



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο

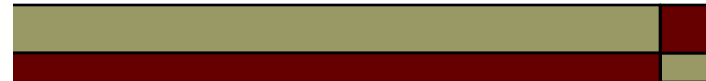


ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ ΚΑΙ ΔΙΑ ΒΙΟΥ ΜΑΘΗΣΗ
επένδυση στην κοινωνία της γνώσης
ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ ΚΑΙ ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ
πρόγραμμα για την ανάπτυξη



Πρόγραμμα επικαιροποίησης Γνώσεων Αποφοίτων: Περιβαλλοντική Διαχείριση - Σύγχρονα Εργαλεία

ΑΠΟΒΛΗΤΑ – ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΚΑΙ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ

Εργαστηριακή Άσκηση

Δρ. Όλγα Αρβανίτη (Χημικός)

Email: arvaniti@env.aegean.gr



Περιεχόμενο Εργαστηριακής Άσκησης

1) Αναδυόμενοι Ρύποι

2) Συμπεριφορά τους κατά την επεξεργασία

- ❖ Μηχανισμοί
- ❖ Ισοζύγιο Μάζας
- ❖ Υπολογιστικό Μέρος

3) Εκτιμώμενη Επικινδυνότητα στο περιβάλλον & ποτάμια

- ❖ Υπολογιστικό Μέρος

Γενικά - Αναδυόμενοι μικρορύποι; ECs

- ✓ δεν καλύπτονται από την υπάρχουσα νομοθεσία που αφορά στην προστασία των υδάτων & του εδάφους
- ✓ δεν έχει διερευνηθεί επαρκώς η επίδραση τους στο περιβάλλον
- ✓ λόγω της πιθανής τοξικότητας τους φαίνεται ότι αποτελούν απειλή τόσο για τα οικοσυστήματα όσο & την ανθρώπινη υγεία

Κατηγορίες των ECs



- ενδοκρινικοί διαταρράκτες; EDCs
- προϊόντα προσωπικής φροντίδας & υγιεινής (PCPs; PhCs)
- βενζοτριαζόλες, βενζοθειαζόλες (BTrs, BThs)
- συνθετικές γλυκαντικές ουσίες (artificial sweeteners)
- ναρκωτικά (illicit drugs)
- υπερφθοριωμένες ενώσεις (PFCs)
- σιλοξάνια (siloxanes)
-

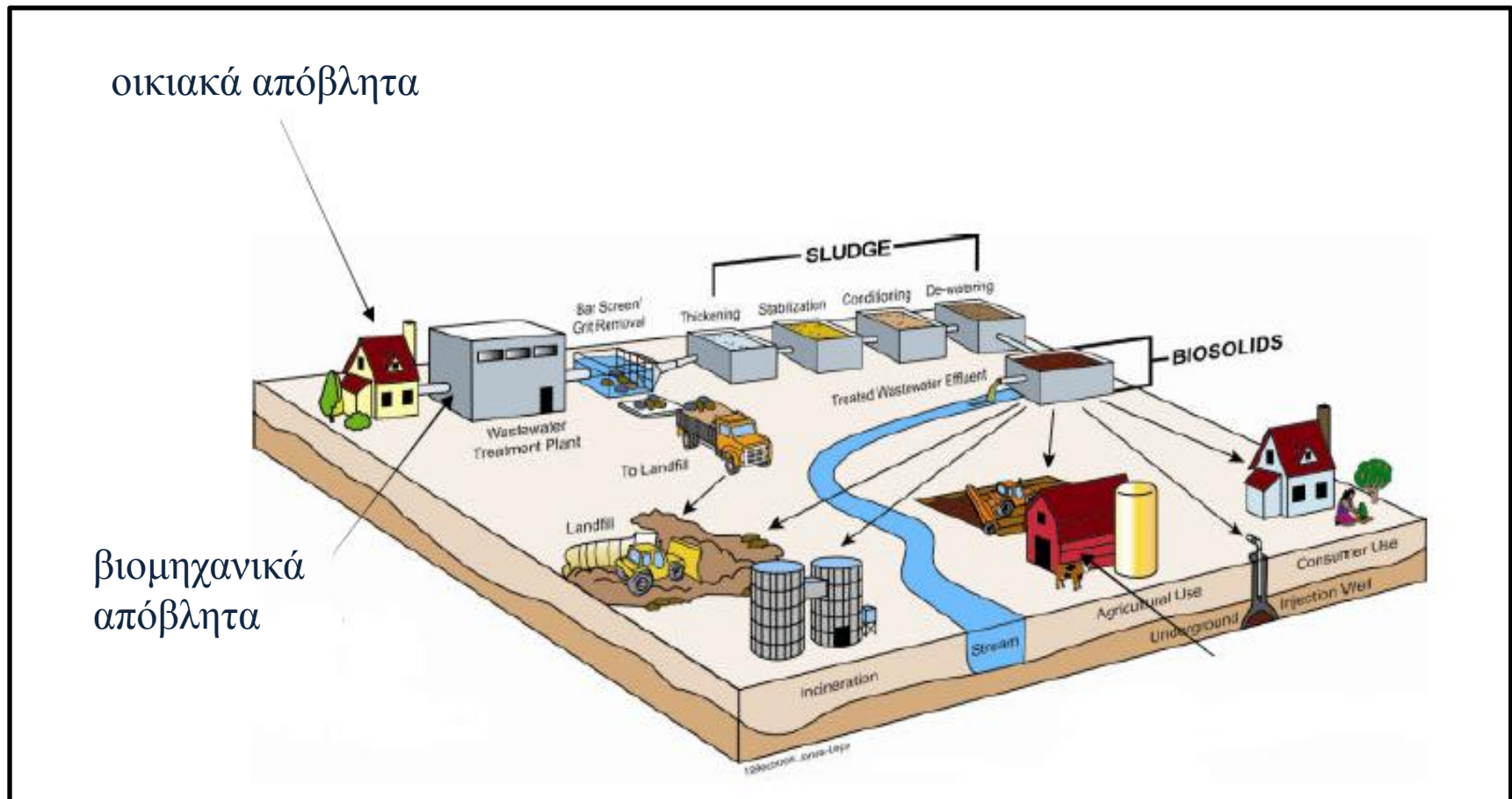


Χρήση των ECs

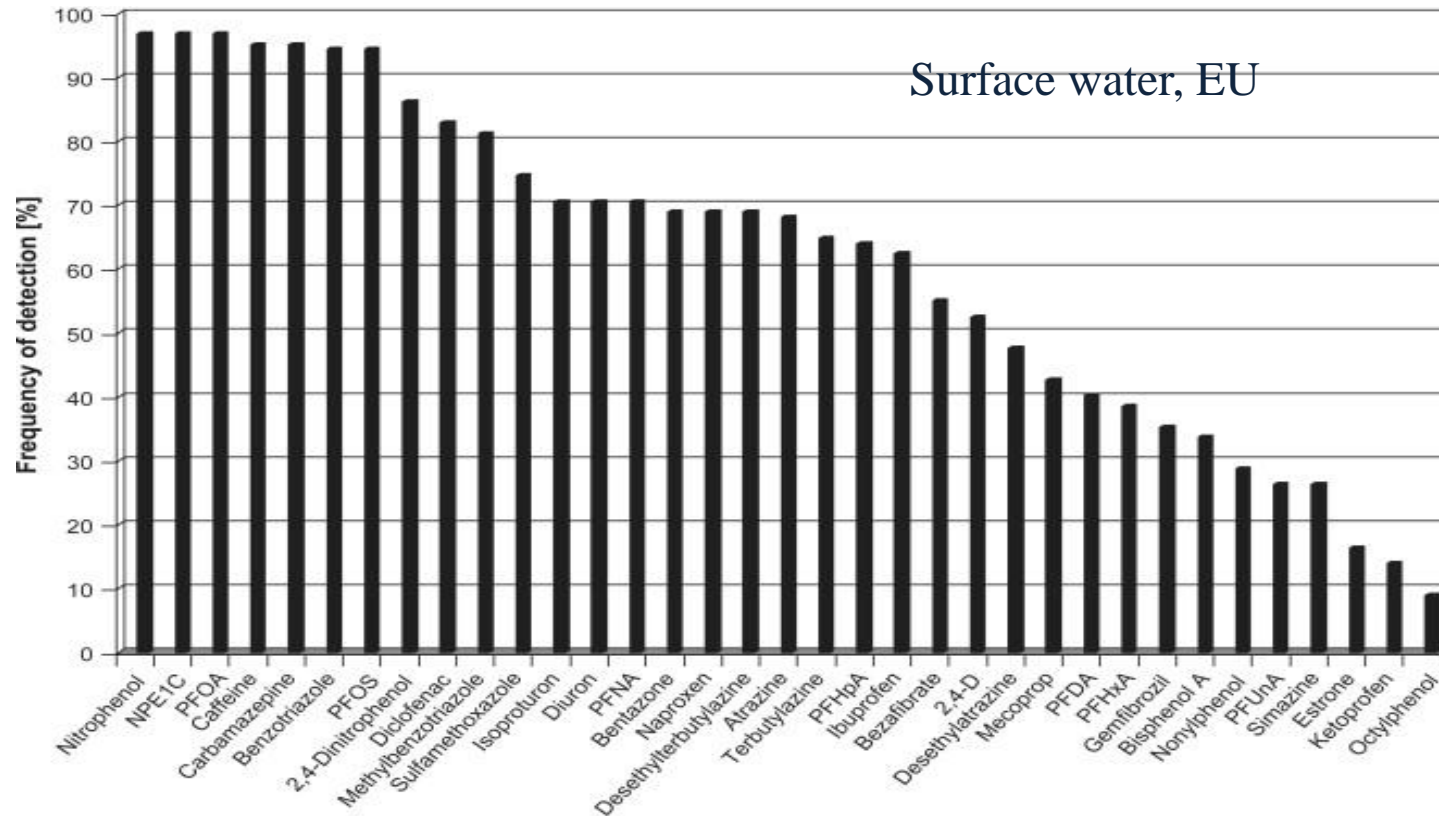
- ✓ προϊόντα προσωπικής φροντίδας & υγιεινής (parabens, triclosan, nonylphenol.....)
- ✓ φάρμακα (paracetamol, diclofenac, amoxicillin.....)
- ✓ ναρκωτικά (cannabinoids, cocaine, amphetamines.....)
- ✓ τρόφιμα, αναψυκτικά (sucralose, aspartame.....)
- ✓ υλικά συσκευασίας (bisphenol A.....)
- ✓ μαγειρικά σκεύη, ρούχα (perfluorinated compounds.....)
- ✓ καλλυντικά (siloxanes.....)

Μονάδες Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων (Μ.Ε.Υ.Α.)

Πιθανή οδός των ECs στο χερσαίο & υδάτινο περιβάλλον



ECs: συχνότητα εμφάνισης σε ποτάμια

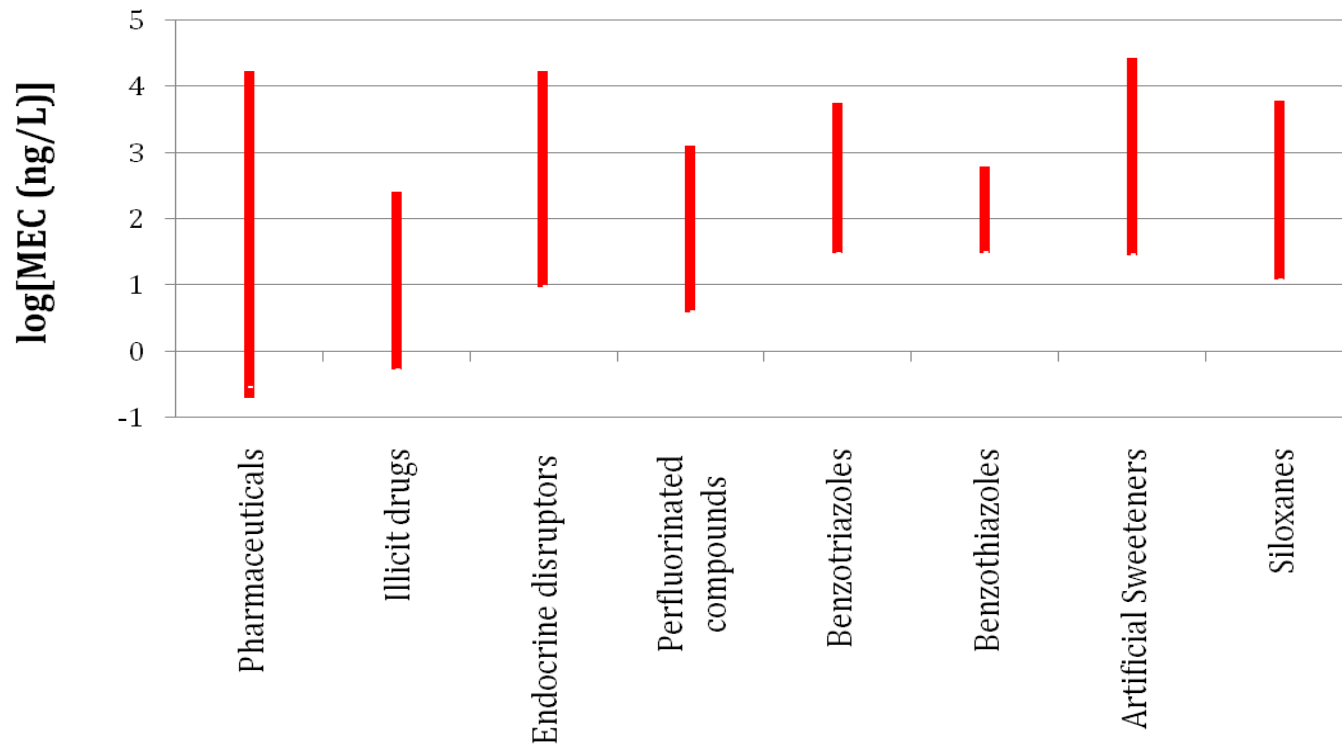


Loos et al. (2009) Environmental Pollution 157, 561-568

ECs: επίπεδα συγκέντρωσης

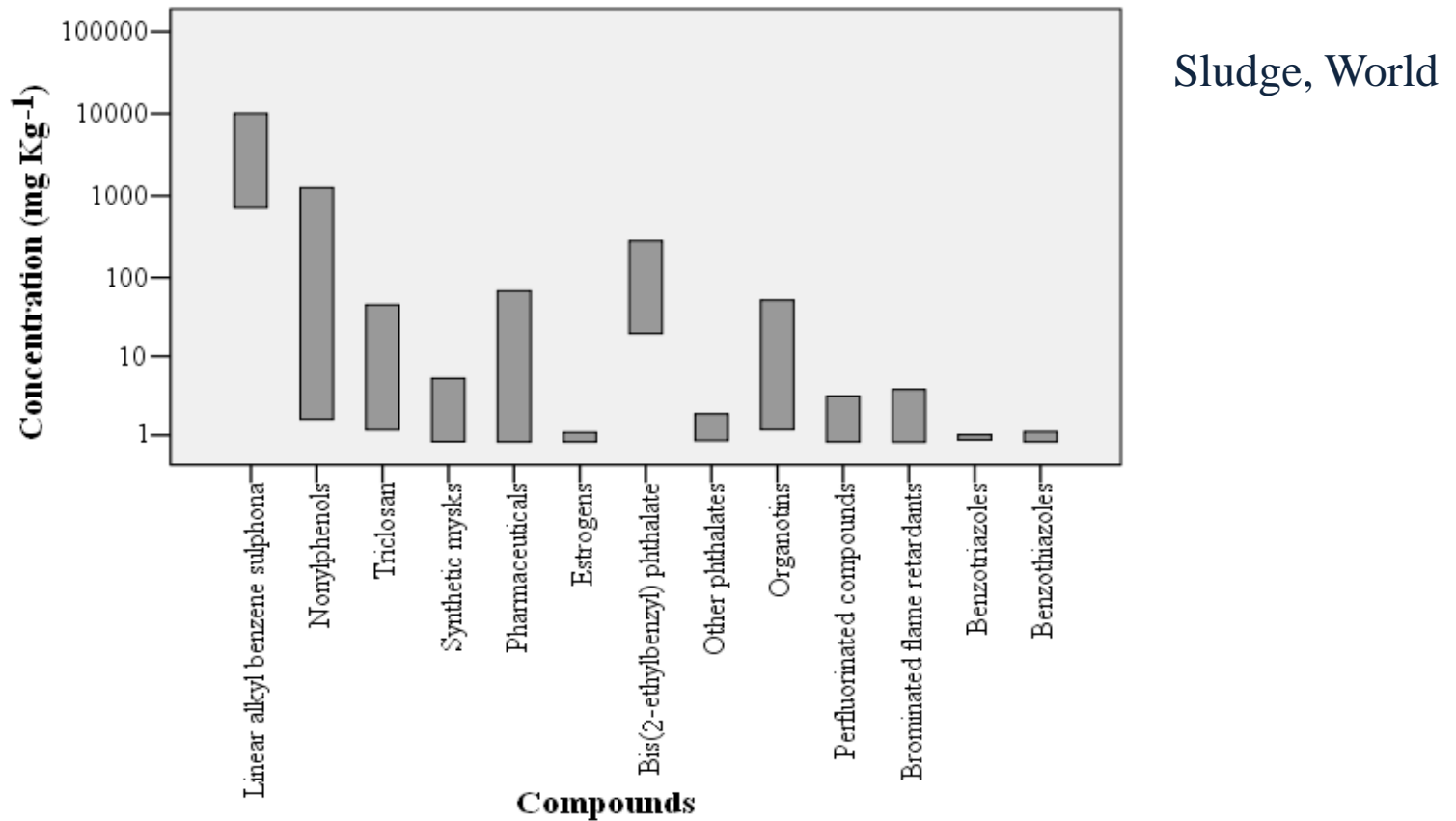
MEC: Maximum Environmental Concentration

Treated Wastewater - Greece



Thomaidi et al. (2015) Journal Hazardous Materials 283, 740-747

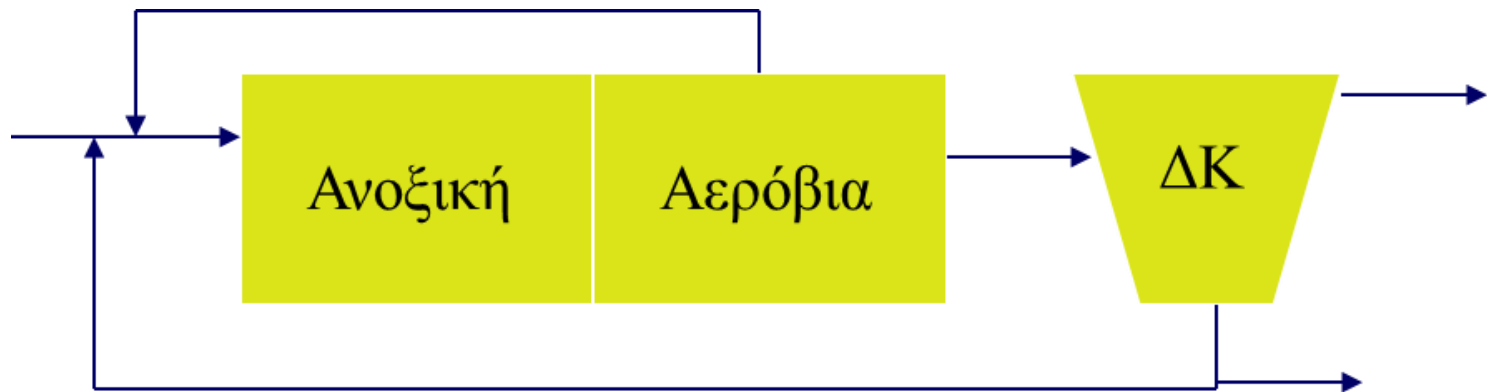
ECs: επίπεδα συγκέντρωσης



ECs: συμπεριφορά & τύχη κατά την επεξεργασία

- ❑ Η συμπεριφορά & η τύχη των ECs κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας τους σε Μ.Ε.Υ.Α. διαφέρει σε μεγάλο βαθμό μεταξύ τους, εξαιτίας των διαφορετικών φυσικοχημικών τους ιδιοτήτων.
- ❑ Ορισμένες παραμένουν σταθερές για μεγάλο χρονικό διάστημα & αποδομούνται πολύ δύσκολα, ενώ άλλες απομακρύνονται μερικώς, & σε ορισμένες περιπτώσεις μετασχηματίζονται μέσω φυσικών & χημικών διεργασιών, καθώς & με τη συμβολή μικροοργανισμών.
- ❑ Οι ενώσεις που προκύπτουν από τους διάφορους μετασχηματισμούς μπορεί να είναι λιγότερο τοξικές & λιγότερο επικίνδυνες από τις αρχικές, ενώ σε άλλες περιπτώσεις εμφανίζουν μεγαλύτερη επικινδυνότητα από τις πρόδρομες τους.

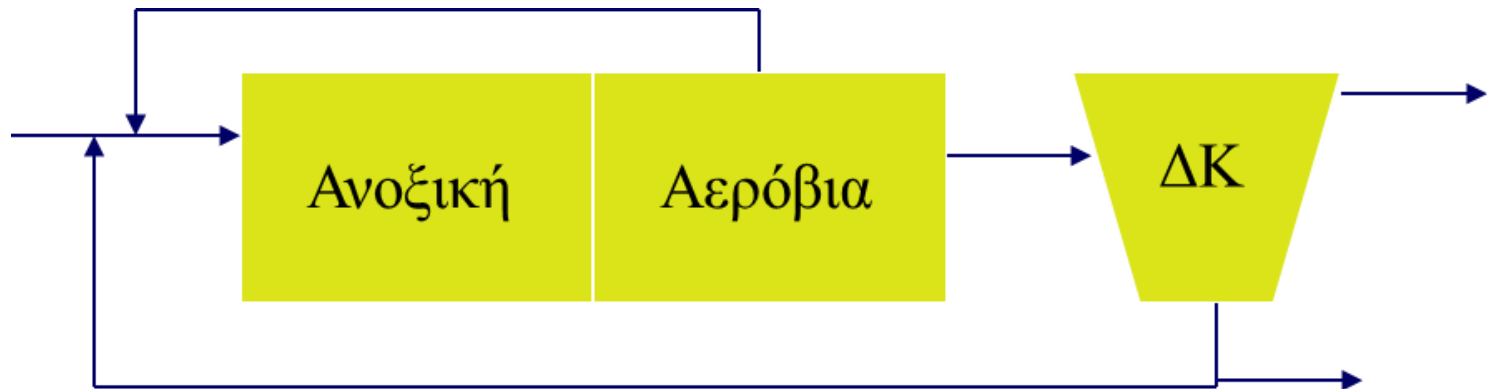
Βιολογική επεξεργασία: συστήματα ενεργού ιλύος



Ανοξικός Αντιδραστήρας

- ✓ Επαφή λυμάτων με συσσωματώματα μικροοργανισμών (απουσία οξυγόνου, πλήρης μίξη)

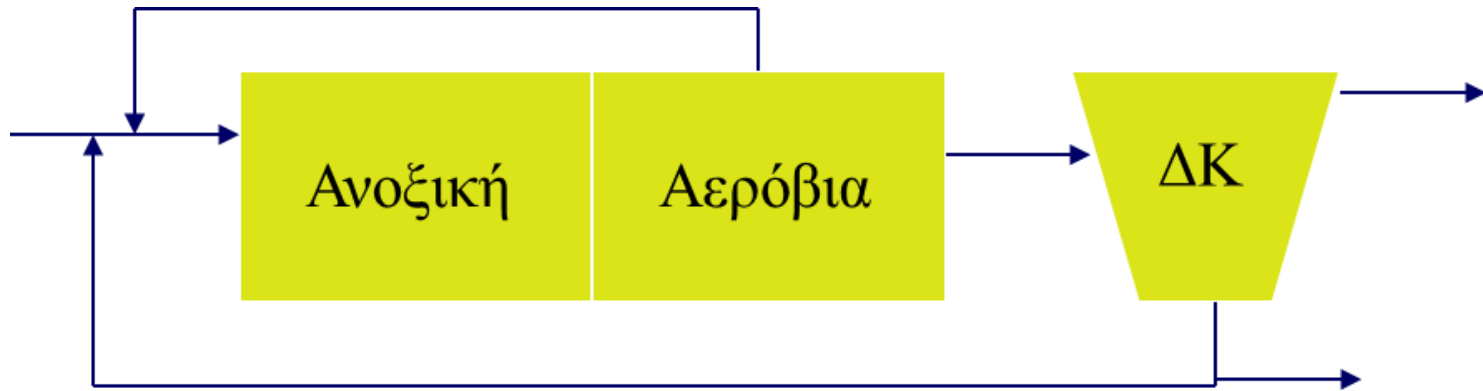
Βιολογική επεξεργασία: συστήματα ενεργού ιλύος



Δεξαμενή Αερισμού

- ✓ Επαφή λυμάτων με συσσωματώματα μικροοργανισμών (αερόβιες συνθήκες, πλήρης μίξη)
- ✓ Οξείδωση μέρους των οργανικών ενώσεων σε CO_2 , H_2O , NO_3^-
- ✓ Ανακυκλοφορία μέρους NO_3^- στον Ανοξικό Αντιδραστήρα (μετατροπή NO_3^- σε αέριο άζωτο μέσω απονιτροποίησης)

Βιολογική επεξεργασία: συστήματα ενεργού ιλύος



Δεξαμενή Καθίζησης

- ✓ Διαχωρισμός των συσσωματωμάτων (βιοκροκίδων) λόγω καθίζησης (ιλύς) (συνθήκες ηρεμίας)
- ✓ Ανακυκλοφορία μέρους της ιλύος στον Ανοξικό Αντιδραστήρα
- ✓ Αποβολή μέρους της ιλύος
- ✓ Υπερκείμενο υγρό οδηγείται για περαιτέρω επεξεργασία ή καταλήγει στον τελικό αποδέκτη

ECs: απομάκρυνση κατά τη βιολογική επεξεργασία

- ❖ μέσω βιολογικών διεργασιών (βιοαποδόμηση)
- ❖ μέσω αβιοτικών διεργασιών (προσρόφηση, πτητικοποίηση)

Βιοαποδόμηση: οι μικρορύποι είτε μετατρέπονται σε απλούστερες ουσίες είτε ανοργανοποιούνται (μετατροπή σε CO_2 και H_2O) εξαιτίας της δράσης μικροοργανισμών (κυρίως βακτηρίων)

Προσρόφηση: οι οργανικές ενώσεις συσσωρεύονται στην ενεργό ιλύ & απομακρύνονται από τα υγρά απόβλητα στη δεξαμενή καθίζησης μαζί με τα καθιζάνοντα στερεά

Πτητικοποίηση: αφορά στην απελευθέρωση των πτητικών οργανικών ενώσεων στην ατμόσφαιρα από την επιφάνεια των λυμάτων

ECs: απομάκρυνση κατά τη βιολογική επεξεργασία

Εκτίμηση συμπεριφοράς ECs σ' ένα σύστημα ενεργού ιλύος:

$$M_{in} = M_{bio-anox} + M_{bio-aer} + M_{sorbed} + M_{volat} + M_{out}$$

M_{in} : μάζα ουσίας στην εισροή των αποβλήτων ημερησίως ($mg\ d^{-1}$)

$M_{bio-anox}$: μάζα ουσίας που βιοαποδομείται ημερησίως στον ανοξικό αντιδραστήρα ($mg\ d^{-1}$)

$M_{bio-aer}$: μάζα ουσίας που βιοαποδομείται ημερησίως στον αερόβιο αντιδραστήρα ($mg\ d^{-1}$)

M_{sorbed} : μάζα ουσίας που απομακρύνεται μέσω της αποβαλλόμενης λάσπης ($mg\ d^{-1}$)

M_{volat} : μάζα ουσίας που πτητικοποιείται ημερησίως ($mg\ d^{-1}$)

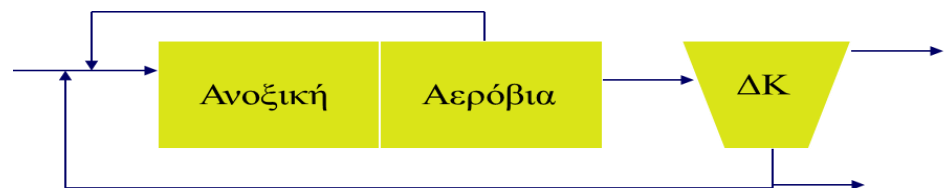
M_{out} : μάζα ουσίας στην εκροή των αποβλήτων ημερησίως ($mg\ d^{-1}$)



ECs: απομάκρυνση κατά τη βιολογική επεξεργασία

$$Q_{in} C_{in} = k_{bio-anox} X V_{anox} C_{out} + k_{bio-aer} X V_{aer} C_{out} + \frac{K_d X V C_{out}}{SRT} + K_L V C_{out} + Q_{out} C_{out}$$

- C_{in} & C_{out} : συγκεντρώσεις ουσίας στα εισερχόμενα & εξερχόμενα απόβλητα, αντίστοιχα, (mg L^{-1})
- Q_{in} & Q_{out} : παροχή εισροής & εκροής των αποβλήτων, αντίστοιχα, ($\text{m}^3 \text{d}^{-1}$)
- X : συγκέντρωση αιωρούμενων στερεών (Suspended Solids; SS) στους βιοαντιδραστήρες ($\text{g}_{SS} \text{L}^{-1}$)
- V_{anox} & V_{aer} : όγκος ανοξικού & αερόβιου αντιδραστήρα, αντίστοιχα, (m^3)
- $k_{bio-anox}$ & $k_{bio-aer}$: συντελεστής βιοαποδόμησης, υπό ανοξικές & αερόβιες συνθήκες, αντίστοιχα, ($\text{L g}_{SS}^{-1} \text{d}^{-1}$)
- K_L : συντελεστής μεταφοράς μάζας (d^{-1})
- K_d : συντελεστής κατανομής νερού-ιλύος (L g^{-1})
- SRT : χρόνος παραμονής λάσπης στη δεξαμενή καθίζησης (d)



ECs: συνεισφορά μηχανισμών κατά την επεξεργασία

Compounds	Removal (%) in a STP operating at a SRT of 8 d			
	Anoxic biodegradation	Aerobic biodegradation	Sorption	Total
BTR	7.8	14	2.6	24
CBTR	14	13	2.7	30
XTR	12	17	1.0	30
OHBTB	17	19	1.5	38

Mazioti et al. (2015) Chemosphere 131, 117-123

Υπολογιστικό Μέρος - Άσκηση

Εκτίμηση της συμπεριφοράς των PFOA, TCS & βενζολίου σε μια διεργασία ενεργού ιλύος.

Ένα σύστημα ενεργού ιλύος συνεχούς ροής χρησιμοποιείται για την επεξεργασία αστικών λυμάτων, στα αστικά λύματα ανιχνεύονται & συγκεντρώσεις των παραπάνω μικρορύπων. Χρησιμοποιώντας τα ακόλουθα δεδομένα που αφορούν στη λειτουργία της Μ.Ε.Υ.Α. & λαμβάνοντας υπόψη τις φυσικοχημικές ιδιότητες των ουσιών:



Υπολογιστικό Μέρος - Άσκηση

- 1) Προσδιορίστε τη συγκέντρωση κάθε ουσίας στα εξερχόμενα απόβλητα.
- 2) Προσδιορίστε σε κλάσμα επί του συνόλου τις απώλειες κάθε ουσίας μέσω των διαφόρων μηχανισμών (βιοαποδόμησης, προσρόφησης, πτητικοποίησης) που τυχόν λαμβάνουν χώρα.

Υπολογιστικό Μέρος - Άσκηση

Δεδομένα:

1.	Παροχή εισροής υγρών αποβλήτων, m ³ /d	750.000
2.	Παροχή εκροής υγρών αποβλήτων, m ³ /d	700.000
3.	Συγκέντρωση PFOA στα εισερχόμενα υγρά απόβλητα, mg/L	0,09 x 10 ⁻³
4.	Συγκέντρωση TCS στα εισερχόμενα υγρά απόβλητα, mg/L	1,5 x 10 ⁻³
5.	Συγκέντρωση βενζολίου στα εισερχόμενα υγρά απόβλητα, mg/L	1 x 10 ⁻³
6.	Συγκέντρωση αιωρούμενων στερεών στους βιοαντιδραστήρες, g _{SS} /L	3,5
7.	Όγκος ανοξικού αντιδραστήρα, m ³	95.000
8.	Όγκος δεξαμενής αερισμού, m ³	185.000
9.	Συντελεστής βιοαποδόμησης PFOA, υπό ανοξικές συνθήκες, L/g _{SS} d	0,1 x 10 ⁻³
10.	Συντελεστής βιοαποδόμησης TCS, υπό ανοξικές συνθήκες, L/g _{SS} d	0,5
11.	Συντελεστής βιοαποδόμησης βενζολίου, υπό ανοξικές συνθήκες, L/g _{SS} d	5

Υπολογιστικό Μέρος - Άσκηση

Δεδομένα:

12.	Συντελεστής βιοαποδόμησης PFOA, υπό αερόβιες συνθήκες, L/g _{SS} d	0,1 x 10 ⁻³
13.	Συντελεστής βιοαποδόμησης TCS, υπό αερόβιες συνθήκες, L/g _{SS} d	1
14.	Συντελεστής βιοαποδόμησης βενζολίου, υπό αερόβιες συνθήκες, L/g _{SS} d	10
15.	Συντελεστής μεταφοράς μάζας PFOA, 1/d	0,1 x 10 ⁻³
16.	Συντελεστής μεταφοράς μάζας TCS, 1/d	0,001
17.	Συντελεστής μεταφοράς μάζας βενζολίου, 1/d	72
18.	Συντελεστής κατανομής PFOA, L/g	0,329
19.	Συντελεστής κατανομής TCS, L/g	1,549
20.	Συντελεστής κατανομής βενζολίου, L/g	0,234
21.	Χρόνος παραμονής της ιλύος στο σύστημα ενεργού ιλύος, d	8

ECs: υπάρχει κίνδυνος για το περιβάλλον?

❖ Εκτίμηση επικινδυνότητας:

Πηλίκo επικινδυνότητας (Risk Quotient; RQ):

$$RQ = \frac{PEC \text{ or } MEC}{PNEC}$$

RQ < 1 => no risk
RQ > 1 => possible risk & need for further investigation

PEC (Predicted Environmental Concentration)

: συγκέντρωση ουσίας στο περιβάλλον όπως αυτή υπολογίζεται με συγκεκριμένες εξισώσεις ή μοντέλα

MEC (Measured Environmental Concentration)

: συγκέντρωση ουσίας στο περιβάλλον η οποία προκύπτει από μετρήσεις βασισμένες σε αναλυτικές τεχνικές

PNEC (Predicted No Effect Concentration)

: συγκέντρωση ουσίας κάτω από την οποία δεν αναμένεται να παρατηρηθούν αρνητικές επιπτώσεις στους οργανισμούς

ECs: υπάρχει κίνδυνος για το περιβάλλον?

$$PNEC = \frac{EC_{50} \text{ or } LC_{50}}{1000}$$

- LC₅₀ (mean lethal concentration) : συγκέντρωση ουσίας που προκαλεί το θάνατο στο 50% των οργανισμών
- EC₅₀ (effect concentration) : συγκέντρωση ουσίας που προκαλεί συγκεκριμένη επίδραση (πλην θανάτου) στο 50% των οργανισμών

- Για μελέτες οξείας τοξικότητας σε υδρόβιους και χερσαίους οργανισμούς ο παράγοντας εκτίμησης (*assessment factor*) ισούται με 1000.
- Οι σταθερές EC₅₀ & LC₅₀ προκύπτουν από πειράματα τοξικότητας για συγκεκριμένη κατηγορία οργανισμών ή από δημοσιευμένες μελέτες. Αν στη διεθνή βιβλιογραφία υπάρχουν περισσότερες από μία τιμές EC₅₀ ή LC₅₀, επιλέγεται συνήθως η μικρότερη αυτών (*worst case scenario*).

ECs: υπάρχει κίνδυνος για το περιβάλλον?

- ❖ Εκτίμηση κινδύνου μιας ουσίας σε ποτάμι

Πηλίκo επικινδυνότητας (RQ_r)

$$RQ_r = \frac{RQ}{DF}$$

Όπου, DF ο συντελεστής αραίωσης; *dilution factor*:

$$DF = \frac{Q_r}{Q_e}$$

Q_r : μέση ημερήσια παροχή νερού στο υπό μελέτη ποτάμι ($m^3 d^{-1}$)

Q_e : μέση ημερήσια παροχή επεξεργασμένων λυμάτων από μια Μ.Ε.Υ.Α. ($m^3 d^{-1}$)

$RQ_r < 1 \Rightarrow$ no risk

$RQ_r > 1 \Rightarrow$ possible risk &
need for further investigation

ECs: υπάρχει κίνδυνος για το περιβάλλον?

- ❖ Εκτίμηση κινδύνου ενός μείγματος ουσιών στο περιβάλλον:

$$RQ_{mix} = \sum_{i=0}^n RQ_i = \sum_{i=1}^n \frac{PEC_i/MEC_i}{PNEC_i}$$

RQ < 1 => no risk
RQ > 1 => possible risk & need for further investigation

- ❖ Εκτίμηση κινδύνου ενός μείγματος ουσιών στο ποτάμι:

$$RQ_{mix,river} = \frac{RQ_{mix}}{DF}$$



Υπολογιστικό Μέρος - Άσκηση

3) Προσδιορίστε και εκτιμήστε την επικινδυνότητα κάθε ουσίας, καθώς & του μείγματος των τριών ουσιών σε ποτάμι που αποτελεί αποδέκτη των επεξεργασμένων λυμάτων.

Υπολογιστικό Μέρος - Άσκηση

Λεδομένα:

22.	Συγκέντρωση PFOA που προκαλεί το θάνατο στο 50% των οργανισμών, mg/L	328
23.	Συγκέντρωση TCS που προκαλεί το θάνατο στο 50% των οργανισμών, mg/L	0,260
24.	Συγκέντρωση βενζολίου που προκαλεί το θάνατο στο 50% των οργανισμών, mg/L	21,6
25.	Συγκέντρωση PFOA που προκαλεί συγκεκριμένη επίδραση (πλην θανάτου) στο 50% των οργανισμών, mg/L	96,2
26.	Συγκέντρωση TCS που προκαλεί συγκεκριμένη επίδραση (πλην θανάτου) στο 50% των οργανισμών, mg/L	0,0014
27.	Συγκέντρωση βενζολίου που προκαλεί συγκεκριμένη επίδραση (πλην θανάτου) στο 50% των οργανισμών, mg/L	9,2
28.	Συντελεστή αραίωσης επεξεργασμένων αποβλήτων σε ποτάμι	300

Προτεινόμενη Βιβλιογραφία

- ✓ Θωμαΐδη, Β., 2014. Ανάπτυξη μεθοδολογίας για την εφαρμογή στρατηγικών περιορισμού της επικινδυνότητας από τη διάθεση αποβλήτων που περιέχουν αναδυόμενους οργανικούς μικρορρύπους στο περιβάλλον. Πρόταση Διδακτορικής Διατριβής, Τμήμα Περιβάλλοντος, Πανεπιστήμιο Αιγαίου, Μυτιλήνη.
- ✓ Metcalf and Eddy, 2006. Μηχανική Υγρών Αποβλήτων - Επεξεργασία και Επαναχρησιμοποίηση, 4^η έκδοση, τόμος Α, εκδόσεις Τζιόλα.
- ✓ EC, 2003. Technical Guidance Document in support of Commission Directive 93/67/EEC on Risk Assessment for new notified substances, Commission Regulation (EC) No 1488/94 on Risk Assessment for existing substances, Directive 98/8/EC of the European Parliament and of the Council concerning the placing of biocidal products on the market, Part II. Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg.
- ✓ EC, 2010. Commission Regulation (EU) No 453/2010, European Parliament and of the Council on the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH)
- ✓ Loos et al., 2009. EU-wide survey of polar organic persistent pollutants in European river waters. Environ. Pollut. 157, 561-568.
- ✓ Stasinakis, 2009. Review on the fate of emerging contaminants during sludge anaerobic digestion. Bioresour. Technol. 121, 432-440.
- ✓ Thomaidi et al., 2015. Is there a risk for the aquatic environment due to the existence of emerging organic contaminants in treated domestic wastewater? Greece as a case-study. J. Hazard. Mater. 283, 740-747.
- ✓ Mazioti et al., 2015. Sorption and biodegradation of selected benzotriazoles and hydroxybenzothiazole in activated sludge and estimation of their fate during wastewater treatment. Chemosphere 131, 117-123.