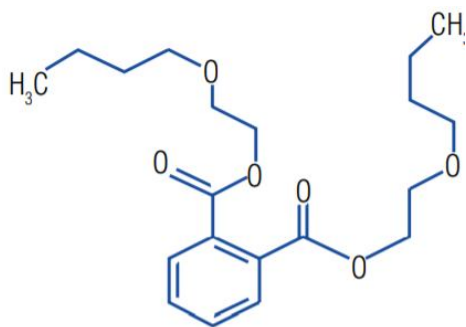
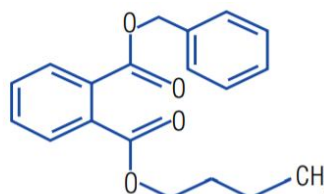
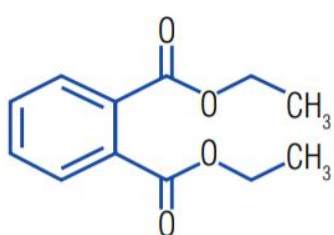




ΕΛΛΗΝΙΚΟ ΜΕΣΟΓΕΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

Τμήμα Ηλεκτρονικών Μηχανικών
(Τμήμα Μηχανικών Φυσικών Πόρων και Περιβάλλοντος Τ.Ε.)

**Ύπαρξη πλαστικοποιητών σε επιφανειακά
και υπόγεια ύδατα**



Ον/μο: Καβουρή Μαρία – Αντιόπη

A.M.: 1780

Υπεύθυνη καθηγήτρια: Κώττη Μελίνα

ΧΑΝΙΑ 2020

Ευχαριστίες

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω την καθηγήτριά μου κ. Κώττη Μελίνα, Επίκουρη καθηγήτρια στην “Τεχνολογία Ελέγχου και Προστασίας Περιβάλλοντος” στην οποία θα την υποβάλλω αρμοδίως, όπως άλλωστε απορρέει από την υποχρέωσή μου, ως τελειόφοιτη του Τμήματος Μηχανικών Φυσικών Πόρων και Περιβάλλοντος Τ.Ε. του Ελληνικού Μεσογειακού Πανεπιστημίου (πρώην ΤΕΙ Κρήτης), για την ευκαιρία να πραγματοποιήσω τη διπλωματική μου εργασία πάνω σε ένα αντικείμενο που μου προσέλυσε το ενδιαφέρον, καθώς επίσης και για την καθοδήγηση και τις πολύτιμες συμβουλές που μου πρόσφερε. Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την οικογένεια μου και τους φίλους μου για την υλική και ηθική τους συμπαράσταση και υποστήριξη.

Περίληψη

Η παρούσα Διπλωματική Εργασία εκπονήθηκε στα πλαίσια του κύκλου σπουδών του Τμήματος Μηχανικών Φυσικών Πόρων και Περιβάλλοντος του ΤΕΙ Κρήτης και αποτελεί μια ανασκόπηση της βιβλιογραφίας για την ύπαρξη των πλαστικοποιητών τόσο στα επιφανειακά όσο και στα υπόγεια ύδατα. Οι φθαλικοί και οι φωσφορικοί εστέρες χρησιμοποιούνται ευρέως ως πλαστικοποιητές διαφόρων προϊόντων, λόγω της ικανότητάς τους να αυξάνουν την ευκαμψία, την απαλότητα, την αξιοπιστία και την ανθεκτικότητα των πολυμερών. Στο πρώτο κεφάλαιο της παρούσας εργασίας γίνεται μια πρώτη εισαγωγή στους πλαστικοποιητές και στον τρόπο που αυτοί δρουν σε ένα πολυμερικό σύστημα. Λόγω της απουσίας χημικού δεσμού με το προϊόν, οι ενώσεις αυτές μπορούν να μεταναστεύσουν σε περιβαλλοντικές μήτρες, όπως τα ύδατα. Ως συνέπεια, στο δεύτερο μέρος της εργασίας αναφέρονται περιπτώσεις φθαλικών εστέρων στα επιφανειακά ύδατα, στο πόσιμο νερό, σε εδάφη και υπόγεια ύδατα. Η εργασία ολοκληρώνεται με την παρουσίαση των τεχνικών με τη βοήθεια των οποίων γίνεται η ανίχνευση και ο προσδιορισμός των ενώσεων αυτών, για παράδειγμα μέσω της υγρής ή της αέριας χρωματογραφίας.

Λέξεις-Κλειδιά: πλαστικοποιητές, νερά, υγρά απόβλητα, αναλυτικές μέθοδοι προσδιορισμού πλαστικοποιητών

Abstract

The present diploma thesis was conducted at the Department of Natural Resources and Environmental Engineering in the TEI of Crete. It is a review of the literature on the existence of plasticizers in both surface and ground waters. Phthalate esters or phthalic acid esters are widely used as plasticizers of various products due to their ability to increase the flexibility, softness, reliability, and durability of polymers. Due to the absence of a chemical bond to the product, plasticizers are capable of migrating to environmental matrices such as water. Consequently, the second part of the paper reports cases of phthalates in surface water, drinking water, soils and groundwater. The work concludes by presenting the techniques for detecting and quantifying these compounds, for example using liquid or gas chromatography.

Keywords: plasticizers, water, wastewater, determination of plasticizers in water

Συντομογραφίες

DEHP	Bis(2-ethylbenzyl) phthalate	$C_{24}H_{38}O_4$
MEHP	Mono(2-ethylhexyl) phosphate	$C_{16}H_{22}O_4$
DBEP	Bis(2-butoxyethyl) phthalate	$C_{20}H_{30}O_6$
DMP	Dimethyl phthalate	$C_{10}H_{10}O_4$
DEP	Diethyl phthalate	$C_{12}H_{14}O_4$
DBP	Dibutyl phthalate	$C_{16}H_{22}O_4$
BBP	Butylbenzyl phthalate	$C_{19}H_{20}O_4$
DOP	Diocetyl phthalate	$C_{24}H_{38}O_4$
DINP	Diisononylphthalate	$C_{26}H_{42}O_4$
DIDP	Diisodecylphthalate	$C_{28}H_{46}O_4$
DiBP	Diisobutyl phthalate	$C_{16}H_{22}O_4$
DOPP	Diocetylphenylphosphonate	$C_{22}H_{39}O_3P$
TMP	Trimethylphosphate	$C_3H_9O_4P$
TBP	Tributyl phosphate	$C_{12}H_{27}O_4P$
TCEP	Tri(2-chloroethyl) phosphate	$C_6H_{12}Cl_3O_4P$
TDCP	Tri(dichloropropyl) phosphate	$C_9H_{15}Cl_6O_4P$
TCPP	Tri(chloropropyl) phosphate	$C_9H_{18}Cl_3O_4P$
TBEP	Tributoxyethylphosphate	$C_{18}H_{39}O_7P$
TCrP	Tricresylphosphate	$C_{21}H_{21}O_4P$
TPrP	Tripropylphosphate	$C_9H_{21}O_4P$
TPhP	Triphenylphosphate	$C_{18}H_{15}O_4P$
LLE	Liquid-liquid extraction	
SPE	Solid-phase extraction	
SPME	Solid-phase microextraction	
LPME	Liquid-phase microextraction	
DLLME	Dispersive liquid-liquid microextraction	
GC-MS	Gas Chromatography-Mass Spectrometry	
HPLC	High Performance Liquid Chromatography	
FID	Flame Ionisation Detector	
WHO	World Health Organization	

Περιεχόμενα

Κεφάλαιο 1	6
Πλαστικοποιητές στο περιβάλλον.....	6
1.1. Εισαγωγή	6
1.2. Μηχανισμός Πλαστικοποίησης	9
1.3. Τύποι και κατηγοριοποίηση Πλαστικοποιητών.....	10
1.4. Παρουσία φθαλικών εστέρων στο περιβάλλον	11
1.5. Παρουσία φθαλικών εστέρων στην ατμόσφαιρα.....	12
1.6. Παρουσία φθαλικών εστέρων σε φυσικά ύδατα.....	14
1.7. Παρουσία φθαλικών εστέρων σε εδάφη και υπόγεια ύδατα	15
Κεφάλαιο 2	16
Ρύποι φθαλικών και φωσφορικών εστέρων που εντοπίζονται στα ύδατα.....	16
2.1. Φθαλικός δι(2-αιθυλοεξυλο) εστέρας (DEHP).....	16
2.2. Δισονυλοφθαλικός εστέρας (DINP).....	20
2.3. Δισοδέκυλ φθαλικός εστέρας (DIDP).....	21
2.4. Φθαλικός διβουτυλεστέρας (DBP)	22
2.5. Ρύποι φθαλικών και φωσφορικών εστέρων στα αστικά λύματα	22
2.6. Ρύποι φθαλικών εστέρων στα επιφανειακά ύδατα.....	25
Κεφάλαιο 3	26
Τεχνικές προσδιορισμού των πλαστικοποιητών (PEs) στα ύδατα.....	27
3.1. Τεχνικές Εκχύλισης.....	28
3.2. Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Πίεσης HPLC	32
3.3. Αέρια Χρωματογραφία (Gas Chromatography, GC).....	35
3.4. Φασματομετρία Μάζας (Mass Spectrometry, MS)	36
3.5. Ανιχνευτής Ιονισμού Φλόγας (Flame Ionisation Detector, FID)	40
Συμπεράσματα	42
Βιβλιογραφία	43

Κεφάλαιο 1

Πλαστικοποιητές στο περιβάλλον

1.1. Εισαγωγή

Ένας πλαστικοποιητής είναι ένα πρόσθετο που, όταν προστίθεται σε άλλο υλικό, καθιστά αυτό το υλικό πιο μαλακό ή πιο εύκαμπτο. Αν και αυτός ο ορισμός μπορεί να εφαρμοστεί σε μια ποικιλία προϊόντων, η λέξη "πλαστικοποιητής" αναφέρεται γενικά σε υλικά που χρησιμοποιούνται στα πλαστικά. Το Συμβούλιο της Διεθνούς Ένωσης Καθαρής και Εφαρμοσμένης Χημείας (IUPAC) υιοθέτησε τον ακόλουθο ορισμό ενός πλαστικοποιητή: Ο πλαστικοποιητής είναι μια ουσία ή υλικό ενσωματωμένο σε ένα δεύτερο υλικό (συνήθως ένα πλαστικό ή ελαστομερές) για να αυξήσει την ευκαμψία του, την λειτουργικότητά του και την διατασιμότητα του.

Η τεχνολογία των πρώιμων πλαστικοποιητών εστιάστηκε στα υλικά νιτροκυτταρίνης. Στα μέσα της δεκαετίας του 1850 ο Alexander Parkes ανέπτυξε νέα πλαστικά με βάση τη νιτροκυτταρίνη, όπου χρησιμοποιήθηκαν διάφορα έλαια για να καταστήσουν το εύθραυστο πολυμερές πιο εύκαμπτο. Ο Parkes και αργότερα ένας από τους συναδέλφους του, ο Daniel Spill, προσπάθησε να δημιουργήσει μια νέα πλαστική βιομηχανία με την τεχνολογία τους. Δυστυχώς δεν ήταν σε θέση να παράγουν προσιτά υλικά με αποδεκτή ποιότητα. Λίγα χρόνια αργότερα, ο John Wesley Hyatt ήταν σε θέση να αναπτύξει μια νέα διαδικασία¹ για την πλαστικοποίηση της νιτροκυτταρίνης, οδηγώντας στην επιτυχή εμπορευματοποίηση των πλαστικών υλικών του, τα οποία ονόμασε κυτταρινικά υλικά και αποτέλεσαν την αρχή της πλαστικής βιομηχανίας.

Καθώς αυτή η τεχνολογία αναπτύχθηκε και επεκτάθηκε, ξεκίνησε η αναζήτηση νέων και βελτιωμένων πλαστικοποιητών. Η πρώιμη δουλειά των εταιρειών Parkes και Spill χρησιμοποίησε διαλύτες μαζί με καστορέλαιο, αλλά η διαδικασία παραγωγής τους και η χρήση του καστορέλαιου οδήγησαν σε προβλήματα συμβατότητας. Η τεχνολογία της Hyatt επικεντρώθηκε σε μια νέα κατασκευαστική διαδικασία που μείωσε σημαντικά τον όγκο του διαλύτη και εισήγαγε την καμφορά ως πλαστικοποιητή. Αυτή η τεχνολογία δημιούργησε μια ποικιλία προϊόντων ποιότητας οι οποίες εξαπλώθηκαν σε νέες αγορές.

Τα προϊόντα με βάση τα φυσικά υλικά κυριάρχησαν στην καινοτομία των πλαστικοποιητών καθ' όλη τη διάρκεια του εναπομένου τμήματος του 19ου αιώνα, αλλά στις αρχές της δεκαετίας του 1900 αρχίζουν να προτείνονται νέες ουσίες όπως οι φθαλικές ενώσεις και τα φωσφορικά ως πλαστικοποιητές. Στη δεκαετία του 1920, η αυξανόμενη ζήτηση πλαστικοποιημένων χρωμάτων νιτροκυτταρίνης οδήγησε στην επιτυχή εμπορευματοποίηση δύο σημαντικών πλαστικοποιητών, του φωσφορικού τρικρεζυλίου (TCP) και του φθαλικού διβουτυλίου (DPB). Πολλοί από τους σημαντικούς πλαστικοποιητές του πολυβινυλοχλωριδίου (PVC) που βλέπουμε σήμερα δοκιμάστηκαν αρχικά με εφαρμογές νιτροκυτταρίνης και άλλων πολυμερών κυτταρίνης σε αυτή την περίοδο. Παρόλο που το PVC συντέθηκε για πρώτη φορά στον δέκατο ένατο αιώνα, ήταν το όραμα του Waldo Semon για τη χρησιμότητα του

πλαστικοποιημένου PVC που ξεκίνησε την ανάπτυξη της βιομηχανίας του εύκαμπτου PVC. Το 1933 χορηγήθηκε το δίπλωμα ευρεσιτεχνίας του Semon² για τη χρήση PVC με διαλύτες όπως ο-νιτροδιφαινυλαιθέρας, φθαλικός διβουτυλεστέρας και φωσφορικό τρικρεζύλιο για την παραγωγή μιας "σύνθεσης παρόμοια με ελαστικό" που θα παρουσιάζει πολλές διαφορετικές χρήσεις.

Οι φθαλικοί εστέρες ή αλλιώς εστέρες φθαλικού οξέος (PEs) είναι μια κατηγορία οργανικών περιβαλλοντικών ρυπαντών ουσιών, οι οποίες χρησιμοποιούνται ευρέως ως πλαστικοποιητές. Η ευρεία χρήση των PEs οδηγεί σε μια πανταχού παρούσα διανομή αυτών καθώς έχουν εντοπιστεί σε υπόγεια ύδατα, εδάφη, ωκεάνια ύδατα και ιζήματα. Η καλύτερη κατανόηση της εμφάνισής τους καθώς και της αποδόμησης αυτών στο περιβάλλον κατά τη διάρκεια των διαδικασιών επεξεργασίας λυμάτων θα διευκολύνει την ανάπτυξη στρατηγικών για τη μείωση αυτών των ρύπων και τη βιοανάδραση των ρυπασμένων γλυκών υδάτων και εδαφών. Για παράδειγμα, οι συγκεντρώσεις φθαλικού διμεθυλεστέρα (DMP) σε ατμοσφαιρικά σωματίδια, γλυκό νερό και ιζήματα, έδαφος και χώρους υγειονομικής ταφής είναι ND-10.4 ng/m³, ND-31,7 μg/L, ND-316 μg/kg ξηρού βάρους και ND-200 μg/kg ξηρού βάρους, ND-43.27 μg/L, αντιστοίχως.

Ο φθαλικός δι(2-αιθυλοεξυλο) εστέρας (**DEHP**) και ο φθαλικός δι-βουτυλεστέρας (**DBP**) είναι πρωταρχικοί ρύποι φθαλικών εστέρων. Η αστικοποίηση έχει αυξήσει την απόρριψη φθαλικών εστέρων σε ατμοσφαιρικά και υδάτινα περιβάλλοντα και η χρήση γεωργικών πλαστικών έχει επιδεινώσει τη ρύπανση του εδάφους από εστέρες φθαλικών αλάτων στις αγροτικές περιοχές. Η αερόβια βιοαποικοδόμηση είναι ο πρωταρχικός τρόπος ανοργανοποίησης του φθαλικού εστέρα στο περιβάλλον και αυτή η διαδικασία έχει μελετηθεί ευρέως. Οι φθαλικοί εστέρες μπορούν να αφαιρεθούν κατά τις διαδικασίες επεξεργασίας λυμάτων. Ο συνδυασμός διαφορετικών τεχνολογιών επεξεργασίας λυμάτων έδειξε μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα στην απομάκρυνση των φθαλικών εστέρων από τα μεμονωμένα στάδια επεξεργασίας, δηλαδή ο συνδυασμός αναερόβιας επεξεργασίας λυμάτων με βιοαντιδραστήρα μεμβράνης, θα αυξήσει την αποτελεσματικότητα της απομάκρυνσης φθαλικού εστέρα από 65% -71% στο 95% - 97%.

Η χημική ρύπανση των ευρωπαϊκών επιφανειακών και υπόγειων υδάτων βρίσκεται στην ημερήσια διάταξη της Ευρωπαϊκής Επιτροπής από τη δεκαετία του '70 και οδήγησε στη ρύθμιση των χημικών ρύπων στο νερό με την οδηγία 76/464 / EOK το 1976 (Ευρωπαϊκή Επιτροπή, 2000). Ωστόσο, παρά τα σημαντικά επιτεύγματα όσον αφορά την ποιότητα των ευρωπαϊκών υδάτων, η χημική ρύπανση θέτει σε κίνδυνο σχεδόν τα μισά υδατικά συστήματα που παρακολουθούνται στην Ευρώπη. Επί του παρόντος, 33 ουσίες ή ομάδες ουσιών βρίσκονται στον κατάλογο ουσιών προτεραιότητας που παρακολουθούνται συχνά (Ευρωπαϊκή Επιτροπή, 2007). Ωστόσο, στο υδάτινο περιβάλλον υπάρχουν πολυάριθμες μη ελεγχόμενες ουσίες οι οποίες αναμένεται να είναι οικοτοξικολογικής και δυνητικής ανησυχίας για την υγεία του ανθρώπου.

Οι πλαστικοποιητές λαμβάνουν όλο και περισσότερο αρνητική δημοσιότητα³. Ορισμένοι τύποι φθαλικών εστέρων, όπως το DEHP, έχουν ήδη καταχωρηθεί ως πρωταρχικοί ρύποι νερού από την Υπηρεσία Περιβαλλοντικής Προστασίας των

ΗΠΑ (EPA) και το Κινεζικό Κέντρο Παρακολούθησης του Περιβάλλοντος⁴. Οι φθαλικοί εστέρες έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως στην κατασκευή πλαστικών από τη δεκαετία του 1930 και μπορούν επίσης να βρεθούν ως ένα κοινό πρόσθετο στα χρώματα, τα λιπαντικά, τα συγκολλητικά, τα εντομοκτόνα, τη συσκευασία και τα καλλυντικά^{5,6}. Τα τελευταία 60 χρόνια έχουν αξιολογηθεί περισσότερες από 30.000 διαφορετικές ουσίες για τις ιδιότητες πλαστικοποίησής τους. Από αυτά, περίπου 50 είναι σήμερα σε εμπορική χρήση. Οι πλαστικοποιητές ομαδοποιούνται σε φθαλικούς, τερεφθαλικούς, εποξυ-, αλειφατικούς. των οποίων οι φθαλικές ενώσεις αντιπροσωπεύουν το 70% της παγκόσμιας κατανάλωσης πλαστικοποιητών το 2014. Η παγκόσμια παραγωγή φθαλικών ενώσεων αυξάνεται ραγδαία, με 1,8 εκατομμύρια τόνους το 1975, 6,2 εκατομμύρια τόνους το 2009 και αυξήθηκε σε πάνω από 12 εκατομμύρια τόνους το 2016 ενώ αναμένεται μείωση το 2020 στο 65% της παγκόσμιας παραγωγής⁷.

Οι φθαλικοί εστέρες είναι άχρωμα κολλώδη υγρά και χρησιμοποιούνται ευρέως ως σημαντικά πρόσθετα, ενώ απελευθερώνονται σταδιακά από βιομηχανικά προϊόντα κατά τη διάρκεια της κατασκευής, της αποθήκευσης, της χρήσης και της διάθεσης⁸. Τα ποσοστά φωτοαποικοδόμησης και υδρολύσεως αυτών των ρύπων υπό φυσικές συνθήκες είναι πολύ χαμηλά. Οι μετρήσιμες συγκεντρώσεις των φθαλικών εστέρων συσσωρεύονται με την πάροδο του χρόνου στον αέρα, στο έδαφος, στο υπέδαφος καθώς και στα επιφανειακά και υπόγεια ύδατα οδηγώντας σε γενικευμένη περιβαλλοντική ρύπανση και έκθεση του ανθρώπου. Οι φθαλικοί εστέρες στην ατμόσφαιρα θα μπορούσαν να οδηγήσουν σε πραγματικό κίνδυνο έκθεσης μέσω της εισπνοής και της επαφής με το δέρμα και θα μπορούσαν να συσσωρευτούν στον άνθρωπο μέσω της τροφικής αλυσίδας στο νερό και στο έδαφος. Οι φθαλικοί εστέρες χαρακτηρίζονται από υψηλό $\log K_{ow}$ υποδεικνύοντας κακή υδατοδιαλυτότητα, δείχνοντας τη συσσώρευση πλαστικοποιητών σε λιπώδη ιστό. Λόγω της υψηλής διαλυτότητας σε λιπαρά και της δομικής ομοιότητας με τα οιστρογόνα, πολυάριθμοι πλαστικοποιητές όπως το BPA χαρακτηρίζονται ως χημικές ουσίες που προκαλούν ενδοκρινικές διαταραχές (EDCs)⁹ και υπάρχουν υπόνοιες ότι παρεμβαίνουν στις βιολογικές διεργασίες στον άνθρωπο και στην άγρια πανίδα, προκαλώντας τερατογένεση και καρκινογένεση ακόμη και σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις¹⁰. Στον Πίνακα 1 φαίνονται τα χαρακτηριστικά πολλών από τους κοινούς φθαλικούς εστέρες που χρησιμοποιούνται.

Η μείωση στην χρήση πλαστικοποιητών μπορεί να εξηγηθεί από την εξασθένιση του κύριου φθαλικού πλαστικοποιητή DEHP. Όπως αναφέρθηκε, το DEHP ρυθμίζεται αυστηρά σε πολλές περιοχές λόγω των απειλών του για την ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον και ως εκ τούτου αντικαθίσταται. Και πάλι, η εμφάνιση πλαστικοποιητών στα υδατικά οικοσυστήματα εξαρτάται όχι μόνο από τον όγκο παραγωγής τους και τη χρήση τους, αλλά και από την διάθεσή τους, την διατήρησή τους και την διαχωριστική τους συμπεριφορά.

Η αυξημένη συνειδητοποίηση για την τοξικότητα των φθαλικών εστέρων οδήγησε σε μια δραματική αύξηση της ανησυχίας για την τύχη και την απομάκρυνση αυτών των ρύπων μέσα και από το περιβάλλον. Η απότομη αύξηση των σχετικών αναφορών στην επιστημονική βιβλιογραφία επιδεικνύει επίσης έντονα αυτό το φαινόμενο. Μια ποικιλία αντιδράσεων μπορεί να διασπάσει και να μετατρέψει τους φθαλικούς

εστέρες για να μειώσει την συγκέντρωσή τους στο περιβάλλον¹¹, ενώ η βιοαποικοδόμηση θεωρείται η πιο αποτελεσματική μέθοδος.

Πίνακας 1.1 Χαρακτηρισμός μερικών εμπορικά διαθέσιμων εστέρων.

Φθαλικοί Εστέρες	Abbr	Χημικός Τύπος	Μοριακό Βάρος	Μήκος Αλκυλικής Αλυσίδας	Διαλυτότητα στο H ₂ O (mg/L)	logK _{ow}	Σημείο τήξης (°C)
Dimethylphthalate	DMP	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	194.19	1	4000	1.47	5.5
Di-n-butylphthalate	DBP	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278.34	4	11.2	3.74	-35
Butyl benzylphthalate	BBP	C ₁₉ H ₂₀ O ₄	312.31	4 και 6	2.70	4.59	-35
Di (2-ethylhexyl) phthalate	DEHP	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	390.57	8	0.0005	8.06	-25

1.2. Μηχανισμός Πλαστικοποίησης

Για να τροποποιήσει τις ιδιότητες του βασικού πολυμερούς ένας πλαστικοποιητής, πρέπει να αναμιχθεί πλήρως και να ενσωματωθεί στη μήτρα του πολυμερούς. Αυτό τυπικά διεξάγεται με θέρμανση πολυμερούς και πλαστικοποιητή μαζί και ταυτόχρονη ανάμιξη μέχρις ότου η ρητίνη διαλυθεί στον πλαστικοποιητή. Το υλικό στη συνέχεια σχηματίζεται στο επιθυμητό προϊόν και ψύχεται. Διαφορετικοί πλαστικοποιητές παρουσιάζουν διαφορετικά χαρακτηριστικά τόσο στην ευκολία με την οποία σχηματίζουν το πλαστικοποιημένο υλικό, όσο και στις προκύπτουσες φυσικές ιδιότητες του προϊόντος.

Η πλαστικοποίηση δεν δημιουργεί χημικούς δεσμούς. Εντός της πολυμερούς μήτρας, ο πλαστικοποιητής πρέπει να είναι ικανός να κινείται αποτελεσματικά, γιατί αν τα μόρια του πλαστικοποιητή είναι προσκολλημένα στο πολυμερές, τότε η ικανότητα πλαστικοποίησης μειώνεται σημαντικά. Στην περίπτωση του PVC, το πολυμερές και οι πλαστικοποιητές αναμιγνύονται και θερμαίνονται, ο πλαστικοποιητής αρχίζει να διαλύει τμήματα στην άμορφη περιοχή του πολυμερούς PVC αλλά με πρόσθετη θέρμανση, το πολυμερές στις κρυσταλλικές περιοχές αρχίζει να αλληλεπιδρά με τους πλαστικοποιητές και διαλύεται. Όταν το πλαστικοποιημένο προϊόν PVC χυτεύεται και στη συνέχεια ψύχεται, οι κρύσταλλοι του PVC ανασηματίζονται αργά, αλλά το πολυμερές στην άμορφη περιοχή παραμένει στενά συνδεδεμένο με τους πλαστικοποιητές, λόγω των παροδικών αλλά σημαντικών έλξεων που δημιουργούνται από δυνάμεις δευτερεύουσας χημικής σύνδεσης.

Διάφορες θεωρίες έχουν αναπτυχθεί για να λαμβάνουν υπόψη τα παρατηρούμενα χαρακτηριστικά της διαδικασίας πλαστικοποίησης. Παρακάτω ακολουθεί μια ανασκόπηση των μηχανισμών και των θεωριών πλαστικοποίησης¹². Αν και οι περισσότερες μελέτες έχουν επικεντρωθεί στο PVC, μεγάλο μέρος αυτών των πληροφοριών μπορεί να προσαρμοστεί και σε άλλα πολυμερικά συστήματα.

Σύμφωνα με τη **λιπαντική θεωρία της πλαστικοποίησης**, οι πλαστικοποιητές δρουν ως λιπαντικά για να διευκολύνουν την κίνηση της αλυσίδας του πολυμερούς όταν εφαρμόζεται μια δύναμη στο πλαστικό. Αρχίζει με την υπόθεση ότι οι μη πλαστικές αλυσίδες του πολυμερούς δεν κινούνται ελεύθερα εξαιτίας επιφανειακών ανωμαλιών και ελκτικών δυνάμεων Van der Waals. Καθώς το σύστημα θερμαίνεται και αναμιγνύεται, τα μόρια του πλαστικοποιητή διαχέονται μέσα στο πολυμερές και εξασθενούν τις αλληλεπιδράσεις πολυμερούς-πολυμερούς. Τμήματα του μορίου του πλαστικοποιητή έλκονται έντονα από το πολυμερές, ενώ άλλα μέρη του μορίου πλαστικοποιητή μπορούν να προστατεύουν την αλυσίδα του πολυμερούς και να δρουν ως λιπαντικό. Αυτή η μείωση στις διαμοριακές δυνάμεις ή στις δυνάμεις Van der Waals μεταξύ των αλυσίδων πολυμερούς αυξάνει την ευκαμψία, την απαλότητα και την επιμήκυνση του πολυμερούς.

Η **θεωρία του πηκτώματος** υποστηρίζει ότι το πλαστικοποιημένο πολυμερές δεν είναι ούτε στερεό ούτε υγρό, αλλά μια ενδιάμεση κατάσταση, συγκρατημένη χαλαρά από ένα τρισδιάστατο δίκτυο ασθενών δευτερευουσών δεσμικών δυνάμεων. Αυτό το δίκτυο ή αλλιώς το πηκτώμα μπορεί να σχηματιστεί με μόνιμους ενδομοριακούς δεσμούς ή με δεσμούς που σχηματίζονται σε μια δυναμική κατάσταση, καθώς οι πλαστικοποιητές συνδέονται και αποσυνδέονται από το πολυμερές. Στην πραγματικότητα ο πλαστικοποιητής παρέχει το ρόλο μιας γέφυρας μεταξύ δύο αλυσίδων πολυμερούς. Οι δεσμικές δυνάμεις που δρουν μεταξύ του πλαστικοποιητή και του πολυμερούς μπορούν εύκολα να ξεπεραστούν με εφαρμοζόμενες εξωτερικές καταπονήσεις που επιτρέπουν στο πλαστικοποιημένο πολυμερές να κάμπτεται, να επιμηκύνεται ή να συμπιέζεται.

Ο **ελεύθερος όγκος** είναι ένα μέτρο του εσωτερικού χώρου που διατίθεται εντός ενός πολυμερούς. Καθώς ο ελεύθερος όγκος αυξάνεται, παρέχεται περισσότερος χώρος ή ελεύθερος όγκος για την κίνηση των μορίων ή της πολυμερικής αλυσίδας, καθιστώντας το σύστημα του πολυμερούς πιο εύκαμπτο. Στο μη-πλαστικοποιημένο πολυμερές, ο ελεύθερος όγκος προκύπτει από την κίνηση των τελικών ομάδων του πολυμερούς, των πλευρικών αλυσίδων και των εσωτερικών κινήσεων του πολυμερούς. Ο ελεύθερος όγκος μπορεί να αυξηθεί μέσω της τροποποίησης του σκελετού του πολυμερούς με την προσθήκη περισσότερων πλευρικών αλυσίδων ή τελικών ομάδων ή με την ενσωμάτωση μικρότερων μορίων με εύκαμπτες τελικές ομάδες που μπορούν να κινηθούν και να περιστραφούν. Η θεωρία του ελεύθερου όγκου αναπτύχθηκε βασιζόμενη στις προηγούμενες 2 θεωρίες¹³.

1.3. Τύποι και κατηγοριοποίηση Πλαστικοποιητών

Στις συζητήσεις για τους πλαστικοποιητές, υπάρχουν πολλά διαφορετικά σχήματα και προτάσεις ταξινόμησης αυτών. Μία από τις προσεγγίσεις υψηλού επιπέδου είναι η

ταξινόμηση των πλαστικοποιητών με βάση το μοριακό τους βάρος. Οι μονομερείς πλαστικοποιητές είναι εκείνα τα προϊόντα που μπορούν να αντιπροσωπευτούν από μία, συχνά μοναδική δομή. Είναι υγρά με υψηλότερη θερμοκρασία βρασμού, με καλή διαλυτότητα για το πολυμερές, σχετικά χαμηλό ιξώδες, που δείχνει καλή θερμότητα και χημική σταθερότητα, και σε εύρος μοριακού βάρους κυμαίνονται μεταξύ 300-600 g/mol. Να σημειωθεί πως σχεδόν όλοι οι πλαστικοποιητές είναι εστέρες. Από την άλλη, οι πολυμερείς πλαστικοποιητές χαρακτηρίζονται από πολλές επαναλαμβανόμενες μονάδες. Είναι τυπικά πολυεστέρες οι οποίοι δεν έχουν ένα ενιαίο διακεκριμένο μοριακό βάρος και χαρακτηρίζονται από ένα μέσο μοριακό βάρος και κατανομή μοριακού βάρους. Το μοριακό βάρος των περισσότερων πολυμερικών πλαστικοποιητών κυμαίνεται από 1.000 έως πάνω από 10.000g/mol.

Τέλος οι πλαστικοποιητές μπορούν να ταξινομηθούν βάσει των κύριων λειτουργιών τους. Οι πιο κοινές ταξινομήσεις είναι:

- Πλαστικοποιητές γενικού σκοπού (GPPlasticizers) όπως το DEHP, DINP, DPHP.
- Γρήγορα επιδιαλυτώμενοι πλαστικοποιητές όπως BBP, ATBC.
- Χαμηλής θερμοκρασίας πλαστικοποιητές όπως DEHA, DINA.
- Ταχείας τήξης πλαστικοποιητές

Συχνά ένας πλαστικοποιητής μπορεί να τοποθετηθεί σε πολλαπλές κατηγορίες. Παραδείγματος χάρη, οι γραμμικές φθαλικές ενώσεις αναγνωρίζονται τόσο για τις επιδόσεις χαμηλής θερμοκρασίας όσο και για τη χαμηλή πτητικότητα. Επιπλέον, μερικοί ειδικοί πλαστικοποιητές θα μπορούσαν επίσης να ταξινομηθούν στους ταχείας τήξης πλαστικοποιητές¹³.

1.4. Παρουσία φθαλικών εστέρων στο περιβάλλον

Οι φθαλικοί εστέρες αντιπροσωπεύουν τη μεγαλύτερη χημική κατηγορία των πλαστικοποιητών. Φθαλικοί εστέρες παρασκευάζονται με εστεροποίηση φθαλικού ανυδρίτη με δύο γραμμομοριακά ισοδύναμα μίας αλκοόλης ή μίγματος αλκοόλης. Προηγούμενες μελέτες έχουν δείξει ότι η βιολογική διάσπαση των φθαλικών ενώσεων σε διάφορες διατάξεις και αντιδραστήρες στο εργαστήριο πραγματοποιείται ταχέως. Για παράδειγμα, το BBP θα μπορούσε να μεταλλοποιηθεί εξ ολοκλήρου από μια συν-καλλιέργεια του *Gordonia* sp. στέλεχος MTCC 4818 και *Arthrobactersp.* WY σε 108 ώρες στο εργαστήριο¹⁴. Ωστόσο, αυτές οι μέθοδοι δοκιμής βιοαποικοδόμησης περιορίζονται στην ικανότητά τους υπό φυσικές περιβαλλοντικές συνθήκες. Η αποτελεσματικότητα βιοαποικοδόμησης υπό φυσικές περιβαλλοντικές συνθήκες έχει μειωθεί σε σύγκριση με τις εργαστηριακές συνθήκες. Υπολείμματα φθαλικών εστέρων έχουν εντοπιστεί στα υδατικά συστήματα (ποτάμια, λίμνες, υπόγεια ύδατα και απόβλητα ύδατα), έδαφος, λάσπη και ιζήματα και μερικά από αυτά βιοσυσσωρεύονται στην τροφική αλυσίδα. Εάν το περιβάλλον δεν ευνοεί τη γρήγορη ανάπτυξη και επιβίωση μικροβίων, όπως συμβαίνει σε περιβάλλοντα κρύα, αναερόβια και ολιγοτροφικά, τότε σίγουρα οι χρόνοι ημιζωής των φθαλικών εστέρων μπορούν να επεκταθούν σε αρκετά χρόνια. Για παράδειγμα, οι χρόνοι ημίσειας ζωής

αερόβιας αποικοδόμησης για τους 9 φθαλικούς εστέρες (DMP, DEP, φθαλικός διπροπυλεστέρας, DBP, φθαλικός διαμυλεστέρας, φθαλικό διεπτύλιο, DOP, φθαλικός διεννοϋλεστέρας, φθαλικός διενδεκυλεστέρας) κυμαίνεται από 0.30 έως 5.65 ημέρες ενώ υπό αναερόβιες συνθήκες, η ημιπερίοδος ζωής τους κυμάνθηκε από 81.5 έως 445.5 ημέρες^{15,16,17}.

Η προσρόφηση φθαλικών εστέρων στα ιζήματα και στις οργανικές μήτρες των εδαφών μπορεί να είναι ένας λόγος που να εξηγεί το παραπάνω φαινόμενο. Επιπλέον, οι ρυθμοί βιοαποικοδόμησης σε φυσικά ιζήματα μειώνονται με την αύξηση της προσρόφησης φθαλικών εστέρων στα ιζήματα, γεγονός το οποίο μπορεί επίσης να είναι υπεύθυνο. Ένα μοντέλο της σχέσης μεταξύ της βιοδιάσπασης και της προσρόφησης φθαλικών εστέρων σε φυσικά ιζήματα έχει τεκμηριωθεί και τα αποτελέσματα που βασίζονται στο μοντέλο έδειξαν ότι εγγενώς βιοαποικοδομήσιμες ουσίες με υψηλό βαθμό προσρόφησης παρουσιάζουν μεγάλους χρόνους ημίσειας ζωής σε φυσικά ιζήματα¹⁸. Οι παράγοντες που επηρεάζουν την προσρόφηση και ο βαθμός ισορροπίας των φθαλικών εστέρων μεταξύ του ενδιάμεσου νερού και των σωματιδιακών ουσιών των ιζημάτων θεωρείται ότι έχουν σημαντικό αντίκτυπο στον ρυθμό βιοαποικοδόμησης.

Λόγω της αργής απελευθέρωσης φθαλικών εστέρων από το υλικό υποστρώματός τους και λόγω των πυρίμαχων χαρακτηριστικών τους, οι φθαλικοί εστέρες συσσωρεύονται στο φυσικό περιβάλλον σε μετρήσιμη συγκέντρωση. Στα επιφανειακά ύδατα, τυπικές συγκεντρώσεις φθαλικών εστέρων που δεν οδηγούν σε παρατηρούμενες αρνητικές επιδράσεις (NOECs) είναι 22.80 µg/L για το DBP και 77 µg/L για το DEHP¹⁹. Επιπλέον, λόγω των πιθανών κινδύνων για την υγεία και το περιβάλλον, ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας (WHO), οι ΗΠΑ, η Αυστραλία, η Ιαπωνία και η Νέα Ζηλανδία συνέστησαν τη συγκέντρωση του DEHP στο πόσιμο νερό να είναι κάτω από 8, 6, 9, 100 και 10 µg / L, αντίστοιχα²⁰.

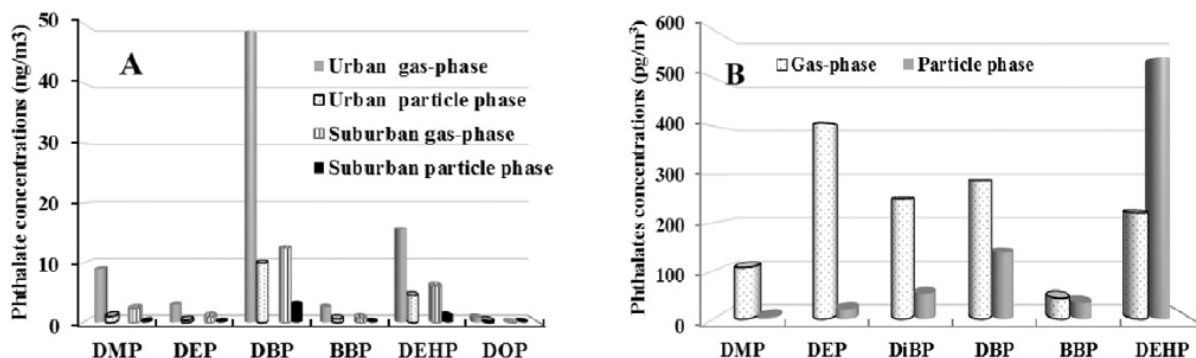
1.5. Παρουσία φθαλικών εστέρων στην ατμόσφαιρα

Οι φθαλικοί εστέρες που αναμιγνύονται με υλικά υποστρώματος ίσως απελευθερώνονται απευθείας στην ατμόσφαιρα, γεγονός που πιστεύεται ότι είναι ένας σημαντικός τρόπος εισόδου στο περιβάλλον. Τις τελευταίες δεκαετίες, μεγάλη προσοχή επικεντρώθηκε στους ατμοσφαιρικούς ρύπους των φθαλικών εστέρων. Τα φθαλικά εναποτίθενται ως αέρια μόρια και προσροφούνται απευθείας σε σωματίδια στην ατμόσφαιρα με την θερμοκρασία να θεωρείται ένας πολύ σημαντικός παράγοντας για τον έλεγχο της συμπεριφοράς αυτών των εστέρων²¹. Έχει αποδειχθεί πως οι συγκεντρώσεις των φθαλικών εστέρων είτε σε μορφή ατμού είτε σε μορφή σωματιδίων, μειώνονται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Οι συγκεντρώσεις μέγιστων συγκεντρώσεων φθαλικών εστέρων λήφθηκαν σε ψυχρό καιρό (Ιανουάριος) ενώ παρατηρήθηκαν ελάχιστες συγκεντρώσεις στην περίοδο του καυτού καλοκαιριού (Ιούλιος)²².

Ο σχηματισμός στρώσεων αναστροφής συνάγεται ως ο κύριος παράγοντας για υψηλές συγκεντρώσεις φθαλικών εστέρων στον αέρα κατά τη διάρκεια της ψυχρής περιόδου ενώ η έκπλυση και οι αυξημένες φωτοχημικές αντιδράσεις αναμένεται να

είναι υπεύθυνες για τις χαμηλές συγκεντρώσεις φθαλικών εστέρων το καλοκαίρι²³. Μια ανάλυση διαχωρισμού αερίων-σωματιδίων αυτών των ενώσεων υποδεικνύει ότι οι φθαλικοί εστέρες είναι κυρίως παρόντες υπό μορφή ατμού στην ατμόσφαιρα (Εικόνα 1.1). Η κατανομή της φάσης ατμού των φθαλικών εστέρων με διαφορετικά μήκη αλυσίδας αλκυλίων κυμάνθηκε από 64.9% έως 93.8% ενώ πιο συγκεκριμένα DEHP (64.9%), DOP (67.7%), DBP (86.7%), BBP 91.0%), DMP (93.4%), DEP (93.8%) σε μια έρευνα που πραγματοποιήθηκε στην ατμόσφαιρα του Παρισιού της Γαλλίας²⁴.

Στον Πίνακα 1.2 παρουσιάζονται διαφορετικές συγκεντρώσεις φθαλικών εστέρων υπό μορφή σωματιδίων από διάφορες γεωγραφικές περιοχές με τους DEHP και DBP να αποτελούν τα κυρίαρχα είδη εστέρων. Οι μέσες συγκεντρώσεις των ατμοσφαιρικών σωματιδίων DEHP και DBP σε σωματίδια διαμέτρου μικρότερης από 10μm (PM10) είναι 98.29 και 12.9 ng/m³ ενώ σε σωματίδια διαμέτρου μικρότερης από 2.5μm (PM2.5) ήταν αντίστοιχα 75.68 και 8.72 ng/m³ στην πόλη Τσιαντζίν της Κίνας²⁵.



Εικόνα 1.1. Κατανομή φάσης των φθαλικών εστέρων στην ατμόσφαιρα στην Ανατολική Κίνα (A)²¹ και στην πόλη του Παρισιού (B)²². **DMP**: dimethylphthalate, **DEP**: diethylphthalate, **DiBP**: di-isobutylphthalate, **DBP**: di-n-butylphthalate, **BBP**: butylbenzylphthalate, **DEHP**: bis (2-ethylhexyl) phthalate, and **DOP**: di-n-octylphthalate.

Πίνακας 1.2. Ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις εστέρων σε μορφή σωματιδίων ή ατμού (ng/m³).

Τοποθεσία	Φάση ατμών			
	DMP	DEP	DBP	DEHP
Β. Ατλαντικός ²⁶	-	-	1.00	2.90
Σπίτι, Σουηδία ²⁷	18	1598	925	208
Βόρεια Θάλασσα (Γερμανικός Κολπίσκος) ²⁸	5.10	17.10	4.60	63.10
Αστική Περιοχή Παρίσι, Γαλλία ²⁴	5.90	9.10	21.90	13.20
Εσωτερικό Σπιτιού Βερολίνο, Γερμανία ²⁹	919	722.7	1081.4	155.5
Τοποθεσία	Σωματιδιακή Φάση			
	Μέγεθος	DEP	DBP	DEHP
Αστική-Βιομηχανική				

περιοχή στην Θεσσαλονίκη ³⁰ Αστική Περιοχή Κυκλοφορίας στην Θεσσαλονίκη ³⁰	PM10	Δ.Α.	2.00	2.86
Αστική Περιοχή Παρίσι, Γαλλία ²⁴	TSP	0.40	1.90	5.40
Αστική Περιοχή Tianjin, Κίνα ²⁵	PM10	0.73	0.15	98.29
Αστική Περιοχή Tianjin, Κίνα ²⁵	PM2.5	0.30	8.72	75.68

Δ.Α. = Δεν Ανιχνεύθηκε, '-' = Δεν αναλύθηκε, TSP = Ολικά Αιωρούμενα Σωματίδια

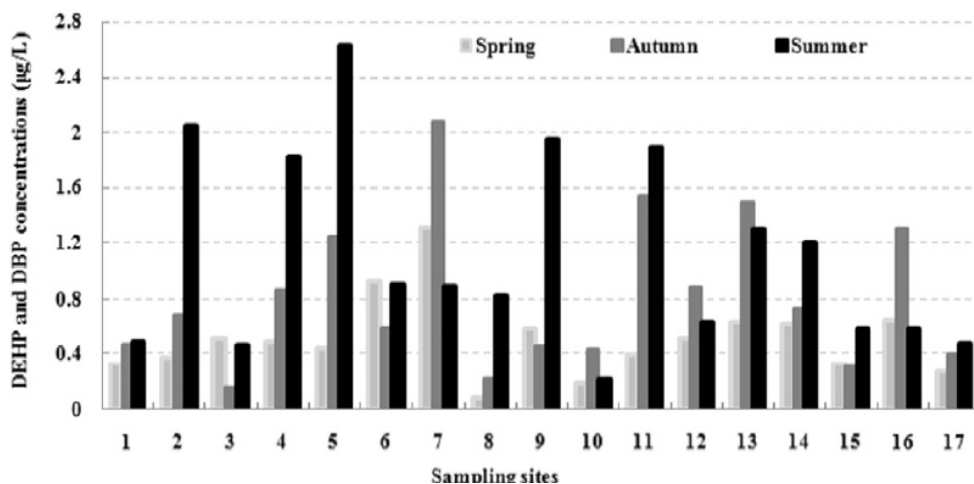
1.6. Παρουσία φθαλικών εστέρων σε φυσικά ύδατα

Οι βροχοπτώσεις μεταφέρουν τους φθαλικούς εστέρες από την ατμόσφαιρα στα φυσικά νερά και η συσσώρευσή τους στο νερό προκαλεί την ευρεία κατανομή και διασπορά τους σε ποτάμια, λίμνες και υπόγεια ύδατα. Το γλυκό νερό είναι το κύριο μέσο για την περιβαλλοντική διασπορά των φθαλικών εστέρων που προέρχονται από τον υδρολογικό κύκλο. Οι φθαλικοί εστέρες έχουν ανιχνευθεί σε επιφανειακά και υπόγεια ύδατα παγκοσμίως, όπως φαίνεται και στον Πίνακα 1.3. Ο DEHP είναι το κυρίαρχο συγγενές στοιχείο τόσο στο επιφανειακό νερό όσο και στα υπόγεια, ως αποτέλεσμα της αστικοποίησης και της εκβιομηχάνισης, ακολουθούμενος από τον DBP. Αυτοί οι δύο εστέρες είναι οι πιο συχνά εμφανιζόμενοι καθώς είναι οι φθαλικοί εστέρες που παράγονται σε αφθονία και χρησιμοποιούνται πιο συχνά³¹.

Πίνακας 1.3. Παρουσία φθαλικών εστέρων στο γλυκό νερό (μg /L).

Τοποθεσία	DMP	DEP	DBP	DEHP
Ποταμός Kaveri, Ινδία ³²	0.02	0.24	0.25	0.51
Ποταμός Somme, Γαλλία ³³	0.02-0.25	-	0.22-3.86	5.16-20.80
Λιμάνι False Creek, Καναδάς ³⁴	0.002-0.005	0.05-0.35	0.05-0.244	0.17-0.44
Ποταμός Llobregat, Ισπανία ³⁵	-	0.22-0.65	Δ.Α. - 1.30	Δ.Α. - 3.09
Λιμάνι East London, Νότια Αφρική ³⁶	0.03-31.70	0.03-33.10	2.8-122	0.06-197

Τα αποτελέσματα μελέτης για τα επίπεδα DBP και DEHP σε επιφανειακά νερά στην Ολλανδία κατά την άνοιξη, το καλοκαίρι και το φθινόπωρο παρουσιάζονται στην Εικόνα 1.2. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι τα επίπεδα DBP και DEHP εξαρτώνται από την εποχή και οι υψηλότερες συγκεντρώσεις ανιχνεύονται κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού³⁷.



Εικόνα 1.2. Συνολική συγκέντρωση DBP και DEHP σε επιφανειακά ύδατα³⁷.

Η ανάλυση της κατανομής φθαλικών εστέρων στην ατμόσφαιρα έδειξε ότι οι φθαλικοί εστέρες παρουσιάζονται κυρίως υπό την μορφή ατμών και η υγρή εναπόθεσή τους μέσω της βροχής είναι ένας σημαντικός τρόπος μεταφοράς τους στο χώμα και τα ιζήματα. Οι αστικές λίμνες και τα επιφανειακά ύδατα είναι κυρίως υδάτινα σώματα βραδείας ροής, γεγονός που ευνοεί τη συσσώρευση φθαλικών εστέρων. Συνολικά, η εποχιακή κατανομή των φθαλικών εστέρων σε γλυκό νερό και ιζήματα ποικίλλει ανάλογα με την περιοχή δειγματοληψίας, την τοπική ατμοσφαιρική απόθεση και το υδάτινο περιβάλλον.

Επιπλέον, οι συγκεντρώσεις των φθαλικών εστέρων διαφέρουν σημαντικά μεταξύ αστικών και αγροτικών δειγμάτων. Η διερεύνηση της εμφάνισης φθαλικών εστέρων σε ιζήματα από τον ποταμό Qiantang της Κίνας έδειξε ότι οι συγκεντρώσεις στις αστικές περιοχές ήταν σημαντικά υψηλότερες σε σχέση με τις αγροτικές περιοχές, σχεδόν 3 φορές υψηλότερη από εκείνη των αγροτικών περιοχών³⁸. Ακόμη, τα επίπεδα εστέρων στο σταθμό δειγματοληψίας (M6) που βρίσκεται στη δεξιά όχθη του ποταμού Υujiatou ήταν υψηλότερα από εκείνα στην αριστερή όχθη (M5). Οι απορρίψεις από τη βιομηχανική περιοχή του Υujiatou στη δεξιά όχθη του ποταμού Yangtze φαίνεται υπεύθυνη για αυτήν την διαφοροποίηση³⁹. Εύλογα, από όλα τα παραπάνω συμπεραίνεται πως το επίπεδο ρύπανσης σε φθαλικούς εστέρες συνδέεται αισθητά με κάποια ανθρωπογενή πηγή.

1.7. Παρουσία φθαλικών εστέρων σε εδάφη και υπόγεια ύδατα

Εκτός από την συσσώρευσή τους στα επιφανειακά ύδατα, οι πλαστικοποιητές καταλήγουν στο έδαφος και στα υπόγεια νερά. Οι περισσότερες από τις υπάρχουσες έρευνες αφορούν την εμφάνιση φθαλικών εστέρων σε γεωργικά εδάφη και την ρύπανση των αροτραίων εδαφών από αυτούς. Οι φθαλικοί εστέρες που συσσωρεύονται σε γεωργικά εδάφη μπορούν να απορροφηθούν από καλλιέργειες και λαχανικά προκαλώντας άμεση βλάβη στην ανθρώπινη τροφική αλυσίδα⁴⁰. Επιπλέον, η ιλύς καθαρισμού λυμάτων που χρησιμοποιείται για την τροποποίηση του εδάφους αποτελεί επίσης σημαντική πηγή φθαλικών εστέρων⁴¹. Φθαλικοί εστέρες ταυτοποιούνται συχνά σε κινεζικά εδάφη και οι συγκεντρώσεις τους είναι σημαντικά

υψηλότερες από τις συγκεντρώσεις που αναφέρονται σε εδάφη από τις Κάτω Χώρες, τη Δανία και το Ηνωμένο Βασίλειο, γεγονός που οφείλεται στην ανεξέλεγκτη χρήση λιπασμάτων τα οποία και περιέχουν φθαλικούς εστέρες ⁴². Ο DEHP παραμένει ο πλέον επικρατέστερος ρύπος σε όλα τα εξεταζόμενα εδάφη, λύματα και υπόγεια ύδατα, γεγονός το οποίο είναι σύμφωνο με τα αποτελέσματα για τα επιφανειακά ύδατα και την ατμόσφαιρα. Διαθέτει μεγάλου μήκους πλευρική αλυσίδα, η οποία είναι ανθεκτική στους μικροοργανισμούς και είναι δύσκολο να βιοαποικοδομηθεί και να ανοργανοποιηθεί, γεγονός που φαίνεται να είναι ένας από τους λόγους για την υπεροχή αυτής της ρυπογόνου ουσίας.

Κεφάλαιο 2

Ρύποι φθαλικών και φωσφορικών εστέρων που εντοπίζονται στα ύδατα

2.1. Φθαλικός δι(2-αιθυλοεξυλο) εστέρας (DEHP)

Τα τελευταία χρόνια, η παγκόσμια αύξηση της αστικοποίησης και της εκβιομηχάνισης έχει οδηγήσει στην απελευθέρωση ορισμένων πολύπλοκων και τοξικών οργανικών ενώσεων στο περιβάλλον. Η παρουσία ρυπογόνων ουσιών που ονομάζονται αναδύομενοι ρυπαντές (Emerging Contaminants), στην κατηγορία των οποίων ανήκουν και οι φθαλικοί εστέρες έχουν αναφερθεί σε πάρα πολλές ανεπτυγμένες χώρες ⁴³. Ο Φθαλικός δι(2-αιθυλοεξυλο) εστέρας (DEHP) είναι ένας τυπικός φθαλικός εστέρας που χρησιμοποιείται ευρέως στη βιομηχανία ως πλαστικοποιητής για την παραγωγή πολυμερικών προϊόντων (97% DEHP), όπως πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC) καθώς και μη-πολυμερικών προϊόντων, όπως διαλύτες σε κόλλες, μελάνια, καλλυντικά, αρώματα, χρώματα, πρόσθετα σε σπρί μαλλιών και εντομοαπωθητικά καθώς και σε λιπαντικά έλαια. Το DEHP είναι ένα άχρωμο υγρό, σχηματίζει μικκύλια όπως το λάδι, παρουσιάζει τάση ατμών 3.4×10^{-5} στους 20 °C και 4.7×10^{-4} Pa στους 40 °C. Η σταθερά του νόμου του Henry για το DEHP είναι περίπου $4.43 \text{ Pa m}^3/\text{mol}$ στους 25 °C ενώ η διαλυτότητα του στο H₂O κυμαίνεται από 0.6 έως 1300 µg/L (20-25 °C)⁴⁴. Αποτελεί τον κυρίαρχο ρύπο τόσο στα επιφανειακά όσο και στα υπόγεια ύδατα όπως θα φανεί και στις παρακάτω ενότητες και για αυτό γίνεται στο σημείο αυτό, ξεχωριστή αναφορά.

Ο Πίνακας 2.1 δείχνει την παραγωγή ή τη χρήση του DEHP σε όλο τον κόσμο. Η Ε.Ε. αποτελεί τον σημαντικότερο παγκόσμιο παραγωγό (46%) και καταναλωτή (37%) πλαστικοποιητών, ενώ στην Κίνα το DEHP αντιπροσωπεύει το 80% της παραγωγής των φθαλικών εστέρων⁴⁵. Από τις δεκαετίες του '80 έως τις αρχές του 21^{ου} αιώνα, η παγκόσμια παραγωγή φθαλικών ενώσεων, συμπεριλαμβανομένου του DEHP, αυξήθηκε από 2 σε 5.5 εκατομμύρια τόνους ενώ πλέον η παγκόσμια παραγωγή μειώνεται (περίπου στα 2 εκατομμύρια τόνους κάθε χρόνο). Στην Δυτική Ευρώπη, η παραγωγή του DEHP μειώθηκε από 595.000 τόνους στους 221.000 τόνους μεταξύ 1997-2004 ⁴⁶. Η μείωση της παραγωγής σχετίζεται κυρίως με την αυστηρή ρύθμιση κατά της χρήσης του DEHP ως πλαστικοποιητή.

Το DEHP βρέθηκε σε πολλές περιβαλλοντικές μήτρες, όπως επιφανειακά ύδατα, υπόγεια ύδατα, πόσιμα ύδατα, λύματα, στραγγίσματα χώρων υγειονομικής ταφής, ιλύς, έδαφος και ιζήματα. Κατά τη διάρκεια όλου του κύκλου ζωής των προϊόντων που περιέχουν DEHP, το 72% περίπου του DEHP απελευθερώνεται στο έδαφος, το 21% καταλήγει σε νερό και το υπόλοιπο 7% εξατμίζεται στον αέρα ⁴⁷. Οι συγκεντρώσεις του DEHP στα επιφανειακά ύδατα κυμαίνονται από μη ανιχνευμένες έως 97.8 µg/L. Για παράδειγμα, η μέγιστη συγκέντρωση που αναφέρθηκε από τους Yuanetal. στην Ταϊβάν ήταν 18.5 µg/L⁴⁸ ενώ στην Γερμανία η μέγιστη συγκέντρωση DEHP που ανιχνεύθηκε στα επιφανειακά ύδατα ήταν 97.8 µg / L⁴⁹.

Πίνακας 2.1. Παγκόσμια παραγωγή ή/και χρήση φθαλικών εστέρων (PAEs) και DEHP.

Χώρες	Έτος	Παραγωγή ή/και χρήση
Ευρωπαϊκή Ένωση ^{43,50}	-	PAEs:1.000.000 τόνους/χρόνο DEHP: 500.000 τόνους/χρόνο
Καναδάς ⁵¹	1991	DEHP: 10.000 τόνους PVC: 49%

Γερμανία ⁵²	-	PAEs:240.000 τόνους/χρόνο DEHP: 144.000 τόνους/χρόνο
Ιαπωνία ⁴⁹	-	PAEs:340.000 τόνους/χρόνο DEHP: 204.000 τόνους/χρόνο
ΗΠΑ ⁵³	2006	DEHP: 45.000-230.000 τόνους
Κίνα ⁵⁰	2006-2007	DEHP:305.000-340.000 τόνους

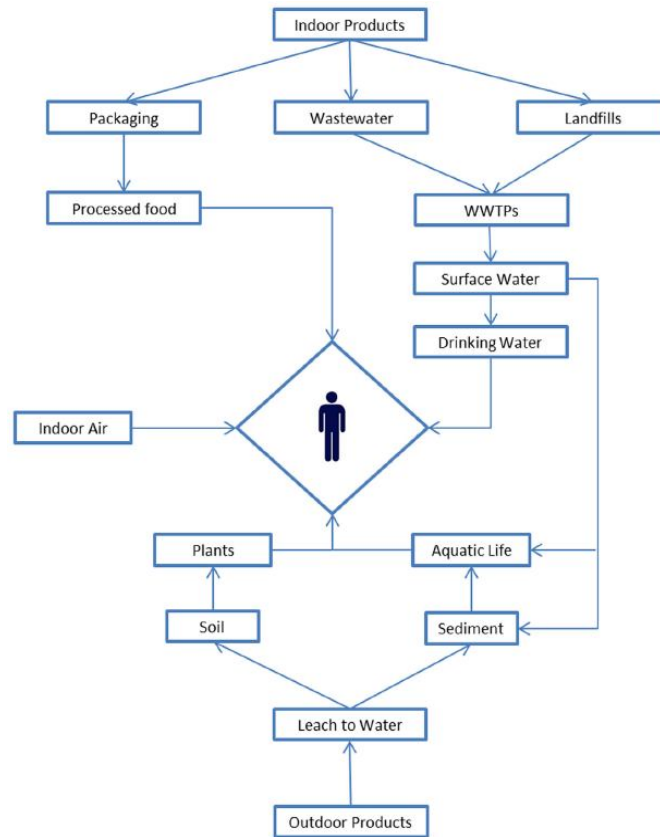
Το DEHP είναι επίσης παρόν σε υπόγεια ύδατα, σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από μη ανιχνευμένα έως 5.661 µg/L με την μέγιστη συγκέντρωση να καταμετράται στην Ισπανία⁵⁴. Αξίζει να σημειωθεί πως η κατανομή της συγκέντρωσης του ρυπογόνου εστέρα στα υπόγεια ύδατα επηρεάζεται άμεσα από την συγκέντρωση του στα επιφανειακά ύδατα⁵⁵. Τα ποσοστά του στο πόσιμο νερό κυμαίνονται από 0.05 µg/L και 0.06 µg/L στην Γερμανία⁵⁶ και στην Πολωνία ανεβαίνουν στα 0.55 µg/L και στα 0.93 µg/L στις ΗΠΑ⁵⁷ και στην Ελλάδα⁵⁸ ενώ η μεγαλύτερη ανιχνεύσιμη ποσότητα DEHP έχει καταγραφεί στην Κίνα⁵⁹ και είναι ίση με 3.47 µg/L.

Πίνακας 2.2. Συγκεντρώσεις DEHP παγκοσμίως στο περιβάλλον.

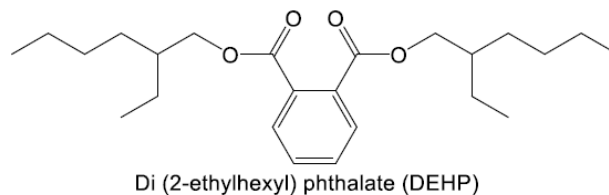
Μήτηρ Ρύπου	Χώρα	Συγκέντρωση DEHP (µg/L)		
		Min	Max	Μέση τιμή
Ποτάμια	B. Ρήνος, Γερμανία ⁴⁹	0.33	97.8	22.7
	ΦιορδRoskilde, Δανία ⁶⁰	0.015	0.025	0.020
	Jinzu, Ιαπωνία ⁶¹	0.013	3.6	1.02
	Ρήνος και Scheldt, Ολλανδία ⁶²	0.123	7.6	0.6
Πόσιμο νερό	Ιαπωνία ⁶³	Δ.Α.	5.22	1.64
	Κίνα ⁵⁹	--	3.47	
	Γερμανία και Πολωνία ⁵⁶	0.05	0.06	-
	Ελλάδα ⁵⁸	0.36	0.93	0.64
Υπόγεια Ύδατα	Ισπανία ⁵⁴		5.661	

Οι πιο διαδεδομένες οδοί έκθεσης του ανθρώπου στον DEHP διασαφηνίζονται στην Εικόνα 2.1. Το πόσιμο νερό αποτελεί σημαντική πηγή ανθρώπινης έκθεσης στον DEHP καθώς έχει εντοπιστεί αρκετές φορές στο πόσιμο νερό που καταναλώνεται συνεχώς στην καθημερινή ζωή⁵⁹. Τα τρόφιμα και οι συσκευασίες είναι επίσης σημαντικός τρόπος έκθεσης του ανθρώπου, δεδομένου ότι ο DEHP μπορεί να μεταφερθεί μέσω των πλαστικών συσκευασιών που τον περιέχουν σε λιπαρά τρόφιμα (συσκευασμένο κρέας). Εκτός του νερού και των συσκευασμένων τροφίμων μεταφέρεται και μέσω των επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων και της λυματολάσπης στην τροφική αλυσίδα. Σε μια αναφορά τους, οι Nakayimaetal.⁵² εκτιμούν ότι περίπου 25 µg DEHP εισάγονται στο ανθρώπινο σώμα κάθε μέρα μόνο από τα τρόφιμα, ενώ

σε γάλα και τυρί παραγωγής της Ευρώπης η συγκέντρωση του DEHP έφτασε τα 12μg/L και 2000μg/L, αντίστοιχα.



Εικόνα 2.1. Σχηματικό διάγραμμα απεικόνισης των οδών έκθεσης του ανθρώπου στο ρυπογόνο εστέρα DEHP⁶⁴.



Εικόνα 2.2.Χημική δομή του φθαλικού εστέρα DEHP.

Το DEHP κατατάσσεται ως ρύπος προτεραιότητας από διάφορους οργανισμούς προστασίας του περιβάλλοντος (USEPA, Environmental Canada, EU, China National Environmental Monitoring (CNEM)). Η αποδεκτή έκθεση των ενηλίκων σε DEHP στην καθημερινή ζωή εκτιμάται ότι είναι 0.71 mg/kg/d⁶⁵ και στον Πίνακα 2.3 παρουσιάζονται οι κατευθυντήριες γραμμές ορισμένων χωρών. Η ΕΕ περιόρισε τη χρήση των φθαλικών ενώσεων, συμπεριλαμβανομένου του DEHP, σε ιατροτεχνολογικά προϊόντα και εγχώρια προϊόντα για χρήση σε εσωτερικούς χώρους. Στις ΗΠΑ, η Υπηρεσία Τροφίμων και Φαρμάκων των ΗΠΑ έχει εκδώσει μια αξιολόγηση ασφάλειας καλώντας τους παρόχους υγειονομικής περιθάλψης να χρησιμοποιούν εναλλακτικές λύσεις για συσκευές που περιέχουν DEHP για

ορισμένες κατηγορίες ευάλωτων ασθενών. Επιπλέον, η USOSHA (Υπηρεσία Ασφάλειας και Υγείας στην Εργασία των ΗΠΑ) περιορίζει τη μέση συγκέντρωση της DEHP στο χώρο εργασίας σε 5 mg/m³ αέρα για 8 ώρες και 10 mg/m³ για τη βραχεία έκθεση (περίπου 15 λεπτά)⁶⁶.

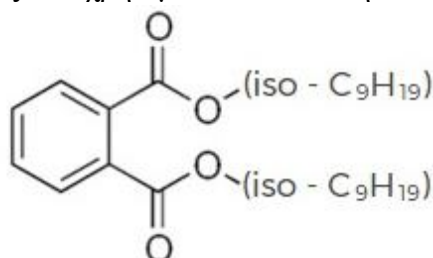
Το DEHP που χρησιμοποιείται σε δοχεία τροφίμων και σε υλικά συσκευασίας πρέπει να συμμορφώνεται με το όριο ειδικής μετανάστευσης ή τα ανώτατα όρια υπολειμμάτων (1.5 mg/kg) και τις απαιτήσεις περιορισμού (χρησιμοποιείται αποκλειστικά για μη λιπαρά τρόφιμα και απαγορεύεται για βρέφη και παιδικές τροφές)⁶⁷. Σε όλες τις περιπτώσεις, οι μονάδες επεξεργασίας ύδατος θα πρέπει να προσαρμοστούν ώστε να απομακρύνουν αποτελεσματικά το DEHP ώστε να πληρούν τους τυποποιημένους κανονισμούς. Για τα λύματα που περιέχουν υψηλή συγκέντρωση DEHP, πρέπει να εφαρμοστεί μια περιοριστική προϋπόθεση. Για παράδειγμα, η επεξεργασία στην πηγή μπορεί να εφαρμοστεί πριν από την εκροή των αποβλήτων στα αστικά δίκτυα αποχέτευσης.

Πίνακας 2.3. Περιβαλλοντικοί περιορισμοί για το DEHP⁶⁴.

	Χώρα				WHO
	ΗΠΑ	Καναδάς	Κίνα	ΕΕ	
Επιφανειακά Υδατα	-	16.0 μg/L	-	1.3 μg/L	8.0 μg/L
Πόσιμο Νερό	6.0 μg/L	-	8.0 μg/L		8.0 μg/L
Επιτρεπόμενη Δόση για Ενήλικες	208.0 μg/kg/d	-	-	5 μg/kg/d	-

2.2. Διςοεννυλοφθαλικός εστέρας (DINP)

Είναι ένας υψηλού μοριακού βάρους φθαλικός εστέρας που παράγεται με εστεροποίηση φθαλικού ανυδρίτη σε κλειστό σύστημα. Είναι σχεδόν άχρωμο και άοσμο ελαιώδες υγρό. Είναι ελάχιστα διαλυτός στο νερό, αλλά διαλύεται σε αλκοόλες, στο εξάνιο κλπ., ενώ είναι αναμειξιμος και συμβατός με όλους τους μονομερείς πλαστικοποιητές που χρησιμοποιούνται στην σύνθεση PVC.



Εικόνα 2.3. Χημική δομή του φθαλικού εστέρα DINP.

- Προσφέρει ευελιξία και αντοχή στα προϊόντα βινυλίου.
- Καλή απόδοση σε χαμηλές και υψηλές θερμοκρασίες.
- Λιγότερο πτητικός από το DEHP.
- Χρησιμοποιείται εκτενώς σε εσωτερικές και εξωτερικές εφαρμογές. Όντας λιγότερο πτητικός, διαπιστώνεται ότι είναι αποτελεσματικός στις εφαρμογές όπου

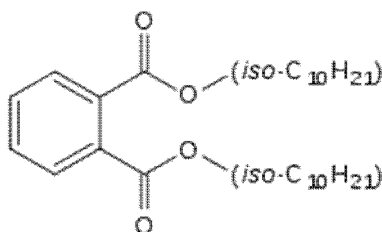
τα προϊόντα εκτίθενται σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες και χρειάζονται περισσότερη αντίσταση στην υποβάθμιση.

- Το DINP συνδυάζεται με σκόνη PVC από τους κατασκευαστές δαπέδων για την παραγωγή μαλακών και εύκαμπτων τελικών προϊόντων.
- Το DINP βοηθά τα προϊόντα βινυλίου να αντέχουν σε πολλές καιρικές συνθήκες, τις καθιστά ανθεκτικές στο νερό και τους εξασφαλίζει υψηλή θερμομόνωση και ανθεκτικότητα.

Σημείο Βρασμού	-43°C (-45°F; 230 K)
Σημείο Τήξης	244-252°C at 0.7 kPa
Σημείο Ανάφλεξης	221°C (c.c.)

2.3. Διισοδεκυλοφθαλικός εστέρας (DIDP)

Πρόκειται για υψηλού μοριακού βάρους ορθο-φθαλικό εστέρα, αποτελεί μείγμα ενώσεων που προέρχονται από την εστεροποίηση του φθαλικού οξέος και των ισομερών δεκυλικών αλκοολών. Είναι ένα διαυγές, άχρωμο και άοσμο υγρό. Είναι διαλυτό στους περισσότερους οργανικούς διαλύτες αλλά αδιάλυτο στο νερό.



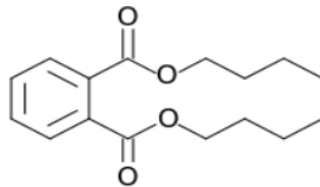
Εικόνα 2.4. Χημική δομή του φθαλικού εστέρα DIDP.

- Αυξάνει την ευκαμψία της πλαστικής επικάλυψης.
- Είναι λιγότερο πτητικός, άρα λιγότερο εκλυόμενο στο νερό σε σχέση με το DINP.
- Η καλή θερμική σταθερότητα και η ηλεκτρική μόνωση τον καθιστούν μια προτιμώμενη επιλογή για θερμικά ανθεκτικά ηλεκτρικά καλώδια, εσωτερικούς χώρους αυτοκινήτων και δάπεδα PVC.
- Η διακλαδισμένη δομή της αλκυλικής αλυσίδας του DIDP καθιστά ευαίσθητη στην οξείδωση σε υψηλότερες θερμοκρασίες η οποία μπορεί να οδηγήσει σε αποικοδόμηση του PVC.
- Έχει χαμηλότερη απόδοση πλαστικοποίησης από την DOP και πρέπει να χρησιμοποιηθεί σε υψηλότερες συγκεντρώσεις για να δώσει ιδανική πλαστικοποιητική επίδραση.

Σημείο Βρασμού	250–257°C at 0.5 kPa
Σημείο Τήξης	-50°C

2.4. Φθαλικός διβουτυλεστέρας (DBP)

Ο φθαλικός διβουτυλεστέρας παράγεται από n-βουτανόλη και ισοβουτανόλη, αντίστοιχα, τα οποία είναι τα συν-προϊόντα όταν παρασκευάζεται η 2-αιθυλεξάνη. Είναι άχρωμο έως αχνό κίτρινο στην εμφάνιση.



Εικόνα 2.4. Χημική δομή του φθαλικού εστέρα DBP.

- Το χαμηλό μοριακό βάρος του, τον καθιστά πολύ πτητικό για τις περισσότερες εφαρμογές.
- Το DBP τυπικά χρησιμοποιείται σε μείγματα με άλλους πλαστικοποιητές ως ενισχυτής διαλυτότητας σε εύκαμπτες ενώσεις PVC που έχουν χαμηλή απαίτηση θερμοκρασίας επεξεργασίας.

Σημείο Βρασμού	340°C (644°F; 613 K)
Σημείο Τήξης	-35°C (-31°F; 238 K)
Σημείο Ανάφλεξης	157 °C (closedcup)

2.5. Ρύποι φθαλικών και φωσφορικών εστέρων στα αστικά λύματα

Οι φθαλικοί και φωσφορικοί εστέρες έχουν χρησιμοποιηθεί εδώ και δεκαετίες, οπότε η εμφάνισή τους στο περιβάλλον δεν αποτελεί ένα νέο ζήτημα. Από τη δεκαετία του 1980, βρίσκουμε αναφορές σχετικά με την ανίχνευσή τους στα επιφανειακά ύδατα⁶⁸, στα υπόγεια ύδατα που επηρεάζονται από τα λύματα⁶⁹ και στο πόσιμο νερό⁷⁰. Εντούτοις, μόλις τα τελευταία χρόνια ξεκίνησε η λεπτομερής έρευνα σχετικά με την εμφάνιση των ενώσεων αυτών και της περιβαλλοντικής τους μοίρας. Ο αριθμός των μελετών που ασχολούνται με τον προσδιορισμό των εστέρων στα αστικά λύματα και στους σταθμούς επεξεργασίας αστικών λυμάτων (WWTP) ήταν σχετικά περιορισμένος (Πίνακας 2.4.). Οι Meyer και Bester⁷¹ διεξήγαγαν έρευνα σε επτά φωσφορικούς εστέρες σε δύο WWTP από τη Γερμανία που αφορούσαν το δευτεροβάθμιο και τριτοβάθμιο στάδιο καθαρισμού λυμάτων. Επιφανειακές συγκεντρώσεις γύρω ή πάνω από 0.1 μg/L βρέθηκαν για έξι από τους εστέρες, με το TBEP να δείχνει τα υψηλότερα επίπεδα (Πίνακας 2.5).

Πίνακας 2.4. Μελέτες που πραγματοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό φθαλικών και φωσφορικών ενώσεων σε σταθμούς επεξεργασίας αστικών λυμάτων.

Ενώσεις που	Τύπος Μήτρας	Χώρα
-------------	--------------	------

εντοπίστηκαν		
TCEP, TCPP	Εισροές, εκροές και ιλύς από 2 WWTP	Γερμανία, 2002 ⁷²
TCEP, TCPP	Εισροές, εκροές από 8 WWTP	Ευρωπαϊκές Χώρες, 2003 ⁷³
TBEP, TPrP, TnBP, TCPP, TCEP, TDCP, TPhP, TMP, TEHP, DOPP	Εισροές, εκροές και ιλύς από 11 WWTP	Σουηδία, 2004 ⁷⁴
DEHP, DBEP, MEHP, DiBP	Εισροές, εκροές από 1 WWTP	Γερμανία, 2004 ⁷⁵
TBP, TCEP, TCPP, TBEP	Εκροές από 16 WWTP	Αυστρία, 2005 ⁷⁶

Σε μια μελέτη που διεξήχθη στην Σουηδία, 12 ενώσεις-αναλυτές παρακολουθήθηκαν σε 11 σταθμούς λυμάτων ⁷⁴, χρησιμοποιώντας ένα σύνθετο ολοκληρωμένο δείγμα, που αντιπροσωπεύει τον μέσο όρο μιας εβδομάδας. Οι συγκεντρώσεις εισροής TBEP ήταν περίπου μία τάξη μεγέθους υψηλότερες (μέχρι 35μg/L) από ό,τι στην παραπάνω γερμανική μελέτη των Meyer και Bester. Η απόρριψη του TCPP σε ενεργοποιημένη ιλύ έχει αποδειχθεί ότι είναι η κύρια διαδικασία απομάκρυνσης στους σταθμούς αστικών λυμάτων, με αποτέλεσμα τις μέσες συγκεντρώσεις 5μg/g στην ιλύ. Δυστυχώς, λόγω της μεγάλης διαφοράς των χρόνων κατακράτησης του νερού και της λάσπης σε μια μονάδα επεξεργασίας λυμάτων, τα δεδομένα δεν ήταν επαρκή για να επιτρέψουν την ισορροπία μάζας. Μια πρόσφατη μελέτη που διερευνά εστέρες από 16 διαφορετικούς σταθμούς επεξεργασίας λυμάτων στην Αυστρία, επιβεβαίωσε πως ο TCPP ήταν ο κυρίαρχος φωσφορικός εστέρας. Τέλος, σε μια έρευνα που πήρε δείγματα από WWTP διάφορων Ευρωπαϊκών Χωρών επιβεβαίωσε ότι τα TCEP και TCPP ανιχνεύονται σχεδόν σε όλες τις εκροές των σταθμών συνήθως σε συγκεντρώσεις μερικών εκατοντάδων μg/L. Σήμερα, το TCPP είναι πιο εμφανές στα λύματα από το TCEP αντανακλώντας τη σταδιακή κατάργηση του τελευταίου ⁷³.

Πίνακας 2.5. Μέσες συγκεντρώσεις (ng/L) φωσφορικών εστέρων στις εισροές (In) και εκροές (Out) καθώς και η μέση απόρριψη αυτών (Elimination) σε 2 σταθμούς επεξεργασίας λυμάτων στην Γερμανία ⁷¹.

	WWTP A WWTP B					
	In	Out	Elim. %	In	Out	Elim. %
TiBP	1300	160	86	840	78	86
TCEP	290	350	0	180	370	0
TCPP	2000	3000	0	650	820	0
TDCP	100	130	0	110	150	0
TBEP	3700	440	88	4000	400	89
TPrP	130	70	57	81	20	75

Από μια σειρά 29 ρυπαντών εστέρων, το TCPP ήταν μεταξύ των 10 στοιχείων χωρίς σημαντική εξάλειψη στους WWTP, ενώ το TCEP παρουσίασε ελαφρά απομάκρυνση (μόνο 20%). Η απομάκρυνση ενός ίχνους ρύπων από τα αστικά λύματα παρέχει μια καλή εκτίμηση της περιβαλλοντικής συμπεριφοράς του, διότι παρόμοιες διεργασίες

όπως βιοδιάσπαση και προσρόφηση επηρεάζουν τη συγκέντρωσή του στη διαλυμένη φάση⁷³. Δεδομένα σχετικά με την εμφάνιση διεστέρων και μονοεστέρων στα αστικά λύματα δεν υπάρχουν, ενώ τα εμπορικά διαθέσιμα πρότυπα υπάρχουν για ελάχιστους εστέρες. Ωστόσο, τα δείγματα που αναλύθηκαν μέχρι τώρα δείχνουν ότι το DEHP εμφανίζεται σε υψηλότερη συγκέντρωση συγκριτικά με οποιονδήποτε άλλο εστέρα στα λύματα εισόδου της μονάδας WWTP και εξακολουθεί να υπάρχει στη χαμηλή περιοχή $\mu\text{g/L}$ στα λύματα εξόδου της μονάδας.

Σε μια ακόμη έρευνα που πραγματοποιήθηκε πιο πρόσφατα, λήφθηκαν δείγματα από δεκαπέντε μονάδες επεξεργασίας λυμάτων διαφορετικών δυνατοτήτων επεξεργασίας και εφαρμόστηκαν διαφορετικές τεχνολογίες επεξεργασίας (φίλτρα αναρρόφησης, ενεργοποιημένη ιλύς). Όλες οι εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων που διερευνήθηκαν απομακρύνουν τον άνθρακα και τον φώσφορο και είναι μονάδες καθαρισμού λυμάτων. Με εξαίρεση ένα εργοστάσιο, όλες οι μονάδες επεξεργασίας λυμάτων που έχουν υποβληθεί σε δειγματοληψία αφαιρούν επίσης το άζωτο εφαρμόζοντας διαδικασίες νιτροποίησης-απονιτροποίησης⁷⁷.

Η συχνότητα ανίχνευσης καθώς και μια περίληψη των μετρούμενων συγκεντρώσεων των έξι αναλυθέντων φθαλικών εστέρων στα μη επεξεργασμένα και επεξεργασμένα λύματα σε 15 WWTP παρέχονται στον Πίνακα 2.6. και 2.7. Στις εισροές βρέθηκαν τα DEP, BBP και DEHP ενώ οι συχνότητες ανίχνευσης των DMP, DBP και DOP ανήλθαν σε 87%, 53% και 80% αντίστοιχα. Στις εκροές, μόνο τα BBP και DEHP ανιχνεύθηκαν σε όλα τα δείγματα, ενώ οι συχνότητες ανίχνευσης για τα DMP, DEP, DBP και DOP ανήλθαν σε 60%, 80%, 53% και 7% αντίστοιχα. Εκτός από το DOP, οι συχνότητες ανίχνευσης στις εισροές και τις εκροές είναι συγκρίσιμες, αλλά οι συγκεντρώσεις που μετρούνται στην εισροή είναι σημαντικά υψηλότερες από εκείνες των αποβλήτων που εκρέουν, επισημαίνοντας την ικανότητα πλέον της απομάκρυνσης των δημοτικών αποβλήτων για φθαλικές ενώσεις.

Πίνακας 2.6. Εμφάνιση φθαλικών ενώσεων στα ακατέργαστα απόβλητα.

Ουσία	Ακατέργαστα απόβλητα			
	LOQ(μgL^{-1})	LOD (μgL^{-1})	Συχνότητα Ανίχνευσης	Μέση τιμή (min-max) (ngL^{-1})
DMP	0.26-1.5	0.073-0.74	87	0.95 (n.d.-2.4)
DEP	0.41-0.75	0.12-0.21	100	4.1 (0.77- 9.2)
DBP	0.29-14	0.083-6.8	53	2.2 (n.d.-8.7)
BBP	0.25-1	0.066-0.28	100	0.95 (0.31-3.2)
DEHP	0.23-0.28	0.061-0.075	100	18 (3.4-34)
DOP	0.48-0.95	0.13-0.26	80	0.49 (n.d.-1.1)

LOQ: Όριο Ποσοτικοποίησης, **LOD:** Όριο Ανίχνευσης, **n.d. :** δεν ανιχνεύθηκε

Όπως ήδη αναφέρθηκε, οι συγκεντρώσεις των διαφόρων φθαλικών ενώσεων ποικίλουν έντονα από την εισροή στην εκροή. Το DEHP αποτελεί και εδώ την ένωση που εντοπίζεται με διαφορά σε μεγαλύτερη αφθονία κατά την εισροή (3.4-34 ngL⁻¹), ακολουθούμενη από το DE (0.77-9.2 ngL⁻¹) και DBP (~ 8.7 ngL⁻¹). Οι υπόλοιπες φθαλικές ενώσεις BBP, DMP και DOP ήταν μικρής σημασίας με συγκεντρώσεις γύρω ή κάτω από το 1 ngL⁻¹. Κατά την εκροή, παρατηρήθηκαν κυρίως χαμηλότερες συγκεντρώσεις από ό,τι στην εισροή, αλλά η κατανομή λίγο πολύ παρέμεινε αμετάβλητη. Το DEHP ήταν η πλέον άφθονη ένωση με συγκεντρώσεις που κυμαίνονταν μεταξύ 0.083-6.6ngL⁻¹ ακολουθούμενη από το DBP με ~2.6ngL⁻¹ και το BBP με 0.088-1.4ngL⁻¹ ενώ το DMP βρέθηκε σε ελάχιστη συγκέντρωση ~ 0.19 ngL⁻¹ και το DOP ανιχνεύθηκε μόνο σε ένα από τα αναλυθέντα δείγματα εκροής. Συγκρίσιμες κατανομές και συγκρίσιμες συγκεντρώσεις σε λύματα εισροής και εκροής αναφέρθηκαν από τους Gasperietal. (2008)⁷⁸ και Dargnatetal. (2009)⁷⁹.

Πίνακας 2.7. Εμφάνιση φθαλικών ενώσεων στα επεξεργασμένα απόβλητα.

Ουσία	Επεξεργασμένα απόβλητα			
	LOQ(μgL ⁻¹)	LOD (μgL ⁻¹)	Συχνότητα Ανίχνευσης	Μέση τιμή (min-max) (ngL ⁻¹)
DMP	0.14-0.81	0.04-4	60	0.062 (n.d.-0.19)
DEP	0.23-0.4	0.065-0.11	80	0.20 (n.d.-1.1)
DBP	0.15-9.6	0.044-4.8	53	0.54 (n.d.-2.4)
BBP	0.13-0.56	0.033-0.15	100	0.36 (0.088-1.4)
DEHP	0.12-0.26	0.032-0.07	100	1.6 (0.083-6.6)
DOP	0.24-0.51	0.067-0.14	7	0.017 (n.d.-0.26)

LOQ: Όριο Ποσοτικοποίησης, **LOD:** Όριο Ανίχνευσης, **n.d. :** δεν ανιχνεύθηκε

Στον Πίνακα 2.8 εμφανίζονται κάποια από τα χαρακτηριστικά των 6 φθαλικών εστέρων όπως προκύπτουν στην βιβλιογραφία.

Πίνακας 2.8. Τυπικά χαρακτηριστικά φθαλικών εστέρων.

Ουσία	CAS	Μοριακό Βάρος	S _w (mgL ⁻¹)	logK _{ow} (-)	logK _{oc} (Lkg ⁻¹)
DMP	131-11-3	194.19	4000	1.60	1.569
DEP	84-66-2	222.24	1080	2.42	2.101
DBP	84-74-2	278.34	10	4.57	3.802
BBP	85-68-7	312.37	2.8	4.84	4.021
DEHP	117-81-7	390.57	0.003	7.5	5.217
DOP	117-84-0	390.57	0.022	8.10	5.291

S_w = Διαλυτότητα στο H₂O, K_{ow} = Συντελεστής κατανομής οκτανόλης-H₂O, K_{oc} = Συντελεστής κατανομής οργανικού άνθρακα-H₂O

2.6. Ρύποι φθαλικών εστέρων στα επιφανειακά ύδατα

Οι εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων θεωρούνται η κύρια πηγή των φθαλικών και φωσφορικών εστέρων στα επιφανειακά ύδατα. Στις αγροτικές περιοχές, οι τάφροι έχουν μολυνθεί από το TCpP λόγω της έκπλυσης από μεγάλες ποσότητες πλαστικών

μεμβρανών που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή των θερμοκηπίων⁸⁰. Ως εκ τούτου, τα τριτοταγή οργανικά φωσφορικά είναι πανταχού παρόντες ρύποι στο υδατικό περιβάλλον. Ο Πίνακας 2.10 καταρτίζει τις πιο σχετικές μελέτες που αφορούν τους φωσφορικούς εστέρες στα επιφανειακά ύδατα, το πόσιμο νερό και τα υπόγεια ύδατα. Ωστόσο, οι ενώσεις που βρέθηκαν και τα επίπεδα που ανιχνεύθηκαν σε ορισμένες θέσεις σε ποτάμια και λίμνες εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από την τοπική κατάσταση των εκπομπών και της αραίωσης. Οι τυπικές συγκεντρώσεις στα επιφανειακά ύδατα δεν μπορούν επομένως να δοθούν και οι εστέρες που συναντώνται σε μια συγκεκριμένη τοποθεσία μπορεί να διαφέρουν. Ωστόσο, ορισμένα αλειφατικά και μερικά χλωριωμένα τριμερή φαίνεται να είναι πανταχού παρόντα.

Πίνακας 2.10. Μελέτες σχετικά με την εμφάνιση φωσφορικών εστέρων στα επιφανειακά και υπόγεια ύδατα.

Εστέρες που μελετήθηκαν	Τύπος Μήτρας	Περιοχή	Έτος
Επιφανειακά ύδατα			
TEP, TnBP, TCEP, TCPP, TDCP, TPhP, TBEP, TEHP, TCrP	Διάφορα Ποτάμια, OsakaBay	Ιαπωνία ⁶⁹	1976–1990
TnBP, TPhP, TBEP	Ποτάμια Elbe και Weser	Γερμανία ⁸¹	1985
TCEP, TCPP	Ποταμός Ρήνος	Γερμανία ⁸²	1995
TEP, TnBP, TCEP, TCPP, TDCP, TPhP, TBEP, TEHP, TCrP	Νερό και σωματίδια στη θέση αποβλήτων	Ιαπωνία ⁸³	1997
TnBP, TCEP, TBEP	6 Ποτάμια	Γερμανία ⁸⁴	2000
TiBP, TnBP, TCEP, TCPP, TDCP, TPhP, TBEP	Ποταμός Ruhr	Γερμανία ⁷¹	2002
Υπόγεια Ύδατα, Πόσιμο Νερό			
TCEP	Ποταμός Ρήνος	Γερμανία ⁸²	1995
TEP, TnBP, TPhP, TCEP, TCPP, TDCP, TBEP	Χώρος Υγειονομικής Ταφής	Σουηδία ⁸⁵	1998
TnBP, TCEP, TBEP	Ποταμός Oder	Γερμανία ⁸⁴	-
TiBP, TnBP, TCEP, TCPP, TDCP, TBEP,	Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας Πόσιμου Νερού	Γερμανία ⁸⁶	-
TCEP, TnBP, TDCP, TPhP	Πόσιμα ύδατα	ΗΠΑ ⁸⁷	2001

Η νομοθεσία που έχει θεσπιστεί από την Οδηγία 2013/39 της Ευρωπαϊκής Ένωσης αναφέρει μόνο τον DEHP στην λίστα των ενώσεων προτεραιότητας. Η Οδηγία αυτή αποτελεί συνέχεια της Οδηγίας 2008/105/EC (EQSD), γνωστή ως Οδηγία Ενώσεων Προτεραιότητας, που θέτει περιβαλλοντικά πρότυπα (EQS) για τις ουσίες στα επιφανειακά νερά (λιμναία, ποτάμια, μεταβατικά και παράκτια). Το ετήσιο αποδεκτό όριο για τον DEHP είναι 1,3 µg/L για εσωτερικά επιφανειακά και άλλα επιφανειακά ύδατα.

Κεφάλαιο 3

Τεχνικές προσδιορισμού των πλαστικοποιητών (PEs) στα ύδατα

Παρά το γεγονός ότι παράγονται μόνο λίγες φθαλικές ενώσεις σε βιομηχανική κλίμακα, η ετήσια παραγωγή αυτών, εκτιμήθηκε από την Παγκόσμια Οργάνωση Υγείας (WHO) και φτάνει στα 8 εκατομμύρια τόνους⁸⁸. Ένας από τους κυρίαρχους φθαλικούς εστέρες που εντοπίζονται είναι ο DEHP, ο οποίος αποτελεί περίπου το 50% της παγκόσμιας παραγωγής φθαλικών εστέρων. Λόγω της εκτεταμένης εφαρμογής τους οι φθαλικές ενώσεις έχουν γίνει πανταχού παρούσες στο περιβάλλον, με το DEHP να εκτιμάται ότι απελευθερώνεται στο περιβάλλον περίπου το 1.8% της ετήσιας παραγωγής του⁸⁹. Επιπλέον, οι φθαλικές ενώσεις είναι σταθερές στη μορφή διαλύματος και είναι σε θέση να αντιστέκονται στις υψηλές θερμοκρασίες, διασπώνται υπό την έκθεση στο ηλιακό φως και μεταβολίζονται εύκολα υπό αερόβια μικροβιακή δραστηριότητα.

Κατά την διάρκεια ανάλυσης των φθαλικών εστέρων πρέπει να δοθεί ιδιαίτερη προσοχή στις πηγές ρύπανσης, ενώ τα δείγματα πρέπει να ομογενοποιηθούν πριν από τη δειγματοληψία και την εκχύλιση. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με διάφορους τρόπους όπως ανακίνηση, ανάδευση ή ανάμιξη. Ωστόσο, πολλά από τα εργαστήρια που πραγματοποιούν αναλύσεις υγρών δειγμάτων, παρόλο που προϋποθέτουν την ομοιογένεια αυτών των δειγμάτων, δεν προβλέπουν καμία επεξεργασία για την ομογενοποίησή τους.

Οι συνηθέστερα χρησιμοποιούμενες τεχνικές, στις οποίες γίνεται εκτενής αναφορά παρακάτω, για την ανάλυση των φθαλικών ενώσεων σε δείγματα νερού συνίστανται: στην αέρια χρωματογραφία (GC) συζευγμένη με δέσμευση ηλεκτρονίων (EC), ιονισμού με φλόγα (FI), ανίχνευση φασματομετρίας μάζας (MS) καθώς και η υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC) σε συνδυασμό με υπεριώδη ακτινοβολία (UV) και MS ανίχνευση. Ωστόσο, λόγω των πολύ χαμηλών επιπέδων συγκέντρωσης των PE σε περιβαλλοντικά δείγματα ύδατος και λόγω της πολυπλοκότητας των διαφόρων μητρών, η άμεση χρήση χρωματογραφικών μεθόδων περιορίζεται από την ευαισθησία και την εκλεκτικότητα τους. Αυτός είναι ο λόγος για τον οποίο είναι απαραίτητο ένα στάδιο προετοιμασίας του δείγματος πριν από αυτές τις αναλυτικές μεθόδους. Οι τεχνικές που χρησιμοποιούνται ευρέως για τον προσδιορισμό των PEs είναι η εκχύλιση υγρού-υγρού και η εκχύλιση σε στερεή φάση, ενώ για να ξεπεραστούν κάποια από τα μειονεκτήματα των τεχνικών αυτών αναπτύχθηκαν τα τελευταία χρόνια τεχνικές μικροσκοπικής προετοιμασίας δειγμάτων και εφαρμόστηκαν για την παρακολούθηση των PE συμπεριλαμβανομένης της **μικροεκχύλισης διασποράς υγρού-υγρού**.

3.1. Τεχνικές Εκχύλισης

Οι φθαλικές ενώσεις εκχυλίζονται από μη λιπαρά υγρά δείγματα με μη πολικούς οργανικούς διαλύτες και συχνά μετρώνται χωρίς επιπλέον καθαρισμό. Αυτό ισχύει ιδιαίτερα για τα δείγματα νερού, για τα οποία τα περισσότερα εργαστήρια εφαρμόζουν διαδικασίες εκχύλισης υγρού-υγρού (Liquid-Liquid, L/L, **LLE**) για την απομόνωση φθαλικών ενώσεων από τη μήτρα. Οι διαλύτες που χρησιμοποιούνται είναι χλωροφόρμιο, n-εξάνιο, n-επτάνιο ή ισοοκτάνιο. Η εκχύλιση στερεάς φάσης (**SPE**) είναι επίσης δυνατή για την απομόνωση των φθαλικών ουσιών από την μήτρα.

Τα τελευταία χρόνια, η έρευνα έχει προσανατολιστεί προς την ανάπτυξη αποτελεσματικών, οικονομικών και μικροσκοπικών μεθόδων παρασκευής δειγμάτων. Ως αποτέλεσμα, έχουν αναπτυχθεί οι μέθοδοι μικροεκχύλισης στερεάς φάσης (**SPME**) και μικροεκχύλισης υγρής φάσης (**LPME**). Η SPME βασίζεται στην ισορροπία της συγκέντρωσης των αναλυτών μεταξύ της μήτρας δείγματος και μιας ίνας. Ένας μεγάλος αριθμός τύπων ινών έχει εξεταστεί προηγουμένως σε τεχνικές SPME για να μεγιστοποιηθούν οι πιθανές εφαρμογές της τεχνικής αυτής όπως για παράδειγμα πολυακρυλικές ίνες και ίνες από πολυμεθυλοσιλοξάνη (PDMS). Ο τύπος των ινών που θα χρησιμοποιηθεί εξαρτάται από τις προς εκχύλιση ενώσεις. Σε δείγματα νερού εντοπίστηκαν με την σύζευξη SPME και HPLC, συγκεντρώσεις της φθαλικής ένωσης DEP και ενώ δοκιμάστηκαν διάφοροι τύποι ινών, η ίνα των 65μm από PDMS-DVB αποδείχθηκε η καλύτερη για πιο αποτελεσματική εκχύλιση⁹⁰. Οι μεταβλητές που επηρεάζουν τη διαδικασία απορρόφησης SPME βελτιστοποιήθηκαν και η μέθοδος εφαρμόστηκε για την ανάλυση δειγμάτων από ποτάμια, αλιευτικούς λιμένες και βιομηχανικά ύδατα.

Έξι από τους πιο συνηθισμένους πλαστικοποιητές (DMP, DEP, DnBP, BBP, DEHP και DEHA) προσδιορίστηκαν με την SPMEακολουθούμενη από Αέρια Χρωματογραφία-Φασματομετρία Μάζας (**GC-MS**), στην οποία θα αναφερθούμε

αναλυτικότερα παρακάτω ⁹¹. Χαμηλά όρια ανίχνευσης (LOD) μεταξύ 3 και 30 ngL⁻¹ καθώς και ακρίβεια μεταξύ 13 και 18% αποτελούν επιπλέον αναλυτικά χαρακτηριστικά της μεθόδου, ενώ η παρούσα μέθοδος θα μπορούσε να ανιχνεύσει ακόμη χαμηλότερα LOD στα επιφανειακά ύδατα.

Πίνακας 3.1. Διαδικασίες SPME που χρησιμοποιήθηκαν για την ανάλυση φθαλικών εστέρων σε υδατικά δείγματα.

Αναλύτης	Μήτρα	Χρόνος Εκχύλισης (min)	Τεχνική Διαχωρισμού	LOD (ngL ⁻¹)
DEP ⁹²	Φρέσκα ύδατα	15	HPLC	1
DMP, DEP, DnBP, BBP, DEHP, DEHA ⁹¹	Νερό βρύσης και εμφιαλωμένο μεταλλικό νερό	30	GC-MS	0.1–10
n-butylphthalate ⁹³	Απόβλητα ύδατα	20	LC	-
DEP, DPP, DBP, DHP, DEHP, DOP ⁹⁴	Απόβλητα ύδατα	-	Micro-LC	0.09-018
DMP, DEP, DnBP, BBP, DEHP, DnOP ⁹⁵	Νερό	20	GC-MS	-
DnBP, DiBP, BBP, DEHP ⁹⁶	Εμφιαλωμένο μεταλλικό νερό	75	GC-FID	0.17-0.4

Η LPME αναπτύχθηκε ως μια διαδικασία προεπεξεργασίας των δειγμάτων κάνοντας ελάχιστη χρήση διαλυτών. Αποτελεί μια πολύ φθηνή εναλλακτική και δεδομένου ότι χρησιμοποιεί πολύ μικρές ποσότητες διαλυτών υπάρχει ελάχιστη έκθεση σε τοξικό περιβάλλον. Παρόλα αυτά, η μέθοδος παρουσιάζει ορισμένα μειονεκτήματα όπως ο σχηματισμός φυσαλίδων αέρα ως αποτέλεσμα της γρήγορης ανάδευσης που πραγματοποιείται, η εκχύλιση είναι χρονοβόρα και η ισορροπία δεν μπορεί να επιτευχθεί μετά από μεγάλο χρονικό διάστημα στις περισσότερες περιπτώσεις. Οι αναλύτες εκχυλίζονται από ένα υδατικό διάλυμα (δότη) σε έναν οργανικό διαλύτη (δέκτη). Ο διαλύτης μπορεί να είναι μια μικροσταγόνα ή μπορεί να υπάρχει στους πόρους μιας υδρόφοβης μεμβράνης ή να διαχωρίζεται από τη φάση του δότη μέσω διεπιφανειακής μεμβράνης. Τρεις πλαστικοποιητές (DMP, DEP, DnBP) σε δείγματα νερού εξήχθησαν με την μέθοδο LPME και προσδιορίστηκαν μέσω αέριας χρωματογραφίας (GC)⁹⁰. Νερό βρύσης, εμφιαλωμένο μεταλλικό και φυσικό νερό αναλύθηκαν χρησιμοποιώντας την προτεινόμενη μέθοδο ως πραγματικά δείγματα. Η καλή επαναληψιμότητα, η αναπαραγωγιμότητα, η γραμμικότητα και η απουσία επιδράσεων της μήτρας έδειξαν ότι η προτεινόμενη μέθοδος ήταν εφικτή για ποιοτική και ποσοτική ανάλυση των φθαλικών εστέρων σε δείγματα πραγματικών υδάτων.

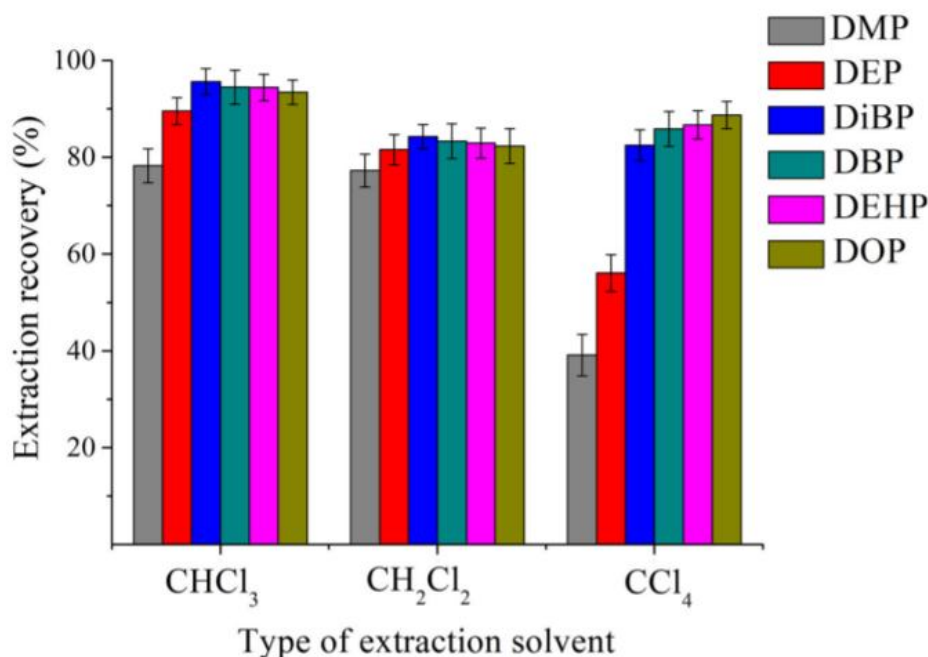
Πίνακας 3.2. Διαδικασίες LPME που χρησιμοποιήθηκαν για την ανάλυση φθαλικών εστέρων σε υδατικά δείγματα.

Αναλύτης	Μήτρα	Όγκος Δείγματος (ml)	Διαλύτης Εκχύλισης (όγκος)	Τεχνική Διαχωρισμού	LOD (ngL ⁻¹)
DMP, DEP, DnBP ⁹⁷	Νερό	-	n-hexane 2 μL	GC-FID	0.43-4.3
DMP, DEP, DBP, BBP, DEHP, DnOP ⁵⁸	Νερό	5	Toluene 3 μL	GC-MS	0.005-0.1
DMP, DEP, DnBP, BBP, DEHP, DnOP ⁹⁸	Εμφιαλωμένο Νερό	10	Xylene 15 μL	GC-MS	0.005– 0.022
DAP, DPP, DiBP ⁹⁹	Μεταλλικό Νερό	15	1-octanol 10μL	HPLC-UV	0.2-1.2

Στην μικροεκχύλιση διασποράς υγρού-υγρού (**DLLME**) το κατάλληλο μείγμα διαλύτη εκχύλισης και διαλύτη διασποράς εγχέεται σε υδατικό δείγμα γρήγορα με σύριγγα και σχηματίζεται θολό διάλυμα. Ο αναλύτης στο δείγμα εξάγεται στα λεπτά σταγονίδια του διαλύτη εκχύλισης. Μετά την εκχύλιση, ο διαχωρισμός φάσης εκτελείται με φυγοκέντρηση και ο εμπλουτισμένος αναλύτης στην καθιζάμενη φάση προσδιορίζεται με χρωματογραφικές μεθόδους ή μεθόδους φασματομετρίας. Τα πλεονεκτήματα της μεθόδου DLLME είναι η απλότητα λειτουργίας, η ταχύτητα, το χαμηλό κόστος, οι υψηλοί συντελεστές ανάκτησης και εμπλουτισμού. Έχει αναφερθεί η εφαρμογή της DLLME-GC-MS για την εκχύλιση και τον προσδιορισμό αρκετών φθαλικών εστέρων σε δείγματα νερού¹⁰⁰ και σε σύγκριση με άλλες μεθόδους εκχύλισης, η προτεινόμενη μέθοδος παρείχε χαμηλότερα LOD και ευρύτερα γραμμικά εύρη^{101, 102}. Η ισορροπία εκχύλισης επιτυγχάνεται γρήγορα, λόγω της εκτενούς διεπιφανειακής επαφής μεταξύ των σταγονιδίων του διαλύτη εκχύλισης και του δείγματος. Ο απαιτούμενος όγκος του δείγματος για το DLLME ήταν μικρός, ίδιος με αυτόν για την SPME. Η σύγκριση αυτή αποκάλυψε ότι η DLLME ήταν μια ευαίσθητη, γρήγορη και με αναπαραγωγιμότητα τεχνική που θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για τον εντοπισμό των PE σε δείγματα νερού. Η προτεινόμενη μέθοδος χρησιμοποιήθηκε επίσης επιτυχώς για τον προσδιορισμό των PE (DMP, DAP, DnBP, BBP, DCHP και DEHP) σε διαφορετικά δείγματα φρέσκων υδάτων. Τα ικανοποιητικά αποτελέσματα αυτής της διαδικασίας στην εκχύλιση PE από διαφορετικά δείγματα ύδατος με διάφορες μήτρες αποκάλυψαν ότι θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί σε αναλύσεις ρουτίνας για σκοπούς διαλογής.

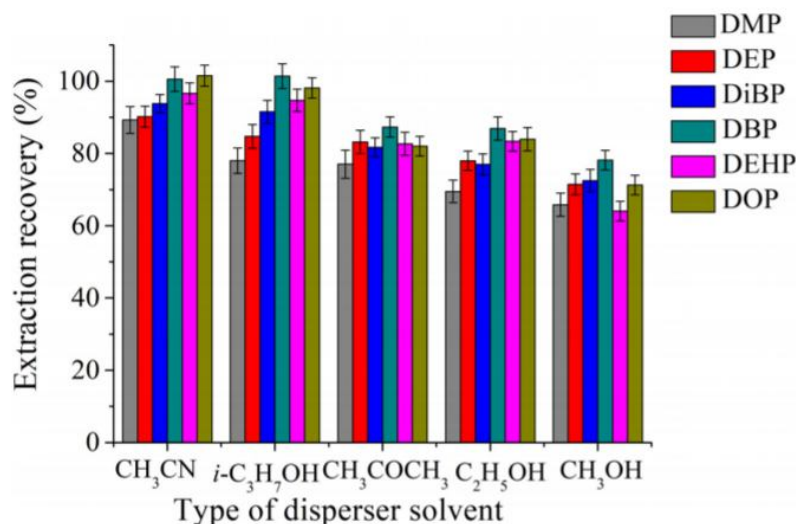
Η επιλογή ενός κατάλληλου διαλύτη εκχύλισης είναι πολύ σημαντική για τη διαδικασία DLLME. Κατά την επιλογή του διαλύτη εκχύλισης, πρέπει να ληφθούν υπόψη ορισμένες ιδιότητες όπως (α) υψηλότερη πυκνότητα από το νερό, (β) καλή χρωματογραφική συμπεριφορά, (γ) δυνατότητα εξαγωγής των ενδιαφερομένων ενώσεων, (δ) χαμηλή διαλυτότητα στο νερό, (ε) σχηματισμός ενός συστήματος δύο φάσεων (θολό διάλυμα με πολύ λεπτά σταγονίδια) παρουσία ενός διαλύτη διασποράς όταν εκχέεται σε υδατικό διάλυμα. Μερικοί από τους διαλύτες εκχύλισης που

χρησιμοποιούνται και έχουν πυκνότητα μεγαλύτερη από το νερό περιλαμβάνουν τους CH_2Cl_2 (1.32g/ml), CHCl_3 (1.47 g/ml), CCl_4 (1.59g/ml) $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ (1.54 g/ml).

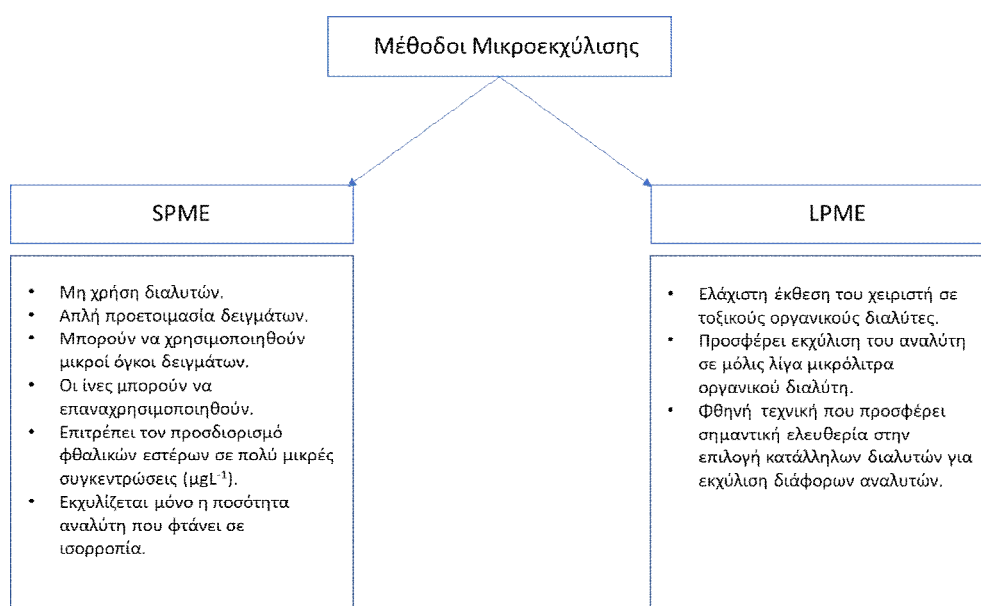


Εικόνα 3.1. Επίδραση των διαφόρων διαλυτών εκχύλισης στον προσδιορισμό φθαλικών εστέρων. Συνθήκες εκχύλισης: όγκος δείγματος = 8.0 mL; Όγκος ακετονιτριλίου = 750 μL . συγκέντρωση εστέρων φθαλικού εστέρα, 100 $\mu\text{g L}^{-1}$. Συγκέντρωση NaCl , 10.0%¹⁰³.

Η οργανική φάση μπορεί να περιλαμβάνει όχι μόνο έναν διαλύτη εκχύλισης, αλλά επίσης έναν διαλύτη διασποράς καθώς η σημαντική του ιδιότητα είναι να επιδεικνύει ικανότητες ανάμειξης τόσο με την οργανική όσο και με την υδατική φάση. Λόγω της ικανότητας του διαλύτη διασποράς να μειώνει την επιφανειακή τάση μεταξύ των δύο φάσεων, αυτή η διαδικασία βοηθά στη δημιουργία χιλιάδων μικροσκοπικών σταγονιδίων διαλύτη εκχύλισης σε υδατικό διάλυμα. Το σχηματισθέν γαλάκτωμα προάγει την ταχεία και πλήρη εκχύλιση των αναλυόμενων ουσιών. Όπως φαίνεται και στην Εικόνα 3.2, η πληρέστερη εκχύλιση φθαλικών εστέρων, με ανάκτηση εκχύλισης που υπερβαίνει το 90%, ελήφθη χρησιμοποιώντας ακετονιτρίλιο ως διαλύτη διασποράς και χλωροφόρμιο ως διαλύτη εκχύλισης. Ελαφρώς χαμηλότερες τιμές ανάκτησης εκχύλισης ελήφθησαν χρησιμοποιώντας ισοπροπανόλη και χλωροφόρμιο.



Εικόνα 3.2. Επίδραση των διαφορετικών διαλυτών διασποράς στην ανάκτηση εκχύλισης φθαλικών εστέρων. Συνθήκες εκχύλισης: όγκος δείγματος = 8ml, όγκος ακετονιτριλίου = 350μl, όγκος χλωροφορμίου = 50-65μl, συγκέντρωση Pes = 100 μgL⁻¹.



Εικόνα 3.3. Τα κύρια πλεονεκτήματα των τεχνικών εκχύλισης που χρησιμοποιούνται στην ανάλυση φθαλικών εστέρων.

3.2. Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Πίεσης HPLC

Η Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Πίεσης (HighPressureLiquidChromatography, HPLC) άρχισε να αναπτύσσεται τη δεκαετία του '60, καθώς με την πρόοδο της τεχνολογίας άρχισαν να κατασκευάζονται χαλύβδινες στήλες ανθεκτικές στις μεγάλες πιέσεις και αντλίες υψηλής πίεσης, σταθερής παροχής. Η HPLC ουσιαστικά αποτελεί

την εξέλιξη της κλασικής χρωματογραφίας με τη διαφορά ότι χρησιμοποιούνται μικρόκοκκα υλικά πλήρωσης των στηλών, οπότε και αναπτύσσονται μεγάλες πιέσεις. Ο διαχωρισμός των συστατικών ενός μίγματος βασίζεται στη διαφορετική κατανομή τους ανάμεσα στη στατική και την κινητή φάση, ως αποτέλεσμα συνδυασμού των διαφορετικών μηχανισμών. Στην HPLC το δείγμα εισάγεται στην κορυφή της χρωματογραφικής στήλης και με τη βοήθεια της κινητής φάσης τα συστατικά του δείγματος μετακινούνται με τη μορφή ζωνών και τελικά εκλούνται το ένα μετά το άλλο. Στον Πίνακα 3.1. παρατίθεται η ταξινόμηση των μορφών της HPLC, με βάση τις ιδιότητες των ενώσεων που διαχωρίζονται.

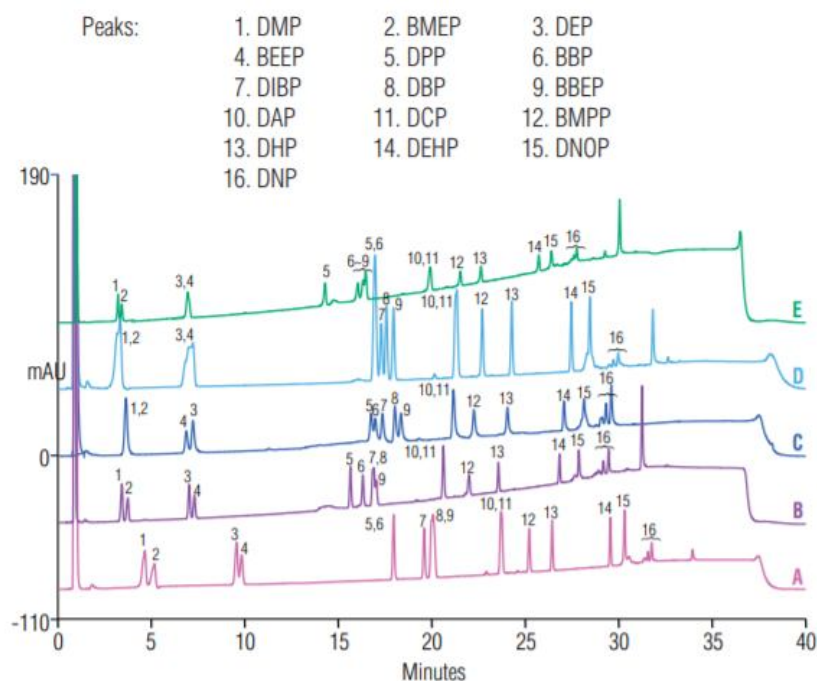
Πίνακας 3.1. Διαφορετικά είδη χρωματογραφίας HPLC.

Είδη Χρωματογραφίας	Μηχανισμοί Διαχωρισμού
Χρωματογραφία Προσρόφησης (κανονικής και αντίστροφης φάσης)	Εκλεκτική προσρόφηση/εκρόφηση των διαφόρων ενώσεων στη στατική φάση. Αλληλεπιδράσεις ηλεκτροστατικής φύσης
Χρωματογραφία Κατανομής	Εκλεκτική κατανομή μεταξύ δύο μη μιγνυόμενων υγρών (κινητή και στατική φάση σε υγρή κατάσταση)
Χρωματογραφία Ιοντοανταλλαγής	Διαφορές σε ιοντοανταλλακτικές ιδιότητες, που οφείλονται σε ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των προσδιοριζόμενων ιόντων και των φορτισμένων ομάδων της στατικής φάσης
Χρωματογραφία Ζεύγους Ιόντων	Σχηματισμός ζεύγους ιόντων και εκλεκτική κατανομή η προσρόφηση.
Χρωματογραφία Συγγένειας (Χειρόμορφη Χρωματογραφία)	Εκλεκτική δέσμευση των προσδιοριζόμενων ενώσεων σε υποκαταστάτες συνδεδεμένους στην επιφάνεια της στατικής φάσης.
Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγέθους/Διάχυσης Πηκτής	Διαχωρισμός με βάση το σχήμα και το μέγεθος των προσδιοριζόμενων μορίων.

Μία απλή διάταξη ενός συστήματος UHPLC αποτελείται από τα εξής μέρη: (i) τις φιάλες αποθήκευσης των διαλυτών, (ii) την αντλία υψηλής πίεσης, (iii) το σύστημα εισαγωγής του δείγματος, (iv) τη χρωματογραφική στήλη, (v) τον ανιχνευτή και (vi) τη μονάδα επεξεργασίας και καταγραφής των δεδομένων. Επιπλέον μπορούν να προστεθούν και άλλα τμήματα βελτιώνοντας την απόδοση της τεχνικής όπως για παράδειγμα, είναι δυνατόν η χρωματογραφική στήλη να βρίσκεται σε ειδικό θερμοστατούμενο φούρνο, εξασφαλίζοντας μεγαλύτερη επαναληψιμότητα στις μετρήσεις, ή να συνδεθεί σε σειρά μια δεύτερη χρωματογραφική στήλη με σκοπό να επιτυγχάνεται καλύτερος διαχωρισμός, ενώ με μια προστήλη αμέσως πριν τη χρωματογραφική στήλη αυξάνεται ο χρόνος ζωής της τελευταίας.

Η HPLC μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως αναλυτική τεχνική και είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για την ανάλυση ισομερών μειγμάτων και μεταβολιτών φθαλικών εστέρων. Η HPLC μαζί με έναν ανιχνευτή DAD μπορεί να παρέχει σάρωση πλήρους φάσματος για μια χημική ουσία και να παράγει το μέγιστο μήκος κύματος απορρόφησης. Οι Lietal.¹⁰⁴ ανέπτυξαν μια μέθοδο για την ανίχνευση των φθαλικών εστέρων DEP, DnPP, DnBP και DEHP σε φρέσκα ύδατα χρησιμοποιώντας UV-HPLC, δηλαδή έναν ανιχνευτή υπεριώδους, σε φρέσκα ύδατα, ενώ οι Jaraetal.¹⁰⁵ πάλι με την μέθοδο UV-HPLC προσδιόρισαν συγκεντρώσεις των BBP και DEHP σε δείγματα νερού.

Στην παρακάτω έρευνα, 5 διαφορετικές στήλες η AcclaimPolarAdvantage (PA), η Acclaim PA2, η Acclaim 120, C18, η Acclaim C30 και η ThermoScientific™ Hypersil GOLD™ αξιολογήθηκαν για τον διαχωρισμό των 16 φθαλικών εστέρων που αναφέρονται παρακάτω. Δύο φθαλικοί εστέρες, ο DAP (κορυφή 10) και ο DCP (κορυφή 11) δεν είχαν διαχωριστεί σε καμία από τις στήλες. Δύο άλλες φθαλικές ενώσεις- ο DMP (κορυφή 1) και ο BMEP (κορυφή 2) δεν διαχωρίστηκαν στη στήλη Acclaim PA και PA2 ενώ τρεις φθαλικές ενώσεις, οι DIBP (κορυφή 7), DBP (κορυφή 8) και BBEP (κορυφή 9) δεν διαχωρίστηκαν στη στήλη Acclaim C30. Τέσσερις φθαλικές ενώσεις - DPP (κορυφή 5), BBP (κορυφή 6), DBP (κορυφή 8) και BBEP (κορυφή 9) - δεν χωρίστηκαν στη στήλη Acclaim 120, C18. Πέντε φθαλικές ενώσεις DEP (κορυφή 3), BEEP (κορυφή 4), DIBP (κορυφή 7), DBP (κορυφή 8) και BBEP (κορυφή 9) δεν είχαν διαχωριστεί στη στήλη Hypersil GOLD. Έξι φθαλικά άλατα - DMP (κορυφή 1), BMEP (κορυφή 2), DEP (κορυφή 3), BEEP (κορυφή 4), DPP (κορυφή 5) και BBP (μέγιστη κορυφή 6) δεν διαχωρίστηκαν στη στήλη Acclaim PA2¹⁰⁶.



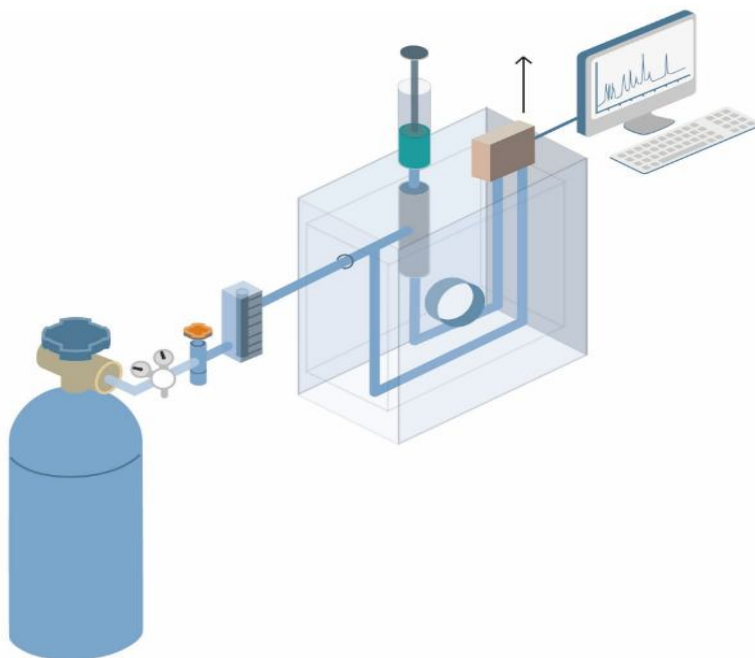
Εικόνα 3.3.Χρωματογράφημα HPLC για τον προσδιορισμό φθαλικών εστέρων κάνοντας χρήση 5 διαφορετικών στηλών¹⁰⁶.

3.3. Αέρια Χρωματογραφία (Gas Chromatography, GC)

Η αέρια χρωματογραφία είναι μια τεχνική διαχωρισμού των χημικών ουσιών που βασίζεται σε διαφορές στη διαχωριστική συμπεριφορά μεταξύ μιας κινητής φάσης που ρέει και μιας στατικής φάσης για τον διαχωρισμό των συστατικών σε ένα μείγμα.

Το δείγμα μεταφέρεται από ένα κινούμενο ρεύμα αερίου μέσω ενός σωλήνα γεμάτου με λεπτόκοκκο στερεό ή μπορεί να επικαλυφθεί με ένα φιλμ ενός υγρού. Λόγω της απλότητας, της ευαισθησίας και της αποτελεσματικότητάς του στον διαχωρισμό συστατικών μιγμάτων, η αέρια χρωματογραφία είναι ένα από τα πιο σημαντικά εργαλεία στη χημεία. Χρησιμοποιείται ευρέως για την ποσοτική και ποιοτική ανάλυση μιγμάτων, για τον καθαρισμό των ενώσεων και για τον προσδιορισμό τέτοιων θερμοχημικών σταθερών όπως θερμοότητες διαλύματος και εξάτμισης, πίεσης ατμών και συντελεστές δραστηριότητας.

Η μέθοδος συνίσταται, πρώτον, στην εισαγωγή του δοκιμαστικού μίγματος ή του δείγματος σε ρεύμα αδρανούς αερίου, κοινώς ηλίου ή αργού, το οποίο δρα ως φορέας. Τα δείγματα υγρών εξατμίζονται πριν από την ένεση στο ρεύμα φορέα. Το ρεύμα αερίου διοχετεύεται διαμέσου της συσσωρευμένης στήλης, μέσω της οποίας τα συστατικά του δείγματος κινούνται με ταχύτητες οι οποίες επηρεάζονται από τον βαθμό αλληλεπίδρασης κάθε συστατικού με την σταθερή μη πτητική φάση. Οι ουσίες που έχουν τη μεγαλύτερη αλληλεπίδραση με τη στατική φάση καθυστερούν σε μεγαλύτερο βαθμό και κατά συνέπεια διαχωρίζονται από εκείνες με μικρότερη αλληλεπίδραση. Καθώς τα συστατικά εκλύονται από τη στήλη, μπορούν να ποσοτικοποιηθούν μέσω του ανιχνευτή και / ή να συλλεχθούν για περαιτέρω ανάλυση.

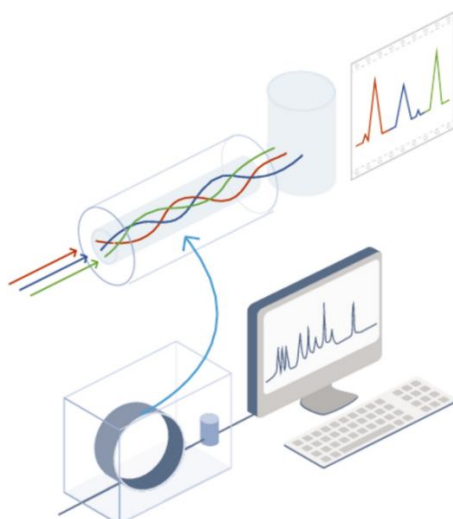


Εικόνα 3.4. Σχηματική απεικόνιση της διάταξης για την διεξαγωγή αέριας χρωματογραφίας

Η χρωματογραφία αερίου-υγρού είναι χρήσιμη για τον διαχωρισμό ιόντων ή μορίων που διαλύονται σε διαλύτη. Εάν το διάλυμα δείγματος έρχεται σε επαφή με μια δεύτερη στερεή ή υγρή φάση, οι διαφορετικές διαλυμένες ουσίες θα αλληλεπιδρούν με την άλλη φάση σε διαφορετικούς βαθμούς λόγω διαφορών στην προσρόφηση, την ανταλλαγή ιόντων, τη διαίρεση ή το μέγεθος. Αυτές οι διαφορές επιτρέπουν στα συστατικά του μίγματος να διαχωρίζονται μεταξύ τους χρησιμοποιώντας αυτές τις διαφορές για να προσδιοριστεί ο χρόνος διέλευσης των διαλυμένων ουσιών μέσω μιας στήλης.

3.4. Φασματομετρία Μάζας (Mass Spectrometry, MS)

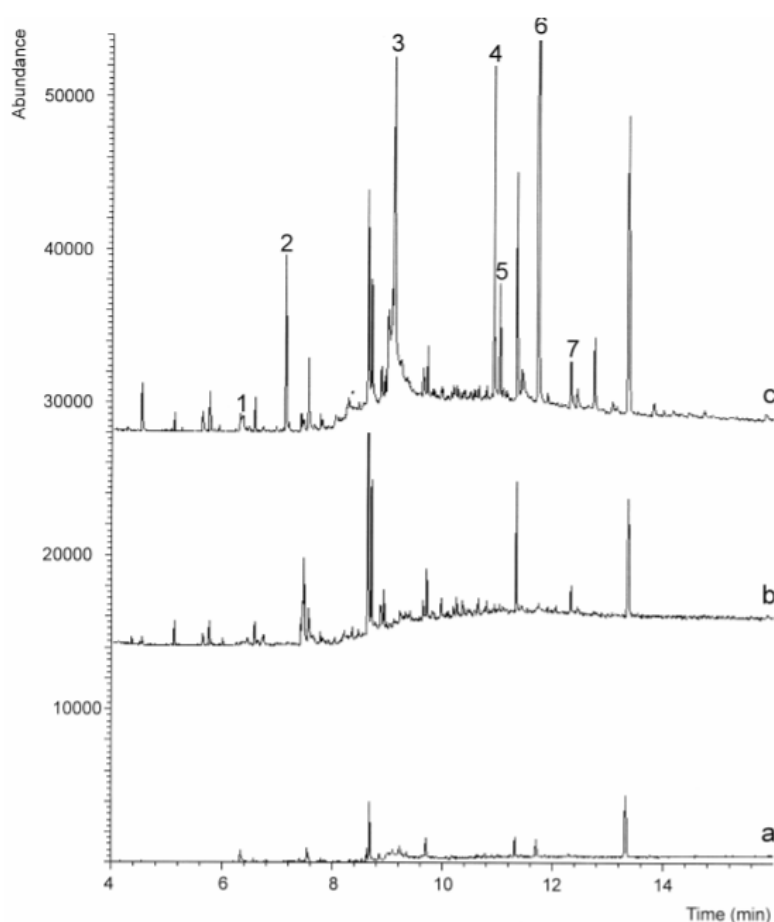
Η GC-MS συνδυάζει τα χαρακτηριστικά της αέριας χρωματογραφίας και της φασματομετρίας μάζας για τον εντοπισμό διαφορετικών ουσιών μέσα σε ένα δείγμα. Η πρώτη χρησιμοποιείται για τον αρχικό διαχωρισμό των συστατικών του δείγματος τα οποία στη συνέχεια εισάγονται στο φασματόμετρο μάζας που πρόκειται να ταξινομηθεί σύμφωνα με τις αναλογίες μάζας προς φορτίο. Η φασματομετρία μάζας (MS) κάνει χρήση της κίνησης ιόντων σε ηλεκτρικά και μαγνητικά πεδία για να τα ταξινομήσει σύμφωνα με τους λόγους αναλογίας μάζας-φορτίου. Έτσι, η MS είναι μια αναλυτική τεχνική με την οποία οι χημικές ουσίες αναγνωρίζονται από τη διαλογή αερίων ιόντων σε ηλεκτρικά και μαγνητικά πεδία. Τα όργανα που χρησιμοποιούνται σε αυτές τις μελέτες λειτουργούν με βάση την αρχή ότι τα κινούμενα ιόντα μπορούν να εκτρέπονται από ηλεκτρικά και μαγνητικά πεδία. Μια συσκευή που εκτελεί αυτή τη λειτουργία και χρησιμοποιεί ηλεκτρικά μέσα για την ανίχνευση των ταξινομημένων ιόντων ονομάζεται φασματόμετρο μάζας. Το MS παρέχει ποιοτικές και ποσοτικές πληροφορίες σχετικά με την ατομική και μοριακή σύνθεση ανόργανων και οργανικών υλικών.



Εικόνα 3.5. Σχηματική απεικόνιση της διάταξης για την διεξαγωγή αναλύσεων φασματομετρίας μάζας ¹⁰⁷.

Στην Εικόνα 3.6. παρουσιάζεται το χρωματογράφημα που λήφθηκε από την ανάλυση SPME-GC-MS για δείγματα (α) εμπορικού εμφιαλωμένου νερού, (β) νερό βρύσης

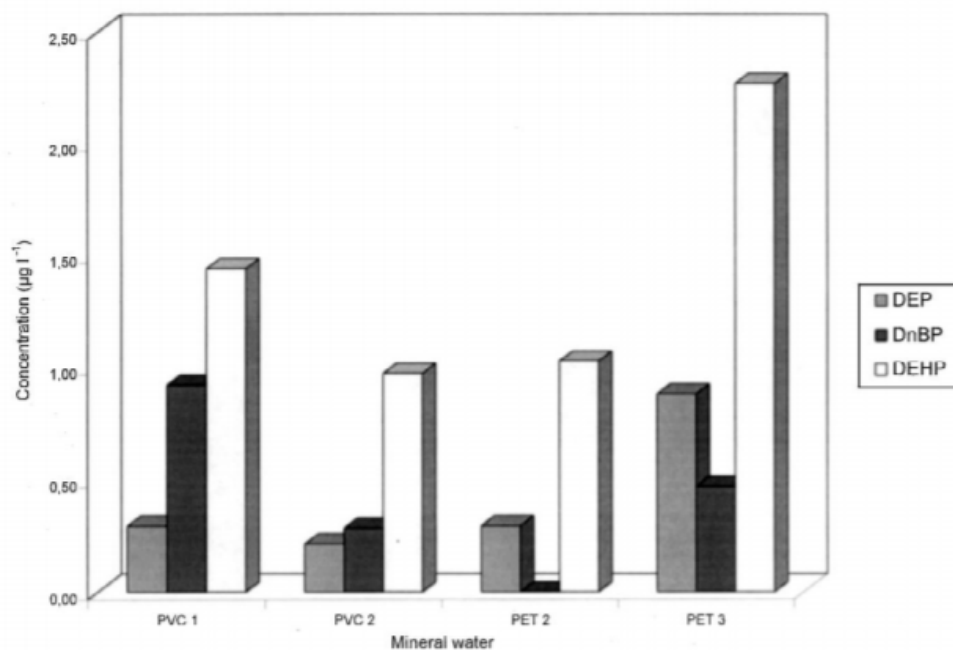
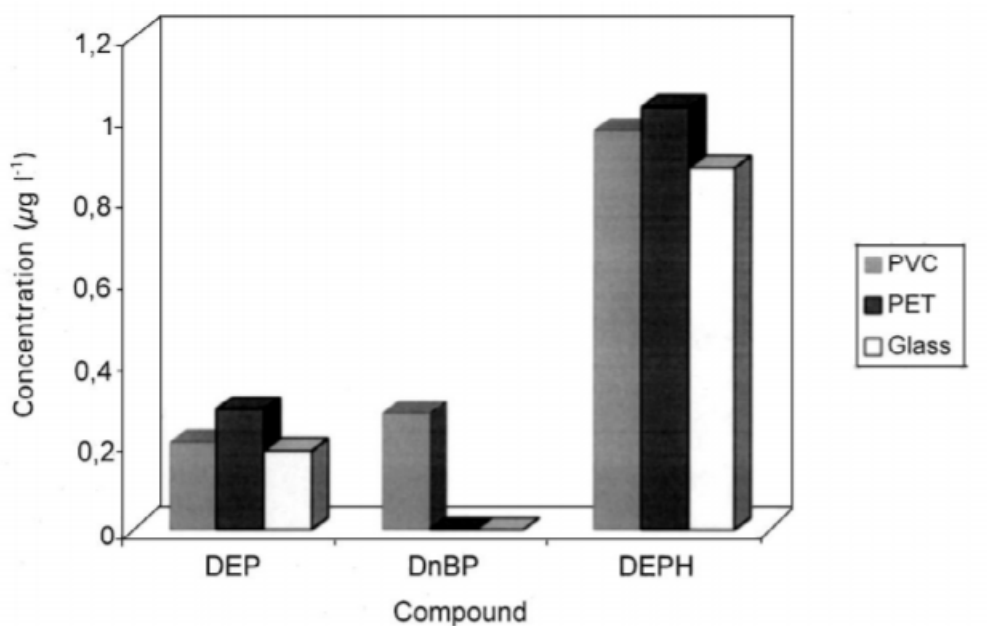
και (γ) νερό βρύσης το οποίο είχε εμποτιστεί με συγκέντρωση 1 μg/l από τους υπό μελέτη φθαλικούς εστέρες DEP, DnBP, DEHP, BBP, DMP, BnOP. Πρώτο βήμα για να καταφέρουμε να πάρουμε ένα σωστό χρωματογράφημα μέσω αυτών των 2 μεθόδων είναι ο χρωματογραφικός διαχωρισμός και η βελτιστοποίηση των συνθηκών SPME, δηλαδή η επιλογή της κατάλληλης ίνας, ο χρόνος και η θερμοκρασία της διαδικασίας απορρόφησης και προσρόφησης. Πολλές φορές κρίνεται απαραίτητη και η προσθήκη NaCl στα υπό μελέτη δείγματα για να τους αυξήσει την ιοντική δύναμη και να ενισχύσει το ποσό του αναλύτη που εκχυλίζεται από την ίνα¹⁰⁸. Τα αποτελέσματα έδειξαν την μεγαλύτερη κορυφή στα 180g/l NaCl για τους περισσότερους αναλύτες που μελετήθηκαν εκτός από τους DEP και DEHP. Στην παρούσα έρευνα χρησιμοποιήθηκαν δείγματα νερού βρύσης και εμφιαλωμένου νερού καθώς και δείγματα νερού από τον Έβρο ποταμό κοντά στην περιοχή της Ταρραγόνα της Ισπανίας καθώς και από το λιμάνι της ίδιας περιοχής¹⁰⁸.



Εικόνα 3.6. Χρωματογράφημα SPME-GC-MS για δείγματα (α) εμφιαλωμένου νερού (β) νερό βρύσης και (γ) νερό βρύσης με μικρή συγκέντρωση φθαλικών εστέρων. Προσδιορισμός κορυφών: (1) DMP, (2) DEP, (3) DnBP, (4) BBP, (5) δις (2-αιθυλεξυλ) αδιπικός εστέρας, (6) DEHP, (7) BnOP.

Τα δοχεία που περιείχαν τα δείγματα νερού που αναλύθηκαν κατασκευάστηκαν από υλικά όπως τερεφθαλικό πολυαιθυλένιο (PET), PVC και γυαλί. Οι φθαλικοί εστέρες χρησιμοποιούνται στην κατασκευή μερικών από αυτά τα δοχεία, επομένως έχει επίσης

αξιολογηθεί στην παρούσα εργασία η επίδραση του υλικού επί της συγκέντρωσης των φθαλικών ενώσεων. Διαφορετικές συγκεντρώσεις DEP, DnBP και DEHP βρέθηκαν σε όλα τα δείγματα όπως φαίνεται στην εικόνα 3.7.

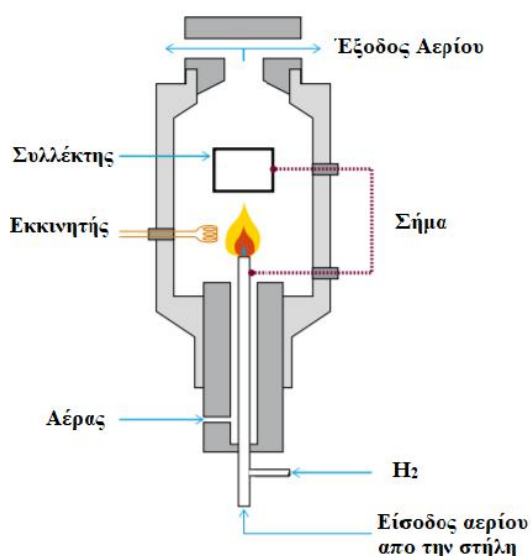


Εικόνα 3.7. Επάνω: Συγκεντρώσεις των DEP, DnBP, DEHP στα 3 διαφορετικά υλικά των δοχείων. Κάτω: Συγκεντρώσεις σε διαφορετικά δείγματα εμφιαλωμένου νερού όπως αξιολογήθηκαν με την τεχνική SPME-GC-MS.

3.5. Ανιχνευτής Ιονισμού Φλόγας (Flame Ionisation Detector, FID)

Ένας ανιχνευτής ιονισμού φλόγας (FID) αποτελείται από φλόγα υδρογόνου (H_2) / αέρα και πλάκα συλλογής. Η εκροή από τη στήλη GC διέρχεται από τη φλόγα, η οποία διασπά τα οργανικά μόρια και παράγει ιόντα. Τα ιόντα συλλέγονται σε ένα ηλεκτρόδιο υπό τάση και παράγουν ένα ηλεκτρικό σήμα. Ο FID είναι εξαιρετικά ευαίσθητος με μεγάλη γραμμική περιοχή απόκρισης ($\sim 10^7$), υψηλή ευαισθησία ($\sim 10^{-13}$ g/στου αναλύτη/sec) και χαμηλό θόρυβο με το μόνο μειονέκτημα του να είναι ότι καταστρέφει το δείγμα και δεν μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί. Οι ανιχνευτές ιονισμού με φλόγα χρησιμοποιούνται για την ανίχνευση υδρογονανθράκων (HC) όπως το μεθάνιο (CH_4), το αιθάνιο (C_2H_6), το ακετυλένιο (C_2H_2) ενώ δεν παρουσιάζει καλή ευαισθησία σε καρβονυλικές και αλογονο-ομάδες καθώς επίσης και στα αέρια SO_2 , NO_x .

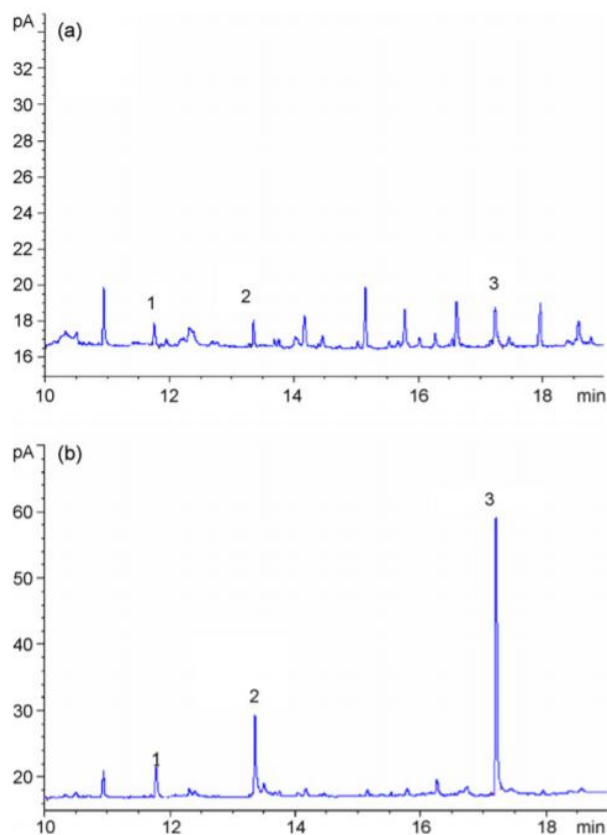
Σε ένα FID, το δείγμα υφίσταται καύση σε μια φλόγα υδρογόνου / συνθετικού αέρα. Στην φλόγα σχηματίζονται ιόντα και ελεύθερα ηλεκτρόνια. Τα φορτισμένα σωματίδια παράγουν μια μετρήσιμη ροή ρεύματος στο διάκενο μεταξύ δύο ηλεκτροδίων στον ανιχνευτή. Η προκύπτουσα ροή ρεύματος είναι μεγαλύτερης αντοχής από το σήμα που παράγεται από το καθαρό φέρον αέριο και μόνο από τη φλόγα καυσίμου αερίου. Αυτή η διαφορά σήματος παρέχει πληροφορίες σχετικά με το δείγμα. Το ρεύμα είναι ανάλογο του σχηματισμού ιόντων που εξαρτάται από τη σύνθεση του διαχωρισμένου δείγματος.



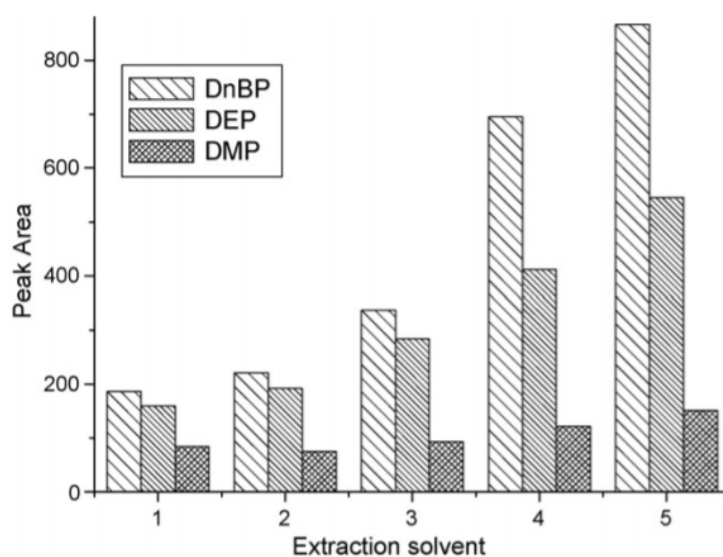
Εικόνα 3.8. Ανιχνευτής ιονισμού φλόγας που χρησιμοποιείται στην αέρια χρωματογραφία.

Η μικροεκχύλιση υγρής φάσης ακολουθούμενη από την αέρια χρωματογραφία μαζί με τον ανιχνευτή ιονισμού φλόγας χρησιμοποιήθηκε για την ταυτοποίηση και τον ποσοτικό προσδιορισμό τριών φθαλικών εστέρων (DMP, DEP και DnBP) σε δείγματα νερού βρύσης, εμφιαλωμένου νερό και νερών λίμνης τα οποία αναλύθηκαν επιτυχώς και τα όρια ανίχνευσης που παρουσίασαν ήταν 4.30, 0.66 και 0.43 ng/ml για τα DMP, DEP και DnBP, αντίστοιχα. Το n-εξάνιο αποδείχθηκε πως ήταν ο κατάλληλος οργανικός διαλύτης για την επιτυχία της εκχύλισης σε σύγκριση με τον

διαθυλεθέρα, το διγλωρομεθάνιο, το κυκλοεξάνιο και το τολουόλιο όπως φαίνεται και από την εικόνα 3.10⁹⁷.



Εικόνα 3.9.Χρωματογραφήματα από LPME-GC-FID σε δείγματα (α) υδάτων λίμνης και (β) υδάτων από λίμνη στα οποία έχουν εισαχθεί φθαλικοί εστέρες σε συγκέντρωση 10ng/ml⁹⁷.



Εικόνα 3.10.Επίδραση των οργανικών διαλυτών στην απόδοση της εκχύλισης. (1) διαθυλεθέρας, (2) διγλωρομεθάνιο (3)κυκλοεξάνιο (4) τολουόλιο (5), n-εξάνιο⁹⁷.

Συμπεράσματα

Οι φθαλικοί εστέρες χρησιμοποιούνται κυρίως ως πλαστικοποιητές σε πολυμερή υλικά για να αυξήσουν την ευκαμψία τους μόνο μέσω ασθενών δευτερογενών μοριακών αλληλεπιδράσεων με τις πολυμερικές τους αλυσίδες. Ορισμένοι φθαλικοί εστέρες, καθώς και οι μεταβολίτες τους και τα προϊόντα αποδόμησης, μπορούν να προκαλέσουν αρνητικές επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία (ιδίως στο ήπαρ, τα νεφρά και τους όρχεις). Λόγω των πιθανών κινδύνων για την υγεία του ανθρώπου και το περιβάλλον, πολλοί από αυτούς έχουν συμπεριληφθεί στον κατάλογο ρύπων προτεραιότητας διαφόρων εθνικών και υπερεθνικών οργανώσεων. Σύμφωνα με την Ενότητα 307 του αμερικανικού CleanWaterAct, οι φθαλικοί εστέρες DMP, DEP και DnBP πρέπει να θεωρούνται ως τοξικοί ρύποι προτεραιότητας. Άλλοι 12 φθαλικοί εστέρες, συμπεριλαμβανομένου του DnBP, περιλαμβάνονται στον κατάλογο των προτεινόμενων ουσιών για τις οποίες υπάρχουν υποψίες ότι προκαλούν τοξικολογικές αλλοιώσεις που δημοσιεύονται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (ΕΕ). Η αξιολόγηση και η παρακολούθηση ιχνών αυτών των ενώσεων από διαφορετικές περιβαλλοντικές μήτρες και στην συγκεκριμένη περίπτωση των επιφανειακών και υπόγειων υδάτων είναι επιτακτική για την προστασία της ανθρώπινης υγείας και τον έλεγχο του περιβάλλοντος. Σύμφωνα με ορισμένα πειράματα τοξικότητας, το DEHP επηρέασε την ανάπτυξη της αναπαραγωγικής οδού στα αρσενικά, ενώ άλλες φθαλικές ενώσεις προκάλεσαν παρόμοιες επιδράσεις¹⁰⁹. Επιπλέον, όλο και περισσότερες επιδημιολογικές μελέτες αποδεικνύουν ότι η έκθεση του ανθρώπινου σώματος στους φθαλικούς εστέρες προκαλεί αυξημένες αναπνευστικές και αλλεργικές ασθένειες σε παιδιά¹¹⁰, μείωση της πνευμονικής λειτουργίας και κατάθλιψη σε ηλικιωμένους^{111,112}, καθώς και υψηλό κίνδυνο μείωσης της ηπατικής λειτουργίας και του καρδιαγγειακού μεταβολισμού στους άνδρες¹¹³.

Μεγαλύτερη προσοχή έχει αφιερωθεί στην ανίχνευση φθαλικών ενώσεων στο νερό λόγω των σοβαρών ανησυχιών για τη δημόσια υγεία, ενώ εξακολουθεί να υπάρχει έλλειψη συστηματικής ανάλυσης και εκτίμησης της σημερινής παγκόσμιας κατάστασης. Σε περισσότερες από τριακόσιες μάρκες εμφιαλωμένων νερών από είκοσι μία χώρες, διαπιστώθηκε ότι η συχνότητα ανίχνευσης των πέντε στοχευμένων φθαλικών εστέρων ήταν της τάξης του 67.6% για τον DBP, 61.7% για τον DEHP, 47.1% για τον DEP, 36.9% για τον BBP και 30.1% για τον DMP¹¹⁴. Η παγκόσμια παραγωγή φθαλικών εστέρων προβλέπεται να αυξηθεί με μέσο ετήσιο ρυθμό 1.3% το διάστημα 2017-2022¹¹⁵.

Κατά τη διάρκεια των τελευταίων δεκαετιών, σημειώθηκε σημαντική βελτίωση στις τεχνικές εκχύλισης και ανάλυσης των φθαλικών εστέρων. Πολλές τεχνικές προεπεξεργασίας και ανίχνευσης μπορούν τώρα να εφαρμοστούν για τον εντοπισμό και τον ποσοτικό προσδιορισμό των εστέρων που υπάρχουν σε χαμηλά επίπεδα συγκέντρωσης σε διαφορετικές περιβαλλοντικές μήτρες σε ολόκληρο τον κόσμο, συμπεριλαμβανομένων και των υδάτων. Οι τεχνικές εκχύλισης όπως είναι οι LLE, SPE, LPME, SPME, DLLME και οι τεχνικές ανάλυσης (LC, GC, HPLC, GC-MS κλπ) αναγνωρίζουν και προσδιορίζουν ποιοτικά και ποσοτικά τους φθαλικούς εστέρες που βρίσκονται στα υδάτινα περιβάλλοντα. Παρόλο που πολλές είναι οι τεχνικές

εκχύλισης και ανάλυσης που μπορούν να εφαρμοστούν για την αξιόπιστη ανάλυση των φθαικών εστέρων, η επιλογή της κατάλληλης μεθόδου εξαρτάται από τη διαθεσιμότητα υλικών και συσκευών κάθε εργαστηρίου.

Βιβλιογραφία

- ¹J.W. Hyatt, I.S. Hyatt, U.S. Patent No. 105, 338, 1870.
- ²W.L. Semon, U.S. Patent No. 1,929,453, 1933.
- ³H.C.Erythropel, M. Maric, D.G. Cooper, Designing green plasticizers: influence of molecular geometry on biodegradation and plasticization properties, *Chemosphere* 86, 8, 759–766, 2012.
- ⁴R.Planello, O. Herrero, J.L.Martinez-Guitarte, G. Morcillo, Comparative effects of butyl benzyl phthalate (BBP) and di(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) on the aquatic larvae of *Chironomus riparius* based on gene expression assays related to the endocrine system, the stress response and ribosomes, *Aquat. Toxicol.* 105, 1–2, 62–70, 2011.
- ⁵X.W.Peng, L.J. Feng, X.G. Li, Pathway of diethyl phthalate photolysis in sea water determined by gas chromatography–mass spectrometry and compound-specific isotope analysis, *Chemosphere* 90, 2, 220–226, 2013.
- ⁶M.M.A.Daiem, J. Rivera-Utrilla, R. Ocampo-Perez, J.D. Mendez-Diaz, M. Sanchez-Polo, Environmental impact of phthalic acid esters and their removal from water and sediments by different technologies — a review, *J. Environ. Manag.* 109, 164–178, 2012.
- ⁷M. Malveda, *Chemical Economics Handbook. Plasticizers*, 2015.
- ⁸P.A. Clausen, Z. Liu, V. Kofoed-Sorensen, J. Little, P. Wolkoff, Influence of temperature on the emission of Di-(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP) from PVC flooring in the emission cell FLEC, *Environ. Sci. Technol.* 46, 2, 909–915, 2012.
- ⁹O. Horn, S.Nalli, D. Cooper, J.Nicell, Plasticizer metabolites in the environment, *Water Res.* 38, 17, 3693–3698, 2004.
- ¹⁰J.C.Caldwell, DEHP: genotoxicity and potential carcinogenic mechanisms—review, *Mutation Research-reviews In. Mutat. Res.* 751, 2, 82–157, 2012.
- ¹¹X.W.Peng, L.J. Feng, X.G. Li, Pathway of diethyl phthalate photolysis in sea water determined by gas chromatography–mass spectrometry and compound-specific isotope analysis, *Chemosphere* 90, 2, 220–226, 2013.
- ¹²P.D. Daniels, A Brief Overview of Theories of PVC Plasticization and Methods Used to Evaluate PVC-Plasticizer Interaction, presented at Society of Plastic Engineers, Vinyl Division Technical Conference, Vinyltec 2008, Chicago, 13-15, 2008.
- ¹³A.D. Godwin, *Plasticizers in Applied Plastics Engineering Handbook*. Texas, USA: ExxonMobil Chemical Company, 487–501, 2011.
- ¹⁴S.Chatterjee, T.K.Dutta, Metabolic cooperation of *Gordonia* sp strain MTCC 4818 and *Arthrobacter* sp strain WY in the utilization of butyl benzyl phthalate: effect of a novel co-culture in the degradation of a mixture of phthalates, *Microbiology* 154, 3338–3346, 2008.
- ¹⁵D.L.Wu, F.Y. Xia, C.H. Wang, P. Zheng, Research on the relationship between quantitative structure and anaerobic biodegradability for phthalic acid ester compounds, *J. Sichuan Univ. (Nat. Sci. Ed.)* 42, 1206–1209, 2005.

-
- ¹⁶F.Y. Xia, D.L. Wu, P. Zheng, C.H. Wang, Anaerobic degradation process of phthalic acid esters, *J. Zhejiang Univ. Agric. Life Sci.* 32, 444–448, 2006.
- ¹⁷S. Net, R. Sempere, A. Delmont, A. Paluselli, B. Ouddane, Occurrence, fate, behavior and ecotoxicological state of phthalates in different environmental matrices, *Environ. Sci. Technol.* 49, 4019–4035, 2015.
- ¹⁸P. Kickham, Relationship between biodegradation and sorption of phthalate esters and their metabolites in natural sediments, *Environ. Toxicol. Chem.* 31, 8, 1730–1737, 2012.
- ¹⁹A.P. Van Wezel, P. Van Vlaardingen, R. Posthumus, G.H. Crommentuijn, D.T. Sijm, Environmental risk limits for two phthalates, with special emphasis on endocrine disruptive properties, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 46, 305–321, 2000.
- ²⁰WHO (World Health Organization), *Guidelines for Drinking Water Quality*, 3rd ed. Geneva 2004.
- ²¹F. Zeng, Y.J. Lin, K.Y. Cui, J.X. Wen, Y.Q. Ma, H.L. Chen, Atmospheric deposition of phthalate esters in a subtropical city, *Atmos. Environ.* 44, 6, 834–840, 2010.
- ²²D.K. Deshmukh, Y.I. Tsai, M.K. Deb, S.L. Mkoma, Characterization of dicarboxylates and inorganic ions in urban PM₁₀ aerosols in the eastern central India. *Aerosol Air Qual. Res.* 12 (4), 592–60, 2012.
- ²³Wang, P., Wang, S.L., Fan, C.Q., Atmospheric distribution of particulate- and gas phase phthalic esters (PAEs) in a Metropolitan City, Nanjing, East China. *Chemosphere* 72, 10, 1567–1572, 2008.
- ²⁴M.J. Teil, M. Blanchard, M. Chevreuril, Atmospheric fate of phthalate esters in an urban area (Paris-France), *Sci. Total Environ.* 354, 3, 212–213, 2006.
- ²⁵S.F. Kong, Y.Q. Ji, L.L. Liu, L. Chen, X.Y. Zhao, J.J. Wang, Spatial and temporal variation of phthalic acid esters (PAEs) in atmospheric PM₁₀ and PM_{2.5} and the influence of ambient temperature in Tianjin, China. *Atmos. Environ.* 74, 199–208, 2013.
- ²⁶C.S. Giam, H.S. Chan, G.S. Neff, E.L. Atlas, Phthalate ester plasticizers: a new class of marine pollutant. *Science* 199, 419–421, 1978.
- ²⁷C. Bergh, R. Torgrip, G. Emenius, G. Ostman, Organophosphate and phthalate esters in air and settled dust - a multi-location indoor study. *Indoor Air* 21, 67–76, 2011.
- ²⁸Z.Y. Xie, R. Ebinghaus, C. Temme, A. Caba, W. Ruck, Atmospheric concentrations and air-sea exchanges of phthalates in the North Sea (German Bight), *Atmos. Environ.* 39, 18, 3209–3219, 2005.
- ²⁹C.J. Weschler, T. Salthammer, H. Fromme, Partitioning of phthalates among the gas phase, airborne particles and settled dust in indoor environments, *Atmos. Environ.* 42, 7, 1449–1460, 2008.
- ³⁰M. Salapasidou, C. Samara, D. Voutsas, Endocrine disrupting compounds in the atmosphere of the urban area of Thessaloniki, Greece, *Atmos. Environ.* 45, 22, 3720–3729, 2011.

-
- ³¹M.J.Teil, M. Blanchard, C.Dargnat, K.Larcher-Tiphagne, M.Chevreuil, Occurrence of phthalate diesters in rivers of the Paris district (France), *Hydrol. Process.* 21, 18, 2515–2525, 2007.
- ³²K.K.Selvaraj, G.Sundaramoorthy, P.K.Ravichandran, G.K.Girijan, S.Sampath, B.R.Ramaswamy, Phthalate esters in water and sediments of the Kaveri River, India: environmental levels and ecotoxicological evaluations, *Environ. Geochem. Health* 37, 1, 83–96, 2015.
- ³³S.Net, D.Dumoulin, R. El-Osmani, S.Rabodonirina, B.Ouddane, Case study of PAHs, Me-PAHs, PCBs, phthalates and pesticides contamination in the Somme River water, France, *Int. J. Environ. Res.* 8, 4, 1159–1170, 2014.
- ³⁴C.E.Mackintosh, J.A. Maldonado, M.G. Ikonou, F.A.P.C.Gobas, Sorption of phthalate esters and PCBs in a marine ecosystem, *Environ. Sci. Technol.* 40, 11, 3481–3488, 2006.
- ³⁵B.Pina, R. Cespedes, S.Lacorte, D. Raldua, A. Ginebreda, D. Barcelo, Distribution of endocrine disruptors in the Llobregat River basin (Catalonia, NE Spain), *Chemosphere* 61, 11, 1710–1719, 2005.
- ³⁶O.S.Fatoki, A.Noma, Solid phase extraction method for selective determination of phthalate esters in the aquatic environment, *Water Air Soil Pollut.* 140, 1–4, 85–98, 2002.
- ³⁷W.J.G.M Peijnenburg, J.Struijs, Occurrence of phthalate esters in the environment of the Netherlands, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 63, 2, 204–215, 2006.
- ³⁸J.Q.Sun, J. Huang, A.P. Zhang, W.P. Liu, W.W. Cheng, Occurrence of phthalate esters in sediments in Qiantang River, China and inference with urbanization and river flow regime, *J. Hazard. Mater.* 248, 142–149, 2013.
- ³⁹F.Wang, X.H. Xia, Y.J. Sha, Distribution of phthalic acid esters in Wuhan section of the Yangtze River, China. *J. Hazard. Mater.* 154, 317–324, 2008.
- ⁴⁰T.T.Ma, P. Christie, Y.M. Luo, Y. Teng, Phthalate esters contamination in soil and plants on agricultural land near an electronic waste recycling site. *Environ. Geochem. Health* 35, 4, 465–476, 2013.
- ⁴¹S.Net, R. Sempere, A. Delmont, A. Paluselli, B. Ouddane, Occurrence, fate, behavior and ecotoxicological state of phthalates in different environmental matrices, *Environ. Sci. Technol.* 49, 4019–4035, 2015.
- ⁴²C.H.Mo, Q.Y.Cai, Y.H.Li, Q.Y.Zeng, Occurrence of priority organic pollutants in the fertilizers, China. *J. Hazard. Mater.* 152, 3, 1208–1213, 2008.
- ⁴³A.Melo-Guimaraes, F.J. Torner-Morales, J.C. Duren-Alvarez, B.E.Jimenez-Cisneros, Removal and fate of emerging contaminants combining biological, flocculation and membrane treatments, *Water Sci. Technol.* 67, 2013.
- ⁴⁴S.Magdouli, R. Daghbir, S.K. Brar, P. Drogui, R.D. Tyagi, Di 2-ethylhexylphthalate in the aquatic and terrestrial environment: a critical review. *J. Environ. Manage.* 127, 36–49, 2013.

-
- ⁴⁵X.Z.Meng, Y.Wang, N. Xiang, L. Chen, Z. Liu, B. Wu, X. Dai, Y.H. Zhang, Z.Xie, R. Ebinghaus, Flow of sewage sludge-borne phthalate esters (PAEs) from human release to human intake: implication for risk assessment of sludge applied to soil. *Sci. Total Environ.* 476e477, 242-249, 2014.
- ⁴⁶P.Roslev, K. Vorkamp, J.Aarup, K.Frederiksen, P.H. Nielsen, Degradation of phthalate esters in an activated sludge wastewater treatment plant, *Water Res.* 41, 969-976, 2007.
- ⁴⁷J. Rank, Classification and risk assessment of chemicals: the case of DEHP in the light of REACH, *J. Transdiscipl. Environ. Stud.* 4, 2005.
- ⁴⁸S.Yuan, C. Liu, C. Liao, B. Chang, Occurrence and microbial degradation of phthalate esters in Taiwan river sediments. *Chemosphere* 49, 1295-1299, 2002.
- ⁴⁹Fromme, H., Kuchler, T., Otto, T., Pilz, K., Müller, J., Wenzel, A., 2002. Occurrence of phthalates and bisphenol A and F in the environment. *Water Res.* 36, 1429-1438.
- ⁵⁰C.Lin, C.J.Lee, W.M.Mao, F. Nadim, Identifying the potential sources of di- (2-ethylhexyl) phthalate contamination in the sediment of the Houjing River in southern Taiwan, *J. Hazard. Mater.* 161, 270-275, 2009.
- ⁵¹Minister of Supply and Services Canada 1994. Catalogue No. En 40e215/37E, ISBN 0-662-22031-5, Canadian Environmental Protection Act.
- ⁵²K.Nakamiya, S.Hashimoto, H. Ito, J.S. Edmonds, A. Yasuhara, M. Morita, Microbial treatment of bis (2-ethylhexyl) phthalate in polyvinyl chloride with isolated bacteria. *J. Biosci. Bioeng.* 99, 115-119, 2005.
- ⁵³TecnonOrbichem, Chemical Business Focus - a Monthly Roundup and Analysis of the Key Factors Shaping World Chemical Markets, 314, 2007.
- ⁵⁴P.Lopez-Roldan, M.J. Lopez de Alda, D.Barcelo, Simultaneous determination of selected endocrine disruptors (pesticides, phenols and phthalates) in water by in-field solid-phase extraction (SPE) using the prototype PROFEXS followed by on-line SPE (PROSPEKT) and analysis by liquid chromatograph-atmospheric pressure chemical ionization -mass spectrometry, *Anal. Bioanal.Chem.* 378, 2004, 599-609, 2004.
- ⁵⁵D. Zhang, H. Liu, Y. Liang, C. Wang, H. Liang, H. Cai, Distribution of phthalate esters in the groundwater of Jiangnan plain, Hubei, China, *Front. Earth Sci. China* 3, 1, 73-79, 2009.
- ⁵⁶R.Kavlock, D. Barr, K.Boekelheide, W.Breslin, P.Breysse, R. Chapin, K.Gaido, E. Hodgson, M. Marcus, K.Shea, P. Williams, NTP-CERHR expert panel update on the reproductive and developmental toxicity of di(2-ethylhexyl) phthalate, *Reprod. Toxicol.* 22, 291-399, 2006.
- ⁵⁷M. Huerta-Fontela, F. Ventura, Traceability of emerging contaminants from wastewater to drinking water, *Handb. Environ. Chem.* 5, 143-168, 2008.
- ⁵⁸E.Psillakis, N. Kalogerakis, Hollow-fibre liquid-phase microextraction of phthalate esters from water, *J. Chromatogr. A* 999, 145-153, 2003.

-
- ⁵⁹Y.Liu, Z. Chen, J. Shen, Occurrence and removal characteristics of phthalate esters from typical water sources in Northeast China, *J. Anal. Methods Chem.* 1-8, 2013.
- ⁶⁰ P. Fauser, J. Vikelsøe, P.B.Sørensen, L. Carlsen, Fate modelling of DEHP in Roskilde Fjord, Denmark, *Environ. Model. Assess.* 14, 209-220, 2009.
- ⁶¹Yuwatini, E., Hata, N., Kuramitz, H., Taguchi, S., 2013. Effect of salting-out on distribution behavior of di (2-ethylhexyl) phthalate and its analogues between water and sediment. *SpringerPlus* 2, 422, 1-8.
- ⁶²A.D.Vethaak, J. Lahr, S.M.Schrap, An integrated assessment of estrogenic contamination and biological effects in the aquatic environment of the Netherlands, *Chemosphere* 59, 511-524, 2005.
- ⁶³K.Hashizume, J.Nanya, C.Toda, T. Yasui, H.Nagano, N. Kojima, Phthalate esters detected in various water samples and biodegradation of the phthalates by microbes isolated from river water, *Biol. Pharm. Bull.* 25, 209-214, 2002.
- ⁶⁴M. Zolfaghari, P. Drogui, B. Seyhi, S.K. Brar, G. Buelna, R. Dube, Occurrence, fate and effects of Di (2-ethylhexyl) phthalate in wastewater treatment plants: A review, *Environmental Pollution* 194, 281-293, 2014.
- ⁶⁵R. Benson, Hazard to the developing male reproductive system from cumulative exposure to phthalate esters: dibutyl phthalate, diisobutyl phthalate, butylbenzyl phthalate, diethylhexyl phthalate, dipentyl phthalate, and diisononyl phthalate. *Regul. Toxicol. Pharmacol.* 53, 90-101, 2009.
- ⁶⁶DHHS (U.S. Department of Health and Human Services), 2002. Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), Division of Toxicology and Environmental Medicine, ToxFAQs™; Di (Ethylhexyl) Phthalate, U.S. Department of Health and Human Services.
- ⁶⁷LCPED (Legislative Council Panel on Economic Development), 2013. Concentration Limits of Phthalates Imposed by Other Jurisdictions on Consumer Products Other than Toys and Child Care Products. Commerce and Economic Development Bureau. CB(1)717/12e13(01), March 2013.
- ⁶⁸M. Fukushima, S. Kawai, Y. Yamaguchi, Behavior of Organophosphoric Acid Triesters in Japanese Riverine and Coastal Environment, *Water Sci. Technol.* 25, 271, 1992.
- ⁶⁹H. Bouwer, in: T. Asano (Editor), *Artificial Recharge of Groundwater*, Butterworth, Boston, MA, USA, 1985, p. 249.
- ⁷⁰G.L. Lebel, D.T. Williams, F.M. Benoit, Determination of mutagenic potential and organic contaminants of Great Lakes drinking water, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 64, 991, 1981.
- ⁷¹J.Meyer, K. Bester, Organophosphate flame retardants and plasticizers in wastewater treatment plants, *J. Environ. Monit.* 6, 599-605, 2004.

-
- ⁷²K. Bester, Comparison of TCPP concentrations in sludge and wastewater in a typical German sewage treatment plant—comparison of sewage sludge from 20 plants, *J. Environ. Monit.* 7, 509, 2005.
- ⁷³T. Reemtsma, S. Weiss, J. Mueller, F. Ventura, T.P. Knepper, Polar pollutants entry into the water cycle by municipal wastewater: a European perspective, *Environ. Sci. Technol.* 40, 17,5451-5458, 2006.
- ⁷⁴A. Marklund, B. Andersson, P. Haglund, Organophosphorus flame retardants and plasticizers in Swedish sewage treatment plants, *Environ. Sci. Technol.* 39, 19, 7423-7429, 2005.
- ⁷⁵R. Rodil, J.B. Quintana, T. Reemtsma, Liquid chromatography-tandem mass spectrometry determination of nonionic organophosphorus flame retardants and plasticizers in wastewater samples, *Anal. Chem.* 77, 10, 3083-3089, 2005.
- ⁷⁶E. Martinez-Carballo, C. Gonzalez-Barreiro, A. Sitka, S. Scharf, O. Gans, Determination of selected organophosphate esters in the aquatic environment of Austria, *Sci. Total Environ.* 388, 290, 2007.
- ⁷⁷M. Clara, G. Windhofer, W. Hartl, K. Braun, M. Simon, O. Gans, C. Scheffknecht, A. Chovanec, Occurrence of phthalates in surface runoff, untreated and treated wastewater and fate during wastewater treatment, *Chemosphere* 78, 1078–1084, 2010.
- ⁷⁸J. Gasperi, S. Garnaud, V. Rocher, R. Moilleron, Priority pollutants in wastewater and combined sewer overflow. *Sci. Total Environ.* 407, 263–272, 2008.
- ⁷⁹C. Dargnat, M.J. Teil, M. Chevreuil, M. Blanchard, Phthalate removal throughout wastewater treatment plant: case study of Marne Aval station (France). *Sci. Total Environ.* 407, 1235–1244, 2009.
- ⁸⁰K.J. Cho, T. Hirakawa, T. Mukai, K. Takimoto, M. Okada, Origin and stormwater runoff of TCP (tricresyl phosphate) isomers, *Water Res.* 30, 6, 1431, 1996.
- ⁸¹T. Reemtsma, J.B. Quintana, R. Rodil, M. Garcia-Lopez, I. Rodriguez, Organophosphorus flame retardants and plasticizers in water and air, *Trends in Analytical Chemistry*, 27, 9, 2008.
- ⁸²T.P. Knepper, F. Sacher, F.T. Lange, H.J. Brauch, F. Karrenbrock, O. Roerden, K. Lindner, Detection of polar organic substances relevant for drinking water, *Waste Manage.* 19, 2, 77-99, 1999.
- ⁸³Y. Kawagoshi, I. Fukunaga, H. Itoh, Distribution of organophosphoric acid triesters between water and sediment at a sea-based solid waste disposal site, *J. Mater. Cycles Waste Manage.* 1, 53-61, 1999.
- ⁸⁴E. Fries, W. Puttmann, Occurrence of organophosphate esters in surface water and ground water in Germany, *J. Environ. Monit.* 3, 621, 2001.

-
- ⁸⁵N. Paxeus, Organic compounds in municipal landfill leachates, *Water Sci. Technol.* 42,7, 323–333, 2000.
- ⁸⁶J. Andresen, K. Bester, Elimination of organophosphate ester flame retardants and plasticizers in drinking water purification, *Water Res.* 40, 3, 621–629, 2006.
- ⁸⁷P.E. Stackelberg, E.T. Furlong, M.T. Meyer, S.D. Zaugg, A.K. Henderson, D.B. Reissman, Persistence of pharmaceutical compounds and other organic wastewater contaminants in a conventional drinking-water-treatment plant, *Sci. Total Environ.* 329, 99–113, 2004.
- ⁸⁸WHO 1992: Diethylhexyl phthalate, *Environmental Health Criteria* 131.
- ⁸⁹W.W. Huber, B. Grasl-Kraupp, R. Schulte-Hermann, Hepatocarcinogenic potential of di(2-ethylhexyl)phthalate in rodents and its implications on human risk, *Crit Rev Toxicol.* 4, 365–481, 1996.
- ⁹⁰M.A. Farajzadeh, S.M. Sorouraddin, M.R. Afshar Mogaddam, Microextraction methods for the determination of phthalate esters in liquid samples: A review. *Journal of Separation Science*, 38(14), 2470–2487, 2015.
- ⁹¹A. Penalver, E. Pocurull, F. Borrull, R.M. Marce, Comparison of different fibers for the solid-phase microextraction of phthalate esters from water, *J. Chromatogr. A*, 922, 377–384, 2001.
- ⁹²M.T. Kelly, M. Larroque, Trace determination of diethyl phthalate in aqueous media by solid-phase microextraction-liquid chromatography, *J of Chromatography A*, 841(2): 177–185, 1999.
- ⁹³Y. Saito, Y. Nakao, M. Imaizumi, T. Takeichi, Y. Kiso, K. Jinno, Fiber-in-tube solid-phase microextraction: a fibrous rigid-rod heterocyclic polymer as the extraction medium, 368, 7, 641–643, 2000.
- ⁹⁴Y. Saito, M. Imaizumi, K. Ban, A. Tahara, H. Wada, K. Jinno, Development of miniaturized sample preparation with fibrous extraction media, *J Chromatogr A*. 1025, 27–32, 2004.
- ⁹⁵M. Polo, M. Liompart, C. Garcia-Jares, R. Cela, Multivariate optimization of a solid-phase microextraction method for the analysis of phthalate esters in environmental waters, *J Chromatogr A*. 1072, 63–72, 2005.
- ⁹⁶M.H. Banitaba, S.S. Davarani, A. Purahadi, Solid-phase microextraction of phthalate esters from aqueous media by electrophoretically deposited TiO₂ nanoparticles on a stainless steel fiber, *J Chromatogr A*. 1283, 1–8, 2013.
- ⁹⁷J. Xu, P. Liang, T. Zhang, Dynamic liquid-phase microextraction of three phthalate esters from water samples and determination by gas chromatography, *Analytica Chimica Acta* 597, 1, 1–5, 2007.
- ⁹⁸G. Huang, H.F. Li, B.T. Zhang, Y. Ma, J.M. Lin, Vortex solvent bar microextraction for phthalate esters from aqueous matrices, *Talanta*, 100, 64–70, 2012.

-
- ⁹⁹M. Sun, R. Tang, Q. Wu, C. Whang, Z. Whang, Graphene reinforced hollow fiber liquid-phase microextraction for the determination of phthalates in water, juice and milk samples by HPLC, *Anal. Methods*, 5, 5694-5700, 2013.
- ¹⁰⁰H. Farahani, P. Norouzi, R. Dinarvand, M.R. Ganjali, Development of dispersive liquid-liquid microextraction combined with gas chromatography-mass spectrometry as a simple, rapid and highly sensitive method for the determination of phthalate esters in water samples, *J. Chromatogr. A*, 1172, 105–112, 2007.
- ¹⁰¹X.L. Cao, Determination of phthalates and adipate in bottled water by headspace solid-phase microextraction and gas chromatography/mass spectrometry, *J Chromatogr A*, 1178(1-2), 231-8, 2008.
- ¹⁰²J.M. Kokosa, Advances in solvent-microextraction techniques. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 43, 2–13, 2013.
- ¹⁰³I.Zakharkiv, M. Zui, V. Zaitsev, Determination of Phthalate Esters in Water and Liquid Pharmaceutical Samples by Dispersive Liquid-Liquid Microextraction (DLLME) and Gas Chromatography with Flame Ionization Detection (GC-FID). *Analytical Letters*, 1–18, 2020.
- ¹⁰⁴J.Li, Y. Cai, Y. Shi, S. Mou, G. Jiang, Analysis of phthalates via HPLC-UV in environmental water samples after concentration by solid-phase extraction using ionic liquid mixed hemimicelles, *Talanta*, 74, 498–504, 2008.
- ¹⁰⁵S. Jara, C. Lysebo, T. Greibrokk, E. Lundanes, Determination of phthalates in water samples using polystyrene solid-phase extraction and liquid chromatography quantification; *Analytica Chimica Acta*, 407, 165–171, 2000.
- ¹⁰⁶GB/T 21911-2008: Determination of Phthalate Esters in Water; Standardization Administration of China (SAC), General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China: Beijing, 2008.
- ¹⁰⁷Linde Company, Specialty Gases and Specialty Equipment, *Analytical Methods, Gas Chromatography*, 2018
- ¹⁰⁸A. Peñalver, E. Pocurull, F. Borrull, R.M. Marcé, Determination of phthalate esters in water samples by solid-phase microextraction and gas chromatography with mass spectrometric detection. *J Chromatogr A*, 872, 191–201, 2000.
- ¹⁰⁹A. Pradhan, P.E. Olsson, J. Jass, Di(2-ethylhexyl) phthalate and diethyl phthalate disrupt lipid metabolism, reduce fecundity and shortens lifespan of *Caenorhabditis elegans*. *Chemosphere* 190, 375-382, 2018.
- ¹¹⁰H. Shu, S. Wikstrom, B.A.G. Jonsson, C.H. Lindh, A. Svensson, E. Nanberg, C.G. Bornehag, Prenatal phthalate exposure was associated with croup in Swedish infants, *Acta Paediatrica*, 107, 1011-1019, 2018.
- ¹¹¹K.N. Kim, M.R. Lee, Y.H. Choi, B.E. Lee, Y.C. Hong, Association between phthalate exposure and lower lung function in an urban elderly population: a repeated-measures longitudinal study, *Environmental International*, 113, 614, 177-183, 2018.

¹¹²K.S.Lee, Y.H. Lim, K.N. Kim, Y.H. Choi, Y.C. Hong, N. Lee, Urinary phthalate metabolites concentrations and symptoms of depression in an elderly population, *Science of the Total Environment*, 625, 1191-1197, 2018.

¹¹³N.Milosevic, N.Milic, Z.D.Bosic, I.Bajkin, I.Percia, L.Abenavoli, M.M.Stojanoska Potential influence of the phthalates on normal liver function and cardiometabolic risk in males. *Environmental Monitoring and Assessment*, 190, 17, 2018.

¹¹⁴D. Amiridou, D. Voutsas, Alkylphenols and phthalates in bottled water. *Journal of hazardous materials* 185, 281-286, 2011.

¹¹⁵CEH, 2018. *Chemical Economics Handbook*. Plasticizers.