



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**«Φθαλικοί Εστέρες στη σκόνη εσωτερικού χώρου
σπιτιών της Κοζάνης: Εκτίμηση της ανθρώπινης
έκθεσης και συσχέτιση με τα χαρακτηριστικά του
κτιρίου»**

Φοιτητής:

ΧΑΤΖΗΔΑΚΗΣ ΕΜΜΑΝΟΥΗΛ ΑΕΜ:1458

Επιβλέπων:

Δρ. ΤΟΛΗΣ ΕΥΑΓΓΕΛΟΣ

ΚΟΖΑΝΗ 2017

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία με τίτλο «**Φθαλικοί Εστέρες στη σκόνη εσωτερικού χώρου σπιτιών της Κοζάνης: Εκτίμηση της ανθρώπινης έκθεσης και συσχέτιση με τα χαρακτηριστικά του κτιρίου**» πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια της εκπαιδευτικής διαδικασίας στο τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών του Πανεπιστημίου Δυτικής Μακεδονίας. Την ανάθεση, την επίβλεψη και το συντονισμό της διπλωματικής εργασίας είχε ο κύριος Τόλης Ευάγγελος, Διδάκτορας Χημείας και Εργαστηριακό Διδακτικό Προσωπικό (ΕΔΙΠ) του τμήματος Μηχανολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος. Οφείλουμε να ευχαριστήσουμε τον κύριο Μαρνέλλο Γεώργιο Διευθυντή του εργαστηρίου και Αναπληρωτή Καθηγητή καθώς και τον κύριο Πανάρα Γεώργιο Λέκτορα, ως μέλη της τριμελούς επιτροπής και για τη βοήθεια τους. Επίσης ευχαριστούμε τους ενοίκους των 26 κατοικιών από τις οποίες λήφθηκαν τα δείγματα για την εμπιστοσύνη τους και την υπομονή τους και ιδιαίτερα την κα. Στολίνα Βητοπούλου για την πολύτιμη βοήθειά της στην εύρεση αρκετών εθελοντών.

Τέλος Ευχαριστώ την οικογένειά μου για την πολύτιμη στήριξη που μου παρείχε καθ' όλη τη διάρκεια της φοιτητικής μου ζωής.

Περίληψη

Σκοπός της εργασίας είναι ο προσδιορισμός των συγκεντρώσεων των φθαλικών εστέρων σε 26 κατοικίες στην πόλη της Κοζάνης, η επίδραση που έχουν στην ανθρώπινη υγεία και η τυχόν επίδραση των χαρακτηριστικών του κτιρίου στην συγκέντρωσή τους. Στο πρώτο μέρος της εργασίας παρουσιάζονται οι ενώσεις που μελετήθηκαν καθώς και τα συμπτώματα τους στην ανθρώπινη υγεία ενώ στο πειραματικό μέρος παρουσιάζονται και αναλύονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων καθώς και η συσχέτισή τους με τα διάφορα χαρακτηριστικά των κτιρίων. Τα δείγματα εκχυλίστηκαν με λουτρό υπερήχων και υποβλήθηκαν σε ανάλυση αέριας χρωματογραφίας/ φασματογράφου μάζας (GC/MS). Τα επίπεδα των φθαλικών εστέρων βρίσκονται από 10.57 $\mu\text{g/g}$ έως 221.19 $\mu\text{g/g}$ για τον Di-iso-butyl-phthalate (DiBP), από 4.03 $\mu\text{g/g}$ έως 264.91 $\mu\text{g/g}$ για τον Di-n-butyl-phthalate (DBP), από 0.72 $\mu\text{g/g}$ έως 20.22 $\mu\text{g/g}$ για τον Benzyl-butyl-phthalate (BBP) και από 62.73 $\mu\text{g/g}$ έως 1233.54 για τον Di-(2-ethylhexyl)-phthalate (DEHP). Τα αποτελέσματα είναι σύμφωνα με παρόμοιες μελέτες που πραγματοποιήθηκαν ανά τον κόσμο. Με βάση στατιστική ανάλυση, ως επί το πλείστον, δεν υπάρχει συσχέτιση των συγκεντρώσεων με τα χαρακτηριστικά των κτιρίων.

Περιεχόμενα

1. Η ποιότητα του αέρα.....	4
1.1 Ο αέρας που αναπνέουμε.....	4
1.2 Η ποιότητα του αέρα ως Ευρωπαϊκό και διεθνές πρόβλημα.....	6
1.3 Η ρύπανση του αέρα εσωτερικών και εξωτερικών χώρων.....	8
2. Ποιότητα αέρα εσωτερικού χώρου.....	10
2.1 Αερισμός του χώρου.....	11
2.2 Το σύνδρομο του άρρωστου κτιρίου.....	13
2.2.1 Τα αίτια του συνδρόμου άρρωστου κτιρίου.....	14
2.2.2 Λύσεις για το σύνδρομο του άρρωστου κτιρίου.....	15
3. Ρύπανση αέρα εσωτερικού χώρου.....	16
3.1 Ανάλυση των πιο διαδεδομένων ρύπων αέρα εσωτερικού χώρου.....	18
3.2 Σκόνη στον αέρα εσωτερικού χώρου.....	20
3.3 Πλαστικοποιητές.....	21
4. Φθαλικοί εστέρες (PHTHALATES).....	22
4.1 Φθαλικοί εστέρες ως ενδοκρινικοί διαταράκτες. Επιπτώσεις στην υγεία.....	27
4.1.1 Η δράση των φθαλικών εστέρων κατά τη διάρκεια κύησης.....	30
4.1.2 Φθαλικοί εστέρες και μητρικός θηλασμός.....	31
4.1.3 Η επίδραση των φθαλικών εστέρων στην υγεία των παιδιών.....	32
4.1.4 Η επίδραση των φθαλικών εστέρων κατά την ενήλικη ζωή.....	32
4.2 Φθαλικοί εστέρες: Η Ευρωπαϊκή αντιμετώπιση του θέματος.....	34
4.3 Φθαλικοί εστέρες στα καλλυντικά.....	36
4.4 Οι πιο διαδεδομένοι εστέρες και η χημική τους σύνθεση.....	39
4.4.1 Φθαλικός Διαιθυλεστέρας DEP.....	40
4.4.2 Φθαλικός Βενζυλεστέρας BBP.....	41

4.4.3 Φθαλικός Διβουτυλεστέρας DBP.....	42
4.4.4 Δι (2-Αιθυλεξυλ) Φθαλικός Εστέρας DEHP.....	43
4.4.5 Φθαλικός Δι-οκτυλεστέρας DNOP.....	44
4.4.6 Φθαλικός διμεθυλεστέρας DMP.....	45
5. Βιβλιογραφική ανασκόπηση των φθαλικών εστέρων που μελετήθηκαν....	46
5.1 Δόση αναφοράς (reference dose) και ανεκτή τιμή ημερήσιας εισαγωγής στον οργανισμό (TDI) των φθαλικών εστέρων DEHP, DBP, BzBP, DEP.....	50
6. Παρουσίαση εργαστηριακού εξοπλισμού που χρησιμοποιήθηκε.....	51
6.1 Χρωματογράφος.....	51
6.2 Λουτρό υπερήχων και οι αρχές λειτουργίας του.....	57
7. Πειραματικό μέρος.....	61
7.1 Δειγματοληψία.....	61
7.2 Ανάλυση ερωτηματολογίου.....	63
7.3 Επεξεργασία των δειγμάτων σκόνης για ανάκτησης των φθαλικών εστέρων.....	69
7.4 Βιβλιογραφική ανασκόπηση για την επιλογή διαλύτη και μεθόδου εκχύλισης.....	72
7.5 Προσδιορισμός των φθαλικών εστέρων με την μέθοδο της αέριας χρωματογραφίας/φασματοσκοπίας μάζας.....	74
8. Αποτελέσματα-Συζήτηση.....	75
8.1 Αποτελέσματα συγκέντρωσης φθαλικών εστέρων.....	75
8.2 Συσχέτιση αποτελεσμάτων με χαρακτηριστικά κτιρίου.....	90
9. Εκτίμηση ανθρώπινης έκθεσης.....	93
10. Συμπεράσματα.....	96
Παράρτημα.....	98
Ερωτηματολόγιο.....	98
Πίνακας Mann-Whitney U-test (two tailed) για την εύρεση του U_{crit}	111
Βιβλιογραφία.....	111

1. Η ποιότητα του αέρα

1.1 Ο αέρας που αναπνέουμε

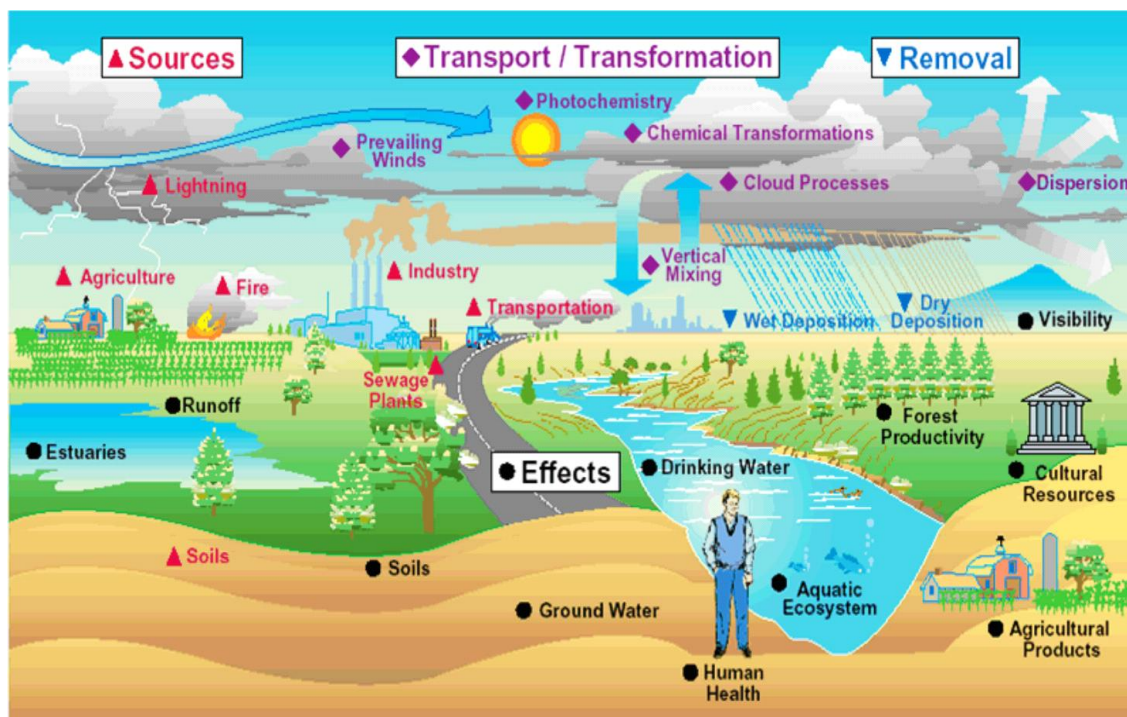
Ο ανθρώπινος οργανισμός χρειάζεται να καταναλώνει ανά τακτά χρονικά διαστήματα ποσότητες νερού και τροφής, καθώς επίσης και μία συνεχή παροχή αέρα, προκειμένου να επιτελέσει αποτελεσματικά τις ζωτικές λειτουργίες του. Ο αέρας εισέρχεται στον οργανισμό μέσω της εισπνοής. Έπειτα, φιλτράρεται στους πνεύμονες και στη συνέχεια το οξυγόνο μεταφέρεται, μέσω της αιμοσφαιρίνης, στους ιστούς για να λάβει μέρος στις διαδικασίες της καύσης του οργανισμού. Ο αέρας που αναπνέουμε είναι ένα μίγμα αερίων που περιλαμβάνει, εκτός από το απαραίτητο οξυγόνο, άζωτο, νερό, αργό, διοξείδιο του άνθρακα και αέρια σε μικρές συγκεντρώσεις (trace gases). Καθημερινά εισπνέουμε 10 με 20 m³ αέρα, καθώς παίρνουμε 26.000 αναπνοές.[1],[9] Η πρόσβαση σε αποδεκτής ποιότητας αέρα είναι θεμελιώδες ανθρώπινο δικαίωμα και βασική ζωτική ανάγκη. Αν ο αέρας του περιβάλλοντος περιέχει μολυσματικές ουσίες, αυτές εισέρχονται στον οργανισμό μέσω της αναπνοής και μπορούν να επηρεάσουν την υγεία. Συνεπώς, για να προστατευθεί η ανθρώπινη υγεία θα πρέπει ο αέρας να διατηρείται όσο το δυνατόν καθαρότερος.

Η ποιότητα του αέρα μέσα σε σπίτια, γραφεία, βρεφονηπιακούς σταθμούς, δημόσια και ιδιωτικά κτίρια, εγκαταστάσεις υγείας και γενικότερα σε χώρους που οι άνθρωποι περνούν το μεγαλύτερο μέρος της ζωής τους, είναι καθοριστικός παράγοντας υγιούς ζωής και ευημερίας. Οι επικίνδυνες ουσίες που εκλύονται από τα κτίρια και τα υλικά κατασκευής τους, τον οικιακό εξοπλισμό ή ως απόρροια της ανθρώπινης δραστηριότητας, όπως η χρήση καυσίμων ή η καύση ξύλων για το μαγείρεμα και τη θέρμανση, οδηγούν σε ένα ευρύ φάσμα προβλημάτων υγείας που μπορούν να είναι ακόμα και θανατηφόρα. Επιπλέον, η χρήση των οχημάτων με κινητήρες προκαλεί την έκλυση επικίνδυνων χημικών ουσιών. Οι χημικές ουσίες και τα σωματίδια που έχουν την ικανότητα να βλάπτουν την ανθρώπινη υγεία ονομάζονται «ρύπτοι». Η συσσώρευσή τους στον αέρα προκαλεί την αέρια ρύπανση, η επικινδυνότητα της οποίας εξαρτάται από τη συγκέντρωση των παραγόμενων ρύπων και τον ρυθμό εξάπλωσής τους.

Υπάρχουν διάφορες χημικές ουσίες που απελευθερώνονται στον αέρα από φυσικές αλλά και από ανθρωπογενείς πηγές. Οι ποσότητες ποικίλουν μεταξύ εκατοντάδων και εκατομμυρίων τόνων ετησίως. Η φυσική μόλυνση του αέρα προέρχεται από

διάφορες έμβιες και αβιοτικές πηγές, όπως είναι τα φυτά, η ραδιενεργός διάσπαση, οι πυρκαγιές των δασών, τα ηφαίστεια και οι υπόλοιπες γεωθερμικές πηγές, καθώς επίσης και οι εκπομπές από το έδαφος και το νερό (Σχήμα 1). Αυτές επιδρούν στη συγκέντρωση ρύπων στο φυσικό περιβάλλον που ποικίλει ανάλογα με τις τοπικές πηγές ρύπανσης ή τις καιρικές συνθήκες. Η ανθρωπογενής ρύπανση του αέρα υπάρχει τουλάχιστον από την εποχή της ανακάλυψης της χρήσης της φωτιάς, εντάθηκε όμως δραματικά μετά την έναρξη της περιόδου της Βιομηχανικής Επανάστασης. Παρόλα αυτά, η αύξηση της αέριας ρύπανσης που προέρχεται από την ευρεία χρήση ορυκτών πηγών ενέργειας και την ανάπτυξη και χρήση των χημικών, συνοδεύτηκε από την ευαισθητοποίηση και την ανησυχία του πληθυσμού για τις επιζήμιες επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον. Επιπρόσθετα, η γνώση γύρω από τη φύση, την ποσότητα, τη φυσικοχημική συμπεριφορά και τις επιπτώσεις των αέριων ρυπαντών έχει αυξηθεί κατά πολύ τα τελευταία χρόνια.

Ωστόσο υπάρχουν ακόμα μεγάλα περιθώρια περαιτέρω έρευνας, ειδικά σε νέους επιστημονικούς τομείς, όπως η αναπτυξιακή τοξικότητα (δηλαδή η επικινδυνότητα μιας ουσίας που προκαλείται από την λήψη μιας ουσίας, πριν ή μετά την σύλληψη του εμβρύου, η οποία σχετίζεται με τις βλάβες στην ανάπτυξή του).



Σχήμα 1. Οι διαδρομές της ρύπανσης του αέρα

Οι επιπτώσεις της αέριας ρύπανσης είναι ευρείες. Στους ανθρώπους η εναπόθεση στους πνεύμονες και η απορρόφηση εισπνεόμενων χημικών μπορεί να επιφέρει άμεσες επιπτώσεις στην υγεία. Επιπλέον, η δημόσια υγεία μπορεί να επηρεαστεί έμμεσα, λόγω της εναπόθεσης αέριων ρυπαντών στο περιβάλλον και την πρόσληψή τους από φυτά και ζώα, με αποτέλεσμα τα χημικά να εισέρχονται στη διατροφική αλυσίδα ή το νερό, συνιστώντας έτσι πρόσθετες πηγές ανθρώπινης έκθεσης. Ακόμα, οι άμεσες επιδράσεις των αέριων ρυπαντών σε φυτά, ζώα και χώμα μπορούν να επηρεάσουν τη δομή και τη λειτουργία ολόκληρων οικοσυστημάτων, συμπεριλαμβανομένης της ιδιότητας της αυτορρύθμισης, επενεργώντας έτσι αρνητικά στην ποιότητα ζωής.[2],[9]

1.2 Η ποιότητα του αέρα ως Ευρωπαϊκό και διεθνές πρόβλημα

Οι Ευρωπαϊκές χώρες από το 1980, αναγνωρίζοντας την ιδιαίτερη σημασία του περιβάλλοντος για την υγεία και την ευημερία του ατόμου, υιοθετούν στρατηγικές, οι οποίες έχουν σαν στόχο να μειώσουν τους πιο βλαβερούς περιβαλλοντικούς παράγοντες. Η διαδικασία τροχοδρομείται από υπουργικές διασκέψεις που διεξάγονται κάθε πέντε χρόνια και οργανώνονται από τα Ευρωπαϊκά περιφερειακά γραφεία του Παγκόσμιου Οργανισμού Υγείας (Π.Ο.Υ. Ευρώπη).[3],[9] Ο κύριος στόχος της Κοινοτικής πολιτικής για την ατμοσφαιρική ρύπανση είναι η επίτευξη επιπέδων ποιότητας αέρα, τέτοιων ώστε να μην υπάρχουν σημαντικοί κίνδυνοι για την ανθρώπινη υγεία. Μέχρι στιγμής έχει σημειωθεί σημαντική πρόοδος στην Ευρώπη για την αντιμετώπιση των ρύπων του εξωτερικού αέρα μέσω της Κοινοτικής νομοθεσίας που υπάρχει από το 1970 και των προτύπων ποιότητας αέρα από το 1980. Η νομοθεσία αυτή επικαιροποιείται συνεχώς.

Τα πιο πρόσφατα πρότυπα της Ευρωπαϊκής Ένωσης ορίζονται με την Οδηγία – πλαίσιο της ποιότητας αέρα του 1996, όπως επίσης και από επόμενες Οδηγίες. Οι Οδηγίες για την ποιότητα αέρα επιβάλλουν στα κράτη – μέλη να οργανώσουν και να διατηρήσουν ένα σύστημα για την αξιολόγηση της εξωτερικής ποιότητας αέρα και να εκπονήσουν σχέδια δράσης για την επίτευξη των στόχων των Οδηγιών της Ευρωπαϊκής Επιτροπής. Έχουν υιοθετηθεί όρια τιμών για τους συνηθέστερους ρύπους όπως το διοξείδιο του θείου, ο μόλυβδος και τα αιωρούμενα σωματίδια. Επίσης, το 2001 η Επιτροπή εισήγαγε το πρόγραμμα Καθαρός Αέρας για την

Ευρώπη (Clean Air for Europe, CAFÉ) για να προετοιμάσει μία μακροχρόνια στρατηγική κατά της αέριας ρύπανσης, η οποία υιοθετήθηκε στις 21 Σεπτεμβρίου 2005.

Το 2002 τέθηκαν προς αντιμετώπιση τέσσερις τομείς προτεραιότητας στο Έκτο Κοινοτικό Πρόγραμμα Δράσης για το Περιβάλλον (Sixth Community Environment Action Programme) της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Ένας από τους τομείς προτεραιότητας είναι ο τομέας Περιβάλλον, Υγεία και Ποιότητα Ζωής. Το 2003 η Ευρωπαϊκή Επιτροπή υιοθέτησε μια νέα Στρατηγική για το Περιβάλλον και την Υγεία (Strategy on Environment and Health), με στόχο τη μείωση των ασθενειών που προκαλούνται από περιβαλλοντικούς παράγοντες στην Ευρώπη. Η αέρια ρύπανση είναι ένα από τα κύρια ζητήματα περιβαλλοντικής μόλυνσης που σχετίζονται επιβεβαιωμένα, μεταξύ άλλων, με προβλήματα υγείας, όπως αναπνευστικές ασθένειες, άσθμα και αλλεργίες. Αυτή η στρατηγική ακολουθήθηκε με την ψήφιση από το Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο του Σχεδίου Δράσης της Ευρωπαϊκής Ένωσης για το Περιβάλλον και την Υγεία (the EU Action Plan on Environment and Health) για την περίοδο 2004 - 2010. Σε αυτό το σχέδιο, η «Δράση 12» στοχεύει στη βελτίωση του αέρα εσωτερικών χώρων.[2] Επιπλέον, ορόσημο σε όλη αυτή τη διαδικασία, ήταν η υπογραφή της Διακήρυξης της Πάρμα για το περιβάλλον και την υγεία (Parma Declaration on Environment and Health) από τα Ευρωπαϊκά κράτη - μέλη του Π.Ο.Υ. το 2010.[3] Η προαναφερθείσα υπουργική διακήρυξη της Πάρμα επισημαίνει τη δέσμευση να αντιμετωπιστούν, ως προτεραιότητα, οι κοινωνικοοικονομικές ανισότητες όσον αφορά το περιβάλλον και την υγεία των ανθρώπων. Όλες αυτές οι πρωτοβουλίες αναγνωρίζουν τη σημασία μιας ολοκληρωμένης στρατηγικής για την αέρια ρύπανση που να λαμβάνει υπόψη όχι μόνο τον αέρα εξωτερικών χώρων αλλά και τους ρύπους των εσωτερικών χώρων. Πολλές χώρες του Ευρωπαϊκού χώρου αντιμετωπίζουν κοινά προβλήματα αέριας ρύπανσης, εν μέρει επειδή οι πηγές μόλυνσης είναι παρόμοιες και προπαντός λόγω του ότι η αέρια ρύπανση δεν «αναγνωρίζει» εθνικά σύνορα. Το ζήτημα της διασυνοριακής, ευρείας κλίμακας μεταφοράς της αέριας ρύπανσης έχει απασχολήσει την Ευρώπη κατά την τελευταία δεκαετία. Επίσης, γίνονται διεθνείς προσπάθειες για την καταπολέμηση των εκπομπών ρύπων, όπως για παράδειγμα στα πλαίσια της Σύμβασης για τη Διασυνοριακή Ατμοσφαιρική Ρύπανση σε Μεγάλες Αποστάσεις (Convention on Long-range Transboundary Air Pollution) της Οικονομικής Επιτροπής των Ηνωμένων Εθνών για την Ευρώπη.

Από τις παραπάνω δράσεις, εύκολα συμπεραίνεται ότι τις τελευταίες δεκαετίες έχουν καταβληθεί μεγάλες προσπάθειες για τη μείωση της αέριας ρύπανσης στην Ευρώπη. Οι εκπομπές των κύριων αέριων ρύπων έχουν ελαττωθεί σημαντικά. Η δραστηκότερη

μείωση συνέβη στο διοξείδιο του θείου, οι συνολικές εκπομπές του οποίου, μειώθηκαν κατά περίπου 50 % στην περίοδο 1980 - 1995. Η μείωση της εκπομπής οξειδίων του αζώτου ήταν 10 μικρότερη και παρατηρήθηκε μόνο μετά το 1990. Συγκεκριμένα, αυτή μειώθηκε κατά 15% την περίοδο 1990 - 1995. Η ελάττωση της εκπομπής διοξειδίου του θείου γίνεται αντιληπτή από τις φθίνουσες συγκεντρώσεις στον αέρα των αστικών περιοχών. Λιγότερο ευδιάκριτες είναι οι τάσεις των συγκεντρώσεων άλλων ρύπων στον αστικό αέρα όπως το διοξείδιο του αζώτου ή τα αιωρούμενα σωματίδια και θεωρείται ότι αυτοί οι ρύποι εξακολουθούν να συνιστούν σημαντικό κίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία.[2],[9]

Προκειμένου να τονιστεί η σπουδαιότητα που αποδίδει η Ευρωπαϊκή Ένωση στην ποιότητα του ατμοσφαιρικού αέρα, το έτος 2013 ανακηρύχτηκε ως «Ευρωπαϊκό Έτος Αέρα». Κατά τη διάρκεια αυτού του έτους, ο καθαρός αέρας θα βρεθεί στο επίκεντρο της Ευρωπαϊκής περιβαλλοντικής πολιτικής, θα επανεξεταστεί η Ευρωπαϊκή Θεματική Στρατηγική για τη Ρύπανση του Αέρα (EU Thematic Strategy on Air Pollution), μία από τις 7 Θεματικές Στρατηγικές που χαράχθηκαν από το Έκτο Κοινοτικό Πρόγραμμα Δράσης για το Περιβάλλον και θα ολοκληρωθούν οι συζητήσεις που ξεκίνησαν το 2012 για την επικαιροποίηση της σχετικής Ευρωπαϊκής νομοθεσίας. Εκτός από τον Ευρωπαϊκό χώρο, έχουν θεσπιστεί όρια για συγκεκριμένους ρύπους από διεθνείς φορείς, όπως ο Π.Ο.Υ., αλλά και εθνικούς, όπως οι United States Environmental Protection Agency – EPA (Η.Π.Α.), Office of Environmental Health Hazard Assessment – ΟΕΗΗΑ (Καλιφόρνια, Η.Π.Α.), Agency for Toxic Substances and Disease Registry – ΑΤSDR (Τζόρτζια, Η.Π.Α.), Umweltbundesamt – UBA (Γερμανία), Health Canada (Καναδάς) και άλλοι.[4],[9]

1.3 Η ρύπανση του αέρα εσωτερικών και εξωτερικών χώρων

Η υποχρέωση για την μείωση των επιπέδων έκθεσης σε αέριους ρύπους είναι πολυσύνθετη. Ξεκινά με μια ανάλυση προκειμένου να καθοριστούν τα χημικά που βρίσκονται στην ατμόσφαιρα, σε τι επίπεδα βρίσκονται και αν αυτά τα πιθανά επίπεδα είναι επικίνδυνα για την ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον. Έπειτα, πρέπει να αποφασιστεί αν υπάρχει μη αποδεκτός κίνδυνος. Όταν ένα πρόβλημα εντοπιστεί, θα πρέπει να αναπτυχθούν και να εφαρμοστούν στρατηγικές αντιμετώπισής του, προκειμένου να αποφευχθεί ο υπερβολικός κίνδυνος για τη δημόσια υγεία με τον πιο

αποδοτικό και οικονομικό τρόπο. Οι αναλύσεις των προβλημάτων της αέριας ρύπανσης είναι αρκετά πολύπλοκες. Κάποιες είναι εθνικής εμβέλειας, όπως για παράδειγμα ο ορισμός των πραγματικών επιπέδων έκθεσης του πληθυσμού, ο καθορισμός του αποδεκτού κινδύνου και των αποτελεσματικότερων στρατηγικών ελέγχου. Αντίθετα, άλλες μπορούν να εφαρμοστούν σε όλες τις χώρες, όπως η ανάλυση της συσχέτισης των επιπέδων έκθεσης σε χημικά, των δόσεων τους και των επιδράσεών τους.

Η αμεσότερη και σημαντικότερη πηγή ατμοσφαιρικής ρύπανσης που επηρεάζει την υγεία πολλών ανθρώπων είναι ο καπνός του τσιγάρου. Ακόμα και όσοι δεν καπνίζουν μπορούν να εισπνεύσουν τον καπνό που παράγεται από άλλους (παθητικό κάπνισμα). Η ρύπανση εσωτερικών χώρων γενικότερα και πιο συγκεκριμένα η έκθεση στον εργασιακό χώρο συμβάλλουν σημαντικά στη συνολική ανθρώπινη έκθεση, καθώς ο άνθρωπος περνάει το μεγαλύτερο μέρος της ημέρας σε κλειστούς χώρους. Οι εσωτερικές συγκεντρώσεις διοξειδίου του αζώτου, μονοξειδίου του άνθρακα, εισπνεόμενων σωματιδίων, φορμαλδεΐδης και ραδονίου είναι συνήθως υψηλότερες σε σχέση με τις εξωτερικές.

Η αέρια ρύπανση εξωτερικών χώρων μπορεί να προέρχεται από μία σημειακή πηγή που μπορεί να επηρεάσει μόνο μία σχετικά μικρή περιοχή. Πολύ συχνά η εξωτερική ατμοσφαιρική ρύπανση προκαλείται από ένα μείγμα ρυπαντών από μία ποικιλία διάχυτων πηγών όπως η κυκλοφοριακή κίνηση και η θέρμανση, αλλά και από σημειακές πηγές. Τέλος, εκτός από αυτούς που εκπέμπονται από τοπικές πηγές, οι ρύποι που μεταφέρονται σε μεσαίες και μεγάλες αποστάσεις επιβαρύνουν τα γενικά επίπεδα μόλυνσης.

Η σχετική συμβολή των πηγών εκπομπής στην ανθρώπινη έκθεση σε αέρια ρύπανση ποικίλει ανάλογα με την περιοχή και τον τρόπο ζωής. Για κάποιους ρύπους, η ατμοσφαιρική ρύπανση εσωτερικών χώρων είναι σημαντικότερη αυτής των εξωτερικών, αυτό όμως σε καμία περίπτωση δε μειώνει τη σημασία της δεύτερης. Οι ποσότητες των ρύπων εξωτερικών χώρων μπορούν να έχουν επιβλαβείς επιδράσεις σε ζώα, φυτά και υλικά και δυσμενείς επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία. Επιπρόσθετα, οι ρύποι που παράγονται σε εξωτερικούς χώρους είναι δυνατόν να διεισδύσουν στο εσωτερικό περιβάλλον και να βλάψουν την ανθρώπινη υγεία, μέσω της έκθεσης του ατόμου τόσο σε ρύπους εξωτερικών όσο και σε ρύπους εσωτερικών χώρων.[2],[9]

2. Ποιότητα αέρα εσωτερικού χώρου

Σύμφωνα με τον Οργανισμό American Society of Heating, Refrigerating and Air Conditioning Engineers (γνωστός ως ASHRAE), αποδεκτή ΠΑΕΧ είναι: «Αέρας στον οποίο δεν περιέχονται γνωστοί ρυπογόνοι παράγοντες σε συγκεντρώσεις οι οποίες κρίνονται ως βλαπτικές από Αρμόδιες Αρχές και όπου η ισχυρή πλειονότητα των εκτεθειμένων προσώπων (τουλάχιστον 80%) δεν εκφράζει δυσαρέσκεια.»[5]

Πολλοί από εμάς μπορεί να περνάμε έως και το 90 % της ημέρας μας σε εσωτερικούς χώρους όπως στο σπίτι, στη δουλειά ή στο σχολείο. Η ποιότητα του αέρα που αναπνέουμε στους εσωτερικούς χώρους έχει αποδεδειγμένα άμεση επίπτωση στην υγεία μας. Τι καθορίζει την ποιότητα του αέρα στους εσωτερικούς χώρους; Υπάρχει διαφορά μεταξύ των ατμοσφαιρικών ρύπων στους εξωτερικούς και σε εσωτερικούς χώρους; Πώς μπορούμε να βελτιώσουμε την ποιότητα του αέρα στους εσωτερικούς χώρους;

Μπορεί να προκαλεί έκπληξη σε πολλούς από εμάς το γεγονός ότι ο αέρας σε έναν αστικό δρόμο με μέτρια κίνηση μπορεί στην πραγματικότητα να είναι πιο καθαρός από τον αέρα που βρίσκεται στο σαλόνι μας. Πρόσφατες μελέτες δείχνουν ότι ορισμένοι βλαβεροί ατμοσφαιρικοί ρύποι μπορεί να υπάρχουν σε υψηλότερες συγκεντρώσεις σε εσωτερικούς χώρους παρά σε εξωτερικούς. Κατά το παρελθόν, δινόταν πολύ λιγότερη προσοχή στην ατμοσφαιρική ρύπανση σε εσωτερικούς χώρους σε σύγκριση με την ατμοσφαιρική ρύπανση σε εξωτερικούς χώρους, ιδίως σε σύγκριση με τη ρύπανση από τις εκπομπές της βιομηχανίας και των μεταφορών. Ωστόσο, κατά τα τελευταία χρόνια οι απειλές από την έκθεση στην ατμοσφαιρική ρύπανση σε εσωτερικούς χώρους έχουν γίνει πιο εμφανείς. Φανταστείτε ένα φρεσκοβαμμένο σπίτι, διακοσμημένο με καινούρια έπιπλα. Ή έναν χώρο εργασίας στον οποίο επικρατεί βαριά μυρωδιά καθαριστικών προϊόντων. Η ποιότητα του αέρα στα σπίτια μας, στους χώρους εργασίας ή σε άλλους δημόσιους χώρους ποικίλλει σημαντικά, αναλόγως του υλικού που χρησιμοποιήθηκε για την κατασκευή και τον καθαρισμό του, τον σκοπό του δωματίου, καθώς και του τρόπου που χρησιμοποιείται και αερίζεται.

Η κακή ποιότητα του αέρα στους εσωτερικούς χώρους μπορεί να είναι ιδιαίτερα επιβλαβής για ευαίσθητες ομάδες ανθρώπων όπως τα παιδιά, οι ηλικιωμένοι και τα άτομα με καρδιοαγγειακές και χρόνιες παθήσεις του αναπνευστικού όπως το άσθμα.

Μερικοί από τους κύριους ατμοσφαιρικούς ρύπους στους εσωτερικούς χώρους είναι το ραδόνιο (ένα ραδιενεργό αέριο που σχηματίζεται στο έδαφος), ο καπνός του τσιγάρου, τα αέρια ή τα σωματίδια από την κατανάλωση καυσίμων, από χημικά ή αλλεργιογόνα και το διοξείδιο του άνθρακα. Το μονοξείδιο του άνθρακα, τα διοξείδια του αζώτου, τα σωματίδια και οι πτητικές οργανικές ενώσεις μπορεί να βρεθούν τόσο σε εξωτερικούς όσο και σε εσωτερικούς χώρους.[6]

Τα πιο συνηθισμένα συμπτώματα στην υγεία που προκύπτουν από περιπτώσεις ακατάλληλης ή ανεπαρκούς ΠΑΕΧ είναι ο πονοκέφαλος, η ναυτία, η κόπωση, η υπνηλία, η ζάλη, τα αναπνευστικά προβλήματα, το σφίξιμο στο στήθος, ο ξηρός λαιμός, δερματικά εξανθήματα, τα κόκκινα μάτια, η βουλωμένη μύτη, η καταρροή καθώς και η απώλεια συγκέντρωσης.[5]

2.1 Αερισμός του χώρου.

Ο αερισμός είναι ο μηχανισμός κατά τον οποίο παρέχεται καθαρός αέρας σε έναν εσωτερικό χώρο. Στόχος του αερισμού των χώρων ενός κτιρίου είναι να ικανοποιήσει τις ανάγκες των χρηστών του χώρου σε οξυγόνο, να απομακρύνει και να διαλύσει τις δυσάρεστες οσμές και ρύπους ελέγχοντας με έτσι τη ρύπανση του εσωτερικού χώρου και τέλος να παρέχει θερμική άνεση με βάση το ανθρώπινο ισοζύγιο θερμότητας. Από τους παραπάνω στόχους του αερισμού είναι σαφές πως ο τελευταίος αποτελεί κρίσιμη παράμετρο του σχεδιασμού των κτιρίων για την επίτευξη αλλά και διασφάλιση ικανοποιητικής ποιότητας εσωτερικού αέρα και θερμικής άνεσης. Ως εκ τούτου, ο ανεπαρκής αερισμός συνδέεται με την εμφάνιση συμπτωμάτων υγείας στα κτίρια.[6] Ως επί των πλείστων οι προδιαγραφές που αφορούν τον εξαερισμό, αποτελούν μέρος των Κωδίκων για τις κατασκευές κτηρίων. Σχετικοί Κώδικες περιέχονται στο Πρότυπο 62 του Οργανισμού ASHRAE των ΗΠΑ ή στο Πρότυπο B2 του Chartered Institution of Building Services Engineers (CIBSE), του Ηνωμένου Βασιλείου.[5]

Στις αρχές με μέσα του 1900, στις Η.Π.Α., οι απαιτήσεις του αερισμού ενός κτιρίου ανέρχονταν σε 15 κυβικά πόδια εξωτερικού αέρα ανά λεπτό ανά ένοικο, κυρίως για τη μείωση και την απομάκρυνση των σωματικών οσμών. Ωστόσο, ως συνέπεια του εμπάργκο του πετρελαίου το 1973, τα μέτρα που θεσπίστηκαν για την εξοικονόμηση ενέργειας συνιστούσαν μια μείωση της παρεχόμενης για αερισμό ποσότητας

εξωτερικού αέρα σε 5 κυβικά μέτρα ανά λεπτό, ανά ένοικο. Σε πολλές περιπτώσεις αυτοί οι μειωμένοι λόγοι αερισμού κρίθηκαν ανεπαρκείς για τη διατήρηση της υγείας και της άνεσης των ενοίκων των κτιρίων. Ο ανεπαρκής αερισμός, ο οποίος μπορεί να προκύψει αν τα συστήματα θέρμανσης, εξαερισμού και κλιματισμού δε διανέμουν αποτελεσματικά τον αέρα στα 19 άτομα μέσα στο κτίριο θεωρείται ένας σημαντικός παράγοντας που επιδρά στην ποιότητα του εσωτερικού αέρα.

Σε μια προσπάθεια να επιτευχθούν αποδεκτά επίπεδα ποιότητας αέρα εσωτερικών χώρων, ελαττώνοντας την κατανάλωση ενέργειας, η Αμερικανική Κοινότητα Μηχανικών Θέρμανσης, Ψύξης και Κλιματισμού (American Society of Heating, Refrigerating and AirConditioning Engineers, ASHRAE), πρόσφατα αναθεώρησε το πρότυπο αερισμού, με ελάχιστη απαίτηση παροχής εξωτερικού αέρα ανά άτομο τα 15 κυβικά πόδια ανά λεπτό (20 κυβικά πόδια ανά λεπτό ανά άτομο σε γραφεία). Σε ορισμένους χώρους, όπως οι χώροι καπνιστών, ενδέχεται να απαιτούνται έως 60 κυβικά πόδια εξωτερικού αέρα ανά λεπτό ανά άτομο, ανάλογα με τις δραστηριότητες που λαμβάνουν χώρα μέσα σε αυτούς (ASHRAE Standard 62-1989).[4] Ειδικότερα για τις σχολικές αίθουσες, η ASHRAE προτείνει ως ελάχιστο ρυθμό αερισμού τα 8 l/s ανά άτομο, που μεταφράζεται σε περίπου 3 ACH (Air Changes per Hour, Εναλλαγές Αέρα ανά Ώρα) (ASHRAE Standard 62-2001).[7],[9],[10]

Ο εξαερισμός ενός κτιρίου με σκοπό την ανανέωση του αέρα των εσωτερικών χώρων, μπορεί να γίνει με δύο τρόπους, είτε με φυσικό τρόπο (ανοίγοντας τα παράθυρα του κτιρίου), είτε με μηχανικό τρόπο (με συστήματα εξαερισμού με ανεμιστήρες).

Ο φυσικός εξαερισμός έχει το πλεονέκτημα ότι γίνεται χωρίς μηχανικά μέσα και χωρίς κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας, εμφανίζει όμως μια σειρά από μειονεκτήματα αφού δεν ελέγχεται η ποσότητα του αέρα που ανανεώνεται, αλλά διαφέρει ανάλογα με την εσωτερική και εξωτερική θερμοκρασία, την ανθρώπινη συμπεριφορά, την ταχύτητα του ανέμου κ.λ.π. που οδηγούν είτε σε αδυναμία επαρκούς ανανέωσης, είτε σε μεγάλη σπατάλη ενέργειας.

Ο μηχανικός εξαερισμός λύνει το πρόβλημα, αφού με την βοήθεια ανεμιστήρων ελεγχόμενης παροχής, ελέγχουμε απόλυτα τον όγκο του αέρα που ανανεώνεται αλλά μπορούμε επίσης με μια σειρά διατάξεων όπως οι εναλλάκτες εξοικονόμησης ενέργειας αέρα / αέρα και τα κιβώτια μίξης να ανακτούμε ενέργεια από τον απορριπτόμενο αέρα κάνοντας έτσι μεγάλη οικονομία.[8]

Διάφοροι δείκτες απαίτησης αερισμού χρησιμοποιούνται ανάλογα με την εφαρμογή. Σε κτίρια που υπάρχουν ισχυρές πηγές ρύπων ως δείκτης εφαρμόζεται η συγκέντρωση των ρύπων, ενώ σε κτίρια όπου συγκεντρώνονται πολλοί άνθρωποι, χρησιμοποιείται ως δείκτης ο αριθμός των ατόμων. Ο δείκτης της συγκέντρωσης διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) είναι ο πιο σημαντικός καθώς χρησιμοποιείται ως δείκτης κατάληψης του χώρου λόγω του ότι οι χρήστες παράγουν συνεχώς CO₂. Η συγκέντρωση CO₂ μετράται άμεσα σε έναν χώρο και μέσω του διαφράγματος εξωτερικού αέρα ή της ταχύτητας του ανεμιστήρα παροχής αέρα μεταβάλλεται η παροχή, ελέγχοντας με αυτόν τον τρόπο τα επίπεδα του ρύπου. Ωστόσο, η μέθοδος του ελέγχου απαιτούμενου αερισμού με βάση τη συγκέντρωση CO₂ δεν διαβεβαιώνει με απόλυτο τρόπο την ποιότητα του αέρα και για αυτό είναι καλό να μετριοούνται και άλλοι ρύποι, ιδίως κατά τη διάρκεια περιόδων χαμηλής κατάληψης του χώρου μια διάταξη ελάχιστης παροχής εξωτερικού αέρα για τη διάλυση των ρύπων που προέρχονται από άλλες πηγές είναι απαραίτητη. Ο έλεγχος απαιτούμενου αερισμού συνήθως εφαρμόζεται έτσι ώστε ο ρυθμός αερισμού να αυξάνεται αναλογικά με τη συγκέντρωση του διοξειδίου του άνθρακα (αναλογικός έλεγχος απαιτούμενου αερισμού).[6]

2.2 Το σύνδρομο του άρρωστου κτιρίου

Ο όρος «σύνδρομο του άρρωστου κτιρίου» (Sick Building Syndrome, SBS) χρησιμοποιείται για να περιγράψει καταστάσεις, κατά τις οποίες οι χρήστες του κτιρίου παρουσιάζουν οξεία συμπτώματα στην υγεία και την άνεσή τους, τα οποία φαίνεται να συνδέονται με το χρόνο παραμονής τους σε ένα κτίριο, ενώ καμία συγκεκριμένη ασθένεια ή ακριβής αιτία γι' αυτά τα συμπτώματα δε μπορεί να προσδιοριστεί. Τα παράπονα των χρηστών μπορούν να περιορίζονται σε έναν μόνο συγκεκριμένο χώρο ή μία ζώνη του κτιρίου ή μπορεί να αφορούν το σύνολο των χώρων του. Σε αντίθεση με το σύνδρομο του άρρωστου κτιρίου, για να ορίσουμε εκείνη την κατάσταση όπου τα συμπτώματα ασθενειών που μπορούν να διαγνωστούν, ταυτοποιούνται και μπορούν να αποδοθούν σε αιωρούμενους ρύπους του κτιρίου, χρησιμοποιείται ο όρος «ασθένεια σχετιζόμενη με το κτίριο» (Building Related Illness, BRI).

Το 1984 μια αναφορά επιτροπής του Π.Ο.Υ. έδειξε ότι μέχρι και το 30 % των καινούριων ή ανακαινισμένων κτιρίων μπορούν να αποτελέσουν αντικείμενο

παραπόνων που σχετίζονται με την ποιότητα αέρα εσωτερικών χώρων. Συνήθως, αυτή η κατάσταση είναι παροδική, αλλά ορισμένα κτίρια έχουν μακροχρόνια προβλήματα. Συχνά, προκύπτουν προβλήματα όταν ένα κτίριο χρησιμοποιείται ή συντηρείται με τρόπο που είναι ασύμβατος με τον σχεδιασμό του. Επίσης, κάποιες φορές, τα προβλήματα του εσωτερικού αέρα είναι αποτέλεσμα του κακού κτιριακού σχεδιασμού ή της δραστηριότητας των χρηστών του.

Για να επιβεβαιωθεί η ύπαρξη του συνδρόμου άρρωστου κτιρίου θα πρέπει να ισχύουν τα ακόλουθα:

- Οι χρήστες του κτιρίου παραπονιούνται για συμπτώματα που σχετίζονται με οξεία δυσφορία όπως για παράδειγμα πονοκέφαλο, ερεθισμό ματιών, μύτης, λαιμού, 21 ξηρού βήχα, ξηροδερμίας ή φαγούρας, ζαλάδα, ναυτία, δυσκολία στη συγκέντρωση, κόπωση και ευαισθησία στις οσμές.
- Η ακριβής αιτία των συμπτωμάτων δεν είναι γνωστή.
- Οι περισσότερες καταγγελίες αναφέρουν ανακούφιση από τα συμπτώματα αμέσως μετά την έξοδο από το κτίριο.[4],[9]

2.2.1 Τα αίτια του συνδρόμου άρρωστου κτιρίου

Παρόμοια με τις αιτίες της κακής ποιότητας εσωτερικού αέρα που παρουσιάστηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο , τα ακόλουθα έχουν αναφερθεί ως αιτίες ή ως παράγοντες που συνεισφέρουν στην ανάπτυξη του συνδρόμου άρρωστου κτιρίου:

- Ο ανεπαρκής αερισμός
- Οι χημικοί ρύποι από εσωτερικές πηγές
- Οι χημικοί ρύποι από εξωτερικές πηγές
- Οι βιολογικοί ρύποι

2.2.2 Λύσεις για το σύνδρομο του άρρωστου κτιρίου

Οι λύσεις για το σύνδρομο του άρρωστου κτιρίου συνήθως περιλαμβάνουν τις ακόλουθες πρακτικές:

Απομάκρυνση ή τροποποίηση της πηγής των ρύπων. Η απομάκρυνση ή τροποποίηση της πηγής των ρυπαντών είναι μία αποτελεσματική προσέγγιση επίλυσης ενός προβλήματος ποιότητας αέρα εσωτερικού χώρου, όταν οι πηγές είναι γνωστές και ο έλεγχος δυνατός. Για παράδειγμα, πιθανές λύσεις θα ήταν: η περιοδική συντήρηση των συστημάτων θέρμανσης – ψύξης – κλιματισμού με καθαρισμό ή αλλαγή των φίλτρων τους, η αντικατάσταση χαλιών με λεκέδες νερού, η εφαρμογή περιορισμών στο κάπνισμα, η κατεύθυνση προς τον εξωτερικό αέρα των ρύπων που εκπέμπονται εσωτερικά, η αποθήκευση των βαφών, διαλυτικών, κολλών και παρασιτοκτόνων σε καλά αεριζόμενες περιοχές, καθώς και η χρήση τους, κατά το δυνατόν, σε περιόδους μη χρήσης του κτιρίου. Επιπλέον, θα πρέπει να επιτρέπεται να περάσει ένα χρονικό διάστημα μετά το χτίσιμο ή την αναπαλαίωση, ώστε τα υλικά χτισίματος να απελευθερώσουν όσο το δυνατόν περισσότερους ρύπους, πριν την κατοίκηση του χώρου. Πολλές από αυτές τις επιλογές μπορούν να εφαρμοστούν μία φορά.

Αύξηση του ρυθμού αερισμού. Η αύξηση του ρυθμού αερισμού και της διανομής αέρα μπορούν να αποτελέσουν έναν οικονομικό τρόπο μείωσης των επιπέδων ατμοσφαιρικής ρύπανσης σε εσωτερικούς χώρους. Τα συστήματα θέρμανσης – ψύξης – κλιματισμού θα πρέπει να σχεδιάζονται έτσι ώστε τουλάχιστον να καλύπτουν τις ελάχιστες απαιτήσεις αερισμού, σύμφωνα με το πρότυπο ASHRAE Standard 62 - 1989. Όταν υπάρχουν ισχυρές πηγές ρυπαντών, ένα τοπικό σύστημα αερισμού θα ήταν κατάλληλο ώστε να κατευθύνει τον μολυσμένο αέρα έξω από το κτίριο.

Καθαρισμός του αέρα. Ο καθαρισμός του αέρα μπορεί να εφαρμοσθεί σε συνδυασμό με τους άλλους δύο τρόπους που προαναφέρθηκαν, αλλά έχει ορισμένους περιορισμούς. Οι συσκευές ελέγχου των σωματιδίων, όπως τα συνηθισμένα φίλτρα φούρνων είναι οικονομικές αλλά δεν κατακρατούν αποτελεσματικά τα μικρά σωματίδια. Αντίθετα, τα φίλτρα αέρα υψηλής απόδοσης συλλέγουν τα μικρότερα εισπνεόμενα σωματίδια αλλά είναι σχετικά ακριβά στην εγκατάσταση και τη λειτουργία τους. Τα μηχανικά φίλτρα δεν απομακρύνουν τους αέριους ρύπους. Μερικοί απ' αυτούς μπορούν να απομακρυνθούν με προσροφητικές κλίνες, αλλά αυτές οι συσκευές μπορεί να είναι ακριβές και απαιτούν τακτική

αντικατάσταση του προσροφητικού υλικού. Γενικά οι καθαριστές αέρα μπορεί να είναι χρήσιμοι αλλά έχουν περιορισμένη εφαρμογή.

Εκπαίδευση και επικοινωνία Η εκπαίδευση και η επικοινωνία είναι σημαντικά στοιχεία τόσο διορθωτικά όσο και προληπτικά για τα προγράμματα διαχείρισης της ποιότητας του αέρα εσωτερικών χώρων. Όταν οι ένοικοι του κτιρίου, η διοίκηση και το προσωπικό συντήρησης κατανοήσουν πλήρως τις αιτίες και τις συνέπειες των προβλημάτων της ποιότητας του αέρα εσωτερικών χώρων, μπορούν να συνεργαστούν αποτελεσματικότερα για την πρόληψη ή την επίλυση τέτοιων προβλημάτων.[4],[9]

3. ΡΥΠΑΝΣΗ ΑΕΡΑ ΕΣΩΤΕΡΙΚΟΥ ΧΩΡΟΥ

- Ρύποι που βρίσκονται στον εξωτερικό αέρα που εισέρχεται στο κτήριο καθώς και εκπομπές από πηγές στο εσωτερικό του κτηρίου όπως έκλυση αερίων από τα οικοδομικά υλικά, τα έπιπλα καθώς και από άλλον εξοπλισμό.

Οι ρύποι εσωτερικών χώρων προέρχονται από πολλές πηγές, οι οποίες μπορούν να χαρακτηριστούν ως εσωτερικές και εξωτερικές.

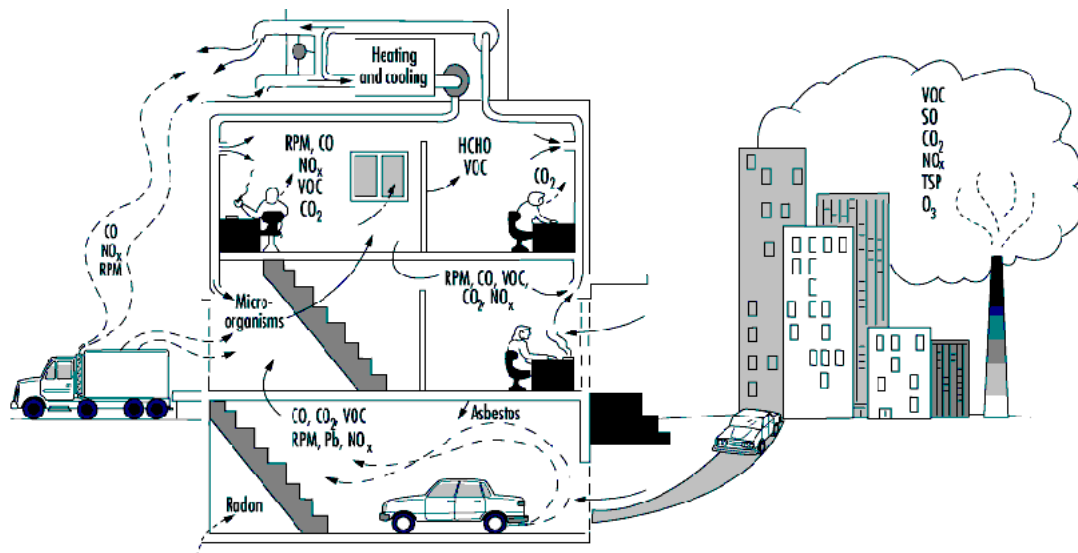
Οι εξωτερικές πηγές περιλαμβάνουν αέριους αστικούς ρύπους, κατασκευαστική δραστηριότητα, εκπομπές από μηχανοκίνητα οχήματα, εκπομπές εργοστασίων και εκπομπές από φωτιές και επικίνδυνα περιστατικά. Ο εξωτερικός αέρας που εισέρχεται σε ένα κτίριο μπορεί να αποτελέσει πηγή ρύπανσης του αέρα εσωτερικών χώρων. Οι ρύποι που υπάρχουν στον ατμοσφαιρικό αέρα εισέρχονται μέσω του συστήματος εξαερισμού, των πορτοπαραθύρων, αγωγούς πρόσληψης αέρα τοποθετημένους σε κακή θέση καθώς επίσης και από τα θεμέλια του κτιρίου στον αέρα του εσωτερικού χώρου.[7],[10]

Πηγές όπως εξατμίσεις οχημάτων, καπνός, καθώς και εκλύσεις αερίων ρύπων από παρακείμενες εγκαταστάσεις ευθύνονται για τους αέριους ρύπους στις σύγχρονες πόλεις. Για να καταστεί δυνατός όμως ο έλεγχος των εσωτερικών παραγόντων που ρυπαίνουν και επιβαρύνουν την ποιότητα αέρα εσωτερικού χώρου, πρέπει σε κάθε περίπτωση, να προσδιορίζεται η προέλευσή τους. Δεν είναι πάντα δυνατόν να εντοπίζεται μία και μοναδική πηγή. Ο Πίνακας 1 δίνει μερικά παραδείγματα ρυπογόνων παραγόντων αέρα εσωτερικού χώρου και τις δυνητικές πηγές τους.[10]

Πίνακας 3.1 Παραδείγματα ρυπογόνων παραγόντων αέρα εσωτερικού χώρου και δυνητικές πηγές.

A/A	Ρυπογόνος Παράγοντας	Πηγή
1	Αμίαντος	Ορισμένα παλαιά υλικά για πυροπροστασία ή θερμομόνωση, φρεάτια εξαερισμού και αγωγοί, λέβητες
2	Αμμωνία (NH ₃)	Ειδικά φωτοτυπικά μηχανήματα, χημικά καθαρισμού, απορρυπαντικά
3	Βενζόλιο, τολουόλιο, διαλύτες με βάση το πετρέλαιο	Γόμμα για καουτσούκ, φωτοτυπικό μελάνι, διαλύτες καθαρισμού για γόμμες, ορισμένες βαφές και επιχρίσματα
4	Διεθανολαμίνη (Diethylethanolamine)	Πρόσθετο νερού που χρησιμοποιείται σε λέβητες ατμού
5	Μεθυλική αλκοόλη	Διαλύτης για φωτοαντιγραφικές μηχανές
6	Τριχλωροαιθυλένιο	Ορισμένα διορθωτικά υγρά, μελάνια, κόλλες, καθαριστικά χημικά
7	Ατμοί βενζίνης	Εξατμίσεις αυτοκινήτων
8	Ιοί, βακτήρια, μύκητες	Συστήματα εξαερισμού και ύγρανσης, πύργοι ψύξης, αγωγοί εξαερισμού, δοχεία συλλογής νερού (από συμπύκνωση), χαλιά και έπιπλα (με βλάβη που προκλήθηκε από νερό), υγρασία στα παράθυρα, συνάδελφοι εργαζόμενοι που έχουν μολυνθεί
9	Φυτοφάρμακα και βιοκτόνα	Ψεκασμοί φυτών, εντόμων και καταπολέμηση τρωκτικών
10	Φορμαλδεΐδη	Εκπομπές από έπιπλα, ρητίνες στις μοριοσανίδες, ξύλα από πολυστρώσεις (laminated)
11	Πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs)	Δομικά υλικά - κόντρα πλακέ, ρητίνες, κόλλες, στεγανοποιητικές ενώσεις, νέα έπιπλα, χαλιά, βαφές με βάση το πετρέλαιο
12	Διοξείδιο του θείου (SO ₂)	Εξωτερικές πηγές, όπως καύση ορυκτών καυσίμων
13	Όζον (O ₃)	Ηλεκτροστατικοί καθαριστές αέρα, φωτοτυπικές μηχανές, γεννήτριες όζοντος
14	Διοξείδιο του άνθρακα (CO ₂)	Το Διοξείδιο του Άνθρακα εκλύεται κατά την εκπονή καθώς και κατά την καύση από καυστήρες, τζάκια, λέβητες και οχήματα
15	Μονοξείδιο του άνθρακα (CO)	Το Μονοξείδιο του Άνθρακα είναι προϊόν ατελούς καύσης και εκλύεται από εξατμίσεις οχημάτων, τα τζάκια, τις θερμάστρες (υγραερίου και πετρελαίου) καθώς και από αναμμένα καπνικά προϊόντα

Οι ρύποι αυτοί στην ατμόσφαιρα των εσωτερικών χώρων πρέπει να είναι σε ορισμένα επίπεδα για να μην προκαλούν βλάβες. Οι επιστήμονες έχουν καθορίσει «πρότυπα ποιότητας αέρα», δηλαδή τις συγκεντρώσεις των ρύπων αυτών που δεν επηρεάζουν την υγεία και είναι ασφαλή ακόμη και για τα πλέον ευαίσθητα άτομα.



CO = carbon monoxide; CO₂ = carbon dioxide; HCHO = formaldehyde; NO_x = nitrogen oxides; Pb = lead; RPM = respirable particulate matter; VOC = volatile organic compound.

Σχήμα 2. Πηγές και διαδρομές συνηθισμένων ρύπων αέρα εσωτερικού χώρου

3.1 Ανάλυση των πιο διαδεδομένων ρύπων αέρα εσωτερικού χώρου

Διοξείδιο του Άνθρακα (CO₂)

Το διοξείδιο του άνθρακα αποτελεί το πιο συχνά εμφανιζόμενο και στις υψηλότερες συγκεντρώσεις στοιχείο εξαιτίας του γεγονότος ότι προέρχεται από υλικά που περιέχουν άνθρακα. Το διοξείδιο του άνθρακα εκπνέεται ως υποπροϊόν από όλους τους ζωντανούς οργανισμούς. Συνεπώς, πρέπει να αφαιρείται μέσω του συστήματος εξαερισμού του κτηρίου. Σε περίπτωση ελαττωματικού ή ανεπαρκούς συστήματος κλιματισμού, παρατηρείται αύξηση της συγκέντρωσης των επιπέδων του CO₂ και παράλληλα, μείωση των κανονικών επιπέδων οξυγόνου εντός του κτηρίου.

Το διοξείδιο του άνθρακα δεν είναι τοξικό αέριο. Όμως τυχόν αύξηση της συγκέντρωσης του αερίου αυτού, μειώνει τη συγκέντρωση οξυγόνου σε εσωτερικούς χώρους. Η μείωση του οξυγόνου προκαλεί στους ανθρώπους συμπτώματα όπως ζαλάδα.[10]

Στον ατμοσφαιρικό αέρα, η συγκέντρωση του CO₂ είναι περίπου 330-350 ppm (594-630 mg/m³). Σε εσωτερικούς εργασιακούς χώρους, η συγκέντρωση του είναι μεγαλύτερη λόγω του ότι οι άνθρωποι εκπνέουν CO₂ με ρυθμό που προσεγγίζει τα 0,3 λίτρα/λεπτό (0,3 litres/min) όταν εκτελούν ελαφριά εργασία. Γίνεται σύσταση για

επίπεδα CO₂ στον εσωτερικό αέρα που να μην ξεπερνούν κατά 700 ppm (1260 mg/m³) τη συγκέντρωση του αερίου στον εξωτερικό ατμοσφαιρικό αέρα.[10],[11]

Μονοξείδιο του Άνθρακα (CO)

Το Μονοξείδιο του Άνθρακα (CO) είναι άχρωμο, άοσμο, τοξικό αέριο. Παράγεται από την ατελή καύση σε λέβητες, καπνό από καπνικά προϊόντα και από εξατμίσεις μηχανοκίνητων οχημάτων.

Το μονοξείδιο του άνθρακα δυσχεραίνει την ικανότητα του αίματος να απορροφά το οξυγόνο από τον αέρα που εισπνέουν οι άνθρωποι. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις (περισσότερο από 9 ppm), το μονοξείδιο του άνθρακα μπορεί να προκαλέσει πονοκέφαλο και κόπωση. Σε ψηλότερες συγκεντρώσεις το CO μπορεί να επιφέρει δηλητηρίαση ή ακόμα και θάνατο.(10) Η Αμερικανική Εταιρεία Κυβερνητικών Βιομηχανικών Υγιεινολόγων [American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH)] καθορίζει ως όριο (Threshold Limit Values TLV), για το μονοξείδιο του άνθρακα, τα 25 ppm (28,64 mg/m³).

Όσον αφορά τις **εσωτερικές πηγές ρύπων** εσωτερικών χώρων εκατοντάδες πιθανώς επιβλαβή χημικά εκπέμπονται από καθαριστικά οικιακής χρήσης, προϊόντα προσωπικής υγιεινής, παρασιτοκτόνα, βαφές, προϊόντα δραστηριοτήτων ελεύθερου χρόνου και διαλυτικά υγρά.[10],[11]

Η **φορμαλδεΐδη** οφείλει την εμφάνισή της σε εσωτερικούς χώρους σε οικοδομικά υλικά, στο κάπνισμα, στη χρήση μηχανών καύσης. Πρόκειται για άχρωμο αέριο με χαρακτηριστική οσμή που προκαλεί αίσθηση καψίματος στα μάτια και στο λαιμό, δυσκολία στην αναπνοή και ναυτία.[12] Πολλά οικοδομικά υλικά, ειδικά τα νέα υλικά, είναι πιθανόν να εκπέμπουν φορμαλδεΐδη σε αέρια μορφή. Τέτοια υλικά είναι τα χαλιά, τα έπιπλα, οι γόμμες και οι κόλλες. Ο αργός ρυθμός απελευθέρωσης από τα υλικά αυτά μπορεί να προκαλέσει συσσώρευση φορμαλδεΐδης στον αέρα εσωτερικού χώρου, ανάλογα με την πηγή εκπομπής, τον ρυθμό εισαγωγής εξωτερικού (νωπού) αέρα από το σύστημα εξαερισμού, την υγρασία και τη θερμοκρασία.[11]

Το **ραδόνιο** θεωρείται επικίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία. Υπάρχει στο έδαφος και μπορεί να συγκεντρωθεί στο εσωτερικό των κτηρίων που δεν αερίζονται αρκετά. Ευθύνεται για την πρόκληση καρκίνου του πνεύμονα αν και έχει μικρό χρόνο ημιζωής, διασπάται σε άλλα ραδιενεργά στοιχεία τα οποία έχουν χρόνο ημιζωής δεκαετιών, με

αποτέλεσμα η εισπνοή ραδονίου από κάποιον να αποτελεί συνεχή κίνδυνο. Η έκθεση σε ραδόνιο σε εσωτερικούς χώρους είναι η δεύτερη αιτία καρκίνου των πνευμόνων στις Η.Π.Α. προκαλώντας 21 χιλιάδες θανάτους ετησίως.[12]

Ως **αιωρούμενα σωματίδια** χαρακτηρίζουμε κάθε σώμα, στερεό ή υγρό, εκτός του ύδατος, που βρίσκεται σε διασπορά και έχει διάμετρο μεγαλύτερη από 0,0002 μm και μικρότερη από 500 μm περίπου. Η σκόνη, ο καπνός, η ιπτάμενη τέφρα αποτελούν χαρακτηριστικά παραδείγματα αιωρούμενων σωματιδίων. Κάποια σωματίδια είναι αρκετά μεγάλα ή σκούροχρωμα, ώστε καθίστανται ορατά σαν καπνός, ενώ άλλα είναι τόσο μικρά που δύνανται να ανιχνευθούν μόνο με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο .

Ορισμένα σωματίδια διαφεύγουν απευθείας από τις πηγές τους, όπως οι καπνοδόχοι και τα αυτοκίνητα. Σε άλλες πάλι περιπτώσεις, αέρια όπως CO, SO₂, NO_x, και VOC αντιδρούν με διάφορες ενώσεις του αέρα και δημιουργούν έτσι τα λεπτόκοκκα σωματίδια. Η φύση τους και η χημική σύστασή τους ποικίλλει, και εξαρτάται από την τοποθεσία, την εποχή του χρόνου και τις καιρικές συνθήκες. Η συγκέντρωση των αιωρούμενων σωματιδίων σε καθαρή ατμόσφαιρα είναι της τάξεως των 10 μg/m³.[13]

3.2 Σκόνη στον αέρα εσωτερικού χώρου

Στις εσωτερικές πηγές περιλαμβάνεται και η **σκόνη** η οποία είναι και το υπό εξέταση υλικό στην συγκεκριμένη εργασία. Η σκόνη προέρχεται κυρίως από ελλιπή καθαριότητα, αναποτελεσματικές ηλεκτρικές σκούπες, οικοδομικά υλικά, σπόρους μυκήτων, καπνό, μονώσεις αγωγών, αμίαντο, ίνες χαλιών και ίνες χάρτου από τη χρήση φωτοτυπικών και άλλου σχετικού εξοπλισμού.

Το μέγεθος των σωματιδίων καθορίζει εάν η σκόνη μπορεί να φτάσει στους πνεύμονες. Ο δυνητικός κίνδυνος για την υγεία από συγκεκριμένα είδη σκόνης σχετίζεται με την τοξικότητα και το μέγεθος των σωματιδίων. Τα σωματίδια σκόνης μετρούνται σε εκατομμυριοστά του μέτρου (μm). Σκόνες με μέγεθος σωματιδίων μεταξύ 0.1-10 μm εισχωρούν στον λάρυγγα και στους πνεύμονες και είναι δυνατόν να επηρεάσουν δυσμενώς την ανθρώπινη υγεία. Σωματίδια σκόνης που είναι μεγαλύτερα των 10 μm εγκλωβίζονται στη μύτη. Αντιθέτως, τυχόν εισπνοή εξαιρετικά μικρών σωματιδίων (<0.1 μm) οδηγεί στην αποβολή τους κατά την εκπνοή.

Η συγκέντρωση υπερβολικού επιπέδου σωματιδίων σκόνης μπορεί να επηρεάσει δυσμενώς το δέρμα, τα μάτια και το αναπνευστικό σύστημα. Τα συμπτώματα περιλαμβάνουν ερεθισμό των ματιών, της μύτης, του λαιμού και του δέρματος καθώς και βήξιμο, φτέρνισμα και αναπνευστικά προβλήματα. Ορισμένες σκόνες είναι τοξικές. Η μακροχρόνια έκθεση στις ίνες αμιάντου αυξάνει τον κίνδυνο για καρκίνο του πνεύμονα. Άλλες σκόνες, όπως αυτές που προέρχονται από ενώσεις μολύβδου και υδραργύρου καθώς και οι σκόνες πυριτίου, μπορούν να προκαλέσουν πληθώρα ασθενειών όπως δηλητηρίαση και σιλίκωση (μορφή πνευμοκονίασης που οφείλεται σε συσσώρευση σκόνης πυριτίου στον πνευμονικό ιστό). [11]

3.3 Πλαστικοποιητές

Τι είναι οι πλαστικοποιητές;

Οι πλαστικοποιητές (plasticizers) είναι μικρά οργανικά μόρια τα οποία προστίθενται στα πολυμερή για να μειώσουν τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης. Οι πλαστικοποιητές προστίθενται σε αναλογίες από 1 έως 50% και καθιστούν τα πολυμερή πιο μαλακά και εύκαμπτα. Χωρίς πλαστικοποιητές τα πολυμερή θα ήταν σκληρά, εύθρυπτα και δύσκολα θα μπορούσαν να μορφοποιηθούν για να αποκτήσουν τις επιθυμητές ιδιότητες. Οι πλαστικοποιητές δεν πρέπει να θεωρούνται ως απλά πρόσθετα πλαστικών, αλλά ως ουσίες που καθορίζουν δραστικά τις φυσικές ιδιότητές τους.

Οι πλαστικοποιητές πρέπει να συνδυάζουν πολλές ιδιότητες που συνοψίζονται στις ακόλουθες:

(α) Υψηλό σημείο βρασμού και πολύ μικρή πτητικότητα στις θερμοκρασίες κανονικής χρήσης των πλαστικών προϊόντων.

(β) Πλήρη αναμιξιμότητα με τα πολυμερή και ελάχιστη διαλυτότητα στο νερό.

(γ) Χημική σταθερότητα.

(δ) Πρέπει να είναι ουσίες κατά το δυνατόν άοσμες και μη τοξικές, ιδιαίτερα όταν τα πλαστικά προϊόντα στα οποία εισέρχονται πρόκειται να έρθουν σε επαφή με οποιοδήποτε είδους τροφές (π.χ. φιάλες λαδιών, αναψυκτικών) ή όταν χρησιμοποιούνται σε ιατρικές εφαρμογές (π.χ. σκεύη και σωληνώσεις μεταγγίσεων και αιμοκάθαρσης).

(ε) Εύκολη παρασκευή σε καθαρή κατάσταση, χαμηλό κόστος

Ουσίες που χρησιμοποιούνται ευρύτατα ως πλαστικοποιητές είναι κυρίως εστέρες του φθαλικού οξέος 1,2- $C_6H_4(COOH)_2$, που είναι ευρύτερα γνωστά απλά ως "φθαλικά" (phthalates). Ακολουθούν οι εστέρες διάφορων αλειφατικών δικαρβονικών οξέων $HOCO[CH_2]_xCOOH$ και κυρίως του αδιπικού οξέος ($x=4$), αλλά και του αζελαϊκού ($x=7$) και σεβακικού οξέος ($x=8$). Οι αδιπικοί εστέρες χρησιμοποιούνται για την πλαστικοποίηση υλικών που έρχονται σε άμεση επαφή με τροφές.

Ως πλαστικοποιητές χρησιμοποιούνται επίσης εστέρες του τριμελλιτικού οξέος 1,3,4- $C_6H_3(COOH)_3$, του κιτρικού οξέος και του φωσφορικού οξέος, καθώς και διάφορα παράγωγα φυσικών λιπαρών υλών (π.χ. εποξειδικά παράγωγα σογιέλαιου).

Οι αλκοόλες που χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση των προαναφερθέντων εστέρων έχουν συνήθως 4 έως 10 άτομα άνθρακα στο μόριό τους (αλκοόλες C_4-C_{10}).[14],[15]

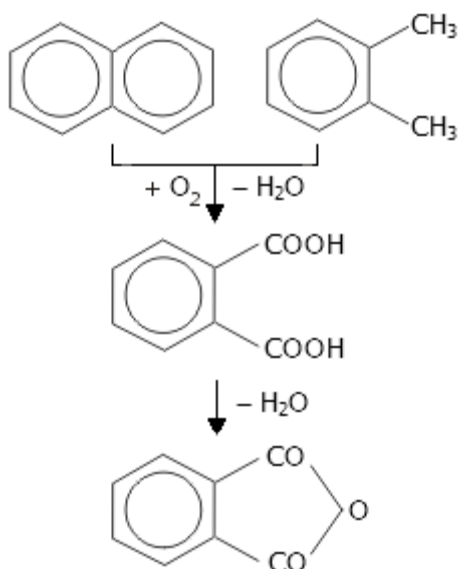
4. Φθαλικοί εστέρες (PHTHALATES)

Οι φθαλικοί εστέρες είναι εστέρες φθαλικού οξέος και χρησιμοποιούνται κυρίως ως πλαστικοποιητές (ουσίες που προστίθενται στα πλαστικά για να αυξάνουν την ευελιξία τους, τη διαφάνεια, την ανθεκτικότητά τους, και μακροζωία). Το φθαλικό οξύ (1.2-δικαρβοξυλικό οξύ του βενζενίου) είναι αρωματικό δικαρβοξυλικό οξύ, με χημικό τύπο $C_6H_4(COOH)_2$ και είναι ένα ισομερές του ισοφθαλικού οξέος και τερεφθαλικού οξέος. Το φθαλικό οξύ χρησιμοποιείται κυρίως υπό μορφή ανυδρίτη για την παραγωγή άλλων χημικών ουσιών, όπως χρωστικές, αρώματα, σακχαρίνη, φθαλικούς εστέρες και πολλές άλλες.[16]

Αρχικά παρασκευάστηκαν από το Γάλλο φαρμακοποιό Auguste Laurent το 1836 με οξειδωση του τετραχλωριδίου ναφθαλίνης, ο οποίος και το ονόμασε ναφθαλινικό οξύ θεωρώντας την προκύπτουσα ουσία σαν ένα παράγωγο της ναφθαλίνης. Ο Ελβετός φαρμακοποιός Jean Charles Galissard de Marignac καθόρισε τον τύπο του και παρουσίασε την ονομασία που του έδωσε ο Laurent ως ανακριβή. Το φθαλικό οξύ παρασκευάζεται (σε μορφή φθαλικού ανυδρίτη) σε ποσότητες εκατομμυρίων τόνων ετησίως.

Οι φθαλικές ενώσεις παρασκευάζονται με αντίδραση φθαλικού ανυδρίτη με αλκοόλη που κυμαίνεται από μεθανόλη και αιθανόλη (C_1 / C_2) έως τριδεκυλική αλκοόλη (C_{13}), είτε ως ευθεία αλυσίδα είτε με κάποια διακλάδωση. Διακρίνονται σε δύο ξεχωριστές

ομάδες, με πολύ διαφορετικές εφαρμογές, τοξικολογικές ιδιότητες και ταξινόμηση, με βάση τον αριθμό των ατόμων άνθρακα στην αλκοόλη τους. Οι φθαλικές ενώσεις χαμηλού μοριακού βάρους (3-6 άτομα άνθρακα) αντικαθίστανται σταδιακά σε πολλά προϊόντα στις Ηνωμένες Πολιτείες, τον Καναδά και την Ευρωπαϊκή Ένωση, από φθαλικές ενώσεις υψηλού μοριακού βάρους (εκείνες με περισσότερους από 6 άνθρακες, γεγονός που τους προσδίδει αυξημένη σταθερότητα και αντοχή).[17],[18], Το 2010, η αγορά εξακολουθούσε να κυριαρχείται από πλαστικοποιητές υψηλής φθαλικότητας. Ωστόσο, λόγω των νομικών διατάξεων και της αυξανόμενης περιβαλλοντικής ευαισθητοποίησης και αντιλήψεων, οι παραγωγοί αναγκάζονται όλο και περισσότερο να χρησιμοποιούν πλαστικοποιητές μη φθαλικούς.[19]



Σχήμα 3. Παρασκευή φθαλικού ανυδρίτη με καταλυτική οξειδωση του ναφθαλινίου ή του οξυλολίου

Οι φθαλικές ενώσεις είναι συνήθεις πλαστικοποιητές σε ρητίνες πολυβινυλοχλωριδίου (PVC). Οι φθαλικοί εστέρες ενσωματώνονται μέσα στο PVC επιτρέποντας στα μακρομόρια του πολυβινυλο-πολυμερούς να ολισθαίνουν το ένα παράλληλα με το άλλο, προσδίδοντας έτσι ευκαμψία και πλαστικότητα σε πλαστικά που είναι είναι σκληρά. Κατά βάρος, συνεισφέρουν το 10-60% των πλαστικών προϊόντων λόγω της ικανότητάς τους να αυξάνουν την ευκαμψία και τη διαφάνεια. Το 2004, η παγκόσμια παραγωγή φθαλικών εστέρων υπολογίστηκε σε 6 εκατομμύρια τόνους ετησίως ενώ περίπου 8,4 εκατομμύρια τόνοι πλαστικοποιητών

καταναλώνονται παγκοσμίως κάθε χρόνο, εκ των οποίων η ευρωπαϊκή κατανάλωση αντιπροσωπεύει περίπου 1,5 εκατομμύρια μετρικούς τόνους. Περίπου το 70% αυτών των αθροισμάτων είναι φθαλικές ενώσεις.[20]

Οι φθαλικές ενώσεις βρίσκονται σε μεγάλη ποικιλία προϊόντων. Προϊόντα από PVC χρησιμοποιούνται ευρύτατα στην καθημερινή ζωή, σε πλαστικές διαφανείς συσκευασίες τροφίμων, πλαστικά παιχνίδια (περιλαμβάνονται αντικείμενα που προορίζονται να έρθουν σε απ'ευθείας επαφή με το στόμα βρεφών, όπως: πιπίλες, μαλακά παιχνίδια).Επίσης χρησιμοποιούνται σε ταπετσαρίες βινυλίου, κουρτίνες ντους, δοχεία τροφίμων και περιτυλίγματα, πλακάκια δαπέδου, λιπαντικά, σφραγιστικά και συγκολλητικά. Εκτός από τη χρήση τους σε ρητίνες PVC, οι φθαλικές ενώσεις μπορούν να βρεθούν σε καλλυντικά όπως αρώματα, σκιά ματιών, ενυδατική κρέμα, βερνίκια νυχιών, σπρέι μαλλιών και υγρό σαπούνι και ως αδρανές συστατικό σε φυτοφάρμακα. Εντοπίζονται επίσης στις σύγχρονες ηλεκτρονικές και ιατρικές εφαρμογές όπως καθετήρες και συσκευές μετάγγισης αίματος.[21]

Λόγω της φύσης των φθαλικών πηγών, οι φθαλικές ενώσεις είναι πανταχού παρούσες στο εσωτερικό περιβάλλον, με συγκεντρώσεις εσωτερικού αέρα γενικά υψηλότερες από τις εξωτερικές συγκεντρώσεις. Οι εξωτερικές, αστικές και προαστιακές συγκεντρώσεις είναι υψηλότερες από τις αγροτικές και απομακρυσμένες συγκεντρώσεις. Γενικά, συμφωνείται ότι οι εξωτερικές πηγές φθαλικών ενώσεων, όπως η χρήση ελαστικών, είναι δευτερεύουσες σε εσωτερικές πηγές.[22]

Επειδή δεν υπάρχει ομοιοπολικός δεσμός μεταξύ των φθαλικών ενώσεων και των πλαστικών μέσα στα οποία αναμειγνύονται, απελευθερώνονται εύκολα από τα προϊόντα στο περιβάλλον. Μπορούν να διέλθουν, να μεταναστεύσουν ή να εξατμιστούν σε εσωτερικό αέρα και ατμόσφαιρα, τρόφιμα, άλλα υλικά κλπ. Τα καταναλωτικά προϊόντα που περιέχουν φθαλικές ενώσεις μπορούν να οδηγήσουν σε έκθεση του ανθρώπου μέσω άμεσης επαφής και χρήσης ή γενική περιβαλλοντική μόλυνση. Οι άνθρωποι εκτίθενται μέσω της κατάποσης, της εισπνοής και της δερματικής έκθεσης καθ' όλη τη διάρκεια της ζωής τους, συμπεριλαμβανομένης της ενδομήτριας ανάπτυξης.[22],[23]

Οι Φθαλικοί Εστέρες ήρθαν στην επικαιρότητα τον Απρίλιο 2006 με την ανακοίνωση της Επιτροπής Τοξικολογίας και Προστασίας Καταναλωτή της Ευρωπαϊκής Ένωσης ότι είναι ασφαλείς συνθετικές ουσίες.

Όταν οι Φθαλικοί Εστέρες άρχισαν να χρησιμοποιούνται ως πλαστικοποιητές σε καταναλωτικά προϊόντα που έρχονταν σε επαφή με τρόφιμα εξετάσθηκαν για τις τοξικές τους ιδιότητες. Οι αρχικές τοξικολογικές έρευνες (σε πειραματόζωα, ποντίκια) και αργότερα σε πιθήκους έδειξαν ότι δεν υπήρχε αυξημένος κίνδυνος για εκθέσεις, στις οποίες υπόκειται ο μέσος καταναλωτής των προϊόντων αυτών. Οι βιομηχανίες πλαστικών και οι χημικές εταιρίες που συνθέτουν πλαστικοποιητές διεξήγαγαν χρόνια πειράματα και τα αποτελέσματα ήταν αρνητικά.

Οι πρώτες ενδείξεις για την πρόσληψη Φθαλικών Εστέρων από τον άνθρωπο προήλθαν από την ανίχνευση μικρών συγκεντρώσεων τους στο αίμα ατόμων, που συσχετίσθηκαν με τη χρήση διαφανών πλαστικών συσκευασιών τροφίμων. Οι νέες αναλυτικές τεχνικές με μεγάλο βαθμό ευαισθησίας (χρωματογράφοι και φασματογράφοι μαζών, GC/MS) επιτρέπουν πλέον τον προσδιορισμό εξαιρετικά χαμηλών συγκεντρώσεων Φθαλικών Εστέρων στο περιβάλλον και σε ιστούς του ανθρώπινου σώματος. Το ερώτημα για την επιστημονική κοινότητα ήταν το κατά πόσο οι χαμηλές αυτές συγκεντρώσεις μπορούν να προκαλέσουν προβλήματα υγείας.

Οι Φθαλικοί Εστέρες που χρησιμοποιούνται στο PVC, είναι οι **DEHP**, **DINP** και **DIDP**. Οι εστέρες αυτοί αποδείχθηκε σε ξεχωριστά πειράματα ότι έχουν ελαφριά **οιστρογόνο δράση** (κατά 1×10^6 - 5×10^7 φορές μικρότερη από την αντίστοιχη δράση της 17-β-οιστραδιόλης). Έτσι, μεγάλες δόσεις DEHP σε έμβρυα ποντικών έδειξαν ότι δρουν ως **αντιανδρογόνα** (antiandrogens) παρεμποδίζοντας τη σύνθεση τεστοστερόνης. Το αποτέλεσμα αυτό ήρθε σε μια εποχή κατά την οποία μόλις είχαν εμφανισθεί τα πρώτα αποτελέσματα για ουσίες, που θα μπορούσαν να διαταράξουν την ορμονική ισορροπία σε βιολογικά συστήματα. [27]

Η εκστρατεία για τα περιβαλλοντικά προβλήματα που προκαλούν οι **ενδοκρινικοί διαταράκτες** (endocrine disruptors) ξεκίνησε με τη δημοσίευση του βιβλίου "*Our Stolen Future: Are we threatening our fertility, intelligence, and survival? A scientific detective story*" (T. Colborn, D. Dumanoski and J.P. Myers, Dutton, New York, 1996). Το βιβλίο περιείχε χρήσιμα πειραματικά αποτελέσματα για το θέμα της ρύπανσης από ενδοκρινικούς διαταράκτες και δέχθηκε ευμενή σχόλια από την επιστημονική κοινότητα.

Όπως ήταν αναμενόμενο, οι περιβαλλοντικές οργανώσεις πρόβαλαν με ποικίλους τρόπους το πρόβλημα που προκαλούν οι ενδοκρινικοί διαταράκτες (στους οποίους περιλαμβάνονται το DDT, οργανοχλωριωμένα φυτοφάρμακα, αλκυλοφαινόλες, η

δισφαινόλη κ.α.) και «μεγέθυναν» τις πιθανές επιπτώσεις τους στην υγεία του ανθρώπου.[24]

Την ίδια εποχή αποκορυφώθηκε η εκστρατεία γνωστών περιβαλλοντικών οργανώσεων κατά των χλωριωμένων ενώσεων, μία ένωση από τις οποίες είναι και το PVC. Οι Φθαλικοί Εστέρες βρέθηκαν στη δίνη των εκστρατειών αυτών και ιδιαίτερα οι πλαστικοποιητές DEHP, DINP και DIDP, οι οποίοι βρίσκονται σε πλήθος προϊόντων καθημερινής χρήσης από PVC. Οι ελάχιστες έρευνες της εποχής εκείνης, που είχαν γίνει με πειράματα in vitro και με αρκετά υψηλές δόσεις, έδειχναν ότι παρουσίαζαν μια ασθενή ενδοκρινική δράση. Οι δόσεις που δοκιμάσθηκαν βέβαια δεν είχαν σχέση με τις εκθέσεις που δέχεται ο άνθρωπος από το περιβάλλον, αλλά ούτε και με εκείνες που θα χρησιμοποιούνταν στις μελλοντικές επιδημιολογικές, οι οποίες θα προσδιόριζαν με ακρίβεια τις πραγματικές διαστάσεις του προβλήματος, τον πιθανό «αυξημένο» κίνδυνο και τις πιθανές επιπτώσεις στην υγεία του ανθρώπου.

Θα πρέπει σημειωθεί ότι για προβλήματα ενδεχομένου «κινδύνου» από χημικές ουσίες για την υγεία του ανθρώπου και σε περιπτώσεις που δεν υπάρχουν επιστημονικά δεδομένα, τότε ακολουθείται η Αρχή της Πρόληψης(Precautionary Principle) και οι ουσίες απομακρύνονται από την κυκλοφορία εθελοντικά ή προσωρινά μέχρι να τεκμηριωθεί ο βαθμός επικινδυνότητάς τους. Η Αρχή της Πρόληψης συνοψίζεται ως εξής:

"Όταν διακυβεύεται η υγεία των ανθρώπων και του περιβάλλοντος, μπορεί να μην είναι απαραίτητη η επιστημονική βεβαιότητα για να ληφθούν προστατευτικά μέτρα "

Την αρχή αυτή ακολουθεί η Ευρωπαϊκή Ένωση από το 2000 και τα τελευταία χρόνια έχει χρησιμοποιηθεί σε μερικές περιπτώσεις ρύπανσης τροφίμων, όπως από διοξίνες και άλλες ουσίες ("it is better to prevent than repair": καλύτερα να προλαμβάνουμε παρά να διορθώνουμε).[25],[26],[28],[16]

4.1 Φθαλικοί εστέρες ως ενδοκρινικοί διαταράκτες. Επιπτώσεις στην υγεία.

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

·Το **νευρικό σύστημα** το οποίο εκτελεί ένα γρήγορο έλεγχο σε όλα τα σημεία στέλνοντας κατάλληλα ηλεκτρικά σήματα μέσω των νεύρων σε συγκεκριμένα όργανα και ιστούς

·Το **ενδοκρινικό σύστημα** το οποίο λειτουργεί με πιο αργούς ρυθμούς και βασίζεται σε χημικούς αγγελιοφόρους, τις ορμόνες, οι οποίες εκκρίνονται μέσα στο αίμα και μπορούν να φτάσουν σε όλα τα σημεία του σώματος.

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

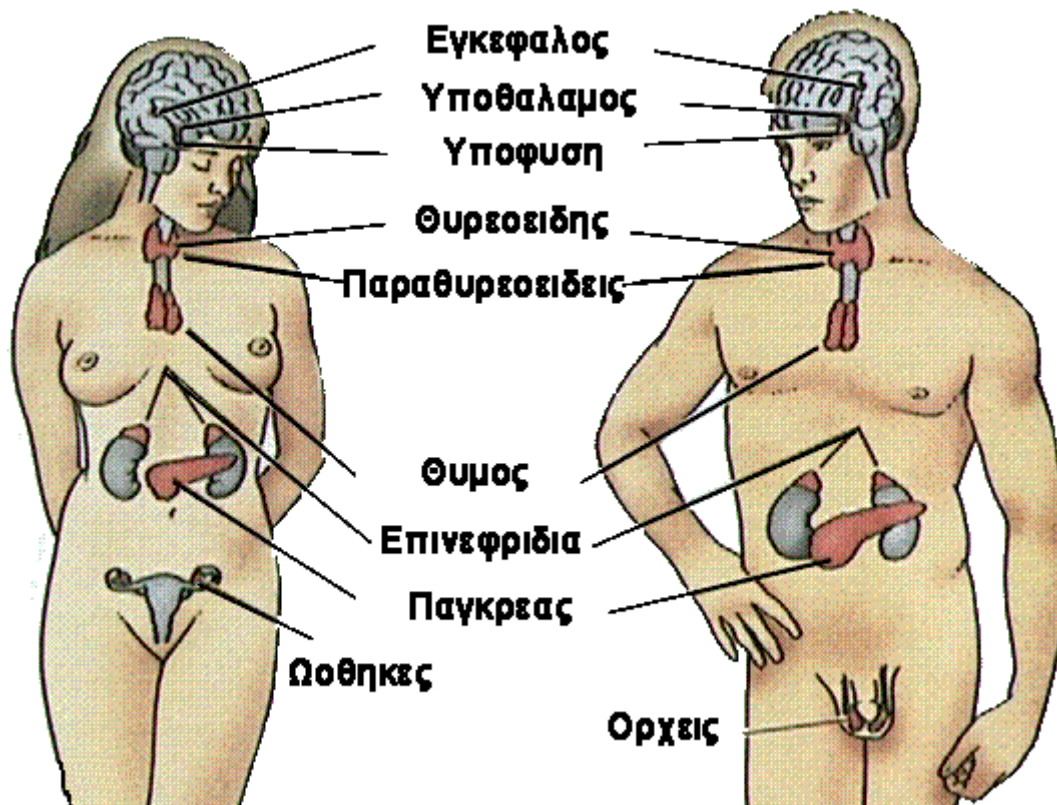
Το ενδοκρινικό σύστημα απαντάται σε όλα τα θηλαστικά, πτηνά, ψάρια και άλλα είδη οργανισμών και αποτελείται από:

·**ενδοκρινικούς αδένες** οι οποίοι βρίσκονται σε διάφορα σημεία του σώματος και σε ειδικές θέσεις του εγκεφάλου. Τα κύτταρα αυτών των αδένων εκκρίνουν ορμόνες.

·**Ορμόνες** οι οποίες παράγονται από αδένες και απελευθερώνονται στο αίμα ή στο υγρό που περιβάλλει τα κύτταρα.

·**Υποδοχείς** των κυττάρων στόχων οι οποίοι αφού ενεργοποιηθούν μέσω της σύνδεσης με την ορμόνη ρυθμίζουν τις λειτουργίες των ιστών μέσω των αλληλεπιδράσεων με το κυτταρικό DNA ή μέσω άλλων ενδοκυτταρικών διαδικασιών.

Το ενδοκρινικό σύστημα ρυθμίζει όλες τις βιολογικές διεργασίες στο σώμα από τη σύλληψη και καθ' όλη τη διάρκεια της ζωής ενός οργανισμού. Στις λειτουργίες του περιλαμβάνονται μεταξύ άλλων η ανάπτυξη του εγκεφάλου και του νευρικού συστήματος, η ανάπτυξη και λειτουργία του αναπαραγωγικού συστήματος, η ρύθμιση του μεταβολισμού, τα επίπεδα του σακχάρου στο αίμα κλπ.[68]



Σχήμα 4. Ενδοκρινικό σύστημα για άνδρες και γυναίκες

Οποιοσδήποτε χημικές ενώσεις (είτε βρίσκονται μέσα στη φύση είτε είναι φτιαγμένες από ανθρώπους) που μπορούν να επηρεάσουν το ενδοκρινικό σύστημα του ανθρώπου ή των ζώων θα μπορούσαν να χαρακτηριστούν ως **ενδοκρινικοί διαταράκτες** ή **αποδιοργανωτές του ενδοκρινικού συστήματος** (Endocrine Disruptor Compounds ή **EDCs**). Ο όρος αυτός χρησιμοποιήθηκε πρώτη φορά από τους Theo Colborn και Peter Thomas το 1992. Πιο συγκεκριμένα η Διεύθυνση Περιβαλλοντικής Προστασίας των Η.Π.Α.(U.S. Environmental Protection Agency, EPA 1997) προτείνει έναν πιο λεπτομερή ορισμό για τους ενδοκρινικούς διαταράκτες:

Ενδοκρινικός Διαταράκτης είναι ένας εξωγενής παράγοντας που παρεμβαίνει στη σύνθεση, απέκκριση, μεταφορά, πρόσδεση, κίνηση ή εξάλειψη των φυσικών ορμονών στο σώμα και είναι υπεύθυνος για της αναπαραγωγής, της ανάπτυξης ή/και της συμπεριφοράς.[68]

Τι μπορεί να επηρεάζουν οι **ενδοκρινικοί διαταράκτες**;

-**Στα πειραματόζωα** παρατηρήθηκε ότι προκαλούν ανωμαλίες και εξασθενημένη αναπαραγωγική ικανότητα σε ορισμένα είδη, παράλληλα με αλλαγές στο ανοσοποιητικό τους σύστημα, στην συμπεριφορά τους καθώς και στον σκελετό τους.

-Στους ανθρώπους ωστόσο έχουν προταθεί ως υπεύθυνοι για αλλοιώσεις που παρατηρήθηκαν στον ανθρώπινο τις τελευταίες δεκαετίες. Μερικές από αυτές τις αλλοιώσεις είναι:

- Μείωση του αριθμού των σπερματοζωαρίων
- Αυξημένα περιστατικά αρρένων παιδιών τα οποία γεννιούνται με δυσμορφία των γεννητικών τους οργάνων.
- Αυξημένα περιστατικά ορισμένων τύπων καρκίνου οι οποίοι σχετίζονται με την παρουσία ορμονών
- Στείρωση σε άνδρες και γυναίκες κ.α.[29]

Οι **φθαλικοί εστέρες** χρησιμοποιούνται στη βιομηχανική παραγωγή ήδη από τη δεκαετία του 1930, ενώ μόλις πρόσφατα αποδείχθηκε η ισχυρή ενδοκρινική τους δράση. Παρά το γεγονός ότι έως σήμερα δεν έχουν ανακαλυφθεί όλες οι επιπτώσεις των φθαλικών εστέρων στην υγεία, φαίνεται ότι επιδρούν αρνητικά κυρίως στο ενδοκρινικό, στο αναπαραγωγικό και στο ανοσοποιητικό σύστημα ευρεία έκθεση του γενικού πληθυσμού στους φθαλικούς εστέρες, μέσω της αναπνευστικής, της γαστρεντερικής και της διαδερμικής απορρόφησης τους, είναι πλέον επιστημονικά τεκμηριωμένη. Η πρόσληψη γίνεται κυρίως μέσω της κατανάλωσης τροφής, της εισπνοής ατμοσφαιρικού αέρα κλειστών χώρων, καθώς και της βιοάθροισης φθαλικών εστέρων εξ αιτίας της ευρείας χρήσης τους σε μεγάλο αριθμό προϊόντων. Υψηλές συγκεντρώσεις έχουν ανιχνευτεί τόσο σε εφήβους, όσο σε παιδιά και σε εγκύους, καθώς και στο νοσηλευτικό προσωπικό.

Ιδιαίτερη μνεία πρέπει να γίνει για το φθαλικό εστέρα DEHP, γιατί έχει μελετηθεί περισσότερο από κάθε άλλον λόγω της συστηματικής έκθεσης του γενικού πληθυσμού. Η ημερήσια πρόσληψη DEHP υπολογίζεται σε 3–30 μg/kg σωματικού βάρους, κυρίως λόγω των χημικών πρόσθετων στα τρόφιμα, ενώ τα αντίστοιχα ποσά λόγω επαγγελματικής έκθεσης ή εξ αιτίας ειδικών ιατρικών παρεμβάσεων είναι πολύ υψηλότερα. Πιο συγκεκριμένα, από δεδομένα μελετών διαπιστώθηκε ότι οι συγκεντρώσεις του DEHP μπορεί να υπερβούν τα 700 μg/kg βάρους σώματος/ημέρα λόγω επαγγελματικής έκθεσης, ενώ τα αντίστοιχα ποσά σε αιμοκαθαιρόμενους ασθενείς ενδέχεται να υπερβούν τα 457 μg/kg βάρους σώματος ημερησίως. Επιπρόσθετα, η υπέρβαση των ορίων έκθεσης στο DEHP συνοδεύεται και από αυξημένη βιοσυσσώρευση δύο άλλων φθαλικών εστέρων, του δι-η-βουτυλ-φθαλικού

εστέρα (DnBP) και του φθαλικού βενζυλοβουτυλεστέρα (BBzP), για τους οποίους υπάρχουν ενδείξεις ότι έχουν τοξική δράση στον ανθρώπινο οργανισμό.

Συμπερασματικά, όπως γίνεται αντιληπτό, η ευρεία και ανεξέλεγκτη χρήση των φθαλικών εστέρων απειλεί το σύνολο του πληθυσμού από τη στιγμή που τέτοιες ουσίες εμπεριέχονται σε μια ευρεία ποικιλία προϊόντων.[30]

4.1.1 Η δράση των φθαλικών εστέρων κατά τη διάρκεια κύησης.

Από τη στιγμή που οι φθαλικοί εστέρες εμπεριέχονται σε πλήθος προϊόντων με τα οποία ο ανθρώπινος οργανισμός έρχεται σε καθημερινή επαφή, καθίσταται εύλογη η άμεση επίδραση των ουσιών αυτών και κατά την περίοδο της κύησης. Πιο συγκεκριμένα, σε πρόσφατη μελέτη[40] όπου εξετάστηκε η σχέση της διάρκειας της κύησης με τη συγκέντρωση των φθαλικών ενώσεων στο αίμα του ομφάλιου λώρου διαπιστώθηκε σημαντική μείωση της διάρκειας της κυοφορίας. Η μειωμένη αυτή διάρκεια αποδόθηκε στις αυξημένες συγκεντρώσεις DEHP και MEHP που παρατηρήθηκαν στο 77,4% του δείγματος (στα 65 από τα 84 νεογνά) και τις συνεπακόλουθες επαναλαμβανόμενες φλεγμονώδεις αντιδράσεις στο μητρικό οργανισμό. Τα αποτελέσματα όμως αυτά δεν επαληθεύτηκαν και από άλλες μελέτες.[41]

Οι φθαλικές ενώσεις όμως φαίνεται ότι επηρεάζουν καθοριστικά και την ανάπτυξη του κεντρικού νευρικού συστήματος του εμβρύου, η οποία αρχίζει από πολύ νωρίς, ήδη από το πρώτο τρίμηνο της κύησης. Τα μέχρι τώρα επιστημονικά δεδομένα δεικνύουν ότι οι φθαλικοί εστέρες πιθανόν να διαταράσσουν τα επίπεδα των θυρεοειδικών ορμονών, καθώς και την ιστική δομή των ίδιων των αδένων, με επιπτώσεις στην οργανογένεση και στον προγραμματισμό της ανάπτυξης και του μεταβολισμού.[42],[43] Αρκετές μάλιστα μελέτες περιγράφουν πιθανή ανταγωνιστική δράση των συγκεκριμένων ουσιών με τη λειτουργία του θυρεοειδούς αδένα, τόσο *in vivo* όσο και *in vitro*.[44],[45] Η δυσλειτουργία του θυρεοειδούς αδένα της μητέρας κατά τα πρώτα στάδια της κυοφορίας, ακόμη και χωρίς εμφανή κλινική συμπτωματολογία, μπορεί να επηρεάσει δυσμενώς την ανάπτυξη του κεντρικού νευρικού συστήματος του εμβρύου με αποτέλεσμα την πρόκληση σοβαρών νευρολογικών παθήσεων όπως κώφωση, νοητική υστέρηση, εγκεφαλική δυσλειτουργία, με συνοδές διαταραχές της κινητικότητας.[46],[47]

4.1.2 Φθαλικοί εστέρες και μητρικός θηλασμός.

Όσο περισσότερα προϊόντα ατομικής φροντίδας χρησιμοποιούν οι γονείς για την περιποίηση των βρεφών τους, τόσο υψηλότερες είναι και οι συγκεντρώσεις των φθαλικών εστέρων που ανιχνεύονται στα ούρα τους,[31] με άμεση αρνητική επίπτωση στην ικανότητα εστίασης της προσοχής και στη γενική λειτουργική ικανότητα των βρεφών.[32] Η πρώιμη αυτή έκθεση των βρεφών στους φθαλικούς εστέρες οφείλεται σε σημαντικό βαθμό και στο μητρικό θηλασμό, για τον οποίο υπάρχουν ερευνητικά δεδομένα που δείχνουν ότι μπορεί να αποτελέσει μια επιπρόσθετη πηγή βιοαθροίσης φθαλικών εστέρων.

Πιο συγκεκριμένα, σε μελέτη[37] που είχε ως στόχο την ανίχνευση φθαλικών εστέρων στο μητρικό γάλα γυναικών που διέμεναν στη Ν. Ιταλία διαπιστώθηκε ότι ο μονο-ισοβουτυλικός (MiBP) και ο μονο-2-αιθυλεξυλικός (MEHP) φθαλικοί εστέρας εμπεριεχόταν στο 100% του δείγματος, ο μονο-n-βουτυλικός φθαλικός εστέρας (MnBP) στο 64,5%, ο βουτυλβενζυλοφθαλικός εστέρας (MBzP) στο 43,5% και ο μονο-υδροξυσονονυλικός φθαλικός εστέρας (OH-MiNP) στο 21%. Σε παρόμοια αποτελέσματα κατέληξαν και άλλες έρευνες,[33],[34] στις οποίες αφού αξιολογήθηκαν οι συγκεντρώσεις στο μητρικό γάλα διαφόρων φθαλικών εστέρων, ανιχνεύτηκαν μετρήσιμες ποσότητες σε όλα τα δείγματα. Σημαντικότερο μάλιστα εύρημα αποτέλεσε ο προσδιορισμός αυξημένων συγκεντρώσεων MBP και MEHP και στα υποκατάστατα του μητρικού γάλακτος, καθώς επίσης και στο αγελαδινό γάλα.[34]

Συνεπώς, παρά το γεγονός ότι ο μητρικός θηλασμός αποτελεί τη βέλτιστη διαιτητική πηγή για τα βρέφη, είναι επίσης αποδεδειγμένο ότι στο μητρικό γάλα βιοαθροίζονται πληθώρα φθαλικών εστέρων και άλλων μολυσματικών συστατικών, ως απόρροια της ευρύτερης μόλυνσης που παρατηρείται στο οικοσύστημα.[35],[36]. Αυτή η μόλυνση του μητρικού γάλακτος καταδεικνύει ότι η έκθεση των μητέρων στις χημικές ουσίες μπορεί να επιμολύνει και το αναπτυσσόμενο βρέφος.

Αξίζει να σημειωθεί ότι στην αύξηση των συγκεντρώσεων των φθαλικών εστέρων στο βρεφικό οργανισμό συνεισφέρουν σημαντικά και οι αντλίες μητρικού γάλακτος (μηχανικά θήλαστρα),[38] τα ψευδοθήλαστρα (πιπίλες) και τα μπιμπερό, διαπίστωση η οποία οδήγησε τις ΗΠΑ και τον Καναδά στην απαγόρευση χρήσης φθαλικών εστέρων στην κατασκευή των ανωτέρω προϊόντων.[39]

4.1.3 Η επίδραση των φθαλικών εστέρων στην υγεία των παιδιών.

Εκτός όμως από τα βρέφη, και τα μεγαλύτερα παιδιά εκτίθενται σε πλήθος φθαλικών εστέρων, με αποτέλεσμα την εμφάνιση δυσλειτουργιών στο ενδοκρινικό και στο αναπαραγωγικό τους σύστημα.[48] Πιο συγκεκριμένα, από τα δεδομένα μελέτης[65] σε παιδικό πληθυσμό, ηλικίας 6–11 ετών, καταμετρήθηκαν στα ούρα αυξημένες συγκεντρώσεις αρκετών φθαλικών μονοεστέρων, περιλαμβανομένων και των ΜΕΡ, ΜΒΡ, ΜΒzΡ και ΜΕΗΡ. Τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαίωσαν την πεποίθηση ότι τα παιδιά παρουσιάζουν υψηλότερες συγκεντρώσεις φθαλικών εστέρων σε σύγκριση με τους εφήβους και τους ενήλικες. Αυτό πιθανόν να οφείλεται στις συμπεριφορές που σχετίζονται με την ηλικία, αφού τα παιδιά αλληλεπιδρούν με το περιβάλλον τους σε πολύ μεγαλύτερο βαθμό (παίζουν πολλές φορές στο έδαφος, βάζουν διάφορα αντικείμενα στο στόμα τους), με αποτέλεσμα να εκτίθενται σε υψηλότερες δόσεις φθαλικών ενώσεων.

4.1.4 Η επίδραση των φθαλικών εστέρων κατά την ενήλικη ζωή

ανδρικό αναπαραγωγικό σύστημα: Από την ανασκόπηση της διεθνούς βιβλιογραφίας καταγράφηκαν σοβαρές επιστημονικές ενδείξεις που τεκμηριώνουν τη δράση των φθαλικών εστέρων, ως ενδοκρινικών διαταρακτών, στο αναπαραγωγικό σύστημα των ανδρών.[50],[51] Υπάρχουν μάλιστα επιδημιολογικά δεδομένα που δεικνύουν ότι το πρόβλημα διαρκώς οξύνεται,[52] ενώ τα τελευταία 40–50 έτη παρατηρείται και μια συνεπακόλουθη σημαντική μείωση των επιπέδων της τεστοστερόνης που ανέρχεται στο 1% ετήσια.[53],[54] Τα ποσοστά αυτά συμφωνούν με την ποσοτική μείωση του σπέρματος που έχει περιγραφεί ήδη από το 1992.[55]

Το Εθνικό Κέντρο Ελέγχου Τοξικότητας των ΗΠΑ (The US National Toxicology Program Center), αναφορικά με την αξιολόγηση των κινδύνων της ανθρώπινης αναπαραγωγικής διαδικασίας, εξέφρασε ήδη από την πρώτη σύνοδο το 2003 σοβαρές ανησυχίες για την επίδραση του φθαλικού δισαιθυλεξυλίου (DEHP) στην αναπαραγωγική ικανότητα του άνδρα. Τόνισε μάλιστα ότι οι κίνδυνοι που ελλοχεύουν είναι μεγάλοι, από τη στιγμή που οι αναπαραγωγικές διαταραχές μπορεί μεν να

έχουν ως αφετηρία τη βρεφική ηλικία, ωστόσο οι όποιες αρνητικές εκφάνσεις μπορεί να υπολανθάνουν μέχρι την εφηβεία.[56]

Πιο συγκεκριμένα, η παρατηρηθείσα τοξική δράση των φθαλικών εστέρων κατά την προγεννητική και πρώτη βρεφική περίοδο μπορεί να αυξήσει τον επιπολασμό του υποσπαδία, της κρυπορχίας και τον καρκίνο των όρχεων σε νεογέννητα αγόρια[57],[58], με διαχρονικές δυσμενείς επιπτώσεις σε όλες τις παραμέτρους της αναπαραγωγικής διαδικασίας κατά την ενήλικη ζωή, περιλαμβανομένης και της μείωσης του αριθμού των σπερματοζωαρίων.[59] Ποσοτικές και ποιοτικές αλλοιώσεις του σπέρματος έχουν παρατηρηθεί σε αρκετές μελέτες συνεπεία των αυξημένων συγκεντρώσεων των φθαλικών εστέρων[60],[61]. Επί πλέον, έχει διαπιστωθεί μια δόσοεξαρτώμενη σχέση μεταξύ των επιπέδων της MBP και της μειωμένης κινητικότητας του σπέρματος, καθώς και μεταξύ των επιπέδων MBzP και της μειωμένης συγκέντρωσης σπέρματος. Οι αυξημένες συγκεντρώσεις DEHP φαίνεται ότι επιφέρουν μορφολογικές και λειτουργικές αλλοιώσεις των μιτοχονδρίων, αύξηση της παραγωγής ελεύθερων ριζών, κατακερματισμό του DNA, με περαιτέρω επίπτωση στην ποιότητα του σπέρματος.[62]

Μεταβολικό σύνδρομο: Είναι ευρέως γνωστό ότι τόσο η αυξημένη κοιλιακή περίμετρος όσο και η αντίσταση στην ινσουλίνη αποτελούν δύο από τα κριτήρια διάγνωσης του μεταβολικού συνδρόμου (ΜΣ), τα οποία, ως προδιαθεσικοί παράγοντες, συμβάλλουν δραστικά στην εμφάνιση του διαβήτη τύπου 2 και στην πρόκληση καρδιαγγειακής νόσου. Το 2007, ερευνητές, αρχίζοντας από την υπόθεση ότι οι αυξημένες συγκεντρώσεις φθαλικών εστέρων έχουν άμεση σχέση με την κεντρικού τύπου παχυσαρκία (ανδροειδής παχυσαρκία), καθώς και με την εμφάνιση γεροντικού διαβήτη, κατόρθωσαν να αναδείξουν τη μεταξύ τους θετική συσχέτιση,[63] τα συμπεράσματα των οποίων επιβεβαιώθηκαν και από άλλη μελέτη ένα χρόνο αργότερα.[64]

Ταυτόχρονα, κατέστη αντιληπτό ότι η αυξημένη κοιλιακή περίμετρος και η αντίσταση στην ινσουλίνη συνοδεύονται και από χαμηλές συγκεντρώσεις τεστοστερόνης και από κακή ποιότητα σπέρματος, διευρύνοντας έτσι το φαύλο κύκλο της μειωμένης γονιμότητας στους άνδρες.[63] Προχωρώντας ένα βήμα πιο πέρα, οι παραπάνω ερευνητές υποστήριξαν ότι η απαρχή του κακού λαμβάνει χώρα ήδη από την πρώιμη παιδική ηλικία, κατά την οποία η δράση των φθαλικών εστέρων φαίνεται ότι επηρεάζει δυσμενώς το ενδοκρινικό σύστημα, διαταράσσοντας τον προγραμματισμό των κρίσιμων περιόδων στις οποίες οι ορμόνες διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στο μεταβολισμό και στην ανάπτυξη. Ωστόσο, απαιτείται η διενέργεια περισσότερων

ερευνών προκειμένου να προσδιοριστεί ο ακριβής μηχανισμός δράσης των φθαλικών εστέρων στο μεταβολικό και στο ορμονικό προφίλ του σύγχρονου ανθρώπου.

Αναπνευστικό σύστημα: Επί πλέον, οι φθαλικοί εστέρες φαίνεται ότι επηρεάζουν και το αναπνευστικό σύστημα. Η αυξημένη περιεκτικότητα των ούρων σε συγκεκριμένους τύπους φθαλικών εστέρων (MEP και MBP) επηρεάζει αρνητικά την πνευμονική λειτουργία,[65] ενώ οι αυξημένες συγκεντρώσεις DEHP επιφέρουν στους πνεύμονες ιστολογικές αλλοιώσεις παρόμοιες με αυτές που παρατηρούνται στη βρογχοπνευμονική δυσπλασία. Τα ανωτέρω πορίσματα επιβεβαιώθηκαν και από τα αποτελέσματα παλαιότερης έρευνας, στην οποία η έκθεση εργατών σε αναθυμιάσεις φθαλικών εστέρων είχε συσχετιστεί με την πρόκληση άσθματος και άλλων διαταραχών του αναπνευστικού συστήματος, όπως βήχα, δύσπνοια, ρινίτιδα, καθώς και μείωση του βίαιου εκπνευστικού όγκου/sec (FEV1).

Ανοσοποιητικό σύστημα: Αναφορικά με το ανοσοποιητικό σύστημα φαίνεται ότι οι φθαλικοί εστέρες το επηρεάζουν ποικιλοτρόπως, προκαλώντας ομόχρονη αλλεργική αντίδραση σε πολλαπλά λειτουργικά συστήματα του ανθρώπινου οργανισμού.[67] Αυτή η αλλεργική συμπτωματολογία μπορεί να εκδηλωθεί υπό μορφή τοπικού εκζέματος, ρινίτιδας, άσθματος, επιπεφυκίτιδας, καθώς και με πολλαπλές διαταραχές του γαστρεντερικού συστήματος, ενώ και η ένταση της συγκεκριμένης συμπτωματολογίας μπορεί να ποικίλλει από ένα ελαφρύ ερύθημα με συνοδεία οιδήματος μέχρι την εμφάνιση σοβαρότατης μορφής συστηματικής αναφυλαξίας.[30]

4.2 Φθαλικοί εστέρες: Η Ευρωπαϊκή αντιμετώπιση του θέματος

Η Ευρωπαϊκή Ένωση (ΕΕ) αποφάσισε το 1999 την προσωρινή απαγόρευση των ΦΕ στα παιδικά πλαστικά παιχνίδια. Επίσης, η Επιτροπή της ΕΕ (Commission) το 1999 αποφάσισε την παραπομπή του θέματος στην Επιστημονική Επιτροπή Τοξικολογίας, Οικοτοξικολογίας και Περιβάλλοντος (Scientific Committee on Toxicity, Ecotoxicity and the Environment CSTEE). Η CSTEE αποτελείται από εμπειρογνώμονες και εκπροσώπους όλων των χωρών της ΕΕ. Οι αποφάσεις της Επιτροπής λαμβάνονται με ψηφοφορίες. Μια βιαστική πρόταση για απαγόρευση των ΦΕ ως πλαστικοποιητών δεν έγινε δεκτή, επειδή το Συμβούλιο των υπουργών

περιβάλλοντος της ΕΕ δεν συμφώνησε όταν το θέμα ήρθε προς έγκριση. Έτσι, η επιτροπή παρέπεμψε το θέμα στο Ευρωπαϊκό Γραφείο Χημικών (European Chemicals Bureau, ECB) στην Ίσπρα της Ιταλίας.

Το 2003 η Επιστημονική Επιτροπή της ECB ανακοίνωσε τα αποτελέσματα για το DINP, που είναι ο ευρύτερα χρησιμοποιούμενος πλαστικοποιητής στα παιδικά παιχνίδια. Τα πειράματα έγιναν σε πειραματόζωα (ποντίκια), για διάφορες δόσεις DINP (πολύ πιο υψηλές από αυτές που εκτίθεται μακροχρόνια ο άνθρωπος) και εξετάστηκαν τοξικολογικές ενδείξεις για βλάβες σε όργανα, ανάπτυξη καρκίνων, επίδραση στο αναπαραγωγικό σύστημα, κ.λπ. επί 2,5 χρόνια. Όλα τα αποτελέσματα υπήρξαν αρνητικά. Παρόλα αυτά η CSTEE με μόνο τη γνώμη των μελών (μετά από ψηφοφορία) αποφάσισε να ανατρέψει την έκθεση της ECB. Θεώρησε ότι η ασφάλεια των παιδικών πλαστικών παιχνιδιών είναι πολύ σημαντική για την υγεία των παιδιών και παρά τα αρνητικά αποτελέσματα δεν επέτρεψε τη χρήση του DINP.

Τον Απρίλιο του 2006 τα αποτελέσματα για τους τρεις ΦΕ (DHEP, DINP, DIDP) δημοσιεύθηκαν στην επίσημη εφημερίδα (13.4.2006, EU Official Journal) μετά από 10 χρόνια συνεχών ερευνών και πειραμάτων εκτίμησης κινδύνου. Η εκτίμηση κινδύνου έγινε με βάση τους ισχύοντες κανονισμούς του Συμβουλίου (Οδηγία 793/1993/EEC) για τις υπάρχουσες ουσίες (που παράγονται σε ποσότητες πάνω από 10 τόνους/έτος) τόσο για τον άνθρωπο όσο και για το περιβάλλον (υδρόβιοι και χερσαίοι οργανισμοί). Η μεθοδολογία η οποία ακολουθείται για την πλήρη εκτίμηση κινδύνου έχει προσδιορισθεί με τον Κανονισμό 1488/942. Η ομάδα των εμπειρογνομόνων συζητεί τα αποτελέσματα και συμφωνεί για το αρχικό και τελικό κείμενο. Η έκθεση των εμπειρογνομόνων θα παρουσιασθεί για έλεγχο στην CSTEE, η οποία μεταβιβάζει τη γνώμη της στην Ευρωπαϊκή Επιτροπή. Εάν υπάρχει πρόβλημα περιορισμού ή απαγόρευσης μίας χημικής ουσίας, τότε ο υπεύθυνος της εκτίμησης κινδύνου πρέπει να αναπτύξει τη στρατηγική για τον περιορισμό των κινδύνων και τον έλεγχο των μέτρων που θα πρέπει να ληφθούν.

Τα παραπάνω στάδια κατεγράφησαν με λεπτομέρειες για να φανούν οι χρονοβόρες δυσκολίες λήψης αποφάσεων σε τέτοια θέματα. Αυτός είναι και ο λόγος που από το 2007 η ΕΕ ξεκινάει το νέο βελτιωμένο και ταχύτερο (μη γραφειοκρατικό) σύστημα ελέγχου χημικών ουσιών (REACH, Registration, Evaluation and Authorization of Chemicals). Το παλαιό σύστημα υπήρξε αναποτελεσματικό και ο αριθμός εκθέσεων εκτίμησης κινδύνων για τις υπάρχουσες χημικές ουσίες ήταν πολύ μικρός μετά από 12 χρόνια εφαρμογής.

Η έκθεση εκτίμησης του κινδύνου για τους ΦΕ θα παρουσιασθεί επίσης στον ΟΟΣΑ (Οργανισμό Οικονομικής Συνεργασίας και Ανάπτυξης), ο οποίος εδρεύει στο Παρίσι και είναι ο συντονιστής των βιομηχανικών δραστηριοτήτων των αναπτυγμένων βιομηχανικών χωρών. Η παρουσίαση και ενημέρωση του ΟΟΣΑ είναι υποχρέωση σύμφωνα με τον Κανονισμό Agenda21, κεφάλαιο 19, για την εκτίμηση του κινδύνου στην υγεία και το περιβάλλον των χημικών παραγόντων, που αποφασίσθηκε στο συνέδριο των Ηνωμένων Εθνών για το Περιβάλλον και την Ανάπτυξη (Γιοχάνεσμπρουκ, 1992). [89]

4.3 Φθαλικοί εστέρες στα καλλυντικά

Οι φθαλικοί εστέρες έχουν κάνει την εμφάνισή τους και στα καλλυντικά προϊόντα όπου χρησιμοποιούνται συνήθως ως πλαστικοποιητές, σταθεροποιητές και διαλύτες αρωμάτων, σε σχετικά μικρή ποσότητα. Οι φθαλικές ενώσεις προσδίδουν στα καλλυντικά ορισμένες επιθυμητές ιδιότητες για τη βελτίωσή τους. Εν τούτοις υπάρχουν και άλλες ουσίες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν πλαστικοποιητές.

Όσον αφορά τα καλλυντικά ένας καλός πλαστικοποιητής πρέπει

(α) να είναι αναμίξιμος σε όλες τις αναλογίες με το διαλύτη, τη νιτροκυτταρίνη και τις χρησιμοποιούμενες ρητίνες

(β) να είναι δερματολογικά ελεγμένος, αβλαβής και να μην προκαλεί οποιαδήποτε ευαισθητοποίηση,

(γ) να έχει χαμηλή αστάθεια

(δ) να βελτιώνει την ελαστικότητα και την προσκόλληση του φιλμ που δημιουργεί

(ε) η σταθερότητα του προϊόντος να έχει διάρκεια στο πέρασμα του χρόνου και

(στ) να είναι άοσμος, ή να έχει μια ευχάριστη μυρωδιά, δεδομένου ότι δεν εξατμίζεται, αλλά παραμένει σε επαφή με τα νύχια, τα μαλλιά ή το δέρμα.

Οι πλαστικοποιητές εισάγονται στο προϊόν κατά μέσο όρο 5% συγκρινόμενοι με το βάρος των ρητινών που περιέχει, και μπορεί να είναι παράγωγα της λανολίνης, σιλικονών (οι οποίες επίσης εξασκούν ένα αποτέλεσμα λιπαντικό και προσδίδουν στιλπνότητα, γυαλάδα), εστέρες λιπαρών οξέων όπως ο μυριστικός

ισοπροπυλεστέρας (isopropyl myristate), κιτρικοί εστέρες (citrate esters), πολυαλκοόλες (γλυκερόλες, πολυγλυκόλες) και γλυκολικοί αιθέρες. Άλλα συχνά χρησιμοποιούμενα προσθετικά είναι οι υδρολυμένες πρωτεΐνες χαμηλού μοριακού βάρους. Από τις προαναφερθείσες ουσίες τα παράγωγα λανολίνης και οι σιλικόνες, τα οποία μπορούν εύκολα να χρησιμοποιηθούν μαζί με παραδοσιακά συνθετικά πολυμερή, δεν αποτελούν την καλύτερη επιλογή. Πολυμερή βασιζόμενα στο άμυλο είναι περισσότερο αποτελεσματικά πλαστικοποιούμενα μαζί με πολικές ουσίες, όπως γλυκερόλη, προπυλενική γλυκόλη, πρωτεΐνες και κατιονική υδροξυαιθυλοκυτταρίνη.

Ο **μυριστικός ισοπροπυλεστέρας** (isopropyl myristate) και οι κιτρικοί εστέρες (citrate esters), κατέχουν πλαστικοποιητικές ιδιότητες και χρησιμοποιούνται συχνά στα καλλυντικά προϊόντα. Ο μυριστικός ισοπροπυλεστέρας χρησιμοποιείται στα προϊόντα περιποίησης μαλλιών για να μεταβληθούν τα αποτελέσματα των πολυμερών και να κάνει το styling των μαλλιών περισσότερο ελαστικό και λιγότερο εύθρυπτο.

Οι **κιτρικοί εστέρες** είναι εστέρες του κιτρικού οξέος με αλειφατικές αλκοόλες. Το κιτρικό οξύ είναι τρικαρβοξυλικό άλας υδροξυοξύ το οποίο χρησιμοποιείται ευρέως στην παρασκευή προϊόντων περιποίησης του δέρματος, γιατί διεγείρει την ανανέωση των κυττάρων της επιδερμίδας. Επίσης, σε μικρότερες συγκεντρώσεις προστίθεται στα καλλυντικά προϊόντα ως χηλικός παράγοντας και ρυθμιστής του pH. Αυτός δεσμεύει ιόντα μετάλλων που μπορεί να υπάρχουν στις πρώτες ύλες και τα οποία καταλύουν τις αντιδράσεις αυτοοξειδωσης των ακόρεστων λιπαρών ουσιών που συχνά περιέχονται στα καλλυντικά, δηλαδή δρά συνεργιστικά με τις αντιοξειδωτικές ουσίες.

Οι περισσότεροι από τους κιτρικούς εστέρες που χρησιμοποιούνται στην Κοσμητολογία είναι πλαστικοποιητές: ο τριαιθυλικός κιτρικός εστέρας (triethyl citrate), ο ακετυλικός τριβουτυλικός κιτρικός εστέρας (acetyl tributyl citrate), ο ακετυλικός τριοκτυλικός κιτρικός εστέρας (acetyl trioctyl citrate) και ο ακετυλικός τριεξυλικός κιτρικός εστέρας (acetyl trihexyl citrate). Αυτοί, έχοντας μια ελαιώδη υφή, μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν για την περιποίηση του δέρματος.

Αυτά τα προϊόντα είναι αβλαβή και χρησιμοποιούνται ευρέως σαν πλαστικοποιητές της κυτταρίνης και του βινυλίου, καθώς και στα τρόφιμα για να βελτιώσουν τις αφρίζουσες ιδιότητες των τροφίμων κατά το μαγείρεμα.

Όσον αφορά τα προσθετικά που ορίζονται από την ελληνική νομοθεσία (971/1917 και την απόφαση 3023153/7104/0029/1992 του Υπουργείου Οικονομικών) για τη

μετουσίωση της αιθυλικής αλκοόλης που προορίζεται για την παρασκευή αρωμάτων και καλλυντικών αναφέρονται, εκτός των φθαλικών εστέρων, η ισοπροπυλική αλκοόλη, διάφορες αρωματικές ουσίες όπως αιθέρια έλαια φυσικά ή συνθετικά (perfume compounds), καθώς και γευστικές ουσίες (flavour compounds).

Η καθημερινή χρήση των καταναλωτικών προϊόντων συμπεριλαμβανομένων των καλλυντικών θέτει σε κίνδυνο την ανθρώπινη υγεία. Η τρέχουσα χημική νομοθεσία αδυνατεί να προστατεύσει τα παιδιά που η δράση των χημικών ουσιών αρχίζει από τη σύλληψή τους.

Οι φθαλικοί εστέρες που βρίσκονται στα περισσότερα καλλυντικά προϊόντα ενοχοποιούνται για μια σειρά επιπτώσεων στην υγεία. Οι έρευνες που έχουν πραγματοποιηθεί στα ζώα καταδεικνύουν αναπτυξιακές και αναπαραγωγικές διαταραχές, με εμφάνιση υπογονιμότητας, κρυφορχίας και υποσπαδίας. Παρατηρείται διαταραχή της λειτουργίας του ήπατος, των νεφρών και των πνευμόνων. Σε αρκετές περιπτώσεις εμφανίζεται καρκινογένεση η οποία έχει άμεση σχέση με την τοξικότητα των ενώσεων.

Βέβαια οι φθαλικές ενώσεις προσδίδουν στα καλλυντικά ορισμένες επιθυμητές ιδιότητες για τη βελτίωσή τους. Όμως υπάρχουν ασφαλή υποκατάστατα των ενώσεων αυτών. Οι βιομηχανίες παραγωγής προϊόντων προσωπικής φροντίδας, πρέπει να αναθεωρήσουν ουσιαστικά τις διαδικασίες και τα πρωτόκολλα και να εξετάσουν τις πιθανές επιδράσεις των εκθέσεων φθαλικών εστέρων συσσωρευτικά. Οι κυβερνητικές πολιτικές, σύμφωνα με την αρχή της πρόληψης, οφείλουν να πάρουν μέτρα για να αποτραπεί η έκθεση στις χημικές ουσίες που υπάρχει η βεβαιότητα ή η υποψία ότι είναι επιβλαβείς για την υγεία.[69]

4.4 Οι πιο διαδεδομένοι φθαλικοί εστέρες και η χημική τους σύνθεση.

Στον πίνακα 4.1 παρουσιάζονται οι πιο διαδεδομένοι φθαλικοί εστέρες

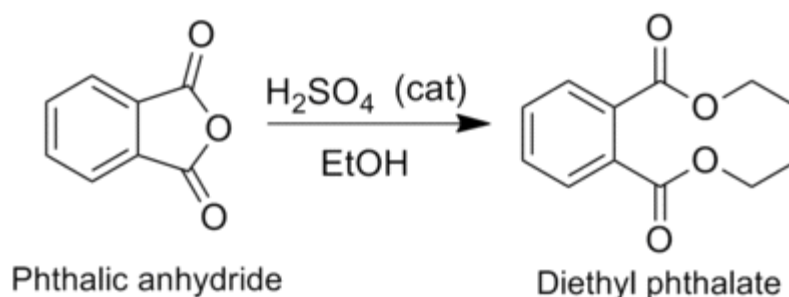
Πίνακας 4.1 Οι πιο διαδεδομένοι φθαλικοί εστέρες [<https://en.wikipedia.org/wiki/Phthalate>]

Name	Abbreviation	Structural formula	Molecular weight (g/mol)	CAS No.
Dimethyl phthalate	DMP	$C_6H_4(COOCH_3)_2$	194.18	131-11-3
Diethyl phthalate	DEP	$C_6H_4(COOC_2H_5)_2$	222.24	84-66-2
Diallyl phthalate	DAP	$C_6H_4(COOCH_2CH=CH_2)_2$	246.26	131-17-9
Di-n-propyl phthalate	DPP	$C_6H_4[COO(CH_2)_2CH_3]_2$	250.29	131-16-8
Di-n-butyl phthalate	DBP	$C_6H_4[COO(CH_2)_3CH_3]_2$	278.34	84-74-2
Diisobutyl phthalate	DIBP	$C_6H_4[COOCH_2CH(CH_3)_2]_2$	278.34	84-69-5
Butyl cyclohexyl phthalate	BCP	$CH_3(CH_2)_3OOC C_6H_4COOC_6H_{11}$	304.38	84-64-0
Di-n-pentyl phthalate	DNPP	$C_6H_4[COO(CH_2)_4CH_3]_2$	306.40	131-18-0
Dicyclohexyl phthalate	DCP	$C_6H_4[COOC_6H_{11}]_2$	330.42	84-61-7
Butyl benzyl phthalate	BBP	$CH_3(CH_2)_3OOC C_6H_4COOCH_2C_6H_5$	312.36	85-68-7
Di-n-hexyl phthalate	DNHP	$C_6H_4[COO(CH_2)_5CH_3]_2$	334.45	84-75-3
Diisohexyl phthalate	DIHxP	$C_6H_4[COO(CH_2)_3CH(CH_3)_2]_2$	334.45	146-50-9
Diisooheptyl phthalate	DIHpP	$C_6H_4[COO(CH_2)_4CH(CH_3)_2]_2$	362.50	41451-28-9
Butyl decyl phthalate	BDP	$CH_3(CH_2)_3OOC C_6H_4COO(CH_2)_9CH_3$	362.50	89-19-0
Di(2-ethylhexyl) phthalate	DEHP, DOP	$C_6H_4[COOCH_2CH(C_2H_5)(CH_2)_3CH_3]_2$	390.56	117-81-7
Di(n-octyl) phthalate	DNOP	$C_6H_4[COO(CH_2)_7CH_3]_2$	390.56	117-84-0
Diisooctyl phthalate	DIOP	$C_6H_4[COO(CH_2)_5CH(CH_3)_2]_2$	390.56	27554-26-3
n-Octyl n-decyl phthalate	ODP	$CH_3(CH_2)_7OOC C_6H_4COO(CH_2)_9CH_3$	418.61	119-07-3
Diisononyl phthalate	DINP	$C_6H_4[COO(CH_2)_6CH(CH_3)_2]_2$	418.61	28553-12-0
Di(2-propylheptyl) phthalate	DPHP	$C_6H_4[COOCH_2CH(CH_2CH_2CH_3)(CH_2)_4CH_3]_2$	446.66	53306-54-0
Diisodecyl phthalate	DIDP	$C_6H_4[COO(CH_2)_7CH(CH_3)_2]_2$	446.66	26761-40-0
Diundecyl phthalate	DUP	$C_6H_4[COO(CH_2)_{10}CH_3]_2$	474.72	3648-20-2
Diisoundecyl phthalate	DIUP	$C_6H_4[COO(CH_2)_8CH(CH_3)_2]_2$	474.72	85507-79-5
Ditridecyl phthalate	DTDP	$C_6H_4[COO(CH_2)_{12}CH_3]_2$	530.82	119-06-2
Diisotridecyl phthalate	DITP	$C_6H_4[COO(CH_2)_{10}CH(CH_3)_2]_2$	530.82	68515-47-9

4.4.1 Φθαλικός Διαιθυλεστέρας DEP

Μοριακός Τύπος:	$C_6H_4(COOC_2H_5)_2$ or $C_{12}H_{14}O_4$
Μοριακό Βάρος:	222.24 g/mol

Ο φθαλικός διαιθυλεστέρας (DEP) είναι ένας φθαλικός εστέρας, δηλαδή ο διαιθυλεστέρας του φθαλικού οξέος. Είναι μια καθαρή ουσία που είναι υγρή σε θερμοκρασία δωματίου και είναι ελαφρώς πιο πυκνή από το υγρό νερό. Έχει μια αμυδρή, δυσάρεστη οσμή και μπορεί να μεταφερθεί από τα πλαστικά που το περιέχουν. Όταν καίγεται, το DEP παράγει τοξικά αέρια. Ο φθαλικός διαιθυλεστέρας παράγεται με την αντίδραση φθαλικού ανυδρίτη με αιθανόλη παρουσία καταλυτικής ποσότητας πυκνού θειικού οξέος όπως φαίνεται στο σχήμα 5. Ο φθαλικός ανυδρίτης παράγεται είτε με την οξο-διαδικασία είτε με την μέθοδο Ald-Ox από την αιθανόλη και την οξειδωση του ναφθαλινίου ή του ο-ξυλενίου. Η καθαρότητα των παρασκευασθέντων φθαλικών εστέρων αναφέρεται μεταξύ 99,70% και 99,97% με τις κύριες ακαθαρσίες να είναι το ισοφθαλικό οξύ, το τερεφθαλικό οξύ και ο μηλεϊνικός ανυδρίτης.[70]



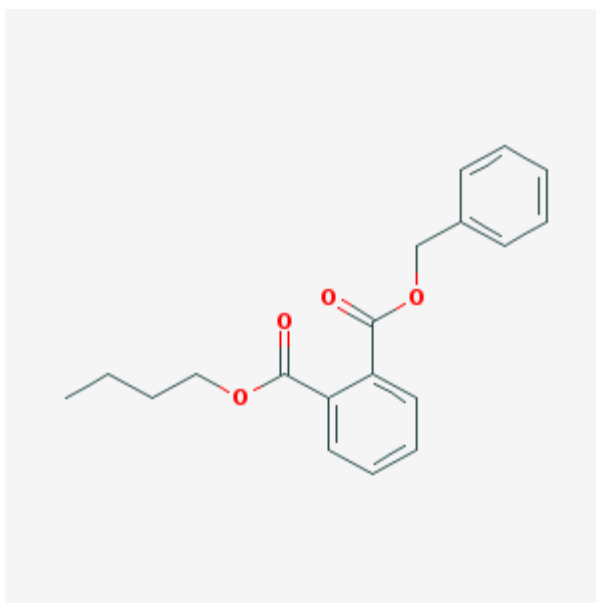
Σχήμα 5. Αντίδραση παραγωγής φθαλικού διαιθυλεστέρα.

Λόγω της χρήσης τους ως πλαστικοποιητές, οι φθαλικοί διαιθυλεστέρες είναι πανταχού παρόντες στο περιβάλλον, ιδιαίτερα κοντά σε σημεία παραγωγής και χρήσης. Υπάρχουν επίσης γενικές ενδείξεις εκτεταμένης έκθεσης του ανθρώπου. Η μη επαγγελματική έκθεση προκύπτει από τη διατροφή, για παράδειγμα φάρμακα με φθαλικό άλας και συμπληρώματα διατροφής και μέσω καταναλωτικών προϊόντων. Υψηλή επαγγελματική έκθεση παρατηρήθηκε στους εργαζόμενους που κατασκευάζουν άμεσα πλαστικοποιητές. [71]

4.4.2 Φθαλικός Βενζυλεστέρας BBP

Μοριακός Τύπος:	$C_{19}H_{20}O_4$
Μοριακό Βάρος:	312.365 g/mol

Ο φθαλικός βενζυλεστέρας (BBP), επίσης γνωστός ως βουτυλοφαινυλομεθυλεστέρας 1,2-βενζολοδικαρβοξυλικού οξέος, είναι μέλος της ομάδας χημικών ουσιών που είναι γνωστές ως φθαλικές ενώσεις. Το BBP είναι ένα άχρωμο ελαιώδες υγρό και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πλαστικοποιητής (που καθιστά άλλες ουσίες πιο εύκαμπτες). Ο βενζυλοβουτυλοφθαλικών εστέρας (BBP) χρησιμοποιείται στην κατασκευή αφρώδους PVC, το οποίο χρησιμοποιείται κυρίως ως υλικό δαπέδου, αν και η χρήση του μειώνεται ραγδαία στις δυτικές χώρες. Το BBP κατατάσσεται ως τοξικό από το Ευρωπαϊκό Γραφείο Χημικών Προϊόντων (ΕΚΤ) και επομένως η χρήση του στην Ευρώπη έχει μειωθεί ραγδαία την τελευταία δεκαετία. Υπάρχουν μόνο δύο παραγωγοί στην ΕΕ.[72],[73]



Σχήμα 6. Δισδιάστατη δομή του BBP

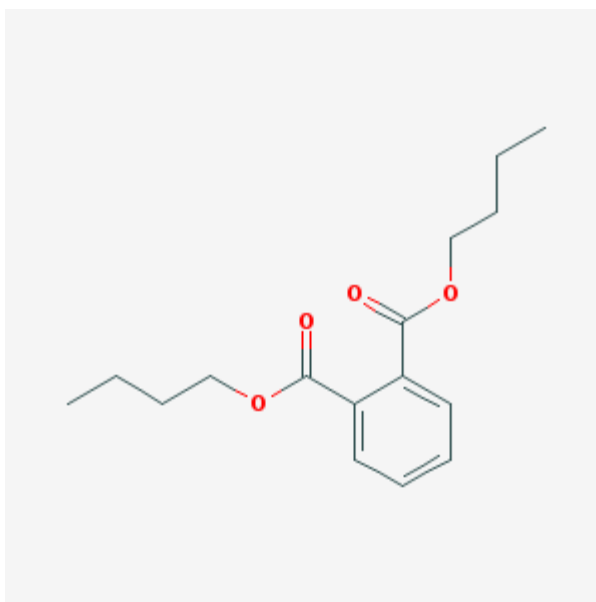
4.4.3 Φθαλικός Διβουτυλεστέρας DBP

Μοριακός Τύπος:	$C_{16}H_{22}O_4$ or $C_6H_4(COOC_4H_9)_2$
Μοριακό Βάρος:	278.348 g/mol

Ο φθαλικός διβουτυλεστέρας (DBP) είναι ένας κοινώς χρησιμοποιούμενος πλαστικοποιητής.

Ο φθαλικός διβουτυλεστέρας χρησιμοποιείται για την κατασκευή εύκαμπτων πλαστικών που βρίσκονται σε μια ποικιλία καταναλωτικών προϊόντων. Φαίνεται ότι έχει σχετικά χαμηλή οξεία (βραχυπρόθεσμη) και χρόνια (μακροπρόθεσμη) τοξικότητα. Δεν υπάρχουν διαθέσιμες πληροφορίες σχετικά με τις επιδράσεις στον άνθρωπο από την εισπνοή ή την έκθεση από το στόμα σε φθαλικό διβουτύλιο. Χρησιμοποιείται επίσης ως πρόσθετο σε κόλλες ή μελάνια εκτύπωσης. Το DBP χρησιμοποιείται επίσης ως εκτοπαρασιτοκτόνο. Το DBP είναι επίσης υποτιθέμενος ενδοκρινικός διαταράκτης.[75]

Στις δυτικές βιομηχανικές χώρες, η ετήσια παραγωγή DBP είναι 10-50.000 τόνοι.[74]



Σχήμα 7. Δισδιάστατη δομή του DBP

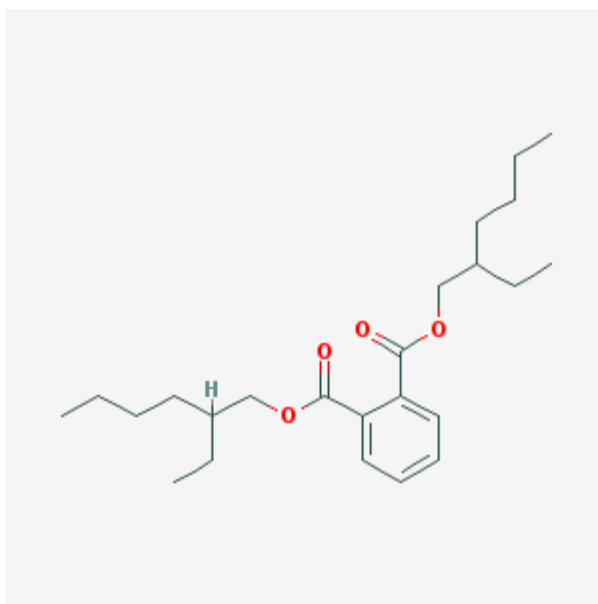
4.4.4 Δι (2-Αιθυλεξυλ) Φθαλικός Εστέρας DEHP

Μοριακός Τύπος:	$C_{24}H_{38}O_4$ or $C_6H_4(COOC_8H_{17})_2$
Μοριακό Βάρος:	390.564 g/mol

Η φθαλική DEHP είναι μια οργανική ένωση. Το DEHP είναι το πιο κοινό μέλος της κατηγορίας των φθαλικών ενώσεων που χρησιμοποιούνται ως πλαστικοποιητές. Είναι ο διεστέρας του φθαλικού οξέος και η διακλαδισμένη αλυσίδα 2-αιθυλεξανόλης. Αυτό το άχρωμο ιξώδες υγρό είναι διαλυτό σε έλαιο, αλλά όχι σε νερό. Υπολογίζοντας ένα μερίδιο αγοράς σχεδόν 54% το 2010, το DEHP είναι ένα χημικό υψηλής παραγωγής.

Ο δι (2-αιθυλεξυλ) φθαλικός εστέρας (DEHP) χρησιμοποιείται ως πλαστικοποιητής για το χλωριούχο πολυβινύλιο (PVC). Το μαλακό PVC μπορεί να αποτελείται από έως και 40% DEHP. Έτσι, το DEHP είναι ένα κύριο συστατικό, π.χ. Σε δάπεδα, μοκέτες, στέγες, καλύψεις τοίχων από βινύλιο, ταπετσαρίες, επενδύσεις καλωδίων και καλωδίων, ρούχα, συσκευασίες και παιχνίδια. Στο πεδίο μη PVC το DEHP χρησιμοποιείται σε απορρυπαντικά, βιομηχανικούς διαλύτες, παράγοντες διαβροχής ή λιπαντικά έλαια, π.χ. αρώματα ή κόλλες. Το DEHP είναι επίσης ένας σημαντικός πλαστικοποιητής για ιατρικά προϊόντα . [76]

Το 2003, στη Δυτική Ευρώπη (ECPI, 2004) χρησιμοποιήθηκαν περισσότεροι από 800 000 τόνοι των τριών μεγάλων πλαστικοποιητών DEHP, DINP (φθαλικός δι-ισοεννεύλεστέρας) και DIDP (διισο-δεκυλοφθαλικός εστέρας). Καθώς οι πλαστικοποιητές αυτοί δεν δεσμεύονται χημικά με το πολυμερές, εκπέμπουν, μεταναστεύουν έξω στην ατμόσφαιρα, σε τρόφιμα ή απευθείας σε σωματικά υγρά, εκθέτοντας έτσι το περιβάλλον και τους ανθρώπους.[77]



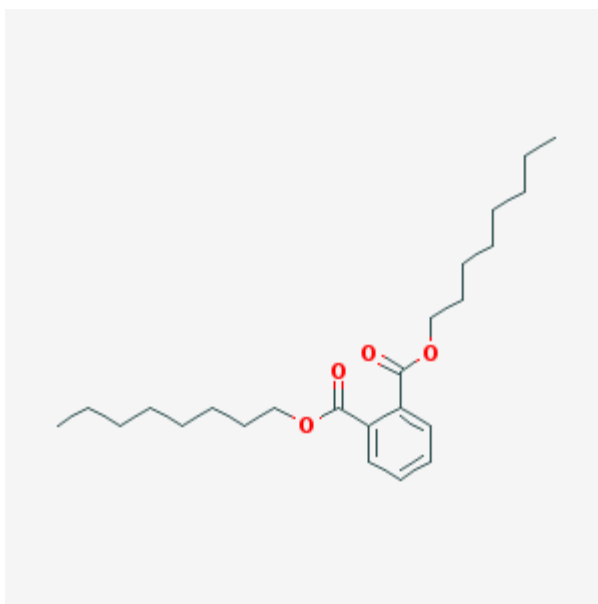
Σχήμα 8. Δισδιάστατη δομή του DEHP

4.4.5 Φθαλικός Δι-οκτυλεστέρας DNOP

Μοριακός Τύπος:	$C_{24}H_{38}O_4$
Μοριακό Βάρος:	390.564 g/mol

Ο φθαλικός δι-οκτυλεστέρας είναι ένα άχρωμο, άοσμο, ελαιώδες υγρό που δεν εξατμίζεται εύκολα. Είναι υγρό σε θερμοκρασία δωματίου και είναι μια τεχνητή ουσία που χρησιμοποιείται για να κρατήσει τα πλαστικά μαλακά ή πιο εύκαμπτα. Αυτός ο τύπος πλαστικού μπορεί να χρησιμοποιηθεί για ιατρικές σωληνώσεις και τσάντες αποθήκευσης αίματος, σύρματα και καλώδια, επίστρωση αυτοκινήτων, πλακίδια δαπέδου και κόλλες. Επίσης χρησιμοποιείται και σαν μεταφορέας χρωστικών ουσιών, προκαλεί ενόχληση στους βλεννογόνους. Χρησιμοποιείται επίσης σε καλλυντικά και φυτοφάρμακα.

Κύρια πηγή απελευθέρωσής του στο περιβάλλον αποτελεί το τοξικό νερό που αποβάλλεται από τις βιομηχανίες.[78]

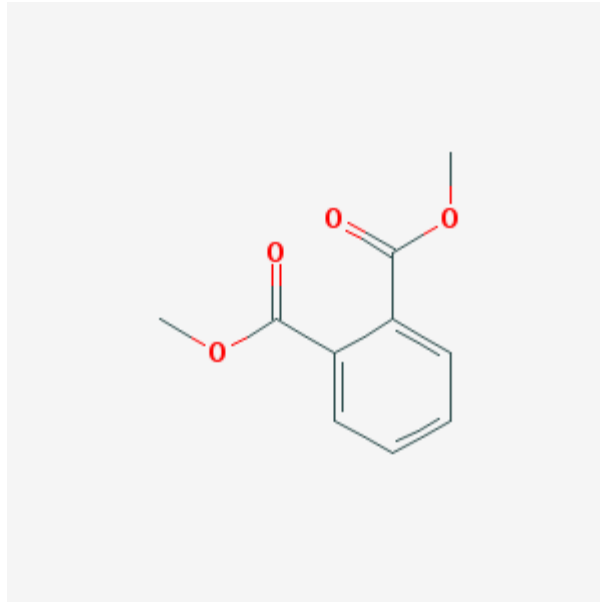


Σχήμα 9. Δισδιάστατη δομή του DNOP

4.4.6 Φθαλικός διμεθυλεστέρας DMP

Μοριακός Τύπος	$C_6H_4(COOCH_3)_2$ or $C_{10}H_{10}O_4$
Μοριακό Βάρος:	194.186 g/mol

Ο φθαλικός διμεθυλεστέρας έχει πολλές χρήσεις, συμπεριλαμβανομένων των στερεών προωθητικών πυραύλων, των πλαστικών και των απωθητικών εντόμων. Η οξεία (βραχυχρόνια) έκθεση στον φθαλικό διμεθύλιο, μέσω της εισπνοής σε ανθρώπους και ζώα, έχει ως αποτέλεσμα ερεθισμό των οφθαλμών, της μύτης και του λαιμού. Δεν υπάρχουν διαθέσιμες πληροφορίες σχετικά με τις χρόνιες (μακροπρόθεσμες), αναπαραγωγικές, αναπτυξιακές ή καρκινογόνες επιδράσεις του φθαλικού διμεθυλίου στους ανθρώπους. Μελέτες σε ζώα έχουν αναφέρει ελαφρά αποτελέσματα στην ανάπτυξη και στα νεφρά από χρόνιες από του στόματος έκθεση στη χημική ουσία. Η EPA έχει ταξινομηθεί το φθαλικό διμεθύλιο ως Ομάδα Δ, που δεν μπορεί να ταξινομηθεί ως προς την καρκινογένεση του ανθρώπου.[79],[80]



Σχήμα 10. Δισδιάστατη δομή του DMP

5. Βιβλιογραφική ανασκόπηση των φθαλικών εστέρων που μελετήθηκαν.

Αρχικά μελετήθηκε ένας μεγάλος αριθμός ερευνών με σκοπό να βρεθούν οι πιο συχνά εμφανιζόμενοι φθαλικοί εστέρες στο οικιακό περιβάλλον. Πολλές μελέτες έχουν αναφέρει δεδομένα σχετικά με τη συχνότητα εμφάνισης φθαλικών ενώσεων σε εσωτερικούς χώρους από διάφορα μέρη του κόσμου, συμπεριλαμβανομένης της Κίνας, της Αμερικής, του Kuwait, της Γερμανίας και γενικά της Ευρώπης.

KINA

Στην συγκεκριμένη μελέτη [81] τα δείγματα σκόνης λήφθηκαν από έξι διαφορετικές πόλεις της Κίνας, (Beijing (n=11), Shanghai (n=21), Guangzhou (n=11), Urumchi (n=7), Jinan (n=13) και Qiqihaer (n=12),) από το Μάιο έως τον Ιούλιο του 2010. Τα δείγματα σκόνης συλλέχθηκαν με σκούπισμα του δαπέδου και σκούπισμα της κορυφής των επίπλων.

Από 75 δείγματα σκόνης από κατοικίες σε διαφορετικές πόλεις της Κίνας έχουμε:

Πίνακας 5.1. Συγκέντρωση (μg/g) φθαλικών εστέρων στην μελέτη της περιοχής της Κίνας

DMP	DEP	DIBP	DBP	DNHP	BzBP	DCHP	DEHP	DNOP	Total
0.2	0.4	17.2	20.1	---	0.2	---	228	0.2	295
99%	100%	100%	100%	23%	99%	15%	100%	64%	

Οι συγκεντρώσεις είναι σε μg/g, dry weight. Στην Τρίτη γραμμή δίνεται το ποσοστό % εμφάνισης του phthalate στο σύνολο των δειγμάτων.

ΑΛΜΠΑΝΙ (USA)

Στην περιοχή του Άλμπανι της Νέας Υόρκης στις Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής συλλέχθηκαν δείγματα σκόνης μεταξύ Δεκεμβρίου 2007 και Ιανουαρίου 2010 καθώς και τον Μάιο του 2010.[81] Τα δείγματα συλλέχθηκαν από σακούλες ηλεκτρικής σκούπας πολλών κατοικιών. Τα δείγματα από τις ΗΠΑ περιείχαν περισσότερα σωματίδια από χαλιά δαπέδων από εκείνα της Κίνας.

Από 33 δείγματα σκόνης από κατοικίες έχουμε:

Πίνακας 5.2. Συγκέντρωση φθαλικών εστέρων στην μελέτη της περιοχής του ΑΛΜΠΑΝΙ (USA)

DMP	DEP	DIBP	DBP	DNHP	BzBP	DCHP	DEHP	DNOP	Total
0.08	2.0	3.8	13.1	0.6	21.1	---	304	0.4	396
94%	100%	100%	100%	100%	100%	18%	100%	82%	

Οι συγκεντρώσεις είναι σε μg/g, dry weight. Στην Τρίτη γραμμή δίνεται το ποσοστό % εμφάνισης του phthalate στο σύνολο των δειγμάτων

KUWAIT

Όσον αφορά τη δειγματοληψία στην περιοχή του Kuwait[82] δείγματα σκόνης από σπίτια αποκτήθηκαν από σακούλες κενού καθαρισμού σε τακτική χρήση για τον καθαρισμό σπιτιών. Οι σακούλες από τα σπίτια 21 εθελοντών αποσυναρμολογήθηκαν, σφραγίστηκαν και επιστράφηκαν στο εργαστήριο για επεξεργασία. Ένα ερωτηματολόγιο ολοκληρώθηκε επίσης από κάθε συμμετέχοντα στη μελέτη. Το ερωτηματολόγιο προσπάθησε να βρει λεπτομέρειες σχετικά με τα χαρακτηριστικά του σπιτιού για παράδειγμα το έτος κατασκευής, τον τύπο του δαπέδου, την επιφάνεια του δαπέδου με μοκέτα, το σύστημα εξαερισμού κλπ.

Από 21 δείγματα σκόνης από κατοικίες έχουμε :

Πίνακας 5.3. Συγκέντρωση φθαλικών εστέρων στην μελέτη της περιοχής του KUWAIT

DMP	DEP	DBP	DnHP	BzBP	DCHP	DEHP	DNOP	Total
0.03	1.8	45	0.39	8.6	2.9	2256	14	2400
62%	100%	100%	38%	86%	24%	95%	95%	

Οι συγκεντρώσεις είναι σε $\mu\text{g/g}$. Στην Τρίτη γραμμή δίνεται το ποσοστό % εμφάνισης του phthalate στο σύνολο των δειγμάτων.

ΒΕΡΟΛΙΝΟ

Από τη μελέτη που πραγματοποιήθηκε στο Βερολίνο[83] αξίζει να σημειωθεί πως τα δείγματα οικιακής σκόνης ελήφθησαν από τις σακούλες των ηλεκτρικών σκουπών σε κανονική χρήση για τον καθαρισμό των διαμερισμάτων. Για να αποφευχθεί πιθανή ανομοιογένεια που παράγεται από μεγάλα σωματίδια σκόνης και ίνες, το κλάσμα λεπτής σκόνης μεταξύ των εσωτερικών και εξωτερικών στρωμάτων χαρτιού ελήφθη ως δείγμα. Τα δείγματα οικιακής σκόνης συλλέχθηκαν από 30 διαμερίσματα στην περιοχή του Βερολίνου κατά τη διάρκεια του 2000 και του 2001.

Από 30 δείγματα σκόνης από κατοικίες έχουμε :

Πίνακας 5.4. Συγκέντρωση φθαλικών εστέρων στην μελέτη της περιοχής του Βερολίνου

DBP	BBP	DEHP	DEP	DMP	DMPP
47	29.7	703.4	6.1	1.5	37.5

Οι συγκεντρώσεις είναι σε µg/g

ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ

Στην μελέτη που πραγματοποιήθηκε στη Θεσσαλονίκη[84] η δειγματοληψία καθαρής σκόνης πραγματοποιήθηκε στα υπνοδωμάτια του παιδιού, πάνω από το επίπεδο του δαπέδου, χρησιμοποιώντας ηλεκτρική σκούπα εξοπλισμένη με συλλέκτη και φίλτρο σκόνης χωρίς φθαλικό εστέρα.

Από 10 δείγματα αιωρούμενων σωματιδίων από εσωτερικούς χώρους κατοικιών έχουμε :

Πίνακας 5.5. Συγκέντρωση φθαλικών εστέρων στην μελέτη της περιοχής της Θεσσαλονίκης

DMP	DEP	DBP	BBP	DEHP	DNOP
---	---	0.99	0.64	19.4	---
0%	0%	100%	100%	100%	30%

Οι συγκεντρώσεις είναι σε ng /m³ (πρόκειται για δείγματα αέρα). Στην Τρίτη γραμμή δίνεται το ποσοστό % εμφάνισης του phthalate στο σύνολο των δειγμάτων.

Έπειτα από προσεκτική και αναλυτική μελέτη καταλήξαμε στην εκτίμηση ότι οι πιο συχνά εμφανιζόμενοι φθαλικοί εστέρες σε εσωτερικούς χώρους είναι οι DiBP (Di-iso-butyl Phthalate), DBP (Di-n-Butyl Phthalate), BBP (Benzyl-butyl Phthalate, DEHP (Di-2-ethylhexyl Phthalate).

5.1 Δόση αναφοράς (reference dose) και ανεκτή τιμή ημερήσιας εισαγωγής στον οργανισμό (TDI) των φθαλικών εστέρων DEHP, DBP, BzBP, DEP

Φθαλικός εστέρας	Δόση αναφοράς(μg/kg/ημέρα)	TDI (μg/kg/ημέρα)
DEHP	20	50
DBP	100	100
BzBP	200	500
DEP	800	-

Η τιμή της ανεκτής ημερήσιας πρόσληψης (**TDI**) της DEHP καθορίστηκε στα 48 μg ανά kg σωματικού βάρους ανά ημέρα, η οποία βασίστηκε στο No Observed Adverse Effect Level (NOAEL) 4.8Mg / kg / ημέρα για αναπαραγωγική τοξικότητα σε αρουραίους. Με βάση τις ίδιες μελέτες, η EAAT στρογγυλοποίησε το TDI έως 50 μg / kg bw / d. Πρέπει να σημειωθεί ότι το TDI είναι μια τιμή που έχει οριστεί για μια συνεχή δια βίου έκθεση. Ως εκ τούτου δεν αναφέρεται σε παροδική οξεία ή υποξεία έκθεση. Παράδειγμα οξείας έκθεσης σε μεγάλη περιεκτικότητα περιεκτικότητα DEHP είναι οι Ιατρικές συσκευές με κάποιες εξαιρέσεις (δηλαδή αιμοκάθαρση ή παρατεταμένη εντατική φροντίδα/θεραπεία). Ωστόσο, κάθε φορά που η έκθεση του DEHP είναι πολύ κάτω από το TDI, ο κίνδυνος μπορεί να θεωρείται αμελητέος, οπότε το TDI μπορεί να αποτελέσει χρήσιμο σημείο εκκίνησης για την εκτίμηση του κινδύνου. [85],[76]

6. Αναλυτικά όργανα για τον προσδιορισμό Φθαλικών Εστέρων

Για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων φθαλικών εστέρων στο δείγμα η πιο συνηθισμένη αναλυτική τεχνική είναι η χρήση του αέριου χρωματογράφου/φασματογράφου μάζας ενώ για την εκχύλιση συνηθισμένη είναι η χρήση λουτρού υπερήχων.

6.1 Χρωματογράφος

Ο υπολογισμός των συγκεντρώσεων των φθαλικών εστέρων πραγματοποιήθηκε με χρήση του συστήματος αέριου χρωματογράφου - φασματογράφου μάζας της εταιρίας Agilent, με το οποίο αναλύθηκαν τα δείγματα.

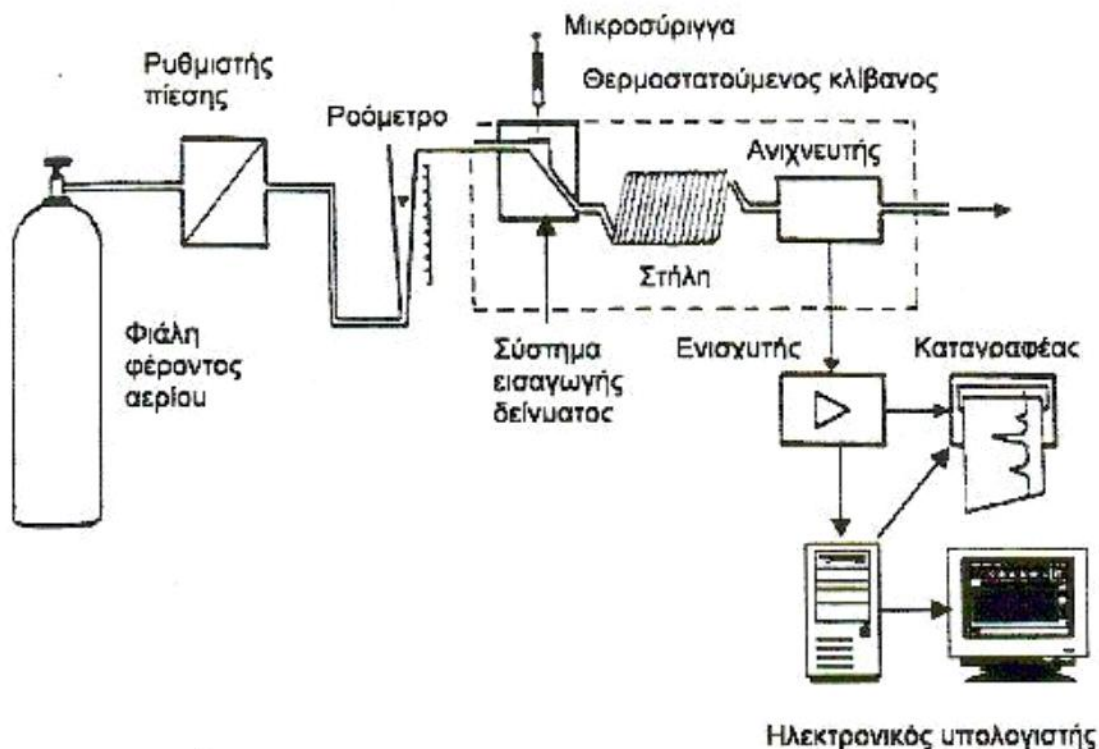
Ο αέριος χρωματογράφος – φασματογράφος μάζας Agilent 5973 (Σχήμα 11) αποτελείται από ένα σύστημα δύο συσκευών, οι οποίες επιτελούν διαφορετικές λειτουργίες. Με την αέρια χρωματογραφία, διαχωρίζονται οι ουσίες που είναι διαλυμένες σε ένα μίγμα ενώ η φασματομετρία μαζών επιτρέπει την ακριβέστερη ταυτοποίηση αυτών των ουσιών.



Σχήμα 11. Ο αέριος χρωματογράφος – φασματογράφος μάζας Agilent 5973

Η τεχνική της χρωματογραφίας, γενικότερα, βασίζεται στην κατανομή των προς διαχωρισμό ουσιών εντός δύο φάσεων, όπου η μία φάση διατηρείται ακίνητη (στατική φάση), ενώ η 4^η δεύτερη βρίσκεται υπό συνεχή ροή (κινητή φάση). Το προς διαχωρισμό μίγμα εισάγεται με τη βοήθεια της κινητής φάσης στη στατική φάση. Οι δύο φάσεις επιλέγονται έτσι, ώστε τα συστατικά του δείγματος να κατανέμονται μεταξύ της κινητής και της στατικής φάσης σε διαφορετικό βαθμό. Τα συστατικά τα οποία κατακρατούνται ισχυρότερα από τη στατική φάση κινούνται αργά κατά τη ροή της κινητής φάσης. Αντίθετα, τα συστατικά τα οποία κατακρατούνται ασθενέστερα από τη στατική φάση, κινούνται ταχύτερα. Ως αποτέλεσμα αυτών των διαφορών στην ευκινησία, τα συστατικά διαχωρίζονται. Οι διάφορες χρωματογραφικές μέθοδοι διαφέρουν μεταξύ τους ως προς τη φύση της κινητής φάσης (υγρή ή αέρια) ή της στατικής (στερεό ή υγρό πάνω σε στερεό υπόστρωμα), ως προς το μηχανισμό στον οποίο οφείλεται ο διαχωρισμός (προσρόφηση, ιοντοανταλλαγή, κατανομή, μέγεθος μορίων) και ως προς το μέσο στο οποίο έχει τοποθετηθεί η στατική φάση (στήλη, λεπτή στοιβάδα πάνω σε γυάλινη πλάκα, χαρτί).

Η αέρια χρωματογραφία είναι μια τεχνική, η οποία διαχωρίζει τα συστατικά ενός μίγματος. Το φέρον αέριο (συνήθως N_2 , He, H_2 , Ar), οδηγείται στη στήλη από τη φιάλη υψηλής πίεσης, μέσα από ρυθμιστές παροχής. Η εισαγωγή του δείγματος γίνεται με μικροσύριγγα στη βαλβίδα εισαγωγής του δείγματος στην κορυφή της στήλης. Τα συστατικά του δείγματος συμπαρασύρονται από το φέρον αέριο κατά μήκος της στήλης. Έπειτα, οι διαφορετικές αυτές ουσίες κινούνται με διαφορετικές ταχύτητες, εξέρχονται από τη στήλη σε διαφορετικές χρονικές στιγμές και συνεπώς διαχωρίζονται. Τα κλάσματα στη συνέχεια ανιχνεύονται στον ανιχνευτή και τα σήματα ανίχνευσης καταγράφονται από καταγραφικό. Σε ορισμένες περιπτώσεις, στη συνέχεια υπάρχει μια διάταξη, όπου συλλέγονται τα διάφορα κλάσματα και ένα ροόμετρο για τον έλεγχο της ταχύτητας ροής του φέροντος αερίου.



Σχήμα 12. Διαδρομή που ακολουθεί το δείγμα μέσα στον χρωματογράφο

Ως φέρον αέριο μπορεί να χρησιμοποιηθεί κάθε αέριο σε υπερκάθαρη κατάσταση, το οποίο μπορεί να διαφοροποιηθεί στον ανιχνευτή, από τα διάφορα συστατικά του μίγματος. Το φέρον αέριο πρέπει να είναι αδρανές και απαλλαγμένο από προσμίξεις. Επίσης δεν πρέπει να περιέχει οξυγόνο, γιατί οξειδώνει τη στατική φάση (δηλαδή τη φάση κατά την οποία υπάρχει σχετική αλληλεπίδραση των συστατικών του μίγματος με την επικάλυψη της στήλης) και αυτό σημαίνει καταστροφή της στήλης, ιδιαίτερα όταν αυτή είναι τριχοειδής και η ποσότητα της στατικής φάσης είναι ελάχιστη. Ίχνη υγρασίας επίσης απενεργοποιούν τη στατική φάση, για αυτό το φέρον αέριο πρέπει να είναι απαλλαγμένο από υγρασία. Η επιλογή του φέροντος αερίου εξαρτάται κυρίως από τον τύπο του ανιχνευτή που χρησιμοποιείται.

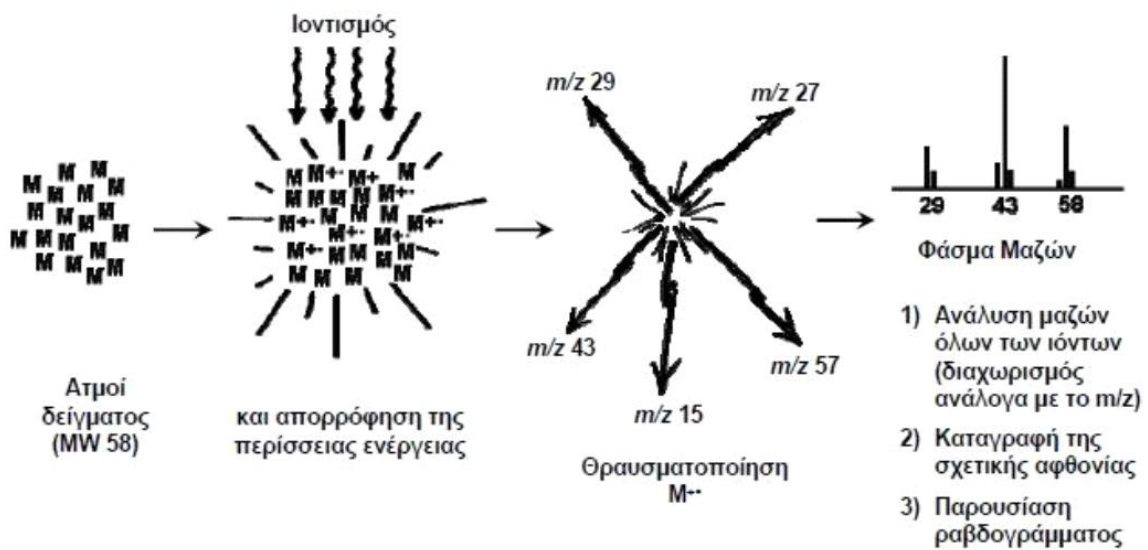
Η καρδιά του χρωματογράφου είναι η στήλη. Υπάρχουν δύο είδη στηλών οι πληρωμένες στήλες και οι τριχοειδείς. Η στήλη αποτελείται από έναν επιμήκη σωλήνα, συνήθως με τη μορφή σπειρώματος ή U, ώστε να καταλαμβάνει όσο το δυνατόν μικρότερο χώρο, από ανοξειδωτο χάλυβα, χαλκό, αργίλιο, γυαλί ή πλαστικό, μήκους 1 - 2 m (για της πληρωμένες στήλες), μέχρι αρκετών εκατοντάδων μέτρων

(για τις τριχοειδείς), εσωτερικής διαμέτρου της τάξεως των χιλιοστόμετρων (στις αναλυτικές στήλες) και πολλών δεκάδων εκατοστών (στις παρασκευαστικές στήλες).

Το δείγμα, συνήθως όγκου 1 μL , εισάγεται στο ρεύμα του φέροντος αερίου στην αρχή της στήλης με μια μικροσύριγγα, μέσω μιας ελαστικής πλακέτας ή διαφράγματος (septum). Η ταχύτητα και η ικανότητα του διαχωρισμού εξαρτώνται από τη θερμοκρασία. Για αυτό το λόγο, η στήλη βρίσκεται σε φούρνο, του οποίου η θερμοκρασία ελέγχεται αυστηρά. Ο διαχωρισμός επιτυγχάνεται, εξαιτίας των διαφόρων δυνάμεων συγκράτησης και έκλουσης ανάμεσα στα συστατικά του μίγματος, το υλικό πλήρωσης της στήλης και της ροής του φέροντος αερίου.

Το δεύτερο μέρος του χρωματογράφου περιλαμβάνει τον ανιχνευτή, ο οποίος τοποθετείται στο τέλος της στήλης. Τα σήματα ενισχύονται, καθώς οι ουσίες εξέρχονται από τον χρωματογράφο διαχωρισμένες και καταγράφονται στο καταγραφικό σύστημα, έτσι καθίσταται δυνατόν να ταυτοποιηθούν οι ουσίες που υπάρχουν μέσα σε ένα μίγμα.

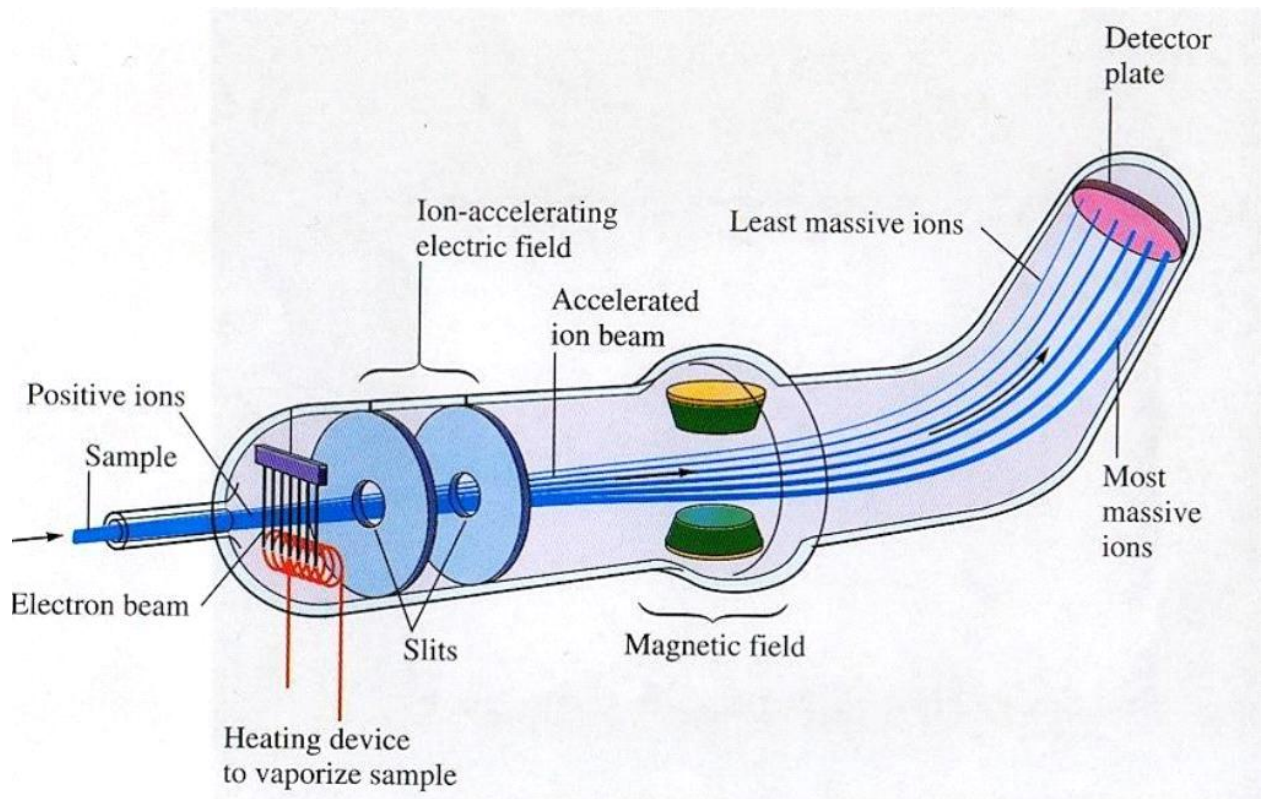
Προκειμένου να επιτευχθεί μεγαλύτερη ακρίβεια στην ταυτοποίηση των ουσιών, αρκετοί κατασκευαστές οργάνων προσφέρουν αέριους χρωματογράφους που μπορούν να συζευχθούν άμεσα με φασματογράφους μαζών ταχείας σάρωσης. Η αρχή λειτουργίας της φασματομετρίας μαζών στηρίζεται στη δημιουργία ιόντων (κυρίως θετικών) μιας ένωσης, το διαχωρισμό τους με βάση το λόγο μάζας προς φορτίο και την καταγραφή τους. Με αυτόν τον τρόπο είναι δυνατό να προσδιοριστεί το μοριακό βάρος της ένωσης και ο τρόπος σύνδεσης των διαφόρων ομάδων μεταξύ τους.



Σχήμα 13. Μέλη από τα οποία αποτελείται ο χρωματογράφος.

Οι τυπικοί φασματογράφοι μαζών αποτελούνται από:

- Το θάλαμο ιοντισμού, όπου μετατρέπεται η ένωση σε ιόντα, συνήθως κατιόντα, με απόσπαση ενός ηλεκτρονίου,
- Τον αναλυτή μαζών, όπου γίνεται διαχωρισμός των ιόντων με βάση το λόγο μάζας/φορτίου, m/z ,
- Τον ανιχνευτή.



Σχήμα 14. Θάλαμος Ιοντισμού

Ο χώρος, όπου δημιουργούνται και επιταχύνονται τα ιόντα, διατηρείται σε κατάσταση υψηλού κενού. Με το υψηλό κενό δημιουργούνται, σε χαμηλές θερμοκρασίες θέρμανσης, ατμοί της προς προσδιορισμό ουσίας χωρίς τη διάσπασή της, που οδηγούνται στο θάλαμο ιοντισμού. Επίσης απομακρύνονται τα μόριά της και τα ουδέτερα προϊόντα της διάσπασης από το χώρο της ανάλυσης, μετά από κάθε μέτρηση.

Ο συνηθέστερος τρόπος ιοντισμού είναι με βομβαρδισμό των αερίων μορίων της ένωσης με δέσμη ηλεκτρονίων. Κατά τον ιοντισμό της ένωσης, ο οποίος επιτυγχάνεται με βομβαρδισμό μορίων αυτής με δέσμη ηλεκτρονίων μεγάλης ενέργειας (συνήθως 70 eV), δημιουργείται, με απώλεια ενός ηλεκτρονίου από μέρους της ένωσης, μια κατιοντική ρίζα που αντιστοιχεί στο μοριακό ιόν. Οι κατιοντικές αυτές ρίζες επιταχύνονται αρχικά με ηλεκτρικό πεδίο και στη συνέχεια κινούνται μέσα στο μαγνητικό πεδίο, οπότε εκτρέπονται και διαχωρίζονται με βάση το λόγο m/z . Άλλοι τρόποι σχηματισμού ιόντων είναι : ο χημικός ιοντισμός (CI), η εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου (FI), ο βομβαρδισμός με γρήγορα ουδέτερα άτομα Xe ή Ar ή ιόντα Cs (FIB).

Οι πιο κοινοί αναλυτές είναι: αναλυτής τομέα, τετραπολικός αναλυτής, παγίδα ιόντων, αναλυτής χρόνου πτήσης.

Ο αναλυτής αποτελείται από ένα σωλήνα σε σχήμα τόξου, που βρίσκεται μέσα σε ομογενές μαγνητικό πεδίο μεγάλης έντασης (3000 - 4000 Gauss) και σε διεύθυνση κάθετη προς τις δυναμικές γραμμές του μαγνητικού πεδίου. Με δύο κυκλικές σπές – διαφράγματα μεταβλητής ακτίνας στην αρχή και στο τέλος του σωλήνα, ένα μέρος από τα ιόντα που δεν εστιάζονται στο κέντρο των διαφραγμάτων απορρίπτεται. (86) Για τον αέριο χρωματογράφο της Agilent, η θερμοκρασία του φούρνου είναι -4 - 450 ο C, τα φέροντα αέρια μπορούν να είναι υδρογόνο, ήλιο, άζωτο και αργό και η πίεση από 0 έως 44 100 psi, ενώ για τον φασματογράφο μαζών η ενέργεια ιοντισμού 5 - 241,5 eV, η ένταση του ρεύματος ιοντισμού 0 - 315 μ A, η θερμοκρασία της γραμμής μεταφοράς 100 - 350 ο C, η θερμοκρασία της πηγής ιόντων 150 - 350 ο C, το εύρος μαζών 1,6 - 800 amu και η συνολική ροή 2 mL/min. [87]

6.2 Λουτρό υπερήχων και οι αρχές λειτουργίας του.

Ο καθαρισμός και διάλυση υπερήχων είναι μια διαδικασία που χρησιμοποιεί υπερήχους (συνήθως από 20-400 kHz) και έναν κατάλληλο διαλύτη καθαρισμού (μερικές φορές συνηθισμένο νερό βρύσης) για τον καθαρισμό αντικειμένων καθώς και την ομοιόμορφη διάλυση ουσιών. Ο υπερηχογράφος μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο με νερό, αλλά η χρήση διαλύτη κατάλληλου για το αντικείμενο που πρόκειται να καθαριστεί και ο τύπος ρύπανσης που υπάρχει βελτιώνει το αποτέλεσμα. Ο καθαρισμός και η διάλυση διαρκεί συνήθως μεταξύ τριών και έξι λεπτών, αλλά μπορεί επίσης να υπερβαίνει τα 20 λεπτά, ανάλογα με το προς καθαρισμό αντικείμενο.



Σχήμα 15. Ultrasonic Cleaner SONICA

Τα καθαριστικά υπερήχων χρησιμοποιούνται για τον καθαρισμό πολλών διαφορετικών τύπων αντικειμένων, όπως κοσμήματα, φακοί και άλλα οπτικά μέρη, ρολόγια, οδοντιατρικά και χειρουργικά εργαλεία, εργαλεία, νομίσματα, στυλογράφοι, λέσχεις γκολφ, μουσικά όργανα, αρχεία γραμματόφωνων, βιομηχανικά εξαρτήματα και ηλεκτρονικό εξοπλισμό. Χρησιμοποιούνται σε πολλά εργαστήρια κοσμημάτων, εγκαταστάσεις ωρολογοποιών και ηλεκτρονικά συνεργεία επισκευής

Ο καθαρισμός και διάλυση υπερήχων χρησιμοποιείται σε ποικίλες βιομηχανίες, συμπεριλαμβανομένων των ιατρικών, ηλεκτρονικών, οδοντιατρικών και βιομηχανικών επιχειρήσεων. Ο καθαρισμός πραγματοποιείται κυρίως με σπηλαίωση στο υγρό καθαρισμού. Η δραστηριότητα σπηλαίωσης όχι μόνο παράγει κινητική κίνηση αλλά επίσης φέρνει φρέσκους διαλύτες κοντά στους μολυντές όπου είτε είναι διαλυμένοι είτε διασκορπισμένοι ως πολύ λεπτά σωματίδια.

Νερό και πολλοί άλλοι διαλύτες χρησιμοποιούνται ως μέσο καθαρισμού. οι παράγοντες καθαρισμού επιλέγονται με βάση την ικανότητά τους να συνδυάζουν την

δραστηριότητα της σπηλαίωσης με τη χημική αντίδραση. Η αποτελεσματικότητα του καθαρισμού και της διάλυσης εξαρτάται από τον τύπο τάσης που δημιουργείται μεταξύ του μολυσματικού και του υγρού καθαρισμού, τη σοβαρότητα της ανάδευσης, την αύξηση της έλξης μεταξύ του μολυσματικού και του υγρού καθαρισμού, του υγρού περιεχομένου αερίου, των κολλητικών δυνάμεων μεταξύ του μολυσματικού και του υγρού, δυναμικό για την προώθηση της επιθυμητής χημικής αντίδρασης στη διεπαφή. Όταν μια επιφάνεια που περιέχει μια μολυντική ουσία εκτίθεται σε σπηλαίωση, η ένταση της δημιουργούμενης τάσης εξαρτάται από την τάση ατμών του υγρού καθαρισμού, την περιεκτικότητα σε αέριο του υγρού και τις δυνάμεις συγκόλλησης μεταξύ του υγρού και της επιφάνειας.



Σχήμα 16. Λουτρό υπερήχων με τοποθετημένα δείγματα

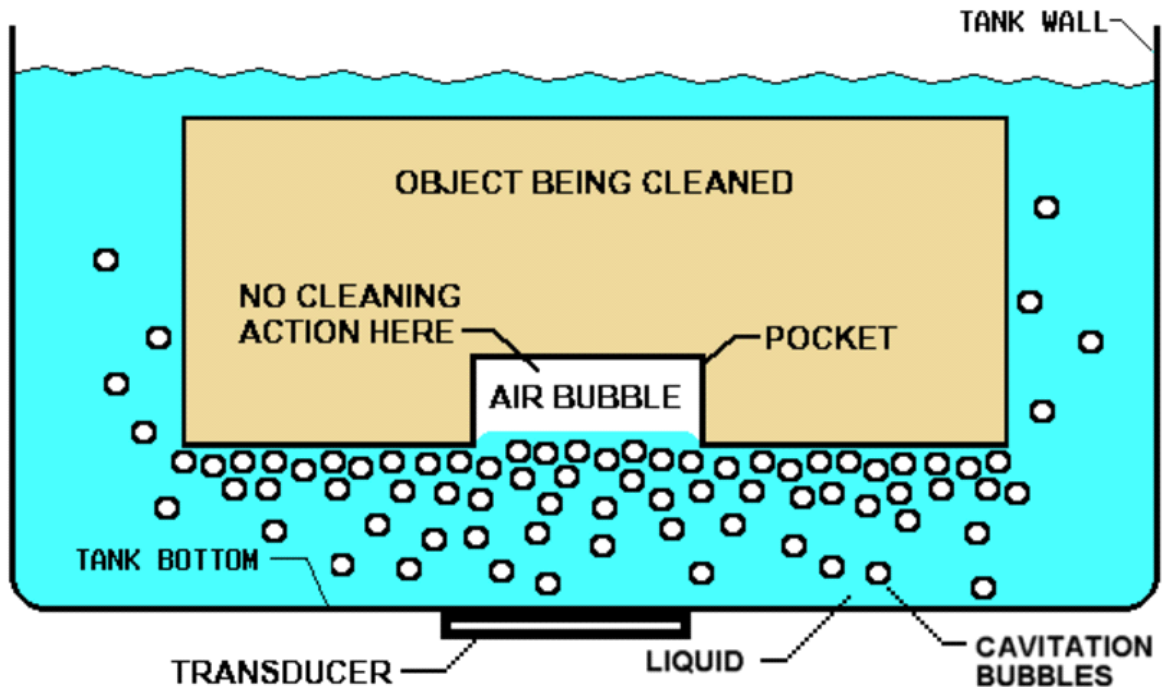
Η ένταση της ενέργειας υπερήχων πρέπει να υπερβαίνει την ένταση που απαιτείται για την προώθηση της σπηλαίωσης στον διαλύτη καθαρισμού. Στις περισσότερες περιπτώσεις, αυτό είναι $0,5-0,6 \text{ W / cm}^2$. Οι συχνότητες που χρησιμοποιούνται στον εμπορικό εξοπλισμό είναι 20-60 kHz, ενώ το 40 kHz είναι το πιο κοινό

φαινόμενο. Τα επίπεδα ισχύος είναι συνήθως 200 W ανά γαλόνι χωρητικότητας δεξαμενής, ανεξάρτητα από τον τύπο της χρησιμοποιούμενης επιφάνειας ακτινοβολήσης. Η απόδοση μετατροπής της γεννήτριας ηλεκτρονίων και του μορφοτροπέα καθορίζει την ισχύ που είναι διαθέσιμη στην λύση καθαρισμού.

Η ανάπτυξη τάσεων μεταξύ του υγρού καθαρισμού και της μολυσμένης επιφάνειας αποτελεί παράδειγμα σε όλες σχεδόν τις διεργασίες καθαρισμού υπερήχων. Καθώς οι φυσαλίδες σπηλαιώσης σχηματίζονται στην επιφάνεια που πρόκειται να καθαριστεί, κάθε συστατικό των φυσαλίδων που σχηματίζονται καταπιέζεται με υψηλό ρυθμό επανάληψης. Τα συστατικά της φυσαλίδας περιλαμβάνουν την εσωτερική επιφάνεια υγρού ολόκληρης της φυσαλίδας συν οποιοδήποτε τμήμα της στερεάς επιφάνειας σε άμεση επαφή με αυτήν. Η ένταση των τάσεων υπό αυτές τις συνθήκες είναι συνάρτηση της τάσης ατμών του υγρού, της περιεκτικότητας σε αέριο του υγρού και της κολλητικής δύναμης μεταξύ του υγρού και της επιφάνειας. Αυτές οι καταπονήσεις είναι επαρκώς υψηλές υπό συνθήκες σπηλαιώσης για να διαβρώσουν το στερεό, να διασπάρουν αιωρούμενα στερεά, να διασκορπίσουν υλικά σε όλο το υγρό και, σε συνδυασμό με την στιγμιαία παραγωγή θερμοκρασίας, να επιταχύνουν διάφορες χημικές αντιδράσεις. Αυτές οι χημικές αντιδράσεις συμβάλλουν στην επιτάχυνση της λειτουργίας καθαρισμού

Η ανάδευση συμβαίνει όχι μόνο με την παρουσία σπηλαιώσης αλλά και από τις εντάσεις που προάγουν τη ροή χωρίς σπηλαιώση. Όταν ένα κύμα συμπίεσης παράγεται από μια στερεή επιφάνεια σε ένα ρευστό, η συμπίεση στην επιφάνεια επαφής κατευθύνει το υγρό μακριά από την επιφάνεια. Καθώς η επιφάνεια της πηγής κινείται για να προκαλέσει αραιώση, άλλο ρευστό κινείται για να συμπληρώσει το προς τα έξω ρέον ρευστό, παρέχοντας έτσι μια συνεχή κίνηση υγρού μακριά από την πηγή (υπερηχητικός άνεμος). Η ανάδευση παρέχει μια δράση καθαρισμού που προάγει την απομάκρυνση των μολυσματικών ουσιών. Τέτοιοι μολυντές μπορεί να είναι χαλαρά, στερεά σωματίδια ή υλικά που θα διαλύονται ή γαλακτωματοποιούνται στο υγρό καθαρισμού.

Μια πολύ σημαντική πτυχή του καθαρισμού με υπερήχους είναι η ικανότητά του να αντλεί θραύσματα από τους πόρους και τις σχισμές.[88]

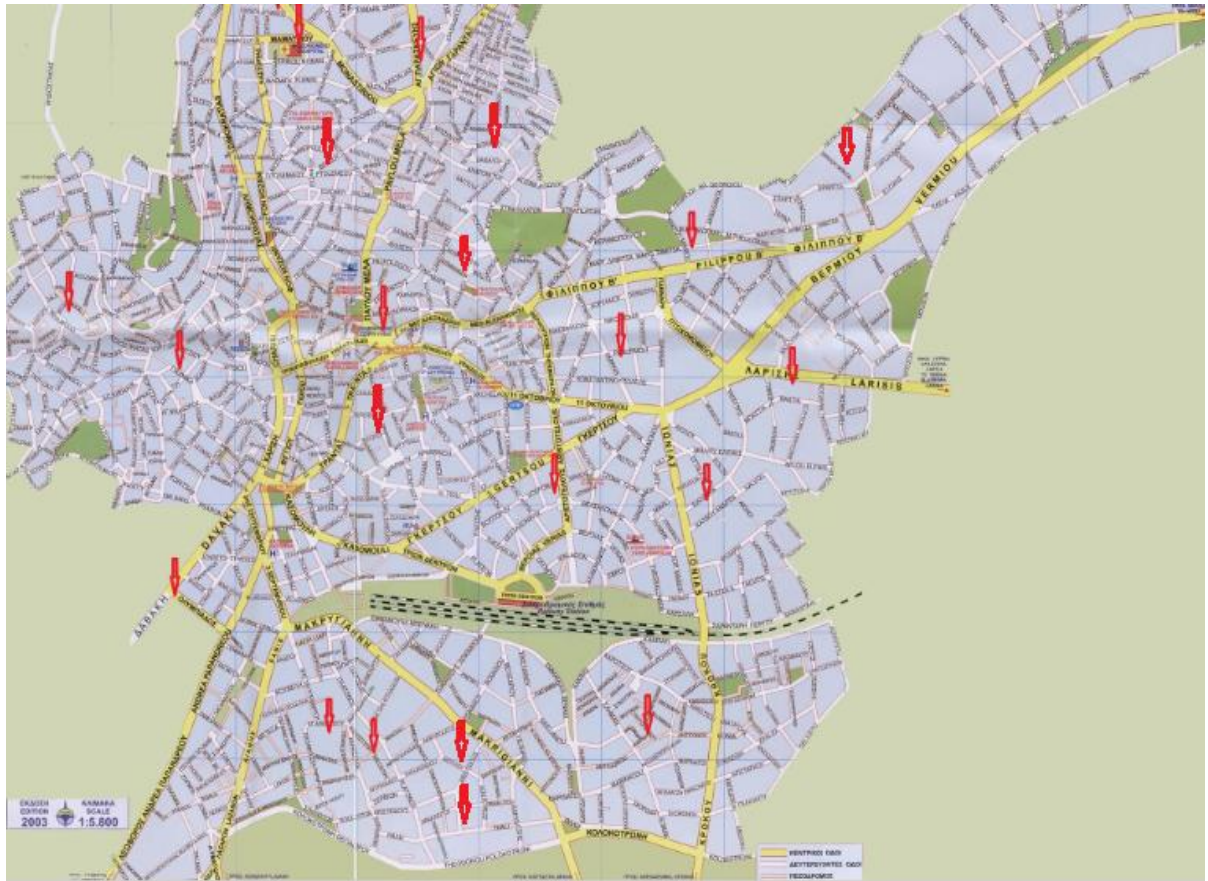


Σχήμα 17. Παρουσίαση του φαινομένου της σπηλαιώσης

7. Πειραματικό μέρος

7.1 Δειγματοληψία

Τα δείγματα σκόνης συγκεντρώθηκαν μέσα στο διάστημα από τον Απρίλιο έως τον Ιούνιο του έτους 2017 στην περιοχή της Κοζάνης. Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε σε 26 σπίτια εθελοντών από τα οποία εξάχθηκε ποσότητα σκόνης από τις ηλεκτρικές σκούπες. Με τις 26 αυτές κατοικίες προσπαθήσαμε να καλύψουμε όσο μεγαλύτερο δυνατό μέρος της Κοζάνης έτσι ώστε να κάνουμε τη δειγματοληψία μας όσο το δυνατόν πιο αντιπροσωπευτική. Επιπρόσθετα, έχουν ληφθεί εμπειρικά δεδομένα παράλληλα με τη δειγματοληψία σκόνης παρέχοντας τη δυνατότητα συσχέτισμού των παρατηρούμενων ποσοτήτων φθαικών ενώσεων στην οικιακή σκόνη με την επίπλωση ή τον τρόπο ζωής.



Σχήμα 18. Χάρτης της πόλης της Κοζάνης

Το επόμενο βήμα ήταν η κατάστρωση και πραγματοποίηση ανάλογου ερωτηματολογίου του οποίου ο σκοπός είναι η ανάλυση και συσχέτιση των απαντήσεων με τα αποτελέσματα του πειράματος. Στόχος του ερωτηματολογίου ήταν να πάρουμε μία εμπειριστατωμένη ιδέα κυρίως για την ποσότητα των πλαστικών συσκευών αλλά και επίπλων εντός των οικιών από τις οποίες λάβαμε δείγματα. Επίσης το ερωτηματολόγιο αποσκοπούσε στο να βρει λεπτομέρειες όσον αφορά τα χαρακτηριστικά της οικίας με ερωτήσεις όπως για παράδειγμα αν έχει γίνει ανακατασκευή ή ανακαίνιση του κτιρίου, υπάρχουν χαλιά ή μοκέτες στο σπίτι σας, από τι υλικό είναι κατασκευασμένα τα έπιπλα σας, πόσο συχνά αερίζεται την οικία σας, και άλλα. Το εν λόγω ερωτηματολόγιο παρατίθεται στο παράρτημα της εργασίας.

Σύμφωνα με τα όσα γνωρίζουμε η παρούσα μελέτη είναι η πρώτη που πραγματοποιείται στην περιοχή της Κοζάνης όσον αφορά την συγκέντρωση φθαλικών εστέρων χρησιμοποιώντας τη βοήθεια αέριου χρωματογράφου και φασματογράφου μάζας (gas chromatography/ mass spectrometer).

7.2 Ανάλυση ερωτηματολογίου

Το επόμενο βήμα μετά τη δειγματοληψία ήταν η πραγματοποίηση μίας γρήγορης και πρόχειρης ανάλυσης των προαναφερθέντων ερωτηματολογίων. Σκοπός αυτής της ενέργειας ήταν κυρίως η δημιουργία ενός πιο ξεκάθਾਰου προφίλ όσον αφορά κάποια βασικά χαρακτηριστικά των 26 οικιών από τις οποίες πάρθηκαν τα δείγματα σκόνης. Επίσης η συγκέντρωση των παρακάτω στοιχείων θα βοηθήσει στην πιο ομαλή διαδικασία συσχέτισης που θα ακολουθήσει.

Οι ερωτήσεις που χρησιμοποιήθηκαν για την ανάλυση των ερωτηματολογίων ήταν:

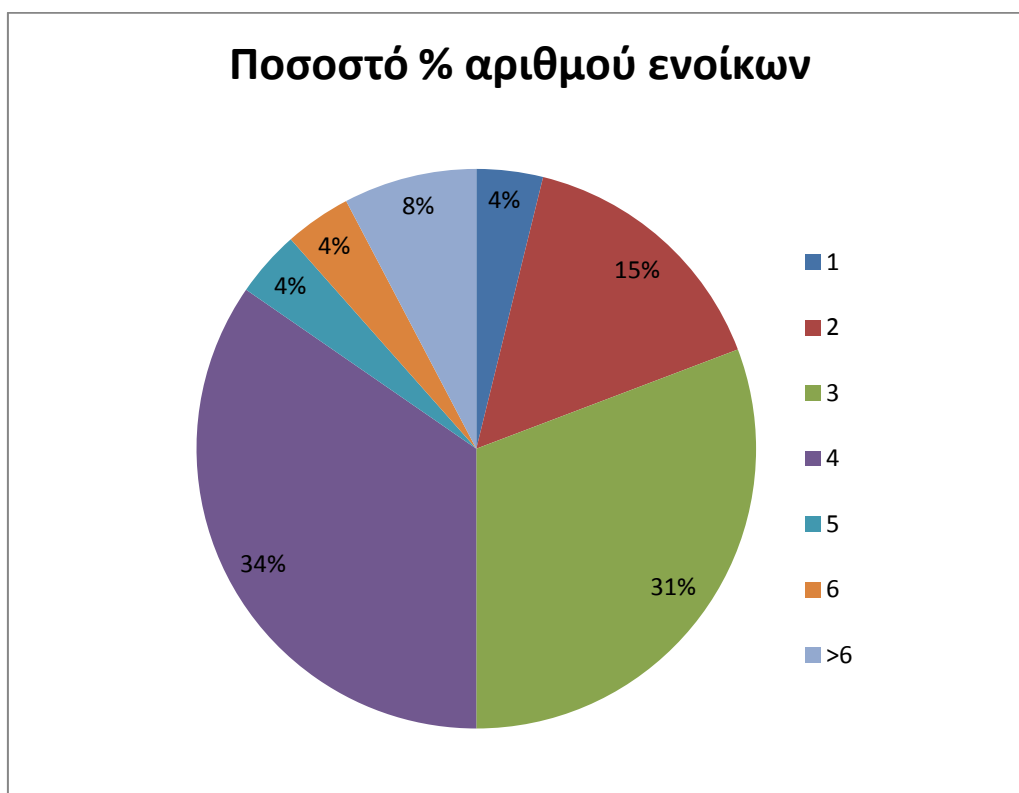
- Ο αριθμός ενοίκων.
- Ο αριθμός των καπνιζόντων
- Ο συνολικός αριθμός ηλεκτρονικών υπολογιστών, tablet καθώς και τηλεοράσεων
- Το υλικό των επίπλων για κάθε οικία
- Το υλικό των πατωμάτων για κάθε οικία

Τα αποτελέσματα της ανάλυσης παρουσιάζονται στα παρακάτω σχήματα και γραφήματα σε μορφή ποσοστών για τις απαντήσεις που δόθηκαν από τους ενοίκους των 26 οικιών στα ανάλογα ερωτηματολόγια.

Πίνακας 7.1 ποσοστό αριθμού ενοίκων των υπό εξέταση οικιών.

Αριθμός ενοίκων	Ποσοστό αριθμού ενοίκων %
1	3.84
2	15.39
3	30.77
4	34.62
5	3.84
6	3.84
>6	7.7

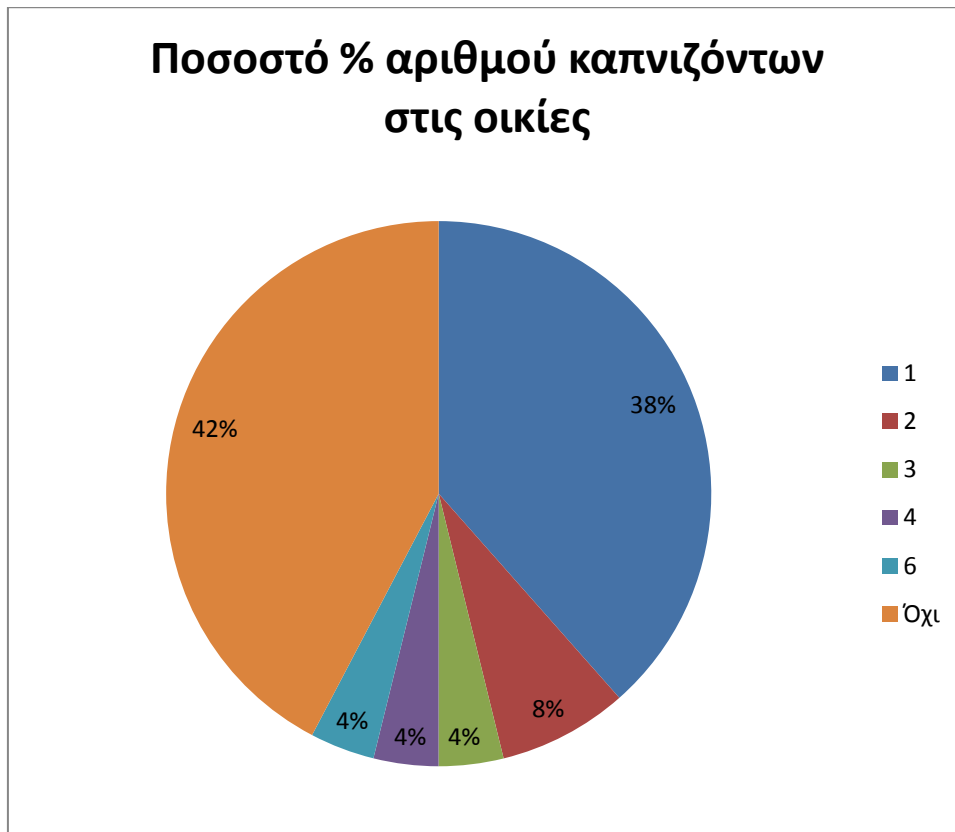
Γράφημα για το ποσοστό αριθμού ενοίκων των υπό εξέταση οικιών.



Πίνακας 7.2 ποσοστό αριθμού καπνιζόντων των υπό εξέταση οικιών.

Καπνίζοντες	Ποσοστό %
1	38.47
2	7.7
3	3.84
4	3.84
6	3.84
Όχι	42.31

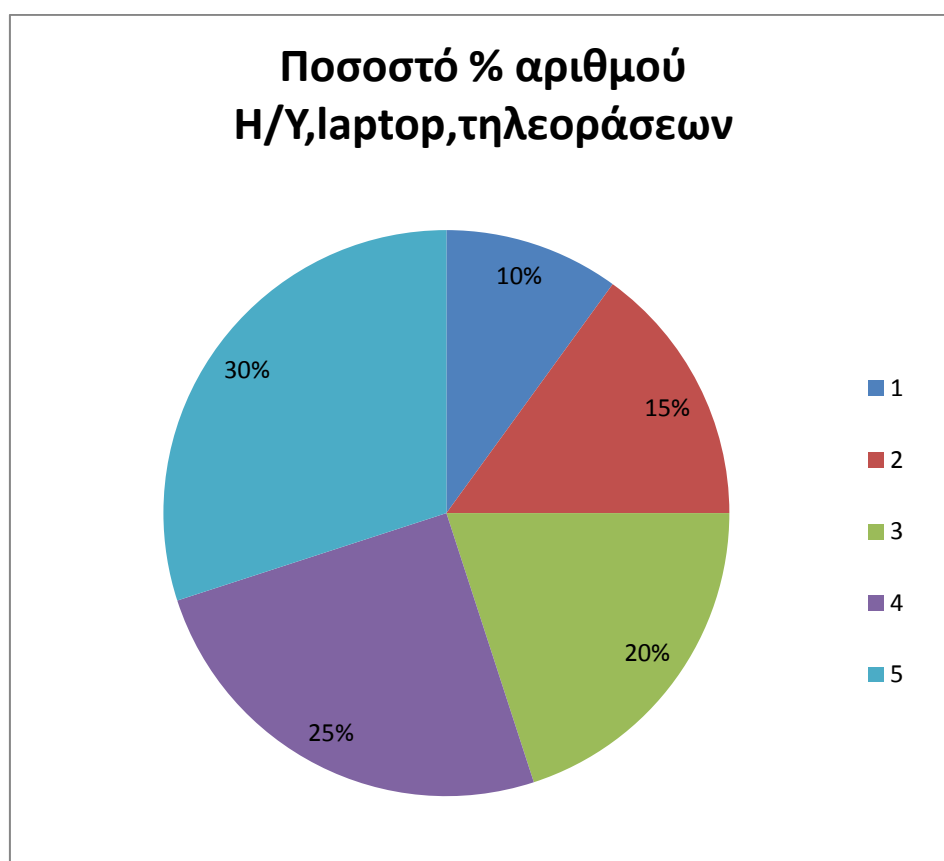
Γράφημα για το ποσοστό αριθμού καπνιζόντων των υπό εξέταση οικιών.



Πίνακας 7.3 ποσοστό αριθμού Η/Υ ,laptop,τηλεοράσεων των υπό εξέταση οικιών.

Η/Υ,laptop, Τηλεόραση	Ποσοστό %
2	22.58
3	23.58
4	26.91
5	19.23
6	7.7

Γράφημα για το ποσοστό αριθμού Η/Υ ,laptop,τηλεοράσεων των υπό εξέταση οικιών.



Πίνακας 7.4 ποσοστό επίπλων για όλες τις οικίες.

Έπιπλα	Ποσοστό %
Κόντρα πλακέ	3.84
Ξύλο	69.24
Ξύλο/MDF	26.92

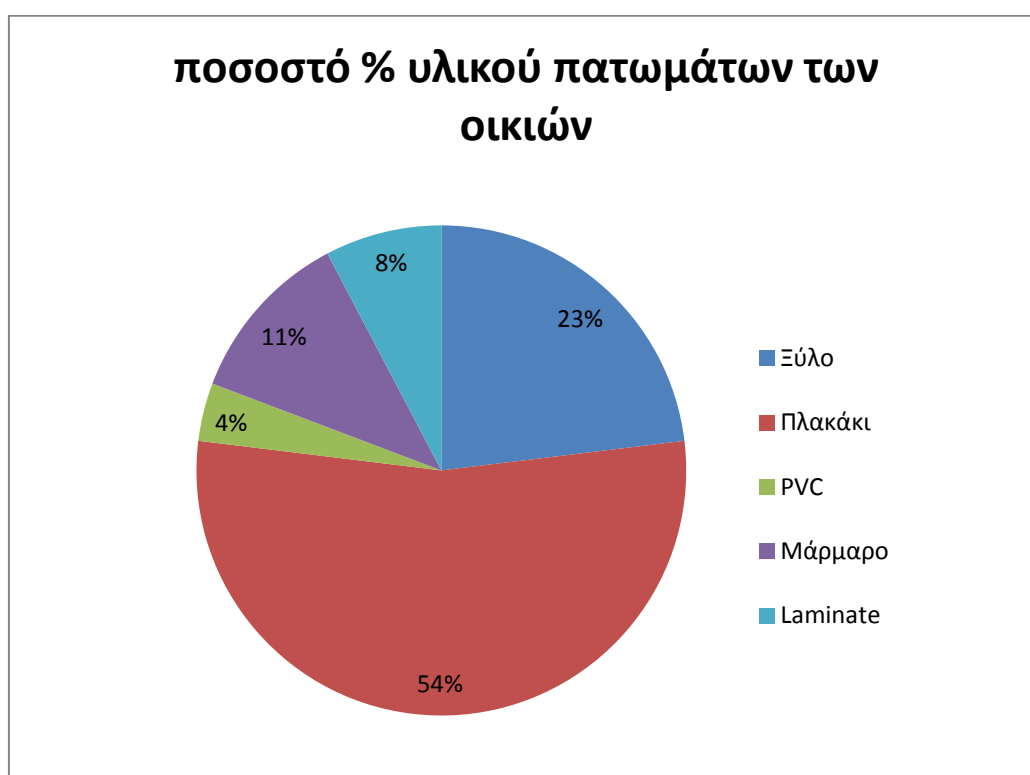
Γράφημα για το ποσοστό επίπλων για όλες τις οικίες.



Πίνακας 7.5 ποσοστό υλικού πατωμάτων των υπό εξέταση οικιών

Είδος Πατώματος	Ποσοστό %
Ξύλο	23.07
Πλακάκι	53.86
PVC	3.84
Μάρμαρο	11.53
Laminate	7.7

Γράφημα για το ποσοστό υλικού πατωμάτων των υπό εξέταση οικιών



7.3 Επεξεργασία των δειγμάτων σκόνης για ανάκτηση των φθαλικών εστέρων

Η ανάλυση των φθαλικών ενώσεων φέρει πάντοτε τον κίνδυνο εργαστηριακής και διασταυρούμενης μόλυνσης. Κατά την εκχύλιση και την ανάλυση των δειγμάτων σκόνης δεν πρέπει να έρχονται σε επαφή με πλαστικά υλικά. Έτσι μια πολύ απλή και σύντομη μέθοδος εξαγωγής ήταν ένας από τους στόχους της μελέτης. Τα δείγματα σκόνης συλλέχθηκαν από τις σακούλες των ηλεκτρικών σκουπών που χρησιμοποιούν οι ιδιοκτήτες των εκάστοτε οικιών με σκοπό τον καθαρισμό τους. Έπειτα τα δείγματα σκόνης σφραγίστηκαν μέσα σε φάκελο και μεταφέρθηκαν στο εργαστήριο σε πολύ μικρό χρονικό διάστημα για ελαχιστοποιηθεί ο κίνδυνος μόλυνσης τους. Πριν την ανάλυση όλες οι τρίχες και τα μεγάλα σωματίδια αφαιρέθηκαν από τα δείγματα διά χειρός.



Σχήμα 19. Απομάκρυνση τριχών και σωματιδίων από το δείγμα



Σχήμα 20. Απομάκρυνση τριχών και σωματιδίων από το δείγμα

Μετά από την παραπάνω διαδικασία ζυγίσαμε τα 26 δείγματα σκόνης και τα τοποθετήσαμε σε ειδικά φιαλίδια με σκοπό να ζυγίσουμε το καθαρό βάρος (Net weight) της σκόνης. Τα αποτελέσματα δίνονται παρακάτω σε γραμμάρια:

Πίνακας 7.1 Γραμμάρια σκόνης που χρησιμοποιήθηκαν από κάθε δείγμα

Α/Α ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	ΓΡΑΜΜΑΡΙΑ ΣΚΟΝΗΣ
1	0,8463
2	0,8696
3	0,9084
4	0,8289
5	0,8026
6	0,6927
7	0,6630
8	0,6296
9	0,5991
10	0,6525
11	0,5502
12	0,5908
13	0,6658
14	0,6519
15	0,7447
16	0,8801
17	0,8129
18	0,8295
19	0,7034
20	0,7263
21	0,7128
22	0,7220
23	0,7568
24	0,8173
25	0,3961
26	1,079

7.4. Βιβλιογραφική ανασκόπηση για την επιλογή διαλύτη και μεθόδου εκχύλισης.

Στην συνέχεια έπειτα πραγματοποιήθηκε λεπτομερής μελέτη των διαθέσιμων επιστημονικών άρθρων με σκοπό τη κατάλληλη επιλογή ουσίας η οποία θα χρησιμοποιηθεί ως διαλύτης καθώς και την επιλογή της πιο εύχρηστης μεθόδου εκχύλισης.

Αξιοσημείωτη μπορεί να χαρακτηριστεί η μέθοδος που ακολουθήθηκε στην μελέτη «Comparative Assessment of Human Exposure to Phthalate Esters from House Dust in China and the United States.» (Ying Guo and Kurunthachalan Kannan, 2011) στην οποία τα δείγματα σκόνης εκχυλίστηκαν σε έναν 12mL γυάλινο φυγοκεντρικό σωλήνα. Στη συνέχεια τα δείγματα εκχυλίστηκαν τρεις φορές με κούνημα σε τροχιακό αναδευτήρα για τριάντα λεπτά κάθε φορά, με 4mL εξάνιο και ακετόνη με αναλογία 4 προς 1 καταλήγοντας σε φυγοκέντρηση στις 4000rpm για 5 λεπτά.

Επίσης ενδιαφέρουσα μπορεί να χαρακτηριστεί η προσέγγιση της μελέτης «Phthalates in Indoor Dust and Their Association with Building Characteristics» (Bornehag, Lundgren, Welschler, Sisgaard, Hagerhed-Engman, Sundell) στην οποία τα δείγματα σκόνης μεταφέρθηκαν σε καθαρισμένα γυάλινα φιαλίδια των 10 mL για 30 λεπτά χρησιμοποιώντας 2 mL διχλωρομεθάνιο. Η παραπάνω διαδικασία πραγματοποιήθηκε και δεύτερη φορά και τα δύο εκχυλίσματα που προέκυψαν συνδυάστηκαν και μεταφέρθηκαν σε φιαλίδια αυτόματου δειγματολήπτη των 3 mL.

Μια τρίτη μελέτη με όνομα «Phthalate in house dust» (Abb, Heinrich, Sorkau, Lorenz) ζύγισε ακριβώς 50 mg σκόνης σε φιάλη Erlenmeyer και στη συνέχεια προστέθηκε οξικό αιθύλιο. Έπειτα ακολούθησε λουτρό υπερήχων σε θερμοκρασία δωματίου για 30 λεπτά.

Τέλος στην μελέτη «Organophosphorus flame retardants and phthalate esters in indoor dust from different microenvironments: Bioaccessibility and risk assessment» από Ruiwen He et. al, μία μικροποσότητα του δείγματος σκόνης εκχυλίστηκε με 20mL n- εξάνιο σε λουτρό υπερήχων το οποίο διήρκεσε 30 λεπτά. Η διαδικασία έγινε τρεις φορές και στη συνέχεια τα δείγματα πέρασαν σε φυγόκεντρο (3000 rpm) για 5 λεπτά και φιλτραρίστηκαν με άνυδρο θειικό νάτριο για αφυδάτωση. Το εκχύλισμα που προέκυψε συγκεντρώθηκε σε περιστροφικό εξατμιστή σε κατάσταση μερικής ξηρασίας και ανασυστάθηκε με 2mL n- εξάνιο το οποίο μεταφέρθηκε σε

σκουρόχρωμο φιαλίδιο μέσω φίλτρου 0.45mm PTFEE και αποθηκεύτηκε στους -20 βαθμούς μέχρι τη στιγμή της ανάλυσης.

Στην μελέτη μας σχεδόν όλες από τις παραπάνω μεθόδους εκτελέστηκαν για ένα δείγμα στο εργαστήριο, με σκοπό να βρούμε την βέλτιστη διαδικασία εκχύλισης. Παρατηρώντας όμως ότι τα αποτελέσματα ήταν σχεδόν ίδια στις περισσότερες περιπτώσεις αποφασίσαμε να χρησιμοποιήσουμε την λιγότερο χρονοβόρα και κοστοβόρα διαδικασία με σκοπό να φέρουμε εις πέρας την ανάλυση όσο το δυνατόν περισσότερων δειγμάτων. Έτσι λοιπόν τα γραμμάρια σκόνης κάθε δείγματος μετά τον χειροκίνητο καθαρισμό τοποθετήθηκαν μέσα σε ειδικές εργαστηριακές φιάλες και αναμίχθηκαν με 20ml οξικό αιθυλεστέρα ο οποίος επιλέχθηκε ως διαλύτης. Στην συνέχεια οι φιάλες αυτές τοποθετήθηκαν στο λουτρό υπερήχων με σκοπό την ομοιόμορφη ανάμειξη του διαλύτη και εκχύλιση του δείγματος σκόνης για την λήψη στο διάλυμα των φθαλικών εστέρων. Το λουτρό υπερήχων διήρκησε 30 λεπτά.

Όσον αφορά τη μέθοδο εκχύλισης, τα δείγματά μας μετά την διαδικασία του λουτρού υπερήχων μεταφέρθηκαν σε ειδικές σύριγγες στις οποίες ήταν συνδεδεμένα φίλτρα Nylon PTFE 0,45 μm τα οποία με τη σειρά τους φίλτραραν το δείγμα το οποίο ήταν πλέον έτοιμο να εισέλθει στο χρωματογράφο μάζας.



Σχήμα 21. Μέθοδος εκχύλισης των δειγμάτων σκόνης

7.5. Προσδιορισμός των φθαλικών εστέρων με την μέθοδο της αέριας χρωματογραφίας/φασματοσκοπίας μάζας

Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης φθαλικών εστέρων διεξήχθη με αέρια χρωματογραφία (τεχνολογίες Agilent 6890 N) συνδυασμένη με φασματομετρία μάζας (τεχνολογίες Agilent 5973) στον μέθοδο επιλεκτικής παρακολούθησης ιόντων (SIM mode). Οι παράμετροι του χρωματογράφου που χρησιμοποιήσαμε στη μελέτη μας προέκυψαν από τις παραμέτρους που χρησιμοποίησαν οι H. Fromme, T. Lahrz, M. Piloty, H. Gebhart, A. Oddoy και H. Ruden στην μελέτη τους με τίτλο "Occurrence of phthalates and musk fragrances in indoor air and dust from apartments and kindergardens in Berlin (Germany)". Splitless Ένεση (280 °C, splitless); τριχοειδής

στήλη HP-5 MS, 30m*0.25mm i.d.*0.25µm πάχος; Φορέα αερίου ήλιο με σταθερή ταχύτητα 40cm/s, μεταφορική γραμμή στους 275°C

Το πρόγραμμα θερμοκρασιών στο χρωματογράφο μάζας έχει ως εξής:

60 °C για 1 λεπτό, 30 °C/ λεπτό έως τους 160°C

παραμονή σε αυτήν την θερμοκρασία για 0,25 λεπτά,

5°C/ λεπτό έως τους 200°C και παραμονή σε αυτήν την θερμοκρασία για 0,25 λεπτά,

10°C/ λεπτό έως τους 290°C και τελικός χρόνος 10 λεπτά.

Οι παράμετροι της φασματομετρίας μάζας είναι κρούση ηλεκτρονίων στα 70 εν και SIM mode.

8. Αποτελέσματα-Συζήτηση

8.1 Αποτελέσματα συγκέντρωσης φθαλικών εστέρων.

Η συγκέντρωση του **Φθαλικού Διβουτυλεστέρα (Di-iso-butyl-phthalate DBP)** για τα 26 δείγματα σκόνης όπως εμφανίστηκαν από τον αέριο χρωματογράφο – φασματογράφο μάζας του εργαστηρίου εμφανίζονται στον πίνακα 8.1 σε νανογραμμάρια ανά μικρόλιτρα.

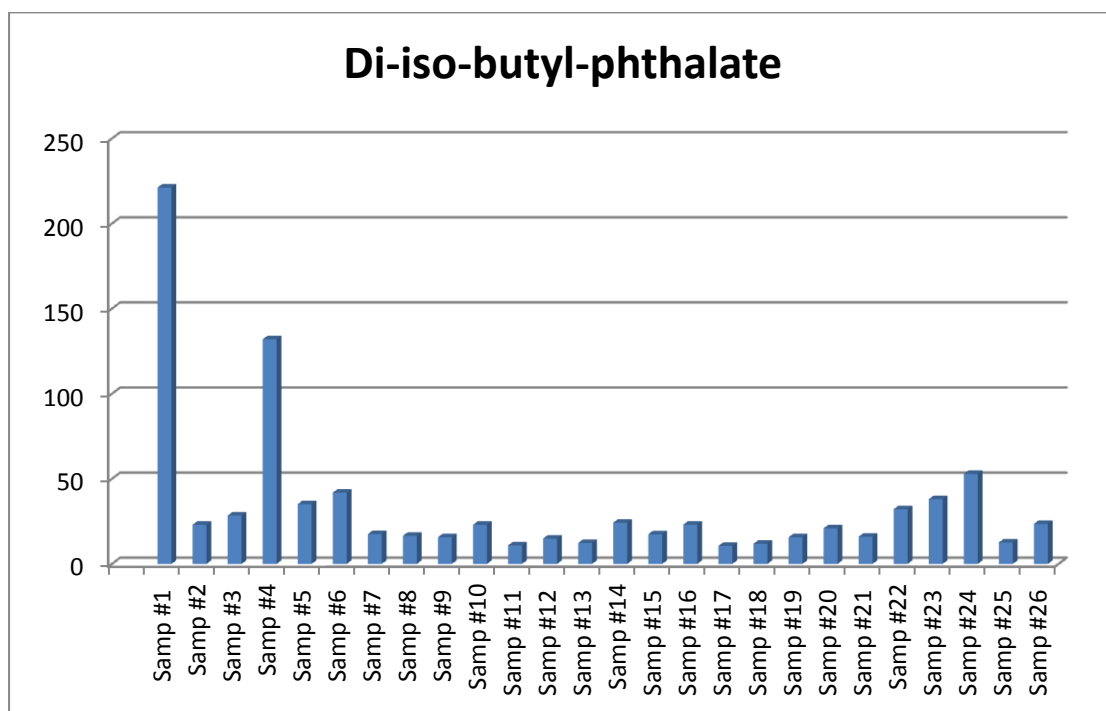
Τα επιθυμητά αποτελέσματα όσον αφορά την συγκέντρωση είναι μικρογραμμάρια Φθαλικού Διβουτυλεστέρα ανά γραμμάρια σκόνης. προέκυψαν ως εξής: Πολλαπλασιάζοντας την συγκέντρωση DBP του πίνακα 2 με 20 मिलीλιτρα διαλύτη (ο συνολικός όγκος του διαλύτη που χρησιμοποιήσαμε κατά την εκχύλιση) και διαιρώντας με τα γραμμάρια σκόνης που ζυγίστηκαν και εμφανίζονται στον πίνακα 1, παίρνω το αποτέλεσμα της συγκέντρωσης Φθαλικού Διβουτυλεστέρα σε μικρογραμμάρια ανά γραμμάρια σκόνης, το οποίο εμφανίζεται στον πίνακα 8.2. Η ίδια διαδικασία ακολουθείται και για του 4 διαφορετικούς φθαλικούς εστέρες.

Πίνακας 8.1 Συγκέντρωση DBP σε νανογραμμάρια ανά μικρόλιτρα.

Α/Α ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ DiBP (ng/μl)
1	9,36
2	1,00
3	1,29
4	5,47
5	1,41
6	1,45
7	0,58
8	0,52
9	0,47
10	0,75
11	0,30
12	0,44
13	0,41
14	0,79
15	0,65
16	0,94
17	0,43
18	0,49
19	0,55
20	0,76
21	0,57
22	1,16
23	1,44
24	2,16
25	0,25
26	1,27

Πίνακας 8.2 Συγκέντρωση DBP σε μικρογραμμάρια ανά γραμμάρια σκόνης.

Α/Α ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ DiBP (μgr/gr σκόνης)
1	221,19
2	23,00
3	28,39
4	131,98
5	35,13
6	41,87
7	17,49
8	16,51
9	15,69
10	22,98
11	10,90
12	14,89
13	12,31
14	24,23
15	17,45
16	23,13
17	10,57
18	11,81
19	15,63
20	20,92
21	15,99
22	32,13
23	38,05
24	52,85
25	12,62
26	23,54



Γράφημα συγκέντρωσης Di-iso-butyl-phthalate σε µg/gr σκόνης.

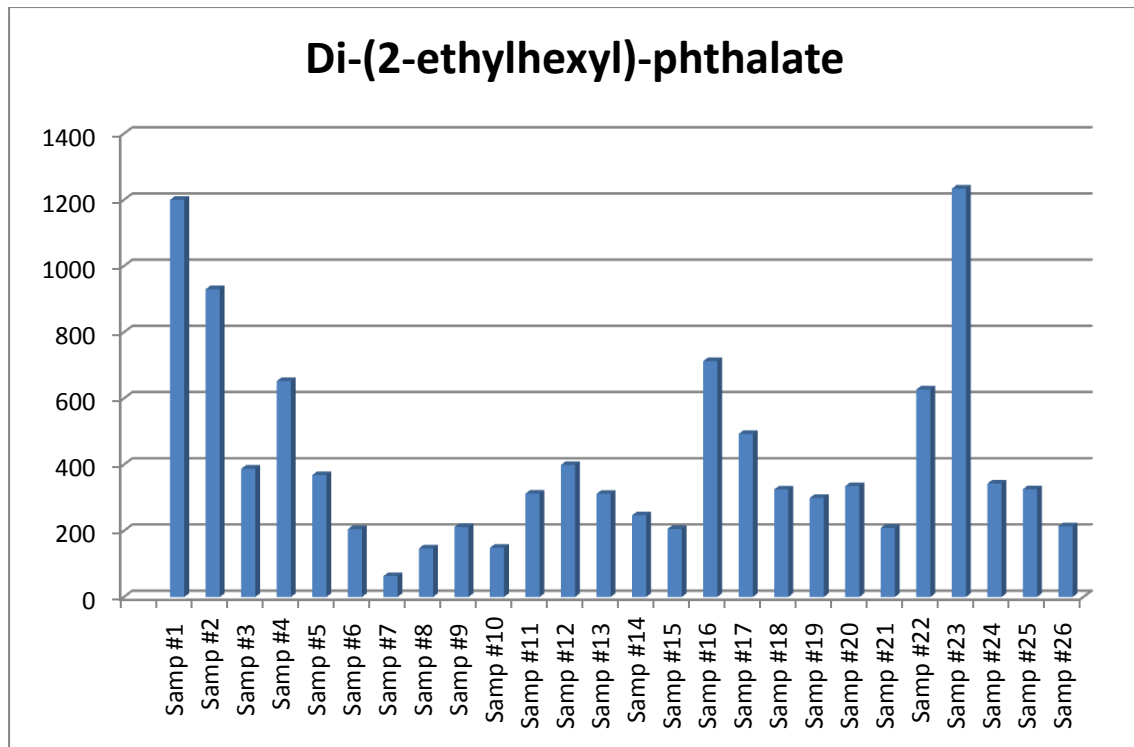
Η συγκέντρωση του Δι (2-Αιθυλεξυλ) Φθαλικός Εστέρας (Di-2ethylhexyl-phthalate **DEHP**) για τα 26 δείγματα σκόνης όπως εμφανίστηκαν από τον αέριο χρωματογράφο – φασματογράφο μάζας του εργαστηρίου εμφανίζονται στο παρακάτω πίνακα σε νανογραμμάρια ανά μικρόλιτρα.

Πίνακας 8.3 Συγκέντρωση DEHP σε νανογραμμάρια ανά μικρόλιτρα.

Α/Α ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ DEHP (ng/μl)
1	50,79
2	40,43
3	17,60
4	27,04
5	14,78
6	7,09
7	2,08
8	4,61
9	6,32
10	4,85
11	8,59
12	11,79
13	10,37
14	8,04
15	7,66
16	28,96
17	20,02
18	13,47
19	10,52
20	12,17
21	7,44
22	22,63
23	46,69
24	14,00
25	6,45
26	11,51

Πίνακας 8.4 Συγκέντρωση DEHP σε μικρογραμμάρια ανά γραμμάρια σκόνης.

Α/Α ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ DEHP(μgr/gr σκόνης)
1	1200,19
2	929,89
3	387,37
4	652,20
5	368,16
6	204,68
7	62,73
8	146,41
9	210,96
10	148,65
11	312,24
12	399,09
13	311,41
14	246,58
15	205,67
16	712,51
17	492,49
18	324,76
19	299,08
20	335,04
21	208,69
22	626,37
23	1233,54
24	342,58
25	325,66
26	213,28



Γράφημα συγκέντρωσης Di-(2-ethylhexyl)-phthalate σε µg/gr σκόνης.

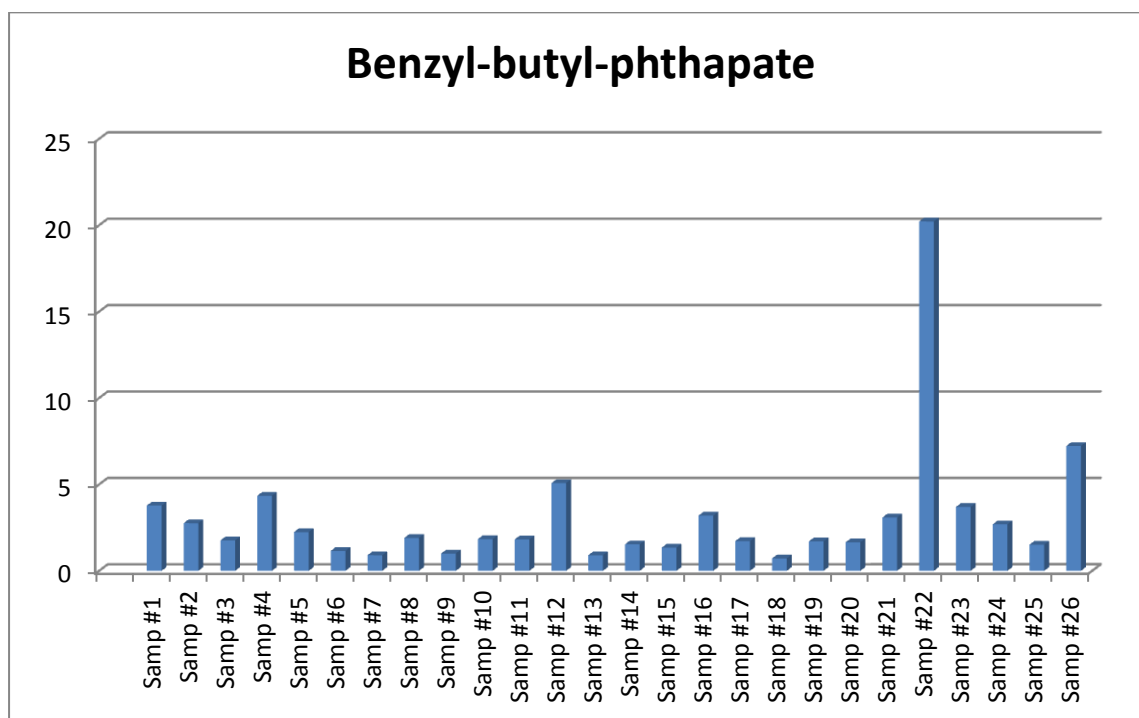
Η συγκέντρωση του **Φθαλικός Βενζυλεστέρας (Benzyl-Butyl-Phthalate BBP)** για τα 26 δείγματα σκόνης όπως εμφανίστηκαν από τον αέριο χρωματογράφο – φασματογράφο μάζας του εργαστηρίου εμφανίζονται στο παρακάτω πίνακα σε νανογραμμάρια ανα μικρόλιτρα.

Πίνακας 8.5 Συγκέντρωση ΒΒΡ σε ναογραμμάρια ανά μικρόλιτρα.

Α/Α ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΒΒΡ(ng/μl)
1	0,16
2	0,12
3	0,08
4	0,18
5	0,09
6	0,04
7	0,03
8	0,06
9	0,03
10	0,06
11	0,05
12	0,15
13	0,03
14	0,05
15	0,05
16	0,13
17	0,07
18	0,03
19	0,06
20	0,06
21	0,11
22	0,73
23	0,14
24	0,11
25	0,03
26	0,39

Πίνακας 8.6 Συγκέντρωση BBP σε μικρογραμμάρια ανά γραμμάρια σκόνης.

Α/Α ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ BBP (μgr/gr σκόνης)
1	3,87
2	2,76
3	1,76
4	4,34
5	2,24
6	1,15
7	0,90
8	1,91
9	1,00
10	1,83
11	1,81
12	5,07
13	0,90
14	1,53
15	1,34
16	3,20
17	1,72
18	0,72
19	1,70
20	1,65
21	3,08
22	20,22
23	3,69
24	2,69
25	1,51
26	7,22



Γράφημα συγκέντρωσης Benzyl-butyl-phthalate σε µg/gr σκόνης.

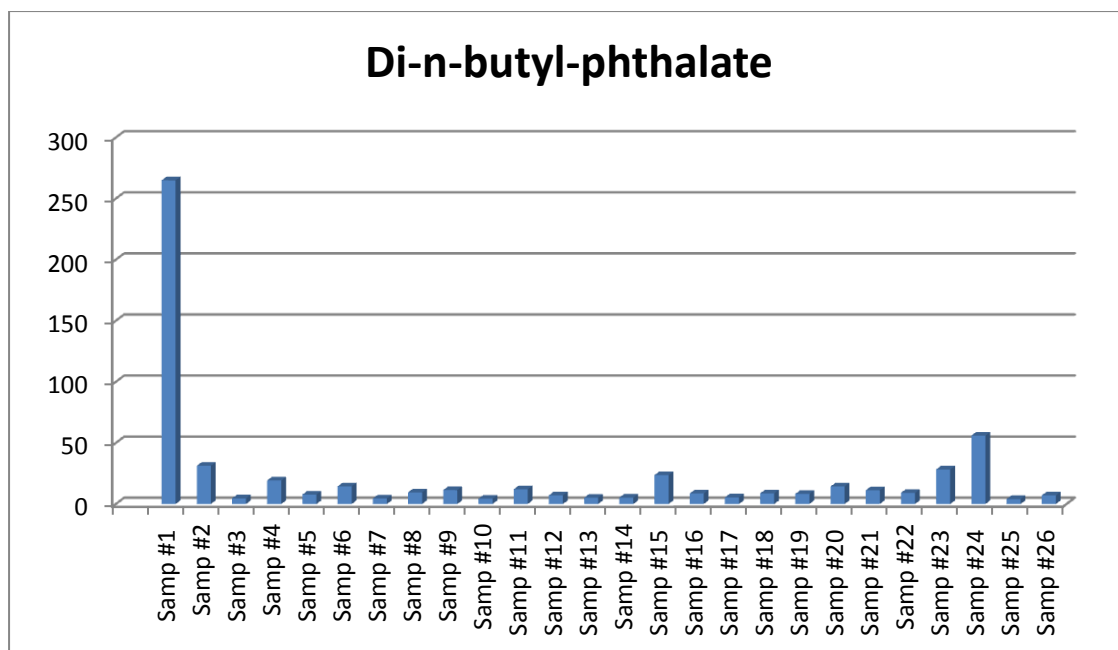
Η συγκέντρωση του **di-n-butyl-phthalate** για τα 26 δείγματα σκόνης όπως εμφανίστηκαν από τον αέριο χρωματογράφο – φασματογράφο μάζας του εργαστηρίου εμφανίζονται στο παρακάτω πίνακα σε νανογραμμάρια ανά μικρόλιτρα.

Πίνακας 8.7 Συγκέντρωση DnBP σε ναογραμμάρια ανά μικρόλιτρα.

Α/Α ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ DBP(ng/μl)
1	11,21
2	1,36
3	0,21
4	0,80
5	0,31
6	0,50
7	0,15
8	0,30
9	0,34
10	0,14
11	0,33
12	0,21
13	0,17
14	0,17
15	0,88
16	0,35
17	0,22
18	0,36
19	0,29
20	0,52
21	0,40
22	0,33
23	1,07
24	2,29
25	0,08
26	0,38

Πίνακας 8.8 Συγκέντρωση DnBP σε μικρογραμμάρια ανά γραμμάρια σκόνης

Α/Α ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ DBP(μgr/gr σκόνης)
1	264,91
2	31,28
3	4,62
4	19,29
5	7,72
6	14,43
7	4,52
8	9,52
9	11,34
10	4,29
11	11,99
12	7,10
13	5,10
14	5,21
15	23,62
16	8,61
17	5,41
18	8,67
19	8,24
20	14,31
21	11,22
22	9,14
23	28,26
24	56,03
25	4,03
26	7,04

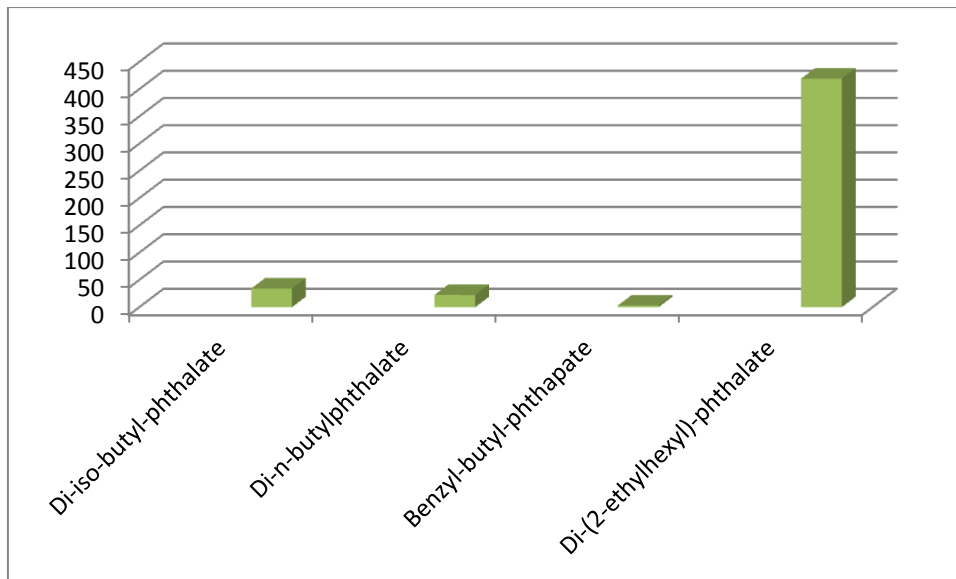


Γράφημα συγκέντρωσης Di-n-butylphthalate σε µg/gr σκόνης.

Στο παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι μέσοι όροι των συγκεντρώσεων των φθαλικών εστέρων που μελετήθηκαν σύμφωνα με τα παραπάνω αποτελέσματα καθώς και το γράφημά τους.

Πίνακας 8.9 Μέσος όρος συγκέντρωσης για κάθε φθαλικό εστέρα στα δείγματα της Κοζάνης

Φθαλικοί Εστέρες	Μέσος Όρος (µgr/gr σκόνης)
Di-iso-butyl-phthalate (DiBP)	34.28
Di-n-butyl-phthalate (DBP)	22.54
Benzyl-butyl-phthalate (BBP)	3.07
Di-(2-ethylhexyl)-phthalate (DEHP)	419.32



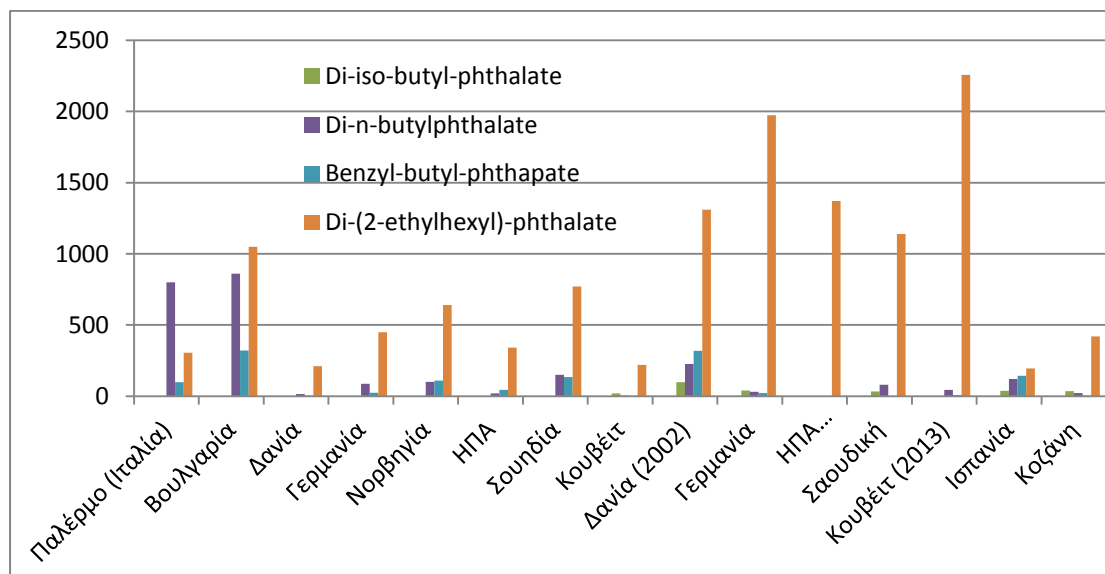
Σχήμα 22. Γράφημα μέσου όρου για κάθε φθαλικό εστέρα στα δείγματα της Κοζάνης

Έπειτα από αναζήτηση στη βιβλιογραφία παραθέτουμε τους μέσους όρους συγκεντρώσεων για τις μελέτες που πραγματοποιήθηκαν στο Παλέρμο, στη Βουλγαρία, στη Δανία, σε διάφορες πόλεις της Γερμανίας, στις Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής, στη Σουηδία, στο Κουβέιτ, στη Σαουδική Αραβία, στην Ισπανία και τέλος τα δικά μας αποτελέσματα στη περιοχή της Κοζάνης. Παραθέτουμε επίσης και συγκεντρωτικό γράφημα των προαναφερθέντων μέσων όρων.

Πίνακας 8.10 Ποσότητα ανά γραμμάριο σκόνης των φθαλικών ενώσεων που μετρήθηκαν σε διάφορες χώρες σύμφωνα με στην βιβλιογραφία.

Ένωση	Παλέρμο (Ιταλία)	Βουλγαρία	Δανία	Γερμανία	Νορβηγία	ΗΠΑ	Σουηδία	Κουβέιτ	Δανία (2002)	Γερμανία (Μόναχο, Βερολίνο, Ρηνανία- Βεσφαλία)	ΗΠΑ (Καλιφόρνια)	Σαουδική Αραβία (Τζέντα)	Κουβέιτ (2013)	Ισπανία
Di-iso-butyl- phthalate								20 (4.05- 92.1)	97	39		33.6 (5.74-102)		38
Di-n-butylphthalate	799	7860	15	87	100	20	150	4 (0.49-34.4)	226	30		80.2 (5.2-375)	45	120
Benzyl-butyl- phthalate	99	320	4	24	110	45	135	1.3 (0.12-4.8)	319	21		1.5 (0.37-3.8)	7.9	142
Di-(2-ethylhexyl)- phthalate	304	1050	210	450	640	340	770	220 (49.4- 450)	1310	1973	104-1370	1140 (71.5- 2401)	2256	195

Σύμφωνα με τα παραπάνω δεδομένα και γραφήματα παρουσιάζεται ο συγκεντρωτικός πίνακας συγκεντρώσεων και των τεσσάρων φθαλικών εστέρων και για τα 26 δείγματα σκόνης.



Σχήμα 23 Συγκεντρωτικό γράφημα μέσω ορών σε διάφορες χώρες σύμφωνα με την βιβλιογραφία

8.2. Συσχέτιση αποτελεσμάτων με χαρακτηριστικά κτιρίου

Το επόμενο βήμα ήταν η πραγματοποίηση ανάλυσης μεταξύ των συγκεντρώσεων φθαλικών ενώσεων σε σκόνη και χαρακτηριστικά των κτιρίων χρησιμοποιώντας μη παραμετρικό έλεγχο. Για την περίπτωση μας ο πιο εύχρηστος έλεγχος είναι ο Mann-Whitney (two tailed) test τον οποίο και χρησιμοποιήσαμε. Ως αρχική υπόθεση H_0 τέθηκε ότι δεν υπάρχει συσχέτιση των αποτελεσμάτων με τα υπό εξέταση χαρακτηριστικά των κτιρίων και αυτή θα διαψευδούνταν εάν το αποτέλεσμα προέκυπτε μικρότερο από την κρίσιμη τιμή. Επίσης η ανάλυση πραγματοποιήθηκε για κρίσιμη πιθανότητα (P_{crit}) 95%.

Τα αναγκαία δεδομένα για τα χαρακτηριστικά των κτιρίων για την πραγματοποίηση της παραπάνω ανάλυσης συγκεντρώθηκαν από τα ερωτηματολόγια που συμπληρώθηκαν από τους ένοικους των εν λόγω κτιρίων, ενώ για την εύρεση της

τιμής U_{crit} χρησιμοποιήθηκε ο πίνακας για Mann-Whitney U-test ο οποίος εμφανίζεται στο παράρτημα. Στο κεφάλαιο 7.2. έχει πραγματοποιηθεί μια σύντομη ανάλυση των ερωτηματολογίων και παρουσίαση μερικών από τα πιο επίμαχα αποτελέσματα σε μορφή ποσοστών, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν και ως επέκταση στην στατιστική ανάλυση για συσχέτιση.

Καπνίζοντες

Από τις 26 οικίες που συλλέξαμε δείγματα σκόνης, σε 15 από αυτές σημειώθηκε τουλάχιστον ένας καπνιστής ενώ σε 11 από αυτές κανένας. Έπειτα από την πραγματοποίηση του ελέγχου Mann-Whitney (two tailed) test για $n_1=15$ και $n_2=11$ στις συγκεντρώσεις των τεσσάρων φθαλικών εστέρων και για $P_{crit}=95\%$ προέκυψαν τα εξής αποτελέσματα:

Φθαλικός εστέρας	Τιμή U για Καπνίζοντες	Τιμή U για μη Καπνίζοντες
Di-iso-butyl-phthalate	96	69
Di-n-butyl-phthalate	96	69
Benzyl-butyl-phthalate	95	70
Di-(2-ethylhexyl)-phthalate	101,5	63,5

Με κρίσιμη τιμή $U_{crit}=44$ επαληθεύετε η αρχική μας υπόθεση επομένως δεν υπάρχει συσχέτιση των αποτελεσμάτων με το κάπνισμα εντός της οικίας.

Ηλεκτρονικοί υπολογιστές/Laptop/τηλεοράσεις.

Στην συγκεκριμένη περίπτωση και στις 26 οικίες υπήρχε έστω ένας ηλεκτρονικός υπολογιστής/laptop/τηλεόραση οπότε η ανάλυση διαχωρίστηκε σε αυτές που περιείχαν περισσότερες από τρεις και σε αυτές που περιείχαν λιγότερες ή ακριβώς τρεις από τις παραπάνω συσκευές. Παρατηρήθηκε ότι 14 οικίες περιείχαν περισσότερες από τρεις ενώ 12 περιείχαν λιγότερες ή ακριβώς τρεις συσκευές. Έπειτα από την πραγματοποίηση του ελέγχου Mann-Whitney (two tailed) test για $n_1=14$ και $n_2=12$ στις συγκεντρώσεις των τεσσάρων φθαλικών εστέρων και για $P_{crit}=95\%$ προέκυψαν τα εξής αποτελέσματα:

Φθαλικός εστέρας	Τιμή U για >3 συσκευές	Τιμή U για <=3 συσκευές
Di-iso-butyl-phthalate	110	58
Di-n-butylphthalate	105	63
Benzyl-butyl-phthapate	104	64
Di-(2-ethylhexyl)-phthalate	109	59

Με κρίσιμη τιμή $U_{crit}=45$ επαληθεύετε η αρχική μας υπόθεση επομένως δεν υπάρχει συσχέτιση των αποτελεσμάτων με τον αριθμό των ηλεκτρικών συσκευών της οικίας.

Υλικό πατωμάτων

Όπως παρουσιάστηκε και στο κεφάλαιο 7.2. το μεγαλύτερο ποσοστό των οικιών από τις οποίες πήραμε τα δείγματά μας έχουν πλακάκια ως υλικό πατωμάτων. Δυστυχώς μόλις μία εκ των οικιών από τις οποίες πήραμε τα δείγματά μας έχει ως υλικό για το πάτωμά της PVC, το οποίο αποτελεί και την κύρια πηγή των φθαλικών εστέρων, οπότε δεν μπορέσαμε να πραγματοποιήσουμε ανάλογη συσχέτιση η οποία πολύ πιθανόν να μας έδινε αξιόλογα αποτελέσματα. Παρατηρήθηκε ότι 14 οικίες είχαν ως υλικό πατώματος πλακάκια ενώ 12 είχαν κάποιο άλλο υλικό. Έπειτα από την πραγματοποίηση του ελέγχου Mann-Whitney (two tailed) test για $n_1=14$ και $n_2=12$ στις συγκεντρώσεις των τεσσάρων φθαλικών εστέρων και για $P_{crit}=95\%$ προέκυψαν τα εξής αποτελέσματα:

Φθαλικός εστέρας	Τιμή U Πλακάκι	Τιμή U Άλλο υλικό
Di-iso-butyl-phthalate	89	78
Di-n-butylphthalate	83	85
Benzyl-butyl-phthapate	115	53
Di-(2-ethylhexyl)-phthalate	104	64

Με κρίσιμη τιμή $U_{crit}=45$ επαληθεύετε η αρχική μας υπόθεση επομένως δεν υπάρχει συσχέτιση των αποτελεσμάτων με τα πλακάκια ως υλικό πατωμάτων.

Έπιπλα

Όπως παρουσιάστηκε στο κεφάλαιο 7.2. το μεγαλύτερο ποσοστό των οικιών από τις οποίες πήραμε τα δείγματά μας έχουν ως υλικό για τα έπιπλά τους το ξύλο. Παρατηρήθηκε ότι 17 οικίες είχαν ως υλικό για τα έπιπλά τους ξύλο ενώ 9 είχαν κάποιο άλλο υλικό. Έπειτα από την πραγματοποίηση του ελέγχου Mann-Whitney (two tailed) test για $n_1=17$ και $n_2=9$ στις συγκεντρώσεις των τεσσάρων φθαλικών εστέρων και για $P_{crit}=95\%$ προέκυψαν τα εξής αποτελέσματα:

Φθαλικός εστέρας	Τιμή U Ξύλο	Τιμή U Άλλο υλικό
Di-iso-butyl-phthalate	30	123
Di-n-butylphthalate	50	103
Benzyl-butyl-phthapate	78,5	74,5
Di-(2-ethylhexyl)-phthalate	79	74

Με κρίσιμη τιμή $U_{crit}=39$ στην περίπτωση του φθαλικού δι-ισο-βουτυλεστέρα παρατηρείται ότι η αρχική μας υπόθεση διαψεύδεται. Αυτό σημαίνει πως υπάρχει άμεση συσχέτιση των αποτελεσμάτων μας ,δηλαδή της συγκέντρωσης του φθαλικού δι-ισο-βουτυλεστέρα στη σκόνη των οικιών, με την εμφάνιση του ξύλου ως υλικό των επίπλων.

9. Εκτίμηση ανθρώπινης έκθεσης

Μη διατροφική έκθεση

Οι άνθρωποι εκτίθενται σε ρύπους μέσω εισπνοής, δερματικής πρόσληψης, καθώς και, εκούσιας και μη, κατάπωσης. Σε αυτή τη μελέτη, μετρήσαμε τη συγκέντρωση φθαλικών σε σκόνες των σπιτιών για να υπολογίσουμε τη μη διαιτητική έκθεση των κατοίκων της Κοζάνης. Η ημερήσια πρόσληψη (DI) των φθαλικών από την κατάπωση σκόνης υπολογίστηκε από τον αλγόριθμο (Guo και Kannan, 2011):

$$DI=C_{dust} * f_1 * f_2 / M$$

Όπου C_{dust} είναι ο μέσος όρος της συγκέντρωσης φθαλικού εστέρα στη σκόνη, f_1 είναι το ποσοστό του χρόνου που περνάμε εντός της οικίας, f_2 ο ρυθμός της πρόσληψης της σκόνης και M το σωματικό βάρος σε κιλά.[82]

Οι εκτιμήσεις έκθεσης κατηγοριοποιήθηκαν σε πέντε ηλικιακές ομάδες οι οποίες ήταν οι εξής:

βρέφη από μηδέν έως ενός ετών (<1 ετών).

νήπια από ενός έως τριών ετών (1-3 ετών).

παιδιά από τριών έως δέκα ετών (3-10 ετών).

έφηβοι από έντεκα έως δεκαοκτώ ετών (11-18 ετών).

ενήλικες από δεκαεννιά και πάνω (>19 ετών).

Η παραπάνω διαδικασία πραγματοποιήθηκε λόγω του ότι το σωματικό βάρος καθώς και ο ρυθμός πρόσληψης της σκόνης ποικίλει ανάλογα με τις ηλικίες (Guo και Kannan, 2011). Ο ρυθμός πρόσληψης σκόνης για τις διάφορες ηλικιακές ομάδες είναι:

0,03g/ημέρα για τα βρέφη.

0,06g/ημέρα για τα νήπια.

0,1g/ημέρα για τα παιδιά.

0,06g/ημέρα για τους εφήβους.

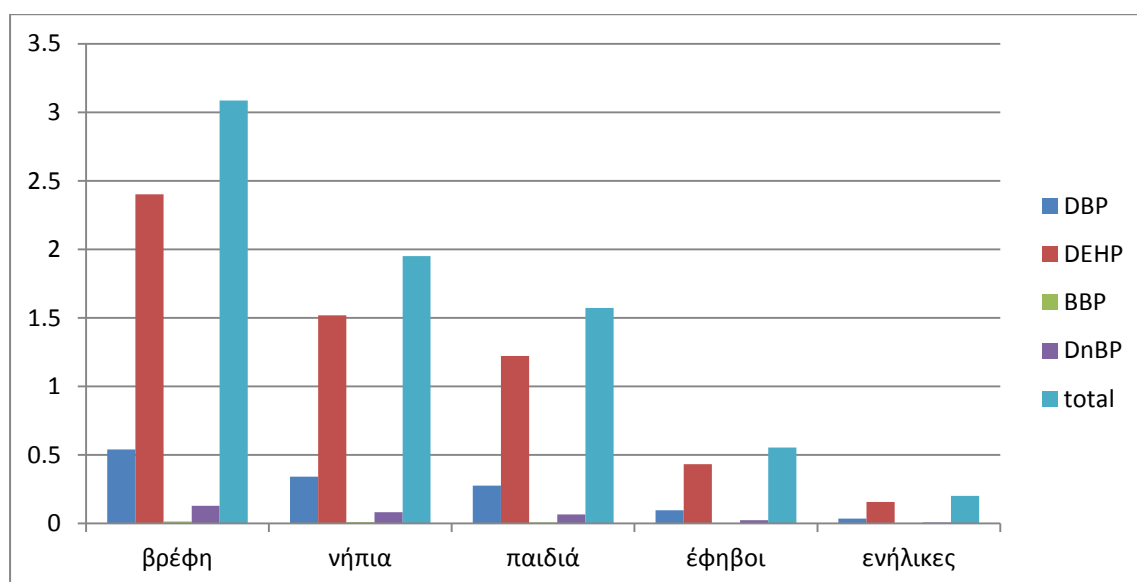
0,03g/ημέρα για τους ενήλικες.

Οι παραπάνω υπολογισμοί όσον αφορά την ποσότητα σκόνης που καταναλώνεται για τις διάφορες ηλικιακές ομάδες έχει πραγματοποιηθεί από τον Οργανισμό Προστασίας Περιβάλλοντος των Ηνωμένων Πολιτειών της Αμερικής (United States Environmental Protection Agency, USEPA). Όσον αφορά τον συντελεστή f_1 δηλαδή το ποσοστό του χρόνου που περνάμε εντός της οικίας η USEPA εκτιμά 96% (0.96) για τα βρέφη και 88% (0.88) για τις υπόλοιπες ηλικιακές ομάδες.[82]

Σύμφωνα λοιπόν με τα παραπάνω για τα αποτελέσματα που πήραμε όσον αφορά την συγκέντρωση των φθαλικών εστέρων στην πόλη της Κοζάνης η εκτίμηση της μη διατροφικής έκθεσης παρουσιάζεται στον παρακάτω πίνακα σε $\mu\text{g}/\text{kg}\text{-bw}/\text{ημέρα}$

Πίνακας 9.1 Η εκτίμηση της μη διατροφικής έκθεσης σε $\mu\text{g}/\text{kg}\text{-bw}/\text{ημέρα}$.

Ένωση	βρέφη	νήπια	παιδιά	έφηβοι	ενήλικες
DiBP	0.541152	0.342108	0.275587	0.097266	0.035433
DEHP	2.401171	1.517982	1.222819	0.431583	0.15722
BBP	0.014803	0.009358	0.007539	0.002661	0.000969
DBP	0.129542	0.081895	0.065971	0.023284	0.008482
Σύνολο	3.086669	1.951342	1.571915	0.554793	0.202103



Σχήμα 24. Γράφημα για την εκτίμηση της μη διατροφικής έκθεσης σε $\mu\text{g}/\text{kg}\text{-bw}/\text{ημέρα}$.

Η μη διατροφική έκθεση σε φθαλικούς εστέρες στη περιοχή της Κοζάνης κυμαίνεται από 202,1 $\text{ng}/\text{kg}\text{-bw}/\text{ημέρα}$ για τους ενήλικες έως 3086,6 $\text{ng}/\text{kg}\text{-bw}/\text{ημέρα}$ για τα βρέφη. Παρατηρείται επομένως ότι η έκθεση σε φθαλικούς εστέρες για τα βρέφη είναι 15 φορές μεγαλύτερη, ακολουθούμενη με φθίνουσα σειρά την έκθεση των νήπιων των παιδιών και των εφήβων, από την έκθεση των ενηλίκων. Η συγκεκριμένη παρατήρηση έχει γίνει και από πολλούς άλλους ερευνητές οι οποίοι έχουν ασχοληθεί με παρόμοια έρευνα και η εξήγηση έχει αποδοθεί στο γεγονός ότι τα παιδιά σε πολύ μικρή ηλικία βρίσκονται σε αρκετά συχνή επαφή με το πάτωμα και επίσης

τοποθετούν πολλές φορές πράγματα στο στόμα τους με αποτέλεσμα την υψηλότερη πρόσληψη σκόνης.

Τα αποτελέσματα της έρευνάς μας όσον αφορά την έκθεση στην σκόνη βρίσκονται πολύ κοντά με τα αποτελέσματα που έχουν εμφανιστεί σε παρόμοιες μελέτες. Όπως για παράδειγμα στην μελέτη που πραγματοποιήθηκε στην Κίνα και Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής (**Comparative assessment of human exposure to phthalate esters from house dust in China and United States, Guo and Cannan**) τα αποτελέσματα τους κυμαίνονται από 186 ng/kg-bw/ημέρα έως 1110 ng/kg-bw/ημέρα στην Κίνα και 186 ng/kg-bw/ημέρα έως 1700 ng/kg-bw/ημέρα, στην σχετική μελέτη στο Βερολίνο (Occurrence in phthalates and musk fragrances in indoor air and dust from apartments and kindergartens in Berlin, Fromme, Lahrz, Piloty, Gebhart, Oddoy, Rüden) από 110 ng/kg-bw/ημέρα στο έως 5970 ng/kg-bw/ημέρα και τέλος στο Kuwait (Phthalates in indoor dust in Kuwait: implications for non-dietary human exposure, Gevaio, Al-Ghadban, Bahloul, Uddin, Zafar) από 938 ng/kg-bw/ημέρα έως 13362 ng/kg-bw/ημέρα τα οποία είναι πολύ μεγαλύτερα από όλων.

Όπως αναφέρθηκε και στο κεφάλαιο 5.1 το TDI όπως έχει καθοριστεί από την EPA είναι **50 µg/kg/ημέρα για DEHP 100 µg/kg/ημέρα για DBP και 500 µg/kg/ημέρα για BBP**. Επομένως αξίζει να σημειωθεί το γεγονός ότι τα αποτελέσματα της συγκεκριμένης έρευνας βρίσκονται υπερβολικά μακριά από τις θεσπισμένες τιμές όσον αφορά την ανεκτή δόση πρόσληψης σε καθημερινή βάση.

10. Συμπεράσματα

Η μελέτη αυτή απέδειξε ότι η χρήση φθαλικών εστέρων σε πολυμερή, καλλυντικά και άλλες εφαρμογές στη ζωή μας μπορεί συχνά να οδηγήσει σε σημαντική επιβάρυνση του εσωτερικού περιβάλλοντος. Οι φθαλικές ενώσεις οι οποίες μελετήθηκαν βρέθηκαν σε **όλα** τα δείγματα οικιακής σκόνης που συλλέχθηκαν στην πόλη της Κοζάνης.

Όπως ήταν αναμενόμενο, οι συγκεντρώσεις του Δι (2-Αιθυλεξυλ) Φθαλικού Εστέρα DEHP είναι κατά πολύ μεγαλύτερες από τις συγκεντρώσεις όλων των άλλων φθαλικών εστέρων. Το παραπάνω συμπέρασμα απαντάται σε όλα ανεξαιρέτως τα επιστημονικά άρθρα που μελετήθηκαν για την πραγματοποίηση της συγκεκριμένης εργασίας γεγονός που καθιστά τον Δι (2-Αιθυλεξυλ) DEHP τον πιο διαδεδομένο από όλους τους υπόλοιπους φθαλικούς εστέρες στον κόσμο.

Στην μελέτη αυτή παρατηρήθηκε επίσης το γεγονός ότι ο Benzyl-butyl-phthalate BBP εμφανίστηκε ως η ένωση με τις μικρότερες συγκεντρώσεις στα δείγματά μας. Αυτό το αποτέλεσμα συμβαδίζει ως επί το πλείστον και με τις υπόλοιπες μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί πάνω στους φθαλικούς εστέρες σε διαφορετικές περιοχές στον κόσμο.

Πολλές φθαλικές ενώσεις στην παρούσα μελέτη βρέθηκαν σε υψηλότερη συγκέντρωση από ό,τι σε πολλές άλλες από όλο τον κόσμο, ενώ άλλοι βρέθηκαν σε πολύ χαμηλότερες συγκεντρώσεις. Για παράδειγμα ο μέσος όρος συγκέντρωσης του Di-(2-ethylhexyl)-phthalate (419.32 $\mu\text{gr}/\text{gr}$ σκόνης) στην σκόνη των σπιτιών της Κοζάνης ήταν μεγαλύτερος από τον αντίστοιχο μέσο όρο στις μελέτες του Κουβέιτ, της Ισπανίας, των Ηνωμένων Πολιτειών της Αμερικής, της Δανίας και του Παλέρμο της Ιταλίας ενώ ο μέσος όρος συγκέντρωσης του Benzyl-butyl-phthalate (3,07 $\mu\text{gr}/\text{g}$ σκόνης) στην Κοζάνη είναι μεγαλύτερος από τον αντίστοιχο μέσο όρο στις μελέτες του Κουβέιτ και της Σαουδικής Αραβίας.

Η συγκέντρωση των φθαλικών εστέρων ποικίλλει μεταξύ των σπιτιών, πιθανώς ως αποτέλεσμα των διαφορών στους τύπους προϊόντων που χρησιμοποιούνται σε κάθε νοικοκυριό, κάτι που εμφανίζεται και στην ανάλυση για συσχέτιση με τα χαρακτηριστικά των κτιρίων που πραγματοποιήθηκε. Παρόλο που στις περισσότερες περιπτώσεις δεν υπάρχει εμφανής συσχέτιση, βρέθηκε αναλογία των αποτελεσμάτων με άμεση αλληλεξάρτηση των αποτελεσμάτων μας, δηλαδή της συγκέντρωσης του φθαλικού δι-ισο-βουτυλεστέρα στη σκόνη των οικιών, με την εμφάνιση του ξύλου ως υλικό των επίπλων. Υποθέτουμε πως το παραπάνω συμπέρασμα προκύπτει από τον μεγάλο αριθμό πηγών των φθαλικών εστέρων καθώς και την μεγάλη ποικιλία προϊόντων που βρίσκονται στις οικίες μας. Δυστυχώς ο αριθμός των δειγμάτων της συγκεκριμένης έρευνας είναι σχετικά μικρός και τα αποτελέσματα δεν μπορούν να δώσουν μια ολοκληρωμένη εικόνα της συσχέτισης των φθαλικών ενώσεων με τα χαρακτηριστικά των κτιρίων.

Η μελέτη αυτή παρέχει επίσης μια ένδειξη χημικής επιβάρυνσης στα σπίτια στην Κοζάνη και προτείνει ότι η έκθεση στη σκόνη είναι μια σημαντική οδός ανθρώπινης μη διαιτητικής έκθεσης σε φθαλικές ενώσεις σε αυτήν την πόλη. Έχει επίσης επισημανθεί ότι τα παιδιά διατρέχουν μεγαλύτερο κίνδυνο έκθεσης σε χημικές ουσίες που σχετίζονται με τη σκόνη, όπως οι φθαλικές ενώσεις. Η μελέτη αυτή υποστηρίζει τον αυξανόμενο αριθμό αποδεικτικών στοιχείων για την παρουσία φθαλικών ενώσεων στην οικιακή σκόνη.

Παράρτημα



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

Εργαστήριο Τεχνολογίας Περιβάλλοντος

Πληροφορίες: Ευάγγελος Τόλης -ΕΔΙΠ, Εμμανουήλ

Χατζηδάκης

☎ :24610 56705, FAX :24610 56716, e-mail: etolis@uowm.gr,

hatzidakismanos0@gmail.com

ΕΡΩΤΗΜΑΤΟΛΟΓΙΟ

1. Σε ποια περιοχή του Δήμου Κοζάνης βρίσκεται η οικία σας; Είναι σε κεντρικό δρόμο;

ΝΑΙ

ΟΧΙ

2. Σε ποιο όροφο βρίσκεται η οικία σας; _____

3. Ποια χρονιά είναι χτισμένη; _____

4. Συμπληρώστε τον αριθμό ενοίκων της οικίας: _____

5. Υπάρχουν καπνίζοντες ανάμεσα στους ενοίκους;

ΝΑΙ

ΟΧΙ

Εάν ναι, αναφέρετε τον αριθμό αυτών _____

ένα μέσο όρο των τσιγάρων που καταναλώνονται _____

και επί πόσα χρόνια: _____

6. Για την θέρμανση της οικίας, χρησιμοποιείτε τζάκι;

ΝΑΙ ΟΧΙ

7. Πόσες ώρες αερίζεται η οικία καθημερινά; Θεωρείτε επαρκή τον αερισμό της; Υπάρχουν σίτες στα ανοίγματα;

Αερισμός: Επαρκής Μη επαρκής

Σίτες: ΝΑΙ ΟΧΙ

Λιγότερο από 10 λεπτά

10 – 30 λεπτά

30 – 60 λεπτά

Πάνω από 1 ώρα

8. Έχετε παρατηρήσει την ύπαρξη υγρασίας εντός της οικίας; Υπάρχει μούχλα σε κάποιους τοίχους;

ΝΑΙ ΟΧΙ

9. Κάθε πότε σκουπίζετε την οικία σας;

Πάνω από 1 φορά την εβδομάδα

Κάτω από 1 φορά την εβδομάδα

10. Κάθε πότε σφουγγαρίζετε την οικία σας;

Πάνω από 1 φορά την εβδομάδα

Κάτω από 1 φορά την εβδομάδα

11. Χρησιμοποιείτε συμβατική ή ηλεκτρική σκούπα για το σκούπισμα της οικίας σας;

Συμβατική

Ηλεκτρική

Και τα δύο

Αν χρησιμοποιείτε ηλεκτρική πόσο συχνά αλλάζετε την σακούλα της συσκευής;

Πάνω από 1 φορά το μήνα

Κάτω από 1 φορά το μήνα

Άλλο (Διευκρινίστε) : _____

12. Ποιες και πόσες από τις παρακάτω ηλεκτρικές/ηλεκτρονικές συσκευές υπάρχουν/χρησιμοποιείτε στην οικία σας;

	ΝΑΙ	ΟΧΙ
Αριθμός	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
<u>TV συσκευές</u> _____	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
<u>Η/Υ σταθερός</u> _____	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
<u>Η/Υ φορητός (laptop)</u> _____	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
<u>Tablet</u> _____	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
<u>Κονσόλες παιχνιδιών</u> _____	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
<u>Ψυγείο</u> _____	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
<u>Ηλεκτρική κουζίνα</u> _____	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
<u>Φούρνος μικροκυμάτων</u> _____	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
<u>DVD player</u> _____	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
<u>Συσκευές ήχου (ακουστικά, ηχεία, κλπ)</u> _____	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
<u>Άλλο (Διευκρινίστε):</u> _____		

13. Ποιες από τις παρακάτω καταστάσεις χρησιμοποιείτε για την απενεργοποίηση των συσκευών σας;

	On/Off	Βγαίνει από την πρίζα
<u>TV συσκευές</u>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
<u>Η/Υ σταθερός</u>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
<u>Η/Υ φορητός (laptop)</u>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
<u>Tablet</u>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
<u>Κονσόλες παιχνιδιών</u>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
<u>Φούρνος μικροκυμάτων</u>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
<u>DVD player</u>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
<u>Συσκευές ήχου (ακουστικά, ηχεία, κλπ)</u>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

14. Έχετε παρατηρήσει φθορά στις καλωδιώσεις των συσκευών σας (λιώσιμο, μαύρισμα, κλπ)

ΝΑΙ ΟΧΙ

15. Υπάρχει καλωδίωση μη εντοιχιζόμενη (εξωτερική) εντός της οικίας σας;

ΝΑΙ ΟΧΙ

16. Χρησιμοποιείτε κάποιου είδους καλλυντικά/ είδη προσωπικής περιποίησης;

ΝΑΙ

ΟΧΙ

Αν ΝΑΙ πόσο συχνά;

Λιγότερο από 1 φορά τη βδομάδα

2-3 φορές τη βδομάδα

Καθημερινά

17. Υπάρχουν παιχνίδια (πλαστικά) στην οικία σας;

ΝΑΙ

ΟΧΙ

Αν ΝΑΙ χρησιμοποιούνται ακόμα ή βρίσκονται τοποθετημένα εντός της οικίας σας ακόμη και σε αποθήκη ή πατάρι που να επικοινωνεί με την οικία σας;

Χρησιμοποιούνται

Τοποθετημένα

18. Τι καθαριστικά χρησιμοποιείτε;

χλωρίνη

καθαριστικά δαπέδου / τζαμιών

Άλλο

19. Υπάρχει πλαστική κουρτίνα στο μπάνιο;

ΝΑΙ ΟΧΙ

20. Ο χώρος συγκέντρωσης των απορριμμάτων σας μέχρι την απόρριψή τους βρίσκεται εντός ή εκτός της οικίας;

Εντός

Εκτός

21. Υπάρχει κλιματιστικό στην οικία;

ΝΑΙ

ΟΧΙ

22. Έχετε κάποια άλλη συσκευή τροποποίησης του εσωτερικού κλίματος;

ΝΑΙ ΟΧΙ

Αν ΝΑΙ είναι κάποια από τις παρακάτω;

Ιονιστής

Humidifier

Άλλο

23. Χρησιμοποιείτε παρασιτοκτόνα / εντομοκτόνα;

ΝΑΙ ΟΧΙ

24. Πραγματοποιείται πρόγραμμα απεντόμωσης του κτιρίου;

ΝΑΙ ΟΧΙ

25. Χρησιμοποιείτε αρωματικά χώρου, κεριά ή αρωματικά sticks;

ΝΑΙ ΟΧΙ

26. Παρατηρείτε συχνά ασυνήθιστη ποσότητα σκόνης στην ατμόσφαιρα εντός της οικίας;

NAI OXI

27. Υπάρχουν δραστηριότητες (Hobby) εντός της οικίας που απαιτούν χρήση χημικών και μπορεί να επηρεάζουν την σύσταση του εσωτερικού αέρα; (χρώματα, παραγωγή χειροποίητων κεριών κλπ – crafting)

NAI OXI

Αν ΝΑΙ τι;

28. Έχετε κάποιο κατοικίδιο;

NAI OXI

Αν ΝΑΙ τι;

29. Στην πλειοψηφία τους, από τι υλικό είναι κατασκευασμένα τα έπιπλά σας;

Ξύλο

MDF

Κόντρα Πλακέ

Μεταλλικά

Συνθετικά Πλαστικά Υλικά (Δερματίνη)

Άλλο (διευκρινίστε) _____

30. Τι είδος πατώματος έχει η οικία;

Ξύλο

Μάρμαρο

Πλακάκι

PVC

Laminate

Linoleum

Άλλο

31. Έχετε χαλιά ή μοκέτα στο σπίτι σας;

Χαλιά Μοκέτα Και τα δύο Τίποτα από τα δύο

Καταλαμβάνουν: > 50% συνολικά του δαπέδου

< 50 % συνολικά του δαπέδου

32. Υπάρχει ταπετσαρία σε οποιονδήποτε τοίχο της οικίας σας;

ΝΑΙ ΟΧΙ

Αν ΝΑΙ τι;

Πλαστική, PVC Χάρτινη άλλο

33. Έχετε συσκευές που να λειτουργούν με αέριο; (Κουζίνα υγραερίου, σόμπα)

ΝΑΙ ΟΧΙ

34. Τι είδους μονώσεις υπάρχουν στο σπίτι σας;

στους τοίχους

στην οροφή

κουφώματα

Όλα τα παραπάνω

35. Τι είδος κουφωμάτων έχει η οικία σας;

Ξύλο

Αλουμίνιο

Μονά τζάμια

Διπλά τζάμια

Τα κουφώματά σας είναι νέας ή παλαιάς τεχνολογίας;

ΝΕΑΣ ΠΑΛΑΙΑΣ

36. Έχει γίνει ανακατασκευή ή ανακαίνιση του κτιρίου;

ΝΑΙ ΟΧΙ

Αν ΝΑΙ τι αλλαγές έγιναν;

Βάψιμο

Αλλαγή επίπλων

Δάπεδο

Ηλεκτρικές συσκευές

Άλλο

Και πόσο χρονικό διάστημα έχει περάσει από τότε;

3 μήνες

6 μήνες

1 χρόνος

37.Υπάρχει κάποια άλλη παρατήρηση/ σχόλιο δικό σας που δεν συμπεριλαμβάνεται στις ερωτήσεις;

Πίνακας Mann-Whitney U-test (two tailed) για εύρεση U_{crit}

n_2	α	n_1																	
		3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
3	.05	--	0	0	1	1	2	2	3	3	4	4	5	5	6	6	7	7	8
	.01	--	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1	2	2	2	2	3	3
4	.05	--	0	1	2	3	4	4	5	6	7	8	9	10	11	11	12	13	14
	.01	--	--	0	0	0	1	1	2	2	3	3	4	5	5	6	6	7	8
5	.05	0	1	2	3	5	6	7	8	9	11	12	13	14	15	17	18	19	20
	.01	--	--	0	1	1	2	3	4	5	6	7	7	8	9	10	11	12	13
6	.05	1	2	3	5	6	8	10	11	13	14	16	17	19	21	22	24	25	27
	.01	--	0	1	2	3	4	5	6	7	9	10	11	12	13	15	16	17	18
7	.05	1	3	5	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24	26	28	30	32	34
	.01	--	0	1	3	4	6	7	9	10	12	13	15	16	18	19	21	22	24
8	.05	2	4	6	8	10	13	15	17	19	22	24	26	29	31	34	36	38	41
	.01	--	1	2	4	6	7	9	11	13	15	17	18	20	22	24	26	28	30
9	.05	2	4	7	10	12	15	17	20	23	26	28	31	34	37	39	42	45	48
	.01	0	1	3	5	7	9	11	13	16	18	20	22	24	27	29	31	33	36
10	.05	3	5	8	11	14	17	20	23	26	29	33	36	39	42	45	48	52	55
	.01	0	2	4	6	9	11	13	16	18	21	24	26	29	31	34	37	39	42
11	.05	3	6	9	13	16	19	23	26	30	33	37	40	44	47	51	55	58	62
	.01	0	2	5	7	10	13	16	18	21	24	27	30	33	36	39	42	45	48
12	.05	4	7	11	14	18	22	26	29	33	37	41	45	49	53	57	61	65	69
	.01	1	3	6	9	12	15	18	21	24	27	31	34	37	41	44	47	51	54
13	.05	4	8	12	16	20	24	28	33	37	41	45	50	54	59	63	67	72	76
	.01	1	3	7	10	13	17	20	24	27	31	34	38	42	45	49	53	56	60
14	.05	5	9	13	17	22	26	31	36	40	45	50	55	59	64	67	74	78	83
	.01	1	4	7	11	15	18	22	26	30	34	38	42	46	50	54	58	63	67
15	.05	5	10	14	19	24	29	34	39	44	49	54	59	64	70	75	80	85	90
	.01	2	5	8	12	16	20	24	29	33	37	42	46	51	55	60	64	69	73
16	.05	6	11	15	21	26	31	37	42	47	53	59	64	70	75	81	86	92	98
	.01	2	5	9	13	18	22	27	31	36	41	45	50	55	60	65	70	74	79
17	.05	6	11	17	22	28	34	39	45	51	57	63	67	75	81	87	93	99	105
	.01	2	6	10	15	19	24	29	34	39	44	49	54	60	65	70	75	81	86
18	.05	7	12	18	24	30	36	42	48	55	61	67	74	80	86	93	99	106	112
	.01	2	6	11	16	21	26	31	37	42	47	53	58	64	70	75	81	87	92
19	.05	7	13	19	25	32	38	45	52	58	65	72	78	85	92	99	106	113	119
	.01	3	7	12	17	22	28	33	39	45	51	56	63	69	74	81	87	93	99
20	.05	8	14	20	27	34	41	48	55	62	69	76	83	90	98	105	112	119	127
	.01	3	8	13	18	24	30	36	42	48	54	60	67	73	79	86	92	99	105

Βιβλιογραφία

[1] «New Zealand Ministry for the Environment, επίσημη ιστοσελίδα,» [Ηλεκτρονικό]. Available: <http://www.mfe.govt.nz>.

[2] Air Quality Guidelines for Europe, Second Edition, WHO Regional Publications, European Series No. 91, 2000.

[3] «Schools Indoor Pollution and Health: Observatory Network in Europe (Sinphonie), επίσημη ιστοσελίδα,» [Ηλεκτρονικό]. Available: <http://www.sinphonie.eu/>.

[4] «United States Environmental Protection Agency, επίσημη ιστοσελίδα,» [Ηλεκτρονικό]. Available: <http://www.epa.gov>.

[5][http://www.mlsi.gov.cy/mlsi/dli/dliup.nsf/AA15464D2FE5770FC2257E0A003C76A3/\\$file/POIOTHTA_AERA.pdf](http://www.mlsi.gov.cy/mlsi/dli/dliup.nsf/AA15464D2FE5770FC2257E0A003C76A3/$file/POIOTHTA_AERA.pdf)

[6] <http://www.mrsave.gr/%CE%B1%CE%AD%CF%81%CE%B9%CE%B1-%CF%81%CF%8D%CF%80%CE%B1%CE%BD%CF%83%CE%B7-%CE%BA%CE%B1%CE%B9-%CF%80%CE%BF%CE%B9%CF%8C%CF%84%CE%B7%CF%84%CE%B1-%CF%84%CE%BF%CF%85-%CE%B1%CE%AD%CF%81%CE%B1-%CF%83%CF%84/>

[7] American Society of Heating, Refrigeration and Air-Conditioning Engineers (ASHRAE), Standard 62.1-2010 «Ventilation for Acceptable Indoor Air Quality»

[8]<http://www.aenaos-sa.gr/indoor-air-quality-%CE%BA%CE%BB%CE%B9%CE%BC%CE%B1%CF%84%CE%B9%CF%83%CE%BC%CF%8C%CF%82>

[9] ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΕΣΩΤΕΡΙΚΩΝ ΚΑΙ ΕΞΩΤΕΡΙΚΩΝ ΧΩΡΩΝ ΤΟΥ ΣΧΟΛΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΚΑΙ ΣΥΓΚΕΚΡΙΜΕΝΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΣΧΟΛΙΚΩΝ ΚΤΙΡΙΩΝ, ΦΥΣΙΚΕΣ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΛΑΖΑΡΙΔΗΣ ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ, ΛΕΓΚΑΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ ΚΟΖΑΝΗ ΙΟΥΝΙΟΣ, 2013

[10][http://www.mlsi.gov.cy/mlsi/dli/dliup.nsf/All/A2B442F4ADA5D942C2257E0C00414C35/\\$file/Odigos%20Poiot%20Esot%20Aera%202013.pdf](http://www.mlsi.gov.cy/mlsi/dli/dliup.nsf/All/A2B442F4ADA5D942C2257E0C00414C35/$file/Odigos%20Poiot%20Esot%20Aera%202013.pdf)

[11] American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH) threshold Limit Values TLV

[12] <https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A1%CE%B1%CE%B4%CF%8C%CE%BD%CE%B9%CE%BF>

[13] <http://www.air-quality.gr/pm.php>

[14] Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών Τμήμα Χημείας: Ένωση του μύγα http://195.134.76.37/chemicals/chem_phthalates.htm

[15] Phthalate Information Center. Phthalates and Your Health. Phthalates and children's toys. (http://www.phthalates.org/yourhealth/childrens_toys.asp)

[16]

https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A6%CE%B8%CE%B1%CE%BB%CE%B9%CE%BA%CE%AD%CF%82_%CE%B5%CE%BD%CF%8E%CF%83%CE%B5%CE%B9%CF%82

[17] L 44, 18.2.2011 Regulation (EU) No 143/2011 of 17 February 2011 amending Annex XIV to Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council on the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals ('REACH')

[18] "Phthalates | Assessing and Managing Chemicals Under TSCA". www.epa.gov. Retrieved 2017-04-07.

[19] Ceresana. "*Plasticizers – Study: Market, Analysis, Trends - Ceresana*". ceresana.com.


[20] CEH: Plasticizers (Report). IHS Markit. July 2015. Retrieved 2017-04-07.

[21] Rudel R, Perovich L (January 2008). "*Endocrine disrupting chemicals in indoor and outdoor air*". *Atmospheric Environment*. **43** (1): 170–81.

[22] <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC1281287/>

[23] Environmental phthalate exposure in relation to reproductive outcomes and other health endpoints in humans Available at:

<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC2775531/>

[24]Rudel R, Perovich L (January 2008). "Endocrine disrupting chemicals in indoor and outdoor air". *Atmospheric Environment*. **43** (1): 170–81. [PMC 2677823](#)  . [PMID 20047015](#). [doi:10.1016/j.atmosenv.2008.09.025](#)

[25]https://ec.europa.eu/health/scientific_committees/emerging/docs/scenihr_o_047.pdf

[26]**Phthalate** metabolites in urine from China, and implications for human exposures

Available at:<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0160412011000560>

[27]<https://academic.oup.com/toxsci/article/55/1/143/1657769/Dose-Dependent-Alterations-in-Androgen-Regulated>

[28]L.L. Aylward, S.M. Hays, M. Gagne, K. Krishnan Derivation of biomonitoring equivalents for di-n-butyl phthalate (DBP), benzylbutyl phthalate (BzBP), and diethyl phthalate (DEP)

[29] http://www.biosyn-oelmek.org/synedria/6o%20synedrio%202010/6osynedrio_files/f8alikoi_esteres&dysfainoli.pdf

[30] Θ. Καστανιάς, Σ. Τοκμακίδης /Η δράση των φθαλικών εστέρων, ως ενδοκρινικών διαταρακτών, στην υγεία του ανθρώπου

[31] SATHYANARAYANA S, KARR CJ, LOZANO P, BROWN E, CALAFAT AM, LIU F ET AL. Baby care products: Possible sources of infant phthalate exposure. *Pediatrics* 2008, 121:e260–e268

[32] ENGEL SM, ZHU C, BERKOWITZ GS, CALAFAT AM, SILVA MJ, MODOVNIK A ET AL. Prenatal phthalate exposure and performance on the Neonatal Behavioral Assessment Scale in a multiethnic birth cohort. *Neurotoxicology* 2009, 30:522–528

[33] ZHU J, PHILLIPS SP, FENG YL, YANG X. Phthalate esters in human milk: Concentration variations over a 6-month postpartum time. *Environ Sci Technol* 2006, 40:5276–5281

[34] MORTENSEN GK, MAIN KM, ANDERSSON AM, LEFFERS H, SKAKKEBAEK NE. Determination of phthalate monoesters in human milk, consumer milk, and infant formula by tandem mass spectrometry (LC-MS-MS). *Anal Bioanal Chem* 2005, 382:1084–1092

- [35] JOHNSON-RESTREPO B, ADDINK R, WONG C, ARCARO K, KANNAN K. Polybrominated diphenyl ethers and organochlorine pesticides in human breast milk from Massachusetts, USA. *J Environ Monit* 2007, 9:1205–1212
- [36] JORISSEN J. Literature review. Outcomes associated with postnatal exposure to polychlorinated biphenyls (PCBs) via breast milk. *Adv Neonatal Care* 2007, 7:230–237
- [37] LATINI G, WITTASSEK M, DEL VECCHIO A, PRESTA G, DE FELICE C, ANGERER J. Lactational exposure to phthalates in Southern Italy. *Environ Int* 2009, 35:236–239
- [38] LATINI G, DE FELICE C, VERROTTI A. Plasticizers, infant nutrition and reproductive health. *Reprod Toxicol* 2004, 19:27–33
- [39] KAVLOCK R, BOECKELHEIDE K, CHAPIN R, CUNNINGHAM M, FAUSTMAN E, FOSTER P ET AL. NTP Center for the Evaluation of Risks to Human Reproduction: Phthalates expert panel report on the reproductive and developmental toxicity of di-n-butyl phthalate. *Reprod Toxicol* 2002, 16:489–527
- [40] LATINI G, WITTASSEK M, DEL VECCHIO A, PRESTA G, DE FELICE C, ANGERER J. Lactational exposure to phthalates in Southern Italy. *Environ Int* 2009, 35:236–239
- [41] WITTASSEK M, WIESMÜLLER GA, KOCH HM, ECKARD R, DOBLER L, MÜLLER J ET AL. Internal phthalate exposure over the last two decades – a retrospective human biomonitoring study. *Int J Hyg Environ Health* 2007, 210:319–333
- [42] HINTON RH, MITCHELL FE, MANN A, CHESCOE D, PRICE SC, NUNN A ET AL. Effects of phthalic acid esters on the liver and thyroid. *Environ Health Perspect* 1986, 70:195–210
- [43] PRICE SC, CHESCOE D, GRASSO P, WRIGHT M, HINTON RH. Alterations in the thyroids of rats treated for long periods with di-(2-ethylhexyl) phthalate or with hypolipidaemic agents. *Toxicol Lett* 1988, 40:37–46
- [44] SUGIYAMA S, SHIMADA N, MIYOSHI H, YAMAUCHI K. Detection of thyroid system-disrupting chemicals using in vitro and in vivo screening assays in *Xenopus laevis*. *Toxicol Sci* 2005, 88:367–374

- [45] PEREIRA C, MAPUSKAR K, VAMAN RAO C. A two-generation chronic mixture toxicity study of Clophen A60 and diethyl phthalate on histology of adrenal cortex and thyroid of rats. *Acta Histochem* 2007, 109:29–36
- [46] MORREALE DE ESCOBAR G. The role of thyroid hormone in fetal neurodevelopment. *J Pediatr Endocrinol Metab* 2001, 14(Suppl 6):1453–1462
- [47] HADDOW JE, PALOMAKI GE, ALLAN WC, WILLIAMS JR, KNIGHT GJ, GAGNON J ET AL. Maternal thyroid deficiency during pregnancy and subsequent neuropsychological development of the child. *N Engl J Med* 1999, 341:549–555
- [48] SATHYANARAYANA S. Phthalates and children's health. *Curr Probl Pediatr Adolesc Health Care* 2008, 38:34–49
- [49] SILVA MJ, BARR DB, REIDY JA, MALEK NA, HODGE CC, CAUDILL SP ET AL. Urinary levels of seven phthalate metabolites in the US population from the National Health and Nutrition Examination Survey (NHANES) 1999–2000. *Environ Health Perspect* 2004, 112:331–338
- [50] HAUSER R, MEEKER JD, SINGH NP, SILVA MJ, RYAN L, DUTY S ET AL. DNA damage in human sperm is related to urinary levels of phthalate monoester and oxidative metabolites. *Hum Reprod* 2007, 22:688–695
- [51] ZHANG YH, ZHENG LX, CHEN BH. Phthalate exposure and human semen quality in Shanghai: A cross-sectional study. *Biomed Environ Sci* 2006, 19:205–209
- [52] SWAN SH. Fetal and postnatal environmental exposures and reproductive health effects in the male: Recent findings. *Fertil Steril* 2008, 89(Suppl 2):e45
- [53] TRAVISON TG, ARAUJO AB, O'DONNELL AB, KUPELIAN V, MCKINLAY JB. A population-level decline in serum testosterone levels in American men. *J Clin Endocrinol Metab* 2007, 92:196–202
- [54] PERHEENTUPA A, LAATIKAINEN T, VIERULA M, SKAKKEBAEK NE, ANDERSSON AM, TOPPARI T. Clear birth cohort effect in serum testosterone and SHBG levels in Finnish men. *Endocrine Society Meeting, Boston, 2006, abstract OR22–23*
- [55] CARLSEN E, GIWERCMAN A, KEIDING N, SKAKKEBAEK NE. Evidence for decreasing quality of semen during past 50 years. *Br Med J* 1992, 305:609–613

- [56] NATIONAL TOXICOLOGY PROGRAM CENTER FOR THE EVALUATION OF RISKS TO HUMAN REPRODUCTION. Final CERHR expert panel reports on 7 phthalate esters. Sciences International Inc, Alexandria, VA, 2003
- [57] VIRTANEN HE, RAJPERT-DE MEYTS E, MAIN KM, SKAKKEBAEK NE, TOPPARI J. Testicular dysgenesis syndrome and the development and occurrence of male reproductive disorders. *Toxicol Appl Pharmacol* 2005, 207(Suppl 2):501–505;
- [58] PAULOZZI LJ. International trends in rates of hypospadias and cryptorchidism. *Environ Health Perspect* 1999, 107:297–302
- [59] SHARPE RM. Hormones and testis development and the possible adverse effects of environmental chemicals. *Toxicol Lett* 2001, 120:221–232
- [60] DUTY SM, SINGH NP, SILVA MJ, BARR DB, BROCK JW, RYAN L ET AL. The relationship between environmental exposures to phthalates and DNA damage in human sperm using the neutral comet assay. *Environ Health Perspect* 2003, 111:1164–1169
- [61] HAUSER R, MEEKER JD, DUTY S, SILVA MJ, CALAFAT AM. Altered semen quality in relation to urinary concentrations of phthalate monoester and oxidative metabolites. *Epidemiology* 2006, 17:682–691
- [62] PANT N, SHUKLA M, KUMAR PATEL D, SHUKLA Y, MATHUR N, KUMAR GUPTA Y ET AL. Correlation of phthalate exposures with semen quality. *Toxicol Appl Pharmacol* 2008, 231:112–116
- [63] STAHLHUT RW, VAN WIJNGAARDEN E, DYE TD, COOK S, SWAN SH. Concentrations of urinary phthalate metabolites are associated with increased waist circumference and insulin resistance in adult US males. *Environ Health Perspect* 2007, 115:876–882
- [64] HATCH EE, NELSON JW, QURESHI MM, WEINBERG J, MOORE LL, SINGER M ET AL. Association of urinary phthalate metabolite concentrations with body mass index and waist circumference: A cross-sectional study of NHANES data, 1999–2002. *Environ Health* 2008, 7:27
- [65] HOPPIN JA, ULMER R, LONDON SJ. Phthalate exposure and pulmonary function. *Environ Health Perspect* 2004, 112:571–574

- [66] MAGLIOZZI R, NARDACCI R, SCARSELLA G, DI CARLO V, STEFANINI S. Effects of the plasticiser DEHP on lung of newborn rats: Catalase immunocytochemistry and morphometric analysis. *Histochem Cell Biol* 2003, 120:41–49
- [67] KIMBER I, DEARMAN RJ. An assessment of the ability of phthalates to influence immune and allergic responses. *Toxicology* 2010, 271:73–82
- [68] <http://ikee.lib.auth.gr/record/126707/files/GRI-2011-6810.pdf>
- [69] Μαρία Ε. Διαλυτά Υποκατάστατα φθαλικών εστέρων στα καλλυντικά προϊόντα, Τμήμα Αισθητικής και Κοσμητολογίας, Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Αθήνας, Αιγάλεω, Αθήνα, Ελλάς
- [70] https://en.wikipedia.org/wiki/Diethyl_phthalate
- [71] https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/diethyl_phthalate
- [72] https://en.wikipedia.org/wiki/Benzyl_butyl_phthalate
- [73] https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Benzyl_butyl_phthalate
- [74] https://en.wikipedia.org/wiki/Dibutyl_phthalate
- [75] https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/dibutyl_phthalate
- [76] [https://en.wikipedia.org/wiki/Bis\(2-ethylhexyl\)_phthalate](https://en.wikipedia.org/wiki/Bis(2-ethylhexyl)_phthalate)
- [77] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/dehp>
- [78] https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Dioctyl_phthalate
- [79] https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Dimethyl_phthalate
- [80] https://en.wikipedia.org/wiki/Dimethyl_phthalate
- [81] Guo, Y. and Kannan, K. (2011) Comparative assessment of human exposure to phthalate esters from house dust in China and the United States, *Environ. Sci. Technol.*, 45, 3788–3794.
- [82] Phthalates in indoor dust in Kuwait: implications for non-dietary human exposure, Gevao, Al-Ghadban, Bahloul, Uddin, Zafar

[83] Occurrence in phthalates and musk fragrances in indoor air and dust from apartments and kindergartens in Berlin, Fromme, Lahrz, Piloty, Gebhart, Oddoy, Rüden

[84] Endocrine disrupting compounds in the atmosphere of the urban area of Thessaloniki, Greece. M. Salapasidou, C. Samara, D Voutsas. Atmospheric Environment 45(2011) 3720-3729

[85] Phthalates in house dust. M. Abb, T Heinrich, E. Sorkau, W. Lorenz. Environment International 35 (2009) 965-970

[86] «Χημικό Εργαστήριο,» [Ηλεκτρονικό]. Available: <http://chimikoergastirio.blogspot.gr>

[87] «Agilent Technologies, Inc., επίσημη ιστοσελίδα,» [Ηλεκτρονικό]. Available: <http://www.agilent.com>.

[88]

<https://books.google.gr/books?id=XuN7CwAAQBAJ&pg=PA47&lpg=PA47&dq=ultrasonic+bath+phthalates+google+book&source=bl&ots=d90RLZquss&sig=9Go6f8mwoxρDN4tUzkWNpGbeNQc&hl=el&sa=X&ved=0ahUKEwi9-7HCiJPXAhUKbVAKHZz-CL8Q6AEIJjAA#v=onepage&q=ultrasonic%20bath%20phthalates%20google%20book&f=false>

[89] <https://en.wikipedia.org/wiki/Phthalate>