



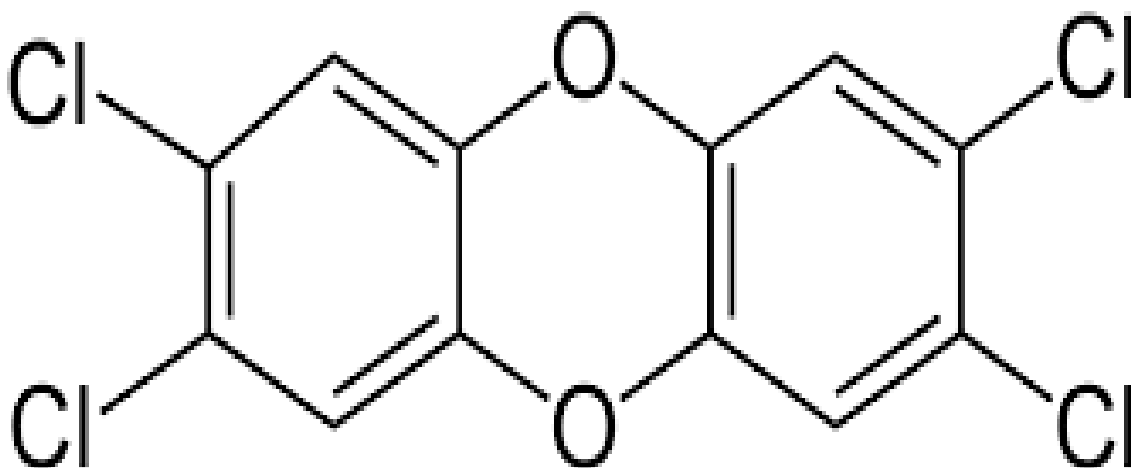
Σχολή Επιστημών Τροφίμων  
Τμήμα Επιστήμης και Τεχνολογίας Τροφίμων

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Διοξίνες στα τρόφιμα. Παρουσία και διατροφική έκθεση

English Title

Dioxins in food. Occurrence and dietary exposure



ΟΝΟΜΑ ΦΟΙΤΗΤΗ/NAME OF STUDENT

ΚΑΤΣΟΥΛΗ ΜΑΡΙΑ

KATSOULI MARIA

ΟΝΟΜΑ ΕΙΣΗΓΗΤΗ/NAME OF THE SUPERVISOR

ΜΑΡΑΓΚΟΥ ΝΙΚΗ

MARAGOU NIKI

ΑΙΓΑΛΕΩ/ΑΙΓΑΛΕΟ 2023

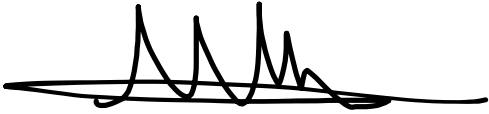
Έγινε δεκτή

Οι υπογράφοντες δηλώνουμε ότι έχουμε εξετάσει τη πτυχιακή εργασία με τίτλο **‘Διοξίνες στα τρόφιμα. Παρουσία και διατροφική έκθεση’** που παρουσιάστηκε από την **ΚΑΤΣΟΥΛΗ ΜΑΡΙΑ** και βεβαιώνουμε ότι γίνεται δεκτή.

A/α	ΟΝΟΜΑ ΕΠΩΝΥΜΟ	ΒΑΘΜΙΔΑ/ ΙΔΙΟΤΗΤΑ	ΨΗΦΙΑΚΗ ΥΠΟΓΡΑΦΗ
1	ΜΑΡΑΓΚΟΥ ΝΙΚΗ	Ακαδημαϊκή Υπότροφος	
2	ΣΙΝΑΝΟΓΛΟΥ ΒΑΣΙΛΕΙΑ	Καθηγήτρια	
3	ΣΤΡΑΤΗ ΕΙΡΗΝΗ	Επίκουρη Καθηγήτρια	

## Δήλωση περί λογοκλοπής/Copyright

Έχοντας πλήρη επίγνωση των συνεπειών του νόμου περί πνευματικής ιδιοκτησίας, δηλώνω ότι είμαι αποκλειστική συγγραφέας της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Δηλώνω, επίσης, ότι αναλαμβάνω όλες τις συνέπειες, όπως αυτές νομίμως ορίζονται, στην περίπτωση που διαπιστωθεί διαχρονικά ότι η εργασία μου αυτή ή τμήμα αυτής αποτελεί προϊόν λογοκλοπής.



ΚΑΤΣΟΥΛΗ ΜΑΡΙΑ

## **Ευχαριστίες**

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την ακαδημαϊκή υπότροφο Δρ. Νίκη Μαραγκού, η οποία είναι η επιβλέπουσα καθηγήτρια της παρούσης πτυχιακής εργασίας για την συνεχή καθοδήγησή της, την υποστήριξή της και τον χρόνο που διέθεσε για την ολοκλήρωση της εργασίας.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα υπόλοιπα μέλη της εξεταστικής επιτροπής τη Καθηγήτρια Δρ. Βασιλεία Σινάνογλου και την Επίκουρη Καθηγήτρια Δρ. Ειρήνη Στρατή.

## Περίληψη

Το θέμα της παρούσης εργασίας πραγματεύεται τις διοξίνες στα τρόφιμα. Οι διοξίνες είναι έμμονοι οργανικοί ρύποι που αποτελούν προϊόντα καύσης και έχουν την ιδιότητα να μεταφέρονται σε μακρινές αποστάσεις με αποτέλεσμα να βιοσυσσωρεύονται στα τρόφιμα. Η κατανάλωση τροφίμων με μεγάλο ποσοστό διοξινών εμφανίζει τοξική επίδραση στον ανθρώπινο οργανισμό. Οι ενώσεις αυτές, σε υψηλές συγκεντρώσεις μπορούν να προκαλέσουν δυσμενείς επιπτώσεις στην υγεία των καταναλωτών και γι' αυτό τον λόγο κρίνεται σημαντική η πραγματοποίηση μελετών για την διερεύνηση της παρουσίας τους στα τρόφιμα και της διατροφικής έκθεσης σε αυτές. Με βάση κάποιες πρόσφατες έρευνες, τα αποτελέσματα όσον αφορά την παρουσία των διοξινών στα τρόφιμα δείχνουν διάφορες τιμές ανάλογα με το είδος των εξεταζόμενων τροφίμων καθώς και τις συνθήκες στις οποίες πραγματοποιήθηκαν οι μελέτες. Συνολικά τα επίπεδα των διοξινών, φουρανίων και των παρόμοιων πολυχλωριωμένων διφαινυλίων που ποσοτικοποιήθηκαν, κυμαίνονταν μεταξύ 0,013-92,35 pg WHO TEQ/g λίπους για όλα τα είδη τροφίμων. Τα ψάρια είχαν τιμές 0,013-13,7 pg WHO TEQ/g νωπού βάρους, το κρέας 0,064-92,35 pg WHO TEQ/g λίπους και τα αυγά 0,182-43,01 pg WHO TEQ/g λίπους. Μερικά τρόφιμα δεν ξεπέρασαν τους νομοθετικούς περιορισμούς, ενώ άλλα τους παραβίασαν είτε κατά πολύ είτε κατά λίγο. Επιβεβαιώθηκε επίσης, πως τα προϊόντα ζωικής προελεύσεως ( ψάρια, κρέας και αυγά ), εμφανίζουν μεγαλύτερη επιβάρυνση σε σχέση με τις υπόλοιπες κατηγορίες τροφίμων. Όσον αφορά την διατροφική έκθεση, οι τιμές εκτιμώμενης εβδομαδιαίας πρόσληψης, κυμαίνονται από 2,13 έως 8,65 pg WHO-TEQ/kg σωματικού βάρους / εβδομάδα ενώ το όριο ανεκτής εβδομαδιαίας πρόσληψης, είναι ίσο με 2 pg WHO-TEQ/kg σωματικού βάρους / εβδομάδα. Τα παιδιά είναι η πιο ευάλωτη ομάδα του πληθυσμού στις τοξικές επιδράσεις των διοξινών. Συνεπώς, η πιθανότητα εμφάνισης καρκίνου είναι μεγαλύτερη για τα παιδιά, σε σχέση με τις υπόλοιπες ηλικιακές ομάδες.

**Λέξεις – Κλειδιά: Διοξίνες, Παρουσία, Διατροφική έκθεση, TEQ, EWI, Ψάρια, Κρέας, Αυγά**

## **Abstract**

The subject of this paper deals with dioxins in food. Dioxins are persistent organic pollutants that are products of combustion and have the ability to be transported over long distances and as a result they bioaccumulate in food. Eating foods with a high percentage of dioxins is toxic to the human body. These compounds, in high concentrations, can cause adverse effects on the health of consumers and for this reason it is considered important to carry out studies to investigate the occurrence in food and the extent of dietary exposure. Based on some recent research, the results regarding the presence of dioxins in food show different values depending on the type of food examined and the conditions under which the studies were carried out. Overall levels of dioxins, furans and similar polychlorinated biphenyls ranged between 0.013-92.35 pg WHO TEQ/g fat for all food types. Fish had values of 0.013-13.7 pg WHO TEQ/g wet weight, meat 0.064-92.35 pg WHO TEQ/g fat and eggs 0.182-43.01 pg WHO TEQ/g fat. Some foods did not exceed the legal limits, while others exceeded them either by a lot or by a little. It was also verified, that products of animal origin (fish, meat and eggs) show a greater burden of dioxins compared to the rest of the food categories. In terms of dietary exposure, the values of estimated weekly intake range from 2.13 to 8.65 pg WHO-TEQ/kg body weight/week with a tolerable weekly intake limit equal to 2 pg WHO-TEQ/kg body weight/week. Children are the most vulnerable population group to the toxic effects of dioxins. Therefore, the possibility of cancer occurrence is greater for children, compared to the rest of the population groups.

**Keywords:** Dioxins, Presence, Dietary exposure, TEQ, Fish, Meat, Eggs

## Περιεχόμενα

<b>Δήλωση περί λογοκλοπής.....</b>	<b>3</b>
<b>Ευχαριστίες.....</b>	<b>4</b>
<b>Περίληψη .....</b>	<b>5</b>
<b>Abstract.....</b>	<b>6</b>
<b>Κατάλογος Πινάκων.....</b>	<b>9</b>
<b>Κατάλογος Εικονών.....</b>	<b>10</b>
Κεφάλαιο 1 ΔΙΟΞΙΝΕΣ.....	12
1.1. Εισαγωγή.....	14
1.2. Ιστορική αναδρομή.....	14
1.2.1 Παραγωγή διοξινών και ανθρώπινη έκθεση.....	15
1.2.2 Σημαντικά ιστορικά γεγονότα.....	15
1.3. Σύνθεση διοξινών.....	18
1.4 Πηγές προέλευσης διοξινών.....	20
1.5. Φυσικοχημικές ιδιότητες.....	21
1.6. Τύχη και συμπεριφορά στο περιβάλλον.....	22
1.6.1 Μεταφορά στον αέρα. ....	22
1.6.2 Μεταφορά στο έδαφος, ....	22
1.6.3 Μεταφορά στο νερό. ....	23
1.7. Ανθρώπινη έκθεση.....	24
1.8. Τοξικότητα.....	25
1.8.1 Μηχανισμός δράσης.....	25
1.8.2.Επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία.....	26

1.8.3 Έκφραση τοξικότητας.....	39
1.9. Εκτίμηση της διατροφικής πρόσληψης. ....	34
1.10. Ανεκτή ημερήσια πρόσληψη.....	35
1.11 Νομοθεσία.....	36
Κεφάλαιο 2 ΣΚΟΠΟΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ.....	42
Κεφάλαιο 3 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ.....	43
Κεφάλαιο 4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	44
4.1. Παρουσία διοξινών στα τρόφιμα.....	44
4.1.1. Ψάρια, θαλασσινά και ασπόνδυλα.....	46
4.1.2. Κρέας και προϊόντα με βάση το κρέας.....	52
4.1.3. Υπόλοιπες κατηγορίες τροφίμων.....	54
4.2. ΔΙΑΤΡΟΦΙΚΗ ΕΚΘΕΣΗ ΠΛΗΘΥΣΜΟΥ ΣΕ ΔΙΟΞΙΝΕΣ.....	60
4.2.1. Έκθεση του πληθυσμού σε διοξίνες μέσω της συνολικής διατροφής. .....	60
4.2.2 Ποσοστό συνεισφοράς της κάθε ομάδας τροφίμων στο εκτιμώμενο προσλαμβανόμενο ΤΕQ.....	63
4.2.3. Έκθεση του πληθυσμού σε διοξίνες μέσω της κατανάλωσης κρέατος και προϊόντων κρέατος.....	65
4.2.4. Έκθεση από την κατανάλωση αυγών.....	66
4.3. Εκτίμηση κινδύνου για την ανθρώπινη υγεία.....	68
4.4. Αξιολόγηση οφέλους-κινδύνου από την κατανάλωση ψαριών.....	70
Κεφάλαιο 5 ΣΥΖΗΤΗΣΗ .....	74
Κεφάλαιο 6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	76
Βιβλιογραφία.....	77



## Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1 Τιμές TEF για διάφορες ομοειδής ουσίες. Πηγή : (EUROPEAN COMMISSION, 2011).

Πίνακας 2 Μέγιστα επιτρεπτά όρια για διάφορες κατηγορίες τροφίμων. Πηγή : (EUROPEAN COMMISSION, 2011).

Πίνακας 3 επίπεδα δράσης για διάφορες κατηγορίες τροφίμων. Πηγή (EUROPEAN COMMISSION, 2013)

Πίνακας 4 Τα μέσα επίπεδα του αθροίσματος των PCDD/Fs και των DL-PCBs στις κύριες ομάδες τροφίμων σε pg WHO-TEQ/g υγρού βάρους.

Πίνακας 5 Μέσα επίπεδα του αθροίσματος των PCDD/Fs και DL-PCB, PCDD/Fs, DL-PCB (pg WHO-TEQ/g υγρού βάρους) και η αναλογία των DL-PCB προς το συνολικό WHO-TEQ καθώς και η περιεκτικότητα σε λιπαρά των τροφίμων της ομάδας τροφίμων «ψάρια, θαλασσινά και ασπόνδυλα».

Πίνακας 6 Οι συγκεντρώσεις PCDD/Fs, dl-PCB, and PCDD/Fs + sdl-PCB εκφρασμένα ως pg WHO-TEQ/g υγρού βάρους για τα ψάρια και τα θαλασσινά.

Πίνακας 7 Τα TEQ για τα PCDD/Fs,, τα dl-PCBs και τα PCDD/Fs + dl-PCBs (pg WHO-/g υγρού βάρους) σε θαλάσσια ψάρια από την ακτή Βοηάι, Κίνα.

Πίνακας 8 Συγκέντρωση dl-PCB, PCDD/Fs εκφρασμένα ως (pg WHO-TEQ / g λίπους)).

Πίνακας 9 Οι συγκεντρώσεις PCDD/Fs, dl-PCB και PCDD/F + dl-PCB εκφρασμένα ως pg WHO-TEQ/g λίπους.

Πίνακας 10 Οι συγκεντρώσεις των PCDD/Fs, dl-PCB και PCDD/Fs + dl-PCB εκφρασμένα σε pg WHO-TEQ /g λίπους.

Πίνακας 11 Συγκέντρωση των PCDD/Fs + dl-PCB και ndl-PCBs στα φρέσκα τρόφιμα της φάρμας από την περιοχή μελέτης και από καταστήματα εκφρασμένα σε pg WHO-TEQ / g λίπους και ng / g λίπους αντίστοιχα.

Πίνακας 12 PCDD/F και DL-PCB σε αυγά και μύες κοτόπουλων εκφρασμένα σε λίπος, ζωοτροφή με 12% περιεκτικότητα σε υγρασία, και το, χρώμα και η τέφρα εκφρασμένα σε ξηρή βάση.

Πίνακας 13 PCDD/Fs, dl-PCB και PCDD/Fs +dl-PCBs που προσδιορίζεται στα 17 δείγματα αυγών ελευθέρως βοσκής εκφρασμένα σε pg TEQ / g λίπους.

Πίνακας 14 EWI για τον συνολικό πληθυσμό (pg WHO-TEQ/kg σωματικού βάρους/εβδομάδα).

Πίνακας 15 EWI για τα παιδιά και τους εφήβους (pg WHO-TEQ/kg σωματικού βάρους/εβδομάδα).

Πίνακας 16 EWI για τους ενήλικες και τους ηλικιωμένους (pg WHO-TEQ/kg σωματικού βάρους/εβδομάδα).

Πίνακας 17 EWI για διάφορα είδη κρέατος ( pg WHO-TEQ / kg σωματικού βάρους / εβδομάδα ).

Πίνακας 18 Ελάχιστο, μέγιστο και μέσο EWI για ενήλικες, παιδιά και βρέφη (pg WHO-TEQ / kg σωματικού βάρους / εβδομάδα)

Πίνακας 19 Μη καρκινικός και καρκινικός κίνδυνος για διάφορες ηλικιακές και φυλετικές ομάδες.

Πίνακας 20 Τιμές BRQ, για τους μύες, το δέρμα καθώς και τον συνδυασμό τους για διάφορα είδη ψαριών της θάλασσας Μποχαι στη Κίνα.

## Κατάλογος Εικόνων

Εξώφυλλο : <https://flipper.diff.org/app/items/info/6202>

Εικόνα 1 Δομή των διοξινών ( PCDDs ) καθώς και των φουρανίων ( PCDFs ).  
<https://www.ifst.org/resources/information-statements/dioxins-and-dioxin-compounds-foods-and-feeds>

Εικόνα 2 Δομή των πολυχλωριωμένων διφαινυλίων ( PCBs ).  
[https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A0%CE%BF%CE%BB%CF%85%CF%87%CE%BB%CF%89%CF%81%CE%B9%CF%89%CE%BC%CE%AD%CE%BD%CE%B1\\_%CE%B4%CE%B9%CF%86%CE%B1%CE%B9%CE%BD%CF%8D%CE%BB%CE%B9%CE%B1](https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A0%CE%BF%CE%BB%CF%85%CF%87%CE%BB%CF%89%CF%81%CE%B9%CF%89%CE%BC%CE%AD%CE%BD%CE%B1_%CE%B4%CE%B9%CF%86%CE%B1%CE%B9%CE%BD%CF%8D%CE%BB%CE%B9%CE%B1)

Εικόνα 3 Δομή di-ortho, mono-ortho και non-ortho PCBs.  
[https://www.researchgate.net/figure/Chemical-structures-of-some-representative-PCBs-Modified-from-ref-13\\_fig1\\_11944178](https://www.researchgate.net/figure/Chemical-structures-of-some-representative-PCBs-Modified-from-ref-13_fig1_11944178)

Εικόνα 4 Χρήση αποφυλλωτικού στις ΗΠΑ εν καιρώ πολέμου στο Βιετνάμ.  
<https://www.britannica.com/science/Agent-Orange>

Εικόνα 6 Ένας Ιταλός αστυνομικός με στολή βιολογικού κινδύνου τοποθετεί πινακίδες που προειδοποιούν για την παρουσία τοξικών χημικών ουσιών.  
[https://en.wikipedia.org/wiki/Seveso\\_disaster](https://en.wikipedia.org/wiki/Seveso_disaster)

Εικόνα 7 Ο πρώην πρόεδρος της Ουκρανίας Βίκτορ Γιούσενκο πριν και μετά τη δηλητηρίαση με διοξίνες.  
<https://www.bbc.com/news/av/world-europe-43611547>

Εικόνα 8 εικόνα αποτεφρωτήρα απορριμμάτων που εκπέμπει μολυσμένο καπνό στο περιβάλλον.  
<https://www.environmentbuddy.com/recycling/pros-and-cons-of-waste-incineration/>

Εικόνα 9 Χλωράκη και υπερμελάγχρωση σε παιδί από το Seveso της Ιταλίας που εκτέθηκε σε 2,3,7,8-TCDD.  
[\(Schechter et al., 2006\)](#)

Εικόνα 10 Χλωρακμή στην πλάτη ενός ασθενούς Yusho.  
[\(Schechter et al., 2006\)](#)

Εικόνα 11 Χλωρακμή και υπερμελάγχρωση στο πρόσωπο ενός Ιάπωνα εργάτη αποτεφρωτή.  
[\(Schechter et al., 2006\)](#)

Εικόνα 12 Ένα μωρό Yusho «χρωματισμένο σε κόλα» με την υπερμελάγχρωση που φαίνεται χαρακτηριστικά.  
[\(Schechter et al., 2006\)](#)

Εικόνα 13 Δομή του TCDD.  
<https://www.chemistryworld.com/podcasts/tcdd-or-dioxin/2500246.article>

Εικόνα 14 Εικόνα που απεικονίζει την TCCD διοξίνη αναγράφει την λέξη “DIOXIN”

<https://www.thermofisher.com/blog/proteomics/dioxin-contamination-in-breast-milk-an-italian-case-study/>

## **ΟΡΟΛΟΓΙΑ\***

*Όριο ανίχνευσης / limit of detection (LOD) :*

Η χαμηλότερη συγκέντρωση μιας ουσίας που μπορεί να ανιχνευθεί με τη χρήση τυπικών δοκιμών, αλλά η οποία είναι πολύ μικρή για να μετρηθεί με βεβαιότητα.  
<https://www.efsa.europa.eu/en/glossary/lod>

*Μέση θανατηφόρα δόση / Lethal dose (LD50) :*

Αναφέρεται σε μια εκτίμηση της ποσότητας του δηλητηρίου που, υπό συνθήκες ελέγχου, θα είναι μια θανατηφόρα δόση στο 50% ενός μεγάλου αριθμού πειραματόζωων ενός συγκεκριμένου είδους

<https://www.ccohs.ca/oshanswers/chemicals/ld50.html>

*Άνω όριο / Upper bound (UB)*

Η υψηλότερη εκτιμώμενη τιμή η οποία ενδεχομένως οδηγεί σε υπερεκτίμηση των αποτελεσμάτων (Albert et al., 2013).

*Χαμηλότερο όριο / Lower bound (LB)*

Η μικρότερη εκτιμώμενη τιμή, που ενδεχομένως οδηγεί σε υποεκτίμηση των αποτελεσμάτων (Albert et al., 2013).

*TEF (Toxic Equivalency Factor):*

Συντελεστής ισοδυναμίου τοξικότητας

*TEQ (Toxic Equivalents):*

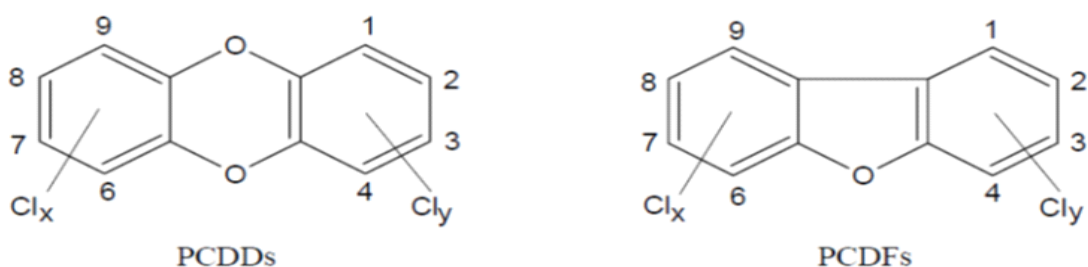
Ισοδύναμο τοξικότητας

## Κεφάλαιο 1. ΔΙΟΞΙΝΕΣ

### 1.1. Εισαγωγή

Οι διοξίνες καλύπτουν και αντιπροσωπεύουν μία ομάδα περιβαλλοντικών ρύπων. Συγκεκριμένα, ανήκουν στους ανθεκτικούς οργανικούς ρύπους [ Persistent Organic Pollutants ( POPs ) ], οι οποίοι είναι μόρια με μεγάλη ανθεκτικότητα στην περιβαλλοντική και βιολογική διάσπαση και έχουν την ικανότητα μεταφοράς σε μεγάλες αποστάσεις στο περιβάλλον με αποτέλεσμα να παραμένουν σε αυτό για μεγάλο χρονικό διάστημα και να συσσωρεύονται στην τροφική αλυσίδα των ανθρώπων και των ζώων (Castellani et al., 2021, ).

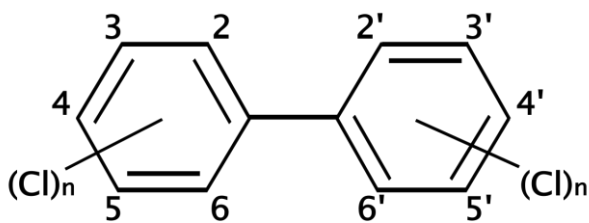
Οι διοξίνες χωρίζονται σε 2 κατηγορίες. Η πρώτη κατηγορία είναι οι πολυχλωριωμένες διβενζο-πάρα-διοξίνες [ polychlorinated dibenzo-p-dioxins ( PCDDs ) ], ενώ η δεύτερη κατηγορία αποτελείται από τα πολυχλωριωμένα διβενζο-φουρανία [ polychlorinated dibenzo-furans ( PCDFs ) ] (βλέπε Εικόνα 1), (Hites, 2011). Οι διοξίνες αποτελούνται από 2 βενζολικούς δακτυλίους που ενώνονται με 2 μόρια οξυγόνου. Τα φουράνια εμφανίζουν παρόμοια δομή, με τη διαφορά, ότι ενώνονται με 1 μόριο οξυγόνου οι βενζολικοί δακτύλιοι, αντί για 2. Υποκατάσταση αλογόνου το οποίο για τις διοξίνες και τα φουράνια είναι το χλώριο, μπορεί να συμβεί σε οποιαδήποτε από τις 8 θέσεις από το 1-4 και το 6-9. Οπότε οι ενώσεις αυτές, διαφοροποιούνται με βάση το σε ποια σημεία του δακτυλίου δεσμεύονται τα μόρια χλωρίου. Είναι λογικό επακόλουθο συνεπώς, το να υπάρχουν ποικίλοι συνδυασμοί των ενώσεων αυτών που ονομάζονται «ομοειδή» (congeners). Συνολικά, αριθμούνται στις 210 (Hites, 2011). Οι 75 εκ των 210 διοξινών ανήκουν στη πρώτη κατηγορία, δηλαδή τα PCDDs, ενώ οι υπόλοιπες 135 διοξίνες, ανήκουν στην δεύτερη κατηγορία, δηλαδή τα PCDFs. Όπως είναι εμφανές τα PCDFs είναι περισσότερα σε σχέση με τα PCDDs. (European Food Safety Authority, 2010).



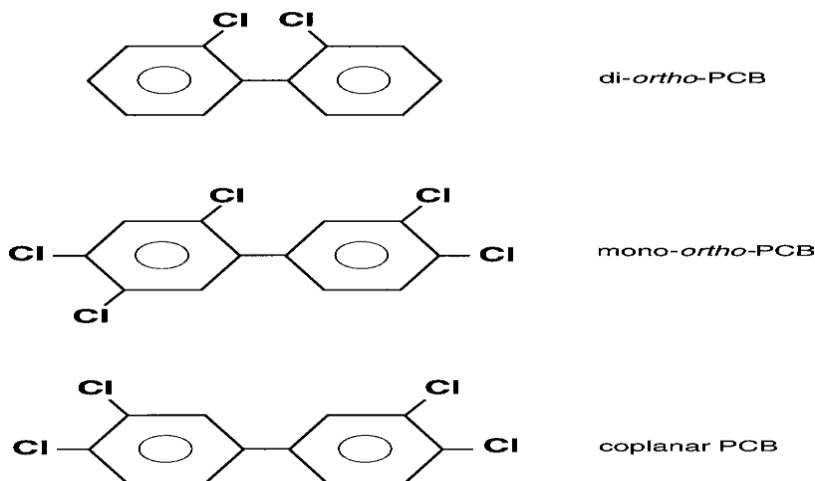
Εικόνα 1 Δομή των διοξινών ( PCDDs ) καθώς και των φουρανίων ( PCDFs ).

Παράλληλα με τις διοξίνες, συνήθως εξετάζεται και άλλη μία κατηγορία ενώσεων οι οποίες ονομάζονται πολυχλωριωμένα διφαινύλια [ polychlorinated biphenyls ( PCBs ) ] (βλ. Εικόνα 2). Τα PCBs, έχουν στην δομή τους 2 βενζολικούς δακτυλίους, όμως, σε αντίθεση με τις διοξίνες και τα φουράνια, μπορούν να φτάσουν μέχρι και τα 10 άτομα χλωρίου εντός του μορίου τους. Στη κατηγορία αυτή, υπάρχουν 209 μόρια, αλλά μόνο τα 12 από αυτά έχουν παρόμοια τοξικολογική

συμπεριφορά και δράση στον οργανισμό με τις διοξίνες και χαρακτηρίζονται ως παρόμοια με διοξίνες dioxin-like PCBs (dl-PCB ). Τα υπόλοιπα μόρια ( ndl-PCB ) διαφέρουν μεν, άλλα μπορούν επίσης να έχουν αντίκτυπο στην ανθρώπινη υγεία . Οι διοξίνες καθώς και τα παρόμοια PCBs ( dl-PCBs), ανήκουν σε μία κατηγορία διότι εξετάζονται μαζί και έχουν κοινή νομοθεσία. Τα 12 παρόμοια με τις διοξίνες PCBs ( dl-PCBs ) εμφανίζουν 2 αντίθετες διαμορφώσεις. Η πρώτη διαμόρφωση είναι η επίπεδη, όπου οι 2 βενζολικοί δακτύλιοι είναι ομοεπίεδοι ενώ στην μη επίπεδη διαμόρφωση, οι 2 βενζολικοί δακτύλιοι σχηματίζουν ορθή γωνία αναμεσά τους. Η διαμόρφωση καθορίζεται από την υποκατάσταση στις θέσεις ορθό δηλαδή στις θέσεις 2,2',6,6'. Επίπεδη σύνθεση ( non ortho PCBs ) έχουμε κατά την απουσία ατόμων χλωρίου στις θέσεις αυτές. Τα μόρια αυτά αναφέρονται ως επίπεδα ομοειδή. Στην περίπτωση που γίνει υποκατάσταση στις όρθο θέσεις με άτομα χλωρίου, τότε μεταβαίνουμε στην μη επίπεδη δομή ( mono-ortho ή di-ortho PCBs ) λόγω περιστροφής των δακτυλίων (IARC, 2016). Σχηματικά, διακρίνουμε τον συντακτικό τύπο των μορίων αυτών στην Εικόνα 3.



Εικόνα 2 Δομή των πολυχλωριωμένων διφαινυλίων ( PCBs ).



Εικόνα 3 Δομή di-ortho, mono-ortho και non-ortho PCBs.

## 1.2. Ιστορική αναδρομή

### 1.2.1. Παραγωγή διοξινών και ανθρώπινη έκθεση.

Η παραγωγή διοξίνης από τον άνθρωπο, ξεκίνησε τα τελευταία 200 έτη. Η πρώτη φορά που έγινε παραγωγή διοξίνης, πραγματοποιήθηκε από ένα γερμανικό εργοστάσιο που παρήγαγε χημικά στο Lampertheim, που βρίσκεται στην Νότια Hesse στη Γερμανία. Η εταιρεία κατασκεύαζε σόδα πλυσίματος (ανθρακικό νάτριο) με τη διαδικασία LeBlanc. Η παραγωγή με τη μέθοδο LeBlanc έγινε από το 1827 περίπου μέχρι γύρω στο 1890 οπότε στη συνέχεια αντικαταστάθηκε με ηλεκτρόλυση χλωριούχων αλκαλίων. Και οι δύο μέθοδοι παρήγαγαν διοξίνη.

Τη δεκαετία του 1980, σε χώρο ο οποίος προοριζόταν για τη δημιουργία χώρου αναψυχής παιδιών, παρατηρήθηκε μόλυνση του εδάφους εκείνου του χώρου από διοξίνες. Πέρασαν χρόνια και συγκεκριμένα δεκαετίες πριν να πρωτοεμφανιστεί η χλωρακμή που αναγνωρίστηκε ως ασθένεια το 1897. Αυτή η κυστική και υπερκερατωτική πάθηση του δέρματος, που εντοπίστηκε για πρώτη φορά σε Γερμανούς βιομηχανικούς εργάτες, παραμένει αποτέλεσμα που δηλώνει ένδειξη της έκθεσης σε διοξίνες.

Τα PCBs πρωτοεμφανίστηκαν στις αρχές του 20ου αιώνα, και ειδικότερα το 1929, όταν δηλαδή ξεκίνησε και η εμπορική παραγωγή μιγμάτων που περιείχαν PCBs παρόμοια με διοξίνες. Τα PCBs έβρισκαν τότε εφαρμογή ως ψυκτικά υγρά σε ηλεκτρικούς μετασχηματιστές καθώς και σε υδραυλικά υγρά, λιπαντικά και πλαστικοποιητές μέχρι το 1978. Στη πορεία η πώληση τους και η χρήση τους έγινε παράνομη στις Ηνωμένες Πολιτείες λόγω της εφαρμογής ενός νόμου για τον έλεγχο των τοξικών ουσιών του 1976 (White & Birnbaum, 2009).

### 1.2.2. Σημαντικά ιστορικά γεγονότα.

1. Το 1947, η νόσος Χ, μια υπερκερατωτική κατάσταση παρόμοια με τη χλωράκμη που θα μπορούσε να καταλήξει στο θάνατο, παρατηρήθηκε σε αμερικανικά βοοειδή και αργότερα βρέθηκε πως προήλθε από έκθεση σε ενώσεις που μοιάζουν με διοξίνες.
2. Το 1949, μια έκρηξη σε ένα χημικό εργοστάσιο της Monsanto στο Nitro της Δυτικής Βιρτζίνια οδήγησε στην έκθεση εργαζομένων σε ένα μολυσμένο με διοξίνες ζιζανιοκτόνο το 2,4,5-τριχλωροφαινοξυοξικό οξύ (2,4,5-T) (White & Birnbaum, 2009).
3. Το 1957 στις Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής, εκατομμύρια νεαρά κοτόπουλα πέθαναν από την δράση της TCDD η οποία ανιχνεύθηκε στη ζωοτροφή τους. Η διοξίνη αυτή προκάλεσε οίδημα στα πουλερικά.

4. Από το 1965 έως το 1971 στον πόλεμο μεταξύ των Ηνωμένων Πολιτειών και του Βιετνάμ, ο αμερικάνικος στρατός, για να καταστρέψει τις καλλιέργειες σε στοχευμένες περιοχές του Βιετνάμ, επιστράτευσε τον Πορτοκαλί Παράγοντα ο οποίος είναι ένα παρασιτοκτόνο και αποφυλλωτικό (βλ. Εικόνα 5). Μέσα στο μίγμα αυτό υπήρχαν και μικρά ποσοστά της 2,3,7,8-TCDD που προσεγγιστικά αντιστοιχούσαν σε 3ppm. Οι ποσότητες του πορτοκαλί παράγοντα που ψεκάστηκαν ήταν κολοσσιαίες, οπότε η έκθεση των ανθρώπων και του περιβάλλοντος στην διοξίνη ήταν ιδιαίτερα αυξημένη. Αυτό οδήγησε στην πρόκληση προβλημάτων υγείας στους βετεράνους του πολέμου καθώς και μόλυνση καλλιεργήσιμων εκτάσεων γης (Hites, 2011).



*Εικόνα 4 Χρήση αποφυλλωτικού στις ΗΠΑ εν καιρώ πολέμου στο Βιετνάμ.*

5. Το 1968 στο Kyushu της Ιαπωνίας, οι προμήθειες μιας εταιρείας ελαίων με πίτουρο ρυζιού μολύνθηκαν με PCBs και PCDF και το μολυσμένο λάδι πωλήθηκε και τροφοδοτήθηκε σε ζώα και ανθρώπους, με αποτέλεσμα τον θάνατο εκατοντάδων χιλιάδων πουλιών. Η ασθένεια ονομάστηκε “Yusho”.
6. Το 1970 μια ολόκληρη πόλη στις Ηνωμένες Πολιτείες μολύνθηκε από υψηλά επίπεδα διοξινών όταν μολυσμένα έλαια εξαπλώθηκαν στους χωματόδρομους της Times Beach του Μιζούρι.
7. Το 1971 επίσης, το TCDD αναγνωρίστηκε ως τερατογόνο.
8. Το 1979 στην Ταϊβάν, επαναλήφθηκε ένα αντίστοιχο περιστατικό όπως στην Ιαπωνία. Η διαφορά είναι το όνομα της ασθένειας που ονομάστηκε στα Κινεζικά ασθένεια «Yucheng», που σημαίνει «λάδι».
9. Το 1976 στο Σοβέζο της Ιταλίας, υπήρξε μόλυνση της ατμόσφαιρας με την διοξίνη 2,3,7,8 TCDD εξαιτίας μίας διαρροής που προήλθε από το χημικό εργοστάσιο IC-MESA. Λόγω αυτού

του τεχνικού προβλήματος του εργοστασίου, υπήρξε αντίκτυπο τόσο στην υγεία των πολιτών της πόλης αυτής αλλά και στην οικονομία της (Hites, 2011).



*Εικόνα 6 Ένας Ιταλός αστυνομικός με στολή βιολογικού κινδύνου τοποθετεί πινακίδες που προειδοποιούν για την παρουσία τοξικών χημικών ουσιών.*

10. Το 1981 στο Binghamton της Νέας Υόρκης, ένας μετασχηματιστής PCB γεμάτος διηλεκτρικό υγρό έπιασε φωτιά σε ένα υπόγειο. Τα PCDD και τα PCDFs αποτέθηκαν σε επίπεδα που ποικίλλουν εντός του κτιρίου, αλλά μετρήθηκαν έως και 1200 ppm. Ως αποτέλεσμα της εκτεταμένης μόλυνσης, εκατομμύρια δολάρια δαπανήθηκαν για τον καθαρισμό και την αποκατάσταση, και το κτίριο παρέμεινε κλειστό για 13 χρόνια.
11. Το 1985 έγινε η πρώτη αξιολόγηση της τοξικότητας της TCDD από την Υπηρεσία Περιβαλλοντικής Προστασίας των Ηνωμένων Πολιτειών [ United States Environmental Protection Agency (US EPA) ].
12. Το 1988 υπήρξε μαζική θανάτωση περίπου 20.000 φωκιών στη Βαλτική Θάλασσα. Κατηγορήθηκαν λανθασμένα οι διοξίνες γι' αυτό, καθώς βρέθηκε πως η υποκείμενη αιτία θανάτου βρέθηκε να είναι η μόλυνση από έναν ιό, είναι πιθανό η έκθεση σε PCB να συνέβαλε στην ιογενή μόλυνση.
13. Το 1991, το Εθνικό Ινστιτούτο Επαγγελματικής Υγείας και Ασφάλειας ανέφερε τη μελέτη θνησιμότητας από καρκίνο στις Η.Π.Α. όπου βρέθηκε πως οι εργαζόμενοι που είχαν εκτεθεί σε TCDD είχαν μεγαλύτερα ποσοστά θνησιμότητας από όλους τους τύπους καρκίνους.
14. Στο Βέλγιο το 1999, μεγάλο ποσοστό των ζώων εκτράφηκε με ζωοτροφές μολυσμένες με PCBs. Αυτό οδήγησε μόλις έγινε γνωστό, σε μαζική ανάκληση προϊόντων που περιέχουν κρέας ή γαλακτοκομικά από τα προσβεβλημένα ζώα, συμπεριλαμβανομένης της βελγικής σοκολάτας, ένα δημοφιλές εξαγόμενο προϊόν.



15. Το 2004 δηλητηριάστηκε ο Βίκτορ Γιούσενκο ( τότε πρόεδρος της Ουκρανίας ) με TCDD ( βλ. Εικόνα 7). (White & Birnbaum, 2009).



*Εικόνα 7 Ο πρώην πρόεδρος της Ουκρανίας Βίκτορ Γιούσενκο πριν και μετά τη δηλητηρίαση με διοξίνες.*

### **1.3. Σύνθεση Διοξινών.**

Η παραγωγή των διοξινών αποτελεί σύνθετο φαινόμενο και περιλαμβάνει πολλά στάδια και εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την θερμοκρασία. Το εύρος θερμοκρασιών είναι από 250 έως 450 °C με την βέλτιστη θερμοκρασία για την παραγωγή τους να είναι οι 325 °C (Ismo et al., 1997). Οι ενώσεις αυτές χαρακτηρίζονται από την σταθερότητα τους ως τους 750 °C, έπειτα αποσταθεροποιούνται και διασπώνται στους 850 °C έπειτα από 2 δευτερόλεπτα ή στους 1000 °C για 1 δευτερόλεπτο (McKay, 2002; World Business Council for Sustainable Development, 2006). Για να μπορέσει να σχηματισθεί διοξίνη σημαντικό αντιδρών είναι το χλώριο, το οποίο ενσωματώνεται σε διάφορες θέσεις του βενζολικού δακτυλίου όπως φάνηκε από τη δομή της ένωσης. Μεγάλες ποσότητες χλωρίου απαιτούνται μόνο όταν δεν υπάρχει καταλύτης, αλλιώς μικρή ποσότητα επαρκεί (Ismo et al., 1997).

Οι διοξίνες για να παραχθούν πρέπει να πληρούνται συγκεκριμένες προϋποθέσεις που αφορούν τις πρώτες ύλες και το περιβάλλον ώστε να πραγματοποιηθεί καύση. Οι υπάρχουσες ύλες είναι ο άνθρακας, το υδρογόνο και το χλώριο, οι καταλύτες είναι προαιρετικοί καθώς υποβοηθούν την διαδικασία έμμεσα και δεν συμμετέχουν ενεργά στην αντίδραση.

Ο αποτεφρωμένος άνθρακας αποτελεί κύρια πηγή για την παραγωγή διοξίνης. Το χλώριο της αντίδρασης μπορεί να προέρχεται από αποσύνθεση κάποιου μεταλλικού χλωριδίου, από χλωριωμένα παράγωγα ατελούς καύσης είτε από χλώριο που βρίσκεται σε αέρια φάση το οποίο είναι ατομικό, μοριακό ή HCl (Stanmore, 2004). Το ανόργανο χλώριο, όπως το αλάτι, μπορεί να φανεί χρήσιμο για την χλωρίωση μόνο όταν υπήρξε μικρή ποσότητα από τα προαναφερθέντα είδη (Addink & Altwicker, 2001).

Ο ρόλος του καταλύτη είναι να μειώσει το χρόνο που απαιτείται ώστε να πραγματοποιηθεί η αντίδραση και από τις αρχικές ύλες να οδηγηθούμε συντομότερα στο τελικό προϊόν το οποίο στην παρούσα εργασία είναι οι διοξίνες. Αναφορικά στους καταλύτες, ο Cu είναι ο πιο αξιόπιστος. Οι υπόλοιποι όπως τα Mg, Zn, Fe (II), Mn, Hg (II), Cd, Ni, Sn (II) και Pb (II) δεν δίνουν μεγάλη ποσότητα διοξινών (Stanmore, 2004).

Οι διοξίνες δεν είναι και δεν αποτέλεσαν ποτέ εμπορικό αγαθό. Δεν παράγονται εσκεμμένα από βιομηχανίες, παράγονται ωστόσο εργαστηριακά, μονάχα σε εξαιρετικές περιπτώσεις, ώστε να διερευνηθεί περαιτέρω η συμπεριφορά τους. Αυτοί οι οργανικοί ρύποι ουσιαστικά αποτελούν ανεπιθύμητο παραπροϊόν της βιομηχανίας και εμφανίζονται συχνότερα όταν πραγματοποιούνται μη ελεγχόμενες χημικές διεργασίες καύσης παρουσία χλωρίου. (Government of Japan, 2003)

Τα PCBs όμως, δεν μοιράζονται την ίδια πορεία με τις διοξίνες. Τα μόρια αυτά συντίθεται στις βιομηχανίες και ήταν επιθυμητή η παραγωγή τους για εμπορική χρήση. Ο τρόπος με τον οποίο παράγονται είναι μέσω σταδιακής χλωρίωσης του διφαινυλίου. Οι καταλύτες για την αντίδραση σχηματισμού τους είναι ο σίδηρος, το ιώδιο καθώς και τα χλωρίδια αλουμίνιου, κασσίτερου και αντιμονίου. Η χλωρίωση μπορεί να πραγματοποιηθεί σε ένα είτε σε δυο στάδια. Εάν χρειαστεί να γίνει δεύτερη χλωρίωση τότε αυτή αξιοποιεί τα υπολείμματα του πρώτου σταδίου ώστε να χλωριωθούν εκ νέου. Τα προϊόντα καθαρίζονται με αλκαλικό διάλυμα ώστε να απομακρυνθεί το HCl και ο χλωριούχος σίδηρος, στη πορεία διοχετεύεται αέρας και κάποιες φορές μπορεί να γίνει απόσταξη. Ο βαθμός χλωρίωσης για τα PCBs είναι ελεγχόμενος μέσω αντιδραστήρα ο οποίος καταμετρά τον χρόνο (IARC, 2016). Τα μη όρθο PCBs έχουν την δυνατότά να δημιουργηθούν και κατά την αποτέφρωση αστικών αποβλήτων (Alcock et al., 1998).

Οι ρύποι αυτοί προέρχονται από την εσκεμμένη παραγωγή τους και χρήση τους από το 1930 έως το 1980. Πωλούνταν ως μίγματα που είχαν διαφορετικό βαθμό χλωρίωσης. Από τα 209 γνωστά μόρια περίπου τα 130, παρήχθησαν βιομηχανικά. (Pereira, 2004).

Το αποκορύφωμα της χρήσης τους ήταν περίπου το 1960 μέχρι το 1970, ενώ έπειτα σταδιακά η χρήση τους εξαλείφθηκε. Η συνολική τους παραγωγή κυμαίνεται από 1 έως 1,5 εκατομμύρια τόνους. Η παραγωγή τους είναι αιτιολογημένη διότι, τα μόρια αυτά έχουν πολλαπλές επιθυμητές ιδιότητες όπως χημική σταθερότητα, μη εύφλεκτα, υψηλό σημείο βρασμού και υψηλές διηλεκτρικές σταθερές, που τους αποδίδουν μεγάλο εύρος χρήσης. Παρόλα αυτά δεν χρησιμοποιούταν ποτέ ως καθαρή ουσία αλλά πάντοτε ως μίγμα ουσιών (IARC, 2016).

Οι διοξίνες οπότε και τα PCBs καθώς και άλλες οργανικές ενώσεις χλωρίου, παράγονται όταν γίνεται καύση μιας πηγής άνθρακα παρουσία χλωρίου σε οποιαδήποτε κατάσταση (Alcock et al., 1998).

#### 1.4. Πηγές προέλευσης διοξινών.

Οι διοξίνες βρέθηκε στη πορεία ότι δεν έχουν ως αφετηρία την βιομηχανική επανάσταση, αλλά είναι ενώσεις οι οποίες παράγονται και στη φύση. Θεωρείται ότι μπορούν να παραχθούν από δασικές πυρκαγιές και ηφαιστειακές δραστηριότητες (Government of Japan, 2003). Έχουν βρεθεί και σε υγρά ιζήματα από την Αυστραλία, τα οποία χρονολογούνται γύρω στο 1640, δηλαδή πολύ πριν από τη περίοδο που ξεκίνησε η μαζική παραγωγή αγαθών (Gaus et al., 2001).

Σήμερα, ο ανθρώπινος ιστός, έχει μεγαλύτερα ποσοστά διοξίνης σε σχέση με το ποσοστό που είχαν οι ιστοί ανθρώπων τις προηγούμενες δεκαετίες. Έρευνες ιζημάτων γύρω από βιομηχανικές περιοχές στις Η.Π.Α., βρήκαν πως τα επίπεδα διοξίνης ήταν πολύ χαμηλά μέχρι το 1920. Από εκεί και έπειτα, παρατηρήθηκε σταδιακή αύξηση η οποία συνεχίστηκε μέχρι και το 1970. Από το 1970, παρατηρήθηκε φθίνουσα πορεία. Η διακύμανση αυτή, αιτιολογείται από την παραγωγή της χλωροφαινόλης. Κατά την πρώτη περίοδο αυξανόταν η παραγωγή της, οπότε αντίστοιχα και η παραγωγή διοξίνης, ενώ στη δεύτερη φάση η παραγωγή μειώθηκε οπότε μειώθηκαν και τα ποσά διοξίνης αντίστοιχα. Η ύπαρξη διοξινών αποδίδεται οπότε, κυρίως σε ανθρώπινη παρέμβαση παρά στον φυσικό σχηματισμό τους. Οι ανθρωπογενείς διοξίνες, ρυπαίνουν το περιβάλλον με ποικίλους τρόπους και ποσότητες που εξαρτώνται από την πηγή παραγωγής τους (Kulkarni et al., 2008)

Η διοξίνη όπως προαναφέρθηκε δεν παράγεται σκόπιμα από τον άνθρωπο, παρά μόνο για ερευνητικούς σκοπούς. Η κύρια πηγή διοξινών επί του παρόντος, είναι η αποτέφρωση των απορριμμάτων (βλ Εικόνα 8). Οι διοξίνες που παράγονται σε διαδικασίες καύσης απελευθερώνονται στον ατμοσφαιρικό αέρα χωρίς να τις παγιδεύει πλήρως ο εξοπλισμός επεξεργασίας καυσαερίων. Υπάρχουν και άλλες πηγές, όπως οι εκπομπές από ηλεκτρικούς φούρνους κατασκευής χάλυβα, ο καπνός τσιγάρων και η εξάτμιση των αυτοκινήτων (Government of Japan, 2003).



Εικόνα 8 Αποτεφρωτήρας απορριμμάτων

### 1.5. Φυσικοχημικές ιδιότητες

Οι διοξίνες είναι άχρωμες και η φυσική τους κατάσταση είναι στερεή. Είναι κατά κανόνα σταθερά μόρια, και δεν συμμετέχουν σε αντιδράσεις με χημικές ουσίες όπως τα οξέα και τα αλκάλια. Η μόνη μεταβολή που επιδέχονται είναι η σταδιακή αποσύνθεση τους παρουσία ηλιακού υπεριώδους φωτός (Government of Japan, 2003). Οι διοξίνες είναι λιπόφιλες ενώσεις. Η λιπόφιλη φύση τους, αιτιολογείται από την υψηλή αλογόνωση των διοξινών. Οπότε, οι διοξίνες έχουν την ικανότητα να διαπερνούν με ευκολία τις κυτταρικές μεμβράνες των οργανισμών και να εγκαθίστανται στα λιπιδικά τους στρώματα. Γι' αυτό το λόγο, όπως επρόκειτο να αναλυθεί και στη πορεία, οι διοξίνες κατά κύριο λόγο εναποτίθενται σε τρόφιμα ζωικής προέλευσης κυρίως διότι αυτά έχουν μεγάλο ποσοστό λίπους στη μάζα τους. Οι διοξίνες είναι ως επί των πλείστων ημιπτητικές. Αυτή η ιδιότητα, τους προσδίδει την ικανότητα να μεταφέρονται σε μεγάλες αποστάσεις στο περιβάλλον μέσω του αέρα. Οι διοξίνες, ως ανθεκτικοί οργανικοί ρύποι, έχουν μεγάλο χρόνο ημιζωής με αποτέλεσμα να συσσωρεύονται στην τροφική αλυσίδα (Ritter et al., 1995).

Αναφορικά στα dl-PCBs, η καθαρή ουσία είναι άχρωμη ή ελαφρώς κιτρινωπή. Οι ενώσεις αυτές είναι επίσης άοσμες και κρυσταλλικές. Αντιθέτως, τα προϊόντα που αποτελούν μίγματα αυτών των ενώσεων, είναι παχύρευστα υγρά, με ιξώδες που αυξάνεται όσο αυξάνεται και ο βαθμός χλωρίωσης. Το χρώμα, κυμαίνεται από ελαφρώς κίτρινο έως σκουρόχρωμο. Τα μίγματα δεν κρυσταλλώνονται σε χαμηλές θερμοκρασίες αλλά παίρνουν μορφή ρητίνης σε στερεή φάση. Αξίζει να επισημανθεί πως τα PCBs είναι αρκετά αδρανείς ενώσεις, όπως δηλαδή και οι διοξίνες. Επίσης είναι άφλεκτα χάρες το υψηλό σημείο ανάφλεξης τους. Τα PCBs είναι διαλυτά σε μη πολικούς οργανικούς διαλύτες, ελαία και βιολογικά λίπη, και η λιποδιαλυτότητα εξαρτάται από το βαθμό χλωρίωσης. Τα PCBs δεν είναι υδατοδιαλύτα (IARC, 2016).

## **1.6. Τύχη και συμπεριφορά στο περιβάλλον**

Όταν οι διοξίνες βρεθούν στο περιβάλλον, τα μόρια μεταφέρονται με 3 τρόπους, μέσω του αέρα, μέσω του εδάφους και μέσω του νερού.

### **1.6.1. Μεταφορά στον αέρα.**

Η μεταφορά μέσω του αέρα αποτελεί σημαντικό μέσο για την εξάπλωση των διοξινών στο περιβάλλον. Η μεταφορά των μορίων γίνεται με τρόπο που ευνοεί την εξάπλωση τους σε περιοχές που είναι απομακρυσμένες από βιομηχανίες ή εστίες παραγωγής διοξινών. Η ατμοσφαιρική κατανομή των μορίων, καθώς και το προφίλ μετασχηματισμού για την κάθε ένωση διαφέρει και εξαρτάται από την τάση ατμών, την ατμοσφαιρική θερμοκρασία και την συγκέντρωση σωματιδίων στον αέρα. Η χλωρίωση του μορίου είναι ανάλογη με την τάση ατμών. Περισσότερες πιθανότητες οπότε έχει ένα μόριο για να βρεθεί στην φάση ατμού όταν έχει λιγότερα άτομα χλωρίου, όταν είναι πιο αυξημένη η θερμοκρασία της ατμόσφαιρας και όταν υπάρχουν λιγότερα σωματίδια σε αυτήν. Μόρια με πολλά άτομα χλωρίου βρίσκονται κατά κύριο λόγο στην φάση σύνδεσης με σωματίδια. Το TCDD έχει αριθμό χλωρίων που του επιτρέπει να βρεθεί τόσο στην φάση ατμού όσο και στην φάση που συνδέεται με σωματίδια. Ένα μέρος των παραγόμενων διοξινών, έχει την ιδιότητα να βρίσκεται σε κατάσταση ισορροπίας μεταξύ των δύο αυτών φάσεων, ενώ τα υπόλοιπα μόρια των διοξινών βρίσκονται προσκολλημένα στα σωματίδια. Τα PCBs, είναι πτητικότερα οπότε η κύρια φάση τους είναι αέρια και διανύουν εξαιρετικά μεγάλες αποστάσεις στην ατμόσφαιρα. (Institute of Medicine, 2003).

### **1.6.2. Μεταφορά στο έδαφος.**

Οι διοξίνες όπως προαναφέρθηκε στις χημικές τους ιδιότητες, είναι λιπόφιλες ενώσεις. Για το λόγο αυτό έχουν την τάση να διαχωρίζονται από την ατμόσφαιρα και να οδηγούνται στο έδαφος και στις επιφάνειες βλάστησης. Ως ημιπτητικές ενώσεις ( ειδικότερα, οι ενώσεις με λιγότερα άτομα χλωρίου ), τείνουν να επιστρέφουν στην ατμόσφαιρα εξαιτίας της εξάτμισης τους από τις επιφάνειες και τα σωματίδια εδάφους στα οποία προσκολλώνται.

Εάν διαπεράσουν την επιφάνεια του εδάφους, οι διοξίνες του εδάφους δεν μετακινούνται δίχως την ύπαρξη κάποιου φορέα. Το ίδιο ισχύει για μόρια με περισσότερα από 4 άτομα χλωρίου. Εάν χρησιμοποιηθεί ένα φορέας, λόγου χάρη το λάδι τότε ευνοείται η μετακίνηση των διοξινών εντός του εδάφους. Για να γίνει απομάκρυνση των διοξινών που έχουν διεισδύσει στο έδαφος θα πρέπει να διαβρωθεί το έδαφος ( μέσω ανέμου ή νερού ), και να παρασυρθούν προς υγρές μάζες. Όπως είναι αντιληπτό αυτό συμβαίνει διότι εσωτερικά στο έδαφος δεν μπορούν οι διοξίνες να εξατμιστούν.

Στα σημεία του εδάφους που δεν διαβρώνονται, οι διοξίνες παραμένουν θαμμένες κάτω στο έδαφος. (Institute of Medicine, 2003)

### **1.6.3. Μεταφορά στο νερό.**

Όταν εισαχθούν στο νερό οι διοξίνες μέσω της απορροής και της διάβρωσης από το έδαφος ή μέσω της υγρής ή ξηρής εναπόθεσης από τον αέρα, προσκολλώνται στα σωματίδια της υγρής μάζας και για να απομακρυνθούν απαιτείται καθίζηση. Η εξάτμιση είναι η κυριότερη τεχνική απομάκρυνσης των PCBs. Η απορρόφηση τους όμως από σωματίδια που υπάρχουν στην υδάτινη μάζα, οδηγεί στο να δημιουργηθεί ίζημα το οποίο παραμένει στο πάτο. Στην περίπτωση που υπάρξει κάποια αναταραχή όπως για παράδειγμα σε περίπτωση πλημμύρας, το ίζημα εξαιτίας της ανάδευσης του, μπορεί να οδηγηθεί σε επαναιώρηση. Τα ιζήματα αυτά, δεν καθιζάνουν άμεσα, αλλά διανύουν μεγάλη απόσταση έως ότου φτάσουν ξανά στον βυθό. Τα πτητικότερα PCBs έχουν την δυνατότητα να μεταβούν από την κατάσταση ιζήματος στην κατάσταση εναιώρησης και έπειτα να εξατμιστούν στην ατμόσφαιρα. Αυτό το φαινόμενο παρατηρείται κυρίως τους μήνες που η θερμοκρασία είναι αυξημένη και σε ύδατα που είναι ρηχά. Για τις διοξίνες από την άλλη πλευρά, αυτή η μετάβαση δεν είναι εφικτή (Institute of Medicine, 2003).

## 1.7. Ανθρώπινη έκθεση

Οι τρόποι έκθεσης στις διοξίνες είναι οι εξής :

- μέσω της διατροφής
- μέσω της αναπνοής,
- μέσω της επαφής με το δέρμα
- μέσω κατάποσης χώματος και σκόνης

Η έκθεση του ανθρώπου στις διοξίνες γίνεται, κατά κύριο λόγο, από την τροφή του εκτός από τις περιπτώσεις που αφορούν επαγγελματική έκθεση. Η διατροφική έκθεση φτάνει το ποσοστό του 90%-95% ενώ το υπόλοιπο αντιστοιχεί στα άλλα μέσα που αναφέρθηκαν (González & Domingo, 2021). Στην παράγραφο 4.2 παρουσιάζονται αναλυτικότερα στοιχεία σχετικά με τη διατροφική έκθεση του ανθρώπου στις διοξίνες.

## 1.8 Τοξικότητα

### 1.8.1 Μηχανισμός δράσης Διοξινών.

Η γνώση του μηχανισμού δράσης των τοξικών ουσιών αποτελεί κομβικό βήμα ώστε να μπορέσει να γίνει αντιληπτό το πώς επιφέρει βλάβες στον οργανισμό. Η γνώση αυτή είναι σημαντική καθώς σε πολλές περιπτώσεις σηματοδοτεί και τον δρόμο για την έρευνα που απαιτείται ώστε να βρεθούν οι τρόποι για την αντιμετώπιση της τοξικής δράσης των μορίων αυτών.

Το 1976, έγινε εφικτή η κατανόηση του μηχανισμού δράσης των διοξινών χάρις την έρευνα πάνω στον αρυλικό υδρογονανθρακικό υποδοχέα (AhR). Ο AhR είναι μια πρωτεΐνη του ήπατος η οποία βρίσκεται στο κυτταρόπλασμα και σχηματίζεται από κύτταρα ή ιστούς (Landers & Bunce, 1991). Οι διοξίνες μπορούν να προσδεθούν στον AhR, με την βοήθεια της πρωτεΐνης που ονομάζεται ARNT (IARC, 1997; Office of Research and Development, 2002). Η πρωτεΐνη ARNT είναι μία πρωτεΐνη που βρίσκεται τόσο στον άνθρωπο όσο και σε ζώα σε διαφορετικές μεν αλλά παρόμοιες μορφές. Η πρωτεΐνη αυτή είναι σημαντική για την επιβίωση των εμβρύων κατά την εγκυμοσύνη (Farland et al., 2003). Το σύμπλεγμα διοξίνης-υποδοχέα που δημιουργείται ενεργοποιεί την διαδικασία αντιγραφής μερικών γονιδίων. Η αναλογία AhR με την TCDD είναι 1 προς 1 και σε μικρές συγκεντρώσεις διοξίνης η σύνδεση της με τον υποδοχέα AhR φαίνεται να είναι γραμμική (IARC, 1997; Office of Research and Development, 2002). Η σύνδεση αυτή της διοξίνης με τον AhR είναι μη αντιστρεπτή. Ο AhR, κανονικά στον οργανισμό έχει ρυθμιστικό ρολό στη διαδικασία μεταγραφής. Το μόριο διοξίνη-υποδοχέα, μετακινείται από το κυτταρόπλασμα στον πυρήνα απ' όπου συνδέεται με το DNA σε καθορισμένες αλληλουχίες διαφόρων γονιδίων και από αυτή τη θέση, ρυθμίζει την μεταγραφή και μετάφραση των γονιδίων αυτών. Το αποτέλεσμα είναι, να υφίστανται αλλαγές σε κάποιες διεργασίες του οργανισμού. Το TCDD, δεν είναι άμεσα γονιδιοτοξικό και η καρκινογόνος δράση του, για την οποία έχει κατηγορηθεί, φαίνεται να οφείλεται στην συμπεριφορά του ως «υποκινητής» όγκων (promoter tumor) (Vrioni & Deves, 2007)

Επειδή ως τώρα έγινε αναφορά συγκεκριμένα για τον μηχανισμό δράσης της TCDD, αναφορικά στις υπόλοιπες διοξίνες η τοξικότητα των μορίων αυτών καθορίζεται ανάλογα με το πόσο στενά δεσμεύεται το μόριο με τον υποδοχέα AhR. Όσο ισχυρότερη είναι η σύνδεση της ένωσης με τον υποδοχέα, αυξάνεται η τοξικότητα της. Επειδή το TCDD δεσμεύεται στον βέλτιστο βαθμό με τον υποδοχέα λόγω της δομής του, αιτιολογείται η θέση του μορίου ως η πιο τοξική διοξίνη. Οπότε όσο πιο κοντινή είναι η δομή μίας ουσίας με την TCDD η οποία έχει επίπεδη διαμόρφωση, τόσο πιο τοξική είναι (Landers & Bunce, 1991).

Η τοξικότητα των PCBs είναι πιο σύνθετη, διότι τα PCBs με το TCDD ανταγωνίζονται για δέσμευση με τον AhR. Τα non-ortho PCBs, δεσμεύονται με τον AhR με όμοιο τρόπο όπως το TCDD. Η



προσθήκη ατόμων χλωρίου στην ορθή θέση μειώνει τη δέσμευση στον AhR. Αλλά η χαμηλή δέσμευση με τον AhR, δεν αλλάζει το γεγονός ότι ως αποτέλεσμα της έκθεσης σε mono- και di-ortho PCBs, υπάρχει τοξικότητα στον ανθρώπινο οργανισμό που εκδηλώνεται ως νευροτοξικές, καρκινογόνες και ενδοκρινολογικές επιπτώσεις (Lanting, 1999).

Η τοξικότητα των διοξινών αποδίδεται στην ενεργοποίηση του AhR παρεμποδίζοντας την ορθή λειτουργία του για τη διατήρηση της ομοιόστασης του δέρματος. Παρόλα αυτά, δεν σχετίζεται μόνο με αυτή τη δράση η τοξικότητα (Andersson et al., 2002). Έχοντας ως αφετηρία όμως τον AhR παράγοντα, αναπτύχθηκε στη πορεία ο παράγοντας τοξικής ισοδυναμίας (TEF) ο οποίος θα αναλυθεί στη πορεία της παρούσας εργασίας (Lanting, 1999).

### **1.8.2 Επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία.**

Οι άνθρωποι δεν εκτίθενται με τον ίδιο τρόπο στις διοξίνες ούτε είναι το ίδιο ευαίσθητοι στην έκθεση τους. Τα αναπτυσσόμενα έμβρυα και τα νεογνά, είναι η πιο ευπαθής ομάδα, ειδικά, εκείνα που εκτίθενται σε υψηλά επίπεδα διοξινών μέσω του μητρικού γάλακτος. Κάποιοι άνθρωποι εκτίθενται σε υψηλότερες ποσότητες διοξινών από το μέγιστο επιτρεπτό, λόγω των ειδικών διατροφικών τους συνηθειών (καταναλωτές ψαριών και θαλασσινών) ή του επαγγέλματός τους (λόγου χάρη, εργάτες της βιομηχανίας φυτοφαρμάκων). (Marinković et al., 2010).

Η βραχυπρόθεσμη έκθεση σε υψηλά επίπεδα διοξινών είναι γνωστό ότι βλάπτει τη λειτουργία του ήπατος και προκαλεί χλωρακμή, μια χρόνια φλεγμονώδη πάθηση του δέρματος που χαρακτηρίζεται από κερατινώδεις κύστες και σκούρες ακμές. Εμφανίζονται κυρίως στο πρόσωπο, αλλά σε περίπτωση σοβαρής δηλητηρίασης και στους ώμους, την πλάτη, το στήθος και την κοιλιά.

Η μακροχρόνια έκθεση σχετίζεται με διαταραχές του νευρικού, του ανοσοποιητικού, του αναπαραγωγικού και του ενδοκρινικού συστήματος. Η συσσώρευση του TCDD στο σώμα μπορεί να προκαλέσει αθηροσκλήρωση, υπέρταση, διαβήτη και βλάβη του νευρικού συστήματος. Ο Διεθνής Οργανισμός Έρευνας για τον Καρκίνο (IARC) και ο WHO ταξινόμησαν το TCDD ως «γνωστό καρκινογόνο για τον άνθρωπο», με βάση πολλά επιδημιολογικά δεδομένα για ανθρώπους και ζώα.

Μετά το περιστατικό του Seveso, υπήρξε έντονο επιστημονικό ενδιαφέρον καθώς και πολλές επιστημονικές δραστηριότητες και έρευνες, ειδικά εκείνες που αφορούσαν τις επιπτώσεις στην υγεία από την οξεία έκθεση σε διοξίνες. Βρέθηκε πως στον πληθυσμό της πόλης Seveso είχαν καταγραφεί πολλά περιστατικά γαστρεντερικού, λεμφικού και αιμοποιητικού καρκίνου καθώς και σαρκώματος του μαλακού ιστού. Βρέθηκε, αυξημένο ποσοστό θνησιμότητας από όλους τους τύπους καρκίνου, ειδικά στον ανδρικό πληθυσμό. Επιπλέον, σημαντική αύξηση των λεμφοαιμοποιητικών νεοπλασμάτων βρέθηκε και στα δύο φύλα, καθώς και στο μη-Hodgkin λέμφωμα (NHL) και στην μυελογενή λευχαιμία. Η θνησιμότητα λόγω σακχαρώδους διαβήτη ήταν σημαντική στις γυναίκες,

ενώ οι χρόνιες παθήσεις του κυκλοφορικού και του αναπνευστικού ήταν ελαφρώς αυξημένες σε σχέση με το γενικό πληθυσμό.

Οι γυναίκες από το Seveso είχαν σημαντικά αυξημένο κίνδυνο καρκίνου του μαστού που σχετίζεται με αυξημένη TCDD στον ορό. Στη Ρωσία επίσης, καταγράφηκε υψηλότερος κίνδυνος καρκίνου του μαστού σε γυναίκες που ζούσαν στην περιοχή ενός χημικού εργοστασίου που επιμόλυνε το περιβάλλον με διοξίνες.

Το TCDD δεν είναι μόνο καρκινογόνο, αλλά είναι και τοξικό για το αναπτυξιακό, ενδοκρινολογικό, ανοσολογικό και αναπαραγωγικό σύστημα σε πειραματόζωα. Η έκθεση στην κύηση στο TCDD προκαλεί εμβρυοτοξικές αποκρίσεις στα περισσότερα εργαστηριακά θηλαστικά, όπως μειωμένη εμβρυϊκή ανάπτυξη, προγεννητική θνησιμότητα, αλλαγές στο νευρικό σύστημα.

Ο αυξημένος μεταβολισμός στις έγκυες γυναίκες και η κινητοποίηση των συσσωρευμένων διοξινών στον λιπώδη ιστό αποτελούν απειλή για τα έμβρυα και τα βρέφη. Οι διοξίνες μπορούν να περάσουν μέσω του πλακούντα και να φτάσουν στο έμβρυο και η έκθεση συνεχίζεται στα βρέφη μέσω του θηλασμού. (Marinković et al., 2010).

Τα αναπτυξιακά αποτελέσματα της διοξίνης στον άνθρωπο δεν είναι τόσο ξεκάθαρα όσο είναι στα πειραματόζωα που χρησιμοποιούνται σε μελέτες. Ενδείξεις αναπτυξιακής τοξικότητας έχουν βρεθεί σε δύο ομάδες που είχαν εκτεθεί σε σύνθετα μείγματα PCB και PCDF. Από τις δηλητηριάσεις Yusho και YuCheng στην Ιαπωνία και στην Ταϊβάν αντίστοιχα οι εκτεθειμένες γυναίκες είχαν υψηλά ποσοστά αποβολής κατά την εγκυμοσύνη. Βρέθηκαν επίσης, αναπτυξιακές καθυστερήσεις σε νήπια και παιδιά μεταξύ 8 και 13 ετών τα οποία επιδείκνυαν προβλήματα συμπεριφοράς που αποδεικνύουν πνευματικά ελλείμματα και επιβράδυνση της ανάπτυξης. Η έκθεση σε διοξίνες μπορεί επίσης να οδηγήσει σε αναπαραγωγικές αλλοιώσεις Υπάρχει και μια πρόταση για ανοσοκατασταλτικές επιδράσεις της προγεννητικής έκθεσης στα μείγματα PCB/PCDF, όπως τα παιδιά που έχουν αυξημένη πιθανότητα για λοιμώξεις του αναπνευστικού και ωτίτιδα.

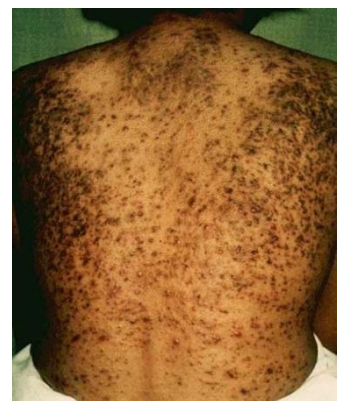
Ο κατάλληλος τρόπος για να δούμε τη διοξίνη είναι ως ρυθμιστής της υπερανάπτυξης και της υποανάπτυξης. Ανάλογα με το στάδιο ανάπτυξης των ιστών, η διοξίνη μπορεί να είναι οιστρογόνο ή αντιοιστρογόνο. Τα αποτελέσματά του μπορεί να μοιάζουν με εκείνα της υποβιταμίνωσης ή της υπερβιταμίνωσης Α. Η διοξίνη μπορεί να προκαλέσει είτε καταστολή είτε αύξηση των επιπέδων θυροξίνης στην κυκλοφορία του αίματος. Προκαλεί υποπλασία, υπερπλασία, και μεταπλασία, καθώς και νεοπλασία. Η διοξίνη φαίνεται να διαταράσσει την κανονική ομοιόσταση και την ορμονική ισορροπία. Σε έναν ενήλικα άνθρωπο, τέτοιες αλλαγές μπορεί να οδηγήσουν όπως προαναφέρθηκε σε καρκίνο, ανοσοκαταστολή, χλωρακμή (βλ Εικόνα 9, Εικόνα 10, Εικόνα 11) και ενδομητρίωση. Σε ένα έμβρυο, ο αλλοιωμένος προγραμματισμός των αναπτυσσόμενων ιστών οδηγεί τόσο σε εμφανείς

δυσπλασίες, ανωμαλίες, εμβρυϊκή τοξικότητα αλλά και σε λειτουργικά και δομικά ελλείμματα, τα οποία συχνά δεν είναι ανιχνεύσιμα μέχρι αργότερα στη ζωή (Birnbau, 1995).

Όσον αφορά τα PCBs συγκεκριμένα, η αυξημένη διατροφική έκθεση σε αυτά, συνδέθηκε με υψηλότερες πιθανότητες εμφάνισης στεφανιαίας αθηροσκλήρωσης. Επιπλέον, παρατηρήθηκε συσχέτιση δόσης-απόκρισης μεταξύ της διατροφικής έκθεσης σε PCBs και της αθηροσκλήρωσης. Τα PCBs, προκαλούν αγγειακό τραυματισμό, φλεγμονή και ενδοθηλιακή απόπτωση, που οδηγεί σε δυσλειτουργία του ενδοθηλίου και αθηροσκλήρωση. Αυτό υποστηρίζεται από *in vitro* ευρήματα, αποκαλύπτοντας ότι τα PCBs μπορεί να προκαλέσουν φλεγμονή, οξειδωτικό στρες, και δυσλειτουργία του αγγειακού ενδοθηλίου, οδηγώντας τελικά στον σχηματισμό αθηροσκληρωματικής πλάκας (Donat-Vargas et al., 2020).



Εικόνα 9 Χλωρακμή και υπερμελάγχρωση σε παιδί από το Seveso της Ιταλίας που εκτέθηκε σε 2,3,7,8-TCDD.



Εικόνα 10 Χλωρακμή στην πλάτη ενός ασθενούς Yusho.



Εικόνα 11 Χλωρακη και υπερμελάγχρωση στο πρόσωπο ενός Ιάπωνα εργάτη αποτεφρωτή.



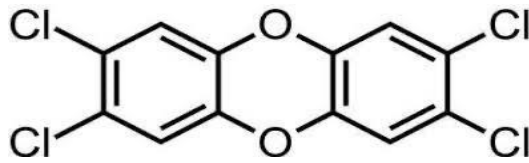
Εικόνα 12 Ένα μωρό Yusho «χρωματισμένο σε κόλα» με την υπερμελάγχρωση που φαίνεται χαρακτηριστικά.



### 1.8.3. Έκφραση τοξικότητας των Διοξινών.

Από όλες τις ομοειδείς διοξίνες μόνο οι 17 είναι που εμφανίζουν πολύ αυξημένη τοξικότητα. Η τοξικότητα του κάθε μορίου διαφέρει κατά πολύ. Αναλυτικότερα, τα ισομερή με 1 έως 3 άτομα χλωρίου δεν εμφανίζουν ιδιαίτερη τοξικότητα. Εκείνα που εμφανίζουν σημαντική τοξικότητα έχουν υποστεί υποκατάσταση με μόριο χλωρίου στις θέσεις 2,3,7,8. Σε αυτή τη κατηγορία ανήκουν 7 μόρια διοξινών από τα 75 καθώς και 10 μόρια φουρανίων από τα 135 (European Food Safety Authority, 2010). Ο λόγος για τον οποίο υπάρχει μεγάλο ενδιαφέρον και ενασχόληση με τις διοξίνες είναι επειδή εκδηλώνουν τοξικότητα σε μεγάλο βαθμό. Από όλη την μεγάλη κατηγορία των διοξινών και των PCBs, που περιέχει συνολικά 419 μόρια, μόνο τα 29 έχουν ανησυχητικά αυξημένη τοξική επίδραση στον άνθρωπο. Η πιο τοξική ένωση είναι η 2,3,7,8-τετραχλωροδιβενζο-πάρα-διοξίνη ή αλλιώς, 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-para-dioxin ( 2,3,7,8 TCDD ), (βλ.Εικόνα 4). Χημικά, το όνομα διοξίνη αντιστοιχεί στο μόριο αυτό. Η ουσία αυτή έχει εξαιρετικά χαμηλή μέση θανατηφόρα δόση ( $LD_{50}$ ). Σε πειραματόζωα η τιμή  $LD_{50}$  για το 2,3,7,8 TCDD, βρέθηκε ίση με 0,6  $\mu\text{g}/\text{kg}$  βάρος σώματος. Τα PCDFs είναι λιγότερο τοξικά σε σχέση με τα PCDDs έχοντας συγκριτικά την τιμή  $LD_{50}$  για το μόριο 2,3,7,8 – τετραχλωροδιβενζοφουράνιο ( 2378-TCDF ) που είναι ίση με 6  $\mu\text{g}/\text{kg}$  βάρος σώματος για το ίδιο είδος πειραματόζωων. Είναι σημαντικό επίσης να τονισθεί πως η τοξικότητα της ουσίας διαφέρει σημαντικά ανάλογα με τον οργανισμό στον οποίο επιδρά (Hites, 2011). Όσον αφορά τα DL-PCBs, αυτά

είναι από 10 έως 100.000 φορές λιγότερο τοξικά σε σύγκριση με την TCDD διοξίνη (Canady et al., 2020)



Εικόνα 13 Δομή του TCDD.

Για να είναι εφικτή η αξιολόγηση της τοξικότητας ενός δείγματος απαιτείται η καθιέρωση μίας αξιόπιστης μονάδας μέτρησης. Το άθροισμα των διοξινών [πολυχλωριωμένων διβενζο-p-διοξινών (PCDD) και πολυχλωριωμένων διβενζοφουρανίων (PCDF)] και το άθροισμα των διοξινών και των παρόμοιων με τις διοξίνες πολυχλωριωμένων διφαινυλίων (PCB) υπολογίζονται με τη χρήση των συντελεστών ισοδυναμίου τοξικότητας του ΠΟΥ (Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας) (WHO-TEF) και εκφράζονται ως συγκέντρωση ισοδυναμίου τοξικότητας του ΠΟΥ (WHO-TEQ). Οι WHO-TEF για την αξιολόγηση της επικινδυνότητας για τον άνθρωπο βασίζονται στα συμπεράσματα της συνεδρίασης εμπειρογνομόνων του Διεθνούς Προγράμματος για την ασφάλεια των χημικών ουσιών (IPCS) του Παγκόσμιου Οργανισμού Υγείας (ΠΟΥ), που διεξήχθη στη Γενεύη τον Ιούνιο του 2005 . Με βάση τις τιμές που λαμβάνονται από τα δείγματα τροφίμων και με βάση τα θεσμοθετημένα νομοθετικά όρια (1.10 Νομοθεσία) που υπάρχουν για τα διάφορα είδη τροφίμων γίνεται έλεγχος για το εάν τα δείγματα πληρούν τις προδιαγραφές και είναι ασφαλή για κατανάλωση. Η μονάδα μέτρησης TEF καθιερώθηκε στην αρχή για τις διοξίνες και τα φουράνια, όμως το 1990 ο WHO καθιέρωσε τον συντελεστή ισοδυναμίας και για τα PCBs. Στον Πίνακα 1 παρουσιάζονται οι τιμές TEF που παρουσιάζονται στον 2023/915 Κανονισμό της ΕΕ. (EUROPEAN COMMISSION, 2023) Οι τιμές των συντελεστών ισοδυναμίου τοξικότητας των μορίων αυτών είναι συγκρίσιμες μεταξύ τους και έχουν εύρος από το 1 για το μόριο TCDD έως το 0,0001 (Kulkarni et al., 2008).

Πίνακας 1 Τιμές TEF για διάφορες ομοειδείς ουσίες. Πηγή : ΚΑΝΟΝΙΣΜΟΣ (ΕΕ) 2023/915.

Ομοειδής ουσία	Τιμή TEF
<b>Διβενζο-παρα-διοξίνες ("PCDD")</b>	
2,3,7,8-TCDD	1
1,2,3,7,8-PeCDD	1
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,01
OCDD	0,0003
<b>Διβενζοφουράνια ("PCDF")</b>	
2,3,7,8-TCDF	0,1
1,2,3,7,8-PeCDF	0,03
2,3,4,7,8-PeCDF	0,3
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,1
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,1

1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,01
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,01
OCDF	0,0003
<b>“Παρόμοια με τις διοξίνες” PCB Μη-ορθο PCB + Μονο-ορθο PCB</b>	
<b><i>Μη-ορθο-PCB</i></b>	
PCB 77	0,0001
PCB 81	0,0003
PCB 126	0,1
PCB 169	0,03
<b><i>Μονο-ορθο-PCB</i></b>	
PCB 105	0,00003
PCB 114	0,00003
PCB 118	0,00003
PCB 123	0,00003
PCB 156	0,00003
PCB 157	0,00003
PCB 167	0,00003

PCB 189	0,00003
<p>Συντομογραφίες που χρησιμοποιήθηκαν: “T” = τετρα· “Pe” = πεντα· “Hx” = εξα· “Hp” = επτα· “O” = οκτα· “CDD” = χλωροδιβενζοδιοξίνη· “CDF” = χλωροδιβενζοφουράνιο· “CB” = χλωροδιφαινύλιο.».</p>	

Το TEQ το οποίο ονομάζεται συγκέντρωση ισοδυνάμου τοξικότητας, προκύπτει όταν γίνει ο πολλαπλασιασμός του αριθμού TEF με το επίπεδο συγκέντρωσης της ομοειδούς ένωσης (EUROPEAN COMMISSION, 2011). Αναφορικά στα PCBs, μπορεί μεν η τοξικότητα τους να μην είναι τόσο ισχυρή, αλλά εξαιτίας της μεγάλης συγκέντρωσης στην οποία εμφανίζονται, η συμβολή τους στη συνολική τιμή TEQ δεν μπορεί να αγνοηθεί.

Για τον υπολογισμό της τιμής TEQ σε ένα δείγμα χρησιμοποιείται η παρακάτω εξίσωση.

$$TEQ = \sum [PCDD_i \times TEF_i] + \sum [PCDF_i \times TEF_i] + \sum [PCB_i \times TEF_i]$$

Για να λάβουμε την τιμή TEQ οπότε, πολλαπλασιάζουμε την συγκέντρωση κάθε μιας ομοειδούς ουσίας του δείγματος, με την αντίστοιχη τιμή TEF. Στην συνέχεια αθροίζουμε τα γινόμενα για κάθε ουσία ξεχωριστά καταλήγοντας στο συνολικό TEQ του δείγματος (Rolaf van Leeuwen et al., 2000).

### 1.9. Εκτίμηση της διατροφικής πρόσληψης.

Η εκτίμηση της διατροφικής έκθεσης σε έναν περιβαλλοντικό ρύπο, πραγματοποιείται συνήθως υποθέτοντας μια τυπική κατανάλωση τροφίμων όπως υπολογίζεται από τους εθνικούς φορείς, η οποία μπορεί να διαφέρει από χώρα σε χώρα. Αυτή η εκτίμηση υπολογίζεται ανά ημέρα ή ανά εβδομάδα, με βάση τη συχνότητα κατανάλωσης για το κάθε τρόφιμο. Τα δεδομένα για τα αυγά αναφέρονται συνήθως ανά εβδομάδα ως εκτιμώμενη εβδομαδιαία πρόσληψη (EWI, Estimated Weekly Intake). Ο υπολογισμός EWI για PCDD/Fs, dl-PCB και ndl-PCB μπορεί να πραγματοποιηθεί όπως περιγράφεται από τους Lambiase et al. χρησιμοποιώντας την ακόλουθη εξίσωση: (Lambiase et al., 2017):

$$EWI = (A_c \times W_i) / B_w$$



Όπου, το  $A_c$  είναι η μέση συγκέντρωση ( $\mu\text{g WHO-TEQ} / \text{g}$  λίπους για PCDD/Fs και dl-PCBs) που βρίσκεται στα δείγματα,  $W_i$  είναι η εβδομαδιαία ανθρώπινη πρόσληψη λίπους που προέρχεται από την κατανάλωση του τροφίμου. Το  $W_i$  υπολογίζεται χρησιμοποιώντας τα δεδομένα της κατανάλωσης του τροφίμου από διάφορες ομάδες ( $\text{g} / \text{εβδομάδα}$ ) και το  $B_w$  είναι το σωματικό βάρος που υπολογίζεται σύμφωνα με το διάγραμμα ανάπτυξης : με τιμές συνήθως ίσες με 70 kg για ενήλικες, 32 kg για παιδιά 9 ετών και 15 kg για βρέφη 3 ετών.

Στην περίπτωση που αντί για την πρόσληψη ανά εβδομάδα, είναι επιθυμητή να βρεθεί η πρόσληψη ανά ημέρα τότε, αντί για  $W_i$ , πολλαπλασιάζουμε τη μέση συγκέντρωση με το  $m$  που είναι η καθημερινή ανθρώπινη πρόσληψη λίπους που προέρχεται από την κατανάλωση τροφίμου (Castellani et al., 2021)

#### 1.10. Ανεκτή ημερήσια πρόσληψη.

Ως ανεκτή ημερήσια πρόσληψη (TDI, tolerable Daily Intake) για μία ουσία, ορίζεται η κατ' εκτίμηση ποσότητα της ουσίας στην τροφή, εκφραζόμενη βάσει του σωματικού βάρους, η οποία μπορεί να προσλαμβάνεται ημερησίως σε όλη τη διάρκεια της ζωής, χωρίς αξιολογικό κίνδυνο για οποιονδήποτε καταναλωτή βάσει όλων των γνωστών κατά τη στιγμή της αξιολόγησης στοιχείων, λαμβανομένων υπόψη των ομάδων του πληθυσμού που είναι ευάλωτες (π.χ. παιδιά και έμβρυα). Αναφέρεται σε ουσίες οι οποίες αποτελούν κίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία εάν συσσωρευτούν στον οργανισμό μακροχρόνια. (Ministry of Health and Welfare, 1999).

Με βάση τον WHO το 2000 το όριο TDI κυμαινόταν από 1 έως 4  $\mu\text{g TEQ} / \text{kg}$  σωματικού βάρους / ημέρα (Rolaf van Leeuwen et al., 2000). Αργότερα, η Επιστημονική Επιτροπή Τροφίμων της Ευρωπαϊκής Επιτροπής, είχε καθορίσει μια ανεκτή ημερήσια πρόσληψη (TDI) 2  $\mu\text{g WHO-TEQ} / \text{kg}$  σωματικού βάρους / ημέρα για τα πιο τοξικά 2,3,7,8-υποκατεστημένα PCDD/Fs και τα dl-PCBs, που εκφράζονται ως WHO-TEQ (Barone et al., 2019). Όμως η Ευρωπαϊκή Αρχή για την Ασφάλεια των Τροφίμων (EFSA), το 2018, με βάση νέα επιδημιολογικά και πειραματικά δεδομένα σε ζώα, επανεκτίμησε τον κίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία που σχετίζεται με την παρουσία PCDD/F και dl-PCB στα τρόφιμα και καθιέρωσε μια νέα **Τιμή ανεκτής εβδομαδιαίας πρόσληψης [ Tolerable Weekly Intake (TWI) ] 2  $\mu\text{g WHO-TEQ/kg}$  σωματικού βάρους/εβδομάδα** (EFSA 2018). Μείωσε δηλαδή κατά 7 φορές την ανεκτή εβδομαδιαία πρόσληψη. Οπότε το όριο για την ανθρώπινη έκθεση κατέληξε να είναι η συνολική έκθεση σε διοξίνες **ανά εβδομάδα**. (EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM) et al., 2018)



Εικόνα 14 Εικόνα που απεικονίζει την TCDD διοξίνη αναγράφει την λέξη “DIOXIN”

### 1.11. Νομοθεσία

Από το παράρτημα της Σύστασης της Ευρωπαϊκής Επιτροπής 2013/711/ΕΕ σχετικά με τη μείωση της παρουσίας διοξινών, φουρανίων και πολυχλωριωμένων διφαινυλίων στις ζωοτροφές και τα τρόφιμα έχουμε τους εξής ορισμούς.

- α) «Διοξίνες + φουράνια (WHO-TEQ)» είναι το άθροισμα πολυχλωριωμένων διβενζο-ρ-διοξινών (PCDD) και πολυχλωριωμένων διβενζοφουρανίων (PCDF), εκφρασμένο ως συγκέντρωση ισοδυνάμου τοξικότητας της Παγκόσμιας Οργάνωσης Υγείας (ΠΟΥ), με τη χρησιμοποίηση των συντελεστών ισοδυνάμου τοξικότητας της ΠΟΥ (WHO-TEF).
- β) «Παρόμοια με διοξίνες PCB (WHO-TEQ)» είναι το άθροισμα πολυχλωριωμένων διφαινυλίων (PCB), εκφραζόμενο ως συγκέντρωση ισοδυνάμου τοξικότητας της ΠΟΥ, με τη χρησιμοποίηση των συντελεστών ισοδυνάμου τοξικότητας της ΠΟΥ (WHO-TEF).

Στον Πίνακα 2 βλέπουμε τα νομοθετικά όρια για διάφορες κατηγορίες τροφίμων που υπάρχουν στον κανονισμό 2023/915 της ΕΕ. (EUROPEAN COMMISSION, 2023)

Πίνακας 2 Μέγιστα επιτρεπτά όρια για διάφορες κατηγορίες τροφίμων. Πηγή : ΚΑΝΟΝΙΣΜΟΣ (ΕΕ) 2023/915.

Τρόφιμα		Μέγιστα επιτρεπτά επίπεδα		
		Άθροισμα διοξινών (WHO-PCDD/F-TEQ)	Άθροισμα διοξινών και παρομοίων με διοξίνες PCB (WHO-PCDD/F+dl-PCB-TEQ)	Άθροισμα των PCB 28, PCB52, PCB101, PCB138, PCB153 και PCB180 (ICES – 6) (μη παρόμοια με τις διοξίνες )
4.1.1	Κρέας και προϊόντα με βάση το κρέας, εκτός από βρώσιμα εντόσθια και προϊόντα που παρατίθενται στα σημεία 4.1.3 και 4.1.4			
4.1.1.1	βοοειδών, προβατοειδών και αιγοειδών	2,5 pg/g λίπους	4,0 pg/g λίπους	40 ng/g λίπους
4.1.1.2	πουλερικών	1,75 pg/g λίπους	3,0 pg/g λίπους	40 ng/g λίπους
4.1.1.3	χοίρων	1,0 pg/g λίπους	1,25 pg/g λίπους	40 ng/g λίπους

4.1.1.4	αλόγου	5,0 λίπους	pg/g	10,0 pg/g λίπους	-
4.1.1.5	κουνελιού	1,0 λίπους	pg/g	1,5 pg/g λίπους	-
4.1.1.6	αγριόχοιρου ( <i>Sus scrofa</i> )	5,0 λίπους	pg/g	10,0 pg/g λίπους	-
4.1.1.7	άγριων φτερωτών θηραμάτων	2,0 λίπους	pg/g	4,0 pg/g λίπους	-
4.1.1.8	ελαφιού/ζαρκαδιού	3,0 λίπους	pg/g	7,5 pg/g λίπους	-
4.1.2	Ήπαρ και τα παράγωγα προϊόντα του				
4.1.2.1	βοοειδών και αιγοειδών, χοίρων, πουλερικών και αλόγου	0,30 υγρού βάρους	pg/g	0,50 pg/g υγρού βάρους	3,0 ng/g υγρού βάρους
4.1.2.2	βοοειδών	1,25 υγρού βάρους	pg/g	2,00 pg/g υγρού βάρους	3,0 ng/g υγρού βάρους
4.1.2.3	άγριων φτερωτών θηραμάτων	2,5 υγρού βάρους	pg/g	5,0 pg/g υγρού βάρους	-
4.1.3	Λιπώδης ιστός				
4.1.3.1	βοοειδών και προβάτων	2,5 λίπους	pg/g	4,0 pg/g λίπους	40 ng/g λίπους

4.1.3.2	χοίρων	1,0 pg/g λίπους	1,25 pg/g λίπους	40 ng/g λίπους
4.1.3.3	πουλερικών	1,75 pg/g λίπους	3,0 pg/g λίπους	40 ng/g λίπους
4.1.4	Ανάμεικτα ζωικά λίπη	1,5 pg/g λίπους	2,50 pg/g λίπους	40 ng/g λίπους
4.1.5	Αλιευτικά προϊόντα( ) και δίθυρα μαλάκια( ), εκτός από τα προϊόντα που παρατίθενται στα σημεία 4.1.6, 4.1.7, 4.1.8, 4.1.9 και 4.1.10	3,5 pg/g νωπού βάρους	6,5 pg/g νωπού βάρους	75 ng/g νωπού βάρους
4.1.6	Σάρκα ψαριών του γλυκού νερού ελεύθερης αλιείας και προϊόντα τους.	3,5 pg/g νωπού βάρους	6,5 pg/g νωπού βάρους	125 ng/g νωπού βάρους
4.1.7	Σάρκα σκυλόψαρων ( <i>Squalus acanthias</i> ) ελεύθερης αλιείας και παράγωγα προϊόντα	3,5 pg/g νωπού βάρους	6,5 pg/g νωπού βάρους	200 ng/g νωπού βάρους
4.1.8	Σάρκα χελιών ( <i>Anguilla anguilla</i> ) ελεύθερης αλιείας και τα προϊόντα τους	3,5 pg/g νωπού βάρους	10,0 pg/g νωπού βάρους	300 ng/g νωπού βάρους
4.1.9	Συκώτι ψαριών και παράγωγα προϊόντα αυτού, εκτός από τα προϊόντα που παρατίθενται στο σημείο 4.1.10	—	20,0 pg/g νωπού βάρους	200 ng/g νωπού βάρους

4.1.10	Έλαια θαλάσσιων οργανισμών (λάδι από το σώμα ψαριών, λάδι από το ήπαρ ψαριών και έλαια άλλων θαλάσσιων οργανισμών που προορίζονται για κατανάλωση από τον άνθρωπο)	1,75 pg/g λίπους	6,0 pg/g λίπους	200 ng/g λίπους
4.1.11	Νωπό γάλα και γαλακτοκομικά προϊόντα	2,0 pg/g λίπους	4,0 pg/g λίπους	40 pg/g λίπους
4.1.12	Αυγά και προϊόντα αυγών εκτός από αυγά χήνας	2,5 pg/g λίπους	5,0 pg/g λίπους	40 pg/g λίπους
4.1.13	Φυτικά έλαια και λίπη	0,75 pg/g λίπους	1,25 pg/g λίπους	40 ng/g λίπους
4.1.14	Τρόφιμα για βρέφη και μικρά παιδιά	0,1 pg/g υγρού βάρους	0,2 pg/g υγρού βάρους	1,0 ng/g υγρού βάρους»

Όπως αναφέρεται στη σύσταση της Ευρωπαϊκής Επιτροπής 2013/711/ΕΕ, «Τα επίπεδα δράσης αποτελούν εργαλείο για τις αρμόδιες αρχές και τους υπευθύνους επιχειρήσεων τροφίμων και ζωοτροφών για την επισήμανση των περιπτώσεων εκείνων στις οποίες είναι σκόπιμο να προσδιοριστεί η πηγή μόλυνσης και να ληφθούν μέτρα για τη μείωση ή την εξάλειψή της». Επίσης «Επειδή οι πηγές των διοξινών και των παρόμοιων με τις διοξίνες PCB είναι διαφορετικές, πρέπει να καθοριστούν ξεχωριστά επίπεδα δράσης, αφενός, για τις διοξίνες και, αφετέρου, για τα παρόμοια με τις διοξίνες PCB.» (EUROPEAN COMMISSION, 2013).

Στο Πίνακα 3 παρουσιάζονται τα επίπεδα δράσης για διάφορες κατηγορίες τροφίμων με βάση την αναθεωρημένη σύσταση 2014/633 της ΕΕ (EUROPEAN COMMISSION, 2014)

Πίνακας 3 επίπεδα δράσης για διάφορες κατηγορίες τροφίμων. Πηγή (EUROPEAN COMMISSION, 2014)

Τρόφιμα	Επίπεδο δράσης για διοξίνες + φουράνια (WHO-TEQ)	Επίπεδο δράσης για παρόμοια με τις διοξίνες PCB (WHO-TEQ)
Κρέας και προϊόντα με βάση το κρέας (εξαιρουμένων των βρώσιμων εντοσθίων) των ακόλουθων ζώων:		
• βοοειδή και πρόβατα	1,75 µg/g λίπους	1,75 µg/g λίπους
• πουλερικά	1,25 µg/g λίπους	0,75 µg/g λίπους
• χοίροι	0,75 µg/g λίπους	0,50 µg/g λίπους
Μείγματα από λίπη	1,00 µg/g λίπους	0,75 µg/g λίπους
Σάρκα ψαριών ιχθυοτροφείου και προϊόντα ψαριών ιχθυοτροφείου	1,50 µg/g νωπού βάρους	2,50 µg/g νωπού βάρους
Νωπό γάλα και γαλακτοκομικά προϊόντα <sup>(2)</sup> , συμπεριλαμβανομένων των λιπαρών ουσιών του βουτύρου	1,75 µg/g λίπους	2,00 µg/g λίπους
Αυγά κότας και προϊόντα με βάση τα αυγά	1,75 µg/g λίπους	1,75 µg/g λίπους
Άργιλοι ως συμπλήρωμα διατροφής	0,50 µg/g νωπού βάρους	0,50 µg/g νωπού βάρους
Δημητριακά και έλαια από σπόρους	0,50 µg/g νωπού βάρους	0,35 µg/g νωπού βάρους
Φρούτα, λαχανικά (συμπεριλαμβανομένων των νωπών αρωματικών φυτών) και σιτηρά	0,30 µg/g νωπού βάρους	0,10 µg/g νωπού βάρους

## **Κεφάλαιο 2. ΣΚΟΠΟΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ**

Οι διοξίνες, όπως αναλύθηκε στην εισαγωγή της εργασίας, αποτελούν οργανικούς ρύπους οι οποίοι επιφέρουν δυσμενείς επιπτώσεις στην υγεία και η κύρια οδός έκθεσης του ανθρώπου είναι μέσω της κατανάλωσης επιβαρυσμένων τροφίμων. Το γεγονός αυτό, απαιτεί την εξέταση των διαφόρων ειδών τροφίμων, για τον έλεγχο της παρουσίας διοξινών σε αυτά, καθώς επίσης και το επίπεδο της διατροφικής έκθεσης των διαφόρων ηλικιακών ομάδων σε αυτά τα μόρια ώστε να ληφθεί ένα γενικό συμπέρασμα για το εάν και το σε ποιο βαθμό επηρεάζουν οι διοξίνες την υγεία των καταναλωτών. Σκοπός της παρούσας πτυχιακής εργασίας είναι η διερεύνηση της παρουσίας των διοξινών στα τρόφιμα και η διατροφική έκθεση του ανθρώπου σε αυτές με βάση πρόσφατα βιβλιογραφικά δεδομένα ερευνών που πραγματοποιήθηκαν σε διάφορες χώρες. Επειδή, όπως επισημάνθηκε ανωτέρω, είναι γνωστό πως οι διοξίνες βρίσκονται σε μεγαλύτερα ποσοστά σε τρόφιμα ζωικής προέλευσης ( λόγω του ότι συσσωρεύονται στον λιπώδη ιστό των ζώων και των ιχθύων ), δίνεται μεγαλύτερη έμφαση κυρίως σε αυτές τις κατηγορίες τροφίμων σε σχέση με τις υπόλοιπες.



### **Κεφάλαιο 3. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ.**

Στα πλαίσια της παρούσας πτυχιακής εργασίας, πραγματοποιήθηκε αναζήτηση στις διαδικτυακές ιστοσελίδες του Scopus <https://www.scopus.com/home.uri> και την ιστοσελίδα PubMed <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/>.

Στο ευρετήριο, η αναζήτηση έγινε με λέξεις κλειδιά : dioxins, food, presence. Για το φιλτράρισμα των αποτελεσμάτων έγινε περιορισμός στα άρθρα που βρίσκονταν στο εύρος χρόνου από το 2018 έως το 2023 και μόνο σε άρθρα γραμμένα στην αγγλική γλώσσα.

## Κεφάλαιο 4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ & ΣΥΖΗΤΗΣΗ

### 4.1. Παρουσία διοξινών στα τρόφιμα.

Ξεκινώντας, μια περιεκτική έρευνα η οποία πραγματοποιήθηκε από τους Stadion et al. στη Γερμανία το 2022, παραθέτει μία γενική εικόνα για την επιβάρυνση πληθώρας ειδών τροφίμων με διοξίνες. Η συγκεκριμένη μελέτη, ήταν η πρώτη Μελέτη Ολικής Διατροφής [Total Diet Studies (TDSs)] για το γερμανικό κράτος. Οι TDSs, αντιπροσωπεύουν ένα συμπληρωματικό και αποδοτικό εργαλείο για τη δημιουργία μιας εκτεταμένης βάσης δεδομένων για την εκτίμηση της έκθεσης του πληθυσμού σε διάφορες τοξικές ουσίες. Το πρώτο γερμανικό TDS οπότε, το οποίο ονομάστηκε BfR MEAL Study, λειτούργησε, σύμφωνα με τις τρεις βασικές αρχές ενός TDS, δηλαδή, τα επιλεγμένα τρόφιμα ήταν: i) αντιπροσωπευτικά της συνολικής διαίτας που καταναλώθηκε από τον αντίστοιχο πληθυσμό, ii) αναλύθηκαν έτσι όπως καταναλώνονται και iii) εάν κάποια είδη τροφίμων σχετίζονταν, αναλύθηκαν ως ένα δείγμα.

Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 4, για 300 τρόφιμα MEAL τα οποία ανήκουν σε 17 ομάδες τροφίμων, προσδιορίστηκαν τα επίπεδα του αθροίσματος των PCDD/Fs και dl-PCBs, σε pg WHO-TEQ /g νωπού βάρους και σε pg WHO-TEQ /g λίπους για τα λιπαρά μέρη των δειγμάτων, σύμφωνα με την προσέγγιση του άνω ορίου Upper Bound (UB). Σημειώνεται πως κατά την προσέγγιση του άνω ορίου για τα ομοειδή τα οποία ανιχνεύθηκαν, αλλά κάτω από το όριο ποσοτικοποίησης της μεθόδου, η τιμή που χρησιμοποιείται κατά την παρουσίαση των αποτελεσμάτων και για την στατιστική ανάλυση είναι η τιμή του ορίου ποσοτικοποίησης.

Οι υψηλότερες τιμές, βρέθηκαν στις ομάδες που περιέχουν προϊόντα ζωικής προέλευσης, με το μέγιστο επίπεδο να είναι στην κατηγορία «ψάρια, θαλασσινά και ασπόνδυλα» (0,903 pg WHO-TEQ/g νωπού βάρους). Σημαντικά χαμηλότερα επίπεδα βρέθηκαν στις κατηγορίες «ζωικά και φυτικά λίπη και έλαια», «γάλα και γαλακτοκομικά προϊόντα» και «κρέας και προϊόντα κρέατος» με 0,140, 0,061 και 0,053 pg WHO-TEQ/g νωπού βάρους, αντίστοιχα. Τα χαμηλότερα επίπεδα UB με φθίνουσα σειρά εντοπίστηκαν στις ομάδες «τροφές για βρέφη και νήπια», «καφές, κακάο, τσάι και αφεψήματα» και «αλκοολούχα ποτά». Λαμβάνοντας υπόψη μόνο τα τρόφιμα ζωικής προέλευσης που εκφράζονται σε λιπαρά (βλ. τιμές σε παρένθεση), η ομάδα «γάλα και γαλακτοκομικά προϊόντα» παρουσίασε την υψηλότερη περιεκτικότητα (0,523 pg WHO TEQ/g λίπους) ακολουθούμενη από τα «ζωικά λίπη», «κρέας και προϊόντα με βάση το κρέας» και «αυγά και προϊόντα αυγού» με 0,430, 0,258 και 0,187 pg WHO-TEQ/g λίπους, αντίστοιχα.

Για τις περισσότερες από τις ομάδες τροφίμων, τα dl-PCBs συνεισέφεραν λιγότερο στο συνολικό WHO-TEQ από τα PCDD/Fs. Μια αξιοσημείωτη εξαίρεση ήταν η ομάδα «ψάρια, θαλασσινά και ασπόνδυλα», όπου τα dl-PCBs αντιπροσώπευαν το 77% του συνολικού WHO-TEQ. Στην παρούσα

μελέτη, κανένα είδος τροφίμου, δεν υπερέβη τα αντίστοιχα νομοθετικά όρια για τα PCDD/Fs και τα DL-PCB (Stadion et al., 2022).

Συμπερασματικά η συγκεκριμένη ολική διατροφική μελέτη έδειξε πως τα υψηλότερα επίπεδα PCDD/Fs και dl-PCBs ανιχνεύθηκαν σε τρόφιμα ζωικής προέλευσης όπως ψάρι, βούτυρο, γαλακτοκομικά προϊόντα, συκώτι και κρέας.

*Πίνακας 4 Επίπεδα του αθροίσματος των PCDD/Fs και των DL-PCBs στις κύριες ομάδες τροφίμων σε pg WHO-TEQ/g νωπού βάρους και σε pg WHO-TEQ/g λίπους σε παρένθεση.*

Κατηγορίες τροφίμων	Αριθμός Meal τροφίμων	Μέσος όρος	Τυπική απόκλιση	Ενδιάμεση τιμή	Έλάχιστη τιμή	Μέγιστη τιμή	Συνεισφορά των DL-PCBs (%)
Σιτηρά και προϊόντα με βάση τα σιτηρά	38	0,026	0,021	0,019	0,003	0,103	28
Λαχανικά και φυτικά προϊόντα	18	0,015	0,008	0,012	0,005	0,037	24
Αμυλώδεις ρίζες ή κόνδυλοι και προϊόντα τους	7	0,024	0,017	0,016	0,009	0,055	11
Όσπρια, ξηροί καρποί, ελαιούχοι σπόροι και μπαχαρικά	20	0,037	0,037	0,023	0,003	0,151	20
Φρούτα και προϊόντα φρούτων	8	0,013	0,008	0,013	0,004	0,03	17
Κρέας και προϊόντα κρέατος (χωρίς συκώτι και βρώσιμα εντόσθια) 2	35 (28)	0,053 (0,258)	0,107 (0,239)	0,025 (0,142)	0,05 (0,064)	0,644 (1,071)	37
Ψάρια, θαλασσινά και ασπόνδυλα	30	0,903	2,51	0,3	0,013	13,7	77
Γάλα και γαλακτοκομικά προϊόντα (χωρίς βουτυρόγαλα)	23 (22)	0,061 (0,523)	0,054 (0,211)	0,047 (0,465)	0,005 (0,255)	0,206 (1,070)	59
Αυγά και προϊόντα αυγών	2 (2)	0,026 (0,187)	0,008 (0,006)	0,026 (0,187)	0,02 (0,182)	0,032 (0,191)	30

Ζάχαρη, ζαχαροπλαστική και γλυκά επιδόρπια με βάση το νερό	10	0,039	0,02	0,043	0,008	0,074	21
Ζωικά και φυτικά λίπη και έλαια (ζωικά λίπη)	8 (2)	0,14 (0,430)	0,121 (0,019)	0,091 (0,430)	0,035 (0,416)	0,388 (0,443)	40
Καφές, κακάο, τσάι και αφεψήματα	7	0,007	0,011	0,001	0,001	0,031	6
Αλκοολούχα ποτά	8	0,002	0,001	0,002	0,001	0,003	12
Προϊόντα διατροφής για βρέφη και νήπια	11	0,009	0,006	0,01	0,002	0,022	22
Προϊόντα για μη τυποποιημένες δίαιτες και μμμούνται τρόφιμα	7	0,012	0,013	0,007	0,002	0,036	11
Σύνθετα πιάτα	52	0,021	0,012	0,022	0,006	0,051	39
Καρυκεύματα, σάλτσες και καρυκεύματα	16	0,034	0,039	0,022	0,002	0,15	55
Σύνολο/Μέση τιμή	300 (54)	0,084 (0,35 0)	0,176 (0,11 9)	0,04 (0,306)			30

#### 4.1.1. Ψάρια, θαλασσινά και ασπόνδυλα.

Εστιάζοντας στην ομάδα «ψάρια, θαλασσινά και ασπόνδυλα», της ίδιας μελέτης διακρίνουμε τις υποκατηγορίες τροφίμων που συνιστούν την ομάδα από την ανωτέρω έρευνα στον Πίνακα 5. Η δειγματοληψία της συγκεκριμένης μελέτης κάλυψε περισσότερα από δέκα διαφορετικά είδη ψαριών, γαρίδες, μύδια, καλαμάρια καθώς και μια μεγάλη ποικιλία προϊόντων ψαριών όπως το καπνιστό ψάρι, δίνοντας μια καλή επισκόπηση των προϊόντων που καταναλώνονται στη Γερμανία.

Όπως προαναφέρθηκε, σε αυτή τη κατηγορία βρέθηκαν τα υψηλότερα επίπεδα διοξινών και αυτό αιτιολογείται από τις τιμές που εμφανίζουν τα προϊόντα όπως, το συκώτι μπακαλιάρου με την ύψιστη τιμή (13,7 pg WHO-TEQ/g νωπού βάρους), ακολουθούμενο από το καπνιστό αγκαθωτό σκυλόψαρο (3,55 pg WHO-TEQ/g νωπού βάρους) και το χέλι (1,6 pg WHO-TEQ/g νωπού βάρους).

Για τα «ψάρια, θαλασσινά και ασπόνδυλα», οι διοξίνες κυμαίνονταν από 0,013 έως 13,7 pg WHO-TEQ/g υγρού βάρους. Ψάρια πλούσια σε λίπος όπως το χέλι (*Anguilla anguilla*), εμφάνισαν υψηλότερα επίπεδα από τα άπαχα είδη ψαριών όπως ο Βακαλάος (*Pollachius virens*) και ο μπακαλιάρος (*Gadus morhua*). Ενώ το συκώτι του μπακαλιάρου, όπως παρατηρήθηκε, αντιπροσώπευε το τρόφιμο με την υψηλότερη τιμή PCDD/F και dl-PCB, το μυϊκό κρέας του άπαχου είδους ψαριού μπακαλιάρου (*Gadus morhua*) εμφάνισε πολύ χαμηλά επίπεδα. Το συκώτι του μπακαλιάρου είναι παραδοσιακό μέρος της διατροφής σε πολλές παράκτιες περιοχές και πλούσιο σε βιταμίνη Α, βιταμίνη D και ω-3-πολυακόρεστα λιπαρά οξέα. Ωστόσο, είναι επίσης μια διατροφική πηγή βαρέων μετάλλων και κατά περίπτωση, παραβιάζει τα νομοθετικά όρια για τα PCDD/F και DL-PCB κάνοντας το ακατάλληλο για ανθρώπινη κατανάλωση. Με 13,7 pg WHO-TEQ/g υγρού βάρους, το τρόφιμο είναι νομοθετικά αποδεκτό για το όριο των 20 pg WHO-TEQ / g υγρού βάρους για το ήπαρ. Τα χαμηλότερα επίπεδα PCDD/F και DL-PCB ανιχνεύθηκαν σε προϊόντα τόνου (*Thunnus*), το γατόψαρο Pangas (*Pangasius pangasius*) και προϊόντα ψαριών του είδους *Gadus chalcogrammus*. Στην υποκατηγορία θαλασσινά και ασπόνδυλα, τα μύδια τροφίμων εμφάνισαν περισσότερο από 10 φορές υψηλότερη τιμή από τις γαρίδες (*Caridea*, *Dendrobranchiata*) και τα καλαμάρια/χταπόδια. Η ρέγγα, η οποία έχει μεγάλη κατανάλωση στη Γερμανία και παραδοσιακά καταναλώνεται αλατισμένη ή/και μαριναρισμένη, παρά τις διαφορετικές τεχνικές επεξεργασίας, τα δείγματα εμφάνισαν παρόμοιες τιμές (0,600–0,960 pg WHO-TEQ/g υγρού βάρους). Η χωματίδα (*Pleuronectes platessa*) και η γλώσσα (*Solea solea*) έδειξαν υψηλότερα επίπεδα PCDD/F και dl-PCB από άλλα άπαχα είδη ψαριών. Η χωματίδα η γλώσσα, είναι ψάρια που κατοικούν στον βυθό. Οπότε, η πρόσληψη διοξινών από τα ιζήματα μπορεί να εξηγήσει την αυξημένη τιμή.

Οι μέσες περιεκτικότητες σε PCDD/F και dl-PCB που βρέθηκαν σε ψαριά εκτροφής όπως ο σολομός ( 0,32 pg WHO-TEQ/g νωπού βάρους ) και η πέστροφα ( 0,203 pg WHO-TEQ/g νωπού βάρους ), ήταν χαμηλότερες σε σύγκριση με αυτές που αναλύθηκαν σε άγρια αλιεύματα όπως η ρέγγα (0,6 pg WHO-TEQ/g νωπού βάρους). Τα επίπεδα στα εκτρεφόμενα ψάρια αντικατοπτρίζουν την πρόσληψη κυρίως μέσω συστατικών ζωοτροφών, συμπεριλαμβανομένων των ιχθυάλευρων και του ιχθυελαίου.

Συγκρίνοντας τα καπνιστά και τα μη καπνιστά ψάρια, παρατηρήθηκαν αξιοσημείωτες διαφορές. Εκτός από την ιππόγλωσσα, εντοπίστηκαν 37 έως 69% χαμηλότερα επίπεδα PCDD/F και dl-PCB στις καπνιστές παραλλαγές. Λόγω της απώλειας νερού κατά το κάπνισμα, τα καπνιστά ψάρια μπορεί να έχουν σχετικά υψηλότερη περιεκτικότητα σε λιπαρά σε σύγκριση με το φρέσκο ψάρι . Είναι ενδιαφέρον ότι μετρήθηκε υψηλότερη περιεκτικότητα σε λίπος στα μη καπνιστά ψάρια. Αυτή η παρατήρηση μπορεί να εξηγηθεί από το γεγονός ότι τα δείγματα μη καπνιστών τροφίμων παρασκευάστηκαν και αναλύθηκαν έτσι όπως καταναλώθηκαν. Για παράδειγμα, δείγματα πέστροφας, σολομού ή τόνου υποβλήθηκαν σε θερμική επεξεργασία για την μελέτη. Αυτές οι τεχνικές

επεξεργασίας, συμπεριλαμβανομένης της αποθήκευσης και της απόψυξης των κατεψυγμένων δειγμάτων, θα μπορούσαν να έχουν οδηγήσει σε σχετικές απώλειες νερού με αποτέλεσμα αυξημένο τελικό περιεχόμενο λίπους στα μη καπνιστά δείγματα. Επιπλέον, το βούτυρο που χρησιμοποιείται για το μαγείρεμα θα μπορούσε να είναι ένας παράγοντας που μπορεί να έχει επηρεάσει την περιεκτικότητα σε λιπαρά και τα επίπεδα PCDD/F και dl-PCB των παρασκευασμένων δειγμάτων ψαριών. Ωστόσο, η σύγκριση της ίδιας κατηγορίας τροφίμων πριν και μετά το κάπνισμα ή την προετοιμασία δεν πραγματοποιήθηκε στο πλαίσιο αυτής της μελέτης (Stadion et al., 2022).

*Πίνακας 5 Μέσα επίπεδα του αθροίσματος των PCDD/Fs και DL-PCB (pg WHO- TEQ/g νωπού βάρους) και η αναλογία των DL-PCB προς το συνολικό WHO-TEQ καθώς και η περιεκτικότητα σε λιπαρά των τροφίμων της ομάδας τροφίμων «ψάρια, θαλασσινά και ασπόνδυλα».*

Υποκατηγορίες της ομάδας τροφίμων ψάρια, θαλασσινά και ασπόνδυλα	Τρόφιμο	PCDD/Fs + dl-PCBs	Συνεισφορά των DL-PCBs (%)	Περιεκτικότητα σε λίπος (%)
<b>Προϊόντα με βάση το ψάρι</b>	Συκώτι μπακαλιάρου ( <i>Gadus morhua</i> )	13,7	84,7	65,9
	Ψαροκροκέτες ( <i>Gadus chalcogrammus</i> )	0,02	35	14,7
	Φιλέτο ψαριού, γκρατιναρισμένο ( <i>Gadus chalcogrammus</i> )	0,024	45,8	6,7
	Ρέγγα ( <i>Clupea harengus</i> ), κονσέρβα σε σάλτσα	0,73	49,3	15,4
	Ρέγγα ( <i>Clupea harengus</i> ), τηγανητή	0,83	45,8	18,2
	Ρέγγα ( <i>Clupea harengus</i> ), τουρσί, νεαρή αλατισμένη ρέγγα, Ρέγγα Bismarck	0,732	46,7	11,6
	Ρέγγα ( <i>Clupea harengus</i> ), τουρσί (σε ρολό)	0,96	47,9	9,3
	Τόνος ( <i>Thunnus</i> ), κονσέρβας σε σάλτσα ή δικό του χυμό	0,013	70	1,3
	Τόνος ( <i>Thunnus</i> ), κονσερβοποιημένος σε λάδι	0,021	52,4	11
	Γατόψαρο Pangas ( <i>Pangasius pangasius</i> )	0,015	24,7	7,3
	Κυπρίνος ( <i>Cyprinus</i> )	0,28	55,8	15,5
	Μπακαλιάρος ( <i>Gadus morhua</i> )	0,048	72,9	4
<b>Θαλάσσινα ψάρια</b>	Χωματίδα ( <i>Pleuronectes platessa</i> )/ Γλώσσα ( <i>Solea solea</i> )	0,43	55,8	9,1
	Ιππογλώσσα ( <i>Hippoglossus hippoglossus</i> )	0,41	65,9	14,1
	Ιππογλώσσα ( <i>Hippoglossus hippoglossus</i> ), καπνιστή	0,55	65,5	12,7
	Ρέγγα ( <i>Clupea harengus</i> ), καπνιστή	0,6	48,3	16,3
	Κοκκινόψαρο, ωκεάνια πέρκα ( <i>Sebastes norvegicus</i> )	0,33	63,6	7,9
	Βακαλάος ( <i>Saithe Pollachius virens</i> )	0,075	56	4,5

	Αγκαθωτό σκυλόψαρο ( <i>Squalus acanthias</i> )	3,55	86,7	24,1
	Τόνος ( <i>Thunnus</i> )	0,043	74,4	1,2
	Τόνος ( <i>Thunnus</i> ), καπνιστός	0,015	60,7	0,2
	Χέλι ( <i>Anguilla anguilla</i> )	1,6	85,5	30,4
<b>Μεταναστευτικά ψάρια</b>	Χέλι ( <i>Anguilla anguilla</i> ), καπνιστό	0,492	76,3	23,6
	Σολομός ( <i>Salmo salar</i> )	0,32	68,8	14,4
	Σολομός ( <i>Salmo salar</i> ), καπνιστός	0,17	70,6	7,2
	Πέστροφα ( <i>Salmo trutta</i> , <i>Oncorhynchus mykiss</i> )	0,203	77,8	10,2
	Πέστροφα ( <i>Salmo trutta</i> , <i>Oncorhynchus mykiss</i> ), καπνιστή	0,106	77,9	4,8
<b>Θαλασσινά και ασπόνδυλα</b>	Μύδια ( <i>Mytilus edulis</i> , <i>Pecten</i> spp., <i>Ostrea edulis</i> )	0,703	61,6	-
	Γαρίδες ( <i>Caridea</i> , <i>Dendrobranchiata</i> )	0,067	40,3	1,7
	Καλαμάρι ( <i>Loligo vulgaris</i> )/ Χταπόδι ( <i>Octopus vulgaris</i> )	0,042	45,2	11,9

Στην έρευνα των Barone et al., υπάρχει επίσης έρευνα για τα ψάρια η οποία δείχνει την περιεκτικότητα τους σε διοξίνες. Οι τιμές διακρίνονται στον Πίνακα 6.

Τα αποτελέσματα της έρευνας έδειξαν ότι τα ψάρια (0,50 pg WHO-TEQ/g υγρού βάρους) και τα θαλασσινά (0,16 pg WHO-TEQ/g υγρού βάρους) ήταν η ομάδα τροφίμων που παρουσίαζε τις υψηλότερες μέσες συγκεντρώσεις PCDD/Fs συν dl-PCB, συγκριτικά με άλλα προϊόντα που μελετήθηκαν στην έρευνα και πρόκειται να συζητηθούν στη πορεία.

Από τα ψάρια η κατά πολύ μεγαλύτερη τιμή, παρατηρήθηκε στον τόνο (1,32 pg WHO-TEQ/g υγρού βάρους). Ενώ, μόνο στα θαλασσινά, ο υψηλότερος βαθμός επιμόλυνσης ήταν στα οστρακοειδή (0,32 pg WHO-TEQ/g υγρού βάρους), ακολουθούμενα από τα καρκινοειδή (0,09 pg TEQ/g υγρού βάρους) και τα κεφαλόποδα (0,03 pg WHO-TEQ/g υγρού βάρους). Για τα ψάρια, η ποσοστιαία συνεισφορά στο συνολικό TEQ από τα dl-PCB ήταν κυρίαρχη και αντιστοιχούσε στο 80,0%, σε αντίθεση με άλλα θαλασσινά που εμφάνιζαν υψηλότερο ποσοστό PCDD/Fs (κεφαλόποδα: 66,7%, οστρακοειδή: 75,0%, καρκινοειδή: 88,9 %) (Barone et al., 2021).

Πίνακας 6 Οι συγκεντρώσεις PCDD/Fs, dl-PCB, and PCDD/Fs + sdI-PCB εκφράσμένα ως pg WHO-TEQ/g νωπού βάρους για τα ψάρια και τα θαλασσινά.

Ψάρια και θαλασσινά	PCDD/Fs	dl-PCB	PCDD/Fs + dl-PCB
Ροφός	0,14	0,19	0,33
Ευρωπαϊκός βακαλάος	0,04	0,14	0,18
Μπαρμπούνι	0,10	0,17	0,27
Γλώσσα	0,13	0,26	0,39
Τόνος	0,08	1,24	1,32
Ψάρια (μέσος όρος)	0,10	0,40	0,50
Χταπόδι	0,04	0,001	0,04
Σουπιά	0,01	0,001	0,01
Ευρωπαϊκό καλαμάρι	0,02	0,02	0,04
Κεφαλόποδα (μέσος όρος)	0,02	0,01	0,03
Μύδια μεσογείου	0,32	0,12	0,44
Αχιβάδες	0,28	0,06	0,34
Χτένι	0,12	0,07	0,19
Οστρακοειδή (μέσος όρος)	0,24	0,08	0,32
Κόκκινη γαρίδα	0,08	0,01	0,09
Γαρίδα της θάλασσας	0,08	0,01	0,09
Αστακός νορβηγίας	0,07	0,01	0,08
Καρκινοειδή (μέσος όρος)	0,08	0,01	0,09
Θαλασσινά στο σύνολο (μέσος όρος)	0,13	0,03	0,16

Η μελέτη των Cui et al. ήταν καθαρά εστιασμένη στα ψάρια. Η έρευνα, είχε μία διαφορετική προσέγγιση όσον αφορά την μελέτη των διοξινών. Αντί να γίνει μέτρηση της περιεκτικότητας των διοξινών στα ψάρια σε ένα ενιαίο δείγμα, οι ερευνητές διαχώρισαν τους μυς από το δέρμα και πραγματοποίησαν ξεχωριστές μετρήσεις για τον κάθε ιστό. Τα δείγματα συλλέχθηκαν από την θάλασσα Bohai, η οποία έχει επηρεαστεί από σοβαρή ρύπανση PCDD/F και dl-PCB από την περιοχή Bohai Rim, η οποία φαινόταν να οδηγεί σε υψηλές συγκεντρώσεις PCDD/Fs και dl-PCB στα ψάρια. Στη συγκεκριμένη μελέτη ωστόσο, βρέθηκαν από τους ερευνητές, χαμηλά επίπεδα PCDD/ Fs και dl-PCB. Οι διοξίνες στα δείγματα μυών και δέρματος από τα 14 είδη συνοψίζονται στον Πίνακα 7, όπου υπολογίστηκαν τα TEQ dl-PCB και PCDD/F. Τα συνολικά επίπεδα PCDD/F και dl-PCB TEQ για τα μυϊκά δείγματα κυμαίνονταν μεταξύ 0,055 – 0,68 pg WHO-TEQ /g νωπού βάρους και η υψηλότερη τιμή ήταν για το είδος *Larimichthys crocea*. Τα συνολικά επίπεδα PCDD/F και dl-PCB TEQ για τα δείγματα



δέρματος ήταν 0,0099–0,43 pg WHO-TEQ /g νωπού βάρους και η υψηλότερη τιμή ήταν για το είδος *Hyporhamphus sajori*.

Οι μελετητές συνέκριναν το μέσο όρο PCDD/F στα 14 είδη που αναλύθηκαν και είδαν πως ήταν περίπου ο μισός από αυτόν που βρέθηκε σε άλλα έξι είδη ψαριών που συλλέχθηκαν στη δυτική Θάλασσα Μποχάι πριν από δώδεκα χρόνια. Η προηγούμενη μελέτη στη θάλασσα του Μποχάι ανέφερε επίσης για τα dl-PCB, περίπου πέντε φορές μεγαλύτερο μέσο όρο dl-PCB σε σχέση με των Cui et al.

Τα dl-PCB συνεισέφεραν λιγότερο από 40%, όποτε μικρότερο ποσοστό σε σχέση με τα PCDD/Fs των συνολικών TEQ των δειγμάτων μυών και δέρματος για τα περισσότερα είδη. Εάν κρίνουμε με βάση το μέσο όρο, στους μυς οι τιμές των TEQ ήταν ολίγον υψηλότερες σε σχέση με τους μύς. Όποτε, ελαφρώς χαμηλότερο κίνδυνο εμφανίζει η κατανάλωση του δέρματος έναντι των μυών των ψαριών από τη Θάλασσα Μποχάι (Cui et al., 2018)

Πίνακας 7 Τα TEQ για τα PCDD/Fs,, τα dl-PCBs και τα PCDD/Fs + dl-PCBs (pg WHO-/g υγρού βάρους) σε θαλάσσια ψάρια από την ακτή Βοχαι, Κίνα.

Είδος Ψαριού	ΣPCDD/Fs + Σdl-PCBs		ΣPCDD/Fs		Σdl-PCBs	
	Μυς	Δέρμα	Μυς	Δέρμα	Μυς	Δέρμα
<b>Gadus microcephalus</b>	0,079	0,16	0,065	0,15	0,014	0,012
<b>Loligo japonica</b>	0,055	0,0099	0,046	0,0089	0,0085	0,00098
<b>Clupea pallasii</b>	0,44	0,34	0,35	0,0089	0,089	0,065
<b>Spirinchus lanceolatus</b>	0,16	0,11	0,057	0,062	0,1	0,051
<b>Scomberomorus niphonius</b>	0,076	0,088	0,046	0,063	0,03	0,025
<b>Lateolabrax japonicas</b>	0,26	0,17	0,18	0,13	0,075	0,037
<b>Hyporhamphus sajori</b>	0,068	0,43	0,061	0,43	0,0066	0,0034
<b>Trichiurus lepturus</b>	0,14	0,16	0,12	0,15	0,017	0,013
<b>Sardinops sagax</b>	0,16	0,08	0,14	0,072	0,019	0,0082
<b>Larimichthys polyactis</b>	0,082	0,18	0,028	0,15	0,054	0,03

<b>Larimichthys crocea</b>	0,68	0,36	0,57	0,31	0,11	0,051
<b>Paralichthys olivaceus</b>	0,49	0,16	0,29	0,059	0,2	0,1
<b>Cololabis saira</b>	0,17	0,41	0,078	0,37	0,092	0,042
<b>Ditrema temminckii</b>	0,42	0,25	0,32	0,076	0,098	0,17
<b>Ελάχιστο</b>	0,55	0,0099	0,028	0,089	0,066	0,00098
<b>Μέγιστο</b>	0,68	0,43	0,57	0,43	0,2	0,17
<b>Μέσος όρος</b>	0,23	0,21	0,17	0,16	0,065	0,043

#### 4.1.2. Κρέας και προϊόντα με βάση το κρέας.

Προκειμένου να διερευνηθούν οι συγκεντρώσεις PCB και PCDD/F και ο πιθανός κίνδυνος για την ανθρώπινη υγεία, διεξήχθη μια μελέτη σε δείγματα κρέατος (μοσχάρι, χοιρινό, κοτόπουλο και γαλοπούλα) που αγοράστηκαν από ιταλικά σούπερ μάρκετ (Barone et al, 2019). Τα PCB ήταν κυρίαρχα (41,8–77,7 ng / g ) σε σχέση με τα PCDD/Fs (20,1–91,1 pg/ g λιπούς ). Τα επίπεδα ήταν μεταβλητά και εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τον τύπο του κρέατος. Συγκεντρώσεις PCDD/Fs συν dl-PCB και PCB δεικτών που υπερβαίνουν τα μέγιστα επιτρεπτά επίπεδα της ΕΕ βρέθηκαν στο 23,3% και στο 53,3% των δειγμάτων, αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα της μελέτης εκφρασμένα ως pg WHO-TEQ / g λιπούς παρουσιάζονται στον Πίνακα 8. Το ποσοστό δειγμάτων με υπολείμματα PCDD/F συν dl-PCB που υπερβαίνουν τα όρια ήταν 33,3% που αποδίδεται στο χοιρινό φιλέτο (1,42 pg WHO-TEQ / g λιπούς ) και το χοιρινό λουκάνικο 1,40 pg WHO-TEQ / g λιπούς που είχαν το όριο 1,25 pg WHO-TEQ / g λιπούς για το σύνολο PCDD/F συν dl-PCB .

Πίνακας 8 Συγκέντρωση dl-PCB, PCDD/Fs εκφρασμένα ως (pg WHO-TEQ / g λίπους)).

ΤΡΟΦΙΜΑ	PCDD/Fs + dl-PCBs	PCDD/Fs	dl-PCBs
Μοσχαρίσια μπριζόλα	1,84	1,58	0,26
Χάμπουργκερ	2,22	1,78	0,44
Χοιρινό φιλέτο	1,42	1,14	0,28
Χοιρινό λουκάνικο	1,4	0,82	0,58
Στήθος κοτόπουλου	1,75	1,58	0,16
Στήθος γαλοπούλας	2,06	1,72	0,34

Σύμφωνα με την έρευνα των Barone et al. του 2021, οι ομάδες τροφίμων που είχαν τη μεγαλύτερη επιβάρυνση σε διοξίνες πέραν των ψαριών και θαλασσιών, ήταν το κρέας (1,70 pg WHO-TEQ/g λίπους) και προϊόντα με βάση το κρέας (1,03 pg WHO-TEQ/g λίπους). Τα σχετικά αποτελέσματα για το κρέας και τα προϊόντα κρέατος, παρουσιάζονται στον Πίνακα 9. Παρατηρήθηκαν κοντινές συνολικές τιμές μεταξύ του μοσχαρίσιου φιλέτου (1,55 pg WHO-TEQ/g λίπους) και του χοιρινού φιλέτου (1,39 pg WHO-TEQ/g λίπους). Το χοιρινό φιλέτο όμως σε αντίθεση με το μοσχαρίσιο ξεπέρασε το νομοθετικό όριο για το χοιρινό κρέας που είναι 1,25 pg WHO-TEQ / g λίπους. Υψηλότερα επίπεδα, εμφανίστηκαν στο στήθος γαλοπούλας (2,00 pg WHO-TEQ/g λίπους) σε σύγκριση με το στήθος κοτόπουλου (1,82 pg WHO-TEQ/g λίπους). Μεταξύ των προϊόντων με βάση το κρέας, το ψημένο ζαμπόν (1,13 pg WHO-TEQ/g λίπους) και το σαλάμι (1,11 pg WHO-TEQ/g λίπους) φάνηκε να είναι πιο επιβαρυνμένα σε σχέση με το ωμό ζαμπόν (1,02 pg WHO-TEQ/g λίπους) και τέλος η μορταδέλα (0,86 pg WHO-TEQ/g λίπους). Η χαμηλότερη επιβάρυνση του χοιρινού σε σχέση με το μοσχαρίσιο κρέας, αποδίδεται στη σύντομη ζωή των χοίρων και στη λιπώδη μάζα τους, που οδηγεί σε αραιώση των λιπόφιλων διοξινών. Σε αυτή την μελέτη στο κρέας, η κύρια συνεισφορά στο WHO-TEQ προήλθε από τα PCDD/Fs, ( 82,7–89,0%,) έναντι των dl-PCB. Στα προϊόντα με βάση το κρέας, το ποσοστό συνεισφοράς των PCDD/F και των dl-PCB στο συνολικό TEQ ήταν σε μεγάλο βαθμό μεταβλητό. Συγκεκριμένα, στο σαλάμι (73,9%) και στο ψημένο ζαμπόν (64,6%) ήταν αξιοσημείωτος ο ρόλος των dl-PCBs, ενώ στα δείγματα μορταδέλας (75,6%) και ωμού ζαμπόν (89,2%), τα ισοδύναμα τοξικότητας PCDD/Fs ήταν μεγαλύτερα από αυτά του dl-PCB (Barone et al., 2021).

Πίνακας 9 Συγκεντρώσεις PCDD/Fs, dl-PCB και PCDD/F + dl-PCB εκφρασμένα ως pg WHO-TEQ/g λίπους

Κρέας και προϊόντα με βάση το κρέας	PCDD/F	dl-PCB	PCDD/F+dlPCB
Μοσχαρίσιο φιλέτο	1,35	0,20	1,55
Χοιρινό φιλέτο	1,15	0,24	1,39
Στήθος κοτόπουλου	1,62	0,20	1,82
Στήθος γαλοπούλας	1,58	0,42	2,00
Κρέας (μέσος όρος)	1,43	0,27	1,70
Σαλάμι	0,29	0,82	1,11
Μορταδέλλα	0,65	0,21	0,86
Ωμό ζαμπόν	0,91	0,11	1,02
Ζαμπόν ψημένο	0,40	0,73	1,13
Όλα τα προϊόντα κρέατος (μέσος όρος)	0,56	0,47	1,03

#### 4.1.3. Υπόλοιπες κατηγορίες τροφίμων.

Στον Πίνακα 10 συνοψίζονται οι συγκεντρώσεις των διοξινών σε κατηγορίες τροφίμων εκτός ψαριών και κρέατος. Ειδικότερα παρουσιάζονται αποτελέσματα διοξινών στο γάλα και τα γαλακτοκομικά προϊόντα που προσδιορίστηκαν στη μελέτη των Barone et al. του 2021. Η υψηλότερη τιμή αντιστοιχεί στο γιαούρτι (2,20 pg WHO-TEQ/g λίπους), ακολουθούμενη από το γάλα (1,37 pg WHO-TEQ/g λίπους) και τα δείγματα σκληρού τυριού (πρόβειο γάλα: 1,20 pg WHO-TEQ /g λίπους· αγελαδινό γάλα: 1,08 pg WHO-TEQ/g λίπους). Τα υπόλοιπα προϊόντα εμφάνισαν χαμηλότερα επίπεδα επιμόλυνσης που κυμαίνονταν μεταξύ 0,03 – 0,17 pg WHO-TEQ/g λίπους. Για τα λίπη, παρατηρήθηκε μεγάλη διακύμανση με δείγματα ελαιολάδου που είχαν χαμηλότερα επίπεδα (0,09 pg WHO-TEQ/g λίπους) σε σχέση με άλλα συστατικά της ομάδας των λιπαρών υλών (0,22-0,33 pg WHO-TEQ/g λίπους). Ομοίως, η αυξημένη τιμή PCDD/F και dl-PCB που παρατηρήθηκε σε τυριά και το γιαούρτι σε σχέση με τη ρικότα μπορεί να οφείλεται στην υδρόφοβη πήξη της καζεΐνης του γάλακτος κατά την ωρίμανση. Για το γάλα και τα γαλακτοκομικά προϊόντα επίσης, η συμβολή των PCDD/Fs ή dl-PCBs στο συνολικό TEQ ήταν διαφορετική ανάλογα με τον τύπο τροφίμου. Τόσο τα τυριά από αγελαδινό και κατσικίσιο γάλα όσο και η μασκαρπόνε παρουσίασαν επικράτηση dl-PCB (60,0%-82,4%) σε αντίθεση με το γάλα (86,9%) και τα υπόλοιπα γαλακτοκομικά προϊόντα (53,6%-66,6%) στα οποία παρατηρήθηκε υπεροχή των διοξινών. Στην ομάδα του ελαιολάδου και των λιπαρών υλών, οι συνεισφορές των PCDD/Fs και των dl-PCBs στις συνολικές τιμές TEQ ήταν παρόμοιες οπότε είχαν ίση συνεισφορά. (Barone et al., 2021).

Πίνακας 10 Συγκεντρώσεις των PCDD/Fs, dl-PCB και PCDD/Fs + dl-PCB εκφρασμένα σε pg WHO-TEQ /g λίπους.

Είδος τροφίμου	PCDD/F	dl-PCB	PCDD/F + dl-PCB
<b>Γάλα και γαλακτοκομικά προϊόντα</b>			
Γάλα	1,19	0,18	1,37
Σκληρό τυρί (αγελαδινό γάλα)	0,37	0,71	1,08
Σκληρό τυρί (πρόβειο γάλα)	0,48	0,72	1,2
Γιαούρτι	1,18	1,02	2,2
Μοτσαρέλλα	0,04	0,02	0,06
Στρατσίνο	0,08	0,06	0,14
Ρικόττα	0,02	0,01	0,03
Μασκαρπόνε	0,03	0,14	0,17
Γάλα και γαλακτοκομικά προϊόντα (μέσος όρος)	0,42	0,36	0,78
<b>Αυγά</b>	0,1	0,61	0,71
<b>Ελαιόλαδο</b>	0,05	0,04	0,09
<b>Λιπαρές ύλες</b>			
Βούτυρο	0,13	0,09	0,22
Μαργαρίνη	0,15	0,11	0,26
Μαγιονέζα	0,19	0,14	0,33
Λιπαρές ύλες (μέσος όρος)	0,16	0,11	0,27

Σε έρευνα που πραγματοποιήθηκε στην Πολωνία (Rusin et al., 2019) σε φρέσκα τρόφιμα και σε τρόφιμα από καταστήματα προσδιορίστηκαν υψηλότερα επίπεδα διοξινών στα πρώτα συγκριτικά με τα δεύτερα όπως παρατηρείται στον Πίνακα 11.. Ωστόσο δεν βρέθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές στην περιεκτικότητα σε PCDD, PCDF και dl-PCB μεταξύ των φρέσκων και αγορασμένων από το κατάστημα προϊόντων (κρέας κοτόπουλου  $p = 0,063$ , αυγά κότας  $p = 0,302$ , αγελαδινό γάλα  $p = 0,121$ ) και αυτό αποδόθηκε στον μικρό αριθμό δειγμάτων [φρέσκα : κρέας κοτόπουλου ( $n = 3$ ), αυγά ( $n = 3$ ) και γάλα ( $n = 1$ ), καταστήματος : κρέας κοτόπουλου ( $n=2$ ), αυγά ( $n=2$ ) και γάλα ( $n=2$ ) ] καθώς και της υψηλής τυπικής απόκλισης μεταξύ των τιμών συγκέντρωσης των ενώσεων στις υπό μελέτη ομάδες τροφίμων.

Τα επίπεδα PCDD, PCDF και dl-PCB, τα οποία φαίνονται στον Πίνακα 11, ήταν υψηλότερα στο κρέας κοτόπουλου και τα χαμηλότερα στο αγελαδινό γάλα. Σχεδόν όλα τα δείγματα νωπού κρέατος και αυγών στο αγρόκτημα, υπερέβαιναν το μέγιστο επιτρεπόμενο επίπεδο PCDD/F και dl-PCB.

Τα PCDDs/Fs και dl-PCB στο κρέας κοτόπουλου κυμαινόταν από 33,1 έως 92,5 pg WHO-TEQ / g λίπους, με τη διάμεση τιμή των 88,2 pg WHO-TEQ / g λίπους, που είναι σχεδόν 29,4 φορές υψηλότερη από το όριο (3,0 pg WHO-TEQ / g λίπους). Το πιο επιβαρυσμένο δείγμα είχε 31 φορές υψηλότερο επίπεδο PCDD/F και dl-PCB από το μέγιστο επιτρεπόμενο όριο.

Το κρέας κοτόπουλου που αγοράστηκε από το κατάστημα είχε το διάμεσο επίπεδο PCDD/F και dl-PCB 0,11 pg WHO-TEQ / g λίπους, το οποίο αναλογεί στο 3,7% του μέγιστου επιτρεπόμενου επιπέδου.

Το διάμεσο επίπεδο PCDD, PCDF και dl-PCB στα φρέσκα αυγά της φάρμας ήταν 13,9 pg WHO-TEQ / g λίπους, 2,8 φορές υψηλότερο από το μέγιστο επιτρεπόμενο επίπεδο (5,0 pg WHO-TEQ / g λίπους). Το επίπεδο των PCDD, των PCDF και των dl-PCB στα αυγά που αγοράζονται από το κατάστημα ήταν 50 φορές χαμηλότερο, με μέση τιμή 0,28 pg WHO-TEQ / g λίπους.

Ούτε το νωπό γάλα αγελάδας ούτε το αγορασμένο από το κατάστημα περιείχαν υπερβολικά επίπεδα PCDD, PCDF και dl-PCB, με τιμή 1,14 και μέσο όρο, 0,30 pg WHO-TEQ /g λίπους, αντίστοιχα. Αυτές οι τιμές αντιπροσωπεύουν περίπου το 21% και το 5% του μέγιστου επιτρεπόμενου επιπέδου (5,5 pg WHO-TEQ / g λίπους) (Rusin et al., 2019).

*Πίνακας 11 Συγκέντρωση των PCDD/Fs + dl-PCB και ndl-PCBs στα φρέσκα τρόφιμα της φάρμας από την περιοχή μελέτης και από καταστήματα εκφρασμένα σε pg WHO-TEQ / g λίπους.*

Τρόφιμα	Είδος	Δείγμα	PCDD/Fs + dl-PCBs
<b>Κοτόπουλο</b>	Φρέσκο	1	33,07
		2	88,16
		3	92,35
	Καταστήματος προς πώληση	1	0,09
		2	0,12
<b>Αυγά κότας</b>	Φρέσκο	1	2,31
		2	13,88
		3	43,01
		Καταστήματος προς πώληση	1

		2	0,35
<b>Αγελαδινό γάλα</b>	Φρέσκο	1	1,14
	Καταστήματος προς πώληση	1	0,19
		2	0,38

Μία επίσης ενδιαφέρουσα έρευνα, η οποία πραγματοποιήθηκε στο πλαίσιο του Πολωνικού Εθνικού Προγράμματος Εποπτείας των PCDD/Fs και των PCBs σε τρόφιμα ζωικής προέλευσης, ασχολήθηκε με τη διερεύνηση της πηγής μόλυνσης των τροφίμων και συγκεκριμένα αυγών ελευθέρως βοσκής. Κατά την εξέταση αυγών, βρέθηκε υψηλή περιεκτικότητα σε PCDD/Fs. Η συγκέντρωση των PCDD/Fs ήταν 4,61 pg WHO-TEQ/g λίπους στην 1<sup>η</sup> αυτή εξέταση, υπερβαίνοντας το νομοθετικό όριο των 2,5 pg WHO-TEQ/g λίπους. Η νομοθεσία της Ευρωπαϊκής Ένωσης υποχρεώνει την αρμόδια αρχή στις περιπτώσεις αυτές, να εντοπίσει την πηγή μόλυνσης. Εξαιτίας αυτών των απαιτήσεων, πραγματοποιήθηκε επαναληπτικός έλεγχος των αυγών, εξέταση στον μυϊκό ιστό 5 ορνίθων και έγινε διερεύνηση στη ζωοτροφή και στο χώμα της μάνδρας. Ο επανέλεγχος, βρήκε περιεκτικότητα σε PCDD/Fs στα αυγά πάνω από 30% υψηλότερη από ό,τι στο πρώτο έλεγχο (6,13 pg WHO-TEQ/g λίπους). Στον εξεταζόμενο μυϊκό ιστό και των πέντε ορνίθων, το άθροισμα των PCDD/Fs ήταν στην περιοχή από 3,04 έως 6,47 pg WHO-TEQ/g λίπους, που υπερβαίνει το μέγιστο επίπεδο των 1,75 pg WHO-TEQ/g λίπους μεταξύ περίπου δύο και τέσσερις φορές. Οι χαμηλές συγκεντρώσεις που προσδιορίστηκαν στο έδαφος και στις ζωοτροφές έδειξαν ότι δεν θα μπορούσαν να είναι η πηγή μόλυνσης των ζώων. Επειδή η εξέταση δεν έβγαλε κάποιο πόρισμα, διερευνήθηκαν στη πορεία άλλες πιθανές πηγές (σημεία καύσης στην πίσω αυλή, αποθήκευση φυτοφαρμάκων ή οικιακές πρώτες ύλες ζωοτροφών) που θα μπορούσαν να οδηγήσουν σε μόλυνση των ζωντανών και κατά συνέπεια των αυγών. Εντοπίστηκαν, επιτυχώς, 2 πιθανές πηγές. Η πρώτη, ήταν ένα μέρος στη μάντρα όπου στο παρελθόν γινόταν καύση απορριμμάτων, ενώ η δεύτερη, ήταν στάχτη, την οποία ο αγρότης πέταξε στη μάντρα μετά την καύση των απορριμμάτων. Τόσο το έδαφος σε εκείνο το σημείο, όσο και η τέφρα ελήφθησαν για ανάλυση. Η συγκέντρωση των PCDD/Fs στην τέφρα ήταν στο χαμηλό επίπεδο των 0,20 pg WHO-TEQ/g ξηρής ύλης και το προφίλ των ομοειδών ενώσεων του δείγματος δεν ταίριαζε με το προφίλ των αυγών και των μυών. Η περιεκτικότητα σε διοξίνες στο έδαφος από το μολυσμένο χώμα ήταν 2,53 pg WHO-TEQ/g ξηρής ύλης και το προφίλ των ομοειδών PCDD/F ήταν ανάλογο με το προφίλ των μολυσμένων αυγών και μυών.

Με βάση την ομοιότητα του προφίλ ομοειδών, θα μπορούσε να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι το μολυσμένο χώμα μάντρας όπου στο παρελθόν γινόταν καύση απορριμμάτων ήταν η πηγή διοξινών τόσο για τις κότες όσο και για τα αυγά (Mikołajczyk et al., 2021).

Πίνακας 12 Συγκεντρώσεις PCDD/F και DL-PCB (pg WHO-TEQ/g) μαζί με την αβεβαιότητα. Για τα αυγά και τους μύες κοτόπουλων οι συγκεντρώσεις είναι εκφρασμένες σε λίπος, για τη ζωοτροφή σε 12% περιεκτικότητα σε υγρασία, και για το, χώμα και την τέφρα είναι εκφρασμένες σε ξηρό βάρος.

ΔΕΙΓΜΑ	PCDD/F	PCDD/F/ DL-PCB
Αυγά κατά την 1 <sup>η</sup> εξέταση	4.61 ± 0.75	5.92 ± 1.48
Αυγά κατά την 2 <sup>η</sup> εξέταση	6.13 ± 1.00	7.44 ± 1.86
Ζωοτροφή	0.05 ± 0.01	0.07 ± 0.02
Χώμα	0.43 ± 0,06	0,49 ± 0,11
Τέφρα	0.20 ±0,03	0.23 ±0,05
Μολυσμένο χώμα	2.53 ± 0.36	2.71 ± 0.60
Κοτόπουλο 1	6.47 ± 1.06	7.98 ± 1.99
Κοτόπουλο 2	4.52 ± 0.74	6.46 ± 1.61
Κοτόπουλο 3	3.04 ± 0.50	4.30 ± 1.07
Κοτόπουλο 4	4.53 ± 0.74	6.06 ± 1.51
Κοτόπουλο 5	4.25 ± 0.70	6.11 ± 1.52

Σε μελέτη κατά την οποία εξετάστηκαν τα επίπεδα διοξινών και PCBs σε αυγά από κότες ελευθέρως βοσκής στην κεντρική Ιταλία βρέθηκαν τα αποτελέσματα του Πίνακα 13 (Castellani et al., 2021). Κατά τη μελέτη αυτή μετρήθηκαν 17 αυγά και εφαρμόστηκε η προσέγγιση του άνω ορίου (UB). Στον Πίνακα 13, διακρίνουμε για τα αυγά που αναλύθηκαν, τη περιεκτικότητά τους σε PCDD/Fs, dl-PCBs, το σύνολο αυτών των δυο, καθώς και ndl-PCBs. Το 94% των δειγμάτων που αναλύθηκαν ήταν σύμφωνα με τα μέγιστα επίπεδα 2,5 pg WHO-TEQ / g λίπους για διοξίνες, 5,0 pg WHO-TEQ / g λίπους για το άθροισμα των PCDD/Fs και dl-PCBs και 40 ng / g λίπους για ndl-PCB. Συγκεκριμένα, το δείγμα 4 υπερέβη το μέγιστο επίπεδο τόσο για PCDD/Fs συν dl-PCBs (8,03 pg WHO-TEQ / g λίπους). Επιπλέον, τρία δείγματα αυγών (6, 14 και 17) εμφάνισαν επίπεδα PCDD/Fs συν dl-PCB αντίστοιχα ίσα με 3,9, 2,8 και 2,2 pg TEQ WHO/ g λίπους, τα οποία είναι υψηλότερα από τα επίπεδα δράσης που καθορίζονται από τη Σύσταση 663 της Επιτροπής /2014 (2,0 pg WHO-TEQ / g λίπους).

Όπως φαίνεται επίσης φαίνεται στον Πίνακα 13, τα δείγματα αυγών ελεύθερης βοσκής παρουσιάζουν επίπεδα μόλυνσης που κυμαίνονται από 0,463 έως 8,028 pg WHO-TEQ / g λίπους για τα PPCDD/Fs συν dl-PCB. Αναλυτικά, τα επίπεδα PCDD/Fs κυμαίνονταν από ένα ελάχιστο 0,155 pg TEQ / g λίπους έως ένα μέγιστο 2,342 pg TEQ /g λίπους και τα dl-PCB κυμαίνονταν από 0,234 έως 7,741 pg WHO-TEQ / g λίπους. (Castellani et al., 2021).



Πίνακας 13 Συγκεντρώσεις PCDD/Fs, dl-PCB και PCDD/Fs +dl-PCBs στα 17 δείγματα αυγών ελευθέρως βοσκής εκφρασμένα σε pg WHO-TEQ / g λίπους.

Δείγμα	PCDD/Fs	dl-PCBs	PCDD/Fs + dl-PCBs
1	0,155	0,352	0,506
2	0,191	0,283	0,474
3	0,383	0,499	0,882
4	0,287	7,741	8,028
5	0,293	0,614	0,907
6	1,64	2,311	3,951
7	0,308	0,389	0,698
8	0,225	0,238	0,463
9	0,69	1,06	1,75
10	0,223	0,568	0,791
11	0,161	0,416	0,577
12	0,207	0,527	0,734
13	0,343	0,643	0,987
14	2,342	0,445	2,787
15	0,821	0,557	1,378
16	0,41	0,482	0,892
17	0,41	1,78	2,19

Στο hotspot Bussi sul Tirino όπου το έδαφος, η επιφάνεια και τα βαθιά νερά έχουν μολυνθεί για περισσότερα από 20 χρόνια από την παράνομη απόρριψη βιομηχανικών αποβλήτων, η ανάλυση PCDD/F και PCB σε τοπικά παραγόμενα αυγά ελεύθερης βοσκής έδειξε ότι αυτό το είδος τροφής συμβάλλει με δόσεις χαμηλότερες από αυτές που επιτρέπει η ΕΕ δηλαδή τα 2 pg / κιλό σωματικού βάρους ανά βδομάδα, στη συνολική πρόσληψη PCDD/F και PCB. Πράγματι, οι συγκεντρώσεις PCDD/F και PCB που βρίσκονται σε αυγά ελεύθερης βοσκής είναι χαμηλότερες από το μέγιστο επίπεδο που ορίζει η νομοθεσία,, εκτός από ένα δείγμα (Castellani et al., 2021).

#### 4.2. Διατροφική έκθεση πληθυσμού σε διοξίνες.

Πέραν του ελέγχου των τροφίμων για διοξίνες, είναι επίσης σημαντικό το να αναλύσουμε και τη διατροφική έκθεση του ανθρώπου στις διοξίνες μέσω της κατανάλωσης των τροφίμων από τις προηγούμενες έρευνες. Αν και η ανθρώπινη έκθεση στις διοξίνες μπορεί να συμβεί με διάφορους

τρόπους, τα τρόφιμα είναι η κύρια πηγή για τον γενικό πληθυσμό. Κατά συνέπεια, η κατανόηση των επιπέδων συγκέντρωσης στα τρόφιμα είναι βασικό ζήτημα για την αξιολόγηση της ανθρώπινης έκθεσης και την πρόληψη πιθανών ασθενειών. Για το σκοπό αυτό, το σημαντικό πρώτο βήμα είναι να διατηρηθούν οι συγκεντρώσεις αυτών των τοξικών ουσιών σε χαμηλό επίπεδο για να εξασφαλιστεί η χαμηλότερη δυνατή έκθεση στον καταναλωτή (Barone et al., 2021).

#### 4.2.1. Έκθεση του πληθυσμού από διοξίνες μέσω της συνολικής διατροφής.

Σύμφωνα με μελέτη που διεξάχθηκε στην Ιταλία, διερευνήθηκε η διατροφική έκθεση για τον συνολικό πληθυσμό και για τις διαφόρες κατηγορίες φύλου/ηλικίας (δεδομένα : παιδιά: 3–9,9 ετών με σωματικό βάρος 26,1 kg, άρρενες έφηβοι: 10–17,9 ετών με σωματικό βάρος 57,1 kg, γυναίκες έφηβες: 10–17,9 με σωματικό βάρος 49,1 kg, αρσενικοί ενήλικες: 18–64,9 ετών με σωματικό βάρος 78,4 kg, γυναίκες ενήλικες: 18–64,9 ετών με σωματικό βάρος 62,2 kg, άνδρες ηλικιωμένοι: ≥65 ετών με σωματικό βάρος 78,1 kg, γυναίκες ηλικιωμένες: ≥65 ετών με σωματικό βάρος 65,0 kg ). Για τους υπολογισμούς έκθεσης, το επίπεδο συγκέντρωσης διοξινών ανά βάρος λίπους μετατράπηκε ανά νωπό βάρος χρησιμοποιώντας την περιεκτικότητα των δειγμάτων σε λίπος. Οι συγκεντρώσεις κατώτερου και άνω ορίου (LB και UB) υπολογίστηκαν υποθέτοντας ότι όλες οι τιμές των μη ανιχνευόμενων ομοειδών είναι ίσες με το μηδέν και το όριο ανίχνευσης (LOD\*), αντίστοιχα.

Όπως φαίνεται στους Πίνακες 14-15-16, οι εκτιμήσεις έκθεσης υπερέβησαν την ανεκτή διατροφική πρόσληψη.

Πίνακας 14 EWI για τον συνολικό πληθυσμό (pg WHO-TEQ/kg σωματικού βάρους/εβδομάδα).

Κατηγορίες τροφίμων	Συνολικός πληθυσμός	
	LB	UB
<b>Ψάρια και θαλασσινά</b>	1,06	1,20
<b>Κρέας και προϊόντα με βάση το κρέας</b>	0,30	0,44
<b>Γάλα και γαλακτοκομικά προϊόντα</b>	0,66	1,09
<b>Αυγά</b>	0,36	0,50
<b>Ελαιόλαδο και λιπαρές ύλες</b>	0,09	0,29
<b>Συνολική πρόσληψη</b>	2,47	3,52

Πίνακας 15 EWI για τα παιδιά και τους εφήβους (pg WHO-TEQ/kg σωματικού βάρους/εβδομάδα).

Κατηγορίες τροφίμων	Παιδιά (3–9,9 ετών)		Έφηβοι (10–17,9 ετών)			
			Άρρεν		Θύλη	
	LB	UB	LB	UB	LB	UB
Ψάρια και θαλασσινά	2,72	3,07	1,47	1,65	1,73	1,95
Κρέας και προϊόντα με βάση το κρέας	0,70	1,02	0,54	0,77	0,45	0,64
Γάλα και γαλακτοκομικά προϊόντα	1,50	2,64	0,91	1,54	0,92	1,55
Αυγά	0,93	1,29	0,45	0,62	0,52	0,72
Ελαιόλαδο και λιπαρές ύλες	0,19	0,63	0,12	0,40	0,12	0,39
Συνολική πρόσληψη	6,04	8,65	3,49	4,98	3,74	5,25

Πίνακας 16 EWI για τους ενήλικες και τους ηλικιωμένους (pg WHO-TEQ/kg σωματικού βάρους/εβδομάδα).

Κατηγορίες τροφίμων	Ενήλικες				Ηλικιωμένοι			
	Αρρεν		Θύλη		Αρρεν		Θύλη	
	LB	UB	LB	UB	LB	UB	LB	UB
Ψάρια και θαλασσινά	1,00	1,13	1,19	1,34	1,03	1,30	0,84	0,95
Κρέας και προϊόντα με βάση το κρέας	0,34	0,49	0,29	0,42	0,26	0,26	0,22	0,33
Γάλα και γαλακτοκομικά προϊόντα	0,65	1,07	0,71	1,19	0,58	0,58	0,64	1,07
Αυγά	0,38	0,53	0,37	0,51	0,36	0,36	0,35	0,49
Ελαιόλαδο και λιπαρές ύλες	0,09	0,29	0,10	0,31	0,08	0,08	0,08	0,27
Συνολική πρόσληψη	2,46	3,51	2,66	3,77	2,31	2,31	2,13	3,11

Τα αποτελέσματα που εκφράζονται ως άνω όριο (UB) οδήγησαν σε υπερεκτίμηση έκθεσης που προσδιορίστηκε κυρίως από την κατανάλωση τροφίμων με πολύ χαμηλά επίπεδα επιμόλυνσης.

Με βάση τα δεδομένα, παρατηρήθηκε ότι στο σενάριο χαμηλότερου ορίου (LB), η εκτιμώμενη εβδομαδιαία πρόσληψη για το σύνολο του πληθυσμού ήταν ελαφρώς υψηλότερη από το όριο ανοχής φθάνοντας τα 2,47 pg WHO-TEQ/kg σωματικού βάρους/εβδομάδα. Ενώ στην υπόθεση του άνω ορίου, έφτασε τα 3,52 pg WHO-TEQ /kg σωματικού βάρους/εβδομάδα.

Τα παιδιά ήταν η ομάδα πληθυσμού με την υψηλότερη έκθεση σε PCDD/F και dl- PCB με τιμή από 3 έως 4 φορές υψηλότερη (LB: 6,04 pg WHO-TEQ/kg σωματικού βάρους/εβδομάδα, UB: 8,65 pg WHO -TEQ/kg σωματικού βάρους/εβδομάδα) από το συνιστώμενο TWI, των 2 pg / σωματικού βάρους / εβδομάδα. Έπειτα ακολουθούν οι έφηβοι με προσλήψεις που υπολογίζονται από 2 έως 3 φορές το καθορισμένο όριο (LB: άνδρες: 3,49 pg WHO-TEQ/kg σωματικού βάρους/εβδομάδα, γυναίκες: 3,74 pg WHO - TEQ/kg σωματικού βάρους/εβδομάδα, UB: άντρες: 4,98 pg WHO- TEQ/kg σωματικού βάρους/εβδομάδα, γυναίκες: 5,25 pg WHO-TEQ/kg σωματικού βάρους/εβδομάδα).

Τέλος οι ενήλικες (LB: άνδρες: 2,46 pg WHO-TEQ/kg σωματικού βάρους/εβδομάδα, γυναίκες: 2,66 pg WHO- TEQ/kg σωματικού βάρους/εβδομάδα, UB: άνδρες: 3,51 pg WHO- TEQ/kg σωματικού βάρους/εβδομάδα, γυναίκες: 3,77 pg WHO-TEQ/kg σωματικού βάρους/εβδομάδα) και οι ηλικιωμένοι (LB: άνδρες: 2,31 pg WHO- TEQ/kg σωματικού βάρους/εβδομάδα, γυναίκες: 2,13 pg WHO-TEQ/kg σωματικού βάρους/εβδομάδα· UB: άνδρες : 3,43 pg WHO-TEQ/kg σωματικού βάρους/εβδομάδα, γυναίκες: 3,11 pg WHO-TEQ/kg σωματικού βάρους/εβδομάδα). Οπότε οι ανήλικες και οι ηλικιωμένοι, έδειξαν τιμές πρόσληψης ελαφρώς υψηλότερες από το όριο TWI για το κάτω όριο και τιμές σχεδόν διπλάσιες για το άνω όριο.

Από αυτά τα δεδομένα, προέκυψε μια φθίνουσα πορεία σε σχέση με την ηλικία. Τα παιδιά λαμβάνουν διπλάσια πρόσληψη από αυτή των εφήβων και τριπλάσια από αυτή των ενηλίκων και των ηλικιωμένων. Η υψηλή τιμή που βρίσκεται στα παιδιά, πιθανότατα οφείλεται στις διαφορετικές διατροφικές συνήθειες συγκριτικά με τον υπόλοιπο πληθυσμό σε συνδυασμό με το χαμηλότερο σωματικό τους βάρος. Ωστόσο, οι έφηβοι ήταν επίσης πολύ εκτεθειμένοι με συνολική πρόσληψη περίπου 2 φορές υψηλότερη από ό,τι στους ενήλικες και τους ηλικιωμένους. Όσον αφορά το φύλο, η διατροφική πρόσληψη ήταν υψηλότερη στις γυναίκες έφηβους και ενήλικες από ότι στους άνδρες, ενώ αντίθετη τάση παρατηρήθηκε στους ηλικιωμένους. Ωστόσο, όλες οι τιμές πρόσληψης δεν έφτασαν σε επίπεδα στατιστικής διαφοροποίησης μεταξύ των φύλων ( $p > 0,05$ ), πιθανώς λόγω σχεδόν παρόμοιων διατροφικών προτύπων και της ποσότητας που καταναλώθηκε σε κάθε ηλικιακή ομάδα.

Η έκθεση στις διοξίνες, καθορίστηκε σε μεγάλο βαθμό από θαλάσσια προϊόντα των οποίων ιδιαίτερα σημαντική σε αυτή την αξιολόγηση ήταν η παρατήρηση ότι εντός της ομάδας ψαριών, ο ερυθρός τόνος ήταν ο κύριος συντελεστής στην πρόσληψη αυτών των ρύπων για όλες τις ομάδες φύλου/ηλικίας. Στο πλαίσιο αυτό, εξαιρουμένου του τόνου από τις εκτιμήσεις έκθεσης, υπήρχαν δύο γενικές εκτιμήσεις που αξίζει να συζητηθούν. Το πρώτο συνδέθηκε με το πρότυπο διανομής τροφίμων, το οποίο παρέμεινε σχεδόν αμετάβλητο στις διάφορες ομάδες πληθυσμού που εξετάστηκαν, με εξαίρεση τα παιδιά για τα οποία η συνεισφορά του γάλακτος στη συνολική πρόσληψη ισοδυναμούσε με εκείνη των θαλασσινών. Η δεύτερη πτυχή αφορούσε το είδος του ψαριού, τη συχνότητα κατανάλωσης και το μέγεθος του γεύματος που είναι κρίσιμα ζητήματα για να εξισορροπήσει επαρκώς τα οφέλη για την υγεία και τους κινδύνους της τακτικής κατανάλωσης ψαριών

Αυτό αξίζει ακόμη περισσότερη προσοχή σε σχέση με το γεγονός ότι η πιθανή επίδραση αυτών των χημικών ουσιών στον άνθρωπο αλλάζει δραματικά στα στάδια της ζωής με ευρύτερα και πιο κρίσιμα παράθυρα όχι μόνο στα βρέφη και τα παιδιά, αλλά και στον ηλικιωμένο πληθυσμό. Στην πραγματικότητα, οι φυσιολογικές αλλαγές που συνοδεύουν τη φυσιολογική διαδικασία γήρανσης

οδηγούν σε προοδευτική επιδείνωση των σωματικών λειτουργιών και στην ικανότητα ανταπόκρισης στο περιβαλλοντικό στρες. Επιπλέον, οποιαδήποτε παθολογική κατάσταση που διακυβεύει τη λειτουργία οποιουδήποτε οργάνου μπορεί να μειώσει περαιτέρω την ικανότητα του σώματος να προστατεύεται, εκθέτοντας τον ηλικιωμένο πληθυσμό στις αρνητικές επιπτώσεις που προκαλούνται από αυτούς τους ρύπους (Barone et al., 2021).

#### 4.2.2. Ποσοστό συνεισφοράς της κάθε ομάδας τροφίμων στο εκτιμώμενο προσλαμβανόμενο ΤΕQ.

Σύμφωνα με μελέτη που πραγματοποιήθηκε στην Ιταλία, στο σύνολο του πληθυσμού το μεγαλύτερο ποσοστό συνεισφοράς στην πρόσληψη αυτών των ρύπων αντιστοιχούσε στα θαλασσινά, 42,9% του συνολικού ΤΕQ, ακολουθούμενα από το γάλα και τα γαλακτοκομικά προϊόντα (26,7%), τα αυγά κότας (14,6%), το κρέας και τα προϊόντα κρέατος (12,1%) , και ελαιόλαδο και λίπη (3,7%) όπως φαίνεται από το Διάγραμμα 1. (Barone et al., 2021).

Διάγραμμα 1 Απεικόνιση της συνεισφοράς κάθε κατηγορίας τροφίμου στο προσλαμβανόμενο τεq για τον συνολικό πληθυσμό



Στα παιδιά, εκτός από τα αλιευτικά προϊόντα που αντιπροσώπευαν το 45,0% της συνολικής πρόσληψης, σημαντική πηγή PCDD/F και dl-PCB ήταν το γάλα και τα γαλακτοκομικά προϊόντα των οποίων η πρόσληψη, 2 έως 3 φορές υψηλότερη από ό,τι σε άλλες ηλικιακές ομάδες, αντιπροσωπεύοντας το 24,8% του συνόλου. Μια άλλη σημαντική οδός έκθεσης περιλάμβανε τα αυγά (0,93 pg WHO-TEQ/kg σωματικού βάρους/εβδομάδα), τα οποία αντιστοιχούσαν στο 15,4% της

συνολικής πρόσληψης, ακολουθούμενα από το κρέας και τα προϊόντα με βάση το κρέας που αντιστοιχούσαν στο 11,6%, ενώ το ελαιόλαδο και άλλα λίπη με συνεισφορά ίση με 3,1%, διαδραμάτισαν ασήμαντο ρόλο στη συνολική έκθεση.

Όσον αφορά τα αυγά κοτόπουλων ελευθέρως βοσκής, θα πρέπει να τονιστεί ότι η κατανάλωσή τους μπορεί να είναι μια σχετική οδός έκθεσης για τον άνθρωπο. Πράγματι, αρκετές μελέτες έχουν δείξει ότι τα κοτόπουλα ελευθέρως βοσκής έχουν υψηλότερη περιεκτικότητα σε αυτούς τους ρύπους από ό,τι οι όρνιθες παραγωγής, ως συνέπεια της κατάποσης μολυσμένου εδάφους, εντόμων και σκουληκιών. Αυτό οδηγεί σε βιοσυσσώρευση ρύπων στο λίπος του αυγού σε επίπεδα συχνά πάνω από τα πρότυπα τροφίμων της ΕΕ.

Όσον αφορά τους εφήβους, η συμβολή των διοξινών και των dl-PCB στη συνολική EWI από την κατανάλωση θαλάσσιων προϊόντων ήταν ελαφρώς μεγαλύτερη στις γυναίκες (46,3%) από τους άνδρες (42,1%). Το γάλα και τα γαλακτοκομικά προϊόντα καθώς και η κατανάλωση κρέατος και προϊόντων με βάση το κρέας συνέβαλαν σημαντικά στη συνολική πρόσληψη, παρουσιάζοντας υψηλότερο ποσοστό στους άνδρες (γάλα και γαλακτοκομικά προϊόντα: 26,1%, κρέας και προϊόντα με βάση το κρέας: 15,5%) σε σχέση με τα θηλυκά (γάλα και γαλακτοκομικά προϊόντα: 24,6%, κρέας και προϊόντα με βάση το κρέας: 12,0%), σε αντίθεση με τα αυγά των οποίων η συμβολή στη συνολική πρόσληψη ήταν υψηλότερη στις γυναίκες (13,9%) σε σύγκριση με τα αρσενικά (12,9%), ενώ το ελαιόλαδο και άλλα λίπη έδωσαν ποσοστιαία συνεισφορά περίπου 3,0% και στα δύο φύλα.

Οι ενήλικοι άνδρες και γυναίκες, έλαβαν το 40,7% και το 44,7% αντίστοιχα της έκθεσής τους από ψάρια και άλλα θαλασσινά, ακολουθούμενα από το γάλα και τα γαλακτοκομικά προϊόντα, η κατανάλωση των οποίων ήταν 26,0% και για τα δύο φύλα. Η κατηγορία του κρέατος και των προϊόντων με βάση το κρέας συνεισέφερε σε υψηλότερο ποσοστό στην έκθεση των ανδρών (13,8%) συγκριτικά με τις γυναίκες (10,9%), ενώ η κατανάλωση ελαιόλαδου και άλλων λιπαρών διαμορφώθηκε γύρω στο 4,0% και στα δύο φύλα.

Τέλος, στην μεγαλύτερη ηλικιακή ομάδα τα επίπεδα έκθεσης από θαλασσινά προϊόντα ήταν υψηλότερα στους άνδρες από ότι στις γυναίκες, αντιπροσωπεύοντας το 44,6% και το 39,4% της συνολικής πρόσληψης, αντίστοιχα. Η κατανάλωση κρέατος και προϊόντων με βάση το κρέας (άνδρες: 11,3%, γυναίκες: 10,3%), αυγά (αρσενικά: 15,6%, γυναίκες: 16,4%) και ελαιόλαδο και άλλα λίπη (αρσενικά: 3,5%, γυναίκες: 3,8%) συνέβαλε στη συνολική πρόσληψη με ποσοστά σχεδόν παρόμοια και στα δύο φύλα, ενώ οι γυναίκες (30,0%) ήταν περισσότερο εκτεθειμένες σε σχέση με τους άνδρες (25,1%) αποκλειστικά μέσω της κατανάλωσης γάλακτος και γαλακτοκομικών προϊόντων (Barone et al., 2021).

#### 4.2.3. Διατροφική έκθεση μέσω της κατανάλωσης κρέατος και προϊόντων κρέατος.

Σύμφωνα με μελέτη που διεξάχθηκε στον πληθυσμό της Ιταλίας, για μερικά είδη κρέατος και κάποια προϊόντα κρέατος, οι μέσες εβδομαδιαίες προσλήψεις που εκτιμήθηκαν ήταν μεταξύ 0,08 και 4,16 pg WHO-TEQ /kg σωματικού βάρους /εβδομάδα όπως φαίνεται στον Πίνακα 17 ((Barone et al., 2019).

Ειδικότερα, όλες οι εκτιμήσεις της πρόσληψης ήταν εντός του ορίου, εκτός από το χοιρινό λουκάνικο που εμφανίζει διπλάσια τιμή από το όριο. Πιθανώς, αυτό σχετίζεται με το γεγονός ότι συχνά το επεξεργασμένο κρέας περιέχει υψηλές ποσότητες κιμά από λιπαρούς ιστούς.

Για τα υπόλοιπα κρέατα, η έκθεση μέσω της κατανάλωσης χάμπουργκερ, έφθασε το 85,0% του TWI, δηλαδή αρκετά υψηλή τιμή, η κατανάλωση χοιρινού φιλέτου και μοσχάρισις μπριζόλας συνέβαλε επίσης σημαντικά στο TWI αντιπροσωπεύοντας το 59,0%, και το 54,0% του ορίου αντίστοιχα. Αντίθετα, η έκθεση από την κατανάλωση κοτόπουλου (4,0%) και στήθους γαλοπούλας (6,5%) συνέβαλε σε μικρό βαθμό στο TWI, λόγω της χαμηλότερης ποσότητας κατανάλωσης και της χαμηλότερης συγκέντρωσης PCB και ενώσεων διοξίνης.

Οι διατροφικές εκτιμήσεις ήταν χαμηλές σε σχέση με το TWI, υποδεικνύοντας ότι η έκθεση του καταναλωτή σε αυτές τις τοξικές ουσίες δεν είναι πιθανό να προκαλέσουν ανησυχία για την ανθρώπινη υγεία, εξαιρώντας την κατανάλωση χοιρινού λουκάνικου και χάμπουργκερ. Ωστόσο, πρέπει να τονιστεί ότι σε κάθε αξιολόγηση της διατροφικής έκθεσης, θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη διάφορες πηγές υποεκτίμησης ή/και υπερεκτίμησης. Για παράδειγμα, στην συγκεκριμένη περίπτωση είναι σημαντικό να ληφθεί υπόψη ότι η έκφραση των αποτελεσμάτων με προσέγγιση χαμηλότερου ορίου μπορεί να είναι αιτία υποεκτίμησης του επιπέδου έκθεσης. Επίσης, η επίδραση του μαγειρέματος που οδηγεί σε απομάκρυνση λίπους ή περαιτέρω μόλυνση μπορεί να καθορίσει την υποεκτίμηση της έκθεσης. Αβεβαιότητες προκύπτουν επίσης σχετικά με τη σύγκριση με τις εκτιμήσεις πρόσληψης από την επιστημονική βιβλιογραφία, επειδή αρκετοί παράγοντες, όπως οι διαφορές στις στρατηγικές δειγματοληψίας, τον αριθμό και τον τύπο κρέατος, αλλά κυρίως οι διαφορές στις καταναλωτικές συνήθειες αποτελούν εμπόδιο στην ερμηνεία των δεδομένων (Barone et al., 2019).



Πίνακας 17 EWI για διάφορα είδη κρέατος (pg WHO-TEQ / kg σωματικού βάρους/ εβδομάδα).

ΤΡΟΦΙΜΑ	EWI PCDD/F και dl-PCB
Μοσχαρίσια μπριζόλα	1,08
Χάμπουργκερ	1,7
Χοιρινό φιλέτο	1,18
Χοιρινό λουκάνικο	4,16
Στήθος κοτόπουλου	0,08
Στήθος γαλοπούλας	0,13

#### 4.2.4. Διατροφική έκθεση από κατανάλωση αυγών.

Οι EWI των PCDD/F, dl-PCB και ndl-PCBs μέσω κατανάλωσης αυγών ελευθέρως βοσκής που παράγονται στην Ιταλία, φαίνονται στον Πίνακα 18. Για τα ιταλικά δεδομένα έχουμε το Wi ως 19,6 g λίπους την εβδομάδα για τους ενήλικες, 17,5 g λίπους την εβδομάδα για τα παιδιά 9 ετών και 7,7 g λίπους την εβδομάδα για τα βρέφη 3 ετών. Όπως φαίνεται, και για τις τρεις ηλικιακές κατηγορίες που λαμβάνονται υπόψη, τα υπολογιζόμενα EWI για την κατανάλωση αυγών ελευθέρως βοσκής είναι χαμηλότερα από τα καθιερωμένα TWI, είτε τα EWI υπολογίζονται με ελάχιστες ή μέσες συγκεντρώσεις PCDD/Fs και dl-PCBs. Όταν τα EWI υπολογίζονται χρησιμοποιώντας μέγιστες συγκεντρώσεις PCDD/Fs συν dl-PCBs, οι τιμές που ελήφθησαν για παιδιά και βρέφη ήταν δύο φορές υψηλότερες από το TWI που συνιστά η EFSA, ενώ οι τιμές που λαμβάνονται για τους ενήλικες είναι ελαφρώς υψηλότερες από τις καθιερωμένες TWI (Castellani et al., 2021).

Πίνακας 18 Ελάχιστο, μέγιστο και μέσο EWI για ενήλικες, παιδιά και βρέφη (pg WHO-TEQ / kg σωματικού βάρους / εβδομάδα)

ΤΙΜΗ	ΣPCDD/Fs + dl-PCBs	EWI		
		Ενήλικες	Παιδιά (9 ετών)	Βρέφη (3 ετών)
Ελάχιστη	0,46	0,13	0,26	0,24
Μέγιστη	8,1	2,3	4,5	4,1
Μέση	1,7	0,47	0,93	0,85

Στα πλαίσια έρευνας στην Πολωνία, σχετικά με αυγά ελευθέρως βοσκής, το EWI υπολογίστηκε υποθέτοντας ότι γίνεται κατανάλωση αυγών που περιέχουν PCDD/Fs και DL-PCB στο

επίπεδο των 7,44 pg WHO-TEQ/g λίπους. Θεωρήθηκε ένα μέσο βάρος αυγού 60 g. Για να εκτιμήσουμε τη θεωρητική ποσότητα πρόσληψης PCDD/F και DL-PCB για ενήλικες, χρησιμοποιήσαμε στατιστικά δεδομένα για την κατανάλωση αυγών. Όπως αναφέρει η έρευνα, η μέση μηνιαία κατανάλωση αυγών κατά κεφαλήν στα πολωνικά νοικοκυριά το 2018 ήταν 11,64 (ίσο με περίπου 2,7/εβδομάδα). Οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν για ενήλικες 70 κιλών και για παιδιά 23,1 κιλών. Ο πιθανός κίνδυνος που σχετίζεται με την πρόσληψη διοξίνης χαρακτηρίστηκε από τη σύγκριση των υπολογισμένων προσλήψεων με την ανεκτή εβδομαδιαία πρόσληψη (TWI) των 2 pg WHO-TEQ / kg σωματικού βάρους. Αυτές οι υποθέσεις επιτρέπουν την εκτίμηση της έκθεσης σε διοξίνες για τους καταναλωτές αυγών από το μολυσμένο αγρόκτημα. Οι εκτιμώμενες προσλήψεις διοξινών και DL-PCB ήταν 103% TWI (2,06 pg WHO-TEQ / kg σωματικού βάρους) και 313% TWI (6,26 pg WHO-TEQ / kg σωματικού βάρους ) για ενήλικες και παιδιά, αντίστοιχα. Πρέπει να καταστεί σαφές, ότι αυτό το σενάριο έκθεσης είναι το σενάριο όπου καταναλώνονται μόνο αυγά με το αναγνωρισμένο υψηλό επίπεδο διοξινών. Ωστόσο, δεν μπορεί να αποκλειστεί μια κατάσταση όπου τα μολυσμένα αυγά καταναλώνονται για περίοδο μιας εβδομάδας ή περισσότερο. Είναι ανησυχητικό ότι η υπολογιζόμενη πρόσληψη διοξίνης για τα παιδιά υπερβαίνει τις τοξικολογικές τιμές αναφοράς στο τριπλάσιο (Mikołajczyk et al., 2021).

#### 4.3 Εκτίμηση κίνδυνου για την ανθρώπινη υγεία.

Οι καρκινικοί και μη καρκινικοί κίνδυνοι για την υγεία προσδιορίστηκαν με βάση την εκτιμώμενη διατροφική πρόσληψη PCDD/Fs συν dl-PCB.

Η αξιολόγηση μη καρκινικού κινδύνου αξιολογήθηκε με βάση το Πηλίο Κινδύνου (HQ, Hazard Quotidien) και υπολογίστηκε διαιρώντας την ημερήσια πρόσληψη (Εκτιμώμενη ημερήσια πρόσληψη = EDI: Estimated Daily Intake), με τη δόση αναφοράς (RfD, Reference Dose).

$$HQ = \frac{EDI}{RfD}$$

Η δόση αναφοράς για το άθροισμα των PCDD/Fs και των dl-PCBs είναι 0,7 pg WHO-TEQ/kg σωματικού βάρους/ημέρα. Εκτιμώμενο HQ > 1 θεωρείται ότι αντιπροσωπεύει σημαντικό κίνδυνο δυσμενών επιπτώσεων στην υγεία (Barone et al., 2021).

Για να προσδιοριστούν οι καρκινογόνες επιδράσεις, ο κίνδυνος εκφράζεται ως η πιθανότητα προσβολής από καρκίνο κατά τη διάρκεια της ζωής [ Lifetime Cancer Risk (LCR) ] και υπολογίζεται, πολλαπλασιάζοντας την ημερήσια πρόσληψη με τον παράγοντα κλίσης του καρκίνου [ Cancer Slope Factor (CSF) ]. (Yarandi et al., 2019)

$$LCR = EDI \times CSF$$

Στη συγκεκριμένη μελέτη χρησιμοποιήθηκαν οι παράγοντες κλίσης καρκίνου που αφορούν την έκθεση σε ουσίες μέσω του στόματος  $1, 5 \times 10^{-4}$  (pg/kg σωματικού βάρους/ημέρα)<sup>-1</sup> (United States Environmental Protection Agency, 1985, 1994) και  $1 \times 10^{-3}$  (pg/kg σωματικού βάρους/ημέρα)<sup>-1</sup> ((United States Environmental Protection Agency, 2000), . Αυτό το τελευταίο αντιπροσωπεύει τον πιο πρόσφατο παράγοντα κλίσης άνω ορίου της US EPA για την εκτίμηση του κινδύνου καρκίνου στον άνθρωπο με βάση τα ανθρώπινα δεδομένα. Τιμές LCR μεγαλύτερες από  $1 \times 10^{-6}$  θεωρούνται μη αποδεκτές, ενώ η US EPA, θεωρεί κίνδυνο μεγαλύτερο από ένα στις εκατό χιλιάδες ( $1 \times 10^{-5}$ ) να είναι απαράδεκτο.

Η αξιολόγηση κινδύνων για την υγεία είναι μια από τις καλύτερες προσεγγίσεις για τη διερεύνηση του πιθανού κινδύνου έκθεσης σε τοξικές ουσίες για τον άνθρωπο, προσφέροντας σχετικές πληροφορίες στους υπεύθυνους λήψης αποφάσεων για τη δημόσια υγεία για την προστασία της υγείας του καταναλωτή. Τα ευρήματα της ανάλυσης τόσο για καρκινογόνους όσο και για μη καρκινογόνους κινδύνους σχετικά με διαφορετικές ομάδες φύλου/ηλικίας φαίνονται στον Πίνακα 19. Όσον αφορά τον μη καρκινογόνο κίνδυνο, οι υπολογισμένες τιμές HQ έδειξαν την απουσία κινδύνου που σχετίζεται με τη διατροφική έκθεση για κάθε φύλο/ηλικία ομάδες, εξαιρουμένων των παιδιών. Σε αυτήν την πληθυσμιακή ομάδα, παρατηρήθηκε μια τιμή ελαφρώς μεγαλύτερη από το ένα (HQ = 1,24).

Επίσης, ο κίνδυνος καρκίνου κατά τη διάρκεια της ζωής (LCR) στα παιδιά ήταν επίσης πάνω από τη μέγιστη αποδεκτή τιμή EPA των ΗΠΑ  $1 \times 10^{-6}$  pg/kg σωματικού βάρους/ημέρα, που σημαίνει ότι ένα κρούσμα καρκίνου εμφανίζεται σε κάθε 1.000.000 άτομα. Διαπιστώθηκε ότι η πρόσληψη αυτών των χημικών ουσιών σε καθημερινή βάση μέσω των διαφόρων τροφών που λήφθηκαν υπόψη για τα παιδιά θα μπορούσε ενδεχομένως να οδηγήσει στην εμφάνιση 13 περιπτώσεων καρκίνου σε 100.000 άτομα.

Ένας χαμηλότερος, αν και σημαντικός, κίνδυνος καρκίνου βρέθηκε επίσης σε όλες τις άλλες ομάδες φύλου/ηλικίας που μελετήθηκαν με τιμές που κυμαίνονται από  $4,57 \times 10^{-5}$  pg/kg σωματικού βάρους/ημέρα έως  $8,01 \times 10^{-5}$  pg/kg σωματικού βάρους/ημέρα. Τα αποτελέσματα της αξιολόγησης κινδύνου είναι ευαίσθητα στην επιλογή των συναρτήσεων δόσης-απόκρισης και η επιλογή μιας συνάρτησης είναι συχνά μια σημαντική πηγή αβεβαιότητας στην εκτίμηση κινδύνου. Κατά συνέπεια, ένας συντελεστής κλίσης  $1 \times 10^{-3}$  pg/kg σωματικού βάρους/ημέρα, που αναπτύχθηκε με βάση τα ανθρώπινα δεδομένα, χρησιμοποιήθηκε επίσης ως εκτιμητής κινδύνου καρκίνου στο άνω όριο. Σε αυτή τη βάση, οι τιμές LCR που κυμαίνονταν από 3,04 pg/kg σωματικού βάρους/ημέρα έως 8,63 pg/kg σωματικού βάρους/ημέρα ήταν πάνω από το ασφαλές όριο υποδεικνύοντας πιθανότητα περισσότερων θυμάτων καρκίνου (Barone et al., 2021).

Πίνακας 19 Μη καρκινικός και καρκινικός κίνδυνος για διάφορες ηλικιακές και φυλετικές ομάδες.

Φύλο / Ηλικιακή ομάδα	Μη καρκινικός κίνδυνος (HQ)	Κίνδυνος καρκίνου (CSF=1,5*10 <sup>-4</sup> )	Κρούσματα καρκίνου ανά 100000 άτομα	Κίνδυνος καρκίνου (CSF=1*10 <sup>-3</sup> )	Κρούσματα καρκίνου ανά 100000 άτομα
Παιδιά	1,24	1,30*10 <sup>-4</sup>	13	8,93*10 <sup>-4</sup>	9
Ανδρες έφηβοι	0,71	7,49*10 <sup>-5</sup>	7	4,99*10 <sup>-4</sup>	5
Γυναίκες έφηβοι	0,76	8,01*10 <sup>-5</sup>	8	5,34*10 <sup>-4</sup>	5
Ανδρες ενήλικες	0,5	5,27*10 <sup>-5</sup>	5	3,51*10 <sup>-4</sup>	4
Γυναίκες ενήλικες	0,54	5,70*10 <sup>-5</sup>	6	3,80*10 <sup>-4</sup>	4
Ανδρες ηλικιωμένοι	0,47	4,96*10 <sup>-5</sup>	5	3,30*10 <sup>-4</sup>	3
Γυναίκες ηλικιωμένες	0,43	4,57*10 <sup>-5</sup>	5	3,04*10 <sup>-4</sup>	3
Συνολικός πλυθυσμός	0,5	5,30*10 <sup>-5</sup>	5	3,53*10 <sup>-4</sup>	4
Αποδεκτό ρίσκο		≤ 1*10 <sup>-6</sup>		≤ 1*10 <sup>-5</sup>	

#### 4.4 Αξιολόγηση οφέλους-κινδύνου από την κατανάλωση ψαριών.

Η ομάδα τροφίμων που περιλαμβάνει τα ψάρια και τα διάφορα είδη θαλασσιών, εμφανίζει πολύ μεγάλες τιμές μόλυνσης από διοξίνες σε σχέση με άλλες κατηγορίες τροφίμων, οπότε είναι ένα αξιολογικό ερώτημα το κατά πόσο είναι ωφέλιμη ή επικίνδυνη είναι κατανάλωση αυτών των τροφών. Αρχικά είναι σημαντικό να τονίσουμε πως υπάρχει μεγάλη διακύμανση της συγκέντρωσης των διοξινών στα ψάρια η οποία οφείλεται σε πολλούς παράγοντες. Η τροφική αλυσίδα, είναι καθοριστικός παράγοντας των επιπέδων μόλυνσης στη θαλάσσια ζωή. Στα ψάρια, τα κορυφαία είδη αρπακτικών τείνουν να έχουν υψηλότερα επίπεδα διοξινών στη σάρκα τους από εκείνα που βρίσκονται χαμηλότερα στη τροφική αλυσίδα. Ομοίως, η υψηλή διακύμανση συγκέντρωσης που συναντάται στα θαλασσινά μπορεί να προκαλείται από τη διαφορετική διατροφή του κάθε είδους (Barone et al., 2021). Τα ψάρια, όσον αφορά τη σύστασή τους, περιέχουν μια ποικιλία από ευεργετικά θρεπτικά συστατικά (π.χ. ω-3-πολυακόρεστα λιπαρά οξέα, ιώδιο, σελήνιο, βιταμίνη D) (Stadion et al.,

2022). Οι μυς και το δέρμα του ψαριού επειδή είναι οι ιστοί που περιέχουν τα θρεπτικά ωφέλιμα λιπαρά, είναι τα σημεία συσσώρευσης των ανεπιθύμητων διοξινών. Τα ψάρια συνεπώς, περιέχουν τόσο θρεπτικά, όσο και μολυσματικές ουσίες (Cui et al., 2018).

Στην έρευνα των Cui et al. αξιολογήθηκαν οι κίνδυνοι και τα οφέλη από την κατανάλωση ψαριών από τη Θάλασσα Μποχάι υπολογίζοντας τα πηλικά οφέλους-κινδύνου [ Benefit Risk Quotients (BRQs) ]

Το BRQ υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας την εξίσωση :

$$BRQ = \frac{CR_{FA}}{CR_{dioxin}}$$

Όπου, το BRQ είναι το πηλίκιο οφέλους-κινδύνου, το  $CR_{FA}$  (Consumption Rate *Fatty Acids* ), (g/d) είναι ο ρυθμός κατανάλωσης ψαριών που απαιτείται για την παροχή των συνιστομένων ημερήσιων προσλήψεων εικοσιπενταενοϊκού οξέος (C20: 5) [eicosapentanoic acid ( EPA )] και εικοσιδιεξαενοϊκού οξέος (C22:6) [docosahexaenoic (DHA) ] τα οποία είναι θρεπτικά ω3 λιπαρά οξέα υψηλής διατροφικής αξίας και το  $CR_{dioxin}$  (Consumption Rate *dioxin*) (g/d) είναι ο μέγιστος επιτρεπόμενος ρυθμός κατανάλωσης ψαριών όσον αφορά τις συγκεντρώσεις PCDD/F και dl-PCB στα ψάρια.

Το  $CR_{FA}$  υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας την εξίσωση.

$$CR_{FA} = \frac{R_{FA}}{C_{FA}}$$

όπου  $R_{FA}$  ( Recommended *Fatty Acids* ) (mg/d) είναι η συνιστώμενη ημερήσια πρόσληψη EPA και DHA. Για το γενικό πληθυσμό, 250 mg EPA + DHA ανά άτομο την ημέρα είναι επαρκή για τη μείωση της θνησιμότητας από στεφανιαία νόσο, επομένως αυτή η πρόσληψη χρησιμοποιήθηκε για την αξιολόγηση. Το  $C_{FA}$  (Concentration *Fatty Acids* ) (mg/g) είναι η συγκέντρωση EPA + DHA σε δείγμα ενδιαφέροντος.

Η  $CR_{dioxin}$  υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας την εξίσωση.

$$CR_{dioxin} = \frac{BW * RfD}{C_{dioxin}}$$

όπου BW ( Body Weight ) (kg) είναι το σωματικό βάρος (70 kg), RfD (Reference Dose ) (pg/(kg d)) είναι η δόση αναφοράς PCDD/F και dl-PCB (η ανεκτή ημερήσια πρόσληψη που ορίζεται από τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας, 1 pg τοξικό ισοδύναμο (TEQ)/(kg d) (Rolaf Van Leeuwen et al., 2000)), και η  $C_{dioxin}$

(Concentration<sub>dioxin</sub> ) (pg TEQ/g) είναι το συνολικό PCDD/F και dl-PCB TEQ σε ένα δείγμα ενδιαφέροντος.

Το BRQ < 1 υποδεικνύει ότι η κατανάλωση των ψαριών ενδιαφέροντος με την καθορισμένη τιμή θα παρείχε τις συνιστώμενες ημερήσιες προσλήψεις EPA και DHA και δεν θα προκαλούσε κανένα κίνδυνο. Το BRQ >1 υποδεικνύει ότι η κατανάλωση των ψαριών ενδιαφέροντος με την καθορισμένη τιμή θα παρείχε τις συνιστώμενες ημερήσιες προσλήψεις EPA και DHA, αλλά ότι τα PCDD/F και τα dl PCB στα ψάρια είναι σε βαθμό που μπορούν να βλάψουν την ανθρώπινη υγεία.

Διάφοροι οργανισμοί έχουν ορίσει συνιστώμενες προσλήψεις EPA + DHA και ανεκτές προσλήψεις PCDD/F και dl-PCB, αλλά το καθένα βασίζεται είτε στην απόκτηση οφέλους είτε στην πρόληψη κινδύνου

Τα ψάρια επειδή περιέχουν λιπαρά οξέα αλλά και ρύπους, είναι σημαντικό να ελεγχθούν τα οφέλη σε σχέση με τους κινδύνους. Τα ψάρια καταναλώνονται με διαφορετικούς τρόπους, επομένως οι κίνδυνοι και τα οφέλη που σχετίζονται με την κατανάλωση μόνο μυών ψαριού, την κατανάλωση μόνο δέρματος ψαριού και την κατανάλωση μυών και δέρματος ψαριού μαζί αξιολογήθηκαν με τον υπολογισμό των σχετικών BRQ. Τα κύρια αποτελέσματα φαίνονται στον Πίνακα 20. Τα BRQ μόνο για τους μυς κυμαίνονταν από 0,034 έως 18. Τα BRQ μόνο των μυών για τα *Scomberomorus niphonius*, *Lateolabrax japonicas*, *Larimichthys crocea* και το *Ditrema temminckii* ήταν >1, υποδεικνύοντας ότι οι πιθανοί κίνδυνοι που ενέχουν οι ρύποι σε αυτά τα είδη υπερτερούν των οφελών για την υγεία που προσφέρουν οι EPA και DHA στο είδος. Η κατανάλωση μόνο δέρματος του ψαριού δεν είναι πολύ συνηθισμένη αλλά συμβαίνει από μερικούς ανθρώπους στην Κίνα. Οι κίνδυνοι που εγκυμονεί η κατανάλωση δέρματος από τα είδη *Scomberomorus niphonius*, *Lateolabrax japonicas*, *Hyporhamphus sajori*, *Trichiurus lepturus*, *Larimichthys crocea*, *Cololabis saira* και το *Ditrema temminckii* υπερτερούσαν των παρεχόμενων οφελών για την υγεία. Άλλες περισσότερες περιπτώσεις, οι άνθρωποι τρώνε δέρμα και μυ μαζί. Για αυτό το σενάριο, τα BRQ για τα 7 είδη, *Gadus microcephalus*, *Loligo japonica*, *Clupea pallasii*, *Spirinchus lanceolatus*, *Sardinops sagax*, *Larimichthys polyactis* και το *Paralichthys olivaceus* ήταν <1 όποτε ήταν ασφαλές να καταναλωθούν. Υπάρχει η πεποίθηση, ότι το δέρμα πρέπει να αφαιρείται από τα ψάρια για να μειωθούν οι ποσότητες των μολυσματικών ουσιών που καταναλώνονται. Ωστόσο, από την άποψη κινδύνου-οφέλους, η αφαίρεση του δέρματος άλλες φορές μύς των επτά ειδών με συνολικό BRQs <1 δεν είναι απαραίτητη. Οι συνθήκες για τα άλλα επτά είδη ήταν διαφορετικές. Τα BRQ για τα *Scomberomorus niphonius*, *Lateolabrax japonicas*, *Larimichthys crocea* και το *Ditrema temminckii* ήταν όλα >1 για τον μύ, οπότε η αφαίρεση του δέρματος πριν από το φαγητό δεν κάνουν τα BRQ ανεκτά. Ως εκ τούτου, θα ήταν απαραίτητο να βελτιωθεί η ισορροπία πρόσληψης EPA + DHA και ρύπων καταναλώνοντας λιγότερα από αυτά τα τέσσερα είδη ψαριών και λαμβάνοντας EPA + άλλες από άλλες πηγές. Τα *Hyporhamphus sajori*,

Trichiurus lepturus και το Cololabis saira με συνολικές τιμές του εύρους, 0,29–1,2, 0,12–2,8 και 0,82–3,6, αντίστοιχα, σημαίνει ότι, για αυτά τα τρία είδη ψαριών, η αύξηση της αναλογίας των μυών που καταναλώνονται σε σχέση με την ποσότητα του δέρματος που καταναλώνεται θα μειώσει το BRQ. Συγκεκριμένα, εάν το κλάσμα μάζας του μυός στη συνολική μάζα μυών και δέρματος είναι > 27%, 9,4% ή 89% για τα 3 αυτά είδη αντίστοιχα, οι τιμές BRQ θα είναι < 1. Επομένως, η αφαίρεση του δέρματος και η κατανάλωση μόνο των μυϊκών ιστών του στα είδη Hyporhamphus sajori, Trichiurus lepturus και το Cololabis saira, ωφελεί τον ανθρώπινο οργανισμό μειώνοντας τον κίνδυνο από την κατανάλωση διοξινών (Cui et al., 2018).

*Πίνακας 20 Τιμές BRQ, για τους μύες, το δέρμα καθώς και τον συνδυασμό τους για διάφορα είδη ψαριών της θάλασσας Μποχαι στη Κίνα.*

Είδος Ψαριού	BRQ		
	Μυς	Δέρμα	Μυς + Δέρμα
<b>Gadus microcephalus</b>	0,11	0,51	0,11-0,51
<b>Loligo japonica</b>	0,034	0,0073	0,0073-0,034
<b>Clupea pallasii</b>	0,19	0,58	0,19-0,58
<b>Spirinchus lanceolatus</b>	0,72	0,39	0,39-0,72
<b>Scomberomorus niphonius</b>	3,6	4,2	3,6-4,2
<b>Lateolabrax japonicas</b>	2,6	2,6	2,6
<b>Hyporhamphus sajori</b>	0,29	1,2	0,29-1,2
<b>Trichiurus lepturus</b>	0,12	2,8	0,12-2,8
<b>Sardinops sagax</b>	0,16	0,079	0,079-0,16
<b>Larimichthys polyactis</b>	0,039	0,041	0,039-0,041
<b>Larimichthys crocea</b>	18	11	11--18
<b>Paralichthys olivaceus</b>	0,55	0,8	0,55-0,8

<b>Cololabis saira</b>	0,82	3,6	0,82-3,6
<b>Ditrema temminckii</b>	5	9,5	5-9,5



## Κεφάλαιο 5 . ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Όπως φάνηκε από τις έρευνες, στην Γερμανία η μελέτη των Stadion et al., το 2022, που περιλάμβανε πληθώρα κατηγοριών τροφίμων, έδειξε πως τα τρόφιμα περιέχουν διοξίνες σε βαθμό εντός νομοθετικού πλαισίου για το σύνολο PCDD/Fs, dl-PCB. Για τα θαλασσινα οι τιμές κυμαίνονται από 0,013 pg WHO-TEQ / g λίπους έως 13,7 pg WHO-TEQ / g λίπους. Όλες οι τιμές βρίσκονταν εντός των θεσμοθετημένων ορίων για όλες τις έρευνες που πραγματοποιήθηκαν. Στο κρέας εμφανίστηκε ελάχιστη τιμή 0,064 pg WHO-TEQ / g λίπους και μέγιστη τιμή 92,35 pg WHO-TEQ / g λίπους. Η μέγιστη τιμή βρέθηκε στο κρέας κοτόπουλου. Για αυτή την ομάδα τροφίμων, στην έρευνα Barone et al., του 2019, υπήρξε παραβίαση του ορίου στα προϊόντα χοιρινό φιλέτο (1,42 pg WHO-TEQ / g λιπούς) και το χοιρινό λουκάνικο (1,40 pg WHO-TEQ / g λιπούς) με όριο 1,25 pg WHO-TEQ / g λιπούς για το σύνολο PCDD/F συν dl-PCB. Μάλιστα το χοιρινό φιλέτο (1,39 pg WHO-TEQ/g λίπους ) και σε δεύτερη έρευνα ξαναβρέθηκε να είναι μολυσμένο από διοξίνες ξεπερνώντας το όριο (Barone et al., 2021). Παραβίαση της νομοθεσίας για τα είδη κρέατος, βρέθηκε επίσης στη Πολωνία όπου για 3 δείγματα κοτόπουλου (33,1, 88,2 και 92,5 pg WHO-TEQ / g λίπους), οι τιμές ξεπέρασαν κατά πολύ το όριο των 3,0 pg WHO-TEQ / g λίπους. Για τα υπόλοιπα προϊόντα, στα αυγά βρέθηκε εύρος τιμών 0,182 pg WHO-TEQ / g λίπους έως 43,01 pg WHO-TEQ / g λίπους. Τα 2 από τα 3 φρέσκα δείγματα από το αγρόκτημα της Πολωνίας ξεπέρασαν το όριο των 5,0 pg WHO-TEQ / g λίπους με τιμές 13,88 και 43,01 pg WHO-TEQ / g λίπους (Rusin et al., 2019). Στη Πολωνία, ξαναείδαμε υπέρβαση του ορίου σε δύο ελέγχους αυγών που έγιναν ( $5.92 \pm 1.48$  και  $7.44 \pm 1.86$  pg WHO-TEQ/g λίπους) (Mikołajczyk et al., 2021). Στην Ιταλία, από 17 δείγματα αυγών, το ένα μόνο (8,03 pg TEQ / g λίπους ) ξεπέρασε το όριο. Από τα υπόλοιπα δείγματα, τρία, έδειξαν τιμές ίσες με 3,9, 2,8 και 2,2 pg TEQ / g λίπους, τα οποία είναι υψηλότερα από τα επίπεδα δράσης που καθορίζονται από τη Σύσταση της Ευρωπαϊκής Επιτροπής 2014/633/EE που προτείνει τιμή 1,75 pg/g λίπους. Τα υπόλοιπα αυγά βρίσκονται εντός ορίου τόσο νομοθετικό όσο και της σύστασης (Castellani et al., 2021). Όλα τα υπόλοιπα προϊόντα που εξετάστηκαν βρέθηκαν εντός ορίων. Αναφορικά στην αναλογία PCDD/Fs και dl-PCBs, βρέθηκε σε 2 έρευνες πως τα ψάρια και τα θαλασσινά, είχαν μεγαλύτερο ποσοστό dl-PCBs (77 % και 80 %), σε αντίθεση με τις περισσότερες από τις υπόλοιπες κατηγορίες τροφίμων (Barone et al., 2021; Stadion et al., 2022).

Όπως αναφέραμε το όριο που ορίστηκε για την εβδομαδιαία πρόσληψη TWI είναι 2 pg WHO-TEQ/kg σωματικού βάρους / εβδομάδα. Από την έρευνα Barone et al., το 2021, η συνολική διατροφική έκθεση με εύρος 2,13 pg WHO-TEQ/kg σωματικού βάρους / εβδομάδα έως 8,65 pg WHO-TEQ/kg σωματικού βάρους / εβδομάδα για τα προϊόντα ψάρια και θαλασσινά, κρέας και προϊόντα με βάση το κρέας, γάλα και γαλακτοκομικά προϊόντα, αυγά και ελαιόλαδο / λιπαρές ύλες, για όλες τις ηλικιακές και φυλετικές ομάδες ξεπέρασε το όριο. Για την υπόθεση του κάτω καθώς και του άνω ορίου οι υψηλότερες τιμές βρέθηκαν στην ομάδα των παιδιών με τιμές 6,04 και 8,65 pg WHO-TEQ/kg

σωματικού βάρους / εβδομάδα αντίστοιχα. Γενικά, η πρόσληψη των διοξινών που έλαβε ο πληθυσμός συνολικά προήλθε σε μεγαλύτερο βαθμό από την κατανάλωση θαλασσινών (EWI = 1,00-3,07 pg WHO-TEQ/kg σωματικού βάρους / εβδομάδα) που αντιστοιχεί στο 42,9% καθώς και γάλακτος και γαλακτοκομικών προϊόντων 26,7%, σε σχέση με τα προϊόντα από τις υπόλοιπες ομάδες τροφίμων. Καταμετρώντας την έκθεση από διάφορα προϊόντα κρέατος βρέθηκε ελάχιστο 0,22 pg WHO-TEQ/kg σωματικού βάρους / εβδομάδα και μέγιστο 4,16 pg WHO-TEQ/kg σωματικού βάρους / εβδομάδα. Η κατανάλωση χοιρινού λουκάνικου ξεπέρασε στο διπλάσιο το εβδομαδιαίο όριο έκθεσης, με εκτιμώμενη τιμή 4,16 pg WHO-TEQ/kg σωματικού βάρους / εβδομάδα (Barone et al., 2019). Η κατανάλωση αυγών με εκτιμώμενη πρόσληψη από 0,35 έως 6,26 pg WHO-TEQ/kg σωματικού βάρους / εβδομάδα που όπως είδαμε σε πολλές περιπτώσεις ξεπέρασαν την μέγιστη τιμή για τις διοξίνες. Στην έρευνα των Castellani et al., του 2021, δεν ξεπέρασε για καμία ηλικιακή ομάδα την μέγιστη εβδομαδιαία πρόσληψη. Όμως στη Πολωνία στην έρευνα των Mikołajczyk et al., του 2021, οι τιμές που βρέθηκαν ήταν 2,06 pg WHO-TEQ / kg σωματικού βάρους / εβδομάδα για ενήλικες και 6,26 pg WHO-TEQ / kg σωματικού βάρους / εβδομάδα για παιδιά που ξεπερνούν κατά λίγο καθώς και στο τριπλάσιο την έκθεση σε διοξίνες.

Κάτι που αξίζει επίσης να επισημανθεί είναι ότι μπορεί επίσης να μετρηθεί ο κίνδυνος ανάπτυξης καρκίνου στη πορεία ζωής ενός ανθρώπου, καθώς και ο μη καρκινικός κίνδυνος. Για τον μη καρκινικό κίνδυνο που υπολογίστηκε με το HQ, τα παιδιά (HQ = 1,24), είναι η ομάδα που είναι περισσότερο ευάλωτη με τιμή >1. Για τον καρκινικό κίνδυνο τα παιδιά ενδέχεται να εμφανίσουν τα περισσότερα κρούσματα, όμως και οι υπόλοιπες ομάδες του πληθυσμού μπορεί να αναπτύξουν καρκίνο με κρούσματα λιγότερα μεν, αλλά περισσότερα από το επιτρεπτό όριο (Barone et al., 2021).

Επίσης για τα ψάρια στο ερώτημα του εάν είναι ωφέλιμη η κατανάλωση τους η όχι εξαιτίας της παρουσίας διοξινών στους μυς και το δέρμα, τα αποτελέσματα ήταν ποίκιλα, οπότε σε μερικά είδη η κατανάλωση έχει περισσότερα οφέλη, ενώ σε κάποια άλλα υπερτερούν οι κίνδυνοι. Υπάρχουν βέβαια και οι περιπτώσεις, όπου η αφαίρεση του δέρματος μπορεί να μειώσει το ρίσκο και να αυξήσει τα οφέλη της κατανάλωσης ψαριών αντιστρέφοντας την ισχύ του κινδύνου (Cui et al., 2018).

## Κεφάλαιο 7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Κλείνοντας τη παρούσα πτυχιακή εργασία είναι σημαντικό να τονισθεί ότι όπως φάνηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, τα αποτελέσματα είναι ποίκιλα και διαφέρουν για τα διάφορα τρόφιμα καθώς και τις χώρες. Μερικά τρόφιμα δεν ξεπέρασαν τους νομοθετικούς περιορισμούς, ενώ άλλα τους προσπέρασαν είτε κατά πολύ είτε κατά λίγο. Αποδείχθηκε επίσης, πως τα προϊόντα ζωικής προελεύσεως (ψάρια, κρέας και αυγά), εμφανίζουν μεγαλύτερη επιβάρυνση σε σχέση με τις υπόλοιπες κατηγορίες τροφίμων. Επιπρόσθετα παρατηρήθηκε πως τα ψάρια, κατά κύριο λόγο εμφανίζουν μεγαλύτερο ποσοστό dl-PCBs, έναντι των PCCD/Fs οπότε είναι αυτονόητο το ότι δεν πρέπει να παραλείπονται όταν πραγματοποιούνται μελέτες πάνω στις διοξίνες, παρόλο που είναι λιγότερο τοξικά συγκριτικά με άλλες ομοειδείς ουσίες διοξινών. Κρίνοντας από τα δεδομένα μας, ιδιαίτερα αυτά που σχετίζονται με νεαρούς καταναλωτές όπου το EWI υπερβαίνει το TWI των 2 µg WHO-TEQ/kg b.w./εβδομάδα, διαφαίνεται η ανάγκη να συνεχιστούν οι προσπάθειες για τη μείωση της έκθεσης από διοξίνες. Αυτή η εκτίμηση υποστηρίζεται επίσης από την εκτίμηση κινδύνου, η οποία έχει εκτιμηθεί ότι είναι πάνω από το επίπεδο ανησυχίας για τον κίνδυνο καρκίνου σε όλες τις υπό εξέταση ομάδες πληθυσμού. Τα ψάρια επίσης θα πρέπει να μελετηθούν εκτενέστερα για την βελτιστοποίηση της ωφέλιμης τους δράσης στον οργανισμό.

Συνολικά, με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα, συνιστάται η συνέχιση των μελετών, λαμβάνοντας υπόψη περισσότερα καθώς και πιο σύνθετα προϊόντα τροφής. Θα ήταν επίσης σημαντικό, να μελετηθεί εκτενώς η επιρροή διαφόρων διεργασιών προετοιμασίας τροφίμων για την παρακολούθηση των επιπέδων διοξινών στα προϊόντα. Ιδανικότερα, θα ήταν επιθυμητό να γίνει διεξαγωγή έρευνών περιβαλλοντικής προστασίας και ή λήψη ανάλογων μέτρων για την διαχείριση του κινδύνου και την εξάλειψη του ριζικά, προκειμένου να διασφαλιστεί ένα υψηλό επίπεδο προστασίας της δημόσιας υγείας.

## **ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.**

- Addink, R., & Altwicker, E. R. (2001). Formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/ dibenzofurans from residual carbon on municipal solid waste incinerator fly ash using Na<sub>3</sub>Cl.
- Albert, E., Genaim, S., & Masud, A. N. (2013). On the Inference of Resource Usage Upper and Lower Bounds. *ACM Transactions on Computational Logic*, 14(3), 1–35.  
<https://doi.org/10.1145/2499937.2499943>
- Alcock, R. E., Behnisch, P. A., Jones, K. C., & Hagenmaier, H. (1998). Dioxin-like PCBs in the environment—Human exposure and the significance of sources. *Chemosphere*, 37(8), 1457–1472. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(98\)00136-2](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(98)00136-2)
- Andersson, P., McGuire, J., Rubio, C., Gradin, K., Whitelaw, M. L., Pettersson, S., Hanberg, A., & Poellinger, L. (2002). A constitutively active dioxin/aryl hydrocarbon receptor induces stomach tumors. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 99(15), 9990–9995.  
<https://doi.org/10.1073/pnas.152706299>
- Barone, G., Storelli, A., Busco, A., Mallamaci, R., & Storelli, M. M. (2021). Polychlorinated dioxins, furans (PCDD/Fs) and dioxin-like polychlorinated biphenyls (dl-PCBs) in food from Italy: Estimates of dietary intake and assessment. *Journal of Food Science*, 86(10), 4741–4753.  
<https://doi.org/10.1111/1750-3841.15901>
- Barone, G., Storelli, A., Quaglia, N. C., Dambrosio, A., Garofalo, R., Chiumarulo, R., & Storelli, M. M. (2019). Dioxin and PCB residues in meats from Italy: Consumer dietary exposure. *Food and Chemical Toxicology*, 133, 110717. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2019.110717>
- Birnbaum, L. S. (1995). Developmental effects of dioxins. *Environmental Health Perspectives*, 103.
- Canady, R., Crump, K., Feeley, M., Freijer, J., Kogevinas, M., Malisch, R., Verger, P., Wilson, J., & M. Zeilmaier. (2020). Safety evaluation of certain food additives and contaminants polychlorinated dibenzodioxins, polychlorinated dibenzofurans, and coplanar

polychlorinated biphenyls.

<https://inchem.org/documents/jecfa/jecmono/v48je20.htm#8.1.6>

Castellani, F., Manzoli, L., Martellucci, C. A., Flacco, M. E., Astolfi, M. L., Fabiani, L., Mastrantonio, R., Avino, P., Protano, C., & Vitali, M. (2021). Levels of Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins/Furans and Polychlorinated Biphenyls in Free-Range Hen Eggs in Central Italy and Estimated Human Dietary Exposure. *Journal of Food Protection*, 84(8), 1455–1462.

<https://doi.org/10.4315/JFP-21-126>

Cui, L., Wang, S., Yang, X., Gao, L., Zheng, M., Wang, R., Qiao, L., & Xu, C. (2018). Fatty acids, polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans, and dioxin-like polychlorinated biphenyls in paired muscle and skin from fish from the Bohai coast, China: Benefits and risks associated with fish consumption. *Science of The Total Environment*, 639, 952–960.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.05.195>

Donat-Vargas, C., Moreno-Franco, B., Laclaustra, M., Sandoval-Insausti, H., Jarauta, E., & Guallar-Castillon, P. (2020). Exposure to dietary polychlorinated biphenyls and dioxins, and its relationship with subclinical coronary atherosclerosis: The Aragon Workers' Health Study.

*Environment International*, 136, 105433. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.105433>

EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM), Knutsen, H. K., Alexander, J., Barregård, L., Bignami, M., Brüschweiler, B., Ceccatelli, S., Cottrill, B., Dinovi, M., Edler, L., Grasl-Kraupp, B., Hogstrand, C., Nebbia, C. S., Oswald, I. P., Petersen, A., Rose, M., Roudot, A., Schwerdtle, T., Vleminckx, C., ... Hoogenboom, L. (Ron). (2018). Risk for animal and human health related to the presence of dioxins and dioxin-like PCBs in feed and food. *EFSA Journal*, 16(11).

<https://doi.org/10.2903/j.efsa.2018.5333>

EUROPEAN COMMISSION. (2011). Commission Regulation (EU) No 1259/2011 of 2 December 2011 amending Regulation (EC) No 1881/2006 as regards maximum levels for dioxins, dioxin-like PCBs and non dioxin-like PCBs in foodstuffsText with EEA relevance.

- EUROPEAN COMMISSION. (2013). Commission Recommendation of 3 December 2013 on the reduction of the presence of dioxins, furans and PCBs in feed and foodText with EEA relevance.
- EUROPEAN COMMISSION. (2014). Commission Recommendation Of 11 September 2014 Amending The Annex To Recommendation 2013/711/Eu On The Reduction Of The Presence Of Dioxins, Furans And Pcb In Feed And Food.
- EUROPEAN COMMISSION. (2023). Commission Regulation (Eu) 2023/915 Of 25 April 2023 On Maximum Levels For Certain Contaminants In Food And Repealing Regulation (Ec) No 1881/2006. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32023R0915>
- European Food Safety Authority. (2010). Results of the monitoring of dioxin levels in food and feed. *EFSA Journal*, 8(3). <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2010.1385>
- Farland, W. H., Birnbaum, L. S., Cleverly, D. H., DeVito, M. J., Lorber, M. N., Rodan, B. D., Schaum, J. L., Tuxen, L. C., & D. L. Winters. (2003). Exposure and Human Health Reassessment of 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-Dioxin (TCDD) and Related Compounds Part III: Integrated Summary and Risk Characterization for 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-Dioxin (TCDD) and Related Compounds.
- Gaus, C., Brunskill, G. J., Weber, R., Pöpke, O., & Müller, J. F. (2001). Historical PCDD Inputs and Their Source Implications from Dated Sediment Cores in Queensland (Australia). *Environmental Science & Technology*, 35(23), 4597–4603. <https://doi.org/10.1021/es011086e>
- González, N., & Domingo, J. L. (2021). Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) in food and human dietary intake: An update of the scientific literature. *Food and Chemical Toxicology*, 157, 112585. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2021.112585>
- Government of Japan. (2003). Dioxins. <https://www.env.go.jp/en/chemi/dioxins/brochure2003.pdf>
- Hites, R. A. (2011). Dioxins: An Overview and History. *Environmental Science & Technology*, 45(1), 16–20. <https://doi.org/10.1021/es1013664>

- IARC. (1997). Polychlorinated dibenzo-para-dioxins and polychlorinated dibenzofurans.  
<https://publications.iarc.fr/Book-And-Report-Series/Iarc-Monographs-On-The-Identification-Of-Carcinogenic-Hazards-To-Humans/Polychlorinated-Dibenzo--Em-Para-Em--Dioxins-And-Polychlorinated-Dibenzofurans-1997>
- IARC. (2016). Polychlorinated biphenyls and polybrominated biphenyls.
- Institute of Medicine. (2003). Dioxins and Dioxin-like Compounds in the Food Supply: Strategies to Decrease Exposure (p. 10763). National Academies Press. <https://doi.org/10.17226/10763>
- Ismo, H., Kari, T., & Juhani, R. (1997). Formation of aromatic chlorinated compounds catalyzed by copper and iron. *Chemosphere*, 34(12), 2649–2662. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(97\)00109-4](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(97)00109-4)
- Kulkarni, P. S., Crespo, J. G., & Afonso, C. A. M. (2008). Dioxins sources and current remediation technologies—A review. *Environment International*, 34(1), 139–153.  
<https://doi.org/10.1016/j.envint.2007.07.009>
- Lambiase, S., Serpe, F. P., Cavallo, S., Rosato, G., Baldi, L., Neri, B., & Esposito, M. (2017). Occurrence of polychlorinated dibenzo- p -dioxins (PCDDs), dibenzofurans (PCDFs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in eggs from free-range hens in Campania (southern Italy) and risk evaluation. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 34(1), 56–64.  
<https://doi.org/10.1080/19440049.2016.1260167>
- Landers, J. P., & Bunce, N. J. (1991). The Ah receptor and the mechanism of dioxin toxicity. *Biochemical Journal*, 276(2), 273–287. <https://doi.org/10.1042/bj2760273>
- Lanting, C. I. (1999). Effects of perinatal PCB and dioxin exposure and early feeding mode on child development.
- Marinković, N., Pašalić, D., Ferenčak, G., Gršković, B., & Rukavina, A. (2010). Dioxins and Human Toxicity. *Archives of Industrial Hygiene and Toxicology*, 61(4), 445–453.  
<https://doi.org/10.2478/10004-1254-61-2010-2024>

- McKay, G. (2002). Dioxin characterisation, formation and minimisation during municipal solid waste (MSW) incineration: Review. *Chemical Engineering Journal*, 86(3), 343–368.  
[https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(01\)00228-5](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(01)00228-5)
- Mikołajczyk, S., Pajurek, M., Warenik-Bany, M., & Maszewski, S. (2021). Environmental contamination of free-range hen with dioxin. *Journal of Veterinary Research*, 65(2), 225–229.  
<https://doi.org/10.2478/jvetres-2021-0022>
- Ministry of Health and Welfare. (1999). Report on Tolerable Daily Intake (TDI) of Dioxins and Related Compounds. <https://www.env.go.jp/content/000042440.pdf>
- Office of Research and Development. (2002). Chapter 8. Dose-Response Modeling for 2,3,7,8-TCDD - Exposure and Human Health Reassessment of 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-Dioxin (TCDD) and Related Compounds—Part II.
- Pereira, M. D. S. (2004). Polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDD), dibenzofurans (PCDF) and polychlorinated biphenyls (PCB): Main sources, environmental behaviour and risk to man and biota. *Química Nova*, 27(6). <https://doi.org/10.1590/S0100-40422004000600018>
- Ritter, L., Solomon, K. R., Forget, J., Stemeroff, M., & O’Leary, C. (1995). A review of selected persistent organic pollutants DDT-Aldrin-Dieldrin-Endrin-ChlordaneHeptachlor-Hexachlorobenzene-Mirex-Toxaphene Polychlorinated biphenyls Dioxins and Furans.  
<https://www.yumpu.com/en/document/read/5573072/review-of-selected-persistent-organic-pollutants-world-health->
- Rolaf van Leeuwen, F. X., Feeley, M., Schrenk, D., Larsen, J. C., Farland, W., & Younes, M. (2000). Dioxins: WHO’s tolerable daily intake (TDI) revisited.  
<https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/10739051/>
- Rusin, M., Dziubanek, G., Marchwińska-Wyrwał, E., Ćwieląg-Drabek, M., Razzaghi, M., & Piekut, A. (2019). PCDDs, PCDFs and PCBs in locally produced foods as health risk factors in Silesia Province, Poland. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 172, 128–135.  
<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.01.052>



- Schechter, A., Birnbaum, L., Ryan, J. J., & Constable, J. D. (2006). Dioxins: An overview. *Environmental Research*, 101(3), 419–428. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2005.12.003>
- Stadion, M., Hackethal, C., Blume, K., Wobst, B., Abraham, K., Fechner, C., Lindtner, O., & Sarvan, I. (2022). The first German total diet study (BfR MEAL Study) confirms highest levels of dioxins and dioxin-like polychlorinated biphenyls in foods of animal origin. *Food Chemistry: X*, 16, 100459. <https://doi.org/10.1016/j.fochx.2022.100459>
- Stanmore, B. R. (2004). The formation of dioxins in combustion systems. *Combustion and Flame*, 136(3), 398–427. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2003.11.004>
- United States Environmental Protection Agency. (1985). Health Assessment Document for Polychlorinated Dibenzo-p- dioxins. Appendix C. EPA report no. 600/8-84/014F. United States Environmental Protection Agency, prepared by the Office of Health and Environmental Assessment, Environmental Criteria and Assessment Office, Cincinnati, OH, for the Office of Emergency and Remedial Response, Washington, DC.
- United States Environmental Protection Agency. (1994). Health Assessment Document for 2,3,7,8-Tetrachlorinated Dibenzo-p-dioxin (TCDD) and Related Compounds. External review draft. EPA report no. 600/6-88/001a-c. United States Environmental Protection Agency, Office of Health and Environmental Assessment, Office of Research and Development, Washington, DC.
- United States Environmental Protection Agency. (2000). Exposure and Human Health Reassessment of 2,3,7,8- Tetrachlorodibenzop-dioxin (TCDD) and Related Compounds. Part III: Integrated Summary and Risk Characterization for 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD) and Related Compounds. Science Advisory Board review draft.
- Vrioni, G., & Deves, J. (2007). Organochloride hydrocarbons: Impact on public health.
- White, S. S., & Birnbaum, L. S. (2009). An Overview of the Effects of Dioxins and Dioxin-Like Compounds on Vertebrates, as Documented in Human and Ecological Epidemiology. *Journal*

of Environmental Science and Health, Part C, 27(4), 197–211.

<https://doi.org/10.1080/10590500903310047>

World Business Council for Sustainable Development. (2006). Formation and Release of POPs in the Cement Industry (Second edition).

<https://www.wbcd.org/contentwbc/download/2426/30097/1>

Yarandi, M. S., Golbabaeei, F., Karimi, A., Sajedian, A. A., & Ahmadi, V. (2019). Comparative assessment of carcinogenic risk of respiratory exposure to 1,3-Butadiene in a petrochemical industry by the US Environmental Protection Agency (USEPA) and Singapore Health Department methods.