



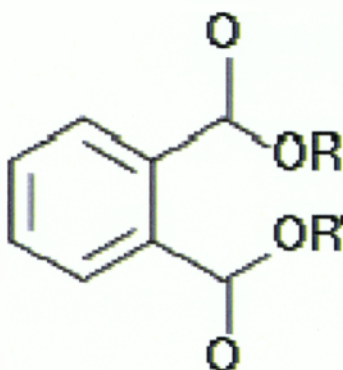
ΤΕΙ ΚΑΛΑΜΑΤΑΣ

ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ

ΤΜΗΜΑ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΓΕΩΡΓΙΚΩΝ
ΠΡΟΙΟΝΤΩΝ

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΜΕΛΕΤΗ

Η ΜΕΤΑΝΑΣΤΕΥΣΗ ΤΩΝ ΦΘΑΛΙΚΩΝ ΕΣΤΕΡΩΝ
ΣΤΑ ΛΙΠΑΡΑ ΤΡΟΦΙΜΑ



ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΣΠΗΛΙΟΠΟΥΛΟΣ ΙΩΑΚΚΕΙΜ

ΕΠΙΜΕΛΕΙΑ ΠΟΛΥΜΕΡΟΥ ΕΥΑΓΓΕΛΙΑ

ΚΑΛΑΜΑΤΑ 2010

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	4
ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΡΩΤΟ: ΤΑ ΠΛΑΣΤΙΚΑ.....	6
1.1. ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΑ ΠΛΑΣΤΙΚΑ.....	6
1.2. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΠΛΑΣΤΙΚΩΝ	7
1.3. ΤΟ ΠΟΛΥΒΙΝΥΛΟΧΛΩΡΙΔΙΟ.....	10
1.4. Η ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΤΟΥ PVC.....	11
1.5. ΠΛΑΣΤΙΚΑ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ.....	13
1.6. Η ΧΡΗΣΗ ΤΩΝ ΠΡΟΣΘΕΤΩΝ ΟΥΣΙΩΝ ΣΤΟ PVC.....	14
ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΥΤΕΡΟ: ΟΙ ΠΛΑΣΤΙΚΟΠΟΙΗΤΕΣ.....	16
2.1. ΟΙ ΠΛΑΣΤΙΚΟΠΟΙΗΤΕΣ ΚΑΙ ΟΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥΣ.....	16
2.2. ΟΙ ΚΥΡΙΟΙ ΦΘΑΛΙΚΟΙ ΕΣΤΕΡΕΣ.....	17
2.3. Η ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΩΝ ΦΘΑΛΙΚΩΝ ΕΣΤΕΡΩΝ ΚΑΙ ΟΙ ΚΥΡΙΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥΣ.....	23
2.4. ΧΡΗΣΕΙΣ ΤΩΝ ΦΘΑΛΙΚΩΝ ΕΣΤΕΡΩΝ.....	23
ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΡΙΤΟ: Η ΜΕΤΑΝΑΣΤΕΥΣΗ ΤΩΝ ΦΘΑΛΙΚΩΝ ΕΣΤΕΡΩΝ.....	26
3.1. ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗ ΜΕ ΤΑ ΥΛΙΚΑ ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑΣ.....	26
3.2. ΜΕΤΑΝΑΣΤΕΥΣΗ ΟΥΣΙΩΝ ΑΠΟ PVC.....	27
3.3. ΜΕΤΑΝΑΣΤΕΥΣΗ DOP ΚΑΙ DOA ΣΤΟ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟ.....	34
ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΕΤΑΡΤΟ: ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΓΙΑ ΤΟΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΤΩΝ ΠΛΑΣΤΙΚΟΠΟΙΗΤΩΝ ΣΤΑ ΤΡΙΦΙΜΑ.....	36
4.1. ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ ΜΕ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ.....	37
4.2. ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ ΑΕΡΙΟΥ-ΥΓΡΟΥ ΚΑΙ ΑΕΡΙΟΥ-ΣΤΕΡΕΟΥ.....	38
4.3. ΒΑΣΙΚΑ ΤΜΗΜΑΤΑ ΑΕΡΙΟΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΟΥ.....	38
4.4. ΤΟ ΦΕΡΟΝ ΑΕΡΙΟ ΚΑΙ ΟΙ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΤΗΣ ΣΤΗΛΗΣ.....	39
4.5. ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ ΜΕ ΥΓΡΗ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ ΥΨΗΛΗΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ (HPLC).....	41
4.6. ΦΑΣΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ ΜΑΖΑΣ.....	42
ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΕΜΠΤΟ: ΤΑ ΑΝΕΚΤΑ ΟΡΙΑ ΠΡΟΣΛΗΨΗΣ ΚΑΙ Η ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΦΘΑΛΙΚΩΝ ΕΣΤΕΡΩΝ.....	44
5.1. ΤΑ ΑΝΕΚΤΑ ΟΡΙΑ ΠΡΟΣΛΗΨΗΣ ΤΩΝ ΦΘΑΛΙΚΩΝ ΕΣΤΕΡΩΝ ΣΤΑ ΤΡΟΦΙΜΑ.....	44
5.2. ΟΙ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΗΣ ΣΥΣΣΩΡΕΥΣΗΣ ΤΩΝ ΦΘΑΛΙΚΩΝ ΕΣΤΕΡΩΝ ΣΤΟΝ ΟΡΓΑΝΙΣΜΟ.....	46
5.3. ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΚΘΕΣΗ.....	46
5.4. ΕΚΘΕΣΗ ΜΕΣΩ ΤΡΟΦΙΜΩΝ.....	46
5.5. ΕΚΘΕΣΗ ΜΕΣΩ ΝΕΡΟΥ.....	47
5.6. ΕΚΘΕΣΗ ΜΕΣΩ ΙΑΤΡΙΚΩΝ ΣΥΣΚΕΥΩΝ.....	47
5.7. ΟΙ ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ ΣΤΟΝ ΟΡΓΑΝΙΣΜΟ.....	48
5.8. ΤΡΟΠΟΣ ΔΡΑΣΗΣ ΤΩΝ ΦΘΑΛΙΚΩΝ ΕΣΤΕΡΩΝ.....	51
ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΚΤΟ: Η ΣΤΑΣΗ ΤΟΥ ΕΥΡΩΠΑΙΚΟΥ ΚΟΙΝΟΒΟΥΛΙΟΥ.....	53
6.1. Η ΣΤΑΣΗ ΤΟΥ ΚΟΙΝΟΒΟΥΛΙΟΥ.....	53

6.2. ΑΠΟΦΑΣΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ.....	54
6.3. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ.....	54
6.4. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΚΑΙ ΔΗΛΩΣΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ.....	54
7.ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	61
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	62
ABSTRACT	64
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	66

1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η πλαστικοποίηση του περιβάλλοντος.

Η χημική διαδικασία του πολυμερισμού για την παραγωγή πλαστικών είναι ένα χημικό παιχνίδι με πολλές δυνατότητες. Οι ποικιλίες των πλαστικών έχουν κατακλύσει την αγορά. Ο κόσμος ζει σ' ένα πλαστικό περιβάλλον: Ρούχα, σακούλες, περιτύλιγμα τροφών, μονώσεις, παπούτσια, μπουκάλια, ποτήρια, πιρούνια, κουτάλια, έπιπλα, δίσκοι, μαγνητοταινίες, σωλήνες, ταπετσαρίες, τροχοί, αμαξώματα, τσίχλες, χρώματα, παράθυρα, σπίτια, βάρκες, τηλέφωνα, είναι μόνο λίγες περιπτώσεις από τις πολυάριθμες εφαρμογές, από τον θαυμαστό και επικίνδυνο κόσμο των πλαστικών.

Η εφευρετικότητα με τα πλαστικά είναι εκπληκτική. Αντικείμενα πολύ φτηνά που μοιάζουν δερμάτινα ή μπουκάλια διαφανή που δεν σπάζουν όπως τα γυάλινα είναι φτιαγμένα από μια ιδιαίτερη κατηγορία πλαστικών, τα πολυβινυλοχλωρίδια ή PVC.

Βρισκόμαστε διαρκώς εκτεθειμένοι σε πλαστικές τοξικές ουσίες οι οποίες βρίσκονται παντού. Είναι αναρίθμητες, αόρατες και συχνά άοσμες. Πολλές απ' αυτές όμως είναι εξαιρετικά επικίνδυνες. Μιλάμε φυσικά για τις χημικές ουσίες που συνθέτουν τα χιλιάδες καταναλωτικά αγαθά που έχουμε στο σπίτι μας. Δεκάδες χιλιάδες χημικά έχουν κατασκευαστεί από τον άνθρωπο σε εργαστήρια και βιομηχανικές εγκαταστάσεις και χρησιμοποιούνται ως φάρμακα, λιπάσματα, διαλύτες, χρώματα και βερνίκια ή σε τρόφιμα, συσκευασίες, χαλιά, παιχνίδια, αποσμητικά και αρώματα, τηλεοράσεις.

Ο κατάλογος των προϊόντων που περιέχουν επικίνδυνες χημικές ουσίες και ερχόμαστε καθημερινά σε επαφή είναι τεράστιος (από πλαστικές σακούλες, μπουκάλια νερού, πλαστικά έπιπλα, κουρτίνες και κουφώματα μέχρι τα επικίνδυνα παιδικά παιχνίδια από PVC).

Σήμερα κάθε ενήλικας ευρωπαίος έχει στο σώμα του πάνω από 500 διαφορετικά βιομηχανικά χημικά που συσσωρεύονται συνήθως στο λιπώδη ιστό. Τα περισσότερα από αυτά είναι φυτοφάρμακα. Πίνουμε νερό, γάλα, αναψυκτικά, τρώμε τροφές που είναι αποθηκευμένες σε πλαστικά σκεύη. [Βουράκης 2005]

Είμαστε ότι τρώμε και ότι πίνουμε. Πλαστικοποιημένοι καταναλωτές ενός πλαστικοποιημένου πολιτισμού. Καταναλώνουμε καθημερινά τροφές που βρίσκονται

σε επαφή με ορατά και αόρατα πλαστικά. Ελάχιστοι γνωρίζουν ότι τα είδη πλαστικών που χρησιμοποιούνται για την συσκευασία τροφίμων μεταφέρουν σε αυτά επικίνδυνες τοξικές χημικές ουσίες .

Κρέας και ψάρια σε δισκάκια από πλαστικό φελιζόλ. Τυριά και σάντουιτς σε διαφανείς πλαστικές μεμβράνες. Επώνυμες μάρκες παγωτών, «υγιεινά» γιαούρτια σε πλαστικά κεσεδάκια. Γάλατα και αναψυκτικά σε χαρτόκουτα με «αλουμινένια» επίστρωση. «Φυσικό» νερό και «παρθένο» λάδι συσκευασμένα σε πλαστικά μπουκάλια.

Το PVC, που περιέχεται στα πλαστικά και χρησιμοποιείται μέχρι και για ππίλες θεωρείται ότι πιο επικίνδυνο για την υγεία και το περιβάλλον.



ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΡΩΤΟ: ΤΑ ΠΛΑΣΤΙΚΑ

1.1 Τα πλαστικά



Σχήμα 2: Το % κέρδος του πλαστικού

Πριν από εκατό χρόνια τα πλαστικά δεν υπήρχαν. Σήμερα, μόνο στην Ευρώπη, παράγονται κάθε χρόνο πάνω από ογδόντα κιλά πλαστικά ανά κάτοικο. Σύμφωνα με τις εκτιμήσεις, της Ένωσης Κατασκευαστών Πλαστικών Ευρώπης, το 1999 παράχθηκαν από τις βιομηχανίες της 33 575.000 τόνοι πλαστικές ύλες, δηλαδή 83,9 κιλά ανά κάτοικο ([www. anakyklosi.com.gr](http://www.anakyklosi.com.gr))

Στην Ευρώπη η βιομηχανία πλαστικών απασχολεί στο σύνολό της περισσότερους από ένα εκατομμύριο εργαζομένους, έχει τζίρο που ξεπερνά τα 100 δις ευρώ και παράγει μεγάλο αριθμό προϊόντων ευρείας κατανάλωσης, όπως υπολογιστές, τηλεοράσεις, ραδιόφωνα, παιχνίδια, είδη ρουχισμού.

Σύμφωνα με στοιχεία:

- 1.Περισσότερους από 500.000 τόνους πλαστικών συσκευασιών καταναλώνουμε ετησίως στην Ελλάδα, από τους οποίους 70.000 τόνοι αφορούν πλαστικές φιάλες εμφιαλωμένων νερών και αναψυκτικών.
- 2.Κάθε χρόνο εκτιμάται ότι στη χώρα μας παράγονται, διακινούνται και απορρίπτονται περίπου 2,6 δισεκατομμύρια πλαστικές φιάλες.

3. Τα πλαστικά αντιπροσωπεύουν το 26% του συνόλου των υλικών συσκευασίας που χρησιμοποιούμε στην Ελλάδα, τη στιγμή που το αντίστοιχο ποσοστό στην Ευρωπαϊκή Ένωση δεν ξεπερνά το 16%.

4. Η κατά κεφαλήν κατανάλωση πλαστικών υλικών συσκευασίας στην Ελλάδα είναι κατά 62% μεγαλύτερη από το μέσο όρο της Ε.Ε., ενώ αντίθετα η κατά κεφαλήν κατανάλωση γυαλιού στη συσκευασία είναι 28% μικρότερη από το μέσο όρο της Ε.Ε.

Κάποτε τα πλαστικά είχαν περιορισμένες ιδιότητες. Παραμορφώνονταν εύκολα, ήταν αδιαφανή και κακοί αγωγοί τόσο της θερμότητας όσο και του ηλεκτρισμού. Σήμερα κατασκευάζονται πλαστικά ανθεκτικά, φωσφορίζοντα και αγωγά, οι εφαρμογές των οποίων είναι αμέτρητες.

Οι τομείς στους οποίους χρησιμοποιούνται είναι απεριόριστοι: συσκευάζουν τα κάθε λογής προϊόντα, προφυλάσσουν τα τρόφιμα, ντύνουν τον άνθρωπο. Είναι το υλικό από το οποίο κατασκευάζονται αντικείμενα πολύτιμα στην καθημερινή μας ζωή κι όταν εκπληρώσουν το σκοπό τους πετιούνται.

1.2. Ιδιότητες πλαστικών

Πυκνότητα πλαστικών. Τα πλαστικά υλικά είναι ελαφρά, δηλαδή έχουν χαμηλή πυκνότητα, γεγονός που οφείλεται κατά κύριο λόγο στα μικρά ατομικά βάρη των στοιχείων H_2 και C , που συνθέτουν κατά κύριο λόγο τις μακρομοριακές αλυσίδες τους. Η ιδιότητα τους αυτή εκτιμάται σε μεγάλο βαθμό από το καταναλωτικό κοινό, το οποίο δείχνει να προτιμά τις πλαστικές συσκευασίες όταν το κριτήριο αποτελεί το βάρος, π.χ. η προτίμηση του καταναλωτή στις πλαστικές συσκευασίες αντί των γυάλινων. Ως συνέπεια του χαμηλού βάρους των περιεκτών είναι χαμηλό το κόστος μεταφοράς άρα και εμπορίας τους.

Ευκολία μορφοποίησης. Τα πλαστικά είναι εξαιρετικά εύπλαστα. Τα πλαστικά είναι εξαιρετικά εύπλαστα. Το ίδιο το όνομά τους προέρχεται από τη λέξη "πλάθω", υποδηλώνοντας αυτή ακριβώς την ιδιότητα. Πλαστικές ύλες ονομάζονται όλες εκείνες οι συνθετικές ρητίνες που όταν μορφοποιηθούν διατηρούν το σχήμα τους. Μορφοποιούνται πολύ εύκολα και δίνουν τη δυνατότητα παραγωγής προϊόντων πολύπλοκης γεωμετρίας και διαφόρων σχημάτων με μικρή κατανάλωσης ενέργειας. Το κοινό στοιχείο όλων αυτών των κατασκευών είναι η μικροσκοπική τους δομή, το

ότι δηλαδή αποτελούνται από τα πολυμερή. Τα παρομοιάζουμε με την δομή του... μακαρονιού! Τα πολυμερή αλληλοδιαπλέκονται όπως τα μακαρόνια. Αν το υλικό παραμορφωθεί, τα πολυμερή ρέουν και στοιβάζονται το ένα πάνω στο άλλο για να προσαρμοστούν στη νέα κατάσταση. Έτσι εξηγείται και το ότι είναι εύπλαστα. Το υλικό παραμένει παραμορφωμένο ακόμα κι όταν πάψει να ασκείται η εξωτερική παραμορφωτική δύναμη. Το αντικείμενο δε σπάει όπως ένας κρύσταλλος και δεν επανέρχεται στο αρχικό του σχήμα όπως ένα ελαστικό.

Τα πολυμερή αποτελούνται με τη σειρά τους από μια αλυσίδα μικρότερων μορίων, τα μονομερή, παρόμοια με μοριακά "τουβλάκια". Αυτά δημιουργούν με την ένωσή τους ένα μακρύ "τρένο" μορίων: τα πολυμερή. Το πολυαιθυλένιο, από το οποίο φτιάχνονται οι πλαστικές σακούλες για τα ψώνια, αποτελείται από αλυσίδες αιθυλενίου, αερίου που περιέχει δύο άτομα άνθρακα και τέσσερα υδρογόνου.. Εκτός από τον άνθρακα και το υδρογόνο, τα πολυμερή περιέχουν κι άλλα στοιχεία.

Ικανότητα θερμοσυγκόλλησης. Με τον όρο θερμοσυγκόλληση εννοούμε την ιδιότητα που έχουν τα πλαστικά σώματα, ύστερα από θέρμανση και εν συνέχεια τήξη αυτών, συμπιέζοντας τα μέχρι ότου συνενωθούν σε ενιαίο σώμα, να στερεοποιούνται μετά από την ψύξη τους δημιουργώντας ένα νέο. Η ιδιότητα αυτή των πλαστικών έδωσε την λύση στο πρόβλημα κλεισίματος ενός περιέκτη. Εφαρμόζοντας θερμοσυγκόλληση στα δύο άκρα του πλαστικού και εύκαμπτου περιέκτη εξασφαλίζουμε ένα πολύ καλό κλείσιμο της συσκευασίας που μας ενδιαφέρει.

Θερμική αγωγιμότητα. Η θερμική αγωγιμότητα των πολυμερών είναι πολύ μικρή λόγω της απουσίας διεγερμένων ηλεκτρονίων στη δομή τους. Για το λόγο αυτό, τα πολυμερή βρίσκουν εφαρμογές και ως θερμομονωτικά υλικά όταν η θερμοκρασία αποτελεί παράγοντα υποβάθμισης της ποιότητας του προϊόντος.

Απουσία θραυσμάτων κατά την θραύση τους. Το γεγονός ότι μια γυάλινη συσκευασία ύστερα από μια ισχυρή πίεση-καταπόνηση, σπάζοντας θα θρυμματιστεί σε μικρά και αιχμηρά κομμάτια, καθιστά ασφαλέστερη λύση τα πλαστικά υλικά.

Εύρος θερμοκρασιών επεξεργασίας. Η μεγάλη ποικιλία των πλαστικών υλικών μας δίνει την δυνατότητα εφαρμογής ενός εξίσου μεγάλου εύρους θερμοκρασιών, όπου τα πλαστικά υλικά μπορούν να ανταποκριθούν. Συγκεκριμένα, τα πλαστικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν από τη συντήρηση στην κατάψυξη (-20°C) ή στην βαθιά

κατάψυξη (-40° C) μέχρι και την θέρμανση σε φούρνο μικροκυμάτων ή σε αποστείρωση (121° C).

Συνδυασμός πλαστικού και μετάλλου. Είναι πλέον συνηθισμένη η εικόνα μιας πλαστικής μεμβράνης συνδυασμένης με λεπτό στρώμα αλουμινίου.

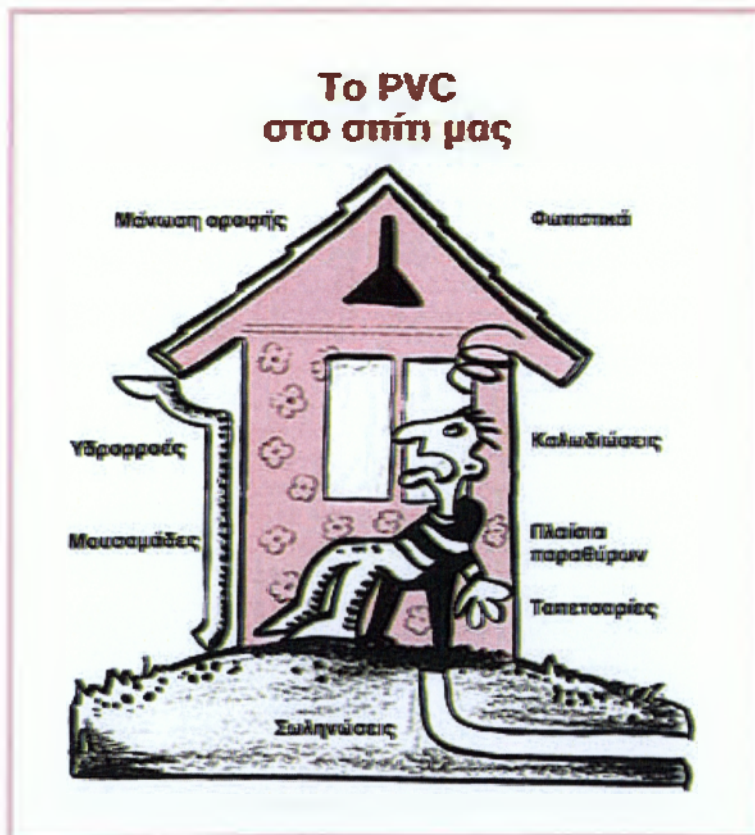
Αντοχή πλαστικών στις περιβαλλοντικές συνθήκες. Ένα ακόμα προτέρημα των πλαστικών υλικών είναι και η δυνατότητα τους να αντιστέκονται στις μεταβολές των συνθηκών του περιβάλλοντος. Το πλαστικό δεν μουχλιάζει όταν παραμένει για μεγάλο χρονικό διάστημα σε περιβάλλον σχετικά μεγάλης υγρασίας, δεν διαβρέχεται και δεν καταστρέφεται από την επαφή του με το νερό. Επίσης δεν οξειδώνεται και δεν διαβρώνεται όπως τα μεταλλικά υλικά μετά την επαφή τους με τρόφιμα.

Ικανότητα χρωματισμού και εκτύπωσης. Συγκεκριμένα τα πλαστικά μπορούν να είναι τελείως διαυγή έως και έντονα χρωματισμένα. Το γεγονός αυτό δίνει τη δυνατότητα κατασκευής συσκευασιών στις οποίες ο καταναλωτής θα μπορεί να δει το προϊόν χωρίς να ανοίξει την συσκευασία και να γνωρίζει για την εμφάνιση και την ποιότητα του πριν το αγοράσει. Στην άλλη περίπτωση με την προσθήκη διάφορων χρωστικών ουσιών κατά την επεξεργασία των υλικών παράγονται συσκευασίες σε διάφορα χρώματα, οι οποίες προστατεύουν από το φως το ευαίσθητο προϊόν, και από την υπεριώδη ακτινοβολία. Τέλος τα πλαστικά ύστερα από την κατάλληλη επεξεργασία μπορούν να εκτυπωθούν όπως ακριβώς και το χαρτί.

Δυνατότητα τεντώματος και διόγκωσης. Πολλές πλαστικές μεμβράνες έχουν την δυνατότητα να τεντώνουν, αυξάνοντας αρκετά το μέγεθός τους και να χρησιμοποιούνται στην περιτύλιξη τροφίμων ή και συσκευασιών που περιέχουν τρόφιμα. Εξίσου σημαντική είναι και η ικανότητα διόγκωσης και μετατροπής σε αφρώδες υλικό μερικών πλαστικών, η οποία τους δίνει την δυνατότητα να μονώσουν και να προστατέψουν το προϊόν [Καραγιαννίδης Γ.,2008]

1.3. Το PVC (πολυβινυλοχλωρίδιο)

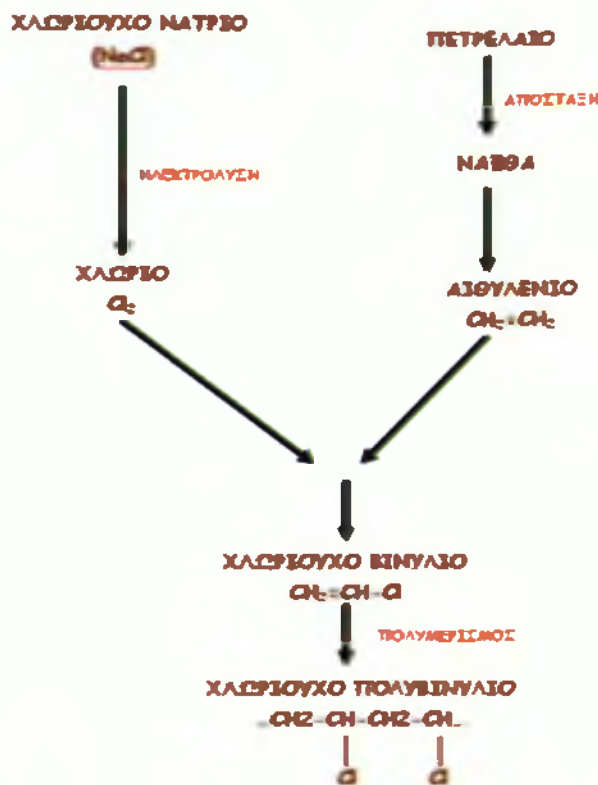
Το 1838 ο Ανρί-Βικτόρ Ρενό ανακάλυψε το χλωριούχο βινύλιο, από το οποίο ο Φριτς Κλάτε κατασκεύασε το PVC, υλικό ανθεκτικό στο νερό και στη φωτιά, αφού απελευθερώνει τα άτομα του χλωρίου που εμποδίζουν την ανάφλεξη του. Το PVC (πολυβινυλοχλωρίδιο) είναι σύνθετο πολυμερές υλικό που συντίθεται με την επαναλαμβανόμενη προσθήκη μονομερούς βινυλοχλωριδίου. Έχει την ίδια δομή με εκείνη του πολυαιθυλενίου, με μοναδική διαφορά την παρουσία χλωρίου. Είναι από τα πλέον διαδεδομένα πλαστικά που χρησιμοποιούνται σήμερα με παραγωγή που φθάνει περίπου τους 5,5 εκατ. τόνους στην Ευρώπη. Οι κύριες εφαρμογές του PVC εντοπίζονται στον τομέα των κατασκευών, ο οποίος αντιπροσωπεύει το 57% όλων των χρήσεων. [Παναγιώτου Κ, 1996]



Σχήμα 2: Το PVC στο σπίτι μας

1.4. Παρασκευή PVC

Η σύνθεση του φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα:



Σχήμα 3: Παρασκευή PVC

Η παραγωγή του από αιθυλένιο και χλώριο ή αιθυλένιο και HCl αντίστοιχα πραγματοποιείται σε μεγάλο βαθμό με κλειστές βιομηχανικές διεργασίες. Ενδέχεται να προκύψουν εκπομπές χλωρίου, αιθυλενίου, διχλωριούχου αιθυλενίου, HCl , VCM και χλωριωμένων παραπροϊόντων, συμπεριλαμβανομένων και διοξινών. Για το λόγο αυτό καθορίστηκαν βέλτιστες τεχνικές για την παραγωγή VCM και εναιωρήματος PVC , οι οποίες οδήγησαν σε αυστηρά όρια για ορισμένες χημικές ουσίες τα οποία οφείλεται να τηρούνται από το 1998.

Το αιθυλένιο το οποίο υπάρχει στο πετρέλαιο σε ποσοστό 43% και το χλώριο ενώνονται μεταξύ τους και σχηματίζουν ένα άχρωμο αέριο το **βινιλοχλωρίδιο (PVC)**. Με την προσθήκη οξυγόνου και φωτός γίνεται ο πολυμερισμός αυτού του αερίου, δηλ. τα μόρια ενώνονται μεταξύ τους και σχηματίζουν μεγαλύτερες ομάδες μορίων και με αυτόν τον τρόπο δημιουργείται το **πολιβινιλοχλωρίδιο** ή αλλιώς **PVC**.

Το PVC είναι πράγματι κάτι σαν παγκόσμιος πρωταθλητής στην οικονομία. Εξοικονομεί πρώτες ύλες, ενέργεια, υλικά, βάρος, φθορές και ανταλλακτικά.

Το καθαρό PVC είναι ένα άκαμπτο υλικό με μηχανική αντοχή, σχετικά καλή αντοχή στις καιρικές συνθήκες, αντοχή στο νερό και στα χημικά προϊόντα με ιδιότητες ηλεκτρικού μονωτή αλλά σχετικά ασταθές στη θερμότητα και στο φως. Η θερμότητα και η υπεριώδης ακτινοβολία προκαλούν απώλεια χλωρίου υπό μορφή υδροχλωρίου. Αυτό μπορεί να αποφευχθεί με την προσθήκη σταθεροποιητών, οι οποίοι συνίστανται από άλατα μετάλλων, όπως ο μόλυβδος, το βάριο, το ασβέστιο ή το κάδμιο. Είναι θερμοπλαστικό υλικό δηλαδή τήκεται με θέρμανση και στη συνέχεια μπορεί να αποκτήσει πολυάριθμες μορφές και σχήματα. Όταν ψύχεται το υλικό ανακτά τις αρχικές του ιδιότητες

Οι μηχανικές του ιδιότητες μπορούν να τροποποιηθούν με την προσθήκη ενώσεων μικρού μοριακού βάρους. Με την προσθήκη διαφόρων ποσοτήτων των λεγόμενων πλαστικοποιητών δημιουργούνται υλικά με σημαντική ποικιλία χρήσιμων ιδιοτήτων.

Το PVC σε σχέση με άλλα συνθετικά δεν επιτρέπει σε πολύ μεγάλο βαθμό την είσοδο του αέρα και με αυτόν τον τρόπο **αποτρέπει την εξάπλωση βακτηριδίων** στα τρόφιμα και με πολύ λιγότερο ποσοστό διάθεσης υλικού.

Οι μεγάλες απαιτήσεις της **ιατρικής τεχνολογίας** σε ότι αφορά την **αποστείρωση** και την **αντοχή** του συνθετικού υλικού σε **χαμηλές θερμοκρασίες** εκπληρώνονται θαυμάσια από το **PVC**. **Φιάλες αίματος, φιάλες ορού**, καθώς επίσης και οι διάφοροι **πλαστικοί σωλήνες** παρασκευάζονται με διάφορες προσμείξεις, οι οποίες μαλακώνουν το **PVC** και το κάνουν πιο εύκαμπτο.

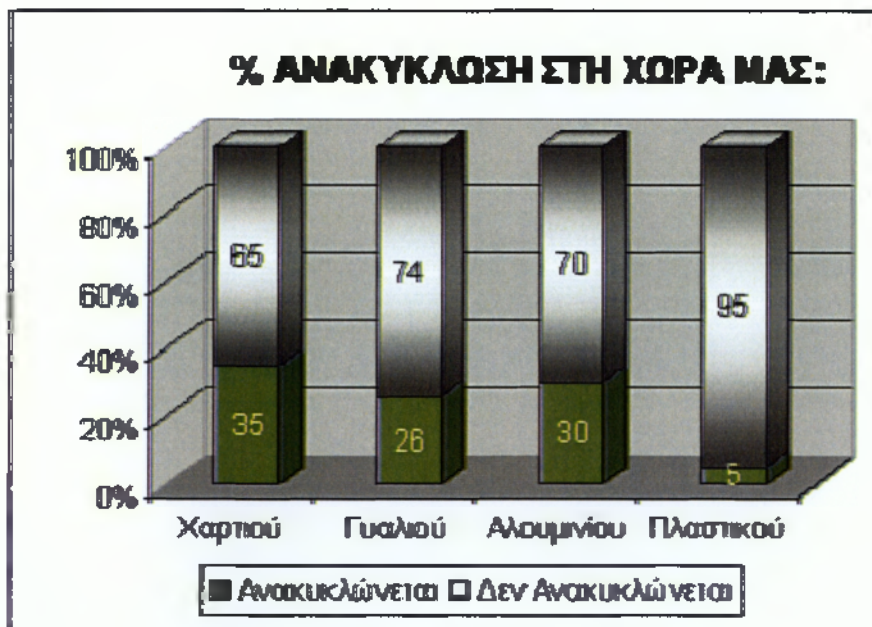
Επειδή το PVC από μόνο του είναι σχεδόν άχρηστο ως πλαστικό, πρέπει να αναμιχθεί με μια σειρά από χημικές ουσίες για να γίνει μαλακό και εύκαμπτο, με βαρέα μέταλλα για να γίνει σκληρό ή να αποκτήσει χρώμα και με μυκητοκτόνα που το προστατεύουν από βακτήρια. Έτσι η παραγωγή του PVC δημιουργεί επιπλέον μια παράλληλη τοξική βιομηχανία.

1.5. Πλαστικά και περιβάλλον.

Το βασικό μειονέκτημα των πλαστικών υλικών ξεκινάει από την εκτεταμένη τους χρήση σε προϊόντα μιας χρήσης και της πολύ αργής αποδόμησης τους, με αποτέλεσμα να αποτελούν ένα από τα βασικά συστατικά ρύπανσης του φυσικού περιβάλλοντος. Κάποια από τα πλαστικά, λόγω του τρόπου παραγωγής τους, είναι ιδιαίτερα επιβλαβή.

Η απόρριψη του PVC δημιουργεί νέα περιβαλλοντικά προβλήματα. Πολλές από τις ενώσεις που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή του PVC είναι τοξικές. Όταν καίγεται, απελευθερώνει ένα όξινο αέριο, καθώς και διοξίνες και άλλες οργανοχλωριωμένες ενώσεις, εξαιτίας του περιεχομένου του σε χλώριο. Δεδομένου ότι προϊόντα PVC βρίσκονται πλέον σε όλα σχεδόν τα κτίρια, κάθε φορά που καίγεται ένα κτίριο παράγονται διοξίνες.

Δεν μπορεί να ανακυκλωθεί αποτελεσματικά λόγω των πολλών τοξικών πρόσθετων ουσιών που χρησιμοποιούνται για να το μαλακώσουν. Το μεγαλύτερο πρόβλημα είναι η δυσκολία αξιοποίησής τους, αν δεν προηγηθεί ένα στάδιο διαχωρισμού.



Σχήμα 4 : Η ανακύκλωση του πλαστικού στην Ελλάδα επί τις %.

1.6. Η χρήση των πρόσθετων ουσιών στο PVC

Το πολυμερές PVC αναμειγνύεται με ορισμένα πρόσθετα προκειμένου να αποκτήσει τις ιδιότητες που απαιτούνται στα τελικά προϊόντα. Ανάλογα με την επιθυμητή εφαρμογή, η σύνθεση του (ρητίνη και πρόσθετα) μπορεί να διαφέρει λόγω των διάφορων ποσοτήτων των προσθέτων που ενσωματώνονται ως πληρωτικά υλικά, σταθεροποιητές, πλαστικοποιητές, χρωστικές. Στα μεταποιημένα προϊόντα χρησιμοποιείται ιδιαίτερα μεγάλος αριθμός διαφόρων παρασκευασμάτων του. Η χρήση πλαστικοποιητών (κυρίως φθαλικών ενώσεων) και σταθεροποιητών σε σχετικά μεγάλες ποσότητες αποτελεί ειδικό χαρακτηριστικό της μεταποίησης του PVC σε σύγκριση με άλλους τύπους πλαστικών.

Οι σημαντικότερες κατηγορίες προσθέτων που χρήζουν επιστημονικής εξέτασης από την άποψη των χαρακτηριστικών επικινδυνότητας και των κινδύνων για την ανθρώπινη υγεία είναι οι σταθεροποιητές, ιδίως εκείνοι που περιέχουν βαρέα μέταλλα, όπως μόλυβδο και κάδμιο, καθώς και οι πλαστικοποιητές, κυρίως οι φθαλικές ενώσεις.

Πίνακας 1: Καταλληλότητα του PVC στα τρόφιμα

ΥΛΙΚΟ	ΜΗ ΚΑΤΑΛΛΗΛΟ ΓΙΑ	ΚΑΤΑΛΛΗΛΟ ΓΙΑ
ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΙΟ	Ψητό κρέας, ζεστά φαγητά, ψητό ψάρι	Φαγητά κρύα και κατεψυγμένα, Κοτόπουλο, κρέας βρασμένο και ωμό, Φρούτα και λαχανικά Αλλαντικά και τυριά
PVC	Ζεστά φαγητά Λιπαρά φαγητά (βούτυρο, σαλάμι, τυρί, μαργαρίνη, ψωμί με λάδι, λαδερά φαγητά)	Φαγητά χωρίς λίπος, Φρούτα και λαχανικά ωμά, Ψωμί και μπισκότα.

ΑΛΟΥΜΙΝΙΟ	Αλμυρές τροφές, Αλμυρά σαλάμια, Τροφές ξιδάτες, τουρσιά, σάλτσες από ντομάτα(ωμές ή βρασμένες)	Λιπαρά τρόφιμα, Τυριά, Κρέας Ψάρι βραστό ή ωμό, Κοτόπουλο ζεστό
------------------	---	---

Κατά καιρούς έχουν υπάρξει καταγγελίες ότι στις εν λόγω συσκευασίες χρησιμοποιούνται τοξικές ουσίες, όπως είναι οι πλαστικοποιητές ή φθαλικοί εστέρες και το PVC κ είναι άκρως επικίνδυνες. Αυτές οι ουσίες χρησιμοποιούνται για να κάνουν το πλαστικό πιο εμφανίσιμο και ανθεκτικό. Για το PVC έχουν καθοριστεί ανώτερα επιτρεπτά όρια, ενώ μερικές χώρες έχουν απαγορεύσει τη χρήση του.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΥΤΕΡΟ: ΟΙ ΠΛΑΣΤΙΚΟΠΟΙΗΤΕΣ

2.1. Οι πλαστικοποιητές και οι ιδιότητες τους

Τα PVC είναι σκληρά και εύθραυστα. Για να γίνουν εύκαμπτα χρειάζονται την επίδραση άλλων χημικών. Αυτά τα κάνουν εύκαμπτα και μαλακά.

Οι πλαστικοποιητές (plasticizers) είναι μικρά οργανικά μόρια τα οποία προστίθενται στα πολυμερή για να μειώσουν τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης. Οι ΦΕ ενσωματώνονται μέσα στο PVC επιτρέποντας στα μακρομόρια του πολυβινυλοπολυμερούς να ολισθαίνουν το ένα παράλληλα με το άλλο, προσδίδοντας έτσι ευκαμψία και πλαστικότητα σε πλαστικά που είναι σκληρά. Οι πλαστικοποιητές προστίθενται σε αναλογίες από 1 έως 50% και καθιστούν τα πολυμερή πιο μαλακά και εύκαμπτα. Χωρίς πλαστικοποιητές τα πολυμερή θα ήταν ουσίες σκληρές, εύθρυπτες και δύσκολα θα μπορούσαν να μορφοποιηθούν και 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 εξαιρετικά μικρή πτητικότητα στις θερμοκρασίες κανονικής χρήσης των πλαστικών προϊόντων.

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

(γ) Χημική σταθερότητα.

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

(ε) Εύκολη παρασκευή σε καθαρή κατάσταση, χαμηλό κόστος.

Είναι υψηλά πολυμερή σώματα για να αυξήσουν την ευελιξία κ το εκτατό. Το πολυμερές σώμα αλλάζει από ένα σκληρό διαφανές στερεό σε ένα εύκαμπτο, σκληρό ελαστομερές. Το PVC είναι μοναδικό στην αποδοχή πλαστικοποιητή του. Η

πολικότητα, η ελικοειδής δομή, και η ισορροπία άμορφων περιοχών της στη μοριακή γεωμετρία της παρέχουν τη συμβατότητα για έναν μεγάλο αριθμό δομών πέρα από τις σχετικά ευρείες σειρές συγκέντρωσης και θερμοκρασίας. Κατά τρόπο ενδιαφέροντα, η προσθήκη των δευτερευουσών συγκεντρώσεων πλαστικοποιητών στο PVC καθιστά το σύστημα πιο άκαμπτο.

Η πρώτη εκτίμηση στην επιλογή βέλτιστου πλαστικοποιητή για οποιαδήποτε χρήση είναι η συμβατότητά της με το πολυμερές σώμα. Το ασυμβίβαστο μπορεί να οδηγήσει είτε σε έναν προφανή, χωρισμό φάσης (έκκριση, κρυστάλλωση) είτε λεπτότερα, απώλεια μακροπρόθεσμης μονιμότητας.

2.2. Οι κύριοι Φθαλικοί εστέρες

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 $HOOC[CH_2]_xCOOH$ 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 επίσης χρησιμοποιούνται εστέρες του τριμελλιτικού οξέος

$1,3,4-C_6H_3(COOH)_3$, του κιτρικού οξέος και του φωσφορικού οξέος, όπως επίσης

και διάφορα παράγωγα φυσικών λιπαρών υλών (π.χ. εποξειδικά παράγωγα σογιέλαιου).

Οι αλκοόλες που χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση των εστέρων

έχουν συνήθως 4 έως 10 άτομα άνθρακα στο μόριό τους (αλκοόλες C4-C10).

Στον πίνακα νούμερο 2 παρέχονται οι χημικοί τύποι, οι ονομασίες των κυριότερων ΦΕ και παρουσιάζονται συνοπτικά οι φυσικές ιδιότητες και οι πλέον συνηθισμένες εφαρμογές τους.

Πίνακας 2: Οι κυριότεροι τύποι των φθαλικών εστέρων

Όνομα	Ιδιότητες / Εφαρμογές
di-methyl-phthalate	σ.ζ.: 283-284°C, d: 1,19 g/mL, διαλυτικό (π.χ. σε βερνίκια νυχιών), ως πλαστικοποιητής παραγώγων κυτταρίνης. Παλαιότερα χρησιμοποιήθηκε και ως εντομοαπωθητικό.
di-ethyl-phthalate	σ.ζ.: 295-302°C, d: 1,12 g/mL, χρησιμοποιείται κυρίως ως διαλύτης, ως πλαστικοποιητής παραγώγων κυτταρίνης και σε διάφορα καλλυντικά.
di-(n-butyl)-phthalate	σ.ζ.: 340°C, d: 1,05 g/mL, διαλύτης, στερεωτικό αρωμάτων, ως πλαστικοποιητής νιτροκυτταρίνης και πολυ(οξικού βινυλεστέρα).
di-(iso-butyl)-phthalate	σ.ζ.: 320°C, d: 1,04 g/mL, πλαστικοποιητής πολυακρυλικών υλικών, εφαρμογές γενικά ανάλογες με εκείνες του DBP.
di-(n-octyl)-phthalate	σ.ζ.: 390°C, d: 0,978 g/mL, ουσιαστικά ίδιες εφαρμογές με εκείνες του DEHP, το οποίο παράγεται σε πολύ μεγαλύτερες ποσότητες.
di-(2-ethyl-hexyl) phthalate ή di-octyl-phthalate	σ.ζ.: 385°C, d: 0,986 g/mL, αποτελεί τον κυριότερο πλαστικοποιητή εύκαμπτων ειδών από πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC) σε περιεκτικότητες από 1% έως 40%. Ιατρικά είδη (σωλήνες και σάκοι μετάγγισης αίματος). Σε μικρότερες ποσότητες ως διηλεκτρικό υλικό σε αντικατάσταση των πολυχλωριωμένων διφαινυλίων, ως ανενεργό συστατικό σε διάφορα εντομοκτόνα.
di-(isononyl)-phthalate	σ.ζ.: > 400°C, d: 0,975 g/mL, πλαστικοποιητής για είδη από πολυβινυλοχλωρίδιο, που θα εκτεθούν σε υψηλότερες θερμοκρασίες, ηλεκτρικά καλώδια,

	θερμομονωτικά υλικά και υλικά οροφών, παιδικά παιχνίδια, εσωτερικά πλαστικά αυτοκινήτων, σόλες υποδημάτων.
di-(isodecyl)-phthalate	σ.ζ.: > 400°C, d: 0,966 g/mL, σε εφαρμογές ανάλογες του DINP, σωλήνες ποτίσματος, πλαστικά δάπεδα, καλύμματα τοίχων, κουρτίνες μπάνιου.
n-butyl-benzyl-phthalate	σ.ζ.: 370°C, d: 1,10 g/mL, πλαστικοποιητής για είδη PVC, όπως σε "πλίνθους" βινυλίου, πλαστικά δάπεδα, τεχνητό δέρμα, ηλεκτρικά καλώδια, είδη αυτοκινήτου.

* Ενδεικτικές μορφές αλκυλίων C9- και C10- . Οι αλκοόλες isononyl alcohol (INA) και isodecyl alcohol (IDA) δεν είναι καθαρές ενώσεις αλλά είναι μίγματα εννεανολών και δεκανολών, αντιστοίχως, ως εκ του τρόπου παραγωγής τους μέσω της διαδικασίας OXO (ολεφίνες C8 και C9 + "αέριο σύνθεσης"). Επομένως οι πλαστικοποιητές DINP και DIDP είναι μίγματα φθαλικών εστέρων ισομερών αλκοολών.

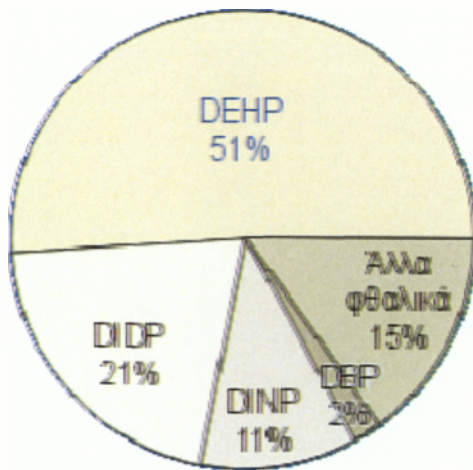
Πίνακας 3: Ιδιότητες και εφαρμογές ορισμένων φθαλικών εστέρων

Όνομα	Ιδιότητες / Εφαρμογές
di-methyl-phthalate	σ.ζ.: 283-284°C, d: 1,19 g/mL, διαλυτικό (π.χ. σε βερνίκια νυχιών), ως πλαστικοποιητής παραγωγών κυτταρίνης. Παλαιότερα χρησιμοποιήθηκε και ως εντομοαπωθητικό.
di-ethyl-phthalate	σ.ζ.: 295-302°C, d: 1,12 g/mL, χρησιμοποιείται κυρίως ως διαλύτης, ως πλαστικοποιητής παραγωγών κυτταρίνης και σε διάφορα καλλυντικά.
di-(n-butyl)-phthalate	σ.ζ.: 340°C, d: 1,05 g/mL, διαλύτης, στερεωτικό αρωμάτων, ως πλαστικοποιητής νιτροκυτταρίνης και πολυ(οξικού βινυλεστέρα).

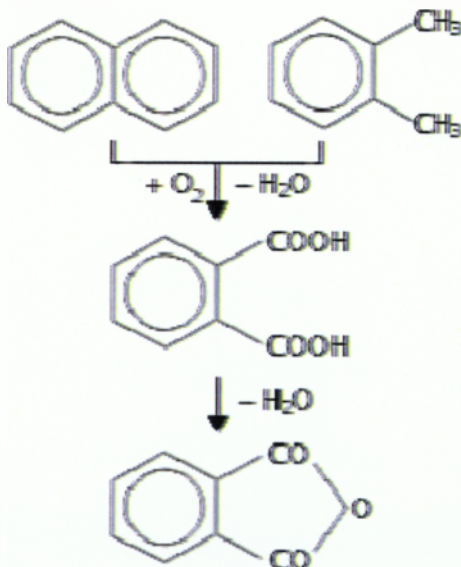
di-(iso-butyl)- phthalate	σ.ζ.: 320°C, d: 1,04 g/mL, πλαστικοποιητής πολυακρυλικών υλικών, εφαρμογές γενικά ανάλογες με εκείνες του DBP.
di-(n-octyl)- phthalate	σ.ζ.: 390°C, d: 0,978 g/mL, ουσιαστικά ίδιες εφαρμογές με εκείνες του DEHP, το οποίο παράγεται σε πολύ μεγαλύτερες ποσότητες.
di-(2-ethyl-hexyl) phthalate ή di- octyl-phthalate	σ.ζ.: 385°C, d: 0,986 g/mL, αποτελεί τον κυριότερο πλαστικοποιητή εύκαμπτων ειδών από πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC) σε περιεκτικότητες από 1% έως 40%. Ιατρικά είδη (σωλήνες και σάκοι μετάγγισης αίματος). Σε μικρότερες ποσότητες ως διηλεκτρικό υλικό σε αντικατάσταση των πολυχλωριωμένων διφαινυλίων, ως ανενεργό συστατικό σε διάφορα εντομοκτόνα.
di-(isononyl)- phthalate	σ.ζ.: > 400°C, d: 0,975 g/mL, πλαστικοποιητής για είδη από πολυβινυλοχλωρίδιο, που θα εκτεθούν σε υψηλότερες θερμοκρασίες, ηλεκτρικά καλώδια, θερμομονωτικά υλικά και υλικά οροφών, παιδικά παιχνίδια, εσωτερικά πλαστικά αυτοκινήτων, σόλες υποδημάτων.
di-(isodecyl)- phthalate	σ.ζ.: > 400°C, d: 0,966 g/mL, σε εφαρμογές ανάλογες του DINP, σωλήνες ποτίσματος, πλαστικά δάπεδα, καλύμματα τοίχων, κουρτίνες μπάνιου.
n-butyl-benzyl- phthalate	σ.ζ.: 370°C, d: 1,10 g/mL, πλαστικοποιητής για είδη PVC, όπως σε "πλίνθους" βινυλίου, πλαστικά δάπεδα, τεχνητό δέρμα, ηλεκτρικά καλώδια, είδη αυτοκινήτου.

Πηγή πινάκων: "Bis(2-ethylhexyl) phthalate" (Wikipedia)

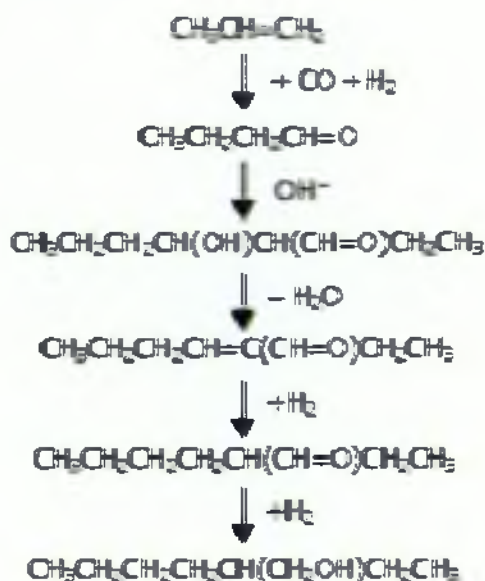
(<http://en.wikipedia.org/wiki/DEHP>).



Σχήμα 5: Κατά προσέγγιση επί τοις εκατό κατανάλωση διάφορων φθαλικών εστέρων στην Ευρωπαϊκή Ένωση κατά τη δεκαετία του 1990. Ενώ υπάρχουν περίπου 25 διαφορετικοί εστέρες φθαλικού εστέρα, μόνο μερικοί αποτελούν τη μεγάλη πλειοψηφία της σφαιρικής παραγωγής. Ο φθαλικός δι-(2-αιθυλοεξυλο) εστέρας (DEHP) είναι ο κύριος πλαστικοποιητής που χρησιμοποιείται λόγω του χαμηλού του κόστους. Καταναλώνεται σε ποσότητα περίπου 500.000 τόνων αξίας περίπου 400 εκατομμυρίων Ευρώ. ("Bis(2-ethylhexyl) phthalate" (Wikipedia))



Σχήμα 6: Παρασκευή φθαλικού ανυδρίτη με καταλυτική οξείδωση του ναφθαλενίου ή του ο-ξυλολίου



Σχήμα 7: Στάδια σύνθεσης της 2-αιθυλοεξανόλης-1 ξεκινώντας από το προπυλένιο: (α) υδροφορμυλίωση με "αέριο σύνθεσης" (OXO-process) προς n-βουτανάλη, (β) αλδολική συμπύκνωση της n-βουτανάλης σε αλκαλικό περιβάλλον, (γ) αφυδάτωση του προϊόντος, (δ) και (ε) διαδοχικά στάδια καταλυτικής υδρογόνωσης.

Οι φθαλικοί εστέρες είναι δι-εστέρες ή αλλυλικοί εστέρες του 1,2-βενζοδικαρβοξυλικού οξέος. Ο όρος "φθαλικοί" προέρχεται από το φθαλικό οξύ.

Οι φθαλικές ενώσεις εμφανίζουν μικρή διαλυτότητα στο νερό, υψηλή διαλυτότητα σε έλαια και χαμηλή πτητικότητα. Οι πολικές καρβοξυλομάδες συνεισφέρουν λίγο στις φυσικοχημικές ιδιότητες των φθαλικών ενώσεων, εκτός όταν οι R και R' ομάδες είναι πολύ μικρές (για παράδειγμα μεθυλ- ή αιθυλομάδες). Είναι άχρωμα, άοσμα υγρά που παράγονται από την αντίδραση ενός φθαλικού ανυδρίτη με μία κατάλληλη αλκοόλη (με συνήθως 6 ως 13 άνθρακες).

Οι κύριες φυσικοχημικές τους ιδιότητες των φθαλικών εστέρων είναι:

Εμφάνιση: Άχρωμο, ελαιώδες υγρό, σχεδόν άοσμο (έχει μια ελαφριά "ουδέτερη" - ούτε δυσάρεστη, ούτε ευχάριστη- οσμή)

Σημείο πήξης: -50°C .

Σημείο βρασμού: 385°C (υπό μερική αποσύνθεση), 230°C (5 mm Hg).

Σημείο ανάφλεξης: 215°C

Πυκνότητα: 0,986 g/mL.

Διαλυτότητα: στο νερό 0,285 mg/L (στους 24°C), διαλυτά (σχεδόν σε κάθε αναλογία) σε οργανικούς διαλύτες. (Staples, Ch., 2003.)

Παράχθηκαν για πρώτη φορά κατά την δεκαετία '20, και παρασκευάζονται σε μεγάλη κλίμακα από την δεκαετία του '50, μετά την εισαγωγή του PVC. Οι πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες φθαλικές ενώσεις είναι οι di-2-ethyl hexyl phthalate δι-2-αιθυλοεξυλο φθαλικός εστέρας (DEHP), diisodecyl phthalate δισοδεκυλ φθαλικός εστέρας (DIDP) και diisononyl phthalate δισοονοφθαλικός εστέρας (DINP). Ο DEHP είναι ο κύριος πλαστικοποιητής που χρησιμοποιείται στο PVC, εξαιτίας του χαμηλού κόστους του. Ο φθαλικός βενζοβουτυλεστέρας (BBzP) χρησιμοποιείται στην παραγωγή του διογκωμένου PVC. Ο φθαλικός δι(2-αιθυλοεξυλο) εστέρας (DEHP) παράγεται με αντίδραση του φθαλικού ανυδρίτη με τη 2-αιθυλοεξανόλη. Αυτός ο φθαλικός εστέρας αποτελεί το πλέον τυπικό παράδειγμα πλαστικοποιητή και είναι ο πλαστικοποιητής που παράγεται και χρησιμοποιείται περισσότερο από κάθε άλλο. Ο DEHP συχνά αναφέρεται ως φθαλικός διοκτυλο-εστέρας (di-octyl-phthalate, DOP), αλλά δεν πρέπει να συγχέεται με τον φθαλικό δι(η-οκτυλο)εστέρα (di-n-octyl-phthalate.)

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), σε ιατρικά σκεύη, σε οικοδομικά και μονωτικά υλικά. Αναφέρεται χαρακτηριστικά ότι η οσμή του "καινούργιου αυτοκίνητου", οφείλεται στους ΦΕ των πλαστικών τμημάτων της καμπίνας των επιβατών.

2.4. Άλλες χρήσεις των φθαλικών εστέρων

Πέραν της χρήσης τους ως πλαστικοποιητών, ΦΕ χρησιμοποιούνται ως διαλύτες σε χρώματα, κόλλες, μελάνια, καλλυντικά (όπως βαφές νυχιών, κ.λπ.), βερνίκια ξύλου, απορρυπαντικά κ.λπ. Εκτιμάται ότι περισσότερα από 6.000 προϊόντα χρησιμοποιούν ΦΕ για βελτίωση των ιδιοτήτων τους. Από το 2004, οι παρασκευαστικές εταιρίες παράγουν περίπου 400.000 τόνους φθαλικών ενώσεων τον χρόνο. Οι φθαλικές ενώσεις με μικρή αλκυλομάδα χρησιμοποιούνται ως διαλύτες σε αρώματα και εντομοαπωθητικά.

Η Ευρώπη είχε προσωρινά απαγορεύσει από το 1999 τη χρήση των φθαλικών σε παιχνίδια, και αυτό γιατί σχετίζονται με επιπτώσεις στο αναπαραγωγικό σύστημα και με αυξημένα κρούσματα αλλεργιών και καρκίνου. ενώ τώρα το Ευρωπαϊκό

Κοινοβούλιο επανέρχεται και απαγορεύει οριστικά τη χρήση έξι τύπων φθαλικών (DEHP, DBP, BBP, DINP, DIDP και DNOP). Δυστυχώς, όλα τα προηγούμενα χρόνια φάνηκε ότι για να αποσυρθεί ένα επικίνδυνο χημικό από την αγορά έπρεπε να γίνει μεγάλη μάχη.

Οι πρώτες δημοσιεύσεις για την αρνητική τους δράση έγιναν προς τα τέλη της δεκαετίας του '80. (<http://pubs.acs.org/cen/coverstory/83/8346specialtychem5.html>). Χρειάστηκαν δέκα χρόνια για να απαγορευθούν οι φθαλάτες από τα παιδικά παιχνίδια που είναι προορισμένα για παιδιά μέχρι τριών ετών και κατασκευασμένα για να μπαίνουν στο στόμα (http://www.phthalates.org/yourhealth/childrens_toys.asp).

Φθαλικές ενώσεις στα καλλυντικά

Τον Νοέμβριο του 2000 μια Μη Κυβερνητική Οργάνωση «The Environmental Working Group (EWG)» δημοσίευσε μια έρευνα με τον τίτλο «Beauty Secrets. Does A Common Chemical In Nail Polish Pose Risks To Human Health». Αφορμή για αυτήν την έρευνα ήταν το γεγονός ότι σε μελέτη των Κέντρων Ελέγχου και Πρόληψης Ασθενειών (CDC) αναφέρθηκε ότι όλα, από τα 289 άτομα που εξετάστηκαν, είχαν στο σώμα τους την ουσία dibutyl phthalate (DBP). Πηγή: Κέντρο Ελέγχου και πρόληψης Ασθενειών). Βρέθηκε ότι η ουσία DBP μπορούσε να χρησιμοποιηθεί σε πολλά προϊόντα ομορφιάς και προσωπικής υγιεινής όπως σαμπουάν και μαλακτικά μαλλιών, λοσιόν, προϊόντα για την αύξηση των τριχών, αποσμητικά και αντιηλιακά. Επίσης σε τσίχλες, καραμέλες και φαρμακευτικά προϊόντα που λαμβάνονται από το στόμα. Στα προϊόντα που βρέθηκε να χρησιμοποιείται πιο συχνά ήταν στα βερνίκια και στα σκληρυντικά νυχιών και σε εταιρείες όπως Cover Girl και Maybelline. Η δυσκολία να εντοπιστεί η ουσία στις ετικέτες των προϊόντων οδήγησε τους ερευνητές σε έρευνα στις πατέντες των εταιρειών. Μέχρι τον Οκτώβριο του 2000 υπήρχαν 309 πατέντες σχετικές με καλλυντικά που περιείχαν την ουσία DBP ως βασικό ή εναλλακτικό συστατικό, 38 εταιρείες κατείχαν 105 πατέντες στις οποίες προτείνεται η ουσία DBP ως πρόσθετο και σε ποσότητες από 5% έως 20%.

Τον Νοέμβριο του 2002 τρεις μη κυβερνητικές οργανώσεις (Women's Environmental Network, Swedish Society for Nature Conservation, and Health Care Without Harm) δημοσίευσαν την έρευνα «Pretty Nasty – Phthalates in European

Cosmetic Products». Σε 34 επώνυμα καλλυντικά που αναλύθηκαν σε διαπιστευμένο αναλυτικό εργαστήριο της Σουηδίας βρέθηκαν φθαλικές ενώσεις σε ποσοστό περίπου 80%. Πάνω από τα μισά προϊόντα περιείχαν περισσότερες από μια φθαλικές ενώσεις και σε κανένα προϊόν δεν αναγράφονταν οι ουσίες αυτές στην σύνθεσή τους. Πολλά από τα προϊόντα (αποσμητικά, αρώματα, σπρέι και αφροί μαλλιών) ανήκαν σε μεγάλες και δημοφιλείς εταιρείες όπως Boots, Christian Dior, L'Oreal, Procter & Gamble, Lever Fabergé και Wella.

Σε έρευνα της οργάνωσης Greenpeace που διεξήχθη από τον Ολλανδικό Οργανισμό Εφαρμοσμένης Επιστημονικής έρευνας (TON) και κυκλοφόρησε στις αρχές του 2005, επώνυμα αρώματα βρέθηκαν να περιέχουν φθαλικές και άλλες απαγορευμένες ενώσεις σε σημαντικά ποσοστά. Οργάνωση καταναλωτών εξέτασε προϊόντα από τους μεγαλύτερους παραγωγούς όπως Celin Dion Parfumus Eau de Toilette Sprey by Coty, Clinique Happy Perfume Spray, Elizabeth Taylor White Diamonds Eau de Parfum, Estée Lauder Beautiful Eau de Parfum Spray, και Liz Claiborne Curve Eau de Toilette Spray και σε όλα βρέθηκαν απαγορευμένη ένωση. (<http://news.bbc.co.uk/2/hi/science/nature/1406949.stm>)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΡΙΤΟ:Η ΜΕΤΑΝΑΣΤΕΥΣΗ ΤΩΝ ΦΘΑΛΙΚΩΝ ΕΣΤΕΡΩΝ ΑΠΟ ΤΑ ΤΡΟΦΙΜΑ

3.1.Αλληλεπίδραση των τροφίμων με τα υλικά συσκευασίας

Οι αλληλεπιδράσεις τροφίμου-συσκευασίας περιλαμβάνουν μεταξύ άλλων μεταφορά αερίων, ατμών, νερού ή άλλων ενώσεων χαμηλού μοριακού βάρους:

- 1.από το τρόφιμο μέσω της συσκευασίας στο περιβάλλον
- 2.από το περιβάλλον μέσω της συσκευασίας στο τρόφιμο
- 3.από το τρόφιμο στη συσκευασία
- 4.από την συσκευασία στο τρόφιμο

Η τέταρτη περίπτωση (migration) συνίσταται στην μεταφορά πρόσθετων ενώσεων από το υλικό συσκευασίας κάτω από κατάλληλες συνθήκες (π.χ. υψηλή θερμοκρασία) στο τρόφιμο. Τα προβλήματα που προκύπτουν σχετίζονται με θέματα ασφάλειας των τροφίμων.[Αρβανιτογγιάννης]

Γενικά η μετανάστευση διακρίνεται σε ολική και σε ειδική. Ο όρος ολική μετανάστευση αναφέρεται στο σύνολο των (αγνώστων συνήθως) ενώσεων του περιέκτη, που μεταφέρονται στο τρόφιμο, ενώ ο όρος ειδική εστιάζεται σε μια ή δυο γνωστές ενώσεις.

Η μεταφορά οργανικών μορίων είναι ένα πολυσύνθετο φαινόμενο. Η μαθηματική αντιμετώπιση των φαινομένων μεταφοράς στηρίζεται κατά κύριο λόγο στη διάχυση αερίων, στα πλαίσια της οποίας τα μόρια πραγματοποιούν τυχαίες κινήσεις. Ως διάχυση ορίζεται η μεταφορά μάζας, που προκύπτει από αυθόρμητες φυσικές μοριακές κινήσεις, που λαμβάνουν χώρα χωρίς την επήρεια ή εξάσκηση εξωτερικών δυνάμεων. Η μετανάστευση είναι διεργασία που πραγματοποιείται όταν υπάρχει διαφοροποίηση στο χημικό δυναμικό των δυο φάσεων. Ο μηχανισμός αυτός επίσης ερμηνεύεται και με την θεωρία της προσρόφησης. Η προσρόφηση είναι ένας τύπος προσκόλλησης, που λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια ενός στερεού ή υγρού, που βρίσκεται σε επαφή με ένα άλλο μέσο, με αποτέλεσμα την αύξηση συγκέντρωσης των μορίων αρχικά στην επιφάνεια. [Jaeger, R.J. et al 1970]

3.2 Μετανάστευση ουσιών από PVC

Οι μεμβράνες από PVC χρησιμοποιούνται για την συσκευασία νεπού κρέατος, φρούτων, λαχανικών καθώς και τυριών. Οι μεμβράνες αυτές εκτός από πολυμερή, περιέχουν και άλλες ενώσεις όπως ολιγομερή, μονομερή και πρόσθετα (σταθεροποιητές, αντιοξειδωτικά, λευκαντικά και πλαστικοποιητές). Οι πλαστικοποιητές σαν ενώσεις χαμηλού μοριακού βάρους χαρακτηρίζονται από αυξημένη κινητικότητα με αποτέλεσμα να μεταναστεύουν με σχετική ευχέρεια από το πλαστικό στο τρόφιμο. Οι πιο ευρέως χρησιμοποιούμενοι είναι οι εστέρες DOP και DOA που χρησιμοποιούνται σε μεγάλες ποσότητες στην παραγωγή υλικών συσκευασίας για τρόφιμα. Η μεγάλη τάση αυτών των συστατικών για μετανάστευση σε συνδυασμό με την τοξικότητα τους έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον των καταναλωτών. Έχει παρατηρηθεί ότι αύξηση της λιποπερικεκτικότητας είναι ευθέως ανάλογη με την αύξηση της μετανάστευσης. Δηλαδή, πιο απλά η μετανάστευση ουσιών είναι μεγαλύτερη στα λιπαρά τρόφιμα. [Darby, J R. et al 1969]

Μια Βρετανική έρευνα που πραγματοποιήθηκε για την μετανάστευση των πλαστικοποιητών σε τρόφιμα τα οποία συσκευάζονται με πλαστικοποιημένα επιστρώματα, όπως PVDC και ταινία κυτταρίνης έδειξε σε ανάλυση 73 δειγμάτων ανιχνεύθηκαν οι εξής φθαλικοί εστέρες στα εξής επίπεδα: ATBC στο τυρί, 2-8 mg/\$l*kg, DBS στο επεξεργασμένο τυρί και τα μαγειρευμένα κρέατα, 76-137 mg/\$l*kg 76-137 mg/\$l*kg DBP, DCHP, BBP, και DPOP που βρίσκεται χωριστά ή σε σχέση με στη βιομηχανία ζαχαρωδών προϊόντων, τις πίτες κρέατος, το κέικ και τα σάντουιτς. [Laurence Castle et al 1980]. Μια άλλη μελέτη αναφέρεται στην ανίχνευση των πλαστικοποιητών που περιλαμβάνονται στο γάλα που τοποθετείται σε πλαστικές συσκευασίες. Εκεί έχουν βρεθεί οι εστέρες BRI (2-ethylhexyl) και οι αλκυλικοί (C10-C20) σουλφονικοί εστέρες της φαινόλης. Ο καθορισμός του φθαλικού εστέρα γίνεται φωτομετρικά στα 284 nm για τον πρώτο και για τον δεύτερο σε 470 nm. [Wildbrett Gerhard et al 2003]

Πρόσφατα, μεγάλη προσοχή δόθηκε στη μετανάστευση του εποξειδωμένου πετρελαίου σόγιας (ESBO) και των φθαλικών εστέρων στις παιδικές τροφές που συσκευάστηκαν σε βάζα γυαλιού. Εκτός αυτού, η συσκευασία φτιαγμένη από ανακυκλωμένα υλικά ινών όπως το χαρτί και το χαρτόνι βρέθηκαν για να είναι η πηγή προσμείξεων στα ξηρά και κωνιώδη τρόφιμα όπως η ζάχαρη, το ρύζι, και το

αλεύρι αραβόσιτου. Σε αυτή τη μελέτη εξετάστηκαν 20 δείγματα παιδικών τροφών και το υψηλότερο περιεχόμενο των φθαλικών εστέρων (κυρίως φθαλικός εστέρας diisobutyl, DiBP) και DIPN στα δείγματα παιδικών τροφίμων βρέθηκε για εκείνα τα τρόφιμα που συσκευάστηκαν με φύλλο αλουμινίου.[Gartner et al 2002]

Μελέτες που αναφέρονται που αναφέρονται στην μετανάστευση των DOP και DOA στον κιμά με περιεκτικότητα σε λίπος από 3-55% έγιναν σε θερμοκρασίες και 4°C -20° C. Τα δείγματα τυλίχτηκαν με ταινίες PVC και συμπιέστηκαν με την προσθήκη κατάλληλου βάρους έτσι ώστε να εξασφαλίσουν την πλήρη επαφή μεταξύ της ταινίας και των δειγμάτων του κιμά που το βάρος του ήταν περίπου 50 γραμμάρια το καθένα. Τα δείγματα τοποθετήθηκαν στο ψυγείο στους 4°C αλλά ψύχθηκαν και στους -20° C.

Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται τα ποσά που μετανάστευσαν από φιλμ PVC στο τρόφιμο.

Πίνακας 4 : Μετανάστευση DOP και DOA από μεμβράνες PVC σε κιμά κρέατος με διαφορετική λιποπεριεκτικότητα.

Ποσοστό λίπους (%)	DOP D (cm ² xs-1)		DOA D (cm ² xs-1)	
	4°C	-20°C.	4°C	-20°C.
3	1,26x10 ⁻¹⁷	4,32x10 ⁻¹⁹	1,64x10 ⁻¹⁷	5,61x10 ⁻¹⁹
12	1,80x10 ⁻¹⁷	3,30x10 ⁻¹⁷	2,85x10 ⁻¹⁵	6,08x10 ⁻¹⁷
30	1,95x10 ⁻¹⁵	4,73x10 ⁻¹⁷	6,18x10 ⁻¹⁵	2,49x10 ⁻¹⁶
55	4,20x10 ⁻¹⁵	2,19x10 ⁻¹⁶	6,63x10 ⁻¹⁵	5,80x10 ⁻¹⁶

Είναι φανερό ότι και στις δυο περιπτώσεις κάτω από τις ίδιες πειραματικές συνθήκες τα ποσά του DOA που βρέθηκαν είναι υψηλότερα από αυτά του DOP. Η διαφορά αυτή γίνεται πιο αντιληπτή στα δείγματα κρέατος με υψηλή λιποπεριεκτικότητα. Αυτό οφείλεται στο διαφορετικό μοριακό βάρος (το DOA έχει μικρότερο) καθώς και λόγω της υψηλής λιποδιαλυτότητας του DOA.

Παρατηρήθηκε επίσης ότι αύξηση της λιποπεριεκτικότητας ήταν ευθέως ανάλογη με την αύξηση της μετανάστευσης. Ένα ακόμα σημαντικό στοιχείο είναι ότι η μετανάστευση DOP και DOA από μεμβράνη PVC σε κιμά κρέατος με διαφορετική λιποπεριεκτικότητα στους -20°C μειώθηκε. Αυτό είναι ενδεικτικό ότι η κινητικότητα αυξάνει με την θερμοκρασία.

Τα δείγματα αναμίχθηκαν με το άνυδρο θεικό άλας νατρίου του ίδιου βάρους και εξήχθησαν με το εξάνιο σε μια συσκευή για 6 ώρες. Κατά συνέπεια, το λίπος και οι πλαστικοποιητές μεταφέρθηκαν στη φάση εξανίου. Το εξάνιο εξατμίστηκε και το υπόλειμμα σαπωνοποιήθηκε με υδροξείδιο καλίου 2M στη μεθανόλη για 3 ώρες.

Μελέτες διάρκειας 3 μηνών σε θερμοκρασίες 35⁰ C, έχουν γίνει με τη μέθοδο της ραδιενεργούς επισήμανσης για να μετρηθεί η μετανάστευση του DOP από PVC σε αλκοόλες, και συγκεκριμένα μεθανόλη.

Πρόσφατα έγιναν μελέτες σε πολλά υλικά περιτυλίγματος που περιείχαν μελάνη προκειμένου να διαπιστωθεί η παρουσία και τα επίπεδα των φθαλικών εστέρων που χρησιμοποιούνται. Τα επιλεγμένα τρόφιμα συσκευάστηκαν σε ειδικές χάρτινες συσκευασίες ώστε να ανιχνευθεί εάν και κατά πόσο μεταναστεύουν στο τρόφιμο.

Ο διβουτυλικός και ο διαιθυλοεξυλικός πολυεστέρας του φθαλικού οξέος (DBP και DEHP αντίστοιχα) απαντώνται επί το πλείστον στα χαρτιά συσκευασίας. Το DBP ήταν παρών στο 98% των δειγμάτων σε συγκεντρώσεις από 5-5860mg/kg συσκευασίας ενώ το DEHP βρέθηκε στο 95% των δειγμάτων από 5-3030mg/kg συσκευασίας. Ιδιαίτερα χαμηλό ποσοστό (περίπου 40-50%) DBP και DEHP ανιχνεύθηκε σε ποσότητες κατώτερες των 100mg/kg συσκευασίας. Από τον αρχικά μεγάλο αριθμό δειγμάτων επιλέχθηκαν 31 δείγματα για προσδιορισμό της μετανάστευσης των DBP και DEHP. Το DBP ανιχνεύθηκε στα 27 από τα 31 τρόφιμα σε ποσότητες 0,04-62mg/kg τροφίμου ενώ το DEHP βρέθηκε στα 30 σε συγκεντρώσεις 0,1-25mg/kg τροφίμου. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις DBP βρέθηκαν στους κόκκους για σούπα/σάλτσα, στο μίγμα λαχανικών, στο φυτικό λίπος (8,4 mg/kg), στο κέικ με επικάλυψη σοκολάτας (5,8mg/kg) και στα λουκάνικα (4,4mg/kg). Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις DEHP βρέθηκαν σε δείγματα φυτικού λίπους (11mg/kg) και σε μπισκότα. (Πίνακας 4).

Πίνακας 5 : Συγκεντρώσεις φθαλικών εστέρων που βρέθηκαν σε συσκευασίες χαρτιού και χαρτονιού καθώς και στα εμπεριεχόμενα τρόφιμα. Το όριο ανίχνευσης για DBP και DEHP ήταν 5mg/kg υλικού συσκευασίας και 0,02mg/kg τροφίμου. Στην κατηγορία διάφορα ανήκουν μίγματα ζαχαροπλαστικής, πουτίγκα, παγωτά και μίγμα αυγών και λαχανικών για παραγωγή σάντουιτς.

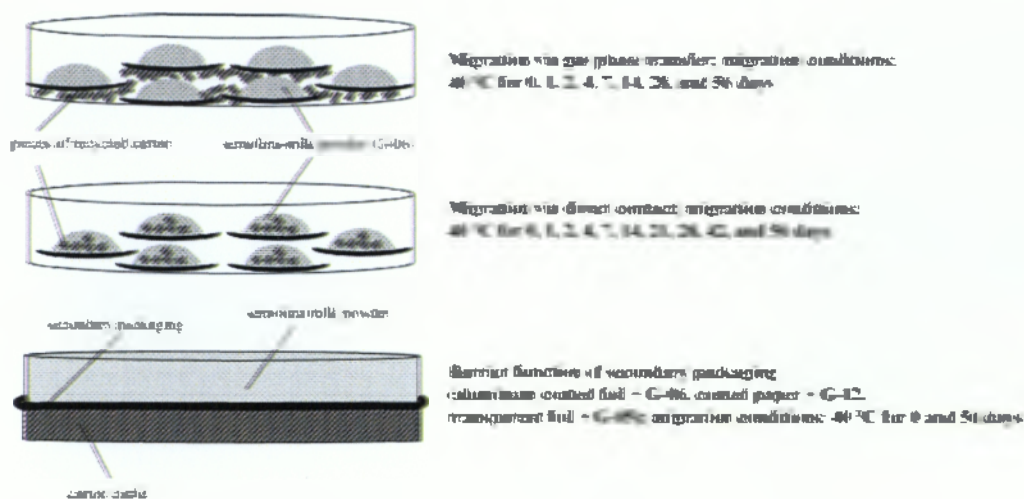
Τύπος τροφίμου	Συγκέντρωση σε mg/kg συσκευασίας		Συγκέντρωση σε mg/kg τροφίμου	
	DBP	DEHP	DBP	DEHP
Προϊόντα αρτοποιίας και σνακ	<5-2560	<5-2620	<0,02-0,9	0,4-25
Είδη ζαχαροπλαστικής	20-550	10-2550	<0,02-5,8	0,1-6,7
Προϊόντα κρέατος και ψαριού	40-1380	<5-1550	0,05-4,5	0,08-0,2
Λίπος	20-2500	<5-1750	Εσωτερικά 1,5-8,4 κέντρο 1,4- 8,7	Εσωτερικά 2-6,1 κέντρο< 1,5-11
Μακαρόνια και δημητριακά	16-110	5-80	<0,02-0,5	0,1-1,7
Αφυδατωμένα τρόφιμα	10-16	15	<0,02	<0,02
Αλεύρι και ζάχαρη	<5-450	<5-1050	0,2-1,6	0,8-1,8
Παρμεζάνα και και κόκκοι για σούπα/σάλτσα	150-3160	25-3030	0,8-6,2	0,3-2,2
Διάφορα	29-5860	<5-1450	0,04-10	1,1

Βρέθηκε ότι η συγκέντρωση φθαλικών εστέρων σε μερικά τρόφιμα ήταν μεγαλύτερη της συγκέντρωσης που θα υπήρχε στο τρόφιμο αν όλο το DEHP και DBP μετανάστευε από τη συσκευασία στο τρόφιμο. Επίσης, αν και οι δυο ενώσεις

αναμένονταν να μεταναστεύσουν περίπου στα ίδια επίπεδα αυτό δεν έγινε στην πλειοψηφία των δειγμάτων. Τα δείγματα λίπους αναλύθηκαν ως προς τη συγκέντρωση του DBP και DEHP τόσο στο κέντρο όσο και στην επιφάνεια. Εάν η μετανάστευση από το υλικό συσκευασίας ήταν η κύρια πηγή των ενώσεων αυτών τότε η συγκέντρωση των φθαλικών θα έπρεπε να είναι μικρότερη στο κέντρο σε σχέση με την επιφάνεια. Ωστόσο σε ποσοστό μεγαλύτερο από 50% των εξετασθέντων δειγμάτων η συγκέντρωση των φθαλικών εστέρων στο κέντρο του δείγματος ήταν σχεδόν ίση ή υψηλότερη από εκείνη της επιφάνειας, η οποία είναι πιο κοντά στη συσκευασία. Τα αποτελέσματα αυτά ενισχύουν την άποψη ότι οι φθαλικοί εστέρες υπάρχουν στα τρόφιμα προερχόμενα και από άλλες πηγές του περιβάλλοντος.

Ωστόσο άλλα πειράματα που έγιναν σε αγελάδες με τετραδευτεριωμένο DEHP έδειξαν ότι ελάχιστη ποσότητα του DEHP που ανιχνεύτηκε στο γάλα τους προέρχεται κατά την έκκριση του γάλακτος ενώ η μεγαλύτερη ποσότητα του DEHP προέρχεται από τα υλικά συλλογής και συσκευασία γάλακτος.

Πρόσφατα έγιναν μελέτες (Gartner S, et al 2009) για την μεταφορά φθαλικών εστέρων σε παιδικές τροφές συσκευασμένες σε ανακυκλωμένο χαρτόνι/ Το ανακυκλωμένο χαρτόνι περιείχε φθαλικούς εστέρες και συγκεκριμένα DIBP, DNBP, DEHP και BBP. Συγκεκριμένα μελετήθηκαν 20 δείγματα, με διαφορετικό ποσοστό λίπους. Οι τρεις δοκιμές μετανάστευσης εκτελέστηκαν για περίοδο 2 μηνών σε 40 °C με τη βοήθεια των αυθεντικών δειγμάτων για να παρέχουν τις αντιπροσωπευτικές πληροφορίες μετανάστευσης. Ο στόχος των πρώτων δύο δοκιμών ήταν να μελετηθεί η μεταφορά μέσω αέριας φάσης και η άμεση (μέσω επαφής) μετανάστευση των φθαλικών εστέρων από το ανακυκλωμένο χαρτόνι στα τρόφιμα. Η τρίτη πειραματική οργάνωση είχε ως σκοπό να εκτιμήσει τη παρεμποδιστική δράση τριών διαφορετικών υλικών δευτερεύουσας συσκευασίας: χαρτί περιτυλίγματος, μεμβράνη επικαλυμμένη με αλουμίνιο και μεμβράνη επικαλυμμένη με πλαστικό.



Σχήμα 7: Τα εργαστηριακά βήματα της μετανάστευσης της μετανάστευσης έγιναν στους 40° C σε κλειστά πιάτα Petri. Το σχήμα δείχνει την μετανάστευση μέσω μεταφοράς φάσης αερίου στην ίδια θερμοκρασία για 0, 1, 2, 4, 7, 14, 28 και την 56^η μέρα.

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι οι φθαλικοί εστέρες DnBP, και DEHP ανιχνεύθηκαν σχεδόν όλα τα δείγματα τροφίμων. Ο κύριος μολυσματικός παράγοντας στα τρόφιμα ήταν DiBP. Το πείραμα μετανάστευσης μέσω άμεσης επαφής δείχνει ότι η διαδικασία μετανάστευσης των φθαλικών εστέρων γίνεται πολύ γρήγορα. Ο κορεσμός των τροφίμων σε φθαλικούς εστέρες DiBP και DnBP επιτεύχθηκε μετά από 1 εβδομάδα. Το DiBP και DnBP παρουσιάζουν μέγιστες τιμές μετανάστευσης περίπου 10% και τα DOP παρουσιάζουν μέγιστη αξία μετανάστευσης 2.3%.

Τα αποτελέσματα του πειράματος μετανάστευσης μέσω αέριας φάσης για το σύστημα χαρτόνι/αέρια φάση/σιμιγδάλι έδειξαν ότι μόνο οι φθαλικοί εστέρες DiBP και DnBP παρουσίασαν ιδιαίτερη τάση μετανάστευσης, με τις μέγιστες τιμές 17.9% (DiBP) και 10.7% (DnBP). Οι αντίστοιχες τιμές μετανάστευσης για τους φθαλικούς εστέρες BBP, DEHP, και DOP ήταν κάτω από 1% για μία περίοδο 2 μηνών. Επομένως, η ίδια η αέρια φάση να λειτουργεί ως παρεμποδιστής μετανάστευσης για τους λιγότερο πτητικούς φθαλικούς εστέρες.

Τα αποτελέσματα της έρευνας για τη χρήση δευτερευόντων συσκευασιών ως παρεμποδιστές της μετανάστευσης έδειξαν ότι εκείνο το χαρτι περιτυλίγματος δεν είναι ένα αποτελεσματικό εμπόδιο για τη μεταφορά των φθαλικών εστέρων από το ανακυκλωμένο χαρτόνι στα τρόφιμα. Εντούτοις η μετανάστευση των BBP, DEHP,

και του DOP εμφανίζεται σε μικρότερη έκταση. Η εφαρμογή της κατάλληλης δευτερεύουσας συσκευασίας (παραδείγματος χάριν, το φύλλο αλουμινίου) θα μπορούσε μάλλον να αποτρέψει τη μόλυνση των τροφίμων με τις ενεργές ουσίες μετανάστευσης από το ανακυκλωμένο χαρτόνι. [Negin C, et al 2007]

3.3. Η μετανάστευση των DOA και DOP στο ελαιόλαδο

Έχει μελετηθεί η μετανάστευση του DOP και DOA από τις ταινίες PVC στο εμπορικό ελαιόλαδο. Το ελαιόλαδο επιλέχτηκε ως παχύ τονωτικό των στερεών τροφίμων συσκευασμένο σε μεμβράνες PVC αλλά και ως κοινό υγρό τρόφιμο. Τα πειράματα έγιναν σε 6 °C, 22° C και 30° C με και χωρίς αναταραχή για 0-100 ώρες. Χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικές ταινίες PVC που περιείχαν 31.5% DOA και DOP 29.5% αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα παρουσίασαν σημαντικά υψηλότερο ποσό μετανάστευσης στο λάδι με την αναταραχή απ' ότι στο χωρίς (30% εναντίον 22.2% για το DOP μετά από 100 ώρες. Οι συντελεστές διάχυσης ήταν ελαφρώς υψηλότεροι για το DOP από DOA.

Πίνακας 6: Τιμές συντελεστών διάχυσης για τα DOP και DOA σε διάφορες θερμοκρασίες με και χωρίς ανάδευση.

<i>T</i> (°C)	<i>DOA</i>		<i>DOP</i>	
	<i>Χωρίς αναταραχή</i>	<i>Με αναταραχή</i>	<i>Χωρίς αναταραχή</i>	<i>Με αναταραχή</i>
6	3×10^{-14}	$0,6 \times 10^{-13}$	$1,5 \times 10^{-13}$	$2,5 \times 10^{-13}$
22	$1,4 \times 10^{-13}$	$2,5 \times 10^{-13}$	$4,5 \times 10^{-13}$	7×10^{-13}
30	$0,5 \times 10^{-12}$	1×10^{-12}	$1,6 \times 10^{-12}$	$2,6 \times 10^{-12}$

Από τον πίνακα είναι φανερό ότι παρόλο που το συνολικό ποσοστό μετανάστευσης του DOA είναι μεγαλύτερο οι συντελεστές διάχυσης του DOA είναι μικρότεροι από εκείνες του DOP. Φαίνεται ότι η ταινία PVC που περιέχει το DOP επιτίθεται γρήγορα από το ελαιόλαδο και αποδεσμεύει έτσι τα σημαντικά ποσά πλαστικοποιητών κατά τη διάρκεια των αρχικών σταδίων της μετανάστευσης. Αντίθετα η ταινία PVC που

περιέχει το DOA επιτίθεται αργά από το ελαιόλαδο και απελευθερώνει έτσι DOA στα μικρότερα ποσά. Κατά συνέπεια η μετανάστευση του DOP από την πρώτη ταινία φθάνει στην ισορροπία σε περίπου 30 ώρες ενώ η μετανάστευση DOA από τη δεύτερη ταινία πλησιάζει την ισορροπία μετά από 100 ώρες. Ο πίνακας επίσης δείχνει ότι, για ένα δεδομένο σύστημα πλαστικοποιητών και μια δεδομένη θερμοκρασία, ο συντελεστής διάχυσης εκτιμά περίπου το διπλάσιο με την εισαγωγή της αναταραχής στο σύστημα ενώ, για ένα δεδομένο σύστημα και τους όρους της αναταραχής, μια πενταπλάσια αύξηση στη θερμοκρασία οδηγεί σε μια περίπου αύξηση 10-20 φορές στις τιμές συντελεστή διάχυσης

Είναι προφανές ότι το ελαιόλαδο που χρησιμοποιείται ως διαλύτης για τα λιπαρά τρόφιμα θα εξαγάγει ένα υψηλότερο ποσό πλαστικοποιητών από τα στερεά τρόφιμα. (www.gcsf.gr/media/trofima/Presentation)

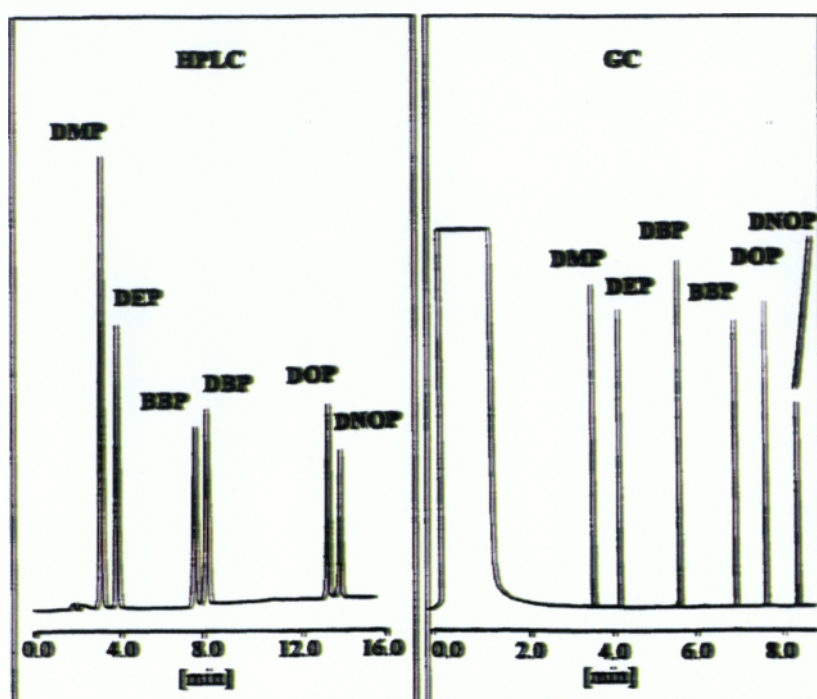
ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΕΤΑΡΤΟ: ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΓΙΑ ΤΟΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΤΩΝ ΠΛΑΣΤΙΚΟΠΟΙΗΤΩΝ ΣΤΑ ΤΡΟΦΙΜΑ

Διάφορες αναλυτικές μέθοδοι έχουν αναπτυχθεί για τον προσδιορισμό των φθαλικών εστέρων από διάφορα περιβαλλοντολογικά δείγματα.[Staples et al 2003] Συνήθως στρέφονται στην ταυτοποίηση και τον ποσοτικό προσδιορισμό του καθενός φθαλικού εστέρα χρησιμοποιώντας υγρή χρωματογραφία υψηλής επίδοσης (HPLC)

[Amundson, S et al 2001]

αέρια χρωματογραφία με ανιχνευτή ιονισμού φλογών (χρωματογραφία-FID),[Teirylnck et al 1985] ανιχνευτή σύλληψης ηλεκτρονίων (GCECD) [Arbin, A. et al 1980] και αέρια χρωματογραφία με τη φασματοσκοπίαμάζας (GC-MS). [Balafas, D et al 1990]

Αν και αυτές οι μέθοδοι έχουν επιτυχώς εφαρμοστεί για την ανάλυση περιβαλλοντολογικά δειγμάτων, τα προβλήματα επιμόλυνσης των δειγμάτων είναι ένα από τα μεγαλύτερα ζητήματα στην ανάλυση φθαλικού εστέρα. Οι φθαλικοί εστέρες βρίσκονται εύκολα από την πλειοψηφία των εξοπλισμών και στα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται στα εργαστήρια, που σημαίνει ότι το πρόβλημα επιμόλυνσης είναι σοβαρό [Ehrhardt, M et al 1989]. Έτσι, απαιτείται προσεκτικός χειρισμός κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας και της ανάλυσης δειγμάτων για αποφυγή της επιμόλυνσης απομόλυνση. [Li, D et al 2003]



Σχήμα 8 : HPLC και GC χρωματογράφημα πρότυπου μίγματος φθαλικών εστέρων
 Συνθήκες HPLC στήλη Nucleosil 100-7 C18 2500x4mm ID, κινητή φάση
 ακετονιτρίλιο/νερό, θερμοκρασία 25°C, ανιχνευτής UV στα 254 nm, GC: στήλη FS-
 OV-1-VB-0.5, ανιχνευτής FID [πηγή Shimadzu Europa]

4.1. Ανίχνευση με χρωματογραφία

Η χρωματογραφία αποτελεί ταχύτατη και εύκολη τεχνική για τον προσδιορισμό στα τρόφιμα και μπορεί να δώσει ακριβή αποτελέσματα με σχετικές απλές και όχι δαπανηρές κατασκευές. Με την χρωματογραφική ανάλυση επιτυγχάνεται ο διαχωρισμός ουσιών με παραπλήσια χημική σύσταση και ιδιότητες, των οποίων (ουσιών) ο διαχωρισμός με τις κλασσικές μεθόδους, όπως την κλασματική απόσταξη είναι συνήθως αδύνατος. Ένα βασικό πλεονέκτημα της είναι ότι απαιτεί ελάχιστα ποσοστά δειγμάτων.

Η χρωματογραφία εκφράζει μια ποικιλία διεργασιών που όλες στηρίζονται στη διαφορετική κατανομή των συστατικών ενός μείγματος σε δύο φάσεις, μιας ακίνητης και μιας κινητής. Η κατανομή των συστατικών οφείλεται κυρίως στη σχετική διαλυτότητα ή τη σχετική προσροφητική ικανότητα των συστατικών αυτών στις δύο φάσεις. [D. A. Skoog et al 2004]

4.2. Χρωματογραφία αέριου-υγρού και αέριου-στερεού

Στην αεριοχρωματογραφία το δείγμα εξατμίζεται και εγχέεται στην κεφαλή μιας χρωματογραφικής στήλης. Η έκλυση πραγματοποιείται με ροή αδρανούς αερίου, το οποίο αποτελεί την κινητή φάση. Η κινητή φάση δεν αλληλεπιδρά με τα μόρια του αναλυτή. Ο μόνος ρόλος της είναι η διακίνηση του αναλυτή κατά μήκος της στήλης. Χρησιμοποιείται ο τύπος χρωματογραφίας αέριου –υγρού. Αυτή η τεχνική βασίζεται στην κατανομή του αναλυτή μεταξύ μιας αέριας κινητής φάσης και μιας υγρής η οποία είναι ακινητοποιημένη στην επιφάνεια ενός αδρανούς στερεού π.χ. silica gel. Ο διαχωρισμός των στοιχείων με την μέθοδο της αέριου χρωματογραφίας στηρίζεται στην κατανομή των συστατικών του μίγματος, (σε αέρια κατάσταση) μεταξύ ενός αέριου φορέα, που αποτελεί την κινητή φάση και ενός υγρού αμελητέας τάσης ατμών, στη θερμοκρασία του πειράματος, που αποτελεί την στατική φάση. Για αυτό λόγο, η μέθοδο χαρακτηρίζεται και σαν χρωματογραφία κατανομής αερίου-υγρού.

Μια παραλλαγή στη μέθοδο αποτελεί η αλλαγή της υγρής στατικής φάσης, με στερεάς υφής στατική φάση. Ο διαχωρισμός με τη μέθοδο αυτή βασίζεται στην διαφορετική προσρόφηση των συστατικών του μίγματος (σε αέρια κατάσταση), στη στερεή στατική φάση. Για το λόγο αυτό, η μέθοδος ονομάζεται χρωματογραφία προσροφήσεως αέριου-στερεού.

4.3. Βασικά τμήματα αεριοχρωματογράφου

1. ΦΕΡΟΝ ΑΕΡΙΟ: Αποτελεί την κινητή φάση και πρέπει να είναι χημικά αδρανές στο υλικό κατασκευής του αέριου χρωματογράφου.
2. ΡΥΘΜΙΣΤΗΣ ΠΙΕΣΗΣ-ΡΟΟΜΕΤΡΟ: Ο ρυθμιστής πίεσης διαβιβάζει το φέρον αέριο από την φιάλη όπου βρίσκεται σε υψηλή πίεση, η πίεση του μειώνεται και μέσα από το ροόμετρο μετράται η ταχύτητα του με ακρίβεια. Σημαντικό ρόλο παίζει η ακριβής μέτρηση της ταχύτητας του φέροντος αερίου γιατί οι χρόνοι συγκράτησης (οι χρόνοι που μεσολαβούν από την εισαγωγή του δείγματος στη στήλη μέχρι την εμφάνιση του μέγιστου της κορυφής της ουσίας) εξαρτώνται άμεσα από την ταχύτητα.
3. ΣΥΣΤΗΜΑ ΕΙΣΑΓΩΓΗΣ ΤΟΥ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ: Η εισαγωγή του δείγματος γίνεται με μικροσύριγγα. Στο στόμιο εισαγωγής υπάρχει ένα ειδικό ελαστικό διάφραγμα, το οποίο δρα ως βαλβίδα που επιτρέπει την είσοδο του δείγματος

και παράλληλα αποτρέπει την έξοδο αυτού όπως και του φέροντος αερίου. Για την επίτευξη καλών διαχωρισμών πρέπει :1) Η εισαγωγή του δείγματος να είναι ακαριαία για να μην υπάρχει διασπορά της ζώνης του δείγματος, 2) Ο όγκος του δείγματος να είναι όσο το δυνατό πιο μικρός γιατί όσο πιο μικρή είναι η ποσότητα του δείγματος τόσο πιο εύκολα γίνεται ο διαχωρισμός, και 3) ο χώρος εισαγωγής του δείγματος να θερμαίνεται υψηλότερα από την στήλη (σε θερμοκρασία υψηλότερη από τα σημεία ζέσεως των συστατικών του δείγματος) έτσι ώστε να επιτυγχάνεται άμεση εξαέρωση του δείγματος. Η αποτελεσματικότητα των χρωματογραφικών αναλύσεων εξάρταται από την ακρίβεια και την επαναληπτικότητα της διαδικασίας εισαγωγής του δείγματος.

4. ΚΛΙΒΑΝΟΣ: Ο χώρος εισαγωγής του δείγματος, η στήλη και ο ανιχνευτής θερμαίνονται. Στην αέρια χρωματογραφία εμφανίζονται διακριτές κορυφές για ενώσεις, των οποίων μάλιστα τα σημεία ζέσεως βρίσκονται σε ευρεία περιοχή θερμοκρασιών. Αν αντίθετα προγραμματισθεί σταθερή θερμοκρασία στη στήλη καθ' όλη τη διάρκεια της χρωματογραφίας, οι κορυφές των πιο πτητικών ουσιών θα εμφανίζονταν η μία κοντά στην άλλη και θα αλληλοκαλύπτονταν σε μεγάλο βαθμό, ενώ οι κορυφές των λιγότερο πτητικών ουσιών θα ήταν μικρού ύψους, πλατιές και κάποιες φορές θα απείχαν τόσο πολύ μεταξύ τους ώστε να μην ανιχνεύονται.\
5. ΣΤΗΛΗ: Αποτελεί το πιο σπουδαίο τμήμα του χρωματογράφου αφού σε αυτή γίνεται ο διαχωρισμός των συστατικών ενός μίγματος.
6. ΑΝΙΧΝΕΥΤΗΣ: Με τον ανιχνευτή γίνεται φανερή η παρουσία καθενός από τα συστατικά του μίγματος, τα οποία εξέρχονται από την στήλη και μετρίεται η ποσότητα η ή συγκέντρωση τους μέσα στο φέρον αέριο [Θ.Π. Χατζηιωάννου,2006]

4.4. Το φέρον αέριο. Η ροή και οι παράμετροι της στήλης

Η ικανότητα διαχωρισμού κάθε στήλης μετράται με τις λεγόμενες θεωρητικές πλάκες (HETP). Αυτή η ικανότητα μετράται με τον αριθμό (N) των πλακών στη χρωματογραφική στήλη και από το μήκος της στήλης (L). Η στήλη μπορεί να είναι τριχοειδής, ή μικροδιαμετρική.

Οι κύριοι παράγοντες που επιδρούν στην αποδοτικότητα μιας χρωματογραφικής στήλης είναι οι εξής:

1. Ο υψηλός συντελεστής των θεωρητικών πλακών
2. Η διάχυση της ουσίας
3. Το πλάτος της κορυφής που οφείλεται στην διάχυση
4. Η ταχύτητα της κινητής φάσης
5. Η αντίσταση που παρουσιάζει η ακίνητη φάση

Η σχέση ανάμεσα σε αυτούς τους παράγοντες δίνεται από την παρακάτω σχέση Van Deemter

$$HETP = A \times W^{1/3} + B/W + C \times W$$

HETP= το ύψος ισοδύναμο με μία θεωρητική πλάκα

A= διάχυση της ουσίας

B= το πλάτος της κορυφής που οφείλεται στην διάχυση

W= η ταχύτητα της κινητής φάσης

C= η αντίσταση της ακίνητης φάσης

Καθώς η διάμετρος της στήλης αυξάνεται, η ροή του αερίου γίνεται όλο και πιο τυρβώδης με αποτέλεσμα το πλάτος των κορυφών να αυξάνεται.

Η αποδοτικότητα μειώνεται γρήγορα με την αύξηση της διαμέτρου της στήλης. Την καλύτερη απόδοση την έχουν οι τριχοειδείς στήλες. Όσο η αποδοτικότητα της στήλης αυξάνεται με την μείωση της διαμέτρου της στήλης τόσο πιο γρήγορα μειώνεται η ικανότητα της.

Όταν το φέρον αέριο κινείται με χαμηλή ροή η διάχυση της ποσότητας της ουσίας θα είναι πιο μεγάλη αν το φέρον αέριο έχει μεγαλύτερη ροή.

Το C είναι η αντίσταση της κινητής μάζας. Αν η ταχύτητα της κινητής φάσης είναι μεγάλη, τότε η ισορροπία ανάμεσα στις φάσεις είναι δύσκολο να γίνει και η αποδοτικότητα της στήλης θα είναι μειωμένη.

Το άζωτο θεωρείται το πιο αποτελεσματικό φέρον αέριο αλλά έχει βέλτιστη απόδοση σε χαμηλή ροή, οπότε αυξάνεται ο χρόνος ανάλυσης.

7. Το ήλιο είναι το επόμενο καλύτερο φέρον αέριο και είναι πιο κοινό στην πράξη. Το υδρογόνο είναι γενικότερα η πιο καλή επιλογή επειδή δίνει υψηλή απόδοση και έχει και μικρή εξάρτηση από την ταχύτητα ροής.[Θ.Π. Χατζηιωάννου et al 2006]

4.5.Ανίχνευση με υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC)

Με την υγρή χρωματογραφία είναι δυνατός ο διαχωρισμός και ο ποσοτικός προσδιορισμός ενώσεων οι οποίες δεν μπορούν να αναλυθούν απευθείας με την αέρια χρωματογραφία. Στην υγρή χρωματογραφία η ακίνητη φάση αποτελείται από κάποιο πορώδες μέσο και η κινητή φάση που διέρχεται από την στήλη αποτελείται από κάποιο υγρό που είναι μίγμα δύο ή περισσότερων διαλυτών (συνήθως μέχρι 4).

Τα τελευταία χρόνια αυτή η μέθοδος έχει καθιερωθεί ως μια από τις πλέον διαδεδομένες αναλυτικές τεχνικές παγκοσμίως. Βασικότερο της πλεονέκτημα η μείωση του χρόνου αναλύσεων (λόγω υψηλών πιέσεων). Η HPLC εφαρμόζεται ευρέως για την ανάλυση δειγμάτων που είναι δυνατόν να περιέχουν ορμόνες, καρκινογόνους υδρογονάνθρακες, φθαλικούς εστέρες και τοξίνες σε τρόφιμα και γενικά πλήθος οργανικών ενώσεων. Για τις αναλύσεις γίνεται χρήση χρωματογράφου HPLC, εφοδιασμένου με ανιχνευτή και ανιχνευτή φθορισμού.

Η διαδικασία ανίχνευσης φθαλικών εστέρων είναι η εξής;

Μετά την διήθηση από φίλτρο 0,7 μm, η στερεά φάση εκχυλίζονταν με 20 ml μίγματος εξανίου/ακετόνης 1:1 με την βοήθεια μικροκυμάτων. Η μέθοδος περιλάμβανε 2 λεπτά ανόδου της θερμοκρασίας μέχρι τους 100°C και διατήρηση σε αυτή την θερμοκρασία για 15 λεπτά (Ισχύς: 600 W). το δείγμα όταν έρθει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, εξέρχεται από την συσκευή και συμπυκνώνεται μέχρι 1 ml σε συσκευή απόσταξης υπό κενό, σε θερμοκρασία 40°C και επαναδιαλύεται σε ακετονιτρίλιο.

Ο διαχωρισμός των ουσιών γίνεται σε στήλη αντιστρόφου φάσεως τύπου XTerra RP-18 analytical column (250 x 4,6 mm) εξοπλισμένη με προστήλη ίδιου υλικού (20

x 3,9 nm) . η κινητή φάση αποτελούνταν από 83% ακετονιτρίλιο και 17% νερό. Η ανίχνευση επιτυγχανόταν στα 224 nm με ανιχνευτή UV)

4.6. Φασματογραφία μάζας

Η φασματομετρία μάζας είναι μια ευαίσθητη τεχνική για τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό χημικών ενώσεων. Βασίζεται στον διαχωρισμό των μαζών φορτισμένων σωματιδίων με την βοήθεια κατάλληλης διάταξης (μαγνητική, τετραπόλου,) και την εύρεση της αντιστοιχίας των μαζών των λαμβανομένων ιόντων με την δομή της πρόδρομης ένωσης. Η αντιστοιχία αυτή προϋποθέτει την γνώση των διαδικασιών ιονισμού και επιπλέον μηχανισμού της πιθανής θραυσματοποίησης των ιόντων.

Ο ιονισμός των μορίων γίνεται με διάφορες τεχνικές, με συνηθέστερες τις α) ηλεκτρονιακή πρόσκρουση με ταχέως κινούμενα ηλεκτρόνια σε ηλεκτρικό πεδίο β) φωτοϊονισμός με την βοήθεια φωτός στην υπεριώδη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος και γ) χημικός ιονισμός μέσω κρούσεως με άλλα ιόντα. Ο προσδιορισμός της μοριακής μάζας διευκολύνεται από την λήψη του κατιόντος της χημικής ένωσης (μητρικό ιόν), που προϋποθέτει την επιβιωσιμότητα του συγκεκριμένου κατιόντος. Επιπλέον, σε περιπτώσεις ανάλυσης χημικών ενώσεων με το ίδιο μοριακό βάρος ή ισομερών, η θραυσματοποίηση του αρχικού μητρικού ιόντος σε ιόντα μικρότερης μάζας, δίνει πληροφορίες για την δομή των χημικών ενώσεων.

Η θραυσματοποίηση του μητρικού ιόντος είναι αναπόφευκτη για την πλαθώρα των χημικών ενώσεων που ιονίζονται με την απλούστερη και συχνότερα απαντούμενη τεχνική της πρόσκρουσης ηλεκτρονίων. Οι ενέργειες ιονισμού των χημικών ενώσεων είναι συνήθως μικρότερες από 15 eV και εξαρτώνται από την δομή της χημικής ένωσης. Σαν επακόλουθο, το μητρικό ιόν βρίσκεται διεργεμένο έχοντας ένα μεγάλο ποσοστό της αρχικής κινητικής ενέργειας των ηλεκτρονίων και ακολουθεί πορείες μονοποριακής διάσπασης σε μικρότερα σωματίδια (θραύσματα), και αυτά με την σειρά τους σε άλλα μικρότερα, μέχρι είτε ιονισμένα άτομα, ή ιδιαίτερα σταθερά θετικά ιόντα.

Η άμεση πρόβλεψη όλων των διαδικασιών θραυσματοποίησης ενός ιόντος δεν είναι απλή, ιδιαίτερα αν το ποσοστό θραυσματοποίησης σε κάθε πορεία είναι το κυρίως ζητούμενο.

Η σταθερότητα ενός θετικά φορτισμένου ιόντος εξαρτάται από την ευκολία εξάπλωσης του φορτίου σε περισσότερα από ένα άτομα του μορίου και την ύπαρξη ομάδων που ευνοούν ή απωθούν το θετικό φορτίο. Σε περιπτώσεις ύπαρξης θετικού φορτίου σε άτομο που συνδέεται με άλλες ομάδες, η ευκολία αποεντοπισμού του θετικού φορτίου στις ομάδες μέσω υπερσυζυγιακού φαινομένου είναι σταθεροποιητικός παράγοντας του κατιόντος και οδηγεί είτε σε εκλεκτική διάσπαση δίνοντας το σταθερότερο κατιόν ή οδηγεί σε ισομερίωση σε σταθερότερο κατιόν. Η διάσπαση ενός κατιόντος με παραγωγή μικρού σταθερού ουδέτερου μορίου ευνοείται λόγω συνολικής μείωσης της ενέργειας του συστήματος με την αποβολή του σταθερού μορίου. (<http://www.chemist.gr/2009/05/1109/>)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΕΜΠΤΟ: ΤΑ ΑΝΕΚΤΑ ΟΡΙΑ ΠΛΟΣΛΗΨΗΣ ΤΩΝ ΦΘΑΛΙΚΩΝ ΕΣΤΕΡΩΝ ΚΑΙ Η ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ ΤΟΥΣ

5.1. Τα ανεκτά όρια πρόσληψης των φθαλικών εστέρων από τα τρόφιμα

Σύμφωνα με έρευνες το 97,5% των φθαλικών εστέρων το παίρνουμε από την τροφική αλυσίδα από τα προϊόντα κρέατος και τα γαλακτοκομικά (βοοειδή, γάλα, κοτόπουλα, χοιρινά ψάρια και αυγά). Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις απαντώνται στα λιπαρά τρόφιμα όπως το συκώτι και τα λιπαρά ψάρια. Κάθε μέρα που τρώμε έχει υπολογιστεί ότι παίρνουμε 119 µg σε φυσιολογικά επίπεδα. [Bristol Meyers] Η επιστημονική επιτροπή της Ευρωπαϊκής Ένωσης για τα τρόφιμα έχει καθορίσει μια Ανεκτή Ημερήσια Πρόσληψη (TDI) για DBP και DEHP της τάξης των 0,05mg/kg βάρους σώματος ανά ημέρα. Ωστόσο τα παραπάνω επίπεδα για το DBP είναι προσωρινά και αναμένεται να επαναπροσδιορισθούν μετά την ολοκλήρωση των αντίστοιχων τοξικολογικών μελετών που είναι σε εξέλιξη. Όταν έγινε η Ευρωπαϊκή νομοθεσία που αφορά τα πλαστικά που έρχονται σε επαφή με τα τρόφιμα, τα ειδικά όρια μετανάστευσης, από τη συσκευασία στο τρόφιμο, για μερικές ουσίες προέρχονταν από τα TDI.

TDI (Tolerable Daily Intake) είναι το μέγιστο ποσό ενός μολυσματικού παράγοντα, ο οποίος μπορεί να καταναλωθεί κάθε ημέρα κατά την διάρκεια της ζωής ενός ατόμου χωρίς πρόκληση οποιασδήποτε ζημιάς. Υπάρχουν παράγοντες ασφαλείας που στηρίζονται σε TDI. Υπερβαίνοντας το όριο διαβρώνεται το περιθώριο ασφαλείας αλλά δεν οδηγεί και απαραίτητων σε κάποιον κίνδυνο για την υγεία.

Δεν υπάρχει απόλυτη βεβαιότητα για το αποδεκτό όριο φθαλικών εστέρων στον ανθρώπινο οργανισμό. Το αποδεκτό όριο είναι 10 πικογραμμάρια ανά γραμμάριο (το πικογραμμάριο είναι 10^{-12} γραμμάρια.) Επίσης δεν υπάρχει «θανατηφόρος δόση», ούτε αντίδοτο, αλλά και η μικρότερη ποσότητα μπορεί να προκαλέσει καταστροφές και το σώμα μας δεν μπορεί να αμυνθεί. [U.S. EPA Maximum contaminant levels, part 141]

Πίνακας 7: Ανεκτά όρια πρόσληψης φθαικών εστέρων την ημέρα:

Σύνολο ημερήσιας πρόσληψης: 119pg/day	
Τρόφιμο	Pg/day
Μοσχάρι	38
Γαλακτοκομικά	24,1
Γάλα	17,6
Πουλερικά	12
Χοιρινό	9,2
Ψάρι	7,8
Αυγό	4,1

Πηγή πίνακα: US Enviromental Protection Agency

5.2. Περιβαλλοντική έκθεση

Η ανθρώπινη έκθεση σε DEHP εμφανίζεται επίσης στο γενικό περιβάλλον μέσω της εισπνοής DEHP στον αέρα από την από-αεριοποίηση από τα προϊόντα PVC όπως το δάπεδο, πόσιμο νερό που μολύνεται με DEHP (από τις διάφορες πηγές, συμπεριλαμβανομένης της απορροής και της ραδιενεργού τέφρας των εκπομπών εργοστασίων), και μέσω της κατάποσης των τροφίμων που περιέχουν DEHP που είτε έχει διηθούμηση σε την από τη συσκευασία είτε από τις εκθέσεις στο ζωικό κεφάλαιο, πουλερικά, και γαλακτοκομικά βοοειδή. Η μέση συνολική καθημερινή περιβαλλοντική έκθεση σε DEHP στις ΗΠΑ έχει υπολογιστεί σε 0,27 mg ανά ημέρα, με την έκθεση μέσω των τροφίμων που συμβάλλουν 0,25 mg ανά ημέρα, την έκθεση μέσω του ύδατος που συμβάλλουν 0,02 mg ανά ημέρα, και την έκθεση μέσω του αέρα που συμβάλλει 0,4 μ g ανά ημέρα (αν και αυτό δεν περιλαμβάνει τις εκθέσεις αέρα εργασιακών χώρων, ούτε τις εκθέσεις εσωτερικού αέρα από την από-αεριοποίηση των οικοδομικών υλικών, τα οποία μπορούν να οδηγήσουν στις ουσιαστικά υψηλότερες εκθέσεις).

Επειδή DEHP είναι ευρέως διασκορπισμένο στο περιβάλλον, οι περιβαλλοντικές περιβαλλοντικές εκθέσεις πρέπει να εξεταστούν εκτός από την έκθεση από τις ιατρικές συσκευές PVC κατά την αξιολόγηση του κινδύνου DEHP για την ανθρώπινη υγεία. Ανήκει σε μια κατηγορία χημικών ουσιών που περιέχουν τα ένζυμα αρμόδια για την οξειδωση των λιπαρών οξέων, τη βιοσύνθεση της χοληστερόλης, και άλλες βιοχημικές διαβάσεις. Γενικά θεωρείται ότι ο πολλαπλασιασμός του συνδέεται με τον καρκίνο συκωτιού στα ζώα, αν και οι αιτιώδεις μηχανισμοί από τους οποίους αυτό συμβαίνει δεν είναι γνωστοί. Ο πολλαπλασιασμός εμφανίζεται σε έναν πολύ μικρότερο βαθμό στους ανθρώπους απ'ό,τι στα τρωκτικά.

5.3. Έκθεση μέσω των τροφίμων

Η κατάποση των μολυσμένων τροφίμων είναι η αρχική διαδρομή της έκθεσης DEHP στους ανθρώπους. DEHP έχει βρεθεί στα τρόφιμα όπως το κρέας, τα ψάρια, και το γάλα και τα παράγωγά του. Οι πηγές μόλυνσης τροφίμων από DEHP περιλαμβάνουν: άμεση περιβαλλοντική μόλυνση (π.χ. ψάρια που λαμβάνουν το μολυσμένο νερό) τα τρόφιμα (π.χ. χρήση της σωλήνωσης γάλακτος PVC) και διυλίζοντας από την επαφή τροφίμων με τη συσκευασία PVC. Σύμφωνα με έρευνα του 1987, οι ολλανδικοί κάτοικοι εκτίθενται

σε 0,5 έως 0,8 mg DEHP ανά ημέρα, και ο ιαπωνικός πληθυσμός εκτίθεται σε 2,0 mg DEHP κάθε ημέρα από τη μόλυνση τροφίμων.

Στην περίπτωση των μικρών παιδιών, η κατάποση DEHP μπορεί επίσης να εμφανιστεί μέσω του μασήματος ή της απορρόφησης στα προϊόντα PVC, ειδικά παιχνίδια. Ενώ η βιομηχανία αμερικάνικων παιχνιδιών έχει αποβάλει τη χρήση DEHP της στα παιχνίδια, βρίσκεται ακόμα σε μερικά παιχνίδια που παράγονται και που πωλούνται σε άλλες χώρες

5.4. Έκθεση μέσω του νερού

Οι άνθρωποι μπορούν να εκτεθούν σε DEHP μέσω του πόσιμου νερού. Τα επίπεδα DEHP μερών του 0,04-30 ανά δισεκατομμύριο έχουν βρεθεί στο πόσιμο νερό μερικών αμερικάνικων πόλεων. Αυτό αντιστοιχεί σε μια μέση καθημερινή εισαγωγή DEHP από 0,02 mg πόσιμου νερού από τα φρεάτια κοντά στα υλικά οδόστρωσης, εγκαταστάσεις παραγωγής, ή οι περιοχές αποβλήτων θα μπορούσαν να οδηγήσουν σε υψηλότερο από τις μέσες εκθέσεις.

5.5. Έκθεση μέσω των ιατρικών συσκευών

Οι εκθέσεις DEHP που εμφανίζονται στην ιατρική ρύθμιση είναι ιδιαίτερου ενδιαφέροντος επειδή το ποσό έκθεσης μπορεί να είναι ουσιαστικό και επειδή εκείνοι που εκτίθενται, όπως τα πρόωρα νήπια και άλλοι νεογνά ή ενήλικοι με οι ασθένειες, μπορούν να είναι ιδιαίτερα τρωτοί με την έννοια των τοξικών χημικών ουσιών. Οι ιατρικές συσκευές PVC, όπως IV τσάντες και οι τσάντες αίματος, περιέχουν χαρακτηριστικά 30-40% DEHP από το βάρος άλλες συσκευές, όπως η ιατρική σωλήνωση, μπορούν να περιέχουν τουλάχιστον 80% DEHP από το βάρος. Επειδή DEHP δεν είναι χημικά συνδεδεμένο στο πολυμερές σώμα σε μια ιατρική συσκευή PVC, μπορεί να απελευθερωθεί όταν θερμαίνεται η συσκευή ή μπορεί να διωλίσει έξω τότε η συσκευή έρχεται σε επαφή με ορισμένα μέσα, όπως το αίμα, τα φάρμακα, αλατούχος, ή το ύδωρ. Οι άνθρωποι μπορούν να εκτεθούν μέσω της εισπνοής DEHP στον αέρα, κατάποση DEHP στο ύδωρ, και μέσω των μολυσμένων τροφίμων. Μπορούν επίσης να λάβουν την έκθεση μέσω των ιατρικών συσκευών. Οι άνθρωποι που υποβάλλονται στη μακροπρόθεσμη ιατρική περίθαλψη μπορούν να λάβουν τις δόσεις DEHP που είναι ή πλησιάζουν στις δόσεις που προκαλούν τα δυσμενή αποτελέσματα στα πειραματόζωα ή τα καλλιεργημένα κύτταρα.

5.6. Οι επιδράσεις των φθαλικών εστέρων στον οργανισμό

Οι ΦΕ 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.

Το 1996 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 δοκιμάστηκαν 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.

Μελέτη που δημοσιεύθηκε το 1994 κατατάσσει τις διοξίνες και τους φθαλικούς εστέρες σαν από τις πιο σοβαρές απειλές για την δημόσια υγεία. [K. Pete et al 2004] Στην ίδια μελέτη αναφέρεται ότι οι φθαλικοί εστέρες είναι υπεύθυνοι για την ανάπτυξη καρκίνων στα θηλαστικά, ακόμη και σε συγκεντρώσεις εκατό φορές μικρότερες από αυτές που αποδεδειγμένα προκαλούν καρκίνο, προκαλούν προβλήματα στην αναπαραγωγή και στην ανάπτυξη καθώς και στο ανοσοποιητικό σύστημα [Tierno Jnr, et al] Ένας αριθμός περιβαλλοντικών παραγόντων μπορεί να προκαλέσει βλάβες στο DNA, αυξάνοντας με αυτό τον τρόπο τον αριθμό των μεταλλάξεων. Οι παράγοντες που αυξάνουν την πιθανότητα μετασχηματισμού ενός φυσιολογικού κυττάρου σε καρκινικό, λέγονται καρκινογόνα και παραδείγματα είναι ο καπνός του τσιγάρου, ορισμένα μικρόβια καθώς και διάφορα συνθετικά χημικά στην τροφή, στην κατηγορία αυτή ανήκουν και οι φθαλικοί εστέρες. [Briggs D. 2003] Οι φθαλικοί εστέρες δρουν στο κύτταρο αλλάζοντας τον γενετικό του μηχανισμό με

αποτέλεσμα η έκθεση σε πολύ μεγάλες δόσεις να προκαλεί στον άνθρωπο:
(www.greenpeace.org)

Καρκινογένεσεις, σε ενήλικες ανθρώπους που είχαν εκτεθεί σε μεγάλες ποσότητες επί πολλά έτη

Πολλαπλασιασμός των περιπτώσεων ενδομητρίωσης

Το 1960 μια γυναίκα είχε 1:20 πιθανότητες να αναπτύξει καρκίνο του μαστού, σήμερα οι πιθανότητες αυτές είναι 1:8

Καταστολή του ανοσοποιητικού συστήματος

Διαταραχές στο νευρικό σύστημα

Τερατογένεσεις

Ελάττωση των ανδρικών σεξουαλικών ορμονών και του σπέρματος (κατά 50% σε σύγκριση με πριν 50 χρόνια)

Αύξηση των περιπτώσεων του καρκίνου των όρχεων στο τριπλάσιο τα τελευταία 50 χρόνια

Καρκίνο του προστάτη

Δερματικές παθήσεις

Ήπιες ηπατικές βλάβες

Σε ζώα έχουν παρατηρηθεί: εξασθένηση του ανοσοποιητικού συστήματος, επηρεασμός της γονιμότητας, διαταραχές κατά την ανάπτυξη, διαταραχές συμπεριφοράς απογόνων

Σύμφωνα με την Greenpeace (Weinberg, 1996), οι επιδράσεις στην υγεία που συνδέονται με τους φθαλικούς εστέρες είναι:

Αναπαραγωγικές διαταραχές (λόγω της οιστρογονικής δράσης τους)

Στους άντρες: μειωμένα επίπεδα τεστοστερόνης και αλλαγές στην σεξουαλική συμπεριφορά

Στις γυναίκες: μειωμένη γονιμότητα, ανικανότητα να διατηρηθεί εγκυμοσύνη, ωοθηκική δυσλειτουργία και ορμονικά προβλήματα

Αύξηση στα ποσοστά γεννήσεων παιδιών με γενετικές ανωμαλίες

Αυξανόμενα περιστατικά καρκίνου

Ατελής νευρολογική ανάπτυξη και συμπεριφοριστικά προβλήματα

Μερική καταστολή του ανοσοποιητικού συστήματος που οδηγεί σε ευαισθησία στις μολυσματικές ασθένειες

Διαβήτης

Άλλες επιπτώσεις σε ζωτικά όργανα όπως το συκώτι, η σπλήνα, η καρδιά, τα νεφρά και στους πνεύμονες.

Οι φθαλικοί εστέρες στις γυναίκες διασχίζουν τον πλακούντα και καταλήγουν στο αυξανόμενο έμβρυο. Επίσης εξέρχονται και από τον οργανισμό της γυναίκας και κατά το θηλασμό, βρίσκονται μέσα στο λίπος του μητρικού γάλακτος. Τα έμβρυα όπως είναι φυσικό είναι πιο ευαίσθητα στην έκθεση αυτή. Μελέτες που έχουν γίνει σε πειραματόζωα έδειξαν ότι οι φθαλικοί εστέρες έχουν την δυνατότητα να προκαλέσουν μια σειρά δυσμενών επιπτώσεων στην υγεία του εμβρύου συμπεριλαμβανομένων των επιπτώσεων στο ανδρικό αναπαραγωγικό του σύστημα. [Schachner,L. et al 1998]

Ήδη έχουν παρουσιαστεί περιπτώσεις εφηβείας σε παιδιά ηλικίας κάτω των 5 ετών. Ένα πρόσθετο όνομα που έχουν αποκτήσει οι φθαλικοί εστέρες είναι «περιβαλλοντικές ορμόνες», διότι «μιμούνται τη δράση των ζωτικών μορακών αγγελιοφόρων σε όλα τα ζωντανά κύτταρα και στέλνουν συστηματικά λανθασμένα μηνύματα σε κάθε κύτταρο κάθε συστήματος οργάνων του σώματος».

Όταν οι φθαλικοί εστέρες εισέρχονται στο σώμα διαπερνούν την κυτταρική μεμβράνη και προσκολλώνται μέσω ενός φυσικού υποδοχέα με τις πρωτεΐνες και έτσι ενεργεί στα κυτταρικά νουκλεοτίδια. Όταν πα βρίσκονται στο DNA, διεγείρουν τα γονίδια που ελέγχουν πολλές από τις βιοχημικές διεργασίες αλλάζοντας έτσι τον τρόπο λειτουργίας του οργανισμού.

5.8. Τρόπος δράσης των φθαλικών εστέρων

Ο τρόπος με τον οποίο οι φθαλικοί εστέρες δρουν στα κύτταρα είναι παρόμοιος με τον τρόπο που λειτουργούν οι ορμόνες όπως το οιστρογόνο.

Από έρευνα μόνο των φρούτων και λαχανικών βγήκε το συμπέρασμα ότι «το μέσο παιδί έχει ξεπεράσει το ρίσκο «ένα στο εκατομμύριο», που ισχύει για ολόκληρη τη ζωή του, μόλις φτάσει στα πρώτα του γενέθλια».

Υπάρχουν 5 αναθεωρημένες μελέτες που διαπιστώνουν την εμφάνιση καρκίνου σε ανθρώπους που εκτίθενται σε φθαλικούς εστέρες. οι μελέτες που έγιναν σε αυτούς τους ανθρώπους δείχνουν ότι, ο κίνδυνος του καρκίνου αρχίζει να αυξάνεται όταν φθάνει το φορτίο των εστέρων στο σώμα σε 109 ng/kg.

Εργαστηριακά πειράματα που έγιναν σε αρουραίους και πιθήκους αποκαλύπτουν μαθησιακές δυσκολίες στα ζώα με φορτίο μόνο 42 ng/kg. Οι μαθησιακές διαταραχές είναι εμφανείς στους πιθήκους και στους αρουραίους που έχουν το φορτίο των φθαλικών εστέρων στο σώμα τους μόνο 3 φορές υψηλότερο από αυτό ενός μέσου ανθρώπου. Και πάλι δεν υπάρχουν όρια ανοχής και παράγοντες που να διαχωρίζουν την ασφάλεια από την δυνατότητα επίδρασης στο κεντρικό νευρικό σύστημα. Στους πίθηκους οι αλλαγές στα λευκά κύτταρα του αίματος που συνδέονται με το ανοσοποιητικό σύστημα αρχίζουν να μειώνονται σε επίπεδα φθαλικών εστέρων 10 ng/kg. Στα ποντίκια με σωματικό φορτίο 10 ng/kg, 25% κάτω από το ποσό που βρέθηκε σε ανθρώπους, παρουσιάζουν μια αυξανόμενη ευαισθησία στις μολύνσεις από ιούς, πιθανώς επειδή έχει πληγεί το ανοσοποιητικό τους σύστημα.

Ένας αρσενικός απόγονος των αρουραίων με σωματικό φορτίο σε φθαλικούς εστέρες μόνο 5 φορές υψηλότερο από έναν μέσο άνθρωπο παρατηρήθηκε ότι έχει μειώσει την παραγωγή σπέρματος. Κατά την διάρκεια των τελευταίων 50 ετών, η παραγωγή σπέρματος των αντρών του βιομηχανοποιημένου κόσμου έχει μειωθεί κατά 50%.

[McKinnell Γ, et al 2007]

Άλλη έρευνα που έγινε από ερευνητές στο Εθνικό Ίδρυμα Επαγγελματικής Ασφάλειας και Υγείας των ΗΠΑ βρήκαν μειωμένα επίπεδα τεστοστερόνης -- αρσενική ορμόνη φύλων-- στο αίμα των εκτεθειμένων ανδρών. Η μείωση της τεστοστερόνης από στατιστικής πλευράς ήταν πολύ σημαντική, παρόλα αυτά η μείωση παρέμεινε μέσα στα όρια του φυσιολογικού. [Darbre PD Aljartah et al 2004]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΚΤΟ: Η ΣΤΑΣΗ ΕΥΡΩΠΑΙΚΟΥ ΚΟΙΝΟΒΟΥΛΙΟΥ

6.1. Η στάση του Κοινοβουλίου

Στις αρχές Ιουλίου το Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο αποφάσισε την απαγόρευση της χρήσης ορισμένων φθαλικών αλάτων σε παιδικά παιχνίδια και είδη παιδικής φροντίδας. Τα φθαλικά άλατα σχετίζονται με επιπτώσεις στο αναπαραγωγικό σύστημα και με αυξημένα κρούσματα αλλεργιών και καρκίνου. Η Ευρώπη είχε προσωρινά απαγορεύσει από το 1999 τη χρήση των φθαλικών σε παιχνίδια, ενώ τώρα το Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο επανέρχεται και απαγορεύει οριστικά τη χρήση έξι τύπων φθαλικών (*DEHP, DBP, BBP, DINP, DIDP και DNOP*). (eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX..)

Η διάταξη της Επιτροπής Περιβάλλοντος, Δημόσιας Υγείας και Προστασίας των Καταναλωτών, σχετικά με την πρόταση οδηγίας του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου όσον αφορά την εικοστή δεύτερη τροποποίηση της οδηγίας 76/769/ΕΟΚ περί προσεγγίσεως των νομοθετικών, κανονιστικών και διοικητικών διατάξεων των κρατών μελών για τους περιορισμούς κυκλοφορίας στην αγορά και χρήσεως μερικών επικίνδυνων ουσιών και παρασκευασμάτων (φθαλικές ενώσεις) και την τροποποίηση της οδηγίας 88/378/ΕΟΚ του Συμβουλίου για την προσέγγιση των νομοθεσιών των κρατών μελών σχετικά με την ασφάλεια των παιχνιδιών [COM(1999) 577 - C5-0276/1999 - 1999/0238 (COD)].

Η Επιστημονική Επιτροπή της Επιτροπής για την Τοξικότητα, την Οικοτοξικότητα και το Περιβάλλον αξιολόγησε τους κινδύνους που ενέχει μια σειρά φθαλικών ενώσεων και αποφάσισε ομόφωνα ότι οι δύο φθαλικές ενώσεις που κυριαρχούν στα παιχνίδια και στα προϊόντα παιδικής φροντίδας κινδυνεύουν να οδηγήσουν, στην περίπτωση των μικρών παιδιών, σε υπέρβαση των οριακών τιμών και στη δημιουργία προβλημάτων υγείας. Σε αυτή την επιστημονική γνώμη εκφράζεται ανησυχία για την υγεία των μικρών παιδιών. Πρόκειται για τα παιδιά που βρίσκονται σε περίοδο οδοντοφυΐας, κατά την οποία συχνά δαγκώνουν ή πιπιλίζουν διάφορα αντικείμενα.

6.2. Απόφαση της Επιτροπής

1999/815/ΕΚ: Απόφαση της Επιτροπής, της 7ης Δεκεμβρίου 1999, περί έγκρισης μέτρων που απαγορεύουν τη διάθεση στην αγορά παιχνιδιών και προϊόντων παιδικής φροντίδας κατασκευασμένων από μαλακό PVC που περιέχουν μία ή περισσότερες από τις ουσίες φθαλικό δι-ισο-εννεύλεστέρα (DINP), φθαλικό δι(2-αιθυλεξυλ)εστέρα (DEHP), φθαλικό διβουτυλεστέρα (DBP), φθαλικό δι-ισο-δεκυλεστέρα (DIDP), φθαλικό δι-π-οκτυλεστέρα (DNOP), και φθαλικό βουτυλβενζυλεστέρα (BBP) τα οποία κατά τη χρήση μπαίνουν στο στόμα παιδιών ηλικίας μικρότερης από τριών ετών [κοινοποιηθείσα υπό τον αριθμό E(1999) 4436] (Κείμενο που παρουσιάζει ενδιαφέρον για τον ΕΟΧ)

6.3. ΑΝΑΚΟΙΝΩΣΗ ΤΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ ΠΡΟΣ ΤΟ ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΟΒΟΥΛΙΟ

σύμφωνα με το δεύτερο εδάφιο του άρθρου 251 παράγραφο 2 της συνθήκης ΕΚ σχετικά με

την κοινή θέση του Συμβουλίου για την έκδοση οδηγίας του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου για την τροποποίηση για εικοστή δεύτερη φορά της οδηγίας 76/769/ΕΟΚ του Συμβουλίου περί προσεγγίσεως των νομοθετικών, κανονιστικών και διοικητικών διατάξεων των κρατών μελών που αφορούν περιορισμούς κυκλοφορίας στην αγορά και χρήσεως μερικών επικινδύνων ουσιών και παρασκευασμάτων (φθαλικών εστέρων σε παιχνίδια και προϊόντα παιδικής φροντίδας).

6.4. Ο στόχος της Επιτροπής

Στις 10 Νοεμβρίου 1999 (COM (1999) 577/τελικό), η Επιτροπή υπέβαλε μια πρώτη πρόταση για την τροποποίηση της οδηγίας 76/769/ΕΟΚ με σκοπό την απαγόρευση της χρήσης έξι φθαλικών εστέρων σε παιχνίδια και προϊόντα παιδικής φροντίδας τα οποία μπαίνουν κατά τη χρήση στο στόμα παιδιών ηλικίας κάτω των τριών ετών.

Στις συζητήσεις που ακολούθησαν, το Συμβούλιο αποφάσισε να αναμείνει τα αποτελέσματα μιας σειράς εκτενών αξιολογήσεων κινδύνου που είχαν ήδη δρομολογηθεί, στο πλαίσιο του κανονισμού (ΕΟΚ) 793/93 του Συμβουλίου για την

αξιολόγηση και τον έλεγχο των κινδύνων από τις υπάρχουσες ουσίες. Από αυτές τις αξιολογήσεις κινδύνου προέκυψαν πλέον νέα επιστημονικά στοιχεία.

Εκτός από την πρόταση για μόνιμο περιορισμό, η Επιτροπή ενέκρινε το 1999 προσωρινά μέτρα στο πλαίσιο της απόφασης 1999/815/EK της Επιτροπής, βάσει του άρθρου 9 της οδηγίας 92/59/ΕΟΚ του Συμβουλίου, για την απαγόρευση της χρήσης 6 φθαλικών εστέρων σε παιχνίδια και προϊόντα παιδικής φροντίδας τα οποία μπαίνουν κατά τη χρήση στο στόμα παιδιών ηλικίας κάτω των τριών ετών. Η Επιτροπή ανανέωσε αυτές τις προσωρινές απαγορεύσεις με την παράταση της ισχύος της απόφασης 1999/815/EK σε τακτική βάση (ανά τρίμηνο/ ανά εξάμηνο). Τα κράτη μέλη θέσπισαν επίσης διάφορους περιορισμούς όσον αφορά τους φθαλικούς εστέρες σε παιχνίδια και προϊόντα παιδικής φροντίδας.

Για όλα τα εμπλεκόμενα μέρη, συμπεριλαμβανομένης της βιομηχανίας, η ασταθής νομική κατάσταση και η κατάρτιση της εσωτερικής αγοράς δημιουργούν δυσκολίες. Επομένως, πρέπει να διαμορφωθεί, το ταχύτερο δυνατόν, μια σταθερή νομική κατάσταση.

Με βάση επίκαιρες πληροφορίες και λαμβάνοντας υπόψη τη γνώμη του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου σε πρώτη ανάγνωση, η νέα πρόταση που περιέχεται στην κοινή θέση του Συμβουλίου αποσκοπεί στη λήψη των αναγκαίων μέτρων, σύμφωνα με την αρχή της προφύλαξης, με ταυτόχρονη διαφοροποίηση μεταξύ των διαφόρων φθαλικών εστέρων ανάλογα με το ενδεχόμενο που παρουσιάζει ο καθένας για πρόκληση κινδύνου σε παιδιά.

Η κοινή θέση του Συμβουλίου αποτελεί ένα νέο ξεκίνημα ύστερα από πολλά έτη στασιμότητας και, ως εκ τούτου, δεν καλύπτει κάθε μια από τις τροπολογίες που πρότεινε το Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο σε πρώτη ανάγνωση. Όσον αφορά την ομάδα φθαλικών εστέρων που έχουν ταξινομηθεί ως ουσίες ΚΜΤ (καρκινογόνοι, μεταλλαξιογόνες, τοξικές για την αναπαραγωγή), η πρόταση προχωρά πέραν των τροπολογιών του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου, απαγορεύοντας τη χρήση τους σε παιχνίδια ανεξάρτητα από την ομάδα ηλικίας. Για την άλλη ομάδα φθαλικών εστέρων, η κοινή θέση ακολουθεί τις τροπολογίες που προτάθηκαν. Στην πρόταση συμπεριλήφθηκε ρήτρα επισκόπησης, όπως προτάθηκε από το Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο.

Οι τροπολογίες που αφορούν τη σήμανση παιχνιδιών και προϊόντων παιδικής φροντίδας και την απαγόρευση αρωματικών ουσιών δεν συνεκτιμήθηκαν, διότι, λαμβάνοντας υπόψη τα αποτελέσματα της αξιολόγησης κινδύνου και το ευρύτερο πεδίο εφαρμογής των προτεινόμενων περιορισμών, σε σύγκριση με τους αρχικά προτεινόμενους, τα μέτρα αυτά θεωρούνται μη αναλογικά.

Μια διαπίστωση από τις αξιολογήσεις κινδύνου ήταν ότι οι DEHP, DBP, και BBP είναι τοξικοί για την αναπαραγωγή. Ως εκ τούτου ταξινομήθηκαν ως ουσίες KMT (καρκινογόνοι, μεταλλαξιόγόνες, τοξικές για την αναπαραγωγή).

Υπάρχει μια σειρά σκεπτικών που αιτιολογούν, για προληπτικούς λόγους, την ολική απαγόρευση αυτών των ουσιών από προϊόντα όπως τα παιχνίδια, τα οποία εξ ορισμού προορίζονται για παιδιά:

- Τα παιδιά αποτελούν αναπτυσσόμενους οργανισμούς και, ως τέτοιοι, είναι ιδιαίτερα ευάλωτα σε χημικές ουσίες με τις εν λόγω συγκεκριμένες ιδιότητες (τοξικότητα για την αναπαραγωγή ή/ και ενδοκρινική διαταραχή). Για το λόγο αυτό, πρέπει να παρέχεται το μέγιστο επίπεδο προστασίας για παιδιά, στην περίπτωση έκθεσης σε κινδύνους από πηγές που μπορούν να αποφευχθούν.

- Η έκθεση σε DEHP, DBP και BBP από παιχνίδια μπορεί να αποφευχθεί και δεν υπάρχει αποδεδειγμένη ανάγκη ή όφελος για τα παιδιά από τη χρήση αυτών των ουσιών σε παιχνίδια.

- Η έκθεση σε DEHP, DBP και BBP από παιχνίδια αποτελεί ενδεχομένως το μεγαλύτερο μέρος της συνολικής έκθεσης παιδιών σε αυτές τις χημικές ουσίες, σε σχέση με όλες τις γνωστές πηγές (περιβάλλον, αέρας σε εσωτερικούς χώρους, τρόφιμα κ.α.) που μπορούν να ελεγχθούν με συγκεκριμένα μέτρα.

- Υπάρχουν σημαντικές ασάφειες όσον αφορά την έκθεση παιδιών σε αυτούς τους φθαλικούς εστέρες από παιχνίδια (χρόνος στοματικής χρήσης και άμεση απορρόφηση από το στόμα) και από άλλες πηγές (χρήση υποκατάστατων χημικών ουσιών για τον υπολογισμό της έκθεσης σε αυτές τις χημικές ουσίες από αέρα εσωτερικών χώρων, αέρα εξωτερικών χώρων κ.α.) που μπορούν να εντείνουν περαιτέρω τη συνολική έκθεση και τον κίνδυνο. Λόγω αυτών των ασαφειών, η ποσοτικοποίηση του κινδύνου από τεχνικούς εμπειρογνώμονες (είτε στο πλαίσιο του κανονισμού 793/93/ΕΟΚ του Συμβουλίου είτε στο πλαίσιο της Επιστημονικής Επιτροπής για την Τοξικότητα, την

Οικοτοξικότητα και το Περιβάλλον (ΕΕΤΟΠ) ήταν μόνο κατά προσέγγιση και ενδεικτικού χαρακτήρα.

Επομένως, πρέπει να απαγορευθούν οι ουσίες DEHP, DBP και BBP σε όλα τα παιχνίδια και τα προϊόντα παιδικής φροντίδας.

Όσον αφορά τον DINP υπάρχουν αποκλίνουσες απόψεις ανάμεσα στην αξιολόγηση κινδύνου στο πλαίσιο του κανονισμού (ΕΟΚ) 793/93 του Συμβουλίου για την αξιολόγηση και τον έλεγχο των κινδύνων από τις υπάρχουσες ουσίες, αφενός, και στην αξιολόγηση στο πλαίσιο της ΕΕΤΟΠ, αφετέρου. Αυτή η διαφορά απόψεων αφορά την ερμηνεία των επιδράσεων (spongiosis hepatis) που παρατηρούνται σε κύτταρα του ήπατος πειραματόζων σε μελέτες τοξικότητας που διενεργούνται με DINP. Η ΕΕΤΟΠ κατέληξε ότι είναι ανάγκη να περιοριστούν οι κίνδυνοι και συμμερίζεται τις απόψεις του «Chronic Hazard Advisory Panel on DINP» της Επιτροπής Ασφάλειας Καταναλωτικών Προϊόντων των ΗΠΑ (US Consumer Product Safety Commission) όσον αφορά την ερμηνεία των στοιχείων. Η αξιολόγηση κινδύνου που προέκυψε από την Τεχνική Συνεδρίαση στο πλαίσιο του κανονισμού 793/93/ΕΟΚ κατέληξε ότι προς το παρόν δεν υπάρχει ανάγκη για περαιτέρω πληροφόρηση ή/ και δοκιμές ή για τη λήψη μέτρων μείωσης του κινδύνου, πέραν αυτών που ήδη εφαρμόζονται.

Οι αποκλίνουσες αυτές απόψεις οφείλονται εν μέρει στην απρόβλεπτη συμπεριφορά των παιδιών και, επομένως, στο πρόβλημα του σωστού προσδιορισμού της ημερήσιας πρόσληψης μιας δεδομένης ουσίας. Η ΕΕ πρέπει να αποβλέπει σε ένα υψηλό επίπεδο προστασίας της υγείας και της ασφάλειας των πολιτών της, ειδικά των παιδιών. Νομιμοποιείται να λάβει υπόψη τον παράγοντα αυτό κατά τη λήψη αποφάσεων σχετικά με μέτρα μείωσης του κινδύνου για παιδιά. Για προληπτικούς λόγους και συνεκτιμώντας την απαίτηση αναλογικότητας της ανακοίνωσης για την αρχή της προφύλαξης, προτείνεται η απαγόρευση της χρήσης DINP σε παιχνίδια και σε προϊόντα παιδικής φροντίδας που μπορεί να χρησιμοποιούνται από το στόμα, από την πλέον ευάλωτη ηλικιακή ομάδα παιδιών δηλαδή από παιδιά ηλικίας κάτω των τριών ετών, έως ότου υπάρξουν περαιτέρω επιστημονικές πληροφορίες.

Όσον αφορά τον DIDP, η κατάσταση είναι παρόμοια με αυτήν που ισχύει για τον DINP. Η αξιολόγηση κινδύνου στο πλαίσιο του κανονισμού 793/93/ΕΟΚ κατέληξε

στο ότι εάν ο DIDP πρόκειται να χρησιμοποιείται σε παιχνίδια από μαλακό PVC στα επίπεδα που χρησιμοποιούνται αυτή τη στιγμή οι DINP και DEHP (35-45%), η κατάσταση θα καταστεί ανησυχητική. Στη σύνοψή της για την αξιολόγηση κινδύνου στο πλαίσιο του κανονισμού 793/93/ΕΟΚ, η ΕΕΤΟΠ κατέληξε ότι δεν υπάρχουν λόγοι ανησυχίας, όχι λόγω μη συμφωνίας με την υπόθεση της αξιολόγησης κινδύνου αλλά επειδή προς το παρόν δεν υπάρχουν αποδείξεις στην αγορά ότι ο DIDP χρησιμοποιείται σε τόσο υψηλά επίπεδα. Εκτός αυτού, στην αρχική της γνώμη του 1998, η Επιστημονική Επιτροπή σημείωνε ότι εάν ο DIDP (και οι άλλοι φθαλικοί εστέρες) χρησιμοποιηθούν σε επίπεδα συγκρίσιμα με αυτά των DINP και DEHP πιθανόν η κατάσταση να καταστεί ανησυχητική. Επομένως, η ΕΕΤΟΠ και η αξιολόγηση κινδύνου συμφωνούν ότι, εάν πρόκειται ο DIDP να χρησιμοποιηθεί σε υψηλά επίπεδα, θα προκύψουν λόγοι ανησυχίας.

Για τους προαναφερθέντες λόγους πρέπει να προταθούν συγκρίσιμα αναλογικά μέτρα για τους DINP και DIDP. Επίσης, ασάφειες (χρόνος στοματικής χρήσης, έκθεση από άλλες πηγές κλπ) και άλλοι συλλογισμοί προφύλαξης που αναφέρθηκαν προηγούμενα για τις ουσίες DEHP, DBP και BBP πρέπει να λαμβάνονται σοβαρά υπόψη στη λήψη αποφάσεων για ενδεικνυόμενα μέτρα διαχείρισης.

Όσον αφορά τον DNOP για τον οποίο δεν έχει διενεργηθεί αξιολόγηση κινδύνου σε επίπεδο ΕΕ, διότι δεν χρησιμοποιείται σκοπίμως σε παιχνίδια και προϊόντα παιδικής φροντίδας, η ΕΕΤΟΠ είχε διατυπώσει ήδη το 1998 ότι, εάν οι DNOP χρησιμοποιούνταν σε δόσεις παρόμοιες με αυτές των DEHP και DINP, οι απελευθερώσεις της ουσίας από παιχνίδια θα είναι μεγαλύτερες και τα περιθώρια ασφάλειας μικρότερα. Ο DNOP έδειξε ότι επιφέρει μετατροπή του ήπατος και του θυρεοειδή. Η ΕΕΤΟΠ αναγνωρίζει ότι "υπάρχουν ασάφειες όσον αφορά την πραγματική έκθεση... επειδή οι μετρηθείσες ποσότητες δείχνουν μια μεγάλη διαφοροποίηση σε όλες τις υφιστάμενες μελέτες». Επίσης, η ΕΕΤΟΠ επεσήμανε το γεγονός ότι «στα παιδικά παιχνίδια μπορεί να εμφανίζονται περισσότεροι από έναν φθαλικοί εστέρες ή μπορεί να υπάρχουν πρόσθετες εκθέσεις μέσω των τροφίμων, του αέρα και από τη δερματική επαφή με αυτούς τους φθαλικούς εστέρες.»

Επομένως, η Επιτροπή είναι της άποψης ότι, βάσει συλλογισμών προφύλαξης, που συνδέονται με την έλλειψη στοιχείων και λόγω των υφιστάμενων ασαφειών, ο DNOP

πρέπει να υπόκειται στους ίδιους περιορισμούς με αυτούς που ισχύουν για τους DINP και DIDP.

3.3. Διαθεσιμότητα και χαρακτηριστικά ασφάλειας εναλλακτικών ουσιών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πλαστικοποιητές σε παιχνίδια από μαλακό PVC.

Εκτός από τους φθαλικούς εστέρες, στα παιχνίδια από μαλακό PVC μπορούν να χρησιμοποιηθούν διάφορες ουσίες.

Υπό το πρίσμα των συζητήσεων για εναλλακτικούς πλαστικοποιητές, η Επιτροπή παρήγγειλε στην ΕΕΤΟΠ μια αξιολόγηση των διαθέσιμων πληροφοριών σχετικά με ορισμένους πλαστικοποιητές, κυρίως για κιτρικά άλατα και αδιπικά οξέα. Στην αρχική της γνώμη, της 28ης Σεπτεμβρίου 1999, η ΕΕΤΟΠ κατέληξε ότι υπάρχουν σημαντικά κενά στον όγκο πληροφοριών σχετικά με τις πιθανές εναλλακτικές ουσίες, τα οποία πρέπει να καλυφθούν ώστε να μπορέσει να αξιολογηθεί κατάλληλα η χρήση αυτών των ουσιών σε παιχνίδια και προϊόντα παιδικής φροντίδας από PVC.

Αντιδρώντας, η βιομηχανία κιτρικών αλάτων διενήργησε μια σειρά μελετών ασφάλειας και έκθεσης (με ενήλικες εθελοντές) με ακετυλο – τριβουτυλο – κιτρικό άλας (ATBC) που ίσως υποβλήθηκαν προς αξιολόγηση στην ΕΕΤΟΠ. Σε μια νέα γνώμη της, στις 8 Ιανουαρίου 2004, η ΕΕΤΟΠ κατέληξε ότι τα κενά όσον αφορά τα στοιχεία καλύπτονται επαρκώς με νέα στοιχεία και ότι δεν υπάρχει ανησυχία όσον αφορά την ασφάλεια λόγω της χρήσης ATBC ως πλαστικοποιητή για παιχνίδια και προϊόντα παιδικής φροντίδας από PVC που μπαίνουν στο στόμα μικρών παιδιών.

Ύστερα από τη θέση σε ισχύ των μέτρων για την απαγόρευση της χρήσης των έξι φθαλικών εστέρων σε παιχνίδια και προϊόντα παιδικής φροντίδας από μαλακό PVC, με την έκδοση της απόφασης της Επιτροπής 1999/815/EK, διενεργήθηκε μια σειρά μελετών για να εκτιμηθεί η συμπεριφορά των παιδιών όσον αφορά τη στοματική χρήση αντικειμένων.

Τα αποτελέσματα αυτών των μελετών διαφέρουν ανάλογα με το σχεδιασμό και, ιδίως, το συνολικό χρόνο παρακολούθησης των παιδιών, τη συμπερίληψη ή εξαίρεση παιχνιδιών που προορίζονται να μπαίνουν για χρήση στο στόμα, την αναφορά των χρόνων εισαγωγής στο στόμα (μέσοι έναντι 95ου εκατοστημορίου έναντι της χειριστής περίπτωσης), με το κατά πόσον οι χρόνοι εισαγωγής στο στόμα λαμβάνονται αθροιστικά ή επαυξητικά καθώς επίσης και την κατηγοριοποίηση των

αντικειμένων που βάζουν στο στόμα τους τα παιδιά. Αποτέλεσμα αυτού, ανάλογα με το πρωτόκολλο της μελέτης παρακολούθησης του παιδιού, τα παιδιά παρουσιάζουν στοματική χρήση αντικειμένων ποικίλης διάρκειας, από πολλά λεπτά (US CPSC) έως και περισσότερο από 6 ώρες (UK DTI, ιαπωνικές εκθέσεις), κάτι που ενισχύει την ασάφεια όσον αφορά το ποια είναι η «πραγματικά» χειρότερη περίπτωση χρόνου εισαγωγής στο στόμα και την ανάγκη άσκησης ενός κατάλληλου βαθμού προσοχής στις υποθέσεις έκθεσης σε φθαλικούς εστέρες από παιχνίδια.

Η Επιτροπή προέβη σε μια δήλωση στο πλαίσιο της συνεδρίασης του Συμβουλίου Ανταγωνισμού, στις 24 Σεπτεμβρίου 2004, με την οποία ανακοίνωνε την πρόθεσή της να προετοιμάσει ένα έγγραφο με κατευθύνσεις ώστε να διευκολύνει την εφαρμογή της οδηγίας (βλέπε παράρτημα). Το έγγραφο αυτό θα αφορά ιδίως τις διατάξεις σχετικά με τους περιορισμούς ορισμένων ουσιών σε παιχνίδια και προϊόντα παιδικής φροντίδας που προορίζονται για παιδιά ηλικίας κάτω των τριών ετών, εφόσον πληρούν την προϋπόθεση ότι «μπορούν κατά τη χρήση από τα παιδιά να μπαίνουν στο στόμα τους», όπως ορίζεται στο παράρτημα της οδηγίας.

6.5. Συμπεράσματα της Επιτροπής

Η Επιτροπή υποστηρίζει την κοινή θέση διότι βασίζεται στα μέτρα προφύλαξης που απαιτούνται για την προστασία των παιδιών, έχοντας επίσης υπόψη τη σημαντική επιστημονική αβεβαιότητα για το κατά πόσον οι φθαλικοί εστέρες μπορεί να αποτελέσουν κίνδυνο για τα παιδιά. Επίσης, η Επιτροπή υποστηρίζει τις διατάξεις της κοινής θέσης για την επισκόπηση των επιστημονικών εξελίξεων όσον αφορά τους φθαλικούς εστέρες και τα ενδεχόμενα υποκατάστατά τους μετά από 4 χρόνια.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Σαν συμπέρασμα μπορούμε να πούμε ότι το πλαστικό και οι πλαστικοποιητές (και συγκεκριμένα οι φθαλικοί εστέρες βάλτουν σοβαρά. Όσο παλιώνει το πλαστικό ή εκτίθεται σε θερμότητα ή πίεση, μπορεί να αποδεσμεύσει ίχνη από τα συστατικά του. Αυτές οι χημικές ουσίες χρησιμοποιούνται σε εκατοντάδες οικιακά είδη. Το BPA βρίσκεται σχεδόν στα πάντα, από τα μπουκάλια μωρών μέχρι την εσωτερική επένδυση σε κονσέρβες, ενώ οι φθαλικοί εστέρες βρίσκονται στα παιδικά παιχνίδια καθώς επίσης και στις κουρτίνες μπάνιου.

Μπαίνουν στο σώμα μας μέσω των τροφίμων, του νερού και της σκόνης που καταναλώνουμε, ή απορροφώνται απλά μέσω του δέρματός μας. Οι φθαλικοί εστέρες διασπούν το ενδοκρινικό σύστημα, μιμούμενοι τις ορμόνες. Οι υψηλές δόσεις πολλών φθαλικών εστέρων έχουν παρουσιάσει ορμονική διαταραχές. Οι μελέτες για τα τροφικά που περιλαμβάνουν τους φθαλικούς εστέρες μεγάλων ποσών έχουν παρουσιάσει ζημιά σκύωτι και ατέλειες γέννησης. Η αξιολόγηση κατέληξε ότι τα αποτελέσματα αυτά στα ζώα αφορούν και τον άνθρωπο και θεωρήθηκαν αρκετά για να καταχωρηθούν οι ουσίες αυτές ως τοξικές για την αναπαραγωγή και την ανάπτυξη των ανθρώπων.

Αν και η έρευνα πιθανώς θα εντείνει τις ανησυχίες επιστημόνων και γονιών, σαφή δεδομένα για τις επιπτώσεις των φθαλικών ενώσεων προς το παρόν δεν υπάρχουν.

Η ΕΕ έχει απαγορεύσει τη χρήση φθαλικών ενώσεων σε παιδικά παιχνίδια, ωστόσο η χρήση τους παραμένει ευρεία σε άλλες χώρες.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το πλαστικό είναι το υλικό από το οποίο κατασκευάζονται υλικά χρήσιμα για την καθημερινή μας ζωή και όταν εκπληρώσουν τον σκοπό τους απορρίπτονται. Σαν υλικό με χαμηλή πυκνότητα το καταναλωτικό κοινό προτιμά τις πλαστικές όταν κριτήριο είναι το βάρος. Μορφοποιείται πολύ εύκολα και δίνει τη δυνατότητα παραγωγής προϊόντων πολύπλοκης γεωμετρίας και διαφόρων σχημάτων με μικρή κατανάλωσης ενέργειας. Το PVC (πολυβινυλοχλωρίδιο) είναι σύνθετο πολυμερές υλικό που συντίθεται με την επαναλαμβανόμενη προσθήκη μονομερούς βινυλοχλωριδίου και παγκόσμιος πρωταθλητής στην οικονομία. Αναμιγνύεται με μια σειρά από χημικές ουσίες (πλαστικοποιητές, σταθεροποιητές) για να γίνει μαλακό και εύκαμπτο. Όμως πολλές από τις ενώσεις που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή του PVC είναι τοξικές.

Το PVC αναμειγνύεται με ορισμένα πρόσθετα προκειμένου να αποκτήσει τις ιδιότητες που απαιτούνται στα τελικά προϊόντα. Η χρήση πλαστικοποιητών (κυρίως φθαλικών ενώσεων) και σταθεροποιητών σε σχετικά μεγάλες ποσότητες αποτελεί ειδικό χαρακτηριστικό της μεταποίησης του PVC σε σύγκριση με άλλους τύπους πλαστικών.

Το κυριότερο πρόβλημα με τους φθαλικούς εστέρες είναι η μετανάστευση τους από τα υλικά συσκευασίας στα τρόφιμα. Οι πλαστικοποιητές σαν ενώσεις χαμηλού μοριακού βάρους χαρακτηρίζονται από αυξημένη κινητικότητα με αποτέλεσμα να μεταναστεύουν με σχετική ευχέρεια από το πλαστικό στο τρόφιμο. Έχει παρατηρηθεί ότι αύξηση της λιποπεριεκτικότητας είναι ευθέως ανάλογη με την αύξηση της μετανάστευσης.

Υπάρχουν αρκετές τεχνικές ανάλυσης για τον προσδιορισμό των πλαστικοποιητών στα τρόφιμα (ανίχνευση με χρωματογραφία, Χρωματογραφία αέριου-υγρού και αέριου-στερεού, Ανίχνευση με υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC), Φασματογραφία μάζας).

Δεν υπάρχει απόλυτη βεβαιότητα για το αποδεκτό όριο φθαλικών εστέρων στον ανθρώπινο οργανισμό. Επίσης δεν υπάρχει «θανατηφόρος δόση», ούτε αντίδοτο, αλλά και η μικρότερη ποσότητα μπορεί να προκαλέσει καταστροφές και το σώμα μας δεν μπορεί να αμυνθεί. Μελέτες κατατάσσουν τους φθαλικούς εστέρες σαν από τις πιο σοβαρές απειλές για την δημόσια υγεία, αφού προκαλούν προβλήματα στην

αναπαραγωγή και στην ανάπτυξη καθώς και στο ανοσοποιητικό σύστημα, ακόμα και καρκίνο. Οι φθαλικοί εστέρες δρούν στο κύτταρο αλλάζοντας τον γενετικό του μηχανισμό με αποτέλεσμα η έκθεση σε πολύ μεγάλες δόσεις να προκαλεί στον άνθρωπο μεγάλες διαταραχές και παθήσεις.. Η Ευρώπη είχε προσωρινά απαγορεύσει από το 1999 τη χρήση των φθαλικών σε παιχνίδια, ενώ τώρα το Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο επανέρχεται και απαγορεύει οριστικά τη χρήση έξι τύπων φθαλικών (DEHP, DBP, BBP, DINP, DIDP και DNOP).

ABSTRACT

Plastic is the material by which they are manufactured materially usefully for our daily life and when they achieve the aim they are flown to them. As material with low density the consuming public prefers plastic when criterion is the weight. It is formed very easily and gives the possibility of production of products of complicated geometry and various forms with small consumption of energy. The PVC ([polybinylochloridio]) is complex multilateral material that is composed with the repeated addition unilateral [binylochloridioy] and world champion in the economy . It gets involved with a line from chemical substances in order to he becomes soft and flexible. However many of the unions that are used for the production of PVC are toxic.

The PVC is mixed with certain additives so that it acquires the attributes that are required in the final products. ([plastikopoiites]). The use of [plastikopoiiton] (mainly phthalic unions) and stabilizers in relatively big quantities constitutes special characteristic of transformation of PVC compared to other types plastic.

The mainer problem with their phthalic esters is their immigration from the materials of packing in the foods. [Plastikopoiites] as unions of low molecular weight they are characterized by increased mobility so that they migrate with relative occasion from plastic in the inmate. It has been observed that increase [lipoperiektikotitas] is straightly proportional with the increase of immigration.

Exist enough techniques of analysis for the determination [plastikopoiiton] in the foods (detection with chromatography, Chromatography airy and airy-solid, Detection with humid chromatography of high output (HPLC), [Fasmatografia] of mass).

Does not exist absolute certainty for the acceptable limit of phthalic esters in the human organism. Also does not exist "leathal dose", neither antidote, but also the smaller quantity can cause destructions and our body it cannot defend oneself. Studies classify their phthalic esters as from the most serious threats for the public health, after they cause problems in the reproduction and in the growth as well as in the immunogenic system, even cancer. The phthalic esters act in the cell changing his

genetic mechanism with result the report in very big doses causes in the person big disturbances and diseases. Europe provisionally had prohibited from 1999 the use phthalic in games, while now the European Parliament comes back and prohibits finally the use of six types phthalic (DEHP, DBP, BBP, DINP, DIDP and DNOP).

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΑΓΓΛΙΚΗ:

Amundson, S. C. J. *Chromatogr. Sci.* 1978

Arbin, A.; Ostelius, J. J. *Chromatogr. A* 1980

Balafas, D.; Shaw, K. J.; Whitfield, F. B. *Food Chem.* 1999

Bristol Meyers Oncology products. *Informations.* Princeton, NJ, 1998

Briggs D. *Environmental pollution and the global burden of disease.* *Brit Med Bulletin* 2003

D. A. Skoog, F. James Holler, T. A. Nieman *Αρχές Ενόργανης Ανάλυσης* 2004

Darbre PD Aljarrah A, Miller WR, Coldham NG, Sauer MJ, Pope GS. Concentrations of parabens in human breast tumours. *J Appl Toxicol.* 2004

Darbre PD Aljarrah A, Miller WR, Coldham NG, Sauer MJ, Pope GS. Concentrations of parabens in human breast tumours. *J Appl Toxicol.* 2004 Jan-Feb;24(1):5-13. Division of Cell and Molecular Biology, School of Animal and Microbial Sciences, University of Reading

Darby, J. R., *Polymer science and technology*, 1969

Ehrhardt, M.; Derenbach, J. *Mar. Chem.* 1980, 8, 339, Ritsema, R.; Cofino, W. P.; Frintrop, P. C. M.; Brinkman, U. A Th. *Chemosphere* 1989

Jaeger, R.J. and Rubin, R.J.. *plasticizers from plastics, extraction, metabolism and accumulation*, 1970

Gartner S., Balski M., Koch M., Nehls I., *J. Agric. Food Chem.* 2009

Gartner, Sonja; Balski, Matthias; Koch, Matthias; Nehls, Irene, *Analysis and Migration of Phthalates in Infant Food Packed in Recycled Paperboard*, 2002

Kambia, K.; Dine, T.; Gressier, B.; Germe, A. F.; Luyckx, M.; Brunet,

K. Peter, C. Vollhard, Neil E. Schoret, *Traité de chimie organique*, De Boeck Université, 2004

Laurence Castle ; Angela J. Mercer ; James R. Startin ; John Gilbert, Migration from plasticized films into foods 3. Migration of phthalate, sebacate, citrate and phosphate esters from films used for retail food packaging ,1980

Li, D.; Oh, J. R.; Park, J. J. *Chromatogr. A* 2003

McKinnell Γ, Mahood IK, Scott X, Bayne P, Coutts S, RA του Άντερσον, Greig I, Morris K, Sharpe R , 2007

Michaud, L.; Gottrand, F. J. *Chromatogr. B: Biomedical Sciences and Applications*, 2001

Nerin C., Contin E., Asensio E. *Anal. Bioanal. Chem.* 2007

Phthalate Estres, Editor C.A. Staples, Springer, 2003

Schachner, L., Field, T., Hernandez-Reif, M., Duarte, A., & Krasnegor, J. Atopic Dermatitis Symptoms Decrease in Children Following Massage Therapy. *Pediatric Dermatology*, 1998

Shintani, H. J. *Chromatogr.: Biomedical Applications* 1985

Staples, Ch., ed. "*Phthalate Esters*", Springer Verlag, Berlin, 2003

Teirylnck, O. A.; Rosseel, M. T. J. *Chromatogr. B: Biomedical Sciences and Applications*, 1985

Tierno Jnr, Philip M and Hanna, B A, *The Journal of Infectious Diseases in Obstetrics and Gynaecology*

Wildbrett, Gerhard; Evers, Karl Wolfgang; Kiermeier, Friedrich, Application of plastics in the food industry. XI.Detection of monomeric plasticizers contained in plastics in milk ,2003

ΕΛΛΗΝΙΚΗ:

Θ.Π. Χατζηιωάννου, Μ.Α. Κουπάρης. Ενόργανη ανάλυση 2006

Καραγιαννίδης Γεώργιος, Τεχνολογία πλαστικών και πολυμερών, 2008

Ιωάννης Αρβανιτογγιάννης , Στοιχεία τεχνολογίας, μεταποίησης, και συσκευασίας

Παναγιώτου Κ, Επιστήμη και Τεχνολογία Πολυμερών,1996

Πηγές Internet

<http://www.anakyklosi.com.gr/site.php?&file=pages.xml&catid=71> πρόσβαση 1-10-2009

<http://news.bbc.co.uk/2/hi/science/nature/1406949.stm>πρόσβαση 3-10-2009

<http://www.chemist.gr/2009/05/1109/> πρόσβαση 30-9-2009

<http://www.ecocrete.gr> Βουράκης Μανώλης Το βήμα των οικολογικών και περιβαλλοντικών ομάδων της Κρήτης, 2005 (πρόσβαση 10-11-2009)

[http://el.wikipedia.org/wiki.φθαλικές_ενώσεις](http://el.wikipedia.org/wiki/φθαλικές_ενώσεις) πρόσβαση 1-10-2009

<http://www.ewg.org/chemindex/term/480> πρόσβαση 6-12-2009

www.gcsf.gr/media/trofima/Presentation πρόσβαση 6-10-2009

<http://www.ourstolenfuture.org/NEWSCIENCE/oncompounds/phthalates/phthalates.htm> πρόσβαση 6-12-2009

www.ourstolenfuture.org/.../phthalates/phthalates.htm πρόσβαση 8-12-2009

<http://www.phthalates.com/index.asp?page=7> πρόσβαση 4-11-2009

http://www.phthalates.org/yourself/childrens_toys.asp πρόσβαση 22-12-2009

<http://pubs.acs.org/cen/coverstory/83/8346specialtychem5.htm> πρόσβαση 5-11-2009