



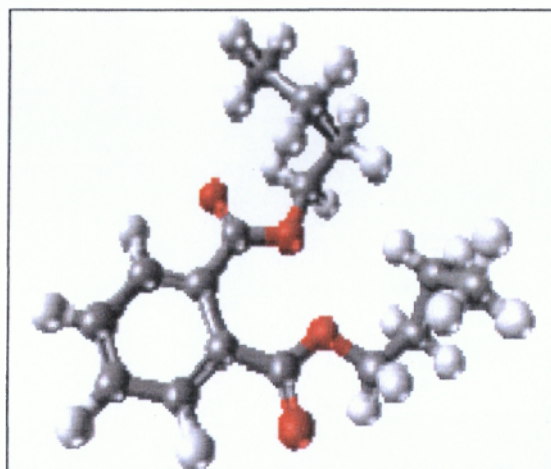
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΚΑΛΑΜΑΤΑΣ

ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ

ΤΜΗΜΑ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΓΕΩΡΓΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**« ΦΘΑΛΙΚΟΙ ΕΣΤΕΡΕΣ ΣΕ ΑΠΟΣΤΑΓΜΑΤΑ
ΣΤΕΜΦΥΛΩΝ ΣΤΑΦΥΛΗΣ, ΟΥΖΟΥ ΚΑΙ
ΟΙΝΟΠΝΕΥΜΑΤΟΣ»**



ΣΠΟΥΔΑΣΤΡΙΑ : ΖΕΡΒΑ ΠΗΝΕΛΟΠΗ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: Δρ. ΘΕΟΔΩΡΟΣ ΒΑΡΖΑΚΑΣ

ΚΑΛΑΜΑΤΑ

ΙΟΥΝΙΟΣ 2012

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα της πτυχιακής μου εργασίας κ. Βαρζάκα Θεόδωρο, Επικουρο καθηγητή Επεξεργασίας Τροφίμων Φυτικής Προέλευσης του τμήματος Τεχνολογίας Γεωργικών Προϊόντων του ΤΕΙ Καλαμάτας, για την καθοδήγηση, το συντονισμό και τη βοήθεια του για την εκπόνηση της πτυχιακής μου εργασίας.

Επίσης, ευχαριστώ τον κ. Ζούλη Νικόλαο , προϊστάμενο του τμήματος Αλκοόλης του Γενικού Χημείου του Κράτους, όπου πραγματοποίησα την πρακτική μου, για την πολύτιμη βοήθειά του στην διεκπεραίωση της πτυχιακής μου εργασίας ,για την παραχώρηση αξιόπιστων στοιχείων και σημαντικών γνώσεων πάνω στη λειτουργία του οργάνου της Υγρής Χρωματογραφίας Υψηλής Απόδοσης (HPLC) για τον προσδιορισμό των φθαλικών εστέρων σε αλκοολούχα ποτά και οινόπνευμα.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα την οικογένεια μου για την ηθική υποστήριξη τους κατά την διάρκεια εκπόνησης της πτυχιακής εργασίας αλλά και καθ'όλη την διάρκεια των σπουδών μου.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα πτυχιακή εργασία παρουσιάζονται κάποια στοιχεία τα οποία έχουν τεκμηριωθεί από μελέτες που έχουν γίνει σε επιστημονικό επίπεδο κατά περιόδους, με σκοπό τον προσδιορισμό των φθαλικών ενώσεων σε δείγματα αλκοολούχων ποτών (τσίπουρο, τσικουδιά, ούζο) και αιθυλικής αλκοόλης, καθώς και της θέσπισης ορίων συγκέντρωσης των φθαλικών εστέρων που επιτρέπονται για κάθε είδος δείγματος. Επίσης, η θέσπιση ορίων συγκέντρωσης στα συγκεκριμένα προϊόντα συμβάλει στον περιορισμό των κινδύνων στην υγεία των καταναλωτών των προϊόντων αυτών.

Αρχικά, στο πρώτο κεφάλαιο αναφέρεται το πότε παράχθηκαν για πρώτη φορά οι φθαλικοί εστέρες, τι είναι, οι χρήσεις τους γενικά, αλλά και ως πλαστικοποιητές. Στη συνέχεια αναφέρονται οι παράγοντες που επηρεάζουν τη μετανάστευση των φθαλικών εστέρων από τα υλικά και οι κατηγορίες προϊόντων στα οποία μεταναστεύουν. Ακόμη, περιγράφονται οι επιπτώσεις που προκαλούν οι φθαλικοί εστέρες στην υγεία και το περιβάλλον, σύμφωνα με αποτελέσματα ερευνών τα οποία προέκυψαν από πειράματα σε ζώα, ανάλυση δειγμάτων και μελέτες που πραγματοποιήθηκαν σε ανθρώπους. Επιπρόσθετα, αναλύονται οι κυριότεροι φθαλικοί εστέρες, οι φυσικοχημικές τους ιδιότητες, οι χρήσεις και οι τρόποι έκθεσης σε αυτούς.

Στο δεύτερο κεφάλαιο δίνεται η ισχύουσα νομοθεσία για τους φθαλικούς εστέρες και την ύπαρξη αυτών στα τρόφιμα και αλκοολούχα ποτά μέσα σε επιτρεπτά όρια συγκέντρωσης, καθώς και οι ανεκτές ημερήσιες δόσεις που μπορούν να καταναλωθούν. Ακόμη, αναφέρονται τα επιτρεπτά όρια ειδικής μετανάστευσης τα οποία πιστοποιούν την ύπαρξη των φθαλικών εστέρων στα υλικά που προορίζονται να έρθουν σε επαφή με τα τρόφιμα. Επίσης, δίνονται οι κατηγορίες στις οποίες ταξινομούνται τα αλκοολούχα ποτά (τσίπουρο, τσικουδιά, ούζο) και το οινόπνευμα, τα χαρακτηριστικά που πρέπει να πληρούν, καθώς και το επιτρεπτό όριο του φθαλικού εστέρα που χρησιμοποιείται για τη μετουσίωση της αιθυλικής αλκοόλης, σύμφωνα με τη νομοθεσία.

Στο τρίτο κεφάλαιο αναφέρεται η θεωρία της μεθόδου και αναλύονται τα μέρη του οργάνου που χρησιμοποιείται για την ανίχνευση της ύπαρξης των φθαλικών ενώσεων. Στη συνέχεια περιγράφεται η τεχνική της μεθόδου (υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC)), που χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση και τον ποσοτικό προσδιορισμό των φθαλικών εστέρων σε δείγματα αλκοολούχων ποτών (τσίπουρο, τσικουδιά, ούζο) και οινόπνευματος.

Στο τέταρτο και τελευταίο κεφάλαιο γίνεται περιγραφή και παρουσίαση των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από την εφαρμογή της μεθόδου ποσοτικού προσδιορισμού των φθαλικών εστέρων σε δείγματα αποσταγμάτων στεμφύλων σταφυλής (τσίπουρο, τσικουδιά) ,ούζου και οινοπνεύματος που αναλύθηκαν κατά περιόδους .Τέλος, με βάση τα αποτελέσματα διεξάχθηκαν συμπεράσματα ,που αφορούσαν τον χαρακτηρισμό των δειγμάτων σε κανονικά και μη κανονικά, ανάλογα με το όριο συγκέντρωσης των φθαλικών εστέρων σε κάθε δείγμα που εξετάστηκε.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Περίληψη.....	σελ 3
---------------	-------

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1. Ιστορικό.....	σελ 8
1.2. Φθαλικοί εστέρες	σελ 9
1.2.1. Γενικά.....	σελ 9
1.2.2. Χρήσεις των φθαλικών εστέρων	σελ 10
1.2.3. Φθαλικοί εστέρες ως πλαστικοποιητές.....	σελ 10
1.2.4. Παράγοντες που επηρεάζουν τη μετανάστευση.....	σελ 12
1.3. Κατηγορίες προϊόντων όπου μεταναστεύουν οι κυριότεροι φθαλικοί εστέρες.....	σελ 12
1.4. Επιπτώσεις φθαλικών εστέρων στην υγεία.....	σελ 14
1.5. Επιπτώσεις φθαλικών εστέρων στο περιβάλλον.....	σελ 17
1.6. Οι κυριότεροι φθαλικοί εστέρες.....	σελ 20
1.6.1. Φθαλικός δις(2-αιθυλ)εξυλεστέρας (DEHP).....	σελ 20
1.6.1.1. Χρήσεις.....	σελ 22
1.6.2. Φθαλικός διβουτυλεστέρας (DBP)	σελ 23
1.6.2.1. Χρήσεις.....	σελ 25
1.6.3. Φθαλικός βενζυλοβουτυλεστέρας (BBP).....	σελ 26
1.6.3.1. Χρήσεις.....	σελ 27
1.6.4. Φθαλικός διμεθυλεστέρας (DMP).....	σελ 28
1.6.4.1. Χρήσεις.....	σελ 29
1.6.5. Φθαλικός διαιθυλεστέρας (DEP).....	σελ 30
1.6.5.1. Χρήσεις.....	σελ 31
1.6.6. Φθαλικός δι-n-οκτυλεστέρας(DNOP).....	σελ 32
1.6.6.1. Χρήσεις.....	σελ 33

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΙΣΧΥΟΥΣΑ ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ ΓΙΑ ΤΟΥΣ ΦΘΑΛΙΚΟΥΣ ΕΣΤΕΡΕΣ

2.1. Όρια φθαλικών εστέρων στα τρόφιμα	σελ 34
2.2. Φθαλικοί εστέρες από μετανάστευση στα αλκοολούχα ποτά	σελ 37
2.3. Νομοθεσία για τα αλκοολούχα ποτά	σελ 38
2.4. Νομοθεσία για την αιθυλική αλκοόλη.....	σελ 40

2.4.1. Νομοθεσία για τη μετουσίωση της αιθυλικής αλκοόλης	σελ 41
---	--------

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3:ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

3.1. Θεωρία υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης – HPLC.....	σελ 42
3.2. Μέρη συστήματος HPLC.....	σελ 43
3.2.1. Σύστημα αντλίας.....	σελ 43
3.2.2. Σύστημα αυτόματου δειγματολήπτη.....	σελ 44
3.2.3. Στήλες - προστήλες.....	σελ 44
3.2.4. Ανιχνευτής συστοιχίας διόδων (DAD).....	σελ 45
3.3. Προκατεργασία δείγματος	σελ 45
3.4. Μέθοδος προσδιορισμού φθαλικών εστέρων σε αλκοολούχα ποτά και οινόπνευμα με υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC).....	σελ 46
3.4.1 Σκοπός και πεδίο εφαρμογής	σελ 46
3.4.2. Αρχή της Μεθόδου – Σύστημα εισαγωγής του δείγματος στη στήλη.....	σελ 47
3.4.3. Αντιδραστήρια	σελ 47
3.5. Συσκευές και βοηθητικά μέσα	σελ 47
3.6. Εργαστηριακό δείγμα.....	σελ 49
3.6.1. Προκατεργασία δείγματος.....	σελ 49
3.6.2. Τρόπος εργασίας	σελ 49
3.7. Προετοιμασία του οργάνου	σελ 49
3.7.1. Προκαταρκτική δοκιμή.....	σελ 50
3.7.2. Βαθμονόμηση.....	σελ 50
3.8. Προσδιορισμός φθαλικών εστέρων	σελ 51
3.8.1. Υπολογισμοί	σελ 51
3.8.2. Ανάλυση δειγμάτων.....	σελ 51
3.8.3. Ανάλυση του πρότυπου διαλύματος ελέγχου ποιότητας (QC).....	σελ 52

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

4.1. Ανάλυση δειγμάτων.....	σελ 53
4.2. Πειραματική διαδικασία.....	σελ 54
4.2.1. Μη κανονικά δείγματα αλκοολούχων ποτών.....	σελ 54
4.2.2. Κανονικά δείγματα αλκοολούχων ποτών.....	σελ 69

4.2.3. Μη κανονικά δείγματα οινόπνεύματος.....	σελ 84
4.2.4. Κανονικά δείγματα οινόπνεύματος.....	σελ 96
4.3. Συμπεράσματα.....	σελ 106
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	σελ 108
ΔΙΑΔΙΚΤΥΑΚΕΣ ΠΗΓΕΣ.....	σελ 110
ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ – ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ.....	σελ 111

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Ιστορικό

Οι φθαλικοί εστέρες είναι απαραίτητα συστατικά των πλαστικών και των υλικών επικάλυψης που χρησιμοποιούνται σε διάφορες συσκευασίες τροφίμων και ποτών. Η επαφή με το φαγητό ή ποτό μπορεί να οδηγήσει στην εξαγωγή των φθαλικών ενώσεων, με αποτέλεσμα τα φθαλικά κατάλοιπα στο προϊόν (Leibowitz, 1995).

Οι πρώτοι φθαλικοί οξικοί εστέρες που ήταν γνωστοί από το 1908, παράχθηκαν για πρώτη φορά κατά την δεκαετία του '20, και παρασκευάζονται σε μεγάλη κλίμακα από την δεκαετία του '50, μετά την εισαγωγή του PVC ,επεκτείνοντας το ακόμη μικρό εύρος των πλαστικοποιητών. Μέσα σε αυτή την ομάδα ο φθαλικός διβουτυλεστέρας απέκτησε δεσπόζουσα θέση την οποία κατείχε για πολλά χρόνια και εξακολουθεί να κατέχει σήμερα για διασπορές οξικού πολυβινυλίου (Gacher et al, 1990, Βικιπαίδεια, 2011).

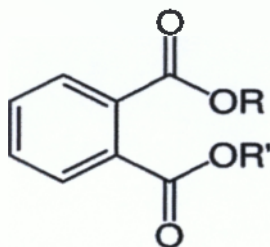
Ο φθαλικός δις(2-αιθυλεξυλ)εστέρας, γνωστός από το 1930, έγινε σημαντικός δεκαετίες αργότερα. Η εμπορική ανάπτυξη του είναι στενά συνδεδεμένη με την επέκταση της παραγωγής πολυβινυλοχλωριδίου. Σήμερα, οι περισσότεροι πλαστικοποιητές καταναλώνονται στον τομέα της μεταποίησης του PVC σε σύγκριση με οποιαδήποτε άλλη θερμοπλαστική ρητίνη και φθαλικό οξύ κυριαρχούν στην αγορά τόσο σε αριθμό όσο και στον όγκο της παραγωγής (Gacher et al, 1990).

Από το 2004, οι παρασκευαστικές εταιρίες παράγουν περίπου 400.000 τόνους (800 εκατομμύρια βρετανικές λίβρες ή 363 εκατομμύρια κιλά) φθαλικών ενώσεων τον χρόνο (Wikipedia, 2011).

Οι πιέσεις για την ανάπτυξη των πλαστικοποιητών προήλθαν από τις αυξημένες απαιτήσεις ποιότητας, την ανάγκη για υλικά με ειδικά χαρακτηριστικά και τα προβλήματα συμβατότητας που σχετίζονται με συγκεκριμένα προϊόντα. Η νομοθεσία για τα τρόφιμα, η βιομηχανική ασφάλεια και οι εμπορικές πτυχές δεν έπαιξαν αμελητέο ρόλο και κατά τα τελευταία 40 χρόνια, έχουν οδηγήσει στην ανάπτυξη από την τεράστια γκάμα των πλαστικοποιητών που διατίθενται σήμερα (Gacher et al, 1990).

1.2. Φθαλικοί Εστέρες

1.2.1. Γενικά



Εικόνα 1.1 : Φθαλικές ενώσεις (Βικιπαίδεια, 2011)

Οι φθαλικές ενώσεις, ή φθαλικοί εστέρες (Εικ.1.1), είναι μία κατηγορία χημικών ενώσεων που χρησιμοποιούνται κυρίως ως πλαστικοποιητές (ουσίες που προστίθενται στα πλαστικά για την αύξηση της ευλυγισίας τους). Χρησιμοποιούνται πρωτίστως για την μετατροπή του πολυβινυλοχλωριδίου (PVC) από σκληρό σε ευλύγιστο πλαστικό. Επίσης, δίνουν στο PVC αντοχή ,εμποδίζοντας την αλλοίωσή του από το φως.

Οι φθαλικοί εστέρες είναι δι-εστέρες ή αλλυλικοί εστέρες του 1,2-βενζοδικαρβοξυλικού οξέος. Ο όρος "φθαλικοί" προέρχεται από το φθαλικό οξύ. Όταν προστίθενται σε πλαστικά, οι φθαλικές ενώσεις επιτρέπουν στα μακρομόρια πολυβινυλίου να γλιστρούν μεταξύ τους. Οι φθαλικές ενώσεις εμφανίζουν μικρή διαλυτότητα στο νερό, υψηλή διαλυτότητα σε έλαια και χαμηλή πτητικότητα . Είναι άχρωμα, άοσμα υγρά που παράγονται από την αντίδραση ενός φθαλικού ανυδρίτη με μία κατάλληλη αλκοόλη (με συνήθως 6 ως 13 άνθρακες) .

Ο πιο ευρέως χρησιμοποιούμενος φθαλικός εστέρας είναι ο φθαλικός δις(2-αιθυλ)εξυλεστέρας (DEHP). Επίσης, στους κυριότερους φθαλικούς εστέρες που χρησιμοποιούνται ανήκουν ο φθαλικός διαιθυλεστέρας (DEP),ο φθαλικός διβουτυλεστέρας (DBP) , ο φθαλικός βενζυλοβουτυλεστέρας (BBP) , ο φθαλικός διμεθυλεστέρας (DMP) και ο φθαλικός δι-n-οκτυλεστέρας (DNOP) . Οι φθαλικοί εστέρες προβλέπεται να καταργηθούν σταδιακά από πολλά προϊόντα στις Ηνωμένες Πολιτείες,τον Καναδά , και την Ευρωπαϊκή Ένωση , λόγω ανησυχιών για την υγεία (Βικιπαίδεια, 2008).

1.2.2. Χρήσεις των φθαλικών εστέρων

Οι φθαλικές ενώσεις (PAEs) χρησιμοποιούνται σε μια μεγάλη ποικιλία προϊόντων, ως διαλύτες σε χρώματα ,σταθεροποιητές , διαμορφωτές ταινίας (films), λιπαντικά , κλασέρ, και γαλακτωματοποιητές. Οι τελικές εφαρμογές περιλαμβάνουν οικοδομικά υλικά , στιλβωτικές ουσίες καρφιών , απορρυπαντικά, βερνίκια ξύλου, συσκευασίες, παιδικά παιχνίδια, πλαστελίνη , κεριά, βαφές , μελάνια εκτύπωσης, επιστρώσεις φαρμακευτικών προϊόντων και προϊόντων διατροφής, καθώς και κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα . Οι φθαλικοί εστέρες επίσης συχνά χρησιμοποιούνται σε πλαστικά δολώματα αλιείας , καλλυντικά , αρώματα ,βερνίκια νυχιών, υγρό σαπούνι, σπρέι μαλλιών και εντομοκτόνα.

Οι φθαλικές ενώσεις χρησιμοποιούνται σε μια ποικιλία εφαρμογών οικιακής χρήσης, όπως κουρτίνες μπάνιου, ταπετσαρίες βινυλίου, κόλλες, πλακάκια δαπέδου, συσκευασίες τροφίμων. Επίσης , φθαλικοί εστέρες εμφανίζονται στα σύγχρονα ηλεκτρονικά προϊόντα (π.χ. ηλεκτρονικοί υπολογιστές, iPhone, iPod) και σε ιατρικές εφαρμογές, όπως ιατρικά εργαλεία, καθετήρες και συσκευές μετάγγισης αίματος .

Ο DEHP είναι ο κύριος πλαστικοποιητής που χρησιμοποιείται στο PVC, λόγω του χαμηλού κόστους του. Προϊόντα από PVC χρησιμοποιούνται ευρύτατα στην καθημερινή ζωή, σε πλαστικές διαφανείς συσκευασίες τροφίμων (π.χ μπουκάλια), 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 αυτοκινήτου", οφείλεται στους φθαλικούς εστέρες των πλαστικών τμημάτων της καμπίνας των επιβατών. Ο (BBP) χρησιμοποιείται για την παρασκευή αφρώδους PVC, το οποίο χρησιμοποιείται κυρίως ως επίστρωση δαπέδων. Οι φθαλικοί εστέρες με μικρή αλκυλομάδα χρησιμοποιούνται ως διαλύτες σε αρώματα και τα φυτοφάρμακα (Βαλαβανίδης,2006, Βικιπαίδεια ,2008).

1.2.3. Φθαλικοί εστέρες ως πλαστικοποιητές

Οι φθαλικοί εστέρες χρησιμοποιούνται κυρίως ως πλαστικοποιητές του πολυβινυλοχλωριδίου (PVC). Οι πλαστικοποιητές (plasticizers) είναι χημικές ενώσεις οι οποίες προστίθενται στα πλαστικά προκειμένου να αυξηθεί η ευκαμψία, να μειωθούν η θερμοκρασία υαλώδους

μετάπτωσης (Tg) και το ιξώδες ,χωρίς να αλλάξει η χημική φύση του υλικού. Όλες αυτές οι ιδιότητες βοηθούν στην παραγωγή του πλαστικού και στη μορφοποίησή του σε καλούπια (Buttrey,1950, Χατήρης,1997, Βαλαβανίδης , 2006).

Οι ενώσεις αυτές προστίθενται σε αναλογίες από 1 έως 50% ,ώστε να καθαριστούν τα πλαστικά πιο μαλακά και εύκαμπτα. Χωρίς πλαστικοποιητές τα πλαστικά 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 ανάμειξη με τα πολυμερή και μηδαμινή διαλυτότητα στο νερό.
- γ) Χημική σταθερότητα.
- δ) Πρέπει να είναι ουσίες κατά το δυνατόν άοσμες και μη τοξικές, ιδιαίτερα όταν τα πλαστικά προϊόντα στα οποία 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.

Οι φθαλικοί ενσωματώνονται μέσα στο PVC επιτρέποντας στα μακρομόρια του πολινυλοπολυμερούς να ολισθαίνουν το ένα παράλληλα με το άλλο, προσδίδοντας έτσι ευκαμψία και πλαστικότητα σε πλαστικά που είναι σκληρά. Οι ενώσεις όμως αυτές έχουν ασθενή πρόσδεση στο πλέγμα του PVC (δεσμοί Van der waals) , με αποτέλεσμα να «μεταναστεύουν» (αποβάλλονται ή χάνονται σε αρκετά μεγάλο ποσοστό), επομένως να μολύνουν τα τρόφιμα, ιδιαίτερα τα λιπαρά, τα αλκοολούχα και τα όξινα (Χατήρης,1997, Βαλαβανίδης, 2006, Αλεξιάδης,2010).

1.2.4. Παράγοντες που επηρεάζουν τη μετανάστευση

Ο βαθμός μετανάστευσης ενός συστατικού από την πλαστική ύλη συσκευασίας στο προϊόν εξαρτάται :

α) Από την συγκέντρωση του στο μέσο συσκευασίας. Όταν ο πολυμερισμός του πλαστικού δεν είναι πλήρης παρατηρείται υψηλή συγκέντρωση μονομερών και ολιγομερών. Όταν η ποιότητα του πλαστικού είναι υποβαθμισμένη υπάρχουν συνήθως πολλά προσθετικά.

β) Από τον συνολικό χρόνο επαφής του μέσου συσκευασίας με το συσκευασμένο τρόφιμο

γ) Από την θερμοκρασία του περιβάλλοντος

δ) Από το είδος του πλαστικού, τις φυσικές και χημικές ιδιότητες του πολυμερούς (αν αυτό περιέχει διάφορα υποκατάστατα), τη δομή του στον χώρο, εαν οι πολυμερείς αλυσίδες είναι διακλαδισμένες ή όχι, αν αυτές έχουν ορισμένη διάταξη ή όχι στον χώρο κ.λ.π.

ε) Από τις φυσικοχημικές ιδιότητες του συστατικού που μεταναστεύει (μοριακό βάρος, πολικότητα, διαλυτότητα σε νερό και λίπος).

στ) Από την δομή και την σύσταση του συσκευασμένου προϊόντος. (περιεκτικότητα σε νερό , λίπος, αιθέρια έλαια, αιθανόλη, αν είναι γαλάκτωμα ελαίου σε νερό ή νερού σε λάδι, πρωτεΐνης σε νερό κ.λ.π. Μερικές φορές η σύσταση του τροφίμου είναι τέτοια που του δίνει την δυνατότητα να αλληλεπιδράσει έντονα ακόμη και χημικά με το πολυμερές να του τροποποιήσει την δομή στον χώρο με αποτέλεσμα η μετανάστευση χαμηλών μοριακών συστατικών να ενταθεί .

Οι συχνότερα χρησιμοποιούμενοι πλαστικοποιητές είναι: ο φθαλικός δις(αιθυλεξυλ)εστέρας (DEHP) και ο φθαλικός διβουτυλεστέρας (DBP).

Χρησιμοποιούνται στα εύκαμπτα υλικά συσκευασίας [PVC, P(VdC/VC)] αλλά και σε μελάνια εκτύπωσης, τα πλαστικά παιχνίδια νηπίων, στις σωληνώσεις άμελης γάλακτος, ιατρικές σωληνώσεις, σακούλες αίματος κ.α (Παπαβέργου, 2011, Κοντομηνάς, 2011).

1.3. Κατηγορίες προϊόντων όπου μεταναστεύουν οι κυριότεροι φθαλικοί εστέρες

Αποστάγματα στεμφύλων σταφυλής

Στα αποστάγματα στεμφύλων σταφυλής περιέχονται το τσίπουρο και η τσικουδιά ή ρακή . Η απόσταξη στεμφύλων και η μορφή του τσίπουρου όπως τη γνωρίζουμε τώρα επιβεβαιώνεται ιστορικά ότι

ιστορικά ότι ξεκίνησε στο Άγιο Όρος το 14ο αιώνα και σταδιακά εξαπλώθηκε στη Μακεδονία, την Ήπειρο, τη Θράκη, τη Θεσσαλία και την Κρήτη (Ψάλτη,2009).

Η παραγωγή του τσίπουρου βασίζεται στην απόσταξη των στέμφυλων δηλαδή των υπολειμμάτων του σταφυλιού μετά την παραγωγή του κρασιού ,τα οποία αφήνονται να ζυμωθούν για ένα μήνα, ούτως ώστε τα σάκχαρα τους να μετατραπούν σε αλκοόλη. Στη συνέχεια, τα στέμφυλα αποστάζονται σε άμβυκες (ρακοκάζανα). Η απόσταξη γίνεται με τα στέμφυλα μέσα στον άμβυκα, σε λιγότερο από 86% vol και στον ίδιο αλκοολικό βαθμό επιτρέπεται και η επαναπόσταξη. Για να καταναλωθεί το απόσταγμα, πρέπει πρώτα να αραιωθεί με νερό, μέχρις ότου οι αλκοολικοί του βαθμοί φτάσουν τους 40-45% . Η Τσικουδιά ή Ρακή στην Κρήτη είναι κάτι ανάλογο, ωστόσο η κυριότερη διαφορά τους είναι ότι η τσικουδιά είναι προϊόν μονής απόσταξης (Ψάλτη,2009,Γνώμη Άρτας,2011).

Ούζο

Η προέλευση της ονομασίας του ούζου δεν είναι εικάζεται ότι προέρχεται από το εξής περιστατικό: Μία εταιρία εξήγαγε το ποτό στη Μασσαλία και στα κιβώτια της εξαγωγίμης παρτίδας αναγραφόταν η φράση "uso Massalia", δηλαδή "προς χρήση στη Μασσαλία". Για κάποιους λόγους η φράση αυτή έγινε συνώνυμη του καλής ποιότητας ούζου, και στη συνέχεια η λέξη "Μασσαλία" έφυγε και έμεινε η λέξη uso=ούζο που στο εξής χαρακτήριζε το ποτό (Βικιπαίδεια,2011).

Ιδιαίτερες πατρίδες του θεωρούνται η Λέσβος και η -Χίος, αλλά μακρόχρονη παράδοση έχει και η Βόρεια Ελλάδα. Από το 1989,το ούζο αποτελεί αναγνωρισμένο εθνικό προϊόν από την Ευρωπαϊκή Ένωση. Η ονομασία «ούζο», δηλαδή, δεν επιτρέπεται να χρησιμοποιηθεί για άλλα ευρωπαϊκά ποτά (Ψάλτη,2009).

Το ούζο είναι μείγμα αιθανόλης (οινοπνεύματος), νερού και διάφορων αρωματικών βοτάνων, μεταξύ των οποίων περιλαμβάνεται πάντα ο γλυκάνισος (Βικιπαίδεια,2009). Η πρώτη ύλη που χρησιμοποιείται είναι καθαρή αλκοόλη (96% vol) γεωργικής προέλευσης (π.χ. από την απόσταξη σιτηρών, σταφίδας και κυρίως μελάσας. Η απόσταξη γίνεται σε ειδικά αποστακτήρια (καζάνια), τα οποία είναι κατά προτίμηση φτιαγμένα από χαλκό. Μετά την ανάμειξη των συστατικών ακολουθεί το "βράσιμο" του μίγματος, περισσότερες από μία φορές. Το τελικό προϊόν έχει συνήθως ανάμεσα σε 40 και 50 αλκοολικούς βαθμούς (Ψάλτη,2009,Βικιπαίδεια,2009).

Οινόπνευμα

Οινόπνευμα ονομάζεται η αλκοόλη η οποία λαμβάνεται με απόσταξη ή με ώσμωση, ύστερα από αλκοολική ζύμωση ζαχαρούχων και αμυλούχων γεωργικών προϊόντων .Το οινόπνευμα προς εμφιάλωση είναι η αιθυλική αλκοόλη γεωργικής προέλευσης αλκοολικού τίτλου 95% vol (Νόμος 2969,2001).

Στα παραπάνω προϊόντα (κυρίως στη τσικουδιά) λόγω του ότι έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε οινόπνευμα η μετανάστευση μπορεί να συμβεί κυρίως κατά την χρησιμοποίηση πλαστικών σωλήνων ή πλαστικών βαρελιών για τη μεταφορά τους, με αποτέλεσμα την ύπαρξη φθαλικών εστέρων σε αυτά . Η ύπαρξη φθαλικών εστέρων συμβαίνει λόγω του ότι οι φθαλικοί είναι διαλύτες των πλαστικών που περνούν μέσα από το προϊόν (Ριτζαλέου,2009).

Συμπερασματικά, εφόσον είναι αδύνατον να καταργήσουμε τελείως τα πλαστικά από τη ζωή μας, πρέπει να περιορίσουμε την έκθεση μας στις φθαλικές ενώσεις. Γενικά η χρήση πλαστικών για την συσκευασία αλκοολούχων ποτών, (τσίπουρο, τσικουδιά) έχει απαγορευτεί. Για την συσκευασία αλκοολούχων ποτών όπως τα παραπάνω χρησιμοποιείται το γυαλί ,λόγω του ότι είναι χημικά αδρανές , γεγονός που το καθιστά ασφαλέστερο σαν υλικό συσκευασίας (Αλεξιάδης,2010).

1.4. Επιπτώσεις φθαλικών εστέρων στην υγεία

Οι άνθρωποι εκτίθενται σε φθαλικές ενώσεις, λόγω του ότι οιφθαλικές ενώσεις δεν είναι χημικώς δεσμευμένες με τα πλαστικά υλικά, μπορούν να διαφεύγουν,να μεταναστεύουν ήνα εξατμίζονται στον αέρα ή στα τρόφιμα.Κατά συνέπεια, οι άνθρωποι εκτίθενται σε φθαλικούς εστέρες μέσω της κατάποσης, της εισπνοής και της δερματικής επαφής καθ 'όλη τη διάρκεια της ζωής τους (Leitz et al,2009).Οι πρώτες ενδείξεις για την πρόσληψη φθαλικών εστέρων από τον άνθρωπο προήλθαν από την ανίχνευση μικρών συγκεντρώσεών τους στο αίμα ατόμων, που συσχετίστηκαν με τη χρήση διαφανών πλαστικών συσκευασιών τροφίμων. (Βαλαβανίδης, 2006).

Εργαστηριακές μελέτες έχουν δείξει ότι οι φθαλικοί εστέρες μπορούν να "μιμηθούν" ή διαφορετικά να παρέμβουν στις ορμόνες του ανθρώπου γεγονός που ενισχύει το ενδεχόμενο της δημιουργίας προβλημάτων στην φυσιολογική ανάπτυξη αλλά και στην υγεία. Από εκτενείς μελέτες που πραγματοποιήθηκαν σε ενηλίκους και σε παιδιά προσδιορίστηκαν

μεγαλύτερες συγκεντρώσεις φθαλικών στις μικρές ηλικίες και αυτό γιατί τα παιδιά είναι πιο ευαίσθητα στις επιπτώσεις αυτών των χημικών στο περιβάλλον που μεγαλώνουν και απορροφούν χημικά πιο εύκολα από τους εφήβους και τους ενήλικες και σε συνδυασμό με τον μη πλήρως ανεπτυγμένο μηχανισμό λειτουργίας του συκωτιού και των νεφρών μειώνεται η δυνατότητα αποτοξίνωσης και αποβολής τους από τον οργανισμό.

Επίσης, γυναίκες που είχαν εκτεθεί σε φθαλικούς εστέρες κατά τη διάρκεια της κυοφορίας έφεραν στη ζωή αγόρια στα οποία παρατηρήθηκαν μεταβολές στην ανατομία των εξωτερικών γεννητικών οργάνων. Οι αλλαγές αυτές χαρακτηρίζονται ως "σύνδρομο των φθαλικών" ενώ αποτελέσματα μελέτης, σε τριών μηνών παιδιά έδειξε μείωση της τεστοστερόνης αλλά και άλλες ανωμαλίες κατά την ανάπτυξή τους. Ένα άλλο φαινόμενο το οποίο έχει συνδεθεί με την έκθεση σε φθαλικούς εστέρες είναι ο πρόωρος τοκετός, που τις τελευταίες δύο δεκαετίες έχει αυξηθεί αισθητά. Εκτός από τα παραπάνω σε πειράματα που έγιναν σε πειραματόζωα πιστοποιήθηκε ότι η έκθεση σε φθαλικούς εστέρες προκαλεί ανωμαλίες και στην νευρολογική ανάπτυξη του εγκεφάλου (Ecodonet,2007).

Μια πηγή των φθαλικών ενώσεων για την ανθρώπινη έκθεση είναι η χρησιμοποίηση φθαλικού διαιθυλεστέρα ως μια ουσία μετουσίωσης για την αιθυλική αλκοόλη. Στη Ρωσία, αλκοόλες που μετουσιώνονται με τη χρήση φθαλικού διαιθυλεστέρα (DEP) είναι διαθέσιμες στην αγορά για ανθρώπινη κατανάλωση. Ο κίνδυνος αυτών των υποκατάστατων αλκοολών, συχνά δεν είναι γνωστός στους καταναλωτές και υποτίθεται ότι τα προϊόντα αυτά, αυτή τη στιγμή οδηγούν σε αύξηση της θνησιμότητας στις χώρες της Ανατολικής Ευρώπης. Από μια χημική ανάλυση που είχε διεξαχθεί για την αξιολόγηση των κινδύνων του φθαλικού διαιθυλεστέρα (DEP) σε δείγματα αλκοολούχων ποτών με αέρια χρωματογραφία-φασματομετρία μάζας (GC-MS), διαπιστώθηκε ότι ο φθαλικός διαιθυλεστέρας (DEP), ασκεί χαμηλή οξεία τοξικότητα. Ενώ, η χρήση προϊόντων στα οποία μια υψηλή ποσότητα σε DEP (>480-3000 mg / L (120 - 750 g / εκατόλιτρο καθαρής αλκοόλης) θα μπορούσε να είναι ασφαλής για καλλυντική χρήση στο ανθρώπινο δέρμα, δεν ενδείκνυται για την κατανάλωση αυτών των προϊόντων. (Leitz et al,2009). Επίσης, από μελέτες σε πειραματόζωα ο φθαλικός διαιθυλεστέρας (DEP) έχει προκαλέσει τον θάνατο στα πειραματόζωα που έλαβαν πολύ υψηλές δόσεις από το στόμα, αλλά μικρή χορήγηση από το στόμα σε χαμηλότερες δόσεις δεν προκάλεσε επιβλαβείς επιδράσεις. Μερικές γενετικές ανωμαλίες εμφανίστηκαν σε νεογέννητους αρουραίους των οποίων οι μητέρες έλαβαν υψηλές δόσεις (περίπου 3 g / kg) του

DEP με ένεση κατά τη διάρκεια της εγκυμοσύνης. Ο φθαλικός διαιθυλεστέρας (DEP) μπορεί να προκαλεί ελαφρό ερεθισμό όταν εφαρμόζεται στο δέρμα των ζώων. Μπορεί επίσης να είναι ελαφρά ερεθιστικός όταν τίθενται άμεσα στα μάτια των ζώων. Ο φθαλικός διαιθυλεστέρας (DEP) , δεν είναι γνωστό ότι προκαλεί καρκίνο σε ανθρώπους ή ζώα (OSHA,1994).

Από τους φθαλικούς εστέρες που χρησιμοποιούνται στο PVC ο φθαλικός δις(2-αιθυλ)εξυλεστέρας (DEHP), αποδείχτηκε σε πειράματα ότι έχει ελαφρά οιστρογόνο δράση. Έτσι, μεγάλες δόσεις DEHP σε έμβρυα ποντικών έδειξαν ότι δρουν ως αντιανδρογόνα (antiandrogens) παρεμποδίζοντας τη σύνθεση τεστοστερόνης (Βαλαβανίδης,2006). Ακόμη, μελέτες σε αρουραίους έδειξαν ότι η κατανάλωση υψηλών δόσεων DEHP για μεγάλο χρονικό διάστημα προκαλεί καρκίνο στο ήπαρ σε αρουραίους και ποντίκια. Από το Διεθνές Γραφείο Ερευνών για τον Καρκίνο (IARC) έχει οριστεί ο DEHP στην Ομάδα 2B (πιθανώς καρκινογόνος για τον άνθρωπο) .Μετά από μακροχρόνια έκθεση, η γονιμότητα των αρσενικών και θηλυκών αρουραίων ήταν μειωμένη. Σε μελέτες που έγιναν σε εγκύους ποντικούς και αρουραίους που εκτίθενται σε DEHP είχε ως αποτέλεσμα επιπτώσεις στην ανάπτυξη του εμβρύου, συμπεριλαμβανομένης της δυσμορφίας του εμβρύου και της μείωσης του βάρους στα νεογνά και την επιβίωση. Η μακροχρόνια έκθεση των ζώων σε DEHP οδήγησαν σε δομικές και λειτουργικές αλλαγές στα νεφρά (OSHA,1994). Επίσης, από στοιχεία μελετών που πραγματοποιήθηκαν από την επιστημονική ομάδα για τα πρόσθετα τροφίμων (AFC) αποδεικνύεται ότι η έκθεση σε DEHP επηρεάζει τη γονιμότητα και την αναπαραγωγή των τρωκτικών (EFSA, 2005). Από άποψη τοξικότητας ο DEHP χαρακτηρίζεται ως R60: "μπορεί να βλάψει τη γονιμότητα" και ως R61: "μπορεί να προκαλέσει βλάβη στο αγέννητο παιδί" (Βαλαβανίδης,2006).

Ακόμη, σε στοιχεία από μελέτες που πραγματοποιήθηκαν από την επιστημονική ομάδα για τα πρόσθετα τροφίμων (AFC) αποδεικνύεται ότι η έκθεση σε φθαλικό διβουτυλεστέρα (DBP), έχει καίριες επιπτώσεις στην αναπαραγωγή και την ανάπτυξη σε αρουραίους ,καθώς επίσης μπορεί να προκαλέσει το θάνατο των εμβρύων . Η έκθεση σε φθαλικό διβουτυλεστέρα (DBP) από την κατανάλωση τροφίμων από τον άνθρωπο είναι της τάξης της ανεκτής ημερήσιας δόσης (TDI=0,01), ενώ ανεπιθύμητες επιδράσεις στον άνθρωπο δεν έχουν αναφερθεί (EFSA,2005).

Ένας ακόμη φθαλικός εστέρας που εξετάστηκε από την επιστημονική ομάδα για τα πρόσθετα τροφίμων (AFC) ο φθαλικός βενζυλοβουτυλεστέρας (BBP) από μελέτη τοξικότητας σε αρουραίους διαπιστώθηκε ότι προκαλεί αύξηση βάρους στο ήπαρ και τα νεφρά , καθώς και επιπτώσεις στην αναπαραγωγή και την ανάπτυξη τους.(EFSA,2005) Όσον αφορά την ανθρώπινη υγεία οφθαλικός βενζυλοβουτυλεστέρας (BBP) έχει αναφερθεί ότι είναι ελαφρά ερεθιστικός για το δέρμα, τα μάτια και προκαλεί καταστολή του κεντρικού νευρικού συστήματος (IARC,2007).

Επιπρόσθετα, επιπτώσεις στην υγεία μπορεί να προκαλέσει και ο φθαλικός δι-η-οκτυλεστέρας (DNOP), όπως ερεθισμό στο δέρμα, σοβαρό ερεθισμό του κερατοειδούς και πιθανές βλάβες στα μάτια. Η κατάποση μπορεί να προκαλέσει καταστολή του κεντρικού νευρικού συστήματος με ναυτία, εμετό, ζάλη, αδυναμία, κεφαλαλγία, και δύσκολη αναπνοή. Ωστόσο, απαιτείται μια μεγάλη δόση για να προκαλέσει το θάνατο στα ζώα (OSHA,1994).

Επίσης, για τον φθαλικό διμεθυλεστέρα (DMP) και τα ενδιάμεσα προϊόντα του υπάρχουν υπόνοιες ότι ευθύνεται για τις λειτουργικές διαταραχές στο ήπαρ και το νευρικό σύστημα των ζώων. Ο φθαλικός διμεθυλεστέρας είναι γνωστός ως χημικός ενδοκρινικός διαταράχτης, και μπορεί να αναμειχθεί με το αναπαραγωγικό σύστημα και κανονική ανάπτυξη των ζώων και των ανθρώπων (Wu et al,2010).Ο φθαλικός διμεθυλεστέρας (DMP) έχει χαμηλή έως μέτρια τοξικότητα, αλλά η τυχαία κατάποσή του σε μεγάλες ποσότητες μπορεί να προκαλέσει ερεθισμό του γαστρεντερικού, του κεντρικού νευρικού συστήματος με κόμα και υπόταση. Επίσης , ερεθίζει τα μάτια και τους βλεννογόνους. Δεν ερεθίζει το δέρμα και δεν απορροφάται. Ο φθαλικός διμεθυλεστέρας δεν είναι γνωστό ότι προκαλεί καρκίνο σε ανθρώπους ή ζώα (OSHA,1994).

Κατά συνέπεια είναι επιβεβλημένη η αποφυγή χρήσης προϊόντων που περιέχουν φθαλικούς εστέρες και γι αυτό συνιστάται η προσεκτική μελέτη των συστατικών που αναγράφονται στα προϊόντα καθημερινής χρήσης και ειδικά αυτών που έρχονται σε απευθείας επαφή με το δέρμα. (Ecodonet,2007).

1.5. Επιπτώσεις φθαλικών εστέρων στο περιβάλλον

Οι φθαλικοί εστέρες, είναι μια ομάδα βιομηχανικών χημικών ουσιών που έχουν γίνει πανταχού παρούσες ουσίες ως περιβαλλοντικοί ρύποι, λόγω της ευρείας χρήσης τους και της υψηλής ανθεκτικότητας τους στο περιβάλλον (Leitz et al,2009). Οι φθαλικοί εστέρες (PAEs) ,χρησιμοποιούνται ευρέως εξίσου στις βιομηχανικές διεργασίες και τα

εστέρες (PAΕς) ,χρησιμοποιούνται ευρέως εξίσου στις βιομηχανικές διεργασίες και τα καταναλωτικά προϊόντα. Η παγκόσμια παραγωγή πλαστικών έχει φτάσει σε ένα επίπεδο περίπου 150 εκατομμυρίων τόννων ετησίως. Η ευρεία χρήση των προϊόντων που περιέχουν φθαλικούς εστέρες οδήγησε στην αύξηση των επιπέδων των φθαλικών εστέρων που υπάρχουν στα αστικά περιβαλλοντικά υποστρώματα. Μερικοί φθαλικοί εστέρες (π.χ. ο φθαλικός δις (2-εθυλεξυλ) εστέρας (DEHP) και ο φθαλικός βενζυλοβουτυλεστέρας (BBP)) καθώς και οι μεταβολίτες τους είναι οιστρογονικοί και εμφανίζουν ανεπιθύμητα αναπαραγωγικά αποτελέσματα. Η εκτεταμένη εμφάνιση καθώς και οι δυνατότητες για οικολογικές επιπτώσεις των φθαλικών εστέρων που βρέθηκαν στο αστικό περιβάλλον προκαλούν αυξανόμενη περιβαλλοντική ανησυχία (Zeng et al, 2009).

Δεδομένου ότι δεν υπάρχει ομοιοπολικός δεσμός μεταξύ των φθαλικών ενώσεων με τα πλαστικά υλικά, μπορούν να διαφεύγουν,να μεταναστεύουν ήνα εξατμίζονται στον αέρα ή στα τρόφιμα. Η μετανάστευση των φθαλικών ενώσεων μπορεί να γίνει ,είτε κατά τη χρήση ,είτε μετά την απόρριψη των προϊόντων στο περιβάλλον. Επίσης ,κάποιες ποσότητες μπορούν να απελευθερωθούν στο περιβάλλον κατά την παραγωγή των προϊόντων στις βιομηχανίες. (Φουντουλάκης,2005, Βικιπαίδεια,2008, Leitz et al, 2009).

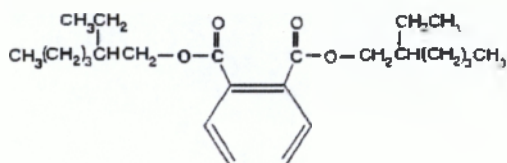
Σε μια έρευνα που έγινε στην Κίνα (Guangzhou) μελετήθηκε η εποχιακή κατανομή των φθαλικών εστέρων σε επιφανειακά ύδατα των αστικών λιμνών της υποτροπικής πόλης Guangzhou . Παρά το γεγονός ότι έχει γίνει σημαντική πρόοδος όσον αφορά τον έλεγχο των σημειακών πηγών, οι αστικές λίμνες είναι πηγή συχνών εισόδων των ρύπων (π.χ. φθαλικών εστέρων) από διάφορες πηγές, συμπεριλαμβανομένων των αστικών απορροών βιολογικών καθαρισμών, της ατμοσφαιρικής απόλυσης, των κοινοτικών βιομηχανικών λυμάτων, κ.λπ. Η αύξηση του αστικού πληθυσμού και των επιπέδων της εκβιομηχάνισης αυξάνουν αναπόφευκτα τις ροές των φθαλικών εστέρων από τις χερσαίες και τις ατμοσφαιρικές πηγές των αστικών λιμνών απειλώντας την υγεία του ανθρώπου και των οικοσυστημάτων. Τα δείγματα επιφανειακού ύδατος συλλέχθηκαν από 15 αστικές λίμνες , που βρίσκονταν σε παλιές αστικές (εμπορικές / βιομηχανικές) κατοικίες, νέες κατοικίες, βιομηχανικές περιοχές και προαστιακές περιοχές στο Guangzhou, αντίστοιχα, την άνοιξη, το καλοκαίρι και το χειμώνα του 2006 και χωρίστηκαν σε διαλυμένη φάση και αιωρούμενα σωματίδια (SPM) από σκωληκοειδές σύστημα με φίλτρα από ίνες υάλου (GF / F).Οι συγκεντρώσεις των διάφορων φθαλικών εστέρων (DEHP, DNOP, DEP BBP ,DMP κ.α) ,στα

αέριας χρωματογραφίας GC/ MS . Οι εποχιακές διακυμάνσεις των συγκεντρώσεων των φθαλικών εστέρων (PAEs), που κυμαίνονταν, αντιστοίχως, 0,47 - 6,19 $\mu\text{g L}^{-1}$ και 24,9 έως 221 $\mu\text{g g L}^{-1}$ μετρήθηκαν σε διαλυμένη φάση και αιωρούμενα σωματίδια (SPM). Από τη μελέτη παρατηρήθηκε ότι τα υψηλότερα επίπεδα συγκεντρώσεων των φθαλικών εστέρων (PAEs) βρέθηκαν το καλοκαίρι, ενώ τα χαμηλότερα τον χειμώνα . Ο φθαλικός δις(2-αιθυλ)εξυλεστέρας (DEHP) κυριάρχησε σε σχέση με τους άλλους φθαλικούς εστέρες ,αντιπροσωπεύοντας το 95% του συνόλου των φθαλικών εστέρων των δειγμάτων που εξετάστηκαν. Σε όλα τα δείγματα που αναλύθηκαν, εντοπίστηκαν φθαλικοί εστέρες γεγονός που δείχνει ότι οι φθαλικοί εστέρες υπάρχουν παντού ως περιβαλλοντικοί ρύποι (Zeng et al, 2009).

Επίσης, από μελέτες ανάλυσης που έγιναν σε διάφορα περιβαλλοντικά δείγματα, όπως τα επιφανειακά ύδατα, γλυκά νερά, μεταλλικά νερά, σε αστικές λίμνες, ιζήματα και εκπλύματα των χώρων ταφής έχει ανιχνευθεί ο φθαλικός διμεθυλεστέρας ο οποίος έχει αναγνωριστεί ως σημαντικός περιβαλλοντικός ρύπος ,λόγω των μεγάλων ποσοτήτων του που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία .Οι ανησυχίες σχετικά με την περιβαλλοντική υγιεινή, ιδιαίτερα τις φυσιολογικές και βιοχημικές επιπτώσεις του φθαλικού διμεθυλεστέρα στους οργανισμούς έχουν αναγνωρισθεί εδώ και πολλά χρόνια. (Wu et al,2010).

1.6. Οι κυριότεροι φθαλικοί εστέρες

1.6.1. Φθαλικός δις(2-αιθυλ)εξυλεστέρας (DEHP)



Bis (2-ethylhexyl) phthalate (DEHP)

Εικόνα 1.2: Συντακτικός τύπος του φθαλικού δις(2-αιθυλεξυλ)εστέρα (DEHP) (Leibowitz et al, 1995)

Ο φθαλικός δις(2-αιθυλεξυλ)εστέρας, ή (DEHP), $C_6H_4 (COOC_8H_{17})_2$ (Εικ 1.2) είναι ένας πλαστικοποιητής που έχει μεγάλη δημοτικότητα τόσο στις ΗΠΑ όσο και στη Μεγάλη Βρετανία, όπου είναι περισσότερο γνωστός ως φθαλικός διοκτυλεστέρας (DOP), αλλά δεν πρέπει να συγχέεται με τον φθαλικό δι-n-οκτυλεστέρα (di-n-octyl-phthalate, DNOP), υλικό με σχεδόν παρόμοιες ιδιότητες.

Είναι ένα ασταθές, άχρωμο ελαιώδες υγρό, αδιάλυτο στο νερό, εξαιρετικά χαμηλής πτητικότητας σε θερμοκρασία δωματίου, με χαρακτηριστική οσμή. Είναι ένας διαλύτης για τις ρητίνες βονιλίου, αιθυλική κυτταρίνη και νιτρική κυτταρίνη. Είναι διαλυτός σε αλειφατικούς και αρωματικούς υδρογονάνθρακες, ελαφρώς διαλυτός σε γλυκερίνη, γλυκόλες και κάποιες αμίνες, ενώ είναι αδιάλυτος στη οξική κυτταρίνη (Buttrey, 1950, Mellan, 1963). Στον πίνακα 1.1. παρουσιάζονται οι φυσικοχημικές ιδιότητες του φθαλικού δις(αιθυλεξυλ)εστέρα.

Πίνακας 1.1. Φυσικοχημικές ιδιότητες του φθαλικού δις(αιθυλεξυλ)εστέρα (DEHP), (OSHA,1994)

Φυσικοχημικές ιδιότητες	
Εμφάνιση	Άχρωμο ,ελαιώδες υγρό
Οσμή	σχεδόν άοσμο
Ειδικό βάρος	0,986 g/mL
Μοριακός τύπος	$C_6H_4 (COOC_8H_{17})_2$
Μοριακό βάρος	390,6
Σημείο τήξης	-55 ° C
Σημείο βρασμού	384 ° C
Διαλυτότητα	διαλυτό σε εξάνιο, ορυκτέλαιο

Ο φθαλικός δις(2-αιθυλεξυλ)εστέρας ή DEHP όπως κοινώς ονομάζεται, λόγω της υψηλής αποδοτικότητας και της σταθερότητας του χρησιμοποιείται κυρίως ως πλαστικοποιητής για ρητίνες βινυλίου, κυρίως πολυβινυλοχλωριδίου (PVC) , και συχνά χρησιμοποιείται ως βάση σύγκρισης για άλλους πλαστικοποιητές. Οι ποσότητες των 25 έως 40% του συνολικού του βάρους του, που χρησιμοποιούνται με βάση τη ρητίνη και τις ιδιότητες της λαμβάνονται ως χαμηλή πτητικότητα, ευελιξία και άριστα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά . Διαθέτει δύο σημαντικά πλεονεκτήματα σε σχέση με τον φθαλικό διβουτυλεστέρα (DBP) : α) Μεταβλητότητα λιγότερο από το ένα εικοστό του DBP και β) Εξαιρετικά χαμηλή διαλυτότητα στο νερό.

Επίσης, έχει ποιοτικά καλές ηλεκτρικές ιδιότητες, που είναι απαραίτητες για την κατασκευή καλωδίων και θεωρείται μη τοξικός για όλες τις γενικές απαιτήσεις. Το ιξώδες δείχνει επίσης ένα συγκριτικά χαμηλό ποσοστό μεταβολής με τη θερμοκρασία, την πιο σημαντική ιδιότητα, όπου είναι η ευελιξία του πλαστικού (Buttrey,1950, Mellan,1963).

Ο φθαλικός δις(2-αιθυλοεξυλ)εστέρας (DEHP) παράγεται με αντίδραση του φθαλικού ανυδρίτη με τη 2-αιθυλοεξανόλη. Αυτός ο φθαλικός εστέρας αποτελεί το πλέον τυπικό παράδειγμα πλαστικοποιητή και πράγματι είναι ο πλαστικοποιητής που παράγεται και χρησιμοποιείται περισσότερο από κάθε άλλο .

Αναφέρεται ότι η ετήσια παγκόσμια παραγωγή DEHP φθάνει τα 4 εκατομμύρια τόννους. Στην Ευρώπη το 1997 παρήχθησαν περίπου 600.000 τόννοι, κόστους 800 EU/τόννο (Βαλαβανίδης,2006).

Ο φθαλικός δις(2-αιθυλ)εξυλεστέρας (DEHP) ενδέχεται να υπάρχει στα τρόφιμα, είτε λόγω μετανάστευσης από υλικά που έρχονται σε επαφή με τα τρόφιμα που περιέχουν DEHP ή λόγω της ευρείας παρουσίας του ως περιβαλλοντικός μολυσματικός παράγοντας που μπορεί να βρεθεί στον αέρα, το νερό, το έδαφος και τα τρόφιμα (EFSA, 2005).

1.6.1.1. Χρήσεις

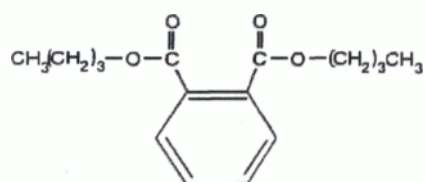
Ο φθαλικός δις(2-αιθυλ)εξυλεστέρας (DEHP) υπάρχει σε μεγάλο αριθμό τελικών προϊόντων μερικά από τα οποία είναι διαθέσιμα για χρήση από τους καταναλωτές. Η συντριπτική πλειονότητα της χρήσης φθαλικού δις(2-αιθυλεξυλ)εστέρα (DEHP), πάνω από το 80%, πηγάζει στη πλαστικοποίηση του PVC ή άλλων πολυμερών και ρητινών χλωριούχου πολυβινυλίου (EFSA,2005,OSHA,2011).

Ο φθαλικός δις(2-αιθυλ)εξυλεστέρας (DEHP) είναι ο περισσότερο χρησιμοποιούμενος φθαλικός εστέρας στην παραγωγή πολυμερών PVC για την κατασκευή φαρμακευτικών συσκευασιών (σωλήνες και σάκοι μετάγγισης αίματος) ,οικοδομικών υλικών (σωλήνες, μονώσεις καλωδίων και συρμάτων, ψευδοροφές, δάπεδα κ.α), ρουχισμού (υποδήματα, αδιάβροχα) και ειδών αυτοκινήτου (καλύμματα, τιμόνια, προφυλακτήρες κ.α). Επίσης, χρησιμοποιείται και σε μη πολυμερισμένα υλικά όπως είναι τα βερνίκια, οι μπογιές, οι κόλλες και τα μελάνια εκτύπωσης. Ο φθαλικός δις(2-αιθυλ)εξυλεστέρας (DEHP) συνολικά αντιστοιχεί στο 40-50% της παγκόσμιας παραγωγής των φθαλικών εστέρων (Φουντουλάκης, 2005,Βαλαβανίδης,2006).

Η μόλυνση των τροφίμων από φθαλικό δις(2-αιθυλ)εξυλεστέρα (DEHP) μπορεί να συμβεί κατά την επεξεργασία, το χειρισμό, τη μεταφορά και τη συσκευασία των τροφίμων και μέσω των " δευτερευόντων" αντικειμένων αποθήκευσης των τροφίμων. Κατά τη διάρκεια της μεταποίησης, των τροφίμων μπορεί να έχουν μολυνθεί από σωλήνες PVC και άλλη διαδικασία εξοπλισμού που περιέχει φθαλικό δις(2-αιθυλ)εξυλεστέρα (DEHP) . Για παράδειγμα, η μεταφορά του φθαλικού δις(2-αιθυλ)εξυλεστέρα (DEHP) μπορεί να γίνει από σωλήνες για το γάλα κατά τη διάρκεια διαφορετικών επιχειρήσεων σε γαλακτοκομεία. Ο φθαλικός δις(2-αιθυλ)εξυλεστέρας (DEHP) μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε λιπαντικά στη

βιομηχανία επεξεργασίας τροφίμων, π.χ. σε σφαγεία. Η μόλυνση των τροφίμων με φθαλικό δις(2-αιθυλ)εξυλεστέρα (DEHP) μπορεί να επέλθει μέσω πολυμερών και των συστατικών του μη πολυμερών υλικών συσκευασίας τροφίμων, για παράδειγμα, μελανιών εκτύπωσης που χρησιμοποιούνται για εύκαμπτες συσκευασίες τροφίμων, κόλλες που χρησιμοποιούνται για το χαρτί και τα πλαστικά, το αλουμίνιο, τα ελάσματα φύλλων χαρτιού και τη σφραγίδα κλεισίματος στις φιάλες (EFSA,2005).

1.6.2. Φθαλικός διβουτυλεστέρας (DBP)



Di-*n*-butyl phthalate (DBP)

Εικόνα 1.3 : Συντακτικός τύπος του φθαλικού διβουτυλεστέρα (DBP), (Leibowitz et al, 1995)

Ο φθαλικός διβουτυλεστέρας, ή (DBP), (Εικ.1.3) είναι ένας από τους κυριότερους πλαστικοποιητές που χρησιμοποιούνται σε βιομηχανίες πλαστικών και βερνικιών (λάκες). Πρόκειται για ένα σταθερό, ελαφρά γρήγορο εστέρα, ελαιώδες, άχρωμο υγρό με ελαφρά φρουτώδη οσμή. Είναι διαλυτός στους περισσότερους οργανικούς διαλύτες όπως το οινόπνευμα, ο αιθέρας και το βενζόλιο, ενώ σε συνδυασμό με το ρετσινόλαδο, χρησιμοποιείται στην κατασκευή τεχνητών δερμάτων (Buttrey, 1950, Mellan, 1963, Βικιπαίδεια, 2011). Αν και είναι πολύ σταθερός σε κανονικές θερμοκρασίες, αποσυντίθεται στο σημείο βρασμού του, όταν ο φθαλικός ανυδρίτης προέρχεται από τα προϊόντα αποσύνθεσης (Buttrey, 1950). Οι φυσικοχημικές ιδιότητες του φθαλικού διβουτυλεστέρα παρουσιάζονται στον πίνακα 1.2.

Πίνακας 1.2. Φυσικοχημικές ιδιότητες του φθαλικού διβουτυλεστέρα (DBP), (OSHA,1994)

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

Ο φθαλικός διβουτυλεστέρας, (DBP) είναι συμβατός με την οξική κυτταρίνη σε αναλογίες μέχρι 10% περίπου του βάρους της οξικής κυτταρίνης. Επίσης, είναι συμβατός σε όλες τις αναλογίες με τη νιτρική κυτταρίνη ,καθώς και σε υψηλότερες αναλογίες δίνει σκληρές εύκαμπτες μεμβράνες. Ο φθαλικός διβουτυλεστέρας, (DBP) , χρησιμοποιείται σε πλαστικά νιτροκυτταρίνης, βερνίκια νυχιών, εκρηκτικά, τσιμέντα, ρητίνες χύτευσης, χλωριωμένο καουτσούκ, άλεση χρωστικών ουσιών ως πρόσθετο σε κόλλες ή τυπογραφικά μελάνια και ως εντομοαπωθητικό. Είναι πολύτιμος ως πλαστικοποιητής βερνικιών, λόγω της καλής ισχύος του διαλύτη , για πολλές φυσικές και συνθετικές ρητίνες (π.χ. ρητίνες κουμαρόνης, ρητίνες βινυλίου). Είναι πιο ανθεκτικός στο νερό σε σχέση με τον φθαλικό διμεθυλεστέρα (DMP) και τον φθαλικό διαιθυλεστέρα (DEP) (Buttrey ,1950, Mellan,1963, Βικιπαίδεια, 2011).

Ο φθαλικός διβουτυλεστέρας, (DBP) είναι ένας εξαιρετικός πλαστικοποιητής για το μίγμα εστέρων κυτταρίνης, και ειδικά για την αιθυλική αλκοόλη και τη βενζυλοκυτταρίνη. Έχει υψηλό βαθμό ικανότητας συγκράτησης στην κυτταρίνη πλαστικών και είναι λιγότερο ευμετάβλητος από τον φθαλικό διμεθυλεστέρα (DMP) ή τον φθαλικό διαιθυλεστέρα (DEP) (Buttrey ,1950).

Ο φθαλικός διβουτυλεστέρας, (DBP) είναι ένας καλός πλαστικοποιητής για τη μορφοποίηση του πολυβινυλίου ,καθώς και έχει σημαντική εφαρμογή ως πλαστικοποιητής για το πολυβινυλοχλωρίδιο και οξικό πολυβινύλιο, όπου παράγει σκληρό, εύκαμπτο PVC και υλικά συμπολυμερούς PVA . Επίσης, χρησιμοποιείται ως πλαστικοποιητής για πολυμεθυλένιο και μεθακρυλικό πολυστερένιο και έχει ιδιαίτερη αξία στη διαμόρφωση των συνθέσεων αυτών των πολυμερών (Buttrey ,1950).

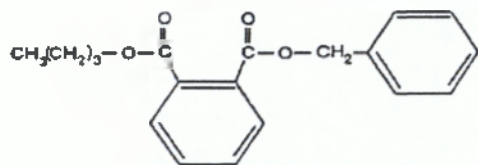
Ο φθαλικός διβουτυλεστέρας (DBP), μπορεί να περιέχεται στα τρόφιμα, είτε λόγω μετανάστευσης από υλικά που έρχονται σε επαφή με τα τρόφιμα ή που περιέχουν φθαλικό διβουτυλεστέρα (DBP), λόγω της ευρείας παρουσίας του ως περιβαλλοντικού μολυσματικού παράγοντα που μπορεί να βρεθεί στον αέρα, το νερό, το έδαφος και τα τρόφιμα (EFSA,2005).

1.6.2.1. Χρήσεις

Με βάση τα δεδομένα από τη βιομηχανία (1995), κατά μέσο όρο γύρω στο 76% της συνολικής παραγωγής φθαλικού διβουτυλεστέρα (DBP) χρησιμοποιείται ως πλαστικοποιητής σε πολυμερή, 14% σε κόλλες, 7% σε τυπογραφικές μελάνες και το υπόλοιπο 3% του φθαλικού διβουτυλεστέρα (DBP) χρησιμοποιείται σε διάφορες άλλες εφαρμογές . Ο φθαλικός διβουτυλεστέρας (DBP) χρησιμοποιείται κυρίως ως πλαστικοποιητής για νιτροκυτταρίνη, οξικό πολυβινύλιο, και πολυβινυλοχλωρίδιου. Ο φθαλικός διβουτυλεστέρας (DBP) έχει επίσης χρησιμοποιηθεί ως παράγοντας ρύθμισης για το μόλυβδο χρωστικές ουσίες χρωμικό, ως συγκεκριμένη πρόσθετη ύλη, ως εντομοαπωθητικό για τον εμποτισμό των ειδών ένδυσης, ως διαλύτης για τα αρωματικά έλαια, και ως σταθεροποιητής σε ρουκετών. Ο φθαλικός διβουτυλεστέρας (DBP) είναι πολύ διαδεδομένος στο περιβάλλον και έχει αναγνωριστεί σε χαμηλά επίπεδα στον αέρα, το νερό και στο έδαφος. Ως εκ τούτου, οι άνθρωποι μπορεί να εκτεθούν σε DBP από εισπνοή αέρα ή από την κατάποση νερού ή τροφίμων που περιέχουν DBP (OSHA,2011)

Ο φθαλικός διβουτυλεστέρας (DBP) υπάρχει σε μεγάλο αριθμό τελικών προϊόντων, μερικά από τα οποία είναι διαθέσιμα για χρήση από τους καταναλωτές. Μια σημαντική χρήση είναι προς το τυλίγμα των τροφίμων ή στο χώρο συσκευασίας (EFSA,2005).

1.6.3. Φθαλικός βενζυλοβουτυλεστέρας (BBP)



Benzyl butyl phthalate (BBP)

Εικόνα 1.4 : Συντακτικός τύπος του φθαλικού βενζυλοβουτυλεστέρα (BBP), (Leibowitz et al, 1995)

Ο φθαλικός βενζυλοβουτυλεστέρας ή (B.B.P) ,(Εικ.1.4) είναι ένα άχρωμο άοσμο υγρό, αδιάλυτο στο νερό, αλλά και αναμειγνύεται με όλους τους κοινούς διαλύτες. Ο φθαλικός βενζυλοβουτυλεστέρας είναι ένας εξαιρετικός πλαστικοποιητής για τη νιτρική κυτταρίνη, τους αιθέρες της κυτταρίνης, αλλά όχι για την οξική κυτταρίνη. Έχει αξία για το χλωριωμένο καουτσούκ. Είναι εξαιρετικά ελαφρά σταθερός, και είναι χρήσιμος για χαμηλής θερμοκρασίας εφαρμογή. Οι φυσικοχημικές ιδιότητες του φθαλικού βενζυλοβουτυλεστέρα παρουσιάζονται στον πίνακα 1.3.

Πίνακας 1.3. Φυσικοχημικές ιδιότητες του φθαλικού βενζυλοβουτυλεστέρα (BBP), (EFSA,2005).

Φυσικοχημικές ιδιότητες	
Εμφάνιση	διαυγές ελαιώδες υγρό
Οσμή	άοσμο υγρό
Ειδικό βάρος	1,123 g/mL
Μοριακός τύπος	(C ₄ H ₉ COO) C ₆ H ₄ (COOCH ₂ C ₆ H ₅)
Μοριακό βάρος	312,4
Σημείο τήξης	< -35 °C
Σημείο βρασμού	370 °C
Διαλυτότητα	ελαφρώς διαλυτό στο νερό

Ο φθαλικός βενζυλοβουτυλεστέρας (BBP) ,θεωρείται τοξική ουσία και χρησιμοποιείται συνήθως ως πλαστικοποιητής σε αφρούς βινυλίου , οι οποίοι χρησιμοποιούνται συχνά σε πλακίδια δαπέδου. Άλλες χρήσεις είναι σε μάντες μεταφοράς τροφίμων , τεχνητά δέρματα ,ηλεκτρικά καλώδια και είδη αυτοκινήτου (Βαλαβανίδης,2006,Βικιπαίδεια,2011).

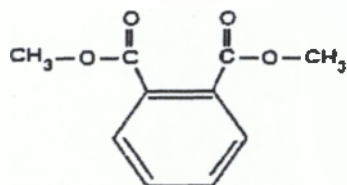
Ο φθαλικός βενζυλοβουτυλεστέρας (BBP) ,ταξινομείται ως τοξική ουσία από το Ευρωπαϊκό Γραφείο Χημικών (ΕΓΧ) και ως εκ τούτου η χρήση του έχει μειωθεί ραγδαία την τελευταία δεκαετία (Βικιπαίδεια,2011).

Ο φθαλικός βενζυλοβουτυλεστέρας (BBP) μπορεί να υπάρχει στα τρόφιμα, είτε λόγω μετανάστευσης από υλικά που έρχονται σε επαφή με τα τρόφιμα που περιέχουν φθαλικό βενζυλοβουτυλεστέρα (BBP), ή λόγω της ευρείας παρουσίας του ως περιβαλλοντικός μολυσματικός παράγοντας που μπορεί να βρεθεί στον αέρα, το νερό, το έδαφος και τα τρόφιμα (EFSA,2005).

1.6.3.1. Χρήσεις

Ο φθαλικός βενζυλοβουτυλεστέρας (BBP), υπάρχει σε μεγάλο αριθμό τελικών προϊόντων μερικά από τα οποία είναι διαθέσιμα για χρήση από τους καταναλωτές. Η συντριπτική πλειονότητα της χρήσης του φθαλικού βενζυλοβουτυλεστέρα (BBP) ,πάνω από το 90%, πηγαίνει στη πλαστικοποίηση του PVC ή άλλα πολυμερή. Το πλαστικοποιημένο πολυμερές υλικό του φθαλικού βενζυλοβουτυλεστέρα (BBP) έχει καταναλωτικές και βιομηχανικές χρήσεις, όπως στα δάπεδα, τα στεγανωτικά και τα χρώματα . Μια σχετικά μικρή αλλά σημαντική χρήση είναι προς το τύλιγμα των τροφίμων ή στο χώρο συσκευασίας. Ο φθαλικός βενζυλοβουτυλεστέρας (BBP) έχει επίσης αναφερθεί σε χαμηλές συγκεντρώσεις σε εξοπλισμό για παιδιά και τα παιδικά παιχνίδια. Ωστόσο, σε αυτά τα προϊόντα φθαλικού βενζυλοβουτυλεστέρα (BBP) ενδεχομένως να προκύπτει ως υποπροϊόν/ πρόσμειξη και δεν έχει προστεθεί σκοπίμως (OSHA,1994).

1.6.4. Φθαλικός διμεθυλεστέρας (DMP)



Dimethyl phthalate (DMP)

Εικόνα 1.5 : Συντακτικός τύπος του φθαλικού διμεθυλεστέρα (DMP) (Leibowitz et al, 1995)

Ο δι-μεθυλο φθαλικός εστέρας, που συνήθως αναφέρεται ως DMP (Εικ.1.5.) είναι ένας σταθερός εστέρας, που χρησιμοποιείται ευρέως τόσο στη Μεγάλη Βρετανία και τις ΗΠΑ. Είναι ένα άχρωμο ελαφρώς γρήγορο υγρό, με ελαφρά γλυκιά οσμή, διαλυτό σε όλους τους κοινούς οργανικούς διαλύτες, και διαλυτό στο νερό σε ποσοστό 0-4% στους 20°C. Οι φυσικοχημικές ιδιότητες του φθαλικού διμεθυλεστέρα παρουσιάζονται στον πίνακα 1.4.

Πίνακας 1.4. Φυσικοχημικές ιδιότητες του φθαλικού διμεθυλεστέρα (DMP), (OSHA,1994)

Φυσικοχημικές ιδιότητες	
Εμφάνιση	άχρωμο έως υποκίτρινο ελαιώδες υγρό
Οσμή	ελαφρώς αρωματική οσμή
Ειδικό βάρος	1,1905 g/mL
Μοριακός τύπος	C ₆ H ₄ (COOCH ₃) ₂
Μοριακό βάρος	194,19
Σημείο τήξης	0 – 2 ° C
Σημείο βρασμού	284 ° C
Διαλυτότητα	διαλυτό σε βενζόλιο, αιθέρα ,οινόπνευμα

Ο φθαλικός διμεθυλεστέρας (DMP) βρίσκει κύρια εφαρμογή σε συνθέσεις οξικής κυτταρίνης, στις οποίες συχνά ενσωματώνεται σε ποσότητες έως και 80% του βάρους της οξικής κυτταρίνης. Πάνω από το 40%, ωστόσο, τείνει να εξατμισθεί με ένα ανεπιθύμητο ρυθμό από το πλαστικό, αλλά σε αυτές τις υψηλότερες συγκεντρώσεις είναι πολύτιμο για το φύλλο οξικής κυτταρίνης το οποίο χρησιμοποιείται στην παραγωγή πολυστρωματικού γυαλιού ασφάλειας. Ο φθαλικός διμεθυλεστέρας (DMP) είναι συμβατός σε όλες τις αναλογίες με οξική κυτταρίνη, όπου χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με τον φθαλικό διαιθυλεστέρα (DEP), ως υγρό μεταφοράς θερμότητας καθώς και για την πλαστικοποίηση της οξικής κυτταρίνης σε ταινίες (films), βερνίκια, ακετόνη (ασετόν), διαφανές χαρτί, σκόνη χύτευσης και σύνθετους υαλοπίνακες (Buttrey,1950, Mellan,1963, Βικιπαίδεια,2011).

Επίσης, μπορεί να χρησιμοποιηθεί με μίγμα εστέρων κυτταρίνης και αιθυλική κυτταρίνη. Σε μικρότερο βαθμό χρησιμοποιείται με νιτρική κυτταρίνη, σε κινηματογραφικές ταινίες στις οποίες προσδίδει καλή πρόσφυση. Ο φθαλικός διμεθυλεστέρας (DMP), πλαστικοποιεί οξικό πολυβινύλιο και καουτσούκ, αλλά δεν χρησιμοποιείται συχνά με ρητίνες πολυβινυλίου, όπως είναι το πολυβινυλοχλωρίδιο.

Ο φθαλικός διμεθυλεστέρας αποτελεί συστατικό της επίστρωσης, συσκευασίας τροφίμων, καλλυντικών, λιπαντικών, διακοσμητικών υφασμάτων και άλλων προϊόντων (OSHA,1994).

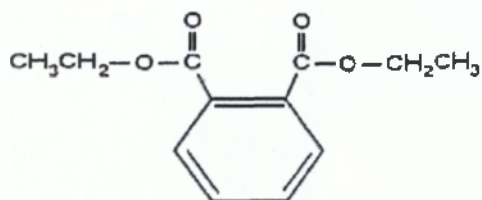
Θεωρείται μη τοξικός για όλες τις κανονικές απαιτήσεις, και χρησιμοποιείται ως εντομοαπωθητικό για τα κουνούπια, όταν έρχεται σε επαφή με το δέρμα (Buttrey,1950).

1.6.4.1. Χρήσεις

Ως ένας από τους φθαλικούς εστέρες, ο φθαλικός διμεθυλεστέρας (DMP) εφαρμόζεται συνήθως σε κυτταρίνη εστέρα που βασίζονται τα πλαστικά, όπως οξική κυτταρίνη και βουτυρικό οξύ. Ο φθαλικός διμεθυλεστέρας αποτελεί συστατικό της επίστρωσης, συσκευασίας τροφίμων, καλλυντικών, λιπαντικών, διακοσμητικών υφασμάτων και άλλων προϊόντων (Wu et al,2010).

Η έκθεση σε φθαλικό διμεθυλεστέρα μπορεί να συμβεί σε βιομηχανικές εγκαταστάσεις όπου παράγεται ή χρησιμοποιείται σε διάφορες εφαρμογές (OSHA,1994).

1.6.5. Φθαλικός διαιθυλεστέρας (DEP)



Diethyl phthalate (DEP)

Εικόνα 1.6: Συντακτικός τύπος του φθαλικού διαιθυλεστέρα (DEP) (Leibowitz et al, 1995)

Ο φθαλικός διαιθυλεστέρας (DEP), (Εικ.1.6.) είναι ένα άχρωμο, ελαιώδες υγρό με ελαφρά αρωματική οσμή και πικρή γεύση. Είναι αναμίξιμος με τους περισσότερους οργανικούς διαλύτες, αλλά μόνο εν μέρει αναμειγνύεται με υδρογονάνθρακες. Στην εμφάνιση και τη διαλυτότητα είναι παρόμοιος με τον φθαλικό διμεθυλεστέρα (DMP). Η διαλυτότητα του στο νερό είναι περίπου 0,1% στους 18 °C (Mellan,1963). Στον πίνακα 1.5 παρουσιάζονται οι φυσικοχημικές ιδιότητες του φθαλικού διαιθυλεστέρα .

Πίνακας 1.5. Φυσικοχημικές ιδιότητες του φθαλικού διαιθυλεστέρα (DEP), (OSHA,1994)

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

Ο φθαλικός διαιθυλεστέρας (DEP), είναι ένας καλός πλαστικοποιητής για την οξική κυτταρίνη, νιτρική κυτταρίνη, προπιονική, αιθυλική κυτταρίνη και βενζυλική κυτταρίνη (Buttrey,1950).

Ως πλαστικοποιητής για την οξική κυτταρίνη, ο φθαλικός διαιθυλεστέρας (DEP), χρησιμοποιείται σε μείγματα με φθαλικό διμεθυλεστέρα (DMP), όπου προσδίδει ελαστικότητα με επαρκή σκληρότητα και αντοχή στο νερό . Είναι λίγο πιο ανθεκτικός στο νερό σε σχέση με τον φθαλικό διμεθυλεστέρα (DMP) (Mellan,1963 ,Buttrey,1950).

Ο φθαλικός διαιθυλεστέρας (DEP), μπορεί να ενσωματωθεί στη νιτρική κυτταρίνη σε αναλογία μέχρι 75% του βάρους του σε νιτρική κυτταρίνη, δίνοντας σκληρές ταινίες που παρέχουν δυνατότητα μεγάλης επιμήκυνσης. Ο φθαλικός διαιθυλεστέρας (DEP), είναι πλαστικοποιητής για πολλές φυσικές ρητίνες, αλλά και για την κουμαρίνη και το χλωριούχο καουτσούκ (Buttrey,1950).

Επιπρόσθετα, ο φθαλικός διαιθυλεστέρας (DEP), είναι ένας διαλύτης για την παραγωγή οξικού πολυβινυλίου, αλλά δεν χρησιμοποιείται σε σημαντικό βαθμό σε άλλες ρητίνες βινυλίου, π.χ., πολυβινυλοχλωριδίου, παρά το γεγονός ότι τις πλαστικοποιεί . Ο φθαλικός διαιθυλεστέρας (DEP) θεωρείται μια μη τοξική ουσία. Επίσης, ο φθαλικός διαιθυλεστέρας (DEP), χρησιμοποιείται ως στερεωτικό και μέσο αραίωσης σε αιθέρια έλαια, σε ψεκασμούς με εντομοκτόνα και ως διαβρεκτικό για το άλεσμα στερεών χρωστικών ουσιών (Buttrey,1950, Mellan,1963).

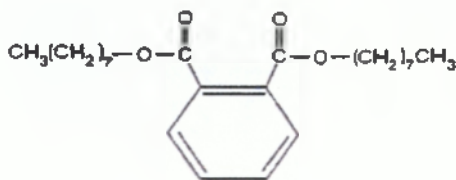
1.6.5.1. Χρήσεις

Ο φθαλικός διαιθυλεστέρας DEP χρησιμοποιείται ως πλαστικοποιητής για την κυτταρίνη ,πλαστικές μεμβράνες και φύλλα εστέρα καθώς και για καταναλωτικά αντικείμενα όπως οδοντόβουρτσες, εξαρτήματα αυτοκινήτων, λαβές εργαλείων , παιχνίδια και είδη ένδυσης (π.χ. σακάκια, αδιάβροχα, μπότες). Οφθαλικός διαιθυλεστέρας DEP αναφέρεται ως συστατικό σε 67 καλλυντικά σκευασμάτα σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από <0,1% σε 25-50%. Σε αυτά τα καλλυντικά περιλαμβάνονται παρασκευάσματα για το λουτρό (λάδια, δισκία, και άλατα), σκιές ματιών, κολόνιες, αρώματα και άλλα παρασκευάσματα αρωμάτων, σπρέι μαλλιών, βερνίκια και διαλυτικά νυχιών,σαπούνια μάνιου, απορρυπαντικά, λοσιόν για μετά το ξύρισμα και παρασκευάσματα για την περιποίηση του δέρματος. Επιπλέον, ο φθαλικός διαιθυλεστέρας DEP χρησιμοποιείται ως συστατικό σε σπρέι εντομοκτόνων, ως

παράγοντας εφαρμογής χρωστικών ουσιών, ως συστατικό σε επιστρώσεις ασπιρίνης, ως αραιωτικό σε οδοντιατρικά υλικά και κόλλες, σε πλαστικοποιητές, και σε λιπαντικά που χρησιμοποιούνται στην επιφάνεια των τροφίμων και των φαρμακευτικών συσκευασιών. (OSHA,1994).Επίσης, ο φθαλικός διαιθυλεστέρας (DEP) μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να μετουσιώσει την αιθυλική αλκοόλη (Leitz et al,2009).

Η έκθεση του ανθρώπου σε DEP μπορεί να προκύψει από την αναπνοή μολυσμένου αέρα, από κατανάλωση τροφίμων στα οποία έχει διυλιστεί φθαλικός διαιθυλεστέρας, από τα υλικά συσκευασίας, κατανάλωση μολυσμένων θαλασσινών, την κατάποση μολυσμένου νερού, είτε ως αποτέλεσμα της ιατρικής θεραπείας που περιλαμβάνουν τη χρήση των σωλήνων από PVC (π.χ. ασθενείς σε αιμοκάθαρση). Η χρήση του DEP σε καταναλωτικά προϊόντα, ωστόσο, είναι πιθανό να αποτελεί την κύρια πηγή έκθεσης του ανθρώπου. Η επαγγελματική έκθεση μπορεί να συμβεί σε βιομηχανικές εγκαταστάσεις, όπου ο DEP χρησιμοποιείται στην κατασκευή πλαστικών υλών ή καταναλωτικά προϊόντα (OSHA,1994).

1.6.6.Φθαλικός δι-*n*-οκτυλεστέρας



Di-*n*-octyl phthalate (DNOP)

Εικόνα 1.7: Συντακτικός τύπος του φθαλικού δι-*n*-οκτυλεστέρα (DNOP) (Leibowitz et al, 1995)

Ο φθαλικός δι-*n*-οκτυλεστέρας (DNOP), (Εικ.1.7.) είναι ένας σταθερός, με υψηλό σημείο ζέσεως πλαστικοποιητής, με ήπια οσμή και χαμηλή υδατοδιαλυτότητα, ο οποίος παράγεται από μία αλκοόλη οκτώ ανθράκων (C-8 αλκοόλη) που προέρχεται από λάδι καρύδας (Mellan,1963).

Ακόμη, παρουσιάζει αντίσταση στην υδρόλυση, σταθερότητα στο φως και τη θερμότητα. Είναι τελείως διαλυτός σε βενζίνη, ορυκτέλαια και ελάχιστα διαλυτός σε γλυκερίνη

και γλυκόλες (Mellan,1963). Στον πίνακα 1.6 παρουσιάζονται οι φυσικοχημικές ιδιότητες του φθαλικού δι-*n*-οκτυλεστέρα .

Πίνακας 1.6. Φυσικοχημικές ιδιότητες του φθαλικού δι-*n*-οκτυλεστέρα ,(OSHA, 1994)

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

Ο φθαλικός δι-*n*-οκτυλεστέρας με τη βοήθεια της θερμότητας, διαλύει ρητίνες βινυλίου, αιθυλοκυτταρίνη, οξική προπιονική και βουτυρική κυτταρίνη. Όταν χρησιμοποιείται ως πλαστικοποιητής για τη νιτρική κυτταρίνη παράγει ταινίες (films) με εξαιρετική ευελιξία και υψηλή αντοχή σε εφελκυσμό, καλή σταθερότητα στο φως και δεν επιδεινώνεται με το πέρασμα του χρόνου (γήρανση) (Buttrey,1950).

1.6.6.1.Χρήσεις

Ο φθαλικός δι-*n*-οκτυλεστέρας , λόγω της σταθερότητας του στη θερμότητα με το μίγμα εστέρων κυτταρίνης και αιθυλοκυτταρίνης, συνιστάται για χρήση σε εν θερμώ προστατευτικές επιστρώσεις. Η χρήση του με πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC), σε χλωριούχα / οξικά συμπολυμερή και ρητίνες βινυλίου γενικά, βρίσκει ευρεία εφαρμογή κατά τρόπο παρόμοιο με τον φθαλικό δι(2-αιθυλεξυλ) εστέρα.Ο φθαλικός δι-*n*-οκτυλεστέρας είναι ένας καλός πλαστικοποιητής για το συνθετικό ελαστικό (καουτσούκ). Επίσης, έχει καλές ηλεκτρικές ιδιότητες (Buttrey,1950). Η επαγγελματική έκθεση μπορεί να συμβεί στο χώρο εργασίας ,όπου αυτή η ένωση χρησιμοποιείται (OSHA,1994).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΙΣΧΥΟΥΣΑ ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ ΓΙΑ ΤΟΥΣ ΦΘΑΛΙΚΟΥΣ ΕΣΤΕΡΕΣ

2.1. Όρια φθαλικών εστέρων στα τρόφιμα

Η Επιτροπή των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων, προκειμένου να ενοποιήσει όλους τους κανονισμούς που ακολουθούσε κάθε κράτος, προέβη σε θέσπιση διατάξεων, με στόχο την εναρμόνιση των εθνικών νομοθεσιών, όσον αφορά τα πλαστικά υλικά και αντικείμενα που προορίζονται να έρθουν σε επαφή με τρόφιμα.

Η προσέγγιση η οποία είναι επίσημα αποδεκτή και ακολουθείται και από την Ευρωπαϊκή Αρχή για την Ασφάλεια Τροφίμων (EFSA) για τον ορισμό των ορίων ασφάλειας όσον αφορά στην περιεκτικότητα χημικών ουσιών, προερχόμενων από υλικά που προορίζονται για επαφή με τρόφιμα στην περίπτωση που έχει υπολογιστεί η Ανεκτή Ημερήσια Δόση (TDI) της υπό εξέταση ουσίας, έχει ως εξής :

Λαμβανόμενων υπόψη των συμβάσεων, ότι ο μέσος καταναλωτής έχει βάρος 60 Kg και ότι καταναλώνει 1Kg τροφίμου ημερησίως, εξάγεται ο παρακάτω τύπος, που εφαρμόζεται και για τους φθαλικούς εστέρες.

Όριο ασφάλειας της ουσίας στο τρόφιμο = $TDI (mg/Kg \text{ bw/day}) \times 60 \text{ Kg}$

Με βάση τον παραπάνω τύπο και τις ανεκτές ημερήσιες δόσεις για τους φθαλικούς εστέρες που έχουν αξιολογηθεί προκύπτει ο παρακάτω πίνακας:

Πίνακας 2.1. Ανεκτές ημερήσιες δόσεις για τους φθαλικούς εστέρες (Γ.Χ.Κ ,2009)

ΦΘΑΛΙΚΟΣ ΕΣΤΕΡΑΣ	ΑΝΕΚΤΗ ΗΜΕΡΗΣΙΑ ΔΟΣΗ mg/Kg bw/day	ΟΡΙΟ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΣΤΟ ΤΡΟΦΙΜΟ mg/Kg τροφίμου
ΦΘΑΛΙΚΟΣ ΔΙΣ(2- ΑΙΘΥΛΟΕΞΥΛ)ΕΣΤΕΡΑΣ DEHP	0,05	3,0
ΦΘΑΛΙΚΟΣ ΔΙΒΟΥΤΥΛΕΣΤΕΡΑΣ DBP	0,01	0,6
ΦΘΑΛΙΚΟΣ ΒΕΝΖΥΛΟΒΟΥΤΥΛΕΣΤΕΡΑΣ BBP	0,5	30
ΦΘΑΛΙΚΟΣ ΔΙΜΕΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ DMP	0,05	3,0
ΦΘΑΛΙΚΟΣ ΔΙΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ DEP	0	0
ΦΘΑΛΙΚΟΣ ΔΙ-n- ΟΚΤΥΛΕΣΤΕΡΑΣ DNOP	0,05	3,0

Μετά από μελέτες που πραγματοποιήθηκαν έχει διαπιστωθεί ότι υπάρχει σημαντική περιβαλλοντική επιβάρυνση από τους εξής φθαλικούς εστέρες : φθαλικό διβουτυλεστέρα (DBP) και φθαλικό δις(2-αιθυλοεξυλ)εστέρα (DEHP), γεγονός που σημαίνει ότι τα τρόφιμα επιβαρύνονται με φθαλικούς εστέρες και από άλλες πηγές . Η Ευρωπαϊκή επιτροπή ύστερα από διαβούλευση με την Ευρωπαϊκή Αρχή για την Ασφάλεια των Τροφίμων (EFSA) ,εξέδωσε την οδηγία 2007/19/EK για τον καθορισμό του καταλόγου των προσομοιωτών που πρέπει να χρησιμοποιούνται για τον έλεγχο της μετανάστευσης των συστατικών των υλικών και αντικειμένων από πλαστική ύλη που προορίζονται να έρθουν σε επαφή με τρόφιμα . Με βάση την οδηγία 2007/19/EK ,θεσμοθέτησε μειωμένα όρια ειδικής μετανάστευσης (κατά το 50%) για τους δύο εστέρες αυτούς, έτσι ώστε τελικά στο τρόφιμο να μη γίνεται συνολικά υπέρβαση

του αποδεκτού ορίου όπως προκύπτει από την ανεκτή ημερήσια δόση (EFSA Journal ,2005,Ευρωπαϊκή οδηγία 2007/19/ΕΚ).

Τα όρια ειδικής μετανάστευσης (μετανάστευση επιμέρους συστατικών), όπως προκύπτουν από την εν λόγω οδηγίααφορούν στα αποτελέσματα δοκιμών επί των υλικών επαναλαμβανόμενης χρήσης που προορίζονται για επαφή με τρόφιμα με ελεύθερους από φθαλικούς εστέρες προσομοιωτές τροφίμων ,παρουσιάζονται στον κατάλογο πρόσθετων ουσιών και είναι τα εξής :

Φθαλικός 2-Διαιθυλεξυλεστέρας (DEHP) : 1,5 mg/Kg τροφίμου

Φθαλικός Βενζυλοβουτυλεστέρας (BBP) : 30 mg/Kg τροφίμου

Φθαλικός Διβουτυλεστέρας (DBP) : 0,3 mg/Kg τροφίμου

Στην Ελληνική νομοθεσία υπάρχει στο άρθρο 26 του Κώδικα Τροφίμων και Ποτών που περιλαμβάνει και την κοινοτική νομοθεσία για τα υλικά που πρόκειται να έρθουν σε επαφή με τρόφιμα .

Γενικά, η μετανάστευση διαφόρων ουσιών από τα μέσα συσκευασίας των τροφίμων είναι χαμηλή. Ακόμη, τα καινούργια υλικά συσκευασίας υποβάλλονται υποχρεωτικά από τις βιομηχανίες που τα παράγουν σε πολλές τοξικολογικές μελέτες πριν επιτραπεί η χρήση τους. Ωστόσο επειδή ο έλεγχος για την ύπαρξη απαγορευμένων ουσιών και την υπέρβαση των ορίων ειδικής μετανάστευσης και ανώτερης επιτρεπόμενης συγκέντρωσης είναι πολύ δύσκολος και επομένως ελλιπής ο κίνδυνος καμιά φορά για τον καταναλωτή λόγω μετανάστευσης είναι υπαρκτός ιδίως προκειμένου για πλαστικά μέσα συσκευασίας. Ο κίνδυνος αυτός μπορεί να περιοριστεί με δύο τρόπους :

α) Χρησιμοποιώντας υλικό συσκευασίας γνωστής προέλευσης, καλής ποιότητας και καλά πολυμερισμένο που να είναι σύμφωνο με τις προδιαγραφές .

β) Χρησιμοποιώντας υλικό συσκευασίας κατάλληλο για τον τύπο του τροφίμου που πρόκειται να συσκευαστεί π.χ. όχι πολυαιθυλένιο για συσκευασία τροφίμων υψηλής λιποπεριεκτικότητας)(Παπαβέργου,2011).

2.2. Φθαλικοί εστέρες από μετανάστευση στα αλκοολούχα ποτά

Η μετανάστευση των χημικών ουσιών (π.χ. φθαλικών εστέρων) δεν μπορεί να αποφευχθεί ,αλλά μπορεί να περιοριστεί , για αυτό και η νομοθεσία θέτει όρια μετανάστευσης των φθαλικών εστέρων ,ανάλογα με την τοξικότητά τους (Ψάλτη,2008).

Τα όρια που αναφέρονται παραπάνω εκφρασμένα σε mg/Kg τροφίμου αντιστοιχούν αριθμητικά στις ίδιες τιμές εκφρασμένες σε mg/L ποτού. Αυτό προκύπτει από την παράγραφο 1 του παραρτήματος 1 (Γενικές διατάξεις) του άρθρου 26 του Κώδικα Τροφίμων και Ποτών (Κ.Τ.Π), όπου προβλέπεται ότι το ειδικό βάρος όλων των προσομοιωτών θα πρέπει να θεωρείταισυμβατικά ίσο προς ένα. Εξάλλου, κατά κανόνα τα όρια συγκέντρωσης ουσιών που προβλέπονται από τη νομοθεσία εκφράζονται κατ' όγκο ,όταν το τρόφιμο βρίσκεταισε υγρή κατάσταση.

Επίσης, σε περίπτωση που το υπό εξέταση δείγμα δεν αφορά έτοιμο προς κατανάλωση αλκοολούχο ποτό ,αλλά προϊόν , το οποίο θα υποστεί αραίωση για να παρασκευαστεί αλκοολούχο ποτό όπως π.χ. αιθυλική αλκοόλη ποτοποιίας ή προϊόν απόσταξης γεωργικής προέλευσης ή απόσταγμα κ.λ.π., τότε ,προκειμένου να γίνει η γνωμάτευση, η συγκέντρωση των φθαλικών εστέρων ανάγεται στην συγκέντρωση στο αλκοολούχο ποτό (λαμβανομένου υπ' όψιν του εκάστοτε αλκοολικού τίτλου), που θα παρασκευαστεί από αυτό το προϊόν ,υπό την προϋπόθεση της υπό τον έλεγχο της Χημικής Υπηρεσίας παρασκευής του εν λόγω ποτού. Σε άλλη περίπτωση ανάγεται στη συγκέντρωση σε αλκοολούχο ποτό ,αλκοολικού τίτλου 40% vol.

Η συγκέντρωση θα εκφράζεταιμε ακρίβεια που εξαρτάται από το ισχύον όριοανά φθαλικό εστέρα ,σύμφωνα με τον ακόλουθο πίνακα :

Πίνακας 2.2.Όρια συγκέντρωσης φθαλικών εστέρων στα τρόφιμα και ποτά (Γ.Χ.Κ ,2009)

ΦΘΑΛΙΚΟΣ ΕΣΤΕΡΑΣ	ΟΡΙΟ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΣΤΟ ΤΡΟΦΙΜΟ (mg/lτροφίμου)	ΑΚΡΙΒΕΙΑ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ (mg/l)
Φθαλικός Δις(2-Αιθυλοεξυλ) Εστέρας Dehr	3	0,1
Φθαλικός Διβουτυλεστέρας Dbr	0,3	0,01
Φθαλικός Βενζυλοβουτυλεστέρας Bbr	30	1
Φθαλικός Διμεθυλεστέρας Dmr	3	0,1
Φθαλικός Διαιθυλεστέρας Der	0	0
Φθαλικός Δι-η-οκτυλεστέρας Dpor	3	0,1

2.3. Νομοθεσία για τα αλκοολούχα ποτά

Σύμφωνα με την ισχύουσα νομοθεσία τα αλκοολούχα ποτά υπάγονται στον Κανονισμό 110/2008 του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου, ο οποίος θεσπίζει καθορισμένα κριτήρια για τον ορισμό, την περιγραφή, την παρουσίαση, την επισήμανση και την προστασία των γεωγραφικών ενδείξεων των αλκοολούχων ποτών. Τα αλκοολούχα ποτά ταξινομούνται στις εξής κατηγορίες :

A) Απόσταγμα στεμφύλων σταφυλής

Το απόσταγμα στεμφύλων σταφυλής είναι το αλκοολούχο ποτό που λαμβάνεται με απόσταξη μετά από αλκοολική ζύμωση στεμφύλων σταφυλής , είτε απευθείας με υδρατμούς είτε μετά από προσθήκη νερού, στα οποία μπορεί να προστεθεί οινολάσπη σε αναλογία που δεν υπερβαίνει τα 25 χιλιόγραμμα οινολάσπης ανά 100 χιλιόγραμμα χρησιμοποιηθέντων στεμφύλων σταφυλής και με χαρακτηριστικά του αποστάγματος που καθορίζονται από τις κοινοτικές διατάξεις . Η απόσταξη γίνεται με τα στέμφυλα μέσα στον άμβυκα, σε λιγότερο από 86% vol και στον ίδιο αλκοολικό βαθμό επιτρέπεται και η επαναπόσταξη.

Η ποσότητα της προερχόμενης από την οινολάσπη αλκοόλης δεν μπορεί να υπερβαίνει το 35% της συνολικής ποσότητας αλκοόλης που περιέχει το τελικό προϊόν.

Το απόσταγμα στεμφύλων σταφυλής έχει περιεκτικότητα σε πτητικές ουσίες μεγαλύτερη ή ίση με 140 gr/100lt αλκοόλης 100% vol και μέγιστη περιεκτικότητα σε μεθανόλη 1000 gr/100lt αλκοόλης 100% vol. Ο ελάχιστος κατ' όγκο αλκοολικός του τίτλος είναι 37%.

Επίσης, σε ένα απόσταγμα στεμφύλων σταφυλής δεν μπορεί να προστίθεται άρωμα (αυτό δεν εμποδίζει τις παραδοσιακές μεθόδους παραγωγής), καθώς και να προστίθεται σε αυτό αλκοόλη αραιωμένη ή μη. Μπορεί να περιέχει μόνο πρόσθετο καραμελόχρωμα ως μέσο προσαρμογής του χρώματος.

Στην κατηγορία των αποσταγμάτων στεμφύλων σταφυλής ανήκουν το τσίπουρο και η τσικουδιά .

B) Αποσταγμένο anis

Αποσταγμένο anis είναι το είναι το αλκοολούχο ποτό με άνισο, το χαρακτηριστικό του οποίου προέρχεται αποκλειστικά από άνισο (κοινώς γλυκάνισο), (*Pimpinella anisum L*) ή και αστεροειδή άνισο (*Illicium verum Hook f*) ή και μάραθο (*Foeniculum vulgare Mill*) το οποίο περιέχει αλκοόλη που αποστάχθηκε παρουσία των σπόρων άνισου, αστεροειδή άνισου ή και μάραθου. Στην περίπτωση γεωγραφικών ενδείξεων ,περιέχει σπόρους μαστίχας και άλλων αρωματικών σπόρων ,φυτών ή φρούτων, υπό την προϋπόθεση ότι η εν λόγω αλκοόλη αποτελεί τουλάχιστον το 20% του αλκοολικού τίτλου του αποσταγμένου anis. Ο ελάχιστος αλκοολικός βαθμός του αποσταγμένου anis είναι 35%.

Για την παρασκευή του αποσταγμένου anis επιτρέπεται να χρησιμοποιούνται μόνο φυσικές αρτυματικές ουσίες και αρτυματικά παρασκευάσματα, όπως ορίζονται στο άρθρο 1 παράγραφος της οδηγίας 88/388/ΕΟΚ .

Στην κατηγορία του αποσταγμένου Anis ανήκει το ούζο.

Σύμφωνα με τον κανονισμό με αριθμό 110/2008 του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου « σχετικά με τον ορισμό, την περιγραφή, την παρουσίαση, την επισήμανση και την προστασία των γεωγραφικών ενδείξεων των αλκοολούχων ποτών στην κατηγορία απόσταγμα στεμφύλων σταφυλής εκτός από τις επωνυμίες Τσίπουρο και Τσικουδιά ανήκουν οι εξής: Τσίπουρο Μακεδονίας, Τσίπουρο Θεσσαλίας, Τσίπουρο Τυρνάβου και Τσικουδιά Κρήτης.

Στην κατηγορία αποσταγμένο Anis εκτός από την επωνυμία Ούζο ανήκουν και οι επωνυμίες Ούζο Μυτιλήνης , Ούζο Πλωμαρίου , Ούζο Καλαμάτας ,Ούζο Μακεδονίας και Ούζο Θράκη

2.4. Νομοθεσία για την αιθυλική αλκοόλη

Σύμφωνα με το άρθρο 3 του νόμου 2969 για την αιθυλική αλκοόλη και τα αλκοολούχα ποτά, αιθυλική αλκοόλη γεωργικής (ουδέτερη αλκοόλη) ονομάζεται η αλκοόλη η οποία λαμβάνεται με απόσταξη ή με ώσμωση, ύστερα από αλκοολική ζύμωση ζαχαρούχων και αμυλούχων γεωργικών προϊόντων. Η αλκοόλη αυτή παράγεται από οινοπνευματοποιεία Β' κατηγορίας και ανταποκρίνεται στα χαρακτηριστικά που καθορίζονται από τις κοινοτικές διατάξεις. Όπου στη νομοθεσία αναφέρονται οι όροι « καθαρή αιθυλική αλκοόλη » ή « καθαρό οινόπνευμα » νοείται η ουδέτερη αιθυλική αλκοόλη γεωργικής προέλευσης.

Με τον όρο καθαρό οινόπνευμα προς εμφιάλωση νοείται η αιθυλική αλκοόλη γεωργικής προέλευσης αλκοολικού τίτλου 95% vol η οποία έχει τα χαρακτηριστικά της ουδέτερης αιθυλικής αλκοόλης γεωργικής προέλευσης.

Η αιθυλική αλκοόλη γεωργικής προέλευσης έχει τις ακόλουθες ιδιότητες:

α) οργανοληπτικά χαρακτηριστικά : καμία ανιχνεύσιμη γεύση προς την πρώτη ύλη

β) ελάχιστος κατ' όγκο αλκοολικός τίτλος : 96 % vol

γ) μέγιστες τιμές σε υπολειμματικά στοιχεία:

- i. ολική οξύτητα, εκφρασμένη σε γραμμάρια οξικού οξέος ανά εκατόλιτρο αλκοόλης 100% vol .: 1,5
- ii. εστέρες, εκφρασμένοι σε γραμμάρια οξικού αιθυλεστέρα ανά εκατόλιτρο αλκοόλης 100% vol.: 1,3
- iii. αλδεύδες, εκφρασμένες σε γραμμάρια ακεταλδεύδης ανά εκατόλιτρο αλκοόλης 100%.: 0,5
- iv. ανώτερες αλκοόλες, εκφρασμένες σε γραμμάρια 2-μεθυλο-προπανόλης-1 ανα εκατόλιτρο αλκοόλης 100% vol.: 0,5
- v. μεθανόλη, εκφρασμένη σε γραμμάρια ανα εκατόλιτρο αλκοόλης 100% vol.: 30 από 50
- vi. στερεό υπόλειμμα, εκφρασμένο σε γραμμάρια ανά εκατόλιτρο αλκοόλης 100% vol.:1,5
- vii. πτητικές αζωτούχες βάσεις, εκφρασμένες σε γραμμάρια αζώτου ανά εκατόλιτρο αλκοόλης 100% vol.:0,1
- viii. φουρφουράλη: μη ανιχνεύσιμη

Επιπλέον, η αιθυλική αλκοόλη που χρησιμοποιείται για την παραγωγή αλκοολούχων ποτών θα πρέπει να είναι αποκλειστικά γεωργικής προέλευσης, ώστε να ικανοποιούνται οι προσδοκίες των καταναλωτών και να τηρούνται οι παραδοσιακές πρακτικές .

2.4.1. Νομοθεσία για τη μετουσίωση της αιθυλικής αλκοόλης

Σύμφωνα με την ισχύουσα νομοθεσία (απόφαση υπ' αριθμόν 3006682/1105/0029 ΦΕΚ 528/ Β' / 27- 4 -2010) ο φθαλικός δαιθυλεστέρας (DEP) χρησιμοποιείται ως μετουσιωτική ύλη για τη μετουσίωση της ουδέτερης αιθυλικής αλκοόλης γεωργικής προέλευσης . Στο παράρτημα Ι της παρούσας απόφασης όπου δίνεται το είδος και το ποσοστό των μετουσιωτικών υλών που χρησιμοποιούνται για την μετουσίωση της αιθυλικής αλκοόλης (γεωργικής προέλευσης (ουδέτερης) ως και συνθετικής που προορίζεται για την παρασκευή αρωμάτων και καλλυντικών), ο φθαλικός δαιθυλεστέρας (DEP) επιτρέπεται να χρησιμοποιείται ως μετουσιωτική ύλη σε ποσοστό 0,2 gr/λίτρο ένυδρου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Υλικά και Μέθοδοι

3.1. Θεωρία υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης – HPLC

Με την τεχνική της HPLC επιτυγχάνουμε το διαχωρισμό των συστατικών ενός υγρού μίγματος, περνώντας το μέσα από μια χρωματογραφική στήλη, με τη βοήθεια αντλιών υψηλής πίεσης. Στην HPLC διακρίνουμε δυο φάσεις α) Τη στατική φάση, που αποτελείται από στερεό πορώδες υλικό, ή υγρό καθηλωμένο σε στερεό υπόστρωμα πολύ μικρής διαμέτρου, που βρίσκεται μέσα στη στήλη. β) Την κινητή φάση που είναι ένας διαλύτης, ή μίγμα διαλυτών. Οι παράμετροι για την επιλογή των κατάλληλων διαλυτών είναι η πολικότητά τους και η εκλεκτικότητα. Η επιλογή της κινητής φάσης γίνεται έτσι ώστε να διαφέρει η πολικότητά της από αυτή της στατικής φάσης ώστε να υπάρχει ικανοποιητικός διαχωρισμός στα συστατικά του δείγματος που αναλύεται. Η διαβίβαση της υγρής κινητής φάσης μέσα από τη στατική, πραγματοποιείται με τη βοήθεια αντλιών υψηλής πίεσης και έτσι επιτυγχάνονται δύσκολοι διαχωρισμοί μέσα σε λίγα λεπτά (<http://petrotech.teikav.edu.gr>).

Η μεγαλύτερη απόδοση στην υγρή χρωματογραφία επιτυγχάνεται με χαμηλές ταχύτητες ροής, που συνεπάγονται μεγάλη διάρκεια διαχωρισμού, με την εφαρμογή υψηλής πίεσης και τη χρήση μικρότερων σωματιδίων σαν υλικών πλήρωσης της στήλης.

Με την υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC), είναι δυνατός ο διαχωρισμός και ο ποσοτικός προσδιορισμός πολικών, μη πτητικών ή θερμοευαίσθητων ενώσεων οι οποίες δεν μπορούν να αναλυθούν απευθείας με την αέρια χρωματογραφία. Η υγρή χρωματογραφία είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για δείγματα με μεγάλα μόρια ή ιονισμένα σωματίδια με χαμηλές τάσεις ατμών, και για θερμικά ασταθείς ενώσεις που δε μπορούν να εξαερωθούν χωρίς να διασπαστούν. Σε αντίθεση με την αέρια χρωματογραφία, χρησιμοποιείται για το διαχωρισμό μιγμάτων ουσιών μεγάλου μοριακού βάρους και πολικότητας, προσδιορίζοντας σε ιόντα ποσότητες της τάξης του ppb. Η μέθοδος HPLC έχει πολύ μεγάλη εφαρμογή στην ανάλυση βιολογικών και φαρμακευτικών μιγμάτων καθώς και των μεταβολιτών τους. Στην ποσοτική ανάλυση χρησιμοποιούνται οι ίδιες τεχνικές με την αέρια χρωματογραφία (<http://medlab.cs.uoi.gr>).

3.2. Μέρη συστήματος HPLC

Ένα σύστημα HPLC αποτελείται από τα εξής τμήματα: 1) το σύστημα αντλίας (pump), 2) το σύστημα αυτόματου δειγματολήπτη, 3) θερμοστατούμενο φούρνο στηλών με στήλη και προστήλη (column και precolumn), 4) ανιχνευτές (π.χ συστοιχίας διόδων (DAD)) και 5) σύστημα ηλεκτρονικού υπολογιστή με κατάλληλο πρόγραμμα συλλογής, επεξεργασίας, αποθήκευσης και εκτύπωσης των δεδομένων (<http://petrotech.teikav.edu.gr>).

3.2.1. Σύστημα αντλίας

Το σύστημα αντλίας περιλαμβάνει το δοχείο του διαλύτη, τα διάφορα φίλτρα και τις διατάξεις πίεσης και ροής. Το δοχείο του διαλύτη είναι συνήθως γυάλινη φιάλη για την ισοκρατική έκλυση (isocratic), ή φιάλες μέχρι τέσσερις στη βαθμωτή έκλυση (gradient) όπου τοποθετούνται οι διαλύτες και απαερώνονται. Η απαέρωση είναι απαραίτητη προκειμένου να φύγουν όλα τα διαλυμένα αέρια και κυρίως το οξυγόνο, που δημιουργούν φυσαλίδες στην κυψελίδα και μη σταθερή πίεση στο κύκλωμα ροής. Η απαέρωση γίνεται με διαβίβαση ηλίου στο χώρο των διαλυτών ή περνώντας τους μέσα από συσκευή με ειδικές μεμβράνες που κατακρατούν όλα τα διαλυμένα αέρια, ή και με υπερήχους. Με την αντλία υψηλής πίεσης αφήνουμε να περάσει το σύστημα των διαλυτών μέσα από τη στήλη, που παρασύρει το δείγμα και διαχωρίζει τα διάφορα συστατικά του, ανάλογα με την πολικότητά τους και σε σχέση με το εκλουστικό σύστημα. Οι δυο εφαρμοζόμενες τεχνικές ανάλυσης είναι η ισοκρατική έκλυση (isocratic elution) στην οποία η κινητή φάση έχει σταθερή σύσταση καθ' όλη την ανάλυση και η βαθμωτή έκλυση (gradient elution) στην οποία η κινητή φάση μεταβάλλεται βαθμιαία, ή κατά τακτά χρονικά διαστήματα με βάση προγραμματισμό. Με την ισοκρατική έκλυση, όταν το δείγμα περιέχει πολλά συστατικά είναι δύσκολο να διαχωριστεί, ενώ παράλληλα τα συστατικά του δείγματος που συγκρατούνται ισχυρά από τη στήλη, εκλούνται πολύ αργά με αποτέλεσμα τη διεύρυνση των χρωματογραφικών κορυφών τους. Με τη βαθμωτή έκλυση γίνεται ανάμειξη ενός ασθενούς με έναν ισχυρό διαλύτη σε ποσοστά που μπορεί να μεταβάλλονται με το χρόνο, με την περιεκτικότητα του ισχυρού διαλύτη διαρκώς αυξανόμενη. Έτσι διαχωρίζονται στην αρχή οι ουσίες που έχουν μικρό χρόνο συγκράτησης στη στήλη και με την αύξηση της ισχύος εκλούνται καλύτερα και όσες συγκρατούνται για περισσότερο χρόνο (<http://petrotech.teikav.edu.gr>).

3.2.2. Σύστημα αυτόματου δειγματολήπτη

Η εισαγωγή του υγρού δείγματος γίνεται με μικροσύριγγα κατευθείαν στη στήλη, ή συνήθως διαμέσου βαλβίδας εισαγωγής υψηλής πίεσης με βρόγχο. Η ποσότητα του δείγματος κυμαίνεται συνήθως από 5 - 25 μl. Το μεγάλο πλεονέκτημα αυτών των βαλβίδων είναι ότι δε διακόπτουμε τη ροή του εκλουστικού και εργαζόμαστε σε υψηλές πιέσεις. Σήμερα υπάρχουν βαλβίδες εισαγωγής που μας επιτρέπουν να εισάγουμε διαφορετικούς όγκους στην αναλυτική στήλη (<http://petrotech.teikav.edu.gr>).

3.2.3. Στήλες – προστήλες

α) Στήλες (columns): Οι κυρίως στήλες ή απλά στήλες HPLC είναι κυλινδρικές από ανοξείδωτο μέταλλο, ή πλαστικό κατάλληλο, ώστε να αντέχουν στις μεγάλες πιέσεις που εξασκούν επάνω τους οι αντλίες. Οι διαστάσεις τους είναι 10 - 50 cm και η διάμετρος τους 1 – 5 mm. Αγοράζονται έτοιμες από τις κατασκευάστριες εταιρίες. Το εσωτερικό τους πληρείται με λεπτόκοκκο αδρανές υλικό που οι πόροι του καλύπτονται με την υγρή στατική φάση. Η διαχωριστική ικανότητα μιας στήλης μπορεί να βελτιωθεί μεταβάλλοντας το μήκος της στήλης, ή μεταβάλλοντάς τη διάμετρο των κόκκων του υλικού πλήρωσης, ή αυξομειώνοντας την ταχύτητα της κινητής φάσης. Οι στήλες πληρούνται γενικά με τρεις τύπους σωματιδίων (πληρωτικών υλικών)

- 1) Τα μικροπορώδη σωματίδια με διάμετρο πόρου 5-10μm και τα οποία επιτρέπουν τη διόδο μόνο μικρού μεγέθους συστατικών.
- 2) Τα μακροπορώδη σωματίδια που εκτός από μικρούς μοριακούς πόρους διαθέτουν και μεγάλους πόρους διαμέτρου > 60μm που επιτρέπουν τη διόδο τόσο των μικρών όσο και των μεγάλων συστατικών.
- 3) Τα υμενοειδή σωματίδια διαμέτρου 35-45μm, τα οποία διαθέτουν ένα αδρανή πυρήνα καλυμμένο από ένα υμένα υγρής στατικής φάσης και επιτυγχάνεται υψηλή διαχωριστικότητα για μικρούς όγκους δείγματος.

Επίσης, η κύρια στήλη υγρής χρωματογραφίας είναι κατάλληλη για τον διαχωρισμό των φθαλικών εστέρων, ώστε η διαχωριστική ικανότητα (resolution) των συστατικών να είναι τουλάχιστον 1,3 και ο συντελεστής συμμετρίας των κορυφών να είναι μεταξύ 0,5 και 1,8. (<http://petrotech.teikav.edu.gr>).

β) Προστήλες (guard columns) : Οι προστήλες χρησιμοποιούνται για να προστατεύσουν τις στήλες που κοστίζουν ακριβά και έχουν περιορισμένο χρόνο ζωής. Οι στήλες αυτές που είναι αρκετά μικρότερες από τις κύριες στήλες τοποθετούνται μετά τη βαλβίδα εισαγωγής του δείγματος και πριν από την κύρια στήλη. Έτσι προφυλάσσεται η κύρια στήλη από ανεπιθύμητες παρεμποδίσεις και προσμίξεις με αποτέλεσμα να έχουμε καλύτερη επαναληψιμότητα. Οι προστήλες μπορούν να αντικατασταθούν σήμερα και με φίλτρα που τοποθετούνται στην ίδια θέση. Το υλικό πλήρωσης τους στις περισσότερες περιπτώσεις είναι ίδιο με το υλικό πλήρωσης της κύριας στήλης, με μόνη ίσως διαφορά το μέγεθος των κόκκων, μπορεί όμως και να είναι και διαφορετικό. Οι προστήλες έχουν ορισμένη χωρητικότητα, δηλαδή σημείο κορεσμού, που το αντιλαμβανόμαστε από την αντίστροφη πίεση που δημιουργείται και από την κακή επαναληψιμότητα των αποτελεσμάτων των αναλύσεων. (<http://petrotech.teikav.edu.gr>).

3.2.4. Ανιχνευτής συστοιχίας διόδων (DAD)

Με τον ανιχνευτή σειράς φωτοδιοδίων (photodiode array) διέρχεται πολυχρωματική ακτινοβολία από την κυψελίδα του ανιχνευτή, η προκύπτουσα ακτινοβολία διαθλάται και στη συνέχεια προσπίπτει σε σειρά φωτοδιοδών. Κάθε μία φωτοδίοδος δέχεται μία διαφορετική δέσμη με μικρό εύρος μήκους κύματος. Όλη η σειρά των διοδών «σαρώνεται» πολλές φορές το δευτερόλεπτο από έναν μικροεπεξεργαστή και το φάσμα που προκύπτει προβάλλεται σε οθόνη και ταυτόχρονα αποθηκεύεται στη μνήμη ηλεκτρονικού υπολογιστή για μετέπειτα εκτύπωση σε καταγραφικό. Ο υπολογιστής επιτρέπει την ταυτοποίηση της ουσίας συγκρίνοντας το φάσμα της με τα φάσματα που διαθέτει σε ειδικά αρχεία-βιβλιοθήκη. Η ανίχνευση μπορεί να γίνει σε ένα ή περισσότερα μήκη κύματος ταυτόχρονα, ενώ η καθαρότητα μιας χρωματογραφικής κορυφής, δηλαδή το κατά πόσον πρόκειται για μία ουσία ή όχι, μπορεί να ελεγχθεί από τους λόγους των απορροφήσεων σε επιλεγμένα μήκη κύματος (πχ. 254nm και 280nm). (<http://petrotech.teikav.edu.gr>).

3.3 Προκατεργασία δείγματος

Στην HPLC και τη GC χρωματογραφία με δεδομένο ότι ανιχνεύουμε και προσδιορίζουμε μικρές συγκεντρώσεις οφείλουμε μερικές φορές να προκατεργαζόμαστε το δείγμα, έτσι ώστε να το προσυγκεντρώσουμε και να το απαλλάξουμε από τις πιθανές παρεμποδίσεις, όπως

αιωρούμενα συστατικά και χημικές παρεμποδίσεις. Με τον τρόπο αυτό πετυχαίνουμε μεγάλη ευαισθησία, εκλεκτικότητα ακρίβεια και επαναληψιμότητα. Μια τέτοια τεχνική, που εφαρμόζεται ευρέως σήμερα είναι αυτή της εκχύλισης υγρού – υγρού δηλ. κάνουμε εκχύλιση του υγρού δείγματος με κατάλληλο οργανικό διαλύτη στον οποίο η προς ανάλυση ουσία διαλύεται/ αναμιγνύεται ευκολότερα από ότι στο υγρό δείγμα . Στη συνέχεια χρησιμοποιούμε το εκχύλισμα για περαιτέρω ανάλυση.

3.4. Μέθοδος προσδιορισμού φθαλικών εστέρων σε αλκοολούχα ποτά και οινόπνευμα με υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC)

3.4.1 Σκοπός και πεδίο εφαρμογής

Στην παρούσα μέθοδο περιγράφεται η διαδικασία ποσοτικού προσδιορισμού έξι φθαλικών εστέρων με την τεχνική της υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης (HPLC) σε οινόπνευμα και αλκοολούχα ποτά (π .χ . τσίπουρο, τσικουδιά και ούζο) .

Οι φθαλικοί εστέρες που προσδιορίζονται με τη συγκεκριμένη μέθοδο είναι οι ακόλουθοι : φθαλικός δις(2-αιθυλ)εξυλεστέρας (DEHP), φθαλικός διαιθυλεστέρας (DEP), φθαλικός διμεθυλεστέρας (DMP), φθαλικός βενζυλοβουτυλεστέρας (BBP), φθαλικός διβουτυλεστέρας (DBP) και φθαλικός δι-n-οκτυλεστέρας (DNOP).

Η μέθοδος είναι κατάλληλη για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας αλκοόλης και αλκοολούχων ποτών στους προαναφερθέντες φθαλικούς εστέρες σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες των 0,6 mg/L (όριο ποσοτικοποίησης) και βασίζεται σε εργασία των Leibowitz et al., η οποία δημοσιεύτηκε στο J. AOAC Intto 1995.

Με κριτήριο την καλύτερη δυνατή ακρίβεια στην ανάλυση των συνήθως εξεταζόμενων, από το εργαστήριο, δειγμάτων επιλέχθηκαν ως όρια της γραμμικότητας το 0,6 mg/L (όριο ποσοτικοποίησης) και το 10 mg/L . Για δείγματα που η συγκέντρωση μιας από τις αναλυόμενες ουσίες υπερβαίνει τα 10 mg/L γίνεται αραιώση με διάλυμα αιθανόλης 96% vol ,όταν πρόκειται για οινόπνευμα ή διάλυμα αιθανόλης 40% , όταν πρόκειται για αλκοολούχο ποτό και η ανάλυση επαναλαμβάνεται (Γ.Χ.Κ,2008).

3.4.2. Αρχή της μεθόδου - Σύστημα εισαγωγής του δείγματος στη στήλη

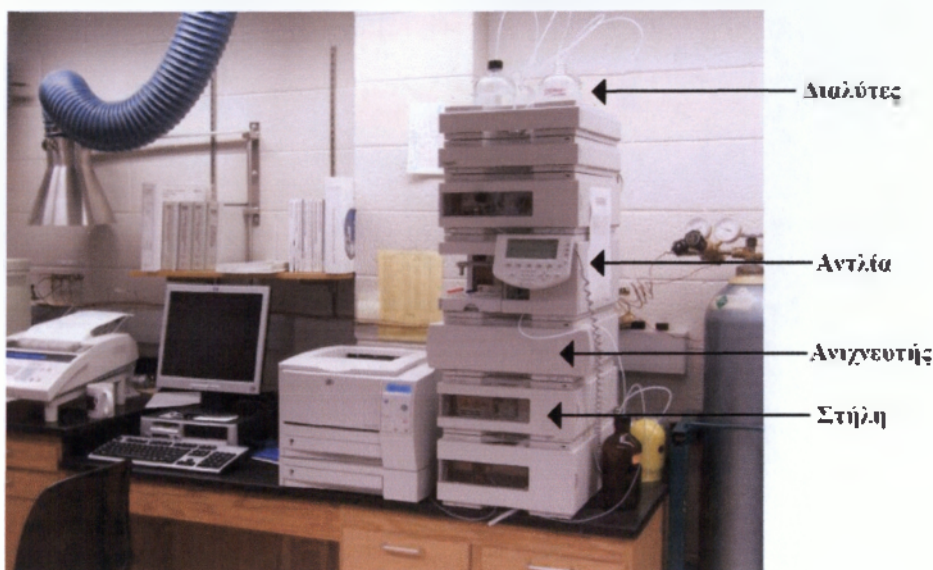
Οι φθαλικοί εστέρες προσδιορίζονται με απευθείας ένεση του δείγματος σε σύστημα HPLC. Τα συστατικά διαχωρίζονται με χρήση κατάλληλης στήλης, προγράμματος έκλουσης και προσδιορίζονται με ανιχνευτή συστοιχίας διόδων (DAD). Η συγκέντρωση κάθε συστατικού προσδιορίζεται σε σχέση με εξωτερικό πρότυπο από παράγοντες απόκρισης, οι οποίοι υπολογίζονται κατά τη διαδικασία του προσδιορισμού χρησιμοποιώντας τις χρωματογραφικές συνθήκες που προαναφέρθηκαν.

3.4.3. Αντιδραστήρια

Στην ανάλυση χρησιμοποιούνται αντιδραστήρια φθαλικών εστέρων καθαρότητας τουλάχιστον 98% ,τα οποία συνοδεύονται από σχετικό πιστοποιητικό , ενώ η αιθανόλη και το ακετονιτρίλιο (ACN) είναι καθαρότητας HPLC . Τα πρότυπα διαλύματα των φθαλικών εστέρων αποθηκεύονται σε θερμοκρασία χαμηλότερη των 8 °C.

3.5. Συσκευές και βοηθητικά μέσα

Στο εργαστήριο υπάρχει διάταξη υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης (HPLC) AGILENT 1200 SERIES (Εικ.3.1.) που αποτελείται από τα εξής τμήματα: 1) το σύστημα αντλίας (pump), 2) το σύστημα αυτόματου δειγματολήπτη, 3) θερμοστατούμενο φούρνο στηλών με στήλη και προστήλη (column και precolumn), 4) τον ανιχνευτή συστοιχίας διόδων (DAD) και 5) σύστημα ηλεκτρονικού υπολογιστή με κατάλληλο πρόγραμμα συλλογής, επεξεργασίας, αποθήκευσης και εκτύπωσης των δεδομένων (λογισμικό Chem Station).



Εικόνα 3.1. Σύστημα χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης, HPLC Agilent 1200 Series (Γενικό Χημείο του Κράτους, 2011)

Η στήλη και οι συνθήκες που αναφέρονται πιο κάτω θεωρούνται κατάλληλες :

- Προστήλη και στήλη 250×4 mm Spherisorb ODS-2 C18 με μέγεθος σωματιδίων 5 μm ή άλλη ισοδύναμη
- Θερμοκρασία στήλης 30 °C
- Όγκος δείγματος 20 μl
- Ροή κινητής φάσης 1ml/min
- Μήκος κύματος 225 nm με εύρος 20 nm, φάσμα αναφοράς, 350 nm με εύρος 100 nm, χρόνος απόκρισης 0,05 sec
- Πρόγραμμα κινητής φάσης

Το πρόγραμμα κινητής φάσης περιέχει :

- ACN (ακετονιτρίλιο) 60% - H₂O 40% σταθερά για 3 min
- αλλαγή σε ACN65% - H₂O 35% γραμμικά έως τα 5 min
- αλλαγή ACN 100% έως τα 13 min
- σταθερά σε ACN100% έως τα 20 min
- αλλαγή σε ACN 60% - H₂O 40% έως τα 25 min
- σταθερά ACN60% - H₂O 40% για 2 min

Οι συνθήκες που προαναφέρθηκαν ενεργοποιούνται επιλέγοντας την κατάλληλη μέθοδο (*phthalates.m* ή και *phthalates- routine.m*) από το λογισμικό του συστήματος.

Τα βοηθητικά μέσα που χρησιμοποιούνται είναι τα εξής:

- Ογκομετρικές φιάλες και σιφόνια grade B ή ανώτερης ακρίβειας, ποτήρια ζέσεως
- Φίλτρα μεμβράνης για υδατικά διαλύματα με μέγεθος πόρων 0,45 μm
- Πλαστικές σύριγγες 2,5 ή 5 ml

3.6. Εργαστηριακό δείγμα

Τα δείγματα αποθηκεύονται σε θερμοκρασία δωματίου. Η ποσότητα του δείγματος πρέπει να είναι τουλάχιστον 200 ml (Κώδικας Τροφίμων και Ποτών άρθρο 13 § 4).

Πριν πραγματοποιηθεί η ανάλυση, προσδιορίζεται ο αλκοολικός βαθμός κάθε δείγματος. Όταν τα δείγματα δεν χρησιμοποιούνται, αποθηκεύονται σε θερμοκρασία δωματίου.

3.6.1. Προκατεργασία δείγματος

Τα δείγματα οينوπνεύματος κα αποστάγματος στεμφύλων σταφυλής δεν χρειάζονται προκατεργασία και εισάγονται απευθείας στην HPLC. Αντίθετα τα δείγματα ούζου απαιτούν προκατεργασία με εκχύλιση του ούζου με εξάνιο (δύο φορές) και στη συνέχεια εξάτμιση του εξανίου μέχρι 1 mL (για προσυγκέντρωση των φθαλικών εστέρων στο εξάνιο).

3.6.2. Τρόπος εργασίας

Με τη βοήθεια σύριγγας λαμβάνουμε μικρό μέρος του δείγματος (περίπου 2 ml) και το διηθούμε από φίλτρο μεμβράνης 0,45 μm, απορρίπτοντας τις πρώτες 4-5 σταγόνες και αποχύνουμε το υπόλοιπο σε επισημασμένο δειγματοφιαλίδιο κατάλληλο για την ανάλυση.

3.7. Προετοιμασία του οργάνου

Στο σύστημα Agilent Technologies η απαέρωση των διαλυτών γίνεται κατ' ευθείαν με την έναρξη της αντλίας. Απαιτείται *purge* σε καθένα από τα κανάλια των διαλυτών (ACN, H₂O), σταθεροποίηση της πίεσης και του σήματος του ανιχνευτή στην αρχική της μεθόδου αναλογία διαλυτών, *Balance* για μηδενισμό της ένδειξης ανιχνευτή και *Start*.

3.7.1. Προκαταρτική δοκιμή

Αρχικά πραγματοποιούμε δύο ενέσεις με το τυφλό διάλυμα και στη συνέχεια ένεση με το πρότυπο διάλυμα Β για να βεβαιωθούμε ότι όλες οι ουσίες διαχωρίζονται στο χρωματογράφημα με ελάχιστη διαχωριστική (resolution) 1,3 και ότι ο παράγοντας συμμετρίας των κορυφών κάθε ουσίας στο χρωματογράφημα είναι μεταξύ 0,5 και 1,8.

Επιπλέον, οι συγκεντρώσεις των φθαλικών εστέρων στο διάλυμα Β θα πρέπει να μη διαφέρουν περισσότερο από $\pm 10\%$ από τις θεωρητικές τους τιμές, όταν υπολογίζονται με χρήση της καμπύλης βαθμονόμησης. Σε διαφορετική περίπτωση παρασκευάζεται νέο διάλυμα Β και η διαδικασία επαναλαμβάνεται .

Τέλος, στην περίπτωση που πληρούνται οι παραπάνω απαιτήσεις, τότε το διάλυμα αυτό χρησιμοποιείται ως πρότυπο Β .

3.7.2. Βαθμονόμηση

Η βαθμονόμηση ελέγχεται με την ακόλουθη διαδικασία. Επιβεβαιώνεται ότι η απόκριση του ανιχνευτή DAD είναι γραμμική με τριπλή επιτυχή ανάλυση του τυφλού δείγματος και κάθε ενός από τα πρότυπα στον έλεγχο της γραμμικότητας. Με χρήση του λογισμικού του συστήματος υπολογίζεται το εμβαδόν ή το ύψος των κορυφών των συστατικών για κάθε ένεση.

Στη συνέχεια κατασκευάζεται το γράφημα του εμβαδού ή του ύψους των κορυφών για κάθε συστατικό ως προς την συγκέντρωση του στα διαλύματα βαθμονόμησης.

Η γραμμικότητα θεωρείται ικανοποιητική όταν ο συντελεστής συσχέτισης (correlation coefficient) της ευθείας ελαχίστων τετραγώνων που προσδιορίζεται από τα σημεία αυτά είναι τουλάχιστον 0,99.

Ο έλεγχος της γραμμικότητας πραγματοποιείται κάθε φορά που παρασκευάζονται νέα πρότυπα διαλύματα (δηλαδή κάθε έξι μήνες) και επαναλαμβάνεται κάθε φορά που παρατηρούνται αποκλίσεις.

3.8. Προσδιορισμός φθαλικών εστέρων

Πραγματοποιούμε ένεση πρότυπου διαλύματος Β και ενός πρότυπου διαλύματος QC (quality control). Στη συνέχεια ακολουθούν τα άγνωστα δείγματα, τα οποία έχουν παρασκευστεί όπως περιγράφεται στον τρόπο εργασίας. Εισάγουμε ένα πρότυπο διάλυμα Β κάθε δέκα δείγματα για να επιβεβαιώσουμε την αναλυτική σταθερότητα. Διαφορά στους χρόνους απόκρισης μικρότερη από 10% για τους DMP, DEP και 5% για τους υπόλοιπους εστέρες θεωρείται ανεκτή, διαφορετικά πραγματοποιείται επανέλεγχος της ορθής λειτουργίας του συστήματος ανάλυσης (π.χ ταχύτητα ροής διαλύματος έκλουσης, θερμοκρασία φούρνου, κ.ο.κ). Στην περίπτωση που τα προς ανάλυση δείγματα είναι λιγότερα των δέκα, εισάγουμε ένα πρότυπο διάλυμα Β μετά το τελευταίο δείγμα.

3.8.1.Υπολογισμοί

Προσδιορίζουμε είτε τα εμβαδά, είτε τα ύψη των κορυφών. Ο υπολογισμός των συντελεστών απόκρισης για κάθε συστατικό γίνεται από το χρωματογράφημα του πρότυπου διαλύματος Β, χρησιμοποιώντας την παρακάτω εξίσωση :

$$RF = \frac{\text{συγκέντρωση του συστατικού στο πρότυπο διάλυμα}}{\text{ύψος ή εμβαδόν της κορυφής του συστατικού}} \quad (\text{Εξ.1})$$

Πολλές εφαρμογές που χρησιμοποιούνται για την ολοκλήρωση και την επεξεργασία των αποτελεσμάτων (αυτό ισχύει και για το λογισμικό Chem Station που χρησιμοποιείται από το εργαστήριο) υπολογίζουν άμεσα τους συντελεστές απόκρισης.

3.8.2.Ανάλυση δειγμάτων

Χρησιμοποιώντας την εξίσωση (2) , υπολογίζεται η συγκέντρωση κάθε συστατικού στα δείγματα:

$$\text{Συγκέντρωση συστατικού} = \text{εμβαδόν της κορυφής του συστατικού} \times RF \quad (\text{Εξ.2})$$

Πολλές εφαρμογές που χρησιμοποιούνται για την ολοκλήρωση και την επεξεργασία των αποτελεσμάτων (π.χ εφαρμογή Chem Station) υπολογίζουν άμεσα τις συγκεντρώσεις των συστατικών χρησιμοποιώντας τους συντελεστές.

3.8.3. Ανάλυση του πρότυπου διαλύματος ελέγχου ποιότητας (QC)

Χρησιμοποιώντας την εξίσωση (3) υπολογίζεται η επί τοις εκατό ανάκτηση (recovery) της τιμής για το συστατικό στα πρότυπα QC:

$$\% \text{ ανάκτηση του δείγματος QC} = \frac{\text{συγκέντρωση του συστατικού στο πρότυπο διάλυμα QC}}{\text{πραγματική συγκέντρωση του διαλύματος QC}} \times 100$$

(εξ.3)

Στην περίπτωση που η συγκέντρωση μιας από τις αναλυόμενες υπερβαίνει τα 100 mg/L το δείγμα αραιώνεται κατάλληλα με διάλυμα αιθανόλης 96% vol , όταν πρόκειται για οινοπνεύματα ή διάλυμα αιθανόλης 40%, όταν πρόκειται για αλκοολούχα ποτά και η ανάλυση επαναλαμβάνεται (Γ.Χ.Κ,2008).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

4.1. Ανάλυση δειγμάτων

Για την ανάλυση κάθε φορά χρησιμοποιείται πρότυπο διάλυμα φθαλικών εστέρων με βάση το οποίο υπολογίζονται η συγκέντρωση των φθαλικών εστέρων στο εξεταζόμενο δείγμα. Η ταυτοποίηση του είδους του φθαλικού εστέρα στο άγνωστο δείγμα γίνεται με ανάλυση σε αέριο χρωματογράφο με ανιχνευτή μάζας.

Από την ανάλυση με την υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης προσδιορίζεται το είδος του φθαλικού εστέρα που υπάρχει στο άγνωστο δείγμα από τον χρόνο απόκρισης (Retention time).

Ο ποσοτικός προσδιορισμός γίνεται με σύγκριση των εμβαδών των κορυφών στο πρότυπο διάλυμα και στο άγνωστο διάλυμα.

Τα αποτελέσματα της πειραματικής διαδικασίας παραλήφθηκαν από δείγματα που κατά καιρούς αναλύθηκαν στο εργαστήριο οιν/τος και αλκοολούχων ποτών της Δ' Χ.Υ. Αθηνών του Γενικού Χημείου του Κράτους.

Σκοπός των πειραματικών αναλύσεων των δειγμάτων αλκοολούχων ποτών και οινοπνεύματος ήταν η ανίχνευση και ο ποσοτικός προσδιορισμός έξι φθαλικών εστέρων (DEHP, DEP, DMP, DBP, BBP και DNOP) χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της υγρής χρωματογραφίας (HPLC).

Τα δείγματα που μελετήθηκαν ήταν συνολικά 18 (10 δείγματα αλκοολούχων ποτών και 8 δείγματα οινοπνεύματος). Από τα δέκα δείγματα αλκοολούχων ποτών (τσίκουρο - τσικουδιά και ούζο) τα πέντε χαρακτηρίστηκαν ως κανονικά -οι τιμές συγκέντρωσης των φθαλικών εστέρων βρίσκονταν κάτω από τα όρια που προβλέπονται από τη νομοθεσία ή δεν περιείχαν καθόλου φθαλικούς εστέρες, ενώ τα υπόλοιπα πέντε δείγματα χαρακτηρίστηκαν ως μη κανονικά - οι τιμές συγκέντρωσης των φθαλικών εστέρων ξεπερνούσαν τα όρια που αναφέρονται στη νομοθεσία.

Επίσης, εξετάστηκαν οκτώ δείγματα οινοπνεύματος, από τα οποία τα τέσσερα χαρακτηρίστηκαν ως κανονικά και τα υπόλοιπα τέσσερα κρίθηκαν ως μη κανονικά.

4.2. Πειραματική διαδικασία

4.2.1. Μη κανονικά δείγματα αλκοολούχων ποτών

Παρακάτω δίνεται πρότυπο διάλυμα διαλύματος των έξι φθαλικών εστέρων γνωστής συγκέντρωσης 4 ppm με βάση το οποίο υπολογίζουμε τους συντελεστές απόκρισης συγκέντρωση / εμβαδόν (Amount/ Area), για τον κάθε φθαλικό εστέρα.

Για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης ενός φθαλικού εστέρα σε άγνωστο δείγμα, το λογισμικό πολλαπλασιάζει τον συντελεστή απόκρισης του φθαλικού εστέρα στο πρότυπο διάλυμα επί το εμβαδόν του στο άγνωστο δείγμα.

Παρατίθεται τυπικό χρωματογράφημα πρότυπου διαλύματος των έξι φθαλικών εστέρων (DEHP, DEP, DMP, DBP, BBP και DNOP), όπου φαίνονται οι αντίστοιχοι χρόνοι κατακράτησης (Retention time) και οι συντελεστές απόκρισης Συγκέντρωση / Εμβαδόν (Amount/ Area), για τον κάθε φθαλικό εστέρα .

Στη συνέχεια δίνεται χρωματογράφημα δείγματος τσίπουρου από το οποίο διαπιστώνουμε την ύπαρξη κορυφής σε χρόνο $t = 17.481$ min. Από τη μελέτη των χρόνων

κατακράτησης στο χρωματογράφημα του πρότυπου διαλύματος φθαλικών παρατηρούμε ότι σε χρόνο $t = 17.395$ min ,εκλύεται ο DEHP , επομένως το δείγμα περιέχει φθαλικό εστέρα DEHP. Η συγκέντρωση του DEHP στο τσίπουρο βρίσκεται αυτόματα από το λογισμικό του συστήματος ,αλλά για επιβεβαίωση προκύπτει χρησιμοποιώντας την απλή μέθοδο των τριών , πολλαπλασιάζοντας το πηλίκο της συγκέντρωσης (amount/area) του DEHP στο πρότυπο προς το εμβαδόν του προτύπου με το εμβαδόν του δείγματος ,όπως παρουσιάζεται στον παρακάτω πίνακα :

Πίνακας 4.1. Υπολογισμός της συγκέντρωσης (ppm) φθαλικού εστέρα στο δείγμα

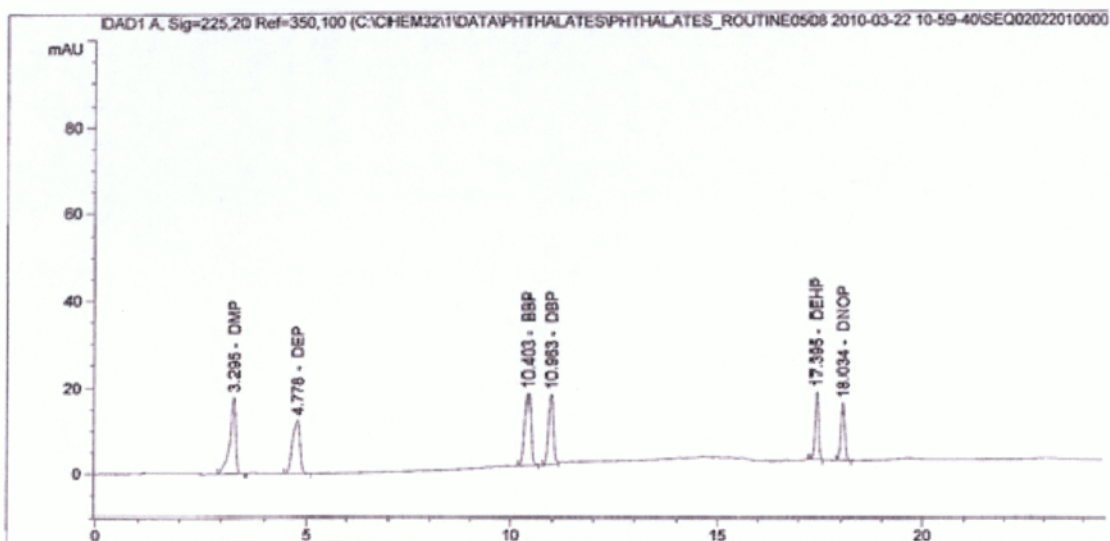
Είδος	Area[mAU*s] (Εμβαδόν)	Amount[ppm](Συγκέντρωση)
Πρότυπο	94,5	4
Δείγμα	75,5	X ;

$$X = \frac{\text{Amount}}{\text{Area}} (\text{προτύπου}) \times \text{Area} (\text{δείγματος}) = \frac{4}{94,5} \times 75,5 = 4,23 \times 10^{-2} \times 75,5$$

$$= 3,19 \text{ ppm δείγματος}$$

Επομένως, σύμφωνα με το όριο συγκέντρωσης που πρέπει να έχει ο DEHP στα τρόφιμα/ποτά (3 mg/ l ή ppm τροφίμων) το δείγμα τσίπουρου κρίνεται ως μη κανονικό λόγω του ότι υπερβαίνει το επιτρεπτό όριο συγκέντρωσης του DEHP στο τσίπουρο.

Acq-Instrument : HPLC1200
 Method Info : Phthalates



External Standard Report (Sample Amount is 0!)

Sorted By : Signal
 Calib. Data Modified : Tuesday, March 23, 2010 9:30:37 AM
 Multiplier : 1.0000
 Dilution : 1.0000
 Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

Signal 1: DADI A, Sig=225,20 Ref=350,100

RetTime [min]	Type	Area [mAU*s]	Amt/Area	Amount [ppm]	Grp	Name
3.295	BB	175.16673	2.28354e-2	4.00000		DMP
4.778	BB	154.35562	2.59142e-2	4.00000		DEP
10.403	BB	145.44339	2.75021e-2	4.00000		BBP
10.963	BV	133.05827	3.00620e-2	4.00000		DBP
17.395	BBA	94.53596	4.23119e-2	4.00000		DEHP
18.034	BB	87.73886	4.55898e-2	4.00000		DNOP

Totals : 24.00000

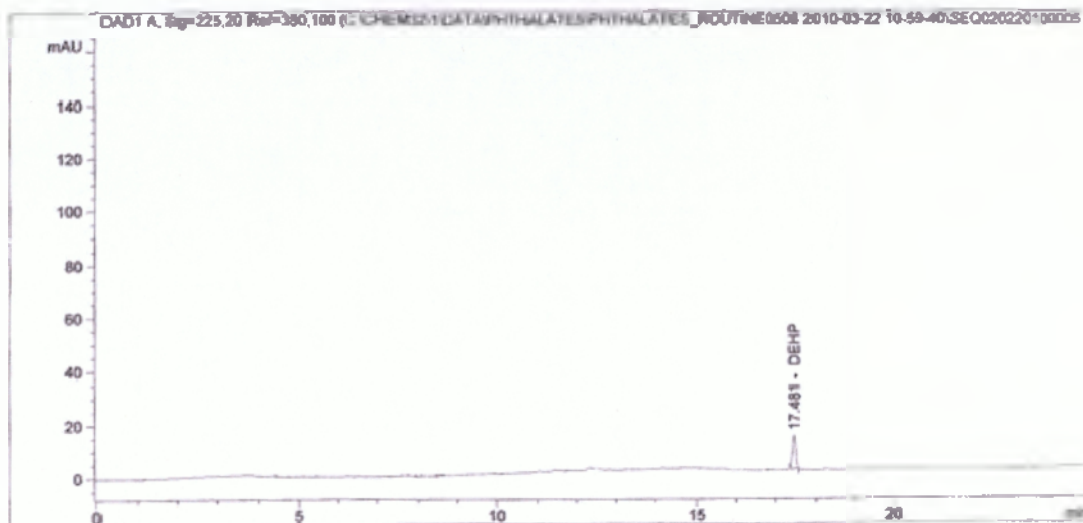
1 Warnings or Errors :

Warning : Calibration warnings (see calibration table listing)

*** End of Report ***

Χρωματογράφημα 4.1 : Πρότυπο διάλυμα συγκέντρωσης φθαλικών εστέρων σε τσίπουρο (Γενικό Χημείο του Κράτους, 2011)

Acq. Instrument : HPLC 1200
Method Info : Phthalates



External Standard Report (Sample Amount is 0!)

Sorted By : Signal
Calib. Data Modified : 4/8/2010 9:29:42 AM
Multiplier : 1.0000
Dilution : 1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

Signal 1: DAD1 A, Sig=225.20 Ref=350.100

RetTime [min]	Type	Area [mAU*s]	Ant/Area	Amount [ppm]	Grp	Name
3.000	-	-	-	-	-	DEP
3.295	-	-	-	-	-	DMP
10.403	-	-	-	-	-	BBP
10.963	-	-	-	-	-	DBP
17.481	DNA	75.55248	4.23119e-2	3.1967720	-	DEHP
18.034	-	-	-	-	-	DNOP

Totals : 319.67720

1 Warnings or Errors :

Warning : Calibration warnings (see calibration table listing)
Warning : Calibrated compound(s) not found

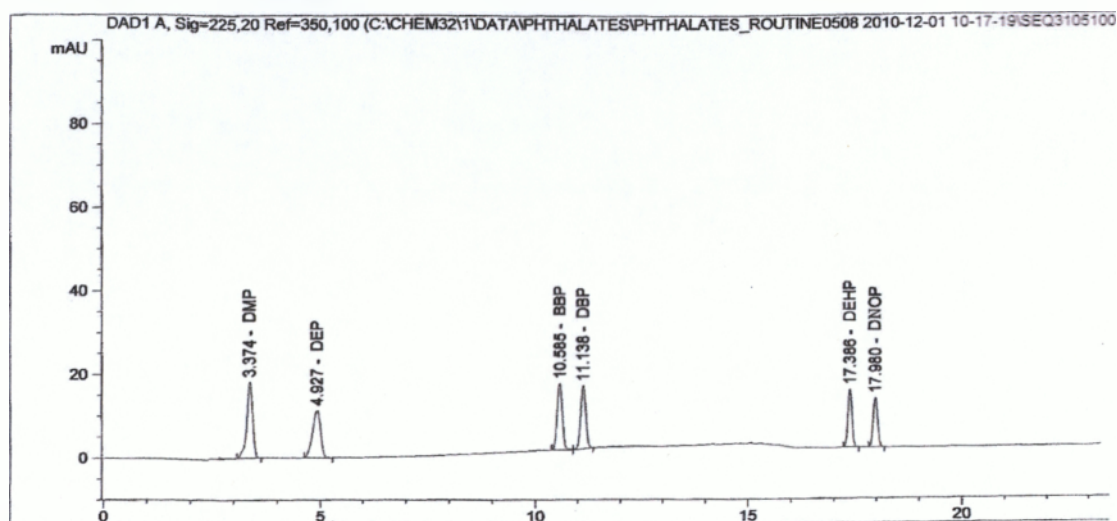
*** End of Report ***

Χρωματογράφημα 4.2 : Δείγμα τσίπουρου με συγκέντρωση φθαλικού εστέρα άνω των νομοθετικών ορίων (Γενικό Χημείο του Κράτους, 2011)

Ομοίως, παρατίθεται τυπικό χρωματογράφημα πρότυπου διαλύματος των έξι φθαλικών εστέρων , (DEHP, DEP, DMP, DBP, BBP και DNOP), όπου φαίνονται οι αντίστοιχοι χρόνοι κατακράτησης (Retention time) και οι συντελεστές απόκρισης Συγκέντρωση / Εμβαδόν (Amount/ Area), για τον κάθε φθαλικό εστέρα σε δείγμα ούζου .

Σύμφωνα με το επόμενο χρωματογράφημα δείγματος ούζου διαπιστώνουμε την ύπαρξη κορυφής σε χρόνο $t = 17.373 \text{ min}$. Από τη μελέτη των χρόνων κατακράτησης στο χρωματογράφημα του πρότυπου διαλύματος βλέπουμε ότι σε χρόνο $t = 17.376 \text{ min}$ εκλύεται ο DEHP, άρα το δείγμα περιέχει φθαλικό εστέρα DEHP. Η συγκέντρωση του DEHP (εμβαδόν του DEHP) στο ούζο προκύπτει αυτόματα από το λογισμικό του συστήματος και χρησιμοποιώντας την απλή μέθοδο των τριών και είναι 3,55 ppm, δηλαδή υπερβαίνει το όριο το οποίο επιτρέπεται να έχει ο DEHP (3 ppm) σε ένα τρόφιμο, άρα το δείγμα χαρακτηρίζεται ως μη κανονικό.

Acq-Instrument : HPLC1200
 Method Info : Phthalates



External Standard Report (Sample Amount is 0!)

Sorted By : Signal
 Calib. Data Modified : Friday, December 03, 2010 11:31:43 AM
 Multiplier : 1.0000
 Dilution : 1.0000
 Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

Signal 1: DAD1 A, Sig=225,20 Ref=350,100

RetTime [min]	Type	Area [mAU*s]	Amt/Area	Amount [ppm]	Grp	Name
3.374	BB	171.99928	2.32559e-2	4.00000		DMP
4.927	BB	150.88341	2.65105e-2	4.00000		DEP
10.585	BV	144.73679	2.76364e-2	4.00000		BBP
11.138	VB	128.20914	3.11990e-2	4.00000		DBP
17.386	BB	91.90134	4.35249e-2	4.00000		DEHP
17.980	BB	86.26290	4.63699e-2	4.00000		DNOP

Totals : 24.00000

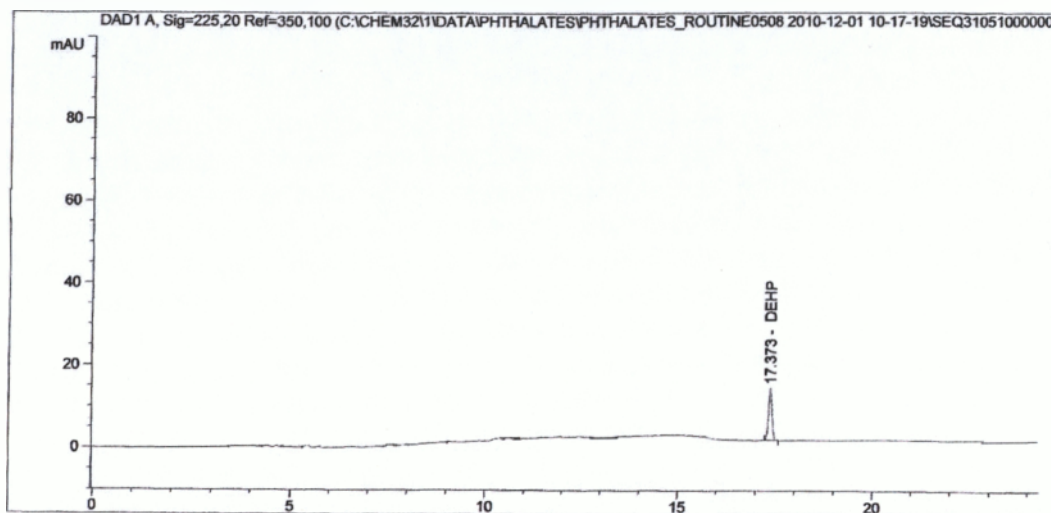
1 Warnings or Errors :

Warning : Calibration warnings (see calibration table listing)

*** End of Report ***

Χρωματογράφημα 4.3 : Πρότυπο διάλυμα συγκέντρωσης φθαλικών εστέρων σε ούζο (Γενικό Χημείο του Κράτους, 2011)

Acq. Instrument : HPLC1200
Method Info : Phthalates



External Standard Report (Sample Amount is 0!)

Sorted By : Signal
Calib. Data Modified : Friday, December 03, 2010 11:31:43 AM
Multiplier : 1.0000
Dilution : 1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

Signal 1: DAD1 A, Sig=225,20 Ref=350,100

RetTime [min]	Type	Area [mAU*s]	Amt/Area	Amount [ppm]	Grp	Name
3.294	-	-	-	-	-	DEP
4.973	-	-	-	-	-	DEP
10.585	-	-	-	-	-	BBP
11.130	-	-	-	-	-	DBP
17.373	BB	81.67081	4.35249e-2	3.55472	-	DEHP
17.980	-	-	-	-	-	DNOP

Totals : 28.52281

2 Warnings or Errors :

Warning : Calibration warnings (see calibration table listing)
Warning : Calibrated compound(s) not found

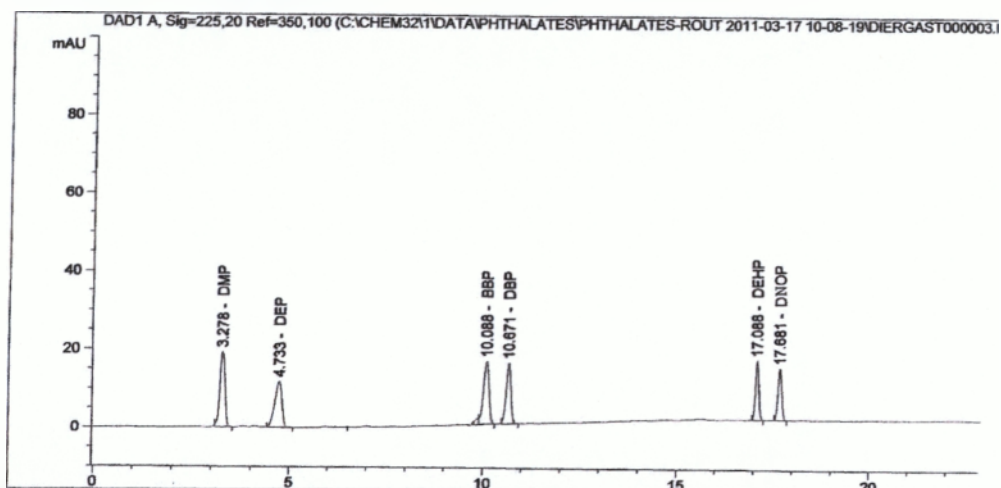
*** End of Report ***

Χρωματογράφημα 4.4 : Δείγμα ούζου με συγκέντρωση φθαλικού εστέρα άνω των νομοθετικών ορίων (Γενικό Χημείο του Κράτους, 2011)

Η ίδια διαδικασία ακολουθείται και στο παρακάτω χρωματογράφημα δείγματος ούζου όπου διαπιστώνουμε την ύπαρξη κορυφής σε χρόνο $t = 16.710 \text{ min}$, ενώ από τη μελέτη των χρόνων

κατακράτησης στο χρωματογράφημα του πρότυπου διαλύματος φθαλικών ταυτοποιείται η ύπαρξη DEHP σε χρόνο $t = 17.088$ min, άρα το δείγμα περιέχει φθαλικό εστέρα DEHP. Η τιμή της συγκέντρωσης του DEHP που προκύπτει από την απλή μέθοδο των τριών ,στο ούζο είναι 4,11 ppm και βρίσκεται πάνω από το όριο συγκέντρωσης του DEHP στο τρόφιμο (> 3 ppm), άρα το δείγμα ούζου είναι μη κανονικό.

Acq-Instrument : HPLC1200
Method Info : Phthalates



External Standard Report (Sample Amount is 0!)

Sorted By : Signal
Calib. Data Modified : Friday, March 18, 2011 9:14:35 AM
Multiplier : 1.0000
Dilution : 1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

Signal 1: DAD1 A, Sig=225,20 Ref=350,100

RetTime [min]	Type	Area [mAU*s]	Amt/Area	Amount [ppm]	Grp	Name
3.278	BB	172.89085	2.31360e-2	4.00000		DMP
4.733	BB	155.29240	2.57579e-2	4.00000		DEP
10.088	BBA	162.60535	2.45994e-2	4.00000		BBP
10.671	BB	139.95975	2.85796e-2	4.00000		DBP
17.088	BB	92.95496	4.30316e-2	4.00000		DEHP
17.681	BB	90.97795	4.39667e-2	4.00000		DNOP

Totals : 24.00000

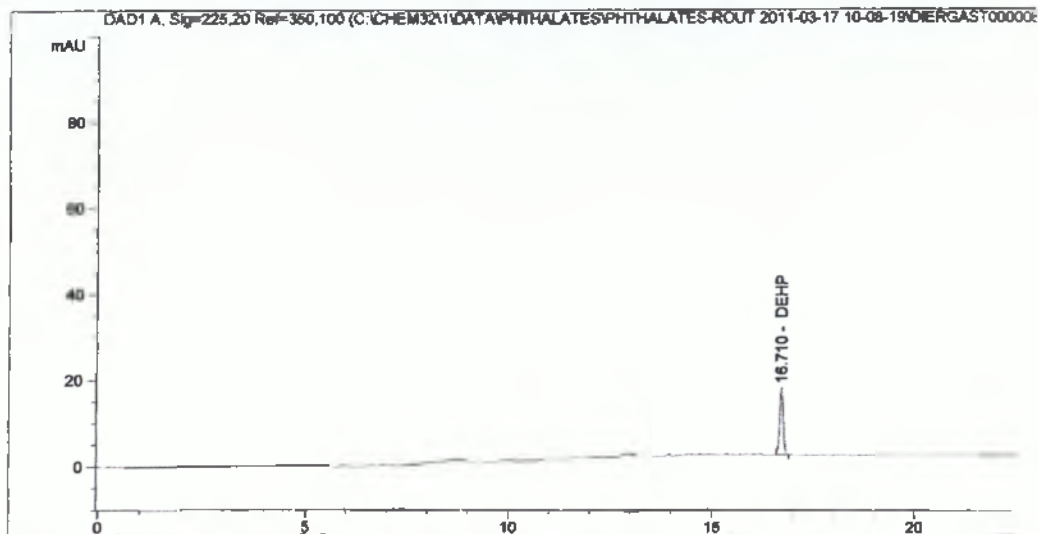
1 Warnings or Errors :

Warning : Calibration warnings (see calibration table listing)

*** End of Report ***

Χρωματογράφημα 4.5 : Πρότυπο διάλυμα συγκέντρωσης φθαλικών εστέρων σε ούζο (Γενικό Χημείο του Κράτους, 2011)

Acq. Instrument : HPLC1200
 Method Info : Phthalates



External Standard Report (Sample Amount is 0!)

Sorted By : Signal
 Calib. Data Modified : Friday, March 18, 2011 9:14:35 AM
 Multiplier : 1.0000
 Dilution : 1.0000
 Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

Signal 1: DAD1 A, Sig=225,20 Ref=350,100

RetTime [min]	Type	Area [mAU*s]	Amt/Area	Amount [ppm]	Grp	Name
3.278	-	-	-	-	-	DMP
4.733	-	-	-	-	-	DEP
10.088	-	-	-	-	-	BBP
10.671	-	-	-	-	-	DBP
16.710	BB	95.60766	4.30316e-2	4.11415	-	DEHP
17.681	-	-	-	-	-	CNOP

Totals : 4.11415

2 Warnings or Errors :

Warning : Calibration warnings (see calibration table listing)
 Warning : Calibrated compound(s) not found

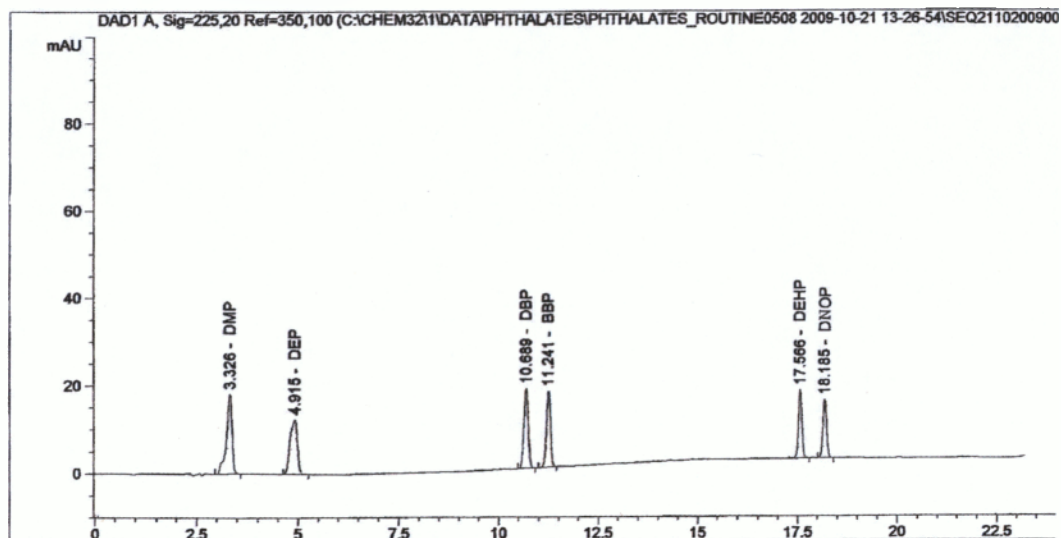
*** End of Report ***

Χρωματογράφημα 4.6 : Δείγμα ούζου με συγκέντρωση φθαλικού εστέρα άνω των νομοθετικών ορίων (Γενικό Χημείο του Κράτους, 2011)

Ομοίως ,δίνεται χρωματογράφημα δείγματος ούζου στο οποίο εμφανίζεται κορυφή σε χρόνο $t = 3.392 \text{ min}$. Μετά από μελέτη των χρόνων κατακράτησης στο χρωματογράφημα του πρότυπου διαλύματος φθαλικών πιστοποιείται η ύπαρξη κορυφής του φθαλικού εστέρα DMP σε χρόνο $t = 3.326 \text{ min}$, άρα το δείγμα περιέχει DMP. Η συγκέντρωση του DMP που προκύπτει χρησιμοποιώντας την απλή μέθοδο των τριών είναι $6,75 \text{ ppm}$,τιμή που υπερβαίνει το όριο συγκέντρωσης του DMP στο τρόφιμο. Στο χρωματογράφημα του ίδιου δείγματος και του πρότυπου διαλύματος ,εμφανίζονται κορυφές , σε χρόνο t ,όπου παρατηρούμε την έκλυση των DBP, BBP και DEHP, επομένως το δείγμα περιέχει τους φθαλικούς DMP, DBP, και DEHP. Από τα γινόμενα των συγκεντρώσεων προκύπτουν οι τιμές $1,35 \text{ ppm}$ για τον DBP, και $13,95 \text{ ppm}$ για τον DEHP.

Σύμφωνα με τις τιμές των συγκεντρώσεων σε φθαλικούς DMP ($6,75 \text{ ppm} > 3 \text{ ppm}$), DBP ($1,35 \text{ ppm} > 0,3 \text{ ppm}$) και DEHP ($13,95 \text{ ppm} > 3 \text{ ppm}$), το δείγμα χαρακτηρίζεται ως μη κανονικό ,διότι οι τιμές των φθαλικών DMP, DBP και DEHP υπερβαίνουν τα όρια συγκέντρωσης στο τρόφιμο.

Acq-Instrument : HPLC1200
Method Info : Phthalates



External Standard Report (Sample Amount is 0!)

Sorted By : Signal
Calib. Data Modified : Thursday, October 22, 2009 9:13:38 AM
Multiplier : 1.0000
Dilution : 1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

Signal 1: DAD1 A, Sig=225,20 Ref=350,100

RetTime [min]	Type	Area [mAU*s]	Amt/Area	Amount [ppm]	Grp	Name
3.326	BB	175.86307	2.27450e-2	4.00000		DMP
4.915	BB	155.02075	2.58030e-2	4.00000		DEP
10.689	BB	141.47980	2.82726e-2	4.00000		DBP
11.241	BB	127.62794	3.13411e-2	4.00000		BBP
17.566	BB	96.78785	4.13275e-2	4.00000		DEHP
18.185	BB	88.84748	4.50210e-2	4.00000		DNOP

Totals : 24.00000

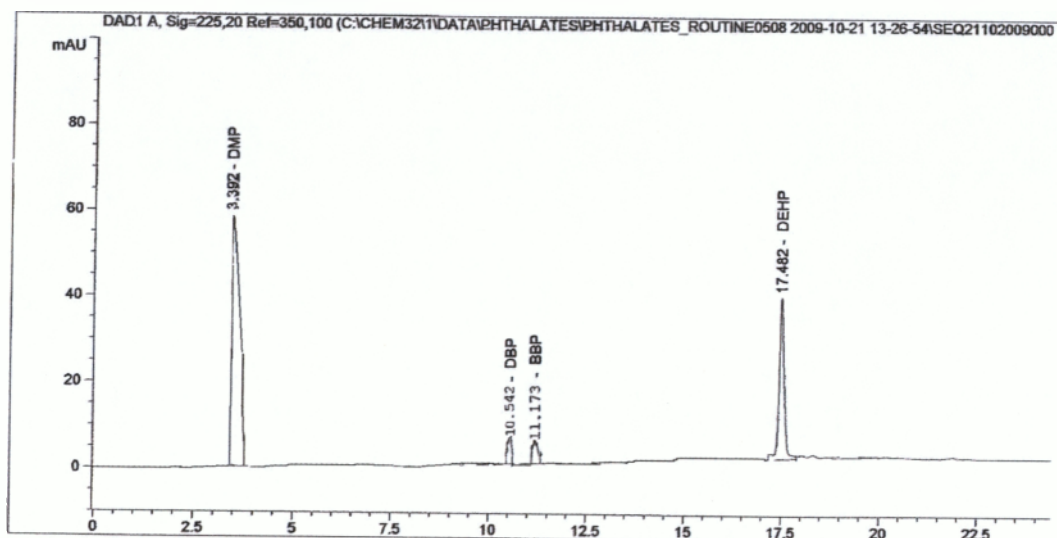
1 Warnings or Errors :

Warning : Calibration warnings (see calibration table listing)

*** End of Report ***

Χρωματογράφημα 4.7 : Πρότυπο διάλυμα συγκέντρωσης φθαλικών εστέρων σε ούζο (Γενικό Χημείο του Κράτους, 2011)

Acq-Instrument : HPLC1200
Method Info : Phthalates



External Standard Report (Sample Amount is 0!)

Sorted By : Signal
Calib. Data Modified : Thursday, October 22, 2009 9:13:38 AM
Multiplier : 1.0000
Dilution : 1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

Signal 1: DAD1 A, Sig=225,20 Ref=350,100

RetTime [min]	Type	Area [mAU*s]	Amt/Area	Amount [ppm]	Grp	Name
3.392	VV	298.21927	2.27450e-2	6.78299		DMP
4.915		-	-	-		DEP
10.542	VV	47.98402	2.82726e-2	1.35663		DBP
11.173	VV	59.05314	3.13411e-2	1.85079		BBP
17.482	VV	337.62585	4.13275e-2	13.95323		DEHP
18.185		-	-	-		DNOP

Totals : 23.91830

2 Warnings or Errors :

Warning : Calibration warnings (see calibration table listing)
Warning : Calibrated compound(s) not found

*** End of Report ***

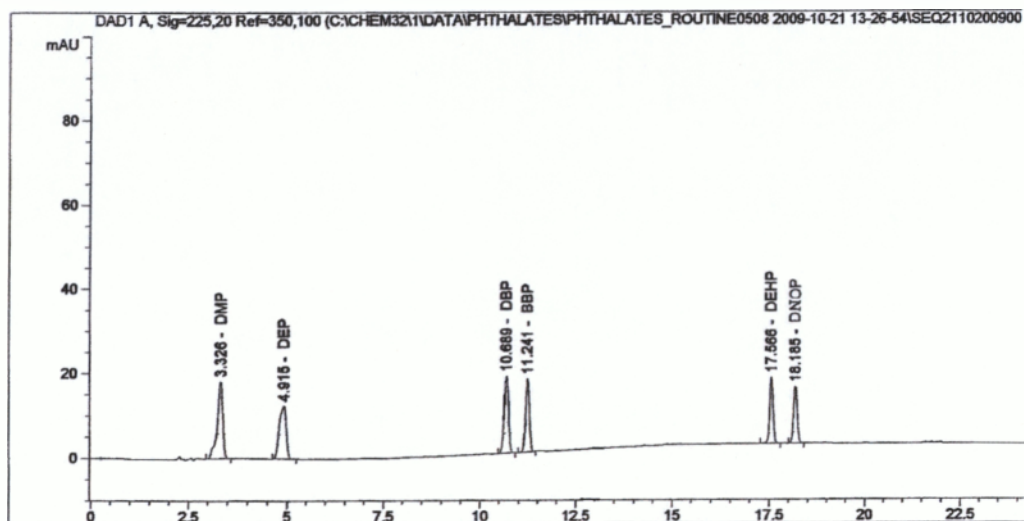
Χρωματογράφημα 4.8 : Δείγμα ούζου με συγκέντρωση φθαλικών εστέρων άνω των νομοθετικών ορίων (Γενικό Χημείο του Κράτους, 2011)

Επίσης, από την μελέτη των χρωματογραφημάτων ενός δείγματος ούζου και των χρόνων κατακράτησης του πρότυπου διαλύματος διαπιστώνουμε την ύπαρξη κορυφών των φθαλικών εστέρων DMP, DBP, και DEHP. Επομένως το δείγμα περιέχει τους φθαλικούς εστέρες DMP, DBP, και DEHP.

Από τον υπολογισμό των γινόμενων της συγκέντρωσης του κάθε φθαλικού εστέρα προκύπτουν οι τιμές 3,17 ppm για τον DMP, 1 ppm για τον DBP και 4,79 ppm για τον DEHP.

Σύμφωνα με τις τιμές της συγκέντρωσης των φθαλικών DMP (3,17 ppm > 3 ppm), DBP (1 ppm > 0,3 ppm) και DEHP (4,79 ppm > 3 ppm), το δείγμα κρίνεται ως μη κανονικό, διότι οι τιμές των συγκεντρώσεων βρίσκονται πάνω από τα επιτρεπτά όρια που ισχύουν για τον κάθε φθαλικό εστέρα στο τρόφιμο. Μη κανονικό δείγμα τσικουδιάς δεν βρέθηκε.

Acq-Instrument : HPLC1200
 Method Info : Phthalates



External Standard Report (Sample Amount is 0!)

Sorted By : Signal
 Calib. Data Modified : Thursday, October 22, 2009 9:13:38 AM
 Multiplier : 1.0000
 Dilution : 1.0000
 Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

Signal 1: DAD1 A, Sig=225,20 Ref=350,100

RetTime [min]	Type	Area [mAU*s]	Amt/Area	Amount [ppm]	Grp	Name
3.326	BB	175.86307	2.27450e-2	4.00000		DMP
4.915	BB	155.02075	2.58030e-2	4.00000		DEP
10.689	BB	141.47980	2.82726e-2	4.00000		DBP
11.241	BB	127.62794	3.13411e-2	4.00000		BBP
17.566	BB	96.78785	4.13275e-2	4.00000		DEHP
18.185	BB	88.84748	4.50210e-2	4.00000		DNOP

Totals : 24.00000

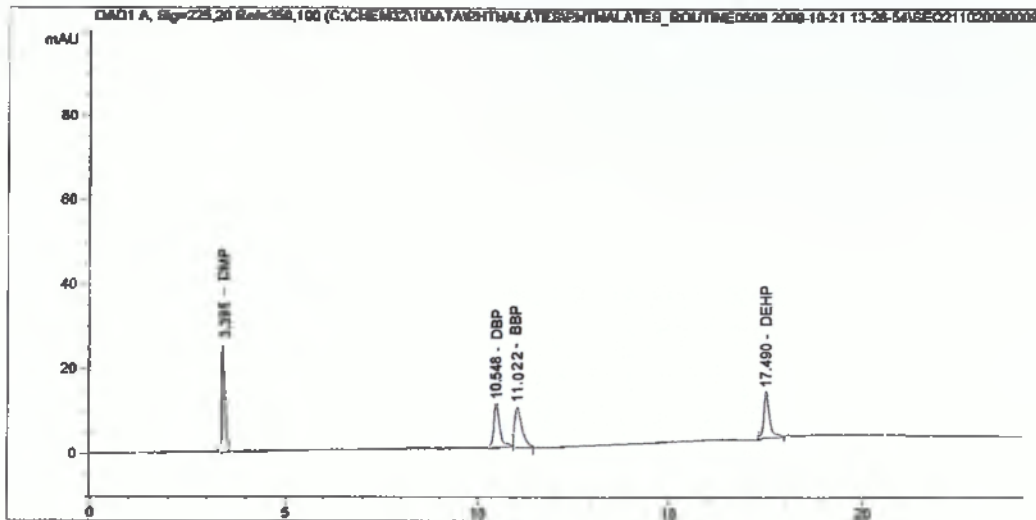
1 Warnings or Errors :

Warning : Calibration warnings (see calibration table listing)

*** End of Report ***

Χρωματογράφημα 4.9: Πρότυπο διάλυμα συγκέντρωσης φθαλικών εστέρων σε ούζο (Γενικό Χημείο του Κράτους, 2011)

Acc. Instrument : HPLC1200
 Method Info : Phthalates



External Standard Report (Sample Amount is 0!)

Sorted By : Signal
 Calib. Data Modified : Thursday, October 22, 2009 9:13:38 AM
 Multiplier : 1.0000
 Dilution : 1.0000
 Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

Signal 1: DAD1 A, Sig=225,20 Ref=350,100

RetTime [min]	Type	Area [mAU*s]	Amt/Area	Amount [ppm]	Grp	Name
3.395	VV	139.62355	2.27450e-2	3.17573		DMP
4.915		-	-	-		DEP
10.548	VV	37.08698	2.82726e-2	1.04854		DBP
11.176	VV	54.53722	3.13411e-2	1.70926		BBP
17.490	VV	115.92159	4.13275e-2	4.79075		DEHP
18.185		-	-	-		DNOP

Totals : 10.72428

2 Warnings or Errors :

Warning : Calibration warnings (see calibration table listing)
 Warning : Calibrated compound(s) not found

*** End of Report ***

Χρωματογράφημα 4.10 : Δείγμα ούζου με συγκέντρωση φθαλικών εστέρων άνω των νομοθετικών ορίων (Γενικό Χημείο του Κράτους, 2011)

4.2.2. Κανονικά δείγματα αλκοολούχων ποτών

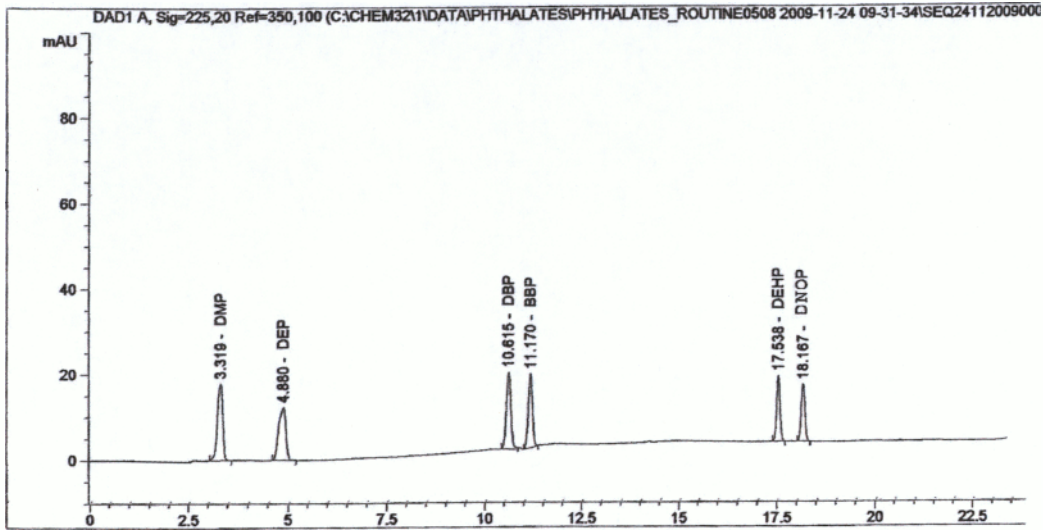
Η διαδικασία που ακολουθείται για τα κανονικά δείγματα είναι ίδια με την διαδικασία που χρησιμοποιείται για τα μη κανονικά δείγματα αλκοολούχων ποτών. Τα δείγματα τα οποία χαρακτηρίζονται ως κανονικά είτε περιέχουν συγκεντρώσεις φθαλικών εστέρων που δεν ξεπερνούν τα επιτρεπτά όρια συγκέντρωσης για τον κάθε φθαλικό εστέρα στα τρόφιμα, είτε δεν περιέχουν φθαλικούς εστέρες.

Στο παρακάτω χρωματογράφημα πρότυπου διαλύματος των έξι φθαλικών εστέρων γνωστής συγκέντρωσης 4 ppm υπολογίζουμε τους συντελεστές απόκρισης συγκέντρωση / εμβαδόν (Amount/ Area), για τον κάθε φθαλικό εστέρα . Ο υπολογισμός της συγκέντρωσης ενός φθαλικού εστέρα στο άγνωστο δείγμα γίνεται με πολλαπλασιασμό του συντελεστή απόκρισης του φθαλικού εστέρα στο πρότυπο διάλυμα επί το εμβαδόν του στο άγνωστο δείγμα.

Από το τυπικό χρωματογράφημα πρότυπου διαλύματος των έξι φθαλικών εστέρων (DMP, DEP, BBP, DBP, DEHP και DNOP) που παρατίθεται , διακρίνονται οι αντίστοιχοι χρόνοι κατακράτησης (Retention time) και οι συντελεστές απόκρισης συγκέντρωση / εμβαδόν για τον κάθε φθαλικό εστέρα.

Επιπρόσθετα, δίνονται χρωματογραφήματα ,δείγματος τσίπουρου από το οποίο διαπιστώνουμε την ύπαρξη κορυφής σε χρόνο $t = 17.506$ min και πρότυπου διαλύματος φθαλικών όπου σε χρόνο $t = 17.538$ min βλέπουμε ότι εκλύεται ο DEHP, άρα το δείγμα περιέχει φθαλικό εστέρα DEHP. Η συγκέντρωση του DEHP στο τσίπουρο βρίσκεται αυτόματα από το λογισμικό του συστήματος , αλλά επιβεβαιώνεται χρησιμοποιώντας την απλή μέθοδο των τριών η οποία ισούται με amount = 2,9 ppm η οποία κάτω από το επιτρεπτό όριο συγκέντρωσης του DEHP στο τρόφιμο 3 ppm, άρα το δείγμα τσίπουρου είναι κανονικό.

Acq. Instrument : HPLC1200
Method Info : Phthalates



External Standard Report (Sample Amount is 0!)

Sorted By : Signal
Calib. Data Modified : Wednesday, November 25, 2009 10:04:30 AM
Multiplier : 1.0000
Dilution : 1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

Signal 1: DAD1 A, Sig=225,20 Ref=350,100

RetTime [min]	Type	Area [mAU*s]	Amt/Area	Amount [ppm]	Grp	Name
3.319	BB	173.07426	2.31115e-2	4.00000		DMP
4.880	BB	153.25163	2.61009e-2	4.00000		DEP
10.615	BB	147.03539	2.72043e-2	4.00000		DBP
11.170	BB	131.65195	3.03831e-2	4.00000		BBP
17.538	BB	91.59876	4.36687e-2	4.00000		DEHP
18.167	BB	87.84284	4.55359e-2	4.00000		DNOP

Totals : 24.00000

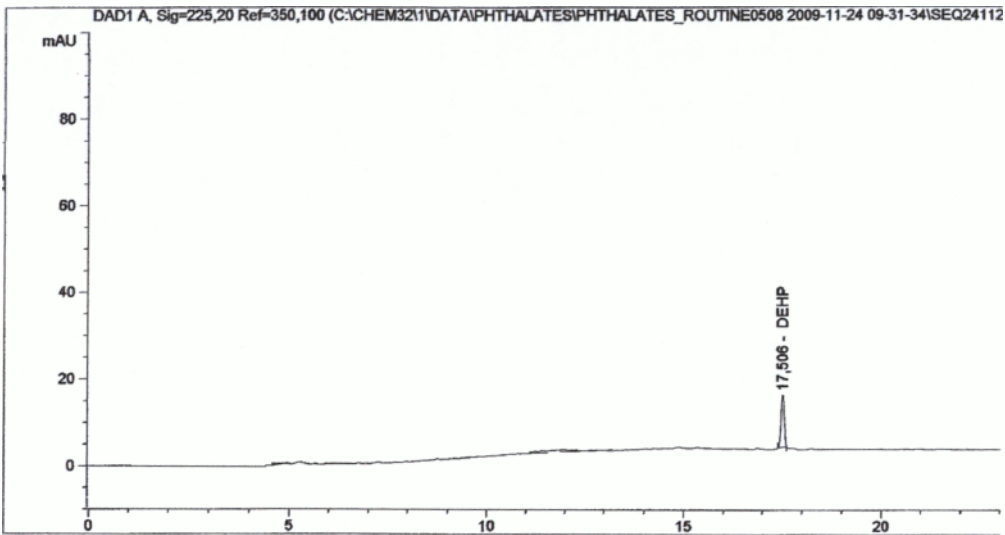
1 Warnings or Errors :

Warning : Calibration warnings (see calibration table listing)

*** End of Report ***

Χρωματογράφημα 4.11 : Πρότυπο διάλυμα συγκέντρωσης φθαλικών εστέρων σε τσίπουρο (Γενικό Χημείο του Κράτους, 2011)

Acq-Instrument : HPLC1200
Method Info : Phthalates



External Standard Report (Sample Amount is 0!)

Sorted By : Signal
Calib. Data Modified : Wednesday, November 25, 2009 10:04:30 AM
Multiplier : 1.0000
Dilution : 1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

Signal 1: DAD1 A, Sig=225,20 Ref=350,100

RetTime [min]	Type	Area [mAU*s]	Amt/Area	Amount [ppm]	Grp	Name
3.319		-	-	-		DMP
4.880		-	-	-		DEP
10.615		-	-	-		DBP
11.170		-	-	-		BBP
17.506	BBA	66.45336	4.36687e-2	2.90193		DEHP
18.167		-	-	-		DNOP
Totals :				2.90193		

2 Warnings or Errors :

Warning : Calibration warnings (see calibration table listing)
Warning : Calibrated compound(s) not found

*** End of Report ***

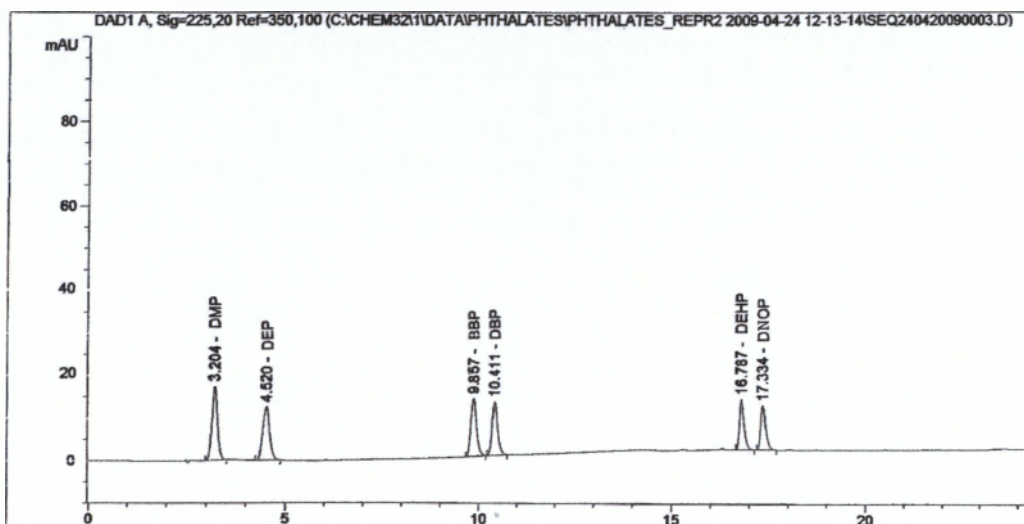
Χρωματογράφημα 4.12 : Δείγμα τσίπουρου με συγκέντρωση φθαλικού εστέρα εντός των νομοθετικών ορίων (Γενικό Χημείο του Κράτους, 2011)

Ομοίως, η ίδια διαδικασία ακολουθείται σε δείγμα τσίπουρου το οποίο περιέχει τους φθαλικούς εστέρες DMP και DEHP. Με βάση τα χρωματογραφήματα τσίπουρου (σε χρόνο $t = 3.206 \text{ min}$) και πρότυπου διαλύματος φθαλικών (σε χρόνο $t = 3.204 \text{ min}$), εμφανίζεται κορυφή η οποία πιστοποιεί την ύπαρξη του φθαλικού εστέρα DMP. Η συγκέντρωση του DMP στο τσίπουρο δίνεται από το γινόμενο $2,34348 \cdot e^{-2} \cdot 33,86624$. Η τιμή που προκύπτει από το γινόμενο είναι $7,94 \cdot e^{-1} \text{ ppm}$ (0,794 ppm).

Επίσης, από το χρωματογράφημα του δείγματος σε χρόνο $t = 16,772 \text{ min}$ και του πρότυπου διαλύματος σε χρόνο $t = 16,787 \text{ min}$ φαίνεται η κορυφή έκλυσης του DEHP. Η συγκέντρωση του DEHP υπολογίζεται από το γινόμενο $4,11590 \cdot e^{-2} \cdot 21,73908$ και η τιμή συγκέντρωσης του DEHP στο τσίπουρο είναι $8,94 \cdot e^{-1} \text{ ppm}$ (0,894 ppm).

Επομένως, οι τιμές των συγκεντρώσεων για τους φθαλικούς DMP (0,794 ppm) και DEHP (0,894 ppm) δεν υπερβαίνουν τα όρια συγκέντρωσης όπως αναφέρονται στη νομοθεσία για τους φθαλικούς DMP και DEHP, (3 ppm) οπότε το δείγμα κρίνεται ως κανονικό.

Acq. Instrument : HPLC1200
 Method Info : Phthalates



External Standard Report (Sample Amount is 0!)

Sorted By : Signal
 Calib. Data Modified : Friday, April 24, 2009 9:08:22 AM
 Multiplier : 1.0000
 Dilution : 1.0000
 Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

Signal 1: DAD1 A, Sig=225,20 Ref=350,100

RetTime [min]	Type	Area [mAU*s]	Ant/Area	Amount [ppm]	Grp	Name
3.204	BB	170.68637	2.34348e-2	4.00000		DMP
4.520	BB	154.43829	2.59003e-2	4.00000		DEP
9.857	BB	143.13988	2.79447e-2	4.00000		BBP
10.411	BB	129.33276	3.09280e-2	4.00000		DBP
16.787	BB	97.18400	4.11590e-2	4.00000		DEHP
17.334	BB	91.71612	4.36128e-2	4.00000		DNOP

Totals : 24.00000

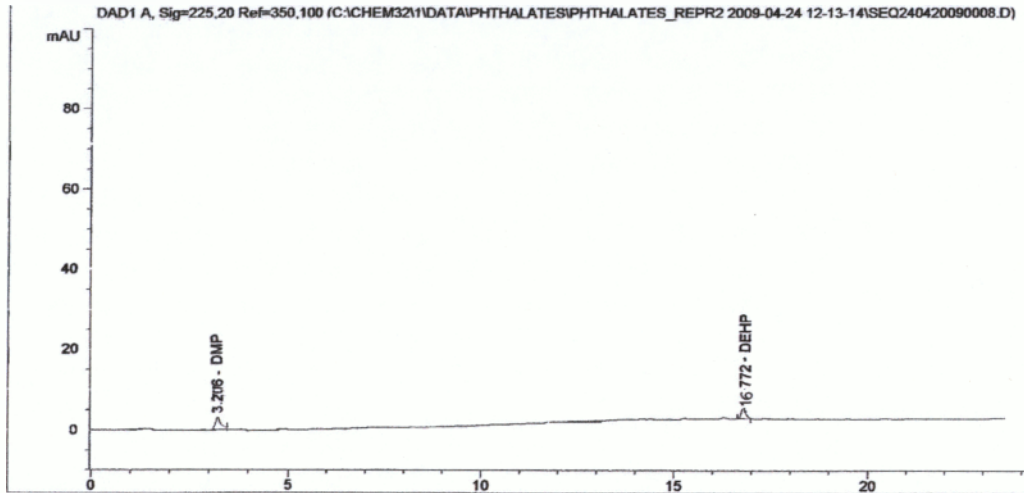
1 Warnings or Errors :

Warning : Calibration warnings (see calibration table listing)

*** End of Report ***

Χρωματογράφημα 4.13 : Πρότυπο διάλυμα συγκέντρωσης φθαλικών εστέρων σε τσίπουρο (Γενικό Χημείο του Κράτους, 2011)

Acq. Instrument : HPLC1200
 Method Info : Phthalates



External Standard Report (Sample Amount is 0!)

Sorted By : Signal
 Calib. Data Modified : Friday, April 24, 2009 9:08:22 AM
 Multiplier : 1.0000
 Dilution : 1.0000
 Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

Signal 1: DAD1 A, Sig=225,20 Ref=350,100

RetTime [min]	Type	Area [mAU*s]	Amt/Area	Amount [ppm]	Grp	Name
3.206	VV	33.86624	2.34348e-2	7.93648e-1		DMP
4.520		-	-	-		DEP
9.857		-	-	-		BBP
10.411		-	-	-		DBP
16.772	BBA	21.73908	4.11590e-2	8.94760e-1		DEHP
17.334		-	-	-		DNOP

Totals : 1.68841

2 Warnings or Errors :

Warning : Calibration warnings (see calibration table listing)
 Warning : Calibrated compound(s) not found

*** End of Report ***

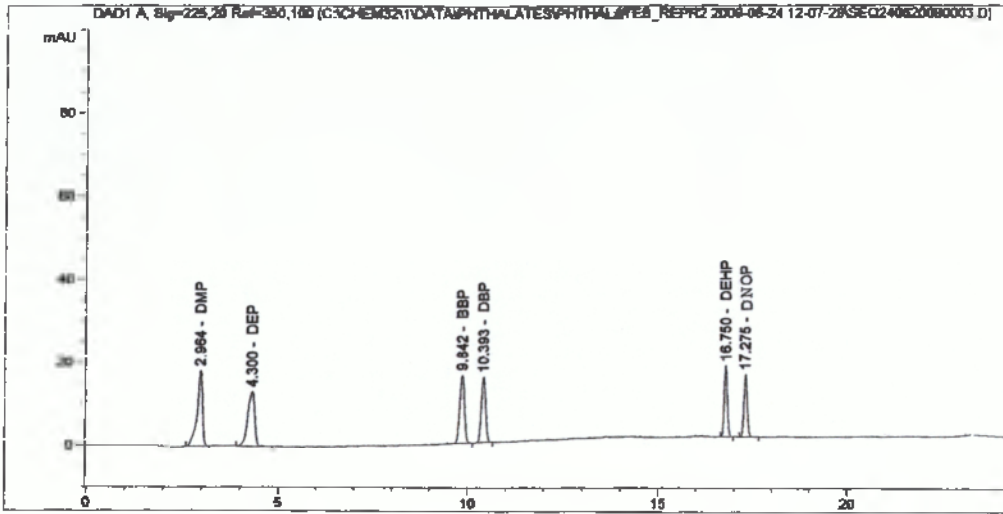
Χρωματογράφημα 4.14 : Δείγμα τσίπουρου με συγκέντρωση φθαλικών εστέρων εντός των νομοθετικών ορίων (Γενικό Χημείο του Κράτους, 2011)

Στη συνέχεια, δίνονται χρωματογραφήματα δείγματος τσίπουρου ($t = 3.014 \text{ min}$) και πρότυπου διαλύματος φθαλικών ($t = 2.964 \text{ min}$) από τα οποία βλέπουμε την ύπαρξη κορυφής έκλυσης του φθαλικού DMP στο δείγμα. Ο υπολογισμός της συγκέντρωσης του DMP στο τσίπουρο είναι το αποτέλεσμα του γινομένου $2,22 \cdot e^{-2} \cdot 32,80143$ το οποίο ισούται με $7,28 \cdot e^{-1} \text{ ppm}$ ($0,728 \text{ ppm}$).

Το ίδιο δείγμα μετά από μελέτη των χρόνων κατακράτησης στο δείγμα ($t = 16.748 \text{ min}$) και στο πρότυπο διαλύματος ($t = 16.750 \text{ min}$) περιέχει κορυφή η οποία πιστοποιεί την έκλυση DEHP. Ο υπολογισμός της συγκέντρωσης του DEHP στο τσίπουρο είναι το αποτέλεσμα του γινομένου $4,259 \cdot e^{-2} \cdot 26,24569$ το οποίο ισούται με $1,117 \text{ ppm}$.

Άρα το δείγμα περιέχει τους φθαλικούς DMP και DEHP οι συγκεντρώσεις των οποίων όμως δεν ξεπερνούν τα όρια των φθαλικών ,(amount DMP = $0,728 \text{ ppm}$) και (amount DEHP = $1,117 \text{ ppm}$) < 3 ppm , συνεπώς το δείγμα είναι κανονικό.

Acq-Instrument : HPLC 1200
 Method Info : Phthalates



External Standard Report (Sample Amount is 0!)

Sorted By : Signal
 Calib. Data Modified : Thursday, June 25, 2009 8:52:46 AM
 Multiplier : 1.0000
 Dilution : 1.0000
 Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

Signal 1: DADI A, Sig=225,20 Ref=350,100

RetTime [min]	Type	Area [mAU*s]	Amt/Area	Amount [ppm]	Grp	Name
2.964	BV	180.10403	2.22094e-2	4.00000		IMP
4.300	VB	160.72353	2.48875e-2	4.00000		DEP
9.842	VV	143.22543	2.79280e-2	4.00000		BBP
10.393	VBA	178.12502	3.12195e-2	4.00000		DBP
16.748	BV	93.91713	4.25907e-2	4.00000		DEHP
17.275	VB	90.97482	4.39682e-2	4.00000		DNOP
Totals :				24.00000		

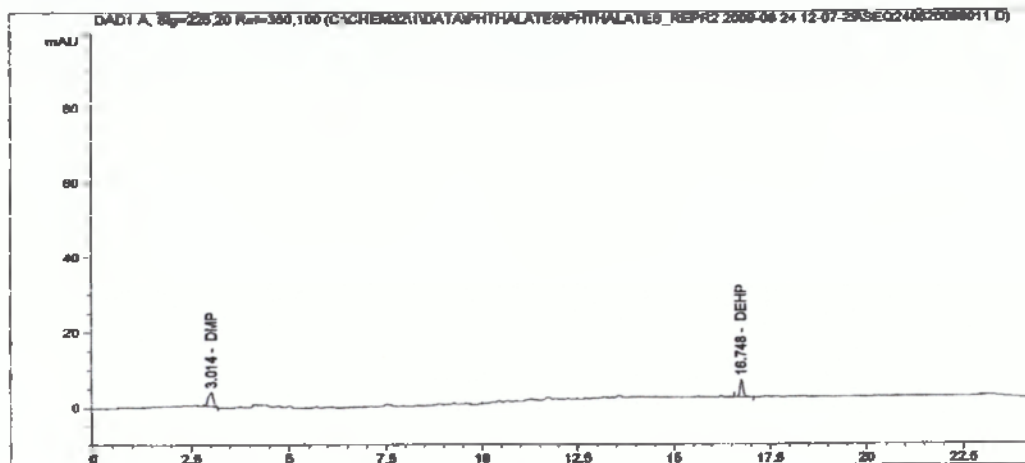
1 Warnings or Errors :

Warning : Calibration warnings (see calibration table listing)

*** End of Report ***

Χρωματογράφημα 4.15 : Πρότυπο διάλυμα συγκέντρωσης φθαλικών εστέρων σε τσίπουρο (Γενικό Χημείο του Κράτους, 2011)

Acq. Instrument : HPLC1200
 Method Info : Phthalates



External Standard Report (Sample Amount is 01)

Sorted By : Signal
 Calib. Data Modified : Thursday, June 25, 2009 8:52:40 AM
 Multiplier : 1.0000
 Dilution : 1.0000
 Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

Signal 1: DAD1 A, Sig=225,20 Ref=350,100

RetTime [min]	Type	Area [mAU*s]	Amt/Area	Amount [ppm]	Grp	Name
3.014	VV	32.80143	2.22094e-2	7.28500e-1		DMP
4.300		-	-	-		DEP
9.842		-	-	-		BBP
10.393		-	-	-		DBP
16.748	BV	26.24569	4.25907e-2	1.11782		DEHP
17.275		-	-	-		DNOP
Totals :				1.84632		

2 Warnings or Errors :

Warning : Calibration warnings (see calibration table listing)
 Warning : Calibrated compound(s) not found

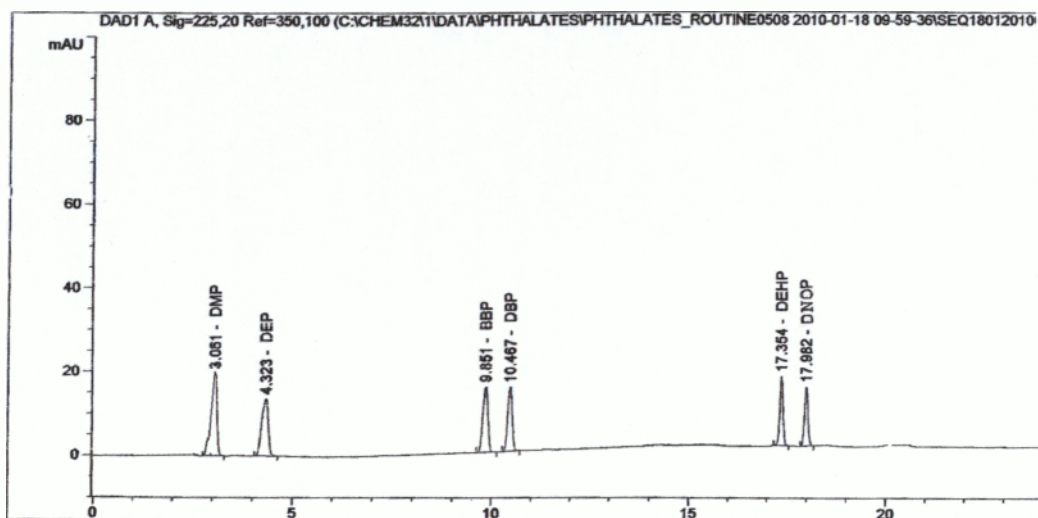
*** End of Report ***

Χρωματογράφημα 4.16 : Δείγμα τσίπουρου με συγκέντρωση φθαλικών εστέρων εντός των νομοθετικών ορίων (Γενικό Χημείο του Κράτους, 2011)

Στη συνέχεια δίνεται χρωματογράφημα δείγματος τσικουδιάς από το οποίο διακρίνουμε την ύπαρξη κορυφής σε χρόνο $t = 17.467$ min και πρότυπου διαλύματος φθαλικών στο οποίο διαπιστώνουμε ότι σε χρόνο $t = 17.354$ min, εκλύεται ο DEHP, άρα το δείγμα περιέχει φθαλικό εστέρα DEHP . Η συγκέντρωση του DEHP στο δείγμα τσικουδιάς είναι το γινόμενο $4,15394 \cdot e^{-2} \cdot 60,46074$ (Area του DEHP στο άγνωστο δείγμα τσικουδιάς).

Η τιμή της συγκέντρωσης του DEHP στη τσικουδιά που προκύπτει από το παραπάνω γινόμενο είναι 2,47 ppm η οποία βρίσκεται κάτω από το όριο συγκέντρωσης του DEHP (3 ppm) στο τρόφιμο ,επομένως το δείγμα είναι κανονικό.

Acq. Instrument : HPLC 1200
 Method Info : Phthalates



External Standard Report (Sample Amount is 0!)

Sorted By : Signal
 Calib. Data Modified : Tuesday, January 19, 2010 11:38:35 AM
 Multiplier : 1.0000
 Dilution : 1.0000
 Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

Signal 1: DAD1 A, Sig=225,20 Ref=350,100

RetTime [min]	Type	Area [mAU*s]	Amt/Area	Amount [ppm]	Grp	Name
3.061	VB	140.06766	2.85576e-2	4.00000		DMP
4.323	BB	154.19856	2.59406e-2	4.00000		DEP
9.851	BB	140.79871	2.84094e-2	4.00000		BBP
10.467	BB	126.56031	3.16055e-2	4.00000		DBP
17.354	BBA	96.29421	4.15394e-2	4.00000		DEHP
17.982	BB	88.13007	4.53875e-2	4.00000		DNOP

Totals : 24.00000

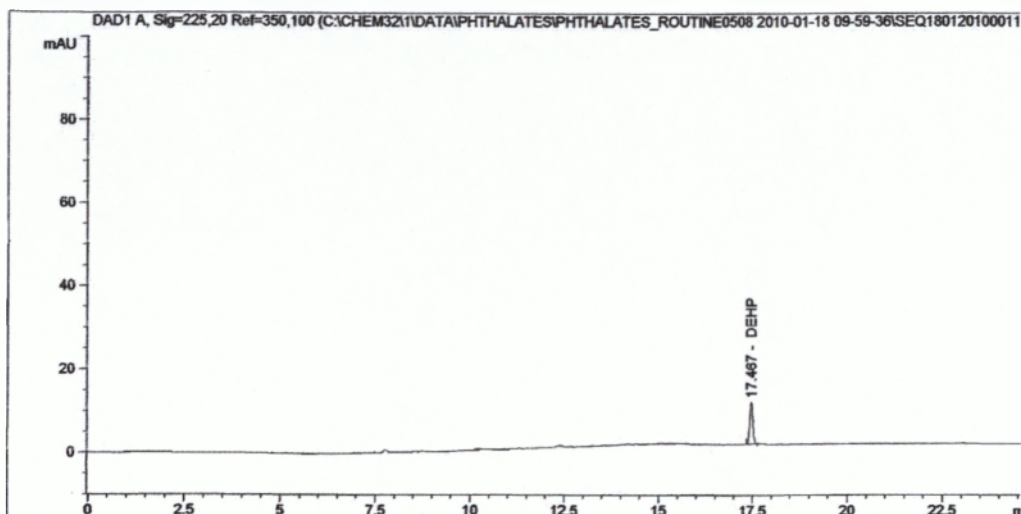
1 Warnings or Errors :

Warning : Calibration warnings (see calibration table listing)

*** End of Report ***

Χρωματογράφημα 4.17 : Πρότυπο διάλυμα συγκέντρωσης φθαλικών εστέρων σε τσικουδιά (Γενικό Χημείο του Κράτους, 2011)

Acq. Instrument : HPLC1200
Method Info : Phthalates



External Standard Report (Sample Amount is 0!)

Sorted By : Signal
Calib. Data Modified : 1/19/2010 12:16:15 PM
Multiplier : 1.0000
Dilution : 1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

Signal 1: DAD1 A, Sig=225,20 Ref=350,100

RetTime [min]	Type	Area [mAU*s]	Amt/Area	Amount [ppm]	Grp	Name
3.061	-	-	-	-	-	DMP
4.323	-	-	-	-	-	DEP
9.851	-	-	-	-	-	BBP
10.667	-	-	-	-	-	DBP
17.467	BB	60.46074	4.15394e-2	2.51150	-	DEHP
17.982	-	-	-	-	-	DNOP
Totals :				2.51150		

2 Warnings or Errors :

Warning : Calibration warnings (see calibration table listing)
Warning : Calibrated compound(s) not found

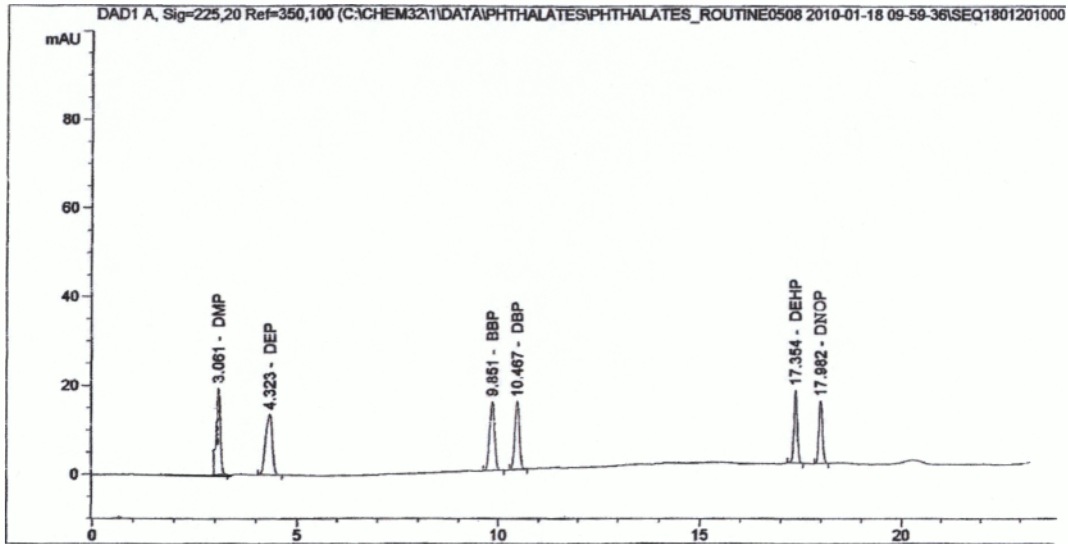
*** End of Report ***

Χρωματογράφημα 4.18 : Δείγμα τσικουδιάς με συγκέντρωση φθαλικού εστέρα εντός των νομοθετικών ορίων (Γενικό Χημείο του Κράτους, 2011)

Με τον παραπάνω τρόπο μελετήθηκαν οι χρόνοι κατακράτησης σε δείγμα τσικουδιάς $t = 17.335$ min και στο πρότυπο διάλυμα του όπου σε χρόνο $t = 17.354$ min ανιχνεύτηκε κορυφή

έκλυσης του φθαλικού DEHP . Η τιμή της συγκέντρωσης του DEHP στη τσικουδιά προέκυψε από το γινόμενο $4,15394 \cdot e^{-2} \cdot 14,23942$ και ισοδυναμεί σε $5,91 \cdot e^{-1}$ (0,591 ppm). Άρα το δείγμα είναι κανονικό , διότι δεν υπερβαίνει το όριο συγκέντρωσης που επιτρέπεται να έχει ο DEHP σε ένα τρόφιμο (0,591 ppm < 3 ppm) .

Acq-Instrument : HPLC1200
 Method Info : Phthalates



External Standard Report (Sample Amount is 0!)

Sorted By : Signal
 Calib. Data Modified : Tuesday, January 19, 2010 11:38:35 AM
 Multiplier : 1.0000
 Dilution : 1.0000
 Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

Signal 1: DAD1 A, Sig=225,20 Ref=350,100

RetTime [min]	Type	Area [mAU*s]	Amt/Area	Amount [ppm]	Grp	Name
3.061	VB	140.06766	2.85576e-2	4.00000		IMP
4.323	BB	154.19856	2.59406e-2	4.00000		DEP
9.851	BB	140.79871	2.84094e-2	4.00000		BBP
10.467	BB	126.56031	3.16055e-2	4.00000		DBP
17.354	BBA	96.29421	4.15394e-2	4.00000		DEHP
17.982	BB	88.13007	4.53875e-2	4.00000		DNOP

Totals : 24.00000

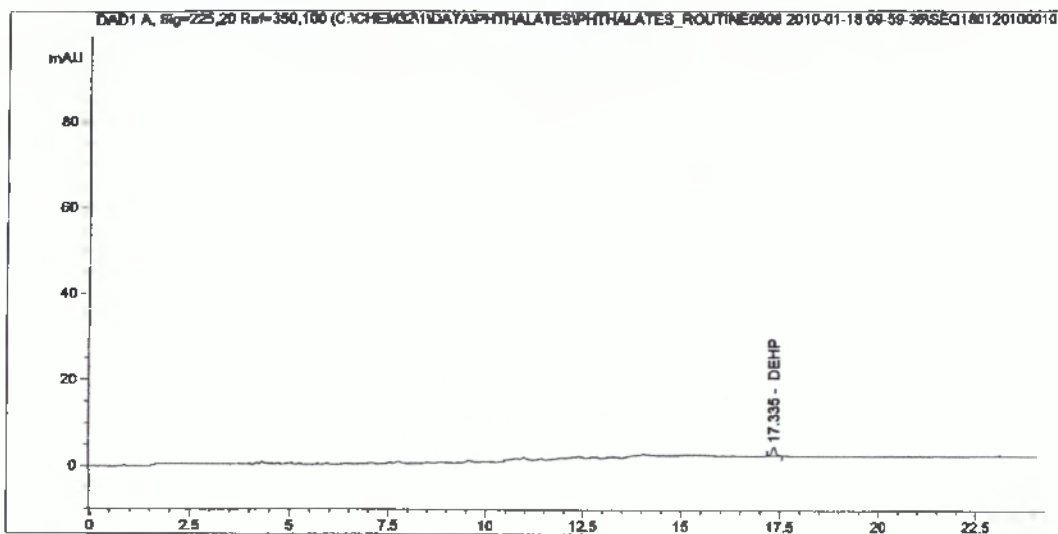
1 Warnings or Errors :

Warning : Calibration warnings (see calibration table listing)

*** End of Report ***

Χρωματογράφημα 4.19 : Πρότυπο διάλυμα συγκέντρωσης φθαλικών εστέρων σε ταικουδιά(Γενικό Χημείο του Κράτους, 2011)

Acq. Instrument : HPLC1200
 Method Info : Phthalates



External Standard Report (Sample Amount is 01)

Sorted By : Signal
 Calib. Data Modified : Tuesday, January 19, 2010 11:38:35 AM
 Multiplier : 1.0000
 Dilution : 1.0000
 Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

Signal 1: DAD1 A, Sig=225,20 Ref=350,100

RetTime [min]	Type	Area [mAU*s]	Amt/Area	Amount [ppm]	Grp	Name
3.061	-	-	-	-	-	DMP
4.323	-	-	-	-	-	DEP
9.851	-	-	-	-	-	BBP
10.290	-	-	-	-	-	DEP
17.335	BBA	14.23942	4.15394e-2	5.91496e-1	-	DEHP
17.982	-	-	-	-	-	DNOP

Totals : 2.45684

2 Warnings or Errors :

Warning : Calibration warnings (see calibration table listing)
 Warning : Calibrated compound(s) not found

*** End of Report ***

Χρωματογράφημα 4.18 : Δείγμα τσικουδιάς με συγκέντρωση φθαλικού εστέρα εντός των νομοθετικών ορίων (Γενικό Χημείο του Κράτους, 2011)

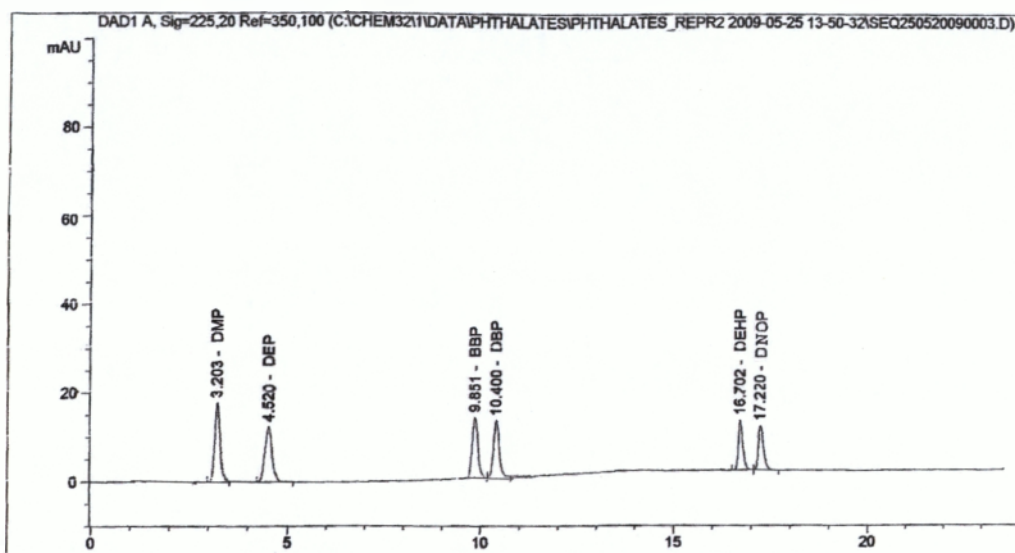
4.2.3. Μη κανονικά δείγματα οиноπνεύματος

Παρακάτω δίνονται τυπικά χρωματογραφήματα πρότυπων διαλυμάτων των έξι φθαλικών εστέρων (DMP, DEP, BBP, DBP, DEHP, DNOP) γνωστής συγκέντρωσης 4 ppm με βάση τα οποία υπολογίζουμε τους συντελεστές απόκρισης συγκέντρωση / εμβαδόν (area / amount) για τον κάθε φθαλικό εστέρα. Ο υπολογισμός της συγκέντρωσης ενός φθαλικού εστέρα σε άγνωστα δείγματα αιθυλικής αλκοόλης γίνεται με πολλαπλασιασμό του συντελεστή απόκρισης του φθαλικού εστέρα στο πρότυπο διάλυμα επί το εμβαδόν του στο άγνωστο δείγμα.

Στη συνέχεια δίνεται χρωματογράφημα οиноπνεύματος (πρώτο δείγμα 95 % vol) από το οποίο διαπιστώνουμε την ύπαρξη κορυφής σε χρόνο $t = 16.715 \text{ min}$. Από τη μελέτη των χρόνων κατακράτησης στο χρωματογράφημα του πρότυπου διαλύματος φθαλικών βλέπουμε ότι σε χρόνο $t = 16.702 \text{ min}$ εκλύεται ο DEHP, άρα το δείγμα περιέχει φθαλικό εστέρα DEHP. Η συγκέντρωση του DEHP στο οινόπνευμα είναι το γινόμενο $4,26646 \cdot e^{-2} \cdot 127,83574$. Η τιμή της συγκέντρωσης που προκύπτει από το γινόμενο είναι 5,45 ppm, είναι μεγαλύτερη από το επιτρεπτό όριο συγκέντρωσης του DEHP (3 ppm) στο τρόφιμο, άρα το δείγμα οиноπνεύματος είναι μη κανονικό.

Στα δείγματα οиноπνεύματος παρασκευάζουμε πρότυπο διάλυμα 40% vol. Η τιμή συγκέντρωσης σε ppm ανάγεται σε διάλυμα 40% vol για το μη κανονικό οινόπνευμα, δηλαδή για οινόπνευμα 95% vol και συγκέντρωσης 5,45 ppm γίνεται $5,45 \cdot 40 / 95 = 2,29 \text{ ppm}$.

Acq-Instrument : HPLC1200
 Method Info : Phthalates



External Standard Report (Sample Amount is 0!)

Sorted By : Signal
 Calib. Data Modified : Tuesday, May 26, 2009 9:29:10 AM
 Multiplier : 1.0000
 Dilution : 1.0000
 Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

Signal 1: DAD1 A, Sig=225,20 Ref=350,100

RetTime [min]	Type	Area [mAU*s]	Am/Area	Amount [ppm]	Grp	Name
3.203	VV	174.88501	2.28722e-2	4.00000		DMP
4.520	VB	155.19464	2.57741e-2	4.00000		DEP
9.851	VBA	139.93474	2.85848e-2	4.00000		BBP
10.400	EV	126.43245	3.16374e-2	4.00000		DBP
16.702	BV	93.75450	4.26646e-2	4.00000		DEHP
17.220	VB	90.40592	4.42449e-2	4.00000		DNOP

Totals : 24.00000

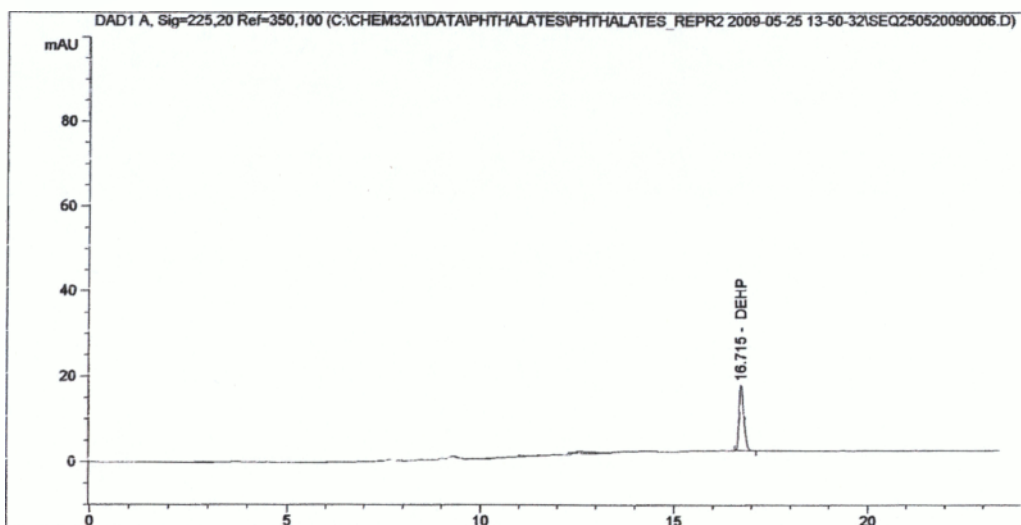
1 Warnings or Errors :

Warning : Calibration warnings (see calibration table listing)

*** End of Report ***

Χρωματογράφημα 4.21 : Πρότυπο διάλυμα συγκέντρωσης φθαλικών εστέρων σε οινόπνευμα(Γενικό Χημείο του Κράτους, 2011)

Acq-Instrument : HPLC1200
Method Info : Phthalates



External Standard Report (Sample Amount is 0!)

Sorted By : Signal
Calib. Data Modified : Tuesday, May 26, 2009 9:29:10 AM
Multiplier : 1.0000
Dilution : 1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

Signal 1: DAD1 A, Sig=225,20 Ref=350,100

RetTime [min]	Type	Area [mAU*s]	Amt/Area	Amount [ppm]	Grp	Name
3.203	-	-	-	-	-	DMP
4.520	-	-	-	-	-	DEP
9.851	-	-	-	-	-	BBP
10.400	-	-	-	-	-	DBP
16.715	VV	127.83574	4.26646e-2	5.45406	-	DEHP
17.220	-	-	-	-	-	DNOP

Totals : 5.45406

2 Warnings or Errors :

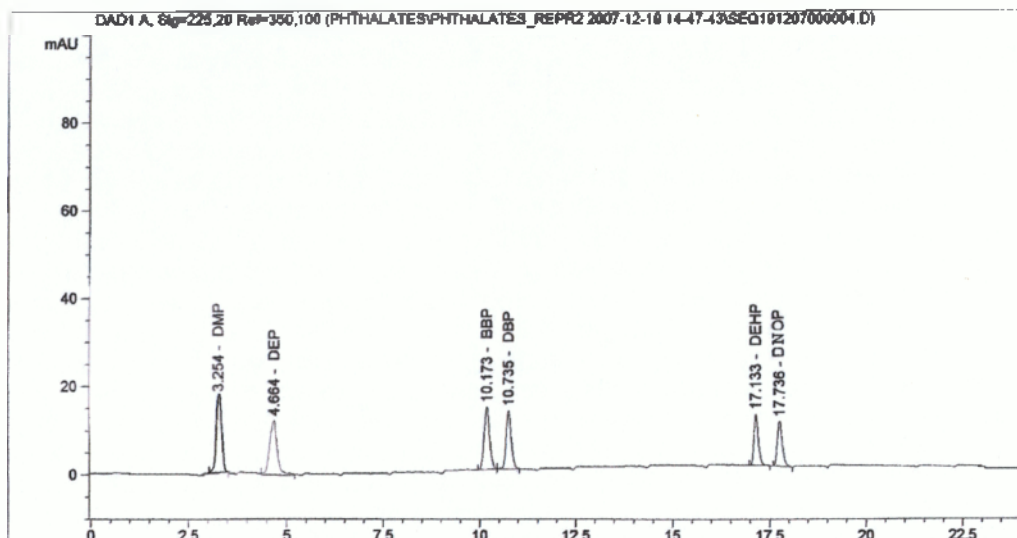
Warning : Calibration warnings (see calibration table listing)
Warning : Calibrated compound(s) not found

*** End of Report ***

Χρωματογράφημα 4.22 : Δείγμα οιοπνεύματος με συγκέντρωση φθαλικού εστέρα άνω των νομοθετικών ορίων (Γενικό Χημείο του Κράτους, 2011)

Ομοίως , δίνεται χρωματογράφημα δείγματος οινόπνευματος (δεύτερο δείγμα 95 % vol) από το οποίο παρατηρούμε την ύπαρξη κορυφής σε χρόνο $t = 17.133 \text{ min}$. Στον ίδιο χρόνο του χρωματογραφήματος του πρότυπου διαλύματος βλέπουμε ότι εκλύεται ο DEHP ,άρα το δείγμα περιέχει φθαλικό εστέρα DEHP . Η τιμή της συγκέντρωσης του DEHP υπολογίζεται από το γινόμενο $4,39714 \cdot e^{-2} \cdot 175,62408$ και ισοδυναμεί με 7,72 ppm ,τιμή που υπερβαίνει το όριο συγκέντρωσης του στο τρόφιμο ($> 3 \text{ ppm}$),άρα το δείγμα είναι μη κανονικό. Στη συνέχεια η τιμή της συγκέντρωσης του μη κανονικού δείγματος ανάγεται σε διάλυμα 40% vol και το οινόπνευμα συγκέντρωσης γίνεται $7,72 \cdot 40 / 95 = 3,25 \text{ ppm}$.

Acq-Instrument : HPLC1200
 Method Info : Phthalates



External Standard Report (Sample Amount is 0!)

Sorted By : Signal
 Calib. Data Modified : Thursday, December 20, 2007 11:08:46 AM
 Multiplier : 1.0000
 Dilution : 1.0000
 Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

Signal 1: DAD1 A, Sig=225,20 Ref=350,100

RetTime [min]	Type	Area [mAU*s]	Amt/Area	Amount [ppm]	Grp	Name
3.254	BBA	167.05620	2.39440e-2	4.00000		DMP
4.664	VV	169.11490	2.36526e-2	4.00000		DEP
10.173	BV	140.38391	2.04933e-2	4.00000		BBP
10.735	VBA	126.08514	3.17246e-2	4.00000		DBP
17.133	VBA	90.96028	4.39714e-2	4.00000		DEHP
17.736	BV	91.66348	4.36379e-2	4.00000		DNOP

Totals : 24.00000

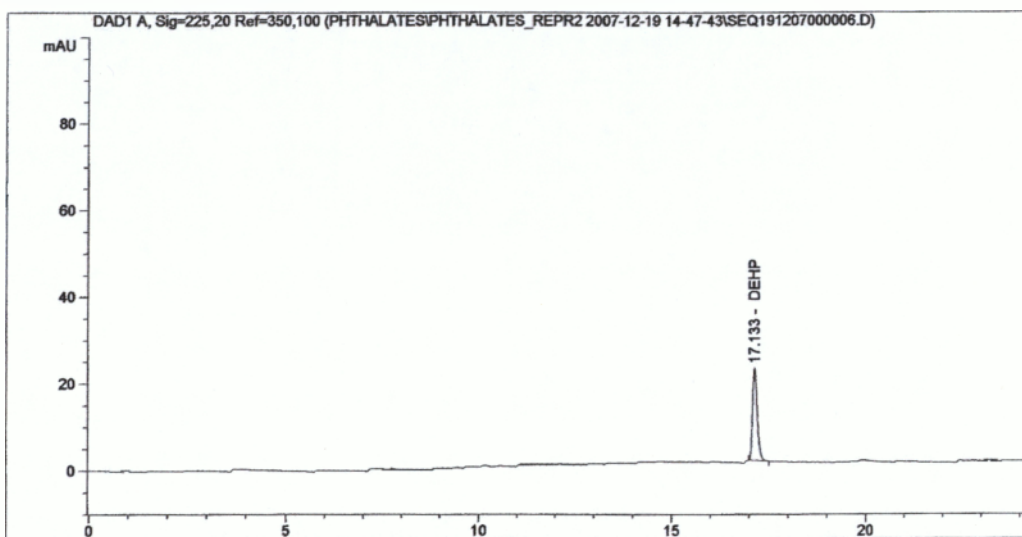
1 Warnings or Errors :

Warning : Calibration warnings (see calibration table listing)

*** End of Report ***

Χρωματογράφημα 4.23 : Πρότυπο διάλυμα συγκέντρωσης φθαλικών εστέρων σε οινόπνευμα (Γενικό Χημείο του Κράτους, 2011)

Acq. Instrument : HPLC1200
Method Info : Phthalates



External Standard Report (Sample Amount is 0!)

Sorted By : Signal
Calib. Data Modified : Thursday, December 20, 2007 11:08:46 AM
Multiplier : 1.0000
Dilution : 1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

Signal 1: DAD1 A, Sig=225,20 Ref=350,100

RetTime (min)	Type	Area (mAU*s)	Amt/Area	Amount (ppm)	Grp	Name
3.254	-	-	-	-	-	DMP
4.664	-	-	-	-	-	DEP
10.173	-	-	-	-	-	BBP
10.735	-	-	-	-	-	DBP
17.133	BBA	175.62408	4.39714e-2	7.72243	-	DEHP
17.736	-	-	-	-	-	DNOP

Totals : 7.72243

2 Warnings or Errors :

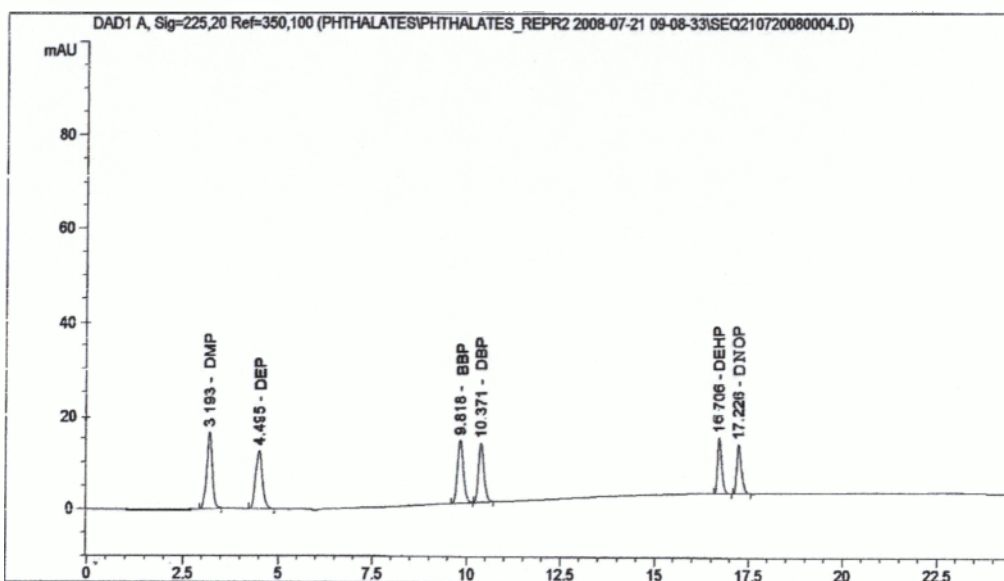
Warning : Calibration warnings (see calibration table listing)
Warning : Calibrated compound(s) not found

*** End of Report ***

Χρωματογράφημα 4.24 : Δείγμα οιοπνεύματος με συγκέντρωση φθαλικού εστέρα άνω των νομοθετικών ορίων (Γενικό Χημείο του Κράτους, 2011)

Επιπρόσθετα, παρατίθεται χρωματογράφημα οινόπνευματος 95% vol (τρίτο δείγμα) από το οποίο σε χρόνο $t = 16.705$ min διακρίνουμε την ύπαρξη κορυφής, ενώ σε χρόνο $t = 16.706$ min από το χρωματογράφημα του πρότυπου διαλύματος φθαλικών εκλούεται ο DEHP, άρα το δείγμα περιέχει φθαλικό εστέρα DEHP. Η τιμή της συγκέντρωσης του DEHP στο οινόπνευμα προκύπτει από το γινόμενο $4,34826 \cdot e^{-2} \cdot 393,58768$ και ισοδυναμεί με 17,11 ppm , πάνω από το όριο συγκέντρωσης του DEHP στο οινόπνευμα (3 ppm), άρα το δείγμα είναι μη κανονικό. Εφόσον το οινόπνευμα (95% vol) είναι μη κανονικό ,ανάγεται σε διάλυμα 40% και γίνεται $17,11 \cdot 40 / 95 = 7,2$ ppm .

Acq. Instrument : HPLC1200
 Method Info : Phthalates



External Standard Report (Sample Amount is 0!)

Sorted By : Signal
 Calib. Data Modified : Tuesday, July 22, 2008 9:17:17 AM
 Multiplier : 1.0000
 Dilution : 1.0000
 Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

Signal 1: DAD1 A, Sig=225,20 Ref=350,100

RetTime [min]	Type	Area [mAU*s]	Amt/Area	Amount [ppm]	Grp	Name
3.193	BB	167.17284	2.39273e-2	4.00000		DMP
4.495	BB	152.73508	2.61891e-2	4.00000		DEP
9.818	BB	141.99075	2.81708e-2	4.00000		BBP
10.371	BB	127.61908	3.13433e-2	4.00000		DBP
16.706	BB	91.99072	4.34826e-2	4.00000		DEHP
17.226	BB	88.01453	4.54470e-2	4.00000		DNOP

Totals : 24.00000

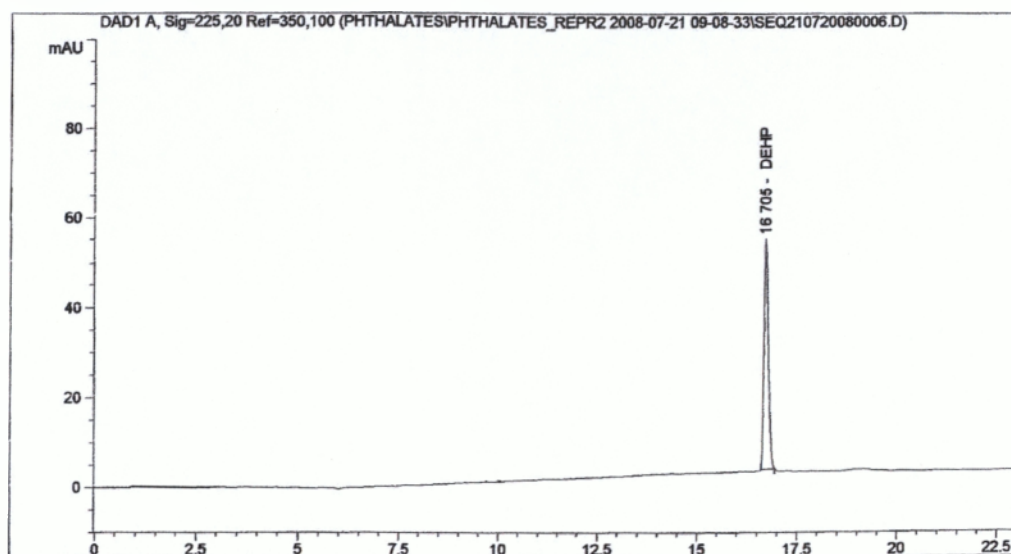
1 Warnings or Errors :

Warning : Calibration warnings (see calibration table listing)

*** End of Report ***

Χρωματογράφημα 4.25 : Πρότυπο διάλυμα συγκέντρωσης φθαλικών εστέρων σε οινόπνευμα (Γενικό Χημείο του Κράτους, 2011)

Acq. Instrument : HPLC1200
Method Info : Phthalates



External Standard Report (Sample Amount is 0!)

Sorted By : Signal
Calib. Data Modified : Tuesday, July 22, 2008 9:17:17 AM
Multiplier : 1.0000
Dilution : 1.0000
Use Multiplier & Dilution factor with ISTDs

Signal 1: DAD1 A, Sig=225,20 Ref=350,100

RetTime [min]	Type	Area [mAU*s]	Amt/Area	Amount [ppm]	Grp	Name
3.193	-	-	-	-	-	DMP
4.495	-	-	-	-	-	DEP
9.818	-	-	-	-	-	BBP
10.371	-	-	-	-	-	DBP
16.705	BBA	393.58768	4.34826e-2	17.11423	-	DEHP
17.226	-	-	-	-	-	DNOP

Totals : 17.11423

2 Warnings or Errors :

Warning : Calibration warnings (see calibration table listing)
Warning : Calibrated compound(s) not found

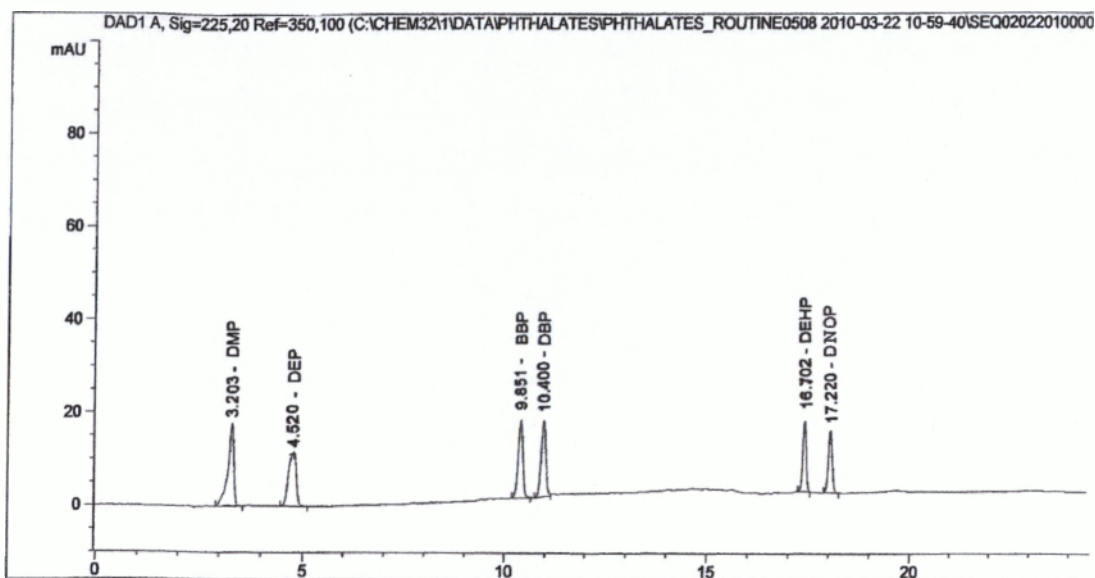
*** End of Report ***

Χρωματογράφημα 4.26 : Δείγμα οινόπνευματος με συγκέντρωση φθαλικού εστέρα άνω των νομοθετικών ορίων (Γενικό Χημείο του Κράτους, 2011)

Τέλος, δίνεται χρωματογράφημα οινόπνευματος 95% vol (τέταρτο δείγμα) το οποίο σε χρόνο $t = 16.716$ min εμφανίζει κορυφή, η οποία σε χρόνο $t = 16.702$ min του πρότυπο διαλύματος πιστοποιεί την έκλυση του φθαλικού DEHP . Το γινόμενο $4,26646 \cdot e^{-2} \cdot 177,74010$ δίνει τιμή συγκέντρωσης 7,58 που υπερβαίνει το όριο του DEHP στο οινόπνευμα (> 3 ppm).

Επομένως, το οινόπνευμα περιέχει τους φθαλικούς DEP και DEHP χαρακτηρίζεται ως μη κανονικό. Συνεπώς ανάγεται σε διάλυμα 40% vol το οποίο γίνεται $117,84 \cdot 40 / 95 = 49,6$ ppm για τον DEP και $7,58 \cdot 40 / 95 = 3,19$ ppm για τον DEHP.

Acq. Instrument : HPLC1200
 Method Info : Phthalates



External Standard Report (Sample Amount is 0!)

Sorted By : Signal
 Calib. Data Modified : Tuesday, May 26, 2009 9:30:37 AM
 Multiplier : 1.0000
 Dilution : 1.0000

Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

Signal 1: DAD1 A, Sig=225,20 Ref=350,100

RetTime [min]	Type	Area [mAU*s]	Amt/Area	Amount [ppm]	Grp	Name
3.203	VV	174.88501	2.28722e-2	4.00000		DMP
4.520	VB	155.19464	2.57741e-2	4.00000		DEP
9.851	VBA	139.93474	2.85840e-2	4.00000		BBP
10.400	BV	126.43245	3.16374e-2	4.00000		DBP
16.716	BV	93.75450	4.26646e-2	4.00000		DEHP
17.220	VB	90.40592	4.42449e-2	4.00000		DNOP

Totals : 24.00000

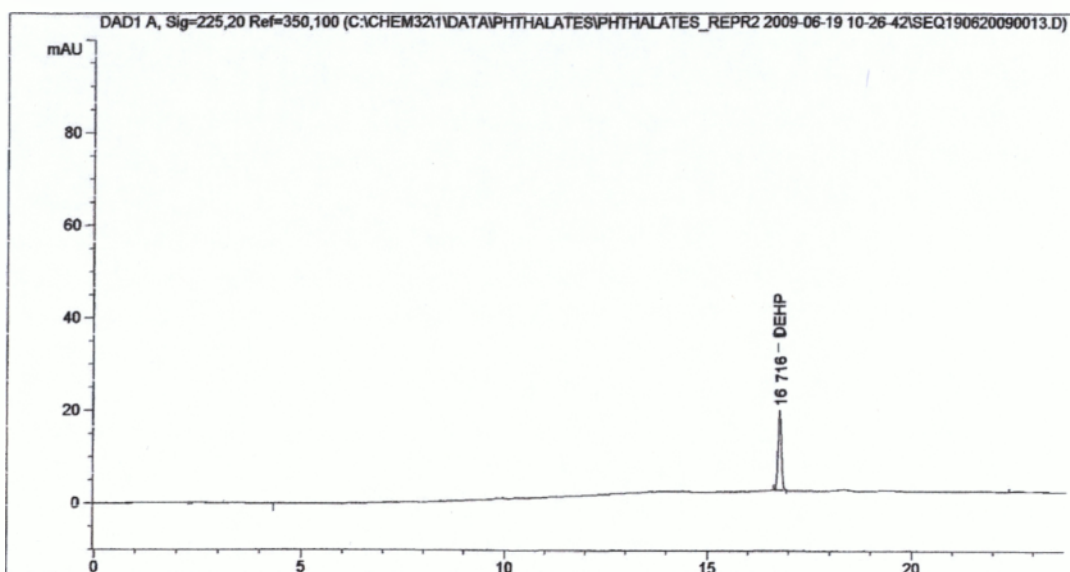
Warnings or Errors :

Warning : Calibration warnings (see calibration table listing)

*** End of Report ***

Χρωματογράφημα 4.27 : Πρότυπο διάλυμα συγκέντρωσης φθαλικών εστέρων σε οινόπνευμα (Γενικό Χημείο του Κράτους, 2011)

Acq-Instrument : HPLC 1200
Method Info : Phthalates



External Standard Report (Sample Amount is 0!)

Sorted By : Signal
Calib. Data Modified : Tuesday, May 26, 2009 9:30:37 AM
Multiplier : 1.0000
Dilution : 1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

Signal 1: DADI A, Sig=225,20 Ref=350,100

RetTime [min]	Type	Area [mAU*s]	Amt/Area	Amount [ppm]	Grp	Name
3.203	-	-	-	-	-	DMP
4.525	-	-	-	-	-	DEP
9.851	-	-	-	-	-	BBP
10.400	-	-	-	-	-	DBP
16.716	VBA	117.74010	4.26646e-2	7.5321	-	DEHP
17.220	-	-	-	-	-	DNOP

Totals : 125.43151

2 Warnings or Errors :

Warning : Calibration warnings (see calibration table listing)
Warning : Calibrated compound(s) not found

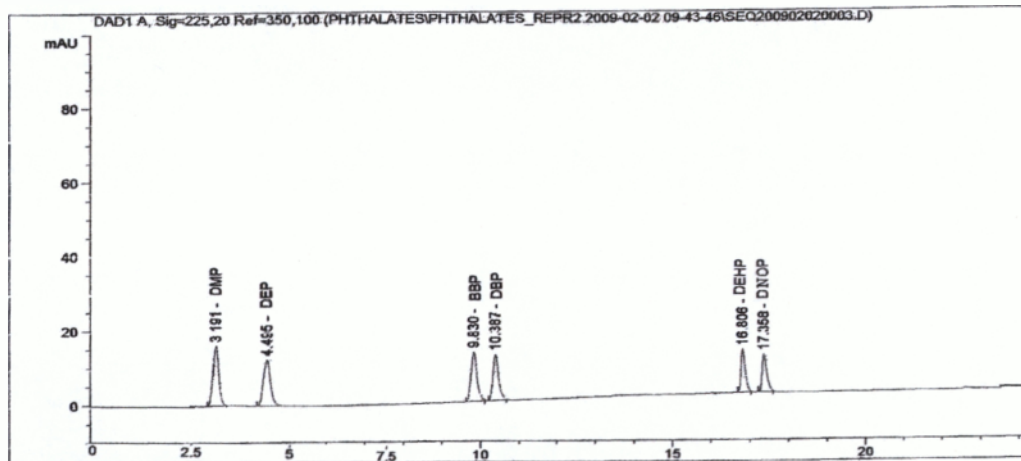
*** End of Report ***

Χροματογράφημα 4.28 : Δείγμα οινόπνευματος με συγκέντρωση φθαλικών εστέρων άνω των νομοθετικών ορίων (Γενικό Χημείο του Κράτους, 2011)

4.2.4. Κανονικά δείγματα οινόπνευματος

Στο παρακάτω χρωματογράφημα οινόπνευματος που δίνεται, διαπιστώνουμε ότι σε κανένα χρόνο κατακράτησης t δεν εμφανίζεται κορυφή. Ακόμη, από τη μελέτη των χρόνων κατακράτησης για τους έξι φθαλικούς εστέρες, του πρότυπου διαλύματος φθαλικών που παρατίθεται, παρατηρούμε ότι δεν υπάρχει έκλυση φθαλικού εστέρα, άρα το δείγμα δεν περιέχει φθαλικούς εστέρες. Συνεπώς, το οινόπνευμα χαρακτηρίζεται ως κανονικό."

Acq. Instrument : HPLC1200
Method Info : Phthalates



External Standard Report (Sample Amount is 0!)

Sorted By : Signal
Calib. Data Modified : Tuesday February 03, 2009 10:51:27 AM
Multiplier : 1.0000
Dilution : 1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

Signal 1: DAD1 A, Sig=225,20 Ref=350,100

RetTime [min]	Type	Area (mAU*s)	Amc/Area	Amount [ppm]	Usp	Name
3.191	BB	169.32245	2.36236e-2	4.00000		DMP
4.495	BB	152.99440	2.61447e-2	4.00000		DEP
9.830	BB	140.82101	2.84049e-2	4.00000		BBP
10.387	BB	126.47145	3.16277e-2	4.00000		DBP
16.806	BB	92.44031	4.32712e-2	4.00000		DEHP
17.358	BB	88.35796	4.52704e-2	4.00000		DNOP

Totals : 24.00000

1 Warnings or Errors :

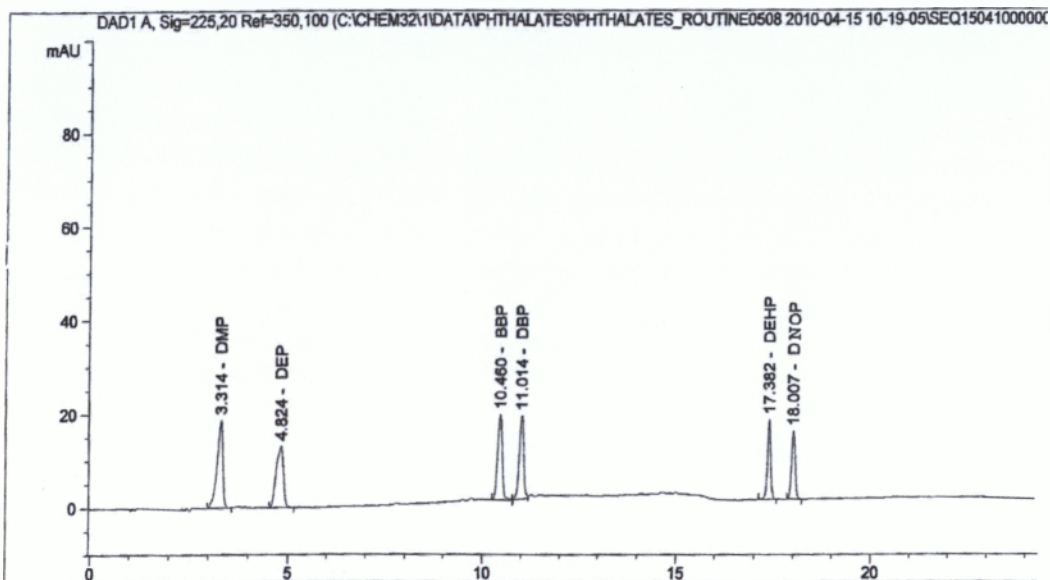
Warning : Calibration warnings (see calibration table listing)

*** End of Report ***

Χρωματογράφημα 4.29 : Πρότυπο διάλυμα συγκέντρωσης φθαλικών εστέρων σε οινόπνευμα (Γενικό Χημείο του Κράτους, 2011).

Στη συνέχεια δίνεται χρωματογράφημα οινόπνευματος από το οποίο καταγράφεται κορυφή σε χρόνο $t = 17.350 \text{ min}$. Στο χρωματογράφημα του πρότυπου διαλύματος φθαλικών μελετούμε τους χρόνους κατακράτησης και διαπιστώνουμε ότι σε χρόνο $t = 17.382 \text{ min}$ εκλύεται ο DEHP, άρα το δείγμα οινόπνευματος περιέχει φθαλικό εστέρα DEHP. Η συγκέντρωση του DEHP στο οινόπνευμα είναι το γινόμενο $3,88448 \cdot e^{-2} \cdot 18,72322$ το οποίο δίνει τιμή συγκέντρωσης $7,273 \cdot e^{-1} (0,723) \text{ ppm}$, κάτω από το επιτρεπόμενο όριο συγκέντρωσης του DEHP (3 ppm) στο οινόπνευμα, άρα το δείγμα είναι κανονικό.

Acq. Instrument : HPLC 1200
 Method Info : Phthalates



External Standard Report (Sample Amount is 0!)

Sorted By : Signal
 Calib. Data Modified : Friday, April 16, 2010 8:59:57 AM
 Multiplier : 1.0000
 Dilution : 1.0000
 Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

Signal 1: DAD1 A, Sig=225,20 Ref=350,100

RetTime [min]	Type	Area [mAU*s]	Amt/Area	Amount [ppm]	Grp	Name
3.314	BB	186.94373	2.13968e-2	4.00000		DMP
4.824	BB	163.88608	2.44072e-2	4.00000		DEP
10.460	BV	158.23466	2.52789e-2	4.00000		BBP
11.014	VV	145.74643	2.74449e-2	4.00000		DBP
17.382	BB	102.97380	3.88448e-2	4.00000		DEHP
18.007	BB	93.72577	4.26777e-2	4.00000		DNOP

Totals : 24.00000

1 Warnings or Errors :

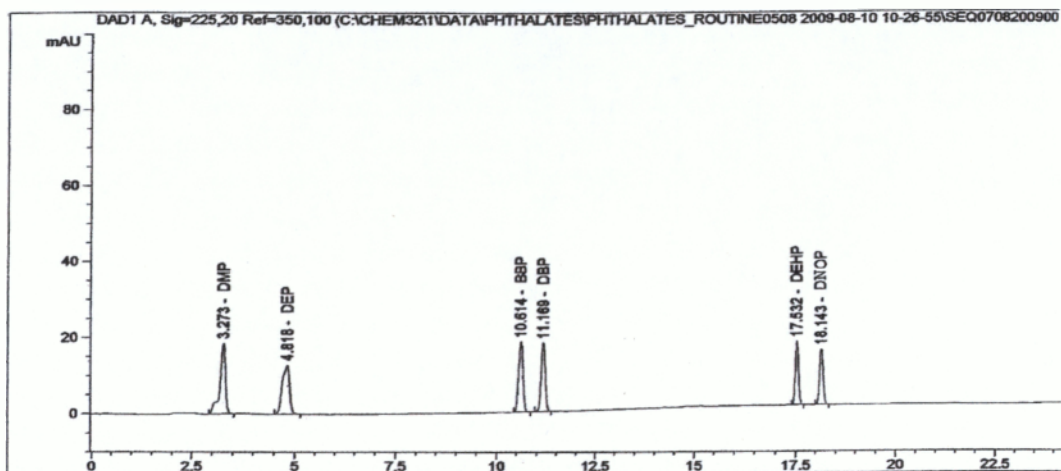
Warning : Calibration warnings (see calibration table listing)

*** End of Report ***

Χρωματογράφημα 4.31 : Πρότυπο διάλυμα συγκέντρωσης φθαλικών εστέρων σε οινόπνευμα (Γενικό Χημείο του Κράτους, 2011)

Επιπρόσθετα , παρατίθεται χρωματογράφημα οινόπνευματος στο οποίο εμφανίζεται κορυφή σε χρόνο $t = 17.527 \text{ min}$. Ακολουθεί χρωματογράφημα του πρότυπου διαλύματος φθαλικών όπου μελετούμε τους χρόνους κατακράτησης και διακρίνουμε ότι σε χρόνο $t = 17.532 \text{ min}$ εκλύεται ο DEHP, επομένως το οινόπνευμα περιέχει φθαλικό εστέρα DEHP. Η συγκέντρωση του DEHP στο οινόπνευμα υπολογίζεται από το γινόμενο $4,29287 \cdot e^{-2} \cdot 39,17776$ και ισούται με $1,68 \text{ ppm}$ που δεν υπερβαίνει το όριο συγκέντρωσης του DEHP (3 ppm) στο οινόπνευμα, άρα το δείγμα είναι κανονικό.

Acq-Instrument : HPLC 1200
 Method Info : Phthalates



External Standard Report (Sample Amount is 01)

Sorted By : Signal
 Calib. Data Modified : Tuesday, August 11, 2009 9:10:21 AM
 Multiplier : 1.0000
 Dilution : 1.0000
 Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

Signal 1: DAD1 A, Sig=225,20 Ref=350,100

RetTime (min)	Type	Area [mAU*s]	Amt/Area	Amount [ppm]	Grp	Name
3.273	BB	176.72548	2.26340e-2	4.00000		DNP
4.818	BB	155.68195	2.56934e-2	4.00000		DEP
10.614	BB	142.20078	2.81292e-2	4.00000		BBP
11.169	BB	129.12924	3.09767e-2	4.00000		DBP
17.532	BB	93.17776	4.29287e-2	4.00000		DEHP
18.143	BB	89.65160	4.46172e-2	4.00000		DNOP

Totals : 24.00000

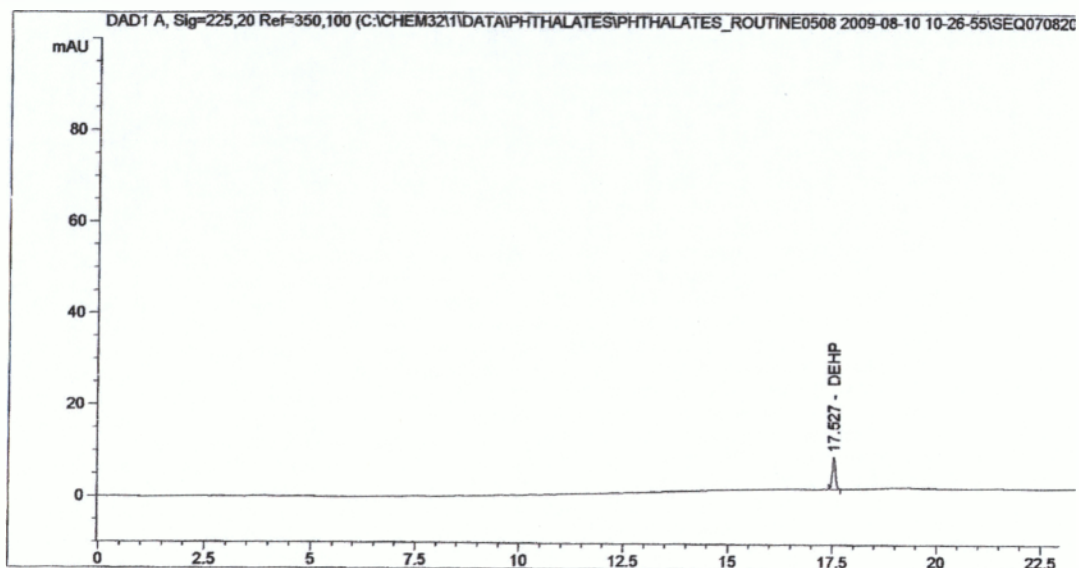
1 Warnings or Errors :

Warning : Calibration warnings (see calibration table listing)

*** End of Report ***

Χρωματογράφημα 4.33 : Πρότυπο διάλυμα συγκέντρωσης φθαλικών εστέρων σε οινόπνευμα (Γενικό Χημείο του Κράτους, 2011)

Acq-Instrument : HPLC1200
Method Info : Phthalates



=====
External Standard Report (Sample Amount is 0!)
=====

Sorted By : Signal
Calib. Data Modified : Tuesday, August 11, 2009 9:10:21 AM
Multiplier : 1.0000
Dilution : 1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

Signal 1: DAD1 A, Sig=225,20 Ref=350,100

RetTime [min]	Type	Area [mAU*s]	Amt/Area	Amount [ppm]	Grp	Name
3.273	-	-	-	-	-	DMP
4.818	-	-	-	-	-	DEP
10.614	-	-	-	-	-	BBP
11.169	-	-	-	-	-	DBP
17.527	BB	39.25110	4.29267e-2	1.68500	-	DEHP
18.143	-	-	-	-	-	DNOP

Totals : 1.68500

2 Warnings or Errors :

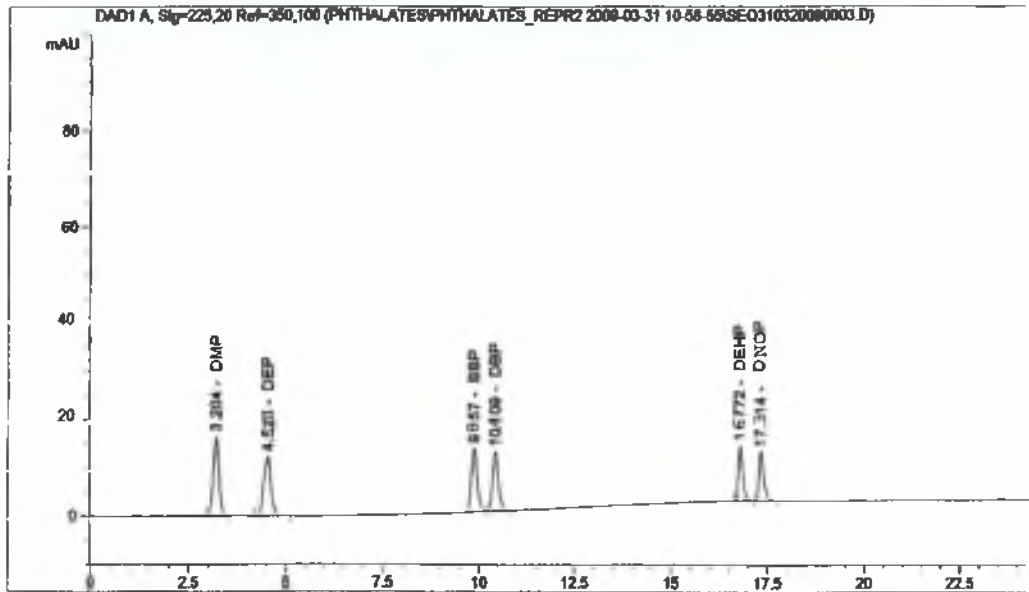
Warning : Calibration warnings (see calibration table listing)
Warning : Calibrated compound(s) not found

=====
*** End of Report ***

Χρωματογράφημα 4.34 : Δείγμα οινόπνεύματος με συγκέντρωση φθαλικού εστέρα κάτω από το νομοθετικό όριο (Γενικό Χημείο του Κράτους, 2011)

Έν κατακλείδη , δίνεται χρωματογράφημα οινόπνευματος στο οποίο επισημαίνουμε κορυφή σε χρόνο $t = 16.728 \text{ min}$. Από το χρωματογράφημα του πρότυπου διαλύματος φθαλικών , βλέπουμε ότι σε χρόνο $t = 16.772 \text{ min}$ ανιχνεύεται ο φθαλικός εστέρας DEHP. Η συγκέντρωση του DEHP στο οινόπνευμα προκύπτει από το γινόμενο $4,32604 \cdot e^{-2} \cdot 40,02018$ και ισοδυναμεί με $1,73 \text{ ppm}$, κάτω από το επιτρεπόμενο όριο συγκέντρωσης του DEHP (3 ppm) στο οινόπνευμα άρα το δείγμα είναι κανονικό.

Acq. Instrument : HPLC1200
 Method Info : Phthalates



External Standard Report (Sample Amount is 0!)

Sorted By : Signal
 Calib. Data Modified : Wednesday, April 01, 2009 9:43:30 AM
 Multiplier : 1.0000
 Dilution : 1.0000
 Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

Signal 1: DAD1 A, Sig=225,20 Ref=350,100

RetTime [min]	Type	Area [mAU*s]	Amt/Area	Amount [ppm]	Grp	Name
3.204	VB	174.78726	2.28850e-2	4.00000		DMP
4.520	VV	156.18291	2.56110e-2	4.00000		DEP
9.857	VV	142.12218	2.81448e-2	4.00000		BBP
10.409	VB	129.28439	3.09395e-2	4.00000		DBP
16.772	BV	92.46322	4.32604e-2	4.00000		DEHP
17.314	VB	89.97409	4.44572e-2	4.00000		DNOP

Totals : 24.00000

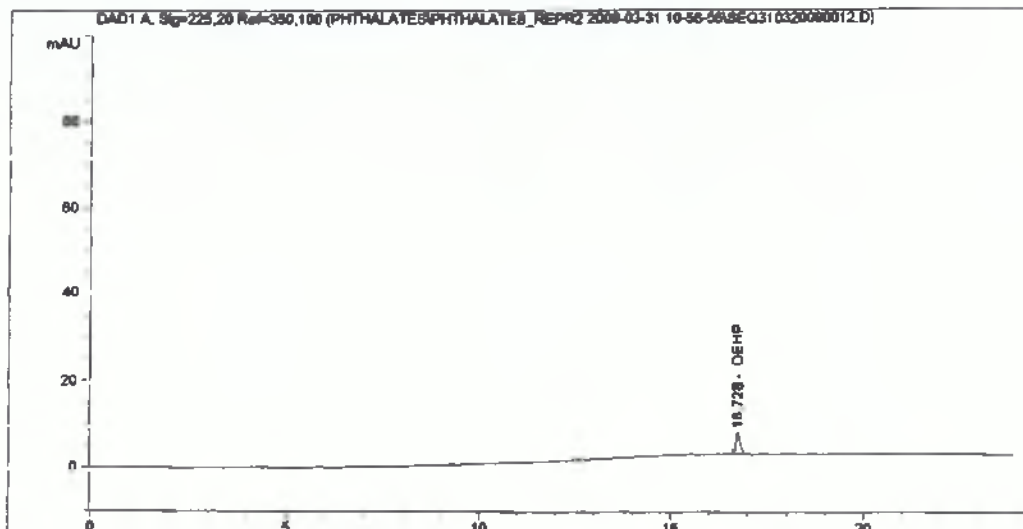
1 Warnings or Errors :

Warning : Calibration warnings (see calibration table listing)

*** End of Report ***

Χρωματογράφημα 4.35 : Πρότυπο διάλυμα συγκέντρωσης φθαλικών εστέρων σε οινόπνευμα (Γενικό Χημείο του Κράτους, 2011)

Acq. Instrument : HPLC1200
 Method Info : Phthalates



External Standard Report (Sample Amount is 0!)

Sorted By : Signal
 Calib. Data Modified : Wednesday, April 01, 2009 9:43:30 AM
 Multiplier : 1.0000
 Dilution : 1.0000
 Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

Signal 1: DAD1 A, Sig=225,20 Ref=350,100

RetTime [min]	Type	Area [mAU*s]	Amt/Area	Amount [ppm]	Grp	Name
3.204	-	-	-	-	-	DMP
4.520	-	-	-	-	-	DEP
9.857	-	-	-	-	-	BBP
10.409	-	-	-	-	-	DBP
16.728	BB	40.02018	4.32604e-2	1.73129	-	DEHP
17.314	-	-	-	-	-	DNOP

Totals : 1.73129

2 Warnings or Errors :

Warning : Calibration warnings (see calibration table listing)
 Warning : Calibrated compound(s) not found

*** End of Report ***

Χρωματογράφημα 4.36 : Δείγμα οινόπνεύματος με συγκέντρωση φθαλικού εστέρα που δεν υπερβαίνει το νομοθετικό όριο (Γενικό Χημείο του Κράτους, 2011).

4.3. Συμπεράσματα

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την πειραματική διαδικασία οδήγησαν στο εξής συμπέρασμα: από τα 10 δείγματα αλκοολούχων ποτών (τσίπουρο, ούζο, τσικουδιά) που αναλύθηκαν τα 5 βρέθηκαν " κανονικά ", δηλαδή δεν ξεπερνούσαν τα επιτρεπτά όρια συγκέντρωσης, ενώ τα υπόλοιπα 5 κρίθηκαν "μη κανονικά ", δηλαδή άνω των επιτρεπτών ορίων συγκέντρωσης για τον κάθε φθαλικό εστέρα.

Επίσης, από τα 8 δείγματα οινοπνεύματος που αναλύθηκαν τα 4 βρέθηκαν " κανονικά " (εντός των νομοθετικών ορίων) ,ενώ τα υπόλοιπα 4 χαρακτηρίστηκαν ως "μη κανονικά " (άνω των νομοθετικών ορίων). Στις περιπτώσεις που το υπό εξέταση δείγμα οινοπνεύματος κρίθηκε ως "μη κανονικό", παρασκευάστηκε πρότυπο διάλυμα 40% vol ,λαμβάνοντας υπόψη τον εκάστοτε αλκοολικό τίτλο (π.χ. 95%) vol ,η τιμή συγκέντρωσης του οποίου ανάγεται σε διάλυμα 40% .

Η τιμή της συγκέντρωσης (σε ppm) για τον κάθε φθαλικό εστέρα που ανιχνεύτηκε και προσδιορίστηκε ποσοτικά στα δείγματα αλκοολούχων ποτών (τσίπουρο,ούζο,τσικουδιά) και οινοπνεύματος που εξετάστηκαν, ήταν αποτέλεσμα του υπολογισμού της παρακάτω εξίσωσης :

$$X = \text{Συγκέντρωση στο πρότυπο διάλυμα} / \text{Εμβαδόν πρότυπου διαλύματος} \times \text{Εμβαδόν δείγματος}$$

με βάση την οποία προκύπτει η συγκέντρωση του κάθε φθαλικού εστέρα στο εξεταζόμενο δείγμα.

Η πειραματική διαδικασία που μας οδήγησε στα παραπάνω αποτελέσματα ,προήλθε από την χρήση του υγρού χρωματογράφου υψηλής απόδοσης (HPLC). Ο υγρός χρωματογράφος υψηλής απόδοσης επιτρέπει την ανίχνευση και τον προσδιορισμό των φθαλικών εστέρων με απευθείας ένεση του δείγματος στο σύστημα . Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για τον ποσοτικό προσδιορισμό είναι κατάλληλη για αποστάγματα στεμφύλων σταφυλής, ούζο και οινόπνευμα . Η συγκέντρωση κάθε συστατικού προσδιορίζεται σε σχέση με εξωτερικό πρότυπο από παράγοντες απόκρισης ,οι οποίοι υπολογίζονται κατά τη διαδικασία προσδιορισμού χρησιμοποιώντας κατάλληλες χρωματογραφικές συνθήκες .

Επίσης, από την εφαρμογή της μεθόδου προέκυψε το συμπέρασμα ότι οι φθαλικοί εστέρες (DEHP,DMP,DBP,BBP και DNOP) μπορούν να προκύψουν στο οινόπνευμα και τα αλκοολούχα ποτά μέσω μετανάστευσης από τη χρήση ακατάλληλου εξοπλισμού ή περιεκτών

που χρησιμοποιούνται κατά τη διαδικασία παραγωγής τους, την αποθήκευση τους ή την συσκευασία τους (όπως ο DEHP και ο DNOP). Ακόμη, ο φθαλικός διαιθυλεστέρας (DEP) μπορεί να ανιχνευτεί στις αλκοόλες, λόγω του ότι χρησιμοποιείται ως μετουσιωτικό της .

Τέλος, εφόσον η μετανάστευση των φθαλικών εστέρων στα αλκοολούχα ποτά και το οινόπνευμα δεν μπορεί να αποφευχθεί , οι υψηλές συγκεντρώσεις τους μπορούν να μειωθούν με την αντικατάσταση των πλαστικών και από PVC σωληνώσεων με πολυμερικούς πλαστικοποιητές, σωλήνες ελαστομερών και ανοξείδωτους σωλήνες, καθώς και με την αποφυγή αποθήκευσης σε πλαστικά βαρέλια και πλαστικά μπουκάλια .

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Buttrey D.N., (1950), *Plasticizers*, Publishers Cleaver - Hume, London ,p.1, 5-7, 9-10, 13-15, 21
- European Food Safety Authority (EFSA) (2005). *Opinion of the Scientific Panel on Food Additives, Flavourings, Processing Aids and Materials in Contact with Food (AFC) on a request from the Commission related to Butylbenzylphthalate (BBP) for use in food contact materials*. The EFSA Journal 241 (1-14)
- European Food Safety Authority (EFSA) (2005). *Opinion of the Scientific Panel on Food Additives, Flavourings, Processing Aids and Material in Contact with Food (AFC) on a request from the Commission related to Di-Butylphthalate (DBP) for use in food contact materials*. The EFSA Journal 242, 1-17
- Gachter R. and Muller H., (Editors), (1990), *Plastics additives handbook: stabilizers, processing aids, plasticizers, ... for thermoplastics* , Hanser Publishers New York ,p. 327-328
- Leibowitz J. N., Sarmiento R., Dukar S. M & Ethridge M.W., (1995), *Determination of Six Common Phthalate Plasticizers in Grain Neutral Spirits and Vodka*, Journal of AOAC International Vol. 78, No .3, p. 730,731
- Leitz J., Kuballa T., Rehm J., Lachmeier D .W., (2009). *Chemical Analysis and Risk Assessment of Diethyl Phthalate in alcoholic Beverages with Special Regard to Unrecorded Alcohol*, East Carolina University, United States of America, p. 1-2, 5-6. [online], Available to : [http:// www.plosone.gov](http://www.plosone.gov), [Accessed 02 December 2009].
- Mellan I., (1963), *Industrial Plasticizers*, Pergamon Press Oxford-London- New York- Paris, p. 152-157,161-164.
- *Opinion of the Scientific Panel on Food Additives, Flavourings, Processing Aids and Materials in Contact with Food (AFC) on a request from the Commission related to Bis(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP) for use in food contact materials*. The EFSA Journal 243, 1-20
- Richardson L. Terry., Lokensgard E.,(2003), *Βιομηχανικά πλαστικά ,Θεωρία & Εφαρμογές , μετάφραση – επιμέλεια Ιωάννης Χατήρης*, Εκδόσεις ΙΩΝ, Αθήνα 2003, σελ 125

- Wu M.H., Liu N., Xu G, Ma J., Tang L., Wang L., Fu H.Y., (2010), Kinetics and mechanisms studies on dimethyl phthalate degradation in aqueous solutions by pulse radiolysis and electron beam radiolysis, *Radiation Physics and Chemistry*, Shanghai, China, p.420. Available to : <http://www.elsevier.com/locate/radphyschem>
- Zeng F., Wen J., Cui K., Wu L., Liu M., Li Y., Lin Y., Zhu F., Ma Z., Zeng Z.,(2009)Seasonal distribution of phthalate esters in surface water of the urban lakes in the subtropical city ,Guangzhou, China, *Journal of Hazardous Materials*, Guangzhou, China, p.719-720,722. Available to : <http://www.elsevier.com/locate/jhazmat>
- Απόφαση ΦΕΚ 528/Β'/27-4-2010. Εφημερίδα της Κυβερνήσεως. Μετουσιωτικές ύλες αιθυλικής αλκοόλης, Άρθρο 1.
- Γενική Διεύθυνση Γενικού Χημείου του Κράτους, Διεύθυνση αλκοόλης, αλκοολούχων ποτών, οίνου, ζύθου.(2009). Όρια φθαλικών εστέρων στα τρόφιμα.
- Γενική Διεύθυνση Γενικού Χημείου του Κράτους, Διεύθυνση αλκοόλης, αλκοολούχων ποτών,οίνου, ζύθου.(2009). Φθαλικοί εστέρες από μετανάστευση στα αλκοολούχα ποτά.
- Γενική Διεύθυνση Γενικού Χημείου του Κράτους, Διεύθυνση αλκοόλης, αλκοολούχων ποτών, οίνου, ζύθου.(2008). Κοινοποίηση Κανονισμού ΕΚ (αριθ. 110/2008) της Ε.Ε.
- Γενικό Χημείο του Κράτους, (2008). Προσδιορισμός φθαλικών εστέρων με υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης
- Κανονισμός (ΕΚ) αριθ. 110/2008 του Συμβουλίου της 15 Ιανουαρίου 2008, Για τον ορισμό, την περιγραφή, την παρουσίαση, την επισήμανση και την προστασία των γεωγραφικών ενδείξεων των αλκοολούχων ποτών και την κατάργηση του κανονισμού (ΕΟΚ) Αριθ. 1576/89 του Συμβουλίου, Επίσημη Εφημερίδα της Ευρωπαϊκής Ένωσης, L 39, 13.2.2008, 16,26,31,39,48-49,52.
- Νόμος υπ' αριθμόν 2926. Εφημερίδα της κυβερνήσεως. ΦΕΚ 281/Α'/18-12-2001 Αιθυλική αλκοόλη και αλκοολούχα ποτά, Άρθρο 3.
- Οδηγία 2007/19/ΕΚ. Επίσημη Εφημερίδα της Ευρωπαϊκής Ένωσης, αριθμός L 97, 2/04/2007, σελ 50,59-60
- Παπαβέργου Α., (2011), Συμπληρωματικές σημειώσεις για το μάθημα (επιλογής 8ου Εξαμήνου) Τοξικολογία τροφίμων ,Μετανάστευση τοξικών συστατικών από τα μέσα συσκευασίας των τροφίμων

ΔΙΑΔΙΚΤΥΑΚΕΣ ΠΗΓΕΣ

- OSHA, <http://www.osha.gov/dts/sltc/methods/organic/org104/org104.html>
- Βαλαβανίδης Θ., Η χημική ένωση του μήνα, http://www.chem.uoa.gr/chem_pthalates.html , Τελευταία επίσκεψη Ιούλιος 2006
- Βικιπαίδεια., Φθαλικές ενώσεις.,[http://el.wikipedia.org/Φθαλικές_ενώσεις,\(2009\)](http://el.wikipedia.org/Φθαλικές_ενώσεις,(2009))
- Αλεξιάδης Ρ., Κίνδυνος από τα πλαστικά, Χανιώτικα νέα, <http://www.haniotika.nea.gr/cPath-7-Ειδήσεις-Συνεργασίες.html> , Τελευταία επίσκεψη 28/10/2010
- Βικιπαίδεια., Ούζο, <http://el.wikipedia.org/wiki/ούζο>, Τελευταία επίσκεψη 19/05/2011
- Ψάλτη Ν., Ούζο και τσίπουρο: Τα αποστάγματα της χαράς, <http://www.vita.gr> , Μάρτιος 2009
- Ψάλτη Ν., Πόσο μας απειλούν τα πλαστικά, <http://www.vita.gr> , Νοέμβριος 2008
- Γνώμη Άρτας., Τσίπουρο:το απόσταγμα της χαράς, <http://www.gnomiartas.gr/afierwmata> Τελευταία επίσκεψη 3/02/2011
- Ecodonet ,Επιπτώσεις στον άνθρωπο, http://www.ecodonet.gr/esteres_epiptwsi_greek.php, (2007)
- Υγρή χρωματογραφία, http://medlab.cs.uoi.gr/env/web_lessons.htm
- Βικιπαίδεια, Φθαλικός εστέρας, <http://translate.googleusercontent.com> (2008)
- Ριτζαλέου Μ., Δεσμεύτηκε τσίπουρο- δηλητήριο στην Αχαΐα, <http://www.ethnos.gr/summary.asp?catid=11424> , Τελευταία επίσκεψη 4/01/2009
- Κοντομηνάς Μ.Γ., Μετανάστευση πλαστικοποιητών από εύκαμπτα υλικά συσκευασίας στα τρόφιμα, <http://www.eex.gr/Doclibi/kontominas.pdf>
- Εργαστήριο ενόργανης χημείας, ΤΕΙ καβάλας, <http://petrotech.teikav.edu.gr/selides/ergastiriou/ENORGANH/HPLC.html>, (2011).
- IARC, Τοξικές επιδράσεις BBP,<http://translate.googleusercontent.com>,(2007).
- Φουντουλάκης Μ.Σ., Δις-2αιθυλεξυλεστέρας(DEHP), nemertes.lis.upatras.gr/jspui/bitstream/10889/238/1/249.pdf

ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ- ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ

ACN : Ακετονιτρίλιο

AFC : Επιστημονική Επιτροπή για τα πρόσθετα τροφίμων

BBP : Φθαλικός βενζυλοβουτυλεστέρας

Γ.Χ.Κ : Γενικό Χημείο του Κράτους

DAD : Ανιχνευτής συστοιχίας διόδων

DBP : Φθαλικός διβουτυλεστέρας

DEHP : Φθαλικός δις(2-αιθυλ)εξυλεστέρας

DEP : Φθαλικός διαιθυλεστέρας

DMP : Φθαλικός διμεθυλεστέρας

DNOP : Φθαλικός δι-n-οκτυλεστέρας

EFSA : Ευρωπαϊκή Αρχή για την Ασφάλεια των Τροφίμων

GC-MS : Αέρια χρωματογραφία – φασματομετρία μάζας

HPLC : Υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης

IARC : Διεθνές Κέντρο Έρευνας για τον Καρκίνο

OSHA : Διοίκηση Επαγγελματικής Ασφάλειας και Υγείας

PAEs : Φθαλικοί εστέρες

PVC : Πολυβινυλοχλωρίδιο

PVDC : Πολυβινυλιδενοχλωρίδιο

QC : Πρότυπο διάλυμα ποιότητας

RF : Συντελεστής απόκρισης

RT : Χρόνος κατακράτησης

SPM : Αιωρούμενα σωματίδια

TDI : Ανεκτή Ημερήσια Δόση

Tg : Θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης