ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΔΙΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ – ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ

ΕΠΙΣΤΗΜΗ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ

Υπερφθοριωμένες και πολυφθοριωμένες αλκυλιωμένες ουσίες (PFAS) – Πηγές, παρουσία στο περιβάλλον και μέθοδοι επεξεργασίας

Ελένη Γ. Στρομπούλα

Επιβλέπων: Καθηγητής Δ. Δερματάς

Αθήνα, 2020

Ευχαριστίες

Με την ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας οφείλω να ευχαριστήσω ορισμένους ανθρώπους που άλλοι λιγότερο και άλλοι περισσότερο με βοήθησαν ώστε να ολοκληρωθεί αυτή η προσπάθεια με τον καλύτερο δυνατό τρόπο.

Αρχικά, σε κάθε προσπάθεια σημαντικό σημείο είναι το έναυσμα και η ιδέα που γεννάται. Για αυτό θα ήθελα πρωτίστως να ευχαριστήσω θερμά τον καθηγητή του Τμήματος Πολιτικών Μηχανικών καθηγητή Δημήτριο Δερματά, για την εμπιστοσύνη και την παρότρυνση του να ασχοληθώ με το ανεξερεύνητο αυτό αντικείμενο. Στην πορεία της προσπάθειας αυτής γεννήθηκαν απορίες και υπήρξαν εμπόδια τα οποία δεν θα μπορούσα να έχω ξεπεράσει χωρίς την πολύτιμη βοήθεια του Δρ. Ηρακλή Παναγιωτάκη, ο οποίος με τις γνώσεις του, την εμπειρία του και τον χρόνο που αφιέρωσε σε αυτή την μελέτη με κάνει να τον ευχαριστώ ιδιαιτέρως. Χωρίς την καθοδήγησή του η εργασία αυτή δεν θα είχε την παρούσα μορφή. Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω όλους τους καθηγητές στο Τμήμα Επιστήμης και Τεχνολογίας Υδάτινων Πόρων του ΔΠΜΣ, που με τις γνώσεις τους και τη διδακτική τους εμπειρία μου έδωσαν την ευκαιρία να λάβω καινούργια γνώση σε ένα εντελώς καινούργιο αντικείμενο για εμένα. Από αυτούς ιδιαιτέρως θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δρ. Ιωάννη Ματζιάρα για την έμπνευση που δίνει στους μαθητές του και την εκπαιδευτική του προσέγγιση.

Ιδιαίτερη βοήθεια και εμπιστοσύνη μου δόθηκε από τον καθηγητή Νικόλαο Θωμαίδη και την Δρ. Μαριστίνα Νίκα, από το Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας του Τμήματος Χημείας του ΕΚΠΑ. Τους ευχαριστώ για την σύντομη συνέντευξη και την παραχώρηση δεδομένων από την δουλειά που πραγματοποιείται εκεί και ακόμα δεν έχει ολοκληρωθεί και δημοσιευθεί. Τέλος, να ευχαριστήσω τον κ. Τόσκο για τον χρόνο και τις συμβουλές του όσον αφορά την άγνωστη ταυτότητα των ουσιών που μελετήθηκαν καθώς με την εμπειρία του σε αυτό τον τομέα με βοήθησε να επικεντρωθώ στα πιο σημαντικά σημεία της εργασίας.

Σε καταστάσεις δημιουργίας, συγγραφής, έρευνας και αναζήτησης είναι σημαντικό να έχεις δίπλα σου φίλους και συγγενείς που σε στηρίζουν. Θα ήθελα να ευχαριστήσω από καρδιάς τους γονείς μου που πάντα με στηρίζουν και είναι σιωπηλά δίπλα μου σε κάθε μου βήμα. Επίσης, δεν θα μπορούσα να μην ευχαριστήσω τον σύντροφο μου ο οποίος με στήριξε ψυχολογικά και πρακτικά καθ' όλη την μακρά περίοδο της έρευνας αυτής και μου έδινε κουράγιο όταν αυτό ήταν πραγματικά αναγκαίο. Τέλος, όλους τους φίλους που στάθηκαν δίπλα μου όλο αυτό το διάστημα.

Περίληψη

Τις τελευταίες δεκαετίες έχουν ενταθεί οι ανησυχίες για την ανίχνευση όλο και περισσότερων νέων χημικών ουσιών στο νερό. Το υπόγειο νερό, το οποίο είναι η κύρια πηγή του πόσιμου νερού, τα τελευταία χρόνια έχει υποστεί σημαντική ποιοτική υποβάθμιση σε παγκόσμια κλίμακα. Η επιβάρυνση του νερού μέσω της ρύπανσης από χημικές ουσίες, βιομηχανικά απόβλητα, πετρελαιοειδή, φυτοφάρμακα, φαρμακευτικές ουσίες, βαρέα μέταλλα και γενικώς επικίνδυνα απόβλητα έχει οδηγήσει πολλές φορές στην ανάγκη σύστασης μοντέλων παρακολούθησης της ποιότητας του νερού. Πιο συγκεκριμένα, το υπόγειο νερό της Ελλάδας, έχοντας παρελθόν στην ρύπανση από χημικές ουσίες και μέταλλα, όπως χρώμιο, αρσενικό, PCBs, φυτοφάρμακα, DDT κ.α. πρέπει να αντιμετωπίσει σήμερα ακόμα μια ομάδα χημικών ουσιών, πρόσφατα ανιχνεύσιμη στην Ελλάδα και ιδιαιτέρως τοξική και εμμένουσα ως ρύπος, τις υπερφθοριωμένες και πολυφθοριωμένες αλκυλιωμένες ουσίες, PFAS (Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances).

Οι χημικές ουσίες PFAS είναι ύπερ – φθοριωμένες ουσίες, δηλαδή εντάσσονται στη γενική κατηγορία οργανικών και μη οργανικών ουσιών που έχουν στην αλυσίδα τους ένα άτομο φθορίου. Παράλληλα είναι ουσίες εμμένουσες και δύσκολα διασπάσιμες στο περιβάλλον λόγω του ισχυρού δεσμού C – F. Οι χημικές ουσίες αυτές παρασκευάζονται και χρησιμοποιούνται ως επί το πλείστων από τη βιομηχανία, λόγω της ικανότητας τους να αντέχουν στο νερό και τα πετρελαιοειδή, να έχουν πολύ μεγάλο χρόνο ημιζωής, να μετακινούνται σε μεγάλες αποστάσεις αλλά και να διασπώνται δίνοντας νέες ομάδες ουσιών. Ωστόσο, όπως κάθε τοξικός ρύπος που βιοσσυσωρεύεται στους οργανισμούς, έτσι και τα PFAS, έχει πλέον αποδειχθεί έπειτα από πληθώρα μελετών, ότι προκαλούν σοβαρή βλάβη στον ανθρώπινο οργανισμό και τα οικοσυστήματα και θεωρούνται «δυνητικά» καρκινογόνες ουσίες. Παγκοσμίως είναι γνωστά ως «Forever Chemicals», παίρνοντας το όνομα τους από τον ισχυρό δεσμό "F – C".

Μόλις τα τελευταία χρόνια, έχει γίνει γνωστή η προέλευση των ουσιών αυτών, η χημική τους σύσταση, η τύχη τους στο υπόγειο νερό αλλά και οι πηγές εκπομπής τους στο περιβάλλον. Σχεδόν όλες οι έρευνες που έχουν πραγματοποιηθεί μέχρι στιγμής, συγκλίνουν σε συγκεκριμένες κατηγορίες πηγών των PFAS. Αυτές κατά κύριο λόγο είναι οι χώροι χρήσης πυροσβεστικού αφρού (AFFF), οι στρατιωτικές βάσεις, τα αεροδρόμια, οι βιομηχανίες χαρτιού, συσκευασιών, ηλεκτρονικών ειδών, οι ΧΥΤΑ, ΧΑΔΑ και οι ΕΕΛ. Οι παραπάνω είναι πηγές εξαιτίας των οποίων τα PFAS είναι δυνατόν να συσσωρεύονται σε μεγάλες συγκεντρώσεις και στη συνέχεια να οδηγούνται στο επιφανειακό και υπόγειο νερό με τελικό αποδέκτη το πόσιμο νερό και έτσι τον ανθρώπινο οργανισμό. Ωστόσο τα PFAS τα συναντάμε σε υψηλές συγκεντρώσεις και στην τροφική αλυσίδα, στις συσκευασίες τροφίμων αλλά και στα καλλιεργήσιμα είδη, λαχανικά και φρούτα.

Όσον αφορά το νομοθετικό πλαίσιο και τους περιορισμούς σε παγκόσμια κλίμακα, πρωτοπόροι σε αυτό μέχρι στιγμής είναι η Βόρεια Αμερική και η Αυστραλία οι οποίες εδώ και πολλά χρόνια ερευνούν τις ουσίες αυτές τόσο στο πόσιμο νερό όσο και το έδαφος και το υπόγειο νερό. Έχουν εγκαθιδρύσει τρόπους ανίχνευσης και ελέγχου των ουσιών, εργαστηριακές μεθόδους μέτρησης και ανάλυσης στο νερό και έχουν κατασκευάσει προγράμματα παρακολούθησης για την περαιτέρω διερεύνηση τους. Η U.S. EPA έχει πλέον θέσει επίσημα όρια συγκέντρωσης και ημερήσιας πρόσληψης για τις πιο βασικές και συχνότερα ανιχνεύσιμες ουσίες της κατηγορίας των PFAS.

Στην Ευρώπη οι περισσότερες χώρες, όπως το Ηνωμένο Βασίλειο, η Σουηδία, η Ολλανδία, η Γερμανία, η Δανία, η Ιταλία κ.α., έχουν θέσει είτε εθνικά είτε μέσω Κρατικών Οργανισμών συγκεκριμένα όρια συγκεντρώσεων για τις δυο μεγάλες κατηγορίες των PFAS, τα PFOA και τα PFOS, στο πόσιμο νερό. Τέλος, στην Ελλάδα την τελευταία δεκαετία έχουν δημοσιευθεί λίγες στον αριθμό επιστημονικές μελέτες για τα PFAS. Από αυτές, η πλειονότητα επικεντρώνεται κυρίως στις συγκεντρώσεις των PFAS σε χώρους ΧΑΔΑ αλλά και στην παραγόμενη ιλύ (λυματολάσπη) που παράγεται από τις ΕΕΛ και διατίθεται στο έδαφος ως εδαφοβελτιωτικό. Όσον αφορά το υπόγειο και το πόσιμο νερό έχουν γίνει περιορισμένες μετρήσεις σε δείγματα νερού σε διάφορες περιοχές της Ελλάδας, με χαρακτηριστικό παράδειγμα την περιοχή των Οινοφύτων όπου, λόγω του μεγάλου αριθμού των βιομηχανικών μονάδων, των αεροδρομίων και των στρατιωτικών εγκαταστάσεων είναι περιοχή με πιθανές πηγές PFAS.

Όπως διαφαίνεται από τα παραπάνω, τα PFAS είναι μια κατηγορία τοξικών χημικών ουσιών που έχει αρχίσει να απασχολεί την επιστημονική κοινότητα τα τελευταία χρόνια και λόγω των ιδιοτήτων τους θα απασχολήσει περισσότερο και στο μέλλον. Στην Ελλάδα το τοπίο γύρω από αυτές τις ουσίες είναι ακόμα θολό, έτσι επιχειρείται με την παρούσα διπλωματική εργασία μια εκτενής θεωρητική μελέτη των ουσιών, ώστε να γίνει περισσότερο γνωστή η χημεία τους, η πορεία τους στα μέσα όπου εμφανίζονται, οι μέθοδοι ανίχνευσης και απομάκρυνσης τους και να στηθεί ένα βασικό υπόβαθρό στο οποίο θα είναι εφικτό, μαζί με τις πειραματικές διαδικασίες και τις μετρήσεις, να δημιουργηθεί στο μέλλον ένα πλήρες Πρόγραμμα Παρακολούθησης των PFAS στην Ελλάδα.

Δομή εργασίας

Στο **πρώτο κεφάλαιο** της μελέτης αυτής θα γίνει μια εισαγωγή και εκτενής αναφορά στις ουσίες PFAS από την ανακάλυψή τους έως και σήμερα, την παραγωγή τους και τη χρήση τους, καθώς και τα ιστορικά στοιχεία που τις κάνουν σήμερα τόσο σημαντικές ερευνητικά. Εν συνεχεία, θα γίνει μια αναφορά στην υφιστάμενη κατάσταση αλλά και μια πιο λεπτομερής ανάλυση στους τομείς και τις βιομηχανίες που πλέον είναι εξακριβωμένες πηγές των PFAS, καθώς και το μέγεθος του περιορισμού και της χρήσης τους σήμερα. Τέλος, θα γίνει μια αναφορά στον σκοπό της εργασίας αυτής και στον λόγο που απασχολούν και μελετώνται με τόση έμφαση. Εν κατακλείδι, θα γίνει μια προσπάθεια καταγραφής της κατάστασης τους στην Ελλάδα και δημιουργίας ενός συνολικού «οδηγού» που έως σήμερα δεν υπήρχε στην Ελλάδα, μιας και τα τελευταία λίγα χρόνια αυτές ανιχνεύονται σε μεγάλο βαθμό στο υπόγειο νερό, στο πόσιμο νερό, το έδαφος και την ατμόσφαιρα, σε πολλές χώρες παγκοσμίως.

Στο **δεύτερο κεφάλαιο**, ξεκινάει μια εκτενής αναφορά για τις ουσίες PFAS ξεκινώντας από τη δομή τους, τη χημική τους σύσταση, τις φυσικές και χημικές τους ιδιότητες στα οικοσυστήματα, την παρουσία και την μορφή τους στο έδαφος και κυρίως στο νερό (υπόγειο και πόσιμο), τα χαρακτηριστικά τους, τις ιδιότητες και τη δομή της αλυσίδας του άνθρακα (μεγάλου και μικρού μήκους) που τους προσδίδει τις ιδιαίτερες ιδιότητες τους που επηρεάζουν κατά συνέπεια και την επιλογή της μεθόδου απορρύπανσης. Επίσης, θα δοθεί έμφαση στα χαρακτηριστικά που τις καθιστούν τοξικούς ρύπους και στο πως η τοξικότητα και η βιοσυσσώρευση στους οργανισμούς αλλάζει ανάλογα με το μέσο στο οποίο βρίσκονται. Τέλος, δεν μπορεί παρά να αναφερθεί η ισχύουσα διεθνής και Ευρωπαϊκή νομοθεσία, οι

συγκεντρώσεων των PFAS, όπως αυτή έχει θεσπιστεί από διεθνείς οργανισμούς και κράτη και η συσχέτιση αυτών με τις επιπτώσεις στην υγεία του ανθρώπου.

Συνεχίζοντας στο **τρίτο κεφάλαιο**, θα αναφερθούμε εκτενώς στην μεταφορά των PFAS ως επικίνδυνους ρύπους στο έδαφος, το υπόγειο και επιφανειακό νερό, την παρουσία τους στο πόσιμο νερό, την ανίχνευσή τους στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων (ΕΕΛ) αλλά και στην ιλύ και τα στραγγίδια, που προκύπτουν, και τέλος στα φυτά και τα καλλιεργήσιμα είδη που οδηγούν τις ουσίες απευθείας στην τροφική αλυσίδα και τα προϊόντα κατανάλωσης με τελικό αποδέκτη τον ανθρώπινο οργανισμό.

Αλλάζοντας ενότητα, στο **τέταρτο κεφάλαιο** θα καταπιαστούμε με ένα καίριο ζήτημα, αυτό της δειγματοληψίας. Έτσι, θα αναφερθούμε στον ορθό τρόπο συλλογής των δειγμάτων PFAS, τις κατάλληλες συνθήκες, τα εργαλεία, τους παράγοντες που μπορεί να επηρεάσουν το δείγμα κατά τη συλλογή και τα πρωτόκολλα δειγματοληψίας που πρέπει να τηρούνται. Στη συνέχεια, θα γίνει μια αναφορά στις μεθόδους χημικής ανάλυσης των PFAS, τις προδιαγραφές καταλληλόλητας των εργαστηρίων στοχεύοντας παράλληλα και στην εκτίμηση της κατάστασης που επικρατεί σήμερα στην Ελλάδα.

Στο **πέμπτο κεφάλαιο**, θα γίνει αναφορά σε όλες τις μεθόδους απορρύπανσης που έχουν χρησιμοποιηθεί *in situ* και *ex situ* σε παγκόσμια κλίμακα για την απομάκρυνση των PFAS, αλλά κυρίως τον βαθμό απόδοσης τους και τους παράγοντες που παίζουν ρόλο σε αυτόν. Σημαντικό σημείο που θα τονιστεί είναι οι μελέτες που έχουν γίνει στην Ευρώπη και την Ελλάδα έως σήμερα και οι μέθοδοι που έχουν εφαρμοστεί εργαστηριακά, για τη μέτρηση των PFAS, καθώς και τις προδιαγραφές που πρέπει να τηρούν τα διαπιστευμένα εργαστήρια που έχουν την δυνατότητα να μετρήσουν τις ουσίες αυτές.

Τέλος, στο **έκτο κεφάλαιο**, γίνεται μια προσπάθεια συγκρότησης, με βάση τα ανωτέρω δεδομένα, ενός οδηγού – πρότυπου προγράμματος παρακολούθησης για την Ελλάδα, ο οποίος θα απευθύνεται σε οποιονδήποτε Δημόσιο, Κρατικό ή Ιδιωτικό φορέα και οργανισμό θα θελήσει να εφαρμόσει στην πράξη ένα σχέδιο δράσης και παρακολούθησης για τις ουσίες PFAS σε μια περιοχή μελέτης. Ήδη, σε πολλές χώρες έχουν οργανωθεί και εφαρμοσθεί παρόμοια πλάνα δράσης για τα PFAS με στόχο την απορρύπανση κυρίως του νερού που θα χρησιμοποιηθεί ως πόσιμο και την παρακολούθηση των πηγών PFAS. Τέλος, στο **έβδομο κεφάλαιο** επιδιώκεται να τονιστεί η επείγουσα ανάγκη συγκρότησης στην Ελλάδα ενός οδηγού για τις ουσίες PFAS ως χημικούς ρύπους που χρήζουν άμεσής παρακολούθησης και διαχείρισης.

Abstract

Over the last few decades, concerns about the detection of more, newly discovered chemicals in the water have been intensified. In recent years, the quality of groundwater, which is a precursor to drinking water, has been significantly and globally deteriorated. Water pollution from chemicals, industrial wastes, petroleum products, pesticides, pharmaceutical substances, heavy metals and generally hazardous wastes, has often led to the need of establishing water quality monitoring models. These are considered to be an effective way to control the pollution. More specifically, the groundwater of Greece, which is considerably overburdened from chemicals and metals, such as chromium, arsenic, PCBs, pesticides, DDT etc., faces a possible contamination from another chemical group, the PFAS (Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances). PFAS are recently detectable in Greece, highly toxic and persistent as a chemical substance.

PFAS are per- and poly- fluorinated chemical substances. Specifically, they belong to the general category of organic and non-organic substances that have a fluorine atom in their chain. At the same time, they are substances that are persistent and slowly degraded in the environment, due to the strong C - F bond. These substances are produced and used mostly in industry sector because they are persistent in water and mineral oils. Moreover, they have a long half-life, they travel long distances and in the same time they can break up and give new groups of substances. However, like any toxic pollutant that has the ability to be accumulated in organisms, numerous studies have shown that PFAS cause serious damage to humans health and the ecosystems, considered as "potentially" carcinogenic substances. They are known worldwide as "Forever Chemicals", taking their name from the strong bond "F - C" (Renner, 2006).

The origin of these substances, their chemical composition, their path in groundwater and their sources of emission into the environment became known only recently. To date the majority of the researches have been carried out, converges specific categories of PFAS sources. These are mainly firefighting areas, military bases, airports, textile, packaging and electronic industries, WWTPs and landfills. The above sources are those that accumulate PFAS in high concentrations, and then, these substances are conveyed to surface, groundwater and therefore to the final receptors, drinking water and the human body. However, PFAS are found in high concentrations generally in food chain, in many manufacturing products i.e. food packaging and in arable crops, vegetables and fruits.

In terms of the legal framework and global restrictions, so far, the pioneers are North America and Australia that have been exploring these substances for many years, both in drinking water, soil and groundwater. They have established ways to detect and control these substances, in parallel with laboratory methods for measuring and analyzing water samples. Moreover, they have developed monitoring programs (Action Plans) for their further investigation. The U.S. EPA has now set official concentration and daily intake limits for the most common and most frequently detected substances of PFAS. In Europe, most countries such as the United Kingdom, Sweden, the Netherlands, Germany, Denmark, Italy etc., have set nationally, or through State Organizations, specific concentration limits for the two major categories of PFAS, the PFOA and PFOS, in drinking water.

The last decade in Greece, a few scientific studies on PFAS have been published. The majority of these studies focus on PFAS concentration at landfills and on the active sludge, which is produced by the WWTPs and is available on the ground as a soil conditioner. Furthermore, limited measurements have been carried out in terms of groundwater and drinking water in specific places in Greece. As an important example, the area of Oinofyta is an area with possible PFAS sources and high concentrations, because of the large number of industrial units, airports and military installations.

As can be seen from the above, PFAS is a class of toxic chemicals of growing importance in the scientific community in recent years, and they will continue to be in the future due to their chemical properties. In Greece, the framework around these substances is still unclear. This dissertation is an extensive theoretical study of the substances, in order to improve the information about the PFAS chemistry, their detection and removal methods and to set up a basic framework with which it will be possible, together with experimental procedures and measurements, to create a complete PFAS Monitoring Program in the future.

Περιεχόμενα

Περίληψη…….…….5

Abstract……...…..8

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 - Εισαγωγή

1.1 Γενικά…….…19

1.2 Ιστορική Αναδρομή……20

1.3 Πηγές των PFAS……22

1.3.1 Παραγωγή των PFAS …….24

1.3.2 Χρήση του πυροσβεστικού αφρού …….…26

1.4 Υφιστάμενη κατάσταση και εφαρμογές…….27

1.4.1 Παγκόσμια κατάσταση……...….27

1.4.2 Η κατάσταση στην Ελλάδα…….……31

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 - Χημική ταυτότητα, ιδιότητες και χαρακτηριστικά των PFAS

2.1 Χημεία των PFAS…….....33

2.1.1 Χημική δομή……33

2.1.2 Ονοματολογία……..35

2.1.3 Κατηγοριοποίηση των PFAS……...35

2.1.4 Πρόδρομες ενώσεις……..37

2.1.5 Παράγοντες που επηρεάζουν την συμπεριφορά των PFAS…….38

2.1.5.1 pK_a……42

2.1.5.2 Συγκέντρωση μικκυλίων……..42

2.1.5.3 Τάση ατμών……...…43

2.1.5.4 Συντελεστής κατανομής οκτανόλης/νερού (K_{oc})……..…43

2.2 PFAS που ανιχνεύονται σε μεγαλύτερη συχνότητα και συγκέντρωση……..43

2.2.1 PFOS……...….43

2.2.2 PFOA……45

2.2.3 GenX……47

2.2.4 PFBS…….49
2.3 Τοξικότητα, Επιπτώσεις στην υγεία και Νομοθετικά Όρια……...50
2.3.1 Τοξικότητα……...50
2.3.2 Επιπτώσεις στην υγεία…….……53
2.3.3 Νομοθετικά όρια……..59

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 - Ιδιότητες μεταφοράς των PFAS

3.1 Μηχανισμοί μεταφοράς ουσιών……64
3.2 Έμβιοι οργανισμοί…….…65
3.3 Έδαφος…….……..66
3.4 Υπόγειο και επιφανειακό νερό……...……70
3.5 Πόσιμο νερό……...71
3.6 Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας Λυμάτων και ΧΥΤΑ……..73
3.7 Γεωργία……..78
3.8 Ατμόσφαιρα……....81

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 - Μέθοδοι χημικής ανάλυσης και χαρακτηρισμός ρυπασμένων χώρων

4.1 Πρωτόκολλο Δειγματοληψίας …….……..83
4.1.1 Δειγματοληψία και εξοπλισμός……...…83
4.1.2 Αποθήκευση δείγματος……...86
4.2 Μέθοδοι χημικής ανάλυσης……...……87
4.3 Αξιολόγηση δεδομένων…….….89

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 - Τεχνολογίες Απορρύπανσης

5.1 Τεχνολογίες απορρύπανσης των PFAS στο νερό…….….91
5.1.1 Προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα…….…..93
5.1.2 Διήθηση με μεμβράνες……95
5.1.3 Ιοντοανταλλαγή με ρητίνες…….…96
5.1.4 Τεχνολογίες απομάκρυνσης των PFAS στο πόσιμο νερό…….…..98

5.2 Τεχνολογίες απορρύπανσης των PFAS στο έδαφος …..……...99

5.2.1 Σταθεροποίηση – Στερεοποίηση……99

5.2.2 Αποτέφρωση……..100

5.3 Τεχνολογίες περιορισμένης εφαρμογής……...101

5.3.1 Συμβατικές μέθοδοι……...101

5.3.2 Τεχνολογίες περιορισμένης εφαρμογής στο νερό……102

5.3.3 Βιοδιάσπαση……..103

5.4 Σύγκριση των τεχνολογιών και βέλτιστη επιλογή ……..104

5.4.1 Παράγοντες που καθορίζουν την επιλογή της τεχνολογίας απορρύπανσης……....104

5.4.2 Σύγκριση και βιωσιμότητα των τεχνολογιών……....105

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 - Πρόταση προγράμματος παρακολούθησης για τα PFAS

6.1 Περιβαλλοντικό Σχέδιο Διαχείρισης……108

6.2 Περιπτώσεις προγραμμάτων παρακολούθησης ……..110

6.2.1 Οι περιπτώσεις των ΗΠΑ, της Αυστραλίας και της Σουηδίας……..110

6.2.1.1 Στάδια προγράμματος παρακολούθησης……112

6.2.1.2 Χαρακτηρισμός πεδίου……...113

6.2.1.3 Χαρακτηρισμός πηγών……...114

6.2.1.4 Ανάλυση δεδομένων……...115

6.3 Προτεινόμενο πλάνο παρακολούθησης για την Ελλάδα……..117

6.3.1 Βασικές παράμετροι προς εξέταση……...117

6.3.2 Χαρακτηρισμός πηγών……..118

6.3.3 Στάδια δημιουργίας πλάνου παρακολούθησης για την Ελλάδα……...119

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 – Συμπεράσματα - Συζήτηση

Βιβλιογραφία……129

Πίνακας Συντομεύσεων

ΕΕΠΝ	Εγκατάσταση Επεξεργασίας Πόσιμου Νερού
ΕΕΛ	Εγκατάσταση Επεξεργασίας Λυμάτων
ΧΥΤΑ	Χώροι Υγειονομικής Ταφής Απορριμμάτων
ΧΑΔΑ	Χώροι Ανεξέλεγκτης Διάθεσης Απορριμμάτων
ΗΠΑ	Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής
ΜΚΑ	Μονάδα Κατεργασίας Απορριμμάτων

$BMDL_5$	BenchMark Dose (for Urinary)
$BMDL_{10}$	BenchMark Dose for 10% increase in effects
BCF	Bioconcentration factor
BAF	Bioaccumulation Factor
BSAF	Biota-Sediment Accumulation Factor
CRC	UN Rotterdam Convention's Chemicals Review Committee
CAS	Chemical Abstracts Service
DDT	Dichlorodiphenyltrichloroethane
ECHA	European Chemicals Agency
EFSA	European Food Safety Authority
ECF	Electrochemical Fluorination
EU	European Union
FAO	Food and Agriculture Organization
U.S. EPA	U.S. Environmental Protection Agency
OECD	Organization for Economic Co-operation and Development
FDA	U.S. Food and Drug Administration
NRDC	National Resources Defense Council
HFPO	Hexafluoropropylene oxide
LC – MC	Liquid Chromatography – Mass Spectrometry
LD_{50}	Lethal Dose
MCL	Maximum Contaminant Level
RfDs	(Draft Oral) Reference Dose
CRC	Capital Research Center

NAPL	Non – Aqueous Phase Liquids
TOC	Total Organic Carbon
CEC	Cation Exchange Capacity
AEC	Anion Exchange Capacity
PMs	Particulate Matters
SDWA	Safe Drinking Water Act
SGI	Swedish Geotechnical Institute
ppt	Part Per Trillion
NHDES	New Hampshire Department of Environmental Science
LDPE	Low Density Polyethylene
HDPE	High – Density Polyethylene
DO	Dissolved Oxygen
QA/QC	Quality Assurance/Quality Control
GC	Gas Chromatography
TOP	Total oxidizable precursor
PIGE	Particle Induced Gamma ray Emission
AOF	Adsorption Organic Fluoride
CIC	Combustion Ion Chromatography
RL	Reference Limit
ISCO	In – Situ Chemical Oxidation
AOPs	Advance Oxidation Processes
nZVI	Nanoscale Zero – Valent Iron
DoEE	Department of Environment and Energy
PMAP	PFAS Management Area Plan
NEMP	National Environmental Management Plan
GIS	Geographic Information System
VLEACH	Vadoze zone LEACHing model
DNAPL	Dense non – Aqueous Phase Liquids
NHANES	National Health and Nutrition Examination Survey
PCB	Polychlorinayed biphenyl
PBT	Polybutylene Terephthalate
PFAS	Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances

PFOA	Perfluorooctanoic acid
PFOS	Perfluorooctane sulfonic acid
PFC	Fluorocarbon
PFCA	Perfluoroalkyl carboxylic acids
PFSA	Perfluoroalkane sulfonic acids
PFBS	Pefluorobutane sulfonate
PTFE	Polytetrafluoroethylene
PFPE	Perluoropolyethers
PFPeS	Perfluoropolyethers
PFHxS	Perfluorohexanesulfonate
PFHxA	Perfluorohexanoate, Perfluorohexanoic acid
PFPeA	Perfluoropentanoate, Perfluoropentanoic acid
PFBA	Perfluorobutanoate, Perfluorobutanoic acid, Perfluorobutyrate, Perfluorobutyric acid
PFNA	Perfluorononanoate, Perfluorononanoic acid
PFDA	Perfluorodecanoate, Perfluorodecanoic acid
PFUnDA	Perfluoroundecanoate, Perfluoroundecanoic acid
PFHpA	Perfluoroheptanoate, Perfluoroheptanoic acid
PFHpS	Perfluoroheptanesulfonic acid
FTOH	Fluorotelomer alcohols
FTCA	Fluorotelomer carboxylic acids
FTSA	Fluorotelomer carboxylic acids
PFAI	Perfluoroalkyl iodide
PFAA	Perfluoroalkyl acids
FASA	Perfluoroalkane Sulfonamide
HFPO	Hexafluoropropylene oxide – dimer acid
POPs	Persistent organic pollutant substances
REACH	European Chemicals Regulation
WWTP	Waste Water Treatment Plant
PFC	Perfluorochemicals
AFFF	Aqueous film forming foam
TFE	Tetrafluoroethylene
vPvB	Very persistent, very bio accumulative

SNURs	Significant New Use Rules
SVHC	Substances of Very High Concern
RFD	Reference Dose
TDI	Tolerable Daily Intake
REACH	Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals
EWG	Environmental Working Group
ASTSWMO	Association of State and Territorial Solid Waste Management Officials
CSM	Conceptual Site Model
ITRC	Interstate Technology and Regulatory Council
ATSDR	Agency for Toxic Substances and Disease Registry
VT DEC	Vermont Department of Environmental Conservation
WHO	World Health Organization
EQS	Environmental Quality Standards

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Εισαγωγή

1.1 Γενικά

Τα υπερφθοροχημικά (Perfluorochemicals – PFCs), είναι μια μεγάλη κατηγορία ανθρωπογενών ουσιών που πρωτοεμφανίστηκε τη δεκαετία του 1940. Σκοπός τους ήταν η χρήση τους στην κατασκευή υλικών ανθεκτικών στο νερό και τα πετρελαιοειδή με έντονη χημική και θερμική σταθερότητα (Geueke, 2016). Οι κατηγορίες προϊόντων που έχουν ως συστατικό τους τις ουσίες αυτές είναι κυρίως οι συσκευασίες τροφίμων και τα μαγειρικά αντικολλητικά προϊόντα (π.χ. Teflon), οι ίνες αδιάβροχων ρούχων, οι ίνες για την ανθεκτικότητα των χαλιών και άλλων υφασμάτων, τα βερνίκια, οι μπογιές, τα καθαριστικά προϊόντα και ο πυροσβεστικός αφρός, AFFF (Aqueous Film – Forming Foam). Οι ουσίες αυτές βρίσκονται επίσης στα υλικά που χρησιμοποιούνται στη διαδικασία της επιχρωμίωσης, που είναι η διαδικασία επικάλυψης επιφανειών με στρώση χρωμίου, π.χ. σε μεταλλικά πλαίσια επίπλων και συσκευών, στην αυτοκίνητη περιποίηση και στον βιομηχανικό εξοπλισμό (ITRC, 2020). Τα PFCs χρησιμοποιούνται σε πολλούς βιομηχανικούς κλάδους για την κατασκευή του αντίστοιχου εξοπλισμού, όπως ο αεροδιαστημικός, η αυτοκινητοβιομηχανία και χαρτοβιομηχανία, παράλληλα με την κατασκευή ηλεκτρονικών ειδών και ημιαγωγών (U.S. EPA, 2008).

Οι ουσίες που αποτελούνται από άτομα άνθρακα (C) συνδεδεμένα με άτομα φθορίου (F) σε μικρές και μεγάλες αλυσίδες και χαρακτηρίζονται από τον τύπο, $C_n F_{2n+1}$ αναφέρονται ως υπερφθοριωμένες αλκυλιωμένες και πολύφθοριωμένες αλκυλιωμένες ουσίες ή εν συντομία PFAS (Per and Polyfluoroalkyl substances) (Buck et al. 2011). Στις μεγάλες υπερφθοριωμένες αλυσίδες άνθρακα, όπως τα υπερφθοροχημικά, ο σκελετός των ατόμων άνθρακα είναι καλυμμένος με άτομα φθορίου. Αυτά τα άτομα λειτουργούν ως ασπίδες για το μόριο από άλλα εξωτερικά μόρια και αυτό τα κάνει αρκετά σταθερά. Το χαρακτηριστικό αυτό, σε συνδυασμό με τον πολύ ισχυρό μονό δεσμό C – F, αλλά και τον μονό δεσμό δυο ατόμων φθοριωμένου άνθρακα C – C, κάνουν τα μόρια των ουσιών αυτών ιδιαιτέρως σταθερά και θερμοανθεκτικά, διατηρώντας ταυτόχρονα τη χημική τους δομή (Siegemund et al. 2012 και Krafft and Riess, 2015).

Από την άλλη, η φθοριούχα πλαϊνή αλυσίδα του μορίου των PFAS έχει χαμηλή ενέργεια επιφάνειας, γεγονός το οποίο οδηγεί στην ισχυρή ανθεκτικότητα του στο νερό και τα έλαια (Buck et al. 2011), καθώς η ενέργεια επιφάνειας ενός υλικού ορίζει το πόσο καλά θα προσκολλήσει μια ουσία στην επιφάνειά του. Όσο υψηλότερη είναι η ενέργεια αυτή τόσο καλύτερα προσκολλάται επάνω του η ουσία. Έτσι τα PFAS με χαμηλή ενέργειας επιφάνειας διατηρούν το σφαιρικό τους σχήμα και δεν προσκολλώνται εύκολα σε επιφάνειες όπως αυτή του νερού. Οι ουσίες αυτές, λόγω της ιδιαίτερης χημείας τους, όπως φαίνεται, βιοσσυσωρεύονται έντονα στον λιπώδη ιστό οργανισμών όπου και παραμένουν εκεί για μεγάλο χρονικό διάστημα μέχρι να απομακρυνθούν πλήρως από αυτόν. Ωστόσο, η έρευνα γύρω από τη βιοσυσσώρευση των υπερφθοροχημικών είναι ακόμα σε πρώιμο στάδιο, καθώς δεν υπάρχει πλήρης γνώση και πρόσβαση σε τοξικολογικά δεδομένα, αλλά και δεδομένα για τις ακριβείς επιπτώσεις τους στην υγεία του ανθρώπου (ASTSWMO, 2015). Το κύριο

χαρακτηριστικό που κάνει τις ουσίες αυτές άξιες μελέτης είναι ο εμμένοντας χαρακτήρας τους και το γεγονός ότι είναι δύσκολα βιοδιασπάσιμες στο περιβάλλον, λόγω του ισχυρού δεσμού τους, C – F (Jain and Ducatman, 2019, Buck et al. 2011), που είναι από τους ισχυρότερους δεσμούς στην φύση.

Οι φθοριωμένες ουσίες είναι ανθρωπογενούς προέλευσης και συνιστούν μια μεγάλη κατηγορία με πολλά παρακλάδια. Σήμερα εκτιμάται ότι βρίσκονται στην αγορά περίπου 5.000 – 10.000 διαθέσιμων ουσιών – υποομάδων, με χιλιάδες από αυτές να ανιχνεύονται στο πλάσμα του ανθρώπινου οργανισμού και στο πόσιμο νερό (Sunderland et al. 2018, Cordner et al. 2019 και ITPC, 2020).

Συνέπεια της μαζικής χρήσης των PFAS και της απελευθέρωσης τους στο περιβάλλον, είναι η ρύπανση του επιφανειακού και υπόγειου νερού, του εδάφους και της ατμόσφαιρας και κατά συνέπεια η ανίχνευση τους στην τροφική αλυσίδα και στον ανθρώπινο οργανισμό (Buck et al. 2011). Παρόλο το μεγάλο εύρος της χρήσης τους και τη γνώση των κυριότερων πηγών εκπομπής τους, η ιχνηλασιμότητα των ουσιών αυτών είναι μια πολύ δύσκολη διαδικασία. Αυτό οφείλεται καταρχήν στο ότι δεν είναι δυνατή η λήψη δεδομένων από τις περισσότερες βιομηχανίες, που είναι και οι κυριότερες πηγές εκπομπής τους (Cordner et al. 2019). Και επίσης στο ότι η πορεία τους στα μέσα στα οποία ανιχνεύονται, κυρίως στο υπόγειο νερό, είναι ακόμα άγνωστη σε μεγάλο βαθμό, λόγω της πολυπλοκότητας του μέσου και του χημικού προφίλ των ουσιών. Τέλος, έχει μελετηθεί και αποδειχθεί ότι τα φθοροχημικά μπορούν να μεταφέρονται με μεγάλη ταχύτητα σε πολύ μεγάλες αποστάσεις τόσο στην ατμόσφαιρα όσο και στο υπόγειο νερό, πράγμα που δυσχεραίνει την ανίχνευσή τους αλλά και την εφαρμογή *in – situ* μεθόδων επεξεργασίας. Για τη διευκόλυνση της ταυτοποίησης τους, με στόχο την καλύτερη κατανόηση του χημικού προφίλ τους, έχει γίνει μια προσπάθεια κατηγοριοποίησης των πηγών εκπομπής τους, των φυσικοχημικών τους ιδιοτήτων και των παραγόντων που επηρεάζουν τη συγκέντρωση τους σε κάθε μέσο που ανιχνεύονται, όπως θα δούμε αναλυτικότερα στο επόμενο κεφάλαιο.

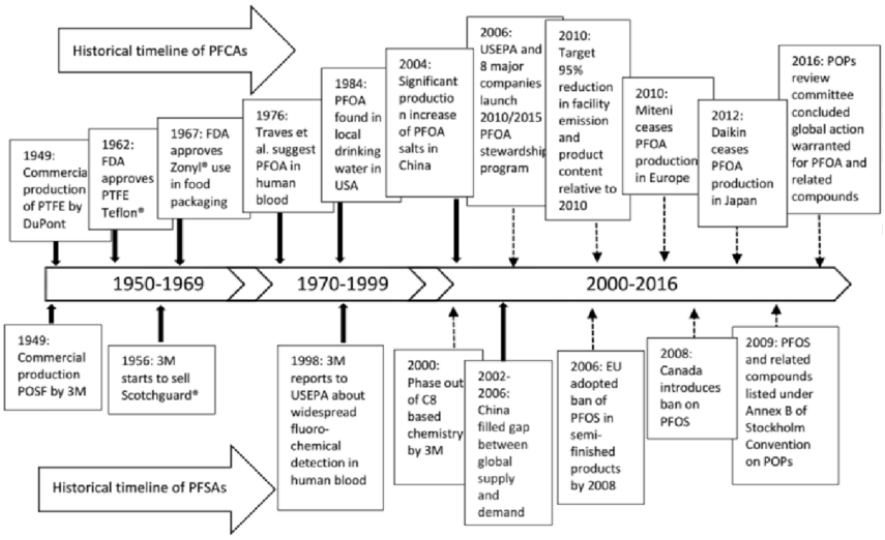
1.2 Ιστορική αναδρομή

Η πορεία των φθοριωμένων ουσιών ανά τα χρόνια ξεκινά το 1938 όταν ταυτοποιήθηκαν για πρώτη φορά τα πολυτετραφθοροαιθύλια ή PTFE. Τα PTFE είναι συνθετικά φθοροπολυμερή σε στερεή μορφή, με υψηλό μοριακό βάρος, με πολλές εφαρμογές στην βιομηχανία πλαστικών προϊόντων, συσκευασιών, αδιάβροχων προϊόντων και μαγειρικών σκευών. Η εμπορική ονομασία τους είναι Teflon και έτσι τη δεκαετία του 1940 τα PTFE έγιναν ευρέως γνωστά. Στις αρχές της δεκαετίας του 1950 μια κατηγορία των PFCs, τα PFAS, και πιο συγκεκριμένα μια υποομάδα τους, τα PFOA (Perfluorooctanoic acids), χρησιμοποιήθηκαν για πρώτη φορά στην παραγωγή προϊόντων ευρείας χρήσης, ενώ στις αρχές της δεκαετίας του 1960 η Αμερικάνικη Εταιρία Τροφίμων και Φαρμάκων, FDA, αποδέχτηκε δημόσια ότι τα PTFE χρησιμοποιούνται στην κατασκευή οικιακών ειδών και συσκευασιών τροφίμων ως χημικές ουσίες (Lindström et al. 2011). Το 1968 ανιχνεύτηκε για πρώτη φορά η συγκέντρωση των οργανικών φθοριούχων ενώσεων στο πλάσμα εργατών που είχαν υποστεί μέχρι τότε επαγγελματική έκθεση στις ουσίες αυτές (Buck et al. 2011).

Τις επόμενες δεκαετίες ξεκίνησαν να μετρούνται οι συγκεντρώσεις των PFAS στο περιβάλλον και φάνηκε να έχουν μια σημαντικά αυξανόμενη τάση (Ubel et al. 1980), έτσι άρχισαν να

καταγράφονται πολύ υψηλές συγκεντρώσεις αρχικά στο υπόγειο νερό, στις απορροές βιομηχανικών αποβλήτων αλλά και στον ανθρώπινο οργανισμό (EWG, 2020). Από το 1970 έως το 2002 υπολογίζεται ότι παρήχθησαν περίπου 122.500 τόνοι υπερφθοροσουλφονικές ουσίες, με το 37% αυτού να εισέρχεται στο περιβάλλον (Codling et al. 2018). Τη δεκαετία του 1990 ανιχνεύτηκαν για πρώτη φορά στο πλάσμα ομάδας του γενικού πληθυσμού, το οποίο σήμαινε την έκθεση του ανθρώπινου οργανισμού στις ουσίες αυτές και τα αποτελέσματα της ευρείας χρήσης τους. Παρόλο που ήδη παράγονταν από τη βιομηχανία για 50 έτη περίπου, μόλις στις αρχές του 2006 άρχισαν να λαμβάνονται τα πρώτα δείγματα και να καταγράφεται η ανίχνευση τους αρχικά στα ιζήματα, τα επιφανειακά και υπόγεια ύδατα (Houde et al. 2011). Η μέθοδος με την οποία άρχισαν να μετρούνται και να αναλύονται, η οποία χρησιμοποιείται ακόμα και σήμερα, είναι η μέθοδος της υγρής χρωματογραφίας σε συνδυασμό με την φασματομετρία μάζας. Την ίδια χρονιά, η μεγαλύτερη βιομηχανία παραγωγής των PFAS, η 3M, ανακοίνωσε τη διακοπή της παραγωγής PFOS και PFOA και των πρόδρομων ενώσεων έως το 2008 (U.S. EPA, 2003b και ITRC, 2017).

Το 2006 η U.S. EPA συμφώνησε να τεθεί επίσημα όριο στις τιμές των συγκεντρώσεων των ουσιών αυτών, καθώς και των πρόδρομων ενώσεων τους και έτσι τέθηκε το πρώτο πλαίσιο οριστικής απαγόρευσης τους σε όλες τις μεγάλες βιομηχανίες που τις παρήγαγαν, με εφαρμογή και επανεξέταση έως το 2015 (U.S. EPA, 2015). Εν συνεχεία, έπειτα από επισταμένη μελέτη των PFOS και PFOA, το 2009 αυτά εισάγονται για πρώτη φορά στον πίνακα B (Annex B) της λίστας των Persistent organic pollutants – POPs ουσιών στη Συνθήκη της Στοκχόλμης (Wang et al. 2009 και Stockholm Convention on Persistent Pollutants, 2016), λόγω του εμμένοντος χαρακτήρα τους και της έλλειψης δεδομένων για τη διάσπαση και την τύχη τους στο περιβάλλον (ITRC, 2020). Η απαγόρευση αυτή οδήγησε στην αύξηση της παραγωγής εναλλακτικών ενώσεων και έτσι το 2016, η FDA απαγορεύει τρία ακόμα PFAS, που χρησιμοποιούνταν ως πρόσθετες ουσίες στη βιομηχανία παρασκευής τροφίμων και συσκευασιών και είναι συγγενείς ενώσεις των PFOS και PFOA (FDA, 2016). Στην *Εικόνα 1.1* που ακολουθεί απεικονίζεται ένα σύντομο χρονοδιάγραμμα της βιομηχανικής παραγωγής και χρήσης των PFAS από το 1950 έως σήμερα.



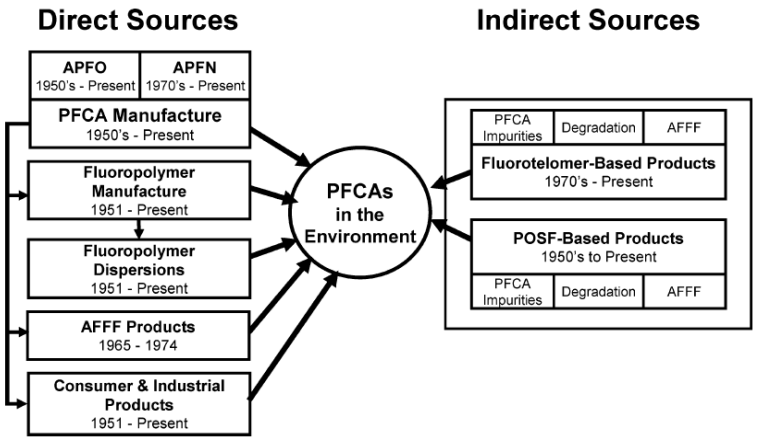
(Hamid et al. 2017)

***Εικόνα 1.1**: Ιστορική αναδρομή των PFAS.*

Επίσης, τα PFAS χρησιμοποιήθηκαν και συνεχίζουν να χρησιμοποιούνται ευρέως, στη βιομηχανία παραγωγής πυροσβεστικού αφρού (AFFF) στην παραγωγή χαρτιού και συσκευασιών, χαλιών, δέρματος (Ahrens, 2011), ηλεκτρονικών ειδών και ημιαγωγών (Zareitalabad et al. 2013). Παρά τη θέσπιση ορίων παγκοσμίως, μόλις το 2019 η U.S. EPA ανακοίνωσε το πρώτο Πλάνο Δράσης για τα PFAS, ενώ στην Ευρώπη, ακόμα και σήμερα, παράγονται και χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία χωρίς να υπάρχει ακόμα σαφής οριοθέτηση και νομικό πλαίσιο που να τα απαγορεύει.

1.3 Πηγές των PFAS

Οι πηγές των PFAS διαχωρίζονται σε δυο βασικές κατηγορίες, στις άμεσες πηγές (direct sources), από τις οποίες οι ουσίες διαχέονται στο περιβάλλον απευθείας, έπειτα από τη χρήση τους στις αντίστοιχες βιομηχανικές μονάδες παραγωγής τους (Wang et al. 2014) και στις έμμεσες πηγές (indirect sources), όπου σε αυτές, οι ουσίες ανιχνεύονται ως παραπροϊόντα κάποιων χημικών αντιδράσεων (Prevedouros et al. 2006), όπως φαίνεται και στην *Εικόνα 1.2*. Σημαντική παράμετρος, που θα απασχολήσει και στην διαδικασία της δειγματοληψίας σε επόμενο κεφάλαιο, είναι τα μίγματα των PFAS. Εδώ να σημειωθεί ότι κατά τους Buck et al. (2011) οι πηγές από τις οποίες γίνεται η διάχυση των αναμεμειγμένων ουσιών θεωρούνται έμμεσες πηγές και όχι άμεσες, όπως αναφέρουν οι Prevedouros et al. (2006).



(Prevedouros et al. 2006)

***Εικόνα 1.2**: Άμεσες και έμμεσες πηγές των PFAS.*

Μια άλλη κατηγοριοποίηση των πηγών ως προς το πως διαχέονται τα PFAS στο υπόγειο και επιφανειακό νερό αλλά και το έδαφος και ποια μονοπάτια ακολουθούν, είναι σε σημειακές και διάχυτες πηγές (Banzhaf et al. 2017). Στις σημειακές πηγές η κατηγορία που έχει μελετηθεί περισσότερο και υπάρχουν δεδομένα, είναι οι Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας Λυμάτων (ΕΕΛ) και κάποιες Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας Πόσιμου Νερού (ΕΕΠΝ). Έτσι από μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί στη Γερμανία από τους Becker et al. (2008) και Banzhaf et al. (2017) διαπιστώθηκε ότι το μεγαλύτερο ποσοστό των PFAS που εισέρχονται στο επιφανειακό νερό είναι από σημειακές πηγές. Εκτός των ΕΕΛ ως σημειακές πηγές θεωρούνται και οι

βιομηχανικές μονάδες, κυρίως αυτές που χρησιμοποιούν οργανικούς διαλύτες. Επίσης, βασικές σημειακές πηγές είναι και οι χώροι χρήσης του πυροσβεστικού αφρού (AFFF) που είναι ως επί το πλείστων χώροι εκπαίδευσης Πυροσβεστικών Μονάδων, καθώς και στρατιωτικά και επιβατικά αεροδρόμια (Ahrens et al. 2015 και Banzhaf et al. 2017).

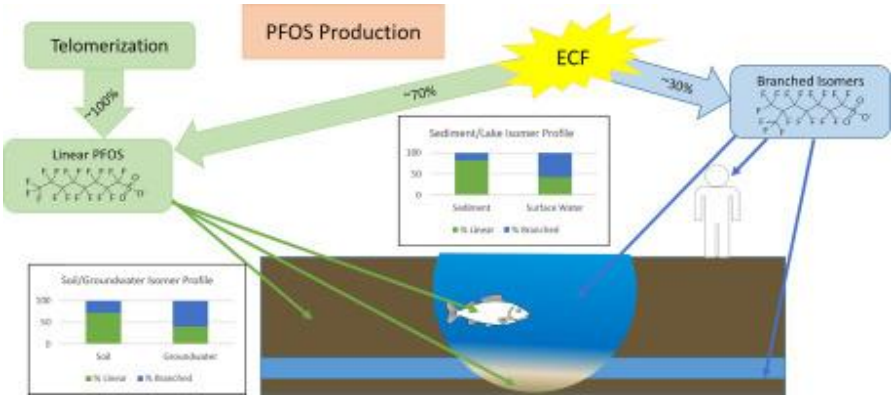
Όσον αφορά τις διάχυτες πηγές η ρύπανση προέρχεται από την αστική και αγροτική δραστηριότητα. Έχει διαπιστωθεί, ότι τα ποσοστά των PFAS που διασπώνται στην ατμόσφαιρα επηρεάζουν τα επίπεδα ρύπανσης του επιφανειακού νερού (Banzhaf et al. 2017). Στο σημείο αυτό είναι πολύ σημαντική η ταυτοποίηση και η συσχέτιση του «μονοπατιού» που ακολουθούν τα PFAS μέχρι να εισχωρήσουν στο κυρίως υδάτινο σώμα (Boulanger et al. 2005 και Banzhaf et al. 2017). Εν κατακλείδι φαίνεται πως σε σύγκριση μεγέθους ρύπανσης, οι διάχυτες πηγές προκαλούν σημαντικότερη και πιο εκτεταμένη ρύπανση στα υδάτινα σώματα από ότι οι σημειακές. Επίσης, το χημικό προφίλ των ουσιών αυτών είναι τέτοιο που μπορούν να μεταφέρονται ταχύτατα σε μεγάλες αποστάσεις και να εισέρχονται σε υδάτινα σώματα με μεγάλη ευκολία, κάτι που, όμως δυσκολεύει την παρακολούθηση τους, όπως ήδη αναφέρθηκε.

Εκτός από τις κατηγορίες που αναφέραμε παραπάνω, οι πηγές εκπομπής διακρίνονται και σε δυο ακόμα κατηγορίες. Αυτές είναι οι υπάρχουσες πηγές PFAS, αυτές δηλαδή που ήδη έχουν εξακριβωθεί ότι παράγουν και διαχέουν PFAS, λόγω των υλικών που χρησιμοποιούν ή επεξεργάζονται (στην περίπτωση των βιομηχανιών) και οι πιθανές πηγές, οι οποίες είναι οι μονάδες που παράγουν υλικά και προϊόντα που περιέχουν PFAS και με την εκπομπή τους αναμένεται να έχουν δυνητικά υψηλές συγκεντρώσεις στο μέσο που θα διατεθούν. Η κατηγοριοποίηση αυτή βοηθάει περισσότερο στη δημιουργία του δικτύου παρακολούθησης και δειγματοληψίας, που θα αναφερθεί σε επόμενο κεφάλαιο. Στην Ευρώπη, δεν υπάρχει μέχρι σήμερα ολοκληρωμένη βάση δεδομένων και μετρήσεων για τις συγκεντρώσεις PFAS σε υδάτινα μέσα ή στο έδαφος και την ατμόσφαιρα. Έτσι δεν είναι ακόμα γνωστή η ένταση της ρύπανσης, πράγμα το οποίο γίνεται σε μεγάλο βαθμό κυρίως στις ΗΠΑ. Για τον λόγο αυτό, τουλάχιστον στην Ευρώπη, μπορούμε να μιλάμε μόνο για πιθανές πηγές εκπομπής πάντα με βάση τη διεθνή βιβλιογραφία και μόνο κατά εκτίμηση (Banzhaf et al. 2017).

Όπως αναφέρθηκε, η κυριότερη πιθανή πηγή των PFAS, όπως αυτή έχει αναγνωριστεί παγκοσμίως, είναι οι πυροσβεστικές μονάδες εκπαίδευσης και χρήσης πυροσβεστικού αφρού (AFFF) (Baduel et al. 2015 και Awad et al. 2011). Επίσης πιθανές πηγές θεωρούνται τα αεροδρόμια (κυρίως στρατιωτικά), οι στρατιωτικές βάσεις και οι στρατιωτικοί χώροι εκπαίδευσης (Hu et al. 2016). Είναι πλέον γνωστό ότι στις ουσίες που συνθέτουν τον πυροσβεστικό αφρό έχουν ανιχνευτεί 57 κλάσεις των PFAS (Barzen – Hanson et al. 2017) και περίπου 240 ουσίες PFAS σε υπόγειο νερό ρυπασμένο από AFFF (Sullivan, 2018). Ωστόσο πολλές ακόμα πηγές θεωρούνται πιθανές, όπως είναι οι Χώροι Υγειονομικής Ταφής Αποβλήτων (ΧΥΤΑ), οι Χώροι Ανεξέλεγκτης Διάθεσης Αποβλήτων (ΧΑΔΑ) (Davis et al. 2007 και Alder et al. 2015) και οι ΕΕΛ (Benskin et al. 2012, Busch et al. 2010 και Gobelius et al. 2018) όπου εκεί η μέτρηση των συγκεντρώσεων γίνεται με δειγματοληψία από τα στραγγίδια, την ενεργό ιλύ και το υπόγειο νερό της περιοχής. Όσον αφορά τις ΕΕΠΝ, αυτές μπορούν να θεωρηθούν δευτερεύουσες πηγές, καθώς, το νερό εισέρχεται σε αυτές ήδη ρυπασμένο και δεν είναι δεδομένη η απομάκρυνση των συγκεντρώσεων PFAS στην έξοδο.

1.3.1 Παραγωγή των PFAS

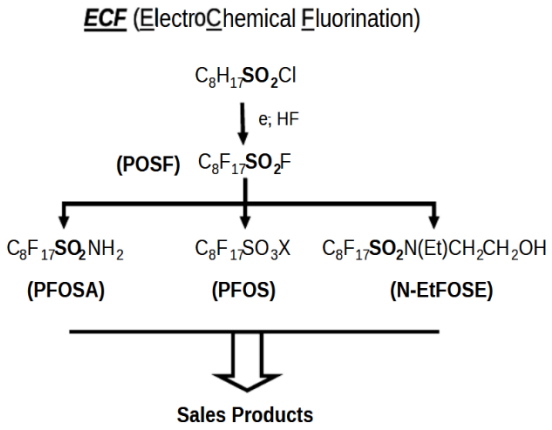
Τα PFAS παράγονται μέσω της διαδικασίας της ηλεκτροχημικής φθορίωσης, ECF (Electrochemical Fluorination) και του τελομερισμού (Kissa 2001). Επίσης μπορεί να χρησιμοποιηθούν σαν πρώτες ύλες για την παραγωγή άλλων υλικών και προϊόντων όπως φαίνεται στην *Εικόνα 1.3*. Η διαδικασία της ηλεκτροχημικής φθορίωσης χρησιμοποιούνταν σε μεγάλο βαθμό από τη δεκαετία του 1960 έως και το 2002, ενώ ο τελομερισμός χρησιμοποιείται από τη δεκαετία του 1970 έως και σήμερα (Prevedouros et al. 2006).



(Schulz et al. 2020)

***Εικόνα 1.3**: Παραγωγή ποσοστών των PFAS με τελομερισμό και ηλεκτροχημική φθορίωση.*

Η ηλεκτροχημική φθορίωση είναι η διαδικασία κατά την οποία μια αρχική οργανική ύλη υφίσταται ηλεκτρόλυση με στόχο την αντικατάσταση όλων των ατόμων υδρογόνου από άτομα φθορίου (Buck et al. 2011). Έτσι παράγονται πολυφθοριωμένες αλυσίδες σε μίγμα γραμμικών και αλυσίδων κόμβων, όπως φαίνεται στην παρακάτω *Εικόνα 1.4* με το σχηματισμό του μορίου PFOS.



(EFSA, 2008)

***Εικόνα 1.4**: Ηλεκτροχημική φθορίωση για το σχηματισμό του μορίου PFOS.*

Επίσης, η δεύτερη διαδικασία παραγωγής φθοροχημικών ουσιών είναι ο τελομερισμός, η οποία είναι η χημική διαδικασία κατά την οποία ένα υπερφθοροαλκυλο ιωδίδιο (PFAI), αντιδρά με ένα τετραφθοροαιθυλένιο ($CF_2 = CF_2$ ή TFE) για να σχηματίσει μίγμα ενός υπερφθοροαλκυλίου μεγαλύτερης αλυσίδας, το οποίο μπορεί να αντιδράσει περαιτέρω παράγοντας ένα ακόμα δομικό στοιχείο παραγωγής των αλυσίδων των φθοροχημικών (Buck et al. 2011). Από τις δυο διαδικασίες αυτές σχηματίζονται οι ομόλογες ενώσεις των PFAS και τα ισομερή, τα οποία έχουν ίδιο λειτουργικό μέρος αλλά διαφορετική αλυσίδα άνθρακα (Prevedouros et al. 2006). Οι τύποι των βιομηχανιών που παράγουν και χρησιμοποιούνται τα PFAS με τις βασικές χημικές διαδικασίες που αναφέρθηκαν φαίνονται στον παρακάτω *Πίνακα 1.1*.

***Πίνακας 1.1**: Κατηγορίες πιθανών πηγών PFAS.*

Είδος βιομηχανίας	**Πιθανές Πηγές – Χώροι εκπομπής**
Αεροπορία	αεροπορία, στρατιωικές βάσεις
Αυτοκινητοβιομηχανία	αυτοκινητόδρομοι και γκαράζ
Βιοκτόνα	φάρμες και οικιακοί κήποι
Καλώδια	κατασκευαστικά έργα, ΧΥΤΑ, οικίες, επαγγελματικοί και δημόσιοι χώροι
Ηλεκτρονικές συσκευές	οικίες, γραφεία, στρατιωτικές βάσεις, ιδρύματα ανώτερης εκπαίδευσης, τεχνικές σχολές
Μονάδες ενέργειας	χώροι παραγωγής ενέργειας
Πυροσβεστικές μονάδες	χώροι έκτακτης ανάγκης, αεροδρόμια, στρατιωτικές βάσεις
Οικιακά προιόντα	οικιακοί χώροι
Ιατρικά προιόντα	νοσοκομεία, κλινικές
Μέταλλα	βιομηχανικές περιοχές
Πετρέλαιο και προιόντα εξόρυξης	χώροι παραγωγής ενέργειας
Χαρτί και προιόντα συσκευασιας	ΧΥΤΑ
Παραγωγή πολυμερών	βιομηχανικές περιοχές
Παραγωγή ημιαγωγών	ΧΥΤΑ, δημόσιοι και αστικοί χώροι
Παραγωγή δέρματος, χαλιών, ενδύματα, ταπετσαρίες	ΧΥΤΑ, δημόσιοι χώροι
Υπαίθρια αναψυχή	χιονοδρομικά κέντρα, τουριστικά αναβαθμισμένες περιοχές
Καλλυντικά και προιόντα περιποίησης	Καλλυντικά, σαμπουάν, κρέμες
Προιόντα κατασκευαστικών έργων	κατασκευαστικά έργα

(Kissa 2001, Prevedouros et al. 2006 και Buck et al. 2011)

Τέλος, να σημειωθεί ότι, σύμφωνα με μετρήσεις που έχουν πραγματοποιηθεί, εκτιμάται ότι οι εκπομπές των PFAS με μήκος αλυσίδας C4 – C14, κατά την περίοδο 1951 – 2015 ήταν παγκοσμίως σε ποσότητα 2.610 – 21.400 τόνους ενώ προβλέπεται για την περίοδο 2016 – 2030 να είναι 6.420 – 20.000 τόνους (Wang et al. 2014). Η μέση παγκόσμια εκπομπή των PFAS φαίνεται ότι αυξήθηκε με σταθερό ρυθμό κατά τις περιόδους 1951 – 2012. Από το 2002 και έπειτα, παρατηρείται μια μικρή μείωση κυρίως στις βιομηχανικές μονάδες παραγωγής των ουσιών σε όλη την Ευρώπη, Βόρεια Αμερική και Ασία (Wang et al. 2014).

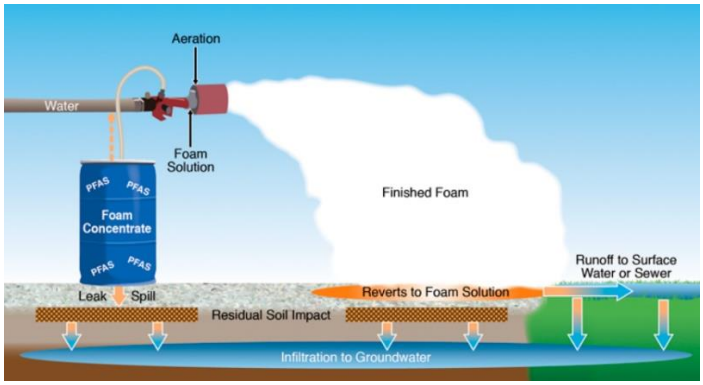
1.3.2 Χρήση του πυροσβεστικού αφρού

Ο πυροσβεστικός αφρός (AFFF) ξεκίνησε να χρησιμοποιείται στις αρχές του 2000. Είναι προϊόν απαραίτητο για την αντιμετώπιση των πυρκαγιών και οι πληροφορίες που πρέπει να παρέχονται για τη σωστή χρήση του και τις αποφάσεις που πρέπει να παίρνονται τη στιγμή της πυρκαγιάς, είναι πολύ σημαντικές. Από την άλλη μεριά πρέπει να ληφθεί υπόψιν η ρύπανση που προκαλεί στο περιβάλλον και έμμεσα στον άνθρωπο από την εναπόθεση του στο έδαφος και τη διαφυγή των σωματιδίων στην ατμόσφαιρα. Ο αφρός χρησιμοποιείται κυρίως σε χώρους αεροδρομίων, σιδηροδρόμων, στρατιωτικών και πυροσβεστικών μονάδων αλλά και στην βιομηχανία και κυρίως σε διυλιστήρια.

Ο πυροσβεστικός αφρός έχει σαν βάση τα PFOS, PFOA, PFBS και 6:2 FtS και το 80% της μάζας του αποτελείται από περισσότερα από 300 διαφορετικές ομάδες PFAS. Τα τελευταία χρόνια, έπειτα από την απαγόρευση χρήσης των μεγάλου μήκους αλυσίδας PFAS, ο πυροσβεστικός αφρός παράγεται με χρήση των μικρού μήκους αλυσίδων PFAS. Για την ορθή του χρήση υπάρχουν κάποια βασικά στάδια στα οποία μπορεί να ελέγχεται το προϊόν, ώστε να μειωθεί όσο είναι δυνατόν το ρίσκο από τη χρήση του. Αυτά τα στάδια είναι τα εξής (ITRC, 2020):

- Έλεγχος προμήθειας και καταγραφής του εμπορεύματος που θα τεθεί σε χρήση.
- Δράσεις και συστήματα πυρόσβεσης. Καταγραφή των δράσεων που είναι απαραίτητες στη χρήση του AFFF.
- Εκτίμηση των επειγουσών πυροσβεστικών επεμβάσεων.
- Άμεσες δράσεις αποκατάστασης μετά τη χρήση – Cleanup Actions.
- Διάθεση του AFFF και μέτρα απορρύπανσης του πεδίου μετά τη χρήση.
- Αντικατάσταση των βασικών υλικών του AFFF με άλλα συγγενή υλικά, ομοίως αποτελεσματικά.

Ο πυροσβεστικός αφρός είναι ένα μίγμα με ορισμένη συγκέντρωση αφρού διαλυμένο σε νερό Στην ένωση αυτή το ποσοστό συγκέντρωσης των φθοριωμένων ουσιών είναι πολύ μικρό, της τάξης του 1%. Όταν όμως ο αφρός χρησιμοποιηθεί στην κατάσβεση, εκτοξευόμενος από το ακροφύσιο στην ατμόσφαιρα, σταθεροποιείται στις επιφάνειες που πέφτει, με αποτέλεσμα να ρυπαίνει απευθείας το μέσο στο οποίο καταλήγει, όπως φαίνεται στην *Εικόνα 1.5*.



(ITRC, 2020)

***Εικόνα 1.5**: Χρήση του πυροσβεστικού αφρού AFFF και τρόποι διείσδυσης του στο γειτονικό μέσο.*

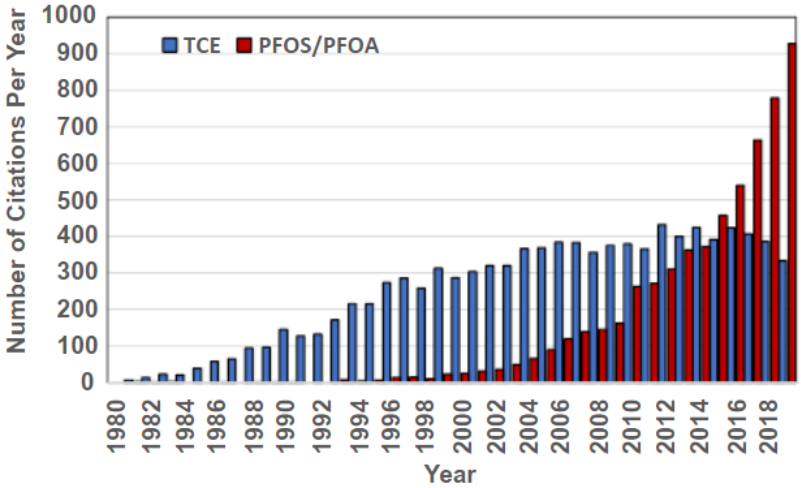
Από το 2018 και έπειτα, έχει ξεκινήσει η παραγωγή πυροσβεστικού αφρού με εναλλακτικές ουσίες και χωρίς την προσθήκη PFAS (Fluorine – free Foams), από τις ΗΠΑ. Ο αφρός αυτός ήδη χρησιμοποιείται σε στρατιωτικές βάσης και βιομηχανίες πετρελαιοειδών στις ΗΠΑ, την Αυστραλία, τη Δανία και τη Νορβηγία. Επίσης, έχει ήδη αντικατασταθεί και σε πολλά μεγάλα αεροδρόμια στην Ευρώπη, όπως αυτό του Heathrow και του Gatwick στο Ηνωμένο Βασίλειο και του Paris – Charles De Gaulle στο Παρίσι. Αναμένεται η καθολική αντικατάσταση του στις ΗΠΑ έως το 2024 (EWG, 2020).

1.4 Υφιστάμενη κατάσταση και εφαρμογές

1.4.1 Παγκόσμια κατάσταση

Τα PFAS παράγονται σε μεγάλες ποσότητες παγκοσμίως ακόμα και σήμερα. Τα τελευταία χρόνια σε χώρες όπως η Κίνα, η Ρωσία και η Ινδία φαίνεται να υπήρξε σταδιακή αύξηση της παραγωγής τους (OECD, 2015b). Επιπροσθέτως παρά την απαγόρευση τους στις ΗΠΑ, η παραγωγή των ουσιών, όπως τα PFOS, σε άλλες χώρες όπως η Κίνα, η Γερμανία και η Ιταλία, φαίνεται ότι αυξήθηκε μέχρι και το 2017 (ITRC, 2017). Ωστόσο, οι παραγωγοί των PFAS παγκοσμίως ανέπτυξαν τεχνολογίες αντικατάστασης ενώσεων με μεγάλο μήκος αλυσίδων άνθρακα, από ενώσεις με μικρότερο μήκος, όπως τα GenX και τα PFBS (Perfluorobutanesulfoni acid). Από την άλλη, οι ενώσεις μικρού μήκους, παρόλο που είναι παρόμοιας χημικής δομής με τις μεγάλου μήκους και παράγονται από τις ίδιες εταιρίες, δεν είναι ακόμα εξακριβωμένο αν έχουν την ίδια απόδοση στη χρήση τους για την παραγωγή των προϊόντων (Wang et al. 2015). Επίσης, τα δεδομένα είναι πολύ λίγα για να είναι γνωστές οι επιπτώσεις τους στο περιβάλλον και την υγεία του ανθρώπου.

Από τις πρώτες ολοκληρωμένες έρευνες που έγιναν για τα PFAS από τις αρχές του 2010 μέχρι σήμερα, έχουν γίνει πολλά βήματα στην ταυτοποίηση των ουσιών αυτών, την κατανόηση της χημικής τους σύστασης, των ιδιοτήτων τους και της συμπεριφοράς τους, καθώς έχουν ανιχνευτεί σε σημαντικά υψηλές συγκεντρώσεις στα υδάτινα σώματα παγκοσμίως, αλλά και στο έδαφος, τα τρόφιμα και το πλάσμα του ανθρώπινου οργανισμού. Οι έρευνες αρχικά είχαν ως επίκεντρο τη θεωρητική μελέτη και κατανόηση των PFAS σαν «νέες» ουσίες. Στη συνέχεια, και ενώ άρχιζαν να ανιχνεύονται, πρώτα σε υδάτινα σώματα κοντά σε περιοχές με ΕΕΛ και ΧΥΤΑ, στο νερό και τα στραγγίδια της ιλύος περιοχών χρήσης πυροσβεστικού αφρού, άρχισαν ταυτόχρονα να εντείνονται και οι μελέτες για την ανίχνευσή τους στα παραπάνω μέσα. Τα τελευταία χρόνια το επιστημονικό ενδιαφέρον έχει στραφεί στη μελέτη μεθόδων απορρύπανσης των μέσων στα οποία έχουν ανιχνευτεί PFAS και έχει αυξηθεί αρκετά το ερευνητικό ενδιαφέρον συγκεκριμένα για τις ουσίες PFOA και PFOS, σε σχέση με το ενδιαφέρον για άλλες χημικές ουσίες – ρύπους, όπως το τριχλωροαιθυλένιο (TCE), όπως φαίνεται και στην *Εικόνα 1.6*.

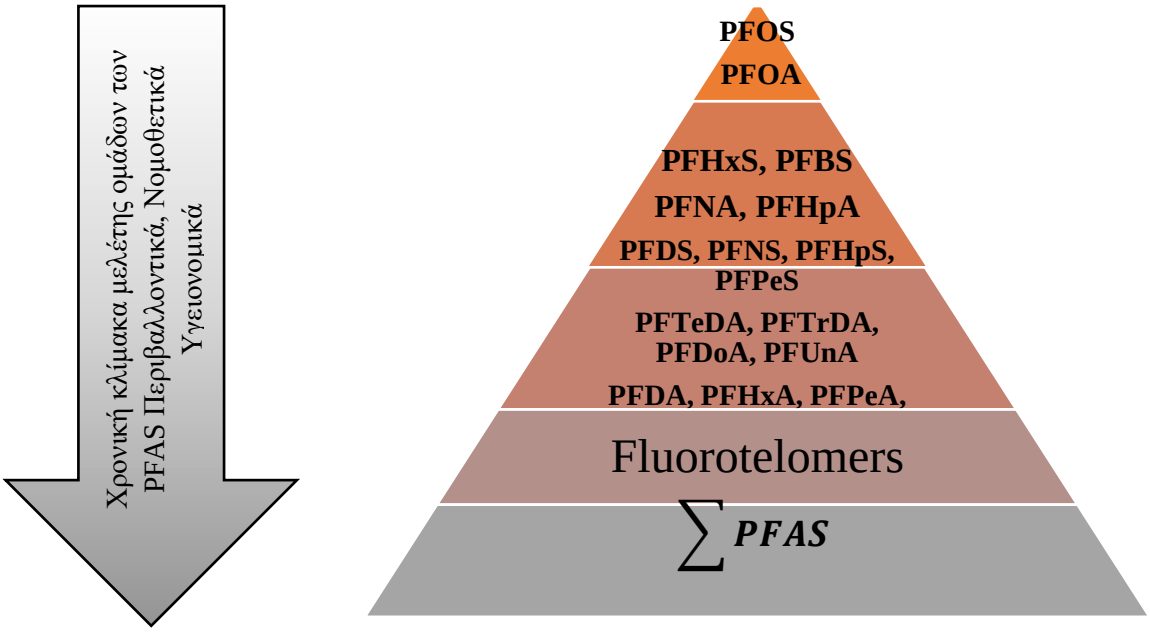


(Newell et al. 2020)

***Εικόνα 1.6**: Η αύξηση του ερευνητικού ενδιαφέροντος και του αριθμού των δημοσιεύσεων για τα PFOS και PFOA από τη δεκαετία του 1980 μέχρι και το 2019, σε σχέση με το τριχλωροαιθυλένιο (TCE).*

Πιο συγκεκριμένα, την τελευταία πενταετία, από τεχνολογικής άποψης, έχει αναπτυχθεί η χρήση εξοπλισμού εργαστηριακής μέτρησης PFAS και έχουν δοκιμαστεί καινούργιες μέθοδοι απορρύπανσης και ο συνδυασμός αυτών, κάτι που ακόμα είναι σε ερευνητικό επίπεδο, ως προς την αποτελεσματικότητα των εφαρμοζόμενων τεχνολογιών. Ωστόσο, ακόμα σήμερα, υπάρχουν πολλά εμπόδια που πρέπει να ξεπεραστούν, για να κατακτηθεί η πλήρης κατανόηση της συμπεριφοράς τους και να προταθούν ολοκληρωμένα μοντέλα παρακολούθησης και απορρύπανσης των ρυπασμένων μέσων. Στην παρακάτω *Εικόνα 1.7* φαίνεται το αυξανόμενο ενδιαφέρων των ερευνητών για τις ομάδες PFAS που εξετάστηκαν ανά τα χρόνια, μέχρι και την κατανόηση των PFOA και PFOS, ως βασικές ομάδες PFAS.

Όσον αφορά την συλλογή δειγμάτων και δεδομένων, σήμερα ακόμα δεν υπάρχει ολοκληρωμένη γνώση του τρόπου που μπορεί αυτό να γίνει με ακρίβεια, καθώς όπως θα δούμε και σε επόμενο κεφάλαιο, το πρωτόκολλο συλλογής και επεξεργασίας δειγμάτων είναι αρκετά απαιτητικό για να αποφευχθεί η επικαλυπτόμενη μέτρηση. Εκτός αυτού, είναι αρκετά δύσκολη η διαδικασία μέτρησης των συγκεντρώσεων μιας και η απαλλαγή του δείγματος από άλλες ουσίες – ρύπους που παρεμποδίζουν την μέτρηση των PFAS και την προσαυξάνουν δεν είναι εύκολη υπόθεση. Λίγα είναι τα διαπιστευμένα εργαστήρια ανά τον κόσμο που μπορούν να μετρήσουν τα PFAS σε υδατικό διάλυμα και ακόμα λιγότερα στην Ευρώπη και την Ελλάδα.



(ITRC, 2020)

***Εικόνα 1.7**: Αυξανόμενο ενδιαφέρον των PFAS που μελετήθηκαν ανά τα χρόνια.*

Ξεκινώντας από τις ΗΠΑ, όπου μαζί με την Αυστραλία είναι πρωτοπόροι στη μελέτη των PFAS, η U.S. EPA στοχεύοντας στη μελέτη των ουσιών και του τοξικολογικού προφίλ τους, έχει υποστηρίξει πολλά προγράμματα μελετών από το 2015 έως σήμερα. Ωστόσο, ο ίδιος ο οργανισμός δεν έχει ακόμα επίσημα κατηγοριοποιήσει τα PFAS ως επικίνδυνα απόβλητα και δεν τα έχει συμπεριλάβει στο πρόγραμμα για το ασφαλές πόσιμο νερό, *Safe Drinking Water Act* (ITRC, 2020). Το 2015, η U.S. EPA πρότεινε την εισαγωγή των PFOA και PFOS στο SNURs (Significant New Use Rules), πρόγραμμα οριοθέτησης χημικών ουσιών που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία και βρίσκονται σε προϊόντα ευρείας χρήσης. Ωστόσο, ακόμα και σήμερα, η εισαγωγή σε αυτό το πρόγραμμα των μικρού μήκους αλυσίδων είναι υπό εξέταση. Το 2018, τα PFAS εισήχθησαν στο πρόγραμμα *Clean Air Act* για τη μείωση των τοξικών εκπομπών από τις βιομηχανίες που παράγουν PFAS, χωρίς όμως να έχουν προταθεί κάποια όρια εκπομπών (U.S. EPA, 2018j). Επίσης, η FDA το 2016 απαγόρευσε τη χρήση συσκευασιών τροφίμων που κατασκευάζονταν από τρείς συγκεκριμένες ομάδες PFAS (ITRC, 2020). Όσον αφορά τα PFAS ως επικίνδυνα απόβλητα, δεν έχει τεθεί κάποιος κανονισμός που να τα κατηγοριοποιεί ως τέτοια, ωστόσο σε πολλές από τις Πολιτείες της Αμερικής, όπως το Κολοράντο, τη Νέα Υόρκη και το Βέρμοντ, έχει τεθεί το όριο των 20 ppt (ή 0,02 ng/lt), όταν τα PFAS ανιχνεύονται σε υγρά επικίνδυνα απόβλητα με εξαίρεση όταν αυτά διαχέονται από εγκαταστάσεις που πληρούν τις προδιαγραφές και συμμορφώνονται με τη νομοθεσία (VT DEC, 2016a). Στο υπόγειο νερό η U.S. EPA έχει θεσπίσει το όριο των 70 ppt (ή 0,07 μg/lt) (ATSDR, 2018).

Στην Ευρώπη έως σήμερα τα PFAS είναι παρόντα στα υδάτινα σώματα, στην ατμόσφαιρα, το έδαφος, τα φυτά και τους οργανισμούς. Οι βιομηχανικές ζώνες παραγωγής των PFAS δίνουν τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις. Έτσι για παράδειγμα στην Ιταλία, το Βέλγιο και την Ολλανδία έχουν ανιχνευτεί υψηλές συγκεντρώσεις PFAS στο πόσιμο νερό σε βιομηχανικές περιοχές (Hu et al. 2016). Έπειτα από έρευνα που έγινε από τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας, (World Health Organization, WHO) το 2017 στην περιοχή Veneto της Ιταλίας ανιχνεύτηκε ρύπανση

στο πόσιμο νερό από PFOA και PFOS σε 21 Δήμους της περιοχής με αυξημένα όρια, στο 100% των δειγμάτων που ελήφθησαν (WHO, 2017). Επίσης, στη Γερμανία, τη Σουηδία και το Ηνωμένο Βασίλειο οι στρατιωτικές βάσεις και τα αεροδρόμια φαίνεται να είναι οι κύριες περιοχές ανίχνευσης των PFAS. Στην Ευρώπη το ενδιαφέρον έχει στραφεί στην παραγωγή των μικρού μήκους αλυσίδων που φαίνεται να ανιχνεύονται και να είναι περισσότερο εμμένοντες από τις μεγάλου μήκους, στο πόσιμο νερό και τα φυτά (Ghisi et al. 2019), πράγμα το οποίο μπορεί να οδηγήσει και στην αύξηση του κινδύνου έκθεσης του ανθρώπου σε αυτές μέσω της διατροφής του. Παρόλο που η ανίχνευση των PFAS στα επιφανειακά νερά χωρών της Ευρώπης, όπως της Αυστρίας, Γερμανίας, Δανίας, Γαλλίας, Σουηδίας και Ολλανδίας, είναι επιβεβαιωμένη (Xiao et al. 2017), δεν υπάρχει κάποιο σύνολο δεδομένων, το οποίο θα αποτελέσει τη βάση για την αρχή οριοθέτησης των ουσιών στο πόσιμο νερό της Ευρώπης (Dauchy, 2019).

Μέχρι και το 2017 στην Ευρώπη, όλες οι κανονιστικές δράσεις αναφέρονταν στα PFOA και PFOS, αλλά και όλα τα παράγωγα τους, έπειτα και από την ένταξη τους στις POPs ουσίες (EU, 2019). Αρχικά εντάχθηκαν τα PFOA, PFOS, οι παράγωγες ουσίες και οι πρόδρομες ενώσεις στις λίστες της U.S. EPA (2006), του ECHA, (2014), του OECD (2017) και του REACH (2017). Μέχρι το τέλος του 2017 και η EFSA είχε ανακοινώσει την πρότασή της για τις τροφές που θέτουν σε κίνδυνο την ανθρώπινη υγεία, μέσω των PFAS. Λόγω της συνεχούς ανίχνευσης των PFAS στα ύδατα της Ευρώπης, το 2018 η Ευρωπαϊκή Επιτροπή έθεσε το όριο των 0,1 μg/l για κάθε μια από τις ουσίες PFAS, μέσω του ανασχεδιασμού του *EU Drinking Water Directive*. Τα PFOS είχαν ήδη εισαχθεί, το 2013, στην λίστα επικίνδυνων ουσιών (Annex I of the Priority Hazardous Directive) υπό το πρίσμα του *EU Water Framework Directive* και την Οδηγία 2013/39/EC (EU, 2013) με το όριο των 0,65 ng/lt για το επιφανειακό νερό. Τον Ιούνιο του 2019 ο REACH προσέθεσε στη λίστα των ουσιών SVHCs (Substances of Very High Concern) τις μικρού μήκους αλυσίδες, GenX, για τις οποίες θα αναφερθούμε επισταμένα σε επόμενη ενότητα. Μεμονωμένα, πολλές Ευρωπαϊκές χώρες δουλεύουν προς την κατεύθυνση της θέσπισης ορίων για τα PFAS στο πόσιμο νερό και τα τρόφιμα, όπως η Δανία, η Γερμανία, η Σουηδία και η Ολλανδία, ενώ η Νορβηγία, έχει θέσει όρια και για την παραγωγή υφασμάτων και υλικών για αποθήκευση τροφίμων. Όλα τα κράτη – μέλη της Ευρωπαϊκής Ένωσης καλούνται να υιοθετήσουν το κατώτερο όριο ανίχνευσης EQS (Environmental Quality Standard), των 0,05 ng/lt για το σύνολο των PFAS ή 0,01 ng/lt για κάθε ομάδα PFAS ξεχωριστά για το πόσιμο νερό, έως το 2021 (Nguyen et al. 2017).

Κλείνοντας την ενότητα, θα πρέπει να αναφερθεί και το νομικό πλαίσιο που διέπει όλα τα παραπάνω, καθώς όπως θα δούμε, χρονολογικά, τα PFAS έχουν ενταχθεί στο νομικό πλαίσιο και στη λίστα των πιθανά καρκινογόνων ουσιών του ITRC. Η U.S. EPA μόλις τον Φεβρουάριο του 2019 δημοσίευσε το Πλάνο Δράσης της για τις ουσίες PFAS και τον Φεβρουάριο του 2020 την ανανέωση του για την ενημέρωση του κοινού, όσον αφορά το χημικό προφίλ των ουσιών και την έκταση της ρύπανσης από τις ουσίες αυτές προτείνοντας μέτρα αντιμετώπισης, περιορισμού, καθώς και τεχνολογίες απορρύπανσης σε διαπιστωμένα ρυπασμένα μέσα. Στην Ευρώπη, τόσο η Δανία, τον Ιούνιο του 2019 όσο και η Φιλανδία τον Ιανουάριο του 2020, υπήρξαν από τις πρώτες Ευρωπαϊκές χώρες που απαγόρευσαν την παραγωγή και χρήση των PFAS (Dauchy, 2019). Το Ευρωπαϊκό Συμβούλιο Υπουργών της Ευρώπης έχει υπογραμμίσει την επιτακτική ανάγκη για ένα Πλάνο Δράσης και στην Ευρώπη (EC, 2019).

Αυτό που είναι πολύ σημαντικό είναι ότι οι ουσίες αυτές και η μελέτη τους είναι ένα καινούργιο πεδίο στον τομέα της Περιβαλλοντικής Μηχανικής και της Χημικής Μηχανικής,

καθώς ακόμα και εντός της παρούσας έρευνας που ξεκίνησε τον Οκτώβριο του 2019 έως και σήμερα πολλά πράγματα έχουν αλλάξει, και έχουν ανακαλυφθεί και συνεχίζουν να ανακαλύπτονται για τα PFAS, γεγονός που καθιστά το συγκεκριμένο θέμα πολύ ενδιαφέρον από ερευνητική άποψη και πολύ επίκαιρο.

1.4.2 Η κατάσταση στην Ελλάδα

Στην Ελλάδα, η υφιστάμενη κατάσταση καταγραφής και διερεύνησης των PFAS βρίσκεται σε πρώιμο στάδιο. Μέχρι και σήμερα έχουν γίνει πολύ λίγες μελέτες για την ανίχνευση PFAS, κυρίως σε ΕΕΛ και ΧΥΤΑ, κυρίως από το Τμήμα Αναλυτικής Χημείας του Πανεπιστημίου Αθηνών και το Πανεπιστήμιο Αιγαίου (Arvaniti et al. 2012, Arvaniti et al. 2014 και Arvaniti et al. 2015). Ακόμα λιγότερες μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί όσον αφορά την ανίχνευση των PFAS στα υδάτινα σώματα της Ελλάδας, στο πόσιμο νερό και το έδαφος. Τέλος, δεν έχουν πραγματοποιηθεί τοξικολογικές μελέτες έως σήμερα και σε επιδημιολογικό επίπεδο μόνο οι μελέτες των Kedikoglou et al. (2019) και Thomaidis et al. (2020), έχουν δημοσιευθεί. Στην μελέτη των Thomaidis et al. (2020) μελετώνται δεδομένα από επιδημιολογικές μελέτες στην Ευρώπη με ανάλυση της αποτελεσματικότητας τους σε θεωρητικό επίπεδο.

Σε επίπεδο πειραμάτων και δειγματοληψιών, από όσα είναι γνωστά έως σήμερα, μόνο το Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας του Πανεπιστημίου Αθηνών έχει την δυνατότητα μέτρησης των συγκεντρώσεων PFAS σε υδάτινα δείγματα και οργανισμούς στην Ελλάδα. Η μέθοδος που χρησιμοποιείται από τους ειδικούς επιστήμονες για την ανάλυση των δειγμάτων είναι η υγρή χρωματογραφία σε συνδυασμό με την φασματομετρία μάζας (LC – MS/MS). Το πρόβλημα ωστόσο που ακόμα υπάρχει είναι τα αναγνωρισμένα πρότυπα μέτρησης που παρέχονται σε κάθε εργαστήριο για κάθε ομάδα PFAS. Μέχρι στιγμής στην Ελλάδα υπάρχει η δυνατότητα μέτρησης μέχρι και $\sum_{35} PFAS$. Ωστόσο με βάση τις εκτιμήσεις του εργαστηρίου, πιστεύεται ότι θα υπάρχει η δυνατότητα να μετρηθούν μέχρι και $\sum_{3000} PFAS$, μέσω του νέου προγράμματος NORMAN (Thomaidis et al. 2020).

Όσον αφορά τις μελέτες που είναι εν εξελίξει σήμερα στην Ελλάδα, αυτές κυρίως προσανατολίζονται στις μεθόδους απορρύπανσης και στον συνδυασμό αυτών (Toskos et al. 2019). Επίσης, οι μελέτες της τελευταίας διετίας εστιάζουν στην μέτρηση και αντιμετώπιση, όχι τόσο των μεγάλου μήκους αλυσίδων PFAS που αναλύθηκε εκτενώς την προηγούμενη δεκαετία, αλλά κυρίως στις ουσίες μικρού μήκους αλυσίδας (Li et al. 2020) στις οποίες έχει εστιάσει το ερευνητικό ενδιαφέρον. Στον τομέα αυτό της απορρύπανσης στην Ελλάδα, η μελέτη από τους Toskos et al. (2019) είναι από τις πρώτες που γίνονται μέχρι στιγμής προσπαθώντας να διευκρινιστούν οι καλύτερες πρακτικές απορρύπανσης του υπόγειου νερού και εδάφους.

Στον τομέα της Περιβαλλοντικής Υγείας έχουν γίνει περιορισμένες τοξικολογικές και επιδημιολογικές μελέτες που όμως δεν παρέχουν ακόμα αξιόπιστα δεδομένα, καθώς οι μελέτες για μέτρηση των συγκεντρώσεων των PFAS στον ανθρώπινο οργανισμό είναι ακόμα σε πειραματικό στάδιο. Έτσι, ελάχιστες είναι οι μελέτες που πραγματοποιούν αξιολόγηση κινδύνου (Risk Assessment) των PFAS λόγω έλλειψης δεδομένων και όσες έχουν γίνει έχουν ξεκινήσει από το 2019 και έπειτα. Στην Ελλάδα μια από αυτές τις έρευνες, πρόσφατα, πραγματοποιήθηκε από τους Thomaidis et al. (2020), όπου με βιβλιογραφικά δεδομένα από πολλές χώρες παγκοσμίως επιχειρήθηκε μια αξιολόγηση κινδύνου για τα PFOA και τα PFOS

στο πόσιμο νερό και το ποσοστό έκθεσης του κοινού σε αυτά, με προτεινόμενα τέσσερα σενάρια έκθεσης για διαφορετικές ηλικιακές ομάδες, χρησιμοποιώντας τα όρια που έχει θεσπίσει για τις ουσίες αυτές η Οδηγία 2013/39/EC. Τα αποτελέσματα, δείχνουν ότι ακόμα και για τιμές συγκεντρώσεων των PFOA και των PFOS κοντά στο ελάχιστο όριο, υπάρχουν επιπτώσεις στην υγεία όλων των ηλικιακών ομάδων με κυριότερη αυτή των παιδιών έως και τριών ετών (Thomaidis et al. 2020).

Το *EU Drinking Water Directive* αρχικά θεσπισμένο με την Οδηγία του Συμβουλίου της Ευρωπαϊκής Ένωσης, 98/83/EC, προβλέπει την προστασία της ανθρώπινης υγείας από οποιαδήποτε χημική ουσία στο νερό. Το 2018, η Ευρωπαϊκή Επιτροπή πρότεινε την αναθεώρησή του και μαζί με άλλες χημικές ουσίες, εισήχθησαν και τα PFOA και PFOS. Κλείνοντας γίνεται φανερή η ανάγκη για ανάλυση σε βάθος των PFAS στην Ελλάδα καθώς όπως όλα δείχνουν είναι ένα επίκαιρο και ανεξερεύνητο αντικείμενο που καταλαμβάνει πολλούς τομείς της Δημόσιας Υγείας και της προστασίας του περιβάλλοντος.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

Χημική ταυτότητα, ιδιότητες και χαρακτηριστικά

2.1 Χημεία των PFAS

Την τελευταία δεκαετία έχει αρχίσει να εντείνεται το ενδιαφέρον γύρω από τη μελέτη των PFAS. Οι ουσίες αυτές σχηματίζουν μια μεγάλη οικογένεια χημικών ενώσεων με πολλές υποκατηγορίες, που πιθανολογείται ότι εμφανίστηκαν στο περιβάλλον ήδη από το 1930, πριν ανιχνευτούν και ερευνηθούν ως ουσίες – ρύποι (Lehmler, 2005). Εξαιτίας του ιδιαίτερου χημικού τους προφίλ και των σημαντικών επιπτώσεων τους στο περιβάλλον και τον ανθρώπινο οργανισμό, είναι πολύ σημαντικό να εξεταστεί και να κατανοηθεί σε βάθος πρωτίστως η χημεία και οι ιδιότητες τους, πριν αναλυθεί οποιαδήποτε μέθοδος αντιμετώπισης τους. Λόγω του μεγάλου αριθμού των υποομάδων τους, στο παρόν κεφάλαιο γίνεται μια προσπάθεια κατηγοριοποίησης τους, ανάλυσης της χημείας τους και των ιδιοτήτων τους, αλλά και εκτενής αναφορά, κυρίως σε αυτές τις ενώσεις που ανιχνεύονται σε μεγαλύτερη συγκέντρωση και συχνότητα στο περιβάλλον.

2.1.1 Χημική δομή

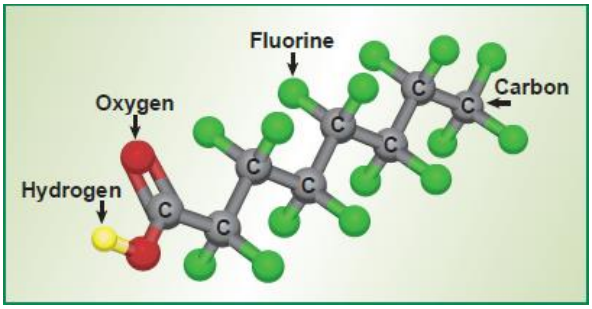
Οι φθοριωμένες ουσίες, αποτελούνται από ένα ή περισσότερα μόρια άνθρακα και τα άτομα του υδρογόνου που υπάρχουν αντίστοιχα στους υδρογονάνθρακες αντικαθίστανται από άτομα φθορίου, εισάγοντας έτσι τον γενικό τύπο (Banks et al. 1994):

$$\mathbf{C_n F_{2n+1}}$$

Τα PFAS είναι ενώσεις – αλυσίδες ατόμων C και ατόμων F, με διαφορετικά μήκη αλυσίδας άνθρακα, συνήθως μεταξύ 4 και 16 ατόμων άνθρακα (C4 – C16), με ένα λειτουργικό τμήμα στο ένα άκρο της αλυσίδας. Ο αριθμός των ατόμων F σχηματίζει ένα στερεοχημικό εμπόδιο, γύρω από τον σκελετό των ατόμων άνθρακα που σχηματίζονται και το σκελετό της αλυσίδας, όπως φαίνεται και στην *Εικόνα 2.1*. Αυτή η ραχοκοκαλιά των ατόμων C στο εσωτερικό εμποδίζει άλλα άτομα να συνδεθούν με αυτό. Στις αλυσίδες αυτές τουλάχιστον ένα μόριο C είναι συνδεδεμένο με μόρια F εκτός του τελευταίου που είναι συνδεδεμένο με το λειτουργικό τμήμα, όπως φαίνεται και στην παρακάτω εικόνα. Το λειτουργικό τμήμα ή αλλιώς κεφαλή είναι υδρόφιλο και συνήθως αποτελείται από καρβοξυλικά οξέα, σουλφονικά οξέα και φωσφονικά ή φωσφιλικά οξέα (Sunderland et al. 2019 και OECD, 2013). Το τμήμα της αλυσίδας C – F ή «ουρά» της ένωσης είναι ταυτόχρονα υδρόφοβο και λιπόφιλο.

Στην παρακάτω εικόνα είναι φανερό το λειτουργικό τμήμα και η «ουρά» της ένωσης. Οι γκρίζες σφαίρες είναι τα άτομα C που σχηματίζουν την «ουρά» της ένωσης. Οι πράσινες σφαίρες είναι τα άτομα F, οι κόκκινες σφαίρες του οξυγόνου και στην συγκεκριμένη ένωση το υδρογόνο είναι η κίτρινη σφαίρα στην κεφαλή της ένωσης. Η παρακάτω ένωση θεωρείται **per** – fluorinated δηλαδή **υπερ** – φθοριωμένη εφόσον τα άτομα F είναι συνδεδεμένα με όλα τα δυνατά σημεία σύνδεσης στην «ουρά» της ένωσης. Αν το άτομο του υδρογόνου διαλυθεί στο νερό και απομακρυνθεί, τότε η κεφαλή φορτίζεται αρνητικά και μετατρέπεται σε οξύ, έχοντας έτσι την δυνατότητα να συνδεθεί με άλλες ενώσεις ή άτομα μέσω ηλεκτροστατικής έλξης. Από

την άλλη, η «ουρά» είναι αρκετά σταθερή δίνοντας στην ένωση τον εμμένοντα χαρακτήρα της και την αντοχή της στο νερό και τα έλαια.



(NIEHS, 2019)

***Εικόνα 2.1**: Αναλυτική χημική δομή ενός μορίου PFAS, με συνδεδεμένο το λειτουργικό τμήμα με μόρια οξυγόνου και υδρογόνου.*

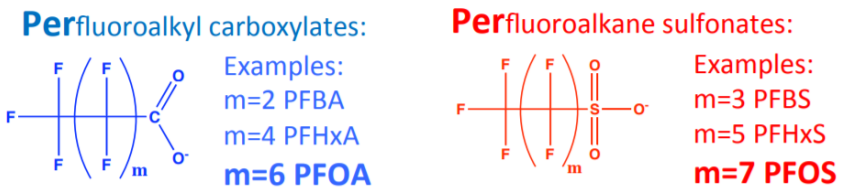
Για να γίνει πιο ξεκάθαρη η διαφορά στη δομή των διαφόρων ομάδων PFAS πρέπει να είναι ξεκάθαρη η διαφορά μεταξύ **per-** και **poly-** φθοριωμένων ουσιών.

Πιο αναλυτικά, όσες ουσίες έχουν το συνθετικό **per-** έχουν πλήρως φθοριωμένη «ουρά» αλκυλίων, όπως είναι τα PFOS και τα PFOA, με 7 και 6 ζεύγη φθορίου αντίστοιχα, όπως φαίνεται στην παρακάτω *Εικόνα 2.2*. Το γεγονός ότι είναι πλήρως φθοριωμένες ουσίες σημαίνει ότι όλα τα μόρια άνθρακα της αλυσίδας τους είναι συνδεδεμένα με μόρια φθορίου. Ο τύπος που τα χαρακτηρίζει είναι:

$$\mathbf{C_nF_{2n+1} - R}$$

με το n, να ορίζει το μήκος της αλυσίδας, η οποία είναι γραμμική και το R, να προσδιορίζει το συνδεδεμένο λειτουργικό μέρος ή κεφαλή. Εδώ να σημειωθεί ότι η κεφαλή μπορεί να εμπεριέχει άτομα άνθρακα, τα οποία προσμετρώνται στον συνολικό αριθμό ανθράκων του μορίου. Η δομή των συγκεκριμένων μορίων είναι πιο απλή από ότι των μερικώς φθοριωμένων και επίσης διασπώνται δυσκολότερα όταν βρεθούν στο περιβάλλον. Όταν διασπαστούν ωστόσο, παράγουν τα PFAAs τα οποία δεν διασπώνται περεταίρω και συνηθίζεται να λέγονται πρόδρομες ενώσεις των PFAS, όπως θα αναφερθεί παρακάτω. Εδώ να σημειωθεί ότι μεγαλύτερες αλυσίδες PFAAs δεν παρατηρείται να διασπώνται σε μικρότερου μήκους αλυσίδες (ITRC, 2020).

Όσα PFAS έχουν το συνθετικό **poly-** έχουν μερικώς φθοριωμένη «ουρά» αλκυλίων, δηλαδή δεν είναι όλα τα μόρια άνθρακα συνδεδεμένα με μόρια φθορίου. Τα περισσότερα από αυτά έχουν παράπλευρες αλυσίδες φθοριωμένων πολυμερών, οι οποίες είναι σε μεγάλο βαθμό χρήσιμες στην κατανόηση της ύπαρξης και μεταφοράς των PFAS στα διάφορα μέσα (Wang et al. 2011 και ITRC, 2020). Οι μερικώς φθοριωμένες ενώσεις συνήθως έχουν στη θέση των μη φθοριωμένων ατόμων, άτομα υδρογόνου ή οξυγόνου συνδεδεμένα με άτομα άνθρακα. Ο δεσμός του άνθρακα με το μη φθοριωμένο άτομο είναι το αδύναμο σημείο της αλυσίδας που εύκολα διασπάται όταν βρεθεί σε κάποιο μέσο. Οι **per**– και **poly–** φθοριωμένες ουσίες συνιστούν στο σύνολο τους τις χημικές ενώσεις PFAS.



(Guelfo, 2017)

***Εικόνα 2.2**: Οι πλήρως και μερικώς φθοριωμένες ουσίες και ο πιθανός αριθμός ατόμων φθορίου.*

2.1.2 Ονοματολογία

Στην οικογένεια των PFAS η ονοματολογία παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στην κατηγοριοποίηση, καθώς οι ουσίες είναι χιλιάδες. Από αυτές έχουν ταυτοποιηθεί και κατέχουν αριθμό CAS οι 4.700 (ITRC, 2020 και OECD, 2018). Ο αριθμός CAS είναι εν συντομία μια περίληψη της μορφής που μπορεί να πάρει ένα μόριο (ανιόν, οξύ, κατιόν ή ουδέτερο μόριο), καθώς και οι φυσικοχημικές του ιδιότητες και ο χημικός του τύπος. Έτσι, η κάθε ουσία, σύμφωνα με τον χημικό της τύπο, αναφέρεται με μια συγκεκριμένη ονοματολογία σχηματίζοντας έναν γενικό τύπο:

PFXY

με το PF να χαρακτηρίζει την ταυτότητα της ουσίας PerFluoroalkyl, το X, να δηλώνει το μήκος της αλυσίδας του άνθρακα και το Y, να δηλώνει το λειτουργικό τμήμα της ένωσης. Για παράδειγμα, τα PFOA έχουν την εξής ονομασία:

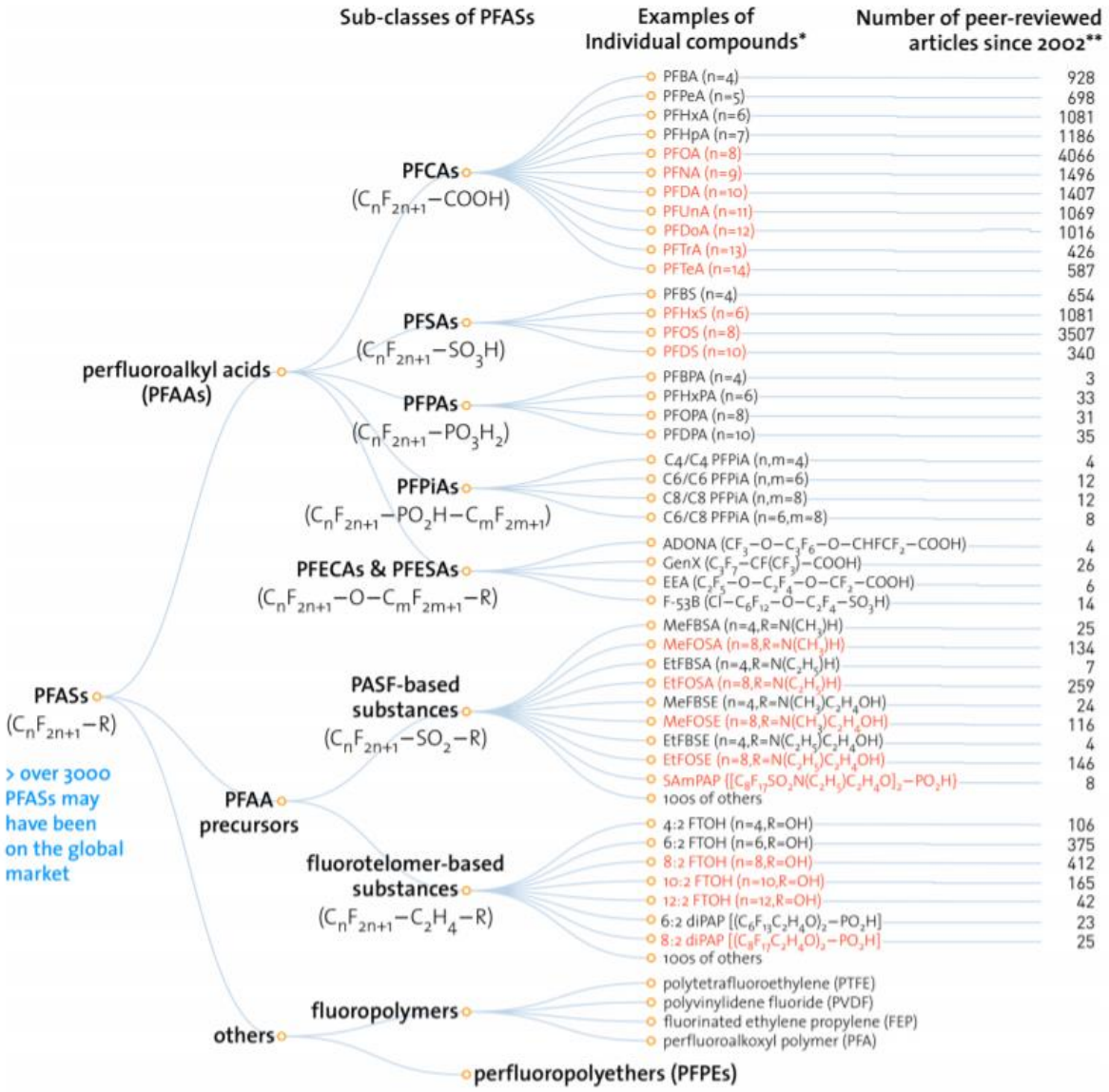
Per**F**luoro**O**ctano**A**te ή **P**er**F**luoro**O**ctanoic **A**cid

Έχουν δηλαδή οκτώ άτομα άνθρακα, και ο χημικός τύπος είναι αντίστοιχα, $C_7F_{15}CO_2^-$ ή $C_7F_{15}COOH$, αναλόγως την κατάληξη του Y.

Επιμένοντας στην ονομασία των ενώσεων των PFAS, αυτές διαχωρίζονται από άλλες οργανικές ενώσεις που περιέχουν F. Τα PFAS θεωρούνται αλειφατικές ενώσεις, δηλαδή ενώσεις με αλυσίδα άνθρακα (Geueke, 2016). Τα PFAS δεν περιέχουν αρωματικές ενώσεις (κυκλικές δομές άνθρακα), αν και αυτές περιέχονται στην ευρύτερη ομάδα των φθοριωμένων ουσιών, καθώς η δομή των ενώσεων των PFAS είναι είτε γραμμική είτε κόμβος. Στο σημείο αυτό να επισημάνουμε πως οι ουσίες αυτές είναι σχετικά νέες και για αυτό δεν είναι ξεκάθαρο ακόμα το μοντέλο ονοματολογίας τους. Η παραπάνω ανάλυση γίνεται με βάση τους Buck et al. (2011), ωστόσο στο μέλλον θα χρειαστεί να επεκταθεί η ονοματολογία καθώς νέες ουσίες προστίθενται συνεχώς.

2.1.3 Κατηγοριοποίηση των PFAS

Η συνηθέστερη ονομασία των χημικών ενώσεων που μελετάμε, σύμφωνα με τους Clarke and Smith, (2011), φαίνονται στο παρακάτω *Εικόνα 2.3*. Η οικογένεια των PFAS περιλαμβάνει ενώσεις που βρίσκονται σε αέρια, υγρή και στερεή μορφή και έτσι είναι αρκετά χρήσιμη η κατηγοριοποίησή τους σύμφωνα με τις χημικές και φυσικές ιδιότητές τους.



(Wang et al. 2017)

Σημείωση: *Με κόκκινο χρώμα καταγράφονται τα PFAS που βρίσκονται υπό αυστηρό παγκόσμιο νομοθετικό πλαίσιο περιορισμού. Επίσης, ο αριθμός των επιστημονικών άρθρων, αναφέρεται σε όλα τα πεδία μελέτης των PFAS, από την πλατφόρμα SciFinder έως και το Νοέμβριο του 2016.*

Εικόνα 2.3*: Κατηγορίες και υποομάδες των PFAS και ο αριθμός των επιστημονικών άρθρων που έχουν μελετήσει την κάθε υποομάδα από το 2002 έως και το 2016.*

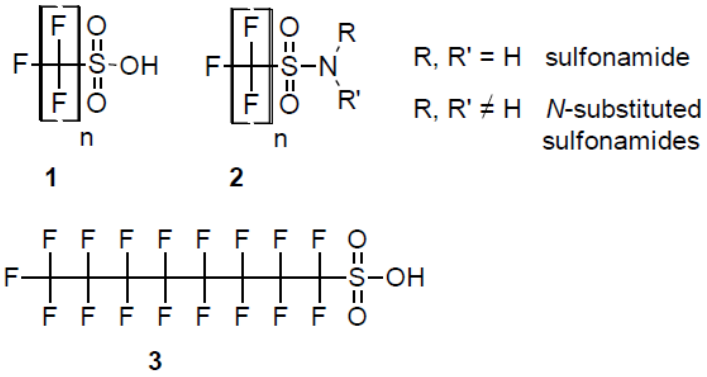
Ο αρχικός διαχωρισμός των PFAS, όπως προτείνεται από τους Buck et al. (2011), είναι σε πολυμερή και μη πολυμερή, εκ των οποίων τα μη πολυμερή είναι αυτά με τα οποία ασχολούμαστε περισσότερο, καθώς έχουν μελετηθεί σε μεγαλύτερο βαθμό, αλλά είναι και αυτά που ανιχνεύονται σε υψηλότερες συγκεντρώσεις στο περιβάλλον. Έτσι τα μη πολυμερή στη συνέχεια χωρίζονται σε πολυφθοριωμένες και υπερφθοριωμένες ουσίες, όπου εξηγήθηκαν παραπάνω αναλυτικά. Στη συνέχεια οι υπερφθοριωμένες ουσίες διαχωρίζονται στις υποομάδες με κυριότερες αυτές των PFAAs και των FASAs και αυτές με την σειρά τους σε PFSAs και

PFCAs. Τα PFSAs και PFACs είναι χημικές ενώσεις που δεν εμφανίζονται φυσικά στο περιβάλλον, λειτουργούν ως βάση για τη σύνθεση των πολυμερών F και κατά την αποδόμηση τους ελευθερώνονται στο περιβάλλον ως μονομερή και είναι αρκετά επίμονα ως ρύποι (Boulanger et al. 2005). Οι ουσίες με τις οποίες θα ασχοληθεί σε μεγαλύτερο βάθος η συγκεκριμένη εργασία είναι, κυρίως, τα PFOS, τα PFOA, τα PFBS και τα GenX, που είναι αυτές οι ουσίες που ανιχνεύονται συχνότερα στο περιβάλλον, και στον ανθρώπινο οργανισμό σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις και αυτές για τις οποίες έχουμε τα περισσότερα πειραματικά και τοξικολογικά δεδομένα (ITRC, 2020).

2.1.4 Πρόδρομες ενώσεις PFAS

Οι πρόδρομες ενώσεις των PFAS είναι πτητικές κυρίως ενώσεις, που μπορούν να μεταφερθούν σε μεγάλες αποστάσεις ή να μετατραπούν σε πιο σταθερές ενώσεις των PFAS, όπως τα PFCA και τα PFSA (Ellis et al. 2003). Συγκαταλέγονται και αυτά στις ομάδες των PFAS οι οποίες κάτω από βιολογικές και μη βιολογικές διεργασίες, μετατρέπονται με τη σειρά τους σε άλλες ομάδες PFAS. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι τα PFOSA ή πρόδρομες ενώσεις των PFOA, τα οποία διασπώνται και δίνουν μόρια PFOA. Οι πτητικές πρόδρομες ενώσεις μπορούν να μεταφερθούν σε μεγάλες αποστάσεις στο νερό, το έδαφος ή τον αέρα ή σε μέσα μη ρυπασμένα πριν ακόμα διασπαστούν. Πολλές φορές οι πρόδρομες ενώσεις δεν προσμετρώνται στην ανάλυση συγκεντρώσεων των PFAS, παρόλο που ανήκουν στην οικογένεια αυτή, γεγονός που υποτιμά την εκτιμώμενη ποσότητα του συνολικού φορτίου PFAS, κυρίως στον ανθρώπινο οργανισμό όπου οι πρόδρομες ενώσεις μεταβολίζονται (Sunderland et al. 2019 και Young and Mabury, 2010).

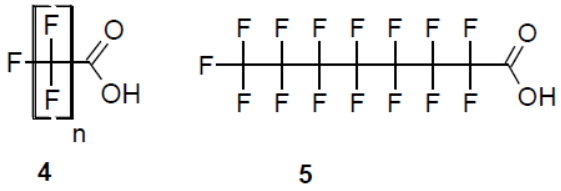
Όπως ήδη αναφέρθηκε, τα PFAAs θεωρούνται πρόδρομες ενώσεις των PFAS για αυτό και ονομάζονται και «τελικά PFAS». Τα PFAAs χωρίζονται σε PFSA (Pefluoroalkyl Sulfonates) και PFCA (Perfluoroalkyl Carboxylates). Ξεκινώντας από την κατηγορία των PFSA, τα οποία έχουν γραμμική αλυσίδα ατόμων C και αποτελείται από έξι άτομα C (>C6), θεωρούνται ως πρόδρομες ενώσεις πολλών PFAS και μπορούν να μεταφέρουν στην αλυσίδα τους παράπλευρες αλυσίδες ατόμων όπως φαίνεται στην *Εικόνα 2.4* (Geueke, 2016). Σε αυτή την κατηγορία ανήκουν οι PFBS, PFPeS, PFHxS, PFHpS, PFOS.



(Geueke, 2016)

***Εικόνα 2.4**: Χημική δομή των PFSA.*

Η άλλη κατηγορία, τα PFCA, που είναι επίσης από τις σημαντικές κατηγορίες των PFAS έχει χημικό τύπο: $CF_3(CF_2)_nCOOH$. Η πιο διαδεδομένη και συχνά ανιχνεύσιμη ουσία από την κατηγορία αυτή είναι τα PFOA, η οποία βρίσκεται ως ελεύθερο οξύ, άλας αλλά και παραπροϊόν σε άλλες παράγωγες ενώσεις. Στην *Εικόνα 2.5* φαίνεται η γενική χημική δομή των PFCA και πιο συγκεκριμένα στην *Εικόνα 5*, του μορίου των PFOA (Geueke, 2016).



(Geueke, 2016)

***Εικόνα 2.5**: Χημική δομή των PFCA.*

Τέλος, είναι και η ομάδα των FTOH (Fluorotelomer Substances) με την οποία στην παρούσα μελέτη δεν θα ασχοληθούμε εκτενώς, ωστόσο οφείλουμε να αναφέρουμε ότι είναι ουσίες που παράγονται από τη διαδικασία τελομερισμού. Αυτά που ανιχνεύονται πιο συχνά είναι οι αλκοόλες φθορονομερούς (FTOH), τα καρβοξυλικά οξέα (FTCA) και τα σουλφονικά οξέα (FTSA) των φθοροτελομερών. Συγκεκριμένα τα FTSA και τα FTCA ανιχνεύονται κυρίως σε περιοχές κοντά σε ΧΥΤΑ και ΕΕΛ, στα στραγγίδια αυτών, με τα πρώτα να θεωρούνται πρόδρομες ενώσεις των PFCA έπειτα από αερόβια βιομετατροπή (Buck et al. 2011).

2.1.5 Παράγοντες που επηρεάζουν τη συμπεριφορά των PFAS

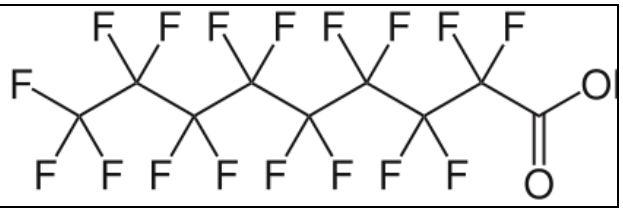
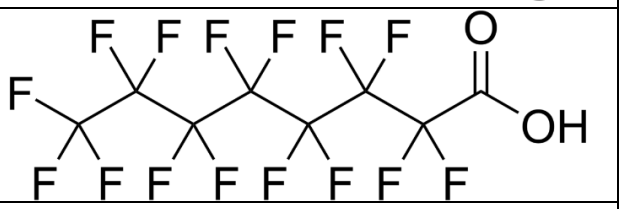
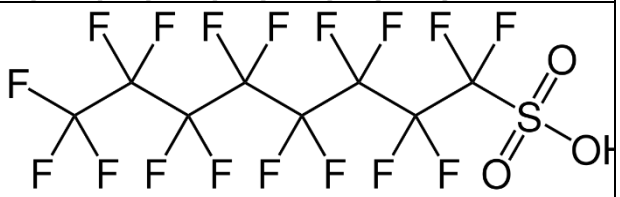
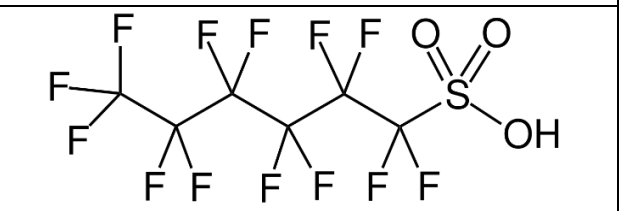
Το σημαντικότερο ρόλο στη χημική δομή των PFAS παίζει το μήκος της αλυσίδας του άνθρακα. Έτσι οι ουσίες χωρίζονται σε μεγάλου μήκους και μικρού μήκους αλυσίδες. Το όριο στον παραπάνω χαρακτηρισμό είναι οι 7 άνθρακες (n = C7), το οποίο όμως δεν είναι απόλυτος διαχωρισμός. Παράδειγμα του παραπάνω είναι μια υποομάδα των PFAS, τα αλκυλοξέα, με αλυσίδα άνθρακα μεγαλύτερη από 7 δεσμούς άνθρακα (≥C7) (Jain and Ducatman, 2019) και τα αλκιλοσουλφονικά οξέα με μήκος αλυσίδας περισσότερο από 6 άνθρακες (≥C6) (Li et al. 2018). Το μήκος της αλυσίδας του άνθρακα σε αυτές τις ουσίες παίζει πολύ σημαντικό ρόλο όσον αφορά την τοξικότητά τους, αλλά και τη διάσπασή τους και την κινητικότητα τους στο μέσο στο οποίο βρίσκονται (Buck et al. 2011). Επίσης, το μήκος της αλυσίδας συνδέεται και με το μέγεθος της υδατοδιαλυτότητας των ουσιών αυτών, αφού για μικρού μήκους αλυσίδες η διαλυτότητα τους στο νερό είναι αυξημένη (Buck et al. 2011). Ωστόσο, οι μεγάλου μήκους αλυσίδες είναι πιο πιθανό να συσσωρεύονται σε οργανισμούς ή να προσροφώνται σε επιφάνειες στο έδαφος αλλά και σε ιζήματα (Gellrich et al. 2012 και Gobelius et al. 2018).

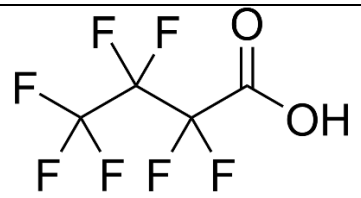
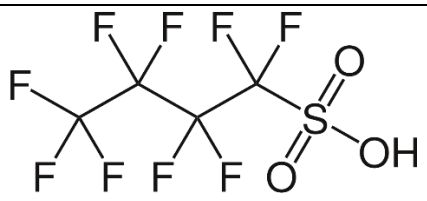
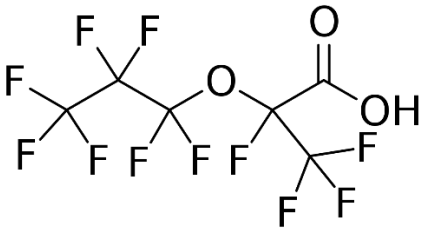
Το μήκος της αλυσίδας είναι επίσης ένας δείκτης επιλογής της κατάλληλης μεθόδου απορρύπανσης. Όπως θα δούμε σε επόμενο κεφάλαιο, κάποιες μέθοδοι απορρύπανσης φαίνονται αρκετά αποτελεσματικές σε υποομάδες των PFAS με μεγάλο μήκος αλυσίδας, ενώ για μικρού μήκους αλυσίδες δεν δίνουν τον ίδιο βαθμό απομάκρυνσης. Ωστόσο, καθώς

μονάδες παραγωγής των PFAS τα τελευταία χρόνια έχουν σταματήσει να παράγουν ουσίες μεγάλου μήκους αλυσίδας, έχουν στραφεί σε ουσίες μικρού μήκους, αφού για αυτές δεν υπάρχει ακόμα ξεκάθαρος περιορισμός από οργανισμούς και δημόσιους φορείς και δεν υπάρχουν επαρκή δεδομένα ρύπανσης σε υδάτινα σώματα και έλεγχος επικινδυνότητας στον ανθρώπινο οργανισμό.

Από τις παραπάνω υποομάδες ουσιών που αναφέρθηκαν, αυτές που κυρίως ανιχνεύονται στα υδάτινα οικοσυστήματα είναι τα PFOS και τα PFOA που θεωρούνται μεγάλου μήκους αλυσίδες. Ωστόσο την τελευταία δεκαετία ανιχνεύονται όλο και περισσότερο μικρού μήκους αλυσίδες άνθρακα όπως τα GenX και PFBS. Όπως αναφέρουν οι Prevedouros et al. (2006), η παρουσία των PFOS και PFOA στα οικοσυστήματα οφείλεται κυρίως στην απορροή υγρών αποβλήτων και στραγγιδίων από τις βιομηχανίες παραγωγής PFAS, αλλά και από την βιοαποδόμηση των πολυμερών. Στον παρακάτω *Πίνακα 2.1*, αναφέρονται τα βασικότερα PFAS με μικρού και μεγάλου μήκους αλυσίδες άνθρακα, και κυρίως οι ενώσεις που συναντώνται σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στο περιβάλλον και τον ανθρώπινο οργανισμό (GZA, 2019).

Πίνακας 2.1*: Περιγραφή των PFAS μικρής και μεγάλης αλυσίδας που εμφανίζονται σε μεγαλύτερη συχνότητα και συγκέντρωση στο περιβάλλον και τον ανθρώπινο οργανισμό.*

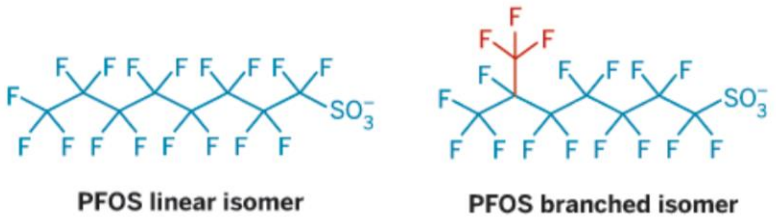
Μεγάλου μήκους αλυσίδας	**Perfluorononanoic acid (PFNA)**	$C_9HF_{17}O_2$	
	Perfluorooctanoic acid (PFOA)	$C_8HF_{15}O_2$	
	Perfluooctane sulfonic acid (PFOS)	$C_8F_{17}SO_3H$	
	Perfluorohexane sulfonic acid (PFHxS)	$C_6HF_{13}O_3S$	

Μικρού μήκους αλυσίδας	**Perfluorobutanoic acid (PFBA)**	$C_4HF_7O_2$	
	Perfluorobutane sulfonic acid (PFBS)	$C_4HF_9O_3S$	
	2,3,3,3–tetrafluoro–2–(heptafluoropropoxy propanoate (GenX)	$C_6HF_{11}O_3$	

(GZA, 2019)

Όσον αφορά τις φυσικοχημικές ιδιότητες των παραπάνω ουσιών αυτές είναι σε απόλυτη συνάφεια με το μέσο στο οποίο βρίσκονται. Το γεγονός αυτό προσδιορίζει τη συμπεριφορά των οργανικών ουσιών – ρύπων. Ωστόσο, το μήκος της αλυσίδας δεν είναι ο μόνος παράγοντας που επηρεάζει τη συμπεριφορά των PFAS. Οι παράγοντες που μπορεί να επηρεάσουν την εμφάνιση, τη μεταφορά και την τύχη των PFAS στο περιβάλλον, εκτός του μήκους της αλυσίδας τους, είναι και η μορφή της αλυσίδας, γραμμική ή κόμβου, και οι φυσικοχημικές ιδιότητές τους (ITRC, 2020). Επίσης, η χημική μορφή στην οποία εμφανίζονται στο περιβάλλον τα PFAS, η οποία είναι μεταξύ της ουδέτερης και ιοντικής μοριακής μορφής, της στερεής και της υγρής κατάστασης, παίζει σπουδαίο ρόλο. Τέλος, ο ισχυρός δεσμός C – F ορίζει και την υψηλή, όπως έχει καταγραφεί, θερμική και χημική σταθερότητα των ενώσεων (Geueke, 2016).

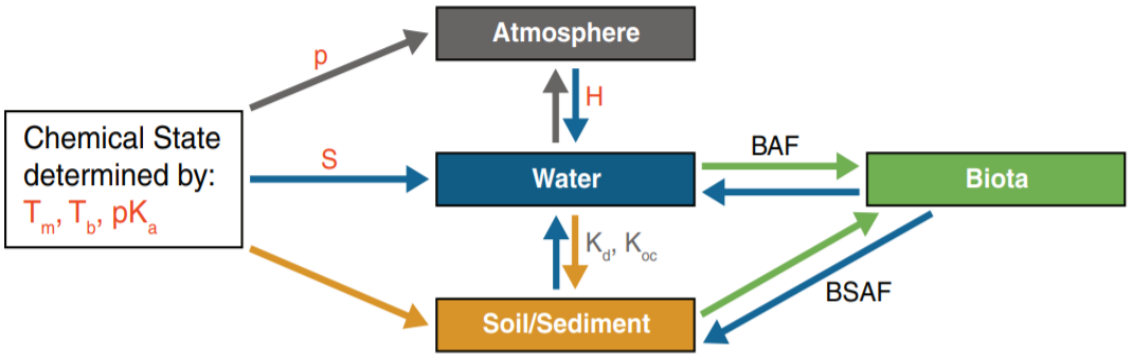
Πιο αναλυτικά, οι περισσότερες από τις ουσίες PFAS που ανιχνεύονται είναι μια μίξη γραμμικών αλυσίδων και αλυσίδων κόμβου, αναλόγως με την βιομηχανική διαδικασία με την οποία έχουν παραχθεί (Lindström et al. 2011). Έτσι, για παράδειγμα, με την ηλεκτροχημική φθορίωση (ECF), για τα PFOA, παράγεται μίγμα γραμμικών και αλυσίδων κόμβων (ή διακλαδισμένων αλυσίδων) σε αναλογία 78% - 22%, ενώ για τα PFOS η αναλογία αυτή είναι 70% - 30% αντίστοιχα (Buck et al. 2011). Επίσης, οι μεν γραμμικές αλυσίδες είναι δεσμοί ατόμου άνθρακα με ένα ή το πολύ δυο άτομα άνθρακα που δημιουργούν την «ουρά» της ένωσης, ενώ οι δε είναι αλυσίδες με ένα τουλάχιστον άτομο άνθρακα να είναι συνδεδεμένο με περισσότερα από ένα άτομα άνθρακα, όπως φαίνεται στο παράδειγμα της *Εικόνας 2.6* για την ένωση PFOS. Ωστόσο, αναλόγως με τη δομή τους, έχουν διαφορετική συμπεριφορά στο υδάτινο περιβάλλον που βρίσκονται και δίνουν πληροφορίες για την πηγή από την οποία εκρέουν.



(Winston and Strawn, 2019)

***Εικόνα 2.6**: Γραμμική και αλυσίδα κόμβου του ισομερούς της ένωσης PFOS.*

Στην συνέχεια θα αναφερθούν στο σύνολο τους οι φυσικοχημικές ιδιότητες των PFAS. Για τις φυσικές ιδιότητες, είναι σημαντικό να αναφερθεί η δυσκολία στον υπολογισμό της τιμής τους. Οι δείκτες και οι συντελεστές που αναφέρονται στην παρακάτω *Εικόνα 2.7,* και εξαρτώνται από την εκάστοτε μορφή που έχει η ουσία στο μέσο που βρίσκεται, χρειάζονται πολλά δεδομένα για να προσδιοριστούν με ακρίβεια. Χρειάζονται δεδομένα τόσο για την ταυτότητα της χημικής ουσίας όσο και για τα χαρακτηριστικά του εκάστοτε μέσου. Οι δείκτες που είναι απαραίτητο να προσδιοριστούν είναι η pK_a, το pH, η θερμοκρασία, το σημείο τήξης, η τάση ατμών, ο K_{oc} κ.α. Πολλά από τα συμπεράσματα για τους παραπάνω δείκτες βασίζονται σε μετρήσεις στην όξινη φάση των PFAS και άλλα βασίζονται σε μοντέλα εκτίμησης ή επιτόπου μετρήσεις. Αυτό συμβαίνει γιατί πρώτον, τα PFAS είναι ισχυρά οξέα και δεύτερον, γιατί τα περισσότερα PFAS ανιχνεύονται στην φύση στην όξινη φάση τους.



(ITRC, 2020)

***Σημείωση:** T_m:σημείο τήξης, T_b: σημείο βρασμού, pKa: η σταθερά διάστασης οξέος, p: η πίεση ατμού, S: η διαλυτότητα, H: η σταθερά Henry, K_d: ο συντελεστής κατανομής εδάφους – ιζημάτων, K_{oc}: ο συντελεστής οργανικού άνθρακα, BAF: ο δείκτης βιοσυσσώρευσης και ο BSAF: ο δείκτης συσσώρευσης οργανισμών – ιζημάτων*

***Εικόνα 2.7**: Οι φυσικοχημικές παράμετροι των PFAS που πρέπει να μετρούνται σε κάθε μέσο, ώστε να αναλύεται η συμπεριφορά τους στο περιβάλλον.*

Τα PFAS θεωρούνται επιφανειοδραστικές ουσίες, δηλαδή ουσίες που ένα τμήμα τους είναι υδρόφιλο και ένα τμήμα τους υδρόφοβο (Buck et al. 2011). Οι ουσίες αυτές τείνουν να μειώνουν την επιφανειακή τάση του υγρού. Όσον αφορά τις χημικές ιδιότητες των PFAS,

αυτές επηρεάζονται από τα χαρακτηριστικά του F, αλλά και τη θέση των ατόμων του στην αλυσίδα της κάθε ένωσης και έτσι επηρεάζονται και οι επιφανειοδραστικές ιδιότητες αυτές (Buck et al. 2011). Η υψηλή ηλεκτραρνητικότητα του φθορίου, με τιμή 3,98 έχει ως αποτέλεσμα να δημιουργηθεί τάση για ισχυρό δεσμό C – F, με συνέπεια τη θερμική και χημική σταθερότητα των PFAS. Ένα άλλο χαρακτηριστικό που επηρεάζει τον υδροφοβικό και λιπόφοβο χαρακτήρα των PFAS είναι η χαμηλή πολωσιμότητα (α_t) του F, ενώ τη χημική σταθερότητα των PFAS την επηρεάζει και το μικρό μέγεθος του μορίου του F (ITRC, 2020).

2.1.5.1 pK_a

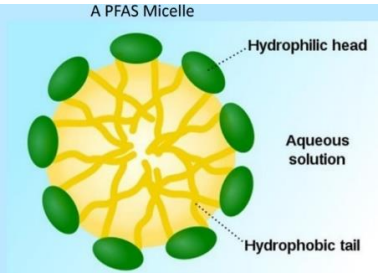
Η σταθερά διάσπασης του οξέος K_a είναι η τιμή μιας ποσοτικής μέτρησης με την οποία υπολογίζεται η ισχύς ενός οξέος σε ένα διάλυμα, με κάθε οξύ να έχει διαφορετική τιμή της K_a. Συνήθως χρησιμοποιείται η λογαριθμική μέτρηση της σταθεράς που δίνεται από τον παρακάτω τύπος:

$$\mathbf{pK_a = - \log_{10} K_a}$$

Εξ ορισμού, όσο χαμηλότερη είναι η τιμή της pK_a τόσο πιο ισχυρό είναι το οξύ και διασπάται ευκολότερα στο νερό. Έτσι είναι ένας ακριβής δείκτης της ισχύος του εκάστοτε οξέος (Goss, 2008) που προσδιορίζει τη συμπεριφορά για συγκεκριμένη τιμή pH στο νερό και έτσι καθορίζει την πορεία της χημικής ένωσης σε αυτό (Ding and Peijnenburg, 2013). Καθώς τα PFAS θεωρούνται ισχυρά οξέα, η pK_a είναι μια χρήσιμη παράμετρος που ωστόσο δεν έχει προσδιοριστεί με ακρίβεια πειραματικά και πολλά αντικρουόμενα δεδομένα έχουν ληφθεί έως σήμερα. Για μικρότερου μήκους αλυσίδες (C1 – C5), η K_a αυξάνεται μέχρι και τον αριθμό των πέντε ατόμων άνθρακα και έπειτα μειώνεται. Μεταξύ 5 και 8 ατόμων άνθρακα οι τιμές της K_a δεν είναι πλήρως επαληθευμένες, καθώς υπάρχει η τεχνική δυσκολία του διαχωρισμού των κολλοειδών σωματιδίων από την υγρή φάση. Τέλος, για άτομα άνθρακα C9 – C11, οι τιμές της K_a μειώνονται σε συνάφεια με την αύξηση του μήκους της αλυσίδας (Ding and Peijnenburg, 2013).

2.1.5.2 Συγκέντρωση μικκυλίων

Τα PFAS ως επιφανειοδραστικές ουσίες έχουν την ιδιότητα να δημιουργούν μικκύλια πάνω από το κρίσιμο σημείο Krafft και να αυξάνουν τη διαλυτότητα τους στο νερό. Η τιμή της θερμοκρασίας στην οποία η διαλυτότητα μιας επιφανειοδραστικής ουσίας στο νερό αυξάνεται απότομα ονομάζεται σημείο Krafft και η διαλυτότητα μιας τέτοιας ουσίας ονομάζεται συγκέντρωση μικκυλίων (Nakama, 2017). Η συγκέντρωση μικκυλίων και το σημείο Krafft εξαρτώνται από το μήκος αλυσίδας των PFAS (Ding and Peijnenburg, 2013), καθώς είναι γνωστό πως μεγάλου μήκους αλυσίδες είναι επιφανειοδραστικά περισσότερο ενεργές και έχουν μικρότερη συγκέντρωση μικκυλίων από τις μικρότερου μήκους αλυσίδες. Επίσης, οι αλυσίδες με κόμβους έχουν χαμηλότερο σημείο Krafft και χαμηλότερο σημείο τήξης από ότι οι γραμμικές αλυσίδες (Ding and Peijnenburg, 2013). Όπως φαίνεται και στην *Εικόνα 2.8*, η υδρόφιλη κεφαλή σχηματίζει την επιφάνεια και η υδρόφοβη «ουρά» δημιουργεί το εσωτερικό του μικκυλίου, σχηματίζοντας έτσι σταθερά μικκύλια.



(Manne and Patterson, 2003)

***Εικόνα 2.8**: Σχηματισμός μικκυλίων από μόρια των PFAS.*

2.1.5.3 Τάση ατμών (V_p)

Η τάση ατμών ενός υγρού σώματος, είναι η πίεση των ατμών αυτού, όταν οι ατμοί και το υγρό βρίσκονται σε ισορροπία σε συγκεκριμένη θερμοκρασία. Με τον όρο ισορροπία εννοούμε το σημείο στο οποίο εξισώνεται η ταχύτητα εξάτμισης και υγροποίησης σε συνθήκες περιβάλλοντος. Επίσης δηλώνει το μέτρο της πτητικότητας μιας χημικής ουσίας, με ουσίες που έχουν υψηλή τάση ατμών να είναι και περισσότερο πτητικές. Επομένως είναι σημαντική η γνώση της παραμέτρου αυτής, ειδικά για τις πρόδρομες ενώσεις PFAAs, μιας, και όπως έχει αναφερθεί, διασπώνται, σχηματίζοντας τα PFOS και PFOA και έτσι ταξιδεύουν ακόμα και σε μεγάλες αποστάσεις μακριά από την πηγή εκπομπής τους. Επισημαίνεται, ότι τα δεδομένα για τις τιμές της τάσης ατμών πολλών PFAS είναι ελάχιστα.

2.1.5.4 Συντελεστής κατανομής οκτανόλης/νερού (K_{oc})

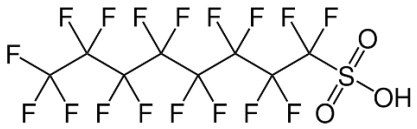
Ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης/νερού είναι μια ποσοτική μέτρηση. Είναι ο λόγος της συγκέντρωσης μιας ουσίας στο έδαφος (gr/kg) προς την συγκέντρωση αυτής σε υγρό διάλυμα ή αιώρημα (gr/lt). Προσδιορίζεται με πειράματα προσρόφησης και εκρόφησης με υδάτινα αιωρήματα εδάφους. Η προσρόφηση καθορίζεται κυρίως από το οργανικό περιεχόμενο του εδάφους. Όσο αφορά τα PFAS, ο προσδιορισμός των τιμών του συντελεστή είναι μια πολύπλοκη διαδικασία και εξαρτάται από το εκάστοτε εργαστήριο, χωρίς να υπάρχει ακόμα μια βάση δεδομένων των τιμών αυτών. Αυτό συμβαίνει καθώς οι μετρούμενες τιμές στο έδαφος είναι διαφορές στο εργαστήριο και το πεδίο και έτσι προτείνεται για κάθε μόριο PFAS ένα εύρος τιμών K_{oc} και όχι μόνο μια τιμή.

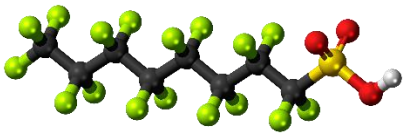
2.2 PFAS που ανιχνεύονται σε μεγαλύτερη συχνότητα και συγκέντρωση

2.2.1 PFOS

Τα PFOS (*Perfluorooctanesulfonic Acids)* είναι ανθρωπογενείς οργανοφθοριωμένες επιφανειοδραστικές ουσίες – ρύποι με πολλαπλά άτομα φθορίου (Lehmler, 2005). Τα PFOS είναι ισχυρά οξέα που μαζί με τα άλατα και τις πρόδρομες ενώσεις τους αποτελούν μια μεγαλύτερη κατηγορία φθοριωμένων χημικών ουσιών, τα PFAAs (ATSDR, 2009). Είναι επιφανειοδραστικές ουσίες, όπως προαναφέρθηκε, δηλαδή ουσίες που έχουν την τάση να απορροφώνται στη διεπιφάνεια που σχηματίζεται μεταξύ δύο ρευστών καταστάσεων

(Kucharzyk et al. 2017). Ως τέτοιες ουσίες είναι αρκετά αποτελεσματικές στη δράση τους και μπορούν να μειώσουν την επιφανειακή τάση του νερού σε σχέση με την επιφανειοδραστική ικανότητα των υδρογονανθράκων (Houde et al. 2006), λόγω της «ουράς» που δίνει στην ένωση μεγαλύτερη σταθερότητα. Αυτό συμβαίνει κυρίως λόγω της υδρόφοβης φύσης τους, καθώς τείνουν να συγκεντρώνονται στην διεπιφάνεια υγρού – αέρα (Lehmler, 2005). Επίσης, τα άτομα των φθοριωμένων επιφανειοδραστικών ουσιών είναι πιο σταθερά σε ασταθής και αντίξοες συνθήκες, λόγω του πολύ ισχυρού δεσμού C – F. Ο δεσμός αυτός είναι ομοιοπολικός και είναι ο τέταρτος ισχυρότερος μονός δεσμός στην οργανική χημεία μετά από αυτούς των Ba – F, Si – F και H – F (Houde et al. 2006), αλλά και σχετικά μικρός σε μήκος. Ο σκελετός των PFOS αποτελείται από C8 μόρια άνθρακα, όπως φαίνεται στην παρακάτω *Εικόνα 2.9* (PubChem).





Εικόνα 2.9*: α) Σκελετός ατόμου PFOS* *β) Τρισδιάστατη μοντελοποίηση ατόμου PFOS*

Τα PFOS συναντώνται σε διάφορες μορφές στη φύση, συμπεριλαμβανομένου του οξέος τους ($C_8HF_{17}SO_3^-$), του αμμωνιακού άλατος (NH_4^+ PFOS), του διαιθανοαμινικού οξέος (Diethanolamine Acid) ($C_8F_{17}SO_3NH^-$), του άλατος καλίου (K^+ PFOS) και του άλατος λιθίου (Li^+ PFOS) (ATSDR, 2009). Τα PFOS είναι σε μεγάλο βαθμό διαλυτά στο νερό με τιμές διαλυτότητας 519 – 570 mg/l στο ανεπεξέργαστο νερό και 370 mg/l στο πόσιμο νερό στους 20ºC (ATSDR, 2009). Η διαλυτότητα των ουσιών αυτών στο νερό μειώνεται όσο η περιεκτικότητα σε άλατα αυξάνεται. Επομένως η παρουσία αλάτων φαίνεται να είναι ένας ανασταλτικός παράγοντας διαλυτότητας των PFOS. Επίσης, η διαλυτότητα τους στο νερό επηρεάζεται και εξαρτάται από τη μορφή που έχουν τα PFOS κάθε φορά στο μέσο όπου ανιχνεύονται. Έτσι παρατηρείται μεγαλύτερη διαλυτότητα των PFOS στο νερό όταν αυτά βρίσκονται σε μορφή ανιόντος και όχι σε ουδέτερη μορφή (Kucharzyk et al. 2017). Το λειτουργικό μέρος των PFOS είναι υδρόφιλο και υδρόφοβο ταυτόχρονα και έτσι συμπεριφέρονται πολύ διαφορετικά από άλλες χημικές ουσίες που είναι μόνο υδρόφοβες (Rayne and Forest, 2009).

Τα PFOS είναι μη πτητικές ουσίες, λόγω του ότι τα συναντάμε σε μορφή ανιόντων στη φύση, με τάση ατμών $3{,}27 \times 10^{-9}$ atm ή $3{,}31 \times 10^{-4}$ Pa στους 20ºC (ECHA, 2013). Ωστόσο, μερικές από τις ουσίες των PFOS έχουν μεγαλύτερη τάση ατμού και μπορεί να θεωρηθούν πτητικές ως ένα βαθμό. Λόγω της διαφοράς αυτής στην τάση ατμών μεταξύ των PFOS και των πρόδρομων ενώσεών τους, εξηγείται το γεγονός ότι μερικές από τις πρόδρομες ενώσεις τους, οι οποίες βρίσκονται στην ατμόσφαιρα, κινούνται με μεγαλύτερη ευκολία από ότι τα ίδια τα PFOS.

Σημειώνεται πως δεν υπάρχουν δεδομένα για τη βιοδιάσπαση των PFOS σε αερόβιες ή αναερόβιες συνθήκες, ωστόσο, σύμφωνα με τους Beach et al. (2006), τα PFOS εμφανίζουν έντονη αντίσταση στη βιολογική διάσπαση αλλά και σε όλες τις φυσικές διεργασίες διάσπασης, όπως είναι η ατμοσφαιρική φωτοοξείδωση, η φωτόλυση και η υδρόλυση. Αυτό οφείλεται στο ότι θεωρούνται μεγάλου μήκους ουσίες με ιδιαίτερη χημική δομή που,

διατηρούν μεγάλη αντίσταση στη διάσπαση, καθώς ο δεσμός C – F, χρειάζεται μεγάλα ποσά ενέργειας για να διασπαστεί (ASTSWMO, 2015). Ωστόσο να σημειωθεί ότι, καθώς τα PFOS έχουν μήκος αλυσίδας, C8, πολλές μελέτες τα αντιμετωπίζουν σαν μικρού μήκους αλυσίδες, καθώς τα 7 άτομα άνθρακα είναι το όριο προσδιορισμού του μήκους αλυσίδας.

Τα χημικά τους χαρακτηριστικά φαίνονται στον *Πίνακα 2.2*, με τα δεδομένα να έχουν ληφθεί από την πλατφόρμα του PubChem (PubChem, Απρίλιος 2020):

- CAS Number: 1763 – 23 – 1
- Η χημική τους δομή έχει τύπο: $C_8HF_{17}O_3S$

Πίνακας 2.2: *Τιμές των φυσικοχημικών παραμέτρων των PFOS.*

Παράμετροι	Τιμή	Πηγή
Φυσική κατάσταση στους 20ºC και 101.3 kPa	Στερεό	U.S. EPA, 2012
Σημείο Τήξης	>400ºC	U.S. EPA, 2012
Σημείο βρασμού	133ºC	U.S. EPA, 2012
Τάση ατμού	3.31 x 10^{-4} Pa (στους 20ºC)	U.S. EPA, 2012
Διαλυτότητα στο νερό	3.2 gr/lt (στους 25ºC)	U.S. EPA, 2012
Μοριακή μάζα	500.13 gr/mole	U.S. EPA, 2012
pK_a	< 1.0	Cheng et al., 2009
log K_{ow}	4.49(*)	ATSDR, 2015

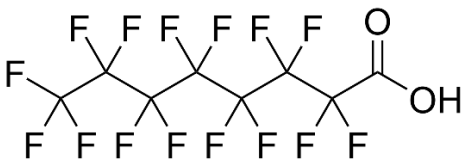
(*) Μόνο κατά εκτίμηση, καθώς τα PFOS χαρακτηρίζονται από πολλά στρώματα στο μίγμα οκτανόλης – νερού (ATSDR, 2015).

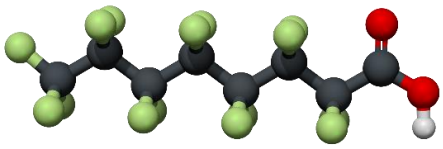
2.2.2 PFOA

Τα μόρια των PFOA (*Perfluorooctanoic Acid)* είναι επιφανειοδραστική ουσία F που θεωρείται εμμένοντας ρύπος και χρησιμοποιείται στη βιομηχανία για την παρασκευή πρώτων υλών. Τα PFOA και οι ομόλογες ενώσεις τους χρησιμοποιούνται για την παραγωγή αδιάβροχων προϊόντων και υφασμάτων, βίο-υλικών, μονωτών ηλεκτρικών καλωδίων, υγρών για πυροσβεστήρες, ουσιών που λειτουργούν ως στερεωτικά μέσα κ.α. (Kissa, 2001). Τα PFOA χρησιμοποιούνται επίσης στον πολυμερισμό γαλακτώματος των φθοροπολυμερών, ως επιφανειοδραστικές ουσίες και ως δομικό στοιχείο για το σχηματισμό των φθοροπολυμερών. Ο πολυμερισμός γαλακτώματος είναι η διαδικασία πολυμερισμού στην οποία συμμετέχει, το νερό, ένα μονομερές και μια επιφανειοδραστική ουσία (π.χ. PFOA) σε ένα μίγμα αρχικά ανομοιογενές που στη συνέχεια ομογενοποιείται και παράγεται ένα πολυμερές, όπου στην συγκεκριμένη περίπτωση είναι ένα φθοροπολυμερές. Δηλαδή, τα βασικά συστατικά της σύνθεσης πολυμερών φθορίου, υπερφθοριωμένων υποκατάστατων ενώσεων και άλλων πολυμερών υλικών είναι τα PFOA. Τα ίδια μπορούν να δημιουργηθούν από τη διάσπαση των πρόδρομων ενώσεων (Lemal, 2003).

Τα μόρια των PFOA θεωρούνται υπερφθοριωμένες χημικές ενώσεις, επιφανειοδραστικές λόγω της χημικής τους δομής και συγκεκριμένα της «ουράς» n – octyl και της καρβοξυλικής ομάδας στην κεφαλή αυτής. Το λειτουργικό τμήμα θεωρείται υδρόφιλο, ενώ η «ουρά» θεωρείται υδρόφοβη και λιπόφοβη ταυτόχρονα. Η «ουρά» θεωρείται ουσιαστικά αδρανές τμήμα και δεν αλληλοεπιδρά με τα πολικά ή μη τμήματα του μορίου, εν αντιθέσει με την κεφαλή, η οποία αντιδρά έντονα με τα πολικά τμήματα και ιδιαιτέρως με το νερό (Lemal, 2003). Η δομή τους,

που φαίνεται καθαρά στην παρακάτω *Εικόνα 2.10*, εξαρτάται κάθε φορά από τη διαδικασία παραγωγής τους και μπορεί να είναι είτε γραμμικής αλυσίδας είτε κόμβος των οκτώ ατόμων άνθρακα με αρνητικά φορτισμένο κάθε μόριο φθορίου και ένα λειτουργικό μέρος με παρουσία καρβοξυλικού οξέος. Τέλος, τείνει να σχηματίζει μικκύλια σε υδάτινα διαλύματα και να έλκεται από επιφάνειες θετικά φορτισμένες. Αυτό συμβαίνει όταν η «ουρά» των υδρογονανθράκων απωθείται από τα μόρια του νερού με αποτέλεσμα τα μόρια της να έρχονται κοντά και να σχηματίζουν αρνητικά φορτισμένες κεφαλές στην επιφάνεια, έλκοντας θετικά φορτισμένα μόρια (ITRC, 2020).





Εικόνα 2.10*: α) Σκελετός ατόμου PFOA* *β) Τρισδιάστατη απεικόνιση ατόμου PFOA*

Τα χημικά τους χαρακτηριστικά, είναι τα εξής, όπως φαίνεται στον *Πίνακα 2.3*, με τα δεδομένα να έχουν ληφθεί από την πλατφόρμα του PubChem (PubChem, Απρίλιος 2020):

- CAS Number: 335 – 67 – 1 (ECHA, 2013)
- Η χημική τους δομή έχει τον τύπο: $C_8HF_{15}O_2$

Πίνακας 2.3*: Τιμές των φυσικοχημικών παραμέτρων των PFOA.*

Παράμετροι	Τιμή	Πηγή
Φυσική κατάσταση στους 20ºC και 101,3 kPa	Στερεό	ECHA, 2013
Σημείο τήξης	54,3 ºC	Haynes, 2013
Σημείο βρασμού	192,4 ºC	Haynes, 2013
Τάση ατμού	2,3 Pa (στους 20ºC)	ECHA, 2013
Διαλυτότητα στο νερό	9,5 gr/lt (στους 25ºC)	Rahman et al., 2014
Μοριακή μάζα	414,07 gr/mole	ECHA, 2013
Πυκνότητα	1,8 gr/cm³	ECHA, 2013
pK_a	1,30	Kutsuna et al., 2008
log K_{ow}	4,81(*)	U.S. EPA, 2016

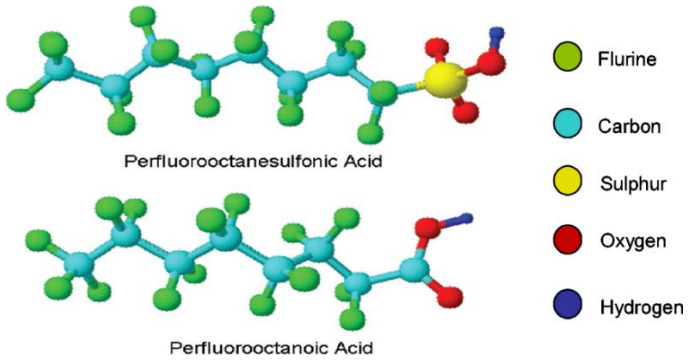
(*) Μόνο κατά εκτίμηση (U.S. EPA, 2016).

Τα PFOA ανιχνεύονται σε υδάτινα οικοσυστήματα και σε οργανισμούς θαλάσσιων θηλαστικών ειδών. Όσο μεγαλύτερο είναι το μήκος της αλυσίδας άνθρακα τόσο αυξάνεται και η συγκέντρωση των ουσιών στον οργανισμό των θηλαστικών, καθώς διαχέονται στο περιβάλλον, είναι ευκίνητα, απορροφώνται ευκολότερα από τα φυτά και από άλλους οργανισμούς σε σχέση με άλλες ουσίες – ρύπους, να φτάνουν κατά συνέπεια στα βρώσιμα μέρη των φυτών, και να εισέρχονται στην τροφική αλυσίδα (Lehmler, 2005).

Ωστόσο, για να μπορέσουμε να εξετάσουμε την τύχη τους στα διάφορα μέσα που ανιχνεύονται, πρέπει να γνωρίζουμε τις συνθήκες του κάθε μέσου (έδαφος, υπόγειο νερό, επιφανειακό νερό, ατμόσφαιρα), αλλά και την ισορροπία μεταξύ της βάσης και του οξέος των PFOA στα εκάστοτε μέσα, δηλαδή τις τιμές της pK_a και του pH (ECHA, 2013).

Οι τιμές της pK_a για τις ουσίες PFOA είναι χαμηλές και καταγράφονται μεταξύ 2 – 3 (Kissa, 2001). Επίσης, σε pH = 7 παρατηρείται ότι μόλις τα 3 – 6 μόρια στα 100.000 είναι PFOA, ενώ σε pH = 4 συναντάμε περίπου το 6% των μορίων στο περιβάλλον να είναι PFOA (Sunderland et al. 2019). Η $logK_{oc}$ εκτιμάται περίπου σε 2,06 και τα μόρια είναι μη πτητικά στην ιονισμένη μορφή τους. Τα PFOA είναι ενώσεις που είναι ισχυρά σταθερές στο περιβάλλον και έτσι δύσκολα υφίσταται οποιαδήποτε από τις διαδικασίες αποδόμησης, δηλαδή βιοαποδόμηση, φωτόλυση ή υδρόλυση. Σε υδάτινα μέσα δεν υφίσταται φυσική διάσπαση, αλλά αυτή πραγματοποιείται με οριζόντια μεταφορά, διασπορά ή και απορρόφηση σε σωματίδια. Λόγω, λοιπόν, της σταθερότητας τους, τα PFOA μπορούν να ταξιδεύουν σε μεγάλες αποστάσεις στο νερό αλλά και στην ατμόσφαιρα και έτσι να ανιχνεύονται σε μεγάλες αποστάσεις από την αρχική πηγή εκπομπής τους (Lindström et al. 2011).

Συγκρίνοντας τα PFOA με τα PFOS, παρατηρούνται πολλές ομοιότητες αλλά και διαφορές, που είναι πολύ σημαντικό να διευκρινιστούν, καθώς αυτό θα οδηγήσει και στην καλύτερη κατανόηση της συμπεριφοράς τους στα υδάτινα σώματα. Τα PFOA και PFOS, όπως φαίνεται και στην τρισδιάστατη αναπαράσταση τους στην παρακάτω *Εικόνα 2.11*, έχουν το λειτουργικό τους μέρος όμοιο με C8, ωστόσο διαφέρουν στα μόρια της κεφαλής, καθώς στα PFOS συναντάμε ένα μόριο θείου.



(Qazi, 2011)

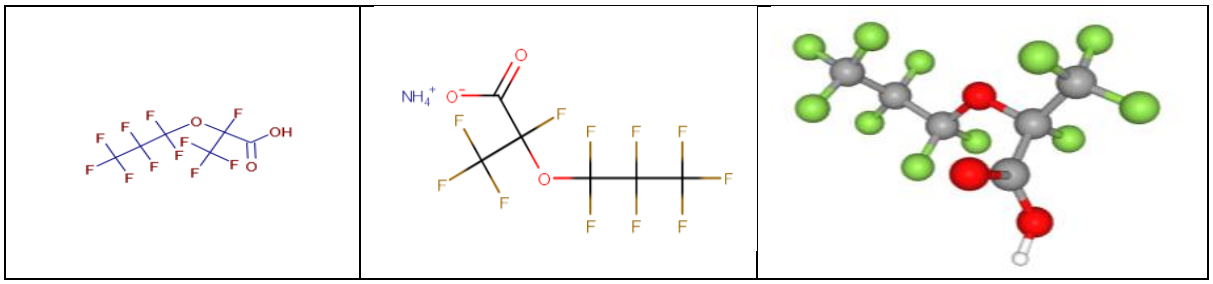
Εικόνα 2.11*: Η χημική δομή των μορίων των PFOA και PFOS.*

Εκτός όμως από τη χημική τους δομή, διαφέρουν και στη χρήση τους στην παραγωγή βιομηχανικών προϊόντων, αλλά και στη μεταφορά και συμπεριφορά τους στα υδάτινα σώματα, όπως θα δούμε στο αντίστοιχο κεφάλαιο μεταφοράς των PFAS στα ενδιαιτήματα.

2.2.3 Gen X

Τα GenX ή προπανικά οξέα είναι χημικές οργανοφθοριομένες ενώσεις, μικρού μήκους αλυσίδας όπως είναι το αμμωνιακό άλας του διμερούς οξέος του εξαφθοροπροπυλενοξειδίου

και ανήκουν στην οικογένεια των PFAS. Το GenX είναι η εμπορική ονομασία των ουσιών της κατηγορίας των PFAS, που χρησιμοποιούνται πλέον για την παραγωγή φθοροπολυμερών και αντικαθιστούν τα PFOA (Ateia et al. 2019) καθώς θεωρείται πως είναι λιγότερο βιοσυσσωρεύσιμες ένωσεις, έπειτα από μέτρηση του δείκτη BCF (Bioconcentration Factor) στο πλάσμα, το συκώτι και τους μύες πειραματόζωων κυπρίνων. Ωστόσο, τα τοξικοκινητικά δεδομένα που υπάρχουν για τα GenX είναι πολύ λίγα για να επιβεβαιώσουν το παραπάνω εύρημα. Αυτό που επίσης είναι γνωστό είναι ότι τα GenX είναι περισσότερο διαλυτά στο νερό από ότι τα PFOA και αρκετά δύσκολο να απομακρυνθούν από αυτό με τη χρήση των συμβατικών μεθόδων απομάκρυνσης των PFAS (Brandsma et al. 2019). Η χημική δομή τους φαίνεται στην *Εικόνα 2.12*. Οι τιμές της pK_a είναι 2,84 ± 0,021 (ECHA, 2019) στους 20ºC, ωστόσο πολλές έρευνες έχουν προσεγγίσει διαφορετικές τιμές με εύρος από 2,84 (OECD, 2019) έως 4,28 (Murrell and Nixon, 2008). Για το αμμωνιακό άλας της ένωσης, η pK_a έχει μετρηθεί στην τιμή 3,82 στους 20ºC (U.S. EPA, 2018).



(ECHA, 2019)

Εικόνα 2.12: *Σκελετός του διμερούς οξέος, HFPO ή GenX (α) του διμερούς οξέος του αμμωνιακού άλατος, HFPO (b) και τρισδιάστατη μορφή του HFPO*

Σύμφωνα με δεδομένα που έχουν ληφθεί από την πλατφόρμα του PubChem, οι φυσικοχημικές παράμετροι των GenX είναι οι εξής (PubChem, Απρίλιος 2020):

- CAS Number: 13252 – 13 – 6 και 62037 – 80 – 3 (U.S. EPA, 2018)
- Η χημική τους δομή έχει τον τύπο: $C_6HF_{11}O_3$ για το GenX και $C_6H_4F_{11}NO_3$ για το αμμωνιακό άλας.

Πίνακας 2.4*: Τιμές των φυσικοχημικών παραμέτρων του GenX και του αμμωνιακού άλατος.*

Παράμετροι	GenX	Αμμωνιακό άλας	Πηγή
Φυσική κατάσταση στους 20ºC και 101,3 kPa	Υγρό	Στερεό (*)	U.S. EPA, 2018
Σημείο τήξης	< - 40ºC	- 21 ºC	U.S. EPA, 2018
Σημείο βρασμού	129ºC	108 ºC	U.S. EPA, 2018
Τάση ατμού	306 Pa (στους 20ºC)		Nixon and Lezotte, 2008b
Διαλυτότητα στο νερό	> 751 gr/lt (στους 20ºC)	> 739 gr/lt (στους 20ºC)	U.S. EPA, 2018
Μοριακή μάζα	330,06 gr/mole	347,08 gr/mole	U.S. EPA, 2018

(*) Οι μετρήσεις έγιναν για την στερεή μορφή του αμμωνιακού άλατος με κωδικό H – 28308 (ECHA, 2019).

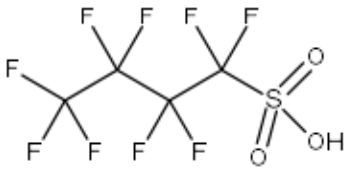
Οι χημικές ενώσεις GenX ανιχνεύονται κυρίως στο επιφανειακό και υπόγειο νερό, στο πόσιμο νερό, το νερό της βροχής, καθώς και στην ατμόσφαιρα (U.S. EPA, 2018). Πρόσφατη μελέτη των Brandsma et al. (2019) έδειξε ότι τα GenX ανιχνεύονται σε σημαντικές συγκεντρώσεις που κυμαίνονται σε εύρος 1 – 27 ng/g w/w στο γρασίδι και 4,3 – 87 ng/g w/w στα φύλλα, σε απόσταση 50km από την πηγή εκπομπής που θεωρήθηκε εργοστάσιο παραγωγής φθοροπολυμερών στην Ολλανδία. Για τα ίδια δείγματα μετρήθηκε και η συγκέντρωση των PFOA και βρέθηκε αισθητά μικρότερη σε επίπεδα 0,7 – 11 ng/g w/w και 0,9 – 28 ng/g w/w αντίστοιχα. Ωστόσο, οι συγκεντρώσεις για τα δείγματα πόσιμου νερού για τα GenX και PFOA ήταν πολύ κοντά, με τιμές 1,4 – 8 ng/l και 1,9 – 7,1 ng/l αντιστοιχα.

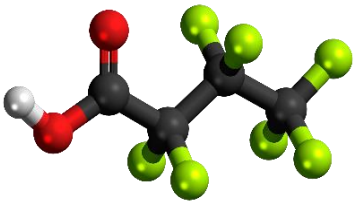
2.2.4 PFBS

Το PFBS, ή αλλιώς σουλφονικό υπερφθοροβουτάνιο, είναι ένα από τα μικρού μήκους PFAS των φθοροχημικών, με 4 άτομα άνθρακα και συνδεδεμένη σε αυτό μια ομάδα σουλφονικού οξέος. Αυτό σημαίνει πως κατατάσσεται στις μικρού μήκους αλυσίδες PFAS που συνήθως χρησιμοποιείται στην παραγωγή αντικολλητικών σκευών, συσκευασιών τροφίμων και παραγωγής πυροσβεστικού αφρού. Επίσης οι ενώσεις αυτές έχουν χρησιμοποιηθεί ως επιφανειοδρασικές ουσίες στην παραγωγή αδιάβροχων προϊόντων, υφασμάτων και χαλιών. Ως επιφανειοδραστική ουσία έχει μια υδρόφιλη ανιονική σουλφονική κεφαλή και μια υδρόφοβη «ουρά». Από άλλες επιφανειοδραστικές PFAS ενώσεις, τα PFBS είναι ίσως αυτά με σταθερά μεγάλη διαλυτότητα στο νερό (Kissa et al. 2001 και ECHA, 2019).

Τα PFBS είναι συγγενείς ενώσεις με τα PFOS, και θεωρούνται άκρως διεισδυτικά στο περιβάλλον, καθώς μπορούν να βρίσκονται διαλυμένα σε ανιονική σουλφονική μορφή. Στην καθαρή μορφή τους είναι σε μεγάλο βαθμό διαβρωτικές ουσίες που μπορεί να προκαλέσουν σοβαρό κάψιμο στο δέρμα και τα μάτια. Είναι επίσης εμμένοντες ουσίες στο περιβάλλον, στο οποίο βρίσκονται χωρίς, ωστόσο, να υφίστανται βιολογική ή μη βιολογική διάσπαση. Συνήθως ανιχνεύονται στην υγρή τους φάση, καθώς έχουν υψηλή διαλυτότητα στο νερό και χαμηλή ικανότητα ρόφησης με $\log K_{oc}$ 1,2 – 2,7 (Pereira et al. 2018, Vierke et al. 2014, ECHA, 2019) και έτσι θεωρούνται ευκίνητα στο περιβάλλον (ECHA, 2019).

Καθώς τα PFBS είναι στην ομάδα των σουλφονικών οξέων, θεωρούνται ισχυρά οξέα που σχηματίζουν σουλφονικά άλατα, όπως είναι το αμμωνιακό άλας και τα άλατα καλίου και νατρίου. Στην παρακάτω *Εικόνα 2.13* φαίνεται ο σκελετός της ένωσης και η τρισδιάστατη αναπαράστασή του, (PubChem).





***Εικόνα 2.13**: α) Σκελετός ατόμου PFBS* *β) Τρισδιάστατη απεικόνιση ατόμου PFBS*

Τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των PFBS είναι υπολογισμένα στην ουδέτερη φάση ή στην μορφή του άλατος και είναι τα εξής, με τα δεδομένα να έχουν ληφθεί από την πλατφόρμα του PubChem (PubChem, Απρίλιος 2020):

- CAS Number: 206 – 793 – 1 (ECHA, 2019)
- Η χημική τους δομή έχει τον τύπο: $C_4HF_9O_3S$

***Πίνακας 2.5**: Τιμές των φυσικοχημικών παραμέτρων των PFBS.*

Παράμετροι	Τιμή	Πηγή
Φυσική κατάσταση στους 20ºC και 101,3 kPa	Υγρό	Elvers, 2011
Σημείο τήξης	-21ºC	ECHA, 2019
Σημείο βρασμού	198ºC	ECHA, 2019
Τάση ατμού	7 Pa (στους 20ºC)	ECHA, 2019
Διαλυτότητα στο νερό	Πλήρως αναμείξιμο (*)	Wang et al., 2011
Μοριακή μάζα	300,10 gr/mole	ECHA, 2019
Πυκνότητα	1,824 gr/cm³ (στους 20 ºC)	ECHA, 2019

(*) Για όλο το εύρος τιμών του pH και για διαλυτότητα υπολογισμένη στην ουδέτερη φάση για pK_a = -3,94 (Wang et al. 2011).

2.3 Τοξικότητα, επιπτώσεις στην υγεία και νομοθετικά όρια

2.3.1 Τοξικότητα

Η τοξικοκινητική είναι η επιστήμη που ερμηνεύει την πορεία, την απορρόφηση, τη μεταφορά, την βιομετατροπή και την απέκκριση μιας χημικής ουσίας από έναν οργανισμό, όπως φαίνεται στην *Εικόνα 2.14*. Το ταξίδι αυτό πραγματοποιείται από τις χημικές ουσίες – ρύπους που εισέρχονται στον οργανισμό από τις κύριες οδούς έκθεσης του οργανισμού και αναλόγως με τη χημική σύσταση και τις ιδιότητες τους προκαλούν και τις αντίστοιχες επιπτώσεις. Έτσι γίνεται και με τα PFAS, τα οποία εισέρχονται στον ανθρώπινο οργανισμό μέσω της αναπνευστικής, διαδερμικής και πεπτικής οδού. Αφού τα PFAS εισέλθουν στον οργανισμό, οι παράγοντες που επηρεάζουν το πως αυτά θα κινηθούν, είναι η χημική τους σύσταση, το μήκος της αλυσίδας τους και η χημική δομή τους, δηλαδή οι διακλαδώσεις που σχηματίζουν τα άτομα φθορίου γύρω από τον κορμό των ατόμων άνθρακα (GZA, 2019 και ATSDR, 2018).

(GZA, 2019)

***Εικόνα 2.14**: Περιγραφή του τοξικοκινητικού προφίλ των PFAS στον ανθρώπινο οργανισμό.*

Υπάρχουν πολλοί τρόποι για να εκτεθεί ο άνθρωπος στις χημικές ουσίες, με κυριότερη την επαγγελματική έκθεση εργαζομένων σε βιομηχανίες παραγωγής PFAS ή προϊόντων που περιέχουν PFAS. Συνήθως, η επαγγελματική έκθεση είναι μεγαλύτερης κλίμακας από την έκθεση του γενικού πληθυσμού, καθώς η έκθεση γίνεται σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις της ουσίας και για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα. Για τον γενικό πληθυσμό, η έκθεση γίνεται μέσω του πόσιμου νερού και των τροφίμων, επομένως της κατάποσης, και μέσω αφής – στόματος, από προϊόντα και σκεύη που έχουν κατασκευαστεί από PFAS, όπως τα PFBS (ATSDR, 2018). Την τελευταία δεκαετία και κυρίως μετά το 2016, αρκετές τοξικολογικές μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί με θέμα τα PFAS, ειδικά μετά τα πρώτα αποτελέσματα ανίχνευσης αυτών στο πλάσμα μεγάλου μέρους του γενικού πληθυσμού, σε αρκετές χώρες παγκοσμίως και πρόσφατα στην Ευρώπη (ATSDR, 2018). Οι μελέτες αυτές επικεντρώνονται σε δείγματα πόσιμου νερού (εμφιαλωμένου και νερού βρύσης) και τροφίμων (λαχανικών, φρούτων και γαλακτοκομικών), καθώς είναι οι δυο κύριες οδοί έκθεσης του ανθρώπινου οργανισμού στα PFAS. Επίσης, δείγματα έχουν ληφθεί από επιφανειακά νερά αλλά και γεωτρήσεις για περαιτέρω ανάλυση και συσχέτιση με την έκθεση του πληθυσμού.

Ακολουθώντας την πορεία της χημικής ουσίας στον ανθρώπινο οργανισμό και εξετάζοντας τις αρχές της τοξικοκινητικής για τα PFAS φαίνεται ότι, έπειτα από μελέτες σε πειραματόζωα, η απορρόφηση των PFAS, από τον οργανισμό, γίνεται σε πολύ σύντομο χρονικό διάστημα έπειτα από την εισαγωγή τους σε αυτόν. Ο χρόνος ημιζωής, που αναφέρεται στο χρόνο που χρειάζεται η μισή ποσότητα της εκάστοτε χημικής ουσίας να φτάσει στο όργανο – στόχο, εκτιμάται σε λιγότερο από 2 ώρες. Σημαντικό είναι ότι για τα PFOA έχει φανεί πως υπάρχει

σημαντική διαφορά στο χρόνο ημιζωής στα θηλυκά και αρσενικά πειραματόζωα, καθώς για τα μεν θηλυκά ο χρόνος ημιζωής έχει υπολογιστεί στη 1,1 ώρα ενώ για τα αρσενικά στις 10 ώρες. Αυτό δίνει μια σημαντική πληροφορία για την εμπλοκή του ορμονικού συστήματος στην συμπεριφορά των PFAS, τα οποία φαίνεται να ενεργούν σαν ενδοκρινικοί διαταρράκτες (GZA, 2019), πράγμα που όμως δεν έχει αποδειχθεί πλήρως.

Τα PFAS, στη συνέχεια, φαίνεται να μεταφέρονται στον οργανισμό μέσω του πλάσματος, όπου και δεσμεύονται από την ορολευκωματίνη και άλλες πρωτεΐνες του πλάσματος. Εξωαγγειακά, οι υψηλότερες συγκεντρώσεις των PFAS ανιχνεύονται στο συκώτι και τα νεφρά, χωρίς όμως να έχει εξακριβωθεί ο μηχανισμός μεταφοράς τους από το αίμα στα όργανα – στόχους. Αυτό που έχει, όμως, φανεί είναι ότι τα PFAS μπορούν να μεταφερθούν στον πλακούντα κατά τη διάρκεια της εγκυμοσύνης εκτός αυτών που περιέχουν σουλφονική ομάδα στην αλυσίδα τους, όπως τα PFBS. Όσον αφορά την βιομετατροπή των ουσιών στον οργανισμό, αυτά δεν φαίνεται αυτά να μετατρέπονται χημικά ή βιολογικά εντός του οργανισμού.

Τέλος, φαίνεται πως για την απέκκριση των PFAS από τον οργανισμό, αυτά μπορούν να αποβληθούν μέσω των ούρων και σε μικρότερο βαθμό μέσω των κοπράνων και του μητρικού γάλακτος. Ο χρόνος ημιζωής της απέκκρισης, που αναφέρεται στο χρόνο που διαρκεί μια ποσότητα χημικής ουσίας να μειωθεί στο μισό μέσα στον οργανισμό, είναι μικρότερος για τα θηλυκά από ότι για αρσενικά πειραματόζωα. Τα PFAS έχουν βρεθεί επίσης και στα εμμηνορροϊκά υγρά, γεγονός το οποίο δίνει μια πληροφορία για τη διαφορά συγκέντρωσης των PFAS στα υγρά μεταξύ των δυο φύλλων, το οποίο παραπέμπει πάλι στη διαφορετική επιρροή που έχουν στο ορμονικό σύστημα (Li et al. 2018).

Παρόλη την προσπάθεια ανίχνευσης τοξικοκινητικών μοντέλων για την ανάλυση της πορείας των PFAS στον οργανισμό πειραματόζωων και στη συνέχεια στον άνθρωπο, είναι ακόμα αρκετά δύσκολο να συσχετιστούν τα πειραματικά αποτελέσματα σε πειραματόζωα με τις βιολογικές επιπτώσεις των PFAS στον ανθρώπινο οργανισμό. Αυτό που γίνεται επομένως είναι η μελέτη αρχικά των επιπτώσεων στα όργανα – στόχους και έπειτα σύγκριση με τα όργανα τα οποία έχουν συνάφεια μεταξύ του ανθρώπινου οργανισμού και των πειραματόζωων. Ωστόσο, παρόλο που δεν έχουμε σαφή εικόνα από τα τοξικολογικά μοντέλα, αυτό που έχει εξαχθεί σαν σημαντικό συμπέρασμα είναι ότι οι μεγάλου μήκους αλυσίδες παραμένουν για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα στον οργανισμό και συγκεκριμένα στο πλάσμα, δίνοντας έτσι την πιθανότητα για μετέπειτα βιοσυσσώρευση στον οργανισμό. Ωστόσο, δεν είναι ακόμα γνωστή η οριακή δόση της ουσίας που συνδέεται με τις επιπτώσεις στην υγεία.

Από επιδημιολογικής σκοπιάς έχει μελετηθεί η συγκέντρωση πολλών ομάδων PFAS στο πλάσμα ανθρώπων αλλά και στα νεφρά και το συκώτι πειραματόζωων. Επίσης πολλές επιδημιολογικές έρευνες έχουν πραγματοποιηθεί σε μια προσπάθεια να εξεταστεί η συσχέτιση των συγκεντρώσεων των PFAS με πολλών ειδών μορφές καρκίνου, διαταραχής του ανοσοποιητικού συστήματος, του αναπαραγωγικού και του νευρικού συστήματος του ανθρώπου και των επιπτώσεων που αυτές μπορεί να έχουν στην υγεία των ευπαθών ομάδων, των εμβρύων και των νεογνών (Sunderland et al. 2019). Οι μελέτες έχουν ασχοληθεί με πειράματα *in vivo* και *in vitro* επικεντρώνοντας τις μετρήσεις τους στην επαγγελματική έκθεση του πληθυσμού λαμβάνοντας υπόψιν τη γεωγραφία των περιοχών που εξετάζουν, ώστε αυτές να είναι κοντά σε αστικές και βιομηχανικές ζώνες, καθώς θεωρούνται ως κύριες πηγές των PFAS (Olsen et al. 2009, White et al. 2011 και DeWitt et al. 2012). Οι μελέτες έχουν επικεντρωθεί στις μεγάλου μήκους αλυσίδες PFAS, και στα τρία είδη έκθεσης: α)

επαγγελματική έκθεση, β) έκθεση πληθυσμού που διαμένει κοντά σε βιομηχανικές ζώνες ή περιοχές με εξακριβωμένη ύπαρξη PFAS στο νερό και γ) στον γενικό πληθυσμό (U.S. EPA, 2016).

Ουσιαστικά, για τη συλλογή τοξικολογικών δεδομένων γίνεται, πρώτον, η συλλογή δεδομένων από ανθρώπους και δεύτερον η συλλογή δεδομένων από πειραματόζωα (GZA, 2019). Ωστόσο, αυτό που έχει προσδιοριστεί με ακρίβεια μέσω πειραμάτων σε πειραματόζωα είναι η τοξικότητα $\sum_{11} PFAS$, μέσα στα οποία περιλαμβάνονται τα PFOA και PFOS. Οι μορφές τοξικότητας που αναπτύχθηκαν είναι, η ηπατική και μεταβολική τοξικότητα, τοξικότητα στο αναπαραγωγικό και αναπτυξιακό σύστημα, ενδοκρινική διατάραξη, τοξικότητα του ανοσοποιητικού συστήματος, εμφάνιση όγκων, σύνδεση με τον δείκτη παχυσαρκίας και νευροτοξικότητα (Zeng et al. 2019). Τα αποτελέσματα αυτά, ωστόσο, δεν έχουν ταυτιστεί με τις επιδημιολογικές μελέτες σε πειραματόζωα ή τον άνθρωπο, καθώς δεν είναι ακόμα ξεκάθαρη η σύνδεση της τοξικότητας με την εμφάνιση ασθενειών (ATSDR, 2018). Αυτό που έχει προσδιοριστεί είναι η τιμή του LD_{50} – Lethal Dose για τα PFOA, που είναι 430 – 680 mg/kg σωματικού βάρους (Kennedy et al. 2004) και το $BMDL_{10}$, η δόση αναφοράς για αύξηση κατά 10% των επιπτώσεων στο ήπαρ πειραματόζωων, για τα PFOA, στα 0,3 mg/kg bw/d (σωματικού βάρους ανά ημέρα) (EFSA, 2008). Τέλος, τα στοιχεία για τα PFOA από τις τοξικολογικές μελέτες για το πόσιμο νερό δίνουν το λόγο, πλάσμα : πόσιμο νερό, 100:1. Δηλαδή, για συγκεντρώσεις PFOA στο πόσιμο νερό, 10ng/lt, 40ng/lt, 100ng/lt και 400ng/lt, αναμένεται μέση αύξηση των συγκεντρώσεων των PFOA στο πλάσμα του οργανισμού κατά 25%, 100%, 250% και 1.000% αντίστοιχα (Post et al. 2012).

Όπως μπορεί να φανεί από τον *Πίνακα 2.6*, ο χρόνος ημιζωής στο πλάσμα του ανθρώπινου οργανισμού των PFOS και των PFOA έχει σημαντική διαφορά από ότι στον οργανισμό των διαφόρων ειδών πειραματόζωων. Επίσης, διακρίνουμε και τη διαφορά στον χρόνο απέκκρισης και μεταξύ θηλυκού (κόκκινο χρώμα) και αρσενικού (μπλε χρώμα) σε μερικά είδη όπως ο αρουραίος, το ποντίκι και ο πίθηκος.

***Πίνακας 2.6**: Εκτιμήσεις του χρόνου απέκκρισης των PFAS σε διάφορους οργανισμούς.*

Χρόνος ημιζωής πλάσματος	PFOS	PFOA
Αρουραίος	7ημέρες	2– 4 ώρες 6 – 7 ημέρες
Ποντίκι	17 – 19 ημέρες	16 ημέρες 22 ημέρες
Πίθηκος	150 ημέρες	30 ημέρες 21 ημέρες
Άνθρωπος	5,4 χρόνια	2,3 – 3,8 χρόνια

(U.S. EPA, 2016)

***Σημείωση**: κόκκινο χρώμα: θηλυκό, μπλε χρώμα: αρσενικό*

2.3.2 Επιπτώσεις στην υγεία

Όπως αναφέρθηκε στο πρώτο κεφάλαιο, τα PFAS παράγονται ακόμα και σήμερα σε πολύ μεγάλες ποσότητες ανά τον κόσμο και εμφανίζονται σε πολλά προϊόντα ευρείας κατανάλωσης.

Επίσης, η αποδεδειγμένη βιοσυσσώρευση τους στο περιβάλλον και η ιδιαίτερη χημεία και σταθερότητα τους, οδηγεί στο να βιοσυσσωρεύονται σε μεγάλες ποσότητες στο πλάσμα οργανισμών και τον λιπώδη ιστό τους (Vassiliou et al. 2010). Η έκθεση στα PFAS ενός οργανισμού χωρίζεται σε δυο βασικές κατηγορίες μορφών έκθεσης σε χημικές ουσίες που είναι οι εξής:

- **Οξεία έκθεση**: είναι αυτή στην οποία ο εκάστοτε οργανισμός εκτίθεται σε μεγάλη ποσότητα μιας χημικής ουσίας αλλά για μικρό χρονικό διάστημα, δηλαδή από κάποιες ώρες έως και 14 ημέρες. Στην κατηγορία αυτή κατατάσσεται ο γενικός πληθυσμός. Έτσι για παράδειγμα ο πληθυσμός μιας περιοχής μπορεί να προσβληθεί από υψηλά επίπεδα μιας χημικής ουσίας που βρίσκεται σε μεγάλες συγκεντρώσεις σε κάποιο μέσο που καταναλώνει, νερό, τροφή κλπ.
- **Χρόνια έκθεση**: είναι αυτή στην οποία ο οργανισμός εκτίθεται σε μια χημική ουσία, μικρότερης συγκέντρωσης αλλά για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα, άνω των 15 ημερών και έως και κάποια χρόνια. Στην κατηγορία αυτή κατατάσσεται και η επαγγελματική έκθεση.

Μια άλλη κατηγοριοποίηση που πρέπει να διευκρινιστεί για τις χημικές ουσίες που βιοσυσσωρεύονται στον ανθρώπινο οργανισμό, μέσω της έκθεσης, είναι η επαγγελματική και μη επαγγελματική έκθεση.

- ***Επαγγελματική έκθεση***: Είναι η έκθεση του πληθυσμού που εργάζεται σε μονάδες παρασκευής και χρήσης PFAS ή κοντά σε αυτές και οι πιο συνηθισμένες οδοί έκθεσης είναι κυρίως η αναπνευστική οδός και η διαδερμική οδός.

- ***Μη επαγγελματική έκθεση***: Είναι η έκθεση του γενικού πληθυσμού που ζει σε αστικές περιοχές και που δεν εργάζεται σε περιοχές που θεωρούνται σημειακές πηγές εκπομπής (όπως οι μονάδες παραγωγής PFAS). Η έκθεση πραγματοποιείται μέσω της τροφικής αλυσίδας, του νερού και του αέρα και γίνεται λόγος για πιθανές οδούς έκθεσης, όπως είναι η κατανάλωση θαλασσινών, η κατανάλωση καρπών, φρούτων και λαχανικών που φύονται σε ρυπασμένα εδάφη, η κατανάλωση μητρικού γάλατος, το οποίο μέσω του πλάσματος της μητέρας μεταφέρει ποσότητα PFAS στο νεογνό, η κατανάλωση ρυπασμένου πόσιμου νερού, η εισπνοή και κατάποση μορίων σκόνης, στα οποία βρίσκεται συγκέντρωση PFAS, και τέλος η άμεση επαφή με οικιακά σκεύη και προϊόντα που κατασκευάζονται από PFAS, όπως είναι τα μαγειρικά σκεύη, τα αδιάβροχα ρούχα, τα χαλιά κ.α.

Στον παρακάτω *Πίνακα 2.7*, φαίνεται η ανταπόκριση κάθε συστήματος και οργάνου στις αυξανόμενες δόσεις PFAS σε πειραματόζωα και οι επιπτώσεις σε χρόνια και οξεία κλίμακα έκθεσης.

***Πίνακας 2.7**: Επιπτώσεις στον οργανισμό των πειραματόζωων από αυξανόμενες δόσεις PFAS.*

Δόση (mg/kg/day)	**Επιπτώσεις στα πειραματόζωα**	
	Χρόνια έκθεση	**Οξεία έκθεση**
PFOA		
10 – 20	Νέκρωση ηπατικών κυττάρων	Αλλαγή στη λειτουργία του ανοσοποιητικού συστήματος
1 – 5	Ιστολογική μετατροπή των όρχεων, των ωοθηκών και αύξηση στις τρανσαμινάσες	Αύξηση θανάτων νεογνών, μείωση βάρους νεογνών και μεταβολές στα αναπτυξιακά στάδια
0,1 – 0,5	Νευροτοξικές μεταβολές	
PFOS		
20 – 25	-	Αύξηση θανάτων νεογνών
5 – 10	Σκελετικές παραμορφώσεις	
1 – 5	-	Αύξηση θανάτων νεογνών, μείωση βάρους νεογνών και επιπλοκές στο ανοσοποιητικό σύστημα
0,5 – 1	-	Νευρολογικές επιπλοκές κατά την ανάπτυξη, υπερτροφία των ηπατικών κυττάρων
0,05 – 0,1	Εκφυλισμός ηπατικών κυττάρων	-
0,01 – 0,05	Μειωμένη αντίσταση σε ιούς	
0,001 – 0,005	Καταστολή ανοσοποιητικού συστήματος	

(ATSDR, 2018)

Η μεγάλη ποικιλία των PFAS σε υποομάδες χημικών ουσιών δυσκολεύει τη διαδικασία ανάλυσης της μεταφοράς τους στο περιβάλλον, αλλά και στην κατανόηση της έντασης της έκθεσης και των συνεπειών αυτής. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, τα τελευταία χρόνια πολλές πειραματικές μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί και έχουν ανιχνευτεί μεγάλες συγκεντρώσεις των PFOS και των PFOA στο πλάσμα πειραματόζωων (Lindström et al. 2011). Ωστόσο, υπάρχει μεγάλη δυσκολία στη συσχέτιση των αποτελεσμάτων σε πειραματόζωα και στον ανθρώπινο οργανισμό, καθώς ο χρόνος ημιζωής των PFAS στα ζώα, σύμφωνα με τους Lindström et al. (2011), είναι 17 – 19 ημέρες, ενώ στον ανθρώπινο οργανισμό είναι 3 – 5 χρόνια, όπως είδαμε στον *Πίνακα 2.6*. Ένα άλλο σημαντικό στοιχείο που βοηθάει στην εξέλιξη της έρευνας αυτής είναι η παρατήρηση ότι η συγκέντρωση των PFOS στο πλάσμα ανθρώπων φαίνεται σταδιακά να μειώνεται μεταξύ 1999 και 2010 σε ποσοστό 67%, όμως δεν συμβαίνει το ίδιο για τα PFOA, τα οποία φαίνεται να έχουν μικρότερη μείωση για το ίδιο χρονικό διάστημα και ίση με 34%. Αυτή η επεξήγηση, ωστόσο, έρχεται σε αντίθεση με το γεγονός ότι οι μεγάλου μήκους αλυσίδες (>C8), όπως είναι τα PFOS, τείνουν να βιοσυσσωρεύονται μέσω της τροφικής αλυσίδας σε μεγαλύτερο βαθμό από ότι οι μικρού μήκους αλυσίδες (<C7). Στον παρακάτω *Πίνακα 2.8* φαίνονται οι επιπτώσεις των PFAS μικρής και μεγάλης αλυσίδας και οι ομοιότητες στις επιπτώσεις που προκαλούν στον οργανισμό (ATSDR, 2018). Φαίνεται πως, παρόλη την αντικατάσταση των PFAS μεγάλου μήκους αλυσίδας από τις μικρού μήκους, αυτές φαίνεται να προκαλούν όμοιες επιπτώσεις στην υγεία του ανθρώπου.

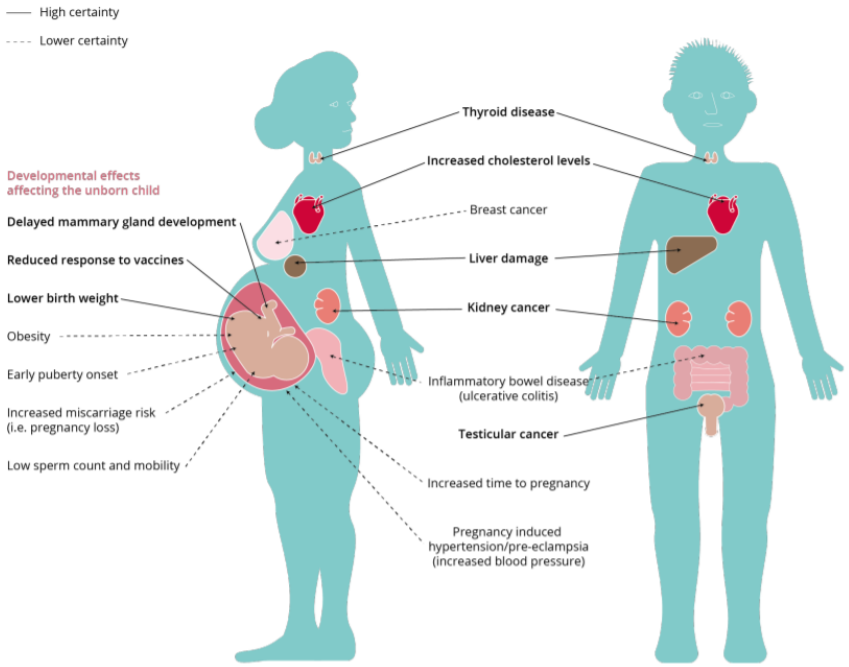
***Πίνακας 2.8**: Ομοιότητες των βασικών PFAS (μικρού και μεγάλου μήκους αλυσίδας), στις επιπτώσεις που προκαλούν στον οργανισμό του ανθρώπου.*

	Καρκίνος	**Ανοσοποιητικό Σύστημα**	**Συκώτι και νεφρά**	**Αναπαραγωγικό και Αναπτυξιακό Σύστημα**	**Ενδοκρινικό Σύστημα**
PFOA	●	●	●	●	●
PFOS	●	●	●	●	●
GenX	●	●	●	●	-
PFBS	-	○	●	●	●

● *Σχετιζόμενη επίπτωση* ○ *Μη άμεσα σχετιζόμενη επίπτωση* - *Δεν υπάρχουν δεδομένα*

(ATSDR, 2018)

Τα μόνα δεδομένα που είναι διαθέσιμα από επιδημιολογικές μελέτες, που πραγματοποίησε η ATSDR (2018) είναι για τις μεγάλου μήκους αλυσίδες PFAS, τα PFOS, τα PFOA και τα PFHxS. Από αυτά είναι πλέον γνωστό ότι τα PFOA, τα PFOS και τα PFHxS προκαλούν βλάβη στο συκώτι, αυξάνοντας τα λιπίδια και τα ένζυμα του πλάσματος, καθώς και τα επίπεδα χοληστερίνης, μειώνοντας την χολερυθρίνη (μια βασική πρωτεΐνη του αίματος). Επίσης, αυξάνουν την πιθανότητα μείωσης της γονιμότητας, μειώνουν το βάρος γέννησης των νεογνών και των εμβρύων και προκαλούν προ – εκλαμψία κατά την εγκυμοσύνη, μια διαταραχή κατά την εγκυμοσύνη που χαρακτηρίζεται από υψηλή πίεση αίματος και μεγάλη συγκέντρωση πρωτεΐνης στα ούρα της μητέρας και συνήθως εμφανίζεται μετά την 20^{η} εβδομάδα της κύησης (Al–Jameil et al. 2014). Επιπροσθέτως, δίνουν αυξημένες πιθανότητες ενδοκρινικής διατάραξης, αυξημένο κίνδυνο εμφάνισης καρκίνου των όρχεων και των νεφρών. Στην παρακάτω *Εικόνα 2.15* φαίνεται το σύνολο των εκτιμώμενων επιπτώσεων στον ανθρώπινο οργανισμό στα δυο φύλλα.



(European Environmental Agency, 2019).

***Εικόνα 2.15**: Πιθανές επιπτώσεις των PFAS στα δυο φύλλα του ανθρώπινου οργανισμού.*

Παραθέτοντας μερικά σημαντικά αποτελέσματα ερευνών σε διαφορετικές ομάδες του πληθυσμού για τις επιπτώσεις στην υγεία από την έκθεση σε PFAS, παρατηρείται η σύνδεση της χαμηλής ικανότητας όρασης αλλά και της διάσπασης προσοχής σε παιδιά 3 – 8 ετών, με τις αυξημένες τιμές συγκέντρωσης PFAS στον οργανισμό της μητέρας σε προγεννητικό στάδιο, σε μια μελέτη που κράτησε 8 χρόνια (Vuong et al. 2018). Οι περισσότερες έρευνες που έχουν πραγματοποιηθεί μέχρι σήμερα σε πειραματόζωα, *in vitro* και στον άνθρωπο, έχουν καταλήξει στη μεγαλύτερη συσχέτιση των PFAS με το ενδοκρινικό και το αναπαραγωγικό σύστημα, την καρκινογένεση, το ανοσοποιητικό σύστημα, τη δυσλειτουργία του ήπατος, και των νεφρών και το νευρικό σύστημα ενώ μικρότερη συσχέτιση με τις ουσίες αυτές έχει καταγραφεί για τη διαταραχή του μεταβολισμού, τη λειτουργία της καρδιάς και το γαστρεντερικό σύστημα (Pelch et al. 2019).

Έρευνες που ξεκίνησαν το Φεβρουάριο του 2020, σε 120 πόλεις της Κίνας και 71 Δήμους της Ιταλίας και βρίσκονται ακόμα σε εξέλιξη, εξετάζουν τη συνέργεια των PFAS με τον ιό Covid – 19. Ξεκινώντας με την παραδοχή ότι τα PFAS λειτουργούν ως ενδοκρινικοί διαταρράκτες και επίσης είναι ουσίες που προκαλούν αύξηση του σωματικού βάρους, άσθμα, νεφροπάθειες, υπέρτασης και αύξησης των επιπέδων της χολιστερόλης στον γενικό πληθυσμό, αποδείχθηκε ότι συνδέονται με τον Covid – 19 καθώς τα παραπάνω θεωρούνται υποκείμενα νοσήματα. Αποδείχθηκε επίσης πως άτομα τα οποία είχαν στο αίμα τους υψηλότερη συγκέντρωση PFAS, συγκαταλέγονταν στα σοβαρά κρούσματα. Επίσης, ασθενείς με υψηλές συγκεντρώσεις PFAS στον οργανισμό τους, είχαν 6 φορές υψηλότερη πιθανότητα να χρίζουν νοσηλείας, όντας παράλληλα ασθενής με Covid – 19 και 12 φορές υψηλότερη πιθανότητα να πεθάνουν από αυτόν. Σύμφωνα με τα παραπάνω ευρήματα, ο οργανισμός ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry) ανακοίνωσε μέσω της ιστοσελίδας του την πιθανή σύνδεση

μεταξύ της έκθεσης σε PFAS και του Covid – 19. Έρευνα που πραγματοποιείται αυτό το διάστημα στην Δανία, αναδεικνύει την συνάφεια των υψηλών συγκεντρώσεων στο πλάσμα παιδιών, με τις επιπτώσεις στο ανοσοποιητικό τους σύστημα και τους πνεύμονες. Αναμένονται τα αποτελέσματα και οι απαντήσεις για το βαθμό συσχέτισης των παραπάνω.

Μια άλλη έρευνα του NHANES (National Health and Nutrition Examination Survey) ήδη από το 1999 είχε ανιχνεύσει μεγάλη συγκέντρωση PFOA στο πλάσμα παιδιών 2 – 5 ετών και σε ενήλικες άνω των 60 ετών, με μέση τιμή συγκέντρωσης περίπου 600 ppb (ή 0,6 mg/lt) (Emmett et al. 2006). Αποδεδειγμένη πειραματικά είναι πλέον και η μεταφορά συγκέντρωσης των PFAS, μέσω του πλακούντα της μητέρας στο έμβρυο, από κατανάλωση ρυπασμένου νερού και τροφής. Σε πολλές χώρες ανά τον κόσμο, όπως Κίνα, Ιαπωνία, Ινδία, Νορβηγία, Σουηδία και ΗΠΑ, μελέτες που έχουν γίνει στο μητρικό γάλα έχουν ανιχνεύσει επίσης υψηλές συγκεντρώσεις PFAS, με ποσοστό συγκέντρωσης PFOA στο μητρικό γάλα 2,5 – 9% της μέσης συγκέντρωσης στο πλάσμα της μητέρας (Llorca et al. 2010). Σε πολλές περιπτώσεις οι συγκεντρώσεις στο μητρικό γάλα φτάνουν ως και 100 φορές υψηλότερες από τις συγκεντρώσεις των PFAS στο πόσιμο νερό (NRDC, 2019).

Στην Ελλάδα δυο είναι οι έρευνες που έχουν γίνει στο τομέα της επιδημιολογίας και της έκθεσης του πληθυσμού σε PFAS, αυτή των Vassiliadou et al. (2010), με ανάλυση 182 δειγμάτων αίματος εθελοντών, για την ανίχνευση PFOS και PFOA, και αυτή των Kedikoglou et al. (2019) σε συνεργασία με τον Δημόκριτο, εξετάζοντας 43 δείγματα πόσιμου νερού και 76 δείγματα τροφίμων, συγκεκριμένα αβγών. Οι Vassiliadou et al. (2010), χρησιμοποίησαν 4 κατηγορίες πληθυσμού: α) ενήλικες που ζουν στην Αθήνα (σε αστικό κέντρο), β) ενήλικες που ζουν σε ημιαστικό περιβάλλον, γ) ενήλικες που ζουν σε αγροτικές περιοχές όπως η Αργολίδα και δ) ενήλικες καρκινοπαθείς που νοσηλεύονται στο νοσοκομείο «Άγιος Σάββας». Από τα αποτελέσματα φάνηκε να μην υπάρχει ιδιαίτερη διαφορά μεταξύ των τριών ομάδων ως προς τα επίπεδα των PFOA και PFOS, ωστόσο αξιοσημείωτη ήταν η διαφορά μεταξύ ανδρών και γυναικών όλων των ομάδων, πράγμα που έχει αποδειχθεί από πολλές μελέτες. Επίσης, δεν υπήρξε κάποια συσχέτιση μεταξύ των ηλικιών των ατόμων και των συγκεντρώσεων των δυο PFAS. Τέλος, οι μέσες τιμές των συγκεντρώσεων που κατεγράφησαν ήταν 10 ng/ml και 2 ng/ml για τα PFOS και PFOA αντίστοιχα, τιμές που ανταποκρίνονται στις μετρήσεις άλλων μελετών σε Ευρωπαϊκές χώρες (Vassiliadou et al. 2010).

Οι Kedikoglou et al. (2019), εξετάζοντας δείγματα τροφίμων και πόσιμου νερού στην Ελλάδα, με σκοπό τη μελέτη της δια στόματος έκθεση του γενικού πληθυσμού, κατέληξαν στις μέσες συγκεντρώσεις για τα PFOS 0,90 ng/kg bw/d και για τα PFOA 0,45 ng/kg bw/d με τις τιμές αυτές να βρίσκονται σε εύρος 0,29 – 1,93 ng/kg bw/d σε άλλες Ευρωπαϊκές χώρες. Μεγαλύτερες τιμές σημειώνουν για τα PFOS το Ηνωμένο Βασίλειο και το Βέλγιο με τιμές 10 – 100 ng/kg bw/d και 24,2 ng/kg b.w./d αντίστοιχα και για τα PFOA οι ίδιες χώρες 1,0 – 70 ng/kg bw/d και 6,10 ng/kg b.w./d αντίστοιχα (EFSA, 2018).

Τέλος, όσον αφορά τις μικρού μήκους αλυσίδες (όπως τα PFBS, GenX PFBA κ.α.), δεν υπάρχει ακόμα σαφήνεια στις μελέτες για τις επιπτώσεις που προκαλούν στην υγεία, ακριβώς επειδή άρχισαν να μελετώνται επισταμένα μόλις τα τελευταία χρόνια. Το τελευταίο συνέβη λόγω, του σύντομου χρονικού διαστήματος κατά το οποίο απομακρύνονται από τον οργανισμό, του μεγέθους τους και της υψηλής διαλυτότητάς τους (Buck et al. 2011 και GZA, 2019). Όπως αναφέρθηκε παραπάνω για τις μεγάλου μήκους αλυσίδες έχει παρατηρηθεί βαθμιαία μείωση της συγκέντρωσής στο αίμα με το χρόνο. Όπως αναφέρει η EFSA, οι

συγκεντρώσεις των PFOA και PFOS εξακολουθούν να υπερβαίνουν το $BMDL_5$, που είναι ο δείκτης που αναφέρεται στη συγκέντρωση μιας χημικής ουσίας στο αίμα (EFSA, 2018). Όσον αφορά την βιοσυσσώρευση των ουσιών με μεγάλο μήκος αλυσίδας άνθρακα στον ανθρώπινο οργανισμό, αυτή φαίνεται να είναι υψηλότερη σε σχέση με αυτή των μικρών αλυσίδων άνθρακα. Επομένως είναι λογικό το γεγονός πως το παγκόσμιο ρυθμιστικό πλαίσιο για τις ουσίες αυτές επικεντρώνεται κυρίως στις μεγάλου μήκους αλυσίδες PFAS, καθώς έχει αποδειχθεί ότι αυτές βιοσυσσωρεύονται με μεγαλύτερο ρυθμό και σε μεγαλύτερες ποσότητες, σε σχέση με τις μικρού μήκους (Olsen et al. 2009, Buck et al. 2011 και Geueke 2016).

2.3.3 Νομοθετικά όρια

Σημαντικός πυλώνας στη διαδικασία ανάλυσης της συμπεριφοράς των PFAS που γίνεται στη συγκεκριμένη εργασία είναι το εύρος της τοξικότητας τους, με αποτέλεσμα τη βλάβη που δύναται να προκαλέσουν στην υγεία του ανθρώπου και στα οικοσυστήματα. Για τον λόγο αυτό είναι αναγκαίο να προσδιοριστούν τα όρια δόσης των ουσιών αυτών στον οργανισμό του ανθρώπου. Έτσι, στο παρόν κεφάλαιο παρατίθενται οι περιορισμοί και τα όρια που έχουν θεσπιστεί από χώρες εντός και εκτός της Ευρωπαϊκής Ένωσης, αναλύεται η δοθείσα Ευρωπαϊκή κατεύθυνση για τις ουσίες αυτές, αλλά και τα κριτήρια με τα οποία χώρες, όπως η Ελλάδα, που δεν έχει θεσπίσει επίσημα όρια για τα PFAS, μπορεί αυτό να το επιτύχει. Λόγω της συνεχούς αναθεώρησης και μελέτης των συγκεκριμένων ουσιών, πολλές οδηγίες και κανονισμοί προστίθενται και κάποιοι άλλοι αναθεωρούνται, έτσι τα όρια που παρατίθενται στην παρούσα μελέτη προκύπτουν από την έρευνα στην διεθνή βιβλιογραφία έως και τον Μάιο του 2020.

Οι τοξικολογικές μελέτες που εστιάζουν στα PFAS, είναι το επίκεντρο των μεγάλων οργανισμών, όπως η U.S. EPA, ο WHO, η EFSA και ο ITRC. Η επιλογή των παραγόντων υπό εξέταση, οι υποθέσεις έκθεσης, τα στάδια έκθεσης και οι προσεγγίσεις του τοξικολογικού προφίλ των ουσιών, αλλά και οι συνέπειές τους στον άνθρωπο διαφέρουν από μελέτη σε μελέτη. Εκτός όμως των ορίων που προτείνονται από τους οργανισμούς, μέσω των πειραματικών διαδικασιών και των μελετών, κάποιοι οργανισμοί όπως η U.S. EPA και ο OECD (Organization for Economic Co-operation and Development) σε συνεργασία με τους βασικότερους παραγωγούς των PFAS, προσπάθησαν να μειώσουν τις εκπομπές των ουσιών αυτών, κυρίως των PFOS, των PFOA και των πρόδρομων ενώσεων τους, έως το 2015 (U.S. EPA 2017a). Φαίνεται να υπάρχει μια μικρή πτώση της παραγωγής των μεγάλου μήκους και αύξηση των μικρού μήκους PFAS, όπως τα GenX.

Παρόλο που η U.S. EPA δεν έχει εισάγει ακόμα τα PFAS επίσημα στο πρόγραμμα της για το πόσιμο νερό, τον Μάιο του 2016, έκανε μια πρόταση για οριοθέτηση των PFOS και PFOA, στο πόσιμο νερό, με όριο την τιμή των 70 ng/l (Hu et al. 2016). Σύμφωνα με την καταγραφή από τον ITRC, τον Μάρτιο του 2020 για τις ΗΠΑ και για κάποιες από τις χώρες της Ευρώπης, τα όρια για τα PFAS, στο νερό και το έδαφος είναι αυτά που παρατίθενται στον παρακάτω *Πίνακα 2.9*. Εδώ να σημειωθεί ότι παρά την τιμή που έχει δοθεί από τη U.S. EPA για τις ουσίες στο πόσιμο και υπόγειο νερό, κάθε πολιτεία της Αμερικής έχει θεσπίσει δικά της όρια, τα οποία κυμαίνονται στο πόσιμο νερό από 0,0065 μg/l στην Καλιφόρνια μέχρι 0,02 μg/l στην Μασαχουσέτη και για το υπόγειο νερό από 0,400 μg/l έως και 0,02 μg/l (ITRC, 2020). Επίσης, μόνο η Πολιτεία του Οχάιο και της Βόρειας Καρολίνας έχουν θέσει όριο για το GenX στο πόσιμο νερό με εύρος τιμών 0,14 – 0,7ng/lt (ITRC, 2020).

***Πίνακας 2.9**: Δεδομένα και οδηγίες για τα όρια των PFAS στο υπόγειο, το πόσιμο και το επιφανειακό νερό.*

Περιοχή	Οργανισμός	Έτος εισαγωγής	Τύπος (*)	PFOA (μg/l)	PFOS (μg/l)	GenX (μg/l)**	PFBS (μg/l)
ΗΠΑ	U.S. EPA	2016	DW	0,070		0,140 – 0,700	
		2014	GW				400
		2018	GW	0,400	0,400		
		2019	GW	0,040	0,40		
Αυστραλία	Depart. Of Health	2017	DW	0,560	0,070		
			RW	5,6	0,700		
Καναδάς	HC	2016	DW	0,200	0,600		15
Δανία	EPA	2015	DW GW	0,100	0,100		0,100
Γερμανία	German Ministry of Health	2006	DW	0,300	0,300		
		2018	DW GW	0,100	0,100		6
Ιταλία	EU	2017	DW	0,500	0,030		3
Ολλανδία	EPA	2011	DW		0,530		
Νορβηγία	EU	2014	SW	9,1	0,00065		
Σουηδία	EU	2014	DW	0,090	0,090		0,090
Ηνωμένο Βασίλειο	Drinking Water Inspectorate	2009	DW	0,300	0,300		

(ITRC, 2020)

*(*) **GW** = Ground Water, Υπόγειο Νερό, **DW** = Drinking Water, Πόσιμο Νερό, **SW** = Surface Water, Επιφανειακό Νερό, **RW** = Raw Water, Ανεπεξέργαστο Νερό.*

(**) Για τα GenX μέχρι σήμερα, από τις χώρες και πολιτείες που μελετούν τα όρια των PFAS, μόνο το Οχάιο και η Βόρεια Καρολίνα έχουν θέση όριο στην τιμή των 0.700 μg/l και 0,140 μg/l αντιστοίχως.

Σε πολλές από τις χώρες τα όρια αναθεωρήθηκαν από τον Δεκέμβριο του 2019 έως σήμερα. Για παράδειγμα, στην Καλιφόρνια τα όρια των PFOS και PFOA άλλαξαν από 70.000 ppt (ή 70ng/lt), σε 40ppt (ή 0,04 ng/lt) και 10ppt (ή 0,01 ng/lt) αντίστοιχα. Όσον αφορά το έδαφος, πολύ λίγες είναι οι χώρες που έχουν θεσπίσει όρια όπως η Νορβηγία που έθεσε το 2018 όριο για τα PFOA την τιμή 0,013 mg/kg και για τα PFOS την τιμή 0,0023 mg/kg. Επίσης η Δανία για όλες τις ομάδες PFAS έχει θεσπίσει το όριο των 0,4 mg/kg στο έδαφος, ενώ η U.S. EPA για τα PFOA έχει ορίσει την τιμή 0,000172 mg/kg και για τα PFOS 0,000378 mg/kg (ITRC, 2020).

Σύμφωνα με τον REACH, μια μεγάλη ομάδα των PFAS με μήκος αλυσίδας C11 – C14 εισήχθησαν στην λίστα των very Persistent – very Bioaccumulative (vPvB) ουσιών, όπως επίσης και τα PFOA εισήχθησαν στη λίστα υποψηφίων ουσιών ως Persistent – Bioaccumulative – Toxic (PBT). Επίσης, ο REACH έχει βάλει στην λίστα με τις SVHCs ουσίες (Substances of Very High Concern), τα PFOA και από τον Ιούνιο του 2019 και τα GenX ως υποκατάστατες ουσίες των PFOA μικρού μήκους αλυσίδας. Τα κριτήρια με τα οποία μια

χημική ουσία περιλαμβάνεται στον κανονισμό του REACH και της ECHA ως τοξικός ρύπος είναι (Cousins et al. 2016):

α) η ουσία αυτή να ανήκει στην κατηγορία των ουσιών – ρύπων PBT, δηλαδή βιοσυσσωρεύσιμες, εμμέντονες και τοξικές (Persistent, Bioaccumulative, Toxic) και

β) η ουσία να ανήκει στην κατηγορία vPvB, δηλαδή σε μεγάλο βαθμό εμμέντονη και βιοσυσσωρεύσιμη ουσία (very Persistent, very Bioaccumulative).

Το σημαντικότερο κριτήριο με βάση το οποίο τα PFAS εισήχθησαν στη λίστα των POPs υπό την Συνθήκη της Στοκχόλμης, ήταν ο ιδιαιτέρως εμμένοντας χαρακτήρας τους και το γεγονός πως καλύπτουν και το vPvB κριτήριο, δηλαδή είναι σε μεγάλο βαθμό εμμένοντες και βιοσυσσωρεύσιμες ουσίες.

Από τον Φεβρουάριο του 2019 η U.S. EPA σε συνεργασία με οργανισμούς, πολιτείες της Αμερικής, επιστήμονες και δημόσιους φορείς, δημοσίευσε ένα πλάνο δράσης (EPA Action Plan) για τα PFAS με κεντρικό πυρήνα την προάσπιση της δημόσιας υγείας, θέτοντας συγκεκριμένα όρια για τη μελλοντική έκθεση σε βλαβερές ουσίες, όπως τα PFAS. Με το πλάνο δράσης αυτό γίνεται μια προσπάθεια πληροφόρησης για τα PFAS, επιχειρείται να υπολογισθεί η παρούσα κατάσταση της ρύπανσης και να προβλεφθεί μια μελλοντική (U.S. EPA, 2019). Κυριότεροι στόχοι είναι:

- Να θεσμοθετηθεί μια μέγιστη επιτρεπτή συγκέντρωση των ουσιών (MCL) για τα PFOA και PFOS.
- Να προταθεί ο χαρακτηρισμός των PFOA και PFOS ως επικίνδυνες ουσίες (Hazardous Substances), μέσω των νομικών ομοσπονδιακών μηχανισμών (ATSDR, 2018).
- Να προταθεί μια επίσημη μέθοδος απορρύπανσης του υπόγειου νερού από τα PFOA και PFOS στο εκάστοτε πεδίο.
- Να οριοθετηθεί μια σταθερή τιμή τοξικότητας και ημερήσιας μέγιστης δόσης έκθεσης RfDs (Reference Dose σε mg/kg) για τα PFBS και τα GenX (Bergström, 2014).

Στο σημείο αυτό να τονισθεί πως το 2016 η U.S. EPA ανήγγειλε τη νέα τιμή της RfDs για τα PFOS και τα PFOA, αυτή των 20 ng/kg/ημέρα και για τις δυο ουσίες, αναθεωρώντας τις προηγούμενες τιμές αυτών, οι οποίες είχαν θεσπιστεί και ίσχυαν από το 2009, των 77 ng/kg/ημέρα και 189 ng/kg/ημέρα αντίστοιχα (Dong et al. 2018). Η EFSA έχει θεσπίσει επίσης, το όριο του TDI (Tolerable Daily Intake) στα 150 ng/kg bw για τα PFOS και 1500 ng/kg bw για τα PFOA (EFSA, 2008 και Zafeiraki et al. 2015), σε αντίθεση με την τιμή του NOAEL, στα 200 ng/kg bw.

Επίσης στις 10 Οκτωβρίου 2019 ο ΟΗΕ σε συνεργασία με τον FAO (Food and Agriculture Organization) και τον CRC (Capital Research Center), πρότεινε την εφαρμογή αυστηρότερων νομικών μέτρων για τις επικίνδυνες βιομηχανικές χημικές ουσίες PFOA, τα άλατα αυτών καθώς και παραπλήσιες στη δομή αυτών ουσίες, με σκοπό να παρακινήσει τις Ευρωπαϊκές χώρες να εφαρμόσουν κι εκείνες πιο αυστηρά μέτρα για τα φυτοφάρμακα και τα επικίνδυνα βιομηχανικά απόβλητα που περιέχουν PFAS (UN, 2019). Στην Ευρώπη, τη στιγμή αυτή, αρκετές χώρες, μέσα στις οποίες η Δανία, η Γερμανία, η Ολλανδία και η Σουηδία, θεσπίζουν τα εθνικά τους όρια για τις συγκεντρώσεις των PFAS στο νερό και στο έδαφος. Η Δανία και η Νορβηγία θέτουν επίσης όρια και στις συγκεντρώσεις των ουσιών σε τροφές, υλικά και συσκευασίες που έρχονται σε επαφή με τις τροφές. Τον Ιούνιο του 2019 η Δανία ανακοίνωσε

επίσημα τον αποκλεισμό και την αντικατάσταση των PFAS από τις συσκευασίες τροφίμων, πλάνο το οποίο θα ξεκινήσει να εφαρμόζεται από τον Ιανουάριο του 2020 (Dauchy, 2019), έτσι είναι η πρώτη Ευρωπαϊκή χώρα που απαγορεύει τα PFAS στις συσκευασίες τροφίμων.

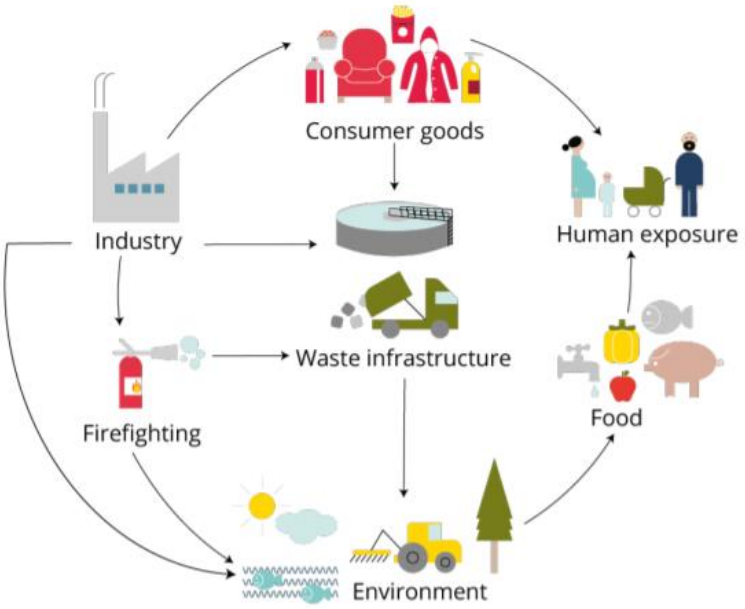
Στην Ελλάδα, οι Zafeiraki et al. (2015) μελέτησαν την πιθανή έκθεση του γενικού πληθυσμού στα PFAS, μέσω του πόσιμου νερού και των τροφίμων. Τα αποτελέσματα σε 128 δείγματα τροφίμων και 43 δείγματα νερού, μέσω της χρήσης δεδομένων από την βάση DAFNE – ANEMOS, έδειξαν συγκεντρώσεις των PFOA 0,49 ng/kg bw και για τα PFOS 0,91 ng/kg bw. Με τη χρήση μοντέλων τοξικοκινητικής οι συγκεντρώσεις των ουσιών είναι δυνατόν να εκτιμηθούν και στα όργανα του ανθρώπινου οργανισμού. Ωστόσο η συγκεκριμένη μελέτη εξήγαγε αποτελέσματα που δεν ξεπερνούσαν την ελάχιστη τιμή των 0,07ng/kg που έχει θεσπίσει η U.S. EPA και ο REACH. Τέλος, οι Besis et al. (2019), μελέτησαν την παρουσία των PFAS στα εργασιακά μίκρο – περιβάλλοντα και εξέτασαν την πιθανή επαγγελματική έκθεση των εργαζομένων σε αυτά, μέσω των ηλεκτρονικών συσκευών, των συσκευών δικτύου, των καθαριστικών προϊόντων, των φίλτρων στα κλιματιστικά των χώρων εργασίας κ.α. Οι μετρήσεις έδειξαν συγκεντρώσεις PFOS μεταξύ 16 – 277 ng/g με ανίχνευση μόνο στο 30% των δειγμάτων σε αντίθεση με τις συγκεντρώσεις των PFOA που υπολογίστηκαν σε εύρος 10 – 653 ng/g στο 90 – 95 % των δειγμάτων.

Κλείνοντας, όσον αφορά την Ελληνική έρευνα και βιβλιογραφία για τα PFAS και τις τιμές των συγκεντρώσεων τους, οι δημοσιεύσεις που έχουν γίνει, περιορίζονται κυρίως σε μελέτες για την ανίχνευση συγκεντρώσεων σε υγρά απόβλητα. Από τις πρώτες μελέτες που έγιναν γύρω από τις οργανοφθοριωμένες ουσίες στις ΕΕΛ αλλά και μια πρώτη ανάλυση των μεθόδων απομάκρυνσης σε θεωρητικό επίπεδο ήταν αυτές των Arvaniti et al. (2012), Stasinakis et al. (2013), Arvaniti et al. (2014), Arvaniti και Stasinakis (2015). Έρευνες στον τομέα της μελέτης επικινδυνότητας και επιπτώσεων στη δημόσια υγεία στην Ελλάδα, δεν έχουν γίνει σε μεγάλο βαθμό. Ωστόσο, οι Zafeiraki et al. (2015), Kedikoglou et al. (2019), Besis et al. (2019), Thomaidis et al. (2020) είναι ίσως οι πρώτες και μοναδικές επιδημιολογικές μελέτες που έχουν γίνει για τον Ελλαδικό χώρο και μας δίνουν εκτιμήσεις και στοιχεία για την πιθανή έκθεση του πληθυσμού στα PFAS μέσω του πόσιμου νερού.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

Ιδιότητες μεταφοράς των PFAS

Στο προηγούμενο κεφάλαιο αναλύθηκε εκτενώς η μεταφορά των PFAS στον ανθρώπινο οργανισμό, καθώς και η διαδρομή που ακολουθούν και οι συνθήκες με τις οποίες βιοσσυσωρεύονται σε αυτόν. Στο παρόν κεφάλαιο γίνεται μια προσπάθεια να αναλυθεί η μεταφορά και η τύχη των PFAS στο περιβάλλον κατά τη διάρκεια του κύκλου ζωής τους, από τις πηγές από τις οποίες διαχέονται μέχρι το τελικό σημείο, τον αποδέκτη. Για την καλύτερη κατανόηση της κίνησης τους γίνεται ξεχωριστή μελέτη για κάθε μέσο στο οποίο αυτές ανιχνεύονται, τα οποία είναι το έδαφος, το υπόγειο νερό, το πόσιμο νερό, οι μικροοργανισμοί και η ατμόσφαιρα. Εκεί φτάνουν μέσω των ΧΥΤΑ, των ΕΕΛ, των βιομηχανιών και των αγροτικών περιοχών (Li et al. 2018). Εκτιμάται ότι η πλειοψηφία των PFAS που ελευθερώνεται στο περιβάλλον, δηλαδή περίπου το 80%, προέρχεται είτε από την παραγωγή και χρήση πολυμερών φθορίου είτε απευθείας από τις πηγές που αναφέρθηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο (Prevedouros et al. 2006). Στην παρακάτω *Εικόνα 3.1* αναπαρίσταται η τυπική διαδρομή που ακολουθούν τα PFAS από τις μονάδες παραγωγής μέχρι και τον τελικό αποδέκτη, το περιβάλλον και τον άνθρωπο.



(European Environmental Agency, 2019)

***Εικόνα 3.1**: Η τυπική διαδρομή των PFAS από την παραγωγή τους μέχρι και την τελική τους εναπόθεση.*

Οι προβληματισμοί που ανακύπτουν από την προσπάθεια ανίχνευσης και μέτρησης των ουσιών στα πεδία που αναφέραμε, είναι αρκετοί και δύσκολα επιλύσιμοι. Από μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί με βάση το είδος της πηγής προέλευσης των PFAS παρατηρείται ότι

στην περίπτωση των διάχυτων πηγών (π.χ. κτηνοτροφία), λόγω της μεγάλης και μη ελεγχόμενης διασποράς τους, υπάρχει μεγαλύτερη πιθανότητα λάθους στις μετρήσεις των συγκεντρώσεων των PFAS. Επίσης, τα τελευταία χρόνια, λόγω της αυξανόμενης παραγωγής των PFAS και της εισαγωγής μεγάλης ποικιλίας ουσιών στην αγορά, με τη δομή τους συνεχώς να μεταβάλλεται, είναι δύσκολη η προσέγγιση μίας ολοκληρωμένης καταγραφής τους στα οικοσυστήματα, ως προς την μεταφορά τους, με αποτέλεσμα τη μη επαρκή οργάνωση βάσης δεδομένων και καταγραφής των συγκεντρώσεών τους. Ένα άλλο εμπόδιο στη μελέτη της τύχης των PFAS στα διάφορα μέσα είναι οι φυσικοχημικές τους ιδιότητες, οι οποίες αλλάζουν ανάλογα το μέσο στο οποίο βρίσκονται και τις συνθήκες που επικρατούν σε αυτό κάθε φορά (Kucharzyk et al. 2017).

3.1 Μηχανισμοί μεταφοράς των ουσιών

Η μεταφορά και η τύχη των PFAS στα οικοσυστήματα ακολουθεί τη διάχυσή τους στο εκάστοτε μέσο. Η μεταφορά αυτή για να συντελεστεί λαμβάνει χώρα ένα σύνολο φυσικοχημικών και βιολογικών διεργασιών, με τη βοήθεια των οποίων γίνεται πιο εύκολη η διάχυση των PFAS σε ένα μέσο αλλά και η μετανάστευσή τους από το ένα μέσο στο άλλο. Ωστόσο, η προσέγγιση των μηχανισμών μεταφοράς των PFAS γίνεται με επιστημονικές υποθέσεις που μπορούν να μας δώσουν έγκυρα δεδομένα για την τύχη τους στο περιβάλλον. Έτσι, οι υποθέσεις αυτές βασίζονται σε αναπάντητα ερωτήματα που ανακύπτουν για τις ουσίες αυτές, όπως οι μηχανισμοί μεταφοράς τους και μετανάστευσης από το ένα μέσο στο άλλο, ο ρόλος της επιμονής τους στο περιβάλλον, η συνέργεια με άλλες ουσίες – ρύπους και η αλληλεπίδραση τους με τα χαρακτηριστικά και τους μηχανισμούς του εκάστοτε μέσου.

Οι πιο σημαντικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα σε κάθε μέσο και έχουν άμεση σχέση με τη μεταφορά των PFAS, ειδικά στις διεπιφάνειες (π.χ. αέρα – νερού) που οι ουσίες αυτές τείνουν να συγκεντρώνονται, είναι η κατανομή τους και οι ειδικές διεργασίες του μέσου. Η κατανομή, είναι η διαδικασία που συμβάλει στη μετανάστευση των PFAS από το ένα μέσο στο άλλο, καθώς ενισχύει τη συγκράτηση τους στα ιζήματα και το υπόγειο νερό. Οι ειδικές διεργασίες του μέσου είναι οι εξειδικευμένες διαδικασίες που πραγματοποιούνται σε κάθε μέσο αναλόγως τα χαρακτηριστικά αυτού και ευνοούν τη μεταφορά των PFAS. Παράδειγμα της επιρροής αυτών των διεργασιών είναι η διάχυση των PFAS σε σημεία του μέσου με χαμηλότερη διαπερατότητα, η ατμοσφαιρική μεταφορά και η διήθηση από το έδαφος στο υπόγειο νερό. Τέλος, σε αυτούς τους μηχανισμούς συγκαταλέγεται και ο μηχανισμός πρόσληψης από τα φυτά, όπου είναι μια διεργασία κατά την οποία τα PFAS συγκεντρώνονται και βιοσσυσωρεύονται πρωτίστως στις ρίζες των φυτών μέσω του υπόγειου νερού και έπειτα στο φύλλωμα τους, μέσω της ατμόσφαιρας.

Στο προηγούμενο κεφάλαιο, είχε αναφερθεί πως οι ενώσεις των PFAS αποτελούνται από το τμήμα της «ουράς», δηλαδή τους δεσμούς C – F, που είναι υδρόφοβη και λιπόφοβη, και τη μη φθοριωμένη κεφαλή που είναι υδρόφιλη, δημιουργώντας έτσι ένα λειτουργικό τμήμα. Ο ανταγωνισμός μεταξύ των δυο τάσεων της κεφαλής και της «ουράς» οδηγεί στην ευρεία αλλά άνιση κατανομή των PFAS στο περιβάλλον (Buck et al. 2011). Επιπλέον, αυτή η διασπορά γίνεται μεγαλύτερη από την ιδιότητα των PFAS να δημιουργούν μικκύλια σε μεγάλες συγκεντρώσεις. Όσον αφορά τη λειτουργία της κατανομής των PFAS στο εκάστοτε μέσο, αυτή περιλαμβάνει τους εξής μηχανισμούς: α) την υδρόφοβη ιδιότητα των PFAS, β) τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των PFAS και του μέσου, για παράδειγμα, η

απώθηση μεταξύ του ηλεκτρικά φορτισμένου εδάφους και της αρνητικά φορτισμένης κεφαλής των PFAS και γ) τις διεπιφανειακές διεργασίες (McKenzie et al. 2016). Οι τελευταίες είναι οι διεργασίες που μπορεί να λάβουν χώρα στις διεπιφάνειες εδάφους – νερού, νερού – αέρα και νερού – NAPL με παρουσία των PFAS. Τα NAPL (Non – Aqueous Phase Liquids) είναι οργανικά μη υδατοδιαλυτά υγρά και στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα λιπαντικά, τα ελαιοχρώματα, οι διαλύτες και τα προϊόντα πετρελαίου (Καββαδάς και Πανταζίδου, 2007). Στο σημείο αυτό να σημειωθεί ότι έχει παρατηρηθεί η συνέργεια των NAPL με τα PFAS με τη μετανάστευση των τελευταίων. Άλλωστε τα PFAS και οι υδρογονάνθρακες που με την εναπόθεση τους στο έδαφος σχηματίζουν NAPL, αναμιγνύονται στη διεπιφάνεια που σχηματίζεται μεταξύ NAPL – νερού, γεγονός που προκαλεί αύξηση της μάζας των PFAS στη ακόρεστη ζώνη (vadose zone) και κατά επέκταση αύξηση της ρόφησης τους, ενώ ταυτόχρονα μειώνεται η διαλυτότητα τους (McKenzie et al. 2016).

Βασικό στοιχείο που θα πρέπει να εξεταστεί επίσης με προσοχή είναι η διαδικασία μετατροπής και μετακίνησης των πρόδρομων ενώσεων των PFAS, δηλαδή των PFAAs. Η μετατροπή των πρόδρομων ενώσεων γίνεται στην ατμόσφαιρα σε μεγάλο ποσοστό, τόσο τοπικά όσο και σε ευρύτερη κλίμακα, το οποίο έχει οδηγήσει σε ανιχνεύσεις των PFAS σε περιοχές που δεν αναμένεται, μακριά από πιθανές πηγές, όπως π.χ. στην Ανταρκτική (Wang et al. 2014). Εκτός της ατμόσφαιρας η μετατροπή των πρόδρομων ενώσεων γίνεται και *in – situ* στο έδαφος και το νερό, μέσω της διαδικασίας της υδρόλυσης, της φωτόλυσης και της οξείδωσης (D' Eon et al. 2006). Επίσης, μέσω της αερόβιας βιολογικής επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων στις ΕΕΛ έχει παρατηρηθεί μετατροπή των πρόδρομων ενώσεων των PFAS στα λύματα (Arvaniti et al. 2015), όμως δεν ισχύει το ίδιο για την αναερόβια διαδικασία, όπως θα αναφερθεί σε αντίστοιχη ενότητα αναλυτικά. Ακόμα σήμερα δεν έχει αποσαφηνιστεί πλήρως το ζήτημα αυτό και τα ερωτήματα που μελλοντικά πρέπει να απαντηθούν είναι τα εξής: α) ποιος είναι ο βαθμός μετασχηματισμού των πρόδρομων ενώσεων, β) ποια είναι τα μέσα στα οποία λαμβάνει χώρα το μεγαλύτερο ποσοστό των μετασχηματισμών, γ) ποιες περιβαλλοντικές συνθήκες συντελούν σε αυτό και δ) ποιος είναι ο ρυθμός της μετατροπής αυτής (Wang et al. 2017).

3.2 Έμβιοι οργανισμοί

Οι χημικές ουσίες που θεωρούνται ρυπογόνες για το περιβάλλον βρίσκονται πλέον σε μεγάλες συγκεντρώσεις και ποικιλία στη φύση. Για τον λόγο αυτό, είναι σημαντικό να αναπτυχθούν τεχνικές που να αναλύουν την πορεία αυτών των ουσιών στο περιβάλλον, ώστε μέσα από αυτή τη διαδικασία να ληφθούν τα κατάλληλα περιοριστικά μέτρα και να οριστούν οι αντίστοιχες δόσεις που θεωρούνται θανατηφόρες και χαρακτηρίζουν τις ουσίες ως επικίνδυνες και πιθανά καρκινογόνες. Λόγω των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών τους τα PFAS έχουν τάση να βιοσσυσωρεύονται έντονα στα είδη του υδάτινου περιβάλλοντος. Υψηλές συγκεντρώσεις τους έχουν ανιχνευτεί σε θαλάσσιους οργανισμούς, θηλαστικά, πτηνά και οργανισμούς που βρίσκονται στην κορυφή της τροφικής αλυσίδας, αλλά και χαμηλότερες αλλά εξίσου σημαντικές συγκεντρώσεις, σε μικρά ψάρια (ITRC, 2020). Στα θαλάσσια οικοσυστήματα η πρόσληψη των PFAS, όπως και όλων των βιοσσυσωρεύσιμων χημικών ουσιών, γίνεται με τις διαδικασίες της, βιοσυγκέντρωσης και της βιοσσυσώρευσης.

Με τον όρο «βιοσυγκέντρωση», αναφέρεται η διαδικασία κατά την οποία η συγκέντρωση μιας χημικής ουσίας σε έναν υδρόβιο οργανισμό φτάνει να υπερβαίνει τα φυσιολογικά επίπεδα, έπειτα από έκθεση του οργανισμού σε κάποια χημική ουσία διαλυμένη στο νερό, διαμέσου της

ανώτερης αναπνευστικής και διαδερμικής οδού (Gobas, 2009). Με την πάροδο του χρόνου η συγκέντρωση της ουσίας στον οργανισμό μειώνεται. Η μείωση ή εξάλειψη της συγκέντρωσης γίνεται με τρείς τρόπους: α) μέσω της εκπνοής, β) μέσω της έκκρισης των ακαθαρσιών, ή γ) μέσω του μεταβολισμού. Επειδή η έκθεση στις χημικές ουσίες είναι συνεχής, ο οργανισμός ταυτόχρονα εκκρίνει αλλά και προσλαμβάνει ποσότητα χημικής ουσίας. Έτσι με την πάροδο του χρόνου συνολικά το ποσοστό πρόσληψης της ουσίας ξεπερνά αυτό της μείωσης. Εδώ να σημειωθεί ότι η βιοσυγκέντρωση είναι ένας όρος που χρησιμοποιείται κυρίως στο εργαστήριο, όπου οι χημικές ουσίες απορροφώνται αποκλειστικά από τον οργανισμό που μελετάται και όχι από το μέσο ή από άλλες ουσίες που μπορεί να βρίσκονται στον περιβάλλοντα χώρο και να δρουν συνεργιστικά. Τέλος, ο παραπάνω ορισμός αποτυπώνεται με τον δείκτη BCF που είναι ο λόγος της συγκέντρωσης της χημικής ουσίας στον ιστό ενός οργανισμού προς τη συγκέντρωση αυτής στο μέσο. Ο δείκτης αυτός δείχνει την ικανότητα συγκέντρωσης μιας χημικής ουσίας, όπως τα PFAS, στο φυτό ή τον οργανισμό και υπολογίζεται ως εξής:

$$\mathbf{BCF}\ \left(\frac{\mathbf{L}}{\mathbf{Kg}}\right) = \frac{\mathbf{CB}}{\mathbf{Cw}}$$

Όπου C_B $(\frac{gr}{Kg})$ είναι η συγκέντρωση της χημικής ουσίας στον ιστό οργανισμού, και C_w $(\frac{gr}{Kg})$ η συγκέντρωση της χημικής ουσίας στο εκάστοτε μέσο (π.χ. νερό).

Με τον όρο «βιοσυσσώρευση» αναφέρεται η διαδικασία κατά την οποία η συγκέντρωση μιας χημική ουσίας σε έναν υδρόβιο οργανισμό φτάνει σε επίπεδο που ξεπερνά τη συγκέντρωση της ουσίας στο νερό, μέσω της πρόσληψης της ουσίας από τον οργανισμό με όλους τους δυνατούς μηχανισμούς έκθεσης (μεταφορά μέσω του αναπνευστικού συστήματος, πρόσληψη τροφής, διαδερμική απορρόφηση και εισπνοή). Ο παραπάνω ορισμός αποτυπώνεται με τον δείκτη BAF που είναι ο λόγος της συγκέντρωσης της χημικής ουσίας στον οργανισμό, C_B προς την συγκέντρωση της ουσίας στο νερό, C_w. Ο τύπος που χρησιμοποιείται είναι όμοιος με αυτόν του BCF για υδάτινα μέσα.

Μια μελέτη των Conder et al. (2008), συγκρίνοντας τις δυο παραπάνω διεργασίες (βιοσυγκέντρωση, βιοσυσσώρευση) στα PFOS και PFOA, καταλήγει σε πολύ σημαντικά συμπεράσματα. Πρώτον, ότι η βιοσυσσώρευση στα PFOA είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με το μήκος της αλυσίδας του μορίου και δεύτερον, για ίδια μήκη αλυσίδων, ότι τα PFOS είναι περισσότερο βιοσσυσωρεύσιμα μόρια από τα PFOA. Ωστόσο, περισσότερες μελέτες πρέπει να γίνουν όσον αφορά τη βιοσσυγκέντρωση και βιοσσυσώρευση των πρόδρομων ενώσεων (PFAA) στα θαλάσσια οικοσυστήματα, καθώς υπάρχει μεγάλη έλλειψη δεδομένων.

3.3 Έδαφος

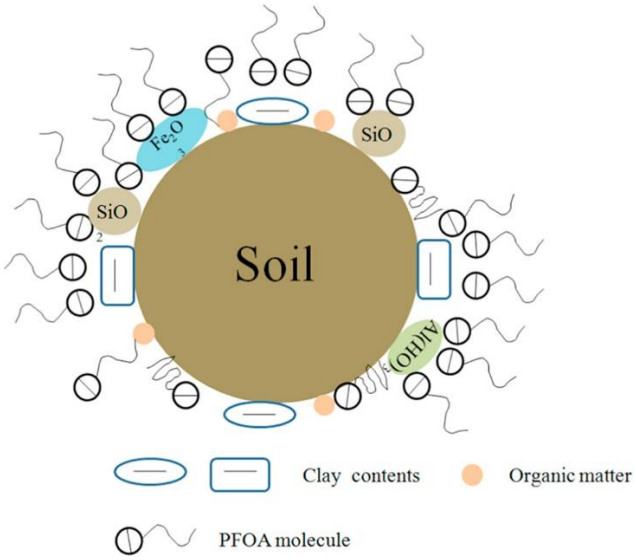
Τα PFAS ανιχνεύονται στο έδαφος καθώς οδηγούνται είτε με απευθείας εναπόθεση των βιομηχανικών αποβλήτων σε αυτό, είτε μέσω της χρήσης της ενεργού ιλύος ως εδαφοβελτιωτικό, είτε με αερομεταφορά από τις γειτονικές εγκαταστάσεις και εναπόθεση στο έδαφος και τα φυτά. Το έδαφος και τα ιζήματα λειτουργούν κυρίως ως δευτερεύουσες πηγές των PFAS μέσω της διάχυσης αυτών στο υπόγειο νερό, της έκπλυσης και της διήθησης από την απορροή του επιφανειακού νερού. Οι παράγοντες που επηρεάζουν τη συγκέντρωση και μετακίνηση των PFAS στο έδαφος και τα ιζήματα είναι είτε τα χαρακτηριστικά του εδάφους

όπως, το pH, ο δείκτης TOC, η περιεκτικότητα του εδάφους σε άργιλο (Anderson et al. 2019), οι γεωλογικοί σχηματισμοί του εδάφους (Mahinroosta et al. 2020), η ιοντική ισχύς, η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων CEC, (Cation Exchange Capacity) και ανιόντων AEC, (Anion Exchange Capacity) (Li et al. 2018), είτε τα χαρακτηριστικά των ίδιων των ουσιών όπως, το μήκος της αλυσίδας τους, ο ρόλος του λειτουργικού τμήματος (Zhu et al. 2019), η ιοντική κατάστασή τους και οι φυσικοχημικές τους ιδιότητες (ITRC, 2020). Είναι σημαντικό να διευκρινιστεί ότι η ανίχνευση των PFAS και των πρόδρομων ενώσεων στο έδαφος, δεν σημαίνει απαραίτητα την ύπαρξη κάποιας σημειακής πηγής PFAS, καθώς όπως αναφέρεται και προηγουμένως, τα ίδια ταξιδεύουν σε μεγάλες αποστάσεις. Όμως θα μπορούσε να ειπωθεί ότι για το έδαφος οι πηγές των PFAS μπορεί να είναι είτε τοπικές (σημειακές ή διάχυτες) ή μεγαλύτερης εμβέλειας. Στη δεύτερη κατηγορία τα PFAS που ανιχνεύονται στο έδαφος μιας περιοχής και δεν προέρχονται από αυτήν, είναι απόρροια της αέριας μετακίνησης τους (ITRC, 2020). Το έδαφος, λόγω της μεγάλης του έκτασης, δεν είναι ομοιόμορφα ρυπασμένο. Λόγω αυτού, παρόλο που για τη ρύπανση από PFAS στο νερό και τα λύματα έχει γίνει αρκετή μελέτη, για το έδαφος οι μελέτες είναι ακόμα σε αρχικό στάδιο και πολύ λίγα δεδομένα υπάρχουν διαθέσιμα (Mahinroosta et al. 2020).

Οι κατηγορίες των ρυπασμένων εδαφών περιλαμβάνουν: α) εδάφη που βρίσκονται κοντά σε μονάδες χρήσης πυροσβεστικού αφρού, με συγκεντρώσεις $\sum PFAS$ να φτάνουν περίπου τα 1,000 μg/kg (ITRC, 2020), β) εδάφη σε βιομηχανικές ζώνες, όπου εκεί τα δεδομένα είναι ανεπαρκή και γ) εδάφη σε περιοχές εναπόθεσης λυματολάσπης και στραγγιδίων από τις ΕΕΛ και τους ΧΥΤΑ αντίστοιχα. Σε κάθε μια από τις παραπάνω περιπτώσεις η συγκέντρωση των PFAS εξαρτάται από τον ρυθμό και τη συχνότητα εναπόθεσης, τη διάρκεια επαφής με το έδαφος και την αρχική συγκέντρωση των PFAS τη στιγμή που αυτά εισέρχονται στο έδαφος. Σε περιοχές που θεωρούνται βιομηχανικές ζώνες η ρύπανση του εδάφους εξαρτάται και από το είδος της βιομηχανίας και τα απόβλητα αυτών. Παρατηρείται αυξημένη συγκέντρωση των PFAS στα στραγγίδια από τις ΕΕΛ, πράγμα το οποίο επηρεάζει άμεσα και τις τιμές του επιφανειακού νερού σε περιοχές κοντά σε ΕΕΛ και ΧΥΤΑ. Από την άλλη οι υψηλές συγκεντρώσεις PFAS στο υπόγειο νερό συνδέονται περισσότερο με τη χρήση του πυροσβεστικού αφρού, επομένως τέτοιες συγκεντρώσεις συναντώνται κυρίως κοντά σε στρατιωτικές βάσεις και αεροδρόμια ή πυροσβεστικές μονάδες (Banzhaf et al. 2017) και ξεπερνούν τα 1.000 μg/lt για τα PFOA και PFOS (ITRC, 2020).

Όσον αφορά τους μηχανισμούς μετακίνησης των PFAS στο έδαφος, ένας σημαντικός μηχανισμός που ορίζει την τύχη τους είναι η ρόφηση, η οποία φαίνεται ότι καθορίζει τη μετακίνηση, τη διάσπαση, τη μεταφορά και την εξαέρωση των οργανικών ενώσεων στο περιβάλλον (Li et al. 2018). Η ρόφηση καθορίζεται από δυο διαδικασίες, αυτή της αλληλεπίδρασης της οργανικής ύλης με την υδρόφοβη «ουρά» των PFAS και την ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση των σωματιδίων αργιλίου με την κεφαλή των ουσιών (Mahinroosta et al. 2020). Τα PFAS στο περιβάλλον βρίσκονται σε μορφή ανιόντων λόγω των χαμηλών τιμών της pK_a, έτσι δημιουργείται μια αλληλεπίδραση μεταξύ της αρνητικά φορτισμένης κεφαλής των PFAS και της θετικά φορτισμένης επιφάνειας του εδάφους, όταν αυτό βρίσκεται σε pH που να επιτρέπει το παραπάνω φαινόμενο. Ωστόσο, παρατηρείται μια διαφορά στην προσροφητική ικανότητα των σουλφονικών ενώσεων, η οποία οδηγεί σε ισχυρότερη προσρόφηση των PFOS από ότι των PFOA (Kucharzyk et al. 2017 και Mahinroosta et al. 2020). Ένα άλλο σημαντικό σημείο που έχει αναφερθεί από τους Wei at al. (2017) είναι ότι σε αργιλικά εδάφη με υψηλή συγκέντρωση οργανικής ύλης και χαμηλό pH τα

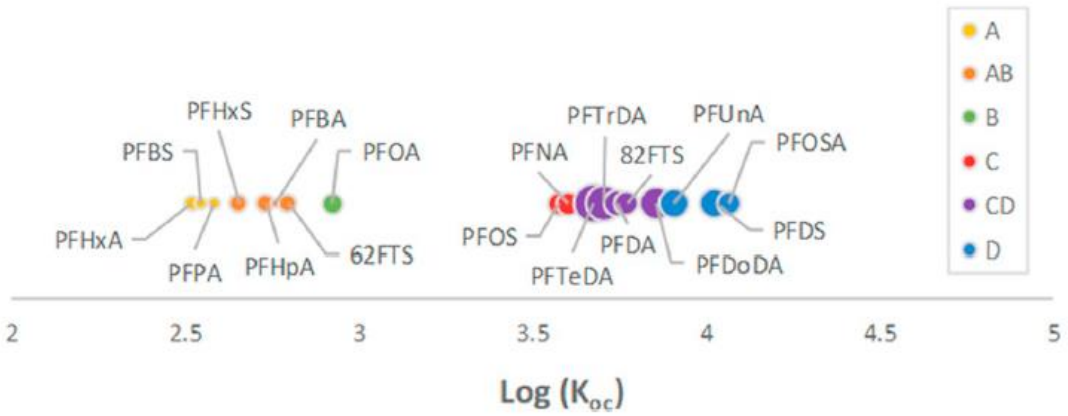
PFOS προσροφώνται εντονότερα. Επίσης, όπως παρατηρείται από την μελέτη των Milinovic et al. (2015) που μελέτησαν την ρόφηση των PFOA, PFOS και PFBS σε έξη διαφορετικούς τύπους εδάφους, παρατήρησαν πως η ρόφηση των μορίων PFAS εξαρτάται σε μαγάλο βαθμό από το ποσοστό οργανικής ύλης, όπως φαίνεται και στην *Εικόνα 3.2* του εδάφους αλλά και από το υδροφοβικό τους προφιλ.



(Miao et al. 2017)

***Εικόνα 3.2**: Ρόφηση των PFAS στο έδαφος και συγκεκριμένα στην οργανική ύλη.*

Επίσης, σημαντικό ρόλο στην κινητική των PFAS στο έδαφος παίζει και το μήκος της αλυσίδας των ενώσεων. Τα PFAS με μεγαλύτερη αλυσίδα άνθρακα προσροφώνται με μεγαλύτερη ευκολία στο έδαφος από ότι οι αλυσίδες μικρού μήκους. Έτσι γνωρίζουμε πλέον ότι κάποια PFAS με αλυσίδα μεγαλύτερη από C11, προσκολλώνται σε σωματίδια του εδάφους, ενώ PFAS με μικρότερη αλυσίδα παραμένουν στο υπόγειο νερό (Ahrens et al. 2009). Επίσης, όσο υψηλότερη είναι η συγκέντρωση της οργανικής ύλης τόσο ευκολότερα συγκεντρώνονται μεγάλου μήκους αλυσίδες PFAS (ECHA, 2020). Βασικός δείκτης ρόφησης της οργανικής ύλης είναι το K_{oc}, που είναι σημαντική παράμετρος για την κατανόηση της ρόφησης των PFAS στο έδαφος. Όσο αυξάνεται η τιμή της K_{oc} τόσο η προσρόφηση στο έδαφος των PFAS μεγαλώνει και σε μεγαλύτερες τιμές K_{oc} βρίσκονται, κυρίως, οι μεγάλου μήκους αλυσίδες. Στην παρακάτω *Εικόνα 3.3* φαίνεται το εύρος των λογαριθμικών τιμών του συντελεστή K_{oc} και της αντίστοιχης συγκέντρωσης των διαφόρων ομάδων PFAS, όπως ανέδειξαν οι Anderson et al. (2019).



(Anderson et al. 2019)

***Σημείωση**: Τα διαφορετικά χρώματα και γράμματα αντιστοιχούν σε διαφορετικά μήκη αλυσίδας, με τα A, AB και B να είναι οι μικρού μήκους αλυσίδες και τα C, CD και D οι μεγάλου μήκους αλυσίδες.*

***Εικόνα 3.3**: Η συσχέτιση των λογαριθμικών τιμών του συντελεστή K_{oc} με την συγκέντρωση των διαφόρων ομάδων PFAS.*

Φαίνεται πως η κατανομή των PFAS στο έδαφος μπορεί να επηρεάζεται από την ανταγωνιστικότητα των PFAS στη ρόφηση τους στο έδαφος, την ύπαρξη NAPL, τις συνθήκες της διεπιφάνειας αέρα – νερού, τον σχηματισμό μικκυλίων και τις όποιες αλλαγές μπορεί να προκληθούν από παρεμβάσεις τεχνικών απορρύπανσης (Anderson et al. 2019). Ένας άλλος παράγοντας που φαίνεται να επηρεάζει την πορεία τους στο έδαφος είναι οι βιολογικές διεργασίες και η παρουσία άλλων ρυπογόνων ουσιών, όπως χρωμίου, αρσενικού, PCBs κ.α. (Kucharzyk et al. 2017).

Από όσο είναι γνωστό μέχρι σήμερα, έρευνες έχουν αναλύσει τη συσχέτιση του οργανικού άνθρακα με τον μηχανισμό ρόφησης των PFAS στο έδαφος. Έτσι με αυτό τον τρόπο εξηγείται και η μεγάλη ικανότητα ρόφησης των PFAS από τη λυματολάσπη, καθώς η περιεκτικότητα της σε οργανική ύλη είναι υψηλή. Άρα όσο εντονότερη είναι η παρουσία οργανικής ύλης στο έδαφος τόσο μεγαλύτερη έκταση καταλαμβάνουν τα PFAS, με την παρουσία τους στο έδαφος, να είναι μη αναστρέψιμη, καθώς, η έντονη παρουσία οργανικής ύλης μειώνει την απόδοση των μεθόδων απορρύπανσης. Για τον παραπάνω λόγο και σύμφωνα με τους Wen et al. (2014) ο δείκτης BCF δεν είναι αντιπροσωπευτικός της τοξικότητας τους στο έδαφος, όταν σε αυτό υπάρχει μεγάλο ποσοστό οργανικής ύλης. Τέλος, να σημειωθεί ότι τα PFAS με το πέρασμα του χρόνου έχουν την τάση να ισχυροποιούν τους δεσμούς τους με τα μόρια του εδάφους και να αυξάνουν τον χρόνο παραμονής τους (Mahinroosta et al. 2020).

Όπως προαναφέρθηκε, τα PFOS είναι ισχυρά οξέα, ιδιότητα που τους δίνει τη δυνατότητα να δημιουργούν ισχυρούς δεσμούς με άλλα μόρια όταν βρεθούν στο έδαφος, σε ιζήματα και στη λυματολάσπη (Government of Canada, 2016). Επίσης, τα PFOS και PFOA λόγω της επιφανειοδραστικής τους ιδιότητας αλλάζουν τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες όταν βρίσκονται στο έδαφος (Kucharzyk et al. 2017). Ο μηχανισμός που λαμβάνει χώρα είναι η προσρόφηση (adsorption) στο έδαφος και σε ιζήματα και είναι εντονότερη όταν δημιουργούνται αναερόβιες συνθήκες.

Από μετρήσεις σε επιφανειακά ιζήματα κοντά σε λίμνες και ποτάμια φαίνεται να ανιχνεύονται συγκεντρώσεις PFAS της τάξης των 100 μg/kg, τιμή η οποία εξαρτάται από τη σημειακή πηγή των PFAS. Επίσης, φαίνεται ότι οι μεγάλου μήκους αλυσίδες συγκεντρώνονται με μεγαλύτερο ρυθμό στα ιζήματα, από ότι οι μικρού μήκους (ITRC, 2020). Κλείνοντας αξιοσημείωτες είναι οι νέες προσπάθειες εύρεσης μοντέλων που θα προσομοιώνουν τη μεταφορά μάζας και την κίνηση των PFAS στο έδαφος, όπως αυτά των Brusseau et al. (2019) και Brusseau (2020). Με περισσότερα από 30.000 δείγματα που συλλέχθηκαν για την έρευνα αυτή από περίπου 2.500 περιοχές σε όλο τον κόσμο, μέσα στις οποίες και μονάδες εφαρμογής πυροσβεστικού αφρού (AFFF), βιομηχανίες, περιοχές χρήσης εδαφοβελτιωτικού υλικού και περιοχές άρδευσης νερού.

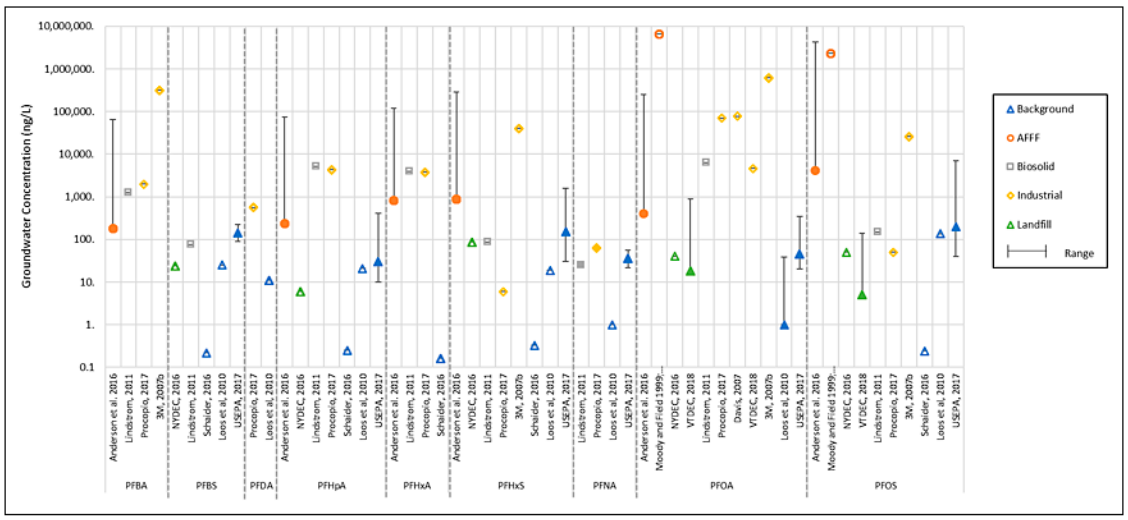
3.4 Υπόγειο και επιφανειακό νερό

Όσον αφορά το υπόγειο νερό εμφανίζεται μια βασική ιδιαιτερότητα, καθώς δεν είναι εφικτό να μετρηθεί με ακρίβεια και αξιοπιστία η συγκέντρωση όλων των χημικών ουσιών σε αυτό λόγω της πολυπλοκότητας του και της επαφής του με το έδαφος. Στην περίπτωση των PFAS το υπόγειο και επιφανειακό νερό φαίνεται να είναι από τα πλέον ρυπασμένα μέσα (Hu et al. 2016), πράγμα το οποίο μας οδηγεί κατά συνέπεια και στη μεγάλη ένταση της ρύπανσης του πόσιμου νερού (Jakobsson et al. 2014). Ωστόσο φαίνεται πως η συχνότητα ανίχνευσης δειγμάτων ρυπασμένων από PFAS είναι μεγαλύτερη στο επιφανειακό από ότι στο υπόγειο νερό, με συχνότερα ανιχνεύσιμες ουσίες τις PFOS και PFOA, αλλά και γενικότερα μεγάλου μήκους αλυσίδας PFAS (Zhu et al. 2019), καθώς όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενη ενότητα, οι μικρού μήκους αλυσίδες PFAS είναι περισσότερο ευκίνητες και δυσκολότερα ανιχνεύσιμες σε ένα μέσο.

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω κύριες πηγές των PFAS στο υπόγειο νερό είναι οι ΧΥΤΑ, οι ΕΕΛ και οι πυροσβεστικές μονάδες. Ξεκινώντας την ανάλυση της κίνησης των PFAS στο υπόγειο νερό από τα PFOA, αυτά φαίνεται να είναι σε μεγάλο βαθμό ευδιάλυτα σε αυτό το μέσο. Από την άλλη τα PFOS είναι επίσης σε μεγάλο βαθμό ευδιάλυτα στο νερό ως ανιόντα στα επιφανειακά νερά, το υπόγειο και το πόσιμο νερό. Όσον αφορά την ανθεκτικότητα αυτών, τα PFOA φαίνεται να είναι σταθερά στο μέσο στο οποίο βρίσκονται και ιδιαιτέρως ανθεκτικά στις διαδικασίες της υδρόλυσης, της φωτόλυσης, της βιοδιάσπασης και της εξαέρωσης. Ο μόνος μηχανισμός μετακίνησης που έχει παρατηρηθεί για τις ουσίες αυτές στο νερό είναι η διάλυση, η οριζόντια μεταφορά και η ρόφηση (ECHA, 2016). Τα PFOS είναι σταθερά και ανθεκτικά όπως και τα PFOA στις παραπάνω διεργασίες. Ωστόσο, ο ισχυρός δεσμός C – F σε αυτά δεν τους επιτρέπει να αντιδρούν με οξέα και βάσεις και τα κάνει ιδιαιτέρως ανθεκτικά στην οξείδωση και την αναγωγή.

Όσον αφορά μετρήσεις στο υπόγειο νερό, στην Ευρώπη έχουν μετρηθεί στο ανεπεξέργαστο νερό τιμές μέσων συγκεντρώσεων για τα PFOS της τάξης των 4.220 ng/lt σε περιοχές χρήσης πυροσβεστικού αφρού (AFFF), ενώ για τα PFOA η τιμή αυτή είναι 405 ng/lt (Anderson et al. 2016). Σε μια προσπάθεια συγκέντρωσης δεδομένων των ομάδων PFAS στο υπόγειο νερό από τον ITRC, χρησιμοποιώντας τις αντίστοιχες μελέτες, κατέγραψε, όπως φαίνεται και στην παρακάτω *Εικόνα 3.4*, ότι η ρύπανση στο υπόγειο νερό οφείλεται κυρίως στη χρήση του AFFF σε συγκεντρώσεις από 100 – 4.300.000 ng/lt για τα PFOS ενώ για τα PFOA το εύρος τιμών είναι από μερικά ng/lt έως 205.000 ng/lt. Επίσης η ρύπανση από βιομηχανικές μονάδες κυμαίνεται μεταξύ 100 και 100.000 ng/lt με υψηλότερες τις συγκεντρώσεις των PFOA στα

70.000 ng/lt, των PFHpA στα 4.300 ng/lt, των PFBA στα 2.000 ng/lt, και των PFOS στα 50 ng/lt (Procopio et al. 2017). Για τους ΧΥΤΑ οι συγκεντρώσεις που έχουν μετρηθεί είναι μεταξύ 10 και 100 ng/lt για όλες τις ομάδες PFAS, ενώ τέλος για την χρήση εδαφοβελτιωτικού υλικού, κυρίως σε αγροτικές περιοχές, οι τιμές κυμαίνονται από 100 μέχρι και 10.000 ng/lt με σημαντικές τις συγκεντρώσεις των PFOA, PFBS και PFDA (ITRC, 2020).



(ITRC, 2020)

***Εικόνα 3.4**: Συγκεντρώσεις PFAS στο υπόγειο νερό για περιοχές ΧΥΤΑ, βιομηχανικές περιοχές, περιοχές εφαρμογής εδαφοβελτιοτικών και εφαρμογής AFFF.*

Πολύ λίγα γνωρίζουμε για τις ιδιότητες και την τύχη άλλων PFAS στο έδαφος και το υπόγειο νερό λόγω έλλειψης δεδομένων, κυρίως από τις βιομηχανικές μονάδες και τη δραστηριότητά τους. Ωστόσο, το πρόβλημα είναι φανερό και παραμένει άλυτο καθώς είναι ένας συνδυασμός του μεγάλου χρόνου παραμονής του υπόγειου νερού σε αλληλεπίδραση με το έδαφος και του εμμένοντος χαρακτήρα των PFAS. Όλα τα παραπάνω μαζί προκαλούν στην παραμονή των ουσιών αυτών για μεγάλο χρονικό διάστημα στο υπόγειο νερό και την μεγάλη έκταση της ρύπανσης του (Cousins et al. 2016 και Banzhaf et al. 2017).

3.5 Πόσιμο νερό

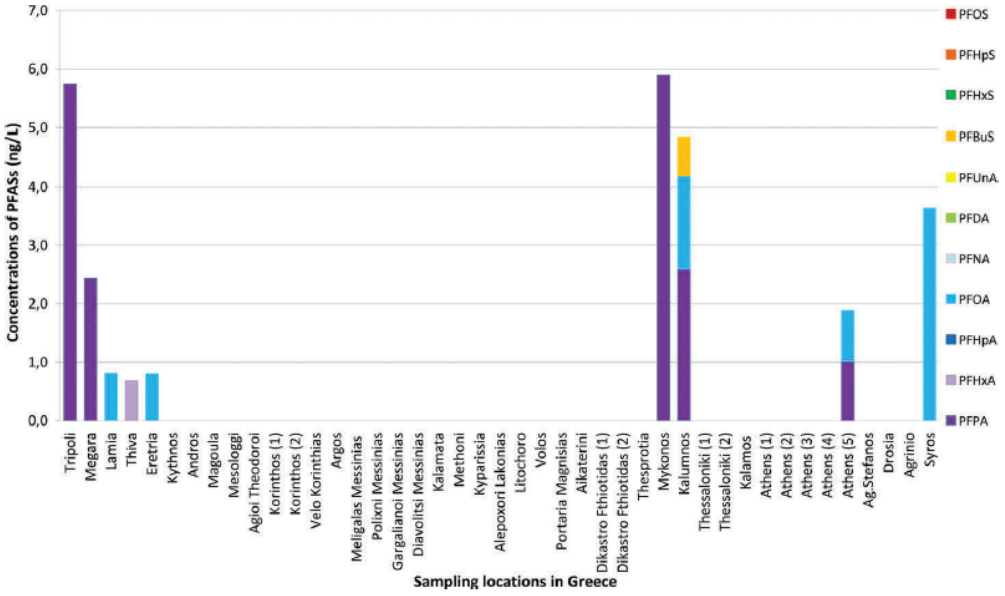
Η καταγραφή όλο και υψηλότερων συγκεντρώσεων PFAS σε δημόσιες και ιδιωτικές γεωτρήσεις, οδήγησε στην εκτεταμένη έρευνα των PFAS στο πόσιμο νερό (Hu et al. 2016). Η ανίχνευση PFAS στο νερό παρατηρείται πρώτον στο ανεπεξέργαστο νερό που εισέρχεται στις μονάδες επεξεργασίας πόσιμου νερού όντας ήδη ρυπασμένο λόγω της επαφής του με το έδαφος και το υπόγειο νερό. Ωστόσο τα PFAS δεν απομακρύνονται από τις μονάδες αν δεν γίνει εφαρμογή κάποιας εκ των τεχνολογιών απορρύπανσης. Έτσι μέσω του δικτύου ύδρευσης τα PFAS μπορούν να ταξιδέψουν μέχρι το νερό του καταναλωτή. Δεύτερον, μέσω των πλαστικών συσκευασιών που χρησιμοποιούνται κατά κόρον για την αποθήκευση πόσιμου νερού. Οι συγκεντρώσεις των PFAS στο επεξεργασμένο νερό είναι χαμηλότερές από 50ng/lt για τα PFOS και χαμηλότερες από 100 ng/lt για τα PFOA (Rahman et al. 2014). Όσες μελέτες έχουν

πραγματοποιηθεί στο πόσιμο νερό αναδεικνύουν ότι τα PFOS και τα PFOA είναι εκείνα τα PFAS που παρουσιάζουν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στο πόσιμο νερό (Ahrens 2011). Ωστόσο, σε σημαντικές συγκεντρώσεις εμφανίζονται και τα PFBA, PFPA και FOSA (Rahman et al. 2014). Στην Ευρώπη φαίνεται να δημιουργείται ένα καινούργιο πρόβλημα στο πόσιμο νερό λόγω της αντικατάστασης των μεγάλου μήκους αλυσίδας από τις μικρού μήκους, όπως τα PFBS, οι οποίες ανιχνεύονται σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις και από τα PFOA και από τα PFOS. Τα PFBA και τα PFBS καταγράφουν μέση συγκέντρωση στο πόσιμο νερό 30ng/lt και 20ng/lt αντίστοιχα (Eschauzier et al. 2012).

Τις τελευταίες δεκαετίες τα PFAS άρχισαν να ανιχνεύονται στο πόσιμο νερό σε ποσότητες μερικών μg/lt και κυρίως από σημειακές πηγές. Πολλά κράτη και Ευρωπαϊκοί οργανισμοί αντιμετώπισαν τον αποκλεισμό αυτών των ουσιών, το οποίο ωστόσο δεν ήταν εύκολη υπόθεση, καθώς δεν υπήρχαν σαφή αποτελέσματα και επιστημονικά δεδομένα τοξικολογικών και επιδημιολογικών μελετών για να στηρίξουν το εγχείρημα αυτό. Επειδή ο αριθμός των ομάδων PFAS είναι πολύ μεγάλος, γίνεται ακόμα πιο δύσκολη η διαδικασία της ταυτοποίησης αυτών που προκαλούν την αυξημένη ρύπανση στις πηγές νερού (Dauchy, 2019). Έτσι, για το λόγο αυτό, αναπτύχθηκε μια προσεγγιστική χημική διαδικασία με την οποία γίνεται μέτρηση του συνολικού οργανοφθοριομένου φορτίου στο νερό, με σκοπό την ανάδειξη του προβλήματος των PFAS, παρόλες τις δυσκολίες της εύρεσης και λήψης δεδομένων (Dauchy, 2019).

Όσον αφορά το πόσιμο νερό οι έρευνες ξεκίνησαν πρωτίστως από τις ΗΠΑ, όπου οι δημόσιες πηγές πόσιμου νερού, και όχι ακόμα οι ιδιωτικές, έχουν τεθεί υπό καθεστώς ελέγχου μέσω του SDWA (Safe Drinking Water Act) (U.S. EPA, 2017). Επίσης το Ηνωμένο Βασίλειο, από το 2008 και έπειτα, είναι από τις πρώτες χώρες που έθεσε το όριο των 300 ng/lt για τα PFOS και 10.000 ng/lt για τα PFOA (Atkinson et al. 2008). Αναλόγως, το Σουηδικό Γεωτεχνικό Ινστιτούτο (SGI) έχει θεσπίσει όριο για το υπόγειο νερό τα 0,65 ng/lt για τα PFOS και τα 90 ng/lt στο πόσιμο νερό για την παράμετρο $\sum_{11} PFAS$ (Pettersson et al. 2015). Επίσης, η U.S. EPA θέσπισε όριο για τα PFOS την τιμή των 200 ng/lt και για τα PFOA την τιμή των 400 ng/lt (U.S. EPA, 2009). Επιπλέον, η Ολλανδία έθεσε το όριο των 530 ng/lt για τα PFOS στο πόσιμο νερό (Moermond et al. 2010). Η Δανία, που μαζί με την Σουηδία είναι από τις λίγες χώρες που θέτουν όρια σε ένα σύνολο ουσιών PFAS και όχι μόνο στα PFOS και PFOA, θέσπισαν το όριο των 100ng/lt για $\sum_{11} PFAS$ το 2015 στο πόσιμο νερό. Τέλος, η Γερμανία έχει θεσπίσει το όριο στο πόσιμο νερό για τα PFOS και PFOA στα 100 ng/lt, ενώ για $\sum_{7} PFAS$ το όριο των 22.360 ng/lt (Hansen et al. 2016) το 2017.

Κλείνοντας να σημειωθεί ότι είναι πλέον δεδομένη η σύνδεση της συγκέντρωσης PFAS στο πλάσμα του ανθρώπου με την υψηλή συγκέντρωσή τους στο πόσιμο νερό. Πληθυσμός εκτεθειμένος σε PFAS, σε περιοχές με αντίστοιχες πηγές, βρέθηκε να έχει συγκεντρώσεις PFAS στο πλάσμα 4,5 με 8,3 φορές υψηλότερες από πληθυσμούς μη εκτεθειμένους (Rahman et al. 2014). Έρευνα που έγινε από τους Zafeiraki et al. (2015) και είναι η πρώτη και από τις ελάχιστες για το πόσιμο νερό σε πόλεις της Ελλάδας αναδεικνύουν το πρόβλημα. Στην έρευνα αυτή ελήφθησαν 48 δείγματα νερού βρύσης και εμφιαλωμένου για την περίοδο 2013 – 2014 από τις πόλεις της Τρίπολης, Λαμίας, Μεγάρων, Θήβας, Αθήνας και των νησιών Μυκόνου, Καλύμνου και Σύρου. Η μέση συγκέντρωση των PFAS στα δείγματα βρέθηκε ίση με 4,5 ng/lt με μέγιστη τιμή αυτή των 5,9 ng/lt που ανιχνεύτηκε στη Μύκονο με καταγραφή κυρίως των PFPA, όπως φαίνεται και στην παρακάτω *Εικόνα 3.5*.



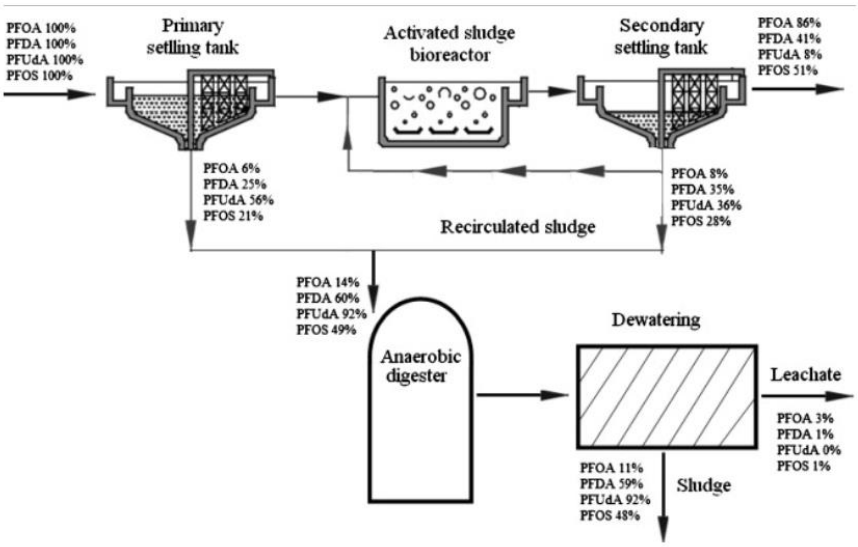
(Zafeiraki et al. 2015)

***Εικόνα 3.5**: Καταγραφή συγκεντρώσεων (σε ng/lt) των PFAS στο πόσιμο νερό της Ελλάδας.*

Όπως καταλαβαίνει κανείς η ρύπανση των PFAS στο πόσιμο νερό οδηγεί στην ανάγκη πρωτίστως ανεύρεσης μεθόδων απορρύπανσης, είτε αυτές εφαρμοστούν απευθείας στην πηγή, είτε στην εγκατάσταση επεξεργασίας πόσιμου νερού είτε μετέπειτα στο δίκτυο. Όπως θα δούμε σε επόμενο κεφάλαιο αυτό έχει αρχίσει ήδη να εξετάζεται και το ερευνητικό ενδιαφέρον έχει στραφεί στην εύρεση αποτελεσματικής μεθόδου απορρύπανσης.

3.6 Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας Λυμάτων και ΧΥΤΑ

Μια άλλη σημαντική πηγή ρύπανσης, ίσως από τις σημαντικότερες μαζί με τα πεδία χρήσης AFFF, είναι οι ΕΕΛ και οι ΧΥΤΑ. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η συγκέντρωση των PFAS αυξάνεται και η ύπαρξή τους ευνοείται από την παρουσία οργανικού άνθρακα που βρίσκεται σε περίσσεια και στις δυο περιπτώσεις. Έτσι αναμένονται υψηλές συγκεντρώσεις εντός των ΕΕΛ και κυρίως στη φάση της δευτεροβάθμιας επεξεργασίας (Arvaniti and Stasinakis, 2015), στα στραγγίδια που απορρέουν στους αποδέκτες και στην επεξεργασμένη ιλύ που περιέχει υψηλή συγκέντρωση οργανικού υλικού. Η ύπαρξη PFAS στις ΕΕΛ και τα παράγωγα τους έχει εξεταστεί περισσότερο από όλες τις πηγές των PFAS, ήδη από την αρχή των ερευνών για αυτές τις ουσίες, με σημαντικά αποτελέσματα. Η διαδρομή που ακολουθούν τα PFAS σε μια ΕΕΛ φαίνεται στην παρακάτω *Εικόνα 3.6*, ενισχύοντας τη σημαντικότητα τους ως πηγή ρύπανσης. Το αξιοσημείωτο στην περίπτωση αυτή είναι η απομάκρυνση των PFAS σε κάθε στάδιο της επεξεργασίας αλλά και τα ποσοστά στην έξοδο που είναι για τα PFOA 86% και για τα PFOS 51%, μετά την δευτεροβάθμια επεξεργασία και στην ενεργό ιλύ είναι 11% για τα PFOA και 48% για τα PFOS. Τα ποσοστά αυτά καταλήγουν στους αποδέκτες.

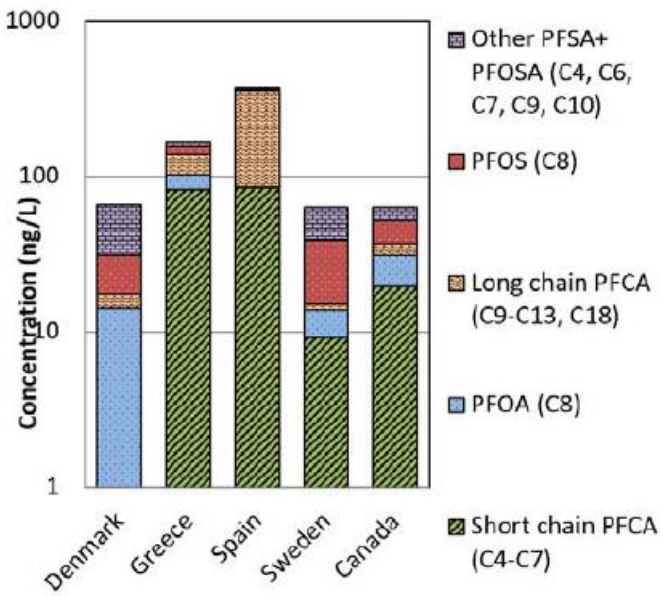


(Arvaniti et al. 2014)

Εικόνα 3.6*: Η πορεία των PFAS μέσα σε μια ΕΕΛ και τα ποσοστά απομάκρυνσης σε κάθε στάδιο.*

Λόγω της ιδιόρρυθμης χημικής τους ταυτότητας τα PFAS δεν απομακρύνονται εύκολα κατά τις επεξεργασίες που πραγματοποιούνται στις ΕΕΛ (Ahrens et al. 2011). Συνήθως μετρούνται στις ΕΕΛ σε συγκεντρώσεις μερικών ng/lt (Arvaniti et al. 2014). Ένα μεγάλο ποσοστό των PFAS καταφέρνει να περάσει από το στάδιο της χώνευσης με συγκέντρωση μέχρι και 400 ng/gr dw. Στη συνέχεια η ιλύς αυτή φτάνει στον αποδέκτη και ξεκινάει ο κύκλος της ρύπανσης του επιφανειακού και υπόγειου νερού με πηγή τις ΕΛΛ (Hamid and Li, 2016). Εκτός όμως της απορροής των PFAS μέσω των στραγγιδίων και της ιλύος, ατμοσφαιρικές εκπομπές των PFAS από τις ΕΕΛ και τους ΧΥΤΑ, ουδέτερων και ιοντισμένων μορίων PFAS, συσσωρεύονται στην ατμόσφαιρα γύρω από τις περιοχές αυτές, προσαυξάνοντας τις συγκεντρώσεις τους στο επιφανειακό και υπόγειο νερό, το έδαφος και γειτονικές καλλιεργήσιμες εκτάσεις (Ghisi et al. 2019 και Ahrens et al. 2011).

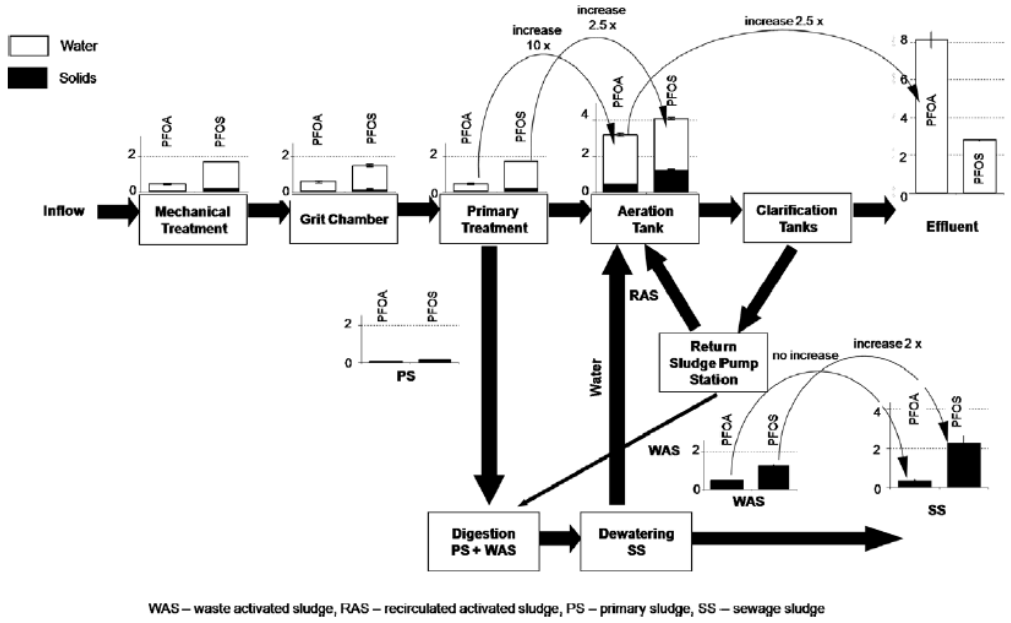
Από μελέτες που έχουν γίνει, κυρίως στις ΗΠΑ, σε χώρες της Ασίας και τις Βόρειας Ευρώπης, για τις συγκεντρώσεις των PFAS στις ΕΕΛ ανιχνευτήκαν ποσότητες 465 ng/lt και 638 ng/lt για τα PFOS και τα PFOA αντίστοιχα στην πρωτοβάθμια και δευτεροβάθμια επεξεργασία (Arvaniti and Stasinakis, 2015), ωστόσο έχουν καταγραφεί μεμονωμένα και συγκεντρώσεις της τάξης των 1.000 ng/lt σε ΕΕΛ κοντά σε βιομηχανικές ζώνες και σε ιδιωτικές εγκαταστάσεις εντός βιομηχανιών. Όπως φαίνεται και στην *Εικόνα 3.7*, πολλά από τα PFAS ανιχνεύονται στις ΕΕΛ πολλών χωρών με σημαντικά υψηλές τιμές. Η Ισπανία και η Ελλάδα φαίνεται να σπάνε το φράγμα των 100 ng/lt για το σύνολο των PFAS, με κυρίαρχες ενώσεις τις μικρού μήκους, PFCA. Οι υψηλότερες τιμές των PFOA σημειώνονται σε δείγματα στραγγιδίων από ΕΕΛ στη Δανία, ενώ τα PFOS ανιχνεύονται σε μεγάλες συγκεντρώσεις στην Σουηδία και την Δανία (Filipovic and Berger 2015).



(Hamid and Li, 2016)

***Εικόνα 3.7**: Συγκεντρώσεις των PFAAs στις ΕΕΛ της Δανίας, Ελλάδας, Ισπανίας, Σουηδίας και Καναδά.*

Πιο αναλυτικά για την ύπαρξη των PFAS στις ΕΕΛ, είναι πια αποδεδειγμένη η ύπαρξη πρόδρομων ενώσεων, όπως τα PFAAs, αλλά και άλλων ομάδων, όπως τα PFHxA, PFPeA, PFBA, PFHpA, PFNA, PFDA, PFUnDA και κυρίως των PFOA και των PFOS (Arvaniti et al. 2012, Stasinakis et al. 2013 και Campo et al. 2014) σε όλες τις φάσεις επεξεργασίας. Ωστόσο, όσον αφορά την απομάκρυνση τους αυτό δεν γίνεται σε όλες τις φάσεις και όχι σε μεγάλα ποσοστά. Στην προεπεξεργασία δεν παρατηρείται καμία απομάκρυνση λόγω του υδραυλικού χρόνου παραμονής των λυμάτων (Yu et al. 2009 και Hamid and Li, 2016). Όπως αναφέρουν οι Arvaniti et al. (2012), σημειώνεται ελάχιστη έως και αρνητική συσχέτιση της απομάκρυνσης των PFAAs με τη βιολογική επεξεργασία. Στη δευτεροβάθμια επεξεργασία παρατηρείται διάσπαση των πρόδρομων ενώσεων κατά τη διάρκεια της βιολογικής επεξεργασίας. Η συσχέτιση της απομάκρυνσης των PFAS συγκριτικά με τη συγκέντρωση τους στην ενεργό ιλύ, τα στραγγίδια και στον τελικό αποδέκτη είναι αρνητική για τις περισσότερες ομάδες των ουσιών. Η απομάκρυνση τους κατά τη δευτεροβάθμια επεξεργασία είναι αρκετά δύσκολη υπόθεση που βασίζεται στο γεγονός ότι η συγκέντρωση τους στα επεξεργασμένα λύματα είναι πολλές φορές μεγαλύτερη από τα ανεπεξέργαστα (Arvaniti and Stasinakis, 2015). Στην *Εικόνα 3.8* παρατηρείται η αυξομείωση της συγκέντρωσης των PFOA και των PFOS στη γραμμή επεξεργασίας των λυμάτων. Αυτό που έχει ενδιαφέρον ωστόσο είναι η αύξηση που σημειώνεται στις συγκεντρώσεις μεταξύ της πρωτοβάθμιας επεξεργασίας και της αερόβιας δεξαμενής με συγκεντρώσεις 10 και 2,5 φορές υψηλότερες για τα PFOA και τα PFOS αντίστοιχα (Becker et al. 2008).



(Becker et al. 2008)

***Εικόνα 3.8**: Η ροή των PFOA και των PFOS στην γραμμή επεξεργασίας των λυμάτων.*

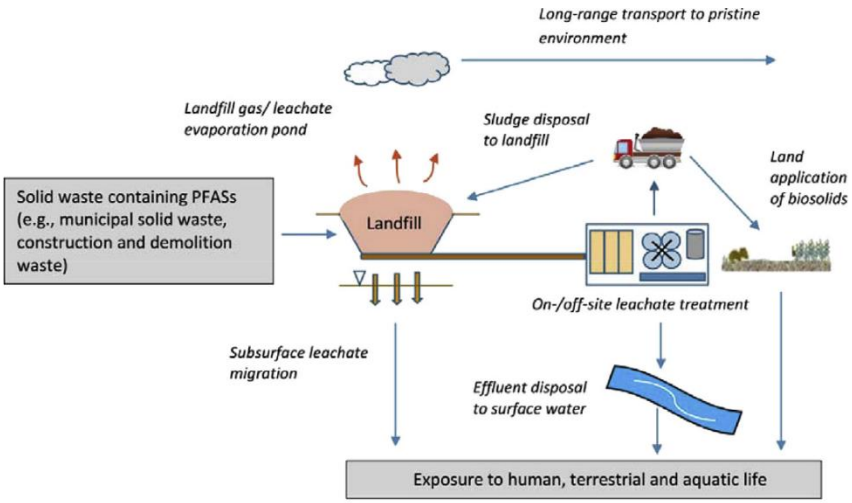
Παράγοντες οι οποίοι επηρεάζουν την απομάκρυνση ή μη και τον σχηματισμό PFAAs στις ΕΕΛ είναι κυρίως ο υδραυλικός χρόνος παραμονής και η θερμοκρασία κατά την περίοδο του καλοκαιριού, γεγονός που συνδυάζεται και με την κινητικότητα των μικροβιακών διεργασιών (Guerra et al. 2014). Επίσης, παρατηρείται υψηλή συσχέτιση μεταξύ των συγκεντρώσεων των PFOA, των PFOS και των διεργασιών κατά την ανοξική και αναερόβια επεξεργασία (Hamid and Li, 2016). Οι Kwon et al. (2014) ανακάλυψαν πως τα PFOS διασπώνται σε PFBS και PFHxS μέχρι το ποσοστό των 67% από συγκεκριμένη κοινότητα μικροοργανισμών, αυτή του *Pseudomonas aeruginosa*, που εμφανίζεται στην ενεργό ιλύ μετά από 48 ώρες χρόνου επώασης.

Όσον αφορά το τμήμα της επεξεργασίας της ιλύος στις ΕΕΛ, φαίνεται ότι εκεί ανιχνεύονται οι ομάδες PFAS που ανιχνεύονται και στην υγρή φάση με μεγαλύτερες συγκεντρώσεις αυτές των PFOA και των PFOS με τιμές 241 ng/gr και 7304 ng/gr αντίστοιχα. Επίσης φαίνεται να υπάρχει μια αύξηση των συγκεντρώσεων των PFAAs από την ανεπεξέργαστη ιλύ στην ιλύ μετά την πρωτοβάθμια και δευτεροβάθμια χώνευση (Yu et al. 2009 και Guerra et al. 2014). Οι παράγοντες που επηρεάζουν είναι κυρίως η μείωση των πτητικών στερεών κατά τη χώνευση και η αυξημένη προσροφητική ικανότητα της χωνεμένης λάσπης (Guerra et al. 2014). Τέλος, τα PFAS στην επεξεργασμένη ιλύ, οδηγούνται στους αποδέκτες και κυρίως στο έδαφος ως εδαφοβελτιωτικό. Τα PFAAs εισέρχονται στο έδαφος, αλλά επίσης συγκεντρώνονται στο ανώτερο τμήμα του εδάφους κινούμενα προς επιφανειακά ύδατα, ή προσροφώνται από τις ρίζες των φυτών. Η έκπλυση που πραγματοποιείται γίνεται κυρίως από τις μικρού μήκους αλυσίδες και λαμβάνει χώρα σε βάθος περίπου 1,2m από την επιφάνεια του εδάφους (Hamid and Li, 2016).

Τέλος, να αναφερθεί η σημαντικότητα της ρόφησης ως μηχανισμός απομάκρυνσης των PFAS στις ΕΕΛ. Κυρίαρχο ρόλο στο ποσοστό της ρόφησης των PFAS στην λάσπη παίζουν το pH, η

θερμοκρασία, ο τύπος ιόντων και κατιόντων και το μήκος αλυσίδας των ουσιών. Από έρευνα των Arvaniti et al. (2014), φαίνεται ότι η ρόφηση των PFAS μειώνεται με την αύξηση του pH και της θερμοκρασίας. Στην ίδια έρευνα εκτιμάται ότι οι ουσίες με πάνω από 10 άτομα άνθρακα ανιχνεύονται κυρίως στην επεξεργασμένη λάσπη με τιμές της K_d τέτοιες που δίνουν στην απομάκρυνση ποσοστό μεγαλύτερο από 60%. Ωστόσο λόγω της μειωμένης απομάκρυνσης των PFAS κατά τη βιολογική επεξεργασία χρησιμοποιούνται άλλες φυσικοχημικές μέθοδοι απομάκρυνσης, όπως η προσρόφηση, η χρήση μεμβρανών και η οξείδωση, που θα αναλυθούν σε βάθος σε επόμενη ενότητα.

Όσον αφορά τους ΧΥΤΑ, αρχικά πολλές μελέτες των τελευταίων ετών έχουν ανιχνεύσει τα PFAS σε αυτούς και συγκεκριμένα στα στραγγίδια, με υψηλές συγκεντρώσεις των μικρού μήκους PFAS (Hamid et al. 2018). Επίσης, ανιχνεύσιμα είναι, παρόλη την απαγόρευση τους, τα PFOS και τα PFOA, καθώς και πολλές από τις πρόδρομες ενώσεις αυτών σε εύρος τιμών από μερικά ng/lt έως και μg/lt. Μεγάλο εύρος προϊόντων που περιέχουν PFAS, όπως η γραφική ύλη, τα χαλιά, οι συσκευασίες έτοιμου φαγητού, τα ηλεκτρονικά είδη και άλλα προϊόντα ευρείας χρήσης καταλήγουν σε ΧΥΤΑ. Επίσης σε αυτά καταλήγουν και προϊόντα οργανικής ύλης (Arvaniti et al. 2012). Η διαδρομή που ακολουθούν τα PFAS από τα στερεά απόβλητα, στους ΧΥΤΑ και στον τελικό αποδέκτη φαίνονται και στην *Εικόνα 3.9*.



(Hamid et al. 2018)

***Εικόνα 3.9**: Η διαδρομή που ακολουθούν τα PFAS από τα στερεά απόβλητα και μέσω των ΧΥΤΑ.*

Η μεταφορά των PFAS στους ΧΥΤΑ γίνεται με ένα συνδυασμό βιολογικών και αβιοτικών διεργασιών. Η διαδικασία της βιοαποδόμησης είναι η κυριότερη διεργασία απελευθέρωσης PFAS στα στερεά απόβλητα στους ΧΥΤΑ. Κάποιες ομάδες των PFAS που είναι περισσότερο διαλυτές στο νερό και βρίσκονται σε μορφή ανιόντων, μεταφέρονται μέσω των στραγγιδίων ενώ κάποιες ομάδες που βρίσκονται σε ουδέτερη φάση και χαρακτηρίζονται από μικρότερη διαλυτότητα στο νερό και υψηλότερη τάση ατμού απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα, όπως θα δούμε σε αντίστοιχη ενότητα.

Σύμφωνα με έρευνες οι μέσες συγκεντρώσεις των PFAS που έχουν μετρηθεί στα στραγγίδια των ΧΥΤΑ είναι από 10 ng/lt έως και 10.000 ng/lt (Hamid et al. 2018). Οι έρευνες αυτές δείχνουν για τις ΗΠΑ συγκεντρώσεις από 10 έως 8.900 ng/lt, ενώ στην Ευρώπη και συγκεκριμένα στην Ισπανία, Σουηδία, Νορβηγία, Δανία και Γερμανία, οι έρευνες στους ΧΥΤΑ έδειξαν συγκεντρώσεις από 1 έως και 1.800 ng/lt (Busch et al. 2010). Όσον αφορά την μάζα των PFAS που φτάνει στους ΧΥΤΑ, διαφέρει αναλόγως τα προϊόντα στα οποία περιέχονται και τα οποία έχουν φτάσει ως απορρίμματα στους ΧΥΤΑ, τα στερεά απόβλητα που φτάνουν στους ΧΥΤΑ, την περιοχή και τον πληθυσμό της, τις κλιματολογικές συνθήκες και κυρίως τη βροχόπτωση. Έρευνα των Lang et al. (2017) για $\sum_{19} PFAS$, υπολόγισε εκτιμώμενη μάζα από 563 έως και 638 kg για ένα έτος. Από αυτή τη μάζα το μεγαλύτερο μέρος καταλαμβάνει η μάζα των PFCAs και των πρόδρομων ενώσεων PFSAs.

Οι παράγοντες οι οποίοι επηρεάζουν τις συγκεντρώσεις των PFAS στους ΧΥΤΑ είναι οι φυσικοχημικές ιδιότητες των στραγγιδίων που αλλάζουν καθώς η ηλικία του ΧΥΤΑ αλλάζει και μεταβαίνουν από την αερόβια κατάσταση στην μεθανογένεση. Τέτοιες παράμετροι είναι το pH, ο τύπος των αποβλήτων και ο TOC, οι οποίες επηρεάζουν και την κινητικότητα των PFAS. Ωστόσο, οι παράμετροι, TOC και ηλεκτρική αγωγιμότητα των στραγγιδίων, φαίνεται να μην επηρεάζουν τη συγκέντρωση και την κινητικότητα των PFAS (Gallen et al. 2017). Επίσης άλλες παράμετροι είναι οι κλιματολογικές συνθήκες όπως οι κατακρημνίσεις, η υγρασία και η θερμοκρασία αλλά και ο ρυθμός εναπόθεσης αποβλήτων στους ΧΥΤΑ και η ανακυκλοφορία των στραγγιδίων μέσα σε αυτούς (Hamid et al. 2018). Μια από τις σημαντικότερες παραμέτρους είναι και η βιοαποδόμηση σε συνδυασμό με την ανακυκλοφορία των στραγγιδίων στους ΧΥΤΑ (Lang et al. 2016). Όσον αφορά την ηλικία των αποβλήτων φαίνεται ότι κάποιες ομάδες PFAS, και κυρίως τα PFBS και PFNA ανιχνεύονται σε υψηλές συγκεντρώσεις σε «νεότερα» απόβλητα. Επίσης μικρού μήκους ενώσεις συναντώνται και στα απόβλητα συγκεκριμένων προϊόντων όπως χαλιά και ρουχισμός.

Η ανίχνευση των PFAS στους ΧΥΤΑ είναι ένας τομέας που χρήζει περεταίρω μελέτης λόγω της παραγωγής νέων ομάδων PFAS, της υπερφόρτωσης των ΧΥΤΑ και της κακής διαχείρισης τους σε πολλές χώρες. Καθώς τα περισσότερα από τα προϊόντα που περιέχουν PFAS καταλήγουν σε ΧΥΤΑ και βιοαποδομούνται, ο χρόνος ημιζωής τους εκτιμάται σε 8 με 100 χρόνια (Hamid et al. 2018). Επίσης από τις σχεδόν 3.000 PFAS που υπάρχουν στην αγορά οι μελέτες που έχουν γίνει μέχρι σήμερα για τους ΧΥΤΑ έχουν ανιχνεύσει σε αυτούς τις 70 και κυρίως στα στραγγίδια (Wang et al. 2017).

3.7 Γεωργία

Λόγω της μεγάλης διαλυτότητας των PFAS στο νερό, αυτά έχουν την ικανότητα να κινούνται με μεγάλη ευκολία και να διαχέονται με μεγάλη ταχύτητα. Σε περιοχές με αγροτική δραστηριότητα, δηλαδή περιοχές όπου καλλιεργούνται φρούτα, φυλλώδη λαχανικά, εδώδιμα λαχανικά και δημητριακά και γίνεται συστηματική χρήση λιπασμάτων, εδαφοβελτιωτικών, φυτοφαρμάκων κ.α., έχει ανιχνευτεί υψηλή συγκέντρωση κάποιων εκ των PFAS, όπως PFBA, PFOA, PFOS και πρόδρομες ενώσεις. Οι τρόποι με τους οποίους τα PFAS εισέρχονται στα φυτά και τα καλλιεργήσιμα είδη είναι δυο: α) η ατμοσφαιρική μετάδοση και β) η χρήση της ενεργού ιλύος ως εδαφοβελτιωτικού (McLachlan et al. 2019).

Όσον αφορά την ατμοσφαιρική μετάδοση, αυτή συμβαίνει λόγω της διάχυσης των PFAS από τις ΕΕΛ, σε μορφή μορίων σκόνης γύρω από την εγκατάσταση. Ωστόσο έχει βρεθεί ότι PFAS ανιχνεύονται και σε απόσταση πολλών χιλιομέτρων μακριά από την πηγή διάχυσης τους, γεγονός που σημαίνει πως ο κίνδυνος είναι αυξημένος όχι μόνο στις γειτονικές περιοχές γύρω από τις εγκαταστάσεις αλλά και στις πιο απομακρυσμένες. Από την άλλη το έδαφος όντας μια σημαντική πηγή διάδοσης των PFAS, παίζει ιδιαίτερο ρόλο στη ρύπανση των καλλιεργήσιμων ειδών. Πιο συγκεκριμένα υπάρχουν τρείς κατηγορίες καλλιεργήσιμων ειδών για την καλλιέργεια των οποίων γίνεται χρήση εδαφοβελτιωτικών υλικών: α) τα φρούτα, β) τα φυλλώδη λαχανικά και γ) τα ριζώδη λαχανικά. Οι δυο πρώτες κατηγορίες επηρεάζονται κυρίως από τη μεταφορά των PFAS μέσω την ατμοσφαιρικής διασποράς και λιγότερο από το ποσοστό των PFAS που προσλαμβάνουν από το έδαφος μέσω των ριζών τους, ενώ τα ριζώδη λαχανικά επηρεάζονται κατεξοχήν από το ποσοστό των PFAS που υπάρχει στο έδαφος (Eun et al. 2020). Με τον τρόπο αυτό φαίνεται ότι η μεταφορά των PFAS μέσω του εδάφους σε καλλιεργήσιμες περιοχές, μπορεί να είναι παράγοντας που να υποδηλώνει ρύπανση του υπόγειου νερού και των σπόρων στις αγροτικές περιοχές (McLachlam et al. 2019).

Όπως φαίνεται από τη μελέτη των McLachlam et al. (2019), οι μικρού μήκους αλυσίδες PFAS, όπως τα PFBS και τα PFBA, μεταφέρονται με μεγάλη ταχύτητα στο έδαφος μέσω του νερού, με αποτέλεσμα να μένουν στην επιφάνεια του εδάφους για μικρό χρονικό διάστημα. Έτσι προσλαμβάνονται κυρίως από τα φρούτα και τα φυλλώδη λαχανικά. Επίσης, παραμένουν για πολύ μικρό χρονικό διάστημα στις ρίζες των φυτών λόγω της ευκινησίας τους. Όσον αφορά τις μεγάλου μήκους αλυσίδες, αυτές απορροφώνται ισχυρότερα και με μεγαλύτερο ρυθμό από το έδαφος και η μεταφορά τους μέσω του υπόγειου νερού είναι πιο περιορισμένη από ότι αυτή των μικρού μήκους αλυσίδων. Αποτέλεσμα αυτού είναι οι ουσίες αυτές να παραμένουν για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα και να προκαλούν χρόνια ρύπανση στα καλλιεργήσιμα είδη και κυρίως στις ρίζες αυτών (Ministry of Environment NZ, 2018). Το θετικό στοιχείο για τις μεγάλου μήκους αλυσίδες είναι ότι καθώς δεν μετακινούνται τόσο γρήγορα από και προς το υπόγειο νερό, μένουν για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα στο έδαφος και έτσι δίνεται περισσότερος χρόνος για την εφαρμογή κάποιας εκ των τεχνολογιών απορρύπανσης, σε αντίθεση με τις μικρού μήκους όπου αυτό δεν είναι το ίδιο εφικτό. Τέλος, ο συντελεστής πρόσληψης για τις μεγάλου μήκους αλυσίδες εξαρτάται από τον τύπο του εδάφους όπως έγινε αντιληπτό και προηγουμένως αλλά και την ποικιλία των φυτών.

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, τα PFAS εισέρχονται στο έδαφος και μέσω των εδαφοβελτιωτικών υλικών που χρησιμοποιούνται, και λόγω της εναπόθεσης στο έδαφος λυματολάσπης και βιομηχανικών αποβλήτων. Σε μια ΕΕΛ τα PFAS εισέρχονται στη γραμμή επεξεργασίας μέσω των λυμάτων και στην πορεία υφίστανται ρόφηση από την ενεργό ιλύ και έτσι διαφεύγουν μαζί με αυτή (Ghisi et al. 2019). Ωστόσο ανησυχίες προκύπτουν και για την χρήση εδαφοβελτιωτικού σε περιοχές και εγκαταστάσεις όπου εκτρέφονται ζώα, τα οποία σιτίζονται από το συγκεκριμένο έδαφος ή από τα ρυπασμένα φυτά, με αποτέλεσμα τα PFAS να βρίσκουν τον δρόμο για την τροφική αλυσίδα (Lindström et al. 2011). Λόγω αυτού η κτηνοτροφία θεωρείται δευτερεύουσα πηγή εκπομπής PFAS. Μια άλλη έρευνα που έρχεται να επιβεβαιώσει τη σχέση μεταξύ της αυξανόμενης συγκέντρωσης των PFAS στο έδαφος και στους ιστούς των φυτών είναι αυτή των Krippner et al. (2015), οι οποίοι υποστηρίζουν ότι τα PFAS με μήκος αλυσίδας C4 – C10, συσσωρεύονται στα σιτηρά με συγκεντρώσεις 0,25 – 1 mg/lt. Επιβεβαίωσαν πως όσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση των PFAS στο έδαφος τόσο αυξάνεται η συγκέντρωση τους στα φυτά. Ωστόσο οι διαφορετικές τιμές δεικτών

βιοσυσσώρευσης των PFAS στα φυτά εξαρτώνται από το μήκος της αλυσίδας του άνθρακα, αλλά και τα χαρακτηριστικά του εδάφους, όπως είναι ο δείκτης TOC, το pH και οι σχηματισμοί του εδάφους (Ministry of Environment, NZ, 2018).

Ο δείκτης BAF και ο δείκτης BCF, μπορεί να μας βοηθήσει να εξάγουμε συμπεράσματα για την βιοσυσσώρευση των PFAS στα φυτά, καθώς μια σημαντική παρατήρηση από τους Wen et al. (2013) σημειώνει ότι τα PFAS με αλυσίδες από C4 έως C7 βιοσυσσωρεύονται κυρίως στο βλαστό του φυτού, ενώ αλυσίδες μεγαλύτερου μήκους βιοσυσσωρεύονται κυρίως στις ρίζες του. Αν και οι έρευνες που έχουν γίνει για τη φυτοτοξικότητα των PFAS είναι ελάχιστες, φαίνεται πως το φαινόμενο της φυτοτοξικότητας δεν εμφανίζεται για συγκεντρώσεις μικρότερες από 50 mg/kg. Ωστόσο φαινόμενα όπως η δημιουργία μικρότερων βλαστών από το φυσιολογικό και μικρότερου ύψους από το φυσιολογικό στα φυτά μπορεί να παρατηρηθούν και για συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 5 mg/kg (Ministry of Environment NZ, 2018). Άλλο σημαντικό στοιχείο είναι ότι τα PFAS συγκεντρώνονται στην επιφάνεια των φυτών και όχι τόσο στον πυρήνα αυτών. Ωστόσο είναι δύσκολη η δημιουργία μιας ορθής και εμπεριστατωμένης αξιολόγησης κινδύνου για την βιοσυσσώρευση των PFAS στα φυτά, λόγω των διαφορών στις συγκεντρώσεις των PFAS, εξαιτίας του μεγέθους της αλυσίδας τους στο έδαφος και το νερό σε σχέση με τις συγκεντρώσεις που τελικά προσλαμβάνονται από τα φυτά (Krippner et al. 2015). Ένας τρόπος υπολογισμού της συγκέντρωσης των PFAS στα φυτά είναι η επάρκεια των ιχνοστοιχείων και των βιταμινών των φυτών σε σχέση με τον τύπο του εδάφους και το είδος της καλλιέργειας, αλλά και οι συνθήκες ανάπτυξης της εκάστοτε καλλιέργειας. Τέλος, φαίνεται μια υπεροχή των PFOS έναντι των PFOA στις συγκεντρώσεις των φυτών και αυτό εξηγείται διότι τα PFOA μειώνονται αισθητά κατά την έκπλυση και το πότισμα σε σχέση με τα PFOS που παραμένουν στο έδαφος (Ghisi et al. 2019).

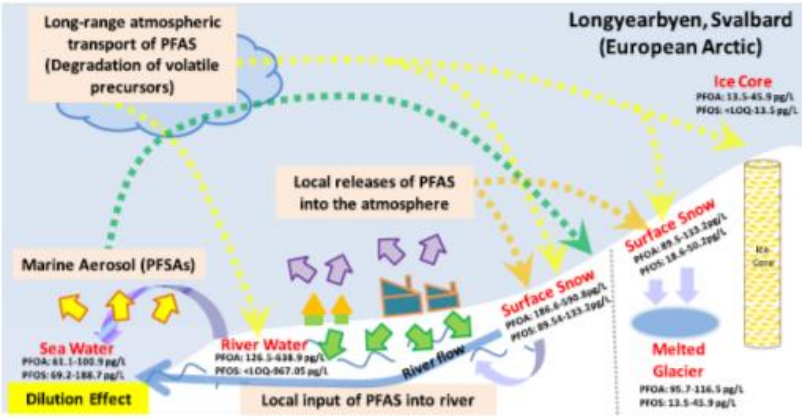
Τέλος, είναι σημαντική η αναφορά της καταγραφής των ποσοστών που έχουν ανιχνευτεί στα φυτά και τα καλλιεργήσιμα προϊόντα. Τρόφιμα και φυτά όπως η πατάτα, η βρώμη, το σιτάρι και άλλα ριζώδη λαχανικά και δημητριακά, στα οποία έχουν γίνει μελέτες, έχουν ανιχνευθεί συγκεντρώσεις με εύρος τιμών από 0 έως 50 mg/kg (Wen et al. 2016). Στην Γερμανία, σε ρυπασμένο έδαφος από εναπόθεση λυματολάσπης, έχουν μετρηθεί συγκεντρώσεις PFOS και PFOA, 1.000 και 910 μg/kg dw αντίστοιχα σε στρώμα εδάφους περίπου 0,3m. Επίσης, σε βάθος στρώματος 0,3 – 0,6m έχουν μετρηθεί συγκεντρώσεις 5.500 και 810 μg/kg dw, PFOS και PFOA αντίστοιχα (Wilhelm et al. 2008). Έρευνες από τις ΗΠΑ δίνουν συγκεντρώσεις για τα PFAS σε ήδη ρυπασμένο έδαφος από λυματολάσπη εύρους 500 έως 2.000 μg/kg μέχρι 4.000 με 6.000 μg/kg dw των $\sum PFAS$ (Washington et al. 2010).

Όσον αφορά την τροφική αλυσίδα και τη διαδρομή που ακολουθούν τα PFAS, η κυριότερη πηγή έκθεσης για τον άνθρωπο είναι η διατροφή και το νερό. Τα PFOA έχουν ανιχνευτεί σε πολλά είδη τροφίμων, όπως τα λαχανικά, το κρέας, τα γαλακτοκομικά προϊόντα, το μητρικό γάλα και το ψάρι και είναι οι δεύτερες σε σειρά χημικές ουσίες που ανιχνεύονται στα τρόφιμα σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις μετά τα PCBs (ECHA, 2016). Μόλις την τελευταία δεκαετία δημοσιεύτηκαν έρευνες που ανιχνεύουν τις ουσίες αυτές σε τρόφιμα και κυρίως σε προϊόντα καλλιέργειας. Όσον αφορά τα λαχανικά, τα φρούτα και τα σιτηρά, αυτά φαίνεται ότι είναι μέσο έκθεσης του ανθρώπου σε ουσίες όπως τα PFAS είτε άμεσα μέσω της διατροφής, είτε έμμεσα μέσω των ζωοτροφών και του κύκλου της τροφικής αλυσίδας. Ωστόσο, πολλές έρευνες καταδεικνύουν την ατμόσφαιρα και τα μόρια σκόνης ως πηγές έκθεσης του ανθρώπου στα PFAS (Ghisi et al. 2019), καθώς πρόδρομες ενώσεις αυτών που βρίσκονται στην ατμόσφαιρα

απορροφούνται από τα φύλλα των φυτών και έπειτα μεταβολίζονται σε PFCAs και PFSAs (Rankin et al. 2016).

3.8 Ατμόσφαιρα

Τα PFAS στην ατμόσφαιρα ανιχνεύονται, είτε λόγω των εκπομπών από τις σημειακές πηγές, όπως οι ΕΕΛ, είτε από την μεταφορά και την διάσπαση, στην ατμόσφαιρα, πρόδρομων ενώσεων, όπως PFAAs, είτε τέλος, με την εκπομπή PFSAs, που ανιχνεύονται στα αερολύματα παραθαλάσσιων περιοχών, όπως φαίνεται και στην *Εικόνα 3.10*. Συγκεκριμένα PFAS έχουν ανιχνευτεί στην ατμόσφαιρα αστικών περιοχών και περιοχών που θεωρούνται βιομηχανικές ζώνες. Ωστόσο, κάποια από αυτά έχουν ανιχνευτεί και σε μεγάλες αποστάσεις από τις πιθανές πηγές ρύπανσης. Σε βιομηχανικές περιοχές τα PFAS δείχνουν να έχουν μια συνέργεια με τα PMs και κατακάθονται στο έδαφος όταν υπάρχει η κατάλληλη υγρασία στην ατμόσφαιρα. Η κατακρήμνιση αυτή εξαρτάται από την ποσότητα των εκπομπών PFAS από την πηγή, την τοπογραφία της περιοχής, τη διάμετρο των μορίων των PFAS και την θερμοκρασία (Cooper, 2012). Σε ημιαστικές περιοχές έχουν μετρηθεί συγκεντρώσεις των PFOA και των PFOS στην ατμόσφαιρα από 1 έως 20 pg/m^3 ενώ κοντά σε βιομηχανικές ζώνες οι συγκεντρώσεις παίρνουν τιμές μέχρι και 900.000 pg/m^3.



(Zevitas and Zemba, 2018)

***Εικόνα 3.10**: Η μετακίνηση των PFAS στην ατμόσφαιρα.*

Ωστόσο τα PFAS δεν ανιχνεύονται μόνο στην ατμόσφαιρα αλλά και στο εσωτερικό σπιτιών, γραφείων και εσωτερικών χώρων σε συγκεντρώσεις ίσως και μεγαλύτερες (Ahrens et al. 2011). Στον εσωτερικό χώρο τα υλικά τα οποία περιέχουν PFAS και λειτουργούν ως πηγές είναι κυρίως τα χαλιά, τα αδιάβροχα είδη, οι συσκευασίες τροφίμων, τα καλλυντικά είδη, τα βερνίκια και τα φίλτρα των κλιματιστικών (Besis et al. 2019). Για τους εσωτερικούς χώρους οι συγκεντρώσεις που έχουν καταγραφεί είναι από 1 έως 400 pg/m^3 για τα PFOA και τα PFOS, ενώ σε σχολεία και επαγγελματικούς χώρους οι συγκεντρώσεις που έχουν καταγραφεί είναι 10.000 έως και 50.000 pg/m^3 αντίστοιχα (Liu et al. 2014 και ATSDR 2019c).

Τα PFAS που ανιχνεύονται στην ατμόσφαιρα έχουν σαν κύρια πηγή τους τις ΕΕΛ και συγκεντρώνονται σε τάξεις μεγέθους pg/m^3 έως ng/m^3. Από αντίστοιχες έρευνες φαίνεται ότι

σε τμήματα της ατμόσφαιρας πάνω από ΕΕΛ η συγκέντρωση των PFAS είναι δέκα φορές υψηλότερη από αυτή στις αστικές περιοχές (Ahrens et al. 2011). Η εκπομπή των PFAS από τις ΕΕΛ είναι θετικά σχετιζόμενη με τον ρυθμό παραγωγής και εισροής του φορτίου λυμάτων άρα και με τον πληθυσμό κάθε περιοχής. Με χρήση Γκαουσιανών μοντέλων διάχυσης υπολογίζεται η διάχυση των PFAS στην ατμόσφαιρα που εκτιμάται ότι είναι από 110 έχω 320 gr/έτος/δεξαμενή αερισμού μιας ΕΕΛ (Hamid and Li, 2016).

Επίσης καθώς πολλές από τις πρόδρομες ενώσεις των PFAS είναι πτητικές ή ημι – πτητικές όταν βρίσκονται στο περιβάλλον, οι ΧΥΤΑ παίζουν επίσης σημαντικό ρόλο στις εκπομπές αυτών. Όπως έχει σημειωθεί από τους Ahrens et al. (2011), οι καταγεγραμμένες συγκεντρώσεις στην ατμόσφαιρα των PFAS κοντά σε περιοχές ΧΥΤΑ είναι 2 με 30 φορές υψηλότερες από περιοχές που δεν βρίσκονται κοντά σε ΧΥΤΑ. Επίσης στις περιοχές που υπάρχουν ΧΥΤΑ, τα PFAS εμφανίζονται στην αέρια και σωματιδιακή τους φάση. Οι κυρίως ανιχνεύσιμες ενώσεις είναι τα PFOA, PFBA, PFHxA το οποίο οδηγεί στο συμπέρασμα ότι στην ατμόσφαιρα λόγω ΧΥΤΑ επικρατούν οι μικρού μήκους αλυσίδες (Arvaniti et al. 2012).

Κεφάλαιο 4

Μέθοδοι χημικής ανάλυσης και χαρακτηρισμός ρυπασμένων χώρων

Εκτός από τη σημαντικότητα της δομής, της χημικής σύστασης και των χαρακτηριστικών των PFAS, για να μπορέσει να δημιουργηθεί μια βάση δεδομένων, η οποία θα αποτελέσει βάση για να δομηθεί ένα ολοκληρωμένο πλάνο παρακολούθησης, θα πρέπει να οριστούν όλες οι οδηγίες λήψης των δειγμάτων πριν, μετά, αλλά και κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας. Είναι από τα βασικά στάδια εξαγωγής έγκυρων αποτελεσμάτων και κατά συνέπεια συλλογής δεδομένων για τα PFAS. Αρχικά, όπως σε κάθε δειγματοληψία, θα πρέπει να ληφθεί υπόψιν το υπάρχον πρωτόκολλο. Ωστόσο λόγω της ιδιομορφίας των PFAS και της έλλειψης δεδομένων αυτό το πρωτόκολλο άρχισε να δημιουργείται τα τελευταία χρόνια και να γίνονται γνωστές οι σωστές πρακτικές λήψης των δειγμάτων για την ανίχνευση των PFAS. Τις διαδικασίες προετοιμασίας, δειγματοληψίας και μεταφοράς των δειγμάτων στο εργαστήριο θα εξετάσει το παρόν κεφάλαιο.

Λόγω της ιδιομορφίας των PFAS και της τάξης μεγέθους των συγκεντρώσεων τους, *parts per trillion (ppt)*, οι παράγοντες που επηρεάζουν τα δείγματα και οι μέθοδοι ανάλυσης αυτών απαιτούν αυστηρές διαδικασίες ώστε να αποφευχθεί η επικαλυπτόμενη μέτρηση των PFAS και να εξαχθούν ακριβή δεδομένα με περιορισμό του σφάλματος. Ο χρήστης χρειάζεται να γνωρίζει σε βάθος όλες τις παραμέτρους από τη διαδικασία της δειγματοληψίας, την χρήση των κατάλληλων οργάνων, την ακριβή μέτρηση και τη γνώση των αναλυτικών μοντέλων για την εξαγωγή δεδομένων που να είναι σε θέση να στηρίξουν ένα αξιόπιστο πρόγραμμα παρακολούθησης των PFAS.

4.1 Πρωτόκολλο Δειγματοληψία

4.1.1 Δειγματοληψία και εξοπλισμός

Η μέθοδος που ακολουθείται για τη λήψη δειγμάτων μέσων πιθανά ρυπασμένων με PFAS είναι σε μεγάλο βαθμό όμοια με τις γενικές οδηγίες λήψης δειγμάτων που ακολουθούνται για άλλους ρύπους. Υπάρχουν κάποιες βασικές παράμετροι που πρέπει ο χρήστης να λάβει υπόψιν του όπως, ο εξοπλισμός που απαιτείται για τη δειγματοληψία, ο ατομικός εξοπλισμός και ρουχισμός, τα υλικά και τα όργανα που δεν πρέπει να περιέχουν PFAS, το πρωτόκολλο δειγματοληψίας, τα ειδικά έγγραφα που συνοδεύουν την διαδικασία και τους βασικούς κανόνες διασφάλισης ποιότητας και ελέγχου. Το 2015 η U.S. EPA σε συνεργασία με τον στρατό των ΗΠΑ, δημοσίευσε το πρωτόκολλο συλλογής δειγμάτων για τα PFAS και τον οδηγό καθαρισμού και απορρύπανσης του εξοπλισμού δειγματοληψίας, με στόχο την αποφυγή της επιμόλυνσης της συγκέντρωσης στο δείγμα από άλλες πηγές εκτός του δείγματος. Το 2016 ο NHDES δημοσίευσε τον Οδηγό δειγματοληψίας συγκεκριμένα για τα PFAS και το 2017 εισήγαγε τον οδηγό για την συλλογή και ανάλυση των PFAS, στον οποίο ορίζει και την τιμή των 5 ng/lt ως το όριο αναφοράς.

Για την ορθή διαδικασία της δειγματοληψίας και μετέπειτα ανάλυσης των δειγμάτων θα πρέπει να τηρούνται οι βασικοί κανόνες και να αποφεύγονται οι όποιες πρακτικές μπορεί να

επηρεάσουν το αποτέλεσμα, να καταστρέψουν το δείγμα και να εξαχθούν έτσι λανθασμένα συμπεράσματα, όσον αφορά τις συγκεντρώσεις της εξεταζόμενής ουσίας. Έτσι κατά την συλλογή των δειγμάτων θα πρέπει να τηρούνται οι εξής οδηγίες:

1. Θα πρέπει να αποφεύγεται η χρήση του PTFE ή Teflon σε οποιονδήποτε εξοπλισμό και χρήση σωλήνων, τουλάχιστον μια εβδομάδα πριν την χρήση. Το Teflon είναι στερεή ουσία που ανήκει στην ομάδα των φθοροπολυμερών και χρησιμοποιείται για την παραγωγή μαγειρικών και άλλων σκευών. Σε περίπτωση μη αποφυγής προτιμάται η απευθείας τοποθέτησή του δείγματος σε δοχεία και χρήση σωλήνων. Σε διαφορετική περίπτωση, και μόνο εάν είναι αναγκαίο, μπορεί να χρησιμοποιηθεί υλικό HDPE ή σιλικόνη για τη μεταφορά του δείγματος, με τη διαπίστευση του εκάστοτε χρήστη ότι το δοχείο (ή ο σωλήνας) που θα χρησιμοποιηθεί είναι από υλικό ελεύθερο από PFAS. Ο λόγος που πρέπει να εφαρμοστεί το παραπάνω είναι, ότι η συγκέντρωση PFAS που έχει μετρηθεί σε σωλήνες και αντλίες από PTFE είναι πάνω από 2 ng/lt (Denly et al. 2019).
2. Επιτρέπεται η χρήση δοχείων από υλικά PP, LDPE και HDPE, που είναι πολυολεφίνες με υψηλή χημική αντίσταση και ευρεία χρήση στη βιομηχανία και στον τομέα των ειδών αναψυχής. Επίσης πρέπει να αποφεύγονται δοχεία από γυαλί. Μεγάλη προσοχή θα πρέπει να δίνεται στο υλικό του εμβόλου για το σφράγισμα του δοχείου, καθώς τις περισσότερες φορές είναι κατασκευασμένο από Teflon ή από υλικό διαφορετικό από αυτό του δοχείου.
3. Ο εξοπλισμός θα πρέπει να μένει βυθισμένος σε νερό 24 ώρες πριν την χρήση του. Ανάμεσα σε δυο δειγματοληψίες ο εξοπλισμός θα πρέπει να ξεπλένεται πολύ καλά με καθαρό νερό ή και απορρυπαντικό, χωρίς φθοριωμένα συστατικά. Προτείνεται να συλλέγεται ακόμα ένα δείγμα από την τελευταία πλύση του εξοπλισμού και να χρησιμοποιείται ως «τυφλό» δείγμα.
4. Στο πεδίο θα πρέπει να συλλέγονται δείγματα πρωτίστως από τις περιοχές που έχουν θεωρηθεί ως λιγότερο ρυπασμένες και έπειτα από τις περιοχές με πιθανά μεγαλύτερες συγκεντρώσεις PFAS.
5. Στο πεδίο και όσο αυτό είναι δυνατόν, προτείνεται περιορισμένη χρήση αναλώσιμων ειδών προς αποφυγήν προσαύξησης της συγκέντρωσης των PFAS που βρίσκονται στις συσκευασίες φαγητού και νερού.
6. Θα πρέπει να αποφεύγεται η επαφή των δοχείων δειγματοληψίας με γυμνά χέρια, καθώς τα PFAS βρίσκονται και σε προϊόντα προσωπικής υγιεινής (κρέμες χεριών, αντιηλιακές κρέμες, σαπούνια κ.α.). Προτείνεται η χρήση κατάλληλων γαντιών νιτριλίου και κατά το πρωτόκολλο θα πρέπει ο χρήστης να έχει πλύνει τα χέρια του ακόμα και πριν την χρήση των γαντιών.
7. Θα πρέπει να αποφεύγεται, από τον χρήστη, η ένδυση και η χρήση παπουτσιών από αδιάβροχο υλικό ή υλικό ανθεκτικό σε έλαια και λεκέδες, καθώς υπάρχει παρουσία των PFAS σε αυτά τα είδη. Επιτρέπεται η χρήση ρούχων από πολυαιθυλένιο, PVC και καουτσούκ. Προτείνεται σε περίπτωση χρήσης καινούργιου ρουχισμού, αυτός να έχει πλυθεί τουλάχιστον μια φορά πριν την χρήση του στο πεδίο δειγματοληψίας.
8. Στο πεδίο θα πρέπει να αποφεύγεται η χρήση αδιάβροχων βιβλίων, σημειώσεων, στυλό και άλλων αναλώσιμων ειδών.
9. Τέλος, θα πρέπει να αποφεύγεται η επαφή με πακέτα ή δοχεία παρασκευασμένου φαγητού, καθώς τα υλικά συσκευασίας τροφίμων περιέχουν PFAS.

Η δειγματοληψία εκτός των προφυλάξεων και των μέτρων που πρέπει να τηρούνται έχει και συγκεκριμένο πρωτόκολλο για τις παραμέτρους που επηρεάζουν το δείγμα τη στιγμή της συλλογής του. Οι παράμετροι που θα πρέπει να μετρούνται για το υπόγειο και επιφανειακό νερό και το έδαφος τη στιγμή της λήψης είναι το διαλυμένο οξυγόνο, η ηλεκτρική αγωγιμότητα, το pH, το οξειδοαναγωγικό δυναμικό, η θερμοκρασία και η θολότητα Government of Canada, 2016). Επίσης τη στιγμή της δειγματοληψίας οι οδηγίες ως προς την ορθότερη συλλογή του δείγματος είναι:

- ***Υπόγειο νερό***: Να συλλέγεται δείγμα αντιπροσωπευτικό του υδροφόρου ορίζοντα και των χαρακτηριστικών του.
- ***Επιφανειακό νερό***: 1) Το βάθος της δειγματοληψίας, κατά προτίμηση να είναι 20cm (10cm από τον πυθμένα και 10cm από την επιφάνεια) αποφεύγοντας την ανατάραξη των ιζημάτων και την αύξηση της θολότητας γιατί αυξάνεται η συγκέντρωση των PFAS, 2) για λίμνες και ταμιευτήρες το δείγμα είναι προτιμότερο να λαμβάνεται από το σημείο καλύτερης ανάδευσης και 3) για πεδίο με στρωμάτωση και υψηλή θερμοκρασία προτιμάται μεγαλύτερο βάθος δειγματοληψίας.
- ***Έδαφος***: 1) Για δείγματα από την επιφάνεια του εδάφους μπορεί να χρησιμοποιηθεί απλό φτυάρι για την εκσκαφή του δείγματος, 2) για δείγματα σε μεγαλύτερο βάθος γίνεται χρήση τρυπανιού, ώστε να ληφθούν ενιαία κομμάτια δείγματος, 3) είναι απαραίτητη η καταγραφή του τύπου, του χρώματος, της υφής και της μυρωδιάς του εδάφους, καθώς και του βάθους δειγματοληψίας και 4) ως ελάχιστη ποσότητα δείγματος είναι αυτή των 50 gr δείγματος σε κάθε δοχείο για τη μεταφορά στο εργαστήριο.
- ***Ιζήματα***: 1) Για ιζήματα θα πρέπει το δείγμα να διατηρήσει τη μορφή και τη συνεκτικότητά του και να μην έρθει σε επαφή με υλικά ή υφάσματα από αδιάβροχο υλικό, 2) σε περίπτωση δειγμάτων που δεν μπορούν να κρατήσουν τη φόρμα τους ή υπάρχουν πέτρες και άλλοι σχηματισμοί με μεγάλη πυκνότητα προτείνεται να χρησιμοποιείται μυστρί από ανοξείδωτο ατσάλι και 3) ως ελάχιστη ποσότητα δείγματος θεωρείται αυτή των 50gr δείγματος σε κάθε δοχείο για τη μεταφορά στο εργαστήριο.
- ***Biota***: 1) Μπορεί να είναι δείγμα από επιφανειακό ή υπόγειο νερό ή και έδαφος, 2) το δείγμα μπορεί να είναι ζωικά προϊόντα (π.χ. γάλα, αβγά), δείγμα από τρόφιμα (π.χ. φλούδες από φρούτα και λαχανικά), ιστός από ψάρια κ.α. και 3) πριν την ανάλυση του δείγματος προτείνεται η μέτρηση της μάζας του δείγματος και η κατάλληλη συσκευή αποθήκευσης του δείγματος από υλικό ελεύθερο από PFAS.

Για την ορθή ανάλυση των δειγμάτων μετά το πέρας της δειγματοληψίας, είναι αναγκαία η ανάλυση του αριθμού των ισομερών (γραμμικά και σε κόμβους) για τα PFOA, PFOS και PFHxS. Ελλείψει μεθόδου καταμέτρησης των PFAS κόμβου προσαυξάνονται τα γραμμικά ισομερή στην ανάλυση των PFAS. Όταν τα δείγματα παραλαμβάνονται από το εργαστήριο πραγματοποιείται έκχυση διαλύτη ή μίγματος διαλυτών με συγκεκριμένα χαρακτηριστικά, σε δείγμα στερεής μορφής, ώστε να διαχωριστούν τα διαλυτά μέρη συμπεριλαμβανομένης και της χημικής ουσίας που θα μετρηθεί. Για υλικά που είναι αδιάλυτα αντίστοιχα πραγματοποιείται φυγοκέντρηση. Για δείγματα υψηλής περιεκτικότητας σε σωματίδια δεν συνίσταται διήθηση του δείγματος, καθώς έχει παρατηρηθεί κατακράτηση ποσότητας PFAS από τα φίλτρα. Σε δείγματα εδάφους, θα πρέπει ολόκληρο το δείγμα να ομογενοποιηθεί στο εργαστήριο πριν γίνει εκχύλιση με χρήση διαλύτη που συνήθως είναι ακετονιτρίλιο ή

μεθανόλη (ITRC, 2020). Συνήθως η διαδικασία που ακολουθείτε είναι η έκχυση στη στερεή φάση (SPE), διότι με τη μέθοδο αυτή ανιχνεύονται ακόμα και τα χαμηλά όρια συγκέντρωσης και τα αποτελέσματα είναι αρκετά ακριβή. Σημαντική είναι και η διαδικασία καθαρισμού των δοχείων και η χρήση «τυφλού» δείγματος πριν την ανάλυση. Μεγάλη πιθανότητα μειωμένης μέτρησης PFAS και εισαγωγής σφάλματος στη μέτρηση υπάρχει όταν τα εκχυλίσματα εξατμιστούν σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από 60ºC.

4.1.2 Αποθήκευση δείγματος

Η αποθήκευση των δειγμάτων που πρέπει να μεταφερθούν στο εργαστήριο προς ανάλυση των συγκεντρώσεων PFAS θα πρέπει να γίνεται με ιδιαίτερη προσοχή. Ο συνολικός χρόνος προετοιμασίας και αποθήκευσης του δείγματος δεν θα πρέπει να ξεπερνά τις 28 ημέρες (U.S. EPA, 2020). Τα μόνα υλικά δοχείων που επιτρέπονται για την αποθήκευση και μεταφορά του δείγματος που περιέχει PFAS είναι τα HDPE και τα PP. Σύμφωνα με την *Method 537.1* της U.S. EPA απαιτείται ελάχιστη χωρητικότητα δοχείου αποθήκευσης 250 mL (2 x 125ml δείγματος). Επίσης θα πρέπει να πλένονται όλα τα δοχεία αποθήκευσης των δειγμάτων με αιθυλένιο και νερό βρύσης. Για την αποθήκευση του δείγματος δεν ενδείκνυνται τα γυάλινα σκεύη, διότι σύμφωνα με παλαιότερες εργαστηριακές δοκιμές και αναλύσεις σε δείγματα PFAS, έχει φανεί ότι πραγματοποιείται προσρόφηση των PFAS από το γυαλί και έτσι αλλοιώνεται το τελικό αποτέλεσμα της μετρούμενης συγκέντρωσης. Επίσης τα PFAS με μεγάλη αλυσίδα άνθρακα, προσροφώνται και σε υλικό PP, αλλά όχι σε τέτοιο βαθμό που να απαγορεύεται η χρήση τους (ITRC, 2020). Η αποθήκευση δείγματος νερού γίνεται για διάστημα 14 ημερών σε θερμοκρασία 1 – 6ºC και όσο το δυνατόν ελάχιστη έκθεση στο φως. Για δείγματα εδάφους το χρονικό διάστημα αποθήκευσης δεν είναι θεσμοθετημένο, έτσι κάποια εργαστήρια τηρούν το όριο των 28 ημερών για θερμοκρασία 1 – 6ºC και ελάχιστη έκθεση στο φως.

Όλες οι διαδικασίες που λαμβάνουν χώρα κατά τη δειγματοληψία θα πρέπει να καταγράφονται στα φυλλάδιο δεδομένων. Τα δεδομένα που χρειάζεται να καταγράφονται είναι τα εξής: το όνομα και ο κωδικός του έργου για το οποίο γίνεται η δειγματοληψία, η ημερομηνία, η ώρα και οι καιρικές συνθήκες κατά τις οποίες συλλέχθηκε το δείγμα, η τοποθεσία, το προσωπικό που εργάζεται στο πεδίο, ο τύπος του δείγματος, η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για την συλλογή, το βάθος από το οποίο συλλέχθηκε, οι μετρήσεις που έγιναν στο πεδίο για τις παραμέτρους των DO, EC, pH, θερμοκρασίας και θολότητας, όπως αυτές αναφέρθηκαν παραπάνω. Τέλος, εκτός αυτών, θα πρέπει να καταγραφούν και αντίστοιχα δεδομένα για το συνολικό πλάνο δειγματοληψίας, την τήρηση των κανόνων ασφάλειας και υγείας και την καταγραφή των εργαλείων και των μηχανημάτων που χρησιμοποιήθηκαν καθώς και την βαθμονόμηση τους πριν τη μέτρηση. Επίσης, μια ακόμα σημαντική παράμετρος είναι τα δοχεία πάγου που χρησιμοποιούνται στην αποθήκευση και μεταφορά των δειγμάτων. Αρχικά, προτείνεται να παραμένουν στο όχημα μεταφοράς και όχι στο πεδίο αν αυτό δεν είναι αναγκαίο, και τα δείγματα να τοποθετούνται σε αυτό ομαδοποιημένα σύμφωνα με τις κατηγορίες των πηγών συλλογής τους. Τα δείγματα θα πρέπει να μεταφέρονται όσο το δυνατόν γρηγορότερο στο εργαστήριο.

4.2 Μέθοδοι χημικής ανάλυσης

Το 2018 η U.S. EPA εξήγγειλε μια νέα μέθοδο ανάλυσης δειγμάτων για τα PFAS, τη *Method 537.1* που ήρθε να αντικαταστήσει την προηγούμενη έκδοση, *Method 537*, η οποία εφαρμόστηκε για πρώτη φορά το 2009 για μέτρηση $\sum_{14} PFAS$ στο πόσιμο νερό και προσέθεσε σε αυτή την δυνατότητα ανάλυσης ακόμα τεσσάρων ουσιών από την ομάδα των PFAS, συμπεριλαμβανομένων των GenX. Επίσης τον Δεκέμβριο του 2019 ανακοινώθηκε και η *Method 533* για τις μικρού μήκους αλυσίδας PFAS (< C12) για συνολικά $\sum_{18} PFAS$ (U.S. EPA, 2019f). Αυτές οι μέθοδοι είναι εφαρμόσιμες μόνο σε δείγματα πόσιμου νερού, ενώ για δείγματα εδάφους, ιζημάτων, μικροοργανισμών και σωματιδίων της ατμόσφαιρας δεν υπάρχει κάποια επίσημη αναλυτική μέθοδος. Επίσης η ASTM παρέχει δυο μεθόδους ανάλυσης των δειγμάτων για το νερό την *D7979* και για το έδαφος την *D7968* (ITRC, 2020). Η U.S. EPA τον Ιούνιο του 2019 ανακοίνωσε και τη *Method 8327* για την ανάλυση δειγμάτων νερού που δεν μπορούν να μεταφερθούν στο εργαστήριο και χρειάζονται επιτόπου μέτρηση

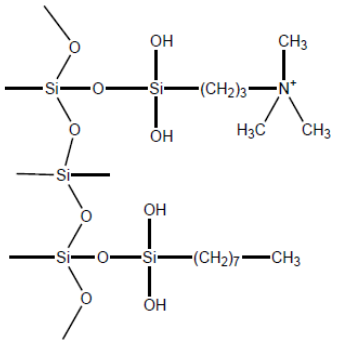
Οι μέθοδοι χημικής ανάλυσης των δειγμάτων για ουσίες PFAS βασίζονται στον ποσοτικό έλεγχο (QC) και τον έλεγχο ποιότητας (QA). Οι ποσοτικές μέθοδοι ανάλυσης που έχουν αναπτυχθεί στοχεύουν στον έλεγχο της ποσότητας και ποιότητας του δείγματος που φτάνει στο εργαστήριο από το πεδίο. Όταν μια πηγή PFAS είναι εξακριβωμένη και είναι γνωστές οι ομάδες των PFAS που ανιχνεύονται σε αυτή, τότε μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε η υγρή χρωματογραφία σε συνδυασμό με φασματομετρία μάζας (LC/MS/MS) είτε η αέρια χρωματογραφία σε συνδυασμό με φασματομετρία μάζας (GC – MS/MS) για την ανάλυση του δείγματος. Σε περίπτωση που η πηγή είναι διάχυτη ή το πεδίο χαρακτηρίζεται από συνδυασμό πηγών PFAS, τότε πρέπει να χρησιμοποιηθούν εναλλακτικές μέθοδοι ανάλυσης, οι οποίες δεν προτείνονται επίσημα αλλά είναι αποτέλεσμα της δυνατότητάς του εκάστοτε εργαστηρίου.

Στο εργαστήριο κατά την ανάλυση του δείγματος, με τις συμβατές μεθόδους ανάλυσης, η διαδικασία που ακολουθείται είναι δεδομένη προς αποφυγήν σφαλμάτων. Μια άλλη αναγκαία διαδικασία είναι η ονοματοδοσία των δειγμάτων με μοναδικό αριθμό στο κάθε δείγμα και αναγραφόμενες τις πληροφορίες για το σημείο δειγματοληψίας, το όνομα της διαδικασίας που χρησιμοποιήθηκε και την ημέρα και ώρα που αυτό συλλέχθηκε. Έτσι αρχικά ορίζονται τα «τυφλά» δείγματα και μετρούνται ως εξής:

- Ένα «τυφλό» δείγμα για κάθε 20 δείγματα
- Ένα «τυφλό» δείγμα για ενδοεργαστηριακή ανάλυση
- Ένα δείγμα ανά ημέρα από την έκπλυση του εξοπλισμού
- Ένα «τυφλό» δείγμα από κάθε δοχείο μεταφοράς κατά την έκπλυσή τους

Ο έλεγχος ποιότητας (QA) γίνεται για την ανάλυση και κατανόηση της έκτασης της ρύπανσης στο πεδίο. Πρόσφατα έχουν ανακοινωθεί τέσσερις μέθοδοι που ανιχνεύουν τις άγνωστες ομάδες PFAS σε ένα δείγμα και βρίσκονται σε πρώιμο στάδιο. Οι μέθοδοι αυτές είναι: α) η ολική οξείδωση των πρόδρομων ενώσεων (TOP), με την οποία μετρούνται με LC/MS/MS τα PFAAs σε ένα δείγμα, β) η εκπομπή ακτίνων *γ* (PIGE), με την οποία υπολογίζεται το στοιχειακό φθόριο, το οποίο έχει απομονωθεί σε λεπτές επιφάνειες, γ) η προσρόφηση του οργανικού φθορίου (AOF) σε συνδυασμό με την χρωματογραφία ιόντων καύσης (CIC) όπου υπολογίζεται η περιεκτικότητα του οργανοφθορίου κατά την καύση και δ) οι τεχνικές φασματομετρίας μάζας υψηλής ανάλυσης (Dauchy et al. 2017 και ITRC, 2020).

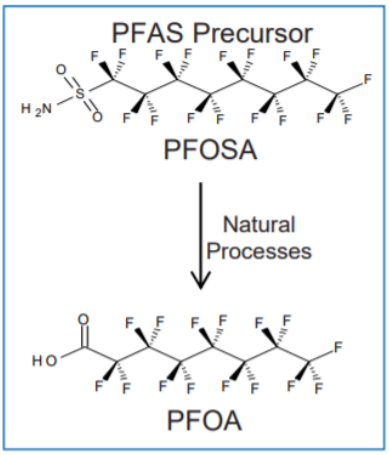
Έρευνα των Ullah, (2014) σε δείγματα πόσιμου νερού και εφαρμογής των αναλυτικών μεθόδων για την ανίχνευση PFAS σε αυτά, έδειξε ότι η ποσοτική ανάλυση για τα PFAAs στο πόσιμο νερό για την ανίχνευση των χαμηλών συγκεντρώσεων προϋποθέτει μεγάλη ποσότητα δείγματος νερού, πάνω από 500 ml, για να επιτευχθεί ορθά η χρήση του διαλύτη. Αυτό που δυσκολεύει τη διαδικασία είναι οι υπόλοιπες χημικές ουσίες που βρίσκονται στο δείγμα και πολλές φορές αλλοιώνουν τα αποτελέσματα. Στην ίδια έρευνα αποδείχθηκε ότι έπειτα από χρήση διαφόρων διαλυτών, αυτός που είχε μεγαλύτερη απόδοση στην απομάκρυνση όλων των ενώσεων στόχων και κυρίως των PFPAs, είναι ο CUQAX256 (C8 + quaternary amine, σε 500 mg – 6ml, United Chemical Technologies, Bristol, PA, USA), η χημική δομή του οποίου φαίνεται στην παρακάτω *Εικόνα 4.1*.



(ITRC, 2020)

Εικόνα 4.1*: Χημική δομή της ουσίας που απορροφά τις ενώσεις – στόχους στο δείγμα για την ανάλυση των PFAS.*

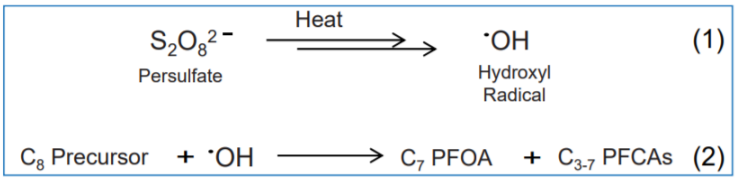
Κλείνοντας την ενότητα αυτή είναι σημαντικό να αναφερθούμε στην εργαστηριακή μέτρηση των πρόδρομων ενώσεων, καθώς, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, είναι ομάδες οι οποίες δεν προσμετρώνται πάντα στην τελική συγκέντρωση του δείγματος. Το πρόβλημα των πρόδρομων ενώσεων και της μη ακριβής τους μέτρησης είναι η μετατροπή τους σε άλλες ομάδες PFAS και η προσαύξηση της συγκέντρωσης στο δείγμα, όπως φαίνεται στην *Εικόνα 4.2* για τα PFOA.



Houtz and Sedlak (2012)

Εικόνα 4.2*: Μετατροπή πρόδρομων ομάδων PFAS, των PFOSA, σε PFOA.*

Μια πρώτη εργαστηριακή προσέγγιση στο πρόβλημα αυτό έχει δοθεί από τους Houtz and Sedlak (2012), οι οποίοι ανέπτυξαν μια μέθοδο χημικής οξείδωσης με την οποία μετατρέπονται οι πρόδρομες ενώσεις των PFAS σε τελικά προϊόντα, PFCA. Κατά την διαδικασία αυτή που συνηθίζεται να ονομάζεται TOP (Total Oxidizable Precursors), με χρήση θερμότητας και υπερθειϊκού άλατος δημιουργούνται ρίζες υδροξυλίου. Οι ρίζες αυτές αντιδρούν με τις πρόδρομες ενώσεις PFAS και τις διασπούν σε άλλες ενώσεις PFAS, όπως τα PFOA και προϊόντα καρβοξυλικού οξέος, όπως φαίνεται στην *Εικόνα 4.3*.



Houtz and Sedlak (2012)

Εικόνα 4.3*: Χημική οξείδωση των πρόδρομων PFAS.*

Η TOP χρησιμοποιείται πλέον σε δείγματα λυμάτων, επιφανειακών και υπόγειων νερών και εδάφους. Σε πολλές αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν με τη μέθοδο αυτή διαπιστώθηκε αύξηση της συγκέντρωση των $\sum PFAS$ μετά την εφαρμογή της, κατά 69% της αρχικής.

4.3 Αξιολόγηση δεδομένων

Η αξιολόγηση των δεδομένων που εξάγονται από τις εργαστηριακές μεθόδους ανίχνευσης των PFAS είναι ένα πολύ σημαντικό στάδιο, το οποίο θα πρέπει να περικλείει τα εξής χαρακτηριστικά:

- Εκτίμηση των αποτελεσμάτων και επεξεργασία αυτών τα οποία χαρακτηρίζονται από συνάφεια. Αποκλεισμός των ακραίων τιμών.
- Ακρίβεια και ελαχιστοποίηση του σφάλματος στην εξαγωγή αποτελεσμάτων.
- Τα αποτελέσματα θα πρέπει να είναι αντιπροσωπευτικά του πεδίου από το οποίο ελήφθησαν.
- Θα πρέπει να υπάρχει συσχέτιση με άλλα δεδομένα της ίδιας περιοχής δειγματοληψίας ή του ίδιου τύπου PFAS.
- Όλα τα δείγματα να είναι συγκεντρωμένα και να αναφέρονται τα κρίσιμα δείγματα, ειδικά για αυτά που εξετάζουν την κατάσταση του πόσιμου νερού. Τα κρίσιμα δείγματα είναι αυτά που συλλέγονται κυρίως από περιοχές και πηγές υψηλής επικινδυνότητας για την ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον.
- Αναφορά των δειγμάτων τα οποία αποκλίνουν αισθητά από το εύρος συγκεντρώσεων της πλειοψηφίας των υπολοίπων δειγμάτων.

Τα όρια των συγκεντρώσεων που συγκρίνονται είναι αυτά που έχουν τεθεί από τον ποσοτικό έλεγχο και το αναφερόμενο από την ανάλυση όριο RL (Reporting Limit). Στη βαθμονόμηση των οργάνων το RL συνήθως επιλέγεται ως το χαμηλότερο, εκτός του μηδενός, όριο, το οποίο θα πρέπει να είναι αντιπροσωπευτικό του πιο συχνά εμφανιζόμενου ορίου συγκέντρωσης. Για

τα PFAS το RL σε δείγματα από υδάτινα πεδία είναι 2 έως 8 ng/lt, ενώ για δείγματα εδάφους είναι 0,2 έως 2 ng/gr (ITRC, 2020) όπως φαίνεται και στον παρακάτω *Πίνακα 4.1*.

***Πίνακας 4.1**: Τα όρια ανάλυσης των δειγμάτων PFAS στο έδαφος, το ανεπεξέργαστο και πόσιμο νερό και τα ιζήματα.*

Μέσο	Μέθοδος	RL
Πόσιμο νερό	*EPA 537*	2ng/lt
Πόσιμο νερό	*EPA 533*	2ng/lt
Ιζήματα	*EPA 537*	1μg/kg
Έδαφος	*EPA 537*	1μg/lt
Ιστός οργανισμού	*EPA 537Mod*	1μg/lt
Ανεπεξέργαστο νερό	*EPA 537Mod*	2ng/lt
Ανεπεξέργαστο νερό	*EPA 8327*	10ng/lt – 50ng/lt

(ITRC, 2020)

Όταν αξιολογηθούν όλα τα αποτελέσματα των δειγμάτων και σημειωθούν τα κρίσιμα όρια των συγκεντρώσεων που εξήχθησαν το επόμενο βήμα είναι να αξιολογηθεί η γενική μορφή των δεδομένων για το αν είναι ή όχι αποδεκτή. Αν τα αποτελέσματα γίνουν αποδεκτά τότε γίνεται σύγκριση του ποσοτικού ελέγχου με τα όρια που αναμένονται και εξετάζονται οι ασάφειες. Αφού τα αποτελέσματα εξετασθούν για την εγκυρότητα τους ως προς τα όρια των συγκεντρώσεων, πρέπει να γίνει συσχέτιση με το πεδίο δειγματοληψίας. Αυτό σημαίνει ότι πρέπει να απαντηθούν ερωτήματα όπως το εάν υπάρχει συνάφεια της ρύπανσης από PFAS με ρύπανση του πεδίου από άλλες χημικές ουσίες (βαρρέα μέταλλα κ.α.), εάν υπάρχουν άλλα παλαιότερα δεδομένα που να μπορούν να συσχετιστούν με τα νέα δεδομένα από το πεδίο και αν η εξαγωγή των συμπερασμάτων για τα δείγματα ταιριάζει με το προφίλ της περιοχής μελέτης. Αυτού του είδους η αξιολόγηση οδηγεί στην ανασκόπηση του πεδίου δειγματοληψίας και έτσι αξιολογείται η ανάγκη για περισσότερα ή όχι δείγματα, η επανάληψη των δειγματοληψιών ή δειγματοληψίες σε νέα σημεία του πεδίου.

Τέλος, όσον αφορά τα εργαστήρια που μπορούν να υποστηρίξουν μετρήσεις για την ανίχνευση των PFAS, αυτά είναι ελάχιστα και κυρίως στις ΗΠΑ, τα οποία ωστόσο μετρούν συγκεντρώσεις PFAS στο πόσιμο νερό. Στην Ελλάδα το μόνο εργαστήριο που έχει την δυνατότητα να μετρήσει συγκεντρώσεις των PFAS μέχρι σήμερα είναι το Εργαστήριο αναλυτικής χημείας του Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών, με μια έρευνα εν εξελίξει για τις ουσίες αυτές στο νερό, τα ιζήματα και τους μικροοργανισμούς.

Κεφάλαιο 5

Τεχνολογίες Απορρύπανσης

Λόγω της χημικής σταθερότητας και του εμμένοντος προφίλ των PFAS στο έδαφος και σε άλλα μέσα στα οποία κινούνται και μεταφέρονται, είναι δύσκολο, όπως τονίσθηκε και σε προηγούμενη ενότητα, να προσδιοριστούν οι φυσικοχημικές ιδιότητες των PFAS αλλά και να βρεθούν κατάλληλες μέθοδοι για την απομάκρυνση τους και την ορθή αποκατάστασή του μέσου. Όλα τα παραπάνω, σε συνδυασμό με την έλλειψη δεδομένων, κάνουν τη διαδικασία ακόμα πιο περίπλοκη, καθώς το μεγαλύτερο μέρος των δεδομένων αφορούν κυρίως τα PFOS και τα PFOA και λιγότερο άλλες υποομάδες των PFAS, όπως είναι οι μικρού μήκους αλυσίδες που βρίσκονται πλέον σε μεγάλες συγκεντρώσεις στο περιβάλλον.

5.1 Τεχνολογίες απορρύπανσης των PFAS στο νερό

Σύμφωνα με τους Dickenson and Higgins (2013), τα τελευταία χρόνια έχουν εφευρεθεί και εφαρμοστεί πολλές τεχνολογίες απορρύπανσης για ρυπασμένα ύδατα από PFAS. Οι μέθοδοι που έχουν χρησιμοποιηθεί την τελευταία δεκαετία είναι τεχνολογίες που σαν στόχο έχουν την απομάκρυνση, την καταστροφή ή την ακινητοποίηση των PFAS σε διαφορετικά μέσα. Αρχικά έγιναν πειράματα με εφαρμογή μεθόδων όπως ο εργαστηριακός διαχωρισμός του δείγματος, ο εξαερισμός του εδάφους, η χημική οξείδωση, η χρήση UV ακτινοβολίας και η απολύμανση. Ωστόσο, αυτό που έγινε κατανοητό από την εφαρμογή των παραπάνω είναι ότι υπήρχε πολύ μικρή, έως και μηδενική, απομάκρυνση των PFOS και των PFOA και έτσι δεν αναπτύχθηκαν περαιτέρω.

Από την άλλη, οι μέθοδοι που έχουν κερδίσει έδαφος τα τελευταία χρόνια και φαίνεται να είναι αρκετά αποτελεσματικές στην απομάκρυνση, κυρίως των PFOS και των PFOA στο νερό, ανήκουν σε τρείς βασικές κατηγορίες: α) τη ρόφηση, β) τη διήθηση και γ) τη χημική διάσπαση στο πόσιμο νερό. Από αυτές έχουν μελετηθεί σε βάθος η προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα και η ιοντοανταλλαγή που ανήκουν στην πρώτη κατηγορία της ρόφησης αλλά και η αντίστροφη ώσμωση που είναι διαδικασία διήθησης με χρήση διαφόρων τύπων μεμβράνες. Όπως φαίνεται και στην παρακάτω *Εικόνα 5.1*, οι τεχνολογίες που έχουν εφαρμοστεί τα τελευταία χρόνια για την απομάκρυνση των PFAS από το έδαφος και το πόσιμο και υπόγειο νερό είναι είτε τεχνολογίες που καταστρέφουν τα PFAS, όπως η φωτόλυση, η οξείδωση, η βιοδιάσπαση και η αποτέφρωση, είτε τεχνολογίες που τα απομακρύνουν από το μέσο που ανιχνεύονται, μειώνοντας τις συγκεντρώσεις τους. Τέτοιες είναι η ιοντοανταλλαγή, η μέθοδος GAC και η απορρόφηση με χρήση πολυμερών (Page et al. 2019).

(Page et al. 2019)

***Εικόνα 5.1**: Τεχνολογίες απορρύπανσης από PFAS. Με κόκκινο χρώμα καταγράφονται οι τεχνολογίες που καταστρέφουν τα PFAS ενώ με μπλε όσες τα απομακρύνουν από το μέσο χωρίς να τα καταστρέφουν.*

Πολλοί είναι οι παράγοντες που επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα μιας μεθόδου επεξεργασίας ενός ρυπασμένου μέσου με PFAS. Αυτοί οι παράγοντες είναι κυρίως οι χημικές ιδιότητες της πηγής τους, το πεδίο στο οποίο ανιχνεύονται, η προγενέστερη ύπαρξη συγκεντρώσεων PFAS στην πηγή και τέλος η τεχνολογία απορρύπανσης που χρησιμοποιήθηκε τελευταία στο συγκεκριμένο πεδίο. Πριν εφαρμοστεί οποιαδήποτε μέθοδος επεξεργασίας γίνεται εκτίμηση των συγκεντρώσεων, του τύπου των PFAS και των διάφορων χημικών και γεωλογικών παραμέτρων. Πολλές φορές στο τελικό δείγμα παρατηρούνται συγκεντρώσεις PFAS πολύ υψηλότερες από ότι αναμένεται. Ο λόγος που συμβαίνει αυτό είναι η διάσπαση των πρόδρομων ενώσεων στο πεδίο κατά τη διάρκεια εφαρμογής της τεχνολογίας απορρύπανσης. Η καθεμιά από τις τεχνολογίες απορρύπανσης οφείλει να εφαρμόζεται στο κατάλληλο μέσο, είτε αυτό είναι το υπόγειο νερό, το πόσιμο νερό ή το έδαφος.

Κάποιες από τις τεχνολογίες απορρύπανσης των PFAS είναι κατάλληλες για *in – situ* εφαρμογή και κάποιες άλλες για *ex – situ* εφαρμογή (Kucharzyk et al. 2017). Έτσι, για παράδειγμα, η εξαγωγή δείγματος υπογείου νερού προς απορρύπανση των PFAS από παραγωγικές γεωτρήσεις θεωρείται εφαρμογή *ex – situ*. Αντίθετα, η έγχυση σε στρώματα του εδάφους που στόχο έχει την ακινητοποίηση των ουσιών – ρύπων, θεωρείται εφαρμογή *in – situ* (ITRC, 2020). Ωστόσο, ακόμα και σήμερα, εξετάζεται η αποτελεσματικότητα των τεχνολογιών πλήρους κλίμακας απορρύπανσης, θερμικών τεχνολογιών και τεχνολογιών βιομετασχηματισμού, όπως η χημική οξείδωση, η χημική καταστροφή και η αποτέφρωση. Οι τεχνολογίες, εκτός της κατηγοριοποίησης τους με βάση την εφαρμογή τους στο πεδίο (*ex – situ* και *in – situ*), διαχωρίζονται και σε κατηγορίες αναλόγως με τα υδρογεωλογικά

χαρακτηριστικά του πεδίου εφαρμογής. Στο παρόν κεφάλαιο θα αναλυθούν κυρίως οι τεχνολογίες απορρύπανσης του υπόγειου και το πόσιμου νερού καθώς και του εδάφους.

5.1.1 Προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα

Η μέθοδος ρόφησης των PFAS σε ενεργό άνθρακα είναι από τις πλέον διαδεδομένες μεθόδους επεξεργασίας στο υπόγειο νερό. Αναλόγως με τη μορφή του ενεργού άνθρακα οι τεχνολογίες που εφαρμόζονται είναι δυο: α) η προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα υπό μορφή κόκκων (GAC) και β) η προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα υπό μορφή σκόνης (PAC), όπως φαίνονται και στην παρακάτω *Εικόνα 5.2*. Ωστόσο, έχει αρχίσει να αναπτύσσεται σταδιακά και η μέθοδος των νανοσωλήνων άνθρακα (CNT), η οποία βρίσκεται σε πειραματικό στάδιο εφαρμογής και φαίνεται να έχει θετικά αποτελέσματα λόγω της μεγάλης ειδικής επιφάνειας των σωλήνων που είναι περίπου 100 φορές μεγαλύτερη από αυτή του GAC (Lath et al. 2018).

(Jansen, 2019)

Εικόνα 5.2*: Μορφές ενεργού άνθρακα για την εφαρμογή τους στην απομάκρυνση των PFAS.*

Ο GAC είναι ένας αποτελεσματικός προσροφητής που έχει χρησιμοποιηθεί και παλαιότερα σε τεχνολογίες απορρύπανσης του νερού. Χρησιμοποιείται κυρίως σε *ex – situ* εφαρμογές, όπου το δείγμα νερού αντλείται και μεταφέρεται από την πηγή ρύπανσης στο σημείο εφαρμογής της τεχνολογίας. Πιο συγκεκριμένα, είναι μια διαδικασία μεταφοράς μάζας από την υγρή φάση στη στερεή, χωρίς τη συμμετοχή καμίας χημικής διαδικασίας (Forrester et al. 2018). Η τεχνολογία απορρύπανσης με GAC εφαρμόζεται για όλες τις ομάδες PFAS και συγκεκριμένα με εξαιρετικά αποτελέσματα στην απομάκρυνση κυρίως των PFOA και των PFOS και η εφαρμογή της στο πεδίο είναι σχετικά εύκολη. Δεν είναι ακόμα επιβεβαιωμένη η αποτελεσματικότητά της στις μικρού μήκους αλυσίδες, ωστόσο πλέον γίνεται προσπάθεια εφαρμογής της και σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις PFAS, της τάξης των ppt (Xiao et al. 2017). Ο λόγος που δεν είναι αποτελεσματική στις μικρού μήκους αλυσίδες είναι η ευκινησία αυτών στο μέσο και η δυσκολία ανίχνευσης τους για το χρονικό διάστημα που διαρκεί η μέθοδος. Πολλές μελέτες έχουν σχεδιαστεί και έχουν εξάγει αποτελέσματα τα οποία δείχνουν σημαντική απομάκρυνση, κυρίως των PFOS, όταν το χρονικό διάστημα επαφής του ενεργού άνθρακα είναι μεγάλο (αρκετές ώρες). Κατά συνέπεια, αυτό δημιουργεί ένα εμπόδιο στην εφαρμογή τους στις μικρού μήκους αλυσίδες οι οποίες λόγω της μεγάλης ευκινησίας τους διατηρούν μικρούς χρόνους επαφής με τον ενεργό άνθρακα.

Η αποτελεσματικότητα της μεθόδου έχει μελετηθεί αρκετά εδώ και μια δεκαετία. Είναι από τις βασικές μεθόδους απομάκρυνσης των PFAS και για αυτό συμπεριλαμβάνεται και στην *Method 537.1* της U.S. EPA (ITRC, 2020). Ένας βασικός παράγοντας που επηρεάζει την αποτελεσματικότητα της μεθόδου ενεργού άνθρακα είναι η περιεκτικότητα του μέσου σε οργανική ύλη, αφού αυτό περιορίζει την απόδοση της μεθόδου, καθώς η υπάρχουσα οργανική ύλη ανταγωνίζεται τον GAC στην απορρόφηση των PFAS. Όμως, η απόδοση της μεθόδου φαίνεται να εξαρτάται κυρίως από τη συχνότητα αναγέννησης ή/και την αντικατάσταση του υλικού του ενεργού άνθρακα, που σημειωτέων γίνεται εκτός του πεδίου εφαρμογής. Τέλος, το μήκος της αλυσίδας του άνθρακα στο μόριο των PFAS φαίνεται να παίζει σημαντικό ρόλο στην επιλογή της εκάστοτε μεθόδου. Έτσι η μέθοδος GAC έχει αποδειχθεί ότι είναι αποτελεσματική κυρίως σε μεγάλου μήκους αλυσίδες άνθρακα, με άτομα άνθρακα >C6, περιλαμβανομένων και των PFOA (Eschauzier et al. 2012 και Banzhaf et al. 2017). Η ταχύτητα της ρόφησης των PFAS στον GAC παίζει σημαντικό ρόλο και φαίνεται πως οι μεγάλου μήκους αλυσίδες έχουν υψηλότερη ταχύτητα ρόφησης στα μικρότερα σωματίδια ενεργού άνθρακα. Επίσης, ο χρόνος επαφής με το ρυπασμένο νερό για την απομάκρυνση των PFAS, που αντιπροσωπεύεται από τον δείκτης EBCT είναι περίπου 15 λεπτά (ITRC, 2020).

Αυτό που διαφοροποιεί τη μέθοδο αναλόγως με τη μορφή του ενεργού άνθρακα που χρησιμοποιείται είναι, ότι α) ο GAC εφαρμόζεται σε ένα συγκεκριμένο στρώμα του μέσου που χρίζει απορρύπανσης, ενώ ο PAC τοποθετείται στο νερό με την μορφή σκόνης και β) στην επεξεργασία με τεχνολογία GAC χρειάζεται μεγάλο χρονικό διάστημα πολλών ωρών για να φτάσει το μίγμα στο σημείο ισορροπίας που χρειάζεται, ενώ στην επεξεργασία με PAC χρειάζεται μόνο 4 ώρες. Τέλος, αναλογικά το ποσοστό της απομάκρυνσης για τον PAC είναι μεγαλύτερο και περίπου ίσο με 60 – 90% έναντι 20 – 40% που φτάνει η απομάκρυνση με εφαρμογή του GAC στο πόσιμο νερό. Σύμφωνα με τους Yu et al. (2009) αυτό συμβαίνει λόγω του μικρότερου μεγέθους των σωματιδίων ενεργού άνθρακα όταν αυτός είναι σε μορφή σκόνης και της μεγαλύτερης ειδικής επιφάνειας τους. Για τον παραπάνω λόγο, για την αποκατάσταση πλήρους κλίμακας και χρόνιας ρύπανσης προτείνεται ως τεχνολογία απορρύπανσης ο GAC, ενώ ο PAC συστήνεται για μικρής διάρκειας εφαρμογή και αντιμετώπισης μεγάλης έκτασης διαρροής (Rahman et al. 2014). Η παραπάνω χρήση ενεργού άνθρακα είτε σε μορφή PAC είτε σε μορφή GAC γίνεται είτε στο στάδιο της προεπεξεργασίας όπου εισέρχεται το ανεπεξέργαστο νερό στην εγκατάσταση, είτε μετά το στάδιο της χλωρίωσης. Ωστόσο, σε σύγκριση με άλλες μεθόδους απομάκρυνσης των PFAS σε υδάτινα μέσα, η τεχνολογία GAC δεν είναι τόσο αποτελεσματική στο πόσιμο νερό, αλλά δίνει καλύτερα αποτελέσματα όταν αυτή χρησιμοποιείται στο υπόγειο ή το επιφανειακό νερό, δηλαδή πριν αυτό εισέλθει στην ΕΕΠΝ και δεχτεί επεξεργασία (Takagi et al. 2011).

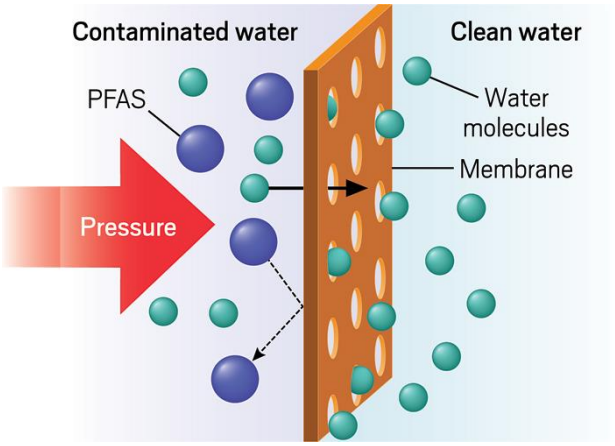
Όσον αφορά τις συγκεντρώσεις, από την εφαρμογή της μεθόδου με GAC στο υπόγειο νερό οι Rumsby et al. (2009) κατάφεραν να πετύχουν τιμές PFOS από αρχικό εύρος συγκεντρώσεων 1,7 – 3,8μg/lt, σε τελική τιμή 0,2 μg/lt. Επίσης έχουν μετρηθεί συγκεντρώσεις στο πόσιμο νερό έπειτα από εφαρμογή του GAC, μικρότερες από 0,6 μg/lt (Takagi et al. 2011). Όπως αναφέρεται στη συγκεκριμένη μελέτη, από την συνολική εφαρμογή του GAC η απόδοση του στην απομάκρυνσης των PFAS είναι σταθερή και περίπου ίση με 90% για το υπόγειο νερό (Kucharzyk et al. 2017).

Τέλος, η αναγέννηση του GAC είναι επίσης μια σημαντική παράμετρος. Ένα υλικό από ενεργό άνθρακα που έχει προσροφήσει μια συγκεκριμένη ποσότητα PFAS από το υδάτινο δείγμα μπορεί είτε να αναγεννηθεί θερμικά και να ξαναχρησιμοποιηθεί είτε να καταστραφεί. Η

αναγέννηση ρίχνει το κόστος εφαρμογής της μεθόδου, η οποία είναι από μόνη της αρκετά ακριβή μέθοδος. Υπάρχουν όμως οδηγίες που απαγορεύουν τη χρήση αναγεννημένων υλικών GAC για εφαρμογή συγκεκριμένα στο πόσιμο νερό. Η διαδικασία αναγέννησης χρήζει εφαρμογή υψηλών θερμοκρασιών έως και 800°C, ώστε να καταστραφεί πλήρως όλη η προσροφημένη συγκέντρωση των PFAS (Kucharzyk et al. 2017). Το ερευνητικό ενδιαφέρον, ωστόσο, στρέφεται στη βελτίωση της μεθόδου του GAC είτε με την ενίσχυση των υλικών και χρήση νανοϋλικών είτε με την χρήση συνδυαστικών υλικών και μιγμάτων με PAC (Chiang et al. 2017), αλλά και στην εύρεση λύσης για την αναγέννηση αυτού, ώστε να μπορεί να επαναχρησιμοποιείται και για την απορρύπανση των PFAS στο πόσιμο νερό.

5.1.2 Διήθηση με μεμβράνες

Υπάρχουν τέσσερα είδη διήθησης με μεμβράνες για την απορρύπανση του νερού από τα PFAS. Αυτές είναι: α) η μίκροδιήθηση (MF), β) η υπερδιήθηση (UF), γ) η νανοδιήθηση (NF) και δ) η αντίστροφη ώσμωση (RO). Για την απομάκρυνση των PFAS, η MF και η UF δεν ενδείκνυνται λόγω της χρήσης μεμβρανών με πόρους μεγαλύτερους από τη διάμετρο των μορίων PFAS (~ 1nm) (Rahman et al. 2014). Από την άλλη, η NF και η RO έχουν τη μεγαλύτερη απόδοση στην απομάκρυνση των PFAS, με βαθμό απομάκρυνσης 95% και 99% αντιστοίχως (Kucharzyk et al. 2017). Όπως φαίνεται και στην *Εικόνα 5.3*, η RO χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση πλήθους ρυπογόνων ουσιών στο νερό ασκώντας πίεση σε αυτό και αναγκάζοντάς το να περάσει μέσα από ημιπερατές μεμβράνες. Οι μεμβράνες αυτές είναι αποτελεσματικές στην απομάκρυνση οργανικών και μη οργανικών ουσιών κυρίως στο πόσιμο νερό. Το νερό περνάει από τις μεμβράνες και απορρυπαίνεται ενώ το νερό που συγκρατείται μαζί με τις ρυπογόνες ουσίες συλλέγεται και απορρίπτεται (Tang et al. 2006).



(Jansen, 2019)

***Εικόνα 5.3**: Εφαρμογή αντίστροφης ώσμωσης για την απομάκρυνση των PFAS από το νερό.*

Η NF είναι μια μέθοδος διήθησης με νανομεμβράνες που χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση χημικών ουσιών όπως τα PFAS στηριζόμενη στον αποκλεισμό τους λόγω του μεγέθους των μορίων (Franke et al. 2019). Η πίεση που χρειάζεται για τον διαχωρισμό των μορίων είναι χαμηλή και μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε για την επεξεργασία του νερού, είτε

των λυμάτων. Ο διαχωρισμός στην NF γίνεται με βάση το μέγεθος των σωματιδίων και τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις αυτών. Για παράδειγμα το μόριο των PFOA έχει μοριακό βάρος 414 gr/mol και έτσι συγκρατείτε από την μεμβράνη. Ωστόσο, η απομάκρυνσή του μπορεί να γίνει και με ηλεκτροστατική απώθηση (Mohammad et al. 2015).

Συνήθως η RO συνδυάζεται με την NF για την απομάκρυνση των PFAS και είναι περισσότερο αποδοτική για τις μεγάλου μήκους αλυσίδες (>C5). Για την εφαρμογή μιας τέτοιας τεχνολογίας που συνδυάζει την RO με την NF, οι παράγοντες που παίζουν κυρίαρχο ρόλο είναι η αρχική ποιότητα του νερού, η θερμοκρασία και η παροχή που δέχονται οι μεμβράνες. Όσο πιο καθαρό και απαλλαγμένο από άλλες ουσίες είναι το νερό, τόσο μεγαλύτερη είναι η απόδοση που έχει η διήθηση για την απομάκρυνση των PFAS, τόσο μικρότερη είναι η παροχή που χρειάζεται, με συνέπεια να μειώνεται το κόστος της συνολικής μεθόδου. Από την άλλη η θερμοκρασία επηρεάζει και άλλους παράγοντες που με την σειρά τους επηρεάζουν την ποιότητα του νερού, όπως η συγκέντρωση των αιωρούμενων σωματιδίων. Έτσι, όσο χαμηλότερη είναι η θερμοκρασία, τόσο η πίεση που πρέπει να ασκηθεί στη μεμβράνη σταθεροποιείται σε μια χαμηλή τιμή ικανή για το μέγιστο της απόδοσης της μεθόδου. Επίσης, η υψηλή θερμοκρασία διαστέλλει τους πόρους των μεμβρανών, με αποτέλεσμα τη διαρροή μορίων PFAS και την προσαύξηση των συγκεντρώσεων τους (ITRC, 2020). Με το συνδυασμό αυτό, η απομάκρυνση των PFOS φτάνει το 99%, για συγκεντρώσεις από 0,5 έως 1,500 mg/lt (Tang et al. 2007).

Ωστόσο και οι δυο μέθοδοι είναι αποτελεσματικές για την απομάκρυνση των PFOS από το πόσιμο νερό, αν και η NF αναμένεται να κερδίσει έδαφος καθώς απαιτεί λιγότερη σπατάλη ενέργειας από την RO (Kucharzyk et al. 2017). Επίσης, η RO είναι αρκετά ακριβή μέθοδος και φαίνεται να είναι αποτελεσματική κυρίως για τις μικρού μήκους αλυσίδες άνθρακα, ενώ ο GAC, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, προτιμάται για τις μεγάλου μήκους αλυσίδες άνθρακα (Dickenson and Higgins, 2013).

5.1.3 Ιοντοανταλλαγή με ρητίνες

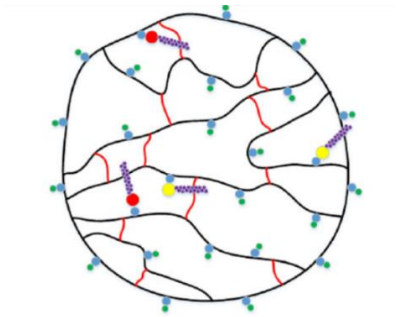
Μια άλλη μέθοδος που είναι αποτελεσματική κυρίως για τα PFOS είναι η ιοντοανταλλαγή με χρήση ρητινών που όμως δεν έχει εφαρμοστεί ακόμα σε πλήρη κλίμακα για να είναι γνωστή η απόδοση της στην απομάκρυνση των PFAS. Η μέθοδος αυτή έχει χρησιμοποιηθεί ελάχιστα για την απομάκρυνση των PFAS κυρίως στο υπόγειο νερό σε *ex – situ* εφαρμογές. Γενικά, οι ρητίνες είναι ένας προσροφητής που έχει χρησιμοποιηθεί αρκετά στην απορρύπανση του νερού από βαρέα μέταλλα, όπως χρώμιο, αρσενικό κ.α., ήδη από την δεκαετία του 1930 (ITRC, 2020). Οι ρητίνες όπως και ο GAC μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε μία μόνο φορά είτε πολλές φορές μετά την αναγέννηση τους. Η αναγέννηση γίνεται στο πεδίο με τη χρήση ειδικού διαλύματος ώστε να γίνει η επαναφορά της προσροφητικής ικανότητας των ρητινών. Ωστόσο, είναι σαφές ότι η μια και μοναδική χρήση των ρητινών είναι περισσότερο αποτελεσματική από ότι η χρήση ρητινών που έχουν αναγεννηθεί, όπου παράλληλα αυξάνεται παράλληλα και το κόστος της μεθόδου. Οι ρητίνες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την απομάκρυνση των PFAS είναι διαφόρων ειδών, όπως φαίνεται και στην *Εικόνα 5.4*. Οι ρητίνες που έχουν χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση της οργανικής ύλης και των PFAS, κυρίως σε πειραματική κλίμακα, είναι οι *Purolite A860 (Purolite, Bala Cynwyd, PA, USA)*, οι οποίες είναι μακροπορώδης ακρυλικές ρητίνες (Dixit et al. 2018), με χωρητικότητα των ρητινών είναι περίπου 0,8 meq/ml με διάμετρο πόρων περίπου 7,2nm και μέση διάμετρο ρητίνης 750μm. Η αναγέννηση τους γίνεται σε θερμοκρασία δωματίου (Dixit et al. 2019). Επίσης οι (*Purolite®*

A520E, A600E και A532E) έχουν χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση των PFOA, PFOS, PFBA και PFBSH στο πλάνο παρακολούθησης του WHO για την περιοχή του Veneto, στην Ιταλία (Zaggia et al. 2016).

(Jansen, 2019)

***Εικόνα 5.4**: Διάφοροι τύποι ρητινών κατάλληλοι για την απομάκρυνση των PFAS.*

Πιο συγκεκριμένα, ο μηχανισμός της ιοντοανταλλαγής με ρητίνες βασίζεται στην ίδια διαδικασία της μεταφοράς μάζας από μια υγρή σε μια στερεή φάση, χωρίς συμμετοχή κάποιας χημικής διαδικασίας. Ωστόσο, στον μηχανισμό αυτό, οι θετικά φορτισμένες ρητίνες μπορούν άμεσα να απομακρύνουν τα αρνητικά φορτισμένα μόρια PFAS από το νερό, δημιουργώντας ιοντικούς δεσμούς. Έτσι το υδρόφοβο τμήμα των PFAS μπορεί να προσροφηθεί στην υδρόφοβη επιφάνεια των ρητινών. Για παράδειγμα τα PFOA και PFOS με το αρνητικά φορτισμένο τμήμα τους (το οποίο είναι αρνητικά φορτισμένο κυρίως σε φυσικά νερά), δημιουργούν τέτοιους δεσμούς με τις ρητίνες, όπως φαίνεται στην *Εικόνα 5.5*.



(Woodard et al. 2017)

***Σημείωση:** Με κόκκινο χρώμα είναι τα μόρια των PFOS, με κίτρινο χρώμα τα μόρια των PFOA, με μωβ χρώμα η «ουρά» των μορίων PFAS, ενώ με μπλε και πράσινο χρώμα τα ιόντα προς ανταλλαγή π.χ. ιόντα χλωρίου.*

***Εικόνα 5.5**: Μοριακή δομή για την ιοντοανταλλαγή με ρητίνες.*

Η αποτελεσματικότητα των ρητινών, εκτός του παράγοντα της αναγέννησης τους που παίζει σημαντικό ρόλο στην απόδοση, εξαρτάται και από το είδος της αλυσίδας των PFAS, την ύπαρξη άλλων ουσιών – ρύπων ή βαρέων μετάλλων στο πεδίο, τη συγκέντρωση αυτών αλλά και τον τύπο και τα χαρακτηριστικά της ρητίνης που θα επιλεχθεί. Οι ρητίνες που χρησιμοποιούνται μόνο μια φορά προσφέρονται για την απορρύπανση χαμηλών συγκεντρώσεων PFAS και για συστήματα επεξεργασίας πόσιμου νερού. Από την άλλη, οι επαναχρησιμοποιούμενες ρητίνες είναι ιδανικές για την απομάκρυνση υψηλότερων συγκεντρώσεων PFAS, της τάξης των ppb. Ωστόσο, παίζει σημαντικό ρόλο και το κατώτερο όριο – στόχος που πρέπει να επιτευχθεί με την απομάκρυνση, ώστε να αποφασιστεί ο αριθμός των επαναχρησιμοποιήσεων. Η αναγέννηση και επαναχρησιμοποίηση των ρητινών μπορεί να επαναλαμβάνεται για χρόνια αρκεί αυτές να μην εκτίθενται σε οξειδωτικούς παράγοντες. Επίσης, όπως και στην τεχνολογία με χρήση GAC, ο δείκτης EBCT κυμαίνεται από 1,5 έως 5 λεπτά, αναλόγως τον τύπο και τη διάμετρο της ρητίνης (Government of Canada, 2016).

Τέλος, πρέπει να σημειωθεί ότι η μέθοδος αυτή είναι μια πολλά υποσχόμενη μέθοδος για την απομάκρυνση των PFAS στο πόσιμο νερό. Ωστόσο, θα πρέπει να λυθούν πρωτίστως ζητήματα όπως η επιλογή των ρητινών με βάση τον ρυθμό αναγέννησης τους, τα όρια της ταχύτητας απομάκρυνσης, αλλά και η παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων, όπως είναι τα θειικά και τα νιτρικά (Rahman et al. 2014). Καθώς το πρώτο σύστημα τεχνολογίας επαναχρησιμοποιημένων ρητινών για απομάκρυνση των PFAS εφαρμόστηκε μόλις το 2018, τα δεδομένα της απόδοσης της τεχνολογίας αυτής είναι ακόμα ανεπαρκή.

5.1.4 Τεχνολογίες απομάκρυνσης των PFAS από το πόσιμο νερό

Το 2018 η U.S. EPA δημοσίευσε μια μελέτη για τις τεχνολογίες απορρύπανσης που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην απομάκρυνση των PFAS στο πόσιμο νερό. Οι παραδοσιακές μέθοδοι απορρύπανσης για το πόσιμο νερό, όπως είναι η κροκίδωση, η καθίζηση, η διήθηση με φίλτρα άμμου, η βιοδιήθηση και η ακτινοβολία UV, έχουν αποδειχθεί αναποτελεσματικές για την απομάκρυνση των PFAS (Dauchy, 2019). Επίσης, παρατηρείται μια αύξηση των PFAS μετά την οζόνωση και τη χλωρίωση στο πόσιμο νερό, καθώς πρόδρομές ενώσεις αυτών μετασχηματίζονται και προσαυξάνουν τις συγκεντρώσεις των PFOS και PFOA κατά τις παραπάνω διαδικασίες (Rahman et al. 2014).

Από την άλλη η επεξεργασία με GAC είναι αποτελεσματική για τα PFAS στο πόσιμο νερό, ειδικά όταν το φίλτρο είναι καινούργιο, καθώς κατά τη χρήση του φίλτρου η απόδοση πέφτει αναλογικά με το χρόνο. Η αποτελεσματικότητα της μεθόδου αυτής εξαρτάται από τον χρόνο επαφής και την ποιότητα του πόσιμου νερού (NRDC, 2019). Από την U.S. EPA καταγράφεται ότι ο GAC πετυχαίνει μείωση των συγκεντρώσεων των PFOA, PFOS, PFNA και PFHxS στο πόσιμο νερό σε επίπεδα χαμηλότερα από 2ppt (ή 0,002 ng/lt) (NRDC, 2019). Παράλληλα, η τεχνολογία PAC έχει καλύτερα αποτελέσματα στο πόσιμο νερό, λόγω των μικρότερων σωματιδίων σκόνης που χρησιμοποιούνται. Έτσι αυξάνεται η ειδική επιφάνεια των σωματιδίων και παρατηρείται ευκολότερη πρόσβαση στο λειτουργικό τμήμα των μορίων των PFAS (Merino et al. 2016)

Η ιοντοανταλλαγή με ρητίνες είναι ακόμα πιο αποτελεσματική από τον GAC όσον αφορά το ποσοστό συγκράτησης των μορίων PFAS και επιπλέον έχει το πλεονέκτημα της *in situ* αναγέννησης τους (Merino et al. 2016). Επίσης, είναι αρκετά οικονομική μέθοδος για

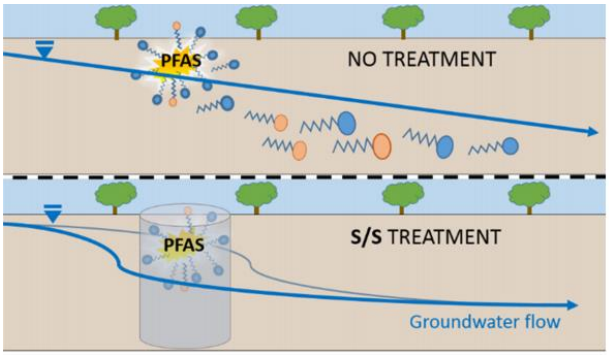
εφαρμογή στο πόσιμο νερό απομακρύνοντας αποτελεσματικά τα PFAS. Το σημαντικό στην μέθοδο αυτή είναι η τιμή του pH στο νερό, γεγονός το οποίο ευνοεί την αποδοτικότητα της μεθόδου. Συνήθως η απομάκρυνση της συνολικής οργανικής ύλης (OM), που βρίσκεται στο νερό πριν την επεξεργασία, μειώνεται σημαντικά σε τάξη μεγέθους από mg/lt σε ng/lt και δρα ανταγωνιστικά με τις ρητίνες, και για αυτό θεωρείται ανασταλτικός παράγοντας για την απομάκρυνσης των PFAS (Dixit et al. 2019). Σε αυτό συμβάλει και η πυκνότητα της OM και το μοριακό βάρος αυτής (Zhang et al. 2013). Έτσι η μεταβολή των χαρακτηριστικών της OM μπορεί να ευνοήσει την απομάκρυνση των PFAS στα φυσικά και ανεπεξέργαστα νερά.

Από την άλλη, υψηλής πίεσης μεμβράνες όπως αυτές που χρησιμοποιούνται για την NF και την RO, είναι ικανές να απομακρύνουν μεγάλο ποσοστό των PFAS από το πόσιμο νερό. Παραμένει ωστόσο το πρόβλημα της διάθεσης των ρυπασμένων παραγώγων που προκύπτουν από την απομάκρυνση με ρητίνες ή με NF και RO. Η RO είναι από τις πιο αποτελεσματικές μεθόδους στο πόσιμο νερό, ωστόσο προαπαιτεί στάδια απορρύπανσης του ανεπεξέργαστου νερού πριν την εφαρμογή της (Rahman et al. 2014). Από την άλλη, οι τεχνολογίες χημικής οξείδωσης, όπως η ηλεκτροχημική μέθοδος απαντά στο παραπάνω πρόβλημα, καθώς διασπά το μόριο των PFAS και πραγματοποιείται διήθηση, όπως στις άλλες μεθόδους, ώστε να υπάρξουν προϊόντα προς απόρριψη, όμως προς το παρόν έχει μόνο εργαστηριακή εφαρμογή (Banzhaf et al. 2017). Επίσης, η εξελιγμένη χημική οξείδωση (advanced chemical oxidation) παρόλο που έχει θετικά αποτελέσματα, αναστέλλεται συχνά από την ύπαρξη οργανικής ύλης. Τέλος, να σημειωθεί ότι καμία μέθοδος από τις παραπάνω δεν έχει λύσει το πρόβλημα της απομάκρυνσης των GenX, τα οποία έχουν ανιχνευτεί σε σημαντικές ποσότητες στο πόσιμο νερό.

5.2 Τεχνολογίες απομάκρυνσης των PFAS στο έδαφος

5.2.1 Σταθεροποίηση – Στερεοποίηση

Η σταθεροποίηση/στερεοποίηση (*S/S*) είναι ένας συνδυασμός τεχνολογιών απορρύπανσης του εδάφους και των ιζημάτων από ουσίες – ρύπους, με τον οποίο οι ουσίες αυτές ακινητοποιούνται μέσω αντιδράσεων, που τις κάνουν λιγότερο τοξικές και ευκίνητες. Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας αυτής, η ουσία υπάρχει πιθανότητα να δεσμευτεί χημικά ή να ενθυλακωθεί μέσα στο έδαφος. Η στερεοποίηση είναι συγκεκριμένη διαδικασία κατά την οποία η ουσία – ρύπος δεν διασπάται αλλά εμποδίζεται η μετακίνηση της στο μέσο. Η τεχνολογία αυτή μπορεί να εφαρμοστεί είτε *ex – situ* είτε *in – situ*. Η *ex – situ* στερεοποίηση συμπεριλαμβάνει την εκσκαφή και την επανατοποθέτηση του δείγματος, ενώ τη *in – situ* διαδικασία απαιτεί την έγχυση ενώσεων – σταθεροποιητών στο έδαφος και είναι πιο οικονομική σε σύγκριση με την *ex – situ* (Sörengård et al. 2019). Η συγκεκριμένη τεχνολογία είναι ιδανική για την απορρύπανση του εδάφους από βαρέα μέταλλα, ραδιενεργά υλικά και ημιπτητικές ή μη πτητικές ενώσεις όπως τα PFAS (Ahrens et al. 2015), όπως φαίνεται και στην *Εικόνα 5.6*.



(Sörengård et al. 2019)

***Εικόνα 5.6**: Σταθεροποίηση/Στερεοποίηση για την απορρύπανση του εδάφους από PFAS.*

Όσον αφορά την απορρύπανση από τα PFAS η S/S έχει χρησιμοποιηθεί σε εδάφη ρυπασμένα από AFFF (Filipovic et al. 2015). Έχει αρχίσει να χρησιμοποιείται, σε ορισμένες περιπτώσεις και η φυτοαποκατάσταση σε συνδυασμό με την S/S, με την οποία γίνεται χρήση *in – situ* φυτών, τα οποία προσλαμβάνουν τις ουσίες – ρύπους από το έδαφος (Gobelius et al. 2017). Όσον αφορά όμως την σταθεροποίηση αυτή εφαρμόζεται με χρήση ενεργού άνθρακα και τροποποιημένων αργίλων, τα οποία έχουν σημειώσει σημαντικά αποτελέσματα μείωσης των συγκεντρώσεων των PFAS στο έδαφος. Η συμπεριφορά των PFAS, όταν αυτά διαρρέονται στο έδαφος, επηρεάζεται από την προσροφητική ικανότητα και πιο συγκεκριμένα από τις ηλεκτροστατικές και υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις που με την σειρά τους εξαρτώνται από το μήκος της αλυσίδας των PFAS και το λειτουργικό μέρος αυτών. Βασικοί παράγοντες που επηρεάζουν τις παραπάνω παραμέτρους είναι η έκταση της επιφάνειας του εδάφους, το πορώδες, το φορτίο της επιφανειακής τάσης, το ποσοστό οργανικής ύλης, το pH και ο δείκτης του διαλυμένου οργανικού άνθρακα (DOC) (Du et al. 2014). Λόγω του χαρακτήρα της μεθόδου S/S είναι πολύ σημαντική η επιλογή πρόσθετων ενώσεων, όπως είναι ο ενεργός άνθρακας, για την ενίσχυση και την ορθή προσρόφηση κατά την σταθεροποίηση των PFAS (Sörengård et al. 2019).

Από την μελέτη των Sörengård et al. (2019) σε έδαφος ρυπασμένο από AFFF, φαίνεται πώς η τεχνολογία S/S είχε σημαντικά αποτελέσματα στη μείωση των συγκεντρώσεων των PFAS. Τα PFAS φαίνεται να διαρρέουν με μικρότερο ρυθμό έπειτα από την επιτόπου χρήση ενεργού άνθρακα από ότι με τη χρήση ενώσεων όπως ο μπεντονίτης, το χλωριούχο κάλιο και ο ζεόλιθος. Δεύτερον, τα PFAS με μικρότερη αλυσίδα άνθρακα, όπως τα PFBS και τα PFHxA, δεν φαίνεται να σημειώνουν σημαντικές διαφορές ως προς τον ρυθμό διαρροής τους λόγω της υψηλής διαλυτότητας τους στο νερό και του μικρού μοριακού τους βάρους, τα οποία οδηγούν σε μεγαλύτερο ρυθμό διάχυσης όταν αυτά βρίσκονται σε υγρή φάση.

5.2.2 Αποτέφρωση

Η αποτέφρωση είναι η διαδικασία κατά την οποία εφαρμόζεται θερμότητα στο ρυπασμένο μέσο προκαλώντας κινητικότητα και έπειτα καταστροφή των χημικών ενώσεων σε συνδυασμό με την θερμική εκρόφηση, η οποία επίσης αυξάνει την κινητικότητα των ουσιών – ρύπων μεταφέροντας τις στην αέρια φάση (ITRC, 2020). Με υψηλές θερμοκρασίες, πάνω από 1.000^{o}C, επιτυγχάνεται θερμική καταστροφή και εξάτμιση των PFAS και έτσι με εφαρμογή

της θερμικής εκρόφησης (thermal desorption) αυτά μπορούν να παγιδευτούν και να καταστραφούν. Η θερμική εκρόφηση είναι μια διαδικασία κατά την οποία απομακρύνονται οι ουσίες – ρύποι, κυρίως από το έδαφος και τα ιζήματα, μεταφερόμενες στην αέρια φάση τους. Η θερμότητα εφαρμόζεται απευθείας στα μόρια των PFAS αεριοποιώντας τα και εξατμίζοντάς τα (Grieco and Edwards, 2019). Στην *ex – situ* τεχνολογία της αποτέφρωσης οι θερμοκρασίες που χρησιμοποιούνται είναι 450 – 950 ^{o}C. Η μέθοδος έχει εφαρμοστεί μόνο πιλοτικά με καταγεγραμμένη απομάκρυνση των PFAS περίπου 90%. Ωστόσο, είναι αρκετά ακριβή μέθοδος λόγω της ανάγκης κατανάλωσης ενέργειας για την κάλυψη των υψηλών θερμοκρασιών (Grieco and Edwards, 2019). Για θερμοκρασίες μέχρι 400°C σε εργαστηριακή εφαρμογή, φαίνεται ότι επιτυγχάνεται απομάκρυνση μέχρι και 99,99% των PFAS από δείγματα εδάφους (Grownover et al. 2019).

Οι τεχνολογίες που χρησιμοποιούν θερμότητα για την καταστροφή των PFAS εφαρμόζονται για μικρό χρονικό διάστημα και οι παράγοντες από τους οποίους εξαρτάται η απόδοσή τους είναι αρκετοί. Το υψηλό σημείο βρασμού και ο ισχυρός δεσμός F – C περιορίζουν αρκετά την απόδοση των θερμικών μεθόδων (Kicharzyk et al. 2017). Είναι μια καινούργια κατηγορία τεχνολογιών που ακόμα δεν έχει εφαρμοστεί σε πλήρη κλίμακα και δεν υπάρχουν σαφή δεδομένα για την εξαγωγή ορθών συμπερασμάτων ως προς την απόδοση της. Επίσης δεν έχει εφαρμοστεί μέχρι σήμερα η *in – situ* θερμική τεχνολογία απορρύπανσης για τα PFAS. Τέλος, ένα άλλο ζήτημα που απασχολεί έντονα και είναι ανασταλτικός παράγοντας για τη μέθοδο αυτή είναι οι ατμοσφαιρικές εκπομπές από την αποτέφρωση των PFAS και έτσι οι έρευνες προσανατολίζονται πλέον στην εύρεση τρόπου επεξεργασίας ή μείωσης αυτών.

5.3 Τεχνολογίες περιορισμένης εφαρμογής

5.3.1 Συμβατικές μέθοδοι

Εκτός από τις τεχνολογικές μεθόδους που αναλύθηκαν παραπάνω, υπάρχουν και κάποιες από τις μεθόδους που θεωρούνται συμβατικές και έχουν εφαρμοστεί για την απομάκρυνση των PFAS με χαμηλή απόδοση. Αυτές είναι ο αερισμός εδάφους (air stripping), η διαδικασία έκχυσης ατμών στο έδαφος (soil vapor extraction) και η υδροξυλική χημική οξείδωση (hydroxyl – based chemical oxidation). Ωστόσο, παρόλο που εφαρμόστηκαν στο παρελθόν για την απομάκρυνση των PFOA και των PFOS, αυτές αποδείχθηκαν αναποτελεσματικές (Vecitis et al. 2009). Ο λόγος που συμβαίνει αυτό είναι η χαμηλής κλάσης συγκεντρώσεις των PFAS στο πεδίο εφαρμογής τους, καθώς και η υδρόφιλη ιδιότητα τους που δεν επιτρέπουν την απομάκρυνση τους με τους παραπάνω τρόπους (Rahman et al. 2014). Επίσης, λόγω των χαμηλών τιμών στην τάση ατμού των PFOA και PFOS, ο αερισμό εδάφους και η έκχυση ατμών στο έδαφος δεν είναι αποτελεσματικές (Kucharzyk et al. 2017).

Η διαδικασία επιλογής μιας μεθόδου απομάκρυνσης των PFAS φαίνεται πως είναι αρκετά περίπλοκη και πολυπαραγοντική διαδικασία, με βασικό πρωταγωνιστή τις πρόδρομες ενώσεις, που φαίνεται να παίζουν σημαντικό ρόλο στην επιλογή μεθόδου. Τέλος, τα τελευταία χρόνια λόγω της παραγωγής τεράστιου αριθμού μικρού μήκους αλυσίδων PFAS και της δυνατότητας ανίχνευσης τους, έχει παρατηρηθεί ότι κατά την εφαρμογή μιας μεθόδου απορρύπανσης η συγκέντρωση των μικρού μήκους αυξάνεται ενώ μειώνεται η συγκέντρωση των μεγάλου μήκους (Rahman et al. 2014). Είναι επόμενο λοιπόν πως χρειάζεται περισσότερη μελέτη για

την επιλογή της εφαρμογής των νέων μεθόδων απορρύπανσης που απομακρύνουν και τις μικρού μήκους αλυσίδες PFAS, οι οποίες θα απασχολήσουν αρκετά στο μέλλον.

5.3.2 Τεχνολογίες περιορισμένης εφαρμογής στο νερό

Από τις μεθόδους απορρύπανσης που έχουν εφαρμοστεί κάποιες δεν έχουν χρησιμοποιηθεί σε μεγάλη έκταση, είτε λόγω της δυσκολίας εφαρμογής τους στο πεδίο, είτε λόγο του υψηλού τους κόστους σε σχέση με άλλες, είτε γιατί υπάρχουν πολλοί παράγοντες που εμποδίζουν την απομάκρυνση των PFAS, καθώς ταυτόχρονα επηρεάζουν άλλες παραμέτρους του μέσου. Κάποιες από αυτές έχουν εφαρμοστεί σε μικρή κλίμακα είτε πιλοτικά στο πεδίο, είτε εργαστηριακά. Μια από αυτές είναι η *in – situ* αποκατάσταση με κολλοειδή ενεργό άνθρακα (CAC). Η διάμετρος των σωματιδίων είναι 2μm και είναι αιωρούμενα σε υγρό εναιώρημα, το οποίο εγχέεται με χαμηλή πίεση (Xiao et al. 2017). Μετά την έγχυση τα CAC ενσωματώνονται στο υδάτινο μέσο και δρουν ως προσροφητές οργανικών ενώσεων, όπως τα PFAS. Συγκρίνοντας τη μέθοδο με αυτή του GAC και λόγω του μεγέθους των κολλοειδών αυτά είναι περισσότερο ευκίνητα και έτσι απομακρύνονται ευκολότερα. Τα PFAS ακινητοποιούνται και έτσι αποφεύγεται η μετακίνηση τους στο υπόγειο νερό. Οι McGregor et al. (2018) έχουν εφαρμόσει την τεχνολογία αυτή σε ρυπασμένο υπόγειο νερό από AFFF για τα PFOS και τα PFOA χωρίς όμως ξεκάθαρα συμπεράσματα για την απόδοση της μεθόδου. Άλλη μέθοδος που έχει εφαρμοστεί είναι η επικάλυψη με πολυμερή άμμου ως προσροφητές οργανικών ενώσεων. Φαίνεται να έχει παρόμοια αποτελέσματα με τον GAC για τα PFOA και τα PFOS, ωστόσο ο ρυθμός αναγέννησης των φίλτρων είναι υψηλός σε σύγκριση με τον GAC. Θετικό σημείο είναι ότι παρατηρείται ταυτόχρονη απομάκρυνση και άλλων οργανικών ρύπων (ITRC, 2020).

Τα ορυκτά αργίλου και οι ζεόλιθοι επίσης εφαρμόστηκαν αρκετά τα προηγούμενα χρόνια στην απομάκρυνση των PFOS και PFOA. Οι ζεόλιθοι είναι μικροπορώδη αργυλοπυριτικά ορυκτά που κυρίως χρησιμοποιούνται ως προσροφητικά υλικά και καταλύτες. Η χρήση τους γίνεται με χημικό διαχωρισμό και καθαρισμό καθώς έχουν μεγάλη επιφάνεια και μικρό μέγεθος πόρων. Στο παρελθόν έχουν χρησιμοποιηθεί ως προσροφητές για βαρέα μέταλλα και πτητικές οργανικές ενώσεις. Ενώ και τα δυο ορυκτά μπορούν να εφαρμοστούν σε *ex – situ* τεχνολογίες όπως οι τεχνολογίες *pump and treat*, τοποθετώντας τα σε στρώματα είτε στην ροή που έχει το μέσο είτε σε *in – situ* εφαρμογές με έγχυση. Ο μηχανισμός που λαμβάνει χώρα είναι η ιοντοανταλλαγή και η προσρόφηση για την απομάκρυνση των PFAS από το νερό. Λίγες μελέτες έχουν εξάγει συμπεράσματα για την τεχνολογική αυτή μέθοδο σε μικρή κλίμακα για την εφαρμογή τροποποιημένων ορυκτών αργίλου, ωστόσο τα φυσικά ορυκτά είναι λιγότερο αποτελεσματικά από τα υλικά του GAC και της ιοντοανταλλαγής με ρητίνες (Du et al. 2014). Τέλος, η κροκίδωση είναι μια άλλη μέθοδος που εφαρμόζεται σε ΕΕΠΝ με εφαρμογή αλάτων σιδήρου και αλουμινίου ωστόσο δεν έχει φανεί να έχει την απόδοση του GAC ή άλλων μεθόδων (Xiao et al. 2017).

Μια κατηγορία τεχνολογιών που πρέπει επίσης να αναφερθεί είναι η *Redox Manipulation*. Ουσιαστικά είναι διαδικασία χημικής οξείδωσης με στόχο τη μετατροπή της χημικής κατάστασης των ουσιών – ρύπων. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν πολλές τεχνολογίες, όπως τα συστήματα οζόνωσης, το ενεργοποιημένο υπερθειικό άλας, η υπερηχο – χημική οξείδωση (sonochemical oxidation), η φωτοχημική οξείδωση (UV), η ηλεκτροχημική μέθοδος, τα ηλεκτρόνια (solvated electrons), η τεχνολογία πλάσματος, η Zero – Valent Iron (ZVI) και η εφαρμογή αλκαλικών μετάλλων.

Η χημική οξείδωση που γίνεται κυρίως *in – situ* (ISCO) και η προχωρημένη χημική οξείδωση (AOPs) που είναι κυρίως *ex – situ* τεχνολογία, είναι δυο μέθοδοι που έχουν αναπτυχθεί τα τελευταία χρόνια για την απομάκρυνση των PFAS στο υπόγειο νερό με μεγάλη επιτυχία. Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται συνήθως στην ISCO είναι το υπερθειϊκό νάτριο, το υπεροξείδιο του υδρογόνου, το υπερμαγγανικό νάτριο και το υπερμαγγανικό όζον (Kucharzyk et al. 2017). Με τη χρήση των μεθόδων αυτών φαίνεται ότι τα PFOA καταστρέφονται σε μεγάλο βαθμό ανάλογα με τα χαρακτηριστικά του αντιδραστηρίου. Από έρευνα των Lee et al., (2012), το θερμικά ενεργοποιημένο υπερθειϊκό άλας σε θερμοκρασία 80 ^{o}C απομακρύνει πάνω από το 90% των PFOA. Από την άλλη η χρήση πεντασθενούς σιδήρου, λόγω της υψηλής οξειδωτικής ικανότητας του σιδήρου, είναι μια πολλά υποσχόμενη μέθοδος. Σε βασικό pH και σε χρονικό διάστημα λίγων ημερών, φαίνεται ότι απομακρύνει το 23% των PFOA και το 34% των PFOS (Kucharzyk et al. 2017). Ωστόσο, το πρόβλημα του σχηματισμού μικρών αλυσίδων PFAS παραμένει, ανεξαρτήτου χρήσης αντιδραστηρίων. Επιπρόσθετα είναι μια μέθοδος που μπορεί να εφαρμοστεί είτε *in – situ* είτε *ex – situ*.

Κλείνοντας θα πρέπει να αναφερθούν και τα χαρακτηριστικά της μεθόδου (ZVI) και της (nZVI) που εφαρμόζεται σε νανοκλίμακα. Η μέθοδος αυτή αναπτύχθηκε κυρίως για απομάκρυνση των PFAS στο νερό και τα λύματα. Οι παράγοντες που παίζουν σημαντικό ρόλο στην εφαρμογή της μεθόδου αυτής είναι το αρχικό pH του υδάτινου διαλύματος, η θερμοκρασία της αντίδρασης και η δόση του ZVI (Hori et al. 2007 και Lee et al. 2010). Οι Arvaniti et al. (2015), ανακάλυψαν ότι η μέγιστη απόδοση της μεθόδου αυτής επιτυγχάνεται όταν ο ZVI είναι επεξεργασμένος με χρήση MgAC. Συνήθως γίνεται χρήση τριών μορφών ZVI, είτε σε σκόνη, είτε σε επεξεργασμένη μορφή με χρήση MgAC. Το θετικό σημείο είναι ότι δεν υπάρχει δημιουργία παραπροϊόντων κατά την αντίδραση, ωστόσο παρουσιάζεται δημιουργία ατόμων φθορίου στην συγκεκριμένη μέθοδο. Έχουν γίνει ελάχιστες εργαστηριακές εφαρμογές μέσα στις οποίες και αυτή των Arvaniti et al. (2015). Στη συγκεκριμένη μελέτη έγινε προσπάθεια απομάκρυνσης των PFOA, PFNA, PFDA και PFOS, με απομάκρυνση κυρίως των PFOA κατά 70%. Οι δόσεις του nZVI κυμάνθηκαν από 10 έως 100 mg/lt με μεγαλύτερη απόδοση απομάκρυνσης στις μεγάλες δόσεις. Επίσης, σημαντική παρατήρηση είναι η επίδραση του pH, όπου σε σημεία που το αρχικό pH του διαλύματος ήταν χαμηλό ο ρυθμός απομάκρυνσης αυξανόταν σημαντικά. Επίσης, σημειώθηκε μηδενική απομάκρυνση PFAS για pH μεταξύ 5 και 7. Τέλος, η μέγιστη απομάκρυνση συσχετίστηκε και με χαμηλές τιμές της θερμοκρασίας.

5.3.3 Βιοδιάσπαση

Η βιολογική διαδικασία απομάκρυνσης ή μείωσης των PFAS στη φύση είναι η βιοδιάσπαση, κατά την οποία οργανικές ενώσεις διασπώνται από αερόβιους, κυρίως, μικροοργανισμούς, σε διοξείδιο του άνθρακα, νερό και αμμωνία. Ωστόσο δεν έχει παρατηρηθεί καμία διαδικασία βιοδιάσπασης των PFAS στη φύση (Ross et al. 2018) παρά μόνο εργαστηριακά. Πρωτίστως, όσον αφορά τις βιολογικές διεργασίες απορρύπανσης που εφαρμόζονται για τα PFAS φαίνεται πως βασίζονται στην παράμετρο των πρόδρομων ενώσεων, καθώς είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με την απόδοση της μεθόδου (Kucharzyk et al. 2017). Είναι μια μέθοδος που εφαρμόζεται κυρίως *in – situ* στο υπόγειο νερό ή το έδαφος. Τα PFAS που βρίσκονται στη φύση βιοσχηματίζονται για να δημιουργήσουν τα PFAAs με μικρό ρυθμό βιομετασχηματισμού και με ενδιάμεσα προϊόντα που δεν έχουν ακόμα προσδιοριστεί.

Οι μικροοργανισμοί που παίρνουν μέρος σε αυτόν τον βιοσχηματισμό χρειάζονται τουλάχιστον ένα άτομο υδρογόνου για να ξεκινήσουν τη διαδικασία και από τις έρευνες που έχουν γίνει έως σήμερα αυτά που κυρίως έχουν χρησιμοποιηθεί και έχουν σημειώσει σημαντική απόδοση στην απομάκρυνση των PFAS είναι οι *Pseudomonas butanova* και τα βακτήρια *Actinobacteria* (Kucharzyk et al. 2017). Συνήθως οι ενώσεις που δημιουργούνται από τη διαδικασία του βιοσχηματισμού των πρόδρομων ενώσεων των PFAS είναι οι μικρού μήκους PFAAs. Τέλος, η αναερόβια βιοδιάσπαση έχει μελετηθεί εξίσου εργαστηριακά για την απομάκρυνση των PFOS με καλλιέργειες των *Desulfovibrio desulfuricans*, χωρίς όμως ιδιαίτερα αποτελέσματα (Kumaraswamy, 2005).

5.4 Σύγκριση των τεχνολογιών και βέλτιστη επιλογή

5.4.1 Παράγοντες που καθορίζουν την επιλογή της τεχνολογίας απορρύπανσης

Η ορθή διαχείριση του ρυπασμένου πεδίου και η σωστή επιλογή μεθόδου αρχικά απαιτεί την ιεράρχηση των παραγόντων που επηρεάζουν το αποτέλεσμα. Έτσι, πρώτα θα πρέπει να αποφασιστεί η εφαρμογή *in – situ* ή *ex – situ* τεχνολογίας, ειδικά εάν το μέσο είναι το έδαφος. Στην συνέχεια, και με βάση την εκτίμηση της έκτασης της ρύπανσης, θα πρέπει να αποφασιστεί εάν η τεχνολογία θα μειώνει την συγκέντρωση, θα καταστρέφει ή απλώς θα ακινητοποιεί τα μόρια των PFAS.

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω οι μέθοδοι απορρύπανσης του νερού και του εδάφους από τα PFAS και η επιλογή αυτών σε κάθε συνθήκη εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως είναι η ποιότητα του δείγματος νερού σε σχέση με την πηγή από την οποία έχει ληφθεί, η επιλογή του προσροφητή (GAC, PAC, ρητίνες, βιοϋλικά και ορυκτά), οι φυσικοχημικές ιδιότητες των PFAS και η φύση των δεσμών που δημιουργούνται μεταξύ του προσροφητή και των μορίων PFAS. Είναι σημαντικό επομένως να αναλυθεί αυτή η σχέση προσροφητή – χημικής ουσίας, η κατανόηση της οποίας θα οδηγήσει στην κατάλληλη επιλογή της μεθόδου απορρύπανσης. Πιο συγκεκριμένα, η σύνδεση αυτών των δυο γίνεται μέσω, του π – π δεσμού, της υδροφοβικής αλληλεπίδρασης, του Η – δεσμού, της ιοντοανταλλαγής, των δυνάμεων van der Waals και της ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης. Όσον αφορά τον GAC οι παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση του είναι (NRDC, 2019):

- Ο τύπος ενεργού άνθρακα που χρησιμοποιείται
- Το βάθος του στρώματος ενεργού άνθρακα που εφαρμόζεται
- Ο ρυθμός παροχής του νερού
- Το είδος των PFAS που πρέπει να απομακρυνθούν
- Η θερμοκρασία
- Η ύπαρξη άλλων ρυπογόνων ουσιών ή οργανικής ύλης στο δείγμα νερού

Σε προηγούμενο κεφάλαιο αναφέρθηκαν αναλυτικά οι φυσικοχημικές ιδιότητες των PFAS. Γενικά, όταν γίνεται η χρήση ενός προσροφητή για την απομάκρυνση μιας χημικής ουσίας, οι φυσικοχημικές ιδιότητες της δεύτερης παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο. Έτσι και με τα PFAS, όταν αυτά βρίσκονται σε δείγμα νερού θα πρέπει να εξετάζεται το μέγεθος της αλυσίδας, η χημική δομή, το λειτουργικό τμήμα της αλυσίδας τους, η ένταση της υδροφοβικής ιδιότητας τους καθώς και οι τιμές της σταθεράς pK_a. Την ίδια στιγμή θα πρέπει να είναι γνωστά και τα χαρακτηριστικά του νερού στο οποίο θα εφαρμοστεί η εκάστοτε τεχνολογία, όπως το pH, η

παρουσία ανόργανων ιόντων αλλά και το NOM (Natural Organic Matter). Όπως έχουν εξετάσει αναλυτικά οι Trojanowicz et al. (2018) σημαντικό ρόλο παίζει η αναγέννηση των φίλτρων στην τεχνολογία της διήθησης με φίλτρα, στον GAC και στην αναγέννηση των ρητινών. Έτσι η απόδοση απομάκρυνσης μειώνεται με τη χρήση των φίλτρων. Τέλος, ένας άλλος σημαντικός παράγοντας είναι οι πρόδρομες ενώσεις, καθώς σε κάποιες από τις μεθόδους, κυρίως της οξείδωσης και της διάσπασης των ενώσεων των PFAS, αυτές εμφανίζονται σαν παραπροϊόντα και έτσι αυξάνεται η πιθανότητα επανασχηματισμού των PFOS και PFOA.

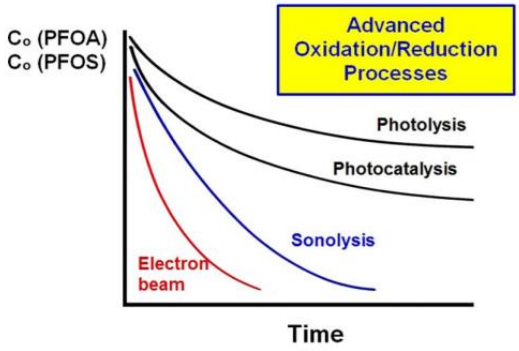
5.4.2 Σύγκριση και βιωσιμότητα των τεχνολογιών

Η αποτελεσματικότητα των μεθόδων που αναλύθηκαν εκτενώς στις προηγούμενες ενότητες είναι πολύ σημαντική παράμετρος που επηρεάζεται από το μήκος της αλυσίδας των PFAS σε βαθμό που αυτές μπορεί να είναι και εντελώς αναποτελεσματικές, αλλά και από όλους τους παράγοντες που αναφέρθηκαν στην προηγούμενη ενότητα. Συμπερασματικά και λαμβάνοντας υπόψιν όλες τις παραμέτρους για την εφαρμογή των τεχνολογιών επεξεργασίας νερού και εδάφους, επιχειρείται μια σύγκριση μεταξύ αυτών.

Αρχικά ξεκινώντας από την μέθοδο GAC αυτή είναι αποτελεσματική για κάποιες ομάδες των PFAS όπως τα PFOA και τα PFOS, αλλά αποτυγχάνει στην απομάκρυνση των PFBS και των PFBA (Skutlarek et al. 2006, Eschauzier et al. 2012 και Cousins et al. 2016). Φαίνεται λοιπόν πως όταν τα PFAS ανιχνεύονται στο πόσιμο νερό τότε ο GAC είναι περισσότερο αποτελεσματικός ως μέθοδος κυρίως για τις μεγάλου μήκους αλυσίδες, ενώ για τις μικρότερου μήκους η RO είναι καταλληλότερη. Έρευνα των Rahman et al. (2014), έδειξε ότι στο πόσιμο νερό οι μέθοδοι που φαίνεται να είναι αποτελεσματικές είναι η RO, ο GAC και η NF. Πολλές φορές ωστόσο στις ΕΕΠΝ παρατηρείται αύξηση της συγκέντρωσης του συνολικού αριθμού των PFAS στο επεξεργασμένο νερό από ότι στο ανεπεξέργαστο, λόγω της διάσπασης και προσαύξησης των πρόδρομων ενώσεων που σχηματίζουν τα PFOS.

Στο πόσιμο νερό συνήθως η εφαρμογή του GAC και του PAC διαφέρουν ως προς την εφαρμογή τους. Στην πρώτη περίπτωση χρησιμοποιείται ένα συγκεκριμένο στρώμα του GAC το οποίο συγκρατεί τα PFAS και εφαρμόζεται είτε κατά την είσοδο του νερού στην εγκατάσταση είτε πριν το στάδιο της χλωρίωσης. Από την άλλη ο PAC εφαρμόζεται απευθείας στις δεξαμενές του ανεπεξέργαστου νερού σαν σκόνη ή σε μίγμα νερού με χρήση PAC (Rahman et al. 2014). Όσον αφορά την RO και τον GAC φαίνεται ότι η πρώτη μέθοδος είναι περισσότερο αποτελεσματική στην απομάκρυνση των GenX, ωστόσο απαιτείται συστηματικότερη αναγέννηση από τον GAC και τις ρητίνες (NRDC, 2019). Επίσης η RO είναι πιο οικονομική μέθοδος για απομάκρυνση έως και 90% των PFAS και λιγότερο ανταγωνιστική με την οργανική ύλη που μπορεί να βρίσκεται στο δείγμα.

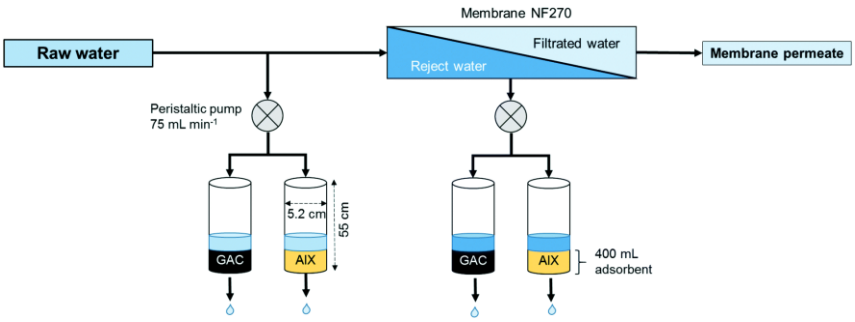
Όσον αφορά τη σύγκριση των μεθόδων χημικής οξείδωσης φαίνεται πως ο ZVI κατέχει το πλεονέκτημα της δημιουργίας μη τοξικών παραπροϊόντων κατά την αντίδραση του και μη κατανάλωσης μεγάλων ποσών θερμότητας (Arvaniti et al. 2015). Ανάμεσα στις μεθόδους οξείδωσης έχει σημειωθεί και η απόδοση του σε σχέση με το χρόνο, από τους Trojanowicz et al. (2018), όπως φαίνεται στην *Εικόνα 5.7*, με μεγαλύτερη απόδοση απομάκρυνσης των συγκεντρώσεων των PFOA και των PFOS, αυτή της ηλεκτροχημικής οξείδωσης και με μικρότερη απόδοση αυτή της φωτόλυσης.



(Trojanowicz et al. (2018)

***Εικόνα 5.7**: Σύγκριση των μεθόδων οξείδωσης σε συνάρτηση με το χρόνο, στην απομάκρυνση των συγκεντρώσεων των PFOA και των PFOS.*

Επίσης, αρκετά διαδεδομένη είναι και η λεγόμενη αλυσίδα τεχνολογικών μεθόδων, που είναι ουσιαστικά μια σειρά εφαρμογής διαφόρων τεχνολογιών για την απορρύπανση του νερού. Για παράδειγμα αρκετά αποτελεσματική είναι η διαδικασία εφαρμογής της MF, της RO και στην συνέχεια της εφαρμογής UV με τη σειρά αυτή (MF/RO/UV) (NRDC, 2019) και ο συνδυασμός GAC και NF ή GAC με ιοντοανταλλαγή σε μια ΕΕΠΝ. όπως φαίνεται στην *Εικόνα 5.8*.



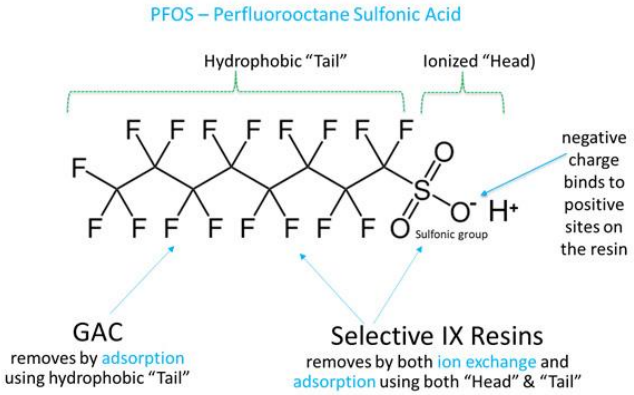
(Franke et al. 2019)

***Εικόνα 5.8**: Σύστημα επεξεργασίας πόσιμου νερού με εφαρμογή φίλτρων σε σειρά για την σύγκριση των τεχνολογιών με GAC και με ιοντοανταλλαγή.*

Στην παραπάνω σχηματική απεικόνιση της τεχνολογίας απομάκρυνσης των PFAS από το πόσιμο νερό, εφαρμόσθηκαν σε σειρά ένα φίλτρο για εφαρμογή του GAC και μεμβράνες για την εφαρμογή της ιοντοανταλλαγής σε ανεπεξέργαστο νερό και σε φιλτραρισμένο νερό. Παρατηρήθηκε απομάκρυνση μεγαλύτερου μέρους των μεγάλου μήκους αλυσίδων (PFOS, PFOA, PFHxS, PFHxA) έναντι των μικρού μήκους αλυσίδων (PFBA, PFBS). Επίσης, φαίνεται ότι η ιοντοανταλλαγή είχε καλύτερα αποτελέσματα στην απομάκρυνση των PFAS από τον GAC και στο ανεπεξέργαστο αλλά και στο φιλτραρισμένο νερό. Παρόλα αυτά, ο GAC παρουσίασε σταθερό ρυθμό απομάκρυνσης των ουσιών, περίπου 20%, σε σχέση με την

ιοντοανταλλαγή, που ο ρυθμός απομάκρυνσης μειωνόταν σημαντικά με το χρόνο (Franke et al. 2019).

Επίσης να σημειωθεί ότι μεταξύ της τεχνολογίας με εφαρμογή GAC και της ιοντοανταλλαγής με ρητίνες υπάρχουν αρκετές διαφορές. Μια διαφορά μεταξύ του τρόπου που λειτουργεί ο GAC και οι ρητίνες ως προς την απομάκρυνση είναι το γεγονός ότι ο πρώτος απομακρύνει άτομα φθορίου από την υδρόφοβη «ουρά» των PFAS με προσρόφηση, ενώ οι ρητίνες απομακρύνουν άτομα και από την «ουρά» αλλά και την κεφαλή με προσρόφηση ή ανταλλαγή ιόντων. Έτσι ένα αρνητικά φορτισμένο μόριο συνδέεται με τη θετικά φορτισμένη ρητίνη, όπως φαίνεται και στην *Εικόνα 5.9*.



(NRDC, 2019)

***Εικόνα 5.9**: Απομάκρυνση PFAS με την μέθοδο GAC και με ρητίνες.*

Τέλος, οι καινοτόμες και σύγχρονες μέθοδοι που υπόσχονται μεγάλη απόδοση στην απομάκρυνση των PFOA, PFOS, PFNA, PFHxS και GenX, είναι η τεχνολογία με χρήση διαμαντιού, που είναι ουσιαστικά ηλεκτροχημική οξείδωση με χρήση ηλεκτροδίων διαμαντιού που εφαρμόζεται κυρίως στα λύματα και το πόσιμο νερό με συνδυαστική χρήση διήθησης και φίλτρων (NRDC, 2019). Άλλες μέθοδοι είναι η προσρόφηση με χρήση προσροφητή επεξεργασμένο πυρίτιο, η οζοκλασμάτωση (ozofractionation), η οποία εκμεταλλεύεται την επιφανειοδραστική ιδιότητα των PFAS και οι τεχνολογίες χημικής οξείδωσης (υπερηχο – χημική οξείδωση, ηλεκτροχημική οξείδωση κ.α.) που αναφέρθηκαν και σε προηγούμενη ενότητα.

Κεφάλαιο 6

Πρόταση προγράμματος παρακολούθησης για τα PFAS

Τα προγράμματα παρακολούθησης περιβαλλοντικών παραμέτρων είναι σημαντικοί οδηγοί που αφορούν όλες τις ενέργειες που πρέπει να πραγματοποιούνται ώστε να γίνεται ορθή εκτίμηση της περιβαλλοντικής κατάστασης μιας περιοχής. Στο κάθε πρόγραμμα παρακολούθησης μελετώνται οι βασικές παράμετροι, οι οποίες επιβαρύνουν την ποιοτική και ποσοτική κατάσταση της περιοχής μελέτης, τα στάδια προετοιμασίας του έργου, οι δράσεις και τα έργα αποκατάστασης που πρέπει να γίνουν ώστε να εφαρμοστεί το πλάνο παρακολούθησης. Σημαντικό στάδιο είναι η χρήση επαρκών στοιχείων και η ύπαρξη βάσης δεδομένων αλλά και η συνεχής γνώση της κατάστασης και των παραμέτρων που θα εξεταστούν ώστε να γίνεται η εκτίμηση της αποτελεσματικότητας των μέτρων και των περιορισμών που λαμβάνονται. Τέλος, σε περίπτωση μη επίτευξης των στόχων περιβαλλοντικής διαχείρισης, το πρόγραμμα παρακολούθησης είναι ένα βασικό πλαίσιο επανεξέτασης.

6.1 Περιβαλλοντικό Σχέδιο Διαχείρισης

Τα σχέδια παρακολούθησης χωρίζονται σε πολλές κατηγορίες αναλόγως τις παραμέτρους που θα μετρηθούν και το μέσο στο οποίο θα εφαρμοστούν. Έτσι υπάρχουν πλάνα παρακολούθησης μετεωρολογικών στοιχείων, εδαφικών και γεωτεχνικών χαρακτηριστικών, υδατικού περιβάλλοντος, οικολογικών στοιχείων, χρήσεων γης, ακουστικού περιβάλλοντος και δονήσεων κ.α. (ENVECO A.E., 2012). Η συγκεκριμένη εργασία επικεντρώνεται σε πλάνα παρακολούθησης του υδατικού περιβάλλοντος και συγκεκριμένα του υπόγειου νερού, το οποίο σε πολλές περιοχές χρησιμοποιείται ως πηγή ύδρευσης. Ως προς τη δομή του πλαισίου παρακολούθησης υπάρχουν συγκεκριμένα στάδια τα οποία πρέπει να ακολουθούνται και να είναι ευδιάκριτοι οι στόχοι του καθενός. Αυτά είναι τα εξής:

1. Ανάλυση της περιβαλλοντικής στρατηγικής που θα ακολουθηθεί.
2. Εξέταση και σχεδιασμός του προτεινόμενου έργου για την περιοχή μελέτης.
3. Κατασκευή των προτεινόμενων εγκαταστάσεων, γεωτρήσεων, σημείων δειγματοληψίας κ.τ.λ.
4. Εφαρμογή του σχεδίου παρακολούθησης για την υφιστάμενη κατάσταση των περιβαλλοντικών παραμέτρων.
5. Εξαγωγή αποτελεσμάτων, θέσπιση ορίων, δράσεων και τυχόν παρεμβάσεων στην διαδικασία.
6. Έλεγχος των δράσεων και της τήρησης των όρων του προγράμματος.

Όσον αφορά την παρακολούθηση των PFAS, παρόλο που έχουν προταθεί όρια και περιορισμοί από Οργανισμούς και μεμονωμένα Κράτη για την μείωση της παραγωγής και την απαγόρευση χρήσης των ουσιών αυτών, σε Διεθνές και Ευρωπαϊκό επίπεδο, δεν υπάρχει ακόμα κάποια Οδηγία για την προσαρμογή των ορίων σε κάθε μέσο ξεχωριστά και σε κάθε χώρα, προσαρμοσμένο στην υδρογεωλογία της και της ανάγκες των αποδεκτών της. Στην Ελλάδα,

δεν υπάρχει ακόμα αναφορά και περιορισμός σε επίπεδο νομοθετικού πλαισίου, παρά μόνο η Οδηγία 2013/39/ΕΕ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου, με την οποία τροποποιούνται οι Οδηγίες 2000/60/ΕΚ και 2008/105/ΕΚ, όσον αφορά τις ουσίες προτεραιότητας για τα υδάτινα σώματα και τους ζώντες οργανισμούς. Ωστόσο, σε αυτό περιλαμβάνονται μόνο τα PFOS, με όρια όπως φαίνονται στον παρακάτω *Πίνακα 6.1*.

Πίνακας 6.1*: Αναφορά των ορίων των PFOS από την Οδηγία 2013/39/ΕΕ, για την αναθεώρηση των ορίων των ουσιών προτεραιότητας και την ένταξη καινούργιων ουσιών.*

Ετήσια Μέση Τιμή (μg/lt)		**Μέγιστη επιτρεπόμενη συγκέντρωση (μg/lt)**		**(μg/kg) υγρού βάρους**
Επιφανειακά ύδατα ενδοχώρας	**Λοιπά επιφανειακά ύδατα**	**Επιφανειακά ύδατα ενδοχώρας**	**Λοιπά επιφανειακά ύδατα**	**Ζώντες οργανισμοί**
$6,5x10^{-4}$	$1,3x10^{-4}$	36	7,2	9,1

Ωστόσο τον τελευταίο χρόνο έχουν γίνει συγκεκριμένες μελέτες για την ανίχνευση των PFAS στα υδάτινα συστήματα της Ελλάδας με σημαντικά ευρήματα τα οποία επιβεβαιώνουν την ύπαρξη αυτών. Μια από αυτές τις έρευνες είναι των Nikolopoulou et al. (2019), στην οποία έγιναν μετρήσεις στο πόσιμο, το υπόγειο και το επιφανειακό νερό, καθώς και σε μικροοργανισμούς με υψηλές συγκεντρώσεις PFAS. Η περιοχή μελέτης που μελετήθηκε είναι τα Οινόφυτα, περιοχή γνωστή για τη βιομηχανική της δραστηριότητά αλλά και την γειτνίαση της με αγροτικές περιοχές και περιοχές με υδρευτικές γεωτρήσεις. Επίσης είναι πλέον γνωστό ότι είναι μια περιοχή που είναι ήδη επιβαρυμμένη από τη ρύπανση του εξασθενούς χρωμίου στα ύδατα της (Dermatas et al. 2012 και Panagiotakis et al. 2015). Τα δείγματα που συλλέχθηκαν ήταν από επιφανειακό νερό σε σημεία των εκβολών του Ασωπού ποταμού και δείγματα πόσιμου νερού από ιδιωτικές γεωτρήσεις. Τα δείγματα επιλέχθηκαν αντιπροσωπευτικά για κάθε κατηγορία υδάτινου συστήματος (επιφανειακό, υπόγειο, πόσιμο) και για τις τέσσερις εποχές του έτους. Η ανάλυση των δειγμάτων έγινε με LQ/MS, με προεπεξεργασία για απαλλαγή του δείγματος από άλλες ουσίες – ρύπους και από οργανική ύλη. Τα όρια που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύγκριση των συγκεντρώσεων και εξαγωγή συμπερασμάτων ήταν αυτά της Οδηγίας 2013/39/ΕΕ. Η μελέτη αυτή βρίσκεται σε εξέλιξη και έτσι υπάρχει δέσμευση ως προς την παράθεση των ακριβών ορίων και των μετρήσεων. Ωστόσο, με μια πρώτη εκτίμηση φαίνεται πως η συγκέντρωση στους μικροοργανισμούς, σε ποτάμια και λίμνες, είναι της τάξης των ppb για τα PFOS, γεγονός που αποδεικνύει την ανίχνευση των PFAS και την βιοσυγκέντρωση τους σε θαλάσσιους μικροοργανισμούς.

Η παράθεση των στοιχείων της παραπάνω μελέτης γίνεται κυρίως για να τονισθεί η ανάγκη να δοθεί περαιτέρω σημασία στις ουσίες αυτές στην Ελλάδα, με τη δημιουργία ενός πρότυπου προγράμματος παρακολούθησης αντάξιο των Διεθνών και Ευρωπαϊκών προδιαγραφών και απαιτήσεων για τα PFAS και ικανό να χρησιμοποιηθεί από Δήμους ή/και ιδιωτικούς φορείς και επιχειρήσεις ώστε να είναι εφικτή και δομημένη η διαδικασία ανίχνευσης των PFAS. Το πρόγραμμα που προτείνεται στο κεφάλαιο αυτό είναι κυρίως προσανατολισμένο στη σωστή επιλογή της περιοχής μελέτης, στον ορθό σχεδιασμό του δικτύου γεωτρήσεων και σημείων δειγματοληψίας, στην εργαστηριακή ανάλυση και την περιβαλλοντική παρακολούθηση των υδάτινων πόρων για τα PFAS. Για αυτό έγινε διεξοδική μελέτη σε προγράμματα παρακολούθησης άλλων χωρών όπως, οι ΗΠΑ, η Αυστραλία και η Σουηδία, καθώς είναι οι

χώρες που πρώτες εφάρμοσαν προγράμματα για τα PFAS στο νερό και κατέχουν τεχνογνωσία στο θέμα αυτό.

6.2 Περιπτώσεις προγραμμάτων παρακολούθησης

6.2.1 Οι περιπτώσεις των ΗΠΑ, της Αυστραλίας και της Σουηδίας

Το παράδειγμα της Βόρειας Αμερικής, της Αυστραλίας και άλλων Ευρωπαϊκών χωρών, όπως η Σουηδία, είναι χαρακτηριστικό στον τομέα αντιμετώπισης της ρύπανσης των υδάτων από PFAS. Σύμφωνα με τα διαθέσιμα δεδομένα οι ουσίες αυτές έχουν ανιχνευτεί σε 33 πολιτείες της Αμερικής στο υπόγειο και το πόσιμο νερό (Hu et al. 2016). Στην Αυστραλία και τη Σουηδία έχει δημιουργηθεί τα τελευταία χρόνια ένα μεγάλο δίκτυο δεδομένων και μετρήσεων βασιζόμενο στην ανίχνευση, απορρύπανση και αξιοποίηση χώρων ρυπασμένων από PFAS. Ωστόσο, δεν υπάρχει κάποιο ενιαίο πλαίσιο αντιμετώπισης και οριοθέτησης της προκείμενης κατάστασης στην Ευρωπαϊκή Ένωση αλλά και διεθνώς.

Για παράδειγμα οι ΗΠΑ έχουν εφαρμόσει μια αυτόνομη κατευθυντήρια γραμμή όσον αφορά τα όρια των συγκεντρώσεων των PFAS, βασιζόμενη στην προάσπιση της δημόσιας υγείας με σκοπό την αποτελεσματική απορρύπανση των ρυπασμένων περιοχών και κυρίως του πόσιμου νερού (Cordner et al. 2019). Σε πολλές περιπτώσεις κάθε πολιτεία έχει εφαρμόσει δικό της οδηγό παρακολούθησης και οριοθέτησης των συγκεντρώσεων των PFAS, κυρίως των PFOA και PFOS, όπου τα θεσμοθετημένα όρια κυμαίνονται από 13 έως 1000 ng/lt, συγκριτικά με το όριο της U.S. EPA των 70 ng/L και για τις δυο ουσίες ξεχωριστά αλλά και αθροιζόμενες στο πεδίο (Cordner et al. 2019), όπως φαίνεται στον παρακάτω *Πίνακα 6.2*.

Πίνακας 6.2*: Επιτρεπτά όρια των PFOS, PFOA στο πόσιμο νερό κάποιες Πολιτείες των ΗΠΑ.*

Πολιτείες των ΗΠΑ	**Επιτρεπτό όριο (σε ng/lt)**	
	PFOA	**PFOS**
U.S. EPA	**70**	**70**
Alaska	400	400
Maine	130	560
Minnesota	35	27
New Jersey	14	13
North Carolina	1.000	-
Vermont	20	20
Texas	290	560

(Cordner et al. 2019)

Ωστόσο, το 2019 η U.S. EPA εξέδωσε το Πλάνο Δράσης για την ορθή αντιμετώπιση των PFAS, με αναθεώρηση και εισαγωγή νέων μεθόδων εργαστηριακής μέτρησης τον Φεβρουάριο του 2020, ώστε να υπάρξει μια καθολική αντιμετώπιση και να μπορεί αυτό επίσης να εφαρμοστεί σαν πρότυπο από άλλες χώρες εκτός ΗΠΑ.

Το εθνικό πλάνο περιβαλλοντικής διαχείρισης της Αυστραλίας δημιουργήθηκε σε συνεργασία της EPA Αυστραλίας και Νέας Ζηλανδίας με το Commonwealth Department of Environment

and Energy (DoEE). Το πλάνο διαχείρισης (PMAP) είναι ένας οδηγός διαχείρισης των PFAS και του κινδύνου της δημόσιας υγείας. Τα σημεία – κλειδιά του προγράμματος είναι α) η διαχείριση των πηγών PFAS, με εφαρμογή τεχνολογιών επεξεργασίας, β) η διαχείριση των διαδρομών που ακολουθούν τα PFAS στο περιβάλλον και γ) η διαχείριση των αποδεκτών με ιδιαίτερη έμφαση σε όσους γειτνιάζουν με βιομηχανικές ζώνες. Όσον αφορά το χρονοδιάγραμμα, οι δράσεις του προγράμματος χωρίζονται σε δυο περιόδους: α) την αρχική περίοδο εφαρμογής, που αναφέρεται σε όλες τις δράσεις που λαμβάνουν χώρα σε μικρό χρονικό διάστημα και β) την παρατεταμένη περίοδο που περιλαμβάνει δράσεις, όπως είναι η παρακολούθηση και διαχείριση των εκροών, η εφαρμογή των τεχνολογιών απορρύπανσης και η αξιολόγηση των αποτελεσμάτων των τεχνολογιών.

Το επόμενο στάδιο είναι ο προσδιορισμός της περιοχής μελέτης και των εξής παραμέτρων:

- Γεωλογία και υδρογεωλογία της περιοχής
- Αξιολόγηση ποιότητας των αποδεκτών εντός της περιοχής μελέτης
- Τοπογραφία
- Κλιματολογικές συνθήκες
- Καταγραφή χλωρίδας και πανίδας
- Χρήσεις γης

Στην συνέχεια γίνεται χαρακτηρισμός με βάση την κλίμακα πολυπλοκότητας της περιοχής με βάση τα χαρακτηριστικά, όπως φαίνονται στον παρακάτω *Πίνακα 6.3*.

Πίνακας 6.3*: Πίνακας χαρακτηρισμού της κλίμακας πολυπλοκότητας της περιοχής μελέτης και αναγκαιότητας των μέτρων παρακολούθησης.*

	Χαρακτηριστικά	Ενέργειες – Δράσεις
Πολύ υψηλή	○ Υψηλός αριθμός αναγνωρισμένου ρίσκου ○ Πολλαπλές πηγές και περιοχές ρύπανσης, εντός και εκτός περιοχής μελέτης ○ Υδρογεωλογικό προφίλ που επιταχύνει την μετακίνηση των PFAS ○ Επιρροή της ρύπανσης σε μεγάλο μέρος του πληθυσμού	➢ Χρονοδιάγραμμα παρατεταμένης περιόδου ➢ Σύνθετο πρόγραμμα παρακολούθησης όλων των παραμέτρων
Υψηλή	○ Μεσαίου μεγέθους ρίσκο ○ Πολλαπλές πηγές και περιοχές ρύπανσης, εντός και εκτός περιοχής μελέτης ○ Μέτρια επιρροή του πληθυσμού	➢ Χρονοδιάγραμμα παρατεταμένης περιόδου ➢ Μέτριας πολυπλοκότητας πρόγραμμα παρακολούθησης των παραμέτρων

Μεσαία	○ Μεσαίου έως μικρού μεγέθους ρίσκο ○ Ταυτοποιημένες πηγές ρύπανσης, εντός και εκτός περιοχής μελέτης	➢ Βασικό πρόγραμμα παρακολούθησης μόνο των βασικών παραμέτρων ➢ Χρονοδιάγραμμα σύντομης περιόδου
Χαμηλή	○ Μικρό μέγεθος ρίσκου ○ Ρύπανση εξακριβωμένη και περιορισμένη ○ Πιθανό ρίσκο ρύπανσης σε χαρακτηρισμένους ευαίσθητους αποδέκτες	➢ Βασικό πρόγραμμα παρακολούθησης μόνο των βασικών παραμέτρων ➢ Χρονοδιάγραμμα σύντομης περιόδου

(ENVECO A.E., 2012)

6.2.1.1 Στάδια προγράμματος παρακολούθησης

Με βάση την παραπάνω ανάλυση, ένα από τα πιο ολοκληρωμένα πλάνα παρακολούθησης για τα PFAS που αξίζει να μελετηθεί, είναι αυτό για την περιοχή της Pennsylvania των ΗΠΑ (Pennsylvania Department of Environmental Protection, (2019). Το πλάνο επικεντρώνεται στο χαρακτηρισμό του πεδίου και στην διαδικασία σχηματισμού πλάνου δειγματοληψίας για το πόσιμο νερό. Επίσης το πρόγραμμα του NEMP – National Environmental Management Plan (Australian Government, 2019), το οποίο είναι ένα οργανωμένο πρότυπο πλάνο δειγματοληψιών και εφαρμογής των πρωτοκόλλων για την συλλογή δειγμάτων και επεξεργασίας αυτών. Τα δυο προγράμματα βασίζονται στα εξής βήματα:

- Το θεωρητικό υπόβαθρο της ουσίας που θα μελετηθεί, τα νομοθετικά όρια, οι παράγοντες που την επηρεάζουν (η χημεία των ουσιών και η συμπεριφορά τους στο πεδίο), οι αναμενόμενες συγκεντρώσεις στο πεδίο και οι ιδιαιτερότητες της σε κάθε μέσο που ανιχνεύεται.
- Η αξιολόγηση κινδύνου (Risk Assessment) στο πεδίο και τον ανθρώπινο οργανισμό για να εξακριβωθούν τα όρια βιοσσυσώρευσης και το ποσοστό επικινδυνότητας για το πόσιμο νερό.
- Ο χαρακτηρισμός του πεδίου όσον αφορά την συγκεκριμένη ουσία. Εδώ χρειάζεται η γνώση του υδρογεωλογικού υποβάθρου για την εξέταση του υπόγειου και επιφανειακού νερού καθώς και την κατάσταση του εδάφους. Με βάση την αλληλεπίδραση της ουσίας με κάθε μέσο θα πρέπει να οριστεί το σχέδιο γεωτρήσεων, σημείων δειγματοληψίας, καταγραφή των πιθανών και επιβεβαιωμένων πηγών διάχυσης της ουσίας και τα ήδη υπάρχοντα δεδομένα από προηγούμενες μελέτες, εφόσον αυτά υπάρχουν. Εξετάζονται κυρίως καρστικοί σχηματισμοί, άργιλοι και δολομίτες που έχουν δείξει εργαστηριακά ότι επηρεάζουν την συγκέντρωση των PFAS.
- Η εφαρμογή του πρωτόκολλου δειγματοληψίας και της εργαστηριακής ανάλυσης με βάση τις επίσημες μεθόδους της U.S. EPA σε διαπιστευμένα εργαστήρια.
- Αξιολόγηση των αποτελεσμάτων (QA/QC) και αξιολόγηση της βέλτιστης τεχνολογίας εφαρμογής (ή συνδυασμός τεχνολογιών) για την απομάκρυνση ή καταστροφή των συγκεντρώσεων της ουσίας.

- Ενημέρωση της εκάστοτε αρμόδιας υπηρεσίας τοπικής αυτοδιοίκησης, Δήμου ή της ιδιωτικής επιχείρησης που ανήκει η περιοχή μελέτης για τα ευρήματα και την πρόταση αντιμετώπισης καθώς και το κόστος αυτής.

6.2.1.2 Χαρακτηρισμός πεδίου

Ο χαρακτηρισμό του πεδίου στο οποίο θα εφαρμοστεί το δίκτυο παρακολούθησης και δειγματοληψίας θα πρέπει να χαρτογραφηθεί και να γίνει η συλλογή δεδομένων με σκοπό την ανάπτυξη των εξής παραμέτρων:

- Τοποθεσία των πιθανών πηγών ρύπανσης των PFAS.
- Τοποθεσία ήδη ανιχνεύσιμων πηγών ρύπανσης των PFAS.
- Αξιολόγηση κινδύνου (Risk Assessment) για τον πληθυσμό που χρησιμοποιεί τις ρυπασμένες πηγές για ύδρευση.
- Εκτίμηση δειγματοληψιών (αριθμός γεωτρήσεων και αριθμός δειγμάτων) και συνεργασία με διαπιστευμένο εργαστήριο για την εφαρμογή της *Method 537.1* της U.S. EPA για την ανάλυση των δειγμάτων.
- Οι τύποι PFAS που θα αναλυθούν (στο πόσιμο νερό εξετάζονται κυρίως τα PFOS, PFOA, PFNA, PFBS, PFHpA).
- Εκτίμηση κόστους και χρηματοδότηση του έργου.

Αφού ολοκληρώνεται η διαδικασία δημιουργίας ενός πρώτου σχεδίου, στη συνέχεια αναπτύσσεται η χωροταξική ανάλυση με χρήση γεωγραφικών συστημάτων πληροφορίας (GIS) με στόχο την αποτύπωση της τοποθεσίας των πιθανών πηγών στην περιοχή μελέτης. Στη συνέχεια η ιεράρχηση των σημείων προτεραιότητας για τη σωστή δειγματοληπτική διαδικασία οδηγεί στην κατηγοριοποίηση των συστημάτων παροχής νερού της περιοχής μελέτης. Τα συστήματα χωρίζονται στις εξής κατηγορίες: α) σε δημοτικά συστήματα νερού και συστήματα που παρέχουν την ίδια ποσότητα νερού κατά τη διάρκεια του χρόνου (CWS), β) σε συστήματα που παρέχουν ίδια ποσότητα νερού περιοδικά και για τουλάχιστον έξι μήνες του έτους, όπως σχολεία, εργοστάσια, νοσοκομεία κ.α. και γ) συστήματα που δεν παρέχουν σταθερή ποσότητα νερού, όπως είναι τα ξενοδοχεία, εστιατόρια κ.α. Τα συστήματα που ανήκουν στην πρώτη κατηγορία προηγούνται στην διαδικασία δειγματοληψίας με βάση την αξιολόγηση κινδύνου που αναλογικά είναι μεγαλύτερη. Μια ακόμα κατηγοριοποίηση που γίνεται σύμφωνα με την βιβλιογραφία, είναι οι πιθανές πηγές PFAS που βρίσκονται στην περιοχή μελέτης και οι οποίες με σειρά προτεραιότητας πιθανής πρόκλησης ρύπανσης είναι:

- Στρατιωτικές βάσεις
- Χώροι χρήσης του AFFF και πυροσβεστικές μονάδες
- Αεροδρόμια (επιβατικά και στρατιωτικά)
- ΧΥΤΑ/ΧΑΔΑ
- Βιομηχανικές μονάδες

Όσον αφορά το χαρακτηρισμό πεδίου, θα πρέπει να γίνει η υδρογεωλογική μελέτη της περιοχής, ώστε να αναλυθούν οι γεωλογικοί σχηματισμοί του εδάφους, ο τύπος, ο αριθμός και η χρήση των γεωτρήσεων, η κατάσταση των υδάτινων σωμάτων και η ταυτοποίηση των

αποδεκτών. Αυτό μπορεί να γίνει με την βοήθεια της Οδηγίας Πλαίσιο για τα Νερά (2000/60/ΕΚ) και των γεωλογικών δεδομένων του ΙΓΜΕ (Ινστιτούτο Γεωλογικών και Μεταλλευτικών Ερευνών).

6.2.1.3 Χαρακτηρισμός πηγών

Η αναγνώριση της εκάστοτε πηγής PFAS είναι μια δύσκολη διαδικασία καθώς η ρύπανση που παρατηρείται πολλές φορές στο έδαφος και τα ιζήματα δεν είναι αντιπροσωπευτική του μεγέθους της ρύπανσης που υπάρχει στο υπόγειο νερό, καθώς, η διάχυση της ρύπανσης είναι μεγαλύτερη από ότι αναμένεται, με βάση τα όσα αναφέρθηκαν για την χημεία των PFAS στο Κεφάλαιο 2. Έτσι ο χαρακτηρισμός κάθε πηγής θα πρέπει να περιλαμβάνει τόσο τα τυπικά χαρακτηριστικά της (τύπος, βάθος, φορέας διαχείρισης κ.τ.λ.) όσο και τα χημικά χαρακτηριστικά της και την «ηλικία» της ρύπανσης. Θα πρέπει να εκτιμώνται εκτός των άλλων και τα εξής (Ahrens et al. 2016):

- Το χημικό αποτύπωμα της κάθε πηγής, αναλόγως την φύση της π.χ. βιομηχανία, ΕΕΛ, χώρος χρήσης πυροσβεστικού αφρού κλπ.
- Οι χημικές ουσίες που ανιχνεύονται σε αυτή και σε τι ποσότητες. Σε κάθε πηγή παίζει ρόλο η ταυτοποίηση των χημικών που ανιχνεύονται καθώς θα πρέπει να εξετάζεται πιθανή προηγούμενη ρύπανση π.χ. από εξασθενές χρώμιο, NAPLs κ.α. και η συνέργεια αυτής με τα PFAS.
- Μοριακή ανάλυσης της πηγής, για τον έλεγχο παρουσίας άλλων χημικών ουσιών – ρύπων.
- Έλεγχος όλων των συνθηκών που επικρατούν στην πηγή και τους μηχανισμούς εκπομπής των PFAS από αυτή. Σημαντικό είναι να καταγραφεί εάν η πηγή είναι πρωτογενής ή δευτερογενής και με ποιον μηχανισμό μεταφέρονται από αυτή τα PFAS.
- Χημικοί δείκτες και παράμετροι που την συνδέουν με το μέσο (έδαφος, υπόγειο, επιφανειακό νερό). Σημαντικό είναι να ταυτοποιείται το πρωταρχικό μέσο στο οποίο απορρέουν οι χημικές ουσίες της πηγής αμέσως μετά την εκπομπή τους και η δημιουργία αυτού ως δευτερεύουσα πηγή.

Για την αποφυγή της επικαλυπτόμενης μέτρησης προτείνεται το δίκτυο γεωτρήσεων να σχεδιάζεται με απόσταση μεταξύ των γεωτρήσεων 0,8 – 1 km.

Ένα σημαντικό σημείο στο συγκεκριμένο πρόγραμμα παρακολούθησης είναι η συσχέτιση της εκάστοτε βιομηχανίας που θεωρείται ως πιθανή πηγή των PFAS με βάση τον τύπο της παραγωγής της και τη φυσική της θέση στην περιοχή μελέτης. Έτσι οι βιομηχανίες που εξετάζονται ως πιθανές πηγές PFAS είναι αυτές που πληρούν τα εξής κριτήρια: α) τον τύπο βιομηχανικής παραγωγής, β) τη χρήση προϊόντων και γ) την τοποθεσία σύμφωνα με το πιθανό μηχανισμό μεταφοράς των ουσιών και το δίκτυο δειγματοληψιών. Έτσι για κάθε τύπο πιθανών πηγών, όπως αναφέρθηκαν παραπάνω, δημιουργείται ο χάρτης με τις τοποθεσίες τους (π.χ. αεροδρόμια, ΧΑΔΑ κ.τ.λ.), τον αριθμό τους, την απόσταση μεταξύ τους και την απόσταση των σημείων δειγματοληψίας υπό το πρίσμα των γεωλογικών χαρακτηριστικών, του μηχανισμού διάχυσης των PFAS και της κίνησης του υπόγειου και επιφανειακού νερού. Έτσι μπορεί να προβλεφθεί η θέση των παραγωγικών γεωτρήσεων που θα γίνει η λήψη δειγμάτων προς ανάλυση.

Κλείνοντας, το πλάνο παρακολούθησης αυτό, εξετάζει και τα πεδία που είναι ήδη ρυπασμένα από άλλες χημικές ουσίες, όπως π.χ. βαρέα μέταλλα, οργανοφωσφορικά κ.α. και τα εξετάζει ξεχωριστά ως πεδία πιθανών πηγών PFAS, καθώς ερευνάται η συνέργεια των PFA με άλλους ρύπους όπως το εξασθενές χρώμιο, τα PCBs και οι 1,4 – dioxane (Guelfo and Adamson, 2018). Η συνέργεια των PFAS με άλλες ουσίες – ρύπους δεν έχει αποδειχθεί πλήρως, ωστόσο, πολλές έρευνες μελετούν το ενδεχόμενο αυτό. Μελέτη των Guelfo and Adamson, (2018), αποδεικνύει θετική συσχέτιση της παρουσίας των PFAS σε περιοχές ρυπασμένες από εξασθενές χρώμιο, 1,1 – διχλωροαιθάνιο και χλωρικό άλας. Με τον τρόπο αυτό σχεδιάζεται ένα σύστημα γεωδεδομένων και πεδίων με προηγούμενες καταστάσεις ρύπανσης που μπορούν να συμβάλουν στη ρύπανση από PFAS. Τέλος, το σύστημα των σημείων δειγματοληψίας σχεδιάζεται στο χάρτη της περιοχής μελέτης, με την βοήθεια μοντέλων γεωπληροφορικής, όπως του GIS, καταγράφοντας τον αριθμό των δειγμάτων και τα αποτελέσματα από κάθε σημείο στην βάση δεδομένων.

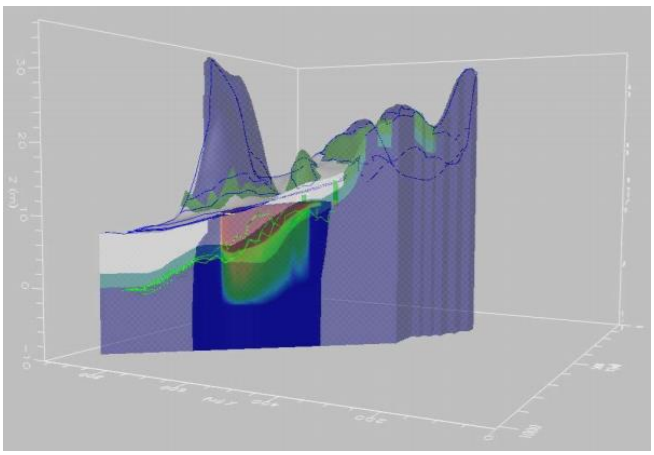
6.2.1.4 Ανάλυση δεδομένων

Η ανάλυση των δεδομένων γίνεται πλέον με πολλά εργαλεία και μοντέλα επεξεργασίας συγκεντρώσεων για τις χημικές ουσίες. Οι τρόποι επεξεργασίας και ερμηνείας των αποτελεσμάτων για τα PFAS έχει γίνει με διάφορα μοντέλα, με τη χρήση διαφορετικών παραμέτρων ανάλογα με τις απαιτήσεις του κάθε μοντέλου. Από αυτά που έχουν χρησιμοποιηθεί, τα βασικότερα είναι:

- ***Κινητικά μοντέλα***. Με το μοντέλο αυτό μπορεί να προβλεφθεί η μετακίνηση και η εξαέρωση των PFAS και να εκτιμηθούν οι μελλοντικές επιπτώσεις στο υπόγειο νερό. Ωστόσο τα μοντέλα αυτού του είδους είναι κυρίως αποτελεσματικά για ημι – πτητικές ενώσεις PFAS (π.χ. πρόδρομες ενώσεις) και όχι για τις μη πτητικές (π.χ. PFOA, PFOS, PFBS κ.α.) καθώς δεν μπορούν να εκτιμήσουν τις διεργασίες στην διεπιφάνεια αέρα – νερού. Γίνεται η εκτίμηση του συντελεστή υστέρησης, ταχύτητας και χρόνου μετακίνησης των χημικών ουσιών στο υπόγειο νερό. Το μοντέλο, κυρίως, χρησιμοποιείται για περιπτώσεις που η ρύπανση είναι εκτεταμένη. Επίσης, σημαντική η ανάλυση όλων των παραμέτρων που σχετίζονται με την οργανική ύλη, καθώς επηρεάζουν τη ρόφηση των PFAS στο έδαφος και τα ιζήματα. Για παράδειγμα, στη μελέτη των McGuire et al. (2014), υπολογίζεται ο συντελεστής K_{oc} στο πεδίο, για το έδαφος και το υπόγειο νερό, σε κάθε δείγμα. Άλλοι συντελεστές που μπορούν να μετρηθούν για τον χαρακτηρισμό της κίνησης των PFAS είναι η διαπερατότητα, το πορώδες, το pH κ.α. Ένα από τα μοντέλα αυτά, που προτείνεται από την U.S. EPA για την μονοδιάστατη κίνηση των PFAS στη ακόρεστη ζώνη μέσω διήθησης, διάχυσης, βιοδιάσπασης, ιονοανταλλαγής και υδρόλυσης είναι το VLEACH (http://www.groundwatersoftware.com/vleach.html).
- ***Μοντέλα ροής μάζας***. Με την χρήση γεωχωρικών δεδομένων, υδρογεωλογικών δεδομένων και τη χρήση του δικτύου παρακολούθησης των γεωτρήσεων και υδροληψίας, γίνεται αναπαράσταση της ροής μάζας των PFAS στο υπόγειο νερό και την πορεία της ρύπανσης με αποτέλεσμα όχι μόνο την καταγραφή αλλά και τη χρονική πρόβλεψη της πορείας των ουσιών στον υπόγειο υδροφορέα. Ωστόσο, η εφαρμογή αυτών των μοντέλων γίνεται δυσκολότερη όταν δεν υπάρχουν πληροφορίες για το φορτίο κάθε πηγής ή όταν υπάρχουν διάχυτες πηγές.

- ***Διαγράμματα πρόβλεψης βαθμού μετατροπής***. Τα διαγράμματα αυτά είναι ένας τρόπος αναπαράστασης της μετατροπής των πρόδρομων ενώσεων, π.χ. των PFAAs, που προκαλούν την αύξηση στις συγκεντρώσεις των PFOA και PFOS. Η μετατροπή γίνεται κατά την αερόβια βιολογική διαδικασία ή χημική οξείδωση και με την αναλυτική μέθοδο αυτή μπορεί να αναπαρασταθεί ο βαθμός μετατροπής που επηρεάζει τη ρύπανση από PFAS. Τα διαγράμματα αυτά συνήθως είναι: α) διαγράμματα συγκέντρωσης πρόδρομων ενώσεων, PFAAs, β) διαγράμματα λόγου, PFHxS προς PFOS, για την εκτίμηση του διαλυμένου οξυγόνου στο πεδίο, γ) διαγράμματα μοντέλων για την αναπαράσταση της σχέσης μεταξύ του μήκους (μονοδιάστατη κατεύθυνση) της ρύπανσης και διαφορετικών συντελεστών υστέρησης και δ) διαγράμματα ακτίνας όπου συγκρίνεται ακτινικά η συγκέντρωση των PFAS στο υπόγειο νερό, με την συγκέντρωση στη ζώνη αερισμού.
- ***Απεικονιστικά μοντέλα 3D***. Είναι μοντέλα που απεικονίζουν σε τρείς διαστάσεις την έκταση της ρύπανσης των PFAS όπως είναι το MODFLOW (Waterloo Hydrogeologic, 2011). Για την εφαρμογή τους χρειάζεται η μοντελοποίηση του χάρτη της περιοχής μελέτης μέσω GIS, οι πληροφορίες του συστήματος άρδευσης της περιοχής και οι υδρογεωλογικές παράμετροι, η υδροπερατότητα, το πορώδες, η θερμοκρασία, οι εδαφικοί σχηματισμοί κ.α. Στο μοντέλο αυτό μπορεί να γίνει επίσης χρονική πρόβλεψη της μελλοντικής διάστασης της ρύπανσης στην περιοχή μελέτης.

Ένα παράδειγμα είναι η μελέτη των Persson and Andersson, (2016), όπου με τη χρήση MODFLOW απεικονίζεται η μετακίνηση των PFOS στην περιοχή του αεροδρομίου της Bromma στη Σουηδία, που είναι από τις πρώτες προσπάθειες ανίχνευσης και απεικόνισης της ρύπανσης από PFAS στην Ευρώπη. Χαρακτηριστικά φαίνεται στην *Εικόνα 6.1* το μέγεθος της ρύπανσης με τις συγκεντρώσεις να μειώνονται από το καφέ στο μπλε χρώμα της εικόνας με χρονική πρόβλεψη 100 ετών.

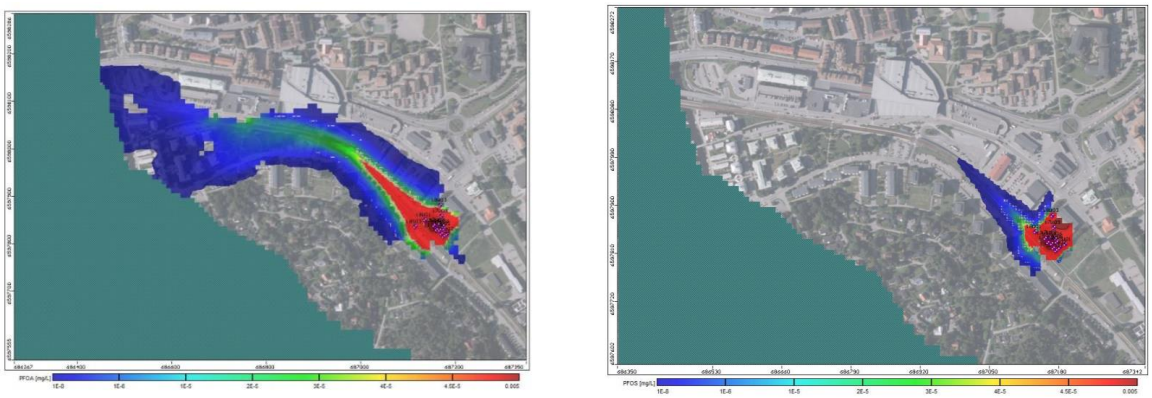


(Persson and Andersson, 2016)

Σημείωση*: Οι διαφορετικές συγκεντρώσεις κυμαίνονται από την κόκκινη περιοχή με 0,2 mg/lt μέχρι την μπλε με 4,5^{E}-9 mg/lt.*

Εικόνα 6.1*: Τρισδιάστατη απεικόνιση με χρήση MODFLOW της ρύπανσης από PFOS σε άργιλο στην περιοχή του αεροδρομίου της Bromma στην Σουηδία.*

Επίσης, οι Boonraksasat (2019) με χρήση MODFLOW απεικόνισαν τη ρύπανση από PFOS και PFOA, στην πόλη Åkersberga του Δήμου Österåker της Στοκχόλμης, όπως φαίνεται στις παρακάτω *Εικόνες 6.2α* και *6.2b* με χρονική πρόβλεψη 50 ετών. Στις εικόνες φαίνεται αντίστοιχα η ρύπανση για τα PFOA και PFOS.



(Boonraksasat 2019)

***Σημείωση**: Με κόκκινο χρώμα φαίνεται η ρύπανση με συγκέντρωση από 0,005 mg/lt έως 1^{E}-8 mg/lt.*

***Εικόνα 6.2 (a, b)**: Τρισδιάστατη απεικόνιση με χρήση MODFLOW της ρύπανσης για τα PFOA και PFOS στην περιοχή της Åkersberga του Δήμου Österåker της Στοκχόλμης, Σουηδία.*

6.3 Προτεινόμενο πλάνο παρακολούθησης για την Ελλάδα

Στην Ελλάδα η κατάσταση παρακολούθησης των PFAS είναι ακόμα σε πρώιμο στάδιο. Οι περισσότερες έρευνες και μετρήσεις αφορούν σε περιοχές γύρω από ΧΥΤΑ και ΕΕΛ, μετρώντας τις συγκεντρώσεις στα στραγγίδια, την ενεργό ιλύ και τις απορροές από τις εγκαταστάσεις. Μέχρι σήμερα δεν υπάρχουν μελέτες για τους χώρους χρήσεις AFFF όπου είναι και ο πυρήνας του προβλήματος αλλά και για το υπόγειο νερό, ενώ όσες ασχολούνται με το νερό κυρίως επικεντρώνονται στο πόσιμο νερό και τις επιπτώσεις των ουσιών στην υγεία του ανθρώπου.

6.3.1 Βασικές παράμετροι προς εξέταση

Μέχρι πρόσφατα τα PFAS δεν είχαν ανιχνευτεί στην Ελλάδα, με αποτέλεσμα να μην υπάρχει νομοθετικό πλαίσιο που να τα περιορίζει αλλά ούτε και βάση δεδομένων από προηγούμενες μετρήσεις. Έτσι δεν υπάρχει πρωτόκολλο δειγματοληψίας, ανίχνευσης και μέτρησης για τα PFAS αλλά ούτε και διαπιστευμένα εργαστήρια που να μπορούν να εφαρμόσουν τις κατάλληλες μεθόδους ανάλυσης (π.χ. *Method 537.1*).

Αναλύοντας τον παραπάνω προβληματισμό, όταν η πηγή ρύπανσης είναι σημειακή τότε η παρέμβαση μέσω ενός πλάνου δράσης μπορεί είναι δυνατή και άμεση, ενώ όταν η πηγή είναι διάχυτη τότε απαιτείται διαφορετική προσέγγιση, καθώς, απαιτείται περισσότερος χρόνος ώστε να ταυτοποιηθούν οι πηγές και να ιχνηλατηθεί η ρύπανση της πηγής. Έτσι ξεκινώντας τον σχεδιασμό ενός προγράμματος, τρείς διαδικασίες είναι σημαντικό να προσδιοριστούν:

- Οι φυσικοχημικές ιδιότητες των PFAS, τα όρια ανίχνευσης και αναφοράς και όλες οι παράμετροι που επηρεάζουν τη μέτρηση είτε λόγω του περιβάλλοντος είτε λόγω της χημείας τους.
- Το πρωτόκολλο δειγματοληψίας, ώστε να αποφεύγεται η επικαλυπτόμενη μέτρηση και να εξάγονται όσο το δυνατόν πιο ακριβή αποτελέσματα.
- Το νομοθετικό πλαίσιο, όταν και εφόσον υπάρχει.

Στη συνέχεια θα πρέπει να γίνεται έλεγχος και καταγραφή της υδρογεωλογίας της περιοχής με ιδιαίτερη έμφαση: α) στην ταυτοποίηση των πρωτογενών και δευτερογενών πηγών, με προσοχή στις δεύτερες, που συνήθως είναι το υπόγειο και επιφανειακό νερό, και δρουν ως «νέες» πηγές ρύπανσης, β) στην αναγνώριση των «μονοπατιών» στα οποία κινούνται τα PFAS στο υπόγειο νερό, γ) στις μεταβάσεις μεταξύ των μέσων, όπως για παράδειγμα η εκφόρτιση υπόγειου σε επιφανειακό νερό, που μπορεί να μετατρέψει το πρώτο σε δευτερεύουσα πηγή PFAS και δ) η συλλογή δεδομένων για παραμέτρους όπως ο TOC, ώστε να ανιχνεύεται η οργανική ύλη στο πεδίο, η οποία επηρεάζει τη μέτρηση των PFAS, όπως έχει αναφερθεί στο Κεφάλαιο 3.

Κάποιες άλλες παράμετροι που πρέπει να μελετηθούν πριν την δημιουργία του πλάνου παρακολούθησης είναι:

- Η μελέτη προγενέστερης παρουσίας PFAS στην περιοχή μελέτης.
- Η μελέτη των πηγών προτεραιότητας για το πόσιμο νερό. Επειδή συνδέεται άμεσα με την υγεία του πληθυσμού, συνήθως, δίνεται ιδιαίτερη προσοχή στις πηγές που χρησιμοποιούνται για ύδρευση.
- Δημιουργία σημείων παρακολούθησης, κυρίως σε ήδη επιβεβαιωμένες πηγές και δημιουργία δικτύου σημείων που να έχουν μεταξύ τους γεωγραφική και γεωλογική συνάφεια.
- Καταγραφή της γεωλογίας, λόγω των χαμηλών συγκεντρώσεων και της μεγάλης κινητικότητας των PFAS θα πρέπει να δίνεται ιδιαίτερη έμφαση στην κατανόηση του γεωλογικού υποβάθρου και των παραμέτρων που επηρεάζουν την τύχη των PFAS στο γεωπεριβάλλον.
- Ταυτοποίηση πρωτογενών και δευτερογενών πηγών, όπως, περιοχές άρδευσης, περιοχές εναπόθεσης ενεργού ιλύος και εδαφοβελτιωτικών, και τέλος καταγραφή των αποδεκτών.

6.3.2 Χαρακτηρισμός πηγών

Τα χαρακτηριστικά που συνδέονται με τις δευτερογενής πηγές και παίζουν σημαντικό ρόλο στην κατανόηση της κίνησης των PFAS είναι (Ahrens and Bundshuh, 2014):

- Μέσω της ατμοσφαιρικής κατακρήμνισης και άρδευσης αυξάνεται η εκρόφηση των PFAS από το έδαφος και έτσι είναι πιθανόν να μεταφέρονται τελικά στους υπόγειους υδροφορείς.
- Τα PFAS παρασύρονται από τα NAPLs και για αυτό η παρουσία τους είναι πιθανόν να συνδέεται με απελευθέρωση χλωριωμένων διαλυτών και πετρελαιοειδών.

- Μη ταυτοποιημένες πηγές μπορούν να προσαυξήσουν τη συγκέντρωση των PFAS και να αυξήσουν το μέγεθος της ρύπανσης.
- Η απελευθέρωση των PFAS στην ατμόσφαιρα είναι δυνατόν να προσαυξήσει την ολική συγκέντρωση στο πεδίο.
- Τα συστήματα απορροής των ομβρίων από πηγές PFAS μπορούν να επηρεάσουν κατάντη την ολική συγκέντρωσής των PFAS στο υπόγειο νερό.
- Η ταυτοποίηση των μηχανισμών μετακίνησης των πρόδρομων ενώσεων από την πηγή, μπορεί να βοηθήσει σε περεταίρω μελέτη των παραγόντων που προσαυξάνουν την συγκέντρωση των PFAS.
- Σε κάποιες περιοχές ανιχνεύονται μίγματα χημικών ουσιών με PFAS, γεγονός το οποίο μπορεί να σημαίνει, είτε την παρουσία πολλαπλών πηγών PFAS και κατά επέκταση παρουσία διαφορετικών ενώσεων PFAS, είτε ύπαρξη προηγουμένων καταστάσεων ρύπανσης οι οποίες να αυξάνουν τη συνολική συγκέντρωση στο πεδίο.
- Χαρακτηριστικά του υποστρώματος που επηρεάζουν τη συγκέντρωση των PFAS ανάλογα με τον τύπο τους.

Σε βιομηχανικές περιοχές, περιοχές χρήσης AFFF και περιοχές με επιβεβαιωμένη παρουσία NAPLs θα πρέπει να εξετάζεται η ρύπανση από PFAS. Έχει παρατηρηθεί ότι η παρουσία PFAS στο πεδίο μπορεί να προκαλέσει αύξηση των DNAPL (Brusseau, 2018). Έτσι πολλές φορές με ταυτόχρονη παρουσία PFAS και NAPLs δεν μπορεί να εφαρμοστεί αποτελεσματικά καμία τεχνολογία απορρύπανσης για τα PFAS.

6.3.3 Στάδια δημιουργίας πλάνου παρακολούθησης για την Ελλάδα

Ξεκινώντας τον σχεδιασμό ενός πρότυπου πλάνου παρακολούθησης θα πρέπει να οριστεί αρχικά η περιοχή που θα εφαρμοστεί το πρόγραμμα, αλλά και τα υδάτινα σώματα – αποδέκτες στα οποία θα γίνει η αξιολόγηση της κατάστασης. Για την αξιολόγηση των ποιοτικών και ποσοτικών χαρακτηριστικών των υδάτινων σωμάτων θα πρέπει να εξεταστεί αρχικά η Οδηγία Πλαίσιο 2000/60/ΕΚ για το νερό αλλά και κατά πόσο αυτή μπορεί να προσαρμόσει μια πιθανή τροποποίηση για τα PFAS. Γενικά, καταγράφονται τα επιφανειακά και υπόγεια υδάτινα σώματα της περιοχής και αξιολογείται ποια από αυτά θα πρέπει να παρακολουθούνται συστηματικά και σε ποια σημεία (ανάντη, εντός και κατάντη ανάλογα με το φορτίο που δέχονται), έπειτα σχεδιάζεται ένα δίκτυο μετρήσεων με τα επιλεγμένα σημεία δειγματοληψίας και αποφασίζεται για ποιες χρονικές περιόδους θα γίνουν οι δειγματοληψίες. Ιδανικά, θα πρέπει να καλύπτεται και η υγρή και η ξηρή περίοδος, καθώς και το βήμα επανάληψης της δειγματοληψίας αλλά και πόσα σημεία θα καλύπτουν δείγματα από επιφανειακά νερά, υπόγεια νερά και επιφανειακές απορροές, όπως φαίνεται και στον *Πίνακα 6.4*.

***Πίνακας 6.4**: Είδος και συχνότητα μετρήσεων υδάτινων σωμάτων.*

Είδος περιβαλλοντικού μέσου	Είδος μετρήσεων	Συχνότητα δειγματοληψίας
Επιφανειακά νερά ανάντη ΕΕΛ	➢ Φυσικοχημικές παράμετροι (pH, θερμοκρασία, αγωγιμότητα, συγκεντρώσεις άλλων ρυπογόνων ουσιών π.χ. βαρρέων μετάλλων, διαλυμένο οξυγόνο) ➢ Μετρήσεις παροχής	Μηνιαία βάση εφόσον υπάρχει ροή
Επιφανειακά νερά κατάντη ΕΕΛ	➢ Φυσικοχημικές παράμετροι (pH, θερμοκρασία, αγωγιμότητα, συγκεντρώσεις ρυπογόνων ουσιών π.χ. βαρρέων μετάλλων, διαλυμένο οξυγόνο) ➢ Μετρήσεις παροχής ➢ Βιολογικές μετρήσεις	Μηνιαία βάση εφόσον υπάρχει ροή
Υπόγεια νερά ανάντη και κατάντη περιοχής μελέτης	➢ Φυσικοχημικές παράμετροι (pH, θερμοκρασία, αγωγιμότητα, συγκεντρώσεις ρυπογόνων ουσιών, διαλυμένο οξυγόνο) ➢ Στάθμη υδροφόρου ορίζοντα	Κατάντι σε εβδομαδιαία βάση Ανάντι σε μηνιαία βάση
Απορροές από ΧΑΔΑ/ΧΥΤΑ	➢ Φυσικοχημικές παράμετροι (pH, θερμοκρασία, αγωγιμότητα, συγκεντρώσεις ρυπογόνων ουσιών, διαλυμένο οξυγόνο, θειούχες ενώσεις)	Συνεχείς μετρήσεις pH και μηνιαία βάση για τις υπόλοιπες παραμέτρους
Υπόγεια νερά σε ΧΑΔΑ/ΧΥΤΑ	➢ Φυσικοχημικές παράμετροι (pH, θερμοκρασία, αγωγιμότητα)	Μηνιαία βάση
Λιμνάζοντα νερά υπαίθρου μεταλλείων	➢ Φυσικοχημικές παράμετροι (pH, θερμοκρασία, αγωγιμότητα, ➢ Εκτίμηση ποσότητας	Συνεχείς μετρήσεις pH και μηνιαία βάση για τις υπόλοιπες παραμέτρους
Απορροές εργοστασίων και βοηθητικών εγκαταστάσεων	➢ Φυσικοχημικές παράμετροι (pH, θερμοκρασία, αγωγιμότητα) ➢ Εκτίμηση ποσότητας	Μηνιαία βάση εφόσον υπάρχουν απορροές
Στραγγίσματα από ΕΕΛ	➢ Φυσικοχημικές παράμετροι (pH,	Μηνιαία βάση

	θερμοκρασία, αγωγιμότητα)	

(ENVECO A.E., 2012)

Πιο συγκεκριμένα τα στάδια που πρέπει να ακολουθηθούν για την ορθή παρακολούθηση της ρύπανσης από νέες χημικές ουσίες – ρύπους, όπως είναι τα PFAS, είναι τα εξής:

Στάδιο 1

Γεωγραφική Θέση Περιοχής Μελέτης

Αναλυτική καταγραφή των γεωγραφικών στοιχείων του διαμερίσματος που βρίσκεται η περιοχή μελέτης και την έκταση που αυτή καταλαμβάνει. Πρέπει να καταγραφούν τα ιδιαίτερα μορφολογικά χαρακτηριστικά της, όπως τα ορεινά συγκροτήματα, οι πεδιάδες και ο αστικός ιστός. Χρήσιμη είναι και η καταγραφή των διοικητικών αρχών και των περιφερειών. Στην συνέχεια σημαντική είναι η συλλογή πρόσφατων δεδομένων πληθυσμού αλλά και οι χρήσεις γης που καλύπτει η περιοχή μελέτης. Το ποσοστό καλλιεργειών, δασικών εκτάσεων, αστικής έκτασης και βοσκοτόπων. Σύμφωνα με το διαχειριστικό σχέδιο της κάθε περιοχής, οι συνολικές ανάγκες για χρήση του νερού καταγράφονται για κάθε εκατ. m^3/έτος. Οι αρδευτικές ανάγκες, η συμβολή των επιφανειακών απολήψεων από άρδευση και η κάλυψη αναγκών από υπόγεια ύδατα κυμαίνεται είναι βασική παράμετρος.

Στάδιο 2

Ανθρωπογενής Πιέσεις στην Περιοχή Μελέτης

Δυο κατηγορίες πηγών χαρακτηρίζονται ως πιθανές πηγές PFAS και αυτές είναι οι σημειακές και οι διάχυτες, όπως αναλύθηκε εκτενώς στο Κεφάλαιο 1. Αυτές χωρίζονται ως εξής:

Σημειακές πηγές ρύπανσης:

- ΕΕΛ
- Βιομηχανική δραστηριότητα
- ΧΥΤΑ
- ΧΑΔΑ
- Μεταλλεία – Λατομεία

Διάχυτες πηγές ρύπανσης:

- Απορροές ανεπεξέργαστων αστικών λυμάτων
- Απορροές από αγροτική δραστηριότητα (χρήση εδαφοβελτιωτικών και φυτοφαρμάκων)
- Απορροές από κτηνοτροφία

Η καταγραφή των παραπάνω είναι ένα πρώτο βήμα αξιολόγησης των πιθανών πηγών PFAS, το οποίο βοηθάει στη δημιουργία του δικτύου παρακολούθησης και δειγματοληψίας. Από τις βιομηχανικές μονάδες θα πρέπει να γίνει μια καταγραφή και κατηγοριοποίηση αυτών που

επεξεργάζονται και παράγουν τα εξής προϊόντα τα οποία είναι επιβεβαιωμένοι κλάδοι παραγωγής PFAS:

- Χαλιά, αδιάβροχή ένδυση και ίνες ρούχων και χαλιών
- Χημικές ουσίες
- Επεξεργασία μετάλλων, μεταλλικά ορυκτά
- Προϊόντα διύλισης πετρελαίου
- Ηλεκτρονικά είδη
- Συσκευές τροφίμων και συσκευασίας

Τέλος, οι ΒΙΠΕ (Βιομηχανικές Περιοχές) που υπάρχουν στην περιοχή μελέτης θα πρέπει να καταγραφούν ανάλογα με την παραγωγή τους και την παραγωγή των αποβλήτων τους, καθώς και τη διάθεση τους στους αποδέκτες. Επίσης να καταγραφεί σε πόσες από αυτές λειτουργεί Μονάδα Καθαρισμού Αποβλήτων (ΜΚΑ), για την επεξεργασία αποβλήτων κυρίως των βιομηχανιών χαμηλής όχλησης, αλλά και που απορρίπτονται τα επεξεργασμένα απόβλητα αυτών. Στην συνέχεια, να συγκεντρωθούν όλες οι καταγεγραμμένες μονάδες ενδιαφέροντος (πιθανές πηγές PFAS) σε μια βάση δεδομένων. Ιδιαίτερα θα πρέπει να αναφερθεί πως, τα λατομία είναι ένας τομέας στον οποίο έχει παρατηρηθεί αυξημένη συγκέντρωση των PFAS και για αυτό εξετάζονται ξεχωριστά. Έτσι θα πρέπει να καταγραφούν, ως πιθανές πηγές, και οι οργανωμένοι λατομικοί χώροι που αφορούν την εξόρυξη βωξίτη, σιδηρονικελίου και λευκόλιθου και επηρεάζουν άμεσα τα υδάτινα συστήματα στην περιοχή μελέτης.

Στάδιο 3

Δειγματοληψία – Ερευνητικές γεωτρήσεις

Στο σημείο αυτό θα πρέπει να δημιουργηθεί ένα Πλάνο Δράσης το οποίο θα λαμβάνει υπόψη του α) τα διεθνή όρια των PFAS σύμφωνα με την U.S. EPA και τον WHO και β) τις πιθανές πηγές όπως αναφέρθηκαν και κατηγοριοποιήθηκαν στο Κεφάλαιο 1. Με τον τρόπο αυτό θα αποφασιστεί ο αριθμός των δειγματοληπτικών γεωτρήσεων, αλλά κυρίως η τοποθεσία και η πιθανή απόσταση μεταξύ τους. Ενδεικτικά, σύμφωνα με το αντίστοιχο Σχέδιο Παρακολούθησης της Pennsylvania και της California, αλλά και τον οδηγό της U.S. EPA, το προτεινόμενο σχέδιο για τις γεωτρήσεις είναι:

- Γεωτρήσεις σε απόσταση 3km από τα αεροδρόμια
- Γεωτρήσεις σε απόσταση 1,5km από ΧΥΤΑ/ΧΑΔΑ/ΕΕΛ
- Γεωτρήσεις σε απόσταση 1,5km από ήδη διαπιστωμένες πηγές PFAS

Ο αριθμός των γεωτρήσεων αποφασίζεται σε κάθε περίπτωση βάσει: α) της παρουσίας κάποιας από τις παραπάνω πιθανές πηγές (βιομηχανική μονάδα, αεροδρόμιο κ.τ.λ. και β) της ελαχιστοποίησης της πιθανής πηγής ρύπανσης PFAS στην ατμόσφαιρα όπως π.χ. σε μεγάλη απόσταση από ΕΕΛ, (αυτό συμβαίνει σε περιοχές που πιθανολογείται ότι υπάρχουν πρόδρομες ουσίες των PFAS, καθώς αντιδρούν απευθείας με τον αέρα και δίνουν υψηλές συγκεντρώσεις PFOA και PFOS, τα οποία προσαυξάνονται στη συγκέντρωση του δείγματος), γ) της υδρογεωλογίας της περιοχής, δ) της προσβασιμότητας της τοποθεσίας αλλά και αν οι γεωτρήσεις που θα χρησιμοποιηθούν είναι ιδιωτικής ή δημόσιας χρήσης. Με βάση όλη την

παραπάνω καταγραφή των δυο πρώτων σταδίων ολοκληρώνεται και καταγράφεται ο σχεδιασμός του δικτύου παρακολούθησης και των σημείων δειγματοληψίας για την περιοχή μελέτης. Επόμενο στάδιο είναι η διαδικασία της λήψης δειγμάτων με τον τρόπο που αναλύθηκε εκτενώς στο Κεφάλαιο 4 της παρούσας εργασίας καθώς και η μετέπειτα εργαστηριακή ανάλυση.

Σημαντικά στοιχεία που πρέπει να διερευνηθούν μέσω του προγράμματος καταγραφής και παρακολούθησης είναι η εισαγωγή των νέων αυτών ουσιών στο νομοθετικό πλαίσιο της σωστής διαχείρισης των υδάτινων σωμάτων, πώς αυτές αναγνωρίζονται, ποιες πιέσεις είναι πιθανές πηγές αυτών, πως μπορούν να μελετηθούν, πως μπορεί να στηθεί ένα δίκτυο παρακολούθησης και δειγματοληψίας, σε ποια σημεία και με ποιόν τρόπο αυτό μπορεί να βοηθήσει στη διαλεύκανση της υφιστάμενης κατάστασης στην Ελλάδα. Η επισκόπηση των πιέσεων αποτελεί έναν από τους σημαντικότερους παράγοντες της αξιολόγησης της υφιστάμενης κατάστασης, δεδομένου ότι αφορά τον προσδιορισμό των ανθρωπογενών πιέσεων που δέχονται τα υδάτινα σώματα της χώρας. Ως εκ τούτου, είναι δυνατό να προσδιοριστούν με σχετική ακρίβεια τα μέτρα που απαιτούνται για την αποκατάσταση της ποιοτικής και ποσοτικής τους κατάστασης.

Κεφάλαιο 7

Συμπεράσματα - Συζήτηση

Η παρούσα μελέτη εστίασε σε βάθος στις υπερ– και πολυ– φθοριωμένες ουσίες (PFAS), προσεγγίζοντάς τες από πολλές πλευρές. Αυτές ήταν, η ομαδοποίηση των χαρακτηριστικών τους, η ισχύουσα νομοθεσία που τα διέπει, τα τοξικολογικά δεδομένα και σε πολλές περιπτώσεις η έλλειψή τους, αλλά και τα χημικά και άλλα στοιχεία που βοήθησαν στην κατανόηση τους. Συνοψίζοντας, αυτό που παρατηρήθηκε εξ αρχής, είναι το ιδιαίτερο χημικό προφίλ των ουσιών αυτών. Τα PFAS είναι ιδιαιτέρως εμμένοντες ρύποι, δομικά σταθεροί και ευκίνητοι στο εκάστοτε μέσο, γεγονός που κάνει τους ερευνητές να εξετάζουν την κάθε χημική παράμετρο σε συνάφεια με τα χαρακτηριστικά του μέσου που αυτά κινούνται. Από την έρευνα αυτή προέκυψαν τα εξής σημαντικά σημεία:

- Η ύπαρξη του ισχυρού δεσμού C – F, κάνει τα PFAS να είναι αρκετά σταθερά με συνέπεια να απαιτούνται μεγάλα ποσά θερμότητας για να διασπαστεί ο δεσμός αυτός.
- Η βιοσυσσώρευση των PFAS στον οργανισμό γίνεται για μεγάλο χρονικό διάστημα που ωστόσο δεν είναι γνωστό με ακρίβεια. Έτσι, υπάρχουν μόνο εκτιμήσεις για τον χρόνο παραμονής τους σε έναν οργανισμό. Από την άλλη, πολλές μελέτες ανιχνεύουν υψηλές συγκεντρώσεις στους ιστούς και στο πλάσμα των οργανισμών (biota).
- Τα PFAS διανύουν μεγάλες αποστάσεις σε μικρούς χρόνους και έτσι γίνεται δυσκολότερη η ανίχνευση τους με ακρίβεια και η αλληλεπίδραση τους με κάθε μέσο.
- Η δυσκολία υπολογισμού των φυσικοχημικών παραμέτρων των ουσιών, όπως είναι οι τιμές των pK_a, K_{oc}, K_d και pH. Μέχρι στιγμής είναι υπολογισμένες υπό συνθήκες και για κάθε έρευνα ξεχωριστά, χωρίς να υπάρχει μια κοινή βάση δεδομένων.

Με βάση τα παραπάνω και τη μελέτη που πραγματοποιήθηκε στην παρούσα εργασία, αναδεικνύεται η ανάγκη εξέτασης των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών των PFAS, ώστε να εξαχθούν συμπεράσματα για την τύχη τους στο υπόγειο νερό και το έδαφος, την ικανότητα βιομετατροπής τους και τα «μονοπάτια» που ακολουθούν. Επίσης, ασάφεια επικρατεί και στην κατανόηση των παράπλευρων αλυσίδων των πολυφθοριωμένων ουσιών και τον ρόλο που αυτές παίζουν στη μετακίνηση, κυρίως, των ενώσεων με αλυσίδες κόμβου (brunched). Ένα άλλο σημείο προς εξέταση είναι ο ρόλος που παίζουν οι μικρού μήκους αλυσίδες PFAS. Μέχρι στιγμής γνωρίζουμε ότι είναι πιο ευκίνητες και λιγότερο βιοσυσσωρεύσιμες από τις μεγάλου μήκους, πράγμα όμως που εξαρτάται αναλόγως το μέσο που αυτές ανιχνεύονται. Σε κάποιες έρευνες εντοπίστηκε η επιρροή της διαδρομής των PFAS από την πολωσιμότητα του φθορίου, γεγονός που μένει να ελεγχθεί.

Παρόλο που τα PFAS ερευνώνται ήδη πάνω από 10 χρόνια, ακόμα είναι δύσκολο να κατανοηθεί η παρουσία και η τύχη τους σε κάθε μέσο, καθώς είναι πολλοί οι παράγοντες που παίζουν ρόλο. Αυτό που πρέπει να αποσαφηνιστεί ώστε να γίνει πλήρως κατανοητή και μετρήσιμη η ρύπανση από PFAS στο περιβάλλον είναι:

- Η φύση και τα χαρακτηριστικά των πηγών εκπομπής τους.
- Οι αλλαγές στις φυσικοχημικές ιδιότητες των ουσιών σε κάθε μέσο που ανιχνεύονται.
- Η συνέργεια με άλλους ρύπους και NAPL.

- Ο ρόλος των πρόδρομων ενώσεων, καθώς και ο μετασχηματισμός τους στα διάφορα μέσα, αλλά και η επίδραση των περιβαλλοντικών συνθηκών στον μετασχηματισμό αυτό.
- Η βιοσυγκέντρωση των πρόδρομων ουσιών.

Πιο συγκεκριμένα, το έδαφος είναι το πιο ανεξερεύνητο μέσο μέχρι σήμερα, σε σχέση με τα PFAS, λόγω της έκτασης του, της ανομοιογένειας του, των διαφόρων γεωλογικών σχηματισμών και της έλλειψης νομοθετικού πλαισίου για τη ρύπανσή του. Σε αντίθεση με το έδαφος, για το νερό υπάρχει η βασική νομοθεσία πάνω στην οποία μπορεί να προσαρμοστεί το όριο των PFAS. Ιδιαίτερα σημαντικό ρόλο για την προσρόφηση των PFAS παίζουν οι γεωλογικοί σχηματισμοί όπως είναι οι αργιλικοί και οι καρστικοί. Επίσης συγκεκριμένες ενώσεις PFAS, όπως τα PFOS, φαίνεται να έχουν μεγαλύτερο χρόνο παραμονής στο έδαφος, με συνέπεια να δημιουργούνται ισχυροί δεσμοί με μόρια του εδάφους.

Ο τομέας που έχει μελετηθεί περισσότερο από όλους σε σχέση με τα PFAS είναι η ρύπανση από τις ΕΕΛ και τους ΧΥΤΑ. Φαίνεται να υπάρχει μια αύξηση της συγκέντρωσης των PFAS στην δευτεροβάθμια επεξεργασία των ΕΕΛ, το οποίο συνδέεται με την βιολογική επεξεργασία, γεγονός που χρήζει περαιτέρω διερεύνησης. Από την άλλη, άγνωστη είναι η πορεία των πρόδρομων ενώσεων σε μια ΕΕΛ, γεγονός το οποίο φαίνεται να επηρεάζει τις συγκεντρώσεις στην έξοδο της εγκατάστασης που καταγράφονται σε 60 – 70 % των $\sum PFAS$. Επειδή έχει αρχίσει να γίνεται λόγος για την επαναχρησιμοποίηση των λυμάτων ως πόσιμου νερού, φαίνεται πως αυτό θα πρέπει να επανεξεταστεί σε βάθος, μιας και νέες ουσίες, όπως τα PFAS, που έχουν σοβαρές επιπτώσεις στην υγειά του ανθρώπου, ανιχνεύονται στην επεξεργασμένη εκροή και φαίνεται να μην απομακρύνονται με τις συμβατικές μεθόδους (χλωρίωση, κροκίδωση κ.α.). Από την άλλη, στους ΧΥΤΑ, λόγω της υπερφόρτωσης, της παρουσίας μεγάλης ποσότητας οργανικής ύλης και της κακής διαχείρισής τους, αυτοί λειτουργούν ως μια βασική πηγή, που συμβάλει στη ρύπανση του εδάφους, το υπόγειο νερό και της ατμόσφαιρας με PFAS. Τέλος, σημαντικός παράγοντας που θα πρέπει να εξεταστεί τόσο στις ΕΕΛ αλλά και στους ΧΥΤΑ είναι η σχέση των PFAS και των *in – situ* πληθυσμών των μικροοργανισμών.

Συνεχίζοντας, μια σοβαρή παράμετρος που πρέπει να αναφερθεί, είναι η παρουσία των PFAS σε καλλιεργήσιμες περιοχές και κυρίως σε περιοχές που καλλιεργούνται φρούτα, φυλλώδη και ριζώδη λαχανικά και σιτηρά. Είναι ένας τομέας που έχει εξεταστεί λιγότερο από όλους, παρόλο που πολλές φορές οι καλλιεργήσιμες εκτάσεις γειτονεύουν με βιομηχανικές εγκαταστάσεις και ΕΕΛ. Επίσης μελέτες, όπως αυτή των Ghisi et l. (2019), έχουν συνδέσει την άρδευση ρυπασμένου νερού από PFAS με τη ρύπανση των φυτών σε πολλές περιοχές που αυτό χρησιμοποιείται για πότισμα. Στην Ελλάδα, αυτό είναι μια σημαντική παράμετρος που θα πρέπει να εξεταστεί σε βάθος, σε συνάρτηση με την μελέτη για την ρύπανση από PFAS, καθώς πολλές περιοχές, όπως τα Οινόφυτα, γειτνιάζουν με καλλιεργήσιμες εκτάσεις. Επίσης, η χρήση της ιλύος ως εδαφοβελτιωτικού υλικού είναι πλέον ευρέος διαδεδομένη, ωστόσο σύμφωνα με ανακοίνωση της U.S. EPA, αυτή θα πρέπει να αναλύεται για την ανίχνευση PFAS πριν τη χρήση της. Η μόνη χώρα σε Ευρωπαϊκό επίπεδο που έχει εφαρμόζει ήδη αύτη την πρακτική είναι η Γερμανία, θέτοντας το όριο των 100μg/lt dw στη συγκέντρωση των PFAS στην ιλύ. Εδώ θα πρέπει να επανεξεταστεί σε βάθος, η συζήτηση που έχει ξεκινήσει πλέον όσον αναφορά την επαναχρησιμοποίηση της ιλύος. Τέλος, όσον αφορά την ατμόσφαιρα φαίνεται να υπάρχει κάποια συνέργεια των PFAS με τα PMs, στα οποία προσροφώνται και με τη βοήθεια των οποίων κατακάθονται στα φυλλώματα των φυτών.

Όσον αφορά τον τομέα της δειγματοληψίας, παρατηρούνται δυσκολίες ως προς τα υλικά που θα πρέπει να αποφεύγονται κατά τη διάρκεια αυτής. Οι κανόνες είναι αυστηροί μιας και φαίνεται ότι τα PFAS βρίσκονται σε πολλά προϊόντα και υλικά, από τα είδη ρουχισμού και προσωπικής χρήσης, μέχρι τα δοχεία που χρησιμοποιούνται για αποθήκευση του δείγματος. Ένα ακόμα πρόβλημα που ανακύπτει είναι αυτό της εργαστηριακής μέτρησης και ανάλυσης των PFAS. Σε αυτό, παρόλο που η U.S. EPA εξέδωσε συγκεκριμένη μέθοδο ανάλυσης, παραμένουν λίγα τα διαπιστευμένα εργαστήρια που μπορούν να τα μετρήσουν και ακόμα λιγότερα αυτά που μπορούν να μετρήσουν όλες τις ομάδες των PFAS. Όπως αναφέρθηκε και στο Κεφάλαιο 4, αυτό είναι ένα σημαντικό πρόβλημα και για τα Ελληνικά εργαστήρια, καθώς έως σήμερα, μόνο το Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας του Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών έχει την δυνατότητα μέτρησης των $\sum_{30} PFAS$. Επομένως αυτό είναι ένα εμπόδιο που θα πρέπει να εξεταστεί στο πλαίσιο της δημιουργίας ενός Προγράμματος Παρακολούθησης.

Ένα άλλο ζήτημα που χρήζει μελέτης είναι οι μέθοδοι απορρύπανσης, που φαίνεται να απασχολεί έντονα την επιστημονική κοινότητα, όσον αφορά τα PFAS. Αναφέρθηκαν αναλυτικά, στο Κεφάλαιο 5, οι μέθοδοι που έχουν χρησιμοποιηθεί και οι αποδόσεις αυτών για κάθε μέσο. Φαίνεται πως όλα στρέφονται προς τον συνδυασμό μεθόδων και τεχνολογιών με νανοϋλικά (π.χ. νανοσωλήνες ενεργού άνθρακα). Ένα σημαντικό εμπόδιο που πρέπει να ξεπεραστεί στην περίπτωση των μεθόδων, όπως ο GAC και οι ρητίνες, που φτάνουν το 95 – 99% της απόδοσής τους στην απομάκρυνση των PFAS, είναι η αναγέννηση των υλικών, η οποία μειώνει την απόδοση αλλά και το κόστος της μεθόδου. Ωστόσο, το κυριότερο πρόβλημα φαίνεται να είναι η διάθεση των ρυπασμένων παραγώγων από την εφαρμογή των τεχνολογιών, κάτι το οποίο δεν έχει μελετηθεί ακόμα σε βάθος. Η καύση, που έως σήμερα έχει δοκιμαστεί εργαστηριακά, δεν φαίνεται να είναι μια βιώσιμη λύση. Τέλος, πολλοί είναι οι επιστήμονες που αναζητούν την κατάλληλη τεχνολογία απορρύπανσης για τις μικρού μήκους αλυσίδες, όπως τα GenX, που απασχολούν σήμερα περισσότερο από ποτέ, λόγω των συνεχώς αυξανόμενων συγκεντρώσεών τους στο πόσιμο νερό. Η αυξανόμενη παρουσία τους στο πόσιμο νερό κάνει επιτακτική την ανάγκη εύρεσης της κατάλληλης μεθόδου απομάκρυνσής τους.

Από τοξικολογικής σκοπιάς φαίνεται πως το προφίλ των PFAS είναι επίσης πολύπλοκο και ανεξερεύνητο. Σημειώνεται σημαντική έλλειψη τοξικολογικών δεδομένων στον τομέα αυτό, με σημαντικότερες ασάφειες στον χρόνο παραμονής των ουσιών στον οργανισμό, στον χρόνο απορρόφησης της ουσίας από τον οργανισμό και τους μηχανισμούς μεταφοράς από το πλάσμα στα όργανα – στόχους. Το σημείο στο οποίο πρέπει να δοθεί μεγάλη προσοχή είναι στα ευρήματα που αφορούν τη διαφορά του χρόνου ημιζωής και συμπεριφοράς των ουσιών, αλλά και του ποσοστού συγκεντρώσεων μεταξύ των αρσενικών και θηλυκών πειραματόζωων. Αυτό οδηγεί αυτομάτως στην αντιμετώπιση των PFAS ως πιθανών ενδοκρινικών διαταρρακτών. Πολλές χημικές ουσίες έχουν χαρακτηριστεί ως ενδοκρινικοί διαταρράκτες και έλαβαν ιδιαίτερης προσοχής και έρευνας λόγω των σοβαρών επιπτώσεων που προκαλούν στην υγεία του ανθρώπου. Το ίδιο οφείλει να συμβεί και με τα PFAS. Ένα άλλο πρόβλημα που ανακύπτει, και το οποίο θα πρέπει να τονιστεί, είναι η δυσκολία της συσχέτισης των αποτελεσμάτων μεταξύ των πειραματόζωων και του ανθρώπου. Ελλείψει μοντέλων συσχέτισης, αυτό οδηγεί στην εκτίμηση των επιπτώσεων στην υγεία του ανθρώπου και όχι σε επιβεβαιωμένα δεδομένα. Τέλος, θα πρέπει να στραφεί η προσοχή στις καινούργιες έρευνες που έχουν ξεκινήσει τους τελευταίους μήνες στην Κίνα, Ιταλία και Δανία για την συνέργεια των PFAS με τον ιό Covid – 19 που τους τελευταίους μήνες έχει εξαπλωθεί παγκοσμίως και έχει στοιχίσει τη ζωή σε

εκατοντάδες χιλιάδες ανθρώπους. Οι έρευνες επικεντρώνονται στη συσχέτιση των αυξημένων συγκεντρώσεων PFAS στο πλάσμα ασθενών με Covid – 19, με την πρόκληση και ενίσχυση επικείμενων νοσημάτων από αυτές, τα οποία αυξάνουν την πιθανότητα μετάδοσης του ιού. Συνοψίζοντας τα παραπάνω, επιτακτική θεωρείται η θεσμοθέτηση τόσο σε Ευρωπαϊκό, όσο και σε Εθνικό επίπεδο, μιας μέγιστης τιμής επιτρεπτής συγκέντρωσης των κυρίαρχων PFAS τόσο στο έδαφος και το νερό όσο και στην πρόσληψη αυτών από τον ανθρώπινο οργανισμό. Επίσης, καθώς τα PFAS έχουν το χαρακτήρα επικίνδυνων αποβλήτων, θα πρέπει η αντιμετώπισή τους να είναι προς αυτή την κατεύθυνση (Lerner, 2020).

Κλείνοντας το κεφάλαιο αυτό και μαζί και την βιβλιογραφική μελέτη που πραγματοποιήθηκε για τις πολυ– και υπερ– φθοριωμένες ουσίες (PFAS), γίνεται αντιληπτή η επιτακτική ανάγκη, να δοθεί ιδιαίτερη προσοχή στις ουσίες αυτές στην Ελλάδα, καθώς η παρουσία τους είναι πλέον επιβεβαιωμένη και το πλαίσιο διαχείρισης τους ανύπαρκτο. Η μελέτη αυτή σκοπό έχει την ανάδειξη του προβλήματος των PFAS και τη δημιουργία μιας βάσης για την συγκρότηση ενός Προγράμματος Παρακολούθησης για τα PFAS, στο νερό και το έδαφος της Ελλάδας. Είναι πολλές οι παράμετροι που θα πρέπει να εξεταστούν, όπως η καταγραφή των πηγών παραγωγής και εκπομπής των PFAS, το «μονοπάτι» που ακολουθούν οι ουσίες στο υπόγειο νερό και το έδαφος, οι περιοχές που πιθανόν να έχουν αυξημένες συγκεντρώσεις με βάση την διεθνή βιβλιογραφία και η συστηματική παρακολούθηση των αποδεκτών. Με δεδομένη την μελέτη αυτή, είναι απαραίτητο να δημιουργηθεί έτσι ένα οργανωμένο Πλάνο Δράσης για τα PFAS. Το μόνο σίγουρο είναι πως οι ουσίες αυτές θα μας απασχολήσουν αρκετά στο μέλλον, καθώς βρίσκονται στο πρώτο στάδιο της εξερεύνησής τους ως ουσίες – ρύποι και έχουν ιδιαίτερο επιστημονικό ενδιαφέρον καθώς τα μέχρι στιγμής δεδομένα τις καταδεικνύουν ως ιδιαίτερα επιβλαβείς για τον άνθρωπο και το περιβάλλον.

Βιβλιογραφία

Ελληνική

Καββαδάς Μ. και Πανταζίδου ., (2007), «*Στοιχεία Περιβαλλοντικής Γεωτεχνικής*», Έκδοση Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Κεφάλαιο 4, Αθήνα.

ENVECO Α.Ε. και ECHMES Ltd, (2012), «*Μελέτη Περιβαλλοντικών επιπτώσεων μεταλλευτικών & μεταλλουργικών εγκαταστάσεων στο Πέραμα Ν. Έβρου*», ΧΡΥΣΩΡΥΧΕΙΑ ΘΡΑΚΗΣ Α.Μ.Β.Ε.Μ.Π.Ε. ΜΕΤΑΛΛΕΥΤΙΚΩΝ & ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΚΩΝ ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΕΩΝ ΣΤΟ ΠΕΡΑΜΑ Ν. ΕΒΡΟΥ.

Ξένη

Ahrens L., (2011), *«Polyfluoroalkyl compounds in the aquatic environment: a review of their occurrence and fate»*, J. Environ. Monit., vol. 13, pp. 20 – 31.

Ahrens L., and Bundschuh M., (2014), «*Fate and effects of poly- and perfluoroalkyl substances in the aquatic environment: A review*», Environmental Toxicology and Chemistry vol. 33, 1921 – 1929.

Ahrens L., Norström K., Viktor T., Cousins A. P. and Josefsson S., (2015), «*Stockholm Arlanda Airport as a source of per- and polyfluoroalkyl substances to water, sediment and fish*», Chemosphere, vol.129, pp.33 –38.

Ahrens L., Gashaw H., Sjöholm M., Gebrehiwot S. G., Getahun A., Derbe E., Bishop K., Åkerblom S., (2016), «*Poly- and perfluoroalkylated substances (PFASs) in water, sediment and fish muscle tissue from Lake Tana, Ethiopia and implications for human exposure*», Chemosphere, vol. 165, pp. 352 – 357.

Al-Jameil N., Khan F.A., Khan M.F. and Tabassum H., (2014), «*A Brief Overview of Preeclampsia*», J Clin Med Res, vol. 6, pp. 1–7.

Alder A.C. and van der Voet, J., (2015), *«Occurrence and point source characterization of perfluoroalkyl acids in sewage sludge»*, Chemosphere, vol. 129, pp. 62–73.

Anderson R., Adamson T. D., Stroo F. H., (2019), «*Partitioning of poly- and perfluoroalkyl substances from soil to groundwater within aqueous film-forming foam source zones*», Journal of Contaminant Hydrology, vol. 220, pp. 59 – 65.

Arvaniti, O. S., Ventouri E. I., Stasinakis A. S., and Thomaidis N. S, (2012), «*Occurrence of Different Classes of Perfluorinated Compounds in Greek Wastewater Treatment Plants and Determination of their SolidWater Distribution Coefficients*», Journal of Hazardous Materials, vol.239 – 240, pp. 24 – 31.

Arvaniti, O. S., Asimakopoulos A. G., Dasenaki M. E., Ventouri E. I., Stasinakis A. S., and Thomaidis N. S., (2014), «*Simultaneous Determination of Eighteen Perfluorinated Compounds in Dissolved and Particulate Phases of Wastewater, and in Sewage Sludge by*

Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry», Analytical Methods, vol. 6, pp. 1341 – 1349.

Arvaniti O. S. and Stasinakis A. S., (2015), *«Review on the occurrence, fate and removal of perfluorinated compounds during wastewater treatment»*, Science of the Total Environment, vol. 524 – 525, pp. 81 – 92.

ASTSWMO, Association of State and Territorial Solid Waste Management Officials, (2015), «*Perfluorinated Chemicals (PFCs): Perfluorooctanoic Acid (PFOA) & Perfluorooctane Sulfonate (PFOS)*», Information Paper, Washington, DC.

Ateia M., Arifuzzaman M., Pellizzeri S., Attia F. M., Tharayil N., Anker N. J. and Karanfil T., (2019), «*Cationic polymer for selective removal of GenX and short-chain PFAS from surface waters and wastewaters at ng/L levels*», Water Research, vol. 163, pp. 114874.

Atkinson C., Blake S., Hall T., Kanda R., and Rumsby P., (2008), «*Survey of the prevalence of perfluorooctane sulphonate (PFOS), perfluorooctanoic acid (PFOA) and related compounds in drinking water and their sources*», Foundation for Water Research.

ATSDR, (2009), «*Toxicological profile for perfluoroalkyls, draft for public comment. Agency for Toxic Substances and Disease Registry*», www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp.asp?id=1117&tid=237 (20/5/2020).

ATSDR, (2018), «*PFAs Toxicological Profile Key messages*», In press April 2018, https://www.atsdr.cdc.gov/docs/PFAS_Public_KeyMessages_June20_Final-508.pdf (29/5/2020).

ATSDR, (2019c), «*Per- and Polyfluoroalkyl Substances and Your Health: How can I be exposed to PFAS?*», Last Modified April 25, Accessed 2020, https://www.atsdr.cdc.gov/pfas/pfas-exposure.html (29/5/2020).

Awad E., Zhang X., Bhavsar S. P., Petro S., Crozier P. W., Reiner E. J., Fletcher R., Tittlemier S. A. and Braekevelt E., (2011), «*Long-term environmental fate of perfluorinated compounds after accidental release at Toronto airport*», Environ. Sci. Technol., vol. 45, pp. 8081 – 8089.

Baduel C., Pxman J. C. and Mueller F. J., (2015), «*Perfluoroalkyl substances in a firefighting training ground (FTG), distribution and potential future release*», Journal of Hazardous Materials, vol. 296, pp. 46 – 53.

Banks R. E., Smart B. E., and Tatlow J.C., (1994), «*Organofluorine Chemistry: Principles and Commercial Applications*», Spring Science & Business Media, Tatlow J.C. (Editor), Springer.

Banzhaf S., Filipovic M., Lewis J., Sparrenbom J. C. and Bar thel R., (2017), «*A review of contamination of surface-, ground-, and drinking water in Sweden by perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs)*», Ambio, vol. 46, pp. 335 – 346.

Barzen – Hanson K., (2017), «*Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs) and Aqueous Film-Forming Foam Impacted Sites: New PFAS Discovery and Sorption of Anionic, Zwitterionic, and Cationic PFASs*», Dissertation, Oregon State University.

Beach S.A., Newsted J.L., Coady K. and Giesy J.P., (2006) «*Ecotoxicological evaluation of perfluorooctanesulfonate (PFOS)*», Rev Environ Contam Toxicol, vol. 186, pp.133 –174.

Becker A. M., Gerstmann S.and Frank H., (2008), «*Perfluorooctane surfactants in waste waters, the major source of river pollution*», Chemosphere, vol. 72, pp.115 –121.

Benskin P. J., Ahrens L., Muir G. C. D., Scott F. B., Spencer C., Rosenberg B., Tomy G., Kylin H, Lohmann R., and Martin W. J., (2012), «*Manufacturing Origin of Perfluorooctanoate (PFOA) in Atlantic and Canadian Arctic Seawater*», Environ. Sci. Technol., vol. 46, pp. 677 – 685.

Bergstrom S., (2014), «*Transport of per- and polyfluoroalkyl substances in soil and groundwater in Uppsala, Sweden*», Swedish University of Agricultural Sciences.

Besis A., Botsaropoulou E., Samara C., Katsoyiannis A., Hanssen L. and Huber S., (2019), «*Perfluoroalkyl substances (PFASs) in air-conditioner filter dust of indoor microenvironments in Greece: Implications for exposure*», Ecotoxicology and Environmental Safety, vol. 183, 109559.

Boonraksasat W., (2019), «*Groundwater Flow and Transport Modelling of PFASs in Åkersberga*», Uppsala University, Sweden, http://www.w-program.nu/filer/exjobb/Worada_Boonraksasat.pdf (5/12/2019).

Boulanger B., Peck A. M., Schnoor J. L. and Hornbuckle K.C., (2005), «*Mass budget of perfluorooctane surfactants in Lake Ontario*», Environmental Science and Technology, vol. 39, pp.74 –79.

Brandsma S.H., Koekkoek J.C., van Velzen M.J.M. and de Boer J., (2019), «*The PFOA substitute GenX detected in the environment near a fluoropolymer manufacturing plant in the Netherlands*», Chemosphere, vol. 220, pp. 493 – 500.

Brusseau L. M., (2018), «*Assessing the potential contributions of additional retention processes to PFAS retardation in the subsurface*», Science of The Total Environment vol. 613 – 614, pp. 176 – 185.

Brusseau L. M. and Glubt V. S., (2019), «*The influence of surfactant and solution composition on PFAS adsorption at fluid-fluid interfaces*», Water Research, vol. 161, pp. 17 – 26.

Brusseau L. M., Anderson H. R. and Guo B., (2020), «*PFAS concentrations in soils: Background levels versus contaminated sites*», Science of The Total Environment, In Press, Journal Pre – proof, 6 June, pp. 140017.

Buck C. R., Franklin J., Berger U., Conder M. J., Cousins T. I., Voogt P., Jensen A. A., Kannan K., Mabury A. S. and van Leeuwen RJ S., (2011), «*Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment: Terminology, classification, and origins*», Integrated Environmental Assessment and Management, vol. 7, pp. 513 – 541.

Busch J., Ahrens L., Sturm R. and Ebinghaus R., (2010), «*Polyfluoroalkyl compounds in landfill leachates*», Environmental Pollution, vol. 158, pp. 1467 – 1471.

Campo J., Masia A., Pico Y., Farre M. and Barcelo D., (2014), «*Distribution and fate of perfluoroalkyl substances in Mediterranean Spanish sewage treatment plants*», Sci. Total Environ., vol. 472, pp. 912 – 922.

Chiang D., R. Stewart, G. Birk, Q. Huang, J. Field, and A. Bodour, (2017), «*Ability of Aluminum-Based Adsorbent to Remove PFAS from Groundwater*», Battelle Conference, Palm Springs, CA.

Clarke B.O. and Smith S.R., (2011), «*Review of 'emerging' organic contaminants in biosolids and assessment of international research priorities for the agricultural use of biosolids*», Environ. Int., vol. 37, pp. 226 – 247.

Codling G., Sturchio N. C., Rockne K., Li A., Peng H., Tse T., Jones P., and Giesy J. P., (2018), «*Spatial and temporal trends in poly- and per-fluorinated compounds in the Laurentian Great Lakes Erie, Ontario and St. Clair*», Environmental Pollution, vol. 237, pp. 396 – 405.

Conder M. J., Hoke A. R., Wolf D. W., Russell H. M., Buck C. R., (2008), «*Are PFCAs Bioaccumulative? A Critical Review and Comparison With Regulatory Criteria and Persistent Lipophilic Compounds*», Environ Sci Technol, vol. 42, pp. 995 – 1003.

Cordner A., De La Rossa V., Schaider A. L., Rudel A. R., Richter L. and Brown P., (2019), «*Guideline levels for PFOA and PFOS in drinking water: the role of scientific uncertainty, risk assessment decisions, and social factors*», Journal of Exposure Science & Environmental Epidemiology, vol. 29, pp. 157 – 171.

Cousins T. I., Vestergren R., Wang Z., Scheringer M. and McLachlan S. M., (2016), «*The Precautionary Principle and Chemicals Management: The Example of Perfluoroalkyl Acids in Groundwater*», Environ Int., vol. 94, pp. 331 – 340.

D'Eon C. J. and Mabury A. S., (2006), «*Is Indirect Exposure a Significant Contributor to the Burden of Perfluorinated Acids Observed in Humans?*», Environ. Sci. Technol., vol. 45, pp. 7974 – 7984.

Dauchy X., Boiteux V., Bach C., Rosin C., Munoz J.F., (2017), «*Per- and polyfluoroalkyl substances in firefighting foam concentrates and water samples collected near sites impacted by the use of these foams*», Chemosphere, vol. 183, PP. 53 – 61.

Dauchy X., Boiteux V., Colin A., Hémard J., Bach C., Rosin C. and Munoz JF., (2019), «*Deep seepage of per- and polyfluoroalkyl substances through the soil of a firefighter training site and subsequent groundwater contamination*», Chemosphere, vol. 214, pp. 729 – 737.

Davis K., Aucoin M., Larsen S. B. and Kaiser A. M., (2007), «*Transport of ammonium perfluorooctanoate in environmental media near a fluoropolymer manufacturing facility*», Chemosphere, vol. 67, pp. 2011 – 2019.

Denly E., Occhialini J., Bassignani P., Eberle M., Rabah N., (2019), «*Per- and polyfluoroalkyl substances in environmental sampling products: Fact or fiction?*», Remediation, vol. 29, pp. 65 – 76.

Dermatas D., Vatseris C., Panagiotakis I., Chrysochoou M., (2012), «*Potential Contribution of Geogenic Chromium in Groundwater Contamination of a Greek Heavily Industrialized Area*», Chem. Eng. Trans., vol. 28, pp. 217 – 222.

De Witt C. J., (2012), «*Toxicological Effects of Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances*», Humana Press, Ed. Jamie C. DeWitt, Greenville, NC, USA.

De Voogt P., Berger U., de Coen W., de Wolf W., Heimstad E., Mclachlan M., van Leeuwen S.and van Roon A., (2006), «*Perforce: Perfluorinated Organic Compounds in the European Environment*», Final report to the European Commission, project NEST-508967, University of Amsterdam, Amsterdam, pp. 1 – 126.

Dickenson E.R.V. and Higgins C., (2013), «*The removal of perfluoroalklyl and polyfluoroalkly substances by North American water treatment practices*», Water Research Foundation, Denver, Colorado. Draft Report.

Ding G. and Peijnenburg W.G.J.M., (2013), «*Physicochemical properties and aquatic toxicity of poly-and perfluorinated compounds*», Crit. Rev. Environ. Sci. Technol., vol. 43, pp. 598 – 678.

Dixit F., Barbeau B., Mostafavi S. G., Mohseni M., (2019), «*PFOA and PFOS removal by ion exchange for water reuse and drinking applications: role of organic matter characteristics*», Environ. Sci.: Water Res. Technol., vol. 5, pp. 1782 – 1795.

Dong Z., Bahar M., Jit J., Kennedy B., Naidu R., (2018), «*Reference doses for PFAS: moving from animal to epidemiological studies*», In Press, Remediation Australia, Issue 19, https://www.remediationaustralasia.com.au/articles/reference-doses-pfas-moving-animal-epidemiological-studies (20/1/2020).

Du Z., Deng S., Bei Y., Huang Q., Wang B., Huang J., Yu G., (2014), «*Adsorption behavior and mechanism of perfluorinated compounds on various adsorbents—a review*», J. Hazard Mater., vol. 274, pp. 443 – 454.

EC, (2019), «Towards a Sustainable Chemicals Policy Strategy of the Union», Council conclusions (10713/19), https://www.consilium.europa.eu/media/40042/st10713-en19.pdf (25/1/2020).

ECHA, European Chemical Agency, (2013), «Substance Name: Pentadecafluorooctanoic Acid (PFOA)», SVHC SUPPORT DOCUMENT.

ECHA, European Chemical Agency, (2015), «Support document for the identification of PFNA as a substance of very high concern», https://www.echa.europa.eu/documents/10162/48ae5fe3-9436-4a10-a533-ed642b92ce47 (9/2/2020).

EFSA, European Food Safety Authority, (2008), «*Perfluorooctane sulfonate (PFOS), perfluorooctanoic acid (PFOA) and their salts Scientific Opinion of the Panel on Contaminants in the Food chain [1]*», Published on July 2008, EFSA Journal, vol. 653, pp. 1 – 131.

Ellis D.A., Martin J.W., Mabury S.A., Hurley M.D., Sulbaek Andersen M.P. and Wallington T.J., (2003), «*Atmospheric lifetime of fluorotelomer alcohols*», Environmental Science and Technology, vol. 37, pp. 3816 – 3820.

Emmett E.A., Shofer F.S., Zhang H., Freeman D., Desai C. and Shaw L.M., (2006), «*Community exposure to perfluorooctanoate: relationships between serum concentrations and exposure sources*», J Occup Environ Med, vol. 48, pp. 759770.

Eschauzier C., Beerendonk E., Scholte-Veenendaal P. and De Voogt P., (2012), «*Impact of treatment processes on the removal of perfluoroalkyl acids from the drinking water production chain*», Environmental Science and Technology, vol. 46, pp. 1708 –1715.

Eun H., Yamazaki E., Taniyasu S., Miecznikowska A., Falandysz J., Yamashita N., (2020), «*Evaluation of perfluoroalkyl substances in field-cultivated vegetables*», Chemosphere, vol. 239, pp. 124750.

European Environmental Agency, (2019), «*Emerging chemical risks in Europe — 'PFAS'*», Published in December 2019, https://www.eea.europa.eu/themes/human/chemicals/emerging-chemical-risks-in-europe (11/2/2020).

European Union, (2013), «*Directive 2013/39/EU amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy*», Official Journal of the European Union.

European Union, (2019), «*Regulation (EU) 2019/1021 of the European Parliament and of the Council of 20, June 2019 on persistent organic pollutants*», https://eur-lex.europa.eu/legal-content/en/TXT/?uri=CELEX:32019R1021 (15/2/2020).

EWG, (2020), «*It's Time To Switch to PFAS-Free Firefighting Foams*», In Press by Benesh M., Attorney L., April 2020, https://www.ewg.org/news-and-analysis/2020/04/it-s-time-switch-pfas-free-firefighting-foams (11/5/2020).

Government of Canada, (2016), «*Federal – Provincial – Territorial Committee on Drinking Water*», CDW, https://www.canada.ca/en/health-canada/services/environmental-workplace-health/water-quality/drinking-water/federal-provincial-territorial-committee-drinking-water-health-canada.html (12/5/2020).

Filipovic M., and Berger U., (2015), «*Are perfluoroalkyl acids in waste water treatment plant effluents the result of primary emissions from the technosphere or of environmental recirculation?*», Chemosphere, vol. 129, pp. 74 –80.

Forrester E. R., (2018), «*Removal of Short Chain PFAS via GAC Adsorption*», Journal of the New England Water Works Association, vol. 133, pp. 81 – 84.

Franke V., McCleaf P., Lindegren K., Ahrens L., (2019), «*Efficient removal of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in drinking water treatment: nanofiltration combined with active carbon or anion exchange*», Environ. Sci.: Water Res. Technol., vol. 5, 1836 – 1843.

Gallen C., Dreage D., Eaglesham G., Grant S., Bowman M., Mueller J. F., (2017), «*Australia-wide assessment of perfluoroalkyl substances (PFASs) in landfill leachates*», Journal of Hazardous Materials, vol. 331, pp. 132 – 141.

Gellrich V., Brunn H. and Stahl T., (2012), «*Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in mineral water and tap water*», Journal of Environmental Science and Health, Part A, vol. 48, pp. 129 – 135.

Geueke B., (2016), «*Dossier – per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs)*», Food Packaging Forum, pp. 1 – 13.

Ghisi R., Vamerali T and Manzetti S., (2019), «*Accumulation of perfluorinated alkyl substances (PFAS) in agricultural plants: A review*», Environmental Research, vol. 169, pp. 326 – 341.

Gobas APC. F., de Wolf W., Burkhard L. P., Verbruggen E., Plotzke K., (2009), «*Revisiting Bioaccumulation Criteria for POPs and PBT Assessments*», Integrated Environmental Assessment and Management, vol. 5, pp. 624 – 637.

Gobelius L., Lewis J., Ahrens L., (2017), «*Plant Uptake of Per- and Polyfluoroalkyl Substances at a Contaminated Fire Training Facility to Evaluate the Phytoremediation Potential of Various Plant Species*», Environ. Sci. Technol., vol. 51, pp. 12602 – 12610.

Gobelius L., Hedlund J., Dürig W., Tröger R., Lilja K., Wiberg K., and Ahrens L., (2018), «*Per- and Polyfluoroalkyl Substances in Swedish Groundwater and Surface Water: Implications for Environmental Quality Standards and Drinking Water Guidelines*», Environ. Sci. Technol., vol. 52, pp. 4340 – 4349.

Goss K.-U., (2008), «*The pKa values of PFOA and other highly fluorinated carboxylic acids*», Environ. Sci. Technol., vol. 42, pp. 456 – 458.

Grieco, S., and Edwards R., (2019), «*Thermal desorption to treat PFAS-contaminated soil*», CRC Care Clean-up, Adelaide, South Australia, Sept. 8-12.

Grownover E., Oberle D., Kluger M., Heron G., (2019), «*Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances thermal desorption evaluation*», Remediation, vol. 29, pp. 77 – 81.

Guelfo L. J., (2013), «*SUBURFACE FATE AND TRANSPORT OF POLY- AND PERFLUOROALKYL SUBSTANCES*», Colorado School of Mines, Colorado.

Guelfo L. J., (2017), «*Development of a user friendly framework for geospatial identification of potential PFAS source zones*», Brown University, Rhode Island, https://slideplayer.com/slide/12136707/ (1/6/2020).

Guelfo L. J. and Adamson T. D., (2018), «*Evaluation of a national data set for insights into sources, composition, and concentrations of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in U.S. drinking water*», Environmental Pollution, vol. 236, pp. 505 – 513.

Guerra P., Kim M., Kinsman L., Ng T., Alaee M., Smyth S. A., (2014), «*Parameters affecting the formation of perfluoroalkyl acids during wastewater treatment*», Journal of Hazardous Materials, vol. 272, pp. 148 – 154.

GZA 2019

Hamid H. and Li L., (2016), «*Role of wastewater treatment plant (WWTP) in environmental cycling of poly- and perfluoroalkyl (PFAS) compounds*», Ecocycles, Scientific journal of the European Ecocycle Society, vol. 2, pp. 43 – 53.

Hamid H., Li L. and Grace R. J., (2018), «*Review of the fate and transformation of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in landfills*», Environmental Pollution, vol. 235, pp. 74 – 84.

Hansen S., Vestergren R., Herzke D., Melhus M., Evenset A., Hanssen L., Brustad M., Sandanger T. M., (2016), «*Exposure to per- and polyfluoroalkyl substances through the*

consumption of fish from lakes affected by aqueous film-forming foam emissions — A combined epidemiological and exposure modeling approach. The SAMINOR 2 Clinical Study», vol. 94, pp. 272 – 282.

Hori H., Yamamoto A., Koike K., Kutsuna S., Osaka I., and Arakawa R., (2007), «*Photochemical decomposition of environmentally persistent short-chain perfluorocarboxylic acids in water mediated by iron(II)/(III) redox reactions*», Chemosphere, vol. 68, 572 – 578.

Houde M., Martin J. W., Letcher R. J., Solomon K. R. and Muir D. C., (2006), «*Biological monitoring of polyfluoroalkyl substances: a review*», Environ. Sci. Technol., vol. 40, pp. 3463 – 3473.

Houde M., De Silva A. O., Muir D. C., and Letcher R. J., (2011), «*Monitoring of perfluorinated compounds in aquatic biota: an updated review: PFCs in aquatic biota*», Environ. Sci. Technol., vol. 45, pp. 7962 – 7973.

Houtz E. F. and Sedlak D. L., (2012), «*Oxidative Conversion as a Means of Detecting Precursors to Perfluoroalkyl Acids in Urban Runoff*», Environ. Sci. Technol., vol. 46, pp. 9342 – 9349.

Hu C. X., Andrews Q. D., Lindstrom B. A., Bruton A. T., Schaider A. L., Grandjean P., Lohmann R., Carignan C. C., Blum A., Balan A. S., Higgins P. C., and Sunderland M. E., (2016), «*Detection of Poly- and Perfluoroalkyl Substances (PFASs) in U.S. Drinking Water Linked to Industrial Sites, Military Fire Training Areas, and Wastewater Treatment Plants*», Environ. Sci. Technol., vol. 3, pp. 344 – 350.

ITRC, Interstate Technology & Regulatory Council, (2020), «*PFAS Fact Sheets*», Guided document and Fact sheet, Washington D. C., https://pfas-1.itrcweb.org/fact-sheets/?print=pdf (5/6/2020).

Jain B. R. and Ducatman A., (2019), «*Perfluoroalkyl substances follow inverted U-shaped distributions across various stages of glomerular function: Implications for future research*», vol. 169, pp. 476 – 482.

Jakobsson K. Diab K., Lindh C., Persson B., Jönsson B., (2014), «*Exponering för perfluorerade ämnen (PFAS) i dricksvatten i Ronneby kommun*», (in Swedish), Report 8/2014, Available at: http://www.skane.se/Upload/Webbplatser/Labmedicin/Verksamhetsomr%C3%A5den/AMM/Publikationer/Rapporter%202014/Exponering%20f%C3%B6r%20perfluorerade%20%C3%A4mnen%20(PFAS)%20i%20dricksvatten%20i%20Ronneby%20kommun.pdf (25/6/2020).

Jansen K., (2019), «'*Forever chemicals' no more? These technologies aim to destroy PFAS in water*», Published in C&EN, March 2019, vol. 97, Issue 12, https://cen.acs.org/content/cen/articles/97/i12/Forever-chemicals-technologies-aim-destroy.html (4/5/2020).

Kedikoglou K., Costopoulou D., Vassiliadou I. and Leondiadis L., (2019), «*Preliminary assessment of general population exposure to perfluoroalkyl substances through diet in Greece*», Environmental Research, vol. 177, pp. 108617.

Kennedy Jr G. L., Butenhoff J. L., Olsen G. W., O'Connor J. C., Seacat A. M., Perkins R. G., Biegel L. B., Murphy S. R., Farrar D. G., (2004), «*The Toxicology of Perfluorooctanoate*», Crit Rev Toxicol., vol. 34, pp. 351 – 384.

Kissa E., (2001), «*Fluorinated surfactants and repellents (2nd edition revised and expanded) (Surfactant science series 97)*», New York (NY), Marcel Dekker,. pp. 6402001.

Krafft M. P., and Riess G. J., (2015), «*Selected physicochemical aspects of poly- and perfluoroalkylated substances relevant to performance, environment and sustainability—Part one*», Chemosphere, vol. 129, pp. 4 – 19.

Krippner J., Falk S., Brunn H., Georgii S., Schubert S., Stahl T., (2015), «*Accumulation Potentials of Perfluoroalkyl Carboxylic Acids (PFCAs) and Perfluoroalkyl Sulfonic Acids (PFSAs) in Maize (Zea mays)*», J. Agric. Food Chem., vol. 63, pp. 3646 – 3653.

Kucharzyk H. K., Darlington R., Benotti M., Deeb R. and Hawley E., (2017), «*Novel treatment technologies for PFAS compounds: A critical review*», Journal of Environmental Management, vol. 204, pp. 757 – 764.

Kumaraswamy R., (2005), «*Ecophysiological Characterization of Microbial Communities in BioDeNOx*», TU Delft, Delft University of Technology.

Lang R. J., Allred M. B., Peaslee F. G., Field J. A., Barlaz M. A., (2016), «*Release of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs) from Carpet and Clothing in Model Anaerobic Landfill Reactors*», Environ. Sci. Technol., vol. 50, pp. 5024 – 5032.

Lang R. J., Allred M. B., Field J. A., Levis J. W., and Barlaz M. A., (2017), «*National Estimate of Per- and Polyfluoroalkyl Substance (PFAS) Release to U.S. Municipal Landfill Leachate*», Environ. Sci. Technol., vol. 51, pp. 2197 – 2205.

Lath S., Navarro D. A., Losic D., Kumar A., McLaughlin M. J., (2018), «*Sorptive remediation of perfluorooctanoic acid (PFOA) using mixed mineral and graphene/carbon-based materials*», Environmental Chemistry, vol. 15, pp. 472 – 480.

Lee H., D'eon J., and Mabury S. A., (2010), «*Biodegradation of Polyfluoroalkyl Phosphates as a Source of Perfluorinated Acids to the Environment*», Environmental Science & Technology, vol. 44, pp. 3305 – 3310.

Lee Y.C., Lo S. L., Kuo J. and Lin Y. L., (2012), «*Persulfate oxidation of perfluorooctanoic acid under the temperatures of 20–40°C*», Chemical Engineering Journal, vol. 198 – 199, pp. 27 – 32.

Lehmler H.J., (2005), «*Synthesis of environmentally relevant fluorinated surfactants — a review*», Chemosphere, vol. 58, pp. 1471 – 1496.

Lemal D.M., (2004), «*Perspective on fluorocarbon chemistry*», J. Org. Chem., vol. 69, pp. 1 – 11.

Lerner S., (2020), «SCIENTISTS PIN BLAME FOR SOME CORONAVIRUS DEATHS ON AIR POLLUTION, PFAS, AND OTHER CHEMICALS», The Intercept_,

Li Y., Fletcher T., Mucs D., Scott K., Lindh C. H., Tallving P. and Jakobsson K., (2018), «*Half-lives of PFOS, PFHxS and PFOA after end of exposure to contaminated drinking water*», Occupation and Environmental Medicine, vol. 75, pp. 46 – 51.

Li F., Duan J., Tian S., Ji H., Zhu Y., Wei Z. and Zhao D., (2020), «*Short-chain per- and polyfluoroalkyl substances in aquatic systems: Occurrence, impacts and treatment*», Chemical Engineering Journal, vol. 380, pp. 122506.

Lindström A.B., Strynar M. J., Delinsky A. D., Nakayama S. F., McMillan L., Libelo E. L., Neill M., Thomas L., (2011), «*Application of WWTP biosolids and resulting perfluorinated compound contamination of surface and well water in Decatur, Alabama, USA*», Environ. Sci. Technol., vol. 45, pp. 8015 – 8021.

Liu X., Guo Z., Krebs K. A., Pope R. H., Roache N. F., (2014), «*Concentrations and trends of perfluorinated chemicals in potential indoor sources from 2007 through 2011 in the US*», Chemosphere, vol. 98, pp. 51 – 57.

Llorca M., Farré M., Picó Y., Teijón M.L., Álvarez J.G. and Barceló D., (2010), «*Infant exposure of perfluorinated compounds: levels in breast milk and commercial baby food*», Environ Int, vol. 36, pp. 584 – 592.

Mahinroosta R., Senevirathna L., (2020), «*A review of the emerging treatment technologies for PFAS contaminated soils*», Journal of Environmental Management, vol. 255, pp. 109896.

Manne S. and Patterson L .K., (2003), «*Micelles*», Encyclopedia of Physical Science and Technology (Third Edition). Available in: https://www.sciencedirect.com/topics/materials-science/micelle (25/5/2020).

McGregor R., (2018), «*In Situ treatment of PFAS-impacted groundwater using colloidal activated Carbon*», Remediation Journal, vol. 28, 33 – 41.

McGuire M. E., Schaefer C., Richards T., Backe W. J., Field J. A., Houtz E., Sedlak D. L., Guelfo J. L., Wunsch A., and Higgins C. P., (2014), «*Evidence of Remediation-Induced Alteration of Subsurface Poly- and Perfluoroalkyl Substance Distribution at a Former Firefighter Training Area*», Environmental Science & Technology, vol. 48, 6644 – 6652.

McKenzie E.R., Siegrist R.L., McCray J.E. and Higgins C.P., (2016), «*The influence of a non-aqueous phase liquid (NAPL) and chemical oxidant application on perfluoroalkyl acid (PFAA) fate and transport*», Water Res., vol. 92, pp. 199 – 207.

McLachlan M. S., Felizeter S., Klein M., Kotthoff M., De Voogt P., (2019), «*Fate of a perfluoroalkyl acid mixture in an agricultural soil studied in lysimeters*», Chemosphere, vol. 223, pp. 180 – 187.

Merino N., Qu Y., Deeb R. A., Hawley E. L., Hoffmann M. R., Mahendra S., (2016), «*Degradation and Removal Methods for Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances in Water*», Environmental Engineering Science, vol. 33, pp. 615 – 649.

Miao Y., Guo X., Peng D., Fan T. and Yang C., (2017), «*Rates and equilibria of perfluorooctanoate (PFOA) sorption on soils from different regions of China*», Ecotoxicology and Environmental Safety, vol. 139, pp. 102 – 108.

Milinovic J., Lacorte S., Vidal M. and Rigol A., (2015), «*Sorption behaviour of perfluoroalkyl substances in soils*», Science of the Total Environment, vol. 511, pp. 63 – 71.

Moermond C. T. A., Verbruggen E. M. J. and Smit C. E., (2010), «*Environmental risk limits for PFOS. A proposal for water quality standards in accordance with the Water Framework Directive*», National Institute for Public Health and the Environment, Netherlands.

Mohammad A. W., Teow Y. H., Ang W. L., Chung Y. T., Oatley – Radcliffe D. L., Hilal N., (2015), «*Nanofiltration membranes review: Recent advances and future prospects*», Desalination 2015, 356, 226 −254.

Newell J. C., Adamson T. D., Kulkarni R. P., Nzeribe N. B. and Stroo H., (2020), «*Comparing PFAS to other groundwater contaminants:Implications for remediation*», Remediation, vol. 30, pp. 7 – 26.

NIEHS, National Institute of Environmental Health Sciences, (2019), «*Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS)*», Fast sheet, In press March 2019, NC, https://www.niehs.nih.gov/health/topics/agents/pfc/index.cfm (10/6/2020).

Nguyen M. A., Wiberg K., Ribeli E., Josefsson S., Futter M., Gustavsson J., Ahrens L., (2017), «*Spatial Distribution and Source Tracing of Per- And Polyfluoroalkyl Substances (PFASs) in Surface Water in Northern Europe*», Environ Pollut., vol. 220, pp. 1438 – 1446.

Nikolopoulou V.I., Nika M.C., Aalizadeh R., Alygizakis N., Thomaidis N.S., (2019), «*Screening thousands of emerging contaminants in Asopos river basin by UPLC-QToF-MS*», CEST 2019, 16th International Conference on Environmental Science and Technology, Greece.

NRDC, (2019), «*PFAS in Drinking Water 2019: Scientific and Policy Assessment for Addressing Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) in Drinking Water*», In Press April 2019, Sweden.

OECD, (2013), Synthesis paper on per- and polyfluorinated chemicals (PFCs), OECD/UNEP Global PFC Group, https://www.oecd.org/env/ehs/risk-management/PFC_FINAL-Web.pdf (21/6/2020).

OECD, (2015b), «*Working Towards a Global Emission Inventory of PFASs: Focus on PFCAs – Status Quo and the Way Forward*.», No. 30, Paris, France: Health and Safety Publicaitons. Series on Risk Management OECD Environment, http://www.oecd.org/chemicalsafety/risk-management/Working%20Towards%20a%20Global%20Emission%20Inventory%20of%20PFASS.pdf (2/5/2020).

OECD, (2017), «*Portal on Per and Poly Fluorinated Chemicals*.», Accessed 2017, http://www.oecd.org/chemicalsafety/portal-perfluorinated-chemicals/ (2/5/2020).

OECD, (2018), «*Toward a New Comprehensive Global Database of Per- And Polyfluoroalkyl Substances (PFASs): Summary Report on Updating the OECD 2007 List of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs)*», ENV/JM/MONO (2018) 7, Paris.

Olsen G. W., Mair D. C., Lange C. C., Harrington L. M., Church T. R., Goldberg C. L., Herron R. M., Hanna H., Nobiletti J. B., Rios A. J., Reagen K. W. and Ley C. A., (2009), «*Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in American Red Cross adult blood donors, 2000–2015*», Environmental Research, vol. 157, pp. 87 – 95.

Rahman F. M., Peldszuz S. and Anderson B. W., (2014), «*Behaviour and fate of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in drinking water treatment: A review*», Water Research, vol. 50, pp. 318 – 340.

Rankin K., Mabury S. A., Jenkins T. M., Washington J. W., (2016), «*A North American and global survey of perfluoroalkyl substances in surface soils: Distribution patterns and mode of occurrence*», Chemosphere, vol. 161, pp. 333 – 341.

Rayne S. and Forest K., (2009), «*Perfluoroalkyl sulfonic and carboxylic acids: A critical review of physicochemical properties, levels and patterns in waters and wastewaters, and treatment methods*», Journal of Environmental Science and Health, Part A, vol. 44, pp. 1145 – 1199.

Ross I., McDonough J., Miles J., Storch P., Kochunarayanan P. T., Kalve E., Hurst J., Dasgupta S. S., and Burdick J., (2018), «*A review of emerging technologies for remediation of PFASs*», Remediation Journal vol. 28, 101 – 126.

Rumsby P.C., McLaughlin C.L., Hall T., (2009), «*Perfluorooctane sulphonate and perfluorooctanoic acid in drinking and environmental waters*», Philosophical Transactions of the Royal Society A–Mathematical Physical and Engineering Sciences, vol. 367, pp. 4119 – 4136.

Page D., Vanderzaim J., Kumar A., Cheng K. Y., Kaksonen A. H., Simpson S., (2019), «*Risks of Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) for Sustainable Water Recycling via Aquifers*», Water, vol. 11, pp. 1737.

Panagiotakis I., Dermatas D., Vatseris C., Chrysochoou M., Papassiopi N., Xenidis A., Vaxevanidou K., (2015), «*Forensic investigation of a chromium(VI) groundwater plume in Thiva, Greece*», Journal of Hazardous Materials, vol. 281, pp. 27 – 34.

Pennsylvania Department of Environmental Protection, Bureau of Drinking Water, (2019), «*PFAS Sampling Plan. Phase 1: Plan to prioritize sampling of public waters systems (PWS) 2019 – 2020*»,

Pelch K. E., Reade A., Wolffe T.A.M. and Kwiatkowski C. F., (2019), «*PFAS health effects database: Protocol for a systematic evidence map*», Environmental International, vol. 130, pp. 104851.

Pereira H. C., Ullberg M., Kleja D. B., Gustafsson J. P. and Ahrens L., (2018), «*Sorption of perfluoroalkyl substances (PFASs) to an organic soil horizon – Effect of cation composition and pH*», Chemosphere, vol. 207, pp. 183 – 191.

Persson J., and Andersson N., (2016), «*Modeling groundwater flow and PFOS transport. A case study at the old fire drill site of Bromma Stockholm Airport.*», Stockholm, Sweden, http://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:946450/FULLTEXT02.pdf (30/6/2020).

Pettersson M., Ländell M., Ohlsson Y., Berggren Kleja D., and Tiberg C., (2015), «*Preliminary threshold values for highly fluorinated substances (PFAS) in soil and groundwater*», Statens geotekniska institute, Linköping, (in Swedish and English summary).

Post G. B., Cohn D. P. and Cooper R. K., (2012), «*Perfluorooctanoic Acid (PFOA), an Emerging Drinking Water Contaminant: A Critical Review of Recent Literature*», Environ Res., vol. 116, pp. 93 – 117.

Prevedouros K., Cousins T. I., Buck C. R. and Korzeniowski H. S., (2006), «*Sources, Fate and Transport of Perfluorocarboxylates*», Environ. Sci. Technol., vol. 40, pp. 32 – 44.

Qazi M. R., (2011), «*Immunohepatotoxicity of the persistent environmental pollutants perfluorooctanoate (PFOA) and perfluorooctane sulfonate (PFOS)*», Chemistry, Doctoral thesis, Stockholm University, Sweden.

Rahman M. F., Peldszus S., Anderson B. W., (2014), «*Behaviour and fate of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in drinking water treatment: A review*», Water Research, vol. 50, pp. 318 – 340.

Rankin K., Mabury S. A., Jenkins T. M., Washington W. J., (2016), «*A North American and global survey of perfluoroalkyl substances in surface soils: Distribution patterns and mode of occurrence*», Chemosphere, vol. 161, pp. 333 – 341.

Renner R., (2006), «*The long and the short of perfluorinated replacements*», Environ. Sci. Technol., vol. 40, pp. 12 – 13.

Schaefer C. E., Andaya, C., Urtiaga, A., McKenzie, E. R., & Higgins, C. P., (2015), «*Electrochemical treatment of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonic acid (PFOS) in groundwater impacted by aqueous film forming foams (AFFFs)*», Journal of Hazardous Materials, vol. 295, pp. 170 –175.

Schulz K., Silva M. R. and Klaper R., (2020), «*Distribution and effects of branched versus linear isomers of PFOA, PFOS, and PFHxS: A review of recent literature*», Science of The Total Environment, vol. 733, pp. 139186.

Siegemund G, Schwertfeger W, Feiring A, (2012), «*Fluorine compounds, organic*», Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, John Wiley and Sons, Weinheim., pp 493 – 494.

Skutlarek D., Exner M., Färber H., (2006), «*Perfluorinated surfactants in surface and drinking waters*», Environ. Sci. Pollut. Res. Int., vol. 13, pp. 299 – 307.

Sörengård M., Niarchos G., Jensen P.E., Ahrens L., (2019), «*Electrodialytic per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) removal mechanism for contaminated soil*», Chemosphere, vol. 232, pp. 224 – 231.

Stasinakis A. S., Thomaidis N. S., Arvaniti O. S., Asimakopoulos A. G., Samaras V. G., Ajibola A., Mamais D., and Lekkas T. D., (2013), «*Contribution of Primary and Secondary Treatment on the Removal of Benzothiazoles, Benzotriazoles, Endocrine Disruptors, Pharmaceuticals and Perfluorinated Compounds in a Sewage Treatment Plant*», Science of The Total Environment, vol. 463, pp.1067 – 1075.

Stockholm Convention on Persistent Pollutants, **(**2016), Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants Stockholm, Amendments to annexes A, B and C, http://chm.pops.int/Implementation/Alternatives/AlternativestoPOPs/ChemicalslistedinAnnexB/Perfluorooctanesulfonicacidandperfluorooctane/tabid/5869/Default.aspx (5/1/2020).

Sullivan M., (2018), «*Addressing Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) and Perfluorooctanoic Acid (PFOA)*», Deputy Assistant Secretary of Defense, Department of Dedense, (Environment, Safety & Occupational Health), March 2018.

Sunderland E. M., Hu X. C., Dassuncao C., Tokranov A. K., Wagner C. C., Allen J. G. (2019), «*A review of the pathways of human exposure to poly-and perfluoroalkyl substances (PFASs) and present understanding of health effects*», J Expo Sci Environ Epidemiol vol. 29, pp. 131–147.

Takagi S., Adachi, F., Miyano, K., Koizumi, Y., Tanaka, H., Watanabe, I., Tanabe, S. and Kannan, K. (2011). «Fate of perfluorooctanesulfonate and perfluorooctanoate in drinking water treatment processes», Water Res., vol. 45, pp. 3925 – 3932.

Tang C. Y., Fu Q.S., Robertson A.P., Criddle C.S., Leckie J.O., (2006), «*Use of reverse osmosis membranes to remove perfluorooctane sulfonate (PFOS) from semiconductor wastewater*», Environ. Sci. Technol. Vol. 40, pp. 7343 – 7349.

Tang C.Y., Fu Q.S., Criddle C.S., Leckie J.O., (2007), «*Effect of flux (transmembrane pressure) and membrane properties on fouling and rejection of reverse osmosis and nanofiltration membranes treating perfluorooctane sulfonate containing wastewater*», Environ. Sci. Technol., vol. 41, pp. 2008 – 2014.

Thomaidis V. S., Tsahouridou A., Matsoukas C., Stasinakis A. S., Petreas M., and Kalantzi O. I., (2020), «*Risk assessment of PFASs in drinking water using a probabilistic risk quotient methodology*», Science of The Total Environment, vol. 712, pp. 136485.

Toskos T., Panagiotakis I. and Dermatas D., (2016), «*Per-and polyfluoroalkyl substances (PFAS): an emerging contaminant*», CEST 2019, 16th International Conference on Environmental Science and Technology, Greece.

Trojanowicz M., Bojanowska-Czajka A., Bartosiewicz I., Kulisa K., (2018), «*Advanced oxidation/reduction processes treatment for aqueous perfluorooctanoate (PFOA) and perfluorooctanesulfonate (PFOS)–a review of recent advances*», Chem. Eng. J., vol. 336, pp. 170 – 199.

Ubel F. A., Sorenson S. D., Roach D. E., (1980), «*Health status of plant workers exposed to fluorochemicals: A preliminary report*», Am Ind Hyg Assoc J., vol. 41, pp. 584 –589.

Ullah S., Huber S., Bignert A., and Berger u., (2014), «*Temporal trends of perfluoroalkane sulfonic acids and their sulfonamide-based precursors in herring from the Swedish west coast 1991-2011 including isomer-specific considerations*», Environment International, vol. 65, pp. 63 – 72.

UN, United Nations Environment Programme, (2019), «*PFAS analysis in water for the Global Monitoring Plan of the Stockholm Convention*», Accessed June 2019: https://unitar.org/cwm/sites/unitar.org.cwm/files/uploads/wd.5_guidance_on_pfas_in_water.pdf (25/1/2020).

U.S. Environmental Protection Agency, (2003b), «*Perfluorooctanoic Acid (PFOA), Fluorinated Telomers ; Request for Comment, Solicitation of Interested Parties for Enforceable Consent Agreement Development, and Notice of Public Meeting*.», 68 Federal Register 18626. Washington D.C.: EPA.

U.S. Environmental Protection Agency (2006), «*Risk Management for Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) under TSCA, PFOA Stewardship Program*.», Washington D.C.: EPA.

U.S. Environmental Protection Agency (2008), Green Remediation: Best Management Practices for Excavation and Surface Restoration. EPA 542-F-08-012: Office of Superfund and Remediation and Technology Innovation.

U.S. Environmental Protection Agency, (2015), Fact Sheet: 2010/2015 «PFOA Stewardship Program», https://www.epa.gov/assessing-and-managing-chemicals-under-tsca/fact-sheet-20102015-pfoa-stewardship-program (24/5/2020).

U.S. Environmental Protection Agency, (2016a), «*Drinking water health advisory for perfluorooctanoic acid (PFOA)*», Available at: https://www.epa.gov/sites/production/files/201605/documents/pfoa_health_advisory_final_508.pdf (2/5/2020).

U.S. Environmental Protection Agency, (2016b), «*Drinking water health advisory for perfluorooctane sulfonate (PFOS)*», Available at: https://www.epa.gov/sites/production/files/201605/documents/pfos_health_advisory_final_508.pdf» (3/5/2020).

U.S. Environmental Protection Agency (2017a), «*Assessing and Managing Chemicals under TSCA*», Last Modified December 18, 2019, Accessed 2020, https://www.epa.gov/assessing-and-managing-chemicals-under-tsca (3/5/2020).

U.S. Environmental Protection Agency, (2018), «*Green Remediation: Best Management Practices for Excavation and Surface Restoration*», EPA 542-F-08-012: Office of Superfund and Remediation and Technology Innovation, USA.

U.S. Environmental Protection Agency, (2018j), «PFAS Laws and Regulations», Last Modified 7-30-2018, Accessed 2020, https://www.epa.gov/pfas/pfas-laws-and-regulations#tab-1(2/5/2020).

U.S. Environmental Protection Agency, (2019f), «*Method 533: Determination of Per- and Polyfluoroalkyl Substances in Drinking Water by Isotope Dilution Anion Exchange Solid Phase Extraction and Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry*», EPA/815-B-19-20. Cincinnati, OH. https://www.epa.gov/sites/production/files/2019-12/documents/method-533-815b19020.pdf (12/6/2020).

U.S. Environmental Protection Agency, (2020), «*CompTox Chemicals Dashboard*», U. S. Environmental Protection Agency, Last Modified 1-16-2020, https://www.epa.gov/chemical-research/comptox-chemicals-dashboard.

US Environmental Protection Agency, Safe DrinkingWater Act (SDWA), http://water.epa.gov/lawsregs/rulesregs/sdwa/ (14/6/2020).

Vassiliadou I., Costopoulou D., Ferderigou A. and Leondiadis L., (2010), «*Levels of perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) in blood samples from different groups of adults living in Greece*», Chemosphere, vol. 80, pp. 1199 – 1206.

Vecitis C., D., Park H., Cheng J., Mader B. T., and Hoffmann M. R., (2009) «*Treatment technologies for aqueous perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA)*», Frontiers of Environmental Science & Engineering in China, vol. 3, pp. 129 – 151.

Vierke L., Moller A. and Klitzke S., «*Transport of perfluoroalkyl acids in a water-saturated sediment column investigated under near-natural conditions*», Environ. Pollut., vol. 186, pp. 7 – 1.

VT DEC, (2016a), «Emergency Rule Coversheet: Vermont Hazardous Waste Regulations», Last Modified April 16, http://dec.vermont.gov/sites/dec/files/documents/2016_04_14%20VHWMR%20Signed%20APA%20forms.pdf (20/6/2020).

Vuong A. M., Braun J. M., Yolton K., Wang Z., Xie C., Webster M. G., Ye X., Calafat M. A., Dietrich K. N., Lanphear B. P., Chen A., (2018), «*Prenatal and childhood exposure to perfluoroalkyl substances (PFAS) and measures of attention, impulse control, and visual spatial abilities*», Environmental International., vol. 119, pp. 413 – 420.

Wang N., Szostek B., Buck R. C., Folsom P. W., Sulecki L. M. and Gannon J. T., (2009), «*8-2 Fluorotelomer alcohol aerobic soil biodegradation: Pathways, metabolites, and metabolite yields*», Chemosphere, vol. 75, pp.1089 –1096.

Wang T.Y., Chen C.L., Naile J.E., Khim J.S., Giesy J.P. and Lu Y.L., (2011), «*Perfluorinated compounds in water, sediment and soil from Guanting reservoir, China*», Bull. Environ. Contam. Toxicol., vol. 87, pp. 74 – 79.

Wang B.B., Cao M.H., Zhu H.D., Chen J., Wang L.L., Liu G.H., Gu X.M. and Lu X.H., (2013), «*Distribution of perfluorinated compounds in surface water from Hanjiang River in Wuhan, China*», Chemosphere, vol. 93, pp. 468-473

Wang Y., Rogan J. W., Chen PC., Lien GW., Chen HY., Tseng YC., Longnecker P. M., and Wang SL., (2014), «*Association between Maternal Serum Perfluoroalkyl Substances during Pregnancy and Maternal and Cord Thyroid Hormones: Taiwan Maternal and Infant Cohort Study*», Environmental Health Perspective, vol. 122, pp. 529 – 534.

Wang Y., Rogan J. W., Chen HY., Chen PC., Su PH., Chen HY.and Wang SL., (2015), «*Prenatal exposure to perfluroalkyl substances and children's IQ: The Taiwan maternal and infant cohort study*», International Journal of Hygiene and Environmental Health, vol. 218, pp. 639 – 644.

Wang Z., DeWitt C. J., Higgins P. C. and Cousins T. I., (2017), «*A Never-Ending Story of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs)?*», Environ. Sci. Technol., vol. 51, pp. 2508 – 2518.

Waterloo Hydrogeologic, (2011), «*Visual MODFLOW Premium Demo Tutorial Includes New Features of Visual MODFLOW and a Step-by-Step Tutorial*», http://waterloohydrogeologic.com/help/vmod/VMOD-2011.1_Demo_Tutorial.pdf (30/6/2020).

Washington J. W., Yoo H., Ellington J. J., Jenkins T. M., Libelo E. L., (2010), «*Concentrations, Distribution, and Persistence of Perfluoroalkylates in Sludge-Applied Soils near Decatur, Alabama, USA*», Environ. Sci. Technol., vol. 44, pp. 8390 – 8396.

Wei Z.S., Villamena F.A. and Weavers L.K., (2017), «*Kinetics and mechanism of ultrasonic activation of persulfate: an in situ EPR spin trapping study*», Environ. Sci. Technol., vol. 51, pp. 3410 – 3417.

Wen L.L., Lin L.Y., Su T.C., Chen P.C., Lin C.Y., (2013), «Association Between Serum Perfluorinated Chemicals and Thyroid Function in U.S. Adults: The National Health and Nutrition Examination Survey 2007–2010», The Journal of Clinical Endocrinology & Metabolism, vol. 98, pp. E1456-E1464.

Wen B., Li L., Zhang H., Ma Y., Shan X.Q., and Zhang S., (2014), «*Field Study on the Uptake and Translocation of Perfluoroalkyl Acids (PFAAs) by Wheat (Triticum aestivum L.) Grown in Biosolids-Amended Soils*», Environmental Pollution,vol. 184, pp. 547 – 554.

Wen W., Xia X., Chen X., Wang H., Zhu B., Li H., Li Y., (2016), «*Bioconcentration of perfluoroalkyl substances by Chironomus plumosus larvae in water with different types of dissolved organic matters*», Environmental Pollution, vol. 213, pp. 299 – 307.

White S.S., Fenton S.E., Hines E.P., (2011) «*Endocrine disrupting properties of perfluorooctanoic acid*», J. Steroid Biochem. Mol. Biol., vol. 127, pp. 16 – 26.

WHO, World Health Organization, (2017), «*Keeping Our Water Clean: The Case of Water Contamination In the Veneto Region, Italy*», Available at: www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0019/341074/pfas-report-20170606-h1330-print-isbn.pdf?ua=1 (3/3/2020).

Wilhelm M., Kraft M., Rauchfuss K., Holzer J., (2008), «*Assessment and Management of the First German Case of a Contamination with Perfluorinated Compounds (PFC) in the Region Sauerland, North Rhine-Westphalia*», Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A, vol. 71, pp. 725 – 733.

Winston and Strawn LLP, (2019), «*The Evolving PFAS Regulatory Landscape*», https://www.winston.com/images/content/1/7/v2/171541/FINAL-slides-6.5-Webinar.pdf (5/3/2020).

Xiao F., Golovko S. A. and Golovko M. Y., (2017), «*Identification of novel non-ionic, cationic, zwitterionic, and anionic polyfluoroalkyl substances using UPLC–TOF–MSE high-resolution parent ion search*», Anal. Chim. Acta, vol. 988, pp. 41 – 49.

Young C. J. and Mabury S. A., (2010), «*Atmospheric Perfluorinated Acid Precursors: Chemistry, Occurrence, and Impacts*», Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, vol. 208, pp. 1 – 109.

Yu W.G., Liu W., Jin Y.H., (2009), «*Effects of perfluorooctane sulfonate on rat thyroid hormone biosynthesis and metabolism*», Environ. Toxicol. Chem., vol. 28, pp. 990 – 996.

Zafeiraki E., Costopoulou D., Vassiliadou I., Leondiadis L., Dassenakis E., Hoogenboom L.A.P.R. and van Leeuwen P.J.S., (2015), «*Perfluoroalkylated substances (PFASs) in home and commercially produced chicken eggs from the Netherlands and Greece*», Chemosphere, vol. 144, pp. 2106 – 2112.

Zaggia A., Conte L., Falletti L., Fant M., Chiorboli A., (2016), «*Use of strong anion exchange resins for the removal of perfluoroalkylated substances from contaminated drinking water in batch and continuous pilot plants*», Water Research, vol. 91, pp. 137 – 146.

Zareitalabad P., Siemens J., Hamer M. and Amelung W., (2013), «*Perfluorooctanoic Acid (PFOA) and Perfluorooctanesulfonic Acid (PFOS) in Surface Waters, Sediments, Soils and Wastewater - A Review on Concentrations and Distribution Coefficients*», Chemosphere, vol. 91, pp. 725 – 732.

Zeng W. X., Lodge J. C., Dharmage S. C., Bloom M. S., Yu Y., Yang M., Chu C., Li Q. Q., Hu L. W., Liu K. K., Yang B. Y., Dong G. H., (2019), «*Isomers of per- and polyfluoroalkyl substances and uric acid in adults: Isomers of C8 Health Project in China*», Environmental International, vol. 133, Part A., pp. 105160.

Zevitas C. D. and Zemba S., (2018), «*Atmospheric deposition as a source of contamination at PFAS-impacted Sites*», Northeast Waste Management Officials' Association, Webinar, Available in: http://www.newmoa.org/events/docs/344_301/2018-12-13_ZevitasZembaAtmosphericDepositionWebinar.pdf (10/3/2020).

Zhang Y.H., Wang, J., Dong, G.H., Liu, M.M., Wang, D., Zheng, L. and Jin Y.H., (2013), «*Mechanism of perfluorooctanesulfonate (PFOS)-induced apoptosis in the immunocyte*», J. Immunotoxicol., vol.10, pp. 49 –58.

Zhu H. and Kannan K., (2019), «*Distribution and partitioning of perfluoroalkyl carboxylic acids in surface soil, plants, and earthworms at a contaminated site*», Science of The Total Environment, vol. 647, pp. 954 – 961.

Zushi Y., Hogarh J., and Masunaga S., (2012), «*Progress and perspective of perfluorinated compound risk assessment and management in various countries and institutes*», Clean Technologies and Environmental Policy, vol. 14, pp. 9 – 20.