

ΑΚΑΔΗΜΙΑ ΕΜΠΟΡΙΚΟΥ ΝΑΥΤΙΚΟΥ

ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΘΕΜΑ: ΑΡΩΜΑΤΙΚΟΙ ΠΟΛΥΚΥΚΛΙΚΟΙ
ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ**

ΣΠΟΥΔΑΣΤΗΣ:ΚΕΚΕΣ ΜΗΝΑΣ – ΣΤΕΦΑΝΟΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ

ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ :ΔΡ. ΕΛΕΥΘΕΡΙΑ ΜΠΑΚΟΓΙΑΝΝΗ

ΝΕΑ ΜΗΧΑΝΙΩΝΑ

2012

ΑΚΑΔΗΜΙΑ ΕΜΠΟΡΙΚΟΥ ΝΑΥΤΙΚΟΥ

ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΘΕΜΑ: ΑΡΩΜΑΤΙΚΟΙ ΠΟΛΥΚΥΚΛΙΚΟΙ
ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ**

ΣΠΟΥΔΑΣΤΗΣ: ΚΕΚΕΣ ΜΗΝΑΣ – ΣΤΕΦΑΝΟΣ

ΑΜ:4186

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΠΑΡΑΔΟΣΗΣ:

Βεβαιώνεται η ολοκλήρωση της παραπάνω πτυχιακής εργασίας

Η καθηγήτρια

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (ΠΑΥ) συγκαταλέγονται στους λεγόμενους νέους ρύπους. Παρόλο που έχουν περιγραφεί πάνω από δυο αιώνες, μόλις τα τελευταία χρόνια τράβηξαν το ενδιαφέρον των επιστημόνων και των περιβαλλοντικών οργανώσεων που ασχολούνται με την σύσταση του αέρα, λόγω της εξαιρετικής επικινδυνότητάς τους για την δημόσια υγεία. Στη παρούσα εργασία μελετήθηκαν οι φυσικοχημικές ιδιότητες των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων, η προέλευση και ο σχηματισμός τους στο περιβάλλον, οι επιπτώσεις στον άνθρωπο και οι αντιρρυπαντικές μέθοδοι. Παρατηρήθηκε ότι σε κάθε μια από τις ενότητες, ανακαλύφθηκαν παράμετροι που επηρεάζουν την υγεία του ανθρώπου και προκαλούν σοβαρά και πολλές φορές αξεπέραστα προβλήματα στη καθημερινή ζωή. Οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες εντοπίζονται, (μεταξύ άλλων), σε μεγάλα λιμάνια, όπου ο αυξανόμενος όγκος των φορτίων έχει προκαλέσει και αυξανόμενο προβληματισμό, κυρίως στους κατοίκους των γύρω περιοχών, για τις επιπτώσεις τόσο στο περιβάλλον όσο και στην υγεία, τους λόγω της συνεχώς αυξανόμενης μόλυνσης που προκαλείται από τα ελλιμενισμένα πλοία.

ABSTRACT

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are included in the so called young pollutants. Although, (PAHS) have been described over two centuries ago, it's only in the last few years that attention was drawn from scientists and environmental organizations on this category of pollutants, because of the extremely hazardous effects on human health. The present study aimed to determine the physicochemical properties of polycyclic aromatic hydrocarbons, their origin and their formation in the environment, the impact on humans and their reaction in the atmosphere. It was observed that in each of the modules, were discovered parameters that affect human health and cause serious and sometimes insurmountable problems in everyday life. Polycyclic aromatic hydrocarbons identified (among others), in large ports, where the increasing volume has caused growing concern, particularly to residents of the surrounding area, the impact on both the environment and human health, due to the growing contamination, caused by ships in ports.

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η ατμοσφαιρική ρύπανση είναι σήμερα ένα από τα παγκόσμια προβλήματα. Αποτελεί τη γενεσιουργό αιτία πολλών προβλημάτων και καθορίζει την υγεία της συντριπτικής πλειοψηφίας του πλανήτη. Στην Ελλάδα η ρύπανση των πόλεων δεν αφορά μόνο την Αθήνα και την Θεσσαλονίκη, οι οποίες έχουν τα μεγαλύτερα λιμάνια στην Ελλάδα, αλλά και τις περισσότερες πρωτεύουσες των νομών. Οι ελληνικές πόλεις παρουσιάζουν σημαντικά προβλήματα ατμοσφαιρικής ρύπανσης που συνδέονται με τις εκπομπές ρύπων από διάφορες πηγές και τη γενικότερη κλιματολογία και τοπογραφία της περιοχής τους. Η συνειδητοποίηση της ανάγκης για έλεγχο της ποιότητας του αέρα που αναπνέουμε επικέντρωσε το επιστημονικό ενδιαφέρον τις τελευταίες δεκαετίες στη μελέτη της συμπεριφοράς μιας σχετικά μικρής ομάδας ατμοσφαιρικών ρύπων. Είναι οι αποκαλούμενοι ρύποι-κριτήρια για τους οποίους ισχύουν θεσμοθετημένα πρότυπα συγκέντρωσης και θεωρούνται ότι συμβάλουν σημαντικά στα φαινόμενα ατμοσφαιρικής ρύπανσης φωτοχημικής και μη. Βασικοί ρύποι - κριτήρια είναι οι εξής: CO, NO, O₃, SO₂, Pb. Επίσης, τις τελευταίες δεκαετίες μελετώνται σημαντικά πτητικές ή μη πτητικές οργανικές ενώσεις, όπως τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCBs) και οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHS), ενώ παρακολουθούνται τα επίπεδα των συγκεντρώσεων ιδιαίτερα, όσον αφορά την παρουσία τους στην ατμόσφαιρα. Το αυξανόμενο ενδιαφέρον στο οργανικό κλάσμα των αερολυμάτων οφείλεται στο γεγονός ότι πολλές από τις συχνά απαντούμενες ενώσεις είναι εξαιρετικά επικίνδυνες για την δημόσια υγεία. Ωστόσο τα οργανικά αερολύματα συνεισφέρουν τόσο στη σκέδαση του ηλιακού φωτός, όσο και στην απορρόφηση της ακτινοβολίας, με αποτέλεσμα τη μείωση της ορατότητας και την επίταση των κλιματικών αλλαγών. Οι ΠΑΥ αποτελούν συστατικά του οργανικού κλάσματος των αιωρούμενων σωματιδίων της ατμόσφαιρας και συγκεντρώνουν το ενδιαφέρον των ερευνητών, εξαιτίας της καρκινογόνου και μεταλλαξιογόνου δράσης τους. Στις ατμοσφαιρικές εκπομπές των ποντοπόρων πλοίων περιλαμβάνονται εκπομπές ΠΑΥ. Οι εκπομπές αυτές δε διασκορπίζονται στη θάλασσα αβλαβώς, ούτε σταματούν σε εθνικά σύνορα. Οι εκπομπές ατμοσφαιρικών ρύπων των πλοίων, ιδιαίτερα σε παράκτιες περιοχές και σε λιμάνια, διασκορπίζονται στη ξηρά, προκαλώντας περιβαλλοντικά προβλήματα που επηρεάζουν την υγεία του ανθρώπου, το φυσικό και το δομημένο περιβάλλον. Οπουδήποτε, όμως, σημειώνονται και λαμβάνουν χώρα οι εκπομπές από τα πλοία, συμβάλουν στην αλλαγή κλίματος του πλανήτη.

Οι μεγαλύτερου Μ.Β. (σχετική μοριακή μάζα) ΠΑΥ (με περισσότερους από τρεις δακτυλίους) ενσωματώνονται γρήγορα στα αιωρούμενα σωματίδια. Οι ΠΑΥ συναντώνται κυρίως στα μικρά εσπνεύσιμα σωματίδια τα οποία μπορούν να εισέλθουν εύκολα στο αναπνευστικό σύστημα, με αποτέλεσμα την αύξηση του κινδύνου για την υγεία. Υπάρχει όμως ένα κλάσμα των ελαφρύτερων και πιο πτητικών ΠΑΥ που παραμένουν στην αέρια φάση. Ο χρόνος παραμονής των ΠΑΥ στην ατμόσφαιρα εξαρτάται από την κατανομή τους ανάμεσα στην αέρια και σωματιδιακή φάση. Η κατανομή μεταξύ των φάσεων καθορίζεται από την τάση ατμών, τη σταθερά Henry και την υδατοδιαλυτότητα των ενώσεων, σε συνδυασμό με την κατά μέγεθος κατανομή τους και τα χαρακτηριστικά των σωματιδίων στην ατμόσφαιρα.

1. ΠΟΛΥΚΥΚΛΙΚΟΙ ΑΡΩΜΑΤΙΚΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ

1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες είναι μια μεγάλη κατηγορία ενώσεων που περιέχουν δυο ή περισσότερους συμπυκνωμένους αρωματικούς δακτυλίους σε γραμμική ή γωνιακή διάταξη ή σαν σύμπλεγμα, οι οποίοι περιέχουν μονά άτομα υδρογόνου και άνθρακα. Τα παράγωγα των ΠΑΥ περιλαμβάνουν ΠΑΥ που έχουν ένα αλκύλιο ή κάποια άλλη ρίζα συνδεδεμένη σε ένα δακτύλιο, ενώ ο όρος ετεροκυκλική αρωματικοί υδρογονάνθρακες (HACs) αναφέρεται σε ΠΑΥ που ένα άτομο άνθρακα στο δακτύλιο τους έχει αντικατασταθεί από ένα άτομο αζώτου, υδρογόνου ή θείου. Οι ΠΑΥ είναι χωρισμένοι σε δυο μεγάλες κατηγορίες, στη πρώτη κατηγορία ανήκουν οι ενώσεις με μικρό μοριακό βάρος, που έχουν λιγότερους από τέσσερις δακτυλίους, όπως είναι το ναφθαλένιο, ενώ στη δεύτερη κατατάσσονται οι ΠΑΥ που έχουν μεγάλο μοριακό βάρος, που έχουν τέσσερις ή περισσότερους δακτυλίους, όπως είναι το βενζοπυρένιο που έχει πέντε δακτυλίους. Οι ΠΑΥ θεωρούνται επίμονοι οργανικοί ρυπαντές στο περιβάλλον, δηλαδή ενώσεις που είναι πολύ σταθερές στο περιβάλλον. Αυτή η σταθερότητα αυξάνεται με τον αριθμό των δακτυλίων και τον βαθμό συμπύκνωσης αυτών. Περισσότεροι από εκατό ΠΑΥ έχουν ταυτοποιηθεί σε ατμοσφαιρικά δείγματα και σε εκπομπές από οικιακούς καυστήρες, ενώ περίπου διακόσιοι έχουν βρεθεί στο καπνό του τσιγάρου.

1.2 ΔΙΕΘΝΗΣ ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ

Η Οδηγία 98/83/ΕΚ περιλαμβάνει τους πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες (polycyclic aromatic hydrocarbons) στον κατάλογο των χημικών ενώσεων που είναι σημαντικοί για την υγεία και προσδιορίζει 5 ενώσεις αναφοράς:

- benzo(b)fluoranthene (βενζοφλουορανθένιο)
- benzo(k)fluoranthene (βενζοφλουορανθένιο)
- benzo(ghi)perylene (βενζοπυρυλένιο)
- indeno(1,2,3-cd)pyrene (ινδενοπυρένιο)

για το άθροισμα των οποίων θέτει σαν όριο 0.1 µg/L και το benzo(a)pyrene για το οποίο θέτει σαν όριο 0,01 µg/L. Η Κοινοτική Οδηγία 440/75 για την ποιότητα του επιφανειακού νερού, που προορίζεται για παραγωγή ποσίμου νερού, θέτει ένα υποχρεωτικό όριο 0.2 µg/L για επιφανειακό νερό κατηγορίας AI και AII και υποχρεωτικό όριο 1 µg/L για την κατηγορία AIII.

Σηµασία της παραµέτρου.

Πολλοί PAH όπως το benzo(a)pyrene (βενζοπυρένιο) είναι γνωστοί ως καρκινογόνοι. Συχνά γίνονται αποτελεσματικοί στο σηµείο του σώµατος που έρχονται σε επαφή. Υπάρχει σηµαντικός βαθµός διαφοροποίησης ως προς την δραστηκότητα των διαφόρων PAH. Οι 5 ενώσεις δείκτες που προσδιορίζονται στην Οδηγία 98/83/EK κατατάσσονται ως ακολούθως:

benzo(b)fluoranthene (βενζοφλουορανθέ-νιο)	Μέτρια καρκινογόνο
benzo (k)f fluoranthene (βενζοφλουορανθένιο)	Ασθενές καρκινογόνο
benzo(a)pyrene (βενζοπυρένιο)	Έντονα καρκινογόνο
benzo (ghi)perylene (βενζοπυρυλένιο)	Μη καρκινογόνο
indeno(1,2,3-cd)pyrene (ινδενοπυρένιο)	Μέτρια καρκινογόνο

Οι PAH µπορεί να προκαλέσουν υπερκεράτωση, υπερπλασία και απώλεια λιπιδών αδένων στο δέρµα, αλλά αναγνωρίσιµα σηµάδια τοξικότητας δεν διαπιστώνονται από τους καρκινογόνους PAH έως την δόση που θα προκαλέσει όγκους. Δεδοµένα σχετικά µε το benzo(a)pyrene δείχνουν ότι προκαλεί γενετικές ανωµαλίες σε σχετικά υψηλές δόσεις. Οι PAH είναι λιποδιαλυτοί και απορροφώνται εύκολα από τους πνεύµονες και το έντερο.

1.3 ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΠΑΥ

Οι φυσικοχημικές ιδιότητες είναι ιδιαίτερες για κάθε ουσία και περιγράφουν τη φυσική τους μορφή και την συμπεριφορά τους σε διάφορα μέσα. Για αυτό, χρησιμοποιούνται για να προβλεφθεί το μέλλον και η μεταφορά της κάθε ουσίας στο περιβάλλον. Για κάποιες ιδιότητες των ΠΑΥ, όπως είναι το μοριακό τους βάρος σημειώνεται μικρή απόκλιση στις μετρήσεις. Παρόλα αυτά δεν συμβαίνει το ίδιο και με άλλες παραμέτρους. Όπως στη περίπτωση του log kow, όπου σημειώνονται σημαντικές διακυμάνσεις στη τιμή του, λόγω διαφόρων των πειραματικών τεχνικών, συνθηκών ή λόγω αβεβαιοτήτων που η εκτίμηση τους περιλαμβάνει μαθηματικούς υπολογισμούς. Αυτές οι διακυμάνσεις μπορεί να έχουν σημαντική επίδραση στις μεθόδους μοντελοποίησης, που αφορούν τον υπολογισμό της ανθρώπινης έκθεσης. Η παρούσα παράγραφος αναφέρεται στις σημαντικότερες φυσικοχημικές ιδιότητες των ΠΑΥ. Οι ιδιότητες και τα χαρακτηριστικά είναι τα εξής:

- Μοριακό βάρος
- Σημείο τήξεως
- Σημείο ζέσεως
- Διαλυτότητα στο νερό
- Τάση ατμών
- Σταθερά HENRY
- Log kow

Σε θερμοκρασία δωματίου όλοι οι ΠΑΥ είναι στερεοί. Το χρώμα τους άλλοτε είναι ελαφρύ κίτρινο ή λευκό και άλλοτε είναι άχρωμοι, ενώ μπορεί να έχουν μια αδύναμη, ευχάριστη οσμή. Τα γενικά χαρακτηριστικά της κατηγορίας είναι τα γενικά υψηλά σημεία τήξης και βρασμού, και του μεγάλου εύρος τιμών της τάσης των ατμών τους και της διαλυτότητας τους στο νερό. Γενικά, τα περισσότερα σημεία τήξης των ΠΑΥ βρίσκονται αρκετά πάνω από τους 100 βαθμούς Κελσίου, με εξαιρέσεις τους χαμηλού μοριακού βάρους υδρογονάνθρακες, ενώ τα σημεία βρασμού των ΠΑΥ βρίσκονται πάνω από τους 200 βαθμούς Κελσίου, και αυξάνονται όσο αυξάνεται η μοριακή μάζα. Η τάση ατμών τείνει να μειώνεται όσο αυξάνεται η μοριακή μάζα, χαρακτηριστικό που επη-

ρεάζει την προσρόφηση κάθε μεμονωμένου ΠΑΥ πάνω στη σωματιδιακή ύλη της ατμόσφαιρας και την συγκρατησή τους πάνω σε αυτή κατά τη διάρκεια δειγματοληψίας πάνω σε φίλτρα. Η τάση ατμών αυξάνεται έντονα ανάλογα με την αύξηση της θερμοκρασίας του περιβάλλοντος, γεγονός που επηρεάζει τους συντελεστές κατανομής μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης. Οι διαλυτότητα των ΠΑΥ στο νερό αυξάνεται καθώς αλλάζει το μοριακό βάρος, ενώ είναι εξαιρετικά λιποφιλική, όπως έχει μετρηθεί από την σταθερά οκτανόλης - νερού (K_{ow}). Λόγω της υδροφοβικής τους φύσης, οι συγκεντρώσεις των διαλυμένων ΠΑΥ στο νερό είναι πολύ μικρές, ενώ είναι διαλυτοί σε αρκετούς οργανικούς διαλύτες. Έτσι, οι χαμηλού μοριακού βάρους ΠΑΥ, είναι περισσότερο διαλυτοί στο νερό και πτητικοί από τους υψηλού μοριακού βάρους ΠΑΥ, ενώ οι δεύτεροι παρουσιάζουν μεγαλύτερη υδροφοβικότητα. Η διαφορά που παρουσιάζουν οι ενώσεις στη υδροφοβικότητα τους φαίνεται από τη σταθερά διαλυτότητας στο σύστημα οκτανόλης - νερού (K_{ow}). Αυτές οι φυσικοχημικές ιδιότητες προσδιορίζουν τη συμπεριφορά των ΠΑΥ στη περιβάλλον και υποδεικνύουν ότι μεταφορά και ο κύκλος τους θα είναι πιο σύντομη για τους χαμηλού μοριακού βάρους ΠΑΥ, σε σχέση με αυτούς που έχουν υψηλό μοριακό βάρος. Η ημιπτητικότητα που παρουσιάζουν οι χαμηλού μοριακού βάρους ΠΑΥ δείχνει ότι βρίσκονται στην ατμόσφαιρα εν μέρει σε αέρια φάση και για αυτό το λόγο απομακρύνονται σε μεγάλο βαθμό από φωτοχημικές κυρίως αντιδράσεις, που λαμβάνουν χώρα στη ατμόσφαιρα. Οι υψηλού μοριακού βάρους από την άλλη μεριά, σχετίζονται κατά κύριο λόγο με τα σωματίδια της ατμόσφαιρας και για αυτό το λόγο μεταφέρονται σε μακρινές αποστάσεις διαμέσου της ατμόσφαιρας που βρίσκεται παντού στο προβάλλον

1.4 ΠΡΟΤΥΠΑ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑΣ

Για την προστασία της δημόσιας υγείας και του περιβάλλοντος από τους ΠΑΥ, έχουν θεσμοθετηθεί ή προταθεί ανώτατες επιτρεπτές συγκεντρώσεις τους, σε διάφορα συστήματα όπως, πόσιμο νερό, επιφανειακά νερά κ.α. Τα όρια αυτά μπορούν να αφορούν μεμονωμένους ΠΑΥ ή και το σύνολο αυτών. Για τις συγκεντρώσεις των ΠΑΥ στην ατμόσφαιρα υπάρχουν προς το παρόν επιτρεπτά όρια. Καθώς οι ΠΑΥ βρίσκονται σε μίγματα, πρέπει να ληφθούν υπόψη τα πιθανά συνεργιστικά φαινόμενα. Μέχρι στιγμής το Β[α]ρ_γ (βενζοπυρένιο), θεωρείται δείκτης της καρκινογόνου δραστηριότητας των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων και οι προτάσεις που έγιναν αφορούν αυτό. Η υπηρεσία προστασίας περιβάλλοντος των ΗΠΑ, προτείνει η συγκέντρωση

του B[a]py (βενζοπυρενίου) να μην ξεπερνά τα 0.05 ng/m³. Με την οδηγία του Ευρωπαϊκού συμβουλίου προτείνεται 1ng/m³.

1.5 ΚΑΤΑΤΑΞΗ ΤΩΝ ΠΑΥ ΑΝΑΛΟΓΑ ΜΕ ΤΗ ΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΟΥΣ

Οι κίνδυνοι για την υγεία, από έκθεση των ανθρώπων σε προϊόντα καύσης κατά την εργασία τους, επισημάνθηκαν πρώτη φορά πριν δύο αιώνες, ενώ οι πρώτες επιστημονικές αποδείξεις που αφορούν στη συσχέτιση του καρκίνου με την έκθεση σε προϊόντα άνθρακα και πετρελαίου, τοποθετούνται χρονικά στις αρχές του αιώνα μας. Μελέτες, σχετικές με τη χημική σύσταση των προϊόντων καύσης, άρχισαν να πραγματοποιούνται μόλις πριν από μερικές δεκαετίες, ενώ ήδη την εποχή αυτή είχαν απομονωθεί αρκετοί ΠΑΥ και είχε προσδιοριστεί η μορφή τους. Μεταγενέστερα, βιολογικές δοκιμές ενώσεων που απομονώθηκαν ή συντέθηκαν χημικά, οδήγησαν στο συμπέρασμα ότι αρκετοί ΠΑΥ είναι τοξικοί. Για αυτό το λόγο το επιστημονικό ενδιαφέρον αυξήθηκε κατακόρυφα. Η τοξικότητα μιας ενώσεως αναφέρεται στην ικανότητα της να προκαλεί βλάβες σε ζωντανούς οργανισμούς, καθώς και να επάγει σε αυτούς καρκινογόνες και μεταλλαξιγόνες δράσεις ή φαινόμενα τερατογένεσης. Η έκθεση των πειραματόζωων σε ΠΑΥ συνδέεται με την εμφάνιση τοξικών δράσεων στο αναπαραγωγικό σύστημα, στο καρδιαγγειακό σύστημα, στο ήπαρ, στο μυελό των οστών, με αναστολή δράσης του ανοσοποιητικού συστήματος αλλά κυρίως με την πρόκληση καρκίνου. Οι άνθρωποι εκτίθενται στους ΠΑΥ μέσω της τροφής, της αναπνοής και της επιδερμίδας. Πολλές εκτιμήσεις της επικινδυνότητας της πρόκλησης του καρκίνου έχουν γίνει με βάση δεδομένα από πειραματόζωα και χορήγησης μέσω διαφόρων οδών. Για τους περισσότερους ΠΑΥ έχει αποδειχθεί ότι η θέση ανάπτυξης όγκου συνδέεται στενά με την οδό χορήγησης. Υπάρχουν πολλά προβλήματα που περιπλέκουν την εκτίμηση της επικινδυνότητας για πρόκληση καρκίνου από ΠΑΥ. Παρόλο που ο κίνδυνος πρόκλησης καρκίνου στους ανθρώπους για διάφορα μίγματα ΠΑΥ έχει εκτιμηθεί από επιδημιολογικές μελέτες, δεν είναι γνωστό σε ποιο βαθμό συνεισφέρει ο κάθε μεμονωμένος ΠΑΥ στο μίγμα. Καθώς δεν υπάρχουν διαθέσιμα δεδομένα για την εκτίμηση της καρκινογόνου δραστηριότητας των διαφόρων ΠΑΥ στους ανθρώπους, πρέπει να χρησιμοποιηθούν δεδομένα από μελέτες σε πειραματόζωα και τα αποτελέσματα να αναχθούν στις χαμηλές δόσεις, στις οποίες έρχονται σε επαφή οι άνθρωποι. Σύμφωνα με μελέτες του διεθνούς οργανισμού για τον καρκίνο (INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON

CANCER, I.A.R.C) που αφορούσαν 800 ύποπτες, για την πρόκληση του καρκίνου, ενώσεις, το B[a]PY (βενζο[a]πυρένιο) και το dB[a,h]An (διβενζο[a,h]ανθρακένιο) είναι, με μεγάλη πιθανότητα, ενώσεις καρκινογόνες για τον άνθρωπο, το B[b]FL (βενζο[b]φλουορανθένιο) το B[k]FL (βενζο[k]φλουορανθένιο) και το I[1,2,3cd]Py (ινδενο[1,2,3,cd]πυρένιο, είναι πιθανά καρκινογόνες ενώσεις για τον άνθρωπο, ενώ το An (ανθρακένιο), το B[e]Py (βενζο[e]πυρένιο), το B[ghi]Pe (βενζο[ghi]περυλένιο) το Chry (χρυσένιο) το FL (φλουορανθένιο) το Ph (φαινανθρένιο) και το Py (πυρένιο) δε μπορούν να ταξινομηθούν στις καρκινογόνες για τον άνθρωπο ενώσεις, (πίνακας 1.5.1)

ΠΑΥ	IARC	US EPA-1984	INATC
B[a]An (βενζο[a]ανθρακένιο)	2A	B2	*
B[b]FL (βενζο[b]φλουορανθένιο)	2B	B2	*
B[k]FL (βενζο[k]φλουορανθένιο)	2B	B2	*
B[a]Py (βενζο[a]πυρένιο)	2A	B2	*
dB[a,h]An (διβενζο[a,h]ανθρακένιο)	2A	B2	*
I[1,2,3cd]Py (ινδενο[1,2,3,cd]πυρένιο)	2B	B2	*

ΚΑΡΚΙΝΟΓΟΝΟΣ ΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΠΑΥ 1.5.1

2A/B2: Με μεγάλη πιθανότητα ενώσεις καρκινογόνες για τον άνθρωπο

2B: Πιθανά καρκινογόνες ενώσεις για τον άνθρωπο

*: Προτείνονται από την εθνική συμβουλευτική επιτροπή Τοξικολογίας της Ιταλίας

Ο χαρακτηρισμός «με μεγάλη πιθανότητα καρκινογόνες για τον άνθρωπο ενώσεις» αναφέρεται στις περιπτώσεις όπου υπάρχουν περιορισμένα στοιχεία για την πρόκληση καρκίνου από αυτές τις ενώσεις στον άνθρωπο, ενώ υπάρχουν επαρκή στοιχεία για την πρόκληση καρκίνου από τις ίδιες ενώσεις στα ζώα. Ο όρος πιθανά καρκινογόνες για τον άνθρωπο χρησιμοποιείται όταν υπάρχουν περιορισμένα στοιχεία για την πρόκληση καρκίνου στον άνθρωπο όσο και στα ζώα. Ενώσεις οι οποίες δεν ανήκουν σε κάποια από τις παραπάνω κατηγορίες, και επιπλέον, δεν έχει αποδειχτεί ότι δεν προκαλούν καρκίνο, δεν ταξινομούνται στις καρκινογόνες για τον άνθρωπο ενώσεις, χωρίς, όμως, να χαρακτηρίζονται και ως μη καρκινογόνες. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι δεν υπάρχει πλήρης συμφωνία μεταξύ των ερευνητών σχετικά με την καρκινογόνο δραστηριότητα διαφόρων ενώσεων, έτσι σύμφωνα με έρευνα της υπηρεσίας προστασίας περιβάλλοντος των ΗΠΑ (US-EPA), που αφορούσε 161 ύποπτες για επαγωγή καρκίνου ουσίες, τα παραπάνω στοιχεία χαρακτηρίζονται ως με μεγάλη πιθανότητα καρκινογόνες ενώσεις για τον άνθρωπο, πίνακας 1.5.1). Χρησιμοποιώντας το B[a]Py(βενζο[a]πυρένιο) ως ένωση αναφοράς απέδωσε και στις άλλες έξι ενώσεις την ίδια καρκινογόνο δραστηριότητα. Από μετέπειτα πληροφορίες προέκυψε ότι οι άλλοι καρκινογόνοι ΠΑΥ είναι λιγότερο δραστικοί από το B[a]Py (βενζο[a]πυρένιο). Επομένως, η προσέγγιση αυτή οδήγησε σε υπερεκτίμηση της επικινδυνότητας. Οι Nisbet και Lagoy πρότειναν για 17 ΠΑΥ Παράγοντες Ισοδύναμης Τοξικότητας (Toxicity Equivalent Factors,TEFs), αντίστοιχους με αυτούς με αυτούς που χρησιμοποιούνται στην εκτίμηση επικινδυνότητας μιγμάτων διοξινών. Οι TEFs αντανακλούν καλύτερα τη σχετική δραστηριότητα των ενώσεων. Οι Nisbet και Logoy πρότειναν τιμές ακόμα και για ενώσεις που δεν θεωρούνταν καρκινογόνες, αποδίδοντας τιμή ίση με 0,001[σχετική δραστηριότητα ως προς το B[a]Py (βενζο[a]πυρένιο)], στους μη καρκινογόνους ΠΑΥ. Στη συνέχεια η US-EPA εξέδωσε σχετικές δραστηριότητες για τους ΠΑΥ. Με βάση τους δείκτες σχετικής δραστηριότητας η συνεισφορά του κάθε ΠΑΥ στην ατμόσφαιρα μετατρέπεται στην ισοδύναμη δόση B[a]Py (βενζο[a]πυρένιο) και στη συνέχεια υπολογίζεται η σχετική καρκινογόνος δραστηριότητα, υποθέτοντας ότι οι ΠΑΥ δρουν αθροιστικά. Οι επιστήμονες εισήγαγαν τον όρο Παράγοντες Ισοδύναμης Δραστηριότητας (Potentially equivalency factors,PEFs). Η διαφορά τους με τις TEFs είναι ότι αναφέρονται αποκλειστικά στην εκτίμηση πρόκλησης καρκίνου μιας και βασίζονται κυρίως σε πληροφορίες από σχετικές βιοδοκιμές. Παρόλο που ονομάζουν τις τιμές τους TEFs, στη πραγματικότητα πρόκειται για σχετικές δραστηριότητες πρόκλησης καρκίνου. Οι επιστήμονες ανέπτυξαν PEFs μόνο για καρκινογόνες ενώσεις. Εφόσον οι PEFs σχετίζονται με τη δραστηριότητα του B[a]Py (βενζο[a]πυρένιο), ο κίνδυνος μπορεί να υπερεκτιμάται ή να υ-

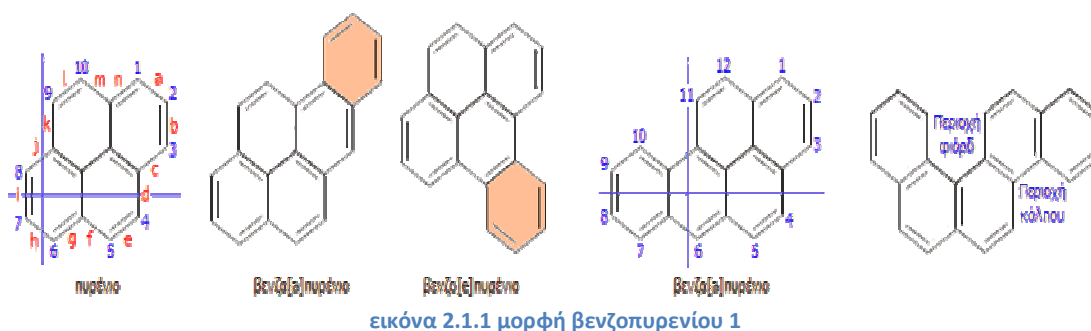
ποεκτιμάται ανάλογα με την επάρκεια των βιοδοκιμών επαγωγής καρκίνου. Όλοι οι Pefs θα πρέπει να θεωρούνται ως συντελεστές που μπορεί να αλλάξουν καθώς προκύπτουν επιπλέον στοιχεία για την καρκινογόνο δραστηριότητα των ΠΑΥ. Μέχρι στιγμής, το B[a]Py (βενζο[α]πυρένιο) χρησιμοποιείται για την εκτίμηση του κινδύνου από τους ΠΑΥ στην ατμόσφαιρα. Εξαιτίας όμως της δραστηριότητάς του στην ατμόσφαιρα, οι συγκεντρώσεις του μπορεί να μην είναι πλήρως ενδεικτικές του κινδύνου. Επιπλέον έχει αποδειχθεί ότι άλλες ενώσεις μπορεί να αποτελούν καλύτερους δείκτες για την εκτίμηση του κινδύνου.

2.ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΚΑΙ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

2.1 ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΠΑΥ

ΠΑΥ σχηματίζονται κάθε φορά που ουσίες με άνθρακα και υδρογόνο θερμαίνονται σε θερμοκρασίες άνω των 700 βαθμών Κελσίου, όπως συμβαίνει στις διαδικασίες πυρόλυση και ατελούς καύσης. Η συγκεκριμένη, κάθε φορά, θερμοκρασία επηρεάζει το μίγμα των ΠΑΥ που θα σχηματιστεί. Ο μηχανισμός σχηματισμού των ΠΑΥ κατά την ατελή καύση των οργανικών υλών δεν έχει πλήρως ερμηνευθεί. Γενικά, πιστεύεται ότι πρόκειται για συνδυασμό δύο αντιδράσεων: πυρόλυσης και παρασύνθεσης. Σε υψηλές θερμοκρασίες, οι οργανικές ενώσεις διασπώνται, μερικά, σε μικρότερα ασταθή προϊόντα (πυρόλυση). Αυτά τα προϊόντα, κυρίως δραστικές ρίζες με μικρό χρόνο ζωής, επανασυνδέονται, για να σχηματίσουν μεγαλύτερους και σχετικά σταθερότερους αρωματικούς υδρογονάνθρακες (πυροσύνθεση). Ενώσεις με αρκετούς δακτυλίους μπορούν να υποστούν μικρή διάσπαση, ακολουθούμενη από υδρογόνωση των αρχικών ριζών. Ο σχηματισμός ΠΑΥ αποδίδεται σε αντιδράσεις Dielstalder των αλκενίων ώστε να σχηματιστούν κυκλικά αλκένια από τα οποία, με αφυδρογόνωση, σχηματίζονται αρωματικοί δακτύλιοι. Στη συνέχεια οι δακτύλιοι αυτοί αντιδρούν και γίνονται ΠΑΥ. Πρέπει επίσης να σημειωθεί ότι, παρόλο που οι ΠΑΥ μπορούν να σχηματιστούν και από μεθάνιο, ο σχηματισμός τους διευκολύνεται από την παρουσία ενώσεων μεγάλης σχετικής μοριακής μάζας στο καύσιμο. Οι αρχικά σχεδιασμένοι ΠΑΥ μπορούν να πυρολυθούν και να δώσουν νέα πολυκυκλικά προϊόντα μέσω διαμοριακών αντιδράσεων συμπύκνωσης και κυκλοποίησης. Η πυρόλυση των ΠΑΥ που δεν έχουν υποκαταστάτες, οδη-

γεί στο σχηματισμό πολυφαινυλίων, τα οποία με ενδιάμεσο σχηματισμό βενζολικών δακτυλίων δίνουν πολυπυρηνικά προϊόντα. Για παράδειγμα, κατά την πυρόλυση του ναφθαλινίου σχηματίζονται δι-ναφθαλίνια, τα οποία με κυκλο-αφυδρογόνωση, οδηγούν στο σχηματισμό πυρολενίου και βενζοφλουορανθένιων. Ο σχηματισμός της ρίζας κυκλοπενταδιενθίου επιδρά σημαντικά στη δημιουργία των ΠΑΥ, κυρίως του Nr (ναφθαλινίου). Αυτό φαίνεται να αποτελεί σημαντικά ενδιάμεσα προϊόν για τον περαιτέρω σχηματισμό των ΠΑΥ. Προτείνεται ένας μηχανισμός για το σχηματισμό μεγαλύτερων ΠΑΥ μέσω αναδιάταξης και εσωτερικής μετατροπής των μορίων. Σημαντικό ρόλο στο μηχανισμό αυτό παίζουν οι ΠΑΥ με πενταμελείς δακτυλίους. Η καταλληλότερη περιοχή θερμοκρασιών για τον σχηματισμό των ΠΑΥ είναι μεταξύ 660 και 740 βαθμών Κελσίου. Ειδικά για το βενζοπυρένιο (εικόνα 2.1.1) η καταλληλότερη θερμοκρασία είναι 710 βαθμοί Κελσίου.



2.2. ΠΗΓΕΣ ΕΚΠΟΜΠΗΣ ΠΑΥ

Η παρουσία των ΠΑΥ, στα εκπεμπόμενα από τις κινητές πηγές σωματίδια οφείλεται κατά κύριο λόγο, στη σύνθεση από απλούστερα μόρια του καυσίμου, κυρίως από αρωματικές ενώσεις, στο γεγονός ότι προϋπάρχουν στα καύσιμα και, τέλος, στη πυρόλυση των λιπαντικών. Οι παράγοντες που επηρεάζουν το είδος και την ποιότητα των ΠΑΥ, που εκπέμπονται από κινητές πηγές, και ειδικότερα από τα πλοία είναι: η περιεκτικότητα των καυσίμων σε αρωματικές ενώσεις; η αύξηση της περιεκτικότητας σε αρωματικές ενώσεις διευκολύνει την πυροσύνθεση των ΠΑΥ και οδηγεί έτσι σε αυξημένες εκπομπές. Η επιβολή χρησιμοποίησης diesel, σε ολοένα και περισσότερα λιμάνια, συνδυάστηκε με αύξηση των εκπομπών των ΠΑΥ. Σημαντικό ρόλο, επίσης, στη ποσότητα και στο είδος των ΠΑΥ, παίζει το είδος των αρωματικών ενώσεων που υπάρχουν στα καύσιμα. Έτσι, το βενζόλιο δε βρέθηκε να επηρεάζει σημαντικά τον αριθμό των ΠΑΥ. Όσο όμως ο αριθμός των ατόμων του άνθρακα στο καύσιμο αυξάνει, αυξάνει σημαντικά η τάση για σχηματισμό ΠΑΥ. Επιπλέον, πρέπει να σημειωθεί ότι καύσιμα,

με υψηλή περιεκτικότητα σε αρωματικές ενώσεις, με μεγάλο αριθμό ατόμων άνθρακα, περιέχουν και μεγάλες συγκεντρώσεις ΠΑΥ, κάτι που οδηγεί επίσης σε αυξημένες εκπομπές ΠΑΥ. Οι εκπομπές άκαυστων ΠΑΥ από τις καπνοδόχους είναι δυνατόν να μειωθούν, χρησιμοποιώντας καύσιμα με περιεχόμενο ΠΑΥ λιγότερο από 4 mg/l. Οι ευρωπαϊκές προδιαγραφές για την περιεκτικότητα των καυσίμων βενζίνης και Ντίζελ σε αρωματικές ενώσεις καθορίζουν την ανώτατη επιτρεπτή συγκέντρωση 42% αρωματικών ενώσεων στη βενζίνη και 11% ΡΑΗ σε καύσιμα Ντίζελ. Ωστόσο, πολλά από τα πρόσθετα που χρησιμοποιούνται στα καύσιμα μπορεί να περιέχουν περισσότερες αρωματικές ενώσεις από το ίδιο το καύσιμο και να οδηγούν σε υψηλότερες εκπομπές ΠΑΥ.

Η περιεκτικότητα των καυσίμων σε θείο: καύσιμα με μικρή περιεκτικότητα σε θείο βρέθηκε να εκπέμπουν μεγαλύτερες ποσότητες ΠΑΥ. Επίσης, σημαντικό ρόλο παίζει το φορτίο της μηχανής, με την αύξηση του οποίου αυξάνονται και οι εκπομπές των ΠΑΥ. Μηχανικές παράμετροι, όπως ο λόγος αέρα - καυσίμου και η θερμοκρασία εκκίνησης της μηχανής. Ο λόγος αέρα-καυσίμου επηρεάζει τις εκπομπές σωματιδίων και σωματιδιακών ΠΑΥ και οι εκπομπές αυτές σχετίζονται μεταξύ τους. Έχει βρεθεί ότι, όταν χρησιμοποιούνται πολύ φτωχά ή πολύ πλούσια μίγματα αέρα-καυσίμου, αυξάνονται τόσο οι εκπομπές σωματιδίων, όσο και των σωματιδιακών ΠΑΥ. Επίσης, ο λόγος αέρα-καυσίμου επηρεάζει το είδος των ΠΑΥ στα σωματίδια των καυσαερίων. Συγκεκριμένα, η αναλογία του μικρού προς μεγάλο Mr ΠΑΥ, στα σωματίδια αυτά, βρέθηκε να ελαττώνεται με την ελάττωση της ποσότητας των εκπεμπόμενων σωματιδίων. Αυτό μπορεί να οφείλεται στη μείωση της ποσότητας των σωματιδιακών ΠΑΥ χαμηλού Mr σε σχέση με τους ΠΑΥ αυτούς στην αέρια φάση, είναι όμως επίσης πιθανό οι ενώσεις υψηλού Mr να αποτελούν υψηλό ποσοστό των σχηματιζόμενων κατά την καύση ΠΑΥ, καθώς αυξάνει ο λόγος αέρα-καυσίμου, είναι πολύ κοντά στο όριο φτωχού εκρηκτικού μίγματος, το οποίο είναι ίσο με 17,5. Τέλος οι εκπομπές ΠΑΥ μεγιστοποιούνται, η μηχανή ξεκινά απότομα, σε συνθήκες πλούσιου μίγματος αέρα-καυσίμου και ελαχιστοποιούνται όταν η μηχανή είναι ζεστή.

Το λιπαντικό: η επιδρασή του στις εκπομπές ΠΑΥ εξαρτάται από την περιεκτικότητα σε ΠΑΥ και την ταχύτητα καταναλωσής του. Έχει βρεθεί ότι το καινούργιο λιπαντικό περιέχει ελάχιστες ποσότητες ΠΑΥ, οι οποίες όμως αυξάνονται γραμμικά με το χρόνο χρήσης του.

Ο χρόνος χρήσης της μηχανής: Οι εκπομπές ΠΑΥ αυξάνονται με την παλαιότητα της μηχανής. Η αύξηση αυτή αποδίδεται στη κατανάλωση λαδιού, για τις παλαιότερες μηχανές, καθώς και στην αύξηση των επικαθήσεων στους κυλίνδρους της μηχανής, όσο αυξάνει η ηλικία της.

Ο τύπος της μηχανής: τα βενζινοκίνητες μηχανές εκπέμπουν μεγαλύτερες ποσότητες ΠΑΥ, από τις πετρελαιοκίνητες. Παρόλα αυτά, τα καυσαέρια των πετρελαιοκίνητων μηχανών θεωρού-

νται περισσότερο καρκινογόνα και μεταλλαξιογόνα, γιατί εκπέμπουν μεγαλύτερες ποσότητες πολυαρωματικών νιτροπαραγώγων, ενώσεων δηλαδή που είναι πιο καρκινογόνες από ότι οι μη υποκατεστημένοι ΠΑΥ. Σύμφωνα με έρευνες, οι ρυθμοί εκπομπής ΠΑΥ ανά ώρα λειτουργίας για τις πετρελαιοκίνητες μηχανές είναι 4 φορές μεγαλύτεροι από ότι για τις πετρελαιοκίνητες μηχανές. Επιπλέον, στις εκπομπές από τις πετρελαιοκίνητες μηχανές έχουν ανιχνευθεί κυρίως ΠΑΥ χαμηλού Mr, ενώ στις εκπομπές των μηχανών που καίνε βενζίνη ανιχνεύθηκαν κυρίως ΠΑΥ που έχουν υψηλό Mr. Επίσης, έχει βρεθεί ότι πετρελαιοκίνητες μηχανές μεγάλης ιπποδύναμης εκπέμπουν μεγαλύτερες ποσότητες σωματιδιακών ΠΑΥ από ότι τα μικρότερες μηχανές που κινούνται με βενζίνη, αυξάνοντας παράλληλα και τα ποσοστά καπνού. Στον παρακάτω πίνακα φαίνεται η παραγωγή καυσαερίων ανά τόνο καυσίμου από ναυτικές πετρελαιομηχανές. (πίνακας 2.2.1).

Ρύπος	Παραγόμενη ποσότητα καυσαερίων					
CO ₂	3,5 tn					
CO	7,4kg					
NO _x	60-90kg					
SO _x	50kg					
PAΥ	2,4kg					
ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ (PM)	7,6kg					

πίνακας 2.2.1 παραγωγή καυσαερίων ανά τόνο καυσίμου

Καύση καυσίμων: η εκπομπή ΠΑΥ στην ατμόσφαιρα από σταθερές πηγές συνδέεται ιδιαίτερα με την οικιακή θέρμανση και την παραγωγή ενέργειας με την χρήση κυρίως ξύλου, κάρβουνου, πετρελαίου, φυσικού αερίου, ως καύσιμου υλικού. Οι εκπομπές εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τις συνθήκες καύσης, από τον τύπο του καυσίμου και τον τύπο του καυστήρα. Οι καύσεις μεγάλης κλίμακας σε βιομηχανικούς καυστήρες με ρυθμούς καύσης που φτάνουν τα εκατοντάδες κιλά ανά ώρα, είναι καλύτερα ελεγχόμενες και πιο ολοκληρωμένες, με αποτέλεσμα να παράγονται μικρότερες ποσότητες ΠΑΥ από ότι στις καύσεις μικρής κλίμακας, που έχουν ρυθμούς από μερικές εκατοντάδες γραμμάρια ως μερικά κιλά ανά ώρα. Έχει βρεθεί ότι κατά την καύση κάρβουνου, οι συντελεστές εκπομπής ΠΑΥ από τους οικιακούς καυστήρες είναι 3 φορές μεγαλύτεροι από τους συντελεστές εκπομπής των βιομηχανικών καυστήρων. Πριν τη βιομηχανική επανάσταση, το ξύλο επικρατούσε ως καύσιμο για την οικιακή χρήση, λόγω της έλλειψης εναλλακτικών καυσίμων και της αφθονίας των δέντρων. Αργότερα, η ξύλευση μεγάλων εκτάσεων δέντρων και η ανακάλυψη καινούργιων πηγών ενέργειας, άλλαξαν αυτή την εικόνα. Το κάρβουνο, που παράγει περισσότερη θερμότητα ανά μονάδα μά-

ζας, αντικατέστησε το ξύλο, ενώ στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκε το κάρβουνο, το φυσικό αέριο και η ηλεκτρική ενέργεια. Από τα καύσιμα αυτά, μεγαλύτερες ποσότητες B[a]Py (βενζο[α]πυρενίου) εκπέμπει η καύση του κάρβουνου, λόγω της μικρής απόδοσης που έχουν οι καυστήρες οικιακής θέρμανσης. Μετά τη καύση κάρβουνου, η καύση ξύλου δίνει τις μεγαλύτερες εκπομπές B[a]Py (βενζο[α]πυρενίου). Το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο παράγουν μικρότερες ποσότητες ΠΑΥ. Στη καπνιά των καπνοδόχων των ποντοπόρων πλοίων που χρησιμοποιούν πετρέλαιο βρέθηκαν, κυρίως, παράγωγα των ΠΑΥ με μικρό Mr, ενώ ΠΑΥ με μεγάλο Mr βρέθηκαν σε μικρές συγκεντρώσεις. Λόγω των μειωμένων αποθεμάτων και του συνεχώς αυξανόμενου κόστους των ορυκτών καυσίμων, τελευταία παρατηρείται μια επιστροφή ως προς τη χρήση του ξύλου ως καύσιμο. Η καύση του ξύλου παράγει μια μεγάλη ποσότητα ΠΑΥ, που υπολογίζονται συνολικά σε 47 – 250 mg/kg ξύλου για τις θερμάστρες και 6 -300 mg/kg, για τα τζάκια ανάλογα με τις συνθήκες καύσης. Γενικά, η καύση ξύλου για οικιακή θέρμανση είναι μια περίπλοκη υπόθεση και οι εκπομπές ΠΑΥ από αυτήν, αλλά και άλλων τοξικών και μη ενώσεων, εξαρτώνται από πολλούς παράγοντες, όπως η υγρασία και ο τύπος του ξύλου, το μέγεθος, η ταχύτητα καύσης, το μέγεθος του χώρου καύσης. Ο έλεγχος αυτών των παραγόντων επιτρέπει σημαντική μείωση των εκπομπών ΠΑΥ. Η καύση διαφόρων ειδών ξύλου χαμηλότερης ποιότητας (scrap wood, wood chips e.t.c) μπορεί να προκαλέσει αύξηση των εκπομπών ΠΑΥ 10 φορές ή περισσότερο. Η οικιακή καύση ξύλου εκτιμάται πως συνεισφέρει περισσότερο από 30% στις οικιακές εκπομπές ΠΑΥ στις ανατολικές Η.Π.Α. Οι εκπομπές ΠΑΥ κατά την καύση κάρβουνου, (που ήταν κύριο ναυτιλιακό καύσιμο μόλις λίγα χρόνια πριν), έχουν μελετηθεί εκτεταμένα. Έχει μελετηθεί ότι ο τύπος του καυστήρα ή το μέγεθος του φορτίου επηρεάζουν τις εκπομπές ΠΑΥ σε μεγαλύτερο βαθμό από ότι το είδος του κάρβουνου που χρησιμοποιείται. Οι συντελεστές εκπομπής ΠΑΥ, μπορεί να είναι διαφορετικοί, ακόμα και αν χρησιμοποιείται το ίδιο είδος κάρβουνου, αλλά διαφορετικής προέλευσης. Όσο αφορά στις συνθήκες καύσης, οι υψηλότερες εκπομπές ΠΑΥ έχουν παρατηρηθεί σε θερμοκρασίες καύσης μεταξύ 750 και 850 βαθμούς Κελσίου. Μείωση των εκπομπών ΠΑΥ έχουμε όταν το ποσοστό περίσσειας αέρα αυξάνει από 5 σε 10%. Η χρήση νέων, εναλλακτικών μορφών καυσίμων, όπως η βιομάζα ή τα συνθετικά και αστικά απορρίμματα, αποκτά ολοένα και μεγαλύτερη σημασία. Η χρήση βιοκαυσίμων, προκαλεί υψηλές εκπομπές ΠΑΥ, εξαιτίας των μεγάλων ποσοστών πτητικών ενώσεων που υπάρχουν σε αυτά, που έχει ως αποτέλεσμα τις ατελείς καύσης. Συγκρίνοντας τις εκπομπές ΠΑΥ από το ξύλο και το κάρβουνο με αυτές από εναλλακτικά καύσιμα, προέκυψε ότι από το ξύλο και την τύρφη παράγονται μεγαλύτερες ποσότητες καρκινογόνων ΠΑΥ ανά μονάδα ενέργειας από ότι

από την καύση του κάρβουνου. Επίσης, από την σύγκριση καύσης κάρβουνου με την καύση ελαστικών, βρέθηκε ότι στις ίδιες συνθήκες καύσης, μεγαλύτερες ποσότητες ΠΑΥ παράγονται από την καύση των ελαστικών. Η καύση σε ανοιχτούς χώρους χώρων, φύλλων κ.α. αποτελεί επίσης σημαντική πηγή ΠΑΥ. Οι εκπομπές B[a]Py (βενζο[α]πυρενίου), από την ανοιχτή καύση τέτοιων υλικών υπολογίζονται σε 300 ng/g ξηρού υλικού. Οι εκπομπές εξαρτώνται από το υλικό που καίγεται, καθώς και από τις συνθήκες καύσης. Ισχυροί άνεμοι και ήπιες συνθήκες καύσης, οδηγούν σε υψηλές εκπομπές ΠΑΥ. Επίσης, η ίδια ποικιλία βιομάζας που προέρχεται όμως από διαφορετική περιοχή δίνει διαφορετικούς συντελεστές εκπομπής. Καύση απορριμμάτων στους ναυτικούς αποτεφρωτές: η καύση των στερεών απορριμμάτων, όπως και αν γίνεται (φυσικά, τεχνητά ή τυχαία), προκαλεί σημαντικές εκπομπές ΠΑΥ στην ατμόσφαιρα. Το είδος των ενώσεων που εκπέμπονται εξαρτάται από τη φύση των απορριμμάτων που καίγονται. Σε περίπτωση αποτέφρωσης σε αποτεφρωτήρα απορριμμάτων, σημαντικό ρόλο για το είδος και την ποσότητα των εκπεμπόμενων ενώσεων, παίζουν, επίσης ο τύπος του αποτεφρωτήρα και οι συνθήκες καύσης. Στα αερολύματα των αποτεφρωτήρων βρίσκονται κυρίως οι πτητικοί ΠΑΥ. Όταν χρησιμοποιούνται πύργοι καταιονισμού και ηλεκτροστατικά φίλτρα, παρατηρείται σημαντική κατακράτηση των ΠΑΥ. Κατά την αποτέφρωση σχηματίζονται επίσης, ως στερεά απόβλητα, υπολείμματα τέφρας, τα οποία περιέχουν σημαντικές ποσότητες ΠΑΥ. Βιομηχανικές δραστηριότητες: από τις σημαντικότερες πηγές ΠΑΥ στην ατμόσφαιρα είναι η βιομηχανία πετρελαίου. Ο σχηματισμός ΠΑΥ λαμβάνει χώρα κατά την αναγέννηση του καταλύτη, στη διαδικασία καταλυτικής διάσπασης προϊόντων που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή καυσίμων ή για την παραγωγή ασφάλτου. Ο καταλύτης που είναι παρών στη διαδικασία διάσπασης, μπορεί να απενεργοποιηθεί, όταν αποτεθεί άνθρακας στις ενεργές θέσεις του. Η αναγέννησή του γίνεται με καύση του εναποτιθέμενου άνθρακα, η οποία οδηγεί στο σχηματισμό ΠΑΥ. Μια άλλη βιομηχανία, που σχετίζεται με την βιομηχανία του πετρελαίου, είναι η βιομηχανία παραγωγής ασφάλτου και πίσσας. Αν και οι εκπομπές ΠΑΥ από τις σύγχρονες εγκαταστάσεις παραγωγής ασφάλτου θεωρούνται αρκετά χαμηλές, από έρευνα σε βιομηχανικές πηγές βρέθηκε ότι οι εκπομπές ΠΑΥ από την παραγωγή ασφάλτου ήταν οι δεύτερες σημαντικότερες από αυτές των χυτηρίων μολύβδου.

3. ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΩΝ ΠΟΛΥΚΥΚΛΙΚΩΝ ΑΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ ΣΤΟΝ ΑΝΘΡΩΠΟ

3.1 ΕΚΘΕΣΗ ΜΕΣΩ ΤΗΣ ΑΝΑΠΝΟΗΣ

Τα συμπεράσματα μελετών που έχουν ως αντικείμενο τις επιπτώσεις που προκαλούνται στον ανθρώπινο οργανισμό ύστερα από εισπνοή ΠΑΥ δεν είναι σαφή, διότι δεν έχουν διεξαχθεί σε χώρους που είναι γνωστό ότι μεταξύ άλλων ρύπων παράγονται και ΠΑΥ. Έτσι μπορούν να βγουν συμπεράσματα μόνο για την συμβολή των ΠΑΥ στις επιπτώσεις αυτές. Στα συμπεράσματα μελέτης που έχει διεξαχθεί σε εργοστάσιο παραγωγής ελαστικών, αναφέρεται ότι οι εργαζόμενοι στο τμήμα παραγωγής παρουσίασαν έντονα βροχοαγγειακά προβλήματα, σκιάσεις στους πνεύμονες, διάχυση του υγρού των πνευμόνων, πόνους στο στήθος, ερεθισμό στο λαιμό και βήχα. Όσο αφορά στις επιπτώσεις στο ανοσοποιητικό και λεμφαγγειακό σύστημα των ΠΑΥ στον ανθρώπινο οργανισμό, μελέτη που διεξήχθη σε άρρενες εργάτες που εργάζονταν σε χυτήριο σιδήρου της Πολωνίας έδειξε ότι εκτίθεντο σε υψηλές συγκεντρώσεις φλουορανθενίου, πυρενίου, περυλενίου, βενζοπυρενίου, χρυσενίου, βενζοανθρακενίου, διβενζοανθρακενίου και βενζοπερυλενίου και εμφάνισαν μειωμένα επίπεδα σε ανοσοαιμοσφαιρίνη στον ορό του αίματος. Ως σημείο αναφοράς θεωρήθηκε η έκθεση σε βενζοπυρένιο και έδειξε ότι οι εργάτες που δούλευαν σε φούρνους κοκ εκτίθεντο σε 0,0002 – 0,5 mg βενζοπυρενίου. Σε αυτούς τους εργάτες παρουσιάστηκε μείωση στον ορό ανοσοαιμοσφαιρίνης. Να σημειωθεί ότι μεταξύ άλλων οι εργάτες είχαν εκτεθεί σε διοξείδιο του θείου και μονοξείδιο του άνθρακα και πιστεύεται ότι αυτοί οι ρύποι επηρέασαν προσθετικά. Οι γενετοξικές επιπτώσεις που μπορούν να προκληθούν ύστερα από έκθεση μέσω της αναπνοής σε ΠΑΥ είναι πολύ σημαντικές για την υγεία του ανθρώπου. Ο υψηλός αριθμός εμφανίσεις καρκίνου σε γυναίκες στη Κίνα έχει συσχετισθεί με τη χρήση κάρβουνου σε σπίτια χωρίς εξαερισμό, αλλά όχι με τη χρήση ξύλου ή άκαπνου κάρβουνου. Αυτή η μελέτη αποτίμησε τη δημιουργία τμημάτων DNA, στα οποία έχει προσδεθεί ΠΑΥ στον πλακούντα και στα λευκά αιμοσφαίρια των γυναικών που χρησιμοποιούσαν κάρβουνο ή ξύλο και των γυναικών που κατοικούσαν στο Πεκίνο και χρησιμοποιούσαν φυσικό αέριο. Η ανθρώπινη έκθεση βασίστηκε στην έκθεση σε βενζοπυρένιο. Οι γυναίκες που χρησιμοποιούσαν κάρβουνο χωρίς καπνοδόχους, εκτίθεντο σε συγκεντρώσεις περίπου 0,383 mg βενζοπυρενίου, οι γυναίκες που χρησιμοποιούσαν κάρβουνο, αλλά είχαν καπνοδόχους εκτίθεντο σε μέσες συγκεντρώσεις 0,184 mg βενζοπυρενίου, ενώ στις γυναίκες που χρησιμοποιούσαν φυσικό αέριο δεν ανιχνεύτηκε έκθεση. Ούτε στην περίπτωση εμφάνισης καρκίνου, έχει βρεθεί κάποια μελέτη που να δείχνει την εμφάνιση καρκίνου μετά από την έκθεση μέσω αναπνοής σε κάποιων από τους 17 ΠΑΥ. Εν τούτοις, υπάρχουν επιδημιολογικές μελέτες που δείχνουν αυξημένη θνησιμότητα λόγω του

καρκίνου του πνεύμονα στους ανθρώπους που εκτίθενται σε εκπομπές από φούρνους που χρησιμοποιείται για καύσιμο το κωκ. Σε εκπομπές που προέρχονται από επίστρωση ταρατσών με πίσσα και στο κάπνισμα. Καθένα από τα παραπάνω μίγματα περιέχουν: βενζοπυρένιο, χρυσένιο, βενζοανθρακένιο, βενζοφλουορανθένιο, διβενζοανθρακένιο, καθώς και άλλους δυνητικά καρκινογόνους ΠΑΥ και άλλες δυνητικά καρκινογόνες ενώσεις. Λόγω της ύπαρξης και άλλων ενώσεων δε μπορεί να υπολογιστεί η συνεισφορά του κάθε μεμονωμένου ΠΑΥ στη συνολική καρκινογενετικότητα αυτών των μιγμάτων στους ανθρώπους. Τέλος, όσο αφορά την πρόκληση θανάτου σε ανθρώπους, δεν έχει βρεθεί κάποια μελέτη που να καταλήγει σε αυτό το συμπέρασμα. Παρόλα αυτά, έχει παρατηρηθεί μείωση στη διάρκεια ζωής των επιμυών.

3.2 ΕΚΘΕΣΗ ΜΕΣΩ ΤΟΥ ΣΤΟΜΑΤΟΣ

Όπως και στην προαναφερόμενη περίπτωση, έτσι και σε αυτήν υπάρχουν πολύ λίγα δεδομένα για τις επιπτώσεις που μπορεί να έχουν οι ΠΑΥ στον άνθρωπο. Όσο αφορά τις γαστρεντερικές επιπτώσεις που προκαλούνται από τους ΠΑΥ, μόνο μία μελέτη αναφέρει ότι, σε άτομα που κατανάλωναν καθαρτικά που περιείχαν ανθρακένιο για μεγάλα χρονικά διαστήματα, παρατηρήθηκε αύξηση συμβάντων εμφάνισης μελανωμάτων του τελικού τμήματος του παχέως εντέρου, και του ορθού εντέρου σε σχέση με άλλους ασθενείς που δεν κατανάλωσαν τέτοιου είδους καθαρτικά. Παρόλα αυτά, δεν υπήρξαν ξεκάθαρα συμπεράσματα λόγω περιορισμού της μελέτης. Καμία μελέτη δεν έχει βρεθεί που να αναφέρει γενοτοξικές επιπτώσεις μέσω του στόματος σε κάποιον από τους 17 ΠΑΥ. Όσο αφορά τον καρκίνο, καμία μελέτη δεν έχει βρεθεί που να αναφέρει την εμφάνιση καρκίνου στον άνθρωπο ύστερα από έκθεση σε κάποιον από τους 17 ΠΑΥ. Σε μελέτες που έγιναν σε πειραματόζωα τα αποτελέσματα έδειξαν ότι, μετά από υψηλή μικρής διάρκειας έκθεση σε βενζοανθρακένιο, παρουσιάστηκαν ηπατώματα και πνευμονικά αδενώματα χωρίς όμως να παρουσιαστούν κακοήθεις όγκοι.

3.3 ΕΚΘΕΣΗ ΜΕΣΩ ΤΟΥ ΔΕΡΜΑΤΟΣ

Μελέτες που αφορούν τις δερματικές επιπτώσεις των ΠΑΥ έχουν δείξει, ότι μείγματα καρκινογόνων ΠΑΥ δημιουργούν διαταραχές στο δέρμα ανθρώπων και ζώων, παρόλο που συγκεκριμένες επιπτώσεις έχουν αναφερθεί μόνο για το βενζοπυρένιο. Αδενώδη ογκώματα έχουν αναφερθεί ύστερα από 120 δερματικές χορηγήσεις 1% βενζοπυρενίου σε βενζόλιο σε άνθρωπου για πάνω από τέσσερις μήνες. Επίσης, δυσμενείς δερματικές επιπτώσεις έχουν παρατηρηθεί σε ανθρώπους που ακολουθούσαν μέσης διάρκειας έκθεση σε βενζοπυρένιο και σε ασθενείς με προϋπάρχουσες δερματικές πα-

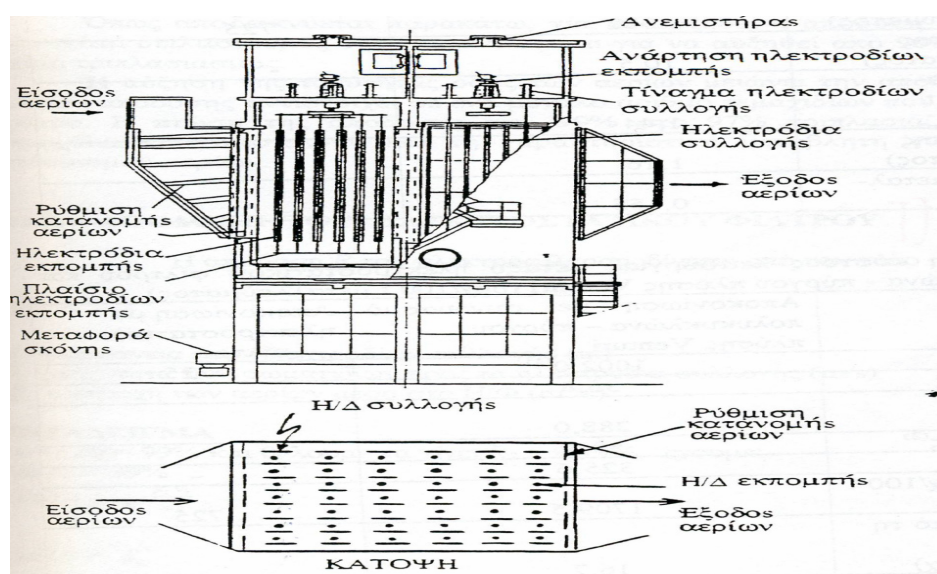
θήσεις pemhigus vulgaris και xeroderma pigmentosum. Όσο αφορά την γενετοξικότητα, δεν υπάρχει καμία μελέτη για τους ανθρώπους. Σε μελέτη που έχει γίνει σε επιμύες βρέθηκαν σημαντικά αυξημένες συχνότητες εμφάνισης κερατινοκυττάρων με μικροπυρήνες ύστερα από μια τοπική δόση βενζοπυρενίου ή χρυσενίου σε αυτά. Σε άλλη μελέτη, χορηγήθηκε βενζοπυρένιο σε επιμύες, τα οποία θανατώθηκαν σε διαφορετικά χρονικά διαστήματα μετά την χορηγία και το DNA του δέρματος τους καθαρίστηκε και αναλύθηκε για δείγματα βενζοπυρενίου. Σε αυτή την περίπτωση μελετήθηκε ότι σε αυτά τα ΠΑΥ – DNA έφτασαν στη μέγιστη συγκεντρωσή τους 24 ώρες μετά την αγωγή και μειώθηκαν απότομα μετά από μία εβδομάδα. Τέλος, όσο αφορά την καρκινογόνο δράση, καμία μελέτη δεν εντοπίζει άμεση σχέση μεταξύ της δερματικής έκθεσης ανθρώπων σε κάποιον ΠΑΥ και της πρόκλησης καρκίνου. Παρόλα αυτά, υπάρχουν αναφορές εμφάνισης όγκων στο δέρμα σε ανθρώπους που εκτίθεντο σε μείγματα που περιείχαν ΠΑΥ και που οδήγησαν στην υποστήριξη της δυνατότητας εμφάνισης καρκίνου σε ανθρώπους με την παλαιότερη να αναφέρει καρκίνο του όσχεου σε εργάτες που δούλευαν ως καπνοδοχοκαθαριστές. Πιο πρόσφατα επιστήμονες ανέφεραν καρκίνο του δέρματος σε ανθρώπους που είχαν εκτεθεί μέσω του δέρματος σε κλάσματα πετρελαίου. Όμως αυτές οι αναφορές παρέχουν μόνο ενδείξεις σε σχέση με το ενδεχόμενο εμφάνισης καρκίνου στους ανθρώπους ύστερα από έκθεση σε κάποιους από τους 17 ΠΑΥ. Ολοκληρωμένες μελέτες καρκινογένεσης πάνω σε πειραματόζωα έδειξαν, ότι τα μεγαλομοριακά βενζοανθρακένιο, βενζοφλουορανθένιο, βενζοπυρένιο χρυσένιο διβενζοανθρακένιο, ινδενοπυρένιο, προκαλούν όγκους στο δέρμα, δηλαδή είναι πλήρως καρκινογόνα, ύστερα από μέσης διάρκειας έκθεσης σε αυτά. Το χαμηλού μοριακού βάρους ανθρακένιο, φλουορανθένιο, φαινοθένιο και πυρένιο δε δρουν σαν καρκινογόνα.

4. ΑΝΤΙΠΡΥΠΙΑΝΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ

Η χρήση υδρογονανθράκων ως καύσιμη ύλη, δημιούργησε και δημιουργεί ακόμη ένα παγκόσμιο περιβαλλοντικό πρόβλημα, αυτό της αυξανόμενης αέριας και σωματιδιακής ρύπανσης. Παρόλο που η ατμόσφαιρα διαθέτει δικούς της μηχανισμούς αυτοπροστασίας και αποκαθαρισμού, οι δυνατότητες της δεν είναι απεριόριστες. Για αυτό το λόγο, τίθεται το θέμα της μείωσης και του ελέγχου της ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Στη συνέχεια αναφέρονται οι κυριότερες μηχανικοί μέθοδοι ελέγχου της ρύπανσης από αιωρούμενα σωματίδια και ΠΑΥ στην ατμόσφαιρα.

4.1 ΗΛΕΚΤΡΟΣΤΑΤΙΚΑ ΦΙΛΤΡΑ

Τα ηλεκτρόφιльтра ή ηλεκτροστατικά φίλτρα, είναι μια από τις πιο αποτελεσματικές συσκευές συλλογής σωματιδίων (που θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν σε ναυτικές εγκαταστάσεις, ειδικά κατά την καύση των απορριμμάτων στους αποτεφρωτές) από ένα αέριο ρεύμα χρησιμοποιώντας την ισχύ ενός παραγόμενου ηλεκτρικού φορτίου. Συνήθως, αποτελούνται από δύο ηλεκτρόδια, ένα αρνητικό και ένα θετικό, ένα σύστημα ανατάραξης και γωνία συλλογής. Το αρνητικό ηλεκτρόδιο είναι συνήθως ένα λεπτό σύρμα και ονομάζεται ηλεκτρόδιο εκκένωσης, ενώ το θετικό ηλεκτρόδιο (ηλεκτρόδιο συλλογής) έχει σχήμα πλάκας ή κυλίνδρου, (σχήμα 4.1.1).



(Σχήμα 4.1.1) Τυπικό δείγμα ηλεκτροστατικού φίλτρου

Η διαδικασία αφαίρεσης των αιωρούμενων σωματιδίων από ένα αέριο ρεύμα χωρίζεται σε τέσσερα στάδια. Στο πρώτο στάδιο, το αέριο ρεύμα εισέρχεται στο ηλεκτροστατικό φίλτρο όπου μεταξύ των ηλεκτροδίων αναπτύσσεται ένα ισχυρό ηλεκτρικό φορτίο (20000V – 90000V). Μόλις τα αερολύματα βρεθούν στο πεδίο αυτό, τα αέρια μόρια φορτίζονται αρνητικά (μέσω σπινθήρα κορώνας) και κατευθύνονται προς το ηλεκτρόδιο συλλογής, συμπαρασύροντας και αιωρούμενα σωματίδια, πάνω στα οποία προσκολλώνται, φορτίζοντας τα αρνητικά. Κατόπιν, τα φορτισμένα σωματίδια υπό την επίδραση του πεδίου προσκολλώνται στο ηλεκτρόδιο συλλογής. Στη συνέχεια, τα σωματίδια αποφορτίζονται και αποσπώνται από την επιφάνεια συλλογής, με την βοήθεια συστημάτων που προκαλούν δόνηση ή περιοδικό χτύπημα του ηλεκτροδίου συλλογής από ειδικό σφυρί, είτε με έκπλυση του ηλεκτροδίου με νερό και κατευθύνονται προς τα ειδικά χωνιά συλλογής. Τα ηλεκτρόφιльтра διακρίνονται σε ενός σταδίου και δύο σταδίων. Στα ηλεκτρόφιльтра ενός σταδίου, που είναι και τα πιο κοινά, οι διαδικασίες ιονισμού και συλλογής των σωματιδίων συνδυάζονται σε ένα στάδιο. Στα ηλεκτρόφιльтра

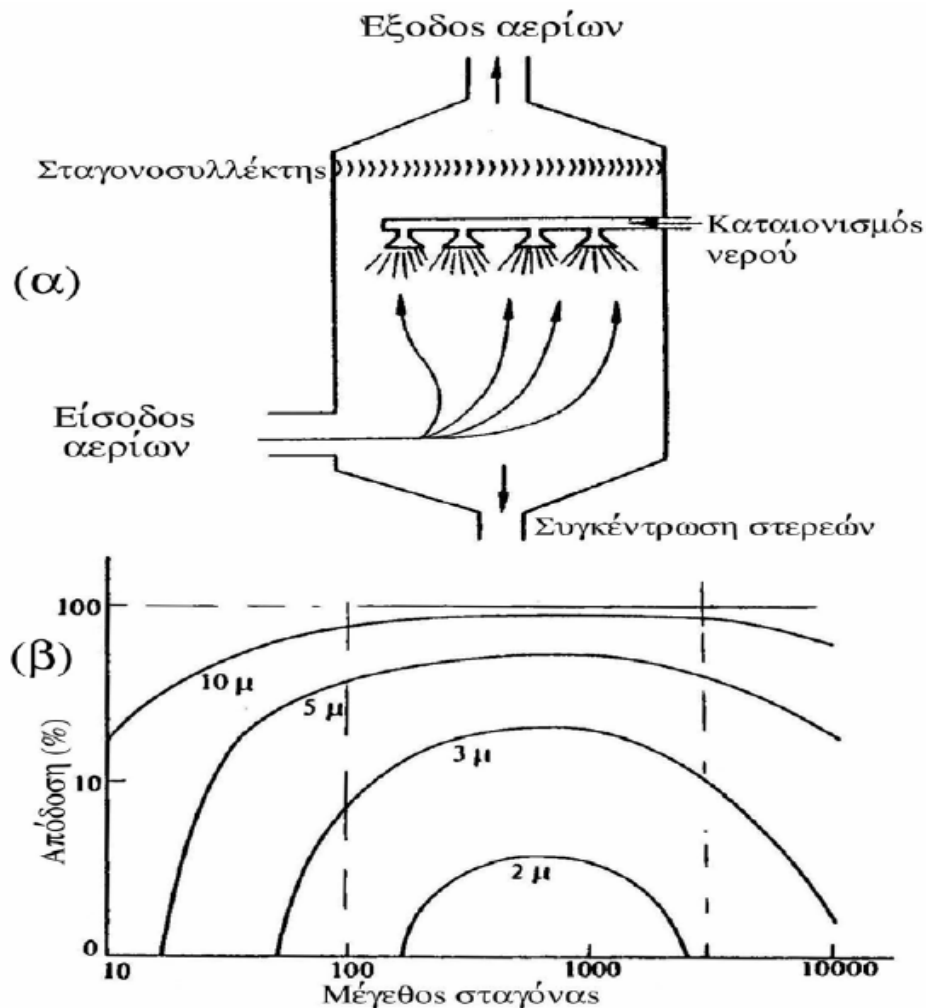
δύο σταδίων υπάρχει ένα στάδιο ιονισμού, το οποίο ακολουθείται από ένα στάδιο συλλογής σωματιδίων σε διαφορετικά τμήματα της συσκευής και χρησιμοποιείται ευρύτατα και στα συστήματα κλιματισμού. Τα πλεονεκτήματά τους είναι ότι εμφανίζουν πολύ υψηλές αποδόσεις, ακόμα και για πολύ μικρά σωματίδια, έχουν τη δυνατότητα να επεξεργαστούν μεγάλους όγκους αερίων με πολύ μικρή πτώση πίεσης. Τα ηλεκτροστατικά φίλτρα έχουν πολύ υψηλό κόστος κεφαλαίου, απαιτούν μεγάλη έκταση χώρου, είναι σχετικά άκαμπτα σε αλλαγές των συνθηκών λειτουργίας τους και υπάρχει περίπτωση αποτυχίας σε σωματίδια με πολύ υψηλή ηλεκτρική αντίσταση.

4.2 ΥΓΡΟΙ ΣΥΛΛΕΚΤΕΣ (ΠΥΡΓΟΙ ΕΚΠΛΥΣΗΣ – ΨΕΚΑΣΜΟΥ – ΠΛΗΜΜΥΡΙΔΕΣ)

Οι υγροί συλλέκτες χρησιμοποιούν ένα υγρό, (σε ναυτικές εγκαταστάσεις νερό θαλάσσης), ώστε να εγκλωβίσουν τα σωματίδια ή να αυξήσουν το μέγεθός τους. Η αύξηση του μεγέθους τους βοηθά στο διαχωρισμό της σωματιδιακής ύλης από το φέρον αέριο. Οι υγροί συλλέκτες μπορούν να απομακρύνουν αποτελεσματικά σωματίδια με διάμετρο μεταξύ 0,1 και 20 μm , δηλαδή κατάλληλοι για την απομάκρυνση των ΠΑΥ από τα καυσαέρια. Οι μηχανισμοί συλλογής των αιωρούμενων σωματιδίων από το αέριο ρεύμα στην υγρή φάση, είναι η πρόσκρουση, η ανάσχεση, η διάχυση και η βαρύτητα, οι δυο πρώτες εξ αυτών χρησιμοποιούνται συχνότερα στους περισσότερους καθαριστές. Επιπλέον στους υγρούς καθαριστές συμμετέχουν και άλλοι μηχανισμοί, όπως είναι η συμπύκνωση, κατ' την οποία, τα στερεά σωματίδια γίνονται πυρήνες συμπύκνωσης των ατμών του υγρού που ιονίζεται αποτέλεσμα να αυξηθεί ο όγκος των σωματιδίων που προσκρούουν λόγω αδράνειας και τελικά να κατακρατούνται. Στη περίπτωση που απαιτείται η συλλογή λεπτότερων σωματιδίων, απαιτείται και μεγαλύτερη ενέργεια. Αυτή η ενέργεια αναλύεται αρχικά στη πτώση πίεσης του αερίου ή στην ατμοποίηση μεγάλων ποσοτήτων αερίου ή στην ατμοποίηση μεγάλων ποσοτήτων νερού. Οι υγροί καθαριστήρες (wet washers, wet scrubbers) (σχήμα 4.2.1) είναι μια αποτελεσματική μέθοδος ελέγχου των αιωρούμενων σωματιδίων με σχετικά χαμηλό κόστος. Έχει όμως προβλήματα λόγω των μεταβλητών πτώσεων πίεσης που παρατηρούνται, καθώς και του αυξημένου κόστους συντήρησης όταν υπάρχει παρουσία διαβρωτικών ουσιών. Οι κυριότεροι τύποι υγρών καθαριστήρων είναι:

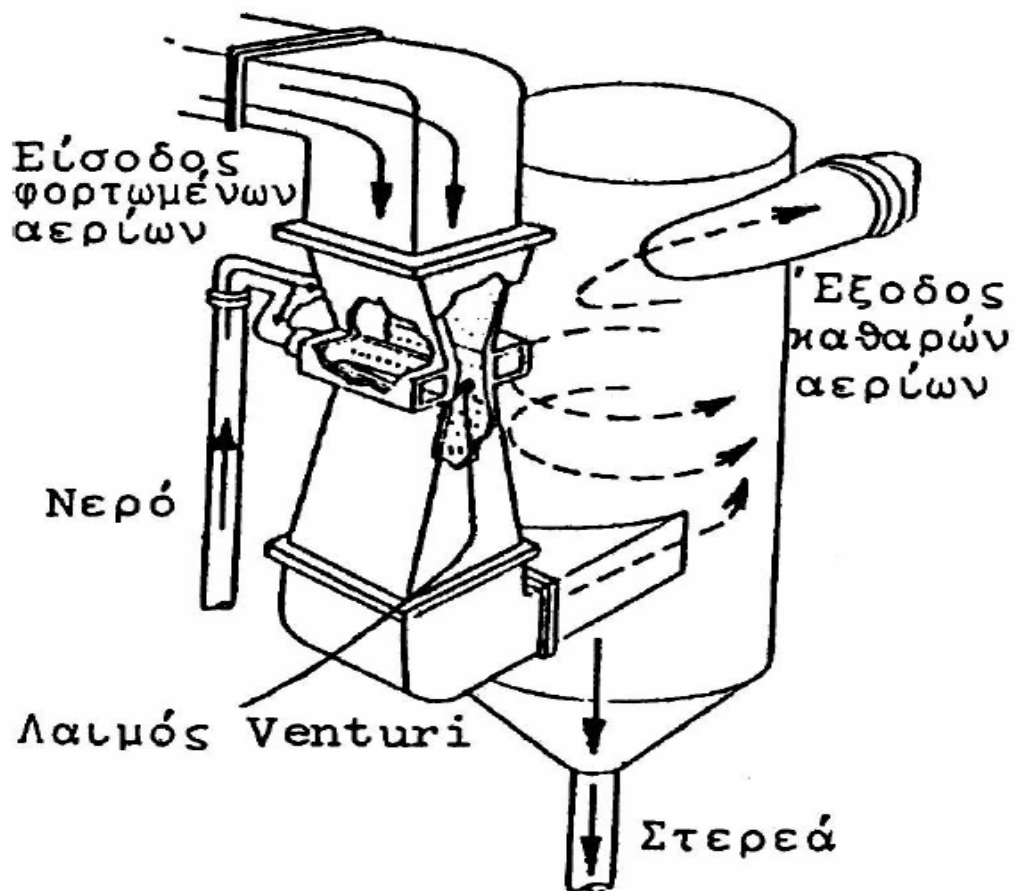
- I. Πύργοι ψεκασμού:** Οι πύργοι αυτοί έχουν πολλές ομοιότητες με τους πύργους ψεκασμού για απορρόφηση αερίων.

- II. Πύργοι με δίσκους: Οι πύργοι αυτοί χρησιμοποιούνται τόσο για την κατακράτηση αιωρούμενων σωματιδίων όσο και για την απορρόφηση αέριων ρύπων.
- III. Πύργοι πληρωτικού υλικού: Είναι παρόμοιοι με τους πύργους που χρησιμοποιούνται για την απορρόφηση αερίων, αλλά στη περίπτωση αυτή δίνεται ιδιαίτερη σημασία στο πληρωτικό υλικό ώστε να αποφθεχθεί απόφραξη του πύργου από τα σωματίδια.
- IV. Κυκλώνες έκπλυσης: Στη περίπτωση αυτή υγρό ραντίζεται με υψηλή πίεση μέσα στον κυκλώνα. Τα αιωρούμενα σωματίδια που ωθούνται στα τοιχώματα από τις φυγοκεντρικές δυνάμεις καταλήγουν σε ειδικές δεξαμενές συλλογής. Οι κυκλώνες αυτοί έχουν καλύτερη απόδοση από τους πύργους ψεκασμού.



(Σχήμα 4.2.1) α) πύργος καταιονισμού β) σχέση μεγέθους σταγόνας και απόδοσης

Υγροί ψεκαστήρες venturi: Οι καθαριστές αυτοί (σχήμα 4.2.2) είναι πολύ καλοί για την κατακράτηση μικρών σωματιδίων (0,5 – 5 μ m). Τα σωματίδια επιταχύνονται στη στένωση και στη συνέχεια επιβραδύνονται απότομα κατά την εκτόνωση του αέριου ρεύματος. Το θαλασσινό νερό ψεκάζεται στο λαιμό του venturi κάθετα στη ροή του αέριου ρεύματος.



(Σχήμα 4.2.2) Πύργος πλύσης τύπου venturi

Τα σωματίδια συγκρούονται με τα σταγονίδια και απορροφούνται από αυτά. Οι καθαριστές venturi μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον έλεγχο τόσο των αιωρούμενων σωματιδίων όσο και των αέριων ρύπων, αλλά έχουν το μειονέκτημα του υψηλού ενεργειακού κόστους, λόγω της μεγάλης αρχικής ταχύτητας των αερολυμάτων.

5. ΕΠΙΛΟΓΟΣ - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η επιβάρυνση του ατμοσφαιρικού περιβάλλοντος, συντελείται από μια σειρά ανθρωπογενών χημικών ενώσεων, οι οποίες κατατάσσονται σε πρωτογενείς και δευτερογενείς. Οι ναυτικές εγκαταστάσεις αποτελούν μια από τις κύριες πηγές των πρωτογενών ατμοσφαιρικών ρύπων. Οι αποκαλούμενοι δευτερογενείς ρύποι δημιουργούνται στην ατμόσφαιρα σαν προϊόντα μίας σειράς από σύνθετες χημικές αντιδράσεις μεταξύ των υφιστάμενων ρύπων και μετεωρολογικών παραμέτρων, όπως η ηλιακή ακτινοβολία και η υγρασία. Προβλήματα όπως το φωτοχημικό νέφος, η όξινη βροχή, η αύξηση της υπεριώδους ακτινοβολίας κ.α. είναι άμεσα συνδεδεμένα με την αύξηση των ρυπαντών στην ατμόσφαιρα. Όσο αφορά τον άνθρωπο, πολλά προβλήματα υγείας (αναπνευστικές δυσλειτουργίες, καρδιακά νοσήματα, καρκίνος του θώρακος κ.α.) συνδέονται με την ρύπανση της ατμόσφαιρας. Μάλιστα, τις τελευταίες δεκαετίες με τις εμπειριστατωμένες έρευνες που έχουν γίνει από πολλούς φορείς ανά τον κόσμο (Διεθνείς οργανισμούς, πανεπιστημιακά ιδρύματα, ερευνητικά κέντρα, Οργανώσεις για την προστασία του περιβάλλοντος κ.α.) έχει πια αποδειχθεί ότι για καθεμία από τις παθήσεις αυτές ή για καθένα από τα παραπάνω φαινόμενα, υπεύθυνα σε πολλές περιπτώσεις είναι κάθε φορά μόνο ορισμένες ενώσεις, οι οποίες ενδέχεται να βρίσκονται είτε στην αέρια είτε στην στερεά φάση, είτε υπό την μορφή αερολύματος. Τα τελευταία χρόνια έχει αυξηθεί το ενδιαφέρον στο οργανικό κλάσμα των αερολυμάτων και οφείλεται στο γεγονός ότι πολλές από τις συχνά απαντούμενες σε αυτό ενώσεις είναι εξαιρετικά επικίνδυνες για την δημοσιά υγεία. Επιπλέον το οργανικά αερολύματα συνεισφέρουν αρκετά στη σκέδαση του ηλιακού φωτός, όσο και στην απορρόφηση της ακτινοβολίας, με αποτέλεσμα την μείωση της ορατότητας και την επίταση των κλιματικών αλλαγών. Οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες αποτελούν συστατικά του οργανικού κλάσματος των αιωρούμενων σωματιδίων της ατμόσφαιρας και συγκεντρώνουν το ενδιαφέρον των ερευνητών εξαιτίας της καρκινογόνου και μεταλλαξιογόνου δράσης τους. Μελέτες δείχνουν ότι τα επίπεδα των συγκεντρώσεων των αρωματικών πολυκυκλικών υδρογονανθράκων, οφείλονται και στα πλοία, ιδιαίτερα όταν αυτά βρίσκονται κοντά σε πόλεις, όπως π.χ. ελλιμενισμένα πλοία. Δεδομένου ότι το 90% των παγκόσμιων μεταφορών είναι θαλάσσιες σε μια παγκοσμιοποιημένη οικονομία, η εικόνα αυτή δε προβλέπεται να μεταβληθεί σύντομα. Με τα μεγαλύτερα προβλήματα να εμφανίζονται στα λιμάνια, όπου τα πλοία συνεχίζουν κατά την παραμονή τους να κάνουν χρήση των βοηθητικών μηχανών,

η αντιμετώπιση του προβλήματος κρίνεται επιβεβλημένη. Από τα παραπάνω συμπεραίνεται ότι πρέπει να ληφθούν συγκεκριμένα μέτρα για την αντιμετώπιση του προβλήματος της αέριας ρύπανσης από τους πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες, ώστε να είναι σύμφωνα τα επίπεδα των μετρούμενων συγκεντρώσεων με τις τιμές στόχους της Ε.Ε, και να μην συνεχιστεί η υποβάθμιση του ατμοσφαιρικού περιβάλλοντος. Για τον λόγο αυτό, επιβάλλεται η χρήση της αντιρρυπαντικής τεχνολογίας, με την οποία μπορεί να επιτευχθεί ο καθαρισμός των καυσαερίων από τους πολυκυκλικούς υδρογονάνθρακες και τις άλλες βλαβερές ενώσεις. Η χρήση των αντιρρυπαντικών τεχνολογιών στα πλοία βρίσκεται σε ένα μεταβατικό στάδιο, καθώς οι μελέτες που προσδιορίζουν τη σύσταση των καυσαερίων στα πλοία είναι σχετικά πρόσφατες και επειδή το κόστος είναι σχετικά υψηλό, υπάρχει σκέψη της βελτίωσης των καυσίμων. Επίσης η ηλεκτροδότηση ελλιμενισμένων πλοίων κρίνεται ως μια λύση με άμεση δυνατότητα εφαρμογής. Στη κατεύθυνση αυτή, όμως, απαιτείται η άμεση μελέτη των δυνατοτήτων του τοπικού δικτύου να υποστηρίξει την ηλεκτροδότηση των ελλιμενισμένων πλοίων και οι μελέτες εξεύρεσης συμπληρωματικών πηγών τροφοδοσίας.

6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Παφίτης Α. Προσδιορισμός πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων σε αιωρούμενα σωματίδια της ατμόσφαιρας της πόλης των Χανίων. Πτυχιακή εργασία, Τ.Ε.Ι Κρήτης, Τμήμα Φυσικών Πόρων και Περιβάλλοντος, Τομέας Περιβαλλοντικής Τεχνολογίας, Εργαστήριο Περιβαλλοντικής Χημείας και Βιοχημικών Διεργασιών. (2010)

Τερζή Ε. Μελέτη της κατανομής των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων (ΠΑΥ) στην αέρια και σωματιδιακή φάση της ατμόσφαιρας και των διεργασιών απομάκρυνσης τους μέσω υγρής – ξηρής απόθεσης. Διδακτορική διατριβή, Τμήμα Χημείας, Α.Π.Θ. (2005)

Τσιανάκας Κ, Φουρμούζης Α, Ζαχαρίας Α, Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες στην ατμόσφαιρα. Πτυχιακή εργασία, Τ.Ε.Ι δυτικής Μακεδονίας, Σχολή Τεχνολογικών Εφαρμογών, Τμήμα Γεωτεχνίας και Περιβάλλοντος. (2010)

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Πρόλογος

1 Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες	7
1.1 εισαγωγή	7
1.2 Διεθνής νομοθεσία.....	7
1.3 Φυσικοχημικές ιδιότητες ΠΑΥ.....	9
1.4 Πρότυπα ποιότητας ατμόσφαιρας	10
1.5 Κατάταξη ΠΑΥ ανάλογα με την δραστηκότητά τους	11
2 Προέλευση και σχηματισμός ΠΑΥ	14
2.1 Σχηματισμός ΠΑΥ.....	14
2.2 Πηγές εκπομπής των ΠΑΥ	15
3. Επιπτώσεις των ΠΑΥ στον άνθρωπο	19
3.1 Έκθεση μέσω αναπνοής	19
3.2 Έκθεση μέσω του στόματος	21
3.3 Έκθεση μέσω του δέρματος	21
4. Αντιρρυπαντικές τεχνολογίες	22
4.1 Ηλεκτροστατικά φίλτρα	22
4.2 Υγροί συλλέκτες (πύργοι έκπλυσης – ψεκασμού – πλημμυρίδες)	24
5 Επίλογος - συμπεράσματα	27
6 Βιβλιογραφία	29