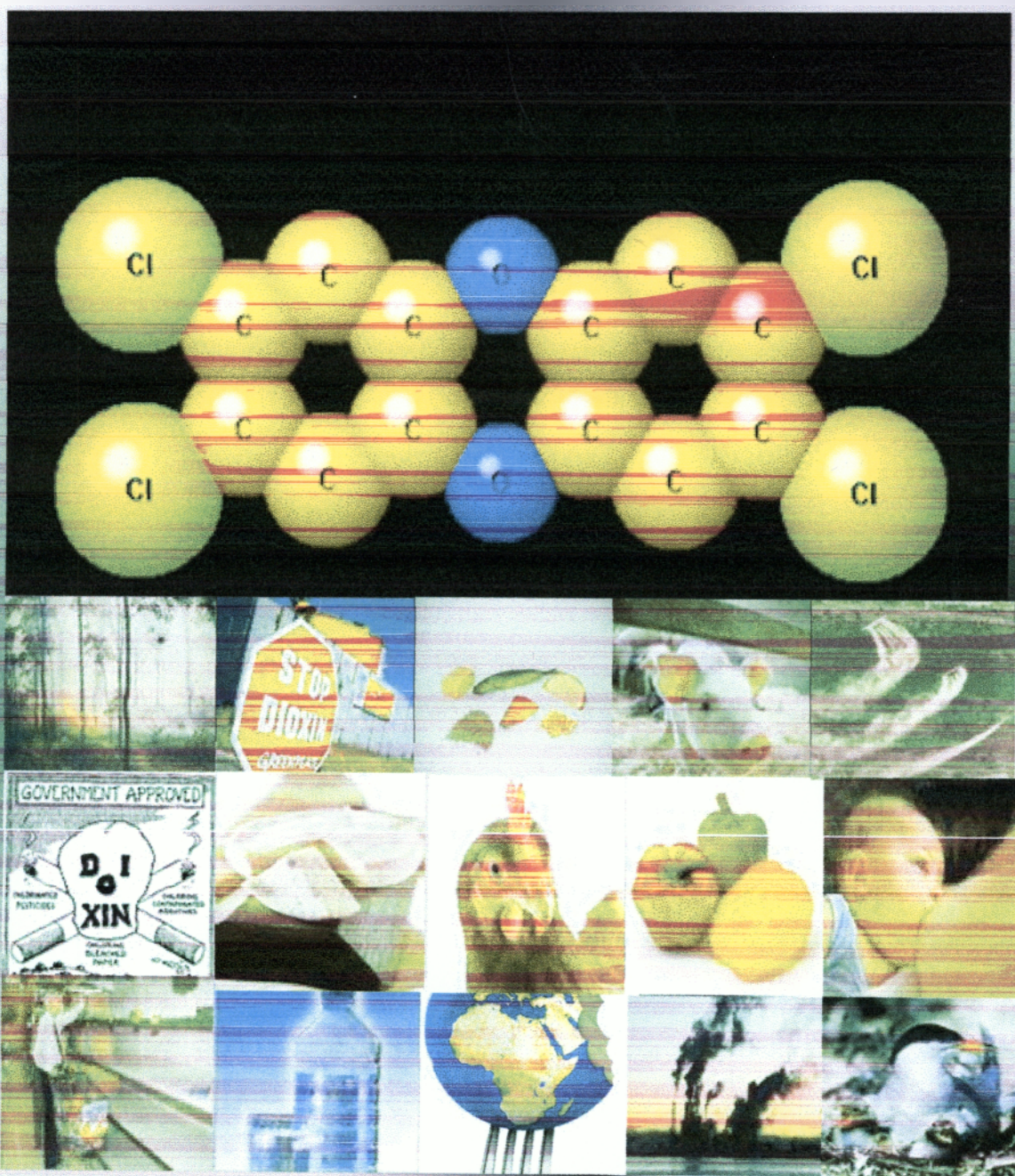


2009-2010

Θέμα πτυχιακής εργασίας: «Εντοπισμός,
Ανίχνευση & Εκτίμηση της Επικινδυνότητας
Παρουσίας Διοξινών σε Τρόφιμα»

Πανταζής Κυριάκος 2003-216

ΣΤΕΓ - ΤΕΓΕΠ



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο

ΓΕΝΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΗΚΑ ΔΙΟΞΙΝΩΝ

<u>1.1 Τι είναι οι διοξίνες</u>	<u>1</u>
<u>1.2 Αίτια έκλυσης διοξινών</u>	<u>3</u>

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο

ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΔΙΟΞΙΝΩΝ

<u>2.1.Πηγές παραγωγής διοξινών</u>	<u>5</u>
<u>2.2 Συγκέντρωση διοξινών και ανεκτά όρια πρόσληψης</u>	<u>8</u>

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο

ΟΙ ΔΙΟΞΙΝΕΣ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

<u>3.1 Μεταφορά διοξινών στις τροφικές αλυσίδες</u>	<u>11</u>
<u>3.2 Οι διοξίνες στο περιβάλλον και στο σώμα</u>	<u>12</u>
<u>3.3 Χρόνος ζωής διοξινών</u>	<u>13</u>

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο

ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΔΙΟΞΙΝΩΝ ΣΤΗΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΗ ΥΓΕΙΑ

<u>4.1 Τρόποι έκθεσης του ανθρώπου σε διοξίνες</u>	<u>14</u>
<u>4.2 Οι διοξίνες στον οργανισμό</u>	<u>14</u>
<u>4.3 Η επικινδυνότητα της συσσώρευσης των διοξινών στον ανθρώπινο οργανισμό</u>	<u>16</u>
<u>4.4 Διοξίνες και μητρικό γάλα</u>	<u>18</u>

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο

ΤΡΟΠΟΙ ΑΝΤΙΜΕΤΩΠΙΣΗΣ

<u>5.1 Μείωση διοξινών στο περιβάλλον</u>	<u>20</u>
<u>5.2 Μείωση διοξινών στον ανθρώπινο οργανισμό</u>	<u>20</u>

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6°

ΤΡΟΠΟΙ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗΣ

<u>6.1 Μέθοδοι προσδιορισμού των διοξινών</u>	<u>22</u>
<u>6.1.1 Δειγματοληψία</u>	<u>22</u>
<u>6.1.1^α Ανάλυση δείγματος</u>	<u>22</u>
<u>6.1.3 Χρωματογραφική ανάλυση</u>	<u>24</u>
<u>6.1.2 Προκατεργασία δείγματος</u>	<u>24</u>
<u>6.2 Απομάκρυνση των διοξινών και φουρανίων</u>	<u>25</u>
<u>6.3 Επίπεδα διοξινών σε δείγματα τροφίμων στην ελληνική αγορά.</u>	<u>27</u>
<u>6.4. Εισαγωγή δείγματος</u>	<u>27</u>

6.5 Υλικά και μέθοδοι

<u>6.5.1. Δειγματοληψία</u>	<u>28</u>
<u>6.5.2 Εκχύλιση</u>	<u>29</u>
<u>6.5.3 Χρωματογραφία Άνθρακα</u>	<u>31</u>
<u>6.5.4 Χρωματογραφία Αλούμινας</u>	<u>33</u>
<u>6.5.5. Ενόργανη Ανάλυση</u>	<u>34</u>
<u>6.5.6 Αποτελέσματα</u>	<u>35</u>
<u>6.5.7 Αποτελέσματα</u>	<u>35</u>
<u>6.5.8 Γάλα και γαλακτοκομικά προϊόντα</u>	<u>36</u>
<u>6.5.9 Κρέας και πουλερικά</u>	<u>36</u>
<u>6.5.10. Ψάρια και τα ιχθυέλαια</u>	<u>37</u>
<u>6.5.11 Λάδι δείγματα, τα αυγά</u>	<u>37</u>
<u>6.5.12 Φρούτα, λαχανικά, ρύζι</u>	<u>37</u>

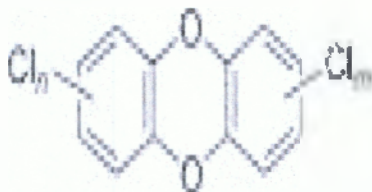
<u>Συμπεράσματα</u>	<u>38</u>
----------------------------	------------------

<u>Βιβλιογραφία</u>	<u>39</u>
----------------------------	------------------

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο

ΓΕΝΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΗΚΑ ΔΙΟΞΙΝΩΝ

1.1 Τι είναι οι διοξίνες



«Διοξίνες» είναι ένας γενικός όρος ο οποίος περιλαμβάνει δύο μεγάλες ομάδες χημικών ενώσεων: τις διοξίνες και τα φουράνια. Γενικά ο όρος 'διοξίνη' περιγράφει πάνω από

200 χημικές οργανικές ουσίες με παραπλήσια χημική δομή κ βιολογικά αποτελέσματα και χρησιμοποιείται για την οικογένεια των χλωριωμένων αρωματικών υδρογονανθράκων συμπεριλαμβανομένων και των πολυχλωριωμένων διβενζο-π-διοξινών και φουρανίων.

Είναι λιπόφιλες ενώσεις, αδιάλυτες στο νερό, διαλυτές και στο ζωικό λίπος, έχουν θερμική σταθερότητα (μέχρι και 700°C), σταθερότητα στην επίδραση χημικών αντιδραστηρίων (οξέων, βάσεων, οξειδωτικών, αναγωγικών), ανθεκτικότητα στην φωτόλυση και στην υδρόλυση σε κανονικές συνθήκες περιβάλλοντος, και τέλος είναι άχρωμες και άοσμες τρικυκλικές αρωματικές οργανικές ενώσεις οι οποίες περιέχουν άνθρακα, υδρογόνο, οξυγόνο και χλώριο.

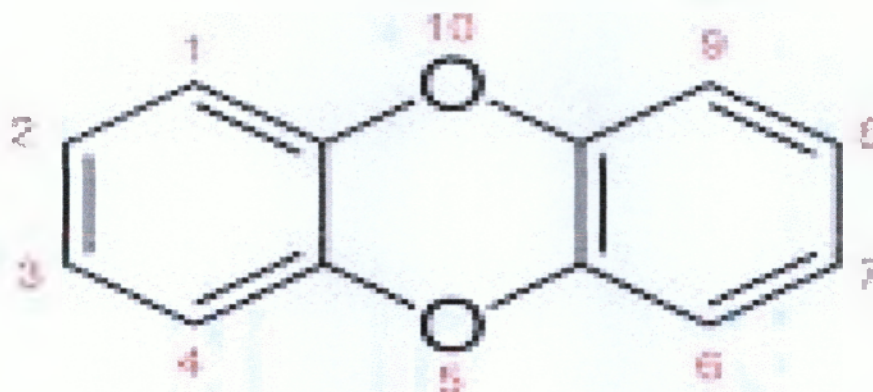
Όπως αναφέρθηκε παραπάνω σημαντικό χαρακτηριστικό των διοξινών είναι η λιποφιλή τους ιδιότητα, με αποτέλεσμα να παρουσιάζουν χαμηλές συγκεντρώσεις στο νερό και υψηλές συγκεντρώσεις στα σωματίδια οργανικής ύλης. Στην ιδιότητα αυτή οφείλεται και η παρουσία διοξινών στις τροφικές αλυσίδες και στην ανθρώπινη διατροφή. Οι διοξίνες καταστρέφονται σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 800°C, όμως στις καύσεις που γίνονται σε πιο χαμηλές θερμοκρασίες όπου ενώνονται ο άνθρακας με το χλώριο παρασκευάζονται πολλά ισομερή των διοξινών.
(<http://www.xhmikos.gr/Maios.99.htm>)

Οι διαφορές μεταξύ των διοξινών εντοπίζονται στην θέση και στον αριθμό των ατόμων του χλωρίου στο μόριο τους. Τα ισομερή των διοξινών έχουν διαφορές στον βαθμό τοξικότητάς τους. Μερικά από αυτά ανήκουν στις πιο επικίνδυνες τοξικές ουσίες, έτσι ακόμα και οι πολύ μικρές συγκεντρώσεις τους του μεγέθους των 10-12g/m³ στον αέρα πρέπει να μετρώνται, για να είναι αποτελεσματική η παρακολούθηση των κινδύνων που απειλούν την ανθρώπινη υγεία (Calow, 1999). Είναι ενώσεις αρκετά σταθερές και παραμένουν στο περιβάλλον πολλά χρόνια. Στο

περιβάλλον έχουν διάρκεια ζωής ένα χρόνο, στο χώμα δέκα χρόνια, στο ανθρώπινο σώμα από μερικούς μήνες έως και αρκετά χρόνια.

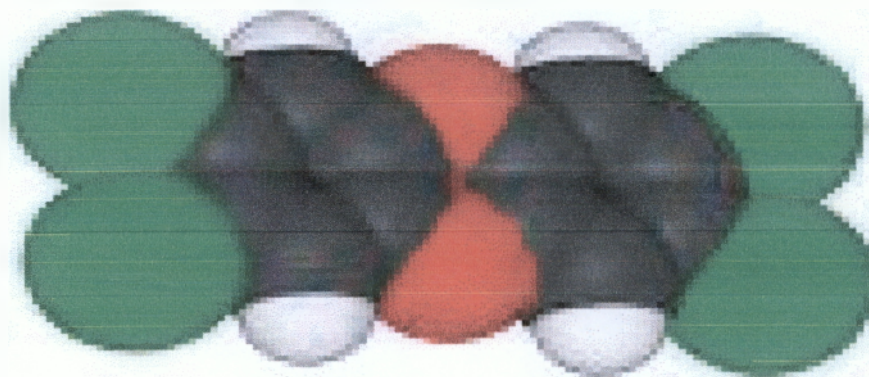
Οι διοξίνες είναι πολύ σταθερές χημικές ουσίες, αντιστέκονται στη φυσική διαδικασία της διάσπασης-αποδόμησης για εξαιρετικά μακριές χρονικές περιόδους. Το αμερικάνικο γραφείο προστασίας του περιβάλλοντος, EPA, υπολογίζει ότι η ημιζωή των διοξινών στο χώμα είναι 10 έως 30 έτη. Αντί της αποδόμησης, ακόμη και τα μικρά ποσά διοξινών που εκπέμπονται στο περιβάλλον, ενισχύουν τα συνολικά επίπεδα που με την πάροδο του χρόνου αυξάνονται. Το αποτέλεσμα είναι η συσσώρευση διοξινών στο περιβάλλον. Οι πολικές αρκούδες, οι φάλαινες, άλλα ζώα και οι άνθρωποι, ακόμη και στις πιο απομακρυσμένες περιοχές φέρουν υψηλές συγκεντρώσεις διοξινών στους οργανισμούς τους, φανερό παράδειγμα είναι η ανίχνευση διοξινών σε περιοχές του αρκτικού κύκλου (πηγή: άρθρο Reuters)

Οι διοξίνες αποτελούνται από δύο δακτυλίους βενζολίου ενωμένους με δύο γέφυρες οξυγόνου. Όλες οι διοξίνες PCDDs (Polychlorinated dibenzo-p-dioxins) έχουν την ίδια χημική διάταξη με 2 έως 8 άτομα χλωρίου, οι διάφοροι πιθανοί συνδυασμοί δίνουν 75 διαφορετικές ενώσεις διοξινών. Οι διοξίνες έχουν το μοριακό τύπο $C_{12}H_{(8-n)}O_2Cl_n$ όπου $n \geq 2$.



Στις θέσεις 1 έως 9 βρίσκονται ενωμένα ένα ή περισσότερα μόρια χλωρίου. Από την χημική τους δομή και μόνο ήδη τα μόρια αυτά ακούγονται επιβλαβή για την υγεία. Το όνομα διοξίνη χρησιμοποιείται για την οικογένεια των χημικών ενώσεων που συνδέονται δομικά και χημικά όπως πολυχλωρο-διβενζο-παρα-διοξίνες (PCDDs), πολυχλωρο-διβενζο-φουρανες (PCDFs) και πολυχλωρο-μπιφαινυλια (PCBs). Έχουν αναγνωριστεί γύρω στις 419 ενώσεις αλλά μόνο οι 30 έχουν τοξικότητα με το TCDD να είναι το πιο τοξικό. Η τοξικότητα συγκεκριμένων συνθέσεων που περιέχουν

διοξίνες γενικά εκφράζονται με όρο τοξικά ισοδύναμο με την 2,3,7,8-TCDD (I-TEQ, Toxicity Equivalent). Οι διοξίνες ανήκουν σε μια επικίνδυνη ομάδα χημικών ουσιών γνωστή ως οργανικοί μολυντές. (Τυρπένου, 2000)



1.2 Αίτια έκλυσης διοξινών

Η εμφάνιση και η διόγκωση του προβλήματος οφείλεται σε μια σειρά αιτιών. Η κύρια αιτία έκλυσης διοξινών από τα καίόμενα απορρίμματα είναι η παρουσία χλωρίου σε αυτά. Μια σημαντική, αν όχι η σημαντικότερη, πηγή χλωρίου είναι τα πλαστικά PVC (πολυβινυλοχλωριδίου). Μάλιστα, χιλιάδες τόνοι αυτού του τύπου πλαστικών καταλήγουν κάθε χρόνο στις χωματερές με την μορφή φιαλών νερού, σωλήνων, καλωδίων, μπουκαλιών κτλ. Σύμφωνα, μάλιστα και με την Greenpeace, μόνο οι φιάλες εμφιαλωμένου νερού που καταλήγουν κάθε χρόνο στις χωματερές ξεπερνούν τους 4.000 τόνους. Οι επιστημονικές έρευνες μέχρι τώρα έχουν δείξει ότι προκαλούν:

- ο δερματικές παθήσεις
- ο ηπατικές βλάβες
- ο εξασθένηση του ανοσοποιητικού συστήματος
- ο επηρεασμό της γονιμότητας, του νευρικού συστήματος,
- ο διαταραχές κατά την ανάπτυξη
- ο διαταραχές συμπεριφοράς απογόνων
- ο αύξηση των ποσοστών καρκίνου σε ενήλικες που έχουν εκτεθεί σε μεγάλες ποσότητες διοξινών για πολλά χρόνια.

Βιοχημικές έρευνες έχουν δείξει πως οι διοξίνες μπορούν να διαπεράσουν τη μεμβράνη των κυττάρων και να αλλάξουν τη δράση των γονιδίων που ρυθμίζουν τη διαδικασία της ανάπτυξης. Σε πειραματόζωα η έκθεση σε διοξίνες, της τάξης των λίγων τρισεκατομμυριοστών του γραμμαρίου, έχει προκαλέσει ευρύ φάσμα τοξικολογικών επιπτώσεων. Χαρακτηριστικό των διοξινών είναι ότι πρόκειται για ρύπο που βιοσυσσωρεύεται, δηλαδή δε φεύγει από τον οργανισμό, αλλά κάθε νέα ποσότητα που προσλαμβάνουμε προστίθεται, δηλητηριάζοντάς τον περισσότερο. Η δράση τους δηλαδή είναι αθροιστική και οι βλάβες που προκαλούν εμφανίζονται μετά από κάποια χρόνια.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο

ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΔΙΟΞΙΝΩΝ

2.1.Πηγές παραγωγής διοξινών

Όσον αφορά τις πηγές παραγωγής διοξινών, οι διοξίνες είναι κυρίως παραπροϊόντα από βιομηχανικές διαδικασίες, όταν ελεύθερα άτομα χλωρίου ενώνονται με υδρογονάνθρακες και σχηματίζονται οργανικές ύλες (πλαστικά, διαλύτες, φυτοφάρμακα), αλλά μπορούν να προκύψουν και από φυσικές διαδικασίες όπως εκρήξεις ηφαιστείων και πυρκαγιές δασών. Αυτά τα σύμπλοκα είναι επίσης άχρηστα παραπροϊόντα που συντίθενται όταν θερμικές επεξεργασίες παράγουν οργανικές ουσίες που περιέχουν χλωρίνη.

Οι κύριες πηγές εκπομπής των διοξινών είναι:

- Οι μεταλλουργικές εγκαταστάσεις επεξεργασίας σιδήρου και χαλκού
- Οι εγκαταστάσεις καύσης σκουπιδιών
- Οι κλίβανοι αποτέφρωσης νοσοκομείων
- Οι χημικές βιομηχανίες παραγωγής παρασιτοκτόνων ουσιών
- Οι βιομηχανίες που εφαρμόζουν μεθόδους λεύκανσης χαρτοπολτού με χλώριο
- Μέσω των διαδικασιών της διαχείρισης των στερεών αποβλήτων με ιδιαίτερη σημασία στη διαδικασία της ανακύκλωσης της οποίας οι εκπομπές των ρυπαντών αυτών προς το περιβάλλον είναι πολύ μεγάλες
- Οι εξατμίσεις των αυτοκινήτων
- Η καύση του κάρβουνου

Η μεγαλύτερη πηγή εκπομπής των διοξινών στο περιβάλλον είναι τα εργοστάσια κατασκευής πλαστικών PVC (polyvinyl chloride). Αλλού υποστηρίζεται ότι το 95% των εκπομπών διοξίνης προέρχεται από την καύση χλωριωμένων απορριμμάτων (Pat Costner-> χημικός, www.greenpeace.org/~toxics/reports/dioxelim).

Οι διοξίνες είναι άχρηστα παραπροϊόντα μιας μεγάλης ομάδας διεργασιών, δεν έχουν παραχθεί ποτέ απευθείας αλλά σχηματίζονται κυρίως ως παραπροϊόντα διάφορων παραγωγικών και φυσικών χημικών διεργασιών όπως τήξη, λεύκανση του

πολτού του χαρτιού, παραγωγή εντομοκτόνων και φυτοφαρμάκων, παραγωγή χλωρίνης, καύση και αποτέφρωση απορριμμάτων, καύση βενζίνης, πετρελαίου, ξύλου και κατά την διάρκεια πυρκαγιών.

Αλλά και οι εγκαταστάσεις αποτέφρωσης, οι βιομηχανίες σιδήρου, τσιμέντου και άλλες αποτελούν σημαντικές πηγές εκπομπής διοξινών και φουρανίων στο περιβάλλον. Ακόμα εκπέμπονται από τα αυτοκίνητα κατά 5,5%, τις βιομηχανίες μετάλλων κατά 5,2%, τις αποτεφρώσεις κατά 0,15% και από όλες τις φυσικές πηγές πάνω από 80%.

Οι πηγές αλλά και το ποσοστό συνεισφοράς εκπομπών των διοξινών στις Η.Π.Α. αναγράφονται στον πίνακα 2.1 .

Οι φωτιές των δασών ανήκουν στις φυσικές πηγές διοξινών και προκαλούν τη δημιουργία τους με εκτιμήσεις που ποικίλλουν από μερικά γραμμάρια έως αρκετά κιλά το χρόνο. Από τα δεδομένα πρόσφατης έρευνας εκτιμάται ότι η παγκόσμια ετήσια εκπομπή των ολικών PCDDs/PCDFs από τις κυριότερες βιομηχανικές πηγές ανέρχεται σε 3000kg ανά χρόνο. Σε επίπεδο απελευθέρωσης διοξινών στο περιβάλλον τα στερεά απόβλητα είναι το χειρότερο μέσο εξαιτίας της μειωμένης καύσης.

Οι διοξίνες απαντώνται, στον αέρα, στο έδαφος και στα ιζήματα θαλασσών, ποταμών και στις υπόλοιπες φυσικές υδάτινες μορφές. Η παρουσία διοξινών στον αέρα οφείλεται στις εκπομπές από πηγές ρύπων, στο έδαφος η παρουσία τους οφείλεται στους μηχανισμούς εναπόθεσης από τον αέρα και στη χρήση ουσιών επιβαρυνμένων με διοξίνες (π.χ. φυτοφάρμακα).

ΠΙΝΑΚΑΣ 2.1

Πηγή: US EPA (May, 2000 update October 19, 2000). Inventory of Sources of Dioxin in the US)

Παρουσία της διαχρονικής εκπομπής των διοξινών (a-TEQ) στις Η.Π.Α.						
Κατηγορία	1987	% Σύνολο	1995	% Σύνολο	2002/4	% Σύνολο
1. Καύση-αποτέφρωση:						
Αστικών στερεών αποβλήτων	8,877	77	1,250	71	12	32
Νοσοκομειακών Αποβλήτων	2,590	22	488	27	7	18
Αποβλήτα των αποχετεύσεων	6	0,05	14	0,84	14	39
Επικίνδυνων αποβλήτων	5	0,04	5	0,33	3	9
Σύνολο καύσεων-αποτεφρ.	11,478	82	1,758	54	37	3
2. Πρόχειρη καύση σκουπιδιών σε βαρέλια	604	4	628	19	628	56
3. Επεξεργασία – λιώσιμο μετάλλων	955	6	301	9	35	3
4. Τσιμεντοβιομηχανίες	131	0.94	173	5	25	2
5. Απόθεση αποβλήτων των αποχετεύσεων έδαφος	76	0,55	76	2	76	6
6. Επεξεργασία χαρτιού – χαρτοπολιός	372	2,67	23	0,71	15	1
7. Εγκαταστάσεις καύσης κάρβουνου	50	0,36	60	1	60	5
8. Καύση ξύλου στην βιομηχανία	26	0,19	27	0,85	27	2
9. Καύση ξύλου για οικιακή χρήση	89	0,64	62	1	62	5
10. Μηχανές καύσης πετρελαίου	27	0,20	35	1	35	3
11 Άλλα	137	0.98	103	3	100	9
ΣΥΝΟΛΟ	13,949	100	3,252	100	1,106	100

Σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή Έρευνα για τις διοξίνες (European Dioxin Inventory Report), υπολογίζεται ότι στην Ευρώπη το 62% των συνολικών εκπομπών διοξινών στον αέρα από βιομηχανικές πηγές είναι:

- ο Αποτεφρωτήρες αστικών απορριμμάτων
- ο Αποτεφρωτήρες νοσοκομείων
- ο Βιομηχανικές εγκαταστάσεις και κυρίως της μεταλλευτικής βιομηχανίας
(<http://europa.eu.int/comm/enviroment/dioxin>)

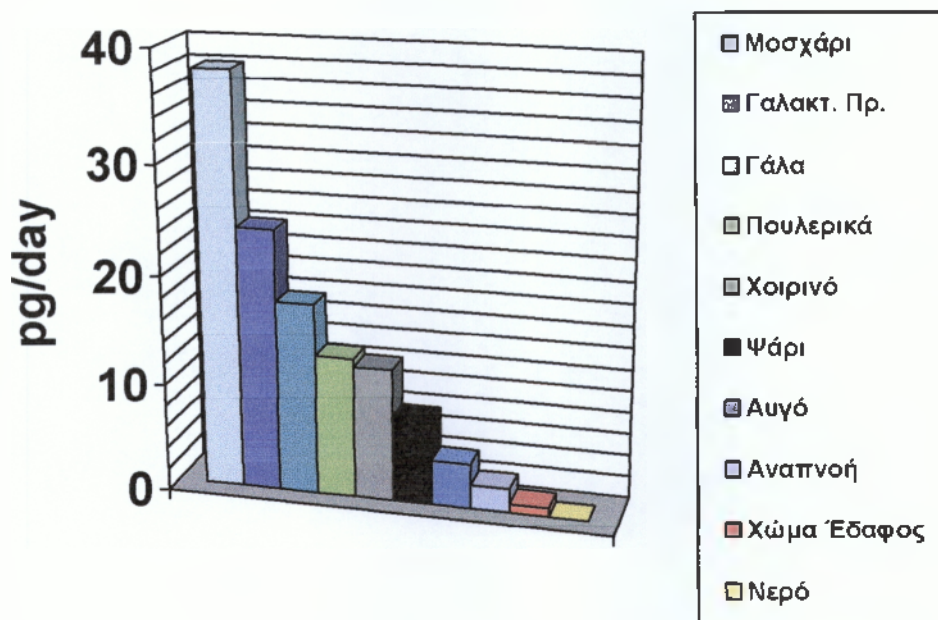
Το υπόλοιπο 38% των διοξινών στον αέρα εν μέρει προέρχεται από άλλες βιομηχανικές δραστηριότητες, κυρίως όμως προέρχεται από ανεξάρτητες με την βιομηχανία πηγές όπως:

- ο Οικιακές εγκαταστάσεις θέρμανσης (κυρίως οι καυστήρες ξύλων)
- ο Ατυχήματα με πυρκαγιές
- ο Το κυκλοφοριακό επιβαρύνει με τις εκπομπές από τα αυτοκίνητα

2.2 Συγκέντρωση διοξινών και ανεκτά όρια πρόσληψης

Οι διοξίνες βρίσκονται σε όλα τα μέσα, αέρας, νερό, χώμα και φαγητό, κυρίως γαλακτοκομικά προϊόντα, κρέας, ψάρια και οστρακοειδή. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις βρίσκονται στο έδαφος και στα ζώα. Σύμφωνα με τον ΕΡΑ το 97,5% των διοξινών το παίρνουμε από την τροφική αλυσίδα από τα προϊόντα κρέατος και τα γαλακτοκομικά. Κάθε μέρα που τρώμε έχει υπολογιστεί ότι παίρνουμε 119pg, σε φυσιολογικά επίπεδα. Στη μελέτη του ΕΡΑ του 1994 έχει υπολογιστεί ότι μέσω της διατροφής ο οργανισμός επιβαρύνεται κατά 13 ng/Kg, νανογραμμάρια ανά κιλό σωματικού βάρους, κατά μέσο όρο.

Σύνολο ημερήσιας πρόσληψης διοξινών: 119 pg/day



Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις διοξινών απαντώνται στα λιπαρά τρόφιμα όπως το συκώτι και τα λιπαρά τρόφιμα. Οι βασικές πηγές διοξινών μέσω διατροφής είναι το κρέας, τα προϊόντα κρέατος, το γάλα και τα γαλακτοκομικά προϊόντα (Editorial Footnote, dated 17 November 2001, UK FSA Statement on Lowering of tolerable daily intake).

Η ανεκτή ημερήσια πρόσληψη TDI (totalrable daily intake-> ανεκτή ημερήσια πρόσληψη), των 10 pg TEQ/kg για τη διοξίνη 2.3.7.8 – TCDD συστήθηκε από μια ομάδα εμπειρογνομόνων που συγκλήθηκε από το περιφερειακό γραφείο του Παγκόσμιου Οργανισμού Υγείας για την Ευρώπη (World Health Organisation, Regional Office for Europe) το 1990. Αυτό έχει επικυρωθεί από την Βρετανική Επιτροπή Τοξικότητας των Χημικών στα Τρόφιμα το 1995, η οποία επίσης κατέληξε στο συμπέρασμα ότι αυτό το επίπεδο TDI μπορεί να εφαρμοστεί στα μίγματα διοξινών και του PCBs.

TDI είναι το μέγιστο ποσό ενός μολυσματικού παράγοντα, ο οποίος μπορεί να καταναλωθεί κάθε μέρα κατά την διάρκεια της ζωής ενός ατόμου χωρίς πρόκληση οποιασδήποτε ζημιάς. Υπάρχουν παράγοντες ασφάλειας που στηρίζονται σε TDIs. Το

TDI τίθεται χρησιμοποιώντας μια προληπτική προσέγγιση και υπερβαίνοντας το όριο διαβρώνει το περιθώριο ασφάλειας αλλά δεν οδηγεί απαραίτητως σε κάποιον κίνδυνο για την υγεία.

Δεν υπάρχει απόλυτη βεβαιότητα για το αποδεκτό όριο διοξίνης στον ανθρώπινο οργανισμό. Το αποδεκτό όριο είναι 10 πικογραμμάρια ανά γραμμάριο. Επίσης δεν υπάρχει «θανατηφόρος δόση», ούτε αντίδοτο, αλλά και η μικρότερη ποσότητα μπορεί να προκαλέσει καταστροφές και το σώμα μας δεν μπορεί να αμυνθεί. Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι ακόμη και με την κατανάλωση τροφίμων με τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις διοξινών δεν έχει παρατηρηθεί άμεση επίδραση στην υγεία. Οι πιθανοί κίνδυνοι προέρχονται από την μακροπρόθεσμη έκθεση. Η διοξίνη εγκαθίσταται στον λιπώδη ιστό για χρόνια, και αποβάλλεται παρα πολύ αργά.

Μετά την αναθεώρηση από το Γραφείο Προτύπων Τροφίμων (FSA-> Food Standards Agency), η Επιτροπή της Τοξικότητας (Committee on Toxicity) έχει συστήσει τη μείωση της ανεκτής ημερήσιας πρόσληψης (tolerable daily intake, TDI), από 10 pg TEQ/kg ανά ημέρα σε 2pg TEQ/kg ανά ημέρα. Τα επίπεδα αυτά είναι σύμφωνα με τις πρόσφατες διεθνείς και ευρωπαϊκές ειδικές επιτροπές και έχουν σαν στόχο να προωθήσουν τη μείωση των διοξινών στο περιβάλλον διεθνώς (FSA, PCBs and dioxins).

Όσον αφορά τα ζώα είχαν ανιχνευτεί διοξίνες στα κοτόπουλα Βελγίου. Οι διοξίνες στα κοτόπουλα Βελγίου (ορισμένων ορνιθοτροφείων) πέρασαν με τις ζωοτροφές μιας ή δύο συγκεκριμένων και γνωστών εταιρειών. Δεν είναι γνωστό για το πως βρέθηκαν σε αυτές τις ζωοτροφές και είναι υποχρέωση των βελγικών αρχών και των αρχών της Ευρωπαϊκής Ένωσης να ερευνήσουν αυτές τις συγκεκριμένες εστίες παραγωγής και συσσώρευσης διοξινών. Εικάζεται ότι στα κατάλοιπα σφαγείων (έντερα, πόδια, κεφάλια, ακόμη και κόπρανα) που συνήθως και ακινδύνως χρησιμοποιούνται για την παραγωγή ζωοτροφών, χρησιμοποιήθηκαν άγνωστες λιπαρές ουσίες σε άγνωστες επίσης διαδικασίες παραγωγής, π.χ. σε κλιβάνους με πολύ υψηλές θερμοκρασίες.

Πολύ χαμηλότερες συγκεντρώσεις περιέχονται στο νερό και στον αέρα. Εκτεταμένες αποθήκες αποβλήτων εργαστηριακών λαδιών με υψηλές συγκεντρώσεις διοξινών βρίσκονται παντού στον κόσμο. Η μακρόχρονη αποθήκευση μπορεί να οδηγήσει σε απελευθέρωση διοξίνης και μόλυνση των τροφίμων και των ανθρώπων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο

ΟΙ ΔΙΟΞΙΝΕΣ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

3.1 Μεταφορά διοξινών στις τροφικές αλυσίδες

Οι φυσικοχημικές ιδιότητες των διοξινών και τα χαρακτηριστικά του περιβάλλοντος στο οποίο θα βρεθούν είναι οι παράγοντες που καθορίζουν που θα καταλήξουν οι διοξίνες. Με τη λιπόφιλη τους ιδιότητα, αλλά και με την αντίσταση τους ή όχι κατά της χημικής ή βιολογικής τους αποδόμησης, τείνουν να μεταφερθούν σε άλλο σημείο του περιβάλλοντος και να υποστούν ή όχι βιοσυγκέντρωση. Οι διοξίνες καταστρέφονται πολύ αργά και οι ποσότητες που ήδη υπάρχουν στη γή θα παραμείνουν για πολλά χρόνια αναλλοίωτες.

Οι διοξίνες ακολουθούν μια φυσική πορεία με αφετηρία την πηγή εκπομπής τους και ακολούθως το περιβάλλον και τον άνθρωπο. Σε μια πόλη όπου για παράδειγμα γίνεται καύση των σκουπιδιών και άλλες διεργασίες που προκαλούν την παραγωγή διοξινών, τα καυσαέρια και η στάχτη μεταφέρονται εκατοντάδες χιλιόμετρα μακριά μπαίνουν στις λίμνες, στα ποτάμια, στις θάλασσες και επικάθονται στις καλλιέργειες. Οι διοξίνες δεν διασπώνται και αφού καταλήξουν στο χώμα, το νερό και τα φυτά μπαίνουν στην τροφική αλυσίδα των ζωντανών οργανισμών και συσσωρεύονται στο λίπος των ψαριών και στο λίπος των ζώων. Τελικά με τα είδη καθημερινής κατανάλωσης όπως βούτυρο, τυρί, αυγά, παγωτά, κοτόπουλο, γάλα, η διοξίνη καταλήγει στο λίπος του ανθρώπου. Χαρακτηριστική είναι η περίπτωση των ψαριών στα οποία η βιοσυγκέντρωση των διοξινών μέσω της τροφικής αλυσίδας είναι 100.000 φορές μεγαλύτερη από ότι στο υπόλοιπο περιβάλλον (Dioxin homepage: www.einet.org/dioxin/)

Το μεγαλύτερο μέρος των εκλυόμενων διοξινών δεν καταλήγει άμεσα στον άνθρωπο, αλλά στο περιβάλλον, μολύνοντας κατ' επέκταση τροφές και νερά. Έτσι μελέτες που έγιναν έδειξαν, ότι η κατανάλωση φυτών και γαλακτοκομικών προϊόντων από περιοχές δίπλα σε εργοστάσια καύσης, συνεπάγεται την επιβάρυνση του πληθυσμού μέχρι και με 450 φορές περισσότερες διοξίνες απ' ότι μπορεί να εισέλθει στον οργανισμό από τον αέρα (Γατεράκης, 1999).

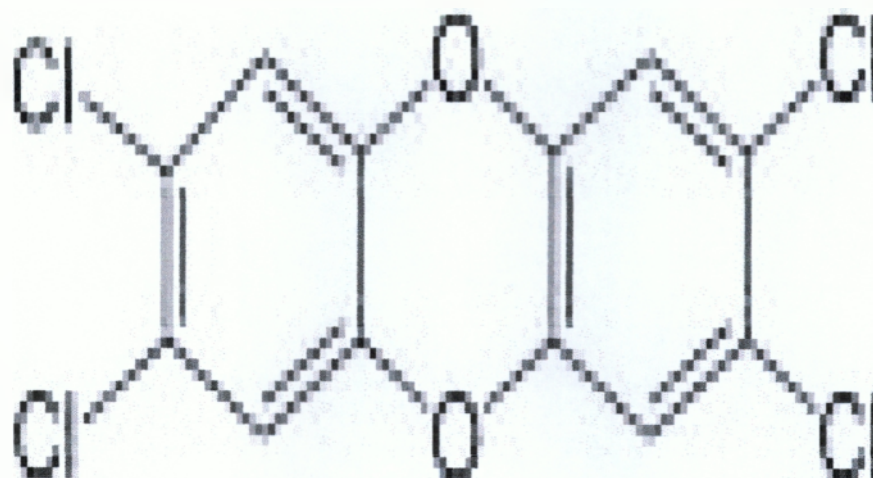
3.2 Οι διοξίνες στο περιβάλλον και στο σώμα

Όταν οι διοξίνες εισέρχονται στο περιβάλλον ή στο σώμα παραμένουν εκεί εξαιτίας της ικανότητάς τους να διαλύονται στα λίπη και της χημικής τους σταθερότητας. Οι διοξίνες δεν διαλύονται στο νερό, αλλά είναι λιποδιαλυτές, συσσωρεύονται στους λιπώδεις ιστούς των ζωντανών οργανισμών και μέσω της τροφικής αλυσίδας, καταφέρνουν να "πολλαπλασιάζουν" τις ποσότητές τους. Η απάντηση στην ερώτηση **τι προκαλούν οι διοξίνες στον οργανισμό**, είναι ότι οι διοξίνες διαταράσσουν τον πολλαπλασιασμό των κυττάρων. Αυτό μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα τον πρόωρο θάνατό τους και να οδηγήσει σε υποπλασία ενός ιστού, ή ακόμα χειρότερα την μόνιμη επιβίωσή τους και να οδηγήσει σε καρκίνο. Οι διοξίνες είναι εξαιρετικά καρκινογόνες ουσίες και έχουν συνδεθεί με όλες τις πιθανές μορφές καρκίνου στον ανθρώπινο οργανισμό. Όπως και οι φυσικές ορμόνες, οι διοξίνες μπορούν να διαπεράσουν τη μεμβράνη των κυττάρων και να αλλάξουν τη δράση των γονιδίων που ρυθμίζουν τη διαδικασία της ανάπτυξης. Ακόμη και απειροελάχιστες συγκεντρώσεις διοξινών μπορούν να επηρεάσουν το ανοσοποιητικό και νευρικό σύστημα των οργανισμών. Σε πειραματόζωα, η έκθεση σε διοξίνες έχει προκαλέσει ένα ευρύ φάσμα τοξικολογικών επιπτώσεων. Μερικές απ' αυτές εμφανίστηκαν σε εξαιρετικά μικρές δόσεις διοξινών, της τάξης των λίγων τρισεκατομμυριοστών του γραμμαρίου. Στις επιπτώσεις αυτές συγκαταλέγονται η ενδομητρίωση και η ενίσχυση θηλυκών χαρακτηριστικών σε αρσενικά πειραματόζωα.

Συγχρόνως, προκαλούν βλάβες στο έμβρυο, σακχαρώδη διαβήτη, διαταραχές του ήπατος, στειρότητα, νευρολογικές διαταραχές στα παιδιά, νευροπάθεια, διαταραχές του δέρματος και άλλα. Επίσης οι διοξίνες απελευθερώνονται και στο μητρικό γάλα. Το ίδιο συμβαίνει και με τα νεογνήνητα. Κάποιες κατηγορίες ανθρώπων μπορεί να εκτίθενται σε υψηλά ποσοστά διοξινών λόγω της δίαιτας που ακολουθούν (π.χ. υψηλή κατανάλωση ψαριών σε συγκεκριμένα μέρη του πλανήτη) ή λόγω επαγγέλματος (εργάτες σε βιομηχανία χαρτιού ή σε σκουπιδότοπους)

3.3 Χρόνος ζωής διοξινών

Ο χρόνος ζωής τους στο σώμα είναι κατά μέσο όρο 7 χρόνια ενώ η ημιπερίοδος ζωής της, δηλαδή η μείωση στο 50% της αρχικής ποσότητας, διαρκεί 10 έως 30 χρόνια. Στο περιβάλλον οι διοξίνες τείνουν να συσσωρεύονται στην τροφική αλυσίδα. Όσο πιο ψηλά ανεβαίνει κανείς στην τροφική αλυσίδα τόσο μεγαλύτερη και η συγκέντρωση διοξινών. Το χημικό όνομα αλλά και η τοξικότερη ουσία των διοξινών είναι 2,3,7,8 τετραχλωρο-διβενζο-παρα-διοξίνη (TCDD) η οποία μεταξύ των άλλων έχει χαρακτηριστεί καρκινογόνος για τον άνθρωπο από τον Διεθνή Οργανισμό Ερευνών του Καρκίνου και άλλους αξιόπιστους διεθνείς οργανισμούς. Βιοχημικές έρευνες έχουν δείξει πως οι διοξίνες δρουν ως ισχυρές «περιβαλλοντικές ορμόνες».



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο

ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΔΙΟΞΙΝΩΝ ΣΤΗΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΗ ΥΓΕΙΑ

4.1 Τρόποι έκθεσης του ανθρώπου σε διοξίνες

Μπορεί κάποιος να εκτεθεί σε διοξίνες όταν αυτές βρίσκονται στο περιβάλλον αρκετό καιρό και γι' αυτό έχουν εξαπλωθεί. Για το γενικό πληθυσμό η έκθεση σε διοξίνες συμβαίνει μέσω της διατροφής, με το 95% της πρόσληψης για έναν τυπικό ενήλικα να προέρχεται από τα ζωικά λίπη που βρίσκονται στα ψάρια, στο κρέας και στα γαλακτοκομικά προϊόντα. Μικρότερες ποσότητες διοξινών προέρχονται από την εισπνοή μολυσμένου αέρα, από απρόσεκτη κατανάλωση μολυσμένου χώματος και από το δέρμα μέσω της επαφής. Η συνολική πρόσληψη διοξινών για κάθε άνθρωπο εξαρτάται από τον αριθμό των παραγόντων, από την ποσότητα και το χρόνο έκθεσης στις διοξίνες (π.χ. διατροφικές συνήθειες) και την συγκέντρωση των διοξινών στα μέσα που έχουν μολυνθεί (π.χ. τροφή, νερό αέρας, χώμα). Οι άνθρωποι που η διατροφή τους αποτελείται από τοπικά προϊόντα μπορεί να έχουν περισσότερη ή και λιγότερη έκθεση σε διοξίνες από τους ανθρώπους που τρέφονται από προϊόντα της παγκόσμιας αγοράς. Περιοχές στις οποίες ελευθερώνονται διοξίνες στο περιβάλλον ή στην τροφική αλυσίδα (π.χ. σκουπιδότοποι) αυξάνουν σημαντικά την έκθεση σε διοξίνες.

4.2 Οι διοξίνες στον οργανισμό

Μετά την έκθεση, για παράδειγμα, από την τροφή, οι διοξίνες απορροφούνται από τον γαστρεντερικό σωλήνα και γρήγορα αποθηκεύονται στο λίπος. Σταδιακά αποβάλλονται μαζί με τη χολή και στη συνέχεια στα κόπρανα. Ο μεταβολισμός των διοξινών είναι εξαιρετικά βραδύς, και ο χρόνος ημιζωής τους υπολογίζεται στα 7-12 χρόνια. Κοινώς, για να αποβληθούν από τον οργανισμό χρειάζονται τουλάχιστον 80 χρόνια. Όπως επισημαίνει η **Ευρωπαϊκή Επιτροπή**, "οι τοξικές ιδιότητες φαίνεται να έχουν υποτιμηθεί αφού έχουν προκύψει νέα επιδημιολογικά και τοξικολογικά δεδομένα, ειδικά σε σχέση με τις επιδράσεις στην ανάπτυξη του νευρικού συστήματος, στο αναπαραγωγικό και το ενδοκρινικό σύστημα, τα οποία δείχνουν ότι οι διοξίνες και ορισμένα PCBs έχουν ευρύτερες επιπτώσεις στην υγεία απ' ότι εθεωρείτο στο

παρελθόν, ακόμη και σε πολύ μικρές δόσεις και ειδικά στις πλέον ευάλωτες ομάδες, όπως νεογνά που θηλάζουν και έμβρυα, τα οποία εκτίθενται άμεσα στα συσσωρευμένα φορτία του μητρικού σώματος. Η έκθεση δια της τροφής στις διοξίνες και στα ανάλογα προς τις διοξίνες PCBs υπερβαίνει την ανεκτή ημερήσια πρόσληψη σε σημαντικό τμήμα του ευρωπαϊκού πληθυσμού" (Στρατηγική της Κοινότητας για τις διοξίνες, τα φουράνια και τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια - PCBs, 24.10.2001). Πιο συγκεκριμένα, οι διοξίνες είναι μια κατηγορία 75 ουσιών που περιέχουν χλώριο. Συνήθως στην ίδια κατηγορία κατατάσσονται και εκατοντάδες άλλες συγγενείς ουσίες όπως τα φουράνια και τα PCBs (κλοφέν). Για να υπάρχει ένα μέτρο σύγκρισης της τοξικότητας όλων αυτών των ουσιών, συνήθως εκφράζονται ως ισοδύναμο της πιο τοξικής διοξίνης, η οποία είναι γνωστή και ως "διοξίνη του Σεβέζο" (TCDD). Οι διοξίνες δεν είναι κάποιο χρήσιμο προϊόν της χημικής βιομηχανίας, αλλά άχρηστα και επικίνδυνα παραπροϊόντα των διεργασιών όπου εμπλέκεται το χλώριο.

Ορισμένοι τύποι καρκίνου, καθώς και η εμφάνιση γενικευμένου καρκίνου, έχουν συνδεθεί με την τυχαία ή την στο εργασιακό περιβάλλον οφειλομένη έκθεση στις διοξίνες (κυρίως την επανομαζόμενη και "διοξίνη του Σεβέζο" -TCDD). Επιπλέον, έχουν αναφερθεί αυξημένα ποσοστά εμφάνισης διαβήτη καθώς και αυξημένη θνησιμότητα από διαβήτη και καρδιαγγειακές νόσους. Σε παιδιά που έχουν εκτεθεί ενδομητρίως σε διοξίνες ή και PCBs, έχουν παρατηρηθεί επιδράσεις στην ανάπτυξη και λειτουργία του νευρικού συστήματος καθώς και επιδράσεις στην κατάσταση των θυρεοειδικών ορμονών για εκθέσεις κοντά στα συνήθως απαντώμενα επίπεδα. Σε υψηλότερες εκθέσεις, που οφείλονται σε τυχαία περιστατικά ή στο εργασιακό περιβάλλον, παιδιά που εκτέθηκαν μέσω του πλακούντα σε PCBs και διοξίνες παρουσιάζουν δερματικές ανωμαλίες (όπως χλωρακμή), απασβέστωση των δοντιών, καθυστέρηση στην ανάπτυξη, διαταραχές στη συμπεριφορά, μείωση του μήκους του πέους κατά την εφηβεία, μειωμένο ύψος στα κορίτσια κατά την εφηβεία και απώλεια ακοής. Στην περιοχή του Σεβέζο, έχει παρατηρηθεί μια μετατόπιση στην αναλογία των δύο φύλων υπέρ του θηλυκού γένους, όταν οι πατέρες είχαν εκτεθεί σε διοξίνες. Παρ' όλο που η διοξίνη TCDD είναι γνωστή ως καρκινογόνος ουσία για τον άνθρωπο, ο καρκίνος δεν θεωρείται ως η χειρότερη επίπτωση της έκθεσης σε διοξίνες. Οι κρίσιμες επιπτώσεις είναι οι αλλαγές στη λειτουργία του νευρικού συστήματος, η ενδομητρίωση και η ανοσοκαταστολή. Τα PCBs ταξινομούνται ως πιθανά καρκινογόνα για τον άνθρωπο και παράγουν ένα ευρύ φάσμα δυσμενών επιδράσεων στα ζώα,

συμπεριλαμβανομένης της τοξικότητας στην αναπαραγωγή, της ανοσοτοξικότητας και της καρκινογένεσης.

4.3 Η επικινδυνότητα της συσσώρευσης των διοξινών στον ανθρώπινο οργανισμό

Οι διοξίνες είναι υπεύθυνες για την ανάπτυξη καρκίνων στα θηλαστικά, ακόμα και σε συγκεντρώσεις εκατό φορές μικρότερες από αυτές που αποδεδειγμένα προκαλούν καρκίνο, η διοξίνη προκαλεί προβλήματα στην αναπαραγωγή και την ανάπτυξη των θηλαστικών, καθώς και στο ανοσοποιητικό σύστημα. Με βασικό κριτήριο πειράματα του EPA όσον αφορά τις διοξίνες προκύπτει ότι αρκεί ένα δισεκατομμυριοστό του γραμμαρίου για να σκοτώσει πειραματόζωα και λίγα τρισεκατομμυριοστά για να προκαλέσουν καρκίνο (Πατεράκης, 1999).

Σχεδόν όλες οι μορφές καρκίνου προκύπτουν από μεταλλάξεις που εμφανίζονται σε όλα τα κύτταρα οποιαδήποτε στιγμή της ζωής. Στην περίπτωση που η μετάλλαξη προκαλέσει βλάβες στα συστήματα ελέγχου της κυτταρικής διαίρεσης τότε σχηματίζεται ένα καρκινικό κύτταρο, το οποίο έχει την ικανότητα να διαιρείται ανεξέλεγκτα με συνέπεια την πλήρη ανάπτυξη της νόσου (Vander et al, 2001). Επιπρόσθετα, πολλές μεταλλάξεις παρατηρούνται στο DNA εξαιτίας της δράσης καρκινογόνων στα κύτταρα.

Οι διοξίνες φυσικά επιτίθενται στο κύτταρο τροποποιώντας το DNA με συνέπεια να νοσεί ο άνθρωπος κάθε φορά που εκτίθεται σε τροφές που τις περιέχουν. Συγκεκριμένα παρακάτω καταγράφεται η διάσταση του προβλήματος στον ανθρώπινο οργανισμό (www.gascape.org/index%20/Health%20effects):

- ο Καταστολή του ανοσοποιητικού συστήματος
- ο Πολλαπλασιασμός των περιπτώσεων ενδομητρίωσης
- ο Τερατογενέσεις
- ο Αύξηση των περιπτώσεων του καρκίνου των όρχεων στο τριπλάσιο τα τελευταία 50 χρόνια
- ο Δερματικές παθήσεις

Σε ζώα έχουν παρατηρηθεί:

- Εξασθένηση του ανοσοποιητικού συστήματος
- Επηηρεασμός της γονιμότητας

- Διαταραχές κατά την ανάπτυξη
- Διαταραχές συμπεριφοράς απογόνων
- Καρκινογενέσεις, σε ενήλικες ανθρώπους που είχαν εκτεθεί σε μεγάλες ποσότητες διοξινών για πολλά έτη
- Έχουν αυξηθεί οι πιθανότητες από 1:20 να αναπτύξει μια γυναίκα καρκίνο του μαστού, σε 1:8
- Διαταραχές στο νευρικό σύστημα
- Ελάττωση των ανδρικών σεξουαλικών ορμονών και του σπέρματος (κατά 50% σε σχέση με τα προηγούμενα 50 χρόνια)
- Διπλασιασμός του καρκίνου του προστάτη
- Ήπιες ηπατικές βλάβες

Η Greenpeace μετά από έρευνες (Weinberg, 1996) κατέληξε στο συμπέρασμα ότι οι διοξίνες ευθύνονται για πολλαπλές επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία, όπως αναπαραγωγικές αναταραχές λόγω της οιστρογονικής δράσης των διοξινών. Ιδιαίτερα:

Στους άνδρες:

- ♦ Μειωμένο σπερματικό επίπεδο
- ♦ Ορχική ατροφία
- ♦ Ανώμαλη δομή
- ♦ Μειωμένο μέγεθος των γεννητικών οργάνων
- ♦ Μειωμένα επίπεδα τεστοστερόνης και αλλαγές στην σεξουαλική συμπεριφορά

Στις γυναίκες:

- ♦ Μειωμένη γονιμότητα
- ♦ Ανικανότητα να διατηρηθεί η εγκυμοσύνη
- ♦ Ωοθηκική δυσλειτουργία
- ♦ Ενδομητρίωση
- ♦ Ορμονικά προβλήματα
- ♦ Αύξηση στα ποσοστά γεννήσεων παιδιών με γενετικές ανωμαλίες
- ♦ Αυξανόμενα περιστατικά καρκίνου
- ♦ Ατελής νευρολογική ανάπτυξη και γνωστικά ή συμπεριφοριστικά προβλήματα
- ♦ Μερική καταστολή του ανοσοποιητικού συστήματος που οδηγεί στην αυξανόμενη ευαισθησία στις μολυσματικές ασθένειες

- ♦ Διαβήτης
- ♦ Ζημιά σε ζωτικά όργανα όπως το συκώτι, η σπλήνα, τον θυρεοειδή αδένα, bone marrow, και στο δέρμα

Οι άντρες δεν έχουν κανένα τρόπο να αποβάλλουν τις διοξίνες από το σώμα τους. Σε αντίθεση όμως με τις γυναίκες οι οποίες έχουν δύο τρόπους που μπορούν να αποβάλλουν τις διοξίνες από το σώμα τους:

- ο Οι διοξίνες διασχίζουν τον πλακούντα και καταλήγουν στο αυξανόμενο έμβρυο
- ο Οι διοξίνες περνάνε και στο μητρικό γάλα, το οποίο είναι επίσης ένας τρόπος έκθεσης για το βρέφος

Οι διοξίνες δεν αποβάλλονται από το σώμα, συγκεντρώνονται στον λιπώδη ιστό όπου και παραμένουν για πολλά χρόνια μέχρι να διασπασθούν σύμφωνα με την ημιπερίοδο ζωής τους. Παρόλα αυτά στις γυναίκες κατά την διάρκεια της κύησης οι διοξίνες εξέρχονται από τον οργανισμό μέσω του πλακούντα και εισέρχονται στον οργανισμό του εμβρύου.

4.4 Διοξίνες και μητρικό γάλα

Το μητρικό γάλα αποτελεί επίσης πηγή έκθεσης σε διοξίνες. Όμως τα οφέλη του θηλασμού υπερτερούν έναντι των πιθανών κινδύνων. Σημαντικό ρόλο εξάλλου σε αυτό έχει η διατροφή της εγκύου ώστε να αποφευχθεί η συγκέντρωση μεγάλης ποσότητας διοξινών στο γάλα. Σχετικά με τα προαναφερθέντα όσον αφορά το μητρικό γάλα, η Greenpeace ανέλυσε δείγματα μητρικού γάλακτος που ελήφθησαν από τρεις γυναίκες στην περιοχή του Θριασίου. Οι αναλύσεις, τις οποίες πραγματοποίησε για λογαριασμό της Greenpeace το εξειδικευμένο εργαστήριο του **Εθνικού Αστεροσκοπείου Αθηνών**, έδειξαν σχετικά υψηλά επίπεδα διοξινών και φουρανίων στο μητρικό γάλα και, συγκεκριμένα, επίπεδα από 18,6 έως 32 pg TEQ/g λίπους μητρικού γάλακτος (μέσος όρος 24,48 pg TEQ/g). Τα επίπεδα αυτά είναι συγκρίσιμα με τον μέσο ευρωπαϊκό όρο για βιομηχανικές περιοχές, της περασμένης όμως δεκαετίας, ενώ πιο πρόσφατες μελέτες σε ευρωπαϊκές χώρες έδειξαν επίπεδα που κυμαίνονταν από 8 έως 16 pg TEQ/g (δεδομένου ότι υπάρχει μία τάση μείωσης των επιπέδων τα τελευταία χρόνια λόγω λήψης σχετικών μέτρων). Ο **ΕΦΕΤ** (Ενιαίος Φορέας Ελέγχου Τροφίμων) ανέλυσε ένα επιπλέον δείγμα μητρικού γάλακτος στο

οποίο ανιχνεύτηκαν χαμηλότερα επίπεδα διοξινών (7,73 pg TEQ/g). Η έρευνα της Greenpeace πιστοποίησε ότι οι διοξίνες που εκλύονται από διάφορες πηγές, περνούν μέσω της τροφικής αλυσίδας στον ανθρώπινο οργανισμό και μέσω του μητρικού γάλακτος στα νεογέννητα βρέφη. Αν θέλουμε να σπάσουμε αυτή την τοξική αλυσίδα, πρέπει να παρέμβουμε στις πηγές της ρύπανσης και για να συμβεί αυτό απαιτείται μία σαφής και ολοκληρωμένη πολιτική εξάλειψης των διοξινών, πολιτική που σήμερα απουσιάζει.

Σε καμιά περίπτωση δεν σημαίνει πως οι γυναίκες θα πρέπει να είναι επιφυλακτικές με τον θηλασμό, αφού τα πλεονεκτήματα του θηλασμού είναι πολλαπλά και τον καθιστούν αναντικατάστατο για την ομαλή ανάπτυξη των παιδιών, όπως άλλωστε κατ' επανάληψη επεσήμανε και η Παγκόσμια Οργάνωση Υγείας. Οι διοξίνες δημιουργούνται βασικά ως ακούσια παραπροϊόντα σε πολλές χημικές διεργασίες, καθώς και σε κάθε σχεδόν διεργασία καύσης. Γενικά, οι διοξίνες παράγονται όταν το χλώριο αντιδράσει με οργανική ύλη. Οι υψηλές θερμοκρασίες και η παρουσία ορισμένων μετάλλων, που δρουν ως καταλύτες, ευνοούν τη δημιουργία των επικίνδυνων αυτών ουσιών. Σύμφωνα με την Παγκόσμια Οργάνωση Υγείας, κατά τη διάρκεια του θηλασμού (έξι μήνες κατά μέσο όρο), τα βρέφη παίρνουν το 5% περίπου της συνολικής δόσης διοξινών για όλη τους τη ζωή. Για να καταλάβουμε πόσο σημαντικό είναι να μην εκτίθενται τα βρέφη σε διοξίνες, αρκεί να πούμε τα εξής: Ένας ενήλικας παίρνει κατά μέσο όρο από τη διατροφή του καθημερινά περίπου 2 pg TEQ διοξινών για κάθε κιλό βάρους του. Ένα μωρό 2 μηνών παίρνει καθημερινά 110 pg TEQ διοξινών για κάθε κιλό βάρους του, ενώ στους 10 μήνες παίρνει καθημερινά 26 pg TEQ διοξινών για κάθε κιλό βάρους του. Δεδομένου ότι οι διοξίνες μπορούν να επηρεάσουν την ομαλή ανάπτυξη του βρέφους, καταλαβαίνει κανείς ότι το θέμα είναι εξαιρετικά σοβαρό.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο

ΤΡΟΠΟΙ ΑΝΤΙΜΕΤΩΠΙΣΗΣ

5.1 Μείωση διοξινών στο περιβάλλον

Για την μείωση των διοξινών στο περιβάλλον έχουν ληφθεί τα τελευταία χρόνια πολλές σημαντικές αποφάσεις σε διεθνές επίπεδο. Αναφέρουμε χαρακτηριστικά τη **Σύμβαση της Στοκχόλμης** (Σύμβαση για τους Ανθεκτικούς Οργανικούς Ρύπους - POPs), που υπεγράφη τον Μάιο του 2001, και έχει σκοπό τη μείωση της συνολικής απελευθέρωσης διοξινών, φουρανίων και PCBs, με στόχο τη συνεχή ελαχιστοποίησή τους και, όπου είναι εφικτό, την πλήρη εξάλειψή τους. Παρόλο που έχει σημειωθεί αρκετή πρόοδος στη μείωση των εκπομπών διοξινών και PCBs στο περιβάλλον τα τελευταία χρόνια, η Ευρωπαϊκή Επιτροπή επισημαίνει πως ο **στόχος που καθορίστηκε στο Πέμπτο Κοινοτικό Πρόγραμμα Δράσης για το Περιβάλλον** (μείωση των εκλύσεων κατά 90% την περίοδο 1985-2005) **δεν θα επιτευχθεί**. Γι' αυτό, υπάρχει ανάγκη για περαιτέρω αντιμετώπιση του προβλήματος προκειμένου να προστατευθεί η ανθρώπινη υγεία. Για τη μείωση της πρόσληψης από τον άνθρωπο είναι σημαντικό να μειωθούν τα επίπεδα στην τροφική αλυσίδα διότι η κατανάλωση τροφής είναι η πλέον σημαντική οδός για την ανθρώπινη έκθεση (90% της συνολικής έκθεσης). Ο πιο αποτελεσματικός τρόπος να μειωθούν τα επίπεδα στην τροφική αλυσίδα είναι η μείωση της ρύπανσης του περιβάλλοντος.

Αυτό πρέπει να πραγματοποιηθεί με:

- Την αποφυγή νέων εκπομπών στο περιβάλλον
- Την αντιμετώπιση της "ιστορικής ρύπανσης".

5.2 Μείωση διοξινών στον ανθρώπινο οργανισμό

Η μείωση έκθεσης του ανθρώπου σε διοξίνες γίνεται ακολουθώντας μια ισορροπημένη, πλούσια σε θρεπτικά συστατικά και χαμηλή σε λιπαρά διατροφή με την οποία μειώνεται η πρόσληψη λιπαρών και επομένως η έκθεση σε διοξίνες για τους περισσότερους ανθρώπους. Συστήνεται η κατανάλωση τροφών χαμηλών σε λιπαρά, όπως ψάρια, άπαχο κρέας και γαλακτοκομικά προϊόντα χαμηλά σε λιπαρά. Επίσης πρέπει να αφαιρείται το ορατό λίπος από το κρέας και οι πέτσες από ψάρια

και πουλερικά. . Όπως επισημαίνει η **Ευρωπαϊκή Επιτροπή**, "οι τοξικές ιδιότητες φαίνεται να έχουν υποτιμηθεί αφού έχουν προκύψει νέα επιδημιολογικά και τοξικολογικά δεδομένα, ειδικά σε σχέση με τις επιδράσεις στην ανάπτυξη του νευρικού συστήματος, στο αναπαραγωγικό και το ενδοκρινικό σύστημα, τα οποία δείχνουν ότι οι διοξίνες και ορισμένα PCBs έχουν ευρύτερες επιπτώσεις στην υγεία απ' ότι εθεωρείτο στο παρελθόν, ακόμη και σε πολύ μικρές δόσεις και ειδικά στις πλέον ευάλωτες ομάδες, όπως νεογνά που θηλάζουν και έμβρυα, τα οποία εκτίθενται άμεσα στα συσσωρευμένα φορτία του μητρικού σώματος. Η έκθεση δια της τροφής στις διοξίνες και στα ανάλογα προς τις διοξίνες PCBs υπερβαίνει την ανεκτή ημερήσια πρόσληψη σε σημαντικό τμήμα του ευρωπαϊκού πληθυσμού" (Στρατηγική της Κοινότητας για τις διοξίνες, τα φουράνια και τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια - PCBs, 24.10.2001).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6°

ΤΡΟΠΟΙ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗΣ

6.1 Μέθοδοι προσδιορισμού των διοξινών

Η υψηλή τοξικότητα των διοξινών καθιστά απαραίτητο τον προσδιορισμό τους σε διάφορα δείγματα. Λόγω της βιοσυσσώρευσης τους στους λιπώδεις ιστούς των οργανισμών γίνεται προσδιορισμός σε περιβαλλοντικά δείγματα όπως π.χ. αέρα, νερό, τρόφιμα (ψάρια, κοτόπουλα, γάλα κ.ά.) για να γίνει εκτίμηση του βαθμού επικινδυνότητας.

Ο προσδιορισμός οργανικών ενώσεων, όπως είναι οι διοξίνες, στα περιβαλλοντικά δείγματα περιλαμβάνει τα εξής στάδια (Σίσκος και Τσεχπενάκης, 1999):

- i. Δειγματοληψία
- ii. Προκατεργασία δείγματος
- iii. Χρωματογραφική ανάλυση

6.1.1 Δειγματοληψία

Όσον αφορά την δειγματοληψία, στην περίπτωση όπου γίνεται ανίχνευση διοξινών σε μάζα αέρα, τότε η μάζα πρέπει να είναι τόση ώστε να δίνει σήμα στον ανιχνευτή τουλάχιστον δέκα φορές υψηλότερο από το σήμα γραμμής βάσης. Ταυτόχρονα ο όγκος του δείγματος δεν πρέπει να είναι υπερβολικά μεγάλος γιατί τότε υπάρχει κίνδυνος διαφυγής των πτητικότερων συμπαραγωγών από την παγίδα στο φίλτρο. Όταν πρόκειται για δείγμα από τρόφιμα η αρχική ποσότητα δείγματος εξαρτάται από τις αναμενόμενες συγκεντρώσεις και τα επιτρεπτά όρια ποιότητας.

6.1.1^α Ανάλυση δείγματος

Για τον υπολογισμό των ισοδύναμων τοξικότητας σε ένα μίγμα διοξινών και φουρανίων απαιτείται να μετρηθεί η συγκέντρωση κάθε επιμέρους παραγώγου. Ωστόσο, σε μερικές περιπτώσεις, όπως π.χ. σε δείγματα ατμοσφαιρικού αέρα, οι συγκεντρώσεις είναι της τάξης των μερικών fg/m^3 . Σε αυτή την περίπτωση η ανάλυση

είναι δυνατή με τη χρήση ενός συστήματος αέριου χρωματογράφου-φασματογράφου μαζών με υψηλή διαχωριστική ικανότητα, ικανό για την διάκριση μαζών που διαφέρουν στο τέταρτο δεκαδικό τους ψηφίο. Το πρόβλημα των αλληλεπιδράσεων με άλλα στοιχεία είναι σημαντικό, αρκεί να αναλογιστούμε τη διαφορά ανάμεσα στην διοξίνη του Seveso (M^+ : 321,8936) και στο επταχλωροδιφαινύλιο (M^+-Cl_2 : 321,8678). Επομένως για την ασφαλή ταυτοποίηση των επιμέρους παραγώγων διοξινών και φουρανίων απαιτείται αναλυτικός εξοπλισμός υψηλής ευκρίνειας, συλλογή σημαντικών ποσοτήτων δείγματος και έμπειρο προσωπικό ώστε να επιτευχθεί απομόνωση των παραγώγων και απομάκρυνση των ενώσεων που δυσχαιρένουν την ανάλυση (clean-up). Σήμερα έχουν αναπτυχθεί πρότυποι κανόνες δειγματοληψίας, καθαρισμού και ταυτοποίησης των ενώσεων αυτών.

Η συλλογή δειγμάτων από απαέρια καύσης αλλά και από ατμοσφαιρικό αέρα λαμβάνει χώρα με ένα σύστημα, σύμφωνα με την αρχή της ισοκινητικής δειγματοληψίας, όπου ο όγκος του δείγματος είναι ανάλογος του συνολικού όγκου των απαερίων. Το σύστημα δειγματοληψίας περιλαμβάνει ένα ψυχόμενο σωλήνα με ακροφύσιο, το μέγεθος του οποίου εξαρτάται από τις συγκεκριμένες συνθήκες δειγματοληψίας και κυρίως από την ταχύτητα των απαερίων. Επίσης, περιλαμβάνει ένα φίλτρο για την απομάκρυνση των στερεών σωματιδίων και μια στήλη με προσροφητικό μέσο (πολυουρεθάνη, XAD ρητίνη) για την συλλογή των διοξινών και φουρανίων από την αέρια φάση [5].

Τα δείγματα που συλλέγονται στο φίλτρο και στο προσροφητικό μέσο, υφίστανται εκχύλιση με τολουόλιο για 12 ως 24 ώρες. Ακολούθως τα εκχυλίσματα υποβάλλονται σε μια διαδικασία καθαρισμού που περιλαμβάνει τροφοδοσία διαμέσου μιας στήλης που περιέχει διαφορετικά στρώματα πυριτίας (ουδέτερης, εμποτισμένης με οξύ και εμποτισμένης με βάση) και μιας στήλης οξειδίου του αργιλίου. Στην πρώτη στήλη απομακρύνονται κυρίως πολικά συστατικά (μη κορεσμένες ενώσεις, λιπίδια), ενώ στη δεύτερη στήλη διαχωρίζονται οι διοξίνες και τα φουράνια από άλλες οργανικές ουσίες π.χ. από τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια. Το τελικό στάδιο της προετοιμασίας περιλαμβάνει εξάτμιση του δείγματος μέχρι όγκου 10 μl και εισαγωγή στο σύστημα του αέριου χρωματογράφου-φασματογράφου μαζών. Ανάλογα με το είδος του δείγματος και την παρουσία άλλων ενώσεων έχουν αναφερθεί παραλλαγές της βασικής μεθόδου καθαρισμού του δείγματος. Στην αρχή της προετοιμασίας γίνεται προσθήκη συγκεκριμένων πρότυπων διοξινών στο δείγμα και η ανάκτησή τους υπολογίζεται στο τέλος της ανάλυσης, ώστε να εκτιμηθούν τυχόν απώλειες κατά την

διάρκεια των διαδοχικών σταδίων καθαρισμού. Το ποσοστό ανάκτησης στη συνέχεια χρησιμοποιείται στον υπολογισμό της συγκέντρωσης των επιμέρους παραγώγων.

Είναι φανερό ότι για τη δειγματοληψία και ανάλυση αυτών των ουσιών απαιτείται εξοπλισμός υψηλού κόστους, εργαστήρια ειδικά διαμορφωμένα για τη διατήρηση υπερκαθάρων συνθηκών και ειδικά καταρτισμένο προσωπικό με εμπειρία στην ταυτοποίηση διοξινών και φουρανίων.

6.1.2 Προκατεργασία δείγματος

Περιλαμβάνει την εκχύλιση από το υπόστρωμα, όπου γίνεται ανάκτηση είτε από εκχυλιστική συσκευή Soxhlet είτε με χώνευση με HCl, και τον προκαθορισμό του εκχυλίσματος όπου γίνεται καθαρισμός από τις παρεμπόδιζουσες ενώσεις. Για τον καθαρισμό του εκχυλίσματος χρησιμοποιείται όξινη πηκτή οξειδίου του πυριτίου ή οπισθοεκχύλιση.

6.1.3 Χρωματογραφική ανάλυση

Η EPA από το 1992 προτείνει την τεχνική της ισοτοπικής αραίωσης (Method 1613, 1994). Στη μέθοδο EPA 1613 περιγράφεται αναλυτικά ο προσδιορισμός των τέτρα- έως -όκτα χλωριωμένων p-διοξινών με την τεχνική της υψηλής ευκρίνειας αεριοχρωματογραφίας - φασματοσκοπίας μάζας (HRGC-HRMS), σε δείγματα νερού, εδάφους, ιζημάτων και βιολογικών ιστών (Μυλωνά, Hellamko).

Η μέθοδος EPA 8280A (Method 8280A, 1996) προσδιορίζει τις τέτρα-εως-όκτα διοξίνες με αεριοχρωματογραφίας - φασματοσκοπίας μάζας χαμηλής διαχωριστικότητας (HRGC-LRMS) (Μυλωνά, Hellamko).

Παρακάτω καταγράφονται μερικές από τις αναλυτικές μεθόδους προσδιορισμού των διοξινών. Στη συνέχεια παρουσιάζεται μια λίστα του EPA, στην οποία αναφέρονται όλες οι επιστημονικές μέθοδοι που χρησιμοποιούνται.

- Μέθοδος 1613 (EPA 1996):

Προσδιορισμός των τέτρα-εως-όκτα χλωριωμένων p-διοξινών με την τεχνική της ισοτοπικής αραίωσης (HRGC-HRMS).

- Μέθοδος 8280A (EPA 1996):

Ανάλυση των πολυχλωριωμένων διβενζο-ρ-διοξίνων (PCDDs) και των πολυχλωριωμένων διβενζοφουράνιων (PCDFs) με την τεχνική αεριοχρωματογραφίας-φασματοσκοπίας μάζας υψηλής/χαμηλής διαχωριστικότητας (HRGC/LRMS).

- ο Μέθοδος 3545 (EPA 1997):

Εκχύλιση πολυχλωριωμένων διβενζο-ρ-διοξίνων και των πολυχλωριωμένων διβενζοφουράνιων με τη χρήση διαλυτών.

- ο Ανίχνευση διοξινών με γονίδια πυγολαμπίδων (The grantee Xenobiotic Detection Systems, 2000):

Τα γονίδια πυγολαμπίδων διεισδύουν σε κύτταρα θηλαστικών, τα οποία φωσφορίζουν, όταν εκτεθούν σε διοξίνες. Μάλιστα τα κύτταρα φωσφορίζουν περισσότερο, όταν το επίπεδο των διοξινών είναι μεγαλύτερο.

- ο Ανίχνευση του βιοανιχνευτή, ο οποίος έχει μια πρωτεΐνη (GFP: green fluorescent protein), η οποία θα φωσφορίζει με την παρουσία των διοξινών.

6.2 Απομάκρυνση των διοξινών και φουρανίων

Για την απομάκρυνση των διοξινών και φουρανίων από απαέρια καύσης έχουν εφαρμοστεί τεχνικές, που κατατάσσονται γενικά σε δύο κατηγορίες: πρωτοβάθμιες και δευτεροβάθμιες τεχνικές. Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν μέθοδοι που εφαρμόζονται κυρίως στην ζώνη καύσης και έχουν ως σκοπό την μείωση του σχηματισμού των τοξικών ρύπων, ενώ στη δεύτερη κατηγορία ανήκουν τεχνικές απομάκρυνσης των ρύπων από τα απαέρια καύσης.

Ένας μεγάλος αριθμός συσκευών έχει χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση των διοξινών και φουρανίων από την αέρια φάση που περιλαμβάνουν ηλεκτροστατικά φίλτρα, πλυντρίδες, σακκόφιλτρα, προσθήκη προσροφητικών μέσων όπως ζεόλιθοι και ενεργοί άνθρακες. Ένα σύστημα που παρουσιάζει σημαντικό βαθμό κατακράτησης τοξικών ρύπων, περίπου 95%, περιλαμβάνει πλυντρίδα και

σακκόφιλτρο πριν από το οποίο γίνεται προσθήκη ενεργού άνθρακα. Τα πλεονεκτήματα ενός τέτοιου συστήματος είναι η εύκολη προσαρμογή σε υπάρχουσες εγκαταστάσεις και η δυνατότητα ευελιξίας ανάλογα με τις συνθήκες με κατάλληλη ρύθμιση των παραμέτρων λειτουργίας. Τα μειονεκτήματα περιλαμβάνουν μεταφορά των ρύπων από την αέρια φάση στη στερεή (προσροφητικό μέσο) και υψηλό κόστος εγκατάστασης και λειτουργίας. Μια άλλη τεχνική αποτελεί η καταλυτική διάσπαση παρουσία οξειδωτικών ή αναγωγικών καταλυτών αν και η αποδοτικότητα της τεχνικής αυτής δεν έχει αποδειχθεί σε θερμοκρασίες περίπου 200°C.

Τεχνικές της πρωτοβάθμιας κατηγορίας αποσκοπούν κυρίως στη μείωση των διοξινών και φουρανίων πριν από τη δημιουργία τους και περιλαμβάνουν ελάττωση του χρόνου παραμονής των απαερίων σε θερμοκρασίες μεταξύ 200 και 500°C με ταχεία ψύξη των απαερίων, διαχωρισμό της ιπτάμενης τέφρας (και επομένως των καταλυτικών σωματιδίων) από τα απαέρια πριν από την "κρίσιμη" ζώνη, μείωση του χρόνου παραμονής των σωματιδίων της ιπτάμενης τέφρας στα τοιχώματα του εναλλάκτη θερμότητας με κατάλληλους φυσητήρες, βελτιστοποίηση των συνθηκών λειτουργίας ώστε να συμβαίνει πλήρης καύση, προσθήκη ορισμένων ουσιών στην "κρίσιμη" περιοχή όπως αμμωνία, διαλύματα βάσεων, τα οποία προκαλούν αναστολή των μηχανισμών σχηματισμού τοξικών ρύπων. Οπωσδήποτε, η εφαρμογή των μεθόδων αυτών βρίσκεται σε ερευνητικό στάδιο εξαιτίας δυσκολιών τεχνικής φύσης αλλά και αδυναμίας στην πλήρη κατανόηση των φαινομένων που λαμβάνουν χώρα για τη δημιουργία των διοξινών και φουρανίων.

Οπωσδήποτε, η δειγματοληψία, η ανάλυση αλλά και η κατακράτηση/μείωση αυτών των τοξικών ουσιών από τις διαφορετικές πηγές μπορεί να πραγματοποιηθεί μόνο από ειδικά εξοπλισμένα εργαστήρια τα οποία εκτός από τις συσκευές είναι επανδρωμένα με κατάλληλα εξειδικευμένο προσωπικό. Τα εργαστήρια αυτά πρέπει να είναι οργανωμένα σύμφωνα με διεθνείς κανόνες λειτουργίας, το δε πεδίο εφαρμογών τους είναι τεράστιο αν λάβουμε υπόψη τον αριθμό των δειγμάτων (τρόφιμα, δείγματα εδάφους, νερού και αέρα), και το σύνολο των ουσιών που είναι απαραίτητο να αναλύονται επιπλέον των διοξινών και φουρανίων (πολυχλωριωμένα διφαινύλια, πολυχλωριωμένες φαινόλες και βενζόλια).

6.3 Επίπεδα διοξινών σε δείγματα τροφίμων στην ελληνική αγορά.

Η λήψη τροφής είναι η κύρια πηγή έκθεσης σε διοξίνες για τον άνθρωπο. Τα αποτελέσματα του προγράμματος επιτήρησης για πολυχλωριωμένων διβενζο-παραδιοξινών (PCDD), διβενζοφουρανίων (PCDF) και co-planar πολυχλωριωμένων διφαινυλίων (co-PCB) σε 77 δείγματα τροφίμων από την ελληνική αγορά και οι παραγωγοί παρουσιάζονται.

Η μελέτη περιελάμβανε τις αναλύσεις του γάλακτος και των γαλακτοκομικών προϊόντων, το κρέας και προϊόντα κρέατος, ψάρια, φυτικά έλαια, αυγά, φρούτα, λαχανικά και ρύζι.

6.4. Εισαγωγή δειγμάτων

Πολυχλωριωμένες διβενζο-*p*-διοξίνες (PCDD), διβενζοφουράνια (PCDF), και συνεπίπεδα πολυχλωριωμένα διφαινύλια (παρόμοια με τις διοξίνες PCBs) είναι ευρέως κατανεμημένα σε προσμείξεις που μπορούν να προκαλέσουν διάφορες τοξικές αντιδράσεις συμπεριλαμβανομένων ανοσοτοξικότητας, καρκινογένεση, και δυσμενείς επιδράσεις στην αναπαραγωγή, την ανάπτυξη, και ενδοκρινικές λειτουργίες.

Τα τρόφιμα αναγνωρίζονται γενικά ως η κύρια πηγή πρόσληψης των PCDD / F και των παρόμοιων με τις διοξίνες PCBs. Περισσότερο από το 90% της συνολικής ημερήσιας πρόσληψης των εν λόγω μολυντών, προέρχεται από τρόφιμα.

Κατά την αξιολόγηση του κινδύνου για τον άνθρωπο, πολλές έρευνες, σε διάφορες χώρες, έχουν καθορίσει τα επιτρεπόμενα επίπεδα για την πρόσληψη των PCDD / F και των παρόμοιων με τις διοξίνες PCBs (Hallikainen και Vartiainen, 1997, Liem et al., 2000). Ωστόσο, αντίστοιχες μελέτες για τα επίπεδα διοξίνης στα Ελληνικά τρόφιμα δεν είναι διαθέσιμες μέχρι σήμερα.

Η Φασματομετρία Μάζας και Ανάλυσης Διοξινών λειτουργεί από το 2002 στο Εθνικό Κέντρο Έρευνας Φυσικών Επιστημών «Δημόκριτος» στην Αθήνα. Η συνεργασία έχει καθιερωθεί με τις ελληνικές υπηρεσίες επίσημα. Ο κύριος στόχος της μελέτης αυτής ήταν να αποκτήσει, για πρώτη φορά, τα αντιπροσωπευτικά στοιχεία σχετικά με την συγκέντρωση των PCDD, PCDF και *μ-ορθο* πολυχλωριωμένα διφαινύλια (*μ-ορθο* PCB) σε τρόφιμα που καταναλώνονται από τον γενικό πληθυσμό στην Ελλάδα. Η μελέτη περιελάμβανε την ανάλυση των διαφόρων ειδών όπως γαλακτοκομικά προϊόντα, αγνό παρθένο ελαιόλαδο, κρέατα, ψάρια, φρούτα, λαχανικά

και του ρυζιού που προέρχονται από δημόσιες αγορές σε διάφορες τοποθεσίες στην Ελλάδα μεταξύ Αυγούστου και Δεκεμβρίου 2002.

6.5 Υλικά και μέθοδοι

6.5.1. Δειγματοληψία

Όλα τα είδη τροφίμων συλλέχθηκαν μέσω των υπηρεσιών του ΕΦΕΤ και μεταφέρθηκαν σε κατάλληλες συνθήκες στο εργαστήριο μεταξύ Αυγούστου και Δεκεμβρίου 2002. Τα δείγματα διατηρούνται σε 20 °C μέχρι να υποστούν επεξεργασία.

Τα τρόφιμα που έχουν αναλυθεί σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή Σύσταση της Επιτροπής για την παρακολούθηση των επιπέδων των διοξινών και παρόμοιων με τις διοξίνες ενώσεων (SANCO/4546/01-rev.3), η οποία λαμβάνει υπόψη της την παραγωγή της κάθε χώρας, παρουσιάζονται στο παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 6.1

Μέσες τιμές αποτελεσμάτων PCDDs, PCDFs και μη ορθό PCBs (λίπος mg/g) στο γάλα και τα γαλακτοκομικά προϊόντα που αναλύθηκαν.

	Βούτυρο (n=5)	Τυρί (n=4)	Γιαούρτι (n=2)	Αγελαδινό γάλα (n=3)	Γάλα σε σκόνη (n=3)
2,3,7,8-TCDD	0.09	0.12	0.09	0.09	0.10
1,2,3,7,8-PeCDD	0.20	0.26	0.19	0.15	0.15
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.25	0.27	0.21	0.14	0.13
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.44	0.49	0.19	0.12	0.13
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.33	0.25	0.17	0.14	0.15
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	1.90	1.33	0.87	0.29	0.89
OCDD	3.55	1.54	2.44	1.36	23.35
2,3,7,8-TCDF	0.11	0.18	0.10	0.09	0.11
1,2,3,7,8-PeCDF	0.14	0.17	0.09	0.09	0.08
2,3,4,7,8-PeCDF	0.42	0.67	0.07	0.10	0.08
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.33	0.51	0.16	0.12	0.10
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.33	0.40	0.12	0.11	0.09
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.44	0.54	0.14	0.10	0.11
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.25	0.23	0.15	0.11	0.11
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.70	0.64	0.39	0.17	0.34
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.16	0.13	0.10	0.14	0.08
OCDF	0.28	0.26	0.12	0.12	0.82
Ποσό PCDD/F	9.93 (7.10- 14.64)	7.96 (3.82- 15.17)	5.56 (3.90- 7.23)	3.43 (3.08- 3.72)	26.84 (10.39- 43.50)
TEQ PCDD/F	0.79 (0.29- 1.33)	1.03 (0.46- 1.88)	0.44 (0.38-0.51)	0.39 (0.34- 0.47)	0.40 (0.35- 0.48)
TEQ PCDD/F EC Ανώτατα όρια	3	3	3	3	3
TEQ PCDD/F EC Επίπεδα δράσης	2	2	2	2	2
PCB-77	0.90	3.34	1.46	0.47	3.22
PCB-81	0.29	0.44	0.22	0.23	0.52
PCB-81	3.09	1.28	4.04	1.76	0.38
PCB-169	0.88	0.60	0.37	0.58	0.21
Ποσό non-ortho PCB	5-16 (1.23- 9.30)	5.66 (2.79- 8.46)	6.07 (3.04- 8.90)	3.04 (1.64- 5.30)	4.33 (2.95- 6.20)
TEQ non-ortho PCB	0.32 (0.01- 0.66)	0.13 (0.01- 0.19)	0.41 (0.14- 0.67)	0.18 (0.07- 0.34)	0.04 (0.01- 0.08)

6.5.2 Εκχύλιση

Η μέθοδος που χρησιμοποιείται για την απομόνωση των λιπιδίων για συγκεκριμένα προϊόντα διατροφής στον τύπο δείγματος είναι η εκχύλιση. Τα λίπη και τα έλαια υποτίθεται ότι γενικά ήταν ομοιογενή, και συνήθως δεν απαιτούν οποιεσδήποτε διαδικασίες εξαγωγής.

Τα κλάσματα τέτοιων δειγμάτων διαλύθηκαν στο διχλωρομεθανίο στην επιθυμητή συγκέντρωση λίπους. Τα δείγματα κρέατος και ψαριών αναμείχθηκαν αρχικά και ομογενοποιήθηκαν. Έπειτα ένα αντιπροσωπευτικό δείγμα δοκιμής αλέστηκε με το άνυδρο θειικό άλας νατρίου έως ότου λήφθηκε μια ελεύθερης ροής σκόνη. Αυτό το μίγμα εξήχθη με χρήση συσκευής Soxhlet με διχλωρομεθάνιο (De Boer, 1998).

Το γάλα, υποβλήθηκε σε υγρού-υγρού εξαγωγή με βάση τη διαδικασία AOAC (AOAC, 1990). Τα παρασκευασμένα δείγματα ήταν εμπλουτισμένα με ένα μείγμα από επισημασμένα με $^{13}\text{C}_{12}$ PCDD / F και μη-ορθο PCB, ως ποσοτικά πρότυπα πριν από την εκχύλιση. Μετά την εκχύλιση, ο διαλύτης αφαιρέθηκε και η περιεκτικότητα σε λιπίδια καθορίστηκε σταθμικά. Τα κλάσματα είχαν καθαριστεί σε μια σειρά από στήλη διοξειδίου του άνθρακα χρωματογραφία, διοξείδιο του πυριτίου, χρωματογραφία αλουμινίου, και στη συνέχεια αναλύονται με αέρια χρωματογραφία υψηλής ανάλυση / φασματομετρία μάζα υψηλής ανάλυσης. Όλα τα δείγματα είχαν περιεκτικότητα σε διοξίνες πολύ κάτω από το ΕΚ τον κανονισμό ορίων(2375/2001/EC).

Πίνακας 6.2

Μέσες τιμές αποτελεσμάτων PCDDs, PCDFs και μη-ορθο PCBs (λίπος pg/g) στο κρέας και τα πουλερικά που αναλύθηκαν

	Βόειο κρέας (n=3)	Αρνί (n=8)	Χοιρινό (n=4)	Πουλερικά (n=3)	Βοοειδές συκώτι (n=3)
2,3,7,8-TCDD	0.07	0.09	0.08	0.06	0.11
1,2,3,7,8-PeCDD	0.16	0.11	0.11	0.09	0.12
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.12	0.11	0.14	0.16	1.16
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.29	0.16	0.13	0.14	0.43
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.09	0.14	0.13	0.15	0.34
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	1.20	0.78	2.18	0.74	20.57
OCDD	6.26	5.01	16.13	3.11	129.59
2,3,7,8-TCDF	0.07	0.13	0.07	0.06	0.77
1,2,3,7,8-PeCDF	0.09	0.08	0.09	0.07	0.09
2,3,4,7,8-PeCDF	0.33	0.22	0.10	0.07	1.29
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.27	0.24	0.11	0.11	1.61
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.13	0.17	0.12	0.11	0.25
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.23	0.25	0.25	0.13	0.18
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.09	0.09	0.13	0.14	0.25
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.63	0.52	0.98	0.15	3.27
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.13	0.09	0.22	0.09	0.61
OCDF	0.77	0.60	2.30	0.16	2.28
ποσό PCDD/F	10.90 (7.64-14.34)	8.78 (3.15-32.21)	23.29 (4.37-37.08)	5.55 (2.91-9.38)	169.92 (47.49-307.38)
TEQ PCDD/F	0.55 (0.52-0.59)	0.46 (0.22-0.71)	0.39 (0.32-0.42)	0.30 (0.18-0.40)	1.64 (1.17-2.47)
TEQ EC ανατοστά ορία	3	3	1	2	6
TEQ EC επίπεδο δράσης	2	2	0.6	1.5	4
PCB-77	10.66	14.05	90.87	1.76	38.50
PCB-81	0.58	1.11	50.31	2.61	0.09
PCB-126	3.92	3.60	4.33	0.29	0.10
PCB-169	1.22	2.11	23.92	3.56	1.00
ποσό non-ortho PCB	16.37 (13.06-20.46)	20.87 (7.20-66.57)	169.4 (67.35-347.77)	8.22 (5.78-13.14)	39.30 (3.49-108.70)
TEQ non-ortho PCB	0.41 (0.01-0.69)	0.38 (0.20-0.74)	0.69 (0.27-1.22)	0.06 (0.04-0.11)	0.02 (0.01-0.04)

6.5.3 Χρωματογραφία Άνθρακα

Το υπόλειμμα δειγμάτων διαλύθηκε σε διχλωρομεθάνιο που εισάχθηκε στην κορυφή της στήλης Carbosphere, η οποία τέθηκε σε μονάδα παλινδρόμησης και σε αντίστροφη ροή για 2 ώρες με διχλωρομεθάνιο. Αυτό το κλάσμα, συμπεριλαμβανομένης της περίσσειας σε λίπος, απορρίφθηκε. Στη συνέχεια, η στήλη ξεπλένεται με τολουόλιο και ανάστροφη ροή για 40 λεπτά. Αυτό το κλάσμα, που περιέχει το μη-ορθο PCB, συγκεντρώθηκε σε όγκο περίπου 2 ml σε περιστροφικό εξατμιστήρα και στη συνέχεια προσεκτικά εξατμίστηκε μέχρι να ξεραθεί.

Η στήλη Carbosphere έπειτα αναστράφηκε και η PCDD / F διαχωρίστηκε από τη στήλη με τολουόλιο σε ανάστροφη ροή για 16 ώρες. Η PCDD / F συγκεντρώθηκε σε έναν όγκο περίπου 2 ml και στη συνέχεια εξατμίστηκε μέχρι να ξεραθεί.

Πίνακας 6.3

Μέσες τιμές αποτελεσμάτων PCDDs, PCDFs και μη-ορθο PCBs (λίπος pg/g) στα ψάρια και fish-oil που αναλύθηκαν

	ψάρια υπό περιορισμό (n = 7)	ελεύθερα ψάρια (n = 4)
2,3,7,8-TCDD	0.42	0.45
1,2,3,7,8-PeCDD	0.77	1.15
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.11	0.12
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.20	0.23
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.11	0.14
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.26	1.54
OCDD	1.20	8.13
2,3,7,8-TCDF	5.74	15.75
1,2,3,7,8-PeCDF	0.80	1.25
2,3,4,7,8-PeCDF	2.61	6.98
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.14	0.49
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.13	0.24
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.15	0.37
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.12	0.10
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.11	0.69
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.10	0.17
OCDF	0.22	1.62
ποσο PCDD/F	13.19 (8.76-17.90)	39.39 (10.33-104.60)
TEQ PCDD/F ^a	0.47 (0.22-1.12)	0.12 (0.00-0.39)
TEQ PCDD/F EC μεγιστά όρια *	4	4
TEQ PCDD/F EC στη/πλευρά θράσης *	3	3
PCB-77	285.00	204.99
PCB-81	10.75	22.67
PCB-126	85.90	178.20
PCB-169	12.38	29.52
ποσο non-ortho PCB	394.03 (222-749)	435.39 (45-1379)
TEQ non-ortho PCB ^a	1.19 (0.56-2.90)	0.33 (0.01-0.98)

* οι τιμές TEQ εκφράζονται ως pg/g.

6.5.4 Χρωματογραφία Αλούμινας

Το υπόλειμμα, που περιέχει το μη-ορθο PCBs, διαλύθηκε σε εξάνιο και το μείγμα τοποθετήθηκε σε μια στήλη που περιέχει 0,5 g του 44% H₂SO₄-διοξείδιο του πυριτίου και 5 g αλουμίνας. Η στήλη αλουμίνας ξεπλύθηκε δύο φορές με εξάνιο και τότε το μη-ορθο PCBs διαχωρίστηκε με εκχύλιση με ένα μείγμα εξανίου / διχλωρομεθανίου (1:1 v/v). Τέλος, το εκχύλισμα εξατμίστηκε μέχρι να ξεραθεί και ξαναδιαλύθηκε σε τολουόλιο που περιέχει πρότυπο ¹³C₁₂ PCB-80. Το υπόλειμμα που περιέχει PCDD / F, διαλύθηκε σε εξάνιο και το μείγμα διαβιβάστηκε σε μια στήλη που περιέχει 0,5 g του 44% H₂SO₄ – σίλικα τζελ, και 5 g αλουμίνας. Η στήλη αλουμίνας ξεπλύθηκε δύο φορές με εξάνιο και στη συνέχεια πλύθηκε με εξάνιο/μείγμα διχλωρομεθάνιο (93:7 v/v). Αυτό το εκχύλισμα απορρίφθηκε. Τα PCDD και PCDF διαχωρίστηκαν με ένα μίγμα εξανίου/διχλωρομεθανίου (60:40 v/v). Τέλος, το εκχύλισμα εξατμίστηκε μέχρι να ξεραθεί και ξαναδιαλύθηκε με τολουόλιο που περιέχει το πρότυπο διάλυμα ¹³C₁₂ 1,2,3,4-TCDD.

Πίνακας 6.4

Μέσες τιμές αποτελεσμάτων PCDDs, PCDFs και μη-ορθο PCBs (λίπος pg/g) στα αυγά και το ελαιόλαδο που αναλύθηκαν

	Αυγά (n = 6)	Ελαιόλαδο (n = 5)	Ιχθυέλαιο (n = 5)
2,3,7,8-TCDD	0.08	0.08	0.11
1,2,3,7,8-PeCDF	0.13	0.09	0.19
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.15	0.11	0.17
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.13	0.11	0.33
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.15	0.10	0.17
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.17	0.46	1.18
OCDD	1.71	7.49	1.67
2,3,7,8-TCDF	0.09	0.10	1.49
1,2,3,7,8-PeCDF	0.08	0.10	0.29
2,3,4,7,8-PeCDF	0.08	0.08	0.72
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.13	0.09	0.22
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.12	0.10	0.29
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.14	0.10	0.36
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.18	0.09	0.18
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.11	0.15	0.62
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.11	0.09	0.22
OCDF	0.51	0.93	0.26
ποσο PCDD/F	4.06 (3.65-4.82)	10.27 (1.90-38.49)	8.46 (4.94-15.50)
TEQ PCDD/F	0.37 (0.26-0.45)	0.30 (0.23-0.36)	1.01 (0.30-1.83)
TEQ PCDD/F EC μεγίστα όρια	3	0.75	2
TEQ PCDD/F EC στην Ελλάδα	2	0.5	1.5
PCB-77	1.22	2.37	103.36
PCB-81	5.87	0.31	1.77
PCB-126	1.19	0.35	37.05
PCB-169	3.47	0.13	4.33
ποσο non-ortho PCB	12.24 (7.10-24.32)	2.40 (2.02-4.83)	146.51 (29.21-276.84)
TEQ non-ortho PCB	0.13 (0.06-0.33)	0.04 (0.01-0.09)	3.76 (0.96-8.18)

6.5.5. Ενόργανη Ανάλυση

Η ποσοτικοποίηση των μη-ορθο PCB και PCDD / F πραγματοποιήθηκε με χρήση HRGC-HRMS (EI). Οι προϋποθέσεις της οργανολογίας και τα κριτήρια ελέγχου της καθαρότητας είναι σύμφωνα με τη μέθοδο EPA 1613B (US EPA, 1994). Η ποσοτικοποίηση πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο ισότοπης αραίωσης. Για υπολογισμούς της TEQ χρησιμοποιήθηκαν οι παράγοντες ισοδύναμο τοξικότητας WHO-98 (Van den Berg et al., 1998) (TEF).

Πίνακας 6.5

Μέσες τιμές αποτελεσμάτων PCDDs, PCDFs και μη-ορθο PCBs (προϊόν pg/g) στα φρούτα, τα λαχανικά και το ρύζι που αναλύθηκαν

	Φρούτα (n = 5)	Λαχανικά (n = 4)	Ρύζι (n = 3)
2,3,7,8-TCDD	0.10	0.10	0.13
1,2,3,7,8-PeCDD	0.12	0.11	0.17
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.20	0.18	0.31
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.19	0.19	0.27
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.19	0.16	0.61
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.39	0.51	18.97
OCDD	0.49	0.71	8.36
2,3,7,8-TCDF	0.11	0.09	0.12
1,2,3,7,8-PeCDF	0.08	0.08	0.13
2,3,4,7,8-PeCDF	0.19	0.14	0.11
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.17	0.17	0.24
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.15	0.16	0.24
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.21	0.25	0.29
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.22	0.20	0.26
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.21	0.26	11.16
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.13	0.12	0.23
OCDF	0.15	0.16	0.71
Σ CDD/F	3.31 (2.64-4.33)	3.55 (2.95-4.33)	42.2 (16.00-86.94)
TEQ PCDD/F	0.47 (0.37-0.54)	0.43 (0.37-0.48)	0.90 (0.64-1.18)
PCB-77	0.09	0.09	47.40
PCB-81	0.10	0.10	0.93
PCB-136	0.06	0.07	0.14
PCB-169	0.10	0.11	2.54
ποσο non-ortho PCB	0.36 (0.27-0.40)	0.36 (0.36-0.37)	51.01 (19.20-110.59)
TEQ non-ortho PCB	0.01 (0.01-0.01)	0.01 (0.01-0.01)	0.04 (0.02-0.08)

6.5.6 Αποτελέσματα

Μία κενή μέθοδος και ένα ποσοτικό δείγμα ελέγχου συμπεριλήφθηκαν για κάθε οκτώ δείγματα. Σαν δείγμα αναφοράς, το ελαιόλαδο, εμπλουτίστηκε με PCDDs / PCDFs (TEQ 3,0 pg/g) και με μη-ορθό PCBs (τιμή TEQ 2,2pg/g). Το δείγμα αναφοράς μετρήθηκε είκοσι φορές κατά την διάρκεια της μελέτης. Τα δείγματα PCDDs / PCDFs έδειξαν μέσο όρο 3,05 pg/g, με εμπιστευτά διαστήματα 2,85-3,15pg/g (επίπεδο εμπιστοσύνης 95%). Η τιμή PCBs TEQ έδειξε μέσο όρο 2,28pg/g με εμπιστευτά διαστήματα 2,23 2,33 pg/g (επίπεδο εμπιστοσύνης 95%). Το εργαστήριο συμμετείχε με επιτυχία στις ακόλουθες διεργαστηριακές μελέτες:

- Διεργαστηριακή σύγκριση στις διοξίνες στα τρόφιμα, 2003, τμήμα περιβαλλοντικής ιατρικής, νορβηγικό ίδρυμα δημόσιας υγείας.
- Διεργαστηριακή μελέτη για τις διοξίνες στα δείγματα τροφίμων, κατά την διάρκεια διμερούς συνεργασίας με το εργαστήριο της αναλυτικής χημείας.
- 2003. Διεργαστηριακή μελέτη για το υλικό αναφοράς ιστού ψαριών. Εργαστήρια ισότοπων του Cambridge/ Cerilliant, USE.

6.5.7 Αποτελέσματα

Τα πρώτα στοιχεία όσον αφορά τα δείγματα τροφίμων που συλλέγονται στην Ελλάδα παρουσιάζονται εδώ. Εβδομήντα εφτά δείγματα αναλύθηκαν για PCDDs, PCDFs και μη-ορθό διοξίνη- όπως PCBs. Όπως αναμενόταν η μόλυνση φαίνεται να διαφέρει μεταξύ των τροφίμων.

Οι μέσες τιμές συγκέντρωσης για τα μεμονωμένα congeners, καθώς επίσης και τα μέσα ποσά συγκέντρωσης, που υπολογίζονται ως ανώτατες και μέσες τιμές WHO-TEQ για PCDD/Fs και μη-ορθο PCBs, δίνονται στους πίνακες 6.1 -6.5, μαζί με τις ελάχιστες και μέγιστες τιμές για κάθε κατηγορία δειγμάτων. Το γάλα και τα γαλακτοκομικά προϊόντα παρουσιάζονται στον πίνακα 6.1, το κρέας και τα πουλερικά στον πίνακα 6.2, τα ψάρια στον πίνακα 6.3, το φυτικό έλαιο και το ιχθυέλαιο στον πίνακα 6.4 και τα φρούτα, λαχανικά και ρύζι στον πίνακα 6.5. Τα όρια μεγίστου και δράσης EC αναφέρονται στους πίνακες 6.1 έως 6.4.

Η μόλυνση υπολογίστηκε ως τιμές TEQ, με τον πολλαπλασιασμό των συγκεντρώσεων με τις αντίστοιχες WHO-TEFs, για κάθε παρόμοιο WHO-ECHS, IPCS.

Η συγκέντρωση και οι τιμές TEQ όλων των ενώσεων αναφέρονται σε λίπος εκτός από τα ψάρια, τα φρούτα, τα λαχανικά και το ρύζι που εκφράζονται σε βάρος (προϊόν pg/g). Οι τιμές TEQ, υπολογίζονται για να υποθέσουν ότι οι μη-ανιχνεύσιμες μεμονωμένες συγκεντρώσεις είναι ίσες με τα αντίστοιχα όρια ανίχνευσης.

6.5.8 Γάλα και γαλακτοκομικά προϊόντα

Αναλύθηκαν δείγματα από αγελαδινό γάλα, σκόνη γάλακτος, γιαούρτι, βούτυρο, κίτρινο τυρί και τυρί φέτα. Η μέση τιμή για την περιεκτικότητα σε λιπίδια ήταν 24,85% για το τυρί, 8,32% για το γιαούρτι, 4,10% για το αγελαδινό γάλα και 24,73% για το γάλα σε σκόνη. Το PCDD, PCDF και ο μη-ορθο PCB, σαν τιμές συγκέντρωσης είναι σε χαμηλά επίπεδα. Οι ανώτατες τιμές PCDD / F TEQ για το αγελαδινό γάλα κυμαίνονται από 0,34 σε 0,47 με μέση τιμή των 0,39 pg / g λίπους και από 0,29 σε 1,88 με μέση τιμή των 0,81 pg / g λίπους για τα γαλακτοκομικά προϊόντα. Αυτές οι τιμές είναι χαμηλότερες σε σύγκριση με εκείνες που παρακολουθούνται σε άλλες ευρωπαϊκές και μεσογειακές χώρες, που κυμαίνονται από 0,28 με 1,33 pg / g λίπους για το αγελαδινό γάλα και από 0,69 με 2,26 pg / g λίπους για τα γαλακτοκομικά προϊόντα (Bascompta et al., 2002, Bocio et al., 2002, Bordajandi et al., 2002, Hosseinpour et al., 2002).

6.5.9 Κρέας και πουλερικά

Οι μέσες τιμές για την περιεκτικότητα σε λιπίδια ήταν 2,69% για βόειο κρέας, 6,20% για το χοιρινό κρέας, 13,06% για το πρόβειο κρέας, 9,84% για τα πουλερικά και 4,05% για το βόειο ήπαρ. Το PCDD / F και οι μη-ορθο PCB τιμές TEQ όλων των δειγμάτων κρέατος ήταν χαμηλότερες από εκείνες που αναφέρθηκαν σε άλλες ευρωπαϊκές και μεσογειακές χώρες (PCDD / F TEQ 0,89-2,26 pg / g λίπους για το βόειο κρέας και χοιρινό, 1,36-8,92 pg / g λίπους για τα πουλερικά και μη-ορθο PCB TEQ 0,15-0,44 pg / g λίπους για το βόειο και χοιρινό κρέας, 0,56 - 3,74 pg / g λίπους για τα πουλερικά) (Bascompta et al., 2002, Bocio et al., 2002, Bordajandi et al., 2002, Hosseinpour et al., 2002). Για ένα συγκεκριμένο δείγμα χοιρινού η μη-ορθο

συγκέντρωση PCB ήταν υψηλή και το μη-ορθο αντίτιμο τοξικότητας PCB ήταν μεγαλύτερη από εκείνη των PCDD / F, κυριαρχείται από PCB-126 και PCB-169. Αυτό δείχνει μια πιθανή PCB μόλυνση των ζωοτροφών που χρησιμοποιούνται για την ανατροφή των χοίρων.

6.5.10. Ψάρια και τα ιχθυέλαια

Οι συγκεντρώσεις των ομοειδών ουσιών για τα δείγματα ψαριών εκφράζονται σε pg / g λίπους, ενώ οι τιμές TEQ εκφράζονται σε pg / g ή ng / kg προϊόντος, σύμφωνα με το Ευρωπαϊκό Κανονισμό του Συμβουλίου. Οι μέσες τιμές για την περιεκτικότητα σε λιπίδια περιέχουν 2,47% για τα άγρια ψάρια και 11,78% για τα εκτρεφόμενα ψάρι.

Η παρούσα μελέτη έδειξε ένα σχετικά ευρύ φάσμα PCDD, PCDF και μη-ορθο συγκεντρώσεις PCBs σε ψάρια της θάλασσας. Τα ανώτατα όρια τιμών TEQ ήταν σε χαμηλά επίπεδα. Σε γενικές γραμμές, το πρότυπο τοξικότητας των ψαριών κυριαρχείται από 2,3,7,8-TCDF, 2,3,4,7,8-PeCDF, 1,2,3,7,8-PeCDD και σε μικρότερο βαθμό από 2,3,7,8-TCDD (Fiedler et al., 1997, Karl et al., 2002).

6.5.11 Λάδι δείγματα, τα αυγά

Για το ελαιόλαδο σαν δείγμα, σχεδόν όλα PCDD, PCDF και μη-ορθο PCB, είναι κάτω από το όριο ανίχνευσης. Δείγματα αυγών (μέση περιεκτικότητα σε λιπίδια αξίες 30,44%), περιείχαν πολύ λίγα congeners που ανιχνεύθηκαν σε χαμηλή συγκέντρωση. (Bascompta et al., 2002).

6.5.12 Φρούτα, λαχανικά, ρύζι

Οι συγκεντρώσεις των congeners και των τιμών TEQ εκφράζονται ως pg / g ή ng / kg, σύμφωνα με το Ευρωπαϊκό κανονισμό του συμβουλίου. Τα φρούτα (μήλα, τα σταφύλια, τα πορτοκάλια, ιεροδάκινα, αχλάδια), λαχανικά (καρότα, σκόρδο, κρεμμύδι, πατάτες) και το ρύζι, παρουσίασαν σχεδόν όλα τα PCDD, PCDF και μη-ορθο PCB, κάτω από το όριο ανίχνευσης.

Συμπεράσματα

Εν κατακλείδι, η μόλυνση από διοξίνες στα ελληνικά τρόφιμα που αναφέρονται εδώ είναι μικρότερη σε σχέση με το παρελθόν. Όλες οι συγκεντρώσεις ήταν χαμηλότερες από τα επίπεδα δράσης της ΕΕ (ΕΚ σύσταση της Επιτροπής 2002/201/ΕΚ) και στο χαμηλότερο άκρο της ΕΕ, δεδομένων SCOOP (ΕΚ, ΕΕΤ /CS/CNTM/DIOXIN/8). Τα αποτελέσματα αυτά είναι σε συμφωνία με το γεγονός ότι η Ελλάδα δεν είναι ιδιαίτερα βιομηχανοποιημένη και ποτέ δεν έχει παραχθεί PCBs.

Βιβλιογραφία

1. (<http://www.xhmikos.gr/Maios.99.htm>)
2. Calow P, "Blackwells Concise Encyclopedia of Ecology" Sheffield 1999
3. άρθρο Reuters-> παράρτημα Ε
4. Τυρπένου Α., διοξίνες και Φουράνια, 2000.
<http://www.iconnet.gr/agiaparaskevi/city/articles/dioxines/dioxines.htm>
5. Greenpeace:
www.greenpeace.org/~toxics/reports/dioxelim
6. European Dioxin Inventory Report:
[\(http://europa.eu.int/comm/environment/dioxin/\)](http://europa.eu.int/comm/environment/dioxin/)
7. US Environmental Protection Agency(EPA), Method 1613: Tetra-through Octa-Chlorinated Dioxins nad Furans by Isotope Dilution HRGC/HRMS, October 1994.
8. US Environmental Protection Agency(EPA), Method 8280A: The analysis of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans by high resolution gas chromatography/low resolution mass spectrometry. (HRGC/LRMS), Revision1, December 1996.
9. US Environmental Protection Agency(EPA), SW-846 Method 3545: Pressurized fluid extraction has been expanded to include extraction of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans, Update III 1997.
10. www.ejnet.org/dioxin/
11. Πατεράκης Μ., Διοξίνη: Μια κυρία από τα παλιά, 1999:
<http://apn.gr/dioxini.htm>
12. Vander & Sherman & Luciano & Τσακόπουλος, Φυσιολογία του ανθρώπου: Μηχανισμοί της λειτουργίας του οργανισμού, τόμος Ι, Ιατρικές εκδόσεις Πασχαλίδης, 8^η έκδοση, 2001.
13. www.gascape.org/index%20Health%20effects
14. Weinberg, Dow Chemical. 1996:
<http://archive.greenpeace.org/~usa/reports/dow2.html>
15. **ΕΦΕΤ** (Ενιαίος Φορέας Ελέγχου Τροφίμων)

16. Schecter A, Cramer P, Boggess K, Sanley J, Papke O, Olson J, et al. Intake of dioxins and related compounds from food in the US population. *J Toxicol Environ Health, Part A* 2001;63:1-18.
17. Harrison RO, Eduljee GH. Immunochemical analysis for dioxins—progress and prospects. *Sci Total Environ* 1999;239:1-18.
18. Ziccardi MH, Gardner IA, Denison MS. Development and modification of a recombinant cell bioassay to directly detect halogenated and polycyclic aromatic hydrocarbons in serum. *Toxicol Sci* 2000;54:183–93.
19. Behnisch PA, Hosoe K, Sakai SC. Bioanalytical screening methods for dioxins and dioxinlike compounds— a review of bioassay/biomarker technology. *Environ Int* 2001;27:413–39.
20. Ortiz-Delgado JB, Behrens A, Segner H, Sarasquete C. Tissue-specific induction of EROD activity and CYP1A protein in *Sparus aurata* exposed to B(a)P and TCDD. *Ecotoxicol Environ Saf* 2008;69:80–8.
21. Soechitram SD, Chan SM, Nelson EAS, Brouwer A, Sauer PJJ. Comparison of dioxin and PCB concentrations in human breast milk samples from Hong Kong and the Netherlands. *Food Addit Contam* 2003;20:65–9.
22. Lai KP, Li W, Xu Y, Wong MH, Wong CKC. Dioxin-like components in human breast milk collected from Hong Kong and Guangzhou. *Environ Res* 2004;96:88–94.
23. Nelson EAS, Hui LL, Wong TW, Hedley AJ. Demographic and lifestyle factors associated with dioxin-like activity (CALUX-TEQ) in human breast milk in Hong Kong. *Environ Sci Technol* 2006;40:1432–8.
24. Σίσκος Α. και Τσεχπενάκης Α., Αναλυτική Μεθοδολογία Διοξινών, Χημικά Χρονικά τεύχος 10, Οκτώβριος 1999.
25. Μυλωνά Α., Προσδιορισμός διοξινών με αεροχρωματογραφία-φασματοσκοπία μάζας, έντυπο της Hellamko Α.Ε.
26. The grantee Xenobiotic Detection Systems, 2000
27. Gill US, Harold M, Schwartz, Wheatley B. Development of a method for the analysis of PCB congeners and organochlorine pesticides in blood/serum. *Chemosphere* 1996;32:1055–61.

28. Hagmar L, Wallin E, Vessby B, Jonsson BoAG, Bergman A, Rylander L. Intra-individual variations and time trends 1991–2001 in human serum levels of PCB, DDE and hexachlorobenzene. *Chemosphere* 2006;64:1507–13.
29. Jaraczewska K, Lulek J, Covaci A, Voorspoels S, Skotarczak AK, Drews K, et al. Distribution of polychlorinated biphenyls, organochlorine pesticides and polybrominated diphenyl ethers in human umbilical cord serum, maternal serum and milk from Wielkopolska region, Poland. *Sci Total Environ* 2006;372:20–31.
30. Petrik J, Drobna B, Pavuk M, Jursa S, Wimmerova S, Chovancova J. Serum PCBs and organochlorine pesticides in Slovakia: age, gender, and residence as determinants of organochlorine concentrations. *Chemosphere* 2006;65:410–8.
31. Lai KP, LiW, Xu Y, Wong MH, Wong CKC. Dioxin-like components in human breast milk collected from Hong Kong and Guangzhou. *Environ Res* 2004;96:88–94.
32. Zhao G, Xu Y, LiW, Han G, Ling B. PCBs and OCPs in human milk and selected foods from Luqiao and Pingqiao in Zhejiang, China. *Sci Total Environ* 2007a;378:281–92.
33. Zhao G, Xu Y, LiW, Han G, Ling B. Prenatal exposures to persistent organic pollutants as measured in cord blood and meconium from three localities of Zhejiang, China. *Sci Total Environ* 2007b;377:179–91.
34. Ahlborg UG, Becking GC, Birnbaum LS, Brouwer A, Derks HJGM, Feeley M, et al. Toxic equivalency factors for dioxin-like PCBs. Report on a WHO-ECEH and IPCS consultation, December 1993. *Chemosphere* 1994;28:1049–67.
35. Papadopoulos A, Vassiliadou I, Costopoulou D, Papanicolaou C, Leondiadis L. Levels of dioxins and dioxin-like PCBs in food samples on the Greek market. *Chemosphere* 2004;57:413–9.
36. Matsui M, Kashima Y, Kawano M, Matsuda M, Ambe K, Wakimoto T, et al. Dioxin-like potencies and extractable organohalogen (EOX) in medical, municipal and domestic waste incinerator ashes in Japan. *Chemosphere* 2003;53:971–80.

37. Overmeire IV, Clark GC, Brown DJ, Chu MD, Cooke WM, Denison MS, et al. Trace contamination with dioxin-like chemicals: evaluation of bioassay-based TEQ determination for hazard assessment and regulatory responses. *Environ Sci Policy* 2001;4:345–57.
38. Nouwen J, Cornelis C, De Fre R, Wevers M, Viaene P, Mensink C, et al. Health risk assessment of dioxins emissions from municipal waste incinerators: the Neerlandquarter (Wilrijk, Belgium). *Chemosphere* 2001;43:909–23.
39. Zhai FY, He YN, Ma GS, Li Y, Wang ZH, Hu YS, et al. *Chin J Epidemiol* 2005;26(7).
40. Jimenez B, Hernandez LM, Eljarrat E, Rivera J, Gonzalez MJ. Estimated intake of PCDDs, PCDFs, and coplanar PCBs in individuals from Madrid (Spain) eating an average diet. *Chemosphere* 1996;33:1465–74.
41. Todaka T, Hirakawa H, Kajiwara J, Hori T, Tobiishi K, Onozuka D, et al. Concentrations of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, polychlorinated dibenzofurans, and dioxin-like polychlorinated biphenyls in blood collected from 195 pregnant women in Sapporo city, Japan. *Chemosphere* 2007;69:1228–37.
42. Wittsiepe J, Furst P, Schrey P, Lemm F, Kraft M, Eberwein G, et al. PCDD/F and dioxin-like PCB in human blood and milk from German mothers. *Chemosphere* 2007;67: S286–94.
43. Soechitram SD, Chan SM, Nelson EAS, Brouwer A, Sauer PJJ. Comparison of dioxin and PCB concentrations in human breast milk samples from Hong Kong and the Netherlands. *Food Addit Contam* 2003;20:65–9.
44. Sun SJ, Zhao JH, Liu HJ, Liu DW, Ma YX, Li L, et al. Dioxin concentration in human milk in dietary risk factors and determination of possible sources. *Chemosphere* 2006;62:1879–88.
45. Bocio, A., Llobet, J.M., Domingo, J.L., Casas, C., Teixido, A., Muller, L., 2002. Levels of PCDD/PCDFs in food samples from Catalonia, Spain. *Organohalogen Compounds* 57, 105.,

46. Bordajandi, L.R., Herrero, L., Abad, E., Rivera, J., González, M.J., 2002. Presence of PCDDs, PCDFs and PCBs in selected food samples from Huelva (Spain). *Organohalogen Compounds* 57, 69.
47. Hosseinpour, J., Rottler, H., Joas, R., Potrykus, A., Schott, R., 2002. Dioxin-like PCB levels in feed and food from across the European Union. *Organohalogen Compounds* 57, 77.
48. Fiedler, H., Cooper, K.R., Bergek, S., Hjelt, M., Rappe, C., 1997. Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans (PCDD/PCDF) in food samples collected in Southern Mississippi, USA. *Chemosphere* 34 (5–7), 1411.
49. Karl, H., Ruoff, U., Blüthgen, A., 2002. Levels of dioxins in fish and fishery products on the German market. *Chemosphere* 49 (7), 765.