



**ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΠΕΛΟΠΟΝΝΗΣΟΥ**  
**ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ**  
**ΤΡΟΦΙΜΩΝ ΚΑΙ ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ**  
**ΤΜΗΜΑ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ**

**«ΜΕΛΕΤΗ ΕΠΙΒΑΡΥΝΣΗΣ ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ**  
**ΓΑΛΑΚΤΟΚΟΜΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΑΠΟ ΔΙΟΞΙΝΕΣ ΚΑΙ**  
**ΠΑΡΟΜΟΙΕΣ ΜΕ ΔΙΟΞΙΝΕΣ ΤΟΞΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ»**

**ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**  
**ΝΙΚΟΛΕΤΤΑ ΓΚΑΛΕΝΗ**

**ΚΑΛΑΜΑΤΑ**

**2017**

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΜΕ ΘΕΜΑ: ΜΕΛΕΤΗ ΕΠΙΒΑΡΥΝΣΗΣ ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ  
ΓΑΛΑΚΤΟΚΟΜΙΚΩΝ ΠΡΟΙΟΝΤΩΝ ΑΠΟ ΔΙΟΞΙΝΕΣ ΚΑΙ ΠΑΡΟΜΟΙΕΣ ΜΕ ΔΙΟΞΙΝΕΣ  
ΤΟΞΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ

ΝΙΚΟΛΕΤΤΑ ΓΚΑΛΕΝΗ

Α.Μ.: 2012015

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ

ΒΑΡΖΑΚΑΣ ΘΕΟΔΩΡΟΣ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

ΒΑΡΖΑΚΑΣ ΘΕΟΔΩΡΟΣ

ΚΟΥΤΡΟΥΜΠΗΣ ΦΩΤΙΟΣ

ΣΠΗΛΙΟΠΟΥΛΟΣ ΙΩΑΚΕΙΜ

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΞΕΤΑΣΗΣ

23/05/2017

## **ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ**

Θα ήθελα αρχικά να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή της πτυχιακής μου εργασίας, κ. Βαρζάκα Θεόδωρο, για την υπομονή, την κατανόηση και τη στήριξη που μου έδειξε κατά την εκπόνηση αυτής της μελέτης, παρόλα τα κωλύματα και τις δυσκολίες που συνάντησα, αλλά και για τη βοήθεια του καθ' όλη τη διάρκεια της σπουδαστικής μου σταδιοδρομίας.

Επιπλέον, οφείλω να ευχαριστήσω θερμά το προσωπικό του εργαστηρίου Φασματομετρίας Μάζας και Ανάλυσης Διοξινών, καθώς και τις συναδέλφους Γρηγορίου Κωνσταντίνα και Κεδικόγλου Κλεοπάτρα για τις υποδείξεις και τις πολύτιμες συμβουλές που μου έδωσαν. Ένα μεγάλο ευχαριστώ στις ερευνήτριες Κωστοπούλου Δανάη και Βασιλειάδου Ειρήνη, που μου μετέδωσαν ανεκτίμητες γνώσεις, με καθοδηγούσαν συνεχώς, αύξησαν την αυτοπεποίθησή μου με τα θετικά τους σχόλια και ήταν πάντα δίπλα μου πρόθυμες να με βοηθήσουν σε κάθε απορία ή πρόβλημα. Επίσης, είμαι ευγνώμων απέναντι στον υπεύθυνο του εργαστηρίου, κ. Λεόντιο Λεοντιάδη, καθώς χωρίς τη βοήθεια, την πίστη που μου έδειξε αλλά κυρίως την αποδοχή του, δε θα ήταν δυνατόν να πραγματοποιηθεί η παρούσα εργασία.

Τέλος, ευχαριστώ πολύ όλα τα κοντινά μου πρόσωπα για την ηθική υποστήριξη και συμπαράσταση που μου παρείχαν, αλλά και τη διαρκή ώθηση να ολοκληρώσω τη μελέτη μου μέχρι την τελευταία στιγμή.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σε μία προσπάθεια να μελετηθούν τα επίπεδα συγκέντρωσης διοξινών, φουρανίων και πολυχλωριωμένων διφαινυλίων στα ελληνικά γαλακτοκομικά προϊόντα, πραγματοποιήθηκε ανάλυση των αποτελεσμάτων σε δείγματα γάλακτος, τυριού και γιαουρτιού της πενταετίας 2012-2016.

Η παρούσα λοιπόν εργασία, εστιάζει αρχικά στα χαρακτηριστικά αυτών των ενώσεων που προκαλούν τοξικότητα, στα διάφορα κρούσματα ανά το χρόνο λόγω της απελευθέρωσής τους, αλλά και στον τρόπο με τον οποίο σχηματίζονται και μεταφέρονται στο περιβάλλον προκαλώντας αρνητικές επιπτώσεις στην υγεία. Επίσης, γίνεται αναφορά στα μέγιστα επιτρεπόμενα επίπεδα που ορίζονται από τη νομοθεσία, στην ημερήσια πρόσληψη, στους διάφορους κανονισμούς και τα μέτρα που θα πρέπει να προβούν όσοι ασχολούνται με την παραγωγή και τη διάθεση γαλακτοκομικών προϊόντων. Επιπλέον, παρουσιάζεται αναλυτικά όλη η πειραματική διαδικασία που υπόκειται το κάθε είδος δείγματος, με την ανάλυση να περιλαμβάνει διάφορες εκχυλίσεις και χρωματογραφίες στήλης, έως την ενόργανη χημική ανάλυση των υπό μελέτη ουσιών. Ύστερα, ακολουθεί το σημαντικότερο κομμάτι αυτής της μελέτης, που περιλαμβάνει τις βασικές πληροφορίες των δειγμάτων (είδος, πλήθος, τιμές), την ερμηνεία τους και τη συζήτηση των αποτελεσμάτων. Τέλος, γίνεται σύγκριση των τιμών που συλλέχθηκαν με τα όρια της τρέχουσας νομοθεσίας και εκφράζονται τα συμπεράσματα σχετικά με την ασφάλεια των γαλακτοκομικών προϊόντων της Ελλάδας.

*Λέξεις κλειδιά: διοξίνες, φουράνια, πολυχλωριωμένα διφαινύλια, γαλακτοκομικά προϊόντα*

## **ABSTRACT**

In an attempt to study the concentration levels of dioxins, furans and polychlorinated biphenyls in Greek dairy products, milk, cheese and yogurt samples were analyzed during the years 2012 to 2016.

Firstly, the present study focuses on the characteristics of these compounds that cause toxicity, on several incidents through time due to their release, and on the way they form and transfer to the environment, resulting to negative health effects. Also, a reference is made on the maximum levels that are defined by the legislation, on the daily intake, and on the various regulations and measures that should be taken by those involved in the production and distribution of dairy products. Moreover, the experimental procedure that each type of sample is subjected is presented, with the analysis comprising of various extractions and column chromatographies, concluding to the instrumental chemical analysis of the studied substances. Then, the most important part of this study follows, which includes some basic information about the samples (type, number, and values), interpretation and discussion of the results. Finally, a comparison is made between the collected values and the limits of the current legislation, and conclusions about the safety of Greek dairy products are drawn.

*Key words: dioxins, furans, polychlorinated biphenyls, dairy products*

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΩΝ.....	8
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ.....	11
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ.....	12
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ.....	14
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ: ΔΙΟΞΙΝΕΣ, ΦΟΥΡΑΝΙΑ ΚΑΙ ΠΟΛΥΧΛΩΡΙΩΜΕΝΑ ΔΙΦΑΙΝΥΛΙΑ.....	15
1.1. Ανθεκτικοί οργανικοί ρύποι.....	15
1.2. Δομή.....	17
1.3. Ιδιότητες.....	18
1.4. Μηχανισμός δράσης.....	20
1.5. Ιστορικό παραγωγής διοξινών.....	21
1.5.1. Σημαντικά γεγονότα και περιστατικά.....	21
1.6. Σχηματισμός.....	24
1.7. Πηγές.....	25
1.8. Τρόπος μεταφοράς στο περιβάλλον.....	28
1.9. Ανθρώπινη έκθεση και επιπτώσεις στην υγεία.....	31
1.10. Συντελεστής Τοξικής Ισοδυναμίας.....	35
1.11. Συγκέντρωση Ισοδύναμου Τοξικότητας.....	36
1.12. Επίπεδα δράσης.....	38
1.13. Ανεκτή Ημερήσια Πρόσληψη.....	38
1.14. Κανονισμοί και συστάσεις σχετικά με τις εκπομπές διοξινών.....	40
1.15. Ευθύνη των υπεύθυνων επιχειρήσεων τροφίμων.....	41
1.16. Έλεγχος και πρόληψη της έκθεσης.....	41
1.16.1. Συνιστώμενα μέτρα.....	43

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ: ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΔΙΟΞΙΝΩΝ ΚΑΙ ΠΑΡΟΜΟΙΩΝ ΜΕ ΔΙΟΞΙΝΕΣ ΕΝΩΣΕΩΝ.....	44
2.1. Σύστημα εκχύλισης soxhlet για στερεά δείγματα.....	45
2.2. Υγρή-υγρή εκχύλιση για υγρά και ημιστερεά δείγματα.....	47
2.3. Χρωματογραφία στήλης και εκχύλιση ενεργού άνθρακα.....	49
2.4. Χρωματογραφία στήλης silica.....	51
2.5. Χρωματογραφία στήλης silica-alumina.....	51
2.6. Ενόργανη ανάλυση για τον προσδιορισμό των m.o-PCBs, n.o-PCBs και PCDD/Fs.....	54
ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ: ΕΚΦΡΑΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	57
3.1. Πλήθος και λίπος δειγμάτων.....	57
3.2. Ελάχιστη και μέγιστη τιμή.....	60
3.3. Μέση τιμή.....	60
3.4. Τυπική απόκλιση.....	61
3.5. Διακύμανση.....	62
3.6. T-τεστ.....	63
3.7. Γάλα.....	64
3.8. Τυρί.....	68
3.9. Γιαούρτι.....	72
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	75
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ.....	76

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΩΝ

(US) EPA: (United States) Environmental Protection Agency, Υπηρεσία Προστασίας του Περιβάλλοντος (των Ηνωμένων Πολιτειών)

(I-)TEF: (International) Toxic Equivalent Factor, (Διεθνής) Παράγοντας Τοξικής Ισοδυναμίας

2,3,7,8-TCDD: 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin, 2,3,7,8-Τετραχλωροδιβενζο-παρα-διοξίνη

2,4,5-T: 2,4,5-Trichlorophenoxyacetic acid, 2,4,5-τριχλωροφαινοξυοξικό οξύ

2,4-D: 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid, 2,4-διχλωροφαινοξυοξικό οξύ

AHH: Aryl hydrocarbon hydroxylase, Αρυλική υδρογονανθρακική υδροξυλάση

AhR: Aryl hydrocarbon Receptor, Αρυλικός υδρογονανθρακικός υποδοχέας

ATSDR: Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Υπηρεσία Τοξικών Ουσιών και Μητρώου Ασθενειών

DDT: Dichloro-diphenyl-trichloroethane, Διχλωρο-διφαινυλο-τριχλωροαιθάνιο

DL-PCBs: Dioxin-Like Polychlorinated biphenyls, Παρόμοια με διοξίνες πολυχλωριωμένα διφαινύλια

EFSA: European Food Safety Authority, Ευρωπαϊκή Αρχή για την Ασφάλεια των Τροφίμων

FAO: Food and Agriculture Organization, Διεθνής Οργάνωση Τροφίμων και Γεωργίας

FBC: Fluidized Bed Combustion, Καύση Ρευστοποιημένης Κλίνης

FBO: Food Business Operator, Υπεύθυνος Επιχειρήσεων Τροφίμων

GAFP: Good Animal Feeding Practice, Καλή Πρακτική Σίτισης των Ζώων

GAP/HACCP: Good Agricultural Practice/ Hazard Analysis and Critical Control Point, Ορθή Γεωργική Πρακτική/Ανάλυση Κινδύνων και Κρίσιμων Σημείων Ελέγχου

GMP: Good Manufacturing Practice, Ορθή Βιομηχανική Πρακτική

HBCD: Hexabromocyclododecane, Εξαβρωμοκυκλοδωδεκάνιο



HCB: Hexachlorobenzene, Εξαχλωροβενζόλιο

HPCD: Heptachlorodibenzodioxin, Επταχλωροδιβενζοδιοξίνη

IARC: International Agency for Research on Cancer, Διεθνής Οργανισμός Ερευνών του Καρκίνου

IED: Industrial Emissions Directive, Οδηγία Βιομηχανικών Εκπομπών

JECFA: Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, Μεικτή Επιτροπή Εμπειρογνώμων για τα Πρόσθετα Τροφίμων FAO/WHO

LOAEL: Lowest Observed Adverse Effect Level, Ελάχιστο Επίπεδο που Παρατηρούνται Δυσμενείς Επιδράσεις

NATO/CCMS: North Atlantic Treaty Organization/Committee on the Challenges of Modern Society, Οργανισμός Βορειοατλαντικού Συμφώνου/Επιτροπή για τις Προκλήσεις της Σύγχρονης Κοινωνίας

NDL-PCBs: Non Dioxin-Like Polychlorinated biphenyls, Μη παρόμοια με διοξίνες πολυχλωριωμένα διφαινύλια

NHL: Non-Hodgkin Lymphoma, Λέμφωμα non-Hodgkin

NOAEL: No Observed Adverse Effect Level, Επίπεδο που Δεν Παρατηρούνται Δυσμενείς Επιδράσεις

OCDD: Octachlorodibenzodioxin, Οκταχλωροδιβενζοδιοξίνη

PAHs: Polycyclic aromatic hydrocarbons, Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες

PCBs: Polychlorinated biphenyls, Πολυχλωριωμένα διφαινύλια

PCDDs: Polychlorinated dibenzo-p-dioxins, Πολυχλωριωμένες διβενζο-παρα-διοξίνες

PCDFs: Polychlorinated dibenzofurans, Πολυχλωριωμένα διβενζοφουράνια

PCN: Polychlorinated naphthalene, Πολυχλωριωμένη ναφθαλίνη

PCP: Pentachlorophenol, Πενταχλωροφαινόλη

POPs: Persistent Organic Pollutants, Ανθεκτικοί Οργανικοί Ρύποι

PTMI: Provisional Tolerable Monthly Intake, Προσωρινή Ανεκτή Μηνιαία Πρόσληψη

PVC: Polyvinyl chloride, Πολυβινυλοχλωρίδιο

SCF: Scientific Committee on Food, Επιστημονική Επιτροπή για τα Τρόφιμα

TDI: Tolerable Daily Intake, Ανεκτή Ημερήσια Πρόσληψη

TEQ: Toxic Equivalent Quantity, Συγκέντρωση Ισοδύναμου Τοξικότητας

TWI: Tolerable Weekly Intake, Ανεκτό Όριο Εβδομαδιαίας Πρόσληψης

WHO: World Health Organization, Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας

ΒΔΤ-συμπεράσματα: συμπεράσματα Βέλτιστων Διαθέσιμων Τεχνικών

ΕΕ: Ευρωπαϊκή Ένωση

ΕΚ: Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο

ΕΦΕΤ: Ενιαίος Φορέας Ελέγχου Τροφίμων

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1: Δομή TCDD, PCDDs, PCDFs και PCBs

Εικόνα 2: Πηγές παραγωγής διοξινών

Εικόνα 3: Απελευθέρωση διοξινών στο περιβάλλον και συσσώρευση στα ζώα

Εικόνα 4: Ανθρώπινη έκθεση σε διοξίνες και συναφείς ενώσεις

Εικόνα 5: Σύστημα soxhlet και reflux unit με κάθετο ψυκτήρα

Εικόνα 6: α) Συσκευή αφαίρεσης διαλυτών υπό χαμηλή πίεση μέσω εξάτμισης Büchi rotavapor R-200, β) Παγίδα παρεμπόδισης του περιεχομένου της σφαιρικής να τραβηχτεί στο συμπυκνωτή

Εικόνα 7: Καταβύθιση των πρωτεϊνών λίγο πριν αφηθεί το δείγμα σε ηρεμία

Εικόνα 8: α) Γάλα εβαπορέ μετά την ηρεμία, β) Γάλα πρόβειο μετά την ηρεμία

Εικόνα 9: Ολοκληρωμένο σύστημα χρωματογραφίας άνθρακα

Εικόνα 10: Ολοκληρωμένο σύστημα στήλης άνθρακα - reflux unit με κάθετο ψυκτήρα

Εικόνα 11: Ολοκληρωμένο σύστημα χρωματογραφίας silica-alumina

Εικόνα 12: Συσκευή θέρμανσης Techne Dri Block DB-3D

Εικόνα 13: α) Συσκευή ανάμειξης δοκιμαστικών σωληνών Vortex Heidolph reax top, β) Ειδικά φιαλίδια χρωματογράφου

Εικόνα 14: Φασματοόμετρο αέριας χρωματογραφίας - μάζας υψηλής ανάλυσης

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: Τιμές TEF των τοξικότερων διοξινών, φουρανίων και πολυχλωριωμένων διφαινύλιων

Πίνακας 2: Μέγιστα επιτρεπτά επίπεδα TEQ PCDD/Fs, TEQ PCBs και indicator PCBs για τα γαλακτοκομικά προϊόντα, τα βοοειδή και τα πρόβατα

Πίνακας 3: Επίπεδα δράσης TEQ PCDD/Fs και TEQ PCBs για τα γαλακτοκομικά προϊόντα, τα βοοειδή και τα πρόβατα

Πίνακας 4: Ανεκτά επίπεδα έκθεσης του ανθρώπου στις διοξίνες σύμφωνα με τις αρμόδιες αρχές

Πίνακας 5: Συνολικός αριθμός δειγμάτων κάθε κατηγορίας ανά έτος

Πίνακας 6: Ελάχιστη, μέγιστη και μέση τιμή λίπους (%) αγελαδινού και αιγοπρόβειου γάλακτος

Πίνακας 7: Ελάχιστη, μέγιστη, μέση τιμή, τυπική απόκλιση και διακύμανση αγελαδινού γάλακτος (N = 44)

Πίνακας 8: Ελάχιστη, μέγιστη, μέση τιμή, τυπική απόκλιση και διακύμανση αιγοπρόβειου γάλακτος (N = 62)

Πίνακας 9: p-values για κάθε κατηγορία αναλυθέντων τιμών μεταξύ αγελαδινού και αιγοπρόβειου γάλακτος

Πίνακας 10: Μέση τιμή των συγκεντρώσεων TEQ PCDD/Fs, TEQ PCBs και Ind PCBs των γαλάτων ανά έτος

Πίνακας 11: Ελάχιστη, μέγιστη, μέση τιμή, τυπική απόκλιση και διακύμανση των τυριών με λίπος έως 30% (N = 64)

Πίνακας 12: Ελάχιστη, μέγιστη, μέση τιμή, τυπική απόκλιση και διακύμανση των τυριών με λίπος μεγαλύτερο του 30% (N = 25)

Πίνακας 13: p-values για κάθε κατηγορία αναλυθέντων τιμών μεταξύ τυριών λίπους έως 30% και πάνω από 30%

Πίνακας 14: Μέση τιμή των συγκεντρώσεων TEQ PCDD/Fs, TEQ PCBs και Ind PCBs των τυριών ανά έτος

Πίνακας 15: Συγκέντρωση TEQ PCDD/Fs γιαουρτιών ανά έτος

Πίνακας 16: Συγκέντρωση TEQ PCBs γιαουρτιών ανά έτος

Πίνακας 17: Συγκέντρωση Ind PCBs γιαουρτιών ανά έτος

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1: Αριθμός γαλάτων ανά έτος

Σχήμα 2: Αριθμός τυριών ανά έτος

Σχήμα 3: Αριθμός γιαουρτιών ανά έτος

Σχήμα 4: Συγκέντρωση TEQ PCDDs/PCDFs (pg/g fat) γαλάτων ανά έτος

Σχήμα 5: Συγκέντρωση TEQ PCBs (pg/g fat) γαλάτων ανά έτος

Σχήμα 6: Συγκέντρωση Ind PCBs (ng/g fat) γαλάτων ανά έτος

Σχήμα 7: Συγκέντρωση TEQ PCDDs/PCDFs (pg/g fat) τυριών ανά έτος

Σχήμα 8: Συγκέντρωση TEQ PCBs (pg/g fat) τυριών ανά έτος

Σχήμα 9: Συγκέντρωση Ind PCBs (ng/g fat) τυριών ανά έτος

Σχήμα 10: Συγκέντρωση TEQ-PCDDs/PCDFs (pg/g fat) γιαουρτιών ανά έτος

Σχήμα 11: Συγκέντρωση TEQ PCBs (pg/g fat) γιαουρτιών ανά έτος

Σχήμα 12: Συγκέντρωση Ind PCBs (ng/g fat) γιαουρτιών ανά έτος

## **ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ: ΔΙΟΞΙΝΕΣ, ΦΟΥΡΑΝΙΑ ΚΑΙ ΠΟΛΥΧΛΩΡΙΩΜΕΝΑ ΔΙΦΑΙΝΥΛΙΑ**

### **1.1. Ανθεκτικοί Οργανικοί Ρύποι**

Οι Ανθεκτικοί Οργανικοί Ρύποι (POPs) είναι οργανικές χημικές ουσίες που παράγονται κυρίως από βιομηχανικές διεργασίες, ενώ διαθέτουν ένα συγκεκριμένο συνδυασμό φυσικοχημικών ιδιοτήτων που τους επιτρέπει να διασπείρονται εύκολα στο περιβάλλον, όπου παρουσιάζουν τοξικές δράσεις. Χαρακτηρίζονται από το γεγονός ότι μπορούν να παραμείνουν σταθεροί για εξαιρετικά μεγάλες χρονικές περιόδους και να κατανεμηθούν ευρέως σε ολόκληρο το περιβάλλον, ως αποτέλεσμα φυσικών διεργασιών μεταφοράς μέσω του εδάφους, του νερού και κυρίως του αέρα (Mackay *et al.*, 1992; Meylan *et al.*, 1993). Επίσης, συσσωρεύονται στον λιπώδη ιστό των ζωντανών οργανισμών, συμπεριλαμβανομένων και των ανθρώπων, βρίσκονται σε υψηλότερες συγκεντρώσεις στα υψηλότερα επίπεδα της τροφικής αλυσίδας και είναι τοξικοί για τον άνθρωπο και την άγρια ζωή.

Υπάρχουν τρεις γενικές κατηγορίες POPs: τα φυτοφάρμακα (συμπεριλαμβανομένων των εντομοκτόνων, ζιζανιοκτόνων, μυκητοκτόνων), οι βιομηχανικές χημικές ουσίες και τα ακούσια παραγόμενα παραπροϊόντα ορισμένων χημικών διεργασιών και διαδικασιών καύσης. Οι αρχικοί POPs ήταν στο σύνολό τους 12, αλλά ύστερα από την έβδομη σύνοδο της Διεθνούς Συνθήκης για την προστασία της δημόσιας υγείας από τους POPs (Συνθήκη της Στοκχόλμης), την οποία έχει υπογράψει και η Ελλάδα, αναγνωρίζονται πλέον 30.

Στα φυτοφάρμακα ανήκουν: αλδρίνη, χλωρδάνιο, χλωρδεκόνη, διελδρίνη, ενδρίνη, επταχλώριο, εξαχλωροβενζόλιο (HCB), άλφα εξαχλωροκυκλοεξάνιο, βήτα εξαχλωροκυκλοεξάνιο, λινδάνιο, μιρέξ, πενταχλωροβενζόλιο, πενταχλωροφαινόλη μαζί με τα άλατα και τους εστέρες της, τεχνικό ενδοσουλφάν και τα σχετικά ισομερή του, τοξοφαίνιο και διχλωρο-δифαινυλο-τριχλωροαιθάνιο (DDT).

Στις βιομηχανικές χημικές ουσίες ανήκουν: εξαβρωμοδιφαινύλιο, εξαβρωμοκυκλοδωδεκάνιο (HBCD), εξαβρωμοδιφαινυλαιθέρας και επταβρωμοδιφαινυλαιθέρας, HCB, εξαχλωροβουταδιένιο, πενταχλωροβενζόλιο, πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCBs), πολυχλωριωμένες ναφθαλίνες (PCNs), τετραβρωμοδιφαινυλαιθέρας και

πενταβρωμοδιφαινυλαιθέρας, υπερφθοροκτανοσουλφονικό οξύ, τα άλατά του και υπερφθοροοκτανοσουλφονυλοφθορίδιο.

Στα ακούσια παραγόμενα προϊόντα ανήκουν: HCB, πενταχλωροβενζόλιο, πολυχλωριωμένες διβενζο-παρα-διοξίνες (PCDDs), πολυχλωριωμένα διβενζοφουράνια (PCDFs) και PCNs. Οι πιο γνωστοί όμως POPs είναι οι: PCDDs, PCDFs, PCBs, DDT, τοξοφαίνιο, χλωρδάνιο, αλδρίνη, διελδρίνη, ενδρίνη, εξαχλωροκυκλοεξάνιο, πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs), πολυβρωμιωμένα επιβραντικά φλόγας και πολυφθοριωμένες επιφανειοδραστικές ουσίες.

Ως αποτέλεσμα της τυχαίας απελευθέρωσής τους στο περιβάλλον κατά τη διάρκεια των προηγούμενων δεκαετιών, λόγω κυρίως των ανθρώπινων δραστηριοτήτων, οι POPs είναι πλέον ευρέως κατανεμημένοι σε μεγάλες περιοχές (συμπεριλαμβανομένων και εκείνων όπου δεν έχουν χρησιμοποιηθεί ποτέ POPs). Αυτή η εκτεταμένη μόλυνση του περιβάλλοντος και των ζώντων οργανισμών επιβαρύνει πολλά τρόφιμα και έχει ως αποτέλεσμα την παρατεταμένη έκθεση πολλών ειδών, συμπεριλαμβανομένων των ανθρώπων, οδηγώντας σε οξείες και χρόνιες τοξικές επιδράσεις.

Επιπλέον, οι POPs συγκεντρώνονται στους ζωντανούς οργανισμούς μέσω μιας διαδικασίας που ονομάζεται βιοσυσσώρευση. Επειδή απορροφώνται εύκολα στο λιπώδη ιστό, οι συγκεντρώσεις τους μπορούν να μεγεθυνθούν έως και 70.000 φορές από τα αρχικά επίπεδα. Έτσι, η μείωση της περιεκτικότητας λίπους στο φαγητό, μπορεί να μειώσει το ποσό της πρόσληψης διοξινών. Για παράδειγμα, ένα αποβουτυρωμένο γάλα μπορεί να έχει πολύ μικρή συγκέντρωση διοξινών, ενώ ένα πλήρες σε λιπαρά θα περιέχει υψηλότερα επίπεδα. Ένα γιαούρτι με χαμηλά λιπαρά θα περιέχει συνήθως πολύ λιγότερες διοξίνες από το παγωτό (Schecter *et al.*, 2001). Ψήνοντας το κρέας ή ψάρι και επιτρέποντας το λίπος να στάζει από τα τρόφιμα θα μειώσει σημαντικά το υπολειπόμενο ποσό των παρόντων διοξινών (Schecter *et al.*, 1998). Τα φρούτα και τα λαχανικά έχουν συνήθως πολύ χαμηλή περιεκτικότητα σε διοξίνες, ως εκ τούτου, οι μακροχρόνιοι χορτοφάγοι μπορεί να έχουν πολύ χαμηλότερη σωματική επιβάρυνση με διοξίνες από ότι οι άνθρωποι που καταναλώνουν ζωικά προϊόντα (Schecter και Papke, 1998). Τα ψάρια, τα αρπακτικά πουλιά και τα θηλαστικά, είναι ψηλά στην τροφική αλυσίδα και έτσι απορροφούν τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις. Όταν λοιπόν ταξιδεύουν, οι POPs ταξιδεύουν μαζί τους με αποτέλεσμα να μπορούν να βρεθούν σε



ανθρώπους και ζώα που ζουν σε περιοχές όπως η Αρκτική, χιλιάδες χιλιόμετρα μακριά από κάθε σημαντική πηγή παραγωγής ανθεκτικών οργανικών ρύπων.

Η παρούσα λοιπόν μελέτη, καθώς διεξήχθη στο Εργαστήριο Φασματομετρίας Μάζας και Ανάλυσης Διοξινών, στο Εθνικό Κέντρο Έρευνας Φυσικών Επιστημών «Δημόκριτος», εστιάζει σε 3 από τους παραπάνω POPs. Συγκεκριμένα, στις πολυχλωριωμένες διβενζο-παραδιοξίνες (PCDDs ή διοξίνες) και στα πολυχλωριωμένα διβενζοφουρανία (PCDFs ή φουρανία), που θα αναφέρονται πλέον μαζί ως «διοξίνες», αλλά και στα πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCBs), που αποτελούν τις «παρόμοιες-με-διοξίνες» ενώσεις.

## 1.2. Δομή

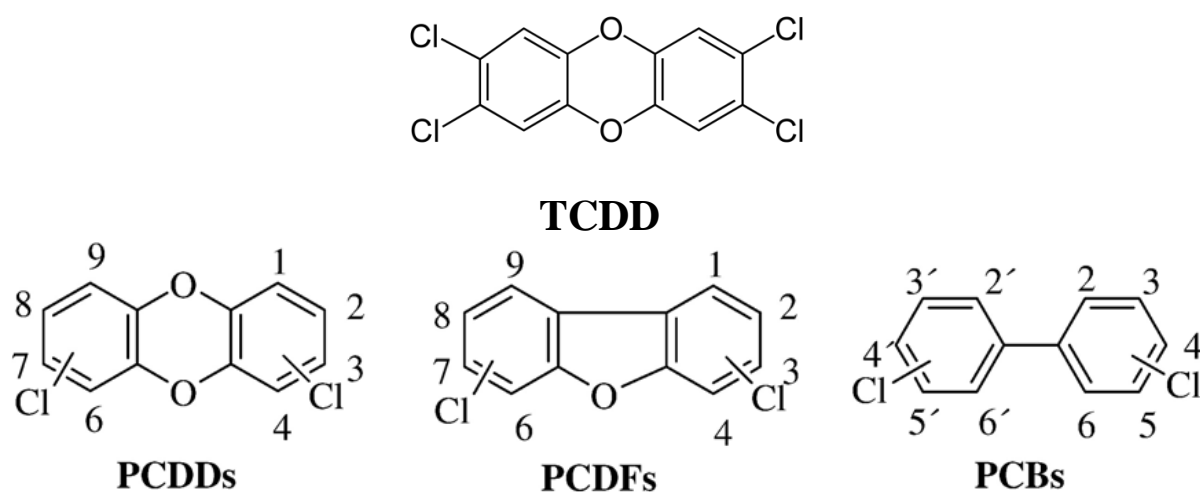
Οι διοξίνες σχηματίζονται από δύο δακτυλίους βενζολίου συνδεδεμένους μέσω ατόμων οξυγόνου. Στις PCDDs, δύο δακτύλιοι ενώνονται με δύο γέφυρες οξυγόνου και στα PCDFs με ένα δεσμό άνθρακα και μία γέφυρα οξυγόνου. Τα άτομα χλωρίου μπορούν να συνδεθούν σε οκτώ διαφορετικές θέσεις στο μόριο, που αριθμούνται από το 1 έως το 8 (Εικόνα 1). Αυτές λοιπόν οι ουσίες, έχουν επιβλαβείς ιδιότητες ανάλογα με τον αριθμό και τις θέσεις των ατόμων του χλωρίου στη χημική τους δομή. Έτσι, από τα 210 διαφορετικά συμπαράγωγα (congeners), εκ των οποίων τα 75 ανήκουν στην οικογένεια των διβενζο-διοξινών και τα 135 στην οικογένεια των διβενζο-φουρανίων, μόνο 17 είναι τοξικά καθώς είναι υποκατεστημένα στις θέσεις 2,3,7,8 με χλώριο (7 PCDDs και 10 PCDFs).

Αυτά λοιπόν τα 17 συμπαράγωγα, προκαλούν τοξικότητα σε πολλά πειραματόζωα και είναι ανθεκτικά έναντι χημικής και βιολογικής διάσπασης, επομένως, συσσωρεύονται στο περιβάλλον και σε οργανισμούς όπως τα ζώα και ο άνθρωπος. Ένα συγκεκριμένο συμπαράγωγο PCDDs, η 2,3,7,8-τετραχλωροδιβενζο-παρα-διοξίνη (2,3,7,8-TCDD), είναι η πιο γνωστή και πιο τοξική διοξίνη και έχει χαρακτηριστεί από το Διεθνή Οργανισμό Ερευνών του Καρκίνου ως καρκινογόνος για τον άνθρωπο (IARC, 1997). Τα υπόλοιπα 16 συμπαράγωγα των διοξινών, θεωρούνται επίσης πολύ τοξικά από τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (WHO).

Παρόμοια με τις διοξίνες τοξικότητα εμφανίζουν 12 (DL-PCBs) από τα 209 PCBs, τα οποία αποτελούνται από ένα διφαινύλιο όπου, δύο δακτύλιοι βενζολίου συνδέονται με δεσμό άνθρακα-άνθρακα μεταξύ του άνθρακα 1 του ενός δακτυλίου και του άνθρακα 1' του

δεύτερου δακτυλίου. Ο αριθμός των χλωρίων ποικίλει, με το χλώριο να συνδέεται σε οποιοδήποτε από τα άτομα του άνθρακα, αφαιρώντας το υδρογόνο και υποκαθιστώντας το με χλώριο (Εικόνα 1). Τέτοια επιμερή διοξινών και παρόμοιων με διοξίνες μορίων εμφανίζουν μεταβλητή τοξική δραστηριότητα, αλλά μέσω ενός κοινού μηχανισμού δράσης, επινοήθηκε ένα σχέδιο κατάταξης βάσει της σχετικής τους δραστηριότητας, που καθορίζεται από έναν Παράγοντα Τοξικής Ισοδυναμίας (TEF) (περισσότερες λεπτομέρειες παρακάτω) για κάθε ένωση, σε σύγκριση με την πιο τοξική διοξίνη, 2,3,7,8-TCDD (Εικόνα 1).

Τα υπόλοιπα 197 PCBs χαρακτηρίζονται ως NDL-PCBs καθώς δεν εμφανίζουν την τοξικότητα των 12 DL-PCBs, αλλά είναι εξίσου σημαντικά για την έκφραση των αποτελεσμάτων. Επειδή όμως η ανάλυση τόσο πολλών PCBs θα ήταν χρονοβόρα, έχουν θεσπιστεί και επιλεγεί από τη νομοθεσία (Κανονισμός (ΕΕ) αριθ. 1259/2011) μόνο 6 από αυτά (PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 138, PCB 153 και PCB 180), τα οποία ονομάζονται Indicator PCBs και θεωρούνται τοξικά (αν και δεν τους έχουν δοθεί τιμές TEF) καθώς παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη βιοσυσσώρευση (ATSDR, 2000).



**Εικόνα 1:** Δομή TCDD, PCDDs, PCDFs και PCBs

### 1.3. Ιδιότητες

Τα συμπαράγωγα των διοξινών χαρακτηρίστηκαν γύρω στο 1970, με τις περισσότερες πληροφορίες να είναι διαθέσιμες για την 2,3,7,8 TCDD. Σήμερα, όλα τα 17 2,3,7,8-υποκατατεστημένα συμπαράγωγα είναι εμπορικά διαθέσιμα, είτε ατομικά είτε ως μείγματα. Η γνώση των αριθμητικών τιμών ορισμένων παραμέτρων που χαρακτηρίζουν τις ιδιότητες

των επιμέρους PCDD/Fs, είναι απαραίτητες ώστε να προβλεφθεί η συμπεριφορά των μειγμάτων που βρίσκονται στο περιβάλλον. Ωστόσο, οι μετρημένες τιμές για τα συμπαράγωγά τους είναι σπάνιες. Οι φυσικοχημικές ιδιότητες που ελέγχουν τη συμπεριφορά των διοξινών και των φουρανίων είναι:

- η χαμηλή τάση ατμών
- η εξαιρετικά χαμηλή διαλυτότητα στο νερό
- η διαλυτότητα τους σε οργανικές/λιπαρές μήτρες
- η προτίμηση τους να προσδένονται σε οργανική ύλη στο χώμα και στα ιζήματα

Όλες οι διοξίνες είναι οργανικά στερεά με υψηλό σημείο τήξης και χαμηλή τάση ατμών. Χαρακτηρίζονται από εξαιρετικά χαμηλή διαλυτότητα στο νερό και έχουν την τάση να απορροφούνται ισχυρά σε επιφάνειες αιωρούμενων σωματιδίων. Η διαλυτότητά τους σε οργανικούς διαλύτες και λίπη αυξάνεται με αύξηση της περιεκτικότητας σε χλώριο.

Καθώς οι POPs είναι πολύ σταθερές χλωριωμένες οργανικές ενώσεις, ανθεκτικές στην θερμική διάσπαση και το βιολογικό μεταβολισμό, όσο υψηλότερο είναι το επίπεδο χλωρίωσης, τόσο περισσότερο αντιστέκονται στην διάσπαση (Ritter *et al.*, 1995). Είναι πρακτικά μη-διαλυτές στο νερό, ενώ οι υψηλές τιμές του συντελεστή κατανομής οκτανόλης/νερού ( $K_{ow}$ ) τους επιτρέπουν να διεισδύουν τις φωσφολιπιδικές μεμβράνες των κυττάρων και να συσσωρεύονται στον λιπώδη ιστό των ζωντανών οργανισμών. Έχουν μεγάλη ημιζωή (π.χ. 10-12 χρόνια στο χώμα για τις διοξίνες), είναι ημιπηκτικές και έτσι μεταφέρονται σε μακρινές αποστάσεις μέσω του αέρα.

Αυτοί οι ανθεκτικοί ρύποι, είναι μόνο ελαφρώς πτητικοί, με χαμηλή διαλυτότητα σε μη-πολικούς διαλύτες και εντελώς αδιάλυτοι στο νερό. Επίσης, είναι πολύ ανθεκτικοί στο περιβάλλον και συσσωρεύονται στους ζώντες οργανισμούς εξαιτίας της εξαιρετικής σταθερότητας στο περιβάλλον και της βιοδιαθεσιμότητας-βιοσυσσωρεύσης (κυρίως τα 2,3,7,8-υποκατεστημένα συμπαράγωγα).

Στην περίπτωση των 12 DL-PCBs, η επίπεδη δομή των μορίων εξαρτάται από τη θέση των ατόμων χλωρίου. Αν δεν είναι παρόντα άτομα χλωρίου στις θέσεις όρθο θέσεις (2,6), το μόριο αποκτά μία επίπεδη γεωμετρία, παρόμοια με εκείνη που παρατηρείται στις διοξίνες και τα φουράνια (non-ortho PCBs). Μόλις τα άτομα του χλωρίου αρχίσουν να συνδέονται σε

όρθο θέσεις, η στερεοχημική παρεμπόδιση οδηγεί το μόριο να εξελιχθεί σε μία μη-επίπεδη σύνθεση (mono-ortho PCBs). Αυτές οι υποκατεστημένες και γεωμετρικές παράμετροι, παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον καθώς συνδέονται στενά με την τοξικότητα αυτών των ενώσεων.

Τα ατομικά συμπαράγωγα των PCBs είναι συχνά κρυσταλλικά, αλλά σε εμπορικά μείγματα υπάρχουν ως ιξώδη υγρά ή ρητίνες. Έχουν χαμηλή χημική δραστικότητα, ιδιαίτερα υψηλή πυκνότητα και χαμηλή ηλεκτρική αντίσταση, η οποία σε συνδυασμό με την θερμική σταθερότητά τους, τα κάνει ιδανικά για χρήση ως ψυκτικά υγρά σε ηλεκτρικό εξοπλισμό (Vartiainen και Tuomisto, 1999), ενώ η εκτεταμένη ανίχνευσή τους στον κόσμο υπονοεί πως υπέστησαν μεταφορά μεγάλης εμβέλειας μέσω του αέρα (WHO, 2000).

#### **1.4. Μηχανισμός δράσης**

Οι διοξίνες ασκούν τις τοξικές τους δράσεις μέσω της δέσμευσης υψηλής συγγένειας σε μία ειδική κυτταρική πρωτεΐνη γνωστή ως αρυλικός υδρογονανθρακικός υποδοχέας (AhR). Ο AhR είναι ένας κυτταροπλασματικός υποδοχέας που δεσμεύεται σε διάφορους περιβαλλοντικούς ρύπους, συμπεριλαμβανομένων των διοξινών, και μεσολαβεί στην τοξικότητα και την καρκινογόνο δράση τους (Hoffman *et al.*, 1991; Okino και Whitlock, 2000; Barouki *et al.*, 2007). Ο AhR είναι ένας παράγοντας μεταγραφής και είναι ο μόνος που ενεργοποιείται από έναν συνδέτη. Ενεργοποιείται από τις διοξίνες και τα PAHs, συμπεριλαμβανομένων και των DL-PCBs (Taylor, 1979). Ένας από τους ισχυρότερους συνδέτες είναι η 2,3,7,8-TCDD. Τα τρέχοντα στοιχεία δείχνουν ότι οι περισσότερες, αν όχι όλες, βιολογικές επιδράσεις της 2,3,7,8-TCDD και άλλων PCDDs, προκύπτουν από μια αρχική αλληλεπίδραση υψηλής συγγένειας με τον AhR, ενώ φαίνεται πως οι βιοχημικές και τοξικολογικές συνέπειες της έκθεσης σε PCDFs είναι το αποτέλεσμα ενός παρόμοιου τρόπου δράσης.

Πιστεύεται πως οι διοξίνες προκαλούν τοξικότητα μέσω της ενεργοποίησης του AhR, χωρίς αυτό να σημαίνει πως είναι αναγκαίος για το μεγαλύτερο μέρος της τοξικότητας, εμποδίζοντάς τον έτσι να λειτουργήσει για τη διατήρηση της ομοιόστασης. Πρόσφατες μελέτες με κύτταρα και διαγονιδιακά ποντίκια με έναν δραστικό AhR και ποντίκια στα οποία ο AhR είχε απενεργοποιηθεί, υποδηλώνουν πως αποτελεί βασική ρυθμιστική πρωτεΐνη για την κανονική ανάπτυξη και ομοιόσταση (Andersson *et al.*, 2002, 2003).

## 1.5. Ιστορικό παραγωγής διοξινών

Η ιστορία της ανθρωπογενούς παραγωγής διοξινών είναι σχεδόν 200 ετών, ενώ η τοξικότητα που προκαλούν συνεχίζεται ακόμα και σήμερα. Τα πρώτα στοιχεία μορίων διοξινών που παράχθηκαν από τον άνθρωπο, εμφανίστηκαν το 1827 και προήλθαν από ένα γερμανικό εργοστάσιο χημικής παραγωγής στο Lampertheim, που παρήγαγε σόδα για πλύσιμο (ένυδρο ανθρακικό νάτριο, γνωστό ως sal soda ή soda ash) μέσω της διαδικασίας LeBlanc. Η διαδικασία Leblanc παραγωγής σόδας μπορεί να θεωρηθεί η γέννηση της χημικής βιομηχανίας στα τέλη του 18<sup>ου</sup> αιώνα, εξαιτίας της ανακύκλωσης του HCl που δημιουργείται από αυτήν για να παραχθεί χλώριο και χλωριωμένη κιμωλία. Από την αρχή της βιομηχανίας χλωρίου, οι διοξίνες ήταν σημαντικά ακούσια παραγόμενα παραπροϊόντα, προκαλώντας μακροχρόνιες προκλήσεις στην έρευνα και τους ρυθμιστικούς φορείς για την αντιμετώπισή τους (για μια επισκόπηση στα θέματα της βιομηχανίας χλωρίου δείτε Stringer και Johnston, 2001). Μέχρι τουλάχιστον το 1890, η διαδικασία Leblanc αντικαταστήθηκε από την ηλεκτρόλυση χλωριούχων αλκαλίων, η οποία επίσης παρήγαγε διοξίνες (Balzer *et al.*, 2007).

### 1.5.1. Σημαντικά γεγονότα και περιστατικά:

1791 (μέχρι περίπου το 1900): Leblanc παραγωγή σόδας και προσκείμενη ανακύκλωση αποβλήτων HCl για την παραγωγή χλωρίου και χλωριωμένης κιμωλίας

1872: Σύνθεση της οκταχλωροδιβενζοδιοξίνης (OCDD) από τους Merz και Weith

1890s: Αρχή της παραγωγής χλωριούχων αλκαλίων στη Γερμανία (Griesheim 1890, Bitterfield 1893, Ludwigshafen 1897, Rheinfelden 1898)

1900: Αρχή της παραγωγής χλωριούχων αλκαλίων στις ΗΠΑ

1918: Η πρώτη αναφορά χλωρακμής από την παραγωγή PCN

1920++: Αυξημένα επίπεδα διοξινών σε ιζήματα λίμνης στη Βόρεια Αμερική, ενώ εργάτες ανέπτυξαν χλωρακμή και ζημίες στο συκώτι που οδήγησαν στον θάνατο σε μερικές περιπτώσεις

1929: Αρχή της παραγωγής PCB

1936: Αρχή της παραγωγής πενταχλωροφαινόλης (PCP) η οποία περιορίστηκε τη δεκαετία του 80.

1940-1945: Ανακάλυψη των 2,4-διχλωροφαινοξυοξικού οξέος (2,4-D) και 2,4,5-τριχλωροφαινοξυοξικού οξέος (2,4,5-T), ως μέσα πολέμου από στρατιωτική έρευνα του ΗΒ και των ΗΠΑ

1949: Έκρηξη στην εταιρεία Monsanto που προκλήθηκε από τον Πορτοκαλί Παράγοντα (Agent Orange), ένα ζιζανιοκτόνο που περιείχε 2,4,5-T και 2,4-D.

1942–1953: Διάφορα ατυχήματα που περιλάμβαναν παρόμοιες-με-διοξίνες ενώσεις (Monsanto, Böhringer, BASF)

1957: Αναγνώριση της 2,3,7,8-TCDD από τον Sorge ως ανεπιθύμητη επιμόλυνση που προκαλεί χλωρακμή

1958: Ξέσπασμα θανατηφόρας ασθένειας σε σμήνη πουλερικών: «chick edema factor»

1963-1970: Ο Πορτοκαλί Παράγοντας ψεκάστηκε στον πόλεμο του Βιετνάμ και μόλυνε μεγάλες περιοχές στην Νοτιοανατολική Ασία

1966: PCBs βρέθηκαν για πρώτη φορά στο περιβάλλον σε θαλάσσια γεράκια (Jensen, 1966)

1968: Ατύχημα Yusho στην Ιαπωνία με λάδι ρυζιού επιμολυσμένο με PCBs και τοξικολογική αξιολόγηση απομονωμένων και συνθετικών PCDDs (Higginbotham *et al.*, 1968)

1970: Ταυτοποίηση των PCDFs σε 2 εμπορικά μείγματα PCBs (Vos *et al.*, 1970) και περιορισμός των PCBs από τη Σύμβαση της Στοκχόλμης

1973: Αναφορά των PCDDs ως ισχυροί επαγωγείς της αρυλικής υδρογονανθρακικής υδροξυλάσης (AHH) (Poland και Glover, 1973)

1976: Ατύχημα στην ιταλική πόλη Seveso ύστερα από έκρηξη κατά την παραγωγή 2,4,5-T στην εταιρεία ICMESA

1977: Ταυτοποίηση των διοξινών σε καυσαέρια και σε ιπτάμενη τέφρα σε μερικούς αποτεφρωτήρες αστικών αποβλήτων (Olie και Hutzinger, 1977)

1979: Ατύχημα Yu-Cheng στην Ταιβάν με λάδι ρυζιού επιμολυσμένο με PCBs και PCDFs

1980: Εκκένωση της περιοχής Love Canal στις ΗΠΑ εξαιτίας θαμμένων βιομηχανικών αποβλήτων και η πρώτη Σύσκεψη διοξινών στην Ιταλία με παρότρυνση του καθηγητή Otto Hutzinger

1981: Αναγνώριση των PCDFs σε περιβαλλοντικά δείγματα (Rappe *et al.*, 1981)

1983: Εκκένωση της περιοχής Times Beach στις ΗΠΑ

1986: Εντοπισμός διοξινών σε χαρτοπολτό και χαρτί αποβλήτων χαρτοποιίας

1987/1988: Οι πρώτοι TEFs για τις διοξίνες σε περίπλοκα μείγματα (NATO/CCMS)

1988: Η πρώτη επανεκτίμηση της Υπηρεσία Προστασίας του Περιβάλλοντος των Ηνωμένων Πολιτειών (US EPA) στις διοξίνες

1991: Όρια εκπομπής PCDD/Fs για τους αποτεφρωτήρες αστικών αποβλήτων στη Γερμανία

1994: Οι πρώτοι TEFs για αρκετά συμπαράγωγα PCBs (WHO)

1997: Νέοι TEFs για PCBs και PCDD/Fs για ανθρώπους, πτηνά και ψάρια (WHO)

1999: Επισιτιστικές κρίσεις PCDD/Fs και PCBs στο Βέλγιο

2001: Πρώτη ιστορική απογραφή διοξινών μιας χώρας (Ιαπωνία) και μείωση των POPs, PCDD/Fs και PCBs με τη Σύμβαση της Στοκχόλμης

2004: Δηλητηρίαση του προέδρου της Ουκρανίας Victor Yushchenko με 2,3,7,8-TCDD και απαγόρευση των PCBs από τη Σύμβαση της Στοκχόλμης

2005: Όρια για διοξίνες και παρόμοιες με διοξίνες ενώσεις σε τρόφιμα και ζωοτροφές στην Ευρωπαϊκή Ένωση

2007: Χιλιάδες τόνοι δυσωδών απορριμμάτων στοιβάχτηκαν στην Νάπολη, Ιταλία και στα τριγύρω χωριά φθείροντας ολόκληρες γειτονιές

2008: Βρέθηκαν επίπεδα διοξινών 80-200 φορές άνω του επιτρεπόμενου ορίου σε χοιρινό Ιρλανδίας με αποτέλεσμα όλα τα προϊόντα να αποσυρθούν από τη χώρα και παγκοσμίως

2011: Απαγορεύτηκε σε σχεδόν 4700 γερμανικές φάρμες να κάνουν παραδόσεις ύστερα από αυτό-έλεγχο παραγωγού ζωοτροφών να βρίσκει επίπεδα PCDDs άνω των μέγιστων ορίων

## 1.6. Σχηματισμός

Για το σχηματισμό διοξινών, θα πρέπει να υπάρχει:

- Καύση οργανικών υλικών παρουσία χλωρίου. Ο άνθρακας που υπάρχει στην τέφρα αποτελεί μια έτοιμη πηγή για το σχηματισμό διοξινών, όσο λοιπόν υπάρχουν υψηλότερα επίπεδα υπολειμματικής οργανικής ύλης και λιγότερο καμένα υλικά, τόσο υψηλότερα είναι τα επίπεδα διοξινών (Cains *et al.*, 1997)
- Ιχνοστοιχεία για κατάλυση. Ο χαλκός είναι ένα σημαντικό συστατικό της ιπτάμενης τέφρας και τα χλωριούχα είναι εξαιρετικοί καταλύτες για το σχηματισμό διοξινών χρησιμεύοντας ως αποτελεσματικοί δότες χλωρίου (Olie *et al.*, 1998; Buekens *et al.*, 1998; Gullet *et al.*, 2000; Gan, 2002)
- Θερμοκρασίες μεταξύ 250° και 450°C, με τη μέγιστη θερμοκρασία παραγωγής να είναι περίπου 325°C (Milligan και Altwicker, 1995). Οι διοξίνες είναι ένα προϊόν υψηλών θερμοκρασιών, αλλά καταστρέφονται πάνω από τους 800°C
- Μια πηγή χλωρίου. Αυτό είναι αναγκαίο καθώς οι διοξίνες και τα φουράνια περιέχουν χλώριο σε τουλάχιστον τέσσερις θέσεις. Ωστόσο, ανόργανο χλώριο όπως το χλωριούχο νάτριο, αποτελεί πολύ φτωχή πηγή χλωρίου (Addink *et al.*, 1998; Addink και Altwicker, 2001) και είναι σημαντική, μόνο όταν υπάρχει μικρή ποσότητα άλλων ανόργανων χλωρίων (Addink *et al.*, 1998). Συνεπώς, υπάρχει περιορισμένη σχέση μεταξύ σχηματισμού διοξινών και ανόργανων συγκεντρώσεων χλωρίου (Takasuga *et al.*, 2000; Wikstrom και Marklund, 2001).

Πολλές διεργασίες καύσης έχουν όλα αυτά τα χαρακτηριστικά και ως εκ τούτου, τη δυνατότητα σχηματισμού διοξινών. Όσο για τα PCBs, αποτελούσαν τεχνικά άριστα έλαια για πολλές εφαρμογές καθώς ήταν ανθεκτικά στην πίεση, χημικώς σταθερά, μη εύφλεκτα και μη αγωγίμα. Ως εκ τούτου, χρησιμοποιήθηκαν από το 1930 έως 1980 για πολλαπλούς σκοπούς, π.χ. σε υδραυλικό εξοπλισμό, εναλλάκτες θερμότητας, ηλεκτρικό εξοπλισμό και ως συστατικά σε πλαστικά σκεύη. Ακόμα και όταν παρατηρήθηκαν οι ανεπιθύμητες ιδιότητες τους και η παραγωγή τους διακόπηκε στις περισσότερες χώρες τη δεκαετία του 1980, οι ενώσεις αυτές παραμένουν σε πολλά προϊόντα όπως ηλεκτρικοί μετασχηματιστές και πλαστικά υλικά, ενώ μερικά από τα υπολειμματικά PCBs καταλήγουν στην αποτέφρωση των αποβλήτων ή σε χωματερές και στη συνέχεια στο γενικό περιβάλλον.



Από την άλλη πλευρά, οι ενώσεις PCDDs και PCDFs ποτέ δεν συντέθηκαν πέραν της επιστημονικής έρευνας και είναι ανεπιθύμητα συντιθέμενα παραπροϊόντα πολλών χημικών όπως PCBs, μυκητοκτόνα χλωροφαινόλης και ζιζανιοκτόνα φαινοξικού οξέος. Οι κύριες πηγές τους είναι πολλές αλλά κύρια είναι η καύση (Rappe, 1994; Stanmore, 2004). Οποιαδήποτε καύση μπορεί να παράγει διοξίνες εάν υπάρχει χλώριο και είναι παρόντες καταλύτες μετάλλων όπως ο χαλκός. Ως εκ τούτου, η κακώς ελεγχόμενη καύση των αστικών αποβλήτων αποτελεί μία από τις σημαντικότερες πηγές. Αυτό μπορεί να λυθεί τεχνικά, εξασφαλίζοντας υψηλή θερμοκρασία αποτέφρωσης (1000°C ή περισσότερο) και αποτελεσματικό φιλτράρισμα των καυσαερίων, όπως συμβαίνει στις σύγχρονες εγκαταστάσεις αποτέφρωσης (McKay, 2002). Στην πραγματικότητα, οι χωματερές ως εναλλακτική λύση μπορεί να είναι χειρότερες, διότι οι πυρκαγιές είναι σχεδόν αναπόφευκτες και σε κακές συνθήκες καύσης, η παραγωγή διοξινών μπορεί να είναι υψηλή (Ruokojarvi *et al.*, 1995; Dyke *et al.*, 1997; Lemieux *et al.*, 2004).

## 1.7. Πηγές

Είναι εμφανές πως η παρουσία των παρομοίων με διοξίνες ενώσεων στο περιβάλλον οφείλεται κυρίως στον άνθρωπο. Αυτές οι ενώσεις σχηματίζονται με ποικίλους τρόπους και σε διάφορες ποσότητες, οπότε, αυτή η πανταχού παρούσα φύση τους δείχνει ότι υπάρχουν πολλαπλές πηγές, με τη μεταφορά τους να μπορεί να συμβεί σε μεγάλες αποστάσεις. Οι μεγαλύτερες αναγνωρισμένες πηγές της περιβαλλοντικής απελευθέρωσής τους έχουν ομαδοποιηθεί σε τέσσερις μεγάλες κατηγορίες, πιο αναλυτικά (Εικόνα 2):

### *Πηγές αποτέφρωσης*

Αποτεφρωτές στερεών αστικών αποβλήτων: Οι διοξίνες παράγονται κυρίως από τις αστικές διαδικασίες αποτέφρωσης στερεών αποβλήτων. Συνολικά, παρατηρείται πως η εκπομπή τους στο περιβάλλον μπορεί να εξηγηθεί κυρίως από δύο κύριες καταλυτικές διεργασίες: 1) το σχηματισμό από πρόδρομες ουσίες και 2) το σχηματισμό από *de novo* σύνθεση (Altwicker, 1996).

Αποτεφρωτήρες νοσοκομειακών αποβλήτων: Στα νοσοκομειακά απόβλητα περιλαμβάνονται ανθρώπινα όργανα, επίδεσμοι, σωλήνες αίματος, δοκιμαστικοί σωλήνες, βελόνες, σύριγγες, κυτταρική καλλιέργεια ιστών και διάφορα πλαστικά υλικά. Η αποτέφρωση υπήρξε η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη επεξεργασία των νοσοκομειακών αποβλήτων σε κάθε χώρα. Ωστόσο, αυτοί οι αποτεφρωτήρες δεν βασίζονται σε προηγμένες τεχνολογίες, είναι πολλοί σε αριθμό, καίνε απόβλητα με υψηλό περιεχόμενο χλωρίου (όπως PVC) και ως εκ τούτου, αποτελούν σημαντική πηγή εκπομπής διοξινών (Stanmore και Clunies-Ross, 2000).

Αποτεφρωτήρες επικίνδυνων αποβλήτων: Τα επιβλαβή προϊόντα των χημικών διεργασιών που παράγονται από τις βιομηχανίες καλούνται επικίνδυνα απόβλητα. Ανάλογα με τον τύπο των αποβλήτων, τα επικίνδυνα απόβλητα μπορεί να είναι εκρηκτικά, οξειδωτικά, πολύ εύφλεκτα, διαβρωτικά, μολυσματικά, μεταλλαξιογόνα, ερεθιστικά, τοξικά ή καρκινογόνα.

Αποτεφρωτήρες λυματολάσπης: Η επεξεργασία λυμάτων δημιουργεί ένα στερεό υπόλειμμα με υψηλό περιεχόμενο σε οργανικά και τοξικά μέταλλα που ονομάζεται λυματολάσπη. Οι περιορισμοί που αντιμετωπίζουν η υγειονομική ταφή, η ανακύκλωση και η απαγόρευση της διάθεσης των αποβλήτων στη θάλασσα, έχει οδηγήσει στη χρήση της αποτέφρωσης για την αντιμετώπισή.

### *Πηγές καύσης*

Κλιβάνοι τσιμέντου: Περιορισμένα στοιχεία δείχνουν ότι τα επίπεδα διοξινών στη σκόνη κλίνκερ και στις εκπομπές των καπνοδόχων από αυτούς τους κλίβανους, μπορεί να είναι σημαντικά λόγω της de novo σύνθεσης των διοξινών (Edujje, 1999; Abad *et al.*, 2004).

Καύση ξύλου: Μια σειρά από μελέτες έχουν βρει διοξίνες στις εκπομπές και τον καπνό από τις πυρκαγιές επεξεργασμένου ξύλου σε μη-βιομηχανικές εγκαταστάσεις (Stanmore, 2004).

Κρεματόρια: Οι διαδικασίες των κρεματορίων μπορούν να αποτελέσουν μια έτοιμη πηγή οργανικών υλικών και χλωρίου και ως εκ τούτου, πιθανή πηγή εκπομπής διοξινών (Alcock *et al.*, 1999).

### *Βιομηχανικές πηγές*

Εργοστάσια χαρτοπολτού και χαρτιού: Η κατασκευή λευκασμένου πολτού και χαρτιού, οδήγησε στο παρελθόν στην απελευθέρωση διοξινών στο νερό, τη γη και τα προϊόντα από χαρτί, καθώς αυτές οι ενώσεις μπορούν να σχηματιστούν μέσω της χλωρίωσης των φαινολικών ενώσεων που υπάρχουν στον ξυλοπολτό (Rappe *et al.*, 1987).

Βιομηχανία μετάλλων: Μεταλλουργικές διεργασίες όπως: παραγωγή υψηλής θερμοκρασίας χάλυβα, διαδικασίες τήξης και φούρνοι ανάκτησης παλιοσίδερων, βρέθηκαν να είναι τυπικές πηγές διοξινών (Anderson και Fisher, 2002). Διεργασίες όπως η πυροσυσσωμάτωση του σιδηρομεταλλεύματος, έχουν επίσης ταυτοποιηθεί ως πιθανές πηγές (Cierplik *et al.*, 2003; Wang *et al.*, 2003).

Χημική βιομηχανία: Οι διοξίνες μπορούν να σχηματιστούν ως υποπροϊόντα παραγωγής χλωριωμένων ενώσεων όπως, χλωριωμένες φαινόλες, PCBs, φαινόξυ-ζιζανιοκτόνα, χλωριωμένα βενζόλια, χλωριωμένες αλειφατικές ενώσεις, χλωριωμένοι καταλύτες και αλογονωμένοι διφαινυλαιθέρες (Oberg *et al.*, 1992, 1993; Sidhu και Edwards, 2002).

### *Πηγές Reservoir*

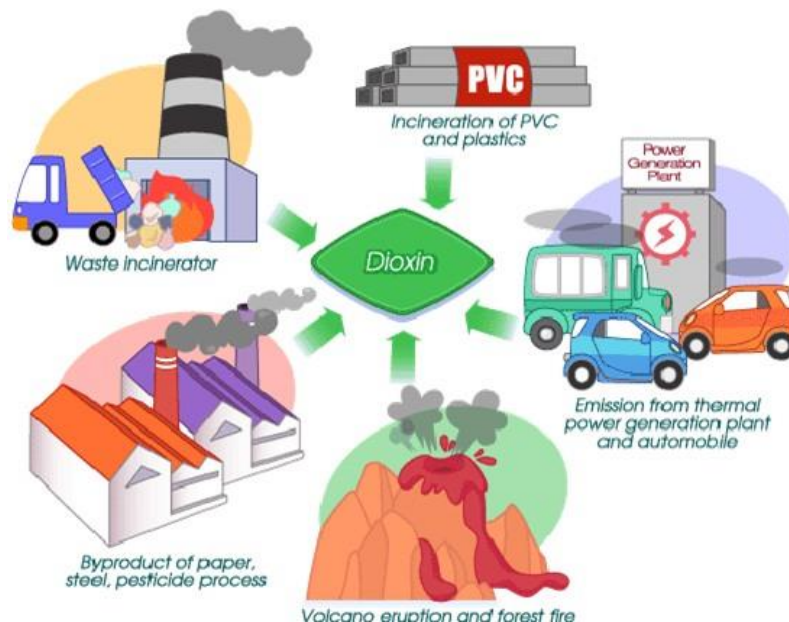
Οι πηγές αυτές ονομάζονται έτσι καθώς περιλαμβάνουν έδαφος, ιζήματα και παραγόμενα υλικά όπου οι διοξίνες αποθηκεύονται προσωρινά και μπορεί αργότερα να απελευθερωθούν. Είναι δηλαδή εκείνα τα υποστρώματα όπου οι διοξίνες είναι ήδη παρούσες, είτε από το περιβάλλον είτε ως προϊόντα.

Βιολογικές διαδικασίες: Η δράση των μικροοργανισμών σε χλωριωμένες φαινολικές ενώσεις οδηγεί στο σχηματισμό διοξινών υπό ορισμένες περιβαλλοντικές συνθήκες (Siewers και Schacht, 1994).

Φωτοχημικές διεργασίες: Διοξίνες όπως η OCDD και η επταχλωροδιβενζοδιοξίνη (HPCD), σχηματίζονται από φωτολυτικές ριζικές αντιδράσεις της PCP (Tysklind *et al.*, 1993; Baker και Hites, 2000).

Πηγές από ατυχήματα: Τα επεισόδια της απελευθέρωσης διοξινών Seveso, Monsanto και BASF, μπορούν να θεωρηθούν ως τυχαία έκλυση διοξινών στην ατμόσφαιρα. Περαιτέρω, οι δασικές πυρκαγιές και τα ηφαίστεια περιλαμβάνονται επίσης σε αυτήν την κατηγορία (Clement και Tashiro, 1991; Ruokojarvi *et al.*, 2000).

Διάφορες άλλες πηγές: Καύση σε ρευστοποιημένη κλίνη (FBC), λέβητες, κοπή παλιοσίδηρων με φλόγα οξυγόνου στους χώρους κατεδάφισης, παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, κάψιμο PVC σε αστικές πυρκαγιές, λέβητες υγρού Kraft, εργαστηριακά απόβλητα, καυστήρες ελαστικών, φούρνοι επανα-ενεργοποίησης άνθρακα, εγκαταστάσεις ανάκτησης υπολειμμάτων ηλεκτρικών συρμάτων κλπ. (Carroll, 1996; Menzel *et al.*, 1998; Anthony *et al.*, 2001).



**Εικόνα 2:** Πηγές παραγωγής διοξινών

### 1.8. Τρόπος μεταφοράς στο περιβάλλον

Στην καθαρή τους μορφή, οι διοξίνες είναι άχρωμα στερεά ή κρύσταλλοι, αλλά περνάνε στο περιβάλλον ως μείγματα που περιέχουν μια ποικιλία μεμονωμένων συστατικών και προσμίξεων. Η συμπεριφορά αυτή επηρεάζεται από τις φυσικοχημικές ιδιότητες που τις χαρακτηρίζουν ως ημιπηκτικές, λιποφιλικές, υδρόφοβες, χημικώς σταθερές και διαλυτές σε οργανικούς διαλύτες ανάλογα με την περιεκτικότητά τους σε χλώριο (Lee και Nicholson, 1994). Αυτή η διαφορά στο περιεχόμενο του χλωρίου έχει σημαντική επίδραση στην

κατανομή των συμπαραγώγων μεταξύ των διαφορετικών περιβαλλοντικών διαμερισμάτων, ο οποίος γίνεται μέσω τριών οδών:

### *Χόμα*

Οι διοξίνες και οι παρόμοιες με διοξίνες ενώσεις, λόγω της λιποφιλικότητας που παρουσιάζουν, προσροφούνται εύκολα στην οργανική ύλη. Εξαιτίας όμως του υδροφοβικού τους χαρακτήρα, μόνο μικρή ποσότητα που έχει καταβυθιστεί θα διαλυθεί στο νερό και σε συνδυασμό με την προσρόφηση, μόνο μικρά τμήματα αναμένεται να εκπλυθούν/φιλτραριστούν καθοδικά μέσω της μεταγωγής (μεταφορά από τη χύδην κίνηση της ροής ρευστού). Ως εκ τούτου, κατά την παρουσία οργανικής ύλης, αυτές οι ενώσεις αναμένεται να είναι σχετικά ακίνητες και να έχουν την τάση να παραμένουν στην επιφάνεια του εδάφους (Helling, 1971; Matsumura και Benezet, 1973; Des Rosiers, 1986). Παρόλα αυτά, με την ταυτόχρονη παρουσία σημαντικών ποσοτήτων άλλων ρυπών με υψηλότερη διαλυτότητα από της διοξίνες στο νερό, η μεταγωγή αυξάνεται σημαντικά. Αυτό το φαινόμενο έχει παρατηρηθεί να πραγματοποιείται κατά την παρουσία οργανικών διαλυτών (Palausky *et al.*, 1986), επιφανειοδραστικών ουσιών (Yanders *et al.*, 1989) ή άλλων ρυπαντών όπως χρησιμοποιημένα ορυκτέλαια και χλωροφαινόλες (Puri *et al.*, 1990). Άλλωστε, η προσρόφηση σε οργανικό άνθρακα μπορεί να ενισχύσει την κινητικότητα, καθώς μέρος της οργανικής ύλης διαλύεται και μπορεί να μεταφερθεί καθοδικά συμπαρασύροντας διοξίνες και PCBs (Webster *et al.*, 1986).

Επιπλέον, κλιμάκωση στην συγκέντρωση και τη θερμοκρασία, μπορούν να οδηγήσουν στη διάχυση των διοξινών και PCBs στο έδαφος μέσω της υγρής και αέριας φάσης. Μπορεί επίσης να προκύψει εξάχνωση από το έδαφος στο διαμέρισμα του αέρα. Οι ρυθμοί διάχυσης και εξάχνωσης μειώνονται με την αύξηση της περιεκτικότητας του εδάφους σε οργανικό άνθρακα (λόγω της προσρόφησης) και αυξάνονται με την αύξηση της θερμοκρασίας (Palausky *et al.*, 1986; Eduljee, 1987). Αυτές οι δύο διαδικασίες είναι σχετικά αργές και αναμένεται να είναι αμελητέες σε σύντομες χρονικές περιόδους, ωστόσο, στην απουσία άλλων διαδικασιών (μεταφοράς), η εξάχνωση θα μπορούσε να συμβάλει σημαντικά μακροπρόθεσμα (Crosby *et al.*, 1971; Nash και Beal, 1980).

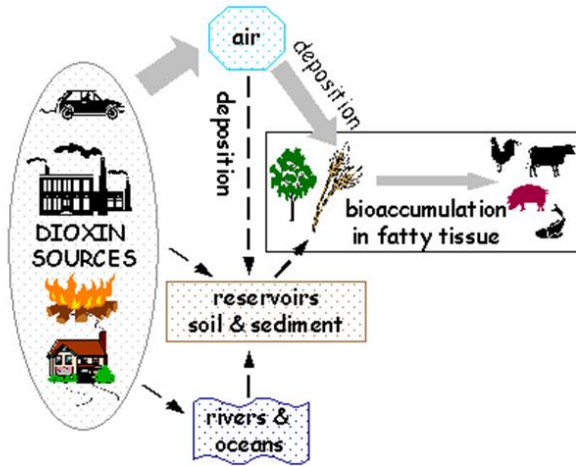
## Υδάτινο περιβάλλον

Η ρόφηση σε αιωρούμενα σωματίδια και η επακόλουθη καθίζηση, είναι ο πιο κοινός μηχανισμός για την απομάκρυνση αυτών των ενώσεων από την επιφάνεια του νερού. Η εγκατάσταση στο ίζημα μπορεί να προκύψει εάν οι ταχύτητες ροής μειωθούν, μόλις αυτές οι ενώσεις συναναστραφούν με φορείς όπως χουμικά οξέα ή αιωρούμενα σωματίδια. Κατά συνέπεια, διοξίνες και PCBs βρίσκονται συνήθως σε πολύ υψηλότερες συγκεντρώσεις στο ίζημα σε σχέση με το υπερκείμενο νερό (Annema *et al.*, 1995), ενώ και η εξάχνωση παίζει κάποιο ρόλο. Οι Podoll *et al.* (1986), έδωσαν χρόνους ημιζωής 16 έως 32 ημέρες για την εξάχνωση των διοξινών από λίμνες και ποτάμια. Οι Neidhard και Herrmann (1987), υπολόγισαν χρόνους ημιζωής εξάχνωσης από 75 έως 250 ημέρες για την 2,3,7,8-TCDD και 90 έως 900 ημέρες για την OCDD. Για τα PCBs, η εξάχνωση από επιφανειακά ύδατα θεωρούνταν για πολύ καιρό διαδικασία ήσσονος σημασίας, ωστόσο, έρευνα πεδίου στις Great Lakes των ΗΠΑ (Achman *et al.*, 1993) και μελέτες που χρησιμοποίησαν τεχνητές λίμνες στη Σουηδία (Larsson και Södergren, 1987), έδειξαν πως η καθαρή μεταφορά PCBs από το νερό στον αέρα ήταν εφικτή σε αυτές τις περιοχές. Ιστορικά, η ατμόσφαιρα έχει αποτελέσει πηγή PCBs που εισέρχονται στα επιφανειακά ύδατα με εναπόθεση, αλλά παρόλα αυτά, μειωμένη παραγωγή, χρήση και εκπομπή, μπορούν να αναστρέψουν την κατεύθυνση της ανταλλαγής αερίων σε όλη την επιφάνεια αέρα-νερού, κατά την οποία σχετικώς υψηλά μολυσμένες πηγές θα μπορούσαν να γίνουν καθαρές (Annema *et al.*, 1995).

## Ατμόσφαιρα

Οι πιο σημαντικές διαδικασίες που καθορίζουν την ανθεκτικότητα και το χρόνο παραμονής των διοξινών στην ατμόσφαιρα, περιλαμβάνουν το μετασχηματισμό σε άλλες λιγότερο επικίνδυνες ουσίες και την εναπόθεσή τους. Εάν υπάρχουν στην αέρια φάση διοξίνες και συναφείς ενώσεις, αυτές οι διαδικασίες θα προσδιοριστούν από τις χημικές ιδιότητες των εν λόγω ενώσεων (π.χ. ευαισθησία στη φωτόλυση). Ωστόσο, αυτές οι ενώσεις υποβάλλονται δύσκολα, αν όχι καθόλου, σε φωτολυτική μεταβολή όταν δεσμεύονται σε σωματίδια (Tysklind και Rappe, 1991; Koester και Hites, 1992) και ως επί το πλείστον, απομακρύνονται με ξηρά και υγρή εναπόθεση. Η αποδοτικότητα της εναπόθεσης εξαρτάται από το μέγεθος του σωματιδίου, συνεπώς, με διάκριση μεταξύ της αέριας και σωματιδιακής φάσης, είναι δυνατόν να αξιολογηθεί κάπως ο χρόνος παραμονής και το εύρος μεταφοράς αυτών των ενώσεων στην ατμόσφαιρα.

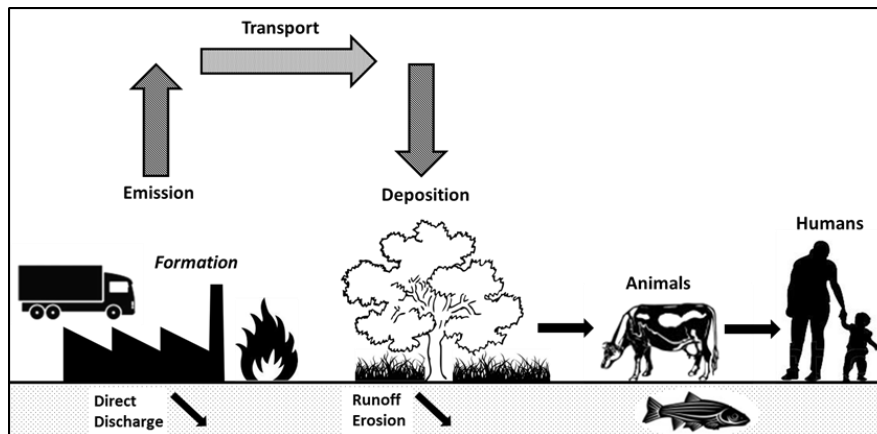
Στην Εικόνα 3 παρουσιάζεται σχηματικά η απελευθέρωση από πηγές εκπομπής, η μεταφορά στο περιβάλλον και η κατάληξη και συσσώρευση των διοξινών στην τροφική αλυσίδα.



Εικόνα 3: Απελευθέρωση διοξινών στο περιβάλλον και συσσώρευση στα ζώα

### 1.9. Ανθρώπινη έκθεση και επιπτώσεις στην υγεία

Μπορούν να διακριθούν διαφορετικές οδοί έκθεσης του ανθρώπου σε διοξίνες και συναφείς ενώσεις, αλλά η σχετική σημασία αυτών των οδών διαφέρει και πάλι σημαντικά, λόγω των φυσικοχημικών ιδιοτήτων αυτών των ενώσεων. Οι κύριοι λοιπόν οδοί έκθεσης είναι οι επακόλουθες: η διατροφή, στην οποία οφείλεται το 90% της έκθεσης του ανθρώπου (κυρίως λόγω της κατανάλωσης ζωικών τροφίμων), το μητρικό γάλα που εκτίθενται τα νεογνά και ο πλακούντας στην περίπτωση των εμβρύων. Στην Εικόνα 4, φαίνεται σχηματικά η επιβάρυνση των ζώων από αυτές τις ενώσεις μέσω των ζωοτροφών και του περιβάλλοντος που καταλήγει στην έκθεση του ανθρώπου.



**Εικόνα 4:** Ανθρώπινη έκθεση σε διοξίνες και συναφείς ενώσεις

Η 2,3,7,8-TCDD είναι το πιο μελετημένο συμπαράγωγο, δεδομένου ότι προκαλεί ενδοκρινικές διαταραχές και είναι ένα αποδεδειγμένο καρκινογόνο για τον άνθρωπο, ενώ έχει ταξινομηθεί από τον IARC στην Κατηγορία 1 (IARC, 2015). Τα υπόλοιπα 7 συμπαράγωγα της PCDD, έχουν ταξινομηθεί από τον IARC στην Κατηγορία 3, δείχνοντας ανεπαρκή αποδεικτικά στοιχεία καρκινογένεσης στον άνθρωπο. Τα 12 παρόμοια με διοξίνες PCBs, αναβαθμίστηκαν πρόσφατα από την Κατηγορία 3 στην Κατηγορία 1, λόγω ισχυρών αποδεικτικών στοιχείων να δείχνουν πιθανή καρκινογόνο δράση, καθώς και όλα τα 10 τοξικά συμπαράγωγα του PCDF (IARC, 2015).

Οι διοξίνες είναι εξαιρετικά ανθεκτικές και βιοσυσσωρεύσιμες, ο χρόνος ημιζωής του TCDD στα τρωκτικά είναι συνήθως 2-4 εβδομάδες (Rose *et al.*, 1976; Olie, 1980), ενώ στους ανθρώπους έχει εκτιμηθεί πως είναι 7-11 χρόνια (Pirkle *et al.*, 1989). Πρόσφατες φαρμακοκινητικές μελέτες έχουν δείξει πως ο χρόνος ημιζωής της διοξίνης είναι δόσο-εξαρτώμενος, με την απομάκρυνση να είναι ταχύτερη σε υψηλότερες συγκεντρώσεις, αλλά επίσης ποικίλλει με τη σύνθεση του σώματος, έτσι ώστε μεγαλύτερες ποσότητες σωματικού λίπους να οδηγούν σε αυξημένη επιμονή (Aylward *et al.*, 2005; Emond *et al.*, 2005). Άλλες διοξίνες μπορούν να απομακρυνθούν περισσότερο ή λιγότερο γρήγορα, σε χρόνο ημιζωής όσο ένα εξάμηνο για ορισμένα PCDFs, αλλά όσο και 20 χρόνια για άλλες (Schechter *et al.*, 1990; Ryan *et al.*, 1993; Flesch-Janys *et al.*, 1995; Ogura, 2004).



Αναλυτικότερα, στους ανθρώπους και άλλα σπονδυλωτά, οι διοξίνες παρουσιάζουν τις παρακάτω τοξικές δράσεις: ανοσολογική ανεπάρκεια, παθήσεις του κεντρικού και περιφερικού νευρικού συστήματος, ενδοκρινικές διαταραχές (διαβήτης και θυρεοειδής), μειωμένη πνευμονική λειτουργία και βρογχίτιδα, διαταραχή των επιπέδων τεστοστερόνης του ορού, παθήσεις των βλεφάρων (υπερέκκριση μείβομιανού αδένου και υπερχρωματισμός του επιπεφυκότα), χρώση των ούλων, ναυτία, εμετός, απώλεια όρεξης, δερματικά εξανθήματα (σπάνια χλωροακμή ή ακμή που προκαλείται από οργανικές χημικές ουσίες που περιέχουν χλώριο), υπερτρίχωση, αυξημένα επίπεδα χοληστερόλης ορού και τριγλυκεριδίων, ηπατική βλάβη κ.ά.

Μερικοί άνθρωποι εκτίθενται σε υψηλότερα επίπεδα διοξινών λόγω των ιδιαίτερων διατροφικών συνηθειών (μεγάλη κατανάλωση θαλασσινών, όπως οι Ινουίτ) ή συνθηκών εργασίας (εργαζόμενοι σε βιομηχανίες φυτοφαρμάκων ή σε αποτεφρωτήρες επικίνδυνων αποβλήτων). Έτσι λοιπόν, δεν είναι όλοι εξίσου εκτεθειμένοι στις διοξίνες ή εξίσου ευαίσθητοι στην έκθεσή τους σε αυτές.

Τα αναπτυσσόμενα έμβρυα και τα νεογέννητα μωρά είναι η πιο ευαίσθητη ομάδα, ειδικά εκείνα που εκτίθενται σε υψηλά επίπεδα διοξινών μέσω του μητρικού γάλακτος. Οι διοξίνες μπορούν να περάσουν μέσω του πλακούντα και να φτάσουν στο έμβρυο, με την έκθεση να συνεχίζεται στα βρέφη και μέσω του θηλασμού. Οι Brouwer *et al.* (1995), έδειξαν ότι η προγεννητική έκθεση θα μπορούσε να έχει ακόμη μεγαλύτερη σημασία από ότι η μεταγεννητική έκθεση. Ο WHO (2004), αναφέρει ότι ο θηλασμός μετράει για το 10-12% της συνολικής έκθεσης κατά τη διάρκεια της ζωής του ανθρώπου. Οι Kreuzer *et al.* (1997), ανέφεραν υψηλότερα επίπεδα TCDD σε θηλάζοντα βρέφη σε σύγκριση με μη-θηλάζοντα. Ωστόσο, η σωματική επιβάρυνση του TCDD μειώθηκε λίγα χρόνια αφού και σταμάτησε ο θηλασμός και δεν προσδιορίστηκαν διαφορετικά επίπεδα από εκείνα που βρέθηκαν σε παιδιά που δε θήλασαν. Για αυτούς και πολλούς άλλους λόγους, ο θηλασμός εξακολουθεί να συνιστάται από τον WHO.

Μετά το περιστατικό στην ιταλική πόλη Seveso, έγιναν πολλές επιστημονικές δραστηριότητες και έρευνες, ιδίως εκείνες που αφορούν τις επιπτώσεις στην υγεία από οξεία έκθεση σε διοξίνες. Οι Bertazzi *et al.* (1998), ανέφεραν ότι ο πληθυσμός της Seveso παρουσίασε αυξημένη συχνότητα εμφάνισης καρκίνου του λεμφικού και αιμοποιητικού συστήματος, γαστρεντερικό καρκίνο και σάρκωμα μαλακών μορίων (καρκίνωμα). Έχουν

γενικά διεξαχθεί αρκετές μελέτες 10 με 20 χρόνια μετά το ατύχημα (Bertazzi *et al.*, 1997, 1998, 2001), με στόχο την παρακολούθηση του πληθυσμού που επηρεάστηκε και να ανιχνεύσουν τη θνησιμότητα που προκλήθηκε ή δεν προκλήθηκε από τον καρκίνο. Βρέθηκε αυξημένο ποσοστό θανάτων από όλους τους τύπους καρκίνου και ειδικότερα στον ανδρικό πληθυσμό. Επιπλέον, βρέθηκε μία σημαντική αύξηση στα νεοπλάσματα του λεμφικού και αιμοποιητικού ιστού και στα δύο φύλα, καθώς και στο λέμφωμα non-Hodgkin (NHL) και τη μυελοειδή λευχαιμία. Στις γυναίκες, η θνησιμότητα λόγω του σακχαρώδη διαβήτη ήταν σημαντική, ενώ χρόνια νοσήματα του κυκλοφορικού και αναπνευστικού συστήματος ήταν ελαφρώς υψηλότερα από ότι στο γενικό πληθυσμό (Bertazzi *et al.*, 1997, 2001). Επιπλέον, οι κάτοικοι της Seveso είχαν υψηλά επίπεδα 2,3,7,8-TCDD και μία από τις επιπτώσεις που παρατηρήθηκαν πρόσφατα, ήταν πως γεννήθηκαν σημαντικά περισσότερα κορίτσια από ότι αγόρια. Παρόλο που ο αριθμός των γεννήσεων ήταν σχετικά μικρός ύστερα από 7 χρόνια μετά την έκθεση, η κανονική αναλογία του φύλου μεταβλήθηκε.

Δεν είναι εντελώς σαφές σε τι βαθμό οι διοξίνες είναι υπεύθυνες για αυτά τα αποτελέσματα, λαμβάνοντας υπ' όψιν και τα σύνθετα χημικά μείγματα στα οποία εκτίθεται ο κάθε άνθρωπος. Ωστόσο, έχει αναγνωρισθεί ότι ανεπαίσθητες επιδράσεις μπορεί ήδη να συμβαίνουν στον γενικό πληθυσμό στις αναπτυγμένες χώρες, ενώ λόγω της υψηλής ανθεκτικότητας αυτών των ενώσεων, οι συγκεντρώσεις στο περιβάλλον και στα τρόφιμα, θα μειωθούν με αργούς ρυθμούς. Από αυτά τα αποτελέσματα που ελήφθησαν από ομάδες υψηλής έκθεσης, φαίνεται απίθανο να βρεθούν κλινικά παρατηρήσιμες επιπτώσεις στην υγεία στο γενικό ενήλικο πληθυσμό (Büchert *et al.*, 2001).

Όσο για την άμεση εισπνοή, φαίνεται να έχει μικρή συμβολή στην έκθεση σε διοξίνες σε σύγκριση με άλλες πηγές όπως κυρίως τα τρόφιμα (Domingo *et al.*, 2002; Schuhmacher *et al.*, 2006; Huang *et al.*, 2007). Αυτό μπορεί επίσης να σχετίζεται με την τεχνολογική εξέλιξη των εγκαταστάσεων αποτέφρωσης στα συστήματα επεξεργασίας εκπομπών και συντήρησης (Lee *et al.*, 2007).

## 1.10. Συντελεστής Τοξικής Ισοδυναμίας

Η τοξικότητα των διοξινών πραγματοποιείται μέσω του AhR και οι επιμέρους ενώσεις δρουν μέσω ενός κοινού μηχανισμού για να προκαλέσουν τοξικότητα (Boening, 1998; Kerkvliet, 2002). Ο συντελεστής τοξικής ισοδυναμίας (TEF), είναι μία παράμετρος που καθορίζει την εκτιμώμενη τοξικότητα κάθε συμπαράγωγου σε σχέση με έναν χημικό δείκτη (US EPA, 2010) και η γενική του ιδέα έχει καθιερωθεί σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή Αρχή για την Ασφάλεια των Τροφίμων (EFSA) για την αξιολόγηση συμπαράγωγων πέραν της TCDD και των μειγμάτων διοξινών (Van Den Berg *et al.*, 1998; EFSA, 2004). Οι TEFs επαναξιολογήθηκαν από τον WHO το 2011 (Πίνακας 1), ενώ ο ίδιος ο οργανισμός πρότεινε να τους επαναξιολογεί και να τους ενημερώνει κάθε 5 χρόνια με βάση τις νέες επιστημονικές πληροφορίες (US EPA, 2010). Πολλά από τα υπόλοιπα συμπαράγωγα διοξινών και διφαινυλίων, είναι λιγότερο ισχυρά από την TCDD, αλλά διαφέρουν σημαντικά στις σχετικές συγκεντρώσεις τους. Στις αρχές του 1990, ο WHO πρόσθεσε TEFs και για τα PCBs, τα οποία έχουν μικρότερη δραστηριότητα αλλά οι συγκεντρώσεις τους είναι συχνά πολύ υψηλότερες από τις συγκεντρώσεις της TCDD (Patterson *et al.*, 1994; Kang *et al.*, 1997), έτσι, η σχετική τους συμβολή στη συνολική συγκέντρωση ισοδύναμου τοξικότητας (TEQ) είναι δυνητικά μεγάλη.

**Πίνακας 1:** Τιμές TEF των τοξικότερων διοξινών, φουρανίων και πολυχλωριωμένων διφαινυλίων

Ομοειδής ουσία	Τιμή TEF	Ομοειδής ουσία	Τιμή TEF
<i>Διβενζο-παρα-διοξίνες (PCDDs)</i>		<i>Παρόμοια με διοξίνες PCBs, non-ortho PCBs + mono-ortho PCBs</i>	
2,3,7,8-TCDD	1		
1,2,3,7,8-PeCDD	1	<i>Non-ortho PCBs</i>	
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1		
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1	PCB 77	0.0001
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1	PCB 81	0.0003
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.01	PCB 126	0.1
OCDD	0.0003	PCB 169	0.03

---

*Διβενζοφουράνια (PCDFs)*

2,3,7,8-TCDF	0.1	<i>Mono-ortho PCBs</i>	
1,2,3,7,8-PeCDF	0.03		
2,3,4,7,8-PeCDF	0.3	PCB 105	0.00003
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.1	PCB 114	0.00003
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.1	PCB 118	0.00003
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1	PCB 123	0.00003
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.1	PCB 156	0.00003
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.01	PCB 157	0.00003
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.01	PCB 167	0.00003
OCDF	0.0003	PCB 189	0.00003

---

Συντομογραφίες που χρησιμοποιήθηκαν: “T”: τετρα-, “Pe”: πεντα-, “Hx”: επτα-, “O”: οκτα-, “CDD”: χλωροδιβενζοδιοξίνη, “CDF”: χλωροδιβενζοφουράνιο και “CB”: χλωροδιφαινύλιο.

---

Πηγή: Κανονισμός (ΕΕ) αριθ. 1259/2011

### 1.11. Συγκέντρωση Ισοδύναμου Τοξικότητας

Οι PCDD/Fs και τα PCBs αποτελούν χημικές ουσίες διαφορετικής τοξικότητας, οπότε, απλά προσθέτοντας τις ποσότητες ή συγκεντρώσεις τους, δεν λαμβάνονται χρήσιμες πληροφορίες για τη συνολική τοξικότητα. Έτσι, η τοξικότητα των διοξινών εκφράζεται ως TEQ, όπου στο πιο τοξικό συμπαράγωγο TCDD, έχει αποδοθεί συντελεστής τοξικής ισοδυναμίας (TEF) 1 και τα λιγότερο τοξικά συμπαράγωγα αποτελούν κλάσματα αυτού όπως φαίνεται στον Πίνακα 1. Όταν λοιπόν η συγκέντρωση ενός συμπαράγωγου που προσδιορίζεται αναλυτικά, πολλαπλασιαστεί με τον TEF του, λαμβάνεται μία TEQ που δείχνει πόσο TCDD θα χρειαζόταν για να παραχθεί το ίδιο τοξικό αποτέλεσμα της εν λόγω δόσης (Bernes, 1998). Η συνολική τοξικότητα για ένα δείγμα που περιέχει διάφορα συμπαράγωγα, μπορεί να ληφθεί με τη χρήση του τύπου που απεικονίζεται στην ακόλουθη εξίσωση:

$$TEQ = \sum_{n_1} (PCDD_i \times TEF_i) + \sum_{n_2} (PCDDF_i \times TEF_i) + \sum_{n_3} (PCB_i \times TEF_i)$$

Πιο αναλυτικά, η ποσότητα ή η συγκέντρωση μίας δεδομένης ένωσης πολλαπλασιάζεται με τον TEF της και το αποτέλεσμα είναι η ποσότητα ή η συγκέντρωση που ισοδυναμεί με εκείνη της TCDD. Στη συνέχεια, αυτά τα επιμέρους-ισοδύναμα των συμπαραγώγων προστίθενται για να δώσουν το συνολικό TEQ του μείγματος. Αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως μέτρο της συνολικής τοξικότητας του μείγματος ενώσεων παρόμοιων με διοξίνες (Van den Berg *et al.*, 2006). Τα μέγιστα επιτρεπτά επίπεδα TEQ (Πίνακας 2) που ορίστηκαν σύμφωνα με τον Κανονισμό (ΕΕ) αριθ. 1259/2011 και οι τρέχουσες τιμές TEF, έχουν υιοθετηθεί διεθνώς ως ο καταλληλότερος τρόπος για την εκτίμηση του δυνητικού κινδύνου για την υγεία από τα μείγματα διοξινών.

**Πίνακας 2:** Μέγιστα επιτρεπτά επίπεδα TEQ PCDD/Fs, TEQ PCBs και Indicator PCBs για τα γαλακτοκομικά προϊόντα, τα βοοειδή και τα πρόβατα

<b>Μέγιστα επιτρεπτά επίπεδα</b>			
<b>Τρόφιμα</b>	<b>Άθροισμα διοξινών (WHO-PCDD/F-TEQ)</b>	<b>Άθροισμα διοξινών και παρομοίων με διοξίνες PCBs (WHO-PCDD/F-TEQ)</b>	<b>Άθροισμα των PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 138, PCB 153 και PCB 180 (Indicator PCBs)</b>
<b>Κρέας βοοειδών και προβάτων (εξαιρουμένων των βρώσιμων εντοσθίων)</b>	2,5 pg/g λίπους	4,0 pg/g λίπους	40 ng/g λίπους
<b>Λίπος βοοειδών και προβάτων</b>	2,5 pg/g λίπους	4,0 pg/g λίπους	40 ng/g λίπους
<b>Νωπό γάλα και γαλακτοκομικά προϊόντα</b>	2,5 pg/g λίπους	5,5 pg/g λίπους	40 ng/g λίπους

### 1.12. Επίπεδα δράσης

Με σκοπό την ενθάρρυνση μιας προσέγγισης για τη μείωση των διοξινών και των παρόμοιων με διοξίνες PCBs στα τρόφιμα, έχουν καθοριστεί επίπεδα δράσης σύμφωνα με τη Σύσταση 2014/663/ΕΕ (Πίνακας 3). Τα επίπεδα δράσης αποτελούν εργαλείο των αρμόδιων αρχών και των υπευθύνων επιχειρήσεων τροφίμων, καθώς βοηθούν στην επισήμανση των περιπτώσεων που θεωρείται σκόπιμο να προσδιοριστεί η πηγή μόλυνσης και να ληφθούν μέτρα για τη μείωση ή την εξάλειψή της, πριν οι τιμές αγγίξουν τα μέγιστα επίπεδα. Επειδή όμως οι πηγές των διοξινών και των παρόμοιων με τις διοξίνες PCB είναι διαφορετικές, πρέπει να καθοριστούν ξεχωριστά επίπεδα δράσης, αφενός για τις διοξίνες και αφετέρου για τα παρόμοια με διοξίνες PCB.

**Πίνακας 3:** Επίπεδα δράσης TEQ PCDD/Fs και TEQ PCBs για τα γαλακτοκομικά προϊόντα, τα βοοειδή και τα πρόβατα

Τρόφιμα	Επίπεδα δράσης	
	Άθροισμα διοξινών και φουρανίων (WHO-TEQ)	Άθροισμα DL-PCBs (WHO-TEQ)
Κρέας βοοειδών και προβάτων (εξαιρουμένων των βρώσιμων εντοσθίων)	1,75 pg/g λίπους	1,75 pg/g λίπους
Νωπό γάλα και γαλακτοκομικά προϊόντα	1,75 pg/g λίπους	2,00 pg/g λίπους

### 1.13. Ανεκτή Ημερήσια Πρόσληψη (TDI)

Η Ανεκτή Ημερήσια Πρόσληψη (TDI) είναι η ποσότητα πρόσληψης ανά kg σωματικού βάρους ανά ημέρα μιας χημικής ουσίας ύποπτης για την πρόκληση επιβλαβών επιδράσεων στην υγεία, ως αποτέλεσμα της μακροχρόνιας ενσωμάτωσης στο σώμα, η οποία κρίνεται πως δεν θα οδηγήσει σε εκδήλωση ανεπιθύμητων ενεργειών ακόμη και αν οι άνθρωποι λάβουν όσο το ποσό αυτό καθ' όλη τη διάρκεια της ζωής τους. Από την φύση της, η TDI δεν αντιπροσωπεύει μία λεπτή διαχωριστική γραμμή μεταξύ του «ασφαλούς» και του «μη-

ασφαλούς». Στην περίπτωση των διοξινών, δεν ήταν δυνατό να υπολογισθεί το όριο από το επίπεδο που δεν παρατηρούνται δυσμενείς επιδράσεις (NOAEL) σε ζώα, έτσι, χρησιμοποιείται το ελάχιστο επίπεδο που παρατηρούνται δυσμενείς επιδράσεις (LOAEL) στον άνθρωπο, βάσει των πολυάριθμων περιστατικών έκθεσης σε διοξίνες που έχουν αναφερθεί (Davy, 2004).

Υπάρχει μία γενική συμφωνία σχετικά με τα ανεκτά επίπεδα έκθεσης του ανθρώπου στις διοξίνες από τις αρμόδιες αρχές ανά τον κόσμο (Πίνακας 4), αλλά με τον ορισμό ενός ορίου δεν μεταβάλλεται η έκθεση ή η πρόσληψη. Οι διοξίνες μπορούν ακόμα να παραχθούν από την καύση κάτω υπό κατάλληλες συνθήκες και η πλήρης εξάλειψή τους δεν είναι αναμενόμενη. Για να γίνει κατανοητό το τι μπορεί να πετύχει η νομοθεσία, θα πρέπει να ξεκαθαριστούν οι διαδικασίες παραγωγής και διάδοσης των διοξινών, καθώς και το πως εκτίθενται οι άνθρωποι σε αυτές.

**Πίνακας 4:** Ανεκτά επίπεδα έκθεσης του ανθρώπου στις διοξίνες σύμφωνα με τις αρμόδιες αρχές

<b>WHO (2000)</b>	TDI: 1-4 pg WHO TEQ/ kg σωματικού βάρους/ ημέρα
<b>SCF<sup>1</sup> (2000)</b>	PTWI <sup>3</sup> : 7pg WHO TEQ/ kg σωματικού βάρους/ εβδομάδα
<b>SCF (2001)</b>	TWI: 14 pg WHO TEQ/ kg σωματικού βάρους/ εβδομάδα
<b>JECFA<sup>2</sup> (2001)</b>	PTMI <sup>4</sup> : 70 pg WHO TEQ/ kg σωματικού βάρους/ μήνα

1: Επιστημονική Επιτροπή για τα Τρόφιμα, 2: μεικτή Επιτροπή Εμπειρογνώμων για τα Πρόσθετα Τροφίμων FAO/WHO, 3: Προσωρινό Ανεκτό Όριο Εβδομαδιαίας Πρόσληψης, 4: Προσωρινή Ανεκτή Μηνιαία Πρόσληψη

Το 2001, η Ευρωπαϊκή Επιτροπή δημοσίευσε μια κοινοτική στρατηγική για τη μείωση των διοξινών, φουρανίων και πολυχλωριωμένων διφαινυλίων στα τρόφιμα και στο περιβάλλον, η οποία καθιέρωσε την αρχή μιας προληπτικής προσέγγισης για τη μείωση των επιπέδων σε συνδυασμό με μέτρα για τον περιορισμό των εκπομπών. Από τότε, αυτό έχει υλοποιηθεί με δύο συστάσεις της Επιτροπής: Σύσταση 2006/88/EK σχετικά με τη μείωση της παρουσίας διοξινών, φουρανίων και πολυχλωριωμένων διφαινυλίων στις ζωοτροφές και στα τρόφιμα, συμπεριλαμβανομένου του καθορισμού των επιπέδων δράσης και των επιπέδων-στόχων για τις διοξίνες και Σύσταση 2006/794/EK, η οποία απαιτεί τυχαία δειγματοληψία για την παρουσία διοξινών και παρόμοιων με διοξίνες PCBs στις πρώτες ύλες ζωοτροφών, στις

ζωοτροφές και στα τρόφιμα. Επιπλέον, έχουν τεθεί σε ισχύ Ευρωπαϊκοί Κανονισμοί για τα μέγιστα επιτρεπτά επίπεδα σε τρόφιμα και ζωοτροφές (1259/11 και 277/12).

#### **1.14. Κανονισμοί και συστάσεις σχετικά με τις εκπομπές διοξινών**

Υπάρχουν πολυάριθμες διεθνείς συμβάσεις και κανονισμοί της ΕΕ που στοχεύουν να περιορίσουν άμεσα ή έμμεσα τις εκπομπές διοξινών, φουρανίων και παρόμοιων με διοξίνες PCBs. Οι κανονισμοί αυτοί αφορούν προϊόντα, απόβλητα (διαχείριση, μεταφορά και διάθεση), βιομηχανικές εκπομπές, παραγωγή θερμότητας και ηλεκτρικής ενέργειας και προδιαγραφές προϊόντων για οικιακή καύση.

Νέοι κανονισμοί τίθενται σε ισχύ ώστε να μειωθούν οι εκπομπές σκόνης από τις βιομηχανίες και τις μεγάλες εγκαταστάσεις καύσης (που εμμέσως θα μπορούσαν να μειώσουν τις εκπομπές διοξινών, φουρανίων και PCBs), γνωστοί ως Οδηγία Βιομηχανικών Εκπομπών (IED). Έτσι λοιπόν, θα μπορούσαν να θεσπιστούν κανονισμοί στο πλαίσιο της IED από την Ευρωπαϊκή Επιτροπή, που να περιορίζουν άμεσα τις εκπομπές διοξινών και φουρανίων στον αέρα για συγκεκριμένους βιομηχανικούς τομείς, με τη μορφή των λεγόμενων συμπερασμάτων Βέλτιστων Διαθέσιμων Τεχνικών (ΒΔΤ-συμπεράσματα).

Ο κανονισμός (ΕΚ) αριθ. 850/2004, έχει στόχο την προστασία της ανθρώπινης υγείας και του περιβάλλοντος από τους ανθεκτικούς οργανικούς ρύπους με την απαγόρευση, σταδιακή κατάργηση (το ταχύτερο δυνατόν), περιορισμό της παραγωγής, διάθεσης στην αγορά και χρήσης ουσιών που υπόκεινται στη Σύμβαση της Στοκχόλμης ή στο πρωτόκολλο του 1998 της Σύμβασης σχετικά με τη Διασυνοριακή Ρύπανση της Ατμόσφαιρας για τους POPs. Επιπλέον, στοχεύει στην ελαχιστοποίηση των εκλύσεων τέτοιων ουσιών, καθώς και στη θέσπιση διατάξεων σχετικά με απόβλητα που περιέχουν ή έχουν μολυνθεί από οποιαδήποτε από αυτές τις ουσίες.

Απόβλητα που περιέχουν, αποτελούνται ή έχουν μολυνθεί από οποιαδήποτε ουσία που συγκαταλέγεται στους POPs, θα πρέπει να διατίθενται ή να ανακτώνται με τέτοιο τρόπο ώστε να εξασφαλίζεται πως το περιεχόμενο σε αυτές τις ουσίες καταστρέφεται ή μετατρέπεται οριστικά σε αβλαβή προϊόντα, έτσι ώστε τα εναπομένοντα απόβλητα να μην έχουν τα χαρακτηριστικά των ανθεκτικών οργανικών ρύπων. Το ίδιο ισχύει και για την καύση στο έδαφος και χρήση ως κύριο καύσιμο ή ως άλλο μέσο παραγωγής ενέργειας (εξαιρουμένων



των αποβλήτων που περιέχουν PCBs), όπου επιτρέπεται όταν εφαρμόζεται με τέτοιο τρόπο ώστε να εξασφαλίζεται ότι το περιεχόμενο σε ανθεκτικούς ρύπους εξαλείφεται.

### **1.15. Ευθύνη των υπευθύνων των επιχειρήσεων τροφίμων**

Εκτός από τη γενική ευθύνη που τίθενται στους Υπεύθυνους των Επιχειρήσεων Τροφίμων (FBOs) από τη Γενική Νομοθεσία για τα Τρόφιμα (Οδηγία 178/2002) για την παροχή ασφαλών τροφίμων, όσοι από αυτούς εμπλέκονται στην εμπορία τροφίμων ζωικής προέλευσης θα πρέπει να εξασφαλίζουν ότι τα προϊόντα τους συμμορφώνονται με τα νομοθετικά όρια για τα PCDD/Fs, τα DL-PCBs και τα NDL-PCBs. Αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό για προϊόντα των FBOs, όπως το γάλα και άλλα γαλακτοκομικά προϊόντα, τα ιχθυέλαια και τα προϊόντα υδατοκαλλιέργειας κλπ.

Το υψηλό κόστος ανάλυσης των προϊόντων διατροφής για διοξίνες και PCBs, την καθιστά δύσκολη σε τακτική βάση, γι' αυτό οι FBOs θα πρέπει να γνωρίζουν τα αποτελέσματα των ελέγχων της EFSA (ή του ΕΦΕΤ) και θα πρέπει να διενεργούν ανεξάρτητη παρακολούθηση των προϊόντων που έχουν αποδειχθεί πως έχουν υψηλά επίπεδα PCDD/Fs και PCBs. Οι υπεύθυνοι, θα πρέπει επίσης να γνωρίζουν τα σχετικά μέτρα που μπορούν να ληφθούν για τη μείωση αυτών των ρύπων που απελευθερώνονται στο περιβάλλον, το οποίο μπορεί να συμβάλλει στη μείωση της συσσώρευσής τους στην αλυσίδα των τροφίμων και των ζωοτροφών. Επιπλέον, θα πρέπει να γνωρίζουν τις πιθανές πηγές μόλυνσης τροφίμων και ζωοτροφών και να τις αντιμετωπίζουν με συστήματα Ορθής Γεωργικής Πρακτικής/Ανάλυσης Κινδύνων και Κρίσιμων Σημείων Ελέγχου (GAP/HACCP).

### **1.16. Έλεγχος και πρόληψη της έκθεσης**

Μέτρα που απευθύνονται στις πηγές εκπομπής είναι απαραίτητα για την περαιτέρω μείωση της μόλυνσης από διοξίνες. Τα μέτρα αυτά θα πρέπει να στοχεύουν στη μείωση του σχηματισμού διοξινών κατά τη διάρκεια θερμικών διεργασιών και τεχνικών καταστροφής υλικών, στην ελαχιστοποίηση των εκλύσεων από τον υπάρχοντα εξοπλισμό για την πρόληψη ατυχημάτων και στον καλύτερο έλεγχο της διάθεσης λαδιών και αποβλήτων που περιέχουν διοξίνες.

Καθώς πάνω από το 90% της έκθεσης σε διοξίνες του γενικού πληθυσμού γίνεται μέσω των τροφίμων και κυρίως του κρέατος, των γαλακτοκομικών προϊόντων, των ψαριών και των οστρακοειδών, η προστασία των τροφίμων από τυχόν επιμόλυνση με διοξίνες, είναι κρίσιμη. Τα μέτρα για τη μείωση της επιβάρυνσης της τροφικής αλυσίδας με διοξίνες, θα πρέπει να αποσκοπούν στην πρόληψη ή τη μείωση της επιβάρυνσης του περιβάλλοντος (αέρας, έδαφος και νερό) και των ζωοτροφών (συμπεριλαμβανομένων και των συστατικών ζωοτροφών), στην πρόληψη ή τη μείωση του σχηματισμού διοξινών κατά την επεξεργασία τροφίμων και ζωοτροφών και στην εφαρμογή ορθών γεωργικών και κτηνοτροφικών πρακτικών κατά τη διάρκεια της πρωτογενούς παραγωγής, μεταποίησης, διανομής και πώλησης των τροφίμων και ζωοτροφών.

Μολυσμένες ζωοτροφές πάνω από τα μέγιστα επιτρεπτά επίπεδα θα πρέπει να εντοπίζονται και να αποκλείονται από την είσοδο στην τροφική αλυσίδα. Για τη μείωση της επιβάρυνσης με διοξίνες, οι εθνικές αρχές θα πρέπει να εμποδίζουν την ανεξέλεγκτη καύση των αποβλήτων, συμπεριλαμβανομένης της καύσης σε χωματερές ή το κάψιμο σε αυλές, καθώς και τη χρήση ξύλων επεξεργασμένων με PCPs για οικιακή θέρμανση. Επιπλέον, περιοχές με αυξημένα επίπεδα διοξινών στο έδαφος, το νερό και τον αέρα, θα πρέπει να εντοπίζονται και να ελέγχονται. Εάν είναι απαραίτητο, η γεωργική παραγωγή θα πρέπει να αποφεύγεται ή να περιορίζεται.

Είναι ρόλος των εθνικών κυβερνήσεων και των παραγωγών να παρακολουθούν την ασφάλεια των τροφίμων και ζωοτροφών και να αναλαμβάνουν δράση για την προστασία της δημόσιας υγείας και της υγείας των ζώων. Πρέπει να υπάρχουν συστήματα παρακολούθησης για επιβάρυνση των τροφίμων με διοξίνες, ώστε να διασφαλίζουν πως τα μέγιστα επίπεδα δεν υπερβαίνουν το όριο. Όταν υπάρχουν υποψίες επιβάρυνσης, οι χώρες θα πρέπει να διαθέτουν σχέδια έκτακτης ανάγκης για τον εντοπισμό, την κράτηση και τη διάθεση επιβαρυσμένων τροφίμων και ζωοτροφών. Σε περίπτωση σημαντικής έκθεσης, ο εκτεθειμένος πληθυσμός θα πρέπει να εξεταστεί από άποψη έκθεσης (π.χ. μέτρηση των ρύπων στο αίμα ή στο ανθρώπινο γάλα) και συμπτωμάτων (π.χ. κλινική παρακολούθηση για τυχόν προβλήματα στην υγεία).

### 1.16.1. Συνιστώμενα μέτρα

Προκειμένου να μειωθεί η επιβάρυνση των τροφίμων, θα πρέπει πρώτα να ληφθούν υπ' όψιν ορισμένα μέτρα για τη μείωση των διοξινών σε επίπεδο ζωοτροφών. Τα μέτρα αυτά μπορεί να περιλαμβάνουν την ανάπτυξη GAP, Καλής Πρακτικής Σίτισης των Ζώων (GAFP) και Ορθής Βιομηχανικής Πρακτικής (GMP).

Τα μέτρα περιλαμβάνουν:

- Εφαρμογή εθνικών κατευθυντήριων επιπέδων ή ανώτατων επιπέδων για διοξίνες στο έδαφος και το νερό και σύσταση για συγκεκριμένη γεωργική χρήση (π.χ. περιορισμός της βόσκησης ή χρήση κατάλληλων γεωργικών τεχνικών)
- Αποφυγή περιοχών με αυξημένη επιβάρυνση διοξινών λόγω τοπικών εκπομπών, ατυχημάτων ή παράνομης διάθεσης επιβαρυσμένων υλικών που χρησιμοποιούνται για βοσκή ή για παραγωγή ζωοτροφών. Εάν είναι δυνατόν, τυχόν επιβαρυσμένο έδαφος θα πρέπει να αντιμετωπιστεί άμεσα και να καθαριστεί ή να αφαιρεθεί και να αποθηκευτεί κάτω από κατάλληλες συνθήκες
- Αποφυγή της διασποράς λυματολάσπης επιβαρυσμένης με διοξίνες σε βοσκότοπους, η οποία θα πρέπει να παρακολουθείται για τη συμμόρφωση με τα επίπεδα των κατευθυντήριων γραμμών και θα πρέπει να αντιμετωπίζεται για να καταστεί αδρανής ή να καθαριστεί
- Αποτροπή ζωοτροφών ζωικής προέλευσης που υπερβαίνουν τα όρια να εισέρχονται στην τροφική αλυσίδα και παρακολούθηση για διοξίνες
- Παρακολούθηση της συμμόρφωσης με εθνικά μέγιστα επίπεδα, εάν υπάρχουν, αλλά και ελαχιστοποίηση ή απόσυρση των μη συμμορφούμενων ζωοτροφών
- Εντοπισμός πιθανών επιβαρυσμένων ζωοτροφών και έλεγχος των κρίσιμων διαδικασιών παραγωγής ζωοτροφών, ενώ παρόμοια μέτρα ελέγχου, θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη και για τη μείωση των διοξινών στα τρόφιμα.

## ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ: ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΔΙΟΞΙΝΩΝ ΚΑΙ ΠΑΡΟΜΟΙΩΝ ΜΕ ΔΙΟΞΙΝΕΣ ΕΝΩΣΕΩΝ

### *Γυαλικά*

Διαχωριστική χοάνη

Σφαιρικές φιάλες 50ml

Σφαιρικές φιάλες 100ml

Ογκομετρικός κύλινδρος 50ml

Ογκομετρικός κύλινδρος 500ml

Σιφώνια 10ml

Γυάλινη στήλη χρωματογραφίας άνθρακα (10cm, 10mm ID)

Γυάλινη στήλη χρωματογραφίας silica-alumina (30cm, 8mm ID)

Σωλήνας εκχύλισης soxhlet

Γυάλινος σωλήνας

Ειδικά φιαλίδια HRMS (vials)

### *Αντιδραστήρια*

Μεθανόλη (MeOH, Merck)

Διαιθυλαιθέρας

Πετρελαϊκός αιθέρας

Διγλωρομεθάνιο (DCM, Merck)

Τολουόλιο

Εξάνιο

Εννεάνιο (Keeper)

Οξαλικό νάτριο (sodium oxalate)

Θεικό νάτριο (sodium sulfate Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

Όξινη silica (100g SiO<sub>2</sub> – 44g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

Alumina MP Biochemicals (Βασική, activity Super 1)

Ενεργός άνθρακας Carbosphere (80/100 mesh)

## *Συσκευές*

Ζυγός AND GF-300 (0.02-300g)

Περιστροφικός εξατμιστήρας Büchi rotavapor R-200

Μηχανική πιπέτα Gilson 100μl

Μηχανική πιπέτα Gilson 200μl

Vortex Heidolph REAX top

Techne Dri Block DB-3D

Θερμομανδύας ISOPAD (100ml)

Φασματόμετρο αέριας χρωματογραφίας - μάζας υψηλής ανάλυσης (High Resolution GC-MS)

Φούρνος memmert

Waring blender

Reflux unit με κάθετο ψυκτήρα

Απλός ξηραντήρας

## *Διαλύματα εσωτερικών προτύπων*

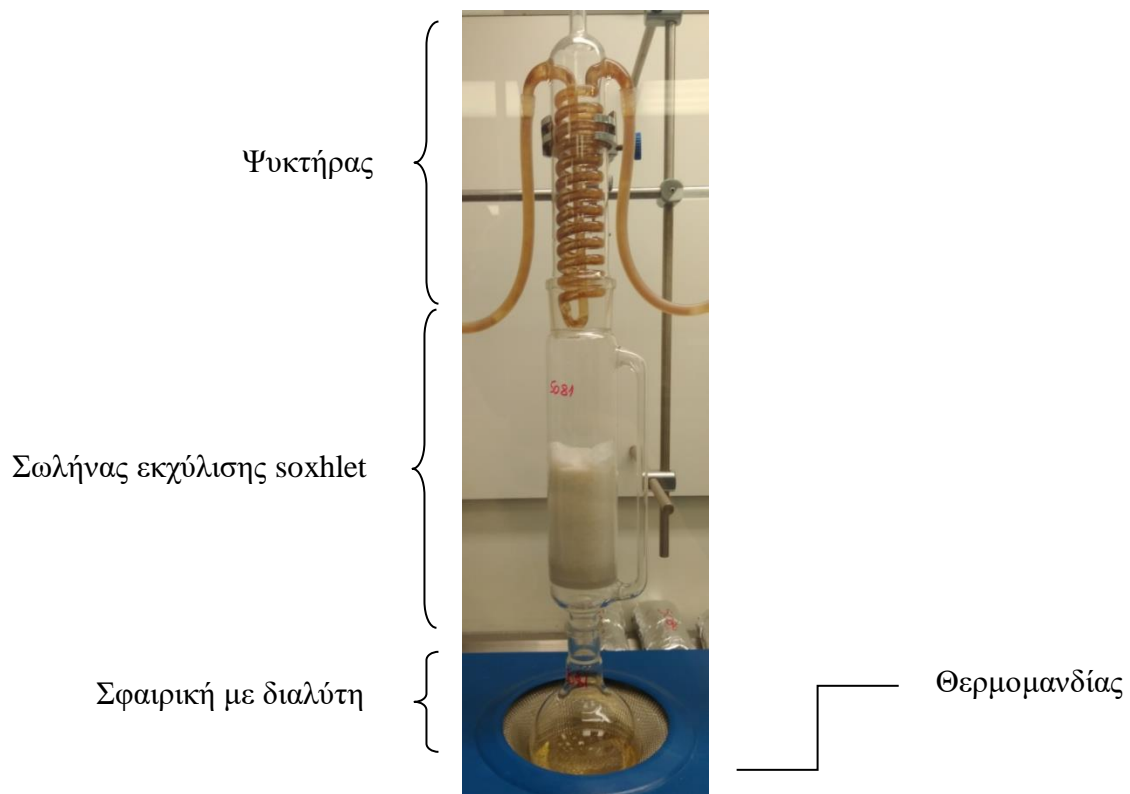
Χρησιμοποιήθηκαν  $^{13}\text{C}$  βαθμονομημένα πρότυπα PCDD/Fs και PCBs σε τολουόλιο, τα οποία περιείχαν: μείγμα ισομερών  $^{13}\text{C}_{12}$  όλων των 17 PCDD/Fs εκτός του OCDF, τέσσερα  $^{13}\text{C}_{12}$  non-ortho PCBs, οκτώ  $^{13}\text{C}_{12}$  mono-ortho PCBs και δύο  $^{13}\text{C}_{12}$  NDL-PCBs, καθώς και πρότυπο ανάκτησης  $^{13}\text{C}_{12}$  Wellington Laboratories (injection standard).

### **2.1. Σύστημα εκχύλισης soxhlet για στερεά δείγματα**

#### *Προετοιμασία δείγματος*

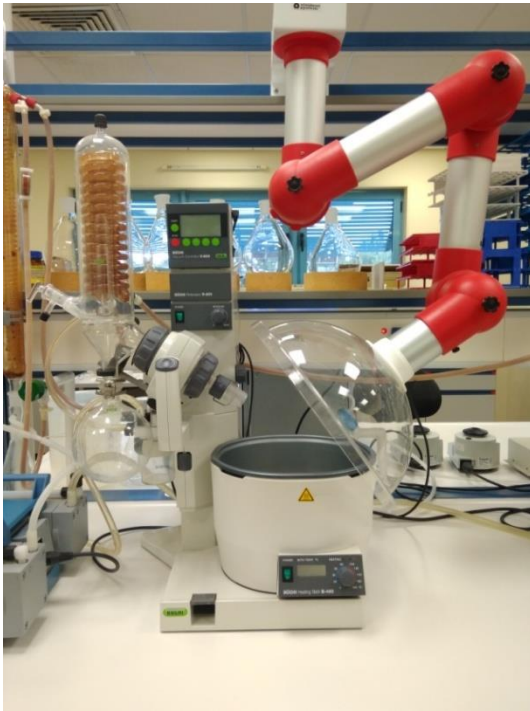
Το δείγμα και τα διαλύματα των εσωτερικών προτύπων που φυλάσσονται στο ψυγείο αφήνονται στον πάγκο μέχρι να αποκτήσουν θερμοκρασία δωματίου. Ζύγιση ορισμένης ποσότητας δείγματος, αφού τεμαχιστεί και πολτοποιηθεί στο waring blender. Ανάμειξη με ποσότητα θεικού νατρίου (το οποίο έχει ξηρανθεί για 24 ώρες σε φούρνο στους 400°C) και περαιτέρω ομογενοποίηση (De Boer, 1998; Papadopoulos *et al.*, 2004).

Στο σωλήνα εκχύλισης της soxhlet, τοποθετούνται διαδοχικά βαμβάκι-ομογενοποιημένο δείγμα-βαμβάκι και στη συνέχεια προστίθενται τα διαλύματα εσωτερικών προτύπων (Liem *et al.*, 1988). Ακολουθεί η εισαγωγή του σωλήνα στο reflux unit με κάθετο ψυκτήρα για την επαναλαμβανόμενη ψύξη των ατμών του διαλύτη (διχλωρομεθάνιο) και την απόσταξη στον σωλήνα εκχύλισης soxhlet (Εικόνα 5).



**Εικόνα 5:** Σύστημα soxhlet και reflux unit με κάθετο ψυκτήρα

Ύστερα από την εκχύλιση, απορρίπτεται το περιεχόμενο του σωλήνα και συλλέγεται η σφαιρική. Ο διαλύτης εξατμίζεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα (Εικόνα 6) και η σφαιρική εισάγεται στο φούρνο για την απομάκρυνση όλης της υγρασίας. Αφότου κρυώσει, ξαναζυγίζεται και αφαιρείται το βάρος της ώστε να υπολογιστεί το λίπος.



α)



β)

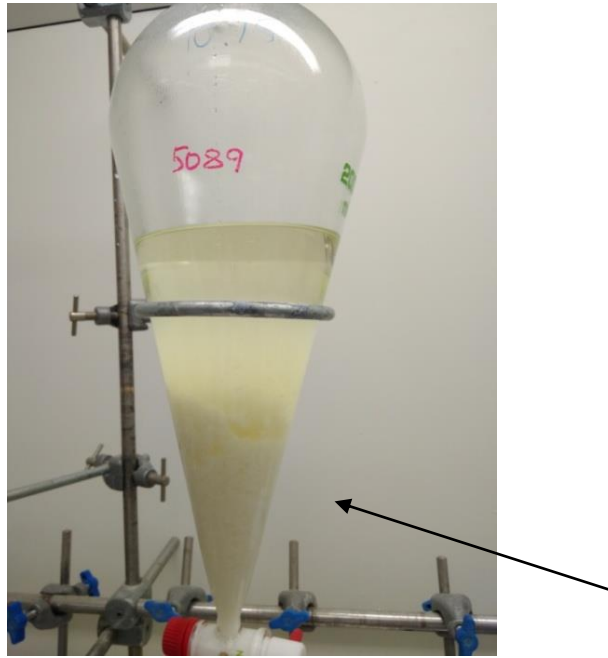
**Εικόνα 6:** α) Συσκευή αφαίρεσης διαλυτών υπό χαμηλή πίεση μέσω εξάτμισης Büchi rotavapor R-200, β) Παγίδα παρεμπόδισης του περιεχομένου της σφαιρικής να τραβηχτεί στο συμπυκνωτή

## 2.2. Υγρή-υγρή εκχύλιση για υγρά και ημιστερεά δείγματα

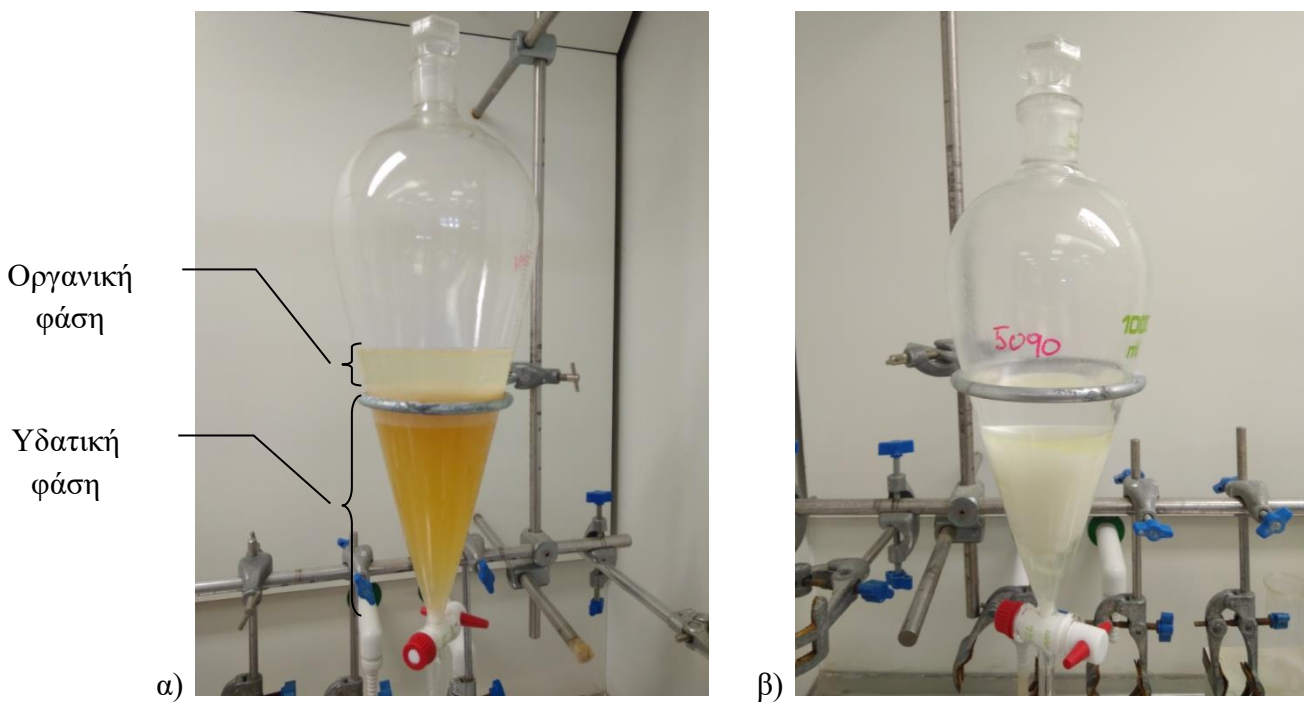
### *Προετοιμασία δείγματος*

Το δείγμα και τα διαλύματα των εσωτερικών προτύπων που φυλάσσονται στο ψυγείο αφήνονται στον πάγκο μέχρι να αποκτήσουν θερμοκρασία δωματίου. Ζύγιση ποσότητας δείγματος σε διαχωριστική χοάνη και αραιώση με νερό αν χρειάζεται (για γάλα εβαπορέ και γιαούρτι). Προσθήκη των διαλυμάτων εσωτερικών προτύπων στο δείγμα και ανακίνηση της χοάνης (AOAC, 1990).

Προσθήκη οξαλικού νατρίου για την καταβύθιση των πρωτεϊνών (Εικόνα 7) και μετέπειτα προσθήκη μεθανόλης, διαιθυλαιθέρα και πετρελαικού αιθέρα με συνεχή ανακίνηση και εκτόνωση της χοάνης ώστε να δραπετεύσουν οι ατμοί των διαλυτών. Το δείγμα αφήνεται σε ηρεμία μέχρι να επέλθει ο διαχωρισμός των φάσεων (Εικόνα 8).



**Εικόνα 7:** Καταβύθιση των πρωτεϊνών λίγο πριν αφηθεί το δείγμα σε ηρεμία



**Εικόνα 8:** α) Γάλα εβαπορέ μετά την ηρεμία, β) Γάλα πρόβειο μετά την ηρεμία



Ύστερα από την ηρεμία, απορρίπτεται η κάτω φάση στα απόβλητα, ενώ η άνω συλλέγεται σε μία σφαιρική φιάλη, αφού πρώτα περάσει μέσα από ποσότητα θειικού νατρίου (το οποίο έχει ξηρανθεί για 24 ώρες σε φούρνο στους 400°C) ώστε να απομακρυνθούν τυχόν ανεπιθύμητα ίχνη. Εν συνεχεία, ο διαλύτης εξατμίζεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα και η σφαιρική εισάγεται στο φούρνο για την απομάκρυνση όλης της υγρασίας. Αφότου κρυώσει, ξαναζυγίζεται και αφαιρείται το βάρος της ώστε να υπολογιστεί το λίπος.

### 2.3. Χρωματογραφία στήλης και εκχύλιση ενεργού άνθρακα

#### *Καθαρισμός διαλυμάτων από παρεμποδίζουσες ουσίες*

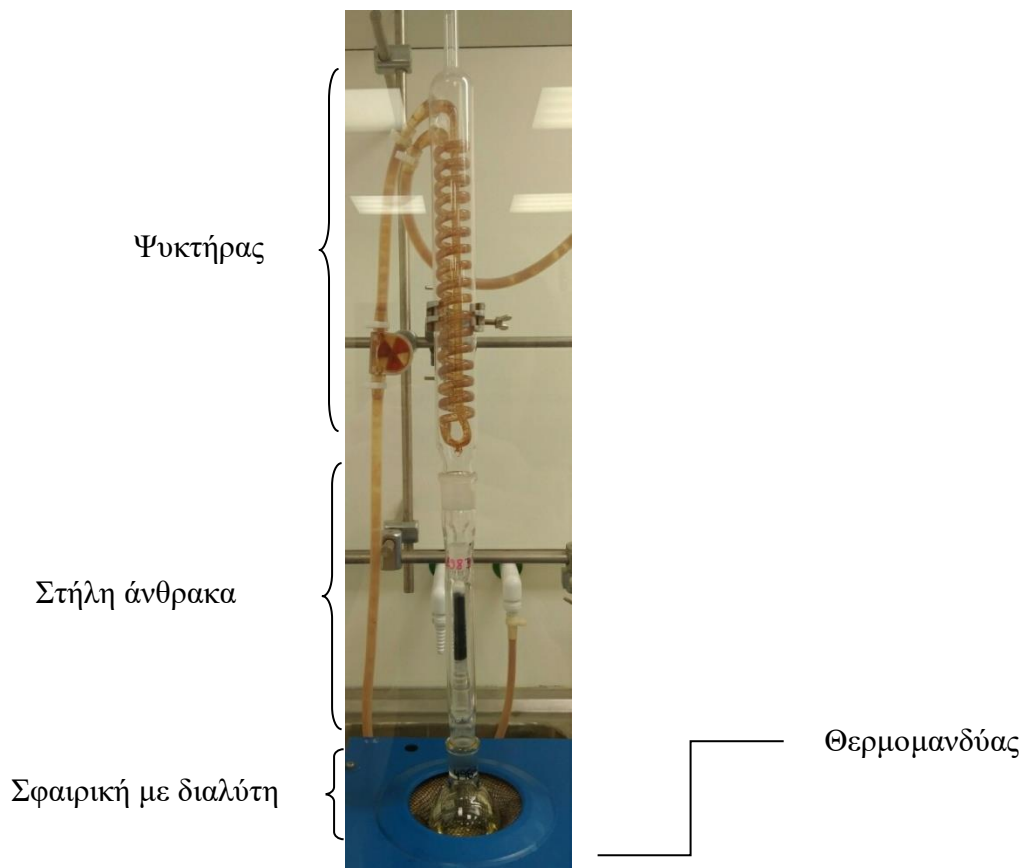
Σε γυάλινη στήλη για χρωματογραφία άνθρακα, τοποθετούνται διαδοχικά υαλοβάμβακας-ενεργός άνθρακας-υαλοβάμβακας. Στήριξη της στήλης άνθρακα σε σφικτήρα (Εικόνα 9). Το δείγμα στη σφαιρική που λήφθηκε από είτε από υγρή-υγρή εκχύλιση ή μέσω εκχύλισης soxhlet, διαλύεται με διχλωρομεθάνιο (1:1 v/v; 5 ml/g λίπους). Σφαιρική και χοάνη προσθήκης δείγματος ξεπλένονται 2 φορές με 10ml διχλωρομεθάνιο (αρκετός όγκος διαλύτη ώστε να αφαιρεθεί >99% του λίπους), το οποίο εισάγεται στη στήλη. Ότι συλλεχθεί απορρίπτεται στα απόβλητα (Stalling *et al.*, 1979; Smith *et al.*, 1984; Liem *et al.*, 1988).



Εικόνα 9: Ολοκληρωμένο σύστημα χρωματογραφίας άνθρακα

### Παραλαβή των non-ortho PCBs

Η στήλη άνθρακα εισάγεται στο reflux unit και εκχυλίζεται με 30ml διχλωρομεθάνιο για 2 ώρες (Εικόνα 10). Ότι συλλεχθεί απορρίπτεται στα απόβλητα καθώς περιέχει ίχνη υπολειπόμενου λίπους.



**Εικόνα 10:** Ολοκληρωμένο σύστημα στήλης άνθρακα - reflux unit με κάθετο ψυκτήρα

Αφού ολοκληρωθεί η εκχύλιση, η στήλη ξεπλένεται με 20ml τολουόλιο (το οποίο απορρίπτεται) για την αλλαγή του διαλύτη, επανατοποθετείται στο reflux unit και εκχυλίζεται με 30ml τολουόλιο για 1 ώρα. Συλλογή του εκχυλίσματος που περιέχει τα n.o-PCBs.

Στη σφαιρική με το διάλυμα που συλλέχθηκε, εισάγονται 50ml ενιάνιο (keeper) ώστε να μην χαθεί το κλάσμα των n.o-PCBs, καθώς ακολουθεί εξάτμιση του διαλύτη στον περιστροφικό εξεταστήρα μέχρι ξηρού.

### *Παραλαβή των PCDDs και PCDFs*

Ύστερα από την παραλαβή των n.o-PCBs, η στήλη άνθρακα αναστρέφεται και επανατοποθετείται στο reflux unit. Ο ενεργός άνθρακας λόγω της γεωμετρίας του παρουσιάζει υψηλή συγγένεια με τα PCDD/Fs, τα οποία απορροφούνται ασθενώς και να μπορούν να μετατοπιστούν εύκολα από αυτόν μέσω των διαλυτών εκχύλισης, συνεπώς απαιτείται η αναστροφή της στήλης ώστε αυτά να εκλουστούν με 30ml τολουόλιο σε 16 ώρες (Εικόνα). Συλλογή του εκχυλίσματος που περιέχει τα PCDD/Fs.

Στη σφαιρική με το διάλυμα που συλλέχθηκε, εισάγονται 50μl ενιάνιο (keeper) ώστε να μην χαθεί το κλάσμα των PCDD/Fs, καθώς ακολουθεί εξάτμιση του διαλύτη στον περιστροφικό εξατμιστήρα μέχρι ξηρού.

### **2.4. Χρωματογραφία στήλης silica**

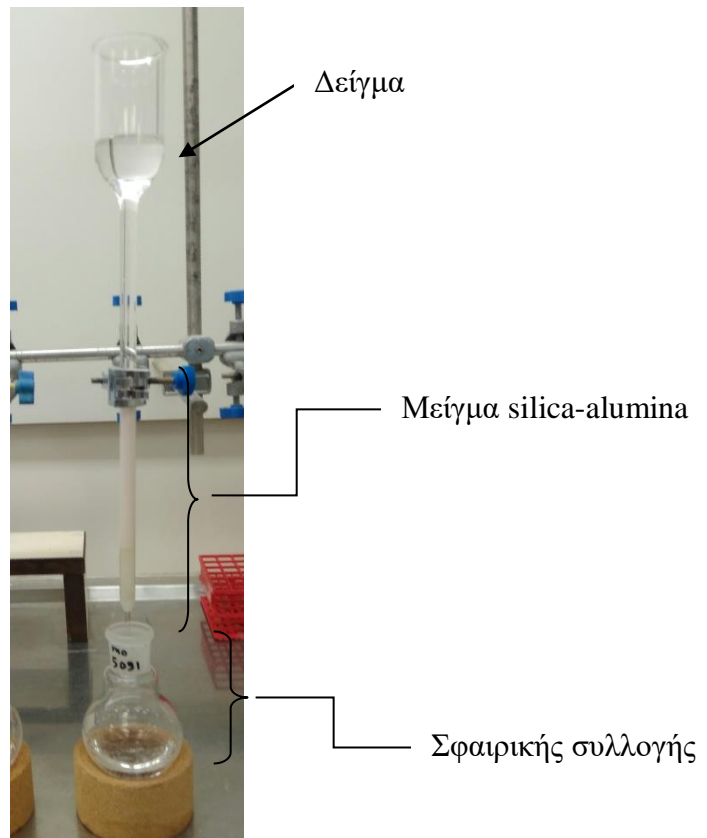
#### *Παραλαβή των mono-ortho PCBs*

Σε μια γυάλινη στήλη τοποθετείται υαλοβάμβακας στο ακροφύσιο και προστίθενται 10g acid silica. Από το στερεό υπόλειμμα που συλλέχθηκε κατά το τελικό στάδιο της εκχύλισης soxhlet, χωρίζονται 0,5gr λίπους και διαλύονται με 5ml εξάνιο. Εισαγωγή του δείγματος στη στήλη και έκλουση με 100ml Hex. Αφότου τη διαπεράσει όλο το εξάνιο, το έκλουσμα συλλέγεται και ο διαλύτης εξατμίζεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα μέχρι περίπου 5ml (Liem *et al.*, 1992).

### **2.5. Χρωματογραφία στήλης silica-alumina**

#### *Non-ortho PCBs*

Σε μια γυάλινη στήλη τοποθετείται υαλοβάμβακας στο ακροφύσιο και προστίθενται 0.5g acid silica και 5g alumina (η οποία έχει ξηρανθεί σε φούρνο για 16 ώρες στους 200°C) (Εικόνα 11). Το στερεό υπόλειμμα που συλλέχθηκε από το τελικό στάδιο της εκχύλισης άνθρακα, διαλύεται με 5ml εξάνιο. Σφαιρική και στήλη ξεπλένονται 2 φορές με 2.5ml εξάνιο και έπειτα η στήλη εκλούεται με 50ml μείγματος εξάνιο-διχλωρομεθάνιο (50:50 v/v) (Storr-Hansen *et al.*, 1992).



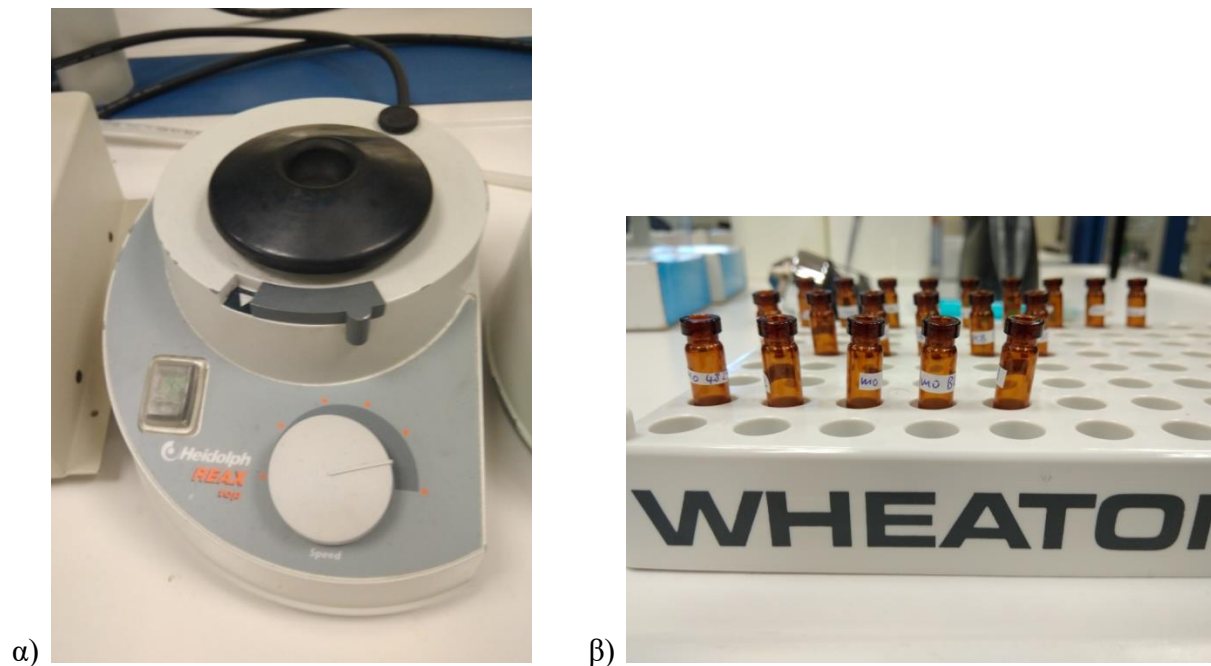
**Εικόνα 11:** Ολοκληρωμένο σύστημα χρωματογραφίας silica-alumina

Αφού περάσει όλο το μείγμα διαλυτών, το έκλουσμα συλλέγεται και οι διαλύτες εξατμίζονται στον περιστροφικό εξατμιστήρα μέχρι να απομείνουν 2ml, τα οποία μεταφέρονται σε γυάλινο σωλήνα και αφού εξατμιστούν μέχρι 1-2 σταγόνες στη συσκευή θέρμανσης techne (Εικόνα 12), εξατμίζονται εντελώς με ρεύμα αζώτου.



**Εικόνα 12:** Συσκευή θέρμανσης Techne Dri Block DB-3D

Προσθήκη 50μL προτύπου ανάκτησης [ $^{13}\text{C}_{12}$  PCB 80 (3,3',5,5'-TCB) 2,5 ng/mL], ανάδευση στο vortex (Εικόνα 13α) και εισαγωγή σε ειδικό φιαλίδιο για τον αυτόματο δειγματολήπτη του χρωματογράφου (Εικόνα 13β).



**Εικόνα 13:** α) Συσκευή ανάμειξης δοκιμαστικών σωληνών Vortex Heidolph reax top, β) Ειδικά φιαλίδια χρωματογράφου

### *PCDDs και PCDFs*

Σε μια γυάλινη στήλη τοποθετείται υαλοβάμβακας στο ακροφύσιο και προστίθενται 0.5g acid silica και 5g alumina. Το στερεό υπόλειμμα που συλλέχθηκε από το τελικό στάδιο της εκχύλισης άνθρακα, διαλύεται με 5ml εξάνιο. Σφαιρική και στήλη ξεπλένονται 2 φορές με 2.5ml εξάνιο και έπειτα η στήλη εκλούεται με 20ml μείγματος εξάνιο-διχλωρομεθάνιο (95:5 v/v). Το έκλουσμα απορρίπτεται και η στήλη επανα-εκλούεται με 75ml μείγματος εξάνιο-διχλωρομεθάνιο (60:40 v/v).

Αφότου περάσει όλο το μείγμα διαλυτών, το έκλουσμα συλλέγεται και οι διαλύτες εξατμίζονται στον περιστροφικό εξατμιστήρα μέχρι να απομείνουν 2ml, τα οποία μεταφέρονται σε γυάλινο σωλήνα και αφού εξατμιστούν μέχρι 1-2 σταγόνες στη συσκευή θέρμανσης techne, εξατμίζονται εντελώς με ρεύμα αζώτου.

Προσθήκη 50μL προτύπου ανάκτησης [ $^{13}\text{C}_6$  1,2,3,4-TCDD 5 ng/mL], ανάδευση στο vortex και εισαγωγή σε ειδικό φιαλίδιο για τον αυτόματο δειγματολήπτη του χρωματογράφου.

#### *Mono-ortho PCBs*

Σε μια γυάλινη στήλη, τοποθετείται υαλοβάμβακας στο ακροφύσιο και προστίθενται 0.5g acid silica και 5g alumina. Το υπόλειμμα που συλλέχθηκε από την χρωματογραφία silica εισάγεται στη στήλη. Σφαιρική και στήλη ξεπλένονται 2 φορές με 2ml εξάνιο και έπειτα η στήλη εκλούεται με 50ml μείγματος εξάνιο-διχλωρομεθάνιο (50:50 v/v).

Αφού περάσει όλο το μείγμα διαλυτών, το έκλουσμα συλλέγεται και οι διαλύτες εξατμίζονται στον περιστροφικό εξατμιστήρα μέχρι να απομείνουν 2ml, τα οποία μεταφέρονται σε γυάλινο σωλήνα και αφού εξατμιστούν μέχρι 1-2 σταγόνες στη συσκευή θέρμανσης techne, εξατμίζονται εντελώς με ρεύμα αζώτου.

Προσθήκη 50μL προτύπου ανάκτησης [ $^{13}\text{C}_{12}$  m.o-PCB 80 20 ng/mL], ανάδευση στο vortex και εισαγωγή σε ειδικό φιαλίδιο για τον αυτόματο δειγματολήπτη του χρωματογράφου.

### **2.6. Ενόργανη ανάλυση για τον προσδιορισμό των m.o-PCBs, n.o-PCBs και PCDD/Fs**

Ο τελικός προσδιορισμός των υπό ανάλυση ουσιών έγινε με αέρια χρωματογραφία - φασματομετρία μάζας υψηλής διακριτικής ικανότητας (GC-HRMS) (Εικόνα 14) με την τεχνική της ισοτοπικής αραίωσης μέσω της προσθήκης πρότυπων διαλυμάτων (Papadogiannis και Samanidou, 2001).

Από μια φιάλη υψηλής πίεσης διαχέεται το φέρον αέριο (ήλιο καθώς είναι αδρανές και απαλλαγμένο από υγρασία και προσμίξεις ώστε να μην επηρεάσει το δείγμα) μέσα από ειδικές βαλβίδες πίεσης και ροόμετρα υπό την απουσία οξυγόνου προς τη χρωματογραφική στήλη. Στην συνέχεια εισάγεται δείγμα όγκου 1-2μl με μικροσύριγγα στη βαλβίδα εισαγωγής δείγματος στην κορυφή της στήλης του αέριου χρωματογράφου.

Η στήλη βρίσκεται μέσα σε ένα φούρνο ακριβείας, γεγονός που μετατρέπει το υγρό δείγμα σε αέριο, ενώ ο διαλύτης απομακρύνεται και η υπό μελέτη ουσία εισέρχεται στη στήλη με τη βοήθεια του φέρον αερίου. Για να επέλθει ο διαχωρισμός των συστατικών του δείγματος, ορίζονται σκάλες θερμοκρασίας (γνωστές για κάθε ουσία καθώς η κάθε μια αντιδρά διαφορετικά), οι οποίες σταδιακά αυξάνονται (μέχρι τους 250°C). Η στήλη είναι τριχοειδής, φτιαγμένη από κεραμικό γυαλί, μήκους 60 μέτρων και διαμέτρου 0.250mm, ενώ είναι επιστρωμένη με τη στατική φάση που αποτελείται από 5% διβινυλοχλωρίδιο, με κινητή φάση το φέρον αέριο και το πλέον αέριο δείγμα. Καθώς τα μόρια διέρχονται από τη στήλη, αλληλεπιδρούν με το υλικό της στατικής φάσης με αποτέλεσμα κάποια να καθυστερούν να τη διαπεράσουν καθώς ορισμένα προσδένονται δυνατά ενώ άλλα λιγότερο. Επειδή λοιπόν συμπεριφέρονται διαφορετικά μέσα στη στήλη, όταν φτάσουν στην άκρη της, θα βγουν σε διαφορετικούς χρόνους.

Έπειτα, τα μόρια εισέρχονται στο δεύτερο μέρος του χρωματογράφου που περιλαμβάνει τον φασματογράφο μάζας (διαχωρισμός σε 4<sup>ο</sup> δεκαδικό). Εκεί, πραγματοποιείται βομβαρδισμός με ηλεκτρόνια υψηλής ενέργειας με τη χρήση ενός ion box, με αποτέλεσμα τη σύγκρουση των ηλεκτρονίων με τα μόρια που εισέρχονται στο φασματογράφο (electron impact) και την παραγωγή θετικών ιόντων. Αυτά τα ιόντα, μετακινούνται στην άλλη άκρη του φασματογράφου με τη βοήθεια αρνητικών δυναμικών που τα εκλύουν, αποκτώντας μία κινητική ταχύτητα ανάλογα με το λόγο μάζας/φορτίο ( $m/z$ ).

Ύστερα, τα ιόντα διέρχονται μέσα από έναν μαγνήτη που δημιουργεί μαγνητικό πεδίο και έχει μια συγκεκριμένη κλίση, με αποτέλεσμα να ταλαντώνονται (ανάλογα με το  $m/z$ ) και κάποια να τον διαπερνούν ενώ άλλα να κολλάνε στη στροφή.

Στο τέλος του μαγνήτη βρίσκεται ο ανιχνευτής (φωτοπολλαπλασιαστής), όπου όταν ένα ιόν πέσει στην επιφάνειά του, απελευθερώνονται ηλεκτρόνια (ανάλογα με την ποσότητα των ιόντων που εξαρτάται από το  $m/z$ ).

Επειδή όμως το σήμα που εκπέμπουν τα ηλεκτρόνια που ελευθερώθηκαν είναι χαμηλό, για να καταγραφεί, μεγεθύνεται μέσω του ενός ενισχυτή (ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστή).

Τέλος, τα σήματα των ιόντων καταγράφονται στο καταγραφικό που συνδέεται με τον υπολογιστή, από τον οποίο μέσω ενός ειδικού προγράμματος εκφράζονται τα αποτελέσματα σε μορφή χρωματογραφήματος.



**Εικόνα 14:** Φασματομέτρο αέριας χρωματογραφίας - μάζας υψηλής ανάλυσης

*Να σημειωθεί πως με κάθε σειρά δειγμάτων αναλύεται ένα τυφλό δείγμα (νερό ή θειικό νάτριο) και ένα δείγμα αναφοράς (ελαιόλαδο επιμολυσμένο με γνωστή ποσότητα των προς ανάλυση μορίων). Όλες οι διαδικασίες λαμβάνουν πάντα χώρα στον απαγωγό και όλα τα υλικά που χρησιμοποιούνται πλένονται με νερό και λίγο σαπούνι και στη συνέχεια με καθαρή ακετόνη.*



## ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ: ΕΚΦΡΑΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

### 3.1. Πλήθος και λίπος δειγμάτων

Για αυτή τη μελέτη, συλλέχθηκαν αποτελέσματα δειγμάτων γαλακτοκομικών προϊόντων που είχαν αναλυθεί από το Εργαστήριο Φασματομετρίας Μάζας και Ανάλυσης Διοξινών, Ινστιτούτο Πυρηνικών & Ραδιολογικών Επιστημών & Τεχνολογίας, Ενέργειας & Ασφάλειας, Δημόκριτος, για την παρουσία διοξινών και παρομοίων με διοξίνες ενώσεων κατά την πενταετία 2012-2016. Καθώς τα γαλακτοκομικά προϊόντα αποτελούν σημαντικό κομμάτι της ελληνικής διατροφής, κρίθηκε σκόπιμη η μελέτη της συγκέντρωσης TEQ PCDD/Fs, TEQ PCBs και Indicator PCBs, ώστε να ληφθεί μία πιο σαφής εικόνα για το πόσο ασφαλή είναι πραγματικά.

Στα γαλακτοκομικά προϊόντα περιλαμβάνονται πολλές κατηγορίες, γι' αυτό στα δείγματα επήλθε διαχωρισμός. Αρχικά, χωρίστηκαν βάσει της αύξουσας χρονολογίας ανάλυσης και μετέπειτα σε 3 βασικές κατηγορίες: γάλα, τυρί και γιαούρτι. Ύστερα, χωρίστηκαν σε υποκατηγορίες ανάλογα με ποσοστό του λίπους και το είδος του γάλακτος.

Αναλύθηκε ένα σύνολο 211 δειγμάτων από όλη την Ελλάδα, εκ των οποίων τα 108 ήταν γάλατα, τα 91 τυριά και τα 12 γιαούρτια. Παρακάτω φαίνεται ο αριθμός των δειγμάτων ανά χρονιά και κατηγορία:

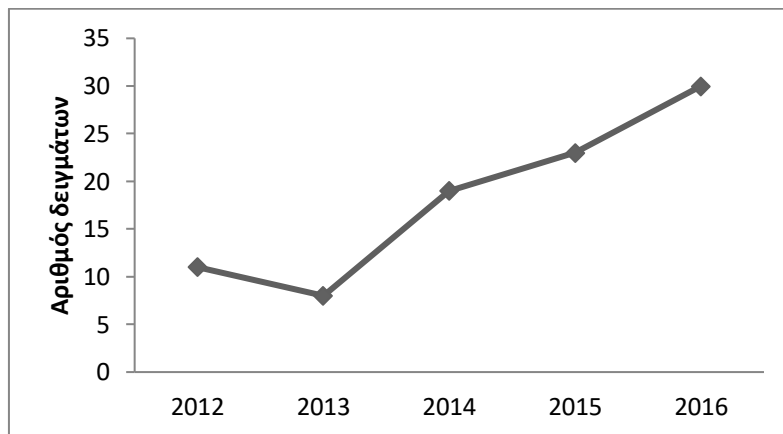
**Πίνακας 5:** Συνολικός αριθμός δειγμάτων κάθε κατηγορίας ανά έτος

Έτος	Γάλα	Τυρί	Γιαούρτι
2012	6	11	2
2013	25	8	-
2014	22	19	8
2015	25	23	2
2016	30	30	-

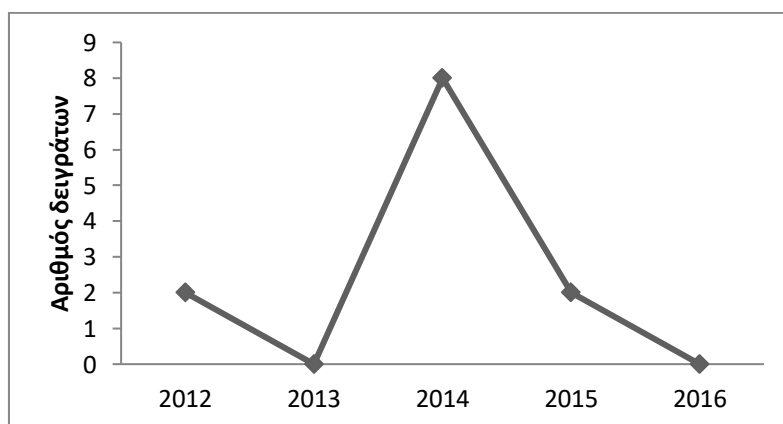
Πιο αναλυτικά:



Σχήμα 1: Αριθμός γαλάτων ανά έτος



Σχήμα 2: Αριθμός τυριών ανά έτος



Σχήμα 3: Αριθμός γιαουρτιών ανά έτος

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 5 και στα Σχήματα 1,2 και 3, η μεγαλύτερη ποσότητα δειγμάτων είναι γάλα, με τη μικρότερη να είναι γιαούρτι. Παρατηρείται αύξηση του αριθμού των δειγμάτων γάλατος και τυριού κάθε χρονιά ενώ το γιαούρτι δε παρουσιάζει κάποιο συγκεκριμένο ρυθμό, κυρίως λόγω του μικρού αριθμού δειγμάτων, οπότε δεν μπορεί να αποτελέσει αξιόλογο δείκτη.

Μία σημαντική διαφορά μεταξύ των δειγμάτων αποτελεί η περιεκτικότητά τους σε λίπος, εξ ου και η κατηγοριοποίηση τους με βάση αυτόν τον παράγοντα. Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, οι διοξίνες και οι παρόμοιες με διοξίνες ενώσεις, λόγω του λιποφιλικού τους χαρακτήρα συσσωρεύονται στο λιπώδη ιστό. Συνεπώς, προϊόντα με υψηλό ποσοστό λίπους, τείνουν να έχουν μεγαλύτερο ποσοστό διοξινών. Στην περίπτωση των γαλακτοκομικών προϊόντων, το αγελαδινό γάλα έχει μικρότερο ποσοστό λίπους από το αιγοπρόβειο, άρα, τα προϊόντα αιγοπρόβειου γάλακτος τείνουν να έχουν υψηλότερες συγκεντρώσεις διοξινών και παρομοίων με διοξίνες ενώσεων.

Όσο για τα δείγματα της 5ετίας, η ελάχιστη, η μέγιστη και η μέση τιμή του ποσοστού του λίπους μεταξύ αγελαδινού και αιγοπρόβειου γάλακτος φαίνεται στον Πίνακα 6:

**Πίνακας 6:** Ελάχιστη, μέγιστη και μέση τιμή λίπους (%) αγελαδινού και αιγοπρόβειου γάλακτος

<b>Είδος</b>	<b>Min</b>	<b>Max</b>	<b>Mean</b>
Αγελαδινό	0.36	5.7	3.876
Αιγοπρόβειο	2.84	9.59	6.629

Επιβεβαιώνεται λοιπόν το γεγονός ότι το αιγοπρόβειο ( $\approx 6.6\%$ ) έχει μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε λίπος από ότι το αγελαδινό ( $\approx 3.9\%$ ).

Έπειτα, υπολογίστηκαν οι τιμές της ελάχιστης, μέγιστης, μέσης τιμής και της τυπικής απόκλισης των συγκεντρώσεων TEQ PCDD/Fs, TEQ PCBs και Indicator PCBs για κάθε κατηγορία δειγμάτων ανάλογα με την υποκατηγορία τους και τη συνολική μεταβολή των βασικών κατηγοριών στην πενταετία.

### 3.2. Ελάχιστη και μέγιστη τιμή

Η ελάχιστη τιμή (minimum) αποδίδει τη μικρότερη τιμή ενός συνόλου, ενώ η μέγιστη (maximum) αποδίδει τη μεγαλύτερη. Δεν υπάρχει κάποιος τύπος για τον υπολογισμό τους καθώς αποτελούν στην ουσία τα εξωτερικά όρια ενός εύρους τιμών. Η απεικόνιση τους είναι σημαντική για τη συνολική μεταβολή των τιμών των δειγμάτων αλλά και για τον υπολογισμό της μέσης τιμής.

### 3.3. Μέση τιμή

Ο αριθμητικός μέσος ή απλά η μέση τιμή (arithmetic mean ή average) ενός συνόλου δεδομένων, βρίσκεται με τη λήψη του αθροίσματος των τιμών των στοιχείων που υπάρχουν, δια το άθροισμα του συνολικού αριθμού των στοιχείων. Συνεπώς, αν σε ένα δείγμα μεγέθους  $n$  οι τιμές μιας μεταβλητής  $X$  είναι  $t_1, t_2, \dots, t_n$ , τότε, η μέση τιμή δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$\bar{x} = \frac{t_1 + t_2 + \dots + t_n}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n t_i}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n t_i$$

Όπου,

$\bar{x}$ : η μέση τιμή

$$\sum_{i=1}^n t_i$$

: το άθροισμα των τιμών ( $t_1+t_2+\dots+t_n$ ), δηλαδή το άθροισμα των  $t_i$  από  $i = 1$  έως  $n$

$n$ : μέγεθος δείγματος

Ο υπολογισμός της μέσης τιμής στην παρούσα μελέτη είναι απαραίτητος καθώς παρέχει μία γενική τιμή για το συνολικό πληθυσμό των δειγμάτων και βοηθά στον υπολογισμό της τυπικής απόκλισης. Δεν θα πρέπει λοιπόν να συγχέεται με τη διάμεσο (median) που αποτελεί τον αριθμό που βρίσκεται στη μέση του συνόλου καθορισμένων αριθμών και δεν δίνει τον μέσο όρο του συνόλου.

### 3.4. Τυπική Απόκλιση

Η τυπική απόκλιση (standard deviation), υπολογίζεται με τη θετική τετραγωνική ρίζα της διακύμανσης (ενός συνόλου πληθυσμού στην συγκεκριμένη περίπτωση) και δίνεται από τη σχέση:

$$s_N = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}$$

Όπου,

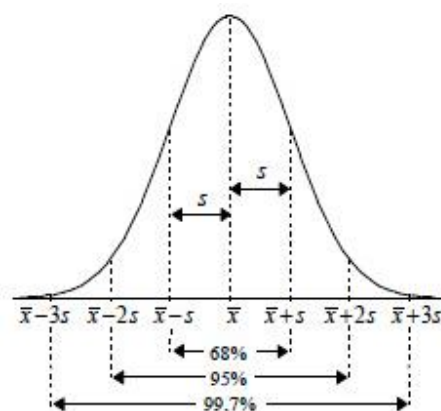
s: η τυπική απόκλιση

N: ο συνολικός αριθμός των δειγμάτων

$\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2$  : το άθροισμα του τετραγώνου των τιμών ( $x_i = x_1, x_2, \dots, x_N$ ) πλην της μέσης τιμής ( $\bar{x}$ )

Η τυπική απόκλιση συμβάλει στον υπολογισμό του ποσού της μεταβολής ή διασποράς ενός συνόλου τιμών. Όταν είναι χαμηλή, δείχνει πως οι τιμές των δεδομένων τείνουν να είναι κοντά στο μέσο όρο του συνόλου, ενώ όταν είναι υψηλή, δείχνει πως οι τιμές των δεδομένων βρίσκονται σε ένα ευρύτερο φάσμα τιμών και συνεπώς απομακρύνονται από τον μέσο ( $\bar{x}$ ).

Πιο αναλυτικά:



Το 68% των τιμών βρίσκεται στο διάστημα  $(\bar{x} - s, \bar{x} + s)$  έχοντας τυπική απόκλιση  $\pm 1$ . Το 95% στο διάστημα  $(\bar{x} - 2s, \bar{x} + 2s)$  έχοντας τυπική απόκλιση  $\pm 2$  και το 99,7% στο διάστημα  $(\bar{x} - 3s, \bar{x} + 3s)$  έχοντας τυπική απόκλιση  $\pm 3$ .

Η τυπική απόκλιση λοιπόν, είναι επίσης απαραίτητη για την έκφραση των αποτελεσμάτων και συμπερασμάτων αυτής της μελέτης, καθώς υποδηλώνει τη γραμμικότητα που μπορεί να υπάρχει ανάμεσα στις τιμές των δειγμάτων, άρα και τη σταθερότητα των επιπέδων διοξινών και παρομοίων με διοξίνες ενώσεων στα ελληνικά γαλακτοκομικά προϊόντα.

### 3.5. Διακύμανση

Η διακύμανση (variance) είναι η μέτρηση της διαφοράς μεταξύ των αριθμών σε ένα σύνολο δεδομένων. Αποτελεί δηλαδή τον αριθμητικό μέσο όρο των τετραγώνων των αποκλίσεων όλων των τιμών σε ένα σύνολο αριθμών από τον αριθμητικό τους μέσο όρο και δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$\sigma^2 = \frac{\sum (X - \mu)^2}{N}$$

Όπου,

$\sigma^2$  : η διακύμανση (τυπική απόκλιση στο τετράγωνο)

$\sum (X - \mu)^2$  : το άθροισμα ενός μεμονωμένου σημείου δεδομένων ( $X$ ) πλην το μέσο όρο ( $\mu$ )

$N$ : το σύνολο των δειγμάτων

Η διακύμανση είναι θεμελιώδους σημασίας ως μέτρο διασποράς καθώς βοηθάει στην κατανομή της πιθανότητας, ενώ δείχνει αν οι τιμές είναι μακριά ή κοντά στο μέσο αλλά και μεταξύ τους. Ο υπολογισμός της λοιπόν είναι αξιόλογος ώστε να φανεί το πως οι ατομικές τιμές συνδέονται μεταξύ τους μέσα σε ένα σύνολο δεδομένων.

### 3.6. T-τεστ

Το τ-τεστ αποτελεί έναν στατιστικό έλεγχο της σημαντικότητας της διαφοράς των μέσων όρων μεταξύ ορισμένων δειγμάτων. Στην μελέτη αυτή τα δείγματα ήταν δύο άρα το τ-τεστ που πραγματοποιήθηκε ήταν two-tailed και η διακύμανσή τους διαφορετική (type 3 στο excel). Στην πράξη, χρησιμοποιείται η παρακάτω συνάρτηση:

$$t = \frac{\bar{X} - \bar{Y}}{S \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{1}{m}}}$$

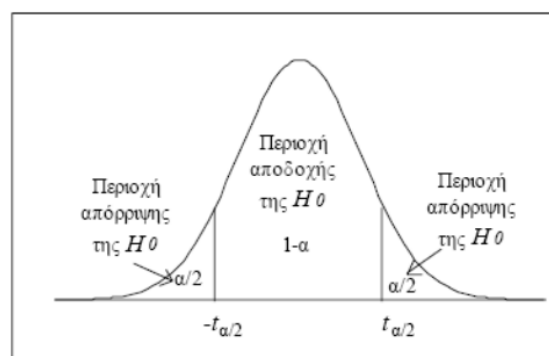
Όπου,

$\bar{X}, \bar{Y}$ : η μέση τιμή του κάθε δείγματος

S: η τυπική απόκλιση

n, m: ο συνολικός αριθμός των τιμών του κάθε δείγματος

Κατά τον έλεγχο λοιπόν των υποθέσεων, ορίστηκε ένα επίπεδο σημαντικότητας  $\alpha = 0.05$  (95%) το οποίο επιλέχθηκε αυθαίρετα. Το  $\alpha$  παριστάνει την πιθανότητα απόρριψης της αρχικής υπόθεσης ( $H_0$ ) όταν είναι αληθής και καθορίζει το εύρος της περιοχής απόρριψης και αποδοχής.



Εναλλακτική  $\mu \neq \mu_0$  (δίπλευρο test)

$$P(|Z| > t_{\alpha/2}) = \alpha$$

$$R: \{|t| > t_{\alpha/2}\}$$

Σχήμα: Εύρος περιοχής απόρριψης και αποδοχής της  $H_0$

Για τον έλεγχο της  $H_0$ , συγκρίνεται η τιμή του  $\alpha$  (δεδομένο επίπεδο σημαντικότητας) με την p-value (ακριβές επίπεδο σημαντικότητας) που αποτελεί την πιθανότητα να βρεθεί μια τιμή ίση ή μεγαλύτερη από εκείνη του δείγματος. Όταν  $p\text{-value} < \alpha$  τότε, τόσο μεγαλύτερη είναι η σημασία της γι' αυτό και απορρίπτει την  $H_0$ , ενώ όταν  $p\text{-value} > \alpha$ , τόσο λιγότερο αξιόπιστο δείκτη αποτελεί η σχέση μεταξύ των μεταβλητών του δείγματος και των μεταβλητών του πληθυσμού, άρα είναι στατιστικά μη σημαντική.

Έτσι λοιπόν, η εφαρμογή ενός t-τεστ είναι απαραίτητη για να κριθεί ο παράγοντας σύγκρισης των δειγμάτων. Προχωρώντας τώρα στο βασικότερο σημείο της μελέτης, ακολουθεί η παρατήρηση και σύγκριση των αναλυθέντων τιμών, σύμφωνα με τις 3 βασικές κατηγορίες που ορίστηκαν.

### 3.7. Γάλα

Τα δείγματα συγκρίθηκαν με βάση τη χρονολογία ανάλυσης και όχι του είδους του γάλακτος, διότι ύστερα από τη μελέτη των αποτελεσμάτων φάνηκε πως η διακύμανση των τιμών αυτών πληθυσμών (αγελαδινό - αιγοπρόβειο) ήταν υψηλή και οι p-values μεγαλύτερες από το 0.05 [για επίπεδο σημαντικότητας ( $\alpha$ ) = 0.05].

Παρακάτω παρουσιάζονται τα στοιχεία που αποδεικνύουν την παραπάνω διατύπωση:

**Πίνακας 7:** Ελάχιστη, μέγιστη, μέση τιμή, τυπική απόκλιση και διακύμανση αγελαδινού γάλακτος (N = 44)

	Συγκέντρωση TEQ-PCDD/Fs (pg/g fat)	Συγκέντρωση TEQ PCBs (pg/g fat)	Συγκέντρωση Ind PCBs (ng/g fat)
<b>Min</b>	0.002	0.001	0.033
<b>Max</b>	0.61	1.01	4.88
<b>Mean</b>	0.346	0.171	1.843
<b>SD</b>	0.077	0.169	0.923
<b>VAR</b>	0.006	0.028	0.833



**Πίνακας 8:** Ελάχιστη, μέγιστη, μέση τιμή, τυπική απόκλιση και διακύμανση αιγοπρόβειου γάλακτος (N = 62)

	Συγκέντρωση TEQ-PCDD/Fs (pg/g fat)	Συγκέντρωση TEQ PCBs (pg/g fat)	Συγκέντρωση Ind PCBs (ng/g fat)
<b>Min</b>	0.32	0.02	0.06
<b>Max</b>	0.84	2.3	5.61
<b>Mean</b>	0.379	0.259	1.853
<b>SD</b>	0.087	0.338	1.021
<b>VAR</b>	0.008	0.113	1.026

Στους Πίνακες 7 και 8, φαίνεται πως η διαφορά των διακυμάνσεων της συγκέντρωσης TEQ PCDD/Fs μεταξύ του αγελαδινού (0.006) είναι μικρή συγκριτικά με του αιγοπρόβειου (0.008), ενώ της συγκέντρωσης TEQ PCBs και Ind PCBs του αγελαδινού (0.028 και 0.833) και του αιγοπρόβειου (0.113 και 1.026), απέχουν αρκετά μεταξύ τους. Έτσι, με τη βοήθεια ενός two-tailed t-test, υπολογίστηκαν τα p-values για κάθε κατηγορία δοθεισών τιμών (Πίνακας 9).

**Πίνακας 9:** p-values για κάθε κατηγορία αναλυθέντων τιμών μεταξύ αγελαδινού και αιγοπρόβειου γάλακτος

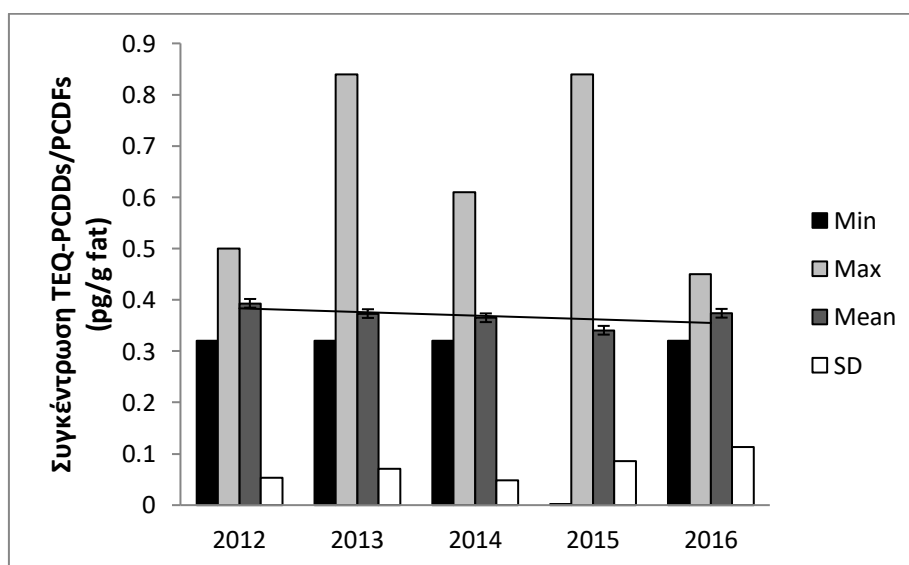
	Συγκέντρωση TEQ-PCDD/Fs (pg/g fat)	Συγκέντρωση TEQ PCBs (pg/g fat)	Συγκέντρωση Ind PCBs (ng/g fat)
<b>p-value</b>	0.047	0.083	0.958

Για τη συγκέντρωση TEQ PCDD/Fs με  $p\text{-value} = 0.047 < 0.05$  (alpha) υπάρχει μια σημαντική διαφορά, καθώς η p-value είναι μικρότερη του alpha, ενώ για τη συγκέντρωση TEQ PCBs με  $p\text{-value} = 0.083 > 0.05$  και τη συγκέντρωση Ind PCBs με  $p\text{-value} = 0.958 > 0.05$ , οι p-values είναι μεγαλύτερες του alpha, άρα δεν υπάρχει σημαντική στατιστική διαφορά μεταξύ των τιμών. Παρόλο λοιπόν που στη συγκέντρωση TEQ PCDD/Fs παρουσιάζεται σημαντική διάφορα, επειδή οι υπόλοιπες δύο δοθείσες τιμές δεν παρουσιάζουν, κρίθηκε ανούσιο να επέλθει διαχωρισμός των δειγμάτων ανάλογα με την υποκατηγορίας τους, γι' αυτό και χωρίστηκαν με βάση το έτος ανάλυσης.

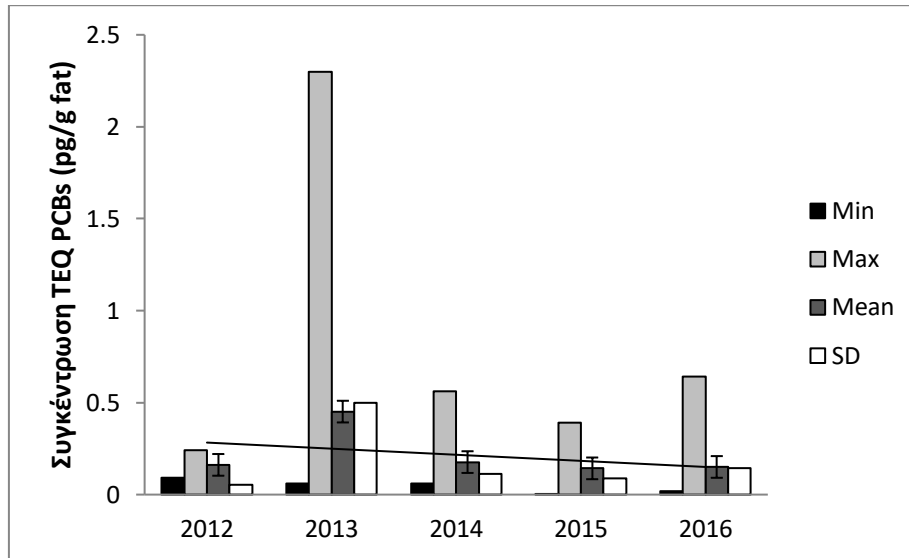
Στον Πίνακα 10 δίνεται η μέση τιμή και σχηματικά η ελάχιστη, μέγιστη, μέση τιμή και τυπική απόκλιση των συγκεντρώσεων TEQ PCDD/Fs, TEQ PCBs και Ind PCBs για το κάθε έτος ξεχωριστά (Σχήματα 4,5 και 6).

**Πίνακας 10:** Μέση τιμή των συγκεντρώσεων TEQ PCDD/Fs, TEQ PCBs και Ind PCBs των γαλάτων ανά έτος

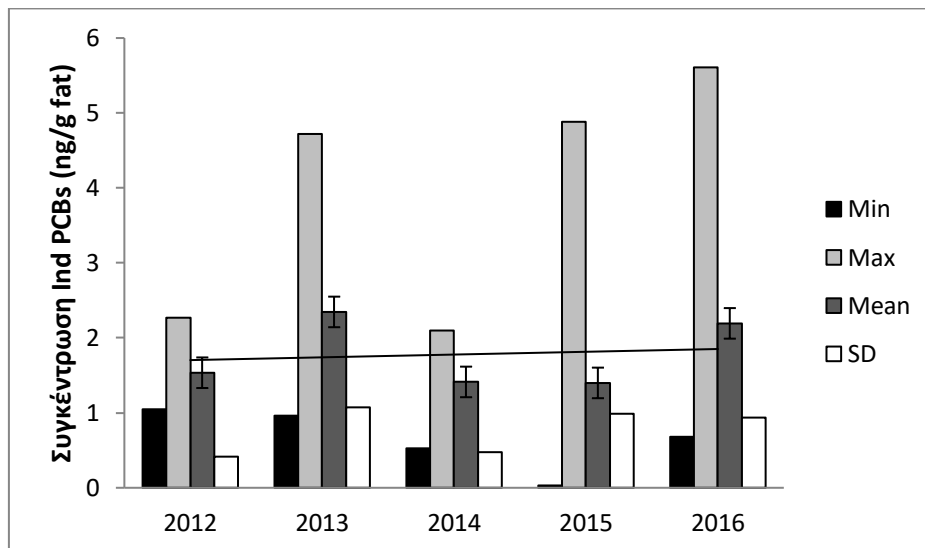
Έτος	Mean		
	Συγκέντρωση TEQ-PCDDs/PCDFs (pg/g fat)	Συγκέντρωση TEQ PCBs (pg/g fat)	Συγκέντρωση Ind PCBs (ng/g fat)
2012	0.393	0.162	1.535
2013	0.373	0.451	2.346
2014	0.365	0.177	1.412
2015	0.341	0.143	1.399
2016	0.374	0.150	2.194



**Σχήμα 4:** Συγκέντρωση TEQ PCDDs/PCDFs (pg/g fat) γαλάτων ανά έτος



**Σχήμα 5:** Συγκέντρωση TEQ PCBs (pg/g fat) γαλάτων ανά έτος



**Σχήμα 6:** Συγκέντρωση Ind PCBs (ng/g fat) γαλάτων ανά έτος

*Παρατηρήσεις:* Σε όλα τα σχήματα έχουν εισαχθεί γραμμικές γραμμές τάσης και γραμμές σφάλματος με τυπικό σφάλμα για τη μέση τιμή ώστε να φαίνεται καλύτερα η συγκριτική διαφορά του κάθε έτους. Στο Σχήμα 4, η συγκέντρωση TEQ PCDD/Fs της μέσης τιμής παρουσιάζει γραμμική μείωση, με μικρή εξαίρεση το 2016 που παρατηρείται μια πολύ μικρή αύξηση. Στο Σχήμα 5 παρατηρείται επίσης γραμμική μείωση της συγκέντρωσης TEQ PCBs της μέσης τιμής, αλλά το 2013 φαίνεται μια σημαντική εξύψωση της μέγιστης τιμής (2.3 σε σχέση με την αμέσως μεγαλύτερη μέγιστη τιμή που είναι 0.64) που συμβάλει και στην αντίστοιχα υψηλή μέση τιμή. Τέλος, στο Σχήμα 6, αν και υπάρχει γραμμική μείωση της

συγκέντρωσης Ind PCBs της μέσης τιμής μεταξύ των ετών 2012,2014 και 2015, πάλι υψώνονται το 2013 και 2016.

Συμπερασματικά, οι καλύτερες χρονολογίες με φθίνουσα σειρά ήταν 2015 > 2016 > 2014 > 2013 > 2012 για τη συγκέντρωση TEQ PCDD/Fs, 2016 > 2012 > 2015 > 2014 > 2013 για τη συγκέντρωση TEQ PCBs και 2015 > 2014 > 2012 > 2016 > 2013 για τη συγκέντρωση Ind PCBs. Στο σύνολο όμως των αναλυθέντων τιμών, το καλύτερο έτος ήταν το 2015 και το χειρότερο το 2013.

### 3.8. Τυρί

Στην περίπτωση των τυριών, τα δείγματα χωρίστηκαν αυθαίρετα σε σχέση με το ποσοστό του λίπους τους, σε τυριά με λίπος έως 30% και σε τυριά με λίπος μεγαλύτερο από 30% (Πίνακες 11 και 12).

**Πίνακας 11:** Ελάχιστη, μέγιστη, μέση τιμή, τυπική απόκλιση και διακύμανση των τυριών με λίπος έως 30% (N = 64)

	Συγκέντρωση TEQ-PCDD/Fs (pg/g fat)	Συγκέντρωση TEQ PCBs (pg/g fat)	Συγκέντρωση Ind PCBs (ng/g fat)
<b>Min</b>	0.32	0.03	0.36
<b>Max</b>	0.56	0.54	3.78
<b>Mean</b>	0.370	0.215	1.930
<b>SD</b>	0.057	0.081	0.935
<b>VAR</b>	0.003	0.006	0.861

**Πίνακας 12:** Ελάχιστη, μέγιστη, μέση τιμή, τυπική απόκλιση και διακύμανση των τυριών με λίπος μεγαλύτερο του 30% (N = 25)

	Συγκέντρωση TEQ-PCDD/Fs (pg/g fat)	Συγκέντρωση TEQ PCBs (pg/g fat)	Συγκέντρωση Ind PCBs (ng/g fat)
<b>Min</b>	0.32	0.03	0.32
<b>Max</b>	1.13	0.44	2.67
<b>Mean</b>	0.385	0.159	1.466
<b>SD</b>	0.161	0.101	0.701
<b>VAR</b>	0.025	0.010	0.471

Στον Πίνακα 12, φαίνεται πως η διαφορά των διακυμάνσεων της συγκέντρωσης TEQ PCDD/Fs μεταξύ των τυριών με λίπος ~ 30% (0.003) είναι μεγάλη συγκριτικά με των τυριών με λίπος > 30% (0.025), ενώ της TEQ PCBs για λίπος ~ 30% (0.006) και για λίπος > 30% (0.010) είναι μικρή. Όσο για τη συγκέντρωση των Ind PCBs, για λίπος ~ 30% (0.861), η διακύμανση είναι σχεδόν διπλάσια από τα τυριά με λίπος > 30% (0.471). Με τη βοήθεια και πάλι ενός two-tailed t-test, υπολογίστηκαν τα p-values για κάθε κατηγορία δοθειςών τιμών (Πίνακας 13).

**Πίνακας 13:** p-values για κάθε κατηγορία αναλυθέντων τιμών μεταξύ τυριών λίπους έως 30% και πάνω από 30%

	Συγκέντρωση TEQ-PCDD/Fs (pg/g fat)	Συγκέντρωση TEQ PCBs (pg/g fat)	Συγκέντρωση Ind PCBs (ng/g fat)
<b>p-value</b>	0.651	0.018	0.014

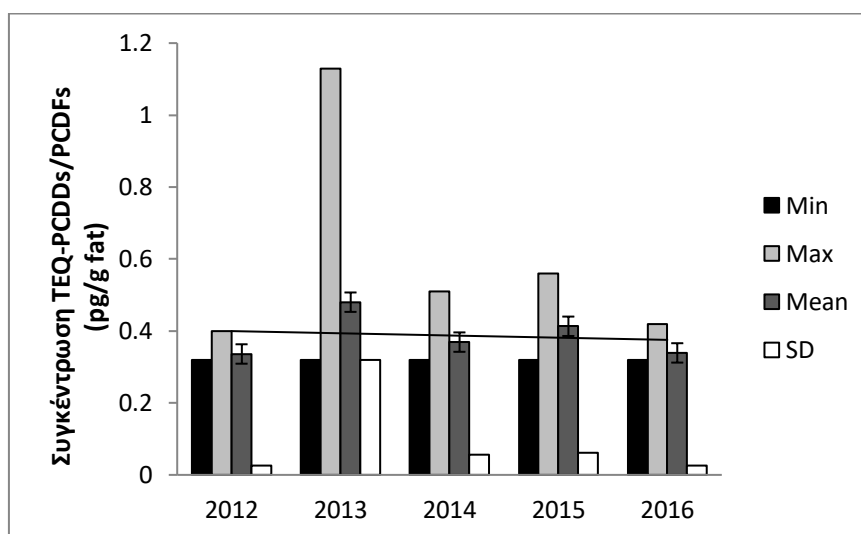
Για τη συγκέντρωση TEQ PCDD/Fs με p-value = 0.651 > 0.05 (alpha), δεν υπάρχει σημαντική στατιστική διαφορά μεταξύ των τιμών καθώς η p-value ξεπερνάει κατά πολύ τον alpha, ενώ για τη συγκέντρωση TEQ PCBs με p-value = 0.018 < 0.05 και το ανώτερο όριο Ind PCBs με p-value = 0.014 < 0.05, οι p-values είναι μικρότερες του alpha, άρα υπάρχει μια στατιστική διαφορά μεταξύ τους. Όμως, θα πρέπει να υπογραμμιστεί το γεγονός ότι παρόλο που τα τυριά συγκρίθηκαν με το ποσοστό του λίπους τους, οι συγκεντρώσεις TEQ PCDD/Fs,

TEQ PCBs και Ind PCBs εκφράζονται ανά γραμμάριο λίπους και όχι ανά γραμμάριο προϊόντος. Αν εκφραζόντουσαν ανά γραμμάριο προϊόντος, η διαφορά μεταξύ των συγκεντρώσεων θα ήταν πράγματι μεγάλη, κάτι που δεν είναι εμφανές σε αυτήν την περίπτωση.

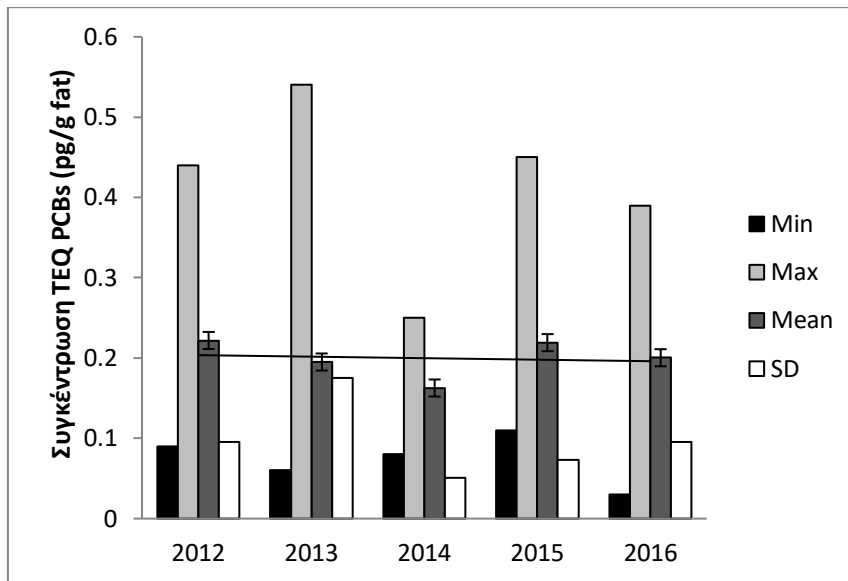
Στον Πίνακα 14 δίνεται η μέση τιμή και σχηματικά η ελάχιστη, μέγιστη, μέση τιμή και τυπική απόκλιση των συγκεντρώσεων TEQ PCDD/Fs, TEQ PCBs και Ind PCBs για το κάθε έτος ξεχωριστά (Σχήματα 7,8 και 9).

**Πίνακας 14:** Μέση τιμή των συγκεντρώσεων TEQ PCDD/Fs, TEQ PCBs και Ind PCBs των τυριών ανά έτος

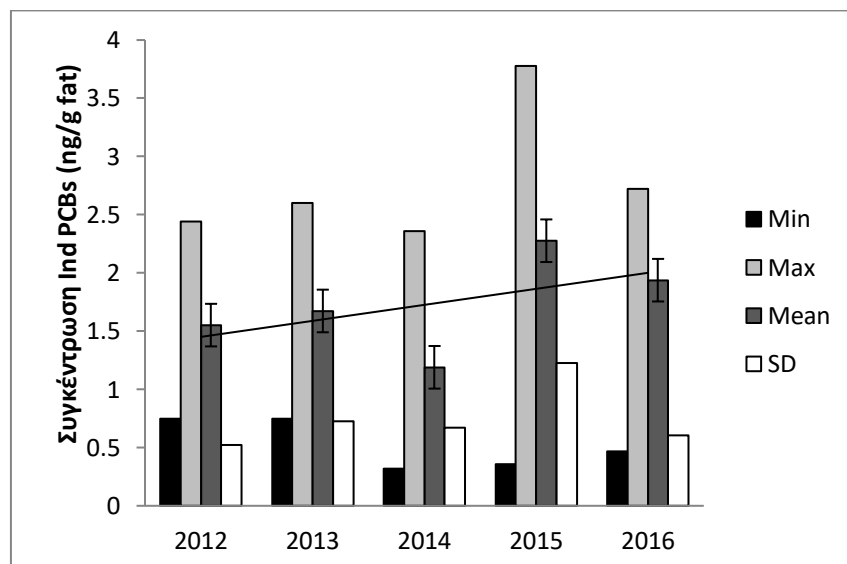
Έτος	Mean		
	Συγκέντρωση TEQ-PCDDs/PCDFs (pg/g fat)	Συγκέντρωση TEQ PCBs (pg/g fat)	Συγκέντρωση Ind PCBs (ng/g fat)
2012	0.336	0.222	1.552
2013	0.480	0.195	1.673
2014	0.369	0.163	1.189
2015	0.413	0.219	2.277
2016	0.339	0.200	1.938



**Σχήμα 7:** Συγκέντρωση TEQ PCDDs/PCDFs (pg/g fat) τυριών ανά έτος



Σχήμα 8: Συγκέντρωση TEQ PCBs (pg/g fat) τυριών ανά έτος



Σχήμα 9: Συγκέντρωση Ind PCBs (ng/g fat) τυριών ανά έτος

*Παρατηρήσεις:* Σε όλα τα σχήματα έχουν εισαχθεί γραμμικές γραμμές τάσης και γραμμές σφάλματος με τυπικό σφάλμα για τη μέση τιμή ώστε να φαίνεται καλύτερα η συγκριτική διαφορά του κάθε έτους. Στο Σχήμα 7, η συγκέντρωση TEQ PCDD/Fs της μέσης τιμής δε παρουσιάζει κάποιο συγκεκριμένο ρυθμό καθώς αυξομειώνεται, αλλά σε σχέση με την υψηλότερη μέση τιμή για το 2013, μειώνεται στην αμέσως επόμενη το 2015. Στο Σχήμα 8 δεν παρατηρείται επίσης κάποιος ορισμένος ρυθμός της συγκέντρωσης TEQ PCBs της μέσης τιμής, αλλά από το 2012 μέχρι το 2014 υπάρχει γραμμική μείωση, ενώ παρόλο που αυξάνεται

το 2015, μειώνεται και πάλι το 2016. Τέλος, στο Σχήμα 9, δεν υπάρχει επίσης κάποιος γραμμικός ρυθμός αύξησης ή μείωσης, αλλά και από το 2012 έως το 2013 παρουσιάζεται αύξηση, ενώ από το 2015 έως το 2016 παρουσιάζεται μείωση της συγκέντρωση Ind PCBs της μέσης τιμής.

Συμπερασματικά, οι καλύτερες χρονολογίες με φθίνουσα σειρά ήταν 2012 > 2016 > 2014 > 2015 > 2013 για τη συγκέντρωση TEQ PCDD/Fs, 2014 > 2013 > 2016 > 2015 > 2012 για τη συγκέντρωση TEQ PCBs και 2014 > 2012 > 2013 > 2016 > 2015 για τα Ind PCBs. Στο σύνολο των αναλυθέντων τιμών όμως το καλύτερο έτος ήταν το 2014 και το χειρότερο το 2015.

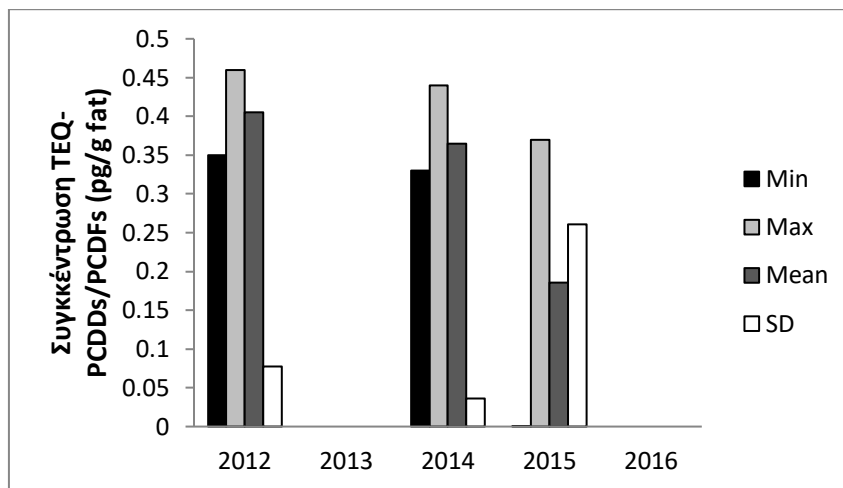
### 3.9. Γιαούρτι

Επειδή τα αντιπροσωπευτικά δείγματα του γιαουρτιού για την πενταετία 2012-2016 ήταν πολύ λίγα (μόνο 12) και σε δύο χρονιές (2013,2016) δεν υπήρχαν καθόλου δείγματα, δεν είναι δυνατόν να ληφθεί μια πραγματική εικόνα σχετικά με το ύψος των αναλυθέντων τιμών. Γι' αυτό, παρακάτω δίνονται σε πίνακες (Πίνακες 15,16 και 17) αλλά και σχηματικά (Σχήματα 10,11 και 12) η ελάχιστη, μέγιστη, μέση τιμή και τυπική απόκλιση των συγκεντρώσεων TEQ PCDD/Fs, TEQ PCBs και Ind PCBs για το κάθε έτος ξεχωριστά, χωρίς όμως να εξάγεται κάποιο συμπέρασμα. Τα σχήματα αυτά είναι απλά ενδεικτικές τιμές των δειγμάτων γιαουρτιού του Εργαστηρίου Φασματομετρίας Μάζας και Ανάλυσης Διοξινών, αλλά για κανένα λόγο δεν μπορούν να αποτελέσουν δείκτη συζήτησης για την παρούσα μελέτη.

**Πίνακας 15:** Συγκέντρωση TEQ PCDD/Fs γιαουρτιών ανά έτος

Έτος	Min	Max	Mean	SD
<b>2012</b>	0.35	0.46	0.405	0.078
<b>2013</b>	-	-	-	-
<b>2014</b>	0.33	0.44	0.365	0.036
<b>2015</b>	0.001	0.37	0.186	0.261
<b>2016</b>	-	-	-	-

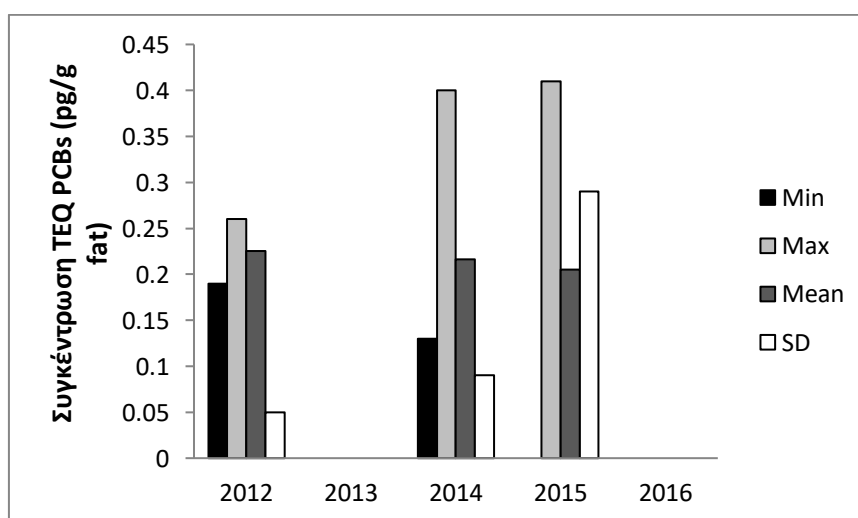




Σχήμα 10: Συγκέντρωση TEQ-PCDDs/PCDFs (pg/g fat) γιαουρτιών ανά έτος

Πίνακας 16: Συγκέντρωση TEQ PCBs γιαουρτιών ανά έτος

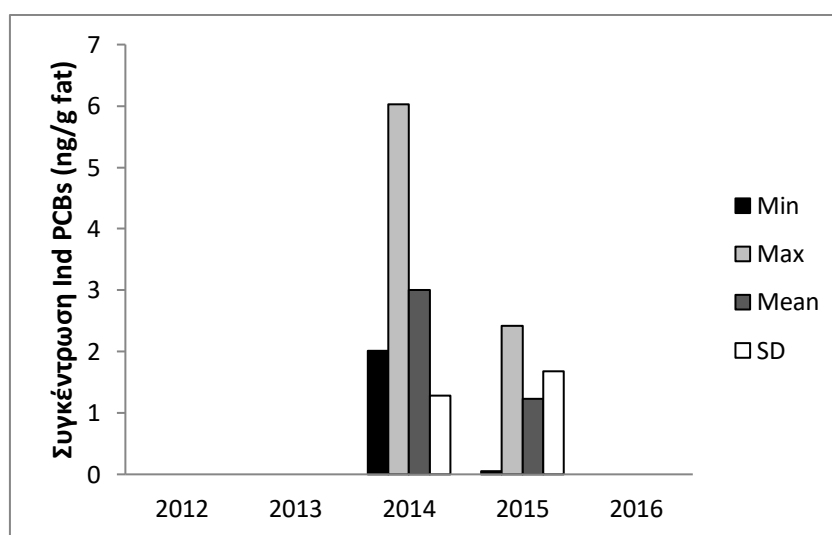
Έτος	Min	Max	Mean	SD
2012	0.19	0.26	0.225	0.049
2013	-	-	-	-
2014	0.13	0.40	0.216	0.090
2015	0	0.41	0.205	0.290
2016	-	-	-	-



Σχήμα 11: Συγκέντρωση TEQ PCBs (pg/g fat) γιαουρτιών ανά έτος

**Πίνακας 17:** Συγκέντρωση Ind PCBs γιαουρτιών ανά έτος

Έτος	Min	Max	Mean	SD
2012	0	0	-	-
2013	-	-	-	-
2014	2.01	6.03	3.000	1.286
2015	0.047	2.42	1.234	1.678
2016	-	-	-	-



**Σχήμα 12:** Συγκέντρωση Ind PCBs (ng/g fat) γιαουρτιών ανά έτος

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Συγκριτικά με τα μέγιστα επίπεδα διοξινών και παρομοίων με διοξίνες ενώσεων που έχουν ορισθεί από τη νομοθεσία (βλ. Πίνακα 2), τα αποτελέσματα των ελληνικών γαλακτοκομικών προϊόντων για την πενταετία 2012-2016, είναι πολύ χαμηλότερα αυτών των ορίων.

Όσον αφορά τη συγκέντρωση TEQ PCDD/Fs, το αγελαδινό γάλα είχε μέγιστη 0.61 pg/g fat, το αιγοπρόβειο γάλα 0.84 pg/g fat, τα τυριά με λίπος έως 30% είχαν 0.56 pg/g fat, τα τυριά με λίπος πάνω από 30% είχαν 1.13 pg/g fat και το γιαούρτι 0.46 pg/g fat. Σύμφωνα με τη νομοθεσία, το μέγιστο επιτρεπτό επίπεδο TEQ PCDD/Fs ορίζεται στα 2.5 pg/g fat και τα περισσότερα προϊόντα είχαν τιμές σχεδόν του 1/5 του ορίου, με εξαίρεση ένα δείγμα (τυρί με λίπος άνω του 30%) που ήταν περίπου το μισό του ορίου.

Η συγκέντρωση TEQ PCBs παρουσίασε μέγιστο για το αγελαδινό και αιγοπρόβειο γάλα στα 1.01 pg/g fat και 2.3 pg/g fat αντίστοιχα, 0.54 pg/g fat για τα τυριά με λίπος λιγότερο από 30% και 0.44 pg/g fat για εκείνα με λίπος μεγαλύτερο από 30%, ενώ για το γιαούρτι 0.41 pg/g fat. Η νομοθεσία ορίζει 5.5 pg/g fat ως μέγιστο επίπεδο για τη συγκέντρωση TEQ PCBs, με τα προϊόντα να έχουν και πάλι τιμές αρκετά μικρότερες των ορίων, εξαιρουμένου ενός δείγματος αιγοπρόβειου γάλακτος που βρισκόταν στα μισά του επιτρεπόμενου επιπέδου.

Η συγκέντρωση των Indicator PCBs, είχε μέγιστες τιμές 4.88 και 5.61 ng/g fat για το αγελαδινό και αιγοπρόβειο γάλα, 3.78 ng/g fat και 2.67 ng/g fat για τα τυριά λίπους μικρότερου και μεγαλύτερου του 30% και 6.03 ng/g fat για το γιαούρτι. Το μέγιστο επιτρεπτό επίπεδο για τα Indicator PCBs ανέρχεται στα 40 ng/g fat και για άλλη μια φορά τα αποτελέσματα των δειγμάτων είχαν τιμές πολύ χαμηλότερες του ορίου.

Συνεπώς, τα ελληνικά γαλακτοκομικά προϊόντα είναι πολύ ασφαλή για κατανάλωση καθώς βρίσκονται εντός των νομοθετικών ορίων, ενώ το σύνολο των τιμών παρουσιάζει μία πτωτική τάση κατά των πέρασμα του χρόνου, γεγονός που δείχνει την αύξηση της προστασίας, της ασφάλειας και των ελέγχων των αγαθών της χώρας.

## **ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ**

Abad E., Martinez K., Caixach J., Rivera J. (2004). Polychlorinated dibenzo-p-dioxin/polychlorinated dibenzofuran releases into the atmosphere from the use of secondary fuels in cement kilns during clinker formation. *Environmental Science and Technology*, 38, 4734-4738.

Achman D.R., Hornbuckle K.C., Eisenreich S.J. (1993). Volatilization of polychlorinated biphenyls from Green Bay, Lake Michigan. *Environmental Science and Technology*, 27, 75-87.

Addink R., Altwicker E.R. (2001). Formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans from residual carbon on municipal solid waste incinerator fly ash using Na<sup>37</sup>Cl. *Chemosphere*, 44, 1361-1367.

Addink R., Espourteille F., Altwicker E.R. (1998). Role of inorganic chlorine in the formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans from residual carbon on incinerator fly ash. *Environmental Science and Technology*, 32, 3356-3359.

Alcock R.E., Gemmill R., Jones K.C. (1999). Improvements to the UK PCDD/F and PCB atmospheric emission inventory following an emissions measurement programme. *Chemosphere*, 38, 759-770.

Altwicker E.R. (1996). Relative rates of formation of polychlorinated dioxins and furans from precursor and de novo reactions. *Chemosphere*, 33, 1897-1904.

Anderson D.R., Fisher R. (2002). Sources of dioxins in the United Kingdom: the steel industry and other sources. *Chemosphere*, 46, 371-381.

Andersson P., McGuire J., Rubio C., Gradin K., Whitelaw M.L., Pettersson S., Hanberg A., Poellinger L. (2002). A constitutively active dioxin/aryl hydrocarbon receptor induces stomach tumors. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States America*, 99, 9990-9995.

Andersson P., Ridderstad A., McGuire J., Pettersson S., Poellinger L., Hanberg A. (2003). A constitutively active aryl hydrocarbon receptor causes loss of peritoneal B1 cells. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 302, 336-341.

Annema J.A., Beurskens J.E.M., Bodar C.W.M. (eds) (1995). Evaluation of PCB fluxes in the environment. Report number 601014011, RIVM, Bilthoven.

Anthony E.J., Jia L., Granatstein D.L. (2001). Dioxin and furan formation in FBC boilers. *Environmental Science and Technology*, 35, 3002-3007.

AOAC (Association of Official Analytical Chemists) (1990). Official Methods of the Association of Official Analytical Chemists, 15th ed. AOAC, Arlington, VA.

ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry) (2000). Toxicological Profile for Polychlorinated Biphenyls (Update). Agency for Toxic Substances and Disease Registry, US Public Health Service, Atlanta, GA, USA.

Aylward L.L., Brunet R.C., Carrier G., Hays S.M., Cushing C.A., Needham L.L., Patterson D.G., Gerthoux P.M., Brambilla P., Mocarelli P. (2005). Concentration-dependent TCDD elimination kinetics in humans: toxicokinetic modeling for moderately to highly exposed adults from Seveso, Italy, and Vienna, Austria, and impact on dose estimates for the NIOSH cohort. *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology*, 15, 51-65.

Baker J.I., Hites R.A. (2000). Is combustion the major source of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans to the environment? A mass balance investigation. *Environmental Science and Technology*, 34, 2879-2886.

Balzer W., Gaus H.M., Gaus C., Weber R., Schmitt-Biegel B., Urban U. (2007). Remediation measures in a residential area highly contaminated with PCDD/PCDF, Arsenic and heavy metals as a result of industrial production in the early 19th Century. *Organohalogen Compounds*, 69, 857-860.

Barouki R., Coumoul X., Fernandez-Salguero P. (2007). The aryl hydrocarbon receptor, more than a xenobiotic-interacting protein. *FEBS Lett*, 581, 3608-3615.

Behnisch P.A., Hosoe K., Sakai S. (2001). Bioanalytical screening methods for dioxins and dioxin-like compounds: a review of bioassay/biomarker technology. *Environment International*, 27, 413-439.

Behnisch P.A., Hosoe K., Sakai S. (2001). Combinatorial bio/chemical analysis of dioxin and dioxin-like compounds in waste recycling, feed/food, humans/wildlife and the environment. *Environment International*, 27, 495-519.

Bernes C. (1998). Persistent Organic Pollutants: A Swedish View of an International Problem. Swedish Environmental Protection Agency, Stockholm.

Bertazzi P.A., Bernucci I., Brambilla G., Consonni D., Pesatori A. (1998). The Seveso studies on early and long-term effects of dioxin exposure: a review. *Environmental Health Perspectives*, 106, 625-633.

Bertazzi P.A., Consonni D., Bachetti S., Rubagotti M., Baccarelli A., Zocchetti C., Pesatori A.C. (2001). Health effects of dioxin exposure: a 20-year mortality study. *American Journal of Epidemiology*, 153, 1031-1044.

Bertazzi P.A., Zocchetti C., Guercilena S., Consonni D., Tironi A., Landi M.T., Pesatori A.C. (1997). Dioxin exposure and cancer risk: a 15-year mortality study after the "Seveso accident". *Epidemiology*, 8, 646-652.

Boening D.W. (1998). Toxicity of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin to several ecological receptor groups: a short review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 39, 155-163.

Brouwer A., Ahlborg U.G., Van den Berg M., Birnbaum L.S., Boersma E.R., Bosveld B., Denison M.S., Earl Gray L., Hagmar L., Holene E., Huisman M., Jacobson S.W., Jacobson J.L., Koopman-Esseboom C., Koppe J.G., Kulig B.M., Morse D.C., Muckle G., Peterson R.E., Sauer P.J.J., Seegal R.F., Smits-Van Prooije A.E., Touwen B.C.L., Weisglas-Kuperus N., Winneke G. (1995). Functional aspects of developmental toxicity of polyhalogenated aromatic hydrocarbons in experimental animals and human infants. *European Journal of Pharmacology*, 293, 1-40.

Büchert A., Cederberg T., Dyke P., Fiedler H., Fürst P., Hanberg A., Hosseinpour J., Hutzinger O., Kuenen J.G., Malisch R., Needham L.L., Olie K., Pöpke O., Rivera Aranda J., Thanner G., Umlauf G., Vartiainen T., Van Holst C. (2001). ESF Workshop on Dioxin Contamination in Food. *Environmental Science and Pollution Research*, 8, 84-88.

Buekens A., Stieglitz L., Huang H., Cornelis E. (1998). Formation of dioxin in industrial combustors and pyrometallurgical plants. *Environmental Engineering Science*, 15, 29-36.

Cains P.W., McCausland L.J., Ferrnandez A.R., Dyke P. (1997). Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofuran formation in incineration: effects of fly ash and carbon source. *Environmental Science and Technology*, 31, 776-785.

Carroll W.F.J. (1996). Is PVC in house fires the great unknown source of dioxin? *Fire Mater*, 20, 161-166.

Cieplik M.K., Carbonell J.P., Munoz C., Baker C., Kruger S., Liljelind P., Marklund S., Louw R. (2003). On dioxin formation in iron ore sintering. *Environmental Science and Technology*, 37, 3323-3331.

Clement R.E., Tashiro C. (1991). Forest fires as a source of PCDD and PCDF. Presented at: Dioxin '91, 11th International Symposium on Chlorinated Dioxins and Related Compounds, North California, U.S.A.

Consonni D., Sindaco R., Bertazzi P.A. (2012). Blood levels of dioxins, furans, dioxin-like PCBs, and TEQs in general populations: A review, 1989–2010. *Environment International*, 44, 151-162.

Costopoulou D., Vassiliadou I., Papadopoulos A., Makropoulos V., Leondiadis L. (2006). Levels of dioxins, furans and PCBs in human serum and milk of people living in Greece. *Chemosphere*, 65, 1462-1469.

COT (The Committee on Toxicity of Chemicals in Food, Consumer Products and the Environment) (2001). Statement on the tolerable daily intake for dioxins and dioxin-like polychlorinated biphenyls. COT/2001/07, 26 pp.

Crosby D.G., Wong A.S., Plimmer J.R., Woolson E.A. (1971). Photodecomposition of chlorinated dibenzo-p-dioxins. *Science*, 173, 748-749.

Davy C.W. (2004). Legislation with respect to dioxins in the workplace. *Environment International*, 30, 219-233.

De Boer J. (1988). Trends in chlorobiphenyl contents in livers of atlantic cod (*gadus moehua*) from the North Sea, 1979-1987. *Chemosphere*, 17, 1811-1819.

De Vito M.J., Birnbaum L.S., Farland W.H., Gasiewicz T.A. (1995). Comparisons of estimated human body burdens of dioxinlike chemicals and TCDD body burdens in experimentally exposed animals. *Environmental Health Perspectives*, 103, 820-831.

Des Rosiers P.E. (1986). Methodologies for materials and disposal practices for wastes containing dioxins and furans. *Chemosphere*, 12, 727-744.

Domingo J.L., Agramunt M.C., Nadal M., Schuhmacher M., Corbella J. (2002). Health risk assessment of PCDD/PCDF exposure for the population living in the vicinity of a municipal waste incinerator. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 43, 461-465.

Dyke P.H., Foan C., Wenborn M., Coleman P.J. (1997). A review of dioxin releases to land and water in the UK. *Science of the Total Environment*, 207, 119-131.

Eadon G., Kaminsky L., Silkworth J., Aldous K., Hilker D., O'Keefe P., Smith R., Gierthy J., Hawley J., Kim N., DeCaprio A. (1986). Calculation of 2,3,7,8-TCDD equivalent concentrations of complex environmental contaminant mixtures. *Environmental Health Perspectives*, 70, 221-227.

Eduljee G. (1987). Volatility of TCDD and PCB from soil. *Chemosphere*, 16, 907-920.

Eduljee G. (1999). Waste disposal in cement kilns: a review of dioxin formation and control. *Environmental Waste Management*, 2, 45-54.



EFSA (European Food Safety Authority) (2010). Results of the monitoring of levels of dioxins and PCBs in food and feed. Curtui V., Carletti A., Ferrari P., Fabiansson S. (eds), EFSA Journal 2010, 35 pp.

EFSA (European Food Safety Authority) (2012). Update of the monitoring of levels of dioxins and PCBs in food and feed. Carletti A., Curtui V., Heraud F., Fabiansson S. (eds), EFSA Journal 2012, 82 pp.

Emond C., Michalek J.E., Birnbaum L.S., DeVito M.J. (2005). Comparison of the use of a physiologically based pharmacokinetic model and a classical pharmacokinetic model for dioxin exposure assessments. *Environmental Health Perspectives*, 113, 1666-1674.

Environmental Health Committee of the Central Environment Council Environment Agency (1999). Report on Tolerable Daily Intake (TDI) of Dioxins and Related Compounds (Japan). Environment Agency of Japan Office of Environmental Risk Assessment, Environmental Health and Safety Division, Environmental Health Department, Japan, 53 pp.

Environmental Management Bureau Ministry of the Environment (2001). Manual on Determination of Dioxins in Ambient Air. Office of Dioxin Control and Air Quality Management Division (ed), Japan, 61 pp.

Fiedler H. (1999). Compilation of EU Dioxin Exposure and Health Data. AEA Technology, 6, 28 pp.

Fiedler H. (2003). Dioxins and Furans (PCDD/PCDF). In: The Handbook of Environmental Chemistry Vol. 3, Part O Persistent Organic Pollutants, Fiedler (ed), Springer-Verlag, Berlin, pp. 124-201.

Flesch-Janys D., Berger J., Gurn P., Manz A., Nagel S., Waltsgott H., Dwyer J.H. (1995). Exposure to polychlorinated dioxins and furans (PCDD/F) and mortality in a cohort of workers from herbicide-producing plant in Hamburg, Federal Republic of Germany. *American Journal of Epidemiology*, 142, 1165-1175.

Gan S. (2002). Formation and elimination of PCDD/Fs in MSW incinerators. Presented at: The Dioxin Network Meeting, Sheffield University, England.

Gies A., Neumeier G., Rappolder M., Konietzka R. (2007). Risk assessment of dioxins and dioxin-like PCBs in food – Comments by the German Federal Environmental Agency. *Chemosphere*, 67, 344-349.

Gullet B.K., Sarofim A.F., Smith K.A., Procaccini C. (2000). The role of chlorine in dioxin formation. *Transactions of the Institution of Chemical Engineers*, 78, 47-52.

Haysa S.M., Aylwardb L.L. (2003). Dioxin risks in perspective: past, present, and future. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 37, 202-217.

Helling C.S. (1971). Pesticide mobility in soils II. Applications of soil thin-layer chromatography. *Soil Science Society of America Proceedings*, 35, 737-743.

Higginbotham G.R., Huang A., Firestone D., Verrett J., Ress J., Campbell A.D. (1968). Chemical and toxicological evaluation of isolated and synthetic chloro derivatives of dibenzo-p-dioxin. *Nature*, 220, 702-703.

Hites R.A. (2011). Dioxins: An Overview and History. *Environmental Science and Technology*, 45, 16-20.

Hoffman E.C., Reyes H., Chu F.F., Sander F., Conley L.H., Brooks B.A., Hankinson O. (1991). Cloning of a factor required for activity of the Ah (dioxin) receptor. *Science*, 252, 954-958.

Hoogenboom R., Traag W., Fernandes A., Rose M. (2015). European developments following incidents with dioxins and PCBs in the food and feed chain. *Food Control*, 50, 670-683.

Huang H.Y., Jeng T.Y., Lin Y.C., Ma Y.C., Kuo C.P., Sung F.C. (2007). Serum dioxin levels in residents living in the vicinity of municipal waste incinerators in Taiwan. *Inhalation Toxicology*, 19, 399-403.

IARC (International Agency for Research on Cancer) (1997). IARC monographs on the evaluation of the carcinogenic risks to human: Polychlorinated dibenzo-para-dioxins and polychlorinated dibenzofurans. IARC, 1-666.

IARC (International Agency for Research on Cancer) (2015). Agents Classified by the IARC Monographs, IARC, Vol. 1-111.

Ikonomou M.G., Fernandez M.P., He T., Cullon D. (2002). Gas chromatography–high-resolution mass spectrometry based method for the simultaneous determination of nine organotin compounds in water, sediment and tissue. *Journal of Chromatography A*, 975, 319-333.

Jensen S. (1966). A new chemical hazard. *New Scientist*, 32, 612.

Kang D.H., Tepper A., Patterson D.G. (1997). Coplanar PCBs and the relative contribution of coplanar PCBs, PCDDs, and PCDFs to the total 2,3,7,8-TCDD toxicity equivalents in human serum. *Chemosphere*, 35, 503-511.

Kerkvliet N.I. (2002). Recent advances in understanding the mechanisms of TCDD immunotoxicity. *International Journal of Immunopharmacology*, 2, 277-291.

Koester C.J., Hites R.A. (1992). Photodegradation of polychlorinated dioxins and dibenzofurans absorbed to fly ash. *Environmental Science and Technology*, 26, 502-507.

Kreuzer P.E., Csanady G.A., Baur C., Kessler W., Papke O., Greim H., Filser J.G. (1997). 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo- p-dioxin (TCDD) and congeners in infants: A toxicokinetic model of human lifetime body burden by TCDD with special emphasis on its uptake by nutrition. *Archives of Toxicology*, 71, 383-400.

Kulkarni P.S., Crespo J.G., Afonso C.A.M. (2008). Dioxins sources and current remediation technologies - A review. *Environment International*, 34, 139-153.

Lee D.S., Nicholson K.W. (1994). The measurement of atmospheric concentrations and deposition of semi-volatile organic compounds. *Environmental Monitoring and Assessment*, 35, 59-91.

Lee S.J., Choi S.D., Jin G.Z., Oh J.E., Chang Y.S., Shin S.K. (2007). Assessment of PCDD/F risk after implementation of emission reduction at a MSWI. *Chemosphere*, 68, 856-863.

Lemieux P.M., Lutes C.C., Santoianni D.A. (2004). Emissions of organic air toxics from open burning: a comprehensive review. *Progress in Energy and Combustion Science*, 30, 1-32.

Liem A.K.D., Theelen R.M.C. (1997). Dioxins: Chemical Analysis, Exposure, and Risk Assessment. Doctoral Dissertation, Utrecht University, Netherlands, 375 pp.

Liem A.K.D. (1999). Basic aspects of methods for the determination of dioxins and PCBs in foodstuffs and human tissues. *Trends in Analytical Chemistry*, 18, 429-439.

Liem A.K.D., De Jong A.P.J.M., Marsman J.A., Den Boer A.C., Groenemeijer G.S., Den Hartog R.S., De Korte G.A.L., Hoogerbrugge R., Kootstra P.R., Van 't Klooster H.A. (1990). A rapid clean-up procedure for the analysis of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in milk samples. *Chemosphere*, 20, 843-850.

Liem A.K.D., Fürst P., Rappe C. (2000). Exposure of populations to dioxins and related compounds. *Food Additives and Contaminants*, 17, 241-259.

Lindén J., Lensu S., Tuomisto J., Pohjanvirta R. (2010). Dioxins, the aryl hydrocarbon receptor and the central regulation of energy balance. *Frontiers in Neuroendocrinology*, 31, 452-478.

Mackay D., Shiu W.Y., Ma K.C. (1992). Illustrated Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals. Volumes 1 and 2. Monoaromatic Hydrocarbons, Chlorobenzenes and PCBs. Lewis Publishers, Chelsea, Michigan, U.S.A.

Marinković N., Pašalić D., Ferencak G., Gršković B., Rukavina A.S. (2010). Dioxins and Human Toxicity. *Arh Hig Rada Toksikol*, 61, 445-453.

Matsumura F., Benezet H.J. (1973). Studies on the bioaccumulation and microbial degradation of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin. *Environmental Health Perspectives*, 5, 253-258.

McKay G. (2002). Dioxin characterisation, formation and minimisation during municipal solid waste (MSW) incineration: review. *Chemical Engineering Journal*, 86, 343-368.

Menzel H.M., Bolm-Audorff U., Turcer E., Bienfait H.G., Albracht G., Walter D., Emmel C., Knecht U., Pöpke O. (1998). Occupational exposure to dioxins by thermal oxygen cutting, welding, and soldering of metals. *Environmental Health Perspectives*, 106, 715-722.

Meylan W.M., Howard P.H. (1993). Computer estimation of the atmospheric gas-phase reaction rate of organic compounds with hydroxyl radicals and ozone. *Chemosphere*, 12, 2293-2299.

Milligan M.S., Altwicker E.A. (1995). Mechanistic aspects of the do novo synthesis of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and furans in fly ash from experiments using isotopically labeled reagents. *Environmental Science and Technology*, 29, 1353-1358.

Nash R.G., Beal M.L. (1980). Distribution of Silvex, 2,4-D and TCDD applied to turf in chambers and diels plots. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 28, 614-623.

NATO/CCMS (North Atlantic Treaty Organization, Committee on the Challenge of Modern Society) (1988). International toxicity equivalency factors (I-TEF) method of risk assessment for complex mixtures of dioxins and related compounds. North Atlantic Treaty Organization, Brussels, report no. 176.

Oberg L.G., Anderson R., Rappe C. (1992). De novo formation of hepta- and octachlorodibenzo-p-dioxins from pentachlorophenol in municipal sewage sludge. *Organohalogen compounds*, 9, 351-354.

Oberg L.G., Wagman N., Anderson R., Rappe C. (1993). De novo formation of PCDD/Fs in compost and sewage sludge - a status report. *Organohalogen compounds*, 11, 297-302.

Ogura I. (2004). Half-life of each dioxin and PCB congener in the human body. *Organohalogen compounds*, 66, 3329-3337.

Okino S.T., Whitlock J.P. (2000). The aromatic hydrocarbon receptor, transcription, and endocrine aspects of dioxin action. *Vitamins and Hormones*, 59, 241-264.

Olie K. (1980). Chlorodibenzo-p-dioxins and chlorodibenzofurans are trace components of fly ash and flue gas of some municipal incinerators in the Netherlands. *Chemosphere*, 9, 501-522.

Olie K., Addink R., Schooneboom M. (1998). Metals as catalysts during the formation and decomposition of chlorinated dioxins and furans in incineration processes. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 48, 101-105.

Olie K., Vermeulen P.L., Hutzinger O. (1977). Chloro-p-dioxins and chloro-dibenzofurans are trace components of fly ash and flue gas of some municipal incinerators in the Netherlands. *Chemosphere*, 8, 455-459.

Palausky J., Kapila S., Manahan S.E., Yanders A.F., Malhotra R.K. (1986). Studies on vapour phase transport and role of dispersing medium on mobility of 2,3,7,8-TCDD in soil. *Chemosphere*, 15, 1389-1396.

Papadopoulos A., Vassiliadou I., Costopoulou D., Papanicolaou C., Leondiadis L. (2004). Levels of dioxins and dioxin-like PCBs in food samples on the Greek market. *Chemosphere*, 57, 413-419.

Park Y.W., Juárez M., Ramos M., Haenlein G.F.W. (2007). Physico-chemical characteristics of goat and sheep milk. *Small Ruminant Research*, 68, 88-113.

Patterson D.G., Todd G.D., Turner W.E., Maggio V., Alexander L.R., Needham L.L. (1994). Levels of non-ortho-substituted (coplanar), mono-ortho-substituted and diortho-substituted polychlorinated-biphenyls, dibenzo-p-dioxins, and dibenzofurans in human serum and adipose-tissue. *Environmental Health Perspectives*, 102, 195-204.

Paustenbach D.J. (2002). The U.S. EPA Science Advisory Board Evaluation (2001) of the EPA Dioxin Reassessment. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 36, 211-219.

Pirkle J.L., Wolfe W.H., Patterson D.G., Needham L.L., Michalek J.E., Miner J.C., Peterson M.R., Phillips D.L. (1989). Estimates of the half-life of 2,3,7,8- tetrachlorodibenzo-p-dioxin in Vietnam veterans of Operation Ranch Hand. *Journal of Toxicology and Environmental Health*, 27, 165-171.

Pizarro-Aránguiz N., Galbán-Malagón C.J., Ruiz-Rudolph P., Araya-Jordan C., Maddaleno A., San Martin B. (2015). Occurrence, variability and human exposure to Polychlorinated Dibenzop-dioxins (PCDDs), Polychlorinated Dibenzofurans (PCDFs) and Dioxin-Like Polychlorinated Biphenyls (DL-PCBs) in dairy products from Chile during the 2011–2013 survey. *Chemosphere*, 126, 78-87.

Podoll R., Jaber H.M., Mill T. (1986). Tetrachlorodibenzodioxin: rates of volatilization and photolysis in the environment, *Environmental Science and Technology*, 20, 490-492.

Poland A., Glover E. (1973). Chlorinated dibenzo-p-dioxin: potent inducers of delta-aminolevulinic acid synthetase and aryl hydrocarbon hydroxylase: II. A study of the structure–activity relationship. *Molecular Pharmacology*, 9, 736-747.

Puri P.K., Kapila S., Lo Y.H., Orazio C., Clevenger T.E., Yanders A.F., Elsewi A. (1990). Effect of co-contaminants on the dispersion of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans in saturated soils. *Chemosphere*, 20, 1589-1596.

Quass U., Fermann M.W., Broker G. (2000). Steps towards a European dioxin emission inventory. *Chemosphere*, 40, 1125-1129.

Ragin A.D., Crawford K.E, Davies Hallett M., Etheredge A.A, Grainger J., Patterson D.G. (2008). An isotope dilution high-resolution mass spectrometry method for quantitative measurement of isomeric benzo[a]pyrene tetrol metabolites derived from albumin-bapde adducts as indicators of human exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 28, 434-450.

Ramos L., Eljarrat E., Hernández L.M., Riverab J., González M.J. (1999). Levels of polychlorinated biphenyls, polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in commercial yoghurt samples in Spain Comparison with different dairy products. *Analytica Chimica Acta*, 402, 241-252.

Rappe C. (1994). Dioxin, patterns and source identification. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 348, 63-75.

Rappe C., Andersson R., Bergovist P.A., Brohede C., Hansson M., Kjeller L.O., Lindström G., Marklund S., Nygren M., Swanson S.E., Tysklind M., Wiberg K. (1987). Overview on environmental fate of chlorinated dioxins and dibenzofuransources, levels and isomeric pattern in various matrices. *Chemosphere*, 16, 1603-1618.

Rappe C., Buser H.R., Stalling D.L., Smith L.M., Dougherty R.C. (1981). Identification of polychlorinated dibenzofurans in environmental samples. *Nature*, 292, 524-526.

Ritter L., Solomon K.R., Forget J., Stemeroff M., O'Leary C. (1995). A review of selected persistent organic pollutants: DDT-Aldrin-Dieldrin-Endrin-Chlordane, Heptachlor-Hexachlorobenzene-Mirex-Toxaphene, Polychlorinated biphenyls, Dioxins and Furans. International Programme on Chemical Safety (IPCS), 149 pp.

Rocha D.A.M., Torres J.P.M., Reichel K., Novotny E.H., Estrella L.F., Medeiros R.O., Netto A.D.P. (2016). Determination of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) in Brazilian cow milk. *Science of the Total Environment*, 572, 177-184.

Rose J.Q., Ramsey J.C., Wentzler T.H., Hummel R.A., Gehring P.J. (1976). The fate of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin following single and repeated oral doses to the rat. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 36, 209-226.

Ruokojarvi P., Aatamila M., Ruuskanen J. (2000). Toxic chlorinated and polyaromatic hydrocarbons in simulated house fires. *Chemosphere*, 41, 825-828.



Ruokojarvi P., Ettala M., Rahkonen P., Tarhanen J., Ruuskanen J. (1995). Polychlorinated dibenzo-P-dioxins and dibenzo-P-furans (Pcdds and Pcdfs) in municipal waste landfill fires. *Chemosphere*, 30, 1697-1708.

Ryan J.J., Levesque D., Panopio L.G., Sun W.F., Masuda Y., Kuroki H. (1993). Elimination of polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) from human blood in the Yusho and Yu-Cheng rice oil poisonings. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 24, 504-512.

Schechter A., Birnbaum L., Ryan J.J., Constable J.D. (2006). Dioxins: An overview. *Environmental Research*, 101, 419-428.

Schechter A., Dai L.C., Pöpke O., Prange J., Constable J.D., Matsuda M., Thao V.D., Piskac A.L. (2001). Recent dioxin contamination from Agent Orange in residents of a southern Vietnam city. *Journal of Occupational and Environmental Medicine*, 43, 435-443.

Schechter A., Dellarco M., Pöpke O., Olson J. (1998). A comparison of dioxins, dibenzofurans and coplanar PCBs in uncooked and broiled ground beef, catfish, and bacon. *Chemosphere*. 37, 1723-1730.

Schechter A., Pöpke, O. (1998). Comparison of blood dioxin, dibenzofuran and coplanar PCB levels in strict vegetarians (vegans) and the general United States population. *Organohalogen compounds*, 38, 179-182.

Schechter A., Ryan J.J., Constable J.D., Baughman R., Banger J., Fürst P., Wilmers-Richard K., Oates P. (1990). Partitioning of 2,3,7,8-chlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans between adipose tissue and plasma lipid of 20 Massachusetts Vietnam veterans. *Chemosphere*, 20, 951-958.

Schechter A., Ryan J.J., Kostyniak P.J. (1990). Decrease over a six year period of dioxin and dibenzofurans tissue levels in a single patient following exposure. *Chemosphere*, 20, 911-917.

Schiavon M., Torretta V., Rada E.C., Ragazzi M. (2016). State of the art and advances in the impact assessment of dioxins and dioxin-like compounds. *Environmental Monitoring and Assessment*, 188, 57.

Schuhmacher M., Domingo J.L. (2006). Long-term study of environmental levels of dioxins and furans in the vicinity of a municipal solid waste incinerator. *Environment International*, 32, 397-404.

Scippo M.L, Eppe G., Saegerman C., Scholl G., De Pauw E., Maghuin-Rogister G., Focant J.F. (2008). *Comprehensive Analytical Chemistry*, 51, 457-506.

Sidhu S., Edwards P. (2002). Role of phenoxy radicals in PCDD/F formation. *International Journal of Chemical Kinetics*, 34, 531-541.

Srogi K. (2008). Levels and congener distributions of PCDDs, PCDFs and dioxin-like PCBs in environmental and human samples: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 6, 1-28.

Stanmore B.R. (2004). The formation of dioxins in combustion systems. *Combustion and Flame*, 136, 398-427.

Stanmore B.R. (2004). The formation of dioxins in combustion systems. *Combustion and Flame*, 136, 398-427.

Stanmore B.R., Clunies-Ross C. (2000). An empirical model for the de novo formation of PCDD/F in medical waste incinerators. *Environmental Science and Technology*, 34, 4538-4544.

Takasuga T., Makino T., Tsubota K., Takeda N. (2000). Formation of dioxins (PCDDs/PCDFs) by dioxin-free fly ash as a catalyst and relation with several chlorine-sources. *Chemosphere*, 40, 1003-1007.

Taylor J.S. (1979). Environmental chloracne: update and overview. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 320, 295-307.

Tuomisto J., Vartiainen T., Tuomisto J.T. (1999). KTL-synopsis on Dioxins and PCBs. Available at: <http://www.dioxinnz.com/pdf-scientific-other/KTL-dioxin-tables.pdf>. Accessed on 05 February 2017.

Tysklind M., Fangmark I., Marklund S., Lindskog A., Thaning L., Rappe C. (1993). Atmospheric transport and transformation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans. *Environmental Science and Technology*, 27, 2190-2197.

Tysklind M., Rappe C. (1991). Photolytic transformation of polychlorinated dioxins and dibenzofurans in fly ash. *Chemosphere*, 23, 1365-1375.

UNEP (United Nations Environment Programme) (2005). Ridding the world of POPs: a guide to the Stockholm Convention on persistent organic pollutants. Secretariat of the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (ed), Switzerland, 24 pp.

USEPA (U.S. Environmental Protection Agency) (1994). Combustion emission technical resource document (CETRED), Office of Solid Waste Emergency Response (ed), Report No. EPA 530-R-94-014, Washington DC, U.S.A.

USEPA (U.S. Environmental Protection Agency) (1994). Health assessment document for 2, 3, 7, 8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD) and related compounds. Office of research and development (ed), EPA/600/Bp-92/001c estimating exposure to dioxin-like compounds, epa/600/6-88/005cb, Washington DC, U.S.A.

USEPA (U.S. Environmental Protection Agency) (1994). Tetra- through Octa-Chlorinated Dioxins and Furans by Isotope Dilution HRGC/HRMS, Method 1613.

USEPA (U.S. Environmental Protection Agency) (1998). The inventory of sources of dioxins in the United States. EPA/600/P- 98/002Aa, U.S.A.

USEPA (U.S. Environmental Protection Agency) (2010). Recommended Toxicity Equivalence Factors (TEFs) for Human Health Risk Assessments of 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin and Dioxin-Like Compounds. Risk Assessment Forum (ed), Washington DC, U.S.A, 38 pp.

Van den Berg M., Birnbaum L., Bosveld A.T.C., Brunstrim B., Cook P., Feeley M., Giesy J.P., Hanberg A., Hasegawa R., Kennedy S.W., Kubiak T., Larsen J.C., van Leeuwen F.X.R., Liem A.K.D., Nolt C., Peterson R.E., Poellinger L., Safe S., Schrenk D., Tillitt D., Tysklind M., Younes M., Waern F., Zacharewski T. (1998). Toxic Equivalency Factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for Humans and for Wildlife. *Environmental Health Perspectives*, 106, 775-792.

Van den Berg M., Birnbaum L.S., Bosveld A., Brunstrom B., Cook P., Feeley M., Giesy J.P., Hanberg A., Hasegawa R., Kennedy S., Kubiak T., Larsen J.C., Leeuwen F., Liem K., Nolt C., Peterson R., Poellinger L., Safe S., Schrenk L., Tillitt D., Tysklind M., Younes M., Waern F., Zacharewski T. (1998). Persistent Organic Pollutants in the Great Lakes. *Environmental Health Perspectives*, 106, 775.

Van den Berg M., Birnbaum L.S., Denison M., De Vito M., Farland W., Feeley M., Fiedler H., Hakansson H., Hanberg A., Haws L., Rose M., Safe S., Schrenk D., Tohyama C., Tritscher A., Tuomisto J., Tysklind M., Walker N., Peterson R. (2006). The 2005 World Health Organization reevaluation of human and mammalian toxic equivalency factors for dioxins and dioxin-like compounds. *Toxicological Sciences*, 93, 223-241.

Van den Berg M., Birnbaum L.S., Denison M., De Vito M., Farland W., Feeley M., Fiedler H., Hakansson H., Hanberg A., Haws L., Rose M., Safe S., Schrenk D., Tohyama C., Tritscher A., Tuomisto J., Tysklind M., Walker N., Peterson R.E. (2006). The 2005 World Health Organization Re-evaluation of Human and Mammalian Toxic Equivalency Factors for Dioxins and Dioxin-like Compounds. *Toxicological Sciences*, 93, 223-241.

Vorkamp K., Roose P., Bersuder P., Webster L., Lepom P., Munschy C., Bossi R., Tronczynski J., De Boer J. (2012). Determination of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, polychlorinated dibenzofurans, and dioxin-like polychlorinated biphenyls in biota and sediment. Keizer P.D. (ed), International Council for the Exploration of the Sea, Denmark, 28 pp.

Vos J.G., Koeman J.H., Van der Maas H.L., Ten Noever De Brauw M.C., De Vos R.H. (1970). Identification and toxicological evaluation of chlorinated dibenzofurans and chlorinated naphthalene in two commercial polychlorinated biphenyls. *Food and Cosmetics Toxicology*, 8, 625-633.

Wang L.C., Lee W.J., Tsai P.J., Lee W.S., Chang-Chien G.P. (2003). Emissions of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans from stack flue gases of sinter plants. *Chemosphere*, 50, 1123-1129.

Weber R., Tysklind M., Gaus C. (2008). Dioxin – Contemporary and Future Challenges of Historical Legacies. *Environmental Science and Pollution Research*, 15, 96-100.

Webster G.R.B., Muldrew D.H., Graham D.J., Sarna L.P., Muir D.C.G. (1986). Dissolved organic carbon mediated aquatic transport of chlorinated dioxins. *Chemosphere*, 15, 1379-1386.

White S.S., Birnbaum L.S. (2009). An Overview of the Effects of Dioxins and Dioxin-Like Compounds on Vertebrates, as Documented in Human and Ecological Epidemiology. *Journal of Environmental Science and Health Part C*, 27, 197-211.

WHO (World Health Organization) (1998). Assessment of the health risk of dioxins: re-evaluation of the Tolerable Daily Intake (TDI). WHO Consultation, Switzerland, 28 pp.

WHO (World Health Organization) (2000). Polychlorinated biphenyls (PCBs). In: Air Quality Guidelines – Second Edition, WHO Regional Office for Europe (ed), Denmark, 22 pp.

WHO (World Health Organization) (2004). Hazardous chemicals: main risks to children's health. WHO Fact Sheet EURO/02/04, Copenhagen, Denmark.

Wikstrom E., Marklund S. (2001). The influence of level and chlorine source on the formation of mono- to octa-chlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans and coplanar polychlorinated biphenyls during combustion of an artificial municipal waste. *Chemosphere*, 43, 227-234.

Woudneh M.B., Sekela M., Tuominen T., Gledhill M. (2006). Isotope dilution high-resolution gas chromatography/high-resolution mass spectrometry method for analysis of selected acidic herbicides in surface water. *Journal of Chromatography A*, 1133, 293-299.

Yanders A.F., Orazio C.E., Puri R.K., Kapila S. (1989). On translocation of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin: time dependent analysis at the Times Beach experimental site. *Chemosphere*, 19, 429-432.

Zhou X.J., Buekens A., Li X.D., Ni M.J., Cen K.F. (2016). Adsorption of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans on activated carbon from hexane. *Chemosphere*, 114, 1264-1269.

Κούνιας Σ., Κολυβά-Μαχαίρα Φ., Μπαγιατής Κ., Μπόρα-Σέντα Ε. (2011). Εισαγωγή στην στατιστική. Εκδόσεις Χριστοδουλίδη, Θεσσαλονίκη, 420 σελ.

Παπαδογιάννης Ι. Ν., Σαμανίδου Β.Φ. (2001). Ενόργανη χημική ανάλυση. Εκδόσεις Πήγασος, Θεσσαλονίκη, 486 σελ.