

ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ



ΣΑΛΑΠΑΣΙΔΟΥ ΜΑΡΙΑ
ΧΗΜΙΚΟΥ Α.Π.Θ

**ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣ ΕΝΩΣΕΩΝ ΜΕ
ΕΝΔΟΚΡΙΝΙΚΗ ΔΡΑΣΗ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ
ΤΗΣ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ**

Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία
Στο πλαίσιο του Π.Μ.Σ. στη Χημεία με έμφαση στη
Χημεία Περιβάλλοντος

ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 2009

ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΣΑΛΑΠΑΣΙΔΟΥ ΜΑΡΙΑ

ΧΗΜΙΚΟΥ Α.Π.Θ

**ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣ ΕΝΩΣΕΩΝ ΜΕ
ΕΝΔΟΚΡΙΝΙΚΗ ΔΡΑΣΗ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ ΤΗΣ
ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ**

Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία

Στο πλαίσιο του Π.Μ.Σ. στη Χημεία με έμφαση στη

Χημεία Περιβάλλοντος

Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή

Βουτσά Δήμητρα (Επιβλέπουσα)

Επίκουρη Καθηγήτρια

Σαμαρά-Κωνσταντίνου Κωνσταντίνη

Αναπληρώτρια Καθηγήτρια

Φυτιάνος Κωνσταντίνος

Καθηγητής

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ.....	1
ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	6
A. <u>ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</u>.....	8
1. Ενδοκρινικοί διαταράκτες.....	8
1.1 Ενδοκρινικό σύστημα.....	8
1.2 Ενώσεις με ενδοκρινική δράση.....	12
1.2.1 Κατηγορίες EDCs.....	15
1.3 Μηχανισμοί δράσης.....	16
1.4 Πηγές EDCs – Οδοί έκθεσης.....	17
1.5 Επιπτώσεις των ενδοκρινικών διαταρακτών.....	21
1.5.1 Επιπτώσεις στα ζώα.....	23
1.5.2 Επιπτώσεις στον άνθρωπο.....	26
1.6 Δοκιμές ενδοκρινικής δράσης.....	29
1.6.1 Βιολογικές δοκιμές in vitro.....	30
1.6.2 Βιολογικές δοκιμές in vivo.....	33
1.7 Πλαίσιο αντιμετώπισης των EDCs.....	33
2. Αιωρούμενα σωματίδια στην ατμόσφαιρα.....	37
2.1 Πηγές εκπομπής-μηχανισμοί σχηματισμού.....	37

2.2 Μέγεθος αιωρούμενων σωματιδίων.....	38
2.3 Χημική σύσταση αιωρούμενων σωματιδίων.....	39
2.4 Κατανομή αέριας-σωματιδιακής φάσης.....	40
2.4.1 Υπολογισμός της K_p από την τάση των ατμών.....	41
2.4.2 Υπολογισμός της K_p από τον συντελεστή οκτανόλης- αέρα.....	41
2.5 Επιπτώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων στην υγεία.....	42
3. Εξεταζόμενες χημικές ενώσεις.....	44
3.1 Αλκυλοφαινόλες και αιθυλενόξυ-παράγωγα.....	46
3.1.1 Φυσικοχημικές ιδιότητες.....	47
3.1.2 Αποικοδόμηση.....	48
3.1.3 Σύνθεση.....	50
3.1.4 Χρήσεις.....	50
3.1.5 Πηγές – Οδοί έκθεσης.....	51
3.1.6 Ορμονική δράση.....	53
3.1.7 Περιβαλλοντικές συγκεντρώσεις στην ατμόσφαιρα.....	54
3.1.8 Περιβαλλοντικές συγκεντρώσεις στο υδάτινο περιβάλλον και στα ιζήματα.....	57
3.2 Δισφαινόλη Α.....	60
3.2.1 Φυσικοχημικές ιδιότητες.....	61
3.2.2 Αποικοδόμηση.....	61
3.2.3 Σύνθεση.....	62
3.2.4 Χρήσεις.....	63
3.2.5 Πηγές – Οδοί έκθεσης.....	63
3.2.6 Ορμονική δράση.....	64
3.2.7 Περιβαλλοντικές συγκεντρώσεις.....	65

3.3 Τετράβρωμοδισφαινόλη Α.....	66
3.3.1 Βρωμιωμένοι επιβραδυντές φλόγας.....	66
3.3.2 Φυσικοχημικές ιδιότητες – χρήσεις.....	68
3.3.3 Περιβαλλοντικές συγκεντρώσεις.....	70
3.3.4 Τοξικολογικά πειράματα.....	70
3.4 Φθαλικοί εστέρες.....	71
3.4.1 Φυσικοχημικές ιδιότητες.....	71
3.4.2 Αποικοδόμηση.....	74
3.4.3 Σύνθεση.....	78
3.4.4 Πηγές – Χρήσεις.....	79
3.4.5 Τύχη στο περιβάλλον.....	84
3.4.6 Ορμονική δράση.....	88
3.4.7 Περιβαλλοντικές συγκεντρώσεις στην ατμόσφαιρα.....	89
3.4.8 Περιβαλλοντικές συγκεντρώσεις στο υδάτινο περιβάλλον και στα ιζήματα.....	93
3.4.9 Παρουσία στην ατμόσφαιρα εσωτερικών χώρων.....	96
4. Μέθοδος προσδιορισμού των EDCs στα δείγματα.....	102
4.1 Αέρια Χρωματογραφία.....	102
4.2 Συνδυασμένη τεχνική αέριας χρωματογραφίας-φασματοσκοπίας μαζών (GC-MS).....	107
4.3 Παραγωγοποίηση.....	110
4.3.1 Σιλυλίωση.....	111
4.3.2 Ακυλίωση.....	114
4.3.3 Αλκυλίωση και εστεροποίηση.....	114
5. Σκοπός της έρευνας.....	116

B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	117
6. Όργανα και αντιδραστήρια.....	117
6.1 Όργανα και συσκευές.....	117
6.2 Αντιδραστήρια-Αναλώσιμα.....	117
6.3 Πρότυπα διαλύματα.....	119
7. Δειγματοληψία – Προκατεργασία.....	120
7.1 Δειγματοληψία.....	120
7.2 Προκατεργασία δειγμάτων.....	121
8. Αναλυτικός προσδιορισμός.....	124
8.1 Χρωματογραφικές συνθήκες.....	124
8.2 Ταυτοποίηση – Ποσοτικός προσδιορισμός.....	125
Γ. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	133
9. Επάρκεια της μεθόδου ανάλυσης.....	133
9.1 Επιλογή διαλύτη εκχύλισης.....	133
9.2 Ανακτήσεις.....	134
9.3 Όρια ανίχνευσης.....	135
9.4 Γραμμικότητα	136
9.5 Επαναληψιμότητα μετρήσεων.....	137

10. Συγκεντρώσεις των ενδοκρινικών διαταρακτών.....	140
10.1 Περιοχή Αγίας Σοφίας.....	140
10.2 Περιοχή Ελευθερίου Κορδελιού.....	144
10.3 Σύγκριση μεταξύ των δύο περιοχών.....	147
10.4 Σύγκριση με βιβλιογραφικά δεδομένα.....	152
10.5 Ανάλυση συσχέτισης.....	158
10.5.1 Συντελεστές συσχέτισης στην περιοχή της Αγίας Σοφίας.....	158
10.5.2 Συντελεστές συσχέτισης στην περιοχή του Ελευθερίου Κορδελιού.....	161
10.6 Κατανομή των συγκεντρώσεων ανά διεύθυνση ανέμων.....	162
10.7 Κατανομή αέριας-σωματιδιακής φάσης.....	165
10.8 Ανταλλαγή αερίων-θαλάσσιων μαζών.....	175
Δ. <u>ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ</u>.....	177
Ε. <u>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</u>.....	180
ΣΤ. <u>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ</u>.....	191
Ευρετήριο Πινάκων.....	191
Ευρετήριο Σχημάτων.....	194
Ευρετήριο Εικόνων.....	196

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Δεν είναι καινοφανές το γεγονός ότι οι χημικές ουσίες που παρασκευάζονται από τον άνθρωπο έχουν αρνητικές επιδράσεις στην υγεία. Τα τελευταία χρόνια, η επιστημονική κοινότητα έχει εστιάσει το ενδιαφέρον της σε χημικές ουσίες με οιστρογόνο δράση. Οι ενώσεις αυτές χρησιμοποιούνται σε προϊόντα καθημερινής χρήσης, προϊόντα προσωπικής φροντίδας, φυτοφάρμακα και φαρμακευτικά σκευάσματα και έχει αποδειχθεί ότι μπορούν να προκαλέσουν σοβαρά προβλήματα στην υγεία του ανθρώπου και των οργανισμών.

Εδώ και 30 χρόνια η Rachel Carson επέστησε την προσοχή σε προβλήματα που προκάλεσαν ορισμένες συνθετικές χημικές ουσίες. Στο βιβλίο *Silent Spring* περιγράφει πώς ορισμένες χημικές ουσίες μολύνουν το νερό, το έδαφος, τα άγρια ζώα ακόμη και τους ανθρώπους. Ήδη από τότε προειδοποίησε σχετικά με επιπτώσεις όπως λέπτυνση του κελύφους του αυγού, καρκίνος και θάνατος. Οι ξένες προς τον οργανισμό αυτές ουσίες συνδυάστηκαν με προβλήματα υγείας και προβλήματα αναπαραγωγής στα άγρια ζώα και τα πειραματόζωα. Οι ενώσεις αυτές μπορούν να επηρεάσουν την υγεία του ανθρώπου και έχουν συνδυαστεί με την εμφάνιση ορισμένων μορφών καρκίνου και ανωμαλίες στο αναπαραγωγικό σύστημα.

Ο ανθρώπινος οργανισμός μπορεί να πληγεί από ουσίες που προκαλούν ενδοκρινικές διαταραχές κατά πολλούς τρόπους. Αυτό μπορεί να συμβεί μέσω των τροφίμων, του πόσιμου νερού, της σκόνης, του εδάφους, των ιζημάτων, των επιφανειακών νερών, της εσωτερικής και εξωτερικής ατμόσφαιρας.

Στο πλαίσιο του ενδιαφέροντος που υπάρχει για αυτές τις ενώσεις εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Ελέγχου Ρύπανσης Περιβάλλοντος η παρούσα εργασία. Αντικείμενο της είναι η μελέτη της παρουσίας ενώσεων με ενδοκρινική δράση στην ατμόσφαιρα της Θεσσαλονίκης. Στην Ελλάδα δεν υπάρχει άλλη έρευνα, που να αφορά την ταυτόχρονη παρουσία φαινολικών και φθαλικών ενώσεων στην σωματιδιακή φάση της ατμόσφαιρας.

Το θέμα της εργασίας υποδείχθηκε από την επίκουρη καθηγήτρια κ. Βουτσά Δήμητρα, η οποία είχε και την επίβλεψη της. Θα ήθελα να την ευχαριστήσω θερμά για την συνεργασία μας κατά την εκπόνηση και συγγραφή της εργασίας αλλά και για τις πολύτιμες συμβουλές και παρατηρήσεις της.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω την καθηγήτρια κ. Σαμαρά-Κωνσταντίνου Κωνσταντίνη για τις συμβουλές της κατά την διάρκεια εκπόνησης της εργασίας.

Θέλω να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στους συναδέλφους και φίλους του Εργαστηρίου Ελέγχου Ρύπανσης Περιβάλλοντος για την συνεργασία, την υποστήριξη και την βοήθεια.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου και τους φίλους μου για την συμπαράσταση και την κατανόηση που έδειξαν κατά διάρκεια απόκτησης του Μεταπτυχιακού Τίτλου Σπουδών.

A. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. Ενδοκρινικοί διαταράκτες

1.1 Ενδοκρινικό σύστημα

Όλοι οι πολυκύτταροι οργανισμοί, διαθέτουν δύο βασικά συστήματα μέσω των οποίων ελέγχουν και συντονίζουν τις λειτουργίες του σώματος:

- Το νευρικό σύστημα, το οποίο εκτελεί ένα γρήγορο έλεγχο σε όλα τα σημεία στέλνοντας κατάλληλα ηλεκτρικά σήματα μέσω των νεύρων σε συγκεκριμένα όργανα και ιστούς.
- Το ενδοκρινικό σύστημα, το οποίο λειτουργεί με πιο αργούς ρυθμούς και βασίζεται σε χημικούς αγγελιοφόρους, τις ορμόνες, οι οποίες εκκρίνονται μέσα στο αίμα (ή σε άλλα εξωκυτταρικά υγρά) και μπορούν να φτάσουν σε όλα τα σημεία του σώματος.

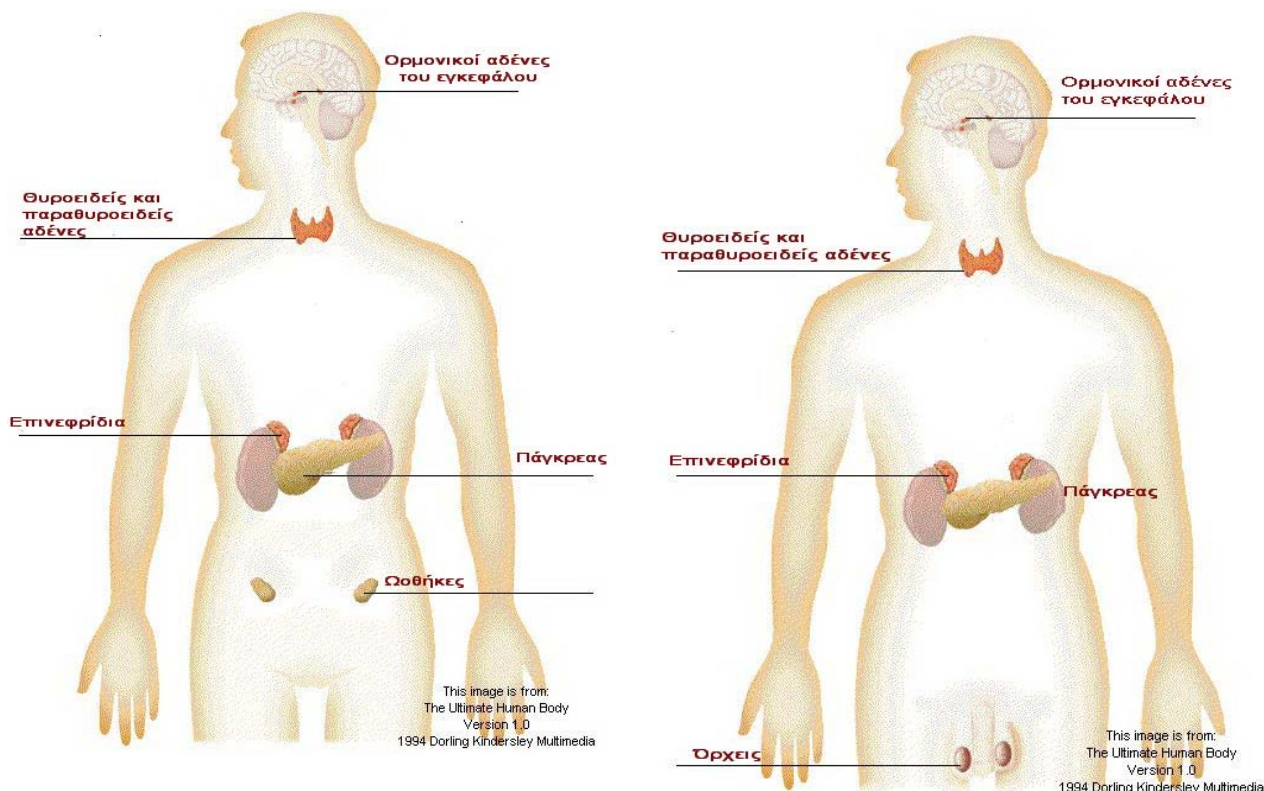
Τα δύο αυτά συστήματα λειτουργούν σαν ζευγάρι για τον έλεγχο όλων των λειτουργιών και των διαδικασιών του σώματος.

Το ενδοκρινικό ή ορμονικό σύστημα, απαντάται σε όλα τα θηλαστικά, πτηνά, ψάρια και άλλα είδη οργανισμών. Αποτελείται από:

- **Ενδοκρινικούς αδένες (*endocrine glands*)**, οι οποίοι βρίσκονται σε διάφορα σημεία στο σώμα και σε ειδικές θέσεις στον εγκέφαλο. Τα κύτταρα αυτών των αδένων εκκρίνουν τις ορμόνες.
- **Ορμόνες (*hormone*)**, που παράγονται από τους αδένες και απελευθερώνονται στο αίμα ή στο υγρό που περιβάλλει τα κύτταρα.
- **Υποδοχείς (*receptors*)**, των κυττάρων-στόχων, οι οποίοι αφού ενεργοποιηθούν μέσω της σύνδεσης με την ορμόνη, ρυθμίζουν τις λειτουργίες των ιστών μέσω αλληλεπιδράσεων με το κυτταρικό DNA ή μέσω άλλων ενδοκυτταρικών διαδικασιών.

Το ενδοκρινικό σύστημα ρυθμίζει όλες τις βιολογικές διεργασίες στο σώμα από την σύλληψη και καθ' όλη την διάρκεια της ζωής ενός οργανισμού. Στις

λειτουργίες του περιλαμβάνονται μεταξύ άλλων η ανάπτυξη του εγκεφάλου και του νευρικού συστήματος, η ανάπτυξη και λειτουργία του αναπαραγωγικού συστήματος, η ρύθμιση του μεταβολισμού, τα επίπεδα σακχάρου στο αίμα κλπ.



Εικόνα 1.1. Το ανθρώπινο ενδοκρινικό σύστημα στη γυναίκα και στον άνδρα.

Οι σημαντικότεροι ενδοκρινείς αδένες είναι οι παρακάτω:

- Υποθάλαμος. Είναι τοποθετημένος στον εγκέφαλο, στη βάση του οπτικού χιάσματος και είναι συνδεδεμένος με την υπόφυση μέσω του μίσχου. Ενεργεί ως κέντρο συλλογής πληροφοριών για την εσωτερική κατάσταση του σώματος και τις χρησιμοποιεί για να ρυθμίσει την έκκριση των ορμονών που παράγονται από την υπόφυση.
- Επίφυση. Είναι ένα μικροσκοπικό σώμα που βρίσκεται στη μέση γραμμή, πάνω από τον εγκέφαλο. Παράγει την ορμόνη μελατονίνη, η οποία σχετίζεται με τον κirkάδιο ρυθμό.

- Υπόφυση. Είναι σημαντικός αδένας και συχνά αναφέρεται ως "κύριος αδένας", επειδή εκκρίνει ορμόνες που επηρεάζουν άλλους αδένες και όργανα και καθορίζει την ανάπτυξη και την αναπαραγωγή. Είναι συνήθως στο μέγεθος μπιζελιού και βρίσκεται σε μία οστεϊνική κοιλότητα στη βάση του εγκεφάλου και ακριβώς πίσω από τη γέφυρα της μύτης. Ο αδένας αποτελείται από δύο μέρη τον πρόσθιο λοβό ή αδενούπόφυση και τον οπίσθιο λοβό ή νευροϋπόφυση κάθε ένα εκ των οποίων έχει διαφορετικές λειτουργίες
- Θυροειδής και Παραθυροειδείς. Ο θυροειδής αδένας είναι στο λαιμό, κοντά στο μήλο του Αδάμ. Ενσωματωμένοι στην οπίσθια επιφάνεια αυτού του αδένα είναι τέσσερις παραθυροειδείς αδένες. Ο θυροειδής ελέγχει πολλές λειτουργίες, όπως τους παλμούς της καρδιάς, τη θερμοκρασία και τον μεταβολισμό. Οι παραθυροειδείς διαδραματίζουν ρόλο στο μεταβολισμό ασβεστίου και του φωσφόρου στο σώμα.
- Θύμος. Προκαλεί την ανάπτυξη των Τ-κυττάρων του ανοσοποιητικού συστήματος.
- Επινεφρίδια. Τα επινεφρίδια (κάθε ένα ζυγίζει περίπου 4 γραμμάρια και είναι στο μέγεθος του αντίχειρα) είναι τοποθετημένα ακριβώς επάνω από τα νεφρά και αποτελούνται από δύο μέρη, το σώμα και το φλοιό. Παράγουν ορμόνες ουσιαστικές για τη ζωή και μας βοηθούν στην αντιμετώπιση του άγχους. Εκκρίνουν ανδρογόνα («αρσενικές» ορμόνες) και αλδοστερόνη η οποία βοηθάει στην ισορροπία των επιπέδων καλίου, νατρίου στο σώμα. Επίσης παράγουν αδρεναλίνη και νοραδρεναλίνη που συμμετέχουν στον μηχανισμό «φυγής ή μάχης».

Διάφορα άλλα όργανα στο σώμα περιέχουν επίσης ενδοκρινή ιστό και είναι υπό τον άμεσο έλεγχο της υπόφυσης, αν και δεν είναι ενδοκρινείς αδένες αποκλειστικά.

- Πάγκρεας. Εκτός από τη συμβολή του στην πέψη, εκκρίνει την ινσουλίνη η οποία ρυθμίζει την χρήση της γλυκόζης από το σώμα, και άλλες ορμόνες που σχετίζονται με τον μεταβολισμό των σακχάρων.
- Ωοθήκες. Βρίσκονται μία σε κάθε πλευρά της μήτρας. Εκτός των ωαρίων, απαραίτητων για την αναπαραγωγή, παράγουν οιστρογόνα και προγεστερόνη,

ορμόνες που είναι απαραίτητες για την εμμηνόρροια και άλλα θηλυκά σεξουαλικά χαρακτηριστικά.

- Οι όρχεις. Βρίσκονται σε ένα σάκο κάτω από την ουρήθρα. Παράγουν ορμόνες απαραίτητες για την παραγωγή σπέρματος και τα άλλα ανδρικά σεξουαλικά χαρακτηριστικά.
- Τα νεφρά. Είναι τοποθετημένα κοντά στη μέση μας, ακριβώς κάτω από τις πλευρές. Αυτοί οι αδένες ρυθμίζουν πολλά ποιοτικά χαρακτηριστικά και διάφορα στοιχεία του αίματος.

Οι ορμόνες απελευθερώνονται από τους αδένες και ταξιδεύουν στο σώμα δρώντας ως χημικά μηνύματα. Αλληλεπιδρούν με κύτταρα που φέρουν στην επιφάνεια ή στο εσωτερικό τους, τους κατάλληλους υποδοχείς. Παρότι κάθε ορμόνη φτάνει σε όλα τα σημεία του σώματος, δεσμεύεται μόνο στον αντίστοιχο υποδοχέα και επομένως μόνο τα κύτταρα που διαθέτουν τους κατάλληλους υποδοχείς θα αντιδράσουν στην παρουσία της. Η δέσμευση της ορμόνης στον υποδοχέα θα μεταδώσει ένα μήνυμα στο κύτταρο που μπορεί να είναι, για παράδειγμα, η τροποποίηση της δομής μιας πρωτεΐνης, ή η ενεργοποίηση ενός γονιδίου για την παραγωγή μιας πρωτεΐνης.

Πίνακας 1.1 Σημαντικές ορμόνες του ενδοκρινικού συστήματος, η θέση παραγωγής τους, τα όργανα-στόχοι και οι βασικές τους λειτουργίες.

Ορμόνες	Θέση Παραγωγής	Στόχος	Λειτουργία
Θυρεοτροπίνη (TSH)	Θυρεοειδής αδένας	Πρόσθιος λοβός υπόφυσης (Αδενούπόφυση)	Ρύθμιση εκκρίσεων θυρεοειδούς (ορμόνες) που ελέγχουν την κατανάλωση οξυγόνου και τον μεταβολικό ρυθμό.
Αδρενοκορτικοτροπίνη (ACTH)	Αδενούπόφυση	Φλοιός επινεφριδίων	Ρύθμιση των επινεφριδίων που παράγουν ορμόνες (αδρεναλίνη, νοραδρεναλίνη) οι οποίες επηρεάζουν την καρδιά, το αναπνευστικό και κυκλοφοριακό σύστημα, το άγχος.
Ωοθυλακιοτροπίνη (FSH)	Αδενούπόφυση	Ωοθήκες, όρχεις	Ρυθμίζει τον αναπαραγωγικό κύκλο στις γυναίκες (σε συνδυασμό με την LH) και την έκκριση θηλυκών γεννητικών ορμονών. Στα αρσενικά, οι δύο ορμόνες (FSH και LH) ρυθμίζουν την παραγωγή τεστοστερόνης κλπ
Ωχρινοτρόπος (LH)	Αδενούπόφυση	Ωοθήκες, όρχεις	Λειτουργεί σε συνδυασμό με την FSH.
Αυξητική ορμόνη (GH)	Αδενούπόφυση	Πολλά μέρη	Ρυθμίζει την ανάπτυξη του σώματος στα παιδιά.
Προλακτίνη	Αδενούπόφυση	Στήθος	Προωθεί την παραγωγή γάλακτος από τα στήθη.
Αντιδιουρητική ορμόνη (Βαζοπρεσίνη)	Υποθάλαμος, Νευροϋπόφυση	Νεφρά	Ρυθμίζει το ισοζύγιο υγρών του σώματος.
Ωκυτοκίνη	Υποθάλαμος, Νευροϋπόφυση	Γεννητικά όργανα γυναίκας	Βοηθά τη φυσιολογική γέννα

1.2 Ενώσεις με ενδοκρινική δράση

Όλες οι χημικές ενώσεις -είτε υπάρχουν στη φύση, είτε είναι συνθετικές- που μπορούν να επηρεάσουν το ορμονικό σύστημα του ανθρώπου ή των ζώων, αναφέρονται ως *Ενδοκρινικοί Διαταράκτες ή Αποδιοργανωτές του Ενδοκρινικού Συστήματος* (Endocrine Disruptor Compounds ή EDCs). Ο όρος αυτός χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά από τους Theo Colborn και Peter Thomas το 1992.

Οι ενδοκρινικές διαταραχές αποτελούν μηχανισμούς των οποίων οι επιδράσεις σχετίζονται με τη λειτουργία του ενδοκρινικού συστήματος, δηλαδή με την ανάπτυξη, την αναπαραγωγή και την συμπεριφορά του ανθρώπου και της άγριας πανίδας. Οι ουσίες αυτές ενδέχεται να έχουν δυσμενείς επιδράσεις στην υγεία, όπως, λόγω χάριν, καρκίνος, διαταραχές της συμπεριφοράς και αναπαραγωγικές ανωμαλίες.

Τις τελευταίες δεκαετίες έχει συγκεντρωθεί μεγάλος όγκος ενδείξεων σχετικά με τις ορμονικές επιδράσεις ορισμένων χημικών ουσιών. Παρόλο αυτά το φαινόμενο των ενδοκρινικών διαταραχών δεν είναι καινούργιο. Ήδη από τη δεκαετία του 1930 ήταν γνωστό ότι ορισμένες ανθρωπογενείς χημικές ουσίες που εκλύονταν στο περιβάλλον μπορούσαν να μιμηθούν τα οιστρογόνα. Το 1938 παρασκευάστηκε το DES (diethylstilbestrol), ένα φάρμακο για να προλαμβάνει την αποβολή του εμβρύου στις έγκυες γυναίκες και για να βοηθάει στην ανάπτυξη των βοοειδών. Στην δεκαετία του 70 όμως αποδείχθη ότι προκαλεί σοβαρά προβλήματα στο γυναικείο και αντρικό αναπαραγωγικό σύστημα, προκαλώντας εκ γενετής ανωμαλίες και καρκίνο. Επίσης ήταν το πρώτο τεκμηριωμένο παράδειγμα μιας χημικής ουσίας, η οποία μετά την χορήγηση στην μητέρα μπορούσε να προκαλέσει καρκίνο στην κόρη της. Άλλες επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία καταγράφηκαν σε εργάτες που ασχολούνταν με το ράντισμα καλλιεργειών με DDT και οι οποίοι παρουσίασαν χαμηλές ποσότητες σπέρματος (Singer, 1949). Κατά τη δεκαετία του 1970, παρατηρήθηκαν στις ΗΠΑ δυσλειτουργίες στο ενδοκρινικό σύστημα πτηνών οι οποίες αποδόθηκαν στην έκθεση σε χημικές ουσίες. Στις δεκαετίες του 1980 και του 1990, πραγματοποιήθηκε μια σειρά μελετών επί του θέματος που έδειξαν ότι η έκθεση σε περιβαλλοντικές χημικές ουσίες προκαλούσε διαταραχές στην αναπαραγωγή και στην ανάπτυξη πολλών ειδών άγριας πανίδας σε όλο τον κόσμο. Σε αυτά τα είδη ζώων συμπεριλαμβάνονταν τα θαλάσσια μαλάκια (Ευρώπη), τα ψάρια (του γλυκού και του αλμυρού νερού, ΗΠΑ

και Ηνωμένο Βασίλειο), οι βάτραχοι (ΗΠΑ), οι αλιγάτορες (ΗΠΑ) και τα θηλαστικά (ΗΠΑ και Ευρώπη). Τα περισσότερα από τα προσβεβλημένα είδη άγριας πανίδας ζούσαν σε υδρόβιο περιβάλλον ή είχαν στενή σχέση με αυτό. Οι λόγοι για τους οποίους τα υδρόβια είδη άγριας πανίδας έχουν μεγαλύτερη προδιάθεση στις ενδοκρινικές διαταραχές μπορεί να είναι ότι το περιβάλλον του γλυκού και του αλμυρού νερού λειτουργεί ως αποδέκτης μεγάλων ποσοτήτων χημικών ουσιών, ότι η πρόσληψη αυτών των ουσιών σε πολλά υδρόβια ζώα γίνεται μέσω των βραγχίων και του δέρματος, καθώς και με τη διατροφή, και τα αβγά (και μεταγενέστερα έμβρυα) που εναποτίθενται στο υδρόβιο περιβάλλον εκτίθενται στις ουσίες αυτές σε ευπαθή στάδια της ζωής τους. Οι περισσότερες έρευνες σχετικά με τις ενδοκρινικές διαταραχές έχουν διεξαχθεί σε “χημικά θερμά σημεία”, δηλαδή σε περιοχές που είναι γνωστό ότι έχουν μολυνθεί σε μεγάλο βαθμό.

Έχουν προταθεί πολλοί ορισμοί για ενδοκρινικούς διαταράκτες οι οποίοι έχουν γίνει αντικείμενο διάφορων εξονυχιστικών ερευνών. Ο όρος “ενδοκρινικός διαταράκτης” διατυπώθηκε για να συμπεριλάβει οποιοσδήποτε δυσμενείς επιπτώσεις στην υγεία που είναι επακόλουθο μεταβολών κάθε τμήματος του ενδοκρινικού συστήματος. Ο ακριβής ορισμός ενός “ενδοκρινικού διαταράκτη” που προτάθηκε στο Ευρωπαϊκό “Workshop” για την επίδραση των ενδοκρινικών διαταρακτών στην ανθρώπινη υγεία και στην άγρια πανίδα (European Commission, 1996) είναι κοινά αναφερόμενος ως “Weybridge” και είναι ο εξής:

- **Δυνητικός ενδοκρινικός διαταράκτης** είναι μια εξωγενής ουσία ή μίγμα ουσιών που ενδέχεται να προκαλέσει ενδοκρινική διαταραχή σε έναν οργανισμό, ή στους απογόνους του, ή σε (υπό)πληθυσμούς.
- **Ενδοκρινικός διαταράκτης** είναι μια εξωγενής ουσία ή μίγμα που αλλοιώνει τη λειτουργία ή τις λειτουργίες του ενδοκρινικού συστήματος και, ως εκ τούτου, προκαλεί ανεπιθύμητες δράσεις σε έναν οργανισμό, ή στους απογόνους του, ή σε (υπό)πληθυσμούς.

Η Διεύθυνση Περιβαλλοντικής Προστασίας των Η.Π.Α. (U.S. Environmental Protection Agency, EPA, 1997) προτείνει έναν πιο λεπτομερή ορισμό ενδοκρινικού διαταράκτη: *Ενδοκρινικός διαταράκτης, είναι ένας εξωγενής παράγοντας που παρεμβαίνει στη σύνθεση, απέκκριση, μεταφορά, πρόσδεση, κίνηση ή εξάλειψη των*

φυσικών ορμονών στο σώμα και είναι υπεύθυνος για τη μεταβολή της αναπαραγωγής, της ανάπτυξης και / ή της συμπεριφοράς.

Ο ορισμός της EPA εκφράζει την πολυμορφία των μηχανισμών μέσω των οποίων μπορούν να προκαλέσουν διαταραχή του ενδοκρινικού συστήματος. Επιπλέον ορισμοί προτείνονται από την Endocrine Disrupter Screening and Testing Advisory Committee (EDSTAC), (1998) και από το International Programme on Chemical Safety (IPCS) (Phillips and Harrison, 1999), αλλά στην ουσία είναι επαναδιατυπωμένες εκδόσεις των ορισμών που αναφέρθηκαν παραπάνω.

1.2.1 Κατηγορίες EDCs

Δύο είναι οι κατηγορίες ουσιών που μπορούν να προκαλέσουν ενδοκρινικές διαταραχές:

- Οι «**φυσικές**» **ορμόνες** που περιλαμβάνουν τα οιστρογόνα, την προγεστερόνη και την τεστοστερόνη που υπάρχουν εκ φύσεως στον οργανισμό του ανθρώπου και των ζώων, καθώς και τα φυτοοιστρογόνα, ουσίες που περιέχονται σε ορισμένα φυτά όπως τα λάχανα και τα κουκιά σόγιας, που παρουσιάζουν οιστρογόνο δράση όταν προσλαμβάνονται από τον οργανισμό. Οι «φυσικές» ορμόνες έχει αποδειχθεί ότι έχουν ευεργετικές επιδράσεις την υγεία του ανθρώπου, προλαμβάνοντας τα καρδιαγγειακά νοσήματα, την οστεοπόρωση και μερικές μορφές καρκίνου. Το ανθρώπινο σώμα μπορεί εύκολα να αποσυνθέσει και να αποβάλλει αυτές τις «φυσικές» ουσίες. Αυτό σημαίνει ότι οι ουσίες αυτές παραμένουν για ελάχιστο χρονικό διάστημα στον οργανισμό και δεν συσσωρεύονται (αθροιστικά) στους σωματικούς ιστούς, όπως συμβαίνει με ορισμένες ανθρωπογενείς ουσίες. Ενδέχεται ωστόσο να υπάρχουν κίνδυνοι που συνδέονται με μεταβολές στον τρόπο ζωής και με μεταβολές διαιτητικών και καταναλωτικών συνηθειών, με αποτέλεσμα μεγαλύτερη πρόσληψη τροφών που περιέχουν τις εν λόγω ουσίες.
- Οι **ανθρωπογενείς ουσίες**, οι οποίες περιλαμβάνουν:
 - Τις συνθετικά παραγόμενες ορμόνες, συμπεριλαμβανομένων των ορμονών που είναι ίδιες με φυσικές ορμόνες, όπως τα αντισυλληπτικά, οι ορμόνες υποκαταστάσεως και ορισμένα ζωικά πρόσθετα τροφίμων, ουσίες οι

οποίες προορίζονται να παρεμβαίνουν και να ρυθμίζουν τις λειτουργίες του ενδοκρινικού συστήματος,

- Τις ανθρωπογενείς χημικές ουσίες, που προορίζονται για χρήσεις στη βιομηχανία, όπως ορισμένες ουσίες καθαρισμού, στη γεωργία, όπως ορισμένα φυτοφάρμακα και σε καταναλωτικά αγαθά, όπως ορισμένα πλαστικά πρόσθετα. Περιλαμβάνουν επίσης χημικές ουσίες οι οποίες παράγονται ως παραπροϊόντα βιομηχανικών διεργασιών, όπως οι διοξίνες, που αποτελούν το αντικείμενο υπονοιών για παρέμβαση στα ενδοκρινικά συστήματα του ανθρώπου και της άγριας πανίδας.

Μερικά από τα πιο γνωστά παραδείγματα EDCs, είναι οι παρακάτω ενώσεις:

- Διοξίνες (PCDDs)
- PCBs
- PAHs
- Φουράνια (PCDFs)
- Φαινόλες
- Φυτοφάρμακα, με πιο γνωστό το DDT και τα παράγωγα του
- PBDEs
- Φθαλικά (εστέρες του φθαλικού οξέος)
- Ατραζίνη (χρησιμοποιείται ως συντηρητικό στη ξυλεία)

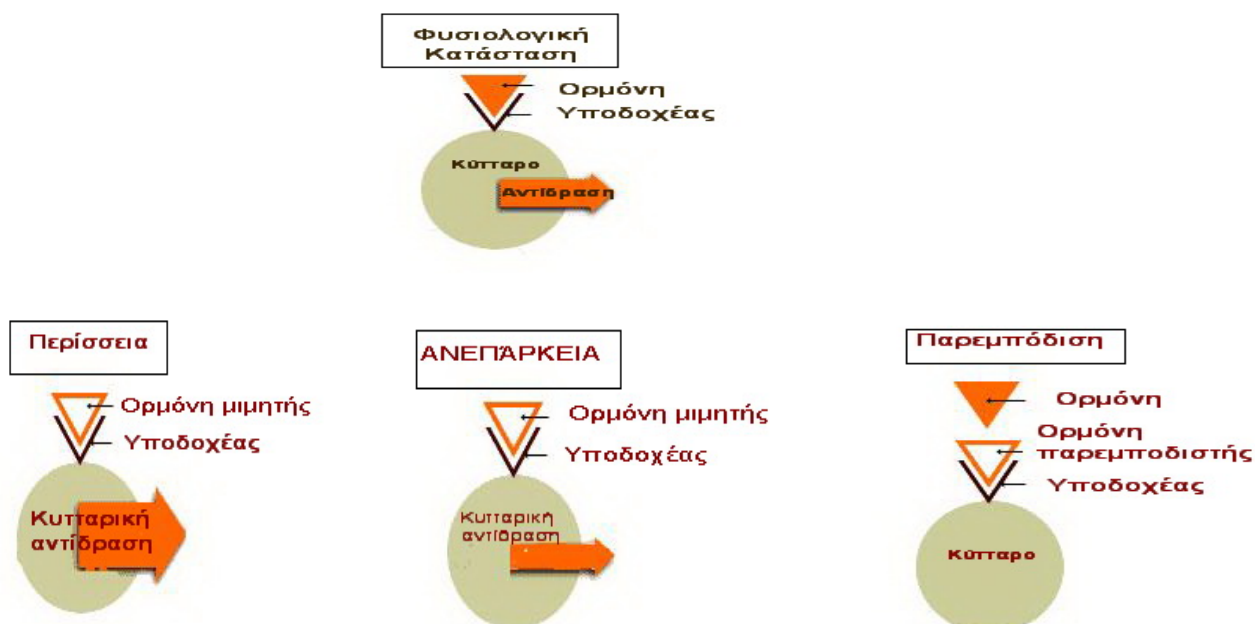
1.3 Μηχανισμοί δράσης

Οι μηχανισμοί δράσης των EDCs μπορούν να συνοψιστούν ως εξής:

- *Δέσμευση και ενεργοποίηση του οιστρογονικού υποδοχέα (estrogen receptor).* Παράδειγμα αποτελεί η μίμηση της θηλυκής ορμόνης 17β εστραδιόλης. Λόγω της ύπαρξης πολλών διαφορετικών οιστρογονικών υποδοχέων σε διάφορους ιστούς, η ταυτόχρονη παρουσία διαφόρων EDCs μπορεί να επιφέρει αθροιστικά ή και συνεργιστικά αποτελέσματα.
- *Δέσμευση χωρίς ενεργοποίηση του οιστρογονικού υποδοχέα.* Στην περίπτωση αυτή η φυσική ορμόνη δεν μπορεί να δεσμευτεί στον υποδοχέα και να δράσει, επομένως έχουμε εμφάνιση αρνητικού αποτελέσματος (απενεργοποίηση του υποδοχέα). Για

παράδειγμα, οι διοξίνες και τα φουράνια μπορούν να δεσμευτούν στους υποδοχείς των οιστρογόνων και να παρεμποδίσουν την δράση τους.

- Δέσμευση άλλων υποδοχέων, όπως για παράδειγμα η δέσμευση του ανδρογονικού υποδοχέα, είτε με ενεργοποίηση είτε με απενεργοποίηση του.
- Τροποποίηση του μεταβολισμού των φυσικών ορμονών. Κάποια από τα EDCs (π.χ. τα lindane και atrazine) μπορούν να αυξήσουν την παραγωγή των οιστρογόνων, ενώ άλλα επιταχύνουν την δράση των ενζύμων που μεταβολίζουν τις ορμόνες.
- Μεταβολή του αριθμού των ορμονικών υποδοχέων σε ένα κύτταρο. Ο αριθμός των ορμονικών υποδοχέων σε ένα κύτταρο ρυθμίζεται μέσα από σύνθετους μηχανισμούς. Η παρουσία κάποιας χημικής ένωσης μπορεί να αυξήσει ή να μειώσει αυτόν τον αριθμό με αποτέλεσμα την αντίστοιχη μεταβολή στην ένταση της απόκρισης του κυττάρου σε φυσικές ή συνθετικές ορμόνες.
- Τροποποίηση της παραγωγής των φυσικών ορμονών. Υπάρχουν κάποιες χημικές ενώσεις που μπορούν να παρεμποδίσουν την παραγωγή των φυσικών ορμονών με την αποστολή διαφορετικών «σημάτων» σε άλλα ορμονικά συστήματα του οργανισμού. Τέτοια συστήματα έχει αποδειχθεί ότι είναι το νευρικό και το ανοσοποιητικό, καθώς επίσης και το σύστημα των θυροειδών αδένων.



Εικόνα 1.2 Μηχανισμοί λειτουργίας των ορμονών και των ορμονικών διαταρακτών.

1.4 Πηγές EDCs – Οδοί έκθεσης

Οι κυριότερες πηγές έκθεσης σε ενδοκρινικούς διαταράκτες είναι το μεγάλο πλήθος των συνθετικά παραγόμενων χημικών ενώσεων, αν και υπάρχουν και μερικές πηγές έκθεσης σε φυσικά προϊόντα. Η έκθεση των οργανισμών στους ενδοκρινικούς διαταράκτες μπορεί να γίνει μέσω πολλών οδών, ορισμένοι εκ των οποίων είναι:

- ✓ ο αέρας,
- ✓ η σκόνη
- ✓ το έδαφος,
- ✓ το νερό,
- ✓ τα ιζήματα,
- ✓ η τροφή και
- ✓ τα καταναλωτικά προϊόντα

Κάθε χημική ουσία μπορεί να εισέλθει στον οργανισμό με:

- ❖ κατάποση,
- ❖ εισπνοή του αέρα,
- ❖ απορρόφηση μέσω του δέρματος

Ο τελικός αποδέκτης σε κάθε περίπτωση είναι το αίμα.

Οι χημικές ενώσεις μετά την απελευθέρωση τους στο περιβάλλον μπορούν να μεταφερθούν μέσω του ατμοσφαιρικού αέρα και του νερού. Πολλά χημικά μεταφέρονται στον αέρα, είτε μέσω της απευθείας εκπομπή, για παράδειγμα από διαδικασίες καύσης, είτε μέσω της πτητικότητας τους από το έδαφος, τα φύλλα και το νερό. Από την στιγμή που ενώσεις με ενδοκρινική δράση βρεθούν στην αέρια φάση, μπορούν να μεταφερθούν σε ορισμένη απόσταση μέχρι να αποτεθούν ξανά στο έδαφος. Παρόλα αυτά οι περισσότεροι ενδοκρινικοί διαταράκτες δεν είναι ιδιαίτερα πτητικές ενώσεις. Έτσι το πιθανότερο είναι να βρίσκονται προσροφημένες στα αιωρούμενα σωματίδια και να εισέρχονται στον οργανισμό μέσω της εισπνοής.

Στο νερό έχει ήδη ανιχνευτεί η παρουσία πολλών φυτοφαρμάκων, οιστρογόνων και προϊόντων από χημικές βιομηχανίες. Οι ενώσεις αυτές μπορεί να βρίσκονται στην διαλυτή φάση ή να είναι προσροφημένες στα αιωρούμενα στερεά και μεταφέρονται στους υδρόβιους οργανισμούς μέσω της τροφής και των βραγχίων.

Σημαντική είναι και η μεταφορά μέσω της τροφικής αλυσίδας. Οι ενδοκρινικοί διαταράκτες συσσωρεύονται στα άλγη σε συγκεντρώσεις 100 φορές πιο υψηλές από ότι στο νερό. Τα μικρά ψάρια, τρώγοντας τα άλγη, συγκεντρώνουν τις ενώσεις αυτές στους ιστούς τους σε ακόμη υψηλότερα επίπεδα. Τα μεγάλα ψάρια τρώνε τα μικρά και τελικά τα αρπακτικά πουλιά τρώνε τα μεγάλα ψάρια. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα, οι τελικές συγκεντρώσεις στην κορυφή της τροφικής αλυσίδας να είναι πάρα πολύ υψηλές.

Πηγή πρόσληψης σε μικρότερο βαθμό, μπορεί να είναι και το πόσιμο νερό, στο οποίο οι σχετικοί έλεγχοι έχουν δείξει χαμηλές συγκεντρώσεις - κάτω από τα θεσπισμένα όρια -, γεγονός το οποίο δεν αποκλείει τη συσσώρευση τους στον ανθρώπινο οργανισμό μια και η δράση τους είναι αθροιστική. Το πόσιμο νερό μπορεί να είναι μολυσμένο με χαμηλές συγκεντρώσεις φυτοφαρμάκων. Η μόλυνση αυτή προέρχεται από την χρήση των φυτοφαρμάκων στις γεωργικές καλλιέργειες, από όπου τελικά οι ενώσεις με ενδοκρινική δράση καταλήγουν στα υπόγεια και στα επιφανειακά νερά. Στις ΗΠΑ, στο πόσιμο νερό ανιχνεύτηκαν ποσότητες των φυτοφαρμάκων atrazine, alachlor και aldicarb (Pimentel et al 1992). Η ατραζίνη έχει επίσης εντοπιστεί στο πόσιμο νερό σε περιοχές της Βόρειας Ευρώπης.

Επίσης οι ενδοκρινικοί διαταράκτες μπορούν να αποθεθούν στα φύλλα των φυτών, στο έδαφος και στα ιζήματα. Για πολλούς οργανισμούς, οι οποίοι ζουν ή έρχονται σε επαφή με το έδαφος όπως είναι τα διάφορα ερπετά και τα έντομα είναι μεγάλη η πιθανότητα έκθεσης τους. Επίσης, τα ζώα που εκτρέφονται σε κτηνοτροφικές μονάδες είναι δυνατό να εκτεθούν σε ενδοκρινικούς διαταράκτες μέσω της βοσκής, συνεισφέροντας έτσι στην έκθεση του ανθρώπου μέσω της τροφικής αλυσίδας. Το ίζημα μπορεί να αποτελεί μία οδό έκθεσης σε αυτές τις ενώσεις για τους οργανισμούς που ζουν στα ιζήματα ή τρέφονται από αυτά. Επίσης μία σημαντική πηγή ενδοκρινικών διαταρακτών αποτελεί η ιλύ που προέρχεται από μονάδες επεξεργασίας αποβλήτων.

Η κυριότερη πηγή έκθεσης για όλους τους οργανισμούς και κυρίως για τον άνθρωπο είναι η κατανάλωση τροφής. Η πηγή αυτή οδηγεί σε βιοσυσσώρευση και βιομεγένθυνση ενώ η συνεισφορά της εξαρτάται από τις διατροφικές συνήθειες, την θέση στην τροφική αλυσίδα, τα είδη και τις ποσότητες των τροφών που καταναλώνονται. Η χρήση φυτοφαρμάκων στις σοδειές, έχει σαν αποτέλεσμα μία ποσότητα αυτών να παραμένει κατά την διάρκεια του θερισμού. Σύμφωνα με την

Αμερικανική Εταιρεία Τροφών και Φαρμάκων (US food and drugs administration), περίπου το 40 % των τροφίμων που αγοράζουμε περιέχει σε ανιχνεύσιμες ποσότητες υπολείμματα φυτοφαρμάκων. Ο ρυθμός μόλυνσης με φυτοφάρμακα είναι μεγαλύτερος στα λαχανικά και ιδιαίτερα στους καρπούς αυτών. Μελέτες στις ΗΠΑ έδειξαν ότι 1-3 % των τροφών περιέχουν υπολείμματα φυτοφαρμάκων σε επίπεδα μεγαλύτερα των επιτρεπτών. Οι περισσότερες ενώσεις με ενδοκρινική δράση είναι διαλυτές στα λίπη. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να βιοσυσσωρεύονται στους ιστούς των ζώων. Ακόμη και χαμηλές περιβαλλοντικές συγκεντρώσεις των ενδοκρινικών διαταρακτών καταλήγουν σε πολύ υψηλότερα επίπεδα στους ιστούς. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα σταθερές, λιπόφιλες οργανικές ενώσεις να μεταφέρονται στα ανώτερα είδη της τροφικής αλυσίδας, με κατάληξη τον άνθρωπο, ο οποίος καταναλώνει τόσο φυτικά όσο και ζωικά προϊόντα.

Στον άνθρωπο, μεταξύ των ενδεχόμενων τρόπων εκθέσης σε ενδοκρινικούς διαταράκτες, περιλαμβάνονται η άμεση έκθεση στον τόπο εργασίας ή μέσω καταναλωτικών προϊόντων. Οι ουσίες αυτές, απαντώνται σε όλες τις πτυχές της ανθρώπινης δραστηριότητας. Χρησιμοποιούνται με όλο και αυξανόμενη συχνότητα στην παρασκευή καλλυντικών, ρούχων, αρωμάτων, προϊόντων καθαρισμού, στην κατασκευή τηλεπικοινωνιακών προϊόντων, υπολογιστών, οικιακών συσκευών, οικοδομών, αυτοκινήτων, αεροπλάνων αλλά και αρκετών παιχνιδιών με τα οποία καθημερινά έρχονται σε επαφή χιλιάδες μικρά παιδιά. Επίσης, στην κατηγορία αυτή περιλαμβάνονται φάρμακα, αντιβιοτικά και εντομοκτόνα. Οι ενδοκρινικοί διαταράκτες έχει βρεθεί ότι μπορούν να εισέλθουν στον ανθρώπινο οργανισμό όχι μόνο από τις πιο πιθανές οδούς έκθεσης αλλά και από μία επιπρόσθετη οδό, αυτή της μητρικής έκθεσης, μέσω του πλακούντα και του θηλασμού.

Χαρακτηριστική είναι η περίπτωση των φθαλικών εστέρων, μία κατηγορία ενδοκρινικών διαταρακτών, που χρησιμοποιείται ευρέως στις πλαστικές συσκευασίες τροφίμων. Επίσης έχει βρεθεί ότι οι φθαλικοί εστέρες μπορούν να μεταφερθούν και κατά την διάρκεια επεξεργασίας των τροφίμων. Για παράδειγμα, έχει αναφερθεί ότι ποσότητες DEHP έχουν ανιχνευθεί στο γάλα από PVC σωλήνες οι οποίοι χρησιμοποιούνται κατά την επεξεργασία του προϊόντος.

Γενικά, ο βαθμός έκθεσης στις πηγές των διαφόρων οργανισμών εξαρτάται από τις εγγενείς ιδιότητες της χημικής ουσίας, από την έκταση, την διάρκεια, την συχνότητα και την οδό έκθεσης καθώς και από τον τρόπο με τον οποίο ο

συγκεκριμένος οργανισμός μπορεί να απορροφά, να κατανέμει, να μετασχηματίζει και να απεκκρίνει ουσίες. Εξαρτάται επίσης και από την ευαισθησία συγκεκριμένων οργάνων σε διαφορετικές φάσεις της ανάπτυξης.

Πίνακας 1.2 Οι κυριότερες πηγές και οι κατηγορίες ενώσεων που θεωρούνται ενδοκρινικοί διαταράκτες.

Πηγές	Κατηγορία Ενώσεων	Συστατικά
Καύση, απόθεση απορριμάτων, παραγωγή πλαστικών	Πολυχλωριωμένες ενώσεις	Διοξίνες και πολυχλωριωμένα διφαινύλια
Γεωργικές εργασίες, ατμοσφαιρική μεταφορά	Οργανοχλωριωμένες ενώσεις και παρασιτοκτόνα	DDT, dieldrin, lindane
Γεωργικές εργασίες	Παρασιτοκτόνα	Atrazine, trifluralin, permethrin
Λιμάνια	Οργανοκασσιτερικές ενώσεις	Tributyltin
Αστικά και βιομηχανικά απόβλητα	Αλκυλοφαινόλες	Εννεύλοφαινόλη
Βιομηχανικά απόβλητα	Φθαλικοί Εστέρες	DBP, BBP
Αστικά απόβλητα Γεωργικές εργασίες	Φυσικές ορμόνες και συνθετικά στεροειδή	Οιστραδιόλη, οιστρόνη, τεστοστερόνη, ethynyl estradiol
Απόβλητα από εργοστάσια πολλού	Φυτοοιστρογόνα	Isoflavones, lignans, coumestans

1.5 Επιδράσεις των ενδοκρινικών διαταρακτών

Για να αποδειχθεί επιστημονικά ότι μία ουσία προκαλεί επιδράσεις στην ανθρώπινη υγεία, απαιτούνται άμεσα αποδεικτικά στοιχεία, τα οποία προέρχονται από μελέτες στον ανθρώπινο οργανισμό. Παρόλο αυτά όμως προκύπτουν πολλές δυσκολίες κατά την διεξαγωγή τέτοιων ερευνών. Για παράδειγμα, είναι δύσκολο να προσδιοριστεί αν μία χημική ουσία επιδρά στην ανθρώπινη ανάπτυξη, λόγω των σχετικά χαμηλών συγκεντρώσεων των χημικών στο περιβάλλον, της πολυπλοκότητας της διαδικασίας έκθεσης σε χημικά και πολλών άλλων παραγόντων. Από την άλλη πλευρά όμως, είναι πιο εύκολη η διεξαγωγή πειραμάτων σε ζώα. Συνεπώς, οι πειραματικές μελέτες σε ζώα παίζουν σημαντικό ρόλο στην πρόβλεψη της τοξικότητας των διάφορων ενώσεων στην υγεία του ανθρώπου. Χρήσιμες πληροφορίες για την επίδραση των χημικών, μπορούν επίσης να προκύψουν παρατηρώντας αλλαγές και ανωμαλίες στους πληθυσμούς των άγριων ζώων.

Είναι γνωστό πλέον, ότι οι ενώσεις με ενδοκρινική δράση μπορούν να επιδράσουν με διάφορους τρόπους στην ανάπτυξη τόσο των ζώων, όσο και του ανθρώπου, επηρεάζοντας το αναπαραγωγικό σύστημα, το ανοσοποιητικό σύστημα, το νευρικό σύστημα και τον εγκέφαλο. Έχει αποδειχθεί, χρησιμοποιώντας τεχνικές με καλλιέργεια κυττάρων, ότι τα οιστρογόνα είναι 1000-100.000 φορές λιγότερο ικανά να συνδεθούν στον αντίστοιχο υποδοχέα, σε σχέση με τα φυσικά οιστρογόνα που εκκρίνει το ανθρώπινο σώμα. Επίσης σε πειράματα με ζώα, τα οιστρογόνα συνδέονται πιο ισχυρά με τους υποδοχείς. Έτσι είναι πολύ πιο εύκολο να ερευνηθούν οι επιδράσεις στην υγεία, μέσω πειραμάτων σε ζώα.

Υπάρχουν τρεις λόγοι, οι οποίοι μπορούν να δικαιολογήσουν την επίδραση των ενδοκρινικών διαταρακτών στην ανθρώπινη υγεία :

- Οι περισσότεροι ενδοκρινικοί διαταράκτες βιοσυσσωρεύονται στους λιπώδεις ιστούς των ζώων, με αποτέλεσμα οι συγκεντρώσεις των ενώσεων να είναι πολύ υψηλότερες από αυτές στο περιβάλλον. Στη συνέχεια, οι ενώσεις αυτές εισέρχονται στο ανθρώπινο σώμα σε συγκεντρώσεις 1000 φορές πιο υψηλές από τις αντίστοιχες των φυσικών ορμονών. Έτσι, έχουν μία αυξημένη πιθανότητα να προσδεθούν στους κατάλληλους υποδοχείς, προκαλώντας βιολογικές επιπτώσεις.
- Πάνω από το 90 % των φυσικών ορμονών του σώματος συνδέονται με συγκεκριμένες πρωτεΐνες του αίματος, με αποτέλεσμα να μην είναι πλέον

ελεύθερες για πρόσδεση στους υποδοχείς. Οι ενδοκρινικοί διαταράκτες, όμως δεν συνδέονται με αυτές τις πρωτεΐνες και έτσι μπορούν να προσδεθούν στους υποδοχείς.

- Στην πραγματικότητα, ο άνθρωπος και τα ζώα είναι εκτεθειμένοι σε μίγματα ενώσεων με ενδοκρινική δράση. Έχει αποδειχθεί ότι τα μίγματα αυτών των ενώσεων προκαλούν αθροιστικά ή/και συνεργιστικά αποτελέσματα. Για παράδειγμα, το μίγμα των φυτοφαρμάκων endosulphan και toxaphene είναι κατά 1000 φορές πιο ισχυρό οιστρογόνο, από ότι το καθένα μόνο του στην ίδια συγκέντρωση. Επίσης, όταν το φυτοφάρμακο chlordane, το οποίο δεν έχει ενδοκρινική δράση αναμιγνύεται με ένα φυτοφάρμακο που έχει ενδοκρινική δράση, τότε το μίγμα που προκύπτει έχει πολύ ισχυρή οιστρογόνο δράση. Δεδομένου ότι οι άνθρωποι καθημερινά είναι εκτεθειμένοι σε ένα μεγάλο φάσμα τέτοιων ενώσεων, είναι πολύ πιθανό τα αποτελέσματα από την βιοσυσσώρευση στο σώμα να είναι αθροιστικά.

Επιγραμματικά, τα κυριότερα προβλήματα που μπορούν να προκαλέσουν οι ενδοκρινικοί διαταράκτες στην ανθρώπινη υγεία είναι :

- ❖ Προβλήματα στο αναπαραγωγικό σύστημα των αντρών και των γυναικών.
- ❖ Προβλήματα στον εγκέφαλο, όπως μείωση ευφυΐας, μειωμένη προσοχή, υπερκινητικότητα.
- ❖ Προβλήματα στη συμπεριφορά, όπως αλλαγές στην σεξουαλική συμπεριφορά, αρρενοποίηση των θηλυκών, μειωμένη σεξουαλική επιθυμία.
- ❖ Διαταραχές στο ανοσοποιητικό σύστημα, όπως εμφάνιση καρκίνου, βακτηριακές μολύνσεις, τροποποιημένα κύτταρα, υψηλά επίπεδα συγκεντρώσεων στο μητρικό γάλα.
- ❖ Καθυστέρηση στην ανάπτυξη, λιγότερα κύτταρα σε όργανα όπως ο εγκέφαλος, τα νεφρά και οι πνεύμονες, γέννηση νεογνών με πολύ μικρό βάρος.

1.5.1 Επιπτώσεις στα ζώα

Πολλές έρευνες έχουν δείξει ότι η έκθεση σε ενδοκρινικούς διαταράκτες, μπορεί να επηρεάζει την φυσιολογική ανάπτυξη, την φυσιολογία και την σεξουαλική συμπεριφορά πολλών ειδών της άγριας πανίδας. Παρακάτω αναφέρονται τα αποτελέσματα της έκθεσης σε πηγές EDCs, των κυριότερων ειδών.

Επιδράσεις στα θηλαστικά. Οι στεροειδείς ορμόνες στα θηλαστικά και στον άνθρωπο ρυθμίζουν τις διαδικασίες ανάπτυξης των εμβρύων και καθορίζουν το φύλο. Διαταραχές στα επίπεδα των στεροειδών σε κρίσιμα στάδια της ανάπτυξης, μπορούν να προκαλέσουν θηλυκοποίηση των αρσενικών ατόμων αν υπάρχει περίσσεια οιστρογόνων ή έλλειψη ανδρογόνων. Με αντίστοιχο τρόπο, η περίσσεια ανδρογόνων ή η έλλειψη οιστρογόνων οδηγεί σε αρρενοποίηση των θηλυκών ατόμων.

Η αναπαραγωγική λειτουργία μπορεί να επηρεαστεί τόσο από ενώσεις φυσικής όσο και βιομηχανικής προέλευσης. Παρατηρήθηκε ότι ορισμένα φυτοοιστρογόνα που υπάρχουν στο τριφύλλι μπορούν να προκαλέσουν αναπαραγωγικές δυσλειτουργίες και στειρότητα σε πρόβατα.

Οι φθαλικοί εστέρες, όπως το DEHP αποτελούν κύρια συστατικά των πλαστικών. Το DEHP λειτουργεί ως ενδοκρινικός διαταράκτης στα ποντίκια, προκαλώντας υπερπλασία των Leydig κυττάρων και επηρεάζοντας την φυσιολογία του συστήματος (Akingbemi et al). Ο βασικός μεταβολίτης του DEHP, ο μονοαιθυλεξυλφθαλικός εστέρας (MEHP) λειτουργεί ως αντι-οιστρογόνο στα ποντίκια σε χαμηλές δόσεις, ενώ σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις έχει οιστρογονική δράση. (Shomo and Suita, 2003). Επίσης το DBP μειώνει την γονιμότητα στα κουνέλια (Higuchi et al, 2003).

Άλλοι πλαστικοποιητές που επιδρούν στους υποδοχείς οιστρογόνων είναι η εννεύλοφαινόλη, η οκτυλοφαινόλη καθώς και η δισφαινόλη Α (Tan et al, 2003). Τέλος τα παράγωγα της καμφοράς που χρησιμοποιούνται στις αντηλιακές κρέμες αλληλεπιδρούν με το θυροειδή αδένια αρσενικών και θηλυκών ποντικών και προκαλούν ενδοκρινική δράση.

Επιδράσεις στα ψάρια. Τα ψάρια έχουν αποτελέσει αντικείμενο αρκετών μελετών και αυτό γιατί κάθε λιπόφιλη ένωση στο νερό μπορεί να προσροφηθεί να βιοσυσσωρευτεί στους ιστούς τους. Επειδή όμως το σύστημα αποτοξικοποίησης στα ψάρια είναι λιγότερο αποτελεσματικό από ότι στα θηλαστικά, για το λόγο αυτό οι επιδράσεις των EDCs είναι πιο έντονες.

Έχει διαπιστωθεί ότι οι εκροές από μονάδες επεξεργασίας αστικών αποβλήτων είναι υπεύθυνες για τον ερμαφροδιτισμό και την αύξηση των επιπέδων της βιτελογεννίνης στα ψάρια. Η βιτελογεννίνη είναι μία γλυκοπρωτεΐνη η οποία παράγεται από τα θηλυκά ψάρια και χρησιμοποιείται ως βιοδείκτης. Ο εντοπισμός

της στο πλάσμα του αίματος των αρσενικών ψαριών αποτελεί ένδειξη ενδοκρινικής διαταραχής.

Οι φθαλικοί εστέρες μπορούν να επηρεάσουν το αναπαραγωγικό σύστημα των ψαριών. Οι αλκυλοφαινόλες, όπως η εννέυλο και η οκτυλοφαινόλη οδηγούν σε αυξημένους ρυθμούς θανάτων, μειωμένη αναπαραγωγική ικανότητα και σύνθεση βιτελογεννίνης στα αρσενικά ψάρια. Τέλος, έχει βρεθεί ότι κατά την καλοκαιρινή περίοδο τα ψάρια μολύνονται από τις παράγωγες ενώσεις της καμφοράς, που περιέχονται στα αντηλιακά που χρησιμοποιούν οι κολυμβητές στις λίμνες, στα ποτάμια και στις θάλασσες. Οι ενώσεις αυτές επηρεάζουν την ανάπτυξη και την αναπαραγωγή των ψαριών.

Επιδράσεις στα πτηνά. Τα πτηνά που εκτίθενται σε συγκεντρώσεις του DDT παρουσιάζουν διαταραχές, όπως η λέπτυνση στο τσόφλι του αυγού τους και μεταβολές στην γενετική τους ανάπτυξη. Αυτές οι διαταραχές έχουν σαν αποτέλεσμα τη σοβαρή μείωση του πληθυσμού των προσβαλλόμενων οργανισμών. Η παρουσία των οργανοχλωριωμένων ενώσεων δεν είχε μόνο σαν αποτέλεσμα την θηλυκοποίηση των πτηνών αλλά και τη δημιουργία κελύφους που είτε είναι πολύ ευαίσθητο οπότε εμποδίζει την ανάπτυξη του πουλιού είτε είναι πολύ σκληρό οπότε δεν μπορεί το μικρό πουλί να σπάσει το κέλυφος (Halldin et al, 2003).

Επιδράσεις στα ερπετά και στα ασπόνδυλα. Ενδοκρινικές διαταραχές παρατηρήθηκαν και στα ερπετά. Η παρουσία του DDT και του μεταβολίτη του DDE στους αλιγάτορες απεδείχθη ότι μειώνει τον ρυθμό γονιμοποίησης των αυγών και αυξάνει την θνησιμότητα των νεογνών (Vonier et al, 1996). Η απόθεση φυτοφαρμάκων στην λίμνη Aporka (Φλόριντα, ΗΠΑ), οδήγησε στην μείωση του πληθυσμού των αλιγατόρων. Στην περίπτωση αυτή παρατηρήθηκαν γενετικές και αναπτυξιακές ανωμαλίες, οι οποίες οφείλονται στα υψηλά επίπεδα συγκεντρώσεων οργανοχλωριωμένων ενώσεων που διακόπτουν την ενδοκρινική ομοιόσταση. Σε μία άλλη περίπτωση, η επίδραση της ατραζίνης σε γυρίνους και ενήλικους βατράχους προκάλεσε ερμαφροδιτισμό και αναστολή της ανάπτυξης των γεννητικών οργάνων (Hayers et al., 2003).

Ο τριβούτυλο κασσίτερος έχει χρησιμοποιηθεί ως αντισκωρική βαφή για τα πλοία. Η παρουσία του στο υδάτινο περιβάλλον συνδέεται με βλάβες στο αναπαραγωγικό σύστημα των μαλακίων και κυρίως των στρειδιών. Η χημική αυτή

ένωση οδηγεί σε αυξημένα επίπεδα τεστοστερόνης στα θηλυκά άτομα και στην ανάπτυξη μερικός αρσενικού φαινότυπου (Matthiessen and Gibbs, 1998).

Τα ασπώνδυλα χρησιμοποιούνται συχνά για την εκτίμηση των επιπτώσεων από την έκθεση σε ενδοκρινικούς διαταράκτες. Γενικά, θεωρείται ότι ο τρόπος δράσης των EDCs είναι παρόμοιος για όλα τα είδη.

Πίνακας 1.3 Επιδράσεις των EDCs στα ζώα.

ΕΙΔΟΣ ΟΡΓΑΝΙΣΜΟΥ	ΟΡΓΑΝΙΚΟΙ ΡΥΠΟΙ	ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ
Θηλαστικά		
Λεοπάρδαλη	Hg, DDE, PCBs	Κρυπορχία Στεριότητα,
Βαλτική Φώκια	PCBs	φλοιοεπινεφριδική υπερπλασία
Φάλαινα	PCBs, Dieldrin, 2,3,7,8- TCDD	Ερμαφροδιτισμός
Ευρωπαϊκή Ενυδρίδα	PCBs	Αναπαραγωγική εξασθένηση
Φάλαινα γένους phocaena	PCBs, DDE	Μείωση επιπέδων τεστοστερόνης
Πουλιά		
Δυτικός Γλάρος	DDT, methoxychlor	Θηλεοποίηση, ζευγάρι θηλυκό με θηλυκό
Γεράκι	DDE	Λέπτυνση στο κέλυφος του αβγού
Ψαροφάγα Πουλιά	PCDD, PCDF	Αποτυχία αναπαραγωγής, παραμόρφωση
Θαλάσσια Χελιδόνια	PAHs	Μείωση εκκόλαψης, μορφολογικές ανωμαλίες
Αμφίβια		
Χελώνα γένους chelydra serpentine	Οργανοχλωριωμένες ενώσεις	Ανάπτυξη ανωμαλιών, θηλεοποίηση
Αμερικάνικος Κροκόδειλος	DDE	Χαμηλός ρυθμός εκκόλαψης
Ψάρια		
Ασπρόψαρο γένους rutilus rutilus	Στεροειδή οιστρογόνα	Αύξηση σχηματισμού κρόκου στα αρσενικά, ετεροφυλία
Γλώσσα	Εννεύλοφαινόλη Οκτυλοφαινόλη Οιστρογόνα	Σχηματισμός κρόκου στα αρσενικά ψάρια
Πέστροφα γένους salmo gairdneri	Εννεύλοφαινόλη Οιστρογόνα	Σχηματισμός κρόκου στα αρσενικά ψάρια

1.5.2 Επιπτώσεις στον άνθρωπο

Τις τελευταίες δεκαετίες η επιστημονική κοινότητα καλείται να αντιμετωπίσει μια νέα απειλή που επηρεάζει τη φυσιολογική λειτουργία του οργανισμού, τους ενδοκρινικούς διαταράκτες. Η πρώτη περιγραφή των επιβλαβών ιδιοτήτων τους πραγματοποιήθηκε πριν από τρεις δεκαετίες περίπου, όταν άρχισε να διαφαίνεται ότι η απελευθέρωση ενώσεων μέσω των γεωργικών, βιομηχανικών και αστικών ανθρώπινων δραστηριοτήτων έχει επηρεάσει το ζωικό και φυτικό οικοσύστημα αλλά και την υγεία του ανθρώπου.

Οι ενδοκρινικοί διαταράκτες μπορούν να εισέλθουν στον ανθρώπινο οργανισμό όχι μόνο από τις πιο πιθανές οδούς έκθεσης δηλαδή την άμεση επαφή και την κατανάλωση μολυσμένης τροφής ή νερού αλλά και από μία επιπρόσθετη οδό, αυτή της μητρικής έκθεσης, μέσω του πλακούντα και του θηλασμού. Έχουν τη δυνατότητα μέσω της αλληλεπίδρασης με ενδογενή ορμονικά συστήματα να τροποποιήσουν την ανάπτυξη και την αναπαραγωγή. Ασκούν επιδράσεις στη σύνθεση, την έκκριση, τη μεταφορά, το μεταβολισμό, τη δράση και τον καταβολισμό των ορμονών, καθώς και στη σύνδεσή τους με τις δεσμευτικές πρωτεΐνες. Μέχρι σήμερα είναι γνωστό ότι τα κύρια ορμονικά συστήματα που επηρεάζονται είναι αυτά του θυρεοειδούς, των επινεφριδίων και των γονάδων.

Ο ξεχωριστός ρόλος που παίζουν οι ορμόνες στην ανάπτυξη και τη φυσιολογική λειτουργία κάθε είδους επιβάλλει τη εξακρίβωση του μηχανισμού δράσης των ενδοκρινικών διαταρακτών. Στη θυρεοειδική λειτουργία οι ουσίες αυτές επιδρούν σε κρίσιμα διαστήματα για την εμβρυϊκή εξέλιξη, αναστέλλοντας τη φυσιολογική δράση της θυρεοειδικής λειτουργίας στην ωρίμαση και ανάπτυξη του εγκεφάλου αλλά και του υπόλοιπου κεντρικού νευρικού συστήματος. Η φυσιολογική λειτουργία του θυρεοειδούς αδένου του εμβρύου τις τελευταίες εβδομάδες της εγκυμοσύνης και τους 6-8 πρώτους μήνες της ζωής του νεογνού συμβάλλει αποφασιστικά στην ομαλή ανάπτυξη και εξέλιξη ορισμένων ζωτικών συστημάτων του οργανισμού.

Τα τελευταία χρόνια η θεωρία που υποστήριζε ότι ο πλακούντας αποτελεί φραγμό για τις τοξικές ουσίες που κυκλοφορούν στη μητέρα κατά τη διάρκεια της εγκυμοσύνης έχει επιστημονικά ανατραπεί. Διάφορες εξωγενείς ουσίες, περιβαλλοντικές ακόμα και φαρμακευτικές, έχουν ενοχοποιηθεί ως ενδοκρινικοί διαταράκτες που διαπερνούν τον φραγμό του πλακούντα και προκαλούν σημαντικά

ιατρικά προβλήματα τόσο στη μητέρα όσο και στο έμβryo. Χαρακτηριστικό είναι το παράδειγμα της διαιθυλοστιλβεστρόλης (DES), μιας ουσίας με οιστρογονικές ιδιότητες που χρησιμοποιούσαν κατά κόρον τη δεκαετία του 1950 και 1960, προκειμένου να αποτραπούν οι αυτόματες εκτρώσεις. Αποδείχτηκε ότι η λήψη DES κατά τη διάρκεια της εγκυμοσύνης συνδεόταν με την ανάπτυξη αδenoκαρκινώματος του κόλπου σε θηλυκούς απογόνους 15 έως 30 χρόνια μετά την ενδομήτρια έκθεσή τους καθώς και με προβλήματα γονιμότητας. Αλλά και οι άρρενες απόγονοι εμφάνισαν δομικές και λειτουργικές ανωμαλίες του γεννητικού σωλήνα με κυριότερες τη μη φυσιολογική κάθοδο και λειτουργικότητα των όρχεων και την ανάπτυξη κύστεων της επιδιδυμίδας.

Ιδιαίτερη σπουδαιότητα έχει η μελέτη των ενδοκρινικών διαταρακτών που επηρεάζουν τη θυρεοειδική λειτουργία εξαιτίας της σημασίας που έχουν οι θυρεοειδικές ορμόνες για την ενδομήτρια ανάπτυξη. Η δράση τους στο έμβryo εντοπίζεται κυρίως στην ανάπτυξη του νευρικού συστήματος, στη μυοσκελετική ανάπτυξη, στην ωρίμαση των πνευμόνων, στη γένεση του αμφιβληστροειδούς και την ανάπτυξη της ακουστικής οδού. Οποιαδήποτε διαταραχή των θυρεοειδικών ορμονών προκαλεί νευρολογικές βλάβες αναστρέψιμες ή μη. Η βαρύτητα των βλαβών εξαρτάται από την αναπτυξιακή φάση στην οποία προκλήθηκαν και από το μέγεθος της θυρεοειδικής διαταραχής. Οι απόγονοι γυναικών που εμφανίζουν κλινικό ή υποκλινικό υποθυρεοειδισμό κατά τη διάρκεια της εγκυμοσύνης έχουν αυξημένη επίπτωση νευρολογικών και συμπεριφορικών διαταραχών με κυριότερες την εμφάνιση ενδημικού κρετινισμού (σοβαρή νοητική στέρηση, κώφωση, αλαλία ή δυσαρθρία, αδυναμία συνεργασίας των μελών, σπαστικότητα, προβλήματα στάσης και βάδισης) και το συγγενή υποθυρεοειδισμό (πνευματική καθυστέρηση, διαταραχές του λόγου και της ακοής που δε φτάνουν όμως την κώφωση και την αλαλία, προβλήματα ισορροπίας και τρόμο). Άλλες ηπιότερες βλάβες περιλαμβάνουν την εμφάνιση μαθησιακών διαταραχών, διαταραχών της μνήμης, καθώς και το σύνδρομο αδυναμίας συγκέντρωσης και υπερκινητικότητας στα παιδιά. Σε αυτές τις διαταραχές είναι δυνατό να οδηγήσει η έκθεση σε πολυχλωριωμένα διφαινύλια κατά την ενδομήτρια ζωή με κυριότερους εκπροσώπους το PCB 153, το PCB 77 και το PCB Arochlor 1254, τους πολυβρωμιωμένους διφαινυλ-αιθέρες (PBDEs), ουσίες που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία για την κατασκευή των πλαστικών προϊόντων,

διάφορα εντομοκτόνα με κύριο εκπρόσωπο το Nitrofen καθώς και τις διοξίνες (PCDD και PCDF).

Όσον αφορά στα PCBs, ο Brouwer και οι συνεργάτες του διευκρίνισαν το μηχανισμό με τον οποίο επηρεάζουν τη μεταφορά της αδέσμευτης T_4 στον εγκέφαλο του εμβρύου. Αυτό γίνεται μέσω της τρανσθυρετίνης (TTR). Η TTR είναι η πρωτεΐνη με την οποία μεταφέρεται η αδέσμευτη T_4 στον εγκέφαλο του εμβρύου για να ακολουθήσει η μετατροπή του στη δραστική αδέσμευτη T_3 . Κατά τη διαδικασία μεταβολισμού των PCB από το μητρικό ήπαρ κάποια από αυτά υδροξυλιώνονται. Αυτό αυξάνει τη χημική συγγένειά τους με την TTR με αποτέλεσμα να μεταφέρονται μέσω του πλακούντα στον αναπτυσσόμενο εγκέφαλο του εμβρύου. Επιπλέον, τα υδροξυλιωμένα μεταβολικά προϊόντα των PCBs έχουν οιστρογονική και αντιθυροειδική δράση.

Επιπρόσθετα, μελέτες σε πειραματόζωα έδειξαν πως έκθεση κατά την περίοδο της ανάπτυξης στα PBDEs επηρεάζει το χολινεργικό σύστημα του ενήλικα, καθώς οι ουσίες αυτές καταλαμβάνουν τους χολινεργικούς νικοτινικούς υποδοχείς. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση των μαθησιακών και μνημονικών δυνατοτήτων του ενήλικα. Σε άλλη μελέτη βρέθηκε πως η ενδομήτρια έκθεση των αρουραίων Long Evans σε PBDEs είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση των επιπέδων της T_4 στα έμβρυα και την επαγωγή των ηπατικών ενζυμικών συστημάτων EROD, PROD και UDPGT που ενέχονται στο μεταβολισμό των θυροειδικών ορμονών.

Το εντομοκτόνο Nitrofen όταν ενεθεί σε μητέρα-αρουραίο κατά τη διάρκεια της κύησης, προκαλεί πνευμονική υποπλασία στο έμβρυο. Αυτό προκαλείται εξαιτίας της μείωσης της πρόσδεσης της T_3 στους υποδοχείς των θυροειδικών ορμονών.

Οι διοξίνες ενοχοποιήθηκαν για δύο περιπτώσεις δηλητηρίασης εξαιτίας της κατανάλωσης μολυσμένου ρυζιού στην Ιαπωνία (νόσος Yusho) και στην Ταϊβάν (νόσος Yucheng). Τα νεογνά που γεννήθηκαν από μητέρες που είχαν εκτεθεί σε αυτές τις ουσίες κατά τη διάρκεια της κύησης, εμφάνιζαν χαμηλό βάρος γέννησης, μελάγχρωση του δέρματος, βρογχίτιδα και αναπτυξιακή καθυστέρηση. Παράλληλα, η ενδομήτρια έκθεση σε διοξίνες και PCBs αποδείχθηκε πως προκαλεί σημαντικού βαθμού διαταραχή στη θυροειδική λειτουργία και την ανάπτυξη των νεογνών.

Ο καρκίνος του μαστού είναι ένα από τα πιο συχνά εμφανιζόμενα είδη καρκίνου στις γυναίκες. Έχει βρεθεί ότι έκθεση σε οργανοχλωριωμένες ενώσεις

αποτελεί παράγοντα της αυξημένης συχνότητας της ασθένειας, χωρίς ωστόσο να έχει αποδειχθεί αυτό πλήρως (Dewaily et al., 1994).

1.6 Δοκιμές ενδοκρινικής δράσης

Λόγω του μεγάλου προβληματισμού που υπάρχει γύρω από τις ουσίες που μπορούν να διαταράξουν το ενδοκρινικό σύστημα, η USEPA (United States Environmental Protection Agency), ανέπτυξε το 1998 μία στρατηγική για την διαλογή και την εξέταση των EDCs (screening and testing strategy), η οποία τέθηκε σε εφαρμογή το 1999. Η USEPA πρότεινε ένα πρόγραμμα (EDSP-Endocrine Disruptor screening program), το οποίο αξιολογεί τις ιδιότητες των χημικών ουσιών και μιγμάτων αυτών και την ικανότητα τους να διαταράζουν το ενδοκρινικό σύστημα. Το πρόγραμμα θα αξιολογήσει περισσότερες από 87.000 βιομηχανικές ενώσεις, συμπεριλαμβανομένου εμπορικών χημικών προϊόντων, συστατικών των φυτοφαρμάκων και των καλλυντικών, συμπληρωμάτων διατροφής και πρόσθετων στα τρόφιμα. Το πρόγραμμα περιλαμβάνει δύο επίπεδα, της διαλογής – Tier 1 screening- και της εξέτασης - Tier 2 testing-.

Το στάδιο Tier 1 screening, περιλαμβάνει *in vitro* δοκιμές για τον χαρακτηρισμό και την αξιολόγηση των αλληλεπιδράσεων ανάμεσα σε διάφορα χημικά είδη και τους υποδοχείς των στεροειδών ορμονών. Επίσης μπορούν να παρέχουν πληροφορίες σχετικά με τους μηχανισμούς δράσης, γεγονός το οποίο μπορεί να βοηθήσει στην κατανόηση της δράσης τους και στην πρόβλεψη των αποτελεσμάτων *in vivo*.

Το στάδιο Tier 2 testing, περιλαμβάνει την αναγνώριση των αποτελεσμάτων της επίδρασης των EDCs. Επίσης δίνει πληροφορίες για την σχέση που υπάρχει ανάμεσα στην δόση και την απόκριση.

1.6.1 Βιολογικές δοκιμές *in vitro*

Οι βιολογικές δοκιμές, είναι τεστ τα οποία βασίζονται στην βιολογική δραστηριότητα. Τα περισσότερα από αυτά είναι γίνονται *in vitro* και διακρίνονται στις παρακάτω κατηγορίες:

■ Δοκιμές Ανταγωνιστικής Δέσμευσης (Competitive Binding Assays)

Οι δοκιμές ανταγωνιστικής δέσμευσης, προσδιορίζουν την συγκέντρωση ενός ραδιοεπισημασμένου υποκαταστάτη που δεσμεύεται υπό την παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων ανταγωνιστικών μη-επισημασμένων υποκαταστατών. Πρόκειται για μία γρήγορη και οικονομική μέθοδο προσδιορισμού, στην περίπτωση που η χημική ένωση αλληλεπιδρά με την θέση δέσμευσης της ορμόνης (hormone-binding pocket) ενός συγκεκριμένου υποδοχέα της στεροειδούς ορμόνης. Ο υποδοχέας της ορμόνης μπορεί να ληφθεί από διάφορους ιστούς ή ομογενοποιημένα ολόκληρα κύτταρα ή από ανασυνδυασμένες πρωτεΐνες. Ο υποδοχέας επωάζεται με τον ραδιοεπισημασμένο υποκαταστάτη παρουσία συνεχώς αυξανόμενων συγκεντρώσεων του μη επισημασμένου χημικού. Εάν η χημική ένωση ανταγωνίζεται με τον ραδιοεπισημασμένο υποκαταστάτη για την δέσμευση τους στον υποδοχέα, τότε θα αντικαταστήσει ένα κλάσμα του ραδιοεπισημασμένου υποκαταστάτη από τον υποδοχέα, με έναν τρόπο ο οποίος εξαρτάται από την συγκέντρωση.

Μπορεί ακόμη να χρησιμοποιηθεί η μέθοδος πόλωσης του φθορισμού, στην οποία ανιχνεύεται η αντικατάσταση ενός φθορίζοντα υποκαταστάτη. Στην μέθοδο αυτή μετράται η ταχύτητα περιστροφής του φθορίζοντος μορίου. Όταν ο υποκαταστάτης δεσμευθεί στον υποδοχέα, τότε το μέγεθος και η περιστροφή του αλλάζουν. Η τιμή της πόλωσης μετατρέπεται στην συγκέντρωση του δεσμευμένου υποκαταστάτη.

■ Δοκιμές δέσμευσης υποδοχέων (Yeast Based Steroid Receptor Assays)

Οι ζυμομύκητες δεν φέρουν υποδοχείς για τις ενδογενείς στεροειδείς ορμόνες. Για το λόγο αυτό εισάγονται κατάλληλοι υποδοχείς από θηλαστικά στους ζυμομύκητες, έτσι ώστε αυτοί με τη σειρά τους να λειτουργήσουν ως στεροειδή από τα οποία εξαρτάται η ενεργοποίηση της μεταγραφής. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα οι ζυμομύκητες να λειτουργούν ως ένα χρήσιμο εργαλείο για την μελέτη της λειτουργίας των υποδοχέων των θηλαστικών, χωρίς να παρεμβάλλονται οι παρεμποδιστικοί παράγοντες των κυττάρων των θηλαστικών. Για να γίνει μία τέτοια δοκιμή, το DNA το οποίο φέρει το γονίδιο που συνδέεται με το στοιχείο το οποίο αποκρίνεται στην ορμόνη εισάγεται στο ζυμομύκητα μαζί με το DNA το οποίο φέρει τον κατάλληλο υποδοχέα της ορμόνης. Στη συνέχεια ο ζυμομύκητας επωάζεται μαζί με την εξεταζόμενη χημική ένωση για αρκετές ώρες και έπειτα λύεται και εξετάζεται ως προς την δραστηριότητα του γονιδίου. Τα γονίδια που χρησιμοποιούνται

παράγουν μία εύκολα μετρήσιμη πρωτεΐνη, όπως τη β-γαλακτοσιδάση και την λουσιφεράση. Οι χημικές αλληλεπιδράσεις με τον υποδοχέα μπορούν να προσδιοριστούν μετρώντας την δραστικότητα της β-γαλακτοσιδάσης μέσω μιας πρότυπης δοκιμής ενζύμου ή της λουσιφεράσης με έναν μετρητή φωταύγειας.

■ Δοκιμές γονιδιακής έκφρασης (Mammalian Based Reporter Gene Assays)

Έχει αναπτυχθεί ένας σχετικά μεγάλος αριθμός δοκιμών, που βασίζονται σε γονίδια των θηλαστικών, για τον χαρακτηρισμό των αλληλεπιδράσεων των διαφόρων χημικών με τους υποδοχείς. Για κάποιες από αυτές τις δοκιμές, το γονίδιο επιμολύνεται μέσα σε ένα κύτταρο, το οποίο φέρει ήδη τον υποδοχέα που μας ενδιαφέρει. Σε άλλες, ο φορέας του υποδοχέα και το γονίδιο τοποθετούνται μαζί μέσα σε ένα κύτταρο, το οποίο δεν φέρει σε επιθυμητό επίπεδο τον υποδοχέα που μας ενδιαφέρει.

■ Δοκιμές ανάπτυξης κυττάρων (Cell Proliferation Assays)

Οι δοκιμές αυτές γίνονται εύκολα και απαιτούν μόνο την ανάπτυξη κυττάρων. Έχουν ήδη χρησιμοποιηθεί κύτταρα από ανθρώπους και τρωκτικά, προερχόμενα από διάφορους ιστούς (mammary, μήτρα, ωοθήκες, προστάτη).

Ένα από τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα κύτταρα είναι τα MCF-7 καρκινικά κύτταρα του μαστού. Τα κύτταρα αυτά πολλαπλασιάζονται με βάση την απόκριση ενός οιστρογόνου. Για την δοκιμή αυτή, τα κύτταρα τοποθετούνται σε ένα μέσο που περιέχει ορό, από το οποίο έχουν αφαιρεθεί οι ενδογενείς ορμόνες. Στη συνέχεια προστίθεται το εξεταζόμενο χημικό στην καλλιέργεια και τα κύτταρα αφήνονται προς ανάπτυξη για 5-6 ημέρες. Ο έλεγχος της ανάπτυξης μπορεί να γίνει με διάφορους τρόπους, όπως καταμέτρηση των κυττάρων ή των πυρήνων. Η χημική ένωση λειτουργεί ως συναγωνιστής εάν αυξάνει τον πολλαπλασιασμό των κυττάρων ενώ αντίθετα λειτουργεί ως ανταγωνιστής στην περίπτωση που παρεμποδίζει την ανάπτυξη.

■ Αισθητήρες πεπτιδίων (Peptide Probes)

Η δέσμευση ενός υποκαταστάτη στον ορμονικό υποδοχέα προκαλεί μία αλλαγή διαμόρφωσης στον υποδοχέα. Για την πραγματοποίηση μιας τέτοιας δοκιμής, ο υποδοχέας επώαζεται περίπου 1 ώρα με την χημική ένωση. Στη συνέχεια εισάγεται ο φάγος και επώαζεται για 30 min. Ο φάγος που δεν δεσμεύεται απομακρύνεται με πλύση ενώ ο δεσμευμένος ανιχνεύεται μέσω της δέσμευσης του με ένα αντίσωμα.

■ Ανοσολογικός Προσδιορισμός (immunoassays)

Οι δοκιμές αυτές μπορούν να ανιχνεύσουν την παρουσία συγκεκριμένων χημικών σε σημαντικά μικρές συγκεντρώσεις. Μία από τις πιο γνωστές δοκιμές είναι η ELISA (Enzyme-Linked Immunoassay Assay). Οι δοκιμές αυτές μπορούν να εφαρμοστούν σε περιβαλλοντικά δείγματα και βιολογικά υγρά. Υπάρχουν πολύ λίγες χημικές μέθοδοι που να μπορούν να ανιχνεύσουν συγκεντρώσεις πιο μικρές από ppb.

1.6.2 Βιολογικές δοκιμές in vivo

Έχουν αναπτυχθεί ήδη ορισμένες δοκιμές in vivo, από τις οποίες οι πιο γνωστές είναι αυτές στα ψάρια και στα ποντίκια.

Υπάρχουν δύο δοκιμές με ψάρια, το vitellogenin test και το life cycle test. Το πρώτο τεστ χρησιμοποιείται για την ανίχνευση μιας χημικής ένωσης που ενεργοποιεί την παραγωγή μιας γυναικείας ορμόνης. Το τεστ βασίζεται στην παρατήρηση του φαινομένου κατά το οποίο ένα αρσενικό ψάρι παράγει μία γυναικεία ορμόνη, την βιτελογεννίνη κατά την έκθεση του σε μία χημική ουσία. Το δεύτερο τεστ είναι μία μέθοδος κατά την οποία παρατηρούνται οι αλλαγές στην παραγωγή της βιτελογεννίνη και της γονιμότητας για μία μεγάλη χρονική περίοδο (από την φάση των αυγών μέχρι την εφηβεία), σε δείγμα νερού που περιέχει το εξεταζόμενο χημικό. Τα γονιμοποιημένα αυγά εκτίθενται μέχρι και 60 ημέρες μετά την εκκόλαψη στο τεστ μερικού κύκλου ζωής, ενώ η έκθεση στο τεστ πλήρους κύκλου ζωής διαρκεί μέχρι και 100 ημέρες μετά την εκκόλαψη και ελέγχονται τα αποτελέσματα στην επόμενη γενιά.

Η δοκιμή σε ποντίκια περιλαμβάνει την χορήγηση της εξεταζόμενης χημικής ένωσης σε ένα έφηβο θηλυκό ποντίκι για τρεις συνεχόμενες ημέρες. Στη συνέχεια εξετάζεται και ζυγίζεται η μήτρα. Μία πιθανή αύξηση στο βάρος της μήτρας οφείλεται στον εμποτισμό της με υγρό. Ο εμποτισμός με υγρό έρχεται ως αποτέλεσμα της οιστρογόνου δράσης της χημικής ένωσης.

1.7 Πλαίσιο αντιμετώπισης των EDCs

Το φαινόμενο των ενδοκρινικών διαταρακτών (EDCs) έχει αρχίσει τα τελευταία χρόνια να απασχολεί έντονα την επιστημονική κοινότητα και τους πολίτες. Οι κυριότερες περιπτώσιακές μελέτες για το φαινόμενο των ενδοκρινικών διαταραχών συνδέουν τις ανεπιθύμητες επιδράσεις με την έκθεση σε υψηλά επίπεδα συγκεκριμένων χημικών ουσιών. Αυτό τροφοδότησε τις ανησυχίες του κοινού και αύξησε την πίεση επί των πολιτικών φορέων για την επείγουσα αντιμετώπιση του προβλήματος. Ορισμένα κράτη μέλη έλαβαν ήδη μέτρα που αποβλέπουν στον περιορισμό ή την απαγόρευση ορισμένων ύποπτων ουσιών και η Ευρωπαϊκή Κοινότητα αποφάσισε να λάβει επείγοντως μέτρα για την αντιμετώπιση αυτού του φαινομένου (Κοινοτική στρατηγική για τους ενδοκρινικούς διαταράκτες 2001).

Η Επιτροπή αποφάσισε να προτείνει μία στρατηγική η οποία συνίσταται σε βραχυπρόθεσμα, μεσοπρόθεσμα και μακροπρόθεσμα μέτρα. Ορισμένα βραχυπρόθεσμα μέτρα είναι η κατάρτιση καταλόγου προτεραιότητας προς αξιολόγηση, η χρήση σύγχρονων νομοθετικών μέτρων, η θέσπιση προγραμμάτων επιτήρησης, η ανταλλαγή πληροφοριών, ο αποτελεσματικός συντονισμός μεταξύ όλων των εμπλεκόμενων και η πλήρης ενημέρωση του κοινού. Καθορίζονται τρεις βασικοί άξονες ενεργειών, οι οποίοι είναι οι εξής:

- 1) η αναγκαιότητα περαιτέρω ερευνών
- 2) η αναγκαιότητα διεθνούς συντονισμού
- 3) η αναγκαιότητα ενημέρωσης του κοινού

Αναγκαιότητα περαιτέρω ερευνών. Έχουν καταρτισθεί κατάλογοι εικαζόμενων χημικών ενδοκρινικών διαταρακτών από διάφορους οργανισμούς, βάση των διαθέσιμων πληροφοριών. Ωστόσο, απαιτείται περαιτέρω συλλογή επιστημονικών δεδομένων και η διεξαγωγή περαιτέρω ερευνών προκειμένου να καθοριστούν τα κριτήρια επιλογής που χρησιμοποιούνται για την υπαγωγή ουσιών στους εν λόγω καταλόγους. Επιπλέον, είναι αναγκαίο να εκτιμηθούν οι ποσότητες των εν λόγω ουσιών στο περιβάλλον. Η εκτίμηση περιλαμβάνει τις ποσότητες παραγωγής, την κατανάλωση στην περαιτέρω επεξεργασία και τα τελικά προϊόντα, καθώς και τις εισαγόμενες/εξαγόμενες ποσότητες.

Επιπλέον, απαιτούνται περαιτέρω έρευνες στους δεσμούς μεταξύ των ανεπιθύμητων επιδράσεων στον άνθρωπο και στην άγρια πανίδα και της έκθεσης σε ειδικές ουσίες ή μείγματα ουσιών, καθώς και στις επιπτώσεις στην υγεία που μπορεί να προκαλέσουν τα φυτοοιστρογόνα και οι ορμόνες που χρησιμοποιούνται ως αυξητικές. Αυτό πρέπει να γίνει μέσω εργαστηριακών μελετών, επιδημιολογικών μελετών, επιτόπιων μελετών και προγραμμάτων παρακολούθησης.

Αναγκαιότητα διεθνούς συντονισμού. Λόγω της συνθετότητας και του κόστους της προς διεξαγωγή έρευνας, είναι πρωταρχικής σημασίας ο αρτιότερος και αποτελεσματικότερος δυνατός σχεδιασμός και η διεξαγωγή της. Αυτό θα απαιτήσει την συνεργασία και τον συντονισμό των βασικών συντελεστών σε παγκόσμιο επίπεδο, προκειμένου να συστηματοποιηθούν και να κωδικοποιηθούν οι γνώσεις και να αποφευχθεί η επανάληψη των προσπαθειών. Η ανάγκη αυτή υπογραμμίστηκε στη συνάντηση κορυφής των περιβαλλοντικών υπευθύνων των Οκτώ, στο Μαϊάμι, τον Μάιο του 1997, όπου και προέβησαν σε Διακήρυξη για την ενθάρρυνση της διεθνούς συνεργασίας στις ερευνητικές προσπάθειες όσον αφορά τις ενδοκρινικές διαταραχές.

Για τον σκοπό αυτόν, το Διακυβερνητικό Φόρουμ για την Χημική Ασφάλεια προέβη σε σειρά εισηγήσεων όσον αφορά τις προσεγγίσεις και τα μέσα συντονισμού και/ή στήριξης των προσπαθειών για διεθνή αντιμετώπιση των σχετικών προβλημάτων. Στο Κοινό Κέντρο Ερευνών στην Ispra της Ιταλίας, καταρτίζεται συνολικός κατάλογος ερευνών (GEDRI) με βάση καταλόγους που καταρτίστηκαν στις ΗΠΑ, στον Καναδά και στην Γερμανία. Επιπλέον, διενεργείται ήδη μια συνολική εκτίμηση των πλέον σύγχρονων γνώσεων για τις ενδοκρινικές διαταραχές.

Έχουν καθορισθεί έξι κύριοι ερευνητικοί τομείς για τους EDCs, που πρέπει να τύχουν περαιτέρω συντονισμού: 1) διεύρυνση των διεθνών προσπαθειών για την τυποποίηση και την έγκριση μεθόδων για μαζικές εξετάσεις και δοκιμές, 2) καθορισμός τιμών για τις κρίσιμες ενδοκρινικές παραμέτρους στην άγρια πανίδα, 3) διεθνή αξιολόγηση της κατάστασης στην οποία βρίσκονται τα θαλάσσια θηλαστικά, 4) δημιουργία μιας εύχρηστης και ενημερωμένης βάσης δεδομένων για τις επιδράσεις των EDCs, 5) προσδιορισμός των επιπτώσεων, όσον αφορά την υγεία, σε δυνητικά ευαίσθητους πληθυσμούς, με βάση το στάδιο ζωής και την έκθεση, 6) ανάπτυξη διεθνών βάσεων δεδομένων για τις υφιστάμενες συλλογές δειγμάτων ανθρώπινου ιστού και ομαδικών μελετών.

Εξίσου σημαντική είναι η διεθνής συνεργασία και ο συντονισμός για την διευκόλυνση της εναρμόνισης των τυχόν κανονιστικών δράσεων, λαμβανομένων υπόψη των παραγόντων που αφορούν το διεθνές εμπόριο.

Αναγκαιότητα ενημέρωσης του κοινού. Οι κίνδυνοι βιώνονται διαφορετικά από το ευρύ κοινό από ότι από την επιστημονική κοινότητα. Πρέπει να αντιμετωπιστεί τόσο η αίσθηση της έλλειψης πληροφοριών, όσο και του μη ελέγχου των πηγών και των οδών έκθεσης στις διάφορες χημικές ουσίες.

Οι ανησυχίες του κοινού σαφώς τροφοδοτούνται από αναφορές στα μέσα μαζικής ενημέρωσης στηριγμένες σε δημοσιευμένες επιδημιολογικές ενδείξεις σχετικά με περιβαλλοντικές επιδράσεις, πλην όμως ίσως, σε κάποιο βαθμό, να οφείλεται και σε έλλειψη σαφούς και κατανοητής ενημέρωσης για το ίδιο το φαινόμενο των EDCs και για τα μέτρα που λαμβάνονται για την αντιμετώπιση του προβλήματος. Το ενημερωτικό αυτό κενό έχει σημαντική πολιτική σημασία και πρέπει να τύχει λεπτών χειρισμών. Ως εκ τούτου, θα είναι αναγκαίο να καθοριστούν κατάλληλες διάυλοι μέσω των οποίων το κοινό να γίνεται δέκτης αξιόπιστων πληροφοριών, σε τακτική βάση, λαμβανομένων δεόντως υπόψη των ιδιαίτερων προσεγγίσεων που έχουν ήδη υιοθετήσει μεμονωμένα κράτη μέλη.

Είναι φανερό ότι η Ευρωπαϊκή νομοθεσία που αφορά τις ενώσεις με ενδοκρινική δράση είναι ελλιπής. Ωστόσο, στα πλαίσια του προγράμματος REACH (Registration, Evaluation and Authorization of Chemicals) έχει αποφασιστεί ότι προκειμένου μία ένωση να συμπεριληφθεί στη λίστα των EDCs πρέπει να υπάρχουν πολλές και διασταυρωμένες έρευνες. Αυτό που πρέπει να οριστεί με σαφήνεια είναι το αποδεκτό όριο αβεβαιότητας της ύπαρξης ενδοκρινικής διαταραχής. Το όριο αυτό θα ορίζεται με βάση την τεχνική οδηγία της Ευρωπαϊκής Ένωσης για την επικινδυνότητα των χημικών ενώσεων (EU Technical Guidance Document, TGD), όπου δίνονται οι κατάλληλοι παράγοντες αβεβαιότητας (CEC 2003). Στις ενώσεις που κατά τις δοκιμές *in vitro* δίνουν θετικά αποτελέσματα, θα πρέπει να συνεχίζεται η έρευνα με δοκιμές *in vivo*. Ωστόσο, αρνητικό αποτέλεσμα σε μία *in vitro* δοκιμή δε συνεπάγεται αυτόματα ότι η συγκεκριμένη ένωση δεν ανήκει στους EDCs. Μετά τις *in vivo* δοκιμές είναι απαραίτητη και μία πιο λεπτομερής μελέτη για το σύνολο των λειτουργιών ενός οργανισμού.

Αξίζει να σημειωθεί ότι ακόμη δεν υπάρχει επικυρωμένη μέθοδος δοκιμής για την κατάταξη μίας ουσίας στη λίστα των EDCs. Κάποιες προτάσεις έχουν γίνει από

τη WWF (Worldwide Fund for Nature), τη Nord—Utte (Nordic Coordination Group for Test Method Development) και τη βρετανική επιτροπή ACHS (Advisory Committee on Hazardous Substances) (WWF 2002, Hass et al. 2004, <http://www.defra.gov.uk>). Η οδηγία που θα ανακοινωθεί θα πρέπει να συνδυάζει χημικές και βιολογικές τεχνικές, να παρέχει μία ολοκληρωμένη εικόνα των πιθανών μακροχρόνιων επιπτώσεων και να προβλέπει τις μελλοντικές οικολογικές επιπτώσεις από τη χρήση των EDCs.

2. Αιωρούμενα σωματίδια στην ατμόσφαιρα

2.1 Πηγές εκπομπής-μηχανισμοί σχηματισμού

Η παρουσία των αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα μπορεί να οφείλεται τόσο σε φυσικές διεργασίες (βιολογικές δραστηριότητες, ηφαίστεια, πυρκαγιές, κ.ά.) όσο και σε ανθρωπογενείς δραστηριότητες (βιομηχανία, παραγωγή ενέργειας, θέρμανση, αυτοκίνητα, κ.ά.). Σε παγκόσμια κλίμακα, οι φυσικές εκπομπές είναι μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες που προέρχονται από ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Επειδή όμως οι ανθρωπογενείς εκπομπές συγκεντρώνονται στις αστικές και βιομηχανικές περιοχές, οι συγκεντρώσεις των ρύπων στις περιοχές αυτές είναι πολλές φορές μεγαλύτερες από τα επιτρεπτά όρια. Παρόλο αυτά υπάρχουν και κάποιες πηγές που δεν μπορεί να γίνει σαφής διάκριση (π.χ. καύση βιομάζας και εκπομπή σκόνης εδάφους). Σε παγκόσμια κλίμακα θεωρούνται πιο σημαντικές οι φυσικές πηγές, εξαιτίας των εκπομπών από πηγές μεγάλης έκτασης, όπως είναι οι ωκεανοί που καλύπτουν το 70% της γης. Αντίθετα οι ανθρωπογενείς εκπομπές σχετίζονται με μικρότερες περιοχές, όπως είναι οι πόλεις, μπορούν όμως πολλές φορές να ξεπεράσουν την συνεισφορά των φυσικών πηγών.

Οι πηγές των αεροζόλ μπορούν να διακριθούν σε πρωτογενείς και δευτερογενείς. Τα *πρωτογενή* αεροζόλ εκπέμπονται κατευθείαν στην σωματιδιακή τους μορφή από πηγές όπως ηλεκτρικοί σταθμοί και αυτοκίνητα. Υπάρχουν όμως και αεροζόλ που δεν εκπέμπονται από κάποια πηγή, αλλά σχηματίζονται στην ατμόσφαιρα σαν αποτέλεσμα χημικού μετασχηματισμού πρωτογενών αεροζόλ ή σαν προϊόντα διαφόρων χημικών αντιδράσεων. Τα αεροζόλ αυτά ονομάζονται *δευτερογενή* και ο σχηματισμός τους μπορεί να λάβει χώρα σε χρόνο και τόπο διαφορετικό από τον χρόνο και τον τόπο εκπομπής των πρόδρομων ουσιών από τις οποίες προέρχονται. Οι μηχανισμοί που οδηγούν στο σχηματισμό δευτερογενών σωματιδίων είναι κυρίως η πυρήνωση (nucleation) και η συμπύκνωση (condensation) υπέρκορων ατμών. Τα σωματίδια αυτά έχουν πολύ μικρό μέγεθος (διάμετρος από 0,005 έως 0,1 μm), ονομάζονται και πυρήνες Aitken και μπορούν να συσσωματωθούν προς μεγαλύτερα σωματίδια με διάμετρο 0,1-2,5 μm.

2.2 Μέγεθος αιωρούμενων σωματιδίων

Με τον όρο *αιωρούμενα σωματίδια* (airborne particulates) περιλαμβάνονται όλα τα στερεά σωματίδια και σταγονίδια με διάμετρο $10^{-3} - 2 \times 10^2$ μm που βρίσκονται σε διασπορά στην αέρια φάση. Τα σταγονίδια της θάλασσας, ο καπνός, η ομίχλη, η ιπτάμενη τέφρα, η σκόνη εδάφους και η κάπνα είναι κάποιες κατηγορίες αιωρούμενων σωματιδίων. Τα σωματίδια με κολλοειδείς διαστάσεις ονομάζονται αεροζόλ (aerosols) και το μέγεθος τους μπορεί να κυμαίνεται από συμπλέγματα μορίων των 0,001 μm έως σταγονίδια ομίχλης και σωματίδια σκόνης των 100 μm .

Τα σωματίδια μπορούν να κατηγοριοποιηθούν με βάση τη διάμετρο τους. Ο καθορισμός του μεγέθους τους πραγματοποιείται με αντιστοίχιση του πραγματικού μεγέθους με κάποια απλοποιημένη ισοδύναμη διάμετρο, θεωρώντας ότι το σωματίδιο είναι σφαιρικής γεωμετρίας. Οι ισοδύναμοι διάμετροι που χρησιμοποιούνται είναι:

- Η κλασσική ισοδύναμη αεροδυναμική διάμετρος d_a ,
- Η ισοδύναμη διάμετρος ηλεκτρικής κινητικότητας, d_p ,
- Η αεροδυναμική διάμετρος Stokes, D_s ,

Με βάση την ισοδύναμη αεροδυναμική διάμετρο τα σωματίδια διαχωρίζονται σε αυτά με διάμετρο μικρότερη από 10 μm (PM_{10}), σε αυτά με διάμετρο μικρότερη από 2,5 μm ($\text{PM}_{2,5}$) και σε αυτά με διάμετρο μικρότερη από 1 μm (PM_1). Τα PM_{10} αναφέρονται και ως εισπνεύσιμα ενώ τα $\text{PM}_{2,5}$ ως αναπνεύσιμα.

Από την στιγμή που τα αεροζόλ βρίσκονται στην ατμόσφαιρα, το μέγεθος, ο αριθμός τους και η χημική τους σύσταση αλλάζουν με διάφορους μηχανισμούς, μέχρι να απομακρυνθούν με φυσικές διαδικασίες. Στην κατανομή κατά μέγεθος διακρίνουμε τρεις περιοχές :

- *Περιοχή πυρήνωσης* (nucleation mode, με $AD < 0,2$ μm). Τα σωματίδια αυτής της περιοχής προέρχονται είτε από ομογενή πυρήνωση είτε από συμπύκνωση θερμών ατμών από πηγές καύσης υψηλής ενέργειας.
- *Περιοχή συσσώρευσης* (accumulation mode, με AD 0,2-2 μm). Τα σωματίδια αυτά δημιουργούνται από την συσσωμάτωση των σωματιδίων πυρήνωσης ή από την συμπύκνωση συστατικών επάνω σε σωματίδια πυρήνωσης.

- *Περιοχή καθίζησης* (sedimentation mode ή coarse mode, με $AD > 2 \mu\text{m}$). Τα σωματίδια αυτά σχηματίζονται κυρίως από μηχανικές διεργασίες (τριβή, διάβρωση) και επομένως αποτελούνται από θαλάσσια άλατα, σκόνη εδάφους, ιπτάμενη τέφρα, βιομηχανική σκόνη κ.τ.λ.

Τα σωματίδια των περιοχών πυρήνωσης και συσσώρευσης ονομάζονται και μικρά σωματίδια (fine particles), ενώ τα σωματίδια με διάμετρο μεγαλύτερη από $2,5 \mu\text{m}$ ονομάζονται μεγάλα (coarse particles). Τα σωματίδια με διάμετρο μικρότερη από 100 nm ονομάζονται υπερμικροσωματίδια (submicroparticles), ενώ αυτά με διάμετρο μικρότερη από 30 nm ονομάζονται νανοσωματίδια.

2.3 Χημική σύσταση αιωρούμενων σωματιδίων

Η χημική σύσταση των αιωρούμενων σωματιδίων ποικίλει ανάλογα με την πηγή προέλευσης τους. Η χημική τους σύσταση αλλοιώνεται από αλληλεπιδράσεις των σωματιδίων μεταξύ τους ή με αέρια συστατικά της ατμόσφαιρας.

Γενικά τα αιωρούμενα σωματίδια αποτελούνται από μια ανόργανη φάση (στερεό ανόργανο υλικό, υδατο-διαλυτά ανόργανα άλατα, στοιχειακός άνθρακας κ.α) και μια οργανική φάση.

Τα σωματίδια που περιέχουν άνθρακα χωρίζονται σε δύο κατηγορίες: τον στοιχειακό και τον οργανικό άνθρακα. Το οργανικό κλάσμα των αεροζόλ τόσο στις αγροτικές όσο και στις αστικές περιοχές αποτελείται από ένα πολύπλοκο μίγμα εκατοντάδων οργανικών ενώσεων περιλαμβάνοντας πολλές διαφορετικές ομάδες ενώσεων όπως είναι τα n-αλκάνια, n-αλκανοϊκό οξύ, οι PAHs, οι αλκοόλες, τα σάκχαρα, οι αλειφατικές και οι αρωματικές ενώσεις, τα οξέα κ.α.

Τα μικρά σωματίδια αποτελούνται κυρίως από ανόργανα ιόντα (SO_4^{-2} , NH_4^+ , NO_3^- , H^+), υδρατμούς, μέταλλα (Pb, Cd, V, Ni, Cu, Zn, Mn, Fe) και οργανικά συστατικά. Αντίστοιχα, τα μεγάλα σωματίδια αποτελούνται κυρίως από οξείδια στοιχείων εδαφικής προέλευσης (Al, Fe, Si), σκόνη επαναιώρησης, NaCl, CaCO_3 , υπολείμματα φαρμάκων ελαστικών, καθώς και υπολείμματα βιολογικών διεργασιών.

2.4 Κατανομή αέριας-σωματιδιακής φάσης

Οι ημιπτητικές οργανικές ενώσεις, δηλαδή οι ενώσεις με τάση ατμών μεταξύ 1×10^{-2} και 1×10^{-8} mm Hg, 20 °C, κατανέμονται ανάμεσα στην αέρια και σωματιδιακή φάση της ατμόσφαιρας (g/p partitioning). Η κατανομή αυτή είναι αποτέλεσμα δύο μηχανισμών : α) της φυσικής προσρόφησης στην επιφάνεια των σωματιδίων, β) της απορρόφησης στην υγρή φάση ή την άμορφη οργανική ύλη των σωματιδίων.

Η κατανομή εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, οι κυριότεροι από τους οποίους είναι:

1) Οι φυσικοχημικές ιδιότητες των ενώσεων

- η τάση ατμών της ένωσης στην υγρή φάση (υπόψυχρου υγρού)
- ο συντελεστής οκτανόλης-αέρα
- η φυσική κατάσταση των ενώσεων κατά την εκπομπή τους
- η δραστηκότητα και σταθερότητα των ενώσεων
- η συγγένεια των ενώσεων με την οργανική ύλη των σωματιδίων

2) Οι ιδιότητες των σωματιδίων

- η ποσότητα, το μέγεθος και η ειδική επιφάνεια των σωματιδίων
- η περιεκτικότητα σε οργανικό άνθρακα
- η χημική σύσταση

3) Οι ατμοσφαιρικές συνθήκες

- θερμοκρασία
- σχετική υγρασία

Η κατανομή εκφράζεται από τον συντελεστή κατανομής K_p , δηλαδή το λόγο της συγκέντρωσης της ένωσης στη σωματιδιακή φάση C_p προς την συγκέντρωση στην αέρια φάση C_g .

$$K_p = \frac{C_p}{C_g} \quad (1)$$

Συνήθως η συγκέντρωση της ένωση στη σωματιδιακή φάση C_p εκφράζεται σε ng/m^3 , οπότε ο συντελεστής κατανομής δίνεται από την παρακάτω σχέση (Jung, 1977, Yamasaki et al., 1982, Pankow, 1987):

$$K_p = \frac{F / TSP}{C_g} \quad (2)$$

όπου F = η συγκέντρωση της ένωσης στην σωματιδιακή φάση (ng/m^3)

TSP = η συγκέντρωση των αιωρούμενων σωματιδίων ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

C_g = η συγκέντρωση της ένωσης στην αέρια φάση (ng/m^3)

K_p = ο συντελεστής κατανομής αέριας – σωματιδιακής φάσης ($\text{m}^3/\mu\text{g}$)

2.4.1 Υπολογισμός της K_p από την τάση των ατμών

Η τάση ατμών μιας ένωσης μπορεί να διαφέρει ανάλογα με το αν αυτή βρίσκεται σε στερεή ή υγρή κατάσταση. Η διαφορά είναι μεγάλη για ενώσεις μεγάλου μοριακού βάρους. Η κατάσταση μιας ένωσης προσροφημένης ή απορροφημένης σε μία στερεή φάση προσομοιάζει περισσότερη με μία άτακτη υγρή φάση παρά με μία κρυσταλλική στερεή φάση. Για το λόγο αυτό, ακόμη και για ενώσεις που βρίσκονται σε στερεή κατάσταση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, χρησιμοποιείται η τάση ατμών στην υγρή φάση (τάση ατμών υπόψυχρου υγρού, P_L^0).

Και οι δύο μηχανισμοί της g/p κατανομής (προσρόφηση/απορρόφηση) μπορούν να περιγραφούν από μια γραμμική σχέση ανάμεσα στο $\log K_p$ και το $\log P_L^0$:

$$\log K_p = m_r \log P_L^0 + b_r \quad (3)$$

όπου P_L^0 η τάση των ατμών υπόψυχρου υγρού (Pa) και οι m_r , b_r είναι σταθερές.

Σύμφωνα με την εξίσωση (3), εφόσον οι τιμές K_p μετριοούνται σε συγκεκριμένη θερμοκρασία, για μία ομάδα ενώσεων, αναμένεται γραμμική συσχέτιση του συντελεστή κατανομής με την τάση ατμών των ενώσεων στην ίδια θερμοκρασία. Οι αποκλίσεις που παρατηρούνται από την γραμμική συμπεριφορά αν

δεν οφείλονται σε σφάλματα δειγματοληψίας, υποδηλώνουν φαινόμενα τα οποία διαταράσσουν την ισορροπία.

Οι σταθερές m_r και b_r εξαρτώνται από την κατηγορία των ενώσεων και από την φύση της σωματιδιακής ύλης, αντίστοιχα (Pankow, 1987, 1994a). Σε κατάσταση ισορροπίας και απουσία σφαλμάτων δειγματοληψίας, η κλίση της ευθείας αναμένεται να είναι $m_r = -1$ για την ίδια ομάδα ενώσεων είτε ισχύει ο μηχανισμός της προσρόφησης είτε της απορρόφησης.

2.4 .2 Υπολογισμός της K_p από τον συντελεστή οκτανόλης-αέρα

Ο συντελεστής οκτανόλης-αέρα, K_{OA} , μπορεί να περιγράψει καλύτερα από την τάση των ατμών του υπόψυχρου υγρού την κατανομή μεταξύ αέριας-σωματιδιακής φάση, όταν αυτή κυριαρχείται από διεργασίες απορρόφησης στην οργανική ύλη των αεροζόλ. Έτσι προτείνεται η σχέση:

$$\log K_p = m_r \log K_{OA} + b_r \quad (4)$$

όπου K_{OA} ο συντελεστής οκτανόλης-αέρα και οι m_r , b_r είναι σταθερές.

Σε συνθήκες ισορροπίας αναμένεται να είναι $m_r = +1$. Η τεταγμένη επί την αρχή θα εξαρτάται από το κλάσμα της οργανικής ύλης των σωματιδίων. Οι τιμές $\log K_{OA}$ μπορούν να προσδιοριστούν με βάση τη σχέση:

$$K_{OA} = \frac{K_{ow}RT}{H} \quad (5)$$

όπου K_{ow} είναι ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης-νερού και H είναι η σταθερά Henry.

2.5 Επιπτώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων στην υγεία

Οι επιπτώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων στην υγεία του ανθρώπου είναι σημαντικές και καθορίζονται τόσο από το μέγεθος, όσο και από τη χημική τους σύσταση. Τα σωματίδια που διαπερνούν το ανώτερο τμήμα της αναπνευστικής οδού ονομάζονται θωρακικά σωματίδια ($d \leq 7 \mu\text{m}$). Το κλάσμα των σωματιδίων με την μεγαλύτερη επίδραση στην ανθρώπινη υγεία είναι το αναπνεύσιμο ($d \leq 2,5 \mu\text{m}$).

Τυπικές επιπτώσεις στην υγεία που έχουν παρατηρηθεί σε διάφορες μελέτες είναι :

- Μειωμένη πνευμονική λειτουργία
- Κρίσεις άσθματος
- Αναπνευστικά προβλήματα
- Περιορισμένη δραστηριότητα
- Αυξημένη χορήγηση φαρμάκων
- Αυξημένη εισαγωγή σε νοσοκομεία
- Ανάπτυξη αναπνευστικών ασθενειών
- Πρόωρος θάνατος

Το μέγεθος των σωματιδίων φαίνεται να παίζει σημαντικό ρόλο στην πρόκληση βλαβών. Έρευνες έδειξαν ότι τα υπερμικροσωματίδια προκαλούν άσθμα. Τέτοια πολύ μικρά σωματίδια είναι υπεύθυνα για καρδιαγγειακές παθήσεις λόγω της ικανότητας τους να αναμιγνύονται στο αίμα, επηρεάζοντας την ικανότητα πήξης του.

Επίσης μεγάλη σημασία έχει η χημική σύσταση των αιωρούμενων σωματιδίων. Τα σωματίδια με δεσμευμένους PAHs είναι υπεύθυνα για μεταλλάξεις του DNA σε κύτταρα του επιθηλίου αλλά και για ανάπτυξη καρκίνου του πνεύμονα.

Άνθρωποι που ζουν σε ρυπασμένες περιοχές έχουν την τάση να νοσούν συχνότερα ή για μεγαλύτερα χρονικά διαστήματα. Έκθεση σε πολύ υψηλά επίπεδα μόλυνσης συνδέεται επίσης με πρόωρο θάνατο.

3. Εξεταζόμενες χημικές ενώσεις

Στην παρούσα εργασία εξετάστηκαν χημικές ενώσεις οι οποίες παράγονται σε μεγάλες ποσότητες στην βιομηχανία. Έχουν πολλές εφαρμογές και εμφανίζουν ή είναι ύποπτες για ενδοκρινική δράση. Οι ενώσεις που μελετήθηκαν είναι :

α) Αλκυλοφαινόλες (APs): η 4-οκτυλοφαινόλη (4-octylphenol) (4-n-OP), η 4-(1,1,3,3-τετραμέθυλοβουτυλο)φαινόλη (4-tert-octylphenol) (4-t-OP) και η 4-εννεύλοφαινόλη (4-nonylphenol) (4-NP) και το μονο-αιθυλενόξυ ολιγομερές των αλκυλοφαινολών (APEOs), η 2-(4-εννεύλοφαινοξυ)αιθανόλη (4-nonylphenol monoethoxylate) (NP1EO).

β) Το 2,2-(4,4-διϋδροξυδιφαινυλο)προπάνιο (bisphenol A ή δισφαινόλη A) (BPA) και το 2,2-δις(3,5-διβρωμο-4-υδροξυφαινυλο)προπάνιο (tetrabromobisphenol A ή τετραβρωμοδισφαινόλη A) (TBBPA).

γ) Φθαλικοί εστέρες (APEs), ο διμέθυλο φθαλικός εστέρας (dimethyl phthalate) (DMP), ο διαίθυλο φθαλικός εστέρας (diethyl phthalate) (DEP), ο διβούτυλο φθαλικός εστέρας (dimethyl phthalate) (DBP), ο βουτυλοβένζυλο φθαλικός εστέρας (butyl benzyl phthalate) (BBP), ο δι-(2-αιθυλοέξυλο) φθαλικός εστέρας [di-(2-ethyl hexyl) phthalate] (DEHP) και ο δίοκτυλο φθαλικός εστέρας [di(n-octyl) phthalate] (DNOP).

Οι συντακτικοί τύποι των εξεταζόμενων ενώσεων δίνονται στα Σχήματα 3.1, 3.3, 3.7, 3.9. Οι φυσικοχημικές ιδιότητες των ενώσεων παρατίθενται στον Πίνακα 3.1.

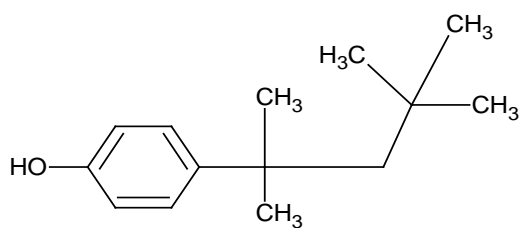
Πίνακας 3.1 Φυσικοχημικές ιδιότητες των εξεταζόμενων EDCs.

Συντομογραφία	Μοριακός Τύπος	Μοριακό Βάρος	Διαλυτότητα στο νερό (mg/L, 25 °C)	logK _{OW}	logK _{OC}	logK _{OA}	Τάση ατμών (mm Hg)	Σταθερά Henry (atm m ³ /mole)
4-NP	C ₁₅ H ₂₄ O	220,35	4,9 ^ε	4,48 ^α	2,39/2,67 ^α	-	5,25E-2-7,55E-2 ^{στ}	5,92E-6 ^{ιζ}
NP1EO	C ₁₇ H ₂₈ O ₂	264,41	-	4,17 ^α	2,46/2,61 ^α	-	-	-
4-OP	C ₁₄ H ₂₂ O	206,33	4,82 ^{ιζ}	4,12 ^α	2,18/2,55 ^α	-	7,5E-3 ^{στ}	4,54E-6 ^{ιζ}
BPA	C ₁₅ H ₁₆ O ₂	228,29	-	3,40 ^δ	2,50-3,18 ^δ	-	4,0E-8 ^δ	1,0E-8 ^δ
TBBPA	C ₁₅ H ₁₂ O ₂ Br 4	543,87	-	5,9 ^λ	-	-	8,9E-8 ^λ	-
DMP	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	194,2	4000 ^{ιγ} 4290 ^{ιδ} 4320 ^{ιε} 1080 ^{ιγ}	1,61 ^ζ 1,47 ^{ιγ} 1,53 ^{ιδ} 2,54 ^ζ	-	7,01 ^ζ	2,0E-3 ^η	9,65E-8 ^ζ
DEP	C ₁₂ H ₁₄ O ₄	222,2	928 ^{ιδ} 896 11,2 ^μ	2,24 ^{ιγ} 2,35 ^{ιδ} 4,27 ^ζ	2,65 ^θ	7,55 ^ζ	1,0E-3 ^η	2,41E-7 ^ζ
DBP	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278,35	10,1 ^ν 13 ^{ιε} 2,69 ^{ιγ}	3,74 ^{ιγ} 4,56 ^{ιδ} 4,70 ^ζ	-	8,54 ^ζ	2,7E-5 ^η	1,31E-6 ^ζ
BBP	C ₁₉ H ₂₀ O ₄	312,36	2,82 ^{ιδ} 40,2 ^{ιε}	3,57 ^{ιγ} 4,91 ^{ιδ}	-	8,78 ^ζ	5,0E-6 ^η	2,01E-6 ^ζ
DEHP	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	390,56	0,041 ^{ιδ} 1,9E-3 ^{ιε}	7,73 ^{ιστ} 7,94 ^{ιγ}	-	10,53 ^ζ	1,0E-7 ^ζ	3,90E-5 ^ζ
DNOP	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	390,56	3 ^{ιε}	7,73 ^{ιστ}	4,28 ^θ	-	1,44E-4 ^ι	5,5E-6 ^{ια}

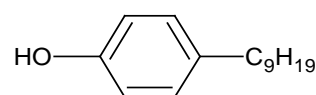
^αYing et al., 2002a, ^βYing et al., 2002b, ^γKuster et al., 2004, ^δStaples et al., 1998, ^εOkkerman et al., 2001, ^{στ}Groshart et al., 2001a, ^ζZ.Xie et al, 2005, ^ηM.J. Teil et al., 2006, ^θWolfe et al., 1980, ^ιEPA 1987a, HSDB 1995, ^{ια}EPA 1992a, ^{ιβ}Chemtura, material safety data sheet, ^{ιγ}Howards et al., 1985, ^{ιδ}Leyder and Boulanger, 1983, ^{ιε}Wolfe et al., 1980, ^{ισ}I. Cousins,D. Mackay, 2000, ^{ιζ}RIVM report 601501019.

3.1 Αλκυλοφαινόλες και αιθυλενόξυ-παράγωγα των αλκυλοφαινολών

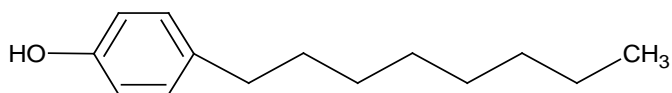
Οι οκτυλο και εννεύλο- φαινόλες είναι αλκυλοφαινόλες με 8 και 9 άτομα άνθρακα αντίστοιχα στο αλκύλιο τους. Η ανθρακική αλυσίδα μπορεί να είναι ευθεία ή διακλαδισμένη. Το αλκύλιο μπορεί να βρίσκεται σε θέσεις όρθο, μέτα ή πάρα. Οι αλκυλοφαινόλες χρησιμοποιούνται κυρίως στη χημική βιομηχανία για την παραγωγή των αιθυλενόξυ παραγώγων τους (APEOs). Οι APEOs είναι μη ιονικές τασενεργές ενώσεις με σημαντική εφαρμογή στα απορρυπαντικά, στα πλαστικά και ως σταθεροποιητές. Η εννεύλοφαινόλη και τα αιθυλενόξυ παράγωγα της θεωρούνται η πιο σημαντική ομάδα των αλκυλοφαινολών και των παραγώγων τους.



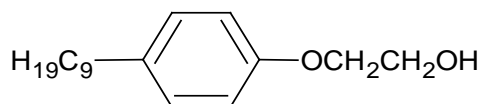
4-tOP:
4-3-(1,1,3,3-τετραμεθυλοβουτυλο)φαινόλη



NP: 4-εννεύλοφαινόλη



OP: 4-οκτυλοφαινόλη



NP1EO: 2-(4-εννεύλοφαινοξυ)αιθανόλη

Σχήμα 3.1 Συντακτικοί τύποι των εξεταζόμενων φαινολικών ενδοκρινικών διαταρακτών.

3.1.1 Φυσικοχημικές ιδιότητες

Οι φυσικοχημικές ιδιότητες των APs και APEOs δίνονται στον Πίνακα 3.1. Οι αλκυλοφαινόλες έχουν σχετικά χαμηλή διαλυτότητα στο νερό και παρουσιάζουν τάση βιοσυσσώρευσης και προσρόφησης στο ίζημα και στο έδαφος (Ying et al., 2002a). Τα αιθυλενόξυ παράγωγα έχουν μεγαλύτερη διαλυτότητα σε σχέση με τις ελεύθερες αλκυλοφαινόλες. Με την αποικοδόμηση και το σχηματισμό ενώσεων με λιγότερες αιθυλενόξυ ομάδες μειώνεται η διαλυτότητα τους και αυξάνεται η τάση τους να συσσωρεύονται στην οργανική φάση των στερεών.

Η διαλυτότητα της OP στο νερό είναι 12,6 mg/l και επομένως δεν θεωρείται ιδιαίτερα διαλυτή. Οι διαλυτότητες των αιθυλενόξυ ολιγομερών της (1-5 αιθυλενόξυ ομάδες) είναι της ίδιας τάξης ενώ τα παράγωγα με μεγαλύτερο αριθμό ομάδων (10-100) είναι πλήρως διαλυτά. Η διαλυτότητα της NP στο νερό είναι πολύ μικρή και τα αιθυλενόξυ ολιγομερή της NP δεν είναι διαλυτά ενώ τα παράγωγα με περισσότερες ομάδες είναι πλήρως διαλυτά στο νερό.

Η τάση ατμών της OP είναι ίση με 7,5E-3 mmHg, δηλαδή δεν θεωρείται ιδιαίτερα πτητική ένωση. Όσον αφορά τα αιθυλενόξυ παράγωγα της, η χαμηλή τάση ατμών της OP σε συνδυασμό με το υψηλό μοριακό βάρος της και την μεγαλύτερη διαλυτότητα των παραγώγων της οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η μεταφορά τους από την υδατική στην αέρια φάση θα είναι μάλλον αμελητέα. Η τάση ατμών της NP στους 20 ° C κυμαίνεται από 5,25 έως 7,50 mmHg με αποτέλεσμα να παρουσιάζει πολύ μικρή τάση εξάτμισης από το νερό και το έδαφος. Οι τάσεις ατμών των πολυαιθυλενόξυ-παραγώγων τους είναι σχετικά μικρές, λαμβάνοντας υπόψη τα υψηλά μοριακά βάρη και την αυξημένη διαλυτότητα τους.

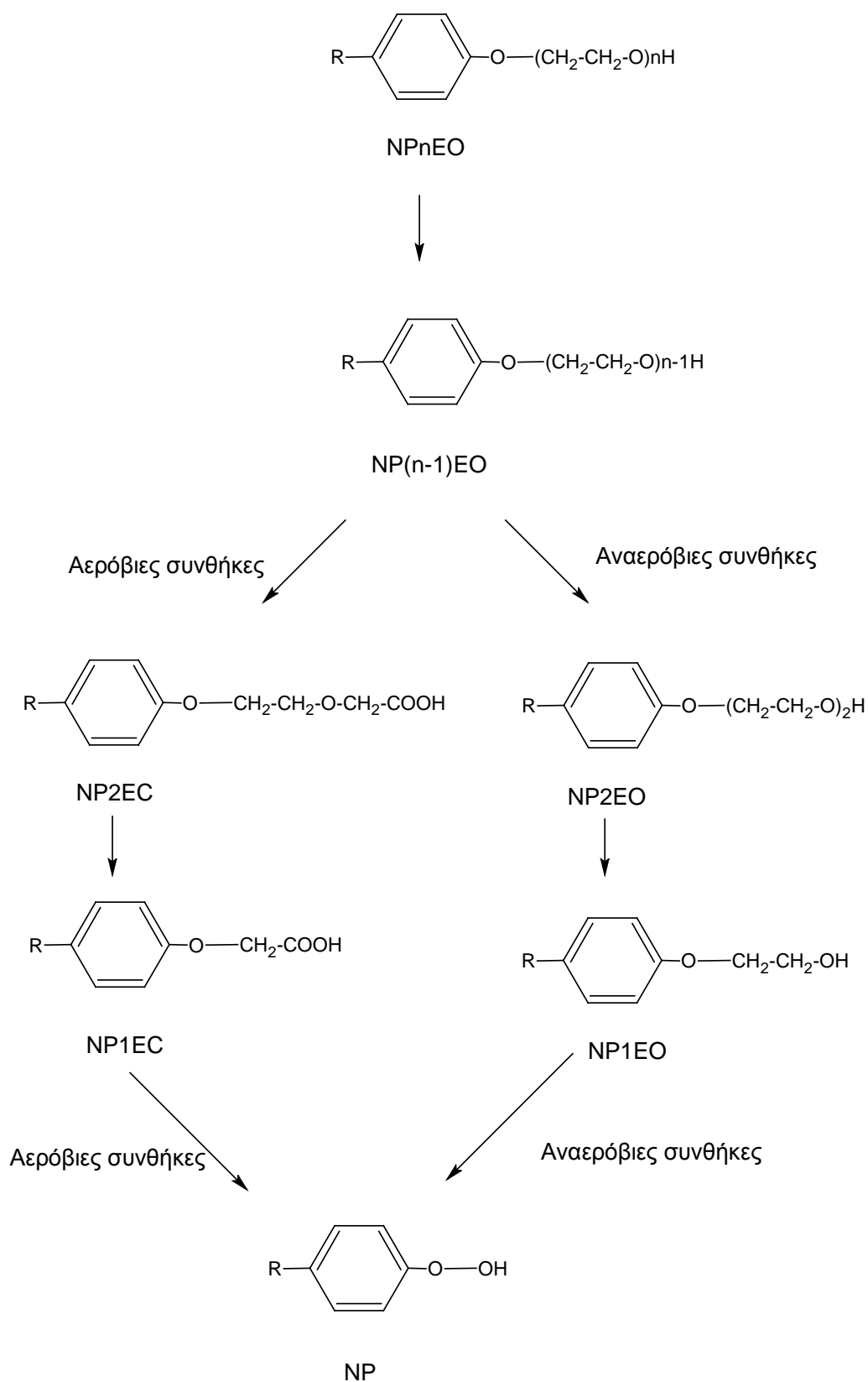
Ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης-νερού $\log K_{ow}$ για την OP είναι ίσος με 4,12 και δείχνει την τάση που έχει η ένωση να ροφάται σε αιωρούμενα στερεά, ιλύ, ιζήματα και εδάφη. Τα αιθυλενόξυ ολιγομερή της OP έχουν παρόμοια συμπεριφορά, ενώ τα παράγωγα με περισσότερες ομάδες έχουν μικρότερη τάση προσρόφησης στα στερεά. Η NP είναι σχετικά υδρόφοβη ένωση με $\log K_{ow}$ ίση με 4,48. Παρουσιάζει την τάση να προσροφάται σε στερεά σωματίδια παρά να βρίσκεται στην διαλυτή φάση. Τα παράγωγα της NP με μεγάλο αριθμό αιθυλενόξυ ομάδων παρουσιάζουν υψηλή διαλυτότητα και μικρή τάση προσρόφησης στη σωματιδιακή φάση. Οι ενώσεις αυτές στη συνέχεια αποικοδομούνται σε ενώσεις με λιγότερες ομάδες, οι οποίες είναι λιγότερο διαλυτές και περισσότερο υδρόφοβες.

3.1.2 Αποικοδόμηση

– Υδρόλυση. Δεν παίζει σημαντικό ρόλο στην τύχη των αλκυλοφαινολών στο περιβάλλον. Αντίθετα, τα αιθυλενόξυ παράγωγα τους επηρεάζονται από την υδρόλυση και δίνουν προϊόντα αποικοδόμησης με λιγότερες αιθυλενόξυ ομάδες. Από το άθροισμα των συγκεντρώσεων των NPEOs σε οικιακά απόβλητα υπολογίστηκε ότι το 20 – 30 % αυτών υδρολύεται υπό αναερόβιες συνθήκες κατά τη μεταφορά τους με βυτία.

– Φωτόλυση. Η φωτοχημική αντίδραση της NP έχει επιβεβαιωθεί πειραματικά. Μελέτες της τύχης της NP στην επιφάνεια νερού λίμνης έδειξαν ότι ο χρόνος ημιζωής της ήταν ίσος με 10 – 15 ώρες κατά την θερινή περίοδο. Οι ρυθμοί αποικοδόμησης ήταν περίπου 1,5 φορές μικρότεροι σε βάθος 20 – 25 cm κάτω από την επιφάνεια του νερού. Στην ατμόσφαιρα, η NP αποικοδομείται όταν αντιδρά με ρίζες υδροξυλίου. Ο εκτιμώμενος χρόνος ημιζωής της είναι ίσος με 0,2 ημέρες με αποτέλεσμα να θεωρείται απίθανη η μεταφορά της σε μεγάλες αποστάσεις.

– Βιοαποικοδόμηση. Η αποικοδόμηση των NPEOs λαμβάνει χώρα με μείωση του αριθμού των αιθυλενόξυ ομάδων και με μερική ή καθόλου αποικοδόμηση του φαινολικού δακτυλίου. Στο Σχήμα 3.2 φαίνεται η πορεία αποικοδόμησης των NPEOs. Κατά το πρώτο στάδιο αποικοδόμησης των NPEOs σε μονάδες επεξεργασίας λυμάτων πραγματοποιείται υδρόλυση των αιθυλενόξυ ομάδων. Σχηματίζονται έτσι προϊόντα με μία ή δύο αιθυλενόξυ ομάδες (NP1EO και NP2EO) τα οποία στη συνέχεια οξειδώνονται μερικώς προς τις αντίστοιχες καρβοξυλιωμένες ενώσεις (NP1EC και NP2EC). Υπό αναερόβιες συνθήκες οι NP1EO και οι NP2EO μετατρέπονται απευθείας σε NP.



Σχήμα 3.2 Αποικοδόμηση των NPEOs υπό αερόβιες και αναερόβιες συνθήκες.

3.1.3 Σύνθεση

Η βιομηχανική σύνθεση της NP βασίζεται στην αντίδραση φαινόλων με ολεφίνες σε υψηλές θερμοκρασίες παρουσία καταλύτη. Η αντίδραση αυτή οδηγεί σε μίγμα ισομερών εννεύλοφαινόλης στο οποίο επικρατούν τα πάρα-ισομερή με διακλαδισμένα αλκύλια.

Η 4-OP παρασκευάζεται με αλκυλίωση της φαινόλης με διϋσοβουτυλένιο και ακολουθεί απόσταξη υπό κενό. Το προϊόν αυτό μπορεί να συμπυκνωθεί με φορμαλδεΰδη και να δώσει φαινολικές ρητίνες.

Τα αιθυλενόξυ παράγωγα παράγονται με αντίδραση της NP με οξειδίο του αιθυλενίου. Η NP θερμαίνεται παρουσία βασικού καταλύτη. Το νερό που προκύπτει απομακρύνεται υπό κενό στους 120 °C. Προστίθεται νέα ποσότητα οξειδίου του αιθυλενίου που αντιδρά ποσοτικά με την ελεύθερη NP. Το μίγμα της αντίδρασης εξουδετερώνεται σε τιμές pH 6 έως 8 με προσθήκη οξικού οξέος.

3.1.4 Χρήσεις

Οι ενώσεις των APs και των NPhEOs τους χρησιμοποιούνται σε πολλούς τομείς της βιομηχανίας, του εμπορίου και του νοικοκυριού όπου περιέχονται σε απορρυπαντικά, λιπαντικά, αφαιρέτες αφρού, γαλακτωματοποιητές, καθαριστικά για μηχανήματα και υφάσματα, μπογιές, μικροβιοκτόνα, υφαντά. Χρησιμοποιούνται επίσης στην εξόρυξη μετάλλων και σε διάφορα προϊόντα προσωπικής φροντίδας.

Οι αλκυλοφαινόλες χρησιμοποιούνται κυρίως για την παραγωγή των αιθυλενόξυ παραγώγων τους (APEOs), των φαινολικών ρητινών (πλαστικά) και των φαινολικών οξιμών (αντιοξειδωτικά). Η εννεύλοφαινόλη και η οκτυλοφαινόλη αποτελούν το 95 % της αγοράς των αλκυλοφαινόλων. Χρησιμοποιούνται για την παρασκευή βιομηχανικών απορρυπαντικών, όπως αυτά που χρησιμοποιούνται στο πλύσιμο του μαλλιού, εργαστηριακά απορρυπαντικά όπως το Triton X-100, ως πλαστικοποιητές κατά τον πολυμερισμό γαλακτωμάτων, ως σπερματοκτόνα, ως συστατικά διαφόρων παρασιτοκτόνων και ως πρόσθετα σε πλαστικά, για την προστασία από την υπεριώδη ακτινοβολία. Βρίσκουν επίσης εφαρμογή στην βιομηχανία παραγωγής και ανακύκλωσης του χαρτιού. Χρησιμοποιούνται στην διαδικασία της πολτοποίησης και της απομάκρυνσης του μελανιού από το χαρτί.

Τέλος χρησιμοποιούνται και σε προϊόντα προσωπικής φροντίδας, όπως σαμπουάν, μαλακτικές κρέμες, βαφές για τα μαλλιά.

Τα πολυαιθυλενόξυ παράγωγα των αλκυλοφαινολών χρησιμοποιούνται ως μη ιονικές τασενεργές ενώσεις στα απορρυπαντικά, ως σταθεροποιητές, ως αντιδραστήρια διαβροχής, γαλακτωματοποιητές, διαλύτες και ως αφροί. Χρησιμοποιούνται ευρέως στην παραγωγή χαρτιού, νημάτων, επικαλυμμάτων, φυτοφαρμάκων, λιπαντικών ελαίων, στην επεξεργασία των μετάλλων και στη βιομηχανία των πλαστικών.

3.1.5 Πηγές – Οδοί Έκθεσης

Ο άνθρωπος εκτίθεται σε NP με τη χρήση προϊόντων που περιέχουν αυτές τις ενώσεις αλλά και μέσω του περιβάλλοντος. Μία ενδεικτική τιμή της έκθεσης ενός ατόμου σε NP μέσω του νερού και της διατροφής είναι ίση με 5,31 µg/kg bw/day (EU, 2002). Ο πίνακας υποδεικνύει τις πηγές και τις συγκεντρώσεις των NPs και των NPnEOs τους. Επίσης, δείχνει ότι πέρα από τις βιομηχανικές χρήσεις υπάρχουν πολλά προϊόντα που περιέχουν NP και NPnEOs, τα οποία χρησιμοποιούνται για οικιακούς σκοπούς. Επομένως υπάρχουν πολλές πιθανές δίοδοι εισόδου αυτών των ουσιών στο περιβάλλον τόσο κατά την περίοδο παρασκευής τους όσο και κατά τη διάρκεια χρήσης και διάθεσης (Environment Canada, Health Canada, 2000).

Για την έκθεση του ανθρώπου στις OP δεν έχουν γίνει πολλές μελέτες. Ενδεικτικά αναφέρουμε ότι από μετρήσεις που έγιναν στην Φιλαδέλφεια βρέθηκε ότι η καθημερινή πρόσληψη μέσω του νερού είναι ίση με $2,860^{-7}$ mg/kg bw/day και μέσω της εισπνοής είναι $7,17 \times 10^{-8}$ mg/kg bw/day (OECD, 1994).

Το μεγαλύτερο μέρος των APnEOs καταλήγουν στα απόβλητα και στη συνέχεια στις μονάδες επεξεργασίας. Υπολογίζεται ότι το 60-70% των αιθυλενόξυ-παραγώγων της NP καταλήγουν στα απόβλητα (Van Vlaardingen et al., 2003).

Ένα μέρος των APs μπορεί να βρεθεί στο έδαφος αγροτικών περιοχών, είτε άμεσα από τη χρήση φυτοφαρμάκων που περιέχουν APs είτε έμμεσα από κοπριά που περιέχει υπολείμματα κτηνοτροφικών φαρμάκων (Van Vlaardingen et al., 2003).

Πίνακας 3.2 Πηγές και συγκεντρώσεις των εννεύλοφαινολών και των πολυαιθοξυλιωμένων αλκυλοφαινολών τους (Birkett and Lester, 2003).

ΠΗΓΗ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ
Απορρυπαντικά	0 – 28 %
Αποσμητικά	1 – 3 %
Μακιγιάζ	0,1 – 10 %
Προϊόντα περιποίησης μαλλιών	1 – 30 %
Μπογιές	0,6 – 3 %
Εκροές από εργοστάσια επεξεργασίας χάρτου	NP (0,02 – 26,2 µg/l), NPEOs (0,1 – 35,6 µg/l)
Εκροές από επεξεργασία αποβλήτων	< 0,02 - 330 µg/l
Μικροβιοκτόνα	< 1 - 20 %
Τροφή	NP (0,1 – 19,4 µg/kg)

Το βεληνεκές των χρήσεων αυτών των ενώσεων μπορεί επίσης να περιλαμβάνει μια πηγή που προέρχεται απ' ευθείας από την ανθρώπινη έκθεση. Για παράδειγμα, πιθανά κατάλοιπα των NPs και NPEOs στην τροφή ως αποτέλεσμα της χρήσης μικροβιοκτόνων στην καλλιέργεια λαχανικών και φρούτων και της χρήσης απορρυπαντικών και απολυμαντικών στη συσκευασία τροφής (Environment Canada, Health Canada, 2000). Σε μια πιο πρόσφατη έρευνα (Birkett και Lester, 2003) ανιχνεύθηκε η ένωση 4-εννεύλοφαινόλη (4NP) σε μια ποικιλία ειδών τροφής, όπως είναι το μητρικό γάλα. Η παρουσία των συγκεκριμένων ενώσεων αλλά και άλλων ξενοοιστρογόνων στα τρόφιμα εντείνει την ανησυχία για την τάση που έχουν να βιοσυσσωρεύονται οι συγκεκριμένες συνθετικές χημικές ουσίες.

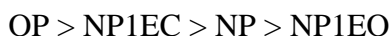
Καλλυντικά προϊόντα όπως μακιγιάζ, κρέμες προσώπου, προϊόντα περιποίησης μαλλιών και προϊόντα μπάνιου μπορούν επίσης να αποτελούν πηγές παραγωγής των συγκεκριμένων ενώσεων. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι ότι η ένωση εννέο-αιθοξυλιωμένη εννεύλοφαινόλη (Nonoxynol – 9, NP9EO) χρησιμοποιείται ως σπερματοξίνη στα αντισυλληπτικά χάπια (Environment Canada, Health Canada, 2000).

Δεν υπάρχουν γνωστές φυσικές πηγές παραγωγής των ενώσεων NPs και NPnEOs, επομένως η παρουσία τους στο περιβάλλον οφείλεται σε ανθρωπογενείς δραστηριότητες.

3.1.6 Ορμονική δράση

Οι βασικές αλκυλοφαινόλες (alkylphenols, AP), οι πολυαιθοξυλιωμένες (ethoxylates, APnEOs) και καρβοξυλιωμένες (carboxylates, APEC) αλκυλοφαινόλες προκαλούν οιστρογονικότητα σε διάφορους βαθμούς (όπου n = ο αριθμός των ομάδων των οξειδίων του αιθυλενίου) (Birkett και Lester, 2003). Οι αλκυλοφαινόλες είναι κατά βάση μια ομάδα αλκυλίων που μπορεί να ποικίλουν σε μέγεθος και θέση πρόσδεσης σε ένα φαινολικό δακτύλιο.

Ενώσεις όπως η οκτυλοφαινόλη και εννεύλοφαινόλη προκαλούν οιστρογονικότητα και η δράση τους έχει δείχθει ότι εξαρτάται από τη φύση των υποκατάστατων των αλκυλίων. Η ενδοκρινική δράση των OP και NP συνίσταται στην ικανότητα που έχουν να αντικαθιστούν την 17β-οιστραδιόλη στους υποδοχείς οιστρογόνων (White et al. 1994). Οι White et al. (1994) διαπίστωσαν ότι οι οιστρογενείς δράσεις αυτών των ενώσεων μαζί με μονο- καρβοξυλιωμένη εννεύλοφαινόλη (nonylphenol carboxylic acid, NP1EC) και αιθοξυλιωμένες εννεύλοφαινόλες (nonylphenol ethoxylates, NP1EO) θα είναι κατά μειούμενη σειρά οιστρογονικότητας:



Επίσης, συμπεραίνεται ότι η οιστρογονικότητα των APEOs εξαρτάται από το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας. Οι τάσεις για οιστρογονικότητα αυτών των ενώσεων εκτιμάται ότι είναι πέντε με έξι τάξεις μεγέθους μικρότερες από τις αντίστοιχες της

17β-εστραδιόλης (17β-estradiol). Οι δομές διαφόρων αλκυλοφαινολών (Birkett και Lester, 2003) έχουν αποκαλύψει ότι η πρόσδεση σε ένα δέκτη οιστρογόνου απορρέει από τον ομοιοπολικό δεσμό δυο συστατικών φαινολικών ομάδων τους και αλκυλίων όπου αντιστοίχως ταιριάζουν με Α – δακτύλιο και ίσα υδροφοβικά τμήματα της 17β-εστραδιόλης. Μια άλλη μελέτη επάνω στα χαρακτηριστικά των δομών (Birkett και Lester, 2003) υποδεικνύει ότι τόσο η θέση (παρά > μετά > ορθό) όσο και η διακλάδωση (τριτοταγής > δευτεροταγής = ευθύγραμμη) της ομάδας των αλκυλίων επηρεάζουν την οιστρογονικότητα. Η ομάδα των αλκυλίων απαιτεί επίσης το λιγότερο τρία άτομα άνθρακα για να προκαλέσει οιστρογενή δραστηριότητα.

Οι περισσότερες έρευνες έχουν εστιάσει το ενδιαφέρον τους στην τοξικότητα της NP στα σπονδυλωτά, ιδιαίτερα στα ψάρια, με τιμές LC50 να αναφέρονται μεταξύ 17 και 3000 μg/l (Servos, 1999). Ένα σχετικά υψηλό ποσοστό της NP (12 μg NP/g πρωτεΐνης) βρέθηκε στο μαλακό ιστό των μυδιών σε έκθεση 500 μg/l NP σε σύγκριση με το 1,1 μg NP/g πρωτεΐνης που ανιχνεύθηκε στα μύδια σε έκθεση 5 μg/l NP (Quinn et al., 2006).

3.1.7 Περιβαλλοντικές συγκεντρώσεις στην ατμόσφαιρα

Τα βιβλιογραφικά δεδομένα, σχετικά με την παρουσία των αλκυλοφαινολών στην ατμόσφαιρα είναι περιορισμένα. Οι NP και OP ανήκουν στην τάξη των ημιπτητικών οργανικών ενώσεων (1×10^{-2} και 1×10^{-8} mm Hg, 20 °C), οι οποίες μπορούν εύκολα να μετακινηθούν στις διάφορες φάσεις του περιβάλλοντος.

Σε μία έρευνα στις εκβολές του ποταμού Hudson (Hudson river estuary-HRE), στη Νέα Υόρκη, οι NPs ανιχνεύτηκαν σε όλα τα ατμοσφαιρικά δείγματα (Dachs et al, 1999). Οι συγκεντρώσεις των NPs κυμαίνονται από 0,2 έως 68,6 ng/m³ για την αέρια φάση και από 0,1 έως 51,4 ng/m³ για την σωματιδιακή φάση. Στην ίδια εργασία, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα και από άλλες δύο περιοχές το Sandy Hook (SH) και το Liberty Science Center (LSC). Στην περιοχή LSC οι συγκεντρώσεις των NPs στη σωματιδιακή φάση ήταν υψηλότερες από ότι στην αέρια φάση, ενώ στις άλλες δύο περιοχές η αέρια φάση ήταν πιο επιβαρυνμένη. Αυτό πιθανότατα να οφείλεται στο γεγονός ότι το SH και οι εκβολές του Hudson (HRE) είναι σε συνεχή επαφή με θαλάσσιες μάζες, κάτι το οποίο ευνοεί την απευθείας μεταφορά των NPs από το νερό στην αέρια φάση. Επίσης οι συγκεντρώσεις των NPs και t-OP παρουσίασαν εποχιακή

τάση, με μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στην αέρια φάση κατά την καλοκαιρινή περίοδο.

Παρόλα αυτά οι συγκεντρώσεις που δημοσιεύτηκαν στην συγκεκριμένη μελέτη είναι μία τάξη μεγέθους υψηλότερες από τις συγκεντρώσεις που προσδιορίστηκαν στην Βαυαρία (Berkner et al, 2004), στην Βόρεια θάλασσα και στο GKSS research center (Xie et al, 2005, 2006). Οι συγκεντρώσεις των NP και OP στο GKSS βρέθηκαν 5 – 10 φορές πιο υψηλές από ότι στην Βόρεια θάλασσα. Η σύγκριση αυτή δείχνει μία μειούμενη τάση των συγκεντρώσεων καθώς κινούμαστε από τη στεριά στη θάλασσα. Επίσης οι χαμηλές συγκεντρώσεις της OP στην σωματιδιακή φάση δείχνουν ότι παραμένει περισσότερο στην αέρια φάση ενώ οι υψηλές συγκεντρώσεις των NP και η NP1EO δείχνουν την τάση τους να παραμένουν προσδεμένα στα σωματίδια.

Πίνακας 3.3 Βιβλιογραφικά δεδομένα συγκεντρώσεων APs, BPA, TBBPA στην ατμόσφαιρα (αέρια και σωματιδιακή φάση) (ng/m³).

Αέρια Φάση							Σωματιδιακή Φάση					Βιβλιογραφία
Περιοχή Δειγματοληψίας	Περίοδος Δειγματολ.	NP	NP1EO	4-t-OP	BPA	TBBPA	NP	NP1EO	4-t-OP	BPA	TBBPA	
North Sea, German Bight	2004	0,029-0,11	0,005-0,031	MA ^a -0,039	-	-	0,005-0,017	0,014-0,050	MA ^a -0,002	-	-	Xie Z., et al., 2005
Gkss Research Centre, Γερμανία	2005	0,055-0,42	0,005-0,056	0,038-036	-	-	0,010-0,12	0,022-0,16	0,002-0,017	-	-	Xie Z., et al., 2006
Αμβούργο, Γερμανία		-	-	-	-	MA ^a -0,00025	-	-	-	-	MA ^a -0,00085	Xie Z., et al., 2007
Wadden Sea		-	-	-	-	MA-0,0005	-	-	-	-	MA ^a -0,00019	Xie Z., et al., 2007
Εκβολές του ποταμού Hudson New Jersey		15-69	-	-	-	-	0,1-14	-	-	-	-	Dachs J., et al, 1999
Sandy Hook New Jersey		0,9-56	-	-	-	-	0,3-51	-	-	-	-	
Liberty Science Center		0,2-8,1	-	-	-	-	1,8-23	-	-	-	-	
Γερμανία, Βαυαρία	2001	0,15-1	-	0,02-0,16	MA ^a	-	0,0017-0,117	-	0,0003-0,0042	0,005-0,015	-	Berkner S., et al, 2003
Ιταλία, Prato	2000-2001	-	-	-	-	-	MA ^a -10	MA ^a -12	-	-	-	Cincinelli A., et al., 2003
Dunai, Ρωσία	2002	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,07	Alaee M., et al., 2003

^aMA =Μη Ανιχνεύσιμο

3.1.8 Περιβαλλοντικές συγκεντρώσεις στο υδάτινο περιβάλλον και στα ιζήματα

Ποικίλουν αρκετά τα επίπεδα NPEOs και NP σε παραπόταμους και νερά. Συγκεντρώσεις, για παράδειγμα, των NPs σε αποχετεύσεις αποβλήτων εργοστάσιου υφαντών και χάρτου ποικίλουν από 2,68 έως 13,3 μg/l και από < 0,02 έως 26,2 μg/l, αντίστοιχα (Environment Canada, Health Canada, 2000). Συγκεντρώσεις των NPEOs από αυτές τις βιομηχανίες είναι από 2,07 έως 8811 μg/l και από 0,1 έως 35,6 μg/l, αντιστοίχως. Επιπλέον, παρατηρούνται υψηλές συγκεντρώσεις των NPs στα γλυκά νερά που είναι κοντά σε περιοχές εργοστάσιων πολτοποίησης ή περιοχές βαριάς βιομηχανίας. Στα ιζήματα κάτω από εκκενώσεις εκροής βιομηχανικών αποβλήτων ανιχνεύονται συγκεντρώσεις μέχρι 13,1 mg/kg για την NP και μέχρι 25 mg/kg για NP, NP1EO και NP2EO (Ahel et al., 1994a, Whitehouse et al., 1998). Σε ποτάμια των Η.Π.Α. όπου εξετάστηκαν για την παρουσία NP ιζήματα από 30 τοποθεσίες στην κατεύθυνση ρεύματος βιομηχανικών και δημοτικών εκβολών υγρών αποβλήτων διαπιστώθηκε ότι οι συγκεντρώσεις κυμαινόταν από μη ανιχνεύσιμες έως 2,96 mg/kg. Επίσης, βρέθηκαν πολύ χαμηλότερες συγκεντρώσεις των NP1EO (από < 0,0023 έως 0,175 mg/kg) (Birkett και Lester, 2003).

Έρευνες που διεξήχθησαν στην Ελβετία συμπέραναν ότι οι τρεις κύριες ομάδες αποσυνθέσεων APEOs (με λιγότερες ομάδες APnEOs), καρβοξυλιωμένες αλκυλοφαινόλες (alkylphenoxy carboxylic acids) και APs, παραμένουν σταθερές στα ιζήματα και στα υπόγεια νερά των ποταμών (Ahel et al., 1994b, Ahel et al., 1994c, Ahel et al., 1996).

Μια σημαντική αναλογία των APs παρατηρείται σε αιωρούμενα σωματίδια και σε ιζήμα. Οι συγκεντρώσεις της NP σε νερό και ιζήμα ποταμών ήταν από 0,051 έως 1,08 μg/l και από 0,5 έως 13 μg/g (ξηρό βάρος), αντίστοιχα (Isobe et al., 2001). Η έλλειψη οξυγόνου στο ιζήμα έχει δείξει ότι μειώνει το ρυθμό αποικοδόμησης της NP στο μισό (Birkett και Lester, 2003). Υπάρχει μαρτυρία για την αναερόβια αποικοδόμηση από NP1EO σε NP στο επίπεδο του συγκεντρωμένου ιζήματος (Isobe et al., 2001) το οποίο προκαλεί επιπτώσεις στους βενθικούς οργανισμούς. Στον Πίνακα 3.4 παρουσιάζονται διάφορες συγκεντρώσεις από μελέτες που πραγματοποιήθηκαν για την ανίχνευση των APs και APnEOs σε νερά και ιζήματα ποταμών.

Η 4NP είναι μια τοξική χημική ουσία συχνά παρούσα σε ιζήματα και επιφανειακά ύδατα. Οι NPEOs και NPs έχουν ανιχνευθεί στο υδάτινο περιβάλλον της

Ευρώπης και των Η.Π.Α. Λίγες πληροφορίες είναι διαθέσιμες για τις περιβαλλοντικές συγκεντρώσεις των ΝΡs στην Ευρώπη και οι τιμές που έχουν αναφερθεί σε ιζήματα κυμαίνονται από 0,2 έως 15 $\mu\text{g NP/g}$ $\xi.\beta.$ (Marcomini et al., 1990, Ahel et al., 1994c, BLAU, 1995). Συγκεντρώσεις της 4NP που μετρήθηκαν σε ιζήματα από το ποτάμι Ρο ήταν 2,9 $\mu\text{g/g}$ ($\xi.\beta.$), ενώ από το ποτάμι Lambro ήταν 4,7 $\mu\text{g/g}$ $\xi.\beta.$ (Valsecchi et al., 2001). Θεωρώντας ότι συμβαίνει μικρή αύξηση στο συνολικό ποσό της NP1EO που παράγεται και χρησιμοποιείται εντός της Ευρωπαϊκής Ένωσης (Dickey, 1997) αναμένεται στο κοντινό μέλλον μια αύξηση της συγκέντρωσης της 4NP στο ίζημα. Αυτό ερμηνεύεται ως επιδείνωση της ποιότητας της τροφικής αλυσίδας που συνδέει τους βενθικούς οργανισμούς.

Όσον αφορά την παρουσία των αλκυλοφαινολών στο υδάτινο περιβάλλον της Θεσσαλονίκης, σημαντικές πληροφορίες δίνονται σε μια εργασία στον Θερμαϊκό κόλπο (Arditsoglou and Voutsas 2008a, b, 2009). Οι συγκεντρώσεις της NP στο θαλασσινό νερό κυμαίνονταν από 21,5 ως 201 ng/l , της NP1EO από 133 ως 270 ng/l και της NP2EO από 12,1 ως 346 ng/l . Οι συγκεντρώσεις της t-OP ήταν μικρότερες από αυτές της NP και κυμαίνονταν από 1,73 μέχρι 18,2 ng/l . Μεγάλες συγκεντρώσεις των φαινολικών ενώσεων καταγράφηκαν στα αιωρούμενα στερεά στο νερό του Θερμαϊκού κόλπου: για την NP1EO από 719 ως 4641 ng/g , για την NP2EO από 334 ως 6124 ng/g και για την NP από 443 ως 1578 ng/g . Η t-OP εμφανίζει μικρότερο εύρος συγκεντρώσεων (61,4 – 196 ng/g). Όσον αφορά την παρουσία τους στα ιζήματα του Θερμαϊκού κόλπου, μεγάλες συγκεντρώσεις παρατηρήθηκαν για την NP (223-2695 ng/g). Ακολουθούν η NP1EO (66,4 – 789 ng/g), η NP2EO (33,7 – 278 ng/g) και η t-OP (5,99 – 24,5 ng/g). Γενικά οι συγκεντρώσεις που βρέθηκαν στα ιζήματα είναι κατά κανόνα μικρότερες από αυτές που προσδιορίστηκαν στα αιωρούμενα σωματίδια. Αυτό πιθανώς να οφείλεται στη μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια των αιωρούμενων στερεών ή / και στην μεγαλύτερη περιεκτικότητα τους σε οργανικό άνθρακα. Τέλος σε δείγματα μυδιών ανιχνεύτηκαν μόνο οι ενώσεις t-OP ($\Delta\text{A} - 10,5 \text{ ng /g dw}$) και NP ($28,1 - 79, 4 \text{ ng /g dw}$).

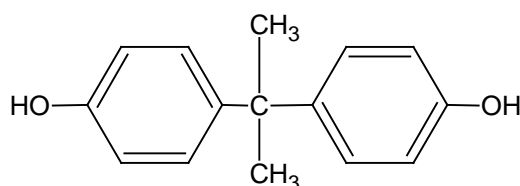
Πίνακας 3.4 Συγκεντρώσεις αλκυλοφαινολών και των πολυαιθοξυλιωμένων αλκυλοφαινολών τους σε νερά ποταμών (ng/l) και ιζήματα µg/kg (ξ.β.) (Birkett and Lester, 2003, Arditoglou and Voutsas 2008a, b, 2009).

Περιοχή Δειγματοληψίας	Ενώσεις με ενδοκρινική δράση			
	NP	OP	NP1EO	NP2EO
Νερά ποταμών, Αγγλία	20 – 180000 ng/l	-	-	-
Νερά ποταμών, Η.Π.Α.	<111 – 640 ng/l	-	<60 – 600 ng/l	<70 – 1200 ng/l
Νερά ποταμών, Καναδάς	<10 – 920 ng/l	<5 – 84 ng/l	<20 – 7800 ng/l	<20 – 10000 ng/l
Νερά ποταμών, Ελβετία	-	-	<30 – 69000 ng/l	<30 – 30000 ng/l
Νερά ποταμών, Ανατ. Η.Π.Α.	-	-	δ.α. – 1700 ng/l	δ.α. – 11800 ng/l
Αλιάκμονας	157 ng/l	MA	82,3	38,8
Αξιός	292 ng/l	MA	275	48,6
Λουδίας	316 ng/l	MA	112	49,5
Ποταμίσις ιζήματα., Η.Π.Α.	<2,9 -2960 µg/kg (ξ.β.)	-	<2,3 – 175 µg/kg (ξ.β.)	-
Λιμναία ιζήματα, Η.Π.Α.	0,09 – 22,15 µg/kg (ξ.β.)	0,004 – 23,7 µg/kg (ξ.β.)	-	-
Ποτάμια ιζήματα., Καναδάς	0,17 – 72 µg/kg (ξ.β.)	<0,010 – 1,8 µg/kg (ξ.β.)	<0,015 – 38 µg/kg (ξ.β.)	<0,015 – 6 µg/kg (ξ.β.)

^aMA = Μη Ανιχνεύσιμο

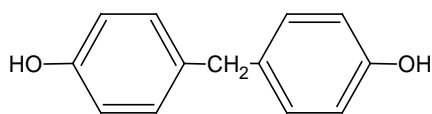
3.2 Δισφαινόλη Α

Η χημική δομή των υδροξυλιωμένων δισφαινολών (bisphenols) αποτελείται από δύο φαινολικούς δακτυλίους που ενώνονται με ένα γεφυρωμένο άτομο άνθρακα. Υδροξυλιωμένες δισφαινόλες με την ομάδα του υδροξυλίου (OH) στη θέση παρά- [π.χ. δις – φαινόλη Α (bisphenol – Α, BPA)] και με μια γωνιακή διαμόρφωση είναι κατάλληλες για δεσμούς υδρογόνου με την πλευρά του αποδέκτη του υποδοχέα του οιστρογόνου.

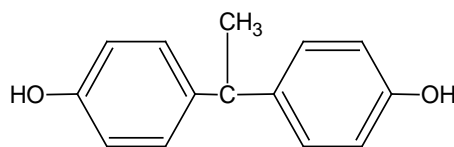


Σχήμα 3.3 Συντακτικός τύπος της BPA, 2,2-δις(4-υδροξυφαινυλο)προπάνιο.

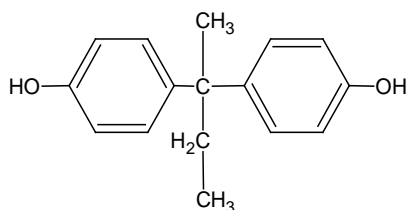
Η BPA παρουσιάζει ενδοκρινική δράση. Ωστόσο, δεν υπάρχουν πολλές μελέτες που να αφορούν την ενδοκρινική δράση των άλλων δισφαινολών παρά το γεγονός ότι έχουν παρόμοιες δομές με την BPA.



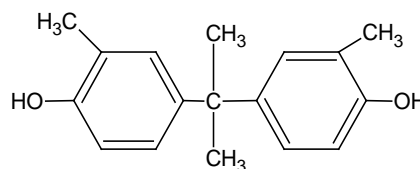
BPF: δις(4-υδροξυφαινυλο)μεθάνιο



BPE: 4,4-αιθυλύδενo δισφαινόλη



BPB: 2,2-δι(4-υδροξυφαινυλο)βουτάνιο



BPP: 2,2-δι(4-υδροξυ-3-μεθυλο)φαινυλοπροπάνιο

Σχήμα 3.4 Συντακτικοί τύποι ορισμένων δισφαινολών.

3.2.1 Φυσικοχημικές ιδιότητες

Οι φυσικοχημικές ιδιότητες της BPA δίνονται στον Πίνακα 3.1. Η BPA σε συνθήκες περιβάλλοντος βρίσκεται σε στερεή κατάσταση με τη μορφή κρυστάλλων ή νιφάδων. Η BPA εμφανίζει υψηλή διαλυτότητα στο νερό (120 mg/l) και σχετικά χαμηλή πτητικότητα με τάση ατμών $\times 10^{-8}$ mm Hg (Staples et al., 1998). Η BPA παρουσιάζει $\text{LogK}_{\text{OW}} = 3,5$ τιμή η οποία δείχνει ότι η ένωση είναι περισσότερο υδρόφιλη.

3.2.2 Αποικοδόμηση

- Υδρόλυση. Δεν υπάρχουν αρκετά δεδομένα που να αφορούν την υδρόλυση της στο νερό.
- Φωτόλυση. Η BPA φωτολύεται τόσο στην ατμόσφαιρα όσο και στο νερό, χωρίς όμως η φωτόλυση να αποτελεί μία σημαντική διαδικασία αποικοδόμησης της. Στην αέρια φάση, η BPA μπορεί να αντιδράσει με ρίζες υδροξυλίου, εμφανίζοντας χρόνο ημιζωής 4 ώρες (Groshart et al., 2001). Όταν βρίσκεται στη σωματιδιακή φάση, οι αντιδράσεις με τις ρίζες υδροξυλίου λαμβάνουν χώρα με πολύ μικρότερη ταχύτητα.
- Ρόφηση. Ο συντελεστής K_{OC} κυμαίνεται από 314 έως 1524, γεγονός το οποίο δείχνει ότι δεν έχει την τάση να συσσωρεύεται στα ιζήματα και στα εδάφη.
- Βιοαποικοδόμηση. Όσον αφορά τη μικροβιακή αποικοδόμηση της BPA, υπάρχουν κάποιοι μικροοργανισμοί που μπορούν να την αποικοδομήσουν. Οι μελέτες που αφορούν στην βιοαποικοδόμηση της BPA είναι αντικρουόμενες, πιθανόν λόγω διαφορετικών πειραματικών συνθηκών. Σε ορισμένες μελέτες η BPA χαρακτηρίζεται ως βιοαποικοδομήσιμη ένωση υπό αερόβιες συνθήκες. Σε άλλες η βιοαποικοδόμηση πραγματοποιείται με αργούς ρυθμούς (Groshart et al., 2001). Στο Σχήμα 3.5 δίνεται η πιθανή πορεία αποικοδόμησης της BPA.

3.2.4 Χρήσεις

Η δισφαινόλη Α παρασκευάζεται σε μεγάλες ποσότητες από τη βιομηχανία. Πάνω από 90 % χρησιμοποιείται στη βιομηχανία πλαστικών για την παραγωγή πολυανθρακικών και εποξειδικών ρητινών, ακόρεστων πολυεστερικών ρητινών, πολυσουλφονικών ρητινών, πολυαρυλιομένων ρητινών και επιβραδυντικών φλόγας (Fromme et al., 2002). Τα πλαστικά που παράγονται χρησιμοποιούνται στις συσκευασίες τροφίμων και ποτών όπως, για παράδειγμα, στην εσωτερική επένδυση των μεταλλικών κονσερβών φαγητού, στα καπάκια μπουκαλιών και στους αγωγούς ύδρευσης (Birkett και Lester, 2003). Άλλες χρήσεις περιλαμβάνουν πρόσθετα σε θερμαντικό χαρτί, χρώματα σε σκόνες, στην οδοντιατρική, στην ορθοπεδική (Birkett και Lester, 2003) και ως αντιοξειδωτικά σε πλαστικά (Staples et al., 1998, Fromme et al., 2002). Βρίσκουν εφαρμογή επίσης σε φακούς επαφής, σε στολές προστασίας, σε βαφές, κόλλες και κατασκευαστικά υλικά.

3.2.5 Πηγές-Οδοί έκθεσης

Οι πηγές της BPA σχετίζονται με εκπομπές κατά την σύνθεση και την βιομηχανική χρήση της αλλά και κατά την καθημερινή χρήση και απόρριψη προϊόντων που περιέχουν BPA.

Οι εκπομπές κατά την παρασκευή της θεωρούνται αμελητέες μιας και η παραγωγή της γίνεται σε κλειστό σύστημα (Groshart et al., 2001). Εξαιτίας του γεγονότος ότι η BPA χρησιμοποιείται ευρέως στα νοικοκυριά και στη βιομηχανία αναμένεται να είναι παρούσα στα απόβλητα και στην επεξεργασμένη ιλύ (Birkett και Lester, 2003). Οι Fromme et al. (2002) αναφέρουν χαμηλές τιμές συγκεντρώσεων δισφαινόλης Α σε επιφανειακά νερά (0,0005 – 0,41 μg/l) και σε ιζήματα (0,01 – 0,19 mg/kg). Τα διασταλάγματα των χωματερών μπορούν να θεωρηθούν ως σημαντική πηγή BPA που υπάρχει στο περιβάλλον (Yamamoto et al., 2001). Η εκπομπή σκόνης κατά την μεταφορά και αποθήκευση της αποτελεί μία πιθανή οδό εισόδου στην ατμόσφαιρα.

Αποτελέσματα ερευνών (Birkett και Lester, 2003) έχουν δείξει ότι η BPA όταν υπάρχει στην εσωτερική επένδυση των κονσερβών φαγητού μπορεί να περάσει στο προϊόν. Έχουν αναφερθεί περιπτώσεις με συγκεντρώσεις μέχρι 80 μg/kg.

Αποτελέσματα άλλων ερευνών δείχνουν ότι υπάρχει διαρροή της δισφαινόλης Α από την κονσέρβα σε λαχανικά (Birkett και Lester, 2003). Το όριο της Ευρωπαϊκής Ένωσης για τις συγκεντρώσεις της δισφαινόλης Α σε κονσέρβες φαγητού είναι 3 mg/kg.

Μία μελέτη που διεξάγει το 1996, παρουσιάζει την συνολική απελευθέρωση της BPA στο περιβάλλον να φτάνει τα 210.920,42 kg., εκ των οποίων το 39,6% αναφέρεται στις αέριες εκπομπές, το 1% στην συνολική απελευθέρωση στο νερό και το 5,4% στην υπόγεια έκχυση (NIH, 1998: <http://toxnet.nlm.nih.gov/servlets/>). Περίπου το 30 % της παγκόσμιας παραγωγής λαμβάνει χώρα στην Ευρωπαϊκή Ένωση, καθώς βάση αναφορών στη Γερμανία το 1995 παράχθηκαν 210.000 τόνοι (Fromme et al., 2002).

3.2.6 Ορμονική δράση

Η οιστρογονικότητα των υδροξυλιωμένων δισφαινολών επηρεάζεται από το μέγεθος και τη χημική φύση των υποκατάστατων στο κεντρικό γεφυρωμένο άτομο του άνθρακα (Birkett και Lester, 2003), με την πιο ενεργή ένωση να περιέχει δύο πρότυλο αλυσίδες στο γεφυρωμένο άνθρακα. Η ορμονική δράση της BPA οφείλεται στην ικανότητα της να συνδέεται με τους υποδοχείς οιστρογόνων στη θέση της 17β-οιστραδιόλης. Συγκεκριμένα, η οιστρογενή της δραστηριότητα εκτιμάται ότι είναι τέσσερις με έξι τάξεις μεγέθους μικρότερη από την αντίστοιχη της 17β – οιστραδιόλης (17β – estradiol). Με βάση τη χημική ανάλυση E-screen οι συγκεντρώσεις BPA από 2 έως 5 µg/l προκαλούν ορμονικές επιπτώσεις (Birkett και Lester, 2003). Μια πρόσφατη μελέτη των Chen et al. (2002) έδειξε πως άλλες υδροξυλιωμένες δισφαινόλες που χρησιμοποιούνται σε βιομηχανικές εφαρμογές είναι ελαφρώς οιστρογενείς. Επιπρόσθετα, η BPA παρουσιάζει και αντί – ανδρογενή δραστηριότητα (Birkett και Lester, 2003). Η BPA δεν θεωρείται καρκινογόνος ουσία.

Με συγκεντρώσεις BPA 640 g/l στο νερό έχουν προκληθεί προβλήματα στο χονδροκέφαλο μικρό ψαράκι (*Pimephales promelas*) (Birkett και Lester, 2003). Στο αρσενικό χονδροκέφαλο μικρό ψαράκι η δόση BPA της τάξης των 16 g/l προκαλεί αναστολή της σπερματογένεσης. Η BPA είναι μετρίως τοξική στα ψάρια με τιμές LC50 και EC50 από 1,1 και 10 mg/l, αντίστοιχα (Alexander et al., 1988).

3.2.7 Περιβαλλοντικές συγκεντρώσεις

Οι συγκεντρώσεις της BPA σε εγχώριους παραποτάμους έχουν προσδιοριστεί σε 490 ng/l (Birkett και Lester, 2003). Στα μέσα της δεκαετίας του '70 οι Matsumoto et al. (1977) ανέλυσαν δείγματα από ποτάμια από διάφορες τοποθεσίες στην Ιαπωνία. Προσδιόρισαν BPA μόνο σε ένα δείγμα με συγκέντρωση που κυμαινόταν από 0,01 – 0,09 μg/l (Matsumoto et al., 1977). Σε άλλη έρευνα όπου μελετήθηκαν 19 δείγματα από επιφανειακά νερά στην πλειοψηφία των δειγμάτων (14) δεν ανιχνεύθηκε η BPA, σε τέσσερα δείγματα οι συγκεντρώσεις κυμαινόταν από 0,06 – 0,11 μg/l και μόνο ένα δείγμα παρουσίασε συγκέντρωση 1,9 μg/l (Matsumoto, 1982). Σε εργασία των Hendriks et al. (1994) όπου πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία στο ποταμό Ρήνο δεν αναφέρονται ανιχνεύσιμες συγκεντρώσεις της BPA στα δείγματα (όριο ανίχνευσης ~ 0,01 μg/l), μόνο σε ένα δείγμα αναφέρεται συγκέντρωση ίση με 0,119 μg/l BPA.

Οι συγκεντρώσεις της BPA σε δείγματα από τον Θερμαϊκό κόλπο ήταν σχετικά χαμηλές, συγκρινόμενες με άλλα βιβλιογραφικά δεδομένα. Έτσι οι συγκεντρώσεις της στη διαλυτή φάση του θαλασσινού νερού ήταν από 10,6 – 52,3 ng/l, στα αιωρούμενα στερεά από 26,2 – 160 ng/g και στα ιζήματα από 7,20 – 39,1 ng/g.

Οι ετήσιες ατμοσφαιρικές εκπομπές κατά την διάρκεια παραγωγής της BPA φτάνουν τους 100 τόνους (Staples et al., 1998, Markey et al., 2001). Έτσι παρόλο που η BPA έχει χαμηλή τάση ατμών, έχει ανιχνευτεί σε ατμοσφαιρικά δείγματα. Από τους πρώτους που ασχολήθηκαν με την παρουσία της BPA στην σωματιδιακή φάση ήταν οι Peltonen και Rukkila (1988), οι οποίοι ανίχνευσαν δισφαινόλη-A σε δείγματα αιωρούμενων σωματιδίων κατά την διάρκεια ψεκασμού με μογιά που περιείχε BPA. Η παρουσία της BPA στην σωματιδιακή φάση επιβεβαιώνεται και από την εργασία των Berkner et al (2004), οι οποίοι βρήκαν συγκεντρώσεις της τάξης 0.005-0.015 ng/m³, ενώ δεν ανιχνεύτηκε σε κανένα από τα δείγματα της αέριας φάσης

3.3 Τετραβρωμοδισφαινόλη Α

3.3.1 Βρωμιωμένοι Επιβραδυντές φλόγας

Η 2,2',6,6'-τετραβρωμο-4,4'-ισοπροπυλιδενο-δισφαινόλη (TBBPA) είναι η πλέον αντιπροσωπευτική ένωση μιας μεγάλης ομάδας πολυβρωμιωμένων οργανικών ενώσεων που είναι ευρύτερα γνωστές ως βρωμιωμένοι επιβραδυντές φλόγας (brominated flame retardants, BFR). Οι BFR χρησιμοποιούνται ευρύτατα σε πλήθος προϊόντων και ιδιαίτερα σε καταναλωτικά προϊόντα οικιακής χρήσης, για να περιορίσουν την ταχύτητα διάδοσης της φλόγας σε εύφλεκτα υλικά.

Ο ρόλος των επιβραδυντών φλόγας είναι ή να προλάβουν πλήρως την έναρξη της πυρκαγιάς ή να καταστήσουν την εξέπλωσή της βραδύτερη. Οι επιβραδυντές της φλόγας, ανάλογα με τη φύση τους, μπορεί δράσουν με έναν ή περισσότερους από τους ακόλουθους φυσικούς και χημικούς τρόπους:

➤ Φυσικοί τρόποι

(α) *Με ψύξη*. Ενδόθερμες διαδικασίες στις οποίες εμπλέκονται οι επιβραδυντές διατηρούν χαμηλά τη θερμοκρασία του υποστρώματος και σε επίπεδα χαμηλότερα από εκείνα θα μπορούσαν να συντηρήσουν την καύση.

(β) *Με σχηματισμό προστατευτικής στιβάδας*. Το υπόστρωμα απομονώνεται από την αέρια φάση μέσω ενός στερεού ή μέσω ενός μη καύσιμου αερίου στρώματος (π.χ. υδρατμοί), γεγονός που ψύχει το υπόστρωμα και περιορίζει την έκλυση καύσιμων αερίων πυρόλυσης που θα συντηρούσαν τη φλόγα.

(γ) *Με αραίωση*. Οι επιβραδυντές θερμαινόμενοι διασπώνται εκλύοντας αδρανή (μη καύσιμα) αέρια, τα οποία αραιώνουν τα καύσιμα αέρια και τα διατηρούν σε συγκεντρώσεις μικρότερες από εκείνες του κατώτερου ορίου ανάφλεξης.

➤ Χημικοί τρόποι

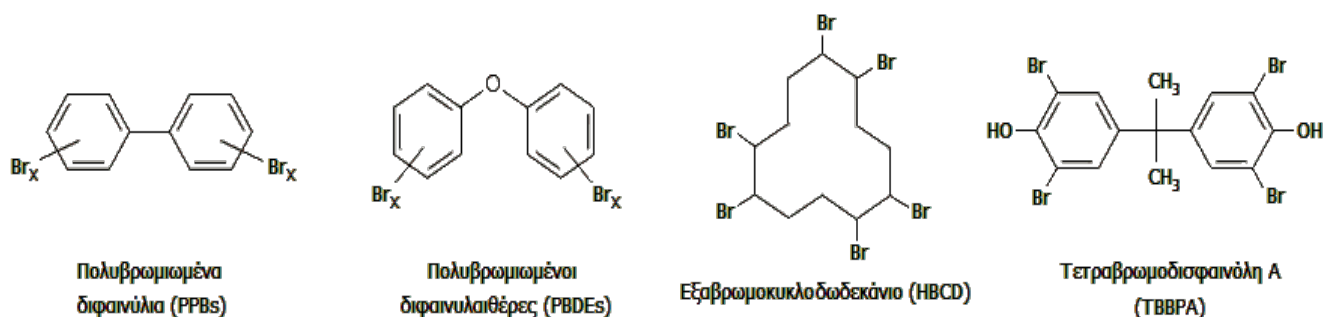
(α) *Δέσμευση ελευθέρων ριζών*. Ο μηχανισμός διάδοσης και συντήρησης της φλόγας μέσω μηχανισμού ελευθέρων ριζών παρεμποδίζεται από τον επιβραδυντή. Οι

σχετικές χημικές διαδικασίες στην αέρια φάση διακόπτονται, το σύστημα ψύχεται, η παροχή επιπλέον καυσίμων αερίων πυρόλυσης μειώνεται και τελικά τερματίζεται.

(β) Αντιδράσεις στη στερεά φάση. Η διάσπαση του οργανικού υποστρώματος (π.χ. ενός πολυμερούς υλικού) μπορεί να επιταχυνθεί από την επιβραδυντική ουσία με αποτέλεσμα την ροή και απομάκρυνσή του από την περιοχή επίδρασης της φλόγας. Ωστόσο, ο σημαντικότερος τρόπος δράσης είναι ο σχηματισμός από τον επιβραδυντή σταθερής απανθρακωμένης στιβάδας στην επιφάνεια του υποστρώματος μέσω αφυδάτωσης. Η στιβάδα αυτή δρα ως θερμομόνωση και περιορίζει την έκλυση καυσίμων αερίων πυρόλυσης του υλικού.

Οι πολυβρωμιωμένες ενώσεις αποτελούν την πολυπληθέστερη ομάδα οργανικών επιβραδυντών φλόγας. Χαρακτηρίζονται από χαμηλό κόστος και μεγάλη αποτελεσματικότητα στην αποτροπή πυρκαγιών. Εκτιμάται ότι το 90-95% των ηλεκτρολογικών και ηλεκτρονικών προϊόντων περιλαμβάνουν τμήματα στα οποία χρησιμοποιούνται βρωμιωμένοι επιβραδυντές φλόγας. Τυπικό παράδειγμα αποτελούν οι κάρτες τυπωμένων κυκλωμάτων, των οποίων το εποξειδικό πολυμερές περιέχει τετραβρωμοδισφαινόλη-Α γεγονός το οποίο τις καθιστά βραδύκαυστες. Υπολογίζεται ότι το 40% της παγκόσμιας παραγωγής βρωμίου, που φθάνει τους 500.000 τόνους ετησίως, διατίθεται στην παραγωγή βρωμιωμένων επιβραδυντών φλόγας (United States Geological Survey, 2006). Υπάρχουν περίπου 75 διαφορετικοί βρωμιωμένοι επιβραδυντές φλόγας.

Οι χημικοί τύποι των κυριότερων βρωμιωμένων επιβραδυντών φλόγας δίνονται στο επόμενο σχήμα.



Σχήμα 3.7 Συντακτικοί τύποι των κυριότερων βρωμιωμένων επιβραδυντών φλόγας.

Από τις παραπάνω ενώσεις ήδη από τη δεκαετία του 1970 έχει απαγορευθεί η χρήση των πολυβρωμιωμένων διφαινυλίων (polybrominated biphenyls, PBBs). Τα υπόλοιπα BFR εξακολουθούν να παράγονται σε μεγάλες ποσότητες παγκοσμίως. Η TBBPA κυριαρχεί από άποψη παραγόμενης ποσότητας.

Πίνακας 3.5 Παγκόσμια παραγωγή βρωμιωμένων επιβραδυντών φλόγας (BFRs) κατά το έτος 2001.

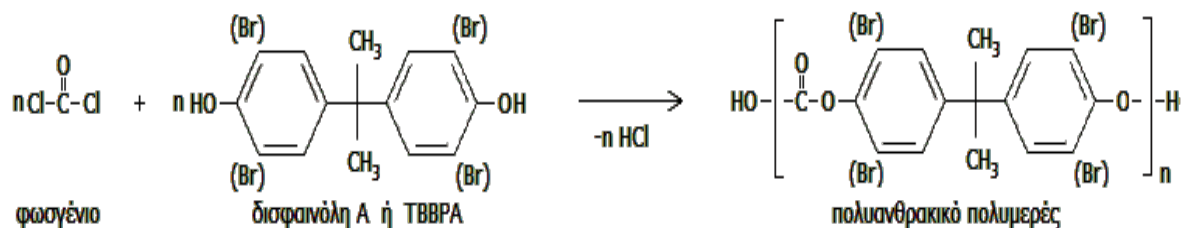
Βρωμιωμένοι επιβραδυντές φλόγας (BFR)	Παραγωγή σε τόνους (2001)		Κατανομή εφαρμογών των βρωμιωμένων επιβραδυντών φλόγας (BFRs)
	Ευρώπη	Παγκόσμια παραγωγή	
Τετραβρωμοδιφαινόλη (TBBPA)	11.600	119.600	<p>Κατανομή εφαρμογών των βρωμιωμένων επιβραδυντών φλόγας (BFRs)</p>
Εξαβρωμοκυκλοδωδεκάνιο (HBCD)	9.500	16.700	
Δεκαβρωμοδιφαινυλαιθέρας (DecaBDE, DBDE)	7.600	56.150	
Οκταβρωμοδιφαινυλαιθέρες (OctaBDE, OBDE) ^α	610	3.790	
Πενταβρωμοδιφαινυλαιθέρες (PentaBDE, PBDE) ^β	150	7.500	
Ολικά BFR	29.460	203.740	

3.3.2 Φυσικοχημικές ιδιότητες - Χρήσεις

Πρόκειται για μία αρωματική ένωση, πρακτικώς αδιάλυτη στο νερό και με υψηλό σημείο βρασμού. Μελέτες βιοαποικοδόμησης της TBBPA κάτω από διάφορες συνθήκες σε αέρα, νερό, ιζήματα ποταμών και στο έδαφος έδειξαν περιορισμένη διάσπασή της κάτω από αερόβιες και αναερόβιες συνθήκες, με εκτιμώμενο χρόνο ημιζωής 2 μήνες. Αντίθετα, διαπιστώθηκε σχετικώς ταχεία φωτοδιάσπαση της TBBPA, με χρόνο ημιζωής 6-80 ημέρες, ανάλογα με την εποχή. Η TBBPA προσροφημένη σε γέλη πυριτίας διασπάται σε 2,5 ώρες υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας (Fackler PH, 1989). Σε μια άλλη μελέτη αναφέρεται ότι ο χρόνος ημιζωής της TBBPA κυμαίνεται σε 44-179 ημέρες στο έδαφος, 48-84 ημέρες στο νερό και 1-9 ημέρες στον αέρα (Haneke, 2002).

Οι BFR, ως πρόσθετα αυτού του είδους, δεν συνδέονται άμεσα με το μοριακό σκελετό του πολυμερούς και επομένως απελευθερώνονται προς το περιβάλλον σχετικώς εύκολα. Το πλεονέκτημα της TBBPA είναι ότι σε πολλούς τύπους

πολυμερών υλικών μπορεί να ενσωματωθεί χημικά (ομοιοπολικά) στο σκελετό τους μέσω των φαινολικών υδροξυλίων που διαθέτει. Έτσι, π.χ. στα πολυανθρακικά πολυμερή που παρασκευάζονται με αντίδραση φωσγενίου (διχλωριδίου του ανθρακικού οξέος) και δισφαινόλης Α (μητρική ένωση της TBBPA), ποσοστό της τελευταίας μπορεί να αντικατασταθεί από TBBPA:



Σχήμα 3.8 Παρασκευή πολυανθρακικών πολυμερών.

Η TBBPA ομοιοπολικά πλέον συνδεδεμένη με τον σκελετό των πολυμερών απελευθερώνεται προς το περιβάλλον με πολύ βραδύτερο ρυθμό και μόνο κατά τη θερμική ή υδρολυτική διάσπαση του πολυμερικού σκελετού. Ωστόσο, ανεξάρτητα από τον τρόπο σύνδεσης της TBBPA με τα πολυμερή υλικά, η TBBPA και τα προϊόντα διάσπασής της (π.χ. κατά την καύση του πολυμερούς) διαχέονται στο περιβάλλον.

Η TBBPA, είναι η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη ένωση ως επιβραδυντικό φλόγας. Η πρωταρχική της χρήση είναι ως ενδιάμεσο στην παρασκευή εποξειδικών ρητινών, οι οποίες χρησιμοποιούνται κυρίως στα ηλεκτρικά κυκλώματα. Μία άλλη βασική της χρήση είναι ως πρόσθετα στα συστήματα ABS. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως έχει ή σε μίγμα με άλλες ουσίες, ως πλαστικοποιητής στα διάφορα πολυμερή υλικά.

3.3.3 Περιβαλλοντικές συγκεντρώσεις

Μετρήσεις στον αέρα, έδαφος και ίζημα έδειξαν την παρουσία ιχνών TBBPA, αλλά όχι σε δείγματα νερού. Η TBBPA είναι εξαιρετικά λιπόφιλη ένωση και

ελάχιστα διαλυτή στο νερό. Η TBBPA έχει μετρηθεί στον αέρα βιομηχανικών περιοχών όπου παράγεται, καθώς και στο χώμα, όπου βρέθηκε σε συγκεντρώσεις της τάξης των $\mu\text{g}/\text{Kg}$ (Zweidinger et al., 1979, Watanable et al., 1983).

Δεν υπάρχουν αρκετές πληροφορίες σχετικά με την παρουσία της TBBPA στην ατμόσφαιρα. Η συγκέντρωση της στην Αρκτική βρέθηκε να κυμαίνεται από 0,03 ως 0,17 pg/m^3 . Σε δείγματα που συλλέχθηκαν από την δυτική ακτή της Νορβηγία η TBBPA ανιχνεύτηκε σε μεγαλύτερη συγκέντρωση, γεγονός το οποίο υποδεικνύει την μεταφορά της από την στεριά στην θάλασσα (Xie Z. Et al., 2007). Επίσης σε μία έρευνα στο Dunai, στη Ρωσία, ανιχνεύτηκε στη σωματιδιακή ύλη σε συγκέντρωση της τάξης 70 pg/m^3 (Alaee M. Et al., 2003). Οι συγκεντρώσεις της TBBPA στην ατμόσφαιρα παραμένουν αρκετά χαμηλές. Σε μία μόνο εργασία, έχουν δημοσιευθεί πιο υψηλές τιμές. Στο νότιο Arkansas (ΗΠΑ) η συγκέντρωση της TBBPA σε μία περιοχή κοντά σε εργοστάσιο βρέθηκε ίση με 1.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Xie Z. Et al., 2007). Η συγκέντρωση αυτής της ένωσης είναι αρκετά υψηλή στην ατμόσφαιρα εσωτερικού χώρου ενός εργοστασίου που ανακυκλώνει ηλεκτρονικά είδη. Στην περίπτωση αυτή η συγκέντρωση κυμαίνεται από 30 ng/m^3 ως 150 ng/m^3 .

Δεν υπάρχουν ενδείξεις για παρουσία TBBPA σε χλωρίδα και πανίδα, πιθανόν, λόγω της χαμηλής πτητικότητάς της και του μικρού χρόνου ημιζωής στον αέρα και στο νερό. Σε πλάσμα αίματος ανθρώπου (σε τεχνικούς ηλεκτρονικών υπολογιστών) έχουν μετρηθεί συγκεντρώσεις TBBPA από 1 έως 3,4 pmol/g λίπους (Jakobsson et al., 2002).

3.3.4 Τοξικολογικά πειράματα

Μελέτες οξείας τοξικότητας σε επίμυες έδειξαν ότι η TBBPA αποβάλλεται με τα κόπρανα μετά από χορήγηση μίας υψηλής δόσης. Ενέσιμες δόσεις (250-1000 mg/Kg) και εξέταση των ιστών έδειξαν διάχυση και συγκέντρωση στο λιπαρό τμήμα των ιστών, στο ήπαρ, στους μυώνες, κ.λπ. Παρά τη χορήγηση υψηλών δόσεων στα πειράματα δεν βρέθηκαν ενδείξεις ή προϊόντα μεταβολισμού της TBBPA (Szymanska et al., 2001, Esch 1994, Environmental Health Criteria, No. 172).

Τοξικολογικές μελέτες σε ποντίκια έδειξαν ότι η TBBPA δεν είναι ισχυρά τοξική ουσία, $\text{LD}_{50}\% = 4\text{-}5 \text{ g}$ ανά Kg βάρους σώματος σε μύες και επίμυες (Esch 1994). Δόσεις στην τροφή 0,05-100 μg TBBPA ανά Kg βάρους σώματος και ημέρα

και για περίοδο 30-90 ημερών δεν προκάλεσαν στα πειραματόζωα ανωμαλίες στη συμπεριφορά, στην κατανάλωση τροφής και στο βάρος τους ή κάποια αύξηση της θνησιμότητάς τους. Επίσης, η TBBPA βάση πειραμάτων δεν βρέθηκε να έχει τερατογόνο δράση, ούτε να ερεθίζει το δέρμα ή τους οφθαλμούς (Environmental Health Criteria, No. 172).

Πειράματα έδειξαν ότι η TBBPA προκαλεί ηπατοτοξικότητα και βλάβες στα μιτοχόνδρια των κυττάρων. Η δράση αυτή είναι γνωστή στις αλογονωμένες ουσίες λόγω της ικανότητάς τους να αποσυνδέουν την οξειδωτική φωσφορυλίωση και να παρεμποδίσουν τη λειτουργία των οξειδασών (όπως το κυτόχρωμα P450) (Boecker et al., 2001).

Τα τελευταία χρόνια υπήρξαν υποψίες ότι η TBBPA δρα ως ενδοκρινικός διαταράκτης (endocrine disruptor) λόγω της δομικής ομοιότητάς της με τη δισφαινόλη A (Bisphenol A), η οποία είναι γνωστό ότι παρουσιάζει μια ασθενή ενδοκρινική δράση. Θεωρείται ότι η TBBPA μπορεί να ενωθεί με οιστρογονικούς υποδοχείς και να διακόψει τη μεταγωγή μηνυμάτων. Τα μέχρι σήμερα αποτελέσματα δείχνουν κάποια αρνητική οιστρογονική δράση, όπως και μια απορρύθμιση της θυρεοειδούς ομοιόστασης (Meerts et al., 1999, 2001, Kitamura et al., 2002).

3.4 Φθαλικοί εστέρες

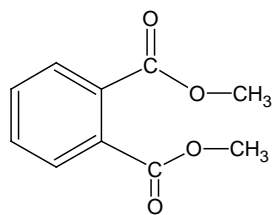
3.4.1 Φυσικοχημικές ιδιότητες

Οι φθαλικοί εστέρες (Phthalates Esters - PEs) είναι δι-εστέρες ή αλλυλικοί εστέρες του 1,2-βενζοδικαρβοξυλικού οξέος. Ο όρος "φθαλικοί" προέρχεται από το φθαλικό οξύ. Η βασική δομή των φθαλικών εστέρων αποτελείται από έναν αρωματικό δακτύλιο με δύο πλευρικές αλυσίδες. Τα αλκύλια στις πλευρικές αλυσίδες καθορίζουν τις ιδιότητες κάθε ένωσης και συνεπώς την χρήση της. Οι πολικές καρβοξυλομάδες συνεισφέρουν στις φυσικοχημικές ιδιότητες των φθαλικών ενώσεων, εκτός όταν οι R και R' ομάδες είναι πολύ μικρές (για παράδειγμα μεθυλ- ή αιθυλομάδες). Υπάρχουν περισσότεροι από 60 διαφορετικοί φθαλικοί εστέρες σε χρήση. Βασικές ιδιότητες τους είναι η αδράνεια, η ρευστότητα και η υψηλή διαλυτότητα στα πολυμερή.

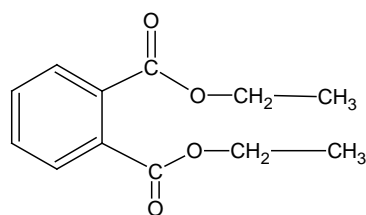
Οι φθαλικοί εστέρες σε θερμοκρασία περιβάλλοντος βρίσκονται σε υγρή κατάσταση. Οι διεστέρες, οι οποίοι προέρχονται από χαμηλού μοριακού βάρους αλκοόλες, όπως είναι ο DMP και ο DEP είναι άχρωμα υγρά με μικρό ιξώδες. Καθώς όμως μεγαλώνει το μέγεθος της πλευρικής αλκυλοαλυσίδας οι φθαλικοί εστέρες γίνονται περισσότερο ιξώδη και ελαιώδη υγρά. Γενικά, έχουν χαμηλά σημεία τήξεως, κάτω των $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$, με εξαίρεση το DMP ($5,5\text{ }^{\circ}\text{C}$). Τα σημεία ζέσεως κυμαίνονται από $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ έως $486\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Η διαλυτότητα τους στο νερό εξαρτάται αντίστροφα από το μήκος της πλευρικής αλκυλοαλυσίδας και συνεπώς από το μοριακό βάρος. Ο DMP είναι η περισσότερο υδρόφιλη ένωση και διαλυτή στο νερό. Η τάση των ατμών εμφανίζει την ίδια τάση με την διαλυτότητα στο νερό. Παρόλο αυτά η μείωση που παρουσιάζει η τάση των ατμών με την αύξηση του μοριακού βάρους δεν είναι τόσο έντονη όσο αυτή της διαλυτότητας στο νερό.

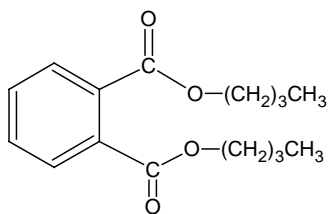
Όσον αφορά τον συντελεστή οκτανόλης-νερού, το $\log K_{OW}$ αυξάνει με την αύξηση του μοριακού βάρους, δείχνοντας έτσι μεγαλύτερη υδροφοβικότητα. Οι υψηλές τιμές του $\log K_{OW}$ (Πίνακας 3.1) δείχνουν ότι οι ενώσεις αυτές είναι αρκετά υδρόφοβες και προσροφώνται ισχυρά στην οργανική ύλη και στις επιφάνειες. Οι Cousins και Mackay (2000), απέδειξαν ότι η διαλυτότητα στην οκτανόλη είναι περισσότερο ευαίσθητη σε αλλαγές του μοριακού βάρους από ότι η διαλυτότητα στο νερό και στον αέρα. Επειδή οι χαμηλού μοριακού βάρους PEs έχουν υψηλή τάση ατμών, αλλά ταυτόχρονα και υψηλή διαλυτότητα στο νερό αυτό έχει σαν αποτέλεσμα οι τιμές του συντελεστή K_{AW} να είναι χαμηλές. Αυτό σημαίνει ότι εξατμίζονται γρήγορα όταν βρίσκονται στην φυσική τους κατάσταση αλλά πιο αργά όταν βρίσκονται σε υδατικό διάλυμα. Επίσης επειδή η διαλυτότητα τους στο νερό μειώνεται πιο πολύ από ότι η τάση των ατμών με την αύξηση του μοριακού βάρους, ο συντελεστής K_{AW} τελικά αυξάνει με την αύξηση του μήκους της αλκυλοαλυσίδας. Έτσι οι μεγαλομοριακοί φθαλικοί εστέρες αναμένεται να εξατμίζονται πιο γρήγορα από την υδατική φάση, αλλά αυτό το φαινόμενο μετριάζεται από την απορρόφηση τους στην οργανική ύλη. Τέλος ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης-αέρα K_{OA} εμφανίζει τιμές από 10^7 έως 10^{13} και μεγαλώνει με την αύξηση του μοριακού βάρους. Οι υψηλές τιμές του K_{OA} δείχνουν μία ισχυρή τάση των PEs να κατανέμονται στα αιωρούμενα σωματίδια, στα φυτά και στο έδαφος.



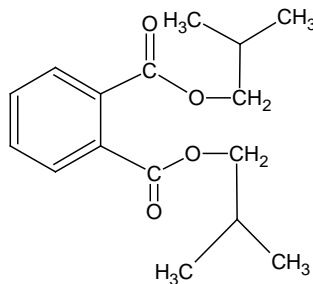
DMP: Dimethyl phthalate



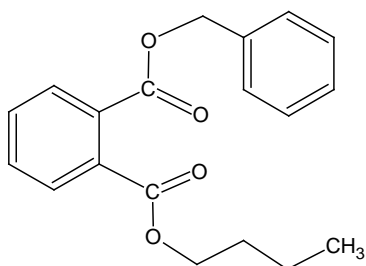
DEP: Diethyl phthalate



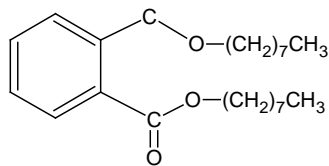
DnBP: Di-n-butyl phthalate



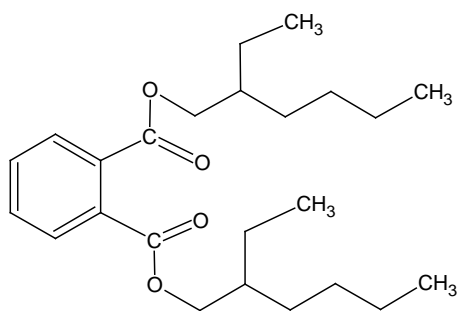
DiBP: Di-i-butyl phthalate



BBP: Butylbenzyl phthalate



DNOP: Di(n-octyl) phthalate



DEHP: Di-2-ethylhexyl phthalate

Σχήμα 3.9 Συντακτικοί τύποι των εξεταζόμενων φθαλικών εστέρων

3.4.2 Αποικοδόμηση

ο Αβιοτική αποικοδόμηση

- Υδρόλυση. Οι φθαλικοί εστέρες υφίστανται υδρόλυση, αλλά με αργούς ρυθμούς. Τα προϊόντα της υδρόλυσης είναι ένα οξύ και μία αλκοόλη. Υφίστανται δύο στάδια υδρόλυσης, παράγοντας στο πρώτο στάδιο έναν μονο-εστέρα και μία αλκοόλη και στο δεύτερο το φθαλικό οξύ και μία δεύτερη αλκοόλη. Η υδρόλυση τους γίνεται με ασήμαντους ρυθμούς σε ουδέτερο pH. Η όξινη υδρόλυση είναι πιθανή, αλλά οι ρυθμός της υπολογίζεται τέσσερις τάξεις μεγέθους πιο αργός από την αλκαλική υδρόλυση. Ο ρυθμός υδρόλυσης μειώνεται και αντίστοιχα ο χρόνος ημίσειας ζωής αυξάνει με την αύξηση του μήκους της αλκυλοαλυσίδας.
- Φωτόλυση. Η φωτόλυση στην υδατική φάση πραγματοποιείται μέσω απορρόφησης UV φωτός από τον ήλιο με μήκος κύματος 290-400 nm. Τα μικρότερα μήκη κύματος εξασθενίζουν καθώς διέρχονται από την ατμόσφαιρα και την υδάτινη στήλη. Τα μεγαλύτερα μήκη κύματος δεν έχουν αρκετή ενέργεια για να σπάσουν τους ομοιοπολικούς δεσμούς (Harris, 1982b). Η υδρόλυση μπορεί να γίνει είτε άμεσα με την απορρόφηση της UV ακτινοβολίας από την χημική ένωση είτε έμμεσα με την απορρόφηση της ακτινοβολίας από τα φυσικά μέσα, όπως το νερό σχηματίζοντας έτσι ρίζες υδροξυλίου ή οξυγόνου, οι οποίες στη συνέχεια αντιδρούν με τους φθαλικούς εστέρες. Η φωτοαποικοδόμηση στην ατμόσφαιρα παίζει όμως πιο σημαντικό ρόλο στην τύχη αυτών των ενώσεων. Η αντίδραση με ρίζες υδροξυλίου είναι η πιο σημαντική διαδικασία φωτοαποικοδόμησης. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι καθώς το μήκος της αλκυλοαλυσίδας αυξάνει, η ευπάθεια των PEs στην φωτοοξείδωση αυξάνει.

Πίνακας 3.6 Χρόνοι ημίσειας ζωής των διαδικασιών αβιοτικής αποικοδόμησης των φθαλικών εστέρων.

ΦΘΑΛΙΚΟΙ ΕΣΤΕΡΕΣ	Υδρόλυση	Φωτοαποικοδόμηση στην ατμόσφαιρα
	Χρόνος ημίσειας ζωής (χρόνια) ^α	Χρόνος ημίσειας ζωής (μέρες) ^β
DMP	3,2	9,3-93
DEP	8,8	1,8-18
DBP	22	0,6-6
BBP	>0,3	0,5-5
DNOP	107	0,3-3
DEHP	2000	0,2-2

^αΣταθερά ρυθμού αποικοδόμησης για pH=7, στους 25 °C (Wolfe et al., 1980a), εκτός του BBP (Gledhill et al., 1980) και του DNOP (Howard, 1991).

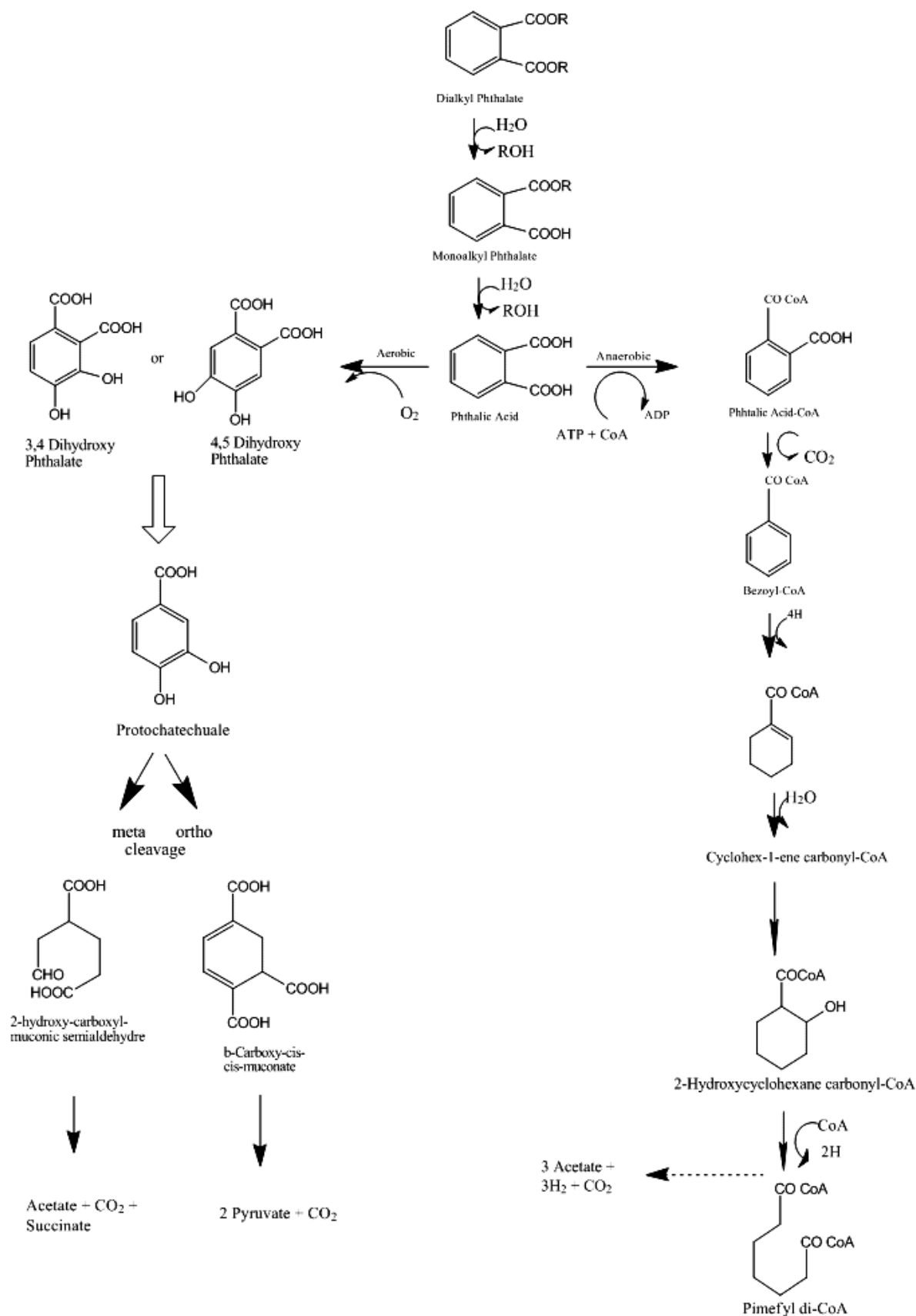
^βΥπολογίσιμες τιμές ημίσειας ζωής με βάση το πρόγραμμα ατμοσφαιρικής οξειδωσης (Atmospheric Oxidation Program), (Atkinson, 1988).

ο Βιοτική αποικοδόμηση

Η μεταβολική πορεία του μικροβιακού μεταβολισμού των φθαλικών εστέρων ξεκινά με την υδρόλυση του εστέρα προς σχηματισμού ενός μονο-εστέρα και μιας αλκοόλης. Η ενζυματική αποικοδόμηση του μονοεστέρα είτε υπό αερόβιες είτε υπό αναερόβιες συνθήκες δίνεται Σχήμα. 3.10

Γενικά για την αποικοδόμηση των PEs μπορούν να εξαχθούν κάποια συμπεράσματα : 1) Οι φθαλικοί εστέρες αποτελούν για τους αερόβιες και αναερόβιους μικροοργανισμούς πηγή άνθρακα και ενέργειας, 2) Οι δοκιμές βιοαποικοδόμησης έχουν δείξει ότι οι φθαλικοί εστέρες δεν παραμένουν για μεγάλο χρονικό διάστημα σε καμία φάση του περιβάλλοντος, 3) Η πρώτη φάση της αποικοδόμησης στα νερά, στα ιζήματα και στο έδαφος ελέγχεται από μηχανισμούς

βιοαποικοδόμησης παρά από αβιοτικούς μηχανισμούς, 4) Ο χρόνος ημίσειας ζωής της πρώτης φάσης της αποικοδόμησης στα νερά είναι συνήθως λιγότερο από μία εβδομάδα ενώ στο έδαφος κυμαίνεται από λιγότερο από μία εβδομάδα μέχρι μερικούς μήνες. Οι μεγαλύτεροι χρόνοι ημίσειας ζωής στο έδαφος οφείλονται στην προσρόφηση των ενώσεων στην οργανική ύλη. 5) Οι χρόνοι ημίσειας ζωής είναι μεγαλύτεροι (> 2-4 φορές) σε περιβάλλον στο οποίο επικρατούν αναερόβιες συνθήκες, χαμηλές θερμοκρασίες και είναι φτωχό σε θρεπτικά συστατικά.



Σχήμα 3.10 Γενική πορεία βιοαποικοδόμησης των φθαλικών εστέρων στο περιβάλλον.

Πίνακας 3.7 Ρυθμοί αποικοδόμησης των PEs στα διάφορα διαμερίσματα του περιβάλλοντος.

Περιβάλλον	Οδός Αποικοδόμησης	Φθαλικές ενώσεις	Ρυθμός (d ⁻¹)	Χρόνος ημίσειας ζωής	
				Ημέρες	Χρόνια
Επιφανειακά νερά-Ιζήματα	Αερόβια αποικοδ.	Μικρού Μ.Β. ^a	0,2-2	3,5-0,35	84-8,4
	Αερόβια αποικοδ.	Μεγάλου Μ.Β. ^b	0,2-2	3,5-0,35	84-8,4
	Αερόβια αποικοδ.	ΣPEs	0,4-4	1,7-0,17	42-4,2
	Υδρόλυση	ΣPEs	<7×10 ⁻⁴	>10 ³	>2×10 ⁴
Έδαφος	Αερόβια αποικοδ.	Μικρού Μ.Β.	0,1-4	6,9-1,7	166-41
	Αερόβια αποικοδ.	Μεγάλου Μ.Β.	0,01-0,1	69-7	1663-166
Έδαφος-Ιζήματα	Αναερόβια αποικοδ.	Μικρού Μ.Β.	0,06-0,6	11,6-1,2	278-28
	Αναερόβια αποικοδ.	Μεγάλου Μ.Β.	0,006-0,1	116-69	2784-1656
	Αναερόβια αποικοδ.	ΣPEs	0,1-1	6,9-0,7	166-17
Απόβλητα	Υγρή φάση	Μικρού Μ.Β.	24	0,029	0,7
	Απόβλητα	Μεγάλου Μ.Β.	0,75	0,92	22
Αέρας	Φωτόλυση Έμμεση	DMP	0,048	14,4	346
	Φωτόλυση Έμμεση	DBP	0,29	2,4	58
	Φωτόλυση Έμμεση	Μικρού Μ.Β.	0,8-1	0,9-0,7	22-17
	Φωτόλυση Έμμεση	Μεγάλου Μ.Β.	3,5-12	0,6-0,3	14,4-7,2

^a Οι μικρού μοριακού βάρους PEs είναι οι εστέρες με πλευρικές αλυσίδες με C1-C4 (DMP, DEP, DBP) και ο BBP.

^b Οι μεγάλου μοριακού βάρους PEs είναι οι εστέρες με πλευρικές αλυσίδες με \geq C6.

3.4.3 Σύνθεση

Οι όρθο-φθαλικοί εστέρες παράγονται από την αντίδραση ενός φθαλικού ανυδρίτη με μία κανονική ή διακλαδισμένη αλκοόλη (με συνήθως 6 ως 13 άνθρακες), παρουσία όξινου καταλύτη. Η αντίδραση αυτή απαιτεί την περίσσεια αλκοόλης, η οποία ανακυκλώνεται αμέσως. Οι φθαλικοί εστέρες μπορούν να παρασκευαστούν

μέσω μιας σειράς απλών αντιδράσεων εστεροποίησης, η οποία πραγματοποιείται με θέρμανση, ανάδευση και απομάκρυνση του νερού.

Το φθαλικό οξύ παρασκευάζεται (σε μορφή φθαλικού ανυδρίτη) σε ποσότητες εκατομμυρίων τόνων ετησίως με οξείδωση του ο-ξυλολίου και κυρίως του ναφθαλινίου παρουσία αλάτων υδραργύρου ως καταλύτη. Ο DEHP παράγεται με αντίδραση του φθαλικού ανυδρίτη με τη 2-αιθυλοεξανόλη. Αυτός ο φθαλικός εστέρας αποτελεί το πλέον τυπικό παράδειγμα πλαστικοποιητή και πράγματι είναι ο πλαστικοποιητής που παράγεται και χρησιμοποιείται περισσότερο από κάθε άλλο.

3.4.4 Πηγές - Χρήσεις

Οι φθαλικοί εστέρες έχουν διαφορετικές φυσικές και χημικές ιδιότητες και συνεπώς πολλές και διαφορετικές χρήσεις. Η παγκόσμια παραγωγή των φθαλικών εστέρων εκτιμάται ότι ξεπερνάει τα 3,5 εκατομμύρια τόνους ετησίως (Cadogan και Howick, 1996).

Οι φθαλικοί εστέρες χρησιμοποιούνται κυρίως ως πλαστικοποιητές του πολυβινυλοχλωριδίου (PVC). Οι πλαστικοποιητές είναι μικρά οργανικά μόρια τα οποία προστίθενται στα πολυμερή για να μειώσουν τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης. Οι πλαστικοποιητές προστίθενται στα πολυμερή (σε ποσοστό 1-50%) και τα καθιστούν πιο μαλακά και εύκαμπτα. Οι PEs ενσωματώνονται μέσα στο PVC επιτρέποντας στα μακρομόρια του πολυβινυλο-πολυμερούς να ολισθαίνουν το ένα παράλληλα με το άλλο, προσδίδοντας έτσι ευκαμψία και πλαστικότητα σε πλαστικά που είναι σκληρά.

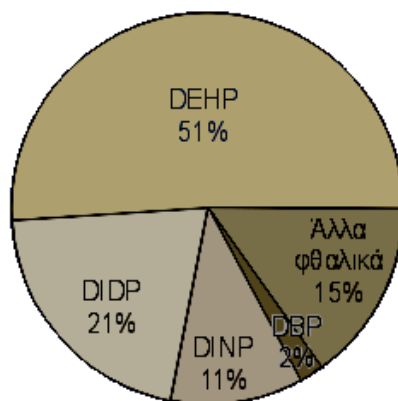
Οι ενώσεις που χρησιμοποιούνται περισσότερο είναι οι: δι-(2-αιθυλοέξυλο) φθαλικός εστέρας (DEHP), ο δι-ισοδέκυλο φθαλικός εστέρας (DIDP) και δι-ισοεννύλο φθαλικός εστέρας (DINP). Ο DEHP είναι ο κύριος πλαστικοποιητής που χρησιμοποιείται στο PVC, εξαιτίας του χαμηλού κόστους του. Ο φθαλικός βενζοβουτυλεστέρας (BBzP) χρησιμοποιείται στην παραγωγή του διογκωμένου PVC, το οποίο χρησιμοποιείται κυρίως ως επίστρωση δαπέδων. Οι φθαλικές ενώσεις με μικρή αλκυλομάδα χρησιμοποιούνται ως διαλύτες σε αρώματα και εντομοαπωθητικά.

Προϊόντα από PVC χρησιμοποιούνται ευρύτατα στην καθημερινή ζωή, σε πλαστικές διαφανείς συσκευασίες τροφίμων, σε πλαστικά παιχνίδια (περιλαμβάνονται αντικείμενα που προορίζονται να έρθουν σε απευθείας επαφή με το στόμα βρεφών,

όπως: πιπίλες, μαλακά παιχνίδια), σε ιατρικά σκεύη, σε οικοδομικά και μονωτικά υλικά. Αναφέρεται χαρακτηριστικά ότι η οσμή του "καινούργιου αυτοκινήτου", οφείλεται στους PEs των πλαστικών τμημάτων της καμπίνας των επιβατών.

Πέραν της χρήσης τους ως πλαστικοποιητών, χρησιμοποιούνται ως διαλύτες σε χρώματα, κόλλες, μελάνια, καλλυντικά (όπως βαφές νυχιών, κ.λπ.), βερνίκια ξύλου, απορρυπαντικά, δολώματα αλιείας, λούστρα, χρωστικές ουσίες βαφών, και σε σεξουαλικά βοηθήματα, που φτιάχνονται από το επονομαζόμενο "jelly rubber". Εκτιμάται ότι περισσότερα από 6.000 προϊόντα χρησιμοποιούν φθαλικούς εστέρες για βελτίωση των ιδιοτήτων τους.

Η παραγωγή των PEs ξεκίνησε κατά την δεκαετία του 1920. Από την δεκαετία του 1950, μετά την εισαγωγή του PVC, παρασκευάζονται σε μεγάλη κλίμακα. Εκατομμύρια τόνοι φθαλικών παράγονται κάθε χρόνο παγκοσμίως, ενώ εκατοντάδες χιλιάδες τόνοι χρησιμοποιούνται μόνο στην Ευρώπη (Σχήμα 3.11). Η σημασία στην κατανάλωση των φθαλικών έγκειται στο γεγονός ότι βρίσκουν πολλές και ποικίλες εφαρμογές. Αυτό, σε συνδυασμό με το γεγονός ότι βρίσκονται σε ρευστή μορφή μέσα στα υλικά στα οποία προστίθενται και επομένως μπορούν να εκπλυθούν, οδηγεί στη παρουσία των φθαλικών εστέρων στο περιβάλλον.



Σχήμα 3.11 Κατανάλωση στην Ευρώπη των πιο ευρέως χρησιμοποιούμενων φθαλικών εστέρων.

Η έκθεση του ανθρώπου στους φθαλικούς εστέρες μπορεί να γίνει με διάφορους τρόπους. Χαρακτηριστικά μπορούμε να αναφέρουμε την έκλυση από πλαστικά παιχνίδια που βάζουν τα παιδιά στο στόμα τους, μέσω της εισπνοής (διότι η

σκόνη περιέχει φθαλικούς εστέρες από οικοδομικά υλικά που περιέχουν PVC, καθώς επίσης και μέσω της εσωτερικής ατμόσφαιρας του αυτοκινήτου λόγω εξάτμισης των φθαλικών από την ταπετσαρία του αυτοκινήτου), μέσω έκπλυσης από ιατρικά υλικά που περιέχουν PVC (σακούλες αίματος), από τρόφιμα με πλαστική συσκευασία, όπως είναι το βρεφικό γάλα, η σοκολάτα, τα γλυκά, τα κρέατα, τα ψάρια, τα αυγά, και τα προϊόντα γάλακτος. Επειδή είναι δύσκολα αποικοδομήσιμοι, οι φθαλικοί εστέρες έχουν ανιχνευθεί σε υπόγεια νερά, ποτάμια, αλλά και σε πόσιμο νερό.

Έχει διαπιστωθεί ότι η τροφή αποτελεί μία οδό έκθεσης σε PEs. Σε μία έρευνα, στις ΗΠΑ εξετάστηκαν 15 διαφορετικά είδη παιδικού γάλακτος και σε όλα τα δείγματα ανιχνεύτηκε η παρουσία φθαλικών εστέρων. Η υψηλότερη συνολική συγκέντρωση φθαλικών εστέρων ήταν 10,2 mg/kg και η υψηλότερη συγκέντρωση του BBP ήταν 0,25 mg/kg. Υπολογίστηκε ότι ένα νεογνό λαμβάνει κατά μέσο όρο 0,13 mg/kg βάρος σώματος/ημέρα από την συνολική ποσότητα των φθαλικών, γεγονός το οποίο οδηγεί σε πρόσληψη 0,10 mg/kg /ημέρα μέσα σε διάστημα έξι μηνών (MAFF, 1996b). Οι φθαλικοί εστέρες είναι λιποδιαλυτοί και συσσωρεύονται σε προϊόντα όπως το βούτυρο, η μαργαρίνη και το τυρί ενώ απαντώνται και στον ανθρώπινο λιπώδη ιστό. Μεγάλες συγκεντρώσεις του DBP βρέθηκαν σε σπόρους (62 mg/kg), σε συσκευασμένα μίγματα λαχανικών (10 mg/kg), σε κέικ με επικάλυψη σοκολάτας (5,8 mg/kg) και σε σάλτσες (4,4 mg/kg). Η υψηλότερη συγκέντρωση του DEHP βρέθηκε σε μπισκότα (25 mg/kg) και σε συσκευασμένα λαχανικά (11 mg/kg) (MAFF, 1995).

Μία άλλη σημαντική πηγή των PEs στο περιβάλλον είναι οι μονάδες επεξεργασίας αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων. Οι πιο κοινοί φθαλικοί εστέρες που συχνά ανιχνεύονται στα αστικά απόβλητα είναι οι: DEHP, DMP, DBP, BBP, DNP, DNOP. Στις περισσότερες περιπτώσεις, η αβιοτική υδρόλυση των PEs θεωρείται αμελητέα κάτω υπό οποιοσδήποτε συνθήκες (Staples et al., 1997). Αντίθετα, οι φθαλικοί εστέρες μπορούν να διασπαστούν ενζυμικά και συνεπώς να αποικοδομηθούν από τους μικροοργανισμούς των αποβλήτων και της ενεργού ιλύος (O' Grady et al., 1985, Jianlong et al., 1996, Wang et al., 1997, Cheng et al., 2003). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα ένα σημαντικό κλάσμα των PEs να απομακρύνεται από την ενεργό ιλύ (Fauser et al., 2003, Marttinen et al., 2003). Παρόλο αυτά, δεν έχουν πλήρως κατανοηθεί οι βιοτικοί και αβιοτικοί μηχανισμοί, οι οποίοι ρυθμίζουν την απόδοση της αποικοδόμησης.

ΠΗΓΕΣ

Υλικά

- Δομικά υλικά
- Ηλεκτρονικές συσκευές
- Έπιπλα



ΟΔΟΙ ΕΚΘΕΣΗΣ

Εσωτερική ατμόσφαιρα,
σκόνη, επιφάνειες

Προϊόντα

- Καλλυντικά
- Συσκευασίες
- Κόλλες, μπογιές, σπρέι
- Υφάνσιμες ύλες
- Φάρμακα
- Ιατρικός εξοπλισμός



Άμεση επαφή με προϊόντα
τροφή, ροφήματα, σκόνη
εσωτερική ατμόσφαιρα,
επιφάνειες

• Βιομηχανία

- Κατασκευή, Παρασκευή
- Εκροές, αέρια
- Συσκευασία



Εξωτερική ατμόσφαιρα, έδαφος
επιφανειακά νερά, σκόνη

Γεωργία

- Εντομοκτόνα, φυτοφάρμακα
- Τεχνικός εξοπλισμός



Εξωτερική ατμόσφαιρα, έδαφος
επιφανειακά νερά, σκόνη, τροφή

Πρόσληψη μέσω του στόματος, του δέρματος
εισπνοή

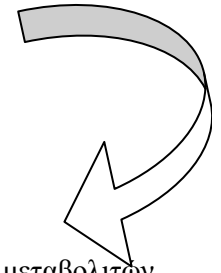
ΑΝΘΡΩΠΙΝΟ ΣΩΜΑ

Μεταβολισμός

Περιττώματα

Βιοσυσσώρευση

Συγκεντρώσεις των μεταβολιτών
σε δείγματα ούρων



Σχήμα 3.12 Πηγές και οδοί έκθεσης των φθαλικών εστέρων

Πίνακας 3.8 Εφαρμογές των κυριότερων φθαλικών εστέρων

Πλήρης Ονομασία	Συντομογραφία	R		Εφαρμογές
		R	R'	
Διμέθυλο φθαλικός εστέρας	DMP	CH ₃ -	CH ₃ -	Διαλυτικό (π.χ. σε βερνίκια νυχιών), ως πλαστικοποιητής παραγώγων κυτταρίνης. Παλαιότερα χρησιμοποιήθηκε και ως εντομοαπωθητικό
Διαίθυλο φθαλικός εστέρας	DEP	CH ₃ CH ₂ -	CH ₃ CH ₂ -	Διαλύτης, πλαστικοποιητής παραγώγων κυτταρίνης και σε διάφορα καλλυντικά.
Διβούτυλο φθαλικός εστέρας	DBP	CH ₃ [CH ₂] ₃ -	CH ₃ [CH ₂] ₃ -	Διαλύτης, στερεωτικό αρωμάτων, ως πλαστικοποιητής νιτροκυτταρίνης και πολυ(οξικού βινυλεστέρα).
Βουτυλβένζυλο φθαλικός εστέρας	BBP	CH ₃ [CH ₂] ₃ -	C ₆ H ₅ CH ₂ -	Πλαστικοποιητής για είδη PVC, όπως σε "πλίνθους" βινυλίου, πλαστικά δάπεδα, τεχνητό δέρμα, ηλεκτρικά καλώδια, είδη αυτοκινήτου.
Δι-(2-αιθυλοξέξυλο) φθαλικός εστέρας	DEHP	CH ₃ [CH ₂] ₃ CH(C ₂ H ₅)CH ₂ -	CH ₃ [CH ₂] ₃ CH(C ₂ H ₅)CH ₂ -	Αποτελεί τον κυριότερο πλαστικοποιητή εύκαμπτων ειδών από πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC) σε περιεκτικότητες από 1% έως 40%. Ιατρικά είδη (σωλήνες και σάκοι μετάγγισης αίματος). Σε μικρότερες ποσότητες ως διηλεκτρικό υλικό σε αντικατάσταση των πολυχλωριωμένων διφαινυλίων, ως ανενεργό συστατικό σε διάφορα εντομοκτόνα.
Διόκτυλο φθαλικός εστέρας	DNOP	CH ₃ [CH ₂] ₃ -	CH ₃ [CH ₂] ₃ -	Ίδιες εφαρμογές με εκείνες του DEHP, το οποίο παράγεται σε πολύ μεγαλύτερες ποσότητες.

3.4.5 Τύχη στο περιβάλλον

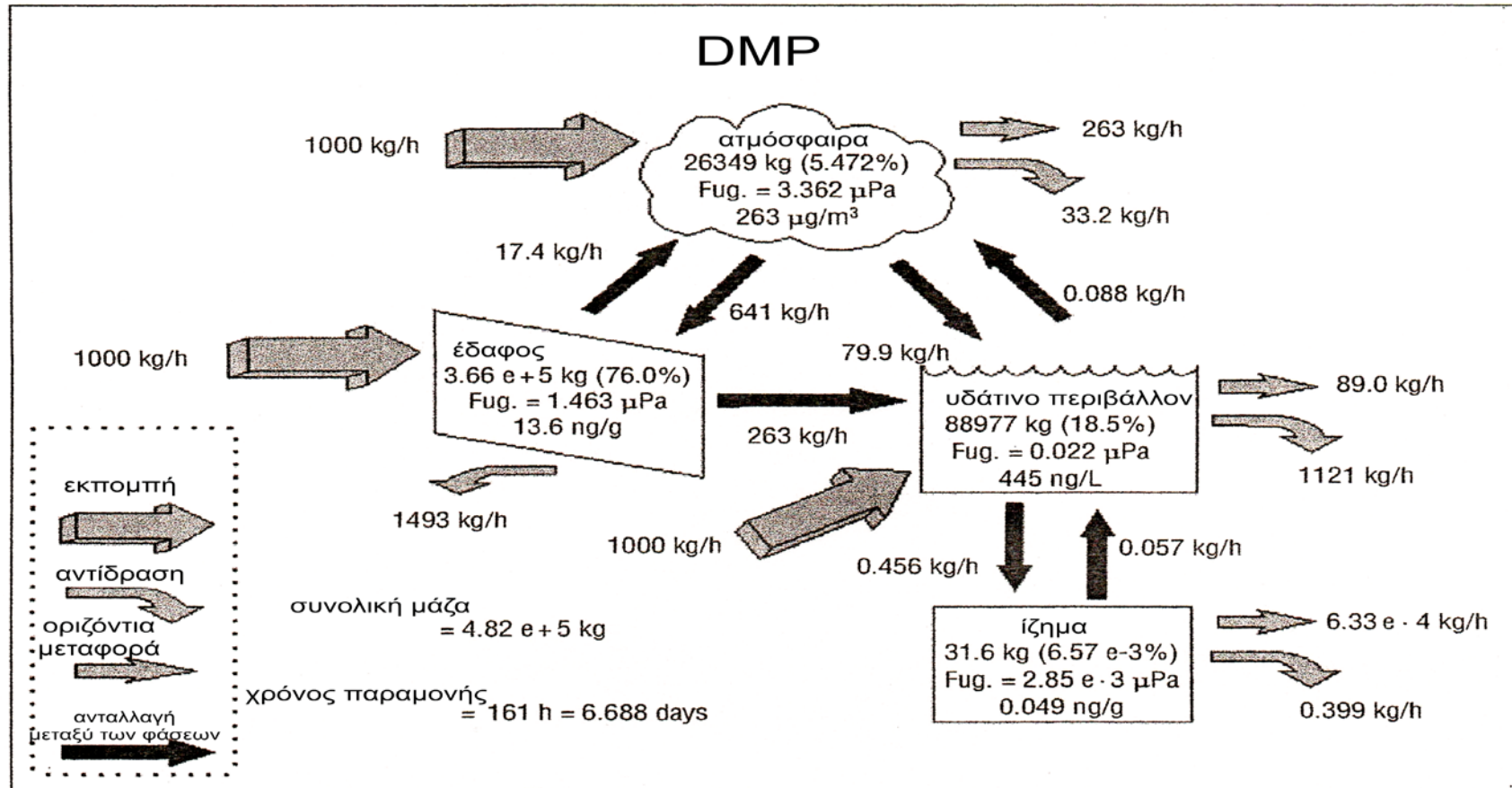
Το μοντέλο EQC Επίπεδο I (Equilibrium model) υποδεικνύει ότι υπό συνθήκες ισορροπίας, χωρίς αντιδράσεις, η πλειοψηφία των φθαλικών εστέρων απελευθερώνεται στο έδαφος, στα ιζήματα και στο νερό και σε ποσοστό πάνω από το 99% κατανέμονται σε αυτά τα τρία μέσα του περιβάλλοντος. Η χαμηλή τάση των ατμών αυτών των ενώσεων εξασφαλίζει ότι ένα μικρό μόνο ποσοστό θα κατανεμηθεί στον αέρα. Οι φθαλικοί εστέρες με αλκυλοαλυσίδες με περισσότερα από 5 άτομα άνθρακα κατανέμονται σχεδόν αποκλειστικά στον οργανικό άνθρακα του εδάφους και των ιζημάτων, ενώ οι PEs με μικρότερη αλυσίδα (< 4 άτομα άνθρακα), οι οποίοι είναι λιγότερο υδρόφοβοι, κατανέμονται εύκολα στην υδατική φάση.

Το Επίπεδο II του μοντέλου δίνει μία εκτίμηση της παραμονής τους, βασιζόμενο σε κατανομές ισορροπίας. Το Επίπεδο III είναι χρήσιμο γιατί καθορίζει πώς το μέσο στο οποίο απελευθερώνονται αυτές οι ενώσεις, επηρεάζει την τύχη τους στο περιβάλλον. Το μοντέλο δείχνει ότι ο DEHP δεν έχει την τάση να κατανέμεται στο νερό και στον αέρα αλλά στο έδαφος και στα ιζήματα και αυτή είναι γενικά η τάση για τους PEs με μεγάλο μοριακό βάρος και μεγάλου μήκους αλκυλοαλυσίδες. Οι χαμηλού μοριακού βάρους PEs έχουν την τάση να παραμένουν στο μέσο στο οποίο έχουν απελευθερωθεί εάν πρόκειται για το νερό. Στην περίπτωση όμως που έχουν απελευθερωθεί στον αέρα καθιζάνουν και συσσωρεύονται στο έδαφος. Μία σημαντική διαδικασία μεταφοράς των φθαλικών εστέρων, στην οποία πρέπει να εστιαστεί πλέον το ενδιαφέρον των ερευνητών είναι η απόθεση στην ατμόσφαιρα (ξηρή και υγρή) και η απόθεση στο έδαφος. Επίσης σημαντικές διαδικασίες θεωρούνται η κατανομή μεταξύ αέριας-σωματιδιακής φάσης και μεταξύ υδατικής φάσης-ιζημάτων.

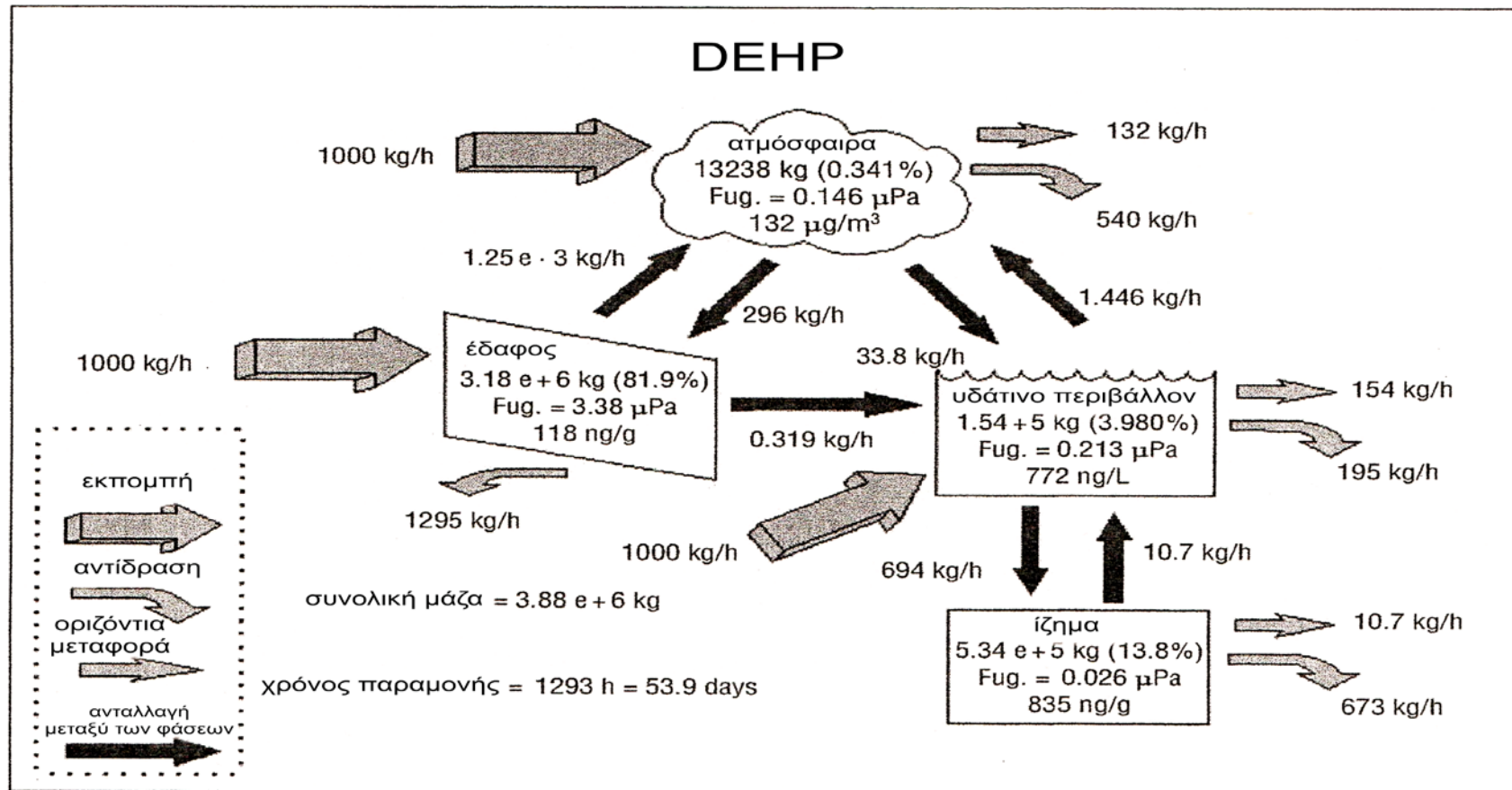
Στον Πίνακα 3.9 δίνονται τα αποτελέσματα των υπολογισμών από το Επίπεδο I και το Επίπεδο II του μοντέλου EQC και στα Σχήματα 3.13 και 3.14 δίνεται η τύχη ενός φθαλικού εστέρα με μεγάλο μοριακό βάρος (DEHP) και ενός με μικρό μοριακό βάρος (DMP).

Πίνακας 3.9 Σύνοψη των αποτελεσμάτων του Επιπέδου I και II του μοντέλου EQC.

ΦΘΑΛΙΚΟΙ ΕΣΤΕΡΕΣ	Κατανομή-Επίπεδο I				Κατανομή-Επίπεδο II	
	Αέρας (%)	Νερό (%)	Έδαφος (%)	Ιζήματα (%)	Παραμονή (ημέρες)	Απώλεια λόγω αντίδρασης
DMP	0,2	96,3	3,5	0,1	8,4	80
DEP	0,4	75,8	23,3	0,5	9,9	81
DBP	0,2	5,6	92,2	2,1	28	95
BBP	0,1	2,2	95,6	2,1	27	98
DNOP	<0,1	<0,1	97,8	2,2	-	-
DEHP	<0,1	<0,1	97,8	2,2	34	100



Σχήμα 3.13. Διαγραμματική πορεία σύμφωνα με το Επίπεδο III του μοντέλου EQC της τύχης του DMP στο περιβάλλον



Σχήμα 3.14 Διαγραμματική πορεία σύμφωνα με το Επίπεδο III του μοντέλου EQC της τύχης του DEHP στο περιβάλλον.

3.4.6 Ορμονική δράση

Οι PEs που χρησιμοποιούνται στο PVC, είναι οι DEHP, DINP και DIDP. Οι εστέρες αυτοί αποδείχθηκε σε ξεχωριστά πειράματα ότι έχουν ελαφριά οιστρογόνο δράση (κατά 1×10^6 - 5×10^7 φορές μικρότερη από την αντίστοιχη δράση της 17- β -οιστραδιόλης). Μεγάλες δόσεις DEHP σε έμβρυα ποντικών έδειξαν ότι δρουν ως αντιανδρογόνα (antiandrogens) παρεμποδίζοντας τη σύνθεση τεστοστερόνης. Το αποτέλεσμα αυτό ήρθε σε μια εποχή κατά την οποία μόλις είχαν εμφανισθεί τα πρώτα αποτελέσματα για ουσίες, που θα μπορούσαν να διαταράξουν την ορμονική ισορροπία σε βιολογικά συστήματα. Σε *in vitro* πειράματα έχει διαπιστωθεί η οιστρογονική δράση των BBP και DBP σε διαφορετικά καρκινικά κύτταρα (Jobling et al., 1995). Αυτοί οι δύο φθαλικοί εστέρες δρουν ανταγωνιστικά στον υποδοχέα του οιστρογόνου και η δράση τους είναι συσσωρευτική, δεδομένου ότι προστίθενται στα ήδη υπάρχοντα οιστρογόνα. Επίσης ο BBP δρα ως αντι-ανδρογόνο, παρεμποδίζοντας την δράση της διυδρο-τεστοστερόνης (Sohoni και Sumpter, 1998). Έχει διαπιστωθεί ότι η χορήγηση σε μικρές δόσεις DBP σε αρσενικά ποντίκια μπορεί να καταστρέψει το αναπαραγωγικό τους σύστημα (Foster, 1999). Τέλος η χορήγηση DBP και DEHP σε εγκύους ποντικούς οδηγεί σε ανωμαλίες στην διαφοροποίηση του φύλου (Gray et al., 1999).

Έχει γίνει ήδη αντιληπτό ότι τα αποτελέσματα της έκθεσης σε φθαλικούς εστέρες είναι ποικίλα. Μεταξύ άλλων έχουν αναφερθεί για τον άνθρωπο καταστροφή των σπερμικών κυττάρων, αποβολές ή επιπλοκές κατά την εγκυμοσύνη και παιδικό άσθμα (από εισπνεόμενη σκόνη που περιέχει φθαλικούς εστέρες). Η παρουσία τους στο περιβάλλον μπορεί να προκαλέσει γενετικές ανωμαλίες σε νεογνά κατά την διαφοροποίηση του φύλου του εμβρύου και αύξηση της οιστρογόνου δράσης λόγω σύνδεσης με τον υποδοχέα οιστρογόνων πολλών οργανισμών.

Η Ευρωπαϊκή Ένωση αποφάσισε το 1999 την προσωρινή απαγόρευση των PEs στα παιδικά πλαστικά παιχνίδια. Επίσης, η Επιτροπή της ΕΕ το 1999 αποφάσισε την παραπομπή του θέματος στην Επιστημονική Επιτροπή Τοξικολογίας, Οικοτοξικολογίας και Περιβάλλοντος (CSTEE). Το 2003 η Επιστημονική Επιτροπή της ECB ανακοίνωσε τα αποτελέσματα για το DINP, που είναι ο ευρύτερα χρησιμοποιούμενος πλαστικοποιητής στα παιδικά παιχνίδια. Τα πειράματα έγιναν σε ποντίκια, για διάφορες δόσεις DINP (πολύ πιο υψηλές από αυτές που εκτίθεται μακροχρόνια ο άνθρωπος) και εξετάστηκαν τοξικολογικές ενδείξεις για βλάβες σε

όργανα, ανάπτυξη καρκίνων, επίδραση στο αναπαραγωγικό σύστημα, κ.λπ. επί 2,5 χρόνια. Όλα τα αποτελέσματα υπήρξαν αρνητικά. Παρόλα αυτά η CSTEE θεώρησε ότι η ασφάλεια των παιδικών πλαστικών παιχνιδιών είναι πολύ σημαντική για την υγεία των παιδιών και παρά τα αρνητικά αποτελέσματα δεν επέτρεψε τη χρήση του DINP.

3.4.7 Περιβαλλοντικές συγκεντρώσεις στην ατμόσφαιρα

Η βασική οδός εισόδου των PEs στο περιβάλλον είναι η ατμόσφαιρα, από την οποία απομακρύνονται κυρίως μέσω της απόθεσης. Έχει εκτιμηθεί ότι από το σύνολο των βιομηχανικών εκπομπών των φθαλικών εστέρων, το 91% κατανέμεται στην ατμόσφαιρα και μόλις το 7% στο νερό. Επίσης παρατηρήθηκε ότι ο ρυθμός απόθεσης είναι μικρός το καλοκαίρι και συνεπώς οι συγκεντρώσεις στην ατμόσφαιρα μεγάλες. Η αύξηση της θερμοκρασίας κατά τους καλοκαιρινούς μήνες οδηγεί σε αύξηση της τάσης των ατμών και συνεπώς της πτητικότητας και έτσι τα φθαλικά μεταβαίνουν στην αέρια φάση.

Οι Thuren και Larsson (1990) μελέτησαν την παρουσία των φθαλικών εστέρων στην ατμόσφαιρα της Σουηδίας. Καταγράφηκαν υψηλά επίπεδα τόσο του DBP όσο και του DEHP στην ατμόσφαιρα. Από τα αποτελέσματα φαίνεται ότι είναι έντονη η παρουσία των DBP και DEHP στην ατμόσφαιρα της Σουηδίας, κάτι το οποίο οφείλεται στην ευρεία χρήση τους. Επίσης έχει εκτιμηθεί και από άλλους ερευνητές (Oehme και Manö) ότι οι εκπομπές αυτών των ρυπαντών από το έδαφος το καλοκαίρι, που το έδαφος δεν καλύπτεται από χιόνι, είναι αυξημένες. Καθώς η θερμοκρασία πέφτει, οι φθαλικοί εστέρες μετακινούνται από την ατμόσφαιρα όπως άλλωστε δείχνουν και οι αυξημένες τιμές των ρυθμών απόθεσης τους. Το χειμώνα η τάση των ατμών μειώνεται, οδηγώντας στην προσρόφηση τους στα σωματίδια και στην απομάκρυνση τους μέσω της υγρής απόθεσης. Μία άλλη παρατήρηση που σημειώθηκε είναι ότι οι ρυθμοί απόθεσης των DBP και DEHP ήταν της ίδιας τάξης μεγέθους, παρά το γεγονός ότι η κατανάλωση του DEHP είναι 10 φορές μεγαλύτερη. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η τάση των ατμών του DBP είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη του DEHP, καθιστώντας το πολύ πιο πτητικό. Τέλος βρέθηκε ότι η παρουσία των φθαλικών σε υψηλά επίπεδα στην ατμόσφαιρα συμπίπτει με την περίοδο ανάπτυξης των φυτών. Επομένως οι ενώσεις αυτές είναι διαθέσιμες για

απευθείας πρόσληψη από τα φυτά. Έτσι τα φθαλικά μπορούν να βιοσυσσωρευτούν στα φυτά μέσω πρόσληψης από το έδαφος, εισχώρησης στο φύλλωμα των ατμών ή μέσω απευθείας απόθεσης στα φύλλα. Το DBP έχει αποδειχθεί ότι παρουσιάζει φυτοτοξική δράση.

Σε μία άλλη εργασία των Giam et al δημοσιεύονται οι συγκεντρώσεις των DBP, DEHP στην ατμόσφαιρα βορειοδυτικά του κόλπου του Μεξικού, προκειμένου να καθοριστεί το πόσο σημαντικό ρόλο παίζει η ατμόσφαιρα στην μεταφορά αυτών των ρύπων στον ανοιχτό ωκεανό. Το εύρος των μετρούμενων συγκεντρώσεων για το DEHP ήταν $0,72 - 1,92 \text{ ng/m}^3$ και για το DBP $0,65 - 3,71 \text{ ng/m}^3$. Γενικά διαπιστώθηκε ότι οι συγκεντρώσεις των φθαλικών στην θαλάσσια ατμόσφαιρα είναι 1-2 τάξεις μικρότερες από τις αντίστοιχες στην ηπειρωτική ατμόσφαιρα.

Ένα σημαντικό ζήτημα είναι η κατανομή των φθαλικών εστέρων ανάμεσα στην αέρια και στην σωματιδιακή φάση. Η κατανομή των PEs στις δύο φάσεις, δείχνει την τάση των φθαλικών εστέρων με μικρή πλευρική αλυσίδα – με λιγότερα από 6 άτομα άνθρακα – π.χ. DMP, DEP και BBP να παραμένουν κυρίως στην αέρια φάση, ενώ οι ενώσεις με μεγαλύτερες πλευρικές αλυσίδες συνδέονται με τα αιωρούμενα σωματίδια της ατμόσφαιρας. Αυτό οφείλεται κυρίως στην υψηλή τάση ατμών των ενώσεων με μικρότερο μοριακό βάρος. Η τάση αυτή φαίνεται στα αποτελέσματα από μία έρευνα στο Παρίσι (Teij et al, 2006). Στην αέρια φάση βρέθηκε σε μέγιστη συγκέντρωση το DBP ($59,3 \text{ ng/m}^3$) ενώ η συγκέντρωση του DEHP ήταν μόλις $25,7 \text{ ng/m}^3$. Αντίθετα στη σωματιδιακή φάση κυριαρχούσε το DEHP ($2,4-10,4 \text{ ng/m}^3$) ενώ η αντίστοιχη συγκέντρωση του DBP έφτανε από 0,6 έως $4,6 \text{ ng/m}^3$. Στο ίδιο συμπέρασμα κατέληξαν και οι Guidotti et al (1998), μελετώντας την ατμόσφαιρα μιας αστικής περιοχής στο Ιταλία (Riety). Στο εισπνεύσιμο κλάσμα των αεροζόλ βρέθηκαν υψηλές συγκεντρώσεις του DEHP, οι οποίες φτάνανε τα 1439 ng/m^3 , ενώ οι συγκεντρώσεις του DBP ήταν $17,6 \text{ ng/m}^3$.

Υπάρχουν αρκετές μελέτες, οι οποίες έχουν δημοσιεύσει υψηλές ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις του DEHP κοντά σε ρυπασμένες περιοχές, π.χ. $29-132 \text{ ng/m}^3$ στο Antwerp, στο Βέλγιο (Cautreels et al 1977, 1978), 300 ng/m^3 στο Hamilton και στο Ontario, στον Καναδά (Thomas, 1973) and $38-790 \text{ ng/m}^3$ στην Ιαπωνία (Environmental Agency of Japan). Στην Κίνα η ολική συγκέντρωση των PEs στην ατμόσφαιρα μιας αστικής περιοχής βρέθηκε ~ 3,5 φορές πιο υψηλή από ότι σε μία

περιοχή στα προάστια, προφανώς εξαιτίας της συνεχούς εκπομπής τους από πολλές σημειακές πηγές (Wang et al., 2008).

Πίνακας 3.10 Βιβλιογραφικά δεδομένα συγκεντρώσεων PEs στην ατμόσφαιρα (αέρια και σωματιδιακή φάση) (ng/m³).

Περιοχή Δειγματοληψίας	DMP	DEP	DBP	BBP	DEHP	DNOP	DMP	DEP	DBP	BBP	DEHP	DNOP	Βιβλιογρ.
	Αέρια φάση						Σωματιδιακή φάση						
Γαλλία, Παρίσι (2002-2003)	0.1-21.2	1.7-24.6	2.9-59.3	0.5-12.2	3.4-25.7	0-1.1	0-0.3	0.1-0.9	0.6-4.6	0.1-0.5	2.4-10.4	0-0.6	Teil M.J., et al., 2006
North Sea, German Bight (2004)	0.16-054	0.64-3.4	0.17-1.1	0.01-0.04	0.22-0.36	<MA	<MA	<MA-0.18	0.32-1.2	0.05-0.06	0.95-1.1	<MA	Xie Z., et al., 2005
Gkss Research Centre (2005)	0.13-0.82	0.34-8.60	0.13-1.97	<MA-0.004	0.046-0.16	<MA	<MA-0.011	0.007-0.23	0.078-6.85	0.021-0.044	0.70-1.37	<MA-0.013	Xie Z. et al., 2006
Σουηδία (1984-1985)			0.23-49.9		0.28-77.0								Thuren A., et al., 1990
Great Lakes (1981)			0.50-5.0		0.50-5.0								
Portland (1985)			0.37		0.06-0.94								
Enewetak Atoll, North Pacific Ocean (1981)			0.40-1.80		0.32-2.68								
Νέα Υόρκη (1975)									MA-10.99		MA-22.15		Bove J.L., et al, 1978
Barrow, Αλάσκα									1				Weschler et al., 1981
Ontario, Καναδά κοντά στο ποταμό Νιαγάρα)			1.9±1.3						4.0±2.2				Hoff et al., 1987
Βαρκελώνη, Ισπανία									3.0-1,7 1.1-10	0.25-8			Aceves et al., 1993
Antwerp, Βέλγιο									24-74				Cautreels et al., 1977
Βολβία									19-36				
Pernis, Ολλανδία			4-70		0.73-333								Willie J.G.M., et al 2006
Vianen, Ολλανδία			5-17		0.73-72								
Gilze-Rijen			5-25		0.73-57								
Speulderveld			2-31		0.73-20								
Nanjing, Κίνα	3.9-21.8	1.1-9.3	28.1-66.7	1.0-7.1	6.8-28.7	0.3-2.4	0.7-3.3	0.1-0.9	4.1-17.9	0.15-1.7	1.1-11.4	0.05-0.5	Wang P., et al., 2008
Jiangning, Κίνα	1.9-7.3	0.08-3.7	4.1-1-20.0	0.01-2.1	3.4-12.0	MA*	0.01-0.5	0.03-0.4	0.7-7.8	0.02-0.7	0.1-2.9	0.01-0.7	

MA =Μη Ανιχνεύσιμο

3.4.8 Περιβαλλοντικές συγκεντρώσεις στο υδάτινο περιβάλλον και στα ιζήματα

Είναι γνωστό ότι οι φθαλικοί εστέρες διαλύονται μερικώς στο νερό και προσροφώνται μερικώς στην οργανική ύλη του εδάφους και των ιζημάτων. Συνεπώς μπορούν να φτάσουν στα υπόγεια νερά μέσω του συνεχούς φιλτραρίσματος του εδάφους, από όπου ένα μέρος τους υφίσταται αργές διαδικασίες αποσύνθεσης και το υπόλοιπο συσσωρεύεται στα φυτά, στα ψάρια, στα αμφίβια, στα πουλιά και τελικώς στον άνθρωπο.

Σε μία έρευνα στο Zagreb, της Κροατίας η μέση συγκέντρωση των έξι φθαλικών εστέρων σε θαλασσινό νερό βρέθηκε ίση με 4,879 $\mu\text{g/L}$ (Mihovec-Grdić M., et al., 2002). Η μεγαλύτερη συγκέντρωση βρέθηκε σε περιοχές, οι οποίες ήταν κοντά σε χωματερές με απόβλητα. Στην ίδια εργασία εξετάστηκαν και δείγματα πόσιμου νερού στα οποία η μέση συγκέντρωση των PEs ήταν 0,887 $\mu\text{g/L}$. Σε όλες τις περιπτώσεις ο εστέρας με την υψηλότερη συγκέντρωση ήταν ο DEHP.

Παρά το γεγονός ότι στα επιφανειακά νερά πραγματοποιείται βακτηριακή αποικοδόμηση, η οποία επηρεάζει κυρίως τους φθαλικούς εστέρες με μικρό μήκος αλκυλο-ομάδας (Chang et al., 2004), οι ενώσεις αυτές έχουν ήδη ανιχνευτεί στα ποτάμια τόσο στη διαλυτή όσο και στην αιωρούμενη ύλη, ανάλογα με το μοριακό τους βάρος (Petrovic et al., 2001). Οι Brossa et al. (2003), διαπίστωσαν την παρουσία των DEHP και DBP σε σημαντικά επίπεδα σε ποταμίσιο νερό στην νότια Καταλονία (Ισπανία).

Οι Teil et al., (2007), μελέτησαν την παρουσία των φθαλικών εστέρων στον ποταμό Seine στο Παρίσι. Ο DEHP βρέθηκε στην υψηλότερη συγκέντρωση (0,323 – 0,779 $\mu\text{g/L}$), ακολουθούμενος από το DBP (0,211 – 0,526 $\mu\text{g/L}$). Παρόμοιες είναι οι συγκεντρώσεις του DEHP και σε ποτάμια άλλων Ευρωπαϊκών χωρών: 0,28 – 3 $\mu\text{g/L}$ στην Ιταλία (Vitali et al., 1997), 0,08 – 10 $\mu\text{g/L}$ στην Γερμανία (Fromme et al., 2002), 0,3 – 1,8 $\mu\text{g/L}$ στη Σουηδία (Thuren et al., 1986). Αντίθετα οι συγκεντρώσεις του DEHP σε ποτάμια στην Βόρεια Αμερική εμφανίζονται χαμηλότερες: 0,01 – 0,7 $\mu\text{g/L}$ στις ΗΠΑ (De Leon et al., 2002) και 0,0002 – 0,27 $\mu\text{g/L}$ στον Καναδά (Fromme et al., 2002).

Μετά από έρευνες στο Πεκίνο, έχουν δημοσιευθεί τιμές συγκεντρώσεων για τους PEs για διάφορα διαμερίσματα του περιβάλλοντος: για τα υπόγεια νερά 0,12 – 10,10 $\mu\text{g/L}$ (Wei et al., 1986), για το έδαφος 1,34 – 2,80 mg/kg (Ma et al., 2003), για την ατμόσφαιρα 1-100 ng/m^3 (Zhao et al., 1987, Zeng et al., 2003) και 25 – 77 mg/kg

(Du et al., 2004). Συγκεκριμένα οι Li et al., (2006) εξετάζονταν δείγματα εδάφους από το Πεκίνο, βρήκαν ότι η συγκέντρωση των έξι βασικών PEs κυμαίνεται από 0,508 έως 7,959 mg/kg. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις ανιχνεύτηκαν σε δύο περιοχές, η μία βρισκόταν κοντά σε εργοστάσιο παραγωγής πλαστικών και η άλλη ήταν μία αστική περιοχή με έντονη ανθρωπογενή δραστηριότητα. Οι ενώσεις με την μεγαλύτερη συγκέντρωση ήταν ο DEHP (0,170 – 6,491 mg/kg) και ο DBP (0,279 – 3,817 mg/kg).

Οι Roslev et al. (2007), μελετώντας την αποικοδόμηση των φθαλικών εστέρων σε απόβλητα και στην ενεργό ιλύ μιας μονάδας επεξεργασίας αστικών αποβλήτων, βρήκαν ότι ο DEHP ήταν ο εστέρας με την μεγαλύτερη συγκέντρωση τόσο στα εισερχόμενα απόβλητα (71,89 µg/L) όσο και στην εκροή (4,92 µg/L) και στην αφυδατωμένη λάσπη (67,18 mg/kg dw). Ο εστέρας με την επόμενη υψηλή συγκέντρωση ήταν ο BBP: 37,87 µg/L στα εισερχόμενα απόβλητα, 3,13 µg/L στην εκροή και 3,41 mg/kg dw στην αφυδατωμένη λάσπη. Πιο μεγάλες συγκεντρώσεις του DEHP μετρήθηκαν στην εκροή μονάδων επεξεργασίας στην Γερμανία, οι οποίες κυμαίνονταν από 1,72 έως 182 µg/L (Fromme et al., 2002). Οι Vitali et al. (1997), κατέγραψαν στην κεντρική Ιταλία, μία αναλογική σχέση ανάμεσα στις υψηλές συγκεντρώσεις των φθαλικών σε επιφανειακά νερά και την εισροή βιομηχανικών και αστικών αποβλήτων.

Πίνακας 3.11 Συγκεντρώσεις του DEHP σε υδάτινα συστήματα.

ΤΟΠΟΘΕΣΙΑ	Νερό (μg/L)	Αιωρούμενα σωματίδια (μg/g)	Ίζημα (μg/g)	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ
<i>Ποτάμια – εκβολές</i>				
Ποταμός Aire (Αγγλία)	0,36 – 21,0 ^a	-	7,89 - 115	Long et al., (1998)
Ποταμός Delaware	0,5 – 1,0 ^a	-	-	Sheldon και Hites (1979)
Ποταμός Klang (Μαλαισία)	3,1 – 64,3 ^a	-	0,49 – 15,0	Tan (1995)
Ποταμός Trent (Αγγλία)	0,7 - -18,0 ^a	-	0,84 – 31,0	Long et al., (1998)
Ποτάμια στην κεντρική Ιταλία	0,3 – 3,12 ^a	-	0,058 – 0,487	Vitali et al., (1997)
Εκβολές Μισισσιπή	0,070	-	0,069	Giam et al., (1978)
Λίμνη Yssel (εκβολές Ρήνου)	<0,10 – 0,30	12,0 – 25,0	-	Ritsema et al., (1989)
Εκβολές Nueces (Τέξας)	0,21 – 0,77 ^a	-	0,040 – 16,0	Ray et al., (1983)
Εκβολές Mersey (Αγγλία)	0,13 – 0,69	0,28 – 0,64	1,20	Preston και Al-Omran (1989)
<i>Παράκτιες περιοχές</i>				
Ακτή Tees (Αγγλία)	0,98 – 2,20 ^a	-	-	Law et al., (1991)
Plymouth Sound (Αγγλία)	0,099 – 0,28 ^a	-	-	Law et al., (1991)
Κόλπος του Μεξικού	0,13	-	0,002	Giam et al., (1978)
German Bight	0,025 – 0,035	-	0,045 – 0,22	Ernst et al., (1988)
<i>Ανοιχτός Ωκεανός</i>				
Βόρειος Ατλαντικός	0,0049	-	-	Giam et al., (1978)
^a Μη φιλτραρισμένα δείγματα				

3.4.9 Παρουσία στην ατμόσφαιρα εσωτερικών χώρων

Ο αέρας των εσωτερικών χώρων θεωρείται μία σημαντική πηγή έκθεσης σε χημικά, ενώ η σκόνη των σπιτιών έχει αποδειχθεί ότι είναι μία άλλη οδός έκθεσης ιδιαίτερα για τα παιδιά και τους εφήβους. Ιδιαίτερα η σκόνη λειτουργεί ως ένας δείκτης για το είδος και την ποσότητα των χημικών που χρησιμοποιούνται σε ένα σπίτι, δεδομένου ότι οι διαδικασίες αποικοδόμησης στο εσωτερικό ενός χώρου προχωρούν πιο αργά (Rudel et al. 2003).

Στον Πίνακα 3.12 παρουσιάζονται κάποιες τοξικές και επικίνδυνες ουσίες που πιθανώς μεταφέρουμε στο σπίτι μας αγοράζοντας κάποιο προϊόν.

Οι φθαλικοί εστέρες έχουν αναγνωριστεί πλέον ως ένας κύριος ρύπος της ατμόσφαιρας των εσωτερικών χώρων (Clausen et al. 2003., Fromme et al. 2004, Rudel et al. 2003, Wensing et al. 2005, Weschler 1980, 1984). Αυτό οφείλεται κυρίως στην ευρεία τους χρήση, πρωτίστως ως πλαστικοποιητές σε διάφορα προϊόντα από δομικά και κατασκευαστικά υλικά μέχρι πλαστικά παιδικά παιχνίδια. Οι πιθανές πηγές εκπομπής των PEs στην ατμόσφαιρα των εσωτερικών χώρων είναι οι ταπετσαρίες (Uhde et al., 2001), οι μπογιές για τους τοίχους, τα βίνυλο καλύμματα των δαπέδων (Afshari et al., 2004, Clausen et al., 2004) και οι ηλεκτρονικές συσκευές (Wensing et al., 2005). Ο DEHP, ο οποίος αποτελεί το 50% της παγκόσμιας παραγωγής των φθαλικών – αν και το ποσοστό αυτό έχει μειωθεί τα τελευταία χρόνια -, χρησιμοποιείται κυρίως στην παραγωγή PVC (Cadogan και Howick, 1996, National Toxicology Program 2003-NTP). Η παραγωγή των BBP και DBP είναι περίπου το 1/10 αυτής του DEHP. Ο BBP χρησιμοποιείται ως πλαστικοποιητής σε πλαστικά υλικά δαπέδου, καθώς επίσης και σε πλαστικά πλακάκια, τεχνητά δέρματα και υλικά συγκόλλησης (Kavlock et al. 2002a). Ο DBP χρησιμοποιείται σε κόλλες, προστίθεται ως πλαστικοποιητής σε πλαστικά κελουλόζης και στο PVC και ως διαλύτης στις βαφές.

Ορισμένες ομάδες ερευνητών προσπάθησαν να αξιολογήσουν την έκθεση σε PEs διαφόρων πληθυσμών μέσω της ατμόσφαιρας των εσωτερικών χώρων χρησιμοποιώντας τους μεταβολίτες τους στα ούρα ως βιοδείκτες (Barr et al. 2003, Blount et al. 2000, Centers for Disease Control and Prevention 2003, Koch et al., 2003). Τα αποτελέσματα σχετικά με την ημερήσια έκθεση στους : DBP, BBP, DEHP ήταν αντίστοιχα: 1,5, 0,88 και 0,71 μg/kg/ημέρα στις ΗΠΑ (Koch et al., 2000), 0,95, 0,71 και 0,84 μg/kg/ημέρα στις ΗΠΑ (Barr et al., 2003) και 5,22, 0,60 και 13,8

μg/kg/ημέρα στην Γερμανία (Koch et al., 2003). Τα ευρήματα αυτά επιβεβαιώνουν την σχετικά υψηλή ημερήσια έκθεση σε φθαλικούς εστέρες στις εκβιομηχανισμένες χώρες.

Πίνακας 3.12 Τοξικές και επικίνδυνες ουσίες που πιθανώς υπάρχουν στην ατμόσφαιρα του σπιτιού.

Προϊόν	Επικίνδυνες ουσίες
Αθλητικά παπούτσια	Φθαλικές ενώσεις, οργανικές ενώσεις του κασσιτέρου
Απορρυπαντικά ρούχων	Φωσφορικά άλατα, φθαλικές ενώσεις, μοσχοξυλένιο
Αποσμητικά χώρου	Φθαλικές ενώσεις, μοσχοξυλένιο
Αρώματα	Φθαλικές ενώσεις, μοσχοξυλένιο
Αφρός και gel ξυρίσματος	Φθαλικές ενώσεις, οργανικές ενώσεις του κασσιτέρου, μοσχοξυλένιο
Καθαριστικά	Χλώριο, εννεύλοφαινόλες, ενδοκρινικοί διαταράκτες, φθαλικές ενώσεις, μοσχοξυλένιο, τριχλωζάνη
Καλλυντικά	Φθαλικές ενώσεις, τριχλωζάνη, οργανικές ενώσεις του κασσιτέρου
Κινητά τηλέφωνα	Βρωμιούχοι επιβραδυντές καύσης, φθαλικές ενώσεις
Κραγιόν	Φθαλικές ενώσεις, τοξικά μέταλλα
Κρέμες Σώματος	Φθαλικές ενώσεις
Παιχνίδια	Φθαλικές ενώσεις
Πιτζάμες	Φθαλικές ενώσεις, εννεύλοφαινόλες
Πλαστικά	Φθαλικές ενώσεις, βρωμιούχοι επιβραδυντές καύσεις, τοξικά μέταλλα, βιοκτόνα
Σαμπουάν	Φθαλικές ενώσεις, μοσχοξυλένιο
Στρώματα	Οργανικές ενώσεις του κασσιτέρου, βρωμιούχοι επιβραδυντές καύσης, φθαλικές ενώσεις

Γνωστά προβλήματα υγείας που συσχετίζονται με την έκθεση σε φθαλικούς εστέρες είναι ο καρκίνος και διαταραχές στο αναπαραγωγικό σύστημα (Kavlock et al. 2002a, 2000b, 200c, NTP 2003). Παρόλο αυτά η συνεχής έκθεση στους PEs φαίνεται ότι συσχετίζεται με την παθογένεια του άσθματος (Oie et al. 1997) ενώ η χρήση πλαστικών υλικών δόμησης στο εσωτερικό ενός χώρου έχει συνδεθεί με την ανάπτυξη βρογχικής απόφραξης σε νεαρά άτομα (Bornehag et al. 2004b).

Η εμφάνιση άσθματος και αλλεργιών στα ανεπτυγμένα κράτη έχει αυξηθεί τα τελευταία 30 χρόνια (Beasley et al. 2003). Το σύντομο χρονικό διάστημα μέσα στο οποίο πραγματοποιήθηκε η αύξηση, υπονοεί ότι αυτή οφείλεται κυρίως σε αλλαγές στο περιβάλλον έκθεσης παρά σε γενετικές αλλαγές (Etzel 2003, Strachan 2000). Η χρήση πλαστικών προϊόντων και συνεπώς η έκθεση σε PEs έχει αυξηθεί δραματικά μετά το τέλος του Β΄ Παγκόσμιου Πολέμου. Οι φθαλικοί εστέρες πιστεύεται ότι δρουν είτε ως ανοσοενισχυτικά είτε ως αλλεργιογόνα (Jaakkola et al. 1999, Oie et al. 1997).

Οι Bornehag et al (2004) προσπάθησαν να συσχετίσουν την έκθεση σε φθαλικούς εστέρες με την εμφάνιση άσθματος και αλλεργικών συμπτωμάτων σε παιδιά. Για το σκοπό αυτό συνέλεξαν δείγματα σκόνης από σπίτια στα οποία ζούσαν παιδιά με αλλεργικά συμπτώματα και από σπίτια στα οποία διέμεναν παιδιά χωρίς συμπτώματα. Τα αποτελέσματα της έρευνας έδειξαν σημαντική συσχέτιση του BBP με την εμφάνιση ρινίτιδας και εκζέματος, ενώ η παρουσία DEHP στην σκόνη συσχετιζόταν με την εμφάνιση άσθματος. Καμία συσχέτιση δεν παρουσίασε ο DBP παρά το γεγονός ότι η συγκέντρωση του στα δείγματα σκόνης ήταν παρόμοια με αυτήν του BBP (Πίνακας 3.13). Αυτές οι διαφορές στις συσχετίσεις οφείλονται κυρίως στις διαφορετικές φυσικές ιδιότητες που εμφανίζουν οι PEs. Για παράδειγμα, η τάση των ατμών των DBP και BBP είναι δύο τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη από την αντίστοιχη του DEHP. Αυτό σημαίνει ότι οι DBP και BBP κατανέμονται κυρίως στην αέρια φάση και ο DEHP στην σωματιδιακή. Αυτό έχει μεγάλη σημασία, γιατί η απόθεση μιας ουσίας στην αναπνευστική οδό επηρεάζεται έντονα από το αν αυτή εντοπίζεται στη αέρια ή στην σωματιδιακή φάση. Ένα άλλο σημαντικό συμπέρασμα της εργασίας ήταν η συσχέτιση των BBP και DEHP με την παρουσία πλαστικών δαπέδων στις κατοικίες.

Οι Rudel et al (2003), μελέτησαν την παρουσία φθαλικών εστέρων, αλκυλοφαινολών, εντομοκτόνων, πολυβρωμιωμένων διφαινυλαιθέρων και άλλων

EDCs στην ατμόσφαιρα των εσωτερικών χώρων. Πήραν δείγματα αέρα και σκόνης από 120 σπίτια και έκαναν ανάλυση για 89 χημικές ενώσεις γνωστές για την οιστρογόνο δράση τους. Οι 52 από τις ενώσεις ανιχνεύτηκαν στον αέρα και 66 στην σκόνη. Οι φθαλικοί εστέρες ήταν οι ενώσεις που παρουσίαζαν τις πιο υψηλές συγκεντρώσεις – βρέθηκαν στο 100 % των δειγμάτων - τόσο στην σκόνη όσο και στον αέρα. Στον αέρα των εσωτερικών χώρων τις πιο υψηλές συγκεντρώσεις παρουσίασαν οι DEP (590 ng/m³) και DBP (220 ng/m³) – λόγω της υψηλής τάσης των ατμών τους-, ενώ στην σκόνη οι DEHP (340 μg/g σκόνης) και BBP (45,4 μg/g σκόνης). Οι υψηλές συγκεντρώσεις των PEs στην ατμόσφαιρα των εσωτερικών χώρων και η συσχέτιση της αφθονίας τους στον αέρα και στα ανθρώπινα ούρα, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η εισπνοή είναι μία πολύ σημαντική οδός έκθεσης. Δεδομένου της ευρείας εφαρμογής των φθαλικών σε προϊόντα καθημερινής χρήσης, η συσχέτιση αυτή είναι πιο σημαντική στην ατμόσφαιρα των εσωτερικών χώρων παρά στην εξωτερική ατμόσφαιρα.

Πίνακας 3.13 Συγκεντρώσεις των φθαλικών εστέρων σε δείγματα σκόνης (μg/g) στην ατμόσφαιρα εσωτερικών χώρων.

ΠΕΡΙΟΧΗ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ	ΑΡΙΘΜΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ	DEP	DBP	BBP	DEHP	DMP	Βιβλιογραφία
Σουηδία	346	31 (MA-2425 ^α)	97 (MA-54469 ^α)	319 (MA-45549 ^α)	1310 (MA-40459 ^α)	-	Bornehag et al. 2005
Γερμανία	272	-	-	-	450 ^β , 2000 ^γ	-	Pohner et al. 1997
Νορβηγία	38	-	100	110	640	-	Oie et al. 1997
Γερμανία	286	-	49 ^β , 240 ^γ	49 ^β , 320 ^γ	740 ^β , 2600 ^γ	-	Butte et al. 2001
Γερμανία	199	-	42 ^β , 160 ^γ	15 ^β , 207 ^γ	416 ^β , 1190 ^γ	-	Becker et al. 2002
Δανία	23 (σπίτια)	-	-	-	860	-	Clausen et al. 2003
	15 (σχολεία)	-	-	-	3200	-	
ΗΠΑ	120	4,98 (MA-111 ^α)	20,1 (MA-352 ^α)	45,4 (4-1310 ^α)	340 (17-7700 ^α)	-	Rudel et al. 2003
Γερμανία	65	-	47 ^β , 180 ^γ	19 ^β , 230 ^γ	600 ^β , 1600 ^γ	-	Kersten and Reich, 2003
Γερμανία	30	45-160 ^α	56-130 ^α	86-218 ^α	775-1542 ^α	11-46 ^α	Fromme et al. 2004
Γερμανία	252	-	-	-	512 ^β , 1840 ^γ	-	Becker et al. 2004

^α Ελάχιστη-μέγιστη συγκέντρωση, ^β50th%, ^γ95th%

Πίνακας 3.14 Συγκεντρώσεις των φθαλικών εστέρων σε δείγματα αέρα (ng/m³) στην ατμόσφαιρα εσωτερικών χώρων.

ΠΕΡΙΟΧΗ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ	DEP	DBP	BBP	DEHP	DMP	Βιβλιογραφία
Τόκιο	123	375	68	95	-	Otake et al. 2001
ΗΠΑ	590 (130-4300 ^α)	220 (52-1100 ^α)	MA (MA-480 ^α)	77	-	Rudel et al. 2003
Ιαπωνία (Γραφεία)	-	< 100	-	< 100	-	Toda et al. 2004
Ιαπωνία (Clean room)	-	550	-	< 100 - 200	-	
Γερμανία	807-1860 ^α	1218-2453 ^α	37-75 ^α	191-390 ^α	1182-4648 ^α	Fromme et al. 2004

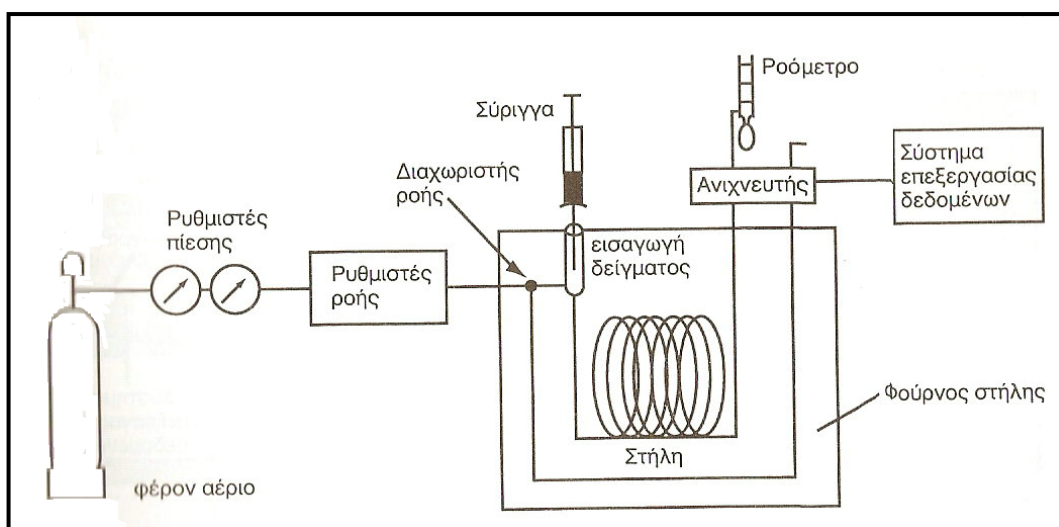
^α Ελάχιστη-μέγιστη συγκέντρωση, MA = μη ανιχνεύσιμο

4. Μέθοδος προσδιορισμού των EDCs στα δείγματα

4.1 Αέρια Χρωματογραφία

Στην εργασία αυτή, ο αναλυτικός προσδιορισμός έγινε με συνδυασμένη τεχνική GC-MS. Για το λόγο αυτό αναφέρονται κάποιες πληροφορίες.

Η αέρια χρωματογραφία αναπτύχθηκε ως αναλυτική τεχνική τα τελευταία τριάντα χρόνια (Παπαδογιάννης, 2001). Η τεχνική αυτή είναι σχετικά απλή, αν συγκριθεί με ανάλογες τεχνικές χημικής ανάλυσης και με τις μεγάλες δυνατότητες εφαρμογής που έχει. Η αέρια χρωματογραφία είναι μια τεχνική που βρίσκει εφαρμογή στην ανάλυση του συνόλου σχεδόν των οργανικών ρύπων, πχ. φυτοφάρμακα, διαλύτες, πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες, πολυχλωριωμένα διφαινύλια, διοξίνες, τριαλομεθάνια.



Σχήμα 4.1 Διάταξη αέριου χρωματογράφου.

Τα βασικά χαρακτηριστικά ενός συστήματος αέριας χρωματογραφίας φαίνονται στο Σχήμα 4.1. Το φέρον αέριο περιέχεται σε χαλύβδινους κυλίνδρους με μεγάλη πίεση και παρέχεται στη συσκευή με έναν ή περισσότερους ρυθμιστές πίεσης, που ρυθμίζουν την ταχύτητα ροής. Το δείγμα εισάγεται σε ένα θερμαινόμενο θάλαμο που βρίσκεται η αρχή της στήλης είτε με μια σύριγγα που τρυπάει ένα λεπτό ελαστικό δίσκο, είτε με μια ειδική βαλβίδα εισαγωγής. Το φέρον αέριο μεταφέρει τα συστατικά

του δείγματος μέσα στη στήλη όπου διαχωρίζονται και το ένα μετά το άλλο διέρχονται από τον ανιχνευτή, ο οποίος στέλνει ένα σήμα στον καταγραφέα για κάθε ένωση που ανιχνεύει. Η στήλη, το σύστημα εισαγωγής του δείγματος και ο ανιχνευτής βρίσκονται μέσα σε ένα θερμοστατούμενο φούρνο, αν και τα δύο τελευταία μπορούν να θερμανθούν ξεχωριστά.

Ο αέριος χρωματογράφος αποτελείται από δύο τμήματα :

- Το φέρον αέριο και το κύριο μέρος του χρωματογράφου, όπου γίνεται ο διαχωρισμός.
- Το σύστημα ανίχνευσης, καταγραφής και αποτίμησης του σήματος.

Ως φέρον αέριο μπορεί να χρησιμοποιηθεί κάθε αέριο σε υπερκάθαρη κατάσταση, το οποίο μπορεί να διαχωριστεί στον ανιχνευτή από τα διάφορα συστατικά του μίγματος. Έτσι, ως φέροντα αέρια μπορούν να χρησιμοποιηθούν το ήλιο, το αργό, το άζωτο και το υδρογόνο (Πίνακας 4.1). Το φέρον αέριο πρέπει να είναι αδρανές και απαλλαγμένο από προσμίξεις. Δεν πρέπει να περιέχει οξυγόνο, γιατί οξειδώνει τη στατική φάση της στήλης με αποτέλεσμα την καταστροφή της, ιδιαίτερα όταν αυτή είναι τριχοειδής και η ποσότητα της στατικής φάσης είναι ελάχιστη. Τέλος, το φέρον αέριο πρέπει να είναι τελείως απαλλαγμένο από υγρασία, γιατί ακόμη και ίχνη υγρασίας μπορούν να απενεργοποιήσουν τη στήλη. Η επιλογή του φέροντος αερίου εξαρτάται κυρίως από τον ανιχνευτή που χρησιμοποιείται. Η παροχή του ρυθμίζεται με βαλβίδες και ροόμετρα.

Το κύριο μέρος του χρωματογράφου είναι η στήλη. Οι στήλες που χρησιμοποιούνται είναι συνήθως γυάλινες ή χαλύβδινες, γεμισμένες με διάφορα υλικά ανάλογα με τα συστατικά που πρόκειται να διαχωριστούν (στήλες υλικού πλήρωσης, packed columns). Το σχήμα τους έχει τη μορφή έλικας και η διάμετρός τους είναι πολύ μικρή. Σήμερα χρησιμοποιούνται τριχοειδείς στήλες, οι οποίες είναι καλυμμένες εσωτερικά με διάφορα υλικά (coated capillary columns). Οι στήλες αυτές είναι μεταλλικές ή γυάλινες και η στατική φάση τοποθετείται απευθείας στο εσωτερικό τοίχωμα της στήλης ή σε υπόστρωμα, το οποίο είναι δεσμευμένο στο εσωτερικό τοίχωμα της στήλης. Οι στήλες αυτές έχουν μεγάλο αριθμό θεωρητικών πλακών της τάξης του 1×10^6 και είναι πολύ εξειδικευμένες.

Πίνακας 4.1 Συνήθη αέρια που χρησιμοποιούνται στην αέρια χρωματογραφία.

Αέριο	Εφαρμογή	Παρατηρήσεις
Ήλιο	Γενικά ως φέρον ή ως βοηθητικό αέριο	Ιδανικό αλλά ακριβό. Πρέπει να είναι μίγμα με άλλο αέριο για να χρησιμοποιηθεί ως βοηθητικό αέριο σε ECD
Άζωτο	Γενικά ως βοηθητικό αέριο ή ως φέρον σε γεμισμένες στήλες	Φθηνό. Όχι κατάλληλο ως φέρον σε τριχοειδείς στήλες
Υδρογόνο	Φέρον για τριχοειδείς στήλες. Αέριο καύσης για ανιχνευτές FID, NPD, FPD	Φθηνό. Εκρηκτικό, χρειάζεται καλός εξαερισμός. Κατάλληλο φέρον για τριχοειδείς στήλες.
Αέρας	Αέριο καύσης για FID, NPD, FPD	Φθηνό και άμεσα διαθέσιμο
Οξυγόνο	Αέριο καύσης σε ορισμένους FPD	
Αργό	Φέρον για TCD	
Μίγμα Αργού-μεθανίου	Βοηθητικό αέριο και φέρον για γεμισμένες στήλες με ECD	Καλύτερη γραμμικότητα και εκλεκτικότητα από το άζωτο αλλά μικρότερα όρια ανίχνευσης

Το δείγμα εισάγεται στο ρεύμα του φέροντος αερίου στην αρχή της στήλης με μία μικροσύριγγα, διαμέσου μίας ελαστικής πλακέτας ή ενός διαφράγματος ή μίας βαλβίδας. Ιδιαίτερα ικανοποιητικοί διαχωρισμοί γίνονται όταν το δείγμα εισάγεται στη στήλη ως μια ταινία. Για το λόγο αυτό η εξάχνωση του δείγματος πρέπει να γίνεται απότομα και αυτό επιτυγχάνεται με απότομη θέρμανση της βαλβίδας εισαγωγής του δείγματος στη στήλη.

Υπάρχουν πολλοί τύποι βαλβίδων εισαγωγής δείγματος (injectors) στη χρωματογραφική στήλη:

- *Άμεση έγχυση του δείγματος* με σύριγγα, μέσω ελαστικού διαφράγματος (resealable septum seal), από σιλικόνη ή PTFE για να μην προσροφά ουσίες.
- *Εισαγωγή δείγματος με διαχωρισμό ή χωρίς διαχωρισμό ροής (split/splitless)*. Στην πρώτη περίπτωση το δείγμα αραιώνεται 100 φορές με ροή φέροντος αερίου. Συνήθως μόνο ένα μέρος του δείγματος μεταφέρεται στη στήλη, γιατί σε αντίθετη περίπτωση θα οδηγούσε σε υπερφόρτωση της στήλης. Στη δεύτερη περίπτωση, όλο το δείγμα εξατμίζεται και συμπυκνώνεται στις πρώτες στροφές της τριχοειδούς στήλης.
- *Αυτόματος δειγματολήπτης*. Οι διατάξεις αυτές ρυθμίζονται να εισάγουν αυτόματα μικροποσότητες δείγματος σε ορισμένα χρονικά διαστήματα, να ρυθμίζουν τον προγραμματισμό της θερμοκρασίας αυτόματα και να ψύχουν την στήλη.

Η ταχύτητα και η ικανότητα διαχωρισμού εξαρτώνται από τη θερμοκρασία. Ο χρόνος συγκράτησης για κάθε συστατικό είναι δυνατό να υποδιπλασιαστεί, αν αυξηθεί η θερμοκρασία κατά 30° C. Για το λόγο αυτό πρέπει να υπάρχουν φούρνοι ακριβείς, συνήθως με ακρίβεια 0,1° C και η αύξηση της θερμοκρασίας κατά την διάρκεια της ανάλυσης, πρέπει να είναι η ελάχιστη δυνατή. Ο φούρνος μέσα στον οποίο τοποθετούμε τη στήλη πρέπει να μπορεί να καλύπτει θερμοκρασίες από 50° C μέχρι 450° C. Επίσης πρέπει οι συνθήκες που επικρατούν στον περιβάλλοντα τη στήλη χώρο μέσα στο φούρνο να είναι επαναλήψιμες. Για το λόγο αυτό οι καινούργιοι φούρνοι είναι ηλεκτρονικοί με σωστό εξαερισμό, ελεγχόμενοι από μικροϋπολογιστές.

Ο διαχωρισμός επιτυγχάνεται εξαιτίας των διάφορων δυνάμεων συγκράτησης και έκλυσης ανάμεσα στα συστατικά του μίγματος, το υλικό πλήρωσης της στήλης ή το υλικό κάλυψης του εσωτερικού της στήλης και της ροής του φέροντος αερίου.

Το δεύτερο μέρος του χρωματογράφου περιλαμβάνει τον ανιχνευτή, ο οποίος τοποθετείται στο τέλος της στήλης, ανιχνεύει τα διάφορα συστατικά και δίνει ηλεκτρικά σήματα. Τα σήματα αυτά ενισχύονται και καταγράφονται στο καταγραφικό σύστημα, το οποίο είναι συνδεδεμένο με μικροϋπολογιστή. Ο σκοπός ενός ανιχνευτή είναι να δίνει μία απόκριση, η οποία να είναι ανάλογη με τη συγκέντρωση ή την ποσότητα ενός συστατικού και η απόκριση αυτή να έχει την μορφή ενός σήματος το οποίο μπορεί να μετρηθεί. Υπάρχουν πολλοί τύποι ανιχνευτών, από τους οποίους πρέπει να επιλεγεί ο κατάλληλος για κάθε ανάλυση. Στον Πίνακα 4.2 δίνονται οι κυριότεροι τύποι ανιχνευτών.

Πίνακας 4.2 Οι κυριότεροι τύποι ανιχνευτών στην αέρια χρωματογραφία.

Ανιχνευτής	Βοηθητικά αέρια	Εκλεκτικότητα	Ανιχνευσιμότητα	Δυναμικό εύρος
Ιονικής φλόγας (FID)	H ₂ και αέρας	Περισσότερες οργανικές ενώσεις	100 pg	10 ⁷
Θερμικής αγωγιμότητας (TCD)	-	Καθολικός	1 ng	10 ⁷
Σύλληψης ηλεκτρονίων (ECD)	-	Αλογονωμένα, Αμινο-ενώσεις, Νιτρίλια, Υπεροξειδία, Ανυδρίτες, Οργανομεταλλικές ενώσεις	50 fg	10 ⁵
Αζώτου-Φωσφόρου (NPD)	H ₂ και αέρας + δυνατότητα O ₂	Άζωτο – Φωσφόρος	10 pg	10 ⁶
Φωτομετρικής Φλόγας (FPD)	H ₂ και αέρας	Θείο, Φωσφόρος, Κασσίτερος, Βόριο, Αρσενικό, Γερμάνιο, Σελήνιο, Χρώμιο	100 pg	10 ³
Φώτο-ιονισμού (PID)		Αλειφατικές - Αρωματικές ενώσεις, Κετόνες, Αλδεΐδες, Αμίνες, Ετεροκυκλικές ενώσεις, Οργανοθειικά, Μερικές οργανομεταλλικές, O ₂ , NH ₃ , H ₂ S, HI, ICl, Cl ₂ , I ₂ , PH ₃	2pg	10 ⁷
Ηλεκτρολυτικής Αγωγιμότητας (HECD)	H ₂ , O ₂	Χλωριωμένα, Άζωτο, Θείο, Νιτροζαμίνες		

4.2 Συνδυασμένη τεχνική αέριας χρωματογραφίας—φασματοσκοπίας μαζών (GC/MS)

Η GC-MS αποτελείται από δύο βασικά δομικά στοιχεία: τον αέριο χρωματογράφο και το φασματογράφο μάζας. Η συνδυασμένη τεχνική GC/MS αξιοποιεί τα πλεονεκτήματα των δύο μεμονωμένων τεχνικών, δηλαδή τη δυνατότητα άριστου διαχωρισμού και ποσοτικού προσδιορισμού που παρέχει ο αέριος χρωματογράφος και τη δυνατότητα ταυτοποίησης που παρέχει ο φασματογράφος μαζών (Παπαδογιάννης, 2001).

Ο αέριος χρωματογράφος διαθέτει μία στήλη μεγάλου μήκους, για τον διαχωρισμό των ενώσεων. Η στήλη περιέχει ένα λεπτό στρώμα μη πτητικού υλικού το οποίο είτε επικαλύπτει τα τοιχώματα (τριχοειδείς στήλες) είτε επικαλύπτει αδρανή στερεά σωματίδια τα οποία κατόπιν προστίθενται στη στήλη (πληρωμένες στήλες). Τα συστατικά του δείγματος μεταφέρονται με τη χρήση του φέροντος αερίου. Το φέρον αέριο είναι συνήθως υδρογόνο ή ήλιο. Το μίγμα περνά από πορώδη σωλήνα που περιβάλλεται από μανδύα συνδεδεμένο με αντλία κενού. Το χαμηλού μοριακού βάρους φέρον αέριο διαχέεται από τα πορώδη τοιχώματα και αντλείται έξω από το σύστημα, ενώ τα βαρύτερα μόρια του δείγματος συνεχίζουν την πορεία τους προς το φασματόμετρο μαζών. Η θερμοκρασία του φούρνου μέσα στον οποίο βρίσκεται η στήλη αυξάνεται σταδιακά ώστε διαδοχικά να εκλούνται ενώσεις με υψηλότερα σημεία ζέσεως. Πολύ συχνά χρησιμοποιούνται προστήλες οι οποίες συνδέονται με την κύρια στήλη, προκειμένου να αποφευχθεί η επιβάρυνση της στήλης στην περίπτωση που αναλύονται πολύ επιβαρυνμένα δείγματα, όπως ιζήματα και δείγματα βιολογικής προέλευσης. Συνήθως το υλικό της προστήλης είναι παρόμοιο με αυτό της στήλης.

Κάθε ένωση εμφανίζει διαφορετικό χρόνο εξόδου (χρόνος συγκράτησης – retention time) από τη στήλη. Η διαφορά στους χρόνους συγκράτησης επιτρέπει τον φασματογράφο να παγιδεύσει, να ιονίσει και να ανιχνεύσει τα μόρια κάθε ένωσης ξεχωριστά. Η ανίχνευση πραγματοποιείται κατακερματίζοντας κάθε μόριο σε ιονισμένα θραύσματα. Η ταυτοποίηση γίνεται με ανίχνευση των θραυσμάτων χρησιμοποιώντας τον λόγο μάζα προς φορτίο (m/z). Ο συνδυασμός των δύο τεχνικών, με βάση τις οποίες διαχωρίζονται οι ενώσεις τόσο με τους χρόνους συγκράτησης όσο και με τους λόγους m/z ελαχιστοποιεί την πιθανότητα λάθους.

Οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενοι τύποι φασματογράφων μάζας που συνδυάζονται με τον αέριο χρωματογράφο είναι το τετράπολο και η παγίδα ιόντων.

Το τετράπολο λειτουργεί σαν φίλτρο που επιτρέπει την διέλευση επιλεγμένων ιόντων. Αποτελείται από τέσσερις μεταλλικές ράβδους παράλληλες ανά ζεύγη. Εφαρμόζοντας συγκεκριμένο δυναμικό κάθε φορά στα ζεύγη των ράβδων, μόνο ιόντα με ορισμένη τιμή m/z μπορούν να διέλθουν. Τα υπόλοιπα ακολουθούν μη σταθερές τροχιές, προσκρούουν πάνω στις ράβδους και απομακρύνονται.

Ο φασματογράφος μαζών τύπου παγίδας ιόντων αποτελείται από τρία ηλεκτρόδια, τα ηλεκτρόδια εισόδου, εξόδου και δακτυλίου. Μεταξύ των ηλεκτροδίων εφαρμόζεται διαφορά δυναμικού με αποτέλεσμα να παγιδεύονται τα παραγόμενα ιόντα. Η κίνηση των ιόντων εξαρτάται από το δυναμικό και την τιμή του λόγου m/z . Με κατάλληλες τιμές δυναμικού τα ιόντα εξέρχονται από την παγίδα συνήθως κατά σειρά αυξανόμενης τιμής του λόγου m/z .

Τα μόρια των ενώσεων που φτάνουν στον φασματογράφο μάζας ιονίζονται και δίνουν διάφορα θραύσματα. Η πιο συνήθης τεχνική είναι ο ηλεκτρονιακός ιονισμός (electron ionization – EI), στον οποίο τα μόρια των ενώσεων βομβαρδίζονται με ελεύθερα ηλεκτρόνια. Το αποτέλεσμα είναι να προκαλείται ισχυρός ιονισμός του μοριακού ιόντος και τελικά η θραύση του, η οποία είναι χαρακτηριστική για κάθε ένωση. Μία άλλη τεχνική είναι ο χημικός ιονισμός (chemical ionization). Στην περίπτωση αυτή χρησιμοποιείται ένα αέριο, συνήθως αμμωνία ή μεθάνιο, το οποίο αλληλεπιδρά με τα μόρια των ενώσεων και προκαλεί «μαλακό» ιονισμό αυτών. Αυτό σημαίνει ότι παράγονται θραύσματα κοντά στα μοριακά βάρη των εξεταζόμενων ενώσεων.

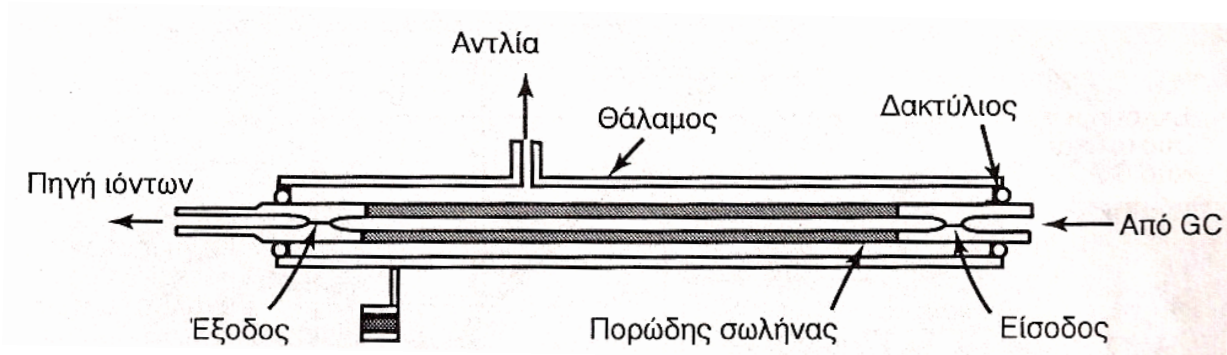
Ένας φασματογράφος μάζας μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε σε συνθήκες πλήρους σάρωσης ιόντων (full scan) είτε σε συνθήκες παρακολούθησης μεμονωμένων ιόντων (selected ion monitoring-SIM). Στην περίπτωση του full scan καθορίζεται το εύρος μαζών το οποίο παρακολουθείται και συνεπώς ταυτοποιούμε το σύνολο των ενώσεων που υπάρχουν στο δείγμα. Στην περίπτωση του SIM καταχωρούνται συγκεκριμένα θραύσματα τα οποία και ανιχνεύονται. Τα πλεονεκτήματα με τη χρήση SIM είναι η βελτίωση των ορίων ανίχνευσης και η ελαχιστοποίηση τυχόν παρεμποδίσεων.

Κατά το σχεδιασμό ενός οργάνου GC/MS πρέπει να ληφθούν υπόψη δύο παράγοντες: α) Το φέρον αέριο στην αέρια χρωματογραφία και β) Η συμβατότητα των δύο τμημάτων, όσον αφορά την ταχύτητα.

Η πίεση του αερίου ρεύματος που εξέρχεται από τον αέριο χρωματογράφο είναι η ατμοσφαιρική (10^5 Pa), ενώ αυτή που επιτρέπεται στο φασματόμετρο μαζών είναι $\leq 10^{-3}$ Pa για ιονισμό ηλεκτρονίων ή 10 Pa για χημικό ιονισμό. Επειδή όμως τα προσδιοριζόμενα συστατικά βρίσκονται σε πολύ μικρό ποσοστό, η μείωση της πίεσης θα οδηγήσει σε μη ανιχνεύσιμες ποσότητες. Επομένως το δείγμα πρέπει να διαχωριστεί από το φέρον αέριο. Αυτό επιτυγχάνεται με διατάξεις που στηρίζονται στις φυσικές ιδιότητες των αερίων.

Ένα πρόβλημα ασυμβατότητας είναι η διαφορά στην πίεση που απαιτείται για τη λειτουργία του GC και του MS. Το πρώτο λειτουργεί σε υψηλή πίεση, ενώ το δεύτερο είναι σχεδιασμένο να λειτουργεί σε υψηλό κενό.

Η διάταξη σύζευξης των δύο οργάνων αποτελείται από μία διάταξη εμπλουτισμού καθώς η συγκέντρωση του συστατικού που μεταφέρεται από το φέρον αέριο είναι πολύ μικρή (Σχήμα 4.2). Η διάταξη σύζευξης μπορεί να είναι διαχωρισμός έκχυσης (interface), άνοιγμα ροής (jet-orifice) ή μεμβράνη.



Σχήμα 4.2 Διάταξη σύζευξης αερίου χρωματογράφου με φασματόμετρο μαζών.

4.3 Παραγωγοποίηση

Η αέρια χρωματογραφία αποτελεί άριστη τεχνική διαχωρισμού πτητικών και θερμικά σταθερών ενώσεων. Όταν πρόκειται όμως να αναλυθούν μη πτητικές ενώσεις προηγείται αντίδραση παραγωγοποίησης (derivatization), έτσι ώστε να σχηματιστούν παράγωγες ενώσεις που είναι περισσότερο πτητικές από τις αρχικές.

Οι αντιδράσεις αυτές περιλαμβάνουν :

- Σιλυλίωση
- Αλκυλίωση (μεθυλίωση)
- Ακυλίωση

Στον Πίνακα 4.3 δίνονται οι τεχνικές παραγωγοποίησης ανάλογα με την δραστική ομάδα.

Πίνακας 4.3 Τεχνικές παραγωγοποίησης στην αέρια χρωματογραφία.

Δραστικές ομάδες	Μέθοδος	Παράγωγο
Αλκοόλες	σιλυλίωση	$R'O-TMS$
Φαινόλες	ακυλίωση	$R'O-C(=O)-R$
	αλκυλίωση	$R'O-R$
Στερεοχημική παρεμπόδιση	σιλυλίωση	$R'O-TMS$
Αμίνες	σιλυλίωση	$R'-N(R'')-TMS$
Πρωτοταγείς-δευτεροταγείς	ακυλίωση	$R'-N(R'')-C(=O)-R$
$R'-N(R'')-H$		
Υδροχλωρίδια	σιλυλίωση	$R'-N(R'')-TMS$

Αμίδια	σιλυλίωση	ασταθές
$\text{R}'\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$	ακυλίωση	$\text{R}'-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\underset{\text{H}}{\text{N}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}$
Αμινοξέα	σιλυλίωση	$\text{R}'-\underset{\text{NH}}{\overset{\text{H}}{\text{C}}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{TMS}$
	αλκυλίωση + ακυλίωση	$\text{R}'-\underset{\text{HN}}{\overset{\text{H}}{\text{C}}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{R}$ $\text{HN}-\underset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}$
Καρβοξυλικά οξέα	σιλυλίωση	$\text{R}'-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{TMS}$
$\text{R}'-\text{COOH}$	αλκυλίωση	$\text{R}'-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{R}$
Άλατα	σιλυλίωση	$\text{R}'-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{TMS}$
Υδρογονάνθρακες	σιλυλίωση	
	ακυλίωση	
Στεροειδή	σιλυλίωση	
	ακυλίωση	

4.3.1 Σιλυλίωση

Είναι η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη μέθοδος παραγωγοποίησης για την ανάλυση με αέρια χρωματογραφία. Η σιλυλίωση μπορεί να εφαρμοστεί σε αρωματικές και αλειφατικές αλκοόλες, καρβοξυλικά οξέα, αμίνες και αμίδια. Η

αντίδραση της σιλυλίωσης περιλαμβάνει αντικατάσταση ενεργών ατόμων υδρογόνου από την τριμέθυλο – σίλυλο ομάδα και πραγματοποιείται με μηχανισμό πυρηνόφιλης προσθήκης. Τα παράγωγα που προκύπτουν είναι περισσότερα πτητικά και θερμικά σταθερά. Ωστόσο, είναι λιγότερο σταθερά σε ίχνη νερού ή άλλων διαλυτών.

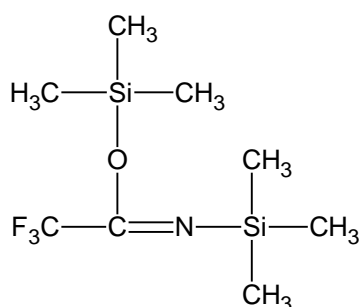
Δύο είναι οι κατηγορίες των αντιδραστηρίων σιλυλίωσης. Είναι τα αντιδραστήρια που οδηγούν σε τριμεθυλοσιλυλιώμενα προϊόντα (TMS) και τα αντιδραστήρια που οδηγούν σε tert—βουτυλομεθυλοσιλυλιωμένα προϊόντα (TBDMS).

Τα προϊόντα TMS μπορούν να σχηματιστούν από μία πληθώρα αντιδραστηρίων με πιο γνωστά από αυτά το N,O—δισ—τριμεθυλοσιλυλο—τριφθορο ακεταμίδιο (BSTFA) και το N—μεθυλο—N—τριμεθυλοσιλυλο—τριφθορο ακεταμίδιο (MSTFA).

Τα προϊόντα TBDMS σχηματίζονται με τη χρήση του N—tert—βουτυλοδιμεθυλοσιλυλο—τριφθορο ακεταμιδίου (MTBSTFA). Αυτή η αντίδραση παραγωγοποίησης έχει εφαρμοστεί σε όξινα ζιζανιοκτόνα, όξινες φαρμακευτικές ενώσεις, φαινόλες και ενώσεις που περιέχουν στο μόριό τους αμιδικές ομάδες. Τα αντιδραστήρια που οδηγούν σε TBDMS προϊόντα, σε αντίθεση με εκείνα που οδηγούν σε TMS προϊόντα, έχουν μικρότερη δραστηριότητα και μεγαλύτερο μέγεθος. Το MTBSTFA μπορεί να παραγωγοποιήσει μόνο τα αρωματικά υδροξύλια των οιστρογόνων, ενώ το BSTFA και το MSTFA αντιδρούν τόσο με τα αρωματικά όσο και με τα αλειφατικά υδροξύλια.

Σε αυτή τη διπλωματική εργασία ως αντιδραστήριο παραγωγοποίησης χρησιμοποιήθηκε το BSTFA (BSTFA, Sigma—Aldrich 1997). Το αντιδραστήριο αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε συνδυασμό με μικρές ποσότητες καταλύτη, όπως είναι το τριμεθυλο χλωροσιλάνιο (TMCS), που φαίνεται ότι βελτιώνει τις αντιδράσεις παραγωγοποίησης (Ding and Chiang, 2003, Diaz-Cruz et al., 2003, Fiedler et al., 2007).

Το BSTFA προτιμάται για την τριμεθυλοσιλυλίωση των αλκοολών, αλκαλοειδών, αμινών, καρβοξυλικών οξέων, φαινολών και στεροειδών. Κατά την αντίδραση λαμβάνει χώρα η αντικατάσταση ενός ενεργού υδρογόνου από την ομάδα $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$. Το BSTFA είναι μία εύφλεκτη ένωση και είναι εξαιρετικά ευαίσθητο στην υγρασία. Μπορεί να προκαλέσει βλάβες στα μάτια, στο δέρμα και στο αναπνευστικό σύστημα.



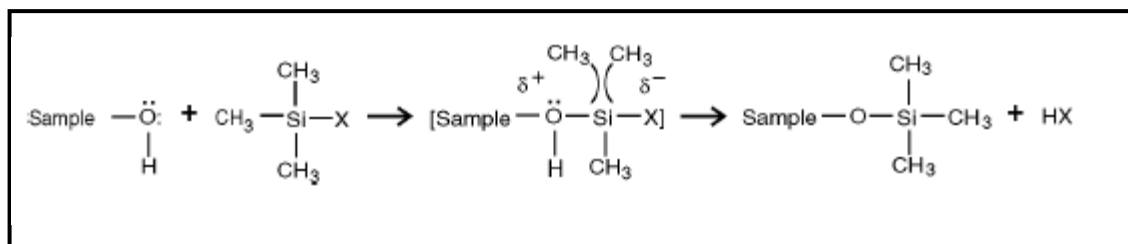
Σχήμα 4.3 Χημική δομή του BSTFA.

Τα παράγωγα TMS είναι θερμικά σταθερά, αλλά μπορούν να υποστούν υδρόλυση ευκολότερα σε σχέση με τις πρόδρομες ενώσεις τους. Το BSTFA και τα παραπροϊόντα του είναι πιο πτητικά από πολλά άλλα αντιδραστήρια σιλυλίωσης και για αυτό το λόγο προκαλούν πολύ λιγότερες παρεμποδίσεις κατά τη χρωματογραφική ανάλυση. Στο σημείο αυτό πρέπει να τονιστεί ότι το BSTFA πρέπει να χρησιμοποιείται κάτω από τελείως ξηρές συνθήκες, λόγω της ευαισθησίας του στην υγρασία.

Ο χρόνος που απαιτείται για την παραγωγοποίηση εξαρτάται σε σημαντικό βαθμό από το είδος των ενώσεων. Σε περίπτωση που δεν είναι εφικτή η πλήρης παραγωγοποίηση μπορεί να χρησιμοποιηθεί καταλύτης ή κατάλληλος διαλύτης, να αυξηθεί η θερμοκρασία ή ο χρόνος της αντίδρασης, καθώς επίσης να αυξηθεί η συγκέντρωση του BSTFA.

Τα σιλυλιώμενα παράγωγα σχηματίζονται με την αντικατάσταση ενός ενεργού πρωτονίου των ομάδων $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $=\text{NH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{SH}$. Η γενική αντίδραση σχηματισμού των τριαλκυλοσιλυλιωμένων παραγωγών φαίνεται στο Σχήμα 4.4. Πρόκειται για μία αντίδραση πυρηνόφιλης υποκατάστασης. Παρακάτω δίνεται η σειρά δραστηκότητας ορισμένων ομάδων κατά την αντίδραση με συγκεκριμένο αντιδραστήριο σιλυλίωσης :





Σχήμα 4.4 Γενική αντίδραση σχηματισμού τριαλκυλοσιλυλιωμένων παραγώγων.

4.3.2 Ακυλίωση

Η ακυλίωση χρησιμοποιείται συνήθως για την παραγωγοποίηση των αμινών και των φαινολικών ενώσεων και οδηγεί στο σχηματισμό αμιδίων και εστέρων. Συνήθως χρησιμοποιούνται φθοριωμένοι ανυδρίτες. Τα αντιδραστήρια είναι συμβατά με το νερό με αποτέλεσμα να μπορεί να πραγματοποιηθεί η παραγωγοποίηση πριν την εκχύλιση. Η ακυλίωση έχει χρησιμοποιηθεί για την παραγωγοποίηση φαρμάκων (Lamas et al., 2004) αλλά και φαινολικών ενώσεων σε νερά (Lompart et al., 2002, Rodríguez et al., 1996).

4.3.3 Αλκυλίωση και εστεροποίηση

Αυτή η αντίδραση παραγωγοποίησης οδηγεί στο σχηματισμό ενός αιθέρα ή εστέρα με την αντικατάσταση ενός όξινου υδρογόνου από ένα αλκύλιο. Ως αντιδραστήριο αλκυλίωσης χρησιμοποιείται συχνά το διαζωμεθάνιο, λόγω της υψηλής δραστηριότητάς του, κυρίως όσον αφορά όξινες ομάδες όπως τα καρβοξύλια και τα υδροξύλια. Έχει χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό φαρμακευτικών ενώσεων και παρασιτοκτόνων ή φαινολικών ενώσεων όπως της τριγλωζάνης. Ωστόσο, το διαζωμεθάνιο είναι καρκινογόνο, τοξικό και εκρηκτικό.

Ένα αντιδραστήριο που χρησιμοποιείται είναι το πενταφθοροβένζυλο βρωμίδιο (PFBBBr), το οποίο χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό ενδοκρινικών διαταρακτών που περιέχουν φαινόλες στο μόριό τους (όπως οιστρογόνα και απορρυπαντικά).

Επίσης, αλκυλίωση μπορεί να πραγματοποιηθεί με τα υδροξείδια του τετραμεθυλοαμμωνίου (TMAH) και του τριμεθυλοσουλφονίου (TMSH). Τα αντιδραστήρια αυτά υφίστανται πυρολυτική διάσπαση στις θερμοκρασίες λειτουργίας του GC και σχηματίζουν αντίστοιχα τριμεθυλαμίνη και διμεθυλοσουλφίδιο, ως παραπροϊόντα της διάσπασης. Το TMAH μπορεί να καταστρέψει τη χρωματογραφική στήλη, αλλά το TMSH είναι λιγότερο δραστικό. Αυτού του είδους η παραγωγοποίηση έχει χρησιμοποιηθεί σε φαρμακευτικές ενώσεις με όξινες ομάδες (Zwiener and Frimmel, 2000, Zwiener et al., 2002) .

Τα καρβοξυλικά οξέα μπορούν να υποστούν εστεροποίηση με αλκοόλες ή με ενώσεις του χλωροφορμίου που έχουν άλκυλο-υποκαταστάτη. Οι τελευταίες δρουν ως αντιδραστήρια αλκυλίωσης με τα καρβοξυλικά οξέα και ως ακυλιωτικά αντιδραστήρια με τις αμίνες και τις αλκοόλες. Έχουν το πλεονέκτημα ότι η αντίδραση μπορεί να πραγματοποιηθεί ακόμη και σε υδατικά διαλύματα, με αποτέλεσμα η παραγωγοποίηση να μπορεί να πραγματοποιηθεί ακόμη και πριν την εκχύλιση του δείγματος.

5. Σκοπός της έρευνας

Σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν η μελέτη της παρουσίας τριών μεγάλων κατηγοριών ενώσεων με ενδοκρινική δράση (EDCs) στην ατμόσφαιρα της Θεσσαλονίκης.

Οι ενώσεις που μελετήθηκαν παράγονται βιομηχανικά σε μεγάλες ποσότητες και έχουν πολλές εφαρμογές. Συγκεκριμένα εξετάστηκε η παρουσία αλκυλοφαινολών (4n-OP, 4t-OP, 4-NP, NP1EO), φθαλικών εστέρων (DMP, DEP, DBP, BBP, DEHP, DNOP), δισφαινόλης A και τετραβρωμοδισφαινόλης A στα σωματίδια PM₁₀.

Για την περιοχή μελέτης αλλά και γενικότερα στον ελλαδικό χώρο δεν υπάρχει προηγούμενη έρευνα που να αφορά την παρουσία αυτών των ενώσεων στην ατμόσφαιρα.

Στην εργασία παρουσιάζονται τα επίπεδα των συγκεντρώσεων των ενώσεων στις δύο περιοχές, συγκρίνονται με βιβλιογραφικά δεδομένα, εξετάζεται η συσχέτιση τους με άλλα συστατικά, η επίδραση των ανέμων, η κατανομή μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης και η ανταλλαγή μεταξύ νερού-αέρα.

B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

6. Όργανα και αντιδραστήρια

6.1 Όργανα και συσκευές

Κατά την εκτέλεση του πειραματικού μέρους της εργασίας χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω όργανα και συσκευές :

- Για τον προσδιορισμό των εξεταζόμενων ενώσεων χρησιμοποιήθηκε αέριος χρωματογράφος (Trace GC Ultra, Thermo Finnigan Electron Corporation) συζευγμένος με φασματογράφο μαζών παγίδας ιόντων (Polaris Q, Thermo Finnigan) και αυτόματο δειγματολήπτη 8 θέσεων (AI 3000, Finnigan Electron Corporation).
- Για την παρασκευή υπερκάθαρου νερού χρησιμοποιήθηκε συσκευή διπλής απόσταξης απιονισμένου νερού, τύπος Autostill DDI της εταιρείας Jencons και συσκευή παραγωγής υπερκάθαρου νερού, τύπος Purite Still Plus της εταιρείας Jencons.
- Για τις ζυγίσεις χρησιμοποιήθηκε ζυγός ακριβείας KERN 870.
- Για την εκχύλιση των φίλτρων (αιωρούμενα σωματίδια) χρησιμοποιήθηκε λουτρό υπερήχων του οίκου Fisher Scientific.
- Για την εξάτμιση του διαλύτη χρησιμοποιήθηκε περιστρεφόμενος εξατμιστής του οίκου Büchi, heating bath B-490.
- Δειγματολήπτες

6.2 Αντιδραστήρια-Αναλώσιμα

Κατά την εκτέλεση του πειραματικού μέρους της εργασίας χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω αντιδραστήρια :

- EPA Phthalate esters mix (μίγμα των DMP, DEP, DBP, BBP, DEHP, DNOP) : Supelco (Bellefonte, PA, USA)
- DNOP-d₄ : Aldrich
- BSTFA : Fluka (Buchs, Switzerland), purum > 98% (GC)
- BPA- d₁₆ : Sigma-Aldrich (Dorset, UK)
- BPA : Cerilliant (Austin, TX)
- TBBPA: Aldrich
- Igepal CO-210 (μίγμα των NP1EO και NP2EO) : Sigma-Aldrich (Dorset, UK)
- 4-t-OP : Fluka (Buchs, Switzerland)
- 4-NP : Fluka (Buchs, Switzerland)
- 4-n-OP : Supelco (Bellefonte, PA, USA)
- 4-n-NP : Riedel de Haën (Seelze, Germany)
- Silica gel
- Θεϊκό νάτριο : Merck, Argentometric, (99,5 %), pro analysis

Οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν είναι οι εξής:

- Ακετόνη : Pestanal, Riedel de Haën, guarantee analysis
- Μεθανόλη : Merck, gradient grade for liquid chromatography
- Οξικός αιθυλεστέρας : Riedel de Haën, GC (99,7 %)
- Διγλωρομεθάνιο : Merck, GC (99,8 %), pro analysis
- Εξάνιο: Merck, GC (99 %), pro analysis

Τα αέρια που χρησιμοποιήθηκαν είναι τα εξής:

- Ήλιο καθαρότητας 99,99% ως φέρον αέριο στον αέριο χρωματογράφο-φασματογράφο μαζών.
- Άζωτο υψηλής καθαρότητας 5N για την εξάτμιση του διαλύτη από τα εκχυλίσματα.

Τα αναλώσιμα που χρησιμοποιήθηκαν είναι τα εξής:

- Υαλοβάμβακας: PanReac, washed QP

- Φίλτρα υαλονημάτων
- Στήλες

6.3 Πρότυπα διαλύματα

Αρχικά για κάθε μελετώμενη ένωση παρασκευάστηκαν διαλύματα υψηλής συγκέντρωσης σε μεθανόλη από τα οποία στη συνέχεια παρασκευάστηκαν δύο μίγματα που περιείχαν κάθε ένωση σε συγκέντρωση 1 ng/μl. Το ένα μίγμα περιείχε τους φθαλικούς εστέρες (PEs) και το άλλο τις εξεταζόμενες αλκυλοφαινόλες (APs), την δισφαινόλη Α (BPA) και την τετράβρωμοδισφαινόλη Α (TBPPA).

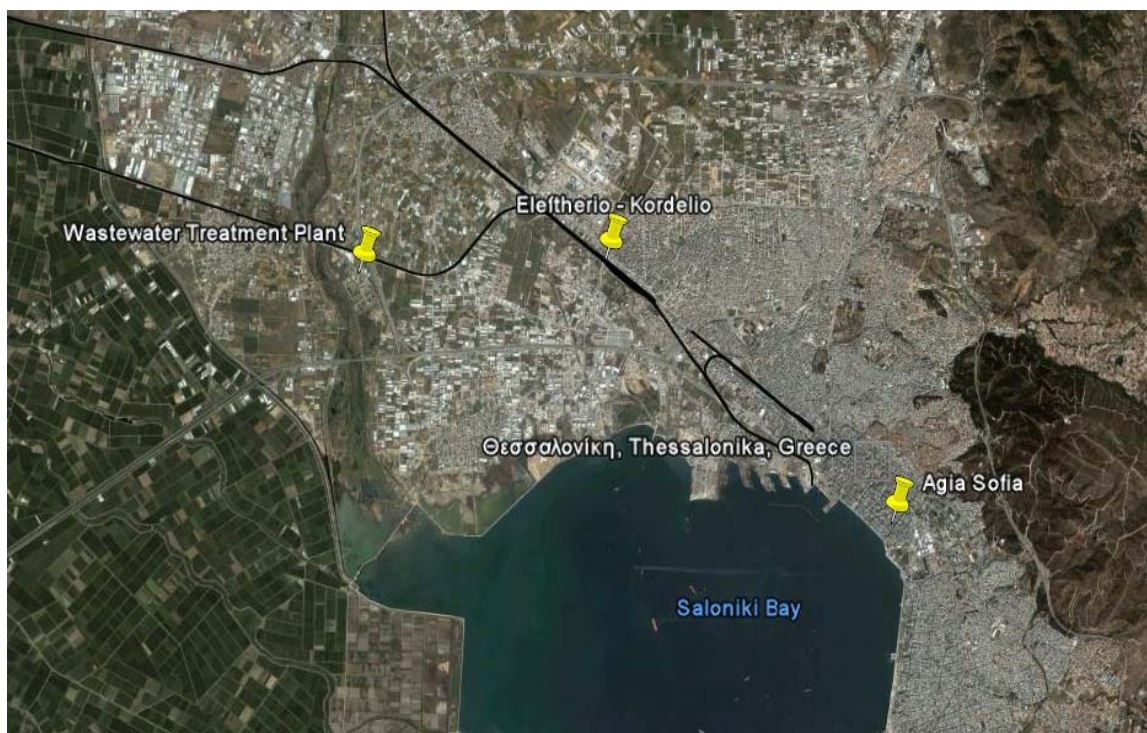
Για την ανάκτηση και την ποσοτικοποίηση των προσδιοριζόμενων ενώσεων χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω εσωτερικά πρότυπα (surrogate) : δευτεριωμένη δισφαινόλη Α (BPA- d₁₆), δευτεριωμένος δισ-οκτυλ-φθαλικός εστέρας (DNOP-d₄) και η 4-n-εννεύλοφαινόλη (4-n-NP). Για το σκοπό αυτό παρασκευάστηκαν πυκνά διαλύματα των εσωτερικών προτύπων και από αυτά ένα μίγμα σε συγκέντρωση 1 ng/μl.

Τα πρότυπα διαλύματα παρασκευάζονταν κάθε 10 ημέρες με τη χρήση των αραιών μιγμάτων. Τα πρότυπα εργασίας περιείχαν τις εξεταζόμενες ενώσεις σε συγκεκριμένες συγκεντρώσεις καθώς και τα εσωτερικά πρότυπα σε απόλυτη ποσότητα 100 ng. Χρησιμοποιηθήκαν έξι πρότυπα διαλύματα με συγκεντρώσεις από 15 έως 150 ng/μl για τους PEs και από 20 έως 200 ng/μl για τις APs, BPA, TBPPA. Τα πρότυπα διαλύματα μετά την χρήση τους φυλάσσονταν στην κατάψυξη.

7. Δειγματοληψία – Προκατεργασία

7.1 Δειγματοληψία

Για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων των ενδοκρινικών διαταρακτών στην ατμόσφαιρα της Θεσσαλονίκης έγιναν δειγματοληψίες κατά την χειμερινή περίοδο (Ιανουάριος-Φεβρουάριος) σε δύο περιοχές της πόλης. Οι δειγματοληψίες έλαβαν χώρα στην περιοχή της Αγίας Σοφίας, περιοχή με χαρακτήρα αστικό-εμπορικό και έναν από τους κυριότερους συγκοινωνιακούς κόμβους της πόλης, και στην περιοχή του Ελευθερίου Κορδελιού, μέρος με αστικό-βιομηχανικό χαρακτήρα (Σχήμα 7.1).



Εικόνα 7.1 Οι δύο περιοχές της Θεσσαλονίκης, Αγίας Σοφίας και Ελευθέριου Κορδελιού, στις οποίες πραγματοποιήθηκαν οι δειγματοληψίες.

Για την περιοχή του Ελευθερίου Κορδελιού η δειγματοληψία γινόταν από σημείο κοντά στο κράσπεδο του δρόμου και σε ύψος εντός της ζώνης αναπνοής (1,5

– 3 m) και στην περιοχή της Αγίας Σοφίας τα δείγματα λαμβάνονταν από την οροφή του σταθμού μέτρησης ατμοσφαιρικής ρύπανσης της ΠΚΜ.

Η δειγματοληψία των PM₁₀ γινόταν σε 24ωρη βάση με δειγματολήπτες αέρα υψηλού όγκου, οι οποίοι είναι εφοδιασμένοι με ειδική κεφαλή PM₁₀ και λειτουργούν σύμφωνα με το πρότυπο EN 12341 της Ευρωπαϊκής Ένωσης.

Στην δειγματοληψία που πραγματοποιήθηκε, χρησιμοποιήθηκαν φίλτρα υαλονημάτων, τα οποία προηγουμένως είχαν τοποθετηθεί στο πυριαντήριο για 12 ώρες στους 450 °C. Στη συνέχεια, τα φίλτρα πριν τη χρήση τους τοποθετούνταν επί 24 ώρες σε ξηραντήρα και ζυγίστηκαν. Μετά την δειγματοληψία τα φίλτρα υαλονημάτων τοποθετούνταν ανάμεσα σε φύλλα αλουμινίου, παρέμεναν για άλλες 24 ώρες στον ξηραντήρα και τέλος ζυγίζονταν στον ίδιο ζυγό. Από τη διαφορά βάρους υπολογιζόταν η μάζα των σωματιδίων PM₁₀. Τα φίλτρα μετά την μεταφορά τους στο εργαστήριο αφού ζυγίζονταν, φυλάσσονταν στους -20 °C μέχρι να ξεκινήσει η περαιτέρω επεξεργασία τους.

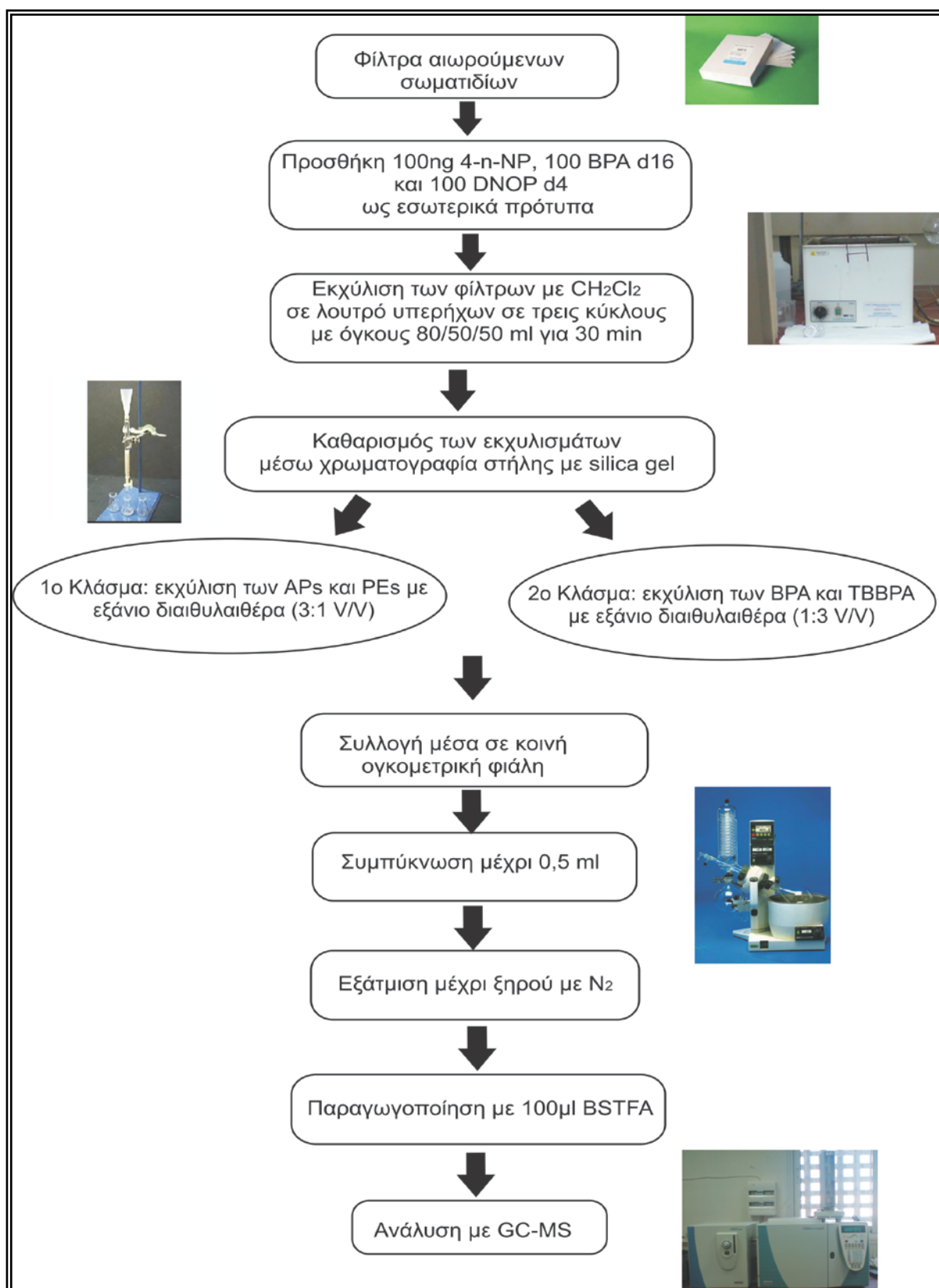
Ένας σημαντικός παράγοντας που έπρεπε να ληφθεί υπόψη ήταν η αποφυγή χρήσης πλαστικών σκευών, δεδομένου ότι παρουσιάζουν αυξημένες συγκεντρώσεις φθαλικών εστέρων, και υπάρχει κίνδυνος επιμόλυνσης των δειγμάτων. Για το σκοπό αυτό τόσο κατά την διάρκεια της δειγματοληψίας όσο και της πειραματικής διαδικασίας χρησιμοποιήθηκαν αποκλειστικά μεταλλικές συσκευές και γυάλινα σκεύη. Ο καθαρισμός όλων των γυάλινων σκευών, της γυάλινης στήλης και της σύριγγας μικροδιήθησης γινόταν με νερό βρύσης, απιονισμένο νερό, ακετόνη και τέλος εξάνιο.

7.2 Προκατεργασία δειγμάτων

Αρχικά στα φίλτρα υαλονημάτων γίνεται προσθήκη των εσωτερικών προτύπων. Ακολουθεί εκχύλιση των φίλτρων σε λουτρό υπερήχων, σε τρεις κύκλους με διχλωρομεθάνιο (80/50/50 ml). Κάθε κύκλος της εκχύλισης διαρκεί 30 min. Τα εκχυλίσματα διηθούνται μέσω υαλοβάμβακα/θειικό νάτριο, συμπυκνώνονται σε περιστρεφόμενο εξατμιστήρα κενού (~ 1,5 ml).

Στη συνέχεια το εκχύλισμα καθαρίζεται, με τη βοήθεια στήλης χρωματογραφίας (15 cm ×1 cm). Στη στήλη τοποθετείται υαλοβάμβακας, 3 g ενεργοποιημένο silica gel (5 % H₂O) και 1 g Na₂SO₄.

Η στήλη στήνεται και πλένεται με εξάνιο και μεταφέρεται σε αυτή το εκχύλισμα των φίλτρων. Αρχικά από τη στήλη διέρχονται 10 ml εξάνιο, προκειμένου να εκχυλιστούν οι μη πολικές ενώσεις. Η παραλαβή των φθαλικών εστέρων και των λιγότερο πολικών αλκυλοφαινόλων γίνεται με μίγμα εξάνιο:διαιθυλαιθέρα (3:1 v/v). Στη συνέχεια μίγμα εξάνιο:διαιθυλαιθέρα (1:3 v/v) παραλαμβάνει τις πιο πολικές αλκυλοφαινόλες, την δισφαινόλη Α και την τετράβρωμοδισφαινόλη Α. Τα δύο κλάσματα συμπυκνώνονται, μεταφέρονται σε σκουρόχρωμο φιαλίδιο vial και απομακρύνεται ο διαλύτης με την διαβίβαση αερίου αζώτου. Στο τέλος της πειραματικής διαδικασίας γίνεται η παραγωγοποίηση των ενώσεων με την προσθήκη 100 µL BSTFA και τοποθέτηση στο φούρνο για 70° C για 30 min. Τα δείγματα είναι έτοιμα προς ανάλυση στο GC-MS.



Σχήμα 7.1 Πειραματική διαδικασία επεξεργασίας των φίλτρων.

8. Αναλυτικός προσδιορισμός

8.1 Χρωματογραφικές συνθήκες

Για τον χρωματογραφικό προσδιορισμό των εξεταζόμενων ενδοκρινικών διαταρακτών χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της αέριας χρωματογραφίας-φασματοσκοπίας μαζών (GC-MS). Χρησιμοποιήθηκε τριχοειδής στήλη χρωματογραφίας (Rtx-5MS) με πολυμερές πληρωτικό υλικό (5% διφαίνυλο – 95% διμέθυλοσιλοξάνιο), μήκους 30 m και εσωτερικής διαμέτρου 0,25 mm. Η στήλη ήταν συνδεδεμένη με προστήλη του ίδιου υλικού μήκους 7 m και εσωτερικής διαμέτρου 0,32 mm. Η χρήση της προστήλης είχε ως σκοπό την αποφυγή επιβάρυνσης της κύριας στήλης.



(α)



(β)

Εικόνα 8.1 Όργανο GC/MS, (α) εξωτερικά και (β) εσωτερικά.

Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα στον αέριο χρωματογράφο είχε ως εξής: Η αρχική θερμοκρασία του φούρνου ήταν στους 60° C με χρόνο παραμονής 1,5 λεπτό. Στη συνέχεια η θερμοκρασία αυξανόταν με ρυθμό 20° C ανά λεπτό μέχρι τους 180 °C. Ακολουθούσε περαιτέρω αύξηση με ρυθμό 5° C ανά λεπτό μέχρι τους 230° C. Τέλος, η θερμοκρασία έφτανε τους 310° C με ρυθμό αύξησης 20° C ανά λεπτό και χρόνο παραμονής 5 λεπτά. Η συνολική διάρκεια του προγράμματος ήταν 26 λεπτά.

Ο όγκος του δείγματος που χρησιμοποιούνταν για την έγχυση ήταν 1 μL και λαμβανόταν από τον πυθμένα του φιαλιδίου. Η έγχυση του δείγματος, έγινε χωρίς διαχωρισμό ροής (PTV splitless) ενώ η θερμοκρασία στον εισαγωγέα ήταν σταθερή στους 280° C. Το ήλιο (καθαρότητας 99,99 %) είχε ροή 1,5 ml/min, ενώ η θερμοκρασία της πηγής ήταν ρυθμισμένη στους 200 °C.

8.2 Ταυτοποίηση – Ποσοτικός προσδιορισμός

Για τον προσδιορισμό των μελετώμενων ενώσεων με την τεχνική της αέριας χρωματογραφίας-φασματοσκοπίας μαζών (GC-MS), έπρεπε να πραγματοποιηθεί η παραγωγοποίηση τους. Λόγω όμως της απουσίας των φασμάτων των παραγωγοποιημένων ενώσεων από την βιβλιοθήκη μαζών του λογισμικού του οργάνου, έπρεπε αρχικά να γίνει ανάλυση κάθε παραγωγοποιημένης ένωσης (NP, OP, NP1EO, BPA, TBBPA) ξεχωριστά σε συνθήκες πλήρους σάρωσης ιόντων (Full scan). Με τον τρόπο αυτό βρέθηκε ο χρόνος συγκράτησης για κάθε ένωση, τα ιόντα παρακολούθησης και η σχετική αφθονία τους (Πίνακας 8.1).

Μια ξεχωριστή περίπτωση αποτελεί ο προσδιορισμός των 4-NP και NP1EO. Οι ενώσεις αυτές αποτελούν ένα μίγμα ισομερών, λόγω της διακλάδωσης της ανθρακικής αλυσίδας του αλκυλίου, γι' αυτό και δίνουν ένα χρωματογράφημα με πολλές κορυφές. Έτσι, για την ποσοτικοποίηση τόσο της 4-NP όσο και της NP1EO επιλέχθηκαν αντίστοιχα οκτώ κορυφές.

Ο ποσοτικός προσδιορισμός έγινε με την μέθοδο του εσωτερικού προτύπου. Χρησιμοποιήθηκαν η δευτεριωμένη δισφαινόλη A (BPA- d_{16}) για την δισφαινόλη A και την τετραβρωμοδισφαινόλη A, δευτεριωμένος διόκτυλο φθαλικός εστέρας (DNOP- d_4) για τους φθαλικούς εστέρες και η 4-n-εννεύλοφαινόλη (4-n-NP) για τις ακυλοφαινόλες και τα παράγωγα τους.

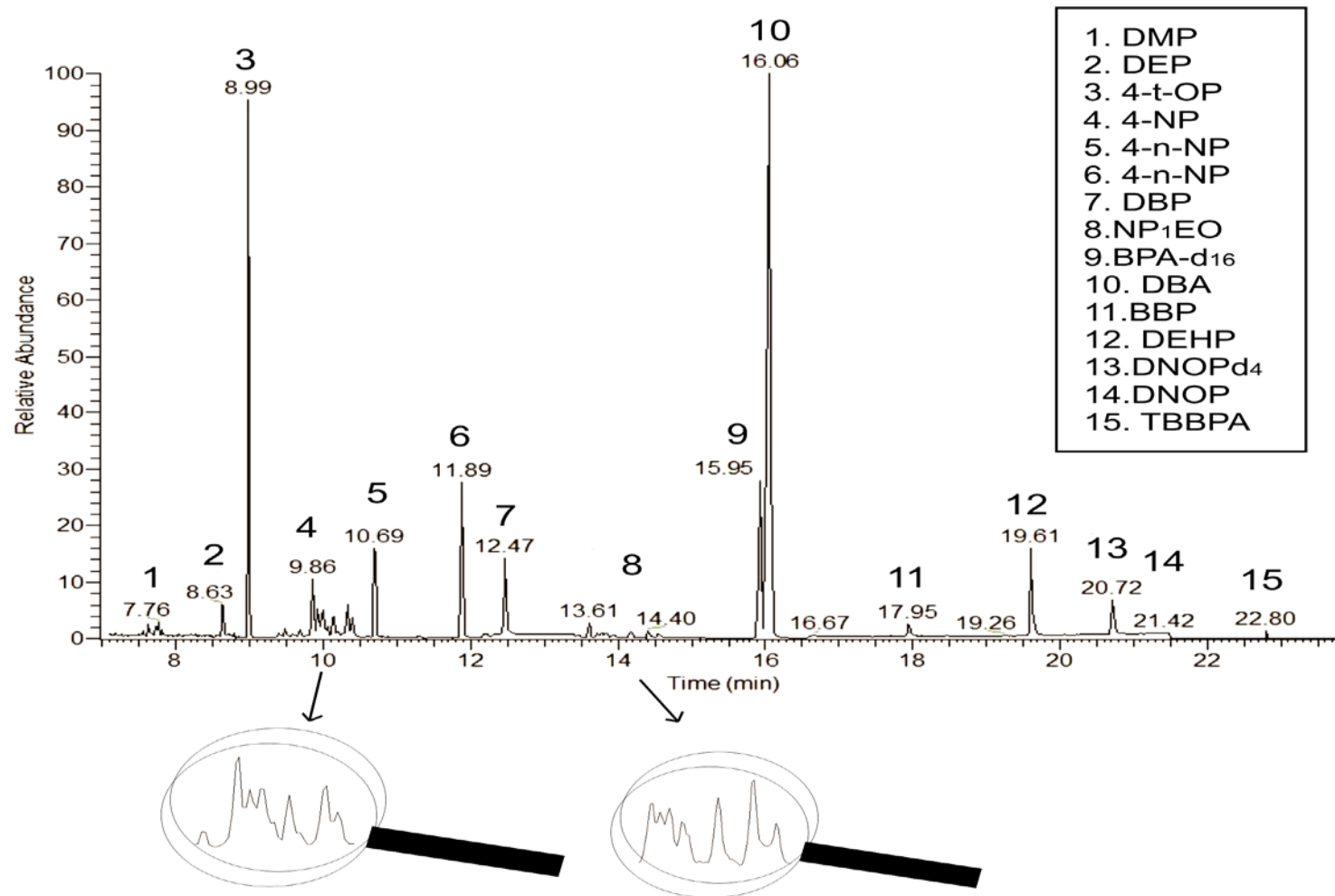
Πίνακας 8.1 Παράμετροι ταυτοποίησης των ενώσεων με τη μέθοδο SIM (τα ιόντα με τα μαύρα γράμματα είναι τα ιόντα ποσοτικοποίησης).

Εξεταζόμενη Ένωση	Χρόνος έκλουσης (min)	Ιόντα SIM	
		m/z	Σχετική αφθονία (%)
DMP	7,66	135	15,00
		163	100,00
		194	15,00
DEP	8,65	149	100,00
		177	28,00
4-t-OP	9,00	207,2	100,00
		208,2	18,69
4-NP	9,65-10,42	179,1	41,56
		193,1	48,24
		207,1	100,00
		221,1	47,81
4-n-OP	10,71	207,0	7,73
		263,2	3,70
		278,1	100,00
4-n-NP	11,90	179,2	100,00
		180,2	17,67
		292,2	33,56
DBP	12,49	149	100,00
		205	6,00

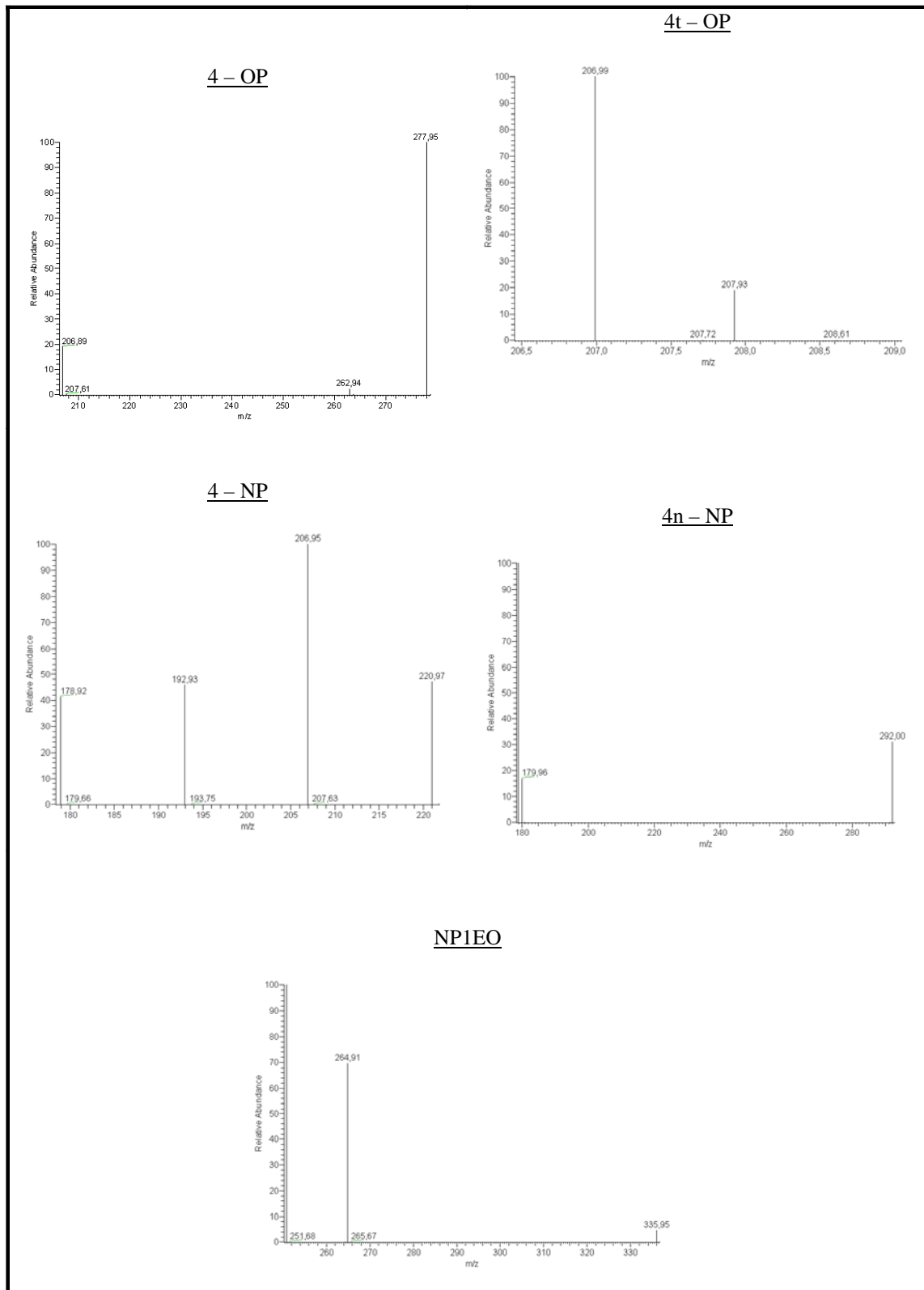
Κεφάλαιο 8 : Αναλυτικός προσδιορισμός

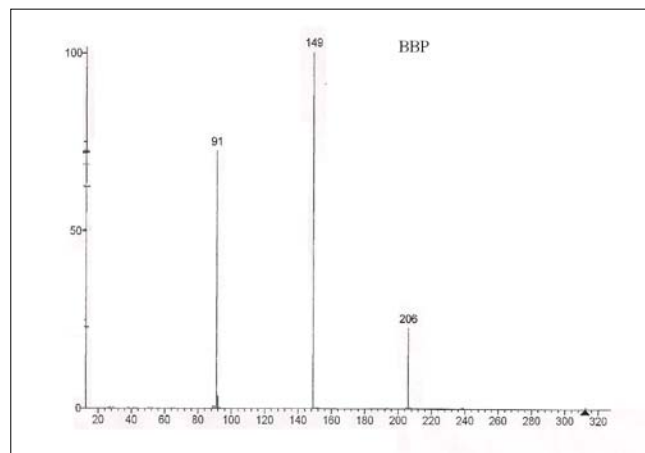
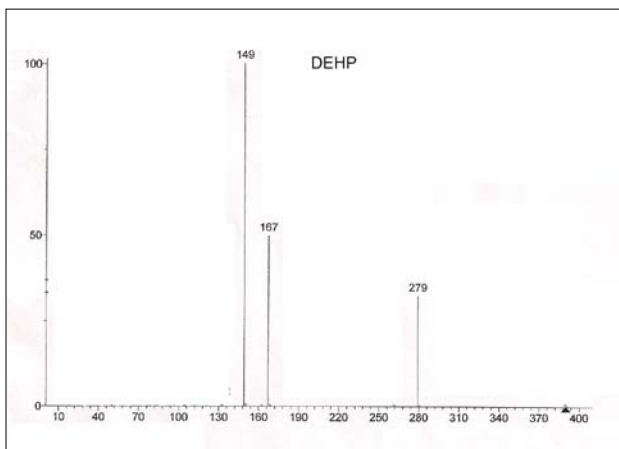
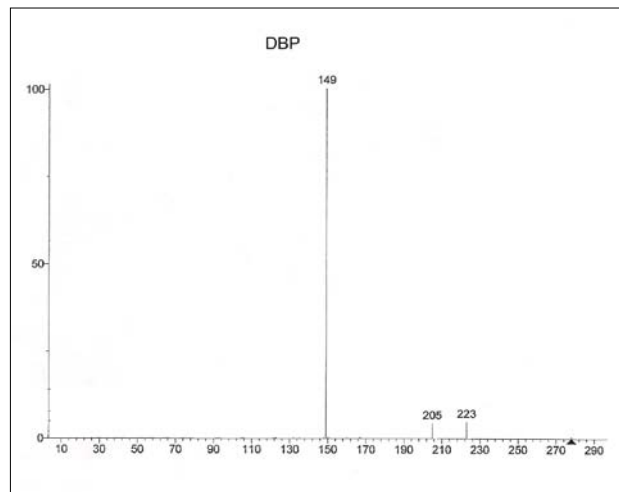
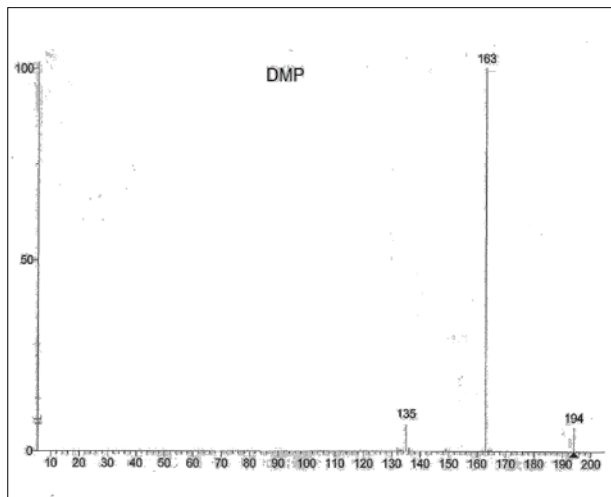
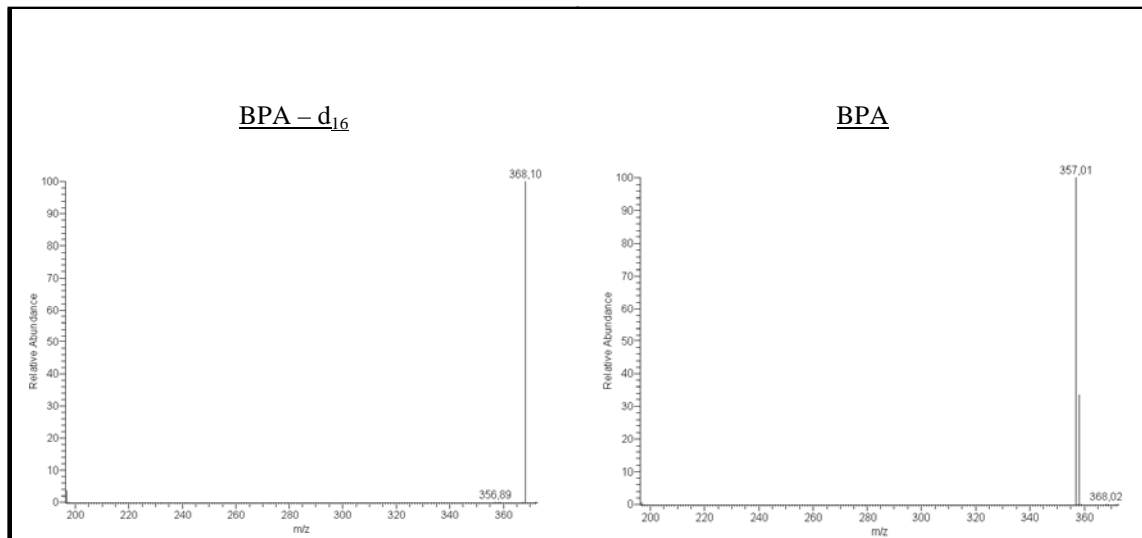
		223	6,20
		251,0	100,00
NP1EO	13,70-14,57	265,1	60,22
		336,0	3,75
		179,2	3,44
BPA d ₁₆	15,97	368,3	100,00
		369,3	32,76
		357,2	100,00
BPA	16,07	358,2	33,31
		91	71,50
BBP	17,99	149	100,00
		205	21,50
		149	100,00
DEHP	19,64	167	50,00
		279	35,50
		153	100,00
DNOP d ₄	20,82	283	20,50
		149	100,00
DNOP	20,83	279	18,00
		673	100,00
TBBPA	22,81	675	50,00

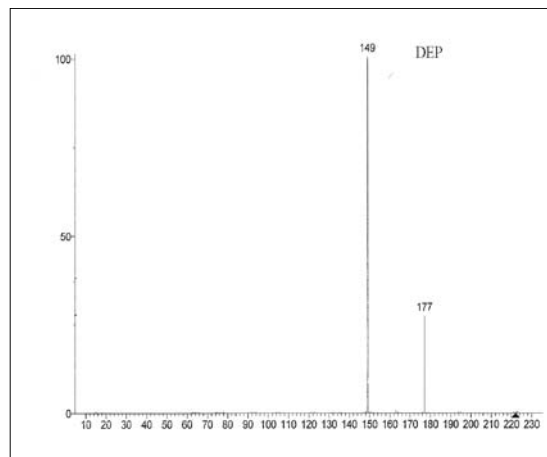
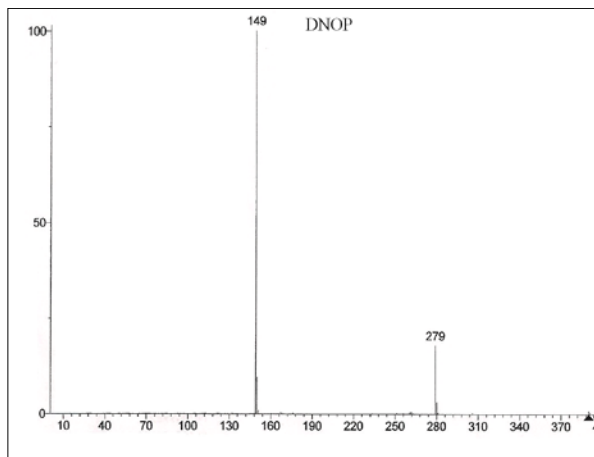
Στο Σχήμα 8.1 δίνεται ένα τυπικό χρωματογράφημα και στο Σχήμα 8.2 δίνονται τα φάσματα μαζών των ενώσεων.



Σχήμα 8.1 Τυπικό χρωματογράφημα ενός προτύπου







Σχήμα 8.2 Χρωματογράφημα SIM για κάθε ένωση.

Η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει θεσπίσει συγκεκριμένα όρια ανοχής για τις σχετικές εντάσεις των ιόντων ως προς τη βασική κορυφή, τα οποία δίνονται στον Πίνακα 8.2 (EC 2002).

Πίνακας 8.2 Όρια ανοχής για τις σχετικές εντάσεις των ιόντων ως προς την βασική κορυφή.

Σχετική ένταση (% της βασικής κορυφής)	EI-GC-MS
> 50%	± 10%
> 20% έως 50%	± 15%
> 10% έως 20%	± 20%
≤ 10%	± 50%

Η ταυτοποίηση των ενώσεων γίνεται με βάση τρία βασικά κριτήρια:

- τους χρόνους έκλουσης τους ενώσεων,
- τα ιόντα ποσοτικοποίησης m/z και
- την αναλογία των ιόντων παρακολούθησης.

Ο συντελεστής μέσης απόκρισης (Average Response Factor) υπολογίστηκε από τον παρακάτω τύπο (Method 8260B, EPA):

$$RF = \frac{A_x \times C_s}{A_s \times C_x}$$

όπου RF : ο συντελεστής μέσης απόκρισης

A_x : το εμβαδό της κορυφής της προσδιοριζόμενης ένωσης

A_s : το εμβαδό της κορυφής του εσωτερικού προτύπου

C_x : η συγκέντρωση της προσδιοριζόμενης ένωσης

C_s : η συγκέντρωση του εσωτερικού προτύπου

Για τον ποσοτικό προσδιορισμό των NP1EO και 4-NP λαμβάνεται υπόψη το άθροισμα οκτώ επιλεγμένων κορυφών (ισομερείς).

Γ. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ

9. Επάρκεια της μεθόδου ανάλυσης

9.1 Επιλογή διαλύτη εκχύλισης

Η επιλογή κατάλληλου διαλύτη εκχύλισης των ενδοκρινικών διαταρακτών από τα αιωρούμενα σωματίδια είναι καθοριστικής σημασίας για την ανάκτηση των ενώσεων και τον περιορισμό των παρεμποδίσεων. Στην παρούσα εργασία εξετάστηκε η ικανότητα ανάκτησης δύο διαλυτών, του διχλωρομεθανίου και του μίγματος εξανίου:ακετόνης (1:1 v/v). Καλύτερες ανακτήσεις για όλες τις ενώσεις προέκυψαν με τη χρήση του διχλωρομεθανίου, ο οποίος επιλέχθηκε τελικά και ως διαλύτης εκχύλισης των ενώσεων. Το διχλωρομεθάνιο, ως διαλύτης εκχύλισης για την παραλαβή των εξεταζόμενων ενώσεων, χρησιμοποιήθηκε και από άλλους ερευνητές, δίνοντας ικανοποιητικές ανακτήσεις. Οι Xie et al. (2006) για την ταυτόχρονη παραλαβή αλκυλοφαινολών και φθαλικών εστέρων από αιωρούμενα σωματίδια χρησιμοποίησαν το διχλωρομεθάνιο. Η ίδια ομάδα ερευνητών (Xie et al., 2005) για την ανάκτηση των φθαλικών εστέρων από φίλτρα υαλονημάτων χρησιμοποίησε το διχλωρομεθάνιο ως διαλύτη με ανακτήσεις > 75%. Οι Teil et al (2006) κατά την μελέτη της παρουσίας των φθαλικών εστέρων παρά το γεγονός ότι εφάρμοσαν μία διαφορετική διαδικασία εκχύλισης χρησιμοποίησαν τον ίδιο διαλύτη. Τέλος οι Dachs et al (1999) για την παραλαβή των αλκυλοφαινολών από αιωρούμενα σωματίδια εφάρμοσαν εκχύλιση soxhlet με διχλωρομεθάνιο.

Οι ανακτήσεις των ενώσεων από τα αιωρούμενα σωματίδια εξαρτώνται από την μέθοδο της εκχύλισης που εφαρμόζεται, το διαλύτη εκχύλισης και από τη σύσταση των ίδιων των σωματιδίων. Οι Berkner et al (2004) εξέτασαν διάφορες μεθόδους εκχύλισης, όπως, εκχύλιση με υπερήχους, εκχύλιση soxhlet, επιταχυνόμενη εκχύλιση για την ανάκτηση των εξεταζόμενων ενώσεων από αιωρούμενα σωματίδια. Οι ανακτήσεις της εκχύλισης με υπερήχους και της εκχύλισης soxhlet ήταν συγκρίσιμες, δίνοντας όμως λίγο καλύτερα αποτελέσματα από το λουτρό υπερήχων. Η επιταχυνόμενη εκχύλιση έδωσε μη αναμενόμενες χαμηλές ανακτήσεις. Το

αποτέλεσμα αυτό δεν οφείλεται τόσο στην διαδικασία εκχύλισης, όσο στο γεγονός ότι οι ενώσεις χάνονται διάμεσου σωλήνωσεων που μετέφερε το εκχύλισμα στο φιαλίδιο.

9.2 Ανακτήσεις

Η μέθοδος που επιλέχθηκε τελικά ήταν εκχύλιση των φορτισμένων φίλτρων με διχλωρομεθάνιο σε λουτρό υπερήχων, συμπύκνωση του εκχυλίσματος, καθαρισμός σε στήλη με silica gel και παραλαβή των αλκυλοφαινολών και των φθαλικών εστέρων με μίγμα εξάνιο:διαιθυλαιθέρα. Ο προσδιορισμός έγινε με GC-MS σε συνθήκες SIM (Σχημα 7.1).

Για τον έλεγχο της επάρκειας της προτεινόμενης μεθόδου υπολογίστηκαν οι ανακτήσεις από τα δείγματα των αιωρούμενων σωματιδίων, τα όρια ανίχνευσης για όλες τις ενώσεις και έγιναν δοκιμές επαναληψιμότητας.

Η ανάκτηση (recovery) υπολογίζεται με βάση την τιμή της μετρούμενης συγκέντρωσης σε ένα δείγμα, όταν είναι γνωστή η πραγματική του τιμή είτε από πιστοποίηση, είτε από προσθήκη από τον αναλυτή είτε από εφαρμογή άλλης πρότυπης μεθόδου. Υπολογίζεται από την σχέση :

$$R\% = \frac{C_{measured}}{C_{real}} \times 100$$

όπου $C_{measured}$ η μετρούμενη συγκέντρωση και C_{real} η πραγματική συγκέντρωση.

Για την εύρεση των ανακτήσεων των ενώσεων με βάση την μέθοδο που εφαρμόστηκε πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις σε επιμολυσμένα δείγματα. Οι ανακτήσεις υπολογίστηκαν μετά από προσθήκη 50 ng και 100 ng των ενώσεων που εξετάζονται σε αφόρτιστα φίλτρα και σε φίλτρα με αιωρούμενα σωματίδια. Στον Πίνακα 9.1 δίνονται οι ανακτήσεις για κάθε ένωση ως μέσος όρος των έξι μετρήσεων.

Πίνακας 9.1 Ανακτήσεις από αφόρτιστα και φορτισμένα φίλτρα.

Ένωση	Ανάκτηση (%)	
	Αφόρτιστα φίλτρα	Φορτισμένα φίλτρα
4-NP	101	92
NP1EO	111	78
4-t-OP	103	67
4-n-OP	91	77
BPA	91	90
TBBPA	108	75
DMP	114	116
DEP	101	70
DBP	101	79
BBP	92	104
DEHP	100	72
DNOP	89	65

9.3 Όρια ανίχνευσης

Τα όρια ανίχνευσης είναι ένας όρος αμφιλεγόμενος, εξαιτίας κυρίως του ανεπαρκή καθορισμού της έννοιας και της σύγχυσης μεταξύ των πολλών ορισμών που χρησιμοποιούνται. Παρόλο αυτά, οι περισσότεροι αναλυτές συμφωνούν ότι ως όριο ανίχνευσης ορίζεται η μικρότερη ποσότητα που μπορεί να ανιχνευτεί πάνω από τον θόρυβο του οργάνου και σε ένα καθορισμένο επίπεδο εμπιστοσύνης.

Για την εύρεση του ορίου ανίχνευσης, χρησιμοποιήθηκε ένα πρότυπο διάλυμα με χαμηλές συγκεντρώσεις των ενώσεων. Το πρότυπο αυτό αναλύθηκε 6 φορές. Ο τύπος με βάση τον οποίο υπολογίστηκε το IDL είναι ο παρακάτω :

$$IDL = t \times S$$

όπου t είναι η σταθερά της δοκιμασίας student για στάθμη εμπιστοσύνης 95 % και για $n = 6-1 = 5$ βαθμούς ελευθερίας και S η τυπική απόκλιση των έξι μετρήσεων. Από κατάλληλους πίνακες βρέθηκε ότι $t = 2,57$ (Εισαγωγή στην Ποσοτική Χημική Ανάλυση, 1999).

Για την εύρεση του IQL χρησιμοποιήθηκε ο τύπος :

$$IQL = 10 \times S$$

όπου S η τυπική απόκλιση των έξι μετρήσεων.

Στον Πίνακα 9.2 δίνονται τα όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης της μεθόδου που εφαρμόστηκε.

Πίνακας 9.2 Όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης.

Εξεταζόμενη Ένωση	IDL (ng/m ³)	IQL (ng/m ³)
4-NP	0,0030	0,0119
NP₁EO	0,0045	0,0175
4-t-OP	0,0080	0,0310
4-n-OP	0,0121	0,0470
BPA	0,0081	0,0314
TBBPA	0,0189	0,0735
DMP	0,0405	0,1574
DEP	0,0156	0,0607
DBP	0,0182	0,0707
BBP	0,0214	0,0833
DEHP	0,0166	0,0644
DNOP	0,0145	0,0565

9.4 Γραμμικότητα

Η γραμμική ή δυναμική περιοχή της μεθόδου (linear or dynamic range) αποτελεί το εύρος συγκεντρώσεων του στοιχείου που δίνει τιμές της μετρούμενης ιδιότητας ανάλογες με τη συγκέντρωση. Πρακτικά περιγράφεται από την περιοχή συγκεντρώσεων όπου η καμπύλη αναφοράς είναι ευθεία γραμμή ή τουλάχιστον περιγράφεται ικανοποιητικά από την εξίσωση της ευθείας παλινδρόμησης. Στην τελευταία περίπτωση, η προσαρμογή των πειραματικών τιμών στην ευθεία παλινδρόμησης περιγράφεται ποσοτικά από το γραμμικό συντελεστή συσχέτισης r^2 . Πρακτικά όταν ο συντελεστής r^2 είναι $> 0,99$ η γραμμικότητα είναι ικανοποιητική, ενώ όταν είναι $> 0,999$ η γραμμικότητα είναι εξαιρετική.

Η γραμμικότητα της μεθόδου ήταν ικανοποιητική, δεδομένου ότι ο συντελεστής r^2 ήταν $> 0,99$ για όλες τις ενώσεις. Στον Πίνακα 9.3 που ακολουθεί δίνονται οι τιμές του r^2 για κάθε μία ένωση.

Πίνακας 9.3 Τιμές του συντελεστή r^2 για κάθε μία ένωση.

ΕΝΩΣΕΙΣ	r^2
4-NP	0,9922
NP ₁ EO	0,9958
4-t-OP	0,9912
4-n-OP	0,9934
BPA	0,9985
TBBPA	0,9954
DMP	0,9952
DEP	0,9955
DBP	0,9960
BBP	0,9993
DEHP	0,9917
DNOP	0,9980

9.5 Επαναληψιμότητα μετρήσεων

Η επαναληψιμότητα μιας μεθόδου εκφράζεται με τη σχετική τυπική απόκλιση (relative standard deviation), s_r , δηλαδή το λόγο της τυπικής απόκλισης s μιας σειράς N μετρήσεων της ίδιας θεωρητικής συγκέντρωσης, προς την μέση τιμή των μετρήσεων αυτών (η σχετική τυπική απόκλιση εκφράζεται και επί τοις εκατό) :

$$s_r = \frac{s}{\bar{X}}$$

Η σειρά των N μετρήσεων αποτελείται από μετρήσεις του ίδιου δείγματος κάτω από τις ίδιες εργαστηριακές συνθήκες. Μία μέθοδος είναι πιο επαναλήψιμη, όσο μικρότερη είναι η υπολογιζόμενη σχετική τυπική απόκλιση. Επιπλέον, η επαναληψιμότητα μιας μεθόδου συνηθίζεται να εκφράζεται και από την διακύμανση της, δηλαδή το τετράγωνο της τυπικής απόκλισης (Εισαγωγή στην Ποσοτική Χημική Ανάλυση, 1999).

Η επαναληψιμότητα του οργάνου όσον αφορά τον χρόνο έκλουσης και το εμβαδό των κορυφών ελέγχθηκε με τις δοκιμές intra-day και inter-day, με τη χρήση προτύπων δειγμάτων (Πίνακας 9.4 και 9.5). Οι δοκιμές αυτές πραγματοποιήθηκαν με τη μέτρηση ενός προτύπου. Για την δοκιμή intra-day, το πρότυπο αυτό μετρήθηκε 6 φορές στη διάρκεια μιας ημέρας, ενώ για την δοκιμή inter-day, μετρήθηκε 5 φορές στη διάρκεια μιας εβδομάδας. Και στις δύο δοκιμές υπολογίστηκε η σχετική τυπική απόκλιση επί τοις εκατό (RSD %).

Από τα αποτελέσματα φαίνεται ότι ο χρόνος συγκράτησης για όλες τις ενώσεις έχει καλή επαναληψιμότητα. Οι σχετικές τυπικές αποκλίσεις για τις συγκεντρώσεις των ενώσεων κατά την δοκιμή intra-day κυμαίνονται από 6 % έως 37 % για τους PEs και από 4 % έως 10 % για τις υπόλοιπες ενώσεις. Έτσι, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι η επαναληψιμότητα της μεθόδου που εφαρμόστηκε ήταν σχετικά ικανοποιητική.

Πίνακας 9.4 Επαναληψιμότητα (RSD %) των μετρήσεων από δοκιμές inter-day και intra-day.

	Inter day		Intra day	
	Ei/Eis	Χρόνος (t)	Ei/Eis	Χρόνος (t)
4-NP	11	0,10	10	0,07
NP₁EO	9	0,07	8	0,09
4-t-OP	26	0,03	6	0,02
4-n-OP	13	0,07	5	0,02
BPA	27	0,02	4	0,09
TBBPA	13	0,03	4	0,02
DMP	23	0,11	37	0,10
DEP	19	0,07	32	0,06
DBP	18	0,03	10	0,07
BBP	33	0,08	22	0,17
DEHP	19	0,13	14	0,01
DNOP	19	0,13	6	0,01

Πίνακας 9.5 Τα αποτελέσματα από τις δοκιμές inter-day και intra-day των εσωτερικών προτύπων.

Εξεταζόμενη Ένωση	Δοκιμή Inter day		Δοκιμή Intra day	
	Εμβαδό	Χρόνος	Εμβαδό	Χρόνος
	RSD %	RSD %	RSD %	RSD %
4-n-NP	12,2	0,06	13,7	0,02
BPA-d₁₆	10,8	0,12	8,3	0,1
DNOP- d₄	21,0	0,14	26,3	0,08

10. Συγκεντρώσεις των ενδοκρινικών διαταρακτών

Στο πλαίσιο της διπλωματικής εργασίας προκειμένου να διαπιστωθεί η παρουσία ενώσεων με οιστρογόνο δράση στην ατμόσφαιρα της Θεσσαλονίκης πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις σε δύο περιοχές. Οι δειγματοληψίες έλαβαν χώρα στην περιοχή της Αγίας Σοφίας, περιοχή με χαρακτήρα αστικό-εμπορικό και έναν από τους κυριότερους συγκοινωνιακούς κόμβους της πόλης, και στην περιοχή του Ελευθερίου Κορδελιού, μέρος με αστικό-βιομηχανικό χαρακτήρα. Τα δείγματα αεροζόλ (PM₁₀) αναλύθηκαν για την ανίχνευση και τον ποσοτικό προσδιορισμό τριών αλκυλοφαινολών (4-n-OP, 4-t-OP, 4-NP), ενός αιθυλενόξυ- παραγώγου των αλκυλοφαινολών (NP1EO), της δισφαινόλης Α (BPA), της τετραβρωμοδισφαινόλης (TBBPA) και έξι φθαλικών εστέρων (DMP, DEP, DBP, BBP, DEHP, DNOP). Οι συγκεντρώσεις των PM₁₀ δίνονται στον Πίνακα 10.1

Πίνακας 10.1 Συγκεντρώσεις των PM₁₀ (μg/m³) στις δύο περιοχές.

ΑΓ.ΣΟΦΙΑΣ		ΕΛ. ΚΟΡΔΕΛΙΟ	
Ημερομηνία	PM ₁₀ (μg/m ³)	Ημερομηνία	PM ₁₀ (μg/m ³)
18/01/07	-	08/01/07	62,6
22/01/07	48,8	10/01/07	106,1
26/01/07	40,8	12/01/07	101,1
28/01/07	29,2	14/01/07	61,9
30/01/07	20,4	5/02/07	32,1
01/02/07	50,4	09/02/07	236,8
05/02/07	28,8	11/02/07	51,8
07/02/07	117,1	13/02/07	63,0
09/02/07	108,8	15/02/07	-
11/02/07	55,0	19/02/07	41,3

10.1 Περιοχή Αγίας Σοφίας.

Στους Πίνακες 10.2 και 10.3 παρατίθενται αναλυτικά οι συγκεντρώσεις των αλκυλοφαινολών και των φθαλικών εστέρων στην περιοχή της Αγίας Σοφίας.

Πίνακας 10.2 Συγκεντρώσεις αλκυλοφαινολών στα αιωρούμενα σωματιδία στην περιοχή της Αγίας Σοφίας (ng/m³).

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΕΝΩΣΕΩΝ					
	4-NP	NP ₁ EO	4-t-OP	4-n-OP	BPA	TBBPA
18/01/07	16,47	1,38	0,040	MA	0,16	MA
22/01/07	3,15	0,29	0,015	MA	1,64	MA
26/01/07	1,60	2,81	0,012	MA	1,43	MA
28/01/07	2,87	2,16	0,023	MA	8,90	0,21
30/01/07	2,07	2,97	0,036	MA	8,62	0,045
01/02/07	2,33	6,10	0,061	MA	15,88	0,77
05/02/07	4,50	3,88	0,029	MA	5,58	0,19
07/02/07	8,06	12,80	0,12	MA	18,55	0,34
09/02/07	4,91	8,15	0,053	MA	0,059	0,53
11/02/07	5,31	7,68	0,048	MA	6,96	0,19

MA =Μη Ανιχνεύσιμη

Πίνακας 10.3 Συγκεντρώσεις των φθαλικών εστέρων στα αιωρούμενα σωματιδία στην περιοχή της Αγίας Σοφίας (ng/m³).

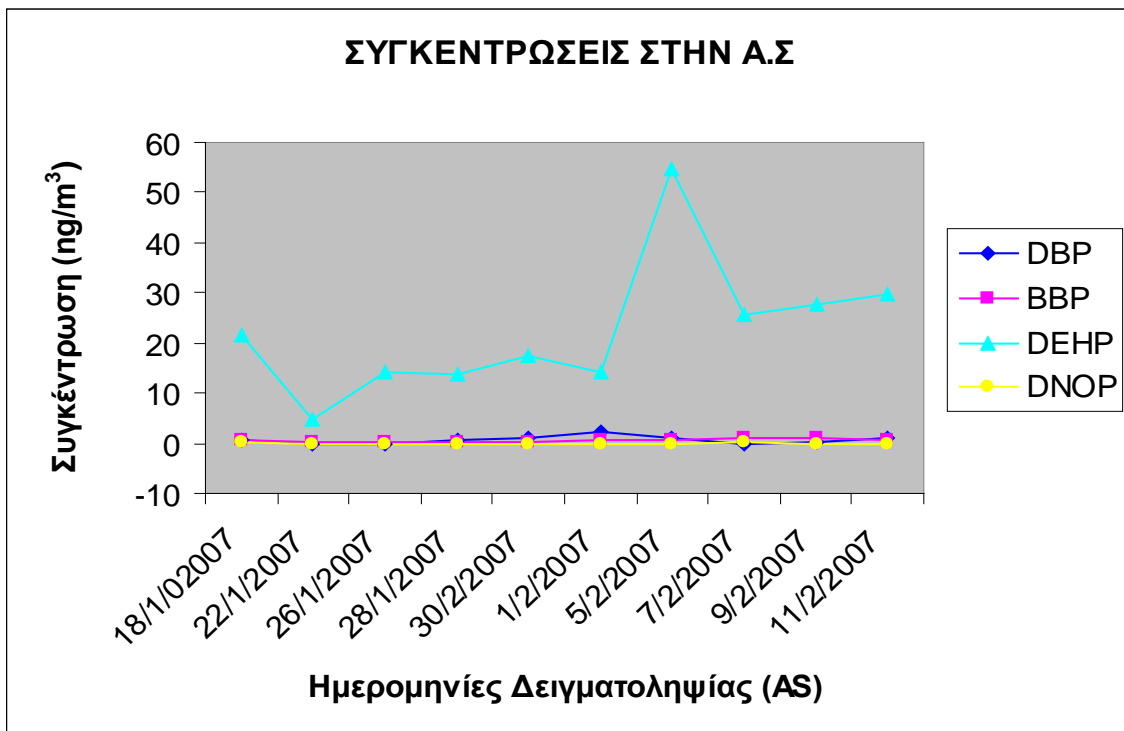
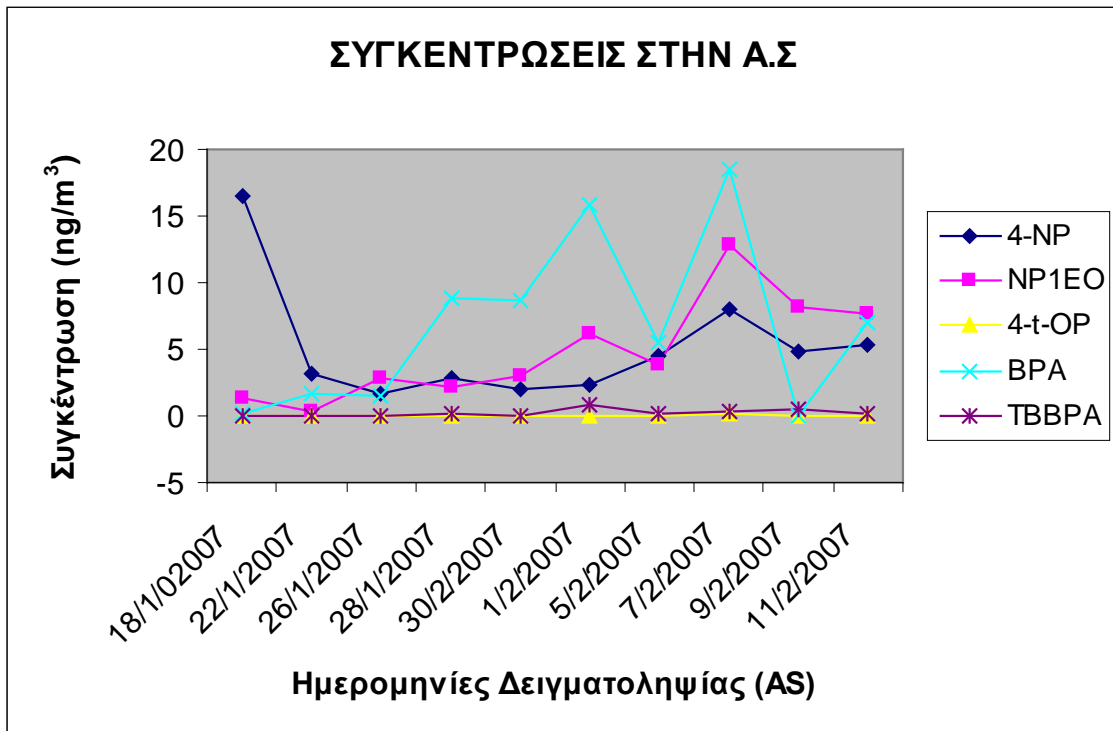
ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΦΘΑΛΙΚΩΝ ΕΣΤΕΡΩΝ					
	DMP	DEP	DBP	BBP	DEHP	DNOP
18/01/07	MA	MA	0,53	0,67	21,39	0,038
22/01/07	MA	MA	MA	0,41	4,63	MA
26/01/07	MA	MA	MA	0,15	14,13	MA
28/01/07	MA	MA	0,79	0,042	13,69	MA
30/01/07	MA	MA	1,23	0,23	17,37	MA
01/02/07	MA	MA	2,40	0,61	14,33	MA
05/02/07	MA	MA	1,04	0,74	54,73	MA
07/02/07	MA	MA	MA	0,98	25,42	0,11
09/02/07	MA	MA	0,43	0,94	27,55	MA
11/02/07	MA	MA	0,99	0,82	29,87	0,023

MA =Μη Ανιχνεύσιμη

Στην περιοχή της Αγίας Σοφίας, οι κυρίαρχες ενώσεις από την ομάδα των αλκυλοφαινόλων είναι η 4-NP και NP1EO με εύρος συγκεντρώσεων 1,60 – 16,47 ng/m³ και 0,29 – 12,80 ng/m³ αντίστοιχα. Η 4-t-OP προσδιορίστηκε σε χαμηλότερα επίπεδα με εύρος συγκεντρώσεων 0,012-0,12 ng/m³, ενώ η 4-n-OP δεν ανιχνεύτηκε σε κανένα από τα δείγματα που αναλύθηκαν. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις των 4-NP και NP1EO οφείλονται στην παραγωγή τους σε μεγάλες ποσότητες, στην έντονη χρήση τους και λόγω αποικοδόμησης των αιθυλενόξυ-παραγωγών της εννεύλοφαινόλης με περισσότερες από δύο αιθυλενόξυ- ομάδες σε απλούστερες ενώσεις. Επίσης το γεγονός ότι η οκτυλοφαινόλη ανιχνεύτηκε σε πολύ χαμηλότερες συγκεντρώσεις θα πρέπει να αποδοθεί στις λιγότερες εφαρμογές της σε σχέση με τα εννεύλο-παραγωγα στα περισσότερα εμπορικά προϊόντα.

Η δισφαινόλη A (BPA) ανιχνεύτηκε σε σχετικά υψηλά επίπεδα με μέση συγκέντρωση 6,78 ng/m³. Αξιοσημείωτο είναι ότι στα αποτελέσματα παρατηρήθηκαν σημαντικές διακυμάνσεις (0,06 – 18,6 ng/m³), παρά το γεγονός ότι αυτά αφορούσαν καθημερινές σχεδόν μετρήσεις σε μία σύντομη χρονική περίοδο ενός μήνα. Η τετράβρωμοδισφαινόλη A (TBBPA) ανιχνεύτηκε στα δείγματα σε χαμηλές συγκεντρώσεις, με εύρος τιμών MA-0,77 ng/m³.

Από την κατηγορία των φθαλικών εστέρων, η ένωση με την μεγαλύτερη συγκέντρωση στην σωματιδιακή φάση είναι η DEHP (4,63 – 54,73 ng/m³). Οι DBP και ο BBP παρουσίασαν χαμηλότερες συγκεντρώσεις με εύρος τιμών MA-2,40 ng/m³ και 0,04-0,98 ng/m³ αντίστοιχα. Οι ενώσεις DMP και DEP δεν προσδιορίστηκαν σε κανένα δείγμα ενώ η DNOP ανιχνεύτηκε σε τρία από τα δέκα φίλτρα με συγκεντρώσεις MA-0,11 ng/m³. Η τάση αυτή ήταν αναμενόμενη δεδομένου ότι οι φθαλικοί εστέρες, οι οποίοι έχουν στην αλυσίδα τους λιγότερα από έξι άτομα άνθρακα απαντώνται κυρίως στην αέρια φάση ενώ οι εστέρες με μεγαλύτερου μήκους ανθρακικές αλυσίδες βρίσκονται στην σωματιδιακή φάση, εξαιτίας της μείωσης της τάσης ατμών όσο αυξάνει το μοριακό τους βάρος. Η κυριαρχία του DEHP στη σωματιδιακή φάση της ατμόσφαιρας σε σχέση με τους υπόλοιπους εστέρες, μπορεί επίσης να οφείλεται στο ότι η ένωση αυτή αποτελεί το 50% της παγκόσμιας παραγωγής των φθαλικών εστέρων.



Σχήμα 10.1 Συγκεντρώσεις των εξεταζόμενων ενώσεων (ng/m³) στην περιοχή της Αγίας Σοφίας.

10.2 Περιοχή Ελευθερίου Κορδελιού.

Στους Πίνακες 10.4 και 10.5 παρατίθενται οι συγκεντρώσεις των εξεταζόμενων ενώσεων στην περιοχή του Ελευθερίου Κορδελιού.

Πίνακας 10.4 Συγκεντρώσεις αλκυλοφαινολών στα αιωρούμενα σωματιδία στην περιοχή του Ελευθερίου Κορδελιού (ng/m³).

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΕΝΩΣΕΩΝ C (ng/m ³)					
	4-NP	NP ₁ EO	4-t-OP	4-n-OP	BPA	TBBPA
08/01/07	4,47	0,74	0,016	MA	47,3	2,58
10/01/07	2,79	2,41	MA	MA	ΔΜ	ΔΜ
12/01/07	2,59	0,30	MA	MA	31,06	2,39
14/01/07	2,56	0,62	0,011	MA	ΔΜ	ΔΜ
5/02/07	6,30	MA	0,013	MA	20,9	0,18
09/02/07	10,86	1,04	0,019	MA	0,24	MA
11/02/07	7,59	0,26	0,013	MA	MA	MA
13/02/07	3,91	0,88	MA	MA	0,35	MA
15/02/07	6,04	2,40	0,012	MA	1,43	MA
19/02/07	2,48	0,34	MA	MA	4,03	0,021

MA = Μη Ανιχνεύσιμη (< IDL)

ΔΜ = Δεν Μετρήθηκε

Πίνακας 10.5 Συγκεντρώσεις των φθαλικών εστέρων στα αιωρούμενα σωματιδία στην περιοχή του Ελευθερίου Κορδελιού (ng/m³).

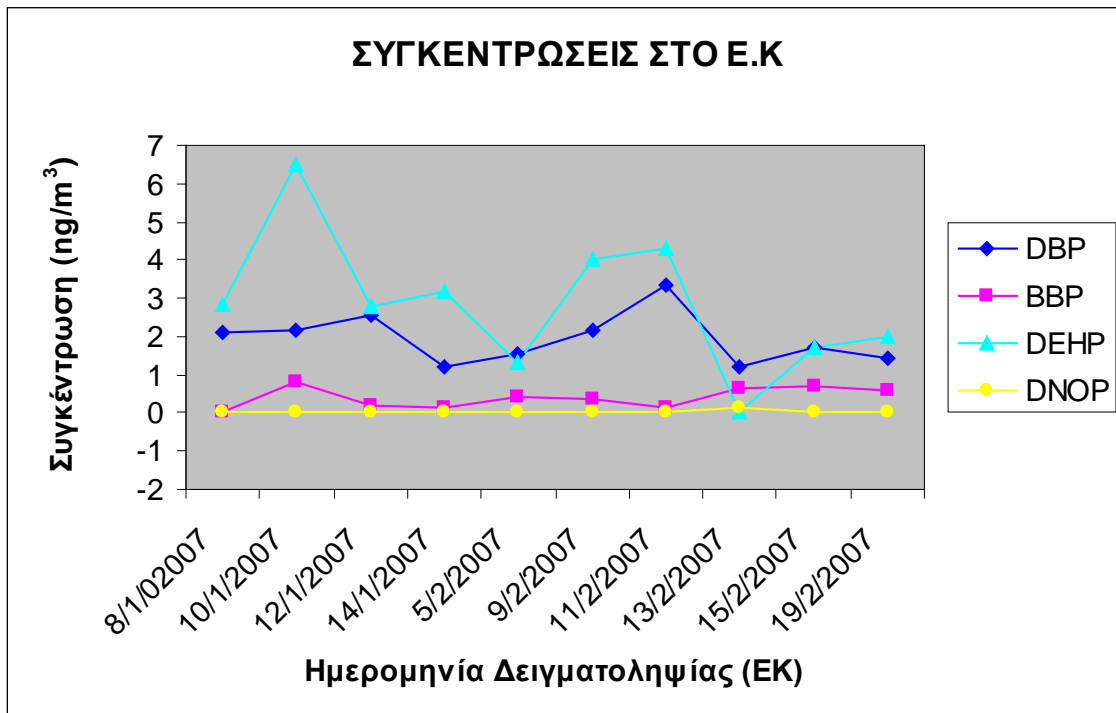
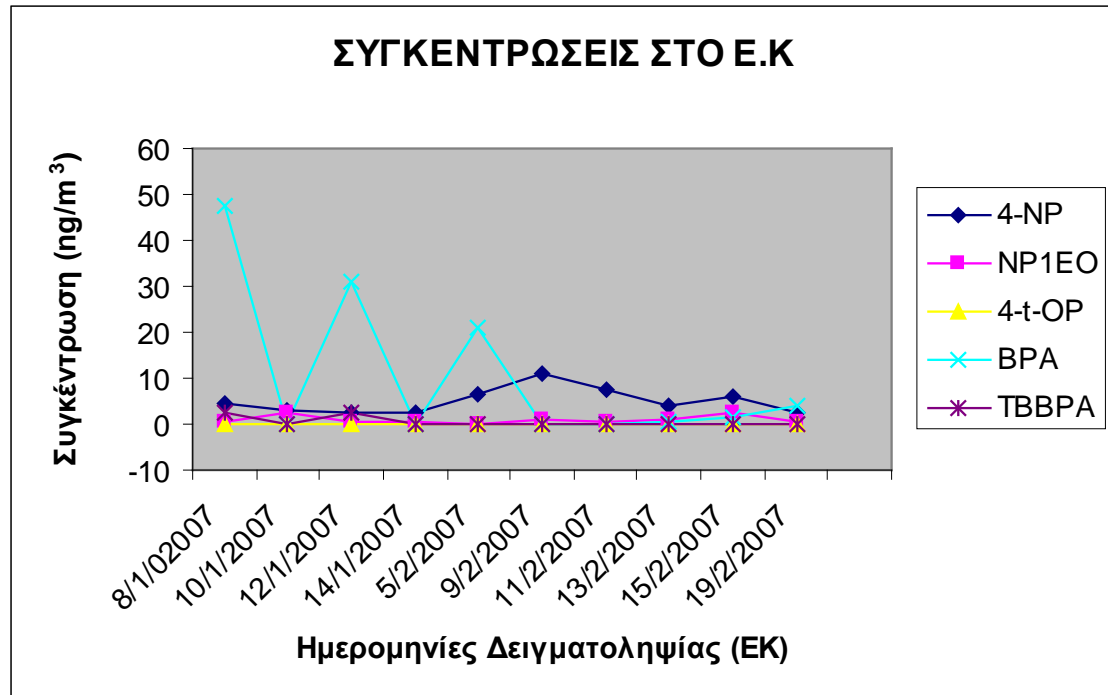
ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΦΘΑΛΙΚΩΝ ΕΣΤΕΡΩΝ C (ng/m ³)					
	DMP	DEP	DBP	BBP	DEHP	DNOP
08/01/07	MA	MA	2,12	MA	2,82	MA
10/01/07	MA	MA	2,14	0,8	6,51	MA
12/01/07	MA	MA	2,55	0,19	2,78	MA
14/01/07	MA	MA	1,22	0,11	3,17	MA
5/02/07	MA	MA	1,56	0,44	1,33	MA
09/02/07	MA	MA	2,18	0,37	4,00	0,10
11/02/07	MA	MA	3,36	0,12	4,32	MA
13/02/07	MA	MA	1,20	0,64	MA	0,11
15/02/07	MA	MA	1,70	0,70	1,71	MA
19/02/07	MA	MA	1,43	0,61	1,99	MA

MA =Μη Ανιχνεύσιμη (< IDL)

Τα αποτελέσματα για την περιοχή του Ελευθερίου Κορδελιού εμφανίζουν την ίδια τάση με τα αντίστοιχα της Αγίας Σοφίας. Από τις αλκυλοφαινόλες η 4-NP και η NP1EO εμφανίζουν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις με εύρος τιμών 2,48-10,86 ng/m³ και MA-2,41 ng/m³ αντίστοιχα. Η 4-t-OP ανιχνεύτηκε σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις της τάξης $C_{\text{average}} = 0,010 \text{ ng/m}^3$ ενώ η 4-n-OP δεν προσδιορίστηκε σε κανένα από τα δείγματα.

Όσον αφορά την BPA και την TBBPA ανιχνεύτηκαν στα αιωρούμενα σωματίδια της ατμόσφαιρας σε συγκεντρώσεις της τάξης MA-47,3 ng/m³ και MA-2,58 ng/m³ αντίστοιχα. Οι ενώσεις αυτές παρουσίασαν περιστασιακά υψηλές συγκεντρώσεις.

Από την κατηγορία των φθαλικών εστέρων, κυρίαρχη ένωση ήταν ο DEHP με συγκεντρώσεις MA-6,51 ng/m³. Ο DEHP ανιχνεύτηκε σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις σε σχέση με την περιοχή της ΑΣ, ενώ οι υπόλοιποι φθαλικοί εστέρες ήταν στα ίδια επίπεδα. Η DBP ήταν η ένωση με την αμέσως επόμενη μεγάλη συγκέντρωση, με εύρος τιμών από 1,2 ng/m³ έως 3,36 ng/m³. Οι συγκεντρώσεις των BBP και DNOP ήταν αντίστοιχα MA-0,80 και MA-0,11 ng/m³, ενώ οι DMP και DEP δεν προσδιορίστηκαν σε κανένα από τα φίλτρα των αιωρούμενων σωματιδίων.



Σχήμα 10.2 Συγκεντρώσεις των εξεταζόμενων ενώσεων (ng/m^3) στην περιοχή του Ελευθερίου Κορδελιού.

10.3 Σύγκριση μεταξύ των δύο περιοχών.

Στον Πίνακα 10.7 δίνονται η μέση τιμή, το εύρος και η τυπική απόκλιση των συγκεντρώσεων για τις δύο περιοχές. Οι συγκεντρώσεις της 4-NP δεν διαφέρουν μεταξύ των δύο περιοχών ενώ η NP1EO έχει υψηλότερες τιμές στην περιοχή της ΑΣ (4,82 ng/m³ στην ΑΣ και 0,90 ng/m³ στο ΕΚ). Η 4-t-OP χαρακτηρίζεται από χαμηλές συγκεντρώσεις και στις δύο περιοχές, εμφανίζοντας μεγαλύτερη συγκέντρωση στην Α.Σ (0,44 ng/m³ στην ΑΣ και 0,010 ng/m³ στο ΕΚ). Οι συγκεντρώσεις των NP1EO και 4-t-OP στην Α.Σ είναι ~5πλάσιες από ότι στο Ε.Κ. Η 4-n-OP ήταν κάτω από το όριο ανίχνευσης και στις δύο περιοχές.

Η BPA και η TBBPA εμφανίζουν πιο υψηλή συγκέντρωση στην περιοχή του Ε.Κ. Συγκεκριμένα ο μέσος όρος των συγκεντρώσεων της BPA και της TBBPA στην ΑΣ ήταν 6,78 ng/m³ και 0,23 ng/m³ αντίστοιχα, ενώ στο ΕΚ ήταν 13,17 ng/m³ και 0,65 ng/m³ αντίστοιχα. Είναι χαρακτηριστικό πάντως ότι η BPA και στις δύο περιοχές εμφανίζει σε κάποια φίλτρα απότομα υψηλές συγκεντρώσεις. Όσον αφορά την TBBPA αυτό συμβαίνει μόνο στην περιοχή του ΕΚ, γεγονός το οποίο οδηγεί και στην αύξηση του μέσου όρου των συγκεντρώσεων. Αυτές οι ακραίες τιμές της συγκέντρωσης πιθανότατα να συσχετίζονται με την παρουσία νοτιοδυτικών ανέμων την ημέρα της δειγματοληψίας. Στην περιοχή του ΕΚ αυτό συνδέεται με την μεταφορά των ενώσεων αυτών από την εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων Θεσσαλονίκης ή από εκροές βιομηχανικών μονάδων, δεδομένου ότι το ΕΚ βρίσκεται κοντά στην βιομηχανική περιοχή. Επίσης στην περίπτωση του Ε.Κ η υψηλότερη συγκέντρωση της TBBPA, σχετίζεται πιθανότατα και με την παρουσία στην κοντινή περιοχή μιας μονάδας ανακύκλωσης ηλεκτρικών-ηλεκτρονικών συσκευών. Στην περίπτωση της ΑΣ οι άνεμοι αυτοί συσχετίζονται με την πιθανή μεταφορά των ενώσεων μέσω ανταλλαγής αερίων μαζών από τον Θερμαϊκό Κόλπο. Συγκεκριμένα η παρουσία της BPA σε αστικά και βιομηχανικά απόβλητα καθώς επίσης και στα επιφανειακά νερά του Θερμαϊκού Κόλπου έχει μελετηθεί ήδη (Arditsoglou et al. 2008a, b, 2009, Pothitou et al. 2008). Οι συγκεντρώσεις της BPA στη διαλυτή φάση του θαλασσινού νερού στον Θερμαϊκό Κόλπο κυμαίνοντας από 10,6 έως 52,3 ng/l ενώ στα αιωρούμενα στερεά από 26,2 έως 160 ng/g.

Όσον αφορά την κατηγορία των φθαλικών εστέρων, η ένωση με την μεγαλύτερη συγκέντρωση και στις δύο περιοχές ήταν ο DEHP. Παρόλο αυτά η

συγκέντρωση του στο κέντρο της πόλη (Α.Σ.) ήταν πολύ πιο υψηλή (22,31 ng/m³) από ότι στο Ε.Κ. (2,86 ng/m³). Στο ίδιο συμπέρασμα καταλήγει και μία έρευνα στην Κίνα, η οποία πραγματοποιήθηκε σε δύο περιοχές, στο Nanjing, το οποίο ήταν η αστική περιοχή και στο Jiangning, το οποίο βρισκόταν στα περίχωρα (Wang et al. 2008). Ο DEHP στα αιωρούμενα σωματίδια της αστικής περιοχής παρουσίαζε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από 1,1 έως 11,4 ng/m³, ενώ στην περιοχή που βρισκόταν εκτός πόλεως οι συγκεντρώσεις κυμαίνονταν από 0,1 έως 2,9 ng/m³. Η ίδια τάση για τις δύο περιοχές παρατηρείται και για το άθροισμα των έξι προσδιοριζόμενων φθαλικών εστέρων. Στην αστική περιοχή το ΣΡΕs είναι ~ 3,5 φορές πιο υψηλό από το αντίστοιχο στα περίχωρα. Το ίδιο παρατηρείται και στις δύο μελετούμενες περιοχές της Θεσσαλονίκης, δηλαδή στην ΑΣ είναι ΣΡΕs = 23,63 ng/m³ ενώ στο ΕΚ είναι ΣΡΕs = 5,23 ng/m³ (Πίνακας 10.6). Η πιο πιθανή αιτία για την έντονη παρουσία των ΡΕs μέσα στο κέντρο της πόλης, είναι μάλλον η συνεχής τους απελευθέρωση από πολλές σημειακές πηγές. Επίσης η συνεχώς αυξανόμενη χρήση των πλαστικών στην καθημερινή μας ζωή (π.χ. κατασκευαστικό υλικό στα κτίρια της πόλης) σε συνδυασμό με τις περιβαλλοντικές συνθήκες που επικρατούν σε μία σύγχρονη πόλη οδηγεί στην απελευθέρωση τους από τα διάφορα υλικά.

Πίνακας 10.6 Άθροισμα της μέσης τιμής των συγκεντρώσεων των ΡΕs στις δύο περιοχές (ΜΑ= Μη Ανιχνεύσιμη).

ΕΝΩΣΕΙΣ	ΜΕΣΗ ΤΙΜΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ	
	ΑΓ. ΣΟΦΙΑΣ	ΚΟΡΔΕΛΙΟ
DMP	ΜΑ	ΜΑ
DEP	ΜΑ	ΜΑ
DBP	0,74	1,95
BBP	0,56	0,40
DEHP	22,31	2,86
DNOP	0,022	0,018
ΣΡΕs	23,63	5,23

Μετά το DEHP, ακολουθεί ο DBP με συγκεντρώσεις 0,74 ng/m³ στη ΑΣ και 1,95 ng/m³ στο Ε.Κ. Ο BBP και ο DNOP προσδιορίστηκαν σε παραπλήσιες συγκεντρώσεις στις δύο περιοχές. Συγκεκριμένα ο BBP είχε μέση τιμή συγκέντρωσης

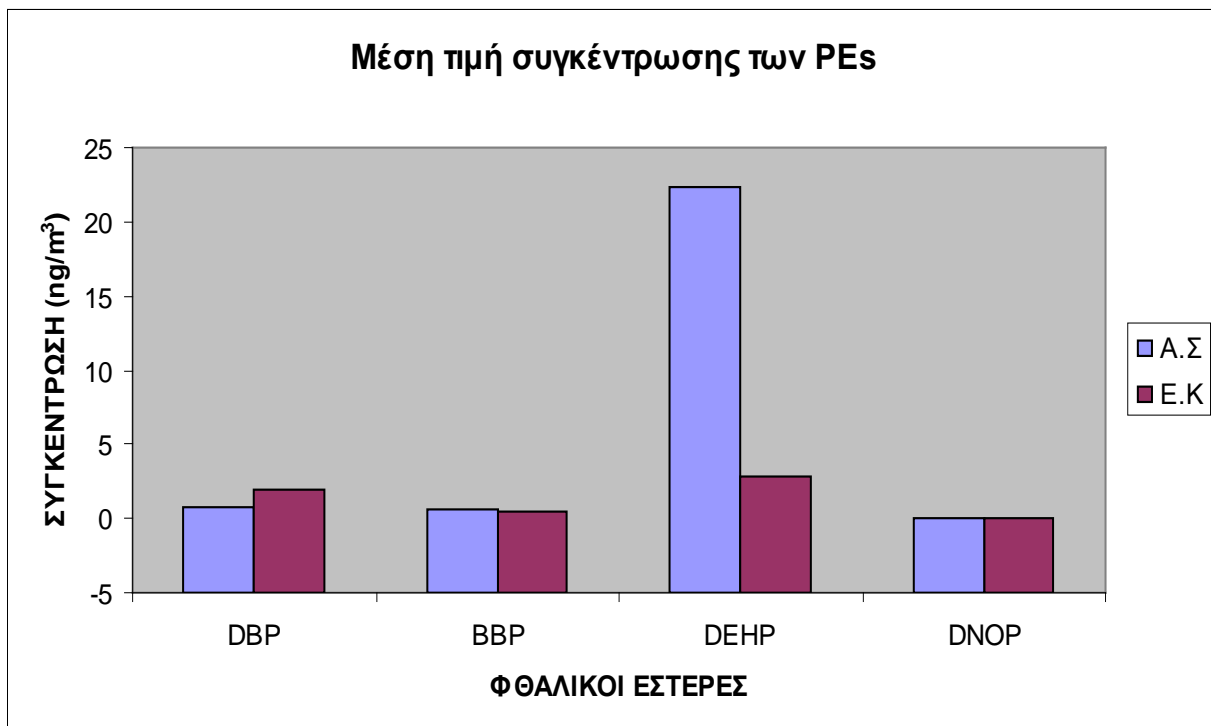
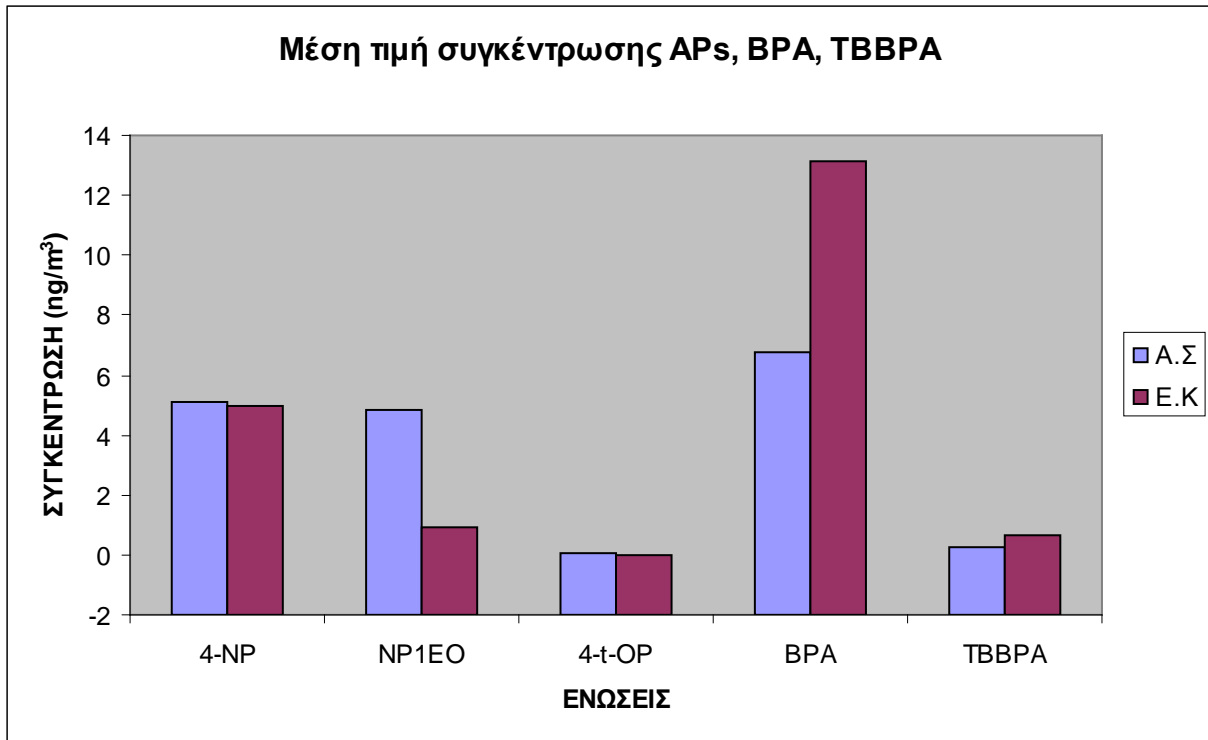
0,56 ng/m³ στην ΑΣ και 0,40 ng/m³ στο ΕΚ ενώ ο DNOP ανιχνεύτηκε σε πιο χαμηλές συγκεντρώσεις, δηλαδή 0,022 ng/m³ στην ΑΣ και 0,018 ng/m³ στο ΕΚ. Επίσης και στις δύο περιοχές ο DMP και ο DEP βρίσκονταν κάτω από τα όρια ανίχνευσης της μεθόδου. Παρατηρούμε ότι η τάση των φθαλικών εστέρων και στις δύο περιοχές βρίσκεται σε πλήρη συμφωνία με τα βιβλιογραφικά δεδομένα. Οι ενώσεις με μεγάλο μοριακό βάρος και χαμηλή τάση ατμών βρίσκονται σε μεγαλύτερο ποσοστό στην σωματιδιακή φάση ενώ οι φθαλικοί εστέρες με μικρό μοριακό βάρος και υψηλή τάση ατμών στην αέρια φάση.

Στο Σχήμα 10.3 δίνονται οι μέσες τιμές των συγκεντρώσεων των ενώσεων στις δύο περιοχές.

Πίνακας 10.7 Μέση συγκέντρωση, εύρος συγκεντρώσεων των ενώσεων σε ng/m³ και τυπική απόκλιση των συγκεντρώσεων στα αιωρούμενα σωματίδια της ατμόσφαιρας στην περιοχή της Αγίας Σοφίας και του Ελευθερίου Κορδελιού.

ΕΝΩΣΕΙΣ	Περιοχή Αγίας Σοφίας			Περιοχή Ελευθερίου Κορδελιού		
	Μέση Συγκέντρωση (ng/m ³)	Εύρος Συγκεντρώσεων (ng/m ³)	Τυπική Απόκλιση	Μέση Συγκέντρωση (ng/m ³)	Εύρος Συγκεντρώσεων (ng/m ³)	Τυπική Απόκλιση
4-NP	5,13	1,60-16,47	4,43	4,96	2,48-10,86	2,75
NP1EO	4,82	0,29-12,80	3,83	0,90	MA-2,41	0,85
4-t-OP	0,044	0,012-0,12	0,03	0,010	MA-0,019	0,006
4-n-OP	MA	MA	-	MA	MA	-
BPA	6,78	0,059-18,55	6,45	13,17	MA-47,3	18,01
TBBPA	0,23	MA-0,77	0,25	0,65	MA-2,58	1,19
DMP	MA	MA	-	MA	MA	-
DEP	MA	MA	-	MA	MA	-
DBP	0,74	MA-2,4	0,74	1,95	1,20-3,36	0,67
BBP	0,56	0,042-0,98	0,33	0,40	MA-0,80	0,28
DEHP	22,31	4,63-54,73	13,69	2,86	MA-6,51	1,81
DNOP	0,022	MA-0,11	0,03	0,018	MA-0,11	0,03

MA =Μη Ανιχνεύσιμη (< IDL)



Σχήμα 10.3 Μέση τιμή των συγκεντρώσεων των APs, BPA, TBBPA και των PEs (ng/m³) στις δύο περιοχές.

10.4 Σύγκριση με βιβλιογραφικά δεδομένα

Στους Πίνακες 3.3 και 3.10 δίνονται οι συγκεντρώσεις των μελετώμενων ενδοκρινικών διαταρακτών, όπως καταγράφηκαν στην διεθνή βιβλιογραφία. Οι συγκεντρώσεις της 4-NP εμφανίζουν αρκετές διακυμάνσεις από την μία περιοχή στην άλλη, γεγονός το οποίο συνδέεται με πολλούς παράγοντες, όπως είναι ο χαρακτήρας της ίδιας της περιοχής (αστικός, βιομηχανικός, περίχωρα, παραθαλάσσιες τοποθεσίες), η θερμοκρασία και η εποχή. Σε μία έρευνα στις εκβολές του ποταμού Hudson (Hudson river estuary-HRE), στη Νέα Υόρκη, οι NPs ανιχνεύτηκαν σε όλα τα ατμοσφαιρικά δείγματα (Dachs et al, 1999). Οι συγκεντρώσεις των NPs στην σωματιδιακή φάση κυμαίνονται από 0,1 έως 14 ng/m³ στην περιοχή αυτή. Στην ίδια εργασία, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα και από άλλες δύο περιοχές το Sandy Hook (SH) (0,3-51 ng/m³) και το Liberty science center (LSC) (1,8-23 ng/m³). Στην περιοχή LSC οι συγκεντρώσεις των NPs στη σωματιδιακή φάση ήταν πιο υψηλές από ότι στην αέρια φάση, ενώ στις άλλες δύο περιοχές η αέρια φάση ήταν πιο εμπλουτισμένη. Αυτό πιθανότατα να οφείλεται στο γεγονός ότι το SH και οι εκβολές του Hudson (HRE) είναι σε συνεχή επαφή με θαλάσσιες μάζες, κάτι το οποίο ευνοεί την απευθείας μεταφορά των NPs από το νερό στην αέρια φάση. Η τάση αυτή δικαιολογείται από το γεγονός ότι ο λόγος f_w/f_g για τις αλκυλοφαινόλες είναι πολύ μεγαλύτερος από την μονάδα. Επίσης οι συγκεντρώσεις των NPs και t-OP στην ίδια εργασία παρουσίασαν εποχιακή τάση, με μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στην αέρια φάση κατά την καλοκαιρινή περίοδο. Οι συγκεντρώσεις που δημοσιεύτηκαν στην συγκεκριμένη μελέτη είναι μία τάξη μεγέθους υψηλότερες από τις συγκεντρώσεις που προσδιορίστηκαν στην Βαυαρία (Berkner et al, 2004), στην Νότια θάλασσα και στο GKSS research center (Xie et al, 2005, 2006). Οι συγκεντρώσεις των NP και OP στο GKSS βρέθηκαν 5 – 10 φορές πιο υψηλές από ότι στην Νότια θάλασσα. Η σύγκριση αυτή δείχνει μία μειωμένη τάση των συγκεντρώσεων καθώς κινούμαστε από τη στεριά στη θάλασσα. Επίσης οι χαμηλές συγκεντρώσεις της OP στην σωματιδιακή φάση δείχνουν ότι παραμένει περισσότερο στην αέρια φάση. Στο Prato της Ιταλίας τόσο η NP (MA-10 ng/m³) όσο και η NP1EO (MA-12 ng/m³) ανιχνεύτηκαν σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις στην σωματιδιακή φάση (Cincinelli A., et al., 2003). Οι συγκεντρώσεις αυτές συνδέονται με υψηλές συγκεντρώσεις PM₁₀ την ίδια χρονική περίοδο, γεγονός το οποίο συσχετίζεται με την μεταφορά αερίων μαζών από την κοντινή εγκατάσταση επεξεργασίας αποβλήτων. Αυτή η εργασία επιβεβαιώνει την

χρήση των NP και NP1EO ως δείκτες εκπομπών από εγκαταστάσεις επεξεργασίας αποβλήτων και την συσχέτιση τους με τα αεροζόλ που παράγονται από τις δεξαμενές αερισμού.

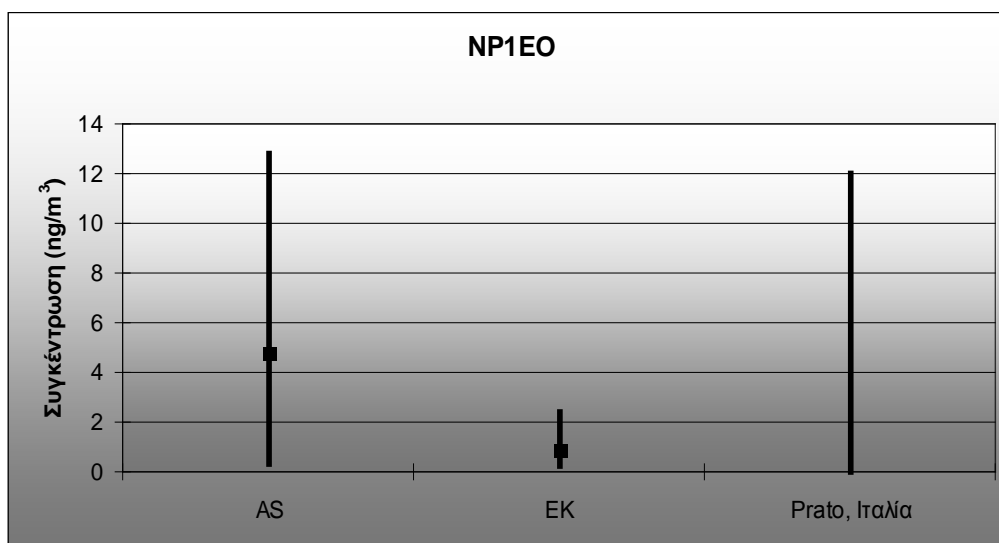
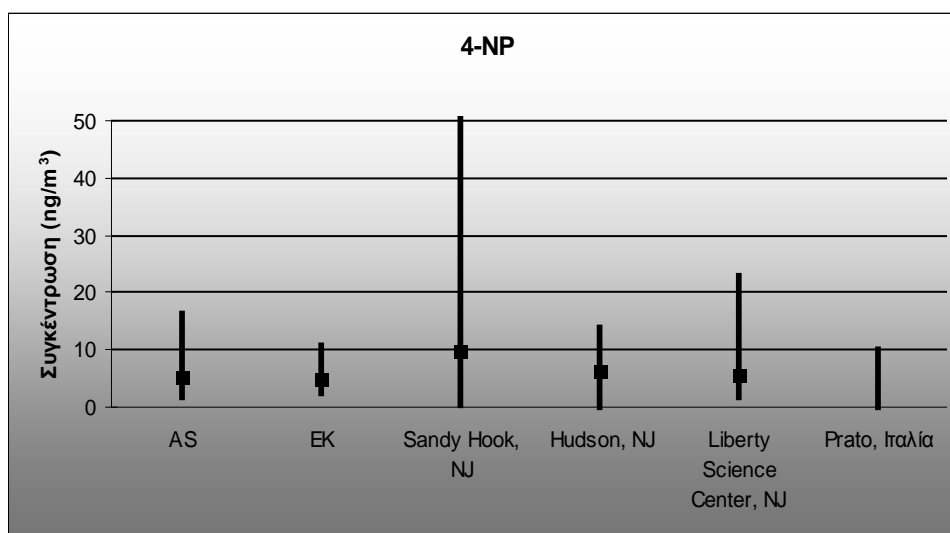
Στην διεθνή βιβλιογραφία δεν υπάρχουν πολλά δεδομένα σχετικά με την παρουσία της BPA στην αέρια και σωματιδιακή φάση, δεδομένου ότι η επιστημονική κοινότητα έχει εστιάσει το ενδιαφέρον της στην ύπαρξη της στα νερά και στα υγρά απόβλητα. Αυτό μπορεί να δικαιολογηθεί από το γεγονός ότι η BPA έχει πολύ χαμηλή τάση ατμών, ενώ παράλληλα αντιδρά με ρίζες υδροξυλίου εμφανίζοντας χρόνο ημιζωής 4 ώρες. Παρόλα αυτά επειδή τα τελευταία χρόνια η χρήση της BPA αυξάνεται συνεχώς, δεν μπορεί να αποκλειστεί μία πιθανή συσχέτιση με τα αιωρούμενα σωματίδια της ατμόσφαιρας. Επίσης επειδή οι συγκεντρώσεις της στην ατμόσφαιρα αναμένονται χαμηλές, οι ερευνητές έχουν επικεντρωθεί στην ανάπτυξη της αναλυτικής μεθόδου πριν προχωρήσουν στις μετρήσεις. Σε μία έρευνα που διεξάγει στην Βαυαρία της Γερμανίας, σε μία περιοχή όμως εκτός πόλεως η BPA δεν ανιχνεύτηκε στην αέρια φάση, ενώ οι συγκεντρώσεις στην σωματιδιακή φάση ήταν χαμηλές (0,005 – 0,015 ng/m³) (Berkner S., et al, 2003). Στην παρούσα εργασία οι συγκεντρώσεις της BPA και στις δύο περιοχές είναι ακόμη και δύο τάξεις μεγέθους μεγαλύτερες, εμφανίζοντας μεγαλύτερη κατανομή στη σωματιδιακή φάση της ατμόσφαιρας .

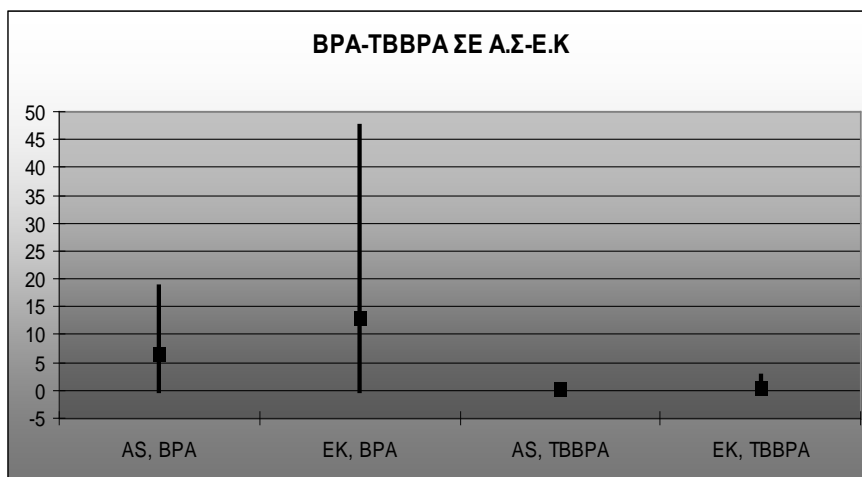
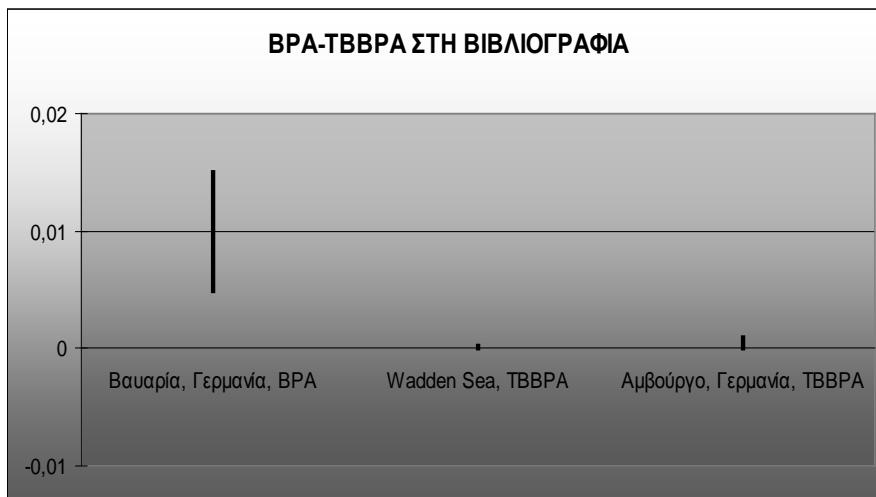
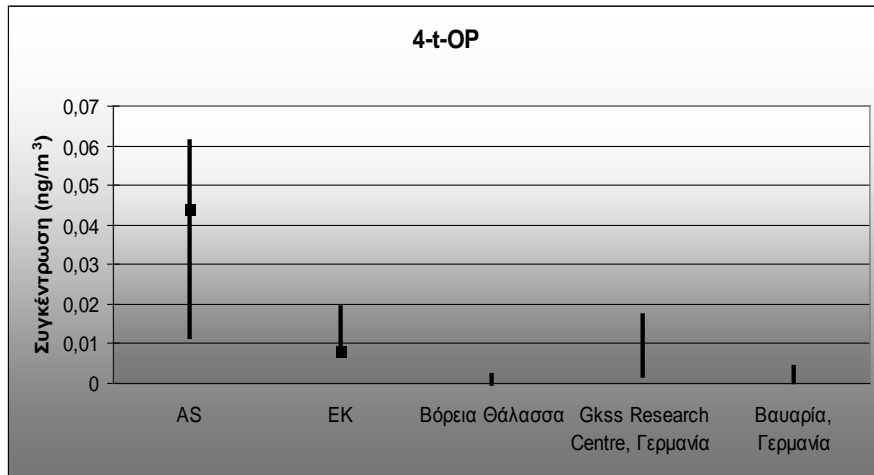
Στη διεθνή βιβλιογραφία οι τιμές των συγκεντρώσεων για την TBBPA είναι ακόμη πιο χαμηλές, αν και μία αξιόλογη σύγκριση δεν μπορεί να γίνει λόγω έλλειψης δεδομένων. Ενδεικτικά αναφέρουμε ότι στο Dunai της Ρωσίας ανιχνεύτηκε σε συγκεντρώσεις της τάξης 0,07 ng/m³ στη σωματιδιακή φάση (Alaee M., et al., 2003).

Τα δεδομένα για την παρουσία των φθαλικών εστέρων στην ατμόσφαιρα είναι περισσότερα. Μπορεί οι δημοσιευμένες συγκεντρώσεις να διαφέρουν μεταξύ τους, παρόλο αυτά η τάση είναι πιο ξεκάθαρη. Ο DEHP είναι ο φθαλικός εστέρας με την μεγαλύτερη συγκέντρωση στην σωματιδιακή φάση, ακολουθούμενος συνήθως από τον DBP και τον BBP. Στο Παρίσι, ο DEHP ήταν η ένωση με την μεγαλύτερη συγκέντρωση στην σωματιδιακή φάση (2,4-10,4 ng/m³), ακολουθούμενη από τον DBP (0,6-4,6 ng/m³) (Teij et al., 2006). Η ίδια τάση παρατηρήθηκε και στην αστική περιοχή της Riety στην Ιταλία, με πολύ υψηλές τιμές του DEHP (C_{max} = 1439 ng/m³) και του DBP (C_{max} = 17,6 ng/m³). Οι μετρήσεις που έγιναν σε δύο περιοχές στην Κίνα, στο Nanjing (αστική περιοχή) και στο Jiangning (περίχωρα), παρουσιάζουν σε αθροιστικά το DEHP (Nanjing: 1,1-11,4 ng/m³, Jiangning: 0,1-2,9 ng/m³) και το DBP

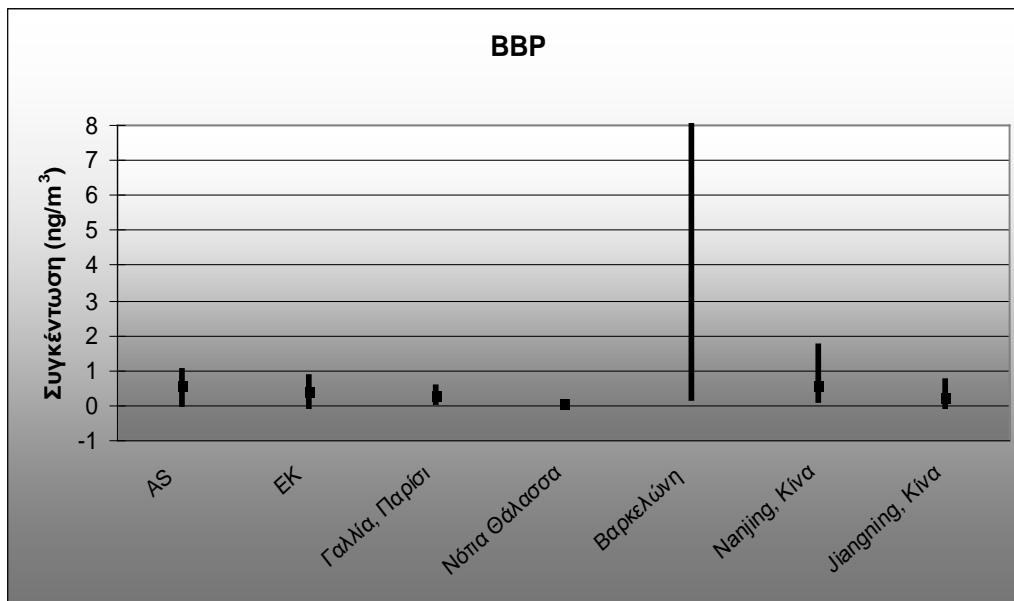
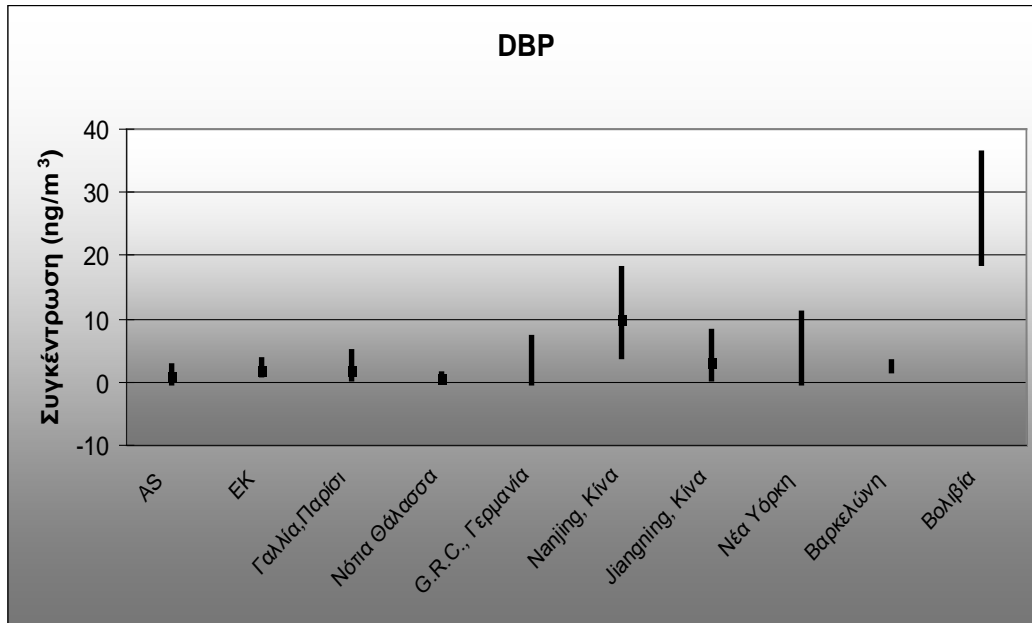
(Nanjing: 4.1-17.9 ng/m³, Jiangning: 0,7-7,8 ng/m³), ενώ ακολουθούν οι υπόλοιποι φθαλικοί εστέρες με χαμηλότερες συγκεντρώσεις (Wang P., et al., 2008). Βέβαια οι συγκεντρώσεις όλων των PEs στην αστική περιοχή είναι πιο υψηλές από ότι στα περιχώρα. Γενικά υψηλές συγκεντρώσεις φθαλικών εστέρων έχουν δημοσιευτεί και για άλλες ρυπασμένες περιοχές ανά τον κόσμο (Cautreels et al. 1978, Thomas et al. 1973, Environmental Agency of Japan, 1989).

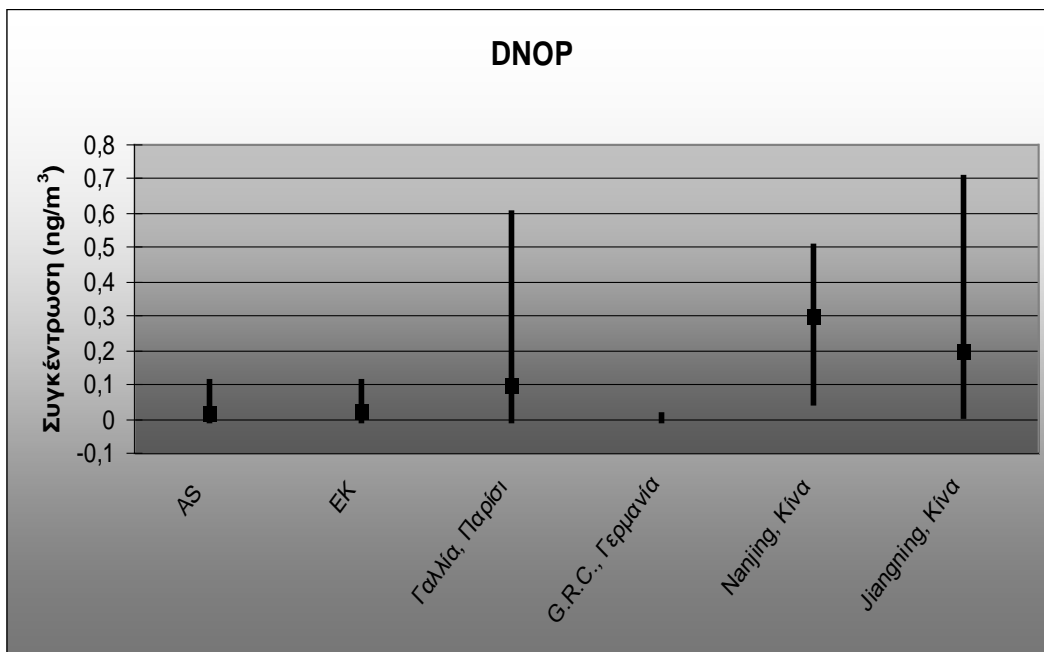
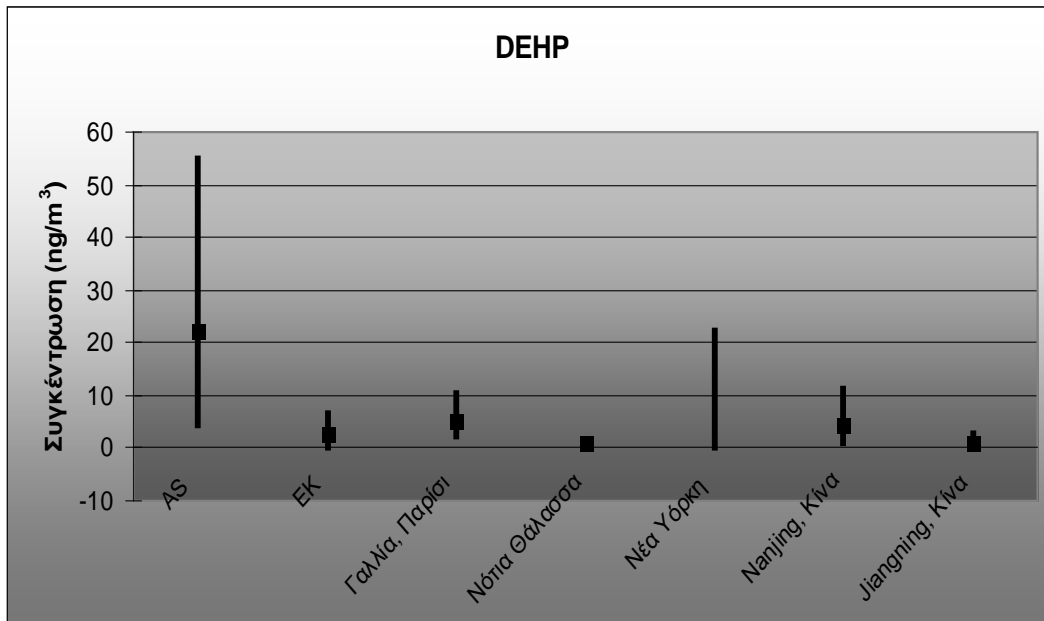
Στα Σχήματα 10.4 και 10.5, δίνονται η μέγιστη, ελάχιστη και μέση τιμή των συγκεντρώσεων όλων των ενώσεων όπως έχουν καταγραφεί στην βιβλιογραφία και όπως έχουν μετρηθεί στην παρούσα εργασία.





Σχήμα 10.4 Μέγιστη, ελάχιστη και μέση συγκέντρωση των 4-NP, NP1EO, 4-t-OP, BPA, TBBPA στη σωματιδιακή φάση όπως έχει καταγραφεί σε διάφορες περιοχές στην βιβλιογραφία. Σύγκριση με την Α.Σ και το Ε.Κ.





Σχήμα 10.5 Μέγιστη, ελάχιστη και μέση συγκέντρωση των DBP, DEHP, BBP και DNOP όπως έχει καταγραφεί σε διάφορες περιοχές στην βιβλιογραφία. Σύγκριση με την Α.Σ και το Ε.Κ.

10.5 Ανάλυση συσχέτισης

Για την ανάλυση των συσχετίσεων μεταξύ των EDCs που προσδιορίστηκαν και άλλων φυσικοχημικών παραμέτρων (OC, EC, WSOC, WSIC, Mg, Al, Si, S, Cl, K, Ca, Fe, Br, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄⁻², Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg⁺², Ca⁺², τις διευθύνσεις και των ανέμων) των PM₁₀ χρησιμοποιήθηκε το στατιστικό πρόγραμμα SPSS 15,0 για Windows. Οι συντελεστές συσχέτισης Spearman για κάθε περιοχή δίνονται στους παρακάτω Πίνακες 10.8 και 10.9. Τα δείγματα χωρίστηκαν στις κατηγορίες:

- Δείγματα περιοχής Αγίας Σοφίας
- Δείγματα περιοχής Ελευθερίου Κορδελιού.

Στους πίνακες δεν περιλαμβάνονται οι ενώσεις, των οποίων οι συγκεντρώσεις ήταν κάτω από το όριο ανίχνευσης. Οι τιμές με μπλε χρώμα αναφέρονται σε συντελεστές συσχέτισης με επίπεδο εμπιστοσύνης 95 % ενώ οι τιμές με κόκκινο χρώμα αφορούν επίπεδο εμπιστοσύνης 99 %. Δεν παρατίθενται οι συντελεστές συσχέτισης, οι οποίοι υπολογίστηκαν με χαμηλότερα επίπεδα εμπιστοσύνης.

10.5.1 Συντελεστές συσχέτισης στην περιοχή της Αγίας Σοφίας

Στα δείγματα των αιωρούμενων σωματιδίων από την Αγία Σοφία έγινε ανάλυση σε σύνολο N = 9 δειγμάτων. Η συσχέτιση αφορούσε τις συγκεντρώσεις των ενώσεων, οι οποίες ήταν πάνω από το όριο ανίχνευσης με τις συγκεντρώσεις των παραμέτρων που παρατίθενται στους Πίνακες 1 και 2 του παραρτήματος.

Σημαντική συσχέτιση παρατηρείται μεταξύ των NP1EO και BBP με τα PM₁₀ (0,700 και 0,750 αντίστοιχα) καθώς επίσης και μεταξύ των ενώσεων 4-NP, NP1EO, BBP και του OC (0,717, 0,750, 0,833 αντίστοιχα). Η τελευταία συσχέτιση πιθανότατα να οφείλεται στον υδρόφοβο χαρακτήρα αυτών των ενώσεων. Αξίζει να παρατηρήσει κανείς ότι οι ενώσεις 4-NP, NP1EO, 4-t-OP, BBP παρουσιάζουν υψηλές συσχετίσεις με τα περισσότερα στοιχεία και τα ιόντα. Συγκεκριμένα η 4-NP συσχετίζεται καλά με τα ιόντα SO₄⁻² και NH₄⁺ (0,717 και 0,750 αντίστοιχα), η NP1EO με τα στοιχεία Al, Fe, Ca (0,750, 0,750, 0,783 αντίστοιχα) και η 4-t-OP με τα Mg, Fe, Al (0,733) και με το Ca (0,717). Από τους φθαλικούς εστέρες μόνο ο BBP παρουσιάζει συσχέτιση με τις υπόλοιπες παραμέτρους. Παρόλο αυτά είναι η μοναδική ένωση που παρουσιάζει τόσο υψηλές συσχετίσεις σχεδόν με όλα τα στοιχεία και τα ιόντα. Ο BBP

συσχετίζεται με τα Mg, Ca, NO₃⁻ με συντελεστή 0,750, με τα Al, Fe με συντελεστή 0,783, με τα S, SO₄⁻² και με τα K, NH₄⁺ με συντελεστές 0,700 και 0,817 αντίστοιχα.

Το NP1EO παρουσιάζει υψηλή συσχέτιση με τις ενώσεις 4-t-OP, TBBPA, BBP και DEHP (0,782, 0,745, 0,745, 0,673 αντίστοιχα). Επίσης από τις αλκυλοφαινόλες σημαντική συσχέτιση παρουσιάζει η 4-t-OP με την TBBPA και τον BBP (0,726 και 0,758 αντίστοιχα). Τέλος από την κατηγορία των φθαλικών εστέρων συσχετίζονται μεταξύ τους ο DEHP και ο BBP με συντελεστή συσχέτισης 0,782.

Στον Πίνακα 10.8 παρατηρούμε και κάποιες σημαντικές αρνητικές συσχετίσεις, κυρίως ανάμεσα στον DBP και τα Cl, Cl⁻ (-0,712, -0,763 αντίστοιχα).

Πίνακας 10.8 Ανάλυση συσχέτισης σε δείγματα αιωρούμενων σωματιδίων στην περιοχή της Αγίας Σοφίας (N=9).

Παράμετροι	4-NP	NP1EO	4-t-OP	TBBPA	DBP	BBP	DEHP	DNOP
PM10	0,683	0,700				0,750		
OC	0,717	0,750				0,833		
EC		0,667				0,667		
WSIC	-0,683							
Mg		0,667	0,733			0,750		
Al		0,750	0,733			0,783		
S	0,667					0,800		
Cl	0,417				-0,712			
K						0,700		
Ca		0,783	0,717			0,750		
Fe		0,750	0,733			0,783		
Cl-					-0,763			
NO ³⁻	0,667					0,750		
SO ₄ ²⁻	0,717					0,800		
Na ⁺				0,798				
NH ₄ ⁺	0,750	0,667				0,817		
Mg ²⁺						0,667		
Ca ²⁺	0,683					0,750		
Scor	0,717					0,800		
Clcor					-0,712			
4-NP	1,000							
NP1EO		1,000						
4-t-OP		0,782	1,000					
BPA								
TBBPA		0,745	0,726	1,000				
DBP					1,000			
BBP	0,770	0,745	0,758			1,000		
DEHP		0,673				0,782	1,000	
DNOP								1,000

Οι τιμές με μπλε χρώμα αναφέρονται σε συντελεστές συσχέτισης με επίπεδο εμπιστοσύνης 95 % ενώ οι τιμές με κόκκινο χρώμα αφορούν επίπεδο εμπιστοσύνης 99 %.

10.5.2 Συντελεστές συσχέτισης στην περιοχή του Ελευθερίου Κορδελιού

Στα δείγματα των αιωρούμενων σωματιδίων από το Ελευθέριο Κορδελιό έγινε ανάλυση σε σύνολο N = 9 δειγμάτων. Η συσχέτιση αφορούσε τις συγκεντρώσεις των ενώσεων, οι οποίες ήταν πάνω από το όριο ανίχνευσης, με τις συγκεντρώσεις των παραμέτρων που παρατίθενται στους Πίνακες 1 και 2 του παραρτήματος

Στην περιοχή του Ελευθερίου Κορδελιού οι συσχετίσεις που αφορούν επίπεδα εμπιστοσύνης 95 % και 99 % ήταν λιγότερες από ότι στην Αγία Σοφία. Μόνο η NP1EO εμφανίζει σημαντική συσχέτιση με τα PM₁₀ (0,783), τον OC (0,800), τον EC (0,833) και τα νιτρικά ιόντα (0,717). Παρόμοιες συσχετίσεις σημειώθηκαν και στην περιοχή της Αγίας Σοφίας. Τέλος σημαντική συσχέτιση σημειώθηκε ανάμεσα στον DNOP και τον EC, τα στοιχεία Al, Si, Ca με συντελεστή συσχέτισης 0,707.

Δεν παρατηρείται καμία σημαντική συσχέτιση ανάμεσα στις συγκεντρώσεις των ενώσεων. Αρνητική συσχέτιση παρατηρείται ανάμεσα στην TBBPA και τον BBP (-0,679) καθώς επίσης και ανάμεσα στην BPA και τον DEHP (-0,694).

Πίνακας 10.9 Ανάλυση συσχέτισης Spearman στα δείγματα αιωρούμενων σωματιδίων στην περιοχή του Ελευθερίου Κορδελιού (N=9).

Παράμετροι	4-NP	NP1EO	4-t-OP	BPA	TBBPA	DBP	BBP	DEHP	DNOP
PM10		0,783							
OC		0,800							
EC		0,833							0,707
WSOC				-0,792				0,700	
Al									0,707
Si									0,707
Ca									0,707
NO ³⁻		0,717							
K ⁺	-0,667								
4-NP	1,000								
4-t-OP	0,797		1,000						
BPA				1,000					
TBBPA					1,000				
DBP						1,000			
BBP					-0,679		1,000		
DEHP				-0,694		0,636		1,000	

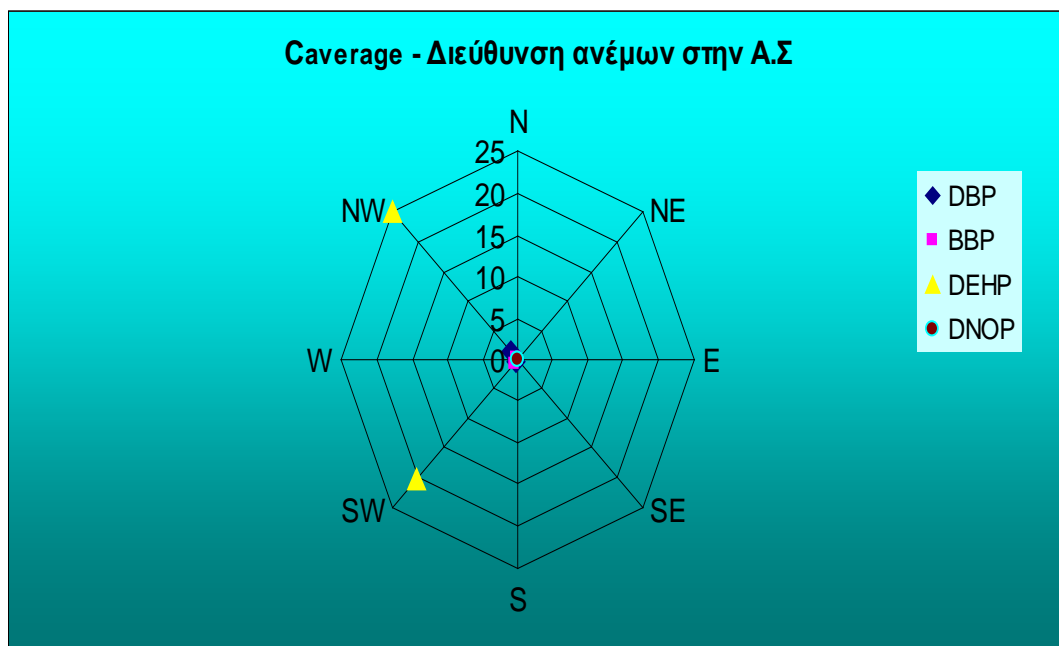
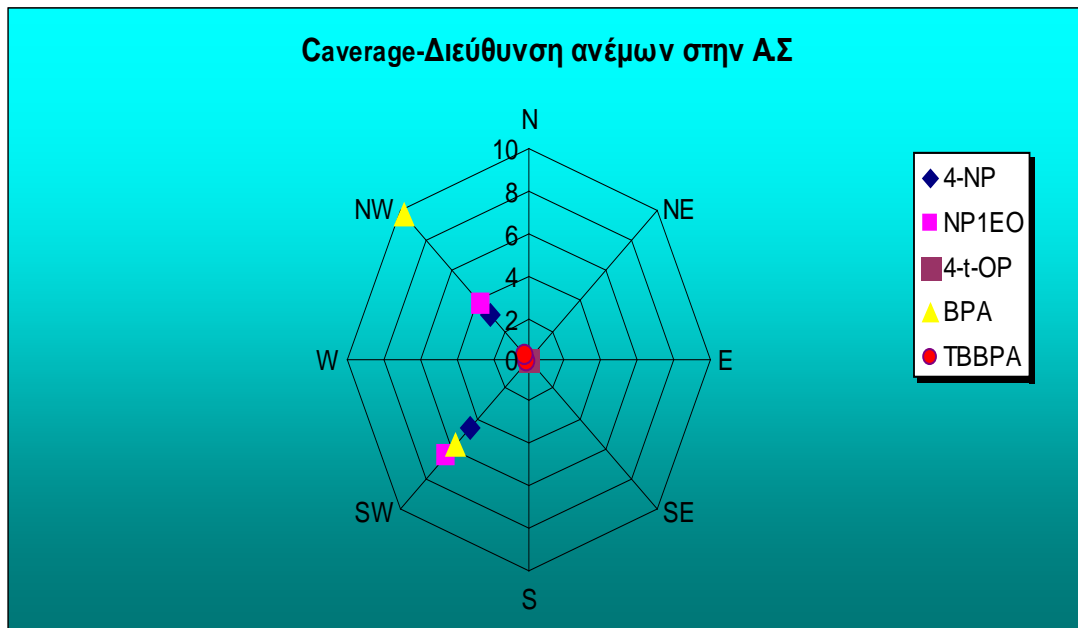
Οι τιμές με μπλε χρώμα αναφέρονται σε συντελεστές συσχέτισης με επίπεδο εμπιστοσύνης 95 % ενώ οι τιμές με κόκκινο χρώμα αφορούν επίπεδο εμπιστοσύνης 99 %.

10.6 Κατανομή των συγκεντρώσεων ανά διεύθυνση ανέμων

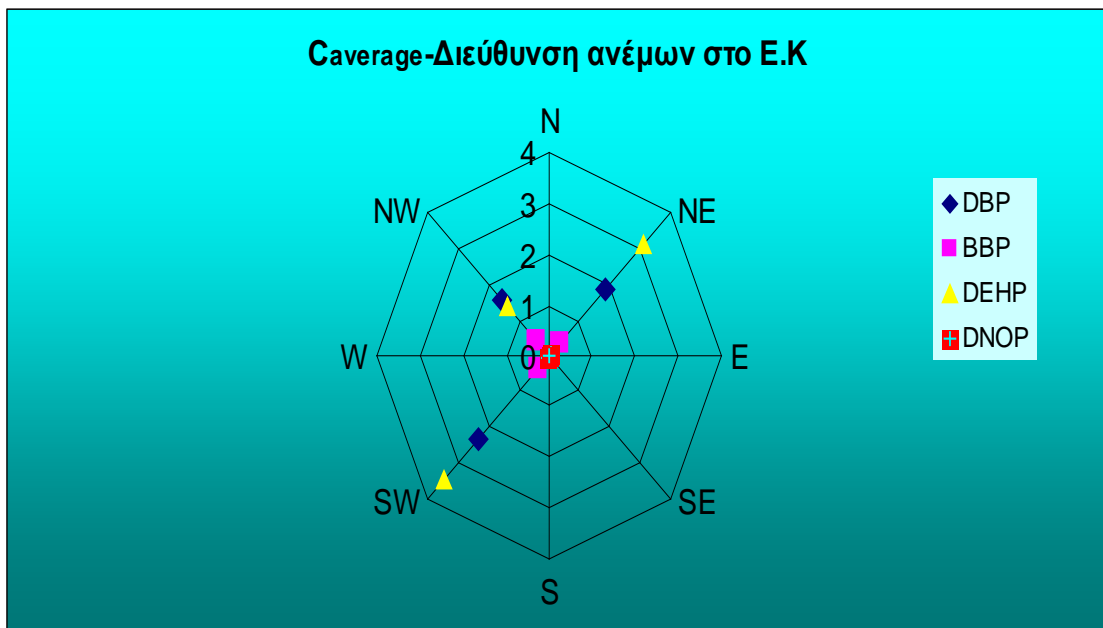
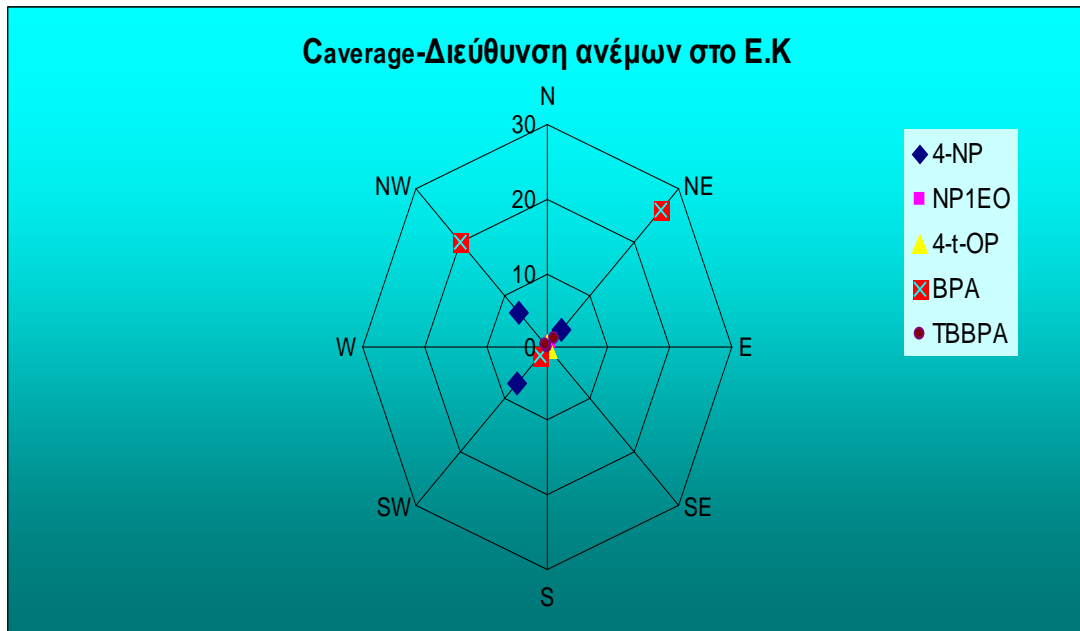
Στα σχήματα 10.6 και 10.7 δίνεται ο μέσος όρος των συγκεντρώσεων για κάθε ένωση σε σχέση με την διεύθυνση των ανέμων.

Παρατηρούμε ότι στην περιοχή της Α.Σ οι επικρατέστεροι άνεμοι είναι οι βορειοδυτικοί και οι νοτιοδυτικοί. Οι βορειοδυτικοί άνεμοι πιθανότατα να συνδέονται με την μεταφορά αιωρούμενων σωματιδίων από την εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων της Θεσσαλονίκης (Ε.Ε.Λ.Θ.). Οι νοτιοδυτικοί άνεμοι μπορεί να σχετίζονται με την μεταφορά αερίων μαζών και σωματιδιακής ύλης από τον Θερμαϊκό κόλπο. Συγκεκριμένα η παρουσία των ενδοκρινικών διαταρακτών σε αστικά και βιομηχανικά απόβλητα καθώς επίσης και στα επιφανειακά νερά του Θερμαϊκού Κόλπου έχει μελετηθεί ήδη (Arditsoglou et al. 2008a, b, 2009, Pothitou et al. 2008).

Στην περιοχή του Ε.Κ επικρατούν και πάλι οι βορειοδυτικοί και οι νοτιοδυτικοί άνεμοι, οι οποίοι συσχετίζονται με την μεταφορά των EDCs από την μονάδα επεξεργασίας λυμάτων Θεσσαλονίκης. Επίσης υψηλές συγκεντρώσεις BPA παρατηρούνται και όταν πνέουν βορειοανατολικοί άνεμοι. Αυτό πιθανόν αποτελεί ένδειξη παρουσίας κάποιας πηγής προς αυτήν την κατεύθυνση (μονάδες ανακύκλωσης ηλεκτρικών συσκευών, φωτιά).



Σχήμα 10.6 Μέση συγκέντρωση των ενώσεων ανά επικρατούσα διεύθυνση ανέμου στην περιοχή της Α.Σ.



Σχήμα 10.7 Μέση συγκέντρωση των ενώσεων ανά επικρατούσα διεύθυνση ανέμου στην περιοχή του Ε.Κ.

10.7 Κατανομή αέριας-σωματιδιακής φάσης

Στην παρούσα εργασία προσδιορίστηκαν οι συγκεντρώσεις των EDCs στην σωματιδιακή φάση. Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των ενώσεων στην αέρια φάση χρησιμοποιήθηκε η εξίσωση:

$$K_p = \frac{C_p / TSP}{C_g}$$

όπου C_p = η συγκέντρωση της ένωσης στην σωματιδιακή φάση (ng/m^3)

TSP = η συγκέντρωση των αιωρούμενων σωματιδίων ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

C_g = η συγκέντρωση της ένωσης στην αέρια φάση (ng/m^3)

K_p = ο συντελεστής κατανομής αέριας – σωματιδιακής φάσης ($\text{m}^3/\mu\text{g}$)

Για την εκτίμηση των συγκεντρώσεων στην αέρια φάση χρησιμοποιήθηκαν οι τιμές K_p οι οποίες υπολογίστηκαν με δύο τρόπους:

α) Από την τάση ατμών υπόψυχρου υγρού, P_L^0

Υπάρχουν πολλές εξισώσεις μέσω των οποίων μπορεί να υπολογιστεί ο συντελεστής K_p με βάση την P_L^0 , για πολλές κατηγορίες SVOCs (Finizio et al., 1997). Για την κατανομή των φθαλικών εστέρων μέχρι σήμερα χρησιμοποιούνται εξισώσεις, οι οποίες έχουν προκύψει από άλλες κατηγορίες ενώσεων, πχ Οι Weschler et al. (2008) για να μελετήσουν την κατανομή των PEs στην ατμόσφαιρα των εσωτερικών χώρων χρησιμοποίησαν την εξίσωση των Naumova et al. (2003) για PAHs, θεωρώντας ότι οι δύο αυτές κατηγορίες ενώσεων μοιάζουν αρκετά.

Στην παρούσα εργασία για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης των PEs στην αέρια φάση χρησιμοποιήθηκε η εξίσωση των Wang et al., (2008), η οποία είναι η μοναδική η οποία έχει προκύψει από μετρήσεις της συγκέντρωσης στην αέρια και σωματιδιακή φάση των φθαλικών εστέρων. Η ίδια εξίσωση χρησιμοποιήθηκε και για την εύρεση των συγκεντρώσεων στην αέρια φάση των αλκυλοφαινολών, της BPA και της TBBPA θεωρώντας ότι ανήκουν στην ίδια κατηγορία ενώσεων.

$$\log K_p = -0,0738 \log p_L^0 - 2,74$$

Στην βιβλιογραφία υπάρχει μεγάλο εύρος τιμών P_L (Πίνακας 10.10). Οι τιμές P_L που χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό του K_p για τους PEs είναι των Cousin and Mackay (2000). Στον Πίνακα 10.11, δίνονται οι αντίστοιχες τιμές για τις APs, την BPA και την TBBPA.

Πίνακας 10.10 Τιμές της τάσης των ατμών (P_L) στους 25 °C, για τους έξι φθαλικούς εστέρες.

DMP	DEP	DBP	BBP	DEHP	DNOP	Βιβλιογραφική Αναφορά
P_L (Pa, 25 °C)						
$2,63 \times 10^{-1}$	$6,48 \times 10^{-2}$	$4,73 \times 10^{-3}$	$2,49 \times 10^{-3}$	$2,52 \times 10^{-5}$	$2,52 \times 10^{-5}$	Cousins, Mackay, 2000
$2,7 \times 10^{-1}$	13×10^{-2}	$3,6 \times 10^{-3}$	$0,67 \times 10^{-3}$	$1,3 \times 10^{-5}$	$1,3 \times 10^{-5}$	Staples et al., 1997
$2,3 \times 10^{-1}$	$7,2 \times 10^{-2}$	$1,5 \times 10^{-3}$	-	$4,9 \times 10^{-5}$	$4,9 \times 10^{-5}$	Antoine equation ^a
$2,2 \times 10^{-1}$	22×10^{-2}	$9,7 \times 10^{-3}$	$1,2 \times 10^{-3}$	$8,6 \times 10^{-5}$	-	Howard et al., 1985
$3,0 \times 10^{-1}$	-	-	-	-	-	Rohac et al., 1999
-	$9,9 \times 10^{-2}$	-	-	-	-	Rohac et al., 2004
-	-	-	-	$1,9 \times 10^{-5}$	-	Clausen et al., 2002
-	-	$2,5 \times 10^{-3}$	-	$3,7 \times 10^{-5}$	$2,5 \times 10^{-3}$	Werner et al., 1952
-	-	$2,3 \times 10^{-3}$	-	$9,5 \times 10^{-5}$	-	Dobbs et al., 1984
-	-	$4,8 \times 10^{-3}$	-	$4,4 \times 10^{-5}$	-	Quackenbos, 1954
$1,6 \times 10^{-3}$	$2,5 \times 10^{-3}$	$2,9 \times 10^{-3}$	$3,5 \times 10^{-3}$	$4,2 \times 10^{-3}$	$3,8 \times 10^{-3}$	Wang et al., 2000

Οι τιμές της P_L που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία δίνονται με μαύρα νούμερα.

^a Δεδομένα από το BASF Technical Datasheet

Πίνακας 10.11 Τιμές της P_L (Pa), του $\log K_{ow}$ και της H ($\text{atm m}^3/\text{mol} - \text{Pa m}^3/\text{mol}$) για τις APs, την BPA και την TBBPA.

ΕΝΩΣΕΙΣ	P_L (Pa, 25 °C)	Log K_{ow}	Σταθερά Henry ($\text{atm m}^3/\text{mol}$), 25°C	Σταθερά Henry ($\text{Pa m}^3/\text{mol}$), 25°C
4-NP	0,0126 ^e	4,48 ^d	$5,92 \times 10^{-6e}$	0,6 ^e
4-n-OP	0,09 ^e	4,12 ^d	$4,54 \times 10^{-6e}$	0,46 ^e
4-t-OP	0,09 ^e	4,12 ^d	$4,54 \times 10^{-6e}$	0,46 ^e
BPA	$5,33 \times 10^{-6b}$	3,4 ^b	$1,0 \times 10^{-8b}$	$9,87 \times 10^{-14b}$
TBBPA	$1,19 \times 10^{-5c}$	5,9 ^c	-	-

^a Groshart et al., 2001a, ^b Staples et al., 1998, ^c Chemtura, material safety data sheet,

^d Ying et al., 2002a, ^e RIVM report 601501019

β) Από την σταθερά οκτανόλης-αέρα, K_{OA}

Το γεγονός ότι ο K_p μπορεί να υπολογιστεί τόσο μέσω της P_L^0 όσο και μέσω του K_{OA} αντανακλά την μεταξύ τους σχέση (Cousins and Mackay, 2001):

$$K_{OA} = \frac{RT}{\gamma_0 v_0 P_L^0}$$

όπου R η παγκόσμια σταθερά των αερίων ($8,314 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T η απόλυτη θερμοκρασία (298 K), γ_0 ο συντελεστής ενεργότητας της ένωσης και v_0 ο μοριακός όγκος της οκτανόλης.

Στην παρούσα εργασία, για τον υπολογισμό του K_p χρησιμοποιήσαμε μία εμπειρική εξίσωση, η οποία έχει εξαχθεί από μετρήσεις των PAHs (Τερζή, 2005).

$$\log K_p = 0,69 \log K_{OA} - 8,38$$

Ο συντελεστής οκτανόλης-αέρα, μπορεί να υπολογιστεί μέσω του συντελεστή οκτανόλης-νερού, K_{OW} , και του συντελεστή αέρα-νερού, K_{AW} (Cousins and Mackay, 2000).

$$K_{OA} = \frac{K_{OW}}{K_{AW}}$$

Στην παρούσα εργασία για τους PEs χρησιμοποιήθηκαν οι τιμές K_{OA} (25 ° C) των Cousins and Mackay (2000) (Πίνακας 10.12).

Πίνακας 10.12 Τιμές του συντελεστή K_{OA} (25 °C) για τους PEs (Cousins and Mackay, 2000).

ΦΘΑΛΙΚΟΙ ΕΣΤΕΡΕΣ	Log K_{OW}	Log K_{OA}	Log K_{AW}	K_{OA}
DMP	1,61	7,01	-5,40	$1,0 \times 10^7$
DEP	2,54	7,55	-5,01	$3,6 \times 10^7$
DBP	4,27	8,54	-4,27	$3,5 \times 10^8$
BBP	4,70	8,78	-4,08	$6,0 \times 10^8$
DEHP	7,73	10,53	-2,80	$3,4 \times 10^{10}$
DNOP	7,73	10,53	-2,80	$3,4 \times 10^{10}$

Για τον υπολογισμό του K_{OA} για τις APs, την BPA, την TBBPA, χρησιμοποιήθηκε η παρακάτω εξίσωση:

$$K_{OA} = \frac{K_{ow}RT}{H}$$

όπου K_{ow} είναι ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης-νερού και H είναι η σταθερά Henry ($\text{atm m}^3/\text{mol K}$), R η παγκόσμια σταθερά των αερίων ($8,314 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T η απόλυτη θερμοκρασία (298 K) (Πίνακας 10.11).

Στους Πίνακες 10.15 και 10.16 δίνονται αναλυτικά οι συγκεντρώσεις όλων των ενώσεων στην αέρια φάση για τις δύο περιοχές δειγματοληψίας, όπως προέκυψαν από τους δύο τρόπους υπολογισμού. Αντίστοιχα οι μέσες συγκεντρώσεις των ενώσεων στην αέρια φάση δίνονται στους Πίνακες 10.13 και 10.14 Πρέπει να σημειωθεί ότι οι υπολογισμένες τιμές της συγκέντρωσης περιορίζονται από την ακρίβεια με την οποία υπολογίστηκαν οι K_p είτε μέσω της P_L είτε μέσω του K_{OA} .

Πίνακας 10.13 Τιμές του συντελεστή K_p με βάση την P_L (Pa) και τον K_{OA} , και μέσες συγκεντρώσεις των φθαικών ενώσεων στην αέρια φάση.

	DMP	DEP	DBP	BBP	DEHP	DNOP
Υπολογίσιμη K_p με βάση το P_L	$2,01 \times 10^{-3}$	$2,23 \times 10^{-3}$	$2,70 \times 10^{-3}$	$2,83 \times 10^{-3}$	$3,98 \times 10^{-3}$	$3,98 \times 10^{-3}$
Υπολογίσιμη K_p με βάση το K_{OA}	$2,82 \times 10^{-4}$	$6,82 \times 10^{-4}$	$3,28 \times 10^{-3}$	$4,75 \times 10^{-3}$	$7,70 \times 10^{-2}$	$7,70 \times 10^{-2}$
Περιοχή Αγίας Σοφίας						
Μέσος όρος C_{gas} (ng/m^3) με βάση το P_L	0,064	0,022	1,91	1,08	36,84	0,026
Μέσος όρος C_{gas} (ng/m^3) με βάση το K_{OA}	0,46	0,07	1,57	0,64	1,90	0,0014
Περιοχή Ελ.Κορδελιού						
Μέσος όρος C_{gas} (ng/m^3) με βάση το P_L	0,049	0,017	3,32	0,69	3,07	0,029
Μέσος όρος C_{gas} (ng/m^3) με βάση το K_{OA}	0,35	0,06	2,74	0,41	0,16	0,0015

Πίνακας 10.14 Τιμές του συντελεστή K_P με βάση την P_L (Pa) και τον K_{OA} , και μέσες συγκεντρώσεις των APs, BPA, TBBPA στην αέρια φάση.

	4-NP	4-n-OP	4-t-OP	BPA	TBBPA
Υπολογίσιμη K_P με βάση το P_L	$2,51 \times 10^{-3}$	$2,17 \times 10^{-3}$	$2,17 \times 10^{-3}$	$4,46 \times 10^{-3}$	$4,20 \times 10^{-3}$
Υπολογίσιμη K_P με βάση το K_{OA}	$1,61 \times 10^{-3}$	$1,09 \times 10^{-3}$	$1,09 \times 10^{-3}$	$2,37 \times 10^{-2}$	-
Περιοχή Αγίας Σοφίας					
Μέσος όρος C_{gas} (ng/m ³) με βάση το P_L	10,61	0,018	0,11	9,88	0,32
Μέσος όρος C_{gas} (ng/m ³) με βάση το K_{OA}	16,6	0,035	0,22	1,86	-
Περιοχή Ελ.Κορδελλιού					
Μέσος όρος C_{gas} (ng/m ³) με βάση το P_L	9,38	0,013	0,022	11,16	0,43
Μέσος όρος C_{gas} (ng/m ³) με βάση το K_{OA}	14,6	0,027	0,043	2,10	-

Οι K_P των ενώσεων που υπολογίστηκαν με τους δύο τρόπους διαφέρουν μεταξύ τους. Αυτή η διαφορά αντικατοπτρίζεται αντίστοιχα και στις συγκεντρώσεις των ενώσεων στην αέρια φάση.

Η κατανομή (%) των ενώσεων μεταξύ αέριας και σωματιδιακής δίνεται στα Σχήματα 10.8 και 10.9. Οι συγκεντρώσεις των αλκυλοφαινολών περίπου κατά 70% - υπολογιζόμενες με βάση το K_P - εντοπίζονται στην αέρια φάση και ένα μικρό ποσοστό στη σωματιδιακή φάση. Στην περίπτωση που οι συγκεντρώσεις έχουν υπολογιστεί μέσω της K_{OA} , η τάση αυτή είναι ακόμη πιο έντονη, καθώς το 70% - 80% της συγκέντρωσης τους βρίσκεται συγκεντρωμένο στην αέρια φάση. Η BPA και η TBBPA βρέθηκαν σε ποσοστά πάνω από 60% στη σωματιδιακή φάση, στην περίπτωση που οι συγκεντρώσεις τους υπολογίστηκαν με βάση την τάση των ατμών. Για την BPA η κατανομή στην σωματιδιακή φάση φτάνει το 90%, όταν οι συγκεντρώσεις στην αέρια φάση υπολογίζονται μέσω του συντελεστή K_{OA} . Οι ενώσεις αυτές έχουν τάση ατμών της τάξης 10^{-8} mm Hg με αποτέλεσμα να συναντώνται στην ατμόσφαιρα κυρίως στη σωματιδιακή φάση. Η μεγαλύτερη κατανομή της BPA στην σωματιδιακή φάση οφείλεται όχι μόνο στην χαμηλή τάση ατμών, αλλά και στο γεγονός ότι όταν βρίσκεται στην αέρια φάση μπορεί εύκολα να αντιδράσει με ρίζες υδροξυλίου εμφανίζοντας χρόνο ημιζωής 4 ώρες.

Όσον αφορά τους φθαλικούς εστέρες παρατηρούμε ότι όσο αυξάνει το μοριακό τους βάρος οι ενώσεις αυτές εμφανίζουν μεγαλύτερη κατανομή στην σωματιδιακή φάση, κάτι το οποίο συμβαίνει με τον DEHP και τον DNOP. Αντίθετα οι χαμηλού μοριακού βάρους PEs, όπως DMP και DEP βρίσκονται σχεδόν αποκλειστικά στην αέρια φάση. Παρατηρώντας τα διαγράμματα, μπορούμε να πούμε

ότι η κατανομή όπως παρουσιάζεται στην περίπτωση που ο K_p υπολογίστηκε από τον K_{OA} , συμφωνεί περισσότερο με τα πειραματικά δεδομένα από μετρήσεις πεδίου. Στην περίπτωση αυτή, τα ποσοστά κατανομής στην σωματιδιακή φάση έχουν ως εξής: DMP, DEP: 10%, DBP: 40%, BBP: 50% και DEHP, DNOP > 90%. Αυτό ίσως οφείλεται στο γεγονός ότι ο συντελεστής οκτανόλης-αέρα, K_{OA} , μπορεί να περιγράψει καλύτερα από την τάση των ατμών του υπόψυχρου υγρού την κατανομή μεταξύ αέριας-σωματιδιακής φάση, όταν αυτή κυριαρχείται από διεργασίες απορρόφησης στην οργανική ύλη των αεροζόλ.

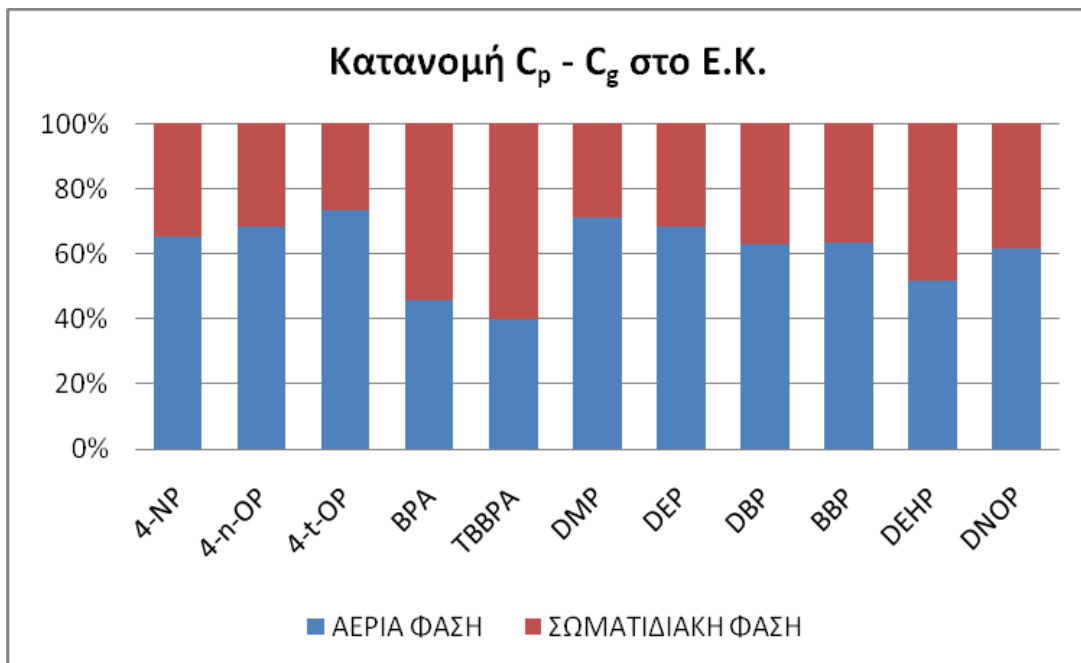
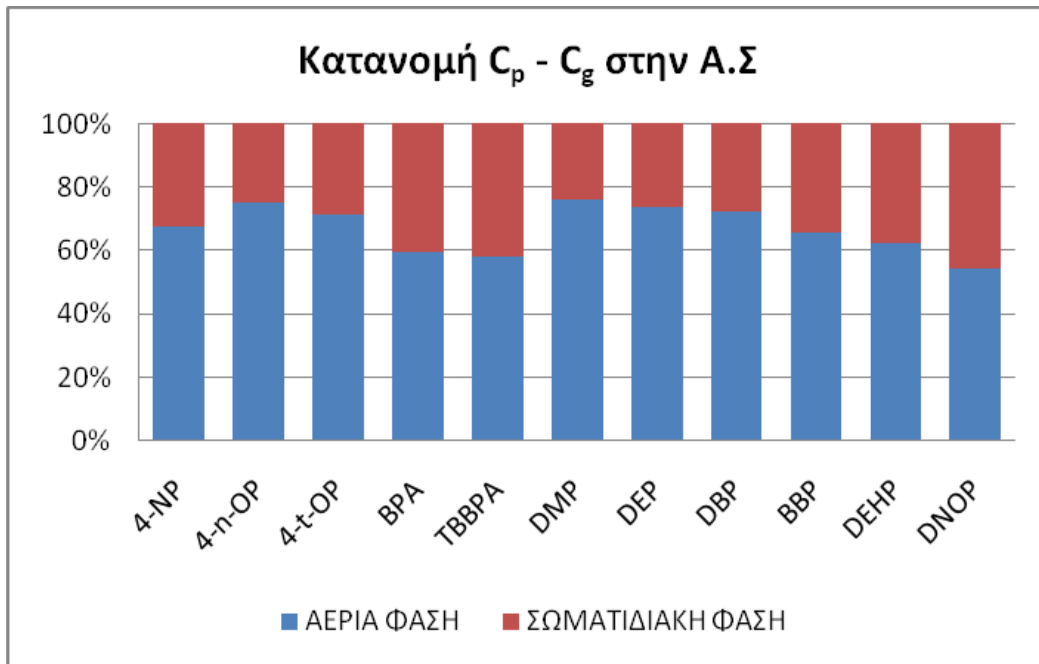
Όσον αφορά την κατανομή των φθαλικών εστέρων στις δύο φάσεις της ατμόσφαιρας τα αποτελέσματα στην βιβλιογραφία είναι ανάλογα. Οι Wang et al.(2008), μελετώντας την κατανομή των PEs στην Κίνα, κατέληξαν ότι το 75-90 % των δειγμάτων εμφανίζουν μεγαλύτερη κατανομή στην αέρια φάση. Οι DMP, DEP και DBP ήταν οι κυρίαρχες ενώσεις στην αέρια φάση, ενώ οι DEHP και DNOP σχετίζονταν περισσότερο με τα αιωρούμενα σωματίδια σε ποσοστά 22,7 % και 25 % αντίστοιχα. Στην Βόρεια θάλασσα, οι Xie et al. (2005), υπολογίζοντας το ποσοστό των συγκεντρώσεων των PEs στην σωματιδιακή, κατέληξαν ότι την μεγαλύτερη κατανομή εμφανίζει ο DEHP, ενώ οι DMP και DEP κατανέμονται σχεδόν εξολοκλήρου στην αέρια φάση (DEP: 2 %, DBP : 46 %, BBP: 75%, DEHP: 78 %). Τα αντίστοιχα ποσοστά των Giam et al. (1980), ήταν 1,4-1,8 φορές μικρότερα (DBP : 32 %, DEHP: 43 %), γεγονός το οποίο μπορεί να οφείλεται στην διαφορά της θερμοκρασίας ανάμεσα στις δύο δειγματοληψίες ή στην ταχύτητα συλλογής των δειγμάτων από τους δειγματολήπτες. Στα ίδια συμπεράσματα κατέληξαν και οι Teil et al (2006), με το DEHP (65%) να κυριαρχεί στην σωματιδιακή φάση, ακολουθούμενο από το DNOP (60%), ενώ οι μικρότερου μοριακού βάρους εστέρες βρίσκονται στην αέρια φάση με ποσοστά > 90 %.

Πίνακας 10.15 Συγκεντρώσεις των ενώσεων στην αέρια φάση (ng/m³), στην περιοχή της Α.Σ.

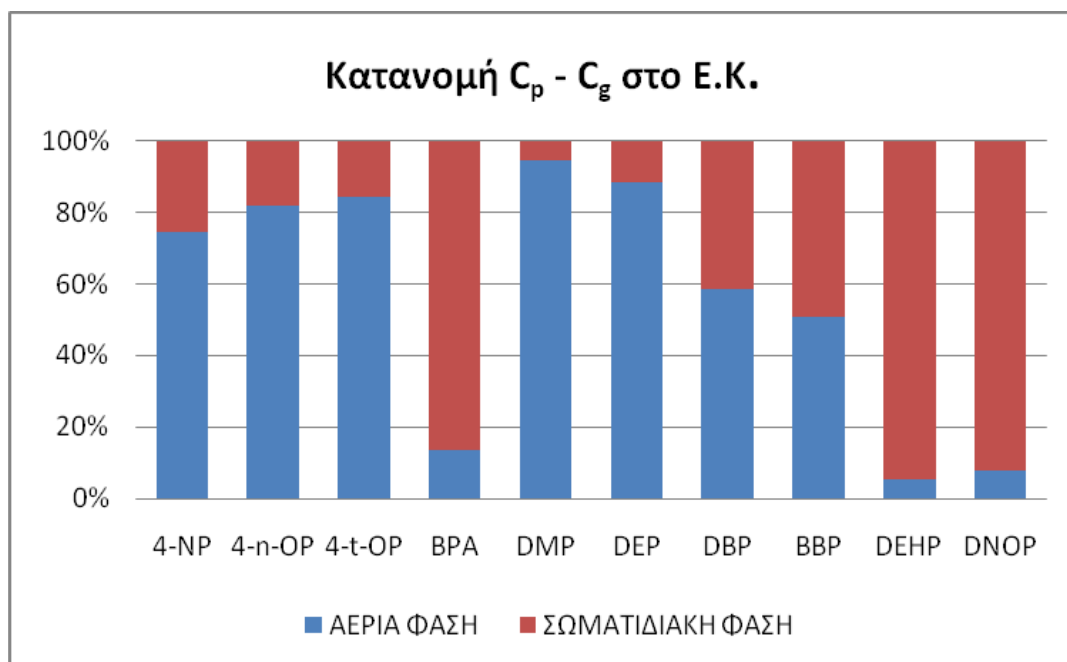
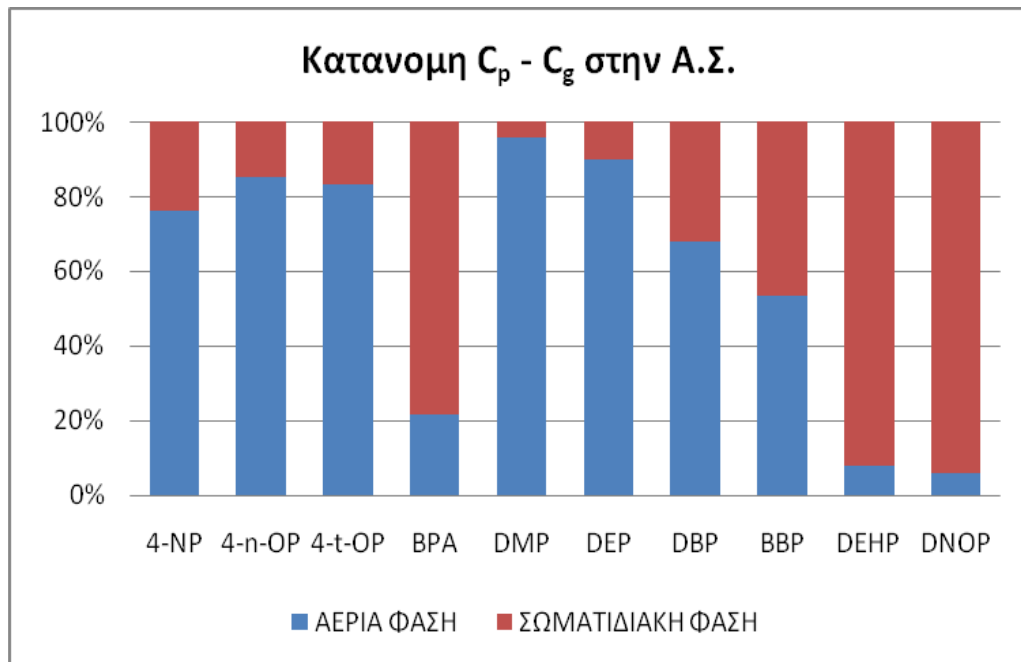
Συγκεντρώσεις στην αέρια φάση C _g (ng/m ³) στην Α.Σ με βάση το P _L											
ΗΜΕΡΟΜ. ΔΕΙΓΜΑΤΟΛ.	DMP	DEP	DBP	BBP	DEHP	DNOP	4-NP	4-n-OP	4-t-OP	BPA	TBBPA
18/01/07	0,034	0,012	0,66	0,80	18,18	0,032	22,18	0,0094	0,062	0,12	0,008
22/01/07	0,054	0,019	0,018	0,77	6,19	0,010	6,67	0,015	0,037	1,96	0,012
26/01/07	0,075	0,026	0,025	0,40	26,63	0,014	3,46	0,021	0,041	2,40	0,017
28/01/07	0,107	0,037	3,11	0,16	36,65	0,019	12,17	0,030	0,11	21,24	0,53
30/01/07	0,086	0,030	3,89	0,69	37,30	0,016	7,04	0,024	0,14	16,51	0,091
01/02/07	0,056	0,019	4,90	1,19	19,88	0,010	5,12	0,015	0,15	19,64	1,01
05/02/07	0,091	0,031	3,46	2,35	123,72	0,016	16,11	0,025	0,12	11,25	0,41
07/02/07	0,037	0,013	0,012	1,28	23,67	0,102	11,89	0,010	0,20	15,40	0,30
09/02/07	0,039	0,014	0,62	1,29	26,99	0,0071	7,62	0,011	0,10	0,052	0,49
11/02/07	0,066	0,023	2,40	1,89	49,15	0,038	13,84	0,018	0,14	10,21	0,30
Συγκεντρώσεις στην αέρια φάση C _g (ng/m ³) στην Α.Σ με βάση το K _{OA}											
18/01/07	0,24	0,04	0,55	0,48	0,94	0,0017	34,6	0,019	0,12	0,023	-
22/01/07	0,38	0,06	0,015	0,46	0,32	0,0005	10,4	0,029	0,073	0,37	-
26/01/07	0,54	0,09	0,02	0,24	1,37	0,0007	5,41	0,042	0,082	0,45	-
28/01/07	0,76	0,12	2,57	0,09	1,89	0,0010	1,9	0,059	0,23	4,00	-
30/01/07	0,61	0,10	3,20	0,41	1,92	0,0008	11,0	0,047	0,29	3,11	-
01/02/07	0,40	0,06	4,04	0,71	1,03	0,0005	7,99	0,031	0,31	3,69	-
05/02/07	0,64	0,10	2,85	1,40	6,38	0,0008	25,2	0,050	0,24	2,12	-
07/02/07	0,27	0,04	0,010	0,76	1,22	0,0053	18,6	0,021	0,41	2,90	-
09/02/07	0,28	0,04	0,51	0,77	1,39	0,0004	11,9	0,022	0,19	0,010	-
11/02/07	0,47	0,07	1,98	1,13	2,54	0,0020	21,6	0,036	0,29	1,92	-

Πίνακας 10.16 Συγκεντρώσεις των ενώσεων στην αέρια φάση (ng/m³), στην περιοχή του Ε.Κ.

Συγκεντρώσεις στην αέρια φάση C _g (ng/m ³) στο Ε.Κ με βάση το P _L											
ΗΜΕΡΟΜ. ΔΕΙΓΜΑΤΟΛ.	DMP	DEP	DBP	BBP	DEHP	DNOP	4-NP	4-n-OP	4-t-OP	BPA	TBBPA
08/01/07	0,034	0,012	2,65	1,42	2,40	0,0062	6,02	0,0094	0,025	35,88	2,08
10/01/07	0,027	0,0094	2,13	132,39	4,41	0,0049	2,99	0,0075	0,0049	-	-
12/01/07	0,031	0,011	2,88	23,30	2,13	0,0056	3,15	0,0085	0,0056	21,25	1,73
14/01/07	0,047	0,016	2,09	18,61	3,68	0,0084	4,71	0,013	0,023	-	-
5/02/07	0,097	0,034	5,55	27,97	3,22	0,018	21,14	0,027	0,058	45,15	0,41
09/02/07	0,033	0,011	2,64	49,55	3,29	0,082	14,14	0,0091	0,029	0,18	0,007
11/02/07	0,058	0,020	7,12	5,95	6,22	0,010	17,31	0,016	0,034	0,01	0,013
13/02/07	0,050	0,017	2,21	102,34	0,010	0,138	7,74	0,014	0,0091	0,39	0,011
15/02/07	0,020	0,0069	1,23	200,61	0,84	0,0036	4,71	0,0054	0,011	0,63	0,004
19/02/07	0,090	0,031	4,74	45,45	4,48	0,016	8,84	0,025	0,016	8,09	0,045
Συγκεντρώσεις στην αέρια φάση C _g (ng/m ³) στο Ε.Κ με βάση το Κ _{ΟΑ}											
08/01/07	0,24	0,04	2,19	0,01	0,12	0,0003	9,40	0,029	0,050	6,75	-
10/01/07	0,19	0,03	1,76	0,45	0,23	0,0003	4,67	0,015	0,010	-	-
12/01/07	0,22	0,03	2,37	0,12	0,11	0,0003	4,91	0,017	0,011	4,00	-
14/01/07	0,33	0,05	1,72	0,11	0,19	0,0004	7,36	0,026	0,047	-	-
5/02/07	0,69	0,11	4,58	0,89	0,17	0,0009	37,7	0,053	0,11	8,49	-
09/02/07	0,23	0,04	2,17	0,25	0,17	0,0042	22,07	0,018	0,057	0,03	-
11/02/07	0,41	0,07	5,87	0,14	0,32	0,0005	27,03	0,032	0,068	-	-
13/02/07	0,36	0,06	1,82	0,67	0,00	0,0071	12,09	0,028	0,018	0,07	-
15/02/07	0,14	0,02	1,02	0,29	0,04	0,0002	7,36	0,011	0,022	0,12	-
19/02/07	0,64	0,10	3,91	1,15	0,23	0,0008	13,81	0,050	0,033	1,52	-



Σχήμα 10.8 Κατανομή των ενώσεων (%) μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης (Οι τιμές αυτές βρέθηκαν με βάση τον K_p ο οποίος υπολογίστηκε από την P_L .)



Σχήμα 10.9 Κατανομή των ενώσεων (%) μεταξύ αερίας και σωματιδιακής φάσης. (Οι τιμές αυτές βρέθηκαν με βάση τον K_p ο οποίος υπολογίστηκε από την K_{OA}).

10.8 Ανταλλαγή αερίων-θαλάσσιων μαζών

Η πιθανή μεταφορά των αλκυλοφαινόλων από το θαλάσσιο περιβάλλον και τα λύματα στην ατμόσφαιρα της Θεσσαλονίκης, εκτιμήθηκε μέσω της «πητικότητας» των ενώσεων (fugacity) μεταξύ υγρής-αέριας φάσης. Υπολογίστηκε το κλάσμα τους στο νερό (f_w) και στον αέρα (f_g) και στη συνέχεια βρέθηκε ο λόγος Ff_w , ο οποίος αποτελεί ένδειξη της κατεύθυνσης μεταφοράς των ενώσεων από την μία φάση στην άλλη. Οι εξισώσεις που χρησιμοποιήθηκαν είναι οι εξής:

$$f_w = C_w H$$

$$f_g = C_g RT$$

$$Ff_w = f_w / (f_w + f_g)$$

$$Ff_g = f_g / (f_w + f_g)$$

όπου C_w είναι η συγκέντρωση των ενώσεων στο νερό (ng/l), C_g είναι η συγκέντρωση των ενώσεων στον αέρα (ng/l), H η σταθερά του Henry (Pa m³/mol), R η παγκόσμια σταθερά των αερίων (Pa m³/mol K), T η θερμοκρασία του αέρα κατά την διάρκεια της δειγματοληψίας (298 K) και Ff_w, Ff_g είναι αντίστοιχα ο λόγος που υποδεικνύει την ευκολία μεταφοράς από την μία φάση στην άλλη. Η ισότητα $Ff_w = Ff_g = 0,5$ υποδηλώνει ότι η απόθεση και η πτητικοποίηση της μελετούμενης ένωσης βρίσκονται σε ισορροπία.

Στον Πίνακα 10.17 δίνονται τα αποτελέσματα των υπολογισμών. Για τις 4-NP και 4-t-OP ισχύει $Ff_w > 0,5$, γεγονός το οποίο υποδηλώνει την ευκολία μεταφοράς τους από το υδάτινο περιβάλλον στην αέρια φάση της ατμόσφαιρας. Αντίθετα σε όλες τις περιπτώσεις για την BPA ισχύει $Ff_w < 0,5$, κάτι το οποίο δείχνει ότι μετακινείται πιο δύσκολα από το νερό στον αέρα, ευνοείται όμως η αντίστροφη μεταφορά. Αυτό μπορεί να δικαιολογεί από το γεγονός ότι οι αλκυλοφαινόλες είναι υδατοδιαλυτές και περισσότερο πτητικές ενώ οι BPA είναι υδρόφοβη ένωση, συσχετίζεται περισσότερο με τα σωματίδια ενώ όταν βρεθεί στην ατμόσφαιρα έχει μικρή διάρκεια παραμονής στην αέρια φάση. Αξίζει να σημειωθεί ότι, ο λόγος Ff_w για τις 4-NP και 4-t-OP είναι σχεδόν και στις τρεις μελετούμενες περιοχές κοντά στην μονάδα – αρκετά δηλαδή πιο μεγάλος από την ισότητα $Ff_w = Ff_g = 0,5$ - επειδή οι συγκεντρώσεις τους στα νερά ήταν υψηλές ενώ οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις στην αέρια φάση ήταν χαμηλές.

Πίνακας 10.17 Μέση συγκέντρωση των 4-NP, 4-t-OP και της BPA στο νερό και στην αέρια φάση (ng/l), η πτητικότητα τους στο νερό f_w και στο αέρα f_g και ο λόγος Ff_w .

	C_w (ng/l)	C_g (ng/l)	H (Pa m ³ / mol)	f_w	f_g	Ff_w
Ρέμα Δενδροποτάμου						
4-NP	13757	0,01061	0,6	8254,2	26,29	0,9968
4-t-OP	2478	0,00011	0,46	1139,88	0,27	0,9998
BPA	410	0,00988	$9,87 \times 10^{-14}$	$4,05 \times 10^{-11}$	24,48	$1,7 \times 10^{-12}$
Απόβλητα- Βυρσοδεψεία						
4-NP	37879	0,01061	0,6	22727,4	26,29	0,9988
4-t-OP	1512	0,00011	0,46	695,52	0,27	0,9996
BPA	149	0,00988	$9,87 \times 10^{-14}$	$1,47 \times 10^{-11}$	24,48	$0,6 \times 10^{-12}$
Θερμαϊκός Κόλπος						
4-NP	201	0,01061	0,6	120,6	26,29	0,8210
4-t-OP	18,2	0,00011	0,46	8,37	0,27	0,9685
BPA	52,3	0,00988	$9,87 \times 10^{-14}$	$5,16 \times 10^{-12}$	24,48	$0,21 \times 10^{-12}$

Δ. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε για πρώτη φορά η παρουσία των ενδοκρινικών διαταρακτών στην ατμόσφαιρα της Θεσσαλονίκης. Τα συμπεράσματα που προέκυψαν μπορούν να συνοψιστούν στα παρακάτω:

- ❖ Αναπτύχθηκε αναλυτική μεθοδολογία για τον προσδιορισμό 12 ενώσεων, 3 αλκυλοφαινολών (4-NP, 4-n-OP, 4-t-OP), 1 αιθυλενόξυ παραγώγου των αλκυλοφαινολών (NP1EO), της BPA, της TBBPA και 6 φθαλικών εστέρων (DBP, DEP, DMP, BBP, DEHP, DNOP). Ο ταυτόχρονος προσδιορισμός των ενώσεων έγινε με την αναλυτική τεχνική της αέριας χρωματογραφίας – φασματοσκοπίας μαζών (GC-MS).
- ❖ Η τεχνική ανάκτησης των ενώσεων από τα δείγματα των αιωρούμενων σωματιδίων βασίζεται στην εκχύλιση τους σε λουτρό υπερήχων με διχλωρομεθάνιο και καθαρισμό με χρωματογραφία στήλης. Τα ποσοστά ανάκτησης ήταν αρκετά ικανοποιητικά.
- ❖ Προσδιορίστηκαν οι συγκεντρώσεις των ενώσεων στα PM₁₀ σε δύο περιοχές, στην Αγία Σοφία και στο Ελευθέριο Κορδελιό.
- ❖ Όλες οι ενώσεις παρουσίασαν μεγαλύτερη συγκέντρωση στην περιοχή της Α.Σ εκτός από την TBBPA, την BPA και τον DBP, οι οποίες ανιχνεύτηκαν σε υψηλότερα επίπεδα στην περιοχή του Ε.Κ.
- ❖ Οι κυρίαρχες ενώσεις από την ομάδα των αλκυλοφαινολών είναι η 4-NP και η NP1EO. Η 4-t-OP χαρακτηρίζεται από χαμηλές συγκεντρώσεις και στις δύο περιοχές ενώ η 4-n-OP ήταν κάτω από το όριο ανίχνευσης και στις δύο περιοχές.
- ❖ Οι συγκεντρώσεις των αλκυλοφαινολών συμφωνούν με τα δεδομένα για άλλες περιοχές ανά τον κόσμο, εκτός από την συγκέντρωση της 4-t-OP στην Α.Σ, που χαρακτηρίζεται υψηλή.
- ❖ Από την κατηγορία των PEs, η ένωση με την μεγαλύτερη συγκέντρωση και στις δύο περιοχές ήταν ο DEHP. Το γεγονός αυτό μπορεί να οφείλεται στο ότι ο DEHP αποτελεί το 50% της παγκόσμιας παραγωγής των φθαλικών εστέρων.
- ❖ Η συγκέντρωση του DEHP στο κέντρο της πόλης ήταν σχεδόν 10 φορές μεγαλύτερη από ότι στο Ε.Κ. Επίσης το άθροισμα των συγκεντρώσεων των

φθαλικών εστέρων ήταν ~ 4,5 φορές πιο υψηλό στην Α.Σ από ότι στο Ε.Κ. Η πιο πιθανή αιτία, είναι η συνεχής τους απελευθέρωση από πολλές σημειακές πηγές και η αυξανόμενη χρήση τους.

- ❖ Η σειρά με την οποία εμφανίζονται οι φθαλικοί εστέρες, με βάση τις συγκεντρώσεις τους στην σωματιδιακή φάση στις δύο περιοχές είναι η ίδια, δηλαδή: DEHP > DBP > BBP > DNOP. Η τάση αυτή βρίσκεται σε συμφωνία με τα βιβλιογραφικά δεδομένα. Ο DMP και ο DEP βρίσκονταν κάτω από τα όρια ανίχνευσης της μεθόδου.
- ❖ Οι συγκεντρώσεις των φθαλικών εστέρων στην σωματιδιακή φάση συμφωνούν με τις αντίστοιχες τιμές που δίνονται για άλλες πόλεις. Μοναδική εξαίρεση αποτελεί η ιδιαίτερα υψηλή συγκέντρωση του DEHP στην Α.Σ.
- ❖ Οι επικρατέστεροι άνεμοι και για τις δύο περιοχές είναι οι βορειοδυτικοί και οι νοτιοδυτικοί. Οι βορειοδυτικοί άνεμοι πιθανότατα να συνδέονται με την μεταφορά αιωρούμενων σωματιδίων από την εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων της Θεσσαλονίκης (Ε.Ε.Λ.Θ.). Οι νοτιοδυτικοί άνεμοι μπορεί να σχετίζονται με την μεταφορά αερίων μαζών και σωματιδιακής ύλης από τον Θερμαϊκό κόλπο.
- ❖ Όσον αφορά την κατανομή των ενώσεων μεταξύ αέριας-σωματιδιακής φάσης συμπεραίνουμε τα εξής:
 - Για τους φθαλικούς εστέρες παρατηρούμε ότι όσο αυξάνει το μοριακό βάρος των ενώσεων μειώνεται η τάση των ατμών και επομένως οι ενώσεις αυτές εμφανίζουν μεγαλύτερη κατανομή στην σωματιδιακή φάση, κάτι το οποίο συμβαίνει με τον DEHP και τον DNOP, με ποσοστό > 90%. Αντίθετα παρατηρείται ότι οι χαμηλού μοριακού βάρους PEs, όπως ο DMP και ο DEP, οι οποίοι έχουν μεγάλη τάση ατμών κατανέμονται σχεδόν αποκλειστικά στην αέρια φάση (80-90%).
 - Για τις αλκυλοφαινόλες, οι οποίες θεωρούνται ημιπτητικές ενώσεις βρέθηκε ότι το 70% της συνολικής τους συγκέντρωσης εντοπίζεται στην αέρια φάση και ένα μικρό ποσοστό στη σωματιδιακή φάση.
 - Η BPA και η TBBPA έχουν μικρή τάση ατμών και επομένως εντοπίζονται στην ατμόσφαιρα σε ποσοστό μεγαλύτερο στη σωματιδιακή φάση (90%).
- ❖ Ο λόγος F_{fw} για τις 4-NP και 4-t-OP ήταν μεγαλύτερος από 0,5, γεγονός το οποίο υποδηλώνει την ευκολία μεταφοράς τους από το υδάτινο περιβάλλον στην

αέρια φάση της ατμόσφαιρας, ενώ για την BPA ήταν μικρότερος από 0,5, κάτι το οποίο δείχνει ότι μετακινείται πιο δύσκολα από το νερό στον αέρα.

E. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Διεθνής Βιβλιογραφία

- Alexander H.C., Dill D.C., Smith L.W., Guiney, P.D., Dorn P., 1988, Bisphenol A: acute aquatic toxicity, *Environ. Toxicol. Chem.*, 7, 19.
- Ahel M., Giger W., Koch M., 1994a. Behaviour of alkylphenol polyethoxylate surfactants in the aquatic environment. I. Occurrence and transformations in sewage treatment, *Water Res.*, 28, 1131.
- Ahel M., Giger W., Schaffner C., 1994b. Behaviour of alkylphenol polyethoxylate surfactants in the aquatic environment. II. Occurrence and transformation in rivers, *Water Res.*, 28, 1143.
- Ahel M., Schaffner C., Giger W., 1996. Behaviour of alkylphenol polyethoxylate surfactants in the aquatic environment. III. Occurrence and elimination of their persistent metabolites during infiltration of river water to groundwater, *Water Res.*, 30, 37.
- Ahel, M., Scully F.E., Hoigne J., Giger W., 1994c. Photochemical degradation of nonylphenol and nonylphenol polyethoxylates in natural waters, *Chemosphere*, 28 (7), 1361–1368.
- Alaee M., Muir D., Cannon C., Helm P., Harner T., Bidleman T., 2003. Contaminants Assessment I Report 2, p. 116.
- Arditsoglou A., Voutsas D., 2008. Determination of phenolic and steroid endocrine disrupting compounds in environmental matrices, *Environ. Sci. Pollut. R* 15,228–236.
- Arditsoglou A., Voutsas D., 2008b. Passive sampling of selected endocrine disrupting compounds using polar organic integrative samplers. *Environ.Pollut.* 156, 316-324.
- Arditsoglou A., Voutsas D., 2009. Partitioning of endocrine disrupting compounds in land water and wastewaters discharged in the coastal area of Thessaloniki, Northern Greece, *Environ. Sci. Pollut. R* (in press).

- Berkner S., Streck G., Herrmann R., 2004. Development and validation of a method for determination of trace levels of alkylphenols and bisphenol A in atmospheric samples, *Chemosphere* 54, 575-584.
- Birkett, W.J., Lester, J.N., 2003. *Endocrine Disrupters in Wastewater and Sludge Treatment Process*, CRC Press LLC, London, U.K.
- Birnbaum LS, Staskal DF, 2004. Brominated Flame Retardants: Cause for Concern? *Environmental Health Perspectives*, 112:9-17.
- Boecker RH, Schwind B, Kraus V, et al., 2001. Cellular disturbances by various brominated flame retardants, presented at the Second International Workshop on Brominated Flame Retardants, 14-16 May, Stockholm, Sweden.
- Bornehag C.G., Lundgren B., Weschler C.J., Sigsgaard T., Hagerhed-Engman L., Sundell J., 2005. Phthalates in indoor dust and their association with building characteristics, *Environmental Health Perspectives*, Vol. 113, No 10.
- Bornehag C.G., Sundell J., Weschler C.J., Sigsgaard T., Lundgren B., Hasselgren M., Hägerhed-Engman L., 2004. The association between asthma and allergic symptoms in children and phthalates in house dust: A nested case-control study, *Environmental Health Perspectives*, Vol. 112, No 14.
- Bove J.L., Dalven P., Kukreja V.P., 1978. Airborne di-butyl and di-(2-ethylhexyl)-phthalate at three New York city air sampling stations, *Intern. J., Environ., Anal., Chem.*, Vol. 5, pp. 189-194.
- Campbell C. G., Borglin A. E., Green F. B., Grayson A., Wozel E., Stringfellow W. T., 2006. Biologically directed environmental monitoring, fate and transport of estrogenic endocrine disrupting compounds in water: A review, *Chemosphere* 65, 1265-1280.
- Chen M.Y., Ike M., Fujita M., 2002. Acute toxicity, mutagenicity, and estrogenicity of bisphenol-A and other bisphenols, *Environ. Toxicol.*, 17, 80.
- Cincinelli A., Mandorlo S., Dickhut R. M., Lepri L., 2003. Particulate organic compounds in the atmosphere surrounding an industrialised area of Prato (Italy), *Atmospheric Environment*, 37, p. 3125 – 3133.
- Cousins I., Mackay D., 2000. Correlating the physical-chemical properties of phthalate esters using the ‘three solubility’ approach. *Chemosphere* 41, 1389-1399.

- Dachs J., Van Ry D. A., Eisenreich S. J., 1999. Occurrence of estrogenic nonylphenols in the urban and coastal atmosphere of the lower Hudson River estuary, *Environmental Science and Technology*, Vol. 33, No 15.
- Destailats H., Maddalena R.L., Singer B.C., Hodgson A.T., McKone T.E., 2007. Indoor pollutants emitted by office equipment. A review of reports data and information needs. *Atmos. Environ.*
- Dickey, P., 1997. Troubling Bubbles. The Case of Replacing Alkylphenol Ethoxylate Surfactant, Washington Toxic Coalition, 88.
- Environmental Health Criteria, No. 172, Tetrabromobisphenol A and Derivatives. WHO publications, Geneva, 1995.
- Esch, G J, van.: Brominated Diphenyl Ethers (Environmental Health Criteria; No 162) (Geneva: World Health Organization, 1994).
- European Brominated Flame Retardant Industry Panel (EBFRIP), 2006, <http://www.ebfrip.org/publibations.html>.
- European Commission 1997: European workshop on the impact of endocrine disrupters in human health and the environment. Environment and Climate Research Programme, DG XII, Report EUR. 17549.
- European Commission 2002: Commission decision 2002/657/EC implementing council directive 96/23/EC concerning the performance of analytical methods and the interpretation of results.
- Fackler PH, 1989. Determination of biodegradability of Tetrabromobisphenol A in soil under aerobic conditions, Report No. 88-11-2848, Wareham, MA: Springborn Life Sciences Inc.
- Fankhauser-Noti A., Grob K., 2007. Blank problems in trace analysis of diethylhexyl and dibutyl phthalate : Investigation of the sources, tips and tricks. *Analytica Chimica Acta* 582, 353-360.
- Fromme H., K uchler T., Otto T., Pilz K., M uller J., Wenzel A., 2002. Occurrence of phthalates and bisphenol A and F in the environment, *Water Research* 36, 1429-1438.
- F urhacker M., Scharf S., Weber H., 2000. Bisphenol A: emissions from point sources, *Chemosphere* 41, 751-756.
- Galarneau E., Bilderman T.F., Blanchard P., 2006. Seasonality and interspecies differences in particle/gas partitioning of PAHs observed by the Integrated

- Atmospheric Deposition Network (IADN), Atmospheric Environment 40, 182-197.
- Gatidou G., Thomaidis N., Stasinakis A.S., Lekkas T.D., 2007. Simultaneous determination of the endocrine disrupting compounds nonylphenol, nonylphenol ethoxylates, triclosan and bisphenol A in wastewater and sewage sludge by gas chromatography-mass spectrometry. Journal of chromatography A, 1138, 32-41.
- Giam C. S., Atlas E., Chan H. S., Neff G.S., 1979. Phthalate esters, PCB and DDT residues in the gulf of Mexico atmosphere, Atmospheric Environment Vol. 14, 65-69.
- Global assessment of the state of the science of endocrine disrupters, 2002. International program of the chemical safety, World Health Organization.
- Groshart C.P., Okkerman P.C., Pijnenburg A.M.C.M., 2001. Chemical study on bisphenol A. RIKZ.2001.029.
- Haneke KE. Tetrabromobisphenol A [79-94-7]: Review of Toxicological Literature, (report for NIH, June 2002)
- Hendriks A.J., Maas-Diepeveen J.L., Noordsij A., Van der Gaag, M.A. 1994. Monitoring Response of XAD-Concentrated Water in the Rhine Delta: A Major Part of the Toxic Compounds Remains Unidentified, Water Res., 28(3), 581-598.
- <http://enhs.umn.edu/5103/endocrine>
- <http://en.wikipedia.org/wiki/Wikipedia>
- Ingerslev F., Halling Sørensen B., 2003. Evaluation of analytical chemical methods for detection of estrogens in the environment. Working report No 44.
- Isobe T., Nishiyaka H., Nakashims A., Takada H., 2001. Distribution and behavior of nonylphenol octylphenol, and nonylphenol monoethoxylate in Tokyo Metropolitan Area: Their association with aquatic particles and sedimentary distributions, Environmental Science Technology, Vol. 35, No 6.
- Jakobsson K, Thuresson K, Rylander L, Sjödin A, Hagmar L, Bergman A, 2002. Exposure to brominated diphenyl ethers and tetrabromobisphenol A among computer technicians, Chemosphere 46:709-716.
- Jeannot R., Sabik H., Sauvard E., Dagnac T., Dohrendorf K., 2004. Determination of endocrine disrupting compounds in environmental samples using gas and liquid chromatography with mass spectrometry. Journal of Chromatography A, 974, pp.143-159.

- Jouni J. K., Knight J., Knight T. L., 2008. 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*, Vol. 116, No 7.
- Karter, Jr MJ: "Fire loss in the United States during 2001" (National Fire Protection Association, NFPA, Sept. 2002).
- Kitamura S, Jinno N, Ohta S, et al., 2002. Thyroid hormonal activity of the flame retardants tetrabromobisphenol A and tetrachlorobisphenol A, *Biochem. Biophys. Res. Commun* 293:554-559.
- Kuster M., Lòpez de Alda, M.J. Barcelò, D., 2004. Analysis and distribution of estrogens and progestogens in sewage sludge, soils and sediments. *TrAC* 23, 790-798.
- Latini G., 2005. Monitoring phthalate exposure in humans, *Clinica Chimica Acta* 361, 20-29.
- Li X. H., Ma L.L., Liu X. F., Fu S., Cheng H. X., Xu X.B., 2006. Phthalate ester pollution in urban soil of Beijing, people's Republic of China. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 77:252-259.
- Manfred Metzler, Springer, *Endocrine disruptors Part I, The handbook of environmental chemistry.*
- Marcomini A., Pavoni B., Sfriso A., Orio A.A., 1990. Persistent metabolites of alkylphenol polyethoxylates in the marine environment, *Mar. Chem.*, 29, 307-323.
- Matsumoto G., Ishiwatari R., Hayna T., 1997. Gas Chromatographic-Mass Spectrometric Identification of Phenols and Aromatic Acids in River Waters, *Water Research.*, 11,693-698.
- Matsumoto G., 1982. Comparative Study on Organic Constituents in Polluted and Unpolluted Inland Aquatic Environments-III, *Water Research.*, 16, 551-557.
- Matthiessen P., Johnson I., 2007. Implications of research on endocrine disruption for the environmental risk assessment, regulation and monitoring of chemicals in the European Union, *Environmental Pollution*, 146, pp. 9-18.
- Meerts IA, Letcher RJ, Hoving S, et al., 2001. In vitro estrogenicity of polybrominated diphenyl ethers hydroxylated PDBEs and polybrominated bisphenol a compounds, *Environ Health Perspect* 109:399-407.

- Meerts IA, Assink Y, Cenh PH, et al., 1999. Distribution of the flame retardant tetrabromobisphenol A in pregnant and fetal rats and effect on thyroid hormone homeostasis, *Organohalogen Compounds* 40:375-379.
- Mihovec-Grdić M., Šmit Z., Puntaric D., Bošnjir J., 2002. Phthalates in underground water of the Zagreb area, *Croatian Medical Journal* 43 (4):493-497.
- Murahashi T., Sasaki S., Nakajima T., 2003. Determination of endocrine disrupters in automobile exhaust particulate matter, *Journal of Health Science* 49(1), 72-75.
- Naumova Y., Offenbergh J.H., Eisenreich S.J., 2003. Gas/particle distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in coupled outdoor/indoor atmospheres. *Atmospheric Environment* 37, 703-719
- Nicolopoulou-Stamati P., Howard C.V., Patsouris E., 2005. Endocrine disrupters, What are they, *Anir*, No 7 (2), 57-72.
- Okkerman P.C., Groshart C.P., Pijnenburg A.M.C.M., 2001. Chemical study on estrogens. Report RIKZ/2001.028.
- Otake T., Yoshinaga J., Yanagisawa Y., 2001. Analysis of organic esters of plasticizer in indoor air by GC-MS and GC-FPD, *Environ. Sci. Technol.* 35, 3099-3102.
- Patrolecco L., Capri S., De Angelis S., Pagnotta R., Polesello S., Valsecchi S., 2006. Partition of nonylphenol and related compounds among different aquatic compartments in Tiber river (Central Italy), *Water, Air and Soil Pollution* 172, 151-166.
- Peijnenburg W.J.G.M., Struis J., 2006. Occurrence of phthalate esters in the environment of the Netherlands, *Ecotoxicology and Environmental Safety* 63, 204-215.
- Pojana G., Gomiero A., Jonkers N., Marcomini A., 2007. Natural and synthetic endocrine disrupting compounds in water, sediment and biota of a coastal lagoon, *Environmental International* 33, 929-936.
- Pothitou P., Voutsas D., 2008. Endocrine disrupting compounds in municipal and industrial wastewater treatment plants in Northern Greece *Chemosphere* 73, 1716-1723.
- Quinn B., Gagne F., Blaise C., Costello M., Wilson J., Mothersill C., 2006. Evaluation of the lethal and sub-lethal toxicity and potential endocrine disrupting effect of nonylphenol on the zebra mussel (*Dreissena polymorpha*), *Comparative Biochemistry and Physiology, Part C*, 142, 118-127.

- Roslev P., Vorkamp K., Aarup J., Frederiksen K., Nielsen P.H., 2007. Degradation of phthalate esters in activated sludge wastewater treatment plant, *Water Research* 41, 969 – 976.
- Rudel R.A., Brody J.G., Spengler J.D., Vallarino J., Geno P.W., Gang Sun, Yau A., 2001. 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*, Vol 51.
- Rudel R.A., Camann D.E., Spengler J.D., Korn L.R., Brody J.G., 2003. Phthalates, alkylphenols, pesticides, polybrominated diphenyl ethers, and other endocrine-disrupting compounds in indoor air and dust, *Environmental Science Technology*, Vol. 37, No 20.
- Russel J.D., McDuffie B., 1983. Analysis of phthalate esters in environmental samples. Separation from PCB's and pesticides using dual column liquid chromatography, *Intern. J. Environm. Anal. Chem.*, Vol. 15, pp. 165-183.
- Sablaylorles C., Montréjaud-Vingoles M., Benanou D., Patria L., Treilhou M., 2005. Development and validation of methods for the trace determination of phthalates in sludge and vegetables, *Journal of Chromatography A*, 1072, 233-242.
- Saito I., Onuki A., Seto H., 2007. Indoor organophosphate and polybrominated flame retardants in Tokyo, *Indoor Air* 17, 28-36.
- Serôdio P., Nogueira J.M.F., 2006. Considerations on ultra-trace analysis of phthalates in drinking water, *Water Research* 40, 2572-2582.
- Servos M.R., 1999. Review of the aquatic toxicity, estrogenic responses and bioaccumulation of alkylphenols and alkylphenol polyethoxylates. *Water Qual. Res. J.Can.* 34 (1), 123–177.
- Sidhu S., Gullett B., Striebich R., Klosterman J., Contreras J., De Vito M., 2005. Endocrine disrupting chemical emissions from combustion source: diesel particulate emissions and domestic waste open burn emissions, *Atmospheric Environment* 39, 801-811.
- Staples C.A., Dorn P.B., Klecka G.M., OBlock S.T., Harris L.R., 1998. A review of the environmental fate, effects and exposures of bisphenol A, *Chemosphere*, Vol. 36, No 10, pp 2149-2173.
- Staples C.A., Peterson D.R., Perkinson T.F., Adams W., 1997. The environmental fate of phthalate esters: A literature review. *Chemosphere*, Vol. 35, No 4, pp. 667-749.

- Szymanska JA, Sapota A, Frydrych, 2001. The disposition and metabolism of tetrabromobisphenol A after a single i.p. dose in the rat, *Chemosphere* 45:693-700.
- Teil M.J., Blanchard M., Chevreuil M., 2006. Atmospheric fate of phthalate esters in an urban area (Paris-France), *Science of the total environment* 354, 212-223.
- Teil M.J., Blanchard M., Dargnat C., Larcher-Tiphagne K., Chevreuil M., 2007. Occurrence of phthalate diesters in rivers of the Paris district (France), *Hydrol. Process.* 21, 2515 – 2525.
- The Handbook of Environmental Chemistry, Vol. 3, Part Q. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 2003.
- Thiele B., Günther K., Schwuger M.J., 1997. Alkylphenol Ethoxylates: Trace analysis and environmental behavior, *Chem. Rev.*, 97, 3247-3272.
- Thuren A., Per Larsson, 1990. Phthalate esters in the Swedish atmosphere, *Environmental Science and Technology*, 34, 554-559.
- Toda H., Sako K., Yagome Y., Nakamura T., 2004. Simultaneous determination of phosphate esters and phthalate esters in clean room air and indoor air by gas chromatography-mass spectrometry, *Analytica Chimica Acta* 519, 213-218.
- Tollbäck J., Crescenzi C., Dyremark E., 2006. Determination of the flame retardant TBBPA in air samples by liquid chromatography-mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 1104, p106-112.
- Turner A., Rawling M.C., 2000. The behaviour of di-(2-ethylhexyl) phthalate in estuaries, *Marine Chemistry* 68, 203-217.
- Valsecchi S., Polesello S., Cavalli S., 2001. Recovery of 4-nonylphenol and 4-nonylphenol ethoxylates from river sediments by pressurised liquid extraction, *J. Chromatogr.*, 295, 297-301.
- United States Geological Survey (USGS), 2006: " Minerals Yearbook: BROMINE"
- WADA, Technical Document-TD2003IDCR, 2004. Identification criteria for qualitative assays incorporating chromatography and mass spectrometry.
- Wang G., Kawamura K., Zhao X., Li Q., Dai Z., Niu H., 2007. Identification, abundance and seasonal variation of antropogenic organic aerosols from a megacity in China, *Atmospheric Environment* 41, 407-416.
- Wang P., Wang S. L., Fan C. Q, 2008. Atmospheric distribution of particulate and gas phase phthalic esters (PAEs) in a Metropolitan City, Nanjing, East China, *Chemosphere* 72, p.1567 – 1572.

- Warhurst A.M., 1995. An environmental assessment of alkylphenol ethoxylates and alkyphenols.
- Waring R. H., Haris R. M., 2005. Endocrine disrupters: A human risk?, *Molecular and cellular endocrinology* 244, 2-9.
- Watanabe I, Kashimoto T, Tatsukawa R, 1983 : The flame retardant tetrabromobisphenol A and its metabolite found in river and marine sediments in Japan, *Chemosphere* 12:1533-1539.
- Weschler C.J., Salthammer T., Fromme H., 2008. Partitioning of phthalates among the gas phase, airborne particles and settled dust in indoor environments, *Atmospheric Environment* 42, 1449-1460.
- White R., Jobling S., Hoare S.A., Sumpte, J.P., Parker, M.G., 1994. Environmentally persistent alkylphenolic compounds are estrogenic, *Endocrinol.*, 135, 175.
- Whitehouse P., Wilkinson M., Fawell J.K., Sutton A., 1998. Research and development Report No. Technical report P42.
- World Health Organisation, IPCS (International Programme on Chemical Safety), 1997: "Environmental Health Criteria 192, Flame retardants, A General Introduction".
- Wormuth M., Scheringer M., Vollenweider M., Hungerbühler K., 2006. What are the sources of exposure to eight frequently used phthalic acid esters in Europeans?, *Risk Analysis*, Vol. 26.
- WWF, 2002. Protecting wildlife and humans by eliminating exposure to endocrine disrupters. Worldwide Fund for Nature, European Toxics Programme, Discussion paper, 14 PP. <<http://www.panda.org/downloads/Europe/wwwfedcbriefdec02.pdf>>.
- Xie Z., Ebinghaus R., Lohmann R., Heemken O., Caba A., Püttmann W., 2007. Trace determination of the flame retardant tetrabromobisphenol A in the atmosphere by gas chromatography-mass spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, 584, 333-342.
- Xie Z., Ebinghaus R., Temme C., Caba A., Ruck W., 2005. Atmospheric concentrations and air-sea exchanges of phthalates in the North Sea (German-Bight), *Atmospheric Environment* 39, 3209-3219.
- Xie Z., Selzer J., Ebinghaus R., Caba A., Ruck W., 2006. Development and validation of a method for the determination of trace alkylphenols and phthalates in the atmosphere, *Analytica Chimica Acta* 565, 198-207.
- Xie Z., Le Calve S., Feigenbrugel V., Preuß G. T., Vinken R., Ebinghaus R., Ruck W., 2004. Henry's law constants measurements of the nonylphenol isomer 4(3',

5'- dimethyl-3'-heptyl)-phenol, tertiary octylphenol and γ -hwxachlorocyclohexane between 278 and 298 K, Atmospheric Environment 38, 4859 – 4868.

Yamamoto T., Yasuhara A., Shiraishi H., Nakasugi O., 2001. Bisphenol A in hazardous waste landfill leachates, Chemosphere, 42, 415.

Ying G.G., Williams B., Kookana R., 2002a. Environmental fate of alkylophenols and alkylophenol ethoxylates-a review, Environmental International 28, 215-226.

Ying G.G., Kookana, S.R., Ru, Y-J., 2002b. Occurrence and fate of hormone steroids in the environment. Environmental International 28, 545-551.

Zheng Z., He P-J., Shao L-M., Lee D-J., 2007. Phthalic esters in dissolved fractions of landfill leachates. Water Research 41, 4696 – 4702.

Zweidinger R. A., Cooper S. D., Erickson M.D., Michael L. C., Pellizzari E. D., ACS Symposium Series 94, American Society, Washington DC, 1979, p. 217.

Ελληνική Βιβλιογραφία

- Αρδίτσογλου Αναστασία, Μελέτη της παρουσίας φαινολικών και στεροειδών ενδοκρινικών διαταρακτών στο Θερμαϊκό κόλπο, Διδακτορική διατριβή, Θεσσαλονίκη 2008.
- Αρδίτσογλου Αναστασία, Βουτσά Δήμητρα, Αλκυλοφαινόλες και αιθυλενοξυ-παράγωγα τους στο περιβάλλον, Χημικά Χρονικά, Τεύχος 9, Οκτώβριος 2005.
- Βασσάλου Ελευθερία, Μελέτη βιοσυσσωρευσης ορμονικών διαταρακτών στο δίθυρο mytilus galloprovincialis, Μυτιλήνη, Φεβρουάριος, 2007, Θεοφράστειο, Πρόγραμμα μεταπτυχιακών σπουδών, “Περιβαλλοντική και Οικολογική Μηχανική”
- Εισαγωγή στην Ποσοτική Χημική Ανάλυση, Θεσσαλονίκη 1999. Α.Ν. Βουλγαρόπουλος, Γ.Α. Ζαχαριάδης, Ι.Α. Στράτης.
- Έλεγχο Ρύπανσης Περιβάλλοντος, Θεσσαλονίκη 2004, Θ. Κουιμτζής, Κ. Σαμαρά-Κωνσταντίνου, Κ. Φυτιάνος, Κ. Βουτσά,
- Ενόργανη Χημική Ανάλυση, Θεσσαλονίκη 2001. Ιωάννης Ν. Παπαδογιάννης, Βικτώρια Φ. Σαμανίδου.
- Ποθητού Παρασκευή, Ενώσεις με ενδοκρινική δράση σε μονάδες επεξεργασίας αστικών λυμάτων και βιομηχανικών αποβλήτων, Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία, Θεσσαλονίκη 2007, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Τμήμα Χημείας.
- Τερζή Ελένη, Μελέτη της κατανομής των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων (ΠΑΥ) στην αέρια-σωματιδιακή φάση της ατμόσφαιρας και των διεργασιών απομάκρυνσης τους μέσω υγρής-ξηρής απόθεσης, Διδακτορική διατριβή, Θεσσαλονίκη 2005.
- Φλαρούντζου Αργυρώ, Μελέτη του σωματιδιακού και υδατο-διαλυτού άνθρακα στα αιωρούμενα σωματίδια της Θεσσαλονίκης, Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία, Θεσσαλονίκη 2008, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Τμήμα Χημείας.

ΣΤ. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Ευρετήριο Πινάκων

Πίνακας 1.1: Σημαντικές ορμόνες του ενδοκρινικού συστήματος, η θέση παραγωγής τους, τα όργανα-στόχοι και οι βασικές τους λειτουργίες.....	12
Πίνακας 1.2: Οι κυριότερες πηγές και οι κατηγορίες ενώσεων που θεωρούνται ενδοκρινικοί διαταράκτες.....	21
Πίνακας 1.3: Επιδράσεις των EDCs στα ζώα.....	26
Πίνακας 3.1: Φυσικοχημικές ιδιότητες των εξεταζόμενων EDCs.....	45
Πίνακας 3.2: Πηγές και συγκεντρώσεις των εννεύλοφαινολών και των πολυαιθοξυλιωμένων αλκυλοφαινολών τους (Birkett and Lester,2003).....	52
Πίνακας 3.3: Βιβλιογραφικά δεδομένα συγκεντρώσεων APs, BPA, TBBPA στην ατμόσφαιρα (αέρια και σωματιδιακή φάση) (ng/m ³).....	56
Πίνακας 3.4: Συγκεντρώσεις αλκυλοφαινολών και των πολυαιθοξυλιωμένων αλκυλοφαινολών τους σε νερά ποταμών (ng/l) και ιζήματα μg/kg (ξ.β.) (Birkett and Lester, 2003, Arditoglou and Voutsas 2008a, b, 2009).....	59
Πίνακας 3.5: Παγκόσμια παραγωγή βρωμιωμένων επιβραδυντών φλόγας (BFRs) κατά το έτος 2001.....	68
Πίνακας 3.6: Χρόνοι ημίσειας ζωής των διαδικασιών αβιοτικής αποικοδόμησης των φθαλικών εστέρων.....	75
Πίνακας 3.7: Ρυθμοί αποικοδόμησης των PEs στα διάφορα διαμερίσματα του περιβάλλοντος.....	78
Πίνακας 3.8: Εφαρμογές των κυριότερων φθαλικών εστέρων.....	83
Πίνακας 3.9: Σύνοψη των αποτελεσμάτων του Επιπέδου I και II του μοντέλου EQC.....	85
Πίνακας 3.10: Βιβλιογραφικά δεδομένα συγκεντρώσεων PEs στην ατμόσφαιρα (αέρια και σωματιδιακή φάση) (ng/m ³).....	92
Πίνακας 3.11: Συγκεντρώσεις του DEHP σε υδάτινα συστήματα.....	95
Πίνακας 3.12: Τοξικές και επικίνδυνες ουσίες που πιθανώς υπάρχουν στην ατμόσφαιρα του σπιτιού.....	97

Πίνακας 3.13: Συγκεντρώσεις των φθαλικών εστέρων σε δείγματα σκόνης (μg/g) στην ατμόσφαιρα εσωτερικών χώρων.....	100
Πίνακας 3.14: Συγκεντρώσεις των φθαλικών εστέρων σε δείγματα αέρα (ng/m ³) στην ατμόσφαιρα εσωτερικών χώρων.....	101
Πίνακας 4.1: Συνήθη αέρια που χρησιμοποιούνται στην αέρια χρωματογραφία.....	104
Πίνακας 4.2: Οι κυριότεροι τύποι ανιχνευτών στην αέρια χρωματογραφία.....	106
Πίνακας 4.3: Τεχνικές παραγωγοποίησης στην αέρια χρωματογραφία.....	110
Πίνακας 8.1: Παράμετροι ταυτοποίησης των ενώσεων με τη μέθοδο SIM (τα ιόντα με τα μαύρα γράμματα είναι τα ιόντα ποσοτικοποίησης).....	126
Πίνακας 8.2: Όρια ανοχής για τις σχετικές εντάσεις των ιόντων ως προς την βασική κορυφή.....	131
Πίνακας 9.1: Ανακτήσεις από αφόρτιστα και φορτισμένα φίλτρα.....	135
Πίνακας 9.2: Όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης.....	136
Πίνακας 9.3: Τιμές του συντελεστή r ² για κάθε μία ένωση.....	137
Πίνακας 9.4: Επαναληψιμότητα (RSD %) των μετρήσεων από δοκιμές inter-day και intra-day.....	139
Πίνακας 9.5: Τα αποτελέσματα από τις δοκιμές inter-day και intra-day των εσωτερικών προτύπων.....	139
Πίνακας 10.1: Συγκεντρώσεις των PM10 (μg/m ³) στις δύο περιοχές.....	140
Πίνακας 10.2: Συγκεντρώσεις αλκυλοφαινολών στα αιωρούμενα σωματίδια στην περιοχή της Αγίας Σοφίας (ng/m ³).....	141
Πίνακας 10.3: Συγκεντρώσεις των φθαλικών εστέρων στα αιωρούμενα σωματίδια στην περιοχή της Αγίας Σοφίας (ng/m ³).....	141
Πίνακας 10.4: Συγκεντρώσεις αλκυλοφαινολών στα αιωρούμενα σωματίδια στην περιοχή του Ελευθερίου Κορδελιού (ng/m ³).....	144
Πίνακας 10.5: Συγκεντρώσεις των φθαλικών εστέρων στα αιωρούμενα σωματίδια στην περιοχή του Ελευθερίου Κορδελιού (ng/m ³).....	144
Πίνακας 10.6: Άθροισμα της μέσης τιμής των συγκεντρώσεων των PEs στις δύο περιοχές.....	148
Πίνακας 10.7: Μέση συγκέντρωση, εύρος συγκεντρώσεων των ενώσεων σε ng/m ³ και τυπική απόκλιση των συγκεντρώσεων στα αιωρούμενα σωματίδια της ατμόσφαιρας στην περιοχή της Αγίας Σοφίας και του Ελευθερίου Κορδελιού.....	150
Πίνακας 10.8: Ανάλυση συσχέτισης σε δείγματα αιωρούμενων σωματιδίων στην περιοχή της Αγίας Σοφίας (N=9).....	160
<i>Εργαστήριο Ελέγχου Ρύπανσης Περιβάλλοντος</i>	196

Πίνακας 10.9: Ανάλυση συσχέτισης Spearman στα δείγματα αιωρούμενων σωματιδίων στην περιοχή του Ελευθερίου Κορδελιού (N=9).....	161
Πίνακας 10.10: Τιμές της τάσης των ατμών (P_L) στους 25 °C, για τους έξι φθαλικούς εστέρες.....	166
Πίνακας 10.11: Τιμές της P_L (Pa), του $\log K_{OW}$ και της H (atm m ³ /mol) για τις APs, την BPA και την TBBPA.....	166
Πίνακας 10.12: Τιμές του συντελεστή K_{OA} (25 °C) για τους PEs (Cousins and Mackay, 2000).....	167
Πίνακας 10.13: Τιμές του συντελεστή K_P με βάση την P_L (Pa) και τον K_{OA} , και μέσες συγκεντρώσεις των φθαλικών ενώσεων στην αέρια φάση.....	168
Πίνακας 10.14: Τιμές του συντελεστή K_P με βάση την P_L (Pa) και τον K_{OA} , και μέσες συγκεντρώσεις των APs, BPA, TBBPA στην αέρια φάση.....	169
Πίνακας 10.15: Συγκεντρώσεις των ενώσεων στην αέρια φάση (ng/m ³), στην περιοχή της Α.Σ.....	171
Πίνακας 10.16: Συγκεντρώσεις των ενώσεων στην αέρια φάση (ng/m ³), στην περιοχή του Ε.Κ.....	172
Πίνακας 10.17: Μέση συγκέντρωση των 4-NP, 4-t-OP και της BPA στο νερό και στην αέρια φάση (ng/l), η πτητικότητα τους στο νερό f_w και στο αέρα f_g και ο λόγος f_w/f_g	176

Ευρετήριο Σχημάτων

Σχήμα 3.1: Συντακτικοί τύποι των εξεταζόμενων φαινολικών ενδοκρινικών διαταρακτών.....	46
Σχήμα 3.2: Αποικοδόμηση των NPEOs υπό αερόβιες και αναερόβιες συνθήκες.....	49
Σχήμα 3.3: Συντακτικός τύπος της BPA, 2,2-δισ(4-υδροξυφαινυλο)προπάνιο.....	60
Σχήμα 3.4: Συντακτικοί τύποι ορισμένων δισφαινολών.....	60
Σχήμα 3.5: Πιθανές πορείες αποικοδόμησης της BPA.....	62
Σχήμα 3.6: Αντίδραση παρασκευής της BPA.....	62
Σχήμα 3.7: Συντακτικοί τύποι των κυριότερων βρωμιωμένων επιβραδυντών φλόγας.....	67
Σχήμα 3.8: Παρασκευή πολυανθρακικών πολυμερών.....	69
Σχήμα 3.9: Συντακτικοί τύποι των εξεταζόμενων φθαλικών εστέρων.....	73
Σχήμα 3.10: Γενική πορεία βιοαποικοδόμησης των φθαλικών εστέρων στο περιβάλλον.....	77
Σχήμα 3.11: Κατανάλωση στην Ευρώπη των πιο ευρέως χρησιμοποιούμενων φθαλικών εστέρων.....	80
Σχήμα 3.12: Πηγές και οδοί έκθεσης των φθαλικών εστέρων.....	82
Σχήμα 3.13: Διαγραμματική πορεία σύμφωνα με το Επίπεδο III του μοντέλου EQC της τύχης του DMP στο περιβάλλον.....	86
Σχήμα 3.14: Διαγραμματική πορεία σύμφωνα με το Επίπεδο III του μοντέλου EQC της τύχης του DEHP στο περιβάλλον.....	87
Σχήμα 4.1: Διάταξη αέριου χρωματογράφου.....	102
Σχήμα 4.2: Διάταξη σύζευξης αέριου χρωματογράφου με φασματοόμετρο μαζών...	109
Σχήμα 4.3: Χημική δομή του BSTFA.....	112
Σχήμα 4.4: Γενική αντίδραση σχηματισμού τριαλκυλοσιλυλιωμένων παραγώγων.....	113
Σχήμα 7.1: Πειραματική διαδικασία επεξεργασίας των φίλτρων.....	123
Σχήμα 8.1: Τυπικό χρωματογράφημα ενός προτύπου.....	128
Σχήμα 8.2: Χρωματογράφημα SIM για κάθε ένωση.....	129
Σχήμα 10.1: Συγκεντρώσεις των εξεταζόμενων ενώσεων (ng/m ³) στην περιοχή της Αγίας Σοφίας.....	143

Σχήμα 10.2: Συγκεντρώσεις των εξεταζόμενων ενώσεων (ng/m^3) στην περιοχή του Ελευθερίου Κορδελιού.....	146
Σχήμα 10.3: Μέση τιμή των συγκεντρώσεων των APs, BPA, TBBPA και των PEs (ng/m^3) στις δύο περιοχές.....	151
Σχήμα 10.4: Μέγιστη, ελάχιστη και μέση συγκέντρωση των 4-NP, NP1EO, 4-t-OP, BPA, TBBPA στη σωματιδιακή φάση όπως έχει καταγραφεί σε διάφορες περιοχές στην βιβλιογραφία. Σύγκριση με την Α.Σ και το Ε.Κ.....	154
Σχήμα 10.5: Μέγιστη, ελάχιστη και μέση συγκέντρωση των DBP, DEHP, BBP και DNOP όπως έχει καταγραφεί σε διάφορες περιοχές στην βιβλιογραφία. Σύγκριση με την Α.Σ και το Ε.Κ.....	156
Σχήμα 10.6: Μέση συγκέντρωση των ενώσεων ανά επικρατούσα διεύθυνση ανέμου στην περιοχή της Α.Σ.....	163
Σχήμα 10.7: Μέση συγκέντρωση των ενώσεων ανά επικρατούσα διεύθυνση ανέμου στην περιοχή του Ε.Κ.....	164
Σχήμα 10.8: Κατανομή των ενώσεων (%) μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης (Οι τιμές αυτές βρέθηκαν με βάση τον K_p ο οποίος υπολογίστηκε από την P_L).....	173
Σχήμα 10.9: Κατανομή των ενώσεων (%) μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης. (Οι τιμές αυτές βρέθηκαν με βάση τον K_p ο οποίος υπολογίστηκε από την K_{OA}).....	174

Ευρετήριο Εικόνων

Εικόνα 1.1: Το ανθρώπινο ενδοκρινικό σύστημα στη γυναίκα και στον άνδρα.....	9
Εικόνα 1.2: Μηχανισμοί λειτουργίας των ορμονών και των ορμονικών διαταρακτών.....	17
Εικόνα 7.1: Οι δύο περιοχές της Θεσσαλονίκης, Αγίας Σοφίας και Ελευθέριο Κορδελιό, στις οποίες πραγματοποιήθηκαν οι δειγματοληψίες.....	120
Εικόνα 8.1: Όργανο GC/MS, (α) εξωτερικά και (β) εσωτερικά.....	124

Πίνακας 1. Συγκεντρώσεις των PM₁₀ (μg/m³), του OC, EC WSOC, WSIC και των στοιχείων Mg, Al, S, Cl, K, Ca, Si, Fe (ng/m³).

	Ημερομ. δειγματ.	PM10	OC	EC	WSOC	WSIC	Mg	Al	S	Cl	K	Ca	Si	Fe
Περιοχή Α.Σ	22/1/07	48,8	6,6	1,5	2,8	3,1	183,9	322,0	1120,6	669,7	882,5	4964,3	723,5	546,1
	26/1/07	40,8	5,1	2,7	7,2	1,6	92,2	282,7	637,6	418,7	732,9	5302,6	686,7	523,1
	28/1/07	29,2	4,1	0,8	6,1	1,0	67,9	80,3	312,1	59,3	313,2	1322,7	198,2	149,9
	30/1/07	20,4	2,3	0,7	5,2	3,3	97,9	173,9	314,4	84,7	495,8	3534,6	423,7	273,2
	1/2/07	50,4	6,8	1,6	6,8	2,3	229,6	428,8	1020,5	308,2	905,9	9962,2	1050,1	806,1
	5/2/07	28,8	4,9	1,0	3,1	1,6	87,8	157,8	597,1	52,4	531,0	2745,7	364,2	230,5
	7/2/07	117,1	21,4	3,5	6,3	0,7	335,0	789,8	2139,4	1640,2	1864,8	14554,7	1869,2	1754,5
	9/2/07	108,8	17,9	2,9	10,2	0,4	248,3	490,7	2107,3	795,4	1486,1	10414,8	1197,6	1017,5
	11/2/07	55,0	8,3	2,3	4,1	1,2	170,0	333,4	1068,3	405,8	727,4	6791,7	793,2	688,7
Περιοχή Ε.Κ	8/1/2007	62,6	8,1	2,3	8,4	1,5	115,3	229,0	267,4	710,2	1364,7	6600,0	553,8	785,3
	10/1/2007	106,1	14,7	3,1	4,2	1,7	166,9	380,8	386,4	409,5	1768,2	10764,5	914,6	1146,6
	12/1/2007	101,1	8,7	2,7	1,4	8,7	613,1	676,6	2364,5	1078,3	2003,2	10990,3	1893,8	1550,6
	14/1/2007	61,9	9,9	2,1	3,7	2,5	384,5	530,5	1345,6	1357,3	2424,4	10210,0	1362,2	1284,0
	5/2/2007	32,1	3,0	1,3	0,6	10,7	114,6	236,8	848,6	180,4	441,8	4005,8	508,8	319,0
	9/2/2007	236,8	28,5	11,3	5,8	1,6	1166,0	2029,4	4208,1	4410,4	10791,1	46729,2	4963,5	3760,5
	11/2/2007	51,8	4,0	1,6	3,7	2,3	323,7	662,3	1493,5	786,3	298,1	15076,1	1476,4	737,4
	13/2/2007	62,9	8,1	4,4	1,6	1,8	400,5	980,3	1706,1	1310,1	2081,0	16134,2	2148,1	1033,0
19/2/2007	41,4	5,6	2,1	1,7	1,6	167,7	291,0	1476,6	746,4	982,3	6113,8	609,8	601,6	

Πίνακας 2. Συγκεντρώσεις των ιόντων Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ (μg/m³), των στοιχείων Co, Ni, Cu (ng/m³) και οι διορθωμένες τιμές του S και του Cl.

	Ημερομ. δειγματ.	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	S _{correction}	Cl _{correction}	Co	Ni	Cu
<i>Περιοχή Α.Σ</i>	22/1/07	0,6	4,0	2,7	0,1	1,0	0,2	0,0	1,1	891,8	734,7	2,7	8,7	31,8
	26/1/07	0,6	1,9	2,0	0,2	0,7	0,2	0,0	0,9	638,4	459,3	3,8	12,7	26,9
	28/1/07	0,3	0,5	0,8	0,2	0,3	0,2	0,0	0,4	268,6	65,0	0,2	0,6	6,2
	30/1/07	0,1	0,4	0,3	0,0	0,1	0,1	0,0	0,4	112,9	92,9	2,8	4,1	11,1
	1/2/07	0,3	2,5	2,1	0,3	0,8	0,2	0,0	0,8	694,5	338,2	3,2	10,8	35,1
	5/2/07	0,1	0,7	1,3	0,1	0,4	0,1	0,0	0,5	418,2	57,5	2,1	0,5	11,3
	7/2/07	1,8	7,7	6,5	0,2	3,8	0,3	0,1	2,5	2109,0	1799,4	7,3	24,3	96,8
	9/2/07	1,3	10,2	6,8	0,3	2,7	0,5	0,1	2,7	2214,3	872,6	6,8	16,2	69,5
	11/2/07	0,5	2,7	3,4	0,2	1,1	0,2	0,1	1,8	1106,4	445,2	3,1	5,9	42,7
<i>Περιοχή Ε.Κ</i>	8/1/2007	1,3	2,5	3,7	0,0	0,1	0,1	0,0	0,4	1436,4	1080,7	6,2	19,7	110,7
	10/1/2007	2,0	8,1	7,1	0,1	0,4	0,2	0,0	0,7	2738,5	623,2	21,7	17,9	159,2
	12/1/2007	1,5	4,4	4,8	0,3	1,2	0,4	0,1	2,6	1834,8	1641,0	8,8	67,5	133,1
	14/1/2007	1,0	3,3	2,3	0,3	0,8	0,4	0,1	1,5	874,4	2065,5	11,3	29,1	97,6
	5/2/2007	0,3	0,7	1,5	0,1	0,5	0,2	0,0	1,0	575,3	274,6	9,6	5,8	104,0
	9/2/2007	4,2	16,9	10,3	0,2	0,6	0,3	0,0	1,6	3978,3	6711,6	81,0	61,2	200,1
	11/2/2007	0,5	1,5	2,5	0,2	0,5	0,2	0,1	1,5	969,4	1196,6	1,9	10,5	111,3
	13/2/2007	1,0	2,4	2,3	0,2	0,6	0,4	0,1	1,8	899,6	1993,7	4,6	13,2	146,8
19/2/2007	3,1	1,4	3,3	1,9	1,2	0,8	0,1	2,3	1252,3	1135,9	4,4	9,5	45,4	