-αιθυλεξυλ)-φθαλικός εστέρας, δευτεριωμένος), το οποίο ήταν διαλυμένο σε τολουόλιο. Σε κάθε δείγμα μεταφέρονταν 30 ul από το διάλυμα του προτύπου ανακτήσεως με τη βοήθεια σύριγγας ακριβείας. Παρασκευάστηκαν τρία πρότυπα ανάκτησης σε διαλύτη τολουόλιο με τα οποία έγινε εν τέλει ο ποσοτικός προσδιορισμός : το DEHP-d4 11a με συγκέντρωση 20 ng/ul, το DEHP-d4 11b με συγκέντρωση 10 ng/ul και το DEHP-d4 11c με συγκέντρωση 10 ng/ul. Το αρχικό διάλυμα του προτύπου ανάκτησης DEHP-d4 ήταν σε διαλύτη κυκλοεξάνιο και η προμηθεύτρια εταιρία είναι η Dr Ehrenstorfer. Για τα δείγματα της σκόνης δε χρησιμοποιήθηκε πρότυπο ανάκτησης.

Στο τέλος κάθε ανάλυσης, προστίθεντο στο κάθε δείγμα το εσωτερικό πρότυπο, το οποίο ήταν ο βενζυλικός εστέρας του βενζοϊκού οξέος (benzyl benzoate) διαλυμένο σε τολουόλιο. Σε κάθε δείγμα μεταφέρονταν 15 μl εσωτερικού προτύπου με σύριγγα ακριβείας. Παρασκευάστηκαν τέσσερα εσωτερικά πρότυπα σε διαλύτη τολουόλιο : το benzyl benzoate 11a με συγκέντρωση 78 $\text{ng}/\mu\text{l}$, το benzyl benzoate 11b με συγκέντρωση 20 $\text{ng}/\mu\text{l}$, το benzyl benzoate 11c με συγκέντρωση 19 $\text{ng}/\mu\text{l}$ και το benzyl benzoate 11d με συγκέντρωση 19 $\text{ng}/\mu\text{l}$. Το αρχικό διάλυμα του εσωτερικού προτύπου benzyl benzoate ήταν σε διαλύτη εξάνιο και η προμηθεύτρια εταιρία είναι η Dr Ehrenstorfer.

2.2.3 Εκχύλιση των ατμοσφαιρικών δειγμάτων

Κατά την έναρξη της επεξεργασίας των δειγμάτων, τα PUF απομακρύνονταν από την κατάψυξη και αφήνονταν να έρθουν σε θερμοκρασία δωματίου. Για την εκχύλιση χρησιμοποιήθηκε η συσκευή επιταχυνόμενης εκχύλισης ASE 300 (Accelerated Solvent Extraction) της Dionex (Sunnyvale, CA, USA), η οποία φαίνεται Εικόνα 12 :

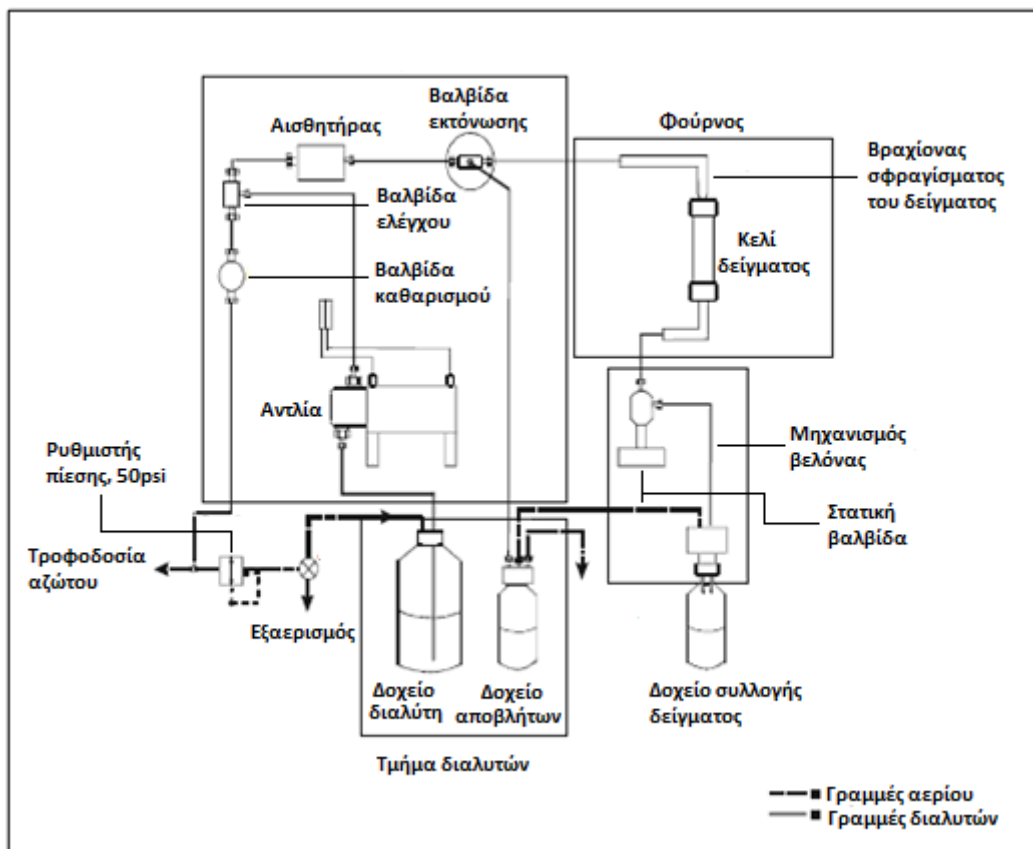


Εικόνα 11 : Συσκευή επιταχυνόμενης εκχύλισης ASE300 της Dionex

Η διαδικασία εκχύλισης με το σύστημα της ASE περιλαμβάνει συνοπτικά τα εξής στάδια:

1. Τοποθέτηση του κελιού εκχύλισης στο φούρνο του συστήματος
2. Πλήρωση του κελιού με το διαλύτη εκχύλισης
3. Θέρμανση του κελιού
4. Εκχύλιση και συλλογή
5. Προσθήκη καινούργιας ποσότητας διαλύτη
6. Εφαρμογή πίεσης για την εκκαθάριση του κελιού από το διαλύτη (purge)
7. Τελική εκτόνωση
8. Απομάκρυνση του κελιού εκχύλισης από το φούρνο

Τα δείγματα τοποθετούνταν σε ειδικά ανοξειδωτα κελιά (cells) των 66ml με τη βοήθεια λαβίδας και στη συνέχεια ακολουθούσε προσθήκη του προτύπου ανάκτησης DEHP-d4 με σύριγγα ακριβείας. Τα κελιά ασφαλιζονταν και τοποθετούνταν στη συσκευή. Κάθε φορά που γινόταν χρήση της ASE, γινόταν ένα ξέπλυμα του συστήματος σε ένα άδειο κελί. Η ακριβής διάταξη της ASE φαίνεται στην Εικόνα 13 :



Εικόνα 12 : Ακριβής διάταξη της ASE300 της Dionex

Για την εκχύλιση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε μια μέθοδος, οι παράμετροι της οποίας παρουσιάζονται στον Πίνακα 12 :

Πίνακας 11 : Παράμετροι λειτουργίας του συστήματος επιταχυνόμενης εκχύλισης για την ανάλυση των φθαλικών εστέρων στα ατμοσφαιρικά δείγματα

| | |
|---|--|
| Θερμοκρασία φούρνου | 90 °C |
| Διαρκεια κύκλου θέρμανσης (heat-up cycle time) | 5 min |
| Διάρκεια στατικού κύκλου (static cycle time) | 5 min |
| Πίεση | 1500 psi |
| Διαλύτες | 10% CH ₂ Cl ₂ - 90% n-hexane |
| Κύκλοι | 1 |
| Ποσοστό διαλύτη που προστίθεται στο κελί μετά το στατικό κύκλο (flush %) | 60% |
| Διάρκεια απομάκρυνσης του διαλύτη (purge time) | 60 sec |

Η εκχύλιση βασίζεται στη ροή πιεζόμενου διαλύτη σε υψηλή θερμοκρασία. Το ιξώδες καθώς και ο συντελεστής διάχυσης του διαλύτη αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας και της πίεσης. Τα κελιά, στα οποία τοποθετούνταν τα δείγματα, αποτελούνται από έναν κεντρικό κύλινδρο και δύο καπάκια με πορώδες υλικό και σπές που επιτρέπουν τη διέλευση του διαλύτη υπό πίεση χωρίς την απώλεια δείγματος. Κατά τη διάρκεια της εκχύλισης η πίεση αυξάνεται στο κελί με τη χρήση πνευματικής αντλίας, ενώ το κελί παραμένει στο φούρνο σε υψηλή θερμοκρασία. Μετά το τέλος της διαδικασίας, το εκχύλισμα μεταφέρεται σε ειδικά δοχεία συλλογής με τη βοήθεια του αέριου αζώτου. Για την καλή λειτουργία της ASE, γινόταν αλλαγή των peek seals και των Teflon o-rings σε τακτά χρονικά διαστήματα.



Εικόνα 13 : Ακριβής διάταξη του κελιού της ASE300

2.2.4 Εκχύλιση των δειγμάτων επικαθήμενης σκόνης

Κατά την έναρξη της επεξεργασίας, τα vials απομακρύνονταν από την κατάψυξη. Τοποθετούνταν σε κελιά της ASE (33 ml) περίπου 0,2 g σκόνης από κάθε δείγμα, αφού πρώτα στην έξοδο των κελιών είχαν τοποθετηθεί φίλτρα κυτταρίνης (Dionex Co.), ώστε να συγκρατηθούν τυχόν μεγάλα σωματίδια που περιέχονται στη σκόνη. Εν συνεχεία τα κελιά ασφαλιζονταν και τοποθετούνταν στη συσκευή. Η μέθοδος εκχύλισης που ακολουθούσε ήταν η ίδια με αυτή που αναφέρεται παραπάνω.

2.2.5 Χημική κατεργασία των ατμοσφαιρικών δειγμάτων

Μετά την εκχύλιση το κάθε δείγμα μεταφερόταν σε σφαιρική φιάλη των 250 ml από το δοχείο συλλογής της ASE, το οποίο ξεπλενόταν δύο φορές με εξάνιο. Στη συνέχεια συμπυκνωνόταν μέχρι 1 ml με τη χρήση περιστροφικού εξατμιστήρα (Rotavapor R-200, BUCHI), ο οποίος φαίνεται στην Εικόνα 15 :



Εικόνα 14 : Περιστροφικός εξατμιστήρας Rotavapor R-200 της BUCHI

Το συμπυκνωμένο εκχύλισμα μεταφερόταν με τη βοήθεια πιπέτας σε ειδικό κωνικό φιαλίδιο (Agilent) και ακολουθούσε ξέπλυμα της φιάλης με εξάνιο δύο φορές για να ανακτηθούν τυχόν μικροποσότητες φθαλικών εστέρων. Έπειτα ακολουθούσε εξάτμιση σε ήπιο ρεύμα αζώτου μέχρι τα 500 μ l. Στο τελικό στάδιο προστίθεντο συγκεκριμένος όγκος του εσωτερικού προτύπου με σύριγγα ακριβείας και τα φιαλίδια τοποθετούνταν στην κατάψυξη μέχρι την ημέρα που γινόταν ένεση στο σύστημα αέριας χρωματογραφίας - φασματομετρίας μάζας. Πριν από την ένεση τα φιαλίδια ανακινούνταν στο vortex.

2.2.6 Χημική κατεργασία των δειγμάτων επικαθήμενης σκόνης

Μετά την εκχύλιση το κάθε δείγμα μεταφερόταν σε σφαιρική φιάλη των 250 ml από το δοχείο συλλογής της ASE, το οποίο ξεπλενόταν δύο φορές με εξάνιο. Στη συνέχεια συμπυκνωνόταν μέχρι 1 ml με τη χρήση περιστροφικού εξατμιστήρα. Το συμπυκνωμένο εκχύλισμα μεταφερόταν με τη βοήθεια πιπέτας σε απιοειδή φιάλη και ακολουθούσε ξέπλυμα της φιάλης (εξάνιο).

Το εκχύλισμα έχει πάρει ένα πράσινο χρώμα. Για το λόγο αυτό φτιαχνόταν μια μικροστήλη (πιπέτα Pasteur) πακεταρισμένη με εκχυλισμένο βαμβάκι και καθαρό Na_2SO_4 (1 cm), η οποία έχει προηγουμένως ξεπλυθεί δύο φορές με εξάνιο. Στη συνέχεια ακολουθούσε έκλυση του εκχυλίσματος και ξέπλυμα της απιοειδούς (εξάνιο). Έπειτα το δείγμα συμπυκνωνόταν ξανά στο περιστροφικό εξατμιστήρα μέχρι το 1 ml και μεταφερόταν σε ειδικό φιαλίδιο μετά από ξέπλυμα της απιοειδούς (εξάνιο). Ακολουθούσε εξάτμιση σε ήπιο ρεύμα αζώτου μέχρι τα 500 μ l.

Στο τελικό στάδιο προστίθεντο συγκεκριμένος όγκος του εσωτερικού προτύπου με σύριγγα ακριβείας και τα φιαλίδια τοποθετούνταν στην κατάψυξη μέχρι την ημέρα που γινόταν ένεση στο σύστημα αέριας χρωματογραφίας-φασματομετρίας μάζας.

2.3 Οργανολογία

Για τον ποσοτικό και ποιοτικό προσδιορισμό των φθαλικών εστέρων χρησιμοποιήθηκε αέρια χρωματογραφία (Agilent 6890N) σε συνδυασμό με φασματομετρία μάζας (Agilent 5973 inert). Στην παρούσα μελέτη η πηγή ιονισμού ήταν πηγή πρόσκρουσης ηλεκτρονίων (Electron Impact, EI).

2.3.1 Αέρια χρωματογραφία-φασματογράφος μάζας τετραπολικού φίλτρου [133]

Στην αέρια χρωματογραφία το δείγμα εξατμίζεται και εγχέεται στην κεφαλή μιας χρωματογραφικής στήλης. Η έκλουση πραγματοποιείται με ροή αδρανούς αερίου, το οποίο αποτελεί την κινητή φάση, η οποία σε αντίθεση με τους περισσότερους τύπους χρωματογραφίας, δεν αλληλεπιδρά με τα μόρια του υπό ανάλυση δείγματος. Ο μόνος ρόλος της είναι η διακίνηση του δείγματος κατά μήκος της στήλης. Ο διαχωρισμός των ενώσεων βασίζεται στην κατανομή τους μεταξύ ενός μη πτητικού υγρού, ακινητοποιημένου στην επιφάνεια ενός αδρανούς στερεού. Επίσης, η πολικότητα της στατικής φάσης, θα πρέπει να ταιριάζει με αυτή των διαχωριζόμενων ουσιών. Όταν το ταίριασμα αυτό είναι ικανοποιητικό, η σειρά έκλουσης καθορίζεται από το σημείο βρασμού των ενώσεων.

Η αρχή λειτουργίας του συστήματος αέριας χρωματογραφίας-φασματομετρίας μάζας συμπεριλαμβάνει την εξάτμιση του δείγματος στο θάλαμο εισαγωγής του αερίου χρωματογράφου, τη διέλευση των ενώσεων του δείγματος σε μια τριχοειδή κολώνα υπό τη ροή του φέροντος αερίου, το διαχωρισμό των ενώσεων στην έξοδο της κολώνας και την ανίχνευση των υπό μελέτη ενώσεων στο τετραπολικό φασματογράφο μάζας.

Για τις αναλύσεις των φθαλικών εστέρων που πραγματοποιήθηκαν στο σύστημα αυτό χρησιμοποιήθηκε η τριχοειδής στήλη DB-5MS (Agilent J & W Scientific). Τα χαρακτηριστικά της συγκεκριμένης στήλης είναι τα εξής :

- Μήκος στήλης (L) : 30 m
- Εσωτερική διάμετρος (ID) : 250 μm
- Πάχος στατικής φάσης (Film thickness) : 0,25 μm
- Στατική φάση : 5% phenyl-methylpolysiloxane

Ως φέρον αέριο χρησιμοποιήθηκε αέριο Ήλιο με σταθερή ταχύτητα 33 cm/sec. Το He χρησιμοποιείται παρά το υψηλό του κόστος, λόγω της αδράνειας του πληρωτικού υλικού της

στήλης και των διαχωριζόμενων ενώσεων. Επιπλέον έχει μικρή πυκνότητα και δεν είναι εύφλεκτο σε αντίθεση με το υδρογόνο.

Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα του φούρνου για τους φθαλικούς εστέρες διαρκούσε 27 min και είχε ως εξής :

- Αρχική θερμοκρασία 60 °C
- Αύξηση έως τους 180 °C με ρυθμό 20 °C/min
- Αύξηση έως τους 290 °C με ρυθμό 10 °C/min
- Παραμονή τους 290 °C για 10 min

Όλες οι ενέσεις των ατμοσφαιρικών δειγμάτων έγιναν με αυτόματο δειγματολήπτη (Agilent Technologies 7673), η εισαγωγή του δείγματος έγινε on-column και ο όγκος του εισαγόμενου δείγματος ήταν 1 ul, ενώ των δειγμάτων επικαθήμενης σκόνης έγιναν με τη τεχνική της θερμής βελόνας σε splitless mode και ο όγκος του εισαγόμενου δείγματος ήταν επίσης 1 ul. Η θερμοκρασία του συστήματος εισαγωγής του δείγματος ακολουθούσε τη θερμοκρασία του φούρνου. Επίσης πριν από την αναλυτική στήλη, παρεμβάλλεται μια μικρή προστατευτική στήλη (guard column) χωρίς πληρωτικό υλικό, για να αυξήσει το χρόνο ζωής της, απομακρύνοντας τις μη πτητικές ενώσεις, οι οποίες προσκολλώνται στη στήλη επηρεάζοντας αρνητικά τη χρωματογραφία.

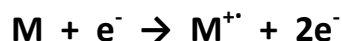
Οι συνθήκες ηλεκτρονικού ιονισμού ήταν :

- Ενέργεια ιονισμού : 70 eV
- Πολλαπλασιαστής δυναμικού ηλεκτρονίων : 1.500 – 2.000 mV

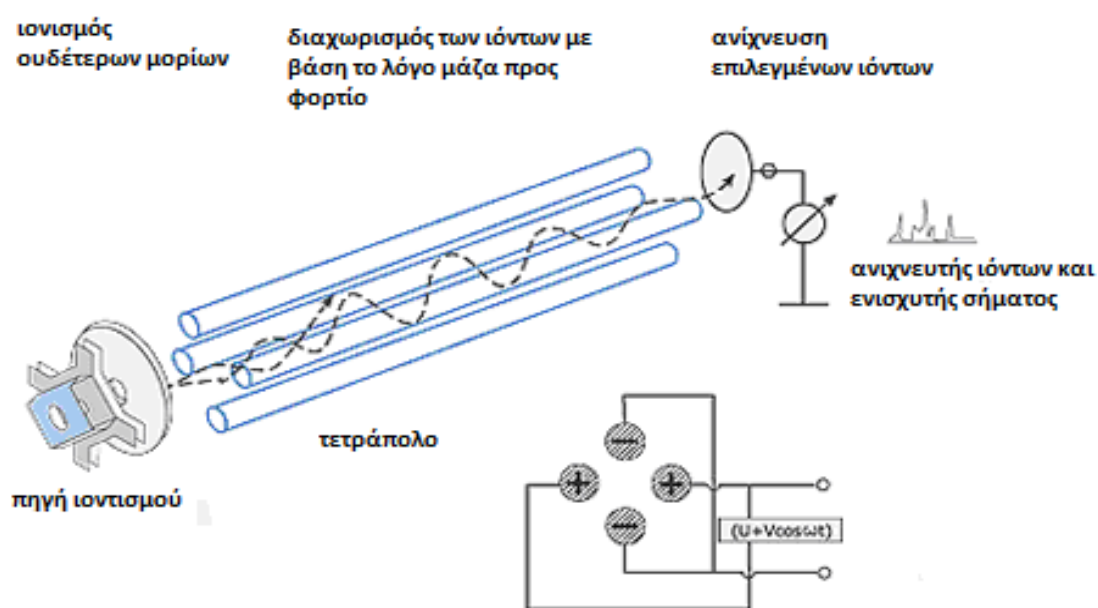
2.3.2 Αρχή λειτουργίας φασματογράφου μάζας τετραπολικού φίλτρου

Ο φασματογράφος μάζας τετραπολικού φίλτρου αποτελείται από την πηγή ιονισμού, τον αναλυτή μαζών και το σύστημα ανίχνευσης. Τα μόρια εξερχόμενα από τη στήλη εισέρχονται μέσω της γραμμής μεταβίβασης (transfer line) στην πηγή ιόντων. Στο συγκεκριμένο όργανο χρησιμοποιείται πηγή ιονισμού πρόσκρουσης ηλεκτρονίων (EI). Τα ηλεκτρόνια εκπέμπονται από ένα θερμαινόμενο νήμα ρηνίου και επιταχύνονται με μια τάση περίπου 70eV, η οποία εφαρμόζεται μεταξύ νήματος και μιας ανόδου. Οι διαδρομές ηλεκτρονίων και μορίων σχηματίζουν ορθή γωνία και διασταυρώνονται στο κέντρο της πηγής, όπου γίνεται η πρόσκρουση και ο ιονισμός. Το πρωταρχικό ιόν είναι μονοφορτισμένα θετικά ιόντα, τα οποία δημιουργούνται όταν ηλεκτρόνια μεγάλης ενέργειας πλησιάσουν τόσο, ώστε

να προκαλέσουν την απόσπαση ηλεκτρονίων από αυτά λόγω ηλεκτροστατικής άπωσης. Τα θετικά μοριακά ιόντα (κατιονικές ρίζες) παράγονται σύμφωνα με την αντίδραση :



Στη συνέχεια τα δημιουργούμενα ιόντα, εφαρμόζοντας κατάλληλα ηλεκτρικά δυναμικά, ευθυγραμμίζονται, επιταχύνονται και αποκτούν τη τελική ταχύτητα τους, με την οποία εισάγονται υπό τη μορφή ταινιωτής δέσμης στον αναλυτή μαζών που είναι ένα τετραπολικό φίλτρο. Ο τετραπολικός αναλυτής μαζών αποτελείται από τέσσερις παράλληλες μεταλλικές ράβδους, που είναι συμμετρικά τοποθετημένες, ως προς τη δέσμη των ιόντων και διαγωνίως συνδέονται ηλεκτρικά μεταξύ τους. Κάθε ζεύγος ράβδων συνδέεται με τον πόλο πηγής τάσεως, που παρέχει μια συνεχή (V_1) και εναλλασσόμενη (V_2) πηγή. Για δεδομένη συχνότητα ω και για δεδομένες τιμές V_1 και V_2 , μόνο κάποια ιόντα με συγκεκριμένο λόγο m/z θα εξέλθουν από το τετραπολικό φίλτρο, ενώ τα υπόλοιπα θα προσκρούσουν στους πόλους και θα χάσουν το φορτίο τους. Η σάρωση των τιμών m/z μπορεί να επιτευχθεί είτε μεταβάλλοντας την εφαρμοζόμενη συχνότητα ω και διατηρώντας τις τιμές των τάσεων σταθερές, είτε διατηρώντας σταθερή τη συχνότητα και μεταβάλλοντας τις τιμές των τάσεων ώστε ο λόγος τους (V_1/V_2) να είναι σταθερός. Μετά την έξοδό τους από το τετραπολικό φίλτρο, τα ιόντα προσπίπτουν στον ανιχνευτή του συστήματος, ο οποίος παράγει στην έξοδό του ηλεκτρικό σήμα ανάλογο του αριθμού των ιόντων και του φορτίου τους. Η έξοδος του ανιχνευτή συνδέεται με το σύστημα συλλογής δεδομένων, όπου καταγράφονται τα φάσματα μάζας και λαμβάνει χώρα η επεξεργασία τους. Στην Εικόνα 16 φαίνεται ένας τετραπολικός αναλυτής μαζών :



Εικόνα 15 : Τετραπολικός αναλυτής μαζών

Η ανάλυση των δειγμάτων φθαλικών εστέρων έγινε με τη Μέθοδο Επιλεγμένων Ιόντων (Selected Ion Monitoring, SIM). Επιλέγεται η ανίχνευση ορισμένων μόνο ιόντων, τα οποία γνωρίζουμε εκ των προτέρων ότι είναι χαρακτηριστικά των ενώσεων που εξετάζουμε. Η SIM είναι μια μέθοδος κατά την οποία παρακολουθείται ένα συγκεκριμένο ιόν ή ένα ζευγάρι ιόντων. Είναι χρήσιμη για την ανίχνευση μικρών ποσοτήτων ενώσεων σε σύνθετα μίγματα, όταν το φάσμα μάζας τους είναι γνωστό. Η μέθοδος αυτή εξασφαλίζει χαμηλότερα όρια ανίχνευσης αφού ο χρόνος μέτρησης των ιόντων, που επιλέγονται από το φάσμα μάζας της προς ανάλυσης ένωσης, είναι μεγαλύτερος και επιπλέον εξασφαλίζει ταχύτερη ανάλυση, αφού παρακολουθούνται λιγότερα ιόντα.

Η βαθμονόμηση του συστήματος GC-MS λαμβάνει χώρα πριν τη χρήση του, ώστε να εξασφαλιστεί η βέλτιστη λειτουργία του. Πρόκειται για μια αυτοματοποιημένη διαδικασία (autotune) κατά την οποία χρησιμοποιείται σαν ένωση βαθμονόμησης η περφλουροτριβουτυλο-αμίνη, PFTBA.

2.3.3 Χαρακτηριστικά ιόντα και εύρος παρακολούθησης

Στον Πίνακα 13 παρουσιάζονται ο χρόνος κατακράτησης των πρότυπων ενώσεων, τα ιόντα που επιλέχθηκαν για παρακολούθηση και το χρονικό διάστημα παρακολούθησής τους. Για κάθε ένωση επιλέχθηκε η παρακολούθηση δύο ιόντων :

Πίνακας 12 : Χρόνος κατακράτησης, επιλεγμένα ιόντα ποσοτικοποίησης, ιόντα επιβεβαίωσης και χρόνος παρακολούθησης των επιλεγμένων ιόντων σε σύστημα GC 6890N/MSD 5973

| Πρότυπη ένωση | Χρόνος κατακράτησης (min) | Χρόνος παρακολούθησης (min) | Ιόν ποσοτικοποίησης | Ιόν επιβεβαίωσης (% σχετική αφθονία) |
|---------------|---------------------------|-----------------------------|---------------------|--------------------------------------|
| DMP | 7,848 | 6,50 - 8,40 | 163 | 194 (8,83%) |
| DEP | 8,929 | 8,41 - 11,08 | 149 | 177 (26,25%) |
| DiBP* | 11,235 | 11,09 – 15,00 | 149 | 223 (10,19%) |
| DBP | 12,120 | | 149 | 223 (6,42%) |
| BBP | 15,568 | 15,01 – 16,00 | 149 | 206 (29,21%) |
| DEHP-d4 | 16,904 | 16,01 – 18,00 | 153 | 279 (10,00%) |
| DEHP | 16,915 | | 149 | 279 (16,65%) |
| DOP | 18,606 | 18,01 – 27,00 | 149 | 279 (13,00%) |

* φθαλικός εστέρας, ο οποίος δεν υπήρχε ως πρότυπη ένωση αλλά ανιχνεύθηκε σε όλα σχεδόν τα ατμοσφαιρικά δείγματα και ποσοτικοποιήθηκε

3 Αποτελέσματα

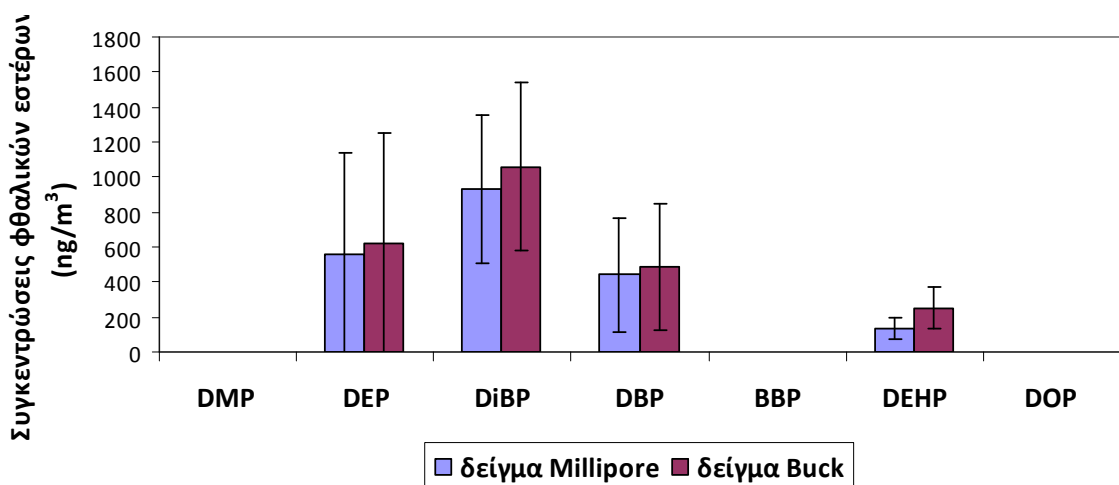
3.1 Δειγματοληψίες

3.1.1 Όγκος δείγματος

Για να διαπιστωθεί πόσος όγκος αέρα ήταν αρκετός για μία δειγματοληψία, ελήφθησαν με την αντλία Millipore δύο δείγματα από την ίδια οικία με την ίδια ροή. Για το δείγμα H03 συλλέχθηκαν 2,78 m³ αέρα σε 12 ώρες, ενώ για το H04 συλλέχθηκαν 5,52 m³ αέρα για 24 ώρες. Εν τέλει, αποδείχθηκε ότι οι ενώσεις που δεν μπορούσαν να ποσοτικοποιηθούν ή να ανιχνευθούν στο 12ωρο δείγμα, δεν μπορούσαν ούτε στο 24ωρο. Επομένως επιλέχθηκε ως χρόνος δειγματοληψίας ο μικρότερος δυνατός. Στις επόμενες δειγματοληψίες, ο χρόνος μειώθηκε ακόμα περισσότερο, περίπου στις 10 ώρες.

3.1.2 Σύγκριση αντλίας Millipore με την αντλία Buck

Για τις δειγματοληψίες των ατμοσφαιρικών δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε αρχικά η αντλία Millipore και εν συνεχεία η αντλία Buck. Για να διαπιστωθεί εάν υπάρχει διαφοροποίηση των δειγμάτων ως προς τις συγκεντρώσεις των φθαλικών εστέρων, έγινε μία παράλληλη δειγματοληψία στην ίδια οικία και με τις δύο αντλίες στην ίδια ροή (δείγματα H08-Millipore, δείγμα H09-Buck). Διαπιστώθηκε ότι η συγκεντρώσεις των φθαλικών ενώσεων στα δείγματα αυτά ήταν παρόμοια, γεγονός που φαίνεται και στην Εικόνα 17 :



Εικόνα 16 : Συγκεντρώσεις των φθαλικών εστέρων (ng/m³) στα παράλληλα δείγματα H08 (αντλία Millipore) και H09 (αντλία Buck)

Εν τέλει επιλέχθηκε η αντλία Buck λόγω μεγαλύτερης ευκολίας κατά τη μεταφορά της και τη χρήση της.

3.2 Μελέτη των πιθανών επιμολύνσεων

Οι φθαλικοί εστέρες και ειδικότερα το DEHP και το DBP συχνά προκαλούν προβλήματα στα τυφλά δείγματα. Αυτό συμβαίνει διότι οι φθαλικές ενώσεις εισέρχονται στο δείγμα κατά τη διάρκεια της ανάλυσης. Ακόμα και αν αποφευχθούν όλα τα πλαστικά που περιέχουν φθαλικούς εστέρες, υπάρχει επιμόλυνση καθώς αυτά βρίσκονται σε μεγάλες συγκεντρώσεις στην αέρια και σωματιδιακή φάση της ατμόσφαιρας. Επιμολύνουν όλες τις επιφάνειες, ειδικότερα τα γυαλικά, ακόμα και το δέρμα μας. Η επιμόλυνση του αέρα του εργαστηρίου εξαρτάται από την εποχή, τον καιρό, όπως επίσης και από το κατά πόσο γίνεται καλός αερισμός του εργαστηρίου. Στην παρούσα εργασία έγινε μια προσπάθεια ποσοτικοποίησης των διαφόρων πηγών επιμόλυνσης για να βελτιωθεί όσο το δυνατό η αναλυτική διαδικασία [134].

3.2.1 Καθαρισμός των αφρών πολυουρεθάνης

Για να βρεθεί η κατάλληλη μέθοδος καθαρισμού των PUF πραγματοποιήθηκαν δύο εναλλακτικές μέθοδοι. Η εκχύλιση των PUF σε συσκευή Soxhlet και σε σύστημα επιταχυνόμενης εκχύλισης ASE.

3.2.1.1 Εκχύλιση με συσκευή Soxhlet

Πρόκειται για μια συσκευή συνεχούς εκχυλίσεως, όπου οι βασικότερες διεργασίες που λαμβάνουν χώρα περιγράφονται συνοπτικά ακολούθως :

- Ο διαλύτης στη σφαιρική φιάλη θερμαίνεται με τη βοήθεια της θερμαντικής πηγής με σκοπό το σύστημα να γίνει κορεσμένο σε ατμούς του διαλύτη.
- Οι ατμοί αυτοί οδηγούνται μέσω του ενός από τους δύο σωλήνες (εξωτερικός) που διαθέτει η συσκευή Soxhlet προς το υπόλοιπο σύστημα και τον ψυκτήρα, ο οποίος έχει εφαρμοστεί στο πάνω άκρο της συσκευής.
- Οι ατμοί αυτοί υγροποιούνται και οδηγούνται στο χώρο της Soxhlet, όπου περιέχεται το δείγμα τοποθετημένο μέσα σε ειδικό φυσίγγιο (thimble).
- Στο στάδιο αυτό ο διαλύτης έρχεται σε επαφή, μέσω του ειδικού φυσιγγίου, με το δείγμα. Ο διαλύτης εξάγει έτσι αυτές τις ενώσεις που μας ενδιαφέρουν αφήνοντας το στερεό δείγμα μέσα στο φυσίγγιο.

- Λόγω της ανόδου της στάθμης του διαλύτη (στον οποίο περιέχονται οι εκχυλιζόμενες ουσίες), αναγκάζεται μέσω του μικρού εσωτερικού σωλήνα να ακολουθήσει μια διαδικασία αναρρόφησης και να οδηγηθεί τελικά στη σφαιρική φιάλη.
- Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται όσο παρέχεται θερμότητα στη σφαιρική φιάλη. Κάθε φορά που επαναλαμβάνεται η διαδικασία, το εκχύλισμα γίνεται πιο πλούσιο στη συγκέντρωση των ουσιών, καθώς αυτές δεν ακολουθούν την πορεία του διαλύτη.

Στην Εικόνα 18 παρατίθεται μία απλή συσκευή Soxhlet :



Εικόνα 17 : Συσκευή Soxhlet

Σε μια συσκευή Soxhlet τοποθετήθηκαν 425ml εξάνιο και 25ml διχλωρομεθάνιο (το μίγμα διαλυτών και η αναλογία τους επιλέχθηκε και στην ASE, ώστε αργότερα να γίνει σύγκριση των δύο τεχνικών) για 24 ώρες. Την επόμενη μέρα πήραμε το εκχύλισμα και το συμπυκνώσαμε σε περιστροφικό εξατμιστήρα, έπειτα έγινε συμπύκνωση σε ήπιο ρεύμα αζώτου, προσθήκη του εσωτερικού προτύπου benzyl benzoate και ένεση στον αέριο χρωματογράφο. Αποδείχθηκε ότι οι διαλύτες ήταν αρκετά καθαροί ως προς τους φθαλικούς εστέρες. Στην ίδια συσκευή Soxhlet τοποθετήσαμε ένα PUF με καινούργιους διαλύτες στην ίδια αναλογία (425ml εξάνιο και 25ml διχλωρομεθάνιο) για να δούμε κατά πόσο αυτό καθαρίζεται σε ένα 24ωρο. Την επόμενη ημέρα πήραμε ξανά το εκχύλισμα και ακολούθησε η ίδια επεξεργασία. Βρέθηκε ότι το εκχύλισμα δεν ήταν αρκετά καθαρό, οπότε η διαδικασία επαναλήφθηκε για άλλο ένα 24ωρο με καινούργιους διαλύτες και οι ποσότητες των φθαλικών εστέρων που βρέθηκαν παρατίθενται στον Πίνακα 14 :

Πίνακας 13 : Ποσότητες των φθαλικών εστέρων (ng) που βρέθηκαν σε εκχύλιση καθαρισμού PUF σε συσκευή Soxhlet μετά από δύο 24ωρα

| Ένωση | Ποσότητα (ng) |
|-------|---------------|
| DMP | 0,3 |
| DEP | 2,7 |
| DBP | 2,7 |
| BBP | 0,0 |
| DEHP | 12,5 |
| DOP | 0,0 |

Παρατηρήθηκε λοιπόν ότι το PUF καθάρισε αρκετά μετά από δύο 24ωρα. Στη συνέχεια το βάλαμε στο ξηραντήρα για ένα 24ωρο υπό κενό για την απομάκρυνση των διαλυτών.

3.2.1.2 Εκχύλιση με συστημα επιταχυνόμενης εκχύλισης (ASE)

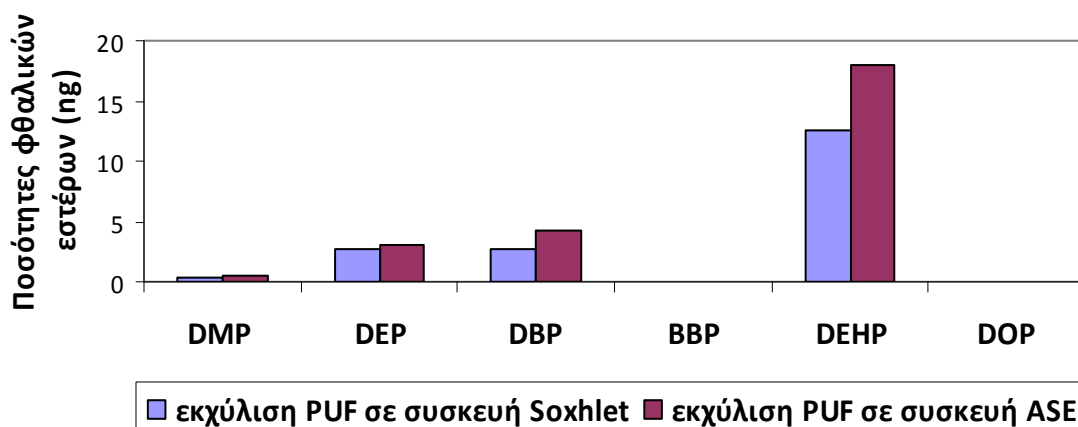
Πριν ξεκινήσουμε τη διαδικασία της εκχύλισης πραγματοποιήσαμε έλεγχο των διαλυτών. Σε μια φιάλη των 250ml βάλαμε 90 ml εξάνιο και 10ml διχλωρομεθάνιο (οι ποσότητες και η αναλογία των διαλυτών είναι ίδια με αυτή που χρησιμοποιούμε στην ASE για μία εκχύλιση), το συμπυκνώσαμε στον περιστροφικό εξατμιστήρα, έπειτα έγινε συμπύκνωση σε ήπιο ρεύμα αζώτου, προσθήκη του εσωτερικού προτύπου benzyl benzoate και ένεση στον αέριο χρωματογράφο. Αποδείχθηκε ότι οι διαλύτες ήταν αρκετά καθαροί ως προς τους φθαλικούς εστέρες. Στο επόμενο βήμα τοποθετήσαμε ένα PUF στην ASE, κάναμε μία εκχύλιση και στη συνέχεια ακολούθησε η ίδια διαδικασία με παραπάνω. Αποδείχθηκε ότι μία εκχύλιση δεν είναι αρκετή για τον καθαρισμό του PUF, επομένως η διαδικασία επαναλήφθηκε για ακόμα μία φορά όπου οι ποσότητες των φθαλικών εστέρων που βρέθηκαν παρατίθενται στον Πίνακα 15 :

Πίνακας 14 : Ποσότητες των φθαλικών εστέρων (ng) που βρέθηκαν σε εκχύλιση καθαρισμού PUF σε συσκευή επιταχυνόμενης εκχύλισης ASE

| Ένωση | Ποσότητα (ng) |
|-------|---------------|
| DMP | 0,5 |
| DEP | 3,1 |
| DBP | 4,2 |
| BBP | 0,0 |
| DEHP | 18,1 |
| DOP | 0,0 |

Επίσης παρατηρήθηκε ότι το PUF καθάρισε αρκετά μετά από δύο εκχυλίσεις. Στη συνέχεια το βάλαμε στο ξηραντήρα για ένα 24ωρο υπό κενό για την απομάκρυνση των διαλυτών.

Συγκρίνοντας τις δύο τεχνικές εκχύλισης για τον καθαρισμό του PUF παίρνουμε την Εικόνα 19 :



Εικόνα 18 : Σύγκριση καθαρισμού των PUF σε συσκευή Soxhlet και ASE

Παρατηρούμε ότι ο καθαρισμός των PUF είναι πιο αποτελεσματικός με τη συσκευή Soxhlet αλλά εν τέλει επιλέχθηκε η εκχύλιση σε συσκευή ASE καθώς υπάρχει πολύ μεγαλύτερη εξοικονόμηση διαλύτη και φυσικά χρόνου. Συγκεκριμένα, ενώ στην ASE χρειάζονται περίπου 100 ml διαλυτών για μία εκχύλιση, στη Soxhlet απαιτούνται 450 ml διαλυτών. Επιπρόσθετα, μία εκχύλιση στην ASE διαρκεί περίπου 20 λεπτά ενώ στη Soxhlet διαρκεί ένα 24ωρο.

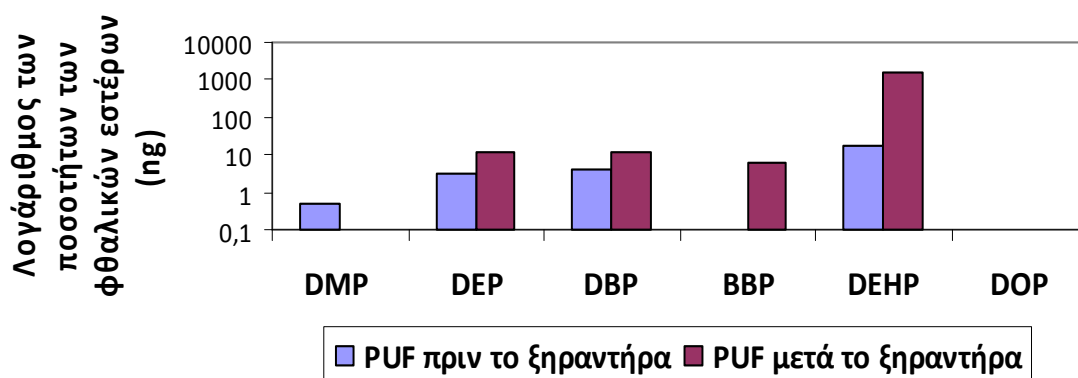
3.2.2 Έλεγχος επιμόλυνσης από το ξηραντήρα

Παίρνοντας το PUF, το οποίο είχε καθαριστεί στην ASE, από το ξηραντήρα, πραγματοποιήσαμε μία επιπλέον εκχύλιση για να δούμε αν υπάρχει επιμόλυνση στο στάδιο αυτό. Συμπυκνώσαμε το εκχύλισμα στον περιστροφικό εξατμιστήρα, έπειτα έγινε συμπύκνωση σε ήπιο ρεύμα αζώτου, προσθήκη του εσωτερικού προτύπου benzyl benzoate και ένεση στον αέριο χρωματογράφο. Οι ποσότητες των φθαλικών εστέρων που βρέθηκαν παρατίθενται στον Πίνακα 16 :

Πίνακας 15 : Ποσότητες των φθαλικών εστέρων (ng) που βρέθηκαν σε εκχύλισμα μετά από την απομάκρυνση του PUF από τον ξηραντήρα

| Ένωση | Ποσότητα (ng) |
|-------|---------------|
| DMP | 0,0 |
| DEP | 11,2 |
| DBP | 11,8 |
| BBP | 5,8 |
| DEHP | 1613,5 |
| DOP | 0,0 |

Συγκρίνοντας τις ποσότητες των φθαλικών εστέρων πριν και μετά από το στάδιο του ξηραντήρα παίρνουμε την Εικόνα 20 :



Εικόνα 19 : Σύγκριση των ποσοτήτων των φθαλικών εστέρων (ng) πριν και μετά το στάδιο του ξηραντήρα

Παρατηρήθηκε μία αρκετά μεγάλη αύξηση στις ποσότητες των φθαλικών εστέρων και ιδιαίτερα σε αυτή του DEHP. Επομένως βγήκε το συμπέρασμα ότι ο ξηραντήρας ευθυνόταν για μεγάλο μέρος της επιμόλυνσης, η οποία συνέβαινε πιθανότατα όταν σπάγαμε το κενό.

Η διαδικασία αυτή επαναλήφθηκε για ακόμα μία φορά σε ένα άλλο PUF και καταλήξαμε στο ίδιο αποτέλεσμα. Επομένως, έγινε η δοκιμή να σπάσουμε το κενό με άζωτο στην περίπτωση του PUF που είχαμε καθαρίσει με τη συσκευή Soxhlet. Προηγουμένως είχε γίνει αλλαγή και αντικατάσταση του σωλήνα από πλαστικό που συνέδεε τη φιάλη του αζώτου με το ξηραντήρα με σωλήνα από Teflon. Με τις αλλαγές αυτές παρατηρήθηκε πολύ μικρότερη επιμόλυνση.

3.2.3 Έλεγχος επιμόλυνσης από το σύστημα της ASE

Εφόσον επιλέχθηκε ως μέθοδος καθαρισμού και εκχύλισης των αφρών πολυουρεθάνης το σύστημα επιταχυνόμενης εκχύλισης, έγινε μια περαιτέρω προσπάθεια μείωσης των επιμολύνσεων.

Στην προσπάθεια αυτή έγινε έλεγχος του δοχείου συλλογής της ASE. Σε ένα ποτήρι ζέσεως τοποθετήσαμε με λαβίδα ένα καινούργιο καπάκι της ASE με διαλύτη εξάνιο. Το εκχυλίσαμε για ένα τέταρτο της ώρας στους υπερήχους. Πήραμε το εκχύλισμα, το συμπυκνώσαμε στον περιστροφικό εξατμιστήρα, έπειτα έγινε συμπύκνωση σε ήπιο ρεύμα αζώτου, προσθήκη του εσωτερικού προτύπου benzyl benzoate και ένεση στον αέριο χρωματογράφο. Οι ποσότητες των φθαλικών εστέρων που περιείχε παρατίθενται στον Πίνακα 17 :

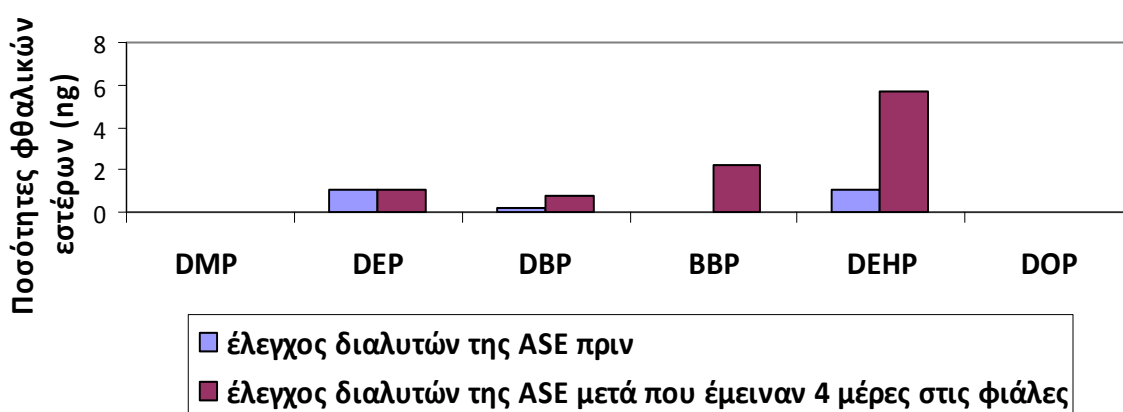
Πίνακας 16 : Ποσότητες των φθαλικών εστέρων (ng) που βρέθηκαν όταν εκχυλίσαμε το καπάκι του δοχείου συλλογής της ASE

| Ένωση | Ποσότητα (ng) |
|-------|---------------|
| DMP | 0,0 |
| DEP | 52,4 |
| DIBP | 14,4 |
| DBP | 27,4 |
| BBP | 1,0 |
| DEHP | 25,7 |
| DOP | 0,0 |

Η διαδικασία αυτή πραγματοποιήθηκε περισσότερο για ποιοτικό έλεγχο, καθώς οι ποσότητες αυτές δεν ανταποκρίνονται στην ακριβή επιμόλυνση. Όταν πραγματοποιείται εκχύλιση στην ASE δεν εκχυλίζεται το καπάκι, απλά γίνεται ένεση σε αυτό. Παρόλα αυτά βρέθηκε ότι περιέχει αρκετά μεγάλες ποσότητες φθαλικών εστέρων.

Στα πλαίσια αυτού του ελέγχου, πήραμε ένα κελί των 33 ml και το τοποθετήσαμε στην ASE. Πραγματοποιήσαμε τρεις συνεχόμενες εκχυλίσεις στο ίδιο κελί και στο ίδιο δοχείο συλλογής. Προσθέσαμε αλουμινόχαρτο ανάμεσα στο καπάκι και στο δοχείο συλλογής, το οποίο σε κάθε καινούργια εκχύλιση το αντικαθιστούσαμε για να δούμε αν η επιμόλυνση από το καπάκι αυξάνεται όσο αυτό χρησιμοποιείται. Το αλουμινόχαρτο το προσθέταμε για να μειωθεί όσο το δυνατό περισσότερο η επιμόλυνση. Παίρνοντας τα εκχυλίσματα, πραγματοποιήθηκε η ίδια διαδικασία που περιγράφεται και παραπάνω και έγιναν ενέσεις στο αέριο χρωματογράφο. Δεν παρατηρήθηκε σχεδόν καμία αλλαγή στις ποσότητες των φθαλικών εστέρων από ένεση σε ένεση, επομένως δεν υπήρχε σημαντική επιμόλυνση σε αυτό το στάδιο.

Τέλος, έγινε έλεγχος των διαλυτών που προσθέταμε στις φιάλες της ASE. Ουσιαστικά θέλαμε να ελέγξουμε εάν υφίσταται επιπλέον επιμόλυνση κατά το διάστημα που οι διαλύτες παραμένουν μέσα στις φιάλες χωρίς να χρησιμοποιούνται, όταν δηλαδή η ASE βρίσκεται εκτός λειτουργίας. Έτσι λοιπόν, προσθέσαμε καινούργιους διαλύτες στις φιάλες και αφήσαμε το σύστημα εκτός λειτουργίας για μερικές μέρες. Μετά από 4 μέρες, πραγματοποιήθηκε εκχύλιση στην ASE, ακολούθησε η διαδικασία που περιγράφεται παραπάνω και ένεση στον αέριο χρωματογράφο. Η επιπλέον επιμόλυνση φαίνεται στην Εικόνα 21, όπου έγινε σύγκριση των διαλυτών πριν και μετά τις 4 μέρες που είχαν μείνει στις φιάλες της ASE :



Εικόνα 20 : Σύγκριση των ποσοτήτων των φθαλικών εστέρων (ng) στους διαλύτες της ASE πριν και μετά από 4 μέρες που η ASE έμεινε εκτός λειτουργίας

Παρατηρούμε ότι η επιμόλυνση κυμαίνεται από 0,02-4,6 ng και θεωρείται πάρα πολύ μικρή, σχεδόν αμελητέα. Επομένως καταλήξαμε ότι μπορούσαμε να χρησιμοποιήσουμε την ASE σε ένα ασφαλές διάστημα τεσσάρων ημερών, χωρίς να είναι απαραίτητο κάθε φορά να τοποθετούμε καινούργιους διαλύτες.

3.2.4 Έλεγχος επιμόλυνσης από τα δοχεία αποθήκευσης των αφρών πολυουρεθάνης

Ένα άλλο πρόβλημα που παρουσιάστηκε στην παρούσα εργασία ήταν η αποθήκευση των PUF μετά τον καθαρισμό τους, πριν και μετά τη δειγματοληψία μέχρι την ημέρα ανάλυσής τους. Διαθέταμε γυάλινα δοχεία τα οποία είχαν πλαστικό καπάκι, επομένως ήταν απαραίτητος ο έλεγχος τους.

Βάλαμε στο γυάλινο αυτό δοχείο 20 ml εξάνιο, το κλείσαμε και το αφήσαμε για ένα 24ωρο μέσα στη lamina για να δούμε τι μπορεί να απορροφήσει. Την επόμενη μέρα συμπυκνώσαμε αυτά τα 20 ml στο περιστροφικό εξατμιστήρα, μετά σε ήπιο ρεύμα αζώτου, έγινε προσθήκη του εσωτερικού προτύπου benzyl benzoate και ένεση στον αέριο χρωματογράφο. Οι ποσότητες των φθαλικών εστέρων που βρέθηκαν παρατίθενται στον Πίνακα 18 :

Πίνακας 17 : Ποσότητες των φθαλικών εστέρων (ng) που βρέθηκαν σε 20 ml εξανίου μετά από ένα 24ωρο μέσα σε γυάλινο δοχείο

| Ένωση | Ποσότητα (ng) |
|-------|---------------|
| DMP | 0,0 |
| DEP | 28,4 |
| DIBP | 4,0 |
| DBP | 0,8 |
| BBP | 0,0 |
| DEHP | 8,4 |
| DOP | 0,0 |

Δεν παρατηρήθηκαν πολύ υψηλές ποσότητες φθαλικών εστέρων, εκτός από αυτή του DEP. Εκχυλίζοντας αργότερα μόνο το καπάκι του δοχείου φύλαξης σε εξάνιο βρέθηκαν αρκετά μεγάλες ποσότητες. Ο συνδυασμός αυτών των δύο πειραμάτων είχε σαν αποτέλεσμα αυτού του τύπου δοχεία φύλαξης να θεωρηθούν ακατάλληλα.

Αγοράστηκαν καινούργια γυάλινα δοχεία, όπου το ένα είχε γυάλινο καπάκι και το άλλο μεταλλικό με κάποια μικρή επικάλυψη πλαστικού. Η επιμόλυνση του PUF από το γυάλινο δοχείο με το μεταλλικό καπάκι ήταν εμφανώς μεγαλύτερη από αυτή με το γυάλινο καπάκι. Επομένως, επιλέχθηκε ως δοχείο αποθήκευσης των PUF το δοχείο με το γυάλινο καπάκι.

3.3 Ανάλυση τυφλών δειγμάτων

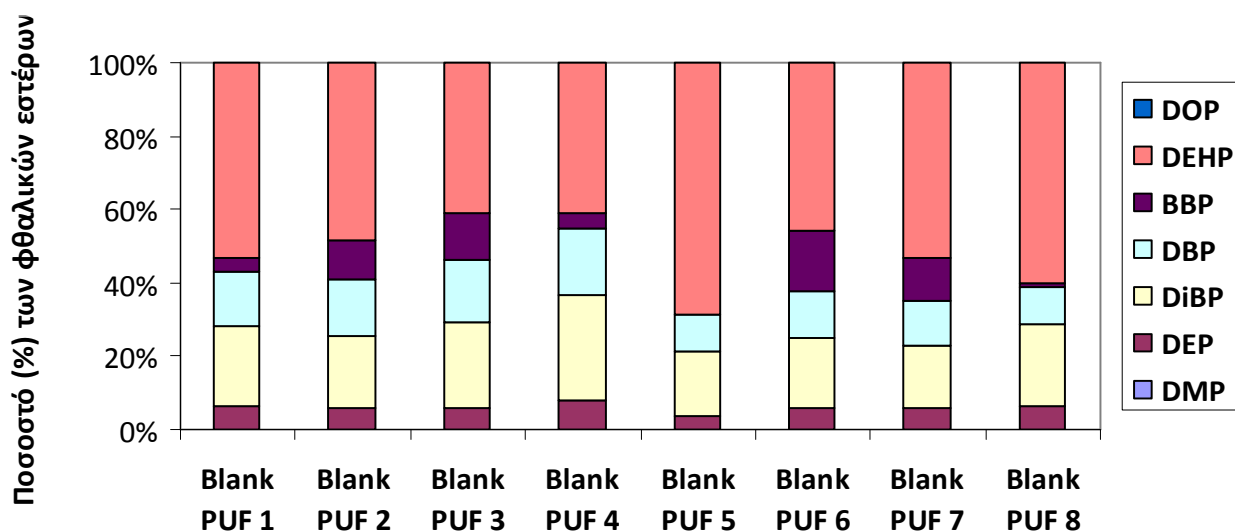
Εφόσον έγινε έλεγχος των πιθανών επιμολύνσεων και καταλήξαμε σε κάποια συμπεράσματα και στη τελική μέθοδο καθαρισμού των αφρών πολυουρεθάνης, πραγματοποιήθηκε ο τελικός έλεγχος των τυφλών δειγμάτων. Αρχικά πραγματοποιήθηκε ο καθαρισμός των PUF. Πήραμε τρία PUF και εκχυλίσαμε το καθένα από δύο φορές στην ASE με διαλύτες εξάνιο : διχλωρομεθάνιο (90 : 10). Στη συνέχεια τα τοποθετήσαμε στο ξηραντήρα για δύο 24ωρα υπό κενό ώστε να απομακρυνθούν οι διαλύτες. Αφού σπάσαμε το κενό με άζωτο, πήραμε τα PUF και τα τοποθετήσαμε στα δοχεία φύλαξης. Μετά από δύο μέρες, εκχυλίσαμε το κάθε PUF από μία φορά στην ASE, μεταφέραμε το εκχύλισμα σε σφαιρική φιάλη των 250 ml από το δοχείο συλλογής της ASE (ξεπλύματα με εξάνιο), ακολούθησε συμπύκνωση στον περιστροφικό εξατμιστήρα, μεταφορά σε ειδικό φιαλίδιο (ξεπλύματα με εξάνιο), συμπύκνωση σε ήπιο ρεύμα αζώτου, και προσθήκη 15 ul με σύριγγα ακριβείας από το εσωτερικό πρότυπο benzyl benzoate. Η διαδικασία αυτή επαναλήφθηκε τρεις φορές (δείγματα B01, B02, B03). Στη συνέχεια ακολούθησαν ενέσεις στον αέριο χρωματογράφο.

Κάθε φορά που καθαρίζονταν έξι PUF, ένα από αυτά αναλυόταν ως τυφλό δείγμα, ενώ τα υπόλοιπα χρησιμοποιούνταν για τις δειγματοληψίες. Οι συγκεντρώσεις κάθε ένωσης που προσδιορίστηκαν σε κάθε PUF αφαιρούνταν από τις συγκεντρώσεις που προσδιορίστηκαν στην αντίστοιχη πεντάδα δειγμάτων. Στον Πίνακα 19 παρατίθενται όλα τα τυφλά δείγματα που αναλύθηκαν στην παρούσα εργασία :

Πίνακας 18 : Ποσότητες των φθαλικών εστέρων (ng) σε όλα τα τυφλά δείγματα που αναλύθηκαν

| | B01 | B02 | B03 | B04 | B05 | B06 | B07 | B08 | Μέσος όρος | Τυπική απόκλιση |
|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|---------------|--------------------|
| | ng | | | | | | | | | |
| DMP | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| DEP | 10,4 | 8,4 | 10,1 | 9,7 | 6,1 | 16,4 | 7,0 | 8,6 | 9,6 | 3,1 |
| DIBP | 35,5 | 29,5 | 40,1 | 36,2 | 27,0 | 52,1 | 21,7 | 28,5 | 33,8 | 9,4 |
| DBP | 24,3 | 22,7 | 29,5 | 22,2 | 16,2 | 34,5 | 15,1 | 13,2 | 22,2 | 7,3 |
| BBP | 6,5 | 16,0 | 22,7 | 5,4 | 0,0 | 45,9 | 14,2 | 1,5 | 14,0 | 15,0 |
| DEHP | 87,1 | 72,0 | 70,6 | 51,4 | 107,5 | 125,8 | 66,1 | 78,7 | 82,4 | 24,0 |
| DOP | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| ΣΡΑΕs | 163,8 | 148,6 | 173,0 | 124,9 | 156,7 | 274,8 | 124,0 | 130,6 | 162,0 | 49,1 |

Στην Εικόνα 23 παρουσιάζονται τα % ποσοστά των φθαλικών εστέρων σε όλα τα τυφλά δείγματα που αναλύθηκαν :



Εικόνα 21 : Ποσοστό (%) των φθαλικών εστέρων σε όλα τα τυφλά δείγματα που αναλύθηκαν

Παρατηρούμε ότι σε μεγαλύτερο ποσοστό στα τυφλά δείγματα βρίσκεται το DEHP και ακολουθεί το DiBP.

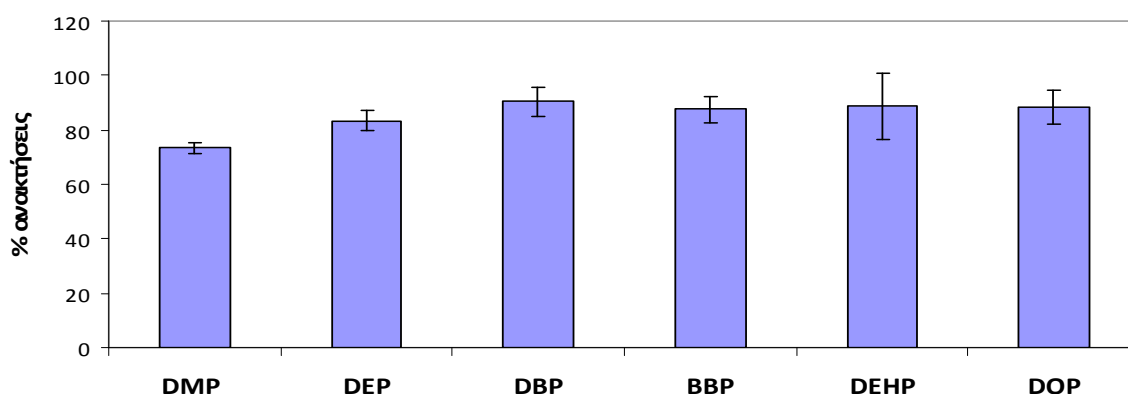
3.4 Ανακτήσεις

Ο έλεγχος των ανακτήσεων περιλαμβάνει την ανάλυση πρότυπων διαλυμάτων με γνωστή συγκέντρωση και συγκρίσιμη με τις αναμενόμενες στα πραγματικά δείγματα. Έτσι εντοπίζεται τι απώλειες υπάρχουν από τις ποσοτικοποιούμενες ενώσεις κατά τη διάρκεια της ανάλυσης, πόσο επαναλήψιμες είναι αυτές οι απώλειες και εφαρμόζονται αντίστοιχες διορθώσεις στα πραγματικά δείγματα. Ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία με αυτή των τυφλών δειγμάτων με τη μόνη διαφορά ότι πριν την επεξεργασία των PUF προστίθεντο 30 ul DEHP-d4 με σύριγγα ακριβείας και 15 ul από το πρότυπο διάλυμα μίγματος φθαλικών εστέρων. Με τη μέθοδο στη τελική της μορφή έγιναν αναλύσεις σε 5 δείγματα και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται Πίνακα 20 :

Πίνακας 19 : Ανακτήσεις των αναλυόμενων ενώσεων

| Ένωση | R01 | R02 | R03 | R04 | R05 | Μέσος όρος | Τυπική απόκλιση |
|------------|------|-------|------|------|------|------------|-----------------|
| % ανάκτηση | | | | | | | |
| DMP | 71,0 | 75,1 | 75,0 | 73,4 | 72,2 | 73,3 | 1,8 |
| DEP | 77,4 | 84,9 | 82,5 | 87,0 | 85,7 | 83,5 | 3,8 |
| DBP | 83,0 | 97,8 | 91,1 | 89,6 | 90,1 | 90,3 | 5,3 |
| BBP | 82,6 | 89,8 | 86,3 | 84,7 | 94,4 | 87,6 | 4,7 |
| DEHP | 71,3 | 102,4 | 86,6 | 84,8 | 98,5 | 88,7 | 12,3 |
| DOP | 82,5 | 93,9 | 96,5 | 84,9 | 83,9 | 88,4 | 6,4 |

Στην Εικόνα 24 παρουσιάζονται οι % ανακτήσεις των φθαλικών εστέρων από όλα τα δείγματα που αναλύθηκαν :

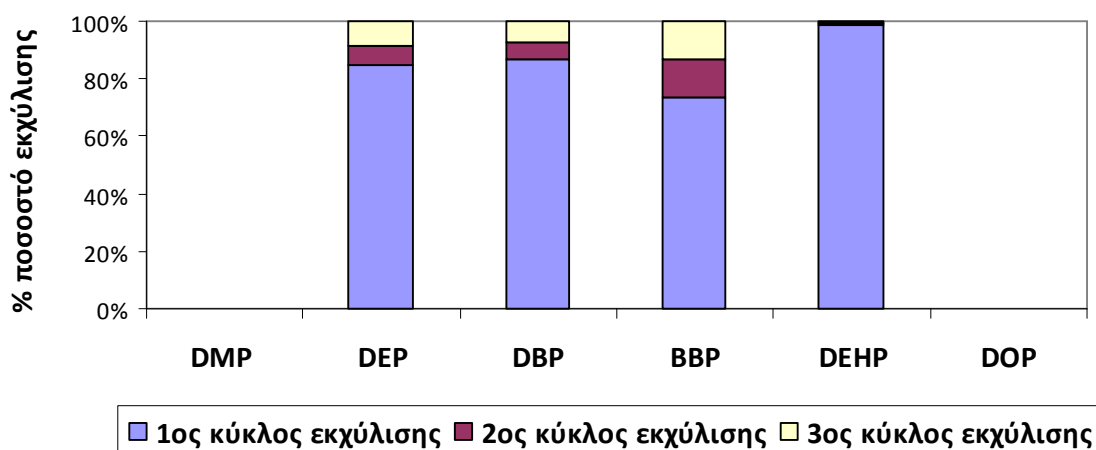


Εικόνα 22 : % ανακτήσεις των φθαλικών εστέρων σε όλα τα δείγματα που αναλύθηκαν

Παρατηρούμε ότι οι ανακτήσεις ήταν αρκετά σταθερές και ικανοποιητικές.

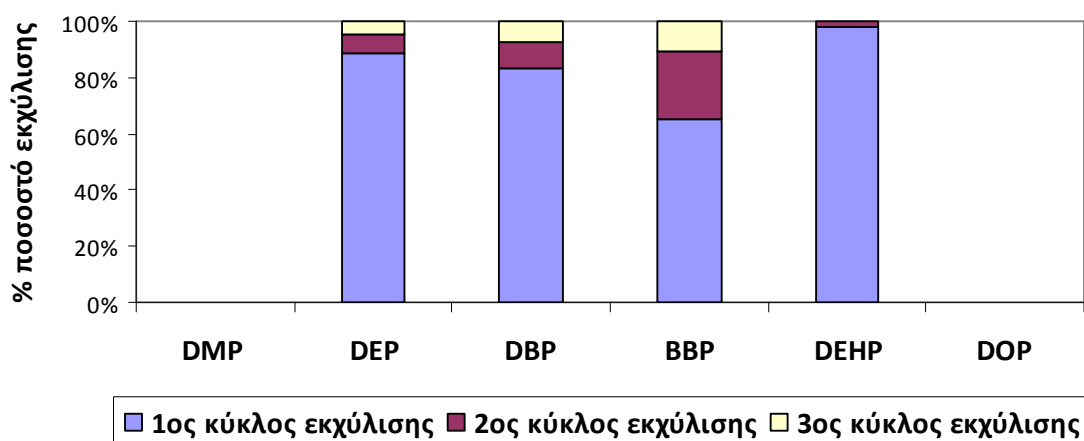
3.5 Απόδοση της εκχύλισης των δειγμάτων

Με σκοπό τον έλεγχο της απόδοσης της εκχύλισης, η μέθοδος που αναπτύχθηκε στην παρούσα μελέτη, εφαρμόστηκε σε περιβαλλοντικά δείγματα. Συγκεκριμένα θέλαμε να δούμε κατά πόσο οι ενώσεις που έχουν προσροφηθεί στα PUF εκκλύονται με μία εκχύλιση στην ASE ή με παραπάνω. Έτσι λοιπόν πήραμε δύο δείγματα (H01, H02) και εφαρμόσαμε 3 κύκλους εκχύλισης στην ASE με διαλύτες εξάνιο : διχλωρομεθάνιο (90:10). Τα αποτελέσματα για το δείγμα H01 φαίνονται στην Εικόνα 25 :



Εικόνα 23 : % ποσοστά εκχύλισης των υπό μελέτη ενώσεων στο δείγμα H01 για 3 κύκλους εκχύλισης

Τα αποτελέσματα για το δείγμα H02 φαίνονται στην Εικόνα 26 :



Εικόνα 24 : % ποσοστά εκχύλισης των υπό μελέτη ενώσεων στο δείγμα H02 για 3 κύκλους εκχύλισης

Παρατηρούμε ότι όλες σχεδόν οι ενώσεις εκλύονται σε ικανοποιητικό βαθμό με την πρώτη εκχύλιση. Στον τρίτο κύκλο εκχύλισης δεν προσδιορίστηκε σχεδόν καμία από τις ενώσεις που μας ενδιέφεραν. Επομένως θεωρήσαμε ότι ένας κύκλος εκχύλισης είναι αρκετός.

3.6 Ποσοτικός προσδιορισμός

Στην προτεινόμενη μέθοδο, ο ποσοτικός προσδιορισμός των ενώσεων έγινε με τη μέθοδο της προσθήκης προτύπου ανακτήσεως πριν την επεξεργασία του δείγματος. Με τον τρόπο αυτό τυχόν απώλειες και διαφοροποιήσεις που μπορεί να συμβούν κατά την αναλυτική μεθοδολογία, λαμβάνονται υπόψη και δεν επηρεάζουν την ακρίβεια της μεθόδου.

Συνήθως για τέτοιου είδους πρότυπα χρησιμοποιούνται ενώσεις, οι οποίες ικανοποιούν τις εξής προϋποθέσεις :

1. έχουν παρόμοια δομή με αυτές που μελετώνται
2. δεν συνεκλύονται με κάποια από τις υπό μελέτη ενώσεις και
3. δεν έχουν προσδιορισθεί στο περιβάλλον (ή έχουν προσδιορισθεί σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις)

Για το σκοπό αυτό οι πρότυπες ενώσεις που χρησιμοποιούνται είναι κατά κανόνα οι αντίστοιχες δευτεριωμένες. Στην παρούσα μελέτη η ένωση που χρησιμοποιήθηκε για αυτό το σκοπό είναι η DEHP-d4.

Για να πραγματοποιηθεί ο ποσοτικός προσδιορισμός μιας υπό μελέτη ένωσης x στα δείγματα μας, ήταν απαραίτητος ο υπολογισμός του σχετικού συντελεστή απόκρισης (Relative Response Factor, RRF) της συγκεκριμένης ένωσης ως προς το πρότυπο ανάκτησης. Για το σκοπό αυτό γνωστή ποσότητα από την προς ανάλυση ένωση αναμίχθηκε με γνωστή ποσότητα από το αντίστοιχο πρότυπο ανάκτησης και από το διάλυμα αυτό έγινε ένεση στο GC-MS υπό τις ίδιες συνθήκες που αναλύθηκαν και τα δείγματά μας. Ο σχετικός συντελεστής απόκρισης για τη συγκεκριμένη ένωση x υπολογίζεται από την εξίσωση :

$$RRF_x = \frac{A_x * C_{IS}}{A_{IS} * C_x}$$

Όπου RRF_x είναι ο σχετικός συντελεστής απόκρισης της συγκεκριμένης ένωσης x, A_x είναι η επιφάνεια ολοκλήρωσης της κορυφής της ένωσης x, A_{IS} είναι η επιφάνεια ολοκλήρωσης του εσωτερικού προτύπου του C_x και C_s είναι οι ποσότητες της ένωσης x και του εσωτερικού προτύπου αντίστοιχα στο συγκεκριμένο διάλυμα.

Η ποσότητα της ένωσης x στο δείγμα μπορεί να προσδιορισθεί από την παρακάτω εξίσωση :

$$C_x = \frac{A_{X(\Delta)} * C_{IS(\Delta)}}{A_{IS(\Delta)} * RRF_x}$$

όπου $C_{IS(\Delta)}$ είναι η συγκέντρωση του προτύπου ανάκτησης που προστέθηκε στο δείγμα και $A_{IS(\Delta)}$ και $A_{X(\Delta)}$ είναι οι επιφάνειες ολοκλήρωσης των κορυφών του προτύπου ανάκτησης και της υπό ανάλυσης ένωσης x αντίστοιχα. Για την ένωση DiBP που δεν υπολογίστηκε ο συντελεστής σχετικής απόκρισης, θεωρήθηκε ίσος με αυτόν του DBP, καθώς έχουν παρόμοια δομή και χημική συμπεριφορά.

Εκτός από τον προσδιορισμό των ανακτήσεων σε πρότυπα δείγματα, εξίσου σημαντικός είναι ο προσδιορισμός των ανακτήσεων του εσωτερικού προτύπου στα πραγματικά δείγματα. Ο προσδιορισμός των ανακτήσεων στα δείγματα αυτά μπορεί να γίνει με τη χρήση του βενζυλικού εστέρα του βενζοϊκού οξέος, ως εσωτερικού προτύπου. Το πρότυπο αυτό προστίθεται στο δείγμα μας ακριβώς πριν από την ένεση στον αέριο χρωματογράφο. Με βάση την ποσότητα του εσωτερικού προτύπου και γνωρίζοντας τη τιμή του σχετικού συντελεστή απόκρισης του προτύπου ανάκτησης μπορεί να υπολογιστεί η ποσότητα του προτύπου ανάκτησης που έχει απομείνει στο φιαλίδιο μετά από όλη την κατεργασία του δείγματος. Έτσι γνωρίζοντας την ποσότητα του προτύπου ανάκτησης που είχε προστεθεί πριν την κατεργασία του δείγματος και την ποσότητα που παρέμεινε στο τελικό δείγμα, η ανάκτηση του προτύπου ανάκτησης υπολογίζεται από την παρακάτω εξίσωση :

$$\% \text{ ανάκτηση } IS_{(x)} = \frac{\text{Αρχική ποσότητα } IS_{(x)} * \text{Τελική ποσότητα } IS_{(x)}}{\text{Αρχική ποσότητα } IS_{(x)}} \cdot 100$$

3.7 Εφαρμογή της μεθόδου σε πραγματικά δείγματα

Η παραπάνω μέθοδος εφαρμόστηκε σε ατμοσφαιρικά δείγματα που συλλέχθηκαν από τους εσωτερικούς χώρους κατοικιών χημικών, από τα αυτοκίνητά τους, όπως και από εξωτερικούς χώρους κατοικιών.

3.7.1 Δείγματα κατοικιών

Τα δείγματα που συλλέχθηκαν από εσωτερικούς χώρους από οικίες και χρησιμοποιήθηκαν για την εξαγωγή των αποτελεσμάτων είναι 11, ενώ οι ενώσεις που ανιχνεύθηκαν και οι συγκεντρώσεις που προσδιορίστηκαν σε αυτά παρουσιάζονται στον Πίνακα 21 :

Πίνακας 20 : Συγκεντρώσεις των φθαλικών εστέρων (ng/m³) σε 11 εσωτερικούς χώρους κατοικιών

| Δείγμα | DMP (ng/m ³) | DEP (ng/m ³) | DiBP (ng/m ³) | DBP (ng/m ³) | BBP (ng/m ³) | DEHP (ng/m ³) | DOP (ng/m ³) | ΣΡΑΕs (ng/m ³) |
|--------|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|
| H05 | Δ.Α. | 3399,7 | 1298,0 | 352,2 | Δ.Α. | Δ.Π. | Δ.Α. | 5049,9 |
| H07 | Δ.Α. | 389,4 | 717,5 | 138,7 | Δ.Π. | 139,7 | Δ.Α. | 1385,4 |
| H10 | Δ.Α. | 519,7 | 1755,6 | 942,1 | Δ.Π. | 152,9 | Δ.Α. | 3370,4 |
| H11 | Δ.Α. | 1201,8 | 484,0 | 93,5 | Δ.Π. | Δ.Π. | Δ.Α. | 1779,3 |
| H12 | Δ.Α. | 5499,3 | 1107,1 | 454,7 | 10,4 | 154,0 | Δ.Α. | 7225,6 |
| H13 | 6,75 | 586,4 | 848,9 | 410,9 | Δ.Π. | 350,4 | Δ.Α. | 2203,2 |
| H14 | Δ.Α. | 200,4 | 865,2 | 328,8 | Δ.Π. | 103,6 | Δ.Α. | 1498,1 |
| H15 | Δ.Α. | 2019,5 | 725,3 | 961,3 | Δ.Π. | 99,0 | Δ.Α. | 3805,1 |
| H16 | Δ.Α. | 107,2 | 527,4 | 143,6 | Δ.Π. | Δ.Π. | Δ.Α. | 778,1 |
| H17 | Δ.Α. | 3414,1 | 1539,0 | 1029,1 | Δ.Π. | 254,5 | Δ.Α. | 6236,8 |
| H18 | Δ.Α. | 1418,8 | 523,1 | 288,8 | 1,2 | 171,4 | Δ.Α. | 2403,2 |

Δ.Α = Δεν Ανιχνεύθηκε, η συγκέντρωση είναι κάτω από το όριο ανίχνευσης

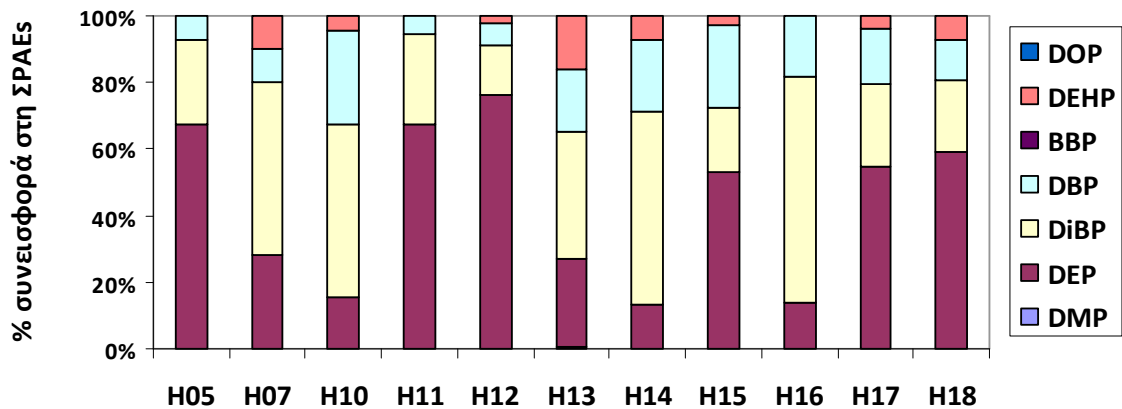
Δ.Π. = Δεν Ποσοτικοποιήθηκε, η συγκέντρωση είναι πάνω από το όριο ανίχνευσης και κάτω από το όριο ποσοτικοποίησης

Τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα και τα στατιστικά στοιχεία παρατίθενται στον Πίνακα 22 :

Πίνακας 21 : Στατιστικά στοιχεία από τους 11 εσωτερικούς χώρους κατοικιών

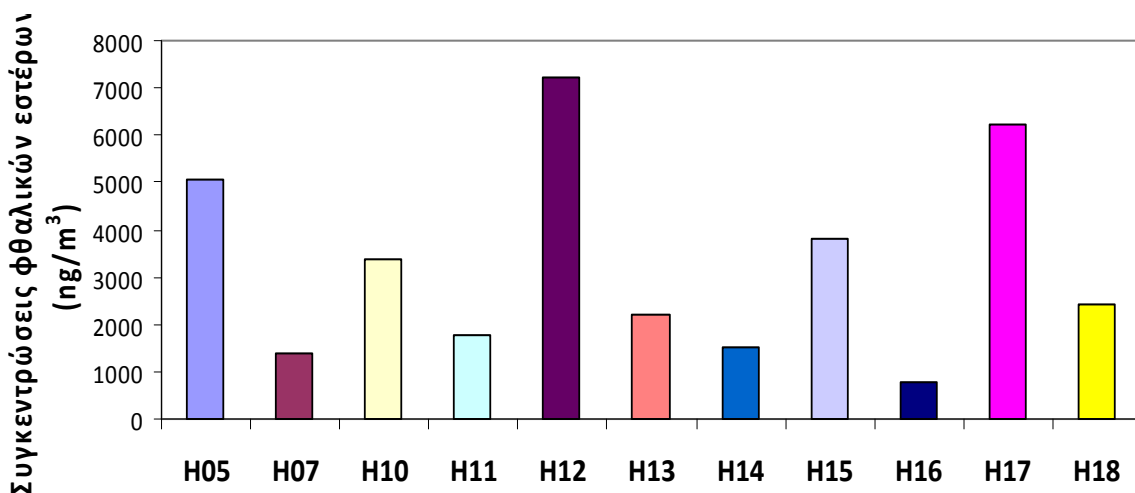
| Ένωση | Μέσος όρος (ng/m ³) | Τυπική απόκλιση (ng/m ³) | Διάμεσος τιμή (ng/m ³) | Εύρος τιμών (ng/m ³) |
|-------|------------------------------------|---|---------------------------------------|-------------------------------------|
| DMP | - | - | - | - |
| DEP | 1705,1 | 1727,1 | 1201,8 | 107,2 - 5499,3 |
| DiBP | 944,6 | 429,1 | 848,9 | 484,0 - 1755,6 |
| DBP | 467,6 | 347,2 | 352,2 | 93,5 - 1029,1 |
| BBP | 5,8 | 6,5 | - | 1,2 - 10,4 |
| DEHP | 178,2 | 84,6 | 153,5 | 99,0 - 350,4 |
| DOP | - | - | - | - |
| ΣΡΑΕs | 3248,6 | 2119,4 | 2403,2 | 778,1 - 7225,6 |

Από τους επτά φθαλικούς εστέρες που μελετήθηκαν σε εσωτερικούς χώρους από οικίες, το DMP ανιχνεύθηκε μόνο σε ένα δείγμα, το BBP ποσοτικοποιήθηκε μόνο σε δύο δείγματα ενώ το DOP δεν ανιχνεύθηκε σε κανένα από τα δείγματα. Η συνολική συγκέντρωση των φθαλικών εστέρων κυμαινόταν από 778,1 έως 7225,6 ng/m³, ενώ η μέση συγκέντρωση ήταν ίση με 3248,6 ± 2119,4 ng/m³. Όπως φαίνεται στον πίνακα 22, οι φθαλικοί εστέρες που εμφάνισαν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις ήταν το DEP και ακολουθούσε το DiBP και οι οποίοι ανιχνεύθηκαν σε όλα τα δείγματα. Για το DEP οι συγκεντρώσεις κυμαίνονταν από 107,2 - 5499,3 ng/m³ (διάμεσος τιμή : 1201,8 ng/m³), ενώ για το DiBP κυμαίνονταν από 484,0 - 1755,6 ng/m³ (διάμεσος τιμή : 848,9 ng/m³). Το DBP ανιχνεύθηκε σε όλα τα δείγματα, ενώ το DEHP δεν ποσοτικοποιήθηκε μόνο σε τρία δείγματα. Σε γενικές γραμμές οι συγκεντρώσεις των φθαλικών εστέρων ποίκιλαν από οικία σε οικία, γεγονός που φαίνεται και στην Εικόνα 27 :



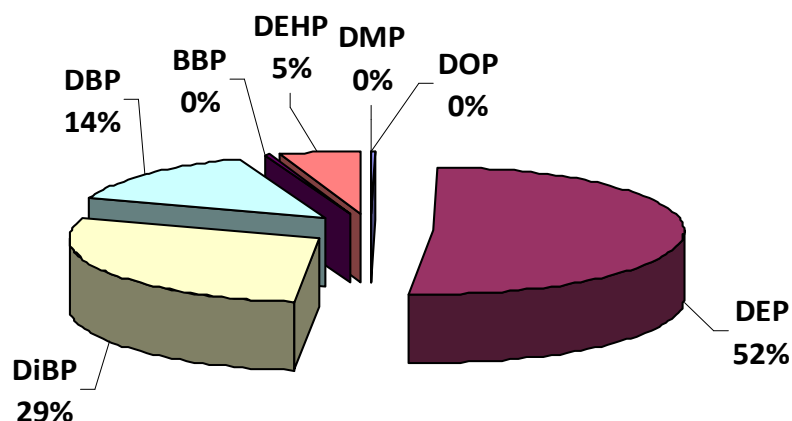
Εικόνα 25 : % συνεισφορά κάθε φθαλικού εστέρα σε κάθε δείγμα εσωτερικού χώρου από οικίες

Οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις των φθαλικών εστέρων βρέθηκαν στο σπίτι H12 ενώ οι μικρότερες στο H16. Μια πιθανή εξήγηση για τις διαφοροποιήσεις αυτές είναι η παλαιότητα των σπιτιών και τα υλικά κατασκευής τους. Για παράδειγμα, το σπίτι H16, στο οποίο βρέθηκαν οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις, ήταν αρκετά παλιό και είχε ξύλινα κουφώματα με αποτέλεσμα να γίνεται καλύτερη κυκλοφορία και ανανέωση του αέρα. Εν αντιθέσει, το σπίτι H12, στο οποίο βρέθηκαν οι υψηλότερες συγκεντρώσεις, είχε κουφώματα αλουμινίου, γεγονός που καθιστά το σπίτι πιο μονωμένο και δεν υπήρχε καλός αερισμός :



Εικόνα 26 : Το σύνολο των συγκεντρώσεων των φθαλικών εστέρων (ng/m³) σε κάθε δείγμα εσωτερικού χώρου από οικίες

Η συνολική κατανομή του μέσου όρου των συγκεντρώσεων των φθαλικών εστέρων στους εσωτερικούς χώρους κατοικιών φαίνεται στην Εικόνα 29 :



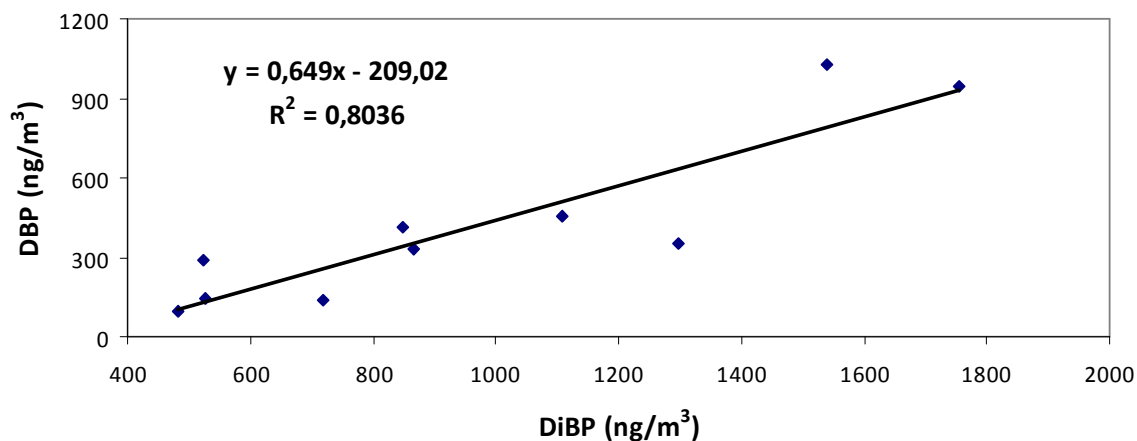
Εικόνα 27 : Η συνολική κατανομή του μέσου όρου των συγκεντρώσεων των φθαλικών εστέρων στις οικίες

Πραγματοποιήθηκε ανάλυση συσχέτισης Spearman για να αξιολογηθεί η σχέση των συγκεντρώσεων των φθαλικών εστέρων που αναλύθηκαν στην παρούσα μελέτη. Στον Πίνακα 23 παρατίθενται οι πιο άφθονοι φθαλικοί εστέρες και οι μεταξύ τους συσχετίσεις (r) :

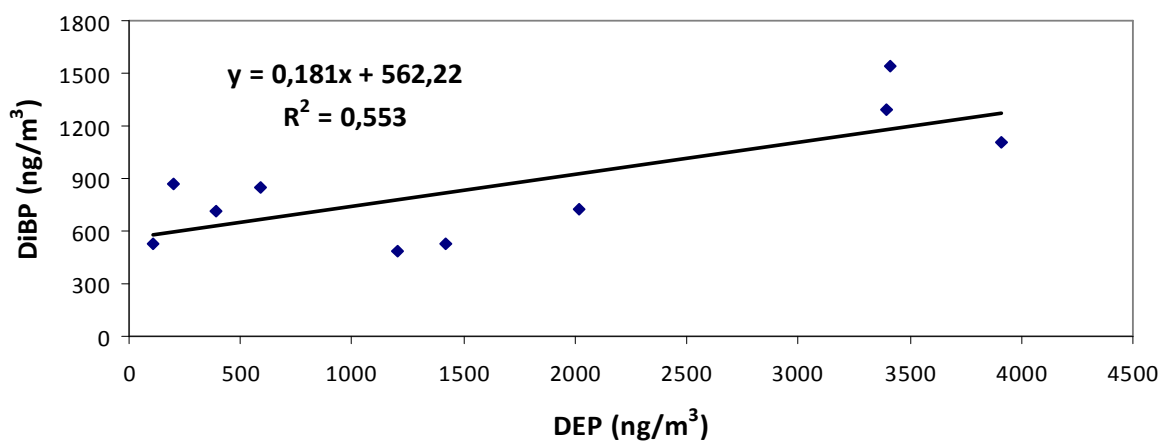
Πίνακας 22 : Οι συσχετίσεις (r) μεταξύ των πιο άφθονων φθαλικών εστέρων στις οικίες

| Ένωση | DEP | DiBP | DBP | DEHP |
|-------|-------------|-------------|-------------|------|
| DEP | 1 | 0,74 | 0,44 | 0,03 |
| DiBP | 0,74 | 1 | 0,90 | 0,27 |
| DBP | 0,44 | 0,90 | 1 | 0,4 |
| DEHP | 0,03 | 0,27 | 0,4 | 1 |

Οι πιο στατιστικά σημαντικές συσχετίσεις που βρέθηκαν στις οικίες ήταν μεταξύ των DBP και DiBP ($r = 0,90$, $P < 0,001$, θετική συσχέτιση) και των DiBP και DEP ($r = 0,74$, $P < 0,05$, θετική συσχέτιση). Οι συσχετίσεις αυτές φαίνονται στα διαγράμματα διασποράς των Εικόνων 30 και 31 :



Εικόνα 28 : Συσχέτιση μεταξύ των συγκεντρώσεων του DiBP (ng/m³) και DBP (ng/m³) σε εσωτερικούς χώρους από οικίες



Εικόνα 29 : Συσχέτιση μεταξύ των συγκεντρώσεων του DiBP (ng/m³) και DEP (ng/m³) σε εσωτερικούς χώρους από οικίες

Υπάρχουν δύο εξηγήσεις για αυτές τις δύο συσχετίσεις. Πρώτον, μπορούν να υπάρχουν κοινές πηγές εκπομπής για τις ενώσεις αυτές και να χρησιμοποιούνται ως μίγμα πλαστικοποιητών. Ιδιαίτερα για τη συσχέτιση του DBP με το DiBP, παρατηρούμε ότι είναι ισομερείς ενώσεις με παρόμοιες ιδιότητες άρα και παρόμοια συμπεριφορά στην ατμόσφαιρα. Δεύτερον, είναι πιθανό οι πηγές εκπομπής να είναι διαφορετικές. Σε αυτή την

περίπτωση υποθέτουμε ότι σε ένα σπίτι που περιέχει ένα υλικό, από το οποίο εκλύεται ένας συγκεκριμένος φθαλικός εστέρας, να περιέχει και άλλου είδους τέτοια υλικά.

Το DBP χρησιμοποιείται κυρίως ως πλαστικοποιητής, ως πρόσθετο συγκολλητικών ουσιών και μελανών εκτύπωσης. Τα DiBP χρησιμοποιείται στα πλαστικά κυτταρίνης, στα βερνίκια νυχιών και ως εκρηκτικό υλικό. Τέλος, το DEP χρησιμοποιείται σε καλλυντικά και αρώματα καθώς και ως βάση σε απορρυπαντικά και αεροζόλ.

Συμπεραίνουμε ότι για τη συσχέτιση των DBP και DiBP ισχύει η δεύτερη περίπτωση, καθώς δεν χρησιμοποιούνται ως μίγμα. Συγκεκριμένα το DiBP τα τελευταία χρόνια χρησιμοποιείται ως υποκατάστατο του DBP. Για τη συσχέτιση των DiBP και DEP ισχύουν και οι δύο περιπτώσεις, καθώς έχουν κοινή πηγή εκπομπής τα καλλυντικά, όπου μπορεί να χρησιμοποιούνται ως μίγμα αλλά μπορεί να περιέχονται και σε μεμονωμένα υλικά το καθένα χωριστά.

3.7.1.1 Σύγκριση εσωτερικών χώρων σπιτιών με εξωτερικούς

Τα δείγματα που συλλέχθηκαν από εξωτερικούς χώρους σπιτιών και χρησιμοποιήθηκαν για την εξαγωγή των αποτελεσμάτων είναι 2, ενώ οι ενώσεις που ανιχνεύθηκαν και οι συγκεντρώσεις που προσδιορίστηκαν σε αυτά παρουσιάζονται στον Πίνακα 24 :

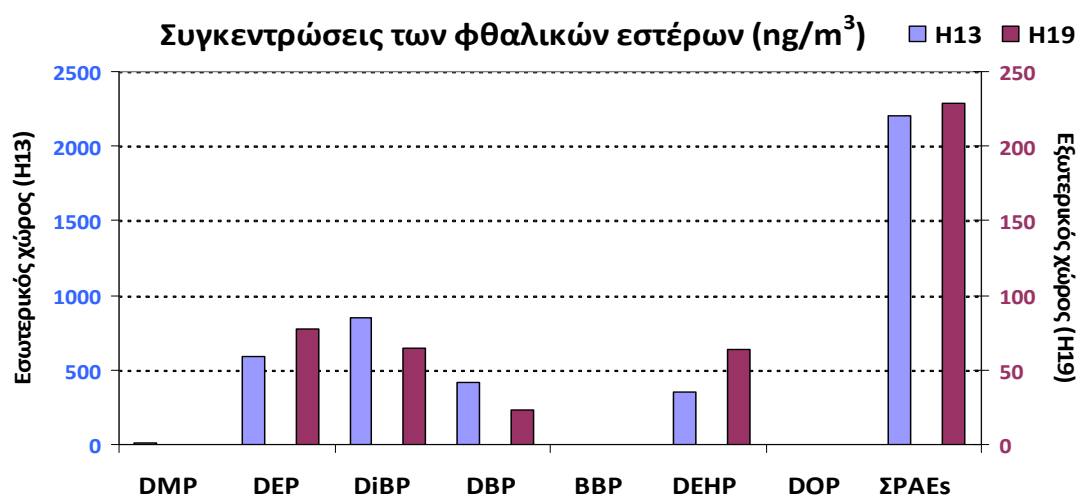
Πίνακας 23 : Συγκεντρώσεις των φθαλικών εστέρων (ng/m³) σε 2 εξωτερικούς χώρους από οικίες

| Δείγμα | DMP (ng/m ³) | DEP (ng/m ³) | DiBP (ng/m ³) | DBP (ng/m ³) | BBP (ng/m ³) | DEHP (ng/m ³) | DOP (ng/m ³) | ΣΠΑΕs (ng/m ³) |
|--------|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|
| H19 | Δ.Α. | 77,9 | 64,9 | 22,7 | Δ.Π. | 63,5 | Δ.Α. | 229,0 |
| H21 | Δ.Α. | 156,0 | 41,2 | 22,4 | Δ.Π. | 162,7 | Δ.Α. | 382,2 |

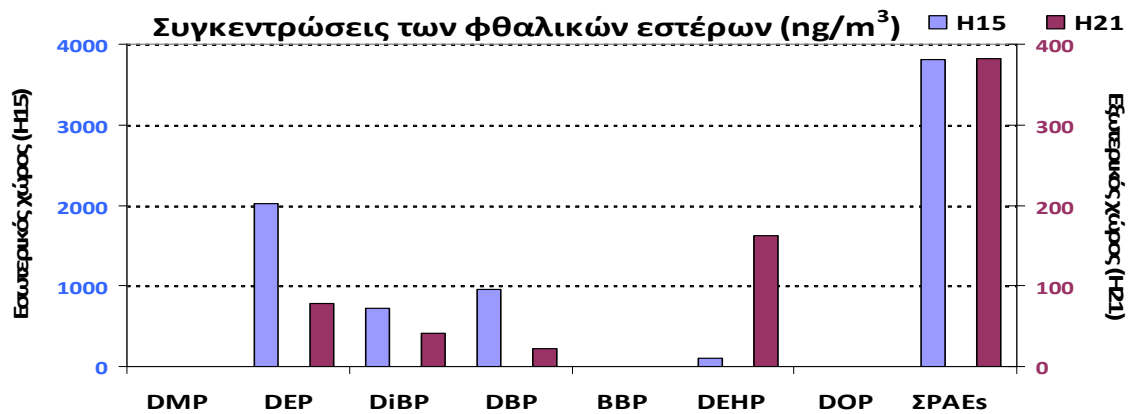
Δ.Α = Δεν Ανιχνεύθηκε, η συγκέντρωση είναι κάτω από το όριο ανίχνευσης

Δ.Π. = Δεν Ποσοτικοποιήθηκε, η συγκέντρωση είναι πάνω από το όριο ανίχνευσης και κάτω από το όριο ποσοτικοποίησης

Τα δείγματα H19 και H21 ελήφθησαν από τους εξωτερικούς χώρους των κατοικιών H13 και H15 αντίστοιχα. Το DMP και το DOP δεν ανιχνεύθηκαν σε κανένα από τα δείγματα των εξωτερικών χώρων ενώ το BBP ήταν κάτω από τα όρια ποσοτικοποίησης και στα δύο δείγματα. Οι φθαλικοί εστέρες που εμφάνισαν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις στους εξωτερικούς χώρους ήταν το DEP και ακολουθούσε το DEHP. Συγκρίνοντας τους εσωτερικούς χώρους με τους αντίστοιχους εξωτερικούς παίρνουμε τις Εικόνες 32 και 33 :

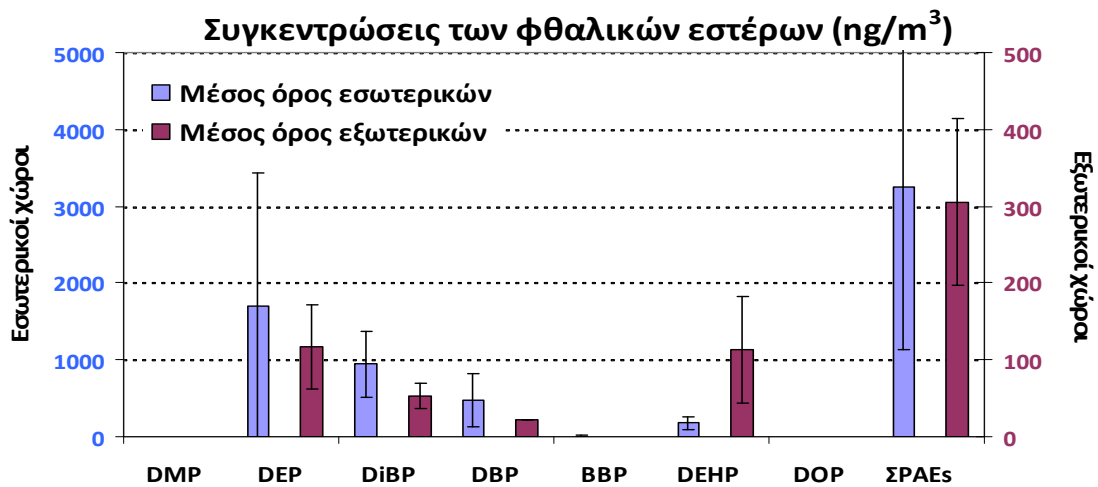


Εικόνα 30 : Σύγκριση του εσωτερικού χώρου οικίας (δείγμα H13) με τον εξωτερικό (δείγμα H19)



Εικόνα 31 : Σύγκριση του εσωτερικού χώρου οικίας (δείγμα H15) με τον εξωτερικό (δείγμα H21)

Συγκρίνοντας το μέσο όρο των συγκεντρώσεων των φθαλικών εστέρων στους εσωτερικούς χώρους με το μέσο όρο των συγκεντρώσεων στους εξωτερικούς χώρους παίρνουμε την Εικόνα 34 :



Εικόνα 32 : Σύγκριση του μέσου όρου των συγκεντρώσεων των φθαλικών εστέρων στους εσωτερικούς χώρους με το μέσο όρο των εξωτερικών (ng/m³)

Παρατηρούμε ότι οι συγκεντρώσεις των φθαλικών εστέρων στους εσωτερικούς χώρους είναι πολύ υψηλότερες (14-20 φορές) από τις αντίστοιχες στους εξωτερικούς, με εξαίρεση το DEHP όπου κυμαίνονται στα ίδια επίπεδα. Επομένως επιβεβαιώνεται ότι οι πηγές εκπομπής των φθαλικών εστέρων που μελετήσαμε βρίσκονται κατά κύριο λόγο σε εσωτερικούς χώρους, εκτός από το DEHP που προφανώς επηρεάζεται και από εξωγενείς παράγοντες.

3.7.1.2 Σύγκριση με άλλες μελέτες

Οι μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί σχετικά με τους φθαλικούς εστέρες στην ατμόσφαιρα εσωτερικών χώρων από οικίες είναι ελάχιστες. Σε όλες τις μελέτες οι συγκεντρώσεις των εσωτερικών χώρων ήταν αρκετά υψηλότερες από αυτές των εξωτερικών, όπως και στην παρούσα μελέτη. Μια σύγκριση του μέσου όρου των συγκεντρώσεων των φθαλικών εστέρων από διάφορες μελέτες δίνεται στον Πίνακα 25 :

Πίνακας 24 : Συγκεντρώσεις των φθαλικών εστέρων (ng/m³) σε εσωτερικούς χώρους κατοικιών από διάφορες μελέτες

| | Παρούσα μελέτη (11) Ελλάδα | BAUCH 1991 (40) Γερμανία [135] | Sheldon et al. 1994 (125) Η.Π.Α [124] | Rudel et al. 2001 (7) Η.Π.Α [51] ng/m ³ | Fromme et al. 2003 (59) Γερμανία [6] | Otake et al. 2004 (27) Ιαπωνία [136] | Bergh et al. 2011 (10) Σουηδία [137] |
|--------------|-------------------------------------|--|---|--|---|---|--|
| Ένωση | | | | | | | |
| DMP | 7 | Δ.Μ. | Δ.Μ. | Δ.Μ. | 1182 | Δ.Μ. | 18 |
| DEP | 1705 | Δ.Μ. | Δ.Μ. | 793 | 807 | 140 | 1598 |
| DiBP | 945 | Δ.Μ. | Δ.Μ. | Δ.Μ. | Δ.Μ. | Δ.Μ. | 296 |
| DBP | 468 | 2994 | 630 | 251 | 1218 | 750 | 925 |
| BBP | 6 | Δ.Μ. | 62 | 72 | 37 | 20 | 28 |
| DEHP | 178 | 482 | 140 | 61 | 191 | 320 | 208 |
| DOP | Δ.Α. | Δ.Μ. | Δ.Α. | Δ.Α. | Δ.Α. | Δ.Μ. | Δ.Μ. |
| ΣΡΑΕs | 3249 | - | - | - | - | - | 3100 |

Δ.Α = Δεν Ανιχνεύθηκε, η συγκέντρωση είναι κάτω από το όριο ανίχνευσης

Δ.Μ. = Δεν Μετρήθηκε

Παρατηρούμε ότι υπάρχει μια διαφοροποίηση στις συγκεντρώσεις των φθαλικών εστέρων σε κάθε μελέτη, το οποίο είναι απόλυτα λογικό, καθώς υπάρχει διαφοροποίηση και από δείγμα σε δείγμα. Αυτό μπορεί να οφείλεται εν μέρει στους διαφορετικούς φθαλικούς εστέρες που χρησιμοποιούνται στην παραγωγή διαφόρων υλικών σε κάθε μία από τις χώρες αυτές, στα διαφορετικά δομικά υλικά που έχουν χρησιμοποιηθεί στην κατασκευή κάθε οικίας και σε πολλούς άλλους παράγοντες. Σε γενικές γραμμές, οι συγκεντρώσεις των φθαλικών εστέρων βρίσκονται στην ίδια τάξη μεγέθους σε όλες τις μελέτες με το DOP να μην έχει ανιχνευθεί σε καμία από αυτές που μετρήθηκε. Αυτό που

μπορεί να θεωρηθεί αξιοσημείωτο είναι η ιδιαίτερα υψηλή συγκέντρωση του DMP σε σχέση με την παρούσα μελέτη και αυτή του Bergh et al., όπως και η υψηλή συγκέντρωση του DBP στη μελέτη BAUCH σε σύγκριση με όλες τις υπόλοιπες μελέτες. Πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι οι μελέτες διαφέρουν πολύ ως προς το έτος διεξαγωγής τους, με αποτέλεσμα, κάποιοι φθαλικοί εστέρες να έχουν απαγορευθεί με το πέρασμα των χρόνων και να εμφανίζουν χαμηλότερες συγκεντρώσεις στις πιο πρόσφατες μελέτες.

Πρέπει να δοθεί έμφαση στο γεγονός ότι στις περισσότερες μελέτες δεν γίνεται αναφορά στα τυφλά δείγματα, ενώ θεωρείται ίσως το βασικότερο πρόβλημα στην ανάλυση των φθαλικών εστέρων στην ατμόσφαιρα. Στην παρούσα μελέτη έγινε μεγάλη προσπάθεια για τη μείωσή τους και ιδιαίτερα με τη συγκέντρωση του DEHP, όπου παρουσίαζε το μεγαλύτερο πρόβλημα επιμόλυνσης. Σημαντικός επίσης πρέπει να θεωρηθεί ο αριθμός των δειγμάτων που αναλύθηκαν σε κάθε μία από αυτές τις μελέτες για την εξαγωγή των αποτελεσμάτων. Τέλος παρατηρούμε ότι η παρούσα μελέτη είναι περισσότερο σύμφωνη με αυτή του Bergh et al. Και οι δύο αυτές μελέτες εμφανίζουν το DEP ως το πιο άφθονο φθαλικό εστέρα, έχουν παρόμοια κατανομή, είναι οι πιο πρόσφατες μελέτες και έχει αναλυθεί παρόμοιος αριθμός δειγμάτων.

3.7.2 Δείγματα αυτοκινήτων

Τα δείγματα που συλλέχθηκαν από εσωτερικούς χώρους αυτοκινήτων και χρησιμοποιήθηκαν για την εξαγωγή των αποτελεσμάτων είναι 10, ενώ οι ενώσεις που ανιχνεύθηκαν και οι συγκεντρώσεις που προσδιορίστηκαν σε αυτά παρουσιάζονται στον Πίνακα 26 :

Πίνακας 25 : Συγκεντρώσεις των φθαλικών εστέρων (ng/m³) σε 10 εσωτερικούς χώρους αυτοκινήτων

| Δείγμα | DMP (ng/m ³) | DEP (ng/m ³) | DiBP (ng/m ³) | DBP (ng/m ³) | BBP (ng/m ³) | DEHP (ng/m ³) | DOP (ng/m ³) | ΣΡΑΕs (ng/m ³) |
|--------|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|
| A01 | Δ.Α. | 911,9 | 563,4 | 129,8 | Δ.Π. | 132,7 | Δ.Α. | 1737,9 |
| A02 | 96,2 | 365,0 | 220,9 | 53,4 | 8,9 | 65,1 | Δ.Α. | 809,5 |
| A03 | Δ.Α. | 5380,3 | 697,2 | 117,3 | 3,3 | 207,8 | Δ.Α. | 6405,9 |
| A04 | Δ.Α. | 749,4 | 1103,3 | 230,5 | 7,3 | 93,3 | Δ.Α. | 2183,9 |
| A05 | Δ.Α. | 666,8 | 2288,2 | 804,8 | Δ.Π. | 272,4 | Δ.Α. | 4032,2 |
| A06 | 27,7 | 516,1 | 475,0 | 112,9 | Δ.Π. | 74,9 | Δ.Α. | 1206,6 |
| A07 | 37,5 | 11448,9 | 534,8 | 310,1 | 14,5 | 931,0 | Δ.Α. | 13276,8 |
| A08 | Δ.Α. | 1171,9 | 868,7 | 185,7 | Δ.Π. | 255,3 | Δ.Α. | 2481,7 |
| A09 | 57,9 | 3148,8 | 646,3 | 378,5 | 7,4 | 1385,4 | Δ.Α. | 5624,3 |
| A10 | 35,8 | 236,8 | 197,0 | 35,2 | 2,5 | 86,0 | Δ.Α. | 593,7 |

Δ.Α = Δεν Ανιχνεύθηκε, η συγκέντρωση είναι κάτω από το όριο ανίχνευσης

Δ.Π. = Δεν Ποσοτικοποιήθηκε, η συγκέντρωση είναι πάνω από το όριο ανίχνευσης και κάτω από το όριο ποσοτικοποίησης

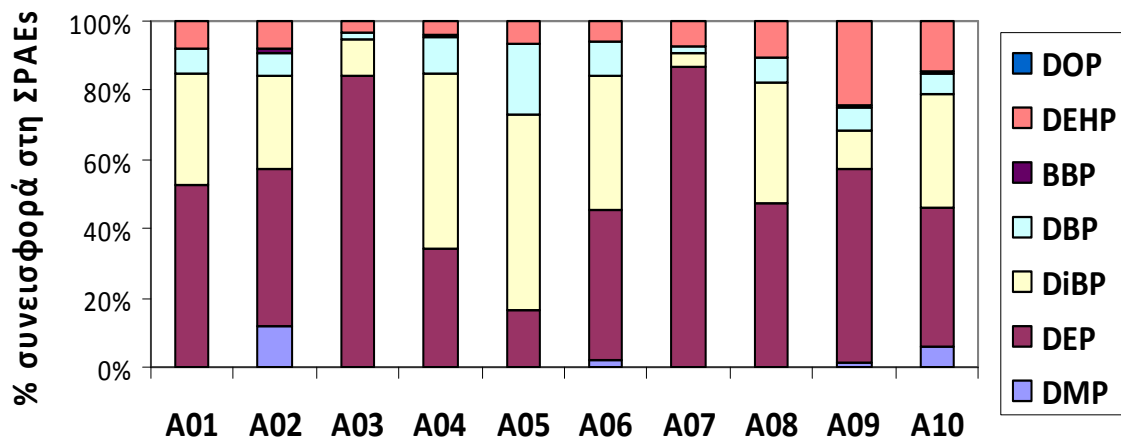
Τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα και τα στατιστικά στοιχεία φαίνονται στον Πίνακα

27 :

Πίνακας 26 : Στατιστικά στοιχεία από τους 10 εσωτερικούς χώρους αυτοκινήτων

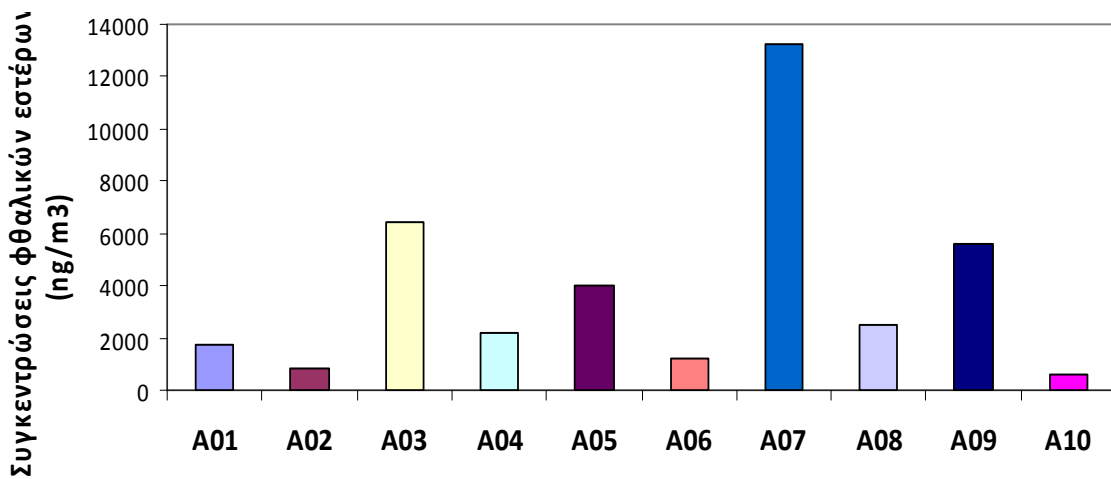
| Ένωση | Μέσος όρος (ng/m ³) | Τυπική απόκλιση (ng/m ³) | Διάμεσος τιμή (ng/m ³) | Εύρος τιμών (ng/m ³) |
|-------|------------------------------------|---|---------------------------------------|-------------------------------------|
| DMP | 51,0 | 27,6 | 37,5 | 27,7 -96,2 |
| DEP | 2459,6 | 3545,1 | 830,7 | 236,8 - 11448,9 |
| DiBP | 759,5 | 601,9 | 604,9 | 197,0 - 2288,2 |
| DBP | 235,8 | 227,6 | 157,8 | 35,2 - 804,8 |
| BBP | 7,3 | 4,3 | 7,3 | 2,5 - 14,5 |
| DEHP | 350,4 | 445,3 | 170,3 | 65,1 - 1385,4 |
| DOP | - | - | - | - |
| ΣΡΑΕs | 3835,2 | 3866,1 | 2332,8 | 593,3 - 13276,8 |

Από τους επτά φθαλικούς εστέρες που μελετήθηκαν σε αυτοκίνητα, το DMP δεν ανιχνεύθηκε σε πέντε δείγματα, το BBP δεν ποσοτικοποιήθηκε μόνο σε τέσσερα δείγματα τα ενώ το DOP δεν ανιχνεύθηκε σε κανένα από τα δείγματα. Η συνολική συγκέντρωση των φθαλικών εστέρων κυμαινόταν από 593,3 έως 13276,8 ng/m³, ενώ η μέση συγκέντρωση ήταν ίση με 3835,2 ng/m³. Όπως φαίνεται στον πίνακα 27, οι φθαλικοί εστέρες που εμφάνισαν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις ήταν το DEP και ακολουθούσε το DiBP και οι οποίοι ανιχνεύθηκαν σε όλα τα δείγματα. Για το DEP οι συγκεντρώσεις κυμαίνονταν από 236,8 - 11448,9 ng/m³ (διάμεσος τιμή : 830,7 ng/m³), ενώ για το DiBP κυμαίνονταν από 197,0 - 2288,2 ng/m³ (διάμεσος τιμή : 604,9 ng/m³). Η κατανομή των φθαλικών εστέρων σε κάθε δείγμα φαίνεται στην Εικόνα 35 :



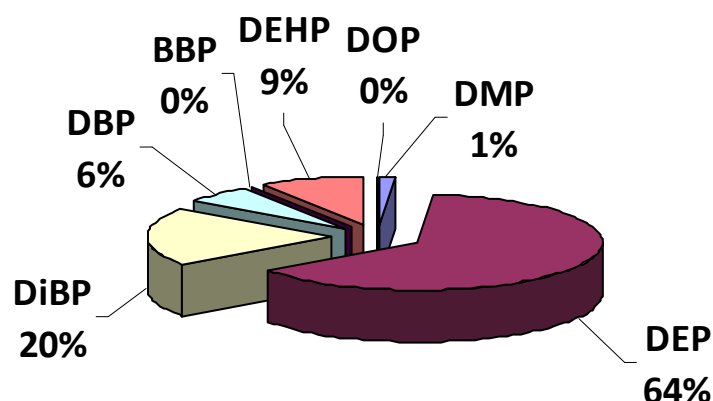
Εικόνα 33 : % συνεισφορά κάθε φθαλικού εστέρα σε κάθε δείγμα εσωτερικού χώρου από αυτοκίνητα

Οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις των φθαλικών εστέρων βρέθηκαν στο αυτοκίνητο A07 (Volkswagen Lupo), ενώ οι μικρότερες στο A10 (Nissan Micra), όπως φαίνεται και στην Εικόνα 36 :



Εικόνα 34 : Το σύνολο των συγκεντρώσεων των φθαλικών εστέρων (ng/m³) σε κάθε δείγμα εσωτερικού χώρου αυτοκινήτου

Η συνολική κατανομή του μέσου όρου των συγκεντρώσεων των φθαλικών εστέρων στα αυτοκίνητα φαίνεται στην Εικόνα 37 :



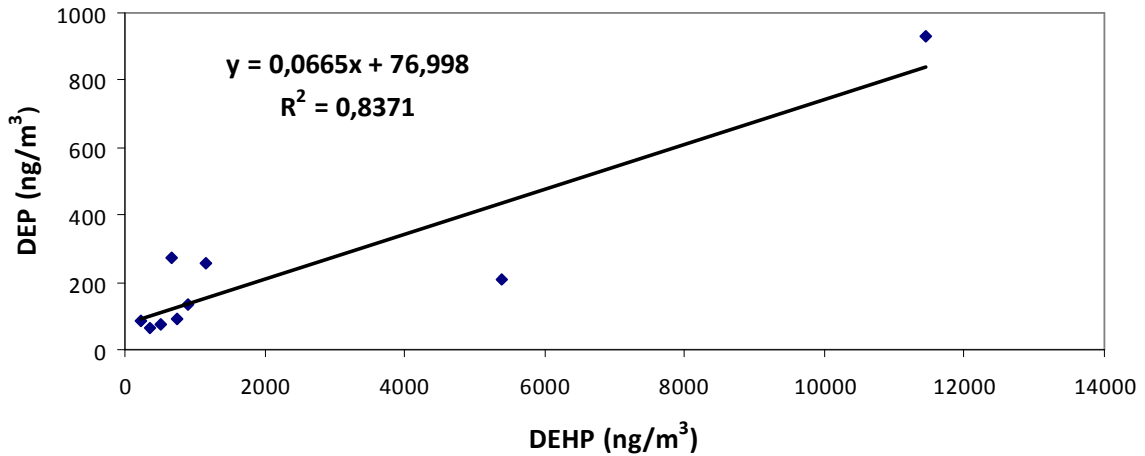
Εικόνα 35 : Η συνολική κατανομή του μέσου όρου των συγκεντρώσεων των φθαλικών εστέρων στα αυτοκίνητα

Πραγματοποιήθηκε ανάλυση συσχέτισης Spearman στα αυτοκίνητα, όπως και στις οικίες. Στον Πίνακα 28 παρατίθενται οι πιο άφθονοι φθαλικοί εστέρες και οι μεταξύ τους συσχετίσεις (r) :

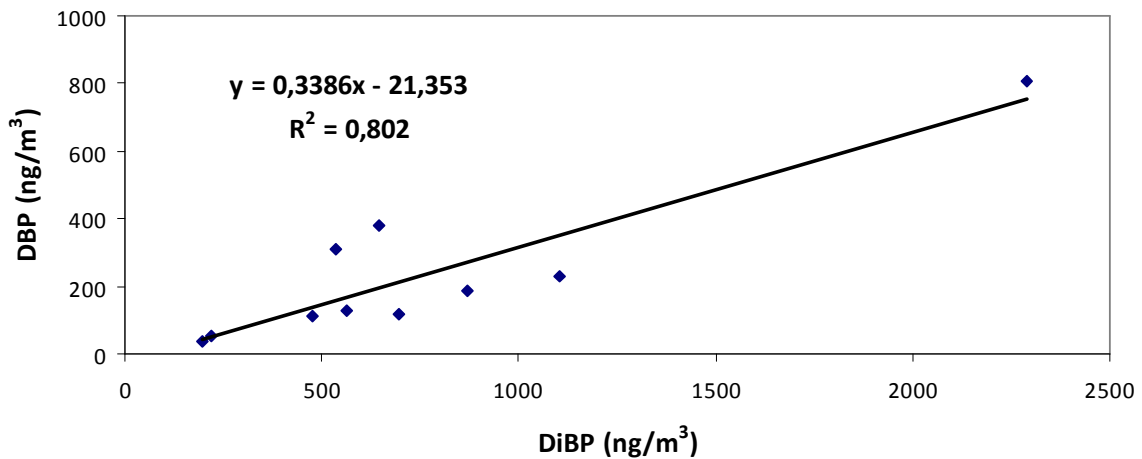
Πίνακας 27 : Οι συσχετίσεις (r) μεταξύ των πιο άφθονων φθαλικών εστέρων στα αυτοκίνητα

| Ένωση | DEP | DiBP | DBP | DEHP |
|-------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| DEP | 1 | -0,13 | 0,10 | 0,91 |
| DiBP | -0,13 | 1 | 0,90 | -0,01 |
| DBP | 0,10 | 0,90 | 1 | 0,88 |
| DEHP | 0,91 | -0,01 | 0,88 | 1 |

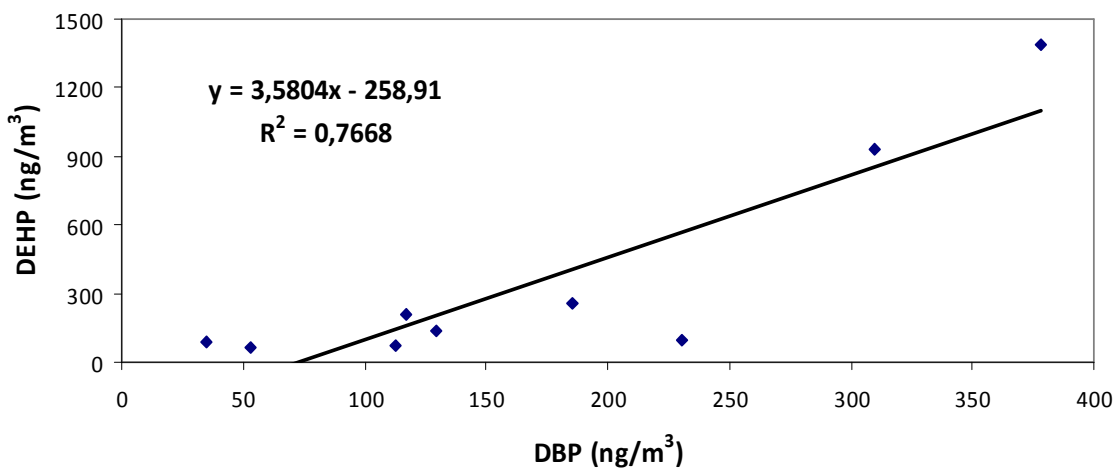
Οι πιο στατιστικά σημαντικές συσχετίσεις που βρέθηκαν στα αυτοκίνητα ήταν για τους φθαλικούς εστέρες DEP και DEHP ($r = 0,91$, $P < 0,001$, θετική συσχέτιση), τους DBP και DiBP ($r = 0,90$, $P < 0,001$, θετική συσχέτιση) και τους DEHP και DBP ($r = 0,88$, $P < 0,002$, θετική συσχέτιση). Οι συσχετίσεις αυτές φαίνονται στα διαγράμματα διασποράς των Εικόνων 38, 39 και 40 :



Εικόνα 36 : Συσχέτιση μεταξύ των συγκεντρώσεων του DEP (ng/m³) και DEHP (ng/m³) σε εσωτερικούς χώρους αυτοκινήτων



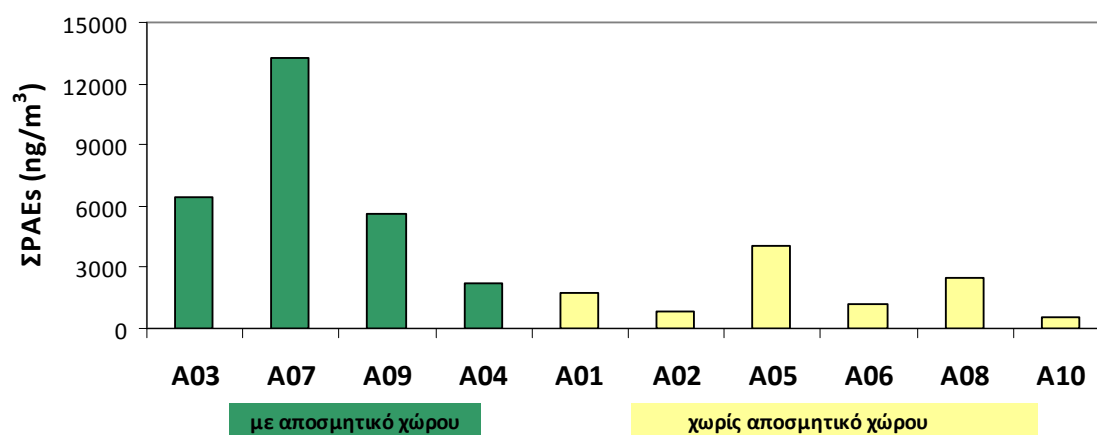
Εικόνα 37 : Συσχέτιση μεταξύ των συγκεντρώσεων του DBP (ng/m³) και DiBP (ng/m³) σε εσωτερικούς χώρους αυτοκινήτων



Εικόνα 38 : Συσχέτιση μεταξύ των συγκεντρώσεων του DEHP (ng/m³) και DBP (ng/m³) σε εσωτερικούς χώρους αυτοκινήτων

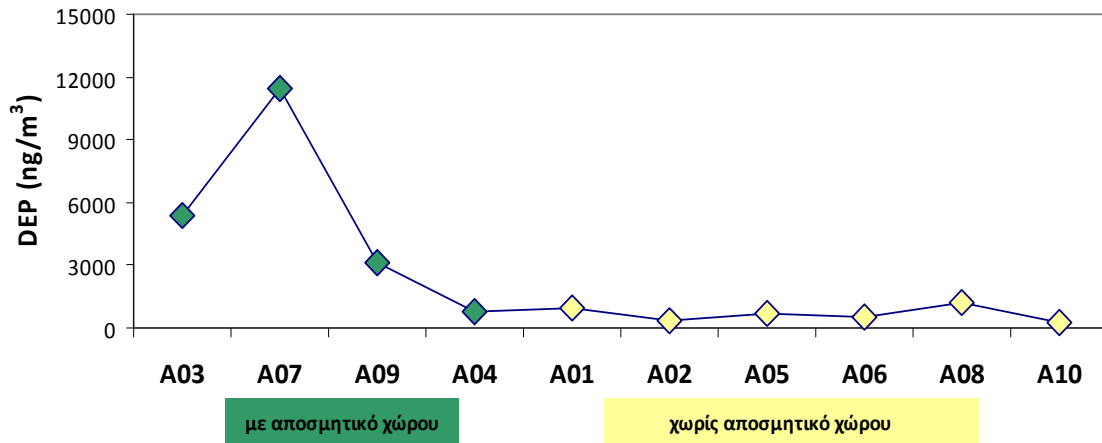
Από τα επιπλέον στοιχεία που συλλέξαμε για το κάθε αυτοκίνητο, παρατηρήσαμε ότι οι παράγοντες όπως το κάπνισμα στο εσωτερικό του αυτοκινήτου, το είδος των καθισμάτων και το παρκάρισμα είναι ίδιοι σε όλα τα δείγματα, επομένως η όποια διαφοροποίηση στις συγκεντρώσεις πιθανόν να οφείλεται στο αποσμητικό χώρου, στο έτος κατασκευής και στην μάρκα του αυτοκινήτου.

Επίσης παρατηρήσαμε ότι τα αυτοκίνητα A03, A07, A09 τα οποία περιείχαν αποσμητικό χώρου εμφάνισαν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις φθαλικών εστέρων. Εξαιρέση αποτέλεσε το δείγμα A04, το οποίο ενώ περιείχε αποσμητικό δεν εμφάνισε τόσο υψηλές συγκεντρώσεις. Η διαφοροποίηση αυτή φαίνεται στην Εικόνα 41 :



Εικόνα 39 : Σύγκριση των αυτοκινήτων με και χωρίς αποσμητικό χώρου (ng/m³)

Γνωρίζουμε ότι τα αποσμητικά χώρου περιέχουν DEP. Επομένως, η παραπάνω διαφοροποίηση αποδεικνύεται και από την πτωτική τάση που έχει η συγκέντρωση του DEP στα αυτοκίνητα χωρίς αποσμητικό χώρο, όπως φαίνεται στην Εικόνα 42 :



Εικόνα 40 : Συγκέντρωση του DEP (ng/m³) στα αυτοκίνητα με αποσμητικό χώρο και χωρίς

Τα παραπάνω αποτελέσματα αποτελούν απλές ενδείξεις και όχι αποδείξεις, καθώς οι συγκεντρώσεις που βρέθηκαν στους εσωτερικούς χώρους των αυτοκινήτων επηρεάζονται από διάφορους παράγοντες, όπως για παράδειγμα τη θερμοκρασία που αναπτύσσεται μέσα στο αυτοκίνητο ή τα υλικά που χρησιμοποιεί η εκάστοτε εταιρία για την κατασκευή των αυτοκινήτων κ.α.

3.7.2.1 Σύγκριση με άλλες μελέτες

Οι μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί σχετικά με τους φθαλικούς εστέρες στην ατμόσφαιρα εσωτερικών χώρων αυτοκινήτων είναι ελάχιστες έως και μηδαμινές. Στον Πίνακα 29 γίνεται μια σύγκριση του μέσου όρου των συγκεντρώσεων των φθαλικών εστέρων της παρούσας μελέτης με μία άλλη :

Πίνακας 28 : Συγκεντρώσεις των φθαλικών εστέρων (ng/m³) σε εσωτερικούς χώρους αυτοκινήτων από δύο μελέτες

| Ένωση | Παρούσα μελέτη (10) Ελλάδα | Geiss et al. 2009 (23) Ιταλία [132] |
|-------------------|----------------------------|-------------------------------------|
| ng/m ³ | | |
| DMP | 51 | Δ.Α. |
| DEP | 2460 | 551 |
| DiBP | 759 | Δ.Μ. |
| DBP | 236 | 561 |
| BBP | 7 | Δ.Α. |
| DEHP | 350 | 1260 |
| DOP | Δ.Α. | Δ.Α. |
| ΣΡΑΕs | 3835 | - |

(Δ.Α = Δεν Ανιχνεύθηκε, η συγκέντρωση είναι κάτω από το όριο ανίχνευσης, Δ..Μ. = Δεν Μετρήθηκε)

Παρατηρούμε ότι οι συγκεντρώσεις βρίσκονται στην ίδια τάξη μεγέθους. Οι διαφορές που παρατηρούνται μπορεί να οφείλονται σε πολλούς παράγοντες. Σημαντικό ρόλο παίζουν η μάρκα του κάθε αυτοκινήτου και τα υλικά που χρησιμοποιεί η κάθε εταιρία για την κατασκευή του. Επίσης οι διαφοροποιήσεις αυτές οφείλονται και στις διαφορετικές συνθήκες που έχει ο κάθε οδηγός όπως και στην περίοδο της δειγματοληψίας. Και στις δύο μελέτες οι δειγματοληψίες πραγματοποιήθηκαν καλοκαίρι, όπου αναπτύσσονται πολύ μεγάλες θερμοκρασίες στο εσωτερικό των αυτοκινήτων, με αποτέλεσμα η παρουσία των ενώσεων με χαμηλά και μεσαία σημεία βρασμού να είναι εντονότερη.

Άλλες πηγές που μπορούν να αυξήσουν τα επίπεδα των ουσιών ίσως είναι οι ρυπαντές από το εξωτερικό περιβάλλον που εισέρχονται στο αυτοκίνητο μέσω του συστήματος αερισμού ή από τα ανοιχτά παράθυρα, ο καπνός από τα τσιγάρα, η έκλυση ουσιών μέσα στο αυτοκίνητο, η εξάτμιση των καυσίμων, τα αποσμητικά καθώς και τα προϊόντα καθαρισμού.

3.7.3 Δείγματα επικαθήμενης σκόνης

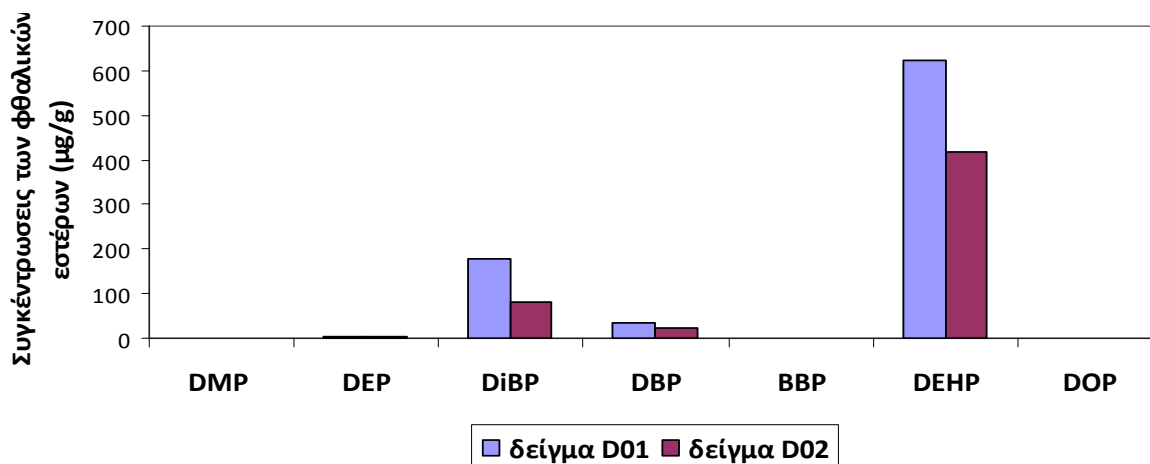
Η μέθοδος που περιγράφηκε στο πειραματικό μέρος εφαρμόστηκε και σε δείγματα επικαθήμενης σκόνης που συλλέχθηκαν από δύο οικίες. Οι ενώσεις που ανιχνεύθηκαν και οι συγκεντρώσεις που προσδιορίστηκαν σε αυτά παρουσιάζονται στον Πίνακα 30 :

Πίνακας 29 : Συγκεντρώσεις των φθαλικών εστέρων (μg/g) σε δύο δείγματα επικαθήμενης σκόνης από οικίες

| Δείγμα | DMP (μg/g) | DEP (μg/g) | DiBP (μg/g) | DBP (μg/g) | BBP (μg/g) | DEHP (μg/g) | DOP (μg/g) | ΣΡΑΕs (μg/g) |
|---------------|---------------|---------------|----------------|---------------|---------------|----------------|---------------|-----------------|
| D01 | Δ.Α. | 2,9 | 177,6 | 34,0 | 0,5 | 622,7 | Δ.Α. | 836,9 |
| D02 | Δ.Α. | 4,3 | 80,8 | 23,1 | 0,1 | 417,1 | Δ.Α. | 525,3 |
| Μέσος όρος | - | 3,3 | 129,2 | 28,6 | 0,3 | 519,9 | - | 681,1 |

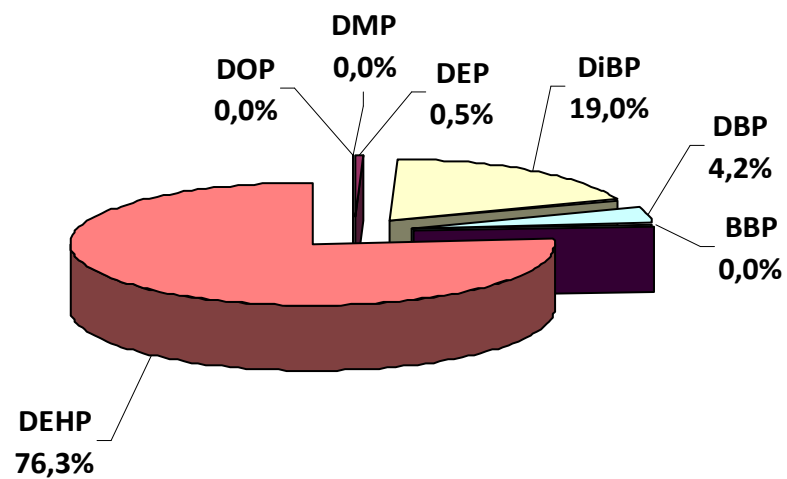
Δ.Α = Δεν Ανιχνεύθηκε, η συγκέντρωση είναι κάτω από το όριο ανίχνευσης

Από τους επτά φθαλικούς εστέρες που μελετήθηκαν σε δείγματα επικαθήμενης σκόνης, το DMP και το DOP δεν ανιχνεύθηκαν σε κανένα από τα δύο δείγματα. Η συνολική συγκέντρωση των φθαλικών εστέρων στα δείγματα D01 και D02 ήταν 836,9 και 525,3 μg/g αντιστοίχως. Όπως φαίνεται στον πίνακα 30, οι φθαλικοί εστέρες που εμφάνισαν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις ήταν το DEHP και το DiBP, οι οποίοι ανιχνεύθηκαν και στα δύο δείγματα. Σε γενικές γραμμές οι συγκεντρώσεις των φθαλικών εστέρων στα δύο σπίτια κυμάνθηκαν στα ίδια επίπεδα όπως φαίνεται στην Εικόνα 44, με ελαφρώς υψηλότερες συγκεντρώσεις στο δείγμα D01 :



Εικόνα 41 : Κατανομή των φθαλικών εστέρων (μg/g) στα δύο δείγματα επικαθήμενης σκόνης

Η συνολική κατανομή των φθαλικών εστέρων στην επικαθήμενη σκόνη φαίνεται στην Εικόνα 45 :



Εικόνα 42 : Η συνολική κατανομή των φθαλικών εστέρων στα δύο δείγματα επικαθήμενης σκόνης

3.7.3.1 Σύγκριση με άλλες μελέτες

Στον Πίνακα 31 γίνεται μια σύγκριση του μέσου όρου των συγκεντρώσεων της παρούσας μελέτης με διάφορες άλλες μελέτες :

Πίνακας 30 : Συγκεντρώσεις των φθαλικών εστέρων (μg/g) σε δείγματα επικαθήμενης σκόνης σπιτιών από διάφορες μελέτες

| Ένωση | Παρούσα μελέτη (2) Ελλάδα | BAUCH 1991 (12) Γερμανία [135] | Rudel et al. 2001 (6) Η.Π.Α [51] | Fromme et al. 2003 (30) Γερμανία [6] | Bergh et al. 2010 (10) Σουηδία [137] |
|-------|---------------------------|--------------------------------|----------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| | | | μg/g | | |
| DMP | Δ.Α. | Δ.Μ. | Δ.Μ. | 11 | 0 |
| DEP | 3 | Δ.Μ. | 2 | 45 | 11 |
| DiBP | 129 | Δ.Μ. | Δ.Μ. | Δ.Μ. | 6 |
| DBP | 29 | 81 | 27 | 56 | 130 |
| BBP | 0 | Δ.Μ. | 117 | 86 | 31 |
| DEHP | 520 | 942 | 315 | 776 | 980 |
| DOP | Δ.Α. | Δ.Μ. | Δ.Α. | Δ.Α. | Δ.Μ. |
| ΣΡΑΕs | 681 | - | - | - | 1200 |

Δ.Α = Δεν Ανιχνεύθηκε, η συγκέντρωση είναι κάτω από το όριο ανίχνευσης

Δ.Μ. = Δεν Μετρήθηκε

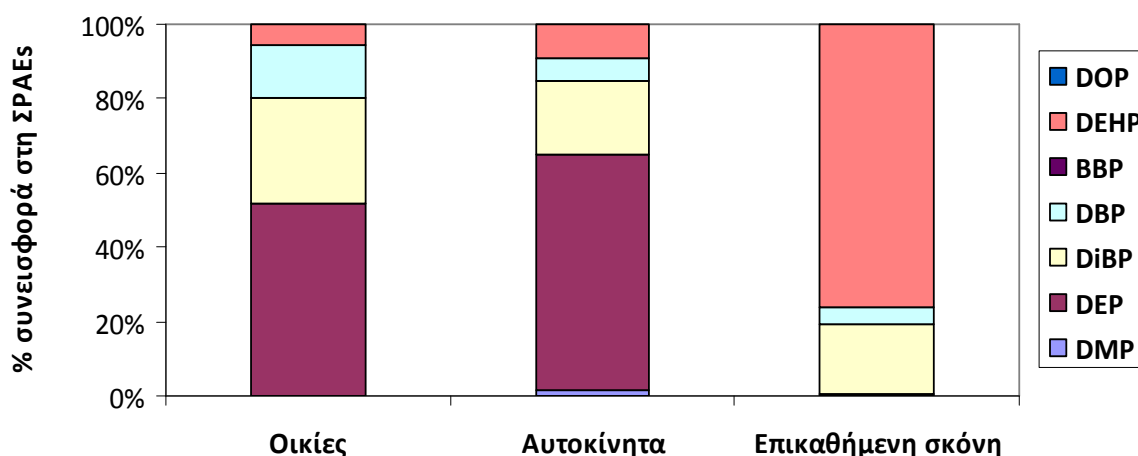
Παρατηρούμε ότι οι συγκεντρώσεις των φθαλικών εστέρων σε όλες τις μελέτες βρίσκονται στην ίδια τάξη μεγέθους με το DOP να μην έχει ανιχνευθεί σε καμία από τις μελέτες στις οποίες μετρήθηκε. Αυτό που μπορεί να θεωρηθεί αξιοσημείωτο είναι η μεγάλη διαφορά της συγκέντρωσης του DBP στην παρούσα μελέτη με όλες τις υπόλοιπες, γεγονός που παρατηρήθηκε και στα ατμοσφαιρικά δείγματα. Παρατηρείται και μια διαφοροποίηση στη συγκέντρωση του DMP στη μελέτη του Fromme et al. σε σύγκριση με τις άλλες μελέτες, όπως και στη συγκέντρωση του DiBP που βρέθηκε στην παρούσα μελέτη σε σχέση με αυτή του Bergh et al.

Σε όλες τις μελέτες το DEHP βρίσκεται σε σχετικά μεγάλες συγκεντρώσεις, γεγονός που δείχνει ότι η εισπνοή, η κατάποση και η δερματική επαφή της σκόνης είναι ένας σημαντικός τρόπος έκθεσης στους φθαλικούς εστέρες, ειδικότερα για τα μικρά παιδιά που έρχονται σε μεγαλύτερη επαφή με τη σκόνη σε σχέση με το μέσο όρο των ενηλίκων.

Σε γενικές γραμμές, οι όποιες διαφοροποιήσεις που παρατηρούνται είναι πιθανό να οφείλονται στις διαφορετικές διαδικασίες δειγματοληψίας και στην προεπεξεργασία των δειγμάτων πριν την ανάλυση. Σε κάποιες μελέτες, χρησιμοποιήθηκαν για τη δειγματοληψία ηλεκτρικές σκούπες (Rudel et al.) ενώ σε άλλες βούρτσες χειρός (BAUCH). Επίσης, το είδος του δαπέδου, το ποσοστό των πλαστικών που βρίσκονται στα έπιπλα, η διακόσμηση και τα ηλεκτρικά είδη είναι οι κύριες πηγές των φθαλικών εστέρων στα δείγματα σκόνης. Ωστόσο είναι δύσκολο να βρεθούν οι ακριβείς πηγές επιμόλυνσης.

3.7.4 Σύγκριση όλων των δειγμάτων

Στην Εικόνα 46 συγκρίνεται η κατανομή των φθαλικών εστέρων και στα τρία σημεία δειγματοληψίας που εξετάστηκαν :



Εικόνα 43 : Σύγκριση της % συνεισφοράς κάθε φθαλικού εστέρα στα δείγματα σπιτιών, αυτοκινήτων και επικαθήμενης σκόνης

Παρατηρούμε ότι η κατανομή των φθαλικών εστέρων στις οικίες και στα αυτοκίνητα είναι παρόμοια με το DEP να είναι το πιο άφθονο (52% και 64% αντίστοιχα) και το DiBP να ακολουθεί (29% και 20% αντίστοιχα). Το τρίτο σε αφθονία στις οικίες είναι το DBP (14%), ενώ στα αυτοκίνητα το DEHP (9%). Το DMP εμφανίζεται μόνο στα αυτοκίνητα σε ποσοστό 1%. Η διαφοροποιήσεις που υπάρχουν μεταξύ των κατοικιών και των αυτοκινήτων είναι απόλυτα λογικές, καθώς οι πηγές εκπομπής των φθαλικών είναι διαφορετικές σε κάθε περίπτωση.

Η κατανομή των φθαλικών εστέρων στην επικαθήμενη σκόνη είναι τελείως διαφορετική σε σχέση με τις άλλες δύο με το DEHP να είναι το πιο άφθονο (76%) και το DiBP να είναι δεύτερο σε αφθονία (19%). Οι υψηλού μοριακού βάρους φθαλικοί εστέρες

επικρατούν περισσότερο στη σκόνη σε σχέση με τον αέρα. Έτσι λοιπόν δεν υπάρχει συσχέτιση των συγκεντρώσεων που παρατηρούνται στην επικαθήμενη σκόνη με τις συγκεντρώσεις στον αέρα. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί από το γεγονός ότι η σκόνη που συλλέξαμε δεν προέρχεται μόνο από τα αιωρούμενα σωματίδια αλλά είναι πιθανό να περιέχει υπολείμματα ρούχων, τρίχες ακόμα και σκόνη από εξωτερικό περιβάλλον, η οποία έχει μεταφερθεί στο εσωτερικό των κατοικιών από τα υποδήματα. Επίσης, η σκόνη που συλλέχτηκε είναι άγνωστης ηλικίας, δηλαδή μπορεί να υπήρχε πριν από τη δειγματοληψία για μερικές εβδομάδες ή και μήνες σε αντίθεση με τα αέρια δείγματα που γινόταν απευθείας συλλογή.

Συμπερασματικά, η συσχέτιση αέρα και επικαθήμενης σκόνης δεν επιτρέπει την πρόβλεψη των συγκεντρώσεων των φθαλικών εστέρων στον αέρα από τις συγκεντρώσεις των φθαλικών εστέρων στη σκόνη. Ωστόσο, είναι πολύ σημαντική η αξιολόγηση των φθαλικών εστέρων τόσο στην επικαθήμενη σκόνη όσο και στον αέρα για να υπάρχει μια ολοκληρωμένη εικόνα της έκθεσης του ανθρώπου στους φθαλικούς εστέρες μέσω της εισπνοής σε εσωτερικό περιβάλλον.

3.7.5 Ημερήσια πρόσληψη

Βασιζόμενοι στα επίπεδα των φθαλικών εστέρων που μετρήσαμε στη μελέτη μας στην ατμόσφαιρα εσωτερικών χώρων από οικίες και αυτοκίνητα, έγινε μία εκτίμηση της ημερήσιας πρόσληψης μέσω της εισπνοής.

Έτσι λοιπόν εκτιμώντας ότι ένας ενήλικας 70kg κατά μέσο όρο σπαταλάει το 68,7% του χρόνου του στο σπίτι, το 18,2% στον εργασιακό του χώρο, το 7,6% σε εξωτερικούς χώρους και το 5,5% στο αυτοκίνητό του ημερησίως και εισπνέει 23m³ την ημέρα, μπορούμε να υπολογίσουμε αρχικά τη συνολική ημερήσια έκθεση μέσω της εισπνοής στους φθαλικούς εστέρες [138]. Η συνολική ημερήσια έκθεση μέσω της εισπνοής υπολογίζεται από το μαθηματικό τύπο [138] :

$$\Sigma_{exp} = [(C_{κατοικία} * 68,7\%) + (C_{εργασιακός\ χώρος} * 18,2\%) + (C_{εξωτερικός\ χώρος} * 7,6\%) + (C_{αυτοκίνητο} * 5,5\%)] * 23 \text{ m}^3/\text{day}$$

Τα αποτελέσματα της έκθεσης αυτής για τους εθελοντές της παρούσας μελέτης παρουσιάζονται στον Πίνακα 32 :

Πίνακας 31 : Εκτίμηση της ημερήσιας έκθεσης μέσω της εισπνοής στους εθελοντές της παρούσας μελέτης (μg/day)

| | Σπίτια | Αυτοκίνητα | Εργασιακοί χώροι* | Εξωτερικό περιβάλλον | μg/day |
|-------------------------|--------|------------|-------------------|----------------------|--------|
| Εθελοντής 1 (H05, A01) | 5049,6 | 1737,9 | 1700 | 305,6 | 89,6 |
| Εθελοντής 2 (H07, A05) | 1385,3 | 4032,2 | 1700 | 305,6 | 34,6 |
| Εθελοντής 3 (H10, A02) | 3370,3 | 809,5 | 1700 | 305,6 | 61,9 |
| Εθελοντής 4 (H11, A03) | 1779,3 | 6405,9 | 1700 | 305,6 | 43,9 |
| Εθελοντής 5 (H12, A06) | 7225,6 | 1206,4 | 1700 | 305,6 | 123,4 |
| Εθελοντής 6 (H14, A10) | 1498,1 | 593,3 | 1700 | 305,6 | 32,1 |
| Εθελοντής 7 (H15, A04) | 3805,1 | 2183,9 | 1700 | 305,6 | 70,5 |
| Εθελοντής 8 (H16, A07) | 778,1 | 13276,8 | 1700 | 305,6 | 36,7 |
| Εθελοντής 9 (H17, A09) | 6236,8 | 5624,3 | 1700 | 305,6 | 113,3 |
| Εθελοντής 10 (H18, A08) | 2403,2 | 2481,2 | 1700 | 305,62 | 48,8 |

* οι τιμές των συγκεντρώσεων για τους εργασιακούς χώρους ελήφθησαν από τη μελέτη του Bergh et al. (2010) [137].

Δηλαδή ο κάθε εθελοντής λαμβάνει μέσω της εισπνοής 65μg φθαλικών εστέρων κατά μέσο όρο ημερησίως.

Θέλοντας να υπολογίσουμε τη ημερήσια έκθεση σε μg/kg/day, η οποία περιλαμβάνει τη τροφή και τη σκόνη, πέραν των συγκεντρώσεων στον αέρα, παίρνουμε αποτελέσματα που παρουσιάζονται Πίνακα 33 :

Πίνακας 32 : Συνολική έκθεση των εθελοντών της παρούσας μελέτης μέσω της ατμόσφαιρας, της σκόνης εσωτερικών χώρων και της τροφής σε ημερήσια βάση (μg/kg/day)

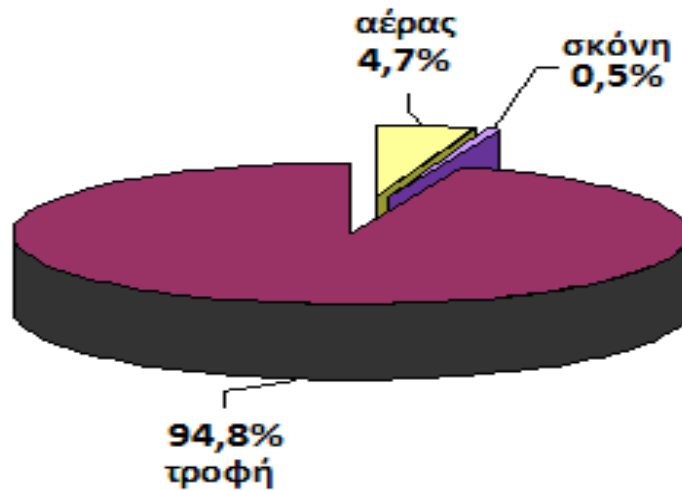
| | Ατμόσφαιρα εσωτερικών χώρων (μg/kg/day) | Σκόνη εσωτερικών χώρων* (μg/kg/day) | Τροφή * (μg/kg/day) | Συνολική έκθεση (μg/kg/day) |
|----------------------------|--|--|------------------------|-----------------------------------|
| Εθελοντής 1 (H05, A01) | 1,3 | 0,1 | 18,9 | 20,3 |
| Εθελοντής 2 (H07, A05) | 0,5 | 0,1 | 18,9 | 19,5 |
| Εθελοντής 3 (H10, A02) | 0,9 | 0,1 | 18,9 | 19,9 |
| Εθελοντής 4 (H11, A03) | 0,6 | 0,1 | 18,9 | 19,6 |
| Εθελοντής 5 (H12, A06) | 1,8 | 0,1 | 18,9 | 20,8 |
| Εθελοντής 6 (H14, A10) | 0,5 | 0,1 | 18,9 | 19,5 |
| Εθελοντής 7 (H15, A04) | 1,0 | 0,1 | 18,9 | 20,0 |
| Εθελοντής 8 (H16, A07) | 0,5 | 0,1 | 18,9 | 19,5 |
| Εθελοντής 9 (H17, A09) | 1,6 | 0,1 | 18,9 | 20,6 |
| Εθελοντής 10 (H18, A08) | 0,7 | 0,1 | 18,9 | 19,7 |

*οι τιμές για τη σκόνη εσωτερικών χώρων ελήφθησαν από την παρούσα μελέτη, ενώ οι τιμές για τη τροφή ελήφθησαν από CEPA (1994a, b) [139, 140] και Kohn et al. (2000) [141].

Έτσι λοιπόν, έχοντας υποθέσει ότι ένας ενήλικας έχει βάρος κατά μέσο όρο 70kg, εισπνέει 23m³ αέρα και 10mg σκόνης ημερησίως [139, 140], εκτιμάται ότι προσλαμβάνει ημερησίως 19,91 μg/kg/day φθαλικών εστέρων.

Ωστόσο, η εκτίμηση των επιπέδων έκθεσης στο γενικό πληθυσμό απαιτεί προσοχή, ειδικότερα όταν οι εκτιμήσεις αφορούν την έκθεση μέσω της τροφής, καθώς υπάρχουν διάφορα είδη τροφής (π.χ. λιπαρά, υδατάνθρακες) άρα και διαφορετικές παραδοχές στους υπολογισμούς. Η διατροφή ποικίλει από χώρα σε χώρα, εξαρτάται από την ηλικία, τη γεωγραφική τοποθεσία και το είδος των υλικών που συσκευάζονται τα τρόφιμα. Επίσης τα επίπεδα των φθαλικών εστέρων θεωρήθηκαν αμελητέα στο πόσιμο νερό.

Από τα αποτελέσματα του Πίνακα 33 είναι ξεκάθαρο ότι ο σημαντικότερος τρόπος έκθεσης ενός ενήλικα στους φθαλικούς εστέρες είναι μέσω της τροφής (94,8%), όπως φαίνεται και στην Εικόνα 47 :



Εικόνα 44 : % κατανομή των διαφόρων οδών πρόσληψης στη συνολική ημερήσια πρόσληψη των φθαλικών εστέρων

Πρέπει να σημειωθεί ότι δεν βρέθηκε σημαντική συσχέτιση των συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα εσωτερικών χώρων με τους μεταβολίτες των φθαλικών εστέρων στα ούρα, που μελετήθηκαν στο εργαστήριο μας. Μία πιθανή εξήγηση είναι ότι, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, η κυριότερη οδός πρόσληψης ενός ενήλικα στους φθαλικούς εστέρες είναι η τροφή και όχι η εισπνοή που μελετήθηκε στην παρούσα εργασία.

4 Συμπεράσματα

- Αναπτύχθηκε μια ιδιαίτερα ευαίσθητη και επιλεκτική μέθοδος για την ανάλυση των φθαλικών εστέρων σε ατμοσφαιρικά δείγματα, η οποία βασίζεται στη χρήση αέριας χρωματογραφίας-φασματογραφίας μάζας τετραπολικού φίλτρου.

Για τη μέθοδο:

- Βελτιστοποιήθηκε η μέθοδος κατεργασίας των δειγμάτων ώστε να είναι εφικτός ο ποσοτικός και ποιοτικός προσδιορισμός των φθαλικών εστέρων.
- Το πιο κρίσιμο στάδιο στην κατεργασία των δειγμάτων ήταν τα πολύ υψηλά επίπεδα των φθαλικών εστέρων στα τυφλά δείγματα. Έτσι μελετήθηκαν οι πιθανές πηγές επιμόλυνσης και έγινε προσπάθεια μείωσής τους για να βελτιωθεί η αναλυτική διαδικασία. Πιο συγκεκριμένα:
 1. Έγινε σύγκριση δύο μεθόδων εκχύλισης, της συσκευής Soxhlet και της συσκευής επιταχυνόμενης εκχύλισης (ASE) και βρέθηκε ότι η ASE παρέχει πολύ μεγαλύτερη εξοικονόμηση διαλυτών και χρόνου.
 2. Βρέθηκε ότι η μεγαλύτερη πηγή επιμόλυνσης ήταν ο ξηραντήρας και έγιναν αλλαγές στο στάδιο αυτό.
 3. Έγινε περαιτέρω έλεγχος των πιθανών επιμολύνσεων από το σύστημα της ASE, που περιελάμβανε τον έλεγχο των διαλυτών και των διαφόρων εξαρτημάτων της.
 4. Τέλος έγινε έλεγχος της επιμόλυνσης από τα δοχεία αποθήκευσης των PUF και επιλέχθηκε το καλύτερο δυνατό.

Για τα δείγματα:

Οικίες:

- Στις οικίες σε μεγαλύτερη αφθονία βρέθηκε το DEP (μέγιστη συγκέντρωση: 5499,3 ng/m³) σε ποσοστό 52% και ακολουθούσε το DiBP (μέγιστη συγκέντρωση: 1755,6 ng/m³) σε ποσοστό 29%.
- Βρέθηκε θετική συσχέτιση των ενώσεων DBP- DiBP και DiBP- DEP.
- Έγινε σύγκριση των συγκεντρώσεων των φθαλικών εστέρων στον άμεσα περιβάλλοντα εξωτερικό χώρο των κατοικιών με τα επίπεδα στους αντίστοιχους εσωτερικούς. Βρέθηκε ότι οι συγκεντρώσεις στους εσωτερικούς χώρους ήταν 14-20

φορές μεγαλύτερες από τους εξωτερικούς, με εξαίρεση το DEHP που κυμαίνονταν στα ίδια επίπεδα.

- Οι συγκεντρώσεις των φθαλικών εστέρων διαφέρουν από δείγμα σε δείγμα άρα και από μελέτη σε μελέτη, το οποίο πιθανώς να οφείλεται στα διαφορετικά δομικά υλικά που χρησιμοποιούνται αλλά και στο διαφορετικό ρυθμό αερισμού από οικία σε οικία. Σε γενικές γραμμές οι συγκεντρώσεις των φθαλικών εστέρων στην παρούσα μελέτη σε σύγκριση με τη βιβλιογραφία βρίσκονται στην ίδια τάξη μεγέθους.

Αυτοκίνητα:

- Στα αυτοκίνητα σε μεγαλύτερη αφθονία βρέθηκε το DEP (μέγιστη συγκέντρωση: 11448,9 ng/m³) σε ποσοστό 64% και ακολουθούσε το DiBP (μέγιστη συγκέντρωση: 2288,2 ng/m³) σε ποσοστό 20%.
- Βρέθηκε θετική συσχέτιση των ενώσεων DBP- DiBP, DEP-DEHP και DEHP-DBP.
- Βρέθηκε συσχέτιση των υψηλών συγκεντρώσεων DEP με το αποσμητικό χώρου στα αυτοκίνητα που το περιείχαν.
- Σε γενικές γραμμές οι συγκεντρώσεις των φθαλικών εστέρων στην παρούσα μελέτη σε σύγκριση με τη βιβλιογραφία (πολύ περιορισμένη) βρίσκονται στην ίδια τάξη μεγέθους. Η όποια διαφοροποίηση μπορεί να οφείλεται στις διαφορετικές συνθήκες του κάθε οδηγού, την περίοδο δειγματοληψίας, τα διαφορετικά μοντέλα αυτοκινήτων κ.α.

Επικαθήμενη σκόνη:

- Στα δείγματα επικαθήμενης σκόνης σε μεγαλύτερη αφθονία βρέθηκε το DEHP σε ποσοστό 79% και ακολουθούσε το DiBP σε ποσοστό 19%.
- Οι υψηλές συγκεντρώσεις DEHP που βρέθηκαν δείχνουν ότι η εισπνοή, η κατάποση και η δερματική επαφή της σκόνης είναι ένας σημαντικός τρόπος έκθεσης στους φθαλικούς εστέρες, ιδιαίτερα για τα παιδιά.
- Οι συγκεντρώσεις των φθαλικών στην παρούσα μελέτη σε σύγκριση με τη βιβλιογραφία βρίσκονται στην ίδια τάξη μεγέθους. Η όποια διαφοροποίηση μπορεί να οφείλεται στους διαφορετικούς τρόπους δειγματοληψίας, το ποσοστό των πλαστικών που βρίσκονται στα έπιπλα, τη διακόσμηση της κάθε οικίας κ.α.
- Η κατανομή των φθαλικών εστέρων στην επικαθήμενη σκόνη είναι τελείως διαφορετική σε σχέση με την κατανομή στις οικίες και στα αυτοκίνητα.

- Η συνολική πρόσληψη μέσω της εισπνοής υπολογίστηκε στα 65μg/day κατά μέσο όρο και αποτελεί το 4,7% της συνολικής ποσότητας που προσλαμβάνεται ημερησίως μέσω της διατροφής, της σκόνης και της εισπνοής.

5 Βιβλιογραφία

¹ Weschler, C. Changes in indoor pollutants since 1950s. *Environmental Science and Technology* **2009**, *18*, 648-652.

² Kleipeis, N.E.; Nelson, W.C.; Ott, W.R. The National Human Activity Pattern Survey (NHAPS): A resource for assessing exposure to environmental pollutants. *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology* **2001**, *11*, 231–252.

³ Schweizer, C.; Edwards, R.D. Indoor time-microenvironment-activity patterns in seven regions in Europe. *Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology* **2007**, *17* (2), 170-181.

⁴ US Government Accountability Office. Indoor pollution: status of federal research activities. Washington, DC : **1999**.

⁵ Rudel, R.A.; Perovich, L.J. Endocrine disrupting chemicals in indoor and outdoor air. *Atmospheric Environment* **2009**, *43*, 170-181.

⁶ Fromme, H.; Lahrz, T. Occurrence of phthalates and musk fragrances in indoor air and dust from apartments and kindergartens in Berlin (Germany). *Indoor Air* **2004**, *14*(3), 188-195.

⁷ Rakkestad, K.E.; Dye, C.J. Phthalates levels in Norwegian indoor air related to particle size fraction. *Journal of Environmental Monitoring* **2007**, *9* (12), 1419-1425.

⁸ Heudorf, U.; Mersch-Sundermann, V. Phthalates: toxicology and exposure. *International journal of hygiene and environmental hygiene and environmental health* **2007**, *210* (5), 623-634.

⁹ Bornehag, C.G.; Lundgren, B. Phthalates in indoor dust and their association with building characteristics. *Environmental Health Perspectives* **2005**, *113* (10), 1399-1404.

¹⁰ Weschler, C.J.; Salthammer, T.; Fromme, H. Partitioning of phthalates among the gas phase, airborne particles and settled dust in indoor environments. *Atmospheric Environment* **2005**, *42*, 1449-1460.

¹¹ Jaakkola, J.J.; Knight, T.L. The role of exposure to phthalates from polyvinyl chloride products in the development of asthma and allergies: a systematic review and meta-analysis. *Environmental Health Perspectives* **2008**, *116* (7), 845-853.

¹² Clausen, P.A.; Lindeberg Bille, R.L.; Nilsson, T.; Hansen, V.; Svensmark, B.; Bøwadt, S. Simultaneous extraction of di(2-ethylhexyl) phthalate and nonionic surfactants from house dust concentrations in floor dust from 15 Danish schools. *Journal of Chromatography A* **2003**, *986* (2), 179–190.

¹³ Wensing, M.; Uhde, E.; Salthammer, T. Plastics additives in the indoor environment - flame retardants and plasticizers. *Science of the Total Environment* **2005**, *339* (1-3), 19-40.

-
- ¹⁴ Xu, Y.; Little, J.C. Predicting emissions of SVOCs from polymeric materials and their interaction with airborne particles. *Environmental Science and Technology* **2006**, *40* (2), 456–461.
- ¹⁵ Lahl, U.; Hawxwell, K.A. REACH: The New European Chemicals Law. *Environmental Science and Technology* **2006**, *40* (23), 7115-7121.
- ¹⁶ Colborn, T.; Vomsaal, F. Developmental effects of endocrine-disrupting chemicals in wildlife and humans. *Environmental Health Perspectives* **1993**, *101* (5), 378-385.
- ¹⁷ Bornehag, C.G.; Sundell, J. The association between asthma and allergic symptoms in children and phthalates in house dust: a nested-case control study. *Environmental Health Perspectives* **2004**, *112* (14), 1393-1397.
- ¹⁸ Kolarik, B.; Naydenov, K. The association between phthalates in dust and allergic diseases among Bulgarian children. *Environmental Health Perspectives* **2008**, *116* (1), 98-103.
- ¹⁹ Swan, S.H. Prenatal phthalate exposure and anogenital distance in male infants. *Environmental Health Perspectives* **2006**, *114* (2), 88-89.
- ²⁰ European Union. Risk Assessment Report: dibutyl phthalate. European Chemicals Bureau, The Netherlands : **2004**.
- ²¹ European Union. Risk Assessment Report: benzyl butyl phthalate. European Chemicals Bureau, Norway : **2007**.
- ²² Rudel, R. Polycyclic aromatic hydrocarbons, phthalates. In: Spengler, J.D.; Samet, J.M.; McCarthy, J.F. (Eds.), *Indoor Air Quality Handbook*. Mc Graw-Hill, New York : **2000**.
- ²³ Schettler, T. Human exposure to phthalates via consumer products. *International Journal of Andrology* **2006**, *29* (1), 134–139, discussion 181–185.
- ²⁴ Arbeitsgemeinschaft PVC und Umwelt e.V. (2006). Plasticizers market data. <http://www.agpu.de>.
- ²⁵ Giam, C.S.; Chan, H.S. Phthalate ester plasticizers: a new class of marine pollutant. *Science* **1978**, *199* (4327), 419-421.
- ²⁶ Xie, Z.; Ebinghaus, R. Occurrence and air-sea exchange of phthalates in the Arctic. *Environmental Science and Technology* **2007**, *41* (13), 4555-4560.
- ²⁷ Latini, G.; De Felice, C.; Verrotti, A. Plasticizers, infant nutrition and reproductive health. *Reproductive Toxicology* **2004**, *19*, 27-33.
- ²⁸ Teil, M.J.; Blanchard, M. Atmospheric fate of phthalate esters in an urban area (Paris-France). *The Science of the Total Environment* **2006**, *354* (2-3), 212-223.
- ²⁹ Herve´-Bazin, B.; Laudet-Hesbert, A.; Mahieu, C.; Dornier, G. Le point des connaissances sur les phthalates. *Trav Secur* **2001**, *604*, 1-4.

-
- ³⁰ Harris, C.A.; Henttu, P.; Parker, M.G.; Sumpter, J.P. The estrogenic activity of phthalates esters in vitro. *Environmental Health Perspectives* **1997**, *105*, 802-811.
- ³¹ Lorz, P.M.; Towae, F.K.; Enke, W.; Jackh, R.; Bhargava, N. Phthalic acid and derivatives. Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. Wiley-VCH : **2002**.
- ³² Cadogan, D.F.; Howick, C.J. Plasticizers, In: *Kirk- Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol 19, 258-290. New York: John Wiley and Sons : **1996**.
- ³³ Howard, P.H.; Banerjee, S.; Robillard, K.H. Measurement of Water Solubilities, Octanol/Water Partition Coefficients and Vapor Pressures of Commercial Phthalate Esters. *Environmental Toxicology and Chemistry* **1985**, *4(5)*, 653-661.
- ³⁴ Howard, P.H. Handbook of Environmental Fate and Exposure Data for Oceanic Chemicals: Vol.I Large Production and Priority Pollutants. Lewis Publishers, Inc., Chelsea, MI : **1989**.
- ³⁵ Sears, J.K.; Touchett, N.W. In: *Kirk- Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol 18, 738-746. New York: John Wiley and Sons : **1982**.
- ³⁶ Yalkowsky, S.H.; Banerjee, S. Aqueous solubility -methods of estimation for organic compounds 264, New York: Marcel Dekker, Inc : **1992**.
- ³⁷ Giam, C.S.; Atlas, E.; Powers Jr., M.A.; Leonard, J.E. Phthalates esters: Anthropogenic Compounds, 67–142. Springer, Berlin : **1984**.
- ³⁸ De Bruijn, J.; Busser, J.F.; Seinen, W.; Hermens, J. Determination of octanol/water partition coefficients for hydrophobic organic chemicals with the "slow-stirring" method. *Environmental Toxicology and Chemistry* **1989**, *8*, 499-512.
- ³⁹ Brooke, D.; Nielsen, I.; De Bruijn, J.; Hermens, J. An interlaboratory evaluation of the stir-flask method for the determination of octanol/water partition coefficients (Log P). *Chemosphere* **1990**, *21 (1-2)*, 119-133.
- ⁴⁰ Ellington, J.J., Floyd, T.L. Octanol/water partition coefficients for eight phthalate esters. EPA/600/S-96/006, GA: USEPA (National Exposure Research Lab) : **1996**.
- ⁴¹ Long, J.M. SPARC Estimations of K_{ow} and Solubilities for a series of phthalate esters. U.S. Environmental Protection Agency, NERL, Athens, Georgia : **1995**.
- ⁴² Aurela, B.; Kulmala, H.; Soderhjelm, L. Phthalates in paper and board packaging and their migration into Tenax and sugar. *Food Additives and Contaminants* **1999**, *16*, 571–577.
- ⁴³ Ostrovsky, I.; Cabala, R.; Kubinec, R.; Gorova, R.; Blasko, J.; Kubincova, J.; Rimnacova, L.; Lorenz, W. Determination of phthalate sum in fatty food by gas chromatography. *Food Chemistry* **2010**, *124*, 392-395.
- ⁴⁴ MAFF. Food Surveillance Information Sheet – Phthalates in Food. Joint Food Safety and Standards Group, Vol.1999. MAFF, UK : **1996**.

-
- ⁴⁵ Meek, M.; Chan, P. Bis(2-ethylhexyl)phthalate: evaluation of risks to health from environmental exposure in Canada. *Journal of Environmental Science and Health Part C* **1994**, *12*, 179-194.
- ⁴⁶ FDA. Safety Assessment of di(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) released from medical devices. US Food and Drug Administration, Washington DC : **2001**.
- ⁴⁷ Chourasia, M.; Jain, S. Pharmaceutical approaches to colon targeted drug delivery systems. *Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences* **2003**, *6*, 33–66.
- ⁴⁸ Hauser, R.; Duty, S.; Godfrey-Bailey, L.; Calafat, A. Medications as a source of human exposure to phthalates. *Environmental Health Perspectives* **2004**, *112*, 751-753.
- ⁴⁹ Hill, S. Analysis of contaminants in oxygen from PVC tubing in respiratory therapy, chromatic components in electrochemical sensors, and a model for the degradation of electrical cable insulation. PhD Thesis, University of Connecticut, CT, USA : **1997**.
- ⁵⁰ Maas, R.; Patch, S.; Pandolfo, T. Inhalation and ingestion of phthalate compounds from use in synthetic modeling clays. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* **2004**, *73*, 227–234.
- ⁵¹ Rudel, R.A.; Brody, J.G.; Spengler, J.D.; Vallarino, J.; Geno, P.W.; Yau, A. Identification of selected hormonally active agents and animal mammary carcinogens in commercial and residential air and dust samples. *Journal of the Air and Waste Management Association* **2001**, *51*, 499-513.
- ⁵² Becker, K.; Seiwert, M.; Angerer, J.; Heger, W.; Koch, H.M.; Nagorka, R.; RoXkamp, E.; Schluter, C.; Seifert, B.; Ullrich, D. DEHP metabolites in urine of children and DEHP in house dust. *International Journal of Hygiene and Environmental Health* **2004**, *207*, 409-417.
- ⁵³ Oie, L.; Hersoug, L.; Madsen, J. Residential exposure to plasticizers and its possible role in the pathogenesis of asthma. *Environmental Health Perspectives* **1997**, *105*, 972-978.
- ⁵⁴ Otake, T.; Yoshinaga, J.; Yanagisawa, Y. Exposure to phthalates esters from indoor environment. *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology* **2004**, *14*, 524-528.
- ⁵⁵ Munksgaard, E. Leaching of plasticizers from temporary denture soft lining materials. *Dental European Journal of Oral Science* **2004**, *112*, 101-104.
- ⁵⁶ Scott, R.; Dugard, P.; Ramsey, J.; Rhodes, C. In vitro absorption of some o-phthalate diesters through human and rat skin. *Environmental Health Perspectives* **1987**, *74*, 223–227.
- ⁵⁷ Elsis, A.; Carter, D.; Sipes, I. Dermal absorption of phthalate diesters in rats. *Fundamental and Applied Toxicology* **1989**, *12*, 7077.
- ⁵⁸ Hagedorn-Leweke, U.; Lippold, B. Absorption of sunscreens and other compounds through human skin in vivo: derivation of a method to predict maximum fluxes. *Pharmaceutical Research* **1995**, *12*, 1354-1360.

-
- ⁵⁹ Heindel, J. J.; Powell, C. J. Phthalate esters effects on rat Sertoli cell function in vitro: Effects of phthalate side chain and age of animal. *Toxicology and Applied Pharmacology* **1992**, *115*, 116-123.
- ⁶⁰ Koch, H. M.; Bolt, H. M.; Preuss, R.; Angerer, J. New metabolites of di(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP) in human urine and serum after single oral doses of deuterium labelled DEHP. *Archives of Toxicology* **2005b**, *79*, 367–376.
- ⁶¹ Chan-Yeung, M.; Becker, A. Primary prevention of childhood asthma and allergic disorders. *Current Opinion in Allergy and Clinical Immunology* **2006**, *6*, 146-151.
- ⁶² Bornehag, C.G.; Sundell, J.; Weschler, C.J.; Sigsgaard, T.; Lundgren, B.; Hasselgren, M.; Hagerhed-Engman, L. The association between asthma and allergic symptoms in children and phthalates in house dust: a nested case-control study. *Environmental Health Perspectives* **2004**, *112*, 1393-1397.
- ⁶³ Jaakkola, J.J.; Oie, L.; Nafstad, P.; Botten, G.; Samuelsen, S.O.; Magnus, P. Interior surface and the development of bronchial obstruction in young children in Oslo, Norway. *American Journal of Public Health* **1999**, *89*, 188-192.
- ⁶⁴ Jaakkola, J.J.; Verkasalo, P.K.; Jaakkola, N. Plastic wall materials in the home and respiratory health in young children. *American Journal of Public Health* **2000**, *90*, 797-799.
- ⁶⁵ Jaakkola, J.J.; Parise, H.; Kislitsin, V.; Lebedeva, N.I.; Spengler, J.D. Asthma, wheezing and allergies in Russian schoolchildren in relation to new surface materials in the home. *American Journal of Public Health* **2004**, *94*, 560-562.
- ⁶⁶ Emenius, G.; Svartengren, M.; Korsgaard, J.; Nordvall, L.; Pershagen, G.; Wickman, M. (). Indoor exposures and recurrent wheezing in infants: a study in the BAMSE cohort. *Acta Paediatrica* **2004a**, *93*, 899-905.
- ⁶⁷ ATSDR. Toxicological profile for diethylphthalate. U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency of Toxic Substances and Disease Registry. Atlanta, GA : **1995**.
- ⁶⁸ ATSDR. Toxicological profile for di-n-octylphthalate. U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, GA : **1997**.
- ⁶⁹ ATSDR. Toxicological profile for di-n-butyl phthalate. U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, GA : **2001**.
- ⁷⁰ ATSDR. Toxicological profile for di(2-ethylhexyl)phthalate(DEHP). U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, GA : **2002**.
- ⁷¹ Huber, W.W.; Grasl-Kraupp, B.; Schulte-Hermann, R. Hepatocarcinogenic potential of di(2-ethylhexyl)phthalate in rodents and its implications on human risk. *Critical Reviews in Toxicology* **2005**, *26*, 365-481.

-
- ⁷² Valles, E.G.; Laughter, A.R.; Dunn, C.S. Role of the peroxisome proliferator-activated receptor alpha in responses to diisononyl phthalate. *Toxicology* **2003**, *191* (2-3), 211-225.
- ⁷³ IARC. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Lyon: Some Industrial Chemicals : **2000**.
- ⁷⁴ Klaunig, J.E.; Babich, M.A.; Baetcke, K.P. PPARalpha agonist-induced rodent tumors: modes of action and human relevance. *Critical Reviews in Toxicology* **2003**, *33*, 655-780.
- ⁷⁵ Latini, G.; Gallo, F.; De Felice, C. Birth characteristics and hepatoplasma risk in young children. *Cancer* **2004**, *101*, 210.
- ⁷⁶ Ema, M.; Miyawaki, E. Effects of monobutyl phthalate on reproductive function in pregnant and pseudopregnant rats. *Reproductive Toxicology* **2001**, *15*, 261-267.
- ⁷⁷ Gray, L.E. Jr.; Ostby, J.; Furr, J.; Price, M.; Veeramachaneni, D.N.; Parks, L. Perinatal exposure to the phthalates DEHP, BBP and DINP, but not DEP, DMP or DOTP, alters sexual differentiation of the male rat. *Toxicological Sciences* **2000**, *58*, 350-365.
- ⁷⁸ Parks, L.G.; Ostby, J.S.; Lambright, C.R. The plasticizer diethylhexyl phthalate induces malformations by decreasing fetal testosterone synthesis during sexual differentiation in the male rat. *Toxicological Sciences* **2000**, *58*, 339-349.
- ⁷⁹ Wilson, V.S.; Lambright, C.; Furr, J. Phthalate ester-induced gubernacular lesions are associated with reduced insl3 gene expression in the fetal rat testis. *Toxicology Letters* **2004**, *146*, 207-215.
- ⁸⁰ Latini, G.; Verrotti, A.; De Felice, C. Di-2-ethylhexyl phthalate and endocrine disruption: a review. *Curr Drug Targets Immune. Endocrine and Metabolic Disorders* **2004**, *4*, 37-40.
- ⁸¹ Damstra, T.; Barlow, S.; Bergman, A.; Kavlock, R.; Van Der Kraak, G. Global assessment of the state-of-the-science of endocrine disruptors. Chemical Safety <http://ehp.niehs.nih.gov/who/> : **2004**.
- ⁸² Sharpe, R.M.; Irvine, D.S. How strong is the evidence of a link between environmental chemicals and adverse effects on human reproductive health? *Biomirror Journal* **2004**, *328*, 447-451.
- ⁸³ Foster, P.M.; Mylchreest, E.; Gaido, K.W.; Sar, M. Effects of phthalate esters on the developing reproductive tract of male rats. *Human Reproduction Update* **2001**, *7*, 231-235.
- ⁸⁴ Mylchreest, E.; Cattley, R.C.; Foster, P.M.D. Male reproductive tract malformations in rats following gestational and lactational exposure to di(n-butyl) phthalate: an antiandrogenic mechanism? *Toxicological Sciences* **1998**, *43*, 47-60.
- ⁸⁵ Fisher, J.S.; Macpherson, S.; Marchetti, N.; Sharpe, R.M. Human 'testicular dysgenesis syndrome': a possible model based on in utero exposure of the rat to dibutyl phthalate. *Human Reproduction* **2003**, *7*, 1383-1394.
- ⁸⁶ Hoyer, P.B. Reproductive toxicology: current and future directions. *Biochemical Pharmacology* **2001**, *62*, 157-164.

-
- ⁸⁷ Park, J.D.; Habeebu, S.S.; Klaassen, C.D. Testicular toxicity of di-(2-ethylhexyl) phthalate in young Sprague–Dawley rats. *Toxicology* **2002**, *171* (2-3), 105-115.
- ⁸⁸ Heindel, J.J.; Chapin, R.E. Inhibition of FSH-stimulated cAMP accumulation by mono (2-ethylhexyl) phthalate in primary rat Sertoli cell cultures. *Toxicology and Applied Pharmacology* **1989**, *97*, 377-385.
- ⁸⁹ Center for Devices and Radiological Health, U.S. Food and Drug Administration. Safety assessment of di[2-ethylhexyl] phthalate [DEHP] released from PVC medical devices. Available at <http://www.fda.gov/cdrh/ost/dehp-pvc.pdf> : **2001**.
- ⁹⁰ Akingbemi, B.T.; Youker, R.T.; Sottas, C.M. Modulation of rat Leydig cell steroidogenic function by di(2-ethylhexyl) phthalate. *Biology of Reproduction* **2001**, *65*, 1252-1259.
- ⁹¹ Akingbemi, B.T.; Ge, R.; Klinefelter, G.R.; Zirkin, B.R.; Hardy, M.P. Phthalate-induced Leydig cell hyperplasia is associated with multiple endocrine disturbances. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States* **2004**, *101*, 775-780.
- ⁹² Nilsson, S.; Gustafsson, J.A. Estrogen receptor action. *Critical Reviews in Eukaryotic Gene Expression* **2002**, *12*, 237-257.
- ⁹³ Mylchreest, E.; Sar, M.; Cattley, R.; Foster, P.M.D. Disruption of androgen-regulated male reproductive development by di(n-butyl) phthalate during late gestation in rats is different from flutamide. *Toxicology and Applied Pharmacology* **1999**, *156*, 81-95.
- ⁹⁴ Davis, B.J.; Maronpot, R.R.; Heindel, J.J. Di-(2-ethylhexyl) phthalate suppresses estradiol and ovulation in cycling rats. *Toxicology and Applied Pharmacology* **1994**, *128*, 216-223.
- ⁹⁵ Lovekamp-Swan, T.; Davis, B.J. Mechanisms of phthalate ester toxicity in the female reproductive system. *Environmental Health Perspectives* **2003**, *111*, 139-146.
- ⁹⁶ Regnier, J.; Bowden, C.; Lhuguenot, J. Effects on rat embryonic development in vitro of di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) and its metabolites. *Society of Toxicology* **2004**, *78*, 187.
- ⁹⁷ Doull, J.; Cattley, R.; Elcombe, C. A cancer risk assessment of di-(2-ethylhexyl) phthalate: application of the new U.S. EPA Risk Assessment Guidelines. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* **1999**, *29*, 327-357.
- ⁹⁸ Sharpe, R.M. Hormones and testis development and the possible adverse effects of environmental chemicals. *Toxicology Letters* **2001**, *120*, 221-232.
- ⁹⁹ Cobellis, L.; Latini, G.; De Felice, C. High plasma concentrations of di-(2-ethylhexyl)-phthalate in women with endometriosis. *Human Reproduction* **2003**, *18*, 1512-1515.
- ¹⁰⁰ Latini, G.; De Felice, C.; Presta, G. Exposure to di-(2-ethylhexyl) phthalate in humans during pregnancy: a preliminary report. *Biology of the neonate* **2003**, *83*, 22-24.
- ¹⁰¹ Hoppin, J.A.; Ulmer, R.; London, S.J. Phthalate exposure and pulmonary function. *Environmental Health Perspectives* **2004**, *112*, 571-574.

-
- ¹⁰² Magliozzi, R.; Nardacci, R.; Scarsella, G.; Di Carlo, V.; Stefanini, S. Effects of the plasticiser DEHP on lung of newborn rats: catalase immunocytochemistry and morphometric analysis. *Histochemistry and Cell Biology* **2003**, *120*, 41-49.
- ¹⁰³ Bauer, M.J.; Herrmann, R. Estimation of the environmental contamination by phthalic acid esters leaching from household wastes. *Science of the Total Environment* **1997**, *208*, 49-57.
- ¹⁰⁴ Staples, C.A.; Peterson, D.R.; Parkerton, T.F.; Adams, W.J. The environmental fate of phthalate esters: a literature review. *Chemosphere* **1997**, *35*, 667-749.
- ¹⁰⁵ Cousins, I.; Mackay, D. Gas-particle partitioning of organic compounds and its interpretation using relative solubilities. *Environmental Science and Technology* **2001**, *35*, 643-647.
- ¹⁰⁶ Thuren, A.; Larsson, P. Phthalate esters in the Swedish atmosphere. *Environmental Science and Technology* **1990**, *24*, 554-559.
- ¹⁰⁷ Kavouras, I.G.; Stephanou, E.G. Gas-particle partitioning and size distribution of primary and secondary carbonaceous aerosols in public buildings. *Indoor Air* **2002**, *12*, 17-32.
- ¹⁰⁸ Ayoko, G.A.; Uhde, E. Organic compounds adsorbed on particles and settled house dust. In: Morawska, L., Salthammer, T. (Eds.). *Indoor Environment: Airborne Particles and Settled Dust*, 147–170. Wiley-VCH, Weinheim : **2003**.
- ¹⁰⁹ Chandramouli, B.; Jang, M.; Kamens, R.M. Gas-particle partitioning of semivolatile organic compounds (SOCs) on mixtures of aerosols in a smog chamber. *Environmental Science and Technology* **2003**, *37*, 4113-4121.
- ¹¹⁰ Cautreels, W.; Van Cauwenberghe, K.; Guzman, L.A. Comparison between the organic fraction of suspended matter at a background and an urban station. *Science of the Total Environment* **1977**, *8*, 79-88.
- ¹¹¹ Giam, C.S.; Atlas, E.; Chan, H.S.; Neff, G.S. Phthalate ester plasticizers, PCB, DDT residues in the Gulf of Mexico atmosphere. *Atmospheric Environment* **1980**, *14*, 65-69.
- ¹¹² Xie, Z.; Ebinghaus, R.; Temme, C.; Caba, A.; Ruck, W. Atmospheric concentrations and air-sea exchanges of phthalates in the North Sea (German Bight). *Atmospheric Environment* **2005**, *39*, 3209-3219.
- ¹¹³ Eisenreich, S.J.; Looney, B.B.; David, J.B. Airborne organic contaminants in the Great Lakes ecosystem. *Environmental Science and Technology* **1981**, *15*, 30-38.
- ¹¹⁴ Rudel, R.A.; Camann, D.E.; Spengler, J.D.; Korn, L.E.; Brody, J.G. Phthalates, alkylphenols, pesticides, polybrominated diphenyl ethers and other endocrine-disrupting compounds in indoor air and dust. *Environmental Science and Technology* **2003**, *37*, 4543-4553.
- ¹¹⁵ Butte, W.; Heinzow, B. Pollutants in house dust as indicators of indoor contamination. *Review Environmental Contamination Toxicology* **2002**, *175*, 1-46.
- ¹¹⁶ Morawska, L.; Salthammer, T. (Eds.) *Indoor Environment - Airborne Particles and Settled Dust*. Wiley-VCH, Weinheim : **2003**.

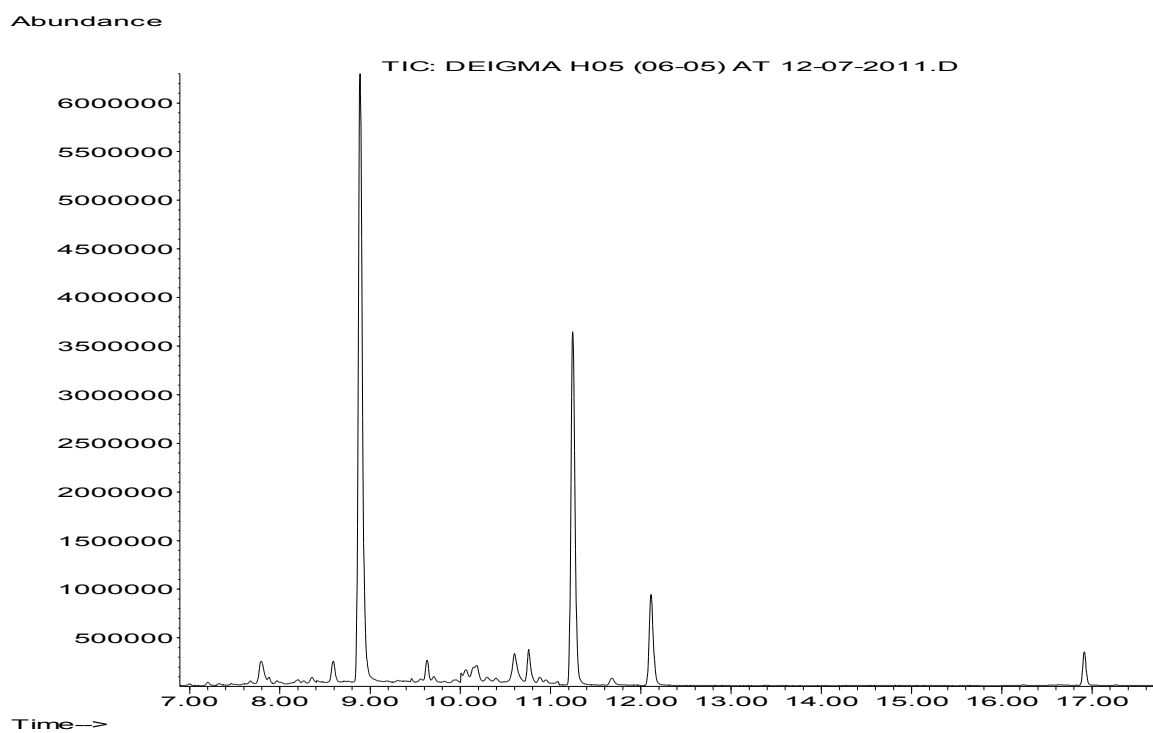
-
- ¹¹⁷ Atkinson, E. Estimation of gas-phase hydroxyl radical rate constants for organic chemicals. *Environmental Toxicology and Chemistry* **1988**, *7*, 435-442.
- ¹¹⁸ Wang, P.; Wang, S.L.; Fan, C.Q. Atmospheric distribution of particulate- and gas-phase phthalic esters (PAEs) in a Metropolitan City, Nanjing, East China. *Chemosphere* **2008**, *72*, 1567-1572.
- ¹¹⁹ Swartz, E.; Stockburger, L.; Gundel, L.A. Recovery of semi-volatile organic compounds during sample preparation: implications for characterization of airborne particulate matter. *Environmental Science and Technology* **2003**, *37*, 597-605.
- ¹²⁰ Healthy Building Services for the 21st Century. J.E.M.H. van Bronswijk, D.G. Bouwhuis, Francesco Franchimon. Edts. Greve Offset BV, Eindhoven : **2009**.
- ¹²¹ Stolwijk, J.A. Risk assessment of acute health and comfort effects of indoor air pollution. *Annals of the New York Academy of Science* **1992**, *641*, 56-62.
- ¹²² Hess-Kosa, K. *Indoor Air Quality, sampling methodologies*. Lewis Publishers, New York.: **2002**.
- ¹²³ Maroni, M.; Seifert, B.; Lindvall, T. (Eds.). *Indoor Air Quality – a Comprehensive Reference Book*. Elsevier, Amsterdam : **1995**.
- ¹²⁴ Sheldon, L.; Clayton, A.; Keever, J.; Perritt, R.; Whitaker, D. PTEAM: Monitoring of phthalates and PAHs in indoor and outdoor air. Samples in Riverside California. Research Note No. 94-10, California Environmental Protection Agency, Air Resources Board, Sacramento : **1994**.
- ¹²⁵ Rudel, R.A.; Camann, D.E. Phthalates, alkylphenols, pesticides, polybrominated diphenyl ethers and other endocrine-disrupting compounds in indoor air and dust. *Environmental Science and Technology* **2003**, *37* (20), 4543-4553.
- ¹²⁶ Weschler, C.J.; Nazaroff, W.W. Semivolatile organic compounds in indoor environments. *Atmospheric Environment* **2008**, *42*, 9018-9040.
- ¹²⁷ Lioy, P.J.; Freeman, N.C.G.; Millette, J.R. Dust: a metric for use in residential and building exposure assessment and source characterization. *Environmental Health Perspective* **2002**, *110*, 969-83.
- ¹²⁸ Pohner, A.; Simrock, S.; Thumulla, J.; Weber, S.; Wirkner, T. Hintergrundbelastung des Hausstaubes von Privathauhalten mit mittel- und schwerflüchtigen organischen Schadstoffen. Bericht von AnBUS e.V. Furth : **1997**.
- ¹²⁹ Mattulat, A. (SOFIA GmbH Berlin). Konzentration von mittel- und schwerflüchtigen organischen Verbindungen in Staub aus Innenräumen - Belastungssituation im Jahr 2001. Report : **2002**.

-
- ¹³⁰ Fedoruk, M.J.; Kerger, B.D. Measurement of volatile organic compounds inside automobiles. *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology* **2003**, *13*(1), 31-41.
- ¹³¹ Air Quality Sciences, Inc. Indoor Air Quality Hazards of New Cars : **2006**.
- ¹³² Geiss, O.; Tirendi, S.; Barrero-Moreno, J.; Kotzias, D. Investigation of volatile organic compounds and phthalates present in the cabin air of used private cars. *Environmental International* **2009**, *35*, 1188-1195.
- ¹³³ Skoog, D.; Holler, J.; Nieman, T. Principles of Instrumental Analysis. Athens : Kostarakis editions (5th) : **2005**.
- ¹³⁴ Fankhauser-Noti, A.; Grob, K. Blank problems in trace analysis of diethylhexyl and dibutyl phthalate : Investigation of the sources, tips and tricks. *Analytica Chimica Acta* **2007**, *582*, 353-360.
- ¹³⁵ BAUCH (Beratung und Analyse Verein für Umweltchemie e.V.). Analyse und Bewertung der in Raumluft und Hausstaub vorhandenen Konzentrationen der Weichmacherbestandteile Diethylhexylphthalat (DEHP) und Dibutylphthalat (DBP). Berlin, Germany, Bericht : **1991**.
- ¹³⁶ Takamitsu, O.; Yoshinaga, J.; Yanagisawa, Y. Exposure to phthalate esters from indoor environment. *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology* **2004**, *14*, 524-528.
- ¹³⁷ Bergh, C.; Torgrip, R.; Emenius, G.; Ostman, C. Organophosphate and phthalate esters in air and settled dust – a multi-location indoor study. *Indoor air* **2011**, *21*, 67-76.
- ¹³⁸ Mandalakis, M.; Atsarou, V.; Stephanou, G.E. Airborne PBDEs in specialized occupational settings, houses and outdoor urban areas in Greece. *Environmental Pollution* **2008**, *155*, 375-382.
- ¹³⁹ CEPA (Canadian Environmental Protection Act). Priority substances list assessment report-Bis(2-ethylhexyl) phthalate. In: *Environment Canada and Health Canada*, Ottawa, Canada : **1994a**.
- ¹⁴⁰ CEPA (Canadian Environmental Protection Act). Priority substances list assessment report-Dibutyl phthalate. In: *Environment Canada and Health Canada*, Ottawa, Canada : **1994b**.
- ¹⁴¹ Kohn, M.C.; Parham, F.; Masten, S.A.; Portier, C.J.; Shelby, M.D. Human exposure estimates for phthalates. *Environmental Health Perspectives* **2000**, *108*, A440-A442.

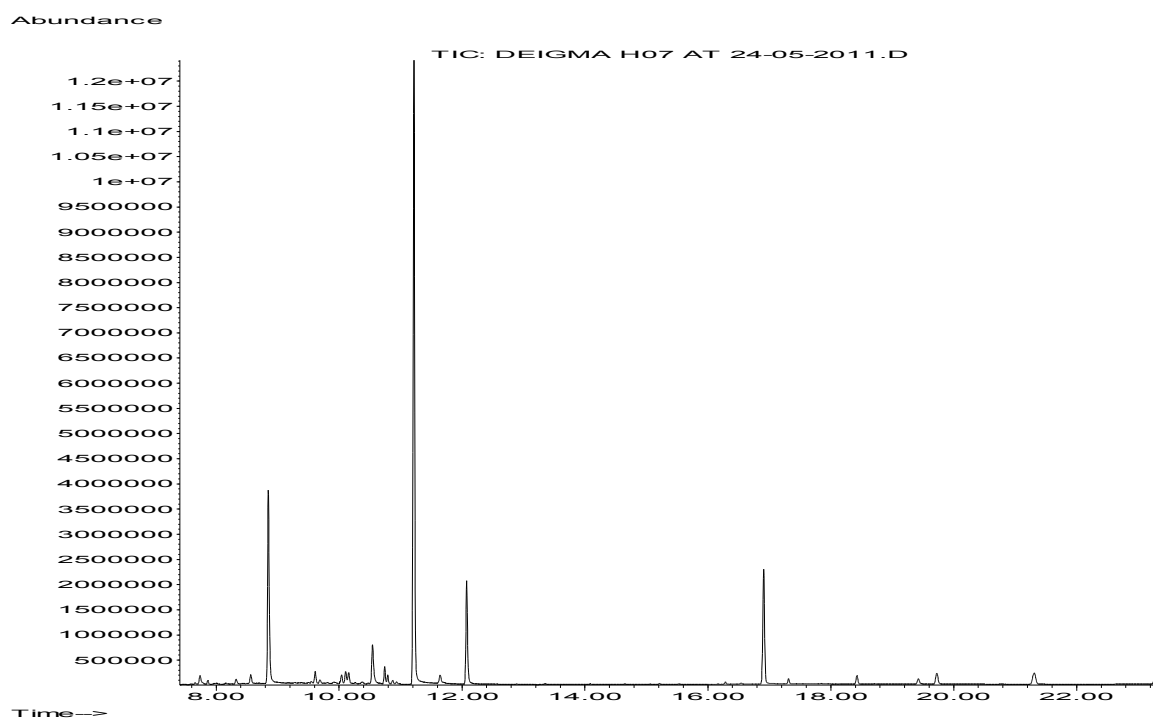


ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

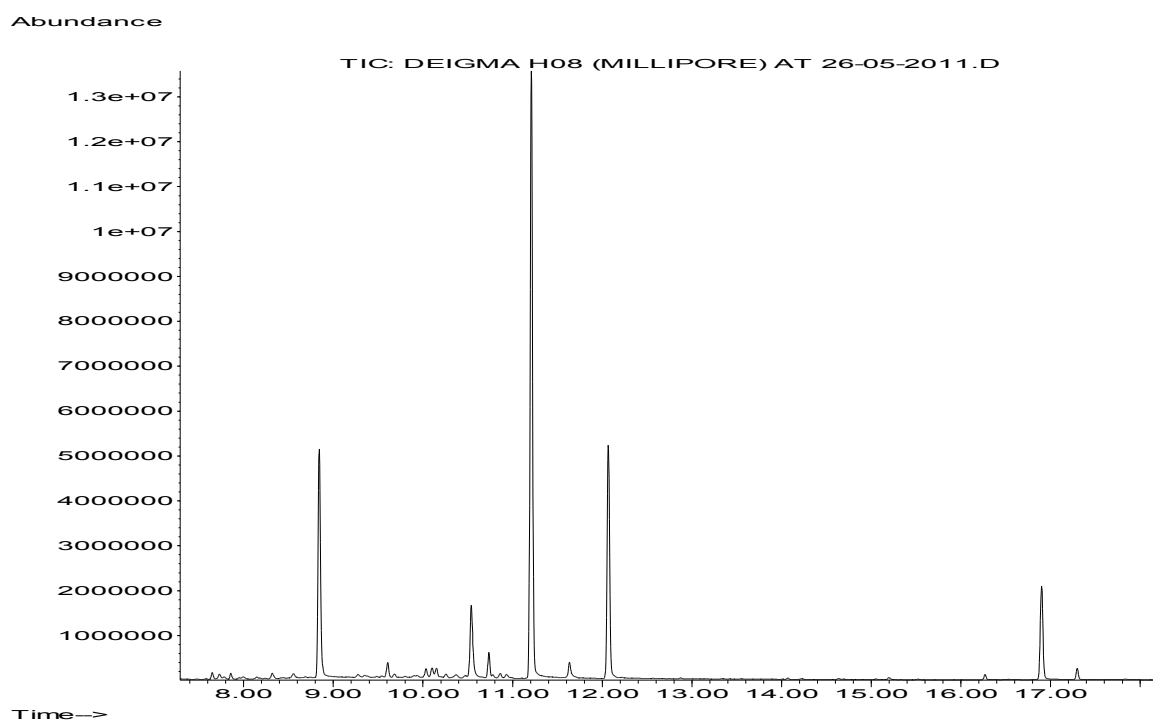
Δείγμα Η05 (εσωτερικός χώρος)



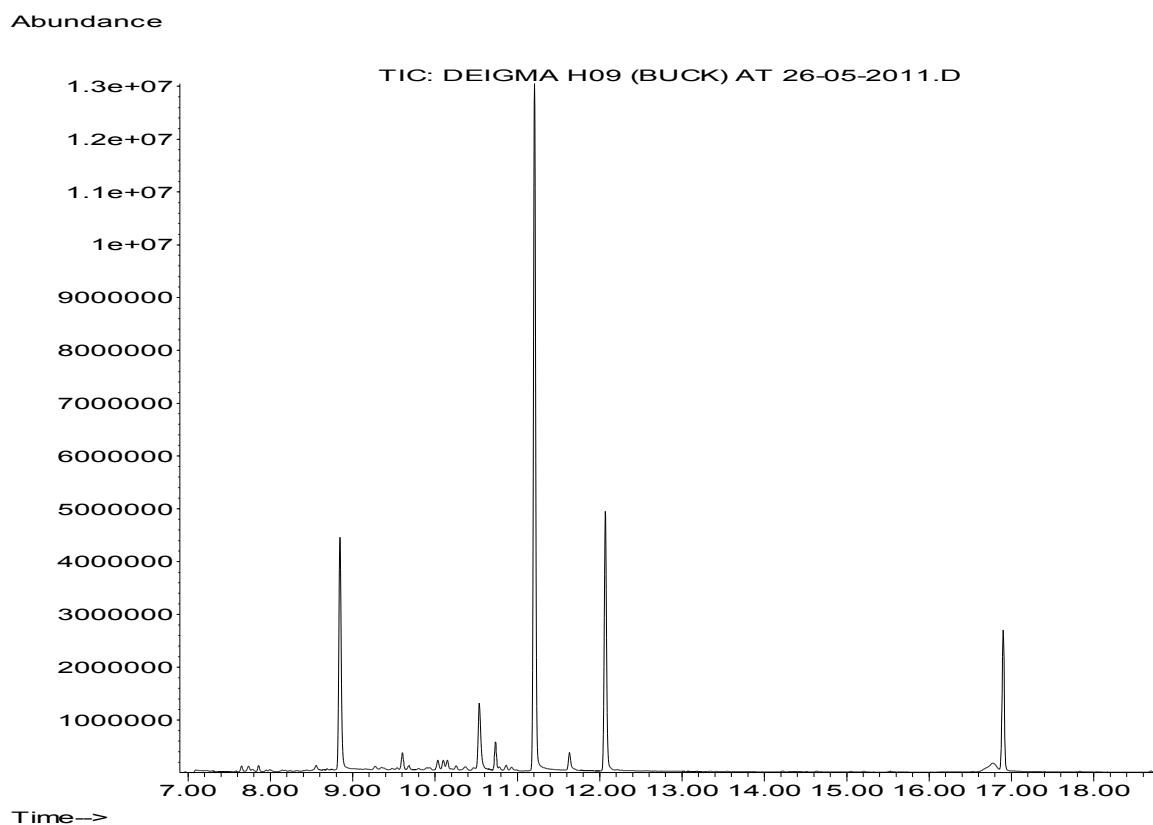
Δείγμα Η07 (εσωτερικός χώρος)



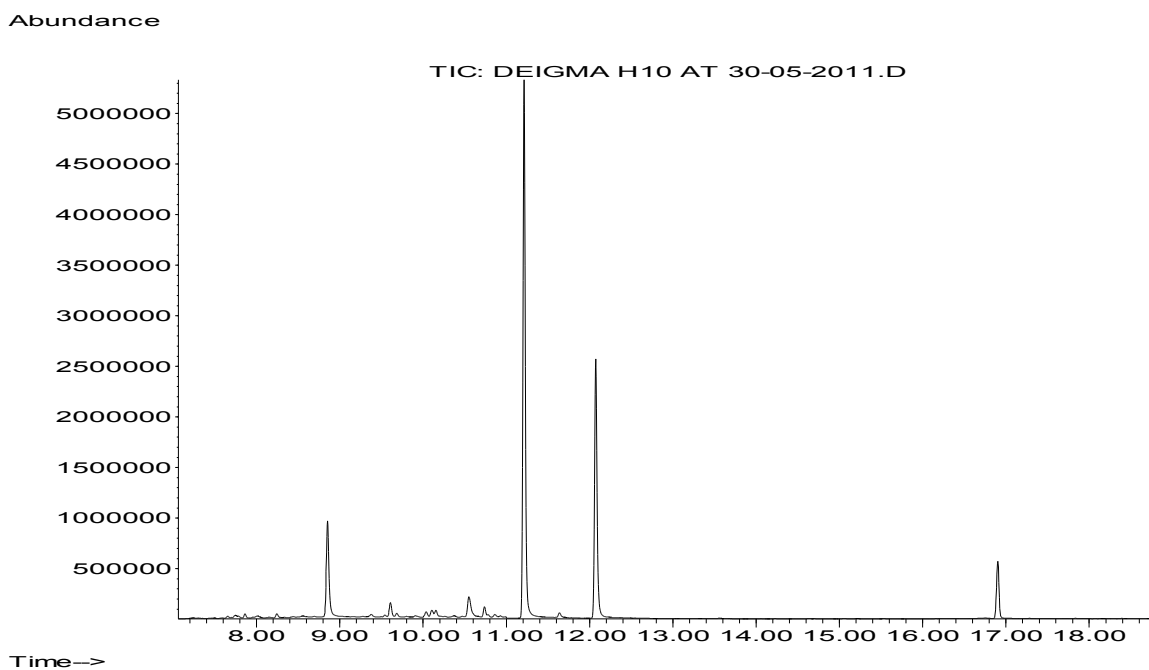
Δείγμα H08 (Millipore)



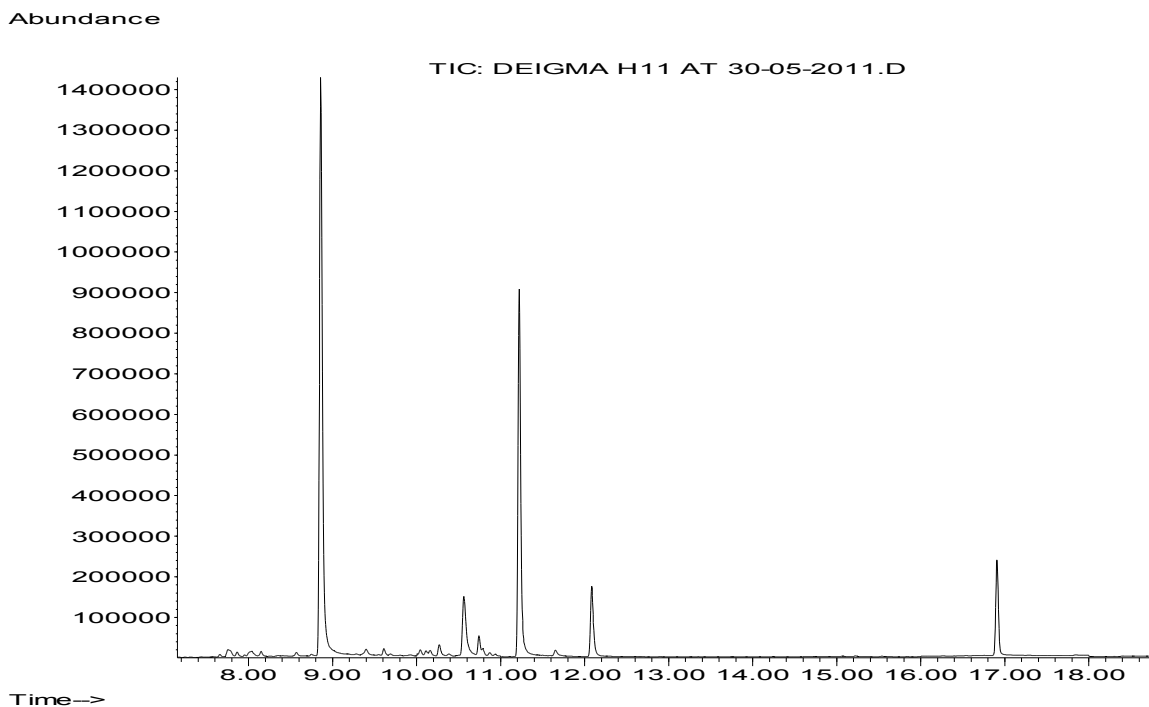
Δείγμα H09 (Buck)



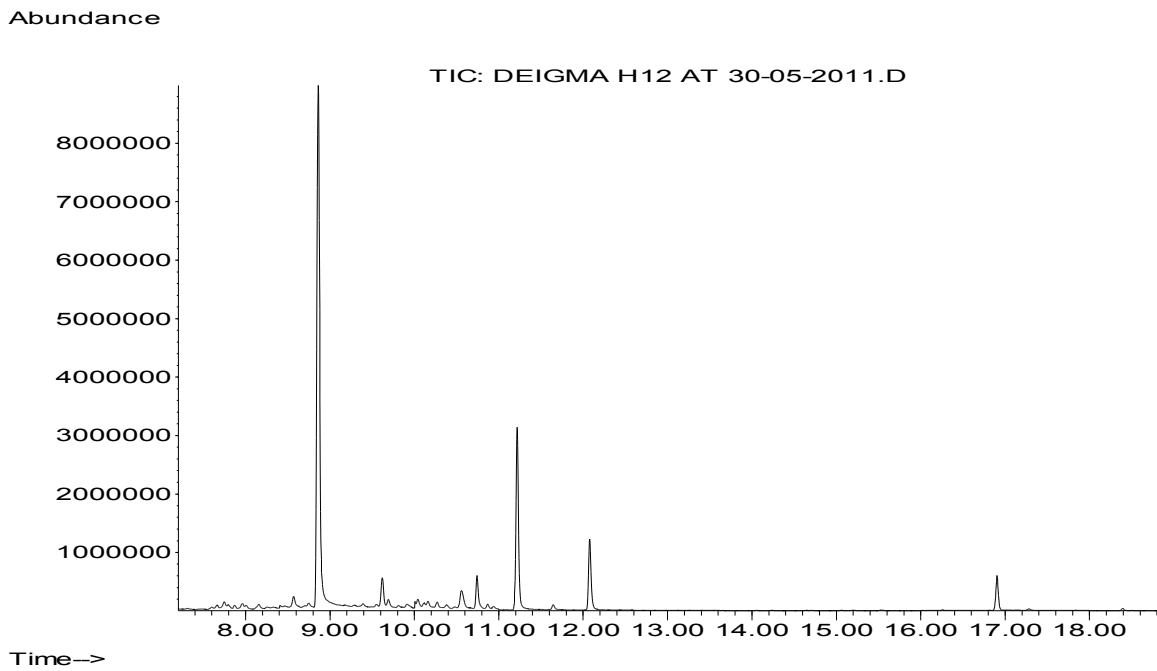
Δείγμα H10 (εσωτερικός χώρος)



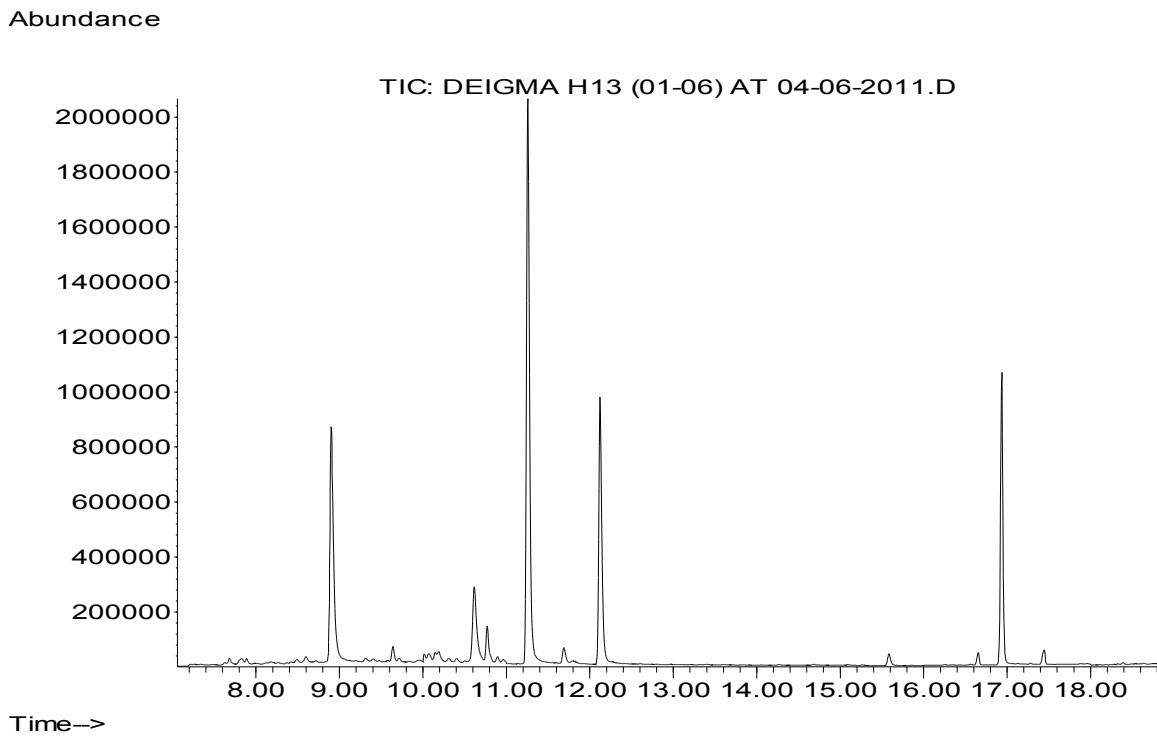
Δείγμα H11 (εσωτερικός χώρος)



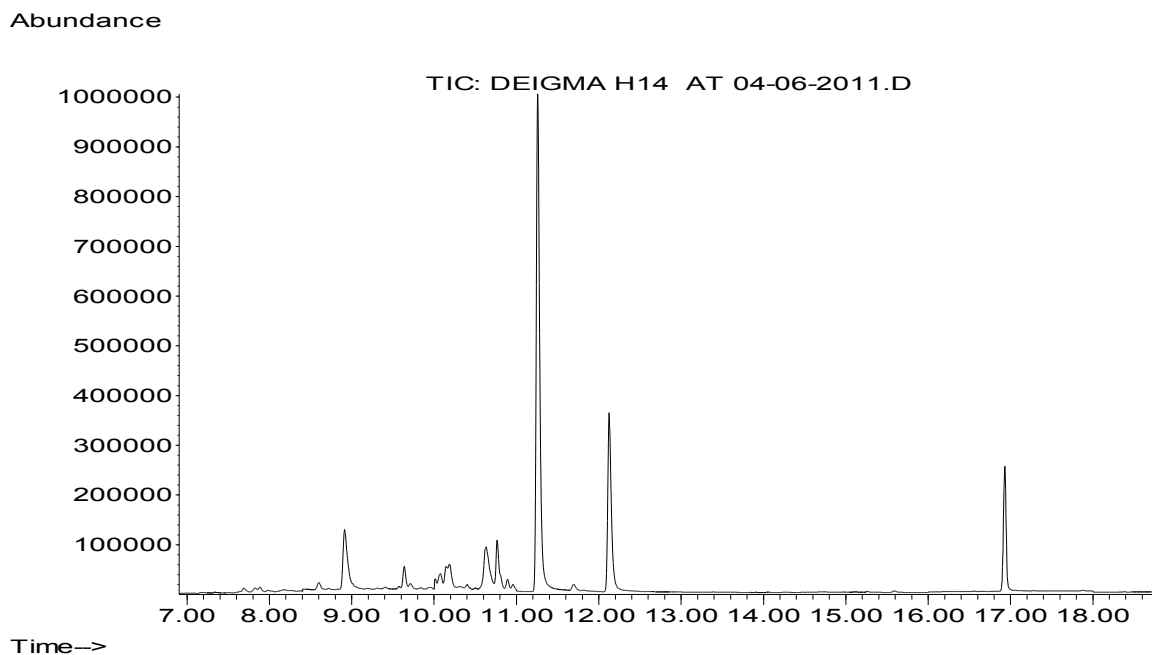
Δείγμα H12 (εσωτερικός χώρος)



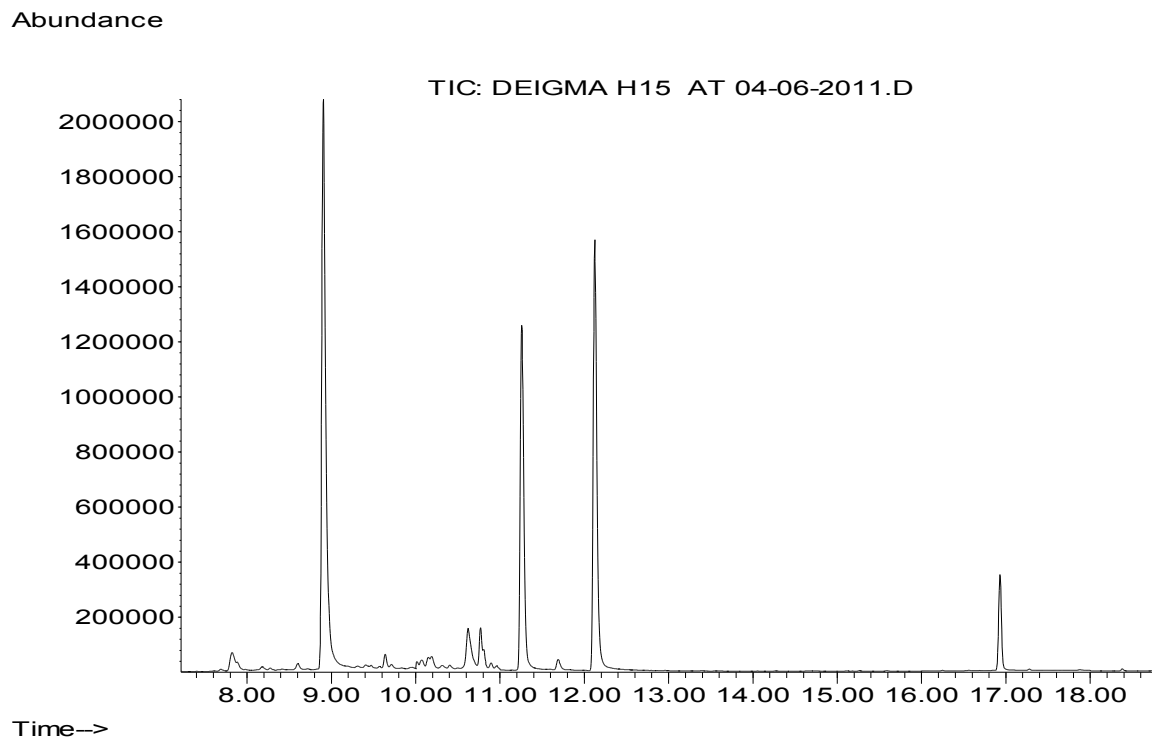
Δείγμα H13 (εσωτερικός χώρος)



Δείγμα H14 (εσωτερικός χώρος)

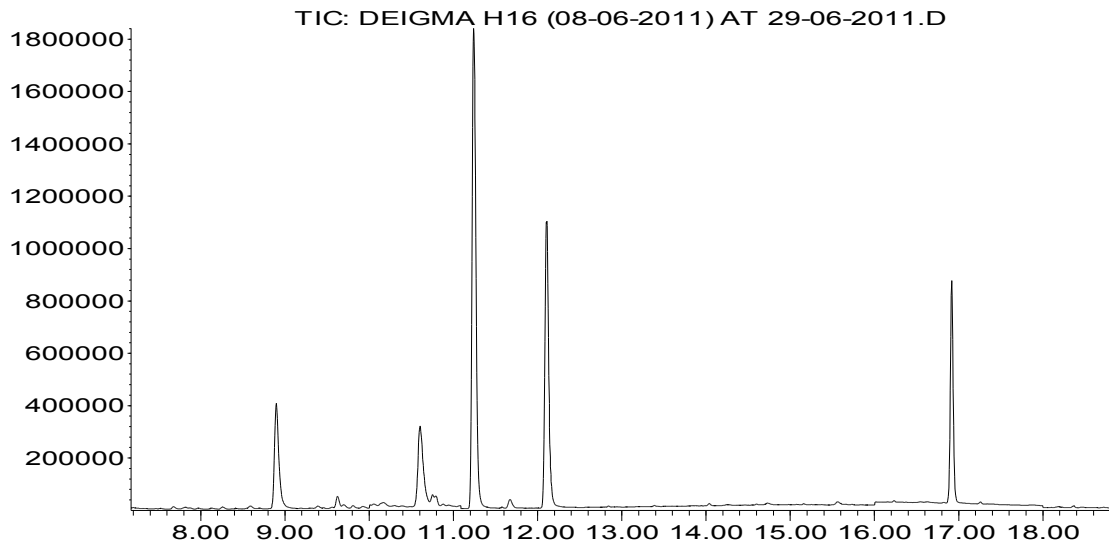


Δείγμα H15 (εσωτερικός χώρος)



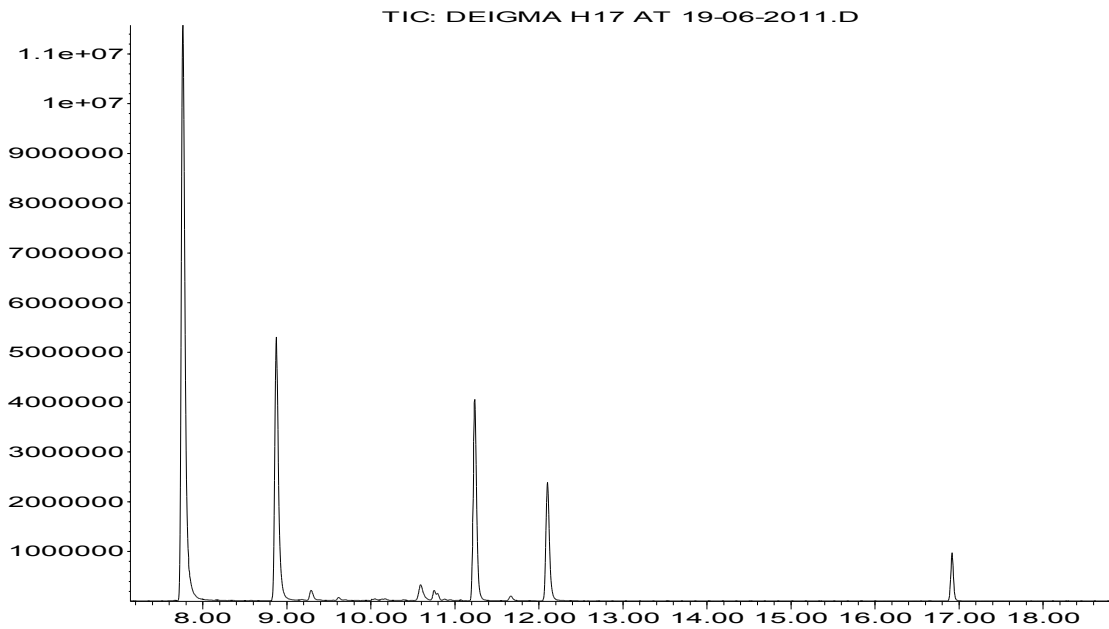
Δείγμα H17 (εσωτερικός χώρος)

Abundance

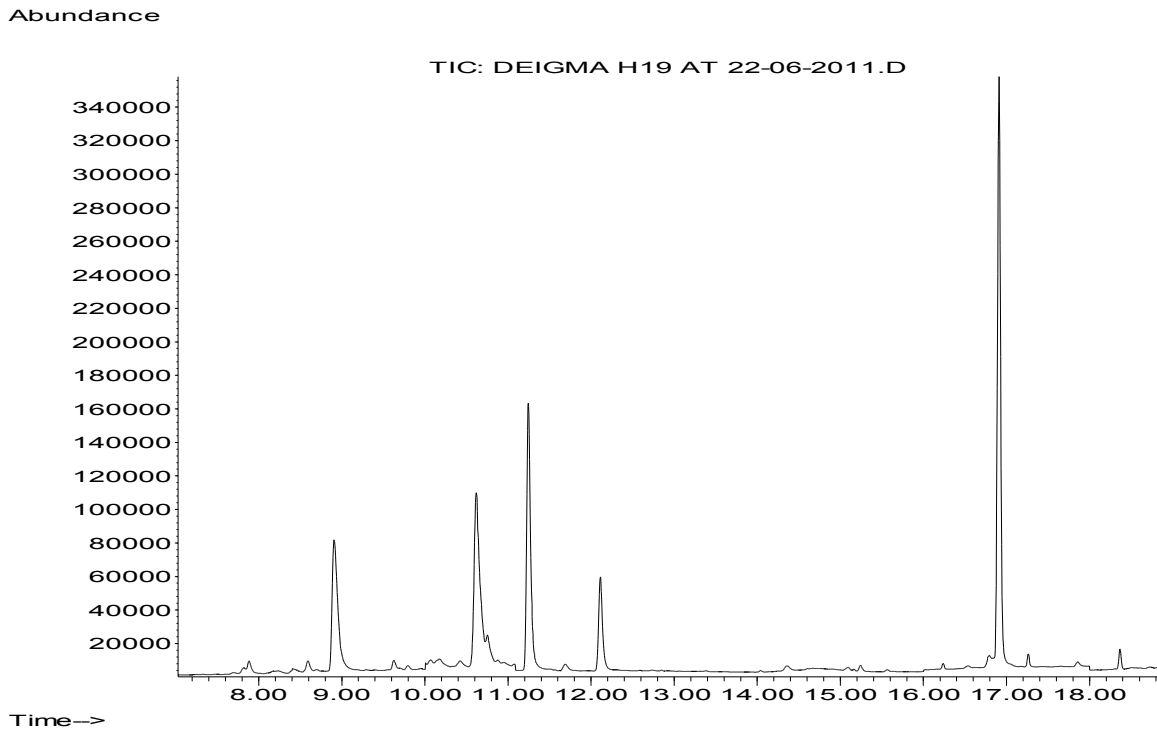


Δείγμα H18 (εσωτερικός χώρος)

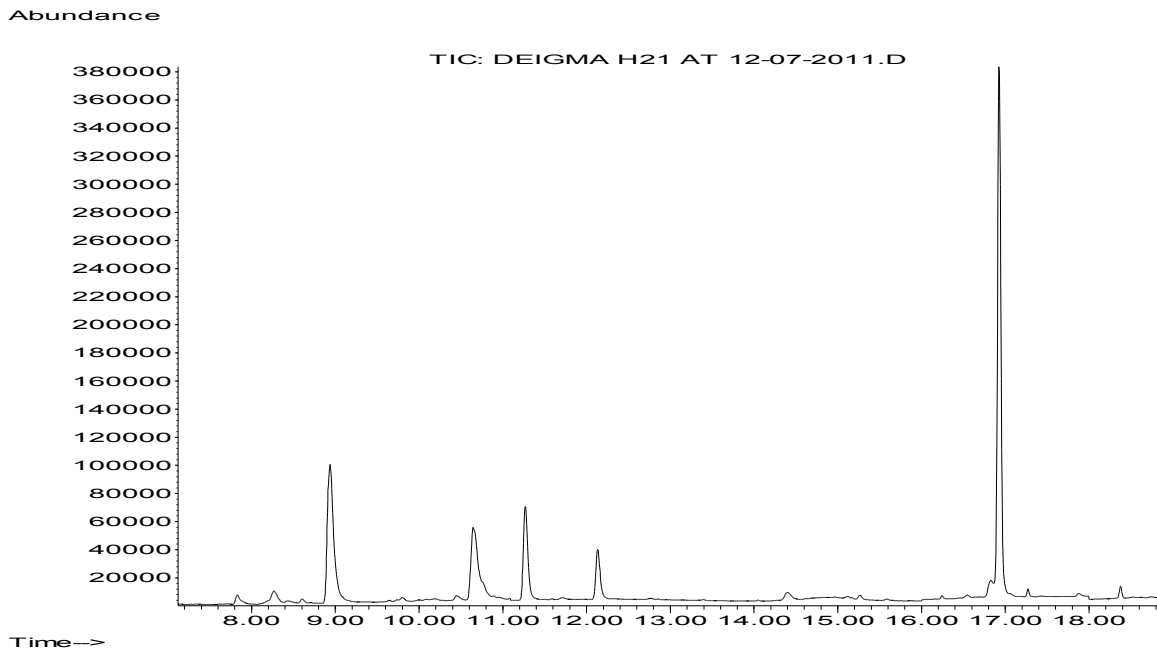
Abundance



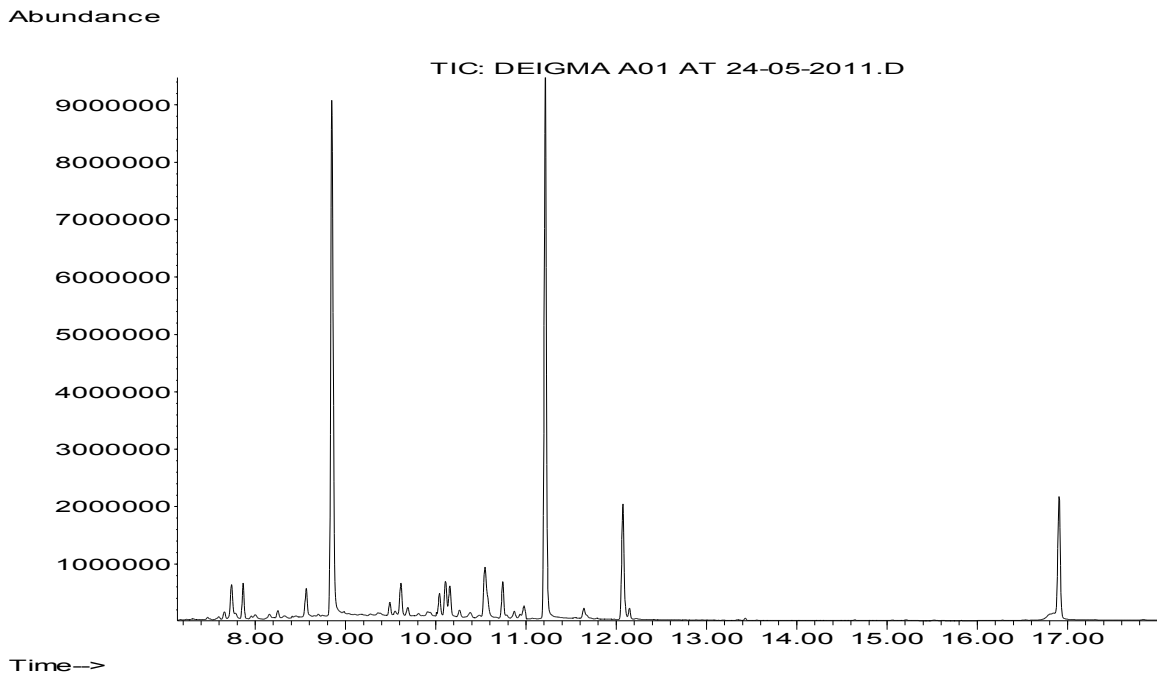
Δείγμα H19 (εξωτερικός χώρος)



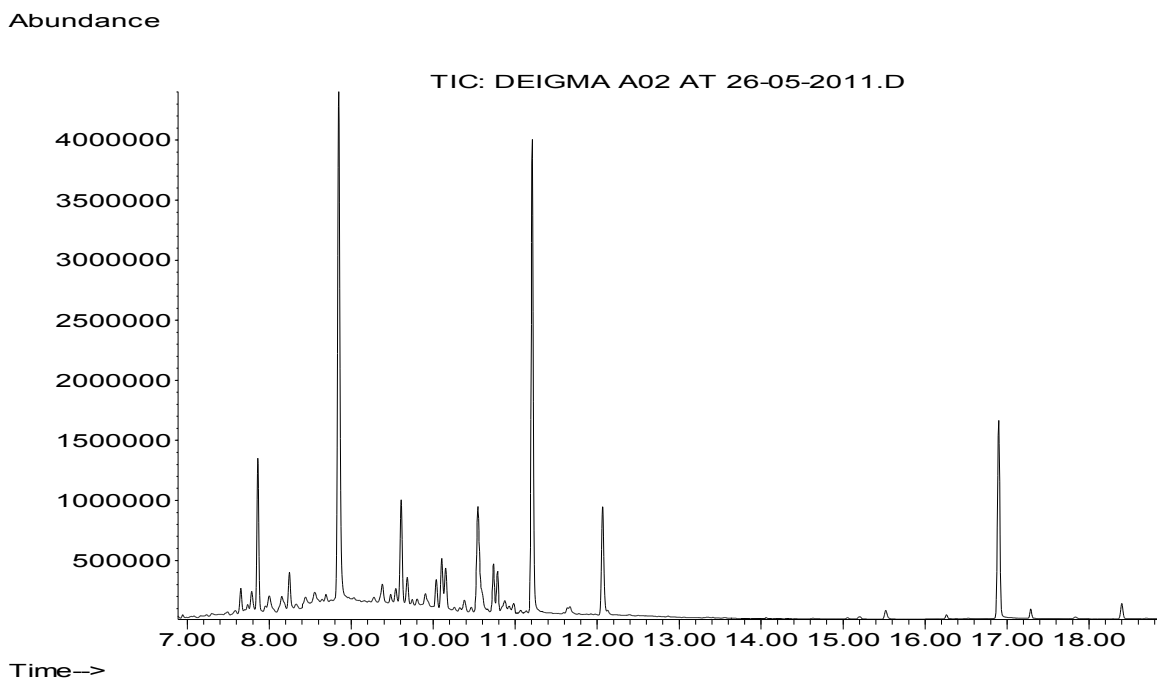
Δείγμα H21 (εξωτερικός χώρος)



Δείγμα A01

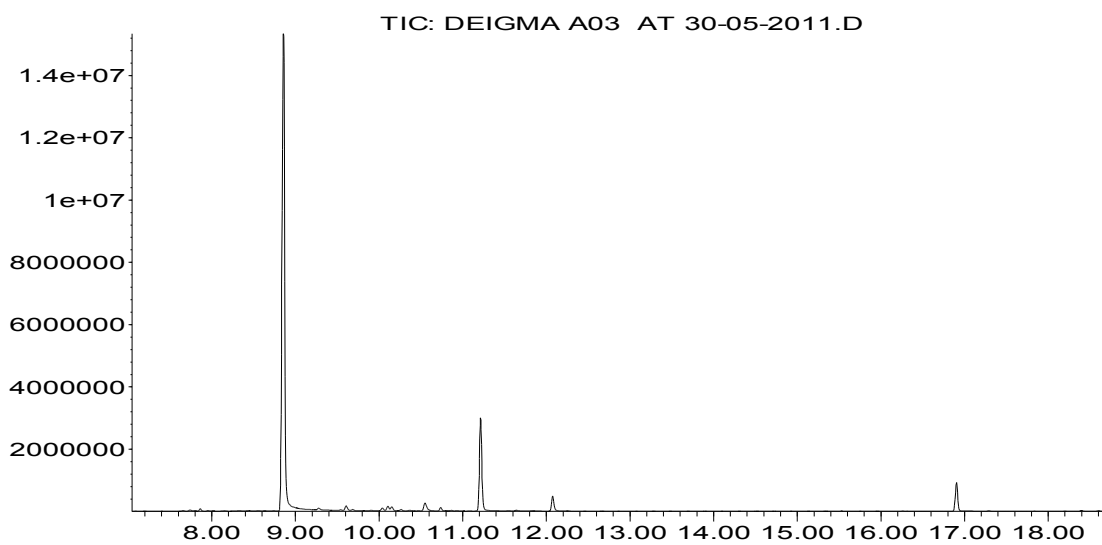


Δείγμα A02



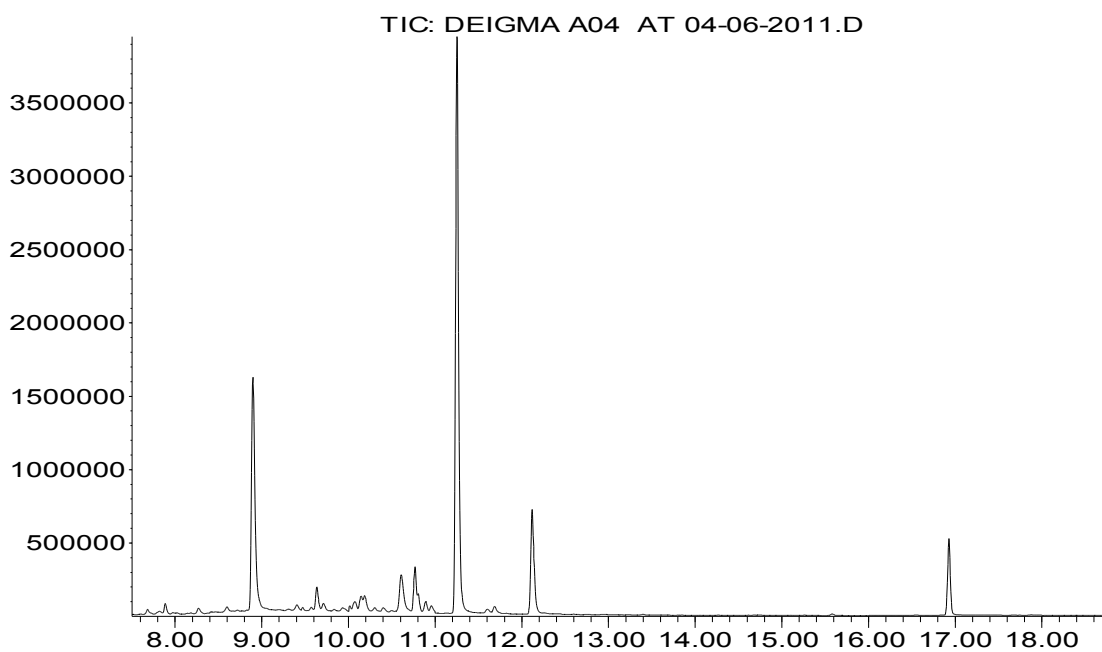
Δείγμα A03

Abundance

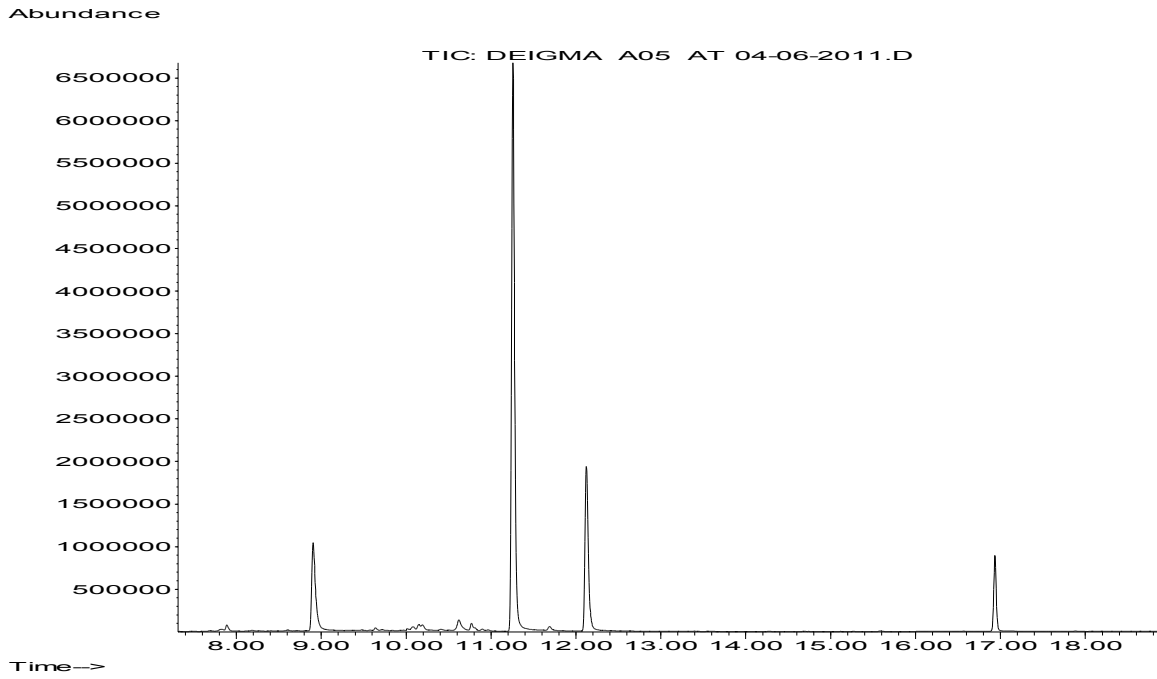


Δείγμα A04

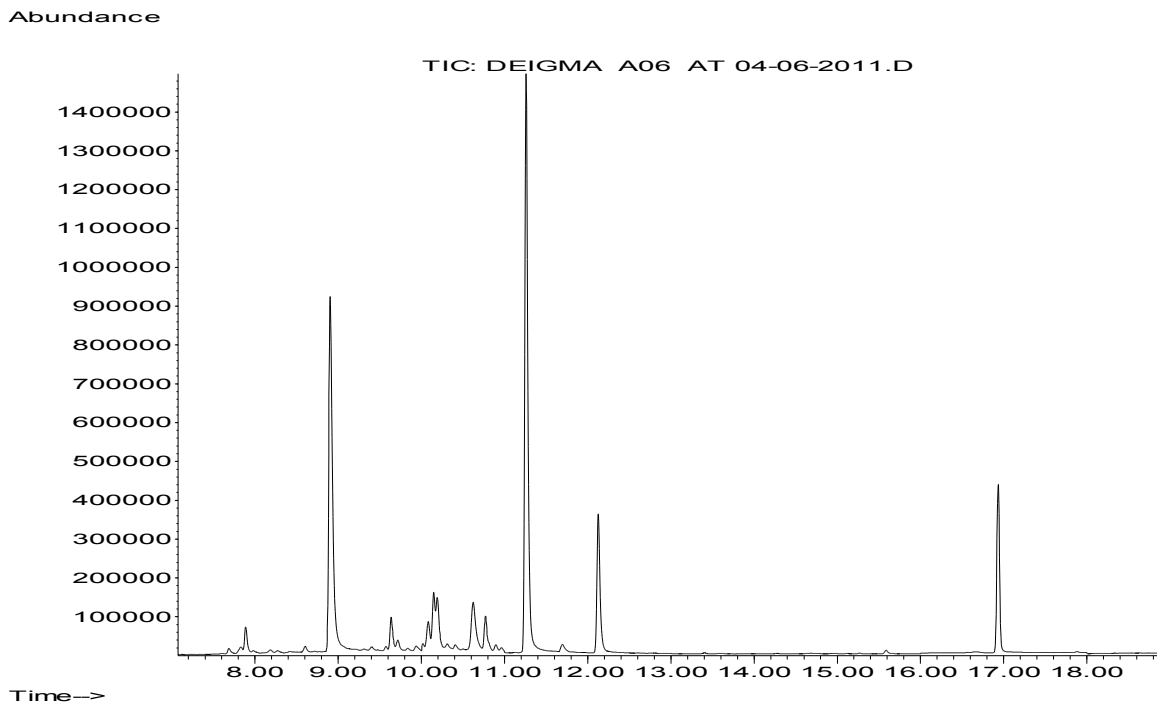
Abundance



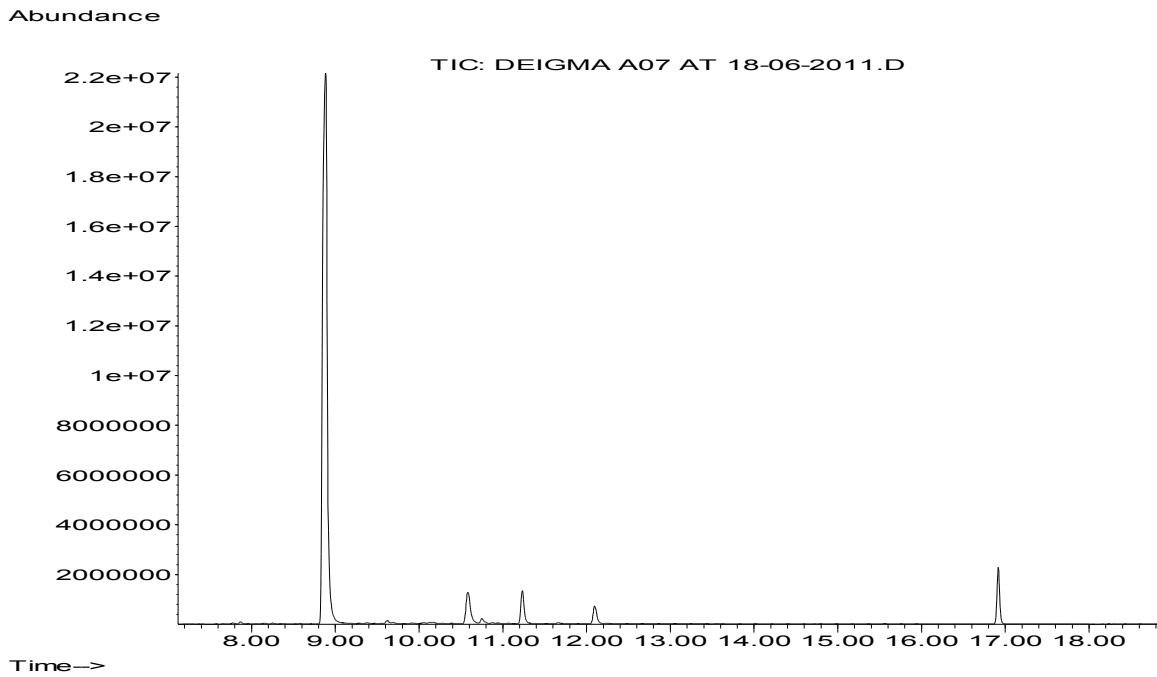
Δείγμα A05



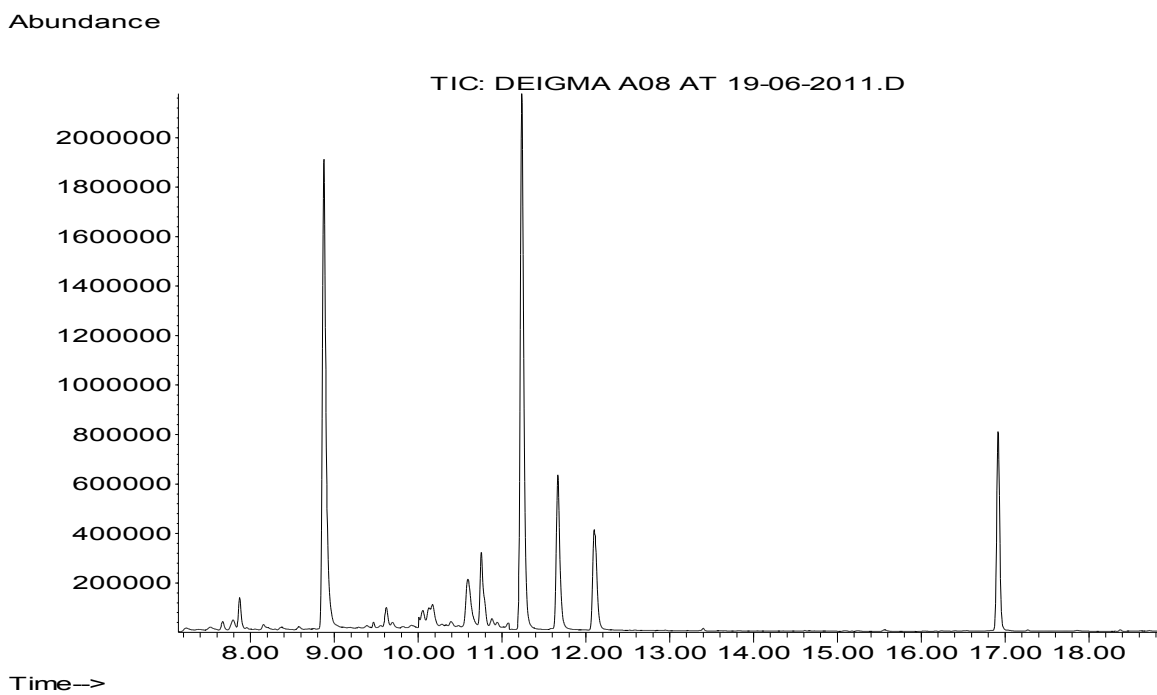
Δείγμα A06



Δείγμα A07

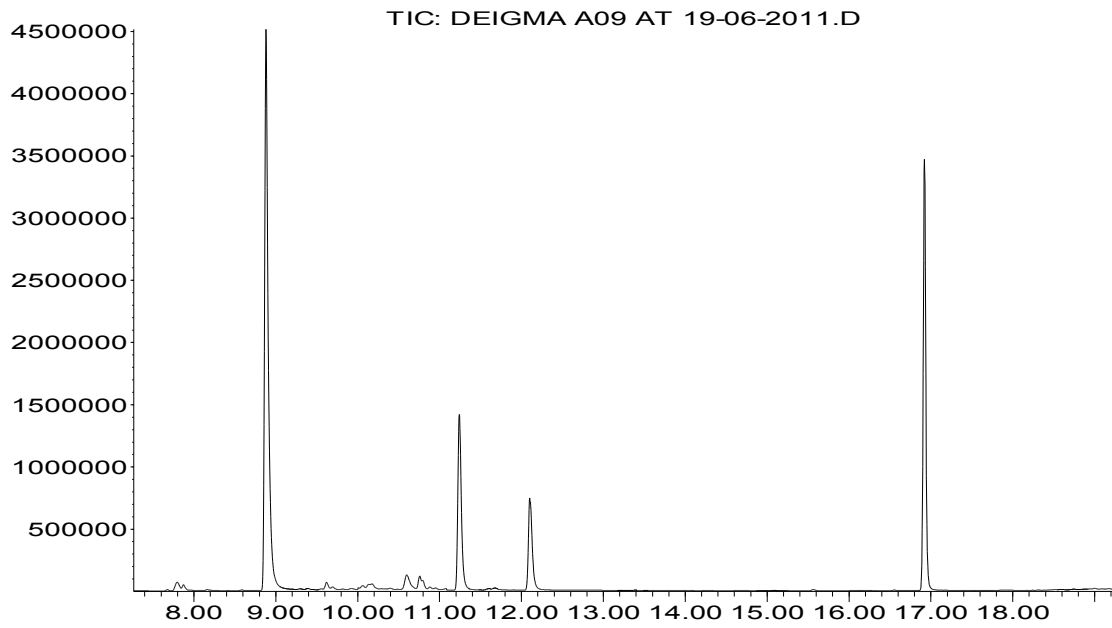


Δείγμα A08



Δείγμα A09

Abundance



Δείγμα A10

Abundance

