

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

**ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΑΓΡΟΧΗΜΕΙΑ, ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΤΗ ΖΩΙΚΗ ΚΑΙ ΦΥΤΙΚΗ
ΠΑΡΑΓΩΓΗ/ ΦΑΡΜΑΚΕΥΤΙΚΑ ΦΥΤΑ»**

ΜΠΛΕΤΣΑ ΠΑΝΑΓΙΩΤΑ

**«ΠΡΟΣΛΗΨΗ, ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΚΑΙ ΕΠΙΠΕΔΑ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ
ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΑΝΑΔΥΟΜΕΝΩΝ ΡΥΠΩΝ ΣΕ ΦΥΤΑ ΚΑΙ ΣΕ ΤΡΟΦΙΜΑ
ΦΥΤΙΚΗΣ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ»**

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: κ. ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΥ ΙΩΑΝΝΗΣ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ, ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2020

**«ΠΡΟΣΛΗΨΗ, ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΚΑΙ ΕΠΙΠΕΔΑ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ
ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΑΝΑΔΥΟΜΕΝΩΝ ΡΥΠΩΝ ΣΕ ΦΥΤΑ ΚΑΙ ΣΕ ΤΡΟΦΙΜΑ
ΦΥΤΙΚΗΣ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ»**

Υπό
Μπλέτσα Παναγιώτα

**ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΑΓΡΟΧΗΜΕΙΑ, ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΤΗ ΖΩΙΚΗ ΚΑΙ ΦΥΤΙΚΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗ/
ΦΑΡΜΑΚΕΥΤΙΚΑ ΦΥΤΑ»**

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Κωνσταντίνου Ιωάννης (Επιβλέπων Καθηγητής)	Καθηγητής, του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων
--	--

Χελά Δήμητρα	Αναπληρώτρια Καθηγήτρια, του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων
---------------------	--

Πατακιούτας Γεώργιος	Αναπληρωτής Καθηγητής, του Τμήματος Γεωπονίας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων
-----------------------------	--

Πρόλογος

Η παρούσα διατριβή έχει τίτλο «πρόσληψη, μεταφορά και επίπεδα συγκεντρώσεων οργανικών αναδυόμενων ρύπων, σε φυτά και σε τρόφιμα φυτικής προέλευσης». Το θέμα της διατριβής υποδείχτηκε από τον Καθηγητή του Τμήματος Χημείας, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων κ. Ιωάννη Κωνσταντίνου και υλοποιήθηκε κάτω από τη διαρκή επίβλεψή του.

Με την ολοκλήρωση της παρούσας διατριβής θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή, κ. Ιωάννη Κωνσταντίνου, για τη δυνατότητα που μου έδωσε να υλοποιήσω αυτή τη διατριβή και εν συνεχεία για την καθοδήγηση, τις πολύτιμες συμβουλές, τη σημαντική επιστημονική του συμβολή στην ολοκλήρωσή της, την υποστήριξη, τη βοήθεια, την υπομονή και το αμέριστο ενδιαφέρον που έδειξε, καθώς και για την άρτια συνεργασία που είχαμε όλο αυτό το διάστημα.

Θα ήθελα, επίσης, να εκφράσω τις θερμότερες ευχαριστίες μου στην κ. Δήμητρα Χελά, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων και στον κ. Γεώργιο Πατακιούτα, Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Γεωπονίας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων για την συμμετοχή τους στην τριμελή Εξεταστική Επιτροπή.

Τέλος, ευχαριστώ την οικογένειά μου για την ηθική υποστήριξη, την κατανόηση και τη συμπαράστασή τους καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της παρούσας διατριβής.

Πρόλογος.....	ii
Συντομογραφίες.....	viii
Περίληψη.....	xi
Abstract.....	xv
Κεφάλαιο 1.....	1
1. Εισαγωγή.....	1
1.1 Υπάρχουσα κατάσταση και κανονιστικό πλαίσιο.....	2
1.2 Χρήση του ανακυκλωμένου νερού για άρδευση καλλιεργειών.....	5
Κεφάλαιο 2.....	8
2.1 Αναδυόμενοι ρύποι.	8
2.1.1 Αναδυόμενοι ρύποι που προκαλούν ανησυχία.....	9
2.1.2 PPCPs.....	9
2.1.3 Πρόωρα σημάδια PPCPs στο Περιβάλλον.....	10
2.2 Παρουσία, επίπεδα συγκεντρώσεων και επιπτώσεις των PPCPs και ECs σε υδατικά και εδαφικά συστήματα.....	12
2.2.1 Εφαρμογή των επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων και των βιοστερεών στο έδαφος.....	19
2.2.2 Εμμόνη στο έδαφος.....	20
2.2.3 Τύχη και συμπεριφορά των PPCPs στο έδαφος – συστήματα καλλιεργειών.....	22
2.3 Πρόσληψη των PPCPs από τα φυτά.....	22
2.3.1 Διαδικασίες Πρόσληψης από τα φυτά	24
2.3.2 Παράγοντες που επηρεάζουν την πρόσληψη PPCPs από τα φυτά.....	25
2.3.3 Χημικοί Παράγοντες.....	25
2.3.4 Παράγοντες που αφορούν την φυσιολογία του φυτού.....	26
Κεφάλαιο 3.....	28
3.1 Διάφοροι τύποι καλλιεργειών και πρόσληψη PPCPs.....	28
3.1.2 Βολβώδη λαχανικά	28
3.1.3 Καλλιέργειες ειδών λάχανου (Brassica)	29
3.1.4 Σπόροι σιτηρών και ελαιούχων καλλιεργειών.....	35
3.1.5 Καρποφόρα λαχανικά.....	37
3.1.6 Φυλλώδη λαχανικά.....	38
3.1.7 Ριζωματώδη και κονδυλώδη λαχανικά.....	41

Κεφάλαιο 4.....	43
4.1 Επιλεγμένες ενώσεις.....	43
4.2 Προϊόντα προσωπικής φροντίδας.....	43
4.2.1 Τρικλοζάνη(TCS) και Τρικλοκαρβάνη (TCC)	43
4.2.2 Φυτικοχημικές Ιδιότητες της TCS και TCC.....	43
4.2.3 Πηγές- χρήσεις της TCS και TCC.....	43
4.2.4 Παρουσία, συγκεντρώσεις και συμπεριφορά στις ΜΕΥΑ, σε υδατικά συστήματα και εδαφικά συστήματα.....	44
4.3 Εντομοαπωθητικά (Insect repellent)	54
4.3.1 N, N-διάιθυλ-τολουαμιδιο (DEET)	54
4.3.2 Πηγές- χρήσεις της ένωσης DEET.....	54
4.3.3 Επίπεδα συγκεντρώσεων υπολειμμάτων της ένωσης DEET στα υγρά απόβλητα.....	54
4.4 Φαρμακευτικές ενώσεις.....	55
4.4.1 Αντισπασμωδικά Αντιεπιληπτικά.....	55
4.4.2 Καρβαμαζεπίνη (CBZ)	55
4.4.3 Πηγές- χρήσεις της ένωσης CBZ.....	55
4.4.4 Επίπεδα συγκεντρώσεων και συμπεριφορά της CBZ σε υδατικά συστήματα και εδαφικά συστήματα.....	55
4.4.5 Επίπεδα συγκεντρώσεων και συμπεριφορά της CBZ στις μονάδες επεξεργασίας υγρών αστικών λυμάτων.....	59
4.5 Μη στεροειδή αντιφλεγμονώδη φάρμακα.....	61
4.5.1 Δικλοφενάκη (DCF)	61
4.5.2 Φυτικοχημικές ιδιότητες της ένωσης δικλοφενάκη (DCF)	61
4.5.3 Πηγές- χρήσεις της ένωσης DCF.....	61
4.5.4 Επίπεδα συγκεντρώσεων και συμπεριφορά της δικλοφενάκης (DCF) σε υδατικά συστήματα και εδαφικά συστήματα	61
4.5.5 Επίπεδα συγκεντρώσεων και συμπεριφορά της DCF στις μονάδες επεξεργασίας υγρών αστικών λυμάτων.....	65
4.6 Πλαστικοποιητές (Plasticiser)	68
4.6.1 Δισφαινόλη Α (BPA)	68

4.6.2 Φυσικοχημικές ιδιότητες της ένωσης Δισφαινόλη Α (BPA)	68
4.6.3 Πηγές- Χρήσεις της ένωσης BPA.....	68
4.6.4 Επίπεδα Συγκεντρώσεων και συμπεριφορά της BPA σε υδατικά συστήματα-εδαφικά συστήματα.....	69
4.6.5 Παρουσία και συμπεριφορά της BPA στις μονάδες επεξεργασίας υγρών αστικών λυμάτων	74
4.7 Ν-βουτυλο-βενζο-σουλφοναμίδιο (NBBS).....	77
4.7.1 Φυσικοχημικές ιδιότητες του NBBS.....	77
4.7.2 Πηγές –χρήσεις της ένωσης NBBS.....	77
4.7.3 Επίπεδα συγκεντρώσεων υπολειμάτων του NBBS στα υγρά απόβλητα.....	77
4.8 Επιβραδυντικά φλόγας (Flame retardant).....	78
4.8.1 Πολυβρωμιούχοι διφαινυλεθέρες (PBDEs).....	78
4.8.2 Πηγές - χρήσεις.....	78
4.9 Τριαιθυλο-χλώρο-φώσφορο εστέρας (TCEP) και τρις (1-χλώρο-2-προπυλ) φώσφορο εστέρας (TCPP)	79
4.9.1 Πηγές - χρήσεις των ενώσεων TCEP και TCPP.....	79
4.9.2 Επίπεδα συγκεντρώσεων υπολειμμάτων των ενώσεων TCEP και TCPP στα υγρά απόβλητα και τη λυματολάσπη.....	79
4.10 Απορρυπαντικά (Detergent)	80
4.10.1 Τριβουτυλοφωσφορικός εστέρας (TBP).....	80
4.10.2 Πηγές - χρήσεις της ένωσης TBP.....	80
4.10.3 Επίπεδα συγκεντρώσεων υπολειμάτων της ένωσης TBP στα υγρά απόβλητα και τη λυματολάσπη.....	80
4.11 Επίπεδα συγκεντρώσεων στη βροχή και στον αέρα.....	82
4.12 Σκοπός – αντικείμενο μελέτης.....	83
Κεφάλαιο 5.....	84
5.1 Πρόσληψη – μεταφορά και επίπεδα συγκεντρώσεων επιλεγμένων οργανικών αναδυόμενων ρύπων σε φυτά και τρόφιμα φυτικής προελεύσεως.....	84
5.2 Προϊόντα προσωπικής φροντίδας.....	84
5.2.1 Τρικοζάνη (TCS) και Τρικλοκαρβάνη (TCC).....	84
5.2.2 Επίπεδα συγκεντρώσεων και συμπεριφορά της TCS και TCC στις καλλιέργειες.....	84

5.2.3 Έρευνες υπό συνθήκες υδροπονίας.....	85
5.2.4 Έρευνες υπό συνθήκες πεδίου.	97
5.2.5 Μελέτες υπό προσομοιωμένες συνθήκες σε καλλιέργειες θερμοκηπίου.....	111
5.2.6 Μελέτες εργαστηρίου.....	115
5.2.7 Έκθεση, επιπτώσεις στον άνθρωπο και σε οργανισμούς.....	117
5.3 Εντομοαπωθητικά.....	118
5.3.1 N, N-διδαιθυλ-τολουαμίδιο (DEET)	118
5.3.2 Επίπεδα συγκεντρώσεων και συμπεριφορά του DEET στις καλλιέργειες.....	118
5.4. Φαρμακευτικές ενώσεις.....	125
5.4.1 Καρβαμαζεπίνη(CBZ)	125
5.4.2 Επίπεδα συγκεντρώσεων και συμπεριφορά της CBZ στις καλλιέργειες.....	125
5.4.3 Έρευνες υπό συνθήκες υδροπονίας.....	125
5.4.4 Έρευνες υπό συνθήκες πεδίου.	129
5.4.5 Μελέτες υπό προσομοιωμένες συνθήκες σε καλλιέργειες θερμοκηπίου.....	135
5.4.6 Έκθεση και επιπτώσεις στον άνθρωπο.	139
5.5 Δικλοφενάκη (DCF)	140
5.5.1 Συγκεντρώσεις και συμπεριφορά της DCF στις καλλιέργειες.....	140
5.5.2 Έρευνες υπό συνθήκες υδροπονίας.....	140
5.5.3 Έρευνες υπό συνθήκες πεδίου.....	142
5.5.4 Έκθεση και επιπτώσεις στον άνθρωπο.....	144
5.6 Πλαστικοποιητές (Plasticiser).....	146
5.6.1 Δισφαινόλη Α (BPA).....	146
5.6.2 Επίπεδα συγκεντρώσεων και συμπεριφορά της BPA στις καλλιέργειες.....	146
5.6.3 Έρευνες υπό συνθήκες υδροπονίας.....	147
5.6.4 Έρευνες υπό συνθήκες πεδίου.....	148
5.6.5 Έρευνες υπό συνθήκες εργαστηρίου.....	149
5.6.6 Έκθεση και επιπτώσεις στον άνθρωπο.....	151
5.7 N-βουτυλο-βενζο- σουλφοναμίδιο (NBBS).....	153
5.7.1 Επίπεδα συγκεντρώσεων και συμπεριφορά του NBBS στις καλλιέργειες.....	153

5.8	Επιβραδυντικά φλόγας (Flame retardant).....	157
5.8.1.	4-βρωμοδιφαινυλαιθέρα (BDE-3).....	157
5.8.2	Επίπεδα συγκεντρώσεων και συμπεριφορά του BDE-3 στις καλλιέργειες.....	157
5.9	Tris (2-Chloroethyl) Phosphate (TCEP) και Tris (1-chloro-2propyl) phosphate (TCPP)	163
5.9.1	Επίπεδα συγκεντρώσεων και συμπεριφορά των TCEP και TCPP στις καλλιέργειες.....	163
5.9.2	Έκθεση και επιπτώσεις στον άνθρωπο - εκτίμηση των κινδύνων.....	175
5.10	Απορρυπαντικά (Detergent).....	177
5.10.1	Τριβουτυλοφωσφορικός εστέρας (TBP).....	177
5.10.2	Επίπεδα συγκεντρώσεων και συμπεριφορά του TBP στις καλλιέργειες.....	177
	Κεφάλαιο 6.....	182
6.1	Συμπεράσματα.....	182
	Ξενόγλωσση Βιβλιογραφία.....	193
	Διαδικτυακοί τόποι.....	233
	Παράρτημα Ι.....	234

Συντομογραφίες

PPCPs:	Φαρμακευτικά προϊόντα και προϊόντα προσωπικής φροντίδας
ECs:	Αναδύομενοι ρύποι
CECs	Ομάδα χημικών ουσιών αναδύομενης ανησυχίας
EDCs:	Ενώσεις Ενδοκρινικών Διαταραχών
WWTP:	Μονάδα (εγκατάσταση) επεξεργασίας υγρών αποβλήτων (MEYA)
WW :	Υγρά απόβλητα
PAEs:	Εστέρες των Φθαλικών οξέων
EQS	Πρότυπο περιβαλλοντικής ποιότητας [(ΠΠΠ) Environmental Quality Standards]
LOD :	Όριο ανίχνευσης
LOQ :	Όριο ποσοτικοποίησης
RSD%:	% Σχετική τυπική απόκλιση
UPLC :	Υγρή χρωματογραφία υπερ υψηλής απόδοσης (Relative standard deviation, %)
LC	Υγρή χρωματογραφία
LC-MS / MS:	Υγρή χρωματογραφία-διαδοχική φασματομετρία μάζας
ESI-MS / MS :	Φασματομετρία μάζας
SPE	Εκχύλιση στερεάς φάσης
SLE	Μέθοδος εκχύλισης στερεού-υγρού
ASE	Επιταχυνόμενη εκχύλιση δυαλύτη (Accelerated solvent extraction)
LLE	Εκχύλιση υγρού-υγρού
GC -MS	Αέρια χρωματογραφία - φασματομετρία μάζας
PLE	Εκχύλιση πεπιεσμένου υγρού (Pressurized liquid extraction)
PFE	Εκχύλιση πεπιεσμένου ρευστού
ESI	Ιονισμός ηλεκτροσπασμού
APCI	Χημικός ιονισμός ατμοσφαιρικής πίεσης
BCF:	Συντελεστής Βιοσυγκέντρωσης

BAFs :	Συντελεστής βιοσυσώρευσης
RCF :	Συντελεστής συγκέντρωσης στην ρίζα των φυτών
SCF:	Συντελεστής συγκέντρωσης στο βλαστό των φυτών
LCF:	Συντελεστής συγκέντρωσης στα φύλλα των φυτών
FCF:	Συντελεστής συγκέντρωσης στον καρπό των φυτών
TF :	Παράγοντας μετατόπισης (Translocation factor)
Csoil :	Συγκέντρωση στο έδαφος
Ccrop :	Συγκέντρωση στο φυτά
BOD	Βιολογικά Απαιτούμενο Οξυγόνο
COD	Χημικά Απαιτούμενο οξυγόνο
TCS :	Τρικλοζάνη (Triclosan)
TCC :	Τρικλοκαρβάνη (Triclocarban)
CBZ :	Καρβαμαζεπίνη (Carbamazepine)
trans-DiOH-CBZ:	Μεταβολίτης CBZ
EP-CBZa:	Μεταβολίτης CBZ
10-OH-CBZa:	Μεταβολίτης CBZ
2-OH-CBZa:	Μεταβολίτης CBZ
3-OH-CBZa :	Μεταβολίτης CBZ
DCF:	Δικλοφενάκη (Diclofenac)
BPA :	Δισφαινόλη Α (Bisphenol A)
PBDEs:	Πολυβρωμοδιφαινυλαιθέρες, Επιβραδυντικό φλόγας (Flame retardant)
BDE-3:	4-βρωμοδιφαινυλαιθέρας, Επιβραδυντικό φλόγας (Flame retardant)
TECP:	Τρις (2-χλωροαιθυλ) φωσφορικός εστέρας [Tris(2-Chloroethyl) Phosphate], Επιβραδυντικό φλόγας (Flame retardant)
TCPP:	Τρις(1-χλωρο-2πρόπυλ) φωσφορικός εστέρας [Tris(1-chloro-2propyl) phosphate], Επιβραδυντικό φλόγας (Flame retardant)
TDCPP:	Τρις(1,3-δichλωρο-2προπυλ)- φωσφορικός εστέρας [Tris(1,3-dichloro-2-propyl)-phosphate], Επιβραδυντικό φλόγας (Flame retardant)

TBP:	Τρι- βούτυλ φωσφορικός εστέρας, Απορρυπαντικό (Detergent)
NBBS:	N-βούτυλ-βενζο σουλφοναμίδιο [N-butyl benzenesulfonamide], Πλαστικοποιητής (Plasticiser)
DEET:	N,N-δί-αιθύλ- τολοναμίδιο [N.N-diethyl toluamide], Εντομοαπωθητικό (Insect repellent)

Περίληψη

Τα τελευταία χρόνια, η κλιματική αλλαγή, η μεγάλη αύξηση του πληθυσμού και του βιοτικού επιπέδου του παγκοσμίως, η ρύπανση των υδατικών πόρων και η υποβάθμιση της ποιότητας του νερού εξαιτίας των διάφορων ανθρώπινων δραστηριοτήτων και χρήσεων του καθώς επίσης και οι αυξανόμενες απαιτήσεις σε νερό, έχουν ως αποτέλεσμα την ανεπάρκειά του. Επομένως η ανάκτηση και επαναχρησιμοποίηση των επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων για την κάλυψη των συνεχώς αυξανόμενων υδατικών αναγκών, ιδιαίτερα για την άρδευση καλλιεργειών, αποτελεί μια ταχύτατα αυξανόμενη πρακτική σε αρκετά ανεπτυγμένα κράτη καθώς οι ξηρασίες των τελευταίων ετών θέτουν επιτακτικά το θέμα της ανακύκλωσης ή της επαναχρησιμοποίησης νερού.

Πολλές ερευνητικές μελέτες έδειξαν, ότι, παρά τα οφέλη που προκύπτουν από την επαναχρησιμοποίηση του νερού για άρδευση στη γεωργία και τη διάθεση βιοστερεών στο έδαφος, ελλοχεύουν σοβαρότατοι κίνδυνοι και πιθανές δυνητικές επιπτώσεις στη υγεία των ζώων και των ανθρώπων δια μέσου της τροφικής αλυσίδας, από την παρουσία διάφορων αναδυόμενων οργανικών ρύπων που απελευθερώνονται μέσω των επεξεργασμένων υδατικών και στερεών αποβλήτων συνεχώς στο περιβάλλον και εν συνεχεία κατανέμονται, σε υδατικά και εδαφικά συστήματα καθώς και σε γεωργικές καλλιέργειες.

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή εξετάζει την πρόσληψη, μεταφορά καθώς και τα επίπεδα συγκεντρώσεων οργανικών αναδυόμενων ρύπων σε φυτά και σε τρόφιμα φυτικής προέλευσης, προκειμένου α) να παρουσιάσει τα επίπεδα συγκεντρώσεων αναδυόμενων ρύπων σε επεξεργασμένα ύδατα και βιοστερεά, β) να συνοψίσει την τρέχουσα κατάσταση της επιστήμης σχετικά με την πρόσληψη-συσσώρευση των αναδυόμενων οργανικών ρύπων από τα φυτά και τη μετατόπιση τους στα βρώσιμα μέρη τους και γ) να εκτιμηθούν δυνητικοί κίνδυνοι για τα οικοσυστήματα και τον άνθρωπο καθώς και να συζητηθούν οι προσεγγίσεις και οι μελλοντικές ερευνητικές ανάγκες για την προστασία του περιβάλλοντος και της ανθρώπινης υγείας.

Στα πρώτα κεφάλαια γίνεται αναφορά στην υπάρχουσα κατάσταση και το κανονιστικό πλαίσιο, στη χρήση του ανακυκλωμένου νερού για άρδευση καλλιεργειών, στους αναδυόμενους οργανικούς ρύπους και εν συνεχεία μελετήθηκε η παρουσία αλλά και τα επίπεδα συγκεντρώσεών τους σε υδατικά συστήματα, επεξεργασμένα απόβλητα καθώς και σε εδάφη από χρήση ανακυκλωμένου νερού και

βιοστερεών. Επίσης μελετήθηκε η πρόσληψη από τα φυτά και η παρουσία σε τρόφιμα, αλλά και πιθανές επιπτώσεις στην υγεία των ανθρώπων.

Επιλέχθηκαν να μελετηθούν οι κυριότεροι ρύποι που ανιχνεύονται σε επεξεργασμένα υδατικά αστικά απόβλητα και βιοστερεά, λόγω της ανθεκτικότητας και της ελλιπούς απομάκρυνσης που παρουσιάζουν στις μονάδες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων (MEYA) καθώς και της εκπομπής τους στις γεωργικές καλλιέργειες μέσω άρδευσης με ανακυκλωμένα ύδατα ή επιφανειακά νερά και εφαρμογής βιοστερεών στο έδαφος. Οι ενώσεις στις οποίες επικεντρώνεται η παρούσα διατριβή είναι: α) οι αντιμικροβιακές ενώσεις τρικλοζάνη (TCS) και τρικλοκαρβάνη (TCC), ως αντιπροσωπευτικές της κατηγορίας των προϊόντων προσωπικής φροντίδας, β) η ένωση N, N-διαίθυλ-τολουαμίδιο (DEET) από την κατηγορία των εντομοαπωθητικών, γ) η καρβαμαζεπίνη (CBZ) και η δικλοφενάκη (DCF) ως ενώσεις μεταξύ των πιο συχνά ανιχνεύσιμων φαρμακευτικών ενώσεων, δ) οι ενώσεις δισφαινόλη Α (BPA) και το N-βουτυλο-βενζο-σουλφοναμίδιο NBBS (από την κατηγορία των πλαστικοποιητών, ε) τα επιβραδυντικά φλόγας, τριαιθυλο-χλώρο-φώσφορο εστέρας (TCEP), και ο τρις (1-χλώρο-2-προπυλ) φώσφορο εστέρας (TCPP) και 4-βρωμοδιφαινυλαιθέρα (BDE-3), καθώς και στ) το απορρυπαντικό τριβουτυλοφωσφορικός εστέρας (TBP).

Τα αποτελέσματα σχετικά με την παρουσία και τα επίπεδα συγκεντρώσεων των παραπάνω ενώσεων συνοψίζονται ως εξής: οι μέσες συγκεντρώσεις εισόδου στις MEYA που έχουν αναφερθεί για TCS ήταν $4700 \pm 1600 \text{ ng L}^{-1}$ και TCC $6100 \pm 2000 \text{ ng L}^{-1}$. Το εύρος συγκεντρώσεων στο ανακυκλωμένο νερό ήταν 1,8–3540 ng/L για το TCS. Στα βιοστερεά τα επίπεδα συγκεντρώσεων κυμάνθηκαν μεταξύ 0,46-16,10 ($\text{mg kg}^{-1} \text{ dw}$) για την TCS και μεταξύ 4,17- 39,43 ($\text{mg kg}^{-1} \text{ dw}$) για TCC εύρους. Στα αρδεύόμενα γεωργικά εδάφη τα επίπεδα συγκεντρώσεων βρέθηκαν σε εύρος <1,58 - 949 ng/g. Ανιχνεύθηκαν επίπεδα συγκεντρώσεων (ng/g ξηρού βάρους), σε διάφορους φυτικούς ιστούς με εύρος $0,25 \pm 0,43 - 3,9 \pm 1,9 \text{ ng/g}$ για ρίζα ντομάτας - ρίζα λάχανου, αντίστοιχα, στην πρόωρη φάση των φυτών, και (ρίζες σπανακιού - πιπεριάς) με εύρος $0,18 \pm 0,31 - 5,0 \pm 4,1 \text{ ng/g}$, αντίστοιχα, στην ώριμη φάση των φυτών. Οι συγκεντρώσεις της ένωσης DEET στην τριτοβάθμια επεξεργασία λυμάτων και τα εμπλουτισμένα νερά, βρέθηκαν σε επίπεδα $181 \pm 160 \text{ ng/L}$ και $225 \pm 41 \text{ ng/L}$, αντίστοιχα, ενώ οι συγκεντρώσεις σε βιοστερεά ήταν 6,89 ng/g ξηρού βάρους. Η συχνότητα ανίχνευσης σε βρώσιμους ιστούς των λαχανικών που αρδεύονται με

τριτοβάθμια επεξεργασία λυμάτων και εμπλουτισμένα νερά βρέθηκε σε ποσοστό 9% και ποσοστό 7%, αντίστοιχα. Επίσης η πρόσληψή της από τα φυτά βρέθηκε σε ποσοστό 56,0%, καθώς και η αποδόμησή της ήταν σε ποσοστό 0,3%. Ο συντελεστής RCF σε καλλιέργειες καρότων υπό συνθήκες πεδίου ήταν από 0,4 έως 2,3.

Η καρβαμαζεπίνη (CBZ) συχνά ανιχνεύεται σε επίπεδα της τάξεως $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ σε επεξεργασμένα λύματα. Το εύρος συγκεντρώσεων σε ανακυκλωμένο νερό ήταν 94 - 2100 ng/L. Σε διάφορες κηπευτικές καλλιέργειες λαχανικών που αρδεύτηκαν με επεξεργασμένα λύματα η CBZ ανιχνεύθηκε σε ποσοστό 31%, ενώ σε καλλιέργειες λαχανικών που αρδεύτηκαν με εμβολιασμένο νερό, η συχνότητα ανίχνευσης της CBZ αυξήθηκε σημαντικά σε 89%. Επίσης οι συγκεντρώσεις της διλκοφενάκης (DCF) στην τριτοβάθμια επεξεργασία λυμάτων ήταν $0,68 \pm 2,0 \text{ ng/L}$. Τα επίπεδα συγκεντρώσεων σε ανακυκλωμένο νερό βρέθηκαν σε εύρος 110-1300 ng/L. Σε έρευνα υπό συνθήκες υδροπονίας, τα επίπεδα συσσώρευσης της DCF σε ολόκληρα τα φυτά λάχανου ήταν $19,8 \pm 8,9 \%$. Στον καρπό μελιτζάνας που αρδεύθηκε με νερό ποταμού κάτω από πραγματικές συνθήκες πεδίου βρέθηκε μέση συγκέντρωση της DCF $18,0 \text{ ng/g dw}$. Τα επίπεδα συγκέντρωσης ($\mu\text{g kg}^{-1} \text{ dw}$) της DCF, υπό συνθήκες πεδίου στα φύλλα μηλιάς ήταν 0,354 ενώ σε καλλιέργεια μηδικής βρέθηκαν $0,198 \mu\text{g kg}^{-1} \text{ dw}$. Η συσσώρευση της δισφαινόλης Α (BPA) σε σύγκριση με την δικλοφενάκη βρέθηκε σε ολόκληρη τη μάζα των κηπευτικών καλλιεργειών λάχανου, σημαντικά αυξημένη σε ποσοστό (66,5 – 3,2%). Επίσης, η συνολική απορρόφηση της BPA σε μαρούλια βρέθηκε $69,1 \pm 8,7\%$, σε σύγκριση με $88,4 \pm 5,3\%$ σε λάχανα. Για την ένωση NBBS η πρόσληψη από τα φυτά ήταν σε ποσοστό της τάξεως 27,2 %. Το ποσοστό αποδόμησης ήταν 12,6 %.

Τέλος, ενώσεις από την κατηγορία των συστατικών επιβραδυντικών φλόγας όπως η ένωση BDE-3 συσσωρεύεται στις ρίζες των φυτών και μπορεί να μετατοπιστεί από τις ρίζες προς τα υπέργεια μέρη του φυτών. Οι συγκεντρώσεις του BDE-3 σε διαφορετικά μέρη (φύλλα, κύρια ρίζα, εφυμενίδα και ινώδη ρίζα) στο λευκό ραπανάκι και σε τρία διαφορετικά καλλιεργητικά μέσα (υδροπονία, χαλαζιακή άμμος, έδαφος) ανιχνεύθηκαν σε φύλλα - ινώδη ρίζα με εύρος τιμών 3,4 - 60,3 mg/kg, για την καλλιέργεια υδροπονίας, 0,7-34,8 mg/kg σε χαλαζιακή άμμο και από ίχνη-0,43 mg/kg σε καλλιέργεια στο έδαφος. Σε έρευνα κάτω από πραγματικές συνθήκες πεδίου για το TCEP παρατηρήθηκε υψηλή μετατόπιση προς τα φύλλα με συντελεστές (LCF) που κυμαίνονται από 3,9 στο λιβάδι έως 26 και 42,3 στο κριθάρι και καρότο, αντίστοιχα, ενώ ο συντελεστής RCF ήταν <1 και για τα τρία φυτικά είδη.

Το εύρος του συντελεστή RCF για το TCPF στο κριθάρι και στο καρότο Napoli ήταν 0,7– 20 αντίστοιχα, ενώ ο συντελεστής LCF ήταν υψηλότερος για το λιβάδι και το καρότο, 25,9 και 17,5 αντίστοιχα. Η συγκέντρωση TCEP σε σπόρους ελαιοκράμβης ήταν σημαντικά υψηλότερη από εκείνη στο κριθάρι, με SCF 0,097 και 0,034, αντίστοιχα. Το TCPF, επίσης, ανιχνεύθηκε με συντελεστές SCF από 0,015 έως 0,110. Για την ένωση TBP οι συντελεστές RCF σε ποικιλίες καρότων ήταν της τάξεως 1,7 - 4,6. Οι τιμές βιοσυγκέντρωσης στα φύλλα (LCF) ήταν πολύ χαμηλές σε σχέση με τις τιμές στην ρίζα (RCF).

Συνεπώς, όλες οι παραπάνω ενώσεις συνιστούν ανθεκτικούς ρύπους στις ΜΕΥΑ, παρουσιάζουν αυξημένη απορρόφηση από τα φυτά ύστερα από άρδευση με επεξεργασμένα υγρά απόβλητα και σαφώς αποτελούν δυνητικό κίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία μέσω της τροφικής αλυσίδας.

Abstract

In recent years water deficiency is a major problem due to several causes such as climate change, high population growth and living standards worldwide, pollution of water resources and deterioration of water quality due to its various human activities and uses, as well as increasing demands on water. Therefore the recovery and reuse of treated waste water to meet ever-increasing water needs, particularly for crop irrigation, is a rapidly growing practice in many developed countries as droughts in recent years urgently raise the issue of recycling or reusing water.

Plenty of research studies have shown that, despite the benefits of reusing water for irrigation in agriculture and disposing of bio-solids in the soil, serious risks and potential impacts on animal and human health through the food chain can be occurred due to the presence of various emerging organic pollutants, released through treated water and solid wastes continuously into the environment and, subsequently, distributed into aquatic and soil systems as well as into agricultural crops.

This master's thesis examines the uptake, transfer, and levels of concentrations of organic emerging pollutants in plants and foods of a plant origination in order to (a) present the levels of concentrations of emerging pollutants in treated waters and biomass, (b) summarize the current state of science on the uptake/ accumulation of emerging organic pollutants by the plants and their translocation to edible parts; and (c) to assess potential risks to ecosystems and humans as to discuss approaches and future research needs for environmental and human health protection.

The first chapters refer to the current situation and regulatory framework, the use of recycled water for crop irrigation, the emerging organic pollutants, and then the presence and levels of their concentrations in aquatic systems, treated wastes and soils by the use of recycled water and biosolids. The plants intake and the presence in food matrices, as well as possible effects on human health, were also studied.

The major pollutants detected in processed aquatic municipal waste and bio-solids were selected on the basis of their persistence and poor removal from the Waste Water Treatment Plants (WWTPs) and their emissions to the environment through cropland and bio-solids applications into soil. The compounds that this thesis is focused on are: a) triclosan (TCS) and triclocarban (TCC) antimicrobial compounds, as representatives from the personal care products category, b) the compound N, N-diethyl-toluamide (DEET) from the insect repellent category; c) carbamazepine

(CBZ) and diclofenac (DCF) as compounds among the most commonly detectable pharmaceutical compounds; (d) the compounds bisphenol A (BPA) and N-butyl-benzosulfonamide NBBS (from the category of plasticizers); (e) flame retardants, tris-2-chloro-ethyl-phosphate (TCEP), and the tris-(1-chloro-2-propyl) phosphate (TCPP) and 4-bromodiphenyl ether (BDE-3), and f) the detergent tributyl-phosphate (TBP).

The results on the presence and concentration levels of the above compounds are summarized as follows: the mean concentrations of TCS in WWTPs were $4700 \pm 1600 \text{ ng L}^{-1}$ and TCC $6100 \pm 2000 \text{ ng L}^{-1}$. The range of concentrations in the recycled water was $1.8 - 3540 \text{ ng/L}$ for TCS. In biosolids the concentration levels ranged between 0.46 to $16.10 \text{ (mg kg}^{-1} \text{ dw)}$ for TCS and between 4.17 to $39.43 \text{ (mg kg}^{-1} \text{ dw)}$ for TCC. In irrigated agricultural soils concentration levels were found in the range $<1.58 - 949 \text{ ng/g}$. Concentration levels (ng/g of dry weight) detected in various plant tissues ranged from $0.25 \pm 0.43 - 3.9 \pm 1.9 \text{ ng/g}$ for tomato/ cabbage root, respectively, in the early plant phase, and for spinach/ pepper roots in the range $0.18 \pm 0.31 - 5.0 \pm 4.1 \text{ ng/g}$, respectively, in the mature phase. The concentrations of the DEET compound in tertiary wastewater treatment and receiving waters were found to be $181 \pm 160 \text{ ng/L}$ and $225 \pm 41 \text{ ng/L}$, respectively, while the concentrations in biosolids were 6.89 ng/g of dry weight. The frequency of their detection in edible parts of vegetables, irrigated with tertiary wastewater treatment and polluted surface water, was 9% and 7%, respectively. In addition, its uptake by plants was found to be 56.0%, while its degradation was found at a rate of 0.3%. The RCF coefficient in carrot crops under real field conditions varied from 0.4 to 2.3.

Carbamazepine (CBZ) is often detected at concentration levels around $0.5 \text{ }\mu\text{g/L}$ in treated wastewaters. The concentration range in recycled water was $94\text{--}2100 \text{ ng/L}$. In various vegetable crops irrigated with treated sewage, CBZ was detected in 31% of the samples, while in vegetable crops irrigated with spiked water, the detection frequency of CBZ increased significantly to 89%. Furthermore, diclofenac (DCF) concentrations in tertiary sewage treatment were $0.68 \pm 2.0 \text{ ng/L}$. Concentration levels in recycled water were found in the range of $110\text{--}1300 \text{ ng/L}$. In a hydroponics study, DCF accumulation levels in whole cabbage plants were $19.8 \pm 8.9\%$. In aubergine, irrigated with river water under real field conditions, an average DCF concentration of 18.0 ng/g dw was found. DCF ($\mu\text{g kg}^{-1} \text{ dw}$) concentration levels

in apple leaf, under field conditions, were 0.354 while in alfalfa cultures 0.198 $\mu\text{g kg dw}$ were found. The accumulation of bisphenol A (BPA) in comparison with that of diclofenac in the whole mass of cabbage horticultural crops was found to be significantly increased (66.5%- 3.2%). In addition, the total absorption of BPA in lettuce was $69.1 \pm 8.7\%$, compared to $88.4 \pm 5.3\%$ in cabbages. For the NBBS compound, the uptake by plants was 27.2% and the rate of degradation was 12.6%.

Finally, compounds from the category of flame retardants, e.g. BDE-3, accumulate in plant roots and can be translocated from roots to the above-ground parts of the plants. Concentrations of BDE-3 in different parts (leaves, main root, tegument and fibrin root) on white radish and in three different cultivation media (hydroponics, quartz sand, soil) were detected in leaves- fibrin root with a range of values amongst 3.4-60.3 mg/kg, for hydroponics, 0.7-34.8 mg / kg on quartz sand and from traces- 0.43 mg/kg on soil culture. A study under real field conditions for TCEP showed a high leaf shift with leaf bioconcentration (LCF) coefficients ranging from 3.9 in the meadow up to 26 and 42.3 in the barley and carrot, respectively, while the RCF coefficient was <1 for the three plant species. The RCF coefficient for TCPP in barley and Napoli's carrot was 0.7–20, respectively, while the LCF coefficient was higher for meadow and carrot, 25.9 and 17.5, respectively. The concentration of TCEP in rapeseed seeds was significantly higher than that in barley, with SCF ranging between 0.097 and 0.034, respectively. TCPP was also detected with SCF coefficients from 0.015 to 0.110. For the TBP compound, the RCF coefficients in carrot varieties were in the range of 1.7- 4.6. LCF values were much lower than root values RCF.

Consequently, the above studied compounds exhibited increased persistence in environmental and pollution control processes, increased plant uptake after irrigation with treated wastewaters or polluted irrigation waters and are obviously a potential hazard to environmental and human health through food chain distribution and accumulation.

Κεφάλαιο 1

1. Εισαγωγή

Η επαναχρησιμοποίηση των επεξεργασμένων λυμάτων για άρδευση στη γεωργία είναι μια διαδεδομένη πρακτική σε άνυδρες και ημι – άνυδρες περιοχές (Durán-Alvarez et al., 2015, Raschid – Sally and jayakody, 2008). Οι έντονες και συχνές περίοδοι ξηρασίας που επικρατούν σε πολλές περιοχές του κόσμου, ως αποτέλεσμα της κλιματικής αλλαγής, και η συνακόλουθη μεγάλη ζήτηση για νερό, κατέστησαν αναγκαία την εφαρμογή της ως άνω πρακτικής για την άρδευση στη γεωργία (Fatta-Kassinos et al., 2011).

Οι Bixio et al., 2006 αναφέρουν τουλάχιστον διακόσιες μελέτες επαναχρησιμοποίησης του νερού στην Ευρώπη, καθώς και πολλές άλλες που βρίσκονται σε προχωρημένα στάδια σχεδιασμού και υλοποίησης. Η επαναχρησιμοποίηση του νερού για άρδευση έχει εφαρμοστεί σε μεγάλο βαθμό στη γεωργία λόγω των πλεονεκτημάτων που σχετίζονται με την αυξημένη συγκέντρωση θρεπτικών συστατικών, με τη μείωση της χρήσης λιπασμάτων και διάθεσης λυμάτων (Fatta-Kassinos et al, 2011, Candela et al., 2007), καθώς και με κοινωνικοοικονομικές επιπτώσεις από την εξοικονόμηση νερού. Η επαναχρησιμοποίηση επεξεργασμένων λυμάτων υπήρξε πράγματι μια ελκυστική λύση για τη μερική αντιμετώπιση του προβλήματος λειψυδρίας που σχετίζεται με την άρδευση των καλλιεργειών, έχοντας γίνει μια πρακτική ρουτίνας στη γεωργία σε πολλές αναπτυσσόμενες χώρες (Fatta-Kassinos et al., 2011, Kansel και Singh, 1983, Abdelraheem et al., 1986, Bahri , 1988, Zhang και Liu, 1989). Παρά τα οφέλη, της επαναχρησιμοποίησης των λυμάτων (Adrover et al, 2012, Raschid – Sally and jayakody,2008, jimenez,1995) η παρουσία διαφόρων μικρορύπων και ιδίως αναδυόμενων ρύπων, όπως οι φαρμακευτικές ενώσεις και ενώσεις που περιέχονται σε προϊόντα προσωπικής φροντίδας (PPCPs), αποτελούν πηγή ανησυχίας.

Η πρόσληψη των ξενοβιοτικών ουσιών από τα φυτά έχει αναφερθεί για μια σειρά από οργανικούς ρύπους συμπεριλαμβανομένων των φυτοφαρμάκων, των κτηνιατρικών προϊόντων και ιδιαίτερα των PPCPs κατά την τελευταία δεκαετία (Cui et al., 2015, Wu et al., 2010, Herklotz et al., 2010, Gao et al., 2000, Boxall et al., 2006). Λαμβάνοντας υπόψη την τεκμηριωμένη και πιθανή πρόσληψη των οργανικών ρύπων από τα φυτά αποτελεί ζωτικής σημασίας η αξιολόγηση των περιβαλλοντικών

κινδύνων από την παραπάνω επαναχρησιμοποίηση νερού καθώς και την διάθεση βιοστερεών σε εδάφη, καθώς επίσης και η αποτελεσματική εφαρμογή εναλλακτικών τεχνολογιών, όπως η φυτοεξυγάνση ή η φυτοαποκατάσταση (phytovecuediation ή phytovestovation). Ωστόσο, εξακολουθούμε να γνωρίζουμε ελάχιστα σχετικά με τις διεργασίες πρόσληψης και μεταφοράς των εν λόγω ουσιών, σε φυτά διαφόρων καλλιεργειών καθώς επίσης και σε είδη φυτών που χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές τεχνητών υγροτόπων και σε φυτοεξυγάνση εδαφών (Cui et al., 2015, Briggs et al., 1982, Trapp et al., 1994).

Η απορρόφηση των ρύπων από τα φυτά μέσω των ριζών είναι το κρίσιμο στάδιο για την ακολουθούμενη μετατόπιση τους σε όλους τους ιστούς του φυτού. Παρόλο που η πρόσληψη ορισμένων ρύπων από τα φυτά μέσω του αέρα είναι σημαντική για πτητικές οργανικές ενώσεις (Yang et al., 2017, Orwall et al., 2004, Zuo et al., 2006), η πρόσληψη μέσω του εδάφους και νερού από τις ρίζες των φυτών είναι η σημαντικότερη οδός (Collins et al., 2006). Οι Chen et al., 2009 αναφέρουν ότι οι ρίζες των φυτών έχουν υψηλή ικανότητα ρόφησης για πολλές οργανικές χημικές ενώσεις. Πολλοί ρύποι, όπως οι PBDE (Chow et al., 2015, Li et al., 2015), χλωριωμένες οργανικές ενώσεις (Trapp et al., 2015) και πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονανθράκες (PAHs) (Samsøe-Petersen et al., 2002), έχουν βρεθεί να απορροφώνται εύκολα από τις ρίζες των φυτών και να μετατοπίζονται στους βλαστούς. Οι Dietz και Schnoor (2001) έδειξαν ότι η ικανότητα πρόσληψης των ρύπων από τα φυτά, εξαρτάται κυρίως από το συντελεστή κατανομής οκτανόλης-νερού (K_{ow}) της οργανικής ένωσης, μεταξύ άλλων φυσικοχημικών ιδιοτήτων. Ωστόσο, λόγω της πολυπλοκότητας του συστήματος, είναι δύσκολο να καταλήξουμε σε ένα γενικό κανόνα για την εκτίμηση της ικανότητας πρόσληψης των διαφόρων ρύπων σε διαφορετικά φυτά.

1.1 Υπάρχουσα κατάσταση και κανονιστικό πλαίσιο

Η εξοικονόμηση και εξεύρεση μεγαλύτερων ποσοτήτων υδάτινων πόρων αποτελεί ανάγκη υψηλής προτεραιότητας, για πολλές χώρες του κόσμου, ειδικά για εκείνες της λεκάνης της Μεσογείου. Με στόχο την αντιμετώπιση της έλλειψης νερού και την εξοικονόμησή του, κυβερνητικές αρχές πολλών χωρών έχουν στρέψει την προσοχή τους στην αξιοποίηση των εκροών δευτεροβάθμιας ή τριτοβάθμιας επεξεργασίας υγρών αποβλήτων. Έτσι η επαναχρησιμοποίηση λυμάτων για άρδευση

αλλά και άλλες αστικές χρήσεις έχει αρχίσει να βρίσκει ολοένα και περισσότερες εφαρμογές.

Η ανάκτηση και η επαναχρησιμοποίηση των λυμάτων έχει αποτελέσει αντικείμενο μιας σειράς μελετών των οποίων κύριος σκοπός ήταν ο προσδιορισμός των κριτηρίων ποιότητας εστιάζοντας κυρίως στις βασικές παραμέτρους ρύπανσης, όπως είναι το βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο (BOD), το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD), το pH, τα ολικά αιωρούμενα στερεά, τα βαρέα μέταλλα και το μικροβιολογικό φορτίο. Κατά τη διάρκεια των τελευταίων δεκαπέντε ετών, η παρουσία χημικών ενώσεων που περιέχονται σε πληθώρα φαρμακευτικών προϊόντων και προϊόντων προσωπικής φροντίδας και συσκευασίας υλικών αποτέλεσαν μια σημαντική ανησυχία, διευρύνοντας τον αριθμό των παραμέτρων που πρέπει να καθοριστεί για την ασφαλή επαναχρησιμοποίηση των υγρών αποβλήτων. Όπως αναφέρεται στη διακήρυξη του Hyderabad, Ινδία, 2002, για τη χρήση λυμάτων στη γεωργία, «χωρίς την κατάλληλη διαχείριση, η χρήση λυμάτων εγκυμονεί σοβαρούς κινδύνους για την ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον», (Fatta-Kassinos et al., 2011, Muñoz et al., 2009). Οι κίνδυνοι αυτοί προκύπτουν από την παρουσία ποικιλίας παθογόνων μικροβιακών οργανισμών και χημικών ρύπων στα λύματα. Ωστόσο, οι διάφορες υφιστάμενες εθνικές κατευθυντήριες γραμμές σχετικά με την επαναχρησιμοποίηση των λυμάτων τείνουν να επικεντρώνονται κυρίως στους κινδύνους από παθογόνους οργανισμούς και υπάρχουν ελλιπή στοιχεία για την παρουσία αλλά και τις πιθανές επιπτώσεις χημικών ρύπων και ιδιαιτέρως των αναδυόμενων μικρορύπων.

Ένα ευρύ φάσμα ανθεκτικών (έμμονων) χημικών ρύπων περιλαμβάνεται στις εκροές υγρών αποβλήτων μετά την συμβατική επεξεργασία τους, όπως π.χ. βαρέα μέταλλα, ενώσεις που προκαλούν ενδοκρινικές διαταραχές, φαρμακευτικές δραστικές ενώσεις, παραπροϊόντα απολύμανσης, καθώς και πολλές άλλες ενώσεις που ανήκουν σε διαφορετικές χημικές κατηγορίες. Πολλές από τις χημικές ενώσεις που αναφέρθηκαν παραπάνω, είναι γνωστές ή υπάρχει υποψία ότι έχουν αρνητικές επιπτώσεις για την ανθρώπινη υγεία ή και το περιβάλλον. Όπως αναφέρουν οι Bolong et al., 2009, οι βιομηχανικές και τεχνολογικές εξελίξεις σε σχέση με την παραγωγή και χρήση χημικών ουσιών, έχουν ξεπεράσει, ανησυχητικά, την σχετική νομοθεσία και τους κανονισμούς εφαρμογών τους. Σε αρκετές περιπτώσεις η απουσία περιοριστικών κανονισμών, ιδίως για τις νέες ενώσεις που σχετίζονται με την επεξεργασία νερού και λυμάτων μπορεί να οδηγήσει σε σημαντικά προβλήματα

περιβαλλοντικής ρύπανσης. Ένα παράδειγμα από τις λίγες δράσεις που έχουν αναληφθεί από την Ευρωπαϊκή Επιτροπή και σχετίζονται με την ανάπτυξη στρατηγικής για την αντιμετώπιση από τις ενώσεις που προκαλούν ενδοκρινική διαταραχή, είναι η τροποποίηση της οδηγίας σχετικά με την ταξινόμηση των επικίνδυνων ουσιών (Europa, 2006) και η περιγραφή των μεθοδολογιών για την αποτίμηση και αξιολόγηση του οικολογικού κινδύνου.

Στις ΗΠΑ, η Υπηρεσία Τροφίμων και Φαρμάκων, απαιτεί τον οικοτοξικολογικό έλεγχο χημικών ενώσεων, φαρμακευτικών προϊόντων, όταν η συγκέντρωσή τους στο περιβάλλον υπερβαίνει το 1 µg/L, (Fatta-Kassinos et al., 2011, Snyder et al., 2003). Ο μικρός αριθμός των ρυθμιστικών κανονιστικών πλαισίων δείχνει ότι δεν υπάρχει ενιαία και συντονισμένη στρατηγική που είναι αποδεκτή από την παγκόσμια κοινότητα. Επιπλέον, δεν έχουν ακόμη καθοριστεί τα κριτήρια ποιότητας για την επεξεργασία νερού και των λυμάτων, όσον αφορά τα όρια για τις φαρμακευτικές ενώσεις και τις ενώσεις προϊόντων ατομικής περιποίησης (PPCPs), καθώς και άλλες ενώσεις που ανιχνεύθηκαν πρόσφατα στις εκροές επεξεργασμένων λυμάτων. Μεθοδολογίες Εκτίμησης Περιβαλλοντικού Κινδύνου ERA (Ecological Risk Assessment) έχουν χρησιμοποιηθεί τα τελευταία χρόνια για την αξιολόγηση των κινδύνων από τους χημικούς ρύπους, αλλά εστιάζουν, κατά κύριο λόγο, στην επικινδυνότητα για το υδάτινο διαμέρισμα (π.χ. η θέσπιση περιβαλλοντικών προτύπων ποιότητας για τα επιφανειακά ύδατα σε σχέση με 33 ρύπους προτεραιότητας που αναφέρονται στο παράρτημα Χ της οδηγίας πλαίσιο για τα ύδατα (οδηγία 2000/60 / EC) και επίσης περιβαλλοντικά πρότυπα που προτείνονται σε πολυάριθμες μελέτες παρουσίας και εκτίμησης της επικινδυνότητας οργανικών ρύπων σε επιφανειακά νερά διαφόρων ευρωπαϊκών χωρών (Fatta-Kassinos et al., 2011, Muñoz et al., 2009).

Όσον αφορά τους κινδύνους για τα χερσαία οικοσυστήματα μερικές μελέτες ERA έχουν συμπεριλάβει δυνητικούς κινδύνους, λόγω της εφαρμογής λυματολάσπης ή βιοστερεών στο έδαφος, καθώς επίσης και χρήσεις γκρίζων υδάτων για άρδευση (Fatta-Kassinos et al., 2011, Lindberg et al., 2007). Σε γενικές γραμμές, οι περιβαλλοντικοί κίνδυνοι, για το έδαφος έχουν μελετηθεί πολύ λιγότερο, με την εξαίρεση ίσως των βαρέων μετάλλων (Fatta-Kassinos et al., 2011, Oppel et al., 2004, Toribio et al., 2006, Weber et al., 2006, Candela et al., 2007, Khan et al., 2008, Li et al., 2009, Yu et al., 2009).

Πρόσφατα, μια προκαταρκτική βάση δεδομένων για την αξιολόγηση και την κατάταξη των κινδύνων από τις φαρμακευτικές ενώσεις είναι διαθέσιμη στη βιβλιογραφία (Cooper et al., 2008) και ονομάζεται "Φαρμακευτικά στο περιβάλλον - πληροφορίες για την αξιολόγηση του κινδύνου" [Pharmaceuticals in the Environment, Information for Assessing Risk (PEIAR)] για να βοηθήσει στην αξιολόγηση των δυνητικών κινδύνων των φαρμακευτικών ρύπων στο περιβάλλον. Δεδομένα της βάσης PEIAR έχουν χρησιμοποιηθεί για την ιεραρχία προτεραιότητας σε ενώσεις που αποτελούν απειλή για το περιβάλλον, με έμφαση στο θαλάσσιο περιβάλλον και στις εκβολές των ποταμών. Τα φαρμακευτικά προϊόντα κατατάχθηκαν χρησιμοποιώντας πέντε διαφορετικούς συνδυασμούς φυσικοχημικών και τοξικολογικών δεδομένων, τα οποία ανέδειξαν διαφορετικούς κινδύνους. Οι σχετικές βαθμολογίες έδειξαν ότι τα φάρμακα που επιδρούν στο κεντρικό νευρικό σύστημα (ΚΝΣ), τα καρδιαγγειακά και τα αντιβιοτικά φάρμακα παρουσιάζουν τον υψηλότερο κίνδυνο για το περιβάλλον. Η εφαρμογή της μεθοδολογίας κατάταξης σύμφωνα με την βάση PEIAR ανέδειξε σημαντικά κενά στα δεδομένα που είναι απαραίτητα για τον προσδιορισμό του οικολογικού κινδύνου των φαρμακευτικών ενώσεων.

Όσο για τις εφαρμογές άρδευσης των λυμάτων, υπάρχει μία γενική έλλειψη γνώσεων σε σχέση με τους αντίστοιχους περιβαλλοντικούς κινδύνους, δεδομένου, ότι όλες οι μελέτες έχουν αφιερωθεί στις επιπτώσεις της ανθρώπινης υγείας, από παθογόνα ή χημικά. Εκτός από την έλλειψη μελετών, υπάρχει επίσης και ένα μεθοδολογικό κενό στην εκτίμηση του οικοτοξικολογικού κινδύνου για την άρδευση λυμάτων, διότι οι κατευθυντήριες οδηγίες της (Ε.Κ., Ευρωπαϊκή Επιτροπή, 2003) θεωρούν ότι υπάρχουν μόνο δύο πιθανές οδοί εισόδου των ρύπων στο έδαφος, η εναπόθεση από τον αέρα και εφαρμογή (ιλύος) λυματολάσπης. Με δεδομένο το αυξανόμενο ενδιαφέρον για την επαναχρησιμοποίηση των υγρών αποβλήτων σε περιοχές με έλλειψη νερού, υπάρχει μία σαφής ανάγκη να συμπεριληφθεί η άρδευση ως πρόσθετη οδός έκθεσης για τις χημικές ουσίες στα χερσαία οικοσυστήματα, προκειμένου να αξιολογηθούν η προέλευση και οι δυνητικοί κίνδυνοι από την παρουσία τους.

1.2 Χρήση του ανακυκλωμένου νερού για άρδευση καλλιεργειών

Η επαναχρησιμοποίηση των επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων είναι μια αποτελεσματική λύση για την επίλυση των προβλημάτων σχετικά με την

διαθεσιμότητα υδάτινων πόρων, ιδιαίτερα σε άνδρες και ημι-άνδρες περιοχές, όπου η πρόσβαση σε αποθέματα νερού είναι περιορισμένη. Επίσης, οι αστικές απαιτήσεις σε νερό αναμένεται να αυξηθούν λόγω της αύξησης του πληθυσμού, ενώ η ανάκτηση νερού και η επαναχρησιμοποίηση του θεωρείται βασική στρατηγική για την εξασφάλιση ύδατος σε περιοχές που δέχονται πιέσεις έλλειψης υδατικών πόρων (Wu et al., 2009). Για παράδειγμα, στην Καλιφόρνια το 2009, πάνω από 669.000 στρέμματα, αρδεύτηκαν με ανακυκλωμένο νερό (~825 δισεκατομμύρια λίτρα), με περίπου το 54% να χρησιμοποιείται σε γεωργικές και αρδευόμενες περιοχές (SWRCB, 2009) και αυτό αναμένεται να αυξηθεί από 2 έως 3 φορές στο εγγύς μέλλον (Wu et al., 2015).

Η Φλόριντα είναι επίσης ένας από τους μεγαλύτερους χρήστες ανακυκλωμένου νερού στις Ηνωμένες Πολιτείες, με τις 63 από τις 67 επαρχίες να διαθέτουν συστήματα επαναχρησιμοποίησης νερού. Παρά το γεγονός, ότι η Φλόριντα δεν αντιμετωπίζει σοβαρές ανάγκες σε ποσότητα ύδατος, λόγω της υψηλής βροχόπτωσης που λαμβάνει, οι περιοδικές ξηρασίες που έχουν προκύψει είχαν ως αποτέλεσμα περιοδική έλλειψη νερού. Το περισσότερο ανακυκλωμένο νερό (55%) από την πολιτεία χρησιμοποιείται για την άρδευση περιοχών δημόσιας πρόσβασης (π.χ., κατοικημένες περιοχές, γήπεδα γκολφ, πάρκα), με περίπου το 10% να χρησιμοποιείται και για τη γεωργική άρδευση (FDEP, 2015). Άλλες πολιτείες, όπως η Αριζόνα, το Κολοράντο, η Νεβάδα, το Νέο Μεξικό, το Όρεγκον, το Τέξας, η Βιρτζίνια και η Ουάσιγκτον βασίζονται, επίσης, περισσότερο στο ανακυκλωμένο νερό για να ανταποκριθούν στις απαιτήσεις τους σε νερό (USEPA, 2012).

Η χρήση του ανακυκλωμένου νερού στις γεωργικές εκτάσεις παρέχει, όχι μόνο στις καλλιέργειες, το νερό που απαιτείται για την ανάπτυξή τους, αλλά έχει επίσης αποδειχθεί, ότι βελτιώνει τις συνθήκες του εδάφους, λόγω της παρουσίας των θρεπτικών ουσιών, των ιχνοστοιχείων και της οργανικής ύλης που παραμένουν στα λύματα μετά την επεξεργασία. Για παράδειγμα, δύο τοποθεσίες στο Πεκίνο και την Καλιφόρνια με γνωστό ιστορικό μακροχρόνιας άρδευσης με ανακυκλωμένο νερό συγκρίθηκαν με περιοχές που αρδεύονται με υπόγειο νερό (Chen et al., 2013).

Παρατηρήθηκε, λοιπόν, ότι η μικροβιακή βιομάζα του εδάφους και ο άνθρακας αυξήθηκαν, όπως επίσης και τα ένζυμα του εδάφους που αρδεύονταν με ανακυκλωμένο νερό. Επιπλέον, η παραπάνω μελέτη διαπίστωσε ότι το ανακυκλωμένο νερό μπορεί να παρέχει ένα σημαντικό μέρος από θρεπτικές ουσίες λόγω της παρουσίας αζώτου και φωσφόρου σε αυτό, μειώνοντας την ανάγκη για

λιπάσματα (Chen et al., 2013). Το ανακυκλωμένο νερό παρέχει επίσης στους αγρότες μια πιο οικονομική πηγή νερού.

Παρά το γεγονός, όμως, ότι υπάρχουν πολλά οφέλη που συνδέονται με την χρήση του ανακυκλωμένου νερού, υπάρχουν και πιθανοί κίνδυνοι και προκλήσεις, που πρέπει να εξεταστούν. Για παράδειγμα, το επίπεδο αλατότητας στο ανακυκλωμένο νερό είναι περίπου 1,5 - 2 φορές υψηλότερο από ό, τι στο υπόγειο νερό, το οποίο μπορεί να επηρεάσει την ποιότητα του εδάφους και συνεπώς επηρεάζει την ανάπτυξη των φυτών (Chen et al., 2013). Συγκεκριμένα, η συσσώρευση αλάτων στο έδαφος μπορεί να είναι τοξική για ευαίσθητα είδη φυτών, με αποτέλεσμα την κακή ανάπτυξη της ρίζας και την πρόσληψη νερού από τα φυτά. Η συσσώρευση άλατος μπορεί επίσης να επηρεάσει τα εδάφη, καθιστώντας τα λιγότερο υδατό-διαπερατά. Επιπλέον, υπάρχουν ανησυχίες σχετικά με τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις από ρυπαντικούς παράγοντες (π.χ. PPCPs, βαρέα μέταλλα, κ.α.) και μολυσματικούς παράγοντες όπως παθογόνα (π.χ., ιούς και παράσιτα) που υπάρχουν στο επαναχρησιμοποιούμενο νερό και μπορεί να αποτελέσουν απειλή για το περιβάλλον όσο η χρήση του νερού αυτού αυξάνεται (Chen et al., 2013). Μερικά από τα πιο συχνά PPCPs που ανιχνεύονται σε επεξεργασμένα λύματα περιλαμβάνουν (α) φαρμακευτικές ουσίες όπως η ακεταμινοφαίνη, η καφεΐνη, μεπροβαμάτη, ατενολόλη, καρβαμαζεπίνη, σουλφαμεθοξαζόλη, δικλοφενάκη, φλουοξετίνη, κ.α. και (β) τα προϊόντα προσωπικής φροντίδας, όπως η τρικλοζάνη και τρικλοκαρβάνη, το N,N- διαιθυλ- μετα- τολουαμίδιο (DEET) κ.α., (Wu et al., 2014). Στον Πίνακα 1.1 συνοψίζεται μια περίληψη με τα οφέλη και τους κινδύνους που συνδέονται με τη χρήση του ανακυκλωμένου νερού (Colon et al., 2016).

Πίνακας 1.1: Οφέλη και κίνδυνοι που συνδέονται με τη χρήση του ανακυκλωμένου νερού.

	Οφέλη	Κίνδυνοι
1.	Αξιόπιστη και οικονομική πηγή νερού στα ευαίσθητα φυτά	Τοξικότητα λόγω συσσώρευσης αλάτων
2.	Βελτιώνει τις συνθήκες του εδάφους	Μείωση της υδατο-διαπερατότητας του εδάφους
3.	Μειώνει την ανάγκη για λιπάσματα	Παρουσία ρύπων και παθογόνων

Κεφάλαιο 2

2.1 Αναδυόμενοι ρύποι

Αναδυόμενοι ρύποι είναι οι νέες χημικές ενώσεις που ανιχνεύθηκαν ή αναμένεται να ανιχνευθούν στο περιβάλλον και οι οποίες ενδέχεται να έχουν δυνητικές τοξικές επιδράσεις, (USGS, 2015, Drewes και Shore, 2001, Younos, 2005) αλλά ακόμη δεν μπορούν να καθοριστούν τα όρια συγκεντρώσεων στο περιβάλλον, λόγω έλλειψης δεδομένων της ανθεκτικότητας, της τοξικότητας και της βιοσυσσωρεύσής τους. Η USEPA ορίζει ως «βιοσυσσωρευση» τη διεργασία με την οποία λαμβάνονται οι χημικές ενώσεις από έναν οργανισμό είτε άμεσα από την έκθεση με ένα ρυπασμένο μέσο ή με την κατανάλωση τροφίμων που περιέχουν τη χημική ουσία (USEPA 2010). Χρησιμοποιώντας τις κατευθυντήριες γραμμές που ορίζονται από την USEPA και από το νόμο περί ελέγχου τοξικών ενώσεων (TSCA) και της ΕΕ το REACH, μια ουσία θεωρείται ότι είναι μη βιοσυσσωρεύσιμη αν έχει έναν συντελεστή βιοσυγκέντρωσης [bioconcentration factor (BCF)] μικρότερο από 1000, ενδεχομένως βιοσυσσωρεύσιμη αν έχει BCF 1.000 με 5000 και πολύ βιοσυσσωρεύσιμη αν έχει BCF μεγαλύτερο από 5000 (Arnot και Gobas 2006). Η βιοσυσσωρευση είναι ένας σημαντικός παράγοντας για την εκτίμηση του κινδύνου, λόγω της αύξησης της συγκέντρωσης στους ιστούς που μπορεί να προκαλέσει ανεπιθύμητες ενέργειες σε ζώντες οργανισμούς και επίσης να αυξήσει την έκθεση στον κίνδυνο μέσω πρόσληψης χημικών από την τροφική αλυσίδα (Arnot και Gobas 2006). Η εκπομπή λιπόφιλων ενώσεων στο περιβάλλον οδηγεί σε υψηλό κίνδυνο βιοσυσσωρεύσης σε οργανισμούς που βρίσκονται στα ανώτερα τμήματα της τροφικής αλυσίδας και φυσικά στους ανθρώπους. Πολλές από αυτές τις ενώσεις έχουν ιδιότητες που προκαλούν ενδοκρινική διαταραχή (όπως π.χ. πολυχλωριωμένα διφαινύλια, πολυβρωμοδιφαινυλαιθέρες πολυχλωριωμένων διβενζο-p-διοξίνες και φουράνια) ή αναγνωρίζονται ως καρκινογόνες, παρουσιάζοντας δυνητικές επιπτώσεις για την ανθρώπινη υγεία, ανάλογα με την έκθεση, τη διάρκεια, και τη συγκέντρωση (Clarke και Smith 2011). Πολλές υδρόφοβες οργανικές ενώσεις έχουν μια υψηλή συγγένεια κατανομής στην ιλύ και έτσι μπορούν να συσσωρευθούν στη λάσπη βιολογικού καθαρισμού, συχνά φθάνοντας σε επίπεδα συγκεντρώσεων της τάξης ng-mg kg⁻¹ ξηρού βάρους (DW) (Clarke and Smith 2011). Οι ενώσεις κατανέμονται μεταξύ της υδατικής φάσης και της λάσπης κυρίως με βάση την υδροφοβικότητά

τους, η οποία τυπικά μπορεί να εκτιμηθεί μέσω του συντελεστή κατανομής η-οκτανόλης-νερού (K_{ow}). Ο συντελεστής K_{ow} έχει αποδειχθεί μία χρήσιμη παράμετρος για την πρόβλεψη της προσρόφησης από το έδαφος, της βιολογικής απορρόφησης, της βιοσυσσώρευσης και της βιομεγέθυνσης (Arnot και Gobas 2006).

2.1.1 Αναδυόμενοι ρύποι που προκαλούν ανησυχία

2.1.2 PPCPs

Οι ενώσεις PPCPs είναι μια διαφορετική ομάδα χημικών ουσιών, η οποία περιλαμβάνει όχι μόνο συνταγογραφούμενα φάρμακα και φάρμακα ευρείας κατανάλωσης που χρησιμοποιούνται για την πρόληψη ή τη θεραπεία ασθενειών του ανθρώπου και των ζώων, αλλά και προϊόντα προσωπικής φροντίδας (όπως τα αρώματα, τα αντηλιακά κ.α.) και οικιακές χημικές ουσίες που χρησιμοποιούνται στην καθημερινή ζωή (Qin et al., 2015, Daughton et al., 1999, Bu et al., 2013).

Κατά τη διάρκεια των τελευταίων δεκαετιών, οι ενώσεις PPCPs έχουν χρησιμοποιηθεί εκτενώς σε όλο τον κόσμο για να βελτιώσουν την ποιότητα της ανθρώπινης ζωής (Qin et al., 2015, Daughton et al., 1999). Για παράδειγμα, στο Ηνωμένο Βασίλειο, υπάρχουν σήμερα περισσότερες από 3.000 επιμέρους φαρμακευτικές ουσίες που έχουν άδεια χρήσης (Qin et al., 2015, Ayscough et al., 2000). Η ετήσια παραγωγή των πολυκυκλικών συνθετικών αρωμάτων, όπως galaxolide και tonalide (που χρησιμοποιούνται εκτενώς σε καταναλωτικά προϊόντα), ήταν περίπου 1.800 τόνοι στην Ευρώπη κατά τη διάρκεια της δεκαετίας 1990 (Qin et al., 2015, Rimkus et al., 1999). Στην Κίνα, περισσότεροι από 25.000 τόνοι αντιβιοτικών καταναλώνονται ετησίως (Qin et al., 2015, Bu et al., 2013, Xu et al., 2007). Η αυξανόμενη χρήση των συνταγογραφούμενων φαρμάκων και των προϊόντων προσωπικής φροντίδας, σε συνδυασμό με την ελλιπή απομάκρυνση των PPCPs από τα συστήματα επεξεργασίας αστικών υγρών αποβλήτων, έχει οδηγήσει στην εκτεταμένη εμφάνιση αυτών των χημικών ενώσεων στις εκροές των επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων και στα βιοστερεά (Ternes et al., 2004). Μεταξύ των πιο συχνά εμφανιζόμενων κατηγοριών φαρμάκων στα επεξεργασμένα λύματα και τα βιοστερεά είναι τα αντιβιοτικά, τα μη στεροειδή αντιφλεγμονώδη και τα αντισπασμωδικά, με συγκεντρώσεις μεταξύ ng / L - λίγα μg / L (Kim et al., 2007, Sui et al., 2011, Vanderford και Snyder, 2006) και μg / kg έως λίγα mg / kg (ξηρό βάρος) σε βιοστερεά (Clarke and Smith, 2011, Mc Clellan and Halden, 2010, US EPA, 2009).

Μεταξύ των προϊόντων προσωπικής φροντίδας, οι αντιμικροβιακές ενώσεις της τρικλοζάνης (TCS) και τρικλοκαρβάνης (TCC) είναι μεταξύ των πιο ευρέως ανιχνεύσιμων ενώσεων στα λύματα και βρέθηκαν στα βιοστερεά σε επίπεδα 10-40 mg/kg ξηρού βάρους (Kinney et al., 2006a, McClellan και Halden, 2010). Ενώ οι επιπτώσεις των PPCPs στα χερσαία οικοσυστήματα και την ανθρώπινη υγεία είναι πολύ καλύτερα μελετημένες, πολυάριθμες μελέτες έχουν δείξει ότι ορισμένα PPCPs μπορούν να επιφέρουν αρνητικές επιπτώσεις σε υδρόβιους οργανισμούς, όπως γυρίνους, μύδια και ψάρια σε πολύ χαμηλά επίπεδα. (Connors et al., 2009, Hazelton et al., 2013, Schultz et al., 2011). Για παράδειγμα, οι συγκεντρώσεις από οξαζεπάμη, ένα αγχολυτικό φάρμακο, αναφέρθηκε ότι έχει αλλάξει τη συμπεριφορά των άγριων ψαριών στο φυσικό υδάτινο περιβάλλον (Brodin et al., 2013). Οι PPCPs έχουν ταξινομηθεί ως αναδυόμενοι ρύποι, λόγω της ευρείας παρουσίας τους στο περιβάλλον, και ιδίως στα επιφανειακά και υπόγεια ύδατα (Daughton και Ternes, 1999, Daughton, 2004).

2.1.3 Πρόωρα σημάδια PPCPs στο Περιβάλλον

Η έρευνα σχετικά με τα PPCPs στο περιβάλλον ξεκίνησε ήδη από τη δεκαετία του 1960, όταν αναφέρθηκε για πρώτη φορά από ερευνητές από το Πανεπιστήμιο του Χάρβαρντ, ότι οι στεροειδείς ορμόνες που βρέθηκαν στα λύματα (οιστραδιόλη και οιστρόνη) δεν απομακρύνθηκαν πλήρως κατά τη διάρκεια επεξεργασίας τους (Stumm-Zollinger and Fair, 1965, Snyder, 2008). Άλλες μελέτες στη βιοαποδόμηση των ανθρώπινων ορμονών στα λύματα δημοσιεύθηκαν το 1970 (Tabak και Bunch, 1970, Norpoth et al., 1973), και γενικότερα, κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι δεν είναι όλες οι ορμόνες πλήρως βιοαποδομήσιμες και χρήζουν περαιτέρω έρευνας για να κατανοηθεί η περιβαλλοντική τους τύχη. Πρόσθετες μελέτες έχουν δημοσιευθεί στις δεκαετίες του 1970 και του 1980, συμπεριλαμβανομένης μιας μελέτης στην οποία οι συγκεντρώσεις του χλωροφαινοξυισοβουτηρικού εστέρα (μεταβολίτη των ευρέως χρησιμοποιούμενων υπολιπιδαιμικών φαρμάκων, με δραστική την κλοφιμπράτη (clofibrate) και του σαλικυλικού οξέος (μεταβολίτη της ασπιρίνης) ανιχνεύθηκαν στα δείγματα υγρών αποβλήτων στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων στην πόλη του Κάνσας, Μισούρι (Hignite και Azarnoff, 1977). Παρά τις παραπάνω πρωταρχικές αποδείξεις για την παρουσία των PPCPs στο περιβάλλον, δόθηκε μικρή προσοχή σε αυτές τις ενώσεις, μέχρι και τη δεκαετία του 1990. Αυτό μπορεί να οφείλεται στη

μεγάλη εστίαση σε άλλους ρύπους που διερευνήθηκαν κατά τη διάρκεια των δεκαετιών 1970, 1980 και αρχές 1990, συμπεριλαμβανομένων των πολυχλωριωμένων διφαινύλιων (PCBs), βαρέων μετάλλων, πτητικών οργανικών ενώσεων, πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων (PAH), και των φυτοφάρμακων (Jones-Lepp et al, 2011, Kümmerer, 2001).

Από τα μέσα της δεκαετίας του 1990, ο αριθμός των μελετών που δημοσιεύθηκαν για τις PPCPs στο περιβάλλον έχει αυξηθεί σημαντικά (Mohapatra et al., 2016, Farré et al., 2010). Ένας μεγάλος αριθμός μελετών έχουν διεξαχθεί και πιστοποιούν την παρουσία PPCPs σε διάφορα περιβαλλοντικά υποστρώματα όπως έδαφος, ιζήματα, νερό και διάφορους οργανισμούς. Αν και πιστεύεται ότι οι PPCPs έχουν απελευθερωθεί στο περιβάλλον για όσο διάστημα αυτές οι χημικές ουσίες έχουν παρασκευασθεί, δεν ήταν ανιχνεύσιμες μέχρι πρόσφατα, όμως με τις νέες εξελίξεις στις αναλυτικές οργανολογίες οι ερευνητές μπόρεσαν να ανιχνεύσουν και να κατανοήσουν καλύτερα την παρουσία τους και τις επιπτώσεις τους στο περιβάλλον. Για παράδειγμα, η αμερικανική εταιρεία γεωλογικών μελετών (USGS) πραγματοποίησε μια μελέτη με τη χρήση νέων αναλυτικών μεθόδων για την ανίχνευση οργανικών ρύπων που περιέχονται σε υγρά απόβλητα (κτηνιατρικά και ανθρώπινα φαρμακευτικά προϊόντα, προϊόντα προσωπικής φροντίδας, ορμόνες, και πλαστικοποιητές) σε δείγματα νερού από 139 ρέματα στις Ηνωμένες Πολιτείες και βρήκαν ότι μία ή περισσότερες ενώσεις των παραπάνω κατηγοριών ανιχνεύθηκαν στο 80% των δειγμάτων (Kolpin et al., 2002). Οι PPCPs έχουν επίσης ανιχνευθεί σε ανακυκλωμένο νερό που χρησιμοποιείται για γεωργική άρδευση. Έτσι οι πιθανότητες για πρόσληψη PPCPs από τις καλλιέργειες σε εδάφη που αρδεύονται με ανακυκλωμένο νερό είναι αυξημένες και καθώς η χρήση του ανακυκλωμένου νερού αναμένεται να αυξηθεί προκειμένου να καλυφθούν οι απαιτήσεις άρδευσης ιδιαίτερα σε περιοχές με έλλειψη νερού, η έρευνα τα τελευταία χρόνια έχει επικεντρωθεί στην ανίχνευση PPCPs στο επαναχρησιμοποιούμενο νερό και τις δυνατότητες πρόσληψης τους σε καλλιέργειες τροφίμων. Επιπλέον, πολλές μελέτες έδειξαν τις επιπτώσεις των διαφόρων ECs στην βιοχημεία και τη δομή των κυττάρων, την ανάπτυξη, την αναπαραγωγή και τη θνησιμότητα των οργανισμών (πληθυσμοί και κοινότητες) στο περιβάλλον, στα επιφανειακά ύδατα και εδαφικά συστήματα (Mohapatra et al., 2016, Farré et al., 2010).

Πρόσφατα, η Υπηρεσία Προστασίας του Περιβάλλοντος των ΗΠΑ (USEPA) ανέπτυξε μια βιβλιογραφική βάση δεδομένων PPCPs, η οποία είναι ένας δημόσιος

προσβάσιμος κατάλογος με βιβλιογραφικές αναφορές που σχετίζονται με PPCPs στο περιβάλλον (Daughton και Scuderi, 2015). Η βάση δεδομένων καλύπτει μια ποικιλία θεμάτων σχετικά με PPCPs και περιλαμβάνει έρευνα που δημοσιεύεται σε διεθνή περιοδικά, βιβλία, πρακτικά, βάσεις δεδομένων, ιστοσελίδες, εκθέσεις, κ.λ.π. Από τον Απρίλιο του 2015, πάνω από 21.000 αναφορές έχουν προστεθεί στη βάση δεδομένων EPA, που συνιστά μια σημαντική αύξηση σε σχέση με τις 6.440 αναφορές που ήταν διαθέσιμες τον Δεκέμβριο του 2008. Η πλειοψηφία των παραπάνω αναφορών επικεντρώνεται σχετικά με την προέλευση και τις πηγές των PPCPs καθώς και τις τεχνολογίες επεξεργασίας του νερού για την απομάκρυνση των PPCPs. Ωστόσο, περιορισμένη έρευνα έχει διεξαχθεί σχετικά με την πρόσληψη και μετατόπιση των εν λόγω ρύπων στα φυτά, ειδικά στα τρόφιμα που προέρχονται από τις ανάλογες καλλιέργειες.

2.2 Παρουσία, επίπεδα συγκεντρώσεων και επιπτώσεις των PPCPs και ECs σε υδατικά και εδαφικά συστήματα.

Τα συνθετικά φάρμακα είναι παρόντα στα υγρά αστικά απόβλητα μετά τον μεταβολισμό και την απέκκρισή τους με τα ούρα και τα κόπρανα από τον ανθρώπινο οργανισμό. Στις ανεπτυγμένες χώρες τα υγρά αστικά απόβλητα απορρίπτονται σε υδάτινα συστήματα μετά από την επεξεργασία τους, αντιθέτως σε πολλές αναπτυσσόμενες χώρες χρησιμοποιούνται για την άρδευση των καλλιεργειών ή φτάνουν στα υδάτινα συστήματα χωρίς καμία επεξεργασία.

Στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, αρκετές φαρμακευτικές ενώσεις, όπως π.χ. τα αντιβιοτικά, έχουν απομειωθεί σε μικρά ποσοστά και εξακολουθούν να περιέχονται σε υπολειμματικές συγκεντρώσεις που καταλήγουν στα υδάτινα συστήματα (Mohapatra et al., 2016, Mohapatra et al., 2013, 2014, Sabourin et al., 2012). Στον Πίνακα 2.1 φαίνεται η συγκέντρωση εισροής των αναδύομενων ρύπων στις μονάδες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων και το ποσοστό απομείωσής τους κατά την επεξεργασία τους. Επομένως, πολλές από αυτές τις φαρμακευτικές ενώσεις είναι παρούσες στα φυσικά υδάτινα συστήματα σε μικρές συγκεντρώσεις. Ωστόσο, το βασικό ερώτημα που παραμένει επίκαιρο είναι αν υπάρχει κάποιος κίνδυνος για τους υδρόβιους οργανισμούς λόγω αυτής της χρόνιας έκθεσης.

Για παράδειγμα, το κτηνιατρικό φάρμακο, ιβερμεκτίνη (ivermectin), που χρησιμοποιείται για τη θεραπεία παρασίτων που μολύνουν τα ζώα, έχει αποδειχθεί ότι επηρεάζει την ανάπτυξη των υδρόβιων ασπόνδυλων ακόμα και με συγκεντρώσεις

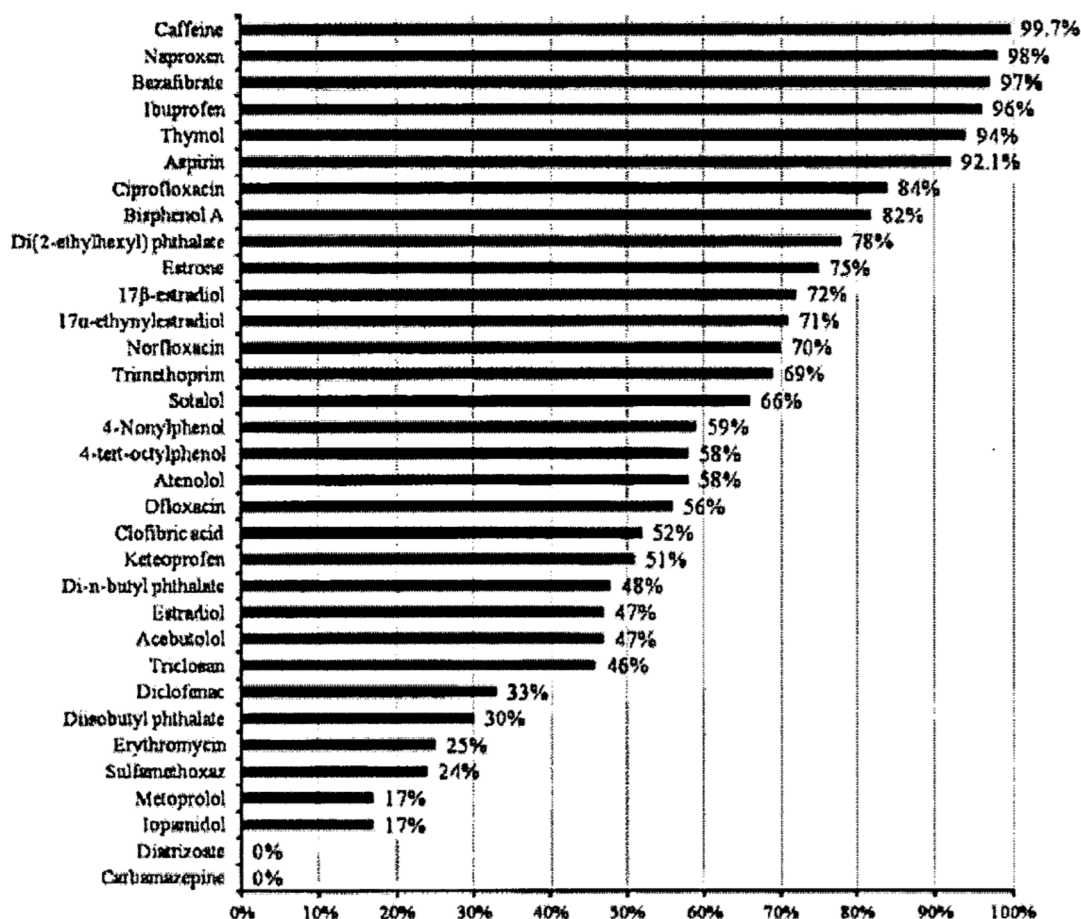
χαμηλότερες από εκείνες που αναμένεται να είναι ανιχνεύσιμες σε υδατικά συστήματα περιβάλλοντος (Mohapatra et al., 2016, Garric et al., 2007). Η αιθινυλοιστραδιόλη (Ethinylestradiol), επίσης, ένα κύριο συστατικό των αντισυλληπτικών χαπιών, αποδείχθηκε ότι προκαλεί ενδοκρινικές διαταραχές σε είδη ψαριών (Mohapatra et al., 2016, Lange et al., 2001).

Πίνακας 2.1: Συγκέντρωση (ng/L) εισροής των αναδυόμενων ρύπων στις μονάδες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων και το ποσοστό μείωσής τους κατά την επεξεργασία τους.

Ενώσεις		Συγκέντρωση εισροής		(%) Απομείωση	Αναφορά
1	Acetylsalicylic acid	3100	ng/L	88	Heberer (2002)
2	Alkylphenol ethoxylates	-		99	Petrovic et al., 2003
3	Atenolol Bezafibrate	1400	ng/L	84	Du et al., 2014
4	Bisphenol A	1680	ng/L	76	Mohapatra et al., 2011
5	Bezafibrate	5300	ng/L	83	Stumpf et al., 1999
6	Caffeine	230000	ng/L	99	Heberer (2002)
7	Carbamazepine	420	ng/L	38	Mohapatra et al., 2013
8	Ciprofloxacin	370	ng/L	80	Alder et al., 2001
9	Clofibric acid	1200	ng/L	51	Heberer (2002)
10	Codeine	300	ng/L	99	Du et al., 2014
11	Cyclophosphamide	140	ng/L	94	Steger-Hartmann et al, 1997
12	Diclofenac	3020	ng/L	98	Heberer (2002)
13	Dimethylaminophenazone	1100	ng/L	38	Ternes (1998)
14	17 α -Ethinylestradiol	10	ng/L	99	Johnson et al., 2002
15	Fenofibric acid	1030	ng/L	64	Stumpf et al., 1999
16	Fragrances	154000	ng/L	99	Simonich et al., 2000
17	Gemfibrozil	900	ng/L	69	Stumpf et al., 1999
18	Ibuprofen	4100	ng/L	90	Stumpf et al., 1999
19	Indomethacin	1100	ng/L	83	Ternes (1998)
20	Ketoprofen	600	ng/L	69	Stumpf et al., 1999
21	Metoprolol	6500	ng/L	83	Ternes (1998)
22	Naproxen	1300	ng/L	78	Ternes (1998)
23	Phenazone	300	ng/L	34	Ternes (1998)
24	Propranolol	8900	ng/L	96	Ternes (1998)
25	Sucralose	62,000	ng/L	28	Du et al, 2014
26	Sulfamethoxazole	2800	ng/L	81	Du et al., 2014
27	Warfarin	2,3	ng/L	-	Du et al, 2014

Η φαρμακευτική ένωση σουλφαμεθοξαζόλη, ένα βακτηριοστατικό αντιβιοτικό το οποίο ανήκει στην ομάδα των σουλφοναμίδων, έχει ανιχνευθεί σε ποταμό στην Κίνα σε επίπεδα συγκεντρώσεων που υπερβαίνουν τα 4870 ng L⁻¹.

Επίσης η συχνότητα ανίχνευσης της σουλφαμεθοξαζόλης στα λύματα αγγίζει συχνά το 100%, αποδεικνύοντας την υψηλή σταθερότητα και ανθεκτικότητά της, με αποτέλεσμα να ανιχνεύεται συχνότατα στο περιβάλλον (Jiang et al., 2014). Στις απορροές βιολογικών καθαρισμών σε χώρες όπως π.χ της Ευρώπης, Βόρειας Αμερικής, Ασίας και Αυστραλίας, το εύρος των τιμών συγκέντρωσης της σουλφαμεθοξαζόλης, το οποίο έχει καταγραφεί στην βιβλιογραφία, είναι 91 – 794 ng L⁻¹, 5 – 2800 ng L⁻¹ και 3,8 – 1400 ng L⁻¹, αντίστοιχα. Στα επιφανειακά ύδατα η ένωση σουλφαμεθοξαζόλη έχει ανιχνευθεί στην Ευρώπη σε εύρος συγκεντρώσεων 0,5 – 4 ng L⁻¹ (Gavrilescu et al., 2015) ενώ έχει ανιχνευθεί σουλφαμεθοξαζόλη στο έδαφος και στα ιζήματα σε συγκεντρώσεις έως 0,49 mg kg⁻¹ (Gothwal and Shashidhar, 2015).



Σχήμα 2.1: Ποσοστά απομάκρυνσης των PPCPs σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας αστικών αποβλήτων (Qin et al, 2015).

Η φαρμακευτική ένωση σιπροφλοξασίνη, ένα βακτηριοκτόνο αντιβιοτικό το οποίο ανήκει στην ομάδα των φθοριοκινολονών, έχει βρεθεί σε επίπεδα συγκεντρώσεων μεταξύ 17,8 – 167 mg kg⁻¹ σε υδατικούς οργανισμούς καθώς και σε

Πίνακας 2.2: Ενδεικτικά παραδείγματα επιπέδων συγκεντρώσεων (ng/L) διαφόρων ενώσεων σε υδατικά συστήματα σε διαφορετικές χώρες.

Ενώσεις	Επίπεδα συγκεντρώσεων (ng/L) Μέση τιμή (ελάχιστη-μέγιστη)	Υδατικά συστήματα	Χώρα	Αναφορές
Καφεΐνη	31,37 (10,99 -72,16)	Ποτάμια (Αχελώος)	Ελλάδα	Stamatis et al., 2013
Ναπροξένη	Δ.Α. (<LOQ - <LOD) 70-390 68-266 1,8-18 0,8 - 0,9	Ποτάμια (Αχελώος) Επιφανειακά νερά Επιφανειακά νερά Επιφανειακά νερά	Ελλάδα Νότια Κορέα Μεξικό	Stamatis et al., 2013 Ternes, 1998 Hernando et al., 2006 Kim et al., 2007 Gibson et al., 2007
Σαλικυλικό οξύ	<LOQ (189,43- 94,45) 14,7-55,6 25 8800 7,8 και 9,6 1259	Ποτάμια (Αχελώος) Ποτάμια Ποτάμια Ποτάμια (Rubi) Επιφανειακά νερά Επιφανειακά νερά	Ελλάδα Κίνα Γερμανία Καταλονία Μεξικό Ελλάδα	Stamatis et al., 2013 Wang et al., 2010 Ternes, 1998 Farre et al., 2001 Gibson et al., 2007 Kosma et al., 2007
Παρακεταμόλη	56,28 (199,51-305,13) 4,3 34,8 114 110	Ποτάμια (Αχελώος) Ποτάμια Ποτάμια (Llombregat) Ποτάμια (Καλαμάς) Λίμνη Παμβώτιδα	Ελλάδα Μαδρίτη Βόρειο-ανατολική Ισπανία Ελλάδα Ελλάδα	Stamatis et al., 2013 Fernandez et al., 2010 Lopez-Roldan et al., 2010 Kosma et al., 2007 Kosma et al., 2007
Ιβουπροφαίνη	144-2370 280-530 11-38 2,2 και 0,8	Ποτάμια (Tyne) Επιφανειακά νερά Επιφανειακά νερά Επιφανειακά νερά	Ηνωμένο Βασίλειο Γερμανία Νότια Κορέα Μεξικό	Roberts and Tomas, 2005 Ternes, 1998 Kim et al., 2007 Gibson et al., 2007

*Σημειώσεις: Οι τιμές στην παρένθεση είναι η ελάχιστη και μέγιστη τιμή.

πτηνά (Li et al., 2012) και έχει ανιχνευθεί στο έδαφος σε επίπεδα συγκεντρώσεων μεταξύ $0,37 - 0,40 \text{ mg kg}^{-1}$ (Girardi et al., 2011). Σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, αναφέρεται ότι ποσοστό της τάξεως του $80 - 90\%$ της φαρμακευτικής ένωσης σιπροφλοξασίνης δύναται να απομακρυνθεί διαμέσου της προσρόφησής της στην λάσπη (Girardi et al., 2011). Το γεγονός ότι η εν λόγω ένωση παρουσιάζει ισχυρή ικανότητα προσρόφησης στην ενεργό ιλύ, οδηγεί στην απελευθέρωσή της μέσω των βιοστερεών στις γεωργικές καλλιέργειες, εγκυμονώντας σοβαρούς κινδύνους για τα ζώα και κατ' επέκταση την ανθρώπινη υγεία διαμέσου της τροφικής αλυσίδας (Le-Minh et al., 2010). Στο (Σχήμα 2.1) φαίνονται τα ποσοστά απομάκρυνσης των PPCPs σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας αστικών αποβλήτων, από δεδομένα σε μονάδες επεξεργασίας από διάφορες χώρες όπως Σουηδία, Γερμανία, Ιαπωνία, Φινλανδία και Κίνα.

Στην Ελλάδα έχουν ανιχνευθεί διάφορες φαρμακευτικές ενώσεις τόσο σε επιφανειακά ύδατα (Πίνακας 2.2) όσο και σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων (ΕΕΛ). Οι ερευνητές Kosma et al., 2010, στην πόλη των Ιωαννίνων, προσδιόρισαν σε δύο διαφορετικές εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων (Πανεπιστημιακό Νοσοκομείο και Μονάδα επεξεργασίας αστικών υγρών αποβλήτων της πόλης των Ιωαννίνων), αντίστοιχα και οι οποίες χρησιμοποιούν διαφορετικές διεργασίες επεξεργασίας λυμάτων), φαρμακευτικές ενώσεις, όπως π.χ. μη στεροειδείς αντιφλεγμονώδεις δραστικές ουσίες, αντισπασμωδικά αναλγητικά, αντισηπτικά, καφεΐνη, κ.α. σε δείγματα εισροής και εκροής και στις δύο εγκαταστάσεις. Τα αποτελέσματα της έρευνας έδειξαν, ότι στην εισροή της εγκατάστασης επεξεργασίας αστικών λυμάτων τα επίπεδα συγκέντρωσης κυμάνθηκαν σε εύρος από $0,3$ έως $164,4 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ και στην εκροή από $0,5$ έως $13,9 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ αντίστοιχα, ενώ στη εγκατάσταση επεξεργασίας νοσοκομειακών λυμάτων τα επίπεδα συγκέντρωσης ήταν από $0,5$ έως $70,1 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ στην εισροή και από $0,5$ μέχρι $14,6 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ στην εκροή. Ο βαθμός απομείωσης κατά την επεξεργασία ποικίλει από 9% για την ένωση δικλοφενάκη έως 97% για την παρακεταμόλη. Ο υψηλότερος βαθμός απομείωσης των ενώσεων επιτεύχθηκε κατά το στάδιο της βιολογικής επεξεργασίας, η οποία ήταν ικανοποιητική εκτός από τις ενώσεις δικλοφενάκη και καρβαμαζεπίνη που αποδείχθηκαν ανθεκτικές σε όλα τα στάδια της επεξεργασίας.

Τα επίπεδα συγκεντρώσεων καθώς και τα ποσοστά απομείωσης των φαρμακευτικών ενώσεων που έλαβαν χώρα στη συγκεκριμένη έρευνα είναι σύμφωνα με αυτά που βρέθηκαν και σε άλλες χώρες της Ευρώπης, αποδεικνύοντας την ανεπαρκή αποδοτικότητα των εγκαταστάσεων στην απομάκρυνση των περισσότερων φαρμακευτικών ενώσεων.

Οι ερευνητές Stamatis and Konstantinou, (2013), στην μονάδα επεξεργασίας υγρών αστικών αποβλήτων του Αγρινίου, την χρονική περίοδο 2007-2008, μελέτησαν μεταξύ και άλλων ενώσεων τα επίπεδα συγκέντρωσης των ενώσεων τρικλοζάνη, καφεΐνη, καρβαμαζεπίνη, παρακεταμόλη και το σαλικυλικό οξύ, μεταβολίτη του ακέτυλο-σαλικυλικού οξέος. Σε δείγματα εισόδου (ΕΕΛ) προσδιορίστηκε η τρικλοζάνη και η καφεΐνη με τιμές μεταξύ 65,3 - 6679 ng L⁻¹, ενώ σε δείγματα στις εξόδους η τρικλοζάνη και η καρβαμαζεπίνη βρέθηκαν σε τιμές από 24,9 - 552 ng L⁻¹.

Οι Samaras et al., 2010 σε λύματα εισροής και εκροής από δύο διαφορετικές ΕΕΛ στην Μυτιλήνη προσδιόρισαν τα επίπεδα συγκεντρώσεων τεσσάρων (4) μη στεροειδών αντιφλεγμονωδών φαρμάκων (ιβουπροφαίνη, ναπροξένη, δικλοφενάκη και κετοπροφαίνη). Οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις ανιχνεύτηκαν στις εισροές των ΕΕΛ και ήταν 574 ng/L και 704 ng/L για την ένωση ιβουπροφαίνη και την κετοπροφαίνη, αντίστοιχα. Επίσης, σε άλλη έρευνα οι Samaras et al., 2013 σε δείγματα λυμάτων και ιλύος από εγκαταστάσεις ΕΕΛ στην Αθήνα και στην Μυτιλήνη προσδιόρισαν, μεταξύ και άλλων ενώσεων, τις φαρμακευτικές ενώσεις ιβουπροφαίνη, κετοπροφαίνη, ναπροξένη και δικλοφενάκη. Οι μέσες συγκεντρώσεις στις εισόδους και στις εξόδους κυμάνθηκαν από κάτω του ορίου ανίχνευσης για την ιβουπροφαίνη, 0,39 μg L⁻¹ για την κετοπροφαίνη και 0,80 μg L⁻¹ για την δικλοφενάκη. Η απομείωση βρέθηκε σε ποσοστό 39% για την ένωση δικλοφενάκη και σε ποσοστό 100% για την ένωση ιβουπροφαίνη. Εκτός της δικλοφενάκης δεν υπήρξαν σημαντικές διαφορές στην απομάκρυνση των περισσότερων ενώσεων. Οι Borova et. al., 2013 σε δείγματα λυμάτων που συλλέχθηκαν από εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων στην Αθήνα παρατήρησαν ότι υπήρξε μια σημαντική αύξηση τα τελευταία χρόνια στην κατανάλωση αντικαταθλιπτικών και αντιψυχωτικών φαρμάκων αλλά και συγκεκριμένων παράνομων φαρμάκων όπως π.χ. η μεταμφεταμίνη και η μεθαδόνη. Τα αποτελέσματα από τις δειγματοληψίες στις ΕΕΛ έδωσαν ανακτήσεις 50% για νορεφεδρίνη, θειοπεντάλη, 10% για κανναβιδιόλη, 20% για 11-nor-Δ9-THC οξύ,

10% μετορμίνη και σιμβαστατίνη, 22% ατορβαστατίνη, 18% μεφεναμικό οξύ, και 41% ρανιτιδίνη.

Παρακάτω αναφέρονται παραδείγματα μελετών όπου έχουν ανιχνευθεί επίπεδα συγκεντρώσεων διαφόρων ενώσεων σε ποταμούς και λίμνες σε αρκετές περιοχές στην Ελλάδα (Πίνακας 2.2) σε διαφορετικές χρονικές περιόδους. Σύμφωνα με τους ερευνητές (Stasinakis et al., 2012) στον ποταμό Αίσωνα, ο οποίος είναι αποδέκτης επεξεργασμένων λυμάτων, ανιχνεύθηκαν τέσσερις μη στεροειδής φαρμακευτικές ενώσεις (ναπροξένη, δικλοφενάκη, κετοπροφαίνη και ιβουπροφαίνη), με τη δικλοφενάκη να έχει ανιχνευθεί στις υψηλότερες μέσες συγκεντρώσεις στα $0,432 \mu\text{g L}^{-1}$. Αλλά και από τους ερευνητές Stamatis et al., 2013 στον ποταμό Αχελώο στην Δυτική Ελλάδα βρέθηκαν ανάλογα αποτελέσματα. Ανιχνεύτηκαν η ένωση καρβαμαζεπίνη (μέγιστη συγκέντρωση $145,9 \text{ ngL}^{-1}$ και συχνότητα ανίχνευσης 100,0 %), καφεΐνη (μέγιστη συγκέντρωση $72,16 \text{ ngL}^{-1}$ και συχνότητα ανίχνευσης 100,0 %), δικλοφενάκη (μέγιστη συγκέντρωση $51,08 \text{ ngL}^{-1}$ και συχνότητα ανίχνευσης 41,7%) και σαλικυλικό οξύ (μέγιστη συγκέντρωση $189,43 \text{ ngL}^{-1}$ και συχνότητα ανίχνευσης 100,0 %), ενώ η υψηλότερη μέγιστη συγκέντρωση έφθασε τα $305,13 \text{ ngL}^{-1}$ για την ένωση παρακεταμόλη με συχνότητα ανίχνευσης 100,0 %.

Επίσης, σύμφωνα με τους Nannou et al., 2013 στον ποταμό Καλαμά στην Βορειοδυτική Ελλάδα, την διετία 2011-2012, ανιχνεύθηκαν μεταξύ και άλλων φαρμακευτικών ενώσεων το σαλικυλικό οξύ και η καφεΐνη σε όλα τα δείγματα καθώς και το μεφαιναμικό οξύ και η σουλφομεθοξαζόλη, σε μικρότερο βαθμό. Σε άλλη έρευνα των Nannou et al., 2015 που διεξήχθη στον ποταμό Καλαμά και στην λίμνη Παμβώτιδα στην Βορειοδυτική Ελλάδα μελετήθηκαν τα επίπεδα συγκεντρώσεων πολλών φαρμακευτικών ενώσεων διαφόρων κατηγοριών. Εκτός από την ένωση ινδομεθασίνη και την σουλφομεθαζίνη όλες οι ενώσεις που εξετάστηκαν στην συγκεκριμένη μελέτη ανιχνεύθηκαν σε όλα τα δείγματα με επίπεδα συγκεντρώσεων που κυμαίνονταν κάτω του ορίου ανίχνευσης έως και 3506 ngL^{-1} με την καφεΐνη και το σαλικυλικό οξύ να είναι οι κυρίαρχες ενώσεις. Τα αντιβιοτικά το φθινόπωρο και τον χειμώνα ανιχνεύθηκαν σε υψηλότερα επίπεδα συγκεντρώσεων, ενώ η καφεΐνη βρέθηκε σε υψηλότερα επίπεδα τιμών το καλοκαίρι.

Οι ερευνητές Alygizakis et al., 2016 μελέτησαν την ύπαρξη και την κατανομή 158 φαρμακευτικών ενώσεων και των μεταβολιτών τους σε παράκτια ύδατα και συγκεκριμένα στον κόλπο του Σαρωνικού και της Ελευσίνας, όπου μεταξύ άλλων βρέθηκαν αμοξικιλίνη, καφεΐνη, σαλικυλικό οξύ αλλά και λιδοκαΐνη, κιταλοπράμη

και τραμαδόλη. Η αμοξικιλίνη ανιχνεύθηκε σε επίπεδα συγκεντρώσεων από $<5 - 127,8 \text{ ng L}^{-1}$, η καφεΐνη από $5,2 - 78,2 \text{ ngL}^{-1}$ και το σαλικυλικό οξύ από $<0,4-53,3 \text{ ngL}^{-1}$.

2.2.1 Εφαρμογή των επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων και των βιοστερεών στο έδαφος

Είναι γνωστό ότι οι μονάδες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων (ΜΕΥΑ) παράγουν ετησίως πολλούς τόνους ξηρής λάσπης, οι οποίοι πρέπει να επεξεργαστούν και να διατεθούν στο περιβάλλον ή σε άλλες εφαρμογές. Αυτά τα βιοστερεά, που περιέχονται στη λάσπη, είναι πλούσια σε θρεπτικά συστατικά και ως εκ τούτου βρίσκουν εφαρμογές για να βελτιώσουν το θρεπτικό περιεχόμενο του εδάφους, την καλλιέργεια φυτών στη γεωργία, τα πάρκα αλλά και τους εσωτερικούς χώρους. Πολλές φαρμακευτικές ενώσεις και προϊόντα προσωπικής φροντίδας (PPCPs), καθώς και ενώσεις, που προκαλούν ενδοκρινικές διαταραχές (EDCs) έχουν ανιχνευθεί στα βιοστερεά (Mohapatra et al., 2016, Venkatesan and Halden 2014, Sabourin et al., 2012).

Εφαρμογές των επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων και βιοστερεών σε γεωργικές εκτάσεις στη Βόρεια Αμερική και την Ευρώπη έχουν αναφερθεί από τη δεκαετία του 1980. Μετά την γνώση που αποκτήθηκε από αρχικές μελέτες, εφαρμόστηκαν κατάλληλες μέθοδοι επεξεργασίας και πρότυπα ποιότητας ώστε να εξασφαλίζεται η ασφάλεια της ανθρώπινης και περιβαλλοντικής υγείας. Περισσότερες επιστημονικές προσπάθειες επενδύθηκαν όχι μόνο για την ασφάλεια, αλλά και για τον έλεγχο της αποτελεσματικότητας των τεχνολογιών ως προς την απομάκρυνση των ρυπαντικών και μολυσματικών παραγόντων (Mohapatra et al., 2016, Venkatesan και Halden 2014, Sabourin et al., 2012). Ωστόσο, λόγω της συνεχούς βιομηχανικής ανάπτυξης (Mohapatra et al., 2016, Murray and Ray, 2010), εξακολουθεί να υπάρχει ανησυχία για νέα προβλήματα που θα μπορούσαν να προκύψουν με την εφαρμογή των ανθρώπινων και βιομηχανικών αποβλήτων λόγω της χρήσης και της παρουσίας περισσότερων χημικών ενώσεων. Οι κύριες ανησυχίες περιλαμβάνουν:

- ✓ τη ρύπανση του υδροφόρου ορίζοντα.
- ✓ τη ρύπανση του εδάφους και τη μείωση της παραγωγής των καλλιεργειών.
- ✓ την επίδραση στην αγορά και οικονομία.
- ✓ τις επιδημιολογικές επιπτώσεις στην υγεία.

- ✓ τη συσσώρευση βαρέων μετάλλων, οργανικών ρύπων, συμπεριλαμβανομένων ECs.

Σύμφωνα με τα παραπάνω είναι όλο και πιο σημαντική η επεξεργασία των βιοστερεών και των λυμάτων (WW) πριν την εφαρμογή τους στο έδαφος. Τα βιοστερεά αποτελούνται σχεδόν από το 50% της οργανικής ύλης. Έτσι, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη βελτίωση των φυσικοχημικών και βιολογικών χαρακτηριστικών των εδαφών μετά από εντατική γεωργία. Μπορούν επίσης να λειτουργήσουν ως θρεπτικά συστατικά για την βακτηριακή κοινότητα και να διευκολύνουν την ανάπτυξή τους και την εγκατάσταση των κοινοτήτων στο έδαφος (Mohapatra et al., 2016, Tisdall και Oades 1982). Η αυξημένη περιεκτικότητα των βιοστερεών σε οργανική ύλη είναι ένα πλεονέκτημα δεδομένου ότι μπορεί να χρησιμοποιηθούν επίσης για την αποκατάσταση ρυπασμένων περιοχών από μέταλλα, λόγω της δέσμευσής τους κυρίως μέσω ροφητικών διεργασιών (Mohapatra et al., 2016, Brown et al., 2003, Brown et al., 2005).

2.2.2 Εμμόνη στο έδαφος

Έμμονες ή ανθεκτικές χαρακτηρίζονται οι ενώσεις που υπόκεινται δύσκολα σε φυσική, βιολογική, και χημική αποδόμηση. Η ανθεκτικότητα συνήθως εκφράζεται με τον χρόνο ημιπεριόδου ζωής, δηλαδή τον χρόνο που χρειάζεται να διέλθει για να μειωθεί η συγκέντρωσή τους κατά το ήμισυ (UNEP 2012). Ανάλογα με την επεξεργασία στις μονάδες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, οι οργανικές χημικές ουσίες (Clarke et al., 2015, Roig et al., 2012) μπορούν:

- ✓ να μεταφέρονται στην αέρια φάση.
- ✓ να υποβαθμίζονται (μέσω βιοτικών και / ή αβιοτικών διεργασιών).
- ✓ να απορροφώνται στην ιλύ ή
- ✓ να απορρίπτονται εν μέρη αμετάβλητες στα υδατικά απόβλητα.

Η τύχη και η συμπεριφορά των οργανικών ρύπων στο έδαφος διέπεται από πολλούς διαφορετικούς παράγοντες όπως:

- ✓ τα χαρακτηριστικά του εδάφους (σύσταση εδάφους, οργανική ουσία, pH κ.α.).
- ✓ τις ιδιότητες των ενώσεων (υδατοδιαλυτότητα, πτητικότητα, ανθεκτικότητα κ.α.).

- ✓ τους περιβαλλοντικούς παράγοντες (όπως είναι η θερμοκρασία, η βροχόπτωση και η ικανότητα των μικροβίων του εδάφους για την υποβάθμιση της ένωσης). (Reid et al., 2000)

Ενώσεις με υψηλότερη διαλυτότητα στο νερό έχουν μεγαλύτερες δυνατότητες για απορρόφηση από τα φυτά. Αντιθέτως, η κύρια ανησυχία σχετικά με τα ζώα που βόσκουν σε λιβάδια όπου έχουν εφαρμοστεί βιοστερεά ή έχουν καταλήξει επεξεργασμένα ή ανεπεξέργαστα υγρά απόβλητα είναι η δυνατότητα συσσώρευσης λιπόφιλων οργανικών ενώσεων στο λίπος, το κρέας και το γάλα (Smith 2009).

Η κύρια οδός υποβάθμισης των οργανικών ρύπων στο έδαφος είναι η αερόβια βιοαποδόμηση (Boxall et al., 2012). Ανάλογα με τη φύση της χημικής ουσίας, άλλοι μηχανισμοί αποδόμησης και απομάκρυνσης (Boxall et al., 2012), που μπορεί να λάβουν χώρα είναι:

- ✓ η φωτόλυση (άμεση φωτόλυση όταν το ίδιο το χημικό μόριο απορροφά το φως και υφίσταται μετασχηματισμό από την διεγερμένη κατάσταση και έμμεση φωτόλυση όταν το φως απορροφάται από συστατικά του εδάφους και εν συνεχεία είτε μεταφέρεται στον ρύπο είτε παράγονται δραστικά ενδιάμεσα και εν συνεχεία αντιδρούν και μετασχηματίζουν τον ρύπο) και
- ✓ η υδρόλυση, όπου ο ρύπος αντιδρά με ουδέτερα μόρια νερού υδρογονοκατιόντα ή υδροξυλιόντα ανάλογα με το pH.

Ένας παράγοντας που αναγνωρίζεται ευρέως ότι επηρεάζει τη βιοδιαθεσιμότητα των οργανικών ρύπων στο έδαφος είναι ο χρόνος παραμονής σε αυτό. Η παρατεταμένη παρουσία των ρύπων στο έδαφος (aging) οδηγεί συνήθως σε μείωση της βιοδιαθεσιμότητας λόγω αντιδράσεων μετασχηματισμού και μεταβολισμού που λαμβάνουν χώρα (Reid et al., 2000). Κατά την παραμονή του στο έδαφος ο ρύπος διαχέεται αργά στη μήτρα του εδάφους, δεσμεύεται στα κολλοειδή του εδάφους και σε μικροπόρους των υλικών που αποτελούν το έδαφος, καθιστώντας έτσι όλο και πιο δυσπρόσιτες τις περιοχές αυτές από τους μικροοργανισμούς, μειώνοντας έτσι την παρουσία της βιοαποδόμησης. Οι καιρικές συνθήκες και η παρατεταμένη (aging) έχουν αναφερθεί ότι έχουν ως αποτέλεσμα τη μείωση της τοξικότητας και βιοδιαθεσιμότητας πολλών χημικών ουσιών που εφαρμόζονται στο έδαφος (Kinney et al., 2012). Δεδομένου ότι οι μακροχρόνιες αντιδράσεις γήρανσης τροποποιούν τη διαθεσιμότητα και την τοξικότητα των οργανικών ρύπων, είναι σημαντικές για την εκτίμηση του οικολογικού κινδύνου και την ανάπτυξη προτύπων ποιότητας εδάφους. Η εφαρμογή των προτύπων ποιότητας του εδάφους είναι καλά εδραιωμένη στην EU

(π.χ. για τα βαρέα μέταλλα). Πολλές χώρες (π.χ. Γερμανία, Ολλανδία και Καναδάς) έχουν επίσης αναπτύξει πρότυπα ποιότητας εδάφους και υπόγειων υδάτων για επιλεγμένους οργανικούς ρύπους (Reid et al., 2000).

2.2.3 Τύχη και συμπεριφορά των PPCPs στο έδαφος – συστήματα καλλιεργειών

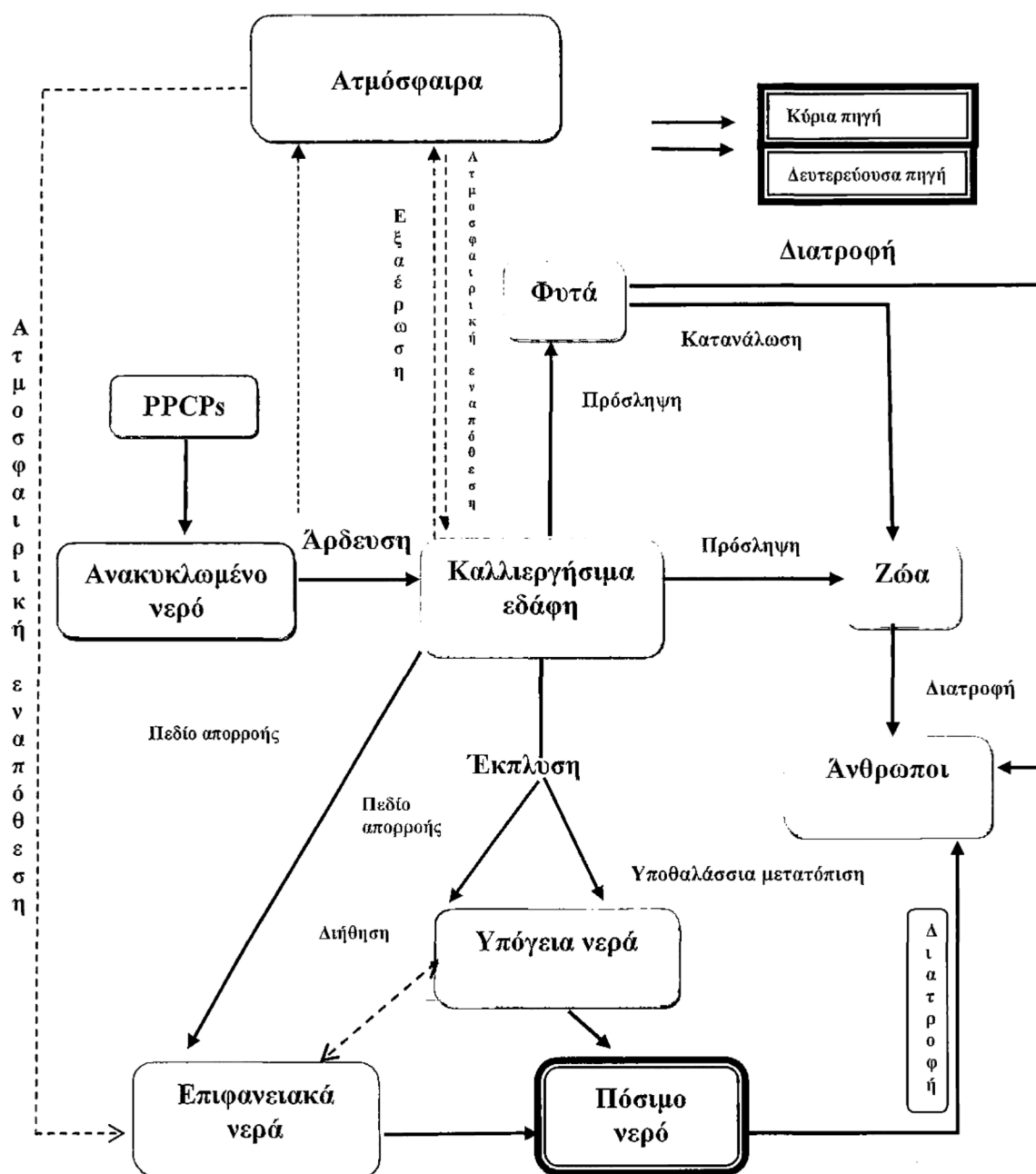
Στο Σχήμα 2.2 δίνετε μια σύνοψη των πιθανών μονοπατιών μεταφοράς και μετασχηματισμού των PPCPs σε καλλιεργήσιμα εδάφη αρδευόμενα με ανακυκλωμένο νερό (Chefetz et al, 2008). Τα PPCPs που καταλήγουν στο έδαφος μετά την άρδευση μπορούν εν συνεχεία να μεταναστεύσουν στα παρακείμενα υδάτινα συστήματα (όπως τα επιφανειακά ύδατα, υπόγεια ύδατα και πόσιμο νερό) και να απορροφηθούν από φυτά και ζώα, απειλώντας εν τέλει και την υγεία του ανθρώπου.

2.3 Πρόσληψη των PPCPs από τα φυτά

Οι ανησυχίες σχετικά με την παρουσία των PPCPs στις καλλιέργειες έχουν αυξηθεί μετά την απόδειξη ότι τα φυτά είναι ικανά να προσλαμβάνουν και να συσσωρεύουν αυτές τις χημικές ουσίες, όχι μόνο στις ρίζες, αλλά και στα βρώσιμα μέρη των φυτών (Bartha et al., 2010). Παρά το γεγονός ότι οι μετρηθείσες συγκεντρώσεις σε καλλιέργειες τροφίμων βρέθηκαν να είναι γενικά χαμηλές, λίγα είναι γνωστά για τις μακροπρόθεσμες επιπτώσεις αυτών των ενώσεων στην ανθρώπινη υγεία (Boxall et al., 2006).

Γενικά, οι παράγοντες που επηρεάζουν την απορρόφηση (πρόσληψη) των ρύπων από τα φυτά περιλαμβάνουν :

1. τις φυσικοχημικές ιδιότητες των ενώσεων (διαλυτότητα στο νερό, τάση ατμών, μοριακό βάρος, το συντελεστή κατανομής οκτανόλης-νερού, κ.α.)
2. τα περιβαλλοντικά χαρακτηριστικά (θερμοκρασία, τον τύπο του εδάφους, την περιεκτικότητα σε νερό στο έδαφος, γεωργικές πρακτικές που χρησιμοποιούνται στην περιοχή όπως είναι π.χ. το είδος καλλιέργειας, ο τρόπος άρδευσης κ.α.).
3. τα χαρακτηριστικά των φυτών (ριζικό σύστημα, σχήμα και μέγεθος των φύλλων, και την περιεκτικότητα σε λιπίδια). (Paterson et al., 1990, Trapp και Legind, 2011, Kumar και Gupta, 2016).



Σχήμα 2.2: Σχηματική απεικόνιση των πιθανών μονοπατιών μεταφοράς και μετασχηματισμού των PPCPs σε αρδευόμενες γεωργικές εκτάσεις με ανακυκλωμένο νερό (Qin et al, 2015, Chen et al, 2013, Fang et al, 2012, Zhang et al, 2013, Peters et al, 2008, Wu et al, 2010, Flint et al, 2012).

Μερικές από τις προκλήσεις που αντιμετωπίζουν οι μελέτες απορρόφησης των PPCPs από τα φυτά είναι ότι η μεγάλη μεταβλητότητα στα χαρακτηριστικά των φυτών, με περίπου 7.000 είδη να καλλιεργούνται για κατανάλωση σε όλο τον κόσμο (FAO, 2015). Επιπλέον, ο αριθμός και το ευρύ φάσμα των PPCPs που συντίθεται και

απελευθερώνονται στο περιβάλλον καθιστά δύσκολο να προβλεφθεί η πρόσληψη των εν λόγω ρύπων στα φυτά.

2.3.1 Διαδικασίες πρόσληψης από τα φυτά

Για να κατανοήσουμε καλύτερα την πρόσληψη των PPCPs από τα περιβαλλοντικά υποστρώματα στα φυτικά κύτταρα, είναι σημαντικό να γνωρίζουμε τις οδούς και τις διαδικασίες που λαμβάνουν χώρα και συμμετέχουν στην πρόσληψη και στη μετατόπισή τους. Μέσω του ριζικού συστήματός τους τα φυτά μπορούν να προσλάβουν τους ρύπους από το έδαφος (Paterson et al., 1990). Η κίνηση των ρυπογόνων ουσιών σε μια κυτταρική μεμβράνη επιτυγχάνεται μέσω παθητικής διάχυσης (Trapp και Legind, 2011, Caldero'n-Preciado et al., 2012). Η διάχυση είναι ο απλούστερος τύπος παθητικής μεταφοράς, δεδομένου ότι δεν απαιτεί το κύτταρο να χρησιμοποιεί ενέργεια. Σε αντίθεση, η ενεργή μεταφορά απαιτεί την κατανάλωση ενέργειας για την κίνηση των ρύπων και των θρεπτικών ουσιών διαμέσου της κυτταρικής μεμβράνης. Μόλις τα φυτά προσλαμβάνουν τους ρύπους μέσω του ριζικού συστήματος, μετατοπίζονται στα ανώτερα μέρη του φυτού μέσω του ξυλώματος (ξυλώδους ιστού). Ο ξυλώδης ιστός είναι υπεύθυνος για τη μετακίνηση του νερού και των θρεπτικών συστατικών, προς τα ανώτερα μέρη των φυτών από τις ρίζες.

Οι ρύποι μπορούν επίσης να εισάγονται στα φυτά από την ατμόσφαιρα μέσω εναποθέσεως στα φύλλα και στους βλαστούς. Αυτή η διαδικασία λαμβάνει χώρα μέσω των στομάτων, τα οποία είναι μικροί πόροι πάνω στην επιφάνεια των φύλλων και παρέχουν μια είσοδο για το διοξείδιο του άνθρακα και άλλα ατμοσφαιρικά αέρια (Paterson et al., 1990). Μόλις τα μόρια του αέρα εισέλθουν στα στόματα, μπορούν να μετατοπίζονται μέσω του φλοιώματος σε άλλα τμήματα των ιστών του φυτού, συμπεριλαμβανομένου του ριζικού συστήματος (Caldero'n-Preciado et al., 2012). Οι ρύποι από την αέρια φάση μπορεί επίσης να κατανέμονται - προσροφώνται στο έδαφος και εν συνεχεία να απορροφώνται από τις ρίζες των φυτών (O'Connor, 1996) ή μπορεί να διαλυθούν σε σταγονίδια νερού ή να προσροφηθούν σε αιωρούμενα σωματίδια που εναποτίθενται επί των φυτικών επιφανειών και στη συνέχεια διαχέονται εντός του φυτού (Hellstrom, 2004). Για τους ρύπους που έχουν υψηλή τάση ατμών (υψηλή σταθερά του νόμου Henry), όπως οι πτητικές οργανικές ενώσεις

η οδός της πρόσληψης τους από την αέρια φάση είναι πολύ σημαντικότερη λόγω των μεγαλύτερων συγκεντρώσεών τους (Paterson et al., 1990) σε αυτή.

Η πρόσληψη από αέρια φάση επηρεάζεται επίσης και από άλλους παράγοντες, όπως η θερμοκρασία, τα είδη φυτών, η συγκέντρωση και η υδροφοβικότητά του ρύπου. Οι περισσότερες διαθέσιμες μελέτες σχετικά με την πρόσληψη των PPCPs από τα φυτά έχουν επικεντρωθεί στην πρόσληψη από τις ρίζες, ως τη μόνη οδό. Αυτό συμβαίνει επειδή η είσοδος των ρύπων μέσω της άρδευσης με ανακυκλωμένο νερό αναμένεται να είναι μεγαλύτερη από τις ρίζες σε σχέση με την πρόσληψη μέσω του φυλλώματος. Ως αποτέλεσμα, οι επακόλουθες μελέτες επικεντρώνονται στην πρόσληψη PPCPs μέσω του ριζικού συστήματος.

2.3.2 Παράγοντες που επηρεάζουν την πρόσληψη PPCPs από τα φυτά

2.3.3 Χημικοί Παράγοντες

Μια από τις κύριες φυσικοχημικές παραμέτρους που επιδρούν στην απορρόφηση των οργανικών ρύπων από τα φυτά είναι ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης-νερού (K_{ow}), ο οποίος χρησιμοποιείται ως δείκτης της τάσης μιας οργανικής ένωσης για την προσρόφηση στο έδαφος (USEPA, 2009) και την απορρόφηση από τα λιπώδη μέρη ενός φυτού. Οι PPCPs αποτελούν ένα ευρύ φάσμα φυσικοχημικών ιδιοτήτων, οι τιμές $\log K_{ow}$ ποικίλλουν σε μεγάλο βαθμό από εξαιρετικά υδρόφιλες σε εξαιρετικά υδρόφοβες. Μελέτες σχετικά με την πρόσληψη φυτοφαρμάκων έχουν αναφέρει ότι η μετατόπιση των οργανικών ρύπων λαμβάνει χώρα όταν το $\log K_{ow}$ είναι μεταξύ 1 έως 4 (Caldero'n- Preciado et al., 2013, Redshaw et al., 2008). Οι τιμές $\log K_{ow}$ φαίνεται να ακολουθούν κατανομή Gaussian, με την μέγιστη μετατόπιση των ενώσεων να παρατηρείται σε $\log K_{ow}$ περίπου $\sim 1,78$ (Briggs et al., 1982). Έτσι, αν μια ένωση είναι πολύ υδρόφιλη, δεν θα είναι σε θέση να περάσει μέσα από τις μεμβράνες λιπιδίων των ριζών, ενώ οι υδρόφοβες ενώσεις δεν θα μετατοπίζονται επειδή τείνουν να ενώνονται ισχυρά με τους ιστούς της ρίζας (Caldero'n-Preciado et al., 2013).

Ωστόσο, η χρήση του K_{ow} ως ο κύριος παράγοντας που επηρεάζει την πρόσληψη των ρύπων θα πρέπει να εξετάζεται μόνο για τα ουδέτερα PPCPs. Τα ιοντικά PPCPs (συνήθως περισσότερο πολικά και υδατοδιαλυτά) έχουν παρατηρηθεί να συμπεριφέρονται διαφορετικά από ό, τι τα ουδέτερα PPCPs (Trapp και Legend,

2011). Για μια ουδέτερη ένωση PPCP όπως είναι η καρβαμαζεπίνη, παρατηρήθηκε μια θετική σχέση μεταξύ της πρόσληψης από τη ρίζα και του $\log K_{ow}$ (Carter et al., 2014), γεγονός που υποδηλώνει ότι η υδροφοβικότητα ήταν ο κύριος παράγοντας στην πρόσληψη της καρβαμαζεπίνης. Ωστόσο, αυτό το μοντέλο δεν μπορεί να εφαρμοστεί στα ιοντικά PPCPs επειδή πρόσθετοι μηχανισμοί, όπως ηλεκτροστατικές έλξεις ή απώσεις, μπορούν να επηρεάσουν τη συσσώρευση στις ρίζες (Wu et al., 2015).

Έτσι, η πρόσληψη των ιοντικών ενώσεων είναι ασθενώς συνδεδεμένη με την υδροφοβικότητα της χημικής ουσίας. Για παράδειγμα, οι Zhang et al., 2012, βρήκαν ότι τα υδρόβια φυτά προσλαμβάνουν εύκολα ουδέτερες ενώσεις, όπως η καφεΐνη, ενώ μια αρνητικά φορτισμένη ένωση, όπως η δικλοφενάκη δεν προσλαμβάνεται εύκολα (Caldero'n-Preciado et al., 2013). Αυτό θα μπορούσε να αποδοθεί στα φυτικά κύτταρα που έχουν ένα αρνητικό ηλεκτρικό δυναμικό στην κυτταρική μεμβράνη, η οποία οδηγεί σε απώθηση των αρνητικά φορτισμένων ανιόντων (Caldero'n-Preciado et al., 2011).

Έχει επίσης παρατηρηθεί ότι οι ενώσεις πρέπει να παραμένουν σταθερές στο υπόστρωμα του εδάφους για ένα επαρκές χρονικό διάστημα προκειμένου να λάβει χώρα η πρόσληψη από τα φυτά. Συγκεκριμένα, ρύποι με χρόνο ημιζωής για περισσότερες από 14 ημέρες είναι πιο πιθανό να προσληφθούν από τα φυτά (O'Connor, 1996). Για παράδειγμα, μια μελέτη που εξέτασε τα επίπεδα των PPCPs σε ανακυκλωμένο νερό που αποθηκεύονταν σε μια εξωτερική δεξαμενή πολυουρεθάνης (Polyurethane) (Bondarenko et al., 2012), ανέφερε ότι ασταθείς ενώσεις όπως ατενολόλη, τριμεθοπρίμη, μεπροβραμάτη, ναπροξένη και γεμφιπροζίλη μειώθηκαν κατά 41-82% πριν από την εφαρμογή του ανακυκλωμένου νερού σε εδάφη με χλοοτάπητες. Μια άλλη μελέτη διαπίστωσε ότι οι συγκεντρώσεις δικλοφενάκης και σουλφαμεθαζίνης ήταν απαρατήρητες στο έδαφος μετά από 3 ημέρες έκθεσης, αντιστοιχούσαν σε περιόδους ημίσειας ζωής μεταξύ 0,5 και 0,99 ημέρες, αντίστοιχα (Carter et al., 2014, Colon et al., 2016).

2.3.4 Παράγοντες που αφορούν την φυσιολογία του φυτού

Εκτός από συγκεκριμένες οδούς, όπως προαναφέραμε, η πρόσληψη των ρύπων μπορεί να ποικίλει ανάλογα με το είδος του φυτού. Για παράδειγμα, η πρόσληψη των ρύπων από το έδαφος είναι πιθανό να είναι υψηλότερη στα λαχανικά ρίζας (π.χ.

καρότα) από τους καρπούς δέντρων (π.χ. μήλα). Αυτό συμβαίνει επειδή η ρίζα στις καλλιέργειες είναι σε στενή επαφή με το έδαφος, ενώ τα φρούτα στο δέντρο δεν είναι. Ωστόσο, η πρόσληψη των ρύπων απευθείας από τον αέρα αναμένεται να είναι υψηλότερη για τα φρούτα των δέντρων απ'ότι στη ρίζα (Trapp και Legind, 2011).

Άλλες παράμετροι που αφορούν το ριζικό σύστημα, είναι (Colon et al., 2016) :

- ✓ ο ρυθμός διαπνοής: εξαρτάται από πολλούς παράγοντες όπως είναι: η θερμοκρασία, η υγρασία και ο άνεμος. Τα φυτά ελέγχουν το ρυθμό διαπνοής με το άνοιγμα και κλείσιμο των στομάτων των φύλλων τους. Συνεπώς, η διαπνοή περιλαμβάνει δύο στάδια: α) τη διαμέσου των κυτταρικών τοιχωμάτων μεταβολή της υγρής σε αέρια φάση και τη συγκέντρωση των υδρατμών στην υποστοματική κοιλότητα, και β) τη διάχυση των υδρατμών από εκεί στην ατμόσφαιρα μέσω των στομάτων. Ο ρυθμός διαπνοής εξαρτάται από την απαιτούμενη ενέργεια για την εξάτμιση του νερού, τη συγκέντρωση των υδρατμών στην υποστοματική κοιλότητα και το σύνολο των αντιστάσεων που θα συναντήσει το νερό κατά την κίνηση του από τα φύλλα προς την ατμόσφαιρα.
- ✓ το σχήμα και το μέγεθος των φύλλων: Τα φύλλα είναι όργανα που διευκολύνουν την ανταλλαγή των αερίων και την φωτοσύνθεση. Η μεγάλη επιφάνεια των φύλλων αντιστοιχεί σε μεγάλη διαπνοή. Τα φυτά που ζούνε σε ξηρές περιοχές με πολλούς ανέμους έχουν συχνά πολύ μικρά φύλλα ή φύλλα που καλύπτονται από τριχίδια, για να μειώσουν τις απώλειες σε νερό.
- ✓ η περιεκτικότητα σε λιπίδια: Τα λιπίδια συνεισφέρουν στον ενεργειακό κύκλο του φυτού και αποτελούν δομικά στοιχεία του φυτικού κυττάρου, ιδίως των κυτταρικών μεμβρανών και της εφυμενίδας. Οι δευτερογενείς μεταβολίτες που απαντώνται στα φυτά ανήκουν στα αλκαλοειδή, τερπενοειδή και φαινόλες, αλλά ο ρόλος τους στις λειτουργίες του φυτού δεν είναι πάντοτε διευκρινισμένος.

Κεφάλαιο 3

3.1 Διάφοροι τύποι καλλιεργειών και πρόσληψη PPCPs

Αρκετές μελέτες έχουν διερευνήσει την πρόσληψη των PPCPs από τα φυτά με επίκεντρο την εφαρμογή του ανακυκλωμένου νερού για τις καλλιέργειες τροφίμων. Με βάση αυτό το κριτήριο εντοπίστηκαν είκοσι οχτώ (28) μελέτες πρόσληψης από τα φυτά και μόνο λίγες έκαναν χρήση του ανακυκλωμένου νερού, με τις είκοσι δύο (22) να διεξάγονται σε ελεγχόμενες συνθήκες ή υπό συνθήκες θερμοκηπίου και έξι (6) να έχουν διεξαχθεί υπό συνθήκες πεδίου. Αρκετές μελέτες διεξήχθησαν υπό συνθήκες υδροπονίας για τον έλεγχο και την αναγνώριση PPCPs που έχουν μεγαλύτερες δυνατότητες απορρόφησης από τα φυτά, όμως, αυτές οι συνθήκες δεν μπορεί να είναι αντιπροσωπευτικές των συνθηκών πεδίου λόγω των πολύπλοκων αλληλεπιδράσεων των PPCPs με τα συστατικά του εδάφους (Colon et al., 2016, Wu et al., 2015). Για παράδειγμα, η φλουοξετίνη βρέθηκε να συσσωρεύεται σε φυτά υπό υδροπονικές συνθήκες (Wu et al., 2013), αλλά δεν βρέθηκε σε φυτά που καλλιεργήθηκαν σε εδάφη (Wu et al., 2010) ίσως λόγω ισχυρής ρόφησης και μεγαλύτερη απομείωση στο έδαφος (Wu et al., 2015). Ως εκ τούτου, πρέπει να δίνεται προσοχή κατά τη χρήση υδροπονικών μελετών που προβλέπουν απορρόφηση των PPCPs από τα φυτά και κατά τη σύγκριση των δεδομένων, λόγω των διαφορετικών μεθόδων ανάπτυξης των φυτών που χρησιμοποιούνται σε όλες τις μελέτες (Colon et al., 2016). Παρακάτω, θα συζητηθεί η πρόσληψη των PPCPs από διαφορετικές ομάδες καλλιεργειών.

3.1.2 Βολβώδη λαχανικά

Τα βολβώδη λαχανικά είναι συνήθως καλλιέργειες όπως τα κρεμμύδια το σκόρδο τα πράσα κ.α. Οι παραπάνω καλλιέργειες χρησιμοποιούνται συχνά στη διατροφή και ορισμένα έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί για ιατρικούς σκοπούς (NOA, 2015, Boriss, 2014). Παραδόξως, μόνο μία μελέτη διερεύνησε την πρόσληψη των προϊόντων προσωπικής φροντίδας στα βολβώδη λαχανικά. Σε αυτή τη μελέτη, από τους ερευνητές Mathews et al., 2014, τα κρεμμύδια αναπτύχθηκαν σε ένα υδροπονικό διάλυμα εμπλουτισμένο με τρικλοκαρβάνη και τρικλοζάνη, τα οποία είναι δύο αντιμικροβιακά που χρησιμοποιούνται συνήθως σε προϊόντα προσωπικής φροντίδας. Μετά από 4 εβδομάδες έκθεσης, η συσσώρευση της τρικλοκαρβάνης και τρικλοζάνης

παρατηρήθηκε στις ρίζες του κρεμμυδιού, στους βλαστούς, και στους βολβούς. Οι συγκεντρώσεις τρικλοκαρβάνης και τρικλοζάνης στις ρίζες κρεμμυδιού (851 και 277 mg / kg, αντίστοιχα) ήταν σημαντικά μεγαλύτερες από τους βλαστούς κρεμμυδιού (0,24 και 0,12 mg / kg, αντίστοιχα) και τους βολβούς κρεμμυδιών (25,6 και 16,4 mg/kg, αντίστοιχα). Αυτά τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα αντιμικροβιακά συσσωρεύονται κυρίως στις ρίζες και όχι στα βρώσιμα τμήματα των κρεμμυδιών (Πίνακας 3.1).

Πίνακας 3.1: Μελέτες πρόσληψης PPCPs σε καλλιέργειες Βολβωδών λαχανικών, συνθήκες ανάπτυξης και εφαρμογή ανακυκλωμένου νερού (Mathews et al., 2014)

Ονόματα καλλιεργειών	Ενώσεις/ Συγκεντρώσεις mg / kg		Μέσο ανάπτυξης	Συνθήκες ανάπτυξης	Χρήση ανακυκλωμένου νερού (N/O)
Κρεμμύδι	TCC	TCS			
Ρίζα	851	277	Θρεπτικό	Ελεγχόμενες	Όχι
Βλαστός	0,24	0,12	Διάλυμα	(Controlled)	
Βολβός	25,6	16,4			

3.1.3 Καλλιέργειες ειδών λάχανου (Brassica)

Οι καλλιέργειες διαφόρων ειδών λάχανου περιλαμβάνουν το μπρόκολο, το κουνουπίδι, τα λάχανα, το κατσαρό λάχανο, τη μουστάρδα, τα γογγύλια και τα ραπανάκια. Είναι γνωστά για τα θρεπτικά οφέλη τους, επειδή είναι πλούσια σε καροτενοειδή, βιταμίνες Α και C, ασβέστιο, σίδηρο, μαγνήσιο, και φυτικές ίνες (Guerena, 2006). Οι καλλιέργειες λάχανου συμβάλλουν επίσης με ένα σημαντικό ποσό πρωτεϊνών στη διατροφή (Colon et al., 2016).

Συνολικά οκτώ μελέτες έχουν διερευνήσει την πρόσληψη των PPCPs από καλλιέργειες ειδών λάχανου, τέσσερις εκ των οποίων ήταν στο λάχανο και οι άλλες ήταν στα μπρόκολα, κουνουπίδια, ινδική μουστάρδα, ραπανάκι και κάρδαμο, (Πίνακας 3.2). Δύο από τις μελέτες στο λάχανο διεξήχθησαν υπό συνθήκες υδροπονικής και αξιολόγησαν την πρόσληψη των δύο αντιμικροβιακών τρικλοκαρβάνης και τρικλοζάνης (Mathews et al., 2014) και τεσσάρα φάρμακα (καρβαμαζεπίνη, σαλβουταμόλη, σουλφαμεθοξαζόλη και τριμεθοπρίμη), (Herklotz et al., 2010). Οι (Mathews et al., 2014) παρατήρησαν ότι από τις διάφορες καλλιέργειες ειδών λάχανου, το λάχανο συσσωρεύει τις υψηλότερες συγκεντρώσεις

τρικλοκαρβάνης και τρικλοζάνης σε βλαστούς και ρίζες. Ομοίως, και οι τέσσερις φαρμακευτικές ουσίες, που διερευνήθηκαν από τους (Herklotz et al., 2010), προσλαμβάνονται και μεταφέρονται στο λάχανο. Οι άλλες δύο μελέτες για το λάχανο αξιολόγησαν την πρόσληψη των PPCPs από το έδαφος κάτω από ελεγχόμενες συνθήκες (Li et al., 2013) και συνθήκες πεδίου (Wu et al., 2014). Συγκεκριμένα, οι Li et al., 2013 ερευνήσαν την πρόσληψη τριών τύπων αντιβιοτικών σουλφοναμίδων, (σουλφαδιαζίνη, σουλφαμεθαζίνη, σουλφαμεθοξαζόλη) από λάχανο και διαπίστωσαν ότι και οι τρεις σουλφοναμίδες απορροφήθηκαν από την καλλιέργεια.

Πίνακας 3.2: Μελέτες πρόσληψης PPCPs σε καλλιέργειες φυτικών τροφίμων, συνθήκες ανάπτυξης και εφαρμογή ανακυκλωμένου νερού.

Καλλιέργειες λάχανου (Brassica)				
Ονόματα καλλιεργειών	Μέσο ανάπτυξης	Συνθήκες ανάπτυξης	Χρήση νερού (N/O) ¹	Αναφορές
Μπρόκολο	Θρεπτικό Διάλυμα	Ελεγχόμενες (Controlled)	Όχι	Mathews et al., 2014
Λάχανο	Θρεπτικό Διάλυμα	Ελεγχόμενες (Controlled)	Όχι	Herklotz et al., 2010
Λάχανο	Θρεπτικό Διάλυμα	Ελεγχόμενες (Controlled)	Όχι	Mathews et al., 2014
Λάχανο	Έδαφος (coarse-loamy, alluvial)	Υπό συνθήκες Πεδίου (Field-grown)	Ναι	Wu et al, 2014
Λάχανο	Έδαφος	Θερμοκήπιο	Όχι	Li et al., 2013
Κουνουπίδι	Τεχνητό περιβάλλον	Ελεγχόμενες (Controlled)	Όχι	Redshaw et al., 2008
Ινδική Μουστάρδα	Θρεπτικό Διάλυμα	Θερμοκήπιο	Όχι	Bartha et al., 2010
Ραπανάκι	Έδαφος	Ελεγχόμενες (Controlled)	Όχι	Carter et al, 2014
Κάρδαμο	Έδαφος (sandy soil)	Ελεγχόμενες (Controlled)	Όχι	Chitescu et al., 2013

¹ (N/O) ανακυκλωμένο νερό

Οι (Wu et al., 2014) μελέτησαν την πρόσληψη 19 PPCPs από οκτώ καλλιέργειες σε έδαφος που αρδευόταν με ανακυκλωμένο νερό το οποίο έχει υποστεί τριτοβάθμια επεξεργασία. Αυτή, είναι μία από τις έξι μελέτες που εντοπίστηκαν και αξιολόγησαν την πρόσληψη PPCPs υπό συνθήκες πεδίου. Τα πειράματα πεδίου διεξήχθησαν στο Irvine, CA, και χωρίστηκαν σε δύο τμήματα, με το ένα τμήμα να

αρδεύεται με ανακυκλωμένο νερό μετά από τριτοβάθμια επεξεργασία και το άλλο να λαμβάνει εμβολιασμένες συγκεντρώσεις PPCPs στο ανακυκλωμένο νερό. Στο λάχανο και στα δείγματα που αρδεύονταν με ανακυκλωμένο νερό, τέσσερις PPCPs (μεπροβαμάτη, πριμιδόνη, καρβαμαζεπίνη και ναπροξένη) και μία επιπλέον φαρμακευτική ένωση (Dilantin) βρέθηκε σε δείγματα που αρδεύθηκαν με το εμβολιασμένο ανακυκλωμένο νερό. Με εξαίρεση τη ναπροξένη, οι PPCPs που προσλαμβάνονται από το λάχανο ήταν η ουδέτερη ένωση της καρβαμαζεπίνης, βασικές ενώσεις όπως οι (μεπροβαμάτη, πριμιδόνη, Dilantin), υποδεικνύοντας ότι οι όξινες χημικές ουσίες είναι πιθανό να προσλαμβάνονται λιγότερο από τα φυτά, λόγω του γεγονότος ότι τα ανιόντα τείνουν να απωθούνται από το αρνητικό φορτίο των φυτικών κυττάρων.

Στο μπρόκολο, οι (Mathews et al., 2014) ανέφεραν ότι τρικλοκαρβάνη και τρικλοζάνη προσλήφθηκαν και μετατοπίστηκαν στις ρίζες και τους βλαστούς, αλλά οι συγκεντρώσεις ήταν σημαντικά χαμηλότερες σε σύγκριση με το λάχανο.

Στο κουνουπίδι, οι (Redshaw et al., 2008) αξιολόγησαν τις δυνατότητες πρόσληψης της φλουοξετίνης (fluoxetine), ενός αντικαταθλιπτικού, γνωστό με την εμπορική ονομασία Prozac. Μετά από 12 εβδομάδες ανάπτυξης σε τεχνητό περιβάλλον, οι ρίζες, οι μίσχοι, τα φύλλα, και το κύριο σώμα του κουνουπιδιού δειγματολήφθηκαν και οι συγκεντρώσεις της φλουοξετίνης ανιχνεύθηκαν στα στελέχη (0,49 μg/g υγρού βάρους) και τα φύλλα (0,26 μg / g υγρού βάρους). Οι παραπάνω συγκεντρώσεις είναι χαμηλές αλλά αποδεικνύουν τη μετατόπιση της φλουοξετίνης.

Μια άλλη μελέτη διερεύνησε την πρόσληψη και μετατόπιση της ακεταμινοφαίνης σε υδροπονική καλλιέργεια ινδικής μουστάρδας που καλλιεργήθηκε για 4 εβδομάδες υπό συνθήκες θερμοκηπίου (Bartha et al., 2010). Λήφθηκαν δείγματα ρίζας και φύλλων μετά από 1, 3, και 7 ημέρες από την αρχική μεταχείριση και τα αποτελέσματα έδειξαν ότι μετά από 1 ημέρα έκθεσης, η ακεταμινοφαίνη ανιχνεύθηκε στις ρίζες (1,15 μmol / g νωπού βάρους) και στους ιστούς των φύλλων (0,3 μmol / g νωπού βάρους). Παρατηρήθηκε επίσης μια ισχυρή μείωση της ακεταμινοφαίνης και στα δύο δείγματα ριζών και φύλλων που συλλέγονται μετά από 1 εβδομάδα, γεγονός που υποδηλώνει την ύπαρξη μιας αποτελεσματικής οδού μεταβολισμού στα φυτά. Επιπλέον, λεύκανση και βλάβες στα φύλλα παρατηρήθηκαν στα δείγματα που ανιχνεύθηκε ακεταμινοφαίνη, ενώ τα φυτά ελέγχου (αναφοράς) δεν είχαν καμία οπτική βλάβη. Οι (Carter et al., 2014) αξιολόγησαν την πρόσληψη πέντε φαρμακευτικών ενώσεων (καρβαμαζεπίνη, δικλοφενάκη, φλουοξετίνη,

προπρανολόλη, σουλφαμεθαζίνη) και ενός προϊόντος προσωπικής φροντίδας (τρικλοζάνη) στα ραπανάκια, που καλλιεργήθηκαν σε εδάφη επιβαρυμένα με τα εν λόγω PPCPs. Πέντε από τις έξι ανώσεις PPCPs ανιχνεύθηκαν στους βολβούς και στα φυλλώδη μέρη του, με την καρβαμαζεπίνη να ανιχνεύεται σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις (52 $\mu\text{g/g}$ ξηρού βάρους) στα φύλλα από το ραπανάκι. Η σουλφαμεθαζίνη ήταν η μόνη ένωση που δεν παρατηρήθηκε σε ανιχνεύσιμες ποσότητες.

Φυτά κάρδαμου ερευνήθηκαν επίσης για να προσδιοριστεί η πρόσληψη τριών φαρμακευτικών προϊόντων (σουλφαμεθοξαζόλη, οξυτετρακυκλίνη, και κετοκοναζόλη) που χρησιμοποιούνται στην κτηνιατρική και την ιατρική (Chitescu et al., 2013). Παρατηρήθηκε η πρόσληψη σουλφαμεθοξαζόλης και κετοκοναζόλης στα φυτά, ενώ η οξυτετρακυκλίνη δεν ανιχνεύθηκε σε οποιοδήποτε δείγμα, αυτό μπορεί να οφείλεται στην ικανότητά της να σχηματίζει ισχυρά σύμπλοκα με μεταλλικά κατίοντα και έτσι δεσμεύεται ισχυρά στα εδάφη, (Πίνακας 3.3).

Η ομάδα των κολοκυνθοειών (Πίνακας 3.4) περιλαμβάνει μια ποικιλία από καλλιέργειες, όπως αγγούρι, πεπόνι, κολοκύθι, κολοκύθα, και καρπούζι. Επτά μελέτες διεξήχθησαν χρησιμοποιώντας το αγγούρι, καθιστώντας το έτσι ένα από τα πιο συχνά μελετηθέντα λαχανικά μαζί με τα καρότα (ομάδα ριζωματοδών και κονδυλωδών λαχανικών) και το μαρούλι (ομάδα φυλλωδών λαχανικών), πιθανόν λόγω της υψηλής πρόσληψης νερού (Tanoue et al., 2012). Από τις επτά μελέτες, τέσσερις διεξήχθησαν υπό υδροπονικές συνθήκες, συμπεριλαμβανομένης μιας μελέτης από (Mathews et al., 2014) στην οποία η τρικλοκαρβάνη και τρικλοζάνη μετατοπίζονται στις ρίζες του αγγουριού και στους βλαστούς.

Επίσης, αξιολογήθηκε η πρόσληψη 13 φαρμακευτικών ενώσεων στο αγγούρι, όπως π.χ. ακεταμινοφαίνη, καρβαμαζεπίνη, crotamiton, κυκλοφωσφαμίδη, δικλοφενάκη, και σουλφοναμίδες (Tanoue et al., 2012). Από τις 13 φαρμακευτικές ενώσεις οι 10 ανιχνεύθηκαν στο αγγούρι με την καρβαμαζεπίνη, crotamiton, και κυκλοφωσφαμίδη να ανιχνεύονται σε υψηλότερες συγκεντρώσεις. Οι (Wu et al., 2014) αξιολόγησαν επίσης την πρόσληψη 20 PPCPs (16 φαρμακευτικές ενώσεις, 3 ενώσεις προϊόντων προσωπικής φροντίδας, και 1 ζιζανιοκτόνο) από αγγούρια που καλλιεργήθηκαν σε συνθήκες θερμοκηπίου και τα αποτελέσματα έδειξαν ότι 17 ενώσεις PPCPs ανιχνεύθηκαν σε φύλλα αγγουριού και μίσχους. Οι συγκεντρώσεις του ζιζανιοκτόνου diuron, της φλουοξετίνης, και της καρβαμαζεπίνης ήταν υψηλότερες σε σύγκριση με τις άλλες ενώσεις.

Πίνακας 3.3: Μελέτες πρόσληψης PPCPs σε καλλιέργειες φυτικών τροφίμων και επίπεδα συγκεντρώσεων.

Ενώσεις	Καλλιέργειες λάχανου (Brassica)		Αναφορές
	Ονόματα καλλιιεργειών	Συγκεντρώσεις (ng g ⁻¹ ww), (ng g ⁻¹ dw)	
Σαλβουταμόλη	Λάχανο (φύλλο/στέλεχος)	ww Φύλλο/στέλεχος (ng g ⁻¹)	Herklotz et al., 2010
	Λάχανο (φύλλο/στέλεχος)	13,33 (34,85) dw Φύλλο/στέλεχος (ng g ⁻¹)	Herklotz et al., 2010
	Λάχανο (ρίζα)	114,72(11,11) ww ρίζα (ng g ⁻¹)	Herklotz et al., 2010
	Λάχανο (ρίζα)	2655,56 (11,11) dw ρίζα (ng g ⁻¹)	Herklotz et al., 2010
Σουλφαμεθοξαζόλη	Λάχανο (φύλλο/στέλεχος)	20,10 (29,14) ww Φύλλο/στέλεχος (ng g ⁻¹)	Herklotz et al., 2010
	Λάχανο (φύλλο/στέλεχος)	23,63 (29,12) dw Φύλλο/στέλεχος (ng g ⁻¹)	Herklotz et al., 2010
	Λάχανο (ρίζα)	138,26(7,127) ww ρίζα (ng g ⁻¹)	Herklotz et al., 2010
	Λάχανο (ρίζα)	3200,46 (7,127) dw ρίζα (ng g ⁻¹)	Herklotz et al., 2010
Τριμεθοπρίμη	Λάχανο (φύλλο/στέλεχος)	11,42 (34,52) ww Φύλλο/στέλεχος (ng g ⁻¹)	Herklotz et al., 2010
	Λάχανο (φύλλο/στέλεχος)	13,44 (34,56) dw Φύλλο/στέλεχος (ng g ⁻¹)	Herklotz et al., 2010
	Λάχανο (ρίζα)	91,33 (4,967) ww ρίζα (ng g ⁻¹)	Herklotz et al., 2010
	Λάχανο (ρίζα)	2089,93 (4,549) dw ρίζα (ng g ⁻¹)	Herklotz et al., 2010
Φλουοξετίνη	Κουνουπίδι (στέλεχος)	0,49 μg / g ww (υγρού βάρους)	Redshaw et al., 2008
	Κουνουπίδι (φύλλα)	0,26 μg / g ww (υγρού βάρους)	Redshaw et al., 2008
Ακεταμινοφαίνη	Ινδική Μουστάρδα (ρίζες)	1,15 μmol / g νωπού βάρους	Bartha et al., 2010
	Ινδική Μουστάρδα (ιστοί φύλλων)	0,3 μmol / g νωπού βάρους	Bartha et al., 2010
Καρβαμαζεπίνη	Ραπανάκι (φύλλα)	52 μg / g ξηρού βάρους	Carter et al, 2014

Σημειώσεις: Οι τιμές σε παρένθεση αντιπροσωπεύουν το ποσοστό της σχετικής τυπικής απόκλισης..

Ομοίως, σε πειράματα υδροπονίας που διεξήχθησαν από τους Shenker et al., 2011 αποδείχθηκε επίσης, ότι η καρβαμαζεπίνη προσλαμβάνεται από το αγγούρι. Η μετατόπιση – πρόσληψη ενώσεων PPCPs στο αγγούρι παρατηρήθηκε σε εμβολιασμένο έδαφος. Φαρμακευτικές ενώσεις, όπως η καρβαμαζεπίνη, ενροφλοξασίνη, και σιπροφλοξασίνη προσλήφθηκαν από το αγγούρι, παρότι η σιπροφλοξασίνη ανιχνεύθηκε μόνο σε δείγματα με την υψηλότερη εμβολιασμένη συγκέντρωση 500 µg / g (Lillenberg et al., 2010, Shenker et al., 2011).

Πίνακας 3.4: Μελέτες πρόσληψης PPCPs σε καλλιέργειες φυτικών τροφίμων, συνθήκες ανάπτυξης και εφαρμογή ανακυκλωμένου νερού.

Ονόματα καλλιεργειών	Μέσο ανάπτυξης	Κολοκυνθοειδή		
		Συνθήκες ανάπτυξης	Χρήση νερού (N/O) ¹	Αναφορές
Αγγούρι	Θρεπτικό Διάλυμα	Ελεγχόμενες (Controlled)	Όχι	Mathews et al., 2014
Αγγούρι	Θρεπτικό Διάλυμα και Έδαφος	Θερμοκήπιο	Ναι	Shenker et al, 2011
Αγγούρι	Θρεπτικό Διάλυμα	Ελεγχόμενες (Controlled)	Όχι	Tanoue et al., 2012
Αγγούρι	Θρεπτικό Διάλυμα	Θερμοκήπιο	Όχι	Wu et al., 2013
Αγγούρι	Έδαφος (sandy soil, aeolian sand, alluvial soil)	Θερμοκήπιο	Ναι	Goldstein et al., 2014
Αγγούρι	Έδαφος	Ελεγχόμενες (Controlled)	Όχι	Lillenberg et al., 2010
Αγγούρι	Έδαφος (coarse-loamy, alluvial)	Υπό συνθήκες Πεδίου (Field-grown)	Ναι	Wu et al., 2014
Πεπονάκι	Έδαφος (loam)	Υπό συνθήκες Πεδίου (Field-grown)	Ναι	Jones-Lepp et al., 2010
Καρπούζι	Έδαφος (loam)	Υπό συνθήκες Πεδίου (Field-grown)	Ναι	Jones-Lepp et al., 2010

¹ (N/O) ανακυκλωμένο νερό

Δύο μελέτες για το αγγούρι διεξήχθησαν υπό συνθήκες αγρού (πεδίου) χρησιμοποιώντας ανακυκλωμένο νερό (Πίνακας 3.4). Η πρώτη μελέτη πεδίου διαπίστωσε ότι οι μη ιονικές PPCPs (σουλφαρυιδίνη, καφεΐνη, λαμοτριγίνη, και καρβαμαζεπίνη) και μία κατιονική PPCP (μετοπρολόλη) προσλήφθηκαν περισσότερο

στο αγγούρι και όχι οι ενώσεις PPCPs, που είναι ασθενή οξέα (βεζαφιβράτη, κλοφιμπρικό οξύ, γεμφιμπροζίλη, ιβουπροφαίνη, κετοπροφαίνη, ναπροξένη, και σουλφαμεθοξαζόλη) (Goldstein et al., 2014). Η δεύτερη μελέτη πεδίου που προσδιορίστηκαν 19 ενώσεις PPCPs, μόνο η καρβαμαζεπίνη βρέθηκε στο αγγούρι με τις πριμιδόνη, καρβαμαζεπίνη, Dilantin, και ναπροξένη να ανιχνεύονται και στα δείγματα ανακυκλωμένου νερού (Wu et al., 2014). Εκτός από το αγγούρι, μια μελέτη αξιολόγησε την πρόσληψη διαφόρων φαρμακευτικών ενώσεων στο πεπόνι και το καρπούζι που αρδεύονταν με ανακυκλωμένο νερό (Jones-Lepp et al., 2010), αλλά μόνον η N, N-dimethoxyphenylamine (DMPEA) ανιχνεύθηκε σε καλλιέργειες (53 και 180 ng / g, αντίστοιχα).

3.1.4 Σπόροι σιτηρών και ελαιούχων καλλιεργειών

Συνολικά οκτώ μελέτες αξιολόγησαν την πρόσληψη PPCPs σε καλλιέργειες δημητριακών και ελαιούχων σπόρων (Πίνακας 3.5). Από τις οκτώ μελέτες, τρεις διεξήχθησαν για το κριθάρι, τρεις για τον αραβόσιτο, καθώς και άλλες καλλιέργειες που περιλαμβάνουν την βρώμη, ελαιούχους σπόρους, σόγια και σιτάρι (Colon et al., 2016). Μια μελέτη διερεύνησε την πρόσληψη και μεταφορά μετορμίνης (αντιδιαβητικό φάρμακο) σε διαφορετικές καλλιέργειες (κριθάρι, βρώμη, ελαιούχους σπόρους, και σιτάρι) που καλλιεργούνται σε έδαφος κάτω από συνθήκες θερμοκηπίου (Eggen και Lillo, 2012). Ενώ η μετορμίνη ανιχνεύθηκε σε τέσσερις καλλιέργειες, η υψηλότερη πρόσληψη της ήταν στους ελαιούχους σπόρους και ακολούθησε η βρώμη, το κριθάρι και το σιτάρι [ο συντελεστής βιοσυσώρευσης (BCF) της βρέθηκε με τιμές 21,72, 1,35, 0,91, και 0,29, αντίστοιχα]. Ομοίως, μελετήθηκε η πρόσληψη της μετορμίνης και δύο άλλων φαρμακευτικών ενώσεων (σιπροφλοξασίνη και ναρασίνη) στο κριθάρι (τη ρίζα, τα φύλλα και τους σπόρους) και τα αποτελέσματα έδειξαν ότι όλες οι φαρμακευτικές ουσίες ανιχνεύθηκαν στα δείγματα, με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις να παρατηρούνται στις ρίζες των φυτών σε σύγκριση με τα εναέρια μέρη (Eggen et al., 2011). Μια άλλη μελέτη ανέφερε ότι ενροφλοξασίνη και σιπροφλοξασίνη προσλήφθηκαν από το κριθάρι, αλλά οι συγκεντρώσεις που εφαρμόστηκαν ήταν υψηλότερες από αυτές που συνήθως ανιχνεύονται στο περιβάλλον (Lillenberg et al., 2010). Επομένως, τα αποτελέσματα μπορεί να μην είναι αντιπροσωπευτικά των συνθηκών πεδίου.

Στο καλαμπόκι, παρατηρήθηκε η πρόσληψη της σουλφαδιαζίνης αλλά το αντιβιοτικό παρέμεινε ως επί το πλείστον στις ρίζες (Michelini et al., 2012). Μια άλλη μελέτη αξιολόγησε την πρόσληψη δύο φυσικών οιστρογόνων και δύο συνθετικών μιμητικών οιστρογόνων από δενδρύλλια αραβοσίτου (Card et al., 2012). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα οιστρογόνα γρήγορα απομονώθηκαν στο φυτό του αραβοσίτου, πιθανόν επειδή είναι μετρίως υδρόφοβα (οι K_{ow} τιμές ήταν μεταξύ 3.5 και 4.1). Επίσης, και τα τέσσερα οιστρογόνα ανιχνεύθηκαν σε ιστούς ρίζας, ενώ μόνο δύο οιστρογόνα ανιχνεύθηκαν σε βλαστούς.

Πίνακας 3.5: Μελέτες πρόσληψης PPCPs στις καλλιέργειες φυτικών τροφίμων, συνθήκες ανάπτυξης και εφαρμογή ανακυκλωμένου νερού.

Ονόματα καλλιεργειών	Μέσο ανάπτυξης	Συνθήκες ανάπτυξης	Χρήση νερού (N/O) ¹	Αναφορές
Κριθάρι	Έδαφος (loamy sand)	Θερμοκήπιο	Όχι	Eggen et al., 2012
Κριθάρι	Έδαφος (sandy soil)	Θερμοκήπιο	Όχι	Eggen et al., 2011
Κριθάρι	Έδαφος	Ελεγχόμενες (Controlled)	Όχι	Lillenberg et al., 2010
Αραβόσιτος	Έδαφος	Ελεγχόμενες (Controlled)	Όχι	Marsoni et al., 2014
Αραβόσιτος	Έδαφος (silt loam)	Ελεγχόμενες (Controlled)	Όχι	Michelini et al., 2012
Σπόροι αραβοσίτου	Θρεπτικό Διάλυμα	Ελεγχόμενες (Controlled)	Όχι	Card et al., 2012
Βρώμη	Έδαφος (loamy sand)	Θερμοκήπιο	Όχι	Eggen et al., 2012
Ελαιώδεις σπόροι κράμβης	Έδαφος (loamy sand)	Θερμοκήπιο	Όχι	Eggen et al., 2012
Σόγια	Θρεπτικό Διάλυμα	Θερμοκήπιο	Όχι	Wu et al, 2010
Σιτάρι	Έδαφος (loamy sand)	Θερμοκήπιο	Όχι	Eggen et al., 2012

¹ (N/O) ανακυκλωμένο νερό

Μελέτες που διεξήχθησαν στα φυτά σόγιας από τους Wu et al., 2010 αξιολόγησαν την πρόσληψη τριών φαρμακευτικών ενώσεων (καρβαμαζεπίνη, διφαινυδραμίνη, και φλουοξετίνη) και των δύο προϊόντων προσωπικής φροντίδας (τρικλοζάνη και τρικλοκαρβάνη. Εφαρμόστηκαν δύο (2) μεταχειρίσεις, σε φυτά σόγιας για την προσομοίωση εφαρμογής βιοστερεών και την άρδευση με επεξεργασμένα λύματα. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι CBZ, TCS και TCC

ανιχνεύθηκαν σε ιστούς των ριζών ενώ βρέθηκαν να μετατοπίζονται και στα εναέρια μέρη των φυτών. Αντιθέτως, η συσσώρευση διφαινυδραμίνης και φλουοξετίνης ήταν περιορισμένη δεν παρατηρήθηκε μετατόπιση μέσα στο φυτό και ως επί το πλείστον ανιχνεύθηκαν μόνο σε δείγματα εδάφους.

3.1.5 Καρποφόρα λαχανικά

Τα κυριότερα καρποφόρα λαχανικά (Πίνακες 3.6 και 3.7) περιλαμβάνουν τη ντομάτα, την πιπεριά, και τη μελιτζάνα. Έξι μελέτες εντοπίστηκαν οι οποίες αξιολόγησαν την πρόσληψη των PPCPs στα καρποφόρα λαχανικά, οι τέσσερις (4) μελέτες στις ντομάτες, μια μελέτη στις πιπεριές, και μια μελέτη στις μπάμιες (Colon et al., 2016). Από τις τέσσερις μελέτες για τις ντομάτες, οι δύο αναφέρονταν σε πειράματα πεδίου άρδευσης ανακυκλωμένου νερού από μια εγκατάσταση επεξεργασίας υγρών αποβλήτων (Goldstein et al., 2014), όπου ελήφθησαν διάφορα φαρμακευτικά προϊόντα από τις ντομάτες. Η μία περιελάμβανε τις μη ιοντικές (καρβαμαζεπίνη, καφεΐνη, και λαμοτριγίνη) και τις ιοντικές (ιβουπροφαίνη, δοφιβρικό οξύ, μετοπρολόλη, και sildenafil) φαρμακευτικές ενώσεις. Ωστόσο, συγκρινόμενα με τα αποτελέσματα σε φυτά αγγουριού, οι συγκεντρώσεις που παρατηρήθηκαν στην ντομάτα ήταν σημαντικά χαμηλότερες.

Πίνακας 3.6: Μελέτες πρόσληψης PPCPs στις καλλιέργειες φυτικών τροφίμων, συνθήκες ανάπτυξης και εφαρμογή ανακυκλωμένου νερού.

Ονόματα καλλιεργειών	Μέσο ανάπτυξης	Συνθήκες ανάπτυξης	Χρήση νερού (N/O) ¹	Αναφορές
Γλυκιά πιπεριά	Έδαφος (coarse-loamy, alluvial)	Υπό συνθήκες Πεδίου (Field-grown)	Ναι	Wu et al., 2014
Μπάμια	Θρεπτικό Διάλυμα	Ελεγχόμενες (Controlled)	Όχι	Mathews et al., 2014
Ντομάτα	Έδαφος (loamy sand)	Θερμοκήπιο	Όχι	Eggen et al., 2012
Ντομάτα	Έδαφος (sandy soil, aeolian sand, alluvial soil)	Θερμοκήπιο	Ναι	Goldstein et al., 2014
Ντομάτα	Θρεπτικό Διάλυμα	Ελεγχόμενες (Controlled)	Όχι	Mathews et al., 2014
Ντομάτα	Έδαφος (coarse-loamy, alluvial)	Υπό συνθήκες Πεδίου (Field-grown)	Ναι	Wu et al., 2014

¹ (N/O) ανακυκλωμένο νερό

Σε άλλη μελέτη πεδίου με ανακυκλωμένο νερό, η καρβαμαζεπίνη ήταν το μόνο PPCP που ανιχνεύθηκε (από 19 εξεταζόμενα) στην τομάτα και σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις (Wu et al., 2014). Στις άλλες δύο μελέτες που αφορούσαν φυτά ντομάτας που διεξήχθησαν υπό συνθήκες θερμοκηπίου, οι PPCPs προσλήφθησαν από τις ντομάτες, αλλά σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις από ό, τι σε άλλες καλλιέργειες, (Eggen και Lillo, 2012, Mathews et al., 2014). Επίσης, βρέθηκαν PPCPs στα φυτά (μπάμιες και πιπεριές), αλλά οι συγκεντρώσεις ήταν χαμηλότερες από ό, τι στις ντομάτες (Mathews et al., 2014, Wu et al., 2014).

Πίνακας 3.7: Μελέτες πρόσληψης PPCPs στις καλλιέργειες φυτικών τροφίμων, συνθήκες ανάπτυξης και εφαρμογή ανακυκλωμένου νερού.

Ονόματα καλλιεργειών	Μέσο ανάπτυξης	Συνθήκες ανάπτυξης	Χρήση νερού (N/O) ¹	Αναφορές
Πιπεριά	Έδαφος (loam)	Υπό συνθήκες Πεδίου (Field-grown)	Ναι	Jones-Lepp et al., 2010
Πιπεριά	Έδαφος (loam)	Υπό συνθήκες Πεδίου (Field-grown)	Όχι	Jones-Lepp et al., 2010
Πιπεριά	Θρεπτικό Διάλυμα	Ελεγχόμενες (Controlled)	Όχι	Mathews et al., 2014
Πιπεριά	Θρεπτικό Διάλυμα	Θερμοκήπιο	Όχι	Wu et al., 2013

¹ (N/O) ανακυκλωμένο νερό

3.1.6 Φυλλώδη λαχανικά

Αρκετές μελέτες έχουν αποδείξει την πρόσληψη και τη μετατόπιση των PPCPs στα εναέρια μέρη των φυλλωδών λαχανικών (Πίνακας 3.8), ιδιαίτερα του μαρουλιού. Το μαρούλι είναι μια από τις πιο κοινές καλλιέργειες που χρησιμοποιούνται σε μελέτες πρόσληψης, πιθανότατα επειδή βρίσκεται σε όλο τον κόσμο, αναπτύσσεται σχετικά γρήγορα, και μπορεί να καλλιεργηθεί και σε αποστειρωμένα μέσα που εμβολιάζονται με υπολειμματικές συγκεντρώσεις PPCPs (Caldero'n-Preciado et al., 2012, Colon et al., 2016). Μία μελέτη αξιολόγησε την πρόσληψη δέκα (10) κτηνιατρικών φαρμάκων στα μαρούλια και τα καρότα που καλλιεργήθηκαν σε έδαφος κάτω από ελεγχόμενες συνθήκες (Boxall et al., 2006). Οι χημικές ενώσεις που μελετήθηκαν ήταν αμοξυκιλλίνη, διαζινόνη, ενροφλοξασίνη, φλορφαϊνικόλη, οξυτετρακυκλίνη, φαινυλοβουταζόνη, σουλφαδιαζίνη, τριμεθοπρίμη,

και τυλοσίνη. Η αμοξυκιλίνη, σουλφαδιαζίνη, και τυλοσίνη δεν προσλήφθηκαν από το μαρούλι, πιθανώς ως αποτέλεσμα της σημαντικής υποβάθμισης τους μέχρι τη χρονική περίοδο που συλλέχθηκαν τα φυτά (90% διάσπαση). Ωστόσο, τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η φλορφαινικόλη, λεβαμισόλη, και τριμεθοπρίμη ανιχνεύθηκαν σε φύλλα μαρουλιού.

Οι Caldero'n-Preciado et al., 2012 αξιολόγησαν την πρόσληψη τεσσάρων φαρμακευτικών ενώσεων (κλοφιμπρικό οξύ, ναπροξένη, ιβουπροφαίνη, και τρικλοζάνη) και δύο αρωμάτων (τοναλίδης και υδροκινναμικού οξέος) στο μαρούλι και τα αποτελέσματα, μετά από 30 ημέρες επώασής του, έδειξαν ταχεία απορρόφηση των PPCPs στο μαρούλι με τα επίπεδα συγκέντρωσης των ενώσεων που έλαβαν χώρα στη μελέτη αυτή σε ποσοστό από 85-99%. Επίσης, στο μαρούλι αναλύθηκαν οι ιστοί σε 5, 8, 15, 22, και 64 ημέρες και τα αποτελέσματα ανέδειξαν την παρουσία όλων των ενώσεων με εξαίρεση την hydrocin- NAMIC οξύ. Λεύκανση ή νεκρωτικές κηλίδες δεν εμφανίστηκαν στα μαρούλια, αποδεικνύοντας την ανθεκτικότητά τους στις συγκεντρώσεις που χρησιμοποιήθηκαν.

Πίνακας 3.8: Μελέτες πρόσληψης PPCPs σε καλλιέργειες φυλλωδών λαχανικών, συνθήκες ανάπτυξης και εφαρμογή ανακυκλωμένου νερού

Φυλλώδη λαχανικά				
Ονόματα καλλιιεργειών	Μέσο ανάπτυξης	Συνθήκες ανάπτυξης	Χρήση νερού (N/O)¹	Αναφορές
Ρόκα	Έδαφος	Ελεγχόμενες (Controlled)	Όχι	Marsoni et al., 2014
Σέλινο	Θρεπτικό Διάλυμα	Ελεγχόμενες (Controlled)	Όχι	Mathews et al., 2014
Σέλινο	Έδαφος (coarse-loamy, alluvial)	Υπό συνθήκες Πεδίου (Field-grown)	Ναι	Wu et al, 2014
Μαρούλι	Έδαφος (loamy sand)	Ελεγχόμενες (Controlled)	Όχι	Boxal et al., 2006
Μαρούλι	Culture medium	Ελεγχόμενες (Controlled)	Όχι	Caldero'n-Preciado et al., 2012
Μαρούλι	Έδαφος	Θερμοκήπιο	Ναι	Caldero'n-Preciado et al., 2013
Μαρούλι	Έδαφος	Θερμοκήπιο	Όχι	Jones-Lepp et al., 2010
Μαρούλι	Έδαφος	Υπό	Ναι	Jones-Lepp et al., 2010

	(loam)	συνθήκες Πεδίου (Field- grown)		
Μαρούλι	Έδαφος (loam)	Υπό συνθήκες Πεδίου (Field- grown)	Όχι	Jones-Lepp et al., 2010
Μαρούλι	Έδαφος	Ελεγχόμενες (Controlled)	Όχι	Lillenberg et al., 2010
Μαρούλι	Θρεπτικό Διάλυμα	Θερμοκήπιο	Όχι	Wu et al, 2013
Μαρούλι	Έδαφος (coarse- loamy, alluvial)	Υπό συνθήκες Πεδίου (Field- grown)	Ναι	Wu et al, 2014
Σπανάκι	Έδαφος	Θερμοκήπιο	Όχι	Jones-Lepp et al., 2010
Σπανάκι	Έδαφος (loam)	Υπό συνθήκες Πεδίου (Field- grown)	Ναι	Jones-Lepp et al., 2010
Σπανάκι	Έδαφος (loam)	Υπό συνθήκες Πεδίου (Field- grown)	Όχι	Jones-Lepp et al., 2010
Σπανάκι	Θρεπτικό Διάλυμα	Θερμοκήπιο	Όχι	Wu et al, 2013
Σπανάκι	Έδαφος (coarse- loamy, alluvial)	Υπό συνθήκες Πεδίου (Field- grown)	Ναι	Wu et al, 2014

¹ (N/O) ανακυκλωμένο νερό

Μια άλλη μελέτη διερεύνησε την πρόσληψη 20 αναδυόμενων ρύπων (φαρμακευτικά προϊόντα, βιοκτόνα, αρώματα, αντιοξειδωτικά, επιβραδυντικά φλόγας, και φυτοφάρμακα) στα μαρούλια, καρότα, και τα πράσινα φασόλια που αρδεύονταν με υπόγεια ύδατα και ανακυκλωμένο νερό (δευτεροβάθμια και τριτοβάθμια επεξεργασμένα υγρά απόβλητα), (Caldero'n-Preciado et al., 2013). Οι καλλιέργειες αναπτύχθηκαν υπό συνθήκες θερμοκηπίου και συλλέχθηκαν μετά από 3 μήνες. Οι 18 από τις 20 ενώσεις - στόχους ανιχνεύθηκαν στο μαρούλι. Στις PPCPs που ανιχνεύθηκαν σε υψηλότερες συγκεντρώσεις, περιλαμβάνονται τρία αρώματα

αμπρετολίδιο (309 ng / g), γαλαξολίδη (270 ng / g), και τοναλίδη (124 ng / g), και η φαρμακευτική ναπροξένη (113 ng / g).

3.1.7 Ριζωματώδη και κονδυλώδη λαχανικά

Πίνακας 3.9: Μελέτες πρόσληψης PPCPs στις καλλιέργειες ριζωματοδών και κονδυλωδών λαχανικών, συνθήκες ανάπτυξης και εφαρμογή ανακυκλωμένου νερού

Ριζωματώδη και κονδυλώδη λαχανικά				
Ονόματα καλλιεργειών	Μέσο ανάπτυξης	Συνθήκες ανάπτυξης	Χρήση νερού (N/O) ¹	Αναφορές
Παντζάρι	Θρεπτικό Διάλυμα	Ελεγχόμενες (Controlled)	Όχι	Mathews et al., 2014
Καρότο	Έδαφος (loamy sand)	Ελεγχόμενες (Controlled)	Όχι	Boxall et al., 2006
Καρότο	Έδαφος	Θερμοκήπιο	Ναι	Caldero'n-Preciado et al., 2013
Καρότο	Έδαφος (loamy sand)	Θερμοκήπιο	Όχι	Eggen et al., 2012
Καρότο	Έδαφος (sandy soil)	Θερμοκήπιο	Όχι	Eggen et al., 2011
Καρότο	Έδαφος	Θερμοκήπιο	Όχι	Jones-Lepp et al., 2010
Καρότο	Έδαφος (loam)	Υπό συνθήκες Πεδίου (Field-grown)	Ναι	Jones-Lepp et al., 2010
Καρότο	Έδαφος (loam)	Υπό συνθήκες Πεδίου (Field-grown)	Όχι	Jones-Lepp et al., 2010
Καρότο	Έδαφος	Ελεγχόμενη (Controlled)	Ναι	Malchi et al., 2014
Καρότο	Έδαφος (coarse-loamy, alluvial)	Υπό συνθήκες Πεδίου (Field-grown)	Ναι	Wu et al., 2014
Πατάτα	Έδαφος (loamy sand)	Θερμοκήπιο	Όχι	Eggen et al., 2012
Πατάτα	Θρεπτικό Διάλυμα	Ελεγχόμενες (Controlled)	Όχι	Mathews et al., 2014
Γλυκιά πατάτα	Έδαφος	Ελεγχόμενες (Controlled)	Ναι	Malchi et al., 2014

¹ (N/O) ανακυκλωμένο νερό

Εκτός από την διερεύνηση της πρόσληψης των κτηνιατρικών φαρμακευτικών ενώσεων στο μαρούλι, οι Boxall et al., 2006 μελέτησαν την πρόσληψη των ίδιων ενώσεων σε καρότα (όλο το καρότο καθώς και τη φλούδα καρότου).

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι οι ενώσεις διαζινόν, ενροφλοξασίνη, φλορφαινικόλη και τριμεθοπρίμη ανιχνεύθηκαν στις ρίζες καρότου. Παρατηρήθηκαν επίσης, με εξαίρεση την τριμεθοπρίμη, υψηλότερες συγκεντρώσεις για το εξωτερικό τμήμα του καρότου (Wu et al., 2011). Οι Caldero'n-Preciado et al., 2013 ερεύνησαν την πρόσληψη PPCPs και άλλων μικρο-ρύπων στα καρότα και διαπίστωσαν ότι η αρωματική ένωση αμπρετολίδης ανιχνεύθηκε σε υψηλότερη συγκέντρωση (336 ng/g), ακολουθούμενη από την φαρμακευτική ένωση της καρβαμαζεπίνη (52 ng /g).

Στους (Πίνακες 3.9, 3.10) παρουσιάζονται διάφορες μελέτες πρόσληψης PPCPs σε καλλιέργειες ριζωματοδών και κονδυλωδών λαχανικών καθώς και ψυχανθών λαχανικών, υπό ποιες συνθήκες αναπτύχθηκαν και κατά πόσο έγινε εφαρμογή ή όχι του ανακυκλωμένου νερού .

Πίνακας 3.10: Μελέτες πρόσληψης PPCPs στις καλλιέργειες ψυχανθών λαχανικών, συνθήκες ανάπτυξης και εφαρμογή ανακυκλωμένου νερού

Ψυχανθή λαχανικά

Ονόματα καλλιεργειών	Μέσο ανάπτυξης	Συνθήκες ανάπτυξης	Χρήση νερού (N/O) ¹	Αναφορές
Σπαράγγι	Θρεπτικό Διάλυμα	Ελεγχόμενες (Controlled)	Όχι	Mathews et al., 2014
Φασόλια	Έδαφος (loamy sand)	Θερμοκήπιο	Όχι	Eggen et al., 2012
Πράσινα φασόλια (φασολάκια)	Έδαφος	Θερμοκήπιο	Ναι	Caldero'n-Preciado et al., 2013
Μπιζέλι	Θρεπτικό Διάλυμα και Έδαφος	Ελεγχόμενες (Controlled)	Όχι	Tanoue et al., 2012
Φασόλια	Άμμος και έδαφος (sandy loam)	Ελεγχόμενες (Controlled)	Όχι	Karnjanapiboonwong et al., 2011

¹ (N/O) ανακυκλωμένο νερό

Κεφάλαιο 4

4.1 Επιλεγμένες ενώσεις

4.2 Προϊόντα προσωπικής φροντίδας

4.2.1 Τρικλοζάνη(TCS) και Τρικλοκαρβάνη (TCC)

4.2.2 Φυσικοχημικές Ιδιότητες της TCS και TCC

Ανεξάρτητα από το γεγονός ότι ανήκουν σε διαφορετικές χημικές ομάδες τόσο η TCS όσο και η TCC μοιράζονται μια σειρά από κοινά χαρακτηριστικά (Halden et al., 2005). Είναι και οι δύο χλωριωμένες αρωματικές ενώσεις με αντιμικροβιακές ιδιότητες και χρησιμοποιούνται ευρύτατα ως αντιμικροβιακά πρόσθετα σε πληθώρα καταναλωτικών προϊόντων και σε ένα ευρύ φάσμα ειδών προσωπικής φροντίδας, όπως είναι τα απορρυπαντικά, αντιβακτηριδιακά σαπούνια, σαμπουάν, αποσμητικά, οδοντόκρεμες, λοσιόν περιποίησης του δέρματος, κρέμες και καλλυντικά (Mathews et al., 2014, Prosser et al., 2014, Clarke et al., 2011). Η περιεκτικότητα των TCS και TCC που χρησιμοποιούνται σε καταναλωτικά προϊόντα, συνολικά, κυμαίνεται σε επίπεδα από 0,1 έως 0,3% (w/w), (Clarke et al., 2011, McAvoy et al, 2002).

Η TCS [(5-chloro-2-(2,4-dichloro-phenoxy)-phenol), CAS# 3380-34-5, MB=289,5)] και η TCC [(3.4.4' – trichlorocarbanilide), (Clarke et al, 2011, Prosser et al, 2014), (CAS# 101-20-2, MB=315,59)] είναι υδρόφοβες οργανικές ουσίες με συντελεστή κατανομής οκτανόλης-νερού ($\log K_{ow}$) 4,8 και 4,9 αντίστοιχα και με υψηλή προσρόφηση στην οργανική ύλη (Halden et al., 2005, Mathews et al., 2014). Η σχετικά υψηλή τιμή της $\log K_{ow}$ υποδεικνύει υψηλή τάση για την ρόφηση τους σε σωματίδια. Λόγω της αρωματικής φύσης και της υψηλής περιεκτικότητας σε χλώριο (>30 wt%), αποδίδεται η μεγάλη ανθεκτικότητα της TCS και TCC στην βιοαποδόμησή τους στο έδαφος και σε άλλες περιβαλλοντικές διεργασίες αποδόμησης (Halden et al, 2005). Στο παράρτημα I (Πίνακες 1 και 2, αντίστοιχα) παρατίθενται οι φυσικοχημικές ιδιότητες των δύο παραπάνω αντιμικροβιακών ενώσεων.

4.2.3 Πηγές- χρήσεις της TCS και TCC

Οι αντιμικροβιακές ενώσεις TCS και TCC προστίθονταν είτε μόνες τους είτε σε συνδυασμό και οι δύο μαζί σε προϊόντα προσωπικής φροντίδας. Λόγω των

ιδιοτήτων τους, όπως προαναφέραμε, για αρκετές δεκαετίες, υπήρξε μια μαζική παραγωγή των ενώσεων αυτών, έχοντας κατακλύσει κυριολεκτικά την αγορά και χρησιμοποιούνταν ευρύτατα [για περισσότερο από 1.000.000 lb (454.000 kg) ανά έτος (Halden et al., 2005)]. Η εκτεταμένη χρήση της TCS και TCC είχε ως αποτέλεσμα τη συχνή εμφάνισή τους στο περιβάλλον.

Επομένως, μία σημαντική πηγή εισόδου τους στο περιβάλλον είναι μέσω των εκροών αστικών λυμάτων (Wu et al., 2010). Η κύρια οδός που ακολουθούν για να καταλήξουν στο περιβάλλον είναι μέσω του αποχετευτικού συστήματος και των μονάδων ΜΕΥΑ. Οι συγκεντρώσεις και η κατανομή τους στο υδατικό περιβάλλον εξαρτώνται από τη συχνότητα χρήση τους, το ρυθμό απομάκρυνσής τους κατά την επεξεργασία των λυμάτων, την προσρόφηση, τη βιολογική και χημική αποδόμησή τους στα επιφανειακά νερά, εδάφη και εν τέλει τις καλλιέργειες.

Έντονη και αυξημένη, λοιπόν, ανησυχία έχει αναπτυχθεί γύρω από αυτές τις ενώσεις όχι μόνο εξαιτίας της παρουσίας τους και της ρύπανσης που προξενούν στα υδατικά και εδαφικά συστήματα (Mathews et al, 2014 Barcelo and Petrovic 2007, Bruce et al., 2010) και της ελλιπούς απομάκρυνσής τους στις μονάδες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων (ΜΕΥΑ) λόγω της περιορισμένης βιοαποδόμησής τους, με αποτέλεσμα τη μερική μόνο αφαίρεση από την υδατική φάση και τη συχνή προσρόφηση τους στην ιλύ (wu et al, 2010), αλλά και στην ακούσια έκθεση του ανθρώπου με την κατανάλωση επιφορτισμένων με υπολείμματά τους τροφίμων που προέρχονται από καλλιέργειες που αρδεύονται με επιφανειακά νερά στα οποία καταλήγουν οι εκροές των μονάδων ΜΕΥΑ ή με επεξεργασμένα υγρά απόβλητα ή από την εφαρμογή βιοστερεών στο έδαφος (Mathews et al., 2014, Barcelo and Petrovic 2007, Bruce et al, 2010).

4.2.4 Παρουσία, συγκεντρώσεις και συμπεριφορά στις ΜΕΥΑ, σε υδατικά συστήματα και εδαφικά συστήματα

Αντικείμενο της έρευνας διεθνώς, με όλο και περισσότερο αυξανόμενους ρυθμούς, αποτελούν μεταξύ άλλων η TCS και TCC (Clarke et al, 2011, Singer et al, 2002, Ying et al, 2007), καθώς όλο και περισσότερα στοιχεία δείχνουν την παρουσία τους παντού στο περιβάλλον, (Wu et al, 2010). Η τρικλοζάνη (TCS), για παράδειγμα, έχει ανιχνευθεί πολλές φορές σε επίπεδα συγκεντρώσεων που κυμαίνονται από 338 έως 2300 ng L⁻¹ σε ποταμούς και λίμνες πολλών χωρών (Sapkota et al., 2007, Miller et al., 2008, Zhao et al., 2013, Halden και Paull, 2004, Wu et al, 2009) καθώς και στα

λύματα σε επίπεδα συγκεντρώσεων που κυμαίνονται από 3,800 έως 16,600 ng L⁻¹ (McAvoy et al., 2002, Zhao et al., 2013).

Όπως προαναφέρθηκε οι αντιμικροβιακές ουσίες TCS και TCC εισέρχονται στο περιβάλλον μέσα από τις μονάδες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων (MEYA) (Mathews et al., 2014). Οι μέσες συγκεντρώσεις εισόδου που έχουν αναφερθεί να εισέρχονται στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων είναι για την TCS 4700±1600 ng L⁻¹ και για την TCC 6100±2000 ng L⁻¹. Κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας λυμάτων η TCS και TCC απομακρύνονται σε μικρά ποσοστά (Mathews et al., 2014, Heidler and Halden, 2007, Heidler et al., 2006), κυρίως μέσω προσρόφησης σε σωματίδια της ενεργούς ιλύος, τα οποία στη συνέχεια εφαρμόζονται σε εδάφη ως βιοστερέα (Mathews et al., 2014, Chu and Metcalfe, 2007, Heidler et al., 2006, Sapkota et al., 2007).

Μελετώντας την τύχη της TCS και TCC στα στερεά οι μεγαλύτερες απομακρύνσεις για την TCC και την TCS ήταν 79% και 64%, αντίστοιχα (Mathews et al., 2014, Lozano et al., 2013). Η μικροβιακή διάσπαση της TCS και TCC πραγματοποιείται συνήθως υπό αερόβιες συνθήκες και περιορίζεται υπό αναερόβιες συνθήκες (Mathews et al., 2014, Ying et al., 2007). Στον παρακάτω Πίνακα 4.1 αναφέρονται επίπεδα συγκεντρώσεων της TCS και TCC σε λυματολάσπη (ιλύ)/βιοστερέα (mg kg⁻¹ dw).

Το Καναδικό Συμβούλιο του Υπουργείου Περιβάλλοντος (Canadian Council of Ministers of the Environment, 2009) πραγματοποίησε ένα πρόγραμμα στοχοθετημένης δειγματοληψίας των βιοστερεών από διάφορες καναδικές εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων για να καθορίσει έναν κατάλογο με τα φαρμακευτικά προϊόντα, τα προϊόντα προσωπικής φροντίδας, και τους βιομηχανικούς ρύπους. Η TCS και TCC ανιχνεύθηκαν στο 97% και 100%, αντίστοιχα, των δειγμάτων από βιοστερέα σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από <102 ng / g έως 30 600 ng / g ξηρού βάρους (μέσος όρος 6085 ng / g ξηρού βάρους) και 64 ng / g έως 6700 ng / g ξηρού βάρους (μέσος όρος 1930 ng / g ξηρού βάρους), αντίστοιχα.

Μια άλλη έρευνα που έγινε από την Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος των ΗΠΑ (USEPA) (US Environmental Protection Agency, 2009) για τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων των ΗΠΑ διαπίστωσε την παρουσία TCS και TCC στο 92% και 100% των δειγμάτων επεξεργασμένης ιλύος, αντίστοιχα, σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από 334 ng/g έως 133 000 ng/g ξηρού βάρους

(μέσος όρος 39 433 ng/g ξηρού βάρους) και 187 ng/g έως 441 000 ng/g ξηρού βάρους (μέσος όρος 16 097 ng / g ξηρού βάρους), αντίστοιχα (Prosser et al., 2014).

Πίνακας 4.1: Επίπεδα συγκεντρώσεων της TCS και TCC (mg kg⁻¹ dw) σε λυματολάσπη (ιλύ) / βιοστερεά.

TCS				
Αριθμός δειγμάτων	Συγκεντρώσεις Μέση (Ελάχιστη-Μέγιστη)	Χώρα	Έτος	Αναφορές
10	4,55 (0,53-15,6)	USA	2002	McAvoy et al., 2002
20	- (0,40-8,80)	Γερμανία	2003	Bester, 2003
7	2,83 (0,42-5,40)	Ισπανία	2005	Morales et al., 2005
12	3,21 (0,62-11,55)	Καναδάς	2007	Chu and Metcalfe., 2007
19	5,58 (0,09-16,79)	Αυστραλία	2007	Ying and Kookana, 2007
1	1,84	Ελλάδα	2007	Gatidou et al., 2007
5	0,46	Ελλάδα	2008	Pothitou et al., 2008
27	3,21 (0,19-9,85)	Ελλάδα	2008	Stasinakis et al.,2008
4	1,87 (0,09-7,06)	USA	2009	Cha and Cupples, 2009
84	16,10 (0,33- 133)	USA	2009	US ERA, 2009
TCC				
Αριθμός δειγμάτων	Συγκεντρώσεις Μέση (Ελάχιστη -Μέγιστη)	Χώρα	Έτος	Αναφορές
3	51	USA	2006	Heidler et al, 2006
12	4,17 (2,17 - 5,97)	Καναδάς	2007	Chu and Metcalfe, 2007
5	19,3 (7,5 - 25,9)	USA	2007	Sapkota et al, 2007
4	7,19 (4,89 - 9,28)	USA	2009	Cha and Cupples, 2009
84	39,43(0,19 - 441)	USA	2009	USERA, 2009

Συγκεντρώσεις TCS και TCC στα επεξεργασμένα λύματα (ng/L) και τα εμπλουτισμένα (εμβολιασμένα) νερά (ng /L) μετρήθηκαν περιοδικά και τα αποτελέσματα παρατίθενται στον Πίνακα 4.2.

Πίνακας 4.2: Επίπεδα Συγκεντρώσεων (ng/L) TCS και TCC στα επεξεργασμένα λύματα και εμπλουτισμένα (εμβολιασμένα) νερά.

Συγκέντρωση	Τρικλοζάνη (TCS)		Έτος	Αναφορές
	(ng /L)	Χώρα		
Επεξεργασμένα λύματα	5160	Ινδία	2011	Ramaswamy et al., 2011
	40	Κίνα	2011	Yu et al., 2011
	3	USA	2009	Benotti et al., 2009
	1587	Μεξικό	2011	Chavez et al., 2011
	3,2 ± 12	Καλιφόρνια	2014	Wu et al., 2014
	1401			Duran-Alvarez et al., 2015
Εμβολιασμένα νερά (fortified water)	40 ± 72	Καλιφόρνια	2014	Wu et al., 2014
Συγκέντρωση	Τρικλοκαρβάνη (TCC)		Έτος	Αναφορές
	(ng /L)	Χώρα		
Επεξεργασμένα λύματα	0,41 ± 10	Καλιφόρνια	2014	Wu et al., 2014
Εμβολιασμένα νερά (fortified water)	159 ± 72	Καλιφόρνια	2014	Wu et al., 2014

Διάφορες μελέτες στη βιβλιογραφία αναφέρουν την παρουσία της TCS σε διάφορα υποστρώματα στο περιβάλλον, όπως π.χ. στο ανακυκλωμένο νερό (ng/L), σε αρδευόμενα γεωργικά εδάφη (ng/g) αλλά και σε υπόγεια ύδατα (ng/L) σε διαφορετικές χώρες (Πίνακες 4.3, και 4.4 αντίστοιχα). Η TCS και TCC καθώς και άλλες ενώσεις PPCPs, ανιχνεύονται στο έδαφος μέσω της άρδευσης των καλλιεργειών με την επαναχρησιμοποίηση επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων ή με βιοστερεά που εφαρμόζονται στο έδαφος. (Wu et al, 2015, Borgman και Chefetz,

2013, Kinney et al, 2006, Walters et al, 2010, Xia et al, 2010). Η άρδευση του εδάφους με επεξεργασμένα υγρά απόβλητα μπορεί να επιφέρει συσσώρευση της TCS και TCC σε πολύ υψηλότερα επίπεδα στο έδαφος σε σύγκριση με το νερό άρδευσης (Wu et al, 2015, Kinney et al, 2006). Στη γεωργία τα βιοστερεά συνήθως εφαρμόζονται στο έδαφος σε ετήσια βάση ή έως τρεις φορές ανά έτος (Wu et al, 2015, U.S. EPA. 2000).

Πίνακας 4.3: Παραδείγματα επίπεδων συγκεντρώσεων της TCS και TCC στο ανακυκλωμένο νερό (ng/L), και στα υπόγεια ύδατα (ng/L) σε διαφορετικές χώρες.

Ανακυκλωμένο νερό (ng/L)	Υπόγεια ύδατα (ng/L)	TCS	
		Τοποθεσία- χώρα	Αναφορές
350	53	Texas, USA	Karnjanapiboonwong et al., 2011 Qin et al. , 2015
3540	Δ.Α.	Riverside, California, USA	Chen et al., 2013 Qin et al. , 2015
560	95	Riverside, California, USA	Xu et al., 2009 Qin et al. , 2015
1,8 ± 0,1	1,6 ± 0,06	Cangzhou, Hebei, China	Chen et al., 2011
108 ± 2,8	1,2 ± 0,23	Baoding, Hebei, China	Chen et al., 2011
66,2 ± 8,2	10,8 ± 2,0	Shijiazhuang, Hebei, China	Chen et al., 2011
TCC			
390 ± 2,4	Δ.Α.	Baoding, Hebei, China	Chen et al., 2011
183 ± 1,1	Δ.Α.	Shijiazhuang, Hebei, China	Chen et al., 2011

Σημειώσεις: ±: τυπική απόκλιση

Ο χρόνος ημιπερίόδου ζωής της TCC έχει βρεθεί υψηλότερος από την TCS (87 έως 231 ημέρες και 20 έως 58 ημέρες, αντίστοιχα) σε βιολογικά ενεργά εδάφη (Mathews et al., 2014, Wu et al., 2009). Σε άλλη μελέτη παρατηρήθηκε, επίσης,

υψηλός χρόνος ημιπεριόδου ζωής της TCS σε βιοστερεά που εφαρμόζονται σε γεωργικά εδάφη 107 ημερών (Mathews et al., 2014, Lozano et al., 2010) ενώ οι (Snyder et al., 2010) διαπίστωσαν ότι ο χρόνος ημιπεριόδου ζωής της TCC στα γεωργικά εδάφη που χρησιμοποιούνται βιοστερεά είναι μεγαλύτερος από 120 ημέρες. Ως εκ τούτου, οι δύο χημικές ενώσεις TCS και TCC είναι αναμενόμενο να βρίσκονται σε έδαφος εμπλουτισμένο με βιοστερεά και κατά συνέπεια στο μεγαλύτερο μέρος των καλλιέργειών ή στο σύνολο της διάρκειας του κύκλου ζωής των καλλιεργούμενων φυτών (Prosser et al., 2014).

Διάφορες μελέτες πεδίου έχουν δείξει ότι σε έδαφος που εφαρμόζονται βιοστερεά οι εν λόγω ενώσεις αποτελούν έμμενους ρύπους με ανθεκτικότητα στο περιβάλλον και δυνητικές συνέπειες στην ανθρώπινη υγεία (Clarke et al., 2011, Topp et al., 2008, Cha and Cupples, 2009). Η φωτοαποδόμηση της TCC και TCS μπορεί να σχηματίσει προϊόντα όπως γλωροανιλίνη, μεθυλ-τρικλοζάνη, διχλωροδιοξίνες και χλωροφαινόλες, ενώσεις με μεγάλη ανθεκτικότητα στο περιβάλλον και με μεγαλύτερες επιπτώσεις στην υγεία από την μητρική ένωση TCC και TCS (Mathews et al., 2014, Lawrence et al., 2009, Ozaki et al., 2011). Οι χρόνοι ημιπεριόδου ζωής της TCS και των προϊόντων της αποδόμησης της μεθυλ-τρικλοζάνης υπό συνθήκες πεδίου (Mathews et al., 2014, Lozano et al., 2012) βρέθηκε να είναι 104 ημέρες και 443 ημέρες αντίστοιχα, υποδεικνύοντας μία υψηλότερη εμμονή και ανθεκτικότητα του προϊόντος αποδόμησης σε σύγκριση με την μητρική ένωση TCS.

Οι ενώσεις TCS και TCC στο έδαφος μπορεί να απομειωθούν ή να μετασχηματιστούν ως αποτέλεσμα των βιοτικών ή αβιοτικών αντιδράσεων. Η βιοαποδόμηση έχει αναφερθεί ότι παίζει σημαντικό ρόλο στην απομάκρυνση τους από το περιβάλλον (Wu et al., 2015, Xu et al., 2009, Ying et al., 2007, Yu et al., 2013). Εκτός από την βιοαποδόμηση, αβιοτικές διεργασίες όπως η φωτοαποδόμηση (Kawabata et al., 2013) και η υδρόλυση (Mitchell et al., 2014) μπορούν να συμβάλουν επίσης στους μετασχηματισμούς αυτών των δύο PPCPs στο περιβάλλον. Κατά την αποσύνθεση, ένα μέρος της ένωσης μπορεί να υποστεί ανοργανοποίηση, μετατροπή σε CO₂ στο έδαφος και συνεπώς οδηγεί σε πλήρη αποτοξικοποίηση (Wu et al., 2015).

Οι χημικές δομές και οι φυσικοχημικές ιδιότητες, όπως προαναφέραμε (π.χ. η υδροφοβικότητα και ανθεκτικότητα) της TCS και TCC μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά την υποβάθμιση τους (Wu et al., 2015, Ruiz et al., 2013). Οι ουδέτερες PPCPs, όπως είναι η TCS και TCC δεν απομακρύνονται εύκολα και έχουν

μεγαλύτερη υπολειμματική δράση στα εδάφη που αρδεύονται με επεξεργασμένα υγρά απόβλητα (Wu et al, 2015, Grossberger et al, 2014).

Πίνακας 4.4: Παραδείγματα επίπεδων συγκεντρώσεων της TCS και TCC στα αρδευόμενα γεωργικά εδάφη (ng/g) σε διαφορετικές χώρες.

Ενώσεις	Έδαφος (ng/g)	Τοποθεσία- χώρα	Αναφορές
TCS	8,16	Texas, USA	Karnjanapiboonwong et al., 2011
	138	Riverside, California, USA	Qin et al., 2015
	Δ.Α.	Riverside, California, USA	Chen et al., 2013
	<1,58 ¹	Cangzhou, Hebei, China	Qin et al., 2015
	<LOQ ²	Cangzhou, Hebei, China	Xu, et al., 2009
	1800000 ± 1700000 ¹	Baoding, Hebei, China	Qin et al., 2015
	<LOQ ²	Shijiazhuang, Hebei, China	Chen et al., 2011
	<1,58 ¹	Shijiazhuang, Hebei, China	Chen et al., 2011
	<LOQ ²	Τούλα Valley, Μεξικό	Duran-Alvarez et al., 2015
	7,7	Τούλα Valley, Μεξικό	Duran-Alvarez et al., 2015
	833		Kinney et al., 2008, Verlicchi et al., 2015
	96, 160		Kinney et al., 2008, Verlicchi et al., 2015
	Δ.Α.- 16,7		Li (2014), Verlicchi et al., 2015
	774 – 949		Butler, et al., 2011, Verlicchi et al., 2015
TCC	105000000 ± 38900000 ¹	Cangzhou, Hebei, China	Chen et al., 2011
	41100000 ± 21500000 ²		
	39700000 ± 18300000 ¹	Baoding, Hebei, China	Chen et al., 2011
	26600000 ± 15000000 ²		
	10600000 ± 6100000 ¹	Shijiazhuang, Hebei, China	Chen et al., 2011
	8500000 ± 11900000 ²		

¹ αρδευόμενα εδάφη με ανακυκλωμένα (επεξεργασμένα) λύματα.

² αρδευόμενα εδάφη με υπόγεια νερά.

Σημειώσεις: < LOQ: κάτω από το όριο ποσοτικοποίησης, ±: τυπική απόκλιση, Δ.Α.: δεν ανιχνεύεται (μη ανιχνεύσιμη συγκέντρωση).

Από την άλλη πλευρά, οι ιδιότητες του εδάφους, όπως η περιεκτικότητα σε οργανικό άνθρακα, διαδραματίζουν, επίσης, σημαντικό ρόλο στην υποβάθμιση τους. Οι ερευνητές Das et al., 2004 και Xu et al., 2009 ανέφεραν ότι η υψηλή περιεκτικότητα σε οργανικό άνθρακα στο έδαφος μειώνει τη βιοδιαθεσιμότητα των χημικών ενώσεων και συνεπώς αναστέλλει τη βιοαποδόμησή τους στο έδαφος. Στην υποβάθμιση της TCS και TCC, επίσης, σε διαφορετικά εδάφη συμβάλουν οι παρατηρούμενοι μικροβιακοί πληθυσμοί (Wu et al, 2015, Grossberger et al, 2014, Lin and Gan, 2011). Στον παραπάνω πίνακα 4.4 αναφέρονται ενδεικτικά επίπεδα συγκεντρώσεων της TCS στο έδαφος [ng/g] και οι αντίστοιχες βιβλιογραφικές αναφορές.

Οι ερευνητές Duran-Alvarez et al., 2015 μελέτησαν λύματα, έδαφος και επιφανειακά ύδατα από την περιοχή Τούλα Valley, Κεντρικό Μεξικό (20 ° βόρειου γεωγραφικού πλάτους), η οποία είναι μια ημίξηρη περιοχή όπου η ετήσια βροχόπτωση είναι κατά μέσο όρο 550mm (κυρίως μεταξύ Ιουνίου και Σεπτεμβρίου), ενώ η εξατμισοδιαπνοή είναι υψηλότερη από τις κατακριμνήσεις με συντελεστή τρία (1,524 χιλιοστά). Υπό αυτές τις συνθήκες, τα λύματα που παράγονται στην Πόλη του Μεξικού (περίπου 5,2 εκατομμύρια m³ ανά ημέρα) έχουν χρησιμοποιηθεί πάνω από έναν αιώνα για την άρδευση 85.000 εκταρίων γεωργικής γης (Jiménez and Chavez., 2002). Στα επιφανειακά νερά (Πίνακας 4.7) η συγκέντρωση της TCS ανιχνεύθηκε 1,8 (ng/L). Επίσης η συγκέντρωση (ng/L) στα λύματα και η συγκέντρωσή (ng/g) στο έδαφος δίνεται στους (πίνακες 4.2, και 4.4), αντίστοιχα.

Οι Chen et al., 2011 πραγματοποίησαν μία έρευνα χρησιμοποιώντας πιλοτικά εδάφη σε τρεις τοποθεσίες στην επαρχία Hebei, βόρεια Κίνα για την ανίχνευση διαφόρων ενώσεων, συμπεριλαμβανομένου της TCS και TCC. Για λόγους σύγκρισης, σε κάθε περιοχή μελετήθηκε ένας πειραματικός αγρός που αρδεύονταν με επεξεργασμένα λύματα και ένας πειραματικός αγρός που αρδεύονταν με υπόγεια ύδατα. Στον Πίνακες 4.5 και 4.6 αναφέρονται η ανάκτηση (%), ακρίβεια (RSD%), όρια ανίχνευσης (LOD), όρια ποσοτικοποίησης (LOQ) της TCS και TCC στα ύδατα άρδευσης [ανακυκλωμένα (επεξεργασμένα) λύματα και υπόγεια νερά], και στα αρδευόμενα εδάφη με ανακυκλωμένα (επεξεργασμένα) λύματα και υπόγεια νερά, αντίστοιχα, αλλά και τα επίπεδα συγκεντρώσεων της TCS και TCC (ng/L) στα αρδευτικά ύδατα και στα αρδευόμενα γεωργικά εδάφη (ng/g) (Πίνακα 4.3 και 4.4, αντίστοιχα).

Πίνακας 4.5: Ανάκτηση(%), ακρίβεια (RSD%), όρια ανίχνευσης (LOD), όρια ποσοτικοποίησης (LOQ) που ανιχνεύθηκαν στα ύδατα άρδευσης [ανακυκλωμένα (επεξεργασμένα) λύματα και υπόγεια νερά των ενώσεων TCS και TCC (Chen et al., 2011).

Ενώσεις	Ανάκτηση (% ± RSD)	LOD (ng/L)	LOQ (ng/L)	Τοποθεσία-χώρα
TCS	97 ± 1	0,21	0,70	Hebei – Βόρεια Κίνα
TCC	128 ± 3	0,24	0,79	Hebei - Βόρεια Κίνα

Σημειώσεις: ±: τυπική απόκλιση

Πίνακας 4.6: Ανάκτηση(%), ακρίβεια (RSD%), τα όρια ανίχνευσης (LOD), όρια ποσοτικοποίησης (LOQ) που ανιχνεύθηκαν σε αρδευόμενα εδάφη με ανακυκλωμένα (επεξεργασμένα) λύματα και υπόγεια νερά της TCS και TCC (Chen et al., 2011).

Ενώσεις	Ανάκτηση (% ± RSD)	LOD (mg/kg)	LOQ (mg/kg)	Τοποθεσία χώρα
TCS	95 ± 3	0,47	1,58	Hebei, Βόρεια Κίνα
TCC	108 ± 1	0,12	0,39	Hebei, Βόρεια Κίνα

Σημειώσεις: ±: τυπική απόκλιση

Η συχνότητα ανίχνευσης και η συγκέντρωση της TCS έχει διερευνηθεί επίσης από τους ερευνητές Calderón-Preciado et al., 2011 σε γεωργικά αρδευτικά δίκτυα, όπως π.χ. στην βορειοανατολική Ισπανία - Δήμος Girona, Βαρκελώνη σε τέσσερις επιλεγμένες τοποθεσίες δειγματοληψίας (Πίνακας 4.7). Η άρδευση στην παραπάνω περιοχή πραγματοποιείται μέσω μιας σειράς διασυνδεδεμένων καναλιών διανομής στην οποία η παροχή νερού γίνεται με επιφανειακά ύδατα των ποταμών Llobregat και Anoia, αλλά και επεξεργασμένων λυμάτων Rubí Creek π.χ. για το κανάλι Infanta channel (Γ). Οι δειγματοληψίες πραγματοποιήθηκαν το καλοκαίρι του 2008 και το καλοκαίρι του 2009, περίοδοι υψηλότερης λειψυδρίας, ώστε τα επίπεδα ρύπανσης να είναι υψηλότερα. Η γεωργική έκταση που αρδεύεται από αυτό το δίκτυο εκτείνεται σε περίπου 1500 ha (εκτάρια) και κατά κύριο λόγο χρησιμοποιείται για καλλιέργεια κηπευτικών (π.χ., μαρούλι, κρεμμύδια, και πιπεριές). Το κανάλι Infanta, που τροφοδοτείται με νερό από Rubí Creek, είχε υψηλότερες συγκεντρώσεις της TCS από το κανάλι Santa Coloma, που τροφοδοτείται από τον ποταμό Llobregat, προφανώς λόγω της εκροής της μονάδας επεξεργασίας λυμάτων στο Rubí Creek.

Παρακάτω δίνονται ενδεικτικά παραδείγματα επιπέδων συγκεντρώσεων της ένωσης TCS (μg/L) στην είσοδο και έξοδο MEYA καθώς και ποσοστά (%) απομάκρυνσης όπως προκύπτουν από την ανασκόπηση της βιβλιογραφίας. Σύμφωνα

τους Petrovic et. al., 2003 τα επίπεδα συγκεντρώσεων της ένωσης TCS σε εκροή ΜΕΥΑ ήταν (0,07 – 0,650 µg/L), με ποσοστά (%) απομάκρυνσης (44 - 92) . Οι Yu et al., 2006 παρατήρησαν επίπεδα συγκέντρωσης σε εισροή και εκροή ΜΕΥΑ (από 0,8 - 0,25 µg/L, αντιστοίχως), με ποσοστά απομάκρυνσης 69%. Οι Yoon et.al., 2010 σε εκροή ΜΕΥΑ ανέφεραν επίπεδα συγκεντρώσεων 0,055 (0,016-0,082 µg/L). Αλλά και οι ερευνητές Kim et al., 2007 παρατήρησαν σε εκροή ΜΕΥΑ επίπεδα συγκεντρώσεων (0,0013-0,032 µg/L), ενώ οι Aguera et al., 2003 σε εισροή και εκροή ΜΕΥΑ αναφέρουν επίπεδα συγκεντρώσεων (1,3 – 37,8 µg/L) και (0,4 – 22,1 µg/L), αντιστοίχως.

Πίνακας 4.7: Ενδεικτικά παραδείγματα επιπέδων συγκεντρώσεων(ng/L) της ένωσης TCS σε υδατικά συστήματα σε διαφορετικές χώρες.

Επίπεδα συγκεντρώσεων (ng/L)	Υδατικά συστήματα	Χώρα	Αναφορές
<13	Upper channel ¹	Ισπανία, Βαρκελώνη	Calderon-Preciado et al.,2011
111	Santa Coloma channel ¹	Ισπανία, Βαρκελώνη	Calderon-Preciado et al.,2011
162	Infanta channel ¹	Ισπανία, Βαρκελώνη	Calderon-Preciado et al.,2011
<13	Cal Roc channel ¹	Ισπανία, Βαρκελώνη	Calderon-Preciado et al.,2011
142	Ποταμός Tamiraparani	Ινδία	Ramaswamy et al., 2011
40,7	Ποταμός Kaveri	Ινδία	Ramaswamy et al., 2011
8,95	Ποταμός Velar	Ινδία	Ramaswamy et al., 2011
38,2 ± 5,6 - 56,7 ± 7,6	Ποταμός Somes	Ρουμανία	Moldovan, 2006
2,300 (μέγιστη)	Επιφανειακά νερά		(Kolpin et al., 2002)
1,8	»	Τούλα Valley, Μεξικό	Duran-Alvarez et al., 2015
17 (1,0 - 29)	»		Yoon et al., 2010

¹ Αριθμός δειγμάτων πάνω από LOD / συνολικός αριθμός δειγμάτων 2/8.

4.3 Εντομοαπωθητικά (Insect repellent)

4.3.1 N, N-διδαιθυλ-τολουαμιδιο (DEET)

Οι Φυσικοχημικές ιδιότητες της ένωσης DEET δίνονται στο Παράρτημα Ι (Πίνακας 3).

4.3.2. Πηγές- χρήσεις της ένωσης DEET

Το N, N-διδαιθυλ-τολουαμιδιο (DEET) χρησιμοποιείται κυρίως ως δραστική ένωση στα εντομοαπωθητικά σε καταναλωτικά προϊόντα σε πολλές χώρες (Aronson et al. 2011). Έχει ανιχνευθεί σε υγρά απόβλητα και σε επιφανειακά νερά (Weigel et al, 2002, Huppert et al 1998).

Γενικά, τα εντομοαπωθητικά χρησιμοποιούνται ευρέως σε καταναλωτικά προϊόντα, ως πρόσθετα και είναι αναδυόμενοι ρύποι που μελετώνται ευρύτατα για πιθανούς κινδύνους στο περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία (Eggen et al., 2013, Aronson et al, 2011, OECD April 2001, Strong et al,1991).

4.3.3 Επίπεδα συγκεντρώσεων υπολειμμάτων της ένωσης DEET στα υγρά απόβλητα

Ενδεικτικά επίπεδα συγκεντρώσεων υπολειμμάτων της ένωσης DEET στα υγρά απόβλητα συνοψίζονται στον Πίνακα 4.33. Για τη λυματολάσπη (mg/kg dw) δεν βρέθηκαν στοιχεία για την εν λόγω ένωση (Eggen et al., 2012, Nakada et al., 2006, Terzic et al., 2008, Glassmeyer et al., 2005).

4.4 Φαρμακευτικές ενώσεις

4.4.1 Αντισπασμωδικά -Αντιεπιληπτικά

4.4.2 Καρβαμαζεπίνη (CBZ)

Οι Φυσικοχημικές ιδιότητες της CBZ δίνονται στο Παράρτημα Ι (Πίνακας 4).

4.4.3 Πηγές- χρήσεις της ένωσης CBZ

Η CBZ είναι μια από τις πιο συχνές ανιχνεύσιμες φαρμακευτικές ενώσεις στα υγρά αστικά απόβλητα και σε εκροές μονάδων επεξεργασίας που φθάνουν σε σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις περίπου 1 mg L^{-1} (Clara et al., 2004, Verlicchi et al., 2012). Πρόκειται για ένα αντισπασμωδικό (αντιεπιληπτικό) και αντικαταθλιπτικό φάρμακο (Wu et al., 2014) που χρησιμοποιείται ως φάρμακο σταθεροποίησης της διάθεσης, (Herklotz et al., 2010). Ως αντιεπιληπτικό φάρμακο χρησιμοποιείται εκτεταμένα για τη θεραπεία της επιληψίας, της διπολικής διαταραχής αλλά και σε άλλες εφαρμογές ψυχοθεραπείας (Paz et al., 2016). Επίσης χρησιμοποιείται στη νευραλγία του τριδύμου (Wu et al., 2014).

4.4.4 Επίπεδα συγκεντρώσεων και συμπεριφορά της CBZ σε υδατικά συστήματα και εδαφικά συστήματα.

Η CBZ ανιχνεύετε στο περιβάλλον στα φυτά, στα ασπόνδυλα, αλλά και στα σπονδυλωτά (Πίνακας 4.8) και προκαλεί διάφορες επιδράσεις και βλάβες.

Πίνακας 4.8: Επιπτώσεις της CBZ σε φυτά, ασπόνδυλα, και σπονδυλωτά

Οργανισμοί	Επίδραση	Συγκέντρωση LOEC ¹	Αναφορές
Oncorhynchus mykiss	Βλάβη στα βράγχια	5-20 $\mu\text{g/L}$	Triebskorn et al., 2007, Mohapatra et al., 2016
Danio rerio (zebra fish)	Έμβρυα & υπατικές βλάβες	25,000 $\mu\text{g/L}$	Ferrari et al., 2003, Mohapatra et al., 2016
Chironomus riparius (midge)	ΔA^2	70 έως 210 mg/L	Oetken et al. 2005, Mohapatra et al., 2016
Brachionus calyciflorus (rotifer)	Αναπαραγωγή	25 mg/L	Ferrari et al., 2003, Mohapatra et al., 2016
Ceriodaphnia dubia (crustacean)	Αναπαραγωγή	52 mg/L	Ferrari et al., 2003, Mohapatra et al., 2016

¹ Χαμηλότερη συγκέντρωση παρατηρούμενης επίδρασης, ² ΔA : Δεν αναφέρεται

Η ρόφηση της CBZ στο έδαφος διέπεται σε μεγάλο βαθμό από την περιεκτικότητα του εδάφους σε οργανική ύλη σύμφωνα με τους (Chefetz et al., 2008, Zhang et al., 2010), αλλά και οι Paz et al., 2016 στην ερευνά τους υποστηρίζουν ότι η περιεκτικότητα της οργανικής ύλης είναι ο βασικός παράγοντας για τη ρόφηση της ένωσης αυτής στα εδάφη, δεδομένου ότι παρουσίασε μεγαλύτερη ρόφηση στο έδαφος (Ein Hashlosa), το οποίο είχε υψηλότερη περιεκτικότητα σε οργανικό άνθρακα. Οι τιμές K_{oc} της CBZ είναι παρόμοια για όλα τα εδάφη (Paz et al., 2016) που έχουν μελετηθεί.

Η CBZ είναι σχετικά ανθεκτική στο έδαφος, με ημπερίοδο ζωής που κυμαίνεται από 46 ημέρες έως > 120 ημέρες (Li et al., 2013). Με τιμή $\log K_{ow}$ 2,45 η CBZ βρέθηκε επίσης να έχει σχετική κινητικότητα στο έδαφος και ικανότητα μετακίνησης εντός των φυτών (Shenker et al., 2011, Wu et al., 2014). Στους Πίνακες 4.9, 4.10 και 4.11, αντίστοιχα δίνονται παραδείγματα επιπέδων συγκεντρώσεων της CBZ στο ανακυκλωμένο νερό (ng/L), στο έδαφος (ng/g), στα επιφανειακά νερά (ng/L), αλλά και σε υπόγεια ύδατα (ng/L), σε διαφορετικές τοποθεσίες χωρών με τις αντίστοιχες αναφορές.

Πίνακας 4.9: Παραδείγματα επιπέδων συγκεντρώσεων της CBZ στο ανακυκλωμένο νερό (ng/L) και στα υπόγεια ύδατα (ng/L) σε διαφορετικές χώρες.

Ανακυκλωμένο νερό (ng/L)	Υπόγεια ύδατα (ng/L)	Τοποθεσία- χώρα	Αναφορές
2100	570	Braunschweig, Germany	Ternes et al., 2007 Duran-Alvarez et al., 2012 Qin et al., 2015
94	ΔΑ ¹	Colorado, USA	Kinney et al., 2006 Qin et al., 2015
46,9 ± 24,9	ΔΑ	Baoding, Hebei, China	Chen et al., 2011
2,2 ± 20,2	ΔΑ	Shijiazhuang, Hebei, China	Chen et al., 2011

¹ΔΑ: Δεν ανιχνεύεται (μη ανιχνεύσιμη συγκέντρωση).

Πίνακας 4.10: Παραδείγματα επιπέδων συγκεντρώσεων της CBZ στα αρδευόμενα γεωργικά εδάφη (ng/g) σε διαφορετικές χώρες.

Έδαφος (ng/g)	Τοποθεσία- χώρα	Αναφορές
ΔΑ	Braunschweig, Germany	Ternes et al., 2007 Duran-Alvarez et al., 2012 Qin et al., 2015
549	Colorado, USA	Kinney et al., 2006 Qin et al., 2015
0,02–7,5	-	Li et al., 2014, Verlicchi et al., 2015

* ΔΑ= Δεν ανιχνεύεται (μη ανιχνεύσιμη συγκέντρωση).

Η συχνότητα ανίχνευσης και η συγκέντρωση της CBZ έχει διερευνηθεί, επίσης από τους (Calderón-Preciado et al., 2011), σε γεωργικά αρδευτικά δίκτυα (Πίνακας 4.11), όπως π.χ. στην βορειοανατολική Ισπανία, σε τέσσερις επιλεγμένες τοποθεσίες δειγματοληψίας (δίνεται αναλυτική περιγραφή στην ενότητα 4.2.4). Η συγκέντρωση της CBZ βρέθηκε υψηλότερη στο κανάλι Santa Coloma channel (B) και ακολουθεί το κανάλι Upper channel (A), Cal Roc (Δ) και τέλος το κανάλι Infanta (Γ), παρά το γεγονός ότι το κανάλι Infanta, λόγω εκροής της μονάδας επεξεργασίας λυμάτων του Sant Feliu και Rubn Creek, είχε υψηλότερες συγκεντρώσεις ρύπων από το κανάλι Santa Coloma, που τροφοδοτείται από τον ποταμό Llobregat.

Πίνακας 4.11: Ενδεικτικά παραδείγματα επιπέδων συγκεντρώσεων (ng/L) της ένωσης CBZ σε υδατικά συστήματα και αρδευτικά νερά σε διαφορετικές χώρες.

Επίπεδα συγκεντρώσεων (ng/L)	Υδατικά συστήματα	Χώρα	Αναφορές
79 ± 90 ²	Upper channel ¹	Βαρκελώνη, Ισπανία	Calderon-Preciado et al., 2011
275 ± 366 ²	Santa Coloma channel ¹	Βαρκελώνη, Ισπανία	Calderon-Preciado et al., 2011
63 ± 66 ²	Infanta channel ¹	Βαρκελώνη, Ισπανία	Calderon-Preciado et al., 2011
69 ± 75 ²	Cal Roc channel ¹	Βαρκελώνη, Ισπανία	Calderon-Preciado et al., 2011
72,58 (<LOQ -145,94) ³	Ποταμός Αχελώος	Ελλάδα	Stamatis et al., 2013

¹ Αριθμός δειγμάτων πάνω από LOD / συνολικός αριθμός δειγμάτων 4/8.

² Μέση συγκέντρωση ± τυπική απόκλιση ³ Μέση συγκέντρωση (ελάχιστη-μέγιστη).

Σημειώσεις: <LOD: κάτω από το όριο.

Μια άλλη έρευνα πραγματοποιήθηκε υπό τους Chen et al., 2011 σε εδάφη που αρδεύονται με λύματα σε τρεις τοποθεσίες στην επαρχία Hebei, βόρεια Κίνα. Για λόγους σύγκρισης, κάθε περιοχή έχει ένα οικόπεδο που αρδεύεται με επεξεργασμένα λύματα και ένα οικόπεδο που αρδεύεται με υπόγεια ύδατα. Στους Πίνακες 4.12 και 4.13 φαίνονται η ανάκτηση (%), ακρίβεια (RSD% για $n = 4$), τα όρια ανίχνευσης (LOD), η ποσοτικοποίηση (LOQ), σε αρδευτικά ύδατα και αρδευόμενα εδάφη, αντίστοιχα, αλλά και τα επίπεδα συγκεντρώσεων της CBZ (ng/L) στα αρδευτικά ύδατα (ανακυκλωμένα (επεξεργασμένα) λύματα και υπόγεια νερά) δίνονται στον Πίνακα 4.9.

Πίνακας 4.12: Ανάκτηση(%), ακρίβεια (RSD%), όρια ανίχνευσης (LOD), όρια ποσοτικοποίησης (LOQ), στα αρδευτικά ύδατα [ανακυκλωμένα (επεξεργασμένα) λύματα και υπόγεια νερά της ένωσης CBZ (Chen et al., 2011).

Ανακτήσεις % $\pm$ RSD	LOD (ng/L)	LOQ (ng/L)	Τοποθεσία-χώρα
103 $\pm$ 1	0,05	0,15	Hebei - Βόρεια Κίνα

Σημειώσεις: $\pm$: τυπική απόκλιση.

Πίνακας 4.13: Ανάκτηση(%), ακρίβεια (RSD% για $n=4$, όρια ανίχνευσης (LOD), όρια ποσοτικοποίησης (LOQ) της CBZ στο έδαφος.

Ανακτήσεις % $\pm$ RSD	LOD (mg/kg)	LOQ (mg/kg)	Τοποθεσία-χώρα	Αναφορές
123 $\pm$ 21	0,02	0,06	Hebei - Βόρεια Κίνα	Chen et al., 2011

Σημειώσεις: $\pm$: τυπική απόκλιση.

Περίπου το 25-30% της από του στόματος χορηγούμενης δόσης της καρβαμαζεπίνης απεκκρίνεται αμετάβλητη από το ανθρώπινο σώμα (Paltiel et al., 2016, Zhang et al., 2008). Στον Πίνακα 4.14 φαίνεται η συγκέντρωση της CBZ που μετρήθηκε στα λύματα στις πιο πυκνοκατοικημένες χώρες σε (ng/L).

Πίνακας 4.14: Επίπεδα συγκεντρώσεων (ng/L) της CBZ που προσδιορίστηκαν στα λύματα σε διάφορες χώρες.

Συγκέντρωση CBZ (ng/L)	Χώρες	Αναφορές
3090	Ισπανία	Carballa et al., 2008 Gros et al., 2010 Mohapatra et al., 2016
265	Ιταλία	Al-Aukidy et al., 2012
4596	Ηνωμένο Βασίλειο	Kasprzyk-horden et al., 2009
3200	Γερμανία	Ternes (2007)
600	Γαλλία	Vulliet and Cren-Olive (2011) Golet et al., 2001
28,3	Ινδία	Ramaswamy et al., 2011
1090	Κίνα	Zhou et al., 2011
60	ΗΠΑ	Thacker (2005)
203	Μεξικό	Chavez et al., 2011
234	Βραζιλία	Thomas et al., 2014

4.4.5 Επίπεδα συγκεντρώσεων και συμπεριφορά της CBZ στις μονάδες επεξεργασίας υγρών αστικών λυμάτων

Είναι γνωστό ότι η CBZ παρουσιάζει ανθεκτικότητα στις διεργασίες αποδόμησης κατά την επεξεργασία των αστικών λυμάτων και εμφανίζεται πολύ συχνά στην εκροή των μονάδων επεξεργασίας λυμάτων (Wu et al., 2014). Σύμφωνα με τους Mohapatra et al., 2013 στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων η συγκέντρωση της στην εκροή των επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων ήταν 420 ng/L και το ποσοστό μείωσης της 38 %. Το εύρος συγκεντρώσεων της CBZ στα λύματα

κυμαίνεται μεταξύ 2–2300 (ng/L) [Ren et al., 2008, SRC. 2011, Hyland et al., 2015 (PART 1)]. Ο πίνακας 4.15 αναφέρει παραδείγματα συγκεντρώσεων σε εκροές μονάδων επεξεργασίας αστικών αποβλήτων, σε διάφορες χώρες.

Πίνακας 4.15: Επίπεδα συγκεντρώσεων (ng/L) της CBZ σε εκροές μονάδων επεξεργασίας αστικών αποβλήτων.

Συγκέντρωση εκροής (Effluent)			Χώρα	Αναφορές
Ελάχιστη τιμή	Μεσαία τιμή	Μέγιστη τιμή		
-	70	1200	Γαλλία, Ελλάδα, Ιταλία, Σουηδία	Andreozzi et al., 2003 Munoz et al., 2009
-	110	2300	Καναδάς	Metcalf et al., 2004 Munoz et al., 2009
-	2100	6300	Γερμανία	Ternes et al., 2001 Munoz et al., 2009
140	260	110	El Ejido, Νοτιο- Ανατολική Ισπανία	Munoz et al., 2009
<LOD	<LOQ–1600	260	Alcala' de Henares, Κεντρική Ισπανία.	Munoz et al., 2009

4.5 Μη στεροειδή αντιφλεγμονώδη φάρμακα

4.5.1 Δικλοφενάκη (DCF)

4.5.2 Φυσικοχημικές ιδιότητες της ένωσης δικλοφενάκη (DCF)

Η Δικλοφενάκη [(diclofenac (DCF)] (κατά IUPAC 2-[2-(2,6-dichloroanilino) phenyl] acetic acid) είναι ένα μη στεροειδές αντιφλεγμονώδες φάρμακο (Chen et al., 2011), το οποίο ανήκει στην ομάδα χημικών ουσιών αναδυόμενης ανησυχίας (CECs), Jewell et al., 2016. Οι φυσικοχημικές ιδιότητες της ένωσης DCF δίνονται στο παράρτημα Ι στον Πίνακα 5.

4.5.3 Πηγές- χρήσεις της ένωσης DCF

Η DCF είναι μία ευρέως χρησιμοποιούμενη μη στεροειδές αντιφλεγμονώδη δραστική ουσία (Chen et al., 2011) που χρησιμοποιείται για την αντιμετώπιση φλεγμονών και την ανακούφιση από τον πόνο (Riemenschneider et al., 2016, Qin et al., 2015). Χορηγείται κυρίως σε ασθενείς που πάσχουν από αρθρίτιδα και ρευματοειδείς ασθένειες (Riemenschneider et al., 2016). Μπορεί ακόμη να χρησιμοποιηθεί για τη μείωση των πόνων περιόδου και της δυσμηνόρροιας (Zhang et al., 2008).

Αποτελεί κύριο συστατικό σε πολλά φάρμακα που προορίζονται για ανθρώπινη κατανάλωση. Η απέκκριση μετά τον μερικό μεταβολισμό της γίνεται μέσω των ούρων και των κοπράνων αυτών που καταναλώνουν το φαρμακευτικό προϊόν και έτσι ανιχνεύεται ευρύτατα στην είσοδο και σε εκροές εγκαταστάσεων επεξεργασίας υγρών αστικών λυμάτων, Cabeza et al., 2012, Mohapatra et al. 2016.

4.5.4 Επίπεδα συγκεντρώσεων και συμπεριφορά της δικλοφενάκης (DCF) σε υδατικά συστήματα και εδαφικά συστήματα

Η δικλοφενάκη (DCF) αποτελεί μια φαρμακευτική ένωση με αυξημένη περιβαλλοντική σημασία. Ένα παράδειγμα, είναι η κτηνιατρική χρήση της και η ανίχνευση στο περιβάλλον, που έχει συνδεθεί άμεσα με την ανησυχητική μείωση των πληθυσμών γύπα σε ορισμένες περιοχές της Ασίας (Oaks et al., 2004). Εκτός από τις γνωστές τοξικές επιδράσεις της DCF στους γύπες (Oaks et al., 2004, Jewell et al., 2016), η τοξικότητα σε νεφρά και σε κυτταρικά τοιχώματα έχει επίσης καταγραφεί

σε ορισμένα είδη ψαριών σε συγκεντρώσεις της τάξης λίγων $\mu\text{g} / \text{L}$ (Fent et al., 2006, Triebkorn et al., 2004, Jewell et al., 2016). Σύμφωνα με τους (Schwaiger et al., 2004), η δικλοφενάκη (DCF) αποδείχθηκε ότι σε συγκεντρώσεις (LOEC) των 5 g/L προκαλεί ιστοπαθολογικές βλάβες όπως π.χ. νεφρική βλάβη, δυσμορφία στην κατασκευή, κ.α. σε ένα είδος πέστροφας (Rainbow trout), μετά από έκθεση 28 ημερών. Επίσης, η DCF έχει ανιχνευθεί στο περιβάλλον στα φυτά, στα ασπόνδυλα, αλλά και στα σπονδυλωτά και προκαλεί διάφορες τοξικές επιδράσεις (Πίνακας 4.16).

Πίνακας 4.16: Επίπεδα τοξικότητας της DCF σε διάφορους οργανισμούς

Διάφορες ομάδες	Επίδραση	Συγκέντρωση LOEC ¹	Αναφορές
Cyprinus carpio (fishes)	Liver damage	-	Mohapatra et al., 2016
Danio rerio (zebra fish)	Έμβρυα & υπατικές βλάβες	4000 $\mu\text{g}/\text{L}$	Ferrari et al., 2003 Mohapatra et al., 2016
P subcapitata (microalga)		10 mg/L	Mohapatra et al., 2016
Brachionus calyciflorus (rotifer)		1000 mg/L	Mohapatra et al., 2016
Ceriodaphnia dubia (crustacean)		1000 mg/L	Mohapatra et al., 2016

¹ Χαμηλότερη συγκέντρωση παρατηρούμενης επίδρασης

Ως συνέπεια της περιβαλλοντικής σημασίας της, η DCF συμπεριλήφθηκε στον κατάλογο παρακολούθησης, στον οποίο περιλαμβάνονται οι υποψήφιες, για τον αναθεωρημένο κατάλογο ουσίες προτεραιότητας για την ευρωπαϊκή οδηγία πλαίσιο για τα ύδατα [(WFD, EC (2013))]. Οι καλά τεκμηριωμένες οικοτοξικολογικές επιπτώσεις της DCF οδήγησαν στην πρόβλεψη και τον καθορισμό ενός σχετικά χαμηλού προτύπου περιβαλλοντικής ποιότητας [EQS (ΠΠΠ)] 0,1 $\mu\text{g} / \text{L}$ ως ετήσιου μέσου όρου για τα εσωτερικά επιφανειακά ύδατα (EC, 2012), (Jewell et al., 2016) . Ο χρόνος ημιπεριόδου ζωής σε εδάφη υπό αερόβιες συνθήκες για την DCF κυμαίνεται από 1 έως 19 ημέρες (Xu et al., 2009, Chen et al., 2011). Διάφορες μελέτες στη βιβλιογραφία αναφέρουν την εμφάνιση της DCF στο ανακυκλωμένο νερό ($\mu\text{g}/\text{L}$), στα

αρδευόμενα γεωργικά εδάφη (ng/g), στα επιφανειακά νερά (ng/L), αλλά και στα υπόγεια ύδατα (ng/L) σε διαφορετικές χώρες. Στους πίνακες 4.17, 4.18 και 4.19, αντίστοιχα δίνονται παραδείγματα των επιπέδων συγκεντρώσεως των παραπάνω υποστρωμάτων στο περιβάλλον, με τις αντίστοιχες αναφορές.

Πίνακας 4.17: Επίπεδα συγκεντρώσεων της DCF στο ανακυκλωμένο νερό (μg/L) και στα υπόγεια ύδατα διαφορετικών χωρών.

Ανακυκλωμένο νερό (ng/L)	Υπόγεια ύδατα (ng/L)	Τοποθεσία- χώρα	Αναφορές
1300	<25	Braunschweig, Germany	Ternes et al., 2007, Xu et al., 2009 Qin et al. , 2015
110	71	Riverside, California,USA	Xu et al., 2009 Qin et al., 2015
64,0 ± 0,01	ΔΑ	Baoding, Hebei, China	Chen et al., 2011
269 ± 28,1	ΔΑ	Shijiazhuang, Hebei, China	Chen et al., 2011

Πίνακας 4.18: Επίπεδα συγκεντρώσεων της DCF στα αρδευόμενα γεωργικά εδάφη (ng/g) διαφορετικών χωρών.

Έδαφος (ng/g)	Τοποθεσία- χώρα	Αναφορές
Δ.Α. ¹	Braunschweig, Germany	Ternes et al., 2007, Xu et al., 2009 Qin et al. , 2015
Δ.Α.	Riverside, California,USA	Xu et al., 2009 Qin et al., 2015
Δ.Α. - 1,16		Li (2014), Verlicchi et al., 2015

*Δ.Α.: Δεν ανιχνεύεται (μη ανιχνεύσιμη συγκέντρωση).

Οι (Calderón-Preciado et al., 2011), ερεύνησαν, μεταξύ και άλλων ενώσεων τη συχνότητα ανίχνευσης και τη συγκέντρωση της DCF σε ένα γεωργικό αρδευτικό δίκτυο στην βορειοανατολική Ισπανία, Βαρκελώνη κατά τα έτη 2008 και 2009, (αναλυτική περιγραφή στην ενότητα 4.2.4. για TCS) σε τέσσερις επιλεγμένες τοποθεσίες δειγματοληψίας, (Πίνακας 4.19).

Πίνακας 4.19: Ενδεικτικά παραδείγματα επιπέδων συγκεντρώσεων (ng/L) της ένωσης DCF σε υδατικά συστήματα σε διαφορετικές χώρες.

Επίπεδα συγκεντρώσεων (ng/L)	Υδατικά συστήματα	Χώρα	Αναφορές
44 ± 34 ²	Upper channel ¹	Βαρκελώνη, Ισπανία	Calderon-Preciado et al., 2011
189 ± 112 ²	Santa Coloma channel ¹	Βαρκελώνη, Ισπανία	Calderon-Preciado et al., 2011
581 ± 794 ²	Infanta channel ¹	Βαρκελώνη, Ισπανία	Calderon-Preciado et al., 2011
63 ± 80 ²	Cal Roc channel ¹	Βαρκελώνη, Ισπανία	Calderon-Preciado et al., 2011
Δ.Α. (<LOD-51,08) ³	Ποταμός (Αχελώος)	Ελλάδα	Stamatis et al., 2013
432 (μέση)	Ποταμός Αίσωνας	Ελλάδα	Stasinakis et al., 2012
<Δ.Α - 89 ³	Ποτάμια	Σλοβενία	Antonic and Health, 2007
32,4 ³	Ποτάμια	Γερμανία	Voutsas et al., 2006, Nakada et al., 2006, Zhao et al., 2009
15(0,87-30)	Επιφανειακά νερά		Yoon et al., 2010
150	»		Zhao et al., 2010
1200 (μέγιστη)	»		Ternes, 1998
7 (μέση)	»		Meyer et al., 2011
45(μέγιστη)			
11- 6,8	»		Kim et al., 2007

¹ Αριθμός δειγμάτων πάνω από LOD / συνολικός αριθμός δειγμάτων 8/8.

² Μέση συγκέντρωση ± τυπική απόκλιση ³ Μέση συγκέντρωση (ελάχιστη-μέγιστη).

Σημειώσεις: Δ.Α: Δεν ανιχνεύεται, <LOD: κάτω από το όριο.

Η έρευνα, επίσης, των (Chen et al., 2011) πραγματοποιήθηκε σε εδάφη που αρδεύονται με λύματα σε τρεις τοποθεσίες στην επαρχία Hebei, Βόρεια Κίνα. Για λόγους σύγκρισης, κάθε περιοχή έχει ένα πιλοτικό τεμάχιο που αρδεύονταν με

επεξεργασμένα λύματα και ένα πιλοτικό τεμάχιο που αρδεύονταν με υπόγεια ύδατα. Στους Πίνακες 4.20, 4.21 δίνονται η ανάκτηση (%), η ακριβεία (RSD% για n = 4) και τα όρια ανίχνευσης (LOD), ποσοτικοποίησης (LOQ), που προσδιορίστηκαν σε ύδατα άρδευσης (ng/L) [ανακυκλωμένα (επεξεργασμένα) λύματα και υπόγεια νερά] και αρδευόμενα εδάφη (mg/kg) με ανακυκλωμένα (επεξεργασμένα) λύματα και υπόγεια νερά της DCF.

Πίνακας 4.20: Ανάκτηση(%), ακριβείας (RSD% για n = 4), όρια ανίχνευσης (LOD), ποσοτικοποίησης (LOQ), σε ύδατα άρδευσης [ανακυκλωμένα (επεξεργασμένα) λύματα και υπόγεια νερά της ένωσης DCF (Chen et al., 2011).

Ανακτήσεις % ± RSD	LOD (ng/L)	LOQ (ng/L)	Τοποθεσία- χώρα
93 ± 6	0,43	1,43	Επαρχία Hebei - Βόρεια Κίνα

Σημειώσεις: ±: τυπική απόκλιση.

Πίνακας 4.21: Ανάκτηση(%), ακριβεία (RSD% για n = 4), όρια ανίχνευσης (LOD), ποσοτικοποίησης (LOQ) της DCF στο έδαφος.

Ανακτήσεις % ± RSD	LOD (mg/kg)	LOQ (mg/kg)	Τοποθεσία- χώρα	Αναφορές
129 ± 6 ¹	0,35	1,16	Επαρχία Hebei - Βόρεια Κίνα	Chen et al., 2011

Σημειώσεις: Ανακτήσεις εκτός του εύρους των 70-120%.

4.5.5 Επίπεδα συγκεντρώσεων και συμπεριφορά της DCF στις μονάδες επεξεργασίας υγρών αστικών λυμάτων

Είναι γνωστό ότι η DCF εκπέμπεται κυρίως στο υδάτινο περιβάλλον μέσω των εκροών των μονάδων υγρών αστικών λυμάτων (Luo et al., 2014, Jewell et al., 2016). Σε μία μελέτη ανασκόπησης από τους Verlicchi et al., 2012, των επιπέδων υπολειματικών συγκεντρώσεων της DCF σε ευρωπαϊκά απόβλητα, ανέφεραν μια μέση συγκέντρωση σε ακατέργαστα λύματα 0,7 μg/L με μέγιστη συγκέντρωση 11 μg/L. Η συμβατική επεξεργασία με συστήματα ενεργοποιημένης ιλύος είναι συνήθως αναποτελεσματική για την απομάκρυνση της DCF με ένα μέσο εύρος απομάκρυνσης

20% -30% (Zhang et al., 2008). Ως εκ τούτου, η υπέρβαση των (ΠΠΠ) στα επιφανειακά ύδατα είναι πιθανή και έχει ήδη παρατηρηθεί σε διάφορα ευρωπαϊκά επιφανειακά ύδατα (Patrolecco et al., 2015, Nödler et al., 2010 , Jewell et al., 2016). Στον Πίνακα 4.22 παρουσιάζονται επίπεδα συγκεντρώσεων της DCF στην εκροή των μονάδων επεξεργασίας υγρών αποβλήτων (MEYA) και οι αντίστοιχες αναφορές.

Πίνακας 4.22: Επίπεδα συγκέντρωσεων (ng/L) της (DCF) σε εκροές MEYA

Ελάχιστη τιμή	Μέση τιμή	Μέγιστη τιμή	Χώρα	Αναφορές
-	680	5500	Γαλλία, Ελλάδα, Ιταλία, Σουηδία	Andreozzi et al., 2003, Munoz et al., 2009
-	60	80	USA	Sedlak et al., 2005, Munoz et al., 2009
6,2 ^{1,3}	1300 ^{1,3}	360 ^{1,3}	Παράκτια Κοινότητα του El Ejido, στη Νοτιο-Ανατολική Ισπανία	Munoz et al., 2009
<LOD ^{2,3}	<LOQ– 11000 ^{2,3}	1700 ^{2,3}	Δήμο Alcalá de Henares, στην Κεντρική Ισπανία.	Munoz et al., 2009

¹ Συγκέντρωση της DCF (ng/L) στην εκροή της MEYA (Alcalá de Henares -WWTP)

² Συγκέντρωση της DCF (ng/L) στην εκροή της MEYA (El Ejido WWTP)

³ Τα δείγματα των επεξεργασμένων λυμάτων συλλέχθηκαν σε μηνιαία βάση, από τον Ιανουάριο του 2007 έως τον Μάιο του 2008.

Επίσης στον παρακάτω Πίνακα 4.23 φαίνεται η συγκέντρωση της DCF που μετρήθηκε στα λύματα στις πιο πυκνοκατοικημένες χώρες σε ng/L.

Πίνακας 4.23: Συγκέντρωση της DCF (ng/L) που μετρήθηκε στα λύματα στις πιο πυκνοκατοικημένες χώρες.

Συγκέντρωση	Χώρα	Αναφορές
3400	Ισπανία	Carballa et al., 2008, Gros et al., 2010,
5450	Ιταλία	Al-Aukidy et al., 2012 Mohapatra et al., 2016
142	Ηνωμένο Βασίλειο (UK)	Kasprzyk-horden et al., 2009 Mohapatra et al., 2016
1500	Γερμανία	Ternes 2007, Mohapatra et al., 2016
400	Γαλλία	Vulliet and Cren-Olive (2011), Golet et al., 2001 Mohapatra et al., 2016
51- 600	Ινδία	Ramaswamy et al., 2011 Oaks et al., 2004 Mohapatra et al., 2016
130	Κίνα	Wang et al., 2010 Mohapatra et al., 2016
1,1	ΗΠΑ (USA)	Benotti et al., 2009 Mohapatra et al., 2016
2338	Μεξικό	Chavez et al., 2011 Mohapatra et al., 2016
700	Βραζιλία	Stumpf et al., 1999 Mohapatra et al., 2016

4.6 Πλαστικοποιητές (Plasticiser)

4.6.1 Δισφαινόλη Α (BPA)

4.6.2 Φυσικοχημικές ιδιότητες της ένωσης Δισφαινόλη Α (BPA)

Η Δισφαινόλη Α (2,2-(4,4-Dihydroxydiphenyl)propane), (CAS-No: 56-35-9), με μοριακό τύπο $C_{15}H_{16}O_2$, είναι μια μη πτητική, λιπόφιλη - υδρόφοβη οργανική ένωση, με σταθερά κατανομής $\log K_{ow}$ 3,32 (Hurtado et al., 2016, Birkett et al., 2003) και διαλυτότητα 120 mg/L στους 20°C (Chen et al., 2011, Yu et al., 2013), ενώ έχει τάση ατμών ίση με 4×10^{-8} mm Hg στους 25°C, Howard et al., 1990, Yang et al., 2016. Η σταθερά Henry έχει τιμή $K_H = 1 \times 10^{-10}$ atm*m³/mole (Howard et al., 1990). Η προαναφερθείσα τιμή της $\log K_{ow}$ υποδηλώνει την λιποφιλία της BPA, καθώς και την τάση για δέσμευσή της στη στερεή φάση στο υδατικό περιβάλλον (Birkett et al., 2003). Οι φυσικοχημικές ιδιότητες της δισφαινόλης Α (BPA) δίνεται στον Πίνακα 6, στο παράρτημα Ι.

4.6.3 Πηγές- Χρήσεις της ένωσης BPA

Η κύρια πηγή εκπομπών της BPA θεωρείται πως είναι οι διάφορες βιομηχανικές εφαρμογές της (Birkett et al., 2003). Η BPA είναι ένας πλαστικοποιητής που παράγεται σε μεγάλες ποσότητες και χρησιμοποιείται ως πρόσθετο για την παραγωγή εποξειδικών, πολυκαρβονικών και πολυσουλφονικών ρητίνων και επιβραδυντικών φλόγας (Staples et al., 1998). Τα τελικά προϊόντα χρησιμοποιούνται ως επικαλύψεις σε κονσέρβες, πρόσθετα σε χρώματα, πρόσθετα σε θερμικό χαρτί, στην οδοντιατρική αλλά και ως αντιοξειδωτικά σε πλαστικά (Staples et al., 1998). Το 30% περίπου της παγκόσμιας παραγωγής γίνεται στην Ε.Ε. Στη Γερμανία, για παράδειγμα, το 1995 παράχθηκαν 210.000 τόνοι (Fromme et al., 2002). Η BPA έχει αποδειχθεί ότι έχει μια ασθενώς οιστρογόνο δράση και εμφανίζει μερικώς αντι-ανδρογόνο δράση (Sohoni and Sumpter, 1998). Ωστόσο, οι σχετική δραστηριότητα είναι περίπου 1×10^{-6} έως 5×10^{-7} φορές μικρότερες από 17β-οιστραδιόλη (Harris et al., 1997). Με βάση in vitro μελέτες της αλληλεπίδρασης της με τους υποδοχείς η οιστρογονική δραστηριότητά της υπολογίστηκε ότι ήταν 2×10^{-3} φορές μικρότερη από ό, τι για την οιστραδιόλη. Έρευνες των (Birkett et al., 2003) έχουν δείξει πως η παρουσία της BPA στην επικάλυψη υλικών που έρχονται σε επαφή με τρόφιμα είναι πιθανό να οδηγήσει στη μετανάστευσή της στο τρόφιμο και μέσω της κατανάλωσης του τροφίμου να οδηγήσει στην ανάπτυξη οιστρογόνου δράσης. Η BPA, επίσης, εισέρχεται από τα μεταλλικά δοχεία και στα λαχανικά. Λόγω της ευρείας χρήσης της

στα οικιακά προϊόντα και στη βιομηχανία ανιχνεύεται σε ανεπεξέργαστα και επεξεργασμένα υγρά απόβλητα και στην επεξεργασμένη ιλύ. Οι χώροι υγειονομικής ταφής στερεών αποβλήτων είναι, επίσης, σημαντικές πηγές εκπομπής της BPA στο περιβάλλον (Birkett et al., 2003).

4.6.4 Επίπεδα Συγκεντρώσεων και συμπεριφορά της BPA σε υδατικά συστήματα- εδαφικά συστήματα

Η BPA έχει εντοπιστεί σε δείγματα βρόχινου νερού με συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από λίγα ng/L έως χιλιάδες ng/L (Peters et al., 2008). Αυτό υποδηλώνει ότι η BPA μπορεί να μεταφερθεί μέσω εξάτμισης στην αέρια φάση και να ρυπάνει καλλιεργήσιμα εδάφη και επιφανειακά ύδατα μέσω ατμοσφαιρικής εναπόθεσης (Liu et al., 2013). Η απελευθέρωση της BPA στο περιβάλλον είναι δυνατή κατά τη διάρκεια των διαδικασιών παρασκευής αλλά και μέσω της απόπλυσης από τα τελικά προϊόντα (Fromme et al., 2002). Ανιχνεύεται τακτικά στα επιφανειακά ύδατα κυρίως επειδή απελευθερώνεται συνεχώς στο περιβάλλον (Heemken et al., 2001, Fromme et al., 2002, Oehlmann et al., 2008) και όχι επειδή αποτελεί έμμοно ρύπο, δηλαδή, με μεγάλη ανθεκτικότητα στις περιβαλλοντικές διεργασίες αποδόμησης (Dorn et al., 1987). Έχει ενοχοποιηθεί ως χημικό που προκαλεί ενδοκρινικές διαταραχές και διάφορες εργαστηριακές μελέτες (με τη χρήση ποντικών) δείχνουν ότι μπορούν να συσχετισθούν προβλήματα ανάπτυξης με την περιβαλλοντική έκθεση σε αυτή (Newbold et al., 2009). Παρόλο που δεν υπάρχουν άμεσα αποδεικτικά στοιχεία που να επιβεβαιώνουν μια καταστροφική αιτιώδη συνάφεια από την έκθεση σε BPA (ανθρώπινη ή περιβαλλοντική), υπάρχει ανησυχία σχετικά με αυτήν την ένωση λόγω των αναφορών των δυσμενών επιδράσεων στην αναπαραγωγή και ανάπτυξη στην άγρια πανίδα που πιθανώς προκαλούνται μέσω ενδοκρινικών διαταραχών (Furhacker et al., 2000, Vandenberg et al., 2007, Oehlmann et al., 2008, Newbold et al., 2009).

Σε έρευνα που διεξήχθη από τους (Belfroid et al., 2002) για την ανίχνευση της ένωσης BPA σε ψάρια (*Abramis brama*) και γλώσσες - ψάρια (*Platichthys flesus*) από λιμάνια της Ολλανδίας καθώς και από τοποθεσίες με γλυκά νερά τα αποτελέσματα έδειξαν την τάση που έχει η BPA να βιοσυσσωρεύεται στους παραπάνω οργανισμούς. Συγκεκριμένα, η συγκέντρωση της BPA στο συκώτι 10 ψαριών κυμάνθηκε από 2 έως 75 ng/g dw και στους μύες 50 ψαριών κυμάνθηκε μεταξύ 1 και

11 ng/g dw. Στα πλαίσια της ίδιας έρευνας αναλύθηκε και δείγμα μυδιού (*Mytilus edulis*) από ένα λιμάνι και τα αποτελέσματα επιβεβαιώνουν την παρουσία της BPA σε αυτή την περιοχή καθώς ανιχνεύθηκε σε συγκέντρωση 10 ng/g dw. Οι (Yamauchi et al., 2003) παρατήρησαν ότι η BPA ανιχνεύθηκε στα νερά ποταμών στην Ιαπωνία σε ποσοστό μεγαλύτερο του 50%. Σύμφωνα με (Howard, 1990) ο συντελεστής βιοσυγκέντρωσης της στον κυπρίνο μετρήθηκε μικρότερος από 100 και κατά συνέπεια δεν εμφανίζει σημαντική βιοσυσσώρευση στους υδατικούς οργανισμούς. Αυτό έρχεται σε αντίθεση με τα συμπεράσματα των (Staples et al., 2002), όπου η BPA εμφανίζει άμεση τοξικότητα στους υδρόβιους οργανισμούς. Επίσης, συγκεντρώσεις BPA έχουν βρεθεί σε αερολύματα και σε μόρια σκόνης (Berkner et al., 2004, Maffini et al., 2006). Κατά την απελευθέρωσή της στο έδαφος, η BPA αναμένεται να έχει μέτρια έως χαμηλή κινητικότητα και πιθανώς να βιοαποδομείται με αερόβιες συνθήκες. Δεν αναμένεται να ακολουθεί χημική υδρόλυση ή να πτητικοποιείται σημαντικά σε υγρό ή ξηρό έδαφος λόγω της χαμηλής σχετικά τάσης ατμών και της τάσης της να προσροφάται στο έδαφος (Howard, 1990).

Οι χώροι υγειονομικής ταφής στερεών αποβλήτων, όπως αναφέραμε πιο πριν, είναι σημαντικές πηγές εκπομπής της BPA στο περιβάλλον με μέση τιμή της συγκέντρωσης της σε στραγγίσματα 269 µg/L (Birkett and Lester, 2003), ενώ ανιχνεύεται στο 95% των χωματερών. Η μέγιστη συγκέντρωση της BPA σε 19 χώρους υγειονομικής ταφής που λειτουργούν στις ΗΠΑ είναι 6380000 ng/L και η συγκέντρωση της σε στραγγίσματα χωματερών που διερευνήθηκαν στις ΗΠΑ μπορεί να φθάσει το 70% με 83% του συνόλου των αναδυόμενων ρύπων που ανιχνεύονται (Vodyanitskii et al., 2016). Στον Πίνακα 4.24 δίνονται δεδομένα της παρουσίας της BPA σε στραγγίσματα από 19 χώρους υγειονομικής ταφής στις ΗΠΑ (Masoner et al., 2014).

Πίνακας 4.24: Συγκέντρωση της BPA στα στραγγίσματα από 19 χώρους υγειονομικής ταφής στις ΗΠΑ, (Masoner et al., 2014 Vodyanitskii et al., 2016)

Ένωση	Συγκέντρωση (ng/L)	Συχνότητα %	Μέγιστη συγκέντρωση (ng/L)	Μέτρια συγκέντρωση (ng/L)
BPA	100	95	6 380000	45400

Η δισφαινόλη Α υπόκειται σε επανεξέταση για την ενδεχόμενη αναγνώρισή της από την ευρωπαϊκή οδηγία πλαίσιο για τα ύδατα (WFD) ως Ουσία

προτεραιότητας ή επικίνδυνη ουσία προτεραιότητας (PHS) (EPCEU, 2008). Έχει ανιχνευθεί συχνά στο ανακυκλωμένο νερό (Anderson et al., 2010) και στα επιφανειακά ύδατα (Benotti et al., 2008). Διάφορες μελέτες στη βιβλιογραφία αναφέρουν την παρουσία της BPA σε ανακυκλωμένο νερό (μg/L), σε αρδευόμενα γεωργικά εδάφη (ng/g) αλλά και σε υπόγεια ύδατα (ng/L) σε διαφορετικές χώρες (Πίνακες 4.25 και 4.26, αντίστοιχα).

Πίνακας 4.25: Παραδείγματα επίπεδων συγκεντρώσεων της BPA στο ανακυκλωμένο νερό (ng/L) και σε υπόγεια ύδατα (ng/L) σε διαφορετικές τοποθεσίες χωρών.

Ανακυκλωμένο νερό (ng/L)	Υπόγεια ύδατα (ng/L)	Τοποθεσία- χώρα	Αναφορές
2550	ΔΑ ¹	Riverside, California, USA	Chen,et al., 2013 Yu et al., 2013 Qin et al.,2015
460	144	Riverside, California, USA	Xu et al.,2009 Qin et al.,2015
91,8 ± 3,8	61,2 ± 5,2	Cangzhou, Hebei, China	Chen et al., 2011
148 ± 20,0	44,8 ± 2,8	Baoding Hebei, China	Chen et al., 2011
265 ± 10,6	51,7 ± 2,9	Shijiazhuang, Hebei, China	Chen et al., 2011
ΔΑ ¹	ΔΑ ¹	Madrid, Spain	Sanchez-Brunete et al., 2009 Qin et al.,2015

¹ΔΑ: Δεν ανιχνεύεται (μη ανιχνεύσιμη συγκέντρωση).

Πίνακας 4.26: Παραδείγματα επίπεδων συγκεντρώσεων της BPA σε αρδευόμενα γεωργικά εδάφη (ng/g) σε διαφορετικές τοποθεσίες χωρών.

Έδαφος (ng/g)	Τοποθεσία- χώρα	Αναφορές
31	Riverside, California, USA	Chen,et al., 2013 Yu et al., 2013 Qin et al.,2015
ΔΑ ¹	Riverside, California, USA	Xu et al.,2009 Qin et al.,2015
<3,4	Cangzhou, Hebei, China	Chen et al., 2011 Qin et al.,2015
2,7	Shijiazhuang, Hebei, China	Qin et al.,2015 Chen et al., 2011
4,6	Madrid, Spain	Sanchez-Brunete et al., 2009 Qin et al.,2015

ΔΑ: Δεν ανιχνεύεται (μη ανιχνεύσιμη συγκέντρωση).

Οι ερευνητές Fromme et al., 2002 αναφέρουν χαμηλές τιμές συγκεντρώσεων της BPA σε επιφανειακά νερά (0,0005 – 0,41 $\mu\text{g/l}$) και σε ιζήματα (0,01 – 0,19 mg/kg). Η συχνότητα ανίχνευσης και η συγκέντρωση της BPA έχει διερευνηθεί επίσης (Calderon-Preciado et al., 2011) σε γεωργικά αρδευτικά δίκτυα (αναλυτική περιγραφή δίνεται στην ενότητα 4.2.4.), όπως π.χ. στην βορειοανατολική Ισπανία, σε τέσσερις επιλεγμένες τοποθεσίες δειγματοληψίας (Πίνακας 4.27). Η συγκέντρωση της BPA βρέθηκε υψηλότερη στο κανάλι Cal Roc (Δ) και ακολουθεί το κανάλι Infanta (Γ) προφανώς λόγω της εκροής της μονάδας επεξεργασίας λυμάτων του Sant Feliu και Rubi Creek στα αντίστοιχα κανάλια.

Πίνακας 4.27: Ενδεικτικά παραδείγματα επιπέδων συγκεντρώσεων(ng/L) της ένωσης BPA σε υδατικά συστήματα σε διαφορετικές χώρες.

Επίπεδα συγκεντρώσεων (ng/L)	Υδατικά συστήματα	Χώρα	Αναφορές
24 ± 23^2	Upper channel ¹	Βαρκελώνη, Ισπανία	Calderon-Preciado et al., 2011
25 ± 29^2	Santa Coloma channel ¹	Βαρκελώνη, Ισπανία	Calderon-Preciado et al., 2011
42 ± 54^2	Infanta channel ¹	Βαρκελώνη, Ισπανία	Calderon-Preciado et al., 2011
55 ± 73^2	Cal Roc channel ¹	Βαρκελώνη, Ισπανία	Calderon-Preciado et al., 2011
<8,8-1000	Ποτάμια	Ολλανδία	Voutsa et al., 2006, Nakada et al., 2006, Zhao et al., 2009
9-776	Ποταμός (Elbe)	Γερμανία	Voutsa et al., 2006, Nakada et al., 2006, Zhao et al., 2009
<90-2.970	Ποτάμια (Llobregat, Cardener, Anoia, Riera de Rubi)	Ισπανία	Voutsa et al., 2006, Nakada et al., 2006, Zhao et al., 2009
$\Delta.A - 600$	Ποτάμια	Αυστρία	Voutsa et al., 2006, Nakada et al., 2006, Zhao et al., 2009
0,5 - 410	Επιφανειακά νερά		Fromme et al., 2002

¹ Αριθμός δειγμάτων πάνω από LOD / συνολικός αριθμός δειγμάτων 4/8.

² Μέση συγκέντρωση $\pm$ τυπική απόκλιση

Σημειώσεις: $\Delta.A$: Δεν ανιχνεύεται, <LOD: κάτω από το όριο.

Λίγες μελέτες έχουν εξετάσει τις οικοτοξικολογικές επιδράσεις της BPA στο έδαφος. Έχουν παρατηρηθεί τοξικές επιδράσεις της BPA σε οργανισμούς του εδάφους, όπως είναι τα ισόποδα, που αποτελούν, μετά τα διπλόποδα, τη δεύτερη πολυαριθμότερη πανίδα μακροαρθρόποδων. Ένα από τα χαρακτηριστικά πολλών αντιπροσώπων τους είναι και η δυνατότητα εξουδετέρωσης τοξικών φαινολικών ουσιών. Ωστόσο οι χρησιμοποιούμενες συγκεντρώσεις ($10\text{-}300\text{ mg kg}^{-1}\text{ dw}$) ήταν πολύ υψηλότερες από τα επίπεδα συγκεντρώσεων που ανιχνεύονται στο περιβάλλον, ενώ η τοξικότητα συσχετίστηκε και με τον διαλύτη που χρησιμοποιήθηκε και όχι μόνο με τη BPA (Lemos et al., 2009). Η BPA αποδομείται γρήγορα στο έδαφος και έχει εκτιμώμενο χρόνο ημιπεριόδου ζωής <3 ημέρες (Fent et al., 2003). Οι συγκεντρώσεις της BPA που παρατηρούνται σε υλίες δεν είναι υψηλές και σε συνδυασμό με την βιοαποδόμησή της στο έδαφος δεν παρατηρείται σε υψηλές συγκεντρώσεις σε εδάφη όπου έχει γίνει εφαρμογή βιοστερεών (Clarke et al., 2011).

Τα αποτελέσματα από την έρευνα των (Chen et al., 2011) που πραγματοποιήθηκαν σε εδάφη που αρδεύονται με λύματα σε τρεις τοποθεσίες στην επαρχία Hebei, βόρεια Κίνα, έδειξαν, ότι η BPA ανιχνεύθηκε στα αρδευόμενα εδάφη των τριών περιοχών. Για λόγους σύγκρισης, σε κάθε περιοχή μελετήθηκε ένας πειραματικό αγρός που αρδεύονταν με επεξεργασμένα λύματα και ένας πειραματικό αγρός που αρδεύονταν με υπόγεια ύδατα. Στον Πίνακα 4.28 αναφέρονται η ανάκτηση (%), ακρίβεια (RSD%), τα όρια ανίχνευσης (LOD), και ποσοτικοποίηση (LOQ), καθώς και η συγκέντρωση (ng/L) της BPA στα ύδατα άρδευσης [ανακυκλωμένα (επεξεργασμένα) λύματα και υπόγεια νερά] (Πίνακας 4.25), και η συγκέντρωση (mg/kg dw) της BPA που ανιχνεύθηκε στα αρδευόμενα εδάφη με ανακυκλωμένα (επεξεργασμένα) λύματα και υπόγεια νερά, (Πίνακας 4.29).

Πίνακας 4.28: Ανάκτηση(%), ακριβεία (RSD%), όρια ανίχνευσης (LOD), όρια ποσοτικοποίησης (LOQ), στα ύδατα άρδευσης [ανακυκλωμένα (επεξεργασμένα) λύματα και υπόγεια νερά της ένωσης BPA, (Chen et al., 2011).

Ανακτήσεις % $\pm$ RSD	LOD (ng/L)	LOQ (ng/L)	Τοποθεσία χώρα
78 $\pm$ 4	0,11	0,37	Επαρχία Hebei - Βόρεια Κίνα

Σημειώσεις: $\pm$ τυπική απόκλιση

Πίνακας 4.29: Ανάκτηση(%), η μέθοδος ακριβείας (RSD% αρ. δειγμάτων=4), τα όρια ανίχνευσης (LOD), η ποσοτικοποίηση (LOQ) και η συγκέντρωση (mg/kg dw) της ένωσης BPA, που ανιχνεύθηκε στα αρδευόμενα εδάφη με ανακυκλωμένα (επεξεργασμένα) λύματα και υπόγεια νερά, (Chen et al., 2011).

Ανακτήσεις % ± RSD	LOD (mg/kg dw)	LOQ (mg/kg dw)	Συγκεντρώσεις (mg / kg dw) (Αριθμός δειγμάτων = 4)			Τοποθεσία -χώρα
			Βάθος εδάφους	Αρδευόμενα εδάφη με επεξεργασμένα λύματα	Αρδευόμενα εδάφη με υπόγεια ύδατα	
111 ± 2	1,02	3,40	0-10	<LOQ ¹	<LOQ ¹	Επαρχία Hebei - Βόρεια Κίνα
			10-20	<LOQ ²	4,3 ± 5,9 ²	
			20-30	<LOQ ³	<LOQ ³	

Σημειώσεις: ± τυπική απόκλιση, < LOQ: κάτω από το όριο ποσοτικοποίησης, επεξεργασμένα λύματα από τρεις τοποθεσίες, Cangzhou¹, Baoding² and Shijiazhuang³ αντίστοιχα, αρδευόμενα εδάφη με υπόγεια νερά από Cangzhou¹, Baoding² and Shijiazhuang³, αντίστοιχα.

4.6.5 Παρουσία και συμπεριφορά της BPA στις μονάδες επεξεργασίας υγρών αστικών λυμάτων

Όπως προαναφέρθηκε η BPA βρίσκεται ευρύτατες οικιακές και βιομηχανικές χρήσεις, και συνεπώς ανιχνεύεται σε ανεπεξέργαστα και επεξεργασμένα υγρά λύματα (Fürhacker et al., 2000). Μια γερμανική μελέτη διαπίστωσε ότι η χαρτοβιομηχανία ήταν η σημαντικότερη βιομηχανική πηγή ρύπανσης της BPA στα υγρά λύματα (Fürhacker et al., 2000). Στις μονάδες επεξεργασίας λυμάτων η BPA έχει ανιχνευθεί σε όλα τα στάδια της επεξεργασίας καθώς και σε επεξεργασμένη ιλύ και λύματα (Meesters et al., 2002).

Έχουν, επίσης, αναφερθεί σημαντικές απομακρύνσεις (έως 99%) κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας λυμάτων (Fürhacker et al., 2000, Tan et al., 2007) με την βιοαποδόμηση να θεωρείται ο κύριος μηχανισμός απομάκρυνσής της (Pothitou et al., 2008). Αλλά και οι (Clara et al., 2005) μελέτησαν την απομάκρυνση της BPA σε σχέση με το διαφορετικό χρόνο παραμονής των στερεών σε μονάδες επεξεργασίας λυμάτων και τη διαφοροποίηση της βιοαποδόμησης και παρατήρησαν επίπεδα συγκεντρώσεων εισόδου στις μονάδες που κυμαίνονταν από 750-2376 ng/L. Η

απομάκρυνση της BPA ξεπέρασε το 95% και αποδόθηκε κυρίως στη βιοαποδόμηση και τη βιομετατροπή, αλλά για μια πιλοτική μονάδα επεξεργασίας λυμάτων που λειτουργούσε με υψηλό φορτίο και χαμηλό χρόνο παραμονής των στερεών (1-2 ημέρες) δεν παρατηρήθηκε απομάκρυνση γεγονός που αποδεικνύει την εξάρτηση της βιοαποδόμησης από το χρόνο παραμονής των στερεών. Οι δύο κύριοι μεταβολίτες που παράγονται είναι η 2,2- bis (hydroxyphenyl) -1-propanol και η 2,3 - bis (4-hydroxyphenyl) -1,2 - propanediol (Birkett and Lester, 2003). Στον Πίνακα 4.30 δίνονται ενδεικτικά παραδείγματα επίπεδων συγκεντρώσεων της ένωσης BPA (ng/L) και ποσοστά (%) απομάκρυνσης σε μονάδες επεξεργασίας λυμάτων.

Πίνακας 4.30: Επίπεδα συγκεντρώσεων (ng/L) και (%) απομάκρυνση της ένωσης BPA σε μονάδες επεξεργασίας λυμάτων

Είσοδος	Έξοδος	Απομάκρυνση (%)	Χώρες	Αναφορές
720-3400	140 - 980	81%.	Νότια Ισπανία	Gomez et al., 2006
100-1000		92%, 99%	Τόκυο	Nakada et al., 2006 Fürhacker et al., 2000 Tan et al., 2007
750-2376		95%		Clara et al., 2005

Υπάρχει μια μεγάλη διακύμανση στις αναφερόμενες συγκεντρώσεις BPA σε υλείς μονάδων επεξεργασίας, στη διεθνή βιβλιογραφία, με τιμές που κυμαίνονται από κλάσματα $\mu\text{g kg}^{-1} \text{ dw}$ (Fromme et al., 2002, Gatidou et al., 2007, Tan et al., 2007, Pothitou et al., 2008, Nie et al., 2009) έως μερικά $\text{mg kg}^{-1} \text{ dw}$ (Meesters et al., 2002). Η BPA είναι σημαντικά πιο αποικοδομήσιμη κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας λυμάτων και ιλύος σε σύγκριση με άλλους οργανικούς ρύπους πλαστικοποιητών όπως π.χ φθαλικές ενώσεις (Fent et al., 2003), που παράγονται και χρησιμοποιούνται σε παρόμοιες ποσότητες. Μια ανασκόπηση των συγκεντρώσεων της BPA στα επεξεργασμένα λύματα / βιοστερεά δίνεται στον Πίνακα 4.31.

Πίνακας 4.31: Συγκεντρώσεις ($\text{mg kg}^{-1} \text{ dw}$) στα επεξεργασμένα λύματα / βιοστερεά της BPA

Αριθμός δειγμάτων	<u>Συγκεντρώσεις $\text{mg kg}^{-1} \text{ dw}$</u>			Χώρα-Έτος	Αναφορές
	Ελάχιστη τιμή (min)	Μέγιστη τιμή (max)	Μεσαία τιμή (mean)		
38	0,004	1,363	-	Γερμανία, 2002	Fromme et al., 2002, Clarke et al., 2011
18	~40	~325	-	Γερμανία, 2002	Meesters and Schroder (2002), Clarke et al., 2011
4	0,004	0,158	0,089	Αυστραλία, 2007	Tan et al., 2007, Clarke et al., 2011
1	-	-	0,62	Ελλάδα, 2007	Gatidou et al., 2007
1	-	-	0,03	Ελλάδα, 2008	Pothitou and Voutsas (2008), Clarke et al., 2011
27	<0,56	1,75	0,53	Ελλάδα, 2008	Stasinakis et al., 2008, Clarke et al., 2011
2	0,10	0,13	0,11	Κίνα, 2009	Nie et al., 2009, Clarke et al., 2011
		~325			
Σύνολο: 91	0,004		0,28		

4.7 N-βουτυλο-βενζο-σουλφοναμίδιο (NBBS)

4.7.1 Φυσικοχημικές ιδιότητες του NBBS

Οι Φυσικοχημικές ιδιότητες του NBBS δίνονται στον Πίνακα 7 στο Παράρτημα Ι.

4.7.2 Πηγές –χρήσεις της ένωσης NBBS

Το N-βουτυλο-βενζο-σουλφοναμίδιο (NBBS), είναι ένας πλαστικοποιητής σουλφοναμιδίου που χρησιμοποιείται ως πολυαμίδιο και συμπολυαμίδιο στην πλαστική ύλη όπως π.χ. τα παιχνίδια και τα δοχεία τροφίμων (Eggen et al., 2013, Eriksson et al., 2003, Goldman 1998, Marklund et al., 2003, Slack et al., 2005). Έχει ανιχνευθεί σε λύματα και σε επιφανειακά νερά (Weigel et al 2002?. Huppert et al 1998).

4.7.3 Επίπεδα συγκεντρώσεων υπολειμμάτων του NBBS στα υγρά απόβλητα

Ενδεικτικά επίπεδα συγκεντρώσεων υπολειμάτων του NBBS στα υγρά απόβλητα συνοψίζονται στον Πίνακα 4.33. Για τη λυματολάσπη (mg/kg dw) δεν βρέθηκαν στοιχεία της ένωσης NBBS (Eggen et al., 2012, Huppert et al., 1998).

4.8 Επιβραδυντικά φλόγας (Flame retardant)

4.8.1 Πολυβρωμιούχοι διφαινυλεθέρες (PBDEs)

4.8.2 Πηγές - χρήσεις

Οι πολυβρωμιούχοι διφαινυλαιθέρες (PBDEs) χρησιμοποιήθηκαν ευρύτατα σε πολλά καταναλωτικά προϊόντα σε όλο τον κόσμο πριν από την απαγόρευση τους από την ΕΕ το 2008 ως επιβραδυντικά φλόγας. Αυτές οι βρωμιούχες χημικές ουσίες έχουν εντοπιστεί σε διάφορα περιβαλλοντικά υποστρώματα, όπως είναι η ιλύς, ο αέρας, το έδαφος, το νερό, και ακόμη και το ανθρώπινο αίμα (Bi et al., 2006, Harrad et al., 2006, Lacorte et al., 2003). Οι PBDEs είναι ανθεκτικές και βιοσυσσωρεύσιμες ενώσεις και μπορούν να ενεργούν ως ενδοκρινικοί διαταράκτες, καρκινογόνες και τοξικές νευροαναπτυξιακές ενώσεις (Darnerud et al., 2001). Καλλιέργειες που αρδεύονται με επεξεργασμένα υγρά απόβλητα ή στις οποίες εφαρμόζονται βιοστερεά, ως εδαφοβελτιωτικά είναι πιθανόν να περιέχουν αυτούς τους ρύπους, οι οποίοι μπορούν να εισέλθουν στην τροφική αλυσίδα και να προκαλέσουν επιπτώσεις σε οικοσυστήματα, αλλά και στην ασφάλεια των τροφίμων που προορίζονται για ανθρώπινη κατανάλωση ή ζωοτροφές (Bocio et al., 2003). Πολλοί ρύποι, όπως οι PBDE (Chow et al., 2015, Li et al., 2015) έχουν βρεθεί να προσλαμβάνονται εύκολα από τις ρίζες των φυτών και να μετατοπίζονται στους βλαστούς. Οι Mueller et al., 2006 έδειξαν ότι η εκχύλιση του BDE-47, BDE-99, και BDE-100 από το έδαφος μειώθηκε σημαντικά λόγω της ρόφησης τους στα σωματίδια του εδάφους. Μία αρνητική συσχέτιση μεταξύ των συντελεστών βιοσυσσώρευσης ρίζας και του οργανικού άνθρακα του εδάφους βρέθηκε για το BDE 209 σε εδάφη εμπλουτισμένα με ιλύ (Li et al., 2015). Οι Yu et al., 2013 έδειξαν την ισχυρή αλληλεπίδραση του BDE-209 με χουμικά οξέα του εδάφους.

Επίσης έχει παρατηρηθεί η πρόσληψη των πολυβρωμιωμένων διφαινυλαιθέρων (PBDEs) σε καπνό που καλλιεργήθηκε σε εδάφη με εφαρμογές λυματολάσπης (Vrkoslavova et al., 2010). Παρατηρήθηκε επίσης σε συστήματα εδάφους-ρυζιού (soil –rice), η πρόσληψη του δεκαβρωμοδιφαινυλαιθέρα σε ρύζι (Chow et al., 2015). Οι φυσικοχημικές ιδιότητες της ένωσης 4-βρωμοδιφαινυλαιθέρα BDE-3 δίνονται στον πίνακα 8 στο παράρτημα Ι.

4.9 Τριαιθυλο-χλώρο-φώσφορο εστέρας (TCEP) και τρις (1-χλώρο-2-προπυλ) φώσφορο εστέρας (TCPP).

Οι φυσικοχημικές ιδιότητες των ενώσεων TCEP (CAS #115-96-8) και TCPP (CAS# 13674-84-5) παρουσιάζονται στους πίνακες 9 και 10, αντίστοιχα στο Παράρτημα Ι.

4.9.1 Πηγές - χρήσεις των ενώσεων TCEP και TCPP

Οι TCEP και TCPP είναι σχετικά πολικές οργανικές ενώσεις και χρησιμοποιούνται ευρέως ως επιβραδυντικά φλόγας (Reemtsma et al,2008). Ο Τριαιθυλο-χλώρο-φώσφορο εστέρας (TCEP) χρησιμοποιείται ως επιβραδυντικό φλόγας στην EU με περίπου 1.000 τόνους χρήσης / έτος (European Commission 2009), ενώ, ο τρις (1-χλώρο-2-προπυλ) φώσφορο εστέρας (TCPP) χρησιμοποιείται ομοίως για το σκοπό αυτό.

Τα επιβραδυντικά φλόγας χρησιμοποιούνται ευρέως, ως πρόσθετα στην καθημερινότητα, στα βιομηχανικά και οικιακά προϊόντα, όπως π.χ. τα υφάσματα και πολλά άλλα προϊόντα (Eggen et al., 2013, Eriksson et al., 2003, Goldman 1998, Marklund et al., 2003, Slack et al.,2005). Οι χημικές ουσίες που αναγνωρίζονται ως επικίνδυνες ενώσεις για το περιβάλλον και τον άνθρωπο αντικαθίστανται, σταδιακά, με λιγότερο επικίνδυνες ουσίες. Για παράδειγμα ο (τριαιθυλο-χλώρο-φώσφορο εστέρας) (TCEP), έχει καταργηθεί στην Ευρώπη (Eggen et al., 2013, Andresen et al., 2004) λόγω της τοξικότητάς του (European Commission 2009, WHO World Health Organization 1998). Ωστόσο, ο τρις(1-χλώρο-2-προπυλ) φώσφορο εστέρας (TCPP), που έχει αντικαταστήσει TCEP σε πολλά προϊόντα (Quednow and Püttmann 2009), θεωρείται, επίσης, ότι είναι δυνητικά καρκινογόνος και αποτελεί αντικείμενο μελέτης τόσο για τους περιβαλλοντικούς κινδύνους που τυχόν εγκυμονούν όσο και την ανθρώπινη υγεία (European Commission 2008).

4.9.2 Επίπεδα συγκεντρώσεων υπολειμάτων των ενώσεων TCEP και TCPP στα υγρά απόβλητα και τη λυματολάσπη

Ενδεικτικά επίπεδα συγκεντρώσεων υπολειμάτων των ενώσεων TCEP και TCPP στη λυματολάσπη (mg/kg dw) και στα υγρά απόβλητα (μg/L) συνοψίζονται στους Πίνακες 4.32 και 4.33, αντίστοιχα, (Eggen et al., 2012, Nakada et al., 2006, Terzic et al., 2008, Glassmeyer et al., 2005).

4.10 Απορρυπαντικά (Detergent)

4.10.1 Τριβουτυλοφωσφορικός εστέρας (TBP)

Οι φυσικοχημικές ιδιότητες της ένωσης δίνονται στον Πίνακα 11 του Παραρτήματος Ι.

4.10.2 Πηγές - χρήσεις της ένωσης TBP

Ο τριβουτυλοφωσφορικός εστέρας (TBP) χρησιμοποιείται ως απορρυπαντικό.

4.10.3 Επίπεδα συγκεντρώσεων υπολειμάτων της ένωσης TBP στα υγρά απόβλητα και τη λυματολάσπη

Ενδεικτικά επίπεδα συγκεντρώσεων υπολειμάτων της ένωσης TBP στη λυματολάσπη (mg/kg dw) και στα υγρά απόβλητα (μg/L) συνοψίζονται στους Πίνακες 4,32 και 4,33, αντίστοιχα, (Eggen et al., 2012, Nakada et al., 2006, Terzic et al., 2008, Glassmeyer et al., 2005).

Πίνακας 4.32: Ενδεικτικά παραδείγματα επιπέδων συγκεντρώσεων υπολειμάτων των ενώσεων TCEP και TCP, TBP που έχουν αναφερθεί στη λυματολάσπη (mg/kg dw). Αναφέρονται οι μέσες ή διάμεσες τιμές, ενώ μέσα στην παρένθεση δίνονται οι ελάχιστες και μέγιστες τιμές.

Ενώσεις	Επίπεδα συγκεντρώσεων υπολειμάτων στη Λυματολάσπη (mg/kg)	Αναφορές
	128	Thomas et al., 2011, Trapp et al., 2013
TCEP	1,28(0,030-0,276) 0,035 (0,001-0,110)	KLIF 2011 Marklund et al., 2005
TCP	2,580 2,58 (0,56-7,20) 0,87 (0,06-1,90)	Thomas et al, 2011, Trapp et al, 2013 KLIF 2011 Marklund et al., 2005
TBP	0,094(0,026-0,350) 0,28 (0,0096-0,85)	KLIF 2011 Marklund et al., 2005

Πίνακας 4.33: Ενδεικτικά παραδείγματα επιπέδων συγκεντρώσεων υπολειμμάτων των ενώσεων TCEP και TCPP, TBP, NBBS, DEET που έχουν αναφερθεί στα υγρά απόβλητα (μg/L). Αναφέρονται οι μέσες ή διάμεσες τιμές, ενώ μέσα στην παρένθεση δίνονται οι ελάχιστες και μέγιστες τιμές.

Ενώσεις	Επίπεδα συγκεντρώσεων υπολειμμάτων Υγρών αποβλήτων (μg/L)	Αναφορές
TCEP	0,42(0,09-1,0) ^{1, 2}	¹ Inlet(είσοδος) ² Outlet (έξοδος) Eggen et al., 2012
	0,62(0,004-0,27) ^{2, 3}	² Outlet (έξοδος) ³ KLIF 2011
	0,479 (0,35-0,89) ^{2, 4}	² Outlet (έξοδος) ⁴ Marklund et al., 2005
	0,19(max 0.5) ^{2, 5}	² Outlet (έξοδος) ⁵ Terzic et al, 2008
TCPP	2,5(1,1-18,0) ^{1, 2}	¹ Inlet(είσοδος) ² Outlet (έξοδος) Eggen et al., 2012
	0,60 (0,01-1,16) ^{2, 3}	² Outlet (έξοδος) ³ KLIF 2011
	1,7-2,22 ^{2, 6}	² Outlet (έξοδος) ⁶ Green et al, 2008
	2,0 (1,5-24,0) ^{2, 4}	² Outlet (έξοδος) ⁴ Marklund et al., 2005
	0,46 (max 2,5) ^{2, 5}	² Outlet (έξοδος) ⁵ Terzic et al, 2008
TBP	13(6,6-52) ^{1, 2}	¹ Inlet(είσοδος) ² Outlet (έξοδος) Eggen et al., 2012
	0,41(0 - 0,316) ^{2, 3}	² Outlet (έξοδος) ³ KLIF 2011
	2,7(0,36-6,1) ^{2, 4}	² Outlet (έξοδος) ⁴ Marklund et al., 2005
NBBS	1,35 (0,3 – 2,2) ^{1, 3}	¹ Inlet(είσοδος) ³ Huppert et al., 1998
	0,82 (0,24–1,7) ^{2, 3}	² Outlet (έξοδος) ³ Huppert et al., 1998
DEET	(0,67–0,89) ^{1, 3}	¹ Inlet(είσοδος) ³ Nakada et al., 2006
	(0,90–1,02) ^{2, 3}	² Outlet (έξοδος) ³ Nakada et al., 2006
	0,84(max 6,9) ^{2, 4}	² Outlet (έξοδος) ⁴ Terzic et al., 2008)
	0,18(max 2,1) ^{2, 5}	² Outlet (έξοδος) ⁵ Glassmeyer et al., 2005

4.11 Επίπεδα συγκεντρώσεων στη βροχή και στον αέρα

Στον παρακάτω Πίνακα 4.34 αναφέρονται, ενδεικτικά, μετρηθείσες συγκεντρώσεις στη βροχή C_{Rain} (ng/L) και οι C_{Air} (pg/m³) μετρηθείσες συγκεντρώσεις στον αέρα για TCEP 1,450<200, για TCPD 490<200 και για TBP 570<200, ο ανώτερος αριθμός είναι για την αστική περιοχή Όσλο και ο χαμηλός αριθμός για το Birkenes, Νορβηγία (Green et al., 2008, παρατεθείσα στην Möller et al., 2012)].

Πίνακας 4.34: Μετρηθείσες συγκεντρώσεις στη βροχή (ng/L) και στον αέρα (pg/m³) επιλεγμένων οργανικών αναδυόμενων ρύπων. (Green et al., 2008, παρατεθείσα στην Möller et al., 2012).

Ενώσεις	Μετρηθείσες Συγκεντρώσεις στη βροχή ¹ C_{Rain} (ng/L)	Μετρηθείσες Συγκεντρώσεις στον αέρα ² C_{Air} (pg/m ³)
TCEP	73	1,450<200
TCPD	743	490<200
TBP	203	570<200

¹ Regnery and Püttmann (2009) τα δεδομένα από την αστική περιοχή (Frankfurt/Germany).

² Green et al, (2008, Παρατεθείσα στην Möller et al 2012), ανώτερος αριθμός, διάμεσος για Όσλο (αστική περιοχή) και χαμηλός αριθμός για Birkenes, Νορβηγία (remote).

4.12 Σκοπός – αντικείμενο μελέτης

Σκοπός της παρούσας μεταπτυχιακής διατριβής είναι: (α) η μελέτη της πρόσληψης, και των επίπεδων συγκεντρώσεων οργανικών αναδυόμενων ρύπων, όπως είναι π.χ. φαρμακευτικά προϊόντα και προϊόντα προσωπικής φροντίδας, επιβραδυντικά φλόγας, πλαστικοποιητές, απορρυπαντικά, εντομοαπωθητικά κ.α. μετά από άρδευση των καλλιεργειών με ανακυκλωμένο νερό σε φυτά και τρόφιμα φυτικής προέλευσης, (β) η μεταφορά και η βιοσυσσώρευση των παραπάνω ενώσεων μετά από άρδευση των καλλιεργειών με ανακυκλωμένο νερό σε φυτά και τρόφιμα φυτικής προέλευσης, (γ) η εκτίμηση του δυνητικού κινδύνου που προκύπτει από την κατανάλωση ρυπασμένων φυτικών τροφίμων για πιθανές επιπτώσεις στην υγεία των ανθρώπων.

Επιλέχθηκαν να μελετηθούν οι κυριότεροι ρύποι που ανιχνεύονται σε επεξεργασμένα υδατικά αστικά απόβλητα και βιοστερεά, όπως είναι οι αντιμικροβιακές ενώσεις (TCS και TCC), οι φαρμακευτικές ενώσεις (CBZ και DCF), το εντομοαπωθητικό (DEET), οι πλαστικοποιητές (BPA και NBBS), το απορρυπαντικό (TBP), τα επιβραδυντικά φλόγας (TCPP, TECP και βρωμοδιφαινυλεθέρας (BDE-3), λόγω της ανθεκτικότητας και της ελλιπούς απομάκρυνσης που παρουσιάζουν στις ΜΕΥΑ καθώς και της εκπομπής τους στις γεωργικές καλλιέργειες μέσω άρδευσης υγρών αποβλήτων και βιοστερεών.

Κεφάλαιο 5

5.1 Πρόσληψη – μεταφορά και επίπεδα συγκεντρώσεων επιλεγμένων οργανικών αναδυόμενων ρύπων σε φυτά και τρόφιμα φυτικής προελεύσεως

5.2 Προϊόντα προσωπικής φροντίδας

5.2.1 Τρικοζάνη (TCS) και Τρικλοκαρβάνη (TCC)

5.2.2 Επίπεδα συγκεντρώσεων και συμπεριφορά της TCS και TCC στις καλλιέργειες

Αρκετές μελέτες έχουν δείξει ότι η TCS και TCC, οι οποίες ανιχνεύονται σε βιοστερεά που εφαρμόζονται στο έδαφος, προσλαμβάνονται από τις ρίζες των καλλιεργούμενων φυτών και εν συνεχεία μετατοπίζονται σε διάφορους ιστούς των φυτών (Hollings et al., 2012, Pannu et al., 2012, Aryal et al., 2011, Wu et al., 2010). Ιδιαίτερη ανησυχία προκαλεί η μετατόπιση αυτών των δύο χημικών ενώσεων στο βρώσιμο τμήμα των καλλιεργούμενων φυτών, το οποίο αντιπροσωπεύει μια δυνητική οδό έκθεσης στον άνθρωπο μέσω της τροφικής αλυσίδας (Prosser et al., 2014). Τα επεξεργασμένα υγρά απόβλητα, όπως προαναφέραμε, γίνονται ολοένα και πιο ελκυστική εναλλακτική πηγή νερού για την άρδευση των καλλιεργειών στη γεωργία (Wu et al, 2013, Chang et al, 2002, Florida department of Environmental Protection, FDEP, 2011 Kinney et al, 2006), όμως οι ενώσεις TCS και TCC ανιχνεύονται σε επεξεργασμένα λύματα τα οποία χρησιμοποιούνται για την άρδευση των καλλιεργειών, ως ανακυκλωμένο νερό πλέον και μεταφέρονται από το έδαφος στα καλλιεργούμενα φυτά μέσω των ριζών τους και εν συνεχεία μετατοπίζονται στα ανώτερα (εναέρια) μέρη τους. Ο κίνδυνος είναι πιθανόν μεγαλύτερος για τα νωπά φυτικά προϊόντα από διάφορες κηπευτικές καλλιέργειες (π.χ. λαχανικά, και φρέσκα φρούτα) (Wu et al., 2014).

Εν τω μεταξύ, η TCS έχει ανιχνευθεί σε φυτά όπως είναι η πλατύφυλλη ψάθα (*Typha latifolia*) (Zarate et al., 2012), αλλά και σε πολλά είδη κηπευτικών καλλιεργειών που αρδεύονται με επεξεργασμένα υγρά απόβλητα υπό συνθήκες πεδίου, όπως π.χ. είναι οι καλλιέργειες του φυτού καρότου (Wu et al., 2014). Αυτό είναι ένα αντιπροσωπευτικό παράδειγμα μιας πιθανής οδού έκθεσης για τους ανθρώπους μέσω της κατανάλωσης κηπευτικών προϊόντων που αρδεύονται με ανακυκλωμένο νερό που περιέχει την TCS καθώς και την TCC, άλλα υπάρχουν αρκετές μελέτες οι οποίες τεκμηριώνουν την πρόσληψη και τη μετατόπιση των εν

λόγω ενώσεων σε διάφορες καλλιέργειες. Για παράδειγμα, οι ερευνητές Wu et al., 2013 παρατήρησαν, ότι η TCS συσσωρεύεται σε διαφορετικά είδη κηπευτικών καλλιεργειών, όπως π.χ. στις ρίζες του μαρουλιού, σπανάκι, αγγούρι και πιπεριά με επίπεδα συγκέντρωσης από 3,2 έως 560 mg kg⁻¹, όμως στα φύλλα των ίδιων φυτών βρέθηκαν επίπεδα συγκέντρωσης από 0 έως 1,3 mg kg⁻¹, μετά από 21 ημέρες ανάπτυξης σε θρεπτικό διάλυμα (5 mg L⁻¹) που περιέχει μεταξύ άλλων PPCPs και TCS. Οι Mathews et al., 2014, επίσης, διαπίστωσαν ότι λιγότερο από το 3,7% της TCS είχε μετατοπιστεί από τις ρίζες στο βλαστό, σε καλλιέργειες κηπευτικών, όπως είναι τα αγγούρια, ντομάτες, λάχανα, μπάμιες, πιπεριές, και πατάτες μετά από 30 ημέρες ανάπτυξης σε θρεπτικό διάλυμα εμπλουτισμένο με TCS σε 500 mg L⁻¹. Αλλά και οι Macherius et al., 2012 ανέφεραν επίπεδα συγκέντρωσης της TCS 2,82 mg g⁻¹ στις φλούδες των ριζών του φυτού καρότου, καθώς και στον καρπό του φυτού καρότου, μετά από 60 ημέρες ανάπτυξης στο έδαφος με επίπεδα συγκέντρωσης TCS (10 mg kg⁻¹), ανιχνεύθηκαν υπολείμματα συγκέντρωσης 0,23 mg g⁻¹. Τα αποτελέσματα αυτών των μελετών (αναλυτική περιγραφή παρακάτω) έδειξαν ότι οι συγκεντρώσεις της TCS στις ρίζες των φυτών ήταν μεγαλύτερη σε σύγκριση με άλλους φυτικούς ιστούς.

5.2.3 Έρευνες υπό συνθήκες υδροπονίας

Σε μία ανασκόπησή τους οι Wu et al., 2015, αναφέρουν μια σειρά από μελέτες που έχουν διεξαχθεί υπό συνθήκες υδροπονίας για να αξιολογήσουν την πιθανότητα βιοσυσσώρευσης της TCS και TCC, μεταξύ και άλλων PPCPs στα φυτά και να εξερευνήσουν τους μηχανισμούς πρόσληψης υπό απλοποιημένες συνθήκες (Bartha et al., 2010, Calderon- Preciado et al., 2012, Dodgen et al., 2013, 2015, Herklotz et al., 2010, Redshaw et al., 2008, Shenker et al., 2011, Tanoue et al, 2012, Wu et al., 2013). Η έκταση της πρόσληψης των δύο παραπάνω PPCPs από τα φυτά συνήθως αξιολογείται χρησιμοποιώντας τον συντελεστή βιοσυγκέντρωσης (BCF), που είναι ο λόγος της συγκέντρωσης του αναλυτή που ανιχνεύεται στο φυτικό ιστό προς τη συγκέντρωση στο θρεπτικό διάλυμα όπου αναπτύσσονται τα φυτά:

$$BCF (L \text{ kg}^{-1}) = \frac{\text{Συγκέντρωση στο φυτικό ιστό (}\mu\text{g kg}^{-1}\text{)}}{\text{Συγκέντρωση στο διάλυμα (}\mu\text{g L}^{-1}\text{)}} \quad (1)$$

Οι τιμές BCF που λαμβάνονται από τις παραπάνω μελέτες, οι οποίες διεξήχθησαν σε διαφορετικές περιόδους και με διαφορετικές συγκεντρώσεις έκθεσης συνοψίζονται σε μια ανασκόπηση των (Wu et al., 2015) και παρουσιάζουν υψηλό βαθμό επιπέδων συγκέντρωσης στις ρίζες με τιμές από 111 έως 840 L/kg. Λόγω του ότι η TCC και TCS, συσσωρεύονται κυρίως στις ρίζες των φυτών, υπολείμματά τους βρίσκονται σε μεγαλύτερα επίπεδα σε κονδυλώδη λαχανικά, όπως είναι το καρότο και το ραπανάκι. (Wu et al, 2015).

Σε άλλη μελέτη που πραγματοποιήθηκε υπό υδροπονικές συνθήκες από τους (Wu et al, 2013) εξετάστηκαν, όπως προαναφέραμε τέσσερις διαφορετικές κηπευτικές καλλιέργειες λαχανικών (μαρούλι, σπανάκι, αγγούρι και πιπεριά) Η στατιστική ανάλυση δεν έδειξε σημαντική διαφορά στην βιομάζα των φυτών υποδεικνύοντας την απουσία φυτοτοξικότητας ή άλλες επιδράσεις από τις προστιθέμενες PPCPs (TCC και TCS). Οι ρίζες, τα φύλλα και οι βλαστοί διαχωρίστηκαν και αναλύθηκαν ξεχωριστά για να ερευνηθεί η μετατόπιση στα φυτά. Τόσο η TCS όσο και η TCC ανιχνεύθηκαν σε υψηλά επίπεδα συγκεντρώσεων στις ρίζες. Για τα φυτά που καλλιεργήθηκαν υπό υδροπονικές συνθήκες σε θρεπτικό διάλυμα ($0,5 \mu\text{g L}^{-1}$) η TCC ανιχνεύθηκε στις υψηλότερες συγκεντρώσεις στις ρίζες σε επίπεδα από ($2,1 \times 10^2$ έως $5,4 \times 10^2 \text{ ng g}^{-1}$) και TCS ($0,2 - 69 \text{ ng g}^{-1}$), αντίστοιχα. Για τα φυτά που καλλιεργήθηκαν υπό συνθήκες υδροπονίας σε θρεπτικό διάλυμα ($5 \mu\text{g L}^{-1}$) η TCC ανιχνεύθηκε στο υψηλότερο επίπεδο συγκεντρώσεων (από $1,4 \times 10^3$ έως $3,1 \times 10^3 \text{ ng g}^{-1}$) και η TCS ανιχνεύθηκε σε επίπεδα συγκεντρώσεων (από $3,2$ έως $5,6 \times 10^2 \text{ ng g}^{-1}$). Υψηλά επίπεδα βιοσυσσώρευσης παρατηρήθηκαν για την TCC στις ρίζες των φυτών ($\text{BCF}_{\text{root}}: 3,5 \times 10^2 - 8,4 \times 10^2 \text{ L kg}^{-1}$).

Επίσης, η πρόσληψη και η μετατόπιση της TCS και TCC ποικίλλει μεταξύ των καλλιεργούμενων φυτικών ειδών. Για παράδειγμα, αν και η TCS βρέθηκε στις ρίζες των καλλιεργούμενων φυτών μαρουλιού και σπανακιού με συντελεστές βιοσυσσώρευσης ($\text{BCF}_{\text{root}} 44 - 1,2 \times 10^2 \text{ L kg}^{-1}$) οι αντίστοιχοι συντελεστές στις ρίζες του φυτού αγγουριού ή πιπεριάς ήταν μικρότεροι ($\text{BCF}_{\text{root}}: 0,5$ έως $4,2 \text{ L kg}^{-1}$). Επιπλέον, οι συντελεστές βιοσυσσώρευσης της TCS στα φύλλα (BCF_{leaf}) για την πιπεριά ήταν υψηλότεροι σε σύγκριση με τα άλλα τρία κηπευτικά.

Σε μία έρευνα των Mathews et al., 2014 έντεκα διαφορετικές καλλιέργειες κηπευτικών (αγγούρι, ντομάτα, μπάμιες, πιπεριά, λάχανο, μπρόκολο, σέλινο, σπαράγγια, πατάτα, τεύτλα και κρεμμύδι) που καλλιεργήθηκαν σε υδροπονικό σύστημα εκτέθηκαν σε θρεπτικό διάλυμα εμπλουτισμένο $500 \mu\text{g L}^{-1}$ με TCC και

TCS, αντίστοιχα. Γενικά τα επίπεδα συγκεντρώσεων και των δύο παραπάνω αντιμικροβιακών ενώσεων ήταν σημαντικά υψηλότερα στις ρίζες εν συγκρίσει με τους βλαστούς. Ο παράγοντας μετατόπισης (TF), και ο συντελεστής συγκέντρωσης της ρίζας (RCF) για την TCC και TCS παρατίθενται στον Πίνακα 5.1, (Mathews et al., 2014).

Μετά από 4 εβδομάδες έκθεσης, τα επίπεδα συγκεντρώσεων της TCC και TCS στις ρίζες ήταν από 86 έως 1350 mg kg⁻¹ και στους βλαστούς από 0,33 έως 5,35 mg kg⁻¹. Για το TCC η μετατόπιση από τις ρίζες στους βλαστούς ήταν μικρότερη από 1,9 % και για το TCS ήταν 3,7%. Η μεγαλύτερη μετατόπιση για το TCC παρατηρήθηκε στα φυτά πιπεριά, σέλινο και σπαράγγια και για το TCS παρατηρήθηκε στα φυτά λάχανο, μπρόκολο και σπαράγγια. Τα επίπεδα συγκεντρώσεων και των δύο ρύπων TCC και TCS στους κονδύλους (πατάτα) και βολβούς (κρεμμύδι), βρέθηκαν χαμηλότερα στους κονδύλους σε σύγκριση με τις ρίζες κρεμμυδιού. Για τα φυτά που παράγουν καρπό η συσσώρευση της TCC στο βλαστό ήταν μεγαλύτερη στην πιπεριά (2,94 mg kg⁻¹) σε σχέση με το αγγούρι (0,44 mg kg⁻¹), τη ντομάτα (0,53 mg kg⁻¹) και τις μπάμιες (0,45 mg kg⁻¹).

Πίνακας 5.1: Συντελεστές συγκέντρωσης ρίζας (RCF) και συντελεστές μετατόπισης [TF (%)] για TCS και TCC σε διαφορετικές καλλιέργειες, (Mathews et al, 2014).

Φυτά	<u>Τρικλοζάνη TCS</u>		<u>Τρικλοκαρβάνη TCC</u>	
	RCF	TF(%)	RCF	TF(%)
Αγγούρι	2,576±536	0,16±0,04	3,288±407	0,082±0,03
Ντομάτα	1,538±122	0,29±0,06	2,403±203	0,14±0,03
Μπάμιες	1,353±303	0,42±0,19	6,158±1,281	0,12±0,048
Πιπεριά	4,896±927	0,98±0,79	7,573±2,395	0,54±0,28
Λάχανο	732±354	3,2±1,3	3,233±551	0,22±0,092
Σέλινο	327±101	0,53±0,28	576±178	1,5±0,75
Μπρόκολο	96±28	3,2±2,5	674±218	0,35±0,21
Σπαράγγια	15,49±3,05	3,7±1,7	38,73±5,54	1,5±0,64
Πατάτα	304±45	0,99±0,55	1,275±258	0,14±0,014
Τεύτλα	783±126	0,29±0,1	1,786±431	0,24±0,12
Κρεμμύδι	1,892±267	0,12±0,12	8,610±2,566	0,049±0,046

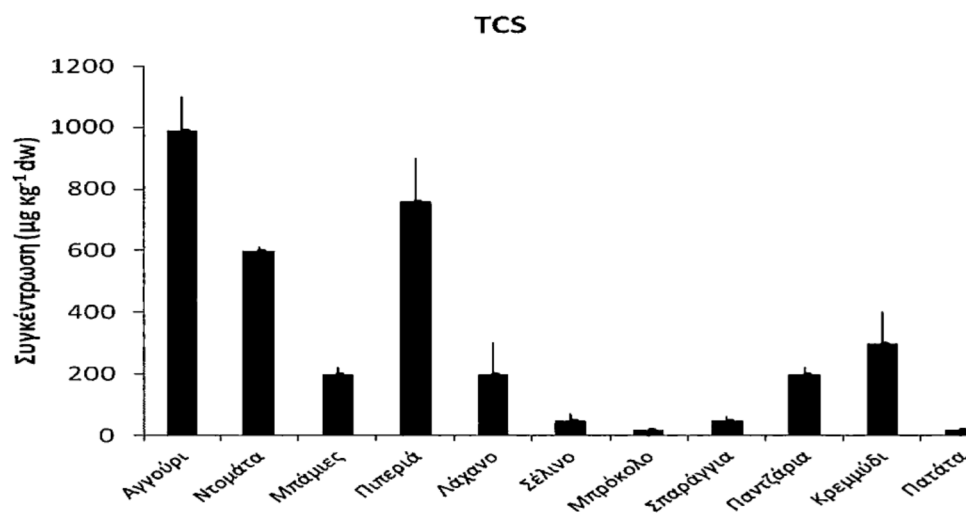
Η μετατόπιση της TCC και TCS στο αγγούρι ήταν $0,082 \pm 0,03\%$ και $0,16 \pm 0,04\%$, αντίστοιχα και μικρότερη από την μετατόπιση που παρατηρήθηκε από προηγούμενη μελέτη υδροπονικής καλλιέργειας των Agyal και Reinhold 2013 σε κολοκύθα και κολοκυθάκια ($0,13\%$ για το TCC και $8,2\%$ για το TCS). Μια παρόμοια αυξημένη πρόσληψη των οργανικών ρύπων από την κολοκύθα και τα κολοκυθάκια, σε σύγκριση με το αγγούρι ή άλλα λαχανικά, έχει επίσης παρατηρηθεί για το DDT (Lunney et al., 2004) τις πολυχλωριωμένες διβενζο -p- διοξίνες και διβενζοφουράνια (Mathews et al., 2014, Huelster et al., 1994). Ενώ η κολοκύθα και τα κολοκυθάκια είναι από το ίδιο γένος Cucurbita, το αγγούρι είναι από το γένος Cucumis, μπορεί να οδηγήσει σε διαφορετική οδό πρόσληψης για τις ενώσεις (Mathews et al., 2014, Huelster et al., 1994).

Από τις καλλιέργειες φυλλωδών λαχανικών, π.χ λάχανο, σέλινο, μπρόκολο και σπαράγγια, το λάχανο συσσωρεύει τις υψηλότερες συγκεντρώσεις σε TCC και TCS στο βλαστό και στη ρίζα με παράγοντες μετατόπισης $0,0022 \pm 0,0009$ για την TCC και $0,032 \pm 0,013$ για την TCS, αντίστοιχα. Ωστόσο, μετά τη δεύτερη εβδομάδα από την έκθεσης τους σε TCC και TCS, παρατηρήθηκαν συμπτώματα τοξικότητας με μααρασμό των φύλλων λάχανου σε σύγκριση με τα φυτά ελέγχου (blank). Κατά συνέπεια, η παρατηρούμενη τοξικότητα μπορεί να έχει συμβάλει στη μείωση της μετατόπισης των αντιμικροβιακών ουσιών στο λάχανο. Επίσης, το λάχανο συσσωρεύει 5,8 φορές περισσότερο TCS στα φύλλα του από ό,τι το σέλινο. Ενώ η συσσώρευση της TCC στους βλαστούς ήταν παρόμοια και για το λάχανο και για το σέλινο. Η συσσώρευση της TCC και της TCS στη ρίζα ήταν μεγαλύτερη για το λάχανο σε σύγκριση με το σέλινο, κατά 6,1 και 2,1 φορές, αντίστοιχα.

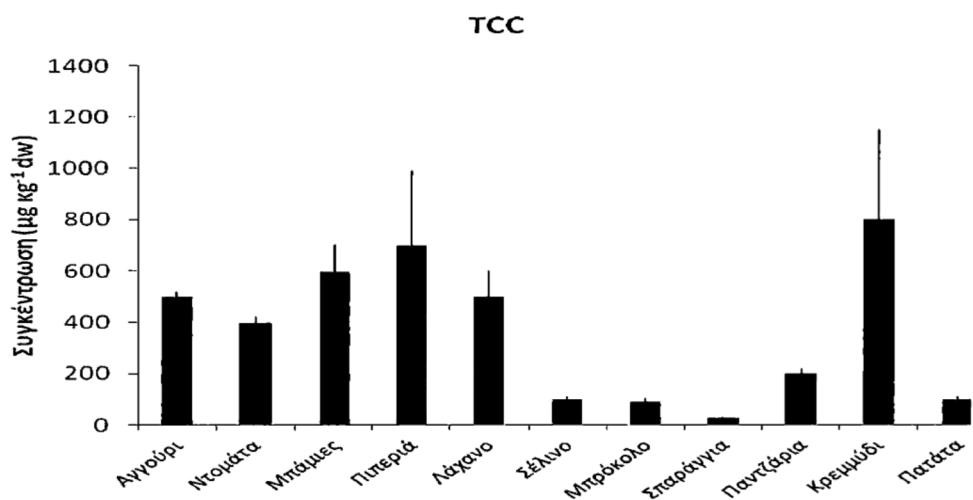
Οι συγκεντρώσεις της TCC και TCS σε βλαστούς της καλλιέργειας παντζαριού ήταν μεγαλύτερες ($0,53$ και $0,48 \text{ mg kg}^{-1}$, αντίστοιχα) σε σύγκριση με τους βλαστούς στις καλλιέργειες κρεμμυδιού ($0,24$ και $0,12 \text{ mg kg}^{-1}$, αντίστοιχα), ενώ η αντίθετη τάση παρατηρήθηκε για τις ρίζες του κρεμμυδιού (851 και 277 mg kg^{-1} , αντίστοιχα) και τις ρίζες του παντζαριού (205 και 193 mg kg^{-1} , αντιστοίχως). Τα βρώσιμα τμήματα των ριζωδών φυτών συσσωρεύουν χαμηλότερες συγκεντρώσεις των αντιμικροβιακών ενώσεων TCC και TCS. Τα επίπεδα συγκεντρώσεων των δύο παραπάνω αντιμικροβιακών ενώσεων σε κονδύλους παντζαριών ανιχνεύθηκαν σε επίπεδα $5,3$ και 193 mg kg^{-1} για την TCC και $4,8 \text{ mg kg}^{-1}$ για την TCS ενώ τα επίπεδα συγκεντρώσεων που ανιχνεύθηκαν στο κρεμμύδι ήταν $25,6 \text{ mg kg}^{-1}$ για TCC και $16,4 \text{ mg kg}^{-1}$ για TCS. Η πατάτα συσσωρεύει σημαντικά χαμηλότερες

συγκεντρώσεις των δύο αντιμικροβιακών ενώσεων στις ρίζες από ό,τι το παντζάρι και το κρεμμύδι. Οι συγκεντρώσεις του TCC στο φλοιό, μεσαίο τμήμα και τον πυρήνα του κονδύλου της πατάτας ήταν 0,10, 0,10 και 0,24 mg kg⁻¹, αντίστοιχα, ενώ οι συγκεντρώσεις του TCS ήταν 0,10, 0,10 και 0,32 mg kg⁻¹, αντίστοιχως. Στα τρία τμήματα του κονδύλου δεν υπήρχε διαφορά των επιπέδων συγκέντρωσης του TCC και TCS, πιθανόν λόγω του περιορισμένου αριθμού των δειγμάτων που αναλύθηκαν. Στα παρακάτω (Σχήματα 5.1, 5.2, 5.3 και 5.4, αντίστοιχως) παρατίθενται τα επίπεδα συγκέντρωσης της TCS και TCC (μg kg⁻¹ dw) στη ρίζα και στο βλαστό σε διαφορετικά φυτά σε θρεπτικό διάλυμα (500 μg L⁻¹), (Mathews et al., 2014).

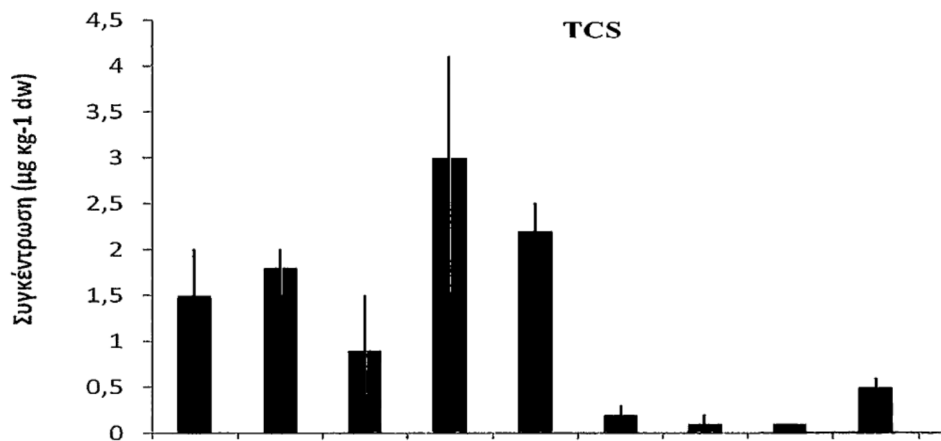
Σε μία άλλη μελέτη που διεξήχθη από τους Herklotz et al., 2010, υπό συνθήκες υδροπονίας, με επίπεδα εμπλουτισμού στο θρεπτικό διάλυμα (440, 4,40 και 0,440 mg/L⁻¹) με TCS οδήγησε στο θάνατο των φυτών (λάχανο και ένα είδος φυτού κράμβης (*Wisconsin Fast Plants*)) μετά τη βλάστηση.



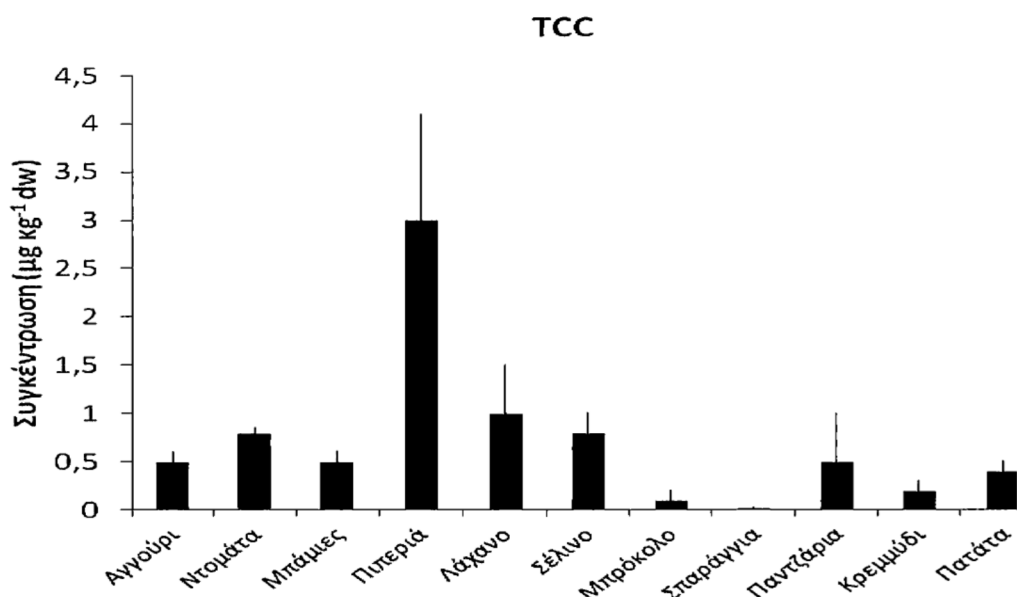
Σχήμα 5.1: Επίπεδα συγκέντρωσης της TCS (μg kg⁻¹ dw) στη ρίζα διαφορετικών φυτών υπό συνθήκες υδροπονίας (Mathews et al, 2014).



Σχήμα 5.2: Επίπεδα συγκέντρωσης της TCC ($\mu\text{g kg}^{-1} \text{dw}$) στη ρίζα διαφορετικών φυτών υπό συνθήκες υδροπονίας (Mathews et al, 2014)

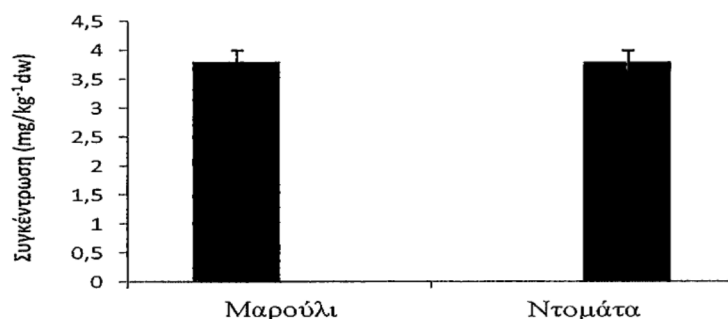


Σχήμα 5.3: Επίπεδα συγκέντρωσης της TCS ($\mu\text{g kg}^{-1} \text{dw}$) στο βλαστό διαφορετικών φυτών υπό συνθήκες υδροπονίας (Mathews et al, 2014).



Σχήμα 5.4: Επίπεδα συγκέντρωσης της TCC ($\mu\text{g kg}^{-1} \text{dw}$) στο βλαστό διαφορετικών φυτών υπό συνθήκες υδροπονίας (Mathews et al, 2014)

Οι ερευνητές Zheng et al., 2014 μελέτησαν την πρόσληψη της TCS στις καλλιέργειες των φυτών μαρουλιού και ντομάτας επίσης σε ένα υδροπονικό σύστημα. Τα επίπεδα συγκέντρωσης της TCS ανιχνεύθηκαν μόνο στις ρίζες των φυτών μαρουλιού και ντομάτας, που αναπτύχθηκαν σε θρεπτικό διάλυμα εμπλουτισμένο με αρχική συγκέντρωση της ένωσης $50 \mu\text{g L}^{-1}$. Δεν ανιχνεύθηκαν στα φυτά ελέγχου. Τα επίπεδα συγκέντρωσης και η τυπική απόκλιση εμφανίζονται στο (Σχήμα 5.5). Επίσης δεν ανιχνεύθηκαν στα φύλλα μαρουλιού, γεγονός που δείχνει ότι αυτή η ένωση είναι απίθανο να συσσωρευτεί σε αυτό το φυλλώδες λαχανικό. Στον παρακάτω Πίνακα 5.2 δίνεται η βιοσυσσώρευση στις ρίζες των φυτών μαρουλιού, ενώ στα φυτά της ντομάτας αναλύθηκαν οι ρίζες, οι μίσχοι, τα φύλλα και οι καρποί ξεχωριστά για να ερευνηθεί η πρόσληψη, η μετατόπιση και η βιοσυσσώρευση της εν λόγω ένωσης. Ο συντελεστής μετατόπισης (TFs) δεν υπολογίστηκε για αυτή την ένωση επειδή δεν ανιχνεύθηκε σε κανένα φυτικό μέρος πάνω από το έδαφος.



Σχήμα 5.5: Συγκέντρωση ($\mu\text{g kg}^{-1}\text{dw}$) TCS στη ρίζα των φυτών, (n=3), (Zheng et al., 2014)

Πίνακας 5.2: Συντελεστές βιοσυσώρευσης της TCS στα φυτά (Zheng et al., 2014).

Φυτά	Βιοσυσώρευση
¹ Μαρούλι (Ρίζα)	93,7
² Ντομάτα (Ρίζα)	173

¹ Δεν ανιχνεύθηκε TCS στα φύλλα μαρουλιού

² Δεν ανιχνεύθηκε TCS στους μίσχους, στα φύλλα ή στον Καρπό ντομάτας

Σε εργαστηριακό πείραμα υπό συνθήκες υδροπονίας που διεξήχθη από τους He et al., 2017 χρησιμοποιήθηκε ^{14}C -επισημασμένη τρικλοζάνη (TCS) και η μέθοδος της ραδιοεπισήμανσης για να διερευνήσει την πρόσληψη και την εκπομπή της TCS σε έξι υδρόβια φυτά (σπανάκι νερού, γιαπωνέζικη μέντα (*Σίσο*), κάρδαμο, γρασίδι, ζαχαροκάλαμο (βλαστός) και ρύζι) και επίσης προσδιορίστηκε η κατανομή του ^{14}C -TCS στα φυτά. Η συγκέντρωση ^{14}C -TCS σε κλάσματα των φυτών και ιστούς ποσοτικοποιήθηκε με μετρητή υγρού σπινθηρισμού.

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ο ρυθμός απορρόφησης και απομάκρυνσης της TCS από το θρεπτικό διάλυμα ακολούθησε τη σειρά: κάρδαμο (96%)> σπανάκι νερού (94%)> γρασίδι (87%)> βλαστοί από ζαχαροκάλαμο (84%)> γιαπωνέζικη μέντα (*Σίσο*) (78%)> ρύζι (63%) στο τέλος της περιόδου επώασης (192 ώρες). Τα παραπάνω αποτελέσματα είναι συνεπή και με άλλες μελέτες που ερευνούν την πρόσληψη της TCS από τα φυτά που αρδεύονται με ρυπασμένο νερό. Οι Liu et al., 2016 ανέφεραν ότι η TCS θα μπορούσε να αφαιρεθεί γρήγορα και αποτελεσματικά

από το νερό από υδρόβια φυτά όπως *Cattail*, *hornwort* και *Lemna minor*, με μέση απόδοση απομάκρυνσης > 97%.

Το εύρος του περιεχομένου ^{14}C -TCS στις ρίζες ήταν από 94,3% έως 99,0% των προστιθέμενων ^{14}C -TCS, και τα επίπεδα συγκεντρώσεων στις ρίζες ήταν της τάξεως 2-3 φορές υψηλότερα σε σύγκριση με αυτά στους βλαστούς. Επιπλέον, βρέθηκαν το υποκυτταρικό κλάσμα – ο συντελεστής συγκέντρωσης ($3,6 \times 10^2 - 2,6 \times 10^3 \text{ mL g}^{-1}$), η συγκέντρωση ($0,58 - 4,47 \text{ mg g}^{-1}$), και το ποσοστό (30% - 61%) της ^{14}C -TCS σε οργανίδια σημαντικά μεγαλύτερα από ό, τι εκείνα στα κυτταρικά τοιχώματα ή / και το κυτταρόπλασμα. Αυτά τα αποτελέσματα δείχνουν ότι οι ρίζες είναι το κύριο υπόστρωμα αποθήκευσης για την TCS στα φυτά της εν λόγω έρευνας και επίσης, τα οργανίδια είναι οι κύριοι τομείς για συσσώρευση της TCS εντός των φυτικών κυττάρων. Τα ευρήματα αυτά παρέχουν μια καλύτερη κατανόηση της μετατόπισης και της συσσώρευσης της TCS στα υδρόβια φυτά σε κυτταρικό επίπεδο, η οποία είναι πολύτιμη για την αξιολόγηση των κινδύνων στο περιβάλλον και τις επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία από την TCS.

Η περιορισμένη μετατόπιση της TCS από τις ρίζες στους βλαστούς θα μπορούσε να αποδοθεί στην απορρόφηση της από τις ρίζες, την υψηλή υδροφοβία της TCS (Bedoux et al., 2012, Chu και Metcalfe, 2007, Nghiem και Coleman, 2008) και το σχετικά υψηλότερο περιεχόμενο λιπιδίων στις ρίζες (Liu και Schnoor, 2008). Ο συντελεστής οκτανόλης νερού ($\log K_{ow}$) της TCS (σε ουδέτερη μορφή) είναι 4,76 (Wu et al., 2013). Η μετατόπιση των υδρόφοβων ενώσεων με $\log K_{ow} > 5$ μέσα στα φυτά είναι πολύ περιορισμένη, ενδεχομένως, λόγω της ισχυρής συγγένειας με τα λιπίδια των φυτών (Liu και Schnoor, 2008, Trapp και Legind, 2011).

Γενικά, υπάρχουν μεγαλύτερα ποσοστά λιπιδίων στις ρίζες των φυτών από ότι σε άλλους φυτικούς ιστούς (Collins et al., 2011), τα οποία θα μπορούσαν να χρησιμεύσουν ως το κύριο μέσο για συσσώρευση εξαιρετικά λιπόφιλων ενώσεων (Chiou et al., 2001). Το φλοιώμα των φυτών είναι μια σημαντική οδός μεταφοράς των οργανικών ρύπων (Tetyuk et al., 2013). Το φλοιώμα από το γρασίδι (Theobald, 1967) και τη γιαπωνέζικη μέντα (*Σίσο*) (Miffy, 2011) είναι πολύ στενό και μπορεί να περιορίσει τη μεταφορά της ^{14}C -TCS μέσα στα φυτά. Ενώ το φλοιώμα στο κάρδαμο (Ye et al., 2009) και το ρύζι (Zhang et al., 2006) είναι σχετικά καλά αναπτυγμένο, και βοηθά στη διευκόλυνση την κυκλοφορία των οργανικών χημικών ουσιών, συμπεριλαμβανομένου και της TCS.

Η κατανομή του ^{14}C -TCS στους βλαστούς των φυτών και στις ρίζες αναλύθηκε επίσης με τη χρήση μετρητή σπινθηρισμού. Κατά τη διάρκεια των πειραματικών περιόδων, η πρόσληψη και η συσσώρευση του ^{14}C -TCS σε ρίζες και βλαστούς αυξήθηκε με την πάροδο του χρόνου έκθεσης με τη μέγιστη τιμή να παρατηρείται σε 192 ώρες. Η συγκέντρωση ^{14}C -TCS στις ρίζες σπανακιού και κάρδαμου ήταν $35\text{-}59\text{ mg g}^{-1}$ και $33\text{-}63\text{ mg g}^{-1}$, αντίστοιχα, οι οποίες ήταν σημαντικά μεγαλύτερες ($p < 0.05$) σε σχέση με τις ρίζες των άλλων τεσσάρων φυτών. Η συγκέντρωση ^{14}C -TCS ακολούθησε τη σειρά: γρασίδι ($7,7\text{-}60\text{ mg g}^{-1}$) > ρύζι ($2,9\text{-}28\text{ mg g}^{-1}$) > γιαπωνέζικη μέντα (*Σίσο*) ($2,8\text{-}9,4\text{ mg g}^{-1}$) και βλαστούς ζαχαροκάλαμου ($3,9\text{-}14\text{ mg g}^{-1}$). Η συγκέντρωση ^{14}C -TCS της τάξεως $0,1\text{-}0,5\text{ mg g}^{-1}$ στους βλαστούς ρυζιού ήταν σημαντικά μεγαλύτερη από ότι σε άλλους βλαστούς φυτών ($p < 0,05$), η οποία ακολουθεί τη σειρά: βλαστοί ζαχαροκάλαμου ($6,9 \times 10^{-2} - 0,2\text{ mg g}^{-1}$) > κάρδαμο ($5,5 \times 10^{-2} - 0,2\text{ mg g}^{-1}$) > σπανάκι νερού ($4,3 \times 10^{-2} - 1,4 \times 10^{-1}\text{ mg g}^{-1}$) > γρασίδι ($1,9 \times 10^{-2} - 1,2 \times 10^{-1}\text{ mg g}^{-1}$) > γιαπωνέζικη μέντα (*Σίσο*) ($1,1 \times 10^{-2} - 4,0 \times 10^{-2}\text{ mg g}^{-1}$).

Τα αποτελέσματά των (He et al., 2017) ήταν σύμφωνα και με διάφορες μελέτες καλλιέργειών που έχουν διεξαχθεί σε προηγούμενες χρονικές περιόδους. Για παράδειγμα, οι ερευνητές Mathews et al., 2014, όπως προαναφέραμε, βρήκαν ότι η συγκέντρωση TCS κυμάνθηκε από 20 έως 1000 mg g^{-1} στις ρίζες των φυτών (αγγούρι, ντομάτα, λάχανο, και μπάμιες), αλλά μόνο από 0,05 έως $3,0\text{ mg g}^{-1}$ στους βλαστούς σε ένα υδροπονικό σύστημα. Οι Macherius et al., 2012 (αναλυτική περιγραφή στην ενότητα 5.2.5) ανέφεραν ότι η περιεκτικότητα της TCS ήταν $2,82\text{ mg g}^{-1}$ στις φλούδες των ριζών καρότου, αλλά μόνο $0,23\text{ mg g}^{-1}$ στα φύλλα καρότου.

Τέλος οι Wu et al., 2014 (αναλυτική περιγραφή στην ενότητα 5.2.4) ανέφεραν ότι τα επίπεδα συγκέντρωσης της TCS στην ρίζα του καρότου ήταν περισσότερο από 1 mg kg^{-1} μετά την άρδευση με επεξεργασμένα υγρά απόβλητα υπό συνθήκες πεδίου, αλλά η TCS δεν ανιχνεύθηκε στα βρώσιμα μέρη φυτών όπως είναι το σέλινο, μαρούλι, σπανάκι, λάχανο, αγγούρι, πιπεριά και ντομάτα.

Παρακάτω, στον Πίνακα 5.3 αναφέρεται η κατανομή της ^{14}C -TCS στις ρίζες και στους βλαστούς διαφόρων φυτών και στον Πίνακα 5.4 φαίνεται η πρόσληψη και η κατανομή TCS στα υποκυτταρικά κλάσματα (*subcellular fractions*) (% των κυττάρων που λαμβάνεται) από τις ρίζες διαφορετικών φυτών.

Πίνακας 5.3: Επίπεδα συγκεντρώσεων ^{14}C -TCS σε φυτικούς ιστούς (mg g^{-1}), (He et al., 2017).

Ωρες^1	<u>Φυτά</u>			
	<u>Σπανάκι</u>		<u>Γρασίδι</u>	
	<u>Ρίζα</u>	<u>Βλαστός</u>	<u>Ρίζα</u>	<u>Βλαστός</u>
6	$35,00 \pm 3,86\text{Ad}$	$0,043 \pm 0,013\text{Bc}$	$7,67 \pm 0,48\text{Be}$	$0,019 \pm 0,006\text{Bc}$
12	$41,94 \pm 5,74\text{Acd}$	$0,067 \pm 0,007\text{BCbc}$	$10,53 \pm 1,11\text{Be}$	$0,029 \pm 0,005\text{BCbc}$
24	$50,63 \pm 3,13\text{Abc}$	$0,099 \pm 0,021\text{Bbc}$	$20,00 \pm 2,05\text{Bd}$	$0,026 \pm 0,002\text{Cbc}$
48	$57,74 \pm 6,33\text{Aab}$	$0,135 \pm 0,031\text{Bab}$	$28,57 \pm 2,47\text{Bc}$	$0,045 \pm 0,007\text{Bbc}$
72	$58,89 \pm 2,58\text{Aab}$	$0,141 \pm 0,004\text{Bab}$	$38,97 \pm 4,71\text{Bb}$	$0,057 \pm 0,006\text{BCb}$
120	$59,34 \pm 4,67\text{Aab}$	$0,143 \pm 0,013\text{BCab}$	$60,43 \pm 2,65\text{Aa}$	$0,107 \pm 0,015\text{BCa}$
192	$65,66 \pm 0,63\text{Aa}$	$0,217 \pm 0,066\text{Ba}$	$61,15 \pm 2,07\text{Aa}$	$0,110 \pm 0,026\text{Ba}$

Ωρες	<u>Φυτά</u>			
	<u>Γιαπωνέζικη μέντα (Σίσο)</u>		<u>Ρύζι</u>	
	<u>Ρίζα</u>	<u>Βλαστός</u>	<u>Ρίζα</u>	<u>Βλαστός</u>
6	$2,76 \pm 0,22\text{Be}$	$0,011 \pm 0,001\text{Be}$	$3,49 \pm 0,31\text{Be}$	$0,206 \pm 0,047\text{Ad}$
12	$3,85 \pm 0,44\text{Cde}$	$0,014 \pm 0,002\text{Cde}$	$7,87 \pm 0,38\text{BCde}$	$0,215 \pm 0,038\text{Ad}$
24	$4,81 \pm 0,74\text{Ccd}$	$0,020 \pm 0,001\text{Ccd}$	$9,35 \pm 0,30\text{Cd}$	$0,247 \pm 0,024\text{Ad}$
48	$6,18 \pm 0,37\text{Dc}$	$0,027 \pm 0,002\text{Bc}$	$18,79 \pm 1,90\text{BCe}$	$0,646 \pm 0,218\text{Ac}$
72	$6,32 \pm 0,36\text{Dc}$	$0,029 \pm 0,001\text{Bc}$	$23,74 \pm 1,76\text{Cc}$	$0,902 \pm 0,125\text{Aabc}$
120	$9,39 \pm 0,76\text{Cb}$	$0,040 \pm 0,002\text{Cb}$	$33,75 \pm 1,34\text{Bb}$	$1,061 \pm 0,037\text{Ab}$
192	$12,34 \pm 1,08\text{Ba}$	$0,064 \pm 0,005\text{Ba}$	$59,65 \pm 3,67\text{Aa}$	$1,730 \pm 0,182\text{Aa}$

Ωρες	<u>Φυτά</u>			
	<u>Κάρδαμο</u>		<u>Ζαχαροκάλαμο</u>	
	<u>Ρίζα</u>	<u>Βλαστός</u>	<u>Ρίζα</u>	<u>Βλαστός</u>
6	$33,56 \pm 5,37\text{Ac}$	$0,055 \pm 0,021\text{BBc}$	$3,88 \pm 0,23\text{Bc}$	$0,069 \pm 0,016\text{Bb}$
12	$40,83 \pm 2,20\text{Abc}$	$0,048 \pm 0,003\text{BCbc}$	$5,62 \pm 0,75\text{BCbc}$	$0,079 \pm 0,015\text{Bb}$
24	$51,65 \pm 2,18\text{Aab}$	$0,059 \pm 0,017\text{BCbc}$	$5,47 \pm 1,29\text{Cbc}$	$0,083 \pm 0,011\text{Bb}$
48	$53,05 \pm 7,44\text{Aab}$	$0,099 \pm 0,010\text{Babc}$	$10,39 \pm 1,33\text{CDbc}$	$0,132 \pm 0,032\text{Bab}$
72	$55,06 \pm 4,08\text{Aab}$	$0,138 \pm 0,007\text{Babc}$	$12,21 \pm 0,95\text{Dabc}$	$0,145 \pm 0,048\text{Bab}$
120	$63,71 \pm 7,01\text{Aa}$	$0,209 \pm 0,053\text{Bab}$	$14,04 \pm 2,62\text{Cab}$	$0,201 \pm 0,055\text{Bab}$
192	$65,47 \pm 4,13\text{Aa}$	$0,240 \pm 0,069\text{Ba}$	$20,07 \pm 4,79\text{Ba}$	$0,227 \pm 0,035\text{Ba}$

¹ Ωρες μετά την επεξεργασία (μετά το τέλος περιόδου επώασης).

Σημειώσεις: A-E: διαφορετικά γράμματα στο ίδιο χρονικό διάστημα διαφέρουν ($p < 0,05$), a-e: διαφορετικά γράμματα στους ίδιους φυτικούς ιστούς διαφέρουν ($p < 0,05$).

Πίνακας 5.4: Η πρόσληψη και η κατανομή TCS στα υποκυτταρικά κλάσματα (% των κυττάρων που λαμβάνεται) από τις ρίζες διαφορετικών φυτών, (He et al.,2017).

Φυτά /Ωρες	Κλάσμα κυτταρικού τοιχώματος	Κλάσμα οργανιδίου	Διαλυτό Κλάσμα
Ζαχαροκάλαμο			
12 ώρες	16,59±0,88Cc	53,68±3,53Aa	29,73±3,99Ab
96 ώρες	25,14±1,14Cb	56,74±1,93ABa	18,11±1,03BCc
192 ώρες	24,24±3,14Cb	53,61±2,92Aa	22,15±2,84Ab
Γρασίδι			
12 ώρες	65,25±5,88Aa	29,75±5,91Bb	5,00±0,24Bc
96 ώρες	66,13±8,23Aa	26,52±7,61Db	7,34±1,21Db
192 ώρες	47,57±4,86Aa	46,87±4,59ABa	5,56±0,56Bb
Σπανάκι			
12 ώρες	38,96±0,59Ba	38,03±3,18Ba	23,01±3,19Ab
96 ώρες	44,70±1,47Ba	34,15±1,54Db	21,15±2,40ABc
192 ώρες	36,65±4,14ABCa	41,28±1,07Ba	22,08±3,08Ab
Ρύζι			
12 ώρες	23,30±3,18Cb	48,94±2,33Aa	27,76±4,62Ab
96 ώρες	27,63±2,77Cb	47,35±1,63BCa	25,02±2,20Ab
192 ώρες	39,42±5,36ABa	41,43±5,23Ba	19,15±0,31Ab
Κάρδαμο			
12 ώρες	19,71±1,24Cb	58,71±0,98Aa	21,58±1,95Ab
96 ώρες	23,97±1,27Cb	60,91±1,23Aa	15,12±1,23Cc
192 ώρες	27,82±3,03BCb	54,82±1,87Aa	17,36±1,16Ac
Γιαπωνέζικη μέντα (Σίσο)			
12 ώρες	18,72±1,40Cb	58,99±0,70Aa	22,29±1,56Ab
96 ώρες	28,92±2,72Cb	45,41±1,85Ca	25,67±1,10Ab
192 ώρες	38,13±1,51ABa	39,93±0,89Ba	21,94±2,40Ab

Σημειώσεις: A-C: διαφορετικά γράμματα στο ίδιο κλάσμα των κυττάρων στο ίδιο χρονικό διάστημα διαφέρουν ($p < 0,05$), a-c: διαφορετικά γράμματα στο ίδιο φυτό ταυτόχρονα διαφέρουν ($p < 0,05$). Τα ποσοστά των δεδομένων ^{14}C -TCS σε κάθε υποκυτταρικό κλάσμα υπολογίζονται ως το ποσό της ^{14}C -TCS σε κάθε υποκυτταρικό κλάσμα και διαιρείται με το συνολικό ποσό της ^{14}C -TCS που λαμβάνεται στο κύτταρο.

5.2.4 Έρευνες υπό συνθήκες πεδίου

Σύμφωνα με την ανασκόπηση, όπως προαναφέραμε, των Wu et al., 2015 αρκετές μελέτες έχουν εξετάσει την πρόσληψη της TCS και TCC, από τα φυτά σε εδάφη που έχουν εμβολιαστεί με TCS και TCC (Boxall et al, 2006, Carter et al, 2014, Eggen et al, 2011), την πρόσληψη από νερό άρδευσης με υπολείμματα TCS και TCC ή με επεξεργασμένα υγρά απόβλητα (Goldstein et al., 2014, Marsoni et al., 2014, Shenker et al., 2011, Wu et al., 2010), καθώς και την πρόσληψη με κοπριά που εφαρμόζεται στο έδαφος (Hu et al., 2010, Kumar et al., 2005), ή λυματολάσπη (ιλύς) (Cortes et al., 2013), ή βιοστερεά (Aryal and Reinhold, 2011, Holling et al., 2012, Prosser et al, 2014). Σε αυτές τις μελέτες παρουσιάζονται οι συντελεστές BCFs μεταξύ των φυτικών ιστών και του εδάφους. Τα αποτελέσματα είναι παρόμοια, όπως προαναφέραμε, με τις υδροπονικές μελέτες, όπου η TCC είχε την υψηλότερη BCF στις ρίζες των φυτών Wu et al., 2015.

Σε σύγκριση, πάντως, με τους συντελεστές BCFs που λαμβάνονται από τις υδροπονικές μελέτες, οι BCFs που λαμβάνονται από μελέτες που πραγματοποιούνται σε έδαφος τα επίπεδα ήταν πολύ χαμηλότερα, υποδεικνύοντας ότι οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των PPCPs και του εδάφους, καθώς και η υποβάθμιση των PPCPs στο έδαφος μείωσε σημαντικά την βιοδιαθεσιμότητα τους στο έδαφος.

Όταν χρησιμοποιούνται βιοστερεά που εφαρμόζονται στο έδαφος, η TCS και TCC προκαλούν ανησυχία λόγω της αφθονίας τους στα βιοστερεά (που αντιστοιχεί στο 65% του συνόλου των PPCPs στα βιοστερεά) (Wu et al., 2015, McClellan and Halden, 2010). Η TCS και TCC βρέθηκε, να προσλαμβάνεται από τις ρίζες των φυτών και στη συνέχεια να μετατοπίζεται προς τους μίσχους, τα φύλλα, ακόμα και τους καρπούς (Wu et al., 2015, Aryal and Reinhold, 2011, Holling et al., 2012, Pennu et al., 2012, Prosser et al., 2014, Wu et al., 2010, Wu et al., 2012).

Οι Sabourin et al., 2012, μελέτησαν την πρόσληψη των οργανικών μικρορύπων συμπεριλαμβανομένου και της TCC και TCS στη ντομάτα, καρότο, πατάτα, και γλυκό καλαμπόκι, σε εδάφη που είχαν χρησιμοποιηθεί βιοστερεά από MEYA.. Παρά το γεγονός ότι TCC και TCS ήταν κυρίαρχα PPCPs που παρατηρούνται στα βιοστερεά, δεν βρέθηκαν στα δείγματα φυτικών ιστών. Αυτά τα αποτελέσματα ήταν διαφορετικά με τα αποτελέσματα που αναφέρονται από τους Prosser et al., 2014, οι οποίοι εξέτασαν τις συγκεντρώσεις της TCS και TCC στα εδάφιμα τμήματα διαφορετικών κηπευτικών καλλιεργειών (πράσινη πιπεριά, καρότο,

αγγούρι, ντομάτα, ραπανάκι και τα φυτά μαρουλιού) που αναπτύσσονται σε έδαφος με εφαρμογή βιοστερεών. Η TCS ανιχνεύθηκε σε αγγούρι και ραπανάκι έως 5,2 ng/g (dry weight) και η TCC ανιχνεύθηκε σε καρότο, πιπεριά, ντομάτα, αγγούρι, έως και 5,7 ng/g (dry weight).

Οι Wu et al, 2014 προσδιόρισαν τα επίπεδα TCS και TCC σε 8 είδη λαχανικών (λαχανικά ρίζας (καρότο), σέλινο, τρία φυλλώδη λαχανικά (μαρούλι, σπανάκι και λάχανο), και τρία οπωροφόρα λαχανικά (αγγούρι, πιπεριά και ντομάτα) που αρδεύονται με επεξεργασμένα λύματα υπό συνθήκες πεδίου, εκτός από το σέλινο που αναπτύχθηκε σε θερμοκήπιο και μεταφυτεύθηκε μετά από περίπου 1 μήνα. Τα πειράματα πεδίου διεξήχθησαν στο Πανεπιστήμιο της Καλιφόρνιας, (Νότια Ακτή Κέντρο Έρευνας και Εκπαίδευσης στο Irvine, CA), μια περιοχή που κάποτε ήταν γνωστή για την εντατική παραγωγή κηπευτικών της. Η τριτοβάθμια επεξεργασία (διήθηση ή όσμωση, αντιόσμωση) νερού, εφαρμόζεται για την παραγωγή και την διανομή νερού στο διαμέρισμα Irvine Ranch. Το πεδίο δοκιμής (21,6 m x 25,5 m) χωρίστηκε σε δύο πιλοτικά τμήματα (παράκτια και νότια της Καλιφόρνια, όπου βρίσκονταν τα αγροτεμάχια) με το ένα πιλοτικό τμήμα να λαμβάνει τριτοβάθμια επεξεργασία λυμάτων για άρδευση και το άλλο τη λήψη των εν λόγω PPCP- με εμβολιασμό στο νερό της άρδευσης.

Για την άρδευση των καλλιεργειών έως τη συγκομιδή χρησιμοποίησαν τριτοβάθμια επεξεργασμένα λύματα χωρίς ή με εμπλουτισμό της κάθε μια PPCPs (TCS και TCC) στα 250 ng / L. Συλλέχθηκαν δείγματα φυτών σε πρόωρα και ώριμα στάδια (Πίνακας 5.6). Η ανάκτηση της TCS στα βρώσιμα δείγματα ήταν $120,6 \pm 20,0$ % και η συχνότητα ανίχνευσης (%) στην άρδευση με τα επεξεργασμένα λύματα αλλά και στην άρδευση με εμβολιασμένο νερό παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.5.

Επίσης στον (Πίνακα 5.7) φαίνονται τα επίπεδα συγκέντρωσης της TCC σε διάφορους φυτικούς ιστούς των λαχανικών που αρδεύθηκαν με εμβολιασμένο νερό υπό συνθήκες πεδίου. Τα δεδομένα εκφράζονται ως ng/g ξηρού βάρους (μέση $\pm$ τυπική απόκλιση, $n = 3$). Να σημειωθεί ότι η TCC δεν ανιχνεύθηκε σε κανένα φυτικό ιστό των λαχανικών που αρδεύθηκαν με τριτοβάθμια επεξεργασμένα λύματα. Συμπερασματικά, τα αποτελέσματα έδειξαν, ότι η συσσώρευση των εν λόγω PPCPs στις καλλιέργειες λαχανικών που αρδεύονται με επεξεργασμένα υγρά απόβλητα υπό συνθήκες πεδίου ήταν μάλλον περιορισμένη (Wu et al, 2014).

Πίνακας 5.5: Συχνότητα ανίχνευσης της TCS και TCC σε βρώσιμα μέρη των καλλιεργούμενων λαχανικών που αρδεύονται με τριτοβάθμια επεξεργασία λυμάτων ή εμβολιασμένο νερό και ανάκτηση (%) σε βρώσιμα μέρη των φυτών (Wu et al, 2014).

Τρόποι άρδευσης/ Συχνότητα ανάκτηση (%)			
Ενώσεις	Άρδευση με επεξεργασμένα υγρά απόβλητα	Άρδευση με εμβολιασμένο νερό	Ανάκτηση (%) σε βρώσιμα δείγματα
TCS	2	2	120,6 ± 20,0
TCC	-	-	73,5 ± 20,9

Πίνακας 5.6: Επίπεδα συγκεντρώσεων της TCS [(ng / g ξηρού βάρους),(μέση ± τυπική απόκλιση, η = 3)], σε βρώσιμους ιστούς των λαχανικών που αρδεύθηκαν με τριτοβάθμια επεξεργασμένα λύματα ή με εμβολιασμένο νερό υπό συνθήκες πεδίου, (Wu et al, 2014).

Άρδευση με επεξεργασμένα λύματα			Άρδευση με εμβολιασμένο νερό	
Φυτικοί ιστοί¹	Πρόωρη φάση των φυτών	Ωριμη φάση των φυτών	Πρόωρη φάση των φυτών	Ωριμη φάση των φυτών
Καρότο (ρίζα)	ΔΑ ²	0,40 ± 0,57	ΔΑ	1,3 ± 2,2

¹ Η TCS δεν ανιχνεύθηκε σε άλλο φυτό της μελέτης.

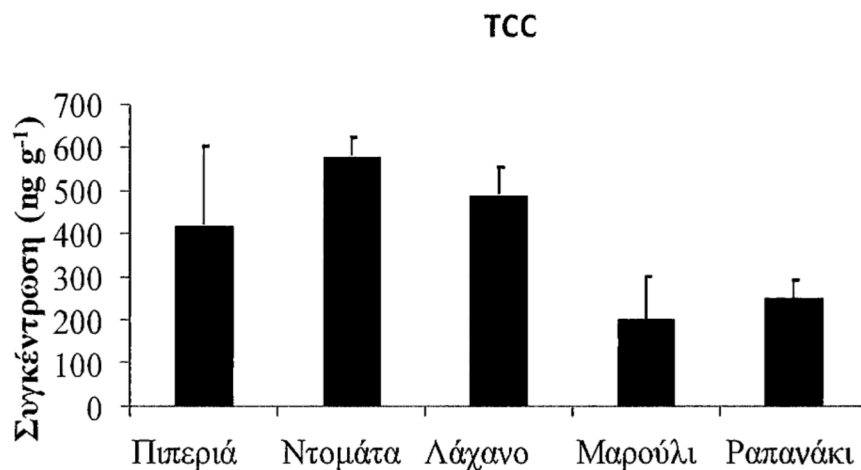
² ΔΑ: Δεν ανιχνεύεται (μη ανιχνεύσιμη συγκέντρωση).

Πίνακας 5.7: Επίπεδα συγκεντρώσεων της TCC [(ng / g ξηρού βάρους), (μέση ± τυπική απόκλιση, η = 3)] σε διάφορους φυτικούς ιστούς των λαχανικών που αρδεύθηκαν με εμβολιασμένο νερό υπό συνθήκες πεδίου, (Wu et al, 2014).

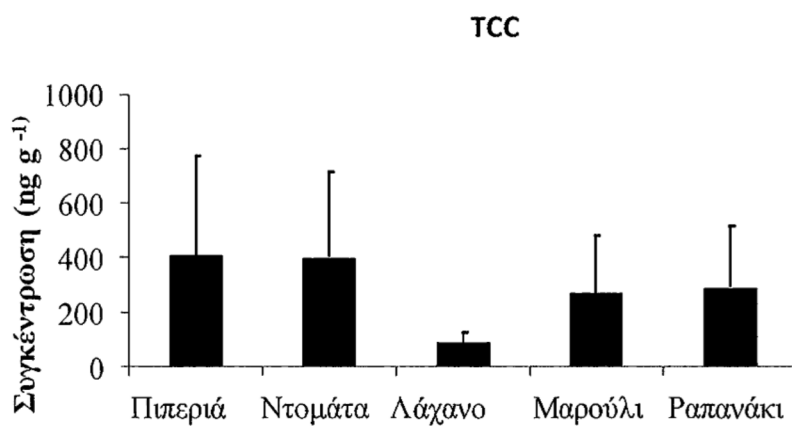
Συγκεντρώσεις (ng / g ξηρού βάρους)		
Φυτικοί ιστοί	Πρόωρη φάση των φυτών	Ωριμη φάση των φυτών
Σέλινο(ρίζα)	2,4 ± 2,0	1,9 ± 0,7
Μαρούλι (ρίζα)	1,5 ± 0,1	3,5 ± 3,7
Λάχανο (ρίζα)	3,9 ± 1,9	2,2 ± 1,3
Σπανάκι (ρίζα)	0,34 ± 0,10	0,18 ± 0,31
Αγγούρι (ρίζα)	0,65 ± 0,32	4,2 ± 0,3
Πιπεριά (ρίζα)	3,4 ± 0,8	5,0 ± 4,1
Ντομάτα (ρίζα)	0,25 ± 0,43	0,24 ± 0,42

Οι ερευνητές Wu et al., 2012 σε ένα άλλο πείραμα που πραγματοποιήθηκε υπό συνθήκες πεδίου παρατήρησαν τα επίπεδα συγκέντρωσης της TCC σε πέντε

διαφορετικές καλλιέργειες λαχανικών (πιπεριά, ντομάτα, ραπανάκι, λάχανο, μαρούλι) στις ρίζες (Σχήμα 5.7), και στους βλαστούς (Σχήμα 5.8). Κατά την στιγμή της συγκομιδής η TCC ανιχνεύθηκε σε όλα τα φυτά που καλλιεργήθηκαν σε έδαφος που εφαρμόζονται επεξεργασμένα βιοστερεά ή επεξεργασμένα στερεά απόβλητα και οι υψηλότερες συγκεντρώσεις παρατηρήθηκαν στις ρίζες των φυτών. Οι υψηλές συγκεντρώσεις μπορεί να αποδοθούν στα επίπεδα υπολειμμάτων στο έδαφος ($768 \pm 86 \text{ ng g}^{-1}$).



Σχήμα 5.7: Συγκέντρωση της TCC (ng g^{-1}) στη ρίζα (Wu et al, 2012).



Σχήμα 5.8: Συγκέντρωση της TCC (ng g^{-1}) στο βλαστό (Wu et al, 2012).

Ο συντελεστής βιοσυγκέντρωσης στην ρίζα (RCF) και ο συντελεστής βιοσυγκέντρωσης στο βλαστό (SCF), κατά τη συγκομιδή, υπολογίστηκαν ως ο λόγος της συγκέντρωσης στη ρίζα προς το έδαφος και ο λόγος της συγκέντρωσης στο βλαστό προς το έδαφος αντίστοιχα. Ο συντελεστής RCF βρέθηκε μεγαλύτερος για τα φυτά πιπεριάς και ακολουθούν τα φυτά του λάχανου και μαρουλιού και εν συνεχεία ραπανάκι και ντομάτα. Παρόμοιες, επίσης, τάσεις ακολουθούν και για τον συντελεστή SCF.

Ο σχετικά υψηλός συντελεστής οκτανόλης νερού ($\text{Log } K_{ow}$) της TCC μπορεί να περιορίσει τη μεταφορά από τις ρίζες στους βλαστούς (Briggs et al., 1982). Σε σύγκριση με την έρευνα των Wu et al., 2010 στα φυτά σόγιας ο συντελεστής RCF για TCC ήταν 2,0 και είναι υψηλότερος από την προηγούμενη έρευνα. Το παραπάνω αποτέλεσμα μπορεί να αποδοθεί κυρίως σε διαφορές στα εδάφη που χρησιμοποιήθηκαν στα δύο πειράματα. Στα πειράματα της μελέτης των Wu et al., 2012 το έδαφος ήταν λιγότερο αμμώδες και είχε υψηλή περιεκτικότητα σε οργανική ύλη (3,0%) έναντι (2,7%) που είχε σε πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στη μελέτη των Wu et al, 2010.

Επίσης προσδιορίστηκε η συγκέντρωση της TCC σε εδάφη που εφαρμόστηκαν βιοστερεά πριν τη σπορά ή πριν την περίοδο φύτευσης πέντε διαφορετικών καλλιεργούμενων φυτών (πιπεριά, ντομάτα, ραπανάκι, λάχανο, μαρούλι) αλλά και μετά την συγκομιδή τους (Πίνακας 5.8). Η συγκέντρωση της TCC ανιχνεύθηκε σε μεγάλο βαθμό, υψηλότερη σε σύγκριση με τις θεωρητικές τιμές των φυτών ελέγχου (free-control). Αυτό οφείλεται στο υψηλό επίπεδο υπολειμματικότητας στο μίγμα βιοστερεών - εδάφους. Επισημαίνεται, ότι υπολείμματα ανιχνεύθηκαν στο έδαφος πριν από την εφαρμογή βιοστερεών ($768 \pm 86,1 \text{ ng g}^{-1}$). Μετά τη συγκομιδή, οι συγκεντρώσεις μειώθηκαν 41,3% σε εδάφη που καλλιεργήθηκαν τα φυτά πιπεριάς ενώ δεν παρατηρήθηκε σημαντική πτωτική τάση για εδάφη που καλλιεργήθηκαν τα άλλα φυτά (Πίνακας 5.8). Ωστόσο η ποσότητα των μελετώμενων ενώσεων στα φυτά αντιπροσωπεύει <1% της αρχικώς προστιθέμενης μάζας. Έτσι η απώλεια που οφείλεται στην απορρόφηση από τα φυτά είναι αμελητέα. Η βιοαποδόμηση ή η πιθανή μη-αντιστρεπτή προσρόφηση, είναι η πιο σημαντική διαδικασία που επηρεάζει την απομείωσή τους στο πεδίο (Wu et al, 2012).

Οι Wu et al, 2012 αξιολόγησαν, μελέτησαν την επίδραση της εφαρμογής ή μη εφαρμογής βιοστερεών σε διαφορετικά φυτά παρακολουθώντας την μεταβολή της υπέργειας βιομάζας των φυτών.

Πίνακας 5.8: Επίπεδα συγκεντρώσεων της TCC (ng g^{-1}) στο έδαφος: α) πριν τη σπορά ή πριν την περίοδο φύτευσης, β) περίοδος μετά τη συγκομιδή (Wu et al, 2012)

Φυτά	Επίπεδα Συγκεντρώσεων στο έδαφος (ng g^{-1})	
	Συγκεντρώσεις πριν τη σπορά των φυτών ή πριν την περίοδο φύτευσης	Συγκεντρώσεις -περίοδος μετά τη συγκομιδή των φυτών
Πιπεριά	399,43 $\pm$ 58,65	475,27 $\pm$ 17,62
Λάχανο	113,67 $\pm$ 18,35	100,07 $\pm$ 8,11
Μαρούλι	218,35 $\pm$ 12,94	143,30 $\pm$ 7,21
Ραπανάκι	100,47 $\pm$ 2,24	64,43 $\pm$ 3,50
Ντομάτα	653,57 $\pm$ 153,08	757,43 $\pm$ 16,03
Φυτά ελέγχου	820 $\pm$ 88,0	733 $\pm$ 94,9

Πίνακας 5.9: Υπέργεια βιομάζα [(g), νωπό βάρος], n = 3 (Wu et al, 2012)

Φυτά	Ένωση:	Triclocarban (TCC)
	Ναι	Βιοστερεά
		Όχι
Πιπεριά	399,43 $\pm$ 58,65	475,27 $\pm$ 17,62
Λάχανο	113,67 $\pm$ 18,35	100,07 $\pm$ 8,11
Μαρούλι	218,35 $\pm$ 12,94	143,30 $\pm$ 7,21
Ραπανάκι	100,47 $\pm$ 12,24	64,43 $\pm$ 3,50
Ντομάτα	653,57 $\pm$ 153,08	757,43 $\pm$ 16,03

Η υπέργεια βιομάζα για τα διάφορα φυτά (καμία εφαρμογή βιοστερεών) και με διαφορετικές επεξεργασίες (με εφαρμογή βιοστερεών) παρουσιάζονται στον παραπάνω Πίνακα 5.9. Για το μαρούλι και το ραπανάκι οι μεταβολές στη βιομάζα είναι σημαντικά υψηλότερες στην επεξεργασία με εφαρμογή βιοστερεών ($p < 0.05$, $n=3$). Αυτό είναι πιθανό να οφείλεται στην ευεργετική θρεπτική τροποποίηση που

παρέχεται στο έδαφος από την εφαρμογή βιοστερεών. Ωστόσο, στατιστικά, δεν παρατηρήθηκε για τις καλλιέργειες των φυτών πιπεριάς, λάχανου και ντομάτας σημαντική διαφορά, γεγονός που υποδηλώνει ότι τα διαφορετικά φυτικά είδη αντιδρούν διαφορετικά στην προσθήκη βιοστερεών (Wu et al, 2012)

Οι Fu et al., 2016 σε μία ερευνά τους προσδιόρισαν τη συσσώρευση της τρικλοζάνης (TCS) και τρικλοκαρβάνης (TCC) στις καλλιέργειες των φυτών ραπανάκι και καρότου που καλλιεργούνται σε διαφορετικά πιλοτικά εδάφη με εφαρμογή και μη εφαρμογή βιοστερεών. Τρία εδάφη (με συντομογραφία A, B, και Γ) με διαφορετικές φυσικοχημικές ιδιότητες συλλέχθηκαν από το επιφανειακό στρώμα (0-10 cm) εδάφους Riverside, CA και Irvine, CA, και επίσης άλλα τρία εδάφη που εφαρμόζονται [2%, 5% και 10% ξηρού βάρους (dry weight basis)] βιοστερεά που προέρχονται από μονάδα επεξεργασίας λυμάτων και αντιπροσωπεύουν περίπου 8, 20 και 40 τόνους / εκτάριο με βάθος ενσωμάτωσης 25 cm και πυκνότητα όγκου εδάφους $1,6 \text{ g / cm}^3$. Οι καλλιέργειες του φυτού ραπανάκι συλλέχθηκαν μετά από 35 ημέρες ανάπτυξης, ενώ οι καλλιέργειες του καρότου συλλέχθηκαν μετά από 70 ημέρες ανάπτυξης. Κατά τη στιγμή της συγκομιδής των φυτών, ελήφθησαν δείγματα εδάφους και αναλύθηκαν για τυχόν επίπεδα υπολειμμάτων συγκέντρωσης της τρικλοζάνης και τρικλοκαρβάνης.

Παρατήρησαν, ότι με βάση τα αρχικά συνολικά επίπεδα συγκέντρωσης (άθροισμα των αιωρούμενων σωματιδίων και των υπολειμμάτων σε βιοστερεά), η TCS διασπάται γρήγορα σε εδάφη που δεν έχουν υποστεί μεταβολή με βιοστερεά. Μεταξύ των τριών αμετάβλητων εδαφών, η απορρόφηση της ήταν πιο γρήγορη στα εδάφη A και B σε σύγκριση με το έδαφος Γ (Πίνακας 5.10). Για παράδειγμα, μετά από 35 ημέρες ανάπτυξης στις καλλιέργειες του φυτού ραπανάκι βρέθηκε στο έδαφος A και B το 2,9 - 3,4% των αρχικών επιπέδων συγκέντρωσης της TCS, ενώ το 15,3% παρέμεινε στο έδαφος Γ. Μια παρόμοια διαφορά παρατηρήθηκε επίσης μετά από 70 ημέρες στις καλλιέργειες του φυτού καρότου.

Σε σύγκριση με τα επίπεδα συγκέντρωσης της TCS τα επίπεδα συγκέντρωσης των υπολειμμάτων της TCC βρέθηκαν περισσότερο ανθεκτικά στα εδάφη που δεν εμβολιάστηκαν με βιοστερεά, με το 35,2 - 55,7% των αρχικών επιπέδων συγκεντρώσεων να παραμένει στο έδαφος 70 ημέρες μετά την επεξεργασία. Επιπλέον, η επίδραση των διαφορετικών τύπων εδαφών ήταν μικρότερη για την TCC σε σύγκριση με την TCS.

Με την εφαρμογή των βιοστερεών, τα επίπεδα υπολειμματικών συγκεντρώσεων της TCS στο τέλος της καλλιέργειας ήταν σημαντικά υψηλότερα σε σύγκριση με την καλλιέργεια που δεν εφαρμόστηκαν βιοστερεά στο έδαφος. Όσο υψηλότερο είναι το ποσοστό προσθήκης βιοστερεών (όπως π.χ 2%, 5%, 10%), τόσο υψηλότερο βρέθηκε το επίπεδο υπολειμματικής συγκέντρωσης της τρικλοζάνης (Πίνακας 5.10). Για παράδειγμα, μετά από 35 ημέρες καλλιέργειας, τα επίπεδα συγκέντρωσης (υπολειμμάτα) της TCS σε εμβολιασμένο έδαφος με 2% βιοστερεά ($549,6 \text{ ng g}^{-1}$) ήταν 8,1 φορές υψηλότερα από το μη εμβολιασμένο έδαφος ($67,6 \text{ ng g}^{-1}$). Τα επίπεδα συγκέντρωσης της TCS αυξήθηκαν περαιτέρω κατά 14,0 και 24,2 φορές στα εδάφη που εμβολιάστηκαν με βιοστερεά 5% και 10% αντίστοιχα.

Παρατηρήθηκε επίσης έντονη επίδραση των βιοστερεών στην ανθεκτικότητα και την εμμονή της TCS σε εδάφη με καλλιέργειες καρότου μετά από 70 ημέρες ανάπτυξης. Επισημαίνεται ότι το έδαφος που χρησιμοποιήθηκε από τους Fu et al., 2016 περιείχε κάποια επίπεδα συγκέντρωσης υπολειμμάτων τρικλοζάνης πριν την εφαρμογή βιοστερεών τα οποία ενδεχομένως συνέβαλαν σε ακόμη μεγαλύτερα επίπεδα συγκέντρωσης υπολειμμάτων της κατά την εφαρμογή βιοστερεών.

Γενικότερα, σε σύγκριση με την τρικλοζάνη (TCS), η εφαρμογή των βιοστερεών στο έδαφος, δεν είχε παρόμοια επίδραση για την τρικλοκαρβάνη (TCC), (Πίνακας 5.10). Τα επίπεδα συγκέντρωσης υπολειμμάτων της TCC ήταν πιο αθεκτικά σε εδάφη που δεν εφαρμόζονται βιοστερεά, ενώ σε εδάφη που έγινε εφαρμογή βιοστερεών βρέθηκαν λιγότερο ανθεκτικά σε σύγκριση με την TCS. Είναι πιθανό η TCC να αποδομήθηκε μέσω διαφορετικών μηχανισμών και η προσθήκη βιοστερεών να συνέβαλε στην βιοαποδόμησή της, αντισταθμίζοντας οποιοδήποτε αποτέλεσμα λόγω της αυξημένης προσρόφησης ή της μειωμένης βιοδιαθεσιμότητας από τα βιοστερεά.

Ωστόσο, η ουσιαστικά αυξημένη ανθεκτικότητα και εμμονή της τρικλοζάνης σε εμβολιασμένα εδάφη με βιοστερεά επιβεβαίωσε ότι τα βιοστερεά μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά την τύχη και τη διαθεσιμότητα ορισμένων PPCPs όπως είναι η TCS και TCC στο έδαφος, γεγονός που μπορεί να επηρεάσει την απορρόφησή τους από τα φυτά.

Πίνακας 5.10: Επίπεδα συγκεντρώσεων ng g^{-1} της TCS και TCC που παραμένουν στο έδαφος (6 τύποι εδαφών) κατά τη στιγμή της συγκομιδή των φυτών σε 35 ημέρες και 70 ημέρες αντίστοιχα ($n = 3$) (Fu et al., 2016).

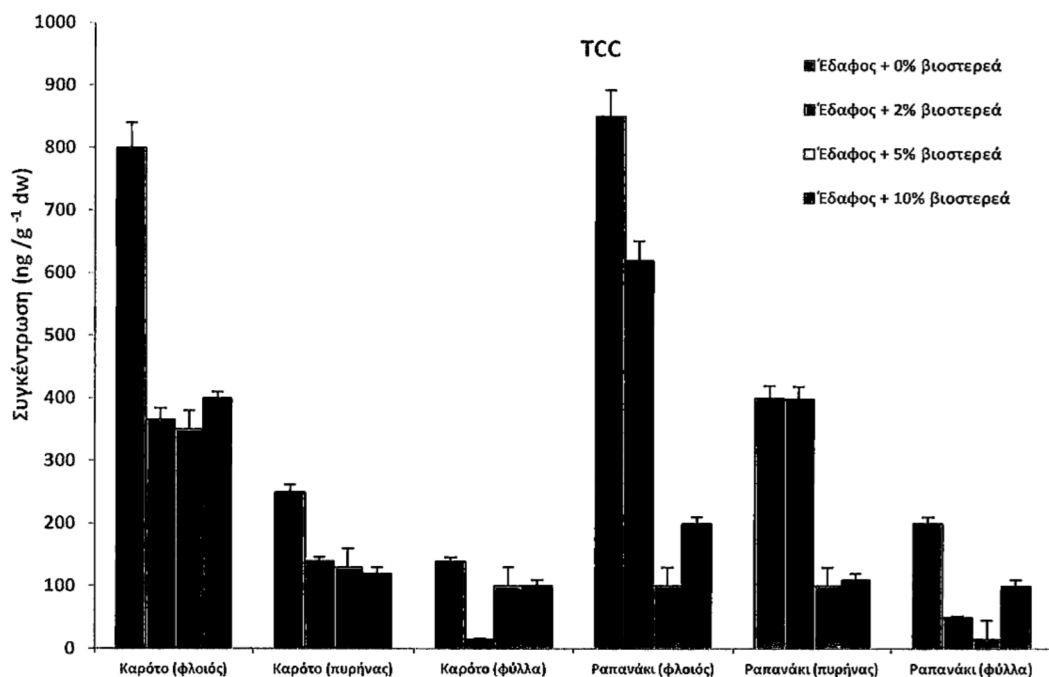
<u>Ενώσεις</u>	<u>TCS</u>		<u>TCC</u>	
<u>Τύποι εδαφών</u>	<u>Ραπανάκι (35 ημ.)</u>	<u>Καρότο (70 ημ.)</u>	<u>Ραπανάκι (35 ημ.)</u>	<u>Καρότο (70 ημ.)</u>
Έδαφος Α (sandy loam)	67,6 ± 12,0	51,5 ± 4,1	1003,2 ± 100,9	1024,3 ± 233,7
Έδαφος(sandy loam+2% βιοστερεά)	549,6 ± 47,3	433,9 ± 62,0	583,3 ± 36,6	544,0 ± 9,8
Έδαφος (sandy loam +5% βιοστερεά)	944,0 ± 76,2	802,3 ± 72,2	766,3 ± 75,3	737,6 ± 18,3
Έδαφος(sandy loam+10% βιοστερεά)	1637,9 ± 136,3	1148,1 ± 91,1	1394,9 ± 113,3	1054,1 ± 136,2
Έδαφος Β (sandy loam)	57,4 ± 20,6	25,9 ± 3,3	819,2 ± 129,6	703,4 ± 73,6
Έδαφος Γ (sandy Clay)	305,4 ± 21,1	116,0 ± 22,0	1320,0 ± 100,4	1114,4 ± 63,2
<u>Σημειώσεις: pH εδάφους:</u> (εδάφη: Α,Β,Γ=6,42, 7,67 και 7,39, αντίστοιχα), (έδαφος + 2%, 5%,10% βιοστερεά = 6,57, 6,51 και 6,42, αντίστοιχα), <u>Ολικός οργανικός άνθρακας:</u> (εδάφη: Α,Β,Γ=0,41, 0,50 και 1,25, αντίστοιχα), (έδαφος + 2%, 5%,10% βιοστερεά =1,21, 2,45 και 3,50, αντίστοιχα)				

Για την καλύτερη αξιολόγηση της επίδρασης των ιδιοτήτων του εδάφους και των βιοστερεών στην πρόσληψη της TCS και TCC από τις καλλιέργειες των φυτών υπολογίσθηκαν οι συντελεστές βιοσυγκέντρωσης (BCFs) και χρησιμοποιήθηκαν για συγκριτική ανάλυση. Οι συντελεστές BCF υπολογίσθηκαν διαιρώντας τη συγκέντρωση σε φυτικούς ιστούς έναντι εκείνης στο έδαφος κατά το χρόνο της δειγματοληψίας. Για τις καλλιέργειες των φυτών ραπανάκι και καρότο ο συντελεστής βιοσυσσώρευσης (BCF) της TCS μειώθηκε δραστικά σε εδάφη που εφαρμόζονται

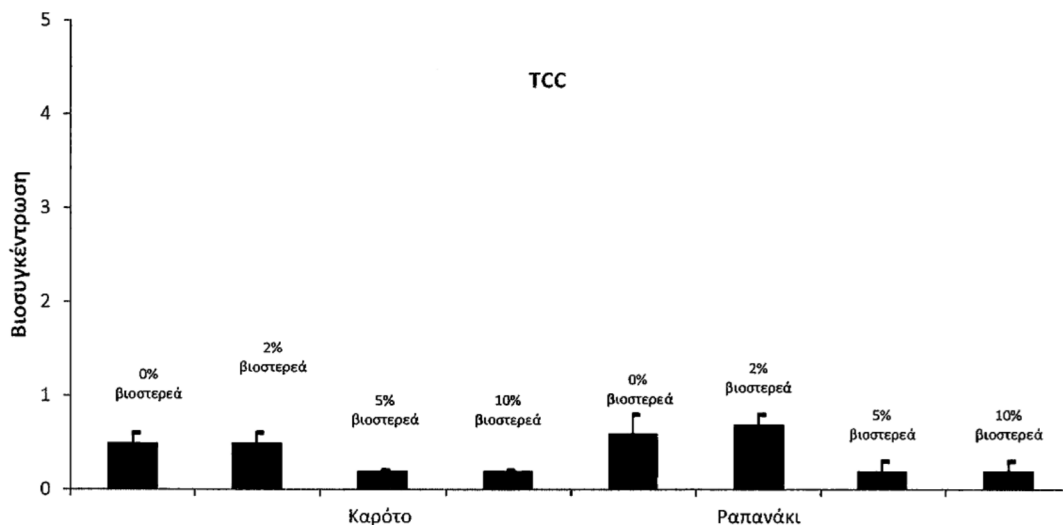
βιοστερεά, ενώ η μείωση της TCC ήταν περιορισμένη. Σε σύγκριση με το μη εμβολιασμένο έδαφος με βιοστερεά, η εφαρμογή 2% βιοστερεών σε έδαφος μείωσε τον συντελεστή BCF της τρικλοζάνης στους βρώσιμους ιστούς των καλλιεργειών ραπανάκι και καρότο κατά 85,4 και 89,3% αντίστοιχα. Για παράδειγμα, ο συντελεστής BCF της TCS στο φλοιό - φλούδα του φυτού ραπανάκι ήταν $2,4 \pm 0,8$ σε μη εμβολιασμένο έδαφος, ο οποίος μειώθηκε μόνο σε 0,3-0,6 στα εμβολιασμένα εδάφη με βιοστερεά, αντικατοπτρίζοντας μια μείωση της τάξεως 4 - 8.

Ανάλογες μειώσεις παρατηρήθηκαν επίσης για τον πυρήνα των καλλιεργειών ραπανάκι και καρότο. Για παράδειγμα, ο συντελεστής BCF της TCS στον πυρήνα του φυτού ραπανάκι ήταν $1,9 \pm 0,4$, και μειώθηκε σε 0,2-0,3 στα εμβολιασμένα εδάφη με βιοστερεά, γεγονός που υποδηλώνει μια μείωση της τάξεως 6,3 - 9,5. Ο μέσος όρος BCFs τόσο της φλούδας όσο και του πυρήνα, σε καλλιέργειες ραπανάκι και καρότο ήταν $2,1 \pm 0,1$ και $6,5 \pm 0,5$, αντίστοιχα, στα μη εμβολιασμένα εδάφη και μειώθηκε σημαντικά ($p < 0,05$) σε $0,30 \pm 0,1$ και $0,69 \pm 0,06$ σε έδαφος εμβολιασμένο με 2 % βιοστερεά, και στη συνέχεια $0,25 \pm 0,17$ και $0,37 \pm 0,05$ σε έδαφος εμβολιασμένο με 5% βιοστερεά. Σε έδαφος εμβολιασμένο με 10% βιοστερεά, ο μέσος όρος BCFs στο βρώσιμο μέρος των καλλιεργειών ραπανάκι και καρότο ήταν μόνο $0,12 \pm 0,04$ και $0,23 \pm 0,02$, αντίστοιχα.

Για την TCC δεν παρατηρήθηκε παρόμοιο αποτέλεσμα. Οι συντελεστές BCFs σε έδαφος που εφαρμόστηκαν 2% βιοστερεά ήταν παρόμοιες με αυτές των μη εμβολιασμένων εδαφών τόσο για τη καλλιέργεια του καρότου όσο και για την καλλιέργεια ραπανάκι. Ο μέσος όρος BCFs της τρικλοκαρβάνης στις καλλιέργειες καρότου (πυρήνας και φλούδα), βρέθηκε χαμηλότερος στα εδάφη με 5 ή 10% βιοστερεά σε σύγκριση με το μη εμβολιασμένο έδαφος ή με 2% εφαρμογή βιοστερεών στο έδαφος, αλλά η διαφορά δεν ήταν στατιστικά σημαντική για το καρότο. Η σημαντική ανασταλτική δράση των βιοστερεών στην πρόσληψη της TCS από τα φυτά έδειξε ότι στην εφαρμογή βιοστερεών σε εδάφη η TCS είχε χαμηλά επίπεδα βιοδιαθεσιμότητας. Αυτό συνέβη λόγω της βραδύτερης αποδόμησης, παρόλο που η προσθήκη βιοστερεών αύξησε σημαντικά τα επίπεδα υπολειμματικής συγκέντρωσης της TCS στο έδαφος κατά το χρόνο της δειγματοληψίας των φυτών. (Πίνακας 2). Σε προηγούμενη μελέτη τους οι (Fu et al., 2016), παρατήρησαν ότι η προσθήκη των βιοστερεών στο έδαφος αυξάνει ταχύτατα την προσρόφηση της TCS. Για παράδειγμα, σε εμβολιασμένο έδαφος με 2% βιοστερεά ο συντελεστής προσρόφησης K_d της TCS ήταν 3,9 φορές μεγαλύτερος σε σχέση με το μη



Σχήμα 5.11: Επίπεδα συγκέντρωσης (ng g⁻¹ dw) της TCC για το καρότο και το ραπανάκι στο φλοιό, τον πυρήνα και τα φύλλα σε έδαφος με 0% βιοστερεά αλλά και εμβολιασμένο έδαφος με βιοστερεά 2%, 5%, 10% (Fu et al., 2016).



Σχήμα 5.12: Συντελεστής βιοσυγκέντρωσης της TCC για το καρότο και το ραπανάκι στη ρίζα σε έδαφος με 0% βιοστερεά αλλά και εμβολιασμένο έδαφος με βιοστερεά 2%, 5%, 10% (Fu et al, 2016).

Επιπλέον, σε πείραμα που διεξήχθη υπό συνθήκες πεδίου στον Καναδά, (Οντάριο), από τους ερευνητές Prosser et al., 2014, κατά τα έτη 2011, 2012, 2013, μελετήθηκαν τα επίπεδα συγκέντρωσης της TCS και TCC στα βρώσιμα μέρη των κηπευτικών καλλιεργειών, όπως της πράσινης πιπεριάς, καρότου, αγγουριού, ντομάτας, ραπανάκι και μαρουλιού που αναπτύσσονται σε έδαφος που εφαρμόζονται βιοστερεά.

Το έτος 2011 η TCS ανιχνεύθηκε πάνω από το όριο ανίχνευσης στο βρώσιμο τμήμα του φυτού αγγουριού, και το υψηλότερο επίπεδο συγκέντρωσης βρέθηκε 4,0 ng/g ξηρού βάρους. Το έτος 2012, επίσης, η TCS ανιχνεύθηκε στο βρώσιμο τμήμα του φυτού ραπανάκι και το υψηλότερο επίπεδο συγκέντρωσης βρέθηκε 5,2 ng/g ξηρού βάρους. Ενώ το έτος 2013 για την TCS δεν παρατηρήθηκαν τιμές πάνω από το όριο ανίχνευσης στο βρώσιμο τμήμα των φυτών καρότου, ραπανάκι και μαρουλιού, (Πίνακας 5.11).

Η TCC ανιχνεύτηκε στο βρώσιμο τμήμα των τεσσάρων (4) κηπευτικών καλλιεργειών (πράσινη πιπεριά, καρότο, αγγούρι, ντομάτα) κατά το έτος 2011 και το υψηλότερο επίπεδο συγκέντρωσης ήταν 5,7 ng/g ξηρού βάρους στον καρπό αγγούρι. Ενώ για το έτος 2012 η TCC δεν ανιχνεύτηκε σε κανένα δείγμα από τα φυτά καρότου ή ραπανάκια. Το 2013 για την TCC δεν παρατηρήθηκαν τιμές πάνω από το όριο ανίχνευσης στο βρώσιμο τμήμα των κηπευτικών καλλιεργειών καρότου, ραπανάκι και μαρουλιού, (Πίνακας 5.12)..

Οι τιμές των συντελεστών BCF για την TCS στο βρώσιμο τμήμα των καλλιεργούμενων φυτών (καρότο, ραπανάκι, αγγούρι, ντομάτα, μαρούλι και πράσινη πιπεριά), κατά τα 3 έτη (2011, 2012, 2013) του πειράματος που διεξήχθη υπό συνθήκες πεδίου παρουσίασαν χαμηλά επίπεδα από <0,10 έως <0,30 με τη μεγαλύτερη τιμή να είναι 0,33 το έτος 2012 στο ραπανάκι (Πίνακας 5.11). Οι τιμές, επίσης, BCF για την TCC στο βρώσιμο τμήμα των παραπάνω καλλιεργούμενων φυτών κατά τα 3 έτη του πειράματος πεδίου (2011, 2012, 2013) παρουσίασαν χαμηλά επίπεδα από <0,11 έως <0,12 με τη μεγαλύτερη τιμή να είναι 0,33 το έτος 2013 στο καρότο, ραπανάκι και μαρούλι (Πίνακας 5.12).

Πίνακας 5.11: Επίπεδα συγκέντρωσης της TCS (ng/g ξηρού βάρους) και συντελεστής βιοσυγκέντρωσης (BCF) (ng/g ξηρού βάρους) σε διαφορετικές καλλιέργειες λαχανικών σε πείραμα υπό συνθήκες πεδίου κατά τη διάρκεια των ετών 2011, 2012, 2013 (Prosser et al., 2014) .

Φυτά	Συγκέντρωση (ng/g ξηρού βάρους)	Βιοσυγκέντρωση (BCF _{TCS})	Έτος
Πράσινη πιπεριά	<2,8	<0,10	2011
Καρότο	<2,8	<0,10	2011
Αγγούρι	<2,8-4,0	0,14	2011
Ντομάτα	<2,8	<0,10	2011
Καρότο	<2,8	<0,18	2012
Ραπανάκι	<2,8-5,2	0,33	2012
Καρότο	<2,8	<0,30	2013
Ραπανάκι	<2,8	<0,30	2013
Μαρούλι	<2,8	<0,30	2013

Πίνακας 5.12: Επίπεδα συγκέντρωσης της TCC (ng/g ξηρού βάρους) και συντελεστής βιοσυγκέντρωσης (BCF) (ng/g ξηρού βάρους) σε διαφορετικές καλλιέργειες λαχανικών σε πείραμα υπό συνθήκες πεδίου κατά τη διάρκεια των ετών 2011, 2012, 2013 (Prosser et al., 2014) .

Φυτά	Συγκέντρωση (ng/g ξηρού βάρους)	Βιοσυγκέντρωση BCF _{TCC}	Έτος
Πράσινη πιπεριά	<2,5–5,1	0,11	2011
Καρότο	<2,5–4,6	0,10	2011
Αγγούρι	<2,5–5,7	0,12	2011
Ντομάτα	<2,5–5,2	0,11	2011
Καρότο	<2,5	<0,11	2012
Ραπανάκι	<2,5	<0,11	2012
Καρότο	<2,5	<0,33	2013
Ραπανάκι	<2,5	<0,33	2013
Μαρούλι	<2,5	<0,33	2013

Οι Calderón-Preciado et al., 2011, διερεύνησαν τα επίπεδα συγκέντρωσης της TCS στο έδαφος και τις καλλιέργειες της περιοχής, (δίνεται αναλυτική περιγραφή

στην ενότητα 4.2.4), καθώς επίσης και του συντελεστή βιοσυσώρευσης (BCF) της. Στον (Πίνακα 5.13) αναφέρονται τα επίπεδα συγκεντρώσεων στο έδαφος [C_{soil} ($\mu\text{g kg}^{-1} \text{ dw}$)], στις καλλιέργειες [C_{crop} ($\mu\text{g kg}^{-1} \text{ dw}$)] της περιοχής, η βιοσυσώρευση (BCF), η συγκέντρωση στα ύδατα άρδευσης ($\mu\text{g L}^{-1}$), καθώς και η προβλεπόμενη συγκέντρωση στους ιστούς των καλλιεργειών μηλιάς και μηδικής, που υπολογίστηκε κατ'εκτίμηση από τα επίπεδα συγκεντρώσεων στα ύδατα άρδευσης, και τα πειραματικά δεδομένα που προέκυψαν από τους (Calderón-Preciado et al., 2011) για τα επίπεδα συγκεντρώσεων στα φύλλα μηλιάς και στη μηδική όπου τα επίπεδα συγκέντρωσης της TCS είναι κάτω από την προβλεπόμενη συγκέντρωση.

Πίνακας 5.13: Επίπεδα συγκεντρώσεων της TCS στο έδαφος, στις καλλιέργειες, στα ύδατα άρδευσης και συντελεστές BCF στον ιστό των καλλιεργειών σε σύγκριση με την προβλεπόμενη συγκέντρωση (Calderón-Preciado et al., 2011).

Συγκέντρωση στο έδαφος C_{soil} ($\mu\text{g kg}^{-1} \text{ dw}$)	Συγκέντρωση στο φυτό C_{crop} ($\mu\text{g kg}^{-1} \text{ dw}$)	Βιοσυσώρευση (BCF)	Συγκέντρωση στο νερό άρδευσης ($\mu\text{g L}^{-1}$)
0,001	1,245	2,941	<0,022
Προβλεπόμενη Συγκέντρωση στον ιστό ($\mu\text{g kg}^{-1}, \text{ dw}$)	Συγκέντρωση στα φύλλα μηλιάς ($\mu\text{g kg}^{-1} \text{ dw}$)	Συγκέντρωση στη μηδική ($\mu\text{g kg}^{-1} \text{ dw}$)	
0,100	0,043	0,024	

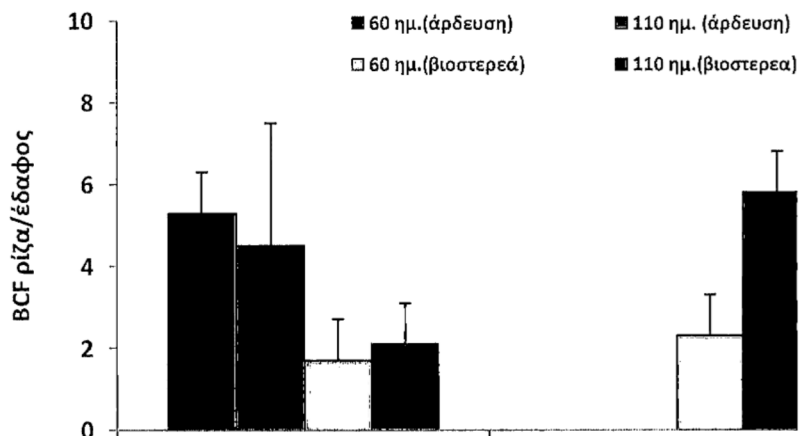
5.2.5 Μελέτες υπό προσομοιωμένες συνθήκες σε καλλιέργειες θερμοκηπίου

Σε πείραμα θερμοκηπίου οι ερευνητές Wu et al., 2010 μελέτησαν μεταξύ άλλων φαρμακευτικών προϊόντων και την πρόσληψη της TCS και TCC σε καλλιέργεια του φυτού σόγιας, που πραγματοποιήθηκε για 60 και 110 ημέρες και αναλύθηκαν για τις δύο ενώσεις στόχους οι φυτικοί ιστοί καθώς και τα εδάφη μετά την εφαρμογή βιοστερεών αλλά και άρδευση με επεξεργασμένα λύματα αντίστοιχα. Τα επίπεδα συγκεντρώσεων της TCS και TCC (ng g^{-1}) ανιχνεύθηκαν αρχικά σε ιστούς της ρίζας και στη συνέχεια παρατηρήθηκε μετατόπιση στα εναέρια μέρη του

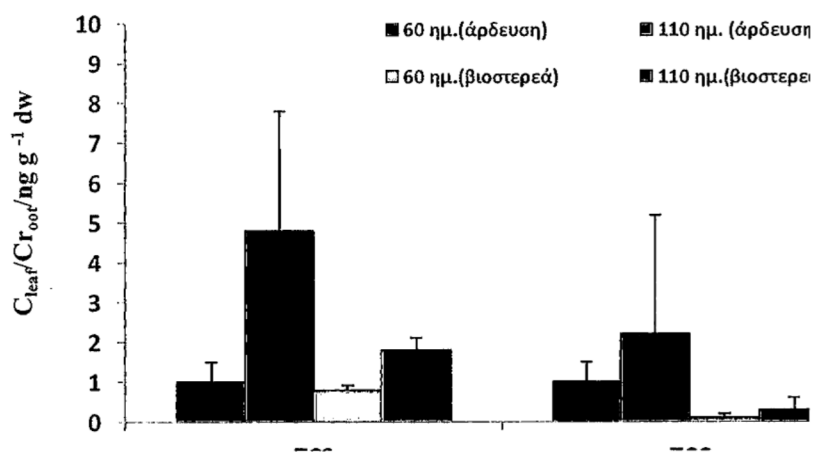
φυτού συμπεριλαμβανομένου και των καρπών. Η TCS ($16,9 \pm 2,6 \text{ ng g}^{-1}$) ανιχνεύθηκε με την υψηλότερη συγκέντρωση στη ρίζα από τα εδάφη που μεταχειρίστηκαν με άρδευση. Μετά από 110 ημέρες TCS ($80,1 \pm 5,6 \text{ ng g}^{-1}$) ανιχνεύθηκε με την υψηλότερη συγκέντρωση στα φύλλα από την μεταχείριση εφαρμογής άρδευσης επεξεργασμένων λυμάτων και η TCC ($168 \pm 34 \text{ ng g}^{-1}$) ανιχνεύθηκε σε ρίζα και ήταν η υψηλότερη συγκέντρωση από την μεταχείριση εφαρμογής βιοστερεών. Επίσης μετά από 110 ημέρες οι ενώσεις TCS και TCC ανιχνεύονται και στους καρπούς του φυτού σόγιας (Wu et al., 2010).

Ο συντελεστής βιοσυσώρευσης (BCF) μεταξύ της ρίζας και του εδάφους παρουσιάζεται στον σχήμα 5.13. Ο συντελεστής βιοσυσώρευσης (BCF) δεν υπολογίστηκε για TCS από την μεταχείριση άρδευσης επειδή δεν ανιχνεύτηκε στο έδαφος.

Επίσης υπολογίστηκε ο λόγος της συγκέντρωσης φύλλου/ρίζας ($C_{\text{leaf}}/C_{\text{root}}$) με στόχο να αξιολογηθεί η μετατόπιση των δύο PPCPs από τη ρίζα στα φύλλα (Σχήμα 5.14). Συγκρίνοντας τις δύο ενώσεις παρατηρήθηκε μια υψηλότερη μετατόπιση ($C_{\text{leaf}}/C_{\text{root}}$) για την TCS μετά από την εφαρμογή άρδευσης 110 ημερών. Αυτό το αποτέλεσμα υποδηλώνει ότι η άρδευση μπορεί επίσης να αυξήσει το δυναμικό μετατόπισης ορισμένων ενώσεων (Wu et al., 2010).

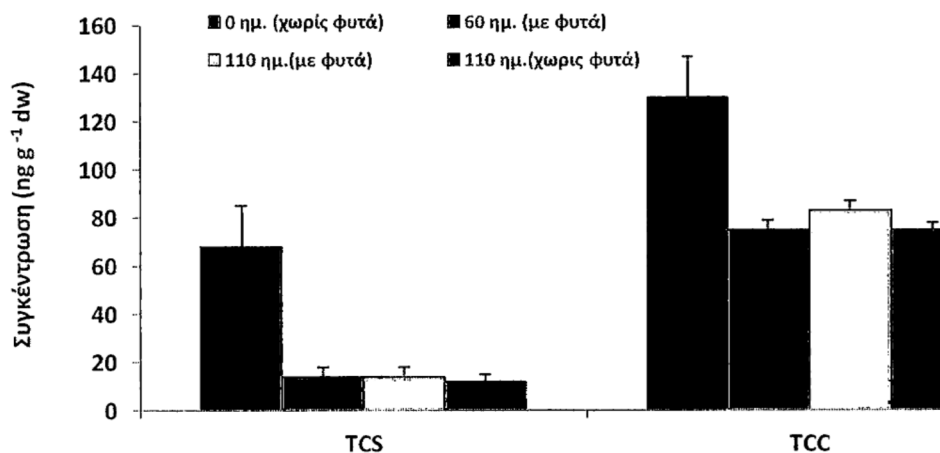


Σχήμα 5.13: Συντελεστής BCF της TCC και TCS μεταξύ ρίζας του φυτού σόγιας και εδάφους (Wu et al., 2010).



Σχήμα 5.14: Αναλογία επιπέδων συγκέντρωσης της TCS και TCC στα φύλλα και στις ρίζες σόγιας (Wu et al., 2010).

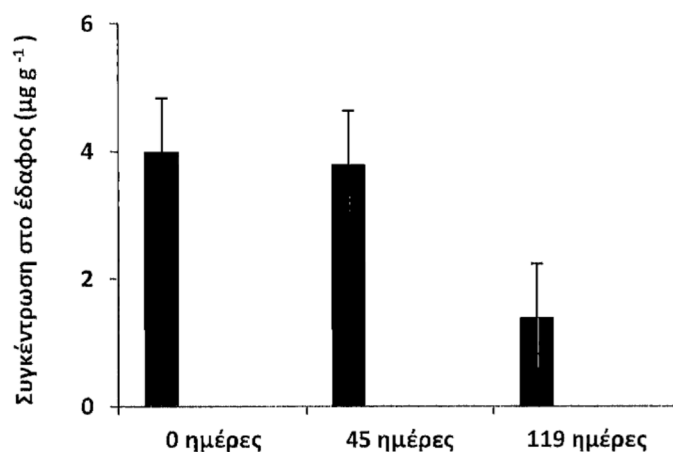
Στο (Σχήμα 5.15) απεικονίζονται τα επίπεδα συγκεντρώσεων των TCS και TCC οι οποίες κατανέμονται σε βιοστερεά τα οποία εφαρμόζονται στο έδαφος με και χωρίς φυτά. Παρατηρήθηκε μείωση των επιπέδων συγκέντρωσης κατά 80 και 37 %, αντίστοιχα σε περίοδο 110 ημερών, ενώ η απώλεια των ενώσεων έλαβε χώρα κυρίως των πρώτων 60 ημερών.



Σχήμα 5.15: Επίπεδα συγκεντρώσεων (ng g^{-1} ξηρού βάρους) των ενώσεων TCS και TCC σε βιοστερεά που εφαρμόζονται σε έδαφος με ή χωρίς φυτά σόγιας (Wu et al., 2010) .

Οι ερευνητές Macherius et al, 2012 σε πείραμα υπό συνθήκες θερμοκηπίου παρατήρησαν τα επίπεδα συγκέντρωσης στις καλλιέργειες, όπως είναι το κριθάρι,

αργοστώδες λιβάδι (*meadow fescue*) και τέσσερις ποικιλίες καρότου, οι οποίες φυτεύτηκαν και καλλιεργούνται σε εδάφη εμβολιασμένα με TCS. Η συγκέντρωση της ένωσης TCS στο έδαφος εξετάστηκε πριν από τη σπορά (ημέρα 0) καθώς και μετά από 49 και 119 ημέρες, αντίστοιχα, καλλιέργειας των φυτών (Σχήμα 5.16). Μετά την συγκομιδή των φυτών, οι ρίζες και τα φύλλα αναλύθηκαν ξεχωριστά και υπολογίστηκαν οι συντελεστές βιοσυγκέντρωσης αντιστοίχως (Πίνακας 5.14). Η TCS ανιχνεύθηκε σε όλα τα μέρη των φυτών καρότου. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις εντοπίστηκαν στη ρίζα και το φλοιό και μειώνονται σταδιακά προς τα εσωτερικά μέρη της ρίζας και τα φύλλα. Για τις καλλιέργειες κριθάρι και αργοστώδες λιβάδι (*meadow fescue*) οι ρίζες τους εμφάνισαν πιο αυξημένα επίπεδα συγκεντρώσεων της TCS σε σύγκριση με τις ρίζες καρότου αλλά δεν ανιχνεύθηκε σε κανένα από τα δείγματα φύλλων, ούτε σε σπόρους κριθαριού (Πίνακας 5.14). Σε αντίθεση με τα φυτά καρότου για τα δύο είδη καλλιέργειας κριθάρι και αργοστώδες λιβάδι (*meadow fescue*) η TCS δύσκολα μετατοπίζεται από τις ρίζες στα φύλλα.



Σχήμα 5.16: Επίπεδα συγκέντρωσης ($\mu\text{g g}^{-1}$) της TCS στο έδαφος μετά από 0, 45, 119 ημέρες, αντίστοιχα. (Macherius et al, 2012).

Ως εκ τούτου η βιοσυσσώρευσή της TCS σε υπέργεια μέρη των παραπάνω φυτών έχει περιορισμένες πιθανότητες να συμβεί. Συνολικά τα επίπεδα συγκεντρώσεων στη ρίζα υπολογίστηκαν από το άθροισμα της συγκέντρωσης που βρέθηκε στο φλοιό και τον πυρήνα της ρίζας. Οι αντίστοιχοι συντελεστές

βιοσυγκέντρωσης (BCF) υπολογίστηκαν σύμφωνα με βάση το ξηρό βάρος του υλικού που αναλύθηκε, (Πίνακας 5.14). (Macherius et al., 2012).

Πίνακας 5.14: Επίπεδα συγκεντρώσεων ($\mu\text{g g}^{-1} \text{dW}$) της TCS στις ρίζες διαφόρων φυτών, στα φύλλα καρότων καθώς και οι αντίστοιχοι συντελεστές βιοσυγκέντρωσης (Macherius et al, 2012) .

Φυτά	Συγκεντρώσεις $\mu\text{g g}^{-1} \text{dW}$	Συντελεστές βιοσυγκέντρωσης
Καρότα Napoli (ρίζα)	0,55 (7)	0,18
Καρότα Napoli (φλοιός ή φλούδες ρίζας)	2,82 (7)	
Καρότα Napoli (πυρήνας ρίζας)	0,14 (4)	
Καρότα Napoli (φύλλα)	0,23 (18)	0,07
Καρότα Amagar (ρίζα)	0,47 (10)	
Καρότα Rothild (ρίζα)	0,31 (33)	
Καρότα Nutri Red (ρίζα)	0,50 (13)	
Κριθάρι (ρίζα)	4,36 (28)	1,43
Αγροστώδες Λιβάδι (ρίζα)	1,11 (49)	0,36

* Στις παρενθέσεις δίνονται οι σχετικές τυπικές αποκλίσεις σε (%) ποσοστό.

5.2.6 Μελέτες εργαστηρίου

Οι Prosser et al., 2014, όπως προαναφέραμε, σε πείραμα εργαστηρίου διερεύνησαν τα επίπεδα συγκεντρώσεων της TCS (ng/g dw) στους ιστούς των φυτών ραπανάκι, καρότου και σόγιας, που καλλιεργήθηκαν σε γλάστρες με το έδαφος που χρησιμοποιήθηκε για τα φυτά να έχει υποστεί εμβολιασμό με βιοστερεά. Οι τιμές του συντελεστή βιοσυγκέντρωσης ρίζας (BCF_{root}) ήταν μεγαλύτερες σε όλα τα είδη του δείγματος στο ήμισυ της διάρκειας του πειράματος σε σχέση με την ολική διάρκεια του πειράματος, (Πίνακας 5.15).

Οι μεγαλύτερες τιμές (BCF_{root}) παρατηρήθηκαν σε ρίζες του φυτού σόγιας με εξαίρεση μια τιμή 49,8 που παρατηρήθηκε σε ρίζες του φυτού καρότου κατά την 45^η ημέρα. Οι μεγαλύτερες τιμές BCF_{root} σε φυτά σόγιας πιθανόν να οφείλονται στο ινώδες ριζικό σύστημα του φυτού σόγιας, με αποτέλεσμα ένα μεγαλύτερο εμβαδόν επιφάνειας προς τον όγκο σε σχέση με το φυτό ραπανάκι και τα ριζικά συστήματα του φυτού καρότου. Στο τέλος της πειραματικής διαδικασίας η μεγαλύτερη τιμή (BCF_{root}) ήταν 6,8 για τις ρίζες του φυτού καρότου, και επόμενη μεγαλύτερη τιμή ήταν 3,1 στις ρίζες του φυτού σόγιας.

Τα επίπεδα του συντελεστή βιοσυγκέντρωσης βλαστού (BCF_{shoot}) για τα φυτά καρότο και τα φυτά σόγιας ήταν χαμηλότερα από τις αντίστοιχες τιμές BCF_{root} (Πίνακας 5.15). Οι περισσότερες τιμές του συντελεστή μετατόπισης για τα φυτά καρότου και τα φυτά σόγιας ήταν κάτω από 1. Τα αποτελέσματα αυτά υποδηλώνουν κάποια πιθανότητα η TCS να συσσωρεύεται στον ιστό κάτω από το έδαφος (ρίζα) με περιορισμένη μετατόπιση σε υπέργειο ιστό. Ωστόσο, όλες οι τιμές του παράγοντα μετατόπισης για τα φυτά ραπανάκι ήταν πάνω από 1 και σημαντικά μεγαλύτερες την 34^η ημέρα από την 19^η ημέρα (Prosser et al., 2014).

Πίνακας 5.15: Συντελεστές βιοσυγκέντρωσης (BCF) της TCS στη ρίζα και στο βλαστό, συντελεστής μετατόπισης από τη ρίζα στο βλαστό (Καναδάς, Οντάριο, έτη 2011, 2012, 2013), (Prosser et al., 2014]

Φυτά	(BCF) στη ρίζα		(BCF) στο βλαστό		Συντελεστής μετατόπισης από τη ρίζα στο βλαστό	
	19 ^η ημ.	34 ^η ημ.	19 ^η ημ.	34 ^η ημ.	19 ^η ημ.	34 ^η ημ.
<u>Ραπανάκι</u>						
A	1,7	0,5	3,8	9,1	2,2	17,1
B	2,3	0,3	4,0	4,7	1,8	16,0
Γ	0,8	0,2	1,3	2,1	1,6	12,8
Δ	1,2	1,6	11,6	7,0	9,4	9,1
E	2,4	0,8	2,8	1,2	1,1	6,9
<u>Καρότο</u>	<u>45^η ημ.</u>	<u>69^η ημ.</u>	<u>45^η ημ.</u>	<u>69^η ημ.</u>	<u>45^η ημ.</u>	<u>69^η ημ.</u>
A	7,5	0,9	1,9	0,8	0,3	1,0
B	2,4	1,1	1,0	0,6	0,4	0,6
Γ	1,8	0,4	1,4	0,7	0,8	1,8
Δ	49,8	6,8	5,7	6,0	0,6	0,9
E	1,7	1,5	1,1	3,9	0,6	0,3
<u>Σόγια¹</u>	<u>54^η ημ.</u>	<u>81^η ημ.</u>	<u>54^η ημ.</u>	<u>81^η ημ.</u>	<u>54^η ημ.</u>	<u>81^η ημ.</u>
A	11,1	3,1	0,3	0,3	0,03	0,6
B	7,6	1,4	0,02	0,09	0,002	0,3
Γ	2,9	0,5	0,1	0,06	0,04	0,5
Δ	14,6	2,7	0,1	1,2	0,008	2,1
E	3,1	2,0	0,04	0,1	0,01	0,5

A: Επεξεργασία βιοστερεών (1), B: Επεξεργασία βιοστερεών (2), Γ: Επεξεργασία βιοστερεών (3),

* A,B,Γ: Τρεις ομάδες όπου τα φυτά καλλιεργούνται σε έδαφος + ανάμιξη βιοστερεών + εμπλουτισμό πρόσθετου TCS και

* δύο ομάδες (Δ, E) όπου έχουμε μόνο εμπλουτισμό TCS χωρίς ανάμιξη βιοστερεών
¹Για τα φυτά σόγιας μελετήθηκαν συγκεντρώσεις TCS σε σπόρους και όχι σε όλο το βλαστό.

5.2.7 Έκθεση, επιπτώσεις στον άνθρωπο και σε οργανισμούς

Οι δύο χημικές ουσίες TCS και TCC με τις αντιμικροβιακές ομοιότητες έχουν πρόσφατα αναγνωρισθεί ως περιβαλλοντικοί ρύποι που έχουν τη δυνατότητα να επηρεάσουν αρνητικά την ανθρώπινη υγεία (Mathews et al, 2014). Η TCS και TCC θεωρούνται επικίνδυνες ουσίες για την υγεία των ανθρώπων από την EPA ή FDA. Σύμφωνα με έρευνα των Wu et al., 2014, όπως προαναφέραμε, βρέθηκε ότι η ετήσια έκθεση του ανθρώπου μόνο για την TCS από την κατανάλωση καρπού της κηπευτικής καλλιέργειας καρότου, που αρδεύεται με το εμβολιασμένο νερό εκτιμάται ότι είναι 0,84 μg ανά κάτοικο. Στα υπόλοιπα επτά (7) λαχανικά της μελέτης δεν υπάρχει καμία αναφορά για έκθεση του ανθρώπου στις ενώσεις αυτές.

Επίσης, σύμφωνα με τους (Calderón-Preciado et al., 2011) για την TCS η ανθρώπινη πρόσληψη από την κατανάλωση 400 g φρούτων και λαχανικών ανά ημέρα βρέθηκε 75 ($\text{ng person}^{-1} \text{ day}^{-1}$), [(WHO), DW: dry weight (ξηρό βάρος), περιεκτικότητα σε νερό = 85% ,(ανθρώπινη κατανάλωση = $0,400 \times 0,15 \times C_{\text{crop}}$)].

Μελέτες σε ζώα έχουν δείξει ότι τα αντιμικροβιακά μπορεί να διαταράσσουν τις ενδοκρινικές λειτουργίες και το κεντρικό νευρικό σύστημα με αποτέλεσμα την περαιτέρω έρευνα (Mathews et al., 2014, Paul et al, 2010, USERA 2002, USFDA 2010).

Σύμφωνα με τους Sanzi Cortez et al., 2012 σε υδρόβιους οργανισμούς όπως είναι τα μύδια (*perna perna*) ανιχνεύθηκε η βιολογική επίδραση της TCS στην ανάπτυξη προνυμφών. Η χαμηλότερη συγκέντρωση (LOAEL) παρατηρούμενης επίδρασης ήταν 0,135 mg/L .

5.3 Εντομοαπωθητικά

5.3.1 N, N-διδαιθυλ-τολουαμίδιο (DEET)

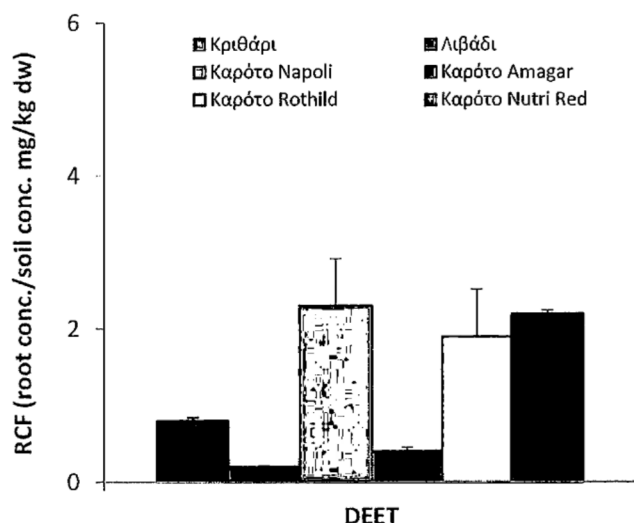
5.3.2 Επίπεδα συγκεντρώσεων και συμπεριφορά του DEET στις καλλιέργειες

Οι Eggen et al., 2013 ερεύνησαν, επίσης, την πρόσληψη και μετατόπιση του εντομοαπωθητικού N, N-διδαιθυλ-τολουαμίδιο (DEET) ($\log K_{ow}$ 2,18) στο κριθάρι, σιτάρι, ελαιοκράμβη, αγροστάδες λιβάδι (*meadow fescue*) και τέσσερις ποικιλίες καρότου. Η ονομαστική αρχική συγκέντρωση DEET στο έδαφος ήταν 1 mg/kg, και η πραγματική αρχική προσδιορισθήσα συγκέντρωση του εδάφους ($n=4$, μέσος όρος $\pm$ τυπική απόκλιση) ήταν $1,00 \pm 0,12$ mg/kg.

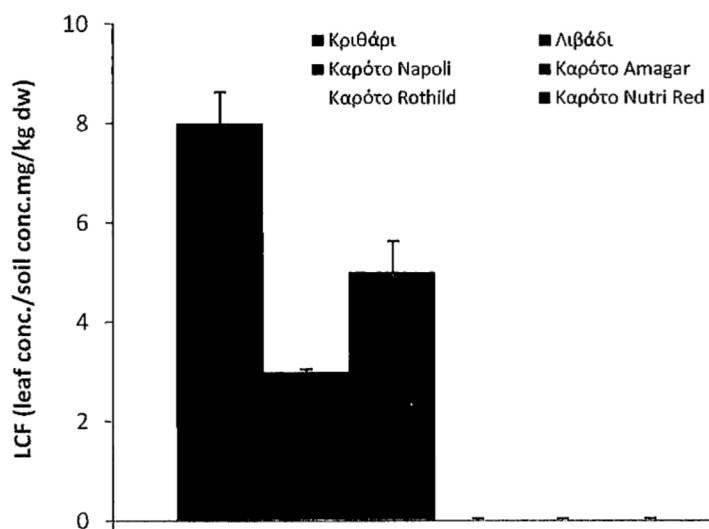
Όλα τα είδη αναπτύχθηκαν σε γλάστρες με έδαφος εμβολιασμένο με επίπεδα συγκεντρώσεων από 0,6-1,0 mg/kg ξηρού βάρους, στο θερμοκήπιο. Οι συντελεστές βιοσυγκέντρωσης για τη ρίζα (RCF), τα φύλλα (LCF) και τους σπόρους (SCF) υπολογίστηκαν ως η συγκέντρωση στα αντίστοιχα φυτικά τμήματα (mg/kg ξηρό βάρος) προς την πραγματική μετρούμενη αρχική συγκέντρωση του εδάφους (mg/kg ξηρό βάρος).

Ο συντελεστής RCF στα καρότα ήταν 0,4 - 2,3. Σύγκριση των συντελεστών RCF μεταξύ των τεσσάρων ποικιλιών καρότου αποκάλυψε σημαντική ($p<0.05$) διαφορά για τις συγκεντρώσεις DEET με υψηλότερα επίπεδα στα είδη cv. Nutri Red σε σχέση με τα είδη cv. Amagar. Παρατηρήθηκε υψηλότερη μέση τιμή RCF στο cv. Napoli και χαμηλότερη στο cv. Amagar (Σχήμα 5.17).

Παρατηρήθηκε υψηλή αναλογία στα φύλλα (Σχήμα 5.18) σε σύγκριση με τη ρίζα για το DEET στο αγροστάδες λιβάδι (*meadow fescue*) (εύρος 20-30). Οι φυσικοχημικές ιδιότητες (Παράρτημα I, Πίνακας 3) του DEET, δηλαδή, μέτρια λιποφιλία και χαμηλή πτητικότητα και η υψηλή ανθεκτικότητα είναι οι πιθανοί λόγοι για τις υψηλές τιμές BCF στα φύλλα.



Σχήμα 5.17: Συντελεστές βιοσυγκέντρωσης (mg/kg ξηρό βάρος) στη ρίζα (RCF) του εντομοαπωθητικού DEET. (Eggen et al., 2013).



Σχήμα 5.18: Συντελεστές βιοσυγκέντρωσης (mg/kg ξηρό βάρος) στα φύλλα (LCF) του εντομοαπωθητικού DEET. (Eggen et al., 2013).

Οι Trapp et al., 2013 σε ένα πείραμα που διεξήχθη υπό συνθήκες θερμοκήπιου, στο Bioforsk Vest Særheim, Νορβηγία, μελέτησαν τις συγκεντρώσεις της ένωσης DEET σε φυτά κριθάρι και καρότο (είδη καρότου: cvs. Napoli, Amagar, Rothild, and Nutri Red) μετά από μία περίοδο προσομοίωσης. Η σύσταση του γεωργικού εδάφους που χρησιμοποιήθηκε ήταν από αργιλώδης άμμο, με χαμηλή

περιεκτικότητα σε οργανικό άνθρακα 0,7%, pH 5,4 και ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων σε 46,6 mmol_ckg⁻¹. Όλα τα είδη φυτών αναπτύχθηκαν σε γλάστρες με έδαφος το οποίο εμβολιάστηκε με διάλυμα που περιείχε την ένωση DEET (από 50 mL σε κάθε γλάστρα). Οι σπόροι πρώτα σπάρθηκαν και διατηρήθηκαν σε θερμοκρασία 14°C μέχρι τη βλάστησή τους και εν συνεχεία μεταφέρθηκαν στο θερμοκήπιο, όπου αρδεύονταν με εμβολιασμένο νερό (pH 7,4, EC 1,5 mScm⁻¹). Οι μετρηθείσες συγκεντρώσεις (mg/kg ξηρό βάρος) καθώς και τα ποσοστά αποδόμησης της ένωσης DEET στα παραπάνω είδη φυτών είχαν, προηγουμένως, διερευνηθεί σε άλλη μελέτη από τους Eggen et al., 2012 και τα δεδομένα που βρέθηκαν από τα πειράματά τους αναφέρονται στον παρακάτω (Πίνακα 5.16). Τα πειραματικά δεδομένα των Eggen et al., 2012 για τα είδη φυτών που προαναφέραμε επιλέχθηκαν από τους Trapp et al., 2013 για να μελετήσουν, όπως αναφέρεται παρακάτω, τα επίπεδα συγκεντρώσεων μετά από μια περίοδο προσομοίωσης.

Πίνακας 5.16: Μετρηθείσες συγκεντρώσεις (mg/kg dw) της ένωσης DEET σε έδαφος, σε διάφορα φυτά και ποσοστά αποδόμησης (Eggen et al., 2012)

Επίπεδα συγκεντρώσεων στο έδαφος	Φυτά	Επίπεδα συγκεντρώσεων	Ποσοστό αποδόμησης ⁴	Εκτιμώμενο ποσοστό αποδόμησης ⁵
1,02	Κριθάρι (ρίζα)	0,82		
	Κριθάρι (στέλεχος) ¹	7,6		
	Κριθάρι (σπόροι)	<DL ³		
	Καρότο (ρίζα) ²	0,36–2,67, 1,89 (μέση τιμή)		
	Καρότο (φύλλα)	4,18		
			Δ.Α. ⁶	0,009

¹ Κριθάρι (στέλεχος) = είναι τα φύλλα και το στέλεχος.

² Καρότο (ρίζα) = είναι φλούδα και πυρήνας.

³ <DL όριο ανίχνευσης (0,01 mg / kg dw).

⁴ Ποσοστό αποδόμησης που ελήφθησε από τα πειράματα [Deg. rate exp. (day⁻¹)].

⁵ Εκτιμώμενο ποσοστό αποδόμησης [Deg. rate est. (day⁻¹)].

⁶ Δ.Α. = Δεν ανιχνεύεται (μη ανιχνεύσιμη συγκέντρωση).

Ο Πίνακας 5.17 δείχνει τις προσδιορισθήσες συγκεντρώσεις (mg/kg ξηρό βάρος) της ένωσης DEET στο έδαφος (μέγιστη συγκέντρωση στο τέλος της πειραματικής περιόδου), στις ρίζες, στους βλαστούς, στα φύλλα, και στους σπόρους κατά τη

συγκομιδή. Οι συγκεντρώσεις του DEET στα φύλλα ήταν χαμηλές, με μέγιστη συγκέντρωση 0,57 $\mu\text{g} / \text{kg dw}$. Ένας πιθανός λόγος είναι η χαμηλή προσρόφηση της ένωσης DEET από την ιλύ και συνεπώς η μικρή είσοδος για τα πεδία, και ίσως η ατμοσφαιρική εναπόθεση από τον αέρα, (Trapp et al., 2013). Στον Πίνακα 5.17 αναφέρεται η τελική μέγιστη συγκέντρωση στο έδαφος. Λόγω της εναπόθεσης από τον αέρα, οι συγκεντρώσεις μετά από περίοδο ενός έτους είναι υψηλότερες στο βαθύτερο στρώμα του εδάφους (στρώμα 3) για το DEET. Το συνολικό ποσό έκπλυσης του DEET για τα υπόγεια ύδατα κατά το χρονικό διάστημα ενός έτους είναι 0,33 $\mu\text{g} / \text{m}^2$, ενώ η μέγιστη συγκέντρωση στο έκπλυμα ήταν 4,3 ng/L .

Πίνακας 5.17: Υπολογισμένη συγκέντρωση ($\mu\text{g/kg dw}$) του DEET στο έδαφος και σε προϊόντα συγκομιδής για το σενάριο πεδίου (Trapp et al, 2013).

Μέγιστη συγκέντρωση - τέλος της πειραματικής περιόδου ($\mu\text{g/kg dw}$)	Συγκέντρωσεις σε διάφορα μέρη φυτών ($\mu\text{g/kg dw}$)					Έκπλυση ($\mu\text{gm}^{-2}\text{a}^{-1}$)
	Έδαφος	Ρίζες	Βλαστοί	Φύλλα	Σπόροι	
	$3,4 \times 10^{-3}$	18×10^{-3}	30×10^{-3}	566×10^{-3}	38×10^{-3}	0,33

Στον Πίνακα 5.18 δίνονται οι μετρηθείσες συγκεντρώσεις για το DEET στη λυματολάσπη, οι ποσότητες λυματολάσπης που εφαρμόστηκαν στο πεδίο (40 t / ha), και οι προκύπτουσες συγκεντρώσεις στο ανώτερο στρώμα του εδάφους πάχους (20 cm). Επίσης στον Πίνακα 5.18 φαίνεται η συχνότητα ανίχνευσης [ποσοστό επί τοις εκατό (%)] σε βρώσιμους ιστούς των λαχανικών που αρδεύονται με τριτοβάθμια επεξεργασία λυμάτων και με εμβολιασμένα νερά (Wu et al., 2014). Παρουσιάζονται, ακόμη, οι απώλειες (σε ποσοστό επί τοις εκατό (%) της συνολικής απώλειας) από το ανώτερο στρώμα του εδάφους [απώλεια από τον αέρα (%), πρόσληψη από τα φυτά (%), έκπλυση (%), αποικοδόμηση (%)]. (Trapp et al., 2013)

Πίνακας 5.18: Επίπεδα συγκεντρώσεων στη λυματολάσπη, υπολογισμένη ποσότητα λυματολάσπης που εφαρμόστηκε σε πεδία, συγκέντρωση στο ανώτερο στρώμα έδαφους, υπολογισμός διεργασιών απώλειας (επί τοις εκατό της συνολικής απώλειας) από το ανώτερο στρώμα του εδάφους 1, συχνότητα ανίχνευσης σε βρώσιμους ιστούς των λαχανικών που αρδεύονται με τριτοβάθμια επεξεργασία λυμάτων και εμπλουτισμένα νερά.

<u>Ένωση</u>	<u>DEET</u>	<u>Αναφορές</u>
C _{sludge} (μg/Kg dw) Μετρηθείσες συγκεντρώσεις λυματολάσπης	1,35 ¹	¹ Υπολογιζόμενη από συγκέντρωση σε λύματα (0,15 μg/L, Reemtsma et al., 2006) and K _d - OC×K _{OC} , OC-12 %
Υπολογισμένη ποσότητα λυματολάσπης που εφαρμόστηκε στο πεδίο (μg/m ²)	5,4	Trapp et al., 2013
² C _{soil} (μg/kg dw) Συγκέντρωσεις στο έδαφος	0,083	Trapp et al, 2013
³ (%)Πρόσληψη από τα φυτά	56,0	Trapp et al, 2013
(%) Συχνότητα ανίχνευσης σε βρώσιμους ιστούς των λαχανικών που αρδεύονται με τριτοβάθμια επεξεργασία λυμάτων	9	Wu et al, 2014
(%) Συχνότητα ανίχνευσης σε βρώσιμους ιστούς των λαχανικών που αρδεύονται με εμπλουτισμένα νερά	7	Wu et al., 2014
³ (%) Απώλεια από τον αέρα	19,7	Trapp et al., 2013
³ (%) Έκπλυση	24,0	Trapp et al., 2013
³ (%) Αποδόμηση	0,3	Trapp et al., 2013

(²Λόγω εφαρμογής λυματολάσπης προς το ανώτερο στρώμα του εδάφους πάχους 20 (cm) εκατοστών)

(³ Υπολογίστηκαν διεργασίες απώλειας (επί τοις εκατό της συνολικής απώλειας) από το ανώτερο στρώμα του εδάφους 1)

Οι Wu et al., 2014 μελέτησαν 8 είδη λαχανικών, συμπεριλαμβανομένων των λαχανικών ρίζας (καρότο), ένα στέλεχος λαχανικών (σέλινο), τρία φυλλώδη λαχανικά (μαρούλι, σπανάκι και το λάχανο) και τρία οπωροφόρα λαχανικά (αγγούρι, πιπεριά, και ντομάτα), που αρδεύονται με επεξεργασμένα λύματα υπό συνθήκες πεδίου σε αγροτεμάχια της Καλιφόρνιας (έδαφος με pH 6,8) (αναλυτική περιγραφή δίνεται στην ενότητα 5.2.4.) Εκτός από το σέλινο, το οποίο αναπτύχθηκε σε θερμοκήπιο και μεταμοσχεύθηκε μετά από περίπου 1 μήνα τα υπόλοιπα φυτά αναπτύχθηκαν από σπόρους στο χωράφι. Χρησιμοποιήθηκε τριτοβάθμια επεξεργασία λυμάτων για την άρδευση των καλλιεργειών έως τη συγκομιδή. Συλλέχθηκαν δείγματα φυτών σε πρόωρα και ώριμα στάδια (Πίνακας 5.19). Επίσης, οι συγκεντρώσεις DEET στην τριτοβάθμια επεξεργασία λυμάτων και τα εμπλουτισμένα νερά μετρήθηκαν περιοδικά, και τα αποτελέσματα έδειξαν 181 ± 160 ng / L και 225 ± 41 ng / L, αντίστοιχα (Wu et al, 2014). Η συχνότητα ανίχνευσης (%) στη μέθοδο ελέγχου (blank) ήταν 100 και τα επίπεδα συγκέντρωσης (ng / g) ήταν $1,7 \pm 1,0$ (0,2-4,0).

Πίνακας 5.19: Επίπεδα συγκεντρώσεων του DEET σε φυτικούς ιστούς λαχανικών που αρδεύονται με τριτοβάθμια επεξεργασία λυμάτων ή εμβολιασμένα νερά υπό συνθήκες πεδίου σε πρόωρα και ώριμα στάδια [τα δεδομένα εκφράζονται ως ng / g ξηρού βάρους (μέση $\pm$ τυπική απόκλιση, $n = 3$)] και σε έδαφος με βιοστερεά ή χωρίς βιοστερεά σε ng / g ξηρού βάρους.

Φυτά	Επίπεδα συγκεντρώσεων σε φυτά με διαφορετικούς τρόπους καλλιέργειας και άρδευσης	Χώρα, Τοποθεσία Έτος	Αναφορές
Καρότα ρίζες	$2,8 \pm 0,2^{1,3}$ $3,6 \pm 0,3^{1,4}$	Καλιφόρνια	Wu et al., 2014
Αγγούρι (ρίζα)	$4,3 \pm 2,0^{1,3}$ & $3,5 \pm 3^{2,3}$ $6,9 \pm 1,7^{1,4}$ & $9,3 \pm 2,6^{2,4}$		
Πιπεριά (ρίζα)	$2,4 \pm 0,76^{1,3}$ & $1,1 \pm 1,9^{2,3}$ $5,8 \pm 2,4^{1,4}$ & $2,9 \pm 2,5^{2,4}$		
Γλυκό καλαμπόκι	$0,33^5$ & $0,06 \pm 0,02^6$		
Καρότα	$0,22^5$ & $0,03 \pm 0,01^6$	Καναδάς- Επαρχία Οντάριο - Απρίλ. 2009 έως Σεπτ. 2010	Sabourin et al., 2012
Ντομάτα	$0,272^5$ & $0,019^6$		

¹ Πρόωρος φάση. ² Ωριμη φάση.

³ Συγκεντρώσεις στην τριτοβάθμια επεξεργασία των λυμάτων. ⁴ Εμπλουτισμένα νερά.

⁵ Επίπεδα συγκεντρώσεων στα φυτά ng/g ξηρό βάρος σε έδαφος απουσία βιοστερεών(01 δείγμα).

⁶ Επίπεδα συγκεντρώσεων στα φυτά ng/g ξηρό βάρος σε έδαφος με επεξεργασία βιοστερεών(03 δείγματα).

Στα βρώσιμα δείγματα των καλλιεργειών που αρδεύονταν με τριτοβάθμια επεξεργασία λυμάτων καθώς και με εμβολιασμένα νερά ανιχνεύθηκε η ένωση DEET. Επίσης ανιχνεύθηκε σε δείγματα φυτικών ιστών όπως στη ρίζα των καρότων (ng/g ξηρό βάρος) που αρδεύονταν με επεξεργασμένα λύματα (Πίνακας 5.19). Τα αποτελέσματα όμως των Sabourin et al., 2012 σε φυτά που καλλιεργήθηκαν σε έδαφος που εφαρμόζονταν βιοστερεά και σε σύγκριση με δείγμα των φυτών που καλλιεργήθηκαν σε έδαφος που δεν είχε υποβληθεί σε επεξεργασία με βιοστερεά δείχνουν ότι το δυναμικό για πρόσληψη της ένωσης DEET σε καλλιέργειες λαχανικών υπό κανονικές συνθήκες πεδίου είναι πολύ χαμηλό (Πίνακας 5.19). Οι συγκεντρώσεις στα βιοστερεά είναι 6,89 ng/g ξηρό βάρος.

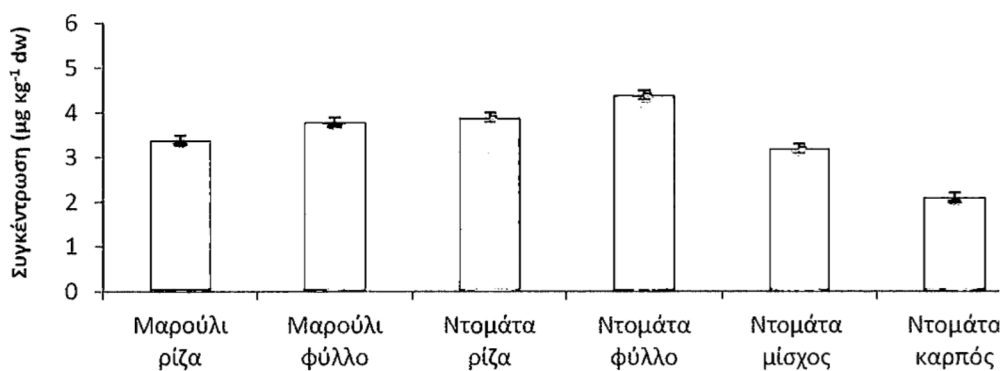
5.4 Φαρμακευτικές ενώσεις

5.4.1 Καρβαμαζεπίνη(CBZ)

5.4.2 Επίπεδα συγκεντρώσεων και συμπεριφορά της CBZ στις καλλιέργειες

5.4.3 Έρευνες υπό συνθήκες υδροπονίας

Οι (Zheng et al., 2014) μελέτησαν σε ένα υδροπονικό σύστημα, την πρόσληψη CBZ σε μαρούλια και ντομάτες, που αναπτύχθηκαν σε θρεπτικό διάλυμα εμπλουτισμένο με αρχική συγκέντρωση της ένωσης στα $50 \mu\text{g L}^{-1}$. Η CBZ ανιχνεύθηκε σε σημαντικά υψηλότερες συγκεντρώσεις $\mu\text{g kg}^{-1}$ dw στα φύλλα μαρουλιού απ' ότι στις ρίζες (Σχήμα 5.19). Αυτό το αποτέλεσμα υποδηλώνει ότι η CBZ μπορεί εύκολα να μεταφερθεί από τις ρίζες του μαρουλιού στα φύλλα και να συσσωρευτεί στο βρώσιμο τμήμα του λαχανικού. Παρόμοια αποτελέσματα ανιχνεύθηκαν και στη ντομάτα με υψηλότερες συγκεντρώσεις στα φύλλα. Συγκέντρωσεις της CBZ βρέθηκε και στον καρπό ντομάτας (Σχήμα 5.19).



Σχήμα 5.19: Συγκέντρωση της CBZ σε διάφορα μέρη των φυτών μαρουλιού και ντομάτας (ρίζες, φύλλα, μίσχος, καρπός), που καλλιεργήθηκαν υδροπονικώς σε θρεπτικό διάλυμα που περιέχει την εν λόγω ένωση σε συγκέντρωση $50 \mu\text{g L}^{-1}$. Η τυπική απόκλιση των τριπλών δειγμάτων εμφανίζεται ως γραμμές σφάλματος (Zheng et al., 2014).

Με βάση την υψηλή τιμή pK_a της CBZ η ένωση βρίσκεται στην ουδέτερη (μη ιονισμένη) μορφή της στο θρεπτικό διάλυμα διευκολύνοντας τη μεταφορά της από τις ρίζες του μαρουλιού στα φύλλα. Κατά συνέπεια, η CBZ συσσωρεύθηκε σε ένα μεγαλύτερο ποσοστό στα φύλλα του μαρουλιού παρά στις ρίζες. (Πίνακας 5.20).

Επίσης αναλύθηκαν ξεχωριστά οι ρίζες, οι μίσχοι, τα φύλλα και οι καρποί από τα φυτά ντομάτας για να ερευνηθεί η πρόσληψη, η μετατόπιση και η συσσώρευση της CBZ σε διάφορα μέρη του φυτού. Η CBZ εμφάνισε επίσης την υψηλότερη συγκέντρωση στα φύλλα ($25,752 \mu\text{g kg}^{-1}$, dw), όπως και στην περίπτωση των πειραμάτων στο μαρούλι. Οι συγκεντρώσεις της CBZ στα φύλλα της τομάτας ήταν υψηλότερες από αυτά των ριζών και των στελεχών της ντομάτας.

Πίνακας 5.20: Παράγοντας Μετατόπισης της CBZ από τις ρίζες των φυτών προς τα τμήματα που βρίσκονται επάνω από το έδαφος και βιοσυσσώρευση στα μαρούλια και τις ντομάτες. (Zheng et al., 2014).

Φυτά	Συντελεστής Βιοσυσσώρευσης	Παράγοντας Μετατόπισης
Μαρούλι (ρίζα)	49,2	
Μαρούλι (φύλλα)	142	
Ντομάτα (ρίζα)	55,0	
Ντομάτα (μίσχος)	24,2	
Ντομάτα (φύλλα)	515	
Ντομάτα (καρπός)	2,80	
Μαρούλι		2,88
Ντομάτα		9,85

Οι Herklotz et al., 2010 στην ερευνά τους, που πραγματοποιήθηκε υπό συνθήκες υδροπονίας, επέλεξαν το λάχανο και ένα είδος φυτού κράμβης (*Wisconsin Fast Plants*) για να προσδιορίσουν την πρόληψη και τη συσσώρευση των φαρμακευτικών ενώσεων συμπεριλαμβανομένης της CBZ από τα φυτά. Η CBZ ανιχνεύθηκε στις ρίζες και τα φύλλα του λάχανου. Οι μέγιστες συγκεντρώσεις CBZ $98,87 \text{ ng g}^{-1}$ υγρού βάρους ανιχνεύθηκαν στη ρίζα των φυτών λάχανου, ενώ ανιχνεύθηκε, επίσης, στο περίβλημα (κάψα) των σπόρων αλλά και στα φύλλα / μίσχους / ρίζες της κράμβης (*Brassica rapa*). Στον Πίνακα 5.21 δίνονται οι συγκεντρώσεις, υγρού βάρους (WW) και ξηρού βάρους (dw), για το λάχανο και την κράμβη και οι παράγοντες βιοσυσσώρευσης (BAFs), (Herklotz et al., 2010).

Πίνακας 5.21: Επίπεδα συγκεντρώσεων της (CBZ), σε υγρό βάρος (WW) και ξηρό βάρος (dw), σε υδροπονική καλλιέργεια λάχανου και κράμβης και οι παραγόντες βιοσυσσώρευσης (BAFs), (Herklotz et al., 2010)

<u>Λάχανο</u>		<u>Κράμβη</u>	
Μέση συγκέντρωση ww φύλλα/μίσχοι (ng g ⁻¹) ¹	19,34 (14,28)	Μέση συγκέντρωση ww φύλλα/ μίσχοι /ρίζες (ng g ⁻¹) ¹	28,84 (6,293)
Μέση συγκέντρωση ww ρίζας (ng g ⁻¹) ¹	98,87 (8,569)	Μέση συγκέντρωση ww σπόροι/περίβλημα σπόρων (ng g ⁻¹) ¹	24,06 (7,606)
Μέση συγκέντρωση dw φύλλα/ μίσχοι (ng g ⁻¹) ¹	22,73 (14,30)	Μέση συγκέντρωση dw φύλλα/ μίσχοι /ρίζες (ng g ⁻¹) ¹	107,37 (6,291)
Μέση συγκέντρωση dw ρίζας (ng g ⁻¹) ¹	2288,66 (8,568)	-	-
BAF ² : ww φύλλα/ μίσχοι	0,0654	BAF ² : ww φύλλα/ μίσχοι /ρίζες	0,0976
BAF ² : ww ρίζας	0,3352	BAF ² : ww σπόροι/περίβλημα σπόρων	0,0817
BAF ² : dw φύλλα/ μίσχοι	0,078	BAF ² : dw φύλλα/ μίσχοι /ρίζες	0,3627
BAF ² : dw ρίζας	7,763	-	-

¹ Οι τιμές σε παρένθεση αντιπροσωπεύουν το ποσοστό της σχετικής τυπικής απόκλισης για n = 3 δείγματα.

² Παράγοντας βιοσυσσώρευσης είναι ο λόγος της συγκέντρωσης της φαρμακευτικής ένωσης σε φυτικούς ιστούς προς τη συγκέντρωση της φαρμακευτικής ένωσης με την οποία εμπλουτίστηκε το θρεπτικό διάλυμα.

Οι Wu et al., 2013, ερεύνησαν τη συσσώρευση της CBZ σε τέσσερα λαχανικά (μαρούλι, σπανάκι, αγγούρι, και πιπεριά) που αναπτύχθηκαν για 21 ημέρες σε θρεπτικά υδροπονικά διαλύματα με συγκέντρωση CBZ 0,5 ή 5 μg L⁻¹, pH θρεπτικού διαλύματος 6,5. Η κατώτερη συγκέντρωση (0,5 μg L⁻¹) ήταν εντός του εύρους των επιπέδων που συχνά έχει αναφερθεί να ανιχνεύεται σε επεξεργασμένα λύματα για την CBZ και άλλες ενώσεις PPCPs, ενώ το υψηλότερο επίπεδο (5 μg L⁻¹) συμπεριλήφθηκε για να διευκολύνει τις μετρήσεις και να επικυρώνει την επεξεργασία και τους προσδιορισμούς στο χαμηλότερο επίπεδο. Η καρβαμαζεπίνη συχνά ανιχνεύεται σε επίπεδα γύρω στο 0,5 μg L⁻¹ σε επεξεργασμένα λύματα (Kim et al.,

2007). Οι (Shenker et al., 2011) ανέφεραν ότι στο Ισραήλ το επίπεδο της καρβαμαζεπίνης στα επεξεργασμένα λύματα που χρησιμοποιούνται για άρδευση θα μπορούσε να είναι τόσο υψηλό όσο $3 \mu\text{g L}^{-1}$.

Σύμφωνα με τους (Wu et al., 2013), για τα φυτά που καλλιεργήθηκαν σε διάλυμα συγκέντρωσης $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$, η CBZ ανιχνεύθηκε σε όλα τα φύλλα των φυτών σε σχετικά υψηλά επίπεδα ($2,9$ έως 67 ng g^{-1}). Για το αγγούρι και την πιπεριά, η πρόσληψη στα φύλλα και στους μίσχους/στελέχη μπορεί να αντικατοπτρίζει μόνο τη δυνατότητα για πιο βραδεία συσσώρευση στους καρπούς. Ανιχνεύθηκε επίσης στις ρίζες και για τα φυτά που καλλιεργήθηκαν σε διάλυμα συγκέντρωσης $5 \mu\text{g L}^{-1}$. Στα φύλλα και τα στελέχη, η καρβαμαζεπίνη ανιχνεύθηκε σε όλα τα δείγματα και στα τέσσερα λαχανικά σε σχετικά υψηλά επίπεδα ($23 - 5,2 \times 10^2 \text{ ng g}^{-1}$). Η βιοσυσσώρευση στα φύλλα ($\text{BCF}_{\text{leaf}} = 5,1 - 1,2 \times 10^2 \text{ L kg}^{-1}$) έδειξε επίσης σχετικά υψηλή συσσώρευση και ήταν συγκρίσιμη με αυτή των φύλλων αγγουριού ($4,6 - 24 \text{ L kg}^{-1}$ φρέσκιας βιομάζας), (Shenker et al., 2011), αλλά ήταν πολύ υψηλότερη από ότι στο λάχανο ($0,078 \text{ L kg}^{-1}$) ή στην κράμβη (*Brassica rapa*) ($0,36 \text{ L kg}^{-1}$) (Herklotz et al., 2010).

Μόλις ένα ξενοβιοτικό λαμβάνεται από τις ρίζες, μπορεί να μεταφερθεί (ανοδική πορεία) μέσω, της διαπνοής και να κατανεμηθεί στα άλλα μέρη του φυτού (Simonich και Hites, 1995). Οι Shenker et al., 2011 αναφέρουν ότι η CBZ μετατοπίζεται στο αγγούρι κυρίως μέσω του ξηλώδους ιστού [ξηλώδες αγγειακό σύστημα (ξύλωμα)] υπό την επίδραση της διαπνοής. Ο παράγοντας μετατόπισης (TF), ο οποίος υπολογίστηκε, ως ο λόγος της συγκέντρωσης στα φύλλα προς τη συγκέντρωση στη ρίζα ($\text{C}_{\text{leaf}} / \text{C}_{\text{root}}$) ήταν μεγαλύτερος από 1 για την CBZ (Wu et al., 2013), υποδεικνύοντας ότι η CBZ μετατοπίζεται από τις ρίζες στα φύλλα και / ή στα στελέχη. Η μετατόπιση της καρβαμαζεπίνης ήταν σε συμφωνία με προηγούμενες έρευνες που έγιναν σε φυτά σόγιας, στο αγγούρι, ρύζι, και στο μπιζέλι (Shenker et al., 2011, Tanoue et al., 2012, Winker et al., 2010, Wu et al., 2010). Για παράδειγμα, Shenker et al., 2011 ανέφεραν ότι το κλάσμα της καρβαμαζεπίνης στα φύλλα του αγγουριού αντιπροσώπευε το 76-84% της συνολικής πρόσληψης και είχε τη δυνατότητα να μεταφερθεί στον καρπό. Τα ευρήματά των Wu et al., 2013, ότι η καρβαμαζεπίνη εύκολα μετατοπίζεται από τις ρίζες προς τα φύλλα συμφωνούν με τις έρευνες των Shenker et al., 2011 και Tanoue et al., 2012. Ωστόσο, οι Herklotz et al., 2010 διαπίστωσαν ότι η CBZ είχε υψηλότερο δυναμικό συσσώρευσης στις ρίζες του λάχανου από ό, τι στα φύλλα ($\text{TF} = 0,01$).

5.4.4 Έρευνες υπό συνθήκες πεδίου

Οι Riemenschneider et al., 2016 ερεύνησαν τα επίπεδα συγκέντρωσης της CBZ σε διάφορα φυτικά όργανα (ρίζα, βλαστό, φύλλα, καρπούς) σε δέκα (10) διαφορετικά λαχανικά (όπως τα φυλλώδη λαχανικά, λαχανικά ρίζας και καρπούς Λαχανικών), που αρδεύονται με νερό του ποταμού Zarqa υπό πραγματικές συνθήκες πεδίου. Στον Πίνακα 5.22 δίνεται η μέση συγκέντρωση (ng/g ξηρού βάρους) της CBZ. Επίσης να σημειωθεί, ότι οι συγκεντρώσεις της CBZ σε δείγματα νερού του ποταμού Zarqa κυμάνθηκαν μεταξύ 1,2 – 2,4 µg/L.

Πίνακας 5.22: Επίπεδα μέσης συγκέντρωσης της CBZ [ng/g d.w.], (n=2), σε δέκα διαφορετικά είδη λαχανικών που αρδεύονται με νερό του ποταμού Zarqa (JO) υπό πραγματικές συνθήκες πεδίου (Riemenschneider et al., 2016).

Καλλιέργειες		Ρίζα	Βλαστός	Φύλλα	Καρποί
Λαχανικά (Καρποί)	Μελιτζάνα	192,6	14,0	77,6	32,2
	Κολοκύθι	69,0	9,3	41,9	6,8
	Ντομάτα	26,7	40,9	-	5,0
	Πιπεριά	40,0	30,2	-	8,3
	Λάχανο	61,4	-	79,0	9,8
Φυλλώδη	Ρόκα	37,6	7,5	60,7	-
Λαχανικά	Μαιντανός	40,8	-	90,6	-
	Μαρούλι	26,7	-	215,7	-
Λαχανικά	Πατάτα	76,6	59,6	173,1	-
ρίζας	Καρότο	13,9	-	61,2	-

Οι Calderón-Preciado et al., 2011 διερεύνησαν τη συγκέντρωση και τη βιοσυσώρευση (BCF) της CBZ στο έδαφος, σε γεωργικό αρδευτικό δίκτυο στην βορειοανατολική Ισπανία, Βαρκελώνη, κατά τα έτη 2008, 2009 (δίνεται αναλυτική περιγραφή στην ενότητα 4.2.4), σε καλλιέργειες της περιοχής και τα αποτελέσματα δίνονται παρακάτω στον Πίνακα 5.23.

Πίνακας 5.23: Συγκέντρωση στο έδαφος, στις καλλιέργειες ($\mu\text{g kg}^{-1} \text{ dw}$) και BCF της CBZ. (Calderón-Preciado et al., 2011).

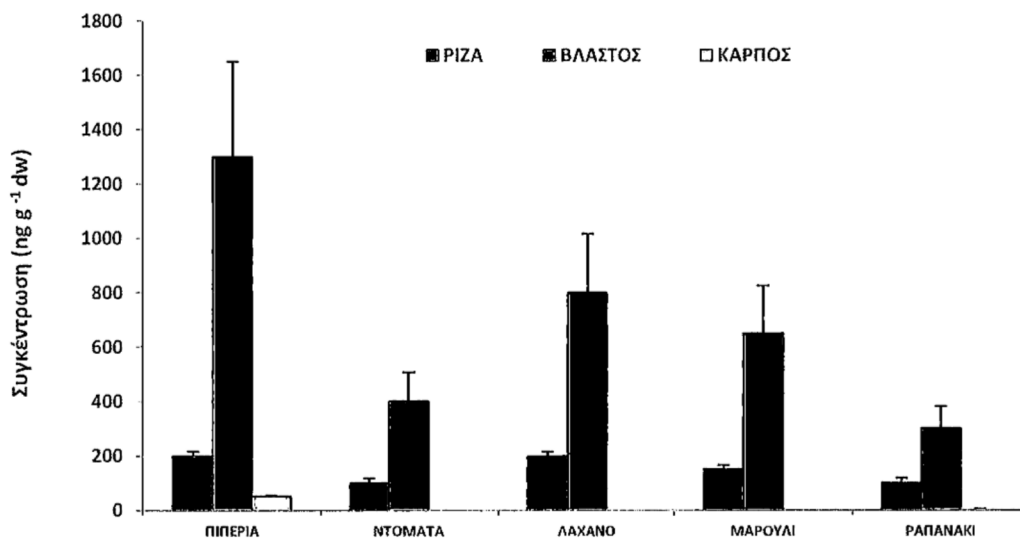
Συγκέντρωση στο έδαφος $C_{\text{soil}} (\mu\text{g kg}^{-1} \text{ dw})$	Συγκέντρωση στο φυτά $C_{\text{crop}} (\mu\text{g kg}^{-1} \text{ dw})$	Βιοσυσώρευση (BCF)
0,102	0,102	0,288

Συμφωνα με τον Πίνακα 5.24 η συγκέντρωση της CBZ που προσδιορίστηκε ήταν χαμηλότερη από τις προβλεπόμενες συγκεντρώσεις (Calderón-Preciado et al., 2011).

Πίνακας 5.24: Πραγματική συγκέντρωση ιστού σε σύγκριση με την προβλεπόμενη συγκέντρωση της CBZ στους ιστούς. (Calderón-Preciado et al., 2011)

Συγκέντρωση στο νερό άρδευσης ($\mu\text{g L}^{-1}$) (min-max) mean	Προβλεπόμενη Συγκέντρωση στον ιστό ($\mu\text{g kg}^{-1}, \text{ dw}$)	Συγκέντρωση στα φύλλα μηλιάς ($\mu\text{g kg}^{-1}$) (min-max) mean dw)	Συγκέντρωση στη μηδική (<i>Alfalfa</i>) ($\mu\text{g kg}^{-1}$) (min-max) mean dw)
(0,121–0,136) 0,13	(0,196–0,221) 0,21	0,043	0,024

Οι Wu et al., 2012 ερεύνησαν σε πείραμα πεδίου πέντε καλλιέργειες λαχανικών (πιπεριά, ντομάτα, ραπανάκι, λάχανο, μαρούλι) τα επίπεδα συγκεντρώσεων CBZ στις ρίζες, στους βλαστούς και στους καρπούς (Σχήμα 5.20). Η CBZ κατά τη στιγμή της συγκομιδής ανιχνεύθηκε σε όλα τα φυτά που καλλιεργήθηκαν σε εδάφη που χρησιμοποιήθηκαν επεξεργασμένα βιοστερεά. Παρατηρήθηκε συσχέτιση μεταξύ του συντελεστή RCF και των λιπιδίων που περιέχονται στην ρίζα. Η ικανότητα πρόσληψης των οργανικών ενώσεων σε διαφορετικά είδη φυτών ποικίλλει ευρέως. Το περιεχόμενο των λιπιδίων της ρίζας έχει βρεθεί να επηρεάζει την πρόσληψη υδρόφοβων οργανικών ενώσεων (Simonich και Hites, 1995). Οι θετικές συσχετίσεις μεταξύ της περιεκτικότητας των λιπιδίων των φυτών και των παραγόντων συγκέντρωσης της ρίζας (RCF) έχουν παρατηρηθεί επίσης σε προηγούμενες έρευνες (Schwab et al., 1998. Gao και Zhu, 2004).



Σχήμα 5.20: Συγκεντρώσεις CBZ στα φυτά που καλλιεργούνται σε έδαφος εμπλουτισμένο με βιοστερεά (μέση τιμή $\pm$ τυπική απόκλιση, $n=3$), (Wu et al., 2012).

Η πρόσληψή της CBZ από τα φυτά επηρεάζεται από τις φυσικοχημικές ιδιότητές της και την αλληλεπίδρασή της με το έδαφος. Η συμπεριφορά πρόσληψης μεταξύ των διαφορετικών φυτικών ειδών δεν μπορεί να αποδοθεί μόνο στην περιεκτικότητα των λιπιδίων που περιέχονται στη ρίζα (Wu et al., 2012).

Σε σύγκριση με άλλες ενώσεις που ερευνήθηκαν στην παραπάνω μελέτη οι συγκεντρώσεις της CBZ στις ρίζες βρέθηκαν χαμηλότερες, μετά την TCC, ενώ στους βλαστούς, η CBZ είχε τις υψηλότερες συγκεντρώσεις, γεγονός που υποδηλώνει δυνητική μετατόπιση από τη ρίζα μέχρι τους υπέργειους ιστούς. Ωστόσο, οι συγκεντρώσεις της CBZ στους καρπούς της πιπεριάς και της ντομάτας ήταν σχετικά χαμηλές. Παρόμοια αποτελέσματα παρατηρήθηκαν σε προηγούμενες μελέτες του φυτού σόγιας (Wu et al., 2010b). Αυτή η παρατηρούμενη τάση υποδηλώνει ότι η μετατόπιση της CBZ από τα στελέχη στους καρπούς είναι περιορισμένη. Πιθανότατα η CBZ υπόκειται διεργασίες υποβάθμισης ή αραίωσης στον καρπό.

Οι τιμές του συντελεστή συγκέντρωσης στην ρίζα (RCF) και του συντελεστή συγκέντρωσης στους βλαστούς (SCF) για την CBZ βρέθηκαν να είναι υψηλότερες από τις άλλες ενώσεις. Γενικά οι τιμές RCF ήταν μεγαλύτερες για τα φυτά πιπεριάς, και ακολουθούν το λάχανο και το μαρούλι και εν συνεχεία το ραπανάκι και η ντομάτα. Οι τιμές του συντελεστή SCF ακολούθησαν παρόμοιες τάσεις, ήταν, όμως, τουλάχιστον τρεις φορές υψηλότερες από τις RCF σε όλα τα φυτά, γεγονός που

υποδηλώνει άμεσα τη μεταφορά από τη ρίζα στο βλαστό, πιθανώς μέσω της διαπνοής των φυτών. (Πίνακας 5.25).

Πίνακας 5.25: Συντελεστής συγκέντρωσης στην ρίζα (RCF) και συντελεστής συγκέντρωσης στους βλαστούς (SCF) της CBZ σε διαφορετικά φυτά (μέση τιμή $\pm$ τυπική απόκλιση, $n=3$), (Wu et al., 2012).

Φυτά	RCF	SCF
Πιπεριά	$3,34 \pm 1,20$	$23,37 \pm 7,34$
Ντομάτα	$1,06 \pm 0,14$	$4,16 \pm 0,39$
Λάχανο	$1,62 \pm 0,37$	$8,28 \pm 4,00$
Μαρούλι	$1,66 \pm 0,36$	$7,42 \pm 1,51$
Ραπανάκι	$1,12 \pm 0,50$	$3,42 \pm 1,03$

Προηγούμενη έρευνα (Wu et al., 2010) διερεύνησε την πρόσληψη PPCPs σε καλλιέργεια σόγια και ο συντελεστής RCFs για την CBZ, ήταν 2,8 υψηλότερος από αυτούς που αναφέρθηκαν στην παραπάνω μελέτη. Αυτό μπορεί να αποδοθεί κυρίως στις διαφορές στα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των εδαφών που χρησιμοποιήθηκαν στα δύο πειράματα. Στην τελευταία μελέτη, το έδαφος είχε μικρότερα ποσοστά άμμου και υψηλή περιεκτικότητα σε οργανική ύλη (3,0% έναντι 2,7% στην προηγούμενη μελέτη).

Οι Herklotz et al., 2010, όπως είδαμε πιο πριν, μελέτησαν την πρόσληψη της καρβαμαζεπίνης στο λάχανο και σε κράμβη (*Brassica rapa*) με τη χρήση υδροπονικών συστημάτων. Η RCF για το λάχανο ήταν πολύ υψηλότερη σε σχέση με τα αποτελέσματα από τη μελέτη των Wu et al., 2012, πιθανότατα λόγω της υδροπονικής καλλιέργειας στο θρεπτικό διάλυμα όπου η συγκέντρωση της CBZ δεν απομειώνεται λόγω απορρόφησης στο έδαφος. Η αλληλεπίδραση των ενώσεων με το έδαφος μπορεί να μειώσει σημαντικά τις δυνατότητες πρόσληψής τους από τα φυτά. Ωστόσο, ο συντελεστής SCF είναι πολύ χαμηλότερος σε σύγκριση με την μελέτη των Wu et al., 2012, γεγονός που υποδηλώνει ότι η μετατόπιση της CBZ από τη ρίζα μέχρι τα υπέργεια μέρη στο λάχανο μπορεί να είναι περιορισμένη.

Οι ερευνητές Wu et al, 2014 πραγματοποίησαν πειράματα πεδίου σε αγροτεμάχια της Καλιφόρνιας (έδαφος με pH 6,8), μια περιοχή που ήταν κάποτε γνωστή για την εντατική παραγωγή κηπευτικών της. Προσδιόρισαν, λοιπόν, τα επίπεδα της CBZ σε οχτώ λαχανικά συμπεριλαμβανομένων λαχανικών ρίζας

(καρότο), ένα στέλεχος λαχανικών (σέλινο), τρία φυλλώδη λαχανικά (μαρούλι, σπανάκι, λάχανο) και τρία οπωροφόρα λαχανικά (αγγούρι, πιπεριά και ντομάτα), που αρδεύονται με επεξεργασμένα λύματα υπό συνθήκες πεδίου. Αυτές οι καλλιέργειες, έχει αναφερθεί ό,τι αρδεύονται με επεξεργασμένα λύματα στις ΗΠΑ ή αλλού. Εκτός από το σέλινο, το οποίο αναπτύχθηκε σε θερμοκήπιο και μεταμοσχεύθηκε μετά από ένα (1) μήνα περίπου, τα υπόλοιπα φυτά αναπτύχθηκαν από σπόρους στο χωράφι. Τα πολοτικά τεμάχια δοκιμής (21,6 m και 25,5 m) χωρίστηκαν σε δύο τμήματα, με το ένα τμήμα να λαμβάνει άρδευση με τριτοβάθμια επεξεργασμένα λύματα και το άλλο να λαμβάνει νερό άρδευσης εμβολιασμένο με PPCPs. Τα δύο τμήματα ήταν σε απόσταση 3,9 m μεταξύ τους για να αποφεύγεται η διασταυρούμενη επιμόλυνση. Το έδαφος ήταν αργιλώδες, προσχωσιγενές με συνολικό οργανικό άνθρακα στο 0,42% και πηλό στο 19%. Τα τμήματα των παράκτιων περιοχών και νότια της Καλιφόρνια, όπου βρίσκονταν τα αγροτεμάχια, έχουν μεσογειακό κλίμα, με σποραδικές βροχοπτώσεις που συμβαίνουν μόνο κατά τους χειμερινούς μήνες. Σύμφωνα με την τοπική γεωργική πρακτική, οι θερινές καλλιέργειες (αγγούρι, καρότο, πιπεριά, ντομάτα) αρδεύονταν περίπου δύο φορές την εβδομάδα, ενώ οι χειμερινές καλλιέργειες (το μαρούλι, το σπανάκι, το λάχανο και το σέλινο) αρδεύονταν σε μειωμένες συχνότητες, συνήθως μία φορά ανά εβδομάδα λόγω των διαλειπουσών βροχοπτώσεων και των χαμηλότερων θερμοκρασιών.

Ως εκ τούτου, το καλοκαίρι τα αρδευόμενα λαχανικά έλαβαν σημαντικά περισσότερες συνολικές φορτίσεις CBZ (39 mg) από ό,τι το χειμώνα (7,7 mg). Δείγματα των επεξεργασμένων λυμάτων και των εμπλουτισμένων νερών ελήφθησαν σε τακτά χρονικά διαστήματα κατά τη διάρκεια της μελέτης. Επιπλέον, δείγματα εδάφους των πιλοτικών τεμαχίων συλλέχθηκαν πριν από την μελέτη για τον προσδιορισμό των επιπέδων των PPCPs στο έδαφος. Έγινε δειγματοληψία σε όλα τα λαχανικά δύο φορές: την πρώτη φορά πριν από το μέγεθος συγκομιδής (πρόωρα στάδια) και τη δεύτερη φορά όταν οι καλλιέργειες ήταν έτοιμες (ώριμα στάδια) για κατανάλωση. Τα δείγματα μεταφέρθηκαν στο εργαστήριο μέσα σε 4 ώρες από τη δειγματοληψία, όπου χωρίστηκαν σε ρίζες, βλαστούς, φύλλα, και φρούτα, πλύθηκαν με νερό βρύσης και με απιονισμένο νερό. Έγινε εκχύλιση δειγμάτων και ανάλυση με υγρή χρωματογραφία (UPLC) σε συνδυασμό με φασματομετρία μάζας (ESI-MS / MS). Η συγκεντρώση της CBZ στα τριτοβάθμια επεξεργασμένα λύματα και τα εμβολιασμένα νερά προσδιορίζονταν περιοδικά, και τα αποτελέσματα ήταν $4,2 \pm 6,0$ και 225 ± 68 , αντίστοιχα.

Πίνακας 5.26: Επίπεδα συγκεντρώσεων CBZ (ng/g ξηρού βάρους) που ανιχνεύθηκαν σε φυτικούς ιστούς των λαχανικών που αρδεύονται με τριτοβάθμια επεξεργασία των λυμάτων ή εμβολιασμένα νερά υπό συνθήκες πεδίου.

Φυτά	Επίπεδα συγκεντρώσεων που ανιχνεύθηκαν σε φυτά με διαφορετικούς τρόπους και σε διαφορετικές φάσεις καλλιέργειας		Χώρα-τοποθεσία-Έτος	Αναφορές
Σέλινο	0,01±0,01 ^{1,3}	-		
(στέλεχος)	0,64±0,13 ^{1,4}	0,40±0,08 ^{2,4}		
Σέλινο (ρίζα)	0,04±0,01 ^{1,3}	0,01±0,01 ^{2,3}		
	1,8±0,7 ^{1,4}	0,60±0,15 ^{2,4}		
Μαρούλι	0,02±0,03 ^{1,3}	0,04±0,01 ^{2,3}		
(φύλλα)	2,5±0,3 ^{1,4}	1,4±0,8 ^{2,4}		
Μαρούλι	-	-	Καλιφόρνια	Wu et al., 2014
(ρίζα)	1,6±0,4 ^{1,4}	1,0±0,5 ^{2,4}		
Λάχανο	0,04±0,01 ^{1,3}	-		
(φύλλα)	2,4±0,4 ^{1,4}	0,18±0,04 ^{2,4}		
Λάχανο (ρίζα)	0,05±0,02 ^{1,3}	0,02±0,02 ^{2,3}		
	1,9±0,2 ^{1,4}	0,74±0,17 ^{2,4}		
Λάχανο	-	0,04±0,01 ^{2,3}		
(εξωτερικό φύλλο)	-	2,5 ± 0,5 ^{2,4}		
Σπανάκι	0,01±0,02 ^{1,3}	0,01±0,02 ^{2,3}		
(φύλλο)	0,16±0,04 ^{1,4}	0,09±0,04 ^{2,4}		
Σπανάκι (ρίζα)	0,01±0,03 ^{1,3}	Δ.Α. ⁵		
	1,4±0,3 ^{1,4}	0,25±0,02 ^{2,4}		
Καρότο (ρίζα)	-	-		
	0,29±0,12 ^{1,4}	0,21±0,05 ^{2,4}		
Αγγούρι (ρίζα)	-	-		
	0,44 ± 0,08 ^{1,4}	1,6 ± 0,1 ^{2,4}		
Αγγούρι	-	0,02±0,02 ^{2,3}		
(καρπός)	0,46±0,12 ^{1,4}	0,51±0,07 ^{2,4}		
Πιπεριά (ρίζα)	-	0,01±0,01 ^{2,3}		
	1,6 ± 0,6 ^{1,4}	1,9 ± 0,1 ^{2,4}		
Πιπεριά	-	-		
(καρπός)	0,09 ± 0,13 ^{1,4}	0,35±0,42 ^{2,4}		
Ντομάτα	-	-		
(στέλεχος)	0,18±0,08 ^{1,4}	0,22±0,17 ^{2,4}		
Ντομάτα	0,01±0,02 ^{1,3}	-		
(φύλλα)	2,1 ± 1,1 ^{1,4}	3,7 ± 2,6 ^{2,4}		
Ντομάτα	-	-		
(ρίζα)	0,95±0,79 ^{1,4}	0,50±0,03 ^{2,4}		
Ντομάτα	-	-		
(καρπός):	-	0,19±0,32 ^{2,4}		
Καρότο	110,2 (3,1)		Israel, 2011, 2012	Malchi et al, 2014
Γλυκοπατάτα	113,8 (1,8)			

¹Πρόωρος φάση. ²Ωριμη φάση. ³Τριτοβάθμια επεξεργασία λυμάτων. ⁴Εμπλουτισμένα νερά. ⁵ΔΑ: Δεν ανιχνεύεται (μη ανιχνεύσιμη συγκέντρωση)

Η CBZ ανιχνεύθηκε σε βρώσιμους ιστούς από κάθε πειραματικό τεμάχιο, υποδηλώνοντας ότι απορροφάται ευκολότερα από τα φυτά σε σχέση με άλλα PPCPs που ερευνήθηκαν, επίσης, σε αυτή τη μελέτη. Σε όλα τα λαχανικά που αρδεύτηκαν με επεξεργασμένα λύματα η CBZ ανιχνεύθηκε σε ποσοστό (31%) σε σχέση με άλλες ενώσεις, ενώ σε όλα τα λαχανικά που αρδεύτηκαν με το εμβολιασμένο νερό, η συχνότητα ανίχνευσης της CBZ αυξήθηκε σημαντικά σε 89% ($P < 0,05$). Τα αναλυτικά δεδομένα της συγκέντρωσης της CBZ σε διάφορα μέρη των φυτών παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.26. (Wu et al, 2014 και Malchi et al, 2014). Γενικά, ανιχνεύεται σε υψηλότερες συχνότητες και συγκεντρώσεις από άλλα PPCPs σε φύλλα, μίσχους, καρπούς και μερικές φορές οι συγκεντρώσεις της στα φύλλα ήταν υψηλότερες από αυτές στις ρίζες (π.χ., σε μαρούλι), γεγονός που υποδηλώνει το σχετικώς υψηλό δυναμικό μετακίνησής της στα φυτά.

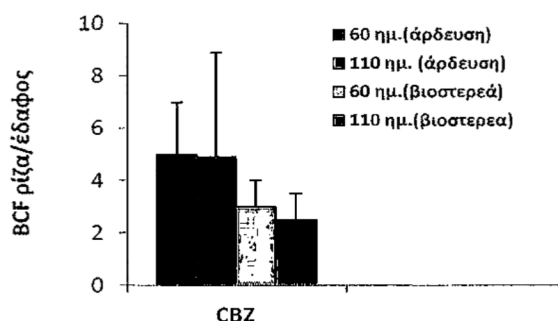
5.4.5 Μελέτες υπό προσομοιωμένες συνθήκες σε καλλιέργειες θερμοκηπίου

Σε πείραμα θερμοκηπίου, (Τολέδο, Οχάιο) οι Wu et al., 2010 μελέτησαν μεταξύ άλλων φαρμακευτικών προϊόντων και την πρόσληψη CBZ σε καλλιέργεια σόγιας, που πραγματοποιήθηκε για 60 και 110 ημέρες και αναλύθηκαν οι φυτικοί ιστοί και τα εδάφη μετά την εφαρμογή βιοστερεών και άρδευση επεξεργασμένων λυμάτων αντίστοιχα. (Πίνακας 5.27)

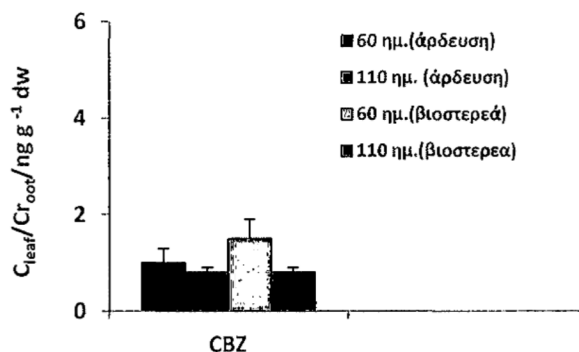
Πίνακας 5.27: Επίπεδα συγκεντρώσεων CBZ (ng g^{-1} , ξηρό βάρος) που ανιχνεύθηκαν στο έδαφος και σε μέρη του φυτού σόγιας [πρώτη συγκομιδή (60 ημέρες), δεύτερη συγκομιδή (110 ημέρες)]. (Wu et al., 2010).

	<u>Πρώτη συγκομιδή</u> <u>(60 ημέρες)</u>		<u>Δεύτερη συγκομιδή</u> <u>(110 ημέρες)</u>	
	Μεταχείριση άρδευσης (60 ημέρες)	Μεταχείριση με εφαρμογή βιοστερεών (60 ημέρες)	Μεταχείριση άρδευσης (110 ημέρες)	Μεταχείριση με εφαρμογή βιοστερεών (110 ημέρες)
<u>Έδαφος</u>	$0,7 \pm 0,2$	$49,0 \pm 2,3$	$1,1 \pm 1,4$	$44,2 \pm 1,1$
<u>Μέρη φυτού</u>				
Σόγια (ρίζα)	$3,3 \pm 0,6$	153 ± 46	$2,4 \pm 0,6$	127 ± 30
Σόγια (ιστός)	$1,37 \pm 0,75$	$27,3 \pm 0,3$	$0,6 \pm 0,1$	$33,5 \pm 6,8$
Σόγια (φύλλα)	$3,4 \pm 1,1$	216 ± 75	$1,9 \pm 0,4$	110 ± 25
Σόγια (καρπός)			ΔΑ	ΔΑ

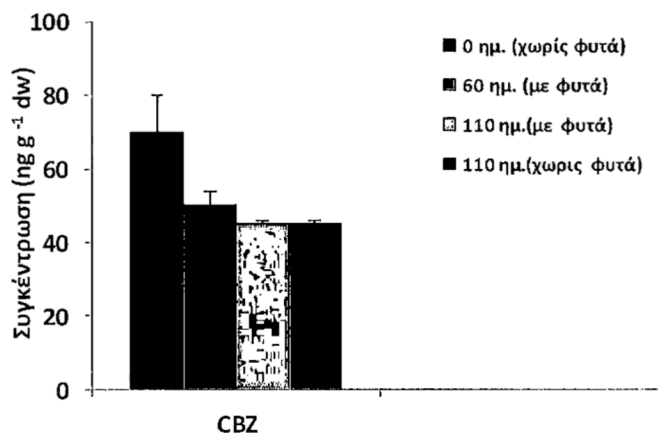
Μετά από 60 ημέρες ανάπτυξης των φυτών σόγιας, η CBZ είχε συσσωρευτεί στις ρίζες, (Σχήμα 5.21) και μεταφερθεί στα τμήματα του φυτού πάνω από το έδαφος. Τα φυτά με την μεταχείριση εφαρμογής βιοστερεών είχαν την υψηλότερη συγκέντρωση CBZ στα φύλλα ($216 \pm 75 \text{ ng g}^{-1}$). Η απουσία της CBZ στους καρπούς ήταν ένα απροσδόκητο γεγονός, δεδομένου ότι συσσωρεύθηκε στους ιστούς των φύλλων, (Σχήμα 5.22) που ενδεχομένως οφείλεται σε μεταβολικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα εντός του καρπού ή λόγω των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών του καρπού. Στο Σχήμα 5.23 απεικονίζονται τα επίπεδα συγκέντρωσεων της ένωσης CBZ που κατανέμονται σε βιοστερεά τα οποία εφαρμόζονται στο έδαφος με ή χωρίς φυτά. Η συγκέντρωση της CBZ μειώθηκε σημαντικά κατά 38%, ενώ η απώλεια της ένωσης έλαβε χώρα κυρίως εντός των πρώτων 60 ημερών, με τη συγκέντρωση της CBZ να παρουσιάζει μείωση 10% μεταξύ της 60^{ης} και της 110^{ης} ημέρας.



Σχήμα 5.21: Συντελεστής BCF της CBZ μεταξύ ρίζας του φυτού σόγιας και του εδάφους, (Wu et al, 2010).



Σχήμα 5.22: Αναλογία επιπέδων συγκέντρωσης της CBZ στα φύλλα και στις ρίζες του φυτού σόγιας, (Wu et al, 2010).



Σχήμα 5.23: Επίπεδα συγκέντρωσεων της ένωσης CBZ σε βιοστερεά που εφαρμόζονται σε έδαφος με ή χωρίς Φυτά, (Wu et al, 2010) .

Επιπλέον σε πείραμα θερμοκηπίου συνολικής διάρκειας 10 εβδομάδων (Hurtado et al., 2016) στην περιοχή Viladecans (Βαρκελώνη, Ισπανία) αξιολογήθηκε η πρόσληψη της CBZ (Bahlmann et al., 2014, Jurado et al., 2014), σε καλλιέργεια μαρουλιού (*Lactuca sativa*). Οι αναλύσεις των δειγμάτων διαφορετικών μεταχειρίσεων και των δειγμάτων ελέγχου (control) επαναλήφθηκαν τέσσερις φορές. Η συγκέντρωση στις ρίζες ήταν $9,67 \pm 1,99$, ωστόσο, η συγκέντρωση CBZ στα φύλλα ήταν πολύ υψηλότερη. Στην ερευνά τους η CBZ ήταν το προϊόν που βρέθηκε με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις στις ρίζες σε σχέση με άλλα φαρμακευτικά που εξετάζονται σ' αυτή. Αυτό μπορεί να εξηγείται από την ουδετερότητα και τη μέτρια υδροφοβικότητα ($\log_{DOW} = 2,25$). Επιπλέον, παρουσιάζει μηκρή αλληλεπίδραση με τα οργανικά κolloειδή του εδάφους. Η υψηλή συγκέντρωση της CBZ που βρέθηκε σε ρίζες και φύλλα ήταν συναφής με άλλες μελέτες στην βιβλιογραφία, όπως των ερευνητών Wu et al., 2010 Wu et al., 2014 (έγινε αναφορά πιο πάνω). Οι Shenker et al., 2011, όπως προαναφέραμε, ερεύνησαν την πρόσληψη της CBZ στο αγγούρι, που αρδεύεται με ανακυκλωμένα λύματα. Η CBZ στα φύλλα κυμαινόταν από 19 έως 39 $\mu\text{g g}^{-1}$ ενώ στις ρίζες ήταν μεταξύ 2 και 4,5 $\mu\text{g g}^{-1}$. Η εν λόγω ένωση είχε κυρίως συσσωρευτεί στα φύλλα, αλλά η συγκέντρωση ήταν σχετικά χαμηλή στους καρπούς, συμφωνώντας και με τα αποτελέσματα που βρέθηκαν στη μελέτη των Wu et al., 2012. Οι Goldstein et al., 2014, επίσης, ανέφεραν τα επίπεδα CBZ μεταξύ 50 και 500 $\text{ng g}^{-1} \text{ dw}$ στα αγγούρια και στις ντομάτες.

Πίνακας 5.28: Στοιχεία μετρήσεων CBZ (ng/g dw) σε φυτικούς ιστούς [μαρούλι (φύλλο) & φράουλα (φρούτο), Hyland et al, 2015.

Δόση	Μετρημένη συγκέντρωση	<u>Μαρούλι (φύλλο)</u>		<u>Φράουλα (φρούτο)</u>	
		Αριθμός δειγμάτων	Συγκέντρωση (ng/g dw)	Αριθμός δειγμάτων	Συγκέντρωση (ng/g dw)
0	0	2	<LOQ	1	<LOQ
		3	9.09	2	0.00
		5	<LOQ	3	0.00
1	31	1	<LOQ	1	<LOQ
		2	<LOQ	2	0.00
		3	12.90	3	0.00
		4	<LOQ		
		5	12.76		
2,5	77	1	47.86	1	<LOQ
				2	0.00
		2	11.32	3	0.00
		3	7.43		
		4	<LOQ		
5	147	1	56.07	1	<LOQ
		2	<LOQ	2	0.00
		3	<LOQ	3	0.00
		4	<LOQ		
		5	22.96		
7,5	185	1	109.57	1	<LOQ
		2	<LOQ	2	0.00
		3	<LOQ	3	0.00
		4	24.93		
		5	29.51		
10	259	1	39.77	1	<LOQ
		2	53.64	2	0.00
		3	31.62	3	0.00
		4	<LOQ		
		5	30.39		
25	634	1	0.64	1	2.47
		2	7.14	2	<LOQ
		3	44.70	3	<LOQ
		4	18.71		
50	1324	1	<LOQ	1	<LOQ
		2	8.54	2	<LOQ
		3	122.33	3	6.19
		4	39.19		
		5	77.49		
75	1097	1	61.20	1	4.67
		2	95.40	2	<LOQ
		3	136.19	3	<LOQ
		4	144.15		
		5	79.42		
100	2662	1	10.92	1	15.11
		2	265.49	2	<LOQ
		3	199.34	3	<LOQ
		4	136.21		
		5	161.54		

Οι Hyland et al, 2015 ερεύνησαν, υπό συνθήκες θερμοκηπίου, τη συγκέντρωση της CBZ στους φυτικούς ιστούς [μαρούλι (φύλλο) & φράουλα (φρούτο)]. Τα αποτελέσματα παρατίθενται στον Πίνακα 5.28. Παρατήρησαν ότι η καρβαμαζεπίνη ανιχνεύθηκε στο 25% των δειγμάτων και είχε συσσωρευτεί στον ιστό κυρίως των φύλλων μαρουλιού. Αυτό αποδεικνύει ότι η εν λόγω ένωση έχει την ικανότητα να συσσωρεύεται και στα υπέργεια μέρη των φυτών.

5.4.6 Έκθεση και επιπτώσεις στον άνθρωπο

Ο Πίνακας 5.29 δείχνει την πρόσληψη της CBZ από τον άνθρωπο σύμφωνα με την έρευνα που πραγματοποιήθηκε από (Calderón-Preciado et al., 2011). Επίσης υπολογίσθηκε η μεγαλύτερη ετήσια έκθεση του ανθρώπου λόγω της κατανάλωσης λαχανικών επιβαρυμένων με υπολείματα CBZ σε (0,64 μg). (Wu et al., 2014). Οι υπολογιζόμενες προσλήψεις CBZ μέσω διατροφής είναι πολύ χαμηλότερες από τα επίπεδα που μπορούν να επιφέρουν αρνητικές επιπτώσεις για τον άνθρωπο.

Πίνακας 5.29: Έκθεση (πρόσληψη) του ανθρώπου σε Carbamazepine (CBZ).

Ένωση	¹ Ανθρώπινη πρόσληψη (ng person ⁻¹ day ⁻¹)	Χώρα-Τοποθεσία-Χρονιά	Αναφορές
Carbamazepine (CBZ)	12	Ισπανία – Βαρκελώνη-2008,2009	Calderón-Preciado et al., 2011

¹ Σύσταση των 400 g ανά άτομο την ημέρα της πρόσληψης φρούτων και λαχανικών ((WHO); DW: dry weight (ξηρό βάρος); περιεκτικότητα σε νερό = 85% (ανθρώπινη κατανάλωση = $0,400 \times 0,15 \times C_{\text{crop}}$).

5.5 Δικλοφενάκη (DCF)

5.5.1 Συγκεντρώσεις και συμπεριφορά της DCF στις καλλιέργειες

5.5.2 Έρευνες υπό συνθήκες υδροπονίας

Σύμφωνα με μια σειρά από μελέτες των (Bartha et al., 2010, Calderón-Preciado et al., 2012, Dodgen et al., 2013, Herklotz et al., 2010, Redshaw et al., 2008, Shenker et al., 2011, Tanoue et al., 2012, Wu et al., 2013), που έχουν διεξαχθεί κάτω από υδροπονικές συνθήκες, όπως προαναφέραμε, για να αξιολογήσουν τις δυνατότητες βιοσυσσώρευσης των PPCPs στα φυτά και να εξερευνήσουν τους μηχανισμούς πρόσληψης υπό απλοποιημένες συνθήκες, η DCF, παρουσιάζει χαμηλό βαθμό συγκέντρωσης στις ρίζες των φυτών, με τιμές BCF γενικά λιγότερο από 5 L/kg⁻¹.

Αξίζει να τονισθεί, ότι, ενώ, σε μια έρευνα υπό συνθήκες υδροπονίας (Wu et al., 2013) η DCF καθώς και άλλες ενώσεις PPCPs, που έχουν όξινο χαρακτήρα (naproxen, atorvastatin, gemfibrozil και ibuprofen), παρουσίασαν γενικά χαμηλή συσσώρευση στη ρίζα των φυτών, ένα αντίθετο αποτέλεσμα παρατηρήθηκε σε έρευνα των Dodgen et al., 2015, που διαπίστωσαν ότι ενώσεις PPCPs με όξινο χαρακτήρα βρέθηκαν σε σημαντικά υψηλότερη συσσώρευση από ό, τι τα βασικά ή ουδέτερα PPCPs στις ρίζες των φυτών.

Οι (Dodgen et al., 2013) σε μία διαφορετική έρευνα υπό συνθήκες υδροπονίας, σύγκριναν τη συσσώρευση της DCF, την σύγκέντρωση και την κατανομή της σε δύο φυλλώδη λαχανικά, μαρούλια και λάχανα. Μελέτησαν μεταξύ και άλλων ενώσεων (όπως είναι η ναπροξένη και δύο χημικοί ενδοκρινικοί διαταράκτες (δισφαινόλη Α και εννεύλοφαινόλη) την πρόσληψη της δικλοφενάκης στα φυτά χρησιμοποιώντας ¹⁴C-επισημασμένες ενώσεις. Βρήκαν ότι σχεδόν όλα τα ¹⁴C-υπολείμματα DCF σε φυτικούς ιστούς ήταν μη-εκχυλίσιμα, υποδεικνύοντας ότι η DCF βρισκόταν κατά κύριο λόγο ως συζευγμένα υπολείμματα (bound residues).

Η αρχική συγκέντρωση της ¹⁴C-DCF στο θρεπτικό διάλυμα ήταν 105,3 ± 0,3 dpm / mL, αλλά μειώθηκε μόνο 32,8 ± 1,9 dpm / mL μετά από 3 ημέρες παρουσίας στο μαρούλι, ενώ 91,2 ± 3,2 dpm / mL παρέμεινε στα δείγματα ελέγχου (blank). Οι φυτικοί ιστοί συλλέχθηκαν μετά από 21 ημέρες καλλιέργειας, ξεπλύθηκαν με απιονισμένο νερό και διαχωρίστηκαν σε ρίζες, στελέχη, νέα φύλλα και αρχικά

φύλλα και ακολούθησε ανάλυση των εκχυλισμάτων. Η συσσώρευση ^{14}C στους φυτικούς ιστούς έδειξε αρκετά σαφείς τάσεις. Σε ολόκληρα τα φυτά λάχανου, η ανιονική DCF ($19,8 \pm 8,9\%$) βρέθηκε με σημαντικά χαμηλότερη συσσώρευση σε σύγκριση με τις ουδέτερες ενώσεις (π.χ. BPA ($66,5 \pm 3,2\%$), γεγονός που υποδηλώνει ότι το φορτίο των PPCP / EDCs μπορεί να επηρεάσει σημαντικά την πρόσληψη τους από τα φυτά (Trapp, 2004). Παρόμοια αποτελέσματα έχουν παρατηρηθεί συχνά για ανιονικά ζιζανιοκτόνα και αυτό αποδίδεται στον αποκλεισμό των αρνητικά φορτισμένων μορίων από τις κυτταρικές μεμβράνες (Sterling, 1994). Η συσσώρευση στις ρίζες μαρουλιού βρέθηκε σημαντικά υψηλότερη από ότι στα λάχανα. Στον Πίνακα 5.30. δίνονται οι συγκεντρώσεις που προσδιορίστηκαν στους ιστούς των φυτών και ο παράγοντας μετατόπισης (TF) της DCF σύμφωνα με τα αποτελέσματα της έρευνας (Dodgen et al., 2013).

Πίνακας 5.30: Επίπεδα συγκεντρώσεων της DCF ($\text{ng/g} \pm \text{τυπικό σφάλμα}$) στους ιστούς των φυτών και παράγοντας μετατόπισης (TF). (Dodgen et al., 2013).

<u>Συγκεντρώσεις diclofenac (DCF) (ng / g)</u>		
Φυτά	Μαρούλι	Λάχανα
Νέα φύλλα	$3,71 \pm 1,80$	$7,48 \pm 0,99$
Αρχικά φύλλα	$9,05 \pm 4,08$	$7,75 \pm 0,68$
Στελέχη (Μίσχοι)	$5,10 \pm 1,53$	$12,0 \pm 5,2$
Ρίζες	$872,9 \pm 98,2$	$229,6 \pm 35,7$
<u>1Παράγοντας μετατόπισης (TF) DCF</u>	$0,059 \pm 0,005$	$0,131 \pm 0,040$

1 Ο παράγοντας μετατόπισης (TF) του ^{14}C -DCF από τον ριζικό ιστό στον υπέργειο ιστό (στελέχη, αρχικά φύλλα και νέα φύλλα), υπολογίστηκε διαιρώντας ^{14}C της ποσότητας στον υπερκείμενο ιστό με ^{14}C στον ιστό των ριζών.

Επίσης, σε έρευνα ανάπτυξης υδροβιότοπων σε υδροπονικά συστήματα (Matamoros et al., 2012) η DCF δεν απομακρύνθηκε σημαντικά κατά την επεξεργασία γεγονός που βρίσκεται σε αντίθεση με την υψηλή απομάκρυνση της DCF από τα φυλλώδη λαχανικά που παρατηρήθηκε στη μελέτη των Dodgen et al., 2013, ($70,8 \pm 7,7\%$) και ($5,6 \pm 11,8\%$) για τα μαρούλια και για τα λάχανα, αντίστοιχα). Οι (Wu et al., 2012) για 21 ημέρες μελέτησαν την πρόσληψη 19 ενώσεων PPCPs συμπεριλαμβανομένης της DCF σε υδροπονική καλλιέργεια δύο φυτών, μαρούλι (*Lactuca sativa* L.) και σπανάκι (*Spinacia oleracea*). Η συγκέντρωση

των PPCPs στο καθένα θρεπτικό διάλυμα ήταν στα 500 ng/ L. Μετά την εκχύλιση και ανάλυση των φυτικών ιστών δεν βρέθηκαν ανιχνεύσιμα υπολείμματα της DCF.

Τέλος οι (Wu et al., 2013) ερευνήσαν σε μεταγενέστερη μελέτη μεταξύ άλλων PPCPs και τη (DCF) σε τέσσερα συνηθισμένα λαχανικά, (το μαρούλι, το σπανάκι, το αγγούρι, και πιπέρια), τα οποία αναπτύχθηκαν σε υδροπονικά θρεπτικά διαλύματα που περιείχαν τις PPCPs σε συγκεντρώσεις 0.5 ή 5 $\mu\text{g L}^{-1}$. Η DCF εμφάνισε συσσωρεύση στις ρίζες των φυτών, σε συμφωνία με τις έρευνες των (Herklotz et al., 2010 και Tanoue et al., 2012).

5.5.3 Έρευνες υπό συνθήκες πεδίου

Οι Riemenschneider et al, 2016 ερευνήσαν τα επίπεδα συγκέντρωσης της DCF στον ποταμό Zarqa (μέση, ελάχιστη και μέγιστη συγκέντρωση) καθώς και τη συχνότητα ανίχνευσης με πέντε δειγματοληψίες (Οκτ 2014-Μάιος 2015) σε τρεις διαφορετικούς τύπους δειγματοληψίας. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.31. Εν συνεχεία αναλύθηκαν δέκα (10) διαφορετικά λαχανικά τα οποία αρδεύονται με νερό του ποταμού Zarqa υπό πραγματικές συνθήκες πεδίου. α) λαχανικά με βρώσιμο καρπό, β) φυλλώδη λαχανικά και γ) λαχανικά με βρώσιμη ρίζα. Από τα δέκα λαχανικά που μελετήθηκαν (μελιτζάνα, κολοκύθι ντομάτα πιπεριά λάχανο ρόκα μαϊντανός μαρούλι πατάτα και καρότο) η DCF ανιχνεύθηκε μόνο στον καρπό της μελιτζάνας (Πίνακας 5.32).

Πίνακας 5.31: Επίπεδα συγκεντρώσεων ($\mu\text{g/L}$) και συχνότητα ανίχνευσης της DCF σε δείγματα νερού του ποταμού Zarqa (Riemenschneider et al, 2016).

Χημική ένωση	Συγκέντρωση ($\mu\text{g/L}$)	Συχνότητα ανίχνευσης	Αριθμός δειγμάτων	Χρονιά
DCF	1,3 (0,1–1,6)	7/15	5	Οκτ 2014-Μάιος 2015

Πίνακας 5.32: Μέση συγκέντρωση DCF [ng/g d.w.], ($n = 2$), λαχανικών που αρδεύονται με νερό του ποταμού Zarqa (JO) κάτω από πραγματικές συνθήκες πεδίου (Riemenschneider et al., 2016).

Καλλιέργειες	Ρίζα	Βλαστός	Φύλλα	Καρπός
Μελιτζάνα	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ	18,0

Στον Πίνακα 5.33 φαίνονται η συγκέντρωση της DCF στο έδαφος, στις καλλιέργειες της περιοχής (Ισπανία –Βαρκελώνη-2008, 2009), (δίνεται αναλυτική περιγραφή στην ενότητα 4.2.4), καθώς επίσης και η βιοσυσσώρευση (BCF) της σύμφωνα με τους (Calderón-Preciado et al., 2011).

Πίνακας 5.33: Επίπεδα Συγκέντρωσεων της DCF ($\mu\text{g kg}^{-1} \text{ dw}$) στο έδαφος, στις καλλιέργειες και BCF. (Calderón-Preciado et al., 2011)

Συγκέντρωση στο έδαφος C_{soil} ($\mu\text{g kg}^{-1} \text{ dw}$)	Συγκέντρωση στο φυτά C_{crop} ($\mu\text{g kg}^{-1} \text{ dw}$)	BCF
0,201	0,032	-0,802

Ο Πίνακας 5.34 δείχνει τα πειραματικά δεδομένα που προέκυψαν από τους Calderón-Preciado et al., 2011.

Πίνακας 5.34: Πραγματική συγκέντρωση της diclofenac (DCF) στον ιστό των καλλιεργειών σε σύγκριση με την προβλεπόμενη συγκέντρωση. Calderón-Preciado et al., 2011

Συγκέντρωση στο νερό άρδευσης ($\mu\text{g L}^{-1}$) (min-max) mean	Προβλεπόμενη Συγκέντρωση στον ιστό $\mu\text{g kg}^{-1}, \text{ dw}$	Συγκέντρωση στα φύλλα μηλιάς ($\mu\text{g kg}^{-1} \text{ dw}$) (min-max) mean)	Συγκέντρωση στη μηδική (<i>Alfalfa</i>) ($\mu\text{g kg}^{-1} \text{ dw}$) (min-max)mean)
(0,320–0,383) 0,35	(0,048–0,058) 0,05	0,354	0,198

Οι (Wu et al, 2014) ερεύνησαν, μεταξύ και άλλων ενώσεων, τα επίπεδα της DCF σε 8 είδη λαχανικών λαχανικά με βρώσιμη ρίζα (καρότο, σέλινο), τρία φυλλώδη λαχανικά (μαρούλι, σπανάκι και λάχανο), και τρία λαχανικά με βρώσιμο καρπό (αγγούρι, πιπεριά και ντομάτα) που αρδεύτηκαν με επεξεργασμένα λύματα υπό συνθήκες πεδίου (pH εδάφους 6,8), εκτός από το σέλινο που αναπτύχθηκε σε θερμοκήπιο και μεταμοσχεύθηκε μετά από περίπου 1 μήνα. Ο Πίνακας 5.35 δίνει τις συγκεντρώσεις (ng/L) της DCF στην Τριτοβάθμια επεξεργασία λυμάτων και τα εμβολιασμένα νερά.

Πίνακας 5.35: Συγκεντρώσεις (ng/L) της DCF στην Τριτοβάθμια επεξεργασία λυμάτων και τα εμβολιασμένα νερά (Wu et al, 2014).

Επεξεργασμένα λύματα (Treated wastewater)	Εμβολιασμένα νερά (Fortified water)	Τοποθεσία - Χώρα - Χρονιά
0,68 ± 2,0	215 ± 100	Irvine, CA, Καλιφόρνια, 2014

Διαπίστωσαν, ότι η DCF δεν ήταν ανιχνεύσιμη σε οποιονδήποτε ιστό φυτών, όπως και κάποιες άλλες φαρμακευτικές ενώσεις (ακεταμινοφένη, σουλφαμεθοξαζόλη, ατενολόλη, τριμεθοπρίμη, ατορβαστατίνη, ιμπουπροφενή, γεμφιβροζίλη, διαζεπάμη, και φλουοξετίνη), που έλαβαν χώρα στην ίδια μελέτη, υποδεικνύοντας ότι οι ενώσεις αυτές είχαν περιορισμένο δυναμικό συσσώρευσης στα φυτά κάτω από συνθήκες πεδίου. Οι Malchi et al., 2014, επίσης, σε μελέτη πεδίου βρήκαν, ότι σε δύο συγκομιδές λαχανικών με βρώσιμη ρίζα (καρότα και γλυκοπατάτες) η δικλοφενάκη, ανιχνεύθηκε σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις από τις μη ιονικές φαρμακευτικές ενώσεις (π.χ. καρβαμαζεπίνη κ.α.).

5.5.4 Έκθεση και επιπτώσεις στον άνθρωπο

Η αποδεδειγμένη συσσώρευση DCF σε φυλλώδη λαχανικά (Dodgen et al., 2013) υποδηλώνει έναν πιθανό κίνδυνο για τους ανθρώπους μέσω της πρόσληψης αυτών. Οι (Dodgen et al., 2013) εκτίμησαν κατά πόσο οι συγκεντρώσεις που ανιχνεύθηκαν στους ιστούς του φυτού μπορούν να παρουσιάσουν έναν πιθανό κίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία. Για έναν άνθρωπο η ετήσια έκθεση εκτιμήθηκε χρησιμοποιώντας τιμές από τον Οργανισμό Προστασίας του Περιβάλλοντος των ΗΠΑ (ERA 2011) με βάση τη μέση ημερήσια κατανάλωση φυλλωδών λαχανικών [$0,54_{\text{g wet weight/kg body weight}}^{-\text{day}}$ (0,54_βάρος ανά κιλό σωματικού βάρους ανά ημέρα)] Η ετήσια έκθεση του ανθρώπου στη DCF (Πίνακας 5.36) από δύο φυλλώδη λαχανικά (μαρούλι, λάχανα), υπολογίστηκε με βάση τη σταθμισμένη συγκέντρωση στα φύλλα (υγρό βάρος) και τη μέση κατανάλωση φυλλωδών λαχανικών για ένα άτομο 70 κιλών (Dodgen et al., 2013).

Με βάση τις τυπικές δόσεις και τις παρατηρούμενες συγκεντρώσεις στα φυτά, ένας μέσος άνθρωπος θα κατανάλωνε το αντίστοιχο ποσό σε πολύ λιγότερο από μία δόση αυτών των φαρμάκων, μέσα σε ένα χρόνο, λόγω κατανάλωσης φυλλωδών

λαχανικών, που αντιπροσωπεύουν μια πολύ μικρή έκθεση σε αυτή τη φαρμακευτική ένωση. Ωστόσο, πρέπει να σημειωθεί ότι η DCF έχει αποδείξει την οικοτοξικότητά της (Triebkorn et al., 2004, Dodgen et al., 2013).

Πίνακας 5.36: Ετήσια έκθεση του ανθρώπου στη DCF μέσω κατανάλωσης φυλλωδών λαχανικών (μαρούλι, λάχανο) για ένα άτομο 70 κιλών (Dodgen et al., 2013)

Φυτά	Συγκέντρωση ιστού (mg / kg)	Ανθρώπινη έκθεση ¹ (mg)	Ιατρικά ισοδύναμα δόσης ²	Ισοδύναμα E2 (ng)
Μαρούλι,	3,01 x 10 ⁻⁴	4,15 x 10 ⁻³	<0,001	-
Collards	1,55 x 10 ⁻⁴	21,42 x 10 ⁻³	<0,001	-

¹ Έκθεση του ανθρώπου με βάση την κατανάλωση φυλλωδών λαχανικών, πρόσληψη 0,54 g_{wet weight}/kg_{body weight}·day⁻¹ (U.S. Environmental Protection Agency, 2011).

² Δόση της DCF = 150 mg.

Επίσης ο Πίνακας. 5.37 δείχνει την πρόσληψη της DCF από τον άνθρωπο σύμφωνα με την έρευνα που πραγματοποιήθηκε από (Calderón-Preciado et al., 2011).

Πίνακας 5.37: Έκθεση (πρόσληψη) της DCF από τον άνθρωπο

Ένωση	¹ Ανθρώπινη πρόσληψη (ng person ⁻¹ day ⁻¹)	Χώρα-Τοποθεσία- Χρονιά	Αναφορές
DCF	2	Ισπανία Βαρκελώνη- 2008,2009	– Calderón- Preciado et al., 2011

¹ Σύσταση των 400 g ανά άτομο την ημέρα της πρόσληψης φρούτων και λαχανικών (WHO); DW: dry weight (ξηρό βάρος); περιεκτικότητα σε νερό = 85% (ανθρώπινη κατανάλωση = 0,400 × 0,15 × C_{crop}).

5.6 Πλαστικοποιητές (Plasticiser)

5.6.1 Δισφαινόλη Α (BPA)

5.6.2 Επίπεδα συγκεντρώσεων και συμπεριφορά της BPA στις καλλιέργειες

Σε έρευνά που πραγματοποίησαν οι (Dodgen et al., 2013) σε δύο φυλλώδη λαχανικά, μαρούλια και λάχανα, διαπίστωσαν ότι σε ολόκληρη τη μάζα των λάχανων, βρέθηκε σημαντικά μεγαλύτερη συσσώρευση για τις ουδέτερες ενώσεις όπως είναι η BPA (66,5 - 3,2% της εμβολιασμένης ποσότητας) σε σύγκριση με τις ανιονικές ενώσεις (π.χ. DCF) που υποδηλώνει ότι τα επίπεδα φόρτισης των PPCP / EDC είναι καθοριστικά για την πρόσληψη τους από τα φυτά (Trapp, 2004). Επίσης η συσσώρευση της BPA στις ρίζες των φυτών ήταν σημαντικά υψηλότερη για τα λάχανα σε σύγκριση με τα μαρούλια, (Dodgen et al., 2013).

Η BPA, δείχνει επίσης πιθανές επιπτώσεις γενοτοξικότητας στα φυτά (Ferrara et al., 2006). Η BPA, (10 και 50 mg/L) βρέθηκε να προκαλεί σημαντικές μορφολογικές ανωμαλίες μειώνοντας σπερμοφυείς καλλιέργειες βιομάζας σε υδροπονικά συστήματα (π.χ. σε κουκκιά, ντομάτα και μαρούλι), αν και καμία αναστολή της βλάστησης δεν παρουσιάστηκε σε οποιαδήποτε δόση BPA, (Ferrara et al., 2006, Qin et al., 2015). Η επεξεργασία με BPA σε επίπεδα 10 και 50 mg / L αύξησε σημαντικά τον αριθμό των μικροπυρήνων στα κύτταρα των ριζών των πλατύφυλλων φυτών φασολιών και τομάτας, υποδεικνύοντας ότι η δισφαινόλη Α έχει κλαστογόνο επίδραση στις καλλιέργειες (Ferrara et al., 2006). Ομοίως, 0,005% BPA μπορεί να προκαλέσει χρωμοσωμική ανωμαλία στις ρίζες κρεμμυδιού (*Allium cepa*) και μία αύξηση στην συγκέντρωση έκθεσης ($\geq 0,005\%$) προκαλεί σημαντική μείωση στην τιμή του μιτωτικού δείκτη (MI), (Jadhav et al., 2012).

Επιπροσθέτως, η BPA σε επίπεδα συγκεντρώσεων 100 mg/L μπορεί να διαταράξει τις διεπιφάνειες και τις μιτωτικές συστοιχίες μικροσωληνίσκων (MT). Δεδομένου ότι οι συστοιχίες MT είναι η βάση της διαίρεσης των φυτικών κυττάρων και της μορφογένεσης, η μεταβολή των συστοιχιών MT από τη BPA έχει αρνητικές επιδράσεις στην ανάπτυξη των φυτών (π.χ. αναστολή της κυτταρικής διαίρεσης και επιμηκύνσης), (Ferrara et al., 2006, Adamakis et al., 2013). Εν τω μεταξύ, παρατηρήθηκε αύξηση του αριθμού των μακροκυττάρων κατά τη διάρκεια της έκθεσης σε BPA, (Adamakis et al., 2013). Αυτή η αύξηση μπορεί να είναι μια

αμυντική απόκριση εγγενώς εμφανιζόμενη στα φυτά, αν και τελικά δεν μπόρεσε να ανατρέψει το τοξικό αποτέλεσμα (Jadhav et al., 2012). Ωστόσο οι παραπάνω μελέτες τοξικότητας καθώς και άλλες σε φυτικούς οργανισμούς επικεντρώνονται κυρίως σε συγκεντρώσεις υψηλότερες από αυτές που ανιχνεύονται σε εδάφη. Η υιοθέτηση μη ρεαλιστικών συγκεντρώσεων στοχεύει κυρίως στη μελέτη και παρατήρηση σημαντικών επιπτώσεων μακροπρόθεσμα ώστε να εξετασθούν οι δυνητικοί κίνδυνοι της βιοσυσσώρευσης της BPA και άλλων οργανικών ρύπων σε φυτά που βρίσκονται υπό συνεχή άρδευση με ανακυκλωμένο νερό. Ως εκ τούτου, πρέπει να δίνεται προσοχή στη χρήση των δεδομένων τοξικών επιδράσεων που λαμβάνονται από συγκεντρώσεις μη αντιπροσωπευτικές των περιβαλλοντικών επιπέδων. Η χρόνια γενοτοξικότητα ανάλογων οργανικών ρύπων και των μεταβολιτών τους σε φυτικά κύτταρα υπό πραγματικές περιβαλλοντικές συνθήκες θα πρέπει να αποτελεί το επίκεντρο σύγχρονων και μελλοντικών ερευνών, (Qin et al., 2015).

5.6.3 Έρευνες υπό συνθήκες υδροπονίας

Οι Dodgen et al., 2013 σε μία μελέτη υπό συνθήκες υδροπονίας, σύγκριναν τη συσσώρευση της BPA, και εξέτασαν την κατανομή των συσσωρευμένων υπολειμμάτων της σε δύο φυλλώδη λαχανικά, μαρούλια και λάχανα. Οι μεταχειρίσεις στα μαρούλια και στα λάχανα είχαν διαφορετικά επίπεδα συγκέντρωσής της στο θρεπτικό διάλυμα. Για παράδειγμα, η συνολική απορρόφηση της BPA στα μαρούλια βρέθηκε $69,1 \pm 8,7\%$, σε σύγκριση με $88,4 \pm 5,3\%$ στα λάχανα.

Οι Nouredin et al., 2004 ερεύνησαν την πρόσληψη BPA σε υδροπονική καλλιέργεια υδρόβιου είδους σπανακιού (*Ipomoea aquatica*) και διαπίστωσαν ότι περίπου το 75% της εμβολιασμένης ποσότητας της απομακρύνθηκε μετά από 3 ημέρες. Αυτή η απομάκρυνση ήταν συγκρίσιμη με τη μελέτη των (Dodgen et al., 2013) για τη BPA στα μαρούλια (70%), αλλά ήταν μικρότερη από εκείνη στα λάχανα (88%). Στον Πίνακα 5.38, δίνονται τα επίπεδα συγκεντρώσεων στους ιστούς των φυτών και οι παράγοντες μετατόπισης (TF) της BPA στα βρώσιμα μέρη του φυτού σύμφωνα με τα αποτελέσματα της έρευνας (Dodgen et al., 2013).

Πίνακας 5.38: Επίπεδα συγκεντρώσεων στους ιστούς των φυτών και παράγοντας μετατόπισης (TF) της BPA (Dodgen et al., 2013).

Συγκεντρώσεις BPA (ng / g) ¹		
Φυτά	Μαρούλι	Λάχανο
Νέα φύλλα	0,22± 0,03	1,42 ± 0,37
Αρχικά φύλλα	0,36± 0,07	3,05 ± 0,51
Στέλεχος (ή Μίσχοι)	0,30 ± 0,08	2,39 ± 0,66
Ρίζες	441,7± 138,9	199,6 ± 42,6
Παράγοντας μετατόπισης (TF)	0,010 ± 0,003	0,051± 0,008
της BPA ²		

¹ Συγκεντρώσεις της BPA στους ιστούς των φυτών, υπολογιζόμενες με τη διαίρεση του μέσου όρου που μετρήθηκε ¹⁴C (εκφραζόμενο ως ισοδύναμα μητρικής) με φυτική μάζα ξηρού βάρους (ng / g ± τυπικό σφάλμα).

² Ο παράγοντας μετατόπισης (TF) του ¹⁴C από τον ριζικό ιστό στον ιστό άνωθεν εδάφους (στελέχη, αρχικά φύλλα και νέα φύλλα), υπολογίστηκε διαιρώντας το άθροισμα του ¹⁴C στον υπερκείμενο ιστό με ¹⁴C στον ιστό των ριζών.

5.6.4 Έρευνες υπό συνθήκες πεδίου

Σε ένα γεωργικό αρδευτικό δίκτυο στην βορειοανατολική Ισπανία, όπου η άρδευση πραγματοποιείται μέσα από μια σειρά διασυνδεδεμένων καναλιών διανομής στα οποία η παροχή νερού γίνεται με επιφανειακά ύδατα και λύματα, (δίνεται αναλυτική περιγραφή στην ενότητα 4.2.4), οι Calderon-Preciado et al., 2011 διερεύνησαν την συγκέντρωση της BPA στο έδαφος, στις καλλιέργειες της περιοχής καθώς επίσης και τη βιοσυσσώρευση (BCF) της και τα αποτελέσματα φαίνονται στον Πίνακα 5.39.

Πίνακας 5.39: Επίπεδα συγκεντρώσεων στο έδαφος, στις καλλιέργειες και βιοσυσσώρευση (BCF) της BPA. (Calderon-Preciado et al., 2011).

Συγκέντρωση στο έδαφος	Συγκέντρωση στο φυτά	Βιοσυσσώρευση (BCF)	Χώρα-Τοποθεσία-Χρονιά
C_{soil} (μg kg⁻¹ dw)	C_{crop} (μg kg⁻¹ dw)		
0,032	7,677	2,383	Ισπανία –Βαρκελώνη - 2008, 2009

5.6.5 Έρευνες υπό συνθήκες εργαστηρίου

Οι Yang et al., 2016 σε ένα πείραμα εργαστηρίου διερευνήσαν την ισορροπία και την κινητική απορρόφησης - πρόσληψης της BPA σε ορισμένα κοινά φυλλώδη λαχανικά, όπως είναι ελαιοκράμβη, η κινεζική μουστάρδα, το μαρούλι και το κινέζικο λάχανο. Ο σκοπός αυτής της μελέτης ήταν να διερευνήσει, μεταξύ και άλλων ενώσεων, την πρόσληψη της BPA και να συγκρίνει την κινητική και τις ισόθερμες απορροφήσεις της από τα διαφορετικά φυτά καθώς και να μελετήσει την πρόσληψη σε σχέση με την περιεκτικότητα λιπιδίων. Τα πειράματα κινητικής έδειξαν υψηλά ποσοστά απορρόφησης και ταχύτερη απορρόφηση για τα φυτά που είχαν υψηλότερη περιεκτικότητα σε λιπίδια. Στόν Πίνακα 5.40 παρουσιάζονται σε ποσοστά βάρους η σύσταση των φυτικών ιστών για τα τέσσερα φυλλώδη λαχανικά που μελετήθηκαν.

Πίνακας 5.40: Σύσταση (% βάρος) των φυτικών ιστών των λαχανικών που μελετήθηκαν (Yang et al., 2016).

Φυτά	Νερό (%)	Υδατάνθρακες (%)	Λιπίδια(%)
Κινέζικο λάχανο	96,4 ± 0,22	3,34 ± 0,28	0,24 ± 0,05
Κινεζική μουστάρδα	96,5 ± 0,05	3,17 ± 0,03	0,30 ± 0,09
Ελαιοκράμβη	96,6 ± 0,22	3,15 ± 0,16	0,26 ± 0,07
Μαρούλι	95,4 ± 0,21	4,24 ± 0,16	0,40 ± 0,05

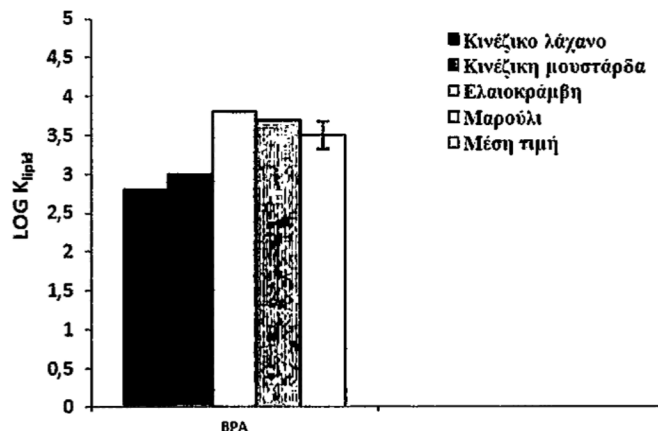
Στον παρακάτω πίνακα 5.41 παρατίθενται οι συντελεστές κατανομής Φυτό-νερό (K_{p1}) και συντελεστές κατανομής λιπιδίων-νερού ($\log K_{lip}$ και $\log K_{lip, appx}$) που λαμβάνονται από τις ισόθερμες απορροφήσεις, (Yang et al., 2016), ενώ στο Σχήμα 5.24 φαίνεται η σύγκριση του συντελεστή κατανομής ($\log K_{lip}$) στα τέσσερα λαχανικά που μελετήθηκαν.

Πίνακας 5.41: Συντελεστές κατανομής Φυτό-νερό (K_{pl}) και συντελεστές κατανομής λιπιδίων-νερού ($\log K_{lip}$ και $\log K_{lip, appx}$) που λαμβάνονται από τις ισόθερμες απορροφήσεις, (Yang et al., 2016).

Φυτά	K_{pl}	$^1\log K_{lip}$	$^2\log K_{lip, appx}$	$\log K_{ow}$	$\log K_{pl}$
κινέζικο λάχανο	3,15	2,90	3,08	3,18	0,50
κινεζική μουστάρδα	4,81	2,97	3,08	3,18	0,68
φύλλα κράμβης	4,16	3,11	3,24	3,18	0,62
Μαρούλι	5,13	3,13	3,23	3,18	0,71

¹ Calculated as $\log K_{lip} = \log[(K_{pl} \cdot f_{pw} - f_{ch}K_{ch})/f_{lip}]$.

² Calculated as $\log K_{lip, appx} = \log(K_{pl}/f_{lip})$.



Σχήμα 5.24: Σύγκριση του $\log K_{lip}$ της BPA σε τέσσερα φυτά, (Yang et al., 2016).

Πρόσφατα, τα φυλλάδια λαχανικά έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως σε τεχνικές φυτοεξυγίανσης εδαφών για την απομάκρυνση ανόργανων ρύπων π.χ. βαρέα μέταλλα επειδή είναι γνωστό ότι έχουν υψηλούς ρυθμούς διαπνοής, υψηλές ικανότητες συσσώρευσης, και σύντομους κύκλους ανάπτυξης (Parida et al., 2003, Salaskar et al., 2011, McBride et al., 2013).

Επιπλέον, η συσσώρευση στα φυλλώδη λαχανικά άλλων οργανικών ρύπων όπως πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων (PAHs), των πολυχλωριωμένων διφαινυλίων (PCBs) έχει επίσης παρατηρηθεί σε αρκετές μελέτες (Lu και Zhu., 2009, Lu et al., 2014, Zhang et al., 2015), γεγονός που υποδηλώνει ότι τα φυλλώδη λαχανικά είναι επίσης κατάλληλα για τη φυτοαποκατάσταση εδαφών και την απομάκρυνση οργανικών ρύπων (Yang et al., 2016).

5.6.6 Έκθεση και επιπτώσεις στον άνθρωπο

Η έκθεση του ανθρώπου εκδηλώνεται κυρίως στο οικιακό περιβάλλον και μέσω της διατροφικής πρόσληψης (Vandenberg et al., 2007). Η μεταφορά της BPA στον άνθρωπο μέσω διατροφικής πρόσληψης είναι αρκετά μικρή με δεδομένο ότι η BPA δεν είναι έμμενος ρύπος και δεν βιοσυσσωρεύεται. Ο Πίνακας 5.42 δείχνει την διατροφική πρόσληψη της BPA από φρούτα και λαχανικά σύμφωνα με την έρευνα που πραγματοποιήθηκε από (Calderon-Preciado et al., 2011)

Πίνακας 5.42: Έκθεση (διατροφική πρόσληψη) του ανθρώπου σε BPA από φρούτα και λαχανικά

Καρποί	¹ Ανθρώπινη πρόσληψη (ng person ⁻¹ day ⁻¹)	Χώρα-Τοποθεσία-Χρονιά	Αναφορές
Φρούτα & λαχανικά	461	Ισπανία – Βαρκελώνη – 2008, 2009	Calderon-Preciado et al., 2011

¹ Σύσταση των 400 g ανά άτομο την ημέρα της πρόσληψης φρούτων και λαχανικών ((WHO); DW: dry weight (ξηρό βάρος); περιεκτικότητα σε νερό = 85% (ανθρώπινη κατανάλωση = $0,400 \times 0,15 \times C_{crop}$).

Η αποδεδειγμένη συσσώρευση της BPA σε φυλλώδη λαχανικά, υπό συνθήκες υδροπονίας ή υπό επαναλαμβανόμενη χρήση ανακυκλωμένου νερού, από τους (Dodgen et al., 2013) υποδηλώνει έναν πιθανό κίνδυνο για τους ανθρώπους μέσω της πρόσληψης αυτών. Οι (Dodgen et al., 2013) εκτίμησαν κατά πόσο οι συγκεντρώσεις που ανιχνεύθηκαν στους ιστούς του φυτού μπορούν να παρουσιάσουν έναν πιθανό κίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία. Για έναν άνθρωπο η ετήσια έκθεση εκτιμήθηκε χρησιμοποιώντας τιμές από τον Οργανισμό Προστασίας του Περιβάλλοντος των ΗΠΑ (2011) με βάση τη μέση ημερήσια κατανάλωση φυλλωδών λαχανικών [0,54_{gwet}

$\text{weight/kgbody weight}^{-\text{day}}$ (0,54_βάρος ανά κιλό σωματικού βάρους ανά ημέρα)] Η ετήσια έκθεση του ανθρώπου στη BPA από δύο φυλλώδη λαχανικά (μαρούλι, λάχανο), υπολογιζόμενη με βάση τη μέση συγκέντρωση στα φύλλα (υγρό βάρος) και τη μέση πρόσληψη από τα φυλλώδη λαχανικά για ένα άτομο 70 κιλών (Dodgen et al., 2013) φαίνεται στον (Πίνακας 5.43).

Πίνακας 5.43: Ετήσια έκθεση του ανθρώπου στη BPA από δύο φυλλώδη λαχανικά (μαρούλι, λάχανο) για ένα άτομο 70 κιλών (Dodgen et al., 2013)

Φυτά	Συγκέντρωση ιστού (mg/kg)	Ανθρώπινη έκθεση ¹ (mg)	Ιατρικά ισοδύναμα δόσης	Ισοδύναμα E2 (ng) ²
Μαρούλι,	$0,23 \times 10^{-4}$	$0,32 \times 10^{-3}$	-	0,032
Λάχανο	$3,31 \times 10^{-4}$	$4,57 \times 10^{-3}$	-	0,457

¹ Έκθεση του ανθρώπου με βάση τα φυλλώδη λαχανικά, πρόσληψη $0,54 \text{ g}_{\text{wet}} \text{ weight/kgbody weight}^{-\text{day}}$ (U.S. Environmental Protection Agency, 2011).

² _Σχετική ισχύς της BPA στην 17b-οιστραδιόλη (E2) = $1,0 \times 10^{-4}$ (Bonefeld-Jørgensen et al., 2007).

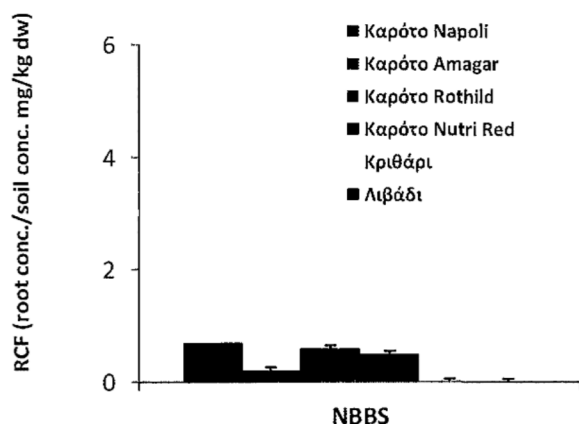
5.7 N-βουτυλο-βενζο- σουλφοναμίδιο (NBBS)

5.7.1 Επίπεδα συγκεντρώσεων και συμπεριφορά του NBBS στις καλλιέργειες

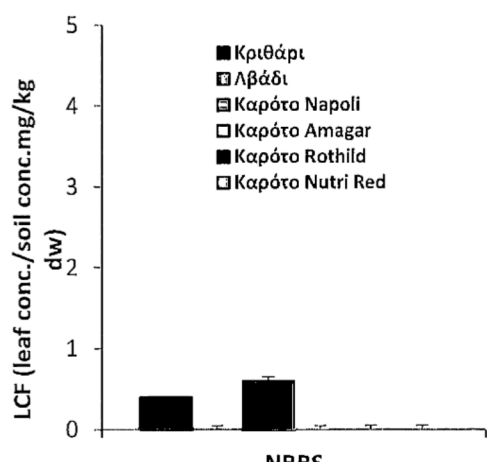
Οι ερευνητές Eggen et al., 2013 μελέτησαν, μεταξύ και άλλων ενώσεων, την πρόσληψη και μετατόπιση του πλαστικοποιητή NBBS ($\log K_{ow}$ 2,31) στο κριθάρι, σιτάρι, ελαιοκράμβη, αγροστώδες λιβάδι (*meadow fescue*) και τέσσερις ποικιλίες καρότο. Η ονομαστική αρχική συγκέντρωση στο έδαφος ήταν 1 mg/kg, αλλά η πραγματική αρχική προσδιορισθείσα συγκέντρωση του εδάφους ($n=4$, μέσος όρος $\pm$ τυπική απόκλιση) ήταν $1,03 \pm 0,12$ mg/kg.

Όλα τα είδη αναπτύχθηκαν σε γλάστρες με έδαφος εμβολιασμένο με επίπεδα συγκεντρώσεων από 0,6-1,0 mg/kg ξηρού βάρους, στο θερμοκήπιο. Τα φυτά αναπτύχθηκαν για χρονική διάρκεια μεγαλύτερη από 17 εβδομάδες προσομοιάζοντας, αντιπροσωπευτικές συνθήκες κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης των φυτών για την απομείωση της συγκέντρωσης του ρύπου στο έδαφος και τον πιθανό μεταβολισμό της (Eggen et al, 2013, Schröder et al. 2007).

Οι συντελεστές βιοσυγκέντρωσης για τη ρίζα (RCF), (Σχήμα 5.25), τα φύλλα (LCF) (Σχήμα 5.26). και τους σπόρους (SCF) υπολογίστηκαν ως η συγκέντρωση στα αντίστοιχα φυτικά τμήματα (mg/kg ξηρό βάρος) προς την πραγματική μετρούμενη αρχική συγκέντρωση του εδάφους (mg/kg ξηρό βάρος). Ο συντελεστής RCF στα καρότα ήταν χαμηλός της τάξεως 0,2-0,7. Παρατηρήθηκε υψηλότερη μέση τιμή RCF στο cv. Napoli και χαμηλότερη στο cv. Amagar. Η συγκέντρωση RCF στο κριθάρι και το αγροστώδες λιβάδι (*meadow fescue*) ήταν κάτω από το όριο ποσοτικοποίησης για την ένωση NBBS.



Σχήμα 5.25: Συντελεστές βιοσυγκέντρωσης (mg/kg ξηρό βάρος) στη ρίζα (RCF) του πλαστικοποιητή NBBS (Eggen et al., 2013).



Σχήμα 5.26: Συντελεστές βιοσυγκέντρωσης (mg/kg ξηρό βάρος) στα φύλλα (LCF) του πλαστικοποιητή NBBS (Eggen et al., 2013).

Οι Trapp et al., 2013 σε ένα πείραμα που διεξήχθη υπό συνθήκες θερμοκήπιου, (όπως προαναφέραμε στην ενότητα 5.3.1) στο Bioforsk Vest Særaheim, Νορβηγία, μελέτησαν και τις συγκεντρώσεις της ένωσης NBBS σε φυτά κριθάρι και τέσσερις ποικιλίες καρότου (cvs. Napoli, Amagar, Rothild, and Nutri Red) μετά από μία περίοδο προσομοίωσης. Οι Trapp et al., 2013 χρησιμοποίησαν πειραματικά δεδομένα των Eggen et al., 2012 (Πίνακας 5.44) για τα είδη φυτών που προαναφέραμε (ενότητα 5.3.1) για να μελετήσουν, τα επίπεδα συγκεντρώσεων μετά από μια περίοδο προσομοίωσης.

Πίνακας 5.44: Μετρηθείσες συγκεντρώσεις της ένωσης NBBS (mg/kg dw) και ποσοστά αποδόμησης (Eggen et al., 2012)

Ενώσεις	NBBS
Έδαφος	1,02
<u>Φυτά</u>	
Κριθάρι (ρίζα)	<DL ³
Κριθάρι (στέλεχος) ¹	0,077
Κριθάρι grains (σπόροι)	<DL ³
Καρότο (ρίζα) ²	0,21–0,46, μέση τιμή, 0,36
Καρότο (φύλλα)	0,53
Ποσοστό αποδόμησης που ελήφθη από τα πειράματα [Deg. rate exp. (day ⁻¹)]	Δ.Α. ⁴
Εκτιμώμενο ποσοστό αποδόμησης [Deg. rate est. (day ⁻¹)]	0,023

¹ Κριθάρι (στέλεχος) = είναι τα φύλλα και το στέλεχος. ² Καρότο (ρίζα) = είναι φλούδα και πυρήνας. ³<DL όριο ανίχνευσης (0,01 mg / kg dw), ⁴Δ.Α. = Δεν ανιχνεύεται (μη ανιχνεύσιμη συγκέντρωση).

Στον Πίνακα 5.45 δίνονται οι υπολογιζόμενες συγκεντρώσεις (mg/kg ξηρό βάρος) της ένωσης NBBS στο έδαφος (μέγιστη συγκέντρωση στο τέλος της προσομοίωσης), στις ρίζες, στους βλαστούς, στα φύλλα, και στους σπόρους κατά τη συγκομιδή. Οι συγκεντρώσεις της NBBS κυμάνθηκαν σε πολύ χαμηλά επίπεδα (≤ 11 ng / kg dw). Πιθανός λόγος μπορεί να είναι η περιορισμένη προσρόφηση από την ιλύ και συνεπώς η μικρή είσοδος της στο έδαφος, καθώς και η αμελητέα συνεισφορά της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης (Trapp et al., 2013). Ο Πίνακα 5.45 αναφέρει επίσης την τελική μέγιστη συγκέντρωση στο έδαφος. Παρά την πιθανή εναπόθεση από τον αέρα, οι συγκεντρώσεις μετά από μία περίοδο προσομοίωσης ενός έτους είναι υψηλότερες στα χαμηλότερα στρώματα του εδάφους (στρώμα 3). Η έκπλυση στα υπόγεια ύδατα κατά το χρονικό διάστημα ενός έτους είναι μόνο 59 ng/m^2 λόγω της αποδόμησής της πριν από την μεταφορά της στο χαμηλότερο στρώμα εδάφους. Η μέγιστη συγκέντρωση για NBBS στο έκπλυμα ήταν 6 ng / L .

Πίνακας 5.45: Συγκέντρωση ($\mu\text{g/kg}$ ξηρό βάρος) της NBBS στο έδαφος και σε προϊόντα συγκομιδής για το σενάριο πεδίου (Trapp et al, 2013).

Μέγιστη συγκέντρωση -τέλος της πειραματικής περιόδου ($\mu\text{g/kg dw}$)	Συγκέντρωσεις σε διάφορα μέρη φυτών ($\mu\text{g/kg dw}$)				Έκπλυση ($\mu\text{gm}^{-2}\text{a}^{-1}$)
	<u>Ρίζες</u>	<u>Βλαστοί</u>	<u>Φύλλα</u>	<u>Σπόροι</u>	
<u>Έδαφος</u>					
453×10^{-6}	$1,22 \times 10^{-3}$	$1,47 \times 10^{-3}$	11×10^{-3}	$0,5 \times 10^{-3}$	59×10^{-3}

Στον Πίνακα 5.46 δίνονται οι συγκεντρώσεις του NBBS στην λυματολάσπη (Huppert et al., 1998), οι ποσότητες λυματολάσπης που εφαρμόστηκαν στο πεδίο (40 t/ha) καθώς και οι προκύπτουσες συγκεντρώσεις στο ανώτερο στρώμα του εδάφους πάχους (20 cm). Υπολογίστηκαν και παρουσιάζονται, ακόμη, οι απώλειες (σε ποσοστό επί τοις εκατό (%)) της συνολικής απώλειας) από το ανώτερο στρώμα του εδάφους [απώλεια από τον αέρα (%), πρόσληψη από τα φυτά (%), έκπλυση (%), αποδόμηση (%)]. (Trapp et al., 2013).

Πίνακας 5.46: Συγκεντρώσεις - υπολογισμένη ποσότητα λυματολάσπης που εφαρμόστηκε σε πεδία, αποτέλεσμα υπολογισμένης συγκέντρωσης στο ανώτερο στρώμα εδάφους, υπολογισμός διεργασιών απώλειας (επί τοις εκατό της συνολικής απώλειας) από το ανώτερο στρώμα του εδάφους 1. (Trapp et al., 2013

<u>Ενωση</u>	<u>NBBS</u>
¹ C _{sludge} (μg/Kg dw)	20
Μετρηθείσες συγκεντρώσεις λυματολάσπης	
Υπολογισμένη ποσότητα λυματολάσπης που εφαρμόστηκε σε πεδία (μg/m ²)	80
² C _{soil} (μg/kg dw)	1,23
Αποτέλεσμα υπολογισμένης συγκέντρωσης	
³ (%)Πρόσληψη από τα φυτά	27,2
³ (%) Απώλεια από τον αέρα	48,7
³ (%) Έκπλυση	11,6
³ (%) Αποικοδόμηση	12,6

¹ Υπολογιζόμενη από συγκέντρωση σε λύματα (1,7 μg/L, Huppert et al, 1998)

² Λόγω εφαρμογής λυματολάσπης προς το ανώτερο στρώμα του εδάφους πάχους 20 (cm) εκατοστών

³ Υπολογίστηκαν διεργασίες απώλειας (επί τοις εκατό της συνολικής απώλειας) από το ανώτερο στρώμα του εδάφους 1

5.8 Επιβραδυντικά φλόγας (Flame retardant)

5.8.1. 4-βρωμοδιφαινυλαιθέρα (BDE-3)

5.8.2 Επίπεδα συγκεντρώσεων και συμπεριφορά του BDE-3 στις καλλιέργειες

Οι Yang et al., 2016 σε πειράματα εργαστηρίου διερεύνησαν την ισορροπία ρόφησης και την κινητική πρόσληψης του BDE-3 και την εφαρμογή του μοντέλου κατανομής στα λιπίδια σε ορισμένα κοινά φυλλώδη λαχανικά, όπως είναι η ελαιοκράμβη, η κινεζική μουστάρδα, το μαρούλι και το κινέζικο λάχανο. Τα πειράματα κινητικής έδειξαν υψηλά ποσοστά και ταχύτερη απορρόφηση για τα φυτά που είχαν υψηλότερη περιεκτικότητα σε λιπίδια. Στον Πίνακα 5.47 παρουσιάζεται η σύνθεση των φυτικών ιστών στα τέσσερα φυλλώδη λαχανικά που μελετήθηκαν.

Πίνακας 5.47: Σύνθεση (% βάρος) των φυτικών ιστών για τα τέσσερα φυλλώδη λαχανικά που μελετήθηκαν (Yang et al., 2016).

Φυτά	Νερό (%)	Υδατάνθρακες (%)	Λιπίδια(%)
Κινέζικο λάχανο	96,4 ± 0,22	3,34 ± 0,28	0,24 ± 0,05
Κινεζική μουστάρδα	96,5 ± 0,05	3,17 ± 0,03	0,30 ± 0,09
Ελαιοκράμβη	96,6 ± 0,22	3,15 ± 0,16	0,26 ± 0,07
Μαρούλι	95,4 ± 0,21	4,24 ± 0,16	0,40 ± 0,05

Πίνακας 5.48: Συντελεστές κατανομής φυτό-νερό (K_{pl}) και συντελεστές κατανομής λιπιδίων-νερού ($\log K_{lip}$ και $\log K_{lip, appx}$) για την BDE-3 όπως προσδιορίστηκαν από τις ισόθερμες ρόφησης, (Yang et al., 2016).

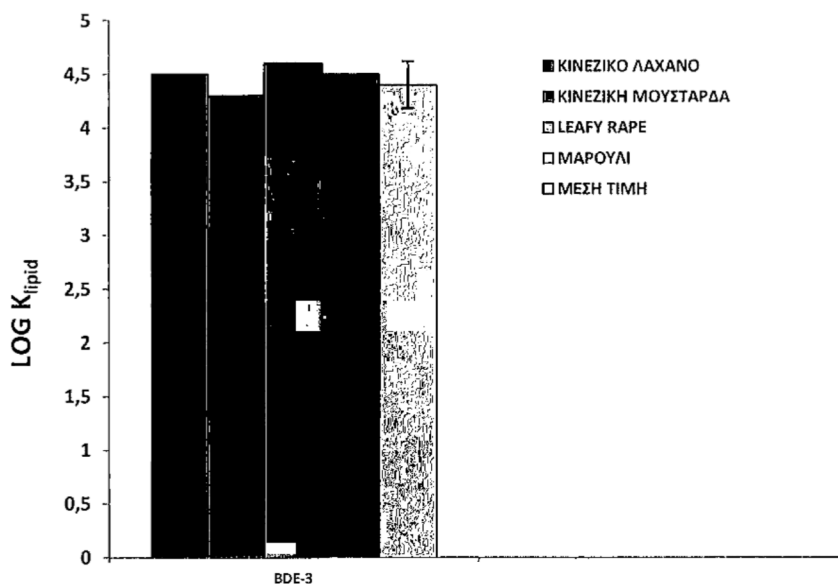
Φυτά	K_{pl}	$^1\log K_{lip}$	$^2\log K_{lip, appx}$	$\log K_{ow}$	$\log K_{pl}$
Κινέζικο λάχανο	80,2	4,48	4,49	4,8	1,90
Κινεζική μουστάρδα	73,0	4,24	4,26	4,8	1,86
Ελαιοκράμβη	86,7	4,54	4,56	4,8	1,94
Μαρούλι	99,1	4,51	4,52	4,8	2,00

¹ Calculated as $\log K_{lip} = \log[(K_{pl} \cdot f_{pw} - f_{ch}K_{ch})/f_{lip}]$.

² Calculated as $\log K_{lip, appx} = \log(K_{pl}/f_{lip})$.

Στον Πίνακα.5.48 παρουσιάζονται οι συντελεστές κατανομής φυτό-νερό (K_{pl}) και οι συντελεστές κατανομής λιπιδίων-νερού ($\log K_{lip}$ και $\log K_{lip, appx}$) που λαμβάνονται

από τις ισόθερμες ρόφησης, Yang et al., 2016. Ενώ στο Σχήμα 5.27 φαίνεται η σύγκριση του συντελεστή κατανομής λιπιδίων ($\log K_{lip}$) της BDE-3 σε τέσσερα λαχανικά.



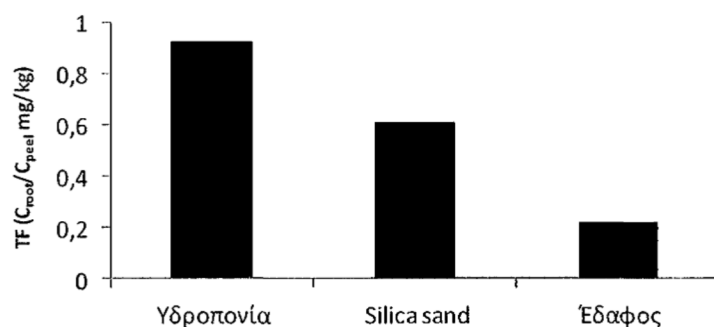
Σχήμα 5.27: Σύγκριση του $\log K_{lip}$ της BDE-3 σε τέσσερα φυλλώδη λαχανικά, (Yang et al., 2016).

Οι Yang et al, 2017, μελέτησαν την πρόσληψη του 4-βρωμοδιφαινυλαιθέρα (BDE-3) από το λευκό ραπανάκι (*Raphanus sativus L.*) και τους σπόρους του. Οι σπόροι από το λευκό ραπανάκι είχαν προ-καλλιεργηθεί σε έδαφος χωρίς προηγούμενη ρύπανση στο θερμοκήπιο και δημιουργήθηκαν ώριμες ρίζες μετά από 90 ημέρες ανάπτυξης του φυτού. Μετά την παραπάνω περίοδο τα φυτά μεταφυτεύθηκαν σε υδροπονικά διαλύματα, πυριτική άμμο και στο έδαφος που περιέχει διάλυμα BDE-3 με μια αρχική συγκέντρωση 5mg L^{-1} . Στο εργαστήριο υπήρχε φωτισμός ελεγχόμενος από λυχνίες φθορισμού για 16 ώρες/ ημέρα (h / d). Σε διάφορους χρόνους δειγματοληψίας (έως και 96 ώρες για τις δοκιμές στην υδροπονία και την πυριτική άμμο και 10 ημέρες για τις δοκιμές στο έδαφος), οι ρίζες των φυτών αφαιρέθηκαν ήπια από τα υποστρώματα της καλλιέργειας. Τα φυτά περαιτέρω διαχωρίστηκαν σε δείγματα ινωδών ριζών, κύριων ριζών, εφυμενίδων ριζών και φύλλων.

Πίνακας 5.49: Συγκεντρώσεις (mg/kg) του BDE-3 σε διαφορετικά μέρη (φύλλα, κύρια ρίζα, εφυμενίδα, και ινώδη ρίζα) στο λευκό ραπανάκι και σε τρία διαφορετικά καλλιεργητικά μέσα (υδροπονία με τελικό $C_w = 0,20 \text{ mg L}^{-1}$, silica sand με τελικό $C_w = 0,14 \text{ mg L}^{-1}$, έδαφος με τελικό $C_w = 0,026 \text{ mg L}^{-1}$) (Yang et al, 2017).

<u>Φυτά</u>	<u>Καλλιεργητικό μέσο</u>		
Λευκό ραπανάκι	Υδροπονία	Πυριτική άμμο	Έδαφος
Φύλλο	3,4	0,7	Αμελητέα
Κύρια Ρίζα	22,2	1,7	0,09
Εφυμενίδα	23,9	2,8	0,4
Ινώδη ρίζα	60,3	34,8	0,43

Προσδιορίστηκαν οι συγκεντρώσεις (mg/kg) του BDE-3 (Πίνακας 5.49) σε διαφορετικά μέρη (φύλλα, κύρια ρίζα, εφυμενίδα, και ινώδη ρίζα) στο λευκό ραπανάκι και σε τρία διαφορετικά καλλιεργητικά μέσα (υδροπονία, Πυριτική άμμο, έδαφος). Στο σύστημα υδροπονίας με τελική $C_w = 0,20 \text{ mg L}^{-1}$, η συγκέντρωση βρέθηκε να είναι υψηλότερη στην ινώδη ρίζα ($60,3 \text{ mg / kg}$), ακολουθούμενη από την εφυμενίδα ($23,9 \text{ mg / kg}$), την κύρια ρίζα ($22,2 \text{ mg / kg}$), και το φύλλο ($3,4 \text{ mg / kg}$). Τα παραπάνω αποτελέσματα υποδηλώνουν τη διαδοχική μετατόπιση του BDE-3 από τις ρίζες προς τα υπέργεια μέρη. Για καλλιέργεια σε πυριτική άμμο με τελική $C_w = 0,14 \text{ mg L}^{-1}$, οι συγκεντρώσεις του BDE-3 μειώθηκαν κατά την ίδια σειρά όπως στην υδροπονία αλλά με χαμηλότερα επίπεδα συγκεντρώσεων: ινώδη ρίζα ($34,8 \text{ mg / kg}$), εφυμενίδα ($2,8 \text{ mg / kg}$), κύρια ρίζα ($1,7 \text{ mg / kg}$), και φύλλα ($0,7 \text{ mg / kg}$). Αυτό μπορεί εν μέρει να εξηγηθεί από τη χαμηλότερη τιμή της αρχικής C_w . Όπως και στις προηγούμενες μεταχειρίσεις (υδροπονία καλλιέργεια σε πυριτική άμμο) το BDE-3 βρέθηκε να συσσωρεύεται κυρίως σε ινώδεις ρίζες με συγκέντρωση $0,43 \text{ mg / kg}$ (για τις 90 ημέρες) και κατά την καλλιέργεια του στο έδαφος. Η ποσότητα του BDE-3 στο φλοιό $0,4 \text{ mg / kg}$ ήταν σχεδόν η ίδια με εκείνη στο ινώδες ριζικό σύστημα, ενώ στην κύρια ρίζα προσλήφθηκε πολύ μικρότερη ποσότητα BDE-3 ($0,09 \text{ mg / kg}$), ενώ η ποσότητα που συσσωρεύεται μέσα στο φύλλο ήταν αμελητέα. Με βάση το συνολικό ποσό του ροφημένου BDE-3 από τα διαφορετικά μέρη στην καλλιέργεια λευκό ραπανάκι, είναι προφανές ότι BDE-3 έχει μικρότερη πρόσληψη στην καλλιέργεια στο έδαφος από ότι στην υδροπονική καλλιέργεια και στην καλλιέργεια σε πυριτική άμμο.



Σχήμα 5.28: Παράγοντας μετατόπισης (TF) της BDE-3 στην κύρια ρίζα σε σύγκριση με την εφυμενίδα (φλοιό) (C_{root}/C_{peel}).

Για να επεξηγηθεί περαιτέρω η μετατόπιση, υπολογίστηκαν οι παράγοντες μετατόπισης (TFs). Δεδομένου ότι η συγκέντρωση του BDE-3 στο φύλλο για την καλλιέργεια του εδάφους δεν ήταν ανιχνεύσιμη, οι τιμές TF (Σχήμα 5.28) προσδιορίστηκαν με βάση την αναλογία των συγκεντρώσεων BDE-3 στις ρίζες σε σχέση με την εφυμενίδα (φλοιό) (C_{root} / C_{peel}). Οι τιμές TF είχαν την ίδια τάση: 0,93 (υδροπονία), 0,61 (άμμος) και 0,22 (έδαφος). Συνεπώς, όχι μόνο τα συνολικά ποσά των BDE-3, αλλά και οι παράγοντες μετατόπισης στο λευκό ραπανάκι επηρεάζονται σημαντικά από το μέσο της καλλιέργειας. Από την άλλη πλευρά, λαμβάνονται υπόψη τα ποσοστά κατανομής του BDE-3 στα διαφορετικά μέρη. Παρατηρήτε ότι η ινώδης ρίζα είναι το κύριο μέρος ρόφησης BDE-3. Άλλες μελέτες ανέδειξαν επίσης ότι η ινώδης ρίζα ήταν το μέρος στο οποίο απορροφήθηκαν σε μεγαλύτερο βαθμό οι ενώσεις που μελετήθηκαν (Li et al., 2005). Οι κύριες αιτίες της υψηλότερης ικανότητας ρόφησης σε ινώδεις ρίζες στη μελέτη των Yang et. al, 2017 αποδόθηκαν στην μεγαλύτερη επιφάνεια τους και σε μια υψηλότερη περιεκτικότητα σε λιπίδια από εκείνη του φλοιού (peel). Επιπλέον, η συγκέντρωση BDE-3 διέφερε μεταξύ των υπέργειων τμημάτων και ήταν ψηλότερη στα νέα φύλλα από ό, τι στα παλαιότερα φύλλα και στα μικρότερα φύλλα. Έχει αποδειχθεί ότι η μετατόπιση και η συσσώρευση των PBDE συνδέονται στενά με τη φυσιολογία των φυτών. Οι Vrkoslavova et al, 2010 παρατήρησαν ότι η κατανομή PBDE διέφερε μεταξύ του στρώχου και του καπνού. Το μέγεθος των φυτών ή η ηλικία μπορεί επίσης να επηρεάσει τη μετατόπιση του BDE-3 και τις συγκεντρώσεις του σε μεμονωμένα μέρη του αναπτυσσόμενου φυτού λευκό ραπανάκι.

Πίνακας 5.50: Συντελεστής ισορροπίας, a_{pt} , σε διαφορετικά μέρη λευκού ραπανάκι και RCF της BDE-3 (οι αναλογίες C_{root} -to- C_w ratios), (Yang et al., 2017).

<u>Καλλιεργητικό μέσο</u>	<u>¹ Συντελεστής Ισορροπίας (a_{pt})</u>				<u>² Συντελεστής μετατόπισης στην ρίζα RCF ($L\ kg^{-1}$)</u>
	Μέρη φυτού Λευκό ραπανάκι				
	<u>Φύλλο</u>	<u>Κύρια Ρίζα</u>	<u>Φλούδα</u>	<u>Ινώδη ρίζα</u>	
Υδροπονία	0,10	0,46	1,05	2,64	111
Πυριτική άμμο	0,03	0,05	0,18	2,20	12
Έδαφος	-	0,014	0,14	0,14	3,5

³ Σύνθεση (%)

⁴ Μέρη φυτού Λευκό ραπανάκι

	<u>Φύλλο</u>	<u>Ρίζα</u>	<u>Φλούδα</u>
Νερό	95,04	94,53 ± 0,05	93,03 ± 0,54
Υδατάνθρακες	4,88	5,36 ± 0,03	6,92 ± 0,53
Λιπίδια	0,08	0,11 ± 0,03	0,05 ± 0,01

¹ Υπολογισμός του συντελεστή ισορροπίας (a_{pt}) σε διαφορετικά μέρη από το λευκό ραπανάκι υπό διαφορετικά καλλιεργητικά μέσα.

² Συντελεστής μετατόπισης στην ρίζα ($RCF\ L\ kg^{-1}$) στο λευκό ραπανάκι υπό διαφορετικές καλλιεργείες μετά από μια περίοδο έκθεσης 96 ωρών(h) (για τις δοκιμές σε υδροπονικά διάλυματα και πυριτική άμμο) και 10 ημέρες (για τις δοκιμές σε έδαφος).

^{3, 4} σύνθεση (% Νερό, υδατάνθρακες, λιπίδια) των διαφορετικών μερών (φύλλο, ρίζα, φλούδα) για το λευκό ραπανάκι σε νωπό βάρος.

Στον Πίνακα 5.50 παρουσιάζεται η σύνθεση των διαφορετικών μερών για το λευκό ραπανάκι σε νωπό βάρος καθώς και οι προσδιορισθείσες συγκεντρώσεις του BDE-3. Όπως φαίνεται, κάθε μέρος στο ραπανάκι (Ρίζα, φλούδα, ή φύλλο) περιέχει παρά πολύ περισσότερους υδατάνθρακες από ότι λιπίδια. Το περιεχόμενο των λιπιδίων κυμαίνονταν από 0,05 έως 0,11% κατά βάρος, με την υψηλότερη περιεκτικότητα να βρίσκεται στις ρίζες. Με βάση τις % συνθέσεις οι υδατάνθρακες αποτελούν το κυρίαρχο οργανικό κλάσμα. Οι κινητικές ρόφησης του BDE-3 από το λευκό ραπανάκι έδειξαν ότι ο ρυθμός ρόφησης κατά την αρχική περίοδο ήταν γρήγορος αλλά σταδιακά μειώθηκε μετά από 1 ώρα (h), και επιτεύχθει ισορροπία για τη ρόφηση μετά από περίπου 4 ημέρες. Η ισόθερμος ρόφησης είναι εξαιρετικά γραμμική ($r^2 = 0,971$) και αποκάλυψε ότι η ρόφηση του BDE-3 στο λευκό ραπανάκι επιτυγχάνεται κυρίως με μία διεργασία κατανομής. Λόγω του υδρόφοβου χαρακτήρα

του BDE-3, η πρόσληψή του λαμβάνει χώρα κυρίως από το μη πολικό οργανικό κλάσμα των συστατικών του.

Οι συντελεστές ισορροπίας, α_{pt} , σε διαφορετικά μέρη από το λευκό ραπανάκι και οι συντελεστές μετατόπισης στην ρίζα RCF, οι αναλογίες C_{root} -to- C_w ratios) παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.50. Η τιμή του α_{pt} αντιπροσωπεύει την έκταση της κατανομής στην ισορροπία και μπορεί να ποικίλει ανάλογα με την σύνθεση του φυτού (Chiou et al., 2001). Δεδομένου ότι ο συντελεστής α_{pt} είναι ανεξάρτητος της C_w (Zhu και Gao, 2004a), οι διαφορετικές C_w για τις τρεις καλλιέργειες δεν επηρεάζουν την σύγκριση της κατανομής του BDE-3 στην ισορροπία ρόφησης.

Οι υπολογισθείσες τιμές α_{pt} , ήταν >1 για την ινώδη ρίζα στις υδροπονικές καλλιέργειες και σε καλλιέργειες σε πυριτική άμμο (έως 2,64 και 2,20, αντίστοιχα) μπορεί να αποδοθεί στα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των κυτταρικών τοιχωμάτων των φυτικών ριζών που διαθέτουν υψηλή συγγένεια προς τις οργανικές ενώσεις (Chen et al, 2009) ως αποτέλεσμα της υψηλότερης περιεκτικότητας τους σε λιπίδια. Οι συντελεστές για τις ινώδεις ρίζες στην καλλιέργεια στο έδαφος ήταν 0,14 και μικρότερες από τις άλλες δύο καλλιέργειες μεταχειρίσεις, οι οποίες ήταν >1 και αυτό θα μπορούσε να αποδοθεί στην αργή ισορροπία κατανομής του BDE-3 μεταξύ των ετερογενών φάσεων του εδάφους. Η τιμή του συντελεστή α_{pt} (1,05) για τον φλοιό στην υδροπονική καλλιέργεια ήταν πλησιόν της μονάδας, καταδεικνύοντας ότι επιτεύχθει η ισορροπία από την τέταρτη (4) ημέρα για την πρόσληψη BDE-3 στη φλούδα. Οι τιμές α_{pt} ήταν αρκετά παρόμοιες με την πρόσληψη BDE-209 από ποικιλίες ρυζιού (Chow et al., 2015). Η χαμηλή τιμή α_{pt} στην καλλιέργεια εδάφους θα πρέπει να αποδοθεί στην ισχυρή ρόφησή του BDE-3 στα σωματίδια του εδάφους, λόγω της υδροφοβικότητας της BDE-3. Ομοίως η συσσώρευση εντός του βλαστού των φυτών είναι μειωμένη λόγω της δυσκολίας της εσωτερικής μεταφοράς εντός του φυτού (Su και Zhu., 2007). Οι τιμές α_{pt} θα πρέπει να χρησιμοποιούνται μόνο ως ένα εργαλείο και όχι ως οριστική προγνωστική πρόσληψη των BDE-3, δεδομένου ότι η πρόσληψη είναι περίπλοκη από την φυσιολογία των φυτών και των παραμέτρων, αλλά και τις ιδιότητες του εδάφους. Από τα πειράματα ρόφησης, ήταν προφανές ότι η μετατόπιση του BDE-3 στο λευκό ραπανάκι διέφερε μεταξύ των διαφορετικών τμημάτων της καλλιέργειας (Yang et. al., 2017).

5.9 Tris(2-Chloroethyl) Phosphate (TCEP) & Tris(1-chloro-2propyl) phosphate (TCPP)

5.9.1 Επίπεδα συγκεντρώσεων και συμπεριφορά των TCEP και TCPP στις καλλιέργειες..

Οι Eggen et al 2013 μελέτησαν σε πειράματα θερμοκηπίου την πρόσληψη και μετατόπιση οργανοφωσφορικών ενώσεων επιβραδυντικών φλόγας σε τρόφιμα και κτηνοτροφικά φυτά. Συγκεκριμένα, προσδιόρισαν την πρόσληψη και την μετατόπιση των επιβραδυντικών φλόγας Tris(2-Chloroethyl) Phosphate (TCEP) (log Kow 1,44) και Tris(1-chloro-2propyl) phosphate (TCPP) (log Kow 2,59) στο κριθάρι, σιτάρι, ελαιοκάμνη, αγροστόδες λιβάδι (*meadow fescue*) και τέσσερις ποικιλίες καρότου.

Η ονομαστική αρχική συγκέντρωση των ενώσεων στο έδαφος ήταν 1 mg/kg, αλλά η πραγματική αρχική συγκέντρωση που προσδιορίστηκε στο έδαφος (n=4, μέσος όρος ± τυπική απόκλιση) ήταν για τα TCEP και TCPP $0,85 \pm 0,11$ και $0,72 \pm 0,12$ mg/kg, αντίστοιχα. Η μελέτη των Eggen et al, 2013 σύγκρινε την πρόσληψη από τη ρίζα και τη μετατόπιση των διαφορετικών ρύπων στα φύλλα και τους σπόρους, επιλέγοντας αρχικές συγκεντρώσεις στο έδαφος που ήταν αντιπροσωπευτικές των επιπέδων που ανιχνεύονται στο έδαφος και συγκρίσιμες με εκείνες που χρησιμοποιούνται σε άλλες μελέτες, (Boxall et al., 2006, Gao et al., 2005, Winker et al., 2010, Wu et al., 2010).

Όλα τα είδη φυτών αναπτύχθηκαν σε γλάστρες με έδαφος το οποίο εμβολιάστηκε με συγκεντρώσεις από 0,6-1,0 mg/kg ξηρό βάρος, στο θερμοκήπιο. Τα φυτά αναπτύχθηκαν για χρονική διάρκεια από 17 εβδομάδες προσομιάζοντας πιο αντιπροσωπευτικές συνθήκες κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης των φυτών για την υποβάθμιση της συγκέντρωσης των ρύπων στο έδαφος και τον πιθανό μεταβολισμό τους (Eggen et al, 2013, Schröder et al, 2007).

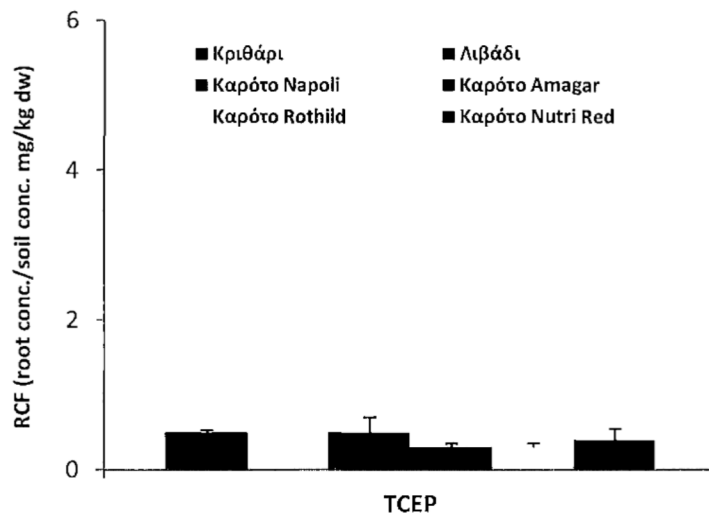
Οι συντελεστές βιοσυγκέντρωσης για τη ρίζα (RCF), τα φύλλα (LCF) και τους σπόρους (SCF) υπολογίστηκαν ως η συγκέντρωση στα αντίστοιχα φυτικά τμήματα (mg/kg ξηρό βάρος) προς την πραγματική μετρούμενη αρχική συγκέντρωση του εδάφους (mg/kg ξηρό βάρος). Τα χλωριωμένα επιβραδυντικά φλόγας (TCEP και TCPP) εμφανίζουν τους υψηλότερους παράγοντες βιοσυγκέντρωσης για τα φύλλα και τους σπόρους αλλά δεν δείχνουν την ίδια εικόνα για όλα τα είδη των καλλιεργειών που ελέγχθηκαν. Για το TCEP, το οποίο έχει καταργηθεί λόγω τοξικότητας, αλλά

εξακολουθεί να βρίσκεται στη λυματολάσπη και σε υγρά αστικά απόβλητα παρατηρήθηκε υψηλή μετατόπιση προς τα φύλλα με συντελεστές (LCF) που κυμαίνονται από 3,9 στο αγροστώδες λιβάδι (*meadow fescue*) έως 26 και 42,3 στο κριθάρι και καρότο, αντίστοιχα ενώ ο συντελεστής RCF ήταν <1 και για τα τρία φυτικά είδη. Η συγκέντρωση για το αγροστώδες λιβάδι (*meadow fescue*) ήταν κάτω του ορίου ποσοτικοποίησης.

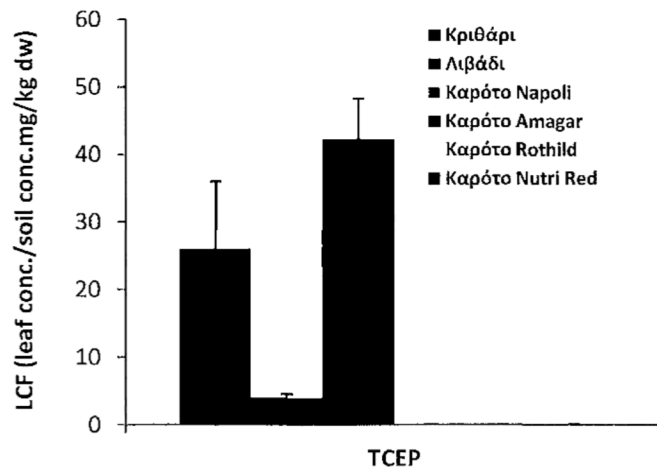
Για το TCP, το οποίο έχει αντικαταστήσει το TCEP σε πολλά προϊόντα και επίσης εμφανίζεται σε υψηλότερα επίπεδα υπολειμμάτων σε λυματολάσπη και υγρά απόβλητα ο συντελεστής LCF ήταν υψηλότερος για το αγροστώδες λιβάδι (*meadow fescue*) και το καρότο (25,9 και 17,5, αντίστοιχα). Για τις τέσσερις ποικιλίες του καρότου, που ελέγχθηκαν, το εύρος RCF για το TCP και TCEP ήταν 10-20 με ελάχιστες τιμές μεταξύ 0,2 - 0,7, αντίστοιχα. Για το TCP ο υψηλότερος συντελεστής RCF προσδιορίστηκε στο αγροστώδες λιβάδι (*meadow fescue*) και ήταν 0,9.

Γενικά παρατηρήθηκε μια ενιαία τάση με την υψηλότερη μέση τιμή του RCF και για τις δύο ενώσεις που μελετήθηκαν να παρατηρείται στο cv. Napoli και η χαμηλότερη στο cv. Amagar (Σχήματα 5.29, 5.31). Το TCP ανιχνεύθηκε σε όλους τους τύπους των σπόρων που ελέγχθηκαν με συντελεστές (SCF, 0,015-0,110). Με βάση την υψηλή μετατόπιση της TCP και TCEP στα φύλλα, ειδικά του TCP στο αγροστώδες λιβάδι (*meadow fescue*), πρέπει να διεξάγεται συνεχής αξιολόγηση του κινδύνου ως προς τις παραπάνω ενώσεις για να διερευνηθούν πιθανές επιπτώσεις και συσσώρευση στην τροφική αλυσίδα. (Σχήματα. 5.30, 5.32).

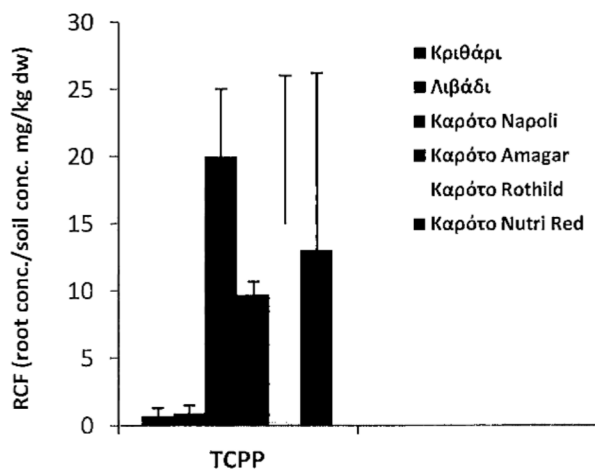
Η αναλογία των συγκεντρώσεων που προσδιορίστηκαν μεταξύ φύλλων / ρίζας για το TCP, (RCF <1) στο κριθάρι και σε αγροστώδες λιβάδι (*meadow fescue*), έδειξε σημαντικά υψηλότερη πρόσληψη σε φύλλα του αγροστώδους λιβαδιού (*meadow fescue*) απ' ότι στο κριθάρι (LCF 25,6 και 6,4, αντίστοιχα). Στα φύλλα του καρότου cv. Napoli, η συγκέντρωση της ένωσης TCP ήταν συγκρίσιμη με εκείνη στις ρίζες (RCF και LCF εύρους 10-20). Η υψηλή διαφορά μεταξύ των φύλλων (μέσος όρος 3,3 mg / kg) και της ρίζας (<0,05 mg / kg) για TCEP στο αγροστώδες λιβάδι (*meadow fescue*) (λόγος > 1000 εάν για την συγκέντρωση της ρίζας χρησιμοποιηθεί το ήμισυ του LOQ (0,025 mg / kg) είναι η υψηλότερη μετατόπιση ρίζας -φύλλων στη μελέτη των Eggen et al, 2013. Υψηλή αναλογία ρίζας /φύλλων παρατηρήθηκε επίσης για TCEP στο κριθάρι και καρότο (εύρος 45-75) και για το TCP στο αγροστώδες λιβάδι (*meadow fescue*), το κριθάρι και το καρότο (εύρος 20-30).



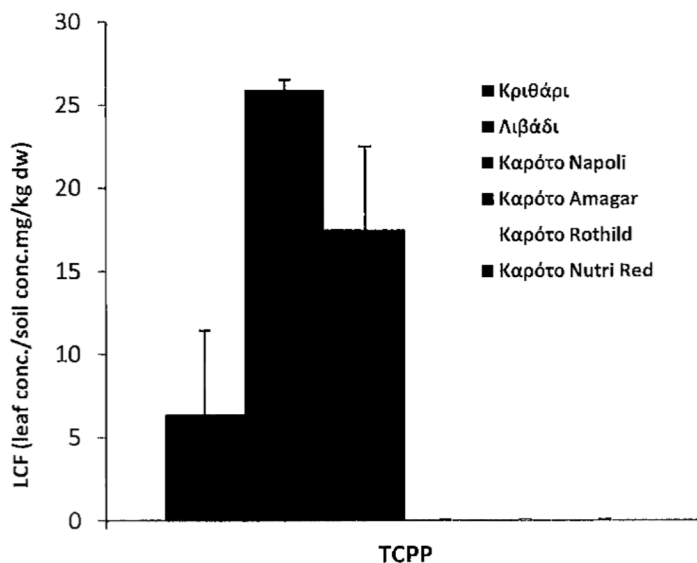
Σχήμα 5.29: Συντελεστές βιοσυγκέντρωσης (mg/kg ξηρό βάρος) στη ρίζα (RCF) της ένωσης TCEP (Eggen et al., 2013).



Σχήμα 5.30: Συντελεστές βιοσυγκέντρωσης (mg/kg ξηρό βάρος) στα φύλλα (LCF) της ένωσης TCEP (Eggen et al., 2013).



Σχήμα 5.31: Συντελεστές βιοσυγκέντρωσης (mg/kg ξηρό βάρος) στη ρίζα (RCF) της ένωσης TCCP (Eggen et al., 2013).

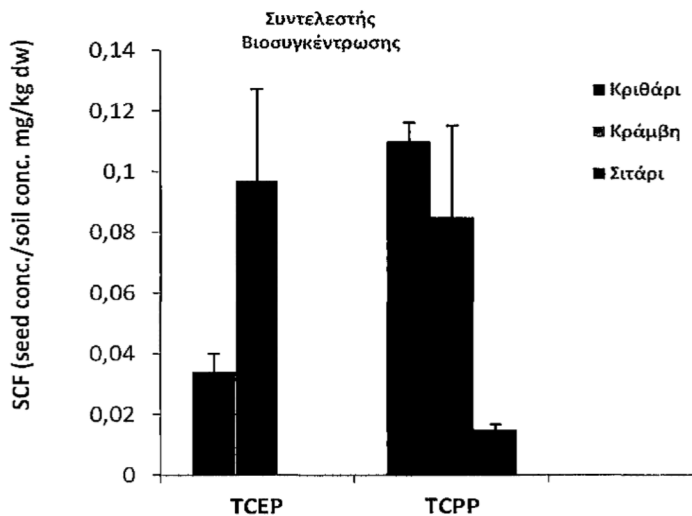


Σχήμα 5.32: Συντελεστές βιοσυγκέντρωσης (mg/kg ξηρό βάρος) στα φύλλα (LCF) της ένωσης TCCP (Eggen et al., 2013).

Οι φυσικοχημικές ιδιότητες των TCEP και TCCP, δηλαδή, η μέτρια λιποφιλία η χαμηλή πτητικότητα και η υψηλή ανθεκτικότητα είναι οι πιθανοί λόγοι για τις υψηλές τιμές BCF στα φύλλα. Η μετατόπιση των παραπάνω ενώσεων από το έδαφος προς τους σπόρους ήταν χαμηλή, το TCCP ανιχνεύθηκε στο σιτάρι, το κριθάρι και

την ελαιοκράμβη ενώ το TCEP στο κριθάρι και την ελαιοκράμβη. Η συγκέντρωση του TCPF ήταν σημαντικά υψηλότερη στους σπόρους κριθαριού και ελαιοκράμβης από ό, τι στους σπόρους σιταριού, με SCF 0,110, 0,085 και 0,015, αντίστοιχα (Σχήμα 5.33). Η συγκέντρωση TCEP σε σπόρους ελαιοκράμβης ήταν σημαντικά υψηλότερη από εκείνη στο κριθάρι, με SCF 0,097 και 0,034, αντίστοιχα (Σχήμα 5.33).

Οι γλάστρες ελέγχου (blank) ήταν κοντά στα εκτεθειμένα δοχεία, αλλά καμία από τις υπό εξέταση ενώσεις δεν ανιχνεύθηκαν πάνω από το όριο ποσοτικοποίησης στα φυτά ελέγχου εκτός από TCPF τα δείγματα γογγυλοσπόρων ελέγχου, και είχαν συγκεντρώσεις από 0,010 έως 0,014 mg / kg (σε σύγκριση με 0,060- 0,120 mg / kg στις γλάστρες με εμβολιασμένο έδαφος). Τα TCPF και TCEP μπορούν να εντοπιστούν και σε δείγματα αέρα τόσο σε εσωτερικούς όσο και σε εξωτερικούς χώρους (Marklund et al., 2003, Reemtsma et al., 2008), αλλά η ανάλυση των φύλλων και των σπόρων από τα φυτά ελέγχου έδειξαν ότι η ατμόσφαιρα του αέρα του θερμοκηπίου δεν ήταν μια σημαντική πηγή πρόληψης (Eggen et al, 2013). Επιπλέον, οι τιμές της σταθεράς Henry είναι χαμηλές για τις παραπάνω ενώσεις και η εξάτμιση από το έδαφος προς την αέρια φάση και εν συνεχεία στα φύλλα δεν αναμένεται.



Σχήμα 5.33: Συντελεστές βιοσυγκέντρωσης (mg/kg ξηρό βάρος) στους σπόρους(SCF) των επιβραδυντικών φλόγας TCEP & TCPF (Eggen et al, 2013).

Οι Trapp et al., 2013 σε ένα πείραμα που διεξήχθη υπό συνθήκες θερμοκηπίου, στο Bioforsk Vest Særlheim, Νορβηγία, μελέτησαν τις συγκεντρώσεις των ενώσεων TCEP & TCPF σε φυτά κριθάρι και καρότο (είδη καρότου: cvs. Napoli,

Amagar, Rothild, and Nutri Red) μετά από μία περίοδο προσομοίωσης. Η σύσταση του γεωργικού εδάφους που χρησιμοποιήθηκε ήταν από αργιλώδης άμμο, με χαμηλή περιεκτικότητα σε οργανικό άνθρακα 0,7%, pH 5,4 και ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων σε 46,6 mmol.kg⁻¹. Όλα τα είδη φυτών αναπτύχθηκαν σε γλάστρες με έδαφος το οποίο εμβολιάστηκε με διάλυμα που περιείχε μίγμα των ενώσεων TCEP & TCP (από 50 mL σε κάθε γλάστρα). Οι σπόροι πρώτα σπάρθηκαν και διατηρήθηκαν σε θερμοκρασία 14°C μέχρι τη βλάστησή τους και εν συνεχεία μεταφέρθηκαν στο θερμοκήπιο, όπου αρδεύονταν με εμβολιασμένο νερό (pH 7,4, EC 1,5 mScm⁻¹). Οι μετρηθείσες συγκεντρώσεις (mg/kg ξηρό βάρος) καθώς και τα ποσοστά αποδόμησης των δύο επιβραδυντικών φλόγας TCEP & TCP στα παραπάνω είδη φυτών είχαν προηγουμένως διερευνηθεί σε άλλη μελέτη από τους Eggen et al., 2012 και τα δεδομένα που βρέθηκαν από τα πειράματά τους αναφέρονται στον παρακάτω (Πίνακας 5.51). Τα πειραματικά δεδομένα των Eggen et al., 2012 για τα είδη φυτών που προαναφέραμε επιλέχθηκαν από τους Trapp et al., 2013 για να μελετήσουν, όπως αναφέρεται παρακάτω, τα επίπεδα συγκεντρώσεων μετά από μια περίοδο προσομοίωσης.

Πίνακας 5.51: Μετρηθείσες συγκεντρώσεις των ενώσεων TCEP και TCP (mg/kg dw) και ποσοστά αποδόμησης (Eggen et al., 2012)

Ενώσεις	TCEP	TCP
<u>Έδαφος</u>	0,85	0,717
<u>Φυτά</u>		
Κριθάρι (ρίζα)	0,523	0,533
Κριθάρι (στέλεχος) ¹	21,65	4,573
Κριθάρι grains (σπόροι)	0,029	0,079
Καρότο (ρίζα) ²	0,22–0,58	6,6–14,5
Καρότο (φύλλα)	35,7	12,5
<u>Ποσοστό αποδόμησης</u> που ελήφθησε από τα πειράματα [Deg. rate exp. (day ⁻¹)]	0,01	0,0038
<u>Εκτιμώμενο ποσοστό αποδόμησης</u> [Deg. rate est. (day ⁻¹)]	0,0058	0,0058

Σημειώσεις: όριο ανίχνευσης (0,01 mg / kg dw)

¹ Κριθάρι (στέλεχος) = είναι τα φύλλα και το στέλεχος.

² Καρότο (ρίζα) = είναι φλούδα και πυρήνας.

Σύμφωνα, λοιπόν, με τη μελέτη των Trapp et al., 2013) ο Πίνακας 5.52 δείχνει τις προσδιορισθείσες συγκεντρώσεις (σε mg/kg dw) των ενώσεων TCEP και TCPF στο έδαφος (μέγιστη συγκέντρωση στο τέλος της πειραματικής περιόδου), στις ρίζες, στους βλαστούς, στα φύλλα, και στους σπόρους κατά τη συγκομιδή. Οι συγκεντρώσεις του TCEP στα φύλλα ήταν μεγαλύτερη από 500 $\mu\text{g} / \text{kg dw}$ ενώ στους σπόρους ήταν 14 $\mu\text{g} / \text{kg}$ (Trapp et al., 2013). Στο τέλος της πειραματικής περιόδου στον Πίνακα 5.52 παρουσιάζεται η τελική μέγιστη συγκέντρωση στο έδαφος. Παρά την εναπόθεση από τον αέρα, οι συγκεντρώσεις μετά από μία περίοδο προσομοίωσης ενός (1) έτους είναι υψηλότερες σε βαθύτερα στρώματα του εδάφους (στρώματα 3 ή 5). Το συνολικό ποσό έκπλυσης για τα υπόγεια ύδατα κατά το χρονικό διάστημα ενός έτους ήταν υψηλότερο για το TCEP με 182 $\mu\text{g} / \text{m}^2$, και ακολουθεί το TCPF με 74,4 $\mu\text{g} / \text{m}^2$. Η μέγιστη συγκέντρωση στην απορροή ήταν 1,5 $\mu\text{g} / \text{L}$ για το TCEP και 1,1 $\mu\text{g} / \text{L}$ για TCPF.

Πίνακας 5.52: Υπολογισμένη συγκέντρωση ($\mu\text{g}/\text{kg dw}$) για τις ενώσεις TCEP και TCPF στο έδαφος και σε προϊόντα συγκομιδής για το σενάριο πεδίου (Trapp et al., 2013).

Ένωση	Μέγιστη συγκέντρωση - τέλος της πειραματικής περιόδου ($\mu\text{g}/\text{kg dw}$)	Συγκέντρωσεις σε διάφορα μέρη φυτών ($\mu\text{g}/\text{kg dw}$)					Έκπλυση ($\mu\text{gm}^{-2}\text{a}^{-1}$)
		Έδαφος	Ρίζες	Βλαστοί	Φύλλα	Σπόροι	
TCEP	0,24		1,66	17,7	551	13,9	182
TCPF	3,68		53,3	38,6	195	12,6	74,4

Στον Πίνακα 5.53 δίνονται για τα δύο επιβραδυντικά φλόγας TCEP και TCPF οι μετρηθείσες συγκεντρώσεις στη λυματολάσπη (Thomas et al, 2011, Trapp et al, 2013). Αναφέρονται, επίσης, τα αποτελέσματα των επιπέδων συγκέντρωσης στο έδαφος C_{soil} ($\mu\text{g}/\text{kg dw}$) λόγω εφαρμογής της λυματολάσπης στο ανώτερο στρώμα του εδάφους πάχους 20 εκατοστών (cm), η υπολογισμένη συγκέντρωση C_{soil} ($\mu\text{g} / \text{kg dw}$) το ανώτερο στρώμα εδάφους μετά την πάροδο ενός (1) χρόνου από την εναπόθεση από τον αέρα με υγρή και ξηρή εναπόθεση (Trapp et al, 2013).

Πίνακας 5.53: Επίπεδα συγκεντρώσεων στη λυματολάσπη, υπολογισμένη ποσότητα λυματολάσπης που εφαρμόστηκε σε πεδία, συγκέντρωση στο ανώτερο στρώμα έδαφους, συγκέντρωση υποβάθρου στο επιφανειακό στρώμα του εδάφους, υπολογισμός διεργασιών απώλειας (επί τοις εκατό της συνολικής απώλειας) από το ανώτερο στρώμα του εδάφους 1. (Trapp et al, 2013).

<u>Ένωση</u>	<u>TCEP</u>	<u>TCP</u>
¹ C _{sludge} (μg/Kg dw), Μετρηθείσες συγκεντρώσεις λυματολάσπης	128	2,580
Υπολογισμένη ποσότητα λυματολάσπης που εφαρμόστηκε στο πεδίο (μg/m ²) ,	512	10,320
² C _{soil} (μg/kg dw)	7,88	158,8
Συγκέντρωση στο έδαφος		
³ C _{soil} (μg / kg dw), υπολογισμένη συγκέντρωση υποβάθρου στο ανώτερο στρώμα του εδάφους	0,026	0,67
⁴ (%) Έδαφος (επίπεδο 1)	100,0	31,0
⁴ (%) Ρίζες	77,1	24,7
⁴ (%) Φύλλα	51,9	29,3
⁴ (%) Σπόροι	27,0	14,5
⁵ (%)Πρόσληψη από τα φυτά	46,1	22,2
⁵ (%) Απώλεια από τον αέρα	2,2	0,5
⁵ (%) Έκπλυση	19,7	9,5
⁵ (%) Αποδόμηση	32,0	67,8

¹ Thomas et al, 2011.

² Υπολογισμένες ποσότητες που εφαρμόζονται στο πεδίο χρησιμοποιώντας λυματολάσπη σε αναλογία 40 t / ha.

² Λόγω εφαρμογής λυματολάσπης προς το ανώτερο στρώμα του εδάφους πάχους 20 (cm) εκατοστών.

³ Υπολογισμένη συγκέντρωση σε ανώτερο στρώμα εδάφους μετά από 1 χρόνο εναπόθεση από τον αέρα με υγρή και ξηρή εναπόθεση.

⁴ Υπολογιζόμενο κλάσμα της χημικής ένωσης (επί τοις εκατό) που προέρχεται από τον αέρα στο τέλος της περιόδου προσομοίωσης.

⁵ Υπολογίστηκαν διεργασίες απώλειας (επί τοις εκατό της συνολικής απώλειας) από το ανώτερο στρώμα του εδάφους 1.

Επίσης στον πίνακα 5.53 παρουσιάζεται το υπολογιζόμενο κλάσμα (% ποσοστό) των δύο ενώσεων που προέρχεται από τον αέρα στο τέλος της περιόδου προσομοίωσης για το (επίπεδο 1) του εδάφους, τις ρίζες, τα Φύλλα, και τους σπόρους. Υπολογίστηκαν ακόμη οι διεργασίες απώλειας (σε ποσοστό επί τοις εκατό (%) της συνολικής απώλειας) από το ανώτερο στρώμα του εδάφους 1 [απώλεια προς τον αέρα (%), πρόσληψη από τα φυτά (%), έκπλυση (%), αποδόμηση (%)] τόσο για TCEP όσο και TCP (Trapp et al, 2013).

Οι Hyland et al, 2015 ερεύνησαν, μεταξύ άλλων, τη δυνατότητα συσσώρευσης των αναδυόμενων ρύπων TCEP, TCP και TDCP που αφορούν σε 2 διαφορετικές βρώσιμες καλλιέργειες το μαρούλι (φύλλα) και τη φράουλα (φρούτο) (Πίνακες 5.54, 5.55 και 5.56). Τα τρία οργανοφωσφορικά επιβραδυντικά φλόγας συσσωρεύθηκαν τόσο στον ιστό φράουλας (φρούτο) όσο και στο φυλλώδη ιστό του μαρουλιού μετά την άρδευση με ανακυκλωμένο νερό. Μόνο τα TCEP και TCP, όμως, συσσωρεύθηκαν με σαφή γραμμική συσχέτιση με τα επίπεδα συγκέντρωσης τους στο νερό άρδευσης κατά την εφαρμογή του. Τα TCEP και TCP ανιχνεύθηκαν σε συγκεντρώσεις της τάξεως, εκατοντάδων ng/g (ξηρό βάρος), σε φράουλες που αρδεύτηκαν με εμβολιασμένο ανακυκλωμένο νερό σε συγκεντρώσεις σημαντικά πάνω από αυτές τις συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν στις φράουλες ελέγχου. Αυτό είναι μια απόδειξη ότι τα παραπάνω οργανοφωσφορικά επιβραδυντικά φλόγας, τα οποία συνήθως ανιχνεύονται στο περιβάλλον [Regnery et al., 2010, Andresen et al., 2006, Ren et al., 2008] έχουν τη δυνατότητα να συσσωρεύονται σε φρούτα μέσω της άρδευσης με ρυπασμένο νερό. Τα TCEP και TCP παρουσίασαν υψηλή συγκέντρωση συσσώρευσης και στο μαρούλι, (40 - 50 ng/g, ξηρού βάρους για τα υψηλότερα επίπεδα εμβολιασμού), που αρδεύτηκε με εμβολιασμένο ανακυκλωμένο νερό. Γενικά, η συγκέντρωση των παραπάνω ενώσεων στους φυτικούς ιστούς μειώθηκε σε σχέση με το αυξανόμενο ποσοστό του οργανικού άνθρακα στο έδαφος, με τις εξαιρέσεις του TCEP στο επιφανειακό έδαφος, και του TDCP στο μίγμα άμμου-εδάφους, που είχε τη χαμηλότερη μετρούμενη απορρόφηση.

Η βιοσυσσώρευση των TCEP και TCP, γενικά, μειώνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας του εδάφους σε οργανικό άνθρακα και το ποσοστό του οργανικού άνθρακα του εδάφους επιδρά διαφορετικά σε κάθε κατηγορία ρύπων αν λάβουμε υπόψη ότι στην ίδια μελέτη εξετάστηκαν και δύο πολύ πολικές φαρμακευτικές ουσίες, η Diphenhydramine (διφαινυδραμίνη) και η Trimethoprim (τριμεθοπρίμη), οι οποίες φάνηκαν ανεπηρέαστες από τον οργανικό άνθρακα στο έδαφος.