

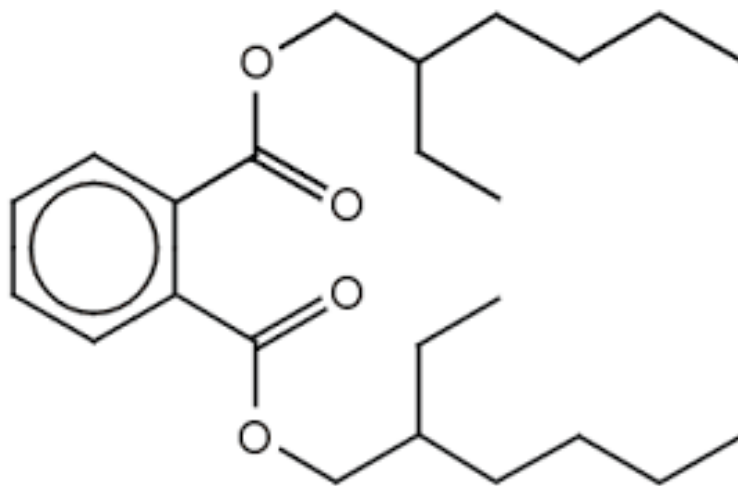


ΤΜΗΜΑ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ



ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Θέμα: Φυσικοχημική Ρύπανση και Φθαλικοί Εστέρες στις Περιοχές Π4, Π5, Π6 του Σχεδίου Διαχείρισης Υδάτων Θεσσαλίας και πιο ειδικά στον Πηνειό Ποταμό



Του Κασιφί Βασίλειου

Επιβλέπων : Επίκουρος Καθηγητής Κακάβας Κωνσταντίνος

ΛΑΡΙΣΑ 2023

Φυσικοχημική Ρύπανση και Φθαλικοί Εστέρες στις Περιοχές Π4, Π,5, Π6 του Σχεδίου Διαχείρισης Υδάτων Θεσσαλίας και πιο ειδικά στον Πηνειό Ποταμό

Physicochemical Pollution and Phthalic Esters in Areas Π4, Π5, Π6 of Thessaly Water Management Plan (Pineios river)

Περιεχόμενα

Εισαγωγή.....	9
1. ΚΕΦΑΛΑΙΟ	12
ΠΟΤΑΜΙΑ ΡΕΜΑΤΑ ΧΕΙΜΑΡΡΟΙ	12
1.1 ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΟΡΙΣΜΟΣ.....	12
1.2 ΤΑ ΚΥΡΙΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΩΝ ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ ΠΟΤΑΜΩΝ ΕΙΝΑΙ:	12
1.3 ΣΥΣΤΑΣΗ ΝΕΡΟΥ.....	13
1.4 Η ΟΔΗΓΙΑ 2000/60/ΕΚ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΤΩΝ ΠΟΤΑΜΩΝ.....	13
2. ΚΕΦΑΛΑΙΟ	14
2.1 ΠΗΝΕΙΟΣ ΠΟΤΑΜΟΣ	14
2.2 ΛΕΚΑΝΗ ΑΠΟΡΡΟΗΣ ΠΟΤΑΜΟΥ ΠΗΝΕΙΟΥ	15
2.3 ΚΛΙΜΑΤΙΚΗ ΑΛΛΑΓΗ ΚΑΤΑ ΜΗΚΟΣ ΤΟΥ ΠΗΝΕΙΟΥ ΠΟΤΑΜΟΥ	15
2.4 ΓΕΩΓΡΑΦΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ	16
2.5 Ο ΜΥΘΟΣ ΓΥΡΩ ΑΠΟ ΤΟΝ ΠΗΝΕΙΟ	18
2.6 ΔΕΛΤΑ ΠΗΝΕΙΟΥ.....	18
2.7 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΟΥ ΔΕΛΤΑ ΠΗΝΕΙΟΥ.....	19
3. ΚΕΦΑΛΑΙΟ	20
ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΑ ΑΠΟ ΤΟ ΣΧΕΔΙΟ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΤΗΣ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ.....	20
3.1 ΔΙΟΙΚΗΤΙΚΗ ΚΑΙ ΓΕΩΓΡΑΦΙΚΗ ΘΕΣΗ-ΚΛΙΜΑ-ΠΛΥΘΗΣΜΟΣ.....	20
3.2 ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΥΔΑΤΩΝ-ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΑ ΝΕΡΑ	21
3.3 ΠΡΟΣΤΑΤΕΥΟΜΕΝΕΣ ΠΕΡΙΟΧΕΣ	22
3.4 ΝΙΤΡΟΥΡΥΠΑΝΣΗ.....	23
3.2.1 ΣΗΜΕΙΑΚΕΣ ΠΗΓΕΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ	23
3.2.2 ΔΙΑΧΥΤΕΣ ΠΗΓΕΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ.....	25
3.2.3 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΑ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΑ ΥΔΑΤΑ	27
3.2.4 ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΩΝ ΥΔΑΤΙΝΩΝ ΣΩΜΑΤΩΝ	28
3.3.5 ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΒΑΣΙΚΩΝ ΜΕΤΡΩΝ.....	28
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4	31
ΠΛΑΣΤΙΚΟΠΟΙΗΤΕΣ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ	31
4.1 ΤΙ ΕΙΝΑΙ ΟΙ ΠΛΑΣΤΙΚΟΠΟΙΗΤΕΣ	31
4.2 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΠΛΑΣΤΙΚΟΠΟΙΗΣΗΣ	32
4.3 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΑΙ ΤΥΠΟΙ ΜΙΚΡΟΠΛΑΣΤΙΚΩΝ	33
4.4 ΠΗΓΕΣ ΚΑΙ ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΜΙΚΡΟΠΛΑΣΤΙΚΩΝ ΣΤΟ ΝΕΡΟ.....	33

4.5 ΠΙΘΑΝΕΣ ΑΠΕΙΛΕΣ ΑΠΟ ΤΑ ΜΙΚΡΟΠΛΑΣΤΙΚΑ ΣΤΟ ΠΟΣΙΜΟ ΝΕΡΟ.....	34
4.6 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΗ ΥΓΕΙΑ ΑΠΟ ΧΗΜΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ ΣΧΕΤΙΖΟΜΕΝΕΣ ΜΕ ΤΑ ΜΙΚΡΟΠΛΑΣΤΙΚΑ ΣΤΟ ΠΟΣΙΜΟ ΝΕΡΟ	34
4.7 ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΜΙΚΡΟΠΛΑΣΤΙΚΩΝ ΑΠΟ ΤΟ ΠΟΣΙΜΟ ΝΕΡΟ.....	36
4.8 ΚΑΤΑΠΟΣΗ ΜΙΚΡΟΠΛΑΣΤΙΚΩΝ	36
4.9 ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΟ ΣΤΡΕΣ ΚΑΙ ΚΥΤΤΑΡΟΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ.....	38
ΜΕΤΑΤΟΠΙΣΗ ΜΙΚΡΟΠΛΑΣΤΙΚΩΝ ΣΤΟ ΚΥΚΛΟΦΟΡΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ ΚΑΙ ΣΕ ΜΑΚΡΙΝΟΥΣ ΙΣΤΟΥΣ	38
5. ΚΕΦΑΛΑΙΟ	41
ΦΘΑΛΙΚΟΙ ΕΣΤΕΡΕΣ.....	41
5.1 ΠΟΙΟΙ ΕΙΝΑΙ ΟΙ ΦΘΑΛΙΚΟΙ ΕΣΤΕΡΕΣ.....	41
5.2 ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΤΩΝ ΦΘΑΛΙΚΩΝ ΕΣΤΕΡΩΝ ΠΟΥ ΜΕΛΕΤΗΘΗΚΑΝ ΚΑΙ ΟΙ ΣΧΕΤΙΚΕΣ ΜΟΡΙΑΚΕΣ ΜΑΖΕΣ, ΜΟΡΙΑΚΟΥΣ ΟΓΚΟΥΣ ΚΑΙ ΣΗΜΕΙΑ ΤΗΞΗΣ.....	42
5.3 ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΦΘΑΛΙΚΩΝ ΕΣΤΕΡΩΝ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ.....	43
5.4 ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ.....	44
5.5 ΦΘΑΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΣΤΑ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΑ ΝΕΡΑ	46
5.6 ΣΤΑ ΛΥΜΑΤΑ.....	46
5.7 ΣΤΑ ΕΔΑΦΗ	47
5.8 ΪΖΗΜΑ.....	47
5.9 ΛΥΜΑΤΟΛΑΣΠΗ.....	48
5.1.1ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΩΝ ΡΕΑs	48
6. ΦΘΑΛΙΚΟΙ ΕΣΤΕΡΕΣ ΣΤΟΝ ΑΝΘΡΩΠΟ.....	61
6.1 ΒΙΟ-ΜΕΤΑΒΟΛΙΣΜΟΣ ΦΘΑΛΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΣΤΟ ΑΝΘΡΩΠΙΝΟ ΣΩΜΑ	61
6.2 ΤΟΞΙΚΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΚΙΝΔΥΝΩΝ	62
6.3 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΩΝ ΦΘΑΛΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΣΤΑ ΠΑΙΔΙΑ	63
6.4 ΠΕΡΙΟΡΙΣΜΟΙ ΣΤΙΣ ΦΘΑΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ.....	64
6.5 ΣΤΡΑΤΗΓΙΚΕΣ ΣΥΣΤΑΣΕΙΣ	64
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7	66
Σημεία Δειγματοληψίας.....	66
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8	69
Αποτελέσματα και συζήτηση	69
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	72
Δικτυακοί τόποι.....	81

ΕΙΚΟΝΕΣ

Αριθμός	Τίτλος εικόνας	Σελίδα
1.	Διαδρομή πηνειου στην Θεσσαλία	14
2.	Δέλτα πηνειου	15
3	Χαρακτηριστικά δέλτα πηνειου	16
4	Ένταση πίεσης από διάχυτες πηγές ρύπανσης στο Υδατικό Διαμέρισμα Θεσσαλίας	23
5	Ταξινόμηση επιφανειακών υδατινών σωμάτων	25
6	Επαφές σωματιδίων πλαστικού με το δέρμα	35
7	Οδοί έκθεσης από μικροπλαστικά	37
8	Πως μεταφέρονται οι φθαλικοί εστέρες	42
9	Κατανομή φάσης των φθαλικών εστέρων στην ατμόσφαιρα στην Ανατολική Κίνα	43
10	Η εφαρμογή έξι ΠΑΕ που αναφέρονται ως ρύποι προτεραιότητας	47
11	Φυσικοχημικές ιδιότητες και εφαρμογή έξι ΡΑΕ που αναφέρονται ως ρύποι προτεραιότητας	48
12	Δισδιάστατη δομή του DEHP	50
13	Σχηματικό διάγραμμα απεικόνισης των οδών έκθεσης του ανθρώπου στο ρυπογόνο εστέρα DEHP	51
14	Που χρησιμοποιούνται οι φθαλικοί εστέρες	52
15	Επικινδυνότητα φθαλικων εστέρων σε εγκυες	54
16	Φθαλικός Διβουτυλεστέρας DBP	55
17	Δισδιάστατη δομή του BBP	56
18	Φθαλικοί διαιθυλεστέρες	57
19	Δισδιάστατη δομή του DNOP	58
20	Δισδιάστατη δομή του DMP	59
21	Η μεταβολική οδός για τις φθαλικές ενώσεις	60
22	Σημεία 1-3: Αλεξανδρινή ποταμίσιο νερό εκβολές Πηνειού	64
	Σημεία 4-5: Αλεξανδρινή Θαλασσινό στις εκβολές, 300μ από τις εκβολές	
23	Σημεία 6-7: Στόμιο Θαλασσινό νερό	65
24	Σημείο 8: Κουλούρα ποταμίσιο νερό , Σημεία 9-10 Νέα Μεσσήγγαλα	66
25	Σημείο 11: Παλαιόπυργος (γέφυρα) ποταμίσιο νερό ,	66
26	Διάγραμμα μετρήσεων καλίου και φωσφορικών ιοντων	68

ΠΙΝΑΚΕΣ

Αριθμός	Τίτλος Πινάκων	Σελίδα
1	Λεκάνη απορροής Πηνειού ποταμού	12
2	Ποτάμια και λιμναία υδάτινα σώματα στο Υδατικό Διαμέρισμα ΥΔ Θεσσαλίας	18
3	Ένταση πίεσης από διάχυτες πηγές ρύπανσης στο Υδατικό Διαμέρισμα Θεσσαλίας	23
4	Κύρια επιφανειακά ύδατα με σημαντικές πιέσεις από ανθρωπογενείς δραστηριότητες	25
5	Τύποι πλαστικών	33
6	Κατάλογος φθαλικών εστέρων	41
7	Ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις εστέρων σε μορφή σωματιδίων ή ατμού (ng/m ³).	43
8	Δεδομένα χημικών παραμέτρων των περιοχών	

Περίληψη

Στην Παρούσα πτυχιακή εργασία παρουσιάζεται και αναλύεται η φυσικοχημική ρύπανση και η ρύπανση από φθαλικούς εστέρες σε περιοχές στα επιφανειακά νερά των εκβολών του Πηνειού ποταμού.

Υπάρχουν πληροφορίες για την γεωμορφολογία της περιοχής του Πηνειού και για της πηγές ρύπανσης. Οι φθαλικές ενώσεις χρησιμοποιούνται ευρέως ως πλαστικοποιητές σε διάφορα προϊόντα λόγω της ικανότητάς τους να αυξάνουν την ευκαμψία, την απαλότητα, την αξιοπιστία και την ανθεκτικότητα. Ωστόσο, αυτές οι ενώσεις μπορούν να μεταναστεύσουν σε διάφορα περιβαλλοντικά οικοσυστήματα, όπως το νερό και το έδαφος. Η προς μελέτη περιοχή περιλαμβάνει τα παράλια του Νομού Λάρισας, που περιλαμβάνουν τον παραλιακό οικισμό της Αλεξανδρινής, δύο χαρακτηριστικά σημεία του χωριού Στόμιο (την περιοχή του Φάρου και τις κατασκηνώσεις), την Κουλούρα, τα Νέα Μεσάγγαλα και τον Παλαιόπυργο. Οι παράμετροι που θα προσδιορισθούν είναι : Zn^{2+} , K^+ , Fe , Mn^{2+} , PO_4^{3-} , NH_3 , NO_2^- , SO_4^{2-} , Al^{3+} . Στην παρούσα εργασία παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της δειγματοληψίας της Άνοιξης του 2023.

Abstract

This thesis presents and analyzes physicochemical and phthalate pollution in areas in the surface waters of the Pinios River estuary.

There is information about the geomorphology of the Pinios area and the sources of pollution. Phthalates are widely used as plasticizers in various products due to their ability to increase flexibility, softness, reliability and durability. However, these compounds can migrate to various environmental ecosystems, such as water and soil. The area to be studied includes the coast of the Prefecture of Larissa, which includes the coastal settlement of Alexandrini, two characteristic points of the village Stomio (the area of Faros and the campsites), Kouloura, Nea Mesagala and Palaiopyrgos.

Ευχαριστίες

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή μου κος. Κακκάβας Κωνσταντίνος Επίκουρο καθηγητή στο Τμήμα Περιβάλλοντος Λάρισας που έκανε τα πάντα για να τελειώσει αυτή η εργασία και εύχομαι να είναι πάντα καλά.

Στον γιο μου Σωτήρη που υπεραγαπάω.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την οικογένεια μου και τον καλύτερο μου φίλο στην σχολή και στη ζωή που στάθηκε όλα αυτά τα χρόνια δίπλα μου Ανδρέας Ντούλε.

Εισαγωγή

Οι ποταμοί είναι δυναμικά συστήματα και μπορεί να αλλάξουν στη φύση αρκετές φορές κατά τη διάρκεια της πορείας τους (π.χ. από ένα ορεινό ρεύμα με γρήγορη ροή σε έναν ευρύ, βαθύ, αργά ρέοντα πεδινό ποταμό) λόγω αλλαγών στις φυσικές συνθήκες, όπως η κλίση και η γεωλογία του βράχου. Μεταφέρουν οριζόντια και συνεχή μονόδρομη ροή σημαντικού φορτίου ύλης σε διαλυμένες και σωματιδιακές φάσεις τόσο από φυσικές όσο και από ανθρωπογενείς πηγές. Αυτή η ύλη κινείται προς τα κάτω και υπόκειται σε έντονους χημικούς και βιολογικούς μετασχηματισμούς (Goltermann, 1985, Admiraal and van Zanten, 1988).

Η χημεία των επιφανειακών υδάτων ενός ποταμού σε οποιοδήποτε σημείο αντανακλά πολλές σημαντικές επιρροές, συμπεριλαμβανομένης της λιθολογίας της λεκάνης απορροής, των ατμοσφαιρικών εισροών, των κλιματικών συνθηκών και των ανθρωπογενών εισροών (Bricker and Jones, 1995). Ο εντοπισμός και η ποσοτικοποίηση αυτών των επιρροών θα πρέπει να αποτελούν σημαντικό μέρος της διαχείρισης των πόρων γης και νερού μέσα σε μια συγκεκριμένη λεκάνη απορροής ποταμού (Petts and Calow, 1996).

Τα περισσότερα δεδομένα σχετικά με τα ποσοστά χημικής απογύμνωσης σε μικρές λεκάνες απορροής είναι προς το παρόν διαθέσιμα από βόρεια εύκρατα περιβάλλοντα. Λιγότερα είναι γνωστά για τις καιρικές συνθήκες σε μικρές λεκάνες απορροής σε εύκρατα περιβάλλοντα. Από την άλλη πλευρά, πολλές από τις πιο σοβαρά μολυσμένες περιοχές του κόσμου βρίσκονται σε εύκρατες περιοχές. Οι μετρήσεις στον Πηνειό είναι από τις χαμηλότερες που έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία για παραποτάμια συστήματα που επηρεάζονται κυρίως από την αστικοποίηση, την αγροτική απορροή και τις κλιματικές αλλαγές (Sawidis et al., 1991 , Moustaka et al., 1992 , Fytianos et al., 2002).

Ο Πηνειός ποταμός είναι ο σημαντικότερος ποταμός στην περιοχή της Θεσσαλίας. Προμηθεύει πόσιμο νερό και χρησιμοποιείται για ποικίλες αγροτικές, βιομηχανικές και ψυχαγωγικές δραστηριότητες συμβάλλοντας έτσι σε μεγάλο βαθμό στην οικονομία της περιοχής. Ο ποταμός διασχίζει μια περιοχή λιβαδιών και μικτών γεωργικών εκτάσεων. Η

υδρολογία της λεκάνης απορροής είναι αργή και ο ποταμός παραμένει ακόμη άναρχος. Οι ανθρώπινες δραστηριότητες έχουν επηρεάσει το ποτάμιο σύστημα με πολλούς τρόπους, για παράδειγμα, μέσω της αποψίλωσης των δασών, της αστικοποίησης, της αγροτικής ανάπτυξης, της αποστράγγισης γης, της απόρριψης ρύπων και της ρύθμισης της ροής (φράγματα, διοχέτευση κ.λπ.). Φράγματα και άντληση νερού, που τροποποιούν το υδρολογικό καθεστώς, υπάρχουν μόνο σε λίγες περιπτώσεις (π.χ. φράγμα ζάχαρης).

Από τις αρχές του αιώνα, ο συνδυασμένος μέσος όρος της θερμοκρασίας της επιφάνειας της ξηράς και της θάλασσας έχει αυξηθεί κατά περίπου 0,5 °C σε παγκόσμια βάση (NOAA, 1994). Αυτή η αυξανόμενη τάση θερμοκρασίας πιστεύεται ότι είναι συνέπεια των αυξανόμενων ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων αερίων «θερμοκηπίου», κυρίως διοξειδίου του άνθρακα (Justic et al., 1996). Αυτή η αύξηση της θερμοκρασίας θα επηρεάσει τον παγκόσμιο υδρολογικό κύκλο και την απορροή των ποταμών, αυξάνοντας την εξάτμιση πάνω από τις θάλασσες και τους ωκεανούς και μεταφέροντας υδρατμούς.

Η κλιματική αλλαγή, εάν εκδηλωθεί με αυξανόμενη εισροή γλυκών υδάτων, μπορεί να επηρεάσει τα παράκτια και τα οικοσυστήματα των εκβολών ποταμών με διάφορους τρόπους. Οι αλλαγές στις θερμοκρασίες της επιφάνειας της θάλασσας επηρεάζουν την κατακόρυφη μεταφορά οξυγόνου και δημιουργούν συνθήκες υποξίας ή ανοξίας στον πυθμένα (Justic et al., 1996). Οι μαζικές ροές των θρεπτικών συστατικών του ποταμού θα μπορούσαν να έχουν άμεση επίδραση στην παραγωγικότητα του παράκτιου φυτοπλαγκτού. Η αυξημένη εισροή γλυκού νερού αλλάζει την ισορροπία των θρεπτικών συστατικών και στη συνέχεια τις παράκτιες κοινότητες φυτοπλαγκτού. Οι κλιματικές αλλαγές θα επηρεάσουν την απόρριψη του ποταμού και τη ροή θρεπτικών ουσιών στη θάλασσα.

Ο ευτροφισμός, οι πλημμύρες και άλλες διαδικασίες, καθώς και ένα μεταβαλλόμενο εύκρατο περιβάλλον με αυξανόμενες θερμοκρασίες και λίγες βροχοπτώσεις, προκαλούνται όλα από την περιοχή της Μεσογείου. Επιπλέον, οι τακτικές πυρκαγιές και η υπερβόσκηση από αιγοπρόβατα που έχουν ως αποτέλεσμα την απώλεια της επιφανειακής βλάστησης συμβάλλουν στην απερίμωση και τη διάβρωση της λεκάνης απορροής. Σε τέτοιες συνθήκες τα διαβρωτικά υλικά είναι η κύρια εισροή ανόργανου N και P. Έτσι στη μεσογειακή περιοχή τα ποτάμια είναι πιο ευαίσθητα στους εξωτερικούς παράγοντες όσον αφορά τις εισροές και την κλιματική αλλαγή. Σε αυτήν την κλιματική περιοχή, οι μελέτες για τη χημική ρύπανση των ποταμών είναι σπάνιες και έχουν επικεντρωθεί κυρίως στη Γαλλία και μερικές από την Ιβηρική Χερσόνησο (Kagalou et al., 2002).

Εκτός από την κλιματική αλλαγή, ο Πηνειός ποταμός επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από τις εντατικές αγροτικές δραστηριότητες, τα οικιακά θαλάσσια λύματα (από τις πόλεις Τρίκαλα και Λάρισα) και απόβλητα από βιομηχανία ζάχαρης, σφαγείων και ελαιοτριβείων. Η λεκάνη απορροής του ποταμού κυριαρχείται από πολύ εντατική γεωργία, με εκτεταμένη αγροχημική χρήση και έντονη διάβρωση του εδάφους. Οι λόφοι και τα βουνά που

περιβάλλουν τη Θεσσαλική πεδιάδα διασφαλίζουν ότι μεγάλο ποσοστό θρεπτικών ουσιών που εφαρμόζονται σε μεγάλα υψόμετρα εκρέουν από την πλημμυρική πεδιάδα στον ποταμό.

Μία από τις κορυφαίες προτεραιότητες στην αξιολόγηση της περιβαλλοντικής κατάστασης των υδατικών πόρων και στη στρατηγική προστασίας του περιβάλλοντος είναι η παρακολούθηση των περιβαλλοντικών παραμέτρων. Οι κύριοι στόχοι είναι η κατανόηση και αξιολόγηση της διαθεσιμότητας και της ποιότητας του νερού, ο έλεγχος και η ελαχιστοποίηση της εμφάνισης προβλημάτων ρύπων και η παροχή νερού κατάλληλης ποιότητας σε διάφορες χρήσεις νερού όπως αστική παροχή νερού, νερό άρδευσης κ.λπ. (A. Psilovikos et al 2000–2002).

Οι μηνιαίες τιμές της απορροής του νερού και οι κύριες παραμέτρους ποιότητας του νερού συμπεριλαμβανομένων των φυσικοχημικών παραμέτρων. Επιπλέον, η χρήση του ποταμού νερού για αστική ύδρευση και άρδευση έχει αξιολογηθεί σύμφωνα με τα πρότυπα ποιότητας του νερού.

1. ΚΕΦΑΛΑΙΟ

ΠΟΤΑΜΙΑ ΡΕΜΑΤΑ ΧΕΙΜΑΡΡΟΙ

1.1 ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΟΡΙΣΜΟΣ

Το τοπογραφικό ανάγλυφο της επιφάνειας της γης επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από την επίδραση του νερού, τόσο σε υγρή μορφή (βροχή, ποτάμια, χείμαρροι) όσο και σε στερεή μορφή (παγετώνες). Τα ρέοντα νερά περιλαμβάνουν ποτάμια, ρέματα και τους χείμαρρους, τα οποία έχουν μόνιμη ροή ενώ οι χείμαρροι και τα ρέματα έχουν παροδική και ακανόνιστη ροή. Μικρά υδάτινα ρεύματα ξεκινούν από τα βουνά και σταδιακά συγχωνεύονται σε μεγαλύτερες κοίτες ποταμών, σχηματίζοντας το υδρογραφικό δίκτυο μιας λεκάνης απορροής. Η μορφολογία μιας περιοχής και η δομή των υποκείμενων πετρωμάτων καθορίζουν την πορεία που θα ακολουθήσει ένας ποταμός και το σχήμα του υδρογραφικού δικτύου αντανακλά σχεδόν πάντα τις γεωλογικές, τεκτονικές και κλιματικές συνθήκες που επικρατούν στην περιοχή. Το ποτάμιο σύστημα αποτελείται από την κοίτη του, τις παρόχθιες περιοχές και τις πλημμυρικές πεδιάδες, καθώς και από το άνω, μεσαίο και κάτω ρους. (B. Μοντεσάντου,1999).

1.2 ΤΑ ΚΥΡΙΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΩΝ ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ ΠΟΤΑΜΩΝ ΕΙΝΑΙ:

- γεωγραφικός κατακερματισμός, ορεινό ανάγλυφο,
- μεγάλος αριθμός ποταμών μικρού και μεσαίου μεγέθους
- πολλοί ποταμοί κατεβαίνουν απότομα στις ακτές μέσω στενών ορεινών φαραγγιών ή κοιλάδων, συχνά με μικρό πεδινό τμήμα
- πολλοί ποταμοί έχουν χειμαρρώδη και διαβρωτική συμπεριφορά
- θύλακες νερού με ημίξηρες συνθήκες (παρατεταμένη θερινή ανομβρία, υψηλοί αριθμοί εξάτμισης)
- σημαντικός ρόλος των υπόγειων νερών στη διατήρηση των επιφανειακών ροών
- η ύπαρξη καρστικών πηγών εξασφαλίζει σε πολλά μικρά ποτάμια τη δυνατότητα συνεχούς ροής (Κ. Γκρίτζαλης et.al,(2002)

1.3 ΣΥΣΤΑΣΗ ΝΕΡΟΥ

Τα συστατικά του νερού ενός ποταμού περιλαμβάνουν αιωρούμενα ανόργανα υλικά, διαλυμένα ανόργανα ανιόντα, διαλυμένα θρεπτικά συστατικά (άζωτο, φώσφορο και λιγότερο πυρίτιο), αιωρούμενη και διαλυμένη οργανική ύλη, αέρια, αλλά και βαρέα μέταλλα (D. Allan, Stream Ecology, 1995). Το νερό της βροχής και το χιόνι περιέχουν σκόνη, άζωτο, διοξείδιο του άνθρακα, ιόντα, ευγενή αέρια και ίχνη θειώδους ή θειικού οξέος αλλά και νιτρώδη ή νιτρικό αμμώνιο. Όταν το νερό της βροχής έρχεται σε επαφή με την επιφάνεια της γης, η σύστασή του αλλάζει δραστικά (N. Σκουλικίδης,). Τέσσερα κατιόντα και τέσσερα ανιόντα κυριαρχούν στη σύνθεση των νερών και ονομάζονται βασικά ιόντα. Τα τέσσερα κατιόντα είναι: το ασβέστιο (Ca^{++}), το μαγνήσιο (Mg^{++}), το νάτριο (Na^+) και το κάλιο (K^+). Τα τέσσερα ανιόντα είναι: το όξινο ανθρακικό (HCO_3^-), το θειικό (SO_4^-), το χλώριο (Cl^-) και το νιτρικό (NO_3^-). Τα μεγαλύτερα υλικά μεταφέρονται με αναπήδηση ή κύλιση.

Η κύρια μορφή της διάβρωσης του ποταμού προκαλείται από τη μηχανική δράση που ασκείται από το νερό και τα μεταφερόμενα υλικά στα πετρώματα. Η διάβρωση από τις κοίτες εξαρτάται από τη συνοχή του υλικού (B. Μοντεσάντου, 1999).

1.4 Η ΟΔΗΓΙΑ 2000/60/ΕΚ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΤΩΝ ΠΟΤΑΜΩΝ

Η οδηγία 2000/60/ΕΚ, πλαίσιο κοινοτικής δράσης στον τομέα της πολιτικής των υδάτων, τέθηκε σε ισχύ στις 22 Δεκεμβρίου 2000. Συνδυάζει ποιοτικούς, οικολογικούς και ποσοτικούς στόχους για την προστασία των υδάτινων οικοσυστημάτων και την καλή κατάσταση όλων των υδάτινων πόρων. και θέτει ως κεντρική ιδέα την ολοκληρωμένη διαχείριση στη γεωγραφική κλίμακα των Λεκανών Απορροής Ποταμών. Επαναπροσδιορίζει την έννοια της Λεκάνης Απορροής, η οποία περιλαμβάνει την εσωτερική επιφάνεια (ποτάμια, λίμνες), τα υπόγεια ύδατα, τα μεταβατικά (δέλτα, εκβολές ποταμών) και τα παράκτια οικοσυστήματα. Για κάθε περιοχή Λεκάνης Απορροής Ποταμού, καθορίζει μια σειρά από απαραίτητες ενέργειες που θα πρέπει να εφαρμοστούν εντός των καθορισμένων προθεσμιών, έτσι ώστε ο κύριος στόχος της Οδηγίας να είναι η αποτροπή περαιτέρω υποβάθμισης όλων των υδάτων και η επίτευξη «καλής κατάστασης» έως το 2015. Η οδηγία ενισχύει και διασφαλίζει τη συμμετοχή του κοινού δημιουργώντας συστηματικές και ουσιαστικές διαδικασίες διαβούλευσης, ενθαρρύνει τη βιώσιμη και ολοκληρωμένη διαχείριση των διασυνοριακών λεκανών απορροής ποταμών και αναπτύσσει και εφαρμόζει νέες μεθόδους για τη διαχείριση του κινδύνου πλημμυρών και ξηρασιών.

2. ΚΕΦΑΛΑΙΟ

2.1 ΠΗΝΕΙΟΣ ΠΟΤΑΜΟΣ

Ο Πηνειός ποταμός γνωστός και ως Σαλαμβριάς ή Σαλαβριάς είναι ποταμός στη Θεσσαλία της Στερεάς Ελλάδας. Ξεχύνεται από την οροσειρά της Πίνδου μέσα από τη θεσσαλική πεδιάδα, δημιουργεί εντυπωσιακούς μαιάνδρους, διασχίζει την κοιλάδα των Τεμπών και χύνεται στο Αιγαίο, βορειοανατολικά της κοιλάδας των Τεμπών, κοντά στο Στόμιο όπου δημιουργεί ένα μεγάλο δέλτα. Είναι πολύ γνωστό για την ομορφιά του και για πολλά είδη ζώων, που προστατεύονται από διεθνείς περιβαλλοντικές συνθήκες. Η πηγή του βρίσκεται κοντά στο χωριό Μαλακάσι, στην ανατολική πλαγιά της κύριας οροσειράς της Πίνδου, ανατολικά του Μετσόβου. Τα Μετέωρα και η πόλη της Λάρισας βρίσκονται κατά μήκος του Πηνειού. Οι κυριότεροι παραπόταμοί του είναι: το ρέμα του Μαλακασιώτικου, το ρέμα του Μουργκάνη και οι ποταμοί Πορταϊκός, Λιθαίος, Πάμισσος, Ενιπέας και Τιταρίσιος.

Είναι ο τρίτος σε μήκος ποταμός και κατατάσσεται ψηλά μεταξύ των σημαντικότερων υδροτόπων της Ελλάδας καθώς υπάρχουν παραποτάμια δάση, πλούσια πανίδα και εκτεταμένοι αμμόλοφοι στο Δέλτα του ποταμού. Είναι μέρος του δικτύου NATURA και έχει χαρακτηριστεί ως «Τοπίο εξαιρετικής φυσικής ομορφιάς».

Ο Όμηρος αναφέρεται στο ποτάμι ως «αργυροδίνης», που σημαίνει «το ποτάμι με το ασήμι στροβιλίζεται», σε μια προσπάθεια να περιγράψει την ελικοειδή ομορφιά του. Σύμφωνα με τον Μύθο, ο ποταμός σχηματίστηκε από τα δάκρυα που έριξαν το Όρος.

Ο Πηνειός είναι εξαιρετικός για κανό και καγιάκ, ειδικά αν είστε αρχάριοι ή έχετε μικρά παιδιά, καθώς η ροή του νερού είναι ήρεμη στο μεγαλύτερο μέρος της διαδρομής. Το ράφτινγκ στον Πηνειό είναι μια ξεχωριστή και μοναδική εμπειρία καθώς το ποτάμι κυλά σε μια από τις πιο όμορφες και σημαντικές μνημειακές περιοχές της αρχαίας Ελλάδας. Κατά τη διάρκεια της διαδρομής μας συναντάμε μεγάλα αιωνόβια πλατάνια (ηλικίας άνω των 100 ετών) και μπορείτε να εντοπίσετε μεγάλη ποικιλία πουλιών (ερωδιός, γκρίζος ερωδιός,

φλαμίνγκο, κορμοράνος). Είναι μια εύκολη περιήγηση ράφτινγκ 1ου και 2ου βαθμού, κοντά στον Όλυμπο (Χατζηνικολάου, 2007).

2.2 ΛΕΚΑΝΗ ΑΠΟΡΡΟΗΣ ΠΟΤΑΜΟΥ ΠΗΝΕΙΟΥ

Η κύρια υδρολογική λεκάνη του Υδατικού Διαμερίσματος Θεσσαλίας είναι η λεκάνη του Πηνειού, με έκταση περίπου 9 500 km². Κυριότεροι παραπόταμοι του Πηνειού είναι προς τα νότια ο Ενιπέας, ο Φαρσαλιώτης, ο Σοφαδίτης και ο Καλέντζης, προς τα δυτικά-νοτιοδυτικά ο Πάμισος, και ο Πορταϊκός, και στο βόρειο μέρος ο Ληθαίος, ο Νεοχωρίτης και ο Τιταρήσιος.

Λεκάνη Απορροής Ποταμού	Ονομασία κύριου ποταμού	Μήκος (km)
ΛΑΠ Πηνειού (EL16)	Πηνειός	262
	Ενιπέας	132
	Φαρσαλιώτης	38
	Σοφαδίτης	56
	Καλέντζης	48
	Πάμισος	25
	Πορταϊκός	24
	Ληθαίος	63
	Νεοχωρίτης	27
	Τιταρήσιος	96

Πίνακας 1: Λεκάνη απορροής Πηνειού ποταμού

2.3 ΚΛΙΜΑΤΙΚΗ ΑΛΛΑΓΗ ΚΑΤΑ ΜΗΚΟΣ ΤΟΥ ΠΗΝΕΙΟΥ ΠΟΤΑΜΟΥ

Μια πρόσφατη έκθεση Ελλήνων επιστημόνων κατέληξε στο συμπέρασμα ότι η υπερεκμετάλλευση των αποθεμάτων νερού μέσω άντλησης, υδρολογικών αλλαγών και η κατασκευή φραγμάτων, φραγμάτων και κλειδαριών είναι βασικές πιέσεις στη λεκάνη του Πηνειού, που οφείλεται σε μεγάλο βαθμό στις γεωργικές δραστηριότητες και την κλιματική αλλαγή. Τα αποτελέσματα δείχνουν μια γενική τάση σύμφωνα με την οποία οι βροχοπτώσεις

μειώνονται ενώ οι θερμοκρασίες αυξάνονται. Σύμφωνα με τα περιφερειακά κλιματικά μοντέλα που χρησιμοποιήθηκαν από τους επιστήμονες για τις περιόδους 2021–2100, κατά μέσο όρο, η ετήσια μεταβολή της βροχόπτωσης για την περίοδο 2021–2100 ήταν περίπου – 80 mm, κυμαινόμενη μεταξύ – 149 και + 35 mm, ενώ η αντίστοιχη μεταβολή για τη θερμοκρασία ήταν μια αύξηση 2,81 °C, κυμαινόμενη μεταξύ 1,48 και 3,72 °C.

Η διερεύνηση πιθανών επιπτώσεων στους υδάτινους πόρους της περιοχής καταδεικνύει ότι η διαθεσιμότητα νερού αναμένεται να μειωθεί σημαντικά στον ήδη καταπονημένο Πηνειό ποταμό, καταλήγει η έκθεση.

Η Μεσόγειος έχει αναγνωριστεί ως η πιο ευάλωτη ευρωπαϊκή περιοχή όσον αφορά τις επιπτώσεις της κλιματικής αλλαγής. Οι περισσότεροι επιστήμονες συμφωνούν ότι θα υπάρξει μια ανοδική τάση στις μελλοντικές θερμοκρασίες και μείωση των βροχοπτώσεων, τα οποία αναμένεται να επηρεάσουν σημαντικά τη διαθεσιμότητα των υδάτινων πόρων.

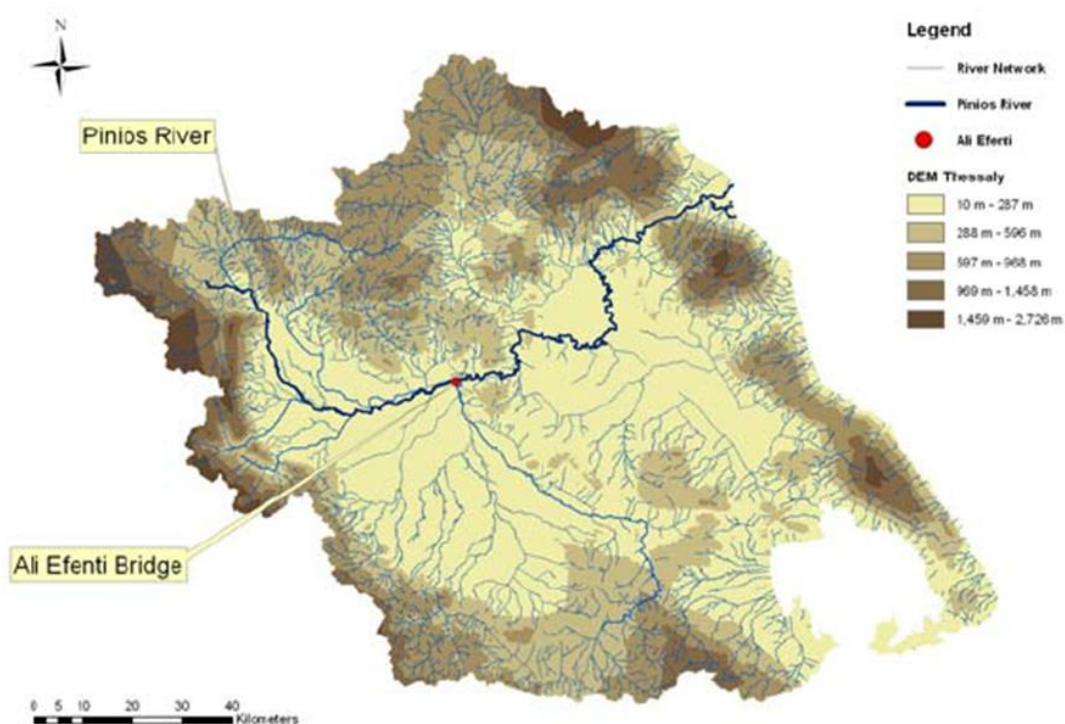
2.4 ΓΕΩΓΡΑΦΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ

Η Θεσσαλία είναι μια πεδινή περιοχή στο κέντρο της Ελλάδας που περιβάλλεται από βουνά. Η Θεσσαλία έχει συνολική έκταση περίπου 13.700 km². Το μέσο υψόμετρο της περιοχής είναι λίγο κάτω από 500 μέτρα, με υψόμετρα που κυμαίνονται από τη στάθμη της θάλασσας στην ανατολική παράκτια περιοχή έως περισσότερα από 2800 μέτρα στα ανατολικά και δυτικά ορεινά τμήματα. Ο Πηνειός ποταμός και οι λεκάνες απορροής της λίμνης Κάρλας χρησιμεύουν ως κύριες λεκάνες απορροής της περιοχής. Στις δυτικές και κεντρικές περιοχές της Θεσσαλίας, το κλίμα είναι ηπειρωτικό. Τα καλοκαίρια είναι ζεστά και οι χειμώνες είναι ψυχροί και υπάρχει μεγάλη αντίθεση στη θερμοκρασία μεταξύ των δύο εποχών. Στην ανατολική πλευρά της Θεσσαλίας, το κλίμα είναι τυπικό μεσογειακό. Τα καλοκαίρια της Θεσσαλίας είναι συχνά αρκετά ζεστά και ξηρά, ιδιαίτερα τον Ιούλιο και οι 40 °C μπορεί να επιτευχθούν τον Αύγουστο. Η Θεσσαλία δέχεται περίπου 700 χιλιοστά βροχής κατά μέσο όρο ετησίως, ωστόσο κατανέμεται ακανόνιστα καθ' όλη τη διάρκεια του έτους. Στις δυτικές βουνοκορφές, η μέση ετήσια βροχόπτωση είναι μεγαλύτερη από 1850 mm, ενώ είναι μόλις 400 mm στην κεντρική πεδιάδα. Οι βροχοπτώσεις είναι συχνά σπάνιες από τον Ιούνιο έως τον Αύγουστο. Κατά τη διάρκεια του χειμώνα, οι χιονοπτώσεις που είναι σποραδικές συσσωρεύονται σε ορεινές περιοχές.

Μία από τις πιο εκτεταμένα καλλιεργούμενες και καρποφόρες γεωργικές περιοχές της Ελλάδας είναι ο θεσσαλικός κάμπος. Ενώ οι μηλιές, τα βερίκοκα, τα κεράσια, οι ελιές και τα σταφύλια καλλιεργούνται στους ανατολικούς πρόποδες των βουνών, το βαμβάκι, το σιτάρι και ο αραβόσιτος είναι οι κύριες καλλιέργειες που καλλιεργούνται στις πεδινές περιοχές. Διασχίζοντας τον ποταμό Πηνειό και τους παραποτάμους του πεδιάδα και η συνολική αποστράγγιση της λεκάνης απορροής είναι περίπου 9500 km². Τα νερά του Πηνειού χρησιμοποιούνται κυρίως για άρδευση. Η μέση ετήσια βροχόπτωση σε ολόκληρη την περιοχή της Θεσσαλίας είναι περίπου 700 mm και κατανέμεται άνισα στο χώρο και στο χρόνο. Η μέση ετήσια βροχόπτωση ποικίλλει από περίπου 400 mm στην κεντρική πεδιάδα έως περισσότερα από 1850 mm στις δυτικές βουνοκορφές. Γενικά, οι βροχοπτώσεις είναι

σπάνιες από τον Ιούνιο έως τον Αύγουστο. Οι ορεινές περιοχές δέχονται σημαντικές ποσότητες χιονιού κατά τους χειμερινούς μήνες και αναπτύσσονται παροδικές χιονοπτώσεις.

Ο Θεσσαλικός κάμπος είναι μια από τις πιο εντατικά καλλιεργούμενες και παραγωγικές αγροτικές περιοχές της Ελλάδας. Οι κύριες καλλιέργειες που καλλιεργούνται στην πεδιάδα είναι το βαμβάκι, το σιτάρι και ο αραβόσιτος ενώ στους πρόποδες των ανατολικών βουνών οι μηλιές, οι βερικοκιές, οι κερασιές, οι ελιές και τα σταφύλια. Ο Πηνειός ποταμός και οι παραπόταμοί του διασχίζουν την πεδιάδα και η συνολική απορροή της λεκάνης απορροής είναι περίπου 9500 km². Τα νερά του Πηνειού χρησιμοποιούνται κυρίως για άρδευση. Ο Πηνειός ποταμός δέχεται τις σημειακές εκροές οικιακών και βιομηχανικών λυμάτων και μη σημειακές ροές επιστροφής γεωργικών προϊόντων. Οι κύριες σημειακές εκροές είναι τα επεξεργασμένα και μη επεξεργασμένα αστικά και βιομηχανικά λύματα. Ωστόσο, το κύριο πρόβλημα της ρύπανσης των επιφανειακών υδάτων είναι η απορροή και η επιστροφή άρδευσης που ρέει από τις γεωργικές εκτάσεις (Α. Loukas).



Εικόνα 1 Διαδρομή Πηνειού στην Θεσσαλία

2.5 Ο ΜΥΘΟΣ ΓΥΡΩ ΑΠΟ ΤΟΝ ΠΗΝΕΙΟ

Ο Ιψεύς, βασιλιάς των Λαπιθών, γεννήθηκε από τον ποταμό Πηνειό, γιο του Ωκεανού και του Τιθέου, και τη νύμφη Κρέουσα. Η Δάφνη, κόρη του Πηνειού, ερωτεύτηκε τον Απόλλωνα, τον θεό της μουσικής, του φωτός και της ομορφιάς, ο οποίος στη συνέχεια την άλλαξε σε δάφνινο θάμνο. Ο μεγάλος Λίγος (βουνό Hasia), ένας πανέμορφος και γενναίος νεαρός, παντρεύτηκε την Πίνδο από τον θεό Απόλλωνα για να αποτρέψει τα πιθανά φαύλα σχέδιά τους. Το ζευγάρι ήταν ερωτευμένο και ευτυχισμένο, και ως αποτέλεσμα της ένωσής τους, όμορφες κοιλάδες και περίχωρα άρχισαν να εμφανίζονται στη Δυτική Θεσσαλία. Παρ' όλα αυτά, οι άλλοι θεοί επέμειναν ότι η Πίνδος και ο Λίγος χώρισαν, και οι θεοί τους ανάγκασαν σκληρά να το κάνουν. Ωστόσο, η Πίνδος και ο Λύγκος συνέχισαν να πονάνε για τη χαμένη αγάπη και ευτυχία τους. ο τεράστιος θεσσαλικός ποταμός Πηνειός γεννήθηκε από το κλάμα τους.

2.6 ΔΕΛΤΑ ΠΗΝΕΙΟΥ

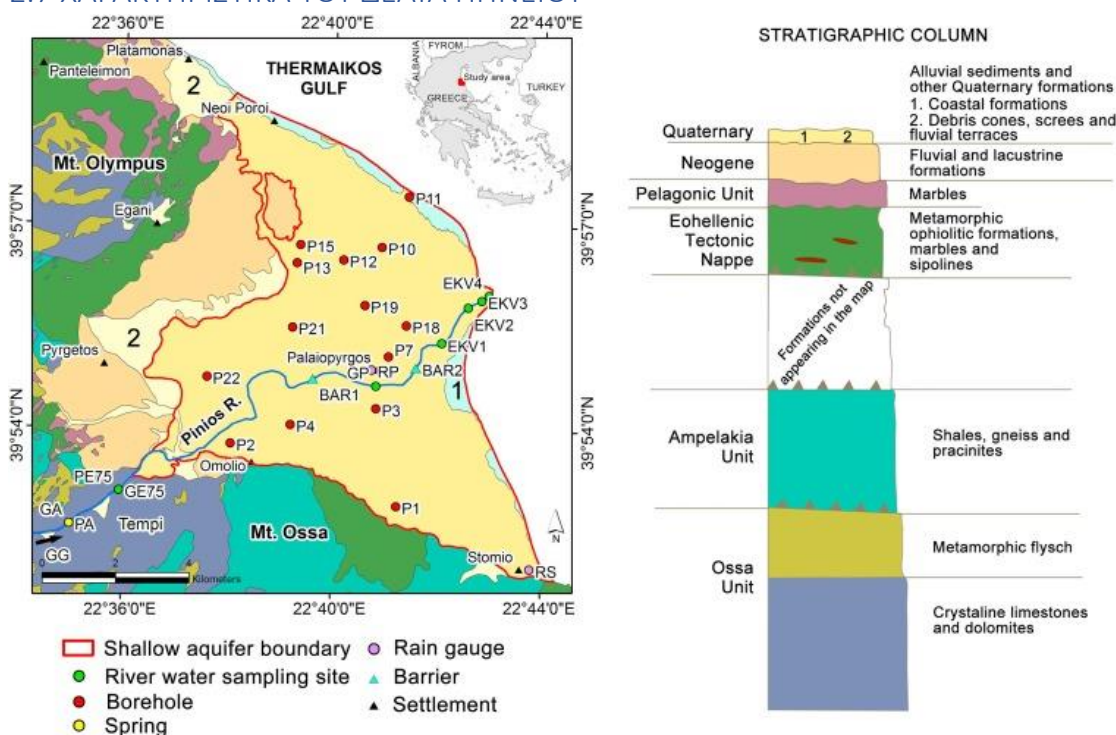


Εικόνα 2 Δέλτα Πηνειού

Η δελταϊκή πεδιάδα του Πηνειού ποταμού βρίσκεται στην κεντρική Ελλάδα και είναι σημαντικής οικολογικής σημασίας. Χαρακτηρίζεται από την πλούσια διαθεσιμότητα γλυκών επιφανειακών υδάτων που υποστηρίζει μια μεγάλη βιοποικιλότητα χλωρίδας και πανίδας. Είναι ταξινομημένη ως «Ζώνη Ειδικής Προστασίας» του δικτύου NATURA 2000 (GR1420015) και ως βιότοπος CORINE (A00020006) και περιλαμβάνει παρόχθια δάση, εκβολές ποταμών με παρόχθια δάση, έλη, μικρές λίμνες γλυκού νερού,

αμμόλοφους και παράκτιες ζώνες. Η περιοχή συνδυάζει τα φυσικά-βιολογικά χαρακτηριστικά των περιοχών που τίθενται υπό προστασία από τις διεθνείς συνθήκες της Βόννης (Σύμβαση για τη διατήρηση των μεταναστευτικών ειδών άγριων ζώων), της Βέρνης (Σύμβαση για τη διατήρηση της ευρωπαϊκής άγριας ζωής και των φυσικών οικοτόπων), της Βαρκελώνης (Σύμβαση για την Προστασία του Θαλάσσιου Περιβάλλοντος και της Παράκτιας Περιοχής της Μεσογείου) και της Ουάσιγκτον (Σύμβαση για το Διεθνές Εμπόριο Απειλούμενων Ειδών) (Economidou, 2005).

2.7 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΟΥ ΔΕΛΤΑ ΠΗΝΕΙΟΥ



Εικόνα 3 Χαρακτηριστικά δέλτα πηνειου

Η δελταϊκή πεδιάδα του Πηνειού ποταμού καλύπτει περίπου 70 km², όπου ο ποταμός ρέει με κατεύθυνση ΔΝΔ-ΑΝΑ και εκβάλλει προς τον Θερμαϊκό Κόλπο. Τα βιβλιογραφικά δεδομένα δείχνουν ότι τα επίπεδα απόρριψης ποταμών έχουν τα μέγιστα μεταξύ Νοεμβρίου και Απριλίου και τα ελάχιστα μεταξύ Μαΐου και Σεπτεμβρίου (Lazogiannis et al., 2014). Πριν την έξοδο από την κοιλάδα των Τεμπών, ο ποταμός επαναφορτίζεται από καρστικά νερά πηγών (Fytianos et al., 2002, Migiros et al., 2011). Η δελταϊκή πεδιάδα χαρακτηρίζεται από επίπεδο ανάγλυφο και περιλαμβάνει ακτινωτές κοίτες ποταμών, μαιάνδρους και απομονωμένα τμήματα παλαιών κοίτων ποταμών, που λειτουργούν μόνο κατά τη διάρκεια πλημμυρών, ενδεικτικό της σταδιακής γεωμορφολογικής εξέλιξης της πεδιάδας με την πάροδο των ετών (Karymbalis et al., 2016). Το δέλτα έχει μεσογειακό κλίμα με μέση ετήσια

βροχόπτωση και θερμοκρασία αέρα 800 mm και 14,0 °C, αντίστοιχα (Matiatos et al., 2014b).

3. ΚΕΦΑΛΑΙΟ

ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΑ ΑΠΟ ΤΟ ΣΧΕΔΙΟ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΤΗΣ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ

3.1 ΔΙΟΙΚΗΤΙΚΗ ΚΑΙ ΓΕΩΓΡΑΦΙΚΗ ΘΕΣΗ-ΚΛΙΜΑ-ΠΛΥΘΗΣΜΟΣ

Ένα από τα 14 υδατικά τμήματα στην Ελλάδα, το Τμήμα Υδάτων Θεσσαλίας, συχνά γνωστό ως ΥΔ08, εξυπηρετεί το μεγαλύτερο μέρος της Θεσσαλίας, της Στερεάς Ελλάδας, των Δυτικών Περιφερειών και της Κεντρικής Μακεδονίας. Η τοπογραφία της είναι απλή, με πεδιάδες στο κέντρο και λοφώδεις περιοχές γύρω. Οι οροσειρές του Ολύμπου, των Καμβουνίων, της Πίνδου, της Όθρυος και του Πηλίου-Όσσας περιβάλλουν τη θεσσαλική πεδιάδα, που είναι το μεγαλύτερο υδάτινο τμήμα της. Το τμήμα του νερού χωρίζεται σε τρεις περιοχές: τις κεντρικές πεδινές και τις δυτικές ορεινές περιοχές, οι οποίες έχουν ορεινό κλίμα, και τις ανατολικές παράκτιες και ορεινές, οι οποίες έχουν μεσογειακό κλίμα. Η μέση ετήσια θερμοκρασία κυμαίνεται μεταξύ 16 και 17 °C, με ακραίες τιμές που φθάνουν τους 22 °C. Ο Ιούλιος και ο Αύγουστος είναι οι πιο ζεστοί μήνες, ενώ ο Ιανουάριος, ο Φεβρουάριος και ο Δεκέμβριος είναι οι πιο κρύοι. Οι εποχιακοί παγετοί ξεκινούν από τον Οκτώβριο έως τον Απρίλιο. Σύμφωνα με το τμήμα, οι ατμοσφαιρικές βροχοπτώσεις είναι υψηλότερες στο δυτικό τμήμα της χώρας, μειώσεις στα πεδινά και αυξήσεις στο ορεινό ανατολικό τμήμα. Η μέση ετήσια επιφανειακή βροχόπτωση για τους σταθμούς Λάρισα, Τυρνάβου και Μουζάκι είναι 678 mm. Οι πιο υγροί και ξηροί μήνες είναι από τον Οκτώβριο έως τον Ιανουάριο και από τον Ιούλιο έως τον Αύγουστο, αντίστοιχα. Τα βουνά έχουν τακτικές χιονοπτώσεις, οι οποίες αυξάνονται σε ένταση από ανατολικά προς δυτικά και από νότο προς βορρά. Το υδατικό διαμέρισμα της Θεσσαλίας βρίσκεται κοντά στην περιοχή της Θεσσαλίας στην κεντρική Ελλάδα. Παρά το γεγονός ότι έχει τη μεγαλύτερη πεδινή περιοχή στο έθνος, δεν διαθέτει επαρκή αποθέματα νερού. Σημαντικό μητροπολιτικό κέντρο με υπερσύγχρονη τεχνική υποδομή είναι η βιομηχανική περιοχή του Βόλου, η οποία επικεντρώνεται στον μεταλλουργικό τομέα. Η περιοχή διαθέτει επίσης σημαντικά μνημεία, τοπία και ακτές περιορισμένης πρόσβασης. Πέρα από τα μεγάλα αστικά κέντρα της Λάρισας

και Εκτός από τον Βόλο, ο οποίος έχει υψηλό εισόδημα, η Θεσσαλία περιλαμβάνει 32 ημιαστικές συνοικίες συνδεδεμένες με την αγροτική ανάπτυξη καθώς και τρία μικρότερα, ζωντανά αστικά κέντρα: τα Τρίκαλα, την Καρδίτσα και τον Τύρναβο. Από το 2001 έως το 2011, ο πληθυσμός της Θεσσαλίας μειώθηκε κατά 2,5%, φτάνοντας συνολικά τα 731.700 άτομα.

3.2 ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΥΔΑΤΩΝ-ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΑ ΝΕΡΑ

Η Ειδική Γραμματεία Υδάτων (SSC) είναι η ομοσπονδιακή υπηρεσία που είναι υπεύθυνη για τη δημιουργία σχεδίων για τη διαχείριση και τη διατήρηση των υδάτινων πόρων, καθώς και για το συντονισμό των προσπαθειών άλλων υπηρεσιών και οργανισμών που εμπλέκονται σε αυτές τις προσπάθειες. Οι περιφερειακές Διευθύνσεις Υδάτων εποπτεύουν αποκεντρωμένους οργανισμούς διαχείρισης υδάτων, όπως το Τμήμα Υδάτων Θεσσαλίας. Η Θεσσαλία χωρίζει τα επιφανειακά νερά σε «υδάτινα σώματα» και έχει δύο κύριες υδρολογικές λεκάνες: το Πηνειό (11.062 km²) και το Αλμυρού-Πηλίου (2.079 km²). Οι οργανώσεις αυτές ταξινομούνται περαιτέρω ανάλογα με το καθεστώς προστασίας ή τις ανθρώπινες δραστηριότητες και βασίζονται σε οικολογικά κριτήρια. Λαμβάνονται μέτρα για να διασφαλιστεί ότι η τελική οριοθέτηση των ποταμών, των λιμνών, των μεταβάσεων και των παράκτιων υδατικών συστημάτων βασίζεται στην οικολογική αξιολόγηση και τη χημική κατάσταση. Τα υδάτινα σώματα που έχουν οριοθετηθεί στο ΥΔ Θεσσαλίας είναι τα εξής:

- 72 ποτάμια υδάτινα σώματα με μέσο μήκος 19,3 Km. Το συνολικό μήκος του υδρογραφικού δικτύου ανέρχεται σε περίπου 1.387 Km.
- 3 λιμναία υδάτινα σώματα με μέση επιφάνεια 15,1 Km² . Πρόκειται για τον ταμιευτήρα Σμοκόβου, τον ταμιευτήρα Αργυροπουλίου και τη λίμνη Κάρλα.
- 7 παράκτια υδάτινα σώματα με συνολική έκταση 938,9 km

Υδατικό Διαμέρισμα Θεσσαλίας (ΥΔ08)		Ποτάμια ΥΣ	Λιμναία ΥΣ
Λεκάνη Πηνειού (GR16)	Αριθμός	64	3
	Μέσο μήκος/επιφάνεια	19,9 Km	15,1 Km ²
	Μήκος/Επιφάνεια	1.271,8 Km	45,3 Km ²
Λεκάνη Ρεμάτων Αλμυρού-Πηλίου (GR17)	Αριθμός	8	0
	Μέσο μήκος/επιφάνεια	14,5 Km	0 Km ²
	Μήκος/Επιφάνεια	115,9 Km	0 Km ²
Σύνολο στο ΥΔ	Αριθμός	72	3
	Μέσο μήκος/επιφάνεια	19,3 Km	15,1 Km ²
	Μήκος/Επιφάνεια	1.378,7 Km	45,3 Km ²

Πίνακας 2 Ποτάμια και λιμναία υδάτινα σώματα στο Υδατικό Διαμέρισμα ΥΔ Θεσσαλίας

3.3 ΠΡΟΣΤΑΤΕΥΟΜΕΝΕΣ ΠΕΡΙΟΧΕΣ

Πρέπει να δημιουργηθεί μητρώο προστατευόμενων περιοχών σύμφωνα με την οδηγία 2000/60/ΕΚ, και η διαχείριση των περιοχών αυτών πρέπει να γίνεται με σκοπό την προστασία των επιφανειακών και υπόγειων υδάτων, καθώς και των οικοσυστημάτων που εξαρτώνται από το νερό. Αυτό χρησιμεύει ως ευρύς ορισμός για τις οικονομικές και περιβαλλοντικές περιοχές που συνδέονται με τη διατήρηση των υδάτων. Η οδηγία-πλαίσιο για τα ύδατα λειτουργεί ως γενικό πλαίσιο για την προστασία των οικοτόπων και των οικοσυστημάτων που εξαρτώνται από το νερό. Προστατευόμενες περιοχές βάσει της Οδηγίας ορίζονται:

- περιοχές που προορίζονται για την άντληση - απόληψη νερού για ανθρώπινη κατανάλωση,
- περιοχές που προορίζονται για την προστασία υδρόβιων ειδών με οικονομική σημασία,
- υδάτινα σώματα που έχουν χαρακτηριστεί ως ύδατα αναψυχής, συμπεριλαμβανομένων περιοχών που έχουν χαρακτηριστεί ως ύδατα κολύμβησης,
- περιοχές ευαίσθητες στην παρουσία θρεπτικών ουσιών και
- περιοχές που προορίζονται για την προστασία οικοτόπων ή ειδών όταν η διατήρηση ή η βελτίωση της κατάστασης των υδάτων είναι σημαντική για την προστασία τους.

Οι οδηγίες 91/271/ΕΟΚ και 98/15/ΕΕ προβλέπουν τους κανόνες για τη διαχείριση των αστικών λυμάτων στην Ευρωπαϊκή Ένωση. Η κοινοτική πολιτική επιχειρεί να προστατεύσει το περιβάλλον από βλάβες που προκαλούνται από την απόρριψη υγρών αποβλήτων από βιομηχανικούς τομείς, ανεπεξέργαστων ή ανεπαρκώς επεξεργασμένων αστικών λυμάτων και ιλύος. Η λεκάνη του Πηνειού, η Θεσσαλία, η λεκάνη Αλμυρού-Πηλίου, ο κόλπος του Βόλου και ο Παγασητικός κόλπος είναι από τις ευαίσθητες αστικές περιοχές.

3.4 ΝΙΤΡΟΥΠΑΝΣΗ

Όταν οι αζωτούχες ουσίες απελευθερώνονται άμεσα ή έμμεσα στο υδάτινο περιβάλλον, αυτό έχει ως αποτέλεσμα σημαντική βλάβη στην ανθρώπινη υγεία και οικολογική καταστροφή. Προκαλείται κυρίως από ανθρώπινες δραστηριότητες όπως η γεωργία και η εκτροφή ζώων. Υψηλά επίπεδα νιτρικών ενώσεων βρίσκονται στο υπέδαφος ως αποτέλεσμα της υπερβολικής χρήσης αζωτούχων λιπασμάτων. Περιοχές με αυξημένη γεωργική δραστηριότητα και υψηλές ποσότητες ζωικής κοπριάς είναι εκεί όπου εντοπίζεται αυτή η μόλυνση. Σύμφωνα με τις στατιστικές για την ποιότητα των επιφανειακών και υπόγειων υδάτων, την οδηγία 91/676/ΕΟΚ και τις ζώνες που είναι ευαίσθητες στη νιτρούπανση των γεωργικών εκμεταλλεύσεων, αρκετές περιοχές στην Ελλάδα χαρακτηρίζονται ως τέτοιες. Το μεγαλύτερο μέρος της θεσμοθετημένης περιοχής «Πηνειός - Θεσσαλικές πεδιάδες», η οποία καλύπτει 11.148,22 km² και χωρίζεται σε 10.374,37 km² στη λεκάνη του Πηνειού και 773,84 km² στη λεκάνη απορροής Αλμυρού-Πηλίου, περιλαμβάνεται στο Τμήμα Υδάτων της Θεσσαλίας. Η Δυτική Στερεά Ελλάδα και η Δυτική Μακεδονία είναι υπεύθυνες για την υπόλοιπη περιοχή. Η ευπρόσβλητη ζώνη του Πηνειού επεκτάθηκε για να συμπεριλάβει την περιοχή Αλμυρού-Σούρπης ως αποτέλεσμα της ΚΥΑ 147070/2014.

3.2.1 ΣΗΜΕΙΑΚΕΣ ΠΗΓΕΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ

Οι εκροές πρωτογενών αστικών υγρών αποβλήτων από οικισμούς που τροφοδοτούνται από δίκτυα αποχέτευσης και κεντρικές εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων, κλουβιά ζώων, βιομηχανίες και ανεξέλεγκτους χώρους διάθεσης αποβλήτων αποτελούν σημειακές πηγές μόλυνσης των επιφανειακών υδατικών συστημάτων. Τα ορυχεία, τα λατομεία και οι καθαροί χώροι υγειονομικής ταφής είναι δευτερεύουσες πηγές ρύπανσης. Οι ακόλουθες ανθρωπογενείς πιέσεις αναγνωρίστηκαν εν συντομία με βάση τη μελέτη πίεσης επίδρασης που πραγματοποιήθηκε στο πλαίσιο του 1ου Σχεδίου Διαχείρισης.

Αστικά απόβλητα

Ο ΑΟΔ Θεσσαλίας εξυπηρετείται από 15 ΕΕΕΛ, συμπεριλαμβανομένων εκείνων που εξυπηρετούν κοινότητες με λιγότερους από 2000 συγκρίσιμους κατοίκους. Τα ΧΕΛ κατασκευάζονται σε 4 χωριά Προτεραιότητας 31, ενώ δημιουργείται το δίκτυο σύνδεσης με ΧΕΛ σε 2 οικισμούς Προτεραιότητας 3. Ο συνολικός πληθυσμός που εξυπηρετεί τώρα το ΕΕΕΛ είναι περίπου 440.000 ισοδύναμοι κάτοικοι, ή το 60% του πληθυσμού. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι ορισμένα ΧΕΛ λαμβάνουν βιομηχανικά υγρά απόβλητα εκτός από την ικανότητα χειρισμού λυμάτων για περιοχές χωρίς δίκτυα αποχέτευσης. Σχεδόν όλες οι εγκαταστάσεις προσφέρουν επακόλουθη θεραπεία με ποικίλους βαθμούς φροντίδας. Οκτώ

εγκαταστάσεις χρησιμοποιούν περαιτέρω απομάκρυνση φωσφόρου, πέντε χρησιμοποιούν πρόσθετη απομάκρυνση αζώτου, ενώ η πλειονότητα των εγκαταστάσεων χρησιμοποιεί δευτεροβάθμια επεξεργασία. Η διήθηση χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση αιωρούμενων σωματιδίων. Δύο από τους αποδέκτες των απορρίψεων χελιών είναι η θάλασσα και όλοι τους είναι τυπικοί (μη ευαίσθητοι) αποδέκτες. Εκτός από το ΧΕΛΙ Λάρισας και Καρδίτσας, όπου η ιλύς απορρίπτεται ως γεωργικό λίπασμα, η συνήθης πρακτική διαχείρισης της παραγόμενης ιλύος είναι η απόρριψή της σε χώρο υγειονομικής ταφής (γεγονός που χαρακτηρίζεται ως παράλογη διαχείριση).

Οικισμοί, ή τμήματα αυτών, έχουν επίσης εντοπιστεί στο ΥΔ08, όπου έχει κατασκευαστεί δίκτυο αποχέτευσης. Ωστόσο, το δίκτυο αυτό δεν καταλήγει σε χέλι αλλά απευθείας σε δέκτη και θεωρείται ως σημειακή πίεση. Υπάρχουν 24 από αυτές τις κοινότητες, με συνολικό πληθυσμό περίπου 31.000 ατόμων (ή περίπου το 4% του συνολικού πληθυσμού), εκ των οποίων 5 (Φάρσαλα, Αγιά, Βελεστίνο, Κρανέα Ελασσόνας και Δομοκός) έχουν τρίτη προτεραιότητα. Ολόκληρη η κοινότητα δεν έχει ακόμη ενταχθεί στο ΧΕΛΙ στα Φάρσαλα ή την Αγιά. Αναμένεται ότι ο κ. Βελεστίνο θα μιλήσει με την ΕΕΛ Βόλου. Όσον αφορά τις άλλες 2 πόλεις προτεραιότητας 3, έχει ήδη ενσωματωθεί μια πράξη για το ΧΕΛ Δομοκού, αλλά έχει υποβληθεί αίτημα να συμπεριληφθεί ένα έγγραφο για την κατασκευή του ΧΕΛ στην Κρανέα. Οι υπόλοιπες 19 κοινότητες εμπίπτουν στην κατηγορία «κάτω των 2.000 ισοδύναμων κατοίκων» και χρειάζονται κατάλληλη επεξεργασία λυμάτων. Εκτός από λίγα χωριά (Βυζίτσα, Χρυσομηλαία), όπου το δίκτυο καταλήγει σε βόθρους, ο δέκτης είναι σχεδόν καθολικά επιφανειακός (ρέμα). Τα ρυπαντικά φορτία από τη σύνδεση σε ένα ατελείωτο δίκτυο αποχέτευσης Αυτά είναι οριακά μεγαλύτερα από τα φορτία του χελιού αλλά δεν καταλήγουν σε χέλι. Σε κάθε περίπτωση, η κύρια πηγή πίεσης είναι οι διάσπαρτες απορρίψεις αστικών λυμάτων από μη αποχετευτικές περιοχές.

Βιομηχανία

Μεγάλες μονάδες βρίσκονται στη Μαγνησία και τη Λάρισα (δίπολο Λάρισας-Βόλου), οι οποίες αποτελούν τις κύριες τοποθεσίες συγκέντρωσης παραγωγής στη Θεσσαλία. Οι μικρές και μεσαίες παραγωγικές μονάδες, ιδιαίτερα οικογενειακές, είναι διασκορπισμένες σε όλη τη Θεσσαλία, κυρίως κατά μήκος οδικών αξόνων και μητροπολιτικών κέντρων. Πολυάριθμες επιχειρήσεις, συμπεριλαμβανομένου του Πανεπιστημίου Εφαρμοσμένων Επιστημών Καρδίτσας, ΒΙΟ. ΡΑ. Ο Βόλος, καθώς και το ΒΙΠΕ Λάρισας και Βόλου, έχουν δημιουργηθεί σε καθορισμένες βιομηχανικές περιοχές. Συνολικά 640 μονάδες περιλαμβάνονται στο ΦΔ, εκ των οποίων το 60% βρίσκεται στους Καλλικρατικούς Δήμους Λάρισας-Κιλελέρ-Ρήγα Φεραίου-Βόλου-Αλμυρού και το 40% σε βιομηχανικές περιοχές. Το παρακάτω σχήμα απεικονίζει τη γεωγραφική κατανομή της βιομηχανικής δραστηριότητας στη λεκάνη απορροής ΔΗ. Περιλαμβάνονται επίσης 21 βιομηχανίες που καλύπτονται από την οδηγία για τον ολοκληρωμένο έλεγχο και πρόληψη της ρύπανσης, συμπεριλαμβανομένων 7 εντός μονάδων IPPC

Κτηνοτροφικές εγκαταστάσεις

Η εκτροφή χοίρων, πουλερικών και αγελάδων είναι όλες μορφές κτηνοτροφίας που ασκούνται σε εγκαταστάσεις κλωβών. Μεγάλες σχετικές μονάδες της κατηγορίας δραστηριότητας Α2 της ΚΥΑ 15393/2332/5-8-2002, όπως αναθεωρήθηκε με το Νόμο 3698/26-9-2008 για θέματα ελέγχου του ζωικού κεφαλαίου, περιλαμβάνονται στην αξιολόγηση των πιέσεων ρύπανσης. Στην Περιφέρεια Θεσσαλίας λειτουργούν 43 κτηνοτροφικές μονάδες, το 65% των οποίων βρίσκεται σε προστατευόμενες περιοχές.

Ιχθυοκαλλιέργειες

Το υδατικό διαμέρισμα της Θεσσαλίας διαθέτει αμελητέο αριθμό ιχθυοτροφείων. Υπάρχουν τρεις μονάδες αλμυρού νερού και επτά μονάδες γλυκού νερού που ανεγέρθηκαν κοντά. Στο νομό Τρικάλων βρίσκονται σχεδόν όλες οι μονάδες γλυκού νερού.

Χώροι Υγειονομικής Ταφής Απορριμμάτων (ΧΥΤΑ)

Υπάρχουν τέσσερις (4) ενεργοί ΧΥΤΑ στο Τμήμα Υδάτων Θεσσαλίας (ΥΔ08): Λάρισα, Τρίκαλα, Βόλος και Αργαλαστή. Ο ΧΥΤΑ Βόλου εξυπηρετεί το μεγαλύτερο μέρος της ηπειρωτικής Μαγνησίας, ο ΧΥΤΑ Λάρισας καλύπτει ολόκληρο το νομό, ο ΧΥΤΑ Τρικάλων καλύπτει τους νομούς Τρικάλων και Καρδίτσας και ο ΧΥΤΑ Αργαλαστής, ο οποίος μόλις άρχισε να λειτουργεί, καλύπτει σημαντικό τμήμα του Πηλίου. Ενώ τα στραγγίσματα από τη χωματερή της Αργαλαστής επιστρέφουν στο ΧΥΤΑ μετά από επεξεργασία, αυτά από τους ΧΥΤΑ Λάρισας, Τρικάλων και Βόλου μεταφέρονται στα αντίστοιχα ΧΕΛ. Οι εν λόγω χώροι υγειονομικής ταφής δεν ασκούν στην πραγματικότητα καμία πίεση στα υδάτινα σώματα ενώ λειτουργούν σωστά.

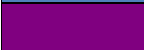



3.2.2 ΔΙΑΧΥΤΕΣ ΠΗΓΕΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ

Οι απορρίψεις ρυπογόνων φορτίων, όπως τα θρεπτικά συστατικά από γεωργικές δραστηριότητες, τα ζώα και τα αστικά υγρά απόβλητα από μη αποχετευμένους οικισμούς και κεντρικές εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων, αποτελούν παραδείγματα μη σημειακών ή διάχυτων πηγών μόλυνσης στα συστήματα επιφανειακών υδάτων. Η προσέγγιση του συντελεστή εξαγωγής ρυπαντικού φορτίου, η οποία υπολογίζει ολόκληρο το ετήσιο φορτίο ρύπανσης που ρέει σε ένα σύστημα επιφανειακών υδάτων, παρέχει τη βάση για την ποσοτικοποίηση των πιέσεων. Τα δεδομένα σχετικά με τη χρήση γης, τα λιπάσματα, τον αριθμό των ζώων και την εισαγωγή θρεπτικών ουσιών ή στοιχείων συντίθενται όλα χρησιμοποιώντας μια μαθηματική τεχνική. Τα επίπεδα ρύπανσης επηρεάζονται από συγκεκριμένες χρήσεις γης, ζώα ή αστικούς πληθυσμούς. Τα ρυπαντικά φορτία επηρεάζονται σημαντικά από την επιφανειακή απορροή από καλλιεργούμενες εκτάσεις και βοοειδή, με τα οργανικά φορτία και τα φορτία αζώτου που προκύπτουν από κτηνοτροφικές δραστηριότητες να ξεπερνούν το 90% και το 60%, αντίστοιχα. Η σημασία και η δραστηριότητα των ρυπαντικών φορτίων, μετρούμενη σε mg/l και αντίστοιχη με τη συγκέντρωση που μεταφέρεται στα υδάτινα οικοσυστήματα, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη σύνδεση της πίεσης από δραστηριότητες που σχετίζονται με διάχυτες πηγές ρύπανσης.

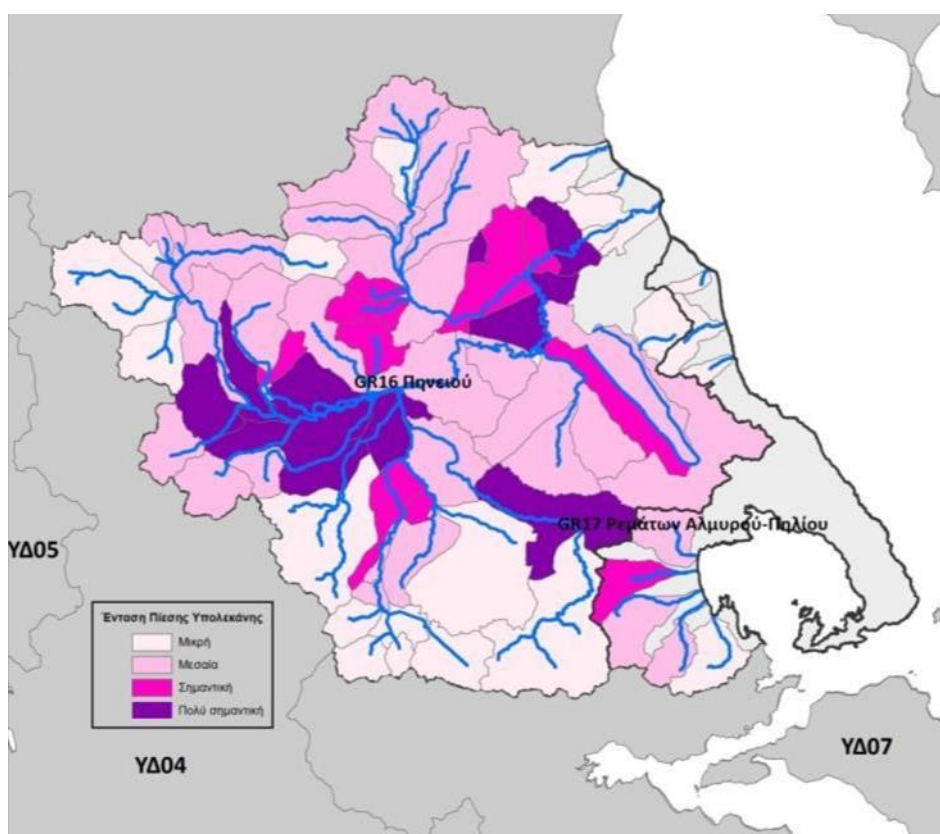
μέσω της επιφανειακής απορροής της αντίστοιχης υπολεκάνης. Σύμφωνα με την ΚΥΑ Νο. 145116/2011, Επίσημη Εφημερίδα 354B/2011, το όριο των 10 mg BOD/l, 10 mg N/l και 1

mg P/l μπορεί να θεωρηθεί σημαντικός δείκτης πίεσης. Οι τιμές αυτές αντιστοιχούν στην ποιότητα των λυμάτων τριτοβάθμιας επεξεργασίας, κατάλληλα για απεριόριστη επαναχρησιμοποίηση.

Σύμφωνα με το Τμήμα Υδάτων Θεσσαλίας, η εκτιμώμενη περιεκτικότητα σε θρεπτικά συστατικά στην απορροή της υπολεκάνης εμφανίζεται στον σχετικό χάρτη με το κατάλληλο χρώμα που προσδιορίζει την ένταση της πίεσης που μπορεί να παράγει η επιφανειακή απορροή. σύμφωνα με τα ακόλουθα:

Χρωματική ένδειξη	Ένταση πίεσης	BOD (mg/l)	N (mg/l)	P (mg/l)
	Πολύ σημαντική	>10	>10	>1
	Σημαντική	Όταν δύο από τα τρία κριτήρια δεν πετυχαίνουν τις οριακές τιμές		
	Μεσαία	Όταν ένα από τα τρία κριτήρια δεν πετυχαίνουν τις οριακές τιμές		
	Μικρή	<10	<10	<1

Πίνακας 3 Ένταση πίεσης από διάχυτες πηγές ρύπανσης στο Υδατικό Διαμέρισμα Θεσσαλίας



Εικόνα 4 Ένταση πίεσης από διάχυτες πηγές ρύπανσης στο Υδατικό Διαμέρισμα Θεσσαλίας

Οι περιοχές που επηρεάζονται σε μεγαλύτερο βαθμό από τις διάχυτες πηγές ρύπανσης εντοπίζονται στην Λεκάνη του Πηνειού (Πηνειός, Ενιπέας, Καλέντζης, Ληθαίος, Πάμισος,

Μέγα Ρέμα, Δυτική Κοίτη Τρικάλων Σοφαδίτης, τάφος 7Τ, Φαρσαλιώτης) και στην Λεκάνη Αλμυρού-Πηλίου (Ξεριάς Αλμυρού, Χολόρεμμα, Πλατανόρεμμα).

3.2.3 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΑ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΑ ΥΔΑΤΑ

Στόχοι του Προεδρικού Διατάγματος 51/2007 και της Οδηγίας 2000/60/ΕΚ είναι η βελτίωση της οικολογικής και χημικής ποιότητας του νερού. Ο πρωταρχικός περιβαλλοντικός στόχος είναι να προσδιοριστούν και να αξιολογηθούν οι πιέσεις, οι σημαντικές πηγές ρύπανσης και οι επιπτώσεις τους στα υδατικά συστήματα προκειμένου να επιτευχθεί αυτό. Με βάση την προέλευσή τους και τον τρόπο με τον οποίο επηρεάζουν τους χρήστες νερού, αυτοί οι ρύποι μπορούν να χωριστούν σε συμβατικούς, μη συμβατικούς και παθογόνους μικροοργανισμούς. Η ρύπανση των υδάτων μπορεί να έχει αρνητικές επιπτώσεις στα υδάτινα οικοσυστήματα, δυσάρεστες οσμές, αποχρωματισμό ή θολότητα, γεγονός που εμποδίζει την ψυχαγωγική χρήση. Μπορεί επίσης να έχει αισθητικές, υγειονομικές και οικολογικές επιπτώσεις. Το νερό γίνεται φορέας παθογένειας και τοξικότητας για ανθρώπους και ζώα, καθώς και υδρόβια πλάσματα για διατροφή, κατά τη διάρκεια της υγιεινής μόλυνσης. Η Διεύθυνση Υδάτων Θεσσαλίας εντόπισε, κατέγραψε και ποσοτικοποίησε τις πηγές ρύπανσης για τον προσδιορισμό των επιπτώσεων της ρύπανσης των υδάτων. Για κάθε ομάδα πίεσης, ένα κριτήριο έντασης.

Οι ακόλουθοι παράγοντες απαρτίζουν την ομάδα που επελέγη ως η πλέον αντιπροσωπευτική για τον προσδιορισμό του κινδύνου μη επίτευξης των στόχων της οδηγίας 2000/60/ΕΚ για τα υδατικά συστήματα επί συνόλου 18 εφαρμοστέων κριτηρίων:

1. Αριθμός βιομηχανικών μονάδων σχετιζόμενες με απορρίψεις ουσιών προτεραιότητας
2. Αριθμός βιομηχανικών μονάδων σχετιζόμενες με απορρίψεις άλλων ουσιών
3. Κτηνοτροφικές μονάδες
4. Ιχθυοκαλλιέργειες
5. Φόρτιση φορτίου φωσφόρου σε λίμνες/ταμιευτήρες (από επιφανειακές απορροές)
6. Συγκεντρώσεις οργανικού άνθρακα και θρεπτικών στις επιφανειακές απορροές

Τα κύρια επιφανειακά ύδατα, τα οποία δέχονται σημαντικές πιέσεις από τις ανθρωπογενείς δραστηριότητες των περιοχών επιρροής τους, είναι τα ακόλουθα:

	ΑΣΤΙΚΑ ΛΥΜΑΤΑ	ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΑ	ΚΤΗΝΟΤΡΟΦΙ Α	ΓΕΩΡΓΙΑ	ΙΧΘΥΟΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΕΣ
1Τ		•		•	
7Τ		•	•	•	
ΑΛΜΥΡΟΣ Π.		•	•		
ΒΟΥΛΓΑΡΗΣ Π.	•	•	•	•	
ΔΥΤΙΚΗ ΚΟΙΤΗ ΤΡΙΚΑΛΩΝ		•		•	
ΕΛΑΣΣΟΝΙΤΙΚΟΣ Π.		•	•	•	
ΕΝΙΠΕΥΣ Π.		•	•	•	
ΚΑΛΕΝΤΖΗΣ Π.	•	•	•	•	
ΚΑΡΚΑΤΣΕΛΙ Ρ.		•	•	•	
ΚΟΥΣΜΠΑΣΑΝΙΩΤΙΚΟ Ρ.		•	•	•	
ΛΑΧΑΝΟΡΕΜΑ		•	•	•	
ΛΗΘΑΙΟΣ Π.	•	•	•	•	
ΛΙΑΝΟΠΟΤΑΜΟΣ Ρ.		•	•	•	
ΜΑΚΡΥΡΕΜΜΑ		•		•	
ΜΑΛΑΚΑΣΙΩΤΙΚΟ Ρ.		•			•
ΜΕΓΑ ΡΕΜΑ		•	•	•	
ΝΕΟΧΩΡΙΤΗΣ Π.		•		•	
ΞΕΡΙΑΣ ΑΛΜΥΡΟΥ Ρ.		•	•	•	
ΞΗΡΟΡΕΜΜΑ Ρ.		•			
ΠΑΜΙΣΟΣ Π.		•	•	•	
ΠΗΝΕΙΟΣ Π.	•	•	•	•	•
ΠΛΑΤΑΝΟΡΕΜΜΑ Ρ.		•		•	
ΠΟΡΤΑΙΚΟΣ Π.		•	•	•	•
ΡΕΜΑ		•		•	
ΣΜΟΛΙΩΤΙΚΟ Ρ.			•	•	
ΣΟΦΑΔΙΤΗΣ Π.		•		•	
ΤΕΧΝΗΤΗ ΛΙΜΝΗ ΑΡΓΥΡΟΠΟΥΛΙΟΥ		•		•	
ΤΕΧΝΗΤΗ ΛΙΜΝΗ ΚΑΡΛΑΣ		•	•	•	
ΦΑΡΣΑΛΙΩΤΗΣ Π.		•		•	
ΧΟΛΟΡΕΜΜΑ		•		•	

Πίνακας 4 Κύρια επιφανειακά ύδατα με σημαντικές πιέσεις από ανθρωπογενείς δραστηριότητες

3.2.4 ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΩΝ ΥΔΑΤΙΝΩΝ ΣΩΜΑΤΩΝ



Εικόνα 5: Ταξινόμηση επιφανειακών υδάτινων σωμάτων

3.3.5 ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΒΑΣΙΚΩΝ ΜΕΤΡΩΝ

Τα βασικά μέτρα, σύμφωνα με την παραγρ. 3 του Άρθρου 11 της Οδηγίας, αποτελούν τις στοιχειώδεις απαιτήσεις που πρέπει να πληρούνται και περιλαμβάνουν:

I. Μέτρα για εφαρμογή Κοινοτικής και Εθνικής Νομοθεσίας για την προστασία των υδάτων, και ειδικότερα μέτρα που απαιτούνται από τις ακόλουθες Κοινοτικές Οδηγίες:

1. 1. Προστασία Υπόγειων Υδάτων από τη Ρύπανση και την Υποβάθμιση (Οδηγία 2006/118/EK)
- 2.Υδατα Κολύμβησης (Οδηγίες 76/160/ΕΟΚ, 2006/7/EK)
- 3.Περιοχές Natura 2000 (Οδηγίες 92/43/ΕΟΚ -2009/47/EK)
- 4.Πόσιμο Νερό (Οδηγίες 80/778/ΕΟΚ, 98/83/EK)
- 5.Μεγάλα Ατυχήματα (Seveso) (Οδηγία 96/82/EK)
- 6.Περιβαλλοντικές Επιπτώσεις από Έργα/ Δραστηριότητες (Οδηγίες 85/337/ΕΟΚ, 97/11/EK)
- 7.Ιλύς σταθμών καθαρισμού (Οδηγία 86/278/ΕΟΚ)
- 8.Επεξεργασία Αστικών Λυμάτων (Οδηγία 91/271/ΕΟΚ)
- 9.Προϊόντα Φυτοπροστασίας (Κανονισμός (ΕΚ) αριθ. 1107/2009 - Οδηγία 91/414/ΕΟΚ)
- 10.Προστασία από νιτρορύπανση (Οδηγία 91/676/ΕΟΚ)
- 11.Πρόληψη - Έλεγχος ρύπανσης (Οδηγία 96/61/EK)

II. Άλλες Κατηγορίες Βασικών Μέτρων:

1. Μέτρα για εφαρμογή αρχής ανάκτησης κόστους
2. Μέτρα για προώθηση αποδοτικής και αειφόρου χρήσης νερού
3. Μέτρα για Άρθρο 7 της Οδηγίας (πόσιμο νερό)
4. Μέτρα ελέγχου απόληξης επιφανειακού και υπόγειου νερού
5. Μέτρα για έλεγχο τεχνητού εμπλουτισμού υπόγειων Υ.Σ.
6. Μέτρα για σημειακές πηγές απορρίψεων
7. Μέτρα για διάχυτες πηγές απορρίψεων
8. Μέτρα για αντιμετώπιση αρνητικών επιπτώσεων στην κατάσταση του ύδατος
9. Μέτρα για αποτροπή της απόρριψης ρύπων απευθείας στα υπόγεια Υ.Σ.
10. Ειδικά μέτρα για ουσίες προτεραιότητας και άλλες ουσίες
11. Μέτρα για ρύπανση από ατυχήματα/ακραία φυσικά φαινόμενα

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΠΛΑΣΤΙΚΟΠΟΙΗΤΕΣ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

4.1 ΤΙ ΕΙΝΑΙ ΟΙ ΠΛΑΣΤΙΚΟΠΟΙΗΤΕΣ

Η πλαστική ρύπανση είναι σήμερα ένα παγκόσμιο και πανταχού παρόν πρόβλημα που ανιχνεύεται παντού: θαλάσσιο περιβάλλον, αμμώδεις παραλίες, λύματα, επιφανειακά ύδατα, εδάφη, ιλύες, ιζήματα, ζώντες οργανισμούς, τρόφιμα και αέρα. Η λέξη πλαστικό προέρχεται από τον ελληνικό όρο πλαστικός, που σημαίνει ότι μπορεί να παραμείνει διαμορφωμένο σε διάφορα συστήματα. Η παγκόσμια παραγωγή πλαστικών έφτασε περίπου τους 348 εκατομμύρια τόνους το 2017, καθιστώντας την Κίνα τον μεγαλύτερο παραγωγό υπεύθυνο για το 27% της παγκόσμιας ρύπανσης. Εκτιμάται ότι μέχρι σήμερα έχουν παραχθεί περισσότεροι από 8300 εκατομμύρια τόνοι παρθένου πλαστικού. Πολλοί καταναλωτές δεν γνωρίζουν ότι τα πλαστικά προϊόντα κατασκευάζονται συνήθως σε πετροχημικά εργοστάσια. Σύμφωνα με την έκθεση του Κέντρου Διεθνούς Περιβαλλοντικού Δικαίου του 2019, η παραγωγή του θα συμβάλει περίπου σε 850 εκατομμύρια τόνους εκπομπών θερμοκηπίου. Το πλαστικό είναι μέρος της καθημερινής μας ζωής και παγκοσμίως χρησιμοποιούμε 4 τρισεκατομμύρια πλαστικές σακούλες ετησίως και 1 εκατομμύριο πλαστικά μπουκάλια κάθε λεπτό. Τα πλαστικά στο περιβάλλον ταξινομούνται ανάλογα με το μέγεθός τους, παρόλο που δεν υπάρχει ακόμη συναίνεση σχετικά με τα όρια μεγέθους (J. Gigault, A.T. Halle et al). Συνήθως, χωρίζονται σε μακροπλαστικά (με σωματίδια >2,5 cm), μεσοπλαστικά (με σωματίδια 2,5cm-5mm), μικροπλαστικά (MPs) (με σωματίδια μεταξύ micron- 5mm) και νανοπλαστικά (με σωματίδια μεταξύ 1-100nm) αλλά υπάρχει μια συνεχιζόμενη συζήτηση σχετικά με τα ανώτερα και κατώτερα όρια αυτών των ομάδων και το διάστημα που αναφέρεται εδώ είναι μόνο ενδεικτικό και μπορεί να αλλάξει κατά την κρίση μεμονωμένων επιστημόνων. Τα μακροπλαστικά αντικείμενα —όπως πλαστικές σακούλες, μπουκάλια, πεταμένα δίχτυα αλιείας, πλαστικά παιχνίδια κ.λπ.— αποτελούν σημαντικά συστατικά των θαλάσσιων απορριμμάτων που είναι ορατά σε παραλίες, θαλάσσιες χάντρες ή επιπλέοντες, τα οποία διασπώνται αργά σε μικρότερα θραύσματα (M.T.S.o.M. Litter). Οι βουλευτές συχνά δεν αναγνωρίζονται εύκολα με γυμνό μάτι στο περιβάλλον, ιδιαίτερα όταν αναμιγνύονται με ιζήματα. Τα μακροπλαστικά εισέρχονται στο θαλάσσιο περιβάλλον μέσω ποταμών, κακής διαχείρισης αποβλήτων ή απορρίπτονται στα θαλάσσια ύδατα. Τα MPs απελευθερώνονται απευθείας στο νερό ή σχηματίζονται από την αποδόμηση των μακροπλαστικών. Εν ολίγοις, ετησίως μεταξύ 4 και 12 εκατομμυρίων τόνων πλαστικών καταλήγουν στους ωκεανούς και πιθανότατα το 2050 οι βουλευτές θα υπερβούν την ποσότητα των ψαριών. Η ποσότητα των ανθρωπογενών απορριμμάτων στο θαλάσσιο και παράκτιο περιβάλλον αυξάνεται σταθερά με εκτίμηση 270.000 πλαστικών που επιπλέουν. Κατά συνέπεια, οι διεθνείς οργανισμοί, καθώς και οι μη κυβερνητικές οργανώσεις (ΜΚΟ) αναγνωρίζουν τα θαλάσσια απορρίμματα ως παγκόσμιο ζήτημα μείζονος ανησυχίας. Τα πλαστικά απορρίμματα εισέρχονται στο θαλάσσιο περιβάλλον τόσο από σημειακές όσο και από διάχυτες πηγές και μπορούν να μεταφερθούν μέσω ποταμών σε μεγάλες αποστάσεις πριν εναποτεθούν στον βυθό της θάλασσας. Λίγες μελέτες δείχνουν ότι

τα απορρίμματα ποταμών μπορούν να συνεισφέρουν έως και το 40% όλων των θαλάσσιων απορριμμάτων, καθώς εκτιμάται ότι πάνω από 1,2-2,5 εκατομμύρια τόνοι πλαστικού κάθε χρόνο (P. van den Berg et. al)MPs, κατασκευάζονται από πολλά διαφορετικά μόρια και αντιστοιχούν σε διάφορους τύπους προϊόντων. Τα MPs αποτελούνται από ποικίλες σειρές τύπων πολυμερών, που είναι οι πιο παραγόμενες και καταναλισκόμενες πολυπροπυλένιο (PP), πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητα (LDPE), πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας (HDPE), πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC), πολυουρεθάνη, τερεφθαλικό πολυαιθυλένιο (PET), πολυστυρένιο (PS) και πολυαμίδιο (PA) είναι ποικίλα και προέρχονται από πολλές πηγές, επίσης είναι σε διαφορετικά μεγέθη, χρώματα, σχήματα και τύπους υλικών. Τα MPs περιέχουν πρόσθετα, δηλαδή φθαλικές ενώσεις, και μπορούν επίσης να αποτελέσουν φορέα οργανικών ρύπων και παθογόνων που μπορούν να προσληφθούν από οργανισμούς και να εισαχθούν στον τροφικό ιστό. Αερομεταφερόμενα ινώδη MPs μπορούν να εισέλθουν στο αναπνευστικό μας σύστημα με κίνδυνο για το περιβάλλον και τον άνθρωπο (J. Gigault, A.T. Halle, et al, J.P.G.L. Frias, R. Nash, Y. Picó, D. Barceló). Λίγες περιπτώσιολογικές μελέτες σε όλο τον κόσμο θα αναφερθούν που δείχνουν τα πανταχού παρόντα προβλήματα μακροπλαστικής ρύπανσης και μικροπλαστικής ρύπανσης σε παράκτιες και παράκτιες περιοχές, καθώς και σε ποτάμια ύδατα και ιζήματα. Τα κριτήρια επιλογής ήταν η επιλογή πρόσφατων μελετών που καλύπτουν όσο το δυνατόν περισσότερο τις πέντε ηπείρους που αναφέρουν νέα ευρήματα που καλύπτουν τα υπάρχοντα κενά γνώσης. Επιπλέον, περιγράφονται πιθανές λύσεις για τη μείωση της παρουσίας πλαστικών στο περιβάλλον, με ιδιαίτερη έμφαση στις τελευταίες επιστημονικές συνεισφορές.

4.2 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΠΛΑΣΤΙΚΟΠΟΙΗΣΗΣ

Ένας πλαστικοποιητής πρέπει να αναμιχθεί επιμελώς και να ενσωματωθεί στη μήτρα πολυμερούς προκειμένου να μεταβληθούν τα χαρακτηριστικά του βασικού πολυμερούς. Αυτό επιτυγχάνεται συνήθως με θέρμανση του πλαστικοποιητή και του πολυμερούς μαζί και ανάμιξη μέχρι να διαλυθεί η ρητίνη στο μείγμα. Μετά την ψύξη, το υλικό διαμορφώνεται στο τελικό προϊόν. Τόσο η ευκολία με την οποία παράγουν το ελασματοποιημένο υλικό όσο και τα τελικά φυσικά χαρακτηριστικά του προϊόντος αλλάζουν ανάλογα με τους διαφορετικούς πλαστικοποιητές. Οι χημικοί δεσμοί δεν γίνονται κατά τη διάρκεια της πλαστικοποίησης. Ο πλαστικοποιητής πρέπει να αφηθεί να κινείται ελεύθερα μέσα στη μήτρα πολυμερούς, διότι εάν τα μόρια πλαστικοποιητή συνδέονται με το πολυμερές, η ικανότητα πλαστικοποίησης μειώνεται πολύ. Το PVC είναι ένα παράδειγμα πολυμερούς και θερμαίνεται, οι πλαστικοποιητές αρχίζουν να διαλύουν μερικές από τις άμορφες περιοχές του πολυμερούς PVC. Ωστόσο, με περαιτέρω θέρμανση, τα κρυσταλλικά τμήματα του πολυμερούς αρχίζουν να αλληλεπιδρούν με τους πλαστικοποιητές και να αποσυντίθενται. Οι κρύσταλλοι PVC αναμορφώνονται προοδευτικά όταν το ελασματοποιημένο προϊόν PVC μορφοποιείται και στη συνέχεια ψύχεται, αλλά το πολυμερές στην άμορφη ζώνη συνδέεται στενά με τους πλαστικοποιητές λόγω των φευγαλέων αλλά σημαντικών έλξεων που παράγονται από δευτερογενείς χημικές δυνάμεις σύνδεσης. 10 Για να εξηγηθούν οι παρατηρήσιμες ιδιότητες της διαδικασίας πλαστικοποίησης, έχουν επινοηθεί πολλές

υποθέσεις. Η μηχανική και οι θεωρίες της πλαστικοποίησης (P.D. Daniels) εξετάζονται εδώ. Αν και το PVC έχει αποτελέσει αντικείμενο της πλειοψηφίας των ερευνών, μεγάλο μέρος αυτής της γνώσης μπορεί να εφαρμοστεί σε άλλα πολυμερή συστήματα.

4.3 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΑΙ ΤΥΠΟΙ ΜΙΚΡΟΠΛΑΣΤΙΚΩΝ

Τα μικρά οργανικά μόρια αντιδρούν για να δημιουργήσουν μακρύτερες και μεγαλύτερες πολυμερείς αλυσίδες, οι οποίες στη συνέχεια χρησιμοποιούνται για την κατασκευή πλαστικών. Ενώ ορισμένα πολυμερή, όπως το νάιλον, δημιουργούνται από αντιδράσεις συμπύκνωσης, άλλα, όπως το πολυαιθυλένιο (PE), δημιουργούνται μέσω πολυμερισμού προσθήκης. Σχεδόν πάντα, τα πρόσθετα, συμπεριλαμβανομένων των χρωμάτων, των πλαστικοποιητών, των σταθεροποιητών, των πληρωτικών και των οπλισμών περιλαμβάνονται στα πολυμερή που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή πλαστικού. Τα θερμοπλαστικά και τα θερμοσκληρυνόμενα πλαστικά είναι οι δύο κύριες κατηγορίες πλαστικών. Τα θερμοπλαστικά μπορούν να ανακυκλωθούν, μπορούν να αναδιαμορφωθούν, να μαλακώσουν όταν θερμανθούν και στη συνέχεια να σκληρύνουν όταν ψυχθούν.

Λόγω του σχηματισμού μακροχρόνιων χημικών συνδέσεων μεταξύ των πολυμερών αλυσίδων, τα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή δεν μαλακώνουν όταν θερμαίνονται. Η πολυουρεθάνη (PUR), τα εποξικά, ορισμένες ακρυλικές ρητίνες και ορισμένοι πολυεστέρες είναι παραδείγματα θερμοσκληρυνόμενων πλαστικών. Το PE και το PVC χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία πόσιμου νερού για τη διανομή νερού, PP για διάφορα εξαρτήματα, PUR και εποξειδικές ρητίνες για επανασύνδεση του υπάρχοντος δικτύου και PA ως βοηθήματα πηκτωματοποίησης για την επεξεργασία νερού. Τα φίλτρα μεμβράνης στα συστήματα επεξεργασίας νερού χρησιμοποιούν επίσης πλαστικά. Το PET χρησιμοποιείται συχνά για την κατασκευή φιαλών, ενώ το PP και το PE χρησιμοποιούνται συχνά για την κατασκευή καπακιών.

Τα πλαστικά που μπορεί να αποικοδομηθούν με υδρόλυση, υπεριώδη ακτινοβολία ή μικροβιακή δράση - συνήθως βακτήρια - λέγεται ότι είναι βιοδιασπώμενα. Αν και ορισμένα «βιοδιασπώμενα» πλαστικά περιέχουν προ-οξειδωτικά που επιταχύνουν την αποσύνθεση των χημικών ουσιών, απαιτούν μακρά έκθεση σε θερμοκρασίες άνω των 50 ° C. Επειδή έχουν τη δυνατότητα να μετατραπούν σε μικροπλαστικά, αυτά τα πλαστικά εγείρουν ερωτήματα σχετικά με την ικανότητά τους να βιοδιασπώνται στο περιβάλλον (A.S. Pullin, T.M. Knight).

4.4 ΠΗΓΕΣ ΚΑΙ ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΜΙΚΡΟΠΛΑΣΤΙΚΩΝ ΣΤΟ ΝΕΡΟ

Η απορροή, τα λύματα, οι υπερχειλίσεις υπονόμων, τα βιομηχανικά απόβλητα, τα αποσυντιθέμενα πλαστικά απόβλητα και η εναπόθεση αέρα είναι όλοι τρόποι με τους

οποίους τα μικροπλαστικά μπορούν να εισέλθουν σε πηγές πόσιμου νερού. Οι δύο κύριες πηγές είναι η επιφανειακή απορροή και τα λύματα, αν και απαιτούνται πρόσθετες πληροφορίες για τον ποσοτικό προσδιορισμό των πηγών και τη σύνδεσή τους με ακριβέστερη προέλευση των πλαστικών σκουπιδιών. Τα μικροπλαστικά στο πόσιμο νερό μπορούν επίσης να προέρχονται από πλαστικά μπουκάλια και καπάκια που χρησιμοποιούνται στο εμφιαλωμένο νερό. Η μέθοδος με την οποία τα μικροπλαστικά μετακινούνται από το φυσικό περιβάλλον στο γλυκό νερό δεν είναι πλήρως κατανοητή, αλλά σημαντικές πτυχές που επηρεάζουν την κίνηση και τη διασπορά τους περιλαμβάνουν τα εγγενή χαρακτηριστικά τους, όπως η πυκνότητα, το μέγεθος και η μορφή τους. Οι δημοσιευμένες συγκεντρώσεις μικροπλαστικών σε έρευνες γλυκού νερού κυμαίνονται από 0 έως 1000 σωματίδια / λίτρο.

Το χαμηλότερο μέγεθος σωματιδίων που βρέθηκε ήταν ένα μέτρο, αν και αυτό το αποτέλεσμα περιορίζεται από τις τρέχουσες τεχνικές. Δεδομένου ότι η παραδοσιακή επεξεργασία πόσιμου νερού αναμένεται να αποτελέσει αποτελεσματικό εμπόδιο στην εισροή διαφορετικών μεγεθών σωματιδίων στο νερό, τα υπόγεια ύδατα προστατεύονται αποτελεσματικά από τη μόλυνση σωματιδίων. Τα μικρότερα σωματίδια που βρέθηκαν στις δοκιμές γλυκού νερού και πόσιμου νερού κυμαίνονταν από 0 έως 103 σωματίδια / L. Οι κυρίαρχες μορφολογίες σωματιδίων στο πόσιμο νερό είναι θραύσματα και ίνες, ενώ το τετραφθαλικό πολυαιθυλένιο και το πολυπροπυλένιο είναι τα πιο συχνά απαντώμενα πολυμερή. Δεν υπάρχουν αρκετά εργαλεία για την παρακολούθηση της προέλευσης και της κίνησης των μικροπλαστικών στο περιβάλλον και η πλειονότητα των πληροφοριών σχετικά με τις εισροές μικροπλαστικών στο υδάτινο περιβάλλον εξαρτάται συχνά από μοντέλα. Σε τοποθεσίες κοντά σε πυκνοκατοικημένα μητροπολιτικά κέντρα και πηγές μικροπλαστικών, οι συγκεντρώσεις μικροπλαστικών τείνουν να είναι μεγαλύτερες. περιλαμβάνουν λύματα, πλαστικά σκουπίδια και απορροές από χερσαίες πηγές γλυκού νερού (A.D. Godwin)

4.5 ΠΙΘΑΝΕΣ ΑΠΕΙΛΕΣ ΑΠΟ ΤΑ ΜΙΚΡΟΠΛΑΣΤΙΚΑ ΣΤΟ ΠΟΣΙΜΟ ΝΕΡΟ

Τρεις παράγοντες μπορεί να οδηγήσουν σε κινδύνους από τα μικροπλαστικά: φυσικά σωματίδια, χημικά συστατικά και μικροβιακά παθογόνα που βρίσκονται σε βιοφίλμ. Ανάλογα με τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά τους, τα σωματίδια μπορούν να έχουν αντίκτυπο στον οργανισμό, αλλά δεν υπάρχει έρευνα σχετικά με το πού πηγαίνουν, πώς φτάνουν εκεί και πώς επηρεάζουν την υγεία των θηλαστικών. Αν και τα μικροπλαστικά θα μπορούσαν να περιλαμβάνουν μη δεσμευμένα μονομερή και πρόσθετα, παρά το γεγονός ότι τα πλαστικά πολυμερή συχνά πιστεύεται ότι είναι ελάχιστης τοξικότητας. Όταν τα βακτήρια πολλαπλασιάζονται σε επιφάνειες όπως τα δίκτυα διανομής νερού, τα βιοφίλμ αρχίζουν να συσσωρεύονται στο πόσιμο νερό. Αν και τα μη παθογόνα βακτήρια αποτελούν την πλειοψηφία των βιοφίλμ, ορισμένα βιοφίλμ μπορεί να περιλαμβάνουν παθογόνα.

Οι συνέπειες για την υγεία του πόσιμου νερού που περιέχει μικροπλαστικά εξαρτώνται από την αλληλεπίδραση του κινδύνου (πιθανή εμφάνιση αρνητικών επιπτώσεων) και της έκθεσης (δοσολογία). Σε διάφορες συγκεντρώσεις, η ίδια χημική ουσία μπορεί να έχει

διάφορες επιδράσεις, οι οποίες εξαρτώνται από την ποσότητα του φαρμάκου στο οποίο εκτίθεται το άτομο και θα μπορούσε επίσης να εξαρτάται από την οδό έκθεσης.

4.6 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΗ ΥΓΕΙΑ ΑΠΟ ΧΗΜΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ ΣΧΕΤΙΖΟΜΕΝΕΣ ΜΕ ΤΑ ΜΙΚΡΟΠΛΑΣΤΙΚΑ ΣΤΟ ΠΟΣΙΜΟ ΝΕΡΟ

Πολλές ουσίες έχουν υποβληθεί σε αναλύσεις επιπτώσεων για να καθοριστούν οι συγκεντρώσεις στις οποίες θα μπορούσαν να εκδηλωθούν επιβλαβείς επιδράσεις. Αναπτύχθηκε αξιολόγηση ορίου έκθεσης (MOE) συγκρίνοντας την εκτιμώμενη έκθεση σε χημικές ουσίες με την απουσία ή τις ελάχιστες δυσμενείς επιπτώσεις, προκειμένου να αξιολογηθούν οι επιπτώσεις των χημικών ουσιών που συνδέονται με τα μικροπλαστικά. Η πλειοψηφία των γεγονότων πολυμερισμού που λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια της κατασκευής πλαστικών δεν τελειώνουν, γεγονός που προκαλεί την απελευθέρωση μιας μικρής ποσότητας μονομερών όπως το 1,3-βουταδιένιο, το οξείδιο του αιθυλενίου και το χλωριούχο βινύλιο στο περιβάλλον. Η βιοαποικοδόμηση μπορεί να οδηγήσει σε υπολειμματικά μονομερή, ωστόσο δεν είναι σαφές σε ποιο βαθμό συμβαίνει αυτό. Τα μη δεσμευμένα μονομερή μπορεί να διαρρεύσουν στο περιβάλλον και να ανιχνευθούν σε απίστευτα χαμηλές ποσότητες σε πηγές πόσιμου νερού.

Τι προκαλεί τα μικροπλαστικά;

Τα πρόσθετα που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή μικροπλαστικών, όπως οι φθαλικές ενώσεις ή οι πλαστικοποιητές πολυβρωμοδιφαινυλαιθέρα, μεταναστεύουν στο περιβάλλον. Το μοριακό βάρος των προσθέτων έχει αντίκτυπο στη μετανάστευση αυτών των μικροπλαστικών, με μικρά μόρια χαμηλού μοριακού βάρους να κινούνται πιο γρήγορα από τα μεγαλύτερα αντίστοιχά τους. Η έκπλυση αυτών των μικροπλαστικών θα είναι ελάχιστη σε σύγκριση με άλλες πηγές εκπομπών προσθέτων στο περιβάλλον. Αν και φαίνεται ότι η γαστρεντερική εξάλειψη των μικροπλαστικών που προσλαμβάνονται μέσω του πόσιμου νερού, η υδρόφοβη φύση των μικροπλαστικών αυξάνει την πιθανότητα συσσώρευσης υδρόφοβων έμμονων οργανικών ρύπων (POP), συμπεριλαμβανομένων των πολυχλωριωμένων διφαινυλίων, των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων και των οργανοχλωριούχων φυτοφαρμάκων. Το ποσοστό των έμμονων οργανικών ρύπων που συνδέονται με τα μικροπλαστικά αναμένεται να φτάσει στο ελάχιστο σε σύγκριση με τα υδρόβια λιπίδια, τα ιζήματα και άλλα περιβαλλοντικά μέσα όπως τα φύκια. Σε περίπτωση που το πόσιμο νερό που έχει μολυνθεί με POP περιέχει μικροπλαστικά που προσλαμβάνονται (Karbalaei, S. et al.).

Οι τύποι πλαστικών που συναντώνται κυρίως στο φυσικό περιβάλλον, οι χρήσεις τους και οι (πιθανές) επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία(UNEP, 2014.)

Τύπος πλαστικού	Επιδράσεις στην υγεία	Εφαρμογή / χρήση
PET	Πιθανά καρκινογόνο	Συσκευασίες τροφίμων και αναψυκτικών
PES	Προκαλεί δερματικά εξανθήματα, ερεθισμούς στην αναπνευστική οδό και στα μάτια	Υφάσματα, ίνες

PP		Κύπελλα, δοχεία, συσκευασίες γιαουρτιών, καλαμάκια, καπάκια μπουκαλιών
HIPS (High impact polysterene)		Ηλεκτρονικές συσκευές, συσκευασίες φαγητού, επένδυση ψυγείου
PS	Προκαλεί αναισθησία και ζάλη, ερεθίζει το λαιμό, τη μύτη και τα μάτια. Αποθηκεύεται στο λίπος του σώματος και μεταναστεύει στο φαγητό. Αιμοποιητικοί καρκίνοι	CDs, μαχαιροπήρουνα, πιάτα, ποτήρια μιας χρήσης, συσκευασίες φαγητού
PVC	Δυσλειτουργία ήπατος, απώλεια όρασης, κώφωση, δερματικές	Films, πλαίσια παραθύρων, κουρτίνες μπάνιου, κατασκευές δαπέδου, υδρορροές,
	ασθένειες, έλκη, χρόνια βρογχίτιδα, μεταλλάξεις, επιπλοκές κύησης και καρκίνοι	υδραυλικές εγκαταστάσεις
LDPE		Films, κουρτίνες μπάνιου, πλακάκια δαπέδου, έπιπλα εξωτερικού χώρου
HDPE	Δομικές αλλαγές σε ανθρώπινα Κύτταρα λόγω απελευθέρωσης οιστρογόνων	Μόνωση, σωλήνες, μπουκάλια απορρυπαντικών
PA (nylon)	Δυσλειτουργία συστημάτων οργάνων, πόνοι σπονδυλικής στήλης, πονοκέφαλος, ζαλάδα, δερματικές αλλεργίες και καρκίνοι	υφάσματα, εφαρμογές οχημάτων, χαλιά και αθλητική ένδυση
PC	Μετατροπές στην εγκεφαλική λειτουργία, το αναπαραγωγικό σύστημα και την αντίσταση στην ινσουλίνη, την ηπατική λειτουργία λόγω διαρροής Δισφαινόλης Α	Είδη κατασκευών, φακοί, φώτα φαναριών, παράθυρα ασφαλείας, ασπίδες, γυαλιά ηλίου, CDs.

Πίνακας 5 Τύποι πολυμερών

4.7 ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΜΙΚΡΟΠΛΑΣΤΙΚΩΝ ΑΠΟ ΤΟ ΠΟΣΙΜΟ ΝΕΡΟ

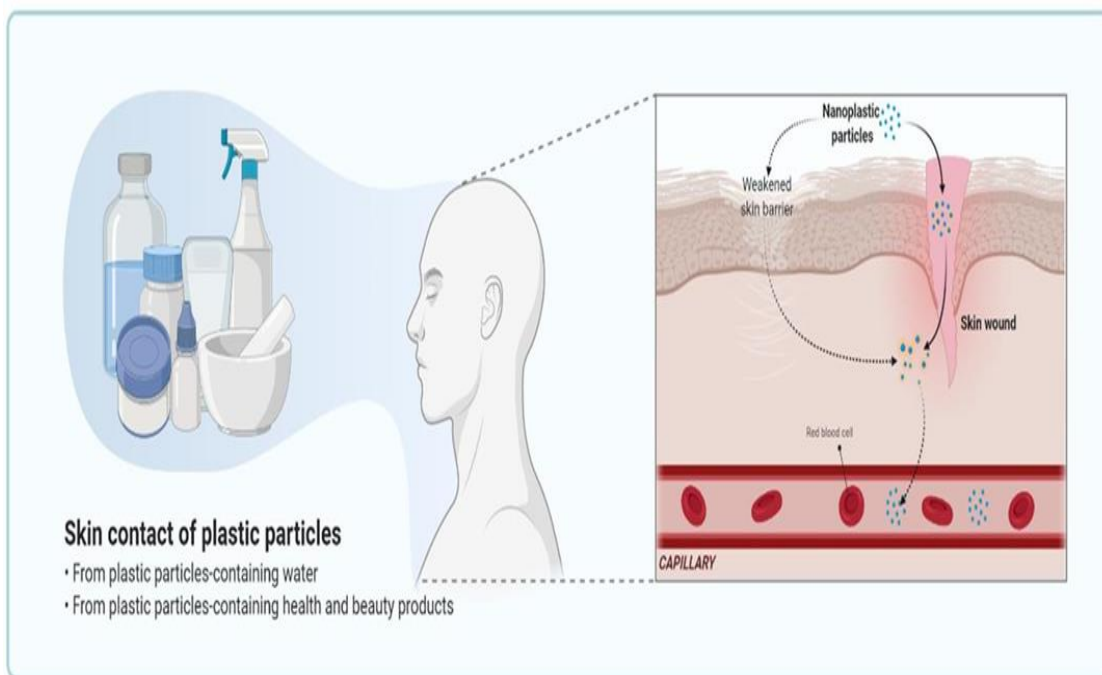
Τα συστήματα επεξεργασίας λυμάτων και πόσιμου νερού είναι αποτελεσματικά στην απομάκρυνση σωματιδίων με συγκρίσιμες ιδιότητες και διαστάσεις με τα μικροπλαστικά. Η καλύτερη απομάκρυνση των μικροπλαστικών από τα λύματα γίνεται κατά τη διάρκεια της τριτοβάθμιας επεξεργασίας, όπως το φιλτράρισμα, σύμφωνα με τα δεδομένα που είναι

διαθέσιμα σήμερα. Έχει αποδειχθεί ότι η επεξεργασία πόσιμου νερού είναι αποτελεσματική στην εξάλειψη σωματιδίων που είναι σημαντικά μικρότερα και υπάρχουν σε πολύ μεγαλύτερες ποσότητες από τα μικροπλαστικά. Η συμβατική επεξεργασία μπορεί να εξαλείψει σωματίδια μικρότερα από ένα μικρόμετρο σε διάμετρο με διαδικασίες όπως πήξη, κροκίδωση, καθίζηση, επίπλευση και διήθηση, όταν βελτιστοποιείται για να παρέχει επεξεργασμένο νερό χαμηλής θολότητας. Ακόμη μικρότερα σωματίδια μπορούν να αφαιρεθούν με βελτιωμένη επεξεργασία, όπως η νανοδιήθηση, η οποία μπορεί να αφαιρέσει σωματίδια μεγαλύτερα από 0,001 m και η υπερδιήθηση, η οποία μπορεί να αφαιρέσει σωματίδια μεγαλύτερα από 0,01 m.

Ωστόσο, η επεξεργασία των λυμάτων και του πόσιμου νερού δεν είναι ευρέως διαθέσιμη ή βελτιστοποιημένη και υπάρχουν κίνδυνοι για την ανθρώπινη υγεία που συνδέονται με την παρουσία επιβλαβών μικροβίων στους αγωγούς ύδρευσης ή την ανεπαρκή επεξεργασία νερού. Επιπλέον, οι διαδικασίες επεξεργασίας λυμάτων πρέπει να λαμβάνονται υπόψη ως πιθανή αιτία (Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας, 2019).

4.8 ΚΑΤΑΠΟΣΗ ΜΙΚΡΟΠΛΑΣΤΙΚΩΝ

Λόγω του μικροσκοπικού μεγέθους τους ή της αυξημένης διαλυτότητάς τους από την προσρόφησή τους σε γαστρεντερικά συστατικά (κυρίως πρωτεΐνες), τα αδιάλυτα σωματίδια μπορούν να απορροφηθούν στην εντερική βλέννα. Σε εντερικά δείγματα αρουραίων, ανακαλύφθηκαν μικροπλαστικά πολυστυρολίου (PS) με μεγέθη που κυμαίνονται από 14 nm έως 415 nm. Δεδομένου ότι η από του στόματος χορήγηση μικροπλαστικών έχει αποδειχθεί *in vivo* ότι έχει ως αποτέλεσμα τη μεταφορά τους στο κυκλοφορικό σύστημα, ενδέχεται να είναι επιρρεπή στις ίδιες οδούς μεταφοράς. Τα μικροπλαστικά σωματίδια αλλάζουν μόλις καταναλωθούν, γεγονός που επηρεάζει το πόσο εύκολα και γρήγορα μπορούν να απορροφηθούν από άλλα μόρια. Τα μικροπλαστικά σωματίδια μπορούν να αλληλεπιδράσουν με μια ποικιλία ουσιών στο πεπτικό σύστημα, συμπεριλαμβανομένων των λιπιδίων, των πρωτεϊνών, των υδατανθράκων, των ιόντων και του νερού (Yee, M.S.-L.; et al.). Σύμφωνα με αρκετές έρευνες, φύλλα πολυστυρενίου (PS) μεγέθους 0,87 mm εισήλθαν στο κυκλοφορικό σύστημα 15 λεπτά μετά τη χορήγηση από το στόμα, ενώ το 34% των 1,25 mg/kg μεγέθους 50 nm απορροφήθηκε από το στόμα. Επιπλέον, νανοσφαιρίδια 44 nm PS απορροφήθηκαν στο ανθρώπινο σώμα και μεταφέρθηκαν παθητικά μέσω των κυτταρικών μεμβρανών των ινοβλαστών του παχέος εντέρου πριν απελευθερωθούν. Η ενσωμάτωση νανοσφαιριδίων PS 44 nm στο γαστρικό αδενοκαρκίνωμα άλλαξε τη μορφολογία του όγκου και επηρέασε την έκφραση γονιδίων, την επιβίωση των κυττάρων και τις προφλεγμονώδεις αποκρίσεις. Ωστόσο, η πλειοψηφία της έρευνας χρησιμοποίησε αποκλειστικά μικροπλαστικά PS και δεν περιελάμβανε πλαστικά δείγματα από οικοσυστήματα στην ξηρά και στη θάλασσα. Για την ασφαλή εξαγωγή συμπερασμάτων σχετικά με τη συνολική έκθεση του ανθρώπου στα μικροπλαστικά και τις μακροπρόθεσμες επιπτώσεις τους, πρέπει να διεξαχθεί περισσότερη εργαστηριακή έρευνα (Norwegian Institute for Water Research, 2014).



Εικόνα 6: Επαφές σωματιδίων πλαστικού με το δέρμα

4.9 ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΟ ΣΤΡΕΣ ΚΑΙ ΚΥΤΤΑΡΟΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ

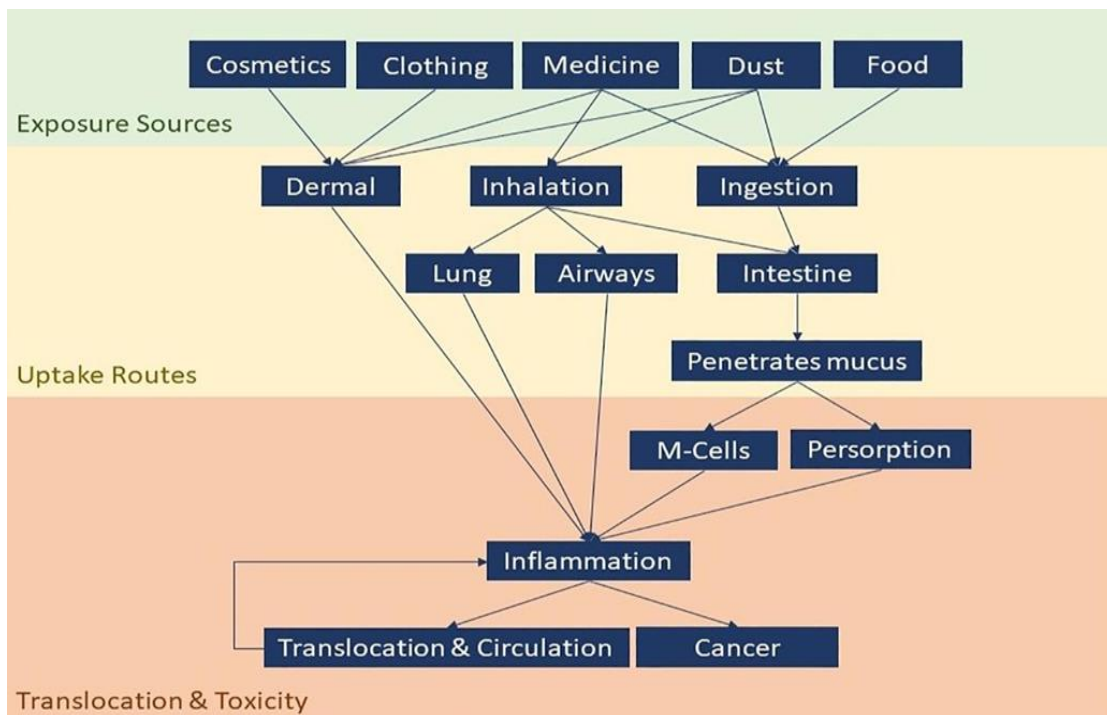
Τα μικροπλαστικά μπορεί να συμβάλλουν στο οξειδωτικό στρες, το οποίο μπορεί να προκύψει από υπερβολικές αντιοξειδωτικές αντιδράσεις. Λόγω της ευρείας περιοχής επαφής τους, των αντιδραστικών χημικών ουσιών ή των αντιδραστικών ειδών οξυγόνου, αυτά τα μικροπλαστικά μπορεί να προκαλέσουν οξειδωτικό στρες. Το ψάρι-ζέβρα και τα ποντίκια έχει αποδειχθεί ότι εκτίθενται σε μικροπλαστικά. Τα πρόσθετα για το πολυπροπυλένιο μπορούν να οδηγήσουν στην απελευθέρωση οξειδωτικών, γεγονός που προκαλεί την αποδόμηση, την υδρόλυση και την έκλυση του πολυμερούς. Με τη δημιουργία ελεύθερων ριζών, αυτός ο μηχανισμός μπορεί να δημιουργήσει έναν θετικό βρόχο ανάδρασης που μπορεί να αφαιρέσει το πλαστικό από το σώμα (Prata J.C. et al., 2020).

Η τοξικότητα σωματιδίων, το οξειδωτικό στρες και η φλεγμονή συμβάλλουν στην κυτταροτοξικότητα. Μικροπλαστική κυτταρική ενσωμάτωση πολυστυρολίου PS έχει αναφερθεί σε κυτταροκαλλιέργειες μακροφάγων, ερυθροκυττάρων και κυψελιδικών επιθηλιακών κυττάρων του πνεύμονα αρουραίων. Τα μικροπλαστικά δεν συνδέονται με το πλάσμα μέσα στο κύτταρο. Το τραχύ ενδοπλασματικό δίκτυο και τα λυσοσώματα μπορεί να αλληλεπιδράσουν μεταξύ τους και με άλλα κυτταρικά οργανίδια μέσω της μεμβράνης (Σχήμα 6.10). Η κυτταροτοξικότητα που προκαλείται από μικροπλαστικά που συλλέγονται από το περιβάλλον ανακαλύφθηκε μέσω δοκιμών *in vitro*. Αντί της παραγωγής κυτταρικής λύσης, η θεραπεία του ανθρώπινου εγκεφάλου και των επιθηλιακών κυττάρων σε σωματίδια

PS και πολυαιθυλενίου PE σε συγκεντρώσεις 0,05-10 mg/L αύξησε την ποσότητα των αντιδραστικών ειδών οξυγόνου (ROS), τα οποία με τη σειρά τους συνέβαλαν στην κυτταροτοξικότητα. Επιπλέον, η έκθεση σε 60 nm PS προκάλεσε στρες ενδοπλασματικού δικτύου και ROS καθώς συσσωρεύτηκαν λανθασμένα αναδιπλωμένες πρωτεΐνες, με αποτέλεσμα την αυτοφαγία σε καλλιέργειες μακροφάγων και επιθηλιακών κυττάρων των πνευμόνων (Norwegian Institute for Water Research, 2014). Επομένως, το οξειδωτικό στρες και η κυτταροτοξικότητα μπορεί να είναι σημαντικοί μεσολαβητές της μικροπλαστικής βλάβης.

ΜΕΤΑΤΟΠΙΣΗ ΜΙΚΡΟΠΛΑΣΤΙΚΩΝ ΣΤΟ ΚΥΚΛΟΦΟΡΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ ΚΑΙ ΣΕ ΜΑΚΡΙΝΟΥΣ ΙΣΤΟΥΣ

Επειδή οι επιθηλιακοί φραγμοί είναι πιο διαπερατοί κατά τη διάρκεια φλεγμονωδών αντιδράσεων, τα μικροπλαστικά μπορούν να λειτουργήσουν τοπικά ή να μετατοπιστούν σε απομακρυσμένα όργανα μετά την έκθεση. Τα μικροπλαστικά έχει αποδειχθεί ότι περιλαμβάνουν αρνητικά φορτισμένα νανοσφαιρίδια PS μεγαλύτερα από 1 nm σε αρουραίους και έχει αναφερθεί ότι παραβιάζουν τον φραγμό του πλακούντα. Η φλεγμονή, η πνευμονική υπέρταση, η αγγειακή απόφραξη, η ενισχυμένη πήξη και η κυτταροτοξικότητα των κυττάρων του αίματος μπορούν όλα να προκληθούν από μικροπλαστικά στην κυκλοφορία. Σύμφωνα με *in vitro* έρευνες, τα μικροπλαστικά PS (243 nm) προκαλούν προσκόλληση και συσσωμάτωση ερυθροκυττάρων, ενώ μεγαλύτερα μεγέθη προάγουν την αιμόλυση και την απελευθέρωση ισταμίνης. Το ήπαρ και τα νεφρά, τα οποία είναι υπεύθυνα για το μεταβολισμό και την εξάλειψη των αποβλήτων, μπορούν ενδεχομένως να μολυνθούν με μικροπλαστικά. Τα PSs (44 nm) ενσωματώθηκαν σε επιθηλιακά κύτταρα του νεφρικού φλοιού σε άτομα χωρίς να έχουν αντίκτυπο στην επιβίωση, το μεταβολισμό ή την ανάπτυξη των κυττάρων. Μαζεύτηκαν όμως στην περιοχή, το κέντρο χωρίς άδεια και παρέμεινε εκεί για 90 λεπτά. Η λειτουργία των νεφρών μπορεί να επιδεινωθεί σημαντικά ως αποτέλεσμα της συσσώρευσης σωματιδίων στα νεφρικά κύτταρα. Οι ίδιες διαδικασίες λειτουργούν σε απομακρυσμένους ιστούς, προκαλώντας ανεπιθύμητες συνέπειες, φλεγμονή και αυξημένο κίνδυνο νεοπλασμάτων. Λόγω της αυξημένης δραστηριότητας των οστεοκλαστών, τα σωματίδια PS και PE είναι πιθανώς υπεύθυνα για την απώλεια οστικής μάζας όταν εισέρχονται στο οστό. Με προβλεπόμενες κατώτερες συγκεντρώσεις στον άνθρωπο που κυμαίνονται μεταξύ 53,3 mg/g και 5,1 mg/g σωματικού βάρους για το χαμηλότερο και το μεγαλύτερο μέγεθος, αντίστοιχα, ένα μοντέλο τοξικοκινητικής τοξικότητας σε αρουραίους προβλέπει αυξημένη βιοσυσσώρευση στο ήπαρ (Net S., Sempere R. et al.).



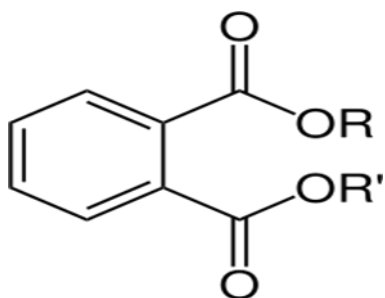
Εικόνα 7: Οδοί έκθεσης από μικροπλαστικά

5. ΚΕΦΑΛΑΙΟ

ΦΘΑΛΙΚΟΙ ΕΣΤΕΡΕΣ

5.1 ΠΟΙΟΙ ΕΙΝΑΙ ΟΙ ΦΘΑΛΙΚΟΙ ΕΣΤΕΡΕΣ

Οι φθαλικοί εστέρες είναι εστέρες του 1,2-διβενζοϊκού οξέος και για την παρασκευή τους χρησιμοποιούνται συνήθως φθαλικός ανυδρίτης και αλκοόλες. Οι φθαλικοί εστέρες έχουν τον γενικό συντακτικό τύπο:



όπου R και R' είναι αλκύλια (συνήθως με 4, 8, 9, ή 10 άτομα άνθρακα) ή αρύλια. Οι φθαλικοί εστέρες χρησιμοποιούνται ευρέως στη βιομηχανία καλλυντικών, φυτοφαρμάκων, καλλυντικών, στεγανωτικών υλικών, χρωμάτων, υφασμάτων, μελανιών και ιδιαίτερα στη βιομηχανία πλαστικών ως πλαστικοποιητές (Wyrych, G. (2004)). Οι πλαστικοποιητές είναι ουσίες υγρές ή στερεές που ενσωματώνονται στην μάζα των πολυμερών όπως πχ. στο πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC), στο πολυχλωροπρένιο στο χλωριωμένο πολυαιθυλένιο κλπ. για να τους προσδώσουν ευκαμψία, αντοχές και δυνατότητα καλύτερης επεξεργασίας (David F et al). Οι φθαλικοί εστέρες είναι ελαιώδη υγρά και κατά τη δράση τους ως πλαστικοποιητές, παρεμβάλλονται ανάμεσα στις μοριακές αλυσίδες του πολυμερούς (πλαστικού, ελαστομερούς υλικού), απομακρύνοντας τις μεταξύ τους και διευκολύνοντας κατά αυτό τον τρόπο την κινητικότητά τους. Έτσι το πολυμερές (πλαστικό) αποκτά ελαστικότητα, ευκαμψία, αντοχή στην κρούση και καθίσταται ευκολότερη η κατεργασία του. Τα μόρια των φθαλικών εστέρων δεν συνδέονται με χημικό δεσμό με το πολυμερές και έτσι εύκολα μετακινούνται στο εσωτερικό του μεταναστεύοντας στην επιφάνειά του

και από εκεί στο περιβάλλον έχοντας ως αποτέλεσμα και στις δύο περιπτώσεις την έκθεση του ανθρώπου σε αυτές τις τοξικές ενώσεις (J.L. Lyche et al, J. Toxicol. Environ Health) . Το γεγονός αυτό προκαλεί ανησυχία εξαιτίας της τοξικότητας των φθαλικών εστέρων και έχει οδηγήσει στη λήψη νομοθετικών μέτρων για περιορισμούς στη χρήση τους. Σήμερα υπάρχει η τάση αντικατάστασης των φθαλικών εστέρων από λιγότερο τοξικούς πλαστικοποιητές όπως οι τερεφθαλικός διαιθυλεξυλεστέρας (DEHP), κιτρικός ακετυλοτριβουτυλεστέρας (ATBC) και 1,2 κυκλοεξανοδιϊκός δίσοεπνεανυλεστέρας (DINCH)

Οι φθαλικές ενώσεις είναι υγρά που είναι άχρωμα, κολλώδη και χρησιμοποιούνται συχνά ως σημαντικά πρόσθετα. Απελευθερώνονται σταδιακά από τα βιομηχανικά προϊόντα καθ' όλη τη διάρκεια της παραγωγής, αποθήκευσης, χρήσης και διάθεσης (P.A. Clausen, Z. et al.). Υπό κανονικές συνθήκες, αυτοί οι ρύποι φωτοδιασπώνται και υδρολύονται μόνο με εξαιρετικά αργούς ρυθμούς. Καθώς οι φθαλικές ενώσεις συσσωρεύονται στον αέρα, το έδαφος, το υπέδαφος, την επιφάνεια και τα υπόγεια ύδατα με την πάροδο του χρόνου, προκαλούν ευρεία υποβάθμιση του περιβάλλοντος και έκθεση του ανθρώπου. Οι φθαλικές ενώσεις στον αέρα παρέχουν σημαντικό κίνδυνο έκθεσης μέσω της επαφής με το δέρμα και της εισπνοής και μπορούν να συσσωρευτούν στους ανθρώπους μέσω της τροφικής αλυσίδας στο έδαφος και το νερό. Οι φθαλικές ενώσεις έχουν υψηλή τιμή logKow, η οποία υποδηλώνει χαμηλή υδατοδιαλυτότητα και συσσώρευση πλαστικοποιητών στον λιπώδη ιστό. Δεδομένου ότι είναι πολύ λιποδιαλυτά και Πολλοί πλαστικοποιητές, συμπεριλαμβανομένης της BPA, ταξινομούνται ως χημικές ουσίες ενδοκρινικής διαταραχής (EDC) (O. Horn et al.) και είναι ύποπτοι για παρεμβολές σε βιολογικές διεργασίες τόσο στους ανθρώπους όσο και στην άγρια ζωή λόγω της δομικής ομοιότητάς τους με τα οιστρογόνα. ακόμη και σε εξαιρετικά χαμηλές συγκεντρώσεις, η πανίδα μπορεί να προκαλέσει τερατογένεση και καρκινογένεση (J.C. Caldwell).

Η μεγαλύτερη αδυναμία του φθαλικού πλαστικοποιητή DEHP μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να εξηγήσει γιατί χρησιμοποιούνται λιγότεροι πλαστικοποιητές. Δεδομένου ότι το DEHP ενέχει κινδύνους τόσο για την ανθρώπινη υγεία όσο και για το περιβάλλον, αντικαθίσταται και υπόκειται σε αυστηρούς κανονισμούς σε πολλά μέρη. Για άλλη μια φορά, η παρουσία πλαστικοποιητών στα υδάτινα οικοσυστήματα εξαρτάται όχι μόνο από την ποσότητα που παράγονται και χρησιμοποιούνται, αλλά και από τον τρόπο με τον οποίο απορρίπτονται, διατηρούνται και διαχωρίζονται.

Η αυξανόμενη γνώση των κινδύνων των φθαλικών ενώσεων έχει οδηγήσει σε απότομη μείωση της ανησυχίας για το τι συμβαίνει με αυτούς τους ρύπους στο περιβάλλον και πώς να απαλλαγούμε από αυτούς αυξάνεται. Αυτό το φαινόμενο υποστηρίζεται επίσης ευρέως από την ξαφνική αύξηση των σχετικών αναφορών στην επιστημονική βιβλιογραφία. Ενώ η βιοαποικοδόμηση πιστεύεται ότι είναι ο πιο αποτελεσματικός τρόπος, οι φθαλικές ενώσεις μπορούν να διασπαστούν και να μετατραπούν σε διάφορες διαδικασίες για να μειώσουν τη συγκέντρωσή τους στο περιβάλλον (X.W. Peng, L.J., et al).

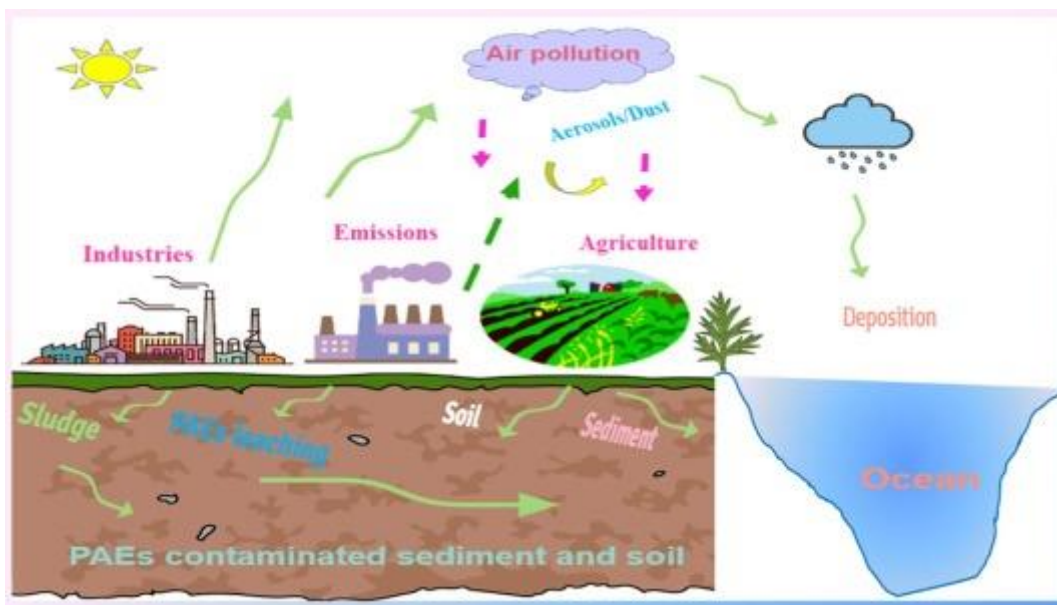
5.2 ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΤΩΝ ΦΘΑΛΙΚΩΝ ΕΣΤΕΡΩΝ ΠΟΥ ΜΕΛΕΤΗΘΗΚΑΝ ΚΑΙ ΟΙ ΣΧΕΤΙΚΕΣ ΜΟΡΙΑΚΕΣ ΜΑΖΕΣ, ΜΟΡΙΑΚΟΥΣ ΟΓΚΟΥΣ ΚΑΙ ΣΗΜΕΙΑ ΤΗΞΗΣ

Phthalate ester	Abbreviation	Molar mass (g mol ⁻¹)	Le Bas molar volume (cm ³ mol ⁻¹)	Melting point (°C)
Dimethyl phthalate	DMP	194.2	206.4	5.5
Diethyl phthalate	DEP	222.2	254.0	-40
Diallyl phthalate	DAP	246.2	283.6	-
Dipropyl phthalate	DPP	250.3	298.4	-
Di- <i>n</i> -butyl phthalate	DnBP	278.4	342.8	-35
Diisobutyl phthalate	DIBP	278.4	342.8	-58
Di- <i>n</i> -propyl phthalate	DnPP	250.3	387.2	-
Butylbenzyl phthalate	BBP	312.4	364.8	-35
Diisohexyl phthalate	DHP	334.4	431.6	-27.5
Di- <i>n</i> -heptyl phthalate	DIH _p P	362.5	476.0	-
Di- <i>n</i> -octyl phthalate	DnOP	390.6	520.4	-
Butyl 2-ethylhexyl phthalate	BOP	334.4	416.6	-37
Di(<i>n</i> -hexyl, <i>n</i> -octyl, <i>n</i> -decyl) phthalate ^a	610P	404.6	542.6	-4
Di(2-ethylhexyl) phthalate	DEHP	390.6	520.4	-46
Diisooctyl phthalate	DIOP	390.6	520.4	-46
Di- <i>n</i> -nonyl phthalate	DnNP	418.6	564.8	-
Diisononyl phthalate	DINP	418.6	564.8	-48
Di- <i>n</i> -decyl phthalate	DnDP	446.7	609.2	-
Diisodecyl phthalate	DIDP	446.7	609.2	-46
Di(heptyl, nonyl, undecyl) phthalate ^a	D711P	418.7	564.8	<-50
Diundecyl phthalate	DUP	447.7	653.6	-9
Ditridecyl phthalate	DTDP	530.8	742.4	-37

Πίνακας 6 Κατάλογος φθαλικών εστέρων

5.3 ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΦΘΑΛΙΚΩΝ ΕΣΤΕΡΩΝ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

Οι φθαλικές ενώσεις μεταφέρονται σε φυσικές πλωτές οδούς με βροχοπτώσεις από τον ουρανό, όπου συσσωρεύονται και εξαπλώνονται ευρέως σε ποτάμια, λίμνες και υπόγεια ύδατα. Ο πρωταρχικός φορέας για την περιβαλλοντική διασπορά των φθαλικών ενώσεων που προκύπτει από τον υδρολογικό κύκλο είναι το γλυκό νερό. Σε όλο τον κόσμο, φθαλικές ενώσεις έχουν βρεθεί τόσο στα επιφανειακά όσο και στα υπόγεια ύδατα. Ως αποτέλεσμα της αστικοποίησης και της βιομηχανίας, το DEHP είναι η πιο διαδεδομένη ομοειδής ουσία τόσο στα επιφανειακά όσο και στα υπόγεια ύδατα, ακολουθούμενη από το DBP. Λόγω των υψηλών ποσοστών παραγωγής και χρήσης τους, αυτοί οι δύο φθαλικοί εστέρες βρίσκονται συχνότερα (M.J. Teil et al.).

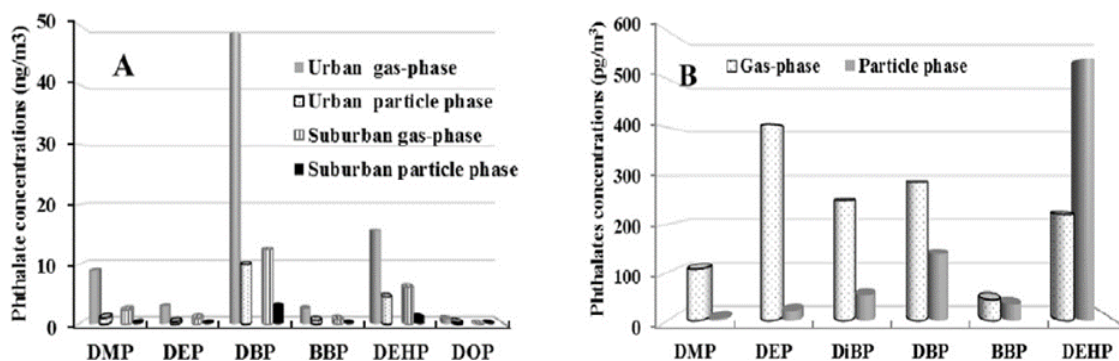


Εικόνα 8 Πως μεταφέρονται οι φθαλικοί εστερες

5.4 ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ

Τα PAE είναι πανταχού παρόντα παγκοσμίως λόγω των διαδικασιών μεταφοράς και διασποράς της ατμόσφαιρας. Οι ανθρωπογενείς δραστηριότητες επηρεάζουν τη συμπεριφορά και την κατανομή της PAE στην ατμόσφαιρα (π.χ. βιομηχανικές δραστηριότητες, μεταφορές και εμπορικές), οδηγώντας σε υψηλές συγκεντρώσεις PAE σε αστικές και κεντρικές περιοχές. Τόσο το DnBP όσο και το DEHP ήταν τα πιο κοινά PAE και απαντώνται κυρίως στην αστική ατμόσφαιρα. Οι PAE εντοπίζονται στις φάσεις αερίου και σκόνης στην ατμόσφαιρα. Για παράδειγμα, το DEHP είναι άφθονο στη φάση της σκόνης, ενώ το DIBP και το DBP κυριαρχούν στη φάση αερίου. Κανονικά, PAE με μακριές αλυσίδες άνθρακα απορροφώνται στα σωματίδια. Αντίθετα, PAE με μικρότερες αλυσίδες (λιγότερες από 6) βρίσκονται στην αέρια φάση απεικονίζοντας τη συγκέντρωση φθαλικών ενώσεων στο οικιακό εσωτερικό περιβάλλον. Τα χαρακτηριστικά των PAE εσωτερικού χώρου εξαρτώνται από τις πηγές και τις δραστηριότητές τους σε νοικοκυριά ή κτίρια (π.χ. υλικά, τρόπος ζωής/συνήθειες, συνθήκες εργασίας κ.λπ.). ανέφερε ότι το BBP και το DEHP αντιπροσώπευαν το 46% των συνολικών PAE σε οικιακούς εσωτερικούς χώρους. Επιπλέον, η διάρκεια ζωής των PAE αυξάνεται λόγω προσρόφησης σε σωματίδια ή σκόνη σε εσωτερικούς χώρους. Λόγω της προσρόφησης τους στις επιφάνειες σωματιδίων, σκόνης, οικιακών ειδών, δέρματος κ.λπ., μπορεί να οδηγήσει σε επιπτώσεις στη συμπεριφορά και την τύχη των PAE σε εσωτερικό περιβάλλον. Επιπλέον, η υψηλή θερμοκρασία (>25 °C) επιτάχυνε τη μοίρα τους σε εσωτερικά περιβάλλοντα (CEH, 2018). Αντίθετα, επειδή το εξωτερικό περιβάλλον είναι πιο ανοιχτό, η μοίρα και η μεταφορά αυτών των ενώσεων στην ατμόσφαιρα δεν επηρεάζονται μόνο από φωτοχημικές αντιδράσεις αλλά και από το διαχωρισμό αερίου-στερεού. Η φωτοαποικοδόμηση και η άμεση φωτόλυση είναι οι σημαντικές αντιδράσεις που σχετίζονται με τις οδούς αποδόμησης PAE σε εξωτερικούς χώρους. Ο χρόνος ημιζωής της φωτο-οξειδωσης των PAE έδειξε μια αύξηση σύμφωνα με την αυξανόμενη συγκέντρωση OH• και το μήκος της

αλκυλικής αλυσίδας. Επιπλέον, τα ΡΑΕ που ανιχνεύονται στην ατμόσφαιρα μπορούν να εισέλθουν στο έδαφος, το νερό ή τα οικοσυστήματα μέσω της ατμοσφαιρικής βροχόπτωσης.



Εικόνα 9 Κατανομή φάσης των φθαλικών εστέρων στην ατμόσφαιρα στην Ανατολική Κίνα

Τοποθεσία	Φάση ατμών			
	DMP	DEP	DBP	DEHP
Β. Ατλαντικός ²⁶	-	-	1.00	2.90
Σπίτι, Σουηδία ²⁷	18	1598	925	208
Βόρια 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
		Σωματιδιακή Φάση		
Τοποθεσία	Μέγεθος DEP		DBP	DEHP
Αστική-Βιομηχανική				

περιοχή στην Θεσσαλονίκη ³⁰	PM10	Δ.Α.	2.00	2.86
Αστική Περιοχή Κυκλοφορίας στην Θεσσαλονίκη ³⁰	PM10	Δ.Α.	1.10	21.30

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				

Πίνακας 7 Ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις εστέρων σε μορφή σωματιδίων ή ατμού (ng/m³).

5.5 ΦΘΑΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΣΤΑ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΑ ΝΕΡΑ

Απορρίπτονται στο θαλάσσιο περιβάλλον που σχετίζονται με τις ροές από την ηπειρωτική χώρα, όπως ποτάμια, ρυάκια, απορροές κ.λπ. Η αστική οδική σκόνη προσδιορίζεται επίσης ως οδός μεταφοράς στα επιφανειακά ύδατα (π.χ. λίμνες και λίμνες). Η κατανομή των PAE στα επιφανειακά ύδατα επηρεάστηκε κυρίως από τη φυσική αποδόμηση (π.χ. υδρόλυση, φωτόλυση, απορρόφηση/εκρόφηση ιζήματος-νερού και μικροβιακό μεταβολισμό) και τις φυσικοχημικές του ιδιότητες. Οι χρόνοι ημιζωής φωτόλυσης των DEP και DBP στα επιφανειακά ύδατα ήταν περίπου 2,4 και 12 χρόνια και 0,12 έως 1,5 χρόνια για το DEHP (Staples et al., 1997). Ωστόσο, η υδατική υδρόλυση των PAE δεν είναι σημαντική και οι χρόνοι ημιζωής τους έχουν εκτιμηθεί με μεγάλη απόκλιση: η DMP έχει χρόνο ημιζωής 3,2 χρόνια, ενώ η ημιζωή της DEHP είναι 2000 χρόνια (Prasad, 2021). Ως εκ τούτου, προκαλούνται κυρίως υψηλά επίπεδα PAE σε πηγές επιφανειακών υδάτων, οδηγώντας σε σοβαρή συσσώρευσή τους σε υδρόβια είδη και επηρεάζοντας αρνητικά την ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον.

5.6 ΣΤΑ ΛΥΜΑΤΑ

Η τύχη των PAE σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας οικιακών και βιομηχανικών λυμάτων (WWTP) έχει εξεταστεί ευρέως. Οι (Gani et al. 2017) ανέφερε ότι τα μέσα επίπεδα PAE των οικιακών λυμάτων κυμαίνονταν από 1 μg L⁻¹ έως 100 μg L⁻¹, και το DEHP έχει καταγραφεί ως η υψηλότερη συγκέντρωση. Η υψηλή περιεκτικότητα σε φθαλικό άλας βρέθηκε ίση με 288,95 μg L⁻¹ στα λύματα (Salaudeen et al., 2018). Γενικά, τα PAE δεν μεταλλοποιούνται εύκολα σε WWTP λόγω της υψηλής υδροφοβικότητας που έχει ως αποτέλεσμα χαμηλή υδατοδιαλυτότητα. Ως αποτέλεσμα, η προσρόφηση PAE σε αιωρούμενη οργανική ύλη και τα PAE μεταφέρονται σε καθιζημένα ιλύβελτιώνονται. Ωστόσο, τα PAE θα μπορούσαν να συσσωρευτούν και να αποικοδομηθούν γρήγορα ανάλογα με το ρόλο των μικροοργανισμών κάτω από διαφορετικές συνθήκες, όπως αερόβιο και αναερόβιο περιβάλλον. Επιπλέον, οι Martinen et al. (2003) εξέτασε την αποικοδόμηση DEHP σε ένα WWTP κατά ισοζύγιο μάζας και παρατήρησε ότι η απομάκρυνση ήταν πάνω από 90%, στο οποίο περίπου το 30% συνεισέφερε η βιοαποδόμηση. Ομοίως, η αποτελεσματικότητα βιοαποδόμησης του DEHP

σε ένα φίλτρο στάλαξης WWTP βρέθηκε να ποικίλλει από 1% έως 44% (Oliver et al., 2005). Έτσι, θα μπορούσε να ειπωθεί ότι αυτή η βιοαποικοδόμηση θεωρείται μία από τις κύριες διαδικασίες για την απομάκρυνση των ΠΑΕ από πηγές λυμάτων. Ωστόσο, η βιοαποικοδόμηση των ΠΑΕ σε WWTPs εξαρτάται από σημαντικούς παράγοντες, π.χ., σχεδιασμός αντιδραστήρα, χαρακτηριστικά υλούς κ.λπ

5.7 ΣΤΑ ΕΔΑΦΗ

Στα εδάφη, οι ΠΑΕ απορρίπτονται από γεωργικές δραστηριότητες (π.χ. σάπια φύλλα πλαστικών ταινιών και πλαστικά απόβλητα) και χημικά προϊόντα (π.χ. λιπάσματα και πρόσθετα) (Kashyap & Agarwal, 2018). Οι περισσότερες ΠΑΕ βρέθηκαν στο επιφανειακό έδαφος και η συγκέντρωσή τους είχε μειωθεί σε βαθιά στρώματα εδάφους. Για παράδειγμα, η συγκέντρωση DEHP κυμαινόταν από 560 mg kg⁻¹ στην επιφάνεια έως 90 mg kg⁻¹ βαθύ στρώμα εδάφους (40-60 cm) (Müller & Kördel, 1993). Η υψηλή μέση συγκέντρωση φθαλικών ενώσεων σε μολυσμένο έδαφος παρατηρήθηκε περίπου 3349 mg kg⁻¹ (Ferreira & Morita, 2012). Η μεταφορά και η κατανομή τους σχετίζεται με τις πηγές ρύπανσης, τους μικροβιολογικούς παράγοντες, τις φυσικοχημικές ιδιότητες (π.χ. υδατοδιαλυτότητα, μοριακό βάρος κ.λπ.). Επίσης, η κατανομή των ΠΑΕ στο έδαφος εξαρτάται από τον τύπο του εδάφους, τις εποχικές, καιρικές συνθήκες και την κινητικότητά τους. Όπως φαίνεται στο, τα DEHP, DEP και DMP είναι οι κυρίαρχες ενώσεις στο μολυσμένο έδαφος. Για παράδειγμα, το DEHP αντιπροσώπευε το 87% της συνολικής συγκέντρωσης ΠΑΕ σε μολυσμένο έδαφος με πλαστικοποιητές, ενώ το ποσοστό των DEP και DMP ήταν 48% και 52% στο βιομηχανοποιημένο έδαφος, αντίστοιχα (Wang et al., 2013). Οι χρόνοι ημιζωής της ΠΑΕ διέφεραν πολύ από λίγα χρόνια (DMP) έως χίλια χρόνια (DEHP) (Staples et al., 1997), οδηγώντας σε μακροχρόνια παρουσία στο περιβάλλον. Επομένως, υπάρχουν αρνητικές επιπτώσεις στους οργανισμούς και τους ανθρώπους μέσω των τροφικών αλυσίδων. Τις πρόσφατες περιόδους, έχουν ληφθεί υπόψη τα ΠΑΕ στο έδαφος που σχετίζονται με τη δημόσια υγεία, ειδικά τα ΠΑΕ που προσλαμβάνονται από την ανθρώπινη έκθεση μέσω της κατάποσης φυτών όπως τα λαχανικά και τα φρούτα σε γεωργικές περιοχές.

5.8 ΪΖΗΜΑ

Το ίζημα παίζει μια ενδιάμεση λειτουργία σε ένα υδάτινο περιβάλλον, που σχετίζεται με την πρόσληψη φθαλικών ενώσεων στα σωματίδια. Τα ΠΑΕ έχουν χαμηλή διαλυτότητα και μπορούν να προσροφηθούν σε αιωρούμενα σωματίδια που περιέχουν ύλη πλούσια σε άνθρακα σε ιζήματα. Τα ΠΑΕ (π.χ. DEHP και DiNP) στα ιζήματα σχετίζονται με τις ιδιότητες προσρόφησής τους. Κανονικά, τα ΠΑΕ με υψηλά μοριακά βάρη και KOW όπως DiNP, DEHP και DiDP απορροφώνται εύκολα στα σωματίδια ιζήματος λόγω της υδροφοβικότητάς τους στο νερό (Lee et al., 2019b). Η κινητική της αποδόμησης των ΠΑΕs στο ίζημα επηρεάζεται από ποικίλες παραμέτρους όπως θερμοκρασία, pH, μικροβιακούς αναστολείς, επιφανειοδραστικές ουσίες και ρύπους/ρυπαντές κ.λπ. Μεγάλη συσσώρευση ΠΑΕs παρατηρήθηκε σε ιζήματα από ποτάμια, παράκτιες περιοχές. Για παράδειγμα, μια μελέτη

διερεύνησε τη μόλυνση από DEHP και DiNP σε παράκτια ιζήματα σε ένα λιμάνι στην Ταϊβάν (Chen X et al., 2017). Αυτά τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η συνολική συγκέντρωση PAE ήταν 8713 ng g^{-1} κυρίαρχες ενώσεις DEHP (3630 ng g^{-1}) και DiNP (3497 ng g^{-1}). Από την άλλη, οι ΠΑΕ στο ίζημα του ποταμού θα μπορούσαν να βιοαποδομηθούν σε αερόβια και αναερόβια περιβάλλοντα με μέσο χρόνο ημιζωής που κυμαίνεται από μερικές ημέρες έως ένα μήνα. Εν τω μεταξύ, οι ρυθμοί πρωτογενούς βιοαποδόμησης ορισμένων PAE στα ιζήματα υπολογίστηκαν από τρεις έως τέσσερις εβδομάδες (DnBP) και τρεις μήνες (DEHP), αντίστοιχα. Επομένως, τα επίπεδα ιζηματογενών PAE μπορεί να προκαλέσουν δυσμενείς επιπτώσεις στην υγεία για βενθικούς οργανισμούς (Kim et al., 2021).

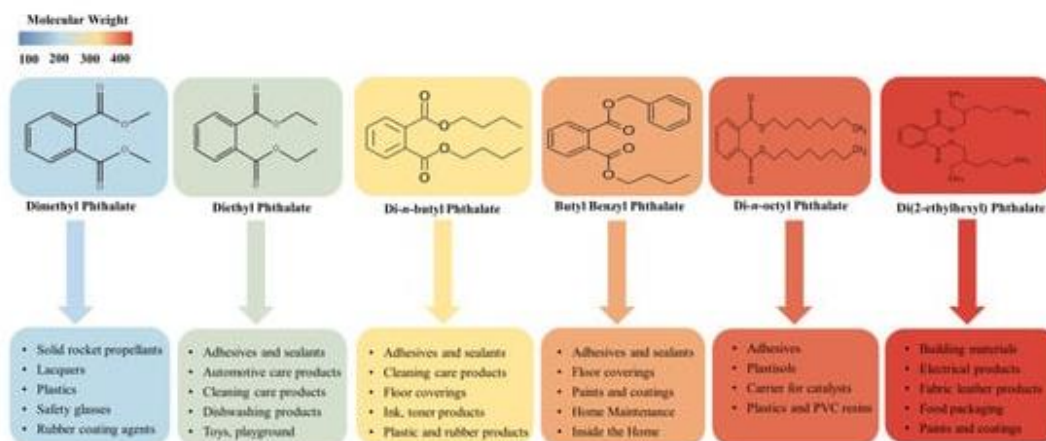
5.9 ΛΥΜΑΤΟΛΑΣΠΗ

Οι μονάδες επεξεργασίας λυμάτων (WWTP) είναι κύριες πηγές PAE που απορρίπτονται στο περιβάλλον. Στη λυματολάσπη, οι υψηλές συγκεντρώσεις PAE συνήθως σχετίζονται με τη συσσώρευσή τους από τα οικιακά, βιομηχανικά λύματα και άλλες πηγές όπως η αστική απορροή ή η αποχέτευση. Για παράδειγμα, οι Staples et al. (1997) μέτρησαν τις συγκεντρώσεις PAE στην περιοχή από 12 έως 1250 mg kg^{-1} στη λυματολάσπη. Ως εκ τούτου, η κατανομή των PAEs στη λάσπη έχει εξεταστεί και το DEHP επιβεβαιώθηκε ως η κυρίαρχη ένωση, οι συγκεντρώσεις της οποίας κυμαίνονταν από δεκάδες έως εκατοντάδες mg kg^{-1} ξηρού βάρους στη λυματολάσπη (Bauer & Herrmann, 1997). Επιπλέον, οι χρόνοι ημιζωής βιοαποικοδόμησης των PAE στη λάσπη ποικίλλουν από λιγότερο από μία ημέρα έως μερικές εβδομάδες. Οι περιβαλλοντικές συνθήκες (π.χ. περιεκτικότητα σε οξυγόνο, θερμοκρασία, υγρασία) επηρέασαν τη βιοαποικοδόμηση των PAE. Για παράδειγμα, οι Alatrisme-Mondragon et al. (2003) έδειξε επίσης ότι το DBP έχει χρόνο ημιζωής περίπου πέντε ημερών σε αναερόβια ιλύ. Ομοίως, οι χρόνοι ημιζωής του DEHP κυμαίνονταν περίπου 10-60 ημέρες (στους $20 \text{ }^\circ\text{C}$) και θα μπορούσαν να είναι έως και 300 ημέρες (στους $5\text{-}10 \text{ }^\circ\text{C}$) σε εδάφη τροποποιημένο με λάσπη (Madsen et al., 1999).

5.1.1 ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΩΝ PAES

Οι εστέρες φθαλικού οξέος (διαλκυλ ή αλκυλαρυλ εστέρες του 1,2 βενζολοδικαρβοξυλικού οξέος), που συνήθως ονομάζονται PAE, φθαλικοί εστέρες, είναι μια ομάδα σημαντικών παραγώγων φθαλικών οξέων που συντίθενται από φθαλικό ανυδρίτη και ειδικές αλκοολικές εστέρες (Gómez-Hens & Aguilar-Caballo, 2003; Mathur, 1974). Οι (Phthalic Acid Esters) PAE που βασίζονται στον δεσμό υδρογόνου και στις ενδοσυνδετηκές δυνάμεις van der Waals που είναι υδρόφοβες ενώσεις με $\log K_{ow}$ που κυμαίνεται από 1,6 έως 12 (Net et al., 2015). Οι περισσότεροι από τους φθαλικοί εστέρες είναι άχρωμα υγρά με χαμηλή πτητικότητα, υψηλό σημείο βρασμού και χαμηλή διαλυτότητα στο νερό, αλλά είναι διαλυτοί σε οργανικούς διαλύτες και έλαια (Gani et al., 2017). Η γενική χημική δομή αυτών των εστέρων αποτελείται από έναν άκαμπτο επίπεδο αρωματικό δακτύλιο και δύο εύπλαστες μη γραμμικές λιπαρές πλευρικές αλυσίδες, που κυμαίνονται από φθαλικό διμεθυλεστέρα έως τριδεκυλεστέρα (Autian, 1973). Λόγω των ευρέως διαδεδομένων φθαλικών εστέρων στη βιόσφαιρα και των πιθανών κινδύνων σε σχέση με τη λειτουργία του οικοσυστήματος και τη δημόσια υγεία, έξι PAE έχουν καταγραφεί ως ρύποι προτεραιότητας από την Υπηρεσία

Προστασίας Περιβάλλοντος των Ηνωμένων Πολιτειών και την Ευρωπαϊκή Ένωση (Net et al., 2015 ; Das et al., 2021), συμπεριλαμβανομένου του φθαλικού διμεθυλεστέρα, φθαλικός διαιθυλεστέρας, φθαλικός βουτυλεστέρας, φθαλικός βενζυλ βουτυλεστέρας, δις(2-αιθυλεξυλ) φθαλικός εστέρας και di-n-octyl phthalate. Αυτές οι φυσικοχημικές ιδιότητες και οι κοινές εφαρμογές αυτών των φθαλικών εστέρων συνοψίζονται στην εικόνα 10 και στο εικόνα 11



Εικόνα 10 Η εφαρμογή έξι ΠΑΕ που αναφέρονται ως ρύποι προτεραιότητας

PAEs	Molecular Formula	Molecular Weight	CAS Registration Number	Specific Gravity (20 °C)	Water Solubility (mg/L)	log K_{ow}	Melting Point (°C)	Application	References
Dimethyl phthalate	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	194.18	131-11-3	1.19	4000	1.47	5.5	Insect repellent, personal care products, etc.	[23]
Diethyl phthalate	C ₁₂ H ₁₄ O ₄	222.24	84-66-2	1.12	1000	2.38	-40	Personal care products, plasticizers, cosmetics, etc.	[24]
Di- <i>n</i> -butyl phthalate	C ₁₄ H ₁₈ O ₄	278.35	84-74-2	1.05	11.2	3.74	-35	PVC plastics, explosive materials, nail paints, etc.	[25]
Butyl benzyl phthalate	C ₁₉ H ₂₀ O ₄	302.39	85-68-7	1.11	2.7	4.59	-35	Rapping materials, food conveyor belts, artificial letter, traffic cones, etc.	[26]
Di(2-ethylhexyl) phthalate	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	390.62	117-81-7	0.99	0.003	7.5	-40	Medical devices, food packaging, building products, children's products, etc.	[27]
Di- <i>n</i> -octyl phthalate	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	390.62	117-84-0	0.99	0.0005	8.06	-25	Conveyor belts, pool liners, garden hoses, etc.	[6]

Εικόνα 11 Φυσικοχημικές ιδιότητες και εφαρμογή έξι PAE που αναφέρονται ως ρύποι προτεραιότητας

Τα PAE είναι μια κατηγορία λιπόφιλων χημικών ουσιών που χρησιμοποιούνται ευρέως στις βιομηχανίες κατασκευής πλαστικών ως πλαστικοποιητές και πρόσθετα για τη βελτίωση της μηχανικής εκτασιμότητας και ευελιξίας διαφόρων προϊόντων, όπως πλαστικά, χρώματα και συνθετικές ίνες (Hu et al., 2016). Φθαλικοί εστέρες χαμηλότερου μοριακού βάρους, όπως ο φθαλικός διμεθυλεστέρας, ο φθαλικός διαιθυλεστέρας και ο φθαλικός διβουτυλεστέρας, χρησιμοποιούνται ευρέως σε καλλυντικά και προϊόντα προσωπικής φροντίδας. Ο φθαλικός διμεθυλεστέρας και ο φθαλικός διαιθυλεστέρας επιτρέπουν στα αρώματα να εξατμίζονται πιο αργά, κάνοντας το άρωμα να παραμένει περισσότερο και μια μικρή ποσότητα φθαλικού δι-*n*-βουτυλεστέρα μπορεί να κάνει το βερνίκι νυχιών ανθεκτικό στα τσιπς. Ο φθαλικός δι-*n*-βουτυλεστέρας χρησιμοποιείται επίσης σε εστέρες κυτταρίνης, μελάνια εκτύπωσης, κόλλες λατέξ και εντομοαπωθητικά (Heudorf et al., 2007; Giuliani et al., 2020). Τα υψηλότερα μόρια φθαλικού, όπως ο δις(2-αιθυλεξυλ) φθαλικός εστέρας, ο φθαλικός διϊσονουλεστέρας και ο φθαλικός βενζυλεστέρας βουτυλεστέρας, έχουν ευρύ φάσμα εφαρμογών ως πλαστικοποιητές στη βιομηχανία πολυμερών για τη βελτίωση της ευελιξίας, της εργασιμότητας και των γενικών ιδιοτήτων χειρισμού, και περίπου το 80% των PAEs χρησιμοποιούνται για το σκοπό αυτό (Net et al., 2015; (Vieira et al., 2011). Η σταθερότητα, η ρευστότητα και η χαμηλή πτητικότητα αυτών των ενώσεων τις καθιστούν κατάλληλες για

την κατασκευή PVC και άλλων ρητινών, όπως το οξικό πολυβινύλιο και η Πολυουρεθάνη (Alnaimat et al., 2020). Ένας από τους πιο διαδεδομένους πλαστικοποιητές φθαλικού, οδισ(2-αιθυλεξυλ) φθαλικός εστέρας, έχει πολλές χρήσιμες εφαρμογές σε πολυάριθμα καταναλωτικά προϊόντα, εμπορεύματα και δομικά υλικά (Martínez et al., 2018). Ο φθαλικός διϊσονουλεστέρας χρησιμοποιείται συνήθως σε σωλήνες κήπου, επενδύσεις πισίνας, πλακάκια δαπέδου, μουσαμάδες και παιχνίδια. Επιπλέον, φθαλικός βενζυλ βουτυλεστέρας, ως συστατικό των υλικών, χρησιμοποιείται ευρέως σε δάπεδα βινυλίου, συνθετικό δέρμα, μελάνια και κόλλες (Mathur, 1974). Οι φθαλικοί εστέρες δεν συνδέονται ομοιοπολικά με τη μήτρα του πολυμερούς, αλλά συνήθως παραμένουν παρόντες ως μια ελεύθερα κινητή και εκπλύσιμη φάση. Ως εκ τούτου, μπορούν να χαθούν από το μαλακό πλαστικό με την πάροδο του χρόνου και να απελευθερωθούν στο περιβάλλον κατά την παραγωγή και την κατασκευή. Δεν αποτελεί έκπληξη το γεγονός ότι οι φθαλικές ενώσεις μπορούν συχνά να βρεθούν σε λίμνες και ωκεανούς γλυκού νερού (Chen et al., 2019; Sha et al., 2006b), σε αστικό και προαστιακό έδαφος (“Distribution Characteristics and Health Risk Assessment of PAEs in Urban Soils of Changji City, Xinjiang, China,” 2020; Simchi-Levi et al., 2017b), στην ατμόσφαιρα (He et al., 2019; (Wang et al., 2008) και σε ιζήματα (Zhao et al., 2020; Arfaeina et al., 2019). Οι Bu et al. (2020) (Bu et al., 2020) συνοψίσανε τις συγκεντρώσεις έξι αντιπροσωπευτικών φθαλικών ενώσεων από δημοσιευμένες εργασίες τα τελευταία είκοσι χρόνια (2000–2019) για να αναλύσει τα χαρακτηριστικά ρύπανσης των φθαλικών ενώσεων παγκοσμίως και διαπίστωσε ότι η μέση συγκέντρωσή τους σε καθιζήμενη σκόνη ήταν 500,02 μg/g στο Βορρά Αμερική, 580,12 μg/g στην Ευρώπη και 945,45 μg/g στην Ασία, με το DEHP να είναι το πιο κυρίαρχο φθαλικό άλας, με μέση και διάμεση τιμή 615,78 μg/g και 394,03 μg/g, αντίστοιχα. η μέση συγκέντρωση έξι αντιπροσωπευτικών φθαλικών ενώσεων στον αέρα εσωτερικού χώρου ήταν 598,14 ng/m³ στη Βόρεια Αμερική, 823,98 ng/m³ στην Ευρώπη και 1710,26 ng/m³ στην Ασία. Σε μια άλλη μελέτη, οι Hu et al. (2020) (H. Hu et al., 2020) ανίχνευσε 8 PAE σε 67 δείγματα ιζημάτων που συλλέχθηκαν από τον κόλπο Hangzhou, τον κόλπο Taizhou και τον κόλπο Wenzhou στην Κίνα. οι συνολικές συγκεντρώσεις των ανιχνευθέντων PAE κυμαίνονταν από 654–2603 ng/g, με το δι(2-αιθυλεξυλ) φθαλικό εστέρα να είναι το κυρίαρχο PAE (μέσος όρος 663 ng/g, που αντιπροσωπεύει κατά μέσο όρο το 52% των συνολικών PAE).

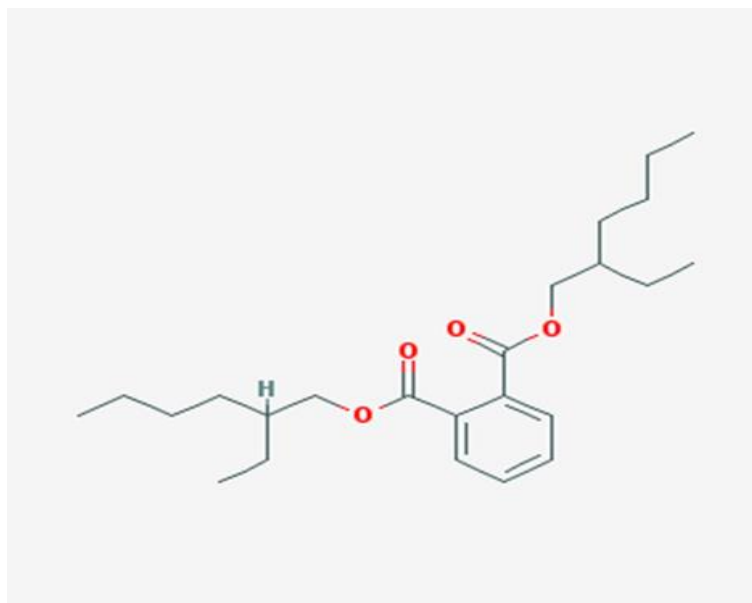
5.2.1 ΟΙ ΠΙΟ ΔΙΑΔΕΔΟΜΕΝΟΙ ΦΘΑΛΙΚΟΙ ΕΣΤΕΡΕΣ

Φθαλικός ΔΙ(2-ΑΙΘΥΛΟΕΞΥΛΟ)Εστέρας (DEHP)

Μοριακός Τύπος:	$C_{24}H_{38}O_4$ or $C_6H_4(COOC_8H_{17})_2$
Μοριακό Βάρος:	390.564 g/mol

Το DEHP ανήκει σε μια οικογένεια χημικών ουσιών που ονομάζονται φθαλικές ενώσεις, οι οποίες προστίθενται σε ορισμένα πλαστικά για να γίνουν εύκαμπτα. Στο παρελθόν, το DEHP ήταν ένας από τους φθαλικούς εστέρες που χρησιμοποιούνταν συχνότερα σε πλαστικά

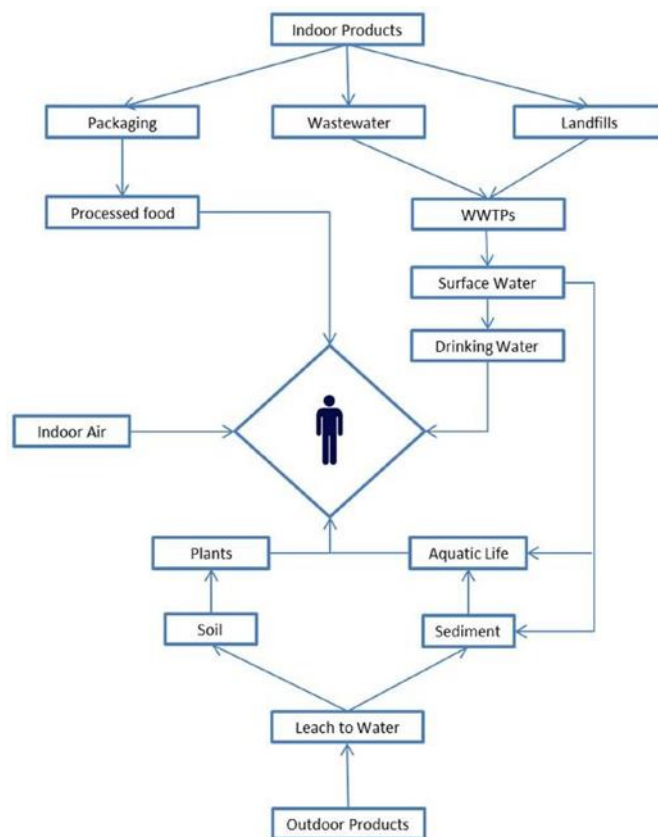
προϊόντα, αλλά η χρήση του έχει μειωθεί τα τελευταία χρόνια για διάφορους λόγους. Το φθαλικό δι(2-αιθυλεξύλιο) (DEHP) είναι ένα κοινό φθαλικό εστέρα που χρησιμοποιείται εκτενώς στη βιομηχανία ως πλαστικοποιητής για τη δημιουργία μη πολυμερών προϊόντων όπως διαλύτες σε κόλλες, μελάνια, καλλυντικά, αρώματα, χρώματα, πρόσθετα σπρί μαλλιών, εντομοαπωθητικά και λιπαντικά έλαια καθώς και μη πολυμερή προϊόντα όπως πολυμερή προϊόντα όπως πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC). Στους 20 οC και 40 οC, η τάση ατμών του άχρωμου υγρού DEHP είναι $3,4 \cdot 10^{-5}$ Pa και $4,7 \cdot 10^{-4}$ Pa, αντίστοιχα. Η διαλυτότητα στο νερό κυμαίνεται από 0,6 έως 1300 g / L (20-25 οC) και η σταθερά του νόμου του Henry είναι περίπου $4,43 \text{ Pa m}^3 / \text{mol}$ σε αυτή τη θερμοκρασία. Ο κύριος περιβαλλοντικός ρύπος τόσο στα επιφανειακά όσο και στα υπόγεια ύδατα είναι ο DEHP. Κίνα είναι υπεύθυνη για το 80% της παγκόσμιας παραγωγής φθαλικών ενώσεων, ενώ η ΕΕ αντιπροσωπεύει το 46% της παραγωγής και το 37% της κατανάλωσης. μεταξύ της δεκαετίας του 1980 και της παγκόσμια παραγωγής φθαλικών ενώσεων, συμπεριλαμβανομένου του DEHP, αυξήθηκε από 2 σε 5,5 εκατομμύρια τόνους στις αρχές του εικοστού πρώτου αιώνα. Αλλά κάθε χρόνο, η παγκόσμια παραγωγή πέφτει σε περίπου 2 εκατομμύρια τόνους. Τα επιφανειακά ύδατα, τα υπόγεια ύδατα, το πόσιμο νερό, τα λύματα, τα στραγγίσματα των χώρων υγειονομικής ταφής, το έδαφος και τα ιζήματα είναι μόνο μερικές από τις περιβαλλοντικές μήτρες όπου μπορεί να βρεθεί το DEHP. Το 72% του DEHP απελευθερώνεται στο έδαφος κατά τη διάρκεια του κύκλου ζωής του προϊόντος, το 21% καταλήγει στο νερό και το υπόλοιπο 7% εξατμίζεται στην ατμόσφαιρα. Σύμφωνα με τους L. Zhao et al., οι συγκεντρώσεις DEHP στα επιφανειακά ύδατα κυμαίνονται από μη ανιχνεύσιμες έως 97,8 g.



Εικόνα 12: Δισδιάστατη δομή του DEHP

Η Ισπανία έχει τη μεγαλύτερη συγκέντρωση DEHP στα υπόγεια ύδατα, με επίπεδα που κυμαίνονται από μη ανιχνεύσιμα έως 5.661 g/L. Η περιεκτικότητα του DEHP στα επιφανειακά ύδατα έχει άμεσο αντίκτυπο στον τρόπο κατανομής του στα υπόγεια ύδατα. Στη Γερμανία, την Πολωνία, τις Ηνωμένες Πολιτείες και την Ελλάδα, οι συγκεντρώσεις

DEHP στο πόσιμο νερό κυμαίνονται από 0,05 g / L έως 0,06 g / L, με την Κίνα να έχει την υψηλότερη ανιχνευμένη συγκέντρωση στα 3,47 g / L. Το DEHP βρίσκεται συχνά στο καθημερινό πόσιμο νερό, καθιστώντας το σημαντική πηγή ανθρώπινης έκθεσης. Δεδομένου ότι το DEHP μπορεί να μεταφερθεί μέσω πλαστικών συσκευασιών σε λιπαρά τρόφιμα, επεξεργασμένα υγρά απόβλητα και ιλύ καθαρισμού λυμάτων, τα τρόφιμα και οι συσκευασίες αποτελούν επίσης σημαντικές πηγές έκθεσης. Σύμφωνα με τον Nakayimaetal, ο μέσος άνθρωπος καταναλώνει περίπου 25 g DEHP την ημέρα.

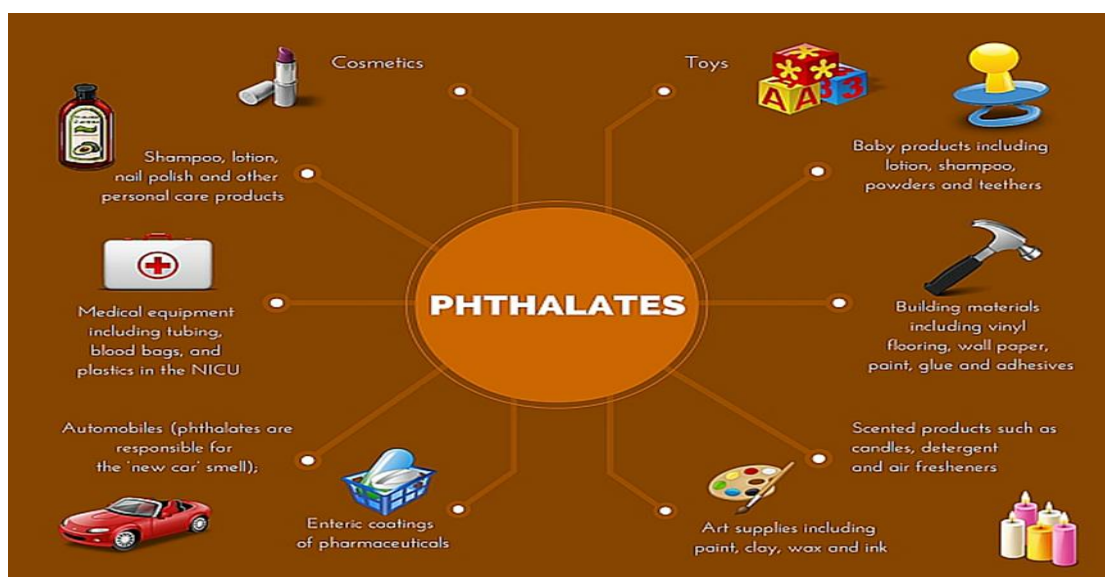


Εικόνα 13: Σχηματικό διάγραμμα απεικόνισης των οδών έκθεσης του ανθρώπου στορτυπογόνο εστέρα DEHP

Αρκετοί οργανισμοί προστασίας του περιβάλλοντος, συμπεριλαμβανομένων των USEPA, Environmental Canada, EE και China National Environmental Monitoring (CNEM), περιλαμβάνουν το DEHP στον κατάλογο των ρύπων προτεραιότητας. Οι ενήλικες θα πρέπει να εκτίθενται σε 0,71 mg/kg/ημέρα DEHP στην καθημερινή τους ζωή, σύμφωνα με εκτιμήσεις⁶⁵. Η χρήση φθαλικών ενώσεων, ιδίως DEHP, σε ιατρικό εξοπλισμό και οικιακά είδη που προορίζονται για εσωτερική χρήση έχει απαγορευτεί από την EE. Οι επαγγελματίες υγείας καλούνται να εξετάσουν εναλλακτικές λύσεις για ευάλωτους ασθενείς, σύμφωνα με αξιολόγηση ασφάλειας που κυκλοφόρησε από την Αμερικανική Υπηρεσία Τροφίμων και Φαρμάκων. Οι συγκεντρώσεις DEHP στην εργασία περιορίζονται από την USOSHA σε 5 mg/m³ για 8 ώρες και 10 mg/m³ για σύντομες ειδοποιήσεις. Πρέπει να πληρούνται οι ειδικοί

περιορισμοί μετανάστευσης και οι προδιαγραφές περιορισμού κατά τη χρήση του DEHP σε περιέκτες τροφίμων και υλικά συσκευασίας. Για να συμμορφωθούν με τα πρότυπα, οι εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού πρέπει να τροποποιηθούν για την αποτελεσματική απομάκρυνση του DEHP. Το DEHP Ένας περιοριστικός όρος, όπως η επεξεργασία πηγής πριν από την απελευθέρωση σε δημοτικούς υπονόμους, πρέπει να χρησιμοποιείται για λύματα με υψηλές συγκεντρώσεις DEHP. (2017) (Gani et al.) εξακολουθεί να χρησιμοποιείται σε διάφορους τύπους πλαστικών καταναλωτικών προϊόντων, συμπεριλαμβανομένων ορισμένων:

- Κουρτίνες ντους, έπιπλα και ταπετσαρίες αυτοκινήτων, σωλήνες κήπου, πλακάκια δαπέδου και καλύμματα σε καλώδια και καλώδια.
- Αδιάβροχα και παπούτσια
- Κουτιά γεύματος, κλασέρ και σακίδια.
- Πλαστικά υλικά συσκευασίας τροφίμων.
- Ιατρικές συσκευές και εξοπλισμός, συμπεριλαμβανομένων ορισμένων τύπων σακουλών αίματος και ενδοφλέβιου διαλύματος, σωλήνες για αιμοκάθαρση, σωλήνες σίτισης, μάσκες οξυγόνου και χειρουργικά γάντια.
- Ιατρικές συσκευές και εξοπλισμός, συμπεριλαμβανομένων ορισμένων τύπων σακουλών αίματος και ενδοφλέβιου διαλύματος, σωλήνες για αιμοκάθαρση, σωλήνες σίτισης, μάσκες οξυγόνου και χειρουργικά γάντια.



Εικόνα 14: Που χρησιμοποιούνται οι φθαλικοί εστέρες

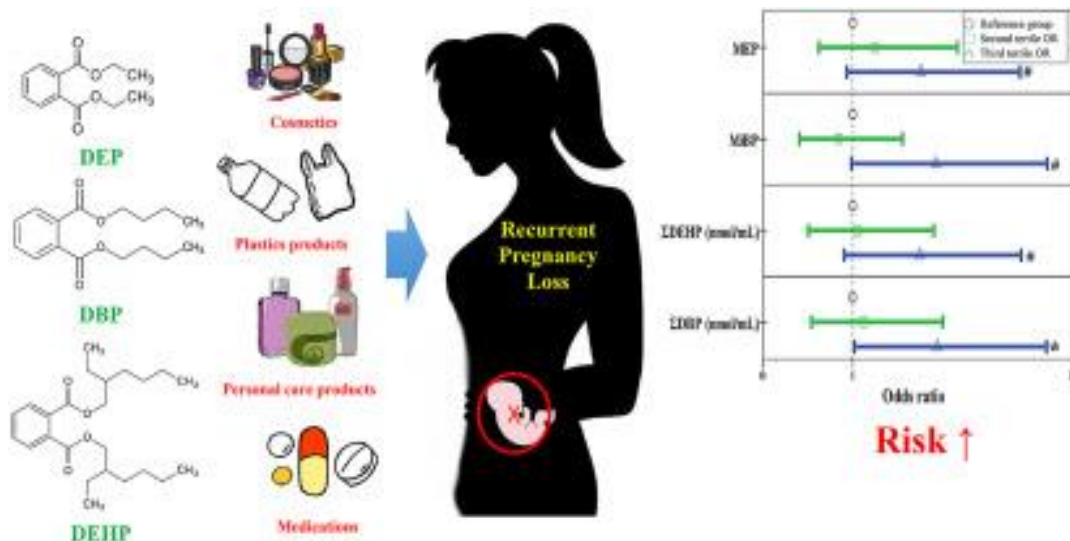
DEHP και Ενδοκρινική Τοξικότητα

Το DEHP είναι περισσότερο γνωστό ως ενδοκρινικός διαταράκτης (ED). Ένας ενδοκρινικός διαταράκτης είναι μια εξωγενής ουσία ή μείγμα που μεταβάλλει τη λειτουργία ή τις λειτουργίες του ενδοκρινικού συστήματος και, κατά συνέπεια, προκαλεί δυσμενείς

επιπτώσεις στην υγεία ενός άθικτου οργανισμού, τους απογόνους του ή (υπο)πληθυσμούς (Nohynek G et.al) . Η έκθεση σε DEHP στη μήτρα μειώνει την έκφραση του υποδοχέα ορυκτοκορτικοειδών (MR) σε κύτταρα Leydig ενήλικου αρουραίου, γεγονός που επηρεάζει τον επαγόμενο από την αλδοστερόνη σχηματισμό ανδρογόνων, ο οποίος πιθανώς μειώνει την παραγωγή τεστοστερόνης . (Martinez-Arguelles D. B., Culty M., Zirkin B. R., Papadopoulos V). Περαιτέρω έρευνες αποκάλυψαν ότι μια μείωση κατά 50% στις συγκεντρώσεις αλδοστερόνης και τεστοστερόνης σε αρσενικούς αρουραίους οφειλόταν σε έκθεση στη μήτρα σε DEHP σε δόσεις 100, 300 και 750 mg kg⁻¹ ημέρα⁻¹ , αλλά τα επίπεδα κορτικοστερόνης δεν άλλαξαν (Martinez-Arguelles D et al). Αυτό θα μπορούσε να εξηγηθεί από μια σημαντική μείωση του βάρους του επινεφριδιακού ιστού μετά από έκθεση 750 mg kg⁻¹ ημέρα⁻¹ DEHP λόγω μειωμένων επιπέδων υποδοχέα αγγειοτενσίνης II (AT) στον ιστό των επινεφριδίων. Είναι ενδιαφέρον ότι τα συστατικά του συστήματος ρενίνης-αγγειοτενσίνης-αλδοστερόνης (RAAS) και τα διεγερτικά της αλδοστερόνης δεν δείχνουν καμία αλλαγή στον ορό (Martinez-Arguelles D. B. et al).

Το DEHP είναι εξαιρετικά τοξικό, με LC₅₀ 0,50 ppm, και οδηγεί σε θνησιμότητα εμβρύων και τυπικά συμπτώματα τοξικότητας, όπως καμπυλότητα ουράς, νέκρωση, καρδιακό οίδημα και απόκριση χωρίς άγγιγμα, στα ψάρια ζέβρα. Η DEHP μπορεί να ενισχύσει την οιστρογονική δραστηριότητα σε συγκεντρώσεις 1,50 ppm *in vitro* και *in vivo* , υποδηλώνοντας ότι η DEHP προκαλεί τη μετενεργοποίηση του ER με εθιστικό τρόπο (Chen X., Xu S., Tan T., et al.).

Το DEHP μειώνει την έκφραση του mRNA της στεροειδογόνου οξείας ρυθμιστικής πρωτεΐνης (StAR) σε έγκυα ποντίκια, γεγονός που μειώνει καταστροφικά τη στεροειδογένεση τόσο σε ποντίκια όσο και σε ανθρώπους. Το DEHP μειώνει επίσης τα επίπεδα του εμβρυϊκού mRNA των όρχεων της 17 α -υδροξυλάσης και του κυτοχρώματος P450 17A1, τα οποία είναι βασικά ένζυμα στη στεροειδογόνο οδό (Kariyazono Y., et al.). Οι παραπάνω δύο καταστάσεις μπορεί να προκύψουν είτε από την άμεση έκθεση του εμβρυϊκού όρχεως είτε από την έμμεση έκθεση της μητέρας.



Εικόνα 15 Επικινδυνότητα φθαλικων εστέρων σε εγκυες

Το DEHP είναι πολύ τοξικό και επικίνδυνο για την υγεία του οργανισμού, αλλά χρησιμοποιείται ευρέως στην καθημερινή μας ζωή. Η έκθεση σε DEHP έχει αποδειχθεί ότι έχει πολλές δυσμενείς επιπτώσεις όχι μόνο στα ζώα αλλά και στους ανθρώπους. Η DEHP παρατηρείται στα δείγματα αίματος και ούρων ατόμων που νοσηλεύονται περισσότερο λόγω της χρήσης ιατρικών συσκευών. Ακόμη και οι αγροτικές κοινότητες μακριά από νοσοκομεία εκτίθενται στο περιβάλλον μέσω του αέρα ή του νερού ή με συσκευασμένα προϊόντα στιγμιαίας διατροφής, τα οποία όλα μπορούν να αυξήσουν την έκθεση στο DEHP. Σε ένα εργασιακό περιβάλλον θα πρέπει να αντιμετωπίζεται ώστε να ελαχιστοποιείται η έκθεση κάτω από 5 mg/m^3 για την προστασία της υγείας των εργαζομένων στην εργασία (Kim H. Risk).

Η έκθεση σε DEHP μπορεί να αποφευχθεί χρησιμοποιώντας εναλλακτικές λύσεις χωρίς PVC και χωρίς DEHP. Η χρήση προϊόντων χωρίς PVC εξαλείφει την ανησυχία σχετικά με την έκθεση σε DEHP, επειδή τα εναλλακτικά πολυμερή δεν περιέχουν φθαλικές ενώσεις ή άλλα μαλακτικά. Αυτά τα εναλλακτικά πολυμερή είναι φυσικά εύκαμπτα και επομένως δεν απαιτούν μαλακτικό παράγοντα. Μεταξύ αυτών των εναλλακτικών υλικών, οι κατασκευαστές ιατρικών συσκευών χρησιμοποιούν τακτικά πολυαιθυλένιο, πολυπροπυλένιο, πολυουρεθάνη και άλλες πολυολεφίνες, σιλικόνη, οξικό βινυλεστέρα αιθυλενίου και πολυστρωματικά πολυστρωματικά πλαστικά. Έτσι, τα νοσοκομεία έχουν τη δυνατότητα να επιλέξουν ιατρικές συσκευές χωρίς PVC. Απαιτούνται αυξημένες προσπάθειες για την ανάπτυξη βιώσιμων ενώσεων αντικατάστασης, οι οποίες αναγκαστικά περιλαμβάνουν αυστηρές μελέτες έκπλυσης, τοξικότητας και εκτίμησης επιπτώσεων, προτού υιοθετηθούν εναλλακτικοί πλαστικοποιητές ως βιώσιμα υποκατάστατα.

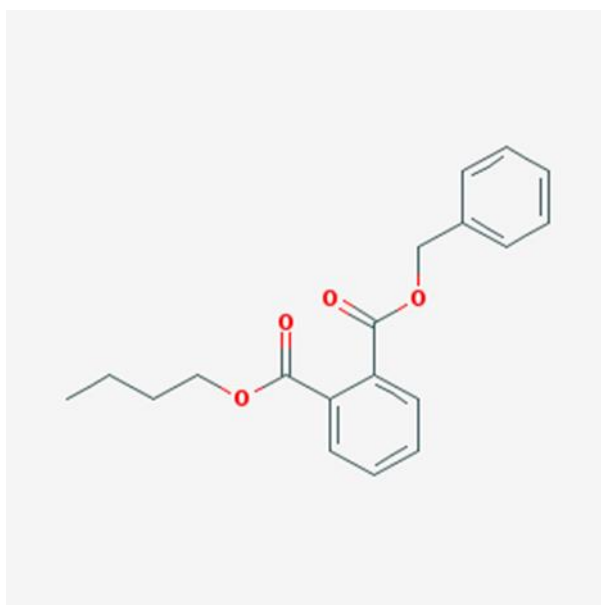
Συνολικά, είναι απαραίτητο να αντικατασταθούν τα προϊόντα DEHP με πλαστικοποιητές χωρίς DEHP ή πολυμερή χωρίς PVC στο μέλλον. Ωστόσο, οποιαδήποτε εναλλακτική λύση χωρίς DEHP θα πρέπει να αξιολογείται διεξοδικά με βάση ολοκληρωμένες τοξικολογικές

μελέτες, παρακολούθηση για μακροπρόθεσμες επιπτώσεις στην υγεία, τη λειτουργική της αποτελεσματικότητα και την αποδοτικότητά της ως προς το κόστος. (Gani et al., 2017)

Φθαλικός Βενζυλεστέρας BBP

Μοριακός Τύπος:	$C_{19}H_{20}O_4$
Μοριακό Βάρος:	312.365 g/mol

Η κατηγορία ενώσεων που είναι γνωστές ως φθαλικές ενώσεις περιλαμβάνει φθαλικό βενζύλιο (BBP), επίσης γνωστό ως βουτυλοφαινυλομεθυλεστέρας του 1,2-βενζολοδικαρβοξυλικού οξέος. Το BBP είναι ένα διαυγές, ελαιώδες υγρό που δεν έχει χρώμα και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την πλαστικοποίηση άλλου υλικού. Αν και η χρήση του μειώνεται γρήγορα στις δυτικές χώρες, ο φθαλικός βενζυλοβουτυλεστέρας (BBP) χρησιμοποιείται στην παραγωγή αφρού PVC, ο οποίος χρησιμοποιείται σε μεγάλο βαθμό ως υλικό δαπέδου. Η χρήση της BBP στην Ευρώπη έχει μειωθεί δραστικά τα τελευταία δέκα χρόνια ως αποτέλεσμα της ταξινόμησης της ουσίας ως επικίνδυνης από τον Ευρωπαϊκό Οργανισμό Χημικών Προϊόντων (ΕΚΤ). Στην ΕΕ, υπάρχουν μόνο δύο κατασκευαστές (Kim H. Risk).



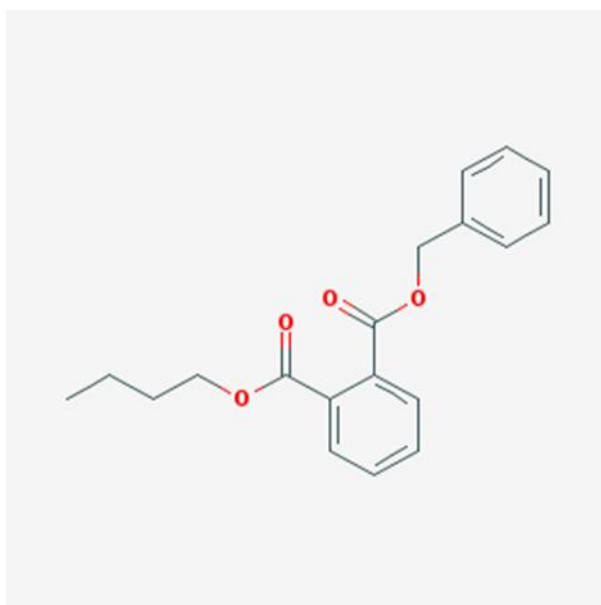
Εικόνα 16: Φθαλικός Διβουτυλεστέρας DBP

Μοριακός Τύπος:	$C_{16}H_{22}O_4$ or $C_6H_4(COOC_4H_9)_2$
-----------------	--

Μοριακό Βάρος:	278.348 g/mol
----------------	---------------

Πλαστικοποιητές όπως ο φθαλικός διβουτυλεστέρας (DBP) χρησιμοποιούνται συχνά. Τα εύκαμπτα πλαστικά κατασκευάζονται με φθαλικό βουτύλιο και μπορούν να βρεθούν σε πολλά καταναλωτικά αγαθά. Τα επίπεδα οξείας (βραχυπρόθεσμης) και χρόνιας (μακροπρόθεσμης) τοξικότητας φαίνεται να είναι μάλλον χαμηλά. Η έκθεση σε φθαλικό διβουτύλιο από του στόματος ή διά της εισπνοής δεν φαίνεται να έχει γνωστές συνέπειες στον άνθρωπο. Τα μελάνια για εκτύπωση ή οι κόλλες το χρησιμοποιούν ως πρόσθετο. Μια δεύτερη εφαρμογή για DBP είναι ως εκτοπαρασιτοκτόνο. Ένας άλλος εικαζόμενος ενδοκρινικός διαταράκτης είναι η DBP.

Η ετήσια παραγωγή του ΣΔΠ στις δυτικές βιομηχανικές χώρες κυμαίνεται από 10-50.000 τόνους.



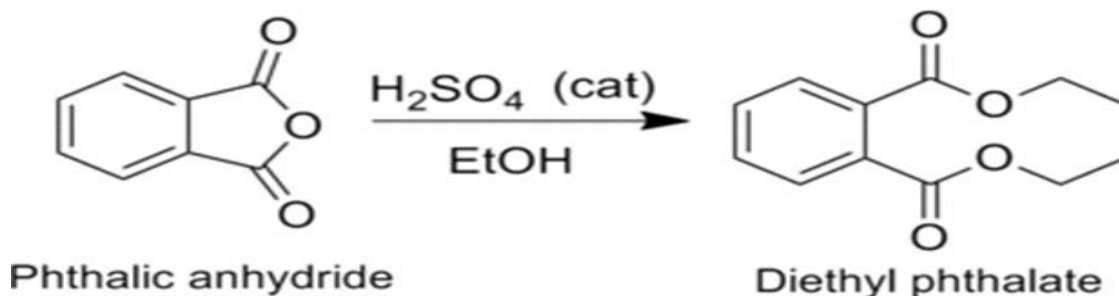
Εικόνα 17: Δισδιάστατη δομή του BPA

Φθαλικός Διαιθυλεστέρας DEP

Μοριακός Τύπος:	$C_6H_4(COOC_2H_5)_2$ or $C_{12}H_{14}O_4$
Μοριακό Βάρος:	222.24 g/mol

Ο φθαλικός διαιθυλεστέρας (DEP), επίσης γνωστός ως διαιθυλεστέρας του φθαλικού οξέος, είναι ένα είδος φθαλικού εστέρα. Σε θερμοκρασία δωματίου, είναι ένα καθαρό υλικό που είναι υγρό και κάπως πυκνότερο από το υγρό νερό. Μπορεί να εξαπλωθεί από πλαστικά που το περιέχουν και έχει μια ήπια, δυσάρεστη μυρωδιά. Τα τοξικά αέρια παράγονται όταν καίγεται το DEP. Όπως φαίνεται στο σχήμα 5, ο φθαλικός διαιθυλεστέρας δημιουργείται όταν ο φθαλικός ανυδρίτης αντιδρά με αιθανόλη παρουσία πυκνού θεικού οξέος που χρησιμοποιείται ως καταλύτης. Είτε η οξο-διεργασία είτε η διαδικασία Ald-Ox χρησιμοποιεί αιθανόλη και την οξειδωση του ναφθαλινίου ή του ο-ξυλολίου για τη δημιουργία φθαλικού

ανυδρίτη. Σύμφωνα με αναφορές, οι παρασκευασμένες φθαλικές ενώσεις είναι μεταξύ 99,70% και 99,97% καθαρές, με τους κύριους ρύπους να είναι το ισοφθαλικό οξύ, το τереφθαλικό οξύ και ο μηλεϊνικός ανυδρίτης.



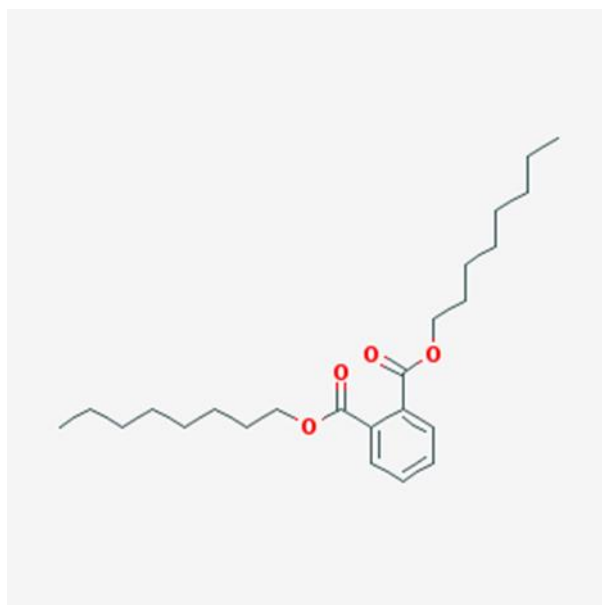
Εικόνα 18 Φθαλικοί διαιθυλεστέρες

Οι φθαλικές ενώσεις διαιθυλίου είναι διαδεδομένες στο περιβάλλον λόγω της χρήσης τους ως πλαστικοποιητές, ιδιαίτερα κοντά σε πηγές παραγωγής και κατανάλωσης. Υπάρχουν επίσης γενικά σημάδια σημαντικής έκθεσης του ανθρώπου. Η διατροφή, συμπεριλαμβανομένης της χρήσης φαρμάκων που περιέχουν φθαλικές ενώσεις και συμπληρωμάτων διατροφής, καθώς και εμπορικών αγαθών, συμβάλλουν όλα στη μη επαγγελματική έκθεση. Οι εργαζόμενοι που κατασκευάζουν απευθείας πλαστικοποιητές έχει αποδειχθεί ότι έχουν υψηλή επαγγελματική έκθεση. Φθαλικός Δι-οκτυλεστέρας DNOP

Μοριακός Τύπος:	$\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_4$
Μοριακό Βάρος:	390.564 g/mol

Ο φθαλικός διοκτυλεστέρας είναι ένα ελαιώδες, άγευστο υγρό που είναι δύσκολο να εξατμιστεί. Είναι ένα συνθετικό υλικό που είναι υγρό σε θερμοκρασία δωματίου και χρησιμοποιείται για να διατηρεί τα πολυμερή μαλακά ή πιο εύκαμπτα. Ιατρικοί σωλήνες, σακούλες αποθήκευσης αίματος, καλώδια και καλώδια, βαφή αυτοκινήτων, πλακάκια δαπέδου και κόλλες μπορούν όλα να κατασκευαστούν με αυτή τη μορφή πλαστικού. Οι μεμβράνες του βλεννογόνου ερεθίζονται από τη χρήση του ως φορέα χρωστικής. Τα φυτοφάρμακα και τα καλλυντικά το χρησιμοποιούν.

Το δηλητηριώδες νερό που απελευθερώνεται στο περιβάλλον από τη βιομηχανία είναι η κύρια αιτία των εκπομπών του.

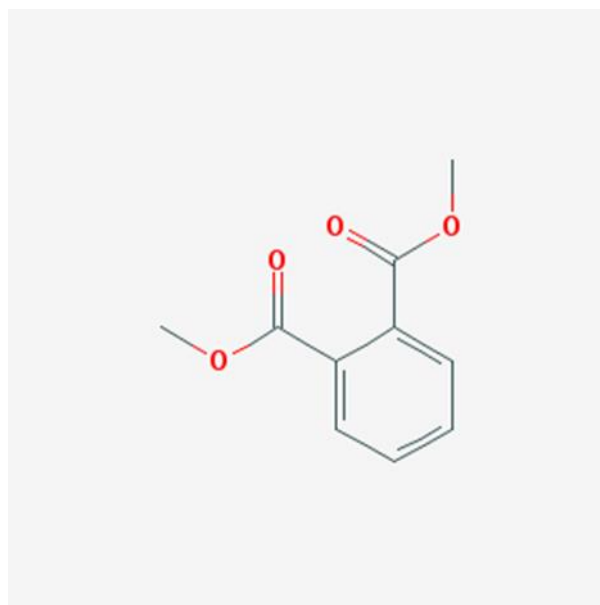


Εικόνα 19: Δισδιάστατη δομή του DNOP

Φθαλικός διμεθυλεστέρας DMP

Μοριακός Τύπος	$C_6H_4(COOCH_3)_2$ or $C_{10}H_{10}O_4$
Μοριακό Βάρος:	194.186 g/mol

Εντομοαπωθητικά, πολυμερή και στερεά προωθητικά πυραύλων είναι μόνο μερικές εφαρμογές για φθαλικό διμεθύλιο. Ο φθαλικός διμεθυλεστέρας προκαλεί ερεθισμό των ματιών, της μύτης και του λαιμού τόσο στους ανθρώπους όσο και στα ζώα μετά από οξεία (βραχυπρόθεσμη) έκθεση διά της εισπνοής. Δεν υπάρχουν πληροφορίες σχετικά με τις χρόνιες (μακροπρόθεσμες), αναπαραγωγικές, αναπτυξιακές ή καρκινογόνες επιδράσεις του φθαλικού διμεθυλεστέρα στους ανθρώπους. Η χρόνια από του στόματος έκθεση στη χημική ουσία έχει συνδεθεί με μερικές μικρές αναπτυξιακές και νεφρικές συνέπειες σε μελέτες σε ζώα. Ο φθαλικός διμεθυλεστέρας κατηγοριοποιείται από την EPA ως ομάδα Δ, μη ταξινομήσιμος ως καρκινογόνος για τον άνθρωπο.



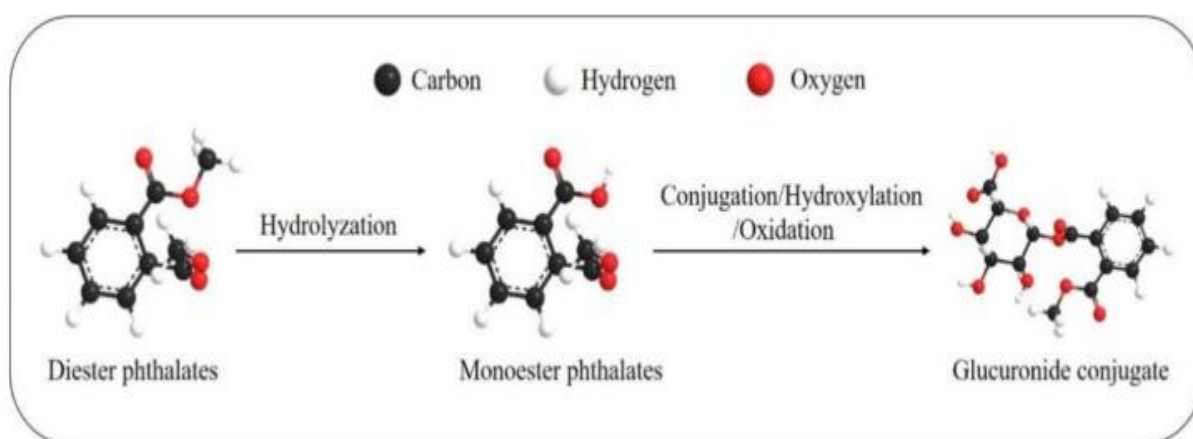
Εικόνα 20: Δισδιάστατη δομή του DMP

6. ΦΘΑΛΙΚΟΙ ΕΣΤΕΡΕΣ ΣΤΟΝ ΑΝΘΡΩΠΟ

6.1 ΒΙΟ-ΜΕΤΑΒΟΛΙΣΜΟΣ ΦΘΑΛΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΣΤΟ ΑΝΘΡΩΠΙΝΟ ΣΩΜΑ

Ο βιομεταβολισμός στο ανθρώπινο σώμα είναι πολύ γρήγορος αφού οι φθαλικές ενώσεις έχουν σύντομο βιολογικό χρόνο ημιζωής, περίπου 12 ώρες (Horppin J.Aet al).παρουσιάζει τα μεταβολικά πρότυπα. Το πρώτο βήμα του μεταβολισμού είναι η υδρόλυση μετά την απορρόφηση στα κύτταρα. Το δεύτερο στάδιο είναι η σύζευξη για να σχηματιστεί το υδρόφιλο σύζευγμα γλυκουρονιδίου, το οποίο καταλύεται από το ένζυμο 5'-διφωσφογλυκουρονυλ τρανσφεράση ουριδίνης (Frederiksen H., et al).Το είδος των φθαλικών ενώσεων καθορίζει την τοξικολογική τους μοίρα στον οργανισμό. Οι βραχύκλαδες φθαλικές ενώσεις συχνά υδρολύονται σε μονοεστερικές φθαλικές ενώσεις και στη συνέχεια απεκκρίνονται στα ούρα, ενώ οι μακρόκλαδες φθαλικές ενώσεις υπόκεινται κυρίως σε διάφορους βιομετασχηματισμούς, όπως υδροξυλίωση και οξείδωση, και στη συνέχεια απεκκρίνονται στα ούρα και τα κόπρανα ως συζευγμένες ενώσεις φάσης 2 (Koch H.M., Bolt H.M., Preuss R., Angerer J.). Για παράδειγμα, το DEHP, το οποίο έχει πολύπλοκες διακλαδισμένες αλυσίδες, μπορεί να υδρολυθεί σε μονο(2-αιθυλεξυλ) φθαλικό εστέρα (MEHP), μονο(2-αιθυλ-5-υδροξυεξυλ) φθαλικό, μονο(2-αιθυλ-5-οξοεξυλ) φθαλικό, μονο(2-αιθυλ-5-καρβοξυπεντυλ) φθαλικός εστέρας (MECPP), μονο(2-καρβοξυμεθυλεξυλ) φθαλικός εστέρας (MCMHP) ή άλλοι μεταβολίτες. Οι μεταβολίτες του DEHP παραπάνω μπορούν επίσης να βρεθούν στον ορό. Σύμφωνα με τα πειράματα σε ζώα, η έκθεση σε MEHP προκαλεί αναπαραγωγική δυσλειτουργία στα θηλυκά ζέβρα, η οποία πιθανώς οφείλεται στην αλλαγή στις ενδοκρινικές δραστηριότητες (υψηλά επίπεδα κορτιζόλης) (Park C.B., et al).Επιπλέον, σύμφωνα με τον χρόνο ημιζωής και το πρότυπο

κατανομής, προηγούμενες μελέτες έδειξαν ότι το MECPP στα ούρα και το MCMHP στον ορό θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως κατάλληλοι βιοδείκτες (Frederiksen H. Et al). Οι περισσότερες από τις φθαλικές ενώσεις και τους μεταβολίτες τους μπορούν να βρεθούν στα ούρα και τα κόπρανα, αλλά ορισμένες ενώσεις φθαλικών ενώσεων (π.χ. DEHP) και οι μεταβολίτες τους μπορούν επίσης να απεκκριθούν στον ιδρώτα (Genuis S.J et al). Οι Wittassek και Angerer διαπίστωσαν ότι ο οξειδωτικός μεταβολισμός του DEHP σχετίζεται με την ηλικία. Τα μικρότερα παιδιά ηλικίας 6-7 ετών εκκρίνουν περισσότερους οξειδωτικούς μεταβολίτες DEHP σε σύγκριση με τον μονο-(2-αιθυλεξυλ) φθαλικό εστέρα (MEHP), έναν από τους μεταβολίτες, από τους ενήλικες ηλικίας μεταξύ 19 και 90 ετών (Wittassek M., Angerer J.).



Εικόνα 21: Η μεταβολική οδός για τις φθαλικές ενώσεις.

6.2 ΤΟΞΙΚΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΚΙΝΔΥΝΩΝ

Οι φθαλικές ενώσεις έχουν χαμηλή οξεία τοξικότητα σε μελέτες τρωκτικών, με διάμεση θανατηφόρο δόση (LD50) 1-30 g/kg σωματικού βάρους. Έχουν δυσμενείς επιπτώσεις στην αναπαραγωγή και την ανάπτυξη σε ζώα και ανθρώπους, με έκθεση σε φθαλικό δι-n-οκτύλιο (DBP) στα 100 mg/kg σωματικού βάρους/ημέρα τοξική για την ανάπτυξη του εμβρύου. Η έκθεση σε φθαλικές ενώσεις υψηλού μοριακού βάρους μπορεί να προκαλέσει κατάσταση μεθυλίωσης αποτυπωμένων γονιδίων, η οποία θα μπορούσε να σχετίζεται άμεσα με την απόκριση ανδρογόνων, την απόκριση οιστρογόνων, την έκκριση πρωτεϊνών και τη σπερματογένεση. Η έκθεση σε φθαλικές ενώσεις έχει συνδεθεί με δυσμενείς αναπαραγωγικές εκβάσεις τόσο σε γυναίκες όσο και σε άνδρες, όπως διαβήτη τύπου II, αντίσταση στην ινσουλίνη, υπερβολικό βάρος / παχυσαρκία, αλλεργία και άσθμα. Το DEHP ελέγχεται συχνότερα και έχει την υψηλότερη συγκέντρωση στα τρόφιμα, εκτός από το βόειο κρέας, όπου ο φθαλικός δι-n-οκτυλεστέρας (DnOP) έχει την υψηλότερη συγκέντρωση. Στην οικιακή σκόνη, το DEHP έχει βρεθεί σε υψηλές συγκεντρώσεις και τα στοιχεία διαπίστωσαν ότι το DEHP σχετίζεται σημαντικά με την αντίσταση στην ινσουλίνη, την υψηλότερη συστολική αρτηριακή πίεση και τα προβλήματα του αναπαραγωγικού συστήματος,

συμπεριλαμβανομένης της πρόωρης εμμηνόπαυσης, του χαμηλού βάρους γέννησης, της απώλειας εγκυμοσύνης και του πρόωρου τοκετού. Η Εθνική Έρευνα Εξέτασης Υγείας και Διατροφής (NHANES) διαπίστωσε ότι ο πληθυσμός των ΗΠΑ έχει εκτεθεί ευρέως σε φθαλικές ενώσεις, με τις γυναίκες να εκτίθενται σε υψηλότερα επίπεδα από τους άνδρες λόγω της συχνής χρήσης προϊόντων προσωπικής φροντίδας (PCPs). Μια συστηματική ανασκόπηση και μετα-ανάλυση κατέληξε στο συμπέρασμα ότι οι μεταβολίτες φθαλικών ενώσεων MBzP και MiBP συσχετίστηκαν αρνητικά με τον καρκίνο του μαστού μεταξύ των γυναικών. Η εκτίμηση κινδύνου των χημικών ουσιών περιλαμβάνει τη σύγκριση του πραγματικού επιπέδου έκθεσης με το αποδεκτό επίπεδο έκθεσης, κυρίως τις τιμές TDI. Μια εκτίμηση σωρευτικού κινδύνου είναι καταλληλότερη για τη μέτρηση του κινδύνου φθαλικών ενώσεων που παρουσιάζεται, αθροίζοντας το πηλίκο κινδύνου (HQ) ως δείκτη κινδύνου (HI) (Søeborg T., Frederiksen H et al)

6.3 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΩΝ ΦΘΑΛΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΣΤΑ ΠΑΙΔΙΑ

Η τοξικότητα των φθαλικών ενώσεων έχει συνδεθεί με διάφορα προβλήματα υγείας στα παιδιά, συμπεριλαμβανομένων των αποτελεσμάτων της εγκυμοσύνης, της ανάπτυξης των γεννητικών οργάνων, της ποιότητας του σπέρματος, της πρόωμης εφηβείας, της λειτουργίας του θυρεοειδούς, των αναπνευστικών συμπτωμάτων και της νευροανάπτυξης. Η έκθεση σε φθαλικές ενώσεις έχει βρεθεί ότι επηρεάζει αρνητικά τις αναπαραγωγικές ορμόνες, την απόσταση των γεννητικών οργάνων και τη λειτουργία του θυρεοειδούς, γεγονός που μπορεί να οδηγήσει σε καρκίνο του θυρεοειδούς (Jurewicz J et al). Η έκθεση σε φθαλικές ενώσεις συνδέεται επίσης με διαταραχή του μεταβολισμού της αργινίνης και της προλίνης, με αποτέλεσμα το υπερβολικό βάρος και την παχυσαρκία μεταξύ των παιδιών σχολικής ηλικίας. Η προγεννητική έκθεση σε φθαλικές ενώσεις συνδέεται αρνητικά με το ύψος και το βάρος κατά τη βρεφική ηλικία και θετικά με το ύψος κατά την παιδική ηλικία. Οι φθαλικές ενώσεις έχουν επίσης συνδεθεί με κοινωνική δυσλειτουργία των παιδιών, παρόμοια με την BPA. Στην Αυστρία, παρατηρήθηκαν λίγες υπερβάσεις των τιμών TDI για τις φθαλικές ενώσεις μεταξύ των παιδιών, ενώ οι υπερβάσεις των HI βάσει TDI για τους ενήλικες ήταν σε σπάνιες περιπτώσεις. Στην Καλιφόρνια, το 82-89% των παιδιών είχαν έκθεση DBP που υπερέβαινε τα σημεία αναφοράς για την αναπαραγωγική υγεία και το 8-11% των παιδιών ηλικίας κάτω των 2 ετών που εκτέθηκαν σε DEHP υπερβαίνοντας τα όρια αναφοράς για τον καρκίνο. Στην Κίνα, ο σωρευτικός κίνδυνος ήταν υψηλότερος σε παιδιά προσχολικής ηλικίας 3-6 ετών σε σύγκριση με τις αναφορές στα γερμανικά και τα δανικά. Οι πλαστικές σακούλες ταχείας συσκευασίας, που περιέχουν φθαλικές ενώσεις όπως DEHP, DnBP και DiBP, είναι η κύρια πηγή έκθεσης σε φθαλικές ενώσεις. Η κατανάλωση λαχανικών που καλλιεργούνται σε πλαστικά θερμοκήπια αυξάνει επίσης την έκθεση των παιδιών σε φθαλικές ενώσεις. Τα τρόφιμα που περιέχουν λίπος, όπως τα γαλακτοκομικά προϊόντα και το κρέας, είναι πιο πιθανό να απορροφήσουν φθαλικές ενώσεις από τη συσκευασία. Η οδός έκθεσης εξαρτάται από τα τρόφιμα, τον αέρα ή τα προϊόντα που περιέχουν φθαλικές ενώσεις. (Zhang Y. et al)

6.4 ΠΕΡΙΟΡΙΣΜΟΙ ΣΤΙΣ ΦΘΑΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ

Από τις αρχές του αιώνα, έχουν προταθεί περιορισμοί στις φθαλικές ενώσεις σε διάφορες ασιατικές και δυτικές χώρες. Η Ιαπωνία απαγόρευσε το DiNP και το DEHP σε παιχνίδια και γάντια χειρισμού τροφίμων το 2001, ενώ η Ευρώπη απαγόρευσε τα DEHP, DBP και BBP σε όλα τα PVC και τα πλαστικοποιημένα υλικά σε παιχνίδια και είδη παιδικής φροντίδας από το 2007. Το 2018, ο φθαλικός δισοβουτυλεστέρας (DiBP) προστέθηκε στους περιορισμούς σε 28 χώρες της ΕΕ (Mutsuga M et al) . Το 2008, το Κογκρέσο των ΗΠΑ ανακοίνωσε τον νόμο για την ασφάλεια της προστασίας των καταναλωτών (CPSA), ο οποίος απαγόρευσε μόνιμα τα προϊόντα που περιέχουν DEHP, DBP και BBP σε επίπεδα >0,1% κατά βάρος. Η Αυστραλία απαγόρευσε επίσης ορισμένα προϊόντα με περισσότερο από 1% DEHP και θα μπορούσαν να μασηθούν ή να πιπιλιστούν από παιδιά ηλικίας έως και 36 μηνών. Παρόμοιοι περιορισμοί έχουν ανακοινωθεί για τα εξαγόμενα προϊόντα από την Κίνα και τον Καναδά. Οι τελευταίοι κανονισμοί της Κίνας για τις φθαλικές ενώσεις έθεσαν περιορισμούς ανίχνευσης 16 φθαλικών ενώσεων σε τρόφιμα, δοχεία τροφίμων και υλικά συσκευασίας το 2017. Το διαλυμένο DEHP που ανιχνεύεται στον εξοπλισμό μετάγγισης δεν πρέπει να υπερβαίνει τα 10 mg/ml. Πάνω από 100 ιδρύματα υγειονομικής περίθαλψης παγκοσμίως μειώνουν τη χρήση PVC και φθαλικών ενώσεων (Center of Health).

6.5 ΣΤΡΑΤΗΓΙΚΕΣ ΣΥΣΤΑΣΕΙΣ

- Επαναξιολόγηση και εφαρμογή περιορισμών στα προϊόντα υψηλού κινδύνου για τη μείωση της έκθεσης σε φθαλικές ενώσεις. Ορισμένα προϊόντα σε πολλές χώρες έχουν πλέον περιορισμούς στα DEHP, DBP, BBP, DiNP, DiDP, DnOP και DiBP. Παρόμοιοι περιορισμοί θα μπορούσαν να εφαρμοστούν σε χώρες χωρίς περιορισμούς φθαλικών ενώσεων. Τα προϊόντα με υψηλό κίνδυνο έκθεσης, όπως οι συσκευασίες τροφίμων, τα PCP, τα ιατροτεχνολογικά προϊόντα και τα προϊόντα που καταναλώνονται από βρέφη, παιδιά και εφήβους, θα πρέπει να περιορίζονται αυστηρά. Επιπλέον, θα πρέπει να επιβληθούν αυστηρότερα πρότυπα στα προϊόντα που έρχονται σε επαφή με έγκυες και θηλάζουσες γυναίκες (Hartmann) .
- Θα πρέπει να εξετάζονται εναλλακτικές φθαλικές ενώσεις (PA) με μικρότερη τοξικότητα και διαρροή, ιδίως στον κλάδο της υγειονομικής περίθαλψης. Η έκπλυση του DEHP στο περιβάλλον είναι ανεξέλεγκτη, αλλά η χρήση εναλλακτικών λύσεων χωρίς DEHP μπορεί να βοηθήσει. Δημοφιλή PAs στην ιατρική βιομηχανία περιλαμβάνουν τριοκτυλοτριμελίτιδα (TOTM) και δισοεννεϋλεστέρα (DINCH). Στην Ευρώπη, διατίθενται ιατρικές συσκευές χωρίς PVC και DEHP, χρησιμοποιώντας πολυαιθυλένιο, πολυπροπυλένιο, πολυουρεθάνη, σιλικόνη, οξικό αιθυλένιο-βινύλιο και πολυστρωματικά πλαστικά. Εναλλακτικά μαλακτικά περιλαμβάνουν κιτρικά, βενζοϊκά, τριμελλιτικά και αδιπικά, τα οποία έχουν χαμηλότερα τοξικά επίπεδα από το DEHP. Για να μειώσετε την έκθεση σε φθαλικές ενώσεις, χρησιμοποιήστε γυάλινα δοχεία αντί για πλαστικές συσκευασίες, αποφύγετε τη θέρμανση τροφίμων σε πλαστικά δοχεία, αποφύγετε αρώματα που περιέχουν φθαλικές ενώσεις και διαβάστε την ετικέτα των PCP. Συνιστάται επίσης ο

τακτικός έλεγχος του πόσιμου νερού για φθαλικές ενώσεις και η χρήση γαντιών, σκευών και συσκευασιών χωρίς φθαλικές ενώσεις. Πρόσφατες αξιολογήσεις έκθεσης έχουν βρει μειωμένες φθαλικές ενώσεις και αυξημένη PA στους ανθρώπους, με λίγους έφηβους συμμετέχοντες να έχουν υψηλότερες εκτιμώμενες ημερήσιες προσλήψεις από τις τιμές καθοδήγησης που βασίζονται στην υγεία (Bastiaensen M et al).

- Για να προστατεύσετε τα παιδιά, αποφύγετε τα μαλακά παιχνίδια βινυλίου, τα παλιά πλαστικά παιχνίδια και τους δακτυλίους οδοντοφυΐας. Κρατήστε τα παιδιά μακριά από χώρους απορριμμάτων, ειδικά από κατασκευαστές πλαστικών, για να αποφύγετε τη δερματική και αερομεταφερόμενη πρόσληψη. Μια μελέτη στην Κίνα διαπίστωσε υψηλή έκθεση σε φθαλικές ενώσεις στον αέρα και τη σκόνη εσωτερικών χώρων. Περιορίστε και μετρήστε τα επίπεδα φθαλικών εστέρων σε νηπιαγωγεία, σχολεία, νοσοκομεία και εμπορικά κέντρα. Η ευαισθητοποίηση του κοινού θα πρέπει να βελτιωθεί για να εκπαιδεύσει τα ευάλωτα μέλη της κοινότητας να αποφεύγουν την εθελοντική χρήση πλαστικών, ειδικά εκείνων που περιέχουν φθαλικές ενώσεις (Li N., Ying G.G et al).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

Σημεία Δειγματοληψίας

Δειγματοληψία Μαΐου:



Σημεία 1-3: Αλεξανδρινή ποταμίσιο νερό εκβολές Πηνειού

Σημεία 4-5: Αλεξανδρινή Θαλασσινό στις εκβολές, 300μ από τις εκβολές



Σημεία 6-7: Στόμιο Θαλασσινό νερό



Σημείο 8: Κουλούρα ποταμίσιο νερό



Σημεία 9-10 Νέα Μεσσήνη

9: Ποταμίσιο νερό

10: Θαλασσινό νερό



Σημείο 11 Παλαιοπυργος(γέφυρα)ποταμίσιο νερό

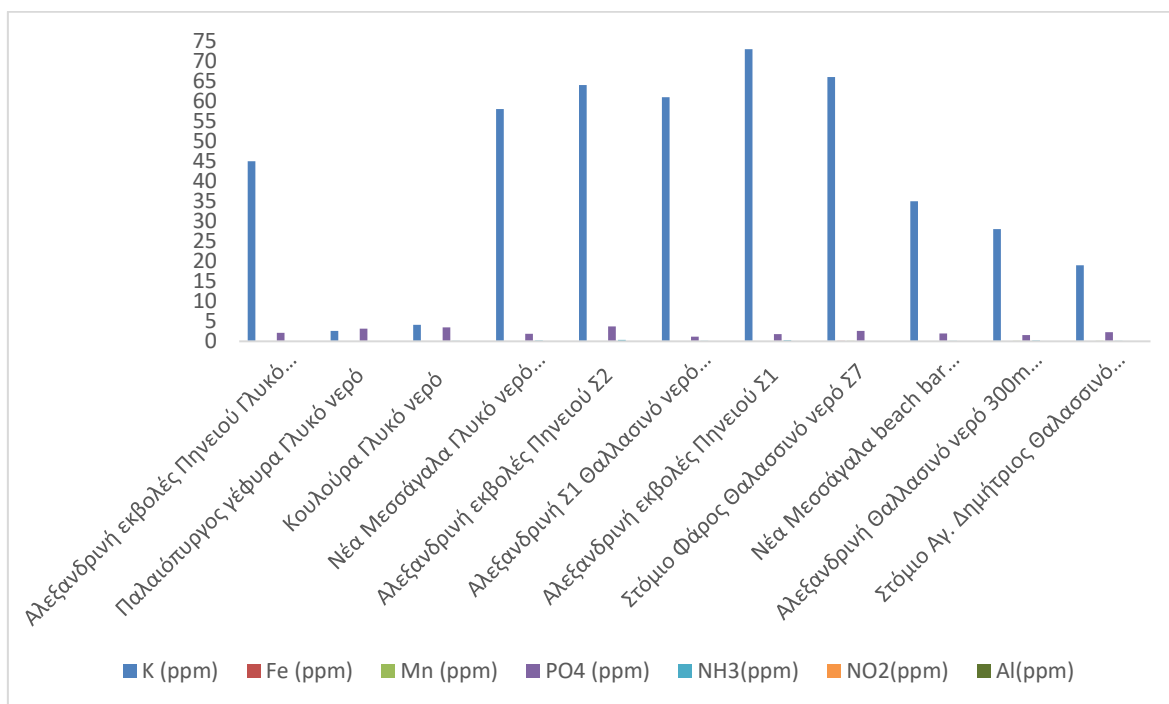
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

Αποτελέσματα και συζήτηση

Η προς μελέτη περιοχή περιλαμβάνει τα παράλια του Νομού Λάρισας, που περιλαμβάνουν τον παραλιακό οικισμό της Αλεξανδρινής, δύο χαρακτηριστικά σημεία του χωριού Στόμιο (την περιοχή του Φάρου και τις κατασκευώσεις), την Κουλούρα, τα Νέα Μεσάγγαλα και τον Παλαιόπυργο. Οι παράμετροι που θα προσδιορισθούν είναι : Zn^{2+} , K^+ , Fe , Mn^{2+} , PO_4^{3-} , NH_3 , NO_2^- , SO_4^{2-} , Al^{3+} . Στην παρούσα εργασία παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της δειγματοληψίας της Άνοιξης του 2023. Οι μετρήσεις αυτές θα επαναληφθούν και τις άλλες εποχές του χρόνου για να δούμε τις διακυμάνσεις των προαναφερθέντων παραμέτρων.

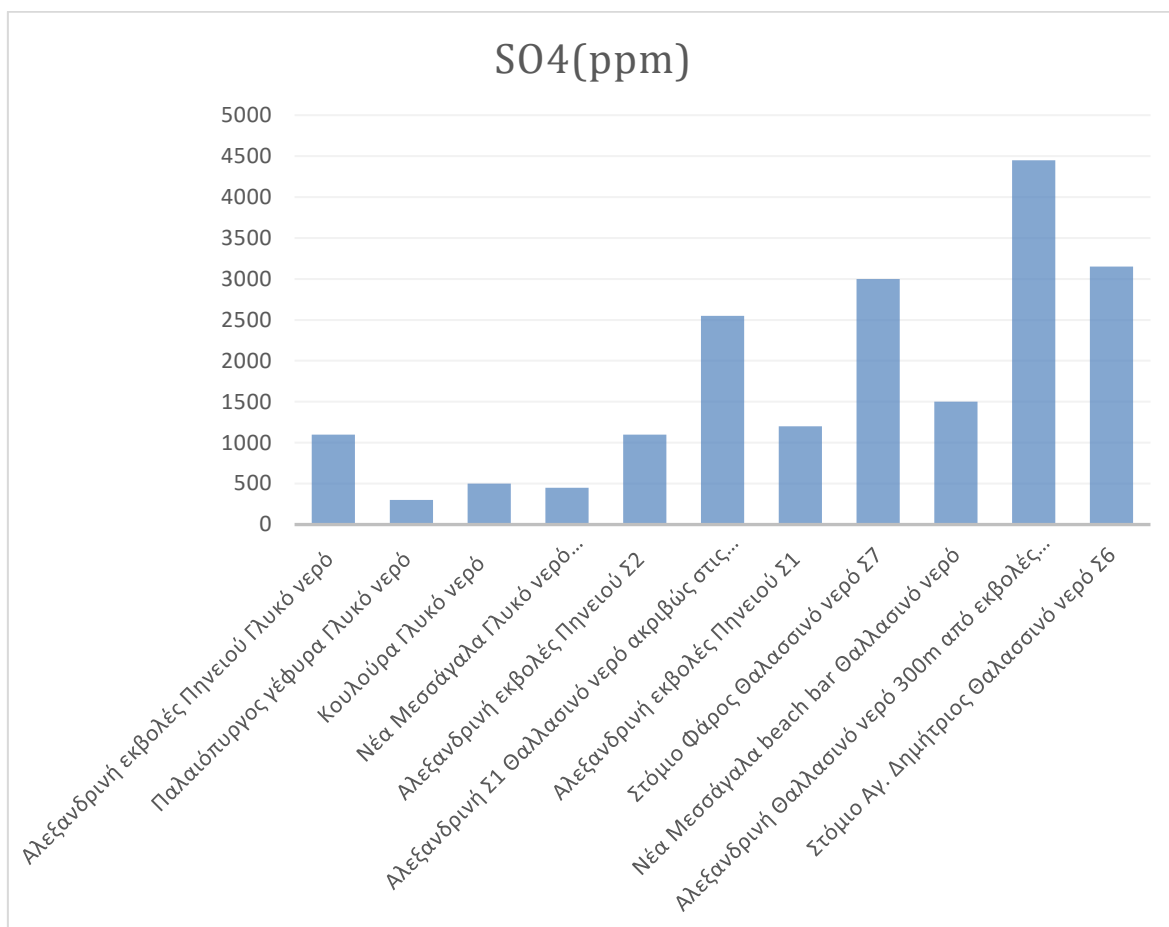
Αρ. Δειγμ.	Περιγραφή σημείο δειγματοληψίας	Zn (ppm)	K (ppm)	Fe (ppm)	Mn (ppm)	PO4 (ppm)	NH3(ppm)	NO2(ppm)	SO4(ppm)	Al(ppm)
1	Αλεξανδρινή εκβολές Πηγειού Γλυκό νερό	<0,02	45	0,08	0,04	2,1	0,05	<0,01	1100	< 0,01
2	Παλαιόπυργος γέφυρα Γλυκό νερό	<0,02	2,6	<0,02	0,03	3,2	0,08	0,06	300	< 0,01
3	Κουλούρα Γλυκό νερό	<0,02	4,1	<0,02	0,01	3,5	0,1	0,05	500	< 0,01
4	Νέα Μεσάγγαλα Γλυκό νερό 39.893134,22.7111.42	<0,02	58	<0,02	0,05	1,9	0,22	0,01	450	< 0,01
5	Αλεξανδρινή εκβολές Πηγειού Σ2	<0,02	64	0,02	0,04	3,7	0,35	0,01	1100	< 0,01
6	Αλεξανδρινή Σ1 Θαλασσινό νερό ακριβώς στις εκβολές	0,02	61	<0,02	0,07	1,2	0,15	0,02	2550	< 0,01
7	Αλεξανδρινή εκβολές Πηγειού Σ1	0,02	73	0,02	0,05	1,8	0,27	0,02	1200	< 0,01
8	Στόμιο Φάρος Θαλασσινό νερό Σ7	<0,02	66	0,15	0,09	2,6	0,08	<0,01	3000	< 0,01
9	Νέα Μεσάγγαλα beach bar Θαλασσινό νερό	0,03	35	0,02	0,06	2	0,14	0,03	1500	< 0,01
10	Αλεξανδρινή Θαλασσινό νερό 300m από εκβολές Σ3	<0,02	28	<0,02	0,11	1,6	0,18	0,01	4450	< 0,01
11	Στόμιο Αγ. Δημήτριος Θαλασσινό νερό Σ6	0,02	19	0,03	0,11	2,3	0,09	<0,01	3150	< 0,01

Πίνακας 8 Δεδομένα χημικών παραμέτρων των περιοχών



Εικόνα 26 Διάγραμμα μετρήσεων καλίου και φωσφορικών ιοντων

Από το διάγραμμα εικ.26 συμπεραίνουμε ότι το Κάλιο βρίσκεται σε υψηλά επίπεδα. Πιθανή αιτία μπορεί να είναι ανθρωπογενείς γεωργικές δραστηριότητες λίπανσης με γεωργικά λιπάσματα, οι οποίες έχουν αντίκτυπο και στα θαλάσσια νερά. Οι υψηλές συγκεντρώσεις Φωσφορικών ιόντων μπορεί να οφείλονται στην αποσύνθεση των οργανικών υλών, τη ρύπανση από φωσφορικά λιπάσματα, ακόμα και την παρουσία αστικών λυμάτων. Συνεπώς ο Πηνειός ποταμός ανήκει στα πολύ υψηλά εύτροφα ποτάμια συστήματα της Ευρώπης .



Εικόνα 27 Διάγραμμα επιπέδου θεικών

Όπως φαίνεται από το παραπάνω διάγραμμα, τα επίπεδα των θεικών είναι πολύ μεγαλύτερα τόσο στα γλυκά όσο και στα θαλάσσια νερά. Τα επίπεδα των θεικών σε επιφανειακά νερά κυμαίνονται γύρω στα 20 mg/lit και στα θαλάσσια νερά γύρω στα 2800 mg/lit.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

H.L. Goltermann, The geochemistry of the Rhine and the Rhone. Synthesis and conclusions *Ann. Limnol.*, 21 (1985), pp. 191-201.

Admiraal, W. & B. van Zanten, 1988. Impact of biological activity on detritus transported in the lower river Rhine: an exercise in ecosystem analysis. *Freshwat. Biol.* 20: 215–225.

Bricker, O.P. and Jones, B.F. (1995) Main Factors Affecting the Composition of Natural Waters. CRC Press, Boca Raton, 1-5.

G. Petts, P. Calow (Eds.), River Restoration, Black-well Science, Oxford (1996)

T. Sawidis

Chemical pollution monitoring of river Pinios in the Mediterranean climatic region
Toxicol. Environ. Chem., 62 (1997), pp. 217-

T. Sawidis

Chemical pollution monitoring in freshwater systems from Macedonia, Greece: A comparative study
Toxicol. Environ. Chem., 63 (1997), pp. 215-

M. Moustaka, G. Nicolaidis, H. Alias

Nutrients, chlorophyll and phytoplankton composition of Axios River, Greece

K. Fytianos, A. Siumka, G.A. Zachariadis, S. Beltsios

Assessment of the quality characteristics of Pinios River, Greece
NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration), 1994. Fifth Annual Climate Assessment 1993. Climate Analysis Center, Camp Springs, MD.

NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration), 1994. Fifth Annual Climate Assessment 1993. Climate Analysis Center, Camp Springs, MD.

D. Justic, N.N. Rabalais, R.E. Turner

Effects of climate change on hypoxia in coastal waters: A doubled CO₂ scenario for the northern Gulf of Mexico
Limnol. Oceanogr., 41 (1996), pp. 992-1003

I. Kagalou, E. Papastergiadou, M. Tsoumani

Monitoring of water quality of Kalamas River
Epirus Greece Fres. Environ. Bull., 11 (2002), pp. 788-

A. Psilovikos Trend analysis of R.E.MO.S. water quality electronic data in Agiasma Lagoon – River Nestos Delta – for the years 2000–2002, First Conference on Environmental Management, Engineering, Planning and Economics (CEMEPE 2007) (2007), pp. 715-720

B. Μοντεσάντου, Ποτάμια Υδροσυστήματα, Αθήνα: Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Βιολογίας, Τομέας Οικολογίας και Ταξινομικής, 1999.

Κ. Γκρίτζαλης, Ν. Σκουλικίδης, Θ. Κουσουρής και Θ. Κουβαρντά, Μια σύγχρονη προσέγγιση της οικολογικής ποιότητας των ποταμών στην Ελλάδα, Ινστιτούτο Εσωτερικών Υδάτων ΕΚΘΕ, 2002.

D. Allan, Stream Ecology: Structure and function of running waters, London: Chapman and Hall, 1995

Ν. Σκουλικίδης, Βιώσιμη Ανάπτυξη με την Περιβαλλοντική Αγωγή, Μεσολόγγι: Εθνικό Κέντρο Θαλάσσιων Ερευνών-Ινστιτούτο εσωτερικών υδάτων, ειδική έκδοση Νομ. Αυτοδ. Αιτωλοκαρνανίας – ΥΠΕΧΩΔΕ, 1997.

B. Μοντεσάντου, Ποτάμια Υδροσυστήματα, Αθήνα: Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Βιολογίας, Τομέας Οικολογίας και Ταξινομικής, 1999.

Χατζηνικολάου Γ. (2007). Επίδραση διαχειριστικών πρακτικών στην ποιότητα νερού και στην οικολογία των ποταμών της Ελλάδας. Ο Πηνειός (Θεσσαλίας) ως ειδική περίπτωση μελέτης. Διδακτορική διατριβή. Τμήμα Βιολογίας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Τόμος Α: σελ. 229 και τόμος Β: σελ. 470.

A. Loukas

Statistical and trend analysis of hydrometeorological and surface water quality and quantity data for Thessaly, Greece

First Conference on Environmental Management, Engineering, Planning and Economics (CEMEPE 2007) (2007), pp. 1023-1028

Economou, A., 2005. The coastal zone of the Pinios River delta: development and protection of the environment. Tech. Chron. Sci. J., TCG II, 25 (1–2) 37–47.

Matiatos, I., Paraskevopoulou, V., Dassenakis, M., Alexopoulos, J.D., Panagopoulos, A., Lazogiannis, K., Poulos, S., Arampatzis, G., Ghionis, G., Kotsopoulos, S., Botsou, F., Teou, X., Sakellari, A., Diamantis V., 2014b. Groundwater flow regime and quality assessment of the alluvial aquifer in the deltaic environment of river Pinios (Thessaly). In: Proceedings of the 10th International Hydrogeological Congress of Greece, pp. 437–446.

J. Gigault, A.T. Halle, M. Baudrimont, P.Y. Pascal, F. Gauffre, T.L. Phi, H. El Hadri, B. Grassl, S. Reynaud

Current opinion: what is a nanoplastic?

Environ. Pollut., 235 (2018), pp. 1030-1034, 10.1016/j.envpol.2018.01.024

M.T.S.o.M. Litter, Guidance on monitoring of marine litter in European Seas, JRC SCIENTIFIC AND POLICY REPORTS, 2013.

<https://mcc.jrc.ec.europa.eu/documents/201702074014.pdf> (accessed May 16, 2020)

P. van den Berg, E. Huerta-Lwanga, F. Corradini, V. Geissen

Sewage sludge application as a vehicle for microplastics in eastern Spanish agricultural soils

Environ. Pollut., 261 (2020), p. 114198, 10.1016/j.envpol.2020.114198

J. Gigault, A.T. Halle, M. Baudrimont, P.Y. Pascal, F. Gauffre, T.L. Phi, H. El Hadri, B. Grassl, S. Reynaud
Current opinion: what is a nanoplastic?
Environ. Pollut., 235 (2018), pp. 1030-1034, 10.1016/j.envpol.2018.01.024

P.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.

A.S. Pullin, T.M. Knight

Assessing conservation management's evidence base: a survey of management-plan compilers in the United Kingdom and Australia
Conserv. Biol., 19 (2005), pp. 1989-1996, 10.1111/j.1523-1739.2005.00287.x

A.D. Godwin, Plasticizers in Applied Plastics Engineering Handbook. Texas, USA: ExxonMobil Chemical Company, 487–501, 2011.

Karbalaei, S., Hanachi, P., Walker, T. R., & Cole, M. (2018). "Occurrence, sources, human health impacts and mitigation of microplastic pollution", Environmental Science and Pollution Research, 25, 36046.

World Health Organization, Microplastics in drinking-water, (2019).

Yee, M.S.-L.; Hii, L.-W.; Looi, C.K.; Lim, W.-M.; Wong, S.-F.; Kok, Y.-Y.; Tan, B.-K.; Wong, C.-Y.; Leong, C.-O, 2021. Impact of Microplastics and Nanoplastics on Human Health. Nanomaterials, 11(2): 496. DOI:10.3390/nano11020496

Norwegian Institute for Water Research, 2014. Microplastics in marine environments: Occurrence, distribution and effects. REPORT. Διαθέσιμο από <https://www.miljodirektoratet.no/globalassets/publikasjoner/M319/M319.pdf> (προσβάσιμο στις 18/6/2021)

Prata J.C., P. da Costa J., Lopes I., Duarte A. C., Rocha-Santos T., 2020, Environmental exposure to microplastics: An overview on possible human health effects, Science of Total Environment 702, review, ISSN 0048-9697, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134455>

Norwegian Institute for Water Research, 2014. Microplastics in marine environments: Occurrence, distribution and effects. REPORT. Διαθέσιμο από <https://www.miljodirektoratet.no/globalassets/publikasjoner/M319/M319.pdf> (προσβάσιμο στις 18/6/2021)

Net S., Sempere R., Delmont A., Paluselli A., Ouddane B., 2015. Occurrence, fate, behavior and ecotoxicological state of phthalates in different environmental matrices, Environ Sci Technol. 49 (7), ISSN 4019-35, doi: 10.1021/es505233b

Wypych, G. (2004) Handbook of Plasticizers. Chem Tech, Toronto, New York, 687.

David F, Cadogan and Christopher J. Howick “Plasticizers” in Ulmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry 2000, Wiley-Ch, Weinheim

P.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.

O. Horn, S.Nalli, D. Cooper, J.Nicell, Plasticizer metabolites in the environment, Water Res. 38, 17, 3693–3698,2004.

J.C.Caldwell, DEHP: genotoxicity and potential carcinogenic mechanisms—areview, Mutation Research-reviews In. Mutat. Res. 751, 2, 82–157, 2012.

X.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.

M.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.

CEH, 2018.Chemical Economics Handbook.Plasticizers.

C.A. Staples, D.R. Peterson, T.F. Parkerton, W.J. Adams

The environmental fate of phthalate esters: A literature review

Chemosphere, 35 (4) (1997), pp. 667-749

B. Prasad

Phthalate pollution: environmental fate and cumulative human exposure index using the multivariate analysis approach

J Environ. Sci: Processes, 23 (2021), pp. 389-399

K.M. Gani, V.K. Tyagi, A.A. Kazmi Occurrence of phthalates in aquatic environment and their removal during wastewater treatment processes: a review
Environ. Sci. Pollut Res. Int., 24 (21) (2017), pp. 17267-17284

Taofeek Salaudeen, Omobola Okoh, Foluso Agunbiade, Anthony Okoh

Fate and impact of phthalates in activated sludge treated municipal wastewater on the water bodies in the Eastern Cape, South Africa

Chemosphere, 203 (2018), pp. 336-344

S.K. Marttinen, K.M. Kettunen Rh Fau - Sormunen, J.A. Sormunen Km Fau - Rintala, J.A. Rintala

Removal of bis(2-ethylhexyl) phthalate at a sewage treatment plant

Water Res., 37 (6) (2003)

R. Oliver, E. May, J. Williams

The occurrence and removal of phthalates in a trickle filter STW

Water Res., 39 (18) (2005)

D. Kashyap, T. Agarwal

Concentration and factors affecting the distribution of phthalates in the air and dust: A global scenario

Sci. Total Environ., 635 (2018), pp. 817-827

J. Müller, W. Kördel

Occurrence and fate of phthalates in soil and plants

Sci. Total Environ., 134 (1993), pp. 431-

C.A. Staples, D.R. Peterson, T.F. Parkerton, W.J. Adams

The environmental fate of phthalate esters: A literature review

Chemosphere, 35 (4) (1997), pp. 667-749

M.J. Bauer, R. Herrmann

Estimation of the environmental contamination by phthalic acid esters leaching from household wastes

Sci. Total Environ., 208 (1) (1997), pp. 49-

Chen X., Xu S., Tan T., et al. Toxicity and estrogenic endocrine disrupting activity of phthalates and their mixtures. *International Journal of Environmental Research and Public Health*. 2014;11(3):3156–3168. doi: 10.3390/ijerph110303156.

Kim H. Risk assessment of di(2-ethylhexyl) phthalate in the workplace. *Journal of Toxicology and Environmental Health*. 2016;31:p. e2016011. doi: 10.5620/eht.e2016011.

C.A. Staples, D.R. Peterson, T.F. Parkerton, W.J. Adams

The environmental fate of phthalate esters: A literature review

Chemosphere, 35 (4) (1997), pp. 667-749

M.J. Bauer, R. Herrmann

Estimation of the environmental contamination by phthalic acid esters leaching from household wastes

Sci. Total Environ., 208 (1) (1997), pp. 49-

P.L. Madsen, J.B. Thyme, K. Henriksen, P. Møldrup, P. Roslev

Kinetics of Di-(2-ethylhexyl)phthalate Mineralization in Sludge-Amended Soil

Environ. Sci. Technol., 33 (15) (1999), pp. 2601-

Gómez-Hens, A., & Aguilar-Caballos, M. (2003). Social and economic interest in the control of phthalic acid esters. *Trends in Analytical Chemistry*, 22(11), 847–857. [https://doi.org/10.1016/s0165-9936\(03\)01201-9](https://doi.org/10.1016/s0165-9936(03)01201-9)

Gani, K. M., Tyagi, V. K., & Kazmi, A. A. (2017). Occurrence of phthalates in aquatic environment and their removal during wastewater treatment processes: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(21), 17267–17284. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9182-3>

Autian, J. (1973). Toxicity and health threats of phthalate esters: review of the literature. *Environmental Health Perspectives*, 4, 3–26. <https://doi.org/10.1289/ehp.73043>

Alnaimat, A. S., Barciela-Alonso, M. C., & Bermejo-Barrera, P. (2020). Development of a sensitive method for the analysis of four phthalates in tea samples: Tea bag contribution to the total amount in tea infusion. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 37(10), 1719–1729. <https://doi.org/10.1080/19440049.2020.1786170>

Arfaeina, H., Fazlzadeh, M., Taghizadeh, F., Saeedi, R., Spitz, J., & Dobaradarn, S. (2019). Phthalate acid esters (PAEs) accumulation in coastal sediments from regions with different land use configuration along the Persian Gulf. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 169, 496–506. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.11.033>

Bu, S., Wang, Y., Wang, H., Wang, F., & Tan, Y. (2020). Analysis of global commonly-used phthalates and non-dietary exposure assessment in indoor environment. *Building and Environment*, 177, 106853. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2020.106853>

Chen, H. S., Mao, W., Shen, Y., Feng, W., Mao, G., Zhao, T., Yang, L., Yang, L., Meng, C., & Li, Y. (2019). Distribution, source, and environmental risk assessment of phthalate esters (PAEs) in water, suspended particulate matter, and sediment of a typical Yangtze River Delta City, China. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(24), 24609–24619. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05259-y>

Das, M. K., Pugazhendhi, A., Ghosh, P., Shah, G., Malyan, S. K., Bajar, S., Thakur, I. S., & Singh, L. (2021). Remediation strategies for mitigation of phthalate pollution: Challenges

and future perspectives. *Journal of Hazardous Materials*, 409, 124496. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124496>

Distribution characteristics and health risk assessment of PAEs in urban soils of Changji City, Xinjiang, China. (2020). *Global Nest Journal*. <https://doi.org/10.30955/gnj.003230>

Giuliani, A., Zuccarini, M., Cichelli, A., Khan, H., & Borlongan, C. V. (2020). Critical Review on the Presence of Phthalates in Food and Evidence of Their Biological Impact. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 17(16), 5655. <https://doi.org/10.3390/ijerph17165655>

Gómez-Hens, A., & Aguilar-Caballo, M. (2003). Social and economic interest in the control of phthalic acid esters. *Trends in Analytical Chemistry*, 22(11), 847–857. [https://doi.org/10.1016/s0165-9936\(03\)01201-9](https://doi.org/10.1016/s0165-9936(03)01201-9)

He, Y., Wang, Q., He, W., & Xu, F. (2019). Phthalate esters (PAEs) in atmospheric particles around a large shallow natural lake (Lake Chaohu, China). *Science of the Total Environment*, 687, 297–308. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.06.034>

Heudorf, U., Mersch-Sundermann, V., & Angerer, J. (2007). Phthalates: Toxicology and exposure. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 210(5), 623–634. <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2007.07.011>

Hu, A., Liu, Y., & Shi, L. (2016). Widespread occurrence of phthalic acid esters in raw oilseeds in China used for edible vegetable oil production. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 33(9), 1421–1427. <https://doi.org/10.1080/19440049.2016.1222631>

Hu, H., Fang, S., Zhao, M., & Jin, H. (2020). Occurrence of phthalic acid esters in sediment samples from East China Sea. *Science of the Total Environment*, 722, 137997. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137997>

Martínez, M., Rovira, J., Sharma, R., Nadal, M., Schuhmacher, M., & Kumar, V. (2018). Comparing dietary and non-dietary source contribution of BPA and DEHP to prenatal exposure: A Catalonia (Spain) case study. *Environmental Research*, 166, 25–34. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2018.05.008>

Mathur, S. P. (1974). Phthalate Esters in the Environment: Pollutants or Natural Products? *Journal of Environmental Quality*. <https://doi.org/10.2134/jeq1974.00472425000300030001x>

Net, S., Sempéré, R., Delmont, A., Paluselli, A., & Ouddane, B. (2015). Occurrence, Fate, Behavior and Ecotoxicological State of Phthalates in Different Environmental Matrices. *Environmental Science & Technology*, 49(7), 4019–4035. <https://doi.org/10.1021/es505233b>

Sha, Y., Xia, X., Yang, Z., & Huang, G. (2006). Distribution of PAEs in the middle and lower reaches of the Yellow River, China. *Environmental Monitoring and Assessment*, 124(1–3), 277–287. <https://doi.org/10.1007/s10661-006-9225-6>

Simchi-Levi, D., Liang, H., & Gao, D. (2017). Occurrence and risk assessment of phthalate esters (PAEs) in agricultural soils of the Sanjiang Plain, northeast China. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(24), 19723–19732. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9646-5>

Vieira, M. G. A., Da Silva, M. A., Santos, L. O., & Beppu, M. M. (2011). Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review. *European Polymer Journal*, 47(3), 254–263. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2010.12.011>

Wang, P., Wang, S., & Fan, C. (2008). Atmospheric distribution of particulate- and gas-phase phthalic esters (PAEs) in a Metropolitan City, Nanjing, East China. *Chemosphere*, 72(10), 1567–1572. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.04.032>

Zhao, X., Jin, H., Ji, Z., Li, D., Kaw, H. Y., Chen, J., Xie, Z., & Zhang, T. (2020). PAES and PAHs in the surface sediments of the East China Sea: Occurrence, distribution and influence factors. *Science of the*

Nohynek G. J., Borgert C. J., Dietrich D., Rozman K. K. Endocrine disruption: Fact or urban legend? *Toxicology Letters*. 2013;223(3):295–305. doi: 10.1016/j.toxlet.2013.10.022.

Martinez-Arguelles D. B., Culty M., Zirkin B. R., Papadopoulos V. In utero exposure to di-(2-ethylhexyl) phthalate decreases mineralocorticoid receptor expression in the adult testis. *Endocrinology*. 2009;150(12):5575–5585. doi: 10.1210/en.2009-0847.

Martinez-Arguelles D. B., Guichard T., Culty M., Zirkin B. R., Papadopoulos V. In utero exposure to the antiandrogen di-(2-ethylhexyl) phthalate decreases adrenal aldosterone production in the adult rat. *Biology of Reproduction*. 2011;85(1):51–61. doi: 10.1095/biolreprod.110.089920.

Chen X., Xu S., Tan T., et al. Toxicity and estrogenic endocrine disrupting activity of phthalates and their mixtures. *International Journal of Environmental Research and Public Health*. 2014;11(3):3156–3168. doi: 10.3390/ijerph110303156.

Kariyazono Y., Taura J., Hattori Y., et al. Effect of in utero exposure to endocrine disruptors on fetal steroidogenesis governed by the pituitary-gonad axis: A study in rats using different ways of administration. *Journal of Toxicological Sciences*. 2015;40(6):909–916. doi: 10.2131/jts.40.909.

Kim H. Risk assessment of di(2-ethylhexyl) phthalate in the workplace. *Journal of Toxicology and Environmental Health*. 2016;31:p. e2016011. doi: 10.5620/eht.e2016011.

Hoppin J.A., Brock J.W., Davis B.J., Baird D.D. Reproducibility of urinary phthalate metabolites in first morning urine samples. *Environ. Health Perspect*. 2002;110:515–518. doi: 10.1289/ehp.02110515

Frederiksen H., Skakkebaek N.E., Andersson A.M. Metabolism of phthalates in humans. *Mol. Nutr. Food Res*. 2007;51:899–911. doi: 10.1002/mnfr.200600243.

Koch H.M., Bolt H.M., Preuss R., Angerer J. New metabolites of di (2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) in human urine and serum after single oral doses of deuterium-labelled DEHP. *Arch. Toxicol.* 2005;79:367–376. doi: 10.1007/s00204-004-0642-4.

Park C.B., Kim G.E., Kim Y.J., On J., Park C.G., Kwon Y.S., Pyo H., Yeom D.H., Cho S.H. Reproductive dysfunction linked to alteration of endocrine activities in zebrafish exposed to mono-(2-ethylhexyl) phthalate (MEHP) *Environ. Pollut.* 2020;265:114362. doi: 10.1016/j.envpol.2020.114362.

Genuis S.J., Beesoon S., Lobo R.A., Birkholz D. Human elimination of phthalate compounds: Blood, urine, and sweat (BUS) study. *Sci. World J.* 2012;3:615068. doi: 10.1100/2012/615068.

Wittassek M., Angerer J. Phthalates: Metabolism and exposure. *Int. J. Androl.* 2008;31:131–138. doi: 10.1111/j.1365-2605.2007.00837.x.

Søeborg T., Frederiksen H., Andersson A.M. Cumulative risk assessment of phthalate exposure of Danish children and adolescents using the hazard index approach. *Int. J. Androl.* 2012;35:245–252. doi: 10.1111/j.1365-2605.2011.01240.x.

Zhang Y., Huang B., Thomsen M., Sabel C.E., Hess F., Hu W., Tian K. One overlooked source of phthalate exposure-oral intake from vegetables produced in plastic greenhouses in China. *Sci. Total Environ.* 2018;642:1127–1135. doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.06.112.

Jurewicz J., Hanke W. Exposure to phthalates: Reproductive outcome and children health. A review of epidemiological studies. *Int. J. Occup. Med. Environ. Health.* 2011;24:115–141. doi: 10.2478/s13382-011-0022-2.

Mutsuga M., Wakui C., Kawamura Y., Maitani T. Isolation and identification of some unknown substances in disposable nitrile-butadiene rubber gloves used for food handling. *Food Addit. Contam.* 2002;19:1097–1103. doi: 10.1080/02652030210151886.

Center of Health, Environment & Justice PVC Policies across the World. n.d. [(accessed on 4 June 2020)]; Available online:

Hartmann C., Uhl M., Weiss S., Koch H.M., Scharf S., König J. Human biomonitoring of phthalate exposure in Austrian children and adults and cumulative risk assessment. *Int. J. Hyg. Environ. Health.* 2015;218:489–499. doi: 10.1016/j.ijheh.2015.04.002.

Bastiaansen M., Gys C., Colles A., Malarvannan G., Verheyen V., Koppen G., Govarts E., Bruckers L., Morrens B., Franken C., et al. Biomarkers of phthalates and alternative plasticizers in the Flemish Environment and Health Study (FLEHS IV): Time trends and exposure assessment. *Environ. Pollut.* 2021;276:116724.

Li N., Ying G.G., Hong H., Tsang E.P.K., Deng W.J. Plasticizer contamination in the urine and hair of preschool children, airborne particles in kindergartens, and drinking water in Hong Kong. *Environ. Pollut.* 2021;271:116394. doi: 10.1016/j.envpol.2020.116394

ΔΙΚΤΥΑΚΟΙ ΤΟΠΟΙ

2.2 ΛΕΚΑΝΗ ΑΠΟΡΡΟΗΣ ΠΟΤΑΜΟΥ ΠΗΝΕΙΟΥ (http://wfdver.ypeka.gr/wp-content/uploads/2017/05/EL08_1REV_P01_Armodies_Arxes_v01.pdf)

2.3 ΚΛΙΜΑΤΙΚΗ ΑΛΛΑΓΗ ΚΑΤΑ ΜΗΚΟΣ ΤΟΥ ΠΗΝΕΙΟΥ ΠΟΤΑΜΟΥ

http://wfdver.ypeka.gr/wp-content/uploads/2017/05/EL08_1REV_P02_Simantika_Zitimata_Diaxeirisis_v01.pdf

2.5 Ο ΜΥΘΟΣ ΓΥΡΩ ΑΠΟ ΤΟΝ ΠΗΝΕΙΟ (<https://www.larissa-dimos.gr/el/i-poli/muthologia-istoria>)

3. ΚΕΦΑΛΑΙΟ

http://wfdver.ypeka.gr/wp-content/uploads/2017/05/EL08_1REV_P02_Simantika_Zitimata_Diaxeirisis_v01.pdf

5.2.1 ΟΙ ΠΙΟ ΔΙΑΔΕΔΟΜΕΝΟΙ ΦΘΑΛΙΚΟΙ ΕΣΤΕΡΕΣ (49-52)

<https://pergamos.lib.uoa.gr/uoa/dl/frontend/file/lib/default/data/1316878/theFile>

https://en.wikipedia.org/wiki/Benzyl_butyl_phthalate

https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Benzyl_butyl_phthalate

https://en.wikipedia.org/wiki/Dibutyl_phthalate

https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/dibutyl_phthalate

https://en.wikipedia.org/wiki/Diethyl_phthalate

https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/diethyl_phthalate

<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/dehp>

<https://pergamos.lib.uoa.gr/uoa/dl/frontend/file/lib/default/data/1316878/theFile><https://www.larissa-dimos.gr/el/i-poli/muthologia-istoria><https://www.allovergreece.com/Greek-Rivers/Descr/RF/3/en><https://greekreporter.com/2021/08/26/pineios-greece-largest-river-dries-out/file:///C:/Users/User/Desktop/Ptuxiaki/22518.pdf>[EL08_1REV_P01_Armodies_Arxes_v01.pdf](https://www.p65warnings.ca.gov/fact-sheets/di2-ethylhexylphthalate-dehp)<https://www.p65warnings.ca.gov/fact-sheets/di2-ethylhexylphthalate-dehp>

