

ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΔΥΤΙΚΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ

Σχολή Γεωπονικών Επιστημών
Τμήμα Γεωπονίας

**Παρουσία και εκτίμηση κινδύνου των φθαικών
εστέρων στο χώμα από θερμοκήπια με πλαστικό φιλμ
κάλυψης**

Καρτσαμπά Σταματία

A.M.: fg31583

Φλώρινα, 2023

Πτυχιακή Εργασία

**Παρουσία και εκτίμηση κινδύνου των φθαλικών
εστέρων στο χόμα από θερμοκήπια με πλαστικό φιλμ
κάλυψης**

Της φοιτήτριας:

Καρτσαμπά Σταματίας

Επιβλέπων καθηγητής:

Μπέσης Αθανάσιος

Φλώρινα, 2023

Δήλωση μη λογοκλοπής

Δηλώνω υπεύθυνα και γνωρίζοντας τις κυρώσεις του Ν. 2121/1993 περί Πνευματικής Ιδιοκτησίας, ότι η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία είναι εξ ολοκλήρου αποτέλεσμα δικής μου ερευνητικής εργασίας, δεν αποτελεί προϊόν αντιγραφής ούτε προέρχεται από ανάθεση σε τρίτους. Όλες οι πηγές που χρησιμοποιήθηκαν (κάθε είδους, μορφής και προέλευσης) για τη συγγραφή της περιλαμβάνονται στη βιβλιογραφία.

Ονοματεπώνυμο

Υπογραφή

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου, κύριο Αθανάσιο Μπέση, για τις πολύτιμες συμβουλές του κατά την συγγραφή της παρούσας πτυχιακής εργασίας. Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου για όλη τους την στήριξη σε όλη τη διάρκεια των φοιτητικών μου χρόνων.

Εισαγωγή

Αποτελεί γεγονός πως στη σημερινή εποχή γίνεται τεράστια χρήση πλαστικών ειδών με σκοπό την αντικατάσταση υλικών όπως γυάλινα, χάρτινα και μεταλλικά, τα οποία παρουσιάζουν δυσκολία κατά τη χρήση τους, ενώ παράλληλα αυξάνουν το κόστος παραγωγής. Ωστόσο, τα πλαστικά αυτά φέρουν κάποιες ενώσεις, τους πλαστικοποιητές, με σκοπό να προσδώσουν ευκαμψία και ανθεκτικότητα. Ειδικά στον τομέα των τροφίμων, έχει παρατηρηθεί πως γίνεται τεράστια χρήση πλαστικών συσκευασιών και αυτό οδηγεί στη διερεύνηση των πιθανών επιπτώσεων που ενδεχομένως να προκαλέσουν αυτές οι ενώσεις στην υγεία των καταναλωτών. Εκτός από τις πλαστικές σακούλες, οι φθαλικές ενώσεις βρίσκονται σε εκατοντάδες προϊόντα, όπως δάπεδα βινυλίου, λιπαντικά έλαια και προϊόντα προσωπικής περιποίησης (σαπούνια, σαμπουάν, σπρέι μαλλιών).

Στην παρούσα πτυχιακή εργασία γίνεται λόγος για τους φθαλικούς εστέρες και στην ανίχνευση των πιο σημαντικών μελών τους σε δείγματα χόματος. Στο πρώτο κεφάλαιο της παρούσας εργασίας γίνεται αναφορά στους φθαλικούς εστέρες, στις χρήσεις τους, στον τρόπο μετανάστευσης τους, στην παρουσία τους στο περιβάλλον και στην ατμόσφαιρα, στις επιπτώσεις που έχουν στην υγεία των ανθρώπων, αλλά και στη νομοθεσία αναφορικά με τη χρήση τους. Στη συνέχεια, στο δεύτερο κεφάλαιο παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των φθαλικών εστέρων στο χώμα, η στατιστική ανάλυση των δεδομένων και η εκτίμηση έκθεσης και κινδύνου για την υγεία.

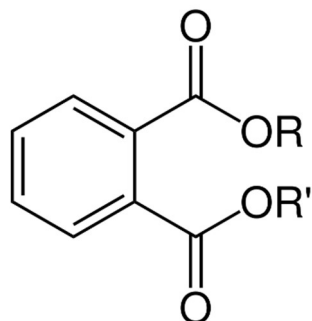
Περιεχόμενα

Δήλωση μη λογοκλοπής.....	3
Ευχαριστίες.....	4
Εισαγωγή.....	5
Κεφάλαιο 1 ^ο Φθαλικοί εστέρες.....	7
1.1. Ορισμός.....	7
1.2. Χρήσεις φθαλικών εστέρων.....	8
1.3. Φθαλικοί εστέρες ως πλαστικοποιητές.....	9
1.4. Είδη και χημικές δομές των φθαλικών εστέρων.....	11
1.4.1. Φθαλικός δις(2- αιθυλεξυλ)εστέρας (DEHP).....	11
1.4.2. Φθαλικός διβουτυλεστέρας (DBP).....	13
1.4.3. Φθαλικός βενζυλοβουτυλεστέρας (BBP).....	14
1.4.4. Φθαλικός διμεθυλεστέρας (DMP).....	16
1.4.5. Φθαλικός διαιθυλεστέρας (DEP).....	17
1.4.6. Φθαλικός δι-η-οκτυλεστέρας (DNOP).....	19
1.5. Παρουσία φθαλικών εστέρων στο περιβάλλον.....	21
1.6 Τοξικότητα φθαλικών εστέρων.....	23
1.7. Επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία.....	25
1.8. Νομοθεσία.....	26
2 ^ο Ανάλυση των δεδομένων, αποτελέσματα και συζήτηση.....	29
2.1 Σκοπός της εργασίας.....	29
2.2 Παρουσία φθαλικών εστέρων στο χώμα θερμοκηπιακών καλλιεργείων.....	29
2.3 Προφίλ των PAEs.....	33
2.4 Αξιολόγηση μη καρκινικού και καρκινικού κινδύνου.....	34
Συμπεράσματα.....	39
Κατάλογος πινάκων.....	40
Κατάλογος εικόνων.....	40
Κατάλογος διαγραμμάτων.....	40
Βιβλιογραφικές πηγές.....	41

Κεφάλαιο 1^ο Φθαλικοί εστέρες

1.1. Ορισμός

Οι εστέρες του 1,2-βενζοδικαρβοξυλικού οξέος, ή αλλιώς φθαλικοί εστέρες (phthalate esters, PAEs) (Εικόνα 1), είναι μία κατηγορία χημικών ενώσεων που χρησιμοποιούνται για την μετατροπή του πολυβινυλοχλωριδίου (PVC) από σκληρό σε ευλύγιστο πλαστικό (Διαμαντίδου, 2018' Καβούρη, 2020 Κατσικαντάμη, 2014' Χατζηδάκης, 2017' Baloyi et al., 2021). Όπως αναφέρει η USEPA (2010) πρόκειται για εστεροποιημένα βενζολοδικαρβοξυλικά οξέα, με πλευρικές ομάδες (OR και OR') που φέρουν από 1 έως 13 άτομα άνθρακα (Διαμαντίδου, 2018). Άξιο αναφοράς είναι πως ο όρος "φθαλικοί" προέρχεται από το φθαλικό οξύ. Όταν προστίθενται σε πλαστικά, οι φθαλικές ενώσεις επιτρέπουν στα μακρομόρια πολυβινυλίου να γλιστρούν μεταξύ τους. Οι φθαλικές ενώσεις εμφανίζουν μικρή διαλυτότητα στο νερό, υψηλή διαλυτότητα σε έλαια και χαμηλή πτητικότητα (Καβούρη, 2020' Θεοδοροπούλου, 2004). Είναι άχρωμα, άοσμα υγρά που παράγονται από την αντίδραση ενός φθαλικού ανυδρίτη με μία κατάλληλη αλκοόλη (με συνήθως 6 ως 13 άνθρακες) (Διαμαντίδου, 2018' Καβούρη, 2020' Κατσικαντάμη, 2014).



Εικόνα 1: Βασική χημική δομή φθαλικών εστέρων

Πηγή: Διαμαντίδου, 2018

Επίσης, οι φθαλικοί εστέρες χρησιμοποιούνται από το 1930 έως και σήμερα για την κατασκευή πλαστικών, αλλά και ως πρόσθετο υλικό στα χρώματα, τα λιπαντικά, τα συγκολλητικά, τα εντομοκτόνα, τη συσκευασία και τα καλλυντικά (Διαμαντίδου, 2018' Καβούρη, 2020' Κατσικαντάμη, 2014' Al-Saleh & Elkhatib, 2016). Αξίζει να ειπωθεί πως η παγκόσμια παραγωγή φθαλικών ενώσεων αυξάνεται με ταχύτατους ρυθμούς, καθώς το 1975 είχαν καταγραφεί 1,8 εκατομμύρια τόνους, 6,2 εκατομμύρια τόνους το 2009 και πάνω από 12 εκατομμύρια τόνους το 2016 (Διαμαντίδου, 2018).

1.2. Χρήσεις φθαλικών εστέρων

Οι φθαλικές ενώσεις χρησιμοποιούνται ως (Kumari & Pulimi, 2023' Shi et al., 2019' Διαμαντίδου, 2020' Καβούρη, 2020, Χατζηδάκης, 2017' Li et al., 2016):

- διαλύτες σε χρώματα
- σταθεροποιητές
- διαμορφωτές ταινίας (films)
- λιπαντικά
- κλασέρ
- γαλακτωματοποιητές

Επιπλέον οι τελικές εφαρμογές περιλαμβάνουν (Διαμαντίδου, 2020' Καβούρη, 2020, Χατζηδάκης, 2017):

- οικοδομικά υλικά
- στιλβωτικές ουσίες καρφιών
- απορρυπαντικά
- βερνίκια ξύλου
- συσκευασίες
- παιδικά παιχνίδια
- πλαστελίνη
- κεριά
- βαφές
- μελάνια εκτύπωσης
- επιστρώσεις φαρμακευτικών προϊόντων και προϊόντων διατροφής
- κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα

Εκτός από τα παραπάνω οι φθαλικοί εστέρες χρησιμοποιούνται επίσης σε (Διαμαντίδου, 2020' Καβούρη, 2020, Χατζηδάκης, 2017):

- πλαστικά δολώματα αλιείας
- καλλυντικά
- αρώματα
- βερνίκια νυχιών
- υγρό σαπούνι
- σπρέι μαλλιών
- εντομοκτόνα
- κουρτίνες μπάνιου
- ταπετσαρίες βινυλίου
- κόλλες
- πλακάκια δαπέδου
- συσκευασίες τροφίμων
- ηλεκτρονικά προϊόντα
- ιατρικές εφαρμογές

1.3. Φθαλικοί εστέρες ως πλαστικοποιητές

Οι φθαλικοί εστέρες χρησιμοποιούνται τις περισσότερες φορές ως πλαστικοποιητές του πολυβινυλοχλωριδίου (PVC) (Daniels, 2008' Godwin, 2011' Διαμαντίδου, 2018' Cheng-Di et al, 2020' Staples, 2011' Li et al., 2016). Αναλυτικότερα, οι πλαστικοποιητές (plasticizers) αποτελούν χημικές ενώσεις, τις οποίες προσθέτουν στα πλαστικά με σκοπό την αύξηση της ευκαμψίας και τη μείωση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης, δίχως να παρουσιαστεί αλλαγή στη χημική φύση του υλικού. Αυτές οι ιδιότητες διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στο να παραχθεί το πλαστικό αλλά και να μορφοποιηθεί έπειτα σε καλούπια (Fasano et al., 2012' Navaro et al., 2010' Διαμαντίδου, 2018' Ευγενίου, 2019).

Οι συγκεκριμένες ενώσεις προστίθενται σε αναλογίες 1-50%, με σκοπό να γίνουν τα πλαστικά μαλακά και εύκαμπτα (Διαμαντίδου, 2018). Άξιο αναφοράς είναι πως δίχως πλαστικοποιητές τα πλαστικά θα ήταν εύθρυπτες και σκληρές ουσίες. Δεν είναι απλά πρόσθετα

πλαστικών, αλλά ουσίες που καθορίζουν δραστικά τις φυσικών ιδιοτήτων των πλαστικών. Συνδυάζουν έναν αριθμό ιδιοτήτων, οι οποίες είναι οι εξής (Χατζηδάκης, 2017):

- ❖ Υψηλό σημείο βρασμού και εξαιρετικά μικρή πτητικότητα στις θερμοκρασίες κανονικής χρήσης των πλαστικών προϊόντων
- ❖ Πλήρη ανάμειξη με τα πολυμερή και μηδαμινή διαλυτότητα στο νερό
- ❖ Χημική σταθερότητα
- ❖ Πρέπει να είναι ουσίες κατά το δυνατόν άοσμες και μη τοξικές, ιδιαίτερα όταν τα πλαστικά προϊόντα στα οποία υπεισέρχονται πρόκειται να έρθουν σε επαφή με τροφές (π.χ. φιάλες λαδιών, αναψυκτικών) ή όταν χρησιμοποιούνται σε ιατρικές εφαρμογές (π.χ. σκεύη και σωληνώσεις μεταγγίσεων και αιμοκάθαρσης)
- ❖ Εύκολη παρασκευή σε καθαρή κατάσταση, χαμηλό κόστος.

Οι φθαλικοί εστέρες λοιπών ενσωματώνονται μέσα στο PVC και προσδίδουν ευκαμψία και πλαστικότητα σε πλαστικά που είναι σκληρά (Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks, 2007' Calafat, 2006' Διαμαντίδου, 2018). Ωστόσο, οι ενώσεις αυτές παρουσιάζουν ασθενή πρόσδεση στο πλέγμα του PVC (δεσμοί Van der waals). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα οι φθαλικοί εστέρες να «μεταναστεύουν», δηλαδή να αποβάλλονται από το υλικό σε μεγάλο ποσοστό (Hou et al., 2021' Liu et al., 2020' Fasano et al., 2012). Συνεπώς μέσω της «μετανάστευσης» μεταφέρονται στο περιβάλλον (νερό, χώμα, σωματίδια, αέρα, τροφές) γεγονός που μπορεί να προκαλέσει δυσμενείς επιπτώσεις στον ανθρώπινο οργανισμό (Hou et al., 2021' Ma et al., 2019' Huang et al., 2021' Διαμαντίδου, 2018' Κατσικαντάμη, 2014).

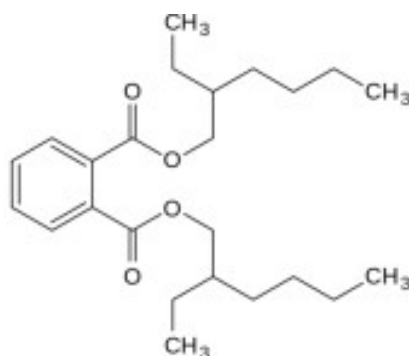
Αναφορικά με τον βαθμό μετανάστευσης των PAEs από την πλαστική ύλη στο περιβάλλον εξαρτάται από (Baranenko et al., 2021' Liu et al., 2020):

- την συγκέντρωση στο πλαστικό
- τον συνολικό χρόνο επαφής
- την θερμοκρασία του περιβάλλοντος
- το είδος του πλαστικού, τις φυσικές και χημικές ιδιότητες του πολυμερούς, τη δομή του στον χώρο, εάν οι πολυμερείς αλυσίδες είναι διακλαδισμένες ή όχι, αν αυτές έχουν ορισμένη διάταξη ή όχι στον χώρο κ.λπ.
- τις φυσικοχημικές ιδιότητες των PAEs

1.4. Είδη και χημικές δομές των φθαλικών εστέρων

1.4.1. Φθαλικός δις(2- αιθυλεξυλ)εστέρας (DEHP)

Ο φθαλικός δις(2- αιθυλεξυλ)εστέρας, C₆H₄ (C₂₄H₃₈O₄) (Εικόνα 2) αποτελεί τον PAEs με τη μεγαλύτερη χρήση σε παγκόσμιο επίπεδο (Κατσικαντάμη, 2014' Silano et al., 2019). Ευρέως είναι γνωστός με την ονομασία φθαλικός διοκτυλεστέρας (DOP), ωστόσο δεν θα πρέπει να συγχέεται με τον φθαλικό δι-η-οκτυλεστέρα (di-n-octyl-phthalate, DNOP) (Silano et al., 2019' Διαμαντίδου, 2018' Καβούρη, 2020' Κατσικαντάμη, 2014' Χατζηδάκης, 2017' Θεοδωροπούλου, 2004' Καταϊφτσή, 2017' Ευγενίου, 2019).



Εικόνα 2: Χημική δομή φθαλικού δις(2- αιθυλεξυλ)εστέρα (DEHP)

Πηγή: Huang et al., 2013

Είναι ένα ασταθές, άχρωμο υγρό, το οποίο δεν διαλύεται στο νερό και είναι χαμηλής πηκτικότητας σε θερμοκρασία δωματίου (Silano et al., 2019). Πρόκειται ουσιαστικά για έναν διαλύτη για ρητίνες βυνιλίου, αιθυλικής κυτταρίνης και νιτρικής κυτταρίνης. Ακόμη, ο DEHP είναι διαλυτός σε αλειφατικούς και αρωματικούς υδρογονάνθρακες (Διαμαντίδου, 2018' Καβούρη, 2020' Κατσικαντάμη, 2014' Χατζηδάκης, 2017' Θεοδωροπούλου, 2004' Καταϊφτσή, 2017' Ευγενίου, 2019).

Πίνακας 1: Φυσικοχημικές ιδιότητες του φθαλικού δις(αιθυλεξυλ)εστέρα (DEHP) (OSHA, 1994)

Εμφάνιση	Άχρωμο ,ελαιώδες υγρό
Οσμή	σχεδόν άοσμο
Ειδικό βάρος	0,986 g/mL
Μοριακός τύπος	C ₆ H ₄ (C ₀₀ C ₈ H ₁₇) ₂
Μοριακό βάρος	390,6
Σημείο τήξης	-55 °C
Σημείο βρασμού	384 °C
Διαλυτότητα	διαλυτό σε εξάνιο, ορυκτέλαιο

Ακόμη, ο φθαλικός δις(2-αιθυλεξυλ)εστέρας εξαιτίας του γεγονός πως είναι αποδοτικός και σταθερός, χρησιμοποιείται κυρίως για ρητίνες βινυλίου, όπως πολυβινυλοχλωριδίου (PVC) (Silano et al., 2019' Διαμαντίδου, 2018' Καβούρη, 2020' Κατσικαντάμη, 2014' Χατζηδάκης, 2017' Θεοδωροπούλου, 2004' Καταϊφτσή, 2017' Ευγενίου, 2019). Ωστόσο, πολλές φορές τον χρησιμοποιούν ως βάση για άλλους πλαστικοποιητές.

Εκτός από τα παραπάνω, θα πρέπει να σημειωθεί πως διαθέτει ποιοτικά καλές ηλεκτρικές ιδιότητες, οι οποίες είναι απαραίτητες για την κατασκευή καλωδίων, ενώ δεν θεωρείται τοξικός για όλες τις γενικές απαιτήσεις (Silano et al., 2019' Καταϊφτσή, 2017). Αναφορικά με την παραγωγή του σε παγκόσμιο επίπεδο, έχει αναφερθεί πως αγγίζει τα 4 εκατομμύρια τόνους. Ο συγκεκριμένος PAEs, εξαιτίας της «μετανάστευσης» (διαφυγής από το πλαστικό) βρίσκεται και ανιχνεύεται στον αέρα, το νερό και το έδαφος, στα τρόφιμα κ.α. (Διαμαντίδου, 2018' Ευγενίου, 2019' Silano et al., 2019).

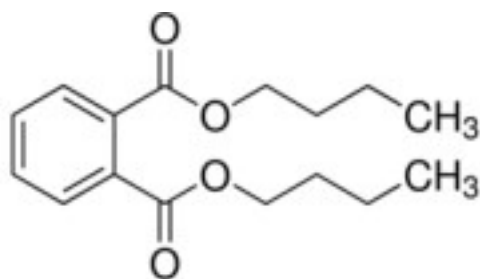
Ο φθαλικός δις(2-αιθυλ)εξυλεστέρας (DEHP) βρίσκεται σε μεγάλο αριθμό προϊόντων (Silano et al., 2019). Ωστόσο, η πλειονότητα της χρήσης του, δηλαδή το 80% πηγαίνει στην πλαστικοποίηση του PVC ή άλλων πολυμερών και ρητινών χλωριούχου πολυβινυλίου (EFSA, 2005' OSHA, 2011' Καβούρη, 2020' Silano et al., 2019). Επιπλέον, ο συγκεκριμένος διαλύτης χρησιμοποιείται για την κατασκευή φαρμακευτικών συσκευασιών (π.χ. σακούλες μετάγγισης αίματος), οικοδομικών υλικών (π.χ. σωλήνες, δάπεδα, καλώδια), ρουχισμού (π.χ. αδιάβροχα

ρούχα), ειδών αυτοκινήτου (π.χ. προφυλακτήρες), βερνικιών και μελανιών εκτύπωσης (Κατσικαντάμη, 2014' Χατζηδάκης, 2017' Silano et al., 2019).

1.4.2. Φθαλικός διβουτυλεστέρας (DBP)

Ο φθαλικός διβουτυλεστέρας, ή (DBP), (εικόνα 3) αποτελεί έναν από τους βασικότερους πλαστικοποιητές που χρησιμοποιούν οι βιομηχανίες που παράγουν πλαστικά και βερνίκια (Καταϊφτσή, 2017' Διαμαντίδου, 2018' Silano et al., 2019). Αναλυτικότερα, είναι ένας σταθερός εστέρας, ο οποίος είναι διαλυτός στους περισσότερες οργανικούς διαλύτες (π.χ. οινόπνευμα, αιθέρας, βενζόλιο). Επιπλέον, όταν συνδυαστεί με το ρετσινόλαδο, μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε βιομηχανίες κατασκευής τεχνητού δέρματος (Καταϊφτσή, 2017' Διαμαντίδου, 2018' Silano et al., 2019). Παρά το γεγονός ότι είναι σταθερός σε κανονικές θερμοκρασίες, αξιολογείται ως επικίνδυνος στην σημείο βρασμού του (Hazard Assessment, 2008' Silano et al., 2019).

Εκτός από τα παραπάνω, θα πρέπει να σημειωθεί πως ο φθαλικός διβουτυλεστέρας έχει συμβατότητα με την οξική κυτταρίνη σε αναλογίες έως 10% του βάρους της οξικής κυτταρίνης (Διαμαντίδου, 2018). Ακόμη, είναι συμβατός σε όλες τις αναλογίες με τη νιτρική κυτταρίνη, αφού σε υψηλότερες αναλογίες δίνει σκληρές εύκαμπτες μεμβράνες. Ο συγκεκριμένος εστέρας χρησιμοποιείται σε βερνίκια νυχιών, εκρηκτικά, τσιμέντα, πλαστικά νιτροκυτταρίνης, καθώς και ως πρόσθετο υλικό σε κόλλες και τυπογραφικά μελάνια (Hazard Assessment, 2008' Χατζηδάκης, 2017' Silano et al., 2019).



Εικόνα 3: Χημική δομή φθαλικού διβουτυλεστέρα (DBP)

Πηγή: Διαμαντίδου, 2018

Πίνακας 2: Φυσικοχημικές ιδιότητες του φθαλικού διβουτυλεστέρα (DBP) (OSHA, 1994)

Εμφάνιση	Εμφάνιση άχρωμο έως ελαφρά κίτρινο ελαιώδες υγρό
Οσμή	Οσμή αδύναμη αρωματική οσμή
Μοριακός τύπος	$C_6H_4(COOC_4H_9)_2$
Ειδικό βάρος	1,047 g/mL
Μοριακό βάρος	278,35
Σημείο τήξης	-35 °C
Σημείο βρασμού	340 °C
Διαλυτότητα	διαλυτό σε ακετόνη, βενζόλιο, οινόπνευμα και άλλους οργανικούς διαλύτες

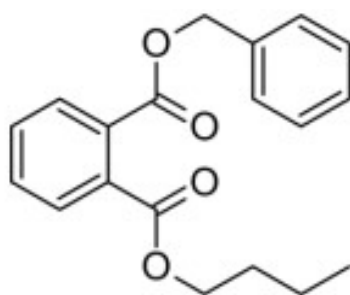
Πρόκειται για έναν εξαιρετικό πλαστικοποιητή για το μίγμα εστέρων κυτταρίνης, ιδιαίτερα για την αιθυλική αλκοόλη και τη βενζυλοκυτταρίνη, ενώ διαθέτει υψηλό βαθμό ικανότητας συγκράτησης στην κυτταρίνη πλαστικών (Χατζηδάκης, 2017' Θεοδωροπούλου, 2004). Επιπλέον, χρησιμοποιείται για τη μορφοποίηση του πολυβινυλίου, και παράγει σκληρό, εύκαμπτο PVC και υλικά συμπολυμερούς PVA (USEPA, 2000' U.S. Department of Health and Human Services, 2003' Silano et al., 2019).

Περίπου το 76% της συνολικής παραγωγής φθαλικού διβουτυλεστέρα χρησιμοποιείται ως πλαστικοποιητής σε πολυμερή, 14% σε κόλλες, 7% σε τυπογραφικά μελάνια και το υπόλοιπο 3% του φθαλικού διβουτυλεστέρα χρησιμοποιείται σε διάφορες άλλες εφαρμογές (Χατζηδάκης, 2017). Ουσιαστικά ο φθαλικός διβουτυλεστέρας χρησιμοποιείται ως πλαστικοποιητής για νιτροκυτταρίνη, οξικό πολυβινύλιο, και πολυβινυλοχλωριδίου (Wallace, 2005' NTP, 2005' ACGIH, 1999' Silano et al., 2019). Επιπλέον, χρησιμοποιείται ως εντομοαπωθητικό αλλά και ως διαλύτης για τα αρωματικά έλαια, και ως σταθεροποιητής ρουκετών (Wallace, 2005). Ο συγκεκριμένος εστέρας ωστόσο βρίσκεται σε χαμηλά επίπεδα στον αέρα, το νερό και το έδαφος (Wallace, 2005' NTP, 1995' Silano et al., 2019).

Ο άνθρωπος εκτίθεται σε αυτόν μέσω της εισπνοής, της κατάποσης νερού τροφίμων που περιέχουν φθαλικός διβουτυλεστέρα.

1.4.3. Φθαλικός βενζυλοβουτυλεστέρας (BBP)

Ο φθαλικός βενζυλοβουτυλεστέρας ή (BBP), (Εικόνα 4) είναι ένα άχρωμο υγρό, το οποίο δεν διαλύεται στο νερό, δεν έχει κάποια συγκεκριμένη οσμή και αναμειγνύεται με όλους τους διαλυτές (Χατζηδάκης, 2017' Commonwealth of Australia, 2015). Πρόκειται για ένα εξαιρετικό πλαστικοποιητή για τη νιτρική κυτταρίνη, τους αιθέρες της κυτταρίνης, αλλά όχι για την οξική κυτταρίνη. Είναι ελαφρά σταθερός και χρησιμοποιείται για χαμηλής θερμοκρασίας εφαρμογές (Ahmad et al., 2014' NICNAS, 2008a' Silano et al., 2019).



Εικόνα 4: Χημική δομή του φθαλικού βενζυλοβουτυλεστέρα (BBP)

Πηγή: Διαμαντίδου, 2018

Πίνακας 3: Φυσικοχημικές ιδιότητες του φθαλικού βενζυλοβουτυλεστέρα (BBP) (OSHA, 1994)

Εμφάνιση	διαυγές ελαιώδες υγρό
Οσμή	άοσμο υγρό
Ειδικό βάρος	1,123 g/ml
Μοριακός τύπος	(C ₄ H ₉ C ₀₀) C ₆ H ₄ (COOCH ₂ C ₆ H ₅)
Μοριακό βάρος	312,4
Σημείο τήξης	<-35 °C
Σημείο βρασμού	370 °C
Διαλυτότητα	Δεν διαλύεται στο νερό

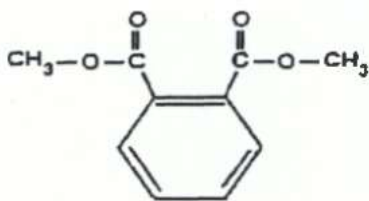
Ο φθαλικός βενζυλοβουτυλεστέρας έχει χαρακτηριστεί ως τοξική ουσία από το Ευρωπαϊκό Γραφείο Χημικών (ΕΓΧ) (Διαμαντίδου, 2018). Αναφορικά με τη χρήση του, συχνά χρησιμοποιείται σε πλακίδια μπάνιου, μάντες, τεχνητά δέρματα, ηλεκτρικά καλώδια αλλά και σε είδη αυτοκινήτου (Silano et al., 2019' Καταΐφτσή, 2017). Επίσης, ο συγκεκριμένος εστέρας

είναι δυνατόν να βρίσκεται στα τρόφιμα είτε εξαιτίας της παρουσίας του στον αέρα, στο νερό και το έδαφος είτε λόγω μετανάστευσης από υλικά που έρχονται σε επαφή με τροφές που περιέχουν BBP (Ahmad et al., 2014' Silano et al., 2019' Καταϊφτσή, 2017'

Ο φθαλικός βενζυλοβουτυλεστέρας χρησιμοποιείται σε μεγάλο βαθμό (90%) στην πλαστικοποίηση του PVC (Διαμαντίδου, 2018' Καταϊφτσή, 2017' Ευγενίου, 2019' Silano et al., 2019). Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω το υλικό αυτό χρησιμοποιείται κυρίως στα δάπεδα, ενώ συχνά χρησιμοποιείται και στο χώρο της συσκευασίας ή στο τύλιγμα τροφίμων (Silano et al., 2019). Επίσης, ο συγκεκριμένος εστέρας βρίσκεται σε χαμηλές συγκεντρώσεις και σε παιδικά παιχνίδια (Silano et al., 2019' Διαμαντίδου, 2018' Καταϊφτσή, 2017' Ευγενίου, 2019). Ωστόσο, θα πρέπει να σημειωθεί πως στα προϊόντα αυτά βρίσκεται ως υποπροϊόν και δεν έχει προστεθεί σκόπιμα από τις βιομηχανίες.

1.4.4. Φθαλικός διμεθυλεστέρας (DMP)

Ο δι-μεθυλο φθαλικός εστέρας (DMP) (Εικόνα 5), είναι ένα άχρωμο υγρό, με διακριτική οσμή, που διαλύεται σε όλους τους κοινούς οργανικούς διαλυτές και στο νερό σε ποσοστό 0-4% στους 20°C (Silano et al., 2019).



Εικόνα 5: Χημική δομή του δι-μεθυλο φθαλικός εστέρας (DMP),

Πηγή: Leibowitz et al, 1995

Πίνακας 4: Φυσικοχημικές ιδιότητες του δι-μεθυλο φθαλικού εστέρα (DMP) (OSHA,1994)

Εμφάνιση	άχρωμο έως υποκίτρινο ελαιώδες υγρό
Οσμή	ελαφρώς αρωματική οσμή
Ειδικό βάρος	1,1905 g/ml
Μοριακός τύπος	$C_6H_4(COOCH_3)_2$
Μοριακό βάρος	194,19
Σημείο τήξης	0-2 °C
Σημείο βρασμού	284 °C
Διαλυτότητα	διαλυτό σε βενζόλιο, αιθέρα, οινόπνευμα

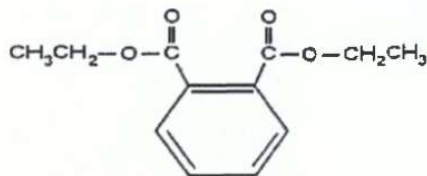
Ο φθαλικός διμεθυλεστέρας (DMP) ενσωματώνεται στην οξική κυτταρίνη ακόμη και σε ποσότητες 80% του βάρους της (Διαμαντίδου, 2018). Ο συγκεκριμένος εστέρας χρησιμοποιείται σαν υγρό μεταφοράς θερμότητας και για την πλαστικοποίηση σε ταινίες, βερνίκια, ασετόν, αλλά και σε σύνθετους υαλοπίνακες (Silano et al., 2019' Καταϊφτσή, 2017).

Ακόμη, χρησιμοποιείται με μίγμα εστέρων κυτταρίνης και αιθυλική κυτταρίνη, ενώ σε ελάχιστες περιπτώσεις χρησιμοποιείται σε νιτρική κυτταρίνη. Επίσης, πλαστικοποιεί το οξικό πολυβινύλιο και συχνά είναι συστατικό συσκευασίας τροφίμων, λιπαντικών, καλλυντικών και διακοσμητικών υφασμάτων (Silano et al., 2019' Διαμαντίδου, 2018). Ο φθαλικός διμεθυλεστέρας (DMP) δεν θεωρείται τοξικός (Silano et al., 2019). Αναφορικά με την έκθεση σε DMP, συνήθως συμβαίνει σε βιομηχανίες όπου παράγεται ή εφαρμόζεται σε ποικίλες εφαρμογές (Silano et al., 2019).

1.4.5. Φθαλικός διαιθυλεστέρας (DEP)

Ο φθαλικός διαιθυλεστέρας (DEP) (Εικόνα 6) είναι ένα άχρωμο, ελαιώδες υγρό με διακριτική οσμή και πικρή γεύση. Αναμειγνύεται με τους περισσότερους οργανικούς διαλύτες και σε λιγότερες περιπτώσεις με υδρογονάνθρακες (Χατζηδάκης, 2017' Καταϊφτσή, 2017' Silano et al., 2019). Αναφορικά με την εμφάνιση και τη διαλυτότητα θα λέγαμε πως μοιάζει με

τον φθαλικό διμεθυλεστέρα (DMP). Η διαλυτότητα του στο νερό είναι περίπου 0,1% στους 18° C (Mellan, 1963).



Εικόνα 6: Χημική δομή του φθαλικού διαιθυλεστέρα (DEP)

Πηγή: Leibowitz et al, 1995

Πίνακας 5: Φυσικοχημικές ιδιότητες του φθαλικός διαιθυλεστέρας (DEP) (OSHA,1994)

Εμφάνιση	άχρωμο υγρό
Οσμή	Άοσμο
Ειδικό βάρος	1,1175 g/ml
Μοριακός τύπος	C ₆ H ₄ (C ₂ H ₅ COO) ₂
Μοριακό βάρος	222,24
Σημείο τήξης	-41 °C
Σημείο βρασμού	298 °C
Διαλυτότητα	διαλυτό σε αλκοόλη, αιθέρα, ακετόνη

Ο φθαλικός διαιθυλεστέρας (DEP), είναι επίσης εξαιρετικός πλαστικοποιητής για την οξική κυτταρίνη, νιτρική κυτταρίνη, προπιονική, αιθυλική κυτταρίνη και βενζυλική κυτταρίνη (Silano et al., 2019' Χατζηδάκης, 2017' Καταϊφτσή, 2017). Ως πλαστικοποιητής για την οξική κυτταρίνη, ο συγκεκριμένος εστέρας, χρησιμοποιείται σε μείγματα με φθαλικό διμεθυλεστέρα (DMP), όπου προσδίδει ελαστικότητα με επαρκή σκληρότητα και αντοχή στο νερό (Χατζηδάκης, 2017' Καταϊφτσή, 2017). Συγκριτικά με τον φθαλικό διμεθυλεστέρα (DMP) είναι ανθεκτικότερος σε νερό.

Εκτός από τα παραπάνω, θα πρέπει να σημειωθεί πως ο φθαλικός διαιθυλεστέρας (DEP), συχνά ενσωματώνεται στη νιτρική κυτταρίνη σε αναλογία έως 75% του βάρους της (Χατζηδάκης, 2017' Καταϊφτσή, 2017). Ο φθαλικός διαιθυλεστέρας (DEP), είναι πλαστικοποιητής για πολλές φυσικές ρητίνες, αλλά και για την κουμαρίνη και το χλωριούχο

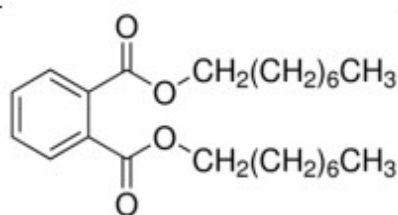
καουτσούκ (Buttrey, 1950). Ακόμη χρησιμοποιείται για την παραγωγή οξικού πολυβινυλίου. Έχει χαρακτηριστεί ως μη τοξική ουσία και χρησιμοποιείται σαν στερεωτικό σε αιθέρια έλαια, σε εντομοκτόνα αλλά και ως διαβρεκτικό (Χατζηδάκης, 2017' Καταϊφτσή, 2017' Silano et al., 2019).

Χρησιμοποιείται σε οδοντόβουρτσες, εξαρτήματα αυτοκινήτων, λαβές εργαλείων, παιχνίδια και είδη ένδυσης (π.χ. σακάκια, αδιάβροχα, μπότες) (Silano et al., 2019' Χατζηδάκης, 2017' Καταϊφτσή, 2017). Επιπλέον αποτελεί συστατικό καλλυντικών σκευασμάτων (αρώματα, λάδια, άλατα μπάνιου, σκιές ματιών, σπρέι μαλλιών, σαπουνιών, λοσιόν), ενώ χρησιμοποιείται σε εντομοκτόνα, οδοντιατρικά εργαλεία, αλλά και ως συστατικό σε επιστρώσεις ασπιρίνης (Χατζηδάκης, 2017' Καταϊφτσή, 2017).

Οι άνθρωποι εκτίθενται σε αυτόν μέσω της αναπνοής, κατάποσης σκόνης και χώματος, δερματικής επαφής και κατανάλωσης επιμολυσμένων τροφών. Επίσης, η έκθεση του ανθρώπου μπορεί να γίνει και από ιατρικά εργαλεία έπειτα από κάποια ιατρική θεραπεία (Χατζηδάκης, 2017' Καταϊφτσή, 2017).

1.4.6. Φθαλικός δι-η-οκτυλεστέρας (DNOP)

Ο φθαλικός δι-η-οκτυλεστέρας (DNOP) (Εικόνα 7) είναι ένας σταθερός, με υψηλό σημείο ζέσεως πλαστικοποιητής, με διακριτική οσμή (NTP CERHR, 2003' ATSDR, 1997). Επίσης, έχει χαμηλή υδατοδιαλυτότητα και παράγεται από μία αλκοόλη οκτώ ανθράκων (C-8 αλκοόλη) που προέρχεται από λάδι καρύδας (Mellan, 1963). Ακόμη, διαλύεται εντελώς σε βενζίνη, ορυκτέλαια, ενώ είναι ελάχιστα διαλυτός σε γλυκερίνη και γλυκόλες (ATSDR, 1997' Διαμαντίδου, 2018).



Εικόνα 7: Χημική δομή του φθαλικού δι-η-οκτυλεστέρα (DNOP)

Πηγή: Διαμαντίδου, 2018

Πίνακας 6: Φυσικοχημικές ιδιότητες του φθαλικού δι-η-οκτυλεστέρα (DNOP) (OSHA, 1994)

Εμφάνιση	ανοιχτόχρωμο υγρό
Οσμή	Άοσμο
Ειδικό βάρος	0,9861 g/ml
Μοριακός τύπος	$C_6H_4(COOC_8H_{17})_2$
Μοριακό βάρος	390,6
Σημείο τήξης	-30 °C
Σημείο βρασμού	220 °C
Διαλυτότητα	διαλυτό σε ορυκτέλαιο, αιθανόλη, βενζίνη

Ο φθαλικός δι-η-οκτυλεστέρας μέσω της θερμότητας διαλύει ρητίνες βινυλίου, αιθυλοκυτταρίνη, οξική προπιονική και βουτυρική κυτταρίνη (ECHA, 2010' Χατζηδάκης, 2017' Καταϊφτσή, 2017). Άξιο αναφοράς είναι πως όταν τον χρησιμοποιούν ως πλαστικοποιητή για τη νιτρική κυτταρίνη παράγει ταινίες οι οποίες χαρακτηρίζονται από μεγάλη αντοχή σε εφελκυσμό και καλή σταθερότητα στο φως (Χατζηδάκης, 2017' Καταϊφτσή, 2017).

Ο φθαλικός δι-η-οκτυλεστέρας εξαιτίας της σταθερότητας που έχει στη θερμότητα με το μίγμα εστέρων κυτταρίνης και αιθυλοκυτταρίνης, χρησιμοποιείται συχνά σε εν θερμώ προστατευτικές επιστρώσεις. Αναλυτικότερα, γίνεται σε μεγάλο βαθμό, η χρήση του με πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC), σε χλωριούχα / οξικά συμπολυμερή και ρητίνες βινυλίου (Χατζηδάκης, 2017' Καταϊφτσή, 2017). Επίσης, θα πρέπει να σημειωθεί πως ο συγκεκριμένος εστέρας αποτελεί εξαιρετικό πλαστικοποιητή για το συνθετικό ελαστικό (καουτσούκ), ενώ παρουσιάζει και καλές ηλεκτρικές ιδιότητες (Χατζηδάκης, 2017' Καταϊφτσή, 2017).

1.5. Παρουσία φθαλικών εστέρων στο περιβάλλον

Όπως αναφέρθηκε στην πρώτη ενότητα, οι φθαλικοί εστέρες αντιπροσωπεύουν τη μεγαλύτερη χημική κατηγορία πλαστικοποιητών.

Τα τελευταία χρόνια πολλοί μελετητές υποστήριξαν πως οι φθαλικοί εστέρες που αναμιγνύονται με υλικά υποστρώματος απελευθερώνονται από το υλικό στο περιβάλλον (Bornehag et al., 2004' Calafat & McKee, 2006' Θεοδοροπούλου, 2004' Ευγενίου, 2019' Καταϊφτσή, 2017' Silano et al., 2019' Chang et al., 2021' Daiem et al., 2012' Fasano et al., 2012' Horn et al., 2004' Kong et al., 2013). Όσο αφορά την ατμόσφαιρα, σύμφωνα με την Καβούρη (2020), «τα φθαλικά εναποτίθενται ως αέρια μόρια και προσροφούνται κατευθείαν σε σωματίδια στην ατμόσφαιρα». Έρευνες έχουν δείξει πως οι συγκεντρώσεις φθαλικών εστέρων υπό τη μορφή ατμού ή σωματιδίων, μειώνονται όταν παρατηρείται αύξηση της θερμοκρασίας. Σύμφωνα με τους Deshmukh et al. (2012), οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις PAEs καταγράφηκαν την ψυχρή εποχή, ενώ μειώθηκαν κατά τη διάρκεια των θερινών μηνών. Τέλος, εργασίες που μελέτησαν την αέρια / σωματιδιακή κατανομή των PAEs αναφέρουν πως οι φθαλικοί εστέρες με μικρό μοριακό βάρος βρίσκονται κυρίως στην αέρια φάση της ατμόσφαιρας (Zeng et al., 2010).

Επίσης μελέτες αναφέρουν πως υπολείμματα φθαλικών εστέρων εντοπίζονται πολύ συχνά στο έδαφος, σε ποτάμια, λίμνες, υπόγεια ύδατα και υγρά απόβλητα, ενώ έχουν την τάση να βιοσυσσωρεύονται στον λιπώδη ιστό οργανισμών λόγω της υψηλής λιποφιλικότητας τους (Καταϊφτσή, 2017' Ευγενίου, 2019' Anderson et al., 2001). Στις περιπτώσεις που το περιβάλλον δεν ευνοεί τη γρήγορη ανάπτυξη μικροβίων (π.χ. σε περιβάλλοντα κρύα), τότε οι χρόνοι ημιζωής των φθαλικών εστέρων επεκτείνονται σε χρόνια. Επί παραδείγματι οι χρόνοι ημίσεια ζωής αερόβιας αποικοδόμησης 9 φθαλικών εστέρων (DMP, DEP, φθαλικός διπροπυλεστέρας, DBP, φθαλικός διαμυλεστέρας, φθαλικό διεπτύλιο, DOP, φθαλικός διεννοϋλεστέρας, φθαλικός διενδεκυλεστέρας) κυμαίνεται από 0.30 έως 5.65 ημέρες και υπό αναερόβιες συνθήκες, η ημιπερίοδος ζωής τους κυμάνθηκε από 81.5 έως 445.5 ημέρες (Xia et al., 2006). Ωστόσο, το φαινόμενο αυτό μπορεί να εξηγηθεί λόγω της προσρόφησης των συγκεκριμένων εστέρων σε ιζήματα αλλά και σε οργανικές μήτρες των εδαφών (Xia et al., 2006). Θα πρέπει να σημειωθεί πως η αποτελεσματικότητα βιοαποικοδόμησης σε συνθήκες

περιβάλλοντος είναι μειωμένη συγκριτικά με τις συνθήκες που επικρατούν στα εργαστήρια (Gar et al., 2016) καθώς η βιολογική διάσπαση των φθαικών ενώσεων σε διάφορες διατάξεις στα εργαστήρια πραγματοποιείται με ταχύτατους ρυθμούς (Καβούρη, 2020).

Οι PAEs ανιχνεύονται σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στο εσωτερικό περιβάλλον (σπίτια, σχολεία, εργασιακοί χώροι κ.α.) σε σχέση με το εξωτερικό περιβάλλον λόγω της ύπαρξης σημαντικών πηγών και κακού αερισμού. Οι PAEs στο εσωτερικό περιβάλλον εντοπίζονται στην αέρια και σωματιδιακή φάση καθώς και στη σκόνη δαπέδου (Besis et al. 2023).

Η συγκέντρωση ενός ρυπαντή σε εσωτερικό χώρο εξαρτάται από:

- τον ρυθμό παραγωγής ή εκπομπής του ρυπαντή,
- τον ρυθμό απομάκρυνσης του ρυπαντή από την ατμόσφαιρα μέσω αντίδρασης ή εναπόθεσης,
- τον ρυθμό ανταλλαγής αέρα με την εξωτερική ατμόσφαιρα και τη συγκέντρωση του ρυπαντή στον εξωτερικό χώρο

1.6 Τοξικότητα φθαλικών εστέρων

Αποτελεί γεγονός πως πολλοί επιστημονικοί οργανισμοί, ανάμεσα τους και η USEPA, έχουν κατατάξει τους φθαλικούς εστέρες σαν ρυπαντές πρωταρχικής σημασίας, συμπεριλαμβανομένων και των DMP, DEP, DBP, BBP, DEHP και DnOP. Ακόμη και η Κρατική Υπηρεσία Προστασία του Περιβάλλοντος της Κίνας έχει κατατάξει τους DMP, DBP, DnOP σε σοβαρούς ρυπαντές (Kong et al., 2013). Επίσης, για ορισμένους (DINP και DIDP) υπάρχει απαγόρευση της χρήσης τους ως πρόσθετα σε πλαστικές συσκευασίες τροφίμων, καθώς και σε οποιοδήποτε πλαστικό αντικείμενο έρχεται σε επαφή με τρόφιμα σύμφωνα με τον Ευρωπαϊκό Κανονισμό 2007/19/EC.

Όπως αναφέρουν οι Heudorf et al. (2007), υπάρχουν πολλές αξιολογήσεις κινδύνου αναφορικά με τους φθαλικούς εστέρες τόσο σε χώρες της Ευρώπης αλλά και στην Αμερική. Ανάμεσα στις υπηρεσίες αξιολόγησης είναι οι: European Chemicals Bureau (ECB), η European Food Safety Authority (EFSA), η European Scientific Committee on Toxicity, Ecotoxicity and the Environment (CSTEE), η Agency of Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), η Center for the Evaluation of Risks to Human Reproduction (NTP-CERHR), η International Agency on Research on Cancer (IARC) και η U.S EPA (Καταϊφτσή, 2017).

Οι υπηρεσίες αυτές πραγματοποίησαν έρευνες σε πειραματόζωα, αλλά ακόμα δεν υπάρχουν επαρκή δεδομένα αναφορικά με τον βαθμό επικινδυνότητας που διατρέχει ο ανθρώπινος οργανισμός με την έκθεση του στους φθαλικούς εστέρες (Bornehag, 2004' Calafat & McKee, 2006' Θεοδωροπούλου, 2004' Ευγενίου, 2019' Καταϊφτσή, 2017' Silano et al., 2019' Chang et al., 2021' Daiem et al., 2012' Fasano et al., 2012' Horn et al., 2004' Kong et al., 2013). Επομένως, σύμφωνα με τις πειραματικές μελέτες σε ζώα επιχειρείται προσπάθεια ώστε να αξιολογηθούν τα αποτελέσματα και να συγκριθούν με μια πιθανή έκθεση του ανθρώπου σε αυτούς (Πίνακας 7) (Heudorf et al., 2007).

Πίνακας 7: Αξιολόγηση επικινδυνότητας φθαλικών εστέρων (Heudorf et al., 2007)

Φθαλικός εστέρας	Χώρα-Περιοχή	Οργανισμός αξιολόγησης	Ημερήσια δόση σε mg/kg	MRL/TDI/RfD
DEP	ΗΠΑ	ATSDR (1995)	7	MRL (Οξεία)
	ΗΠΑ	ATSDR (1995)	5	MRL (χρόνια)
	ΗΠΑ	US. EPA (1993)	0,8	RfD (χρόνια)
DBP	ΗΠΑ	ATSDR (2001)	0,5	MRL (Οξεία)
	ΗΠΑ	US.EPA (1990)	0,1	RfD (χρόνια)
	Καναδάς	Health Canada (1994)	0,06	TDI
	Ευρώπη	CSTEE (1998)	0,1	TDI
BBP	ΗΠΑ	US.EPA (1993)	0,2	RfD (χρόνια)
	Ευρώπη	CSTEE	0,2	TDI
DEHP	ΗΠΑ	US.EPA (1991)	0,02	RfD (χρόνια)
	ΗΠΑ	ATSDR (2002)	0,1	MRL (μέση)
	ΗΠΑ	ATSDR (2002)	0,06	MRL (χρόνια)
	Καναδάς	Health Canada (1994)	0,04	TDI
	Ευρώπη	CSTEE (1998)	0,05	TDI
DnOP	ΗΠΑ	ATSDR (1997)	3	MRL (Οξεία)
	ΗΠΑ	ATSDR (1997)	0,4	MRL (μέση)
DiNP	Ευρώπη	CSTEE (1998)	0,15	TDI
DiDP	Ευρώπη	CSTEE (1998)	0,25	TDI

Αναφορικά με την τοξικότητα ή τον χρόνο εμφάνισης της δυσμενούς δράσης έχουμε την οξεία και τη χρόνια τοξικότητα (Kumari & Pulimi, 2023' Θεοδοροπούλου, 2004' Καταϊφτσή, 2017). Στην πρώτη περίπτωση, οι δυσμενείς δράσεις παρουσιάζονται αμέσως ή

έπειτα από την πάροδο ημερών και αφού έχει ληφθεί μια δόση κάποιου παράγοντα. Ο οξεία τοξικότητα μετράται με την ED50¹, LD50², TD50³ και την LT50⁴ (Ευγενίου, 2019).

Από την άλλη μεριά στη χρόνια τοξικότητα οι δυσμενείς επιδράσεις παρουσιάζονται έπειτα από αρκετό χρονικό διάστημα μετά την έκθεση στον επιβλαβή παράγοντα. Η χρόνια τοξικότητα υπολογίζεται με την ADI ή TDI⁵. Επιπλέον, η τιμή NOAEL⁶, η ARFD ή RfD⁷ και η MRLs⁸ αποτελούν πρόσθετες παραμέτρους που εκφράζουν ποσοτικά την τοξικότητα (Ευγενίου, 2019, Staples et al., 2020).

1.7. Επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία

Σε έρευνες που πραγματοποιήθηκε χορήγηση υψηλών δόσεων του DEHP σε έμβρυα ποντικών, έφεραν στο φως νέα στοιχεία που έδειξαν πως η ουσία αυτή δρα ως αντιανδρογόνο και παρεμποδίζει τη σύνθεση τεστοστερόνης (Διαμαντίδου, 2018). Οι PAEs θεωρούνται ως ενδοκρινικοί διαταράκτες. Οι ενδοκρινικοί δείκτες μιμούνται τις ορμόνες και αυτό έχει ως αποτέλεσμα να αλλάζουν οι λειτουργίες του ενδοκρινικού συστήματος, προκαλώντας σοβαρές συνέπειες στην υγεία τους ή των απογόνων τους (Rodgers et al., 2014, Διανατίδου, 2018, Anderson et al., 2001). Βέβαια, είναι δύσκολο να συσχετίσουμε την έκθεση των πειραματόζωων στους φθαλικούς εστέρες με εκείνη των ανθρώπων, εξαιτίας του διαφορετικού τρόπου μεταβολισμού (Rodgers et al., 2014, Διαμαντίδου, 2014). Στον ανθρώπινο οργανισμό, οι ενδοκρινικοί διαταράκτες θεωρούνται υπαίτιοι για αλλοιώσεις που έχουν καταγραφεί τα

¹ ED50 (Effective Dose): είναι η αποτελεσματική δόση που προκαλεί κάποιο δυσμενές αποτέλεσμα άμεσα ή έμμεσα θανατηφόρο στο 50% του πληθυσμού μίας ομάδας πειραματόζωων. Εκφράζεται σε mg/kg βάρους πειραματόζωου.

² LD50: είναι η μέση θανατηφόρος δόση που προκαλεί κάποιο δυσμενές αποτέλεσμα άμεσα ή έμμεσα θανατηφόρο στο 50% των πειραματόζωων και αφορά όλους τους οργανισμούς. Εκφράζεται σε mg/kg βάρους ζώου.

³ TD50 (Toxic Dose): είναι η δόση που προκαλεί δυσμενές-τοξικό αποτέλεσμα στο 50% του πληθυσμού και εκφράζεται σε mg/kg βάρους ζώου.

⁴ LT50: είναι ο χρόνος που απαιτεί για να θανατωθεί το 50% του πληθυσμού μετά από τη λήψη μιας ορισμένης δόσης ενός παράγοντα. Εκφράζεται σε min ή hr.

⁵ ADI ή TDI (Acceptable or Tolerable Daily Intake): είναι η ανώτατη ποσότητα μίας ουσίας που μπορεί να λαμβάνει ένας άνθρωπος καθόλη τη διάρκεια της ζωής του μέσω της τροφής, της αναπνοής, του πόσιμου νερού και από οποιαδήποτε άλλη μορφή έκθεσης χωρίς να αναμένονται δυσμενείς επιδράσεις στην υγεία του. Εκφράζεται σε mg/kg βάρους σώματος/ημέρα.

⁶ NOAEL (Non-adverse effect level): είναι η μικρότερη ημερήσια δόση που δεν επιφέρει αντιληπτές ή ανιχνεύσιμες αλλαγές ή ανωμαλίες. Εκφράζεται σε mg/kg βάρους σώματος την ημέρα.

⁷ ARfD ή RfD (Acute reference Dose): είναι η δόση αναφοράς οξείας τοξικότητας και εκφράζεται σε mg/kg βάρους σώματος την ημέρα. Η λήψη μίας ουσίας καθημερινά δεν πρέπει να υπερβαίνει την τιμή αυτή.

⁸ MRLs (Maximum residues levels): είναι τα ανώτερα επίπεδα συγκέντρωσης ενός παράγοντα που εξασφαλίζουν την χαμηλότερη δυνατή έκθεση του ανθρώπινου οργανισμού. Εκφράζεται σε mg/kg την ημέρα (Heudorf et al., 2007)

τελευταία χρόνια (Anderson et al., 2001). Στους ανθρώπους, οι ενδοκρινικοί διαταράκτες έχουν προταθεί ως υπεύθυνοι για εμφανείς αλλοιώσεις που παρατηρήθηκαν τις τελευταίες δεκαετίες. Σε αυτές συμπεριλαμβάνονται (Διαμαντίδου, 2018):

- Η μείωση του αριθμού των σπερματοζωαρίων σε κάποιες γεωγραφικές περιοχές
- Η αυξημένη συχνότητα γέννησης αρρένων παιδιών με δυσμορφίες γεννητικών οργάνων
- Η αυξημένη συχνότητα εμφάνισης τύπων καρκίνου που είναι ευαίσθητοι στην παρουσία ορμονών
- Η διαταραχή στην ανάπτυξη του νευρικού συστήματος και της σεξουαλικής συμπεριφοράς
- Η στειρότητα σε γυναίκες και άντρες, οι αποβολές κ.ά.

Αναφορικά με τη μέτρηση της έκθεσης του ανθρώπου στους φθαλικούς εστέρες γίνεται χημική ανάλυση ούρων ώστε να ανιχνευτούν οξειδωτικοί μεταβολίτες, οι οποίοι θεωρούνται οι πιο αξιόπιστοι βιοδείκτες έκθεσης (Διαμαντίδου, 2018). Επίσης, νέες τεχνικές (π.χ. LC-MS/MS), επιτρέπουν να προσδιοριστούν χαμηλές συγκεντρώσεις των φθαλικών εστέρων τόσο στο περιβάλλον όσο και τους ιστούς του ανθρώπινου σώματος. Οι Rodgers et al. (2014), αναφερόμενοι σε πειράματα που πραγματοποιήθηκαν από τους Koch et al. (2013) και Wittassek et al. (2011), τα οποία σχετίζονταν με την ανίχνευση των φθαλικών εστέρων στα ανθρώπινα ούρα στην περίοδο της νηστείας, έδειξαν πως οι συγκεντρώσεις του DEHP ήταν χαμηλότερες σε σχέση με εκείνες πριν από την περίοδο της νηστείας. Αντιθέτως, οι συγκεντρώσεις του BBP βρισκόνταν στα ίδια επίπεδα, άρα η πηγή τους δεν σχετίζονταν με τη διατροφή (Rodgers et al., 2014).

1.8. Νομοθεσία

Η χρήση των φθαλικών εστέρων καθορίζεται έπειτα από κανονισμούς από την Ευρωπαϊκή Ένωση αλλά και από άλλες διεθνείς επιτροπές. Επί παραδείγματι, όπως αναφέρει η νομοθεσία της ΕΕ και των ΗΠΑ, απαγορεύεται η χρήση των φθαλικών εστέρων στα παιδικά παιχνίδια (Ευγενίου, 2019). Ακόμη, σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή Οδηγία 2004/93/EC, απαγορεύεται επίσης η χρήση των συγκεκριμένων ουσιών στα καλλυντικά (Hubinger et al., 2005' European Chemicals Agency, 2010' Hubinger et al., 2010' Καταϊφτσή, 2017).

Εκτός από τα παραπάνω, η Οδηγία της Ευρωπαϊκής Επιτροπής Νο 1935/2004 της 27ης Οκτωβρίου του 2004 αναφέρει ότι «τα αντικείμενα και τα υλικά θα πρέπει να παρασκευάζονται σε συμμόρφωση των σωστών παρασκευαστικών πρακτικών (Good Manufacturing Practice ή αλλιώς GMP) έτσι ώστε, κάτω από φυσικές ή εφικτές συνθήκες χρήσης να μην μεταφέρουν συστατικά στα τρόφιμα σε ποσότητες οι οποίες θα μπορούσαν να προκαλέσουν» (Commission Regulation, 2004):

- Κίνδυνο στην ανθρώπινη υγεία ή
- Να επιφέρουν μη-αποδεκτή μεταβολή της σύνθεσης του τροφίμου ή
- Να επιφέρουν αλλοίωση των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών του τροφίμου

Επιπλέον σύμφωνα με την Οδηγία της Ευρωπαϊκής Επιτροπής Νο 10/2011 της 14^{ης} Ιανουαρίου του 2014 υπάρχουν σαφείς περιορισμοί για τα πλαστικά υλικά που έρχονται σε επαφή με τα τρόφιμα, γνωστά ως FCMs (Food Contact Materials) (Ευγενίου, 2019).

Πιο συγκεκριμένα δημοσιοποιήθηκαν ορισμένοι κανόνες αναφορικά με τη σύνθεση των FCMs και μια λίστα με ουσίες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν κατά την παραγωγή των πλαστικών αυτών ειδών. Επίσης, δημοσιοποιήθηκαν και τα όρια μετανάστευσης των FCMs ώστε να γνωρίζουν οι βιομηχανίες ποια είναι η μέγιστη ποσότητα που μπορούν να χρησιμοποιήσουν στα προϊόντα τους. Η EFSA ανέφερε τα Ειδικά Όρια Μετανάστευσης (Specific Migration Limits, SML), τα οποία στηρίζονται στα τοξικολογικά δεδομένα της εκάστοτε ουσίας (Καταϊφτσή, 2017).

Επιπλέον, Η Ευρωπαϊκή Επιτροπή ενημέρωσε τα κράτη-μέλη της αναφορικά με την απαγόρευση της παραγωγής και εισαγωγής των DBP, BBP και DEHP στην Κοινότητα των πλαστικών ειδών και αντικειμένων που πρόκειται να έρθουν σε επαφή με τρόφιμα. Η Commission Regulation (2011) όρισε τα εξής ειδικά όρια μετανάστευσης:

- DMP: δεν έχει οριοθετηθεί (<0,01mg/kg)
- DEP: δεν έχει οριοθετηθεί (<0,01mg/kg)
- BBP: 30mg/kg προσομοιωτή τροφίμου. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πλαστικοποιητής σε υλικά και αντικείμενα που μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν, σε μίας χρήσης υλικά και αντικείμενα που έρχονται σε επαφή με μη λιπαρά τρόφιμα και ως παράγοντας τεχνικής υποστήριξης σε συγκέντρωση πάνω από 0,1% στο τελικό προϊόν.

- DBP: 0,3mg/kg προσομοιωτή τροφίμου. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πλαστικοποιητής μόνο σε υλικά ή αντικείμενα που μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν και που δεν έρχονται σε επαφή με λιπαρά τρόφιμα.
- DEHP: 1,5mg/kg προσομοιωτή τροφίμου. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πλαστικοποιητής μόνο σε υλικά και αντικείμενα που μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν και που δεν έρχονται σε επαφή με λιπαρά τρόφιμα. Επιπλέον, επιτρέπεται η χρήση του ως παράγοντας τεχνικής υποστήριξης σε συγκεντρώσεις πάνω από 0,1% στο τελικό προϊόν.
- DnOP: έχει οριοθετηθεί στα 60mg/L τροφίμου.

Επίσης η Ευρωπαϊκή Ένωση θέσπισε τον κανονισμό REACH (Registration, Evaluation and Authorization of Chemicals), ώστε να προστατευτεί η ανθρώπινη υγεία. Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι ουσίες που υπόκεινται σε αδειοδότηση σύμφωνα με τον κανονισμό.

Πίνακας 8: Κατάλογος ουσιών που υπόκεινται σε αδειοδότηση (Ευγενίου, 2019)

Ουσία	Εγγενείς ιδιότητες που αναφέρονται στο άρθρο 57	Εξαιρούμενες χρήσεις (κατηγορίες χρήσεων)
Φθαλικός δις(2-αιθυλεξυλ)εστέρας (DEHP)	Τοξικός για την αναπαραγωγή (κατηγορία 1B)	Χρήσεις στη στοιχειώδη συσκευασία φαρμακευτικών προϊόντων που καλύπτονται από τον κανονισμό (ΕΚ) αριθμ. 726/2004, την οδηγία 2001/82/ΕΚ και/ή την οδηγία 2001/83/ΕΚ.
Φθαλικό βενζυλο-βουτύλιο (BBP)	Τοξικό για την αναπαραγωγή (κατηγορία 1B)	Χρήσεις στη στοιχειώδη συσκευασία φαρμακευτικών προϊόντων που καλύπτονται από τον κανονισμό (ΕΚ) αριθμ. 726/2004, την οδηγία 2001/82/ΕΚ και/ή την οδηγία 2001/83/ΕΚ.
Φθαλικό διβουτύλιο (DBP)	Τοξικό για την αναπαραγωγή (κατηγορία 1B)	Χρήσεις στη στοιχειώδη συσκευασία φαρμακευτικών προϊόντων που καλύπτονται από τον κανονισμό (ΕΚ) αριθμ. 726/2004, την οδηγία 2001/82/ΕΚ και/ή την οδηγία 2001/83/ΕΚ.

2^ο Ανάλυση των δεδομένων, αποτελέσματα και συζήτηση

2.1 Σκοπός της εργασίας

Τα θερμοκήπια με πλαστικό φιλμ έχουν γίνει πολύ δημοφιλή για καλλιέργεια κυρίως λαχανικών σε παγκόσμιο επίπεδο. Μόνο στην Κίνα η καλλιεργούμενη έκταση έχει φτάσει τα 19,8 εκατομμύρια εκτάρια και χρησιμοποιήθηκαν περίπου 2,29 εκατομμύρια τόνοι πλαστικού φιλμ για την κάλυψη των θερμοκηπίων (Wang et al., 2013). Οι PAEs μπορούν να διαφύγουν από τα πλαστικά κάλυψης μέσω της φθοράς τους και να καταλήξουν στο χώμα, στο νερό και στα φυτά που καλλιεργούνται στο θερμοκήπιο με πολλές αρνητικές επιπτώσεις στο περιβάλλον. Το επιβαρυνμένο σύστημα εδάφους-φυτών αποτελεί μια σημαντική πηγή έκθεσης του ανθρώπου και δυνητικό κίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία (Toft et al., 2012). Σύμφωνα με τα δεδομένα της παγκόσμιας βιβλιογραφίας υπάρχει ένα συνεχές αυξανόμενο πρόβλημα όσο αφορά τις συγκεντρώσεις των PAEs στο έδαφος.

Σκοπός της πτυχιακής εργασίας ήταν η βιβλιογραφική ανασκόπηση των επιπέδων των PAEs στο χώμα από θερμοκήπια με πλαστικό φιλμ κάλυψης και η εκτίμηση κινδύνου στην ανθρώπινη υγεία από τις συγκεντρώσεις των παραπάνω ενώσεων

Τα αποτελέσματα της μελέτης αυτής μπορούν να δώσουν βασικές πληροφορίες για την καλύτερη αξιολόγηση της ποιότητας του εδάφους και την επιλογή ορθολογικών γεωργικών πρακτικών που βοηθούν στην προστασία της υγείας των αγροτών και των καταναλωτών.

2.2 Παρουσία φθαλικών εστέρων στο χώμα θερμοκηπιακών καλλιεργειών

Τα δεδομένα για τα επίπεδα των PAEs στο χώμα από θερμοκήπια με πλαστικό φιλμ κάλυψης, ανακτήθηκαν από δημοσιεύσεις που πέρασαν κρίση και δημοσιεύτηκαν σε έγκριτα επιστημονικά περιοδικά. Η αναζήτηση των δημοσιεύσεων έγινε από τη βάση δεδομένων Scopus. Ένα πρώτο συμπέρασμα που μπορεί να εξαχθεί είναι ότι ο αριθμός των δημοσιεύσεων είναι πολύ μικρός (15 δημοσιεύσεις σε παγκόσμιο επίπεδο). Για την Ευρώπη μόνο δυο δημοσιεύσεις υπήρχαν στην βιβλιογραφία (Γαλλία και Ηνωμένο Βασίλειο) και καμία δημοσίευση δεν υπάρχει για την Ελλάδα. Η πλειοψηφία των δημοσιεύσεων παρουσίαζαν δεδομένα από περιοχές της Κίνας.

Στην πλειοψηφία των δημοσιεύων, η ανάλυση των PAEs μετά την εκχύλιση του δείγματος χόματος με οργανικούς διαλύτες (συνήθως μίγμα εξανίου, ακετόνης) και τον καθαρισμό με στήλη χρωματογραφίας, έγινε με την τεχνική της αέριας χρωματογραφίας σε συνδυασμό με φασματογράφο μάζας (GC-MS). Για το διαχωρισμό των μελών στην αέρια χρωματογραφία η στήλη που χρησιμοποιήθηκε στις πιο πολλές εργασίες ήταν η τριχοειδής στήλη DB5-MS με τα εξής χαρακτηριστικά:

- Στατική φάση 5% phenyl- methylpolysiloxane με πάχος 0,25 mm
- Μήκος 30m
- Εσωτερική διάμετρος 0.25mm
- Πάχος της στατικής φάσης 0,1 μm

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των έξι (6) βασικών PAEs που ανιχνεύτηκαν στα δείγματα χόματος. Οι συγκεντρώσεις των PAEs που αναφέρονται στις παρακάτω εργασίες επεξεργάστηκαν και αναλύθηκαν στατιστικά με τη χρήση του λογισμικού SPSS, έκδοση 24 (IBM, Chicago, IL, USA) (Πίνακας 10).

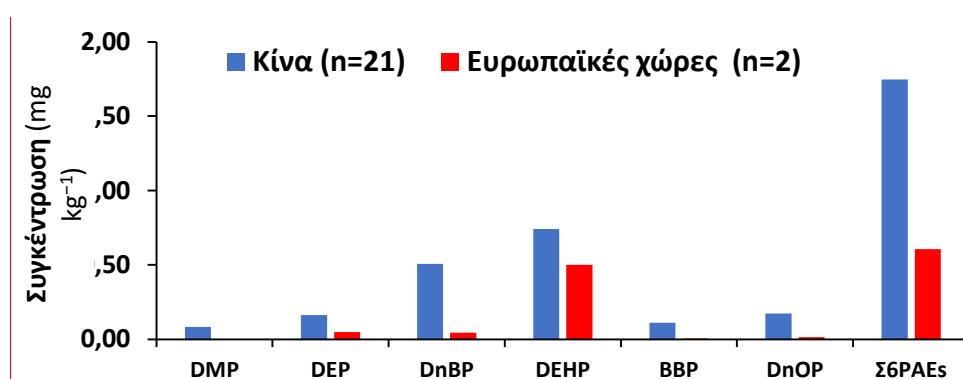
Πίνακας 9: Συγκεντρώσεις των μελών PAEs στο χώμα θερμοκηπιακών καλλιεργειών ($mg\ Kg^{-1}$)

Χώρα	Περιοχή	DMP	DEP	DnBP	DEHP	BBP	DnOP	Σ ₆ PAEs	
China	Shandong Peninsula	0.36	0.11	1.47	1.47	0.19	1.24	4.840	Chai et al., 2014
China	Nanjing	0.006	0.005	0.19	1.72	0.003	0.158	2.082	Wang et al., 2013
China	Hangzhou	ND	0.59	0.21	1.48	0.05	0.14	2.470	Chen et al., 2011
China	Guangzhou, Shenzhen	0.68	1.77	1.45	2.15	1.48	0.92	8.450	Chai et al., 2014
China	Zhangjiang	0.02	0.09	0.23	0.15	0.05	0.03	0.570	Yang et al., 2007
China	Zhongshan	0.02	0.05	0.49	0.17	0.13	0.06	0.920	Yang et al., 2007
China	Shunde	0.03	0.19	0.41	0.12	0.02	0.02	0.790	Yang et al., 2007
China	Shunde	0.03	0.06	0.3	0.07	0.01	0.02	0.490	Yang et al., 2007
China	Shunde	0.02	0.06	0.2	0.11	0.01	0.02	0.420	Yang et al., 2007
China	Leizhou Peninsula	0.02	0.02	0.45	0.01	0.01	0.02	0.530	Guan et al., 2007
China	Leizhou Peninsula	0.01	0.01	0.24	0.24	0.01	0.02	0.530	Guan et al., 2007
China	Leizhou Peninsula	0.02	0.01	0.27	0.12	0.01	0.02	0.450	Guan et al., 2007
China	Leizhou Peninsula	0.03	0.01	0.28	0.1	0.01	0.01	0.440	Guan et al., 2007
China	Huizhou	0.004	0.01	0.15	0.09	0.002	0.01	0.266	Tan et al., 2012
China	Chongqing	<0.01	0.01	0.14	0.04	<0.01	ND	0.210	Li et al., 2020
China	Chongqing	ND	0.08	0.55	1.04	0.02	ND	1.690	Li et al., 2020
China	Northeast	0.045	0.085	0.95	1.121	0.139	0.161	2.501	Zhang et al., 2015
UK	Ashford	0.001	0.09	0.08	0.758	0.008	0.0137	0.951	Vikelsøe et al., 2002
China	Guangzhou	0.157	0.178	0.0018	1.57	0.18	0.084	2.171	Zeng et al., 2005
China	Beijing	0.008	0.02	0.44	0.38	0.004	0.002	0.854	Li et al., 2016
France	Fontenay-les-Briis	<LOQ	0.0075	0.0096	0.242	0.0013	<LOQ	0.260	Tran et al., 2015
China	Beijing Irrigation	0.119	0.039	2.042	1.573	0.002	<LOD	3.776	Li et al., 2020
China	Nanjing	0.004	0.005	0.17	1.84	0.006	0.2	2.225	Wang et al., 2015

Πίνακας 10: Στατιστικά στοιχεία για τις συγκεντρώσεις των μελών PAEs στο χώμα θερμοκηπιακών καλλιεργειών

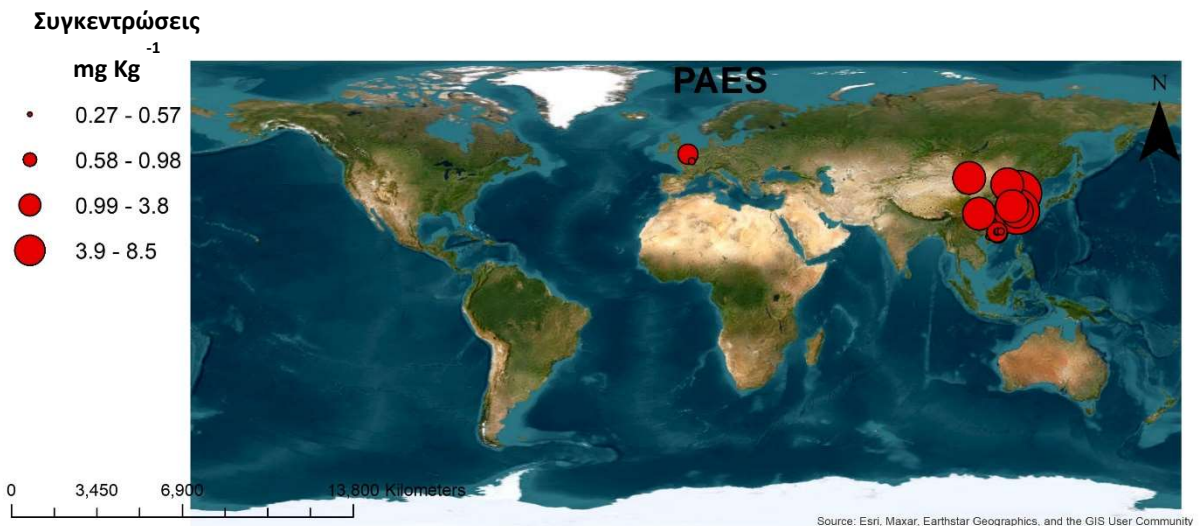
	DMP	DEP	DnBP	DEHP	BBP	DnOP	Σ6PAEs
Μέση τιμή	0.08	0.15	0.47	0.72	0.10	0.17	0.33
Διάμεση τιμή	0.02	0.05	0.27	0.24	0.01	0.02	0.16
Ελάχιστη τιμή	0.00	0.01	0.002	0.01	0.001	0.002	0.02
Μέγιστη τιμή	0.68	1.77	2.04	2.15	1.48	1.24	1.12
Τυπική απόκλιση	0.16	0.37	0.52	0.73	0.31	0.33	0.40

Οι συγκεντρώσεις των Σ6PAEs κυμάνθηκαν μεταξύ 0.21 mg Kg⁻¹ ως 8.45 mg Kg⁻¹ με μέση και διάμεση συγκέντρωση τα 1.65 και 0.85 mg Kg⁻¹, αντίστοιχα. Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των Σ6PAEs σε δείγματα χώματος σε μελέτες στην Κίνα και στην Ευρώπη. Η μέση συγκέντρωση των Σ6PAEs στην Κίνα ήταν περίπου 3 φορές μεγαλύτερη σε σχέση με τη μέση συγκέντρωση στην Ευρώπη (δυο μελέτες από Γαλλία και Ηνωμένο Βασίλειο) και αυτή η διαφορά ήταν στατιστικά σημαντική (P<0.05; Mann-Whitney U test). Αυτή η διαφοροποίηση πιθανότατα οφείλεται στις διαφορετικές συγκεντρώσεις των PAEs στο πλαστικό φιλμ κάλυψης, στην Κίνα σε σχέση με την Ευρώπη.



Διάγραμμα 1: Συγκεντρώσεις των μελών PAEs στο χώμα θερμοκηπιακών καλλιεργειών στην Ευρώπη και στην Ασία

Το λογισμικό Arc-GIS (ArcGIS for Desktop Advanced, Version 10.1. Redlands, CA: Esri, 2012) χρησιμοποιήθηκε για την καλύτερη απεικόνιση, στον παγκόσμιο χάρτη, της χωρικής κατανομής των συγκεντρώσεων των PAEs στις περιοχές δειγματοληψίας. Όπως παρουσιάζεται Διάγραμμα 2 η διαφοροποίηση των συγκεντρώσεων μεταξύ Γαλλίας – Ηνωμένου Βασιλείου και Κίνας είναι σημαντική. Επίσης, στην Κίνα, υψηλότερες συγκεντρώσεις παρατηρήθηκαν στα δείγματα από τις περιοχές του Βορρά σε σχέση με αυτά που πάρθηκαν σε Νοτιότερες περιοχές αλλά αυτή η διαφοροποίηση δεν ήταν στατιστικά σημαντική ($P>0.05$)

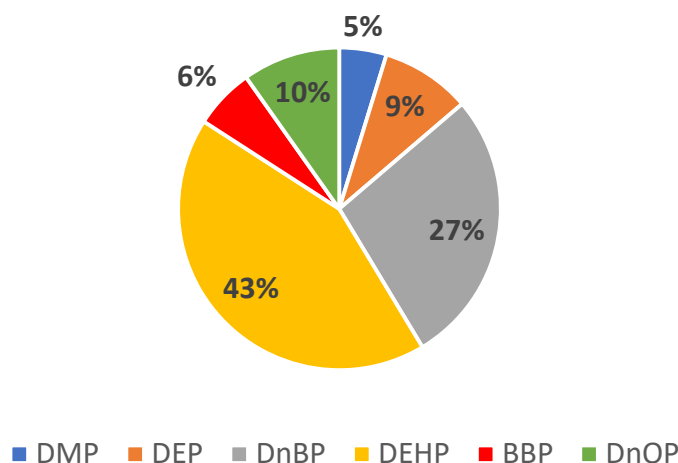


Διάγραμμα 2: Χωρική κατανομή των συγκεντρώσεων Σ_6 PAEs

2.3 Προφίλ των PAEs

Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται το προφίλ των PAEs δηλαδή το ποσοστό συνεισφοράς (%) κάθε μέλους των PAEs στο συνολικό άθροισμα των Σ_6 PAEs στα δείγματα χόματος από θερμοκήπια. Σύμφωνα με τα παραπάνω διαγράμματα, παρατηρούμε πως στα περισσότερα σημεία δειγματοληψίας επικρατούν κυρίως τρεις ενώσεις. Συγκεκριμένα, η ένωση με την μεγαλύτερη συνεισφορά στις συνολικές συγκεντρώσεις που παρουσιάστηκαν στις δημοσιεύσεις είναι ο DEHP (43%) και ο DnOP (27%). Οι υπόλοιπες ενώσεις DnOP, DEP, BBP και DMP είχαν συνεισφορά 10%, 9%, 6% και 5% αντίστοιχα.

Προφίλ των μελών PAEs στο χρώμα



Διάγραμμα 3: Προφίλ των PAEs στα δείγματα χρώματος

Η κυριαρχία των DEHP και ο DnOP ήταν αναμενόμενη λόγω της αυξημένης παραγωγής και χρήσης τους. Σε πάρα πολλές μελέτες και χώρους δειγματοληψίας (εσωτερικό και εξωτερικό περιβάλλον) και σε διαφορετικά υλικά (χρώμα, νερό, τροφή κ.α.) οι παραπάνω ενώσεις παρουσιάζονται κυρίαρχες.

2.4 Αξιολόγηση μη καρκινικού και καρκινικού κινδύνου

Η διατροφή, κατάποση και η εισπνοή, αποτελούν τις πιο σημαντικές οδούς ανθρώπινης έκθεσης σε σύγκριση με άλλες οδούς όπως η δερματική επαφή.

Για την εκτίμηση του δυνητικού κινδύνου για την υγεία από τους PAEs, έγινε η εκτίμηση μη καρκινικού και καρκινικού κινδύνου στην ανθρώπινη υγεία. Για την εκτίμηση του μη καρκινικού κινδύνου υπολογίστηκε ο δείκτης κινδύνου (HI). Ο δείκτης κινδύνου (HI) υπολογίστηκε από την Εξ. (1) ως το άθροισμα των δεικτών κινδύνου (HQs) τριών οδών έκθεσης (κατάποση, εισπνοή και δερματική επαφή). Το πηλίκιο κινδύνου (HQ), που είναι η αναλογία μεταξύ της εκτιμώμενης χρόνιας ημερήσια πρόσληψης (CDI) και της από του στόματος δόσης αναφοράς (RfD, $\text{mg Kg}^{-1} \text{ ημερά}^{-1}$) υπολογίστηκε από την Εξ. (2). Οι σχέσεις

που χρησιμοποιήθηκαν και οι τιμές RfD (Πίνακας 11) για τα PAEs ελήφθησαν από την υπηρεσία προστασίας περιβάλλοντος των ΗΠΑ (USEPA, 2006).

$$(HI) = \sum HQ = HQ_{ing} + HQ_{inh} + HQ_{dermal} \quad (1)$$

$$HQ = \frac{CDI_{nc}}{RfD} \quad (2)$$

Πίνακας 11: Τιμές της από του στόματος δόσης αναφοράς (RfD, mg Kg⁻¹ ημέρα⁻¹) (US EPA, 2006).

Μέλος	RfD (mg/kg/day)
DEP	0.8
DIBP	0.1
DBP	0.1
BBP	0.2
DEHP	0.02
DNOP	0.04

Η χρόνια ημερήσια πρόσληψη (CDI) μέσω κατάποσης, εισπνοής και δερματικής επαφής υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τις Εξ. (3) έως (5) (USEPA 1989; USEPA, 2001; USEPA, 2009)

$$CDI_{ing-nc} = \frac{C \times IngR \times EF \times ED}{BW \times AT_{nc}} \quad (3)$$

$$CDI_{inh-nc} = \frac{C \times InhR \times EF \times ET \times ED}{BW \times AT_{nc} \times PEF} \quad (4)$$

$$CDI_{dermal-nc} = \frac{C \times SA \times AF \times ABSd \times EF \times ED}{BW \times AT_{nc}} CF \quad (5)$$

Σύμφωνα με το Exposure Factors Handbook (USEPA, 2001) οι παράγοντες που χρησιμοποιήθηκαν στις παραπάνω εξισώσεις είναι οι ακόλουθες:

C είναι η συγκέντρωση των PAEs στο χώμα ($ng\ g^{-1}$),

IngR είναι η ρυθμός κατάποσης σκόνης ($50\ mg\ day^{-1}$ για ενήλικες)

InhR είναι η ρυθμός αναπνοής ($20\ m^3\ d^{-1}$)

EF είναι η συχνότητα έκθεσης ($255\ day\ year^{-1}$),

ED είναι η συχνότητα έκθεσης (30 χρόνια για ενήλικες)

ET είναι ο χρόνος έκθεσης (8h) για τους ενήλικες

BW είναι το μέσο σωματικό βάρος (70 kg για ενήλικες)

AT είναι η συχνότητα έκθεσης δια τη μέση τιμή έκθεσης, εκφρασμένη σε μέρες ($365\ μέρες\ τον\ χρόνο \times ED$ για μη καρκινογόνες ουσίες)

PEF είναι ο συντελεστής εκπομπής ($1.36 \times 10^9\ m^3\ kg^{-1}$)

SA είναι η δερματική περιοχή έκθεσης ($5700\ cm^2$)

AF είναι ο παράγοντας δερματικής προσκόλλησης ($0.002\ g\ cm^{-2}\ day^{-1}$)

ABSd είναι το κλάσμα δερματικής προσρόφησης (0.10 χωρίς μονάδες)

CF είναι συντελεστής μετατροπής (10^{-6})

Ο κίνδυνος καρκίνου λόγω της έκθεσης σε PAEs μέσω της κατάποσης, της εισπνοής και της δερματικής επαφής εκτιμήθηκε σύμφωνα με την ακόλουθη εξίσωση (USEPA, 2006).

$$TotalCancerRisk = ILCR_{ing} + ILCR_{inh} + ILCR_{dermal} \quad (6)$$

όπου τα $ILCR_{ing}$, $ILCR_{derm}$ και $ILCR_{inh}$ είναι οι δείκτες κινδύνου για καρκινογένεση κατά τη διάρκεια της ζωής ενός ανθρώπου ($ILCR$) μέσω κατάποσης, εισπνοής και δερματικής έκθεσης (εξισώσεις (7)-(9)).

$$ILCR_{ing} = \frac{C \times IngR \times EF \times CF \times SFO}{BW \times AT_{ca}} \quad (7)$$

$$ILCR_{inh} = \frac{C \times InhR \times EF \times ET \times ED \times IUR}{BW \times AT_{ca}} \quad (8)$$

$$ILCR_{dermal} = \frac{C \times SA \times AF \times ABS \times EF \times ED \times CF \times SFO \times GIABS}{BW \times AT_{ca}} \quad (9)$$

Σύμφωνα με το Exposure Factors Handbook (USEPA, 2001) οι παράγοντες που χρησιμοποιήθηκαν στις παραπάνω εξισώσεις είναι ίδιοι με αυτές που χρησιμοποιήθηκαν στον υπολογισμό του μη καρκινικού κινδύνου εκτός από τους ακόλουθους:

Ατσα (που είναι 25,550 μέρες)

IUR που είναι ο παράγοντας κινδύνου μέσω εισπνοής ($2.4E-09 (mg\ m^{-3})^{-1}$)

GIABS που είναι ο παράγοντας γαστρεντερικής απορρόφησης (1 χωρίς μονάδες)

SFO που είναι ο παράγοντας κινδύνου για καρκινογένεση (0.0019 και 0.014 $(mg/Kg/day)^{-1}$ για τα μέλη *BBP* και *DEHP*, αντίστοιχα.

Μη καρκινικός κίνδυνος

Σύμφωνα με τον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 12) η έκθεση μέσω κατάποσης είναι τάξεις μεγέθους υψηλότερη από αυτή μέσω της εισπνοής και δερματικής επαφής, που θεωρείται δευτερεύουσες οδοί της ανθρώπινης έκθεσης. Η διάμεση τιμή HI ήταν μικρότερη από 1, υποδεικνύοντας ότι η έκθεση σε PAEs από τα δείγματα χόματος δεν ενέχει δυνητικό κίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία.

Κίνδυνος καρκίνου

Ο συνολικός κίνδυνος καρκινογένεσης μέσω των τριών οδών έκθεσης (κατάποσης, εισπνοής και δερματικής επαφής) ήταν 12.52×10^{-7} για τους PAEs. Οι τιμές κινδύνου για καρκίνο, ακολούθησαν τη σειρά: κατάποση σκόνης > δερματική επαφή > εισπνοή. Για όλους τους ρυπαντές, ο συνολικός κίνδυνος καρκινογένεσης ήταν εντός του ασφαλούς (αποδεκτού) εύρους από $\leq 10^{-6}$ έως $\leq 10^{-4}$ (USEPA, 2010; Iwegbue et al., 2019).

Σημειώνεται ότι η πραγματική συνολική ημερήσια πρόσληψη των PAEs και η συσχέτιση της με τον κίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία δεν μπορεί να προσδιοριστεί με ακρίβεια, καθώς δεν είναι ακριβώς τεκμηριωμένες και οι πιθανές επιπτώσεις τους. Επιπλέον, η κατάποση σκόνης, η εισπνοή και η δερματική επαφή αντιπροσωπεύουν κάποιες από τους οδούς έκθεσης στους PAEs, ενώ σύμφωνα με μελέτες η πιο σημαντική οδός έκθεσης είναι η διατροφή. Τέλος, απαιτούνται μελέτες μεγάλης κλίμακας για την κατανόηση της χημικής ρύπανσης και των επιπτώσεων της μακροχρόνιας έκθεσης και από άλλες πηγές.

Πίνακας 12: Αξιολόγηση μη καρκινικού και καρκινικού κινδύνου

	Μη καρκινικός κίνδυνος	Καρκινικός κίνδυνος
	HQ_{ing}	ILCR_{ing}
5th percentile	1.45E-03	3.96E-08
median	1.04E-02	2.52E-07
95th percentile	9.40E-02	3.37E-06
	HQ_{inh}	ILCR_{inh}
5th percentile	2.83E-07	2.61E-18
median	2.03E-06	1.69E-17
95th percentile	1.84E-05	2.16E-16
	HQ_{dermal}	ILCR_{dermal}
5th percentile	2.77E-08	7.58E-13
median	1.98E-07	4.83E-12
95th percentile	1.80E-06	6.45E-11
	HI	Total cancer risk
5th percentile	1.45E-03	3.96E-08
median	1.04E-02	2.52E-07
95th percentile	9.40E-02	3.37E-06

Συμπεράσματα

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν τα επίπεδα των φθαλικών εστέρων σε δείγματα χόματος από θερμοκηπιακές καλλιέργειες. Όπως αναφέρθηκε εκτενώς στις ενότητες που προηγήθηκαν οι φθαλικοί εστέρες χρησιμοποιούνται ευρέως ως πλαστικοποιητές σε πολυμερή υλικά με σκοπό να αυξηθεί η ευκαμψία τους. Ωστόσο, πολλοί μελετητές έχουν καταγράψει αρκετές αρνητικές συνέπειες στην ανθρώπινη υγεία εξαιτίας των φθαλικών ενώσεων. Αρκετοί PAEs βρίσκονται στον κατάλογο επικίνδυνων ρύπων και επιχειρείται ο περιορισμός τους. Συμπερασματικά, θα πρέπει να ακολουθούνται οι θεσμοθετημένες αρχές προφύλαξης ώστε να περιοριστεί η έκθεση του ανθρώπινου οργανισμού σε αυτές τις χημικές ουσίες.

Όσο αφορά τα επίπεδα των PAEs στο χώμα το εύρος των συγκεντρώσεων των Σ₆PAEs κυμαίνονται μεταξύ 0.21 mg Kg⁻¹ και 8.45 mg Kg⁻¹ με μέση και διάμεση συγκέντρωση τα 1.65 και 0.85 mg Kg⁻¹, αντίστοιχα. Παρατηρήθηκαν υψηλότερες συγκεντρώσεις στην Κίνα σε σχέση με τις Ευρωπαϊκές χώρες. Κυρίαρχη ένωση για τους PAEs είναι η DEHP και ακολουθούν οι >DnOP~DEP>BBP>DMP. Η κατάποση είναι η σημαντικότερη οδός έκθεσης και ο κίνδυνος για την ανθρώπινη υγεία από την έκθεση στους PAEs από το χώμα εκτιμήθηκε χαμηλός.

Κατάλογος πινάκων

Πίνακας 1: Φυσικοχημικές ιδιότητες του φθαλικού δις(αιθυλεξυλ)εστέρα (DEHP) (OSHA, 1994) ...	12
Πίνακας 2: Φυσικοχημικές ιδιότητες του φθαλικού διβουτυλεστέρα (DBP) (OSHA, 1994)	14
Πίνακας 3: Φυσικοχημικές ιδιότητες του φθαλικού βενζυλοβουτυλεστέρα (BBP) (OSHA, 1994)	15
Πίνακας 4: Φυσικοχημικές ιδιότητες του δι-μεθυλο φθαλικού εστέρα (DMP) (OSHA,1994)	17
Πίνακας 5: Φυσικοχημικές ιδιότητες του φθαλικός διαιθυλεστέρας (DEP) (OSHA,1994)	18
Πίνακας 6: Φυσικοχημικές ιδιότητες του φθαλικού δι-η-οκτυλεστέρα (DNOP) (OSHA,1994)	20
Πίνακας 7: Αξιολόγηση επικινδυνότητας φθαλικών εστέρων (Heudorf et al., 2007)	24
Πίνακας 8: Κατάλογος ουσιών που υπόκεινται σε αδειοδότηση (Ευγενίου, 2019)	28
Πίνακας 9: Συγκεντρώσεις των μελών PAEs στο χώμα θερμοκηπιακών καλλιεργειών (mg Kg ⁻¹)	31
Πίνακας 10: Στατιστικά στοιχεία για τις συγκεντρώσεις των μελών PAEs στο χώμα θερμοκηπιακών καλλιεργειών	32
Πίνακας 11: Τιμές της από του στόματος δόσης αναφοράς (RfD, mg Kg ⁻¹ ημέρα ⁻¹) (US EPA, 2006). 35	
Πίνακας 12: Αξιολόγηση μη καρκινικού και καρκινικού κινδύνου	38

Κατάλογος εικόνων

Εικόνα 1: Βασική χημική δομή φθαλικών εστέρων	7
Εικόνα 2: Χημική δομή φθαλικού δις(2- αιθυλεξυλ)εστέρα (DEHP)	11
Εικόνα 3: Χημική δομή φθαλικού διβουτυλεστέρα (DBP)	13
Εικόνα 4: Χημική δομή του φθαλικού βενζυλοβουτυλεστέρα (BBP)	15
Εικόνα 5: Χημική δομή του δι-μεθυλο φθαλικός εστέρας (DMP),	16
Εικόνα 6: Χημική δομή του φθαλικού διαιθυλεστέρα (DEP)	18
Εικόνα 7: Χημική δομή του φθαλικού δι-η-οκτυλεστέρα (DNOP)	20

Κατάλογος διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1: Συγκεντρώσεις των μελών PAEs στο χώμα θερμοκηπιακών καλλιεργειών στην Ευρώπη και στην Ασία	32
Διάγραμμα 2: Χωρική κατανομή των συγκεντρώσεων Σ ₆ PAEs	33
Διάγραμμα 3: Προφίλ των PAEs στα δείγματα χώματος	34

Βιβλιογραφικές πηγές

Ξένη βιβλιογραφία

- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR, 1997).
<https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp95.pdf>
- Ahmad, R., Gautam, A.K., Verma, Y., Sedha, S., & Kumar, S. (2014). Effects of in utero di-butyl phthalate and butyl benzyl phthalate exposure on offspring development and male reproduction of rat. *Environmental Science and Pollution Research International*, 21:3156–3165.
- Al-Saleh, I., & Elkhatib, R. (2016). Screening of phthalate esters in 47 branded perfumes. *Environmental science and pollution research international*, 23(1), 455–468.
<https://doi.org/10.1007/s11356-015-5267-z>
- American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH) (1999). TLVs and BEIs. Threshold Limit Values for Chemical Substances and Physical Agents. Biological Exposure Indices. Cincinnati, OH.
- Anderson, W.A., Castle L., Scotter, M.J., Massey, R.C., & Springall, C. (2001). A biomarker approach to measuring human dietary exposure to certain phthalate diesters. *Food Additives and Contaminants*, 18:1068–1074.
- Arvanitoyannis, I.S., & Bosnea, L. (2004). Migration of substances from food packaging materials to food. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 44: 63-76.
- Baloyi, N. D., Tekere, M., Maphangwa, K. W., Masindi, V. (2021). Insights Into the Prevalence and Impacts of Phthalate Esters in Aquatic Ecosystems. *Frontiers in Environmental Science*, volume 9 . <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fenvs.2021.684190>
- Baranenko Denis, Boulkrane Mohamed Said, Borisova Irina, Astafyeva Bazhena, Lu Weihong, Abd El-Aty A. M. (2022). Translocation of Phthalates From Food Packaging Materials Into Minced Beef. *Frontiers in Nutrition*, volume 8. <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fnut.2021.813553>
- Besis, A., Avgenikou, A., Pantelaki, I., Serafeim, E., Georgiadou, E., Voutsas, D., Samara, C., 2023. Hazardous organic pollutants in indoor dust from elementary schools and kindergartens in Greece: Implications for children’s health. *Chemosphere* 310, 136750. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136750>

- 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 casecontrol study. *Environmental Health Perspectives*, 112:1393–1397.
- Buttrey, D.N. (1950) Plasticizers, Publishers Cleaver - Hume, London, p.1, 5-7.
- Calafat, A.M., & McKee, R.H. (2006). Integrating biomonitoring exposure data into the risk assessment process: phthalates [diethyl phthalate and di(2-ethylhexyl) phthalate] as a case study. *Environmental Health Perspectives*, 114 (11):1783-9.
- Chai, C., Cheng, H., Ge, W., Ma, D., Shi, Y. (2014). Phthalic Acid Esters in Soils from Vegetable Greenhouses in Shandong Peninsula, East China. *PLoS One* 9, 1–9. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0095701>
- Chang, W. H., Herianto, S., Lee, C. C., Hung, H., & Chen, H. L. (2021). The effects of phthalate ester exposure on human health: A review. *The Science of the total environment*, 786, 147371. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147371>
- Chatterjee, S., & Dutta, T.K. (2008). Metabolic cooperation of *Gordonia* sp strain MTCC 4818 and *Arthrobacter* sp strain WY in the utilization of butyl benzyl phthalate: effect of a novel coculture in the degradation of a mixture of phthalates. *Microbiology*, 154, 3338–3346.
- Chen, Y., Luo Y.M.; Zhang, H.B., Song J. (2011). Preliminary study on PAEs pollution of greenhouse soils. *Acta Pedologica Sinica*, 48, 516-523.
- Cheng-Di Dong, Ming-Huang Wang, Chih-Feng Chen, Yu-Jen Shih, Ken-Lin Chang, Shu-Hui Lee, Yi-Li Lin, Chung-Hsin Wu, Chiu-Wen Chen. (2020). Detecting phthalate esters in sludge particulates from wastewater treatment plants. *Journal of Environmental Science and Health, Part A* 55:10, pages 1233-1240.
- Commission Regulation (2004). Commission Regulation (EU) No 1935/2004 of 27 October 2004 on materials and articles intended to come into contact with food and repealing Directives 80/590/EEC and 89/109/EEC.
- Commission Regulation (2011). Commission Regulation (EU) No 10/2011 of 14 January 2011 on plastic materials and articles intended to come into contact with food.

<https://www.industrialchemicals.gov.au/sites/default/files/PEC40-Butyl-benzyl-phthalate-BBP.pdf>

- Daiem, J., Rivera-Utrilla, R., Ocampo-Perez, Mendez-Diaz, D., & Sanchez-Polo, M. (2012). Environmental impact of phthalic acid esters and their removal from water and sediments by different technologies — a review. *J. Environ. Manag*, 109, 164–178.
- Daniels, P.D. (2008). A Brief Overview of Theories of PVC Plasticization and Methods Used to Evaluate PVC-Plasticizer Interaction, presented at Society of Plastic Engineers, Vinyl Division Technical Conference, Vinyltec 2008, Chicago, 13-15.
- Deshmukh, D.K., Tsai, Y.I., Deb, M.K., & Mkoma, S.L. (2012). Characterization of dicarboxylates and inorganic ions in urban PM10 aerosols in the eastern central India. *Aerosol Air Qual. Res.* 12 (4), 592–60.
- Dewalque, L., Charlier, C., Pirard, C. (2014). Estimated daily intake and cumulative risk assessment of phthalate diesters in a Belgian general population. *Toxicology Letter*, 231:161–168.
- Du, Q.Z., Wang, J.W., Fu, X.W., Xia, H.L. (2010). Diffusion and accumulation in cultivated vegetable plants of di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) from a plastic production factory. *Food Addit. Contam. Part A Chem. Anal. Control Expo Risk* 27 (8), 1186–1192.
- European Chemicals Agency (2010). Review of new available information for dibutyl phthalate (DBP). Annex xvii to regulation (EC) no 1907/2006.
- Fasano, E., Bono-Blay, F., Cirillo, T., Montuori, P., & Lacorte, S. (2012). Migration of phthalates, alkylphenols, bisphenol A and di(2-ethylhexyl)adipate from food packaging.
- Fu, X.W., Du, Q.Z., (2011). Uptake of di-(2-ethylhexyl) phthalate of vegetables from plastic film greenhouses. *J. Agric. Food Chem.* 59, 11585–11588.
- Gao, D. W., & Wen, Z. D. (2016). Phthalate esters in the environment: A critical review of their occurrence, biodegradation, and removal during wastewater treatment processes. *The Science of the total environment*, 541, 986–1001.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.09.148>
- Godwin, A.D. (2011). Plasticizers in Applied Plastics Engineering Handbook. Texas, USA: ExxonMobil Chemical Company, 487–501.

Guan, H., Wang, J.S., Wan, H.F., Li, P.X., Yang, G.Y. (2007). PAEs Pollution in Soils from Typical Agriculture Area of Leizhou Peninsula. *Nongye Huanjing Kexue Xuebao / J. Agro-Environment Sci.* 26, 622–628.

Guo, Y., & Kannan, K. (2012). Challenges encountered in the analysis of phthalate esters in foodstuffs and other biological matrices. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 404(9), 2539–2554. <https://doi.org/10.1007/s00216-012-5999-2>

Hazard Assessment

<https://www.industrialchemicals.gov.au/sites/default/files/Dibutyl%20phthalate%20DBP.pdf>

Horn, O., Nalli, S., Cooper, D., & Nicell, J. (2004). Plasticizer metabolites in the environment. *Water Res.* 38, 17, 3693–3698.

Hou, H., Min, Y., Liu, X., Wang, P., Zhou, Z., & Liu, D. (2021). Occurrence and migration of phthalates in adhesive materials to fruits and vegetables. *Journal of hazardous materials*, 418, 126277. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126277>

Huang, J., Nkrumah, P.N., Li, Y., Appiah-Sefah, G. (2013). Chemical behavior of phthalates under abiotic conditions in landfills. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* 224: 39-52

Huang, S., Qi, Z., Ma, S., Li, G., Long, C., & Yu, Y. (2021). A critical review on human internal exposure of phthalate metabolites and the associated health risks. *Environmental pollution*, 279, 116941. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.116941>

Hubinger, J.C. (2010). A survey of phthalate esters in consumer cosmetic products. *International Journal of Cosmetic Science*, 61: 457–465.

Hubinger, J.C., Havery, D.C. (2005). Analysis of consumer cosmetic products for phthalate esters. *International Journal of Cosmetic Science*, 57:127-137.

Koch, H. M., Lorber, M., Christensen, K. L. Y., Pålmeke, C., Koslitz, S., & Brüning, T. (2013). Identifying sources of phthalate exposure with human biomonitoring: Results of a 48h fasting study with urine collection and personal activity patterns. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 216(6), 672–681.

- Kong, S.F., Ji, Y.Q., Liu, L.L., Chen, L., Zhao, X.Y., & Wang, J.J. (2013). Spatial and temporal variation of phthalic acid esters (PAEs) in atmospheric PM10 and PM2.5 and the influence of ambient temperature in Tianjin, China. *Atmos. Environ.* 74, 199–208.
- Kumari, M., & Pulimi, M. (2023). Phthalate esters: occurrence, toxicity, bioremediation, and advanced oxidation processes. *Water science and technology: a journal of the International Association on Water Pollution Research*, 87(9), 2090–2115. <https://doi.org/10.2166/wst.2023.119>
- Li, C., Chen, J., Wang, J., Han, P., Luan, Y., Ma, X., & Lu, A. (2016). Phthalate esters in soil, plastic film, and vegetable from greenhouse vegetable production bases in Beijing, China: Concentrations, sources, and risk assessment. *The Science of the total environment*, 568, 1037–1043. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.06.077>
- Li, Y., Wang, J., Yang, S., Zhang, S. (2021). Occurrence, health risks and soil-air exchange of phthalate acid esters: A case study in plastic film greenhouses of Chongqing, China. *Chemosphere* 268, 128821. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128821>
- Liu, J. M., Li, C. Y., Yang, F. E., Zhao, N., Lv, S. W., Liu, J. C., Chen, L. J., He, Z., Zhang, Y., & Wang, S. (2020). Assessment of migration regularity of phthalates from food packaging materials. *Food science & nutrition*, 8(10), 5738–5747. <https://doi.org/10.1002/fsn3.1863>
- Lowell Center for Sustainable Production. (2011). Phthalates and Their alternatives: Health and Environmental Concerns. Lowell, MA: University of Massachusetts Lowell. <http://www.sustainableproduction.org/downloads/PhthalateAlternatives-January2011.pdf>
- Lü, H., Mo, C. H., Zhao, H. M., Xiang, L., Katsoyiannis, A., Li, Y. W., Cai, Q. Y., & Wong, M. H. (2018). Soil contamination and sources of phthalates and its health risk in China: A review. *Environmental research*, 164, 417–429. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2018.03.013>
- Ma, T., Zhou, W., Chen, L., Christie, P., Luo, Y., & Wu, P. (2019). Phthalate Ester Contamination in Intensively Managed Greenhouse Facilities and the Assessment of Carcinogenic and Non-Carcinogenic Risk: A Regional Study. *International journal of*

environmental research and public health, 16(16), 2818.
<https://doi.org/10.3390/ijerph16162818>

Ma, T., Zhou, W., Chen, L., Li, Y., Luo, Y., & Wu, P. (2020). Phthalate esters contamination in vegetable-soil system of facility greenhouses in Jingmen, central China and the assessment of health risk. *Environmental geochemistry and health*, 42(9), 2703–2721.
<https://doi.org/10.1007/s10653-019-00504-2>

Mellan, I. (1963). *Industrial Plasticizers*, Pergamon Press Oxford-London- New YorkParis, p. 152-157,161-164.

Nagao, T., Ohta, R., Marumo, H., Shindo, T., Yoshimura, S., & Ono, H. (2000). Effect of butyl benzyl phthalate in Sprague-Dawley rats after gavage administration: a two-generation reproductive study. *Reproductive Toxicology*, 14:513–532.

National Toxicology Program (NTP), (1995). Toxicity Studies of Dibutyl Phthalate (CAS No. 84-74-2) Administered in Feed to F344/N Rats and B6C3F1 Mice. Tox-30.

National Toxicology Program, Centre for the Evaluation of Risks to Human Reproduction (NTP CERHR), Monograph on the Potential Human Reproductive and Developmental Effects of Di-n -Octyl Phthalate (DnOP), May 2003, NIH Publication No. 03-4488.

Net, S., R. Sempere, A. Delmont, A. Paluselli, B. Ouddane (2015). Occurrence, fate, behavior and ecotoxicological state of phthalates in different environmental matrices, *Environ. Sci. Technol.* 49, 4019–4035.

NICNAS, (2008a). Existing Chemical hazard assessment report—Butyl phenylmethyl phthalate (BBP). Sydney, NSW: National Industrial Chemicals Notification and Assessment Scheme. <http://www.nicnas.gov.au/chemical-information/other-assessment-reports/phthalates-hazard-assessment-reports>

Rodgers, K. M., Rudel, R. A., Just, A.C. (2014). Toxicants in food packaging and household plastics, *molecular and integrative toxicology*, pp. 31–59.

Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks (2007). Preliminary Report on the Safety of Medical Devices Containing DEHP-plasticized PVC or Other Plasticizers on Neonates and Other Groups Possibly at Risk. Brussels, Belgium: European Commission.
http://ec.europa.eu/health/ph_risk/committees/04_scenihr/docs/scenihr_o_008.pdf.

- Serrano, S.E., Braun, J., Trasande, L. et al. Phthalates and diet: a review of the food monitoring and epidemiology data. *Environ Health*, 13, 43 (2014). <https://doi.org/10.1186/1476-069X-13-43>
- Shi, M., Sun, Y., Wang, Z., He, G., Quan, H., & He, H. (2019). Plastic film mulching increased the accumulation and human health risks of phthalate esters in wheat grains. *Environmental pollution*, 250, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.03.064>
- Silano, V, Barat Baviera, JM, Bolognesi, C, Chesson, A, Cocconcelli, PS, Crebelli, R, Gott, DM, Grob, K, Lampi, E, Mortensen, A, Rivière, G, Steffensen, I-L, Tlustos, C, Van Loveren, H, Vernis, L, Zorn, H, Cravedi, J-P, Fortes, C, Tavares Poças, MF, Waalkens-Berendsen, I, Wölfle, D, Arcella, D, Cascio, C, Castoldi, AF, Volk, K and Castle, L. (2019). Scientific Opinion on the update of the risk assessment of di-butylphthalate (DBP), butyl-benzyl-phthalate (BBP), bis(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP), diisononylphthalate (DINP) and di-isodecylphthalate (DIDP) for use in food contact materials. EFSA Journal 2019;17(12):5838, 85 pp. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2019.5838>
- Staples, A., Guinn, R., Kramarz, K. & Lampi, M. (2020). Assessing the Chronic Aquatic Toxicity of Phthalate Ester Plasticizers, 1057-1076 <https://doi.org/10.1080/10807039.2011.605668>
- Tan, Z., Li, C., Mo, C. (2012). Distribution of Phthalic Acid Esters in Agricultural Soils of Huizhou City. *Huanjing Kexue yu Guanli / Environ. Sci. Manag.* 37, 120–123.
- Tran, B.C., Teil, M.-J., Blanchard, M., Alliot, F., Chevreuil, M. (2015). Fate of phthalates and BPA in agricultural and non-agricultural soils of the Paris area (France). *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22, 11118–11126. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4178-3>
- U.S. Department of Health and Human Services, National Toxicology Program, Center for the Evaluation of Risks to Human Reproduction (2003). CERHR Monograph on the Potential Human Reproductive and Developmental Effects of Di-n-Butyl Phthalate (DBP). ntp.niehs.nih.gov/ntp/ohat/phthalates/dbp/dbp_monograph_final.pdf
- USEPA Technology Transfer Network. Hazard Summary for Dibutyl Phthalate (1992). Revised 2000. www.epa.gov/sites/production/files/2016-09/documents/dibutyl-phthalate.pdf

- USEPA (1989). Risk assessment guidance for superfund. EPA/540/1–89/002. In: Human Health Evaluation Manual, vol. I. Environmental Protection Agency, Washington DC.
- USEPA (2001). Risk assessment guidance for superfund. In: Process for Conducting Probabilistic Risk Assessment, vol. III. D.U.E.P.A., Washington.
- USEPA (United States Environmental Protection Agency) (2006). Integrated Risk Information System. Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency.
- USEPA (United States Environmental Protection Agency) (2010). Regional screening level (RSL) tables. In: Risk-based standards for Kansas (RSK) manual, 5th version. Kansas Department of Health and Environment (KDHE), Bureau of Environmental Remediation, Topeka, KS, USA. USEPA, 2009. Risk assessment guidance for superfund. In: Human Health Evaluation Manual (F, Supplemental Guidance for Inhalation Risk Assessment) EPA/540/R/ 070/002, vol. I. Environmental Protection Agency, Washington DC.
- VanWezel, A.P., P.Van Vlaardingen, R. Posthumus, G.H.Crommentuijn, D.T.Sijm,. (2000). Environmental risk limits for two phthalates, with special emphasis on endocrinedisruptive properties, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 46, 305–321.
- Vikelsøe, J., Thomsen, M., Carlsen, L. (2002). Phthalates and nonylphenols in profiles of differently dressed soils. *Sci. Total Environ.* 296, 105–116. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(02\)00063-3](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0048-9697(02)00063-3)
- Wallace, D.R. (2005). Dibutyl Phthalate, Editor(s): Philip Wexler, Encyclopedia of Toxicology (Second Edition), Elsevier, Pages 1-2, ISBN 9780123694003, <https://doi.org/10.1016/B0-12-369400-0/00309-4>.
- Wang, H., Liang, H., Gao, D.-W. (2017). Occurrence and risk assessment of phthalate esters (PAEs) in agricultural soils of the Sanjiang Plain, northeast China. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24, 19723–19732. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9646-5>
- Wang, J., Luo, Y., Teng, Y., Ma, W., Christie, P., Li, Z. (2013). Soil contamination by phthalate esters in Chinese intensive vegetable production systems with different modes of use of plastic film. *Environ. Pollut.* 180, 265–273. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.05.036>
- Wu, D.L., F.Y. Xia, C.H. Wang, P. Zheng, Research on the relationship between quantitative structure and anaerobic biodegradability for phthalic acid ester compounds, *J. Sichuan Univ. (Nat. Sci. Ed.)* 42, 1206–1209, 2005.
- Wu, Z.Y., Zhang, X.L., Wu, X.L., Shen, G.M., Du, Q.Z., Mo, C.H. (2013). Uptake of di(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) by the plant *Benincasa hispida* and its use for

lowering DEHP content of intercropped vegetables. *J. Agric. Food Chem.* 61 (22), 5220–5225 Benincasa hispida.

Xia, F.Y., D.L.Wu, P. Zheng, C.H. Wang (2006). Anaerobic degradation process of phthalic acid esters, *J. Zhejiang Univ. Agric. Life Sci.* 32, 444–448.

Yang, G.-Y., Zhang, T.-B., Gao, S.-T., Guo, Z.-X., Wan, H.-F., Luo, W., Gao, Y.-X. (2007). [Distribution of phthalic acid esters in agricultural soils in typical regions of Guangdong Province]. *Ying yong sheng tai xue bao = J. Appl. Ecol.* 18, 2308–2312.

Zeng, F., Chen L.X., Cui, K.Y., Zhang, G. (2005). The determination of phthalate esters in sediment sample by silica gel-alumina column separation and gas chromatography. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 33, pp. 1063-1067

Zeng, F., Y.J. Lin, K.Y. Cui, J.X. Wen, Y.Q. Ma, H.L. Chen, (2010). Atmospheric deposition of phthalate esters in a subtropical city, *Atmos. Environ.* 44, 6, 834–840.

Zhang, Y., Wang, P., Wang, L., Sun, G., Zhao, J., Zhang, H., Du, N. (2015). The influence of facility agriculture production on phthalate esters distribution in black soils of northeast China. *Sci. Total Environ.* 506–507, 118–125.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.10.075>

Ελληνική βιβλιογραφία

Διαμαντίδου, Δ. (2018). *Ανάπτυξη και επικύρωση μεθόδου προσδιορισμού φθαλικών εστέρων σε ελληνικά αποστάγματα στεμφυλών με την τεχνική της υγρής χρωματογραφίας υπερύψηλης αποδόσης-φασματομετρίας μαζών σε σειρά.* (Διπλωματική εργασία). Εθνικό Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο, Αθήνα.

Ευγενίου, Ε. (2019). *Ανάπτυξη μεθόδου προσδιορισμού μεταβολιτών φθαλικών εστέρων σε ανθρώπινα ούρα ως βιοδείκτες για την έκθεση σε πλαστικοποιητές χρησιμοποιώντας LC-HRMS QTOF.* (Διπλωματική εργασία). Θεσσαλονίκη, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο.

Θεοδοροπούλου, Δ. (2004). *Φθαλικοί εστέρες: Πηγές, τοξικότητα και αποδόμηση αυτών.* (Διπλωματική εργασία). Κρήτη, Πολυτεχνείο Κρήτης.

Καβούρη, Μ.Α. (2020). *Υπαρξη πλαστικοποιητών σε επιφανειακά και υπόγεια ύδατα.* (Διπλωματική εργασία). Ελληνικό Μεσογειακό Πανεπιστήμιο.

Καταϊφτσή, Ν. (2017). *Προσδιορισμός φθαλικών εστέρων σε ελληνικά αποστάγματα μικρών αποσταγματοποιών ή αλλιώς «διημέρων»*. (Διπλωματική εργασία). Θεσσαλονίκη, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο.

Χατζηδάκης, Εμ. (2017). *Φθαλικοί Εστέρες στη σκόνη εσωτερικού χώρου σπιτιών της Κοζάνης: Εκτίμηση της ανθρώπινης έκθεσης και συσχέτιση με τα χαρακτηριστικά του κτιρίου*. Διπλωματική εργασία.