



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
Πολυτεχνειούπολη, Χανιά 73100

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΕΛΕΓΧΟΣ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ & ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ»

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΦΘΑΛΙΚΟΙ ΕΣΤΕΡΕΣ: ΠΗΓΕΣ, ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ ΚΑΙ
ΑΠΟΔΟΜΗΣΗ ΑΥΤΩΝ.**

ΘΕΟΔΩΡΟΠΟΥΛΟΥ ΔΕΣΠΟΙΝΑ

ΕΠΙΒΛΕΠΟΝΤΕΣ ΚΑΘΗΓΗΤΕΣ:

ΚΑΛΟΓΕΡΑΚΗΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ
ΨΥΛΛΑΚΗ ΕΛΕΥΘΕΡΙΑ

ΧΑΝΙΑ
ΜΑΪΟΣ 2004

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

1.Εισαγωγή.....	3
1.1 Φθαλικά και PVC.....	3
1.2 Κίνδυνοι για την υγεία και το περιβάλλον.....	7
2. Κύριο μέρος	11
2.1 Φθαλικοί εστέρες στα παιχνίδια	11
2.2 Φθαλικοί εστέρες σε συσκευασίες τροφίμων	17
2.3 Φθαλικά σε ιατρικά σκεύη	25
2.4 Φθαλικά στα υγρά απόβλητα.....	30
2.5 Φθαλικοί εστέρες στο νερό (πόσιμο, επιφανειακό)	34
2.6 Τοξικότητα φθαλικών.....	38
2.7 Αποικοδόμηση των φθαλικών στο περιβάλλον	46

ΠΙΝΑΚΕΣ ΚΑΙ ΕΙΚΟΝΕΣ

1.Εισαγωγή

1.1 Φθαλικά και PVC

Οι φθαλικοί εστέρες, ως προς την φύση τους, είναι παράγωγα της βιομηχανίας πετρελαίου και πρόκειται για άοσμα και άχρωμα υγρά. Ανακαλύφθηκαν το 1850, αλλά ουσιαστικά η παραγωγή τους και χρήση τους ξεκίνησε από το 1930 για την βιομηχανία πλαστικών. Όταν γίνεται λόγος για τα φθαλικά, αναφερόμαστε σε μια ομάδα η οποία κατά βάση χρησιμοποιείται ως πρόσθετο για την βελτίωση της ευκαμψίας και της αντοχής των πολυμερών με υψηλό μοριακό βάρος, καθώς και σε πολλές άλλες εφαρμογές όπως: κατακράτηση του αρώματος και του χρώματος στα καλλυντικά, διαλύτες σε χρώματα, μελάνια και κόλλες και σε επικαλύψεις χαρτιού.



Εικόνα 1. Εφαρμογές των PAEs

Παρόλο που υπάρχουν πολλές ουσίες που λειτουργούν ως πλαστικοποιητές στην αγορά, το μεγαλύτερο ποσοστό αυτών (περίπου 70%) είναι οι φθαλικοί εστέρες (ΡΑΕ). Η ετήσια παγκόσμια παραγωγή τους πλησιάζει τα 3 εκατομμύρια τόνους, από την οποία οι 900.000 τόνοι προορίζονται για χρήση ως πλαστικοποιητές. Από την παραγωγή αυτή και μέσα από τα 25 διαφορετικά είδη φθαλικών που υπάρχουν, το ένα τέταρτο είναι το DEHP.

Τα πλαστικά λοιπόν και συγκεκριμένα το PVC είναι οι βασικές ενώσεις πάνω στις οποίες βρίσκουν εφαρμογή οι φθαλικοί εστέρες. Κρίνεται σκόπιμο λοιπόν να γίνει μια αρχική αναφορά στην εκτεταμένη χρήση αυτών. Από στοιχεία της Ευρωπαϊκής Ένωσης, το 1997 η κατανάλωσή τους αυξήθηκε κατά 8% σε σχέση με την προηγούμενη χρονιά, φθάνοντας τα 28 εκατομμύρια τόνους. Οι βασικές τους χρήσεις είναι:

- Συσκευασίες (42%)
- Κτίρια και κατασκευές (20%)
- Ηλεκτρικά-ηλεκτρονικά (9%)
- Διάφορα

Στην Βρετανία υπολογίζεται πως κάθε χρόνο παράγονται 2.8 εκατομμύρια τόνοι από πλαστικά απόβλητα, από τα οποία το 60% προέρχεται από συσκευασίες. Η Δυτική Ευρώπη συσχευάζει τα μισά τουλάχιστον από τα προϊόντα της σε πλαστικό. Μέσα σε ένα χρόνο το 85% αυτών θα έχουν καταλήξει στα απόβλητα. Έχουν ξεκινήσει όμως προσπάθειες για την ανακύκλωσή τους και στην Βρετανία αυτή την στιγμή ανακυκλώνονται 300.000 τόνοι ετησίως. Προκειμένου να επιτευχθεί καλύτερη διαχείριση της κατάστασης, έχουν τεθεί και περιορισμοί τόσο από τις κυβερνήσεις μεμονωμένα, όσο και από την Ευρωπαϊκή Ένωση.

Τα φθαλικά αποτελούν την καλύτερη δυνατή μέχρι στιγμής λύση για να προσδίδουν ευκαμψία και αντοχή στα πολυμερή. Το ιδιαίτερο χαρακτηριστικό των ΡΑΕ είναι ότι δεν συνδέονται χημικά, αλλά μηχανικά με τις αλυσίδες των πολυμερών και για τον λόγο αυτό πολύ εύκολα ελευθερώνονται στο περιβάλλον.

Μπορούν να εισέλθουν στο περιβάλλον κατά το στάδιο της παραγωγής, της χρήσης ακόμα και της διανομής τους. (1) Η απελευθέρωσή τους λάμβάνει χώρα, είτε κάτω από μηχανική καταπόνηση (πίεση, τέντωμα, μάσημα), είτε με την ύπαρξη διαλυτών όπως λίπη, έλαια, σάλιο καθώς και κάποιων φαρμάκων ή τέλος σε θερμοκρασίες άνω των 85 °C όπου εισέρχονται στο περιβάλλον με την μορφή αερίου. Το ποσοστό των φθαλικών που υπολογίζεται ότι οδηγούνται στο περιβάλλον ετησίως, είναι το 1% της ποσότητας που περιέχεται σε προϊόντα PVC.

Ο τρόπος με τον οποίο επιδρούν είναι η εσωτερική τροποποίηση του μορίου. Συνδέονται πολύ ισχυρά με τις μεγάλες αλυσίδες μορίων του PVC και κάνουν τα μόρια να «γλιστράνε» μεταξύ τους, δίχως αυτό να επηρεάζει την ανθεκτικότητα της αλυσίδας. Το πόσο εύκαμπτο θα γίνει το πολυμερές, εξαρτάται από την αναδιάταξη της αλυσίδας του ή την ανάμιξη και άλλων πολυμερών στο μείγμα. Σε κάποιες περιπτώσεις, η περιεκτικότητα PAEs στο PVC, ξεπερνάει το 50% του συνολικού του βάρους. (2)

Παρόλο που αναφερόμαστε σε μια οικογένεια χημικών, ο κάθε φθαλικός εστέρας έχει διαφορετική δομή, ιδιότητες και χρήσεις. Σε γενικές γραμμές πάντως, χαρακτηρίζονται από χαμηλά σημεία τήξης και υψηλό σημείο βρασμού. Είναι ενώσεις σταθερές, σε υγρή μορφή όταν βρίσκονται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, ενώ τα PAEs με υψηλό μοριακό βάρος χαρακτηρίζονται από υψηλή πτητικότητα και μικρή διαλυτότητα στο νερό.(3) Λόγω της διαφορετικής τους δομής και διάταξης αλυσίδας, διαφέρουν και ως προς την επικινδυνότητα. Ο πίνακας 1 περιέχει τις φυσικές ιδιότητες, για δεκατρείς από τους πιο συχνά συναντώμενους φθαλικούς εστέρες.

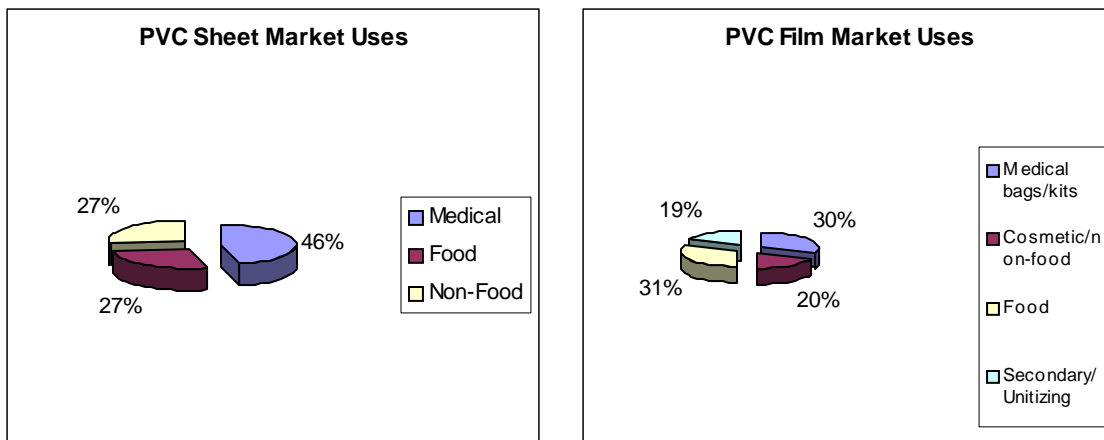
Πίνακας 1. Φυσικές ιδιότητες των 13 πιο διαδεδομένων PAEs

	Name	Abbreviation	Molecular Formula	Mol. Weight	Water solubility
1	di-n-butylphthalate	DBP	C16H22O4	278,35	11.2 mg/lit, 25 C
2	butylbenzilphthalate	BBP	C19H20O4	312,37	2.69mg/lit,<25 C
3	bis(2-ethylhexyl) phthalate	DEHP	C24H38O4	390,57	0.27 mg/lit, 25 C
4	Dimethyl phthalate	DMP	C10H10O4	194,19	4000 mg/lit, 25 C
5	diethyl phthalate	DEP	C12H14O4	222,24	1080 mg/lit, 25 C
6	di-isononyl-phthalate	DINP	C26H42O4	418,62	0.2 mg/lit, 20 C
7	dipropyl phthalate	DPP	C14H18O4	250,3	108 mg/lit, 20 C
8	di-isodecyl phthalate	DIDP	C28H46O4	446,68	0.28 mg/lit, 25 C
9	di-isobutyl phthalate	DIBP	C16H22O4	278,35	6.2 mg/lit, 24 C
10	di-n-octyl phthalate	DNOP	C24H38O4	390,57	0.02 mg/lit, 25 C
11	dihexyl phthalate	DHP	C20H30O4	334,46	0.24 mg/lit, 20 C
12	diisooktyl phthalate	DIOP	C24H38O4	390,57	0.09 mg/lit, 25 C
13	diallyl phthalate	DAP	C14H14O4	246,27	182 mg/lit, 20 C

1.2 Κίνδυνοι για την υγεία και το περιβάλλον

Ενώ διατίθενται στην αγορά και χρησιμοποιούνται ευρέως εδώ και περίπου μισό αιώνα, πολύ πρόσφατα εκδηλώθηκαν ανησυχίες σχετικά με τους κινδύνους που επιφυλάσσουν στην ανθρώπινη υγεία. Όλο και περισσότεροι οργανισμοί και κυβερνήσεις δαπανούν μεγάλα ποσά για την έρευνα επάνω στον τομέα αυτό και θέτουν ολοένα και αυστηρότερους περιορισμούς στην χρήση και εξάπλωσή τους. Τα επιτρεπτά όρια έκθεσης του ανθρώπου στους φθαλικούς εστέρες τροποποιούνται διαρκώς και γίνονται αυστηρότερα, καθώς οι έρευνες προχωρούν. Μέχρι στιγμής δεν έχει υπάρξει μια από κοινού νομοθεσία και μεγάλες οργανώσεις όπως η ΕΡΑ δεν έχουν ανακοινώσει επισήμως τους περιορισμούς τους. Αντίθετα υπάρχουν πολλές επίσημες αναφορές και προτεινόμενα όρια τα οποία και θεσπίζονται από κάθε χώρα μεμονωμένα.

Λόγω της μεγάλης παραγωγής και χρήσης των φθαλικών, υπάρχουν μεγάλες αντιδράσεις από τις βιομηχανίες που χρησιμοποιούν ευρέως τα ΡΑΕs ως προς τους περιορισμούς και τις απαγορεύσεις που τίθενται. Οι βιομηχανίες υποστηρίζουν πως τα τόσα χρόνια χρήσης τους δίχως εμφανή δείγματα βλάβης, αποδεικνύουν την ασφάλεια των προϊόντων. Η αντίθετη πλευρά υποστηρίζει ότι ενώ μεν οι έρευνες επάνω σε ζώα έχουν οδηγήσει στο συμπέρασμα ότι ο κίνδυνος από τα φθαλικά είναι υπαρκτός, δεν έχουν γίνει οι αντίστοιχες έρευνες για τον άνθρωπο και την έκθεση αυτού στην εμβρυική ηλικία. Συμπληρώνουν επίσης πως συγκεκριμένες ομάδες ανθρώπων, όπως τα βρέφη που μασούν τα πλαστικά παιχνίδια, οι ασθενείς που λαμβάνουν ενδοφλέβια θεραπεία μέσω εξοπλισμού από PVC, ακόμα και οι έγκυες γυναίκες που κάνουν χρήση καλλυντικών που περιέχουν ΡΑΕs, βρίσκονται εκτεθημένοι σε μεγάλες ποσότητες φθαλικών. Στην εικόνα δυο φαίνονται οι κύριες εφαρμογές των φθαλικών, όπως αυτές εκδηλώνονται με βάση στοιχεία από την αμερικανική αγορά.



Εικόνα 2. Χρήσεις του PVC στην αγορά της αμερικής

Η αρχή έγινε με την Ευρωπαϊκή ένωση, η οποία άρχισε να ερευνά το ενδεχόμενο απαγόρευσης των παιχνιδιών που περιέχουν DEHP και προορίζονται για βρέφη. Αυτό όμως δημιούργησε έντονες αντιδράσεις στους χώρους της βιομηχανίας παιχνιδιών, οι οποίοι και στράφηκαν στην αγορά της Αμερικής, με σκοπό να αποτρέψουν την παραπάνω απαγόρευση. Το αποτέλεσμα όμως ήταν απογοητευτικό για τους ίδιους, καθώς πολλές εταιρίες απέσυραν εθελοντικά τμήμα της παραγωγής τους, συμπεριλαμβάνοντας και μεγάλες εταιρίες όπως η Disney και η Mattel, ενώ το ίδιο συνέβει και σε εταιρίες παραγωγής ιατρικών σκευών.

Τον Ιούνιο του 2003 η αμερικανική ακαδημία παιδιατρικής εξέδωσε μια αναφορά η οποία υποστήριζε ότι δεν έχει γίνει επαρκής έρευνα στις επιδράσεις των φθαλικών σε βρέφη και έμβρυα, οι διαθέσιμες όμως ενδείξεις από πειράματα σε ζώα δεν είναι καθυσηχαστικές. Οι έρευνες επικεντρώνονται στους φθαλικούς εστέρες που χρησιμοποιούνται ως επί το πλείστον και οι αρμόδιοι οργανισμοί από κάθε χώρα αναλαμβάνουν τις μελέτες αυτές.

Οι DEHP, DIDP, DINP, DBP και BBP είναι από τους πλέον χρησιμοποιούμενους φθαλικούς εστέρες και έχουν τεθεί, λόγω της μεγάλης τους παραγωγής και των δυνητικών κινδύνων που ενέχουν στο περιβάλλον και στον

άνθρωπο, στην πρώτη λίστα για την ανάλυση επικινδυνότητας τους. Αυτό προκύπτει με την εναρμόνηση στον κανονισμό 793/93 της Ε.Ε. για της υπάρχουσες ουσίες. Την ανάλυση επικινδυνότητας για κάθε μια από τις παραπάνω πέντε ουσίες, έχει αναλάβει από ένα κράτος-μέλος. Έτσι για το DEHP υπεύθυνη είναι η Σουηδία, για τα DINP και DIDP η Γαλλία, για το DBP η Ολλανδία και για το BBP η Νορβηγία.(4)

Οι κυριότερες εφαρμογές των φθαλικών εστέρων, από τις οποίες ο άνθρωπος βρίσκεται πιο άμεσα εκτεθημένος στις βλαβερές συνέπειές τους, είναι η βιομηχανία παιχνιδιών και η βιομηχανία ιατρικών σκευών. Τα προϊόντα που κατασκευάζονται και στις δυο παραπάνω περιπτώσεις ενέχουν τον μεγαλύτερο κίνδυνο για τον άνθρωπο, αφενός μεν γιατί περιέχουν φθαλικά σε πολύ μεγάλο ποσοστό και αφετέρου γιατί απευθύνονται σε ευαίσθητες ομάδες. Τα παιδιά έως τριών ετών, μασούν τα πλαστικά παιχνίδια όχι μόνο γιατί δεν έχουν συναίσθηση, αλλά και γιατί βρίσκονται στην ηλικία που σχηματίζεται η οδοντοστοιχία τους και η χρήση αυτή είναι ουσιώδης. Επομένως η ευαισθησία των βιομηχανιών στο θέμα αυτό θα πρέπει να είναι μεγάλη. Κατά έναν περιεργό όμως τρόπο, τόσο εθελοντικά, όσο και μετά από πιέσεις κυβερνήσεων ή οργανισμών, οι βιομηχανίες παιχνιδιών έχουν αποσύρει τα εν λόγω παιχνίδια και προσπαθούν για την ανέβρεση εναλλακτικών ουσιών. Αντίστοιχες προσπάθειες μεγάλου εύρους και με τόση απήχηση δεν έχουν γίνει στην περίπτωση των ιατρικών σκευών, παρόλο που οι ενδείξεις για βλαβερές συνέπειες και μεγάλες συγκεντρώσεις στον ανθρώπινο οργανισμό, είναι περισσότερες.

Μια άλλη εφαρμογή των PAEs, που αφορά πληθυσμούς των ανεπτυγμένων χωρών, είναι η χρήση τους σε συσκευασίες φαγητού, από τις οποίες πολύ εύκολα διέρχονται στα τρόφιμα που καταναλώνονται. Οι πλαστικές συσκευασίες χρησιμοποιούνται για να διατηρούνται περισσότερο τα τρόφιμα και να αποφεύγονται οι μολύνσεις, καθώς μέσα σε ένα έτος αναφέρθηκαν 7 εκατομμύρια μολύνσεις αμερικανών από χαλασμένα ή μολυσμένα τρόφιμα.

Ανάλογα με την περιεκτικότητα λίπους του φαγητού, καθώς τα φθαλικά είναι ιδιαίτερα λιποφιλικές ενώσεις, την θερμοκρασία φύλαξης και άλλους παράγοντες, η απελευθέρωση των εστέρων ποικίλει. Είναι ανησυχητικό το γεγονός ότι σε έρευνα του υπουργείου γεωργίας της βρετανίας, βρέθηκαν φθαλικοί εστέρες σε κάθε δείγμα φαγητού που πάρθηκε από το 1993, περιλαμβάνοντας κρέας, ψάρια, αυγά, γάλα καθώς και γαλακτοκομικά προϊόντα. Έρευνες το 1995, εντόπισαν ακόμα υψηλότερες συγκεντρώσεις σε λιπαρά τρόφιμα όπως πατατάκια, σοκολάτες, μπισκότα, μαργαρίνη και φυτικά έλαια. Ακόμα, κάθε τύπος γάλατος που προοριζόταν για βρέφη, περιείχε PAEs. Πρόσφατα η U.S. Food and Drug Administration (FDA) δήλωσε ότι στην αμερική όλες οι συσκευασίες τροφίμων ελέγχονται από την ίδια και δεν υπάρχει κίνδυνος για τους καταναλωτές.

Η είσοδος των φθαλικών στον ανθρώπινο οργανισμό λαμβάνει χώρα και μέσω του πόσιμου νερού. Σε πολλές περιπτώσεις μεγάλες συγκεντρώσεις PAEs εντοπίζονται στο εμφιαλωμένο νερό λόγω του ότι συσκευάζεται σε πλαστικά μπουκάλια. Έρευνες επάνω στο αντικείμενο αυτό (1),(5) έχουν δείξει ότι δεν υπάρχει ουσιαστικός κίνδυνος, καθώς δεν υπερβαίνονται οι τιμές TDI. Οι συγκεντρώσεις φθαλικών όμως που εντοπίζονται, διαφέρουν από εταιρία σε εταιρία εμφιάλωσης και εξαρτώνται από την ποιότητα του πλαστικού που χρησιμοποιείται. Ρόλο σημαντικό όμως στην περίπτωση αυτή, παίζουν και οι συνθήκες φύλαξης του εμφιαλωμένου νερού, καθώς έχει παρατηρηθεί σημαντική απελευθέρωση φθαλικών έπειτα από μακρά έκθεση του πλαστικού στον ήλιο.

Οι περιβαλλοντικοί κίνδυνοι από την απελευθέρωση των φθαλικών, προέρχονται κατά κύριο λόγο από το γεγονός ότι PAEs με μεγάλες μοριακές αλυσίδες, παρουσιάζουν περιορισμένη διαλυτότητα στο νερό. Αποικοδομούνται με τρεις βασικές μεθόδους, την φωτοαποδόμηση, την βιοαποικοδόμηση και την υδρόλυση. Οι χρόνοι ημιζωής τους κυμαίνονται από 2000 ημέρες για το DEHP όταν υδρολύεται κάτω από ορισμένες συνθήκες, έως και 1 ημέρα για την ίδια ουσία, όταν φωτοδιασπάται. (6)

2. Κύριο μέρος

2.1 Φθαλικοί εστέρες στα παιχνίδια

Μια από τις πιο διαδεδομένες εφαρμογές των ΡΑΕs, είναι η βιομηχανία παιχνιδιών. Οι βασικές ιδιότητές τους, που αναφέρθηκαν προηγουμένως, εξηγούν με τον καλύτερο δυνατό τρόπο αυτό το γεγονός. Τα παιχνίδια που κατασκευάζονται με την προσθήκη φθαλικών εστέρων στο PVC είναι πρώτα από όλα ανθεκτικά. Έχουν ακόμα την δυνατότητα της προσαρμοστικότητας, παίρνοντας πολλά σχήματα αλλά και χρώματα. Καθαρίζονται εύκολα, προστατεύοντας έτσι τα παιδιά από τα μικρόβια και είναι ασφαλή γιατί μπορούν να κατασκευαστούν μαλακά και δίχως γωνίες. Τα προτερήματα αυτά είχαν εντοπιστεί εδώ και μισό περίπου αιώνα, όσο δηλαδή προσμετράται η χρήση τους στον χώρο αυτό.



Εικόνα 3. Φθαλικοί εστέρες στην βιομηχανία παιχνιδιών

Ο τρόπος με τον οποίο τα φθαλικά εισέρχονται στον οργανισμό των παιδιών είναι η απελευθέρωσή τους καθώς τα παιχνίδια μασώνται και απορροφάται από τον οργανισμό, ένα συγκεκριμένο ποσοστό αυτών. Έτσι τα τελευταία τριάντα χρόνια έχουν δαπανηθεί πάνω από 120 εκατομμύρια δολάρια, στην μελέτη των επιπτώσεών τους. Μέχρι πολύ πρόσφατα δεν είχε γίνει κάποια επίσημη αναφορά στις βλαβερές επιπτώσεις τους στην υγεία. Λόγω όμως του ότι τα προϊόντα αυτά απευθύνονται σε μια ευαίσθητη ομάδα όπως είναι τα παιδιά και εκφράστηκε η ανησυχία τοξικότητάς τους, οι έρευνες πρόληψης είναι απαραίτητες. Έτσι ό,τι παιχνίδι παρασκευάζεται ή διατήθεται στην Ευρωπαϊκή Ένωση, οφείλει να συμμορφώνεται με την Κοινοτική Οδηγία 88/378 για την ασφάλεια των παιχνιδιών. Οι απαιτήσεις γύρω από την σωστή χρήση και διαχείριση των φθαλικών, ορίζονται από το CEN (European Standard Organization) με την EN 71-5 (1993). (7)

Μέχρι τις αρχές του 1980, το DEHP ήταν ο φθαλικός εστέρας που χρησιμοποιούταν κατά βάση στην βιομηχανία παιχνιδιών. Έπειτα όμως από ποιοτικές αναλύσεις που διεξήχθησαν από το NTP (National Toxicology Program 1982) και διέκριναν καρκινογένεση σε τρωκτικά μετά από απορρόφηση μεγάλων ποσοτήτων του, η U.S. EPA το κατέταξε ως πιθανή ουσία καρκινογένεσης και για άνθρωπο. Έτσι η TMA (Toy Manufacturers America) όρισε ως μέγιστο ποσοστό ύπαρξης DEHP, σε παιχνίδια που αναφέρονται σε παιδιά μικρότερα των τριών ετών, το 3% (TMA 1986), ενώ η Ε.Ε. απαγόρευσε με τον κανονισμό 1999/815 EC, την κυκλοφορία όσων παιχνιδιών περιέχουν >0,1% κατά βάρος, σε έναν από τους έξι πιο διαδεδομένους PAEs. Αυτοί φαίνονται στον πίνακα 2, ακολουθούμενοι από τις τιμές NOAEL (No-observed-effect-levels), TDI (Tolerable Daily Intake) και τις ενδεικτικές τιμές απελευθέρωσης, που ορίστηκαν από την SCTEE (8)

Πίνακας 2. Τιμές NOAEL και TDI που έχουν ορισθεί από την SCTEE

PLASTICIZER		NOAEL (mg kg ⁻¹ day ⁻¹)	TDI (μg kg ⁻¹ day ⁻¹)	GUIDANCE RELEASE VALUES (mg 10 cm ⁻² 3h ⁻¹ 8 kg b.w.)
Di-isononyl-phthalate	DINP	15	150	1,2
Di-n-octyl phthalate	DNOP	37	370	3,0
Di(2-ethylhexyl) phthalate	DEHP	3,7	37	0,3
Diisodecyl phthalate	DIDP	25	250	2,0
Butylbenzilphthalate	BBP	20	200	1,6
Dibutylphthalate	DBP	52	100	0,8

Η ιστορία των απαγορεύσεων και των πιο έντονων προβληματισμών γύρω από την χρήση φθαλικών εστέρων σε παιχνίδια, ξεκίνησε μόλις το 1997. Η αρχή έγινε από την Greenpeace, η οποία ξεκίνησε μια νέα καμπάνια εναντίων των προϊόντων PVC. Μια σύντομη αναδρομή στο ιστορικό αυτό των απαγορεύσεων έχει ως εξής: μετά την διαμαρτυρία της Greenpeace, τον προβληματισμό για τα επίπεδα φθαλικών που απελευθερώνονταν από τα παιχνίδια, εξέθεσαν στην Ευρωπαϊκή Ένωση και οι δανέζικες αρχές. Πιο συγκεκριμένα αναφέρθηκαν στην κατασκευάστρια εταιρία Chicco, τα παιχνίδια της οποίας αναφέρονταν σε παιδιά ηλικίας κάτω των τριών ετών. Παρά το γεγονός ότι η εταιρία διέκοψε τις εξαγωγές της στην Ευρώπη, έγινε αντιληπτό ότι ήταν αναγκαίο να γίνει εκτίμηση των επιπτώσεων. Παράλληλα με την Δανία ευαισθητοποιήθηκαν στο θέμα αυτό και η Σουηδία, η Αυστρία, η Γερμανία, η Γαλλία και η Ιταλία, ανακοινώνοντας προτάσεις μείωσης του περιεχομένου των παιδικών παιχνιδιών σε φθαλικά ή περιορίζοντας τις πωλήσεις τέτοιων προϊόντων.

Μια από τις πιο εκτεταμένες έρευνες έγινε από την Greenpeace, η οποία εξέδωσε σχετικό άρθρο. Στο άρθρο, πέρα από την διαπίστωση ότι στα παιχνίδια το DINP βρίσκεται σε ποσοστό 40-50% κατά βάρος, αναφέρεται ότι ενέχει κινδύνους για τα παιδιά. Η δημοσίευση αυτή ώθησε την CSTEE, καθώς και

κράτη μέλη, να δραστηριοποιηθούν ταχύτερα στην απαγόρευση των πωλήσεων μέχρι να προκύψουν αξιόπιστα αποτελέσματα για το θέμα.

Πέρα όμως από τις κινητοποιήσεις στην Ευρώπη, στον Καναδά πέντε οργανώσεις που ασχολούνται με την υγεία και την ασφάλεια των παιδιών, υποστήριξαν την Greenpeace και απαιτήσαν από το Υπουργείο Υγείας την απομάκρυνση των παιχνιδιών που περιέχουν PAEs στην αγορά. Την ίδια ημέρα ανακοινώθηκε μια συμβουλευτική οδηγία (Health Canada 1998), η οποία εξέταζε τους δυνητικούς κινδύνους από PAEs που περιέχονται σε παιχνίδια, όταν αυτά απευθύνονται σε παιδιά που ζυγίζουν κάτω από οκτώ Kg. Η οδηγία προέτρεπε τους γονείς να μην κάνουν χρήση τέτοιων παιχνιδιών και τους καταστηματάρχες να τα απομακρύνουν από την αγορά. Έπειτα από αυτή την κίνηση, η CTA (Canadian Toy Association), δήλωσε ότι τα μέλη της έχουν ξεκινήσει την αντικατάσταση των PAEs από άλλους πλαστικοποιητές.

Ακολουθώντας τις παραπάνω κινήσεις, ένας συνασπισμός περιβαλλοντικών ομάδων και ομάδων καταναλωτών καθοδηγούμενων από την Greenpeace και το NET (National Environmental Trust), αιτήθηκε στην CPSC (U.S. Consumer Product Safety Commission) να πιέσει για απαγόρευση της πώλησης παιχνιδιών που περιέχουν PAEs. Αν οι πιέσεις δεν είχαν αποτέλεσμα, απείλησαν με αγωγή εναντίων των κατασκευαστών, βασιζόμενοι στην υπόδειξη 65 της πολιτείας της Καλιφόρνια. Η CPSC επέδειξε ενεργή δράση, εκπονώντας και ανακοινώνοντας τον Μάρτιο του 1998 και τον Δεκέμβριο του ίδιου χρόνου, τα αποτελέσματα από αναλύσεις επικινδυνότητας, που ήταν εναντίον της απαγόρευσης της κυκλοφορίας παιχνιδιών που περιέχουν PAEs. (9)

Πολλοί κρατικοί οργανισμοί και ιδρύματα, πέρα από τις απαγορεύσεις και τα επιτρεπτά όρια που θέσπισε η E.E., έχουν προτείνει ή και επιβάλει τις δικές τους ρυθμίσεις. Η E.E., η οποία σε τέτοιου είδους θέματα εκπροσωπείται από την CSTEE, επικεντρώνει την έρευνά της επάνω σε δυο PAE, το DEHP και το DINP, τα οποία χρησιμοποιούνται κατά βάση στην βιομηχανία παιχνιδιών και εικάζεται ότι προκαλούν βλάβες στο σκώτι και στα νεφρά. Η E.E. στις 10

Νοεμβρίου 1999, προτείνει κατευθυντήρια οδηγία μέχρι να προκύψουν τα πρώτα αποτελέσματα από τις αναλύσεις επικινδυνότητας και στις 7 Δεκεμβρίου του ίδιου έτος, καθορίζει ως επιτακτική ανάγκη την εφαρμογή της 92/59/EC. Αυτό οδηγεί στην προαναφερθήσα προσωρινή διακοπή της κυκλοφορίας στην αγορά παιχνιδιών, που αναφέρονται σε παιδιά ηλικίας κάτω των 3 ετών και περιέχουν >0.1% κατά βάρος σε ένα από τα 5 PAE. Το DINP μπορεί να χρησιμοποιείται σε παιχνίδια μόνο στην περίπτωση που ο ρυθμός αποδόμησης του δεν ξεπερνά τα 1.2 mg/10 cm² μέσα σε 3 ώρες. (απόφαση 1999/815/EC).

Τρία κράτη-μέλη, πέρα από την προσωρινή απαγόρευση, προχωρούν σε περαιτέρω ενέργειες. Η σουηδική κυβέρνηση προτείνει ένα προσχέδιο νόμου, το οποίο αποβλέπει στην σταδιακή μείωση της χρήσης του DEHP και οι γερμανοί συνιστούν την αντικατάσταση των εύκαμπτων PVC προϊόντων, με άλλες πιο ασφαλείς ουσίες. Οι δανοί τέλος αποβλέπουν στην σταδιακή μείωση της χρήσης των φθαλικών στο 50%, μέσα στην επόμενη δεκαετία.(3) Έπειτα δε από ανακοίνωση του RIVM (National Institute of Public Health and the Environment) ότι υπερβαίνονται οι τιμές του TDI (Tolerable Daily Intake) κάτω από το δυσμενέστερο σενάριο (βρέφος από 0 έως 12 μηνών, με μέσο βάρος και συχνή ενασχόληση με παιχνίδια που περιέχουν φθαλικά), το δανέζικο υπουργείο υγείας, πρόνοιας και αθλητισμού, καθόρισε τα επιτρεπτά όρια μετακίνησης του DINP στο σώμα, σε 2.3 μg min⁻¹ 10 cm⁻² για παιδιά μικρότερα του ενός έτους. (8)

Έτσι η CSTEE (Scientific Committee on Toxicity, Ecotoxicity and the Environment) ξεκινάει τις έρευνες το 1998 πάνω στους DINP (τον βασικό φθαλικό εστέρα που χρησιμοποιείται στην βιομηχανία παιχνιδιών) και DEHP (τον πιο διαδεδομένο PAE). Το 1999 η Ευρωπαϊκή Ένωση διακόπτει προσωρινά την χρήση φθαλικών στα παιχνίδια PVC, με το σκεπτικό ότι είναι υλικά που τα μικρής ηλικίας παιδιά βάζουν συχνά στο στόμα τους και δεν έχουν γίνει οι απαραίτητες έρευνες για το ποσοστό των τοξικών χημικών που απελευθερώνονται. Τον Σεπτέμβριο του 2002, η CPSC (US Consumer Product Safety Commission) ανακοινώνει ότι η χρήση του DINP είναι τελείως ακίνδυνη,

γεγονός που έρχεται σε συμφωνία με πρωτότερα συμπεράσματα το 1998. Σε παρόμοια αποτελέσματα καταλήγει και η CSTEE.

2.2 Φθαλικοί εστέρες σε συσκευασίες τροφίμων

Πέρα από την χρήση των ΡΑΕς στην βιομηχανία παιχνιδιών, που μόλις εξετάστηκε, είναι πολύ διαδεδομένη και η χρήση τους σε συσκευασίες τροφίμων. Τα τρόφιμα κατά βάση συσκευάζονται, με



σκοπό την προστασία τους από μολύνσεις και την επιμήκυνση της διάρκειας ζωής τους, κατά την μεταφορά και διανομή τους. Εκτός από τα φθαλικά πολλές άλλες ουσίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για αυτό τον σκοπό, εφόσον δεν προκαλούν κίνδυνο στους καταναλωτές κατά την μετακίνησή τους στα τρόφιμα. Υπεύθυνη για τον έλεγχο αυτό είναι η Ε.Ε., η οποία σε μια προσπάθειά της να εναρμονιστεί με την νομοθεσία, εξέδωσε λίστες επιτρεπόμενων και απαγορευτικών, λόγω τοξικότητας, ουσιών. Τα κριτήρια για την κατάταξη αυτή βασίζονται σε δυο παραμέτρους: Την ποσότητα της ουσίας που βρίσκεται στην συσκευασία (QM) και την ποσότητα αυτής που θα μπορούσε να μεταφερθεί στα τρόφιμα (SML).(10)

Φθαλικά στα τρόφιμα εισέρχονται, πέρα από τις πλαστικές συσκευασίες, και από άλλες πηγές όπως η ατμοσφαιρική απόθεση στις καλλιέργειες και τα υγρά απόβλητα που περιέχουν ΡΑΕς. Αυτό όμως που έχει σημασία, σε κάθε περίπτωση, είναι οι ποσότητες φθαλικών εστέρων που εντοπίζονται στα τρόφιμα που καταναλώνει ημερησίως ένας μέσος άνθρωπος. Κάθε χώρα όμως, βασιζόμενη στα δικά της στατιστικά στοιχεία, έκανε διαφορετικές εκτιμήσεις και τα mg φθαλικών που υπολογίστηκαν, έχουν ως εξής: η Βρετανία 0.013 και 0.031

mg DBP, 0.008 και 0.020 mg BBP και 0.15, 0.3 mg DEHP, για κανονική και λιπαρή διατροφή, αντίστοιχα. Η Ελβετία υπολογίζει πως σε άτομα με κανονικές διατροφικές συνήθειες, η τιμή για το DBP είναι 0.29mg και η τιμή για το DEHP είναι 0.196mg. Τέλος, οι Γερμανοί έκαναν μετρήσεις σε παιδικές τροφές και οι μέγιστες τιμές που βρέθηκαν ήταν 0.09mg/kg για το DBP και 0.21mg/kg για το DEHP, οι οποίες και στις δυο περιπτώσεις δεν ξεπερνούν αυτές του TDI.(11)

Πίνακας 3. Ημερήσιες ποσότητες ΡΑΕs που καταναλώνονται από τα τρόφιμα

	DBP (mg/kg)		BBP (mg/kg)		DEHP (mg/kg)	
Βρετανία	0.013	0.031	0.008	0.020	0.150	0.300
Ελβετία	0.290				0.196	
Γερμανία	0.090				0.210	

Οι τιμές του TDI, όταν αναφερόμαστε σε τρόφιμα, ορίζονται από την EC Scientific Committee for Food, με την παραδοχή ότι ένας άνθρωπος 60 Kg καταναλώνει περίπου 1 Kg τροφής συσκευασμένης στην εν λόγω ουσία. (12). Ειδικότερα ανησυχητικό είναι το γεγονός ότι υψηλές ποσότητες φθαλικών εντοπίζονται και στις παιδικές τροφές. Στην περίπτωση βρεφών, η ημερήσια ποσότητα φθαλικών που εισέρχεται στον οργανισμό, λαμβάνεται υπόψην τόσο με βάση την σχέση βάρους-ηλικίας του παιδιού, όσο και με βάση την συνιστώμενη κατανάλωση από τους παραγωγούς. Κατά μέσο όρο η κατανάλωση αυτή κυμαίνεται μεταξύ 600-750 ml/day. (11) Οι τιμές TDI που ορίζονται από την SCF για τα βρέφη, καθώς και οι αντίστοιχες για τους ενήλικες που δίνονται από την CSTEE, παρατήθονται στον πίνακα 4. (11)

Πίνακας 4. επιτρεπτές τιμές TDI για βρέφη (SCF) και ενήλικες (CSTEE)

TDI (mg/kg/day)					
	DEHP	DBP	BBP	DINP	DOP
CSTEE ¹⁴	0.037	0.100	0.200	0.150	0.370
SCF ⁹	0.050	0.100	0.050		

Σε ανάλυση δειγμάτων από παιδικές τροφές, δεν βρέθηκαν τιμές που να ξεπερνούν τις επιτρεπτές. Οι ποσότητες των φθαλικών, καταγράφονται με την μορφή ποσοστού επί της εκατό, ως προς τις τιμές του TDI για κάθε μια ένωση.
(11)

Πίνακας 5. Ποσοστά DBP, BBP και DEHP που βρέθηκαν σε παιδικές τροφές

		DBP	BBP	DEHP
Baby food	Mean values % TDI			
	-at minimum	0.3	0.02	4.4
	-at maximum	0.6	0.07	7.0
	Highest value in one sample	1.9	0.3	34
Infant formula	Mean values % TDI			
	-at minimum	0	0.3	6
	-at maximum	14	0.5	14
	Highest value in one sample	N.D.	3	32

Η Ευρωπαϊκή κοινότητα (Committee of Experts on Materials Coming into Contact with Food) προετοιμάζεται να προτείνει ψήφισμα, το οποίο θα δημιουργήσει την βάση για την μελλοντική νομοθεσία της Ε.Ε., επάνω σε θέματα συσκευασίας τροφίμων. Αν η Ευρωπαϊκή κοινότητα υιοθετήσει την ίδια πολιτική που εφάρμοσε για την κυτταρίνη (CEC 1993), θα υπάρξουν τόσο ποσοτικά όρια, όσο και όρια μετακίνησης φθαλικών, από τις συσκευασίες τροφίμων στα ίδια τα τρόφιμα. Τα όρια μετακίνησης βασίζονται επάνω στις προαναφερθείσες τιμές του TDI. Η διαδικασία μέτρησης όμως της μεταφοράς φθαλικών από την ουσία στα τρόφιμα είναι δαπανηρή τόσο σε χρήμα, όσο και σε χρόνο. Εναλλακτικά λοιπόν στην περίπτωση χάρτινων συσκευασιών τροφίμων, επιβάλλονται όρια στην

ποσότητα της ουσίας που περιέχεται στο χαρτί (QMA). Αυτό εκφράζεται ως μετακίνηση σε mg/dm² και βασίζεται στην αναλογία 6 dm² χαρτιού, ανά κιλό φαγητού και με την παραδοχή 100% μεταφοράς μάζας. Συμμόρφωση με τα παραπάνω, είναι δυνατό να πραγματοποιηθεί με μεθόδους εξαγωγής, με την βοήθεια κατάλληλου διαλύτη. Οι τιμές πάντως που προκύπτουν με αυτή την μέθοδο είναι πολύ αυστηρές, λόγω του ότι δεν λαμβάνεται υπόψιν η έκθεση του υλικού, με αποτέλεσμα η μετακίνηση των φθαλικών να είναι πολύ μικρότερη από το εκτιμώμενο ποσοστό 100%.

Τα ρεαλιστικά ποσοστά στα οποία κυμαίνεται αυτή η μετακίνηση είναι μεταξύ 15 και 40% και εξαρτώνται τόσο από τις συνθήκες κάτω από τις οποίες γίνεται το πείραμα, όσο και από το είδος του τροφίμου που συσκευάζεται. Σημαντικό ρόλο επίσης για την μεταφορά αυτή, παίζει και ο φθαλικός εστέρας που εξετάζεται. Από σχετικά πειράματα για παράδειγμα (Summerfield W. And Cooper I. 2001) (13), το υψηλότερο ποσοστό μεταφοράς βρέθηκε για τους DIBP και DBP, στο ρύζι. Στην έρευνα αυτή χρησιμοποιήθηκε Tenax ή αλλιώς MPPO (modified polyphenylene oxide) ως εξομοιωτής τροφίμων, με επιτυχία. Τα πειράματα έλαβαν χώρα σε διαφορετικές συνθήκες θερμοκρασίας και χρονικής διάρκειας, έτσι ώστε να καλυφθούν όσο το δυνατόν περισσότερες περιπτώσεις, με τα τρόφιμα να έχουν μια μόνο επιφάνεια επαφής με την συσκευασία. Ενδεικτικά, κάποια από τα ποσοστά απελευθέρωσης φθαλικών στα τρόφιμα και των mg αυτών σε 1 dm², που εντοπίστηκαν στα τρόφιμα, παρατήθονται στον πίνακα 6.

Πίνακας 6. Πειραματικά αποτελέσματα απελευθέρωσης PAEs σε τρόφιμα

Di-iso-butyl phthalate DIBP						
	10 days in 40 °C		30 min in 150 °C		6 months in 20 °C	
	(mg/dm ²)	(%)	(mg/dm ²)	(%)	(mg/dm ²)	(%)
Flour	0.094	19			0.061	12
Rice	0.126	25			0.112	23
Icing sugar	0.072	15			0.082	17
Cake	0.021	4				
Pastry	0.038	8				
SSS	0.151	31	0.080	16		
Tenax	0.114	23	0.187	38		
Pizza base			0.121	24		

Σε έρευνα που διεξήχθη στην Ιαπωνία (Hirayama Kuni et.al. 2001) (14) μέσα την προηγούμενη δεκαετία, εξετάζοντας τόσο τοπικά όσο και εισαγόμενα προϊόντα, προκειμένου να εντοπιστεί σε πό βαθμό ανιχνεύονται οι PAEs στα τρόφιμα, προέκυψαν ενδιαφέροντα συμπεράσματα. Στα πρώτα δείγματα που αναλύθηκαν το 1993 και το 1995, τουλάχιστον ένας φθαλικός εστέρας ανιχνεύτηκε σε αρκετά μεγάλα ποσοστά (από 19,5 έως 40,7 %), με το DEHP να εντοπίζεται στα περισσότερα των δειγμάτων. Η χρήση αυτή του DEHP σε συσκευασίες τροφίμων ελαττώθηκε αισθητά, καθώς στα δείγματα του 1999 βρέθηκε μόνο σε δυο. Τα συμπεράσματα από την έρευνα αυτή ενισχύουν επίσης την πεποίθηση, πως υπήρξε προς το τέλος της δεκαετίας αντικατάσταση των φθαλικών εστέρων στις συσκευασίες τροφίμων, από άλλες ουσίες. Ένω λοιπόν στην αρχή της δεκαετίας εντοπιζόνταν σε όλα τα δείγματα, στις μετρήσεις του 1999 βρέθηκαν σε λιγότερο από το 50% (στα 35 από τα 82 δείγματα).

Πέρα όμως από το γεγονός ότι τα φθαλικά εισέρχονται στο φαγητό από τις χάρτινες συσκευασίες στις οποίες περιέχονται, υπάρχουν και άλλες ενδιαφέρουσες πηγές ΡΑΕs στα τρόφιμα. Αρχικά, η χρήση PVC προσπαθείται να αποφεύγεται σε συσκευασίες τροφίμων και να αντικαθίσταται από πολυεθυλένιο (PE) ή πολυπροπυλένιο (PP). Φθαλικοί εστέρες όμως χρησιμοποιούνται σε μεγάλο ποσοστό σε κόλλες και μελάνια, τα οποία βρίσκονται σε τέτοιου είδους συσκευασίες. Έχουν γίνει έρευνες επάνω στο κατά πόσο μπορούν να μεταφερθούν στα τρόφιμα και τα αποτελέσματα επιβεβαιώνουν την παραπάνω εικασία. (15)

Η πιο απρόσμενη όμως πηγή φθαλικών στα τρόφιμα είναι τα γάντια PVC που χρησιμοποιούνται για την προετοιμασία συσκευασμένων γευμάτων. Τα γάντια αυτά άρχισαν να χρησιμοποιούνται ευρέως μετά το 1996, όταν σημειώθηκε μόλυνση από το βακτήριο E. Coli O-157 και τα γεύματα που συσκευάζονται διαθέτονται σε σχολεία, γραφεία και νοσοκομεία. Ένα μεγάλο ποσοστό των καταναλωτών δηλαδή ανήκουν σε ευαίσθητες κατηγορίες. Σε πειράματα βρέθηκε πως όταν τα γάντια έρχονταν σε επαφή με αλκοολ για την αποστείρωσή τους, οι φθαλικοί εστέρες μεταφέρονταν σε μεγαλύτερες ποσότητες στο φαγητό. Δειγματοληψίες έγιναν σε εργοστάσια παρασκευής συσκευασμένων τροφών, κατά το αρχικό στάδιο πριν το μαγείρεμα, στο στάδιο πριν να συσκευαστεί και σαν τελικό προϊόν. Όσο η διαδικασία ολοκληρωνόταν, αυξάνονταν και οι συγκεντρώσεις φθαλικών. Ακολουθεί ο πίνακας 7 με τις συγκεντρώσεις DINP που μετρήθηκαν. (12)

Πίνακας 7. Συγκεντρώσεις DINP σε τρόφιμα πριν και μετά την συσκευασία τους

Foodstuff	Uncooked	Just before packed in box	Product
Rice	No sample	ND	0.12
Croquette	ND	0.42	0.25
Fried chicken	ND	0.46	0.79
Fried noodle	ND	0.05	0.24
Fried kamaboko	ND	0.60	0.56
Shumai	ND	0.13	0.24
Mackerel	ND	ND	ND
Boiled dry radish	0.13	0.10	ND
Spaghetti	ND	0.43	0.68

Οι τιμές που βρέθηκαν σε τρόφιμα που συσκευάστηκαν με χρήση γαντιών, ήταν για το DEHP που αποτέλεσε την δυσμενέστερη περίπτωση, 0.80-11.8 mg/kg σε συσκευασμένα γεύματα και 0.012-0.30 mg/kg σε έτοιμα γεύματα, οι οποίες είναι ιδιαίτερα υψηλές και σε πέντε από τα συσκευασμένα δείγματα ξεπεράστηκε η επιτρεπτή από την Ε.Ε., τιμή για το TDI. Στα πειράματα αυτά, τα γάντια που χρησιμοποιήθηκαν περιείχαν 22.1% DEHP, 6.0% DEHA, 2.8% BBP, 0.4% DINP και πολύ μικρή ποσότητα DBP. Χαρακτηριστικό είναι ότι η Ιαπωνική Κυβέρνηση βασιζόμενη στην παραπάνω έρευνα, απαγόρευσε στις 14 Ιουνίου 2000, την χρήση γαντιών PVC. Απορρίφθηκε επίσης η πρόταση να απαγορευθούν τα αλκοολούχα σπρέι αποστείρωσης τους, γιατί αναφέρθηκε ότι συγκεκριμένες τροφές όπως είναι τα βρασμένα ραπανάκια, προκαλούν εξίσου μεγάλη μεταφορά DEHP, δίχως να έρχονται απαραίτητα σε επαφή με αλκοολ. Ως ένδειξη των ποσοτήτων φθαλικών που εισέρχονται στα τρόφιμα μέσα από τα γάντια, ακολουθεί ο πίνακας 8, όπου δίνονται τιμές PAEs πριν και μετά την χρήση γαντιών. (12)

Πίνακας 8. Τιμές PAEs σε τρόφιμα με και δίχως την χρήση γαντιών PVC

	BBP (μg/kg)	DEHP (μg/kg)	DINP (μg/kg)
Rice			
Untreated	ND	ND	ND
Treated with gloves	ND	0.05	ND
Treated with alcohol-sprayed gloves	0.6	2.03	0.43
Croquette			
Untreated	1.3	0.22	ND
Treated with gloves	1.2	0.55	ND
Treated with alcohol-sprayed gloves	1.5	2.67	ND
Radish			
Untreated	ND	0.04	ND
Treated with gloves	ND	11.1	6.05
Treated with alcohol-sprayed gloves	0.5	18.4	6.36

2.3 Φθαλικά σε ιατρικά σκεύη

Μια από τις σπουδαιότερες εφαρμογές του PVC και κατά συνέπεια των φθαλικών, είναι στην κατασκευή προϊόντων που προορίζονται για ιατρική χρήση. Εκτιμάται ότι πάνω από το 25% των πλαστικών που βρίσκουν ιατρικές εφαρμογές είναι PVC (16) (17), ενώ σε άλλες βιβλιογραφίες αναφέρονται υψηλότερα ποσοστά, που φθάνουν και το 40% (18). Τα προϊόντα που παρασκευάζονται είναι από τα πλέον χρησιμοποιούμενα για ιατρικούς σκοπούς όπως : σωληνάκια και σακούλες που προορίζονται για ενδοφλέβια λήψη υγρών, σακούλες φύλαξης αίματος και πλάσματος, σύριγγες, εξοπλισμός για εντερική τροφοδοσία και για αιμοκάθαρση, καθετήρες και γάντια. Το PVC προτιμάται έναντι άλλων υλικών, για τους προαναφερθέντες λόγους ανθεκτικότητας και ελαστικότητας, αλλά στην περίπτωση των ιατρικών εφαρμογών διαθέτει ακόμα κάποια σημαντικά χαρακτηριστικά. Αυτά είναι η αντοχή σε αποστείρωσεις, διαύγεια, τελειοποίηση επιφανειών, χαμηλό κόστος και ικανότητα συγκόλλησης.

Η ευρεία χρησιμοποίηση των PAEs σε ιατρικά σκεύη από την βιβλιογραφία και όχι μόνο, επισημαίνεται ότι ενέχει σοβαρούς κινδύνους στην υγεία, λόγω σημαντικής εισόδου αυτών στο σώμα. Αναφορά όμως γίνεται κυρίως για το DEHP, εκτιμώντας ότι η έκθεση ασθενών σε αυτό είναι πολύ πιθανό να οδηγήσει σε αντίστροφα αποτελέσματα την κατάστασή τους. Ενώ η καθημερινή έκθεση στο DEHP από τα τρόφιμα, τον αέρα και το νερό, έχει εκτιμηθεί από τις Η.Π.Α. στα 0.27 mg, η αντίστοιχη σε περίπτωση νοσηλείας μπορεί να είναι μέχρι και τρεις τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη. Τα ιατρικά σκεύη που παρασκευάζονται από PVC τυπικά περιέχουν 30-40% κατά βάρος DEHP, με περιπτώσεις όπου σε πλαστικά σωληνάκια ανιχνεύονται ποσοστά που ξεπερνούν το 80%. (16) Τα ποσοστά αυτά είναι κατά πολύ μεγαλύτερα από τα αντίστοιχα που είχαν εντοπισθεί στα παιχνίδια. Στον πίνακα 9 δίνεται η έκθεση ασθενών στο DEHP, που ακολουθούν θεραπεία με PVC συσκευές.

Πίνακας 9. Έκθεση ασθενών που ακολουθούν θεραπεία με PVC, στο DEHP

Treatment	Total exposure (mg) per patient	Time period	mg/kg body weight
Hemodialysis	0.5-360	Dialysis session	0.01-7.2
Blood transfusion in adults	14-600	Treatment	0.2-8.0
Extracorporeal oxygenation in infants		Treatment period	42.0-140.0
Cardiopulmonary bypass	2.3-168	Treatment day	0.03-2.4
Artificial ventilation in preterm infants	0.001-4.2	Hour	
Exchange transfusions in infants		Treatment	0.8-4.2

Καθώς το DEHP, όπως και όλα τα άλλα φθαλικά δεν είναι συνδεδεμένα με χημικούς δεσμούς με το πολυμερές και είναι ιδιαίτερα λιποφιλικές ενώσεις, είναι ακόμα πιο εύκολο να απελευθερωθούν όταν το PVC βρεθεί κάτω από υψηλές θερμοκρασίες ή έρθει σε επαφή με αίμα, φάρμακα ή υγρά για ενδοφλέβια εφαρμογή. Οι ασθενείς που πάσχουν από παθήσεις των νεφρών και χρειάζονται αιμοκάθαρση, λαμβάνουν πολύ μεγάλες ποσότητες DEHP και οι συγκεντρώσεις του σε διαλύματα που προορίζονται για ενδοφλέβια εφαρμογή είναι έως και 800 φορές μεγαλύτερες από τις επιτρεπόμενες για το πόσιμο νερό. (19) Η θερμοκρασία, οι μηχανικές αναταράξεις, ο χρόνος φύλαξης, χημική φύση των περιεχομένων του ιατρικού σκεύους, καθώς και η συγκέντρωση του DEHP σε αυτό, είναι κάποιοι από τους παράγοντες που επιρρεάζουν τον βαθμό απελευθέρωσης φθαλικών. Τα ποσοστά αυτά κυμαίνονται μεταξύ 10-15% του διαθέσιμου DEHP. Ενδεικτικά κάποιες τιμές DEHP που μετρήθηκαν είναι 4-650 mg/lit στο αίμα (αιμα, πλάσμα, αιμοπετάλια, ερυθρά αιμοσφαίρια), 3.1-237 mg/lit σε διαλύματα φαρμάκων και 5 mg/lit στο αποστειρωμένο νερό, σε ηλεκτρολύτες και σε διαλύματα που βασίζονται στη ζάχαρη. (16)

Ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δοθεί στην παιδιατρική, καθώς τα νεογνά λαμβάνουν τις μεγαλύτερες ποσότητες DEHP όταν υπόκεινται σε μεταγγίσεις αίματος και στις περιπτώσεις που ακολουθούν κάποια αναπνευστική θεραπεία.

Το DEHP έχει την ικανότητα να διαπερνά τον πλακούντα, με αποτέλεσμα τα έμβρυα να εκτίθενται δευτερογενώς στις συγκεντρώσεις που λαμβάνει η μητέρα τους. Τα ποσοστά φθαλικών που λαμβάνουν δεν διαφέρουν ιδιαίτερα από τις υπόλοιπες ηλικιακές ομάδες, αλλά επιδρούν διαφορετικά λόγω του ότι ο οργανισμός βρίσκεται σε μια κρίσιμη περίοδο ανάπτυξης.

Σημαντικές ποσότητες DEHP εισέρχονται στον οργανισμό βρεφών, όταν χρειαστεί να τραφούν παρεντερικά (TPN), λόγω γαστρεντερικών παθήσεων. Ο φθαλικός εστέρας εισέρχεται στον οργανισμό, μέσω του ενδοφλέβιου παραντερικού γαλακτώματος, με απελευθέρωσή του από τα σωληνάκια PVC που χρησιμοποιούνται. Στην περίπτωση τέτοιων γαλακτωμάτων τα οποία και είναι ως επί το πλείστον λιπαρά, είναι πολύ πιο πιθανή η διήθηση του DEHP, καθώς είναι ιδιαίτερα λιποφιλική ένωση. Τα ποσά απελευθέρωσής του στην περίπτωση αυτή, εξαρτώνται τόσο από το περιεχόμενο λίπους της ουσίας, όσο και από τον ρυθμό ροής που εφαρμόζεται αυτή στον οργανισμό. Εκτιμάται πως βρέφη και παιδιά όταν υπόκεινται σε TPN, λαμβάνουν καθημερινά 0.8-2.0 mg DEHP. Η μέση έκθεση του ανθρώπινου οργανισμού στο DEHP είναι 30 $\mu\text{g}/\text{kg b.w./day}$ και προέρχεται κατά βάση από τις τροφές. Υψηλότερες τιμές προκύπτουν από εισπνεόμενα υλικά (πάνω από 700 $\mu\text{g}/\text{kg}$). (20)

Μετά την είσοδό του στον οργανισμό, το DEHP ως ισχυρά λιποφιλικό μπορεί να βιοσυσσωρευθεί σε οργανισμούς, δίχως να έχει μετά την ικανότητα να μεταβολίσει την ουσία. Σε ανάλυση ανθρωπίνων ιστών από ασθενείς που είχαν υποβληθεί σε μεταγγίσεις αίματος, βρέθηκε το DEHP να συσσωρεύεται σε συγκεκριμένους ιστούς, χωρίς να εντοπίζεται στο αίμα. Αν και μπορεί συνήθως γρήγορα να μεταβολισθεί και να εκκριθεί, οπότε ο κίνδυνος της συσσώρευσης αποφεύγεται, οι ασθενείς που πάσχουν από χρόνιες ασθένειες όπως αυτοί που χρειάζονται αιμοκάθαρση, δύσκολα γλιτώνουν τον παραπάνω κίνδυνο γιατί λαμβάνουν συνεχόμενες δόσεις.(17)

Αναγνωρίζοντας τους κινδύνους που εκτίθενται οι ασθενείς από την διαρκή είσοδο DEHP στο σώμα τους, έχει ξεκινήσει έρευνα ώστε να βρεθούν

εναλλακτικά προϊόντα για την κατασκευή ιατρικών σκευών, που είτε δεν θα περιέχουν DEHP, ή θα αντικαταστήσουν το PVC. Μια πρόταση αφορά την εφαρμογή στην επιφάνεια του σκεύους κάποιου είδους κάλυψης που θα αποτρέπει την απελευθέρωση των φθαλικών από το PVC. Σε σχετικά πειράματα αποδείχθηκε αρκετά αποτελεσματική αυτή η μέθοδος, αφού απαιτείται στο μεγαλύτερο βαθμό η έκλυση DEHP.(17) Έρευνες έγιναν και με την ουσία ρινίρολ (PVC που έχει πλαστικοποιηθεί με φθαλικούς εστέρες) όπου και εφαρμόστηκε εσωτερικό στρώμα πολυουρεθάνης. Το αποτέλεσμα ήταν ο εντοπισμός μικρότερων συγκεντρώσεων DEHP στο αίμα.(18)

Τόσο στην Αμερική όσο και στην Ευρώπη, οι κατασκευαστικές εταιρίες ιατρικών σκευών προωθούν στην αγορά προϊόντα που δεν περιέχουν PVC. Η Ε.Ε. με την οδηγία 93/42/EEC, θέτει τις προϋποθέσεις για τα ιατρικά προϊόντα που δεν θα περιέχουν PVC. Εκτός από τα ήδη υπάρχοντα πολυμερή που αντικαθιστούν το PVC, νέα metallocene polyolefin πολυμερή εικάζεται ότι θα προτιμηθούν τα οποία είναι ανθεκτικότερα και δεν χρησιμοποιούν πλαστικοποιητές. Μέχρι στιγμής πάντως, πολύ λίγα από τα νέα αυτά προϊόντα είναι σε θέση να ανταγωνιστούν τόσο οικονομικά, όσο και τεχνικά το PVC. Στην φύλαξη για παράδειγμα των ερυθρών αιμοσφαιρίων, το DEHP έχει την ικανότητα να σταθεροποιεί τα αιμοσφαίρια αυξάνοντας τον χρόνο φύλαξής τους, χωρίς να έχει βρεθεί ακόμα κάποια ανταγωνιστική τεχνολογία. (16)

Ακόμα όμως και στην περίπτωση αντικατάστασης του PVC, υπάρχουν περιπτώσεις όπου εντοπίστηκαν συγκεντρώσεις DEHP σε ασθενείς. Ενώ λοιπόν προτείνεται η φύλαξη ορού αίματος και ενδοφλέβιων παρεντερικών γαλακτωμάτων, σε σακούλες από ethylvinyl acetate (EVA), η διοχέτευση αυτών στον οργανισμό γίνεται με σωλήνες PVC, με αποτέλεσμα η μόλυνση να μην αποφεύγεται. (20) Σε μια από τις μελετούμενες περιπτώσεις είχε χρησιμοποιηθεί σακουλάκι που δεν περιείχε PVC σε συνδιασμό με σωλήνα που περιείχε κατά 80% DEHP, με αποτέλεσμα αυτό να εισέλθει στον οργανισμό. Μόλυνση με DEHP μπορεί να προέλθει και κατά το στάδιο παραγωγής, μεταφοράς και αποθήκευσης

των νέων αυτών προϊόντων, με άλλα που περιέχουν φθαλικά. Ο πίνακας 10 έχει κάποια από τα πλέον χρησιμοποιούμενα ιατρικά σκεύη και τα ποσοστά DEHP που εντοπίστηκαν σε διάφορες χώρες, δίχως να υπάρχουν ιδιαίτερες αποκλίσεις από χώρα σε χώρα.

Πίνακας 10. Ποσοστά DEHP σε ιατρικά σκεύη

Country	Item	PVC	DEHP (%)
Germany	IV bag; 2500 ml; Ecobag mfr: B. Braun; Germany	no	ND
Greece	tubing; IV set solutran-set mfr: Lovero Valtellino; Italy	Yes	43
	tubing; duodenal tube Pharmaplast mfr: Maersk Medical; Denmark	Yes	36
	tubing; duodenal tube Levin mfr: Uroplast A/S; Denmark	Yes	41
India	syringe; Hema-Flo infusion set mfr: Hemant Surgical Ind.; India	Yes	16
	tubing; Hema-Flo infusion set mfr: Hemant Surgical Ind.; India	Yes	41
	tubing; Ryle's tube 105 cm mfr: Romsons Sci & Surg Ind.; India	Yes	41
	tubing; JMS infusion set type 220 mfr: Japan Medical Supply; Singapore	Yes	44
Netherlands	IV bag; Urias A Series 1500 ml mfr: Urias; Denmark	Yes	36
	tubing; Foly catheter Bardia PTFE mfr: Bard Limited; UK	No	ND
	tubing; Codan Med. transfusion set mfr: GmbH & Co; Germany	Yes	46
Philippines	tubing; Medichoic duodenal tubing; mfr: Indoplas; Philippines	Yes	31
	tubing; McDrip IV set mfr: Cosmo Medical Inc.; Philippines	Yes	28
	tubing; Intrafix IV gravity infusion mfr: B. Braun; Germany	Yes	35

2.4 Φθαλικά στα υγρά απόβλητα

Φθαλικοί εστέρες εντοπίζονται σε όλα σχεδόν τα δείγματα υγρών αποβλήτων. Ενώ όμως άλλα χημικά, όπως για παράδειγμα τα απορρυπαντικά, διαθέτονται στο δίκτυο υγρών αποβλήτων, στην περίπτωση των ΡΑΕs η είσοδος τους στο περιβάλλον γίνεται απ'ευθείας. Ουσιαστικά δεν απομακρύνονται με την μορφή ρύπου, αλλά απελευθερώνονται στα στάδια παραγωγής, μεταφοράς και χρήσης τους, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως. Λόγω δε της τόσο διαδεδομένης χρήσης τους, βρίσκονται όλο και σε μεγαλύτερα ποσά στα απόβλητα. Τα πλαστικά, που κατά βάση περιέχουν ΡΑΕs σε ποσοστό έως και 50% του βάρους τους, αποτελούν πάνω από το 10% των απορριμάτων. Έτσι λοιπόν περιοχές διάθεσης βιομηχανικών και αστικών αποβλήτων και χώροι υγειονομικής ταφής απορριμάτων, αποτελούν κάποιες από τις βασικότερες πηγές τους. (21)

Λόγω της ύπαρξης φθαλικών στα υγρά απόβλητα σε αρκετά μεγάλες συγκεντρώσεις, μελετώνται μέθοδοι επεξεργασίας των αποβλήτων (STP), προκειμένου τα ΡΑΕs να απομακρυνθούν για να αποφευχθούν οι τοξικές τους συνέπειες στους οργανισμούς. Μια συμβατική τέτοια μέθοδος περιλαμβάνει μια πρώτη ιζηματοποίηση, αερόβια επεξεργασία και δεύτερη ιζηματοποίηση. Η ύλης που δημιουργείται από τις δυο ιζηματοποιήσεις ξηραίνεται, σταθεροποιείται και επανεμπλουτίζεται με νερό. Στο τέλος εναποτίθεται σε καλλιέργειες ή διατίθεται αλλού.(22) Η εναπόθεση ιλύος σε καλλιέργειες, λόγω της μεγάλης περιεκτικότητας σε οργανικά, αποτελεί βασική πηγή εμπλουτισμού του εδάφους με θρεπτικά και είναι πολύ διαδεδομένη στον Καναδά και την Βρετανία, όπου το 30% και 40% αντιστοίχως της ιλύος ανακυκλώνεται. Στην Δυτική Ευρώπη δεν εφαρμόζεται σε τόσο μεγάλο ποσοστό (με εξαίρεση την Δανία που ανακυκλώνει το 70%) αλλά ευνοείται από τις σύγχρονες τάσεις στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων. (23)

Η διαδικασία που ακολουθείται όσον αφορά τα φθαλικά, έχει ως εξής: τα PAEs που είναι απορροφημένα στο οργανικό υλικό, δεν αποικοδομούνται με τις αερόβιες διεργασίες και καταλήγουν στην λάσπη της πρωτογενούς και δευτερογενούς επεξεργασίας. Στην συνέχεια ακολουθείται αναερόβια χώνευση της λάσπης. Σε αυτό το στάδιο, οι φθαλικοί εστέρες με μικρότερο μοριακό βάρος αποικοδομούνται ευκολότερα από αυτούς με το μεγαλύτερο μοριακό βάρος. Όσα όμως από τα φθαλικά δεν αποικοδομηθούν κατά το τελευταίο αυτό στάδιο της αναερόβιας διεργασίας, θα συσσωρευθούν στην λάσπη (biosolids), σε συγκεντρώσεις αρκετά μεγέθη μεγαλύτερες από αυτές που μετρήθηκαν στα υγρά απόβλητα. Αυτό έχει σαν συνέπεια την αύξηση της τοξικότητας των εδαφών. Η USA National Sewage Sludge Survey στην παραπάνω περίπτωση, μέτρησε τιμές για το DEHP που κυμαίνονταν από 55,1 έως και 163,3 mg/kg ξηρού βάρους.(24) Οι επιτρεπτές συγκεντρώσεις DEHP, σε λάσπη που προορίζεται για καλλιεργήσιμες εκτάσεις, έχουν ορισθεί από την Ε.Ε. και δεν πρέπει να ξεπερνούν τα 100 mg/kg. (22)

Γενικά, η συγκέντρωση των PAEs κάτω από ένα ολοκληρωμένο STP, μπορεί να μειωθεί σε ποσοστά απ 60 έως και 100%, με εξαίρεση το DEHP, του οποίου οι αρχικά μετρούμενες τιμές στα υγρά απόβλητα είναι κατά πολύ μεγαλύτερες από αυτές των υπόλοιπων φθαλικών εστέρων. Για παράδειγμα σε μετρήσεις των Marttinen et.al. (22), βρέθηκαν για το DEHP συγκεντρώσεις από 98 έως 122 μg/lit ενώ οι αντίστοιχες για άλλα φθαλικά, δεν ξεπερνούσαν τα 5 μg/lit. Ο φθαλικός αυτός εστέρας έχει βρεθεί πως είναι ο πιο σταθερός μεταξύ όλων των PAEs, με 75-90% παραμονή αυτού στο έδαφος, μετά από 6 μήνες επώασής του. (25)

Η μέθοδος χαρακτηρισμού των υγρών αποβλήτων συνήθως απαιτεί την ύπαρξη μεθόδων προεπεξεργασίας, όπως είναι οι LLE, SPME και SPE μέθοδοι εξαγωγής, ακολουθούμενες από αέρια (GC) ή υψηλής απόδοσης υγρή χρωματογραφία (HPLC). Κατά τον εργαστηριακό έλεγχο όμως αυτών των διαλυμάτων, υπάρχει μια ιδιαιτερότητα. Πολλά από τα εργαστηριακά προϊόντα,

καθώς και τα σκεύη μέσα στα οποία τοποθετείται αρχικά το δείγμα, είναι κατασκευασμένα από PVC. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να εισέρχονται φθαλικά στο δείγμα και να επιδρούν στις πραγματικές συγκεντρώσεις του. Το γεγονός αυτό έχει επιπτώσεις άμεσα στις μεθόδους προεπεξεργασίας που αναφέρθηκαν, καθιστώντας αυτές μεγάλες σε διάρκεια, πολυδάπανες, ευαίσθητες, οι οποίες συχνά οδηγούνται και σε σφάλματα.(1)Κάποια από τα βασικά που πρέπει να τηρούνται ώστε να ελαχιστοποιείται ο παραπάνω κίνδυνος, είναι τα εξής: να αποφεύγεται κάθε επαφή με πλαστικά υλικά, να καθαρίζονται προσεκτικά τα γυάλινα σκεύη, και τυφλά δείγματα θα πρέπει να υπάρχουν για κάθε σειρά δειγμάτων.(25)

Πιο συγκεκριμένα σχετικά με τις παραπάνω μεθόδους, η SPE απομονώνει ικανοποιητικά του μολυντές από τα υγρά απόβλητα, επιτρέποντας την προσυγκέντρωση αυτών σε μεμονωμένα βήματα. Οι SPE μέθοδοι που δίνουν διαχωρισμένα τελικά προϊόντα, κρατώντας τους βασικούς μολυντές σε μορφή έτοιμη για περαιτέρω ανάλυση, ελαχιστοποιούν τις αναμιξεις. Αυτές οι SPE που προορίζονται για βιομηχανικά υγρά απόβλητα, βασίζονται συνήθως στην ταυτόχρονη χρήση διαφορετικών απορροφητικών υλικών, για να επιτευχθεί η προσυγκέντρωση των δειγμάτων σε κλάσματα άλλης πολικότητας. (26)

Η SPME δεν είναι τόσο διαδεδομένη αλλά επιτυγχάνει επαρκή διαχωρισμό, είναι απλή, γρήγορη, δεν χρησιμοποιεί διαλύτες, επιτρέπει τον προσδιορισμό φθαλικών που βρίσκονται σε χαμηλές συγκεντρώσεις $\mu\text{g}/\text{lt}$ στα υγρά απόβλητα και είναι σχεδόν ανεξάρτητη από τον σχεδιασμό των οργάνων που χρησιμοποιούνται στις αναλύσεις που ακολουθούν. Εφαρμόζεται στην εξαγωγή φθαλικών από υγρά δείγματα, ιζήματα και λάσπη, αλλά το σπουδαιότερο είναι ότι μειώνεται ο κίνδυνος από δευτερογενή μόλυνση του δείγματος. (27), (1), (28)

Η MS μέθοδος είναι η ιδανική για χαρακτηρισμό των παραπάνω δειγμάτων και ανίχνευση μολυντών, σε συνδιασμό με GC ή LS. Η πρώτη από αυτές, σε συνδιασμό με τεχνικές ιονισμού, βρίσκει εφαρμογές σε επικίνδυνα

υγρά απόβλητα που προέρχονται από ΧΥΤΑ καθώς και σε υπόγεια νερά, ενώ η δεύτερη ανιχνεύει αποτελεσματικότερα τις πολικά και θερμικά ασταθείς ενώσεις. Η υψηλής θερμοκρασίας GC (HT-GC), διαχωρίζει με επιτυχία πολύπλοκα δείγματα και ταυτοποιεί ενώσεις υψηλού μοριακού βάρους, που δεν εξάγονται με την απλή GC. (26)

2.5 Φθαλικοί εστέρες στο νερό (πόσιμο, επιφανειακό)

Ως προς τα υγρά απόβλητα, όπως προαναφέρθηκε, τα ΡΑΕs εντοπίζονται στην πλειονότητα των δειγμάτων. Κατά την είσοδο των φθαλικών στο περιβάλλον, αυτά διασκορπίζονται τόσο στον αέρα, όσο και στο νερό, το έδαφος και τα ιζήματα. Λόγω του γεγονότος ότι έχουν μικρή διαλυτότητα (θεωρούνται αδιάλυτα στο καθαρό νερό) και είναι ιδιαίτερα υδροφοβικά, απορροφώνται στο οργανικό κλάσμα του εδάφους ή του ιζήματος, καθώς και στο οργανικό υλικό που βρίσκεται διαλυμένο στο νερό. Ανησυχία όμως προκαλεί και η πιθανή ύπαρξή τους στο πόσιμο και στα επιφανειακά νερά. Ο εντοπισμός φθαλικών εστέρων σε ποτάμια και λίμνες, συνεπάγεται το γεγονός εισόδου στους αποδέκτες, αστικών ή βιομηχανικών ανεπεξέργαστων αποβλήτων. Η διαπίστωση αυτή ενισχύεται από το γεγονός ότι οι συγκεντρώσεις των ΡΑΕs ελαττώνονται έως και δεν ανιχνεύονται, λίγα χιλιόμετρα πέρα από την πηγή μόλυνσης. Η παραμονή τους σε επιφανειακά νερά είναι περιορισμένη τόσο σε χρόνο, όσο και σε χώρο. (21)

Οι έρευνες επάνω στην ύπαρξη φθαλικών σε επιφανειακά νερά έχουν ξεκινήσει από το 1970, όταν και έγινε αντιληπτή η είσοδός τους σε υγρούς αποδέκτες μέσα από όλα στάδια παραγωγής, διάθεσης και χρήσης προϊόντων που τα περιέχουν. Οι πρώτες μετρήσεις κυμαίνονταν μεταξύ 0.05-10 μg/lit, καταλαμβάνοντας ένα μεγάλο εύρος τιμών και γνωρίζοντας ότι κάποιες από τις μεγάλες αποκλίσεις οφείλονταν σε εργαστηριακή μόλυνση των δειγμάτων. Στις Η.Π.Α., οι κατασκευαστές πλαστικών είναι υποχρεωμένοι να αναφέρουν εκτιμήσεις για την τοξικότητα των προϊόντων τους στο TRI (Toxics Release Inventory), προκειμένου να γίνει ακριβέστερος και αποτελεσματικότερος ο υπολογισμός των PNECs (Predicted no effect concentrations).

Ένας παράγοντας που κατέχει πρωταρχική θέση στην συμπεριφορά των ΡΑΕs στο νερό, είναι η διαλυτότητά τους. Αυτή επηρεάζει την τοξικότητά τους

στα υγρά, καθώς και το δυναμικό τους στην βιοαποικοδόμηση. Είναι επίσης καθοριστικός παράγοντας, που επιδρά στην κατανομή των χημικών στο περιβάλλον. Οι απώλειες από εγκαταστάσεις επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, χώρους υγειονομικής ταφής απορριμάτων και εδαφή τα οποία έχουν υποστεί επεξεργασία με εφαρμογή λάσπης, είναι εν μέρη συνάρτηση της διαλυτότητας. Ο υπολογισμός της διαλυτότητας των φθαλικών, λόγω της μεγάλης τους υδροφοβικότητας, είναι δύσκολος και συνοδεύεται από σφάλματα. (6) Τα PAEs που σχηματίζουν μεγάλες αλυσίδες στο μόριό τους (DEHP) δεν αποικοδομούνται εύκολα σε σχέση με αυτά που έχουν μικρότερες (DMP, DEP, DBP, BBP) ενώ επίσης κάποια από αυτά αντιστέκονται στην αποικοδόμηση. (24) Λόγω του γεγονότος αυτού, οι χρόνοι ημιζωής των PAEs είναι υπολογίσιμοι και ενοείται η συσσώρευση τους. Μπορούν όμως να μεταβολισθούν μερικώς ή ολικώς κάτω από αερόβιες συνθήκες, από βακτήρια ή ψάρια.(21)

Από το 1970 και έπειτα, ερευνητές ασχολήθηκαν με την μέτρηση συγκεντρώσεων φθαλικών στα επιφανειακά νερά και υπολογίσθηκαν συγκεντρώσεις της τάξης των 0.05 - 10 $\mu\text{g}/\text{lt}$ (29), ενώ σε νεώτερες μετρήσεις οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις ήταν 0.1-300 $\mu\text{g}/\text{lt}$ (21). Για το DEHP συγκεκριμένα, τον φθαλικό εστέρα με την μεγαλύτερη επικινδυνότητα, οι τιμές ήταν 0.33-97.8 $\mu\text{g}/\text{lt}$. (30) Το μεγάλο αυτό εύρος τιμών οφείλεται κυρίως στην μόλυνση των δειγμάτων από τα εργαστηριακά σκεύη.

Το DEHP είναι ο φθαλικός εστέρας με τον οποίο ασχολούνται οι περισσότερες μελέτες εντοπισμού φθαλικών σε νερό και χαρακτηρίζεται από χαμηλή διαλυτότητα, 0.04-0.4 mg/lt (30). Σε αναλύσεις εντοπίζεται σε όλα σχεδόν τα δείγματα και είναι ο μοναδικός φθαλικός εστέρας που τον έχουν κατατάξει στην κατηγορία B2 (ουσίες που είναι πιθανό να προκαλέσουν καρκινογένεση). (24) Από την US EPA έχει οριστεί το μέγιστο όριο μόλυνσης (MCL) για το DEHP σε πόσιμο νερό να είναι ίσο με 6 $\mu\text{g}/\text{lt}$ και στην περίπτωση που οι συγκεντρώσεις υπερβαίνουν τα 0.6 $\mu\text{g}/\text{lt}$ συνήσταται να υπάρχει στενή παρακολούθηση.(28)

Σε έρευνα από την αρμόδια υπηρεσία βάσεων δεδομένων ποιότητας υδάτων (STORET), της US EPA, που διεξήχθη το χρονικό διάστημα 1988-1993, μελετήθηκαν δείγματα επιφανειακών δειγμάτων και η συχνότητα ύπαρξης σε αυτά φθαλικών εστέρων. Τα ποσοστά εντοπισμού συγκεντρώσεων φθαλικών ήταν πολύ χαμηλά. Το DMP από τα 4458 δείγματα εντοπίστηκε σε 17 (0.38%), το DEP από τα 4458 σε 56 (1.3%), το DBP από τα 4544 σε 98 (2.2%) και το BBP από τα 4399 σε 55 (1.7%). Τα μικρά αυτά ποσοστά, οφείλονταν σε ένα μεγάλο βαθμό και στα υψηλά όρια των συγκεντρώσεων εντοπισμού, που κυμαίνονταν μεταξύ 1 και 10 ppb, ενώ οι πραγματικές συγκεντρώσεις των PAEs ήταν της τάξεως των 0.01-1.0 ppb. Σε κάθε περίπτωση όμως, αυτό που προκύπτει είναι ότι οι μετρούμενες συγκεντρώσεις είναι αρκετές τάξεις μεγέθους κάτω από τις PNECs (Predicted no Effect Concentrations), ελαχιστοποιώντας έτσι τους κινδύνους για την ανθρώπινη υγεία. (29)

Η ύπαρξη φθαλικών στο πόσιμο νερό είναι που προκαλεί σε μεγαλύτερο βαθμό ανησυχία. Στην περίπτωση νερού που προέρχεται από το δίκτυο ύδρευσης, τα αποτελέσματα για τρεις από τους πλέον συναντώμενους φθαλικούς εστέρες εξήχθησαν για τα ίδια δείγματα, με δυο διαφορετικές μεθόδους και έχουν ως εξής: για το DEP κυμαίνονται μεταξύ 0.11 και 0.30 µg/lit, για το DBP 0.44-1.04 µg/lit (SPME και Hollow-fibre LPME μέθοδοι αντίστοιχα), ενώ για το DEHP και οι δυο μέθοδοι έδωσαν τιμές 0.9 µg/lit. Η τελευταία αυτή μέτρηση υπερβαίνει το επιθυμητό από την EPA όριο των 0.6 µg/lit και συνίσταται προσεκτική παρακολούθηση αυτού. (1)

Το μεταλλικό νερό που εμφιαλώνεται, ενδέχεται να περιέχει φθαλικά λόγω της φύσης των συσκευασιών (πλαστικά μπουκάλια PVC, PET) και της πιθανής μετακίνησης PAEs από το μπουκάλι στο νερό. Αντίστοιχες μετρήσεις, για δυο διαφορετικές ελληνικές εταιρίες εμφιάλωσης, έδωσαν για τα DEP, DBP και DEHP τιμές 0.05-0.13µg/lit, 0.08-0.51µg/lit και 0.36-0.65µg/lit, αντίστοιχως. (1) Σε όμοια πειράματα μεταξύ ισπανικών εταιριών εμφιάλωσης, οι συγκεντρώσεις ήταν κατά πολύ μεγαλύτερες, ξεπερνώντας μάλιστα στην περίπτωση του DEHP

σε συσκευασία PET το 1μg/lit. Για τα DEP και DBP, οι συγκεντρώσεις δεν ήταν μεγαλύτερες από 0.4μg/lit, για καμία από τις συσκευασίες. (5)

2.6 Τοξικότητα φθαλικών

Τα φθαλικά έπειτα από πλήθος ερευνών στα ζώα, έχει βρεθεί πως είναι ιδιαίτερα τοξικά στα περισσότερα ζωτικά όργανά τους, τόσο έπειτα από χρόνια έκθεση των οργανισμών σε αυτά, όσο και μετά από μικρής διάρκειας έκθεση. Οι βλάβες που προκαλούνται εντοπίζονται κυρίως στο συκώτι, τα νεφρά, την καρδιά και τους πνεύμονες, ενώ παρατηρούνται επίσης επιπλοκές στα στάδια ανάπτυξης και αναπαραγωγής, καθώς και θρομβώσεις αρτηριών. Πιο συγκεκριμένα παρατηρείται μειωμένη γονιμότητα, έμβρυα με σημαντικές οργανικές ελλείψεις(π.χ. ατροφία), απόγονοι που επιβιώνουν δυσκολότερα, γεννητικές ανωμαλίες και ορμονικές ανωμαλίες. Η έρευνα όμως που έχει γίνει γύρω από τον ανθρώπινο οργανισμό, καθώς και τα σχετικά συμπεράσματα, είναι περιορισμένα. Αυτό οφείλεται στα μεγάλα διαστήματα ερεθισμού-αντίδρασης, από την έκθεση μέχρι τα πρώτα συμπτώματα, στη δυσκολία ποσοτικοποίησης της έκθεσης και στην πολυπλοκότητα των επιδράσεων, που καθιστούν την εξαγωγή συμπερασμάτων δύσκολη υπόθεση.

Μια γενική κατάταξη των φθαλικών γίνεται με βάση το μοριακό τους βάρος, η οποία και εκφράζει εκτός των άλλων, παρόμοια τοξικολογική συμπεριφορά. Έτσι οι φθαλικοί εστέρες με χαμηλό μοριακό βάρος (π.χ. DEP) προκαλούν ερεθισμό στα μάτια, την μύτη και τον λαιμό. Όσο όμως αυξάνεται το μοριακό βάρος, τόσο αυξάνεται και η τοξικότητά τους. Έτσι ενώσεις όπως οι DEHP, BBP, DINP και DIDP, ενδέχεται να προκαλέσουν βλάβη στο συκώτι και τα νεφρά, στα αναπαραγωγικά όργανα καθώς και καρτινογεννήσεις. Πολύ συχνά δε, οι παραπάνω ουσίες προκαλούν ενδοκρινικές επιπλοκές, οι οποίες και δεν εντοπίζονται προτού περάσει μεγάλο χρονικό διάστημα από την περίοδο έκθεσης. (25)

Η πιο σημαντική επίδραση των φθαλικών εντοπίζεται στην μείωση της αναπαραγωγικότητας. Για την περίπτωση αυτή το επίπεδο της μη επίδρασης

(NOAEL) για το DEHP είναι 69 mg/kg bw/day, ενώ προτάθηκε η ακόμα χαμηλότερη τιμή των 37 mg/kg bw/day. (31) Πολύ χαμηλότερη είναι η τιμή του TDI που έχει οριστεί να είναι 0.05 mg/kg bw/day. Η τιμή αυτή όμως βρέθηκε να ξεπερνάται σε οργανισμούς παιδιών και βρεφών που τρέφονταν παρεντερικά και κυμαινόταν από 0.8 έως και 2 mg/kg bw/day. (20)

Το DINP είναι μια ουσία που χρησιμοποιήθηκε στην βιομηχανία παιχνιδιών σε πολύ μεγάλο βαθμό, όταν ξεκίνησαν οι πρώτες απαγορεύσεις για το DEHP. Οι δυο αυτοί φθαλικοί εστέρες εμφανίζονται σε συγκεντρώσεις στα παιχνίδια, μεταξύ 30 και 40% κατά βάρος. Πειράματα σε τρωκτικά έδειξαν μεγάλες πιθανότητες να υπάρξουν χρόνια συμπτώματα στο σκώτι και στα νεφρά, έπειτα από έκθεση σε αυτό τον φθαλικό εστέρα. Λόγω όμως του ότι τα ποντίκια είναι πολύ πιο ευαίσθητοι οργανισμοί από ότι ο άνθρωπος και τα ανώτερα θυλαστικά, δεν ταυτίζονται πάντα οι αντιδράσεις. Προκειμένου να εξαχθούν τιμές NOELs γίνονται πειράματα χρόνιας έκθεσης τρωκτικών σε φθαλικούς εστέρες (στην συγκεκριμένη περίπτωση) και το τελικό σημείο ορίζεται όταν εμφανισθούν τα πρώτα συμπτώματα, που δεν θεωρούνται τόσο ανησυχητικά για τον οργανισμό. Κατά αντιστοιχία, ως ADI (Acceptable Daily Intakes) καθορίζεται η ποσότητα ενός χημικού που μπορεί να λαμβάνεται καθημερινά από τον άνθρωπο, δίχως να προκαλεί αρνητικές επιπτώσεις στην υγεία. Για τον υπολογισμό του χρησιμοποιείται ένα παράγοντας αβεβαιότητας 1/100 της τιμής NOEL που έχει υπολογισθεί για τα τρωκτικά και για την αντίστοιχη ουσία.

Στην προκειμένη περίπτωση, τα αποτελέσματα χρόνιων ερευνών για το DINP επάνω σε δυο διαφορετικά είδη τρωκτικών δίνουν τις τιμές που φαίνονται στον πίνακα 10(32). Η πολύ συντηρητική αποδοχή της τιμής ADI του 1 mg/kg/day, δεν εγκομονεί όπως φαίνεται και από τα αποτελέσματα κινδύνους. Η CPSC όρισε ως ανεκτή τιμή ADI για το DINP τα 0,15 mg/kg/day, όπως και η Health Canada αρχικά, βασιζόμενοι σε υπολογισμούς των Lington et. al. (1997), ενώ στην συνέχεια η δεύτερη δέχθηκε την τιμή 0,29 mg/kg/day. Τα όρια αυτά

στην περίπτωση των παραπάνω αποτελεσμάτων δεν είναι ικανοποιητικά, αλλά κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες (βάρος παιδιού, χρόνος που το παιχνίδι βρίσκεται μέσα στο στόμα), οι τιμές έκθεσης μπορούν να ξεπεράσουν το ADI κατά 21 περίπου φορές. Στον πίνακα 10, οι παρατηρούμενες τιμές ADI και NOAEL για τρωκτικά, όπως προέκυψαν από πειράματα.

Πίνακας 10. Τιμές ADI, NOAEL για το DINP από πειράματα σε τρωκτικά

STUDY	NOAEL/NOEL	ADI
2-Year study in F-344 rats (Lington et.al. 1997)	=>307 mg/kg/day (male) or >375 mg/kg/day (female) (high dose used)	=> 3,1-3,8 mg/kg/day
2-Year study in F-344 rats (Moore, 1998a)	=358 mg/kg/day (male) and 442 mg/kg/day (female) (based on neoplastic response)	=3,6-4,4 mg/kg/day
2-Year study in B6C3F1 mice (Moore, 1998b)	=276 mg/kg/day (male) and 112 mg/kg/day (female) (based on neoplastic response)	=1,1-2,8 mg/kg/day

Σύμφωνα με την CPSC (Consumer Product Safety Commission), η οποία διεξήγαγε έρευνα σχετικά με τις τιμές έκθεσης στο DINP και τα ανεκτά όρια, η ανάλυση επικινδυνότητας οδηγεί σε ενθαρρυντικά αποτελέσματα. Η μέση και η μέγιστη ημερήσια έκθεση της πιο ευαίσθητης ηλικιακής ομάδας στο DINP, είναι κατά 17.500-70.000 και 1.100-4.200 φορές χαμηλότερα από τις τιμές των NOELs για τα τρωκτικά, ή αλλιώς κατά 175-700 φορές μικρότερη από το ADI, με αποτέλεσμα να υποστηρίζεται η χρήση του DINP στην βιομηχανία παιχνιδιών. Ως πιο ευαίσθητη ομάδα, απέναντι στα ποσά έκθεσης στα φθαλικά, η CPSC εκτίμησε πως είναι τα βρέφη μεταξύ 3 και 12 μηνών. (9) Στον πίνακα 11 δίνονται οι μετρήσεις έκθεσης βρεφών στο DINP, συγκρινόμενες με τις επιτρεπτές τιμές.

Πίνακας 11. Σύγκριση μετρούμενης έκθεσης στο DINP βρεφών, με τις τιμές TDI/ADI

Risk assessment	Estimated exposures DINP (µg/kg body wt/day)	ADI or TDI (µg/kg body wt/day)	Conclusion
Health Canada (1998)			
3-12 months	44 (4-320)	242	Upper limit of 3-12 month old child exceeds TDI by 78 µg/kg body wt/day
12-36 months	39 (5-228)		
U.S. CPSC (Babich, 1998)			
3-12 months average	5,7 (2,5-12,9)	150	Average and 95 th percentile exposures well below ADI
95 th percentile	94,3 (50,1-225,6)		
12-36 months average	0,7 (0,3-1,6)	150	
95 th percentile	7,6 (4,6-16,8)		
Current assessment			
3-12 months average	5,7 (2,5-12,9)	1000-4000	Ave. exposure = 175- 700 < ADI 95 th per. exp. = 11-42 < ADI
95 th percentage	94,3 (50,1-225,6)		
12-36 months average	0,7 (0,3-1,6)	1000-4000	Ave. exposure = 1430- 5720 < ADI 95 th per. exp. = 132-526 < ADI
95 th percentage	7,6 (4,6-16,8)		

Οι φθαλικοί εστέρες εισέρχονται σε τοξικές για τον άνθρωπο συγκεντρώσεις, μέσα από τα τρόφιμα. Αυτό συμβαίνει καθώς απελευθερώνονται από τις συσκευασίες τροφίμων. Η πρώτη φορά που χρησιμοποιήθηκαν σε υλικά που έρχονται σε άμεση επαφή με το φαγητό, τοποθετείται τουλάχιστον σαράντα χρόνια πριν. Αν και ο άνθρωπος εκτίθεται στα φθαλικά με πολλούς τρόπους, παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον η λήψη ΡΑΕ από τα τρόφιμα, τα οποία μπορούν να θεωρηθούν σημαντική πηγή. Παρά την μεγάλη τους ιστορία όμως, δεν υπάρχουν αρκετές δημοσιεύσεις ερευνών γύρω από το θέμα και η διαδικασία

εντοπισμού των βλαβερών συνεπειών τους στον άνθρωπο, ξεκίνησε μόλις τα τελευταία χρόνια. Η αρχή έγινε με την δημοσίευση έρευνας του U.S. National Toxicology Program, το οποίο υποδείκνυε ότι τα DEHP και DEHA, σε μεγάλες δόσεις προκάλεσαν καρκινογένεση σε ποντίκια. Καθώς όμως η επιπτώσεις τους στον άνθρωπο δεν είχαν διερευνηθεί, άρχισαν εκτεταμένες έρευνες για να προσδιοριστεί ο βαθμός μόλυνσης των τροφίμων που έρχονταν σε άμεση επαφή με υλικά συσκευασίας που περιείχαν φθαλικά.(33)

Πολλοί διεθνείς οργανισμοί στις μέρες μας συμφωνούν μεταξύ τους, πως κάτω από την επίδραση των φθαλικών εστέρων, παρόμοια συμπτώματα με αυτά που εμφανίζονται στα πειραματόζωα έχουν παρατηρηθεί και σε ασθενείς που υποβάλλονται σε αιμοκάθαρση, οι οποίοι λαμβάνουν μεγάλες ποσότητες φθαλικών καθημερινά. Πρώτη έκανε αυτή την παρατήρηση η FDA, ενώ το CERHR (US NTP's Center for the Evaluation of Risks to Human Reproduction) κατέληξε σε έρευνά του γύρω από το DEHP ότι «τα στοιχεία από τα τρωκτικά θεωρούνται ικανά για την πρόβλεψη ότι το DEHP έχει την δυνητικότητα να προκαλέσει βλαβερές επιπτώσεις στην ανθρώπινη αναπαραγωγικότητα». Το 2001, το Swedish National Chemicals Inspectorate, σε παρόμοια έρευνά του δήλωσε ότι «οι συνέπειες στα όργανα αναπαραγωγής, στην γονιμότητα και στην ανάπτυξη, που εντοπίστηκαν σε διαφορετικά είδη ζώων, θεωρούνται σχετικές με αυτές στον άνθρωπο.» Τέλος, το 2002, το Health Canada's Expert Advisory Panel πάνω στο DEHP και σε ότι αφορά τα ιατρικά σκεύη, κατέληξε ότι «οι μηχανισμοί με τους οποίους η τοξικότητα επιδρά στην αναπαραγωγή και στην ανάπτυξη των τρωκτικών, φαίνεται ανάλογη και για τον άνθρωπο» (34)

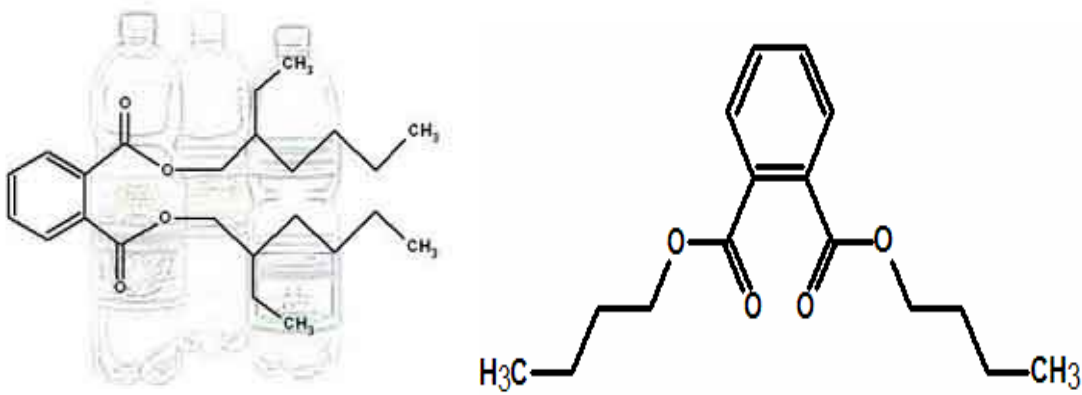
Ως προς την τοξικότητα των φθαλικών, έχουν γίνει αρκετά πειράματα σε ποντίκια και έχει εντοπιστεί ικανότητα των PAEs να αυξάνουν τις ποσότητες λίπους στο συκώτι. Αυτό υποδηλώνει επέμβαση των φθαλικών στον μεταβολισμό των λιπιδίων και σαν συνέπεια έχουν εντοπιστεί περιπτώσεις καρκίνου στο συκώτι που συνδέονται άμεσα με την ύπαρξη των PAEs. Τα συμπεράσματα αυτά όμως δεν μπορεί να εφαρμοστούν και στον άνθρωπο. Το μοναδικό που έχει

εντοπιστεί, είναι διαταραχές στον μεταβολισμό των λιπιδίων και στο συκώτι, δίχως εμφάνιση καρκινογέννησης, σε ασθενείς που τρέφονταν παρεντερικά για μεγάλο χρονικό διάστημα. (20)

Σε έρευνα των Tickner et.al. (16) γίνεται αναφορά σε όλες τις αντιδράσεις των πειραματόζωων, στην τοξικότητα των φθαλικών. Ένα από τα πιο συχνά εμφανιζόμενα συμπτώματα από έκθεση στο DEHP, είναι τα προβλήματα αναπαραγωγής που έχουν εντοπιστεί στα περισσότερα θυλαστικά. Αναφορικά, πέρα από δυσλειτουργίες στα όργανα αναπαραγωγής και στο συκώτι που προαναφέρθηκαν, έχουν εμφανιστεί τερατογενέσεις, βλάβες στα νεφρά, θάνατοι από πνευμονικό οίδημα, μείωση της λειτουργίας της καρδιάς και καρκινογενέσεις. Οι συνέπειες αυτές στον άνθρωπο δεν έχουν συσχετισθεί άμεσα με τα φθαλικά, αλλά δεν έχει αποκλειστεί με σιγουριά ο ενδεχόμενος κίνδυνος καρκινοπάθειας από την έκθεση στο DEHP.

Παρά όμως τα παραπάνω, οι θέσεις που έχουν πάρει οι μεγαλύτεροι διεθνείς οργανισμοί καθώς και κυβερνήσεις, δεν προτείνουν απαγόρευση ουσιών. Η Ευρωπαϊκή Ένωση με την απόφαση 90/420/EEC της 25 Ιουλίου 1990, δηλώνει ότι το DEHP δεν χρειάζεται να καταγραφεί ως καρκινογένης ουσία. Το 1988 η CSTE (EU Scientific Committee for Toxicity, Ecotoxicity and the Environment) κατέληξε στην υπόθεση ότι οι καρκινογενείς επιπτώσεις σχετίζονται με τον πολλαπλασιασμό μικροσωματιδίων, των *peroxisome*, στα ποντίκια. Μια καρκινογέννηση λοιπόν που βασίζεται σε αυτή την συγκεκριμένη διεργασία και εμφανίζεται στα τρωκτικά, δύσκολα θα εμφανιστεί και στον άνθρωπο. Ο οργανισμός WHO, στο διεθνές πρόγραμμα no. 13 για το DEHP, δηλώνει ότι δεν υπάρχουν επαρκή στοιχεία για να χαρακτηριστεί η ουσία αυτή ως επικίνδυνη για τον άνθρωπο. Όμοια στάση εξέφρασε και η καναδική κυβέρνηση το 1994, ενώ το αμερικάνικο συνέδριο για την κυβερνητική βιομηχανική υγιεινή έχει κατατάξει το DEHP, ως καρκινογενές μόνο για τα ζώα. Το 1981 τέλος, η IARC (International Agency for Research into Cancer)

κατέληξε και αυτή στο ίδιο συμπέρασμα. (31) Στην εικόνα 3 δίνεται η χημική δομή του DEHP, καθώς και αυτή του DBP.



Εικόνα 3. Δομή των DEHP και DBP, αντίστοιχα

Πέρα από την μεμονωμένη δράση και τοξικότητα των φθαλικών, αυτά συγκαταλέγονται σε μια ομάδα χημικών χαρακτηριζόμενη ως EDCs (Endocrine Disrupting Chemicals), τα οποία ως συνεργιστικό αποτέλεσμα έχουν την πρόκληση ορμονικών διαταραχών στον άνθρωπο. Η παραπάνω ομάδα εντοπίζεται σε βιομηχανικά υγρά απόβλητα και εκτός από τα φθαλικά περιλαμβάνει διοξίνες, PCBs, PBBs και κάποιες φαινόλες. Τα αποτελέσματα στην ανθρώπινη υγεία μπορεί να είναι πολύ πιο καταστροφικά, όταν οι φθαλικοί εστέρες έχουν παράλληλη δράση με κάποιο άλλο χημικό της κατηγορίας αυτής. Οι ορμονικές δυσλειτουργίες που προκαλούνται δεν έχουν πάντα άμεσα αποτελέσματα στον άνθρωπο, παρά φαίνονται μετά από μακροχρόνια έκθεση.

Σαν άμεσο αποτέλεσμα της αύξησης των συνθετικών οργανικών χημικών που απελευθερώνονται στο περιβάλλον και αναφέρεται ότι δυνητικά ανήκουν στα EDCs, απαιτείται αυστηρός χαρακτηρισμός των υδατικών αποβλήτων. Έτσι η Ευρωπαϊκή Ένωση εξέδωσε την «μαύρη λίστα» 132 χημικών ουσιών που

θεωρούνται επικίνδυνες αν απελευθερωθούν στο υδατικό περιβάλλον (Κανονισμός 76/464/CEE) και το 1996 ένας νέος κανονισμός (96/61/EC), στα πλαίσια του Integrated Pollution Prevention Control, διευρύνει το πεδίο των ουσιών που πρέπει να ελέγχονται. Οι φθαλικοί εστέρες συμπεριλαμβάνονταν στην πρώτη λίστα των 132 επικίνδυνων ουσιών. Παράλληλα και η US EPA έχει κάνει σχετικές ενέργειες, ενώ η Food Quality Protection Act και η Safe Drinking Water Act Amendments, από το 1996 και έπειτα, απαιτεί από την EPA να ασκήσει έρευνα για το πόσο εύκολα μπορούν τα EDCs να εισέλθουν στην τροφική αλυσίδα. (34)

2.7 Αποικοδόμηση των φθαλικών στο περιβάλλον

Η αποικοδόμηση των PAEs λαμβάνει χώρα με τρεις βασικούς μηχανισμούς : την υδρόλυση, την φωτοαποδόμηση και την βιοαποικοδόμηση. Παρά το γεγονός όμως ότι αυτές οι ενώσεις είναι αρκετά δεκτικές στην υδρόλυση, ο ρυθμός αυτής, κατώ από τυπικές συνθήκες περιβάλλοντος, είναι τόσο μικρός, που καθιστά αυτή την διεργασία μη υπολογίσιμη. (25) Τα προϊόντα της υδρόλυσης είναι ένα οξύ και μια αλκοόλη και για να καταλήξει ο φθαλικός εστέρας εκεί, ακολουθούνται δυο στάδια αποικοδόμησης. Αρχικά παράγεται ο μονο-εστέρας και ένα ελεύθερο τμήμα αλκοόλης και στο δεύτερο στάδιο δημιουργείται η δεύτερη αλκοόλη και το φθαλικό οξύ. Η όλη διεργασία επιταχύνεται είτε από οξύ, είτε από βάση, καθώς και σε ορισμένες περιπτώσεις τον ρόλο του καταλύτη παίζουν μεταλλικά ιόντα, ανιόντα ή οργανικές ουσίες.

Οι φθαλικοί εστέρες υδρολύονται, όπως ήδη αναφέρθηκε, κάτω από αμελετάιους ρυθμούς και σε συνθήκες περιβάλλοντος με ουδέτερο pH. Είναι βέβαια δυνατό να πραγματοποιηθεί η υδρόλυση κάτω από όξινο περιβάλλον, αλλά η ταχύτητά της είναι τουλάχιστον τέσσερις τάξεις μεγέθους μικρότερη, από την αντίστοιχη διεργασία σε αλκαλικό περιβάλλον. Ακόμα όμως και στην δεύτερη αυτή περίπτωση, οι ρυθμοί που μετρήθηκαν από τον Wolfe et.al. (1980), είναι απογοητευτικοί. Καθώς αυξάνει το μέγεθος της αλυσίδας της αλκοόλης, μειώνονται οι ρυθμοί και ταυτόχρονα αυξάνονται οι χρόνοι ημιζωής. Κάποιες ενδεικτικές τιμές χρόνων ημιζωής, κάτω από αυτές τις συνθήκες είναι 3 χρόνια για το DMP, πάνω από 100 ημέρες για το BBP (Gledhill et.al. 1980) και έως και 2000 χρόνια για το DEHP. Κάτω από αυτά τα δεδομένα λοιπόν δεν μπορεί να χαρακτηριστεί ως μια ικονοποιητική διεργασία απομάκρυνσης των φθαλικών από το περιβάλλον. (6)

Αποτελεσματικότερη ως προς την αποικοδόμηση των φθαλικών εστέρων, δείχνει να είναι η φωτοαποδόμηση που λαμβάνει χώρα στην ατμόσφαιρα, μιας και αυτή που γίνεται σε υδάτινο περιβάλλον δεν διαφέρει αισθητά από την υδρόλυση. Ο χρόνος ημιζωής μάλιστα για το BBP όταν φωτολύεται σε υδατικό περιβάλλον βρέθηκε μεγαλύτερος από 100 ημέρες, όπως δηλαδή είχε υπολογισθεί και στην περίπτωση της υδρόλυσης. Συγκεκριμένα για 1 mg/lit διαλύματος BBP που έμεινε εκτεθειμένο στον ήλιο, χρειάστηκαν 28 ημέρες για να παρατηρηθεί αποικοδόμησή του κατά 5%. Ο μέγιστος χρόνος ημιζωής που υπολογίστηκε από τον Wolfe για όλους τους φθαλικούς εστέρες, όταν φωτολύονται κοντά στην επιφάνεια, είναι 144 ημέρες.

Ο τρόπος με τον οποίο λαμβάνει χώρα η φωτόλυση σε υδατικό περιβάλλον, συνδέεται με την απορρόφηση UV ακτινοβολίας από τον ήλιο, σε μήκη κύματος από 290 έως 400nm. Μικρότερα μήκη κύματος δεν παρατηρούνται, καθώς αυτά φθίνουν κατά το πέρασμά τους μέσα από την ατμόσφαιρα, αλλά κυρίως μέσα από το νερό. Μεγαλύτερα και πάλι δεν φθάνουν μέχρι το σημείο που λαμβάνει χώρα η φωτόλυση, γιατί χάνουν αρκετή ενέργεια με την διάσπαση των ομοιοπολικών δεσμών. Η διεργασία μπορεί να επιτευχθεί τόσο με άμεσους, όσο και με έμμεσους μηχανισμούς. Άμεση θεωρείται η υδρόλυση όταν γίνεται απ'ευθείας απορρόφηση ακτινοβολίας από την ουσία και έμμεση όταν η UV ακτινοβολία απορροφάται από φυσικές ουσίες όπως το νερό με την μορφή ενεργοποιημένων σωματιδίων όπως είναι στοιχειακό οξυγόνο ή οι υδρόξυ ρίζες που αντιδρούν με τους φθαλικούς εστέρες.

Σε αντίθεση όμως με τις 144 ημέρες ημιζωής που επιτυγχάνονται με την φωτόλυση σε υδατικό περιβάλλον, για το DEHP υπολογίστηκε μόλις 1 ημέρα χρόνου ημιζωής, όταν αυτό φωτοδιασπάσθηκε στην ατμόσφαιρα. Η αντίδραση με υδρόξυ ρίζες, είναι η πιο διαδεδομένη μέθοδος φωτοδιάσπασης οργανικών μολυντών στον αέρα. Τα πειράματα έχουν οδηγήσει στο συμπέρασμα πως όσο αυξάνεται η αλυσίδα των αλκυλίων, τόσο αυξάνεται και η ευαισθησία των φθαλικών στην φωτοοξείδωση.(6) Στον πίνακα 12, δίνονται συγκριτικά οι χρόνοι

ημιζωής για κάποια από τα πιο διαδεδομένα φθαλικά, σε υδρόλυση και φωτοοξειδωση. Στην υδρόλυση δίνονται σε έτη, ενώ για την φωτοοξειδωση σε ημέρες.

Πίνακας 12. Σύγκριση χρόνων ημιζωής στην υδρόλυση και την φωτοοξειδωση

Φθαλικός εστέρας	Χρόνοι ημιζωής υδρόλυσης (έτη)	Χρόνοι ημιζωής φωτοοξειδωσης (ημέρες)
DMP	3.2	9.3-93
DEP	8.8	1.8-18
DBP	22	0.6-6.0
BBP	>0.3	0.5-5.0
DOP	107	0.3-3.0
DEHP	2000	0.2-2.0
DINP	157	0.2-2.0

Η βιοαποικοδόμηση θεωρείται ο κυρίαρχος μηχανισμός αποικοδόμησης των φθαλικών σε επεξεργασίες υγρών αποβλήτων, σε επιφανειακά νερά, εδάφη και ιζήματα. Το μείζον πρόβλημα είναι το γεγονός ότι φθαλικά με υψηλό μοριακό βάρος παρουσιάζουν ανεπαρκή διαλυτότητα στο νερό, η οποία οδηγεί στην απορρόφησή τους από το έδαφος και τα ιζήματα, γεγονός που επηρεάζει την βιοαποικοδόμηση τους. Έχει εντοπιστεί όμως ότι διαλυτές χουμικές ουσίες του εδάφους συνδέονται ισχυρά με τους φθαλικούς εστέρες, ευνοώντας την διαλυτότητά τους και μειώνοντας τον βαθμό απορρόφησής τους από το έδαφος.(25)

Η βιοαποικοδόμηση επιτυγχάνεται με την βοήθεια βακτηρίων και ακτινομηκόντων που αποικοδομούν τόσο τους φθαλικούς εστέρες, όσο και τις ενδιάμεσα σχηματιζόμενες ουσίες, ενώ λαμβάνει χώρα όχι μόνο κάτω από αερόβιες αλλά και κάτω από αναερόβιες συνθήκες. Η βιοαποικοδόμηση είναι αποτελεσματικότερη στην περίπτωση όπου συμμετέχουν ποικίλοι πλυθησμοί

μικροβίων, παρόλο που υπάρχουν μικρόβια που δρώντας μεμονωμένα έχουν ίδια αποτελέσματα.

Έρευνα σε μεγάλο βαθμό έχει πραγματοποιηθεί για τον προσδιορισμό του βασικού δρόμου αερόβιου και αναερόβιου μεταβολισμού των φθαλικών. Η επικρατέστερη λοιπόν άποψη αναφέρεται στην αρχική υδρόλυση του εστέρα, προς σχηματισμό μονοεστέρα και της αντίστοιχης αλκοόλης. Στην συνέχεια η διαδικασία διαφοροποιείται ανάλογα με το αν πρόκειται για αερόβια βιοαποικοδόμηση ή για αναερόβια. Στην πρώτη περίπτωση ακολουθεί περαιτέρω ενζυματική αποικοδόμηση του μονοεστέρα, μέσω φθαλικού οξέως, το οποίο θα δώσει 3,5 ή 4,5 διυδροξή φθαλικό. Η διάσπαση της αρωματικής αλυσίδας της τελευταίας ένωσης, μπορεί να πραγματοποιηθεί με δυο διαφορετικούς μηχανισμούς όπου τελικό προϊόν και στις δυο περιπτώσεις είναι το διοξείδιο του άνθρακα, συνοδευόμενο από οξικό οξύ. Στην περίπτωση του αναερόβιου καταβολισμού ακολουθείται και πάλι αποικοδόμηση του μονοεστέρα προς φθαλικό οξύ, το οποίο στην συνέχεια αποικοδομείται όμοια με τον εστέρα του βενζοϊκού οξέως, καταλήγοντας σε οξικό οξύ, υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα. (6)

Πλήθος τυποποιημένων και μη μεθόδων, έχουν χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό της πρωτογενούς και ολικής βιοαποικοδόμησης των φθαλικών. Οι έρευνες μπορούν να διαιρεθούν σε κατηγορίες εξαρτώμενες από την φύση των δειγμάτων τα οποία είναι τόσο τα υγρά απόβλητα, όσο και καθαρό νερό, εδάφη και ιζήματα. Τα πειράματα που αφορούν την εκτίμηση της πρωτογενούς βιοαποικοδόμησης, βασίζονται στην απ' ευθείας μέτρηση με GC ή HPLC μεθόδους, της εξαφάνισης του προς μελέτη φθαλικού εστέρα. Αντίστοιχα η αποτίμηση της ολικής βιοαποικοδόμησης, πραγματοποιείται με την μέτρηση του CO₂ ή του οξυγόνου (O₂) που καταναλώνεται στην περίπτωση αερόβιων διεργασιών και με την μέτρηση του μεθανίου (CH₄) στην περίπτωση αναερόβιων.

Στον ρυθμό βιοαποικοδόμησης, ρόλο παίζει αφενός το μέγεθος της αλυσίδας του μορίου και αφετέρου η θερμοκρασία κάτω από την οποία γίνεται η

βιοαποικοδόμηση. Ενδεικτικά, οι χρόνοι ημιζωής που έχουν υπολογισθεί για το DEHP κυμαίνονται μεταξύ 12 και 78 ημερών για ολική βιοαποικοδόμηση, ενώ για πρωτογενή βιοαποικοδόμηση υπολογίζεται ότι είναι έως και μια τάξη μεγέθους χαμηλότερα.(6) Όπως έχει ήδη αναφερθεί, το DEHP εμφανίζεται να είναι η πιο δύσκολα βιοαποικοδομούμενη ουσία, όπου δύναται να βρίσκεται σε ποσοστό 75-90% στο έδαφος, μετά από 6 μήνες επώασής του σε συνθήκες δωματίου. Αερόβιες θερμοφιλικές διεργασίες, δύναται να μειώσουν τις συγκεντρώσεις του DEHP στα υγρά απόβλητα. Για παράδειγμα κάτω από αυτές τις συνθήκες, παρατηρήθηκε μείωσή του κατά 45% μέσα στις πρώτες 24 ώρες και κατά 70%, μέσα στις επόμενες 96. Στην περίπτωση βιοαποικοδόμησης των φθαλικών κάτω από αναερόβιες συνθήκες, τα DMP και DBP αποικοδομούνται πολύ γρήγορα. Παρατηρήθηκε απομάκρυνση αυτών πάνω από 90% μέσα σε λιγότερο από 4 και 7 ημέρες, αντίστοιχα. Για το DOP όμως ο ρυθμός ήταν αρκετά μικρότερος και στο χρονικό διάστημα των 7 ημερών, απομακρύνθηκε μόλις το 20% της ουσίας.(25)

References

- (1) Psillakis E., Kalogerakis N., Hollow-fibre liquid-phase microextraction of phthalate esters from water, *J. Chromatogr., A*, 999, 145-153, (2003)
- (2) Earls A.O., Axford J.H., Braybrook J.H., Gas chromatography-mass spectrometry determination of the migration of phthalate plasticisers from polyvinyl chloride toys and childcare articles, *J. Chromatogr., A*, 983, 237-246, (2003)
- (3) Luks-Betlej K., Popp P., Janoszka B., Paschke H. , Solid-phase microextraction of phthalates from water , *J. Chromatogr. A*, 938, 93-101, (2001)
- (4) Commission of the European communities, Green Paper - Environmental issues of PVC, *COM(2000) 469 FINAL*
- (5) Penalver A.,Pocurull E., Borrull F.,Marce R.M., Determination of phthalate esters in water samples by solid-phase microextraction and gaschromatography with mas spectrometric detection, *J. Chromatogr., A*, 872, 191-201, (2000)
- (6) Staples C.A., Peterson D.R., Parkerton T.F., Adams W.J., The environmental fate of phthalate esters: A literature review, *Chemosphere* 35, 667-749, (1997)
- (7) Marvin M.L.,Lopez J.,Sanchez J.,Vilaplana A.,Nez J., Analysis of potentially toxicphthalate plasticizers used in toy manufacturing, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*,60, 68-73, (1998)
- (8) Bouma K., Schakel D.J., Migration of phthalates from PVC toys into saliva simulant by dynamic extraction, *Food Addit. Contam.*,19, 602-610, (2002)
- (9) Wilkinson C.F.,Lamb IV J.C., The Potential health Effects of Phthalate Esters in Children's Toy's: a Review and Risk Assessment, *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 30, 140-155, (1999)
- (10) Simoneau C., Hannaert P., Stability testing of selected plastics additives for food contact in EU aqueous, fatty and alternative simulants, *Food Addit. Contam.*, 16, 197-206, (1999)

- (11) Petersen J.H., Breindahl T., Plasticizers in total diet samples, baby food infant formulae, *Food Addit. Contam.*, 17, 133-14, (2000)
- (12) Tsumura Y., Ishimitsu S., Kaihara A., Yoshii K., Nakamura Y., Tonogai Y., Di(2-ethylhexyl) phthalate contamination of retail packed lunches caused by PVC gloves used in the preparation of foods, *Food Addit. Contam.*, 18, 569-579, (2001)
- (13) Summerfield W., Cooper I., Investigation of migration from paper and board into food-development of methods for rapid testing, *Food Addit. Contam.*, 18, 77-88, (2001)
- (14) Hirayama K., Tanaka H., Kawana K., Tani T., Nakazawa H., Analysis of plasticizers in cap-sealing resins for bottled foods, *Food Addit. Contam.*, 18, 357-362, (2001)
- (15) Aurela B., Kulmala H., Soderhjelm L., Phthalates in paper and board packaging and their migration into Tenax and sugar, *Food Addit. Contam.*, 12, 571-577, (1999)
- (16) Tickner J.A., Schettler T., Guidotti T., McCally M., Rossi M., Health risks posed by use of di-2-ethylhexyl phthalate (DEHP) in PVC medical devices: a critical review, *Am J Ind Med* 39, 100-111, (2001)
- (17) Messori M., Toselli M., Fabbri P., Pasquali L., Nannarone S., Prevention of plasticizer leaching from PVC medical devices by using organic-inorganic coatings, *Polymer* 45, 805-813, (2004)
- (18) Wahl H.G., Hoffmann A., Haring H-U, Liebich H.M., Identification of plasticizers in medical products by a combined direct thermodesorption-cooled injection system and gas chromatography-mass spectrometry, *J. Chromatogr., A*, 847, 1-7, (1999)
- (19) Joseph Di Gangi, Phthalates in PVC medical products from 12 countries, 1999.
- (20) Kambia K., Dine T., Gressier B., Bah S., Germe A.-F., Luyckx M., Brunet C., Michaud L., Gottrand F., Evaluation of childhood exposure to di(2-ethylhexyl)

phthalate from perfusion kits during long-term parenteral nutrition, *Int. J. Pharm* 262, 83-91, (2003)

(21) Vitali M., Guidotti M, Macilenti G., Cremisini C., Phthalate esters in freshwaters as markers of contamination sources- A site study in Italy, *Environment International* 23, 337-347, (1997)

(22) Marttinen S.K., Kettunen R.H., Sormunen K.M., Rintala J.A., Removal of bis(2-ethylhexyl) phthalate at a sewage treatment plant, *Water Res.* 37, 1385-1393, (2003)

(23) Petersen S.O., Henriksen K., Mortensen G.K., Krogh P.H., Brandt K.K., Sorensen J., Madsen T., Petersen J., Gron C., Recycling of sewage sludge and household compost to arable land: fate and effects of organic contaminants, and impact on soil fertility, *Soil & Tillage Research* 72, 139-152, (2003)

(24) Alatraste-Mondragon F., Iranpour R., Ahring B.K., Toxicity of di-(2-ethylhexyl) phthalate on the anaerobic digestion of wastewater sludge, *Water Res.* 37, 1260-1269, (2003)

(25) A. Gomez-Hens, M.P. Aguilar-Caballos, Social and economic interest in the control of phthalic acid esters, *Trends in analytical chemistry*, 22, 847-857, (2003)

(26) M. Castillo, D. Barcelo, A.S. Pereira, F.R. Aquino Neto, Characterization of organic pollutants in industrial effluents by high-temperature gas chromatography-mass spectrometry, *trends in analytical chemistry*, 18, 26-36, (1999)

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

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

(29) Staples A.Charles, Parkerton F. Thomas, Peterson R. Dennis, A risk assessment of selected phthalate asters in North American and Western European surface waters, *Chemosphere* 40, 885-891, (2000)

- (30) Hermann Fromme, Thomas Kuchler, Thomas Otto, Konstanze Pilz, Josef Muller, Andrea Wenzel, Occurrence of phthalates and bisphenol A and F in the environment, *Water Res.* 36, 1429-1438, (2002)
- (31) Cadogan D.F., Health and environmental effects of phthalate plasticisers for poly(vinyl chloride) - an update, *Plastics Rubber and Composites* v.28, No.10, (1999)
- (32) Marvin M.L., Lopez J., Sanchez J., Vilaplana A., Nez J., Analysis of potentially toxic phthalate plasticizers used in toy manufacturing, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 60, 68-73, (1998)
- (33) Lau Oi-Way, Wong Siu-Kay, Determination of plasticisers in food by gas chromatography-mass spectrometry with ion-trap mass detection, *J. Chromatogr., A*, 737, 338-342, (1996)
- (34) Health Care Without Harm, Aggregate exposure to phthalates in humans, 2002
- (35) Castillo Montserrat, Barcele Damia, Analysis of industrial effluents to determine endocrine-disrupting chemicals, *trends in analytical chemistry*, 16, 574-581, (1997)
-