



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΜΙΚΡΟΡΥΠΟΙ ΣΕ ΥΓΡΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ

ΞΕΝΟΦΩΝ Σ. ΜΠΑΚΟΥΡΑΣ

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Ε. ΨΥΛΛΑΚΗ (Επιβλέπουσα)

Ν. ΚΑΛΟΓΕΡΑΚΗΣ

Δ. ΜΑΝΤΖΑΒΙΝΟΣ

ΧΑΝΙΑ 2005

Πρόλογος

Πως προλογίζεις ένα επιστημονικό σύγγραμμα, το οποίο είναι μάλιστα και δικό σου, και μάλιστα το πρώτο τόσο μεγάλο εγχείρημα για το οποίο και θα κριθείς. Μάλλον είναι και αυτό μέρος της κατασκευής της προσωπικότητας του επιστήμονα. Όπως καταλαβαίνετε βρήκα το θάρρος να γράψω έναν ειλικρινή πρόλογο και να μεταφέρω ότι είχα γράψει μέχρι στιγμής για πρόλογο στο κομμάτι της εισαγωγής (δες κεφάλαιο 1). Τουλάχιστον από ότι φαίνεται οι έννοιες της παραπομπής και της βιβλιογραφίας έχουν εμπεδωθεί καλά στην μνήμη μου (δες προηγούμενη παρένθεση). Δηλαδή ξαναγράφω τον πρόλογο.

Ξαναγράφω τον πρόλογο ακριβώς με τον ίδιο τρόπο που ξαναέγραψα την διπλωματική αυτή εργασία μετά από τις σκληρές -μα καίριες- παρατηρήσεις της καθηγητριας που επέβλεψε την εργασία που κρατάτε στα χέρια σας. Πριν αρχίσω τις ευχαριστίες χρειάζεται να τονίσω πως ίσως θα ήθελα να ξαναγράψω την ίδια εργασία, πως κάθε φορά λίγο πριν παρουσιάσω οτιδήποτε νιώθω πως θα μπορούσα να είχα κάνει κάτι περισσότερο, πως αυτό δεν είναι αρκετό, και ένα πλέγμα τέτοιων φόβων και ανασφάλειας, το οποίο μπορεί με μαθηματική ακρίβεια να οδηγήσει στην αιώνια αναβλητικότητα, που ισοδυναμεί με την τρέλλα. Καθώς ο χρόνος πιέζει, ο μηχανικός περιβάλλοντος ανδρώνεται μέσα μου· εκμυστηρεύσεις τέλος.

Από αυτήν εδώ σελίδα θέλω να ευχαριστήσω την επιβλέπουσα της διπλωματικής μου εργασίας κυρία Ελευθερία Ψυλλάκη, επίκουρο καθηγητή, που παρά την εξαντλητική στρατιωτική πειθαρχία που μου επέβαλε η συνεργασία μας καρποφόρησε· τον πρόεδρο του τμήματος κύριο Νικόλαο Καλογεράκη, που παρά τις ηγεμονικές του διαθέσεις διατηρεί το χιούμορ του ακμαίο ακόμη και στις πιο δύσκολες καταστάσεις και τον κύριο Διονύσιο Μαντζαβίνο, επίκουρο καθηγητή, που πίστεψε σε μένα, και παρότι το γραφείο του βρίσκεται ανάμεσα από τα γραφεία των προαναφερθέντων, καταφέρνει να ισορροπεί και να παραμένει πιστός στο επιστημονικό ιδεώδες.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους φίλους και καλούς γνωστούς, οι οποίοι όποτε τους χρειάστηκα ήταν εδώ (άσχετα αν εγώ ήμουν πάντα λίγο πιο εκεί) και φυσικά την οικογενειά μου, η οποία χρηματοδοτεί ανιδιοτελώς την υπαρξή μου τα τελευταία είκοσι τρία χρόνια της ζωής μου.

1	Εισαγωγή	2
2	Πολυκυκλικοί αρωματικοί Υδρογονάνθρακες (Polycyclic Aromatic Hydrocarbon - PAH)	13
2.1	Εισαγωγή	13
2.2	PAH – παραγωγή και συσσώρευση	16
2.3	PAH στην ατμόσφαιρα	17
2.3.1	Αντιδράσεις PAHs στην ατμόσφαιρα	19
2.4	PAHs σε υδάτινους αποδέκτες	20
2.4.1	Επιφανειακά Νερά	20
2.4.2	Υπόγεια Νερά	22
2.4.3	Πόσιμο νερό	23
2.5	PAHs στο έδαφος	23
2.6	PAHs σε λυμματολάσπη	24
2.7	PAHs σε υδάτινες εκροές	27
2.8	Συμπεράσματα	30
2.9	Βιβλιογραφία 3 ^{ου} Κεφαλαίου	32
3	Επιφανειοδραστικά (Surface-active agents, Surfactants)	35
3.1	Εισαγωγή	35
3.2	Συμπεριφορά επιφανειοδραστικών στο περιβάλλον	39
3.3	Επιφανειοδραστικά σε λυμματολάσπη	44
3.3.1	Γραμμικά σουλφόνικα αλκυλοβενζόλια (Linear alkylbenzene sulphonates)	45
3.3.2	Αλκυλικά φαινολικά αιθοξύλια (Alkyl phenol ethoxylates)	48
3.3.3	Άλλα επιφανειοδραστικά	49
3.4	Επιφανειοδραστικά σε υδάτινες εκροές	52
3.5	Συμπεράσματα	58
3.6	Βιβλιογραφία 4 ^{ου} Κεφαλαίου	60
4	Πολυχλωριομένες Διβενζο-π-Διοξίνες (PCDDs) και Πολυχλωριομένα Διβενζοφουράνια (PCDFs).	64
4.1	Εισαγωγή	64
4.2	Πηγές και επίπεδα έκθεσης στις διοξίνες	65
4.2.1	Διαδικασίες καύσης (Combustion processes)	68
4.2.2	Μεταλλουργικές διεργασίες (Metal processes)	69
4.2.3	Διαδικασίες εξόρυξης (Mineral processes)	70
4.2.4	Χημικές διαδικασίες (Chemical processes)	71
4.2.5	Αποτέφρωση απορριμμάτων (Waste incineration)	73
4.2.6	Διάφορες βιομηχανικές διαδικασίες (Miscellaneous industrial processes)	74
4.2.7	Μη βιομηχανικές διαδικασίες (Non-industrial processes)	75
4.3	PCDD/Fs σε λυμματολάσπη	78
4.4	PCDD/F σε υδάτινες εκροές	80
4.5	Συμπεράσματα - Εκτίμηση κινδύνων	82
4.6	Βιβλιογραφία 5 ^{ου} Κεφαλαίου	85
5	Πολυχλωριωμένα Διφαινύλια (Polychlorinated Biphenyls, PCBs)	89
5.1	Εισαγωγή	89
5.2	Συμπεριφορά PCBs στο περιβάλλον	90
5.3	PCBs σε λυμματολάσπη	92
5.4	PCBs σε υδάτινες εκροές	95
5.5	Συμπεράσματα	97
5.6	Βιβλιογραφία 6 ^{ου} Κεφαλαίου	98

1 Εισαγωγή

Η ικανότητα του ανθρώπου να μετασχηματίζει το φυσικό περιβάλλον που ζει είναι το κύριο συστατικό διαφοροποίησης του από τους υπόλοιπους έμβιους οργανισμούς του πλάνητη. Η ικανότητα του αυτή σε συνδυασμό με την προσπάθεια του να μεταλαμπαδεύει και να αποτυπώνει τη γνώση είτε ως μνήμη (προφορικός λόγος), είτε σε μια πιο στέρεα βάση (γραφή), οδηγούν το είδος στην αναζήτηση ανώτερων κοινωνικών μορφών και κατά συνέπεια σε υψηλότερο επίπεδο διαβίωσης.

Ο ίδιος ο μετασχηματισμός του φυσικού περιβάλλοντος μετασχηματίζεται. Η επέμβαση δηλαδή του ανθρώπου ποικίλει στο βάθος της ιστορίας, με αποκορύφωμα μάλλον την σύγχρονη κοινωνία. Η αναγκαία αυτή συνθήκη για την πρόοδο έχει και κάποιο κόστος, γνωστό σήμερα και ως ρύπανση.

Στις προϊστορικές κοινωνίες η ανθρώπινη δραστηριότητα ήταν περιορισμένη (2000-4000 Kcal/άτομο) και δεν υπήρχε ουσιαστικός κίνδυνος υποβάθμισης των οικοσυστημάτων μιας και αυτή η δραστηριότητα δεν υπερέβαινε την ικανότητα αυτοκαθαρισμού τους. Στις σύγχρονες κοινωνίες, η μέση ανθρώπινη δραστηριότητα έχει αυξηθεί σε 40000 Kcal/άτομο, ενώ ο ανθρώπινος πληθυσμός έχει πολλαπλασιαστεί (Μαντζαβίνος 2003 [1]).

Μπορεί κανείς εύκολα να συμπεράνει ότι ναι μεν κάθε κοινότητα παράγει στερεά και υγρά απόβλητα, αλλά η διαφοροποίηση τους και ο περιβαλλοντικός τους αντίκτυπος πρέπει να ερευνηθεί διεξοδικά.

Η παρούσα εργασία ασχολείται με τα υγρά απόβλητα και ένας ορισμός τους θεωρείται απαραίτητος. Οι Metcalf and Eddy 1991 [2], θεωρούν ως υγρά απόβλητα την ποσότητα ύδατος που μολύνεται από κοινότητες μετά από διάφορες χρήσεις του. Συνεχίζοντας οι ίδιοι αναφέρουν ‘από τη σκοπιά των πηγών παραγωγής, τα υγρά απόβλητα μπορούν να οριστούν ως ένας συνδυασμός των αποβλήτων που μεταφέρουν υγρό ή νερό και απομακρύνονται από κατοικίες, ιδρύματα, εμπορικές και βιομηχανικές εγκαταστάσεις, μαζί με υπόγειο, επιφανειακό και βρόχινο ύδωρ· όσο τα τελευταία μπορεί να είναι παρόντα’.

Το 90% του συνόλου των αποβλήτων που παράγονται συναντώνται σε υγρή μορφή [1]. Δεν χρειάζεται και ιδιαίτερη συνθετική ικανότητα να συνδέσουμε τα παραπάνω γεγονότα και να συμπεράνουμε ότι ο τρόπος επεξεργασίας των αποβλήτων μετασχηματίζεται στο ρου της ιστορίας, αφού η σύσταση του αποβλήτου γίνεται

πολυπλοκότερη (ή τώρα είμαστε ικανοί να το καταλάβουμε – σύγχρονες μέθοδοι χημικής ανάλυσης) και η γνώση του αντικειμένου (επεξεργασία υγρών αποβλήτων) συσσωρεύεται στις πλάτες της επιστημονικής κοινότητας.

Η ανάγκη για έλλογη διαχείριση υγρών απορροών έχει βαθιά τις ρίζες στη δεύτερη χιλιετία προ Χριστού, στο Μινωικό πολιτισμό (Τσαγκαράκης και Αγγελάκης 2004 [3], C. Davaras 1976 [4]). Στην συνέχεια, οι Ρωμαίοι κατασκευάζουν αποχετευτικούς αγωγούς για τα όμβρια ύδατα, ενώ στα μέσα του 19^{ου} αιώνα κατασκευάζονται τα πρώτα μικτά αποχετευτικά συστήματα (συλλογή ομβρίων και λυμμάτων στον ίδιο αγωγό), κάτι το οποίο προκαλεί υγειονομικά προβλήματα [1]. Μέχρι το σημείο αυτό η επεξεργασία των υγρών αποβλήτων, πριν επιστρέψουν στο περιβάλλον, βρίσκεται σε νηπιακή φάση. Κάπως έτσι φτάνουμε στο 1914 όπου στην Αγγλία αναπτύσσεται το σύστημα της ενεργούς ιλύος, το οποίο και αποτελεί τη βασικότερη διεργασία σε ένα τυπικό σύστημα επεξεργασίας μέχρι σήμερα [2]. Παράλληλα καινοτόμες τεχνολογίες επινοούνται συνεχώς στοχεύοντας στην αποτελεσματικότερη και πληρέστερη απομάκρυνση των ρύπων [1], αφού και τα ίδια τα απόβλητα συνεχώς «κουβαλούν» νέους ρύπους.

Στις μέρες μας, τα απόβλητα ανάλογα με την προέλευση τους κατηγοριοποιούνται σε: αστικά, βιομηχανικά, νερά διήθησης και εισροής, και βρόχινα. Τα αστικά απόβλητα προέρχονται από κατοικίες, εμπορικές περιοχές, ιδρύματα, και παρόμοιες δραστηριότητες. Βιομηχανικά θεωρούνται τα απόβλητα όπου το βιομηχανικό λύμμα κυριαρχεί και προέρχονται από βιομηχανίες και βιοτεχνίες. Τα νερά διήθησης είναι τα νερά που δέχεται το αποχετευτικό σύστημα λόγω διαρροών που προέρχονται από ρωγμές και σπασίματα στις σωληνώσεις, ή οφείλονται (διαρροές) στους πόρους των τοιχωμάτων, ή κακή σύνδεση των αρμών των σωληνώσεων και τα νερά εισροής φτάνουν στο αποχετευτικό σύστημα από εκπλύσεις δρόμων, από συντριβάνια και λόγω των απορροών από σκεπές (λουκία). Τα βρόχινα είναι αποτέλεσμα των βροχοπτώσεων και του λιωσίματος του χιονιού [2].

Ένας ή περισσότεροι τύποι αποβλήτων (συνδυαστικά απόβλητα) φτάνουν σε μονάδες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων (ΜΕΥΑ). Οπότε, τις περισσότερες των φορών, μιλώντας για υγρά απόβλητα ταυτόχρονα είναι σαν να μιλάμε και για την επεξεργασία τους (ισχύει και το αντίστροφο). Ο ρόλος του μηχανικού περιβάλλοντος είναι να προσαρμόζει τα υπάρχοντα δεδομένα έτσι ώστε προάγει την καλύτερη δυνατή επεξεργασία των αποβλήτων με το ελάχιστο κόστος (συμπεριλαμβανομένου και του περιβαλλοντικού κόστους κατά Φόρτσερ).

Μία τυπική μονάδα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων (ΜΕΥΑ) περιλαμβάνει τα εξής στάδια επεξεργασίας: προεπεξεργασία· πρωτοβάθμια, δευτεροβάθμια και τριτοβάθμια επεξεργασία· απολύμανση· επεξεργασία λάσπης· τελική διάθεση. Παρακάτω αναφέρονται εν ολίγοις οι διεργασίες ξεχωριστά.

Η προεπεξεργασία έχει οριστεί ως: η απομάκρυνση υλικών που περιέχονται σε υγρά απόβλητα, τα οποία μπορεί να προκαλέσουν ανάσχεση ή λειτουργικά προβλήματα στη λειτουργία και στις διεργασίες του συστήματος, καθώς και στα βοηθητικά συστήματα [2]. Σκοπός της είναι η προστασία των επομένων σταδίων [1]. Τα επιπλέοντα αντικείμενα στο απόβλητο απομακρύνονται με απλές φυσικόμηχανικές διεργασίες όπως είναι ο εσχарισμός, η επίπλευση, η πολτοποίηση (άλεση), η χρήση λιποσυλλεκτών και αμμοσυλλεκτών [1, 2].

Μετά την προεπεξεργασία το 'ωμό' απόβλητο εισέρχεται στην πρωτοβάθμια επεξεργασία. Εκεί σκοπεύεται η απομάκρυνση αιωρούμενων στερεών με τη χρήση φυσικών διεργασιών όπως, η εσχάρωση, η καθίζηση και η επίπλευση [1, 2]. Ένα μέρος των αιωρούμενων σωματιδίων και του οργανικού υλικού απομακρύνεται, ενώ συνήθως οι εκροές από πρωτοβάθμια επεξεργασία θα περιέχουν σημαντικές ποσότητες οργανικού υλικού και σχετικά υψηλό BOD [1].

Ενώ οι παραπάνω διεργασίες έχουν χαρακτήρα προετοιμασίας, η δευτεροβάθμια επεξεργασία είναι «όλα τα λεφτά». Είναι προσανατολισμένη στην απομάκρυνση βιοαποικοδομήσιμων οργανικών ουσιών και αιωρούμενων στερεών μέσω βιολογικών διεργασιών. Οι διεργασίες μπορεί να είναι είτε αερόβιες, είτε αναερόβιες. Συμβατικές μέθοδοι αερόβιας βιολογικής επεξεργασίας που συναντούμε σε μονάδες είναι οι αεριζόμενες δεξαμενές, τα βιολογικά φίλτρα, οι βιόπυργοι, οι περιστρεφόμενοι βιολογικοί δίσκοι και οι μέθοδοι ενεργούς ιλύος [1, 2]. Ο βιολογικός καθαρισμός στηρίζεται στην πραγματοποίηση των βιοχημικών διεργασιών που γίνονται ανεξέλεγκτα στη φύση, αναπαραγωγώντας 'τες με ελεγχόμενο τρόπο σε ειδικές γι' αυτό το σκοπό δεξαμενές [6]. Με λίγα λόγια, σε τεχνητές συνθήκες αναπτύσσουμε φυσικές, χημικές και βιολογικές διεργασίες με ρυθμούς επιταχυνόμενους σε σχέση με τους φυσικούς που θα συνέβαιναν ούτως ή άλλως στο περιβάλλον.

Ταχύτατα αναφέρουμε ότι η τριτοβάθμια επεξεργασία εστιάζει σε συγκεκριμένους ρύπους (π.χ. άζωτο, φώσφορος, τοξικές ουσίες) με σκοπό την απομάκρυνσή τους μέσω φυσικοχημικών και βιολογικών διεργασιών [1, 2]. Εξίσου γρήγορα, η απολύμανση στοχεύει την καταστροφή παθογόνων μικροοργανισμών με

χρήση χημικών (συνήθως χλωρίωση, πιο σπάνια οζόνωση, UV ακτινοβολία κ.α.) [1, 2, 6]. Τέλος, τυπικές διεργασίες που αφορούν την επεξεργασία λυμματολόασης περιλαμβάνουν συμπύκνωση, χώνευση, αφυδάτωση, ξήρανση, αποτέφρωση και ένυδρη οξειδωση [1, 2].

Τι γίνεται όμως μετά; Το τελευταίο στάδιο, που είναι η διάθεση των επεξεργασμένων αποβλήτων παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον, ίσως και μεγαλύτερο. Δύο βασικά προϊόντα παράγονται σε μια μονάδα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων [1], καθαρισμένο νερό (εκροή) και λυμματολόαση. Πότε όμως είμαστε ικανοί να αποφασίσουμε ότι η επεξεργασία μας είναι πλήρης και δεν θα προκαλέσει ρύπανση στον περιβάλλον-αποδέκτη; Αυτό είναι μία καλή ερώτηση. Υπάρχει απάντηση; Και αυτό είναι ακόμη μια καλή ερώτηση.

Κάπου εδώ νομίζω η μετάβαση από το γενικό στο ειδικό έλαβε χώρα. Ήρθε η ώρα να μιλήσουμε για τους μικρορύπους. Αν και κάπως ανάποδα, ως προς τον τίτλο, ξεκινήσαμε από τα υγρά απόβλητα (συμπεριλαμβανομένης της επεξεργασίας τους) και φτάσαμε στους μικρορύπους. Ένα κομματάκι της πολύπλοκης σύνθεσης των αποβλήτων προσπαθήσαμε να φωτίσουμε με την παρούσα διπλωματική εργασία.

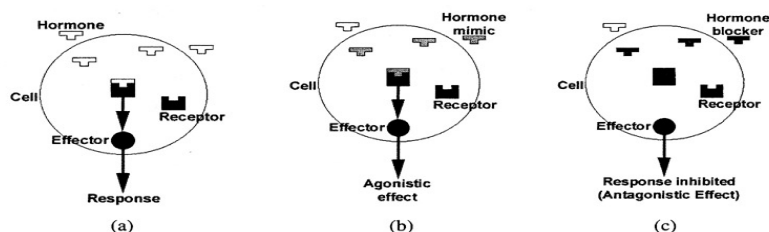
Σκιτσάροντας τους μικρορύπους (ή μικρορυπαντές) θα μπορούσαμε σε αδρές γραμμές να πούμε ότι είναι ενώσεις δύσκολα ανιχνεύσιμες, βρίσκονται στα απόβλητα είτε πριν την επεξεργασία τους, είτε παράγονται κατά τη διάρκειά της και η συστηματική μελέτη τους έχει αρχίσει τα τελευταία είκοσι με τριάντα χρόνια. Κάποιοι από αυτούς είναι ιδιαίτερα τοξικοί, αποτελούν συστατικά που προκαλούν ενδοκρινικές διαταραχές και έχουν γίνει αντικείμενο μελέτης και προβληματισμού διαφόρων επιστημονικών ομάδων και κοινωνικών οργανισμών. Κάτα κύριο λόγο είναι οργανικές ενώσεις και περιλαμβάνουν χωρίς να περιορίζονται σε αυτά : επιφανειοδραστικά (π.χ. LAS, APE και τα προϊόντα αποδομησής τους NP και OP), πολυαρωματικές ενώσεις (π.χ. PAHs και PCBs), παρασιτοκτόνα (π.χ. DDT, dieldrin, PCP), φθαλικά, διοξίνες και φουράνες.

Είναι γνωστό ότι διάφορες χημικές ουσίες συνεισφέρουν σημαντικά στην τεχνολογική πρόοδο και ανάπτυξη που έλαβε χώρα τις τελευταίες δεκαετίες στο δυτικό ημισφαίριο του κόσμου που ζούμε, ενώ άλλες είναι αποτέλεσμα της προόδου. Παρόλαυτα, αυτή η ακόρεστη δίψα του ανθρώπου για ανάπτυξη έχει και κάποιο κόστος. Τα ίδια χημικά συστατικά που συντελούν στην πρόοδο ή παράγονται απο αυτή, μπορεί να έχουν αρνητικό περιβαλλοντικό αντίκτυπο κατά τη διάρκεια των σταδίων της ζωής τους. Τυπικά τα στάδια της ζωής περιλαμβάνουν τον σχηματισμό, την παραγωγή (εξαιρούνται διοξίνες και φουράνια), την φάση χρήσης, και την φάση

απόθεσης. Στις δύο πρώτες φάσεις (σχηματισμός και παραγωγή) η ποσότητα του παραγόμενου χημικού που απελευθερώνεται ή εκλύεται στο περιβάλλον συνήθως είναι χαμηλή καθώς οι μονάδες που γίνονται αυτές οι διεργασίες είναι εφοδιασμένες με κατάλληλες εγκαταστάσεις για ασφαλή διαχειρισή τους. Στην φάση της χρήσης και αποθέσης τους στο περιβάλλον διαφοροποιήσεις μπορεί να παρατηρηθούν. Η ποσότητα των χημικών και των παραγώγων τους που θα φτάσουν στο περιβάλλον εξαρτάται από τις φυσικοχημικές και βιολογικές τους ιδιότητες, τον τρόπο χρήσης τους και από τον τρόπο επεξεργασίας τους.

Είναι πολύ πιθανό μια ένωση μετά το τέλος της χρήσης της να απελευθερωθεί στο περιβάλλον και η συμπεριφορά της να είναι πολύ διαφορετική, να κινηθεί σε μονοπάτια τα οποία δεν είχαν προβλεφτεί και έτσι η ρύπανση εξαιτίας της να ‘φαινεται’ αλλά να μην μπορεί να κατανοηθεί πλήρως, δημιουργώντας έτσι άλλο ένα βάσανο για τους επιστήμονες.

Για να συνειδητοποιήσουμε καλύτερα το φαινόμενο, ας δούμε τι σημαίνουν οι ενδοκρινικές διαταραχές που αναφέρθηκαν παραπάνω. Κάθε πολυκυτταρικός οργανισμός έχει δύο «συστήματα πλοήγησης» των διαφορετικών κυττάρων εκ των οποίων αποτελείται, που αποσκοπούν στην εναρμόνιση της λειτουργίας του ως όλου, το νευρικό και το ενδοκρινικό. Σε κάθε τέτοιο οργανισμό το ενδοκρινικό σύστημα είναι αυτό που ρυθμίζει διάφορες βασικές λειτουργίες όπως η αναπαραγωγή, η ανάπτυξη και η διατήρησή του. Η μεταφορά της ‘εντολής’ στο επιθυμητό όργανο, και από εκεί στο κύτταρο, γίνεται μέσω ενός χημικού μεταβιβαστή (ορμόνη) που παράγεται συνήθως στους αδένες. Ανάλογα με τον αδένα και με την επιθυμητή λειτουργία που πρέπει να εκτελέσει το εκάστοτε κύτταρο, οι ορμόνες ποικίλουν. Αυτές μεταφέρονται μέσω του αίματος στα όργανα για να προκαλέσουν την φυσική ανταπόκριση τους και άρα την επιθυμητή λειτουργία. Το κύτταρο στο οποίο στοχεύει η ορμόνη έτσι ώστε να δώσει την εντολή συνίσταται από ένα πολύ ευαίσθητο υποδοχέα (ελάχιστες συγκεντρώσεις ορμόνης απαιτούνται για να υπάρξει απόκριση) και από ένα μέρος όπου η επίδραση ‘δεσίματος’ ορμόνη-υποδοχέα οδηγεί στην επιθυμητή λειτουργία (σχήμα 1α) [5].



Σχήμα 1. Ενδοκρινικές διαταραχές. α) Φυσική απόκριση, β) Μιμητική επίδραση, γ) Ανασταλτική επίδραση.

Δυστυχώς για τον άνθρωπο, και τους υπόλοιπους έμβιους οργανισμούς, η υψηλή εκλεκτικότητα του υποδοχέα δεν είναι μονοσήμαντη. Δηλαδή μπορεί να προσδεθεί και με άλλα χημικά στοιχεία πλην της ορμόνης (μονό σημείο). Αυτό σημαίνει ότι πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις τέτοιων ενώσεων όπως είναι οι μικρορύποι μπορεί να προκαλέσουν δυσλειτουργία. Όπως φαίνεται στα σχήματα 1β και 1γ οι διαδικασίες που παρεμποδίζουν τις φυσικές είναι δύο. Όταν το μόριο ενός μικρορύπου που μπορεί να μοιάζει, ή όχι (ακόμη πιο αναπάντεχο) [7], με αυτά των ορμονών προσδένεται στον υποδοχέα και ή προκαλεί διαφορετικό από το επιθυμητό αποτέλεσμα (agonistic effect) όταν το χημικό μιμείται την ορμόνη, ή μπλοκάρει την λειτουργία χωρίς να υπάρχει καμία απόκριση από το κύτταρο (antagonistic effect) όταν συμπεριφέρεται ως ανασταλτικός παράγοντας [5].

Στην παρούσα εργασία εξετάστηκαν οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs), τα επιφανειοδραστικά, οι διοξίνες με τα φουράνια (PCDD/Fs) και τέλος τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCBs). Και οι παραπάνω τέσσερις κατηγορίες ανήκουν στα συστατικά που αποδεδειγμένα προκαλούν δυσμενείς επιδράσεις στην υγεία. Από τη στιγμή που διεισδύσουν στην τροφική αλυσίδα φτάνουν στον άνθρωπο, ενώ κάποιοι από αυτούς βιοσυσσωρεύονται. Δεδομένης της επικινδυνότητας τους είναι απαραίτητο να μελετηθούν η τύχη και συμπεριφορά τους στο περιβάλλον, καθώς και οι πηγές έκλυσής τους.

Οι πηγές έκλυσής ρύπων στο περιβάλλον χωρίζονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες. Τις σημειακές και τις μη σημειακές. Σημειακή πηγή αποτελεί ένα συγκεκριμένο σημείο εισόδου ενός ρύπου σε ένα περιβαλλοντικό μέσο (συνήθως νερό). Ένα γνωστό σημείο όπου απόβλητα φτάνουν στο περιβάλλον επαναλαμβάνονται. Μη σημειακές πηγές θεωρούνται εκείνες οι οποίες δεν έχουν συγκεκριμένο σημείο εισόδου. Τέτοιες είναι η ατμοσφαιρική κατακρήμνιση, τα στραγγίσματα από μη ελεγχόμενους χώρους ταφής αποβλήτων και οι βρόχινες απορροές. Οι σημειακές πηγές διαχειρίζονται ευκολότερα από τις μη σημειακές, ενώ πολλές φορές όταν αναγνωριστούν και μελετηθούν οι μη σημειακές αποτελούν σημειακές.

Ξεχωριστά κοιτάζοντας κάθε οργανικό μικρορύπο ξεχωρίζουμε πηγές έκλυσής τους οφειλόμενες σε φυσικές και ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες που εκλύονται στο περιβάλλον οφείλονται σε πυρκαϊές δασών και ηφαιστιογενείς δραστηριότητες (φυσικές πηγές), και στην καύση (κυρίως την ατελή) ορυκτών καυσίμων για την παραγωγή ενέργειας,

στην παραγωγή αλουμινίου, σε φούρνους κοκ, σε διεργασίες πετρελαίου και στις εκπομπές των οχημάτων (ανθρωπογενής πηγές).

Τα επιφανειοδραστικά είναι ενώσεις που χρησιμοποιούνται σε απορρυπαντικές φόρμουλες. Λόγω της υψηλής λειτουργικότητας χρησιμοποιούνται σε πολλές βιομηχανικές, εμπορικές και οικιακές δραστηριότητες. Βρίσκονται σε απορρυπαντικά, λιπαντικά, γαλακτώματα, καθαριστικά για μηχανήματα και υλικά· σε χρώματα, παρασιτοκτόνα, υφάσματα, προσωπικά προϊόντα και στις μεταλλουργικές διεργασίες. Τα πλέον επικίνδυνα είναι τα APE αφού έχουν πολύ πιο τοξικά προϊόντα διάσπασης (π.χ. NP, OP), ενώ τα LAS παράγονται και χρησιμοποιούνται ευρύτερα από τα υπόλοιπα.

Οι διοξίνες δεν παράγονται σε εμπορική κλίμακα αλλά σχηματίζονται ως παραπροϊόντα διάφορων βιομηχανικών και διεργασιών καύσης. Σε παγκόσμιο επίπεδο οι κύριες πηγές διοξινών στο περιβάλλον είναι η αποτέφρωση δημοτικών, νοσοκομειακών και επικίνδυνων αποβλήτων. Άλλες πηγές περιλαμβάνουν την καύση ενεργειακών πόρων, τις βιομηχανίες ατσαλιού και άλλων μη σιδηρικών μετάλλων, καθώς ακόμη τις βιομηχανίες χαρτοπολτού, τσιμέντου και γυαλιού.

Τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια, γνωστά και ως παρόμοια με τις διοξίνες συστατικά (dioxin-like compounds), χρησιμοποιούνται σε ποικίλες βιομηχανικές εφαρμογές λόγω της μοναδικότητάς τους. Παρουσιάζουν μεγάλη σταθερότητα και ηλεκτρική αντίσταση. Λόγω της επικινδυνότητας που παρουσιάζουν έχει απαγορευτεί η χρήση τους. Έχουν χρησιμοποιηθεί σε μετασχηματιστές και πυκνωτές, ως πλαστικοποιητές και συστατικά του τσιμέντου, σε λιπαντικά, καυστικά έλαια, επιβραδυντικά καύσης, πλαστικά, χρώματα και κόλλες.

Αφού αναφέραμε τις κυριότερες πηγές των μικρορύπων οφείλουμε να περάσουμε στην ουσία της διπλωματικής που δεν είναι άλλη από την συμπεριφορά και την τύχη των μικρορυπαντών σε υγρά απόβλητα πριν, κατά και μετά την διάρκεια της επεξεργασίας τους. Από την αναλυτική περνάμε στην συνθετική σκέψη. Τα φαινομενικά ασύνδετα κομμάτια του παζλ δένονται.

Η συμπεριφορά των μικρορύπων σε μονάδες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων εξετάται σε πολύ μεγάλο βαθμό από τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες. Ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης-νερού (K_{ow}), ο συντελεστής κατανομής οργανικού άνθρακα-νερού (K_{oc}) και η διαλυτότητα τους στο νερό επηρεάζουν (σχεδόν καθορίζουν) την προσρόφηση και την κατανομή τους κατά την διάρκεια της επεξεργασίας. Η σταθερά του Henry (H_c) είναι η δυνητική τους πτητικότητα και

αποτελεί ένα πολύ καλό δείκτη κατά πόσο οι μικρορυπαντές θα εξατμιστούν ή όχι κατά την επεξεργασία των αποβλήτων.

Επίσης, πολύ σημαντικό ρόλο στην επεξεργασία των αποβλήτων, και άρα στην τύχη των μικρορύπων, παίζει η βιοαποικοδόμηση. Αρκετοί χημικοί παράγοντες, όπως οι ιδιότητες της δομής του μορίου, και άλλοι περιβαλλοντικοί παράγοντες επηρεάζουν την βιολογική αποικοδόμηση. Γενικά μόρια με έντονα διακλαδούμενες αλυσίδες υδρογονανθράκων είναι πιο ανθεκτικά στην βιοαποικοδόμηση από εκείνα με πιο γραμμικές αλυσίδες, όπως επίσης μικρού μήκους αλυσίδες αποδομούνται πιο δύσκολα και αργά από τις μακρύτερες. Υπάρχουν συγκεκριμένοι υποκαταστάτες που κάνουν ένα συστατικό να αντιστέκεται στην βιοαποικοδόμηση του. Αυτοί είναι οι: αλογονονόμαδες στην μέτα-θέση του βενζολικού δακτυλίου, οι μεθόξυ ομάδες και οι νιτροομάδες [5].

Σύμφωνα με την βιβλιογραφία που εξετάστηκε οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες θεωρούνται επίμονοι ρύποι στο περιβάλλον. Σε μια συμβατική μονάδα επεξεργασίας ο χρόνος αποικοδόμησης των PAH μπορεί να είναι από πολλές μέχρι πάρα πολλές ώρες. Η απομάκρυνση αυτών των ρύπων στην πρωτοβάθμια επεξεργασία είναι συνάρτηση των φυσικοχημικών τους παραμέτρων. Αφού έχουν ένα $\log K_{ow}$ κοντά στο 6 να σχετίζονται άμεσα με τα διαλυμένα στερεά και τα κολλοειδή του ωμού αποβλήτου. Η λιποφιλική τους ιδιότητα τους οδηγεί να δένονται με τα στερεά και έτσι στις δεξαμενές πρωτοβάθμιας καθίζησης οι ρυθμοί απομάκρυνσης τους είναι σχετικά υψηλοί. Η ρόφηση είναι ο κύριος μηχανισμός απομάκρυνσης στην πρωτοβάθμια επεξεργασία και σχετίζεται άμεσα με την ποσότητα των στερεών στο λύμμα. Στην δευτεροβάθμια επεξεργασία η απομάκρυνση εξαρτάται από την βιοαποικοδόμηση και την πτητικότητα τους. Αυτό εξηγεί και την καλύτερη απομάκρυνση των χαμηλού μοριακού βάρους συστατικών. Οι μεγαλύτερου μοριακού βάρους PAH δεν εξατμίζονται και δεν αποδομούνται τόσο εύκολα για αυτό και συναντώνται σε μεγαλύτερες ποσότητες στην δευτεροβάθμια λάσπη.

Τα επιφανειοδραστικά αποτελούνται από διάφορες ομάδες και για το λόγο αυτό δεν παρουσιάζουν ομοιογενή συμπεριφορά στις μονάδες επεξεργασίας. Η εργασία ασχολήθηκε κυρίως με τα LAS, που αποτελούν τα πλέον διαδεδομένα επιφανειοδραστικά ανά τον κόσμο, και τα APE των οποίων τα προϊόντα αποδόμησης (NP, OP και APEC) παρουσιάζουν μεγάλη αντίσταση στην αποικοδόμηση και είναι ιδιαίτερα τοξικά και επικίνδυνα για την ανθρώπινη υγεία. Η χημική δομή των επιφανειοδραστικών (αποτελούνται από ένα υδρόφιλο και ένα υδρόφοβο μέρος)

χαρακτηρίζει τα επιφανειοδραστικά ως αμφοφιλικά μόρια, κάτι που περιπλέκει την κατάσταση. Η απομάκρυνση των δύο κατηγοριών επιφανειοδραστικών που εξεταστηκαν κυμάνθηκε σε μεγάλα επίπεδα και μάλλον οφείλεται εξίσου στην προσρόφηση τους στα σωματίδια του λύμματος (απομάκρυνση μέσω καθίζησης) και στην βιοαποικοδόμηση που λαμβάνει χώρα στην εκάστοτε ΜΕΥΑ. Δεν έχουν προταθεί πιθανά σενάρια αποδόμησης τους σε αναερόβιες συνθήκες, ενώ αντίθετα σε αερόβιες συνθήκες έχει αποδειχθεί ότι είναι εύκολα και γρήγορα αποδομήσιμα. Το πρόβλημα που ανακύπτει είναι με τα προϊόντα της αποικοδόμησης των ΑΡΕ. Οι εννευλιακές και οκτυλιακές φαινόλες, καθώς και τα καρβοξύλια των αλκυλικών φαινολών (APEC) δύσκολα βιοαποδομούνται σε μια ΜΕΥΑ με αποτέλεσμα να βρίσκονται σε σχετικά σημαντικές ποσότητες όσο αναφορά την τοξικότητα τους. Οι αλκυλικές φαινόλες (AP) είναι πιο λιποφιλικές από τα ΑΡΕ οπότε δένονται στην στερεά φάση με συνέπεια να αντισκέκονται σε παραπέρα βιοαποικοδόμηση. Σε αντίθεση με τις AP, τα καρβοξύλια τους είναι πιο διαλυτά στο νερό, κάτι που σημαίνει ότι θα βρίσκονται σε μεγαλύτερες ποσότητες στην τελική εκροή. Αν και δεν υπάρχει καμία εμπορική τους χρήση, αυτά (AP και APEC) μπορεί να υπάρχουν στο ωμό αποβλήτο, γεγονός που δείχνει ότι η αποδόμηση των ΑΡΕ αρχίζει στο αποχετευτικό σύστημα. Η αλατότητα των αποβλήτων επηρεάζει την συγκέντρωση των επιφανειοδραστικών. Τέλος αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει την απομάκρυνση των επιφανειοδραστικών, αφού σε θερμές περιόδους εντείνεται η δραστηριότητα των μικροοργανισμών.

Μια ακόμη κατηγορία μικρορυπαντών, που εξετάστηκε η συμπεριφορά τους πριν, κατά και μετά την διάρκεια επεξεργασίας υγρών αποβλήτων αποτελούν οι διοξίνες και τα φουράνια (PCDD/Fs). Λόγω της υψηλής τοξικότητάς τους και των φαινομένων μόλυνσης οργανισμών που εμπλέκονται άμεσα στην τροφική αλυσίδα του ανθρώπου είναι αναγκαία η ενδελεχής διερεύνηση της συμπεριφοράς τους. Οι διοξίνες έχουν και αυτές μεγάλο $\log K_{ow}$ κάτι που τις οδηγεί να προσροφώνται στα σωματίδια του λύμματος. Στην υγρή φάση πάλι δένονται με τα αιωρούμενα στερεά, ενώ σε απόλυτες τιμές συγκεντρώσεων τα μόρια με τα περισσότερα άτομα χλωρίου κυριαρχούν. Η βιοαποικοδόμηση τους μειώνεται με την αύξηση των ατόμων χλωρίου στο μόριο των συστατικών, ενώ σε γενικές γραμμές δεν είναι έντονη, αλλά λαμβάνει χώρα και αερόβια και αναερόβια. Σε πολλά δείγματα υδατικών εκροών συντηντήθηκαν τα πλέον επικίνδυνα τετράχλωρο διβένζο-π-διοξίνη και το ομοταγές φουράνιο, κάτι που εγείρει προβληματισμό και ανάγκη για αναστοχασμό στο κατά

πόσο το περιβάλλον θα μείνει ανέπαφο από την συγκεκριμένη ρύπανση. Μερικές φορές μάλιστα τα επιτρεπτά όρια ξεπεράστηκαν. Οι λάσπες ήταν πιο πλούσιες σε διοξίνες και φουράνες, ενώ και εδώ αρκετές φορές οι συγκεντρώσεις ήταν πάνω από τα επιτρεπτά όρια για χρήση της λάσπης σε καλλιέργειες. Το γεγονός αυτό εντείνει την περιβαλλοντική ανησυχία. Οι ποσότητες των PCDD/Fs ήταν σε μεγάλο βαθμό εξαρτημένες από το είδος και την προέλευση του αποβλήτου. Σε ορισμένες μελέτες παρατηρήθηκε ένας συσχετισμός μεταξύ των κατανομών των ομόλογων ομάδων μεταξύ λάσπης και υδάτινης εκροής.

Τέλος, εξετάστηκαν τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCBs). Αυτά αποτελούν σταθερά μόρια με χαμηλή υδατική διαλυτότητα και φυσικές, χημικές και βιολογικές ιδιοτροπίες. Παρουσιάζουν ένα $\log K_{ow}$ πάνω από 5.5, μέχρι 7.8 και αναμένεται να βρίσκονται μόνο σε ελάχιστες ποσότητες στις υδατικές εκροές των μονάδων. Ως αποτέλεσμα των περιέργων ιδιοτήτων τους, υπόκεινται ελάχιστη βιοαποικοδόμηση κατά την διάρκεια της επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων. Ωστόσο η αποικοδόμηση των, όσο και αν λαμβάνει χώρα, φαίνεται να γίνεται και σε αερόβιες και σε αναερόβιες συνθήκες. Τείνουν να συσσωρεύονται στο σωματιδιακό υλικό, κάτι που είναι και ο κύριος μηχανισμός απομάκρυνσης τους κατά την πρωτοβάθμια επεξεργασία. Η αποδόμηση τους στην φάση της ενεργούς ιλύος μειώνεται όταν αυξάνεται ο αριθμός των χλωρίων που υπάρχουν στο μόριο τους. Οι συγκεντρώσεις τους στην ατμοσφαιρική κατακρήμνιση εμφανίστηκαν κάποιες φορές μεγαλύτερη από αυτές στο υγρό απόβλητο, κάτι που υπονοεί ότι τα PCBs βρίσκονται στα λύμματα εξ' αίτιας της βροχής. Αν και όπως είπαμε κατανέμονται περισσότερο προς την λυμματολάσπη, ένα ποσοστό τους βρίσκεται και στις υδάτινες εκροές, κάτι το οποίο αποτελεί έναν επιπλέον κίνδυνο για μόλυνση του περιβάλλοντος, και από εκεί να φτάσει στον άνθρωπο.

Ξαναλέω, δυστυχώς είστε αναγκασμένοι να το ξαναδιάσετε, ελπίζω όμως για τελευταία φορά ότι στην παρούσα εργασία εξετάστηκαν οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs), τα επιφανειοδραστικά, οι διοξίνες με τα φουράνια (PCDD/Fs) και τέλος τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCBs). Η επιλογή των μικρορύπων που εξετάστηκαν έγινε έτσι ώστε η εργασία να αποτελέσει τη βάση για μια συστηματική καταγραφή όλων των μικρορυπαντών. Καλύφθηκε ένα μεγάλο εύρος της τοξικότητας (τα επιφανειοδραστικά αποτελούν τα λιγότερο τοξικά, ενώ οι διοξίνες και τα φουράνια τα πλέον τοξικά) και της προέλευσης τους. Αν και οι παραπάνω ομάδες συστατικών αποτελούν οργανικές ενώσεις (είτε παρόμοιων, είτε

ετερογενών χαρακτηριστικών) η διεθνής βιβλιογραφία αποδείχτηκε πολύ φτωχή στην προσπάθειά μας συσχετισμού μεταξύ τους, καθώς υπάρχουν ελάχιστες αναφορές. Αυτό αποτελεί βέβαια μία επιπλέον πρόκληση για τους μελλοντικούς ερευνητές του πολυτεχνείου Κρήτης καθώς το πεδίο αυτό (συσχέτιση μικρορύπων) είναι άδειο. Ακόμα, πειράματα έχουν γίνει στο ίδρυμα για πραγματικά απόβλητα από την μονάδα βιολογικού καθαρισμού της πόλης και του Ηρακλείου. Οι μηχανικοί περιβάλλοντος μπορούν και πρέπει να ‘καθαρίσουν’ το περιβάλλον ξεκινώντας από το τοπικό επίπεδο και συνεχίζοντας να διευρύνουν την ευγενική τους φιλοδοξία προς την παγκόσμια κοινωνία (συμπεριλαμβανομένου και του τρίτου κόσμου). Τέτοιες μελέτες φωτίζουν επιπλέον τους μηχανισμούς δράσης τοξικών και επικίνδυνων ουσιών.

Θα πρέπει να επισημανθεί ότι κλειδί προστασίας του περιβάλλοντος από τον αρνητικό αντίκτυπο ουσιών αποτελούν οι μονάδες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, οι οποίες από ότι φαίνεται στην βιβλιογραφία δουλεύουν καλά και έτσι καλύπτουν τις απαιτήσεις που χρειάζεται ένα καθαρό περιβάλλον, χωρίς αυτό να είναι κίνητρο εφησυχασμού αφού συνεχώς νέα προβλήματα ανακύπτουν (και δυστυχώς απ’ ότι φαίνεται θα ανακύπτουν για πολύ καιρό) και οι τεχνολογίες του μέλλοντος μας περιμένουν κλείνοντας μας το μάτι για να τις ανακαλύψουμε.

Βιβλιογραφία Εισαγωγής

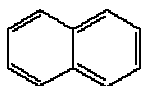
1. Μαντζαβίνος Δ. 2003. Πανεπιστημιακές σημειώσεις του μαθήματος «Επεξεργασία υγρών αποβλήτων», Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανια.
2. Metcalf & Eddy, Inc., 1991. Wastewater Engineering: Treatment, Disposal, Reuse. McGraw-Hill Book Company, New York, USA.
3. Τσαγκαράκης και Αγγελάκης 2004. Πανεπιστημιακές σημειώσεις στο μάθημα «Εισαγωγή στη διαχείριση υγρών αποβλήτων», Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
4. Davaras C. 1976. Guide to Cretan Antiquities, ‘Drainage systems’, New Jersey.
5. Birkett J. and Lester J. 2003. Endocrine Disrupters in Wastewater and Sludge Treatment Processes. IWA Pub. Lewis Publishers.
6. Στάμου Α. 2004. Βιολογικός καθαρισμός Αστικών αποβλήτων. Εκδ. Παπασωτηρίου, Αθήνα.
7. C. Sonnenschein and A. Soto 1998. An updated review of environmental estrogen and androgen mimics and antagonists. J. Biochemistry and M. Biology, **65**, 143-150.

2 Πολυκυκλικοί αρωματικοί Υδρογονάνθρακες (Polycyclic Aromatic Hydrocarbon - PAH)

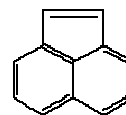
2.1 Εισαγωγή

Οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες είναι οργανικές ενώσεις που έχουν στο μορίό τους αρωματικούς δακτυλίους. Όταν ένα ζευγάρι ατόμων άνθρακα μοιράζεται, τότε οι δύο αρωματικοί δακτύλιοι που συνεισφέρουν θεωρούνται συγχωνευμένοι. Το αποτέλεσμα είναι ένα μόριο στο οποίο όλα τα άτομα υδρογόνου και άνθρακα βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο. Αποτελούν μία από τις πιο επικίνδυνες κατηγορίες ρύπων μιας και έχουν μεταλλαξιογόνες και καρκινογόνες ιδιότητες και θεωρούνται και αντιμετωπίζονται ως υψηλής προτεραιότητας ρύποι. Οι κυριότεροι PAHs είναι αυτοί που έχουν από δύο μέχρι οκτώ δακτυλίου στο μορίό τους. Οι χημικοί τύποι των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων φαίνονται στο σχήμα 1. Ο αριθμός και η θέση των δακτυλίων επηρεάζουν τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες, την περιβαλλοντική τους συμπεριφορά και τις αλληλεπιδράσεις τους με βιολογικά συστήματα. Για παράδειγμα η μεταφορά των χαμηλού μοριακού βάρους PAH είναι πιο γρήγορη από αυτή άλλων μελών του γκρουπ (Wild and Jones 1991 [1]), ενώ τα πτητικότερα αυτών κυριαρχούν στο συνολικό φορτίο των PAH στην ατμόσφαιρα και βρίσκονται στην αέρια φάση (Jones et al. 1992 [3]). Ακόμη όσο περισσότερο αυξάνεται ο αριθμός των δακτυλίων στο μόριο του PAH, τόσο αυξάνεται η αντίσταση στην αποικοδόμηση (Bossert and Bartha 1986 [11]). Η δομή του μορίου των PAHs έχει ανάλογη επίδραση και στην τοξικότητα τους, αλλά και στην επικινδυνότητα που εμφανίζουν ως προς την ανθρώπινη υγεία. Στον πίνακα 1 φαίνονται τα μοριακά βάρη, η πυκνότητα, η διαλυτότητα, το σημείο βρασμού και τήξης, και κάποια χαρακτηριστικά που γίνονται αντιληπτά από τις ανθρώπινες αισθήσεις.

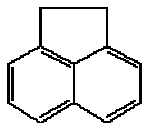
Naphthalene:



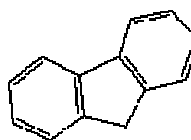
Acenaphthylene:



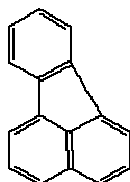
Acenaphthene:



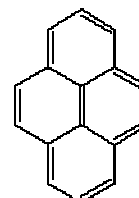
Fluorene:



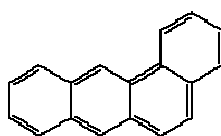
Fluoranthene:



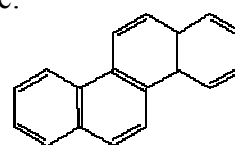
Pyrene:



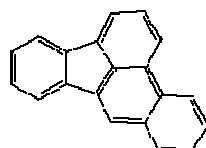
Benzo[a]anthracene:



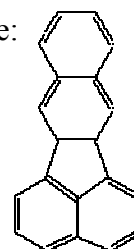
Chrysene:



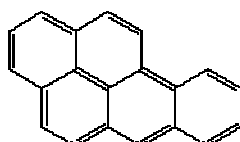
Benzo[b]fluoranthene:



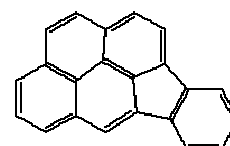
Benzo[k]fluoranthene:



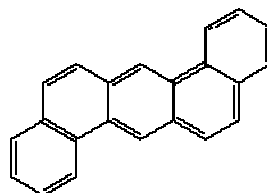
Benzo[a]pyrene:



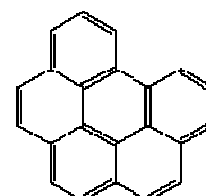
Indeno[1,2,3-cd]pyrene:



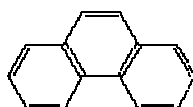
Dibenz[a,h]anthracene:



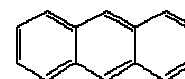
Benzo[g,h,i]perylene:



Phenanthrene:



Anthracene:



Σχήμα 1. Μοριακή δομή των PAHs.

	Μοριακό Βάρος	Πυκνότητα	Διαλυτότητα	Σημείο Βρασμού	Σημείο Τήξης	Υφή – Οσμή - Χρώμα
Naphthalene	128	0.997	0.0031g/100ml	218	80.16	Αχρωμο εώς τελείως καφέ (στερεό) με μυρωδιά σκόρου. Υγροσκοπικό.
Acenaphthene	154	1.069	0.000347g/100 ml	279	95	Λευκοί κρύσταλλοι.
Fluorene	166	1.203	Δυσδιάλυτο 0.000019 g/100 mL	295	116	Λευκά φυλλαράκια.
Phenanthrene	178	1.063	0.000118 g/100 mL	340	99.5	Αχρωμο στερεό ή μονόελοι κρύσταλλοι.
Acenaphthylene	152	0.899	0.000393 g/100 mL	265	93.5 – 94.5	
Anthracene	178	1.28	Δυσδιάλυτο 0.00000434 g/100 mL	340	217.5	Λευκές κρυστάλλινες νιφάδες. Φωτοευαίσθητο. Μπλέ - βιολέτι φθορισμός.
Fluoranthene	202		0.0000265 g/100 mL	375	110.8	Έγχρωμες βελόνες.
Pyrene	202	1.271	0.0000013 g/100 mL	404	156	Αχρωμο μέχρι ελαφρό κίτρινο (στερεό).
Benzo[a]anthracene	228		0.0000014 g/100 mL	437.6	159.8	Αχρωμα φυλλαράκια ή δισκία.
Chrysene	228	1.274	Δυσδιάλυτο 0.00000018 g/100 mL	448	255.8	Λευκοί κρύσταλλοι. Μεταλλαξιο-γόνο. Orthorhombic bipyramidal plates from benzene.
Benzo[b]fluoranthene	252		0.00000012 g/100 mL	357	167	Needles.Βελονάκια
Benzo[k]fluoranthene	252		0.000000055 g/100 ml	480	215	Ωχρές κίτρινες βελόνες.
Benzo[a]pyrene	252	1.351	0.00000038 g/100 mL	495	176.5	Κίτρινες βελόνες.
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	276		0.0000062 g/100 mL	536	162.5	
Dibenz[a,h]anthracene	278		0.00000005 g/100 mL	524	266	Λευκοί κρύσταλλοι.
Benzo[g,h,i]perylene	276		0.000000026 g/100 ml	500	278.3	

Πίνακας 1. Χαρακτηριστικά και σταθερές πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων.

2.2 PAH – παραγωγή και συσσώρευση

Λόγω του μεγάλου περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος που παρουσιάζουν η US EPA και η Ευρωπαϊκή Ένωση κατάρτισαν λίστες με τους πιο επικίνδυνους PAHs. Η US EPA προσδιόρισε και ξεχώρισε 16 μεταξύ 129 PAHs ως ρυπαντές προτεραιότητας (πίνακας 2), μερικοί από τους οποίους θεωρούνται πιθανώς καρκινογενείς για τον άνθρωπο, για αυτό και η διασπορά τους στο περιβάλλον σε συνδυασμό με τους πιθανούς κινδύνους που εγκυμονεί αυτή στην ανθρώπινη υγεία έχουν συγκεντρώσει ιδιαίτερη επιστημονική προσοχή. Στον πίνακα 1 δίνεται η δυνητική καρκινογόνος ισχύ τους. Επίσης αυτά τα PAHs επιλέχθηκαν από την US EPA να αναλύονται στο περιβάλλον (νερό, έδαφος, αέρας, τροφή) επειδή περισσότερες πληροφορίες είναι διαθέσιμες γι'αυτά από ότι για τα υπόλοιπα, υποπτεύεται ότι είναι περισσότερο επιβλαβή, εκδηλώνουν καταστροφικές επιπτώσεις στην υγεία και το περιβάλλον αντιπροσωπευτικές του συνόλου των PAHs, υπάρχει μεγαλύτερη πιθανότητα για έκθεση σε αυτά και τέλος διότι ανιχνεύονται σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στα επικίνδυνα απόβλητα. Η ευρωπαϊκή λίστα περιλαμβάνει τους: Fluoranthene, Benzo[b]fluoranthene Benzo[k]fluoranthene, Benzo[g,h,i]perylene, Benzo[a]pyrene και το dibenzo[b,c]fluoranthene.

PAH	Ταξινόμηση δυναμικού καρκινογένεσης IARC/US EPA
Naphthalene	
Acenaphthene	
Fluorene	
Phenanthrene	3
Acenaphthylene	
Anthracene	3
Fluoranthene	3
Pyrene	3
Benzo[a]anthracene	2A/B2
Chrysene	3/B2
Benzo[b]fluoranthene	2B/B2
Benzo[k]fluoranthene	2B
Benzo[a]pyrene	2A/B2
Indeno[1,2,3-cd] pyrene	2B/B2
Dibenz[a,h]anthracene	2A/B2
Benzo[g,h,i]perylene	3

Πίνακας 2. Λίστα US EPA και καρκινογενετική ισχύς τους

2A/B2 : Πιθανώς καρκινογενή για τον άνθρωπο/Πιθανή ανθρώπινη καρκινογένεση

2B : Ενδεχομένως καρκινογενή στον άνθρωπο

3 : Μη ταξινομημένα ως προς την καρκινογενετικότητα τους στον άνθρωπο

Κενό : Δεν έχει εξεταστεί η καρκινογένεση τους στον άνθρωπο

Οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες παράγονται και απελευθερώνονται στο περιβάλλον μέσω φυσικών και ανθρωπογενών πηγών. Γενικότερα σχηματίζονται κάθε φορά που ουσίες με άνθρακα και υδρογόνο θερμαίνονται σε θερμοκρασίες πάνω από 700⁰C. Οι δραστηριότητες αυτές είναι:

A) Οι φυσικές πηγές περιλαμβάνουν τις ηφαιστιακές δραστηριότητες και τις πυρκαγιές των δασών.

B) Οι ανθρωπογενείς πηγές περιλαμβάνουν την καύση του ξύλου, τις εξατμίσεις των αυτοκινήτων, βιομηχανικές γεννήτριες ενέργειας, από την παραγωγή ανθρακόπισσας, κοκ, ασφάλτου και πετρελαίου, από την ατελή καύση άνθρακα, πετρελαίου, μεθανίου, απορριμάτων, καπνού και charbroiled ξυλόφουρνοι κρέατος.

Οι IPCS (1998) [32], IARC (1983) [33] έχουν ορίσει ως :

1) Χώρους υψηλής έκθεσης τους φούρνους κωκ, τις μονάδες αεριοποίησης κάρβουνου, τις καμινάδες γενικότερα, τα διυλιστήρια πετρελαίου, χώρους εμποτισμού ξύλου με κρεοζώτο και όπου ασχολούνται με την μεταφορά του, την αποθήκευση και τοποθέτησή του (π.χ. σιδηροδρομικές και κοινής ωφέλειας εργασίας, ξυλουργοί).

2) Μέτρια έκθεσή σε πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες παρατηρείται σε ασφαλτοστρώσεις και πεζοδρομήσεις, κατασκευή και επιδιόρθωση στέγης, παραγωγή αλουμίνιου, παραγωγή ηλεκτροδίων γραφίτη, παραγωγή λιπασμάτων, σε χυτήρια (π.χ. διαδικασία παραγωγής ατσαλιού και άλλων κραμάτων, σχηματισμός γεωανθρακικών προσθετικών σε καλούπια άμμου), φωτιά σε αγρούς και σε ενδόοικιακό καπνό (τηγάνισμα, ψήσιμο και κυρίως κάπνισμα κρέατος και ψαριού, κάπνισμα).

3) Τέλος, χώροι χαμηλής έκθεσης είναι τα μηχανοστάσια, τα γκαράζ λεωφορείων (από τα καυσαέρια των μηχανών από την καύση ντήζελ και την ανάφλεξη των μπουζί), υπέργειοι χώροι εξόρυξης, μέρη που γίνεται χρήση λιπαντικών και καυστικών ελαίων (π.χ. στην παραγωγή ατσαλιού) και τέλος χώροι μαγειρέματος.

2.3 PAH στην ατμόσφαιρα

Η ατελής καύση οργανικών υλικών είναι η κύρια πηγή PAHs στην ατμόσφαιρα. Εκτός από τις φυσικά δημιουργούμενες καύσεις (ηφαιστιακή δραστηριότητα και πυρκαγιές των δασών) οι ανθρωπογενείς μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο κύριες κατηγορίες καύσης. Η πρώτη είναι η καύση για την

παραγωγή ενέργειας (κάρβουνο, πετρέλαιο, υγραέριο, ξύλο), ενώ η δεύτερη για την ελαχιστοποίηση των αποβλήτων (αποτέφρωση απορριμμάτων) (ΠΟΥ, 1987 [8]).

Και στις δύο παραπάνω κατηγορίες χρησιμοποιούνται PAHs οι οποίοι καταστρέφονται κατά την διάρκεια της καύσης, αλλά νέοι PAHs σχηματίζονται λόγω ατελούς πυρόλυσης και εκπέμπονται (υπό μορφή ατμών και σωματιδίων) κυρίως στην ατμόσφαιρα (Wild and Jones 1995 [4]).

Η βιομηχανία πετρελαίου αποτελεί σημαντική πηγή ρύπανσης της ατμόσφαιρας με PAHs. Ο σχηματισμός τους λαμβάνει χώρα κατά την αναγέννηση του καταλύτη στη διαδικασία καταλυτικής διάσπασης προϊόντων που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή καυσίμων ή για την παραγωγή ασφάλτου. Η βιομηχανία άνθρακα προκαλεί επίσης σημαντικές εκπομπές PAHs κατά τη διαδικασία καύσης του φυσικού αερίου και της πυρόλυσης των αρωματικών υδρογονανθράκων σε υψηλή θερμοκρασία. Άλλες πηγές είναι η βιομηχανία λιπασμάτων.

Όταν δεν χρησιμοποιούνται κάρβουνο, υγρά καύσιμα ή υγραέριο στην οικιακή θέρμανση και χρησιμοποιείται το ξύλο ως καύσιμο υλικό τότε δημιουργείται μια σημαντική πηγή ρύπανσης με PAHs. Σημαντικές εκπομπές PAHs στην ατμόσφαιρα προκαλούνται από την καύση των στερεών απορριμμάτων. Το είδος των ενώσεων που εκπέμπονται εξαρτάται από τη σύνθεση των απορριμμάτων. Τα αυτοκίνητα αποτελούν την τελευταία σημαντική πηγή ρύπανσης της ατμόσφαιρας με PAHs. Τα σωματίδια των καυσαερίων, περιέχουν εκτός από PAHs και τα αμινό- και τα νιτρο-παράγωγα αυτών, καθώς και τα αζααρένια, ενώσεις καρκινογόνες και μεταλλαξιογόνες. Ο τύπος του αυτοκινήτου καθορίζει σε μεγάλο ποσοστό το είδος και την ποσότητα των PAHs που εκπέμπονται.

Τα αυτοκίνητα με κινητήρες diesel εκπέμπουν μικρότερες μεν ποσότητες PAHs από ότι τα βενζινοκίνητα, αλλά το περιεχόμενό τους θεωρείται πιο καρκινογόνο και μεταλλαξιογόνο. Αυτό συμβαίνει γιατί τα PAHs αντιδρούν με τα νιτρικά που υπάρχουν στις εξατμίσεις των πετρελαιοκίνητων μηχανών και σχηματίζονται πολυαρωματικά νιτροπαράγωγα, τα οποία είναι περισσότερο μεταλλαξιογόνα από τους PAHs [5].

Ακόμη το είδος και ποσότητα των PAHs που εκπέμπουν τα αυτοκίνητα εξαρτάται από:

- 1) Περιεκτικότητα των καυσίμων σε αρωματικές ενώσεις

2) Περιεκτικότητα της βενζίνης σε μόλυβδο και θείο (μείωση μολύβδου στην βενζίνη προκαλεί αύξηση των PAHs. Το ίδιο συμβαίνει και με το θείο)

3) Συνθήκες οδήγησης του αυτοκινήτου. Οι εκπομπές PAHs αυξάνονται με το χρόνο χρήσης του, με την αύξηση της ταχύτητας (μέγιστη εκπομπή γύρω στα 40km/h κατά τη διάρκεια της επιτάχυνσης) και κατά τη διάρκεια της εκκίνησης με κρύα μηχανή.

Το μεγαλύτερο ποσοστό των PAHs στην ατμόσφαιρα βρίσκεται σε σωματιδιακή κατάσταση, προσροφημένο σε αιωρούμενα σωματίδια. Η πλειοψηφία τους είναι προσροφημένοι στα σωματίδια με μέγεθος μικρότερο των 5μm, δηλαδή σε σωματίδια που αντιστοιχούν στο αναπνευστικό κλάσμα των αεροζόλ. Τα σωματίδια αυτά διεισδύουν στην ανώτερη αναπνευστική οδό και είναι διαθέσιμα για κατακράτηση στο πνευμονικό σύστημα [5].

2.3.1 Αντιδράσεις PAHs στην ατμόσφαιρα

Τα προϊόντα των αντιδράσεων των PAHs στην ατμόσφαιρα είναι πολύ πιο επικίνδυνα για τον άνθρωπο από ότι τα ίδια τα PAHs. Οι μέχρι σήμερα γνωστές αντιδράσεις των PAHs στην ατμόσφαιρα είναι [5]:

I) Οι PAHs απορροφούν έντονα την ακτινοβολία UV (μήκη κύματος 300-420nm) και υφίστανται φωτοοξειδωση. Τα προϊόντα μπορεί να είναι ενδοπεροξειδία, διόνες και γενικά καρβονυλικές ενώσεις. Η τάση για φωτοοξειδωση είναι μεγαλύτερη στους PAHs που είναι σε σωματιδιακή κατάσταση παρά στην υγρή φάση (π.χ το 60% του βένζο(α)πυρενίου που είναι προσροφημένο σε σωματίδια αιθάλης διασπάται σε 40 λεπτά).

II) Οι PAHs αντιδρούν με τα οξείδια του αζώτου και σχηματίζουν νιτροπαράγωγα, τα οποία έχουν μεταλλαξιογόνες ιδιότητες. Ακόμη και μη μεταλλαξιογόνοι PAHs μπορούν να σχηματίσουν μεταλλαξιογόνα νιτροπαράγωγα(π.χ. περυλένιο).

III) Οι PAHs αντιδρούν επίσης με το όζον και σχηματίζουν ισχυρά μεταλλαξιογόνα (π.χ. βένζο(α)πυρένιο -4,4-οξείδιο).

IV) Οι PAHs αντιδρούν με υπεροξειδία, ρίζες και άλλα οξειδωτικά της ατμόσφαιρας και σχηματίζουν κινόνες, ενώσεις καρκινογόνες.

V) Τα οξείδια του θείου (SO₂, SO₃) και το H₂SO₄ αντιδρούν εύκολα με τους PAHs, ιδιαίτερα όταν αυτοί είναι προσροφημένοι σε σωματίδια.

2.4 PAHs σε υδάτινους αποδέκτες

2.4.1 Επιφανειακά Νερά

Η κυριότερη πηγή ρύπανσης των φυσικών υδάτων με PAHs είναι οι διαρροές αργού πετρελαίου ή προϊόντων διύλισης από πετρελαιοπηγές, διυλιστήρια και δεξαμενόπλοια. Το αργό πετρέλαιο περιέχει PAHs σε υψηλές συγκεντρώσεις, οι οποίες κυμνούνται ανάλογα με τον τύπο και την προέλευσή του (π.χ. βρέθηκαν 0.04, 1.3 και 1.6mg/l αντίστοιχα στο Περσικό, το Λιβυκό και το πετρέλαιο της Βενεζουέλας αντίστοιχα) (Οικονομόπουλος 2001[16]). Πολλές φορές η προέλευση του πετρελαίου διαπιστώνεται από το είδος PAHs που περιέχει. Αφού είναι ανθεκτικοί στη βιοαποικοδόμηση και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να καθορίσουν ένα μοναδικό fingerprint, χαρακτηριστικό ενός δεδομένου πετρελαϊκού μίγματος. Αυτό το fingerprint μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να συσχετίσει ένα βιοαποικοδομήσιμο πετρέλαιο με ένα δείγμα ενός μη αποικοδομήσιμου ισοδύναμου του και ακόμη παραπέρα να ταυτοποιήσει την πηγή μιας πετρελαϊκής απελευθέρωσης [5]. Η μέθοδος του fingerprinting βασιζόμενη στις σχετικές συγκεντρώσεις των ξεχωριστών PAH συστατικών χρησιμοποιείται ευρέως για την ταυτοποίηση των πηγών των υδρογονανθράκων στο περιβάλλον και δύναται να αποτελέσει ένα σημαντικό εργαλείο στη διάκριση μεταξύ των διαφόρων πηγών προέλευσης των PAHs. Διακρίνονται τρεις τύποι PAHs, οι οποίοι διαφέρουν ως προς τη γένεσή τους: πετρογενείς, βιογενείς και πυρογενείς.

Οι PAHs με πετρογενετική προέλευση σχετίζονται με το πετρέλαιο, συμπεριλαμβανομένου του αργού πετρελαίου και των διυλισμένων προϊόντων του. Η παρουσία του ναφθαλενίου και των ομόλογων αλκυλιωμένων υποκατάστατων του στα δείγματα είναι χαρακτηριστική των μη-βιοαποικοδομημένων πετρελαίων. Η αναλογία naphthalene/phenanthrene μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ανίχνευση της παρουσίας φρέσκου, μη αποδομημένου πετρελαίου. Αυτή η αναλογία είναι πολύ μεγαλύτερη του 1 για τους περισσότερους τύπους πετρελαίου.

Από την άλλη πλευρά, οι PAHs με βιογενή προέλευση παράγονται από βιολογικές διεργασίες ή στα πρώιμα στάδια διαγένεσης θαλάσσιων ιζημάτων (π.χ. perylene). Τέλος, οι PAHs με 4-6 βενζολικούς δακτυλίους είναι γενικά πυρογενούς προέλευσης και παράγονται ως επί το πλείστον από την καύση ορυκτών καυσίμων και οργανικών υλικών. Η σχετική επάρκεια αυτού του τύπου των PAHs στα πολυαρωματικά με 2-3 βενζοικούς δακτυλίους μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως κριτήριο αναγνώρισης των πετρογενετικών και πυρολυτικών πηγών. Επιπλέον, η καύση ευνοεί

τα λιγότερα σταθερά ισομερή του ίδιου μοριακού βάρους. Για παράδειγμα, οι αναλογίες phenanthrene/anthracene (PHE/ANT) και fluoranthene/pyrene (FLT/PYR) χρησιμοποιούνται ευρέως για να διακρίνουν τα PAHs ποικίλων πηγών. Η ταυτόχρονη μελέτη αυτών των δύο αναλογιών μπορεί να επιτρέψει τον καθορισμό δύο διαφορετικών πηγών προέλευσης με βάση τα ακόλουθα [5]:

I) Όταν ισχύει (PHE/ANT>10) και (FLT/PYR>1) τότε έχουμε πετρογενετική χαρακτηρισμό των PAHs του δείγματος

II) Όταν ισχύει (PHE/ANT<10) και (FLT/PYR<1) τότε έχουμε πυρογενή χαρακτηρισμό των PAHs του δείγματος.

Ανάλογες διαφορές στις συγκεντρώσεις των PAHs παρατηρούνται και στα προϊόντα διύλισης του πετρελαίου. Πρέπει να σημειωθεί, ότι 200.000 τόνοι πετρελαίου και προϊόντων του αποχύνονται κάθε χρόνο στους ωκεανούς από τα διυλιστήρια και τα εργοστάσια πετροχημικών. Ανάλογη ρύπανση δέχονται λίμνες και ποτάμια που προκαλείται από απόβλητα διυλιστηρίων.

Άλλη πηγή PAHs στα φυσικά ύδατα είναι τα υγρά απόβλητα διάφορων βιομηχανιών (π.χ. βιομηχανίες διαλυτικών, λιπαντικών, χρωμάτων, αντισκωρικών, εντομοκτόνων, ελαστικών-όταν η αιθάλη χρησιμοποιείται ως ενισχυτικό σε συνθετικά ελαστικά, παράγωγης οργανικών μιγμάτων και πλαστικών,σιδήρου και χάλυβα). Οι βιομηχανίες αυτές χρησιμοποιούν κυρίως τις απλούστερες ενώσεις, όπως το ναφθαλένιο, το ακεναφθένιο, το φλουορένιο και το φαινανθρένιο.

Οι E. Manoli and C. Samara [2] θεωρούν την επιβάρυνση των επιφανειακών υδάτων με πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες από ατμοσφαιρική απόθεση ως σημαντική πηγή ρύπανσης τους. Τα ατμοσφαιρικά κατακρημνίσματα περιλαμβάνουν την υγρή και ξηρή απόθεση ατμών και σωματιδίων. Τα PAHs ως πτητικές οργανικές ενώσεις υπάρχουν ως αέρια, αλλά και μαζί με τα σωματίδια του αέρα και εκπλένονται τόσο με τους ατμούς, όσο και με τα σωματίδια κατά τη διάρκεια της κατακρήμνισης [7]. Εκτιμάται ότι περίπου το 10-80% των PAHs που εισρέουν στους ωκεανούς οφείλεται στην ατμοσφαιρική απόθεση [2]. Οι ατμοσφαιρικές εισροές στην μεσόγειο υπολογίζονται γύρω στους 35 με 70 τόννους το χρόνο, με μέση τιμή 47.5 τόννους/έτος, ενώ στα ποτάμια Ρούν και Έμπρο περί 5.3 και 1.3 τόννους κατ' έτος, αντίστοιχα [2].

Άλλη πηγή προέλευσης PAHs που καταλήγουν στα επιφανειακά ύδατα είναι οι απορροές των υπονόμων από τις αστικές εκπλύσεις. Οι αστικές εκπλύσεις αποτελούνται από τα νερά που προέρχονται από αδιαπέραστες (στεγανές) εκτάσεις,

όπως δρόμοι, αυτοκινητόδρομοι, πλακόστρωτες περιοχές πάρκινγκ, στέγες, πεζοδρόμια · αλλά και διαπερατές εκτάσεις, όπως κήποι, άστρωτες περιοχές πάρκινγκ, εργοτάξια κ.α. Επακόλουθα, προκύπτει ότι οι αστικές εκπλύσεις περιέχουν PAHs που έχουν εναποτεθεί σε επιφάνειες, PAHs που σχετίζονται με την κίνηση των αυτοκινήτων, αλλά και από διαρροές βενζίνης και πετρελαίου, από εξατμίσεις αυτοκινήτων, από σωματίδια ελαστικών και ασφάλτου από την επιφάνεια των δρόμων [2, 6, 19, 24]. Οι Bris et al. 1999 [12] μέτρησαν τιμές 10.5 mg/kg ξ.β. για σωματίδια που προέρχονται από το καθαρίσμα δρόμων. Υψηλότερες συγκεντρώσεις PAHs σε αστικές εκπλύσεις παρατηρούνται κατά τη διάρκεια του φθινοπώρου και του χειμώνα, λόγω συχνότερης χρήσης οχημάτων σε συνδυασμό με την εντατική χρήση των συστημάτων θέρμανσης [2, 3, 6, 23, 24]. Η σχετική συνεισφορά των αστικών εκπλύσεων στους υδάτινους αποδέκτες εξαρτάται από το σχετικό μέγεθος των υγρών και ξηρών αλλαγών στα καιρικά φαινόμενα.

Τα αστικά απόβλητα αποτελούν άλλη μια πηγή PAHs στα επιφανειακά νερά. Η ολική συγκέντρωση των PAHs στα αστικά και δημοτικά απόβλητα ποικίλει αισθητά αφού εξαρτάται από τις ποσότητες των βιομηχανικών αποβλήτων που ενδεχομένως συνεπεξεργάζονται με τα οικιακά λύμματα. Τα επεξεργασμένα απόβλητα συνήθως περιέχουν πολύ μικρότερες συγκεντρώσεις PAHs, αφού απομακρύνονται μέσω της προσρόφησης σε σωματίδια, της εξάτμισης και της βιοαποικοδόμησης κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας τους.

Έχει διαπιστωθεί ότι οι συγκεντρώσεις των PAHs σε θαλάσσια νερά μακριά από παραλίες είναι σε πολύ χαμηλά επίπεδα (εώς μη ανιχνεύσιμα), ενώ υψηλότερα παρατηρούνται σε παράκτιες περιοχές και εκβολές ποταμών [2].

2.4.2 Υπόγεια Νερά

Οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες μπορεί να προέρχονται από μολυσμένα επιφανειακά ύδατα, εκροές αγροτικών υδρεύσεων, στραγγίσματα από χωματερές ή ρυπασμένα εδάφη. Η ακριβής κίνηση και μεταφορά των PAHs σε εδαφικά συστήματα, καθώς και οι μηχανισμοί διεισδυσής τους στα υπόγεια ύδατα παραμένουν αδιευκρίνιστα.

Το υπόγειο νερό φιλτράρεται καθώς ρέει μέσω του εδάφους και τα PAHs προσροφώνται στα οργανικά στερεά. Οι συγκεντρώσεις καρκινογενών PAHs σε υπόγεια νερά στις Ηνωμένες Πολιτείες κυμένεται από 0.2 μέχρι 6.9 ng/l, καθώς οι αντίστοιχες στα επιφανειακά βρίσκονται μεταξύ 0.1 και 800 ng/l, με πλέον σύνηθες το εύρος 2 με 50ng/l. Παρόλαυτα, έχει σημειωθεί ότι συγκεντρώσεις PAHs σε

κοντινά στην επιφάνεια υπόγεια ύδατα αυξάνονται μετά από περιόδους βροχής, κάτι το οποίο αποδεικνύει ότι η γρήγορη μεταφορά PAHs από το βροχινό νερό στα υπόγεια ύδατα είναι πιθανή [2].

2.4.3 Πόσιμο νερό

Η εμφάνιση PAHs στο πόσιμο νερό μπορεί να οφείλεται στη χρήση επιφανειακών ή υπόγειων νερών ως πρώτη ύλη νερού ύδρευσης, ή στη χρήση σωλήνων με επίστρωση πίσσας για την παροχή του νερού, κάτι που επιτρέπεται σε κάποιες χώρες. Τα υψηλότερα επίπεδα PAHs αναμένονται σε περιοχές που το πόσιμο νερό προέρχεται από συστήματα επεξεργασίας του νερού ή από δεξαμενές συλλογής βροχίνου νερού [2]. Λαμβάνοντας υπόψιν μας τη χλωρίωση στο πόσιμο νερό, πρέπει να υπογραμμιστεί ο κίνδυνος της παραγωγής οξυγονομένων και χλωριομένων PAHs, συστατικά τα οποία είναι πολύ πιο τοξικά από τα αρχικά PAHs.

Η ευρωπαϊκή οδηγία (ντιρεκτίβα) 80/778/EEC αναφέρει ως μέγιστο επιτρεπτό επίπεδο PAHs στο πόσιμο νερό τα 0.2μg/l και το 1μg/l στα επιφανειακά ύδατα. Σύμφωνα με απόφαση του ΠΟΥ (Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας) η ανώτατη επιτρεπτή τιμή για το πόσιμο νερό είναι 0.25μg/l, για τα επιφανειακά ύδατα 1μg/l και για τα λύματα 100μg/l και αναφέρονται (ΠΟΥ, ΕΕ) στη συνολική συκέντρωση των εξής 6 αντιπροσωπευτικών ενώσεων: φλουορανθένιο, διβένζο[α]πυρένιο, διβένζο[β]φλουορανθένιο, διβένζο[κ]φλουορανθένιο, διβένζο[ghi]περυλένιο και 2,3-ο-φαινυλοπυρένιο.

2.5 PAHs στο έδαφος

Η φυσική πτώση των αιωρούμενων σωματιδίων της ατμόσφαιρας και οι βροχές έχουν σαν αποτέλεσμα την παρουσία PAHs στο έδαφος. Οι Wild and Jones 1994 [4] αναφέρουν ότι η συνεισφορά της λυμματολάσπης στο έδαφος συνολικά της Αγγλίας είναι 16 φορές μικρότερη από αυτή της ατμοσφαιρικής κατακρήμνισης. Οι ίδιοι σε μια μεταγενέστερη έρευνα τους αναφέρουν μεγαλύτερες σχετικά συγκεντρώσεις παρατηρούνται σε περιοχές με αυξημένη βιομηχανική δραστηριότητα και μεγάλη πυκνότητα πληθυσμού [4]. Οι εδαφικές συγκεντρώσεις σχετίζονται σε μεγάλο βαθμό με την απόσταση από την πηγή έκλυσης και από τα χαρακτηριστικά του εδάφους (Jones et al. 1989 [9]). Τέλος ρυπασμένα εδάφη έχουν παρατηρηθεί σε περιοχές που υδάτινες εκροές MEYA χρησιμοποιούνται για άρδευση (Chen et al. 2005 [10])

2.6 PAHs σε λυμματολάσπη

Η ποσότητα των PAHs στην λυμματολάσπη είναι σημαντική καθώς αυτοί έχουν όπως είδαμε $\log K_{ow}$ κοντά στο 6, έτσι παρουσιάζουν υψηλό βαθμό λιποφιλικότητας και άρα προσροφώνται στα στερεά σωματίδια του λύμματος.

Οι Perez et al. 2001 [28], μελέτησαν δείγματα από επτά μονάδες στην Ισπανία και βρήκαν τιμές για τους 16 PAHs που όρισε η US EPA από 1.13 μέχρι 5.52 mg/kg επί ξ.β. Αυτές οι μονάδες επεξεργάζονται διαφορετικού τύπου λύμματα (βιομηχανικά, αστικά, οικιακά είτε συνδυαστικού τύπου) και οι μεγαλύτερες τιμές (5.52, 4.27 mg/kg) παρατηρήθηκαν από τις μονάδες που επεξεργάζοταν μόνο οικιακά λύμματα. Κόντα στις υψηλότερες τιμές βρέθηκαν και κάποιες μονάδες που δέχονται βιομηχανικά απόβλητα. Η ερμηνεία των αποτελεσμάτων είναι προβληματική χωρίς να υπάρχουν πληροφορίες για τις συγκεντρώσεις εισροής, τις σημειακές πηγές έκλυσης, την ατμοσφαιρική είσοδο και τα χαρακτηριστικά της εξεταζόμενης περιοχής. Πολύ μεγαλύτερες ήταν οι τιμές που δίνουν οι Moreda et al. 1998 [14], για 9 δείγματα που συνέλεξαν σε μια μονάδα στην Ισπανία. Οι τιμές για το άθροισμα 37 PAHs κυμάνθηκαν από 128 μέχρι 462 mg/kg με μέση τιμή τα 257 mg/kg ξ.β. Η μέση τιμή του Σ16 PAH υπολογίστηκε στα 196.7 mg/kg ξ.β.

Σε μια άλλη μελέτη στην Αγγλία οι Stevens et al. 2003 [31] για 14 MEYA (όλων των ειδών οι τύποι αποβλήτων) δίνουν για 24 PAHs συγκεντρώσεις να κυμαίνονται από 67 μέχρι 370 mg/kg ξ.β. με μέση τιμή τα 130 και διάμεσο τα 93 mg/kg. Τα αντίστοιχα αθροίσματα των συστατικών που προτείνει η Ε.Ε. για χρήση λάσπης στην γεωργία ήταν 18-50 mg/kg με μέση τιμή τα 36 mg/kg ενώ διάμεσο τα 34 mg/kg. Οι τιμές όλων των συγκεντρώσεων υπερέβαιναν κατά πολύ το όριο των 6 mg/kg ξ.β. που έχει θεσπίσει η Ε.Ε. Οι συγγραφείς μάλιστα προτείνουν την παύση του ορίου καθώς και αμφισβητούν ανοιχτά τα κριτήρια θεσπίσής του. Στην ίδια χώρα ο Sweetman 1994 [13] αναφέρει για δύο MEYA, που η μία επεξεργάζεται 'κυρίως οικιακά απόβλητα' και η άλλη 'κυρίως βιομηχανικά' συγκεντρώσεις 8.3 μέχρι 18 με μέση τιμή 14.3 mg/kg και 6 μέχρι 83.8 με μέση τιμή τα 41.2 mg/kg ξ.β., αντίστοιχα. Τέλος στο Ηνωμένο βασίλειο, οι Wild et al. 1990 [21] μελέτησαν μια MEYA στο Λονδίνο και ανέλυσαν δείγματα που είχαν αποθηκευτεί από το 1942 μέχρι το 1961. Το εύρος των τιμών ήταν από 18-125 mg/kg ξ.β., με μέση τιμή τα 50 mg/kg ξ.β. Η κορυφή (125 mg/kg) παρατηρήθηκε το 1948 κατι που οφείλεται στις μεγάλες περιβαλλοντικές, οικονομικές και κοινωνικές αλλαγές που συντελέστηκαν τότε, και

τέλος φτάνουμε στα 29 mg/kg το 1961. Σε δείγματα από την ίδια μονάδα το 1989 η μέση τιμή της συγκέντρωσης ήταν 37.5 mg/kg ξ.β. Η κατανομή των ανεξάρτητων PAH στην λάσπη δεν φαίνεται να έχει αλλάξει ιδιαίτερα από τη δεκαετία του εξήντα μέχρι σήμερα.

Στη Δανία τα δεδομένα είναι πολύ πιο επαρκή και αναλύονται εκτενώς από τους Jensen και Jepsen 2005 [15]. Οι συγκεντρώσεις των PAHs για τα έτη 1995-2002 δίνονται αντίστοιχα ακολούθως : 0.7 (0.1-4.9) mg/kg 1995, δεν ανιχνεύθηκαν το 1996, 1.8 (0.4-5.1) mg/kg 1997, 1.8 (0.4-5.1) mg/kg 1998, 2.0 (0.4-4.9) mg/kg 1999, 1.4 (0.2-4.1) 2000, 1.3 (0.2-3.8) mg/kg 2001 και 1.2 (0.2-5.7) mg/kg 2002. Όλες οι συγκεντρώσεις εκφράζονται επί ξηρού βάρους και αποτελούν εθνικά δεδομένα δίνοντας μια συνολική εικόνα όλων των MEYA της Δανίας. Αξίζει να επισημάνουμε ότι οι συγγραφείς ξεκαθαρίζουν πως τα δεδομένα για το 1995 δεν αφορούν ολόκληρη την χώρα, αλλά μόνο 19 μονάδες επεξεργασίας. Όλες οι τιμές είναι κάτω από το ευρωπαϊκό όριο χρήσης της λάσπης ως λίπασμα, όχι όμως κάτω από το εκεί όριο το οποίο είναι και πιο αυστηρό (3 mg/kg ξ.β.). Τέλος το 80-90% της ποσότητας της λάσπης που παράγεται είναι κάτω από το εκεί όριο. Ακόμη πιο χαμηλές τιμές δίνουν οι Marttinen et al. 2003 [17], από την Φιλανδία για 4 MEYA και 11 στραγγίσματα από γη που χρησιμοποιείται για απόθεση λάσπης (0.22-1 mg/kg ξ.β.). Τις πιο πολλές φορές μάλιστα δεν ανιχνεύθηκαν PAH στα δειγματά τους.

Λίγο πιο άσχημα είναι τα πράγματα στην Πολωνία. Οι Bodzek και Janoszka 1999 [29] μας πληροφορούν ότι το συνολικό περιεχόμενο των PAHs (για 14 συστατικά) σε 8 MEYA κυμάνθηκαν από 32.7 μέχρι 114.3 mg/kg ξ.β. Υπολογίστηκε επίσης ότι οι βιομηχανοποιημένες περιοχές παράγουν λυμματολάσπη περίπου 2.5 με 3 φορές πλουσιότερη από ότι σε αγροτικές. Τέλος οι ίδιοι συγγραφείς συγκρίνοντας τις τιμές του βενζο[α]πυρενίου με το Ευρωπαϊκό όριο ανοχής θεωρούν ότι η λάσπη είναι κατάλληλη για χρήση στις καλλιέργειες.

Στην Γαλλία οι Blanchart et al. 2004 [6] περιπλέκουν την κατάσταση καθώς ενώ έχουν μετρήσει μεμονωμένα PAH και σε διάφορες φάσεις του αποβλήτου, έχουν τοποθετήσει ειδικά δοχεία στην πόλη του Παρισιού για να μελετήσουν τις κατανομές των PAH σε διάφορα επίπεδα αστικοποίησης, στο θέμα της λάσπης δίνουν μόνο το άθροισμα των φλουορανθένιο, βένζο[α]πυρενίου και βένζο[β]φλουορανθένιο ως Σ3 PAH ίσο με 1.68 mg/kg ξ.β. και άρα κάτω από το ευρωπαϊκό όριο. Αποτελέσματα από το ίδιο εργαστήριο (Blanchart et al. 2001 []) δίνουν για ακόμη τρεις μονάδες στην περιοχή του Παρισιού το Σ6 PAH να παίρνει τις τιμές 37, 140 και 654 μg/kg ξ.β.

Κάπως βορειότερα στην περιοχή της Λοραίνης οι Jarde et al. 2005 [] ανέλυσαν 12 δείγματα λυμματολάσπης από 2 χαρτοβιομηχανίες, 2 γαλακτοβιομηχανίες και 8 ΜΕΥΑ που επεξεργάζονται αστικά, ημιαστικά και απόβλητα από απομακρυσμένες περιοχές. Δύο από τις τιμές ήταν περίπου τριπλάσιες από το Ευρωπαϊκό όριο (17.41, 20.43 mg/kg) και προερχόταν από αστική και απομακρυσμένη περιοχή αντίστοιχα, ενώ πολλές φορές η λάσπη από βιομηχανικές μονάδες δεν είχε PAHs (κάτι το οποίο είναι λογικό-σκεφτείτε βιομηχανία παραγωγής φαγητού να παράγει λάσπες με μεγάλες ποσότητες αυτών των τοξικών στοιχείων. Και μάλιστα να απευθύνεται σε καταναλωτές παιδιά. Δεν θέλω ούτε να το σκέφτομαι). Εικάζεται ότι η συγκεκριμένη μόλυνση προέρχεται από απόβλητα ή διαρροές πετροβιομηχανιών.

Χαμηλές συγκεντρώσεις Σ6 PAH μέτρησαν οι Frost et al. 1993 [18], για 16 ΜΕΥΑ και 11 βιομηχανικές μονάδες (6 χημικές βιομηχανίες, 2 χαρτοβιομηχανίες και 3 υφαντουργίες) που βρίσκονται στην Ελβετία. Οι συγκεντρώσεις για τις βιομηχανικές ΜΕΥΑ πήραν τιμές από 0 (σημαίνει ότι δεν ανιχνευθήκε) μέχρι 1031 μg/kg με περιεκτικότητα σε νερό από 80-95% περίπου. Στις δημοτικές ΜΕΥΑ η πρώτη μικρότερη τιμή, μετά τα δείγματα που δεν ανιχνεύθηκε ποσότητα, ήταν 37 μg/kg, ενώ η μεγαλύτερη ήταν 1833 μg/kg. Οι συγγραφείς συγκρίνοντας τα δεδομένα τους με προγενέστερα (τα οποία δεν βρήκα να επαληθεύσω) συμπεραίνουν ότι η συνολική ποσότητα των PAHs μειώνεται στην Ελβετία. Μεταγενέστερες μελέτες (Berset και Holzer 1999 [20]) στην ίδια χώρα αναφέρουν μέγιστες συγκεντρώσεις PAHs σε 12 μονάδες (οι 4 επεξεργάζονται οικιακά, ενώ οι από τις υπόλοιπες, οι 6 συνδυαστικά με μικρότερη περιεκτικότητα σε βιομηχανικά και στις δύο τελευταίες η ποσοστιαία συνεισφορά των βιομηχανικών είναι μεγαλύτερη) ως Σ16 PAH ίσες με 22mg/kg ξ.β. Η μικρότερη συγκέντρωση (1726 μg/kg) παρατηρήθηκε σε ΜΕΥΑ που δέχεται οικιακά λύματα ενώ η μέγιστη σε μονάδα με μικρότερες εισφορές από βιομηχανίες. Μια καλή ερμηνεία που δίνουν οι εκεί ερευνητές είναι ότι μεγαλύτερα ποσά βιομηχανικών υγρών αποβλήτων προκαλούν σημαντική αραιώση. Τέλος η μέση τιμή της συγκέντρωσης των ολικών PAH μετρήθηκε ίση με 6.7 mg/kg ξ.β.

Σε μια ‘δική’ μας έρευνα οι Mantis et al. 2005 [] μελέτησαν δείγματα λάσπης από δύο μονάδες από τις οποίες η μία επεξεργάζεται αστικά υγρά απόβλητα ενώ η άλλη βιομηχανικά. Και οι δύο χρησιμοποιούν συστήματα ενεργούς ιλύος. Στην πρώτη μονάδα η λάσπη χωνεύεται αναεροβικά, υπόκειται πάχυνση και ξηραίνεται πριν ταφεί σε ΧΥΤΑ. Η βιομηχανική ΜΕΥΑ δέχεται ημιεπεξεργασμένα υγρά απόβλητα κυρίως από βιομηχανίες φαγητού και μικρές έως μεσαίες χημικές

βιομηχανίες, ενώ η λάσπη ξηραίνεται χωρίς προηγούμενη επεξεργασία. Οι ποσότητες των PAHs (ως Σ 13PAHs) ήταν 7.52 ± 0.39 $\mu\text{g/kg}$ ξ.β. για την ‘αστική’ και 1.1 ± 0.12 $\mu\text{g/kg}$ ξ.β. για την βιομηχανική. Οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις για στραγγίσματα από αυτές τις λάσπες ήταν 1.808 $\mu\text{g/l}$ (αστικό) και 1.651 $\mu\text{g/l}$ (βιομηχανικό).

Χώρα	Άθροισμα	Αριθμός MEYA	Συγκεντρώσεις mg/kg	Αναφορά
Ισπανία	Σ16	7	1.13-5.52	Perez et al. 2001 [28]
	Σ37	1	128-462	Moreda et al. 1998 [14]
	Σ16		196.7	
Αγγλία	Σ24	14	67-370	Stevens et al. 2003 [31]
	Σ?	2	6-83.8	Sweetman 1994
	Σ10	1	18-125	Wild et al. 1990 [21]
Δανία	Σ12	Όλες	0.1-5.7	Jensen and Jepsen 2005 [15]
Φιλανδία	Σ8	4 (+11 στραγγίσματα)	0.22-1	Martinen et al. 2003 [17]
Πολωνία	Σ14	8	32.7-114.3	Bodzek and Janoszka 1999 [29]
Γαλλία	Σ3	1	1.68	Blanchart et al. 2004 [6]
	Σ6	3	37-654	Blanchart et al. 2001 []
	Σ6	8	0-20.43	Jarde et al. 2005 []
	Σ6	1 BMEYA	<5	
Ελβετία	Σ6	16	0-1.833	Frost et al. 1993 [18]
	Σ6	11 BMEYA	<1	
	Σ16	12	1.73-22	Berset and Holtser 1999 [20]
Ελλάδα	Σ13	1	7.52	Mantis et al. 2005 []
		1 BMEYA	1.1	

Πίνακας 3. Συγκεντρώσεις PAH σε λυμματολάσπη σε mg/kg.

2.7 PAHs σε υδάτινες εκροές

Αφου, όπως έχει αναφερθεί, οι PAH είναι υδροφοβικοί η ποσότητα τους στις υδάτινες εκροές θα είναι χαμηλή. Το μεγαλύτερο μέρος των PAH που φτάνουν σε μια μονάδα επεξεργασίας υγρών αποβλητών απομακρύνεται με τα σωματίδια κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας.

Μια τέτοια μελέτη πραγματοποίησαν οι Charalabaki et al. 2005 [37] Ελλάδα και συγκεκριμένα στο νησί της Κρήτης. Τέσσερα δείγματα εκροών από τις δύο μεγαλύτερες πόλεις συλλέχθηκαν και αναλύθηκαν από τις κατά τόπους μονάδες. Η μονάδα που βρίσκεται στο νομό Χανίων επεξεργάζεται 16000 m^3 απόβλητου και εξυπηρετεί 110000 κατοίκους, ενώ αυτή του Ηρακλείου επεξεργάζεται 31000 m^3 και εξυπηρετεί 300000 κατοίκους. Στα Χανιά οι τιμές (ως άθροισμα των nap, ace, phe, flu,

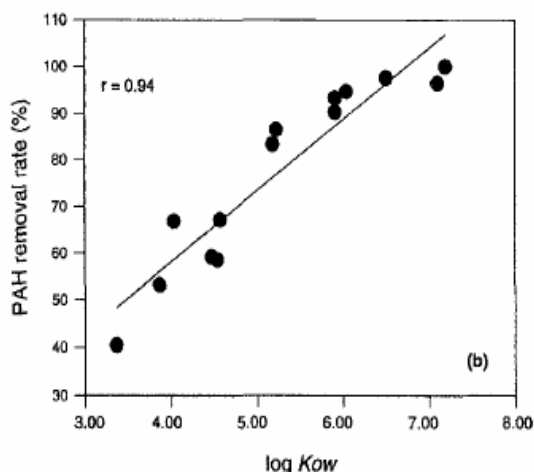
py: Σ5 PAH) κυμάνθηκαν από 165 μέχρι 611 ng/l με μέση τιμή τα 299.5 ng/l, ενώ στο Ηράκλειο από 118 μέχρι 688 ng/l με μέση τιμή 296 ng/l. Οι συγκεντρώσεις ήταν αρκετά κάτω από τα όρια (100 µg/l) ενώ παρόμοιες συγκεντρώσεις είχαν και οι δύο υδάτινες εκροές, κάτι που ήταν αναμενόμενο λόγω του παρόμοιου βαθμού αστικοποίησης και εκβιομηχάνισης, αλλά και των ίδιων καιρικών συνθηκών. Τέλος οι αναλογίες flu/ py ήταν πάντα κάτω της μονάδας που προδίδει πυρογενή προέλευση των PAH του δείγματος.

Ανάλογη έρευνα αναφέρουν οι Blanchart et al. 2004 [6] στη Γαλλία. Οι συγγραφείς, αν και δεν δίνουν αναλυτικά τα αποτελέσματα έτσι ώστε να είναι πλήρως συγκρίσιμα, αναφέρουν ότι υψηλές συγκεντρώσεις PAHs (25000ng/l) παρατηρήθηκαν στα εισερχόμενα υγρά απόβλητα. Οι συγκεντρώσεις σε διάφορες φάσεις της επεξεργασίας φαίνονται στον πίνακα 7. Προηγούμενες τιμές κυμάνθηκαν από 200 ng L⁻¹ (ξηρή περίοδος) μέχρι 5200 ng L⁻¹ (περίοδος βροχής) (Blanchard et al., 2001 [25]). Παρατηρήθηκε επικράτηση των χαμηλών μοριακού βάρους συστατικών: το phenanthrene (C14, 3 δακτύλιοι) καταλαμβάνει το 40%, το naphthalene (C10, 2 δακτύλιοι) το 21%, και το fluoranthene (C13, 3 δακτύλιοι) το 15.5% των ολικών (Πίνακας 8). Το πυρένιο και το κρυσένιο εμφανίζονται σε μετρήσιμες ποσότητες. Αυτά τα 5 συστατικά καταλαμβάνουν το 92% των ολικών PAHs. Γενικά, η περιεκτικότητα PAHs στη διαλυτή φάση της εκροής επιδεικνύει μια μείωση στη συγκέντρωση, συνδυασμένη με αύξηση στην αναλογία στον οργανικό άνθρακα (από 65% μέχρι 20% των ολικών) και της ρόφησης στα σωματίδια (Πίνακας 7). Οι συγκεντρώσεις των PAHs στα εκρεόμενα νερά (Σ4— benzo(*b*)fluoranthene, bbf, benzo(*k*)fluoranthene, bkf, benzo(*ghi*)perylene, bgr, και indeno(1,2,3-*cd*)pyrene, ind 11 ng L⁻¹) ήταν αρκετά μακριά από τα επιτρεπόμενα όρια επιφανειακών υδάτων και πόσιμου νερού. Η απόδοση απομάκρυνσης πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων κατά μέσο όρο ήταν 98% . Υπολογίστηκε επίσης ότι από τα 26 kg PAH που φτάνουν κάθε χρόνο στην μονάδα μόνο 0.53 κιλά ανά έτος καταλήγουν στον ποταμό Seine [6].

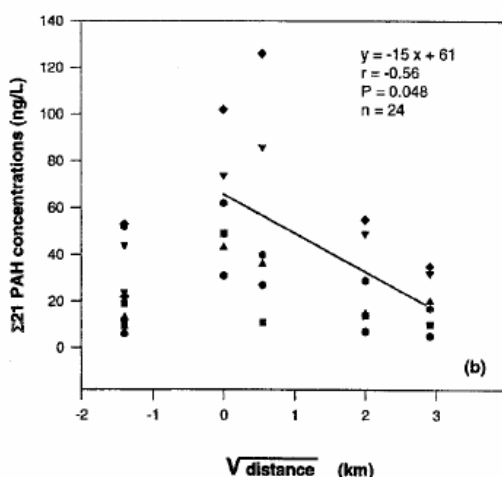
Αριθμός Δακτυλίων	2	3	4	5	6	Σ
Συγκέντρωση σε ανεπεξέργαστο απόβλητο	5794	16.588	4820	364	217	27.783
Συγκέντρωση σε φιλτραρισμένο απόβλητο	3778	5087	1266	77	43	10.251
Αναλογία στη διαλυμένη φάση (%)	65	31	26	21	20	37

Πίνακας 5. Η κατανομή των PAH (ως ng L⁻¹) σε διαφορετικές φάσεις του εισερχόμενου αποβλήτου.

Οι Pham and Proulx (1997) [19] σε υγρά απόβλητα στο σύστημα επεξεργασίας του Μόντρεαλ βρήκαν τις τιμές των μέσων συγκεντρώσεων (για Σ21 PAH) 1.5 μg/l για ανεπεξέργαστα απόβλητα, ενώ οι επεξεργασμένες εκροές ήταν 0.4 μg/l. Οι μέσες συγκεντρώσεις για τα πλέον άφθονα συστατικά ήταν για το φλουορανθένιο από 83 μέχρι 216 ng/l, για το βένζο[α]πυρένιο από 20 μέχρι 77 ng/l και υψηλότερες για το βένζο[b]φλουορανθένιο, από 42 μέχρι 168 ng/l. Ο μέσος ρυθμός απομάκρυνσης που έλαβε χώρα στο σύστημα ήταν 73%. Οι ρυθμοί απομάκρυνσης ανεξάρτητα για κάθε PAH συσχετίστηκαν με το λογάριθμο του συντελεστή κατανομής K_{ow} όπως φαίνεται στο διάγραμμα 1. Η ετήσια επιβάρυνση του ποταμού St Lawrence υπολογίστηκε περίπου σε 26 κιλά και οι συγκεντρώσεις των ολικών PAH μετρήθηκαν κατά μήκος του πλουμίου εκροής και η σχέση τους με την απόσταση φαίνεται στο διάγραμμα 2.



Διάγραμμα 1. Γραφική παράσταση του επί τοις εκατό ρυθμού απομάκρυνσης μεμονωμένων PAHs ως προς το $\log K_{ow}$



Διάγραμμα 2. Σχέση μεταξύ συγκεντρώσεων PAHs στο πλούμιο εκροής και της τετραγωνικής ρίζας της απόστασης από το σημείο εκροής.

Οι Paxous et al., 1992 [22] μέτρησαν 100-500 ng/l για τα ανεπεξέργαστα συνδιαστικά (οικιακά και βιομηχανικά) υγρά απόβλητα της Σουηδίας. Στην εκροή οι μέσες συγκεντρώσεις των τριών αυτών PAHs (phe, nap, flu) κυμάνθηκαν από 20 μέχρι 109 ng/l και ήταν παρόμοιες με αυτές που μετρήθηκαν στην Ελβετία από τους Nicoud et al., 1998 [26] οι οποίες πήραν τιμές από 10 μέχρι 100 ng/l.

Οι Petty et al. 2004 [34] στην Μευα της Κολούμπια στις Η.Π.Α. βρήκαν εκροές για Σ4 PAH (phe, anth, flu, py) ίσες με 28 ng/l. Η μονάδα διαθέτει και δύο

κελιά wetland επεξεργασίας των εκροών της πριν αυτά διατεθούν στο περιβάλλον, το οποίο προστατευόμενο καθώς εκεί υπάρχει η κοιλάδα του αετού και ο ποταμός Μιζούρι. Οι εκροές από το πρώτο κελί της wetland επεξεργασίας ήταν μικρότερες από 10.1 ng/l ενώ αυτές από το δεύτερο κελί ήταν πολύ χαμηλές.

Οι Marttinen et al. 2003 [17] σε μελέτη τους στην Φιλανδία σε τέσσερις ΜΕΥΑ συνάντησαν πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις PAH ($\Sigma 7 < 0.1 \mu\text{g/l}$) στις υδάτινες εκροές των μονάδων ενώ σε μερικές δεν βρέθηκαν καν PAHs. Οι μετρήσεις αντιπροσωπεύουν ένα μεγάλο εύρος εποχιακών διακυμάνσεων αποφεύγοντας έτσι πιθανά σφάλματα και δίνουν μια συνολική εικόνα των τυπικών επιπέδων της ρύπανσης από PAH στην Φιλανδία.

Χώρα	Άθροισμα	Συγκεντρώσεις σε ng/l	Αναφορά
Ελλάδα			
Χανιά	$\Sigma 5$	165-611 (299.5)	Charalambaki et al. 2005 [37]
Ηράκλειο	$\Sigma 5$	118-688 (296)	
Γαλλία (Παρίσι)	$\Sigma 5$	500	Blanchart et al. 2004 [6]
Καναδάς (Μόντρεαλ)	$\Sigma 21$	400	Pham and Proulx 1997 [19]
Σουηδία	$\Sigma 3$	20-109	Paexous et al. 1992 [22]
Ελβετία	$\Sigma 3$	10-100	Nicoud et al. 1998 [26]
ΗΠΑ Κολούμπια	$\Sigma 4$	28	Petty et al. 2004 [34]
Φιλανδία	$\Sigma 7$	<100	Marttinen et al. 2003 [17]

Πίνακας 5. Συγκεντρώσεις PAH σε υδάτινες εκροές σε ng/l.

2.8 Συμπεράσματα

Καθώς οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες αποτελούν μια ιδιαίτερα επικίνδυνη ομάδα μικρορύπων αυτοί χρίζουν μεγάλης προσοχής και μελέτης. Στις μονάδες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων (ΜΕΥΑ) οι PAHs απομακρύνονται από το απόβλητο μέσω προσρόφηψης τους στα σωματίδια και έτσι καταλήγουν στη λυμματολάσπη. Οι υδάτινες εκροές από τις μονάδες, βρέθηκαν για όλες τις μελέτες που εξετάστηκαν πολύ κάτω από τα επιτρεπτά όρια, ενώ η επί τοις εκατό απομάκρυνση κυμάνθηκε σε πολύ υψηλά επίπεδα.

Πιο πλούσιες σε PAHs ήταν οι λάσπες από τις μονάδες. Παρόλαυτα η συνολική ποσότητα των PAHs είχε μεγάλες διακυμάνσεις σε mg/kg. Υπήρξαν μεγάλες διαφορές στις ολικές τιμές των PAHs μεταξύ των μονάδων, αν και κάποιες

διαφορές στις τιμές δεν ήταν αισθητές. Συγκεκριμένες τάσεις στις κατανομές μεμονωμένων PAHs βρέθηκαν, οι οποίες σχετίζονται με την προέλευση του λύμματος και το είδος της επεξεργασίας που εφαρμόζεται σε αυτό. Σε πολλές περιπτώσεις οι συγκεντρώσεις ξεπέρασαν τα όρια που έχει θεσπίσει η Ευρωπαϊκή Ένωση για εφαρμογή της λάσπης σε καλλιέργειες (6 mg/kg). Υψηλότερες τιμές παρατηρήθηκαν, τις περισσότερες φορές, σε λάσπη χωνευμένη σε αναεροβικές συνθήκες. Είναι λοιπόν αναγκαίο σε επόμενες μελέτες να παρακολουθηθούν οι συγκεντρώσεις των PAHs συνολικά και στην ενεργή ιλύ και στην χωνευμένη λάσπη έτσι ώστε να εκτιμηθεί καλύτερα ο αντίκτυπος της χώνευσης στην τύχη των PAHs στο περιβάλλον.

Ακόμη χαμηλότερες τιμές παρατηρήθηκαν σε σκανδιναβικές χώρες και γενικότερα σε 'ψυχρές' περιοχές όπως ο Καναδάς, κάτι μη αναμενόμενο αφού εκεί υπάρχει και βαριά βιομηχανία και οι καύσεις εντατικοποιούνται λόγω αυξημένης ανάγκης για θέρμανση. Αυτή η αντιφατικότητα εξηγείται μάλλον λόγω του ότι οι εκεί περιορισμοί στις βιομηχανίες και στις συνθήκες καύσης είναι αυστηρότεροι και οι έλεγχοι πιο εντατικοί. Όπως αναφέρθηκε, πολλές φορές τα βιομηχανικά απόβλητα που φτάνουν σε μία ΜΕΥΑ μπορεί να αραιώνουν το συνολικό υγρό απόβλητο και έτσι οι συγκεντρώσεις είτε στην λάσπη, είτε στις εκροές να είναι χαμηλότερη.

Τέλος παρατηρήθηκαν εποχιακές διακυμάνσεις στην ολική ποσότητα των PAHs που φτάνουν στις μονάδες με υψηλότερες τιμές να παρατηρούνται κατά την διάρκεια του χειμώνα, κάτι που σχετίζεται με την αύξηση των διαδικασιών καύσης λόγω έντονης χρήσης της οικιακής θέρμανσης.

Είναι ξεκάθαρο ότι οι μονάδες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων αποτελούν τα 'πρώτα χαρακώματα' της άμυνας απέναντι σε ρυπαντές οι οποίοι μπορούν ελεύθερα να διαχυθούν σε διάφορα περιβαλλοντικά συστήματα και ιδιαίτερα στα οικοσυστήματα.

2.9 Βιβλιογραφία 3^{ου} Κεφαλαίου

1. S. Wild and K. Jones (1995). Polynuclear aromatic hydrocarbons in the United Kingdom environment: a preliminary source inventory and budget. *Environmental pollution* **88**, 91-108.
2. E. Manoli and C. Samara (1999). Polycyclic aromatic hydrocarbons in natural waters: sources, occurrence and analysis. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* Volume 18, Issue 6, Pages 417-428
3. K. Jones, G. Sanders, S. Wild, V. Burnett and A. Johnston (1992). Evidence for the decline in PCBs and PAHs in rural UK vegetation and air. *Nature*, **356**, 137-140.
4. S. Wild and K. Jones (1994). The significance of Polynuclear aromatic hydrocarbons applied to agriculture soils in sewage sludges in the United Kingdom *Waste management and research*, **12**, 49-59.
5. Ambient air pollution by Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH). Position Paper. OFFICE FOR OFFICIAL PUBLICATIONS OF THE EUROPEAN COMMUNITIES, European Communities, 2001, L-2985 Luxembourg.
6. M. Blanchard M. J. Teil, D. Ollivon, L. Legenti - and M. Chevreuil (2004). Polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorobiphenyls in wastewaters and sewage sludges from the Paris area (France). *Environmental Research*, **95**, Pages 184-197.
7. Γούλα Γραμματική, Αποικοδόμηση πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων (PAHs) με χρήση υπερήχων και προσδιορισμός αυτών με μικροεκχύλιση στερεάς φάσης (SPME) και GC-MS σε υδατικά διαλύματα/λύματα, Μεταπτυχιακή διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Χανιά, Νοέμβριος 2003.
8. World Health Organisation (1987). Emissions of Heavy Metals and PAH Compounds from Municipal solid Waste Incinerators: Control Technology and Health Effects, Geneva, Switzerland.
9. K. Jones, J. Stratford, K. Waterhouse and N. Vogt (1989). Organic contaminants in Welsh soils: polynuclear aromatic hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol*, **23**, 540-50.
10. Y. Chen, C. Wang and Z. Wang (2005). Residues and source identification of persistent organic pollutants in farmland soils irrigated by effluents from biological treatment plants. *Environment International*, **31**, 778-783.
11. I. Bossert and R. Bartha (1986). Structure-biodegradability relationships of

- polycyclic aromatic hydrocarbons in soil. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **37**, 490-495.
12. Bris, F.J., Garnaud, S., Apperry, N., Gonzalez, A., Mouchel, J.M., Chebbo, G. and Thévenot, D., 1999. A street deposit sampling method for metal and hydrocarbon contamination assessment. *Sci. Tot. Environ.* **235**, pp. 211–220.
 13. A. J. Sweetman (1994). Development and application of a multi-residue analytical method for the determination of n-Alknes, Linear alkylbenzens, Polynuclear Aromatic Hydrocarbons and 4-Nonylphenol in digested sewage sludges. *War. Res.* Vol. **28**, No. 2, pp. 343-353.
 14. J. M. Moreda, A. Arranz, S. Fdez De Betoño, A. Cid and J. F. Arranz (1998). Chromatographic determination of aliphatic hydrocarbons and polyaromatic hydrocarbons (PAHs) in a sewage sludge. *The Science of The Total Environment* Volume **220**, Issue 1 , Pages 33-43.
 15. J. Jensen and J. E. Jepsen (2005). The production, use and quality of sewage sludge in Denmark. *Waste Management*, Vol. 25, Issue 3, 239-247.
 16. Α. Οικονομόπουλος (2001). Ρύπανση και έλεγχος ρύπανσης νερών. Πανεπιστημιακές σημειώσεις, Κεφ. **2.11.2**, σελ. 2-59. Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος.
 17. S. Martinnen, R. Kettunen, J. Rintala (2003). Occurrence and removal of organic pollutants in sewages and landfill leachates. *The Science of the total Environment*, **301**, 1-12.
 18. P. Frost, R. Camenzind, A. Mägert, R. Bonjour and G. Karlaganis (1993). Organic micropollutants in Swiss sewage sludge. *Journal of Chromatography*, **643**, 379-388.
 19. Pham, T. and Proulx, S., 1997. PCBs and PAHs in the Montreal urban community (Quebec, Canada) wastewater treatment plant and in the effluorantheneent plume in the St Lawrence River. *Water Res.* **31**, pp. 1887–1896.
 20. Berset and Holtzer (1999). Quantitative analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons, polychroninated biphenyls and organochlorine pesticides in sewage sludges using superficial fluid extraction and mass spectrometric detection. *Journal of Chromatography A*, **852**, 545-558.
 21. S. Wild, S. McGrath and C. Jones (1990). The Polynuclear Aromatic Hydrocarbon (PAH) contant of archived sludges. *Chemosphere*, Vol. 20, No 6, 703-716.
 22. Paxeus N., Robinson P. and Balmer P. (1992) Study of organic pollutants in

- municipal wastewater in Göterborg, Sweden. *Wat. Sci. Tech.* **25**, 249-256.
23. Manoli, E. and Samara, C., 1999. Occurrence and mass balance of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Thessaloniki sewage treatment plant. *J. Environ. Qual.* **28**, pp. 176–187.
24. Pham, T.T., Proulx, S., Brochu, C. and Moore, S. (1999). Composition of PCBs and PAHs in the Montreal urban community wastewater and in the surface water of the St. Lawrence river (Canada). *Water, Air Soil Pollut.* **111**, pp. 251–270.
25. Blanchard, M., Teil, M.J., Ollivon, D., Garban, B., Chesterikoff, C. and Chevreuil, M. (2001). Origin and distribution of polyaromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in urban effluents to wastewater treatment plants of the Paris area (France). *Water Res.* **35**, pp. 3679–3687.
26. Nicoud S, Humbert B, De Alencastro LF, Taradellas J. Organic micropollutants at the effluents of the wastewater treatment plant, at the water of Rhone and the water of Lemman-Campagne 1987. Rapport sur les études et recherches entreprises dans le bassin Lemmanique, 1988. p. 225–34.
27. J. Petty, J Huckins, D. Alvarez, W. Brumbaugh, W. Cranor, R. Gale, A. Rastall, T. Jones-Lepp, T. Leiker, C. Rostad and E. Furlong (2004). A holistic passive integrative sampling approach for assessing the presence and potential impacts of waterborne environmental contaminants. *Chemosphere*, **54**, 695-705.
28. Pérez, S., Guillamón, M. and Barceló, D. (2001). Quantitative analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludge from wastewater treatment plants. *J. Chromatogr. A.* **938**, pp. 57–65.
29. D.Bodzek and B.Janoszka (1999). Comparison of polycyclic aromatic compounds and heavy metal contents in sewage sludges from industrialized and non-industrialized regions. *Water, Air Soil Pollut.* **111**, pp. 359–369.
30. M. Charalabaki, E. Psillakis, D. Mantzavinos and N. Kalogerakis (2005). Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in wastewater treatment plant effluents using hollow fibre liquid-phase microextraction. *Chemosphere*, **60**, 690-698.
31. J. Stevens, G. Northcott, G. Stern, G. Tomy and K. Jones (2003). PAHs, PCBs, PCNs, Organochlorine Pesticides, Synthetic Musks, and Polychlorinated *n*-Alkanes in U.K. Sewage Sludge: Survey Results and Implications. *Envir. Sci. Technology* **37**, 462-267.
32. IPCS (1998) *Environmental Health Criteria 202* Selected non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons, WHO, Geneva.
33. IARC (1983) *IARC Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals in humans*, Polynuclear aromatic compounds, Part.1, Chemical, Environmental and Experimental Data, Lyo.

34. Jarde E., Mansuy L. and Faure P. 2005. Organic markers in the lipid fraction of sewage sludges. *Water Res.*, **39**, 1215-1232.
35. Mantis I., Voutsas D. and Samara C. 2005. Assessment of the environmental hazard from municipal and industrial wastewater treatment sludge by employing biological methods. *Ecotoxicology and environmental safety*. Article in Press.

3 Επιφανειοδραστικά (Surface-active agents, Surfactants)

3.1 Εισαγωγή

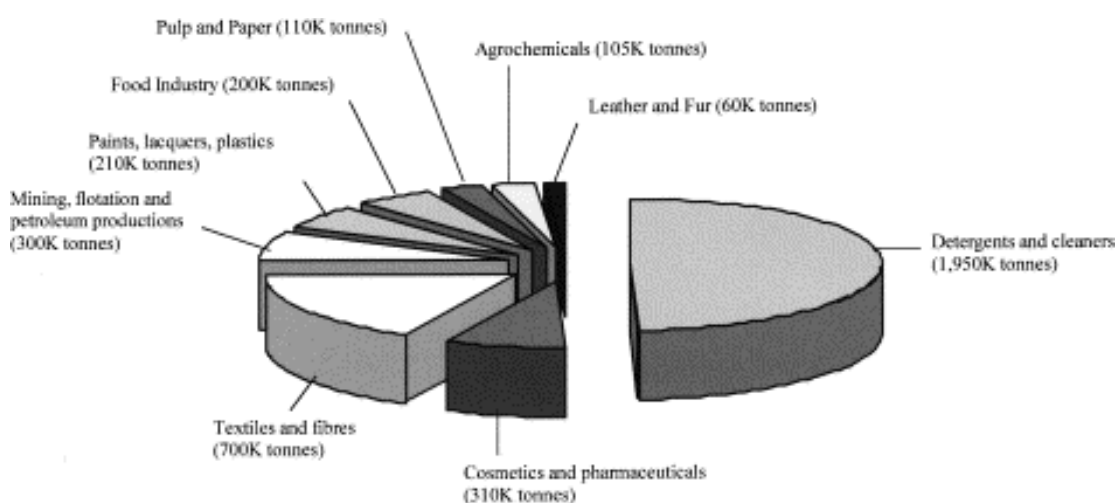
Τα απορυπαντικά είναι χημικές φόρμουλες σχεδιασμένες να έχουν καθαριστικές/διαλυτικές ιδιότητες και χρησιμοποιούνται για καθαρισμό από μη υδατοδιαλυτές ενώσεις όπως λίπη, έλαια και υδρογονάνθρακες. Αυτές οι χημικές φόρμουλες αποτελούνται από επιφανειοδραστικούς (ή τασιενεργούς) παράγοντες {surface-active agents (surfactants)} μαζί με δευτερεύοντα συστατικά, γνωστά ως πρόσθετα (π.χ. τριπολυφωσφορικό νάτριο $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, πυροφωσφορικό νάτριο $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$), ενισχυτικά, πληρωτικά και αρωματικά συστατικά.

Τα επιφανειοδραστικά είναι μεγάλα οργανικά μόρια, ελαφρώς διαλυτά στο νερό και προκαλούν αφρισμό στα συστήματα επεξεργασίας αποβλήτων και στους υδάτινους αποδέκτες που δέχονται τις εκροές τους. Τα επιφανειοδραστικά τείνουν να συσσωρεύονται στη διεπιφάνεια νερού-αέρα. Κατά τη διάρκεια του αερισμού των υγρών αποβλήτων οι ενώσεις αυτές συλλέγονται στην επιφάνεια των φυσαλίδων του αέρα και έτσι δημιουργούν ένα πολύ σταθερό αφρό (Metcalf & Eddy, 1991, inc., [6]).

Τα επιφανειοδραστικά είναι μόρια που έχουν ταυτόχρονα πολικό υδροφιλικό μέρος και μη πολικό λιποφιλικό μέρος. Προσροφώνται μεταξύ φάσεων διαφορετικής φύσης και έτσι μειώνουν την διεπιφανειακή τάση μεταξύ των φάσεων [7].

Σε όρους περιβαλλοντικών θεμάτων το ενδιαφέρον επικεντρώνεται κυρίως στα επιφανειοδραστικά της χημικής φόρμας του απορυπαντικού, παρόλαυτα υπήρξε μια περίοδος που εμφανίστηκαν προβλήματα από την αυξημένη χρήση των πληρωτικών υλικών. Από το 1947 μέχρι το 1970 η χρήση τριπολυφωσφορικών στις

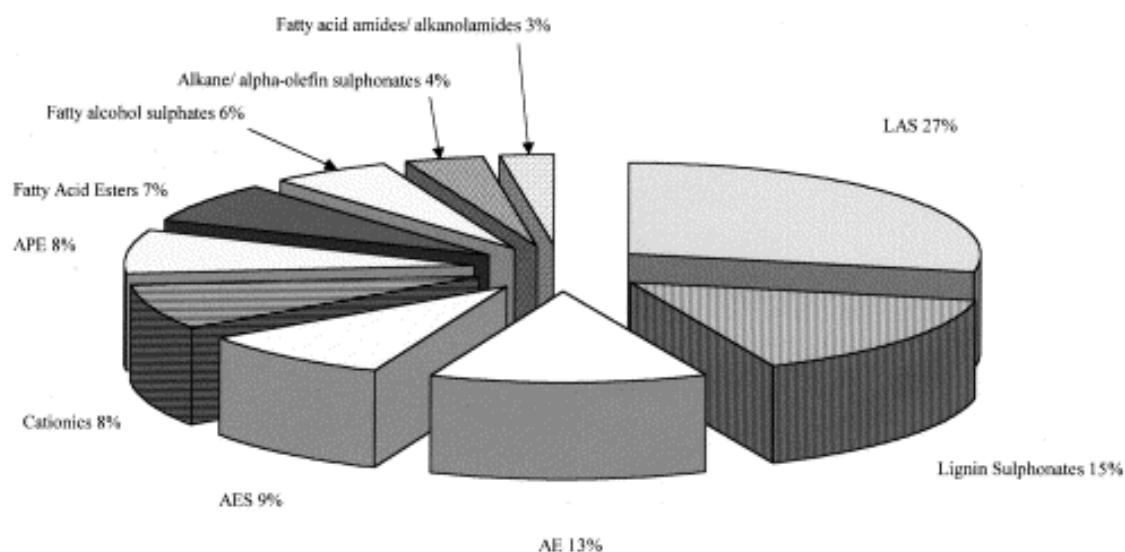
γνωμένες πολιτείες της αμερικής αυξήθηκε από 100×10^3 τόνους σε 100×10^6 τόνους μέχρι που επιβλήθηκε αυστηρότερη νομοθεσία [1]. Ο όγκος των υλικών που φτάνουν στα ύδατα του περιβάλλοντος προέρχονται από προϊόντα κατανάλωσης μέσω εφαρμογής ενεργούς υλός στη γη, από εκροές συστημάτων επεξεργασίας υγρών αποβλήτων και από βιομηχανικά απόβλητα που εκβάλλονται σε γλυκά νερά ή/και θαλάσσιες περιοχές [2]. Το σχήμα 1 περιγράφει τις κύριες χρήσεις επιφανειοδραστικών σε βόρεια Αμερική, Ιαπωνία και δυτική Ευρώπη. Άλλες πηγές ρύπανσης είναι ο διασκορπισμός επιφανειοδραστικών για απορύπανση υπεδάφους από διαρροές καυσίμων ή μη υδατικών υγρών (non-aqueous liquids).



Σχήμα 1. Κατανάλωση επιφανειοδραστικών σε β. Αμερική, Ιαπωνία και δ.Ευρώπη το 1982 [2].

Ιστορικά, σημαντική μόλυνση στο περιβάλλον επακολούθησε μετά την μεταβολή από τη χρήση απορρυπαντικών βασισμένα στο σαπούνι προς σε αυτά με συνθετικά επιφανειοδραστικά. Η μεταβατική περίοδος κράτησε περίπου 30 χρόνια όταν η χρήση συνθετικών στη β. Αμερική αυξήθηκε από 4.5×10^3 τόνους σε περίπου 4.5×10^6 τόνους, ενώ η χρήση σαπουνιού μειώθηκε από 1.4×10^6 τόνους σε 0.6×10^6 τόνους [1]. Κατά τη διάρκεια αυτής της περιόδου πραγματοποιήθηκε η μετάβαση από την οικιακή χρήση στερεών απορρυπαντικών (σκόνη/powders) σε υγρά. Μέχρι το 1960 το κύριο επιφανειοδραστικό που χρησιμοποιούνταν στην απορύπανση ήταν το τετραμερές προπυλενοσουλφονικό βενζένιο - propylene tetramer benzene sulphonate (PT benzene). Εκείνη τη φάση αρχίζουν να εμφανίζονται τα προβλήματα στις μονάδες επεξεργασίας και αυξάνονται τα προβλήματα οσμών στα ποτάμια. Το PT benzene που αποβαλόταν στα υδατικά συστήματα βρέθηκε ανθεκτικό στη βιοαποδό-

μηση από βακτήρια λόγω της διακλαδούμενης αλκυλικής αλυσίδας. Η απαγόρευση αυτών των μη βιοαποικοδομήσιμων επιφανειοδραστικών οδήγησε σε στροφή προς πιο βιοαποικοδομήσιμα επιφανειοδραστικά και τώρα τα κύρια ανιονικά επιφανειοδραστικά σε χρήση είναι τα linear alkylbenzene sulphonate (LAS). Η παραγωγή διαφόρων τύπων επιφανειοδραστικών φαίνονται στο παρακάτω σχήμα (σχ. 2).

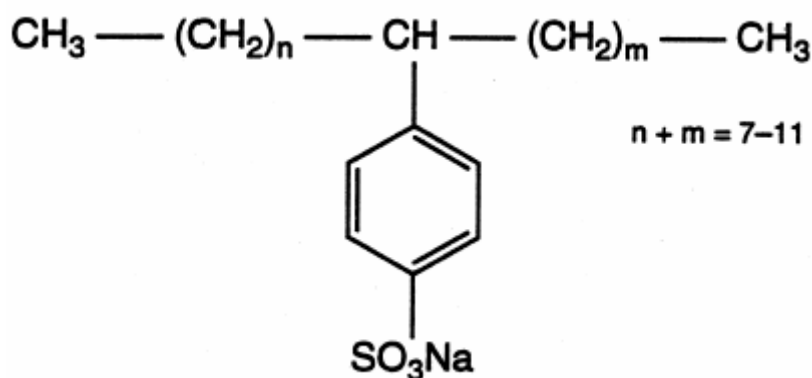


Σχήμα 2. Παραγωγή επιφανειοδραστικών σε β. Αμερική, Ιαπωνία και δ.Ευρώπη το 1982 [2].

Το 1994 η παραγωγή των LAS σε β. Αμερική, δ. Ευρώπη και Ιαπωνία ήταν 840×10^3 τόνοι [3]. Η κατανάλωση πρόσφατα έχει μειωθεί μιας και εναλλακτικά τασιενεργά χρησιμοποιούνται. Παρόλη τη μείωση, τα LAS αντιπροσωπεύουν περισσότερο από το 40% των εν χρήσει επιφανειοδραστικών. Έτσι, δεν πρέπει να προξενεί εντύπωση ότι το μεγαλύτερο μέρος της βιβλιογραφίας των επιφανειοδραστικών επικεντρώνεται στα περιβαλλοντικά προβλήματα που προκαλούν τα LAS.

Τα Linear alkylbenzene sulphonates LAS είναι μια ομάδα ανιονικών επιφανειοδραστικών, των οποίων η βασική δομή του μορίου είναι ένας αρωματικός

δακτύλιος που συνδέεται με μια αλκυλική αλυσίδα διαφορετικού μήκους (υδροφοβικό μέρος) και ένα σουλφίδιο του νατρίου (υδροφιλικό μέρος). Η ομάδα των LAS από διάφορα ομόλογα, π.χ. διαφορετικό μήκος αλκυλικής αλυσίδας, και από διάφορα ισομερή, π.χ. διαφορετική θέση του δακτυλίου σε μια συγκεκριμένη αλκυλική αλυσίδα. Στην παρακάτω εικόνα φαίνεται η χημική δομή των LAS.



Σχήμα 3. Χημικός τύπος LAS

Μια ακόμη ευρέως χρησιμοποιούμενη ομάδα επιφανειοδραστικών είναι τα alkyl phenol ethoxylates (APE), που χρησιμοποιούνται στα απορυπαντικά, τα χρώματα, τα παρασιτοκτόνα, στις ανακτήσεις χημικών στην υφαντουργία και πετροβιομηχανία, την μεταλλουργία και για προϊόντα προσωπικής χρήσης. Η παγκόσμια παραγωγή APE είναι 500×10^3 τόνοι [3]. Τα εμπορικά προϊόντα περιέχουν συνήθως μίγματα APE (διαφορετικά μήκη αλυσίδας και πολυμερή) πάντα βέβαια με μεγάλες ποσότητες εννεϋλιακών και οκτυλιακών αλκυλομάδων (nonyl και octyl alkyl groups). Περιορισμοί στη χρήση των APE επιβλήθηκε αφότου το 1984 ανακαλύφθηκε ότι τα προϊόντα διασπασής τους είναι πιο τοξικά στο περιβάλλον από ότι αυτά καθαυτά. Η βιοαποικοδόμηση οδηγεί σε σμίκρυνση της αιθοξυλικής αλυσίδας σε αλκυλοφαινολικά καρβοξύλια (alkyl phenol carboxylates) δημιουργώντας τελικά nonyl και octyl phenols, οι οποίες έχουν μικρότερη διαλυτότητα στο νερό και προσροφώνται στα αιωρούμενα σωματίδια και τα ιζήματα. Οι nonyl φαινόλες (NP) είναι περίπου 10 φορές πιο τοξικές από τα αιθυλιζυλικά που τα παράγουν [3]. Οι εννεϋλιακές φαινόλες (Nonyl phenolics) στα υγρά απόβλητα που βγαίνουν (εκχυλίζονται) από την χωνευμένη λάσπη μπορούν να φτάσουν στα ποτάμια. Έχει προταθεί η υπόθεση ότι οι ενδοκρινικοί διαλύτες (endocrine disruptors) μπορεί να είναι υπεύθυνοι για μείωση της ποιότητας (της ποσότητας (:)) του σπέρματος και

για καρκινογένεση στους όρχεις και το στήθος [4]. Σε συνδυασμό με την θανατηφόρο τοξική επίδραση των NP στο ζωοπλαγκτό σε φυσικά νερά [5] τα προβλήματα αυτά οδήγησαν σε απαγορεύσεις και περιορισμούς στη χρήση APE για οικιακούς σκοπούς και εφαρμογή στο καθαρισμό σε βιομηχανίες στην Ευρώπη, αλλά όχι στην αμερική. Οι ερευνητές στις ΗΠΑ είναι πολύ λιγότερο πεισμένοι για τις δυσμενείς επιπτώσεις των alkyl phenols, πιθανότατα βέβαια λόγω των διαφορετικών συστημάτων επεξεργασίας, μιας και αυτά των ΗΠΑ έχουν μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα και υψηλότερους ρυθμούς απομάκρυνσης, σε σχέση με την Ευρώπη [3].

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, τα κύρια προβλήματα που εμφανίζουν τα επιφανειοδραστικά στο περιβάλλον οφείλονται στις δύο σημαντικότερες ομάδες των υλικών LAS και APE. Στην περίπτωση των APE τα περιβαλλοντικά προβλήματα σχετίζονται περισσότερο με προϊόντα της βιοαποδόμησης παρά με τα ίδια τα APE. Όπως και στη διεθνή βιβλιογραφία, εμείς θα ασχοληθούμε με τα LAS των οποίων οι επιδράσεις σχετίζονται άμεσα με το επιφανειοδραστικό.

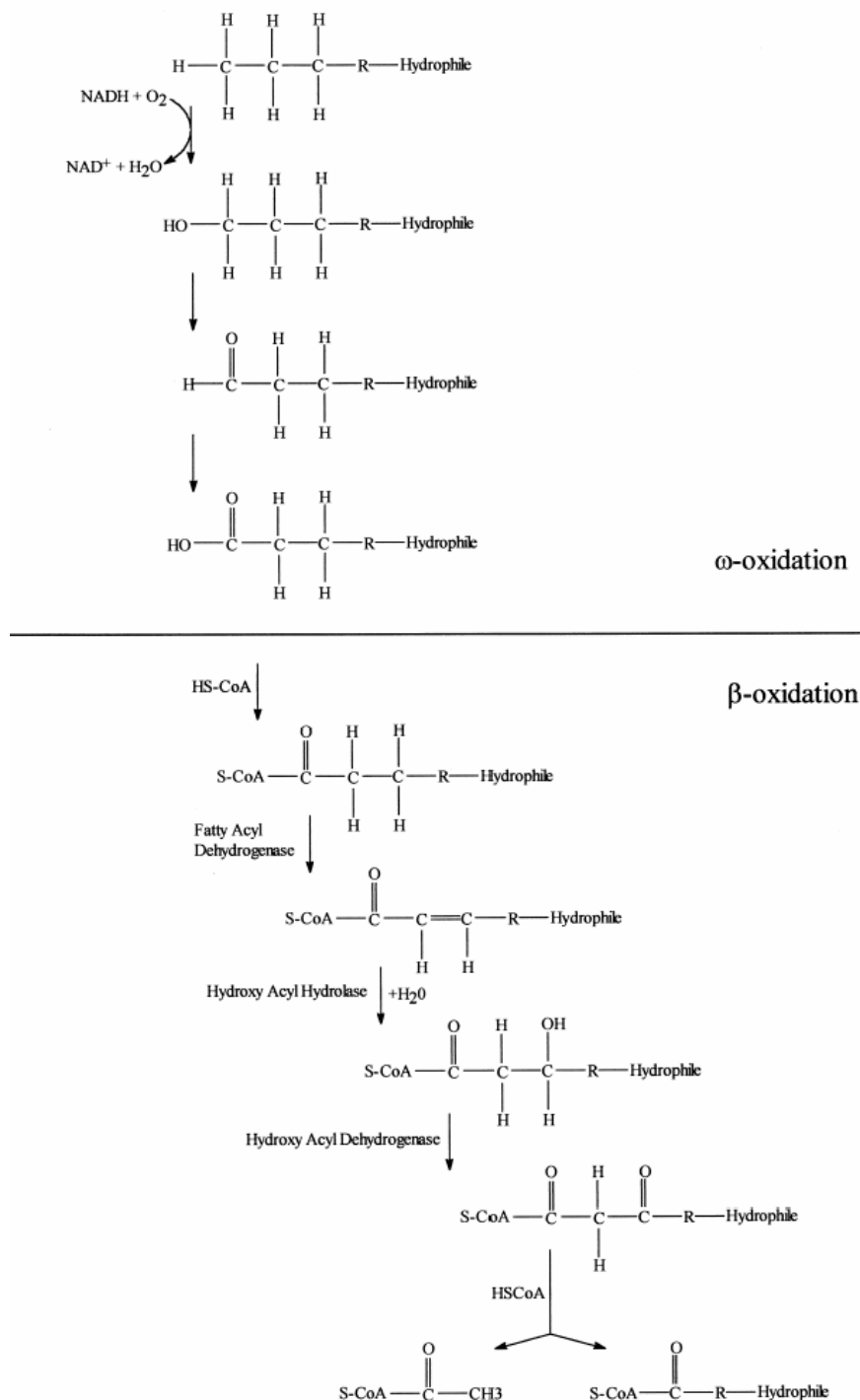
3.2 Συμπεριφορά επιφανειοδραστικών στο περιβάλλον

Ο Καλογεράκης 2003 [8] περιέγραψε την βιοαποικοδόμηση ως την αποδόμηση ενός χημικού μέσω της μεταβολικής δραστηριότητας των μικροοργανισμών. Στη διάρκεια της βιβλιογραφικής επισκόπησης η αποικοδόμηση των επιφανειοδραστικών παρουσιάζεται ως πρωτογενής ή/και τελική βιοαποικοδόμηση. Η πρωτογενής αποδόμηση μπορεί να οριστεί ως γενόμενη τη στιγμή που η δομή του μορίου έχει αλλάξει τόσο ώστε το πρωταρχικό μόριο να έχει χάσει τις εγγενείς ιδιότητες του επιφανειοδραστικού (που ήταν). Η ολική/τελική αποικοδόμηση, μπορούμε να πούμε ότι έχει λάβει χώρα όταν το επιφανειοδραστικό μόριο έχει μετατραπεί πλήρως σε CO₂, CH₄, νερό, μεταλλικά άλατα και βιομάζα.

Τα LAS, γενικά θεωρούνται ως βιοαποδομήσιμα επιφανειοδραστικά. Υψηλά επίπεδα βιοαποικοδόμησης (97–99%) έχουν βρεθεί σε μερικά συστήματα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων που χρησιμοποιούν αερόβια επεξεργασία.

Ο μηχανισμός σπασίματος των LAS περιλαμβάνει την αποδόμηση της ευθείας αλκυλικής αλυσίδας της σουλφονικής ομάδας (sulphonate group) και τελικά του βενζολικού δακτυλίου [9, 10]. Το σπάσιμο της αλκυλικής αλυσίδας αρχίζει με τη οξείδωση της ακραίας μεθυλομάδας (ω - οξείδωση), μέσω αλκοόλης, αλδεΐδης σε καρβοξυλικό οξύ ως τελικό επακόλουθο (δες σχήμα 3). Οι αντιδράσεις έχουν ως

καταλύτη τα ένζυμα αλκανική μονοξυγενάση και διυδρογενάση. Μετά το καρβοξυλικό οξύ μπορεί να υποστεί β -οξειδωση και δύο κομμάτια άνθρακα (carbon fragment) μπαίνουν στον κύκλο του τρικαρβοξυλικού οξέως ως acetylCo-A. Σε αυτό το στάδιο ανακύπτουν προβλήματα με την διακλαδούμενη αλκυλική αλυσίδα. Η αλυσίδα της μεθυλομάδας ή η ζευγαρωτή διμέθυλο διακλαδούμενη (a side chain methyl group or a gem-dimethyl-branched chain) αλυσίδα δεν μπορούν να υποστούν περαιτέρω β -οξείδωση από μικροοργανισμούς και πρέπει να αποδομηθούν με την απώλεια ενός ατόμου άνθρακα τη φορά (α -οξείδωση).

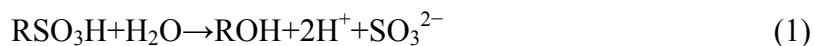


Σχήμα 4. Τα μονοπάτια αντίδρασης της β- και ω- οξείδωσης της αλκυλικής αλυσίδας κατά τη διάρκεια της αποικοδόμησης των επιφανειοδραστικών [2].

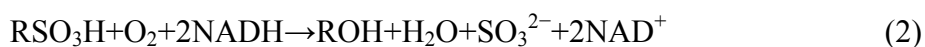
Το επόμενο στάδιο της διάσπασης των LAS είναι η απώλεια της σουλφομάδας, για το οποίο υπάρχουν διαφωνίες ως προς τα βήματα που

ακολουθούνται [10]. Τρεις μηχανισμοί έχουν προταθεί για την απομάκρυνση της σουλφονικής ομάδας, σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:

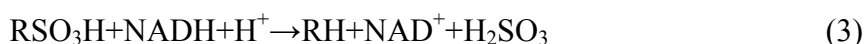
Hydroxyactive desulphonation:



Monooxygenase catalysis under acid conditions:



Reductive desulphonation:



Οποιοσδήποτε μηχανισμός και αν κυριαρχεί στη διάσπαση των προϊόντων των LAS, το τελικό προϊόν είναι τα θειούχα που μπορούν να οξειδωθούν σε θειϊκα στο περιβάλλον [2].

Μεγάλες ποσότητες επιφανειοδραστικών σχετίζονται με τα στερέα της λυμματολάσπης. Τα LAS δεν είναι βιοδιασπάσιμα σε μεσοφιλικές και θερμοφιλικές συνθήκες αναερόβιας χώνευσης. Διάφορες εκτιμήσεις έχουν γίνει από τους Dentel et al. [14] για τα φορτία LAS και APE που μπαίνουν σε συστήματα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων και για την μετέπειτα τύχη τους. Οι Dentel et al. [14] εκτιμούν απόθεση στο περιβάλλον πάνω από 100 kg day^{-1} ανιονικών επιφανειοδραστικών και κοντά στα 300 kg day^{-1} κατιονικών επιφανειοδραστικών από ένα σύστημα επεξεργασίας $90 \times 10^6 \text{ gal day}^{-1}$. Πρέπει επίσης να σημειωθεί η παρουσία επιφανειοδραστικών στα νερά σε συγκεντρώσεις κάτω και πάνω από τις κριτικές περιοχές συγκεντρώσεων (critical micelle concentration) μπορεί να οδηγήσει σε διαλυματοποίηση (solubilisation) άλλων ελαιοδιαλυτών ρύπων όπως είναι το DDT και το τριχλωροβενζένιο (trichlorobenzene) [15].

Η εκτίμηση επικινδυνότητας για το περιβάλλον από μόλυνση με επιφανειοδραστικά και τους καταβολίτες τους είναι σημαντική και σε καμία

περίπτωση ένα απλό θέμα [17, 18 και 19]. Μια μελέτη στην Ολλανδία [17] για το ρίσκο που προκαλεί ένα ευρύ φάσμα επιφανειοδραστικών και σαπουνιών στο υδάτινο περιβάλλον, κατέταξε τα υλικά με την εξής σειρά προτεραιότητας: LAS, αλκοόλικά αιθοξυλικά (alcohol ethoxylates), αλκοόλικά αιθοξυλικά σουλφίδια (alcohol ethoxylated sulphates) και σαπούνι. Η μελέτη εξέτασε το λόγο των παραμέτρων ‘προβλεπόμενη περιβαλλοντική συγκέντρωση/predicted environmental concentration’ (ΠΠΣ/PEC) σε απόσταση 1000 m από την εκροή των αποβλήτων, προς την ‘προβλεπόμενη μη επιδραστική συγκέντρωση/predicted no effect concentration’ (ΠμΕΣ/PNEC). Τα δεδομένα συλλέχθηκαν από επτά περιοχές και υποστηρίχθηκαν από τις Ολλανδικές βιομηχανίες. Για τα επιφανειοδραστικά ο PEC:PNEC λόγος ήταν 0.05, αλλά για το σαπούνι ήταν περίπου 1. Αυτά τα αποτελέσματα προτείνουν ότι αναμένεται ένας μικρός κίνδυνος.

Η ανάλυση επικινδυνότητας των LAS σε φυτά και ζώα αναλύθηκε από τους Mieure et al. [18] και περιέχει επαρκή όρια ασφάλειας για τη χρήση υγρών αποβλήτων για άρδευση. Τα πλέον ευαίσθητα είδη φυτών είναι οι ορχιδέες και τα λαχανικά που μεγαλώνουν με περίσσεια νερού (ραπανάκια, Κινέζικα λάχανα και ρύζι). Δυσμενή επίδραση σε φυτά και είδη ζώων (σκουλήκια *Eisena foetids* και *Lumbricus terrestris*) παρατηρήθηκαν σε συγκεντρώσεις LAS της τάξης των 10 mg l^{-1} . Η επίδραση των επιφανειοδραστικών στην ανάπτυξη των φυτών με την χρήση λυμματολάσπης είναι δύσκολο να προσδιοριστεί γιατί σε γενικές γραμμές η λάσπη ενισχύει την ανάπτυξη των φυτών. Δυσμενείς επιδράσεις στην ανάπτυξη των φυτών παρατηρήθηκαν στα 392 $\mu g\ g^{-1}$, αλλά μακράς διάρκειας παρακολούθησης σε 46 περιβαλλοντικά πεδία έδωσαν LAS συγκεντρώσεις $<3\ \mu g\ g^{-1}$. Για χερσαία ζώα το όριο των μη δυσμενών επιδράσεων ήταν 235 $\mu g\ g^{-1}$.

Παρόλαυτα, ερευνώντας την οικοτοξικότητα των εκροών σε λιγότερο τοξικά κατάλοιπα επιφανειοδραστικών και επιφανειοδραστικούς καταβολίτες, πεστεύεται ότι πρέπει να υπολογίζονται, να λαμβάνονται υπόψιν και αυτό απαιτεί αναλυτικά τεστ για αυτές τις οντότητες [18]. Η παρακολούθηση των LAS και των προϊόντων της αποικοδόμησης τους στο θαλάσσιο περιβάλλον, ιδιαίτερα στις παραθαλάσσιες ζώνες, είναι πιο πολύπλοκη αφού εμπλέκονται και άλλα φυσικά επιφανειοδραστικά και οργανικές ενώσεις [19]. Η αλατότητα του νερού είναι ο κύριος παράγοντας που ορίζει τις συγκεντρώσεις των LAS στο θαλάσσιο περιβάλλον. Τα LAS προσροφώνται στα ιζήματα του ποταμού και οι ρυθμοί κατακάθισης αυξάνουν με την αλατότητα όταν τα νερά του ποταμού ανακατεύονται με τα θαλάσσια. Η μείωση των

επιφανειοδραστικών λόγω αλατότητας είναι μεγαλύτερη από την αναμενόμενη λόγω διάλυσης. Οι Stalmans et al. [20] κατέληξαν ότι τυπικές LAS συγκεντρώσεις στη Βόρεια θάλασσα θα είναι λιγότερο από 1 mg l^{-1} . Σύμφωνα με τα περιθώρια ασφάλειας, οι τιμές των LC_{50} για διάφορα είδη είναι οι ακόλουθες: μπακαλιάρος (cod (*Gadus morrhua*)) 1 mg l^{-1} , πλευρονήκτης (flounder (*Platichthys flesus*)) 1.5 mg l^{-1} , πλατέσσα (*Pleuronectes platessa*) 5 mg l^{-1} , στρείδι (oyster) 0.025 mg l^{-1} και για την ροζ γαρίδα (pink shrimp) $19\text{--}154 \text{ mg l}^{-1}$, ακόμη και για τον πιο ευαίσθητο οργανισμό (π.χ. στρείδι) το περιθώριο ασφάλειας είναι 25 μg/l .

Η βιοαποικοδόμηση των LAS επηρεάζεται από παράγοντες ανάμεσα στους οποίους είναι το διαλυμένο οξυγόνο [21], ανακάτεμα με κατιονικά επιφανειοδραστικά [2], ο σχηματισμός αδιάλυτων αλάτων ασβεστίου και μαγνησίου [22], την παρουσία άλλων οργανικών ρύπων [23] και την αλληλεπίδραση LAS-pH κατά τη διάρκεια της αερόβιας επεξεργασίας [2]. Σε ρυπασμένους από υγρά απόβλητα υπόγειους υδροφορείς ο ρυθμός αποδόμησης των LAS αυξάνεται μαζί με τη συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου και τα μεγαλύτερης αλκυλικής αλυσίδας LAS (C_{12} και C_{13}) είναι πιο αποικοδομήσιμα. Ακόμη η απομάκρυνση των LAS σε εργαστηριακές συνθήκες βρέθηκε να είναι 2-3 φορές μεγαλύτερη από ότι στο πεδίο [21].

3.3 Επιφανειοδραστικά σε λυμματολάσπη

Η βιβλιογραφία που ασχολείται με την τύχη των επιφανειοδραστικών στα στερεά της λυμματολάσπης είναι ιδιαιτέρως προσανατολισμένη στη μελέτη των LAS, με τα άλλα επιφανειοδραστικά να λαμβάνουν λιγότερη ή και καθόλου προσοχή.

Λόγω της αμφοφυλικής φύσης τους στα ανεπεξέργαστα λύμματα μπορούν να προσροφηθούν στην επιφάνεια του υπολλειματικού σωματιδιακού υλικού. Τα επιφανειοδραστικά μπορεί επίσης να κατακρημνιστούν από το διάλυμα παρουσία μεταλλικών ιόντων (ιδιαιτέρως Ca^{2+}). Τέτοια συμπεριφορά είναι πιθανό αποτέλεσμα σημαντικής ποσότητας επιφανειοδραστικών στο φορτίο του ανεπεργαστου λύμματος σε σχέση με το κλάσμα των σωματιδίων. Όπως έχει αναφερθεί σύνηθες βασικό βήμα σε συστήματα επεξεργασίας αποβλήτων είναι η απομάκρυνση σωματιδιακού υλικού σε δεξαμενές πρωτοβάθμιας καθίζησης. Η λάσπη που συλλέγεται από αυτές τις δεξαμενές είναι σχετικά πλούσια σε επιφανειοδραστικά. Η επεξεργασία τέτοιας λάσπης γίνεται με αναερόβια χώνευση σε αυξανόμενη θερμοκρασία. Πολλά επιφανειοδραστικά ευρείας χρήσης είναι εύκολα βιοαποικοδομήσιμα σε αερόβιες

συνθήκες, ενώ λόγω των περιορισμένων μεταβολικών μονοπατιών η πλειοψηφία των επιφανειοδραστικών δεν αποδομείται σε αναερόβιες συνθήκες. Συνεπώς, λάσπη που έχει επεξεργαστεί αναερόβια μπορεί να είναι αρκετά πλούσια σε επιφανειοδραστικά και μετά την επεξεργασία. Η αναερόβια χωνευμένη λάσπη μπορεί να περιέχει από 0.3–1.2% LAS [2]. Η προσθήκη αυτής σε καλλιεργούμενες εκτάσεις μία δυνητική πηγή LAS και άλλων επιφανειοδραστικών στο εδαφικό περιβάλλον. Η κύρια πλειοψηφία των επιφανειοδραστικών και απορυπαντικών στα νοικοκυριά και τη βιομηχανία με τη μορφή υγρών αποβλήτων σε MEYA. Η ποσότητα των LAS που θα εμφανιστεί στην τελική λάσπη εξαρτάται από τον τύπο της λάσπης που παράγεται και τη διαδικασία επεξεργασίας που χρησιμοποιείται στην εκάστοτε MEYA. Οι Berna et al. 1991 [24] έχουν αναφέρει πως η πρωτοβάθμια λάσπη περιέχει το 10 με 20 % των LAS του ανεπεξέργαστου λύμματος. Βέβαια η απομάκρυνση των LAS σχετίζεται άμεσα με την σκληρότητα του νερού, οπότε και μεγαλύτερες συγκεντρώσεις μπορεί να εμφανιστούν κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας. Η λυμματολάσπη, πριν εφαρμοστεί στο έδαφος, συνήθως υπόκειται σε μία ή δύο αερόβιες ή αναερόβιες διαδικασίες χώνευσης. Ακόμη αυτό μπορεί να ακολουθείται από μία ή περισσότερες των εξής διεργασιών: ξήρανση, φυγοκέντριση και κομποστοποίηση, μετά τις οποίες η λάσπη θεωρείται και διαχειρίζεται ως σταθεροποιημένη. Η θερμική επεξεργασία με αύξηση της θερμοκρασίας στους 70°C, χρησιμοποιείται σε κάποιες MEYA και έχει ως αποτέλεσμα την σχεδόν ολική εξάλειψη των παθογόνων. Επιδράσεις της θερμοκρασίας επεξεργασίας στα ανιονικά επιφανειοδραστικά δεν έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία που μελετήθηκε στην παρούσα εργασία. Όπως έχει αναφερθεί, μετά από αερόβια επεξεργασία λυμματολάσπης οι συγκεντρώσεις των LAS στην τελική λάσπη είναι σημαντικά μειωμένες.

3.3.1 Γραμμικά σουλφόνικα αλκυλοβενζόλια (Linear alkylbenzene sulphonates)

Οι Berna et al. [24] έχουν αναφέρει μεγάλο ποσοστό (10–35%) LAS να προσροφάται στο σωματιδιακό υλικό σε ανεπεξέργαστο λύμμα. Όπως έχει αναφερθεί το απομακρυνόμενο ίζημα σε πρωτοβάθμιες δεξαμενές καθίζησης είναι πλούσιο σε LAS, με τις συγκεντρώσεις να κυμαίνονται από 5000–15000 mg l⁻¹ [27].

Η διαδικασία της προσρόφησης των LAS στα σωματίδια, αρχικά οδηγείται από την υδροφοβική επίδραση ή τις ηλεκτροστατικές επιδράσεις [26]. Η συνέχιση της

προσρόφησης φαίνεται ότι εξαρτάται από διάφορους παράγοντες. Οι Prats et al. [25] πρότειναν ότι ο τύπος των LAS ομολόγων εμφανίζεται ως σημαντικός παράγοντας.

Τα χαρακτηριστικά του νερού που δέχεται εκροές μπορεί να επιδράσουν σημαντικά στην προσρόφηση των LAS. Οι Berna et al. [24] έδειξαν ότι η σκληρότητα του νερού να μεταβάλλει τον συντελεστή κατανομής σε ωμό λύμμα. Νερά με υψηλές συγκεντρώσεις ιόντων ασβεστίου (Ca^{2+}) απέδωσαν λάσπη πρωτοβάθμιας καθίζησης που περιείχε το 30–35% της LAS συγκέντρωσης στο ανεπεξέργαστο λύμμα, το αντίστοιχο ποσοστό για μαλακό νερό ήταν μόνο 10–20%.

Η παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων LAS στη λυμματολάσπη που εγκαταλείπει τις ΜΕΥΑ (WWTP) εξαρτάται από τον τύπο επεξεργασίας που υφίσταται η λάσπη. Όπως έχει αναφερθεί πολλές φορές, τα LAS είναι αρκετά αποδομήσιμα κάτω από αεροβικές συνθήκες. Η οξείδωση της αλκυλικής αλυσίδας στην τελευταία μεθυλομάδα (ω -oxidation) προυποθέτει την παρουσία μοριακού οξυγόνου. Η παραπέρα αποδόμηση της αλυσίδας (β -οξείδωση) ακολουθείται από μία οξειδωτική διάσπαση του αρωματικού δακτυλίου και δίνει υποκατεστημένα-σουλφονικά δικαρβολικά οξέα. Τελικά η απομάκρυνση των σουλφιδίων λαμβάνει χώρα [2 και 18]. Η ω -οξείδωση της αλκυλικής αλυσίδας και το σπάσιμο του αρωματικού δακτυλίου χρειάζεται μοριακό οξυγόνο, συνεπώς αποδόμηση μέσω αυτών των διαδρομών σε αναερόβιες συνθήκες δεν είναι εφικτή. Προς το παρόν δεν υπάρχει καμία ένδειξη για αποδόμηση των LAS σε αναερόβιες συνθήκες και άρα κανένα μέτρο σύγκρισης [2]. Ο Jensen [27] συνέλεξε αποτελέσματα από δέκα μελέτες LAS σε επεξεργασμένη λυμματολάσπη από διάφορα μέρη του κόσμου. Βρήκε ότι η λυμματολάσπη που έχει επεξεργαστεί αναερόβια είχε LAS συγκεντρώσεις από 100 μέχρι 500 mg kg^{-1} ξηρού χώματος. Οι τιμές φαίνονται συνοπτικά στον πίνακα 1. Αυτές οι συγκεντρώσεις ήταν σε επίπεδα πολύ χαμηλότερα από ότι σε αναερόβια επεξεργασμένη λάσπη όπου οι τιμές κυμάνθηκαν από 5000 μέχρι 15000 mg kg^{-1} ξηρού χώματος. Συνεπώς η έκταση και επέκταση της LAS μόλυνσης εξαρτάται κυρίως από την κάθε μονάδα ξεχωριστά και τις μεθόδους επεξεργασίας που υιοθετεί.

Χώρα	Αριθμός ΜΕΥΑ	Περιγραφή λάσπης (mg/Kg ξηρού βάρους)	LAS συγκεντρώσεις
Δανία	19	Διάφορα είδη χώνευσης	11-16100
Γερμανία	8	Αναερόβια χώνευση	1600-11800

Γερμανία	10	Αερόβια Αναερόβια χωνευμένη	182-432 1327-9927
Ιταλία	1	Αναερόβια χωνευμένη	11500-14000
Ισπανία	3	Αναερόβια χωνευμένη	12100-17800
Ισπανία	2	Ανεπεξέργαστη	400-700
	2	Αερόβια χωνευμένη	100-500
	5	Αναερόβια χωνευμένη	7000-30200
Ελβετία	10	Αναερόβια χωνευμένη	2900-11900
Η.Β.	5	Αναερόβια χωνευμένη	9300-18800
Η.Π.Α.	5	Αναερόβια χωνευμένη	4660±1540
Η.Π.Α.	28	Αναερόβια χωνευμένη	10462±5170
	8	Αερόβια χωνευμένη	152±119

Πίνακας 1. Συγκεντρώσεις LAS σε λυματολάσπη από επιλεγμένες περιοχές [27].

Τα τελευταία δεκαπέντε χρόνια η τύχη των LAS στα στερεά της λάσπης αποτελεί ιδιαίτερη περιοχή μελέτης και προσοχής. Στον πίνακα 1 φαίνονται τα αποτελέσματα που έχουν καταγραφεί από μελέτες που εξέτασαν την τύχη και την παραμονή των επιφανειοδραστικών. Τυπικά LAS επίπεδα σε αεροβικά επεξεργασμένη λάσπη κυμαίνονται από 100 έως 500 mg/kg ξηρού βάρους, ενώ σε αναεροβικά χωνευμένη λάσπη μπορεί να περιέχονται 5000-15 000 mg LAS kg ξ.β. Αυτό επιβεβαιώνεται από μία μεγάλη μονάδα στην Δανία, όπου σύμφωνα με τους Jensen et al. 1999 αναφέρουν για την ίδια MEYA, που επεξεργάζεται αεροβικά και αναεροβικά η λάσπη να περιέχει 11 και 13600 mg/Kg ξ.β., αντίστοιχα. Οι Holt et al. [28, 29], συμπέραναν ότι η αποδόμηση ήταν πρωταρχικά οδηγούμενη από μικρόβια και ο τύπος του εδάφους, οι χρήσεις γης, οι μέθοδοι εφαρμογής και αν το χώμα ήταν οργωμένο ή όχι δεν είχε καμία επίδραση στους ρυθμούς αποδόμησης. Η κατανομή των ομόλογων σειρών LAS δεν έδειξε σημαντικές αλλαγές μετά την εφαρμογή, κάτι το οποίο δείχνει ότι δεν υπάρχει διαφορική/δευτερεύουσα αποδόμηση (differential degradation).

Οι Berna et al. [31] παρακολούθησαν LAS συγκεντρώσεις σε απλωμένη λάσπη σε Ισπανικά αμπέλια και σε φάρμα με λαχανικά. Από εφαρμογές λάσπης υψηλών συγκεντρώσεων (7000–30200 mg kg⁻¹ ξηρού χώματος) οι αρχικές εδαφικές συγκεντρώσεις ήταν από 16 μέχρι 53 mg kg⁻¹ εδάφους, αντίστοιχα. Μετά από περίοδο 90 και 170 ημερών οι εδαφικές συγκεντρώσεις σε LAS ήταν 0.3 mg kg⁻¹, και οι υπολογισμένοι χρόνοι ημι-ζωής 26 και 33 ημερών.

Έχει παρατηρηθεί ότι μετά από μια αρχική περίοδο απομάκρυνσης των LAS οι εδαφικές συγκεντρώσεις εμφανίστηκαν να σταθεροποιούνται χωρίς καμία

περεταίρω μείωση [2]. Τα επίπεδα στο έδαφος μετά την εφαρμογή της λάσπης έπесαν γοργά από 45 mg kg^{-1} εδάφους σε 5 mg kg^{-1} και από αυτό το σημείο καμία επιπλέον σημαντική αλλαγή δεν παρατηρήθηκε. Οι συγγραφείς προτείνουν ότι η παρατήρηση αυτή προέρχεται από το φαινόμενο της ενσωμάτωσης των LAS στα σωματίδια του εδάφους και/ή σχετίζεται με το οργανικό υλικό του εδάφους. Αυτό τους καθιστά μη διαθέσιμους στους μικροοργανισμούς που ευθύνονται για την βιοαποδόμησή τους.

Από τις μελέτες που διεκπεραιώθηκαν είναι πειστικά εμφανές ότι από τη στιγμή που εφαρμοστούν LAS στο περιβάλλον του εδάφους είναι εύκολα αποδομήσιμα με χρόνο ημι-ζωής από 1-87 ημέρες. Από τη στιγμή της απομάκρυνσης από το αναερόβιο περιβάλλον της χώνευσης ή/και αποθήκευσης της λάσπης, τα βακτήρια ξεκινούν να μεταβολίζουν LAS. Ο ταχύς μεταβολισμός δίνει και μικρούς LAS χρόνους ημι-ζωής. Οι περισσότεροι συγγραφείς που παρακολούθησαν την παραμονή των LAS στη λάσπη συμφωνούν ότι λόγω της σχετικά υψηλής τους βιοαποικοδομησιμότητας στο αερόβιο περιβάλλον υπάρχουν ελάχιστες πιθανότητες συσσώρευσης των LAS στο έδαφος [2].

3.3.2 Αλκυλικά φαινολικά αιθοξύλια (Alkyl phenol ethoxylates)

Τα αλκυλικά φαινολικά αιθοξύλια (Alkyl phenol ethoxylates-APE) υφίστανται σχεδόν ολοκληρωτική πρωτοβάθμια αποικοδόμηση παρουσία οξυγόνου [2]. Οι Jones and Westmoorland [32] παρατήρησαν την αποικοδόμηση του εννεύλλιακού φαινολικού αιθοξυλίου (nonyl phenol ethoxylate-NPE) κομποστοποιημένη λάσπη από ξυλουργίο. Παρατήρησαν 98% καθαρή πρωτοβάθμια αποικοδόμηση του NPE σε 100 μέρες. Η ω/β-οξειδωση συνεισέφεραν στην αποδόμηση της αλκυλικής αλυσίδας, αλλά ελάχιστες ενδείξεις υπήρξαν για αποικοδόμηση του αρωματικού αιθερικού δεσμού. Αυτό επιβεβαιώνεται και από την δημιουργία εννεύλλιακών φαινολών (NP) προς το τέλος της περιόδου παρακολούθησης. Η πολυόξυαιθυλένιακή αλυσίδα (polyoxyethylene chain) φαίνεται να είναι εύκολα αποικοδομήσιμη, αλλά οι παραγώμενες εννεύλλιακές φαινόλες φαίνεται να είναι πολύ πιο ανθεκτικές. Λόγω της αμφοφιλικής τους φύσης τα APE και τα προϊόντα της διασπάσής τους δείχνουν μια έλξη προς τις επιφάνειες των σωματιδίων και μια συγκεκριμένη αναλογία παρατηρείται στα σωματιδιακό κλάσμα της λάσπης. Από τις συγκεντώσεις των APE που αναφέρονται στην βιβλιογραφία μεγαλύτερες είναι εκείνες που βρίσκονται στην αναερόβια χωνευμένη λάσπη (900–

1100 mg kg⁻¹ [2]), από εκείνες που μετρήθηκαν στην αερόβια χωνευμένη λάσπη. (0.3 mg kg⁻¹ [2]). Η αποικοδόμηση των APE και των προϊόντων διασπάσης τους φαίνεται απαγορευμένη σε αναερόβιο περιβάλλον. Απουσία μοριακού οξυγόνου η αρχική ω-οξείδωση δεν λαμβάνει χώρα περιορίζοντας έτσι, σχεδόν εξοστρακίζει, την αποδόμηση. Έτσι, αυξανόμενες συγκεντρώσεις των APE και των προϊόντων διασπάσης τους παρουσιάζονται λάσπες σχετικά υψηλών συγκεντρώσεων και μπορούν να εισέλθουν στο περιβάλλον μέσω εφαρμογής (της λάσπης) σε καλλιεργήσιμη γη. Παρόλαυτα έχει παρατηρηθεί ότι στα στερεά της λυμματολάσπης εμφανίζεται μια απότομη πτώση στις συγκεντρώσεις των NP μετά από την εφαρμογή στο έδαφος με περίπου 80% αποικοδόμηση μέσα σε 3 βδομάδες, ενδεικτικό του ότι τα NP σε αεροβικό εδαφικό περιβάλλον δεν συσσωρεύονται [13].

3.3.3 Άλλα επιφανειοδραστικά

Άλλα επιφανειοδραστικά είναι οι σάπωνες, τα δευτεροταγή σουλφονικά αλκάνια (SAS), οι εστέρες λιπαρών οξέων (FAE), τα λιπαρά αλκοολοσουλφίδια (FAS), οι θειϊκές αιθερικές αλκοόλες (AES), τα κατιονικά επιφανειοδραστικά και τα λιπαρά αλκοόλικά αιθοξύλια (AE).

Το σαπούνι παραμένει ακόμη ένα συχνά χρησιμοποιούμενο επιφανειοδραστικό. Στην βιβλιογραφία αναφέρεται ότι οι C₁₂–C₁₈ σάπωνες είναι αρκετά προσιτοί στα μικρόβια. Παρόλαυτα, η μικρή διαλυτότητα τους και η χημική κατακρήμνιση με μεταλλικά ιόντα επηρεάζει τους ρυθμούς βιοαποικοδόμησης. Η επαφή των σαπουνιών με μεταλλικά ιόντα οδηγεί σε κατακρήμνιση μιας συγκεκριμένης ποσότητας σαπουνιού. Η κατακρήμνιση οδηγεί σε καθίζηση των σαπουνιών στις πρωτοβάθμιες δεξαμενές των MEYA (WWTP). Προφανώς, εξαρτάται από τη σκληρότητα του νερού της εκάστοτε MEYA το αν και κατά πόσο η λυμματολάσπη θα περιέχει σημαντικές ποσότητες σαπουνιού. Η αναερόβια αποδόμηση των σαπουνιών είναι σημαντικός παράγοντας στον προσδιορισμό της αποδοτικότητας των MEYA και της αποικοδόμησης αυτών των συστατικών. Η κύρια αντίδραση στη διάσπαση των σαπουνιών είναι η β-οξείδωση της αλκυλικής αλυσίδας. Αυτό το βήμα δεν απαιτεί την παρουσία μοριακού οξυγόνου και συνεπώς αναερόβιες συνθήκες δεν εμποδίζουν την αποικοδόμηση των σαπουνιών. Τα δεδομένα δείχνουν ότι οι σάπωνες είναι εύκολα αποικοδομήσιμοι σε αερόβιες και αναερόβιες συνθήκες

οπότε και είναι ολοκληρωτικά επεξεργάσιμα σε οποιεσδήποτε συνθήκες και χρόνους παραμονής του αποβλήτου σε οποιαδήποτε MEYA.

Για τα SAS (secondary alkane sulphonates) συγκρινόμενα με τα LAS, λίγες μελέτες και απευθείας μετρήσεις έχουν γίνει για αυτά και την βιοαποικοδομησιμότητά τους. Λίγα είναι γνωστά είναι γνωστά για τα μονοπάτια που ακολουθούν στη αποδόμηση και για την αντίσταση που παρουσιάζουν στην βιοαποικοδόμηση σε MEYA. Σε αεροβικό περιβάλλον τα SAS θεωρούνται εύκολα βιοαποδομήσιμα. Μελετητές έχουν αναφέρει γρήγορη πρωτοβάθμια αποικοδόμηση των SAS με >90% απομάκρυνση σε λιγότερο από 3 μέρες [35]. Όλες οι μελέτες προτείνουν ότι τα SAS είναι εύκολα ολοκληρωτικά αποικοδομήσιμα κάτω από αερόβιες συνθήκες. Οι Shröder et al. 1999 [12] δίνουν συγκεντρώσεις στην εκροή μονάδας στη Γερμανία λιγότερο από 1μg/l ενώ ο ρυθμός απομάκρυνσης ήταν 96.7%. Πιστεύεται ότι όπως τα LAS και τα SAS έχουν παρόμοια μοριακά χαρακτηριστικά έτσι και τα μονοπάτια βιοαποικοδόμησης τους ενδέχεται να είναι παρόμοια. Συνεπώς, έλλειψη μοριακού οξυγόνου θα εμποδίσει την πρωταρχική ω-οξειδωση των αλκυλικών αλυσίδων και την οξειδωτική αποθειοποίηση (desulphonation). Όπως τα LAS, τα SAS είναι εύκολα αποδομήσιμα σε αεροβικές συνθήκες, αλλά μια ποσότητα μπορεί να προσροφάται στην επιφάνεια των σωματιδίων του ανεπεξέργαστου λύμματος και έτσι να απομακρύνεται στις δεξαμενες πρωτοβάθμιας καθίζησης. Αν δεν υπάρχει αερόβια επεξεργασία σε τέτοια λάσπη τότε οι συγκεντρώσεις των SAS στη λυμματολάσπη μπορεί να είναι σχετικά υψηλές. Όμοια με τα LAS που μετατρέπονται στο έδαφος, έτσι και τα SAS στη λυμματολάσπη θα βιοαποικοδομηθούν γοργά, κάτι το οποίο καθιστά την πιθανότητα συσσώρευσης τους στο έδαφος μακρίνη [2]. Παρόλαυτα μέχρι να γίνουν εντατικές μελέτες παρακολούθησεις των SAS στη λάσπη, τέτοιες δηλώσεις δεν πρέπει παρά να θεωρούνται ως εικασίες.

Οι εστέρες λιπαρών οξέων (Fatty acid esters (FES)) είναι εύκολα αποικοδομήσιμοι κάτω από αερόβιες συνθήκες. Οι Steber and Wierich [33] έδειξαν ότι οι μηχανισμοί αποδόμησης των FES είναι παρόμοιοι με αυτούς των LAS και έτσι είναι πολύ πιθανό οι FES να είναι φτωχά αποικοδομήσιμοι σε αναεροβικές συνθήκες. Αναφέρεται ότι για ένα ¹⁴C labelled FES σε συνθήκες χώνευσης για 4 βδομάδες η μετατροπή του σε CO₂ ή CH₄ ήταν λιγότερο από 5%. Αυτό πιθανολογεί ότι οποιαδήποτε FES που σχετίζεται με τα σωματίδια της λυμματολάσπης ενδέχεται να

διασχίσει μια MEYA σχεδόν ανεπεξέργαστο. Τέλος τα FES σε επεξεργασμένη λάσπη αναερόβια αποικοδομήθηκαν γρήγορα όταν εφαρμόστηκαν σε αεροβικά εδάφη [2].

Τα λιπαρά αλκοόλσουλφίδια (fatty alcohol sulphates (AS)) είναι γρήγορα αεροβικά αποικοδομήσιμα. Έχει αναφερθεί πρωτοβάθμια αποδόμηση της τάξης του 100% σε 1+μέρες [2]. Στην αποικοδόμηση των AS λαμβάνει χώρα το ενζυματικό σπάσιμο του σκελετού του σουλφονικού εστέρα με προϊόντα ανόργανα σουλφίδια και λιπαρές αλκοόλες. Οι λιπαρές αλκοόλες οξειδώνονται σε αλδεϋδες και έπειτα σε λιπαρά οξέα μέσω του μονοπατιού της β-οξείδωσης [2]. Τα AS και τα προϊόντα της αποικοδόμησης τους είναι ολικά βιοαποικοδομήσιμα, οι Thomas and White [34] παρατήρησαν για ένα AS, το δωδεκυλοσουλφονικό νάτριο (¹⁴C SDS sodium dodecyl sulphate) ότι το 70% αποικοδομήθηκε σε CO₂ και το υπόλοιπο 30% ενσωματώθηκε στην μικροβιακή βιομάζα, τελικά το 100% του SDS καταναλώθηκε είτε για ενέργεια είτε για την παραγωγή βιομάζας. Κάτω από αναερόβιες συνθήκες η χώνευση είναι γρήγορη καθώς κανένα από τα μεταβολικά μονοπάτια της αποικοδόμησης δεν απαιτεί την παρουσία μοριακού οξυγόνου. Συνεπώς, επεξεργασία σε MEYA είναι απολύτως επαρκής για την απομάκρυνση των AS και μικρή πιθανότητα υπάρχει αυτά τα ανιονικά επιφανειοδραστικά να φτάσουν στο περιβάλλον μέσω της λυμματολάσσης.

Οι Θεϊκές αιθερικές αλκοόλες (Alcohol ether sulphates (AES)) αποικοδομούνται αρκετά κάτω από αεροβικές συνθήκες με ρυθμούς πρωτογενούς και ολικής αποικοδόμησης συγκρίσιμους με αυτούς των AS. Προτείνονται τρία πιθανά μονοπάτια αποικοδόμησης των AES: (i) ω/β-οξείδωση της αλκυλικής αλυσίδας, (ii) το σπάσιμο του σουλφονικού δεσμού και (iii) το σπάσιμο ενός εθερικού δεσμού. Οι Shröder et al. 1999 [12] δίνουν συγκεντρώσεις AES στην εκροή μικρότερες από 1 μg/l για MEYA στη Γερμανία, ενώ οι ρυθμοί απομάκρυνσης πλησίασαν την εξαφάνισή τους (99.9%). Ο Painter [35] αναφέρει υψηλές τιμές πρωτοβάθμιας αποικοδόμησης σε αναερόβιο χωνευτήρα και μια σηπτική δεξαμενή για περίοδο 6-8 μηνών. Τέτοια στοιχεία φανερώνουν ότι τα AES είναι εύκολα βιοδιαθέσιμα και σε αεροβικά και σε αναερόβια περιβάλλοντα.

Τα κατιονικά επιφανειοδραστικά (Cationic surfactants) έχοντας θετικό φορτίο αναπτύσσουν μια στενή έλξη με την επιφάνεια των σωματιδίων της λυμματολάσσης, τα οποία είναι κυρίως αρνητικά φορτισμένα. Οι Topping and Waters [39] παρατήρησαν ότι στην ενεργή ιλύ το 95% των κατιονικών επιφανειοδραστικών είναι προσροφημένο στην επιφάνεια του σωματιδιακού υλικού. Τα κατιονικά επιφανειοδραστικά θεωρούνται αρκετά βιοδιαθέσιμα. Οι Games et al. [38] αναφέρουν

χρόνους ημι-ζωής 2.5 ωρών για το δεκαεοκτυλο-τριμεθυλαμμώνιακο χλωρίδιο (octadecyltrimethylammonium chloride) σε υγρά αποβλήτα. Ο Sullivan [37] δηλώνει ότι το (ditallowdimethylammonium chloride-DTDMAC) σε ενεργή ιλύ ήταν κυρίως σχετιζόμενο με το σωματιδιακό υλικό και μετά την χώνευση το 40% απελευθερώνεται ως CO₂. Οι Battersby και Wilson [36] παρατήρησαν ότι συγκεντρώσεις των 200 mg l⁻¹ δεκαεξυλο-τριμεθυλαμμωνιακού βρωμιδίου (hexadecyltrimethylammonium bromide) εμπόδισαν την παραγωγή μεθανίου, προτείνοντας ότι τέτοιες συγκεντρώσεις είναι ανασταλτικές για τα μικρόβια. Κανένα αναεροβικό μονοπάτι αποικοδόμησης δεν φαίνεται να υπάρχει στην βιβλιογραφία. Η πρωταρχική οξείδωση των επιφανειοδραστικών δεν μπορεί να λάβει χώρα απουσία μοριακού οξυγόνου. Έτσι, μπορεί να υποθεθεί ότι τα κατιονικά επιφανειοδραστικά δεν είναι αναεροβικώς βιοαποικοδομήσιμα, είτε λόγω έλλειψης των απαραίτητων μεταβολικών μονοπατιών ή/και είτε της πιθανής τοξικής επίδρασης τους στους σχετικούς μικροοργανισμούς.

Τα λιπαρά αλκοόλικά αιθοξύλια (fatty alcohol ethoxylates (AE)) αναπτύχθηκαν ως ένα φιλικό προς το περιβάλλον εναλλακτικό κατιονικό επιφανειοδραστικό σε σχέση με τα APE. Τα γραμμικά AE θεωρούνται εύκολα βιοαποικοδομήσιμα, βρέθηκε μεγαλύτερη από 80% πρωτοβάθμια αποικοδόμηση σε 28 ημέρες για τα γραμμικά AE (linear AE) και 40% για τα διακλαδούμενα (branched AE). Εικάζεται ότι ο μηχανισμός διάσπασης αυτών των ενώσεων περιλαμβάνει την αρχική διαίρεση των μερών του δίπολου υδρόφοβο-υδρόφιλο μέρος σε υδρόφοβο και ένα πολυαλκοξύλιο (polyalkoxylate), τόσο δραστικά ώστε να επιτυγχάνεται πρωτοβάθμια επεξεργασία. Τα υδρόφοβο μέρος μετά υφίσταται ω / β -οξείδωση. Έχουν αναφερθεί AE συγκεντρώσεις σε λάσπη μεγαλύτερες από 700 mg kg⁻¹. Τέτοιες συγκεντρώσεις δείχνουν ότι τα AE δεν είναι εντελώς αποικοδομήσιμα κάτω από αναεροβικές συνθήκες. Βέβαια, η παρούσα κατανόηση του φαινομένου είναι περιορισμένη και τα δεδομένα εμφανίζονται σποραδικά για να μπορούμε να καταλήξουμε τέτοια συμπεράσματα και να τα θεωρούμε γεγονότα.

3.4 Επιφανειοδραστικά σε υδάτινες εκροές

Τα επιφανειοδραστικά μπορούν να φτάσουν στο περιβάλλον ως αποτέλεσμα εκροών MEYA σε ποτάμια και/ή υδάτινους αποδέκτες (λίμνες, θάλασσες) ή από απευθείας απόθεση ανεπεξέργαστων υγρών αποβλήτων. Αυτός ο τρόπος ρύπανσης

είναι ολοένα και πιο σπάνιος στα βιομηχανοποιημένα έθνη, αν και κάποιες ποσότητες αποβάλλονται ανεπεξέργαστες [2, 16, 30]. Η τύχη των οργανικών ρύπων σε MEYA προκαθορίζεται από πολλές διεργασίες όπως έχει αναφερθεί πολλές φορές και είναι η ανταλλαγή αέρα με την ατμόσφαιρα, η ρόφηση στα αιωρούμενα στερεά και η αερόβια και αναερόβια βιοαποικοδόμηση. Επαρκής επεξεργασία σε MEYA θα αποδώσουν πολύ χαμηλά επίπεδα επιφανειοδραστικών στο περιβάλλον. Τα επιφανειοδραστικά θα υποστούν επιπλέον βιοαποικοδόμηση στο περιβάλλον που σε συνδυασμό με τη διάλυση τους θα μειωθούν περισσότερο οι τοξικολογικές τους επιδράσεις.

Οι Schröder et al. [11 και 12] αναφέρουν μελέτες για μια MEYA στη Γερμανία. Οι μελέτες καλύπτουν εκροές από MEYA στους ποταμούς Rur [11] και Angerbach, και σε μικρούς παραπόταμους στην περιοχή του Dusseldorf [12]. Η MEYA εξυπηρετούσε πληθυσμό πάνω από 59000 με βιομηχανικό ισοδύναμο της τάξης του 10000 και η ολική χωρητικότητα της μονάδας ήταν 25000 m³ νερού. Οι LAS συγκεντρώσεις στην εισροή κορυφωνώταν κατά τη διάρκεια της ημέρας περίπου στις 19.00 h κοντά στα 3500 μg l⁻¹, και για τα AES η κορύφωση ήταν 4500 μg l⁻¹ και για τα alcohol sulphates (AS) 600 μg l⁻¹. Παρακολουθήκαν οι συγκεντρώσεις των επιφανειοδραστικών σε εισροές εκροές και τροποποιήθηκαν έτσι ώστε να υπολογιστούν οι ρυθμοί εξάλειψης των ανιονικών επιφανειοδραστικών. Αυτοί βρέθηκαν να είναι 99.7% (LAS), 99.9% (AS) and 99.99% (AES).

Οι Fauser et al. 2003 [] σε μια μονάδα στην Δανία, με βιομηχανική συνεισφορά 20-25% και εξυπηρετεί 80000 κατοίκους, βρήκαν εκροές για οκτώ ημέρες παρακολούθησης στο εύρος από 0.007 μέχρι 0.020 mg/l με μέση τιμή τα 0.011 mg/l. Αυτό αποτελεί λιγότερο από το 1% των ολικών LAS που φτάνουν στην μονάδα. Η μέση ημερήσια εισροή ήταν 20,3 g LAS/day, ενώ το 84% των LAS βιοαποδομήθηκε και το 15% απομακρύνθηκε με την πρωτοβάθμια και δευτεροβάθμια λάσπη. Οι τιμές των συγκεντρώσεων για τα NP στην εκροή ήταν 0.33±0.18 μg/l, ενώ η μεση ημερήσια ροή ήταν 44 γραμμάρια, εκ των οποίων το 4% βρέθηκε στο επεξεργασμένο νερό και περίπου το 80% βιοαποδομήθηκε κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας.

Τρεις μονάδες στην Ρώμη αναλύθηκαν από τους Di Corcia et al. 1999 [] για διάστημα 8 μηνών. Τα συστήματα σε όλες τις περιπτώσεις περιλαμβάνουν δευτεροβάθμια επεξεργασία ενεργούς ιλύος. Για την μονάδα Ostia (350000 κατοίκους) η μέση συγκέντρωση ήταν 31.5 μg/l με μέγιστο τα 52 μg/l (Ιούλιος) και

ελάχιστο τα 15 $\mu\text{g/l}$ (Οκτώβριος) και η επι τοις εκατό απομάκρυνση ήταν 99.4 ± 0.4 . Η MEYA Roma Est (800000 κάτοικοι) η μέση συγκέντρωση ήταν λίγο πάνω από 53 $\mu\text{g/l}$ με 115 και 34 $\mu\text{g/l}$ τα μέγιστο (Ιούλιος) και ελάχιστο (Σεπτέμβριος) αντίστοιχα. Η απομάκρυνση υπολογίστηκε ίση με 98.6 ± 0.9 $\mu\text{g/l}$. Η μονάδα Fregene (120000 κατοίκους) παρουσίασε 98.9 ± 0.5 % απομάκρυνση, ενώ μέση συγκέντρωση, μέγιστο και ελάχιστο ήταν 44.9, 69, 17 $\mu\text{g/l}$ αντίστοιχα. Το μέγιστο παρατηρήθηκε τον μήνα Απρίλιο και το ελάχιστο τον Ιούνιο. Στην ίδια αναφορά δίνονται οι εκροές για την μονάδα Gobis (40000 κατοίκους), 98.2 ± 0.8 % απομάκρυνση, και τιμές συγκεντρώσεων στον ποταμό Agrone όπου χύνονται. Οι εκροές ήταν 43 $\mu\text{g/l}$, ενώ 0.1 χιλιόμετρα έναντι της εκροής η συγκέντρωση ήταν 1.5 $\mu\text{g/l}$, 0.1 και 27 χιλιόμετρα κατάντι οι συγκεντρώσεις ήταν 36 και 0.9 $\mu\text{g/l}$, αντίστοιχα.

Στην Ελβετία οι Brunner et al. 1988 [] συνέλεξαν και μελέτησαν δείγματα από διάφορες MEYA. Οχτώ από αυτές αφορούσαν τις υδάτινες εκροές. Στο ωμό απόβλητο οι συγκεντρώσεις κυμάνθηκαν από 0.95 μέχρι 3.9 mg/l (αριθμητικός μέσος 2.29 mg/l), ενώ στο επεξεργασμένο από 7 μέχρι 330 $\mu\text{g/l}$ (αριθμητικός μέσος 90 $\mu\text{g/l}$). Οι ρυθμοί απομάκρυνσης πήραν τιμές από 65.4 μέχρι 99.8 %, με τα μισά δείγματα να έχουν μέση τιμή απομάκρυνσης 99.3%. Η πολύ ακραία τιμή αφορά μια MEYA όπου δεν υπάρχει πρωτοβάθμια καθίζηση. Ακόμη υπολόγισαν, συνολικά για όλες τις μονάδες ότι περισσότερο από 34% των LAS που περιέχονται στην εισροή μεταφέρονται στην λυμματολάσπη. Τέλος, παρατηρήθηκε ότι σε συγκεντρώσεις αιωρούμενων στερεών της τάξης των 1-100 mg/l περισσότερο από το 90% των LAS βρισκόταν στην διαλυμένη φάση, ενώ όταν αυξανόταν η σωματιδιακή συγκέντρωση στα 1000-2000 mg/l , λόγω της παραγωγής βιομάζας και της καταβύθισης κατά την επεξεργασία της λάσπης, το κλάσμα των διαλυμένων LAS μειώνεται στο 50% και σε συγκεντρώσεις 10000 mg/l (π.χ. ανεπεξέργαστη λάσπη), περισσότερο από το 90% των LAS συγκεντρώνονται στο σωματιδιακό υλικό.

Η απομάκρυνση ανιονικών και μη ιονικών επιφανειοδραστικών εξετάστηκε από τους Prats et al. 1997 [] για την MEYA στην πόλη Alicante της Ισπανίας. Στην ομώνυμη μητρόπολη παράγεται το 40% των προς επεξεργασία αποβλήτων, ενώ η συνεισφορά των βιομηχανικών αποβλήτων είναι 20%. Η μονάδα έχει σύστημα ενεργούς ιλύος για την επεξεργασία του νερού και χρησιμοποιείται αναερόβια χώνευση για την σταθεροποίηση της λάσπης. Οι συγκεντρώσεις στο ωμό απόβλητο ήταν 15.7 mg/l , εκ των οποίων τα 6.6 mg/l (42%) στην διαλυμένη φάση και 9.1 mg/l (58%) προσροφημένα στη σωματιδιακή. Οι υδάτινες εκροές μετά την επεξεργασία

περιείχαν 0.14 mg/l (0.12 και 0.02 mg/l, αντίστοιχα). Ο τρόπος επεξεργασίας αποφέρει απομάκρυνση της τάξης του 99.6%. Τα ολικά μη ιονικά επιφανειοδραστικά (AE, APE) στο ωμό απόβλητο ήταν 5.4 mg/l, με 2.5 mg/l διαλυμένα (46%) και 2.9 mg/l προσροφημένα (54%). Στο επεξεργασμένο νερό οι ολικές συγκεντρώσεις ήταν 0.25 mg/l, με 0.23 και 0.02 mg/l σε διαλυμένη και σωματιδιακή φάση αντίστοιχα. Ο ολικός βαθμός απομάκρυνσης τους υπολογίστηκε σε 95.3%.

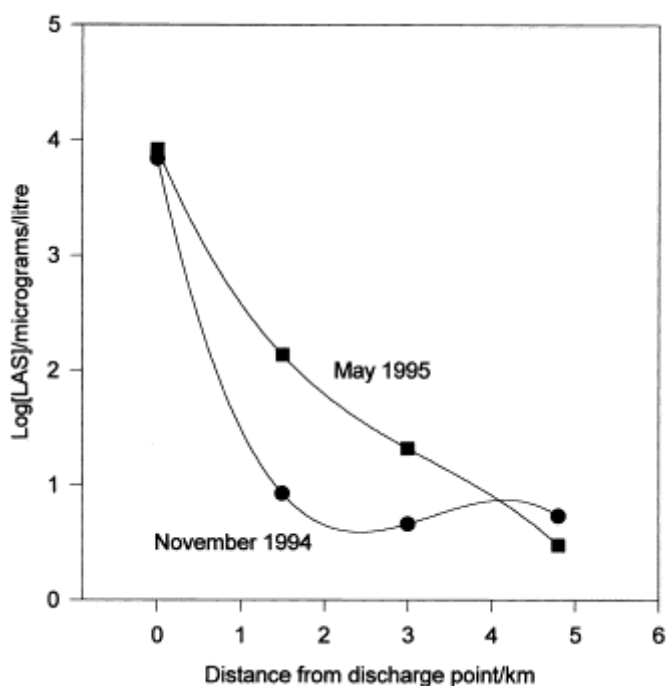
Στην ίδια χώρα, στην περιοχή της Καταλονίας, εξετάστηκαν από τους Farré et al. 2002 [] οι MEYA Igualada και La Llagosta της πόλης της Βαρκελώνης. Και στις δύο μονάδες η φυσικοχημική επεξεργασία ακολουθείται από βιολογική. Για την πρώτη μονάδα τα ολικά LAS στο ωμό απόβλητο υπολογίστηκαν να είναι 806 μg/l και στις εκροές 135.4 μg/l, κάτι που ισοδυναμεί με περίπου 83% απομάκρυνση. Οι συγκεντρώσεις των NP ήταν 1.5 μg/l, στο ωμό απόβλητα και 6.6 μg/l στο επεξεργασμένο. Τα OP στο απόβλητο πριν την επεξεργασία δεν βρέθηκαν ενώ στην έξοδο ήταν 1.1 μg/l. Αυτό είναι λογικό αφού τα NP και OP είναι προϊόντα της αποικοδόμησης των μη ιονικών επιφανειοδραστικών APE. Στην La Llagosta MEYA οι συγκεντρώσεις των LAS πριν την επεξεργασία ήταν 1145 μg/l, ενώ μετά 16.9 μg/l, δηλαδή πάνω από 98.5% απομάκρυνση. Τα NP και OP ενώ δεν βρέθηκαν στο ωμό απόβλητο στην εκροή ήταν 5.5 μg/l και 1.6 μg/l αντίστοιχα. Οι υψηλές τιμές στην πρώτη μονάδα είναι πιθανό απότοκο των βιομηχανικών εισροών από βυρσοδεψία της περιοχής.

Ένα μεγάλο project εκπονήθηκε για απόβλητα στην Ευρώπη από τους Castillo et al. 2001 [] για κυτοτοξικά συστατικά. Ανάμεσα σε αυτά είναι και τα LAS. Ανεπεξέργαστη εκροή αποβλήτου από βυρσοδεψίο στην Σουηδία είχε 985 μg/l ολικά LAS, ενώ στην μονάδα που επεξεργαζόταν αυτές τις εκροές, μαζί με αστικά, η τιμή των ολικών LAS στην είσοδο βρέθηκε 496.5 μg/l και 2.9 μg/l μετά την επεξεργασία. Βιομηχανικό απόβλητο ίδιας προελεύσεως στην Ισπανία, και συγκεκριμένα στην γειτονία της Βαρκελώνης, είχε 151 μg/l LAS και η αντίστοιχη μονάδα που το επεξεργαζόταν, μαζί με οικιακά απόβλητα, είχε 1423.5 μg/l στην εισροή και 17.8 μg/l στην εκροή. Τρία δείγματα εκροών από βιομηχανία τσιμέντου στην περιοχή του Βερολίνου αναλύθηκαν και οι ολικές LAS συγκεντρώσεις βρέθηκαν ίσες με 19.5, 3.9 και 9.4 μg/l. Τέλος δύο δείγματα από βιομηχανικό απόβλητο από το Schwarzheide στην Γερμανία είχαν 2.4 και 2.6 μg/l.

Είναι ξεκάθαρο με αυτά τα στοιχεία ότι οι μοντέρνες MEYA είναι αποτελεσματικές για την εξάλειψη των ανιονικών επιφανειοδραστικών και λιγότερο

για τα κατιονικά. Αυτό δεν πρέπει να είναι λόγος για κομπασμό αφού για συστατικά απορυπαντικών όπως λευκαντικοί παράγοντες για φθορισμό (fluorescence whitening agents), σουλφίδια του ναφθαλινίου (naphthalene sulphates) που χρησιμοποιούνται σε βιομηχανίες χημικών, φαρμάκων και υφασμάτων, αλλά και οργανοκασιτερικές ενώσεις (organotin compounds) που χρησιμοποιούνται ως βιοκτόνα μικροοργανισμών, συντηρητικά ξύλου και ως σταθεροποιητές πλαστικών υλικών· είναι λιγότερο αποδοτικές. Στην περίπτωση των σουλφιδίων του ναφθαλινίου το 95% αυτών των ρύπων παραμένει στις εκροές των MEYA [2].

Η απευθείας ρίψη ανεπεξέργαστων λυμμάτων, πλέον είναι πολύ σπάνια, αλλά μια μελέτη για τον ποταμό Llobregat κοντά στη Βαρκελώνη (Ισπανία) όπου πέφταν ωμά απόβλητα, έδειξε ότι ο ρυθμός βιοαποικοδόμησης των LAS ήταν ταχύς και οι συνθήκες ροής του ποταμού επαρκείς [16]. Το παρακάτω διάγραμμα 1 δείχνει την μείωση των LAS (σε λογαριθμική σκάλα) ως συνάρτηση με την απόσταση από το σημείο εισροής των λυμμάτων. Εμφανίζεται μια απότομη μείωση στις συγκεντρώσεις των LAS στα νερά του ποταμού σε 1.5 km από το σημείο εφαρμογής, ιδιαίτερα τους χειμερινούς μήνες όπου η παροχή του ποταμού είναι υψηλή ($75 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$). Τους θερινούς μήνες (παροχή $4.5 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$) η μείωση είναι λιγότερο εμφανής. Σε απόσταση 4.8 km από το σημείο εφαρμογής οι συγκεντρώσεις είναι ίδιες για όλες τις εποχές και αντιπροσωπεύουν το 0.06% της αρχικής συγκέντρωσης εισροής. Πρέπει να σημειωθεί ότι οι πτώσεις των συγκεντρώσεων σχετίζονται και με την βιοαποικοδόμηση, και με την προσρόφηση στα ιζήματα του ποταμού και τα αιωρούμενα σωματίδια των ανεπεξέργαστων λυμμάτων.



Διάγραμμα 1. Η μείωση των λογαριθμικών συγκεντρώσεων των LAS στο νερό ως αποτέλεσμα της βιοαποικοδόμησης/βιοπροσρόφησης μετά από απόθεση ανεπεξέργαστου αποβλήτου, σε συνάρτηση με την απόσταση από το σημείο απόθεσης [16].

Τέλος, μία ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα περίπτωση είναι η περίπτωση της Βραζιλίας όπου η τύχη και οι συγκεντρώσεις των LAS μελετώνται, μιας χώρας όπου το 90% του πληθυσμού δεν συνδέεται με MEYA (Eichhorn 2004, [30]). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τα επιφανειακά νερά να δέχονται συνεχόμενα σημαντικές ποσότητες ανεπεξέργαστων οικιακών αποβλήτων που περιέχουν επιφανειοδραστικά ως κύριο συστατικό. Τέτοια ρυπασμένα νερά αποκτούν ειδικό ενδιαφέρον όταν χρησιμοποιούνται ως πηγή παραγωγής πόσιμου νερού. Στην μελέτη αυτή, ο ποταμός Rio Macacu (Πολιτεία Ρίο ντε τζανέιρο, Βραζιλία) παρακολουθήθηκε η ύπαρξη των πλέον χρησιμοποιούμενων επιφανειοδραστικών και στη Βραζιλία, δηλαδή των LAS, αλλά και των κύριων προϊόντων της αποικοδόμησης τους, των sulforphenyl carboxylates (SPC). Για τον προσδιορισμό της τύχης και των δύο συστατικών μετά την έκχυση τους στον ποταμό, δείγματα συλλέχθηκαν κατά μήκος του ποταμού και αναλύθηκαν. Οι LAS συγκεντρώσεις κυμάνθηκαν μεταξύ 14 και 155 $\mu\text{g l}^{-1}$ και τα επίπεδα των ενδιάμεσων προϊόντων αποδόμησης, τα SPC βρέθηκαν να είναι από 1.2 μέχρι 14 $\mu\text{g l}^{-1}$ [30]. Τα επίπεδα που ανιχνεύθηκαν στο πόσιμο νερό κυμάνθηκαν μεταξύ 1.6 και 3.3 $\mu\text{g l}^{-1}$.

3.5 Συμπεράσματα

Εξετάζοντας τα διαθέσιμα δεδομένα φαίνεται ότι τα λύματα καθώς διέρχονται από μοντέρνες ΜΕΥΑ, επεξεργάζονται αρκετά αποδοτικά έτσι ώστε σημαντικές ποσότητες επιφανειοδραστικών φορτίων να απομακρύνονται. Η αερόβια επεξεργασία παρουσιάζεται να παρέχει ιδανικές συνθήκες για γρήγορη πρωτοβάθμια και ολική βιοαποικοδόμηση μέσω συνεργασίας βακτηριδίων. Οι εκροές υγρών αποβλήτων που απελευθερώνονται στο περιβάλλον φαίνονται να έχουν μειωμένο επιφανειοδραστικό φορτίο, σε βαθμό τέτοιο που οι τοξικές τους δράσεις στους υδρόβιους οργανισμούς να είναι σχεδόν ασήμαντες. Παρατηρήθηκαν υψηλότεροι ρυθμοί απομάκρυνσης επιφανειοδραστικών κατά τους θερινούς μήνες, κάτι που είναι λογικό αφού αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει την δραστηριότητα των μικροοργανισμών. Τα περιθώρια ασφάλειας για μεγάλη ποικιλία οργανισμών ισχύουν και σε απόσταση από τις συγκεντρώσεις που συναντώνται σε φυσικά νερά. Τα προβλήματα που αφορούν τα προϊόντα αποικοδόμησης των ΑΡΕ, ιδιαίτερα τα ΝΡ, οδήγησαν σε μείωση της χρήσης τους τα τελευταία χρόνια με προγραμματισμό για σταδιακή αντικατάστασή τους από άλλα πιο ολικά αποικοδομήσιμα. Στο μεταξύ έχει αρχίσει να αναφέρεται ότι η απελευθέρωση των πιο δύστροπων ΝΡ μπορεί να ευθύνεται για περιβαλλοντικές μεταλλαγογενέσεις (environmental oestrogen mimics).

Από τα στοιχεία επίσης μπορούμε να συμπεράνουμε ότι τα LAS, SAS, FES, κατιονικά επιφανειοδραστικά, ΑΡΕ και ΑΕ αντιστέκονται στην αποικοδόμηση κάτω από αναερόβιες συνθήκες. Καθώς η αναερόβια χώνευση είναι η κύρια επεξεργασία της λάσπης από δεξαμενές πρωτοβάθμιας καθίζησης, και η αμφοφιλική φύση των επιφανειοδραστικών προάγει την προσρόφηση τους σε επιφάνειες σωματιδίων του λύμματος, εμφανίζεται η πιθανότητα επιφανειοδραστικά να περάσουν από ΜΕΥΑ σχετικά ανεπεξέργαστα. Η εφαρμογή της λάσπης σε καλλιεργούμενη γη μπορεί να αποτελέσει σημαντική πηγή επιφανειοδραστικών στο εδαφικό περιβάλλον. Παρόλαυτα φαίνεται ότι από τη στιγμή που επανεμφανιστούν σε αερόβιο περιβάλλον, όπως το έδαφος, τα επιφανειοδραστικά είναι πάλι εύκολα αποικοδομήσιμα. Από μελέτες για τα LAS, ΑΡΕ (και τα παράγωγά τους) και FES, μπορούμε να καταλήξουμε ότι ενώ κάποια επιφανειοδραστικά δεν είναι αναερόβια βιοαποικοδομήσιμα κατά την επεξεργασία της λάσπης, είναι γρήγορα

αποικοδομήσιμα όταν εφαρμοστούν σε αερόβια εδάφη. Στην βιβλιογραφία προτείνεται ότι τα SAS και AE θα είναι αρκετά διαθέσιμα για αποικοδόμηση σε αερόβια εδάφη, παρόλαυτα η μεγάλη έλλειψη μελετών σε σχετικά πεδία δεν μας επιτρέπει να υποστηρίξουμε τέτοιες δηλώσεις. Σημαντικότερες ανησυχίες εγείρονται από την απουσία δεδομένων για την αποικοδόμηση των κατιονικών επιφανειοδραστικών και για τις μεταλλάξιμες ιδιότητες των APE. Τα κατιονικά επιφανειοδραστικά είναι μεν εύκολα βιοαποικοδομήσιμα σε αερόβια περιβάλλοντα, αλλά παραμένουν δε τοξικά και σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Έτσι προκύπτει ότι η εφαρμογή σε καλλιεργούμενο έδαφος μπορεί να είναι επιβλαβής για τον βίοκοσμο του εδάφους. Τα APE είναι εύκολα πρωτοβάθμια αποικοδομήσιμα αεροβικά, όμως τα NP, ένα από τα πρωταρχικά προϊόντα της αποικοδόμησης θεωρείται οιστρογενικό. Τα NP εμφανίζουν δυνατή έλξη με τα εδαφικά σωματίδια και είναι πολύ λιγότερο βιοαποικοδομήσιμα από τα APE. Ακόμη η αποτυχία των MEYA να απομακρύνουν επιτυχώς άλλα συστατικά που εμφανίζονται στα απόβλητα και προέρχονται από απορρυπαντικά (builders, whiteners, blueing and bleaching agents, etc.) είναι ένας λόγος κάποιας ανησυχίας.

Οι βασικοί τρόποι απόθεσης της λυμματολάσπης είναι η εφαρμογή της στο έδαφος, σε χώρους υγειονομικής ταφής και η αποτέφρωση. Πίεση από περιβαντολλόγους και το υψηλό κόστος είναι οι κύριες αιτίες που κάνουν τους δύο τελευταίους τρόπους απόθεσης λιγότερο ελκυστικούς. Αυτό σε συνδυασμό με τις ολοένα και αυξανόμενες ποσότητες λυμματολάσπης, αυξάνει την πίεση για εφαρμογή της σε καλλιεργούμενα εδάφη. Από ότι φαίνεται εφαρμογή επιφανειοδραστικών σε αερόβια εδάφη είναι ασφαλής λόγω των υψηλών ρυθμών βιοαποικοδόμησης. Ο πειρασμός για απόθεση λυμματολάσπης σε μη καλλιεργούμενη γη πρέπει να εξεταστεί πολύ προσεχτικά. Έδαφος που είναι αναερόβιο πιθανότατα θα είναι ακατάλληλο. Τέτοια εδάφη θα προωθήσουν την συσσώρευση των επιφανειοδραστικών καθώς η βιοαποικοδόμηση παρεμποδίζεται και αυτό θα έχει ως συνέπεια την μόλυνση του περιβάλλοντος με επιφανειοδραστικά.

3.6 Βιβλιογραφία 4^{ου} Κεφαλαίου

1. US department of commerce figures (quoted in <http://www.chemistry.co.nz/deterghistory.htm>).
2. Matthew J. Scott and Malcolm N. Jones. The biodegradation of surfactants in the environment. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Biomembranes* Volume 1508, Issues 1-2 , 23 November 2000, Pages 235-251.
3. R. Renner, European bans on surfactant trigger transatlantic debate. *Environ. Sci. Technol.* **31** (1997), pp. A316–A320.
4. C. Sonnenschein and A.M. Soto, An update review of environmental estrogen and androgen mimics and antagonists. *J. Steroid Biochem. Mol. Biol.* **65** (1998), pp. 143–150.
5. J.B. Shurin and S.T. Dodson, Sublethal toxic effects of cyanobacteria and nonylphenol on environmental sex determination and development in *Daphnia*. *Environ. Toxicol. Chem.* **16** (1997), pp. 1269–1276.
6. Metcalf & Eddy, Inc., 1991. Wastewater Engineering: Treatment, Disposal, Reuse. McGraw-Hill Book Company, New York, USA.
7. R. von Bergen and E. Rogel. A lattice fluid approach to the concept of hydrophile lipophile balance: alkylethoxylated surfactants. *Fluid Phase Equilibria* Volume 153, Issue 1 , November 1998, Pages 63-72
8. Ν. Καλογεράκης, 2003. Πανεπιστημιακές και προφορικές παραδόσεις στο μάθημα «Βιολογική εξυγίανση περιβάλλοντος». Χανιά, Πολυτεχνείο Κρήτης.
9. M.A. Hashim, J. Kulandai and R.S. Hassan, Biodegradability of branched alkylbenzene sulphonates. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **54** (1992), pp. 207–214.
10. A. Perales, M.A. Manzano, D. Sales and J.M. Quiroga, Linear alkylbenzene sulphonates: Biodegradability and isomeric composition. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **63** (1999), pp. 94–100.
11. F.R. Schröder (1995). Concentrations of anionic surfactants in receiving riverine water. *Tenside Surfactant Deterg.* **32**, pp. 492–497.
12. F.R. Schröder, M. Schmitt and U. Reichensperger, The effect of waste water treatment on the elimination of anionic surfactants. *Waste Manage.* **19** (1999), pp. 125–131.
13. Birkett J. and Lester J. 2003. Endocrine Disrupters in Wastewater and Sludge

- Treatment Processes. IWA Pub. Lewis Publishers.
14. S.K. Dentel, H.E. Allen, C. Srinivasarao, J. Divincenzo, Third Year Completion Report Project No. 06, Water Resources Center University of Delaware
 15. D.E. Kile and C.T. Chiou, Water solubility enhancements of DDT and trichlorobenzene by some surfactants above and below the critical micelle concentration. *Environ. Sci. Technol.* **23** (1989), pp. 832–838.
 16. J. de Ferrer, A. Moreno, M.T. Vaquero and I. Comellus, Monitoring of LAS in direct discharge situations. *Tenside Surfactant Deterg.* **34** (1997), pp. 278–282.
 17. E. van de Plassche, J. de Bruijn and T. Feijtel, Risk assessment of four major surfactant groups in the Netherlands - Application of monitoring data. *Tenside Surfactant Deterg.* **34** (1997), pp. 242–249.
 18. J.P. Mieure, J. Waters, M.S. Holt and E. Matthijs, Terrestrial safety assessment of linear alkylbenzene sulphonate. *Chemosphere* **21** (1990), pp. 251–262
 19. E. Gonzalez Mazo and A. Gomez Parra, Monitoring anionic surfactants (LAS) and their intermediate degradation products in the marine environment. *Trends Anal. Chem.* **15** (1996), pp. 375–380.
 20. M. Stalmans, M. Matthijs and N.T. de Oude, Fate and effect of detergent chemicals in the marine and estuarine environment. *Water Sci. Tech.* **24** (1991), pp. 115–126.
 21. C.J. Krueger, K.M. Radakovih, T.E. Sawyer, L.B. Barber, R.L. Smith and J.A. Field, Fate and transport of a linear alkylbenzenesulfonate in a sewage-contaminated aquifer: A comparison of natural-gradient pulsed tracer tests. *Environ. Sci. Technol.* **32** (1998), pp. 3954–3961.
 22. W. deWolf and T. Feijtel, Terrestrial risk assessment for linear alkylbenzene sulphonate (LAS) in sludge amended soils. *Chemosphere* **36** (1998), pp. 1319–1343.
 23. A.M.A. AbdAllah and T. Srorr, Biodegradation of anionic surfactants in the presence of organic contaminants. *Water Res.* **32** (1998), pp. 944–947.
 24. J.L. Berna, A. Moreno and J. Ferrer, The behaviour of LAS in the environment. *Chem. Technol. Biotechnol.* **50** (1991), pp. 387–398.
 25. D. Prats, F. Ruiz, B. Vasquez, D. Zarzo, J.L. Berna and A. Moreno, LAS homolog distribution shift during wastewater treatment and composting: Ecological implications. *Environ. Toxicol. Chem.* **12** (1993), pp. 1599–1608.
 26. J.C. Westall, H. Chen, W.J. Zhang and B.J. Brownawell, Sorption of linear

- alkylbenzenesulphonates on sediment material. *Environ. Sci. Technol.* **33** (1999), pp. 3110–3118.
27. J. Jensen, Fate and effects of linear alkyl benzene sulphonates (LAS) in the terrestrial environment. *Sci. Total Environ.* **226** (1999), pp. 93–111.
28. S. Holt, E. Matthijs and J. Waters, The concentrations and fate of linear alkylbenzene sulphonate in sludge amended soils. *Water Res.* **23** (1989), pp. 749–759.
29. M.S. Holt and S.L. Bernstein, Linear alkylbenzenes in sewage sludges and sludge amended soils. *Water Res.* **26** (1992), pp. 613–624.
30. Peter Eichhorn, Silvana V. Rodrigues, Wolfram Baumann and Thomas P. Knepper. 2002. Incomplete degradation of linear alkylbenzene sulfonate surfactants in Brazilian surface waters and pursuit of their polar metabolites in drinking waters. *The Science of The Total Environment*. 123-134.
31. J.L. Berna, J. Ferrer, A. Moreno, D. Prats and F. Ruiz, The fate of LAS in the environment. *Tenside Surfactant Deterg.* **26** (1989), pp. 101–107.
32. . F.W. Jones and D.J. Westmoreland, Degradation of nonylphenoethoxylates during the composting of sludges from wool scour effluents. *Environ. Sci. Technol.* **32** (1998), pp. 2623–2627.
33. J. Steber and P. Wierich, The anaerobic degradation of detergent range fatty alcohol ethoxylates - Studies with ¹⁴C labelled surfactants. *Water Res.* **21** (1987), pp. 661–667.
34. O.R.T. Thomas and G.F. White, Metabolic pathway for the biodegradation of sodium dodecyl sulphate by *Pseudomonas* sp-c12b. *Biotechnol. Appl. Biochem.* **11** (1989), pp. 318–327.
35. H.A. Painter, Anionic surfactants. *Environ. Chem.* **3** (1992), pp. 2–88.P.
36. N.S. Battersby and V. Wilson, Survey of the anaerobic biodegradation potential of organic chemicals in digesting sludge. *Appl. Environ. Microbiol.* **55** (1989), pp. 433–439.
37. D.E. Sullivan, Biodegradation of a cationic surfactant in activated sludge. *Water Res.* **17** (1983), pp. 1145–1151.
38. L.M. Games, J.E. King and R.J. Larson, Fate and distribution of a quaternary ammonium surfactant, octadecyltrimethylammonium chloride (OTAC) in wastewater treatment. *Environ. Sci. Technol.* **16** (1982), pp. 483–488.
39. B.W. Topping and J. Waters, The monitoring of cationic surfactants in sewage

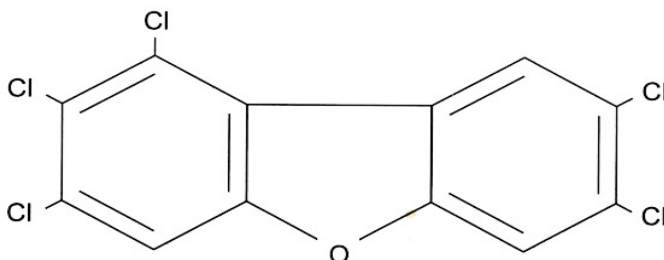
- treatment plants. *Tenside Surfactant Deterg.* **19** (1982), pp. 164–169. 40.
- Fausser P., Vikelsøe J., Sørensen P. and Carlsen L. 2003. Phthalates, nonylphenols and LAS in an alternately operates wastewater treatment plant-fate modeling based on measured concentrations in wastewater and sludge. *Water Res.* **37**, 1288-1295.
41. Di Corcia A., Capuany L., Casassa F., Macromini A. and Samperi R. 1999. Fate of Linear Alkyl Benzenesulfonates, Coproducts, and their metabolites in Sewage Treatment Plants nad in Receiving River Waters. *Enviro., Sci.Technol.* **33**, 4119-4125.
42. Brunner P., Capri S., Macromini A. and Giger Walter. 1988. Occurrence and behavior of linear alkylbenzenesulphonates, nonylphenol, nonylphenol mono- and nonylphenol diethoxylates in sewage and sewage sludge treatment. *Wat. Res.*, **22**, 1465-1472.
43. Prats D., Ruiz F., Vásquez B. and Rodrigues-Pastor M. 1997. Removal of anionic and nonanionic surfactants in a wastewater treatment plant with anaerobic digestion. A comparative study. *Wat. Res.*, **31**, 1925-1930.
44. Castillo M., Alonso M.C., Riu J., Reinke M., Klöter G., Dizer H., Fischer B., Hansen P.D. and Barceló D. 2001. Identification of cytotoxic compounds in European wastewaters during a field experiment. *Analytica Chimica Acta*, **426**, 265-277.
45. Farré M., Klöter G., Petrovic M., Alonso M.C., de Alda M. J. L. and Barceló D. 2002. Identification of toxic compounds in wastewater treatment plants during a field experiment. *Analytica Chimica Acta*, **456**, 19-30.

4 Πολυχλωριομένες Διβενζο-π-Διοξίνες (PCDDs) και Πολυχλωριομένα Διβενζοφουράνια (PCDFs).

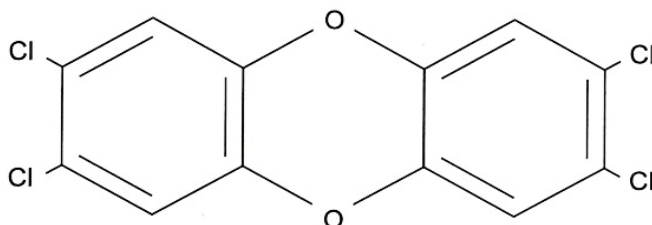
4.1 Εισαγωγή

Οι πολυχλωριομένες διβένζο-π-διοξίνες (Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins, PCDDs) και τα πολυχλωριομένα διβένζο-φουράνια (Polychlorinated Dibenzo-Fourans, PCDFs) είναι δύο σειρές τρικυκλικών ενώσεων με παραπλήσιες φυσικές και χημικές ιδιότητες (σχήματα 1, 2). Αυτά τα συστατικά κατηγοριοποιούνται ως ομοταγή, ισομερή και ομόλογα. Ομοταγή είναι αυτά που έχουν την ίδια δομή στο σκελετό του μορίου (π.χ. διοξίνες ή φουράνια) αλλά διαφέρουν ως προς τον αριθμό και/ή τη θέση των ατόμων χλωρίου στο μόριο τους. Ισομερή λέγονται αυτά που έχουν τον ίδιο σκελετό και αριθμό χλωρίων στο μόριο τους, με διαφορά στη θέση των χλωρίων. Μια ομόλογη σειρά αντιπροσωπεύει όλα τα ισομερή με ίδιο επίπεδο χλωρίωσης [1].

Οι διοξίνες και τα φουράνια αποτελούν δύο ομάδες μικρορύπων οι οποίες μελετώνται εντατικά από την δεκαετία του 70. Είναι λιποφιλικές ενώσεις και παρουσιάζουν μεγάλη σταθερότητα σε κανονικές συνθήκες και έχουν την τάση να βιοσυσσωρεύονται στο περιβάλλον, ιδιαίτερα στο υδατικό [46].



Σχήμα 1. Δομή της 2,3,9,10-τετραχλωρό-διβένζο-π-διοξίνης (2,3,9,10-TCDD).



Σχήμα 2. Δομή του 3,4,5,9,10-πενταχλωρό-διβένζο-φουρανίου (3,4,5,9,10-TCDF)

Οι πιθανοί συνδυασμοί των χλωρίων στο μόριο της διοξίνης είναι 75, άρα έχουμε 75 πιθανά συστατικά, ενώ για τα φουράνια 135 [12]. Το ισομερές που εμφανίζει τη μεγαλύτερη τοξικότητα θεωρείται η 2,3,7,8-τετραχλωρο-π-διβενζοδιοξίνη (2,3,7,8-TCDD). Σε σχέση με αυτή την ένωση έχουν προταθεί, ενώ παράλληλα οι έρευνες δεν έχουν σταματήσει, τοξικά ισοδύναμα (Toxicity Equivalents, TEQS, Safe) και συντελεστές τοξικής ισοδυναμίας (Toxic Equivalency Factors, TEFs, WHO). Τα ομολογά της 2,3,7,8-TCDD παρουσιάζουν επίσης υψηλή τοξικότητα [18].

Παρόλη την τοξικότητα τους και την παρουσία τους στο περιβάλλον, πολλοί ερευνητές έδειξαν ότι αυτά τα συστατικά αντιστέκονται ισχυρά στην βιοαποικοδόμηση. Ένα μέρος αυτής της αντίστασης μπορεί να οφείλεται στην χαμηλή τους βιοδιαθεσιμότητα [14, 15]. Οι φυσικές ιδιότητες που ελέγχουν την περιβαλλοντική μεταφορά της 2,3,7,8-TCDD είναι : διαλυτότητα στο νερό (19.3 ng/l), συντελεστής κατανομής οκτανόλης νερού (1.4×10^6), τάση ατμών (7.4×10^{-10} Torr στους 25°C), και μοριακό βάρος (322). Οι χαμηλές τάση ατμών και υδατική διαλυτότητα σε συνδυασμό με την ισχυρή της προσρόφηση στα εδάφη, και την υδροφοβικότητα, καθιστούν την κινητικότητα της στο εδφικό περιβάλλον χαμηλή [16, 17]. Η TCDD στα ιζήματα και τα εδάφη τείνει να αποδομείται βιολογικά και χημικά αργά. Τέλος παρουσιάζει έντονη βιοσυσσώρευση μέσα στα οικοσυστήματα [13].

Όσο αφορά την βιολογική επεξεργασία των PCDD/PCDFs, αυτή περιλαμβάνει μια αναερόβια αρχική επεξεργασία αποαλογόνωσης και μια δεύτερη αερόβια φάση, κατά την οποία διασπάται ο αποαλογονωμένος ανθρακικός σκελετός. Αναερόβιοι μικροοργανισμοί, που βρίσκονται ως επί το πλείστον σε ιζήματα καταλύουν την αναγωγική αποαλογόνωση. Μόνο το 0.1 με 0.5 % μεταβολίζεται εντελώς σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό. Η απολογόνωση λαμβάνει χώρα ως επί το πλείστον στις θέσεις 1, 4, 6 και 9 του μορίου όπως φαίνεται και στο σχήμα 1. Συνήθως οι αρχικές ενώσεις δεν είναι τόσο τοξικές όσο τα προϊόντα της αποαλογόνωσης, τα οποία και δεν μεταβολίζονται περαιτέρω σε αυτές τις συνθήκες [20].

4.2 Πηγές και επίπεδα έκθεσης στις διοξίνες

Υπάρχουν άφθονες αποδείξεις στην βιβλιογραφία ότι τα PCDD/Fs αποτελούν 'ξεχωριστές' ενώσεις στο περιβάλλον, ενώ έχει αποδειχθεί ότι κανένας πιθανός συνδυασμός C, H, O και Cl κάτω από κατάλληλες (παρόμοιες με αποτεφρωτές

απορριμάτων) δεν οδηγεί στο σχηματισμό τους [53]. Αφού δεν έχουν καμία εμπορική χρήση σε συνδυασμό με την υψηλή τους τοξικότητα, δεν υπάρχει βιομηχανική παραγωγή τους.

Πηγές εκπομπής διοξινών στο περιβάλλον αποτελούν οι διαδικασίες καύσης ορυκτών καυσίμων, μεταλλουργικές εργασίες, χημικές διαδικασίες (όπως παραγωγή χλωρίου, οργανικών χλωριωμένων ενώσεων, παρασιτοκτόνων), η καύση απορριμάτων, βιομηχανικές διεργασίες και διάφορες μη βιομηχανικές διεργασίες (χρήση χημικών – π.χ. χρήση PCP, PCBs και παρασιτοκτόνων, επεξεργασία ξύλου με PCP). Οι πηγές θα αναλυθούν μεμονωμένα στο επόμενο κεφάλαιο.

Ο Rolaf van Leeuwen et al. 2000 [11] επανεκτιμώντας τους συντελεστές τοξικότητας του ΠΟΥ υπολόγισε ότι περίπου το 90% της έκθεσης του ανθρώπου προέρχεται από τη διατροφή, κυρίως την κατανάλωση ειδών ζωικής προέλευσης. Οι διοξίνες λιποφιλικές, οπότε τείνουν συσσωρεύονται στους λιπώδεις ιστούς κατά 50% περίπου και, από εκεί μεταβολίζονται με πολύ αργούς ρυθμούς. Ο χρόνος ημιζωής τους στον άνθρωπο έχει υπολογιστεί να είναι εφτάμιση χρόνια περίπου [11].

Ανασκοπήσεις σε βιομηχανοποιημένες χώρες δείχνουν ότι η ημερήσια λήψη των PCDDs και PCDFs είναι της τάξης των 50–200 pg-TEQ/άτομο. Αυτό ισοδυναμεί με σωματική επιβάρυνση της τάξης των 2–6 ng-TEQ/kg βάρους σωματος. Όταν συμπεριλαμβάνονται τα πολυχλωριομένα διφαινύλια (PCBs δες και κεφάλαιο πέντε), που παρουσιάζουν παρόμοιες συμπεριφορές με τις διοξίνες (στην βιβλιογραφία πολύ συχνά αναφέρονται ως dioxin-like συστατικά), τότε η ισοδύναμη ημερήσια πρόσληψη TEQ αυξάνεται κατά δύο με τρεις φορές. Ειδικές καταναλωτικές (διατροφικές) συνήθειες, όπως κατανάλωση μολυσμένων τροφών ή τροφές με χαμηλά ζωικά λιπαρά μπορεί να οδηγήσουν σε υψηλότερες ή χαμηλότερες τιμές πρόσληψης-TEQ, αντίστοιχα. Πρόσφατες μελέτες από χώρες που ξεκίνησαν την εφαρμογή μέτρων για την μείωση των εκλύσεων διοξινών προς το τέλος της δεκατίας του ογδόντα, δείχνουν ξεκάθαρα μειωμένα PCDD/PCDF και PCB επίπεδα στο φαγητό και συνεπώς χαμηλότερη πρόσληψη αυτών των συστατικών περίπου κατά δύο φορές σε σύγκριση με τα προηγούμενα εφτά χρόνια (2000) [11].

Η πολύπλοκη φύση των PCDD/Fs περιπλέκει την εκτίμηση του κινδύνου αυτών για τον άνθρωπο. Για το λόγο αυτό ο ΠΟΥ έχει ορίσει τους συντελεστές ισοδύναμης τοξικότητας (toxic equivalency factors - TEFs) για μίγματα διοξινών, έτσι ώστε να ελέγχονται τα επίπεδα επικινδυνότητας σε περιπτώσεις έκθεσης σε τέτοια μίγματα. Στον πίνακα 1 φαίνονται οι τιμές των TEFs που έχει ορίσει ο ΠΟΥ

(Van den Berg et al., 1998 - [19]). Οι τιμές των TEF για ανεξάρτητα συστατικά σε συνδυασμό με τις χημικές τους συγκεντρώσεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον υπολογισμό των συνολικών TCDD ισοδύναμων τοξικών συγκεντρώσεων (TCDD toxic equivalent concentration - TEQs) σε ένα μίγμα. Το κάθε συστατικό συνεισφέρει στην TEQ του μίγματος σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση:

$$TEQ = \sum(PCDD_i \times TEF_i) + \sum(PCDF_i \times TEF_i).$$

Η συνεχής έκθεση σε διοξίνες, σε συνδυασμό με την αργή αποβολή τους από το σώμα, έχει σαν συνέπεια την αρχική αύξηση των ποσοτήτων τους στον οργανισμό και την σταθεροποίησή τους στην ηλικία των 20 ετών. Έτσι, μετά από έκθεση σε συνολικά εκατοντάδες χιλιάδες pg, τα επίπεδα των διοξινών σταθεροποιούνται σε 10-30 pg TEQ ανά γραμμάριο λίπους, πράγμα που αντιστοιχεί σε συσσωρευμένη ποσότητα (συνολική σωματική επιβάρυνση, ΣΣΕ) 2-6ng ανά χιλιόγραμμο βάρους σώματος. Η ΣΣΕ αντανακλά την ποσότητα βιολογικά διαθέσιμης διοξίνης μιας και λόγω της ισχυρής δέσμευσης της διοξίνης στον λιπώδη ιστό, διαθέσιμο για τοξική δράση είναι μόνο το κλάσμα που ανά πάσα στιγμή απελευθερώνεται από το λίπος σε οποιοδήποτε μέρος του οργανισμού. Για τον λόγο αυτό η ΣΣΕ θεωρείται ιδιαίτερα σημαντική παράμετρος έκθεσης και χρησιμοποιείται στην εκτίμηση επικινδυνότητας (ΠΟΥ 1996 [18]). Στην ουσία αυτό σημαίνει ότι σημασία για τις περισσότερες τοξικές επιδράσεις της διοξίνης έχει η συνολική συσσώρευση της στον οργανισμό κατά τη διάρκεια μακροχρόνιας έκθεσης και όχι η όποια βραχυχρόνια έκθεση.

Συστατικό	Τιμή TEF
Διβένζο-π-διοξίνες	
2,3,7,8-TCDD	1
1,2,3,7,8-PnCDD	1
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.01
OCDD	0.0001
Διβένζοφουράνια	
2,3,7,8-TCDF	0.1
1,2,3,7,8-PnCDF	0.05
2,3,4,7,8-PnCDF	0.5
1,2,3,4,7,8-PnCDF	0.1
1,2,3,6,7,8HxCDF	0.1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.01
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.01
OCDF	0.0001

Πίνακας 1. Οι TEFs που όρισε ο ΠΟΥ για την ανθρώπινη επικινδυνότητα.

4.2.1 Διαδικασίες καύσης (Combustion processes)

Οι εκτιμώμενες εκλύσεις PCDDs και PCDFs στο έδαφος και το νερό από διαδικασίες καύσης φαίνονται στον Πίνακα 2 [6]. Αφορούν ένα μεγάλο εύρος μελετών και εκφράζονται σε TEQ. Οι μελετητές δηλώνουν ότι το εύρος των εκτιμώμενων εκλύσεων δίνεται και δεν έχει σκοπό να προσδιορίσει μία κυρίαρχη κλίση. Ακόμη δηλώνουν ότι οι εκλύσεις στο νερό ήταν δύσκολοτερο να ποσοτικοποιηθούν από ότι στο έδαφος, λόγω περιορισμένων δεδομένων. Έτσι, η μελέτη ακολούθησε την υιοθέτηση των εν δυνάμει εκλύσεων στο νερό. Η διαδικασία βασίστηκε στην ποσότητα του απόβλητου νερού, την εν δυνάμει ρύπανση από αυτό ή όλων των αποβλήτων και την επεξεργασία, αν υπήρχε, πριν την έκλυσή του. Αυτές οι διαδικασίες προσδιορίστηκαν ως να παράγουν σημαντικές εκλύσεις και ταξινομήθηκαν ως Υψηλή (High > 1 g TEQ), Μεσαία (Medium 0.1-1 g TEQ) ή Χαμηλή (Low < 0.1 g TEQ) και αυτές που θεωρήθηκαν ότι δεν επιβαρύνουν ως ασήμαντες (Negligible).

Διαδικασία	Εκλύσεις στο έδαφος (g TEQ/έτος)	Δυνητικές εκλύσεις στο νερό (g TEQ/έτος)	Σχόλια
Καύση κάρβουνου			
Σταθμοί ενέργειας	1.60-81	Χαμηλές	Μεγάλη ποσότητα τέφρας καταναλώνεται στη διαδικασία, έτσι μπορεί να μειωθούν οι εκλύσεις
Όλες οι βιομηχανίες	0.15	Χαμηλές	
Οικιακή : σε στάχτη	0.090-0.31	Ασήμαντες	
Οικιακή : σε αιθάλη	0.16-30	Ασήμαντες	Περιλαμβάνει την αιθάλη από την καύση ξύλου και πετρελαίου
Καύση πετρελαίου			
Όλες οι βιομηχανίες	Δεν προσδιορίστηκε αλλά χαμηλή	Ασήμαντες	Μόνο αιθάλη
Οικιακή	Αιθάλη από κάρβουνο	Ασήμαντες	
Καύση ξύλου			
Όλες οι βιομηχανίες	0.40-4.4	Ασήμαντες	
Οικιακή στάχτη	0.27-16	Ασήμαντες	
Καύση καλαμιών	0.20-10 ^a	Ασήμαντες	
Καύση ελαστικών	1.9-2.7	Χαμηλές	
Κρεματόρια	Δεν προσδιορίστηκε αλλά χαμηλή	Ασήμαντες	Οι αέριες εκλύσεις μπορεί να είναι σημαντικές
Καύση ανακτόμενων καυσίμων από απορίμματα	3.7-6.4	Μεσαίες	
Καύση περιτωμάτων πουλερικών	0.26	Ασήμαντες	

Πίνακας 2. Εκλύσεις PCDDs/PCDFS σε έδαφος και νερό από διαδικασίες καύσης [6].

^a :Σημαντικά κλάσματα των εκλύσεων μπορεί να μην φτάσουν σε χωράφια.

Ο CRE (1994) [1] μέτρησε τη ρύπανση της υπολειμματικής στάχτης σε μεγάλο αριθμό συστημάτων καύσης κάρβουνου. Σε απόλυτες τιμές οι συγκεντρώσεις είναι χαμηλές (από μεγάλης κλίμακας βιομηχανικές μονάδες 0.02-13.5 ng TEQ/kg στις σχάρες, 0.23-8.7 ng TEQ/kg στους κυκλώνες και τα σακόφιλτρα, και 1.6-52.6 ng TEQ/kg στην αιθάλη). Τα υψηλότερα επίπεδα των PCDD/PCDFs βρέθηκαν στην αιθάλη (κάπνα) των οικιακών πηγών: 53-10065 ng TEQ/kg (Dumler-Gradl et al., 1995-[2]). Οι υψηλές αυτές τιμές μπορεί να προέρχονται από την εκτεταμένη έκθεση των σωλήνων απαερίων σε αιθάλη κάτω από συνθήκες που συντελούν στο να σχηματιστούν PCDD/PCDFs, ή στις συνθήκες καύσης και τη φύση του καυσίμου που χρησιμοποιήθηκε. Επίσης οι ποσότητες του ξύλου, των καλαμιών και των ανακτόμενων καυσίμων από τα απορίμματα (refuse derived fuels - RDF) που καίγονται είναι χαμηλές συγκρινόμενες με αυτές των λιθανθράκων, όπου υψηλότερες συγκεντρώσεις PCDD/PCDFs έχουν καταγραφεί στα υπολείμματα. Οι Cains και Dyke, 1993 [3] έχουν αναφέρει συγκεντρώσεις των 584-1090 ng TEQ/kg και 891-1070 ng TEQ/kg για την στάχτη στις σχάρες και την ιπτάμενη τέφρα, αντίστοιχα. Η στάχτη στον πυθμένα έχει συγκεντρώσεις της τάξης των 22.3 ng TEQ/kg, ενώ στα φίλτρα 722-7620 ng TEQ/kg για ένα σύστημα που καίει μίγμα ξύλων και περιλαμβάνει κάποια επεξεργασία με πενταχλωροφαινόλη (pentachlorophenol (PCP)) (Oehme και Muller, 1995 [4]). Συνεπώς μείωση στην χρήση του γαιάνθρακα θα οδηγήσει σε μείωση των εκλύσεων, κάτι που μπορεί να αντισταθμιστεί με συχνότερη χρήση εναλλακτικών καυσίμων με μικρότερες εκπομπές.

4.2.2 Μεταλλουργικές διεργασίες (Metal processes)

Οι εκτιμώμενες εκλύσεις σε έδαφος και νερό φαίνονται στον πίνακα 3. Ο τομέας της μεταλλουργίας είναι αρκετά περίπλοκος και περιλαμβάνει πολλές θερμικές διεργασίες που αυξάνουν τον σχηματισμό των PCDD/PCDFs. Οι κύριες διαδρομές για την είσοδο στο έδαφος πιστεύεται ότι συντελούνται μέσω της σκόνης των απαερίων στις καμινάδες από διαδικασίες που χρησιμοποιούν άχρηστο υλικό για ανακύκλωση. Τα άχρηστα κομμάτια μετάλλου μπορούν να ρυπανθούν από μεγάλο εύρος υλικών και κάτω από κάποιες συνθήκες οδηγούν στο σχηματισμό PCDD/PCDFs. Έχει προταθεί επίσης, ότι η χρήση εξαχλώροαιθανίου (hexachloroethane) σε μερικές διεργασίες μπορεί να συντελέσει στο σχηματισμό PCDD/PCDFs. Η πυροσυσσωμάτωση (sintering), διαδικασία μίξης και συγκόλλησης –με ατομική ή

μοριακή διάχυση- διαφορετικών υλικών με πίεση και θέρμανση σκόνης μιγμάτων τους, για παραγωγή σιδήρου βρέθηκε ότι αυξάνει την απελευθέρωση PCDD/PCDFs στον αέρα (HMIP, 1995a [5]). Παρόλαυτα τα δεδομένα εκφράζουν ελάχιστες εκλύσεις σε έδαφος και νερό [6]. Η παραγωγή χάλυβα σε ηλεκτροκλίβανους παράγει σκόνη από το καθαρίσμα των σωλήνων απαερίων που περιέχουν PCDD/PCDFs 900ng TEQ/kg κατά μέσο όρο [6]. Η διαδικασία των μη σιδηρούχων μετάλλων σε κομματιασμένο άχρηστο υλικό μπορεί επίσης να προκαλέσει σχηματισμό PCDD/PCDFs. Για δευτερεύουσες διεργασίες μη σιδηρικών ενώσεων οι Lexen et al. (1993) [7] δίνουν 480 pg Nordic TEQ/g από τη σκόνη των φίλτρων σε χυτήριο αλουμινίου, οι Dyke et al., 1997 [6] δίνουν 3000 pg Nordic TEQ/g και ο TNO (1994) [10] δίνει 3-4 ng TEQ/g για παραγωγή αλουμινίου. Οι Strandell et al. (1994) [9] αναφέρουν 12000 pg Nordic TEQ/g από σκόνη σε φίλτρα από μια μονάδα παραγωγής χαλκού ενώ ο TNO (1994) αναφέρει 7.7-17.7 ng TEQ/g από παραγωγή μολύβδου. Ο τομέας των μη σιδηρικών μετάλλων απαιτεί επιπλέον μελέτη καθώς τα επίπεδα των PCDD/PCDFs μπορεί να είναι υψηλά και οι ποσότητες που εμφανίζονται και η τύχη της σκόνης δεν έχει διερευνηθεί πλήρως.

Διαδικασία	Εκλύσεις στο έδαφος (g TEQ/έτος)	Δυνητικές εκλύσεις στο νερό (g TEQ/έτος)	Σχόλια
Μονάδες πυροσυσσωμάτωσης μεταλλεύματος σιδήρου	0.020-0.060	Ασήμαντες	
Ηλεκτροβολταϊκοί κλίβανοι	59	Ασήμαντες	Χρησιμοποιήθηκε ο μέσος όρος των PCDD/PCDF δεδομένων
Παραγωγή πρωτογενούς αλουμινίου	0.082	Χαμηλές	
Παραγωγή δευτερογενούς αλουμινίου	29-230	Χαμηλές/Μεσαίες	
Παραγωγή δευτερογενούς μαγνησίου	0.38-3.20	Χαμηλές/Μεσαίες	Οι εκτιμήσεις βασίζονται στα δεδομένα για το αλουμίνιο
Παραγωγή χαλκού	24	Χαμηλές/Μεσαίες	
Παραγωγή δευτερογενούς μολύβδου	95-220	Χαμηλές/Μεσαίες	

Πίνακας 3. Εκλύσεις PCDD/PCDFs σε έδαφος και νερό από μεταλλουργικές διεργασίες [6].

4.2.3 Διαδικασίες εξόρυξης (Mineral processes)

Οι εκτιμώμενες εκλύσεις από διαδικασίες εξόρυξης φαίνονται στον πίνακα 4. Μεγάλος αριθμός τέτοιων διαδικασιών μπορεί να παράξει PCDD/PCDFs. Η κατασκευή τσιμέντου μια περιοχή μεγάλου ενδιαφέροντος στην Ευρώπη, λόγω της τάσης να χρησιμοποιούνται ανακτόμενα από απόβλητα καύσιμα ως συμπληρωματικά στα συμβατικά καύσιμα στα καμίνια του τσιμέντου. Οι κύριες εκλύσεις προς το

έδαφος θεωρούνται να βρίσκονται στην σκόνη στα καμίνια του τσιμέντου (cement kiln dust (CKD)) που συλλέγεται από ηλεκτροστατικούς καταβυθιστήρες (electrostatic precipitators (ESPs)) που χρησιμοποιούνται για καθαρισμό των αερίων. Τεστ σε CKD του ηνωμένου βασιλείου από καμίνια τσιμέντου δείχνουν 0.001-30 ng TEQ/kg [6]. Η ποσότητα της CKD σκόνης που εναποτίθεται στο έδαφος αναμένεται να ελλατωθεί, με περισσότερη να ανακυκλώνεται μέσα στα καμίνια και έτσι μικρότερη κατανάλωση ανεπεξέργαστου υλικού. Έλλειψη στην βιβλιογραφία παρουσιάζεται και σε θερμικές διεργασίες όπως η κατασκευή τούβλων και κεραμικών.

Διαδικασία	Εκλύσεις στο έδαφος (g TEQ/έτος)	Δυνητικές εκλύσεις στο νερό (g TEQ/έτος)	Σχόλια
Τσιμέντο	0.0040-12	Χαμηλές	
Ασβέστης	0.00060-1.8	Χαμηλές	
Άλλες διαδικασίες	Δεν ποσοτικοποιήθηκε		Ελάχιστα δεδομένα για άσφελτο

Πίνακας 4. Εκλύσεις PCDD/PCDFs σε έδαφος και νερό από διαδικασίες εξόρυξης [6].

4.2.4 Χημικές διαδικασίες (Chemical processes)

Οι εκτιμώμενες εκλύσεις από χημικές διαδικασίες φαίνονται στον πίνακα 5. Διαδικασίες παραγωγής συγκεκριμένων χημικών έχει φανεί ότι ευνοεί την παραγωγή PCDD/PCDFs, αλλά υπάρχει έλλειψη δεδομένων για πολλές άλλες διαδικασίες που μπορεί εν δυνάμει να ευνοούν το σχηματισμό των PCDD/PCDFs. Γενικά, αυτό το δυναμικό επικινδυνότητας μειώνεται με την σειρά chlorinated phenols > substituted benzenes > aliphatics > inorganics (Fiedler, 1993 [21]). Το δυναμικό σχηματισμού PCDD/PCDFs εξαρτάται από την χημική διαδικασία, τα συστατικά και τις συνθήκες · το επίπεδο της έκλυσης εξαρτάται επίσης από την τύχη οποιουδήποτε PCDD/PCDF που σχηματίστηκε και σε μεγάλο βαθμό από εν δυνάμει μολυσμένη ροή αποβλήτων. Τα περισσότερα απόβλητα που ενδέχεται να είναι πολύ ρυπογόνα αποτεφρώνονται κάτω από αυστηρά ελεγχόμενες συνθήκες. Συγκριτικά αρκετά δεδομένα ήταν διαθέσιμα για την παραγωγή του διχλωρό-αιθυλενίου (ethylene dichloride - EDC) που χρησιμοποιείται στην παραγωγή των πολυβινυλό-χλωριδίων (polyvinyl chloride (PVC)) και στην διαδικασία παραγωγής του τρι- και υπερχλωροαιθυλενίου, όπου ο μεγαλύτερος σχηματισμός των PCDD/PCDFs συνδέεται άμεσα με το στάδιο της

οξειδωτικής χλωρίωσης. Δεδομένα βρέθηκαν και από εκλύσεις κατασκευής χλωροφαινολών, τα οποία όμως ήταν περιορισμένα. Το χλώριο παράγεται συνήθως σε ηλεκτρολυτικά κελιά με ηλεκτρόδια τιτανίου. Οι Strandell et al. (1994) [22] βρήκαν 39.9 ng TEQ/kg σε λάσπη από τέτοια κελιά. Ο ICI (1994) [23] μελέτησε την παραγωγή PCDD/PCDFs σε διαδικασία παραγωγής διχλωριδίου του αιθυλενίου (χρησιμοποιείται στην κατασκευή PVC) και του τριχλωροαιθυλενίου. Αυτό δείχνει ότι η πλειοψηφία των PCDD/PCDFs σχηματίζονται σε αντιδραστήρες όπου λαμβάνει χώρα η οξειδωτική χλωρίωση και τα απόβλητα που τα περιέχουν εναποτίθενται σε σίγουρα κοντίνερ. Άλλα PCDD/PCDFs βρέθηκε να σχετίζονται με λάσπη από υγρά απόβλητα και προσωρινά αποβάλλονται σε λίμνες. Πολλές χώρες της Ευρώπης σχεδιάζουν σημαντικές αλλαγές για να μειώσουν αυτές τις εκλύσεις.

Η κατασκευή παρασιτοκτόνων αποτελεί κύρια βιομηχανία στην Αγγλία. Πολλές διαδικασίες ενδέχεται να περιλαμβάνουν την χρήση χλωριομένων αρωματικών συστατικών και κάποια έχει αποδειχτεί ότι σχηματίζουν PCDD/PCDFs κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες παραγωγής. Δυστυχώς δεν υπάρχουν σύγχρονα ή διεισδυτικά στοιχεία για τις ποσότητες των αποβλήτων που παράγονται ή για την ρύπανση στα απόβλητα αυτά. Για να εκτιμηθούν οι εκλύσεις δεδομένα των 0.296 mg TEQ/kg για υπολείμματα πυρόλυσης (Kaune, 1991 [24]) και 67.4mg TEQ/kg που βρέθηκαν σε πυθμένες αποστακτήρων για την παραγωγή τριχλωρο-βενζενίου (trichlorobenzene) (NATO/CCMS, 1988 [25]). Δεν είναι εφικτό να προσδιοριστούν επαρκώς οι ποσότητες των αποβλήτων που φτάνουν στο έδαφος σήμερα, και επιπλέον μελέτη χρειάζεται για την παραγωγή δεδομένων επιπέδων PCDD/PCDFs. Η κατασκευή χλωροφαινολών (chlorophenols) οδηγεί στον σχηματισμό PCDD/PCDFs τα οποία μπορεί να εμφανίζονται στη ροή των αποβλήτων. Τα σύνθετα χημικά εμφανίζονται να μην χρησιμοποιούνται με τις καλύτερες δυνατές συνθήκες λειτουργίας σε αποτεφρωτήρα αρκετά συχνά και έτσι προκαλούνται εκπομπές PCDD/PCDFs στον αέρα [6]. Αυτές οι εκλύσεις συνεισφέρουν στην έντονη και ευρύτατη ρύπανση του κοντινού περιβάλλοντος (Sandalls et al., 1996 [26]). Η λυμματολάσπη από συστήματα επεξεργασίας υρών αποβλήτων είναι επίσης μολυσμένα και οι εκλύσεις σε επιφανειακούς υδάτινους αποδέκτες μολύνουν τα ιζήματά τους [6]. Ακόμη διάφορες άλλες χημικές διεργασίες ενδεχομένως να συντελούν στον σχηματισμό PCDD/PCDFs όπως ίχνη παραπροϊόντων, αλλά κάτι τέτοιο είναι πολύ δύσκολο να ποσοτικοποιηθεί.

Διαδικασία	Εκλύσεις στο έδαφος (g TEQ/έτος)	Δυνητικές εκλύσεις στο νερό (g TEQ/έτος)	Σχόλια
Παραγωγή χλωρίου	6.0	Χαμηλές	
Παραγωγή PVC/EDC	25-80	Μεσαίες (0.07-0.40)	Οι εκλύσεις συμβάλλουν στην ανάσχεση του ρύπου
Παραγωγή τριγλωροαιθυλενίου	350-630	Μεσαίες (0.07-0.40)	Οι εκλύσεις συμβάλλουν στην ανάσχεση του ρύπου
Παραγωγή παρασιτοκτόνων	8.9-2000	Υψηλές (0.0089-2.0)	Πολύ περιορισμένα δεδομένα
Παραγωγή χλωροφαινολών	Δεν προσδιορίστηκε	Υψηλές	Τα απόβλητα συνήθως αποτεφρώνονται, οι εκλύσεις στο έδαφος μειώνονται
Άλλες χημικές διαδικασίες			Ανεπαρκή δεδομένα. Πιθανότατα σημαντικές

Πίνακας 5. Εκλύσεις PCDD/PCDFs σε έδαφος και νερό από χημικές διαδικασίες [6].

4.2.5 Αποτέφρωση απορριμμάτων (Waste incineration)

Οι εκτιμώμενες εκλύσεις σε έδαφος και νερό από αποτέφρωση απορριμμάτων φαίνονται στον πίνακα 6. Η αποτέφρωση στερεών οικιακών απορριμμάτων (municipal solid waste, MSW) και άλλων αποβλήτων έχει από καιρό αναγνωριστεί από καιρό ως βασική πηγή PCDD/PCDFs και αρκετές μελέτες έχουν ερευνήσει την έκταση αυτών των εκλύσεων και τους τρόπους να τις περιορίσουν. Αυτό οδήγησε σε μεγάλη μείωση στην ποσότητα των PCDD/PCDFs που σχηματίζονται στα μοντέρνα συστήματα. Επιπλέον, ο έλεγχος της ρύπανσης στα καινούργια συστήματα συνετέλεσε στην μεγάλη μείωση των εκπομπών PCDD/PCDFs στον αέρα, κάτι που μπορεί να σημαίνει μεγαλύτερη μόλυνση του εδάφους. Οι κύριες εκλύσεις PCDD/PCDFs στο έδαφος από MSW αποτεφρωτήρες είναι η ιπτάμενη τέφρα και/ή τα στερεά υπολείμματα στα συστήματα ελέγχου ρύπανσης. Οι Cains et al. (1997) [27] αναφέρουν επίπεδα 6600-31000 ng TEQ/kg σε στάχτη τέτοιων συστημάτων. Επίπεδα PCDD/PCDFs που βρέθηκαν σε καθαριστικά αέρια των υπολειμμάτων (τυπικά από σπρέι ξηραντήρες και από συστήματα ξηρής ρόφησης) είναι λόγω του σύγχρονου και καλύτερου σχεδιασμού και λειτουργίας τους, όπως επίσης και από την επίδραση της αραίωσης με τα προϊόντα των αντιδράσεων και το λάιμ (lime), μίγμα Cao με Ca(OH)₂ (ασβέστης). Επίπεδα 810-1800 ng TEQ/kg (EA, 1997) [28] βρέθηκαν. Συγκεντρώσεις PCDD/PCDFs σε στάχτες στις σχάρες είναι αρκετά χαμηλότερες [12-71 ng TEQ/kg (EA, 1997)] , αν και οι μάζες των υλικών είναι μεγαλύτερες, η ολική έκλυση είναι χαμηλή. Σε αντίθεση με τους MSW αποτεφρωτήρες οι οποίοι χρησιμοποιούν ξηρού αέριου καθαρισμού, οι αποτεφρωτές χημικών αποβλήτων συχνά εφαρμόζουν υγρό (εφυγραμένο) αέριο καθαρισμό και έτσι παράγεται και υγρή εκροή μαζί με τα

υπολειμματικά στερεά. Η απελευθέρωση των PCDD/PCDFs στο νερό εξαρτάται από την επεξεργασία που θα εφαρμοστεί στη δέσμη του υγρού. Δεδομένα από μονάδες στην Ευρώπη ποικίλουν, αλλά επίπεδα πάνω των 0.6 ng TEQ/litre έχουν αναφερθεί (HMIP, 1995 [29]). Η αποτέφρωση νοσοκομειακών αποβλήτων έχει μετασχηματιστεί από τις πολύ παλιές μονάδες – συχνά χωρίς έλεγχο ρύπανσης – σε μεγάλες, κεντρικού προγραμματισμού, καλύτερα χειριζόμενες και ελεγχόμενες μονάδες ταιριαστές με την σύγχρονη ρύπανση και τα συστήματα μετριάσμού της. Η συνεπαγόμενη πτώση των εκλύσεων στον αέρα μπορεί να οδηγήσει σε μερική αύξηση των εκλύσεων σε έδαφος και νερό από τις επιπρόσθετες ροές αποβλήτων.

Παρόλαυτα η αποτέφρωση της λυμματολάσπης αναμένεται να μειωθεί αρκετά τα επόμενα χρόνια (στην Ευρώπη), αν και οι εκλύσεις των PCDD/PCDFs φαίνεται να είναι καλά ελεγχόμενες με χαμηλά επίπεδα στην υπολειμματική στάχτη και στις υγρές εκροές.

Διαδικασία	Εκλύσεις στο έδαφος (g TEQ/έτος)	Δυνητικές εκλύσεις στο νερό (g TEQ/έτος)	Σχόλια
MSW			
Παλιές μονάδες	510-2400	Μεσαίες	Παλιές μονάδες: κλείσαν ή αναβαθμίστηκαν μέχρι το Δεκέμβριο του 1996
Νέες μονάδες	14-38	Χαμηλές	
Χημικά απόβλητα	0.0058-1.0	Υψηλές (0.018-1.1)	Η ποιότητα του νερού εξαρτάται από την επεξεργασία που εφαρμόζεται
Νοσοκομειακά απόβλητα	12.0-37.0	Μεσαίες	Οι εκλύσεις στο έδαφος αναμένεται να αυξηθούν
Λυμματολάσπη	0.98	Χαμηλές (0.0020)	

Πίνακας 6. Εκλύσεις PCDD/PCDFs σε έδαφος και νερό από αποτέφρωση απορριμμάτων [6].

4.2.6 Διάφορες βιομηχανικές διαδικασίες (Miscellaneous industrial processes)

Οι εκτιμώμενες εκλύσεις σε έδαφος και νερό από διάφορες βιομηχανικές διαδικασίες φαίνονται στον πίνακα 7. Η παραγωγή χαρτιού και πολτού σχετίζεται με τον σχηματισμό και την απελευθέρωση των PCDD/Fs. Τα κύρια προβλήματα σχετίζονται με την χρήση του στοιχειακού χλωρίου σε διεργασίες αποχρωματισμού [6].

Απελευθέρωση σε έδαφος και νερό προκαλείται και από άλλες διεργασίες όπως η ανακύκλωση του χαρτιού. Οι Santl et al. (1994) [30] αναφέρουν σε μελέτες για ένα εργαστάσιο ανακύκλωσης χαρτιού στη Γερμανία ότι η κύρια είσοδος PCDD/Fs ήταν τα χάρτινα απορίμματα και οι κύριες εκλύσεις ήταν η απόμελανοποίηση (αφαίρεση του μελανιού) από την λάσπη (24.9-44.32ng TEQ/kg) και στη λάσπη από επεξεργασία πολτοποιήσης/από-μελανοποίησης στην εκροή (11.01 ng TEQ/kg).

Μεγάλος αριθμός διαδικασιών επεξεργασίας στην υφαντουργία έχει συσχετιστεί με την απελευθέρωση των PCDD/PCDFs μέσω των χημικών που χρησιμοποιούνται και εκείνων που μπορούν να ενσωματωθούν στα υφάσματα και στα εισαγόμενα ανεπαξέργαστα υλικά, συμπεριλαμβανομένων των πεντα-χλωροφαινολών (pentachlorophenol (PCP)), του χλωρο βενζενίου (chlorobenzenes) και μερικών χρωστικών. some dyes. Η ξυλεία μπορεί επίσης να επεξεργαστεί με PCP, μέρος των οποίων ενδέχεται να μολύνει με PCDD/PCDFs, τα οποία μπορεί να ξεφύγουν και να εκλυθούν σε νερό και έδαφος. Μεγάλος αριθμός χρωστικών όπως το Carbazole Violet, το Blue 106 και Blue 108, έχει βρεθεί ότι περιέχουν PCDD/PCDFs, και η κατασκευή και χρήση τους μάλλον οδηγούν σε εκλύσεις σε έδαφος και νερό (Fiedler, 1993 [21] και Williams et al., 1992 [31]).

Επιπρόσθετα, υπάρχουν πολλές άλλες διεργασίες στις οποίες PCDD/PCDFs μπορεί να σχηματιστούν ή να εισαχθούν σε ανεπεξέργαστα υλικά τα οποία μπορεί να οδηγήσουν σε εκλύσεις [6].

Διαδικασία	Εκλύσεις στο έδαφος (g TEQ/έτος)	Δυνητικές εκλύσεις στο νερό (g TEQ/έτος)	Σχόλια
Απανθράκωση	0.023-0.85	Χαμηλές (0.0044)	
Πετροβιομηχανίες	Δεν ποσοτικοποιήθηκε	Χαμηλές	Δυνητική έκλυση PCDD/F από καταλυτική αναμόρφωση
Διεργασίες χαρτιού και χαρτοπολτού	2.8-11	Μεσαίες	Ελάχιστα δεδομένα
Επεξεργασία υφάσματος	Δεν ποσοτικοποιήθηκε	Μεσαίες (0.032-0.93)	
Κατασκευή χρωμάτων	Δεν ποσοτικοποιήθηκε	Μεσαίες	Ανεπαρκείς πληροφορίες
Επεξεργασία δέρματος	0.011-0.32	Χαμηλές (0.0028-0.083)	

Πίνακας 7. Εκτιμώμενες εκλύσεις PCDD/PCDFs σε έδαφος και νερό από διάφορες βιομηχανικές διαδικασίες [6].

4.2.7 Μη βιομηχανικές διαδικασίες (Non-industrial processes)

Οι εκτιμώμενες εκλύσεις σε έδαφος και νερό από μη βιομηχανικές διαδικασίες φαίνονται στον πίνακα 8. Πολλές μη βιομηχανικές διαδικασίες ενδέχεται να οδηγήσουν στον σχηματισμό PCDD/PCDFs. Σε διαδικασίες καύσης όπως τυχαίες πυρκαγιές, φωτιές για κάψιμο ξερών φύλλων και πυρκαγιές δασών, με συθήκες ατελούς καύσης και ποικίλων άλλων παραγόντων δημιουργούν συνθήκες κάτω από τις οποίες PCDD/PCDFs σχηματίζονται. Εκλύσεις στο έδαφος από τέτοιες φωτιές προκαλούνται από την απόθεση της στάχτης, της αιθάλης και τα υλικά που επηρεάζονται από τις φωτιές. Ένα χαμηλότερο όριο εκτίμησης της τάξης των 584 ng

TEQ/kg για την ρύπανση από ανάμικτο υλικό φωτιάς κάτω από ελεγχόμενες συνθήκες προσδιορίστηκε από υπολείμματα σε σχάρα από καύση αποβλήτων ξυλείας (ETSU, 1993 [32]). Ανώτατο όριο εκτίμησης μπορεί να θεωρηθούν τα 190000 ng TEQ/kg από αιθάλη που μετρήθηκε από αληθινή φωτιά και μάλιστα ανακατεύτηκαν και PVC (Christmann et al., 1989 [33] και Carroll, 1996 [34]). Η αιθάλη από συνθήκες ατελούς καύσης αποφέρει υψηλά επίπεδα PCDD/PCDFs [6]. Ακόμη επισημαίνεται ότι οι εκλύσεις από τέτοιες φωτιές μπορεί να είναι υψηλές και χρειάζεται περισσότερη μελέτη. Τέλος, οι ποσότητες των υλικών που επηρεάζονται από τέτοιες φωτιές ποικίλουν κάνοντας ιδιαίτερα δύσκολο των προσδιορισμό τους.

Η απόθεση της λυμματολάσπης μπορεί επίσης να οδηγήσει σε εκλύσεις PCDD/PCDFs. Στην Αγγλία οι περιορισμοί της απόθεσης της λάσπης στη θάλασσα θα σημάνουν αυξανόμενες ποσότητες λάσπης θα φτάνουν στο έδαφος και τη γη. Οι Jones και Sewart (1995) [35] αναφέρουν συγκεντρώσεις σε λυμματολάσπη 20-80ng TEQ/kg. Εκλύσεις PCDD/PCDFs στο νερό από μονάδες επεξεργασίας αποβλήτων μπορεί να είναι επίσης ψηλές.

Οικιακά και παρόμοια απόβλητα μπορεί να περιέχουν PCDD/PCDFs ως αποτέλεσμα μολυσμένων προϊόντων στη ροή των αποβλήτων και λόγω ατμοσφαιρικής απόθεσης. Μετρούμενα PCDD/PCDFs σε νοικοκυριά στην Αγγλία με δείγματα από όλα τα απόβλητα δώσαν κατά μέσο όρο 6.3 ng TEQ/kg (wet) (EA, 1997 [28]). Η πλειοψηφία των οικιακών αποβλήτων οδηγείται σε ΧΥΤΑ με αποτέλεσμα αρκετά μεγάλες εκλύσεις PCDD/PCDFs να λαμβάνουν χώρα στο έδαφος. Ο ενδεχόμενος κίνδυνος για διαρροές στο νερό είναι μεγάλος αλλά λόγω απουσίας δεδομένων είναι δύσκολο να εκτιμηθούν πιθανές εκλύσεις στο νερό. Μεγαλύτερη ανησυχία προκαλεί η εν δυνάμει έκλυση των PCDD/PCDF στο έδαφος με τη μορφή κομποστοποιημένου αποβλήτου από οικιακά απόβλητα που μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην γεωργία. Αποδείξεις για την δημιουργία PCDD/PCDFs κατά την διαδικασία κομποστοποίησης δίνουν οι συγκεντρώσεις των PCDD/PCDFs σε κλάσματα αποσυντιθιμένων οικιακών αποβλήτων με μέση τα 11.5 ng TEQ/kg (wet) (EA, 1997b).

Σημαντικές εκλύσεις σε έδαφος και νερό μπορούν να προκύψουν από τη χρήση ή/και απόθεση προϊόντων ρυπασμένων με PCDD/PCDFs. Το πιο μελετούμενο συστατικό αυτής της κατηγορίας είναι το PCP. Αν και οι περισσότερες χρήσεις του PCP έχουν απαγορευτεί, αυτό είναι ακόμα ευρύτατα χρησιμοποιούμενο σε άλλες χώρες ως συντηρικό της ξυλείας και αυτή είναι η κύρια διαδρομή απελευθέρωσης PCDD/PCDFs από χρήση και αποθέσεις PCP. Οι Hagenmaier και Brunner (1987)

[17] δίνουν συγκεντρώσεις PCP και νιτρικών αλάτων του (NaPCP) της τάξης των 0.08-2.32 mg TEQ/Kg. Παρόλαυτα τα PCDD/PCDFs σε επεξεργασμένη ξυλεία δεν αναμένεται να παρουσιάσουν κινητικότητα, και αυτό καθιστά πιθανό εκλύσεις από αποθέσεις στο έδαφος και σε XYTA. Οι μεγαλύτερες ποσότητες PCP που χρησιμοποιούνταν τα προηγούμενα χρόνια έχουν αφήσει αξιοσημείωτο αντίκτυπο PCDD/PCDFs στο περιβάλλον από αυτή την πηγή [6].

Η χρήση συγκεκριμένων εντομοκτόνων μπορεί επίσης να προκαλέσει απελευθέρωση PCDD/PCDFs αν αυτά υπάρχουν στην συγκεκριμένη χημική φόρμα. Η US EPA (1994) [8] περιγράφει τα τεστ για ανίχνευση PCDD/PCDFs σε λίστες παρασιτοκτόνων, στις οποίες συγκεκριμένα γονίδια δοκιμάστηκαν με ελάχιστο όριο ανίχνευσης 35 ng TEQ/g. Τα περισσότερα συστατικά βρέθηκαν κάτω από αυτό το επίπεδο με τα περισσότερα να είναι λιγότερο από 350 ng/g κάτω του ορίου. Αλλή μελέτη αναφέρει συγκεντρώσεις να κυμένονται από 3.5-175 ng [6].

Τα επίπεδα των PCDD/PCDFs σε έλαια αποβλήτων επισημαίνει ότι η παράνομη απόθεση χρησιμοποιημένων ελαίων σε υπονόμους μπορεί να οδηγήσει σε υψηλή έκλυση PCDD/PCDFs. Το ξηρό καθάρισμα χρησιμοποιεί διαλύτες δυνητικά μολυσμένους με PCDD/PCDFs που μπορεί να αποτελέσουν άλλη μία πηγή έκλυσης. Οι αστικές εκπλύσεις των δρόμων επίσης μπορεί να συντελέσει στην έκλυση PCDD/PCDFs, τα οποία θα εναποτεθούν από την ατμόσφαιρα στο νερό.

Διαδικασία	Εκλύσεις στο έδαφος (g TEQ/έτος)	Δυνητικές εκλύσεις στο νερό (g TEQ/έτος)	Σχόλια
Φωτιές από ατυχήματα	7.50-2400	Υψηλές (0.075-24)	
Απόθεση λυμματολάσπης	14-56 ^a	Υψηλές (0.41-1.6)	
Κάπνισμο ξερών φύλλων	0.075-42	Ασήμαντες	
Απόθεση MSW	150	Μεσαίες (0.23-0.59)	Λίγα δεδομένα ρύπανσης, οι διαρροές μπορεί να περιέχουν PCDD/F
Κομποστοποίηση από MSW	1.7 ^a	Χαμηλές	
Βυθοκορήσεις	29	Δεν εφαρμόζονται	
Ανοιχτή χρήση χημικών			
Χρήση PCP (και απόθεση από PCP-επεξεργασμένο ξύλο)	100-3000 ^a	Υψηλές	Δεν υπάρχουν δεδομένα για άλλες χλωροφαινόλες
Άλλα παρασιτοκτόνα	4.8-240 ^a	Υψηλές	
Επιφανειακές εκπλύσεις	Δεν ποσοτικοποιήθηκαν	Μεσαίες	Η υγρή είσοδος στο έδαφος μπορεί να είναι σημαντική
Στεγνό καθάρισμα	0.68-9.8	Χαμηλές (0.00090)	
PCBs	0.31-0.38 ^a	Μεσαίες	

Πίνακας 8. Εκτιμώμενες εκλύσεις PCDD/PCDFs σε έδαφος και νερό από μη βιομηχανικές

διαδικασίες [6]. ^a :Σημαντικά κλάσματα των εκλύσεων μπορεί να μην φτάσουν σε χωράφια.

4.3 PCDD/Fs σε λυμματολόσπη

Καθώς αρκετές οδηγίες της Ευρωπαϊκής ένωσης που αφορούν τα υγρά απόβλητα οδηγούν στην αυξημένη απόθεση λάσπης στο έδαφος, πολλές φορές και σε καλλιέργειες, σε συνδυασμό με τον αυξημένο κίνδυνο που παρουσιάζουν τα PCDD/Fs για τον άνθρωπο, αρκετές αναφορές υπάρχουν για την ποσοτητά τους στην λυμματολόσπη.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα αποτελέσματα του Lamparski et al. 1984 [39], οι οποίοι βρήκαν και ανέλυσαν δείγμα του 1933 από τις Η.Π.Α. Τα αποτελέσματα τους τα συνέκριναν με σύγχρονα δείγματα (1981, 1982). Σημαντικές διαφορές παρατηρήθηκαν μόνο στα συστατικά 2,3,7,8 TCDD (1933:2.2, 1981:11, 1982:16 ppt), 1,3,7,8 TCDD (5.5, 10, 22), 1,2,3,7+1,2,3,8 TCDD (2.2, 93, 140)· ενώ εξαιρώντας αυτά τα συστατικά το συνολικό άθροισμα των υπόλοιπων είναι 24, 24 και 44 ppt, αντίστοιχα. Αυτό είναι δεικτικό ότι η σύνθεση της λάσπης παραμένει σταθερή για μεγάλο χρονικό διάστημα, εξεταζόμενη από την σκοπιά των περισσότερων TCDDs ή των προδρόμων τους.

Παρόμοια μελέτη πραγματοποίησαν οι Sewart et al. 1995 [40], οι οποίοι μελέτησαν 12 δείγματα από μονάδες επεξεργασίας στην Αγγλία και προσδιόρισαν τις συγκεντρώσεις σε εφτά αποθηκευμένα δείγματα για προηγούμενα έτη. Στα οκτώ δείγματα που υπολογίστηκαν οι ΣΤΕQ κυμάνθηκαν από 19 μέχρι 206 ng/kg με μεγαλύτερες τιμές να παρατηρούνται στις αστικές και στις βιομηχανοποιημένες περιοχές. Για τις χρονιές 1942, 1944, 1949, 1953, 1956, 1958 και 1960 οι συνολικοί TEQ ήταν 18, 36, 61, 127, 402, 229 και 166 ng/kg αντίστοιχα.

Δεκαεννέα δείγματα λυμματολόσπης αναλύθηκαν από τους Eljarrat et al. 1999 [41] από MEYA που επεξεργάζονται αστικά και μη υγρά απόβλητα στην Ισπανία και συγκεκριμένα στην περιοχή της Καταλονίας. Οι ολικές συγκεντρώσεις εκφρασμένες σε TEQ κυμάνθηκαν από 7 μέχρι 160 ng/kg, με μέση τιμή τα 55 ng/kg και διάμεσο 42 ng/kg. Επιπλέον, δείγματα τα οποία είχαν συλλεχθεί και αποθηκευτεί κατά τη διάρκεια 1979 και 1987 από 15 MEYA αναλύθηκαν και βρέθηκε ότι οι τιμές των ΣΤΕQ ήταν από 29 μέχρι 8300 ng/kg, με μέση τιμή τα 620 pg/g και διάμεσο τα 110 pg/g.

Κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού του 1995 οι Rappe et al. 1997 [42] συνέλεξαν και ανέλυσαν δείγματα από 17 MEYA στην πολιτεία του Μισσισίπη, στις

Ηνωμένες πολιτείες της Αμερικής. Τα αποτελέσματα των ΣΤΕQ ήταν από 2.26 μέχρι 1270 ng/kg με μέση τιμή τα 23 ng/kg. Μια προηγούμενη μελέτη της US EPA [43] συμφωνεί με αρκετά από τα αποτελέσματα της προηγούμενης μελέτης με τρανταχτή απόκλιση την Corinth MEYA όπου η US EPA μέτρησε 116 pg/g d.m. για το 2,3,7,8-tetraCDD ενώ οι [42] βρήκαν 0.3 pg/g d.m.

Ο Hagenmaier (1988) [44] αναφέρει μεγάλο εύρος τιμών TEQ για λάσπες από τις επαρχίες Waldshut και Lorach της Γερμανίας όπου τα PCDD/F επίπεδα είναι σπανίως υψηλά. Οι μέσες τιμές ήταν 142 και 341 ng/kg, ενώ οι τιμές κυμάνθηκαν από 37 μέχρι 776 ng/kg και 64 έως 1560 ng/kg, αντίστοιχα. Στο ίδιο εργαστήριο οι Hagenmaier et al. (1992) [47] για 13 MEYA δίνουν τιμές TEQ από 20 μέχρι 177 ng/kg με μέση τιμή τα 47 ng/kg.

Στην Σουηδία, συγκεκριμένα στην Στοκχόλμη στην μεγαλύτερη MEYA της χώρας, οι Broman et al. 1990 [45] αναφέρουν τιμές TEQ μέσα στα 41-133 ng/kg, με μέση τιμή τα 79 ng/kg. Σε παρόμοια μελέτη οι Rappe et al. 1989 [42] δίνουν συγκεντρώσεις 0.72 ng/kg για την 2378 TCDD, ενώ υπολογίστηκαν οι τιμές TEQ ίσες με 15.2 ng/kg για την MEYA στην Ουψάλλα και για την Στοκχόλμη 14.25 ng/kg επι ξηρού βάρους.

Τρία δείγματα λυμματολάσπης ανέλυσαν οι Pereira and Kuch 2005 [47], εκ των οποίων τα δύο από μία αστική και μία ημι-αστική περιοχή της Βραζιλίας και το τρίτο από μία μικρή βιομηχανική πόλη της Γερμανίας (Balingen). Η πρώτη MEYA χρησιμοποιεί σύστημα ενεργούς ιλύος ενώ οι άλλες δύο συστήματα χώνευσης της λάσπης. Χαμηλά επίπεδα PCDD/Fs εμφανίστηκαν στις λάσπες από την ημιαστική περιοχή (2.3 ng TEQ/ kg), υψηλότερα από την MEYA της πρωτεύουσας (26.9 ng TEQ/ kg) και πολύ υψηλότερα από την βιομηχανοποιημένη πόλη της Νότιας Γερμανίας (128.5 ng TEQ/ kg). Τα προφίλ των συγκεντρώσεων δείχνουν μια χαρακτηριστική κυριαρχία των περισσότερο χλωριομένων ενώσεων, η συνεισφορά των HxCDD/F-OCDD/F μετρά πάνω από 90% της ολικής συγκέντρωσης, σε κάθε δείγμα. Οι θερμικές διεργασίες δεν είναι μάλλον η πρωταρχική πηγή της ρύπανσης, ενώ αυτές (πηγές) μοιάζουν με PCP-παρόμοια ρύπανση. Αυτό επιβεβαιώνεται από το ότι στις λάσπες της Βραζιλίας τα TCDD/F και PeCDD/F σχεδόν δεν ανιχνεύθηκαν, ενώ στα 'γερμανικά' δείγματα, λόγω οικιακής θέρμανσης, αυτά βρέθηκαν σε χαμηλές ποσότητες.

Πόλη/Χώρα	Συγκεντρώσεις	Αναφορά
Milwaukee (Η.Π.Α.)	33.8 -222.4 ppt (TCDD)	Lamparski et al.
17 MEYA στο Missisipi (Η.Π.Α.)	23 (2.26-1270) ngTEQ/kg	Rappe et al. 1997 [42]
Σουηδία	79 (41-133) ngTEQ/ kg	Broman et al. 1990 [45]
19 MEYA στην Καταλονία (Ισπανία)	55 (7-160) ngTEQ/ kg	Eljarrat et al. 1999 [41]
8 MEYA στην Αγγλία	72 (19-206) ngTEQ/ kg	Sewart et al. 1995 [40]
Waldshut (Γερμανία)	142 (37-776) ngTEQ/ kg	Hagenmaier 1988 [44]
Lorach (Γερμανία)	341 (64-1560) ngTEQ/ kg	Hagenmaier 1988 [44]
Γερμανία (Balingen)	128.5 ng TEQ/ kg	Pereira and Kuch 2005 [47]
Βραζιλία (2 MEYA)	2.3-26.9 ng TEQ/kg	

Πίνακας 9. Οι ΣΤΕQ σε λυματολάσπη από διάφορες χώρες.

4.4 PCDD/F σε υδάτινες εκροές

Τα PCDD/Fs εμφανίζονται στα νερά σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις και μάλιστα σε πολύ μεγαλύτερη αναλογία στο σωματιδιακό υλικό του ύδατος. Καθώς διέρχονται μια μονάδα επεξεργασίας, ο κύριος όγκος τους απομακρύνεται από το απόβλητο μέσω της λάσπης. Σε αυτό το κεφάλαιο αναλύονται οι συγκεντρώσεις των PCDD/Fs στις εκροές των MEYA.

Σε μελέτη που έγινε στην πόλη της Βαρκελώνης από τους E. Pujadas et al 2001 [48] βρίσκουμε για την μονάδα Vila Seca ολικές τιμές TEQ ίσες με 1.2 , 0.006 και 0.3 pg/l αντίστοιχα για την εισροή, την εκροή πριν και μετά την χλωρίωση. Στην ίδια δημοσίευση συναντούμε εκροές βιομηχανικής μονάδας με TEQ 170 pg/l, ενώ στραγγίσματα από χώρο ταφής αστικών αποβλήτων περιέχουν 6.4 pg/l TEQ. Η αναλογία διοξίνες προς φουράνες σχεδόν σε όλες τις περιπτώσεις (και βρόχινο και θαλάσσιο νερό: 1.1 και 0.3-0.9 pg/l TEQ, αντίστοιχα) ήταν μεγαλύτερη της μονάδας (D/F>1) με αύξηση των συγκεντρώσεων από τα τέτρα- στα όκτα- χλωριομένα συστατικά. Η μοναδική απόκλιση αφορούσε τις εκροές της βιομηχανίας, οι οποίες είχαν εμφανώς διαφορετική προέλευση, δίνοντας ένα προφίλ συγκεντρώσεων με πολύ υψηλές τιμές για το 12346789 – OCDF.

Εκροές από 17 μονάδες στην περιοχή του Mississipi αναλύθηκαν από τους Rappe et al. 1998 [42]. Μέγιστη και ελάχιστη τιμή TEQ συγκεντρώσεων: 3.84 και 0.264 pg/l, αντίστοιχα, ενώ το ελάχιστο σε μονάδα όπου δέχεται βιομηχανικές εκροές και το μέγιστο σε MEYA όπου δεν υπάρχει παρόμοια συνεισφορά. Υπολογίστηκε η

μέση τιμή των 17 MEYA ίση με 0.84 pg/l TEQ. Αν και εικάζεται ότι η χλωρίωση αυξάνει τις ποσότητες PCDD/Fs στις εκροές των μονάδων, κάτι τέτοιο δεν επιβεβαιώνεται από τα αποτελέσματα των μετρήσεων, αφού μέγιστη και τρίτη μεγαλύτερη συγκέντρωση (1.6 pg/l TEQ) παρουσιάστηκαν σε μονάδες που δεν χρησιμοποιούν χλώριο. Οι εκροές που είχαν τα περισσότερα σωματίδια, παρουσίασαν και τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις. Στις δεκαπέντε από τις 17 MEYA η αναλογία D/F ξεπέρασε το ένα (1.735-261.1) και μάλιστα κατά πολύ τις περισσότερες φορές. Οι συγκεντρώσεις στις υδατικές εκροές δεν παρουσίασαν καμία συσχέτιση με αυτές στην λυμματολάσπη, εκτός του ότι οι υψηλότερες D/F αναλογίες (>40) στις εκροές, παρατηρήθηκαν σε τρεις μονάδες οι οποίες εμφάνισαν τις χαμηλότερες τιμές TEQ στην λυμματολάσπη.

Οι Kuchler and Brzeninski 2000 [49] ανέλυσαν 55 δείγματα εκροών από την Γερμανία. Οι τιμές των TEQ κυμάνθηκαν από 0.00009 μέχρι 0.1276 ng/l, με μέση τιμή κοντά στα 0.0269 ng/l και αριθμητικό μέσο τα 0.016 ng/l. Όπως ήταν αναμενόμενο τα λιπόφιλα αυτά συστατικά βρίσκονται στις εκροές σε σχετικά χαμηλές τιμές. Από το προφίλ συγκεντρώσεων φαίνεται ξεκάθαρα ότι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις παρουσιάζουν τα περισσότερο χλωριωμένα PCDD/Fs κάτι που ερμηνεύει και τις χαμηλές τιμές TEQ. Παρόλαυτα αυτά τα 2378-TCDD και 2378-TCDF βρέθηκαν στα δείγματα.

Δείγματα αποβλήτων πριν, κατά και μετά τη διάρκεια της επεξεργασίας των συνελέχθησαν και αναλύθηκαν από 37 MEYA στο Οντάριο για χρονική περίοδο μεγαλύτερη των οκτώ μηνών από τους Ho and Clement 1990 [50]. Οι μονάδες που εξετάστηκαν επεξεργάζονται πάνω από το 70% των ολικών αποβλήτων της περιοχής και 27 από αυτές μεταχειριζόταν δευτεροβάθμια επεξεργασία. Οι συγγραφείς μας ενημερώνουν ότι μόνο τα όκτα-χλωριωμένα συστατικά βρέθηκαν σε όλους τους τύπους του αποβλήτου που αναλύθηκαν, σε επίπεδα που κυμάνθηκαν από 0.7 μέχρι 28 ppt για το ωμό απόβλητο και 0.1-11 ppt για την χλωριωμένη τελική εκροή (οι τιμές αφορούν τα OCDD). Σε ένα δείγμα (σύνολο 54) ωμού αποβλήτου βρέθηκε TCDF (5ppt), ενώ σε ένα άλλο OCDF (3ppt). Η τελικές εκροές περιείχαν 0.1-11 ppt OCDD, 1-4 ppt HeptaCDD, 0.3 ppt TCDF και 0.5 ppt OCDF. Οι κύριες ποσότητες των PCDD/Fs βρέθηκαν στην λάσπη, αλλά και εκεί οι τιμές ήταν αρκετά χαμηλές.

Μονάδα επεξεργασίας που δέχεται στραγγίσματα από χώρο ελεγχόμενης ταφής αποβλήτων στην Ιαπωνία εξέτασαν οι Behnisch et al. 2001 [52]. Οι ακαθάριστες εκροές (στραγγίσματα) στη μονάδα περιείχαν 21 pg/l PCDD και 8.7 pg/l

PCDF, κάτι που σημαίνει ΣΤΕQ 0.66 pg/l, ενώ μετά το πρώτο βήμα της επεξεργασίας ήταν 5.8 και 7.9 pg/l αντίστοιχα. Αυτές οι εκροές πριν αποτελέσουν τις τελικές επεξεργάζονται με άνθρακα και έτσι στο περιβάλλον καταλήγουν 5.2 pg/l PCDD και 3.3 pg/l PCDFs, δηλαδή 0.0243 pg TEQ/l. Τελικά η επί τοις εκατό απομάκρυνση ήταν 75% για τα PCDD και 62% για τα PCDF. Τα νερά του ποταμού που επιβαρύνεται με τις εκροές εμφάνισαν 0.98 pg TEQ/l, ενώ σε απόλυτες τιμές οι συγκεντρώσεις ήταν 26 pg/l για τα PCDD και 15 pg/l για τα PCDF.

Την ποιότητα οικιακών υγρών αποβλήτων μελέτησαν οι Horstmann and McLachlan 1995 [51] προσδιορίζοντας έτσι την ποσότητα των PCDD/Fs σε αυτά. Τα επίπεδα PCDD/Fs (1.4-14 pg TEQ/ l) συγκρινόμενα με αυτά των απορροών από στέγες (1.7 pg TEQ/ l) και αυτών από εκπλύσεις δρόμων (1-11 pg TEQ/ l) βρέθηκαν αρκετά μικρότερα, έτσι συμπεραίνουν οι συγγραφείς ότι τα οικιακά απόβλητα συνεισφέρουν το σημαντικότερο μέρος των PCDD/Fs στις ΜΕΥΑ. Τα προφίλ των συγκεντρώσεων μαρτυρούν για άλλη μια φορά ότι τα αστικά απόβλητα περιέχουν υψηλές τιμές χλωριομένων με έξι έως οκτώ άτομα χλωρίου PCDD/Fs και μάλιστα συμφωνούν με το προφίλ συγκεντρώσεων από δείγματα γερμανικής λυμματολάσπης από ΜΕΥΑ που δέχεται αστικά απόβλητα. Στην ίδια λάσπη εκτιμήθηκε ότι τα οικιακά λύμματα συνεισφέρουν στους TEQ 8 φορές περισσότερο από ότι οι επιφανειακές εκπλύσεις. Οι συγκεντρώσεις PCDD/Fs στις εκροές πλυντηρίων βρέθηκαν υψηλές και αυτό ίσως εξηγεί τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις που παρατηρήθηκαν κατά τη διάρκεια των πρωινών ωρών.

4.5 Συμπεράσματα - Εκτίμηση κινδύνων

Από την ενασχόληση της βιβλιογραφίας που έγινε σε αυτό το κεφάλαιο φαίνεται ξεκάθαρα η διεθνής ανησυχία της επιστημονικής κοινότητας, αφού υπήρχε πλήθος αναφορών και με πολλές λεπτομέρειες. Παρόλαυτα λόγω της υψηλής τοξικότητας τους και των φαινομένων μόλυνσης οργανισμών που εμπλέκονται άμεσα στην τροφική αλυσίδα του ανθρώπου είναι αναγκαία η συνεχής ενδελεχής διερεύνηση της συμπεριφοράς τους.

Μελέτες σε πειραματόζωα έδειξαν ότι η διοξίνη προκαλεί μια σειρά τοξικών επιδράσεων (περιλαμβανομένης και ικανότητας καρκινογένεσης) σε έμβρυα και αναπτυσσόμενα άτομα τα οποία παρουσιάζουν την μεγαλύτερη ευαισθησία. Σχετικά χαμηλές εκθέσεις επιδρούν στον άνθρωπο, κυρίως στα έμβρυα, ενώ εκ γενετής

παραμορφώσεις έχουν παρατηρηθεί σε μεγαλύτερες εκθέσεις. Σε ενήλικες παρατηρήθηκαν βιοχημικές αλλοιώσεις αβέβαιης σημασίας, δερματικές παθήσεις συνήθως αντιστρέψιμες και αυξημένοι θάνατοι από μη-νεοπλασματικές παθήσεις του ήπατος. Υπάρχουν επίσης ενδείξεις για αύξηση της συχνότητας καρκίνου σε ομάδες με υψηλή έκθεση.

Με βάση τα πρόσφατα δεδομένα από πειραματικές και επιδημιολογικές μελέτες η Παγκόσμια Οργάνωση Υγείας (ΠΟΥ) προέβει πρόσφατα σε επανεκτίμηση της επικινδυνότητας της διοξίνης και στον προσδιορισμό της ανεκτής ημερήσιας πρόσληψης ('tolerance daily intake', TDI). Οι πλέον ευαίσθητοι δείκτες τοξικότητας της διοξίνης (εκτός από τον καρκίνο) είναι η αναπτυξιακή τοξικότητα, σαν ημερήσια ανεκτή πρόσληψη για τον άνθρωπο υπολογίστηκε μια έκθεση μεταξύ 1 και 4 pg ανά χιλιόγραμμο βάρους (όριο που βρίσκεται σε συμφωνία με ανάλογους υπολογισμούς της EPA). Το εύρος των τιμών αντανακλά την διαφορετική ευαισθησία των διαφόρων ειδών σε σχέση με λήψη της διοξίνης και τις ποικίλες τοξικές επιδράσεις της. Στην τελική έκθεση ο ΠΟΥ επισημαίνει ότι η παραπάνω τιμή αναφέρεται σε συνεχή έκθεση για παρατεταμένη περίοδο και βραχυχρόνιες αποκλίσεις από τα όρια αυτά δεν αναμένονται να έχουν αξιόλογες επιπτώσεις.

Τα παραπάνω όρια θεσπίστηκαν με τις ελάχιστες επιπτώσεις στον πιο ευαίσθητο οργανισμό και έχουν ενσωματωμένο ένα περιθώριο ασφαλείας, αν και βρίσκονται πολύ κοντά στα επίπεδα έκθεσης του γενικού πληθυσμού (ημερήσια έκθεση 1-3pg ανά χιλιόγραμμο βάρους ανά ημέρα). Αυτό σημαίνει ότι είναι ενδεχόμενο ορισμένες υπο-ομάδες ή άτομα να υφίστανται ήδη κάποιες οριακές τοξικές επιδράσεις των διοξινών, και ότι επιβάλλεται να επιδιωχθεί η μείωση της έκθεσης μέσω μακροπρόθεσμων μέτρων σε επίπεδα κάτω του 1pg ανά χιλιόγραμμο βάρους ανά ημέρα.

Περνώντας στους κινδύνους καρκινογένεσης, με βάση τις δοσολογικές σχέσεις από πειραματική καρκινογένεση και υποθέτοντας ότι ο άνθρωπος έχει την ίδια ευαισθησία όπως και τα πειραματόζωα, η EPA έχει υπολογίσει ότι για πρόκληση ενός καρκίνου ανά εκατομμύριο (που θεωρείται το ανεκτό όριο) αρκεί ισόβια έκθεση σε 0.01pg TCDD ανά χιλιόγραμμο βάρους ανά ημέρα. Αυτό σημαίνει ότι η συνήθης ημερήσια έκθεση σε 1-3pg TEQ ανά χιλιόγραμμο βάρους μπορεί να προκαλέσει μέχρι και 100-3000 καρκίνους ανά εκατομμύριο πληθυσμού. Σε ένα πληθυσμό ενός εκατομμυρίου ατόμων στις δυτικές χώρες, περίπου 200-250 χιλιάδες εμφανίζουν

καρκίνο, δηλαδή με βάση τους παραπάνω υπολογισμούς οι διοξίνες μπορεί να προκαλούν ένα στους χίλιους καρκίνους.

Η συμπεριφορά τους πριν, κατά και μετά την διάρκεια επεξεργασίας υγρών αποβλήτων παρουσιάστηκε πολύπλοκη και σε μερικά σημεία όχι πλήρως ξεκαθαρισμένη. Ωστόσο κάποια συμπεράσματα μπορούν να εξαχθούν. Οι διοξίνες έχουν και αυτές μεγάλο $\log k_{ow}$ κάτι που τις οδηγεί να προσροφώνται στα σωματίδια του λύμματος. Στην υγρή φάση πάλι δένονται με τα αιωρούμενα στερεά, ενώ σε απόλυτες τιμές συγκεντρώσεων τα μόρια με τα περισσότερα άτομα χλωρίου κυριαρχούν. Η βιοαποικοδόμηση τους μειώνεται με την αύξηση των ατόμων χλωρίου στο μόριο των συστατικών, ενώ σε γενικές γραμμές δεν είναι έντονη, αλλά λαμβάνει χώρα και αερόβια και αναερόβια. Σε πολλά δείγματα υδατικών εκροών συντηντήθηκαν τα πλέον επικίνδυνα τετράχλωρο διβένζο-π-διοξίνη και το ομοταγές φουράνιο, κάτι που εγείρει προβληματισμό και ανάγκη για αναστοχασμό στο κατά πόσο το περιβάλλον θα μείνει ανέπαφο από την συγκεκριμένη ρύπανση. Μερικές φορές μάλιστα τα επιτρεπά όρια ξεπεράστηκαν. Οι λάσπες ήταν πιο πλούσιες σε διοξίνες και φουράνες, ενώ και εδώ αρκετές φορές οι συγκεντρώσεις ήταν πάνω από τα επιτρεπτά όρια για χρήση της λάσπης σε καλλιέργειες. Το γεγονός αυτό εντείνει την περιβαλλοντική ανησυχία. Οι ποσότητες των PCDD/Fs ήταν σε μεγάλο βαθμό εξαρτημένες από το είδος και την προέλευση του αποβλήτου. Ξεκάθαρα υψηλότερες συγκεντρώσεις PCDD/Fs παρουσιάστηκαν σε αστικοποιημένες και βιομηχανοποιημένες περιοχές.

Πολλοί ερευνητές δούλεψαν ως ‘αρχαιολόγοι’ της ρύπανσης, πιστεύοντας ότι έτσι θα δωθούν πιο ξεκάθαρες απαντήσεις. Τα αποτελέσματα τους επιβεβαιώνουν ότι τα τοξικά αυτά στοιχεία παραμένουν ανέπαφα στο περιβάλλον, αφού τα προφίλ των συγκεντρώσεων του σήμερα και του χθές είναι παρόμοια. Οι κοινωνικοοικονομικές συνθήκες επηρεάζουν επίσης το επίπεδο της μόλυνσης. Σε ορισμένες μελέτες παρατηρήθηκε ένας συσχετισμός μεταξύ των κατανομών των ομόλογων ομάδων μεταξύ λάσπης και υδάτινης εκροής.

4.6 Βιβλιογραφία 5^{ου} Κεφαλαίου

1. CRE. Emissions of environmental concern. Report no. ECSC 7220-EC/OH. UK: CRE, 1994.
2. Dumler-Gradl R, Thoma H, Vierle O. Research program on dioxin/furan concentration in chimney soot from house heating systems in the Bavarian area. *Organohalogen Compounds* 1995;24:115-118.
3. Cains PW, Dyke PH. Chlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans in waste combustion: formation mechanisms and analysis of UK plant measurements. ETSU Report R80. UK: ETSU, 1993.
4. Oehme M, Muller MD. Levels and congener patterns of PCDDs and PCDFs in solid residues from wood-fired boilers. Influence of combustion conditions and fuel type. *Chemosphere* 1995;30:1527-1539.
5. HMIP. A review of dioxin emissions in the UK Report No. DoE/HMIP/RR/95/004. London: DOE, 1995a.
6. P.H. Dyke, C. Foanbj, M. Wenborn', P.J. Coleman. A review of dioxin releases to land and water in the UK. *The Science of the Total Environment* 207 (1997) 119-131.
7. Lexen K, de Wit C, Jansson B, et al. Polychlorinated dibenzop-dioxin and dibenzofuran levels and patterns in samples from different Swedish industries analysed within the Swedish dioxin survey. *Chemosphere* 1993;27:163-170.
8. US EPA. Estimating exposure to dioxin-like compounds, volume properties, sources, occurrence and background exposures, review draft II: EPA/600/6-88/005Cb. Washington: EPA, 1994.
9. Strandell ME, Lexen KM, de Wit CA et al. The Swedish dioxin survey: summary of results from PCDD/F and coplanar PCB analyses in source-related samples. *Organohalogen Compounds* 1994;20:363-366.
10. TNO. Emissions of dioxins in the Netherlands. TNO/RIVM, report 770501018. Netherlands: TNO, 1994.
11. F. X. Rolaf van Leeuwen, Mark Feeley, Dieter Schrenk, John Christian Larsen, William Farland and Maged Younes Dioxins: WHO's tolerable daily intake (TDI) revisited. *Chemosphere* 2000,40, Pages 1095-1101.
12. A. Sheffield 1985. Sources and releases of PCCDs and PCDFs to the Canadian environment. *Chemosphere*, **14**, 811-814.
13. C. M. Kao and M. J. Wu 2000. Enhanced TCDD degradation by Fenton's reagent preoxidation:.. *Journal of Hazardous Materials*, **30**, Pages 197-211.

14. S.C. Long, C. Lutes, C.M. Kao and A. Dasinger (1999), Chemical oxidation of dioxin contaminated soil. *Environ. Eng. Sci.*
15. J.E. Rogers, D.A. Abramowicz, Anaerobic dehalogenation and its environmental implications, EPA 600/SR-93/131, US EPA, Athens, GA, USA, 1993.
16. C.E. Orazio, S. Kapila, R.K. Puri and A.F. Yanders, Persistence of chlorinated dioxins and furans in the soil environment. *Chemosphere* **25** (1992), p. 1469.
17. Hagenmaier H, Brunner H. Isomer specific analysis of pentachlorophenol and sodium pentachlorophenate for 2,3,7,8-substituted PCDD and PCDF at sub-ppb levels. *Chemosphere* **25** (1992), p. 1457-1462.
18. WHO, 1996. Coordinated exposure study: Levels of PCBs, PCDDs and PCDFs in human milk; Environmental Health in Europe, No. 3
19. Van den Berg, M., Birnbaum, L., Bosveld, B.T.C., Brunström, B., Cook, P., Feeley, M., Giesy, J., Hanberg, A., Hasegawa, R., Kennedy, S.W., Kubiak, T., Larsen, J.C., van Leeuwen, F.X.R., Liem, A.K.D., Nolt, C., Peterson, R.E., Poellinger, L., Safe, S., Schrenk, D., Tillitt, D., Tysklind, M., Younes, M., Waern, F. and Zacharewski, T., 1998. *Environ. Health Perspec.* **106** 12, p. 775.
20. R. M. Wittich. Degradation of dioxin-like compounds by microorganism, 1998, Applied Microbiology and Biotechnology 49: 489-499.
21. Fiedler H. Formation and sources of PCDD and PCDF. Organohalogen Compounds 1993;11:221-228.
22. WHO, 1991. Consultation on Tolerable Daily Intake from Food of PCDDs and PCDFs, WHO Regional Office for Europe. EUR/ICP/PCS 030.
23. ICI. Report to Chief Inspector - HMIP Authorization AK6039 - Improvement condition part 8, table 8.1, item 2: Formation of dioxins in oxychlorination, significance for human health and monitoring proposals. ICI Chemicals and Polymers Ltd report NWJP/BMTD, 27 April 1994.
24. Kaune A. Dioxine und Furane - Quellen, Eintrage in die Umwelt und Aufnahme durch den Menschen (Literaturestudie) (provided by G Eduljee, ERM), 1991.
25. NATO/CCMS. Pilot study on international exchange on dioxins and related compounds. Formation of dioxins and related compounds in industrial processes. North Atlantic Treaty Organisation Committee on the Challenges of Modern Society. Report No. 173, 1988.
26. Sandalls J, Berryman R, Bennett L, Newstead D, Fox A. Mass balance of polychlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans in recycling paper mill.

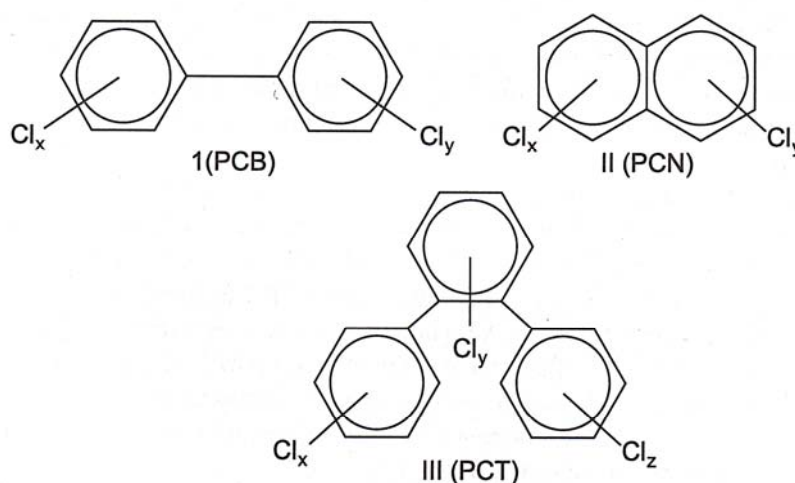
- Chemosphere 1996;28: 1633-1639.
27. Cains PW, McCausland LJ, Fernandes AR, Dyke PH. Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans formation in incineration: effects of flyash and carbon source. Environ Sci Technol 1997;3:776-785.
 28. EA. A preliminary assessment of trace organic contaminants in household waste. London: Environment Agency, 1997b.
 29. HMIP. Technical and economic study of incineration processes. Report No DoE/HMIP/RR/95/027. London: DOE, 1995.
 30. Santl H, Bichlmaier A, Gruber L, Stohrer E. Mass balance of polychlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans in recycling paper mill. Chemosphere 1994;28:1633-1639.
 31. Williams DT, LeBel GL, Benoit FM. Polychlorodibenzodioxins and polychlorodibenzofurans in dioxazine dyes and pigments. Chemosphere 1992;24:169-180.
 32. ETSU. An emissions audit of a biomass combustor burning treated wood waste. ETSU B1313-P4. UK: ETSU, 1993.
 33. Christmann W, Kasiske D, Kloppel KD, Partscht H, Rotard W. Combustion of polyvinylchloride - an important source for the formation of PCDD/PCDF. Chemosphere 1989;19:387-392.
 34. Carroll WF Jr. Is PVC in house fires the great unknown source of dioxins? Fire Mater 1996;20:161.
 35. Jones KC, Sewart AP. Dioxins and furans in sewage sludge. Report for DOE and UK Water Industries Research, 1995.
 36. EA. A review of dioxin releases to land and water in the UK. R and D publication 3. London: Environment Agency, 1997.
 37. Heindl A, Hutzinger O. Search for industrial sources of PCDD/PCDFs: IV ehthalocyanine dyes. Chemosphere 1989;18:1207-1211.
 38. Eduljee GH, Dyke PH. An updates inventory of potential PCDD and PCDF emission sources in the UK. Sci Total Environ 1996;177:303-321.
 39. Lamparski, L., Nestrick, T. and Stenger, V. (1984). Presence of chlorinated dioxins in a sealed 1933 sample of dried municipal sewage sludge. Chemosphere, 13, 361-365.
 40. A. Sewart 1, S. J. Harrad 2, M. S. McLachlan 3, S. P. McGrath 4 and K. C. Jones I. PCDD/Fs AND NON-o-PCBs IN DIGESTED U.K. SEWAGE SLUDGES. *Chemosphere*, Vol. 30, No. 1, pp. 51-67, 1995.

41. E. Eljarrat, J. Caixach and J. Rivera (1999). Decline in PCDD and PCDF Levels in Sewage Sludges from Catalonia (Spain). ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY VOL. 33, NO. 15.
42. Rappe, C., Kjeller, L-O. and Andersson, R. (1989). Analysis of PCDDs and PCDFs in sludge and water samples. *Chemosphere*, **19**, 13-20.
43. US EPA National Sewage Sludge Survey, PB 90-107491 (1989)
44. Hagenmaier, H. (1988). Investigation into PCDD/F levels and selected chlorohydrocarbons in sewage sludges. Waste Management Research Report 103 03 305. Commissioned by the Federal Environmental Office. BRD.
45. Dag Broman, C. Naf, C. Rolff and Y. Zeburh, 1990. ANALYSIS OF POLYCHLORINATED DIBENZO'P'DIOXINS (PCDD) AND POLYCHLORINATED DIBENZOFURANS (PCDF) IN SOIL AND DIGESTED SEWAGE SLUDGE FROM STOCKHOLM, SWEDEN. *Chemosphere*, **21**, 1213-1220.
46. C. Rappe, R. Andersson, K. Lundstorm and K. Wiberg 1990. Levels of polychlorinated dioxins and dibenzofurans in commercial detergents and related products. *Chemosphere*, **21**, 43-50.
47. M. Pereira and B. Kuch 2005. heavy metals, PCDD/F and PCB in sewage sludge samples from two wastewater treatment facilities in Rio de Janeiro State, Brazil. *Chemosphere*, **60**, 844-853.
48. E. Pujadas, J. Diaz- Ferrero, R. Marti, F. Broto-Puig, L. Comellas and M. C. Rodriguez-Larena (2001). Application of the new C₁₈ speedisks to the analysis of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in water and effluents samples. *Chemosphere*, **43**, 449-454.
49. T. Küchler and H. Brzezinski (2000). Application of GC-MS/MS for the analysis of PCDD/Fs in sewage effluents. *Chemosphere*, **40**, 213-220.
50. A. Ho and R. Clement (1990). Chlorinated dioxins/furans in sewage and sludge of municipal water pollution control plants. *Chemosphere*, **20**, 1549-1552.
51. M. Horstmann and M. McLachlan (1995). Concentrations of Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins (PCDD) and Dibenzofurans (PCDF) in Urban Runoff and Household Wastewaters. *Chemosphere*, **31**, 2887-2896.
52. P. Behnisch, K. Fujii, K. Shiozaki, I. Kawakami, Shin-ichi Sakai (2001). Estrogenic and dioxin-like potency in each step of a controlled landfill leachate treatment plant in Japan. *Chemosphere*, **43**, 977-984.
53. Altwicker E. 1991. Some laboratory experimental designs for obtaining dynamic property data on dioxins. *The Sci. of the total Env.*, **104**, 47-72.

5 . Πολυχλωριωμένα Διφαινύλια (Polychlorinated Biphenyls, PCBs)

5.1 Εισαγωγή

Η τελευταία κατηγορία οργανικών μικρορύπων που εξετάσαμε είναι τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCBs). Η σύνθεση τους είναι μοναδική, ενώ παρουσιάζονται στο περιβάλλον ως σύνθετα μίγματα 209 διαφορετικών συστατικών. Η συνθεσή τους πρωτοπεριγράφηκε το 1881 από τους Schmidt and Schultz, ενώ οι βιομηχανικές τους εφαρμογές άρχισαν από το 1930 [33]. Καθώς οι ενώσεις αυτές χαρακτηρίζονται από εξαιρετικά ελκυστικές ιδιότητες, όπως η μη αναφλεξιμότητα τους, η θερμική και χημική σταθερότητα τους και η πολύ μικρή ηλεκτρική αγωγιμότητα τους, χρησιμοποιούνται ως ψυκτικά και μονωτικά μετασχηματιστών και πυκνωτών, ως επιβραδυντικά καύσης, ως πρόσθετα για την ευκαμψία μονωτικών υλικών και σε χρώματα, βερνίκια, λιπαντικά. Η χημική τους δομή, καθώς και κάποιων συγγενών με αυτά ενώσεις όπως τα πολυχλωριωμένα ναφθαλένια (polychlorinated naphthalenes – PCNs) και τα πολυχλωριωμένα τριφαινύλια (polychlorinated terphenyls – PCTs) φαίνεται στο σχήμα 1.



Σχήμα 1. Χημική δομή των πολυχλωριωμένων διφαινυλίων.

5.2 Συμπεριφορά PCBs στο περιβάλλον

Η ανάλυση των PCBs σε περιβαλλοντικά δείγματα άρχισε το 1966 όταν διαπιστώθηκε η βιολογική τους δράση [33]. Με την πρόοδο της χημικής ανάλυσης η ταυτοποίηση των διαφόρων συστατικών έγινε δυνατή, κάτι το οποίο αποτελεί βασική προϋπόθεση για την κατανόηση των φαινομένων της βιοσυσώρευσης, της μετατροπής και της μεταφοράς τους.

Αν και η χρήση τους σήμερα στην βιομηχανία απαγορεύεται, ή τουλάχιστον έχει μειωθεί δραστικά, τα PCBs εμφανίζονται ακόμη στο περιβάλλον. Η εκτεταμένη χρήση τους έχει αφήσει τα σημάδια της στο περιβάλλον. Οι ενώσεις αυτές είναι ελάχιστα διαλυτές στο νερό, ενώ προσροφούνται ισχυρά στα αιωρούμενα στερεά και στα ιζήματα (οι τιμές στα ιζήματα μπορεί να κυμαίνονται από 10 έως 1000μg/kg) [32]. Η διαλυτότητα τους στο νερό μειώνεται όταν αυξάνεται η περιεκτικότητα του μορίου σε χλώριο. Ο κατασκευαστής του Aroclor 1242, η γνωστή σε όλους Monsanto, δώσει διαλυτότητα στο νερό ίση με 200 ppb [29]. Τα πρώτα δύο ψηφία του αριθμού μετά την εμπορική ονομασία του προϊόντος υποδηλώνουν το είδος του διφαινυλίου, ενώ τα δύο τελευταία την περιεκτικότητα σε χλώριο. Παρουσία μη ιονικών επιφανειοδραστικών μπορεί να αυξήσει την διαλυτότητα των PCBs στο νερό.

Καθώς είναι ελάχιστα διαλυτά στο νερό μεγάλες συγκεντρώσεις παρουσιάζονται στον αέρα. Για παράδειγμα, το 2000, οι ετήσιες ατμοσφαιρικές εκπομπές στη Γαλλία από ελεγχόμενες πηγές προέλευσης εκτιμήθηκαν στα 42 kg [18]. Ακόμη, αφού αυτά προσροφώνται στην επιφάνεια των στερεών αναμένεται να βρίσκονται στον πάτο και τα τοιχώματα του αποχετευτικού συστήματος [29]. Τα μονοπάτια που ακολουθεί το λύμμα μέχρι να φτάσει σε μονάδα μολύνονται, ενώ εκεί θα δεθεί με τα στερεά και αυτό φαίνεται και από το ότι στην Ελβετία, το 2003, το ισοζύγιο μάζας για τα εκεί επίπεδα εκτιμά συνολικό φορτίο εισροής PCBs σε MEYA από 110 μέχρι 125 kg/year [18].

Λόγω της τοξικότητάς τους τα PCBs, όπως και οι PAHs, είναι βλαπτικοί στο οικοσύστημα ακόμη και στις σχετικά μικρές συγκεντρώσεις που παρουσιάζουν στο περιβάλλον : $<1 \mu\text{g L}^{-1}$ στα επιφανειακά νερά και λιγότερο από κάτι δέκατα των ng m^{-3} σε ατμοσφαιρικό αέρα (Sweetman and Jones, 2000 [1], Mackay and Wania, 1995 [2] και Thomas, 1990 [3]). Στην βιβλιογραφία αναφέρεται ότι η κατανομή των οργανικών ρυπαντών ανάμεσα στην αέρια, τη διαλυμένη και σωματιδιακή φάση, όπου και καθορίζει (η κατανομή) το μετασχηματισμό και μεταφορά τους ορίζεται από

τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες όπως η τάση ατμών (vapor pressure (p)), η σταθερά του Ανρί (Henry's law constant (H)), και τον συντελεστή κατανομής μεταξύ οκτανόλης ερού (octanol/water partition coefficient (K_{ow})). Συστατικά με χαμηλή τάση ατμών και μεγάλο K_{ow} τείνουν να βρίσκονται στα σωματίδια, ενώ αυτά με υψηλή τάση ατμών και χαμηλή K_{ow} γενικά εμφανίζονται στην αέρια φάση (Weiss, 2000 [5]). Συστατικά με χαμηλότερες σταθερές H τείνουν να είναι πιο εύκολα διαλυτά (Burkhard et al., 1985 [6]).

Η αποδόμησή τους είναι αντιστρόφως ανάλογη με τον αριθμό των χλωρίων στο μόριο του κάθε συστατικού. Ποσοστό χλωρίων μεγαλύτερο του 42% εμποδίζει την αποικοδόμηση [32]. Επίσης, όλες αυτές οι ενώσεις είναι σταθερές στην υδρόλυση, στη χημική οξείδωση και θερμική διάσπαση. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα οι ενώσεις αυτές να συσσωρεύονται σε μεγάλες συγκεντρώσεις, ιδιαίτερα στα αιωρούμενα σωματίδια και στα ιζήματα.

Οι πολυχλωριωμένες αρωματικές ενώσεις έχουν μια αξιοσημείωτη τάση να βιοσυσσωρεύονται στους λιπώδεις ιστούς, ιδιαίτερα σ' αυτούς των ανωτέρων οργανισμών [7]. Εξαιτίας της αργής αποικοδόμησης τους φτάνουν μέσα στην τροφική αλυσίδα και στον άνθρωπο [24]. Οι ενώσεις αυτές και ιδιαίτερα τα PCBs ανιχνεύονται σήμερα σε παγκόσμια κλίμακα σε οργανισμούς των πόλων, σε αυγά, μύδια, πτηνά και ανώτερα θηλαστικά. Η τοξικότητα των PCBs, PCNs και PCTs εξαρτάται από το είδος και το ισομερές του. Γενικά δεν θεωρούνται ιδιαίτερα τοξικές για τα πτηνά και τα θηλαστικά. Η παρατηρούμενη τοξικότητα τους πιστεύεται ότι οφείλεται στις προσμίξεις χλωριωμένων διβενζοφουρανίων και διβένζο-π-διοξινών, για αυτό και στην βιβλιογραφία πολύ συχνά συνταντώνται ως dioxin-like συστατικά.

Πολλές από τις χλωριωμένες αρωματικές οργανικές ενώσεις βρίσκονται σε αρκετά βιομηχανικά απόβλητα και σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις στα αστικά λύματα. Ότι αφορά τα PCBs είναι γνωστό ότι αυτές οι ενώσεις δρουν συνεργιστικά με τα παρασιτοκτόνα και το αρσενικό. Διαπιστώθηκε ότι τα PCBs και το DDT ενεργοποιούν στο ήπαρ των πτηνών ένζυμα, τα οποία μετατρέπουν τα οιστρογόνα σε υδατοδιαλυτή μορφή με αποτέλεσμα να απομακρύνονται εύκολα από το σώμα [13]. Πιστεύεται ότι η μείωση των οιστρογόνων οδηγεί σε μείωση του αποθηκευμένου ασβεστίου. Αυτό έχει ως συνέπεια ο φλοιός των αυγών να είναι πτωχότερος σε ασβέστιο [12].

Τα στερεά απόβλητα, που περιέχουν χλωριωμένες αρωματικές ενώσεις δημιουργούν περιβαλλοντικά προβλήματα. Η διαθεσή τους σε χωματερές δεν

εγκυμονεί κινδύνους, αν ληφθεί πρόνοια για την σταθεροποίηση τους με τη χρησιμοποίηση κατάλληλων ανόργανων ξηροπηκτών. Λόγω της μικρής διαλυτότητας τους στο νερό, κάτι που συνεπάγεται και χαμηλή ταχύτητα μετακίνησης στο έδαφος έχει ως αποτέλεσμα να παραμένουν προσροφημένες στο έδαφος [16].

Ο ΠΟΥ (World Health Organisation, WHO) αναγνώρισε σε 12 PCBs να έχουν παρόμοια τοξικότητα με αυτή των PCDDs και PCDFs. Αυτά τα τύπου-διοξίνης (dioxin-like) PCB κατηγοριοποιήθηκαν σύμφωνα με τον αριθμό των χλωρίων στην όρθο-θέση : τέσσερα non-ortho (IUPAC nos. 77, 81, 126 and 169) και οχτώ mono-ortho (IUPAC nos. 105, 114, 118, 123, 156, 157, 167 and 189) (Van den Berg et al., 1998 [9]). Στον πίνακα 1 φαίνονται οι τιμές των TEFs για τα παραπάνω PCBs.

Συστατικό	Τιμή TEFs
Non-ortho PCBs	
PCB 77	0.0001
PCB 81	0.0001
PCB 126	0.1
PCB 169	0.01
Mono-ortho PCBs	
PCB 105	0.0001
PCB 114	0.005
PCB 118	0.0001
PCB 123	0.0001
PCB 156	0.0005
PCB 157	0.0005
PCB 167	0.00001
PCB 189	0.0001

Πίνακας 1. Τιμές των TEFs για 12 PCBs σύμφωνα με τον ΠΟΥ.

5.3 PCBs σε λυμματολόσπη

Καθώς η επικινδυνότητα των PCBs έχει αποδειχτεί η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει θεσπίσει ανώτατο όριο συγκέντρωσης PCB σε λυμματολόσπη όταν αυτή πρόκειται να εφαρμοστεί σε καλλιέργειες. Τα συστατικά που έχει ορίσει η οδηγία αφορά τα 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180 PCB και δεν πρέπει να ξεπερνούν τα 0.8 mg/kg ξ.β. Στην Γερμανία το όριο που θεσπίστηκε το 1992, είναι πιο αυστηρό, αλλά αφορά τη χρήση λυμματολόσπης σε καλλιέργειες και περιλαμβάνει τα παραπάνω PCBs (δείκτες-indicators) και είναι ίσο με 0.2 mg/kg ξ.β. ή εκφρασμένο σε ολικά TEQ δεν πρέπει να ξεπερνά τα 100 ng TEQ/kg.

Λόγω των λιποφιλικών και υδροφοβικών ιδιοτήτων τους, τα PCBs, που εισέρχονται στην επεξεργασία προσροφώνται σε σημαντικό βαθμό στα σωματίδια οργανικό υλικό και απομακρύνονται κατά την πρωτοβάθμια και δευτεροβάθμια καθίζηση των υγρών αποβλήτων με συνέπεια αυτά να μεταφέρονται στις λάσπες (Beck et al., 1996 [27]).

Σε σύνολο 46 PCBs οι Stevens et al. 2003, [23] βρήκαν τιμές από 110 μέχρι 440 $\mu\text{g/kg}$ επι ξηρού βάρους για 14 δείγματα λάσπης από διάφορες ΜΕΥΑ. Το άθροισμα των PCBs που έχει ορίσει η Ε.Ε. ήταν μεταξύ 44 $\mu\text{g/kg}$ και 180 $\mu\text{g/kg}$, με μέση τιμή τα 81 $\mu\text{g/kg}$ ξ.β., δηλαδή πολύ κάτω από τα 800 $\mu\text{g/kg}$. Στην ίδια χώρα οι Alock και Jones 1993 [4] σε δείγματα από 12 ΜΕΥΑ στην βορειοδυτική Αγγλία ανίχνευσαν ποσότητες PCBs μεταξύ 106 και 712 $\mu\text{g/kg}$ ξ.β., με μέση τιμή τα 292 $\mu\text{g/kg}$. Τα δι- και πέντα- χλωριομένα διφαινύλια συνεισέφεραν περισσότερο στην ΣPCB συγκέντρωση. Τα 6 συστατικά που έχει ορίσει η Ε.Ε. και η IUPAC συναντήθηκαν με την εξής σειρά αφθονίας 101>180>153>138>52>28. Οι βιομηχανικές εισροές φαίνεται να επηρεάζουν τα επίπεδα των ΣPCB στην λάσπη.

Απέναντι από την Αγγλία, στην Ιρλανδία πολύ πιο ενθαρρυντικά βρέθηκαν τα αποτελέσματα. Οι McGrath et al. 2000 [8] σε μια συνολική μελέτη που πραγματοποίησαν για την δυνατότητα της Ιρλανδικής λυμματολάσπης να χρησιμοποιηθεί ως λίπασμα δίνουν την τιμή των 67 μg ΣPCB/kg ξ.β.

Οι Hagenmaier et al. 1992, [10] για δείγματα λάσπης που χρησιμοποιείται για λίπασμα σε καλλιέργειες από 13 ΜΕΥΑ στην Γερμανία, δίνουν μέγιστη τιμή τα 3456 $\mu\text{g/kg}$, ελάχιστη τιμή τα 233 $\mu\text{g/kg}$, μέση τα 911 $\mu\text{g/kg}$ και διάμεσο τα 674 $\mu\text{g/kg}$ ξ.β. Όπως φαίνεται οι περισσότερες μονάδες παράγουν λάσπη πάνω από το επιτρεπτό όριο. Στην ίδια χώρα που έχει θεσπιστεί ένα επιπλέον όριο (να μην υπερβαίνει κανένα μεμονωμένο PCB τα 200 $\mu\text{g/kg}$) οι έχουν αναφερθεί τιμές 500 $\mu\text{g/kg}$ ξ.β.

Στην κατάλευκη Ελβετία οι Frost et al. 1993 [26] μέτρησαν παρόμοιες συγκεντρώσεις PCBs σε 16 ΜΕΥΑ και 11 βιομηχανικές μονάδες με διάμεσο εκφρασμένο ως Σ7 PCB 15 $\mu\text{g/kg}$. Σε ανάλογη έρευνα οι Berset και Holzer (1999) [30] σε 12 μονάδες επεξεργασίας βρήκαν μέση τιμή Σ7 PCB ίση με 94 $\mu\text{g/kg}$ ξ.β. Γενικότερα τα περισσότερα χλωριομένα PCBs ήταν κυρίαρχα ($\text{Cl}_5 - \text{Cl}_7$) καθώς τα PCBs που περιείχαν τρία ή τέσσερα άτομα χλωρίου ανιχνεύθηκαν μόνο σε μικρές ποσότητες. Δεν παρατηρήθηκε συσχέτιση μεταξύ των PCB επιπέδων και τον τύπο του αποβλήτου, κάτι που σημαίνει πως εκτός από τις βιομηχανικές εκροές και άλλες πηγές παίζουν σημαντικό ρόλο στο φορτίο των PCBs στην λυμματολάσπη.

Οι Ottaviani et al. 1993 [22], στην πρωτεύουσα της Ιταλίας (Ρώμη), ανέλυσαν δείγματα λυμματολάσπης από την εκεί MEYA. Η μονάδα εξυπηρετεί περί τους 800000 κατοίκους ανά ημέρα, το απόβλητο επεξεργάζεται με βιολογική οξείδωση, η λάσπη που παράγεται σταθεροποιείται αναεροβικά πριν περάσει από πρέσσα για να μειωθεί το περιεχόμενό της σε νερό και οι δειγματοληψίες διήρκεσαν 5 μήνες (Ιανουάριος- Μάιος 1990). Το σύνολο των PCBs που βρέθηκε στις λάσπες ήταν από 210 έως 1010 $\mu\text{g/kg}$ ξ.β. Σε δύο από τα δείγματα οι συγκεντρώσεις των PCBs έφτασαν (790 $\mu\text{g/kg}$ ξ.β.) ή και ξεπέρασαν τα επιτρεπτά όρια για χρήση λυμματολάσπης σε καλλιέργειες (800 $\mu\text{g/kg}$ ξ.β.). Τέλος οι συγγραφείς θεωρούν την λάσπη της MEYA πιο κοντά σε βιομηχανική λάσπη σε σχέση με τα PCBs.

Οι Eljarrat et al. 2002 [11] μελέτησαν τις συγκεντρώσεις 7 PCBs σε λυμματολάσπη από 8 MEYA στην Ισπανία. Τα υψηλότερα επίπεδα PCB βρέθηκαν στην MEYA Vilafranca (72.5 ng/g ξ.β), ακολούθησαν οι μονάδες Roses (με 49.9 ng/g ξ.β.) > Lleida (48.7 ng/g ξ.β.) > Reus (40.0 ng/g ξ.β.) > Tossa (37.1 ng/g ξ.β.) > Mataró (28.0 ng/g ξ.β.) > Figueres (23.4 ng/g ξ.β.) > Olot (22.7 ng/g ξ.β.). Οι συγκεντρώσεις σε όλες τις πειπτώσεις βρέθηκαν αρκετά κάτω από τα όρια, ενώ υπολογίστηκαν και οι TEQ, σύμφωνα με τον ΠΟΥ, για τα PCBs που έχουν παρόμοια δράση με τις διοξίνες (dioxin-like compounds) που κυμάνθηκαν από 1.86 μέχρι 6.62 ng TEQ/kg . Συγκρίνοντας τα αποτελέσματά τους οι συγγραφείς (αλλά και εμείς) με προηγούμενα από τη δεκαετία του 80 και έπειτα παρατηρούμε μία γενική μείωση των συγκεντρώσεων PCBs στα υγρά απόβλητα.

Οι Blanchart et al. 2001 [24], [18] μετρούν τα επίπεδα PCBs σε λυμματολάσπες για τέσσερις μονάδες στη Γαλλία. Οι MEYA αυτές εξυπηρετούν περίπου 8000000 κατοίκους και βρίσκονται στο Παρίσι. Οι τιμές των συγκεντρώσεων ως άθροισμα 7 PCBs είναι για 37, 140, 654 και 120-1930 $\mu\text{g/kg}$ ξ.β. για τις μονάδες Valenton, Colombes, Acheres και Seine Aval, αντιστοίχως.

Στην γειτονιά μας την Ελλάδα, οι Mantis et al. 2005 [31] μας δίνουν Σ7 PCB, για την περιοχή της Θεσσαλονίκης, ίσο με 131 ± 10 $\mu\text{g/kg}$ ξ.β. για λάσπη από αστικά απόβλητα και 163 ± 28 $\mu\text{g/kg}$ ξ.β. για λάσπη από βιομηχανικά απόβλητα. Από το ίδιο εργαστήριο οι Katsoyiannis and Samara, 2004 [32] εξέτασαν αποκλειστικά την μονάδα που επεξεργάζεται αστικά απόβλητα και αφορά 26 POPs (Persistent organic pollutants), 19 οργανοχλωριωμένα συστατικά (organochlorine compounds, OCs) και τα 7 γνωστά πλέον πολυχλωριωμένα διφαινύλια (Polychlorinated Biphenyls, PCBs). Τα αστικά υγρά απόβλητα μελετήθηκαν και οι ρυθμοί απομάκρυνσης σε διάφορα

στάδια της συμβατικής επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων και της ενεργούς ιλύος υπολογίστηκαν. Οι ολικές PCB συγκεντρώσεις στην λυμματολάσπη κυμάνθηκαν από 185 μέχρι 765 $\mu\text{g/kg}$ ξ.β., δηλαδή ήταν συνεχώς κάτω από το όριο για αγροτική χρήση της.

Πόλη/Χώρα	ΣPCBs	Αναφορά
8 Ισπανικές ΜΕΥΑ	22.7-72.5	[11]
UK λάσπη (14 ΜΕΥΑ)	81	[23]
Παρίσι Acheres	654	[24]
Παρίσι Colombes	140	[24]
Παρίσι Valenton	37	[24]
Παρίσι Seine aval	120-1930	[18]
Ρώμη	210-1010	[22]
ΜΕΥΑ σε Czystochowa (Πολωνία)	89	[28]
ΜΕΥΑ σε Chorzow (Πολωνία)	1150	[28]
ΜΕΥΑ στη Νορβηγία	42.2	[28]
ΜΕΥΑ στη Σουηδία (1993)	113	[28]
ΜΕΥΑ στη Σουηδία (1989-1991)	80-7000	[28]
ΜΕΥΑ στον Καναδά	550	[4]
ΜΕΥΑ στην Ολλανδία	950	[4]
ΜΕΥΑ στη Γερμανία	4100	[4]
Λυμματολάσπη σε UK	292	[4]
Λυμματολάσπη στην Ελβετία	91	[26]
Ιρλανδία	67	[8]
ΜΕΥΑ στην Θεσσαλονίκη	550	[28]

Πίνακας 4. Συγκεντρώσεις PCBs σε λάσπες από διάφορες ΜΕΥΑ.

5.4 PCBs σε υδάτινες εκροές

Η σχέση των PCBs με τις υδατικές εκροές μονάδων αφορά κυρίως τα διακυμένα σωματίδια του επεξεργασμένου νερού, αφού αυτές οι ενώσεις όπως αναφέρθηκε προσροφώνται στα σωματίδια και απομακρύνονται με την λάσπη.

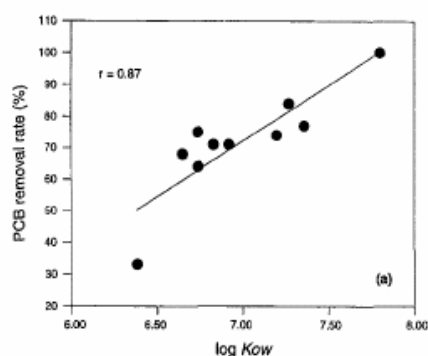
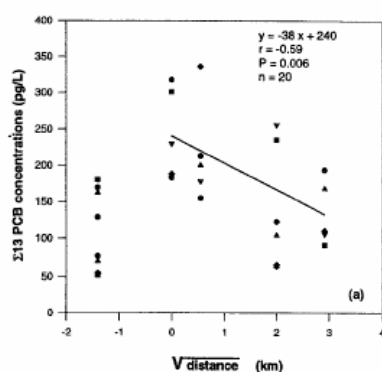
Οι εκροές ΜΕΥΑ στην πολιτεία Indiana των ΗΠΑ μελετήθηκαν από τους Bergh and Peoples 1977 [29]. Το συνολικό φορτίο των PCBs που φτάνει στην μονάδα κυμαίνεται από 30 μέχρι 470 ppb και η εκροή της μετά την δευτεροβάθμια επεξεργασία έχει 50 με 80 ppb PCBs. Οι μελετητές μέτρησαν το απόβλητο 7 μίλια πριν εισέλθει στην μονάδα, κοντά σε χρήστη PCBs και βρήκαν τιμές δέκα φορές μεγαλύτερες. Αυτό σημαίνει ότι μεγάλος όγκος των PCBs που μπαίνουν στο αποχετευτικό σύστημα δεν φτάνει ποτέ στην μονάδα αφού είτε μπορεί να προσροφάται συνεχώς στην επιφάνεια σωματιδίων και ιζημάτων κατά τη ροή του αποβλήτου στο σωλήνα, είτε σε μεγαλύτερους οργανισμούς όπως είναι τα σαλιγκάρια και να αποδομείται μέσω μιας σύνθετης διαδικασίας. Παρόμοια μελέτη πραγματοποίησαν οι Eganhouse and Sherblom 2001 [17] για απόβλητο σε αγωγό που

μεταφέρει συνδυαστικά λύματα στο λιμάνι της Βοστώνης. Το λιμάνι μαθαίνουμε ότι είναι έντονα ρυπασμένο, δεχόταν ανεπεξέργαστα λύματα, ενώ ακόμη και σήμερα (2001) σε περιόδους μεγάλων βροχοπτώσεων, οι μονάδες αδυνατούν να επεξεργαστούν όλη την ποσότητα αποβλήτου, έτσι ένα μέρος τους πέφτει ανεπεξέργαστο εκεί. Οι συγκεντρώσεις στον αγωγό κυμάνθηκαν από 0.019 μέχρι 0.73 $\mu\text{g/l}$, ενώ τις περισσότερες φορές το ποσοστό των PCB που βρισκόταν στην διαλυμένη φάση ήταν πάνω από 90%. Οι συγκεντρώσεις στα νερά του λιμανιού πήραν τιμές από 0.015 έως 0.44 $\mu\text{g/l}$.

Στην Γαλλία τώρα οι Chevreuil et al 1990 [15] υπολογίζουν συγκεντρώσεις PCBs για MEYA στο Παρίσι ίσες με 0.65 $\mu\text{g/l}$ στο ανεπεξέργαστο υγρό απόβλητο, ενώ οι εκροές μετά από την δευτεροβάθμια δεξαμενή καθίζησης είχαν 0.28 $\mu\text{g/l}$. Ο ρυθμός απομάκρυνσης για την μονάδα κυμάνθηκε από 18 μέχρι 83% (μέση 54%) , ενώ η αναλογία των PCBs που βρισκόταν στην διαλυμένη φάση ήταν μόνο 55%. Η ετήσια ροή εκτιμήθηκε ίση με 95mg ανά κάτοικο.

Στην Θεσσαλονίκη οι Katsoyiannis and Samara, 2004 [28] μελέτησαν το Σ7PCBs και βρήκαν τιμές να κυμαίνονται από 0.47 μέχρι 1.8 $\mu\text{g/l}$ (μέση: 340 $\mu\text{g/l}$) για το ανεπεξέργαστο λύμα που φτάνει στην μονάδα και από 0.13 έως 0.390 $\mu\text{g/l}$ (μέση: 250 $\mu\text{g/l}$) για την εκροή μετά την δευτεροβάθμια καθίζηση. Τα πλέον άφθονα PCBs ήταν τα PCB-52, PCB-101 και PCB-180 με αντίστοιχες συγκεντρώσεις τις 390, 260 και 340 $\mu\text{g/l}$. Οι ρυθμοί απομάκρυνσης υπολογίστηκαν μέσα στο εύρος 65-91%.

Στην άλλη όχθη του Ατλαντικού, στον Καναδά, στην κοινότητα του Μόντρεαλ οι Pham and Proulx 1997 [20] ανέλυσαν δείγματα υγρών αποβλήτων πριν και μετά την επεξεργασία τους. Στα δείγματα τους βρήκαν μέσες συγκεντρώσεις για ωμό και επεξεργασμένο απόβλητο 1.5 και 0.4 $\mu\text{g/l}$, αντίστοιχα. Οι ίδιοι υπολόγισαν ότι ετησίως ένα κιλό PCBs φτάνει στον ποταμό St Lawrence μέσω του συστήματος. Οι ρυθμοί απομάκρυνσης κυμάνθηκαν για τα μεμονωμένα PCBs από 33 έως 100%, με μέσο ρυθμό το 67%. Η σχέση του συντελεστή K_{ow} σε συνάρτηση με τον ρυθμό απομάκρυνσης και οι συγκεντρώσεις ως προς το τετράγωνο της απόστασης στον ποταμό δίνονται στα παρακάτω γραφήματα.



Διάγραμμα 1. Γραφική παράσταση του επί τοις εκατό ρυθμού απομάκρυνσης μεμονωμένων PCBs ως προς το $\log K_{ow}$

Διάγραμμα 2. Σχέση μεταξύ συγκεντρώσεων PCBs στο πλούμιο εκροής και της τετραγωνικής ρίζας της απόστασης από το σημείο εκροής.

Μονάδα επεξεργασίας που δέχεται στραγγίσματα από χώρο ελεγχόμενης ταφής αποβλήτων στην Ιαπωνία εξέτασαν οι Behnisch et al. 2001 [16]. Οι ακαθάριστες εκροές (στραγγίσματα) στη μονάδα περιείχαν PCBs 46 ng/l, ενώ μετά το πρώτο βήμα της επεξεργασίας ήταν 6.8 ng/l και η τελική εκροή ήταν 1.2 ng/l. Τελικά η επί τοις εκατό απομάκρυνση ήταν 97%, ενώ τα νερά του ποταμού που επιβαρύνεται με τις εκροές εμφάνισαν 3.9 ng PCB/l.

5.5 Συμπεράσματα

Τα πολυχλωριομένα διφαινύλια (PCBs) ως μορφή ρύπανσης συναντώνται ακόμη και σήμερα παρόλο που η χρήση τους έχει απαγορευτεί σε πάρα πολλές χώρες για πάνω από είκοσι χρόνια. Η μοναδικές τους ιδιότητες τα καθιστούν και ‘μοναδικούς’ ρύπους αφού βρίσκονται σε πολλές περιπτώσεις σε ανησυχητικές συγκεντρώσεις.

Αποτελούν σταθερά μόρια με χαμηλή υδατική διαλυτότητα και φυσικές, χημικές και βιολογικές ιδιοτροπίες. Παρουσιάζουν ένα $\log K_{ow}$ πάνω από 5.5, μέχρι 7.8 και αναμένεται να βρίσκονται μόνο σε ελάχιστες ποσότητες στις υδατικές εκροές των μονάδων, αλλά δυστυχώς συχνά εμφανίζονται σε επίπεδα πάνω των ορίων. Ωστόσο η αποικοδόμηση των, όσο και αν λαμβάνει χώρα, φαίνεται να γίνεται και σε αερόβιες και σε αναερόβιες συνθήκες. Στην διαλυμένη φάση τα πλέον άφθονα συστατικά είναι αυτά με τα λιγότερα άτομα χλωρίου στο μορίό τους. Ενώ οι ομόλογες ομάδες με περισσότερα άτομα χλωρίου βρέθηκαν ως επί το πλείστον στην σωματιδιακή μάζα.

Τείνουν να συσσωρεύονται στο σωματιδιακό υλικό, κάτι που είναι και ο κύριος μηχανισμός απομάκρυνσης τους κατά την πρωτοβάθμια επεξεργασία. Η αποδόμηση τους στην φάση της ενεργούς ιλύος μειώνεται όταν αυξάνεται ο αριθμός των χλωρίων που υπάρχουν στο μόριο τους. Πιστεύεται ότι η αναερόβια αποικοδόμηση όπως η μεταλλοποίηση που λαμβάνει χώρα κατά την χώνευση οδηγεί σε σημαντική

μείωση του οργανικού υλικού και σε συνεπακόλουθη μείωση των συγκεντρώσεων των PCBs.

Οι συγκεντρώσεις τους στην ατμοσφαιρική κατακρήμνιση εμφανίστηκαν κάποιες φορές μεγαλύτερη από αυτές στο υγρό απόβλητο, κάτι που υπονοεί ότι τα PCBs βρίσκονται στα λύματα εξ' αίτιας της βροχής. Η επισκόπηση έδειξε ακόμη ότι μεγαλύτερες ποσότητες PCBs βρίσκονται σε λύματα που προέρχονται από βιομηχανοποιημένες περιοχές, κάτι το οποίο είναι λογικό αφού αν και μπορούν να μεταφερθούν μέσω του αέρα και του εδάφους, η παραγωγή τους και η χρήση τους περιορίζεται στην βιομηχανία, με πιο περιορισμένες τις εμπορικές εφαρμογές. Ωστόσο οι ρυθμοί απομάκρυνσης τους ήταν ικανοποιητικοί καθώς στις περισσότερες μελέτες που εξετάστηκαν κυμάνθηκαν πάνω από 50% ενώ μερικές φορές άγγιζαν και το 80%.

Σε κάποιες περιπτώσεις υπήρξε συσχέτιση των κατανομών μεμονωμένων συστατικών στην λάσπη και στο υγρό απόβλητο, κάτι που πιθανολογεί ότι τα PCB στις μονάδες προέρχονται από προγενέστερη μόλυνση, καθώς φτάνουν στις μονάδες εμπλουτίζονται από περισσότερο χλωριομένα συστατικά, κάτι που συνεπάγεται πολύ φτωχή την αποικοδομήσή τους μέσω φυσικοχημικών διεργασιών κατά την διάρκεια της επεξεργασίας που έχει υιοθετήσει η εκάστοτε μονάδα.

Αν και όπως είπαμε κατανέμονται περισσότερο προς την λυμματολάσπη, ένα ποσοστό τους βρίσκεται και στις υδάτινες εκροές, κάτι το οποίο αποτελεί έναν επιπλέον κίνδυνο για μόλυνση του περιβάλλοντος, και από εκεί να φτάσει στον άνθρωπο. Είναι ξεκάθαρο βέβαια ότι από την εφαρμογή της απαγόρευσης χρήσης και παραγωγής τους οι συγκεντρώσεις τους έχουν μειωθεί και αναμένεται να μειωθούν σε μεγαλύτερο βαθμό.

5.6 Βιβλιογραφία 6^{ου} Κεφαλαίου

1. Sweetman, A.J. and Jones, K.C., 2000. Declining PCB concentrations in the UK atmosphere evidence and possible causes. *Environ. Sci. Technol.* 34, pp. 863–869.
2. Mackay, D. and Wania, F., 1995. Transport of contaminants to the Arctic: Partitioning, processes and models. *Sci. Tot. Environ.* 160/161, pp. 25–38.
3. Thomas, P., 1990. Molecular and biochemical responses of fish to stressors and their potential use in environmental monitoring. In: Marshall, A. (Ed.), Biological Indicators of Stress in Fish. American Fisheries Symposium 8, Bethesda, MD.
4. R. Alock and K. Jones, 1993. Polychlorinated Biphenyls in Digested UK Sludges.

Chemosphere, **26**, 2199-2207.

5. Weiss, P., 2000. Vegetation/soil distribution of semivolatile organic compounds in relation to their physicochemical properties. *Environ. Sci. Technol.* 34, pp. 1707–1714.
6. Burkhard, L.P., Armstrong, D.E. and Andren, A.W., 1985. Henry's law constants for the polychlorinated biphenyls. *Environ. Sci. Technol.* 19, pp. 590–596.
7. Takeshi Ohe, Tetsushi Watanabe and Keiji Wakabayashi. Mutagens in surface waters: a review. Mutation Research/Reviews in Mutation Research Volume 567, Issues 2-3 , November 2004, Pages 109-149.
8. D. McGrath, L. Postma, R.J. McCormack and C. Dowdall (2000). Analysis of Irish sewage sludges: suitability of sludge for use in agriculture. *Irish J Agr Food Res* **39** 1, pp. 73–78.
9. Van den Berg, M., Birnbaum, L., Bosveld, B.T.C., Brunström, B., Cook, P., Feeley, M., Giesy, J., Hanberg, A., Hasegawa, R., Kennedy, S.W., Kubiak, T., Larsen, J.C., van Leeuwen, F.X.R., Liem, A.K.D., Nolt, C., Peterson, R.E., Poellinger, L., Safe, S., Schrenk, D., Tillitt, D., Tysklind, M., Younes, M., Waern, F. and Zacharewski, T., 1998. *Environ. Health Perspec.* 106 12, p. 775.
10. Hagenmaier, H. (1988). Investigation into PCDD/F levels and selected chlorohydrocarbons in sewage sludges. Waste Management Research Report 103 03 305. Commissioned by the Federal Environmental Office. BRD.
11. E . Eljarrat, J. Caixach and J. Rivera (1999). Decline in PCDD and PCDF Levels in Sewage Sludges from Catalonia (Spain). ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY VOL. 33, NO. 15.
12. Polychlorinated Biphenyls and 2,3,6,7 Tetrachlorodibenzo-p-dioxin equivalents in eggs of double crested cormorants from a colony near Green Bay, Wisconsin, USA. L. L. Williams, J. P. Giesy, D. A. Verbrugge, S. Jurzysta, K. Stromborn, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* (1995), 29, 327-333.
13. Determination of levels of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans, biphenyls and pesticides in harp seals from the Greenland Sea. M. Oehme, M. Schlabach, K. Hummert, B. Luckas, E. S. Nordoy. *The Science of the Total Environment* (1995), 162, 75-91.
14. R. M. Wittich. Degradation of dioxin-like compounds by microorganisms. *Applied Microbiology and Biotechnology* (1998), 49, 489-499.
15. M. Chevreuil, L. Granier, A. Chesterikoff and R. Letolle, Polychlorinated

- biphenyls partitioning in waters from river, filtration and wastewater plant: the case for Paris (France). *Water Res* **24** 11 (1990), pp. 1325–1333.
16. P. Behnisch, K. Fujii, K. Shiozaki, I. Kawakami, Shin-ichi Sakai (2001). Estrogenic and dioxin-like potency in each step of a controlled landfill leachate treatment plant in Japan. *Chemosphere*, **43**, 977-984.
17. Eganhouse R. and Sherblom P. 2001. Anthropogenic organic contaminants in the effluent of a combined sewer overflow: impact on Boston Harbor. *Marine Environmental Research*, **51**, 51-74.
18. Blanchard M, Teil MJ, Ollivon D, Legenti L, Chevreuil M. Polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorobiphenyls inw astewaters and sewage sludges from the Paris area (France). *Environ Res* 2004.
19. Nicoud S, Humbert B, De Alencastro LF, Taradellas J. Organic micropollutants at the effluents of the wastewater treatment plant, at the water of Rhone and the water of Lemman-Campagne 1987. Rapport sur les études et recherches entreprises dans le bassin Lemannique, 1988. p. 225–34.
20. T.T. Pham and S. Proulx, PCBs and PAHs in the Montreal urban community (Quebec, Canada) wastewater treatment plant and in the effluent plume in the St Lawrence river. *Water Res* **31** 8 (1997), pp. 1887–1896.
21. S. Morris and N. Lester, Behaviour and fate of polychlorinated biphenyls in a pilot wastewater treatment plant. *Water Res* **28** 7 (1994), pp. 1553–1561.
22. M. Ottaviani, R. Crebelli, S. Fusselli, C. La Rocca and L.T. Baldassari, Chemical and mutagenic evaluation of sludge from a large wastewater treatment plant. *Ecotox Environ Safe* **1** 26 (1993), pp. 18–32.
23. J. Stevens, G. Northcott, G. Stern, G. Tomy and K.C. Jones, PAHs, PCBs, PCNs, organochlorine pesticides, synthetic muscs, and polychlorinated *n*-alkanes in UK sewage sludge: survey results and implications. *Environ Sci Technol* **3** 37 (2003), pp. 462–467.
24. M. Blanchard, M.J. Teil, D. Ollivon, B. Garban, C. Chesterikoff and M. Chevreuil, Origin and distribution of polyaromatic hydrocarbons and polychlorobiphenyls in the urban effluents to wastewater treatment plants of the Paris area (France). *Water Res* **35** 15 (2001), pp. 3679–3687.
25. Pham, T.T., Proulx, S., Brochu, C. and Moore, S., 1999. Composition of PCBs and PAHs in the Montreal urban community wastewater and in the surface water of the St. Lawrence river (Canada). *Water, Air Soil Pollut.* **111**, pp. 251–270.

26. P. Frost, R. Camenzind, A. Mägert, R. Bonjour and G. Karlaganis (1993). Organic micropollutants in Swiss sewage sludge. *Journal of Chromatography*, **643**, 379-388.
27. Beck, A., Johnson, D. and Jones, K., 1996. The form and bioavaibility of non-ionic organic chemicals in sewage sludge-amended agricultural soils. *Sci. Tot. Environ.* 185, pp. 125–149.
28. A. Katsoyiannis and Samara C. (2004). Persistent organic pollutants (POPs) in the sewage treatment plant of Thessaloniki, northern Greece: occurrence and removal. *Water Research*, **38**, 2685-2698.
29. Bergh A. and Peoples R. 1977. Distribution of polychlorinated biphenyls in a municipal wastewater treatment plant and environs. *The Sci. of the total env.*, **8**, 197-204.
30. Berset, J.D. and Holzer, R., 1996. Determination of coplanar and ortho substituted PCBs in some sewage sludges of Switzerland using HRGC/ECD and HRGC/MSD. *Chemosphere* **32**, pp. 2317–2333.
31. Mantis I., Voutsas D. and Samara C. (2005). Assement of the environmental hazard from municipal and industrial wastewater treatment sludge by employing chemical and biological methods. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, Article in press, Corrected proof.
32. Birkett J. and Lester J. 2003. Endocrine Disrupters in Wastewater and Sludge Treatment Processes. IWA Pub. Lewis Publishers.
33. Bazzanti M., Chiavarini S., Cremisini C. and Soldati P. 1997. Distribution of PCB congeners in aquatic ecosystems: A case study. *Enviromental international*, **23**, 799-813.