ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΔΙΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ - ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ

«ΕΠΙΣΤΗΜΗ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ

ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ»

Εκτίμηση επικινδυνότητας κατά την επαναχρησιμοποίηση και διάθεση τριτοβάθμια επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων βιομηχανίας τροφίμων

Μαρία Ε. Κοπάνου

«ΕΠΙΣΤΗΜΗ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ»

Αθήνα, Νοέμβριος 2024

Επιβλέπων: Καθηγητής Δ. Μαμάης

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΔΙΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ - ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ
ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΕΠΙΣΤΗΜΗ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ»

ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΟΤΗΤΑΣ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΕΠΑΝΑΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΣΗ ΚΑΙ ΔΙΑΘΕΣΗ ΤΡΙΤΟΒΑΘΜΙΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΜΕΝΩΝ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

Μαρία Ε. Κοπάνου

Αθήνα,Νοέμβριος 2024

Επιβλέπων Καθηγητής: Δ. Μαμάης

Ευχαριστίες

Με την παρούσα διπλωματική εργασία ολοκληρώνεται ένας σημαντικός κύκλος στην ακαδημαϊκή μου πορεία, αυτός των μεταπτυχιακών σπουδών. Σε αυτό το σημείο, θα ήθελα να εκφράσω την ειλικρινή μου ευγνωμοσύνη σε όσους με στήριξαν κατά τη διάρκεια αυτής της διαδρομής.

Πρωτίστως, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Δανιήλ Μαμάη, ο οποίος με καθοδήγησε με συνέπεια και υπομονή. Τόσο η βαθιά του γνώση στο αντικείμενο όσο και η ουσιαστική στήριξη του, υπήρξαν καθοριστικές για την ολοκλήρωση αυτής της έρευνας. Είμαι ευγνώμων για όλα όσα έμαθα αλλά και για την εμπιστοσύνη που μου επέδειξε.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες οφείλω στην Διδάκτορα Αργυρώ Πλεύρη. Η συμβολή της, μέσω των πολύτιμων συμβουλών και καθοδήγησής της, συνέβαλε στην ανάπτυξη και βελτίωση της εργασίας μου. Οι παρατηρήσεις και οι προτάσεις της ήταν καταλυτικές για την κατανόηση και την εμβάθυνση στο αντικείμενο της μελέτης μου.

Επιπρόσθετα θα ήθελα να ευχαριστήσω την κ. Έλενα Κουμάκη και τον κ. Δημήτρη Ανδρεαδάκη για την εξαιρετική συνεργασία και την πολύτιμη βοήθεια που προσέφεραν με μεγάλη προθυμία.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου για την συμπαράσταση και στήριξη της σε κάθε μου βήμα της μέχρι τώρα σταδιοδρομίας μου.

Η συμβολή όλων αυτών των ανθρώπων υπήρξε πολύτιμη και η επιτυχής ολοκλήρωση αυτής της διπλωματικής εργασίας είναι αφιερωμένη και σε εκείνους.

Πίνακας Περιεχομένων

Ευρετήριο Πινάκων 4
Ευρετήριο Διαγραμμάτων 5
Περίληψη 6
Abstract 8
Extended Abstract 9
Κεφάλαιο 1ο | Εισαγωγή 13
1.1 Σκοπός της εργασίας 13
1.2 Αντικείμενο της εργασίας 13
1.3 Συνοπτική διάρθρωση της εργασίας 13
Κεφάλαιο 2ο | Βιβλιογραφική Ανασκόπηση 15
Εισαγωγή 15
2.1 Βιομηχανίες επεξεργασίας γάλακτος 16
2.2 Λύματα βιομηχανίας γάλακτος 17
2.3 Διεργασίες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων 18
2.3.1 Μέθοδοι δευτεροβάθμιας επεξεργασίας 19
2.3.2 Μέθοδοι τριτοβάθμιας επεξεργασίας 20
Φυσικοχημική επεξεργασία 20
Τεχνολογία μεμβρανών 21
Εκτεταμένα συστήματα με υλικά φιλτραρίσματος 23
Μικροφύκη ως τριτοβάθμια επεξεργασία 24
2.3.3 Προηγμένες τεχνολογίες οξείδωσης για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων 24
2.4 Ουσίες μικρορυπαντών στα υγρά απόβλητα γαλακτοβιομηχανίας 28
2.4.1 Βιομηχανικές χημικές ουσίες 29
Βενζοτριαζόλη 29
Τριφαινυλοφωσφορικό 31
1.4.2 Προϊόντα φυτοπροστασίας & TPs 32
Πιπερονυλοβουτοξείδιο - Piperonyl Butoxide (PBO) 34
Μετολαχλώριο - Metolachlor 35
DEET (N,N-diethyl-meta-toluamide) 35
4-hydroxy-Chlorothalonil 36
2.4.3 Υπερ- και πολυφθοροαλκυλικές ουσίες PFAS 37
2.4.4 Φαρμακευτικά προϊόντα 41
2.4.5 Προϊόντα προσωπικής φροντίδας PCPS 42
Τρικλοζάνη 43
2.4.6 Ρύποι που σχετίζονται με τον καπνό και τον καφέ 44
Νικοτίνη 44

Καφεΐνη 45
Αναβασίνη 46
2.4.7 Γλυκαντικές ουσίες 47
2.4.8 Οιστρογόνα 48
2.4.9 Βαρέα Μέταλλα 49
2.5 Εκτίμηση Κινδύνου 51
2.5.1 Εισαγωγή 51
2.5.2 Έννοια της εκτίμησης περιβαλλοντικού κινδύνου (ΕΠΚ) 52
2.5.3 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της εκτίμησης κινδύνου 54
2.5.4 Διαδικασία εκτίμησης περιβαλλοντικού κινδύνου 54
1.5.5 Μέθοδος RQ 60
2.6 Κανονισμοί για την ποιότητα των υδάτων 60
Κεφάλαιο 3ο | Μεθοδολογία 66
3.1 Λειτουργία και σχεδιασμός του συστήματος επεξεργασίας υγρών αποβλήτων 66
3.1.1 Διαδικασία παραγωγής 66
3.1.2 Σύστημα επεξεργασίας 67
3.2 Συμβατικές παράμετροι 71
3.2.1 Ανάλυση του BOD 71
3.2.2 Ανάλυση του COD 73
3.2.3 Ανάλυση ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών (TSS - VSS) 74
3.2.4 Ανάλυση φωσφόρου 76
3.2.5 Ανάλυση αμμωνιακού αζώτου 78
3.3 Μέθοδος εκτίμησης κινδύνου 79
3.3.1 Εκτίμηση κινδύνου σε υδάτινους αποδέκτες θαλασσινού νερού 80
3.3.2 Εκτίμηση κινδύνου σε υδάτινους επιφανειακούς αποδέκτες 81
3.3.3 Εκτίμηση κινδύνου στο έδαφος 82
Κεφάλαιο 4ο | Αποτελέσματα και Σχολιασμός 85
4.1 Αποτελέματα φυσικοχημικών μετρήσεων 85
4.2 Αποτελέσματα εκτίμησης κινδύνου 88
4.2.1 Αξιολόγηση περιβαλλοντικού κινδύνου για διάθεση σε επιφανειακά ύδατα. 91
4.2.2 Αξιολόγηση περιβαλλοντικού κινδύνου για διάθεση σε θαλάσσια ύδατα. 96
4.2.3 Αξιολόγηση περιβαλλοντικού κινδύνου για διάθεση στο έδαφος. 102
4.2.4 Εκτίμηση κινδύνου σύμφωνα με τα πρότυπα ποιότητας περιβάλλοντος 107
4.2.5 Εξέταση των επιπτώσεων των ρύπων αναδυόμενου κινδυνου με υψηλό κίνδυνο ανησυχίας 109
4.2.5a Εξέταση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων 109
4.2.5b Εξέταση των επιπτώσεων στον ανθρώπινο παράγοντα 112
Κεφάλαιο 5ο | Συμπεράσματα 114
Βιβλιογραφία-Αναφορές 117

Ευρετήριο Εικόνων

Εικόνα 1 *Είσοδος και κυκλοφορία υπολειμμάτων νικοτίνης και αλκοόλης στο περιβάλλον (WWTP - μονάδα επεξεργασίας λυμάτων).* 45

Εικόνα 2 *Δομή κυκλαμικού (άλας νατρίου).* 47

Εικόνα 3 *Βήματα αξιολόγησης περιβαλλοντικού κινδύνου.* 55

Εικόνα 4 *Αναλυτικά τα βήματα 1-6 παρουσιάζονται σε πρακτικό επίπεδο. Το αποτέλεσμα αυτών των βημάτων οδηγεί φυσικά στην εκτίμηση του πηλίκου κινδύνου.* 58

Εικόνα 5 *Σύστημα επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων της βιομηχανίας τροφίμων.* 67

Εικόνα 6 *Προδιαγραφές επιλεγμένων μονάδων. Η επιλεγμένη μονάδα επισημαίνεται.* 69

Εικόνα 7 *Επισκόπηση της διαμόρφωσης συστοιχίας μεμβρανών.* 70

Εικόνα 8 *α) Πλευρική όψη της διάταξης του δοχείου UF-UV, β) Μονάδες μεμβρανών), γ) Εσωτερική όψη του εγκατεστημένου εξοπλισμού* 70

Εικόνα 9 *Μέτρηση διαλυμένου οξυγόνου δείγματος για τον προσδιορισμό του BOD με οξυγονόμετρο.* 72

Εικόνα 10 *Χωνευτής COD* 74

Εικόνα 11 *Συσκευές για την ανάλυση TSS και VSS: φούρνος εξάτμισης (α), φούρνος καύσης (β)* 76

Εικόνα 12 *Συσκευή απόσταξης BUCHI K-314* 79

Εικόνα 13 *Δείγματα που συλλέχθηκαν από την είσοδο και την έξοδο του συστήματος UF-UV* 86

Ευρετήριο Πινάκων

Πίνακας 1 Απαιτήσεις ποιότητας επαναχρησιμοποίησης για γεωργική άρδευση.....62

Πίνακας 2 Ελάχιστες απαιτήσεις ποιότητας ανακτημένου νερού 63

Πίνακας 3 Αγρονιμικά χαρακτηριστικά των επεξεργασμένων λυμάτων που πρόκειτε να χρησιμοποιηθούν για άρδευση.....65

Πίνακας 4 Προδιαγραφές επιλεγμένων μονάδων. Η επιλεγμένη μονάδα επισημαίνεται.....69

Πίνακας 5 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά της εισροής και της εκροής του συστήματος UF-UV (μέσος όρος ±τυπική απόκλιση).....85

Πίνακας 6 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά εκροής του συστήματος UF-UV και το όριο της ελληνικής νομοθεσίας (145116/2011) για την επαναχρησιμοποίηση (μέσος όρος ±τυπική απόκλιση).....87

Πίνακας 7 Γενική εκτίμηση κινδύνου κατά την εκροή των δευτεροβάθμια επεξεργασμένων λυμάτων, την εκροή της τριτοβάθμιας επεξεργασίας μέσω UF και στην εκροή της απολύμανσης.....91

Πίνακας 8 Αξιολόγηση εκτίμησης κινδύνου για οργανισμούς των επιφανειακών υδάτων στα δύο σενάρια, κατά την εκροή της απολύμανσης και κατά την αραιωμένη τελική εκροή με συντελεστή αραίωσης 1:10 94

Πίνακας 9 Γενική εκτίμηση κινδύνου κατά την εκροή των δευτεροβάθμια επεξεργασμένων λυμάτων, την εκροή της τριτοβάθμιας επεξεργασίας και στην εκροή της απολύμανσης UV.98

Πίνακας 10 Αξιολόγηση εκτίμησης κινδύνου για διάθεση σε αποδέκτες θαλάσσιων υδάτων στα δύο σενάρια, κατά την εκροή της απολύμανσης και κατά την αραιωμένη τελική εκροή με συντελεστή αραίωσης 1:50. 100

Πίνακας 11 Γενική εκτίμηση κινδύνου κατά την εκροή των δευτεροβάθμια επεξεργασμένων λυμάτων, την εκροή της τριτοβάθμιας επεξεργασίας και στην εκροή της απολύμανσης μέσω UV.....103

Πίνακας 12 Γενική εκτίμηση κινδύνου κατά την εκροή των δευτεροβάθμια επεξεργασμένων λυμάτων, την εκροή της τριτοβάθμιας επεξεργασίας και στην εκροή της απολύμανσης μέσω UV.....105

Πίνακας 13 Εκτίμηση κινδύνου σύμφωνα με τα πρότυπα ποιότητας περιβάλλοντος για ουσίες προτεραιότητας στα επιφανειακά ύδατα, σύμφωνα με την πρόταση του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου (Οκτώβριος, 2022). 108

Ευρετήριο Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1 *Μέση συγκέντρωση για κάθε κατηγορία ουσιών σε μg/L* 89

Διάγραμμα 2 *Ποσοστιαία κατανομή της κάθε κατηγορίας ουσιών στην είσοδο της τριτοβάθμιας επεξεργασίας.* 90

Διάγραμμα 3 *Ποσοστιαία κατανομή της κάθε κατηγορίας ουσιών στην έξοδο του συστήματος* απολύμανσης UV. 90

Διάγραμμα 4 *Πηλίκο κινδύνου (RQ) των ουσιών μετά από αραίωση και για απόθεση σε επιφανειακά ύδατα.* 95

Διάγραμμα 5 *Πηλίκο κινδύνου (RQ) των ουσιών μετά από αραίωση 1:50 και για απόθεση σε θαλάσσια ύδατα.* 101

Διάγραμμα 6 *Πηλίκο κινδύνου (RQ) των ουσιών για απόθεση σε θαλάσσια ύδατα* 106

Περίληψη

Οι βιομηχανικές μονάδες παραγωγής γάλακτος και των παραπροϊόντων του παράγουν εξαιρετικά μεγάλες ποσότητες υγρών αποβλήτων και παράλληλα απαιτείται τεράστιος όγκος νερού σε όλα τα στάδια της γαλακτοβιομηχανίας, συμπεριλαμβανομένου του καθαρισμού, της απολύμανσης, της θέρμανσης και της ψύξης. Οι προαναφερθέντες βιομηχανικές διεργασίες έχουν σημαντικές επιπτώσεις στο περιβάλλον λόγω της έλλειψης αποθεμάτων νερού και των ρύπων που διατίθενται σε αυτό.

Ο σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η διερεύνηση των βέλτιστων μεθόδων επεξεργασίας των λυμάτων βιομηχανίας γάλακτος για την αποτελεσματική απομάκρυνση των μικρορυπαντών, την μείωση των πιθανών επιπτώσεων στους περιβαλλοντικούς αποδέκτες και στην ανθρώπινη υγεία και την πιθανή αξιοποίηση του ανακτημένου νερού της βιομηχανίας σε συνάρτηση με την Ελληνική και Ευρωπαϊκή νομοθεσία για επαναχρησιμοποίηση.

Χρησιμοποιώντας ένα συνδυασμό εργαστηριακών πειραμάτων και παρατηρήσεων του συστήματος, η μελέτη αξιολογεί την αποτελεσματικότητα της τριτοβάθμιας επεξεργασίας με την χρήση μεμβρανών υπερδιήθησης UF ακολουθούμενη από την απολύμανση μέσω της υπεριώδους ακτινοβολίας UV στην απομάκρυνση παθογόνων μικροοργανισμών, οργανικής ύλης και θρεπτικών συστατικών από λύματα της γαλακτοβιομηχανίας. Αξιολογεί τους υπολειμματικούς κινδύνους που εγκυμονούν τα επεξεργασμένα λύματα για τα επιφανειακά και θαλάσσια ύδατα και τα εδαφικά οικοσυστήματα, λαμβάνοντας υπόψη τους ρύπους αναδυόμενης ανησυχίας και την πιθανή τοξικότητα σε υδρόβιους και χερσαίους οργανισμούς. Η ποσοτική εκτίμηση του κινδύνου υπολογίστηκε με την μέθοδο του πηλίκου RQ η οποία, επιτρέπει την εκτίμηση της πιθανότητας και της σοβαρότητας των δυσμενών επιπτώσεων στους περιβαλλοντικούς αποδέκτες.

Η ποιότητα της εκροής των επεξεργασμένων λυμάτων του συστήματος υπερδιήθησης-υπεριώδους ακτινοβολίας UF-UV έπειτα από την εξέταση των φυσικοχημικών παραμέτρων και την συγκέντρωση των μικρορυπαντών ήταν σύμφωνη με την νομοθεσία της Ελλάδας αλλά και τους κανονισμούς της Ευρωπαϊκής Ένωσης για διάθεση σε επιφανειακά, θαλάσσια ύδατα και σε εδαφικούς αποδέκτες καθώς και για την επαναχρησιμοποίηση των λυμάτων για περιορισμένη και απεριόριστη άρδευση.

Με την ενσωμάτωση της εκτίμησης κινδύνου στις στρατηγικές διαχείρισης των υγρών αποβλήτων, η παρούσα έρευνα συμβάλλει στην προώθηση περιβαλλοντικά υπεύθυνων

πρακτικών, για την ελαχιστοποίηση του οικολογικού αποτυπώματος της γαλακτοβιομηχανίας, υποστηρίζοντας την προστασία των φυσικών πόρων και την προώθηση της βιώσιμης ανάπτυξης.

Λέξεις - κλειδιά

Υγρά απόβλητα, Βιομηχανία γάλακτος, Αναδυόμενοι μικρορυπαντές, Μεθοδολογίες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, Μεμβράνες υπερδιήθησης, Υπεριώδης ακτινοβολία, Εκτίμηση περιβαλλοντικού κινδύνου, Πηλίκο επικινδυνότητας, Επαναχρησιμοποίηση λυμάτων, Επιφανειακά και θαλάσσια ύδατα, Χερσαίο οικοσύστημα

Abstract

Industrial plants producing dairy and its by-products generate extremely large quantities of wastewater and at the same time a huge volume of water is required at all stages of the dairy industry, including cleaning, disinfection, heating, cooling and washing. These industrial processes have the effect of further exacerbating environmental issues.

The principal factor in the preparation of this thesis was the examination of the optimal methods for the treatment of wastewater from the dairy industry in order to effectively remove micro-pollutants, reduce the potential impact on environmental recipients and human health and the possible utilization of the reclaimed water of the industry in accordance with the Greek and European legislation for reuse.

Using a combination of laboratory experiments and system observations, the study evaluates the effectiveness of tertiary treatment using UF ultrafiltration membranes followed by UV disinfection in removing pathogens, organic matter and nutrients from dairy wastewater. It assesses the residual risks posed by treated wastewater to surface and marine waters and terrestrial ecosystems, taking into account pollutants of emerging concern and potential toxicity to aquatic and terrestrial organisms. The quantitative risk assessment was calculated using the RQ quotient method, which allows the estimation of the probability and severity of adverse effects on environmental recipients.

The quality of the treated effluent of the UF-UV ultra-filtration-ultraviolet radiation system after the examination of the physico-chemical parameters and the concentration of micropollutants was in accordance with the legislation of Greece and the regulations of the European Union for disposal to surface and marine waters and soil receptors as well as for the reuse of the effluent for limited and unlimited irrigation.

By integrating risk assessment into wastewater management strategies, this research contributes to the promotion of environmentally responsible practices to minimize the ecological footprint of the dairy industry, supporting the protection of natural resources and promoting sustainable development.

Keywords

Wastewater, Dairy industry, Emerging micropollutants, Wastewater treatment methodologies, Ultrafiltration membranes, Ultraviolet radiation, Environmental risk assessment, Risk factor, Wastewater reuse, Surface and marine waters, Terrestrial ecosystem

Extended Abstract

Sustainable water recycling and reuse of wastewater are urgent issues nowadays, taking into account water scarcity and the increased water consumption from human and industrial activities.

Dairy processing industries are known to consume significant volumes of water from various natural sources, including municipal supplies, to produce vital goods. In addition, they produce a significant volume of wastewater during cleaning, pasteurisation and packaging processes and therefore discharge large volumes of wastewater.

An integrated approach to the management of dairy wastewater must address not only the treatment processes but also the moderation of remaining pollutants. While recycling and reuse of treated wastewater can contribute to sustainability efforts, it is vital to also recognize the presence of residual pollutants. These contaminants pose water quality challenges and impede compliance with environmental and agricultural water reuse standards. Therefore, the development and implementation of appropriate dairy wastewater recycling practices is essential for effective management of industrial pollution.

The main purpose of this thesis is to examine optimal treatment practices for the reduction of pollutants in dairy industry wastewater, in order to ensure that it is suitable for safe disposal and reuse in accordance with European and Greek directives. The research seeks to document the efficiency of tertiary treatment and disinfection technologies, particularly through the use of ultrafiltration (UF) membranes and ultraviolet radiation (UV) respectively, in the removal of micro-pollutants and pathogens. The study concludes with an assessment of the environmental risks of reclaimed water when disposed of in surface and marine waters as well as in terrestrial receptors.

The literature review focuses on the characteristics of dairy industry wastewater and the particular environmental problems posed by them. These industries not only consume large quantities of water, but also produce effluents containing high concentrations of organic matter, fats, proteins, nitrogen, and phosphorus, which deteriorate water quality and often carry pathogenic microorganisms. In addition, contaminants of emerging concern, such as pharmaceuticals, personal care products, polyfluoroalkyl compounds (PFAS) and other micro-pollutants that are hazardous to aquatic and terrestrial organisms and therefore render conventional treatment inadequate, are identified in wastewater. For the management of wastewater in dairy industries, methods such as physico-chemical treatment, biological

treatment through activated sludge, and advanced membrane technologies are applied that offer high removal rates of micro-pollutants and pathogens.

Many researchers, such as Al-Hazmi et al. (2023), argue that the use of ultrafiltration (UF) membranes and other physicochemical methods, such as reverse osmosis and flocculation, can significantly improve the quality of wastewater, making it suitable for reuse and protecting the environment from the toxicity of these substances. In addition, reference is made to the pollution of water resources by inadequate treatment of industrial waste and the techniques recommended to manage toxicity and microbiological risks.

The study was conducted through a series of laboratory experiments and computational methods carried out on the premises of an industrial dairy production plant.

The experimental part focused on an industrial wastewater treatment plant composed of a conventional activated sludge system for secondary treatment, an ultrafiltration membrane system for tertiary treatment and completed with disinfection using UV lamps.

The analysis focused on the monitoring of the physico-chemical parameters of the plant, such as biochemical oxygen demand (BOD), chemical oxygen demand (COD), total suspended solids (TSS), and concentration of specific micro-pollutants, in order to examine the quality of the final effluent, its potential reuse and the efficiency of the treatment steps.

Metrics were taken at three key points in the system:

1. at the entrance of the UF system,
2. at the output of the UF system,
3. at the output of the UV system.

For the environmental risk assessment, the risk quotient (RQ) method was applied to the 40 substances of emerging concern detected out of the 2000 substances tested at stages of the facility. This method calculates the ratio of the concentration of the contaminant to the tolerable environmental value, determining the severity of the environmental risks for disposal to aquatic and terrestrial receptors.

The results of the study showed that tertiary treatment through a combination of ultrafiltration and UV radiation has a high efficiency in removing pathogens and organic pollutants. The use of ultrafiltration (UF) membranes was able to remove larger particles and colloids from the waste, while UV radiation acted as an effective disinfection agent. The results from the RQ method revealed that the risks to human health and aquatic ecosystems are within

acceptable limits for most of the substances, with low toxicity indicators and a limited ecological footprint

Regarding micropollutants, the analysis showed that after dilution carried out in the UV disinfection system effluent of 1:10 for surface water and 1:50 for marine water, none of the emerging risk substances detected were detected at concentrations sufficient to cause a high risk of concern. Their concentrations in the treated wastewater were significantly lower than the legal limits, which makes the treated wastewater suitable for disposal to surface and marine waters and for reuse in agricultural applications. However, in the case of the undiluted effluent of the UV system of the treated wastewater, pollutants with high risk concentrations were identified. Branched perfluorooctanesulfonic acid isomer (br-PFOS) is the only pollutant detected at high risk concentration in the effluent disposal in all three cases examined. In the screening carried out for the disposal of the undiluted effluent in marine waters, high risk concentrations of Perfluorooctanesulfonic acid (L-PFOS), Niflumic acid and Fipronil were also detected.

The quality of the treated effluent of the UF-UV ultra-filtration-ultraviolet radiation system after the examination of the physico-chemical parameters and the concentration of micropollutants was in accordance with the legislation of Greece and the regulations of the European Union for disposal to surface and marine waters and soil receptors as well as for the reuse of the effluent for limited and unlimited irrigation. Therefore, the study concludes that tertiary treatment with ultrafiltration and ultraviolet radiation can be a viable and effective solution for the treatment of wastewater from the dairy industry. Incorporating this method into waste management strategies can significantly improve the environmental performance of the industry and reduce the ecological footprint, while protecting aquatic ecosystems and human health.It is proposed to continue research on ultrafiltration and UV-irradiation technologies and to further investigate their effectiveness against other types of micro-pollutants, such as polyfluoroalkyl compounds and pharmaceutical residues, which are increasingly found in industrial waste. In addition, the paper highlights the need for clearer and more stringent regulations on the disposal of industrial waste, incorporating environmental risk and focusing on the protection of natural resources through sustainable development.

This research contributes to the knowledge of environmentally responsible waste treatment practices and proposes a roadmap for safe and efficient waste management in the dairy industry, which can serve as a model for other industries producing large amounts of waste with similar characteristics.

The paper proposes future research focusing on new methods for the removal of micropollutants and other organic and inorganic substances to improve the performance of tertiary treatment systems. Further experimental applications on other industrial waste categories could provide valuable data for improving treatment and promote the use of treated water in wider applications such as irrigation and industrial processes. Finally, the research highlights the need for continuous monitoring of the impact of micropollutants on ecosystems and the development of proactive strategies to ensure the sustainability of dairy industry waste use.

Κεφάλαιο 1ο | Εισαγωγή

1.1 Σκοπός της εργασίας

Ο θεματικός πυρήνας της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας αποτελεί η διερεύνηση της αποτελεσματικής απομάκρυνσης των μικρορυπαντών, η αξιολόγηση του περιβαλλοντικού κινδύνου για διάθεση των επεξεργασμένων λυμάτων σε επιφανειακά, θαλάσσια ύδατα καθώς και στο χερσαίο οικοσυστημα και η αξιοποίηση του ανακτημένου νερού, στη βιομηχανική μονάδα παραγωγής γάλακτος όπου πραγματοποιήθηκε η μελέτη. Για τον σκοπό αυτό εκπληρώθηκε έλεγχος των δειγμάτων τόσο σε επίπεδο συμβατικών παραμέτρων όσο και σε επίπεδο μικρορυπαντών.

1.2 Αντικείμενο της εργασίας

Για την υλοποίηση της μελέτης εφαρμόστηκε πειραματική και υπολογιστική μέθοδος.

Το πειραματικό σκέλος περιέχει τον έλεγχο των φυσικοχημικών παραμέτρων της εγκατάστασης με σκοπό την εξέταση της ποιότητας της τελικής εκροής, της πιθανής επαναχρησιμοποίησης της και της αποτελεσματικότητας των σταδίων επεξεργασίας. Πιο συγκεκριμένα η εγκατάσταση επεξεργασίας των βιομηχανικών λυμάτων απαρτίζεται από ένα συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος για τη δευτεροβάθμια επεξεργασία, από ένα σύστημα μεμβρανών υπερδιήθησης για την τριτοβάθμια επεξεργασία και ολοκληρώνεται με την απολύμανση με χρήση λαμπτήρων υπεριώδους ακτινοβολίας UV. Τα δείγματα για τις πειραματικές μετρήσεις λήφθηκαν στις εκροές αυτών των τριών σταδίων.

Στην συνέχεια, από τις 2000 ουσίες αναδυόμενης ανησυχίας που εξετάστηκαν, στις 40 από αυτές που ανιχνεύτηκαν σε στάδια της εγκατάστασης, πραγματοποιήθηκε εκτίμηση του περιβαλλοντικού κινδύνου, για την διάθεση σε υδάτινους και εδαφικούς αποδέκτες μέσω της υπολογιστικής μεθόδου πηλίκου επικινδυνότητας RQ.

1.3 Συνοπτική διάρθρωση της εργασίας

Η παρούσα μελέτη αποτελείται εκτός από το παρόν κεφάλαιο της εισαγωγής, από επιπλέον τέσσερα κεφάλαια και τη βιβλιογραφία.

Το δεύτερο κεφάλαιο περιλαμβάνει την βιβλιογραφική ανασκόπηση, η οποία αναφέρεται αρχικά στα ζητήματα που αντιμετωπίζουν οι γαλακτοβιομηχανίες κατά την παραγωγή και την επεξεργασία των λυμάτων σε σχέση με τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις τους καθώς επίσης και στις διεργασίες και στα συστήματα επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων, δίνοντας ιδιαίτερη έμφαση στην τριτοβάθμια επεξεργασία. Στην συνέχεια ακολουθεί ανάλυση των ουσιών αναδυόμενης ανησυχίας που απαντώνται στα λύματα της εγκατάσης στα στάδια της επεξεργασίας. Τέλος το κεφάλαιο αυτό ολοκληρώνεται με την εκτίμηση κινδύνου και τους κανονισμούς για την ποιότητα των υδάτων.

Το τρίτο κεφάλαιο περιγράφει τον σχεδιασμό της μονάδας επεξεργασίας που μελετήθηκε και αναλύει τις πειραματικές και υπολογιστικές μεθόδους που διεξήχθησαν για την εκπόνηση της εργασίας.

Τα αποτελέσματα των εργαστηριακών αναλύσεων και της αξιολόγησης του περιβαλλοντικού κινδύνου για τα επιφανειακά θαλάσσια ύδατα και στο έδαφος παρουσιάζονται αναλυτικά στο τέταρτο κεφάλαιο.

Η πέμπτη και τελευταία θεματική ενότητα καταγράφει τα συμπεράσματα στα οποία κατέληξε η παρούσα επιστημονική μελέτη και επισημαίνει τα σημεία που χρήζουν μελλοντική έρευνα.

Κεφάλαιο 2ο | Βιβλιογραφική Ανασκόπηση

Εισαγωγή

Τα ζητήματα προστασίας του νερού αναγνωρίστηκαν για πρώτη φορά το 1972, όταν η επιτροπή για το Ανθρώπινο Περιβάλλον δήλωσε ότι «το νερό θα οδηγήσει σε σοβαρή κοινωνική κρίση». Η Διεθνής Σύνοδος Νερού της Στοκχόλμης υποστήριξε ότι η προστασία του νερού πρέπει να θεωρηθεί ως αναγκαία προτεραιότητα παγκοσμίως, ενώ παράλληλα παρείχε μια νέα προοπτική για την αντιμετώπιση των ζητημάτων ασφάλειας του νερού, προτείνοντας τη λήψη κοινωνικών, οικονομικών και περιβαλλοντικών παραγόντων. Έκτοτε η προστασία του νερού έχει οριστεί ως «η ικανότητα ενός πληθυσμού να διασφαλίζει τη βιώσιμη πρόσβαση σε επαρκείς ποσότητες νερού αποδεκτής ποιότητας για τη διατήρηση των μέσων διαβίωσης, της ανθρώπινης ευημερίας και της κοινωνικοοικονομικής ανάπτυξης, για τη διασφάλιση της προστασίας από τη ρύπανση που προκαλείται από το νερό και τις καταστροφές που σχετίζονται με το νερό και για τη διατήρηση των οικοσυστημάτων σε κλίμα ειρήνης και πολιτικής σταθερότητας. Ο ορισμός αυτός δίνει έμφαση στην ισορροπία μεταξύ της προστασίας των υδάτινων πόρων και της υποστήριξης των ανθρώπινων δραστηριοτήτων και είναι ευρέως αποδεκτός από πολλούς μελετητές (Wang et al., 2024a).

Οι υδάτινοι πόροι διαδραμάτισαν θεμελιώδη ρόλο στην οικοδόμηση των περιφερειακών οικολογικών πολιτισμών και της βιώσιμης ανάπτυξης κατά τη διάρκεια της πρόσφατης ιστορίας. Οι στόχοι βιώσιμης ανάπτυξης των Ηνωμένων Εθνών περιλαμβάνουν ρητά μέτρα για την προστασία των υδάτινων πόρων και τη διασφάλιση της βιώσιμης προσφοράς και ζήτησης νερού. Πολλοί μελετητές έχουν υποστηρίξει ότι η ασφάλεια των υδάτων εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη βιωσιμότητα. Ωστόσο, η αύξηση του πληθυσμού και η επακόλουθη αύξηση της ζήτησης νερού, η ρύπανση των υδάτων και η κλιματική αλλαγή έχουν απειλήσει τη βιωσιμότητα των υδάτινων πόρων σε σχέση με την προσφορά και τη ζήτηση. Σε συνδυασμό, οι επιπτώσεις αυτές έχουν αποδυναμώσει τη φέρουσα ικανότητα της προστασίας των υδάτων. Ως εκ τούτου, η ασφάλεια των υδάτων θα πρέπει να εξετάζεται από τη σκοπιά της βιώσιμης ανάπτυξης (Wang et al., 2024b).

Η βιώσιμη ανακύκλωση του νερού και η επαναχρησιμοποίηση των υγρών αποβλήτων είναι επείγοντα ζητήματα στις μέρες μας, λαμβάνοντας υπόψη τη λειψυδρία και την αυξημένη κατανάλωση νερού από τις ανθρώπινες δραστηριότητες. Το 2015, ο στόχος 6 των Ηνωμένων

Εθνών για τη βιώσιμη ανάπτυξη (UN SDG6) υπογράμμισε την αναγκαιότητα της ανακύκλωσης των λυμάτων για να εξασφαλιστεί η διαθεσιμότητα νερού για τα άτομα.

Επί του παρόντος, η άρδευση με υγρά απόβλητα (WWI) των καλλιεργειών και της γεωργικής γης φαίνεται απαραίτητη. Η εφαρμογή των επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων στη γεωργία αναδεικνύεται ως μια πολλά υποσχόμενη λύση για την αντιμετώπιση της εξάντλησης των υδάτινων πόρων που προκαλείται από την κλιματική αλλαγή και την αυξημένη κατανάλωση νερού λόγω των ανθρώπινων δραστηριοτήτων. Παρ' όλα αυτά, η αξιοποίηση των επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων στη γεωργία απαιτεί βελτιώσεις στις διαδικασίες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων για τη βελτίωση της ποιότητας του επεξεργασμένου νερού. Αυτό είναι ζωτικής σημασίας προκειμένου να αποτραπεί κάθε πιθανή περιβαλλοντική ρύπανση και να διασφαλιστεί η ανθρώπινη υγεία από τυχόν σχετικούς κινδύνους. Τα βασικά στοιχεία του σχεδιασμού εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων αφορούν την αλληλουχία επιλεγμένων διεργασιών, λαμβάνοντας υπόψη τα χαρακτηριστικά και την ποιότητα των λυμάτων και των εκροών, συμπεριλαμβανομένων των πιθανών μελλοντικών περιορισμών, του παγκόσμιου κόστους και της διαθεσιμότητας γης (Al-Hazmi et al., 2023).

2.1 Βιομηχανίες επεξεργασίας γάλακτος

Οι βιομηχανίες επεξεργασίας γάλακτος, οι οποίες καταναλώνουν σημαντικό όγκο νερού παράγουν ζωτικής σημασίας αγαθά (Pathak et al., 2016). Επιπλέον, οι βιομηχανίες αυτές απορρίπτουν επίσης μεγάλους όγκους λυμάτων, που αποτελούν υποπροϊόν της εκτεταμένης κατανάλωσης νερού από διάφορες φυσικές πηγές, συμπεριλαμβανομένων των δημοτικών αποθεμάτων νερού. Εκτός από τη χρήση νερού, οι γαλακτοβιομηχανίες παράγουν σημαντικό όγκο υγρών αποβλήτων κατά τις διαδικασίες καθαρισμού, παστερίωσης και συσκευασίας (Bella & Rao, 2023). Ο όγκος των λυμάτων που παράγονται από την επεξεργασία γαλακτοκομικών προϊόντων μπορεί να είναι 2-10 φορές μεγαλύτερος από τον όγκο του γάλακτος που επεξεργάζεται για την παραγωγή γαλακτοκομικών προϊόντων (Velmurugan & Pandian, 2024).

Για την αντιμετώπιση αυτών των περιβαλλοντικών προκλήσεων, η ανάπτυξη και η εφαρμογή κατάλληλων πρακτικών ανακύκλωσης γαλακτοκομικών λυμάτων είναι απαραίτητες για την αποτελεσματική διαχείριση της βιομηχανικής ρύπανσης. Με την ενσωμάτωση προηγμένων αρχών, κατευθυντήριων γραμμών και τεχνολογιών, η γαλακτοβιομηχανία μπορεί

να πληροί τα πρότυπα ποιότητας του νερού τόσο για γεωργική όσο και για περιβαλλοντική επαναχρησιμοποίηση (Velmurugan & Pandian, 2024).

Στην παρούσα θεματική ενότητα επισημαίνονται τα χαρακτηριστικά των παραγόμενων λυμάτων της βιομηχανίας γάλακτος, οι κατάλληλοι μέθοδοι επεξεργασίας των βιομηχανικών λυμάτων και απολύμανσης με σκοπό την αφαίρεση μικρορυπαντών και την εξασφάλιση της κατάλληλης ποιότητας εκροής του συστήματος για διάθεση σε υδάτινους και εδαφικούς αποδέκτες καθώς και για την επαναχρησιμοποίηση του ανακτημένου νερού. Επίσης παρουσιάζονται οι ομάδες των ρύπων αναδυόμενης ανησυχίας που εμπεριέχονται συχνά στα λύματα βιομηχανιών γάλακτος, οι μέθοδοι εκτίμησης του περιβαλλοντικού κινδύνου των προαναφερόμενων ρύπων και τέλος ολοκληρώνεται με τους κανονισμούς για την προστασία των υδάτων.

2.2 Λύματα βιομηχανίας γάλακτος

Η επεξεργασία βιομηχανικών λυμάτων καλύπτει τους μηχανισμούς και τις διεργασίες που χρησιμοποιούνται για την επεξεργασία υδάτων που έχουν επιβαρυνθεί με κάποιο τρόπο από ανθρωπογενείς, βιομηχανικές ή εμπορικές δραστηριότητες πριν από την απελευθέρωσή τους στο περιβάλλον ή την επαναχρησιμοποίησή τους.

Οι περισσότερες βιομηχανίες παράγουν κάποια υγρά απόβλητα, αν και οι πρόσφατες τάσεις στον ανεπτυγμένο κόσμο είναι να ελαχιστοποιείται η παραγωγή τους ή να ανακυκλώνονται μέσα στην παραγωγική διαδικασία. Ωστόσο, πολλές βιομηχανίες εξακολουθούν να εξαρτώνται από διεργασίες που παράγουν υγρά απόβλητα.

Η γαλακτοβιομηχανία περιλαμβάνει την επεξεργασία του νωπού γάλακτος σε προϊόντα όπως το γάλα για τον καταναλωτή, το βούτυρο, το τυρί, το γιαούρτι, το συμπυκνωμένο γάλα, το αποξηραμένο γάλα (σκόνη γάλακτος), χρησιμοποιώντας διαδικασίες όπως η ψύξη, η παστερίωση και η ομογενοποίηση. Τυπικά υποπροϊόντα είναι το βουτυρόγαλα, ο ορός γάλακτος και τα παράγωγά τους (Kolev Slavov, 2017).

Σε αντίθεση με τα αστικά λύματα, τα λύματα που παράγονται από διαφορετικές βιομηχανικές δραστηριότητες έχουν πολύ διαφορετική σύνθεση. Ακόμη και σε έναν μόνο τύπο βιομηχανίας, συγκεκριμένες διεργασίες και χημικές ουσίες που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή παρόμοιων προϊόντων μπορεί να διαφέρουν με αποτέλεσμα σημαντικές αλλαγές στα χαρακτηριστικά των λυμάτων με την πάροδο του χρόνου (Bielefeldt, 2009).

Πιο αναλυτικά τα γαλακτοκομικά απόβλητα περιέχουν διαλυμένα σάκχαρα και πρωτεΐνες, λίπη και ενδεχομένως υπολείμματα πρόσθετων ουσιών. Οι βασικές παράμετροι είναι η βιοχημική ζήτηση οξυγόνου (BOD), με μέσο όρο που κυμαίνεται από 0,8 έως 2,5 χιλιόγραμμα ανά μετρικό τόνο (kg/t) γάλακτος στο ανεπεξέργαστο απόβλητο- η χημική ζήτηση οξυγόνου (COD), η οποία είναι συνήθως περίπου 1,5 φορές το επίπεδο BOD- τα ολικά αιωρούμενα στερεά, σε 100-1.000 χιλιοστόγραμμα ανά λίτρο (mg/l)- τα ολικά διαλυμένα στερεά: φώσφορος (10-100 mg/l), και άζωτο (περίπου 6% του επιπέδου BOD). Η παραγωγή κρέμας γάλακτος, βουτύρου, τυριού και ορού γάλακτος είναι κύριες πηγές BOD στα υγρά απόβλητα. Τα ισοδύναμα φορτίου αποβλήτων συγκεκριμένων συστατικών του γάλακτος είναι: 1 kg λίπους γάλακτος = 3 kg COD, 1 kg λακτόζης = 1,13 kg COD και 1 kg πρωτεΐνης = 1,36 kg COD. Τα υγρά απόβλητα μπορεί να περιέχουν παθογόνους μικροοργανισμούς από μολυσμένα υλικά ή διαδικασίες παραγωγής. Ένα γαλακτοκομείο παράγει συχνά οσμές και, σε ορισμένες περιπτώσεις, σκόνη, οι οποίες πρέπει να ελέγχονται. Τα περισσότερα από τα στερεά απόβλητα μπορούν να μεταποιηθούν σε άλλα προϊόντα και υποπροϊόντα (Bielefeldt, 2009).

Σύμφωνα με τα παραπάνω Τα λύματα επεξεργασίας γαλακτοκομικών προϊόντων περιέχουν υψηλά επίπεδα οργανικής ύλης, θρεπτικών ουσιών και παθογόνων μικροοργανισμών, γεγονός που τα καθιστά ανησυχητικά, καθώς η ρύπανση του περιβάλλοντος πραγματοποιείται μέσω της απόρριψης των λυμάτων γαλακτοκομικών προϊόντων. Η απόρριψη γαλακτοκομικών λυμάτων χωρίς κατάλληλες μεθόδους επεξεργασίας έχει συνδεθεί με επιβλαβείς περιβαλλοντικές επιπτώσεις (Kolev Slavov, 2017) και ενέχει δυνητικούς κινδύνους για την ανθρώπινη υγεία (Stanchev et al., 2020). Η εφαρμογή προηγμένων τεχνολογιών για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων είναι αναγκαία καθώς μπορεί να συμβάλει στον μετριασμό των αρνητικών επιπτώσεων στο περιβάλλον που προκαλούνται από αυτές τις διαδικασίες (Obaideen et al., 2022).

2.3 Διεργασίες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων

Οι διεργασίες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων θα πρέπει να συμμορφώνονται με πρότυπα που διασφαλίζουν την προστασία του περιβάλλοντος, ενώ παράλληλα θα πρέπει να είναι αποτελεσματικές για την ελαχιστοποίηση της κοινωνικοοικονομικής επιβάρυνσης. Οι κύριες προτεραιότητες για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων (ΕΕΛ) είναι η ποιότητα των λυμάτων, το κόστος, η ενεργειακή απόδοση και η απομάκρυνση/ανάκτηση θρεπτικών ουσιών. Οι ρυθμιστικές αρχές στοχεύουν στη βελτίωση της τοπικής περιβαλλοντικής υγείας με τη

χρήση προηγμένων μεθόδων, όπως η βιολογική απομάκρυνση θρεπτικών συστατικών. Η ανάπτυξη της τεχνολογίας επεξεργασίας λυμάτων είναι κρίσιμη για τη βελτίωση της μακροπρόθεσμης βιωσιμότητας (Hassard et al., 2015a).

2.3.1 Μέθοδοι δευτεροβάθμιας επεξεργασίας

Τα μερικώς επεξεργασμένα απόβλητα από την πρωτοβάθμια επεξεργασία υποβάλλονται στη συνέχεια σε δευτεροβάθμια επεξεργασία για την περαιτέρω μείωση των επιπέδων BOD5, TSS, διαλυμένων στερεών και υπολειμματικών οργανικών ουσιών. Σε αυτή την επεξεργασία εφαρμόζονται συνήθως μικροβιακές βιολογικές διεργασίες, όπως ο αερόβιος βιολογικός αντιδραστήρας για την απομάκρυνση των κολλοειδών και των διαλυμένων οργανικών. Οι αερόβιοι μικροοργανισμοί διασπούν σύνθετες οργανικές ουσίες σε απλά ανόργανα προϊόντα, όπως διοξείδιο του άνθρακα, νερό και αμμωνία. Η αερόβια διεργασία μπορεί να μειώσει τη συγκέντρωση των αποικοδομήσιμων οργανικών ουσιών περίπου στο 90% στη ροή των υγρών αποβλήτων. Τα επεξεργασμένα υγρά απόβλητα από τον αερόβιο αντιδραστήρα οδηγούνται σε δεξαμενή καθίζησης για τον διαχωρισμό της ιλύος (πλειοψηφία βακτηρίων). Από την άλλη πλευρά, η αναερόβια διεργασία (αμελητέα ή απουσία οξυγόνου) χρησιμοποιείται ευρέως στη γραμμή ιλύος και μπορεί να μετατρέψει τα οργανικά σε καύσιμο αέριο έως και 95%. Οι αναερόβιες διεργασίες χρησιμοποιούν προαιρετικά και αναερόβια βακτήρια που αποτελούν μια ενεργειακά αποτελεσματική λειτουργία με το διπλό πλεονέκτημα της παραγωγής βιοαερίου και της αποτελεσματικής απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων. Ως αποτέλεσμα της αναερόβιας χώνευσης παράγονται διοξείδιο του άνθρακα και μεθάνιο. Σε μια καλά οργανωμένη μονάδα επεξεργασίας, τα BOD5 και TSS μπορούν να απομακρυνθούν κατά 85% μέσω της δευτεροβάθμιας επεξεργασίας.

Η διεργασία ενεργού ιλύος είναι η πιο κοινή πρακτική στη δευτεροβάθμια επεξεργασία. Επιπλέον, οι τάφροι οξείδωσης, οι περιστρεφόμενοι βιολογικοί επαφείς και τα βιοφίλτρα/φίλτρα στάλαξης εφαρμόζονται επίσης σε μεγάλο βαθμό στις διεργασίες επεξεργασίας. Ωστόσο, σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση οργανικών ουσιών που παρουσιάζεται στα λύματα, δύο τεχνολογίες μπορούν να συνδυαστούν για να αποδώσουν μια αποτελεσματική απόδοση. Επιπλέον, στις περισσότερες περιπτώσεις, διοχετεύεται αέρας για την τόνωση της αερόβιας αποικοδόμησης στο σύστημα. Έτσι, οι εξαρτώμενοι από το οξυγόνο μικροοργανισμοί είναι σε θέση να μετατρέψουν τους οργανικούς ρύπους σε απλά τελικά προϊόντα.

Τα συσσωματόματα από το επεξεργασμένο νερό καθιζάνουν στον πυθμένα της δεξαμενής και τα οξυγονωμένα λύματα απελευθερώνονται σε δεξαμενές τελικής καθίζησης μετά από διόρθωση του pH. Η αποτιθέμενη δευτερογενής ιλύς με πυκνά σωματίδια διαχωρίζεται και οδηγείται για απόρριψη σε χώρο υγειονομικής ταφής (Hodaifa et al., 2019a).

2.3.2 Μέθοδοι τριτοβάθμιας επεξεργασίας

Μετά τη δευτεροβάθμια επεξεργασία, για την επαναχρησιμοποίηση των υγρών αποβλήτων και τη διάθεσή τους σε ευαίσθητους αποδέκτες, είναι απαραίτητο ένα πρόσθετο στάδιο γνωστό ως τριτοβάθμια ή προηγμένη επεξεργασία. Η τριτοβάθμια επεξεργασία αποσκοπεί στην πλήρη απομάκρυνση των οργανικών ιόντων, των θρεπτικών συστατικών, των αιωρούμενων στερεών, των μικροοργανισμών και των υπόλοιπων ρύπων, ώστε να προκύψει τελικά ένα απόβλητο που να συμμορφώνεται με τους κανονισμούς διάθεσης. Το στάδιο αυτό μπορεί να πραγματοποιηθεί με βιολογικές, φυσικές ή χημικές μεθόδους, μόνες τους ή σε συνδυασμό . Η επιλεγείσα τεχνολογία εξαρτάται από διάφορους παράγοντες. Πρώτον, πρέπει να ληφθεί υπόψη η σύνθεση των υγρών αποβλήτων και η ποσότητα προς επεξεργασία, η οποία καθορίζεται κυρίως από την προέλευσή τους: αστικά, βιομηχανικά, γεωργικά κ.λπ. Επιπλέον, τα ανακτημένα ύδατα πρέπει να συμμορφώνονται με τους κανονισμούς ανάλογα με τη χρήση τους μετά την επεξεργασία: άρδευση, υπόγεια ύδατα,εμπλουτισμός, παροχή πόσιμου νερού, κ.λπ. Η διαθέσιμη τεχνολογία και η ενσωμάτωση στο περιβάλλον, η διαχείριση των θρεπτικών συστατικών και η παραγωγή υποπροϊόντων είναι ορισμένες προϋποθέσεις που πρέπει να ληφθούν υπόψη κατά την επιλογή της τεχνολογίας επεξεργασίας. Η τριτοβάθμια επεξεργασία μπορεί επίσης να περιλαμβάνει τεχνικές φυσικοχημικού διαχωρισμού, όπως προσρόφηση άνθρακα, κροκίδωση/καταβύθιση, μεμβράνες για προηγμένη διήθηση, ανταλλαγή ιόντων, αποχλωρίωση και αντίστροφη όσμωση(Mareddy, 2017)

Φυσικοχημική επεξεργασία

Συσσωμάτωση και κροκίδωση

Ο διαχωρισμός στερεού-υγρού είναι ο κύριος στόχος αυτής της μεθόδου επεξεργασίας. Κατ' αρχάς, η πήξη συνίσταται στη διαδικασία αύξησης της ιοντικής ισχύος των σωματιδίων ώστε να ξεπεραστεί η απωστική ενέργεια μεταξύ των σωματιδίων. Τα ανόργανα υλικά των μετάλλων, όπως το αλουμίνιο, το χλωριούχο σίδηρο, ο θειώδης σίδηρος, το χλωριούχο ασβέστιο κ.λπ. είναι οι πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες ουσίες που διευκολύνουν την εξουδετέρωση του επιφανειακού φορτίου των αιωρούμενων στερεών και των κολλοειδών συστημάτων που υπάρχουν στα υγρά απόβλητα, διευκολύνοντας τη συσσωμάτωση και την

καθίζηση. Ωστόσο, απαιτούνται μεγάλες ποσότητες αυτών των ουσιών για την κροκίδωση καθώς και για την αλλαγή του pH, προκειμένου να επιτευχθεί ο σχηματισμός σύνθετων ιζημάτων υδροξειδίων μετάλλων (Walsh & Mellor, 2020).

Από την άλλη πλευρά, η κροκίδωση χρησιμοποιείται συνήθως ως δευτερεύον στάδιο για τη συσσωμάτωση κολλοειδών στερεών, τα οποία δεν έχουν καθιζάνει κατά τη διάρκεια της πήξης, μέσω της προσθήκης χημικών αντιδραστηρίων. Η κροκίδωση επιτρέπει το σχηματισμό μεγαλύτερων συσσωματωμάτων και σωματιδίων με αργή καθίζηση. Τα ανιονικά και τα μη ιονικά πολυμερή μακράς αλυσίδας είναι τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα κροκιδωτικά, συμπεριλαμβανομένων του πολυακρυλαμιδίου, του πολυακρυλικού οξέος, της πολυαμίνης, των κατιονικών και των ανιονικών πολυηλεκτρολυτών. Τα συνθετικά πολυμερή μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε τέσσερις ομάδες: κατιονικά, ανιονικά, αμφοτερικά και μη ιονικά. Διαφέρουν ως προς το μοριακό βάρος, το φορτίο, τη σύνθεση και το μοριακό βάρος. Σε αντίθεση με τα πηκτικά, τα κροκιδωτικά είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικά σε μικρές ποσότητες, έχουν χαμηλότερο κόστος και λειτουργούν σε όλες τις τιμές pH.Η συμβατική πήξη-κροκίδωση χρησιμοποιείται σήμερα από τις περισσότερες βιομηχανίες, καθώς μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε όλους τους τύπους υγρών αποβλήτων, συμπεριλαμβανομένων των ανόργανων και οργανικών υδάτων.

Η άμεση κροκίδωση συνίσταται στην εξουδετέρωση των φορτίων των κολλοειδών σωματιδίων και στον επακόλουθο σχηματισμό κροκίδων. Επιτρέπει τη μείωση του κόστους και του χρόνου επεξεργασίας υγρών αποβλήτων σε σχέση με την πήξη-κροκίδωση, δεδομένου ότι δεν απαιτείται προσθήκη πηκτικού και η ρύθμιση του pH. Η παραγωγή μικρότερου όγκου ιλύος είναι ένα άλλο πλεονέκτημα της άμεσης κροκίδωσης που εξηγείται από το σχηματισμό ισχυρότερων δυνάμεων γεφύρωσης μεταξύ των κροκίδων.Η τεχνική αυτή εφαρμόζεται εκτενώς σε ορισμένους τύπους υγρών αποβλήτων οργανικής βάσης με πλούσια σύνθεση σε αιωρούμενα και κολλοειδή στερεά. Τα λύματα ελαιοτριβείων, τα λύματα υδατοκαλλιεργειών και τα λύματα χαρτοπολτού και χαρτοποιίας, μεταξύ πολλών άλλων, έχουν υποστεί επιτυχή επεξεργασία μέσω άμεσης κροκίδωσης (Walsh & Mellor, 2020).

Τεχνολογία μεμβρανών

Αυτή η τεχνολογία είναι η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων, καθώς επιτρέπει τον διαχωρισμό ανεπιθύμητων ενώσεων καθώς και τον καθαρισμό των υγρών αποβλήτων. Η τεράστια ευελιξία της επιτρέπει την εφαρμογή της σε διάφορους τύπους βιομηχανιών, όπως η κλωστοϋφαντουργία, τα τρόφιμα, η φαρμακευτική

κ.λπ. Ο διαχωρισμός με μεμβράνη μπορεί να ταξινομηθεί ανάλογα με την κινητήρια δύναμη και το μέγεθος των πόρων της μεμβράνης στους ακόλουθους τύπους:

Μικροδιήθηση (MF). Το μέγεθος των πόρων των μεμβρανών MF κυμαίνεται από 0,05 έως 10 μm και η κινητήρια δύναμη (ΔP) κυμαίνεται στην περιοχή 0,5-3 bar, γεγονός που επιτρέπει την επαναχρησιμοποίηση των μεμβρανών και τη μείωση του κόστους αντικατάστασης μέσω του καθαρισμού και της επαναχρησιμοποίησης της μεμβράνης με την τεχνολογία backflushing. Αρκετές βιομηχανίες χρησιμοποιούν MF, ως στάδιο καθαρισμού, όπως η φαρμακευτική, οι μονάδες αφαλάτωσης και η επεξεργασία τροφίμων, λόγω της αναφερόμενης ικανότητας των μεμβρανών MF να απομακρύνουν πολυάριθμους ρύπους.

Υπερδιήθηση (UF). Οι μεμβράνες UF μπορούν να χαρακτηριστούν ως προς το μέγεθος των πόρων, το οποίο κυμαίνεται από 0,1 έως 0,001 μm (ΔP = 1-10 bar), ή ως προς την αποκοπή του μοριακού βάρους της διαλυμένης ουσίας. Αρκετές βιομηχανίες χρησιμοποιούν αυτή τη μέθοδο για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων, δεδομένου ότι κατά τη διαδικασία απαιτείται μόνο χαμηλή πίεση. Οι μεμβράνες UF επιτρέπουν την απομάκρυνση πρωτεϊνών, πολυμερών ή σωματιδίων. Υπό αυτή την έννοια, η υψηλή έκθεση των μεμβρανών σε διεργασίες επεξεργασίας νερού σε βακτήρια και παθογόνους μικροοργανισμούς απαιτεί τη χρήση μεμβρανών UF με αντιβακτηριακές ιδιότητες. Η ενσωμάτωση νανοσωματιδίων αργύρου στις μεμβράνες έχει αποδειχθεί ότι μειώνει σημαντικά τον σχηματισμό βιοφίλμ βακτηρίων στη μεμβράνη.

Νανοδιήθηση (NF). Οι μεμβράνες NF (0,005-0,0005 μm και ΔP = 5-30 bar) χρησιμοποιούνται ευρέως για την απομάκρυνση διαφόρων ενώσεων, όπως ιόντα αλάτων (όπως φωσφόρου και ασβεστίου ή φυτοφαρμάκων). Επιπλέον, οι μεμβράνες NF έχουν την ικανότητα να συγκρατούν διάφορες ενώσεις που υπάρχουν στα λύματα υδατοκαλλιέργειας, όπως το αμμώνιο. Παρ' όλα αυτά, η χρήση της για την απόκτηση πόσιμου νερού είναι μία από τις πιο εφαρμοσμένες λόγω των χαμηλών απαιτήσεων ενέργειας και πίεσης σε σύγκριση με την αντίστροφη όσμωση(Y. Zhang et al., 2016).

Αντίστροφη όσμωση (RO). Τα χαρακτηριστικά της μεμβράνης RO είναι μέγεθος πόρων = <0,0005 mm και ΔP = 10-50 bar. Η RO αποτελείται από μια διαδικασία αφαλάτωσης που χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση ιόντων αλάτων, οργανικών και ανόργανων ενώσεων από τα λύματα. Η τεχνολογία αυτή βασίζεται στη χρήση διαπερατών μεμβρανών για το νερό αλλά αδιαπέρατων για τα άλατα. Στην RO, οι ανόργανες ενώσεις απορρίπτονται και αποτελούν το ρεύμα συμπυκνώματος. Το γεγονός αυτό αποτελεί περιορισμό στη διαδικασία λόγω της υψηλής συγκέντρωσης ρύπων στο παραγόμενο συμπύκνωμα σε σύγκριση με τα αρχικά λύματα. Υπό αυτή την έννοια, η επεξεργασία οικιακών λυμάτων μέσω RO επιτρέπει την

ανάκτηση μεταξύ 70% και 75% του επεξεργασμένου νερού, πράγμα που σημαίνει ότι το 25%-30% του συνολικού όγκου είναι συμπυκνωμένο λύμα. Παρόλα αυτά, μέσω της RO λαμβάνεται νερό υψηλής επεξεργασίας με βελτιωμένη ποιότητα [18]. Εκτός από την επεξεργασία υγρών αποβλήτων, η χρήση της RO στην αφαλάτωση θαλασσινού νερού αποκτά ολοένα και μεγαλύτερη σημασία λόγω του χαμηλού κόστους της σε σύγκριση με άλλες μεθόδους που χρησιμοποιούνται στην παραγωγή νερού (Zagklis & Bampos, 2022).

Εκτεταμένα συστήματα με υλικά φιλτραρίσματος

Η άμμος, ο ενεργός άνθρακας και ο ζεόλιθος είναι τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα υλικά φιλτραρίσματος στην τριτοβάθμια επεξεργασία υγρών αποβλήτων. Η διήθηση με άμμο είναι μια συμβατική διεργασία επεξεργασίας υγρών αποβλήτων που χαρακτηρίζεται από την απλότητά της, τις χαμηλές ενεργειακές εισροές και την εύκολη συντήρησή της. Σε αυτό το σύστημα δεν απαιτούνται χημικά αντιδραστήρια, με αποτέλεσμα χαμηλότερο κόστος σε σύγκριση με άλλες μεθόδους. Επιπλέον, η χρήση της άμμου ως υλικό φιλτραρίσματος υγρών αποβλήτων έχει αποδειχθεί αποτελεσματική ως στάδιο τριτοβάθμιας επεξεργασίας, επιτυγχάνοντας υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης της θολότητας. Η χρήση της σε συνδυασμό με ενεργό άνθρακα αποτελεί αποτελεσματική εναλλακτική λύση στη συμβατική μέθοδο. Δεύτερον, η προσρόφηση ρύπων στον ενεργό άνθρακα είναι μια ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος λόγω της υψηλής αποτελεσματικότητάς του ως σύστημα καθαρισμού. Υπό αυτή την έννοια, ο κοκκώδης ενεργός άνθρακας (GAC) και ο ενεργός άνθρακας σε σκόνη (PAC) έχουν αποδειχθεί αποτελεσματικοί με οργανικές ενώσεις, βαφές, επιφανειοδραστικές ουσίες κ.λπ. Ο GAC χρησιμοποιείται σε στήλες, γεγονός που διευκολύνει την αναγέννηση και την επαναχρησιμοποίησή του- ωστόσο, η μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια του PAC έχει ως αποτέλεσμα ταχύτερους ρυθμούς προσρόφησης.Τέλος, ο ζεόλιθος είναι ένα αργιλοπυριτικό άλας με κρυσταλλική δομή, του οποίου οι ιδιότητες όπως ο ιοντοανταλλάκτης και τα προσροφητικά χαρακτηριστικά τον καθιστούν αποτελεσματικό υλικό για την απομάκρυνση ρύπων από τα λύματα. Το μέγεθος των πόρων του ζεόλιθου κυμαίνεται από 0,5 έως 1,2 nm, παρουσιάζει χαμηλή πυκνότητα και υψηλό βαθμό ενυδάτωσης/αφυδάτωσης. Εκτός από την επεξεργασία υγρών αποβλήτων μέσω της ανταλλαγής κατιόντων, ο ζεόλιθος είναι μια αποτελεσματική εναλλακτική λύση για τη μείωση της αλατότητας του νερού με πολλά πλεονεκτήματα, όπως το χαμηλό κόστος, η εύκολη αναγέννηση και η υψηλή σταθερότητα(Zagklis & Bampos, 2022).

Μικροφύκη ως τριτοβάθμια επεξεργασία

Η χρήση των μικροφυκών ως τριτοβάθμια διαδικασία επεξεργασίας υγρών αποβλήτων ξεκίνησε τη δεκαετία του 1970 ως εναλλακτική λύση στις χημικές και φυσικές διεργασίες. Το σύστημα αυτό βασίζεται στην ικανότητα πολλών ειδών μικροφυκών να αναπτύσσονται σε ακραίες συνθήκες και να απομακρύνουν θρεπτικά συστατικά, ρύπους, βαρέα μέταλλα, ενώσεις αζώτου, χημικές ουσίες κ.λπ. μετατρέποντάς τα σε βιομάζα. Είδη που ανήκουν στα γένη Chlorella, Scenedesmus, Neochloris ή Chlamydomonas (μεταξύ πολλών άλλων) έχουν εφαρμοστεί για την επεξεργασία διαφόρων τύπων υγρών αποβλήτων. Διάφορα ευεργετικά χαρακτηριστικά καθιστούν την επεξεργασία με μικροφύκη μια ελκυστική και βιώσιμη επιλογή. Σε αυτά περιλαμβάνονται η παραγωγή οξυγόνου μέσω της φωτοσύνθεσης, η απολυμαντική δράση, η αποτελεσματική βιοεξυγίανση οργανικών και ανόργανων ενώσεων (όπως N, P και βαρέα μέταλλα) και η ικανότητα μείωσης της χημικής και βιοχημικής ζήτησης οξυγόνο. Επιπλέον, το μικρό μέγεθος των μικροφυκών επιτρέπει το σχηματισμό μεγάλων επιφανειών, αυξάνοντας την ικανότητα πρόσληψης θρεπτικών ουσιών. Παρόλα αυτά, το κύριο πλεονέκτημα της επεξεργασίας υγρών αποβλήτων με μικροφύκη είναι το χαμηλότερο κόστος και η τεχνολογία που απαιτείται για την εφαρμογή αυτής της διαδικασίας, εκτός από την παραγωγή βιομάζας με υψηλή προστιθέμενη αξία (Breitholtz et al., 2012).

Η καλλιέργεια μικροφυκών μπορεί να πραγματοποιηθεί σε ανοικτά συστήματα ή σε ελεγχόμενα κλειστά συστήματα, γνωστά και ως φωτοβιοαντιδραστήρες. Η καλλιέργεια μικροφυκών σε ανοικτά συστήματα έχει αναπτυχθεί εκτενώς- ωστόσο, ο περιορισμός στον έλεγχο της μόλυνσης εμποδίζει την ανάπτυξη πολλών ειδών. Από την άλλη πλευρά, τα κλειστά συστήματα επιτρέπουν τη διατήρηση καλλιεργειών μεμονωμένων ειδών και τη χρήση μεγάλης ποικιλίας σχεδίων και διαμορφώσεων (Huang et al., 2015).

2.3.3 Προηγμένες τεχνολογίες οξείδωσης για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων

Η απολύμανση του νερού αναφέρεται στην καταστροφή των παθογόνων μικροοργανισμών και επιτρέπει τη μερική καταστροφή των οργανισμών που προκαλούν ασθένειες πριν από την απόρριψη σε υδάτινους αποδέκτες, προκειμένου να μειωθεί ο κίνδυνος ασθενειών για τους χρήστες επιφανειακών υδάτων αναψυχής, να προστατευθούν τα υδάτινα οικοσυστήματα και να μετριαστούν οι κίνδυνοι μόλυνσης των πηγών πόσιμου νερού στα κατάντη.

Οι χημικοί παράγοντες (χλώριο και οι ενώσεις του, βρώμιο, ιώδιο, όζον, φαινόλη, αλκοόλες και άλλοι), οι φυσικοί παράγοντες (θερμότητα, φως και ηχητικά κύματα) και τα μηχανικά μέσα (κόσκινα, καθίζηση, φίλτρα και βιολογικές επεξεργασίες) είναι τεχνικές που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την απολύμανση. Όλες αυτές οι μέθοδοι δρουν είτε καταστρέφοντας το κυτταρικό τοίχωμα, είτε μεταβάλλοντας την κυτταρική διαπερατότητα, την κολλοειδή φύση του πρωτοπλάσματος ή το DNA ή το RNA του οργανισμού, είτε αναστέλλοντας την ενζυμική δραστηριότητα. Ο πιο συχνά χρησιμοποιούμενος χημικός παράγοντας στην απολύμανση του νερού ήταν το χλώριο, καθώς πληροί τις περισσότερες από τις απαιτήσεις για ένα ιδανικό απολυμαντικό - είναι διαθέσιμο σε μεγάλες ποσότητες, αποστειρώνει κατά την απολύμανση, εξασφαλίζεται η ομοιογένεια του διαλύματος, δεν απορροφάται από άλλες οργανικές ουσίες, δεν είναι διαβρωτικό, μη τοξικό για τον άνθρωπο ή τα ζώα, ασφαλές στη μεταφορά, την αποθήκευση, το χειρισμό και τη χρήση, διαλυτό, σταθερό, καθώς και αποτελεσματικό σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και υψηλή αραίωση. Ωστόσο, οι ανησυχίες για το σχηματισμό καρκινογόνων παραπροϊόντων απολύμανσης (οργανοχλωρίνες), ιδιαίτερα στα υγρά απόβλητα λόγω της υψηλής περιεκτικότητας σε οργανική ύλη, έχει αυξήσει το ενδιαφέρον προς τη χρήση άλλων διαδικασιών απολύμανσης που βασίζονται στο όζον, το όζον/H2O2 και την υπεριώδη ακτινοβολία.

Η απολύμανση είναι μια πολύπλοκη χημική διεργασία που εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως η φύση του απολυμαντικού, η κυτταροχημική φύση (σύνθεση και βιοδραστικότητα) και η φυσική κατάσταση των παθογόνων, καθώς και οι ιδιότητες του μέσου, όπως η θερμοκρασία (που επηρεάζει τη σταθερά του ρυθμού), το pH (που επηρεάζει τη σχετική κατανομή των παραγόντων) και η συγκέντρωση ηλεκτρολυτών και παρεμβατικών ουσιών (που μπορεί να αντιδράσουν με το απολυμαντικό). Πρέπει να λαμβάνεται δεόντως υπόψη ο χρόνος επαφής του χλωρίου στο νερό σε σχέση με το pH, την αμμωνία, τις ουσίες που παράγουν γεύση, τη θερμοκρασία, την ποιότητα των βακτηρίων και άλλους σχετικούς παράγοντες κατά το σχεδιασμό αυτού του σταδίου επεξεργασίας. Ένα πλεονέκτημα της χρήσης του χλωρίου, εκτός του ότι είναι άμεσα διαθέσιμο, φθηνό και αποτελεσματικό σε χαμηλή συγκέντρωση, είναι ο σχηματισμός μιας υπολειμματικής συγκέντρωσης εάν εφαρμοστεί σε επαρκή δόση για να αποτρέψει την εκ νέου ανάπτυξη στο σύστημα διανομής του πόσιμου νερού. Από την άλλη πλευρά, το όζον και η υπεριώδης ακτινοβολία, πιο ακριβές προσεγγίσεις επεξεργασίας που βασίζονται στη χρήση ισχυρού οξειδωτικού μέσου, έχουν αρκετά περιβαλλοντικά πλεονεκτήματα σε σύγκριση με τη χλωρίωση- δεν υπάρχει τοξικό υπόλειμμα, δεν υπάρχει καθαρή αύξηση των ολικών διαλυμένων στερεών και η παραγωγή ενός αποβλήτου

κορεσμένου σε οξυγόνο στην περίπτωση του οζονισμού, γεγονός που μειώνει τους κινδύνους ανοξίας στα κατάντη.

Η ικανότητα του όζοντος και της υπεριώδους ακτινοβολίας να αντιδρούν με ορισμένες πυρίμαχες ενώσεις, όπως οι PPCPs με αναδυόμενο ενδιαφέρον στην περιβαλλοντική μηχανική, υπογραμμίζει περαιτέρω το δυνητικό όφελος αυτών των προσεγγίσεων έναντι της χλωρίωσης. Στις προηγμένες διεργασίες οξείδωσης (AOP[1]), παράγονται ρίζες υδροξυλίου (OH-) και, λόγω του μη επιλεκτικού τρόπου προσβολής τους, αυτές είναι ικανές να μετατρέψουν ένα ευρύ φάσμα ρυπαντών που δεν απομακρύνονται με τη συμβατική επεξεργασία. Για την παραγωγή αυτών των ριζών υδροξυλίου στο προς επεξεργασία νερό υπάρχουν διάφορες τεχνολογίες, όπως το όζον, η υπεριώδης ακτινοβολία, οι υπέρηχοι, η καταλυτική και η φωτοκαταλυτική οξείδωση. Λόγω του υψηλού κόστους λειτουργίας αυτών των τεχνολογιών, οι AOP εφαρμόζονται σε νερό με χαμηλό οργανικό φορτίο, όπου απαιτείται χαμηλός όγκος (κόστος). Επιπλέον, λαμβάνοντας υπόψη ότι συχνά επιτυγχάνεται μερική αποικοδόμηση ή μόνο μετασχηματισμός και όχι πλήρης ανοργανοποίηση των ρύπων, τα επεξεργασμένα με AOP λύματα μπορεί να απαιτούν περαιτέρω βιολογικές επεξεργασίες ή επεξεργασίες στίλβωσης.

Το αυξανόμενο ενδιαφέρον για τη χρήση των AOP για την απομάκρυνση φαρμακευτικών ουσιών από το νερό αντικατοπτρίζεται στον αυξανόμενο αριθμό άρθρων σε περιοδικά που έχουν δημοσιευθεί από τις αρχές του αιώνα. Πολλές έρευνες έχουν γίνει τα τελευταία χρόνια σχετικά με την απομάκρυνση αναδυόμενων ρυπαντών, όπως οι PPCPs, κατά την επεξεργασία του νερού. Οι Klavarioti et al. (2009) εξετάζουν τις πρόσφατες εργασίες που πραγματοποιήθηκαν στον τομέα αυτό, συμπεριλαμβανομένων της φωτόλυσης, του οζονισμού, της επεξεργασίας Fenton, της ηχόλυσης, της UV/H2O2, της οξείδωσης με υγρό αέρα και της ηλεκτρόλυσης. Τα αποτελέσματα που συνοψίζονται σε αυτό το έγγραφο παρέχουν μια επισκόπηση περισσότερων από 100 δημοσιεύσεων σχετικά με τις AOPγια την απομάκρυνση των PPCPs και δείχνουν ότι οι AOP είναι αποτελεσματικές στην απομάκρυνση των περισσότερων φαρμακευτικών ουσιών που μελετήθηκαν. Ωστόσο, λόγω της ατελούς ανοργανοποίησης που επιτυγχάνεται από όλες τις AOP υπό κανονικές συνθήκες λειτουργίας, απαιτούνται περαιτέρω μελέτες προκειμένου να εξεταστεί η πιθανή τοξικολογική επίδραση των προϊόντων μετατροπής (Yargeau, 2012).

[1] Advanced Oxidation Process

Τα προηγμένα συστήματα οξείδωσης είναι μη συμβατικές τεχνολογίες. Σε αυτά τα συστήματα οξείδωσης παράγονται ρίζες υδροξυλίου σε επαρκή συγκέντρωση ώστε να έχουν δομική επίδραση στη σύνθεση των υγρών αποβλήτων. Τα ΑΟΤ ως μέθοδοι επεξεργασίας υγρών αποβλήτων βασίζονται στην απομάκρυνση ρύπων μέσω αντιδράσεων οξείδωσης (που πραγματοποιούνται από οξειδωτικούς παράγοντες όπως το όζον και τα υπεροξείδια) σε συνδυασμό με καταλυτικές και φωτοκαταλυτικές διεργασίες. Η χρήση τους για την επεξεργασία βιομηχανικών αποβλήτων αυξάνεται τα τελευταία χρόνια λόγω της υψηλής αποτελεσματικότητάς τους (Zagklis & Bampos, 2022).

Οζονισμός

Η τεχνολογία αυτή βασίζεται στη διάσπαση των ρύπων και την απολύμανση των λυμάτων με τη χρήση όζοντος (O3) που παράγεται από τον αέρα με γεννήτριες όζοντος. Το O3 είναι ένας ισχυρός οξειδωτικός παράγοντας με υψηλό δυναμικό οξειδοαναγωγής που επιτίθεται σε οργανικές και ανόργανες ενώσεις με αρωματικούς δακτυλίους και διπλούς δεσμούς.Η αντίδραση του οζονισμού σε υδατικό διάλυμα είναι γνωστή ως ομογενής καταλυτικός οζονισμός. Στην αντίδραση αυτή, καταλύτες είναι τα μέταλλα μετάπτωσης (Fe(II), Mn(II), Ni(II) κ.λπ.), τα οποία καθορίζουν την ταχύτητα και την εκλεκτικότητα της αντίδρασης. Η αντίδραση οξείδωσης μπορεί να πραγματοποιηθεί απευθείας από το μοριακό όζον ή μέσω διάσπασης του όζοντος σε ρίζες υδροξυλίου, που χαρακτηρίζονται από υψηλό δυναμικό οξειδοαναγωγής και υψηλή αντιδραστικότητα με την πλειονότητα των ενώσεων σε υδατικά διαλύματα. Από την άλλη πλευρά, η ετερογενής καταλυτική οζόνωση είναι ένα συνδυασμένο σύστημα στο οποίο χρησιμοποιείται όζον και ένας στερεός καταλύτης. Οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται εκτενέστερα είναι μέταλλα και οξείδια μετάλλων (MnO2, TiO2, Al2O3) [50]. Επιπλέον, σε συνδυασμό με τον καταλύτη χρησιμοποιούνται και φορείς οξειδίων μετάλλων (CueTiO2, CueAl2O3, RueCeO2). Η αποτελεσματικότητα της αντίδρασης εξαρτάται από τον επιλεγμένο καταλύτη και το pH του διαλύματος, τα οποία καθορίζουν τη διάσπαση του όζοντος σε υδατικά διαλύματα (Zagklis & Bampos, 2022).

Fenton

Οι διεργασίες Fenton βασίζονται στην οξείδωση των ρύπων από ρίζες υδροξυλίου που παράγονται από υπεροξείδιο του υδρογόνου (H2O2) ως οξειδωτικό αντιδραστήριο και ιόντα σιδήρου ως καταλύτη της αντίδρασης. Η αποτελεσματικότητα της αντίδρασης εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως το pH, η θερμοκρασία, η πίεση και η συγκέντρωση των αντιδραστηρίων. Πρώτον, απαιτείται όξινο pH για να επιτευχθεί η μέγιστη καταλυτική δραστικότητα του Fe2þ. Επιπλέον, η αυξημένη θερμοκρασία ενισχύει την κινητική της

αντίδρασης, αλλά ευνοεί τη διάσπαση του H_2O_2, γι' αυτό χρησιμοποιούνται συνήθως θερμοκρασία και πίεση περιβάλλοντος. Η οξείδωση Fenton ως μέθοδος επεξεργασίας πολλών τύπων υγρών αποβλήτων (υδατοκαλλιέργειες, φαρμακευτικά, βιομηχανικά κ.λπ.) έχει εφαρμοστεί εκτενώς τα τελευταία χρόνια λόγω του υψηλού δυναμικού οξείδωσης και των υψηλών ρυθμών αντίδρασης των ριζών υδροξυλίου. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα χαμηλές ενεργειακές εισροές, σύντομους χρόνους αντίδρασης, υψηλή αποτελεσματικότητα και μεγάλη ποικιλία ρυπαντών-στόχων, όπως φαινόλες, χλωροφαινόλες, φορμαλδεΰδη, αμίνες κ.λπ. Ωστόσο, η αναγκαιότητα ενσωμάτωσης αντιδραστηρίων υψηλού κόστους καθώς και η παραγωγή υγρών αποβλήτων με υψηλή συγκέντρωση σιδήρου αποτελούν ορισμένους από τους περιορισμούς της διεργασίας(Zagklis & Bampos, 2022).

Photo-Fenton

Η τεχνική αυτή συνίσταται σε μια ενεργειακά βελτιωμένη μέθοδο επεξεργασίας που βασίζεται στο συνδυασμό της αντίδρασης Fenton με τη φωτοαποικοδόμηση. Η χρήση τεχνητών υπεριωδών λαμπτήρων ή ορατού φωτός μειώνει την απαιτούμενη συγκέντρωση καταλύτη, ενισχύει την καταλυτική δραστικότητα και επιταχύνει την αποικοδόμηση της οργανικής ύλης. Επιπλέον, η φωτοαναγωγή του Fe3 έχει ως αποτέλεσμα τη φωτοχημική αναγέννηση του Fe2, το οποίο αντιδρά με το H2O2, δημιουργώντας νέα ρίζα υδροξυλίου και ιόν σιδήρου.Η υψηλότερη απόδοση κατά το Photo-Fenton επιτυγχάνεται σε pH ίσο με 3,0, γεγονός που εξηγείται από την υψηλότερη διαλυτότητα του συμπλόκου υδροξυ-Fe3 και την υψηλότερη φωτοδραστικότητα του Fe(OH)2.

Φωτοκατάλυση

Σε αυτή τη μέθοδο, η έκθεση ενός καταλύτη στο φως παρουσιάζει υψηλές οξειδωτικές και υδρόφιλες ιδιότητες, διασπά τις οργανικές ενώσεις από τα λύματα σε ενδιάμεσα προϊόντα, τα οποία τελικά μετατρέπονται σε CO2 και H2O. Μεταξύ των διαφόρων καταλυτών, το TiO2 είναι ένας από τους πιο ευρέως χρησιμοποιούμενους στην ετερογενή φωτοκατάλυση λόγω της σταθερότητας, της ανθεκτικότητας και της υψηλής δραστικότητας του φωτοκαταλύτη ακόμη και μετά από πολλούς κύκλους. Η δύσκολη ανάκτηση του TiO2 μετά την επεξεργασία του νερού είναι ένα από τα σημαντικότερα μειονεκτήματα αυτού του συστήματος(Zagklis & Bampos, 2022).

2.4 Ουσίες μικρορυπαντών στα υγρά απόβλητα γαλακτοβιομηχανίας

Μία ολοκληρωμένη προσέγγιση για τη διαχείριση των υγρών αποβλήτων γαλακτοκομικών μονάδων πρέπει να αφορά όχι μόνο τις διαδικασίες επεξεργασίας αλλά και τον μετριασμό των υπολειμματικών ρύπων, ώστε να διασφαλίζεται ότι το ανακυκλωμένο νερό πληροί τα καθιερωμένα πρότυπα (Velmurugan & Pandian, 2024).

Τα κλιμακούμενα επίπεδα χημικής μόλυνσης στα υδάτινα περιβάλλοντα αποτελούν παγκόσμια ανησυχία. Αυτό ισχύει ιδίως για τους ρύπους που προκαλούν αναδυόμενη ανησυχία, οι οποίοι περιλαμβάνουν ένα ευρύ φάσμα ουσιών που δεν ελέγχονται συμβατικά στο περιβάλλον, όπως τα φαρμακευτικά προϊόντα και τα προϊόντα προσωπικής φροντίδας, τα φυτοφάρμακα, τα βιομηχανικά χημικά και τα μικροπλαστικά. Λόγω των χαμηλών συγκεντρώσεών τους και της παρατεταμένης έκθεσής τους, οι ρύποι αναδυόμενης ανησυχίας έχουν τη δυνατότητα να επηρεάσουν αρνητικά την υγεία του ανθρώπου και του οικοσυστήματος. Ως εκ τούτου, η μελέτη και η παρακολούθηση της παρουσίας αυτών στα επιφανειακά ύδατα είναι εξαιρετικά σημαντική για την κατανόηση της περιβαλλοντικής τους τύχης, της πηγής και των πιθανών κινδύνων για την υγεία του ανθρώπου και του οικοσυστήματος.

Πολυάριθμες μελέτες έχουν αναφερθεί στην εμφάνιση, τις πηγές και τους οικολογικούς κινδύνους των ρύπων αναδυόμενης ανησυχίας παγκοσμίως. Η βιομηχανική παραγωγή, μπορεί να προκαλέσει την είσοδο ποικίλων ρύπων αναδυόμενης ανησυχίας και των προϊόντων μετασχηματισμού τους στα επιφανειακά ύδατα μέσω διαφόρων οδών. Οι απορρίψεις λυμάτων από εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων (ΕΕΛ) έχουν αναγνωριστεί ως εξέχουσα πηγή μόλυνσης των ρύπων αυτών σε υδάτινα περιβάλλοντα, επειδή οι ΕΕΛ δεν απομακρύνουν γενικά όλους τους αναφερόμενους ρύπους (D. Zhang et al., 2024a).

Στις παρακάτω υποενότητες αναφέρονται αναλυτικά οι κατηγορίες των ρύπων αναδυόμενης ανησυχίας που απαντώνται στα λύματα των γαλακτοβιομηχανιών.

2.4.1 Βιομηχανικές χημικές ουσίες

Βενζοτριαζόλη

Οι ενώσεις βενζοτριαζόλης είναι πολύ ανθεκτικές στη βιοαποικοδόμηση και είναι τοξικές για τους μικροοργανισμούς, τα φυτά και την υδρόβια πανίδα. Η ευρεία χρήση αυτών των ενώσεων προκαλεί ανησυχία για την περιβαλλοντική προστασία των φυσικών οικοτόπων. Οι ενώσεις 5-μεθυλοβενζοτριαζόλη (MBT) και 5-χλωροβενζοτριαζόλη (CBT) είναι δύο από

τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα παράγωγα βενζοτριαζόλης που χρησιμοποιούνται σε βιομηχανικές εφαρμογές (Hart et al., 2004) .

Τα βενζοτριαζόλια (BT) χρησιμοποιούνται ευρέως σε βιομηχανικά και οικιακά προϊόντα. Ταξινομούνται ως χημικά προϊόντα μεγάλης παραγωγής, με εκτιμώμενη παγκόσμια παραγωγή πάνω από 9000 τόνους/έτος. Τα βενζοτριαζόλια χρησιμοποιούνται γενικά ως αντιδιαβρωτικά πρόσθετα και απαντώνται σε απορρυπαντικά πιάτων, υγρά κοπής μετάλλων, αντιψυκτικά προϊόντα, όπως αποπαγωτικά αεροσκαφών, υγρά ψύξης και υδραυλικά υγρά και υγρά φρένων. Άλλες χρήσεις των BT περιλαμβάνουν: παράγοντες συμπλοκοποίησης για χημικά ενδιάμεσα προϊόντα για φαρμακευτικά προϊόντα, βαφές και μυκητοκτόνα, ως σταθεροποιητές υπεριώδους ακτινοβολίας και για φωτογραφικές εφαρμογές για αντιθαμβωτικούς σκοπούς. Η ευρεία χρήση των BT είχε ως αποτέλεσμα την ανίχνευσή τους σε διάφορους τύπους νερού, συμπεριλαμβανομένων των επιφανειακών υδάτων , του πόσιμου νερού και των πρωτογενών και δευτερογενών λυμάτων (Loi et al., 2013).

Αυτές οι περιπτώσεις καταδεικνύουν όχι μόνο την υψηλή διαλυτότητά τους στην υδατική φάση, αλλά υποδηλώνουν και την αντοχή τους στη συμβατική επεξεργασία των υγρών αποβλήτων. Οι λογαριθμικοί συντελεστές κατανομής στο νερό με οκτανόλη (log Kow) για τις BT κυμαίνονται από 0,69 έως 2,06 για το 5,6-διμεθυλοβενζοτριαζόλιο, αντίστοιχα, ενώ για τις BT, ο log Kow του 2-(μεθυλόθειο) βενζοθειαζόλιου και του 2-υδροξυβενζοθειαζόλιου είναι 1,63 και 2,35, αντίστοιχα. Αυτές οι χαμηλές τιμές log Kow είναι ενδεικτικές της υψηλής υδατοδιαλυτότητάς τους.

Η 5-μεθυλοβενζοτριαζόλη έχει βρεθεί ότι είναι θανατηφόρα για την παχύδερμη μιν ώα, Pimephales promelas, σε μέσες υδατικές συγκεντρώσεις 22 mg / l. Η υψηλής καθαρότητας μεθυλοβενζοτριαζόλη και άλλα παράγωγα έχουν χρησιμοποιηθεί για τη σταθεροποίηση του υπεριώδους φωτός σε πλαστικά. Τα βενζοτριαζόλια θεωρούνται αναδυόμενοι οργανικοί ρύποι και μπορεί να υπάρχουν σε αστικά και βιομηχανικά λύματα. Έχουν βρεθεί σε πολλά υδάτινα περιβάλλοντα, όπως επιφανειακά ύδατα, έδαφος και λύματα καθώς και σε ιλύ και ιζήματα. Ορισμένοι από αυτούς τους ρύπους έχουν επίσης βρεθεί σε εσωτερικούς χώρους, ακόμη και στα ανθρώπινα ούρα (de Mendonça Ochs et al., 2023)

Τα παράγωγά της βενζοτριαζόλης, 5,6-διμεθυλοβενζοτριαζόλης και 5-μεθυλο-βενζοτριαζόλη, λόγω των περιβαλλοντικών τους επιπτώσεων και των κανονιστικών τους εκτιμήσεων απωτελούν ουσίες ενδιαφέρωντος για την Οδηγία Πλαίσιο για τα Ύδατα (2000/60/EC) και για την οδηγία για τα Πρότυπα Ποιότητας Περιβάλλοντος της Ευρωπαϊκής Ένωσης (2008/105/EC). Παρόλο που δεν αναφέρονται ρητά ως ουσίες προτεραιότητας στους αρχικούς καταλόγους και οι οδηγίες αυτές δεν προβλέπουν συγκεκριμένα ατομικά όρια,

υπάρχουν ουσίες που έχουν παρόμοια χαρακτηριστικά όσον αφορά την ανθεκτικότητα, τη βιοσυσσώρευση και την τοξικότητα. Τα βενζοτριαζόλια λόγω της ανθεκτικότητάς τους και των πιθανών επιπτώσεών τους στην υδρόβια ζωή αναγνωρίζονται γενικά ως αναδυόμενοι ρυπαντές για αυτό παρακολουθούνται στενά και αποτελούν αντικείμενο έρευνας και πιθανής ρύθμισης.

Τριφαινυλοφωσφορικό

Το φωσφορικό τριφαινύλιο (TPP) χρησιμοποιείται ευρέως στα καταναλωτικά προϊόντα ως πλαστικοποιητής και επιβραδυντικό φλόγας. Αν και το TPP και οι πολυβρωμιωμένοι διφαινυλαιθέρες (PBDE) έχουν και οι δύο αναφερθεί ως περιβαλλοντικοί ρύποι, οι συγκεντρώσεις του TPP είναι σημαντικά υψηλότερες στο περιβάλλον. Λόγω της αδυναμίας του να σχηματίσει χημικούς δεσμούς με υλικά, το TPP διαλύεται εύκολα στο περιβάλλον, επιτρέποντας την ανίχνευσή του σε ένα ευρύ φάσμα περιβαλλοντικών ή βιολογικών δειγμάτων. Κυρίως απελευθερώνεται στο περιβάλλον μέσω της εξάτμισης των πλαστικών, των διεργασιών παραγωγής, των διαρροών υδραυλικού πετρελαίου και της έκπλυσης πετρελαιοειδών. Στο περιβάλλον και στους βιολογικούς οργανισμούς, το TPP είναι ένα από τα πιο συχνά ανιχνευόμενα επιβραδυντικά φλόγας. Υπάρχουν γενικά μερικά νανογραμμάρια έως αρκετές εκατοντάδες νανογραμμάρια ανά λίτρο επιφανειακών υδάτων με την ουσία αυτή. Έχουν υπάρξει ανιχνεύσεις TPP στην καθημερινή μας ζωής, συμπεριλαμβανομένης της οικιακής σκόνης (65-862.000 ng/g) και του αέρα (0,00079-220 ng/m3). Η παρουσία TPP ανιχνεύθηκε επίσης στο νερό της βρύσης και στο ρύζι, με επίπεδα 21,27 ng/L και 26,14 ng/g υγρού βάρους, αντίστοιχα. Υπάρχουν ενδείξεις ότι το TPP έχει βρεθεί στον πλακούντα, στο αίμα, στα ούρα και στο μητρικό γάλα του ανθρώπου. Τα περιβαλλοντικά προβλήματα και οι κίνδυνοι για την υγεία που συνδέονται με το TPP προσελκύουν ευρεία προσοχή, παρόλο που δεν έχει οριστεί σαφώς ως τοξική χημική ουσία. Πρόσφατα, πολλές μελέτες επικεντρώθηκαν στη συσχέτιση μεταξύ TPP και καρκίνου. Η έκθεση σε TPP θα μπορούσε επίσης να προάγει τον πολλαπλασιασμό και την ικανότητα διείσδυσης των καρκινικών κυττάρων των νεφρών. Επιπλέον, το TPP έχει επίσης θεωρηθεί ως πιθανή απειλή για τον καρκίνο του παχέος εντέρου. Ως εκ τούτου, έχει μεγάλη σημασία να αξιολογηθεί ο ρόλος του TPP στους καρκίνους (X. Zhang et al., 2023).

Οι πιθανές επιπτώσεις στο περιβάλλον και την υγεία του τριφαινυλοφωσφορικό (TPP) το καθιστούν μια από τις ουσίες ενδιαφέρωντος για την οδηγία 2008/105/ΕΚ. Τα πρότυπα ποιότητας περιβάλλοντος (ΠΠΠ) για το TPP αποτελούν κατευθυντήριες γραμμές που χρησιμοποιούνται για την προστασία του υδάτινου περιβάλλοντος και της ανθρώπινης υγείας. Τα πρότυπα αυτά καθορίζονται για να περιορίσουν τη συγκέντρωση του TPP στα υδάτινα

σώματα, εξασφαλίζοντας ασφαλή επίπεδα για την υδρόβια ζωή και μειώνοντας τους κινδύνους για την ανθρώπινη υγεία από την έκθεση μέσω του νερού.

Η Ευρωπαϊκή Ένωση καθορίζει συγκεκριμένα πρότυπα ποιότητας περιβάλλοντος (ΕΠΠ) για το τριφαινυλοφωσφορικό (TPP) στα επιφανειακά ύδατα για την προστασία της υδρόβιας ζωής. Σύμφωνα με την οδηγία 2008/105/ΕΚ και τις επακόλουθες επικαιροποιήσεις της, η συγκέντρωση του TPP στα επιφανειακά ύδατα θα πρέπει να διατηρείται κάτω από 0,1 μg/L για την αποφυγή δυσμενών επιπτώσεων στο περιβάλλον (Οδηγία 2013/39/ΕΕ).

1.4.2 Προϊόντα φυτοπροστασίας & TPs

Η εφαρμογή φυτοφαρμάκων στις γεωργικές πρακτικές αποτελεί πρωταρχικό παράγοντα μόλυνσης των επιφανειακών υδάτων. Η ανάγκη να εξασφαλιστεί επαρκής παραγωγή τροφίμων που να ανταποκρίνεται στις απαιτήσεις του πληθυσμού έχει αυξήσει τη χρήση φυτοφαρμάκων. Επομένως πρέπει να αναπτύσσονται συνεχώς νέα προϊόντα για την αντιμετώπιση της ταχείας εμφάνισης προβλημάτων ανθεκτικότητας των παρασίτων. Ως εκ τούτου, η συνεχής χρήση αυτών των ουσιών μπορεί να προκαλέσει σοβαρές επιπτώσεις στη βιοποικιλότητα και τη δυναμική των οικοσυστημάτων. Η εκτεταμένη μόλυνση των οικοσυστημάτων με φυτοπροστατευτικά προϊόντα σε όλο τον κόσμο είναι εμφανής. Οι επιδράσεις των φυτοφαρμάκων στη φυσιολογία, τη δραστηριότητα και την ποικιλομορφία διαφόρων υδρόβιων και χερσαίων μη στοχευόμενων οργανισμών εξετάζονται από πολυάριθμες μελέτες. Υπάρχει συμφωνία στην επιστημονική κοινότητα ότι τα φυτοφάρμακα αποτελούν κεντρικό παράγοντα ευθύνης για την παρατηρούμενη μείωση της χερσαίας βιοποικιλότητας (Brühl & Zaller, 2019).

Μια ομάδα ουσιών με μεγάλη σημασία για την ανθρώπινη υγεία (τόσο μέσω της παραγωγής τροφίμων όσο και για την έκθεση) είναι τα φυτοφάρμακα. Παρά τη χρησιμότητά τους, ενέχουν δυνητικούς κινδύνους για την ασφάλεια των τροφίμων, το περιβάλλον και τους ζωντανούς οργανισμούς. Μόλις τα φυτοφάρμακα απελευθερωθούν στο περιβάλλον, αυτά (οι μητρικές ενώσεις) μπορεί να αποικοδομηθούν από βιοτικές ή αβιοτικές διεργασίες σε ένα ή περισσότερα προϊόντα μετασχηματισμού φυτοφαρμάκων (TPs) (Krier et al., 2022). Γενικά, οι ενώσεις αυτές θεωρείται ότι έχουν χαμηλότερη τοξικότητα για τους βιοτόπους από τις μητρικές ενώσεις, ωστόσο σε ορισμένες περιπτώσεις τα TPs είναι πιο ανθεκτικά, πιο ευκίνητα και μερικές φορές πιο τοξικά από την ίδια τη μητρική ένωση. Αν και οι μητρικές ενώσεις αξιολογούνται λεπτομερώς σε πολλά ρυθμιστικά συστήματα, οι απαιτήσεις για την αξιολόγηση των TPs είναι λιγότερο ανεπτυγμένες. Η εκτίμηση κινδύνου τόσο στο περιβάλλον

όσο και στην υγεία από τα περιβαλλοντικά υπολείμματα φυτοφαρμάκων έχει προσελκύσει ολοένα και μεγαλύτερη προσοχή- ωστόσο, τα προϊόντα μετασχηματισμού τους (TPs) έχουν σπάνια εξεταστεί.

Τα υπολείμματα φυτοφαρμάκων έχουν πλέον ανιχνευθεί ευρέως σε περιβαλλοντικά, τροφικά και βιολογικά δείγματα, καθώς περίπου 2,5 εκατομμύρια τόνοι φυτοφαρμάκων απελευθερώνονται στο περιβάλλον παγκοσμίως κάθε χρόνο. Μέσω των διαδικασιών υδρόλυσης, φωτόλυσης, οξείδωσης και βιοαποδόμησης, τα υπολείμματα των φυτοφαρμάκων αποικοδομούνται στη συνέχεια σε διάφορα προϊόντα μετασχηματισμού (TPs), τα οποία έχουν ανιχνευθεί στα υπόγεια ύδατα (0,62 μg/L, διάμεσες συνολικές συγκεντρώσεις) και στα επιφανειακά ύδατα (0,33 μg/L, διάμεσες συνολικές συγκεντρώσεις) και ειδικά ορισμένες TPs των οργανοχλωριωμένων φυτοφαρμάκων έχουν βρεθεί ακόμη πιο συχνά από τις αντίστοιχες μητρικές ενώσεις τους στα υπόγεια ύδατα, στο ομογενοποιημένο πλακούντα, στο αίμα του ομφάλιου λώρου και στο ανθρώπινο γάλα. Επιπλέον, διάφορες φυσικοχημικές ιδιότητες των TPs, όπως η αυξανόμενη περιβαλλοντική κινητικότητα και η ανθεκτικότητά τους, έχουν επαληθευτεί ότι έχουν ισχυρότερες αρνητικές επιπτώσεις στο οικοσύστημα και την ανθρώπινη υγεία από ό,τι οι μητρικές ενώσεις τους Ωστόσο, οι εκτιμήσεις τοξικότητας των φυτοφαρμάκων TP εξακολουθούν να παραβλέπονται για την καταχώριση και την έγκριση χρήσης των φυτοφαρμάκων. Ως εκ τούτου, ο κίνδυνος των περιβαλλοντικών TPs των φυτοφαρμάκων δεν είναι μόνο ένα αναδυόμενο ζήτημα αλλά και ένα επιστημονικό τυφλό σημείο (Ji et al., 2020).

Οι ενδοκρινικές διαταραχές που απειλούν την αναπαραγωγή του ανθρώπου και της άγριας πανίδας έχουν γίνει ένα από τα πιο σημαντικά κριτήρια αξιολόγησης των φυτοφαρμάκων και πολλές μελέτες έχουν ήδη διεξαχθεί για τον έλεγχο των φυτοφαρμάκων ως προς τις ενδοκρινικές διαταραχές τους. Έχει επιβεβαιωθεί ότι ένα μέρος των φυτοφαρμάκων που χρησιμοποιούνται για τη γεωργική και οικιακή καταπολέμηση παρασίτων είναι ενδοκρινικοί διαταράκτες, βάσει των οποίων τα TPs των φυτοφαρμάκων με παρόμοιες μοριακές δομές μπορεί επίσης να δρουν ως δυνητικά χημικά προϊόντα ενδοκρινικής διαταραχής (EDCs), ωστόσο πολύ λίγες μελέτες έχουν επικεντρωθεί σε αυτά τα TPs των φυτοφαρμάκων.Τα φυτοφάρμακα θεωρούνται μία από τις κύριες πηγές μόλυνσης των επιφανειακών υδάτων, ιδίως σε αγροτικές περιοχές που επηρεάζονται έντονα από τις παραδοσιακές γεωργικές πρακτικές (Xu et al., 2017).

Για να εγγυηθεί μια σωστή οικολογική και χημική κατάσταση των υδάτινων οικοσυστημάτων, η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει αναπτύξει διάφορους κανονισμούς και οδηγίες για την αξιολόγηση και τον έλεγχο της μόλυνσης των φυσικών υδάτων, συμπεριλαμβανομένου

ενός καταλόγου ουσιών προτεραιότητας και του καταλόγου παρακολούθησης των ενώσεων που πρέπει να παρακολουθούνται στα επιφανειακά ύδατα. Πρόσφατα, η ΕΕ πρότεινε τροποποίηση για την τροποποίηση αυτών των οδηγιών και πρότεινε τη συμπερίληψη νέων περιβαλλοντικών προτύπων ποιότητας (ΠΠΠ) για ορισμένα PS, στα οποία περιλαμβάνονται διάφορα φυτοφάρμακα λόγω των σημαντικών οικολογικών τους επιπτώσεων (Fernández-García et al., 2024).

Πιπερονυλοβουτοξείδιο - Piperonyl Butoxide (PBO)

Το πιπερονυλοβουτοξείδιο (PBO) είναι ένας τεχνητός συνεργιστής φυτοφαρμάκων. Διατίθεται σε πολλές χημικές συνθέσεις και βρίσκεται σε πολλά προϊόντα τελικής χρήσης με ευρύ φάσμα τρόπων χρήσης. Πιο συγκεκριμένα χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με μια ποικιλία εντομοκτόνων, όπως οι φυσικές πυρεθρίνες και τα συνθετικά πυρεθροειδή, και αποτελεί συστατικό σε περίπου 1500 καταχωρημένα προϊόντα. Επίσης αναστέλλει τα μικροσωμικά ένζυμα στους οργανισμούς-στόχους με άμεση σύνδεση με τα ένζυμα αυτά και αναστέλλει τη διάσπαση άλλων φυτοφαρμάκων, συμπεριλαμβανομένων των πυρεθρινών και των πυρεθροειδών.

Τύποι τυποποίησης: Αεροζόλ, υγρό, έτοιμο προς χρήση διάλυμα, σκόνη, βρέξιμη σκόνη, μικροκάψουλα, εμποτισμένο υλικό, αέριο υπό πίεση, υγρό υπό πίεση, ψεκασμός υπό πίεση, εύφλεκτο πηνίο, μικρογαλάκτωμα, αραιώσιμο συμπύκνωμα, σαμπουάν, πετσετάκι, pour-on (spot-on) και συμπύκνωμα με βάση το νερό. Το PBO συνήθως παρασκευάζεται με εντομοκτόνα και άλλους συνεργιστές.

Μέθοδοι εφαρμογής: Δοχείο αερολύματος, φυσητήρας ομίχλης, δοσομετρική μονάδα αερολύματος, αερολύματα ολικής απελευθέρωσης, αεροσκάφη σταθερής πτέρυγας, ελικόπτερο, εξοπλισμός εξαιρετικά χαμηλού όγκου που τοποθετείται σε φορτηγό, γεννήτριες ψυχρού αερολύματος, ψεκαστήρες χειρός (χειροκίνητα ψεκαστικά υψηλής ή χαμηλής πίεσης), εξοπλισμός θερμικής ομίχλης, συμβατικός εξοπλισμός ξεσκονίσματος (π.χ. ηλεκτρικό ξεσκονόπανο, δοχείο αναδευτήρα), συστήματα διανομής υγρών που λειτουργούν με αέριο και συστήματα άρδευσης.

Τοξικότητα: Το PBO έχει χαμηλή οξεία τοξικότητα από το στόμα, την εισπνοή και το δέρμα. έχει αποδοθεί η κατηγορία τοξικότητας III από το στόμα και το δέρμα και η κατηγορία IV από τις οδούς έκθεσης μέσω της εισπνοής. Στις οξείες μελέτες, το PBO έχει αναγνωριστεί ως ελάχιστα ερεθιστική για τα μάτια και το δέρμα και είναι δερματικός ευαισθητοποιητής.

Το κύριο όργανο-στόχος για το PBO είναι το ήπαρ. Υποχρόνιες μελέτες σε αρουραίους έδειξαν ότι η θεραπεία με PBO προκάλεσε αυξήσεις στο βάρος του ήπατος και σε κλινικές παραμέτρους όπως η χοληστερόλη και η ενζυμική δραστηριότητα σε σύγκριση με τους

ελέγχους. Επίσης ταξινομείται ως καρκινογόνος για τον άνθρωπο της ομάδας C-πιθανό καρκινογόνο για τον άνθρωπο, χωρίς να απαιτείται ποσοτικοποίηση του καρκίνου για τις εκτιμήσεις κινδύνου από το PBO. Σε μια συνδυασμένη μελέτη χρόνιας/καρκινογόνου δράσης σε αρουραίους, αναφέρθηκαν θετικές καρκινογόνες επιδράσεις σε δόσεις όπου παρατηρήθηκε υψηλή συχνότητα εμφάνισης ειλεοκυστικών ελκών στα πειραματόζωα (EPA,June 2006).[2]

Μετολαχλώριο - Metolachlor

Το metolachlor είναι ένα ευρέως χρησιμοποιούμενο ζιζανιοκτόνο χλωροακεταμιδίου για τον έλεγχο των πλατύφυλλων αγριόχορτων σε εκτάσεις με καλαμπόκι, βαμβάκι, αραβόσιτο, σόγια ή πατάτες. Ως καρκινογόνο της κατηγορίας C, το metolachlor ενδέχεται να έχει καρκινογόνο δράση στον άνθρωπο. Λόγω της μακράς παραμονής στο περιβάλλον με χρόνο ημιζωής 15-182 d στο έδαφος και 97-200 d στο νερό, είναι σημαντικό να επικεντρωθούμε στην περιβαλλοντική συμπεριφορά του metolachlor σε πραγματικές γεωργικές εκτάσεις. Στην περιβαλλοντική μήτρα, το metolachlor μετασχηματίστηκε κυρίως σε μεταβολίτες και οξοοξικό οξύ. Για υψηλή υδατοδιαλυτότητα και δυνατότητα έκπλυσης, οι μεταβολίτες έχουν σοβαρότερο περιβαλλοντικό κίνδυνο από τη μητρική ένωση (Zhai et al., 2024a).

DEET (N,N-diethyl-meta-toluamide)

Το N,N-διαιθυλο-m-τολουαμίδιο είναι ένα αμίδιο μονοκαρβοξυλικού οξέος που προκύπτει από την επίσημη συμπύκνωση της καρβοξυομάδας του m-τολουϊκού οξέος με το άζωτο της διαιθυλαμίνης. Το DEET είναι μια χημική ουσία (N,N-διαιθυλο-μετα-τολουαμίδιο) που χρησιμοποιείται ως δραστικό συστατικό σε πολλά εντομοαπωθητικά προϊόντα. Η DEET αναπτύχθηκε από τον αμερικανικό στρατό το 1946 για χρήση σε μολυσμένες από έντομα περιοχές και καταχωρήθηκε για χρήση από το ευρύ κοινό το 1957. Σήμερα χρησιμοποιείται ευρέως, με περίπου το 30% του πληθυσμού των ΗΠΑ να χρησιμοποιεί απωθητικά DEET κάθε χρόνο. Τα προϊόντα DEET διατίθενται σήμερα σε διάφορες μορφές: υγρά, λοσιόν, σπρέι, ακόμη και εμποτισμένα υλικά, όπως τα βραχιόλια. Τα σκευάσματα που έχουν καταχωρηθεί για άμεση εφαρμογή στο ανθρώπινο δέρμα περιέχουν από 4% έως 100% DEET. Περίπου 230 προϊόντα που περιέχουν DEET είναι σήμερα καταχωρημένα στην Υπηρεσία Προστασίας του Περιβάλλοντος των ΗΠΑ (EPA).

Τα συμπτώματα της έκθεσης σε αυτή την ένωση μπορεί να περιλαμβάνουν ερεθισμό των ματιών και των βλεννογόνων. Μπορεί να προκαλέσει δερματίτιδα εξ επαφής, επιπεφυκίτιδα, επιδείνωση της σμηγματόρροιας και της ακμής vulgaris. Η επαφή με τα μάτια μπορεί να έχει

[2] red_PC-067501_14-Jun-06

ως αποτέλεσμα μια αίσθηση έξαψης. Η κατάποση αυτού του υλικού μπορεί να προκαλέσει διαταραχές του κεντρικού νευρικού συστήματος. Τα συμπτώματα που προκύπτουν από την έκθεση σε αυτή την ένωση περιλαμβάνουν αποπροσανατολισμό, παραπαίον βάδισμα, συγκεχυμένη ομιλία, κραυγές, επεισόδια που συνίστανται σε δυσκαμψία σε καθιστή θέση, έκταση των άκρων, κάμψη των δακτύλων και ραχιαία κάμψη των δακτύλων των ποδιών. Μπορεί επίσης να προκαλέσει ίκτερο, απλαστική αναιμία, αιμορραγία, σπασμούς ή θάνατο. Μπορεί να ερεθίσει τις ευαίσθητες περιοχές του δέρματος. Μπορεί επίσης να προκαλέσει σοβαρή οφθαλμική βλάβη. Άλλα συμπτώματα είναι η απολέπιση γύρω από τη μύτη, η ξηρότητα του προσώπου, ένα ελαφρύ αίσθημα μυρμηγκιάσματος και ένα σπυρωτό εξάνθημα στους προσθιοκνημιαίους βόθρους. Είναι δυνατόν να προκληθεί ερεθισμός του γαστρεντερικού σωλήνα και κώμα. Μπορεί να προκαλέσει πορφυρές ή εκχυμωτικές περιοχές (Qiao et al., 2022).

ΟΞΕΙΟΙ/ΧΡΟΝΙΚΟΙ ΚΙΝΔΥΝΟΙ: Αυτή η ένωση είναι ερεθιστική για το δέρμα, τα μάτια και τους βλεννογόνους. Όταν θερμαίνεται μέχρι αποσύνθεσης εκπέμπει τοξικές αναθυμιάσεις μονοξειδίου του άνθρακα, διοξειδίου του άνθρακα και οξειδίων του αζώτου. Μπορεί να είναι επιβλαβές από την εισπνοή ή την κατάποση.

4-hydroxy-Chlorothalonil

Η 4-υδροξυ-χλωροθαλονίλη (4-υδροξυ-2,5,6-τριχλωροϊσοφθαλονιτρίλιο, 4-OH-TPN) είναι πιο ανθεκτική, κινητή και τοξική και συχνά ανιχνεύεται σε υψηλότερη συγκέντρωση σε διάφορα ενδιαιτήματα σε σύγκριση με τη μητρική ένωση TePN. Η 4-υδροξυχλωροταλονίλη είναι μέλος της κατηγορίας των τριχλωροφαινολών που είναι ισοφθαλονιτρίλιο υποκατεστημένο στις θέσεις 2, 4 και 5 με ομάδες χλωρίου και στη θέση 6 με μια ομάδα υδροξύ. Ο κύριος μεταβολίτης της χλωροθαλονίλης. Έχει ρόλο ως βακτηριακός ξενοβιοτικός μεταβολίτης. Είναι μέλος των τριχλωροφαινολών και νιτρίλιο. Συγγενεύει λειτουργικά με ένα ισοφθαλονιτρίλιο. Είναι συζυγές οξύ της 4-υδροξυχλωροθαλονίλης (1-).

Το Chlorothalonil είναι ένα μυκητοκτόνο που χρησιμοποιείται σε καλλιέργειες όπως φιστίκια, πατάτες, ντομάτες, χλοοτάπητες, καλλωπιστικά φυτά και φρούτα και λαχανικά του σπιτιού. Χρησιμοποιείται επίσης σε υλικά όπως χρώματα και κόλλες.

Το MDH ανέπτυξε τιμές καθοδήγησης με βάση την υγεία για τη χλωροθαλονίλη 1 μg/L και τιμή RAA 2 μg/L για την 4-υδροξυχλωροθαλονίλη σύμφωνα με τη διάρκεια της έκθεσης.

Η έκθεση σε 4hydroxychlorothalonil επηρέασε την ανάπτυξη σε αρουραίους και κουνέλια. Το πόσιμο νερό αποτελεί μια πιθανή οδό έκθεσης στη 4-υδροξυχλωροθαλονίλη, όπου οι περισσότεροι άνθρωποι εκτίθενται σε αυτή μέσω της διατροφής τους. Είναι ανθεκτική στο έδαφος και ευκίνητη στο νερό (Zhai et al., 2024b).

2.4.3 Υπερ- και πολυφθοροαλκυλικές ουσίες PFAS[3]

Οι υπερ- και πολυφθοροαλκυλικές ουσίες (PFAS) είναι μια ομάδα συνθετικών χημικών ουσιών που παρασκευάζονται από τα τέλη της δεκαετίας του 1940 (Dewapriya et al., 2023). Τα PFAS δηλώνουν μια μεγάλη ομάδα χημικών ενώσεων με περισσότερες από 4700 ουσίες που χρησιμοποιούνται ευρέως στη βιομηχανία και σε προϊόντα καθημερινής χρήσης λόγω των μοναδικών ιδιοτήτων τους (Glüge et al., 2020) Χαρακτηρίζονται από μια δομή άνθρακα-φθορίου που είναι ένας από τους ισχυρότερους δεσμούς στη φύση, γι' αυτό και οι PFAS είναι γνωστοί για την εξαιρετική τους σταθερότητα και αντοχή στη θερμότητα, τα χημικά και τη βιολογική αποικοδόμηση ή αυτή των προϊόντων αποικοδόμησής τους. Μόλις απελευθερωθούν στο περιβάλλον, είναι εξαιρετικά δύσκολο να απομακρυνθούν. Αυτός είναι ο λόγος για τον οποίο αποκαλούνται επίσης «χημικά για πάντα» (Wackett, 2022). Επομένως, τα PFAS είναι εξαιρετικά δύσκολο να αποικοδομηθούν (McCarthy et al., 2021a).

Μια πρόσφατη ολοκληρωμένη μελέτη για τα PFAS σε διάφορες εφαρμογές υπολόγισε ότι περισσότερα από 1400 μεμονωμένα χημικά χρησιμοποιούνται σε περισσότερες από 200 διαφορετικές εφαρμογές σε βιομηχανικά και οικιακά προϊόντα (Glüge et al., 2020). Ορισμένες κατηγορίες χρήσεων που εντοπίστηκαν περιλαμβάνουν επικαλυμμένα μαγειρικά σκεύη, ρούχα ανθεκτικά στο νερό και τους λεκέδες, υλικά χειρισμού τροφίμων, ηλεκτρολυτικές επιμεταλλώσεις, αφρούς πυρόσβεσης, χρώματα, πρόσθετα στην παραγωγή χημικών προϊόντων και επιβραδυντές φλόγας (Klingelhöfer et al., 2024). Τα PFAS είναι τόσο υδρόφοβα όσο και ελαιοφοβικά, γεγονός που τα καθιστά υδατοαπωθητικά και λιποαπωθητικά και, ως εκ τούτου, πολύ ενδιαφέροντα για τη βιομηχανία κλωστοϋφαντουργίας και συσκευασίας τροφίμων.

Λόγω των πολλών χρήσεών τους και των χαρακτηριστικών τους, τα PFAS είναι ευρέως διαδεδομένα στο περιβάλλον και μπορούν να ανιχνευθούν στον αέρα, το νερό, το έδαφος και τον βιόκοσμο. Εκτιμάται ότι περίπου 4,4 εκατομμύρια τόνοι PFAS θα συσσωρευτούν στο περιβάλλον τα επόμενα 30 χρόνια, εκτός εάν ελαχιστοποιηθεί η απελευθέρωσή τους (Klingelhöfer et al., 2024).

Τα PFAS είναι αλειφατικές οργανικές ενώσεις που έχουν γενικό τύπο CnF2n+1 με ανθρακικές αλυσίδες διαφόρων μηκών με πλήρη (υπερφθοριωμένες) ή μερική (πολυφθοριωμένες) αντικατάσταση των ατόμων υδρογόνου από άτομα φθορίου και ποικίλες τερματικές λειτουργικές ομάδες όπως σουλφονικές, καρβοξυλικές, σουλφοναμιδικές, αλκοολικές και φωσφονικές (Olatunde et al., 2020, Olsen et al., 2009). Οι (Dodds, 2021)

[3] Per- and polyfluoroalkyl substances

κατέταξαν τα σουλφονικά υπερφθοροαλκύλια με πέντε ή λιγότερους άνθρακες και τα καρβοξυλικά υπερφθοροαλκύλια με επτά ή λιγότερους άνθρακες ως PFAS μικρής αλυσίδας. Τα υπερφθοροαλκυλοσουλφονικά οξέα με 6 ή περισσότερα άτομα C και τα υπερφθοροαλκυλοκαρβοξυλικά οξέα με 7 ή περισσότερα άτομα C θεωρούνται PFAS μακράς αλυσίδας και είναι μερικές φορές γνωστά ως legacy PFAS. Τα παλαιά PFAS, όπως το υπερφθορooκτανοσουλφονικό οξύ (PFOS) και το υπερφθορooκτανοϊκό οξύ (PFOA), ταξινομούνται ως έμμονοι οργανικοί ρύποι (POP).

Παρά τον μεγάλο αριθμό τους, οι χημικές δομές των χημικών ουσιών PFAS είναι σχετικά γνωστές με 823 αβέβαιες δομές μεταξύ ενός καταλόγου 4730 ενώσεων. Τα PFAS αποτελούνται κυρίως από γραμμικά ισομερή (3739) με μονολειτουργική ομάδα (3921) και απαντώνται ως μείγματα (3812). Τα μη πολυμερή αποτελούν την πλειονότητα των PFAS και είναι πιθανότερο να εμφανίζονται ως μείγματα παρά ως μεμονωμένες ουσίες. Η πλειονότητα των PFAS (4186) είναι δυνητικοί πρόδρομοι των PFAAs στο περιβάλλον (Dhore & Murthy, 2021).

Η σταδιακή κατάργηση των PFOS, PFOA και άλλων δομικά παρόμοιων χημικών ουσιών οδήγησε σε αυξημένη παραγωγή των PFAS μικρής αλυσίδας και άλλων αναδυόμενων PFAS με συχνά άγνωστες μακροπρόθεσμες ανησυχίες για την υγεία και το περιβάλλον. Τα νεότερα, εναλλακτικά PFAS μικρής αλυσίδας έχουν κατώτερες τεχνικές επιδόσεις σε σύγκριση με τα PFAS μακράς αλυσίδας- έτσι, χρησιμοποιούνται μεγαλύτερες ποσότητες PFAS μικρής αλυσίδας για να επιτευχθεί συγκρίσιμη απόδοση με τα PFAS μακράς αλυσίδας. Λόγω του γεγονότος αυτού, υπάρχει μεγάλη αβεβαιότητα σχετικά με την τοξικότητα των αναδυόμενων PFAS, ιδίως όσον αφορά τις μακροπρόθεσμες δυσμενείς επιπτώσεις(Dhore & Murthy, 2021).

Δύο κύριες διεργασίες παραγωγής, η ηλεκτροχημική φθορίωση (ECF) και η τελομερίωση χρησιμοποιούνται συχνά για την παραγωγή PFAS. Η ECF είναι μια επιθετική διαδικασία παραγωγής που οδηγεί σε πολλά ανεπιθύμητα φθοριούχα παραπροϊόντα. Αντίθετα, η τελομερίωση παράγει ομόλογες σειρές ενώσεων-στόχων (Jackson & Mabury, 2013). Η παραγωγή PFAS μέσω αυτών των δύο προσεγγίσεων είναι δαπανηρή- ως εκ τούτου, τα PFAS χρησιμοποιούνται συχνά σε προϊόντα στα οποία είναι απαραίτητα για να αποκτήσουν τις επιδιωκόμενες φυσικοχημικές ιδιότητες. Ωστόσο, ορισμένες μελέτες έχουν δείξει ότι η μη σκόπιμη προσθήκη PFAS σε προϊόντα μπορεί να συμβεί κατά τη διαδικασία παραγωγής (Curtzwiler et al., 2021). Έτσι, η γνώση των ακριβών λεπτομερειών των PFAS που χρησιμοποιούνται σε βιομηχανικά και καταναλωτικά προϊόντα είναι ιδιαίτερα δύσκολη. Οι εμπιστευτικές επιχειρηματικές πληροφορίες, η ανεπαρκής αποκάλυψη των προϊόντων, καθώς

και οι τοποθεσίες και οι ποσότητες που χρησιμοποιούνται κατά την κατασκευή το έχουν κάνει πιο περίπλοκο. Έχουν διεξαχθεί αρκετές μελέτες για την ανάλυση των PFAS που υπάρχουν σε διάφορα προϊόντα, για παράδειγμα, στον αφρό σχηματισμού υδατικής μεμβράνης (AFFF)(Barzen-Hanson et al., 2017) στα υλικά που έρχονται σε επαφή με τρόφιμα (Timshina et al., 2021) στα οικοδομικά υλικά και στα υδραυλικά υγρά (Klingelhöfer et al., 2024)

Η απελευθέρωση ανεπεξέργαστων PFAS στο περιβάλλον καθίσταται πηγή ανησυχίας λόγω της ποικίλης ευρείας περιβαλλοντικής παρουσίας, των βιοσυσσωρευτικών ιδιοτήτων, της ακραίας ανθεκτικότητας και των ενδείξεων για δυσμενείς επιπτώσεις στην υγεία (Dhore & Murthy, 2021). Τα PFAS μπορούν να απελευθερωθούν στο περιβάλλον μέσω σημειακών ή μη σημειακών πηγών κατά τη διάρκεια του κύκλου ζωής τους. Επιπλέον, τα PFAS μπορούν να απελευθερωθούν στο περιβάλλον άμεσα μέσω των εκπομπών προϊόντων ή έμμεσα ως αποτέλεσμα των μετασχηματισμένων πρόδρομων χημικών ουσιών στα καταναλωτικά προϊόντα (Buck et al., 2011). Μόλις απελευθερωθούν, μπορούν να μεταφερθούν από το νερό στο έδαφος και να προσληφθούν από τα φυτά και να εισέλθουν στην τροφική αλυσίδα. Αυτές οι χημικές ουσίες εισέρχονται στον ανθρώπινο οργανισμό μέσω του πεπτικού, του αναπνευστικού και του δερματικού συστήματος- επιπλέον, δεν αφομοιώνονται ούτε αποβάλλονται αλλά συσσωρεύονται στον οργανισμό (Sznajder-Katarzyńska et al., 2019).

Ένα ευρύ φάσμα υλικών και χημικών ουσιών χρησιμοποιείται στην κατασκευή καταναλωτικών προϊόντων. Έχει αποδειχθεί ότι αυτά τα υλικά και οι χημικές ουσίες ενέχουν σημαντικούς μακροπρόθεσμους κινδύνους για την ανθρώπινη υγεία, όπως βλάβες στο DNA, αναπαραγωγική/αναπτυξιακή τοξικότητα και καρκινογένεση (Knox et al., 2023). Πιο πρόσφατα, μελέτες ανέφεραν την παρουσία PFAS σε διάφορα καταναλωτικά προϊόντα, με λιγότερο διερευνημένες μεθόδους παραγωγής, οι οποίες ενδέχεται να συμβάλλουν στην έκθεση του ανθρώπου. Έχει αποδειχθεί ότι η έκθεση σε PFAS από αυτά τα προϊόντα μπορεί να συμβεί μέσω διαφόρων οδών, όπως η εισπνοή σκόνης και αερομεταφερόμενων σωματιδίων, η δερματική επαφή με καταναλωτικά προϊόντα, οικιακά υλικά και η μεταφορά από υλικά που έρχονται σε επαφή με τρόφιμα (DeLuca et al., 2021). Ενώ η έκθεση του ανθρώπου στα PFAS σχετίζεται κυρίως με τις οδούς κατάποσης και εισπνοής, δηλαδή μέσω της διατροφής, του πόσιμου νερού και της σκόνης και του αέρα εσωτερικών χώρων, ο εντοπισμός της πιο πιθανής οδού έκθεσης αποτελεί μοναδική πρόκληση λόγω της πολυπλοκότητας του προτύπου χρήστη (De Silva et al., 2021).

Η έκθεση θα μπορούσε να επηρεαστεί από τη φύση των προϊόντων, τη συγκεκριμένη ένωση PFAS που υπάρχει και τη συχνότητα χρήσης του προϊόντος (DeLuca et al., 2021). Η

έλλειψη ολοκληρωμένης βιβλιογραφίας που αφορά τα καταναλωτικά προϊόντα που περιέχουν PFAS, καθιστά πολύ πιο δύσκολη την εξαγωγή οριστικών συμπερασμάτων. Σημαντικά επιδημιολογικά στοιχεία έχουν αναφέρει συσχέτιση μεταξύ της έκθεσης σε PFAS και διαφόρων επιζήμιων επιπτώσεων στην υγεία. Αυτές περιλαμβάνουν καρκινογένεση (Fenner, 2020), ανοσοτοξικότητα, γονιδιακή ενεργοποίηση και αναπτυξιακή τοξικότητα(Dewapriya et al., 2023a). Ωστόσο, η ανάλυση μεμονωμένων/ομάδων καταναλωτικών προϊόντων για την αξιολόγηση της εμφάνισης των PFAS και της πιθανής έκθεσης του ανθρώπου είναι σχετικά νέα. Επιπλέον, μόνο λίγες επιλεγμένες PFAS αναφέρθηκαν με τη χρήση στοχευμένων αναλυτικών μεθόδων. Έτσι, οι τρέχουσες γνώσεις μας σχετικά με τη σύνθεση των PFAS στα καταναλωτικά προϊόντα είναι περιορισμένες. Κατά συνέπεια, γνωρίζουμε πολύ λίγα για την πιθανή απελευθέρωση PFAS στο περιβάλλον και την έκθεση του ανθρώπου μέσω των καταναλωτικών προϊόντων (Dewapriya et al., 2023a).

Όσον αφορά τους περιβαλλοντικούς κινδύνους, ορισμένες ενώσεις PFAS έχουν επίσης συσχετιστεί με δυσμενείς επιδράσεις στην αναπαραγωγή, την ανάπτυξη και την ανάπτυξη των ζώων, επηρεάζοντας έτσι τη βιοποικιλότητα της άγριας ζωής σε κάθε οικοσύστημα (Reid et al., 2019). Αλλά όχι μόνο οι μεμονωμένες χημικές ουσίες αλλά και τα μείγματα ενέχουν τεράστιους κινδύνους που είναι ως επί το πλείστων άγνωστοι (McCarthy et al., 2021b).Τα PFAS έχουν ήδη ανιχνευθεί στο ανθρώπινο αίμα, στο μητρικό γάλα, στα μαλλιά και στους ιστούς (Klingelhöfer et al., 2024).

Εκτός από αυτούς τους πιθανούς κινδύνους των PFAS για τον άνθρωπο και το περιβάλλον, τον Φεβρουάριο του 2023 δημοσιεύθηκε η πιο ολοκληρωμένη πρόταση περιορισμού στην ιστορία της Ευρωπαϊκής Ένωσης (ΕΕ), η οποία στοχεύει σε απαγορεύσεις και όρια συγκέντρωσης. Η ευρωπαϊκή πρόταση REACH αποτελεί μεγάλη πρόκληση, καθώς αφορά περισσότερες από 10.000 ουσίες. Σε αυτό το πλαίσιο, οι ΗΠΑ εξετάζουν επίσης το ενδεχόμενο απαιτήσεων γνωστοποίησης για ορισμένα προϊόντα PFAS. Για τον περιορισμό των PFAS έχουν θεσπιστεί κανονισμοί για την έκθεση σε PFAS στο πόσιμο νερό και στο νερό αναψυχής και στα τρόφιμα (π.χ. ο προτεινόμενος από την EPA των ΗΠΑ εθνικός κανονισμός για το πρωτογενές πόσιμο νερό (NPDWR) για έξι PFAS και οι τιμές καθοδήγησης της Αυστραλίας με βάση την υγεία για επιλεγμένα PFAS. Οι κατευθυντήριες γραμμές για την έκθεση σε PFAS μέσω καταναλωτικών προϊόντων, ωστόσο, έχουν παραβλεφθεί λόγω της έλλειψης ολοκληρωμένης γνώσης σχετικά με τον τύπο και την παρουσία PFAS στα εν λόγω προϊόντα (Dewapriya et al., 2023b).

Οι σημερινές προσπάθειες της Ευρωπαϊκής Επιτροπής να δρομολογήσει τη μεγαλύτερη στην ιστορία πρόταση για τον περιορισμό των υπερ- και πολυφθοροαλκυλικών ουσιών (PFAS) αντικατοπτρίζουν τη δεινή παγκόσμια κατάσταση της συσσώρευσης των PFAS στο περιβάλλον και τις επιπτώσεις τους στην υγεία. Οι κανονισμοί πολιτικής που βασίζονται στην απόδειξη και τη διαπίστωση της τοξικότητας των PFAS έχουν τονώσει την έρευνα στις ανεπτυγμένες χώρες και αντίστροφα, με αυξανόμενη έμφαση στις οικολογικές πτυχές. Απαιτείται, επομένως, αυξημένη παγκόσμια δικτύωση και διεπιστημονικές προσεγγίσεις για την αντιμετώπιση των προκλήσεων της μόλυνσης από PFAS (Klingelhöfer et al., 2024).

2.4.4 Φαρμακευτικά προϊόντα

Η ικανότητα απορρόφησης και αλληλεπίδρασης των φαρμακευτικών προϊόντων με τους ζωντανούς οργανισμούς τα καθιστά απειλή για ολόκληρο το οικοσύστημα. Οι βιολογικά ενεργές ενώσεις που υπάρχουν στα φαρμακευτικά προϊόντα μπορεί να οδηγήσουν σε δυσμενείς επιπτώσεις τους στην άγρια ζωή (τους λεγόμενους οργανισμούς μη στόχους). Η εμφάνιση φαρμακευτικών προϊόντων στο περιβάλλον αποτελεί αιτία επιστημονικών προκλήσεων για την πρόληψη της αύξησης των αρνητικών επιπτώσεων και την παροχή καλών ποιοτικών προτύπων (Biel-Maeso & Lara-Martín, 2021)

Η φαρμακευτική επιμόλυνση είναι μία από τις κύριες ανησυχητικές κατηγορίες που προέρχονται από τις φαρμακευτικές βιομηχανίες, οι οποίες είναι βιολογικά ενεργές ενώσεις που χρησιμοποιούνται για την πρόληψη, τη θεραπεία ή τη θεραπεία ασθενειών. Τα φαρμακευτικά προϊόντα και τα προϊόντα προσωπικής φροντίδας θεωρούνται μαζί ως η πηγή των φαρμακευτικών ρυπαντών στο περιβάλλον. Υπήρξε μια μαζική αύξηση στην παραγωγή και τη χρήση των PPCPs[4] τις τελευταίες δεκαετίες. Όταν τα απόβλητα από τις PPCPs απορρίπτονται στο υδάτινο ρεύμα, οδηγούν σε γονοτοξικές, μεταλλαξιογόνες και οικοτοξικολογικές επιδράσεις στα φυτά, τα ζώα και τον άνθρωπο. Η συνεχής απελευθέρωση των PCs[5] στα υδάτινα σώματα και η έκθεσή τους μπορεί να οδηγήσει σε μακροχρόνιες (χρόνιες) επιδράσεις στα υδρόβια φυτά και ζώα. Διαπίστωσαν ότι η βιτελογένεση επάγεται στο αρσενικό Oryzias latipes (ιαπωνική Medaka) από τα οιστρογόνα. Το ποσοστό θνησιμότητας των ψαριών αυξάνεται επίσης από την υψηλή οιστρογονικότητα.

[4] Pharmaceuticals and Personal Care Products

[5] Pharmaceuticals Products

Η έκθεση σε PC μπορεί επίσης να οδηγήσει σε αλλαγή των κληρονομικών χαρακτηριστικών και της συμπεριφοράς των έμβιων όντων. Η μετατροπή των αρσενικών ψαριών σε θηλυκά με την ανάπτυξη θηλυκών χαρακτηριστικών λόγω της παρουσίας οιστρογόνων στα υδάτινα σώματα είναι ένα τέτοιο παράδειγμα μεταβολής κληρονομικού χαρακτηριστικού. Επιπλέον, τα PC στο πόσιμο νερό μπορεί να προκαλέσουν επιβλαβείς επιπτώσεις σε νεογέννητα μωρά, ηλικιωμένους και άτομα που πάσχουν από νεφρική ή ηπατική ανεπάρκεια. Η παρουσία οιστρογόνων στο πόσιμο νερό μπορεί να εξασθενίσει και τη γονιμότητα των ανδρών. Μπορεί να αυξήσει περαιτέρω τη συχνότητα εμφάνισης καρκίνου του μαστού και των όρχεων. Τα αντικαρκινικά φάρμακα που υπάρχουν στο πόσιμο νερό μπορούν να διαπεράσουν τον φραγμό αίματος-πλακούντα προκαλώντας τερατογόνο και εμβρυοτοξική δράση, όντας ιδιαίτερα επικίνδυνα για τις έγκυες γυναίκες λόγω της κυτταροτοξικής τους δράσης. Πολλές τέτοιες ανεπιθύμητες ενέργειες μπορούν να διαπιστωθούν τόσο σε ανθρώπους όσο και σε ζώα λόγω της παρουσίας PCs σε υδάτινα σώματα.

Ως εκ τούτου, είναι πολύ σημαντικό να δημιουργηθούν αποτελεσματικές και αποδοτικές μέθοδοι επεξεργασίας για την απομάκρυνση των PCs από τα λύματα. Διάφοροι μηχανισμοί και τεχνικές μελετώνται για την απομάκρυνση των PCs και την επεξεργασία φαρμακευτικών αποβλήτων, αλλά ο πιο αποτελεσματικός μηχανισμός απομάκρυνσης τον τελευταίο καιρό είναι η επεξεργασία από εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων με τη χρήση βιολογικών προσεγγίσεων. Ορισμένα από τα συστήματα βιολογικής επεξεργασίας περιλαμβάνουν τη λίμνη σταθεροποίησης αποβλήτων, τον βιοαντιδραστήρα μεμβρανών (MBR), τη μονάδα επεξεργασίας ενεργού ιλύος, τον τεχνητό υδροβιότοπο (CW), τον περιστρεφόμενο βιολογικό επαφέα (RBC) και τον φωτοβιοαντιδραστήρα φυκών(Samal et al., 2022).

2.4.5 Προϊόντα προσωπικής φροντίδας PCPS[6]

Τα προϊόντα προσωπικής φροντίδας είναι μία από τις κατηγορίες αναδυόμενων οργανικών ρύπων και έχουν μελετηθεί ευρέως λόγω της δυνατότητάς τους να επηρεάσουν δυσμενώς το υδάτινο οικοσύστημα. Ο δυνητικός κίνδυνος των PCPs για τον άνθρωπο και τους υδρόβιους οργανισμούς εξακολουθεί να είναι αμφισβητήσιμος στις περιβαλλοντικές συγκεντρώσεις τους, αλλά πολυάριθμες μελέτες έχουν διαπιστώσει ότι πολλοί από αυτούς τους ρύπους μιμούνται τη δραστηριότητα των ενδογενών στεροειδών ορμονών, προκαλώντας έτσι παρόμοιες ορμονικές αποκρίσεις. Τα ευρήματα των Pomati et al. (2006) υποδηλώνουν ότι ένα

[6] Personal Care Products

μείγμα θεραπευτικών φαρμάκων σε περιβαλλοντικές συγκεντρώσεις μπορεί να αναστείλει την ανάπτυξη ανθρώπινων εμβρυϊκών κυττάρων. Ορισμένα από τα PCPs τείνουν να βιοσυσσωρεύονται και να προκαλούν αλλαγές φύλου στα ψάρια, καθώς είναι ενώσεις που διαταράσσουν το ενδοκρινικό σύστημα.

Τα υγρά απόβλητα θεωρούνται ως ο κύριος παράγοντας που συμβάλλει στη συνολική συγκέντρωση των PCPs στο υδάτινο περιβάλλον, λόγω της ατελούς απομάκρυνσης αυτών των ιχνών ρύπων από τις συμβατικές διαδικασίες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων. Τα οικιακά PCPs και τα βιομηχανικά/νοσοκομειακά λύματα είναι οι συνηθέστερες πηγές PCPs που μολύνουν το έδαφος και τελικά τα επιφανειακά/υπόγεια υδάτινα σώματα άμεσα ή έμμεσα μέσω των περιττωμάτων των ζώων, των στραγγισμάτων των χώρων υγειονομικής ταφής, των διαρροών από σηπτικά και αποχετευτικά συστήματα και των εκροών των ΕΕΛ. Μια πρόσφατη μελέτη των Palmiotto et al. (2018) κατέληξε επίσης στο συμπέρασμα ότι τα προϊόντα προσωπικής φροντίδας είναι πανταχού παρόντα στο υδάτινο περιβάλλον και μπορούν να αντιμετωπιστούν ως δείκτες ανθρωπογενούς ρύπανσης.

Δεδομένου ότι η πηγή των λυμάτων είναι πολύπλοκη, έχουν διεξαχθεί μελέτες για τον εντοπισμό της συσχέτισης μεταξύ των συγκεντρώσεων εισροής και εκροής των PCP και διάφορων παραγόντων όπως οι παράμετροι ποιότητας του, μάζα PCPs φορτίο και πληθυσμός της λεκάνης απορροής, βροχόπτωση και κινητοποίηση των PCPs και ο τρόπος της δειγματοληψίας. Ωστόσο, απαιτούνται περισσότερα παγκόσμια δεδομένα καθώς η γεωγραφική θέση μπορεί να επηρεάσει σημαντικά αυτούς τους συσχετισμούς. Επιπλέον, εξακολουθεί να υπάρχει αβεβαιότητα σχετικά με την αποτελεσματικότητα της MBR, σε σύγκριση με τη συμβατική ενεργοποιημένη ιλύ, για την απομάκρυνση των PCP. Δεδομένου ότι σε πολλές πόλεις σε όλο τον κόσμο, συμπεριλαμβανομένης της Νέας Ζηλανδίας, μόνο μερικώς επεξεργασμένα λύματα απορρίπτονται στο περιβάλλον κατά τη διάρκεια έντονων βροχοπτώσεων, είτε λόγω ανεπαρκούς χωρητικότητας μονάδας επεξεργασίας είτε λόγω συνδυασμένων υπερχείλισης αποχέτευσης, απαιτούνται περισσότερες πληροφορίες για την τύχη των PCP κατά τη διάρκεια τέτοιων γεγονότων. Μόνο λίγες μελέτες έχουν προσπαθήσει να οριοθετήσουν τέτοιες επιδράσεις (Kumar et al., 2019).

Τρικλοζάνη

Η τρικλοζάνη (TCS) είναι ένας αντιβακτηριδιακός παράγοντας ευρέως φάσματος και χρησιμοποιείται ευρέως σε φαρμακευτικά προϊόντα και προϊόντα προσωπικής φροντίδας. Η τρικλοζάνη έχει μυκητοκτόνο δράση σε μια ποικιλία βακτηρίων και μυκήτων . Ωστόσο, η TCS έχει εκτεταμένη επίδραση στο οικολογικό περιβάλλον, λόγω της χρήσης της. Προηγούμενες έρευνες έχουν δείξει ότι η TCS έχει υψηλό ποσοστό ανίχνευσης στο περιβάλλον. Έχει βρεθεί

ότι η TCS συσσωρεύεται σε διάφορους οργανισμούς, συμπεριλαμβανομένων των φυκών, των σαλιγκαριών, των αστεριών και των γερακιών. Η TCS μπορεί να επηρεάσει την ανάπτυξη των οργανισμών σε χερσαία και υδάτινα περιβάλλοντα και μπορεί ακόμη και να προκαλέσει κινδύνους για την υγεία των ανθρώπων που εκτίθενται σε αυτή τα περιβάλλοντα. Δυστυχώς, οι TCS έχουν ανιχνευθεί και στον ανθρώπινο οργανισμό.

Η TCS αναστέλλει τη φωτοσύνθεση των φυκών, επηρεάζοντας την ανάπτυξη των υδρόβιων φυτών, και επίσης παρουσιάζει τοξικότητα και ενδοκρινικές διαταραχές στα αμφίβια και τα θηλαστικά. Επιπλέον, η TCS αναγνωρίστηκε ως «πιθανή τοξική ουσία» που σχετίζεται με την αναπαραγωγική και αναπτυξιακή υγεία. Μια άλλη μελέτη αποκάλυψε ότι η προγεννητική έκθεση σε TCS είχε πιθανές επιπτώσεις στις αναπαραγωγικές ορμόνες στο αίμα του ομφάλιου λώρου με τη μεσολάβηση ενός στεροειδογόνου ενζύμου. Η TCS έχει επίσης επηρεάσει τη λειτουργία του εδάφους, έτσι ώστε ένας εδαφικός κύκλος αζώτου υπέστη σοβαρή βλάβη όταν η συγκέντρωση TCS στο έδαφος ήταν μεγαλύτερη από 5 mg/kg. Ως εκ τούτου, θα πρέπει να δοθεί μεγαλύτερη προσοχή στην τύχη και τους κινδύνους των TCS στο περιβάλλον (Zheng et al., 2020).

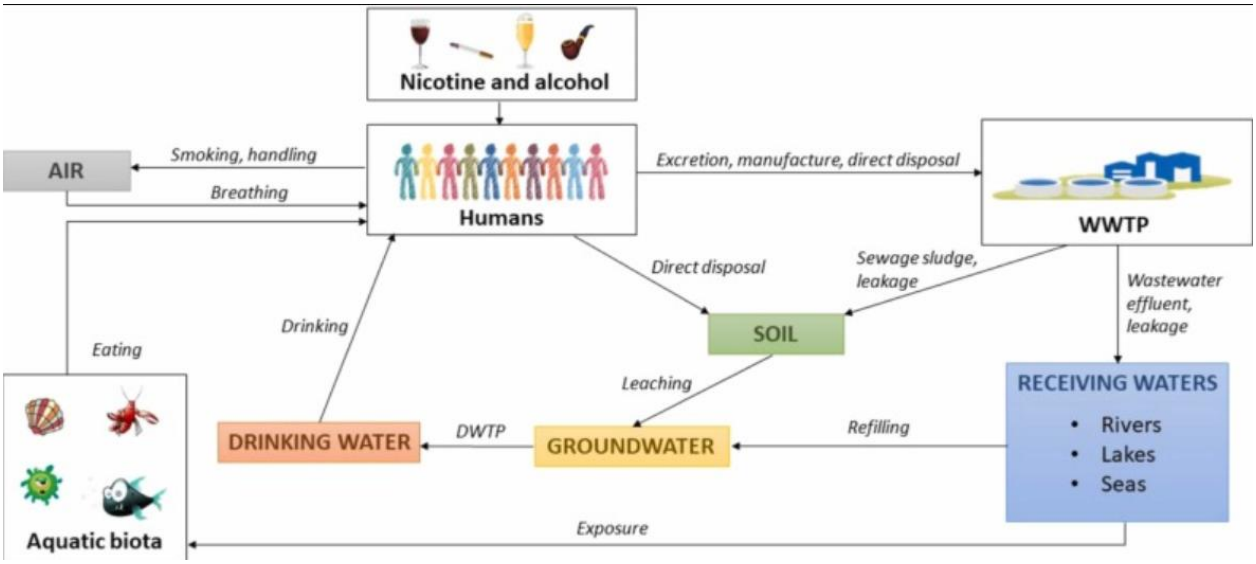
2.4.6 Ρύποι που σχετίζονται με τον καπνό και τον καφέ

Νικοτίνη

Η αυξανόμενη παραγωγή και κατανάλωση, η ανεπαρκής απομάκρυνση κατά την επεξεργασία λυμάτων και η δυνητική τοξικότητα σε περιβαλλοντικά επίπεδα κατατάσσουν τα ναρκωτικά κατάχρησης και τους μεταβολίτες τους στους αναδυόμενους ρύπους. Η νικοτίνη είναι το κύριο αλκαλοειδές του καπνού (αντιπροσωπεύει το 98% των συνολικών αλκαλοειδών του καπνού), που συνήθως εισάγεται στον ανθρώπινο οργανισμό μέσω του καπνίσματος. Η δημοτικότητά της, η εθιστικότητά της και οι μη φαρμακολογικές επιδράσεις του καπνίσματος (π.χ. κοινωνικοί παράγοντες και κατάθλιψη) την καθιστούν ένα από τα πλέον χρησιμοποιούμενα νόμιμα φάρμακα, με 1,3 δισεκατομμύρια χρήστες παγκοσμίως. Η νικοτίνη μπορεί επίσης να εισέλθει στον οργανισμό μέσω θεραπειών υποκατάστασης νικοτίνης (αυτοκόλλητα, τσίχλες), ηλεκτρονικών τσιγάρων και άλλων φυτών που περιέχουν νικοτίνη (μέλη της οικογένειας Solanaceae, όπως οι πατάτες, οι ντομάτες, οι μελιτζάνες, οι πιπεριές τσίλι και μέλη της οικογένειας Camellia sinensis, όπως το μαύρο και το πράσινο τσάι).

Μόλις εισέλθει στον οργανισμό, η νικοτίνη μεταβολίζεται κυρίως σε πρωτογενείς μεταβολίτες Νικοτίνη N'-οξείδιο (4-7%) και κοτινίνη (70-80%), οι οποίοι στη συνέχεια μεταβολίζονται περαιτέρω, αφήνοντας μόνο το 10-15% της κοτινίνης να αποβληθεί

αμετάβλητο. Ο κύριος μεταβολίτης της κοτινίνης είναι η trans-3'-υδροξυκοτινίνη, HCOT (33-40% της κοτινίνης). Μόλις εισέλθουν στο περιβάλλον μέσω της απέκκρισης μετά την κατανάλωση, της έκπλυσης από τα αποτσίγαρα/αποτσίγαρα και τις φυτείες καπνού, η νικοτίνη και οι μεταβολίτες της υφίστανται διάφορες διεργασίες, όπως μετατροπή (π.χ. βιολογική, χημική, φωτοαποικοδόμηση), έκπλυση, μεταφορά και αλληλεπίδραση με τα εδάφη και τα ιζήματα (Σχήμα 1). Ταυτόχρονα, η παρουσία τους μπορεί να επηρεάσει αρνητικά τους μη στοχευμένους οργανισμούς. Τα αλκαλοειδή φυτικής προέλευσης, όπως η νικοτίνη, είναι επίσης γνωστό ότι έχουν μεγάλο αριθμό επιδράσεων σε βακτηριακά και μυκητιασικά παθογόνα, γεγονός που υποδηλώνει ότι η παρουσία τους στο περιβάλλον αποτελεί απειλή για τη βάση του υδάτινου τροφικού πλέγματος. Ως γνωστό εντομοκτόνο, η νικοτίνη μπορεί επίσης να επηρεάσει αρνητικά τα υδρόβια ασπόνδυλα. Για παράδειγμα, οι Lilius et al. ανέφεραν δηλητηρίαση και ακινητοποίηση των Daphnia magna (EC50 =0,035 mmol/L) και Daphnia pulex (EC50 =0,00857 mmol/L mmol/L) (Verovšek et al., 2022).



Εικόνα 1 *Είσοδος και κυκλοφορία υπολειμμάτων νικοτίνης και αλκοόλης στο περιβάλλον (WWTP - μονάδα επεξεργασίας λυμάτων).*

Καφεΐνη

Η καφεΐνη (1, 3, 7-τριμεθυλξανθίνη) είναι ένα από τους πολλούς αναδυόμενους ρύπους που ανήκουν στη φαρμακευτική κατηγορία και είναι ένα κοινό συστατικό πολλών βρώσιμων, ποτών, φαρμακευτικών φαρμάκων και Προϊόντων Προσωπικής Φροντίδας, το οποίο δρα κυρίως ως διεγερτικό για το κεντρικό νευρικό σύστημα και μειώνει την υπνηλία. Βρίσκεται φυσικά στον καφέ, το τσάι, το κακάο και άλλα φυτά. Ωστόσο, η βιομηχανική παραγωγή καφεΐνης αυξάνεται επίσης γρήγορα για να καλύψει την αυξανόμενη ζήτηση της.

Η καφεΐνη είναι ένας από τους πιο ευρέως ανιχνευόμενους και αναφερόμενους αναδυόμενους ρύπους στα λύματα, τα υπόγεια ύδατα καθώς και τα γλυκά και θαλάσσια υδατικά συστήματα λόγω της μαζικής κατανάλωσής της, η οποία έχει οδηγήσει στη βιοσυσσώρευση της καφεΐνης σε διαφορετικά υδάτινα περιβάλλοντα. Έχουν αναφερθεί επικίνδυνες επιδράσεις της καφεΐνης σε υδρόβιους οργανισμούς, κοραλλιογενείς υφάλους, έδαφος και μικροοργανισμούς, καθώς και επιβλαβείς επιπτώσεις στην υγεία των ανθρώπων. Οι συμβατικές εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων έχουν δείξει αρκετά υψηλή αφαίρεση καφεΐνης που κυμαίνεται από 64% έως 100%. Ωστόσο, η καφεΐνη βιοδιασπάται μόνο μερικώς σε βιολογικές μονάδες και συχνά αναφέρεται στην πρωτογενή και δευτερογενή ιλύ.

Η συνεχής παρουσία του σε υψηλότερη συγκέντρωση μπορεί να αλλάξει τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του εδάφους και των υδάτινων σωμάτων. Ανάλογα με τη συγκέντρωση της καφεΐνης σε ένα περιβαλλοντικό σύστημα, η παρατεταμένη έκθεση μπορεί να οδηγήσει σε μόλυνση της μικροβιακής κοινότητας που μπορεί να οδηγήσει στην αναστολή των μικροβιακών μεταβολικών διεργασιών, παρεμποδίζοντας έτσι τον ρυθμό ανάπτυξης επιλεγμένων μικροβίων.

Κατά συνέπεια, η καφεΐνη συσσωρεύεται στο περιβάλλον, βλάπτοντας τους βιολογικούς οργανισμούς και διαταράσσοντας το εύθραυστο υδάτινο περιβάλλον. Έτσι, προκαλώντας την ανάγκη ανάπτυξης νέων τεχνικών για την εξάλειψη της καφεΐνης από τα λύματα για να σταματήσει η περαιτέρω συσσώρευσή της στο υδάτινο οικοσύστημα (Raj et al., 2021).

Αναβασίνη

Η αναβασίνη, είναι ένα αλκαλοειδές πυριδίνης και πιπεριδίνης που βρίσκεται στο φυτό Solanaceae Nicotiana glauca που είναι στενός συγγενής του Nicotiana tabacum, το οποίο ιστορικά χρησιμοποιήθηκε ως εντομοκτόνο. Η αναβασίνη υπάρχει σε ίχνη στον καπνό του τσιγάρου, όπου μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αξιολόγηση της κατανάλωσης καπνού σε άτομα που υποβάλλονται σε θεραπεία υποκατάστασης νικοτίνης. Αυτή η φυτοχημική ουσία αναφέρθηκε στο αιγυπτιακό φαρμακευτικό φυτό Haloxylon salicornicum (Moq.) Bunge ex Boiss. (Chenopodiaceae) που χρησιμοποιείται παραδοσιακά για τη θεραπεία του διαβήτη και χρησιμοποιείται επίσης ως αντισηπτικό και αντιφλεγμονώδες.Η ένωση 24 είναι ένας ανταγωνιστής του νικοτινικού υποδοχέα ακετυλοχολίνης. Σε υψηλές δόσεις, προκαλεί αποπολωτικό αποκλεισμό της νευρικής μετάδοσης, ο οποίος μπορεί να προκαλέσει συμπτώματα παρόμοια με εκείνα της δηλητηρίασης από νικοτίνη και, τελικά, θάνατο από ασυστολία. Σε μεγαλύτερες ποσότητες θεωρείται ότι είναι τερατογόνος στους χοίρους. Η ενδοφλέβια LD50 με υψηλή περιεκτικότητα σε (+)-R-αναβασίνη κλάσματος του N. glauca

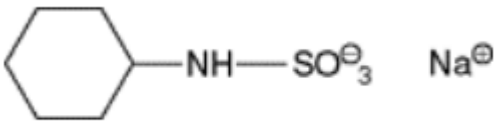
προσδιορίστηκε ως 11 mg/kg και αυτή με υψηλή περιεκτικότητα σε (-)-S-αναβασίνη κλάσματος βρέθηκε να είναι 16 mg/kg (Kuete, 2014).

2.4.7 Γλυκαντικές ουσίες

Τα γλυκαντικά είναι πρόσθετα τροφίμων που χρησιμοποιούνται ως υποκατάστατα της ζάχαρης. Έχουν σχετική γλυκύτητα πολλαπλάσια της ζάχαρης. Τα περισσότερα από τα υποκατάστατα ζάχαρης που έχουν εγκριθεί για χρήση σε τρόφιμα είναι τεχνητά συντιθέμενες ενώσεις.

Τα έντονα γλυκαντικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν είτε μεμονωμένα είτε αναμεμειγμένα με άλλα γλυκαντικά. Τα μείγματα χρησιμοποιούνται συνήθως από τη βιομηχανία τροφίμων επειδή οι γεύσεις γλυκαντικών μπορεί να είναι συνεργιστικές. Αυτό μπορεί να μειώσει τη συνολική ποσότητα μεμονωμένων γλυκαντικών που χρειάζονται στα τρόφιμα(O'Mullane et al., 2014).

«Κυκλαμικό» είναι ο όρος που αποδίδεται στο τεχνητό γλυκαντικό κυκλαμικό οξύ (κυκλοεξυλοσουλφαμικό οξύ) και στα άλατα ασβεστίου ή νατρίου του (Lawrence, 2003). Είναι διαλυτό στο νερό και η διαλυτότητά του μπορεί να αυξηθεί με την παρασκευή του άλατος νατρίου ή ασβεστίου (Das & Chakraborty, 2016).



Εικόνα 2 *Δομή κυκλαμικού (άλας νατρίου).*

Το κυκλαμικό ανακαλύφθηκε το 1937 στο Πανεπιστήμιο του Ιλινόις, μετά την τυχαία μόλυνση ενός τσιγάρου με ένα παράγωγο της κυκλοεξυλαμίνης. Η κατανάλωση των κυκλαμικών αυξήθηκε σταθερά από τότε μέχρι περίπου το 1969 (Lawrence, 2003). Έπειτα απαγορεύτηκαν από τον FDA ως συστατικό τροφής επειδή το μείγμα σακχαρίνης/κυκλαμικού άλατος αποδείχθηκε ότι προκαλεί καρκίνο σε πειραματικούς αρουραίους εργαστηρίου (Das & Chakraborty, 2016). Ορισμένες μελέτες σε ζώα έχουν δείξει ότι οι μεγάλες δόσεις τεχνητών γλυκαντικών, συμπεριλαμβανομένης της σακχαρίνης και των κυκλαμικών, μπορεί να έχουν αντίκτυπο στην ανάπτυξη καρκίνου της ουροδόχου κύστης. Οι μελέτες αυτές είναι αμφιλεγόμενες επειδή χορηγήθηκαν στα ζώα εξαιρετικά υψηλές δόσεις γλυκαντικών ουσιών. Ως αποτέλεσμα, το pH των ούρων επηρεάστηκε σημαντικά από τη δόση και τη σύνθεση των ηλεκτρολυτών της χορηγούμενης σακχαρίνης, η οποία με τη σειρά της επηρέασε την ευαισθησία στην καρκινογένεση. Αντίθετα, διάφορες επιδημιολογικές μελέτες που

διεξήχθησαν σε ανθρώπους δεν δείχνουν σταθερά στοιχεία για αυξημένο κίνδυνο καρκίνου της ουροδόχου κύστης μεταξύ των καταναλωτών τεχνητών γλυκαντικών ουσιών (Kim, 2018). Το κύριο μέλημα ήταν ότι θα μπορούσε να είναι τοξικό για ορισμένα άτομα που φαίνεται να μεταβολίζουν το κυκλαμικό σε κυκλοεξυλαμίνη (Das & Chakraborty, 2016).

Ωστόσο, πρόσφατες μελέτες έχουν διαψεύσει τις προηγούμενες εργασίες και το κυκλοφορικό συνεχίζει να χρησιμοποιείται σε πολλές χώρες (Lawrence, 2003). Η Επιστημονική Επιτροπή Τροφίμων, με βάση in vitro και in vivo μελέτες σε ζώα, μελέτες σε ανθρώπους και επιδημιολογικές μελέτες, κατέληξε στο συμπέρασμα ότι η κατανάλωση τεχνητών γλυκαντικών , όπως ακεσουλφάμη , ασπαρτάμη , κυκλαμικό οξύ , σακχαρίνη, σουκραλόζη και στεβιοσίδη , στο αποδεκτό ημερήσιο επίπεδο προσλήψεις , δεν συνιστά κίνδυνο για την υγεία των καταναλωτών (Choulis, 2014). Το κυκλαμικό δεν μεταβολίζεται από τον ανθρώπινο οργανισμό, επομένως δεν συνεισφέρει ενέργεια στη διατροφή και θεωρείται μη θρεπτικό γλυκαντικό(Lawrence, 2003).

2.4.8 Οιστρογόνα

Τα τελευταία τριάντα χρόνια, τα φυσικά και συνθετικά οιστρογόνα που απελευθερώνονται στο περιβάλλον έχουν προκαλέσει μεγάλο επιστημονικό και ρυθμιστικό ενδιαφέρον, λόγω της παγκόσμιας παρουσίας τους και της δυνητικής διαταραχής των φυσιολογικών λειτουργιών των ενδοκρινικών συστημάτων της άγριας πανίδας και του ανθρώπου. Αυτές οι χημικές ουσίες μπορούν να εισέλθουν στο υδάτινο περιβάλλον μέσω της απόρριψης από εγκαταστάσεις επεξεργασίας αστικών λυμάτων (ΕΕΛ), σημειακές και μη σημειακές απορρίψεις ανεπεξέργαστων οικιακών λυμάτων, κτηνοτροφικές μονάδες και βιοστερεά από τη γη. Παρόλο που οι ΕΕΛ μπορούν να απομακρύνουν σχετικά αποτελεσματικά αυτές τις χημικές ουσίες, η απόρριψη χαμηλού επιπέδου στα λύματα των ΕΕΛ μπορεί δυνητικά να προκαλέσει δυσμενείς αναπαραγωγικές επιδράσεις στους υδρόβιους οργανισμούς. Ως εκ τούτου, απαιτείται συνεχής προσοχή στην ποσοτικοποίηση των περιβαλλοντικών εκλύσεων, της εμφάνισης και των κινδύνων των οιστρογόνων (Lei et al., 2020).

Η διαιθυλστιλβεστρόλη (DES) είναι ένα κοινό συνθετικό οιστρογόνο που συνταγογραφούνταν σε έγκυες γυναίκες για την πρόληψη της αυτόματης αποβολής και άλλων επιπλοκών σε εγκυμοσύνες υψηλού κινδύνου από το 1948 έως το 1971. Οι απόγονοι των εκτεθειμένων γυναικών παρουσιάζουν πολυάριθμες ανωμαλίες στην ανάπτυξη και τη λειτουργία της αναπαραγωγικής οδού και στα δύο φύλα. Επιπλέον, οι κόρες παρουσίασαν

επίσης αύξηση των κολπικών αδενοκαρκινωμάτων καθαρών κυττάρων, του καρκίνου του μαστού και του λειομυώματος της μήτρας. Παρόλο που το DES απαγορεύτηκε κλινικά στις Ηνωμένες Πολιτείες το 1971, πολυάριθμες γυναίκες που εκτέθηκαν στο DES εξακολουθούν να εμφανίζουν πολύ υψηλότερη επίπτωση καρκίνου από τον μη εκτεθειμένο πληθυσμό. Επιπλέον, το DES εξακολουθεί να αποτελεί ένα χρήσιμο πρωτότυπο οιστρογονικό χημικό προϊόν για τη μελέτη των επιδράσεων άλλων περιβαλλοντικών οιστρογόνων (Nowak et al., 2010).

Η παραγωγή και η χρήση της διαιθυλστιλβεστρόλης στη βιοχημική έρευνα, την ιατρική και την κτηνιατρική μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα την απελευθέρωσή της στο περιβάλλον μέσω διαφόρων εκροών των αποβλήτων. Μπορεί επίσης να απελευθερωθεί στο περιβάλλον κατά τη μεταφορά, την αποθήκευση ή τη διάθεση. Εάν απελευθερωθεί στο έδαφος, η διαιθυλεστιλβεστρόλη προβλέπεται να προσροφηθεί έντονα στο έδαφος. Η έκταση της βιοαποικοδόμησης στο έδαφος δεν είναι γνωστή, αν και η διαιθυλεστιλβεστρόλη έχει αποδειχθεί ανθεκτική στην αποικοδόμηση σε ενεργό ιλύ. Εάν απελευθερωθεί στο νερό, η διαιθυλστιλβεστρόλη μπορεί να βιοσυγκεντρωθεί σε υδρόβιους οργανισμούς και να προσροφηθεί ισχυρά σε αιωρούμενα στερεά και ιζήματα. Η διαιθυλστιλβεστρόλη αναμένεται να είναι ουσιαστικά μη πτητική στις υδάτινες επιφάνειες. Η διαιθυλστιλβεστρόλη δεν είναι ευαίσθητη στην υδρόλυση. Η έκταση της βιοαποικοδόμησης στα φυσικά ύδατα δεν είναι βέβαιη, αν και η διαιθυλεστιλβεστρόλη έχει αποδειχθεί ότι είναι ανθεκτική στην αποικοδόμηση σε ενεργό ιλύ. Εάν απελευθερωθεί στην ατμόσφαιρα, οι ατμοί διαιθυλεστιλμπεστρόλης θα οξειδωθούν γρήγορα, κυρίως μέσω αντίδρασης με το όζον. Αναμένεται να υπάρχει αποκλειστικά σε σωματιδιακή φάση σε ατμόσφαιρα περιβάλλοντος. Η διαιθυλεστυλεστιλβεστρόλη σε σωματιδιακή φάση μπορεί να απομακρυνθεί από τον αέρα με υγρή και ξηρή εναπόθεση (Mitra & Philip, 2014).

2.4.9 Βαρέα Μέταλλα

Βαρέα μέταλλα ορίζονται συνήθως εκείνα που περιέχουν σχετικά υψηλή πυκνότητα, συνήθως μεγαλύτερη από 5 gr/cm^3. Μερικά από αυτά είναι, το αρσενικό, το κάδμιο, ο υδράργυρος, ο μόλυβδος, ο χαλκός, το νικέλιο και το χρώμιο. Είναι γνωστά για την ικανότητά τους να σχηματίζουν σταθερές ενώσεις και την αντοχή τους στη διάβρωση. Ωστόσο, αυτές οι ιδιότητες συμβάλλουν επίσης στην διατήρησή τους στο περιβάλλον καθώς και στην πιθανή τοξικότητά τους (Abd Elnabi et al., 2023).

Οι εκτεταμένες βιομηχανικές, οικιακές, γεωργικές, ιατρικές και τεχνολογικές εφαρμογές τους έχουν εγείρει σοβαρές ανησυχίες σχετικά με τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις και τις πιθανές επιπτώσεις των στοιχείων αυτών στην ανθρώπινη υγεία. Η έκθεση του ανθρώπου σε βαρέα μέταλλα έχει αυξηθεί σημαντικά τις τελευταίες δεκαετίες, ως αποτέλεσμα της παράλληλης αύξησης της χρήσης των μετάλλων αυτών. Λόγω του πανταχού παρόντος χαρακτηριστικού των βαρέων μετάλλων, η έκθεση του ανθρώπου μπορεί να συμβεί μέσω της εισπνοής, της κατάποσης και της δερματικής οδού. Ως εκ τούτου, σημαντική προσοχή έχει επικεντρωθεί στη ρύπανση του περιβάλλοντος και στις βιολογικές επιδράσεις αυτών των στοιχείων (Witkowska et al., 2021)

Πολυάριθμες μελέτες έχουν επιβεβαιώσει ότι η έκθεση σε βαρέα μέταλλα, ακόμη και σε χαμηλά επίπεδα, μπορεί να προκαλέσει σοβαρές βλάβες στα ανθρώπινα όργανα. Στο ανθρώπινο σώμα, τα βαρέα μέταλλα μπορούν να διαταράξουν τις βιολογικές διεργασίες με τη δέσμευση τους σε πρωτεΐνες και ένζυμα, οδηγώντας σε μια σειρά από δυσμενείς επιπτώσεις στην υγεία. Ο μόλυβδος, για παράδειγμα, μπορεί να προκαλέσει νευρολογικές διαταραχές και αναπτυξιακές καθυστερήσεις στα παιδιά, ενώ η έκθεση σε υδράργυρο μπορεί να οδηγήσει σε σοβαρές νευρολογικές και νεφρικές βλάβες. Η έκθεση στο κάδμιο σχετίζεται με νεφρική βλάβη και απομεταλλικοποίηση των οστών, ενώ το αρσενικό είναι γνωστό καρκινογόνο που επηρεάζει πολλαπλά συστήματα οργάνων. Η χρόνια έκθεση σε αυτά τα μέταλλα μπορεί να οδηγήσει σε μακροχρόνια προβλήματα υγείας, συμπεριλαμβανομένου του καρκίνου, των καρδιαγγειακών παθήσεων και των γνωστικών ελλειμμάτων. Η αποτελεσματική διαχείριση και η μείωση της έκθεσης σε βαρέα μέταλλα είναι ζωτικής σημασίας για την πρόληψη αυτών των επιβλαβών επιπτώσεων στην υγεία, ιδίως σε ευάλωτους πληθυσμούς όπως τα παιδιά και οι έγκυες γυναίκες (Abd Elnabi et al., 2023).

Η ικανότητα των φυτών για την πρόσληψη των βαρέων μετάλων διαφοροποιείται, καθώς ορισμένα φυτά συσσωρεύουν περισσότερα βαρέα μέταλλα από άλλα φυτά και προκαλούν διαφορετικούς κινδύνους για την υγεία των ανθρώπων μέσω της τροφικής αλυσίδας. Τα βιομηχανικά λύματα χρησιμοποιούνται επίσης για σκοπούς άρδευσης που είναι εμπλουτισμένα με οργανική ύλη και με βαρέα μέταλλα όπως Zn, Fe, Cd, Cr, Cu, Pb, Co, Ni και Hg. Λόγω της συνεχούς χρήσης υγρών αποβλήτων αυξάνεται η παραγωγικότητα των καλλιεργειών και η γονιμότητα του εδάφους, γεγονός που ενθαρρύνει τους γεωργούς. Ωστόσο, η δομική υποβάθμιση, η αλάτωση του εδάφους και η εξισορρόπηση/οξίνιση είναι τα προβλήματα που συνδέονται με τη συνεχή χρήση των υγρών αποβλήτων και μειώνουν την παραγωγικότητα του εδάφους. Παρά τις πολυπλοκότητες αυτές, τα υγρά απόβλητα μέχρι

σήμερα βρίσκουν χρήση στη γεωργία. Τα φυτά και το έδαφος μπορούν να προστατευθούν από τις δυσμενείς επιπτώσεις των υγρών αποβλήτων με τη χρήση τους με ελεγχόμενο τρόπο, αλλά κατά κάποιο τρόπο, μπορεί ακόμα να αποτελέσουν απειλή για αυτά. Έτσι, υπάρχει ανάγκη να προσδιοριστεί το επίπεδο μόλυνσης του νερού από διάφορες πηγές και η μεταφορά των ρυπαντών από το νερό στο έδαφος και στις καλλιέργειες τροφίμων (Sun et al., 2023).

Τα βαρέα μέταλλα μπορεί να συσσωρεύονται στο γόνιμο έδαφος και στα φυτά, εάν τα ανακυκλωμένα βιομηχανικά ή αστικά λύματα χρησιμοποιούνται στη γεωργία. Τα βαρέα μέταλλα είναι κυρίως επιβλαβή και είναι ικανά να παρεμποδίσουν τα οφέλη από τη χρήση επαναχρησιμοποιημένου νερού στη γεωργία. Η συσσώρευση των βαρέων μετάλλων στο γεωργικό έδαφος και στις καλλιέργειες οδηγεί σε έντονα οικολογικά προβλήματα, λόγω της ανθεκτικής και της μη βιοδιασπάσιμης ιδιότητας ενώ παράλληλα μπορούν να οδηγήσουν σε συσσώρευση σε διάφορα μέρη του ανθρώπινου σώματος (Sun et al., 2023).

2.5 Εκτίμηση Κινδύνου

2.5.1 Εισαγωγή

Η επεξεργασία των βιομηχανικών λυμάτων και των στερεών αποβλήτων είναι πολύ δαπανηρή. Κατά συνέπεια, οι βιομηχανίες προσπαθούν να αλλάξουν τα προϊόντα και τις μεθόδους παραγωγής τους προς μια πιο φιλική προς το περιβάλλον κατεύθυνση για να μειώσουν το κόστος επεξεργασίας. Ως εκ τούτου, οι βιομηχανίες είναι αναγκαίο να γνωρίζουν τις επιδράσεις των διαφόρων χημικών ουσιών, των συστατικών και των διαδικασιών στο περιβάλλον. Πιο συγκεκριμένα, ποιος είναι ο περιβαλλοντικός κίνδυνος από τη χρήση ενός συγκεκριμένου υλικού ή χημικού προϊόντος σε σύγκριση με άλλες εναλλακτικές λύσεις. Εάν οι βιομηχανίες μπορούν να μειώσουν τη ρύπανση τους απλά και μόνο με τη μετάβαση σε ένα άλλο χημικό ή μια άλλη διαδικασία, τότε θα μειώσουν το περιβαλλοντικό τους κόστος και θα βελτιώσουν την πράσινη εικόνα τους. Η αξιολόγηση του περιβαλλοντικού κινδύνου που συνδέεται με τη χρήση μιας συγκεκριμένης χημικής ουσίας και μιας συγκεκριμένης διεργασίας επιτρέπει στις βιομηχανίες να κάνουν τη σωστή επιλογή υλικών, χημικών ουσιών και διεργασιών προς όφελος της οικονομίας της επιχείρησης και της ποιότητας του περιβάλλοντος (Jørgensen & Fath, 2011).

Η σύγχρονη αντιμετώπιση της ρύπανσης περιλαμβάνει την ΕΠΚ[7], η οποία ορίζεται ως η διαδικασία απόδοσης μεγεθών και πιθανοτήτων στις δυσμενείς επιπτώσεις των ανθρώπινων δραστηριοτήτων. Η διαδικασία αυτή περιλαμβάνει τον προσδιορισμό των κινδύνων, όπως η απελευθέρωση τοξικών χημικών ουσιών στο περιβάλλον, μέσω της ποσοτικοποίησης της σχέσης μεταξύ μιας δραστηριότητας που συνδέεται με μια εκπομπή στο περιβάλλον και των επιπτώσεών της. Στο πλαίσιο αυτό εξετάζεται ολόκληρη η οικολογική ιεραρχία, συμπεριλαμβανομένων των επιπτώσεων στο επίπεδο των κυττάρων (βιοχημικά), στο επίπεδο των οργανισμών, στο επίπεδο των πληθυσμών, στο επίπεδο των οικοσυστημάτων και σε ολόκληρη την οικοσφαίρα (Jørgensen & Fath, 2011).

2.5.2 Έννοια της εκτίμησης περιβαλλοντικού κινδύνου (ΕΠΚ)

Η εκτίμηση περιβαλλοντικού κινδύνου (ΕΠΚ) είναι μια διαδικασία που χρησιμοποιείται για την αξιολόγηση των πιθανών επιπτώσεων ενός προτεινόμενου έργου ή δραστηριότητας στο περιβάλλον (Caetano et al., 2024). Πρόκειται για μια συστηματοποιημένη προσέγγιση για την εκτίμηση και τη διαχείριση του κινδύνου που συνδέεται με την ανθρώπινη υγεία και τις οικολογικές οντότητες και προκαλείται από ένα συμβάν που λαμβάνει χώρα στο περιβάλλον. Η ΕΠΚ είναι ο χαρακτηρισμός των δυσμενών επιπτώσεων στην υγεία που προκύπτουν από την έκθεση του ανθρώπου και της οικολογίας σε περιβαλλοντικούς κινδύνους (Jørgensen & Fath, 2011).

Η έννοια της περιβαλλοντικής αξιολόγησης εισήχθη τη δεκαετία του 1970 για να αντιμετωπίσει διάφορες προκλήσεις, δηλαδή, να ενσωματώσει την περιβαλλοντική συνιστώσα στις διαδικασίες λήψης αποφάσεων, να παρέχει ανάλυση της κατάστασης του περιβάλλοντος χάρη σε βαθύτερη και πιο επίσημη γνώση και, τέλος, να αυξήσει την ευαισθητοποίηση των πολιτών σε περιβαλλοντικά θέματα. Όσον αφορά τη δημόσια πολιτική, οι πρωτοβουλίες για την περιβαλλοντική αξιολόγηση επικεντρώθηκαν αρχικά στα «έργα» (ΕΟΚ, 1985) και στη συνέχεια στα «σχέδια» και τα «προγράμματα» με την εφαρμογή της Ευρωπαϊκής Οδηγίας 2001/42/ΕΚ (ΕΕ, 2001)(Loiseau et al., 2012).

Η προσέγγιση της εκτίμησης κινδύνου αναπτύχθηκε από την Αμερικανική Ακαδημία Επιστημών στις αρχές της δεκαετίας του '80 (INERIS, 2003). Στη συνέχεια, υιοθετήθηκε από την Ευρωπαϊκή Ένωση (EEC, 1993; 1994). Απώτερος στόχος της εκτίμησης κινδύνου είναι να παράσχει ένα εργαλείο υποστήριξης της λήψης αποφάσεων, ώστε (i) να μπορούν να

[7] Εκτίμηση Περιβαλλοντικών Κινδύνων

εντοπιστούν οι προβληματικές ουσίες, (ii) να χαρακτηριστούν οι πρόσθετες πηγές ρύπανσης και (iii) να προωθηθούν μέτρα που αποσκοπούν στον μετριασμό τους.

Η εκτίμηση κινδύνου παραδοσιακά έδινε έμφαση στους κινδύνους για την ανθρώπινη υγεία έναντι των ανησυχιών για τις οικολογικές επιπτώσεις. Ωστόσο, ορισμένες χημικές ουσίες, όπως το χλώριο, η αμμωνία και ορισμένα φυτοφάρμακα - που δεν ενέχουν κανέναν κίνδυνο ή ενέχουν μικρό μόνο κίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία - προκαλούν σοβαρές επιπτώσεις στα οικοσυστήματα, όπως οι υδρόβιοι οργανισμοί. Μια επικαιροποιημένη εκτίμηση κινδύνου περιλαμβάνει εκτιμήσεις ολόκληρης της οικολογικής ιεραρχίας, η οποία είναι η κοσμοθεωρία του οικολόγου όσον αφορά τα επίπεδα οργάνωσης. Οι οργανισμοί αλληλεπιδρούν άμεσα με το περιβάλλον, οπότε μπορούν να εκτεθούν σε τοξικές χημικές ουσίες. Επομένως, η κατανομή της ευαισθησίας των ειδών είναι πιο αξιόπιστη από οικολογική άποψη (Calow, 1998). Ένας αναπαραγόμενος πληθυσμός είναι το μικρότερο επίπεδο με νόημα από οικολογική άποψη. Ωστόσο, οι πληθυσμοί δεν υπάρχουν στο κενό- απαιτούν μια κοινότητα άλλων οργανισμών, μέρος της οποίας είναι ο πληθυσμός. Η κοινότητα καταλαμβάνει ένα φυσικό περιβάλλον με το οποίο σχηματίζει ένα οικοσύστημα (Loiseau et al., 2012).

Η εφαρμογή της ΕΠΚ έχει τις ρίζες της στην αναγνώριση ότι:

1.Το κόστος εξάλειψης όλων των περιβαλλοντικών επιπτώσεων είναι αδύνατον να είναι υψηλό.

2.Οι πρακτικές αποφάσεις περιβαλλοντικής διαχείρισης πρέπει πάντα να λαμβάνονται με βάση ελλιπείς πληροφορίες.

Η ΕΠΚ ανήκει στην ίδια οικογένεια με την εκτίμηση περιβαλλοντικών επιπτώσεων (ΕΠΕ), η οποία επιχειρεί να εκτιμήσει τις επιπτώσεις μιας ανθρώπινης δραστηριότητας. Η ΕΠΕ είναι προγνωστική, συγκριτική και ασχολείται με όλες τις πιθανές επιπτώσεις στο περιβάλλον, συμπεριλαμβανομένων των δευτερογενών και τριτογενών (έμμεσων) επιπτώσεων, ενώ η ΕΠΚ προσπαθεί να εκτιμήσει την πιθανότητα μιας δεδομένης (καθορισμένης) δυσμενούς επίπτωσης ως αποτέλεσμα της ανθρώπινης δραστηριότητας.

Τόσο η ΕΠΚ όσο και η ΕΠΕ χρησιμοποιούν μοντέλα για την εύρεση της αναμενόμενης περιβαλλοντικής συγκέντρωσης, η οποία εκφράζεται σε επιπτώσεις για την ΕΠΕ και σε κινδύνους συγκεκριμένων επιπτώσεων για την ΕΠΚ.

Το σημαντικότερο χαρακτηριστικό που διακρίνει την εκτίμηση κινδύνου από την εκτίμηση επιπτώσεων είναι η έμφαση που δίνεται στην εκτίμηση κινδύνου στον χαρακτηρισμό

και την ποσοτικοποίηση της αβεβαιότητας. Ως εκ τούτου, έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον στην εκτίμηση κινδύνου η εκτίμηση των αναλύσιμων αβεβαιοτήτων, όπως η φυσική στοχαστικότητα, τα σφάλματα παραμέτρων και τα σφάλματα του μοντέλου. Οι στατιστικές μέθοδοι μπορούν να παρέχουν άμεσες εκτιμήσεις των αβεβαιοτήτων και χρησιμοποιούνται ευρέως στην ανάπτυξη μοντέλων (Jørgensen & Fath, 2011).

2.5.3 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της εκτίμησης κινδύνου

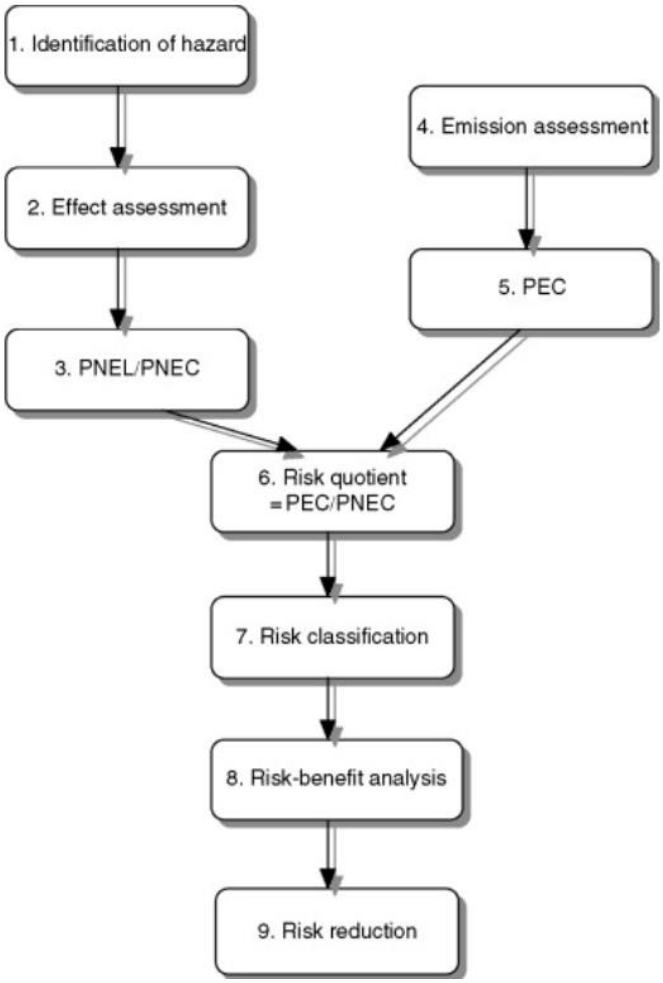
Η αξιολόγηση κινδύνων έχει δύο βασικά πλεονεκτήματα. Πρώτον, είναι παραδοσιακά αφιερωμένη στο τοπικό επίπεδο και λαμβάνει υπόψη τα εδαφικά χαρακτηριστικά κατά την αξιολόγηση της έκθεσης επιλεγμένων στόχων. Το πεδίο εφαρμογής της περιορίζεται γενικά στη μελέτη ενός τόπου, αλλά μπορεί να διευρυνθεί στην κλίμακα μιας περιοχής ή ακόμη και μιας χώρας. Ωστόσο, οι περιφερειακές εκτιμήσεις περιβαλλοντικού κινδύνου είναι πιο πολύπλοκες, καθώς αποσκοπούν στην παροχή μιας ολοκληρωμένης εικόνας πολλαπλών παραγόντων καταπόνησης, πολλαπλής έκθεσης και πολλαπλών αποδεκτών. Έχουν αναφερθεί μόνο λίγες μελέτες περιπτώσεων. Η χρονική διαφοροποίηση μπορεί επίσης να ληφθεί υπόψη στις προσεγγίσεις εκτίμησης κινδύνου (Loiseau et al., 2012).

Από την άλλη πλευρά, παρουσιάζει ορισμένα μειονεκτήματα: ασχολείται μόνο με δύο τύπους επιπτώσεων (τοξικότητα για τον άνθρωπο και οικοτοξικότητα) και επικεντρώνεται μόνο σε ένα μέρος του προβλήματος, καθώς δεν λαμβάνει ποτέ υπόψη τις αλληλεπιδράσεις των ουσιών, ή μόνο με συνοπτικό τρόπο. Είναι επιρρεπής στη μετατόπιση του προβλήματος από τη μία ουσία στην άλλη ή από τη μία επίπτωση στην άλλη. Ένα τελευταίο μειονέκτημα συνδέεται με την έλλειψη κατανόησης από το κοινό. Οι Jeswani et al. (2010) σκιαγραφούν ότι λόγω της πολυπλοκότητας των θεμάτων, της πιθανής έλλειψης αντικειμενικότητας και της ύπαρξης πολλαπλών αβεβαιοτήτων, το κοινό μπορεί να δείξει δυσπιστία όσον αφορά τα αποτελέσματα. Αν και αυτό μπορεί να ισχύει και για άλλες μεθόδους, το αίσθημα αυτό μπορεί να είναι αυξημένο στην εκτίμηση κινδύνου λόγω του γεγονότος ότι οι αβεβαιότητες συζητούνται περισσότερο από ό,τι σε άλλες μεθόδους (Loiseau et al., 2012).

2.5.4 Διαδικασία εκτίμησης περιβαλλοντικού κινδύνου

Η αξιολόγηση χημικού κινδύνου αποτελείται από εννέα βήματα που αντιστοιχούν σε ερωτήματα στα οποία η εκτίμηση κινδύνου απαντά στην ποσοτικοποίηση του κινδύνου που

συνδέεται με τη χρήση μιας χημικής ουσίας. Στην Εικόνα 1 παρουσιάζονται διαγραμματικά τα βήματα από το 1 εώς το 9.



Εικόνα 3 *Βήματα αξιολόγησης περιβαλλοντικού κινδύνου.*

Στάδιο 1

Το πρώτο βήμα ορίζει τους κινδύνους που συνδέονται με την εφαρμογή της χημικής ουσίας. Περιλαμβάνει τη συλλογή δεδομένων σχετικά με τα είδη των κινδύνων, όπως οι πιθανές περιβαλλοντικές βλάβες και οι επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία. Οι επιπτώσεις στην υγεία περιλαμβάνουν νευρολογικές, μεταλλαξιογόνες, ενδοκρινικές διαταραχές (π.χ. οιστρογόνα) και καρκινογόνες επιπτώσεις. Μπορεί επίσης να περιλαμβάνει τον χαρακτηρισμό της συμπεριφοράς της χημικής ουσίας εντός του σώματος (αλληλεπιδράσεις με όργανα, κύτταρα ή γενετικό υλικό). Στο στάδιο αυτό εξετάζονται οι πιθανές περιβαλλοντικές ζημίες, συμπεριλαμβανομένων των θανατηφόρων και υποθανατηφόρων επιδράσεων στην ανάπτυξη και την αναπαραγωγή διαφόρων πληθυσμών.

Σε μια προσπάθεια να ποσοτικοποιηθεί ο δυνητικός κίνδυνος που ενέχουν οι χημικές ουσίες, έχουν επινοηθεί διάφορες δοκιμές τοξικότητας. Ορισμένες από τις συνιστάμενες δοκιμές περιλαμβάνουν πειράματα με υποσύνολα φυσικών συστημάτων, όπως μικρόκοσμους, ή με ολόκληρα οικοσυστήματα. Ωστόσο, η πλειονότητα των δοκιμών νέων χημικών ουσιών για πιθανές επιδράσεις έχει περιοριστεί σε μελέτες στο εργαστήριο σε περιορισμένο αριθμό ειδών δοκιμής. Τα αποτελέσματα αυτών των εργαστηριακών δοκιμών παρέχουν χρήσιμες πληροφορίες για την ποσοτικοποίηση της σχετικής τοξικότητας των διαφόρων χημικών ουσιών. Χρησιμοποιούνται για την πρόβλεψη των επιπτώσεων σε φυσικά συστήματα, αν και η αξιολόγηση τους έχει αμφισβητηθεί σοβαρά (Cairns et al. 1987).

Στάδιο 2

Το δεύτερο στάδιο ορίζει τη σχέση μεταξύ της δόσης και των αποκρίσεων του τύπου που ορίζεται στο βήμα 1. Προϋποθέτει τη γνώση των τιμών NEC[8] και LD[9]x (δόση που είναι θανατηφόρα για το x% των εξεταζόμενων οργανισμών), LC[10]y (συγκέντρωση θανατηφόρα για το y% των εξεταζόμενων οργανισμών) και EC[11]z (συγκέντρωση που δίνει το ενδεικνυόμενο αποτέλεσμα στο z% των εξεταζόμενων οργανισμών), όπου τα x, y και z εκφράζουν μια πιθανότητα βλάβης. Η απάντηση μπορεί να βρεθεί με εργαστηριακή εξέταση ή μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε μεθόδους εκτίμησης. Με βάση αυτές τις απαντήσεις, εκτιμάται το πιθανότερο επίπεδο μη επίδρασης (NEL[12]). Τα δεδομένα που απαιτούνται για τα στάδια 1 και 2 λαμβάνονται απευθείας από επιστημονικές βιβλιοθήκες, αλλά όλο και συχνότερα βρίσκονται μέσω διαδικτυακών αναζητήσεων δεδομένων σε βιβλιογραφικές και πραγματολογικές βάσεις δεδομένων. Τα κενά δεδομένων πρέπει να συμπληρώνονται με εκτιμώμενα δεδομένα. Είναι πολύ δύσκολο να γνωρίζουμε πλήρως την επίδραση μιας χημικής ουσίας σε όλα τα επίπεδα, από τα κύτταρα έως το οικοσύστημα, καθώς ορισμένες επιδράσεις συνδέονται με πολύ μικρές συγκεντρώσεις (η επίδραση των οιστρογόνων). Ως εκ τούτου, δεν είναι καθόλου επαρκής η γνώση των τιμών NEC, LDx-, LCy- και ECz.

Στάδιο 3

[8] No Observed Effect Concentration

[9] Lethal dose

[10] Lethal concentration

[11] Effective Concentration

[12] No Effect Level

Το στάδιο 3 λαμβάνει υπόψη του συντελεστές αβεβαιότητας (ασφάλειας) οι οποίοι αντικατοπτρίζουν το μέγεθος της αβεβαιότητας που πρέπει να λαμβάνεται υπόψη όταν τα πειραματικά εργαστηριακά δεδομένα ή οι εμπειρικές μέθοδοι εκτίμησης προεκτείνονται σε πραγματικές καταστάσεις. Συνήθως χρησιμοποιούνται συντελεστές ασφαλείας 10-1000. Εάν υπάρχει καλή γνώση για τη χημική ουσία, τότε μπορεί να εφαρμοστεί συντελεστής ασφαλείας 10.Εάν, από την άλλη πλευρά, εκτιμάται ότι οι διαθέσιμες πληροφορίες έχουν πολύ μεγάλη αβεβαιότητα, τότε μπορεί να συνιστάται συντελεστής ασφαλείας 10.000. Συχνότερα εφαρμόζονται συντελεστές ασφαλείας 50-100. Το NEL επί τον συντελεστή ασφαλείας είναι το προβλεπόμενο επίπεδο μη επίδρασης (PNEL). Η πολυπλοκότητα της ΕΠΚ συχνά απλοποιείται με την εξαγωγή της προβλεπόμενης συγκέντρωσης χωρίς επιπτώσεις (PNEC) για διάφορα περιβαλλοντικά συστατικά (νερό, έδαφος, αέρας, βιότοπος και ίζημα).

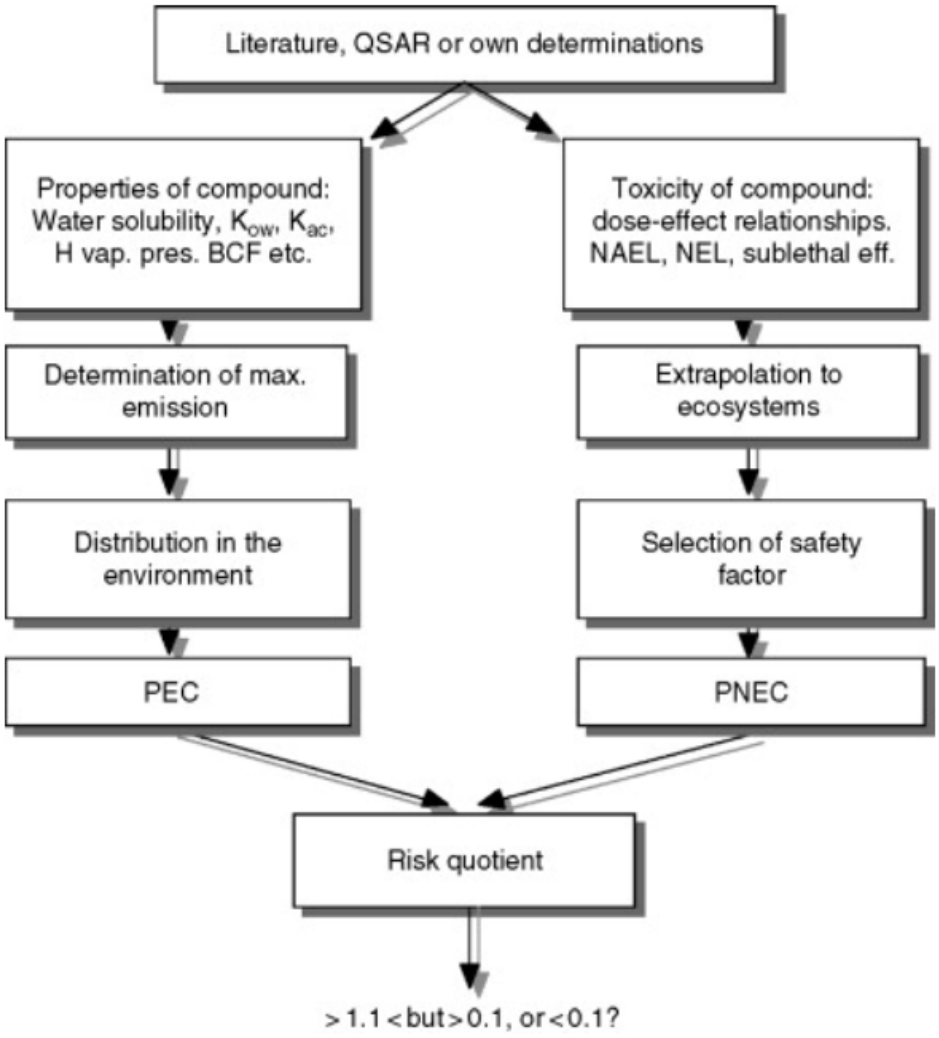
Στάδιο 4

Το στάδιο 4 καταγράφει τις πηγές και τις ποσότητες των εκπομπών. Αυτό το στάδιο απαιτεί ενδελεχή γνώση της παραγωγής και της χρήσης των εξεταζόμενων χημικών ενώσεων, συμπεριλαμβανομένης της εκτίμησης της ποσότητας της χημικής ουσίας που διατίθεται στο περιβάλλον από την παραγωγή και τη χρήση. Η χημική ουσία μπορεί επίσης να είναι προϊόν αποβλήτων, γεγονός που καθιστά πολύ δύσκολο τον προσδιορισμό των σχετικών ποσοτήτων- για παράδειγμα, οι πολύ τοξικές διοξίνες είναι προϊόντα αποβλήτων από την αποτέφρωση οργανικών αποβλήτων.

Στάδιο 5

Η πραγματική συγκέντρωση της έκθεσης ορίζεται το στάδιο 5. Η απάντηση σε αυτό το ερώτημα είναι η PEC. Η έκθεση μπορεί να εκτιμηθεί με τη μέτρηση των περιβαλλοντικών συγκεντρώσεων. Μπορεί επίσης να προβλεφθεί από ένα μοντέλο όταν οι εκπομπές είναι γνωστές. Η χρήση μοντέλων είναι απαραίτητη στις περισσότερες περιπτώσεις είτε επειδή εξετάζουμε μια νέα χημική ουσία, είτε επειδή η εκτίμηση των περιβαλλοντικών συγκεντρώσεων απαιτεί πολύ μεγάλο αριθμό μετρήσεων για τον προσδιορισμό των διακυμάνσεων των συγκεντρώσεων. Επιπλέον, παρέχει μια πρόσθετη βεβαιότητα για τη σύγκριση των αποτελεσμάτων του μοντέλου με τις μετρήσεις, γεγονός που συνεπάγεται ότι συνιστάται πάντοτε τόσο η ανάπτυξη ενός μοντέλου όσο και η πραγματοποίηση τουλάχιστον μερικών μετρήσεων των συγκεντρώσεων στα συστατικά του οικοσυστήματος όταν και όπου αναμένεται να εμφανιστεί η υψηλότερη συγκέντρωση. Τα περισσότερα μοντέλα απαιτούν την εισαγωγή παραμέτρων, που περιγράφουν τις ιδιότητες των χημικών ουσιών και των

οργανισμών, γεγονός που απαιτεί επίσης εκτεταμένη εφαρμογή εγχειριδίων και ένα ευρύ φάσμα μεθόδων εκτίμησης. Η ανάπτυξη ενός περιβαλλοντικού, οικοτοξικολογικού μοντέλου απαιτεί εκτεταμένη γνώση των φυσικοχημικών-βιολογικών ιδιοτήτων της (των) εξεταζόμενης(-ων) χημικής(-ών) ένωσης(-ων).



Εικόνα 4 *Αναλυτικά τα βήματα 1-6 παρουσιάζονται σε πρακτικό επίπεδο. Το αποτέλεσμα αυτών των βημάτων οδηγεί φυσικά στην εκτίμηση του πηλίκου κινδύνου.*

Στάδιο 6

Ο λόγος PEC/PNEC. Ο λόγος αυτός συχνά ονομάζεται πηλίκο κινδύνου. Δεν πρέπει να θεωρείται απόλυτη εκτίμηση του κινδύνου αλλά μάλλον σχετική κατάταξη των κινδύνων. Η αναλογία αυτή βρίσκεται συνήθως για ένα ευρύ φάσμα οικοσυστημάτων, όπως τα υδάτινα και τα χερσαία καθώς και τα υπόγεια ύδατα.

Στάδιο 7

Η Ταξινόμηση του κινδύνου πραγματοποιείται στο βήμα 7. Η εκτίμηση του κινδύνου καθορίζει τη μείωση του κινδύνου που αναφέρεται στο τελευταίο βήμα. Σε αυτό το βήμα καταγράφονται δύο επίπεδα κινδύνου: (1) το ανώτερο όριο, δηλαδή το μέγιστο επιτρεπτό επίπεδο (MPL[13])- και (2) το κατώτερο όριο, δηλαδή το αμελητέο επίπεδο, NL[14]. Μπορεί επίσης να οριστεί ως ποσοστό του MPL, για παράδειγμα, 1% ή 10% του MPL. Τα δύο όρια κινδύνου δημιουργούν τρεις ζώνες: μια μαύρη, μη αποδεκτή ζώνη υψηλού κινδύνου >MPL- μια γκρίζα, μεσαίου κινδύνου- και μια λευκή, χαμηλού κινδύνου <NL. Ο κίνδυνος των χημικών ουσιών στη γκρίζα και τη μαύρη ζώνη πρέπει να μειωθεί. Εάν ο κίνδυνος των χημικών ουσιών στη μαύρη ζώνη δεν μπορεί να μειωθεί επαρκώς, τότε θα πρέπει να εξεταστεί η σταδιακή κατάργηση της χρήσης αυτών των χημικών ουσιών.

Στάδιο 8

Το στάδιο 8 απαντάει στο ερώτημα ποια είναι η σχέση μεταξύ κινδύνου και οφέλους. Η ανάλυση αυτή περιλαμβάνει την εξέταση κοινωνικοοικονομικών, πολιτικών και τεχνικών παραγόντων. Η ανάλυση κόστους-οφέλους είναι δύσκολη επειδή το κόστος και το όφελος είναι συχνά διαφορετικής τάξης και διάστασης.

Στάδιο 9

Στο τελευταίο βήμα γίνεται διερεύνηση και καταγραφή των τρόπων μείωσης του κινδύνου σε αποδεκτό επίπεδο. Απαιτεί βαθιά τεχνική, οικονομική και νομοθετική διερεύνηση. Η αξιολόγηση των εναλλακτικών λύσεων αποτελεί συχνά σημαντική πτυχή στη μείωση του κινδύνου.

Συνοψίζοντας η ΕΠΚ περιλαμβάνει και τα 9 βήματα που παρουσιάζονται στην Εικόνα 1. Ωστόσο πολλές μέθοδοι εκτίμησης κινδύνου σε διεθνές επίπεδο τα συνοψίζουν σε τέσσερις κύριες φάσεις. (i) εντοπισμός κινδύνων (ουσίες που μπορούν να προκαλέσουν δυσμενείς επιπτώσεις ανάλογα με τα διάφορα επίπεδα έκθεσης), (ii) αξιολόγηση της σχέσης δόσης-απόκρισης (σχέση μεταξύ της έκθεσης σε μια επικίνδυνη ουσία και της επίπτωσης στην υγεία και το περιβάλλον), (iii) εκτίμηση της έκθεσης (περιβαλλοντική τύχη των ουσιών και οδοί έκθεσης για πληθυσμούς ή οικοσυστήματα) και (iv) χαρακτηρισμός κινδύνου (πιθανότητα

[13] Maximum permissible level

[14] Negligible level

εμφάνισης κινδύνου για ένα άτομο σε δεδομένο πληθυσμό ή έναν οργανισμό σε δεδομένο οικοσύστημα) (Loiseau et al., 2012).

Τα βήματα 1-3 αναφέρονται ως η εκτίμηση των επιπτώσεων ή η ανάλυση των επιπτώσεων και τα βήματα 4-5 ως εκτίμηση έκθεσης. Τα βήματα 1-6 μπορεί να αποκαλούνται και ως ο εντοπισμός του κινδύνου. Το βήμα 9 είναι πολύ απαιτητικό, καθώς θα πρέπει να εξεταστούν διάφορα πιθανά βήματα για τη μείωση του κινδύνου, συμπεριλαμβανομένων των μεθόδων επεξεργασίας, της καθαρότερης τεχνολογίας και των υποκατάστατων για την αντικατάσταση της εξεταζόμενης χημικής ουσίας(Jørgensen & Fath, 2011).

1.5.5 Μέθοδος RQ

Η μέθοδος πηλίκου (RQ) είναι μια ευρέως χρησιμοποιούμενη προσέγγιση για τον προσδιορισμό των ουσιών CECs[15] προτεραιότητας και την αξιολόγηση του πιθανού κινδύνου συγκρίνοντας τις συγκεντρώσεις έκθεσης των ρύπων με τις προβλεπόμενες συγκεντρώσεις χωρίς επίδραση (PNECs) (D. Zhang et al., 2024b).

Από την κανονιστική οπτική γωνία, ο περιβαλλοντικός κίνδυνος (R) υπολογίζεται συνήθως ως R = MEC/PNEC, όπου PNEC είναι η προβλεπόμενη συγκέντρωση της χημικής ένωσης χωρίς επιπτώσεις και MEC είναι η μετρούμενη περιβαλλοντική συγκέντρωσή. Ένας περιβαλλοντικός κίνδυνος θεωρείτε κίνδυνος εάν $R \geq 1$ Τα τελευταία χρόνια, πολλές χώρες έχουν καταρτίσει επιμελώς βάσεις δεδομένων MEC για τα υπόγεια υδάτινα σώματά τους (EEA, 2019)(D. Zhang et al., 2024b).

2.6 Κανονισμοί για την ποιότητα των υδάτων

Η προώθηση της επαναχρησιμοποίησης του ανακτημένου νερού είναι μια από τις προτεραιότητες της Ευρωπαϊκής Επιτροπής, η οποία συνδέεται άμεσα με την ορθολογική διαχείριση των υδάτινων πόρων.

Παρακάτω αναφέρονται οι πληροφορίες που συγκεντρώθηκαν σχετικά με την πολιτική που αφορά τους υφιστάμενους κανονισμούς για την επαναχρησιμοποίηση του νερού που επιβάλλονται στην Ελλάδα και συγκεκριμένα για το ανακτημένο νερό από τις βιομηχανίες τροφίμων.

[15] Contaminants of emerging concern

Τον Μάιο του 2018, η Ευρωπαϊκή Επιτροπή υπέβαλε πρόταση κανονισμού για τον καθορισμό προτύπων σε επίπεδο ΕΕ που θα πρέπει να πληροί το ανακτημένο νερό προκειμένου να χρησιμοποιείται για γεωργική άρδευση, με στόχο να ενθαρρύνει τη μεγαλύτερη χρήση του ανακτημένου νερού και να συμβάλει στην άμβλυνση της λειψυδρίας. Το Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο ενέκρινε τη θέση του σε πρώτη ανάγνωση στις 12 Φεβρουαρίου 2019 και το Συμβούλιο συμφώνησε σε γενική προσέγγιση στις 26 Ιουνίου 2019. Οι τριμερείς διαπραγματεύσεις ολοκληρώθηκαν με προσωρινή συμφωνία στις 2 Δεκεμβρίου. Το συμφωνηθέν κείμενο, το οποίο εγκρίθηκε από την επιτροπή ENVI στις 21 Ιανουαρίου 2020, εγκρίθηκε σε πρώτη ανάγνωση από το Συμβούλιο στις 7 Απριλίου. Στη συνέχεια επέστρεψε στο Κοινοβούλιο για τελική έγκριση σε δεύτερη ανάγνωση (ΕΕ 2020/741[16]).

Σε εθνικό επίπεδο, το θεσμικό πλαίσιο που καλύπτει την επαναχρησιμοποίηση του ανακυκλωμένου νερού περιλαμβάνει κυρίως την Κοινή Υπουργική Απόφαση 145116/2011 [17] (ΦΕΚ Β 354) ενώ πρόσφατα ο Ευρωπαϊκός Κανονισμός 2020/741 του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 25ης Μαΐου 2020. που εκδόθηκε, σχετικά με τις ελάχιστες απαιτήσεις για επαναχρησιμοποίηση νερού.

Ο παρών κανονισμός θεσπίζει ελάχιστες απαιτήσεις για την ποιότητα και την παρακολούθηση των υδάτων και διατάξεις για τη διαχείριση κινδύνων, για την ασφαλή χρήση του ανακτημένου νερού στο πλαίσιο της ολοκληρωμένης διαχείρισης των υδάτων. Στόχος του είναι να εγγυηθεί ότι το ανακτηθέν νερό είναι ασφαλές για γεωργική άρδευση, διασφαλίζοντας έτσι υψηλό επίπεδο προστασίας του περιβάλλοντος και της υγείας των ανθρώπων και των ζώων, προάγοντας την κυκλική οικονομία, υποστηρίζοντας την προσαρμογή στην κλιματική αλλαγή και συμβάλλοντας στην επίτευξη των στόχων της Οδηγίας 2000/ 60/ΕΚ αντιμετωπίζοντας, με συντονισμένο τρόπο σε ολόκληρη την Ένωση, τη λειψυδρία και την επακόλουθη πίεση στους υδάτινους πόρους, συμβάλλοντας έτσι στην αποτελεσματική λειτουργία της εσωτερικής αγοράς.

Ο Κανονισμός Επαναχρησιμοποίησης Νερού ορίζει:

[16] Κανονισμός (ΕΕ) 2020/741 του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου, της 25ης Μαΐου 2020, σχετικά με τις ελάχιστες απαιτήσεις για την επαναχρησιμοποίηση του νερού (https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A32020R0741)

[17] Ελληνικά πρότυπα επαναχρησιμοποίησης νερού (JMC 145116/2011 και τροποποίηση JMC 191002/2013)

- ελάχιστες απαιτήσεις ποιότητας νερού για την ασφαλή επαναχρησιμοποίηση επεξεργασμένων αστικών λυμάτων στη γεωργική άρδευση·
- ελάχιστες απαιτήσεις παρακολούθησης·
- διατάξεις διαχείρισης κινδύνου για την αξιολόγηση και την αντιμετώπιση πιθανών πρόσθετων κινδύνων για την υγεία και πιθανών περιβαλλοντικών κινδύνων·
- απαιτήσεις αδειοδότησης·
- διατάξεις για τη διαφάνεια, σύμφωνα με τις οποίες βασικές πληροφορίες για κάθε έργο επαναχρησιμοποίησης νερού διατίθενται στο κοινό.

Στον Πίνακα 1 παρουσιάζονται οι απαιτήσεις ποιότητας του ανακτημένου νερού για γεωργική άρδευση σύμφωνα με την Οδηγία 2000/ 60/ΕΚ.

Πίνακας 1 Απαιτήσεις ποιότητας επαναχρησιμοποίησης για γεωργική άρδευση

Κατηγορία ποιότητας ανακτημένου νερού	Ενδεικτικός τεχνολογικός στόχος	Απαιτήσεις ποιότητας				
		E. coli (αριθμός/100 ml)	BOD_5 (mg/l)	TSS (mg/l)	Θολότητα (NTU)	Άλλα
Α	Δευτεροβάθμια επεξεργασία, διήθηση και απολύμανση	≤ 10	≤ 10	≤ 10	≤ 5	*Legionella* spp.: < 1.000 cfu/l, όταν υπάρχει κίνδυνος αερόλυσης Εντερικά νηματώδη (αβγά ελμίνθων): ≤ 1 αβγό/l για άρδευση βοσκοτόπων ή χορτονομής
Β	Δευτεροβάθμια επεξεργασία και απολύμανση	≤ 100	Σύμφωνα με την οδηγία 91/271/ΕΟΚ (Παράρτημα Ι πίνακας 1)	Σύμφωνα με την οδηγία 91/271/ΕΟΚ (Παράρτημα Ι πίνακας 1)	-	
Γ	Δευτεροβάθμια επεξεργασία και απολύμανση	≤ 1 000			-	
Δ	Δευτεροβάθμια επεξεργασία και απολύμανση	≤ 10 000			-	

Μέχρι τον παρόντα κανονισμό, η επαναχρησιμοποίηση του νερού προσδιορίζεται και ενθαρρύνεται σε διατάξεις δύο υφιστάμενων πράξεων της ΕΕ, οι οποίες ωστόσο δεν καθορίζουν τις προϋποθέσεις για την επαναχρησιμοποίηση:

1. την οδηγία-πλαίσιο για τα ύδατα (2000/60/ΕΚ, ΟΠΥ [18]), η οποία αναφέρει την επαναχρησιμοποίηση του νερού ως ένα από τα πιθανά συμπληρωματικά μέτρα που πρέπει να περιλαμβάνονται στα προγράμματα μέτρων για κάθε λεκάνη απορροής ποταμού και

[18] Οδηγία Πλαίσιο για τα Ύδατα Οδηγία 2000/60/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου για τη θέσπιση πλαισίου κοινοτικής δράσης στον τομέα της πολιτικής των υδάτων (https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:32000L0060)

2. Η οδηγία για την επεξεργασία αστικών λυμάτων (91/271/ΕΟΚ, UWWTD[19]), η οποία προβλέπει ότι τα επεξεργασμένα λύματα πρέπει να επαναχρησιμοποιούνται, όποτε ενδείκνυται, ενώ οι οδοί διάθεσης πρέπει να ελαχιστοποιούν τις δυσμενείς επιπτώσεις στο περιβάλλον.

Στον Πίνακα 2 παρουσιάζονται, τα όρια απόρριψης για την περιορισμένη άρδευση και τον εμπλουτισμό του υδροφόρου ορίζοντα μέσω διήθησης του εδάφους, αναφέρονται στα Ελληνικά μέτρα για τα αστικά απόβλητα (JMC 5673/400/1997), τα οποία αφορούν τη συλλογή, επεξεργασία και διάθεση των αστικών λυμάτων, καθώς και την επεξεργασία και διάθεση των λυμάτων από ορισμένους βιομηχανικούς τομείς, συμπεριλαμβανομένων των βιομηχανιών γαλακτοκομικών προϊόντων.

Πίνακας 2 Ελάχιστες απαιτήσεις ποιότητας ανακτημένου νερού

Επαναχρησιμοποίηση του νερού	**Μικροοργανισμοί-δείκτες**	**BOD5 (mg/L)**	**SS (mg/L)**	**Θολότητα (NTU)**	**Σύνολο Αζώτου (TN)& Αμμωνίας (NH4-N mg/L)[20]**	**Ελάχιστη απαιτούμενη διαδικασία επεξεργασίας**
Απεριόριστη άρδευση (Όλοι οι τύποι καλλιεργειών (λαχανικά,αμπέλια ή καλλιέργειες των οποίων τα προϊόντα καταναλώνονται ωμά, Ανθοκομία,Όλες οι μέθοδοι άρδευσης (συμπεριλαμβανομένων άρδευση με καταιονισμό), Κανένας περιορισμός πρόσβασης)	Escherichia Coli (EC/100 ml) ≤ 5 (80% των δειγμάτων) και≤ 50 (95% των δειγμάτων)	≤ 10 (80% των δειγμάτων)	≤ 10 (80% των δειγμάτων)	≤ 2 μέση τιμή	15 (TN)	Δευτεροβάθμια βιολογική επεξεργασία ακολουθούμενη από απολύμανση[21]

[19] Οδηγία 91/271/ΕΟΚ του Συμβουλίου, της 21ης Μαΐου 1991, σχετικά με την επεξεργασία αστικών λυμάτων (https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/ALL/?uri=celex:31991L0271)

[20] Για περιοχές ευάλωτες στη νιτρορύπανση γεωργικής προέλευσης

[21] Για την απολύμανση με υπεριώδη ακτινοβολία πρέπει να εξασφαλίζεται ελάχιστη δόση 60 mWsec/cm2 (στο τέλος της διάρκειας ζωής των λαμπτήρων)- για το σχεδιασμό του συστήματος υπεριώδους ακτινοβολίας πρέπει να λαμβάνεται τιμή διαπερατότητας μικρότερη από 70%.

Περιορισμένη άρδευση (Περιοχές όπου δεν αναμένεται πρόσβαση του κοινού,Καλλιέργειες που χρησιμοποιούνται για τροφή ζώων,λιβάδια,μη οπωροφόρα δέντρα, Σποροκαλλιέργειες και καλλιέργειες που παράγουν προϊόντα τα οποία υφίστανται περαιτέρω επεξεργασία πριν από την κατανάλωση,Κατά τη συγκομιδή οι καρποί δεν έρχονται σε επαφή με το έδαφος,Δεν επιτρέπεται η άρδευση με καταιονισμό)	Escherichia coli (EC/100 ml) ≤ 200 (μέση τιμή)	25 σύμφωνα με JMC 5673/400	35 σύμφωνα με JMC 5673/400	-	15 (TN) και 2 (NH4-N)	Δευτεροβάθμια βιολογική επεξεργασία ακολουθούμενη από απολύμανση[22]
Επαναφόρτιση υδροφόρου ορίζοντα που δεν χρησιμοποιείται ή δεν πρόκειται να χρησιμοποιηθεί για πόσιμο νερό, Μέθοδος εμπλουτισμού: διήθηση εδάφους	Escherichia coli (EC/100 ml) ≤ 200 (μέση τιμή)	25 σύμφωνα με JMC 5673/400	35 σύμφωνα με JMC 5673/400	-	15 (TN) και 2 (NH4-N)	Δευτεροβάθμια βιολογική επεξεργασία ακολουθούμενη από απολύμανση[23]
Επαναφόρτιση υδροφόρου ορίζοντα που δεν χρησιμοποιείται ή δεν πρόκειται να χρησιμοποιηθεί για πόσιμο νερό Μέθοδος εμπλουτισμού: πηγάδια εμπλουτισμού,(πηγάδια έγχυσης)	Escherichia Coli (EC/100 ml) ≤ 2 (80% των δειγμάτων) και≤ 20 (95% των δειγμάτων)	≤ 10 (80% των δειγμάτων)	≤ 10 (80% των δειγμάτων)	≤ 2 μέση τιμή	15 (TN) και 2 (NH4-N)	Δευτεροβάθμια βιολογική επεξεργασία ακολουθούμενη από απολύμανση

Για την περίπτωση της περιορισμένης άρδευσης οι συγκεντρώσεις αζώτου στην εκροή πρέπει να διατηρούνται χαμηλότερα από 45 mg/l, με εξαίρεση τις περιπτώσεις όπου υπάρχει μεγάλης διάρκειας αποθήκευση των υγρών αποβλήτων σε ταμιευτήρες, γίνεται άρδευση ευπρόσβλητων στη νιτρορρύπανση ζωνών ή γίνεται εμπλουτισμός του υπόγειου υδροφορέα. Στις περιπτώσεις αυτές οι μέσες συγκεντρώσεις αζώτου πρέπει να μην υπερβαίνουν τα 15 mg/l.

[22] Για την απολύμανση με υπεριώδη ακτινοβολία πρέπει να εξασφαλίζεται ελάχιστη δόση 70 mWsec/cm2 (στο τέλος της διάρκειας ζωής των λαμπτήρων)- για το σχεδιασμό του συστήματος υπεριώδους ακτινοβολίας πρέπει να λαμβάνεται τιμή διαπερατότητας μικρότερη από 50%.

Στην περίπτωση απεριόριστης άρδευσης σε περιοχές που έχουν χαρακτηρισθεί ως ευπρόσβλητες λόγω νιτρορύπανσης απαιτείται απομάκρυνση αζώτου μέσω νιτροποίησης – απονιτροποίησης, ώστε οι συγκεντρώσεις αμμωνιακού αζώτου και ολικού αζώτου να είναι μικρότερες από 2 mg/l και 15 mg/l αντίστοιχα.

Πίνακας 3 Αγρονιμικά χαρακτηριστικά των επεξεργασμένων λυμάτων που πρόκειτε να χρησιμοποιηθούν για άρδευση

Ηλεκτρική αγωγιμότητα (dS/m)	<0,7
TDS (mg/L)	<450
Χλωρίδια (mg/L)	<140 (επιφανειακή άρδευση)
	<100 (άρδευση με καταιονισμό)
Νιτρώδη (NO3-N) (mg/L)	<5
HCO3 (μόνο για άρδευση με καταιονισμό)	<90
pH	6,5 - 8,5

Κεφάλαιο 3ο | Μεθοδολογία

3.1 Λειτουργία και σχεδιασμός του συστήματος επεξεργασίας υγρών αποβλήτων

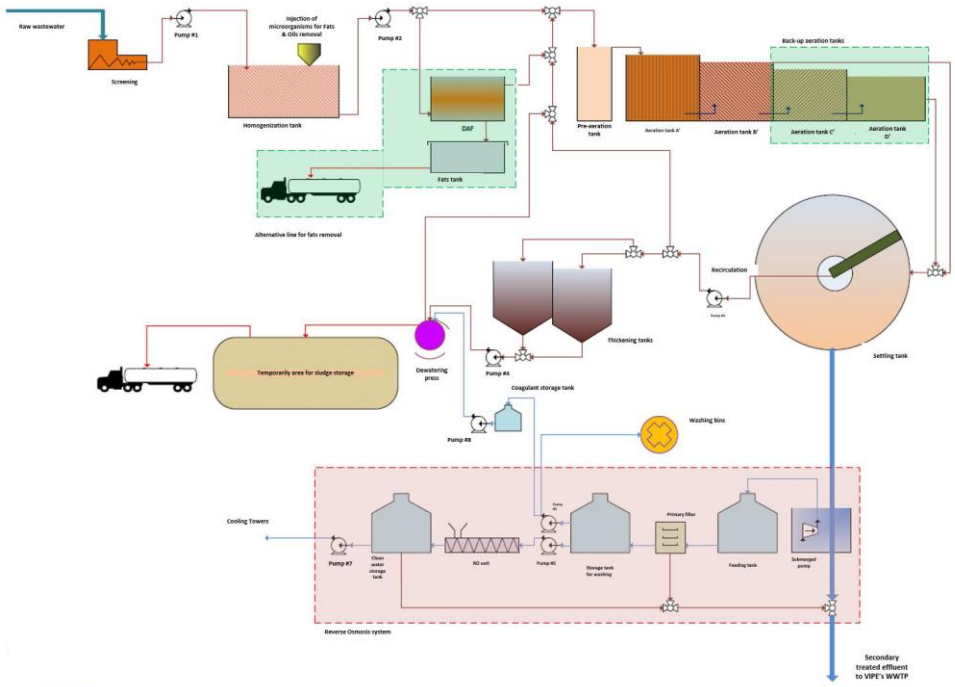
3.1.1 Διαδικασία παραγωγής

Η γαλακτοβιομηχανία παράγει μεγάλες ποσότητες υγρών αποβλήτων. Το νερό χρησιμοποιείται σε όλα τα στάδια της γαλακτοβιομηχανίας, συμπεριλαμβανομένου του καθαρισμού, της απολύμανσης, της θέρμανσης και, της ψύξης. Για κάθε τόνο γάλακτος παράγονται περίπου 1 - 2 m^3 υγρών αποβλήτων κατά την επεξεργασία του και κατά την παραγωγή διαφόρων γαλακτοκομικών προϊόντων. Τα απόβλητα από τη βιομηχανία επεξεργασίας γαλακτοκομικών προϊόντων έχουν υψηλή συγκέντρωση πρωτεϊνών, υδατανθράκων και λιπιδίων, υψηλό BOD και COD, καθώς και υψηλές συγκεντρώσεις αιωρούμενων στερεών και αιωρούμενων λιπαρών ελαίων, που συμβάλλουν στο περιβαλλοντικό αποτύπωμα. Ο ορός γάλακτος είναι επίσης ένα σημαντικό υποπροϊόν της γαλακτοβιομηχανίας. Ο όξινος ορός γάλακτος είναι το υγρό τμήμα του γάλακτος χωρίς καζεΐνες και λίπος που παράγεται κατά την παραγωγή γαλακτοκομικών προϊόντων με όξινη πήξη, όπως το φρέσκο τυρί, το τυρί κρέμα ή το στραγγιστό γιαούρτι. Ο όξινος ορός γάλακτος περιέχει συστατικά με υψηλή διατροφική αξία, συμπεριλαμβανομένων των πρωτεϊνών ορού γάλακτος (περιεκτικότητα 0,4% σε πρωτεΐνες ορού γάλακτος) και το μεγαλύτερο μέρος της λακτόζης, των ανόργανων συστατικών και των υδατοδιαλυτών βιταμινών.

Ο όξινος ορός γάλακτος παράγεται μετά την επώαση του γιαουρτιού. Η περιεκτικότητα του όξινου ορού γάλακτος σε εγκλωβισμένη πρωτεΐνη είναι ίση με 0,4%, ενώ ο όξινος ορός γάλακτος αποτελεί μόνο το 4% της συνολικής παραγωγής υγρών υποπροϊόντων. Επί του παρόντος, ο όξινος ορός γάλακτος αποθηκεύεται σε σιλό και μέρα με τη μέρα αποστέλλεται πίσω στον προμηθευτή γάλακτος στη Βόρεια Ελλάδα για την παραγωγή βιοαερίου. Τα υγρά απόβλητα υποβάλλονται σε επεξεργασία σε ένα συμβατικό σύστημα επεξεργασίας ενεργού ιλύος, όπως παρουσιάζεται παρακάτω.

3.1.2 Σύστημα επεξεργασίας

Τα λύματα της βιομηχανίας γάλακτος υποβάλλονται σε επεξεργασία μέσω ενός συμβατικού συστήματος επεξεργασίας με ενεργό ιλύ και αποτελούνται από τρία κύρια στάδια επεξεργασίας λυμάτων (Εικόνα 7). Στο πρώτο στάδιο, τα λύματα, όπου η μέση εισροή είναι 20-25 m3/h, πρώτα κοσκινίζονται μέσω ράβδων και στη συνέχεια υποβάλλονται σε επεξεργασία με την έγχυση μικροοργανισμών που μπορούν να μειώσουν τα έλαια και τα λίπη που υπάρχουν στα λύματα σε μια δεξαμενή εξισορρόπησης χωρητικότητας 30 m^3. Το απαλλαγμένο από λίπη απόβλητο μεταφέρεται στη συνέχεια στο δεύτερο στάδιο, όπου το οργανικό φορτίο απομακρύνεται βιολογικά και αποτελείται από μία αερόβια δεξαμενή και μία δεξαμενή καθίζησης. Η τιμή του COD εισόδου είναι περίπου 2.500-3.000 mg/L και η έξοδος κυμαίνεται μεταξύ 40 και 100 mg/L. Όσον αφορά τη διαχείριση της περίσσειας ιλύος, ένα μέρος της ανακυκλοφορεί πίσω στις αερόβιες δεξαμενές, ενώ η αφυδατωμένη ιλύς αποβλήτων χρησιμοποιείται για την παραγωγή λιπασμάτων. Τα λύματα της ΕΕΛ οδηγούνται στην ΕΕΛ της βιομηχανικής περιοχής. ΄



Εικόνα 5 *Σύστημα επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων της βιομηχανίας τροφίμων.*

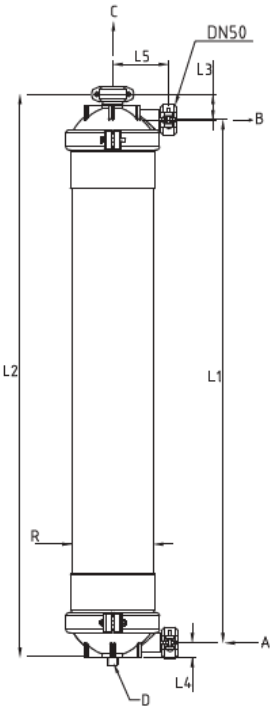
Τα δευτεροβάθμια επεξεργασμένα λύματα υποβάλλονται σε περαιτέρω επεξεργασία με σκοπό την μελλοντική εξέταση τους για επαναχρησιμοποίηση. Σύμφωνα με την ελληνική

νομοθεσία το σύστημα επεξεργασίας για την επαναχρησιμοποίηση επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων πρέπει να περιλαμβάνει τουλάχιστον δευτεροβάθμια (βιολογική) και τριτοβάθμια επεξεργασία ακολουθούμενη από απολύμανση. Η τριτοβάθμια επεξεργασία που υπόκεινται τα λύματα αποτελείται από ένα σύστημα μεμβρανών υπερδιήθησης και η απολύμανση τους πραγματοποιείται με υπεριώδη ακτινοβολία, ώστε να καταστεί δυνατή η πλήρης απομάκρυνση της οργανικής ύλης και των παθογόνων μικροοργανισμών. Το σύστημα μεμβρανών αποσκοπεί στην επαρκή απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών, της θολότητας και των σωματιδιακών οργανικών ουσιών, ενώ η μονάδα υπεριώδους ακτινοβολίας αποσκοπεί στην αδρανοποίηση των παθογόνων μικροοργανισμών.

Τα λύματα από την κεντρική μονάδα επεξεργασίας λυμάτων (WWTP) διοχετεύονται αποτελεσματικά σε ειδική δεξαμενή συγκράτησης 10 m3 πριν αντληθούν στο σύστημα UF. Η δυναμικότητα επεξεργασίας του συστήματος είναι 5 m3/h με ποσοστό ανάκτησης που υπερβαίνει το 95%.Τα υγρά απόβλητα διέρχονται από το σύνολο των μεμβρανών υπερδιήθησης, όπου η θολότητα, τα αιωρούμενα στερεά και το μικροβιακό φορτίο συγκρατούνται σε μεγέθη μεγαλύτερα από 0,04 μicrons). Το διηθημένο νερό εξέρχεται από τη μονάδα μεμβρανών και, πριν αποθηκευτεί σε κατάλληλη δεξαμενή (δεξαμενή νερού προϊόντος), εισέρχεται στο σύστημα UV μέσω ενός καναλιού εισροής που κατανέμει ομοιόμορφα τη ροή στο κανάλι UV κατά τη λειτουργία.

Ο πυρήνας αυτού του καινοτόμου συστήματος UF περιλαμβάνει μεμβράνες κατασκευασμένες από ελαστικό υλικό PVDF, το οποίο χαρακτηρίζεται από ονομαστικό μέγεθος πόρων 0,04 μm (Πίνακας 4) (Εικόνα 8). Λειτουργικά, η διαδικασία διήθησης με μεμβράνες είναι σχεδιασμένη να διαρρέει από τη ροή έξω προς τα μέσα, με μία μέση καθαρή ροή 31 L/m2/h. Ειδικότερα, το σύστημα ενσωματώνει μια διαδικασία καθαρισμού μεμβρανών τριών σταδίων, η οποία αρχίζει με καθαρισμό με αέρα, ακολουθείται από χημικό καθαρισμό συντήρησης (MC) με χρήση νερού, χλωρίου και οξέος και κορυφώνεται με μια τελική έκπλυση χημικής ανάκτησης (RC) που περιλαμβάνει την εφαρμογή χλωρίου και οξέος (Εικόνα 9).

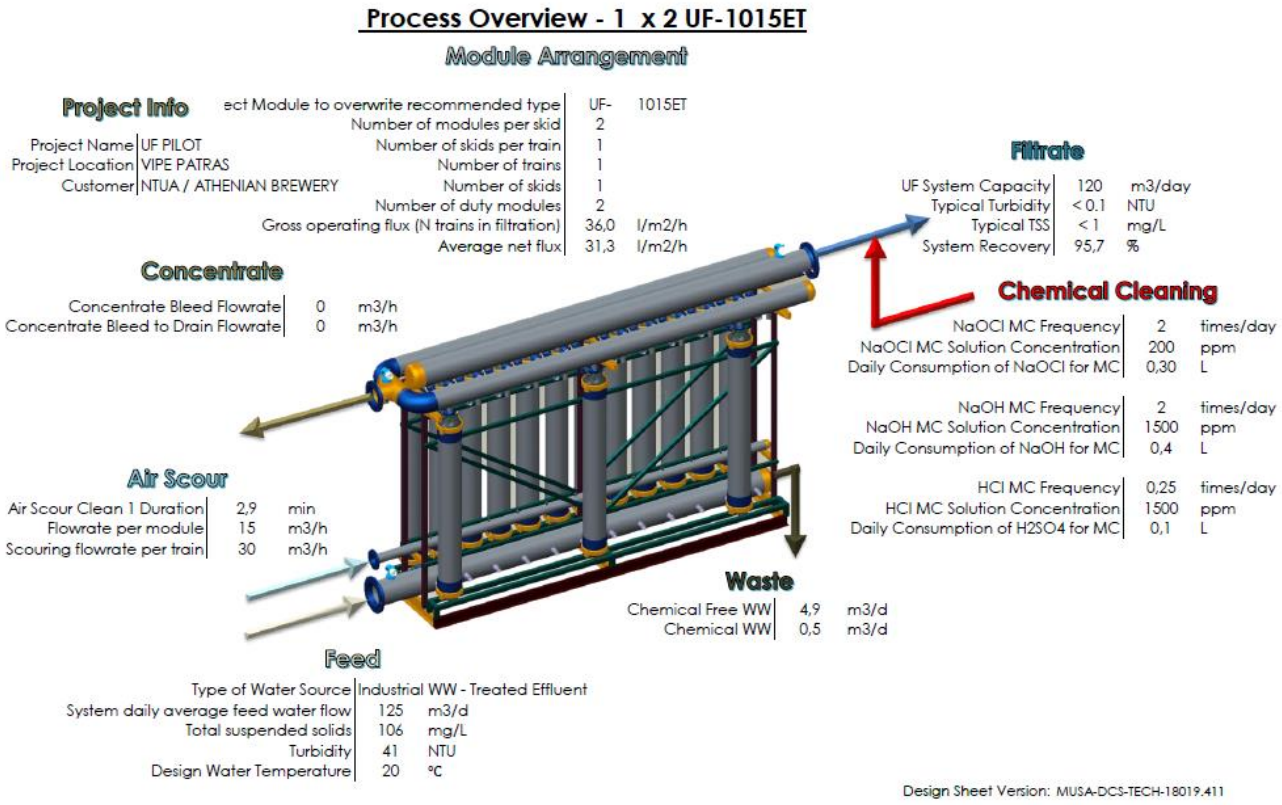
Module Type	UF-1010ET	UF-1010EAT	UF-1015ET	UF-1015EAT	UF-1020ET	UF-1020EAT
Membrane Material	PVDF (TIPS)					
Nominal Pore Size (um)	0.04					
Filtration Mode	Outside-in					
Housing Material	uPVC/ABS					
Potting Material	Epoxy/Polyurethane					
Filtration Surface Area (m^2) [ft^2]	55 [592]	65 [700]	80 [861]	106 [1,141]	120 [1,290]	142 [1,528]
Typical Filtrate Flowrate (m^3/hr) [gpm]	3 - 3.9 [13 - 17]	3.6 - 4.6 [16 - 20]	4.4 - 5.6 [19 - 25]	5.8 - 7.4 [26 - 33]	6.6 - 8.4 [29 - 37]	7.8 - 9.9 [34 - 44]
Column volume (L) [gal]	25 [6.6]	25 [6.6]	40 [10.6]	40 [10.6]	55 [14.5]	55 [14.5]
Weight (kg) [lbs]	35 [77]	35 [77]	44 [97]	44 [97]	54 [119]	53 [117]
L1 (mm) [inches]*	1,073 [42.2]	1,073 [42.2]	1,606 [63.2]	1,606 [63.2]	2,106 [82.9]	2,106 [82.9]
L2 (mm) [inches]*	1,195 [47]	1,195 [47]	1,730 [68.1]	1,730 [68.1]	2,230 [87.8]	2,230 [87.8]
L3 (mm) [inches]*	79 [3.1]					
L4 (mm) [inches]*	45 [1.8]					
L5 (mm) [inches]*	172 [6.8]					
R (mm) [inches]*	250 [9.8]					
A	Feed/Drain Port - DN50					
B	Filtrate Port - DN50					
C	Concentrate Bleed Port - DN50					
D	Air Inlet Port - Ø25/19					



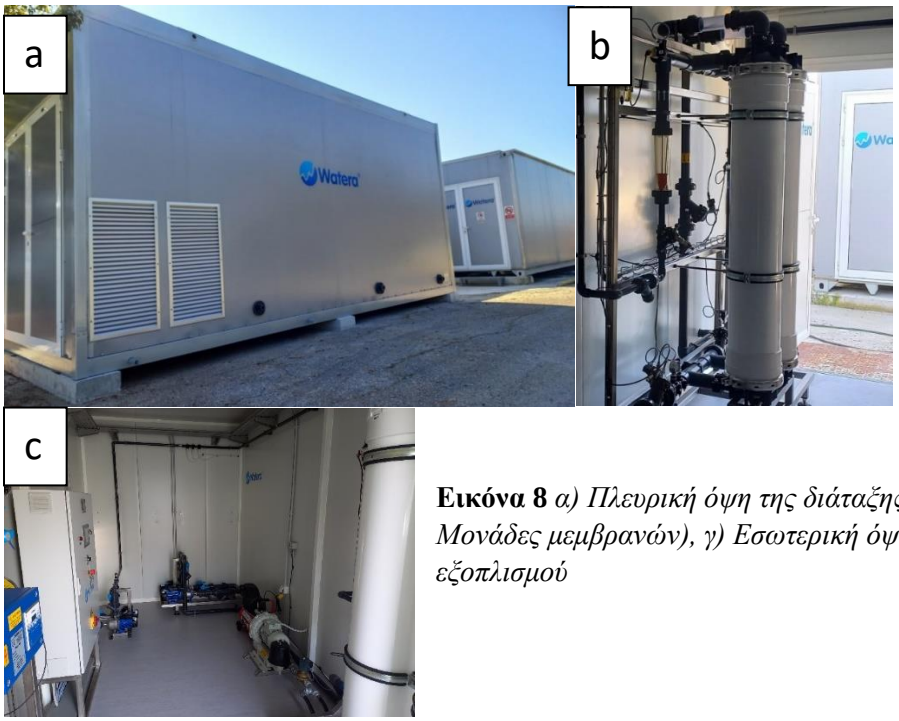
Εικόνα 6 *Προδιαγραφές επιλεγμένων μονάδων. Η επιλεγμένη μονάδα επισημαίνεται.*

Πίνακας 4 Προδιαγραφές επιλεγμένων μονάδων. Η επιλεγμένη μονάδα επισημαίνεται.

Παράμετρος	Τιμή /Τύπος
Μέγεθος δεξαμενής	20 ft
Δυναμική επεξεργασίας	5 m^3/h
Απόδοση συστήματος	95.7%
Λειτουργία και έλεγχος	Πλήρως αυτοματοποιημένο μέσω PLC
Προδιαγραφές μεμβρανών	PVDF 0.04 microns
Κωδικός μεμβράνης	UF-1015ET
Τύπος μεμβράνης	Outside-In
Μέση καθαρή ροή	31 L/m^2/h
Καθαρισμός μεμβρανών	Αερισμός και Χημικός



Εικόνα 7 *Επισκόπηση της διαμόρφωσης συστοιχίας μεμβρανών.*



Εικόνα 8 *α) Πλευρική όψη της διάταξης του δοχείου UF-UV, β) Μονάδες μεμβρανών), γ) Εσωτερική όψη του εγκατεστημένου εξοπλισμού*

Για την καλύτερη επίδειξη και αξιολόγηση της απόδοσης του συστήματος UF-UV, ορίστηκε ένα πρόγραμμα παρακολούθησης και δειγματοληψίας. Τα δείγματα που λαμβάνονται από τους χειριστές της εγκατάστασης αποστέλλονταν μία φορά την εβδομάδα στο εργαστήριο του ΕΜΠ για την αξιολόγηση της απόδοσης του συστήματος αλλά και για τη διασφάλιση της κατάλληλης ποιότητας του ανακτημένου νερού μέσω της μέτρησης των συμβατικών παραμέτρων. Οι μέθοδοι μέτρησης των συμβατικών παραμέτρων αναλύονται στην παρακάτω ενότητα.

3.2 Συμβατικές παράμετροι

3.2.1 Ανάλυση του BOD

Η μέθοδος προσδιορισμού του βιοχημικά απαιτούμενου οξυγόνου πραγματοποιήθηκε με βάση την πρότυπη μέθοδο 5210 B του Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 22nd Edition, 2012 σε διάστημα πέντε ημερών (BOD_5).

Το βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο (BOD) εκφράζει την απαίτηση σε mg/l οξυγόνου για την αποδόμηση των οργανικών ενώσεων που περιέχονται στα λύματα από μικροοργανισμούς. Το BOD δεν χαρακτηρίζει το σύνολο των οργανικών ενώσεων που περιέχονται στα λύματα αλλά μόνο το ποσοστό αυτών που είναι δυνατόν να βιοαποικοδομηθούν κατά τη διάρκεια του test. Το σύνολο των βιοχημικών αντιδράσεων που καταναλώνουν οξυγόνο κατά την αερόβια πλήρη διάσπαση της οργανικής ύλης από αερόβιους μικροοργανισμούς (μ/ο) μπορεί να απεικονισθεί από την κάτωθι γενικευμένη αντίδραση:

μ/ο + οργ. ύλη + O2 → CO2 + H2O + υπολειμματική μη βιοδιασπ. οργ. Ύλη (Αντίδραση 2.1)

Η μέθοδος αυτή πραγματοποιήθηκε σε σταθερές συνθήκες (θερμοκρασία ίση με 20°C, pH = 7.2). Επίσης όλοι οι υπόλοιποι παράγοντες που επιδρούν στο ρυθμό (πχ διαλυμένο οξυγόνο, θρεπτικά, ιχνοστοιχεία) ή στο βαθμό βιοδιάσπασης (θερμοκρασία, pH, κλπ) δεν ήταν περιοριστικοί και για λόγους σύγκρισης διατηρήθηκαν σταθεροί.

Για την διασφάλιση των αερόβιων συνθηκών κατά τη διάρκεια του πειράματος η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου (DO) μετά την ολοκλήρωση της διαδικασίας ήταν κατ' ελάχιστο με 1 mg/l. Η πειραματική διαδικασία επιτελέστηκε σε σταθερή θερμοκρασία 20°C και ότι σε αυτή τη θερμοκρασία η συγκέντρωση κορεσμού του DO είναι περίπου 9 mg/l . Στην

περίπτωση που στα δείγματα οι τιμές BOD κυμάνθηκαν μεταξύ 100-350 mg/l, η αραίωση πραγματοποιήθηκε με απιονισμένο νερό εμπλουτισμένο με ανόργανα θρεπτικά στοιχεία.

Στη περίπτωση δειγμάτων που δεν περιείχαν σημαντικές ποσότητες μικροοργανισμών ήταν απαραίτητη η προσθήκη ποσότητας μ/ο ώστε να είναι δυνατή η βιοαποικοδόμηση της οργανικής ύλης σύμφωνα με την αντίδραση (2.1).

Για την μέτρηση του BOD χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω αντιδραστήρια: ρυθμιστικό διάλυμα φωσφορικών για τη διατήρηση του pH = 7.2, διάλυμα θειικού μαγνησίου, διάλυμα χλωριούχου ασβεστίου, διάλυμα χλωριούχου σιδήρου και Allylthiourea.

Για τον προσδιορισμό του BOD των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε η ακόλουθη διαδικασία:

Για την τοποθέτηση των δειγμάτων μέσα στις φιάλες BOD πραγματοποιήθηκαν οι κατάλληλες αραιώσεις Στην συνέχεια λήφθηκαν τιμές για την αρχική συγκέντρωση διαλυτού οξυγόνου στο κάθε δείγμα (Εικόνα 11). Οι ειδικές φιάλες γεμίστηκαν με τα δείγματα μέχρι το χείλος και κλείστηκαν αεροστεγώς με ειδικές ταινίες. Τέλος οι φιάλες BOD τοποθετήθηκαν στον επωαστήρα στους 20^{o}C.

Εικόνα 9 *Μέτρηση διαλυμένου οξυγόνου δείγματος για τον προσδιορισμό του BOD με οξυγονόμετρο.*

Οι μετρήσεις της απαίτησης οξυγόνου στα δείγματα έγιναν την πέμπτη μέρα. Για έλεγχο μετρήθηκε επίσης και η απαίτηση οξυγόνου ενός τυφλού δείγματος.

3.2.2 Ανάλυση του COD

Η ανάλυση του διαλυτού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD) πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με την 5220 D «Closed Reflux Colorimetric Method» των Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 22η έκδοση, 2012.

Το COD ορίζεται ως το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο για την οξείδωση οργανικών και ανόργανων ενώσεων σε ένα δείγμα. Είναι ουσιαστικά η ποσότητα διχρωμικού καλίου ($Kr_2Cr_2O_7$)που καταναλώνεται κατά τη διάρκεια αυτής της οξείδωσης. Μέσω της μέτρησής του προσδιορίζεται το βιοαποικοδομήσιμο ή μη βιοαποικοδομήσιμο οργανικό φορτίο των υγρών αποβλήτων.

Για τη μέτρηση του COD απαιτείται έντονα όξινο περιβάλλον (50% H_2SO_4). Ένα δείγμα χωνεύεται με διάλυμα ισχυρού οξέος και ποσότητα διχρωμικού καλίου σε θερμοκρασία 150^oC για χρονικό διάστημα 2 ωρών, ενώ προστίθεται Ag_2SO_4 ως καταλύτης για την αποτελεσματικότερη οξείδωση ορισμένων οργανικών ενώσεων, όπως τα πτητικά οργανικά οξέα, τα οποία λόγω της πτητικότητάς τους δεν οξειδώνονται τόσο αποτελεσματικά. Οι οργανικές ενώσεις υπό αυτές τις συνθήκες οξειδώνονται σε CO_2, H_2O, NH_4^+,PO_4^{-3}, SO_4^{-2}, ενώ το διχρωμικό ανιόν Cr (VI) ανάγεται σε Cr (III). Αυτές οι δύο καταστάσεις οξείδωσης του χρωμίου χαρακτηρίζονται από πορτοκαλί και πράσινο χρώμα αντίστοιχα και απορροφώνται σε συγκεκριμένα μήκη κύματος (400 nm για το Cr (VI) και 600 nm για το Cr (III)).

Για την εφαρμογή της μεθόδου χρησιμοποιήθηκαν έτοιμα αντιδραστήρια της εταιρείας HACH. Τα αντιδραστήρια αυτά περιέχονται σε φιαλίδια ανάλογα με το εύρος μέτρησης. Τα φιαλίδια HACH LCK314 χρησιμοποιούνται για εύρος μέτρησης 15-150 mg/l και τα φιαλίδια HACH LCK114 χρησιμοποιούνται για εύρος μέτρησης 150-1000 mg/l. Η χώνευση στους 150oC πραγματοποιήθηκε σε συμβατή συσκευή χωνευτή της ίδιας εταιρείας (Εικόνα 12). Η μέτρηση του μήκους κύματος έγινε σε φασματοφωτόμετρο ορατού φωτός τύπου HACH DR2800.

Εικόνα 10 *Χωνευτής COD*

3.2.3 Ανάλυση ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών (TSS - VSS)

Ο προσδιορισμός των TSS και VSS πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη μέθοδο 2540 D των Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 22η έκδοση, 2012. Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται για νερό και επεξεργασμένα ή ανεπεξέργαστα λύματα.

Οι βασικές τεχνικές για τον προσδιορισμό των στερεών είναι ο διαχωρισμός με διήθηση, η εξάτμιση, η καύση και η ζύγιση. Αρχικά, κατά τη διήθηση, γίνεται διαχωρισμός μεταξύ των αιωρούμενων, μη διαπερατών στερεών και των διαλυμένων, διαπερατών στερεών. Για την εφαρμογή αυτή χρησιμοποιήθηκαν φίλτρα Whatman GF/C με στρώσεις με μέγεθος πόρων 1,2 μm. Αυτά τα φίλτρα συγκρατούν τα σωματίδια κατά μήκος του στρώματός τους, παγιδεύοντάς τα σε ένα πλέγμα ανόργανων ινών. Το φίλτρο τοποθετείται πρώτα σε φούρνο στους 550oC (Εικόνα 13B) για τουλάχιστον 15 λεπτά προκειμένου να απομακρυνθεί πλήρως η πιθανή υγρασία, οπότε αφήνεται να κρυώσει σε στεγνωτήριο και ζυγίζεται σε ζυγό ακριβείας πριν από τη διήθηση. Το δείγμα αναδεύεται αποτελεσματικά προκειμένου να ομογενοποιηθεί το περιεχόμενό του και εφαρμόζεται στο φίλτρο υπό κενό. Ο επιλεγμένος όγκος του δείγματος εξαρτάται από την πυκνότητα του υγρού.

Μετά τη διήθηση, το φίλτρο τοποθετείται σε φούρνο, ο οποίος διατηρείται στους 103-105^{o}C (Εικόνα 13A), για τουλάχιστον 1 ώρα, για την πλήρη απομάκρυνση της υγρασίας (στάδιο εξάτμισης). Αφού αφεθεί για λίγο να κρυώσει στον ξηραντήρα, το φίλτρο ζυγίζεται και πάλι. Με τον τρόπο αυτό, η συγκέντρωση TSS του δείγματος μπορεί να προσδιοριστεί ως εξής:

$$TSS(\frac{mg}{L}) = \frac{Ms1-Mf}{Vsample}$$ (Εξίσωση 2.1)

Όπου:

Ms1: το βάρος του φίλτρου μετά τη διαδικασία εξάτμισης

Mf: το βάρος του φίλτρου πριν από τη διήθηση

Vsample: ο όγκος του διηθημένου δείγματος

Μετά τον προσδιορισμό του TSS του δείγματος, το φίλτρο μπορεί στη συνέχεια να τοποθετηθεί στο φούρνο ρυθμισμένο στους 550oC για χρονικό διάστημα τουλάχιστον 15 λεπτών, για την απομάκρυνση των πτητικών στερεών (στάδιο καύσης) (Εικόνα 13 Β).

Αφού επιτραπεί στο φίλτρο να επανέλθει σε θερμοκρασία δωματίου στον ξηραντήρα, το φίλτρο ζυγίζεται και πάλι και η συγκέντρωση VSS του δείγματος μπορεί να προσδιοριστεί ως εξής (Εξίσωση 2.2) :

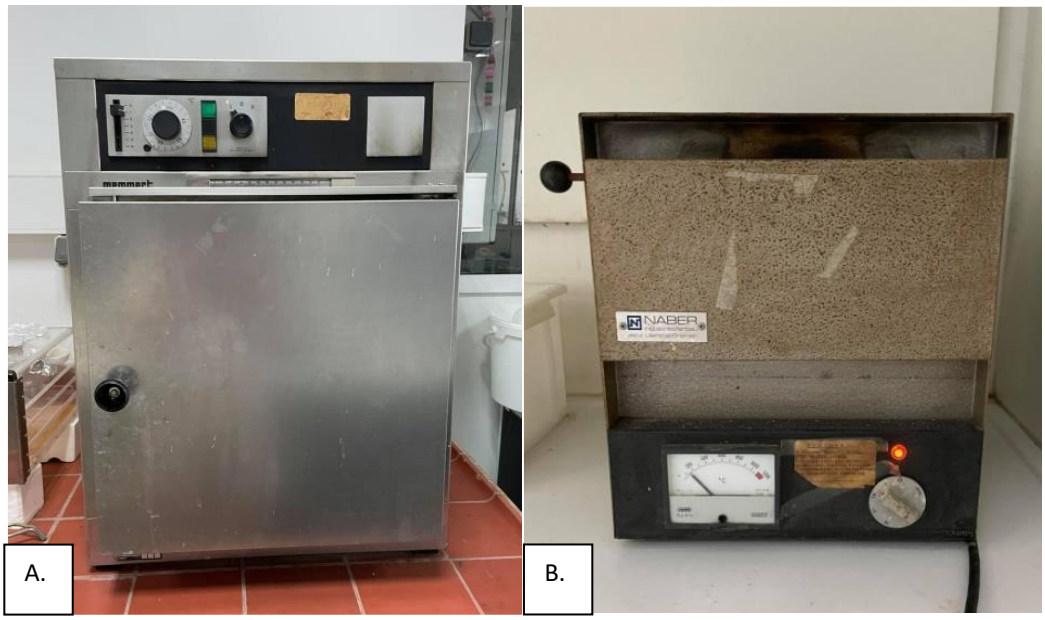
$$TSS(\frac{mg}{L}) = \frac{Ms1-Ms2}{Vsample}$$ (Εξίσωση 2.2)

Όπου:

Ms1: το βάρος του φίλτρου μετά τη διαδικασία εξάτμισης

Ms2: το βάρος του φίλτρου μετά τη διαδικασία καύσης

Vsample: ο όγκος του φιλτραρισμένου δείγματος



Εικόνα 11 *Συσκευές για την ανάλυση TSS και VSS: φούρνος εξάτμισης (α), φούρνος καύσης (β)*

3.2.4 Ανάλυση φωσφόρου

Η μέθοδος για τον προσδιορισμό του ολικού φωσφόρου και των διαφόρων κλασμάτων του εκτελέστηκε με βάση την πρότυπη μέθοδο 4500-P E. Ascorbic Acid του Standard Methods for the Examinationof Water and Wastewater, 22nd Edition, 2012.

Ο φώσφορος στα αστικά λύματα βρίσκεται είτε σε ανόργανη μορφή ως ορθοφωσφορικές ρίζες (PO_4^{-3}, HPO_4^{-2}, $H_2PO_4^{-}$) και πολυφωσφορικές αλυσίδες είτε σε οργανική μορφή. Για τον προσδιορισμό του οργανικού φωσφόρου και των πολυφωσφορικών αλάτων απαιτείται πρώτα η υδρόλυσή τους σε ορθοφωσφορικά άλατα. Για το λόγο αυτό, ο προσδιορισμός του ολικού φωσφόρου που περιλαμβάνει και τις τρεις μορφές φωσφόρου (ορθοφωσφορικό, πολυφωσφορικό και οργανικό φώσφορο) πραγματοποιείται σε δύο στάδια. Στο πρώτο στάδιο, ο οργανικός φώσφορος και τα πολυφωσφορικά διασπώνται με σκοπό τη μετατροπή τους σε ορθοφωσφορικές ρίζες και στο δεύτερο στάδιο, ο ολικός φώσφορος προσδιορίζεται ως ορθοφωσφορικά (PO_4-P).

Η ποσότητα του οργανικού φωσφόρου μπορεί να προσδιοριστεί στα περισσότερα δείγματα, όπου δεν αναμένεται χημική καταβύθιση, ως η διαφορά μεταξύ του ολικού φωσφόρου ενός μη φιλτραρισμένου δείγματος και της συγκέντρωσης ολικού φωσφόρου του ίδιου δείγματος μετά από διήθηση μέσω φίλτρων τύπου μεμβράνης (0,45 μm). Παρακάμπτοντας το στάδιο της χώνευσης και διηθώντας απευθείας ένα δείγμα μέσω μιας μεμβράνης 0,45 μm, είναι δυνατόν να προσδιοριστούν οι ορθοφωσφορικές ρίζες στο δείγμα με την εφαρμογή της μεθόδου του

ασκορβικού οξέος. Με χώνευση ενός διηθημένου δείγματος και στη συνέχεια εφαρμογή της μεθόδου του ασκορβικού οξέος, προσδιορίζεται το σύνολο των ορθοφωσφορικών ριζών και των πολυφωσφορικών αλυσίδων.

Κατά το στάδιο της χώνευσης, το δείγμα θερμαίνεται σε σημείο βρασμού παρουσία θειικού οξέος και καταλύτη (υπερθειικό αμμώνιο). Υπό αυτές τις συνθήκες η οργανική ύλη οξειδώνεται προς CO_2 και H_2O, ενώ ο φώσφορος που περιέχεται στην οργανική ύλη και στις πολυφωσφορικές αλυσίδες υδρολύεται προς ορθοφωσφορικά. Η συγκέντρωση των ορθοφωσφορικών μπορεί στη συνέχεια να προσδιοριστεί με διάφορες φασματοσκοπικές μεθόδους.

Η συγκέντρωση των ορθοφωσφορικών προσδιορίστηκε σύμφωνα με τη μέθοδο του ασκορβικού οξέος. Χρησιμοποιείται μείγμα μολυβδαινικού αμμωνίου ($(NH_4)6Mo_7O_{24}$) και τρυγικού καλίου-αντιμονίου ($K(Sb)C_4H_4O_6$), το οποίο αντιδρά με τα ορθοφωσφορικά υπό όξινες συνθήκες, παράγοντας φωσφομολυβδαινικό αμμώνιο σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση:

$$PO_4{}^{-3} + 12(NH_4)2MoO_4 + 24H+ \rightarrow (NH_4)3PO_4.12MoO_{\ 3} + 21NH_4 + + 12H_2O \qquad \text{(Αντίδραση 2.2)}$$

Στη συνέχεια, παρουσία ασκορβικού οξέος, το μολυβδαίνιο που περιέχεται στο σύμπλοκο φωσφομολυβδαινικού αμμωνίου ανάγεται σε ελεύθερο μολυβδαίνιο, δίνοντας μια έντονη μπλε απόχρωση στο διάλυμα. Η απόχρωση του διαλύματος είναι ανάλογη της συγκέντρωσης των ορθοφωσφορικών (για τιμές μεταξύ 0,1 και 1,0 mg P/L), η οποία μπορεί να προσδιοριστεί φασματοφωτομετρικά σε μήκος κύματος 890 nm.

Μετά τη διήθησή τους, τα δείγματα αραιώθηκαν κατάλληλα σε ογκομετρικές φιάλες των 50 ml, με βάση την αναμενόμενη συγκέντρωση φωσφόρου (εντός των αντίστοιχων ορίων) και μεταφέρθηκαν σε κωνικές φιάλες. Στη συνέχεια, προστέθηκαν σε κάθε φιάλη 8 mL αναμεμειγμένων αντιδραστηρίων (mix) και αφέθηκαν να αντιδράσουν για χρονικό διάστημα 10 λεπτών, κατά το οποίο η αντίδραση ολοκληρώνεται. Το μείγμα αποτελείται από 50 mL 5N θειικού οξέος, 5 60ypothesiium antimonyl tatrate, 15 mL μολυβδαινικού αμμωνίου και 30 mL ασκορβικού οξέος. Τα δείγματα θα υποβληθούν σε φασματική ανάλυση εντός των επόμενων 20 λεπτών, ώστε να μην επιτρέψουν τον αποχρωματισμό.

3.2.5 Ανάλυση αμμωνιακού αζώτου

Η διαδικασία για τον προσδιορισμό του αμμωνιακού αζώτου (NH4-N + NH3-N) βασίζεται στη μέθοδο 4500-NH3 C. Nesslerization (Direct and Following Distillation) των Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 18th Edition, 1992.

Η μέθοδος περιλαμβάνει απόσταξη σε συσκευή BUCHI K-314 (Εικόνα 14), όπου υπό αλκαλικές συνθήκες εισάγονται υδρατμοί στο δείγμα. Υπό αυτές τις συνθήκες η αμμωνία απελευθερώνεται ως εξής:

$$NH_4 \rightarrow (heat)\ NH_3 \uparrow + H^+ \qquad \text{(Αντίδραση 2.3)}$$

Στο δείγμα προστίθεται πρώτα πυκνό διάλυμα NaOH για να αυξηθεί το pH κοντά στο 9,5, ενώ το αέριο αμμωνία συλλέγεται σε όξινο διάλυμα βορικού οξέος, όπου ξαναπαίρνει τη μορφή αμμωνίου.

$$NH_3 \uparrow + H_3BO_3 \rightarrow NH_4^+ + H_2BO_3^- \qquad \text{(Αντίδραση 2.4)}$$

Μετά την ολοκλήρωση της απόσταξης, το απεσταγμένο διάλυμα μεταφέρεται σε ογκομετρική φιάλη 50 ml, μετά από κατάλληλη αραίωση, όπου προστίθενται 2 ml αντιδραστηρίου Nessler. Το αντιδραστήριο Nessler είναι ένα μείγμα ιωδιούχου καλίου και ιωδιούχου υδραργύρου, τα οποία αντιδρούν με αμμωνιακό άζωτο υπό αλκαλικές συνθήκες και δίνουν ένα καστανοκίτρινο κολλοειδές διάλυμα σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση:

$$2K_2HgI_4 + NH_3 + 3KOH \rightarrow Hg_2ION H_2 + 7KI + 2H_2O \qquad \text{(Αντίδραση 2.5)}$$

Η αντίδραση του αραιωμένου δείγματος με το αντιδραστήριο Nessler απαιτεί περίπου 10 λεπτά για να ολοκληρωθεί. Μετά την ολοκλήρωση, η συγκέντρωση του αμμωνιακού αζώτου μπορεί να προσδιοριστεί με τη χρήση φασματοφωτόμετρου στα 425 nm, καθώς η απόχρωση του διαλύματος είναι ανάλογη της συγκέντρωσης του αμμωνίου. Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε εντός 30 λεπτών από την ολοκλήρωση της αντίδρασης για να αποφευχθεί ο αποχρωματισμός των δειγμάτων.

Εικόνα 12 *Συσκευή απόσταξης BUCHI K-314*

3.3 Μέθοδος εκτίμησης κινδύνου

Η μέθοδος εκτίμησης κινδύνου πραγματοποιήθηκε για την διάθεση των επεξεργασμένων λυμάτων από την βιομηχανία γάλακτος σε υδάτινους και εδαφικούς αποδέκτες. Ο έλεγχος εφαρμόστηκε σε τρία στάδια: κατά την έξοδο της δευτεροβάθμιας επεξεργασίας, στην εκροή της τριτοβάθμιας επεξεργασίας και στην εκροή της τριτοβάθμιας επεξεργασίας έπειτα από αραίωση.

Η εκτίμηση περιβαλλοντικού κινδύνου (ΕΠΚ) σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή Επιτροπή μπορεί να διεξαχθεί με ποιοτικές, ημιποιοτικές ή ποσοτικές προσεγγίσεις. Οι ποιοτικές και οι ημιποιοτικές προσεγγίσεις βασίζονται σε μια συνδυασμένη αξιολόγηση της πιθανότητας και του μεγέθους/σοβαρότητας των επιπτώσεων ενός χημικού ρυπαντή, ενώ η ποσοτική προσέγγιση παρέχει μια αριθμητική εκτίμηση του κινδύνου που μπορεί να προκαλέσει ένας χημικός ρυπαντής.

Για μια ποσοτική προσέγγιση της ΕΠΚ πρέπει να καθοριστούν τρία βήματα:

- Εκτίμηση της έκθεσης, η οποία ορίζεται από τις μετρούμενες περιβαλλοντικές συγκεντρώσεις (ΜΕC) των χημικών ρυπαντών στα διάφορα περιβαλλοντικά διαμερίσματα,
- εκτίμηση των επιπτώσεων, που καθορίζει μια σχέση δόσης-απόκρισης για τον ρύπο, προσδιορίζοντας την προβλεπόμενη συγκέντρωση χωρίς επιπτώσεις (PNEC) για κάθε περίπτωση,

δηλαδή τη συγκέντρωση ενός χημικού ρύπου κάτω από την οποία είναι πιθανότερο να μην εμφανιστούν (ή να μην μετρηθούν) δυσμενείς επιπτώσεις της έκθεσης. Οι τιμές PNEC λαμβάνονται με βάση οικοτοξικολογικά δεδομένα,

- Χαρακτηρισμός κινδύνου, ο οποίος περιλαμβάνει τον υπολογισμό του λόγου MEC/PNEC.

Εάν το πηλίκο κινδύνου είναι πάνω από 1, τότε ο ρυπαντής μπορεί να έχει δυσμενείς επιπτώσεις στο οικοσύστημα και πρέπει να ληφθούν μέτρα για τον εντοπισμό των πηγών ρύπανσης και τη μείωση της απελευθέρωσης της ρύπανσης.

3.3.1 Εκτίμηση κινδύνου σε υδάτινους αποδέκτες θαλασσινού νερού

Ο περιβαλλοντικός κίνδυνος που σχετίζεται με τους ρύπους αναδυόμενης ανησυχίας που ανιχνεύονται στα ανακτημένα λύματα καθορίστηκε με βάση το Πηλίκο Κινδύνου (RQ) χρησιμοποιώντας την προσέγγιση που περιγράφεται στο έγγραφο τεχνικών οδηγιών για την εκτίμηση κινδύνου (ΕΚ, 2003) και στην τεχνική καθοδήγηση για τη διαχείριση του κινδύνου επαναχρησιμοποίησης νερού για γεωργική άρδευση στην Ευρώπη. Τα πηλίκα κινδύνου υπολογίστηκαν χρησιμοποιώντας την εξίσωση 2.3:

$$\mathrm{RQ} = {}^{MEC}/_{\mathrm{PNEC}} \qquad \text{(Εξίσωση 2.3)}$$

Όπου MEC είναι η συγκέντρωση του κάθε ρύπου αναδυόμενης ανησυχίας που μετρήθηκε κατά την εκροή της δευτεροβάθμιας και της τριτοβάθμιας επεξεργασίας και PNEC είναι η προβλεπόμενη συγκέντρωση χωρίς επιπτώσεις κάθε εξεταζόμενης ουσίας. Τόσο η MEC όσο και η PNEC εκφράζονται σε μg/L.

Επιπλέον η εκτίμηση της PEC για την διάθεση των τριτοβάθμια επεξεργασμένων λυμάτων σε θαλάσσιους αποδέκτες βασίστηκε στα επίπεδα κάθε ρύπου αναδυόμενης ανησυχίας που ανιχνεύθηκαν στα ανακτημένα λύματα και στην εφαρμογή ενός συντελεστή αραίωσης 1:50 (DF) (Εξίσωση 2.4):

$$\mathrm{PECmarine\ water} = \mathrm{MEC}/\mathrm{DF} \qquad \text{(Εξίσωση 2.4)}$$

Οι τιμές της προβλεπόμενης συγκέντρωσης χωρίς επιπτώσεις (PNEC) (εκφρασμένες σε μg/L) ελήφθησαν από τη βάση δεδομένων ανοικτής πρόσβασης NORMAN Ecotoxicology database - Lowest PNECs (NORMAN, 2024), λαμβάνοντας υπόψη τη χαμηλότερη PNEC για τους οργανισμούς του θαλασσινού νερού. Στην εν λόγω βάση δεδομένων, οι τιμές PNEC βασίζονται σε πειραματικά οικοτοξικολογικά δεδομένα που είναι διαθέσιμα από διάφορα κράτη μέλη της ΕΕ ή κανονισμούς για χημικές ουσίες (π.χ. REACH). Σε περίπτωση που δεν υπάρχουν διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα, χρησιμοποιούνται εκτιμήσεις ποσοτικής σχέσης δομής-δραστικότητας (QSAR) για την πρόβλεψη προσωρινής τιμής PNEC. Σε γενικές γραμμές, μπορεί να οριστεί μια κατάταξη κινδύνου τριών κατηγοριών με βάση το ακόλουθο κριτήριο: RQ < 0,1 υποδηλώνει χαμηλό κίνδυνο για τους υδρόβιους οργανισμούς- 0,1 ≤ RQ < 1 σημαίνει μέτριο κίνδυνο και RQ ≥ 1 υποδηλώνει υψηλό κίνδυνο.

3.3.2 Εκτίμηση κινδύνου σε υδάτινους επιφανειακούς αποδέκτες

Για την εκτίμηση κινδύνου για την διάθεση των επεξεργασμένων λυμάτων σε υδάτινους επιφανειακούς αποδέκτες ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία με την διάθεση σε αποδέκτες θαλασσινού νερού.

Η εκτίμηση της PEC για την διάθεση των τριτοβάθμια επεξεργασμένων λυμάτων σε αποδέκτες επιφανειακού νερού βασίστηκε στα επίπεδα κάθε ρύπου αναδυόμενης ανησυχίας που ανιχνεύθηκαν στα ανακτημένα λύματα και στην εφαρμογή ενός συντελεστή αραίωσης 1:10. Ο συντελεστής λήφθηκε για διάθεση σε ευαίσθητους αποδέκτες χαμηλής ροής.

Οι τιμές της προβλεπόμενης συγκέντρωσης χωρίς επιπτώσεις (PNEC) (εκφρασμένες σε μg/L) ελήφθησαν από τη βάση δεδομένων ανοικτής πρόσβασης NORMAN Ecotoxicology database - Lowest PNECs (NORMAN, 2024), λαμβάνοντας υπόψη τη χαμηλότερη PNEC για τους οργανισμούς των επιφανειακών υδάτων

Όπως και στην περίπτωση του θαλασσινού νερού, μπορεί να οριστεί μια κατάταξη κινδύνου τριών κατηγοριών με βάση το ακόλουθο κριτήριο: RQ < 0,1 υποδηλώνει χαμηλό κίνδυνο για τους υδρόβιους οργανισμούς- 0,1 ≤ RQ < 1 σημαίνει μέτριο κίνδυνο και RQ ≥ 1 υποδηλώνει υψηλό κίνδυνο.

3.3.3 Εκτίμηση κινδύνου στο έδαφος

Η απορρόφηση στα συστατικά του εδάφους και του ιζήματος αποτελεί καθοριστικό παράγοντα για την κινητικότητα των χημικών ουσιών. Η ιδιότητα αυτή ευθύνεται για την κατανομή μεταξύ των φάσεων του εδάφους, του ιζήματος και του νερού, για την εξάτμιση από τις εδαφικές επιφάνειες και επηρεάζει τη βιοδιαθεσιμότητα των χημικών ουσιών. Η έκταση της απορρόφησης στο έδαφος και στο ίζημα διέπεται από μια σειρά φυσικοχημικών ιδιοτήτων τόσο του εδάφους όσο και του ρύπου. Η ετερογενής χημεία και φυσική του εδάφους λόγω των διαφορετικών αναλογιών των κύριων συστατικών - ανόργανη και οργανική ύλη, νερό, αέρας και (μικρο)οργανισμοί - ευθύνονται για τις διαφορές στη δεσμευτική ικανότητα των διαφόρων εδαφών. Οι σχετικές παράμετροι περιλαμβάνουν την περιεκτικότητα σε οργανικό άνθρακα, την περιεκτικότητα σε άργιλο, την υγρασία, την τιμή του pH, την ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων, τη θερμοκρασία κ.λπ. Οι υποκείμενες διεργασίες της απορρόφησης μπορεί να οφείλονται σε αλληλεπιδράσεις Van der Waals, υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις, δεσμούς υδρογόνου, αλληλεπιδράσεις μεταφοράς φορτίου, ανταλλαγή ligand και δεσμούς ιόντων, άμεσες και επαγόμενες αλληλεπιδράσεις ιόντων-διπόλου και διπόλου-διπόλου και ομοιοπολική σύνδεση.

Η απορρόφηση μη πολικών ουσιών, γενικά στην οργανική ύλη του εδάφους ή του ιζήματος, μπορεί να θεωρηθεί ως μια διαδικασία κατανομής μεταξύ της πολικής φάσης του εδαφικού νερού και της οργανικής φάσης των συστατικών του εδάφους. Η σταθερά ισορροπίας αυτής της κατανομής μεταξύ στερεάς και διαλυμένης φάσης αποτελεί τον συντελεστή προσρόφησης για το έδαφος και τα ιζήματα. Ο συντελεστής προσρόφησης ορίζεται ως εξής (Εξίσωση 2.5):

$$kd = \frac{Συγκέντρωση\ της\ χημικής\ ουσίας\ που\ απορροφάται\ στο\ έδαφος\ ή\ στο\ ίζημα}{Μέση\ συγκέντρωση\ χημικής\ ουσίας\ σε\ υδατικό\ διάλυμα} \qquad \text{(Εξίσωση 2.5)}$$

Λόγω της διαφορετικής σύνθεσης των εδαφών, η ικανότητα απορρόφησης ποικίλλει σημαντικά και, ως εκ τούτου, οι συντελεστές προσρόφησης που μετρήθηκαν για την ίδια ένωση μπορεί να εκτείνονται σε πολλές τάξεις μεγέθους. Ως εκ τούτου, χρησιμοποιείται μια κανονικοποίηση ως προς το κλάσμα οργανικού άνθρακα (%OC/100), το κύριο σημείο αλληλεπίδρασης για τις υδρόφοβες ενώσεις, για να μειωθεί η διακύμανση των συντελεστών απορρόφησης που μετρήθηκαν σε διαφορετικά εδάφη και να προκύψει ένας κανονικοποιημένος συντελεστής κατανομής άνθρακα (Koc).

Υπάρχουν διάφορες μέθοδοι για τον πειραματικό προσδιορισμό του Koc. Ωστόσο, εάν δεν υπάρχει διαθέσιμη μετρούμενη Koc, μπορούν να χρησιμοποιηθούν QSAR για την εκτίμηση της Koc. Οι QSAR μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν για την αξιολόγηση των δεδομένων.

Ο περιβαλλοντικός κίνδυνος που ενέχουν οι ρύποι αναδυόμενης ανησυχίας που ανιχνεύονται σε εδάφη που αρδεύονται με ανακτημένα λύματα μπορεί να αξιολογηθεί με τον προσδιορισμό μιας RQ για κάθε ουσία που ανιχνεύεται στο αρδευόμενο γεωργικό έδαφος. Στην περίπτωση αυτή, το RQ υπολογίζεται διαιρώντας τη μετρούμενη συγκέντρωση κάθε ρύπου αναδυόμενης ανησυχίας (εκφρασμένη σε ng/Kg) με την PNEC για τους χερσαίους οργανισμούς (PNECsoil) (εκφρασμένη σε ng/Kg) (Εξίσωση 2.6).

$$\mathrm{RQ} = \mathrm{MEC}/\mathrm{PNECsoil} \qquad \text{(Εξίσωση 2.6)}$$

Ωστόσο, υπάρχει έλλειψη μελετών που αξιολογούν την τοξικότητα των ουσιών αναδυόμενης ανησυχίας στο χερσαίο διαμέρισμα, γεγονός που καθιστά δύσκολη την εξαγωγή τιμών PNEC για το χερσαίο έδαφος. Ως εκ τούτου, οι τιμές PNEC στο έδαφος εκτιμήθηκαν με τη μέθοδο κατανομής ισορροπίας χρησιμοποιώντας τις τιμές PNEC στο γλυκό νερό, σύμφωνα με το Technical Guidance Document on Risk Assessment (EC, 2003) (Εξίσωση 2.7).

$$PNECsoil = PNECfreshwater\ x\ Kd \qquad \text{(Εξίσωση 2.7)}$$

όπου PNECsoil είναι η προβλεπόμενη συγκέντρωση χωρίς επιπτώσεις στο έδαφος (εκφρασμένη σε ng/Kg)- PNECfreshwater είναι η προβλεπόμενη συγκέντρωση χωρίς επιπτώσεις στους οργανισμούς των επιφανειακών υδάτων, η οποία λαμβάνεται από τη βάση δεδομένων οικοτοξικολογίας ανοικτής πρόσβασης NORMAN Ecotoxicology database - Lowest PNECs (NORMAN, 2023), εκφρασμένη σε ng/L- και Kd είναι ο συντελεστής κατανομής στερεού-νερού, εκφρασμένος σε L/kg.

Ο συντελεστής κατανομής στερεού-υγρού (Kd) αντιστοιχεί στην κατανομή των εξεταζόμενων ουσιών μεταξύ του εδάφους και των ανακτημένων λυμάτων και μπορεί να προσδιοριστεί (Εξίσωση 2.8):

$$Kd = K_{OC}\ x\ f_{OC} \qquad \text{(Εξίσωση 2.8)}$$

όπου Kd είναι ο συντελεστής κατανομής στερεού-υγρού, εκφρασμένος σε L/kg- K_{OC} είναι ο συντελεστής κατανομής άνθρακα-νερού της ουσίας, εκφρασμένος σε L/kg- και f_{OC} είναι το κλάσμα του οργανικού άνθρακα του εδάφους.

Στην παρούσα μελέτη, οι Kd των διαφόρων CEC που ανιχνεύθηκαν στο έδαφος του υπολογίστηκαν χρησιμοποιώντας τις τιμές του K_{OC} για το έδαφος που προβλέφθηκαν από το λογισμικό EPISuiteTM v4.11 της Υπηρεσίας Προστασίας Περιβάλλοντος των ΗΠΑ (US EPA), εφαρμόζοντας το μοντέλο KOCWIN v2.00, με βάση τις τιμές log KOW. Το f_{OC} του εδάφους του εκτιμήθηκε με βάση την πειραματική τιμή της περιεκτικότητας του εδάφους σε οργανική ουσία, η f_{OC} του εδάφους αναμένεται να είναι 0,01.

Κεφάλαιο 4ο | Αποτελέσματα και Σχολιασμός

4.1 Αποτελέματα φυσικοχημικών μετρήσεων

Τα δευτεροβάθμια επεξεργασμένα λύματα της βιομηχανίας γάλακτος υποβλήθηκαν σε τριτοβάθμια επεξεργασία μέσω του συστήματος UF-UV (υπερδιήθησης και υπεριώδους ακτινοβολίας), τα χαρακτηριστικά των οποίων αναγράφονται στον **Πίνακα 5.** Η διενέργεια των πειραματικών αναλύσεων στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας διήρκησε 7 μήνες.

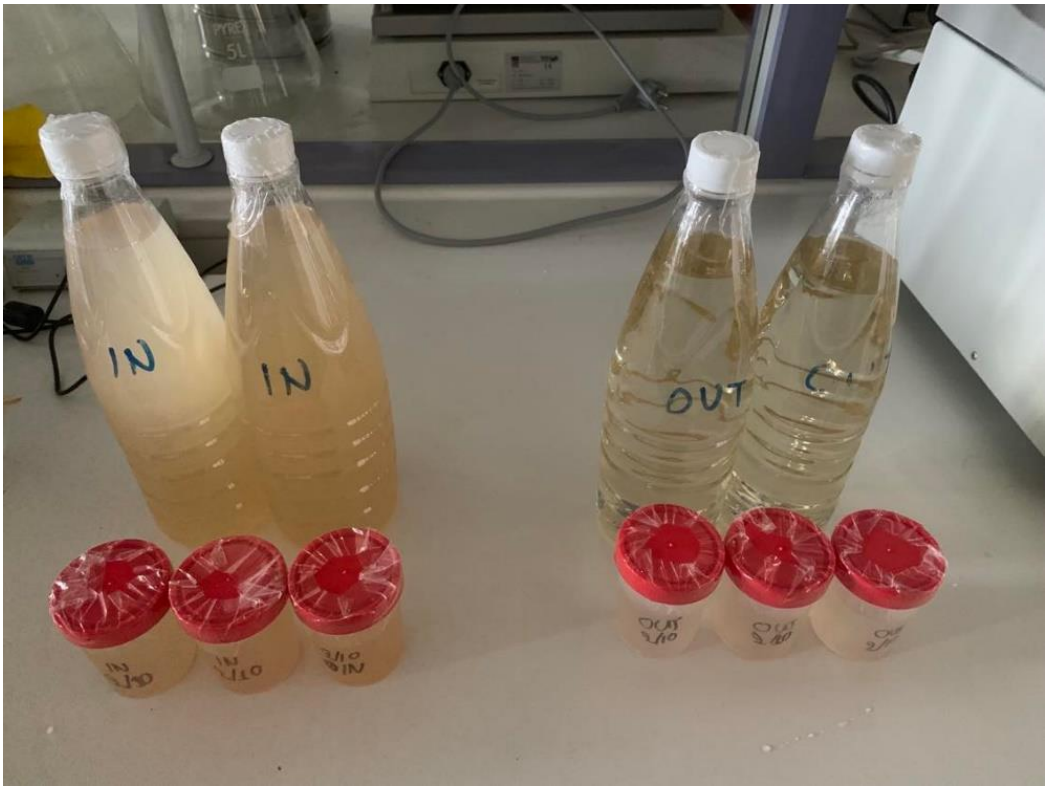
Πίνακας 5 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά της εισροής και της εκροής του συστήματος UF-UV (μέσος όρος ±τυπική απόκλιση).

Φυσικοχημικά Χαρακτηριστικά	**Έξοδος δευτεροβάθμιας επεξεργασίας**	**Έξοδος τριτοβάθμιας επεξεργασίας**
COD total (mg/L)	310.7 ±12.3	75.8
COD soluble (mg/L)	94.3±4.9	75.8 ±1.16
TSS (mg/L)	296.7 ±32.12	≤5
BOD_5 (mg/L)	-	7.7 ±1.8
NH_4-N (mg/L)	8.2 ±3.5	8.1 ±3.6
NO_3-N (mg/L)	0.4 ±0.06	0.33±0.05
NO_2-N (mg/L)	-	<0.02
PO_4-P (mg/L)	5 ±1	5 ±1
EC cfu/100 ml	65765 ±83564	ND[24]
Turbidity (NTU)	74.5 ±22.7	1 ±0.11
pH	7.8 ±0.11	8.4 ±0.12
Conductivity (μS/cm)	3.75±1.17	3.5±1.0

Στην είσοδο του συστήματος UF-UV, η συνολική συγκέντρωση COD είχε μέσο όρο 310.7 ±12.3 mg/L, ενώ η συγκέντρωση διαλυτού COD είναι 94.3±4.9 mg/L. Η συγκέντρωση TSS στην

[24] not detected (<1 CFU/100 ml)

εισροή είναι 296.7 ±32.12 mg/L και τα επίπεδα θολότητας είναι 74,5 ± 22,7 NTU. Μετά την επεξεργασία, η επεξεργασμένη εκροή αντικατοπτρίζει μια σημαντική μείωση του ολικού COD των TSS και της θολότητας. Συγκεκριμένα, το ολικό COD μειώθηκε λόγω της απομάκρυνσης στερεών κατά 75% περίπου, η συγκέντρωση των TSS είναι κάτω από το όριο ανίχνευσης (<5 mg/L) και η θολερότητα έχει μειωθεί σημαντικά σε 1 ± 0,11 NTU, γεγονός που υποδηλώνει τη πλήρη απομάκρυνση των TSS. Παρατηρήθηκε μια μικρή αλλά αξιοσημείωτη μείωση και του διαλυτού COD περίπου 20%. Η μείωση αυτή αποδίδεται στο μικρό μέγεθος πόρων των μεμβρανών, απομακρύνοντας ορισμένα διαλυτά συστατικά του COD, όπως κολλοειδή με μέγεθος μεγαλύτερο από 0,04 μικρά. Το μικροβιακό περιεχόμενο, που αντιπροσωπεύεται από τον αριθμό E. coli (EC cfu/100 ml), υφίσταται σημαντική μείωση από 65765 ± 83564 στην εισροή σε μη ανιχνεύσιμα (ND) επίπεδα στην εκροή, υπογραμμίζοντας την αποτελεσματικότητα της υπεριώδους ακτινοβολίας. Στα δείγματα βρέθηκαν ενώσεις αζώτου (NH_4-N, NO_3-N, NO_2-N), αλλά η συγκέντρωση ολικού αζώτου (TN) ήταν χαμηλή.



Εικόνα 13 *Δείγματα που συλλέχθηκαν από την είσοδο και την έξοδο του συστήματος UF-UV*

Πίνακας 6 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά εκροής του συστήματος UF-UV και το όριο της ελληνικής νομοθεσίας (145116/2011) για την επαναχρησιμοποίηση (μέσος όρος ±τυπική απόκλιση).

Φυσικοχημικά Χαρακτηριστικά	**Έξοδος τριτοβάθμιας επεξεργασίας**	**Όριο Νομοθεσίας για απεριόριστη επαναχρησιμοποίηση**	**Όριο Νομοθεσίας για περιορισμένη επαναχρησιμοποίηση**
COD total (mg/L)	75.8	-	-
COD soluble (mg/L)	75.8 ±1.16	-	-
TSS (mg/L)	≤5	≤10 (80%των δειγμάτων)	35
BOD_5 (mg/L)	7.4 ±1.8	≤10 (80%των δειγμάτων)	25
NH_4-N (mg/L)	8.1 ±3.6	-	2[25]
NO_3-N (mg/L)	0.33±0.05	<5	<5
NO_2-N (mg/L)	<0.02	Ολικό άζωτο 15	Ολικό άζωτο 15
PO_4-P (mg/L)	5 ±1	2	2
EC cfu/100 ml	ND[26]	≤ 5 (80%των δειγμάτων)	≤ 200 (μέση τιμή)
Turbidity (NTU)	1 ±0.11	-≤2 (80%των δειγμάτων)	-
pH	8.4 ±0.12	6.5-8.5	6.5-8.5
Conductivity (μS/cm)	3.5±1.0	700	700

Θα πρέπει να τονιστεί ότι η ποιότητα της εκροής των επεξεργασμένων λυμάτων του συστήματος υπερδιήθησης- υπεριώδους ακτινοβολίας UF-UV ήταν σύμφωνη με τους αυστηρούς κανονισμούς της ΕΕ και της Ελλάδας για την περιορισμένη και απεριόριστη επαναχρησιμοποίηση. Επιπλέον, η ποιότητα των λυμάτων από το σύστημα UF-UV ήταν στο βέλτιστο εύρος για διάθεση σε υδάτινους και εδαφικούς αποδέκτες ή για περαιτέρω χρήση.

[25] Για περιοχές ευάλωτες στη νιτρορύπανση γεωργικής προέλευσης

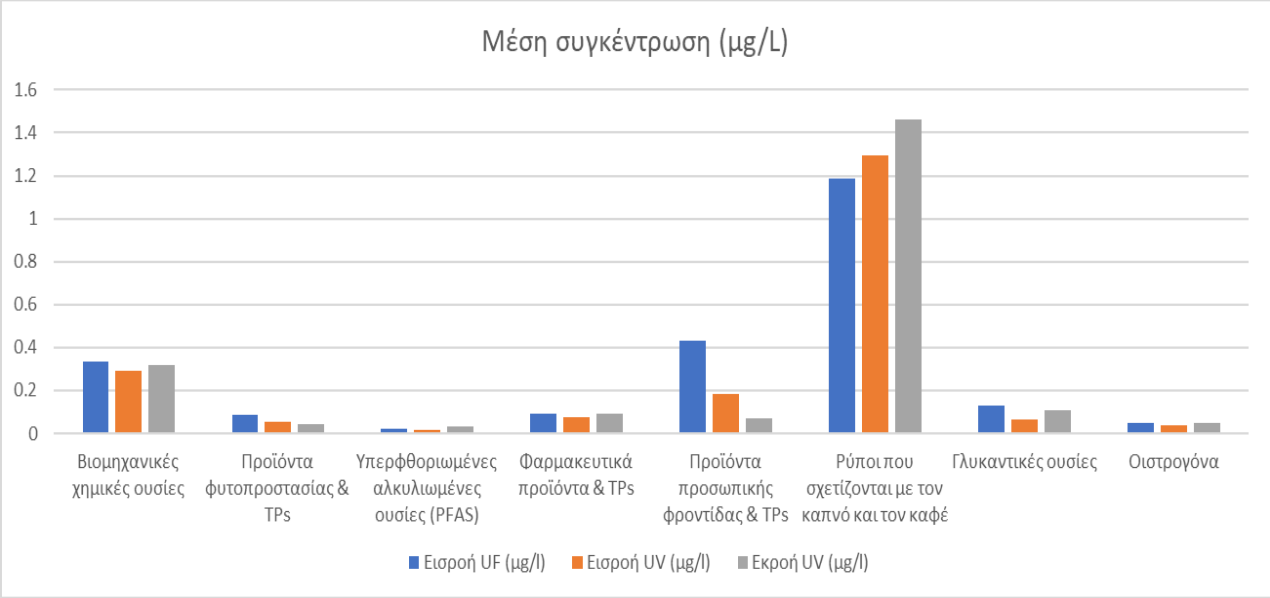
[26] not detected (<1 CFU/100 ml)

4.2 Αποτελέσματα εκτίμησης κινδύνου

Η εκτίμηση περιβαλλοντικού κινδύνου πραγματοποιήθηκε σε τρία στάδια της επεξεργασίας των βιομηχανικών λυμάτων και αποτελεί ένα χρήσιμο εργαλείο για την αξιολόγηση των πιθανών κινδύνων από τα ίχνη ρύπων που εντοπίζονται σε επιφανειακά και θαλάσσια ύδατα καθώς και σε εδαφικούς αποδέκτες. Για την αξιολόγηση των κινδύνων που συνδέονται με τους ρύπους αναδυόμενης ανησυχίας που έχουν εντοπιστεί στην εκροή της δευτεροβάθμιας επεξεργασίας πραγματοποιήθηκε μια προσέγγιση αξιολόγησης του περιβαλλοντικού κινδύνου που βασίζεται στον προσδιορισμό του πηλίκου κινδύνου (RQ) των ρύπων αναδυόμενης ανησυχίας που ανιχνεύονται σε επεξεργασμένα λύματα που χρησιμοποιούνται για την άρδευση καλλιεργειών.

Οι ρύποι αναδυόμενης ανησυχίας που ανιχνεύθηκαν ομαδοποιήθηκαν σε οκτώ (8) κατηγορίες: Βιομηχανικές χημικές ουσίες (4), προϊόντα φυτοπροστασίας και τα παράγωγά τους (10), υπερφθοριωμένες αλκυλιωμένες ουσίες (PFAS) (8), Φαρμακευτικά προϊόντα και τα παράγωγά τους (7), προϊόντα προσωπικής φροντίδας (3), Ρύποι που σχετίζονται με τον καπνό και τον καφέ (6),τεχνητά γλυκαντικά (1),Οιστρογόνα (1).

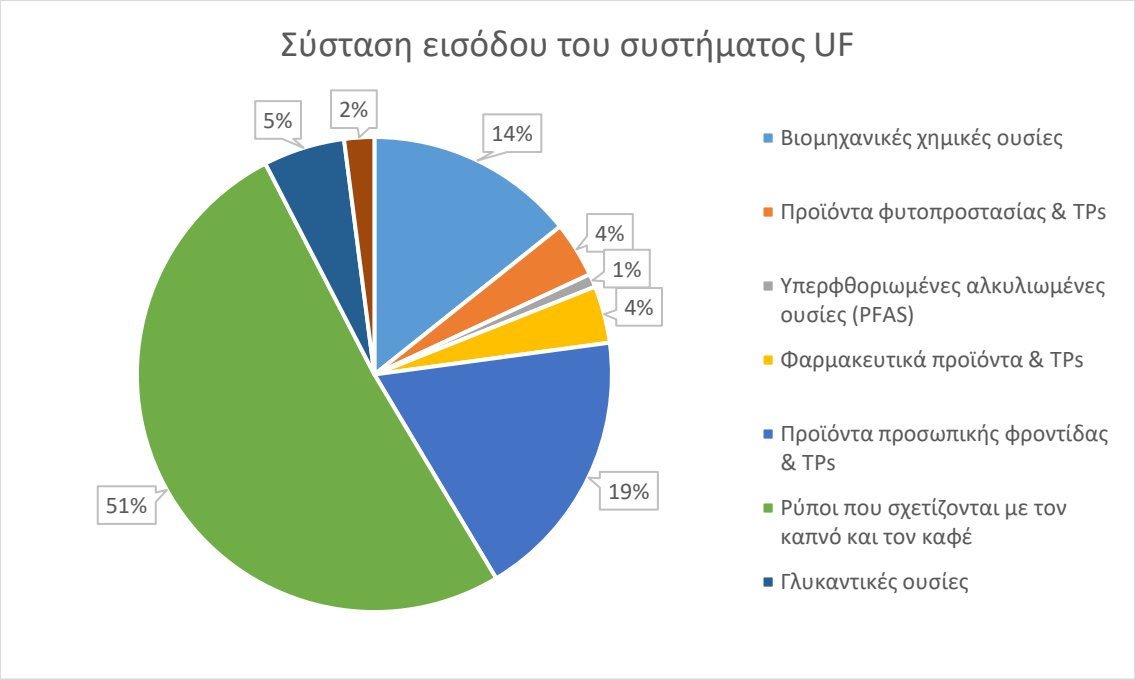
Πραγματοποιήθηκαν τρεις μετρήσεις για κάθε ουσία, κατά την έξοδο της δευτεροβάθμιας επεξεργασίας του συμβατικού συστήματος ενεργού ιλύος, στην έξοδο του συστήματος υπερδιήθησης του βιο-αντιδραστήρα μεμβρανών και στην τελική εκροή του συστήματος απολύμανσης με υπεριώδη ακτινοβολία. Στην συνέχεια υπολογίστηκε η μέση τιμή του συνόλου για κάθε τύπο ουσιών και παρατίθεται στο Διάγραμμα 1.



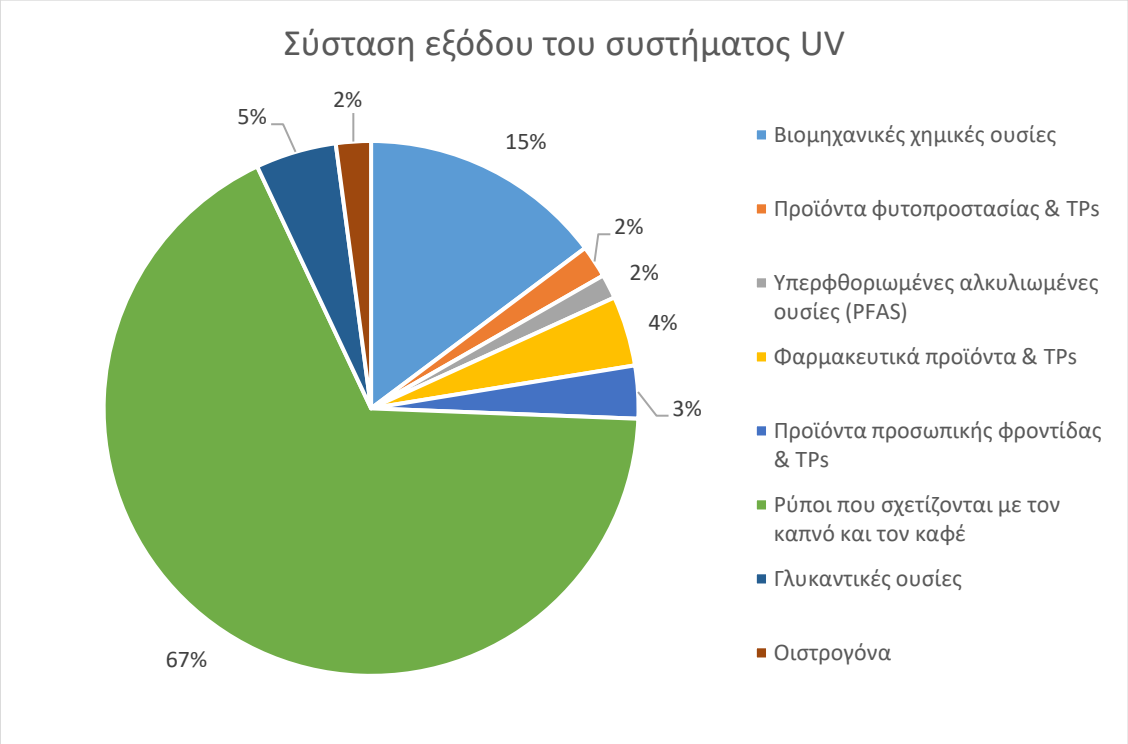
Διάγραμμα 1 *Μέση συγκέντρωση για κάθε κατηγορία ουσιών σε μg/L*

Σύμφωνα με το Διάγραμμα 1, παρατηρείται ότι η συγκέντρωση των ρύπων που σχετίζονται με καπνό και τον καφέ έχουν υψηλότερη τιμή για την έξοδο του συστήματος UV απ' ότι στην είσοδο του συστήματος UF. Επίσης, οι ουσίες αυτές έχουν σημαντικά υψηλότερη τιμή από όλες τις άλλες. Τέλος πραγματοποιήθηκε σημαντική μείωση της συγκέντρωσης των προϊόντων προσωπικής φροντίδας από την είσοδο του συστήματος UF στην εκροή του συστήματος UV.

Οι παρατηρήσεις αυτές είναι ορατές στα ακόλουθα διαγράμματα πίτες με τα ποσοστά κάθε είδους.



Διάγραμμα 2 *Ποσοστιαία κατανομή της κάθε κατηγορίας ουσιών στην είσοδο της τριτοβάθμιας επεξεργασίας.*



Διάγραμμα 3 *Ποσοστιαία κατανομή της κάθε κατηγορίας ουσιών στην έξοδο του συστήματος* απολύμανσης UV.

4.2.1 Αξιολόγηση περιβαλλοντικού κινδύνου για διάθεση σε επιφανειακά ύδατα.

Η αξιολόγηση του περιβαλλοντικού κινδύνου για την διάθεση της εκροής των επεξεργασμένων βιομηχανικών λυμάτων σε επιφανειακό αποδέκτη πραγματοποιήθηκε με τον υπολογισμό του πηλίκου RQ για κάθε ρύπο αναδυόμενου κινδύνου σε δύο σενάρια: σε ένα δυσμενέστερο σενάριο, όπου η εκροή διατίθεται κατευθείαν σε υδάτινο αποδέκτη και σε ένα σενάριο μέσης έκθεσης με αραίωση της εκροής 1:10.

Για την γενική αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας των μεθόδων επεξεργασίας λήφθηκε υπόψη η συγκέντρωση κάθε ρύπου αναδυόμενης ανησυχίας στην έξοδο της δευτεροβάθμιας επεξεργασίας, στην εκροή του συστήματος υπερδιήθησης με χρήση μεμβρανών και στην εκροή της απολύμανσης.

Στον Πίνακα 7 συνοψίζονται τα δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό των τιμών RQ των CECs και παρουσιάζονται τα ενδεχόμενα ρίσκου στα στάδια της επεξεργασίας και στον Πίνακα 8 πραγματοποιείται αξιολόγηση του περιβαλλοντικού ρίσκου, χαμηλού, μέτριου και υψηλού κινδύνου με βάση την τιμή RQ.

Πίνακας 7 Γενική εκτίμηση κινδύνου κατά την εκροή των δευτεροβάθμια επεξεργασμένων λυμάτων, την εκροή της τριτοβάθμιας επεξεργασίας μέσω UF και στην εκροή της απολύμανσης

Κατηγορία ουσίων	**Ουσία αναδυόμενου κινδύνου**	**Εισροή UF (μg/l)**	**Εισροή UV (μg/l)**	**Εκροή UV (μg/l)**	**Χαμηλό όριο PNEC γλυκού νερού (μg/l)**	***Risk Εισροή UF***	***Risk πριν από UV***	***Risk μετά από UV***
Βιομηχανικές χημικές ουσίες	5,6-dimethyl-Benzotriazole	0.20800	0.22200	0.28700	4.9404	Ok	Ok	Ok
	5-methyl-Benzotriazole	0.00293	0.00875	0.00293	150.0000	Ok	Ok	Ok
	Triphenylphosphate	0.05830	0.02430	0.02930	0.1700	Ok	Ok	Ok
	N-Methyldodecylamine	0.06300	0.03580	0.00085	0.1039	Ok	Ok	Ok
Προϊόντα φυτοπροστασίας & TPs	Piperonylbutoxide	0.02970	0.01890	0.00494	1.2000	Ok	Ok	Ok
	Metolachlor	0.00603	0.00587	0.00002	0.2000	Ok	Ok	Ok
	N.N-Diethyl-m-toluamide (DEET)	0.03360	0.01190	0.02130	88.0000	Ok	Ok	Ok
	4-hydroxy-Chlorothalonil	0.00175	0.00109	0.00151	0.4716	Ok	Ok	Ok
	Dinoterb	0.00377	0.00285	0.00235	0.0300	Ok	Ok	Ok
	Fipronil	0.00085	0.00085	0.00028	0.0008	Risk	Risk	Ok
	Fipronilsulfone	0.00030	0.00030	0.00010	0.0130	Ok	Ok	Ok

	Ioxynil	0.00010	0.00010	0.00003	0.1300	Ok	Ok	Ok
	Mefluidide	0.01080	0.01310	0.00939	1.2440	Ok	Ok	Ok
	Pentachlorophenol (PCP)	0.00102	0.00083	0.00254	0.4000	Ok	Ok	Ok
Υπερφθοριωμένες αλκυλιωμένες ουσίες (PFAS)	6:2 Fluorotelomer sulfonic acid (6:2 FTS)	0.00594	0.00017	0.00973	0.6218	Ok	Ok	Ok
	Perfluorobutanesulfonic acid (L-PFBS)	0.00070	0.00077	0.00078	372.0000	Ok	Ok	Ok
	Perfluoroheptanoic acid (PFHpA)	0.00500	0.00189	0.00610	0.5050	Ok	Ok	Ok
	Perfluorononanoic acid (PFNA)	0.00022	0.00022	0.00007	1.0000	Ok	Ok	Ok
	Perfluorooctanesulfonic acid (L-PFOS)	0.00281	0.00144	0.00023	0.0007	Risk	Risk	Ok
	Perfluorooctanesulfonic acid branched isomer (br-PFOS)	0.00284	0.00110	0.00375	0.0007	Risk	Risk	Risk
	Perfluorooctanoic acid (L-PFOA)	0.00064	0.00076	0.00089	0.1780	Ok	Ok	Ok
	Perfluoropentanoic acid (PFPeA)	0.00279	0.00887	0.01030	3.9137	Ok	Ok	Ok
Φαρμακευτικά προϊόντα & TPs	Amisulpiride	0.01280	0.00353	0.00051	140.0000	Ok	Ok	Ok
	Cimetidine	0.00039	0.00039	0.03200	176.0000	Ok	Ok	Ok
	Clopidogrel	0.00008	0.00008	0.00003	0.6483	Ok	Ok	Ok
	Niflumic acid	0.02560	0.02600	0.03220	0.1497	Ok	Ok	Ok
	Paracetamol	0.02220	0.02310	0.00004	46.0000	Ok	Ok	Ok
	Hydrochlorothiazide	0.01260	0.00980	0.00681	100.0000	Ok	Ok	Ok
	Mefenamic acid	0.01670	0.01230	0.02020	1.0000	Ok	Ok	Ok
Προϊόντα προσωπικής φροντίδας & TPs	Galaxolidone	0.19400	0.06080	0.00041	0.1006	Risk	Ok	Ok
	Triclosan	0.00377	0.00398	0.00015	0.1100	Ok	Ok	Ok
	Anabasine	0.23400	0.11600	0.06860	45.8287	Ok	Ok	Ok
Ρύποι που σχετίζονται με τον καπνό και τον καφέ	Caffeine	0.25900	0.31400	0.42200	1.2000	Ok	Ok	Ok
	Theobromine	0.46600	0.57300	0.65200	100.0000	Ok	Ok	Ok
	Theophylline	0.02130	0.02300	0.02870	14.8243	Ok	Ok	Ok
	Nicotine	0.24600	0.13000	0.05660	5.4500	Ok	Ok	Ok
	Cotinine	0.16200	0.21500	0.26000	10.0000	Ok	Ok	Ok
	Hydroxycotinine	0.03090	0.04210	0.04130	9.7055	Ok	Ok	Ok
Γλυκαντικές ουσίες	Cyclamic Acid	0.12900	0.06570	0.10600	69.0476	Ok	Ok	Ok
Οιστρογόνα	Diethylstilbestrol	0.04760	0.03870	0.04580	4.8600	Ok	Ok	Ok

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 7 από τις 40 ουσίες που ανιχνεύτηκαν τελικά, τέσσερις ουσίες βρίσκονται σε συγκέντρωση που κατά την διάθεση εκροής της δευτεροβάθμιας επεξεργασίας θα ήταν ικανή να προκαλέσει περιβαλλοντικό κίνδυνο. Πιο συγκεκριμένα από τα προϊόντα φυτοπροστασίας, το χαμηλότερο όριο PNEC για τους οργανισμούς των επιφανειακών υδάτων το υπερβαίνει το fipronil που εμφανίζει συγκέντρωση μεγαλύτερη του 0.0008 μg/l τόσο στην εκροή του συστήματος της ενεργού ιλύος όσο και στην εκροή του συστήματος μεμβρανών υπερδιήθησης. Στην κατηγορία των υπερφθοριομένων αλκυλιομένων ουσιών PFAS το χαμηλότερο όριο PNEC για τους οργανισμούς των επιφανειακών υδάτων 0.00065 μg/l, υπερβαίνεται από το Perfluorooctanesulfonic acid (L-PFOS) και το Perfluorooctanesulfonic acid branched isomer (br-PFOS) στην εκροή της τριτοβάθμιας και στην εκροή της απολύμανσης αντίστοιχα. Τέλος ο ρύπος που εντοπίζεται σε προϊόντα προσωπικής φροντίδας και ξεπερνάει το χαμηλότερο PNEC όριο του 0.10 μg/l είναι η ουσία Galaxolidone η όποια το υπερβαίνει μόνο κατά την εκροή της δευτεροβάθμιας επεξεργασίας.

Στην εκροή του σταδίου της απολύμανσης UV όπου είναι και το τελικό στάδιο επεξεργασίας του συστήματος που μελετήθηκε, η συγκέντρωση του PFO έχει εντοπιστεί ότι είναι ικανή να προκαλέσει περιβαλλοντικό κίνδυνο. Είναι σημαντικό να υπογραμμιστεί ότι για την αποτελεσματική απομάκρυνση των CECs από τα βιομηχανικά λύματα είναι απαραίτητη η τριτοβάθμια επεξεργασία ακολουθούμενη από την απολύμανση.

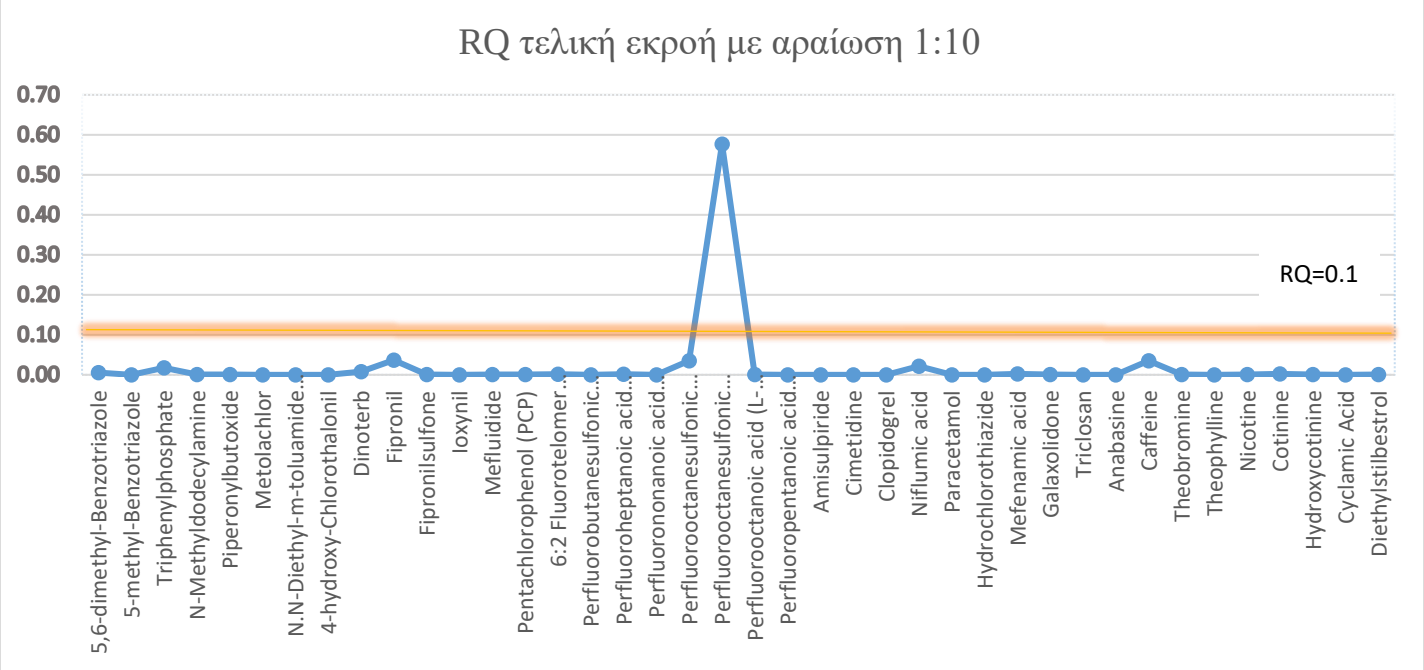
Οι παρατηρήσεις που προκύπτουν από την μελέτη που διεξήχθη για την αξιολόγηση του περιβαλλοντικού κινδύνου για την τελική εκροή (Πίνακας 8) είναι ότι οι τριανταεννέα ουσίες από τις σαράντα που ανιχνεύτηκαν (από τις πάνω από 2000 που εξετάστηκαν) είναι χαμηλού κινδύνου για την βιοποικιλότητα του γλυκού νερού. Το υπερφθοροοκτανοσουλφονικό οξύ χαρακτηρίστηκε μετρίου κινδύνου με RQ ίσο με 0.58 και μεγαλύτερο του 0.1 (Διάγραμμα 4). Στην εξέταση της περίπτωσης της μη αραιωμένης εκροής απολύμανσης, το RQ του υπερφθοροοκτανοσουλφονικού οξέος (br-PFOS) ήταν μεγαλύτερο του 1 (5.8), που το καθιστά ως ρύπο υψηλού κινδύνου και το L-PFOS χαμηλού κινδύνου με RQ ίσο με 0.34.

Επίσης στην μη αραιωμένη εκροή εντοπίστηκαν αρκετές ουσίες μερικού κινδύνου. Στην κατηγορία των βιομηχανικών χημικών ουσιών, το RQ του φωσφορικού τριφαινύλιου (Triphenylphosphate) υπολογίστηκε ίσο με 0.17, στα φυτοφάρμακα το Fipronil σημείωσε RQ ίσο με 0.36, το νιφλουμικό οξύ (Niflumic acid) από των φαρμάκων και η καφεΐνη σημείωσαν τιμές RQ ίσες με 0.22 και 0.35 αντίστοιχα.

Πίνακας 8 Αξιολόγηση εκτίμησης κινδύνου για οργανισμούς των επιφανειακών υδάτων στα δύο σενάρια, κατά την εκροή της απολύμανσης και κατά την αραιωμένη τελική εκροή με συντελεστή αραίωσης 1:10

Κατηγορία ουσίων	**Ουσία αναδυόμενου κινδύνου**	**Χαμηλό όριο PNEC γλυκού νερού (μg/l)**	***RQ (Μετά από UV)***	***RQ τελική εκροή***
Βιομηχανικές χημικές ουσίες	5,6-dimethyl-Benzotriazole	4.94	0.058093	0.005809
	5-methyl-Benzotriazole	150.00	0.000020	0.000002
	Triphenylphosphate	0.17	0.172353	0.017235
	N-Methyldodecylamine	0.10	0.008131	0.000813
Προϊόντα φυτοπροστασίας & TPs	Piperonylbutoxide	1.20	0.004117	0.000412
	Metolachlor	0.20	0.000107	0.000011
	N.N-Diethyl-m-toluamide (DEET)	88.00	0.000242	0.000024
	4-hydroxy-Chlorothalonil	0.47	0.003202	0.000320
	Dinoterb	0.03	0.078333	0.007833
	Fipronil	0.0008	0.364935	0.036494
	Fipronilsulfone	0.01	0.007610	0.000761
	Ioxynil	0.13	0.000259	0.000026
	Mefluidide	1.24	0.007548	0.000755
	Pentachlorophenol (PCP)	0.40	0.006338	0.000634
Υπερφθοριωμένες αλκυλιωμένες ουσίες (PFAS)	6:2 Fluorotelomer sulfonic acid (6:2 FTS)	0.62	0.015647	0.001565
	Perfluorobutanesulfonic acid (L-PFBS)	372.00	0.000002	0.000000
	Perfluoroheptanoic acid (PFHpA)	0.50	0.012080	0.001208
	Perfluorononanoic acid (PFNA)	1.00	0.000073	0.000007
	Perfluorooctanesulfonic acid (L-PFOS)	0.00065	0.349231	0.034923
	Perfluorooctanesulfonic acid branched isomer (br-PFOS)	0.00065	5.769231	0.576923

	Perfluorooctanoic acid (L-PFOA)	0.18	0.004978	0.000498
	Perfluoropentanoic acid (PFPeA)	3.91	0.002632	0.000263
Φαρμακευτικά προϊόντα & TPs	Amisulpiride	140.00	0.000004	0.000000
	Cimetidine	176.00	0.000182	0.000018
	Clopidogrel	0.65	0.000041	0.000004
	Niflumic acid	0.15	0.215097	0.021510
	Paracetamol	46.00	0.000001	0.000000
	Hydrochlorothiazide	100.00	0.000068	0.000007
	Mefenamic acid	1.00	0.020200	0.002020
Προϊόντα προσωπικής φροντίδας & TPs	Galaxolidone	0.10	0.004030	0.000403
	Triclosan	0.11	0.001369	0.000137
	Anabasine	45.83	0.001497	0.000150
Ρύποι που σχετίζονται με τον καπνό και τον καφέ	Caffeine	1.20	0.351667	0.035167
	Theobromine	100.00	0.006520	0.000652
	Theophylline	14.82	0.001936	0.000194
	Nicotine	5.45	0.010385	0.001039
	Cotinine	10.00	0.026000	0.002600
	Hydroxycotinine	9.71	0.004255	0.000426
Γλυκαντικές ουσίες	Cyclamic Acid	69.05	0.001535	0.000154
Οιστρογόνα	Diethylstilbestrol	4.86	0.009424	0.000942



Διάγραμμα 4 *Πηλίκο κινδύνου (RQ) των ουσιών μετά από αραίωση και για απόθεση σε επιφανειακά ύδατα.*

4.2.2 Αξιολόγηση περιβαλλοντικού κινδύνου για διάθεση σε θαλάσσια ύδατα.

Η αξιολόγηση του περιβαλλοντικού κινδύνου για την διάθεση της εκροής των επεξεργασμένων λυμάτων της γαλακτοβιομηχανίας σε θαλάσσιο υδάτινο αποδέκτη πραγματοποιήθηκε με τον υπολογισμό του πηλίκου RQ για κάθε ρύπο αναδυόμενου κινδύνου σε δύο σενάρια: σε ένα δυσμενέστερο σενάριο, όπου η εκροή διατίθεται κατευθείαν σε υδάτινο αποδέκτη και σε ένα σενάριο μέσης έκθεσης με αραίωση της εκροής όπως αναφέρθηκε και στην παράγραφό 3.2.1.

Παράλληλα πραγματοποιήθηκε και η γενική αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας των μεθόδων επεξεργασίας όπου λήφθηκε υπόψη η συγκέντρωση ενός συγκεκριμένου CEC στην έξοδο της δευτεροβάθμιας επεξεργασίας, στην εκροή του συστήματος υπερδιήθησης με χρήση μεμβρανών και στην εκροή της απολύμανσης.

Στον Πίνακα 9 συνοψίζονται τα δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό των τιμών RQ των CECs και παρουσιάζονται τα ενδεχόμενα ρίσκου στα στάδια της επεξεργασίας και στον Πίνακα 10 πραγματοποιείται αξιολόγηση του περιβαλλοντικού ρίσκου, χαμηλού, μέτριου και υψηλού κινδύνου με βάση την τιμή RQ.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 10 από τις ουσίες που εξετάστηκαν, επτά ουσίες βρίσκονται σε συγκέντρωση που κατά την διάθεση εκροής της δευτεροβάθμιας επεξεργασίας θα ήταν ικανή να προκαλέσει περιβαλλοντικό κίνδυνο, τέσσερις εκ των οποίων παρουσίασαν μεγαλύτερη συγκέντρωση από την επιτρεπτή κατά την εκροή του συστήματος UV.

Πιο συγκεκριμένα από την κατηγορία των βιομηχανικών χημικών ουσιών, η N-Methyldodecylamine εμφανίζει στην έξοδο του συστήματος UF, συγκέντρωση μεγαλύτερη από το χαμηλότερο όριο PNEC (0.01) της ουσίας για το θαλασσινό νερό, από τα προϊόντα φυτοπροστασίας, το χαμηλότερο όριο PNEC για τους οργανισμούς των θαλάσσιων υδάτων, το υπερβαίνει το fipronil που εμφανίζει συγκέντρωση μεγαλύτερη του 0.00008 μg/l στην εκροή του συστήματος απολύμανσης UV και το Dinoterb που ξεπερνάει το όριο PNEC 0.003 στην εκροή της δευτεροβάθμιας επεξεργασίας. Στην κατηγορία των υπερφθοριομένων αλκυλιομένων ουσιών PFAS το χαμηλότερο όριο PNEC για τους οργανισμούς του γλυκού νερού 0.00013 μg/l, υπερβαίνεται από το Perfluorooctanesulfonic acid (L-PFOS) και το Perfluorooctanesulfonic acid branched isomer (br-PFOS) στην εκροή της απολύμανσης. Η ουσία του νιφλουμικού οξέος (Niflumic acid) που συναντάται σε φαρμακευτικά προϊόντα ξεπερνάει επίσης το όριο που έχει

τεθεί για αυτήν 0.01 μg/l στην εκροή απολύμανσης. Τέλος ο ρύπος που εντοπίζεται σε προϊόντα προσωπικής φροντίδας και ξεπερνάει το χαμηλότερο PNEC όριο του 0.01 μg/l είναι η ουσία Galaxolidone η όποια το υπερβαίνει μόνο κατά την εκροή της δευτεροβάθμιας επεξεργασίας.

Στην εκροή του σταδίου της απολύμανσης όπου είναι και το τελικό στάδιο επεξεργασίας του συστήματος που μελετήθηκε, οι συγκεντρώσεις των Fipronil, L- PFOS, br-PFOS και Niflumic acid έχει εντοπιστεί ότι είναι ικανές να προκαλέσουν περιβαλλοντικό κίνδυνο.

Οι παρατηρήσεις που προκύπτουν από την μελέτη που διεξήχθη για την αξιολόγηση του περιβαλλοντικού κινδύνου για την τελική εκροή έπειτα από αραίωση που πραγματοποιήθηκε με συντελεστή 1:50 (Πίνακας 10) είναι ότι οι τριανταεννέα ουσίες από τις σαράντα που ανιχνεύτηκαν είναι χαμηλού κινδύνου για την βιοποικιλότητα των θαλάσσιων υδάτων. Το υπερφθοροοκτανοσουλφονικό οξύ χαρακτηρίστηκε μετρίου κινδύνου με RQ ίσο με 0.58 και μεγαλύτερο του 0.1 (Διάγραμμα 5). Στην εξέταση της περίπτωσης της μη αραιωμένης εκροής απολύμανσης, το RQ του υπερφθοροοκτανοσουλφονικού οξέος (br-PFOS) ήταν κατά πολύ μεγαλύτερο του 1 (28.8), που το καθιστά ως ρύπο υψηλού κινδύνου στην ίδια κατηγορία βρίσκεται και το L-PFOS με RQ ίσο με 1.75. Επίσης το Fipronil και το Niflumic acid αναδείχθηκαν ουσίες υψηλού κινδύνου για τους οργανισμούς θαλασσινού νερού με τιμές RQ ίσους με 3.65 και 2.15 αντίστοιχα.

Τέλος στην μη αραιωμένη εκροή εντοπίστηκαν αρκετές ουσίες μερικού κινδύνου. Στην κατηγορία των βιομηχανικών χημικών ουσιών, τα RQ του 5,6-dimethyl-Benzotriazole και του φωσφορικού τριφαινύλιου (Triphenylphosphate) υπολογίστηκε ίσο με 0.58 και με 0.17, στα φυτοφάρμακα το Dinoterb σημείωσε RQ ίσο με 0.78, το Mefenamic acid από τα φαρμακευτικά προϊόντα σημείωσε τιμές RQ ίσες με 0.20. Στην κατηγορία των PFAS, το 6:2 Fluorotelomer sulfonic acid (6:2 FTS) και το Perfluoroheptanoic acid (PFHpA) θεωρήθηκαν μερικού κινδύνου καθώς τα RQ που υπολογίστηκαν ήταν 0.16 και 0.12 αντίστοιχα.Από τους ρύπους που εμφανίζονται στον καπνό η Nicotine και η Cotinine σημείωσαν τιμές RQ ίσες με 0.1 και 0.26 αντίστοιχα.

Πίνακας 9 Γενική εκτίμηση κινδύνου κατά την εκροή των δευτεροβάθμια επεξεργασμένων λυμάτων, την εκροή της τριτοβάθμιας επεξεργασίας και στην εκροή της απολύμανσης UV.

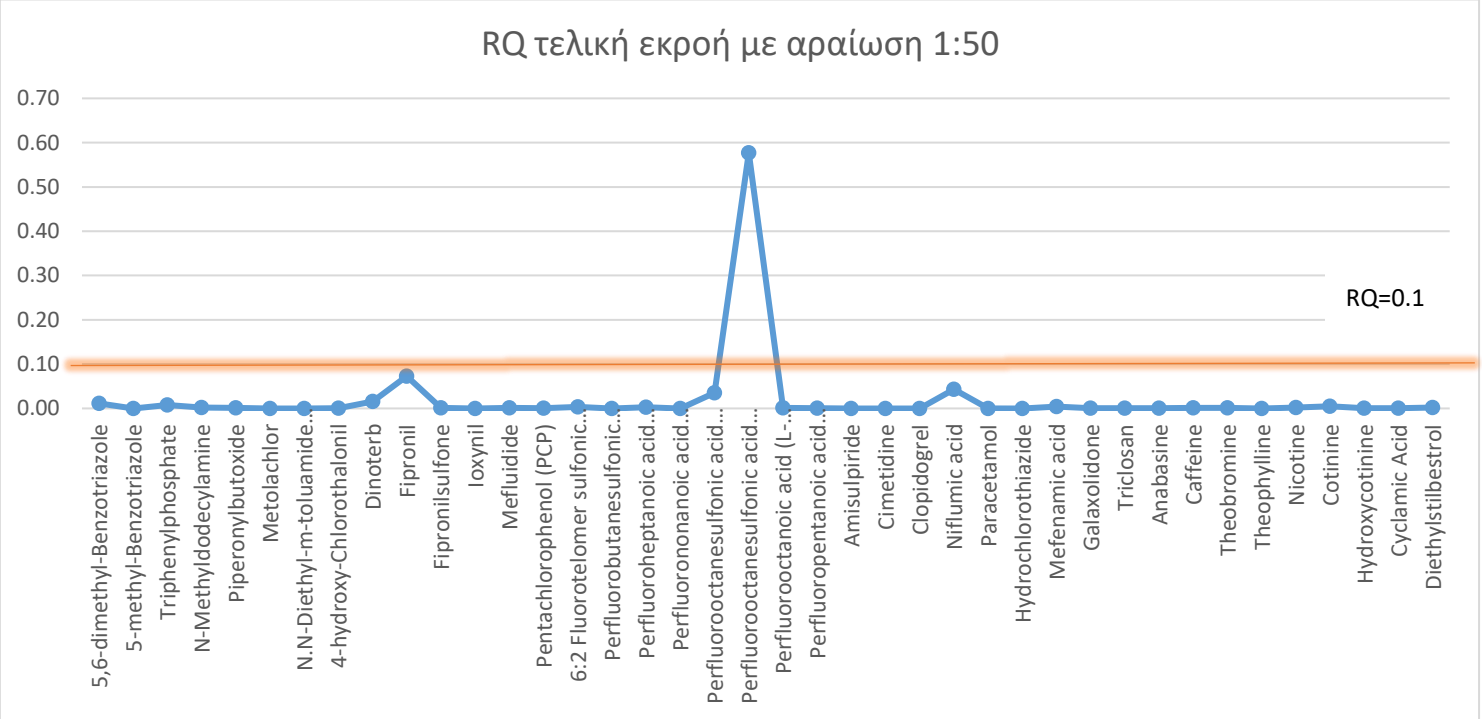
Κατηγορία ουσιών	**Ουσία αναδυόμενου κινδύνου**	**Εισροή UF (μg/l)**	**Εισροή UV (μg/l)**	**Εκροή UV (μg/l)**	**Χαμηλό όριο PNEC θαλασσινού νερού (μg/l)**	***Risk Εισροή UF***	***Risk πριν από UV***	***Risk μετά από UV***
Βιομηχανικές χημικές ουσίες	5,6-dimethyl-Benzotriazole	0.20800	0.22200	0.28700	0.49	Ok	Ok	Ok
	5-methyl-Benzotriazole	0.00293	0.00875	0.00293	15.00	Ok	Ok	Ok
	Triphenylphosphate	0.05830	0.02430	0.02930	0.07	Ok	Ok	Ok
	N-Methyldodecylamine	0.06300	0.03580	0.00085	0.01	Risk	Risk	Ok
Προϊόντα φυτοπροστασίας & TPs	Piperonylbutoxide	0.02970	0.01890	0.00494	0.10	Ok	Ok	Ok
	Metolachlor	0.00603	0.00587	0.00002	0.02	Ok	Ok	Ok
	N.N-Diethyl-m-toluamide (DEET)	0.03360	0.01190	0.02130	8.80	Ok	Ok	Ok
	4-hydroxy-Chlorothalonil	0.00175	0.00109	0.00151	0.05	Ok	Ok	Ok
	Dinoterb	0.00377	0.00285	0.00235	0.003	Risk	Ok	Ok
	Fipronil	0.00085	0.00085	0.00028	0.000077	Risk	Risk	Risk
	Fipronilsulfone	0.00030	0.00030	0.00010	0.0013	Ok	Ok	Ok
	Ioxynil	0.00010	0.00010	0.00003	0.01	Ok	Ok	Ok
	Mefluidide	0.01080	0.01310	0.00939	0.12	Ok	Ok	Ok
	Pentachlorophenol (PCP)	0.00102	0.00083	0.00254	0.10	Ok	Ok	Ok
Υπερφθοριωμένες αλκυλιωμένες ουσίες (PFAS)	6:2 Fluorotelomer sulfonic acid (6:2 FTS)	0.00594	0.00017	0.00973	0.06	Ok	Ok	Ok
	Perfluorobutanesulfonic acid (L-PFBS)	0.00070	0.00077	0.00078	37.20	Ok	Ok	Ok
	Perfluoroheptanoic acid (PFHpA)	0.00500	0.00189	0.00610	0.05	Ok	Ok	Ok
	Perfluorononanoic acid (PFNA)	0.00022	0.00022	0.00007	0.10	Ok	Ok	Ok
	Perfluorooctanesulfonic acid (L-PFOS)	0.00281	0.00144	0.00023	0.00013	Risk	Risk	Risk
	Perfluorooctanesulfonic acid branched isomer (br-PFOS)	0.00284	0.00110	0.00375	0.00013	Risk	Risk	Risk

	Perfluorooctanoic acid (L-PFOA)	0.00064	0.00076	0.00089	0.02	Ok	Ok	Ok
	Perfluoropentanoic acid (PFPeA)	0.00279	0.00887	0.01030	0.39	Ok	Ok	Ok
Φαρμακευτικά προϊόντα & TPs	Amisulpiride	0.01280	0.00353	0.00051	14.00	Ok	Ok	Ok
	Cimetidine	0.00039	0.00039	0.03200	17.60	Ok	Ok	Ok
	Clopidogrel	0.00008	0.00008	0.00003	0.06	Ok	Ok	Ok
	Niflumic acid	0.02560	0.02600	0.03220	0.01	Risk	Risk	Risk
	Paracetamol	0.02220	0.02310	0.00004	13.40	Ok	Ok	Ok
	Hydrochlorothiazide	0.01260	0.00980	0.00681	10.00	Ok	Ok	Ok
	Mefenamic acid	0.01670	0.01230	0.02020	0.10	Ok	Ok	Ok
Προϊόντα προσωπικής φροντίδας & TPs	Galaxolidone	0.19400	0.06080	0.00041	0.01	Risk	Risk	Ok
	Triclosan	0.00377	0.00398	0.00015	0.01	Ok	Ok	Ok
	Anabasine	0.23400	0.11600	0.06860	4.58	Ok	Ok	Ok
Ρύποι που σχετίζονται με τον καπνό και τον καφέ	Caffeine	0.25900	0.31400	0.42200	8.70	Ok	Ok	Ok
	Theobromine	0.46600	0.57300	0.65200	10.00	Ok	Ok	Ok
	Theophylline	0.02130	0.02300	0.02870	10.00	Ok	Ok	Ok
	Nicotine	0.24600	0.13000	0.05660	0.55	Ok	Ok	Ok
	Cotinine	0.16200	0.21500	0.26000	1.00	Ok	Ok	Ok
	Hydroxycotinine	0.03090	0.04210	0.04130	0.97	Ok	Ok	Ok
Γλυκαντικές ουσίες	Cyclamic Acid	0.12900	0.06570	0.10600	6.90	Ok	Ok	Ok
Οιστρογόνα	Diethylstilbestrol	0.04760	0.03870	0.04580	0.49	Ok	Ok	Ok

Πίνακας 10 Αξιολόγηση εκτίμησης κινδύνου για διάθεση σε αποδέκτες θαλάσσιων υδάτων στα δύο σενάρια, κατά την εκροή της απολύμανσης και κατά την αραιωμένη τελική εκροή με συντελεστή αραίωσης 1:50.

Κατηγορία ουσιών	**Ουσία αναδυόμενου κινδύνου**	**Χαμηλό όριο PNEC θαλασσινού νερού (μg/l)**	***RQ (Μετά από UV)***	***RQ τελική εκροή***
Βιομηχανικές χημικές ουσίες	5,6-dimethyl-Benzotriazole	0.49	0.580926	0.011619
	5-methyl-Benzotriazole	15.00	0.000195	0.000004
	Triphenylphosphate	0.07	0.395946	0.007919
	N-Methyldodecylamine	0.01	0.081311	0.001626
Προϊόντα φυτοπροστασίας & TPs	Piperonylbutoxide	0.10	0.049057	0.000981
	Metolachlor	0.02	0.001068	0.000021
	N.N-Diethyl-m-toluamide (DEET)	8.80	0.002420	0.000048
	4-hydroxy-Chlorothalonil	0.05	0.032022	0.000640
	Dinoterb	0.003	0.783333	0.015667
	Fipronil	0.000077	3.649351	0.072987
	Fipronilsulfone	0.0013	0.076095	0.001522
	Ioxynil	0.01	0.002592	0.000052
	Mefluidide	0.12	0.075484	0.001510
	Pentachlorophenol (PCP)	0.10	0.025350	0.000507
Υπερφθοριωμένες αλκυλιωμένες ουσίες (PFAS)	6:2 Fluorotelomer sulfonic acid (6:2 FTS)	0.06	0.156471	0.003129
	Perfluorobutanesulfonic acid (L-PFBS)	37.20	0.000021	0.000000
	Perfluoroheptanoic acid (PFHpA)	0.05	0.120804	0.002416
	Perfluorononanoic acid (PFNA)	0.10	0.000730	0.000015
	Perfluorooctanesulfonic acid (L-PFOS)	0.00013	1.746154	0.034923
	Perfluorooctanesulfonic acid branched isomer (br-PFOS)	0.00013	28.846154	0.576923
	Perfluorooctanoic acid (L-PFOA)	0.02	0.049775	0.000996
	Perfluoropentanoic acid (PFPeA)	0.39	0.026318	0.000526
	Amisulpiride	14.00	0.000036	0.000001

Φαρμακευτικά προϊόντα & TPs	Cimetidine	17.60	0.001818	0.000036
	Clopidogrel	0.06	0.000414	0.000008
	Niflumic acid	0.01	2.150969	0.043019
	Paracetamol	13.40	0.000003	0.000000
	Hydrochlorothiazide	10.00	0.000681	0.000014
	Mefenamic acid	0.10	0.202000	0.004040
Προϊόντα προσωπικής φροντίδας & TPs	Galaxolidone	0.01	0.040300	0.000806
	Triclosan	0.01	0.021817	0.000436
	Anabasine	4.58	0.014969	0.000299
Ρύποι που σχετίζονται με τον καπνό και τον καφέ	Caffeine	8.70	0.048506	0.000970
	Theobromine	10.00	0.065200	0.001304
	Theophylline	10.00	0.002870	0.000057
	Nicotine	0.55	0.103853	0.002077
	Cotinine	1.00	0.260000	0.005200
	Hydroxycotinine	0.97	0.042553	0.000851
Γλυκαντικές ουσίες	Cyclamic Acid	6.90	0.015352	0.000307
Οιστρογόνα	Diethylstilbestrol	0.49	0.094239	0.001885



Διάγραμμα 5 *Πηλίκο κινδύνου (RQ) των ουσιών μετά από αραίωση 1:50 και για απόθεση σε θαλάσσια ύδατα.*

4.2.3 Αξιολόγηση περιβαλλοντικού κινδύνου για διάθεση στο έδαφος.

Η αξιολόγηση του περιβαλλοντικού κινδύνου για την διάθεση της εκροής των επεξεργασμένων βιομηχανικών λυμάτων σε εδαφικό αποδέκτη πραγματοποιήθηκε με τον υπολογισμό του πηλίκου RQ για κάθε ρύπο αναδυόμενου κινδύνου σε ένα δυσμενέστερο σενάριο, όπου η εκροή διατίθεται κατευθείαν στον αποδέκτη.

Για την γενική αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας των μεθόδων επεξεργασίας λήφθηκε υπόψη η συγκέντρωση ενός συγκεκριμένου CEC στην έξοδο της δευτεροβάθμιας επεξεργασίας, στην εκροή του συστήματος υπερδιήθησης με χρήση μεμβρανών και στην εκροή της απολύμανσης.

Στον Πίνακα 11 συνοψίζονται τα δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό των τιμών RQ των CECs και παρουσιάζονται τα ενδεχόμενα ρίσκου στα στάδια της επεξεργασίας και στον Πίνακα 12 πραγματοποιείται αξιολόγηση του περιβαλλοντικού ρίσκου, χαμηλού, μέτριου και υψηλού κινδύνου με βάση την τιμή RQ.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 11 από τις τριανταπέντε ουσίες που ανιχνεύτηκαν, οι δύο ουσίες βρίσκονται σε συγκέντρωση που κατά την διάθεση εκροής της δευτεροβάθμιας επεξεργασίας θα ήταν ικανή να προκαλέσει περιβαλλοντικό κίνδυνο. Πιο συγκεκριμένα στην κατηγορία των υπερφθοριομένων αλκυλιομένων ουσιών PFAS το χαμηλότερο όριο PNEC για τους οργανισμούς του γλυκού νερού 16.65 ng/Kg, υπερβαίνεται από το Perfluorooctanesulfonic acid (L-PFOS) και το Perfluorooctanesulfonic acid branched isomer (br-PFOS) στην εκροή του συστήματος μεμβρανών υπερδιήθησης και στην εκροή της απολύμανσης αντίστοιχα. Στην εκροή του σταδίου της απολύμανσης όπου είναι και το τελικό στάδιο επεξεργασίας του συστήματος που μελετήθηκε, η συγκέντρωση του PFO έχει εντοπιστεί ότι είναι ικανή να προκαλέσει περιβαλλοντικό κίνδυνο.

Πίνακας 11 Γενική εκτίμηση κινδύνου κατά την εκροή των δευτεροβάθμια επεξεργασμένων λυμάτων, την εκροή της τριτοβάθμιας επεξεργασίας και στην εκροή της απολύμανσης μέσω UV.

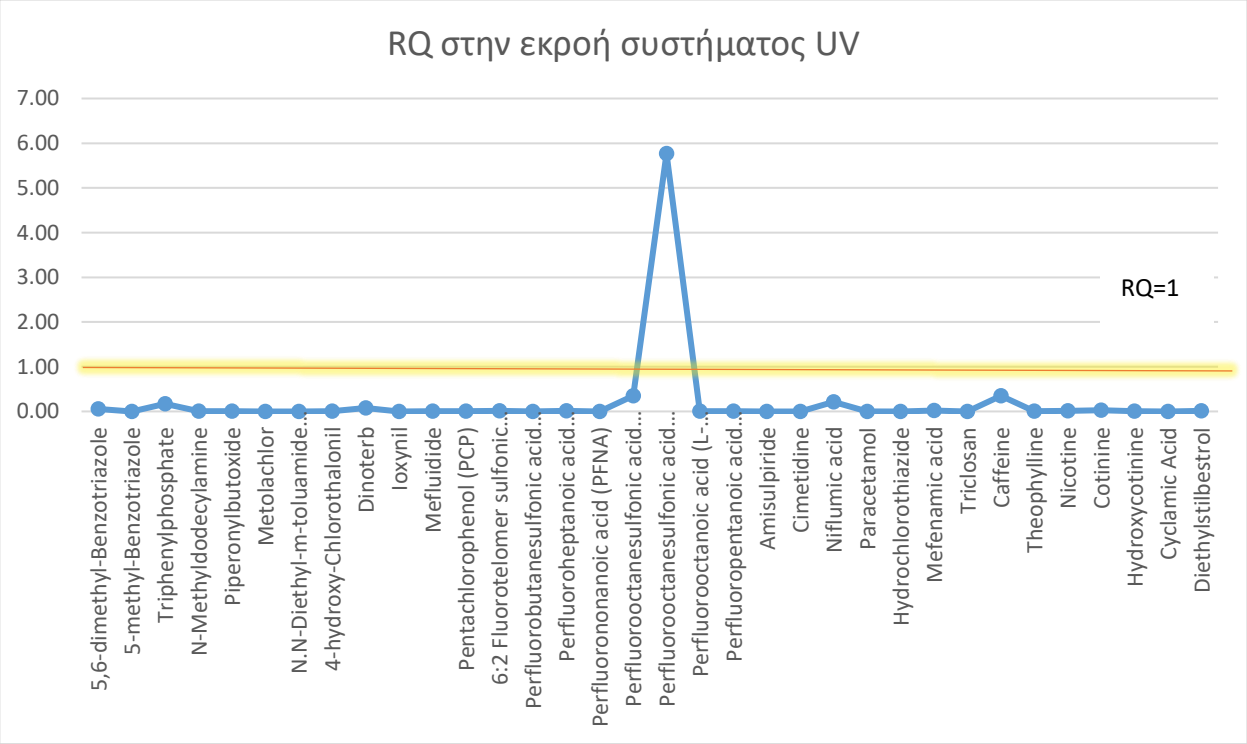
Κατηγορία ουσιών	Ουσία αναδυόμενου κινδύνου	Εισροή UF (ng/l)	Εισροή UV (ng/l)	Εκροή UV (ng/l)	Χαμηλό όριο PNEC γλυκού νερού (ng/l)	Koc (l/Kg)	kd soil (ng/kg)	Χαμηλό όριο PNEC εδάφους (ng/Kg)	*Risk Εισροή UF*	*Risk πριν από UV*	*Risk μετά από UV*
Βιομηχανικές χημικές ουσίες	5,6-dimethyl-Benzotriazole	208.00	222.00	287.00	4940.39	177	1.77	8744.49	Ok	Ok	Ok
	5-methyl-Benzotriazole	2.93	8.75	2.93	150000	87.87	0.88	131805.00	Ok	Ok	Ok
	Triphenylphosphate	58.30	24.30	29.30	170	1792	17.92	3046.40	Ok	Ok	Ok
	N-Methyldodecylamine	63.00	35.80	0.85	103.92177	1729	17.29	1796.81	Ok	Ok	Ok
Προϊόντα φυτοπροστασίας & TPs	Piperonylbutoxide	29.70	18.90	4.94	1200	2469	24.69	29628.00	Ok	Ok	Ok
	Metolachlor	6.03	5.87	0.02	200	246.3	2.46	492.60	Ok	Ok	Ok
	N.N-Diethyl-m-toluamide (DEET)	33.60	11.90	21.30	88000	72.12	0.72	63465.60	Ok	Ok	Ok
	4-hydroxy-Chlorothalonil	1.75	1.09	1.51	471.55	5368	53.68	25312.80	Ok	Ok	Ok
	Dinoterb	3.77	2.85	2.35	30	3495	34.95	1048.50	Ok	Ok	Ok
	Fipronil	0.85	0.85	0.28	0.77						
	Fipronilsulfone	0.30	0.30	0.10	13.01						
	Ioxynil	0.10	0.10	0.03	130	2406	24.06	3127.80	Ok	Ok	Ok
	Mefluidide	10.80	13.10	9.39	1243.98	143.5	1.44	1785.11	Ok	Ok	Ok
	Pentachlorophenol (PCP)	1.02	0.83	2.54	400	11700	117.00	46800.00	Ok	Ok	Ok
Υπερφθοριωμένες αλκυλιωμένες ουσίες (PFAS)	6:2 Fluorotelomer sulfonic acid (6:2 FTS)	5.94	0.17	9.73	621.84	249.1	2.49	1549.00	Ok	Ok	Ok
	Perfluorobutanesulfonic acid (L-PFBS)	0.70	0.77	0.78	372000	85.47	0.85	317948.40	Ok	Ok	Ok
	Perfluoroheptanoic acid (PFHpA)	5.00	1.89	6.10	504.95	282.6	2.83	1426.99	Ok	Ok	Ok

	Perfluorononanoic acid (PFNA)	0.22	0.22	0.07	1000	1538	15.38	15380.00	Ok	Ok	Ok
	Perfluorooctanesulfonic acid (L-PFOS)	2.81	1.44	0.23	0.65	2562	25.62	16.65	Risk	Risk	Ok
	Perfluorooctanesulfonic acid branched isomer (br-PFOS)	2.84	1.10	3.75	0.65	2562	25.62	16.65	Risk	Risk	Risk
	Perfluorooctanoic acid (L-PFOA)	0.64	0.76	0.89	178	655.1	6.55	1166.08	Ok	Ok	Ok
	Perfluoropentanoic acid (PFPeA)	2.79	8.87	10.30	3913.71	51.29	0.51	2007.34	Ok	Ok	Ok
Φαρμακευτικά προϊόντα & TPs	Amisulpiride	12.80	3.53	0.51	140000	18.85	0.19	26390.00	Ok	Ok	Ok
	Cimetidine	0.39	0.39	32.00	176000	70.76	0.71	124537.60	Ok	Ok	Ok
	Clopidogrel	0.08	0.08	0.03	648.25						
	Niflumic acid	25.60	26.00	32.20	149.7	548.6	5.49	821.25	Ok	Ok	Ok
	Paracetamol	22.20	23.10	0.04	46000	20.94	0.21	9632.40	Ok	Ok	Ok
	Hydrochlorothiazide	12.60	9.80	6.81	100000	13.93	0.14	13930.00	Ok	Ok	Ok
	Mefenamic acid	16.70	12.30	20.20	1000	880.1	8.80	8801.00	Ok	Ok	Ok
Προϊόντα προσωπικής φροντίδας & TPs	Galaxolidone	194.00	60.80	0.41	100.62						
	Triclosan	3.77	3.98	0.15	110	8417	84.17	9258.70	Ok	Ok	Ok
	Anabasine	234.00	116.00	68.60	45828.71						
Ρύποι που σχετίζονται με τον καπνό και τον καφέ	Caffeine	259.00	314.00	422.00	1200	9.552	0.10	114.62	Ok	Ok	Ok
	Theobromine	466.00	573.00	652.00	100000	4.066	0.04	4066.00	Ok	Ok	Ok
	Theophylline	21.30	23.00	28.70	14824.27	9.924	0.10	1471.16	Ok	Ok	Ok
	Nicotine	246.00	130.00	56.60	5450	48.23	0.48	2628.54	Ok	Ok	Ok
	Cotinine	162.00	215.00	260.00	10000	12.38	0.12	1238.00	Ok	Ok	Ok
	Hydroxycotinine	30.90	42.10	41.30	9705.5423	0.6669	0.01	64.73	Ok	Ok	Ok
Γλυκαντικές ουσίες	Cyclamic Acid	129.00	65.70	106.00	69047.61	0.6894	0.01	476.01	Ok	Ok	Ok
Οιστρογόνα	Diethylstilbestrol	47.60	38.70	45.80	4860	11570	115.70	562302.00	Ok	Ok	Ok

Πίνακας 12 Γενική εκτίμηση κινδύνου κατά την εκροή των δευτεροβάθμια επεξεργασμένων λυμάτων, την εκροή της τριτοβάθμιας επεξεργασίας και στην εκροή της απολύμανσης μέσω UV.

Κατηγορία ουσιών	**Ουσία αναδυόμενου κινδύνου**	**Χαμηλό όριο PNEC εδάφους (ng/Kg)**	***RQ (Μετά από UV)***
Βιομηχανικές χημικές ουσίες	5,6-dimethyl-Benzotriazole	8744.49	0.0580926
	5-methyl-Benzotriazole	131805.00	0.0000195
	Triphenylphosphate	3046.40	0.1723529
	N-Methyldodecylamine	1796.81	0.0081311
Προϊόντα φυτοπροστασίας & TPs	Piperonylbutoxide	29628.00	0.0041167
	Metolachlor	492.60	0.0001068
	N.N-Diethyl-m-toluamide (DEET)	63465.60	0.0002420
	4-hydroxy-Chlorothalonil	25312.80	0.0032022
	Dinoterb	1048.50	0.0783333
	Fipronil		
	Fipronilsulfone		
	Ioxynil	3127.80	0.0002592
	Mefluidide	1785.11	0.0075484
	Pentachlorophenol (PCP)	46800.00	0.0063375
Υπερφθοριωμένες αλκυλιωμένες ουσίες (PFAS)	6:2 Fluorotelomer sulfonic acid (6:2 FTS)	1549.00	0.0156471
	Perfluorobutanesulfonic acid (L-PFBS)	317948.40	0.0000021
	Perfluoroheptanoic acid (PFHpA)	1426.99	0.0120804
	Perfluorononanoic acid (PFNA)	15380.00	0.0000730
	Perfluorooctanesulfonic acid (L-PFOS)	16.65	0.3492308
	Perfluorooctanesulfonic acid branched isomer (br-PFOS)	16.65	5.7692308
	Perfluorooctanoic acid (L-PFOA)	1166.08	0.0049775
	Perfluoropentanoic acid (PFPeA)	2007.34	0.0026318
Φαρμακευτικά προϊόντα & TPs	Amisulpiride	26390.00	0.0000036
	Cimetidine	124537.60	0.0001818
	Clopidogrel		

	Niflumic acid	821.25	0.2150969
	Paracetamol	9632.40	0.0000009
	Hydrochlorothiazide	13930.00	0.0000681
	Mefenamic acid	8801.00	0.0202000
Προϊόντα προσωπικής φροντίδας & TPs	Galaxolidone		
	Triclosan	9258.70	0.0013685
	Anabasine		
Ρύποι που σχετίζονται με τον καπνό και τον καφέ	Caffeine	114.62	0.3516667
	Theobromine	4066.00	
	Theophylline	1471.16	0.0019360
	Nicotine	2628.54	0.0103853
	Cotinine	1238.00	0.0260000
	Hydroxycotinine	64.73	0.0042553
Γλυκαντικές ουσίες	Cyclamic Acid	476.01	0.0015352
Οιστρογόνα	Diethylstilbestrol	562302.00	0.0094239



Διάγραμμα 6 *Πηλίκο κινδύνου (RQ) των ουσιών για απόθεση σε θαλάσσια ύδατα*

Οι παρατηρήσεις που προκύπτουν από την μελέτη που διεξήχθη για την αξιολόγηση του περιβαλλοντικού κινδύνου για την εκροή (Πίνακας 12) είναι ότι το υπερφθοροοκτανοσουλφονικό οξύ (br-PFOS) χαρακτηρίστηκε υψηλού κινδύνου με RQ ίσο με 5.77 και μεγαλύτερο του 1 και το L-PFOS μετρίου κινδύνου με RQ ίσο με 0.34 μεγαλύτερο του 0.1 (Διάγραμμα 6).

Επίσης στην μη αραιωμένη εκροή εντοπίστηκαν αρκετές ουσίες μερικού κινδύνου. Στην κατηγορία των βιομηχανικών χημικών ουσιών, το RQ του φωσφορικού τριφαινύλιου (Triphenylphosphate) υπολογίστηκε ίσο με 0.17, το νιφλουμικό οξύ (Niflumic acid) από την κατηγορία των φαρμάκευτικών προϊόντων και η καφεΐνη σημείωσαν τιμές RQ ίσες με 0.22 και 0.35 αντίστοιχα.

4.2.4 Εκτίμηση κινδύνου σύμφωνα με τα πρότυπα ποιότητας περιβάλλοντος

Η εκτίμηση κινδύνου σύμφωνα με τα πρότυπα περιβαλλοντικής ποιότητας (environmental quality standards) του ευρωπαϊκού κοινοβουλίου πραγματοποιήθηκε για τρεις κατηγορίες ουσιών καθώς από τις 40 ουσίες που ανιχνεύτηκαν μόνο οι εννέα ανήκουν στις ουσίες προτεραιότητας της ΕΕ.

Σύμφωνα με την εξέταση που πραγματοποιήθηκε και τα αποτελέσματα του Πίνακα 13 καμία από τις ουσίες προτεραιότητας δεν ξεπερνάει τις κατώτερες οριακές τιμές που έχουν τεθεί για την αποτροπή του περιβαλλοντικού κινδύνου.

Πιο συγκεκριμένα από τις ουσίες που ανιχνεύονται στα προϊόντα φυτοπροστασίας, η πενταχλωροφαινόλη βρίσκεται σε πολύ χαμηλότερη συγκέντρωση στην τελική εκροή, (έπειτα από αραίωση) από την επιτρεπτή ετήσια μέση τιμή αλλά και από την μέγιστη επιτρεπτή συγκέντρωση για διάθεση σε εσωτερικά επιφανειακά ύδατα ή στα άλλα επιφανειακά ύδατα. Ο έλεγχος των συγκεντρώσεων των PFAS για την εκτίμηση του περιβαλλοντικού κινδύνου πραγματοποιείται αθροιστικά. Όλες οι ουσίες της κατηγορίας PFAS ανάχθηκαν μέσω του συντελεστή RPF σε PFOA και έπειτα αθροίστηκαν. Το σύνολο των συγκεντρώσεν για τα εσωτερικά επιφανειακά ύδατα 0.0013μg/L ήταν μικρότερο του προβλεπόμενου ορίου 0.0044 μg/L. Τέλος η τρικλοσάνη που ανιχνεύεται σε προϊόντα προσωπικής φροντίδας ήταν σημαντικά μικρότερη του ορίου τόσο στα εσωτερικά επιφανειακά ύδατα όσο και στα άλλα επιφανειακά ύδατα.

Πίνακας 13 Εκτίμηση κινδύνου σύμφωνα με τα πρότυπα ποιότητας περιβάλλοντος για ουσίες προτεραιότητας στα επιφανειακά ύδατα, σύμφωνα με την πρόταση του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου (Οκτώβριος, 2022)[1].

Compounds	CAS No	EQS No	RPF	AFTER UV (Freshwater) (µg/l)	AFTER UV (Marine water) (µg/l)	AFTER UV (Freshwater) (µg/l)	AFTER UV (Marine water) (µg/l)	AA-EQS Inland surface waters (µg/L)	Risk	MAC-EQS Inland surface waters (µg/L)	Risk	AA-EQS other surface waters (µg/L)	Risk	MAC-EQS other surface waters (µg/L)	Risk
Plant Protection Products & TPs															
Pentachlorophenol	87-86-5	27		0.0002535	0.0000507			0.4	Ok	0.4	Ok	1	Ok	1	Ok
Per- and Polyfluroalkyl Substances (PFAS)															
Perfluorobutanesul	375-73-5	65	0.001	0.000078	0.000016	0.00000008	0.000000016								
Perfluoroheptanoic	375-85-9	65	0.505	0.000610	0.000122	0.00030805	0.000061610								
Perfluorononanoic	375-95-1	65	10	0.000007	0.000001	0.00007300	0.000014600								
Perfluorooctanesul	1763-23-1	65	2	0.000023	0.000005	0.00004540	0.000009080	0.0044	Ok	0.0044	Ok	-	-	-	-
Perfluorooctanesul	1763-23-1	65	2	0.000375	0.000075	0.00075000	0.000150000								
Perfluorooctanoic a	335-67-1	65	1	0.000089	0.000018	0.00008860	0.000017720								
Perfluoropentanoic	2706-90-3	65	0.03	0.001030	0.000206	0.00003090	0.000006180								
Total						**0.0013**	**0.00026**								
Personal Care Products & TPs															
Triclosan	3380-34-5	69		0.000015	0.000003			0.02	Ok	0.002	Ok	0.02	Ok	0.002	Ok

4.2.5 Εξέταση των επιπτώσεων των ρύπων αναδυόμενου κινδυνου με υψηλό κίνδυνο ανησυχίας

Συνοψίζοντας έπειτα από την εκτίμηση περιβαλλοντικού κινδύνου στην διάθεση των επεξεργασμένων λυμάτων της βιομηχανίας τροφίμων σε υδάτινους και εδαφικούς αποδέκτες που διεξήχθη, έδειξε ότι έπειτα από αραίωση που πραγματοποιήθηκε στην εκροή του συστήματος απολύμανσης UV 1:10 για τα επιφανειακά και 1:50 για τα θαλάσσια ύδατα, καμία από τις ουσίες αναδυόμενου κινδύνου που ανιχνεύτηκαν δεν εντοπίστηκε σε συγκέντρωση ικανή να προκαλέσει υψηλό κίνδυνο ανησυχίας.

Ωστόσο στην περίπτωση της μη αραιωμένης εκροής του συστήματος UV των επεξεργασμένων λυμάτων εντοπίστηκαν ρύποι με συγκεντρώσεις υψηλού κινδύνου. Το διακλαδισμένο ισομερές υπερφθοροοκτανεσουλφονικού οξέος (br-PFOS) είναι ο μοναδικός ρύπος που ανιχνεύτηκε σε συγκέντρωση υψηλού κινδύνου στην διάθεση της εκροής και στις τρεις περιπτώσεις που εξετάστηκαν. Στον έλεγχο που έγινε για την διάθεση της μη αραιωμένης εκροής σε θαλάσσια ύδατα, εντοπίστηκαν επίσης συγκεντρώσεις υψηλού κινδύνου στο Υπερφθοροοκτανεσουλφονικό οξύ (L-PFOS), στο Νιφλουμικό οξύ και στο Fipronil.

Η περαιτέρω διερεύνηση των περιβαλλοντικών επιτώσεων των ουσιών που προαναφέρθηκαν είναι άξιο αναφοράς και για τον λόγω αυτό πραουσιάζονται παρακάτω.

4.2.5a Εξέταση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων

Υπερφθοροοκτανοσουλφονικό οξύ (PFO) ή σουλφονικό υπερφθοροοκτάνιο είναι μια τεχνητή φθοριοεπιφανειοδραστική ουσία και ένας ανθεκτικός, βιοσυσσωρευτικός ρύπος που ανιχνεύεται ευρέως στο περιβάλλον, συμπεριλαμβανομένων των υδάτων, του εδάφους και της άγριας ζωής. Το PFOS ήταν το βασικό συστατικό στο Scotchgard, ένα προστατευτικό υφασμάτων, και σε πολυάριθμα απωθητικά λεκέδων. Προστέθηκε στο παράρτημα Β της σύμβασης της Στοκχόλμης για τους έμμονους οργανικούς ρύπους τον Μάιο του 2009. Το PFOS μπορεί να σχηματιστεί από την αποικοδόμηση πρόδρομων ουσιών εκτός από τη βιομηχανική παραγωγή. Λόγω της ισχυρής χημικής σταθερότητάς του και της ανθεκτικότητάς του στην αποικοδόμηση, το

PFOS ενέχει σημαντικούς περιβαλλοντικούς κινδύνους, ιδίως στα υδάτινα οικοσυστήματα. (PubChem)[27].

Το PFOS μπορεί εύκολα να μεταφερθεί σε χερσαία και υδάτινα συστήματα, καλύπτοντας μεγάλες αποστάσεις από την πηγή απελευθέρωσής του (Li et al., 2023). Επιπλέον, ο τελικός μετασχηματισμός των πτητικών πρόδρομων ουσιών PFAS, όπως το φθοριοτελομερές και οι φθοριοσουλφοαμιδοαλκοόλες, σε σταθερό PFOS θα μπορούσε να είναι ένας άλλος λόγος για την εντονότερη εμφάνισή του στο περιβάλλον και in vivo (Houtz & Sedlak, 2012). Για παράδειγμα, αναφέρθηκε ότι οι συγκεντρώσεις PFOS στα υπόγεια ύδατα του Τόκιο ήταν υψηλότερες από εκείνες της πηγής μόλυνσης, της αστικής απορροής. Ο λόγος θα μπορούσε να είναι η μετατροπή των πρόδρομων ουσιών PFAS στην απορροή σε PFOS κατά τη διήθηση των υπόγειων υδάτων μέσω μιας εδαφικής στήλης (Murakami et al., 2008). Επιπρόσθετα το PFOS συσσωρεύεται στους θαλάσσιους οργανισμούς, επηρεάζοντας την ανάπτυξη και την επιβίωσή τους. Πιο συγκεκριμένα έρευνες που πραγματοποιήθηκαν σε είδη όπως το Isochrysis galbana (μικροφύκος), το Paracentrotus lividus (αχινός) και το Psetta maxima (ψάρι καλκάνι) έδειξαν ότι το PFOS είναι τοξική για τη θαλάσσια ζωή σε σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις. Οι μελέτες αυτές υποδηλώνουν ότι η PFOS μπορεί να προκαλέσει οξεία τοξικότητα, επηρεάζοντας οργανισμούς σε διάφορα τροφικά επίπεδα (Cheng et al., 2023).

Το διακλαδισμένο υπερφθοροοκτανικό σουλφονικό οξύ (br-PFOS) αναγνωρίζεται ως απειλητικός περιβαλλοντικός ρύπος λόγω της μεγάλης ανθεκτικότητας και βιοσυσσώρευσής του σε διάφορες περιβαλλοντικές μήτρες και σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις (Mirabediny et al., 2024a). Προηγούμενες αναφορές έδειξαν ότι τα διακλαδισμένα ισομερή PFOS (br-PFOS) αντιπροσωπεύουν σημαντικό μέρος του φορτίου PFOS στο υδάτινο περιβάλλον λόγω της υψηλότερης πολικότητας των διακλαδισμένων δομών σε σύγκριση με τα γραμμικά ισομερή που απορροφώνται κατά προτίμηση στο έδαφος και τα ιζήματα (Schulz et al., 2020). Οι Ma κ.ά. (2018) και Gao κ.ά. (2019) ανέφεραν ότι η br-PFOS αντιπροσωπεύει το 40,8% και το 60,1% του συνολικού PFOS στα ποτάμια και τα υπόγεια ύδατα της Κίνας, αντίστοιχα (X. Ma et al., 2018),(Gao et al., 2019).

[27] https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Perfluorooctanesulfonic-acid

Η φιπρονίλη (Fipronil) είναι ένα εντομοκτόνο ευρέος φάσματος που χρησιμοποιείται συνήθως στη γεωργία, ενέχει σημαντικούς περιβαλλοντικούς κινδύνους, ιδίως για τα είδη που δεν αποτελούν στόχο. Αρκετές μελέτες έχουν εξετάσει τις επιπτώσεις του στο έδαφος και τα υδάτινα οικοσυστήματα, υπογραμμίζοντας την ανάγκη για ενδελεχείς περιβαλλοντικές αξιολογήσεις. Μια μελέτη ανέδειξε την επίδραση του Fipronil στις μικροβιακές κοινότητες του εδάφους, δείχνοντας ότι η παρουσία του μεταβάλλει την ισορροπία των βακτηρίων, προωθώντας την ανάπτυξη ορισμένων γενών όπως το Thalassobacillus, ενώ αναστέλλει άλλα, όπως το Streptomyces. Αυτή η ανισορροπία μπορεί να διαταράξει την υγεία του εδάφους και την ικανότητά του να αποικοδομεί τους ρύπους, εγείροντας ανησυχίες για τις μακροπρόθεσμες οικολογικές επιπτώσεις (Guima et al., 2022). Σε υδάτινα περιβάλλοντα, το Fipronil έχει αποδειχθεί ότι επηρεάζει δυσμενώς οργανισμούς μη στόχους, όπως τα ψάρια και τα υδάτινα ασπόνδυλα. Το εντομοκτόνο μπορεί να προκαλέσει οξειδωτικό στρες και νευροτοξικότητα, αποτελώντας κίνδυνο για τη βιοποικιλότητα σε μολυσμένα υδάτινα σώματα. Επιπλέον, μια αξιολόγηση κινδύνου που διεξήχθη στην Ταϊβάν αξιολόγησε τα κατάλοιπα του Fipronil στα τρόφιμα, σημειώνοντας ότι ενώ τα επίπεδα έκθεσης του κοινού ήταν γενικά χαμηλά, η παραμονή του στο περιβάλλον καθιστά αναγκαία τη συνεχή παρακολούθηση (Luo, 2023).

Το νιφλουμικό οξύ (niflumic acid) είναι ένα αρωματικό καρβοξυλικό οξύ και μέλος των πυριδινών.Το νιφλουμικό οξύ είναι ένα ένα μη στεροειδές αντιφλεγμονώδες φάρμακο που χρησιμοποιείται στη θεραπεία της ρευματοειδούς αρθρίτιδας (PubChem).

Το μεφεναμικό οξύ (Mefenamic acid) είναι ένα αμινοβενζοϊκό οξύ που είναι ανθρανολικό οξύ στο οποίο ένα από τα υδρογόνα που συνδέονται με το άζωτο αντικαθίσταται από μια ομάδα 2,3-διμεθυλοφαινυλίου. Κατατάσσεται στην κατηγορία των μη στεροειδών αντιφλεγμονωδών φαρμάκων και χρησιμοποιείται για την ανακούφιση του ήπιου έως μέτριου πόνου, συμπεριλαμβανομένων των πονοκεφάλων, του οδοντικού πόνου, της οστεοαρθρίτιδας και της ρευματοειδούς αρθρίτιδας (PubChem).

Τα μη στεροειδή αντιφλεγμονώδη φάρμακα (ΜΣΑΦ) προκαλούν τοξικότητα στο περιβάλλον ακόμη και σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις ng L-1 έως μg L-1, όπως και άλλα φαρμακευτικά προϊόντα. Τα υπολείμματα των ΜΣΑΦ είναι συνήθως παρόντα στα επιφανειακά, θαλάσσια και υπόγεια ύδατα. Ο εντοπισμός των ΜΣΑΦ στο περιβάλλον έχει γίνει θέμα μείζονος ανησυχίας λόγω της δυνητικής οικοτοξικότητάς τους στο περιβάλλον, καθώς επηρεάζει σοβαρά

τους υδρόβιους και χερσαίους οργανισμούς σε διαφορετικά τροφικά επίπεδα. Οι βιολογικές ιδιότητές τους ενδέχεται να επιρρεάσουν αρνητικά τους μη στοχευόμενους βιότοπους και κατά συνέπεια να βλάψουν τη λειτουργία του οικοσυστήματος. Επιπλέον, η συνεχής συσσώρευση φαρμακευτικών προϊόντων σε υδάτινα ρεύματα και στο έδαφος μέσω της εκροής είναι ικανό να θέσει τις υψηλές συγκεντρώσεις και να προκαλέσει τον δυνητικό κίνδυνο για τους ζωντανούς οργανισμούς (Kritika Sharma & Garima Kaushik, 2017)(Izadi et al., 2020).

4.2.5b Εξέταση των επιπτώσεων στον ανθρώπινο παράγοντα

Το PFOS εκτός από τις οικολογικές επιπτώσεις, είναι γνωστό για την ευρεία κατανομή του στους ανθρώπινους πληθυσμούς, όπου μπορεί να συσσωρευτεί στην κυκλοφορία του αίματος. Οι κύριες οδοί έκθεσης του ανθρώπου περιλαμβάνουν το μολυσμένο πόσιμο νερό, τις πηγές τροφίμων και τις βιομηχανικές διεργασίες. Παρά τη σταδιακή απόσυρση σε πολλές χώρες, το PFOS εξακολουθεί να παραμένει στο περιβάλλον λόγω του μεγάλου χρόνου ημιζωής της αποικοδόμησης,(T. Ma et al., 2022). Τα επίπεδα PFOS που έχουν ανιχνευθεί σε άγρια ζώα θεωρούνται αρκετά υψηλά ώστε να επηρεάζουν τις παραμέτρους της υγείας, ενώ πρόσφατα διαπιστώθηκε ότι υψηλότερα επίπεδα PFOS στον ορό σχετίζονται με αυξημένο κίνδυνο χρόνιας νεφρικής νόσου στο γενικό πληθυσμό των ΗΠΑ, σε συμφωνία με προηγούμενες μελέτες σε ζώα. Η συσχέτιση αυτή ήταν ανεξάρτητη από συγχυτικούς παράγοντες όπως η ηλικία, το φύλο, η φυλή/εθνικότητα, ο δείκτης μάζας σώματος, ο διαβήτης, η υπέρταση και τα επίπεδα χοληστερόλης στον ορό (PubChem)[28]. Επίσης είναι ικανό να προκαλέσει καρκίνο σύμφωνα με ανεξάρτητη επιτροπή επιστημονικών και υγειονομικών εμπειρογνωμόνων καθώς επίσης μπορεί να προκαλέσει αναπτυξιακή τοξικότητα σύμφωνα με την Υπηρεσία Προστασίας του Περιβάλλοντος (EPA).

Επιπλέον, μελέτες ανακάλυψαν ότι οι άνθρωποι συσσωρεύουν κατά προτίμηση τα ισομερή br-PFOS έναντι των γραμμικών ισομερών PFOS (L-PFOS). Οι Nian κ.ά. (2019) έδειξαν ότι η br-PFOS αντιπροσωπεύει πάνω από το 50% της συνολικής PFOS στον ορό του ανθρώπινου αίματος. Κατά συνέπεια, η ανάπτυξη τεχνολογιών αποκατάστασης για την αποφθορά της br-PFOS από τα υδάτινα μέσα και την ελαχιστοποίηση της έκθεσης του ανθρώπου είναι ένα πολύ σημαντικό έργο που πρέπει να αντιμετωπιστεί (Mirabediny et al., 2024b).

[28] https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Perfluorooctanesulfonic-acid

Το Fipronil είναι ένα εξαιρετικά αποτελεσματικό εντομοκτόνο με εκτεταμένες χρήσεις. Ωστόσο, η κατανομή και οι τοξικές του επιπτώσεις/επιδράσεις στην υγεία στον ανθρώπινο πληθυσμό μετά από χρόνια έκθεση δεν έχουν ακόμη προσδιοριστεί με σαφήνεια. Οι ανεπιθύμητες επιδράσεις της σε οργανισμούς μη στόχους έχουν οδηγήσει σε ανησυχία σχετικά με τις πιθανές δυσμενείς επιπτώσεις στην υγεία στον άνθρωπο. Αρκετές *in vitro* μελέτες και μελέτες σε ζώα έχουν δείξει ότι το fipronil μπορεί να προκαλέσει κυτταροτοξικότητα ή κυτταρικό θάνατο σε ανθρώπινες κυτταρικές σειρές. Επιπλέον, έχει παρατηρηθεί διαταραγμένη συμπεριφορά και δυσλειτουργία θυρεοειδούς, ενδοκρινικής ή αναπαραγωγικής λειτουργίας σε αρουραίους.

Οι πληροφορίες σχετικά με τις επιπτώσεις της χρόνιας έκθεσης στο fipronil στον ανθρώπινο πληθυσμό είναι περιορισμένες. Ωστόσο, η Υπηρεσία Προστασίας του Περιβάλλοντος των ΗΠΑ (EPA) έχει ταξινομήσει το fipronil ως πιθανό καρκινογόνο για τον άνθρωπο με βάση δεδομένα που δείχνουν αύξηση των όγκων των θυλακικών κυττάρων του θυρεοειδούς σε αρουραίους μετά από μακροχρόνια έκθεση. Ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας (ΠΟΥ) ταξινόμησε επίσης το fipronil ως μέτρια επικίνδυνο φυτοφάρμακο Κατηγορίας II, με οξεία από του στόματος LD50 σε αρουραίους (97 mg/kg)(Y. A. Kim et al., 2019).

Τα μη στεροειδή αντιφλεγμονώδη φάρμακα (ΜΣΑΦ) είναι ιδιαίτερα σχεδιασμένα για χρήση ως ανθρώπινα και κτηνιατρικά φάρμακα για καρδιακές και εγκεφαλοαγγειακές παθήσεις, ωστόσο υπάρχει αυξανόμενη ανησυχία σχετικά με τις παρενέργειες που σχετίζονται με αυτά τα φάρμακα. Αυτό οφείλεται στην εμφάνιση άγνωστων ειδικών τρόπων δράσης. Τα ΜΣΑΦ, έχουν συσχετιστεί με πολλές χρόνιες ιατρικές καταστάσεις όπως καρδιαγγειακές παθήσεις, νεφρική βλάβη, νεφρική ανεπάρκεια, δερματικές αντιδράσεις και σε ορισμένες περιπτώσεις καρκίνο του μαστού. Επίσης είναι υπεύθυνα για σοβαρές επιπλοκές του γαστρεντερικού σωλήνα (GIT), οι οποίες μπορεί να προκαλέσουν το σχηματισμό πεπτικού έλκους, επακόλουθο απόστημα και αιμορραγία, η οποία θεωρείται επείγον ιατρικό περιστατικό που απειλεί τη ζωή (Izadi et al., 2020).

Κεφάλαιο 5ο | Συμπεράσματα

Η παρούσα διπλωματική εργασία εξέτασε την ποιότητα της εκροής, του συστήματος μεμβρανών υπερδιήθησης - υπεριώδους ακτινοβολίας (UF-UV), της εγκατάστασης επεξεργασίας λυμάτων γαλακτοβιομηχανίας, τόσο σε επίπεδο συμβατικών παραμέτρων όσο και σε επίπεδο μικρορυπαντών με σκοπό την διερεύνηση της πιθανότητας εμφάνισης περιβαλλοντικού κινδύνου κατά την επαναχρησιμοποίηση και την διάθεση των επεξεργασμένων λυμάτων σε υδάτινους και εδαφικούς αποδέκτες. Πιο συγκεκριμένα η εγκατάσταση επεξεργασίας που μελετήθηκε απαρτίζεται από συμβατικό σύστημα ενεργού ιλύος για την δευτεροβάθμια επεξεργασία, σύστημα μεμβρανών υπερδιήθησης για την τριτοβάθμια επεξεργασία και απολύμανσης μέσω της υπεριώδους ακτινοβολίας UV. Τα δείγματα λήφθηκαν στις εκροές των τριών σταδίων που προαναφέρθηκαν.

Στο διάστημα του ελέγχου των φυσικοχημικών παραμέτρων μέσω πειραματικής διαδικασίας που διήρκησε 7 μήνες, παρατηρήθηκε σημαντική μείωση των ολικών αιωρούμενων στερεών TSS, του οργανικού φορτίου σε όρους COD και της θολότητας έπειτα από την τριτοβάθμια επεξεργασία που υποβλήθηκαν τα βιομηχανικά λύματα, αξιοσημείωτη μείωση του διαλυτού COD περίπου 20% από την εκροή της δευτεροβάθμιας στην εκροή της τριτοβάθμιας επεξεργασίας, όπου αποδίδεται στο μικρό μέγεθος πόρων των μεμβρανών, απομακρύνοντας ορισμένα διαλυτά συστατικά του COD, όπως κολλοειδή με μέγεθος μεγαλύτερο από 0,04 μικρά, το μικροβιακό περιεχόμενο υπέστη σημαντική μείωση, υπογραμμίζοντας την αποτελεσματικότητα της υπεριώδους ακτινοβολίας και τέλος στα δείγματα εντοπίστηκαν ενώσεις αζώτου (NH_4-N, NO_3-N, NO_2-N), αλλά η συγκέντρωση ολικού αζώτου (TN) ήταν χαμηλή.

Η ποιότητα της εκροής των επεξεργασμένων λυμάτων του συστήματος υπερδιήθησης-υπεριώδους ακτινοβολίας UF-UV έπειτα από την εξέταση των φυσικοχημικών παραμέτρων και την συγκέντρωση των μικρορυπαντών ήταν σύμφωνη με την νομοθεσία της Ελλάδας αλλά και τους κανονισμούς της Ευρωπαϊκής Ένωσης για διάθεση σε επιφανειακά, θαλάσσια ύδατα και σε εδαφικούς αποδέκτες καθώς και για την επαναχρησιμοποίηση των λυμάτων για περιορισμένη και απεριόριστη άρδευση.

Μετά το πέρας των υπολογισμών της εκτίμησης του περιβαλλοντικού κινδύνου για τους αναδυόμενους ρύπους, που ανιχνεύτηκαν στην εκροή του συμβατικού συστήματος επεξεργασίας της ενεργού ιλύος, μέσω της μεθόδου του πηλίκου RQ, οδηγηθήκαμε στα εξής συμπεράσματα:

• Είναι σημαντικό να υπογραμμιστεί ότι για την αποτελεσματική απομάκρυνση των CECs από τα βιομηχανικά λύματα κρίθηκε απαραίτητη η τριτοβάθμια επεξεργασία ακολουθούμενη από την απολύμανση καθώς παρατηρείται μείωση ρύπων σε συγκεντρώσεις κινδύνου. Επίσης παρατηρήθηκε μείωση των συγκεντρώσεων πάνω από 90% στις ουσίες n-Methyldodecylamine, Perfluorononanoic acid (PFNA), Perfluorooctanesulfonic acid (L-PFOS), Amisulpiride, Paracetamol, Galaxolidone και στην Triclosan.

• Στην περίπτωση της αραιωμένης εκροής του συστήματος απολύμανσης UV 1:10 για τα επιφανειακά και 1:50 για τα θαλάσσια ύδατα, καμία από τις ουσίες αναδυόμενου κινδύνου που ανιχνεύτηκαν δεν εντοπίστηκε σε συγκέντρωση ικανή να προκαλέσει υψηλό κίνδυνο ανησυχίας RQ>1. Ωστόσο το διακλαδισμένο ισομερές υπερφθοροοκτανεσουλφονικού οξέος (br-PFOS) χαρακτηρίστηκε μεσαίου κινδύνου όπου 0.1< RQ < 1.

• Το διακλαδισμένο ισομερές υπερφθοροοκτανεσουλφονικού οξέος (br-PFOS) ανιχνεύτηκε σε συγκέντρωση υψηλού κινδύνου στο σενάριο της διάθεσης της εκροής χωρίς αραίωση σε επιφανειακά ύδατα , θαλάσσια ύδατα και στο έδαφος καθώς τα όρια PNEC της ουσίας και για τις τρεις περιπτώσεις που εξετάστηκαν είναι εξαιρετικά χαμηλό.

• Στον έλεγχο που έγινε για την διάθεση της μη αραιωμένης εκροής σε θαλάσσια ύδατα, εντοπίστηκαν περισσότεροι ρύποι σε συγκέντρωση υψηλού κινδύνου σε σχέση με τις άλλες δύο περιπτώσεις που εξετάστηκαν. Οι ρύποι αυτοί είναι το Υπερφθοροοκτανεσουλφονικό οξύ (L-PFOS), το Νιφλουμικό οξύ και το Fipronil.

Με βάση τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης και τη βιβλιογραφική ανασκόπηση σχετικά με την επαναχρησιμοποίηση και διάθεση τριτοβάθμια επεξεργασμένων λυμάτων βιομηχανίας τροφίμων σε επιφανειακά, θαλάσσια ύδατα και στο έδαφος προτείνονται ορισμένα σημεία για μελλοντική έρευνα.

- Στο εγγύς μέλλον, θα πρέπει να διερευνηθεί η πηγή προέλευσης των αναδυόμενων ρύπων ανησυχίας, πραγματοποιώντας ελέγχους ανίχνευσής τους, στην παροχή νερού της εγκατάστασης αλλά και στα διάφορα ρεύματα στην είσοδο της εγκατάστασης της επεξεργασίας των βιομηχανικών λυμάτων.
- Επιπρόσθετα είναι σημαντικό να πραγματοποιηθεί αξιολόγηση της τοξικότητας των ρύπων στις καλλιέργειες, έπειτα από την χρήση του ανακτημένου νερού για

γεωργική άρδευση και μελέτη αντικατάστασης των ρύπων αναδυόμενης ανησυχίας με άλλες μη βλαβερές για το περιβάλλον και τον άνθρωπο.

- Επίσης ωφέλιμη θα ήταν η σύγκριση των ρύπων με άλλους κλάδους της βιομηχανίας.
- Τέλος οι αρχές θα πρέπει να επικαιροποιήσουν τη σχετική νομοθεσία, θέτοντας οριακές τιμές σε επιπλέον αναδυόμενους ρύπους.

Βιβλιογραφία-Αναφορές

Abd Elnabi, M. K., Elkaliny, N. E., Elyazied, M. M., Azab, S. H., Elkhalifa, S. A., Elmasry, S., Mouhamed, M. S., Shalamesh, E. M., Alhorieny, N. A., Abd Elaty, A. E., Elgendy, I. M., Etman, A. E., Saad, K. E., Tsigkou, K., Ali, S. S., Kornaros, M., & Mahmoud, Y. A.-G. (2023). Toxicity of Heavy Metals and Recent Advances in Their Removal: A Review. *Toxics*, *11*(7), 580. https://doi.org/10.3390/toxics11070580

Ahammad, S. Z., & Sreekrishnan, T. R. (2016). Energy from Wastewater Treatment. In *Bioremediation and Bioeconomy* (pp. 523–536). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-802830-8.00020-4

Al-Ghouti, M. A., Al-Kaabi, M. A., Ashfaq, M. Y., & Da'na, D. A. (2019). Produced water characteristics, treatment and reuse: A review. *Journal of Water Process Engineering*, *28*, 222–239. https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.02.001

Al-Hazmi, H. E., Mohammadi, A., Hejna, A., Majtacz, J., Esmaeili, A., Habibzadeh, S., Saeb, M. R., Badawi, M., Lima, E. C., & Mąkinia, J. (2023). Wastewater reuse in agriculture: Prospects and challenges. *Environmental Research*, *236*, 116711. https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.116711

Asses, N., & Ayed, L. (2021). Physicochemical and biological treatment of textile wastewater. In *The Future of Effluent Treatment Plants* (pp. 307–334). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822956-9.00018-0

Barzen-Hanson, K. A., Roberts, S. C., Choyke, S., Oetjen, K., McAlees, A., Riddell, N., McCrindle, R., Ferguson, P. L., Higgins, C. P., & Field, J. A. (2017). Discovery of 40 Classes of Per- and Polyfluoroalkyl Substances in Historical Aqueous Film-Forming Foams (AFFFs) and AFFF-Impacted Groundwater. *Environmental Science & Technology*, *51*(4), 2047–2057. https://doi.org/10.1021/acs.est.6b05843

Bella, K., & Rao, P. V. (2023). Anaerobic digestion of dairy wastewater: effect of different parameters and co-digestion options—a review. *Biomass Conversion and Biorefinery*, *13*(4), 2527–2552. https://doi.org/10.1007/s13399-020-01247-2

Bielefeldt, A. R. (2009). Water Treatment, Industrial. In *Encyclopedia of Microbiology* (pp. 569–586). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-012373944-5.00163-2

Biel-Maeso, M., & Lara-Martín, P. A. (2021). Point and diffuse sources of pharmaceuticals in coastal zones. In *Pharmaceuticals in Marine and Coastal Environments* (pp. 1–25). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102971-8.00009-3

Breitholtz, M., Näslund, M., Stråe, D., Borg, H., Grabic, R., & Fick, J. (2012). An evaluation of free water surface wetlands as tertiary sewage water treatment of micro-pollutants.

Ecotoxicology and Environmental Safety, *78*, 63–71. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2011.11.014

Brühl, C. A., & Zaller, J. G. (2019). Biodiversity Decline as a Consequence of an Inappropriate Environmental Risk Assessment of Pesticides. *Frontiers in Environmental Science*, *7*. https://doi.org/10.3389/fenvs.2019.00177

Buck, R. C., Franklin, J., Berger, U., Conder, J. M., Cousins, I. T., de Voogt, P., Jensen, A. A., Kannan, K., Mabury, S. A., & van Leeuwen, S. P. (2011). Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment: Terminology, classification, and origins. *Integrated Environmental Assessment and Management*, *7*(4), 513–541. https://doi.org/10.1002/ieam.258

Caetano, N. S., Martins, F. F., & Oliveira, G. M. (2024). Life cycle assessment of renewable energy technologies. In *The Renewable Energy-Water-Environment Nexus* (pp. 37–79). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-443-13439-5.00002-8

Cheng, J., Huang, L., Li, Y., Zhang, Z., Mu, R., Liu, C., Hu, S., Xiao, Y., & Xu, M. (2023). A Review of Treatment Technologies for Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) and Perfluorooctanoic Acid (PFOA) in Water. *Processes*, *11*(8), 2260. https://doi.org/10.3390/pr11082260

Choulis, N. H. (2014). *Miscellaneous drugs, materials, medical devices, and techniques* (pp. 899–924). https://doi.org/10.1016/B978-0-444-62635-6.00049-8

Curtzwiler, G. W., Silva, P., Hall, A., Ivey, A., & Vorst, K. (2021). Significance of Perfluoroalkyl Substances (PFAS) in Food Packaging. *Integrated Environmental Assessment and Management*, *17*(1), 7–12. https://doi.org/10.1002/ieam.4346

Das, A., & Chakraborty, R. (2016). Sweeteners: Classification, Sensory and Health Effects. In *Encyclopedia of Food and Health* (pp. 234–240). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-384947-2.00677-2

de Mendonça Ochs, S., Souza, T. M., Sobrinho, R. de L., de Oliveira, R. B., Bernardes, M. C., & Netto, A. D. P. (2023). Simultaneous evaluation of benzotriazoles, benzothiazoles and benzenesulfonamides in water samples from the impacted urban Jacarepaguá Lagoon System (Rio de Janeiro, Brazil) by liquid chromatography coupled to electrospray tandem mass spectrometry. *Science of The Total Environment*, *858*, 160033. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.160033

De Silva, A. O., Armitage, J. M., Bruton, T. A., Dassuncao, C., Heiger-Bernays, W., Hu, X. C., Kärrman, A., Kelly, B., Ng, C., Robuck, A., Sun, M., Webster, T. F., & Sunderland, E. M. (2021). PFAS Exposure Pathways for Humans and Wildlife: A Synthesis of Current Knowledge and Key Gaps in Understanding. *Environmental Toxicology and Chemistry*, *40*(3), 631–657. https://doi.org/10.1002/etc.4935

DeLuca, N. M., Angrish, M., Wilkins, A., Thayer, K., & Cohen Hubal, E. A. (2021). Human exposure pathways to poly- and perfluoroalkyl substances (PFAS) from indoor media: A

systematic review protocol. *Environment International*, *146*, 106308. https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.106308

Dewapriya, P., Chadwick, L., Gorji, S. G., Schulze, B., Valsecchi, S., Samanipour, S., Thomas, K. V., & Kaserzon, S. L. (2023a). Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in consumer products: Current knowledge and research gaps. *Journal of Hazardous Materials Letters*, *4*, 100086. https://doi.org/10.1016/j.hazl.2023.100086

Dewapriya, P., Chadwick, L., Gorji, S. G., Schulze, B., Valsecchi, S., Samanipour, S., Thomas, K. V., & Kaserzon, S. L. (2023b). Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in consumer products: Current knowledge and research gaps. *Journal of Hazardous Materials Letters*, *4*, 100086. https://doi.org/10.1016/j.hazl.2023.100086

Dhore, R., & Murthy, G. S. (2021). Per/polyfluoroalkyl substances production, applications and environmental impacts. *Bioresource Technology*, *341*, 125808. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125808

di Biase, A., Kowalski, M. S., Devlin, T. R., & Oleszkiewicz, J. A. (2019). Moving bed biofilm reactor technology in municipal wastewater treatment: A review. *Journal of Environmental Management*, *247*, 849–866. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.06.053

Dodds, J. N. (2021). From Pesticides to Per- And Polyfluoroalkyl Substances. *An Evaluation of Recent Targeted and Untargeted Mass Spectrometry Methods for Xenobiotics.*, *Anal.Chem. 93*, 641–656.

Fenner, A. (2020). Is PFOA a renal carcinogen? *Nature Reviews Urology*, *17*(11), 602–602. https://doi.org/10.1038/s41585-020-00388-3

Fernández-García, A., Martínez-Piernas, A. B., Moreno-González, D., Gilbert-López, B., Molina-Díaz, A., & García-Reyes, J. F. (2024). Occurrence and risk assessment of pesticides and their transformation products related to olive groves in surface waters of the Guadalquivir river basin. *Chemosphere*, *357*, 142075. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.142075

Gao, Y., Liang, Y., Gao, K., Wang, Y., Wang, C., Fu, J., Wang, Y., Jiang, G., & Jiang, Y. (2019). Levels, spatial distribution and isomer profiles of perfluoroalkyl acids in soil, groundwater and tap water around a manufactory in China. *Chemosphere*, *227*, 305–314. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.04.027

Gerba, C. P., Goss, M. J., & Unc, A. (2023). Septic systems and municipal waste disposal on land. In *Encyclopedia of Soils in the Environment* (pp. 567–577). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822974-3.00286-X

Glüge, J., Scheringer, M., Cousins, I. T., DeWitt, J. C., Goldenman, G., Herzke, D., Lohmann, R., Ng, C. A., Trier, X., & Wang, Z. (2020). An overview of the uses of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS). *Environmental Science: Processes & Impacts*, *22*(12), 2345–2373. https://doi.org/10.1039/D0EM00291G

Guima, S. E. S., Piubeli, F., Bonfá, M. R. L., & Pereira, R. M. (2022). New Insights into the Effect of Fipronil on the Soil Bacterial Community. *Microorganisms*, *11*(1), 52. https://doi.org/10.3390/microorganisms11010052

Gupta, A., Singh, A., Ilyas, T., Chowdhary, P., & Chaturvedi, P. (2022). Production and environmental applications of activated sludge biochar. In *Biomass, Biofuels, Biochemicals* (pp. 387–406). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-323-88511-9.00006-9

Hart, D. S., Davis, L. C., Erickson, L. E., & Callender, T. M. (2004). Sorption and partitioning parameters of benzotriazole compounds. *Microchemical Journal*, *77*(1), 9–17. https://doi.org/10.1016/j.microc.2003.08.005

Hassard, F., Biddle, J., Cartmell, E., Jefferson, B., Tyrrel, S., & Stephenson, T. (2015a). Rotating biological contactors for wastewater treatment – A review. *Process Safety and Environmental Protection*, *94*, 285–306. https://doi.org/10.1016/j.psep.2014.07.003

Hassard, F., Biddle, J., Cartmell, E., Jefferson, B., Tyrrel, S., & Stephenson, T. (2015b). Rotating biological contactors for wastewater treatment – A review. *Process Safety and Environmental Protection*, *94*, 285–306. https://doi.org/10.1016/j.psep.2014.07.003

Hodaifa, G., Paladino, O., Malvis, A., Seyedsalehi, M., & Neviani, M. (2019a). *Green techniques for wastewaters* (pp. 217–240). https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814178-6.00010-8

Hodaifa, G., Paladino, O., Malvis, A., Seyedsalehi, M., & Neviani, M. (2019b). *Green techniques for wastewaters* (pp. 217–240). https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814178-6.00010-8

Houtz, E. F., & Sedlak, D. L. (2012). Oxidative Conversion as a Means of Detecting Precursors to Perfluoroalkyl Acids in Urban Runoff. *Environmental Science & Technology*, *46*(17), 9342–9349. https://doi.org/10.1021/es302274g

Huang, X., Liu, C., Li, K., Su, J., Zhu, G., & Liu, L. (2015). Performance of vertical up-flow constructed wetlands on swine wastewater containing tetracyclines and tet genes. *Water Research*, *70*, 109–117. https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.11.048

Iorhemen, O., Hamza, R., & Tay, J. (2016). Membrane Bioreactor (MBR) Technology for Wastewater Treatment and Reclamation: Membrane Fouling. *Membranes*, *6*(2), 33. https://doi.org/10.3390/membranes6020033

Izadi, P., Izadi, P., Salem, R., Papry, S. A., Magdouli, S., Pulicharla, R., & Brar, S. K. (2020). Non-steroidal anti-inflammatory drugs in the environment: Where were we and how far we have come? *Environmental Pollution*, *267*, 115370. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115370

Jackson, D. A., & Mabury, S. A. (2013). Polyfluorinated Amides as a Historical PFCA Source by Electrochemical Fluorination of Alkyl Sulfonyl Fluorides. *Environmental Science & Technology*, *47*(1), 382–389. https://doi.org/10.1021/es303152m

Ji, C., Song, Q., Chen, Y., Zhou, Z., Wang, P., Liu, J., Sun, Z., & Zhao, M. (2020). The potential endocrine disruption of pesticide transformation products (TPs): The blind spot of pesticide risk assessment. *Environment International*, *137*, 105490. https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.105490

Jørgensen, S. E., & Fath, B. D. (2011). *Ecotoxicological Models* (pp. 229–290). https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53567-2.00008-9

Kim, H. S. (2018). Etiology (Risk Factors for Bladder Cancer). In *Bladder Cancer* (pp. 21–32). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809939-1.00002-3

Kim, Y. A., Yoon, Y. S., Kim, H. S., Jeon, S. J., Cole, E., Lee, J., Kho, Y., & Cho, Y. H. (2019). Distribution of fipronil in humans, and adverse health outcomes of in utero fipronil sulfone exposure in newborns. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, *222*(3), 524–532. https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2019.01.009

Klingelhöfer, D., Braun, M., Groneberg, D. A., & Brüggmann, D. (2024). The "forever" per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS): A critical accounting of global research on a major threat under changing regulations. *Chemosphere*, *354*, 141694. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.141694

Knox, K. E., Dodson, R. E., Rudel, R. A., Polsky, C., & Schwarzman, M. R. (2023). Identifying Toxic Consumer Products: A Novel Data Set Reveals Air Emissions of Potent Carcinogens, Reproductive Toxicants, and Developmental Toxicants. *Environmental Science & Technology*, *57*(19), 7454–7465. https://doi.org/10.1021/acs.est.2c07247

Kolev Slavov, A. (2017). Dairy Wastewaters – General Characteristics and Treatment Possibilities – A Review. *Food Technology and Biotechnology*, *55*(1). https://doi.org/10.17113/ftb.55.01.17.4520

Krier, J., Singh, R. R., Kondić, T., Lai, A., Diderich, P., Zhang, J., Thiessen, P. A., Bolton, E. E., & Schymanski, E. L. (2022). Discovering pesticides and their TPs in Luxembourg waters using open cheminformatics approaches. *Environment International*, *158*, 106885. https://doi.org/10.1016/j.envint.2021.106885

Kritika Sharma, & Garima Kaushik. (2017). NSAIDS in the Environment: From Emerging Problem to Green Solution. *Remedy Publications LLC.*, *2*(14).

Kuete, V. (2014). Health Effects of Alkaloids from African Medicinal Plants. In *Toxicological Survey of African Medicinal Plants* (pp. 611–633). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800018-2.00021-2

Kumar, R., Sarmah, A. K., & Padhye, L. P. (2019). Fate of pharmaceuticals and personal care products in a wastewater treatment plant with parallel secondary wastewater treatment train. *Journal of Environmental Management*, *233*, 649–659. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.12.062

Lawrence, J. F. (2003). CYCLAMATES. In *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition* (pp. 1712–1714). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B0-12-227055-X/00318-7

Lei, K., Lin, C.-Y., Zhu, Y., Chen, W., Pan, H.-Y., Sun, Z., Sweetman, A., Zhang, Q., & He, M.-C. (2020). Estrogens in municipal wastewater and receiving waters in the Beijing-Tianjin-Hebei region, China: Occurrence and risk assessment of mixtures. *Journal of Hazardous Materials*, *389*, 121891. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121891

Li, H., Junker, A. L., Wen, J., Ahrens, L., Sillanpää, M., Tian, J., Cui, F., Vergeynst, L., & Wei, Z. (2023). A recent overview of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) removal by functional framework materials. *Chemical Engineering Journal*, *452*, 139202. https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.139202

Loi, C. H., Busetti, F., Linge, K. L., & Joll, C. A. (2013). Development of a solid-phase extraction liquid chromatography tandem mass spectrometry method for benzotriazoles and benzothiazoles in wastewater and recycled water. *Journal of Chromatography A*, *1299*, 48–57. https://doi.org/10.1016/j.chroma.2013.04.073

Loiseau, E., Junqua, G., Roux, P., & Bellon-Maurel, V. (2012). Environmental assessment of a territory: An overview of existing tools and methods. *Journal of Environmental Management*, *112*, 213–225. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.07.024

Luo, Y.-S. (2023). Bayesian-Based Probabilistic Risk Assessment of Fipronil in Food: A Case Study in Taiwan. *Toxics*, *11*(8), 677. https://doi.org/10.3390/toxics11080677

Ma, T., Ye, C., Wang, T., Li, X., & Luo, Y. (2022). Toxicity of Per- and Polyfluoroalkyl Substances to Aquatic Invertebrates, Planktons, and Microorganisms. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, *19*(24), 16729. https://doi.org/10.3390/ijerph192416729

Ma, X., Shan, G., Chen, M., Zhao, J., & Zhu, L. (2018). Riverine inputs and source tracing of perfluoroalkyl substances (PFASs) in Taihu Lake, China. *Science of The Total Environment*, *612*, 18–25. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.235

Mahlangu, O. T., Nthunya, L. N., Motsa, M. M., Richards, H., & Mamba, B. B. (2023). Treatment of trace organics and emerging contaminants using traditional and advanced technologies. In *Development in Wastewater Treatment Research and Processes* (pp. 243–264). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-323-95684-0.00002-6

Mareddy, A. R. (2017). Technology in EIA. In *Environmental Impact Assessment* (pp. 421–490). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811139-0.00012-8

McCarthy, C. J., Roark, S. A., & Middleton, E. T. (2021a). Considerations for toxicity experiments and risk assessments with PFAS mixtures. *Integrated Environmental Assessment and Management*, *17*(4), 697–704. https://doi.org/10.1002/ieam.4415

McCarthy, C. J., Roark, S. A., & Middleton, E. T. (2021b). Considerations for toxicity experiments and risk assessments with PFAS mixtures. *Integrated Environmental Assessment and Management*, *17*(4), 697–704. https://doi.org/10.1002/ieam.4415

Mirabediny, M., Yu, T. T., Sun, J., Lee, M., O'Carroll, D. M., Manefield, M. J., Åkermark, B., Das, B., & Kumar, N. (2024a). Fast reductive defluorination of branched perfluorooctane

sulfonic acids by cobalt phthalocyanine: electrochemical studies and mechanistic insights. *Environmental Science: Water Research & Technology*, *10*(1), 216–227. https://doi.org/10.1039/D3EW00612C

Mirabediny, M., Yu, T. T., Sun, J., Lee, M., O'Carroll, D. M., Manefield, M. J., Åkermark, B., Das, B., & Kumar, N. (2024b). Fast reductive defluorination of branched perfluorooctane sulfonic acids by cobalt phthalocyanine: electrochemical studies and mechanistic insights. *Environmental Science: Water Research & Technology*, *10*(1), 216–227. https://doi.org/10.1039/D3EW00612C

Mitra, M. S., & Philip, B. K. (2014). Diethylstilbestrol. In *Encyclopedia of Toxicology* (pp. 143–145). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-386454-3.00449-8

Murakami, M., Sato, N., Anegawa, A., Nakada, N., Harada, A., Komatsu, T., Takada, H., Tanaka, H., Ono, Y., & Furumai, H. (2008). Multiple evaluations of the removal of pollutants in road runoff by soil infiltration. *Water Research*, *42*(10–11), 2745–2755. https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.02.004

Nowak, R. A., Koohestani, F., Bi, J., Mehrotra, P., Mesquita, F. S., Masoud, F., & Machado, S. A. (2010). Uterine Tumors and the Environment. In *Comprehensive Toxicology* (pp. 499–522). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-046884-6.01130-1

Obaideen, K., Shehata, N., Sayed, E. T., Abdelkareem, M. A., Mahmoud, M. S., & Olabi, A. G. (2022). The role of wastewater treatment in achieving sustainable development goals (SDGs) and sustainability guideline. *Energy Nexus*, *7*, 100112. https://doi.org/10.1016/j.nexus.2022.100112

Olatunde, O. C., Kuvarega, A. T., & Onwudiwe, D. C. (2020). Photo enhanced degradation of polyfluoroalkyl and perfluoroalkyl substances. *Heliyon*, *6*(12), e05614. https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e05614

Olsen, G. W., Chang, S.-C., Noker, P. E., Gorman, G. S., Ehresman, D. J., Lieder, P. H., & Butenhoff, J. L. (2009). A comparison of the pharmacokinetics of perfluorobutanesulfonate (PFBS) in rats, monkeys, and humans. *Toxicology*, *256*(1–2), 65–74. https://doi.org/10.1016/j.tox.2008.11.008

O'Mullane, M., Fields, B., & Stanley, G. (2014). Food Additives: Sweeteners. In *Encyclopedia of Food Safety* (pp. 477–484). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-378612-8.00231-6

Pathak, U., Das, P., Banerjee, P., & Datta, S. (2016). Treatment of Wastewater from a Dairy Industry Using Rice Husk as Adsorbent: Treatment Efficiency, Isotherm, Thermodynamics, and Kinetics Modelling. *Journal of Thermodynamics*, *2016*, 1–7. https://doi.org/10.1155/2016/3746316

Qiao, W., Liu, G., Li, M., Su, X., Lu, L., Ye, S., Wu, J., Edwards, E. A., & Jiang, J. (2022). Complete Reductive Dechlorination of 4-Hydroxy-chlorothalonil by *Dehalogenimonas*

Populations. *Environmental Science & Technology*, *56*(17), 12237–12246. https://doi.org/10.1021/acs.est.2c02574

Raj, R., Tripathi, A., Das, S., & Ghangrekar, M. M. (2021). Removal of caffeine from wastewater using electrochemical advanced oxidation process: A mini review. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, *4*, 100129. https://doi.org/10.1016/j.cscee.2021.100129

Reid, A. J., Carlson, A. K., Creed, I. F., Eliason, E. J., Gell, P. A., Johnson, P. T. J., Kidd, K. A., MacCormack, T. J., Olden, J. D., Ormerod, S. J., Smol, J. P., Taylor, W. W., Tockner, K., Vermaire, J. C., Dudgeon, D., & Cooke, S. J. (2019). Emerging threats and persistent conservation challenges for freshwater biodiversity. *Biological Reviews*, *94*(3), 849–873. https://doi.org/10.1111/brv.12480

Samal, K., Mahapatra, S., & Hibzur Ali, M. (2022). Pharmaceutical wastewater as Emerging Contaminants (EC): Treatment technologies, impact on environment and human health. *Energy Nexus*, *6*, 100076. https://doi.org/10.1016/j.nexus.2022.100076

Schulz, K., Silva, M. R., & 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*, *733*, 139186. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139186

Senthil Kumar, P., & Tsopbou Ngueagni, P. (2022). Removal of volatile organic carbon and heavy metols through microbial approach. In *An Innovative Role of Biofiltration in Wastewater Treatment Plants (WWTPs)* (pp. 285–308). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823946-9.00016-4

Stanchev, P., Vasilaki, V., Egas, D., Colon, J., Ponsá, S., & Katsou, E. (2020). Multilevel environmental assessment of the anaerobic treatment of dairy processing effluents in the context of circular economy. *Journal of Cleaner Production*, *261*, 121139. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121139

Sun, Y., Chen, F., Zafar, A., Khan, Z. I., Ahmad, K., Ch, S. A., Batool, A. I., & Nadeem, M. (2023). Assessment of potential toxicological risk for public health of heavy metal iron in diverse wheat varieties irrigated with various types of waste water in South Asian country. *Agricultural Water Management*, *276*, 108044. https://doi.org/10.1016/j.agwat.2022.108044

Sznajder-Katarzyńska, K., Surma, M., & Cieślik, I. (2019). A Review of Perfluoroalkyl Acids (PFAAs) in terms of Sources, Applications, Human Exposure, Dietary Intake, Toxicity, Legal Regulation, and Methods of Determination. *Journal of Chemistry*, *2019*, 1–20. https://doi.org/10.1155/2019/2717528

Tantak, N., Chandan, N., & Raina, P. (2014). An Introduction to Biological Treatment and Successful Application of the Aqua EMBR System in Treating Effluent Generated from a Chemical Manufacturing Unit. In *Industrial Wastewater Treatment, Recycling and Reuse* (pp. 369–397). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-099968-5.00009-X

Timshina, A., Aristizabal-Henao, J. J., Da Silva, B. F., & Bowden, J. A. (2021). The last straw: Characterization of per- and polyfluoroalkyl substances in commercially-available plant-based drinking straws. *Chemosphere*, *277*, 130238. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130238

Tran, H. T., Lesage, G., Lin, C., Nguyen, T. B., Bui, X.-T., Nguyen, M. K., Nguyen, D. H., Hoang, H. G., & Nguyen, D. D. (2022). Activated sludge processes and recent advances. In *Current Developments in Biotechnology and Bioengineering* (pp. 49–79). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-323-99874-1.00021-X

Velmurugan, L., & Pandian, K. D. (2024). Enhancing physico-chemical water quality in recycled dairy effluent through microbial consortium treatment. *Heliyon*, *10*(21), e39501. https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e39501

Verovšek, T., Heath, D., & Heath, E. (2022). Occurrence, fate and determination of tobacco (nicotine) and alcohol (ethanol) residues in waste- and environmental waters. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, *34*, e00164. https://doi.org/10.1016/j.teac.2022.e00164

Wackett, L. P. (2022). Nothing lasts forever: understanding microbial biodegradation of polyfluorinated compounds and perfluorinated alkyl substances. *Microbial Biotechnology*, *15*(3), 773–792. https://doi.org/10.1111/1751-7915.13928

Walsh, T., & Mellor, J. (2020). Comparative life cycle assessment of four commonly used point-of-use water treatment technologies. *Journal of Water, Sanitation and Hygiene for Development*, *10*(4), 862–873. https://doi.org/10.2166/washdev.2020.158

Wang, Z., Liu, X., Liu, T., Wang, W., & Liu, J. (2024a). Towards the sustainable development of water security: A new copula-based risk assessment system. *Ecological Indicators*, *166*, 112489. https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2024.112489

Wang, Z., Liu, X., Liu, T., Wang, W., & Liu, J. (2024b). Towards the sustainable development of water security: A new copula-based risk assessment system. *Ecological Indicators*, *166*, 112489. https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2024.112489

Witkowska, D., Słowik, J., & Chilicka, K. (2021). Heavy Metals and Human Health: Possible Exposure Pathways and the Competition for Protein Binding Sites. *Molecules*, *26*(19), 6060. https://doi.org/10.3390/molecules26196060

Xu, C., Yin, S., Tang, M., Liu, K., Yang, F., & Liu, W. (2017). Environmental exposure to DDT and its metabolites in cord serum: Distribution, enantiomeric patterns, and effects on infant birth outcomes. *Science of The Total Environment*, *580*, 491–498. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.11.196

Yargeau, V. (2012). Water and wastewater treatment: chemical processes. In *Metropolitan Sustainability* (pp. 390–405). Elsevier. https://doi.org/10.1533/9780857096463.3.390

Zagklis, D. P., & Bampos, G. (2022). Tertiary Wastewater Treatment Technologies: A Review of Technical, Economic, and Life Cycle Aspects. *Processes*, *10*(11), 2304. https://doi.org/10.3390/pr10112304

Zhai, W., Guo, Q., Wang, N., Liu, X., Liu, D., Zhou, Z., & Wang, P. (2024a). Antibiotics alter the metabolic profile of metolachlor in soil–plant system by disturbing the detoxifying process and oxidative stress. *Bioresource Technology*, *406*, 130855. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2024.130855

Zhai, W., Guo, Q., Wang, N., Liu, X., Liu, D., Zhou, Z., & Wang, P. (2024b). Antibiotics alter the metabolic profile of metolachlor in soil–plant system by disturbing the detoxifying process and oxidative stress. *Bioresource Technology*, *406*, 130855. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2024.130855

Zhang, D., Liu, W., Yin, C., She, L., Ren, J., Xu, Q., Wang, S., & Peng, Y. (2024a). Occurrence of contaminants of emerging concern in surface and waste water from the Yangtze River chemical contiguous zone, China: Distribution, sources and ecological risk assessment. *Science of The Total Environment*, *949*, 175151. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.175151

Zhang, D., Liu, W., Yin, C., She, L., Ren, J., Xu, Q., Wang, S., & Peng, Y. (2024b). Occurrence of contaminants of emerging concern in surface and waste water from the Yangtze River chemical contiguous zone, China: Distribution, sources and ecological risk assessment. *Science of The Total Environment*, *949*, 175151. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.175151

Zhang, X., Huang, W., Huang, T., Zhang, J., Xu, A., Cheng, Y., Qin, C., Lu, Q., & Wang, Z. (2023). Integrative analysis of triphenyl phosphate: contextual interpretation of bladder cancer cohort. *Frontiers in Oncology*, *13*. https://doi.org/10.3389/fonc.2023.1260114

Zhang, Y., Zhuang, Y., Geng, J., Ren, H., Xu, K., & Ding, L. (2016). Reduction of antibiotic resistance genes in municipal wastewater effluent by advanced oxidation processes. *Science of The Total Environment*, *550*, 184–191. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.01.078

Zheng, G., Yu, B., Wang, Y., Ma, C., & Chen, T. (2020). Removal of triclosan during wastewater treatment process and sewage sludge composting—A case study in the middle reaches of the Yellow River. *Environment International*, *134*, 105300. https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.105300