

Journal of the Hellenic Veterinary Medical Society

Vol 51, No 3 (2000)



Y2k... 2000 and dioxins. a part of our natural ecosystem

A. E. TYRPENOU

doi: [10.12681/jhvms.15672](https://doi.org/10.12681/jhvms.15672)

Copyright © 2018, AE TYRPENOU



This work is licensed under a [Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/).

To cite this article:

TYRPENOU, A. E. (2018). Y2k. 2000 and dioxins. a part of our natural ecosystem. *Journal of the Hellenic Veterinary Medical Society*, 51(3), 169–181. <https://doi.org/10.12681/jhvms.15672>

Y2k... το 2000 και οι διοξίνες, ένα μέρος του φυσικού μας οικοσυστήματος

Αθανάσιος Ε. Τυρπένου

ΠΕΡΙΛΗΨΗ. Η νέα χιλιετία, Y2k όπως συμβολίζεται διεθνώς, έφθασε και όπως λένε οι μελλοντολόγοι "Σχεδιάζε για το χειρότερο για να ελπίζεις για το καλύτερο". Με αφορμή το σκάνδαλο της ανίχνευσης μεγάλων συγκεντρώσεων καταλοίπων διοξινών σε ζωικά τρόφιμα του Βελγίου, κρίνεται επιβεβλημένο να αναφερθούμε στην ομάδα αυτή των χημικών ρύπων, οι οποίοι ήσαν, είναι και θα είναι στην επικαιρότητα για πάρα πολλά χρόνια ακόμα. Οι πολυχλωριωμένες διβενζο-παρα-διοξίνες και τα πολυχλωριωμένα διβενζοφουράνια είναι υποπροϊόντα χημικών βιομηχανιών παραγωγής παρασιτοκτόνων ουσιών, πολυχλωριωμένων διφαινυλίων, βιομηχανιών παραγωγής προϊόντων συντήρησης ξύλου, βιομηχανιών που εφαρμόζουν μεθόδους λεύκανσης χαρτοπολτού με χλώριο, αλλά είναι και αποτέλεσμα των διαδικασιών διαχείρισης των στερεών αποβλήτων με ιδιαίτερη σημασία στη διαδικασία της ανακύκλωσης της οποίας οι εκπομπές των ρυπαντών αυτών προς το περιβάλλον είναι εξαιρετικά μεγάλες. Από την άλλη πλευρά, θα πρέπει να αναλογισθούμε, ότι οι διοξίνες έχουν γίνει ο φυσικός ρυπαντής του περιβάλλοντός μας εδώ και πάνω από 60 εκατομμύρια χρόνια. Λαμβάνοντας υπόψη τον τρόπο δράσης των διοξινών καθώς και την τοξικότητά τους η Ημερήσια Ανεκτή Πρόσληψη καθορίστηκε σε 1-4 pg I-TEQ/kg.σ.β. [ποσότητα που περιλαμβάνει μαζί τις διοξίνες, τα φουράνια και τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια]. Είναι επομένως προφανές, ότι τα μέτρα τα οποία πρέπει να ληφθούν από τις αρμόδιες αρχές κάθε χώρας στον έλεγχο των πρώτων υλών και των ζωικών τροφίμων θα πρέπει να είναι τόσο αυστηρά, συστηματικά, συνεχή και αξιόπιστα, ώστε να διασφαλίζουν όσο το δυνατόν καλύτερα την υγεία του καταναλωτή.

Λέξεις ευρετηρίασης: διοξίνες, περιβάλλον, τρόφιμα

ABSTRACT. Tyrpenou A.E.. Y2k... 2000 and dioxins, a part of our natural ecosystem. *Bulletin of the Hellenic Veterinary Medical Society 2000, 51(3):169-181.* The new millennium, Y2k as it is internationally symbolized, has come closer, and as doomsayers use to say "Plan for the worst in order to hope for the best". Starting up from the scandal of the identification of high concentrations of dioxin residues in foods of animal origin, it is imperative to refer to this group of chemical pollutants which they have been, they are and they will be the focus of the interest for many years to come. Polychlorinated dibenzo-para-dioxins [PCDDs] and polychlorinated dibenzofuranes [PCDFs] are by-products of industrial processes for the production of organochlorine pesticides [OCPs], polychlorinated biphenyls [PCBs], wood conservation industries, chlorine bleaching of pulp and paper industries, but also the result of municipal solid waste management [MSW] with special attention to recycling processes whose environmental emission are extremely high. From the other hand, we should have to realize that dioxins have been a natural contaminant of our environment for more than 60 million years. Taking into consideration the Tolerable Daily Intake [TDI], which has been set to 1 pg-4 pg I-TEQ/kg.b.w. [quantity which includes together dioxins, furans and polychlorinated biphenyls], based on their mode of action and toxicity, it is obvious that the measures which the competent authorities of every country have to put in place for the control of raw materials and food of animal origin, should have to be strict, systematic, permanent and reliable so that they safeguard consumer's health as better as they can.

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η νέα χιλιετία έφθασε με πολλές προκλήσεις για το περιβάλλον και την υγεία. Η ανατολή της νέας χιλιετίας μας βρίσκει να έχουμε ήδη διασχίσει το "ιστορικό σκαλοπάτι" της ρύπανσης του παρελθόντος προς τις "αμετάκλητες" θα μπορούσαμε να πούμε περιβαλλοντικές μεταβολές, οι οποίες επηρεάζουν όχι μόνο το παγκόσμιο οικοσύστημα αλλά και την παγκόσμια οικονομία. Αν και οι προτεραιότητες για επίλυση των περιβαλλοντικών προβλημάτων διαφέρουν ουσιαστικά μεταξύ των αναπτυγμένων και των υπό ανάπτυξη πληθυσμών, το μόνο θέμα που θα μπορούσαν να μοιρασθούν ως κοινή προτεραιότητα για την

Ινστιτούτο Κτηνιατρικών Ερευνών Αθηνών - I.K.E.A.
Εθνικό Ίδρυμα Αγροτικής Έρευνας - ΕΘ.Ι.ΑΓ.Ε.
Institute of Veterinary Research of Athens - I.V.R.A.
National Agricultural Research Foundation - N.A.G.R.E.F.

Ημερομηνία υποβολής: 29.02.2000
Ημερομηνία εγκρίσεως: 11.05.2000

προώθηση και την επίλυσή του είναι αυτό της βελτίωσης της ποιότητας του περιβάλλοντος στο οποίο αμφότεροι ζουν. Δεν υπάρχει καμιά αμφιβολία, ότι η ρύπανση του περιβάλλοντος αποτελεί ένα από τα μεγαλύτερα προβλήματα του τεχνολογικού μας πολιτισμού. Ένα πρόβλημα που το δημιουργήσε ο άνθρωπος και που ο ίδιος μπορεί και οφείλει να το ελέγξει. Οφείλει να αποκαταστήσει την ισορροπία που διατάραξε γύρω του με μια νέα περιβαλλοντική τακτική, η οποία θα βελτιώσει την ποιότητα της ζωής του. Στοιχεία όπως οι καιρικές συνθήκες, η χημική σύσταση και οι φυσικές ιδιότητες του εδάφους, του νερού και της ατμόσφαιρας, οι εποχικές μεταβολές που συμβαίνουν στη φύση, είναι στοιχεία που έχουν ιδιαίτερη σημασία για την ύπαρξη των ζωντανών οργανισμών. Η οργανική ύλη, η οποία παράγεται από τους φυτικούς οργανισμούς [παραγωγούς], μεταφέρεται σε μια σειρά ζωικών οργανισμών [καταναλωτές] και με τον τρόπο αυτό δημιουργείται μια ροή ενέργειας και ύλης μέσα στη βιοκοινότητα, η οποία δημιουργεί μια τροφική σχέση μεταξύ των ζωντανών οργανισμών που ονομάζεται τροφική αλυσίδα.¹ Με τη μεταφορά αυτή της οργανικής ύλης μεταφέρονται προς τα ανώτερα τροφικά επίπεδα και μια πλειάδα άλλων χημικών ουσιών, πολλές από τις οποίες, σε αντίθεση προς τις ενεργειακές ενώσεις, είναι επικίνδυνες και τοξικές για την υγεία του ανώτερου καταναλωτή, δηλαδή του ανθρώπου. Οι ουσίες αυτές είναι τα επιτεύγματα της σύγχρονης τεχνολογίας, στα οποία ανήκουν και όλες εκείνες οι χημικές ουσίες στις οποίες θα αναφερθούμε στη συνέχεια και θα αναφερόμαστε συνεχώς στο μέλλον. Ταυτόχρονα θα πρέπει να αναφερόμαστε και στην άμεση αναγκαιότητα για βελτίωση, αναβάθμιση και διασφάλιση του ποιοτικού επιπέδου των τροφίμων, για την οποία δεν απαιτούνται απλά και μόνο οι χημικές εξετάσεις. Χρειάζονται, από τη μια πλευρά η επίγνωση των απαιτήσεων των καταναλωτών και των περιορισμών των παρασκευαστών και από την άλλη η γνώση της νομοθεσίας και η σωστή και σε βάθος γνώση των αναλυτικών τεχνικών για μια ορθή, τεκμηριωμένη και αξιόπιστη ερμηνεία των αποτελεσμάτων.

ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ & ΡΥΠΑΝΣΗ

...δεν υπάρχει τρόπος, ο άνθρωπος να προβλέψει τις συνέπειες των ενεργειών του... Το μοναδικό και σίγουρο θεμέλιο για την ασφάλειά μας σ' αυτόν τον τεχνολογικό κόσμο, είναι η ύπαρξη επιστημονικού υπόβαθρου, το οποίο διαρκώς να απαντά στα ερωτήματα που προκύπτουν και πάντα να είναι έτοιμο για δράση μόλις η ανάγκη παρουσιαστεί....

Environmental Health



Μέσα από τα πολύ σοφά λόγια του νομπελίστα Goerge Porter διαφαίνεται αφ' ενός μεν το αποτέλεσμα των συνεχών παρεμβάσεων του ανθρώπου στη φύση, αφ' ετέρου δε ο μοναδικός τρόπος για την επίλυση των προβλημάτων που προκύπτουν. Μια δραστηριότητα που αρχίζει με την καταστροφή των δασών και των φυσικών βιοτόπων και συνεχίζεται με την απόρριψη εκατομμυρίων τόνων τοξικών χημικών ουσιών, φαρμάκων και φυτοφαρμάκων, λιπασμάτων και βαρέων μετάλλων, πετρελαίου, λαδιών και άλλων τοξικών παραγόντων, οι οποίοι πλέον αποτελούν συστατικά των θαλασσών, των λιμνών, των υπόγειων νερών, του αέρα, του εδάφους και, τέλος, των ζώντων οργανισμών. Από τις περιβαλλοντικές περιοχές, το παράκτιο περιβάλλον υπήρξε ανέκαθεν υψίστης σπουδαιότητας και ειδικά για μας τους Έλληνες, που το μεγαλύτερο μέρος του πληθυσμού και των οικονομικών δραστηριοτήτων βρίσκονται κατά μήκος των ακτών, όπως οικιστικές, βιομηχανικές και τουριστικές δραστηριότητες που δημιουργούν προβλήματα θαλάσσιας ρύπανσης, τα οποία επιδεινώνονται ιδιαίτερα με τη διάθεση μεγάλων ποσοτήτων αστικών και βιομηχανικών ρύπων.²

Σύμφωνα με την πλέον πρόσφατη έκθεση της Ευρωπαϊκής Ένωσης Περιβάλλοντος [ΕΕΑ], μέχρι το 2010 η ποιότητα του περιβάλλοντος σε πολλές από τις παραδοσιακά βιομηχανικές περιοχές της αναμένεται να έχει βελτιωθεί σε μεγάλο βαθμό και ιδιαίτερα στην περιοχή του ονομαζόμενου "μαύρου τριγώνου", όπου η εναπόθεση θείου αναμένεται να μειωθεί δραστικά. Παρ' όλα αυτά, η Γερμανία και οι Κάτω Χώρες θα συνεχίσουν να πλήττονται από οξίνιση και το Βέλγιο, η Γαλλία, η Γερμανία, η Δανία, το Λουξεμβούργο και οι Κάτω Χώρες από ευτροφισμό. Αντίθετα, το βορειοδυτικό τμήμα της Ευρώπης θα υποφέρει πολύ κυρίως από εκπομπές και εναποθέσεις επικίνδυνων ουσιών, όπως καδμίου, διοξινών, βενζο(α)πυρενίου και πολυχλωριωμένων διφαινυλίων, ενώ η Ιβηρική Χερσόνησος και η Ιταλία θα πλήττονται από ιδιαίτερα υψηλές εκπομπές και εναποθέσεις ενδοσουλφάνης. Μολονότι η ποιότητα του αέρα προβλέπεται να βελτιωθεί, η φωτοχημική αιθαλομίχλη μάλλον θα ενταθεί, ιδίως στη βορειοδυτική Ευρώπη ενώ στις πόλεις του Νότου αναμένεται να ενταθεί το φαινόμενο της εποχικής λειψυδρίας με επιπρόσθετες επιπτώσεις από το κύμα του τουρισμού που θα δεχθούν οι περιοχές της Μεσογείου.³ Η παραγωγή χημικών ουσιών αλλά και οι συνολικές εκπομπές επικίνδυνων ουσιών στην Ευρωπαϊκή Ένωση προβλέπεται να αυξηθούν, με σημαντικές διαφορές ανά περιοχή. Έτσι, μέχρι το 2010 αναμένονται σημαντικές αυξήσεις των εκπομπών υδρογύρου, καδμίου και χαλκού, ενώ πολύ λίγο αναμένεται να αυξηθούν οι εκπομπές ορισμένων φυτοφαρμάκων. Ωστόσο, χάρη στην εφαρμογή των ήδη εγκεκριμένων καθώς και των προτεινόμενων πολιτικών, οι εκπομπές, οι εναποθέσεις και οι συγκεντρώσεις μολύβδου, διοξινών και πολυχλωριωμένων διφαινυλίων καθώς και όλων των βασικών

αερίων που συμβάλλουν στην οξίνιση και τον ευτροφισμό, αναμένεται επίσης να μειωθούν.³

Επιπρόσθετα, σύμφωνα με τον 21^ο στόχο του Παγκόσμιου Οργανισμού Υγείας για την ποιότητα του αέρα από την άποψη των Ολικών Πτητικών Οργανικών Ενώσεων [TVOC] όπως οι πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες [PAH], το βενζόλιο, το βουταδιένιο, η φορμαλδεΰδη και άλλα, η ποιότητα της ατμόσφαιρας στο προσεχές μέλλον θα έχει βελτιωθεί σε τέτοιο σημείο σε όλες τις χώρες, ώστε όλοι οι γνωστοί περιβαλλοντικοί ρύποι να μην αποτελούν απειλή για την υγεία του ανθρώπου.⁴

Από μελέτες που έχουν γίνει υπολογίστηκε, ότι οι ατμοσφαιρικές εκπομπές από τη διαχείριση των αποβλήτων στην Ευρωπαϊκή Ένωση ανέρχονται σήμερα σε 100 ng/m³. Αν και τα προς αποτέφρωση αστικά απορρίμματα θα αυξηθούν από 31.000.000 τόνους/χρόνο σε 56.500.000 τόνους/χρόνο μέχρι το 2004, η Ευρωπαϊκή Ένωση με την αποδοχή σχετικής πρότασης για τη θέσπιση οδηγίας που αφορά στην αποτέφρωσή τους, στοχεύει στον περιορισμό των εκπομπών των επικίνδυνων ρύπων με ιδιαίτερη αναφορά στις διοξίνες, τα φουράνια και τα βαρέα μέταλλα. Η πλήρης εφαρμογή της θα έχει για τελικό αποτέλεσμα τη μείωση όλων αυτών των χημικών ρύπων που προέρχονται από την αποτέφρωση των αστικών απορριμμάτων, των αποβλήτων των νοσοκομείων και των υπονόμων σε 11 g/χρόνο μέχρι και το έτος 2005 επιβάλλοντας ένα όριο εκπομπών 0,1 ng/m³ αέρα. Ακόμα θα παρακολουθεί και θα ελέγχει τις αποτεφρώσεις αυτές, γεγονός που η ήδη υπάρχουσα οδηγία 94/67/ΕΕ δεν το προέβλεπε. Από την οικονομική μελέτη που προγράμματος αυτού εκτιμάται, ότι οι δαπάνες εφαρμογής της οδηγίας αυτής θα είναι γύρω στα 550.000.000 ECU/χρόνο και τα οφέλη που θα αποκτηθούν 810.000.000 ECU/χρόνο με ένα καθαρό κέρδος 260.000.000 ECU/χρόνο. Το καθαρό αυτό κέρδος σχετίζεται με τη βελτίωση στην υγεία των ανθρώπων από τη μείωση της ρύπανσης μη συνυπολογιζομένων κάποιων πιθανών μακροχρόνιων θετικών επιδράσεων στη ρύπανση της ατμόσφαιρας, δηλαδή τα πραγματικά οφέλη θα είναι κατά πολύ μεγαλύτερα.⁵

ΧΛΩΡΙΩΜΕΝΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ

Από τις 2600 περίπου φυσικά προερχόμενες γνωστές οργανοαλογονούχες ενώσεις, περισσότερες από 1500 περιέχουν χλώριο. Αυτές οι οργανοχλωριωμένες ενώσεις, που ποικίλλουν σε δομική πολυπλοκότητα, από τον πανταχού ευρισκόμενο μεταβολίτη μυκήτων και φυτών το χλωρομεθάνιο έως το πολύτιμο αντιβιοτικό βανκομυκίνη, παράγονται από θαλάσσια και χερσαία φυτά, από βακτήρια, μύκητες, λειχήνες, έντομα, θαλάσσια ζώα, κάποια ανώτερα ζώα, και από μερικά θηλαστικά. Νέες πηγές παραγωγής συνεχώς ανακαλύπτονται ώστε ο συνολικός αριθμός των φυσικών οργανοαλογονούχων ενώσεων να έχει ξεπεράσει τις 3000 από τις αρχές αυτού του αιώνα.⁶

Στις χλωριωμένες ενώσεις ανήκουν και οι συνθετικά παραγόμενοι οργανοχλωριωμένοι υδρογονάνθρακες [CHCs] και μαζί με αυτούς και άλλες χλωριωμένες ενώσεις, που όμως δεν είναι παρασιτοκτόνα. Αυτές είναι, τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια [PCBs], οι πολυχλωριωμένες διβενζοπαραδιοξίνες [PCDDs] και τα πολυχλωριωμένα διβενζοφουράνια [PCDFs], ουσίες τοξικές και από τους πλέον επίμονους περιβαλλοντικούς ρύπους, που έχουν χαρακτηριστεί ως οργανικοί ρύποι παραμείνοντες στο περιβάλλον για πολλά χρόνια [POPs]. Η συνεχής εισβολή τους στη βιόσφαιρα και η αναπόφευκτη βιοσυγκέντρωσή τους στους οργανισμούς είναι αποτελέσματα της εντατικής ανθρώπινης δραστηριότητας και της κακής περιβαλλοντικής διαχείρισης.⁷ Η υψηλή τους λιποφιλικότητα, η χαμηλή τους βιοαποδόμηση και η εξαιρετικά μεγάλη επιμονή τους στο περιβάλλον, είναι ιδιότητες που τις χαρακτηρίζουν απόλυτα. Γι' αυτό οι τοξικές αυτές χημικές ουσίες βιοσυγκεντρώνονται 10.000, 100.000 έως και 1.000.000 φορές περισσότερο σε σχέση προς την πηγή ρύπανσης, ανάλογα φυσικά με την ποσότητα της καταναλισκόμενης τροφής και την ολική περιεκτικότητα του οργανισμού σε λίπος.^{8,9}

" ΔΙΟΞΙΝΕΣ "

PCDDs, PCDFs, PCBs

Πολλά γράφηκαν και ειπώθηκαν τον τελευταίο καιρό από επιστήμονες, δημοσιογράφους, κυβερνητικούς εκπροσώπους και άλλους, αφυπνίζοντας και πάλι την ανησυχία των καταναλωτών για τα πιθανά δυσμενή αποτελέσματα που μπορεί να έχουν οι "διοξίνες" στο περιβάλλον και στην υγεία μας. Ερωτηματικά που αφορούν τη φύση των ουσιών αυτών, τις πηγές προέλευσης, την έκθεση του ανθρώπου και τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις συνεχώς τίθενται. Ενδείξεις, ότι οι "διοξίνες" αποτελούν όντως ένα μέρος του φυσικού μας οικοσυστήματος και ότι εμφανίστηκαν στο περιβάλλον εδώ και χιλιάδες χρόνια είναι πολλές. Όπως αποδεικνύουν τα δεδομένα σχετικών μετρήσεων σε ιζήματα από μεμονωμένες λίμνες σε όλο τον κόσμο [εικόνα 1], το ποσοστό τους άρχισε να ανέρχεται κατά την περίοδο μεταξύ του 1930 και 1960 με μια κορύφωση μεταξύ των ετών 1960 και 1970, οπότε άρχισε η πτώση τους με τα επίπεδά τους στο περιβάλλον συνεχώς να κατέρχονται και μετά το 1970, φθάνοντας τελικά στο 80%.^{10,11}

"Διοξίνες" είναι ένας γενικός όρος, ο οποίος περιλαμβάνει τις δύο ομάδες χημικών ενώσεων, τις διοξίνες και τα φουράνια. Οι χημικές αυτές ενώσεις έχουν προκαλέσει μεγάλη ανησυχία σε όλο τον κόσμο επειδή είναι εξαιρετικά τοξικές και έχουν απομονωθεί από οποιοδήποτε σημείο του περιβάλλοντος. Παράγονται με δύο κύριους τρόπους: (1) με τις διαδικασίες της βιομηχανικής παρασκευής προϊόντων, όπως κάποιων παρασιτοκτόνων, συντηρητικών, απολυμαντικών προϊόντων χάρτου και (2) όταν διάφορα υλικά καίγονται σε χαμηλές θερμοκρασίες π.χ. χημικά προϊ-

όντα, βενζίνη που ενέχει μόλυβδο, χαρτιά, ξύλα και άλλα. Αμφότερες, είναι υποπροϊόντα χημικών βιομηχανιών παραγωγής παρασιτοκτόνων ουσιών, πολυχλωριωμένων διφαινυλίων, βιομηχανιών παραγωγής προϊόντων συντήρησης ξύλου, βιομηχανιών που εφαρμόζουν μεθόδους λεύκανσης χαρτοπολλτού με χλώριο, αλλά είναι και αποτέλεσμα των διαδικασιών της διαχείρισης των στερεών αποβλήτων [MSW] με ιδιαίτερη σημασία στη διαδικασία της ανακύκλωσης, της οποίας οι εκπομπές ρύπων αυτού του τύπου προς το περιβάλλον είναι πολύ μεγάλες.¹²

Παράγονται βιομηχανικά μόνο 17 από αυτές και οι οποίες κυκλοφορούν στο εμπόριο σε μικροποσότητες υψηλής καθαρότητας και μόνο για ερευνητικούς σκοπούς. Είναι οι πιστοποιημένες ουσίες αναφοράς [CRSs] ραδιοσημασμένες ή όχι με ραδιενεργό άνθρακα 13 ή χλώριο, σε μικρή συσκευασία του 1.2 mL σε nonane και συγκέντρωση 50±5 µg/mL.¹³

Τόσο οι διοξίνες όσο και τα φουράνια αποτελούν άχρωμες και άοσμες τρικυκλικές αρωματικές οργανικές ε-

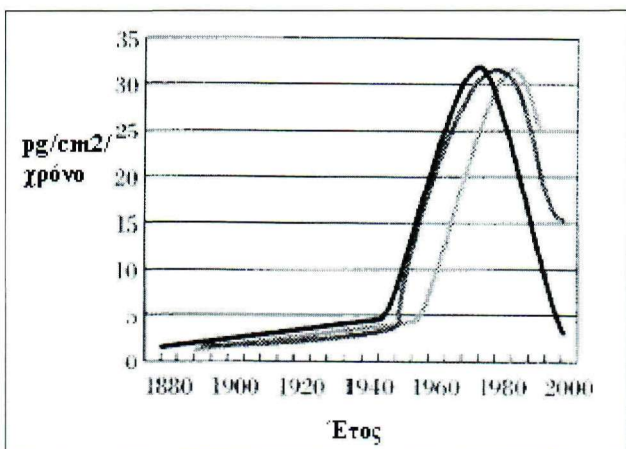
νώσεις, οι οποίες περιέχουν στο μόριό τους άνθρακα, υδρογόνο, οξυγόνο και χλώριο. Έχουν την ίδια χημική διάταξη με 1 έως 8 άτομα χλωρίου, οι διάφοροι δε πιθανοί συνδυασμοί των διοξινών δίνουν 75 διαφορετικές χημικές ενώσεις, ενώ των φουρανίων δίνουν 135 διαφορετικούς συνδυασμούς. Αντιπροσωπεύουν μία μεγάλη ομάδα τοξικών ενώσεων πολύ γνωστών στον επιστημονικό κόσμο με τα ονόματα πολυχλωριωμένες διβενζο-παρα-διοξίνες [PCDDs] και πολυχλωριωμένα διβενζοφουράνια [PCDFs].

Οι διοξίνες έχουν το μοριακό τύπο $C_{12}H_{(8-n)}O_2Cl_n$ όπου $n > 2$ και τα φουράνια το μοριακό τύπο $C_{12}H_{(8-n)}OCl_n$ όπου $n > 2$.¹⁴

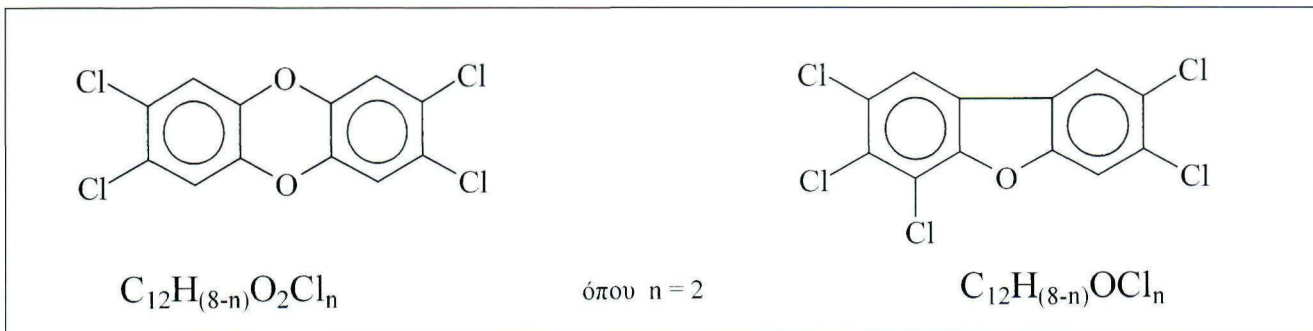
Στην εικόνα 2 βλέπουμε τους χαρακτηριστικούς συντακτικούς τύπους των πλέον τοξικών από τις διοξίνες και τα φουράνια, της 2,3,7,8-τετραχλωρο-διβενζο-παρα-διοξίνης και του 2,3,4,7,8-πενταχλωρο-διβενζοφουρανίου. Οι συνολικά 210 διαφορετικοί τύποι PCDDs & PCDFs ανάλογα με τον αριθμό και τη θέση των ατόμων του χλωρίου στο μόριό τους έχουν διαφορετικό επίπεδο τοξικότητας και συνολικά αναφερόμαστε σ' αυτές με το γενικό όρο congeners, που σημαίνει παράγωγες μορφές συγγενούς δομής.

Από τις 75 PCDDs μόνο 7 θεωρείται ότι έχουν τοξικότητα ίδια με εκείνη της 2,3,7,8-TCDD [dioxin-like toxicity] και είναι εκείνες με υποκαταστάσεις ατόμων χλωρίου τουλάχιστον στις θέσεις 2,3,7 και 8. Επίσης 10 από τα 135 PCDFs θεωρείται ότι παρουσιάζουν τοξικότητα ίδια με εκείνη της 2,3,7,8-TCDD και είναι εκείνες με τις ίδιες υποκαταστάσεις ατόμων χλωρίου στις θέσεις 2,3,7 και 8.

Η 2,3,7,8-τετραχλωρο-διβενζο-παρα-διοξίνη είναι μια άχρωμη και άοσμη στερεή ουσία, διαλυτή στο ο-διχλωροβενζόλιο, χλωροβενζόλιο, βενζόλιο και χλωροφόρμιο. Είναι ελαφρά διαλυτή στην ακετόνη, μεθυλική αλκοόλη και είναι πρακτικά αδιάλυτη στο νερό [0.000000019 g/100mL].¹⁵ Όμως, από τα δεδομένα σχετικής μελέτης διαπιστώθηκε, ότι η φαινομενική της υδατοδιαλυτότητα μέσα σ' ένα οργανισμό αυξάνει λόγω του σχηματισμού σταθερής ένωσης με την αλφα-φετοπρωτεΐνη [AFP] σε αναλογία 2:1 διευκολύνοντας με τον τρόπο αυτό τη διεύδυσή της



Εικόνα 1. Αποθέσεις διοξινών στο περιβάλλον
Figure 1. Dioxin deposition in the environment



Εικόνα 2. Γενική συντακτική δομή διοξινών και φουρανίων.
Figure 2. General chemical structure of dioxins and furans

στα κύτταρα.¹⁷ Είναι ευαίσθητη στη φωτοαποδόμηση με την επίδραση του υπεριώδους φωτός, έχει μοριακό βάρος 321,97, σημείο τήξεως 295 °C, σημείο ζέσεως 500 °C¹⁶ και καταστρέφεται σε θερμοκρασίες υψηλές πάνω από τους 850 °C. Η τοξικότητά της είναι γνωστή από το 1950 ως ένα υποπροϊόν των προϊόντων φυτοπροστασίας 2,4-D και 2,4,5-T, αλλά για πρώτη φορά ανιχνεύθηκε στη στάχτη ενός δημοτικού αποτεφρωτήρα στην Ιαπωνία το 1979¹⁸.

Πρόσφατα, στην ομάδα των "διοξινών" προστέθηκε και μια άλλη πολύ γνωστή ομάδα χημικών ουσιών, τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια [PCBs], τα οποία περιέχουν μίγματα *παράγωγων μορφών συγγενούς δομής* του χλωροδιφαινυλίου, ένας αριθμός των οποίων είναι ανθεκτικός στην αποδόμηση και το μεταβολισμό, μπορούν δε να βιοσυσσωρεύονται στην τροφική αλυσίδα.¹⁹ Ορισμένα από αυτά μάλιστα που περιέχουν κατ' ανώτερο όριο 1 άτομο χλωρίου στη θέση ορθο- μπορούν να αποκτήσουν θέσεις διάταξης επίπεδες ή όχι - *planar* ή *non planar* στο δακτύλιο του διφαινυλίου [εικόνα 3]. Τα σχηματιζόμενα με τον τρόπο αυτό *planar* χλωροδιφαινύλια είναι στερεοχημικά παρόμοια προς την 2,3,7,8-τετραχλωρο-διβενζο-παρα-διοξίνη που είναι η περισσότερο τοξική, αποκτώντας με τον τρόπο αυτό τις ίδιες τοξικές ιδιότητες, ιδιαίτερα δια μέσου της σύνδεσής τους με τον αρυλικό υδρογονανθρακικό υποδοχέα AhR που υπάρχει στους ιστούς των οργανισμών.²⁰

Από τις 209 *παράγωγες μορφές συγγενούς δομής* των πολυχλωριωμένων διφαινυλίων μόνο οι 13 θεωρείται ότι έχουν τοξικότητα ίδια με εκείνη της 2,3,7,8-TCDD. Είναι εκείνες που έχουν τέσσερα ή περισσότερα άτομα χλωρίου με μόνο μία ή καμία υποκατάσταση στην ορθο- θέση και οι οποίες μερικές φορές αναφέρονται με τον όρο *ομοεπίπεδες - coplanar*, δηλαδή, ότι παρουσιάζουν μια επίπεδη στην ίδια επιφάνεια διάταξη δακτυλίων.

Για διευκόλυνση της επικοινωνίας και της συνεννόησης μεταξύ των επιστημόνων δημιουργήθηκε από τους Ballschmiter & Zell ένας τρόπος αρίθμησης, σύμφωνα με τον οποίο οι χημικές αυτές ενώσεις κατατάσσονται με αύξουσα αριθμητική σειρά από το 1 έως το 209 ακολουθώντας τους κανόνες της IUPAC που αφορούν στα χαρακτηριστικά της υποκατάστασης στο μόριο του διφαινυλίου.²¹ Σύμφωνα με το Υπουργείο Γεωργίας της Αγγλίας [MAFF], αυτές οι *παράγωγες μορφές συγγενούς δομής*

χωρίστηκαν σε τέσσερις κατηγορίες ανάλογα με τα αποτελέσματα Μελέτης Συνολικής Δίαιτας [TDS].²² Οι κατηγορίες αυτές είναι οι ακόλουθες:

1. Αυτές που θεωρούνται από τη διεθνή κοινότητα ότι μοιάζουν με τις διοξίνες

PCBs 77, 81, 105, 114, 118, 123, 126, 156, 157, 167, 169, 189

2. Αυτές που έχουν γνωστά τοξικολογικά αποτελέσματα

PCBs 4, 18, 28, 31, 47, 49, 51, 52, 77, 81, 105, 118, 126, 153, 156, 157, 169

3. Αυτές που επιλέχθηκαν από την ICES για τον έλεγχο των θαλάσσιων ψαριών

PCBs 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180 και

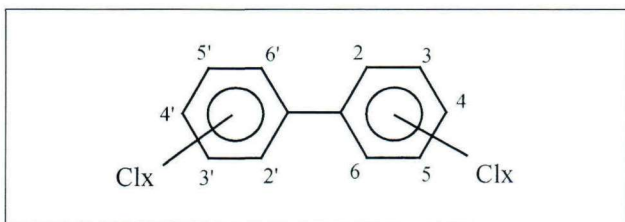
4. Αυτές που ανευρίσκονται στα τρόφιμα ή στο ανθρώπινο γάλα

PCBs 28, 33, 37, 41, 44, 49, 52, 60, 66, 74, 87, 99, 101, 105, 110, 114, 118, 138, 141, 151, 153, 156, 157, 180, 183, 185, 187, 189, 191, 193, 194, 201, 203, 206, 209

Σύμφωνα με την Επιστημονική Επιτροπή Τροφίμων της 24ης Γενικής Διεύθυνσης της Ευρωπαϊκής Ένωσης αλλά και με την Απόφαση 99/551/EK²³, ο προσδιορισμός μόνο 7 συγκεκριμένων *παράγωγων μορφών συγγενούς δομής* των πολυχλωριωμένων διφαινυλίων σε ένα δείγμα, είναι δυνατόν, με κατάλληλα όρια αξιοπιστίας, να συμβάλει στον προσδιορισμό των εμπεριεχομένων διοξινών σε ένα δείγμα ως Τοξικά Ισοδύναμα [TEQs]. Οι επτά αυτές *παράγωγες μορφές συγγενούς δομής* των PCBs είναι οι παρακάτω:^{24,25}

- PCB 28 2,4,4' - Trichlorobiphenyl
- PCB 52 2,2',5,5' - Tetrachlorobiphenyl
- PCB 101 2,2',4,5,5' - Pentachlorobiphenyl
- PCB 118 2,3',4,4',5 - Pentachlorobiphenyl
- PCB 138 2,2',3,4,4',5 - Hexachlorobiphenyl
- PCB 153 2,2',4,4',5,5' - Hexachlorobiphenyl
- PCB 180 2,2',3,4,4',5,5' - Heptachlorobiphenyl

Όλες μαζί αυτές οι χημικές ενώσεις, είναι μέλη της ίδιας κατηγορίας οργανοχλωριωμένων χημικών ενώσεων, των ονομαζομένων πολυκυκλικών αλογονωμένων αρωματικών υδρογονανθράκων [PHAHs] από τις οποίες οι τετραχλωρο-διβενζο-παρα-διοξίνες [TCDDs] είναι οι περισσότερο γνωστές και τοξικές για όλα τα σπονδυλωτά. Μεταφέρονται δια μέσου των φραγμών αίματος-πλακούντα και αίματος-μαστικού αδένου ή ακόμα διαπερνούν τα εμπόδια και εισέρχονται στον κρόκο των αυγών των οικόσιτων και των άγριων πτηνών, από τα οποία τα δεύτερα συνιστούν και τους πλέον σημαντικούς βιολογικούς δείκτες της περιβαλλοντικής ρύπανσης π.χ. τα αυγά ειδικά της κουνκουβάγιας *Tyto alba*, η οποία είναι ένα μακροβίο αερακτικό πτηνό.²⁶ Οι ποικίλες χημικές ιδιότητες των



Εικόνα 3. Γενική χημική δομή των πολυχλωριωμένων διφαινυλίων
Figure 3. General chemical structure for polychlorinated diphenyls

Πίνακας 1. Παράγοντες Τοξικής Ισοδυναμίας
Table 1. Toxic Equivalency Factors [TEFs]

I. DIOXINS [Διοξίνες]	TEFs	II. FURANS [Φουράνια]	TEFs	III. PCBs [Πολυχλωρ.δифαινύλια]	TEFs
2,3,7,8-TCDD	1.0	2,3,7,8-TCDF	0.1	3,3',4,4'-TeCB [PCB 77]	0.0005
1,2,3,7,8-PeCDD	0.5	1,2,3,7,8-PeCDF	0.05	2,3,3',4,4'-PeCB [PCB 105]	0.0001
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1	2,3,4,7,8-PeCDF	0.5	2,3,4,4',5-PeCB [PCB 114]	0.0005
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.1	2,3',4,4',5-PeCB [PCB 118]	0.0001
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.1	2',3,4,4',5-PeCB [PCB 123]	0.0001
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.01	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1	3,3',4,4',5-PeCB [PCB 126]	0.1
1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD	0.001	2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.1	2,3,3',4,4',5-HxCB [PCB 156]	0.0005
		1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.01	2,3,3',4,4',5'-HxCB [PCB 157]	0.0005
		1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.01	2,3',4,4',5,5'-HxCB [PCB 167]	0.00001
		1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF	0.001	3,3',4,4',5,5'-HxCB [PCB 169]	0.01
				2,2',3,3',4,4',5-HpCB [PCB 170]	0.0001
				2,2',3,4,4',5,5'-HpCB [PCB 180]	0.00001
				2,3,3',4,4',5,5'-HpCB [PCB 189]	0.0001

Πηγή: US EPA, 1998³⁰

PCDDs, PCDFs, PCBs έχουν ως αποτέλεσμα την εμφάνιση διαφορετικών συγκεντρώσεων από δείγμα σε δείγμα, ανάλογα με τα αρχικά μίγματα τα οποία απελευθερώθηκαν στο περιβάλλον. Για τους λόγους αυτούς η πολύπλοκη αυτή κατάσταση δυσκολεύει την εκτίμηση κινδύνου στον άνθρωπο και στο περιβάλλον, δυσκολεύει όμως και τον καθορισμό ενός αποδοτικού συστήματος ελέγχου της έκθεσής μας στα μίγματα αυτών των χημικών ενώσεων. Για τη ρύθμιση ειδικά αυτού του προβλήματος αναπτύχθηκε η έννοια των **Παράγοντων Τοξικής Ισοδυναμίας [TEFs]**.

Ο όρος αυτός βασίζεται στο γεγονός, ότι οι ομοιάζουσες προς τη διοξίνη 2,3,7,8-TCDD ενώσεις έχουν ένα κοινό μηχανισμό δράσης, δηλαδή έχουν την τάση να ενώνονται με τον αρυλικό υδρογονανθρακικό υποδοχέα AhR. Με την εφαρμογή του TEF, η τοξικότητα των χημικών αυτών ενώσεων σε σχέση με εκείνη της 2,3,7,8-TCDD, προσδιορίζεται με βάση *in vivo* και *in vitro* ερευνητικά τοξικολογικά δεδομένα²⁷. Ως ουσία αναφοράς τοξικότητας χρησιμοποιείται η 2,3,7,8-TCDD, η οποία έχει την υψηλότερη τοξικότητα [$LD_{50} = 0.022$ mg/kg στο αρσενικό & θηλυκό αρουραίο] και στην οποία αποδίδεται τιμή TEF=1. Όλες οι υπόλοιπες παράγωγες μορφές συγγενούς δομής έχουν τιμές μικρότερες της μονάδας οι οποίες κυμαίνονται από 0.5 έως 0.00001.^{28,29}

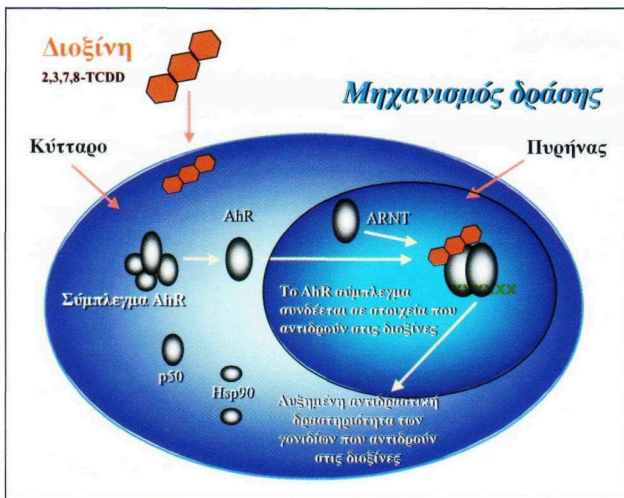
Για τον υπολογισμό της **Ολικής Τοξικής Ισοδυναμίας [TEQ]** ενός μίγματος ουσιών σε ένα δείγμα, πολλαπλασιάζουμε τις ατομικές συγκεντρώσεις των κορυφών που προσδιορίστηκαν με τις αντίστοιχες τιμές TEF και το άθροισμα που προκύπτει από την πρόσθεση των επί μέρους τιμών TEQ, είναι η συνολική τιμή TEQ της συγκέντρωσης του μίγματος των ουσιών στο δείγμα που εξετάζουμε. Ο υ-

πολογισμός της συγκέντρωσης των Τοξικών Ισοδυνάμων [TEQ] σε ένα δείγμα το οποίο περιέχει διοξίνες, φουράνια και πολυχλωρωμένα διφαινύλια, γίνεται με την εφαρμογή της παρακάτω εξίσωσης:

$$TEQ = [(PCDD \times TEF)_n] + [(PCDF \times TEF)_n] + [(PCB \times TEF)_n]$$

Δύο μέθοδοι χρησιμοποιούνται τελευταία στον υπολογισμό της τιμής TEQ. Η μία είναι η μέθοδος η οποία υπολογίζει τα I-TEQs, που αναφέρονται μόνο στις PCDDs & PCDFs, ενώ η πλέον πρόσφατη μέθοδος είναι η WHO-TEQ, η οποία συμπεριλαμβάνει και τα ομοιάζοντα προς τις διοξίνες PCBs. Σύμφωνα με αυτά η Ευρωπαϊκή Επιτροπή έχει καθορίσει, ότι η **Ημερήσια Ανεκτή Πρόσληψη [TDI]** για τις διοξίνες θα συμπεριλαμβάνει τις PCDDs, PCDFs και τα ομοιάζοντα προς τις διοξίνες PCBs.²⁴ Τελικά, από το σύνολο των 419 *παράγωγων μορφών συγγενούς δομής* διοξινών, φουρανίων και πολυχλωρωμένων διφαινυλίων, μόνο οι 30 θεωρείται ότι έχουν τοξικότητα ομοιάζουσα προς εκείνη της 2,3,7,8-TCDD. Στον πίνακα 1 δίδονται οι 30 Παράγοντες Τοξικής Ισοδυναμίας [TEFs].³¹

Αναφορικά με την τοξικότητά τους, ο μηχανισμός της δράσης τους χαρακτηρίζεται από τη δυνατότητά τους να συνδέονται με τον αρυλικό υδρογονανθρακικό υποδοχέα AhR, ο οποίος απαντά σε όλους τους ιστούς των τρωκτικών ζώων και του ανθρώπου και με τη βοήθεια της πρωτεΐνης ARNT να συνδέεται στον κυτταρικό παράγοντα AhR-TCDD. Η σύνδεσή τους αυτή έχει ως αποτέλεσμα την ενεργοποίηση της αντιγραφικής ευαισθησίας κάποιων γονιδίων, η οποία όμως έχει αποδειχθεί, ότι δεν έχει σχέση με μηχανισμούς καρκινογένεσης. [εικόνα 4] Κάθε μόριο αρυλικού υδρογονανθρακικού υποδοχέα AhR συνδέεται με ένα μόριο TCDD και σε μικρές συγκεντρώσεις



Εικόνα 4. Μηχανισμός δράσης των διοξινών.
Figure 4. Mechanism of action of dioxins

διοξίνης [διοξίνη < υποδοχέα] η σύνδεσή της με τον υποδοχέα AhR φαίνεται να είναι γραμμική.^{27,32}

ΠΑΡΑΓΩΓΙΚΑ ΖΩΑ & ΤΡΟΦΙΜΑ

Το σκάνδαλο των διοξινών έφερε και πάλι στην επιφάνεια τους σοβαρούς κινδύνους που αντιμετωπίζουν οι καταναλωτές εξ αιτίας του συνεχιζόμενου ίδιου μοντέλου παραγωγής τροφίμων που έχει πλέον κυριαρχήσει στις αναπτυγμένες χώρες. Το ανταγωνιστικό αυτό μοντέλο παραγωγής που βασίζεται στην εντατικοποίησή της, στη μείωση του κόστους και στο κνήγι του υπερκέρδους με μοναδικό στόχο την παραγωγή όλο και περισσότερο φτηνών αγροτικών προϊόντων είναι σαφές, ότι δεν αναγνωρίζει για δεσμεύσεις την προστασία του περιβάλλοντος και την υγεία των καταναλωτών. Αξίζει να σημειωθεί, ότι ειδικά οι βιομηχανίες παραγωγής ζωοτροφών, οι οποίες βρίσκονται πίσω από τα περισσότερα διατροφικά σκάνδαλα, θεωρούνται από τις ισχυρότερες σε παγκόσμιο επίπεδο.

Έτσι φθάσαμε και στο πρόσφατο διατροφικό σκάνδαλο, όπου σύμφωνα με το ημερολόγιο των γεγονότων το Φεβρουάριο 1999 Βέλγοι πτηνοτρόφοι παρατήρησαν σημάδια τοξίκωσης με νευρολογικά συμπτώματα, μειωμένη αναπαραγωγική ικανότητα και παραγωγή αυγών με λεπτό κέλυφος. Το Μάρτιο 1999 εξετάστηκαν δείγματα πτηνοτροφής και λίπους κοτόπουλου και διαπιστώθηκε η ύπαρξη αυξημένων συγκεντρώσεων διοξινών [781 pg I-TEQ/g πτηνοτροφής και 985 pg I-TEQ/g λίπους κοτόπουλου]. Τον Απρίλιο 1999 ενημερώθηκε το Υπουργείο Γεωργίας του Βελγίου, το οποίο σε συνεργασία με το Υπουργείο Δημόσιας Υγείας πήρε μέτρα ασφαλείας για κοτόπουλα, γαλοπούλες και αυγά.²⁴ Οι εργαστηριακοί έλεγχοι συνεχίστηκαν και από την ολοκληρωμένη εικόνα των αναλύσεων διαπιστώθηκε ότι η ρύπανση βρισκόταν

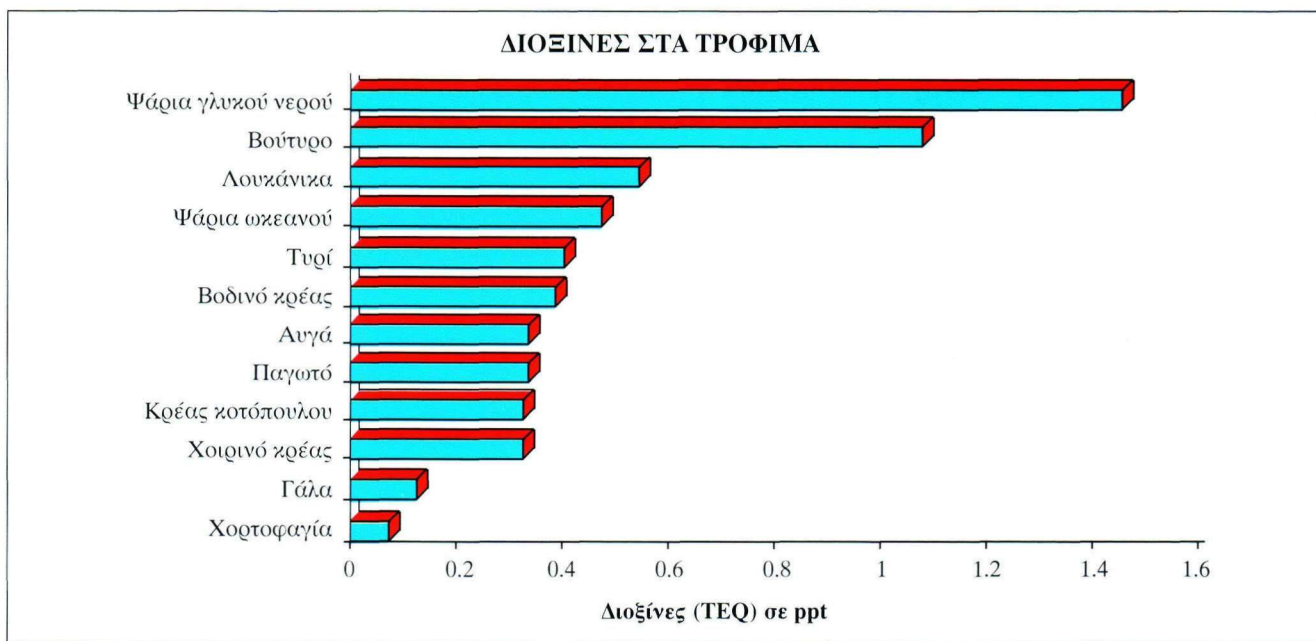
στο υψηλότερο σημείο της κατά το διάστημα μεταξύ Μαρτίου-Απριλίου 1999. Αναφορικά με την αιτία του προβλήματος αυτού, η παρουσία των διοξινών στο φύραμα οφειλόταν στην εκ λάθους χρησιμοποίηση δοχείων ρυπασμένων με διοξίνες [PCB oil] για τη συντήρηση πολυτηγανισμένων ζωικών και φυτικών λαδιών της εταιρείας Verkest με προορισμό την παρασκευή φυραμάτων.²⁴ Το Μάιο 1999 έλαβαν περιοριστικά μέτρα τόσο για τα κοτόπουλα, γαλοπούλες και αυγά όσο και για τους χοίρους, βοοειδή, γάλα και γαλακτοκομικά προϊόντα. Οι πρόσφατες αναλύσεις σε ζωοτροφές, κοτόπουλα και αυγά έδειξαν μια εικόνα από μίγμα PCBs, PCDDs και PCDFs με μια σύνθεση των παράγωγων μορφών συγγενούς δομής των PCBs παρόμοια με εκείνη των Aroclor 1254 και 1260. Αποτέλεσμα του τρομακτικού αυτού σκανδάλου ήταν να ακολουθήσουν εκτεταμένες δεσμεύσεις προϊόντων σε ολόκληρο τον κόσμο για τη διασφάλιση της υγείας των καταναλωτών μέχρι τη διαλεύκανση και επίλυση του προβλήματος.

Για τη διερεύνηση του επιπέδου "διοξινών" στα τρόφιμα, πολυάριθμες μελέτες έχουν γίνει και γίνονται σε όλο τον κόσμο, τα αποτελέσματα των οποίων επιβεβαιώνουν περίτρανα την έντονη παρουσία των χημικών αυτών ρύπων σε όλες τις κατηγορίες τροφίμων. Έτσι στην Ολλανδία τη δεκαετία του 1980, τα επίπεδα διοξινών στο γάλα [μετά από ατύχημα] ήταν 2,3 pg TEQ/g ανά γραμμάριο λίπους γάλακτος δηλαδή χαμηλότερο του ορίου των 6 pg TEQ/g λίπους γάλακτος που προβλεπόταν την περίοδο εκείνη από τον Κανονισμό Διοξίνης της Ολλανδίας, ενώ από τα δεδομένα μετρήσεων στην Ισπανία σε 21 δείγματα βουτύρου οι συγκεντρώσεις TEQs των PCDDs και PCDFs ήταν 0.41 και 0.70 pg/g αντίστοιχα³³ ενώ η συνολική διαιτητική πρόσληψη [TDI] των κατοίκων της Tarragona-Ισπανία από την κατανάλωση κρέατος, ψαριών, αυγών, λιπών, ελαίων, γάλακτος, λαχανικών και δημητριακών, υπολογίστηκε σε 210 pg I-TEQ/ημέρα.³⁴

Από σχετική έρευνα του 1997 [Εικόνα 5] διαπιστώθηκε, ότι οι συγκεντρώσεις των "διοξινών" στα φυτικά τρόφιμα ήταν <0.1 pg TEQ/g σε αντίθεση προς τα λοιπά τρόφιμα [γάλα, χοιρινό κρέας, κοτόπουλο, παγωτό, αυγά, βοδινό κρέας, τυρί, λουκάνικα, βούτυρο, ψάρια του γλυκού νερού] στα οποία ήταν > 1.4 pg TEQ/g.³⁵ Ακόμα τα μέσα επίπεδα PCDD/PCDF/PCBs που βρέθηκαν σε ιχθυέλαια ήταν 10,50 pg/g ολικά PCDDs και 9,95 pg/g ολικά PCDFs και τα PCBs [77,126 & 169] 18,26 pg/g.³⁶

Όπως προαναφέρθηκε, σύμφωνα με την Απόφαση 99/551/ΕΚ²³, ο προσδιορισμός των παρακάτω 7 συγκεκριμένων παράγωγων μορφών συγγενούς δομής των PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180 σε ένα δείγμα, μπορεί να μας κατευθύνει στην εκτίμηση των εμπεριεχομένων "διοξινών" σε ένα δείγμα. Σύμφωνα με την ίδια Απόφαση καθορίστηκαν και τα Ανώτατα Επιτρεπτά Όρια του αθροίσματος των 7 PCB, όπως φαίνεται στον πίνακα 2:

Όσον αφορά στα πρώτα αποτελέσματα των αναλύσε-



Εικόνα 5. Συγκεντρώσεις διοξινών σε τρόφιμα
Figure 5. Dioxine concentrations in food

Πίνακας 2. Ανώτατα Όρια Καταλοίπων PCBs
Table 2. Maximum Residue Limits for PCBs

Προϊόντα	Ανώτατο Επίπεδο PCB (1)
Αυγά, προϊόντα αυγών, νωπό κρέας πουλερικών & παράγωγα αυτών προϊόντα	200 ng/g λίπους
Νωπό (ακατέργαστο) γάλα, γάλα που έχει υποστεί θερμοκή επεξεργασία και προϊόντα με βάση το γάλα	100 ng/g λίπους
Νωπό χοίρειο κρέας και παράγωγα αυτού προϊόντα	200 ng/g λίπους (2)
Νωπό βόειο κρέας και παράγωγα αυτού προϊόντα	200 ng/g λίπους (2)

(1) Αθροισμα των ακόλουθων PCB (IUPAC): 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180

(2) Προσωρινό επίπεδο

ων που ανακοινώθηκαν στον ημερήσιο τύπο από το Γενικό Χημείο του Κράτους, σε τρόφιμα ζωικής προέλευσης και σε ζωοτροφές της ελληνικής παραγωγής, αυτά ήταν μέσα στα επιτρεπτά όρια που καθορίστηκαν από την Επιστημονική Επιτροπή Τροφίμων της Ευρωπαϊκής Ένωσης.³⁷ Αλλά και τα αποτελέσματα των αναλύσεων σε 83 δείγματα τροφίμων που στάλθηκαν από το Υπουργείο Ανάπτυξης στο εξωτερικό και τα οποία αποτελούσαν το 80-85% των διατροφικών συνηθειών της μέσης ελληνικής οικογένειας, απέδειξαν ότι τα ελληνικά προϊόντα είναι πρώτης ποιότητας, σύμφωνα με ανακοίνωση του Υπουργείου.³⁸

ΑΝΘΡΩΠΟΣ

Θα μπορούσε να ειπωθεί, ότι ο πιο σοβαρός ρυπαντής στη Γη είναι το ανθρώπινο είδος. Δεν περισεύει πλέον ούτε ο χώρος, ούτε οι πηγές στον πλανήτη μας για να συνεχίζει να απορροφά την εκρηκτική αύξηση του ανθρωπι-

νου πληθυσμού, του οποίου τα ρυπογόνα βιομηχανικά απόβλητα, οι τοξικές χημικές ουσίες και τα συνεχώς αυξανόμενα απορρίμματα, επιφέρουν ανεπανόρθωτες και μη αναστρέψιμες μεταβολές στο περιβάλλον. Η χρησιμοποίηση των χημικών ουσιών σε κάθε δραστηριότητα της ζωής μας έχει αυξηθεί τόσο πολύ τις τελευταίες δεκαετίες με αποτέλεσμα το διεθνές μαζικό εμπόριο χημικών ουσιών και άλλων καταναλωτικών προϊόντων να αυξηθεί αναλογικά, κάνοντας επιτακτική την ανάγκη για διαρκή αναθεώρηση και επανεκτίμηση των διαδικασιών αξιολόγησης της ασφάλειάς τους. Είναι αποδεδειγμένο ότι ο άνθρωπος εκτίθεται σε μίγματα πολλών χημικών ουσιών και όχι μόνο στις "διοξίνες", γεγονός που δημιουργεί πρόσθετα προβλήματα και δυσκολίες κατά την εκτίμηση του κινδύνου. Αν και η ημιπερίοδος ζωής της 2,3,7,8-TCDD στον άνθρωπο είναι 7-11 χρόνια, πολύ λίγα είναι τα επιστημονικά δεδομένα από την έκθεση του ανθρώπου σε αυτή. Η

2,3,7,8-TCDD, μία από τις πλέον γνωστές τοξικές χημικές ενώσεις, προκαλεί ένα φάσμα τοξικών φαινομένων στα ζώα και στον άνθρωπο, τα περισσότερα από τα οποία αφορούν υπερδοσίες της από το στόμα με φαινόμενα οξείας χλωροδερματίτιδας [chloracne], διαταραχής της ηπατικής λειτουργίας και του μεταβολισμού του λίπους, κατάρτισης του ανοσοποιητικού συστήματος, ενδοκρινικές διαταραχές και διαταραχές του νευρικού συστήματος ενώ, αντίθετα, ελάχιστα είναι τα τοξικολογικά δεδομένα από την έκθεση μέσω της εισπνοής.³⁹ Περιστατικά ατυχημάτων ανά τον κόσμο επιβεβαιώνουν τα φαινόμενα αυτά. Μετά την έκρηξη στο εργοστάσιο ICMESSA παρασκευής χλωροφαινόλης το 1976 κοντά στην πόλη Seveso της Ιταλίας και την έκθεση χιλιάδων ανθρώπων σε πολύ υψηλά επίπεδα "διοξινών", 450 άτομα παρουσίασαν μόνο χλωροδερματίτιδα [ενίοτε παραμορφωτική]. Η συνεχής παρακολούθηση των ατόμων αυτών από το US NIEHS διαπίστωσε ότι μετά από δύο δεκαετίες δεν παρουσίασαν τα άτομα αυτά άλλες διαταραχές.⁴⁰ Παρόμοια περιστατικά παρατηρήθηκαν και σε περισσότερους από 800 εργαζόμενους μετά από 9 ατυχήματα που έγιναν σε βιομηχανίες στην Αμερική, Αγγλία, Γερμανία, Γαλλία, Τσεχοσλοβακία και Ολλανδία, οι οποίοι δεν έδειξαν μακροπρόθεσμες επιδράσεις αν και μερικοί από αυτούς είχαν στο σώμα τους συγκεντρώσεις διοξίνης που ξεπερνούσαν τα 1000pg/g και μάλιστα 30 χρόνια μετά από την αρχική τους έκθεση. Κάποιες περιπτώσεις 465 ανθρώπων παρουσίασαν επίσης χλωροδερματίτιδα.⁴¹

Τελικά διαφαίνεται, ότι ο κύριος τρόπος έκθεσης του ανθρώπου είναι η μέσω της ατμοσφαιρικής διασποράς, απόθεσης και στη συνέχεια η βιοσυσώρευσης των χημικών αυτών ουσιών στην τροφική αλυσίδα. Κατάλοιπα αυτών συνεχώς ανιχνεύονται στο έδαφος και στα ιζήματα, στα ψάρια, στο κρέας, στο γάλα αγελάδος, στο λιπώδη ιστό του ανθρώπου και στο μητρικό γάλα. Τελικά, αν και ο κίνδυνος για την υγεία του ανθρώπου από τις "διοξίνες" διαρκώς θα αποτελεί μια πηγή συνεχούς και θερμής διαμάχης, θα ήταν ιδιαίτερα ενδιαφέρον να αναφέρουμε, ότι από τις 210 πιθανώς υπάρχουσες "διοξίνες", το 91.9% αυτών θεωρείται από τους ερευνητές ότι έχουν σχετική τοξικότητα ίση με το μηδέν.⁴²

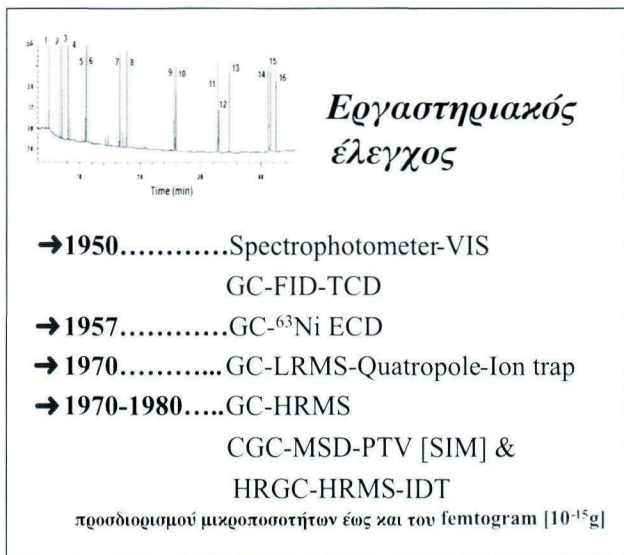
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΟΣ ΕΛΕΓΧΟΣ

Ξεκινώντας χρονολογικά από την περίοδο του 1950 [εικόνα 6] διαπιστώνουμε, ότι η ανάλυση για τον προσδιορισμό των χλωριωμένων παρασιτοκτόνων γινόταν απλά με τη δημιουργία έγχρωμων συμπλεγμάτων με τα οποία ανιχνεύονταν τα παρασιτοκτόνα στο ορατό φως με το φασματοφωτόμετρο. Στη συνέχεια και στα μέσα του 1950, η ανάλυση των παρασιτοκτόνων άρχισε να γίνεται με την αέρια χρωματογραφία, όμως οι ανιχνευτές που χρησιμοποιήθηκαν [ιονισμού φλογός & θερμοζός] δεν ήταν σε θέση να προσδιορίσουν συγκεντρώσεις χαμηλού επιπέδου. Με την

ανακάλυψή του το 1957 από τον Dr. James Ephraim Lovelock και τη σύνδεσή του στον αέριο χρωματογράφο, ο ανιχνευτής δεσμύσεως ηλεκτρονίων [ECD] με την εξαρετική ελκτικότητα και ευαισθησία του βοήθησε στην ανίχνευση των παρασιτοκτόνων και των PCBs. Τα χλωριωμένα παρασιτοκτόνα, όπως το DDT, chlordane, dieldrin και aldrin μπορούσαν να ανιχνευτούν σε ποσότητες της τάξης του τρισεκατομμυριοστού του γραμμαρίου.⁴³

Μόλις στα μέσα του 1970 η τεχνική της αερίου χρωματογραφίας/φασματογραφίας μάζης [GC/LRMS-τετράπολου-quadrupole] με πατεταρισμένες πολικές και μη πολικές στήλες μπόρεσε να επιβεβαιώσει την παρουσία των καταλοίπων των παρασιτοκτόνων και να έχουμε ένα πραγματικό "αποτύπωμα", θα μπορούσαμε να πούμε, της ταυτότητάς τους. Στη συνέχεια δια μέσου του 1970 και 1980 και για τη βελτίωση της ποιότητας των αναλυτικών δεδομένων, μια βαθμιαία βελτίωση της ευαισθησίας των ανιχνευτών μάζης κατέστησε τη φασματογραφία μάζης ως τη μέθοδο επιλογής. Έτσι εμφανίστηκαν οι πρώτες πρότυπες μέθοδοι για τον προσδιορισμό των παρασιτοκτόνων στο πόσιμο νερό και τα νερά του εδάφους. Η τεχνική της HRMS γενικά δεν χρησιμοποιείται στην ανάλυση των παρασιτοκτόνων λόγω της δυσκολίας των διαδικασιών και του υψηλού κόστους. Η μόνη μεγάλη εξαίρεση ήταν η ανάλυση για τον προσδιορισμό των "διοξινών". Γυρνώντας πίσω στη δεκαετία του 1970, θεωρείται ότι οι περισσότερες από τις ενώσεις αυτές προέρχονταν από τη χρήση των φαινοξικών παρασιτοκτόνων π.χ. το 2,4,5-T, ενός ευρέως χρησιμοποιούμενου προϊόντος φυτοπροστασίας με προσμίξεις τις "διοξίνες". Αρχικά προσδιοριζόταν μόνο η 2,3,7,8-тетраχλωρο-διβενζο-παρα-διοξίνη αλλά καθώς οι αναλύσεις επεκτείνονταν και σε άλλες διοξίνες, φουράνια και πολυχλωριωμένα διφαινόλια, οι τεχνικές κατέληξαν στην εφαρμογή της τριχαιδούς αερίου χρωματογραφίας/φασματογραφίας μάζης με διπλής εστίασης ηλεκτροστατικό και μαγνητικό πεδίο και με δυνατότητες προσδιορισμού μικροποσοτήτων έως και της τάξης του femtogram [10⁻¹⁵g]. Με τη διαπίστωση ότι οι διοξίνες και τα φουράνια προέρχονταν και από πολλές άλλες πηγές, το πρόβλημα έγινε εντονότερο και τα εργαστήρια της EPA ενεπλάκησαν στους εντατικούς ελέγχους για την ανίχνευση των διοξινών, φουρανίων και πολυχλωριωμένων διφαινολίων.⁴³

Στον προσδιορισμό των "διοξινών", όπως και σε κάθε ανάλυση για προσδιορισμό μικροποσοτήτων χημικών ουσιών, πρέπει πρώτα να διερευνηθεί και να καθορισθεί επακριβώς το πρόβλημα και στη συνέχεια να ορισθεί το είδος δείγματος που θα πρέπει να ληφθεί. Σήμερα, σχεδόν σε όλες τις περιπτώσεις, το πρόβλημα εστιάζεται στον προσδιορισμό των 17 συγγενών ενώσεων της ομάδας "2,3,7,8" τα οποία εκφράζονται ως το άθροισμα των ισοδύναμων της 2,3,7,8-тетраχλωρο-διβενζο-παρα-διοξίνης. Η προσέγγιση αυτή, αν και είναι η πραγματική, δεν αποδίδει και το τοξικολογικό αποτέλεσμα μιας δεδομένης ρύ-



Εικόνα 6. Χρονολογική εξέλιξη των ανιχνευτών .
Figure 6. Detector development through the years.

πανσης από διοξίνες αλλά εκφράζει κατά προσέγγιση το αποτέλεσμα της δράσης ενός μίγματος διοξινών και φουρανίων. Στις περισσότερες των περιπτώσεων οι αναλυτικοί χειρισμοί των δειγμάτων απαιτούν χρόνο, προσωπικό, επιστημονική γνώση, εμπειρία, ιδιαίτερη προσοχή και, τέλος, κατάλληλα αναλυτικά μηχανήματα. Ο καθαρισμός του δείγματος εκτός από τα διάφορα στάδια με διάφορα υλικά που απαιτεί, χρειάζεται οπωσδήποτε και τη χρησιμοποίηση κάποιου εσωτερικού προτύπου.⁴⁴ Συνήθως η ανάλυση των διοξινών πραγματοποιείται με την εφαρμογή της αεριοχρωματογραφίας/φασματογραφίας μάζας υψηλής διαχωριστικότητας [HRMS]. Η διαχωριστικότητα αυτής της μεθόδου είναι σημαντικά μεγαλύτερη [≥ 10.000] από εκείνη των επιτραπέζιων συστημάτων MS, ενώ παράλληλα, ανάλογα με το υπόστρωμα, μας επιτρέπει και τη μείωση του αριθμού των απαιτούμενων για την ταυτοποίηση της 2,3,7,8-TCDD ιόντων από 10 σε 5 [257, 259, 320, 322, 324]. Χαρακτηρίζοντας επακριβώς τη μάζα των πολυχλωριωμένων ενώσεων η τεχνική αυτή μας βοηθά στην ανίχνευση και ταυτοποίησή τους καθ' όσον η πιθανότητα της ταυτόχρονης έκλυσης άλλων ουσιών και η παρεμπόδιση της αδυναμίας ταυτοποίησής τους είναι ελάχιστη. Επειδή όμως τα μηχανήματα αυτά είναι πολύ ακριβά [250.000-500.000 δολάρια], πολύπλοκα και απαιτούν χειριστές υψηλής εξειδίκευσης και ικανότητας, αλλά και συχνή τεχνική υποστήριξη, ο επιτραπέζιος τύπος MS χαμηλής διαχωριστικότητας [LRMS] που είναι πολύ μικρότερης τιμής [50.000-70.000 δολάρια] και λιγότερο πολύπλοκος θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί εφ' όσον η επιθυμητή μέτρηση μπορεί να επιτευχθεί.⁴⁵

Ο διαχωρισμός των παραγώγων μορφών συγγενούς δομής άρχισε από τους πρωτοπόρους του είδους Buser και

Rappe με κύριο προς επίλυση πρόβλημα τις απώλειες των 2,3,7,8 μορφών που οφείλονταν σε φαινόμενα απορρόφησης τους στο χρωματογραφικό σύστημα και/ή στις τριχοειδείς στήλες. Αν και ο προσδιορισμός των 17 μορφών "2,3,7,8" με MS βελτιώνει την εκλεκτικότητα και την ευαισθησία, στην πραγματικότητα θεωρείται, ότι η HRMS δεν αποδίδει πολλά κατά την ανάλυση καθ' όσον το πλεονέκτημα της υψηλής ευαισθησίας από τη βελτίωση του λόγου σήμα/θόρυβο [S/N] άρχισε να χάνει έδαφος με την εμφάνιση της τεχνολογίας του τετραπόλου και της παγίδας ιόντων. Τα περισσότερα εργαστήρια ανά τον κόσμο βασίζονται στην τριχοειδή αέρια χρωματογραφία/φασματογραφία μάζας επιτραπέζιου τύπου [CGC/MSD] για τον προσδιορισμό των 17 "2,3,7,8" μορφών. Όμως, παρά τα πολλά προβλήματα, πολιτικά και οικονομικά, που προέκυψαν από την ανάλυση των διοξινών, τα μέτρα των αρμόδιων αρχών στον έλεγχο του ποιοτικού επιπέδου της ανάλυσης αυτής και στο εκδιδόμενο αποτέλεσμα ήταν ελάχιστα, αρκεί να αναφέρουμε ότι μόλις το 1993 το Κοινοτικό Γραφείο Αναφοράς [BCR] παρήγαγε το πρώτο υλικό αναφοράς για τον έλεγχο της ποιότητας των μεθόδων ανάλυσης για "διοξίνες".⁴⁵

Πρόσφατα το Κέντρο Περιβάλλοντος και Υγείας του Παγκόσμιου Οργανισμού Υγείας [WHO-ECEH] διευθύνει ένα πρόγραμμα σε συνεργασία με το Διεθνές Πρόγραμμα Χημικής Ασφάλειας [IPCS] για τα PCDDs, PCDFs και PCBs για την εκτίμηση των πιθανών κινδύνων και των μεθόδων παρεμπόδισης και ελέγχου της περιβαλλοντικής έκθεσης των ανθρώπων σε αυτές τις χημικές ενώσεις. Όσον αφορά στον προσδιορισμό τους, η ολοκληρωμένη ανάλυση πραγματοποιείται με τη χρησιμοποίηση της τεχνικής υψηλής ακρίβειας και ευκρίνειας, την ID HRGC-HRMS.⁴⁶

Για να καταλήξουμε τώρα σε μια περισσότερο προσιτή οικονομικά προσέγγιση του προβλήματος, έχουν πραγματοποιηθεί σημαντικές βελτιώσεις τόσο στην αναλυτική μεθοδολογία [π.χ. καθαρισμός του δείγματος, χρωματογραφικός διαχωρισμός] όσο και στην ευαισθησία των αναλυτικών οργάνων, ώστε να είναι δυνατός ένας ασφαλής προσδιορισμός μέρους των "διοξινών" και με οικονομικότερο εξοπλισμό, όπως είναι ο Αέριος Χρωματογράφος/Φασματογράφος Μάζας επιτραπέζιου τύπου [GC/MSD] με τις τεχνικές ιονισμού EI & NCI και όρια ανίχνευσης 0,2 pg και 0,05 pg αντίστοιχα. Πολύ συχνά όμως η τεχνική της υψηλής ακρίβειας και ευκρίνειας και με τον πανάκριβο εξοπλισμό που απαιτείται, αποτελεί σημαντικό εμπόδιο κατά την εφαρμογή.⁴⁷ Σήμερα υπάρχουν τεκμηριωμένες αναλυτικές μέθοδοι της U.S. EPA, οι οποίες μπορούν να ανιχνεύσουν, να ταυτοποιήσουν και να υπολογίσουν ποσοτικά και με ακρίβεια τόσο την 2,3,7,8-TCDD όσο και τις διοξίνες και τα φουράνια στο νερό, το έδαφος, στους ιστούς, σε χημικά απόβλητα, καύσιμα και άλλα είδη δειγμάτων, με την προϋπόθεση της ανάλογης

εργαστηριακής υποδομής και της πολύ εξειδικευμένης γνώσης του προσωπικού που θα ασχοληθεί σε βάθος με το θέμα αυτό στον πολύ λεπτό και εξειδικευμένο τομέα του ελέγχου των καταλοίπων χημικών ρύπων με τελικό στόχο, την προστασία της δημόσιας υγείας.^{48,49,50}

Πολλές εκατοντάδες είναι τα δείγματα που αναλύονται για τον έλεγχο της ποιότητας του περιβάλλοντος [NOAA-NSTP] με σκοπό τον έλεγχο ειδικά της θαλάσσιας παραγωγής από την παρουσία επιβλαβών ρύπων αντιδρώντας με τον τρόπο αυτό στη διασπορά των επικινδύνων υλικών και με στόχο τον καθορισμό των διαδικασιών που απαιτούνται για τον καθαρισμό των αποβλήτων. Όμως, αν και το πολύ υψηλό κόστος των αναλύσεων αυτών δρα αρνητικά, αυτό μπορεί να ελαττωθεί σημαντικά αν προηγηθούν οι διερευνητικές δοκιμές ελέγχου-screening και στη συνέχεια τα ύποπτα δείγματα εξετασθούν με τις πιο εξειδικευμένες, επίπονες και χρονοβόρες μεθόδους.⁵¹

ΕΠΙΛΟΓΟΣ

Τα πλέον πρόσφατα δεδομένα δείχνουν, ότι τα μέτρα που έχουν ληφθεί για τον περιορισμό της εκπομπής των "διοξινών" έχουν επιφέρει σημαντική μείωση των επιπέδων που προσλαμβάνονται από τον άνθρωπο, γεγονός που αποδείχθηκε από τη σημαντική μείωσή τους στο ανθρώπινο γάλα και μάλιστα σε ανθρώπους που προέρχονταν από περιοχές οι οποίες αρχικά είχαν τη μεγαλύτερη επιβάρυνση.⁴⁶ Ειδικοί επιστήμονες όμως παραδέχθηκαν ότι κάποιες διαταραχές ενδέχεται να επέλθουν στους ανθρώπους των αναπτυσσόμενων κρατών που ήδη έχουν επίπεδα 2-6 pg/kg σ.β. Γι' αυτό οι Διεθνείς Οργανισμοί κατέληξαν στο συμπέρασμα, ότι θα πρέπει να καταβληθεί κάθε δυνατή προσπάθεια για να μειωθεί το επίπεδο των "διοξινών" στο χαμηλότερο δυνατό σημείο.

Είναι λοιπόν ευθύνη και υποχρέωση όλων μας, ιδιαίτερα της επιστημονικής κοινότητας, να δημιουργήσουμε μια ουσιαστική επιστημονική υποδομή με σκοπό να βοηθήσουμε τόσο στην ενημέρωση του καταναλωτικού κοινού με ένα κατανοητό και αμερόληπτο τρόπο, όσο και τις αρμόδιες αρχές, ώστε να πάρουν τις σωστές αποφάσεις. Ταυτόχρονα η έρευνα με σταθερότητα θα συνεχίζει να προσφέρει τη νέα της γνώση, οι ερευνητές να επεκτείνουν τα σύνορά της και οι εμπειρογνώμονες να ανακαλύπτουν τις εφαρμογές της, πάντα με στόχο το κοινωνικό όφελος, διασφαλίζοντας με τον τρόπο αυτό την προστασία του Περιβάλλοντος και της Δημόσιας Υγείας.

ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ

Y2k	Y = Year; k = 1,000 [kilos]
PCDDs	Polychlorinated-dibenzo-p-dioxines
PCDFs	Polychlorinated-dibenzofuranes
PCBs	Polychlorinated biphenyls
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry

EPA	Environmental Protection Agency
MSW	Municipal Solid Waste
ICES	International Committee for the Exploitation of the Sea
TEF	Toxic Equivalency Factors
TEQs	Toxic Equivalents
I-TEQs	International -Toxicity Equivalents
CHCs	Chlorinated hydrocarbons
POPs	Persistent Organic Pollutants
EEA	European Environmental Association
PHAHs	Polyhalogenated Aromatic Hydrocarbons
NOAA	National Oceanic and Atmospheric Administration
NSTP	National Status & Trends Program
TDS	Total Diet Study
ECU	European Currency Unit
EE	European Union
TDI	Tolerable Daily Intake
CRSs	Certified Reference Standards
AFP	Alfa-Fetoprotein
2,4-D	2,4-dichloroacetophenol
2,4,5-T	2,4,5-trichloroacetophenol
AhR	Aryl hydrocarbon Receptor
ARNT	AhR Nuclear Transport
US NIEHS	United States National Institute of Environmental Health Sciences
WHO-ECEH	World Health Organization-European Centre for Environmental and Health
IPCS	International Programme on Chemical Safety
ID-HRGC-HRMS	Isotope-Dilution High Resolution Gas Chromatography-High Resolution Mass Spectrometry
GC-MSD	Gas Chromatography-Mass Selective Detector
EI	Electron Impact
NCI	Negative Chemical Ionization
CGC/MSD	Capillary Gas Chromatography-Mass Selective Detector
LRMS	Low Resolution Mass Spectrometry
BCR	Community Bureau of Reference

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Κιλικίδης Σ. Οικολογία. Δομή Λειτουργία και Ρύπανση των Οικοσυστημάτων. Θεσσαλονίκη, 1979
2. ΣΠΑ Αττικής. Αναλυτικό σχέδιο περιφερειακής ανάπτυξης Περιφέρειας Αττικής, προγραμματιστική περίοδος 2000-2006. Αττική, Μάρτιος 1999.
3. EEA. Environment in the European Union at the turn of the Century. European Environmental Organization, ISBN 92-828-6774-9, EEA Copenhagen, pp. 1-43, 1999
4. WHO. Updating and revision of the air quality guidelines for Europe. Report of a WHO Working Group on Volatile Organic Compounds. WHO Regional Office for Europe, Brussels, Belgium 2-6 October 1995.

5. European Union. The Commission acts to reduce Dioxin emissions from waste incineration plants. IP/98/867. Brussels, 7 October 1998.
6. Gribble GW. The Future of Chlorine. Earth Day '96. A guide to saving the planet. The Heartland Institute. 1998
7. Tate CM, Heiny JS. Organochlorine Compounds in Bed Sediment and Fish Tissue in the South Platte River Basin. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 1996, 30:62-78.
8. Ballschmiter K. Persistent, ecotoxic and bioaccumulative compounds and their possible environmental effects. In: IUPAC White Book on Chlorine. International Union of Pure and Applied Chemistry. Pure and Applied Chemistry, 1996, 68[9]:1771-1780
9. Salata GG, Wade TL, Sericano JL, Davis JW, Brooks JM. Analysis of gulf of Mexico bottlenose dolphins for organochlorine pesticides and PCBs. *Environmental Pollution*, 1995, 88:167-175
10. Hagenmaier H, Walczok M. Time Trends in Levels, Patterns and Profiles for PCDD/PCDF in Sediment Cores of Lake Constance. *Organohalogen Compounds*, 1996, 28:101-104
11. Hites R. Toxicology of environmentally persistent chlorinated organic compounds. *Pure and Applied Chemistry*, 1996, 68[9]: 1791-1799
12. Eduljee GH, Dyke P, Cains PW. PCDD/PCDF releases from various waste management strategies. *Warmer Bulletin*, No.46, 1995
13. CIL UK. The Catalogue of Cambridge Isotope Laboratories. Environmental Contaminant Standards. The British Greyhound Chromatography and Allied Chemicals, UK, 1992
14. CEPA. Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and Polychlorinated dibenzofurans. "Toxic" Status under CEPA. Canadian Environmental Protection Act. Ottawa. CANADA, 1990
15. 2,3,7,8-TCDD. 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin, Chem Finder. Com Database and Internet Searching, 1999
16. TCDD. 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin [TCDD]. In: The 8th Report on Carcinogens 1998 Summary. Eighth Edition. U.S. Department of Health and Human Services National Toxicology Program, pp.195, 1998
17. Sotnichenko AI, ET AL. Water-soluble 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin complex with human alpha-fetoprotein: properties, toxicity in vivo and antitumor activity in vitro. *FEBS Lett.*, 1999, 30:450[1-2]:49-51
18. Watanabe S, Kitamura K, Nagahashi M. Effects of dioxins on human health: a review. *Journal of Epidemiology*, 1999, 9[1]: 1-13
19. de Voogt P, Wells DE, Reutergardh L, Brinkman UATH. Biological activity, determination and occurrence of planar, mono- and di-ortho PCBs. *Inter. Journal of Environ. Chemistry*, 1990, 40:1-16
20. Safe S. Polychlorinated biphenyls (PCBs), dibenzo-p-dioxins (PCDDs), dibenzofurans (PCDFs), and related onsidera: environmental and mechanistic onsiderations, which support the development of toxic equivalency factors (TEFs). *Crit.Rev.Toxicology*, 1990, 21:51-88
21. Chrompack. High resolution PCB analysis. Chrompack International B.V., 1992
22. FSIS 89. Polychlorinated biphenyls in food-UK dietary intakes. Surveillance Information Sheet Number 89. Joint Food Safety and Standards Group. UK 1996
23. ΑΠΟΦΑΣΗ 1999/551/ΕΚ: Απόφαση της Επιτροπής της 6ης Αυγούστου 1999, περί τροποποίησης της απόφασης 1999/449/ΕΚ για μέτρα προστασίας όσον αφορά τη μόλυνση από διοξίνες ορισμένων προϊόντων ζωικής προέλευσης που προορίζονται για κατανάλωση από τον άνθρωπο ή τα ζώα. Επίσημη Εφημερίδα των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων, L 209/42
24. EUROPEAN COMMISSION. Opinion on dioxins in milk derived from cattle fed on contaminated feed in Belgium. Directorate-General XXIV, Consumer Policy and Consumer Health Protection. Directorate B - Scientific opinions on health matters. Unit B3-Management of scientific committees II. Scientific Committee on Food, SCF/CS/CNTM/PCB/4 final, Brussels, 16.6.99
25. van den Berg M, Birnbaum L, Bosveld ATC, Brunstrom B, Cook P, Feeley M, Giesy JP, Hanberg A, Hasegawa R, Kennedy SW, Kubiak T, Larsen JC, van Leeuwen FXR, Liem AKD, Nolt C, Petersen RE, Poellinger L, Safe S, Schrenk D, Tillitt D, Tysklind M, Younes M, Worn F, Zacharewski T. Toxic Equivalency Factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for Humans and Wildlife. *Environ. Health Perspect.*, 1998, 106:775-792
26. Wiesmuller T, Schlatterer B, Wuntke B, Schneider R. PCDDs/PCDFs, Copanar PCBs and PCBs in Barn Owl Eggs from Different Areas in the State of Brandenburg, Germany. *Bulletin of the Environmental Contamination and Toxicology*, 1999, 63:15-24
27. IARC. Polychlorinated Dibenzo-para-dioxins and Polychlorinated Dibenzofurans. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. ISBN 92 832 1269 X, 1997
28. Almasi E, Brittain R, Sheehan T, Xila L. Determination of Polychlorinated dibenzo-p-dioxins [PCDDs] and dibenzofurans [PCDFs]: GC/MS/MS analysis with VARIAN Ion Trap GC/MS. VARIAN Chromatography Systems R&D Laboratory, USA, 1999
29. WHO. WHO toxic equivalency factors (TEFs) for dioxin-like compounds for humans and wildlife, 15-18 June 1999, Stockholm, Sweden, 1999
30. US EPA. Interim procedures for estimating risks associated with exposures to mixtures of chlorinated dibenzo-p-dioxines and -dibenzofurans (CDDs and CDFs) and 1989 update. U.S.Environmental Protection Agency, Risk Assessment Forum, Washington, DC: EPA/625/3-89/016, 1998
31. Ahlborg VG, Becking GC, Birnbaum LS, Brower A, Derks HJGM, Freeley M, Golor C, Hanberg A, Larsen JC, Liem AKD, Safe SH, Schallter C, Waern F, Younes M, Yrankeikki E.. Toxic equivalency factors for dioxin-like PCBs. *Chemosphere*, 1994, 28[6]: 1049-1067
32. US EPA. Dose-Response Modeling for 2,3,7,8-TCDD. EPA/600/P-92/001C8, Workshop Review Draft-Chapter 8. Environmental Protection Agency, 1997
33. Ramos L, Eljarrat E, Hernandez LM, Rivera J, Gonzalez MJ. Levels of PCBs, PCDDs and PCDFs in commercial butter samples in Spain. *Chemosphere*, 1999, 38[13]: 3141-3153
34. Domingo JL, Schuhmacher M, Granero S, Llobet JM. PCDDs and PCDFs in food samples from Catalonia, Spain. *An assessment of dietary intake. Chemosphere*, 1999, 38[15]: 3517-3528

35. Schecter A, Cramer P, Boggess K, Stanley J, Olson JR. Levels of dioxins, dibenzofurans, PCB and DDE congeners in pooled food samples collected in 1995 at supermarkets across the United States. *Chemosphere*. 1997, 34:1437-1447
36. Jimenez B, Wright C, Kelly M, Startin JR. Levels of PCDDs, PCDFs and non-ortho PCBs in dietary supplement fish oil obtained in Spain. *Chemosphere*. 1996, 32(3):461-467
37. ΕΦΗΜΕΡΙΔΑ ΤΟ ΒΗΜΑ. Καθαρά από διοξίνες τα πρώτα δείγματα. *Εφημερίδα το ΒΗΜΑ*. 28.7.99
38. ΕΦΗΜΕΡΙΔΑ ΕΞΠΡΕΣ. Πρώτης ποιότητας τα ελληνικά προϊόντα. *Εφημερίδα ΕΞΠΡΕΣ*. 30.7.99
39. Mukerjee D. Health impact of polychlorinated dibenzo-p-dioxins: a critical review. *J. Air Waste Management Association*, 1998, 48[2]: 157-165
40. Pollack M. PRO/AH>Dioxin health assessment (03). News media & Dawn Newspapers, pp.1-3, Belgium, 1999
41. Gribble GW. Earth Day '96. A guide to saving the Planet. The Future of Chlorine. American Council on Science and Health [ACSH], 1998
42. Constans DL. Dioxins-Primer and Commentary. Gossman Consulting Inc. Publication. 1996, 2[05]: 1-3.
43. Erickson B. Environmental Protection Agency. Today's Chemist at Work, 1999, 8[3]: 101-124
44. Hayward DG. Quatropole Ion Storage Mass Spectrometry/Mass Spectrometry Application to the Analysis of all 17 2,3,7,8 substituted Chlorodibenzo-p-dioxins (dioxins) and Chlorodibenzofurans (furans) in Dairy Products and High Fat Foods. Laboratory Information Bulletin No.4084 Dioxins, Division for Field Science, ORA - Center for Food Safety and Applied Nutrition, U.S.FDA, 1997
45. Ballschmiter K. Analysis of Polyhalogenated Dioxins and Furans (HalxDD/HalxDF; Hal = Br, Cl:) Routine and Unsolved Problems. In: Heidelore F., Hartmut F., Otto H., Wolfram P., Alarich R., Stephen S. (eds) DIOXIN '93, 13th International Symposium on Chlorinated Dioxins and Related Compounds-Organohalogen Compounds, Volume 11, Vienna, September 1993
46. WHO. WHO experts re-evaluate health risks from dioxins. Press Release WHO/45, 3 June 1998
47. Perkins PD. 1998. The Analysis of Dioxin Using a Benchtop Mass Spectrometer. Application Brief. Hewlett Packard Company USA, 1998
48. EPA Method 1613. Tetra- through Octa-Chlorinated Dioxins and Furans by Isotope Dilution HRGC/HRMS. U.S.Environmental Protection Agency. Office of Water, Engineering and Analysis Division (4303) 401 M. Street S.W., Washington, D.C. 20460, 1994
49. EPA Method 613. Methods for organic chemical analysis of municipal and industrial wastewater. Appendix to Part 136. 2,3,7,8 - Tetrachlorodibenzo-p-dioxin, 1994
50. EPA Method 8280A. The analysis of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans by High Resolution Gas Chromatography/ Low Resolution Mass Spectrometry (HRGC/LRMS). Revision 1, 1996
51. Krahn MM, Ylitaio GM, Buzitis J, Sloan CA, Boyd DT, Lam Chan S, Varanasi U. Screening for planar chlorobiphenyl congeners in tissues of marine biota by high-performance liquid chromatography with photodiode array detection. *Chemosphere*, 1994, 29:117-139.

