

Στο Southwest Research Institute έγιναν προσπάθειες μοντελοποίησης μεγάλων δεξαμενών με την εκτέλεση διαδοχικά μεγαλύτερων καύσεων σε θερμιδόμετρα και με μέτρηση του ρυθμού έκλυσης θερμότητας. Οι μικρές δεξαμενές (3 και 6 in – 7,5 και 15 cm) μονώθηκαν για να ελαχιστοποιηθεί η απώλεια θερμότητας. Ένα κυλινδρικό κάλυμμα που αντανακλά τη θερμότητα χρησιμοποιήθηκε μέχρι τη διάμετρο των 48 in (1,2 m) για να ελαχιστοποιηθεί η απώλεια θερμότητας ακτινοβολίας. Τα έλαια θερμαίνονταν αρχικά στους 110 °C και η ανάφλεξη γινόταν με δίκτυο καυστήρων προπανίου. Οι καυστήρες σβήστηκαν μετά την ανάφλεξη του ελαίου. Οι ρυθμοί έκλυσης θερμότητας (σε kW/m<sup>2</sup>) για τους υδρογονάνθρακες (HMW και PAO) παρουσίασαν σημαντική διασπορά και ανοδική τάση με την αύξηση της διαμέτρου της δεξαμενής. Ο ρυθμός έκλυσης θερμότητας για το έλαιο σιλικόνης παρουσίασε πτωτική τάση με την αύξηση της διαμέτρου της δεξαμενής. Αυτή η πτωτική τάση μπορεί να οφειλόταν στο γεγονός ότι το ύψος της φλόγας για το PDMS δεν αυξάνεται αναλογικά με τη διάμετρο της δεξαμενής, όπως συμβαίνει για τους υδρογονάνθρακες, δεδομένου ότι ο ρυθμός καύσης ελέγχεται από διάχυση στη συμπτυκνωμένη φάση από το στρώμα πυριτικής τέφρας. Αυτό αντιπροσωπεύει έναν πρόσθετο παράγοντα ασφάλειας για τα έλαια σιλικόνης. Σημειώνεται ότι οι πολύ χαμηλότεροι ρυθμοί έκλυσης θερμότητας για τα έλαια σιλικόνης αντιπροσωπεύουν τιμές αιχμής, ενώ οι ρυθμοί έκλυσης θερμότητας για τους υδρογονάνθρακες είναι τιμές διαρκείας. Οι ρυθμοί έκλυσης θερμότητας για τους υδρογονάνθρακες φθάνουν χαρακτηριστικά σε μια σταθερή τιμή, η οποία διατηρείται μέχρι την κατανάλωση του καυσίμου. Αντίθετα, οι ρυθμοί έκλυσης θερμότητας για τα έλαια σιλικόνης παρουσιάζουν χαρακτηριστικά μια συνεχή μείωση, με την πάροδο του χρόνου, με τελικό αποτέλεσμα την αυτόσβεση. Αυτό φαίνεται στις καμπύλες ρυθμού έκλυσης θερμότητας τυπικών καύσεων και στις καμπύλες απώλειας βάρους. Η απώλεια βάρους για το έλαιο σιλικόνης είναι μικρότερη από το βάρος που πραγματικά καίγεται, επειδή η επιφανειακή πυριτική τέφρα είναι προϊόν καύσης.

Λαμβάνοντας υπόψη τις διαφορετικές μεθόδους μέτρησης του ρυθμού έκλυσης θερμότητας και τις πειραματικές διαφορές στις μεθόδους ανάφλεξης, την ενέργεια ανάφλεξης, τον όγκο του ελαίου, τη διαμόρφωση της δεξαμενής και την αρχική θερμοκρασία, τα δεδομένα που ελήφθησαν στην από διαφορετικά εργαστήρια για δεξαμενές διαμέτρου 2 έως 4 ft (30 έως 120 cm) ήταν αξιοσημείωτα συνεπή.

Ο συνολικός ρυθμός έκλυσης θερμότητας για τους υδρογονάνθρακες (HMW και PAO) είναι περίπου 11 φορές υψηλότερος από ό,τι για το έλαιο σιλικόνης. Όπως ήταν αναμενόμενο, οι μετρήσεις θερμοκρασίας πάνω από τις λίμνες φωτιάς ήταν πολύ χαμηλότερες για τα έλαια σιλικόνης. Ο πολύ χαμηλότερος ρυθμός έκλυσης ενέργειας ακτινοβολίας για το έλαιο σιλικόνης (8 έως 13 φορές χαμηλότερος) εξηγεί τη δυνατότητα στενής προσέγγισης του καίόμενου ελαίου σιλικόνης διαμέτρου 4 ft (1,2 m), ενώ οι καίόμενοι υδρογονάνθρακες δεν μπορούσαν να προσεγγιστούν από απόσταση μεγαλύτερη των 15 ft (4,5 m) περίπου.

Οι φλόγες ελαίων σιλικόνης σε δεξαμενές διαμέτρου 4 έως 10 ft (1,2 m έως 3 m) συνήθως περιορίζονται σε ύψος 1 έως 2 ft (30 έως 60 cm) μέσα σε λίγα λεπτά από την ανάφλεξη, μόλις σχηματιστεί το στρώμα τέφρας οξειδίου του πυριτίου. Οι καύσεις HMW και PAD διαμέτρου 4 ft (1,2 m) δίνουν τυπικό ύψος φλόγας 8 έως 10 ft (2,4 έως 3 m). Οι πλήρως ανεπτυγμένες πυρκαγιές μαζούτ εμφανίζουν συνήθως αναλογία ύψους φλόγας προς διάμετρο λίμνης περίπου 2,5:1.

5. Καπνός και καυσαέρια. Ο καπνός περιλαμβάνει τόσο σωματίδια όσο και υγρά αερολύματα. Τα καυσαέρια περιλαμβάνουν προϊόντα καύσης και πυρόλυσης. Καπνός και αέρια που παράγονται κατά την καύση συμβάλλουν στην επικινδυνότητα με 3 τρόπους:
  - α. Ο καπνός και τα καυσαέρια μπορεί να είναι ιδιαίτερα τοξικά ή/και αρκετά θερμά ώστε να προκαλέσουν βλάβη στο αναπνευστικό σύστημα.

β. Μπορεί να προκαλέσουν ερεθισμό των ματιών και/ή συσκότιση του φωτός, γεγονός που μειώνει σημαντικά την πιθανότητα διαφυγής από τα περιβλήματα.

3. Ο καπνός και τα καυσαέρια μπορεί να διαβρώσουν και να προκαλέσουν ζημιά στον εξοπλισμό.

Η πλήρης καύση των υδρογονανθράκων παράγει διοξείδιο του άνθρακα και υδρατμούς. Η πλήρης καύση των ελαίων σιλικόνης παράγει διοξείδιο του άνθρακα, υδρατμούς και στερεό οξείδιο του πυριτίου. Η πλήρης καύση δεν συμβαίνει σε μεγάλες πυρκαγιές λίμνης, καθώς η ανάμιξη του αέρα και του καυσίμου είναι αναποτελεσματική και οι τυρβώδεις φλόγες συχνά παρουσιάζουν μεγάλη έλλειψη οξυγόνου. Σε τέτοιες πυρκαγιές υδρογονανθράκων παράγονται μονοξείδιο του άνθρακα, καπνός (αερολύματα άνθρακα και υγρών), υδρογόνο, αέριοι υδρογονάνθρακες και μερικώς οξειδωμένα προϊόντα καθώς και διοξείδιο του άνθρακα και νερό. Η παραγωγή αυτών των προϊόντων ατελούς καύσης θα αυξηθεί για πυρκαγιές που παρουσιάζουν μεγαλύτερη έλλειψη οξυγόνου (π.χ. πολύ μεγάλες πυρκαγιές και πυρκαγιές σε περιβλήματα που περιορίζουν την πρόσβαση του αέρα).

Οι χαμηλότεροι ρυθμοί κατανάλωσης οξυγόνου και παραγωγής καπνού και καυσαερίων του ελαίου σιλικόνης είναι συνέπεια του πολύ χαμηλότερου ρυθμού καύσης του. Σημειώνεται ότι τα δεδομένα για το έλαιο σιλικόνης είναι ρυθμοί αιχμής, ενώ τα δεδομένα για τους υδρογονάνθρακες είναι ρυθμοί σταθερής κατάστασης.

6. Εξάντληση οξυγόνου. Η συγκέντρωση οξυγόνου μπορεί να μειωθεί σε απειλητικές για τη ζωή τιμές για μεγάλες πυρκαγιές σε κλειστούς χώρους με περιορισμένη πρόσβαση στον αέρα. Συγκέντρωση οξυγόνου 10% θεωρείται η ελάχιστη απαιτούμενη για την επιβίωση. Σε μεγάλες πυρκαγιές έχουν βρεθεί τιμές κάτω του 10%.

Ο πολύ μικρότερος ρυθμός καύσης των ελαίων σιλικόνης σε σύγκριση με τους υδρογονάνθρακες οδηγεί σε μικρότερο ρυθμό εξάντλησης του οξυγόνου. Ωστόσο, δεν υπάρχουν διαθέσιμες πληροφορίες σχετικά με τα επίπεδα οξυγόνου που επιτυγχάνονται σε τέτοιες μεγάλες πυρκαγιές λίμνης.

7. Κατάσβεση. Αυτού του τύπου πυρκαγιές ελαίων σιλικόνης και υδρογονανθράκων σβήνονται εύκολα με ψεκασμούς νερού, διοξείδιο του άνθρακα ή πυροσβεστήρες ξηρής σκόνης. Δοκιμές με χρήση συστημάτων καταιονισμού νερού (sprinklers) έδειξαν ότι ρυθμοί παροχής νερού  $0,3 \text{ gal/min}\cdot\text{ft}^2$  ( $12,2 \text{ l/min}\cdot\text{m}^2$ ) σβήνουν τέτοιες πλήρως ανεπτυγμένες πυρκαγιές σε δεξαμενή 4 ft (1,2 m) μέσα σε 15 δευτερόλεπτα.<sup>48</sup>

Μία κρίσιμη λεπτομέρεια της προαναφερθείσας μελέτης είναι ότι πραγματοποιήθηκε σε φρέσκα, αχρησιμοποίητα έλαια που δεν είχαν υποστεί καταπόνηση υπό συνθήκες τόξου, επομένως δεν είχαν αναπτύξει πτητικά προϊόντα.

### 3.8.2. Εργαστηριακές Δοκιμές Ελέγχου Ανάφλεξης με Επιβολή Τόξου

Σε εργασία που αφορούσε τη δυνατότητα καύσης ορυκτελαίου και ελαίου σιλικόνης σε μετασχηματιστή υπό συνθήκες εφαρμογής ηλεκτρικού τόξου, δίνονται στοιχεία τόσο για τη σύσταση των παραγόμενων αερίων, την ποσότητα των παραγόμενων αερίων αλλά και τη δυνατότητα καύσης των ελαίων. Τα στοιχεία αυτά δίνονται στη συνέχεια. Όπως αναφέρεται, η ανάλυση των διαλυμένων αερίων στο έλαιο του μετασχηματιστή χρησιμοποιείται συχνά για τον έλεγχο της κατάστασης της μόνωσης (που θα μπορούσε ενδεχομένως να οδηγήσει σε βλάβη σε έναν μετασχηματιστή). Τα αποτελέσματα της δοκιμής της εργασίας έδειξαν ότι παρόμοιες μέθοδοι δοκιμής θα μπορούσαν να εφαρμοστούν για τον έλεγχο της κατάστασης του ελαίου σιλικόνης ως υγρό πλήρωσης του μετασχηματιστή σε λειτουργία.

Οι όγκοι αερίων που προέκυψαν για το έλαιο σιλικόνης και το ορυκτέλαιο υπό διαφορετικά ρεύματα τόξου και συνθήκες ηλεκτροδίου συνοψίζονται στους Πίνακες 3.4 και 3.5. Οι

<sup>48</sup> J. Lipowitz, J.E. Jones, M. Kanakia: "Fire safety properties of some transformer dielectric liquids", 1979 EIC 14th Electrical/Electronics Insulation Conference, Chicago 08-11 October 1979, pp. 214-219, doi:10.1109/eic.1979.7461124

υπολογισμένες εκτιμήσεις στους πίνακες βασίζονται στις θεωρητικές ενέργειες δεσμών των μορίων των ελαίων. Εκτός από τις ειδικές συνθήκες ρεύματος τόξου χαμηλής έντασης στα έλαια σιλικόνης, οι όγκοι αερίου που αναπτύσσονται στα δύο έλαια είναι σχεδόν οι ίδιοι και αυξάνονται δραστικά σε υψηλότερα επίπεδα έντασης ρεύματος. Ωστόσο, θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι δοκιμές στις χαλύβδινες δεξαμενές σε ρεύματα υψηλότερης έντασης διεξήχθησαν με έλαιο κορεσμένο με αέρα και μέρος του μετρούμενου όγκου αερίων προκλήθηκε από αυτόν τον αέρα που απελευθερώθηκε στο χώρο της δεξαμενής κατά τη διάρκεια των δοκιμών τόξου. Οι υπολογισμοί με βάση τη μέτρηση της εξέλιξης του αζώτου και του οξυγόνου έδειξαν ότι ο πραγματικός ρυθμός εξέλιξης αερίων τόξου είναι περίπου 50 ml/kW·s τόσο στις ενδιάμεσες όσο και στα υψηλές εντάσεις ρεύματος. Όπως αναφέρθηκε από τους ερευνητές, οι σχετικά μεγάλες διαφορές μεταξύ των θεωρητικά υπολογιζόμενων και των πραγματικά μετρούμενων όγκων αερίου για το έλαιο σιλικόνης στους πίνακες απαιτούν περαιτέρω μελέτες και έρευνα.

Πίνακας 3.4. Τυπικά παραδείγματα ανάλυσης συστατικών αερίου που παράγεται υπό συνθήκες τόξου

Έλαιο	Έλαιο Σιλικόνης			Ορυκτέλαιο		
	810 mA	715 mA	26,2 A	345 mA	1,050 mA	15,9 A
Ρεύμα						
Ηλεκτρόδιο	Περιστρεφό- μενο 24 rpm	Περιστρεφό- μενο 120 rpm	Σταθερό	Περιστρεφό- μενο 24 rpm	Περιστρεφό- μενο 120 rpm	Σταθερό
Συστατικό (%)						
H <sub>2</sub>	74,6	75,6	77,10	65,0	68,28	73,44
CO	19,0	17,2	14,00	-	-	-
CH <sub>4</sub>	1,7	1,2	4,02	1,2	2,02	3,45
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	4,3	5,7	3,76	32,8	26,59	20,74
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,4	0,3	1,13	0,8	1,40	2,12
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	ίχνη	ίχνη	-	ίχνη	ίχνη	0,03
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	ίχνη	-	-	0,2	0,17	0,21
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	-	-	-	ίχνη	ίχνη	ίχνη
Παραγόμενος Όγκος Αερίου (ml/kW·s)						
Μετρημένος	22	35	43	45	45	48
Υπολογισμένος	88	89	82	65	57	47

Πίνακας 3.5. Όγκοι παραγόμενου αερίου υπό συνθήκες τόξου σε έλαια

	Έλαιο Σιλικόνης		Ορυκτέλαιο	
	Μετρημένος	Υπολογισμένος	Μετρημένος	Υπολογισμένος
	ml/kW·s		ml/kW·s	
Ασθενές Ρεύμα	35 – 40	85 – 95	42 – 46	55 – 75
Μέσο Ρεύμα	40 – 45	75 – 85	45 – 55	45 – 50
Ισχυρό Ρεύμα	100	-	100	-

#### Αναφλεξιμότητα του ελαίου σιλικόνης και του ορυκτελαίου σε συνθήκες τόξου

Είναι γνωστό ότι τα έλαια σιλικόνης έχουν πολύ υψηλό σημείο ανάφλεξης και καύσης και χαμηλή θερμότητα καύσης (θερμογόνο δύναμη). Αυτά τα χαρακτηριστικά του υλικού υποδηλώνουν χαμηλό κίνδυνο ανάφλεξης για τα έλαια σιλικόνης, αλλά δεν παρέχουν τις πλήρεις πληροφορίες που απαιτούνται για την αξιολόγηση του κινδύνου πυρκαγιάς ενός μετασχηματιστή γεμάτου με έλαιο.

Οι δοκιμές αυτές για τη μελέτη της ανάφλεξης και της ανάπτυξης πυρκαγιάς ότι η μεγάλη διαφορά μεταξύ των σημείων ανάφλεξης και καύσης για το έλαιο σιλικόνης έχει σημαντική

επίδραση στην ανάφλεξη και την ανάπτυξη πυρκαγιάς του χύδην υγρού σε μια δεξαμενή. Στο ορυκτέλαιο, η ταχεία εξάτμιση του ελαίου προκαλεί ένα σημείο καύσης που είναι μόνο λίγους βαθμούς υψηλότερο από το σημείο ανάφλεξης. Αυτό σημαίνει ότι η πυρκαγιά θα εξαπλωθεί πολύ γρήγορα σε μια επιφάνεια ορυκτελαίου. Από την άλλη πλευρά, το έλαιο σιλικόνης δεν βράζει. Στις θερμοκρασίες του σημείου ανάφλεξης ενός ελαίου σιλικόνης, σχηματίζονται μόνο μικρές ποσότητες εύφλεκτων αέριων προϊόντων αποσύνθεσης, αλλά ο ρυθμός αποσύνθεσης σε αυτή τη θερμοκρασία είναι πολύ αργός για να υποστηρίξει την καύση. Η θερμοκρασία πρέπει να αυξηθεί κατά άλλους 50 έως 70 °C για να φτάσει στο σημείο καύσης. Αυτό σημαίνει ότι το έλαιο σιλικόνης πρέπει να θερμανθεί σε θερμοκρασία περίπου 200 °C υψηλότερη από το σημείο ανάφλεξης ενός ορυκτελαίου πριν καεί. Αφού ξεκινήσει η καύση, παρατηρούνται και άλλες διαφορές στη συμπεριφορά των υγρών στη φωτιά. Το ορυκτέλαιο καίγεται με θόρυβο και έντονη ανάπτυξη καπνού. Αντίθετα, το έλαιο σιλικόνης καίγεται ήσυχα και παράγει μόνο μέτρια ποσότητα λευκού άοσμου καπνού. Λίγα μόνο λεπτά μετά την έναρξη της καύσης του ελαίου σιλικόνης, σχηματίζεται μια λευκή κρούστα από οξείδιο πυριτίου και ζελατινοποιημένο υγρό στην επιφάνεια του υγρού που καίγεται. Αυτή η "κουβέρτα" οξειδίου πυριτίου σβήνει ή καταπνίγει σταδιακά τη φωτιά όταν αποκτήσει επαρκές πάχος.

Ο πραγματικός κίνδυνος πυρκαγιάς του ελαίου σιλικόνης σε μια δεξαμενή μετασχηματιστή που έσπασε από έκρηξη εσωτερικού τόξου αξιολογήθηκε σε μια ανοικτή δεξαμενή. Υπό την έκρηξη τόξου, αναπτύχθηκαν εύφλεκτα αέρια στα ηλεκτρόδια μέσα στο υγρό και τα αναφλεγόμενα αέρια κινήθηκαν γρήγορα προς την επιφάνεια όπου κήκαν βίαια παρουσία οξυγόνου. Όταν το τόξο συνεχίστηκε για μεγάλο χρονικό διάστημα, το επιφανειακό υγρό θερμάνθηκε στο σημείο καύσης και το υγρό έπιασε φωτιά. Η διαδικασία δοκιμής που χρησιμοποιήθηκε ήταν η διατήρηση ενός τόξου στο υγρό υπό σταθερή τάση και ρεύμα μέχρι να δημιουργηθεί πυρκαγιά. Ο χρόνος ανάπτυξης πυρκαγιάς καταγράφηκε και χρησιμοποιήθηκε για την αξιολόγηση του κινδύνου πυρκαγιάς του ελαίου σιλικόνης και του ορυκτελαίου. Τα ρεύματα τόξου κυμαίνονταν από 10 A έως 20 kA (20.000 A).

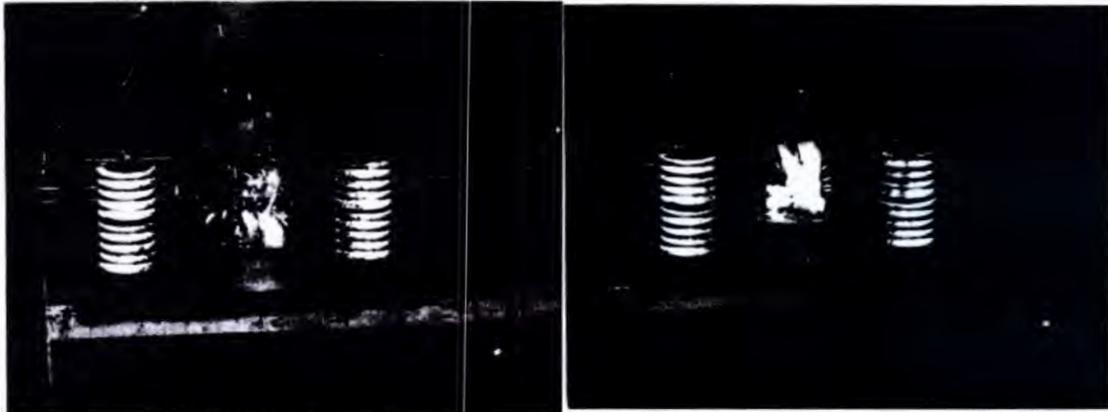
#### Δοκιμές ανάφλεξης σε ρεύματα τόξου μέσης έντασης

Χρησιμοποιήθηκε διάταξη με μικρή χαλύβδινη δεξαμενή διαμέτρου 180 mm και ύψος 65 mm που περιείχε 1.350 ml ελαίου. Το επάνω μέρος της δεξαμενής ήταν ανοικτό και τα ηλεκτρόδια τόξου ήταν τοποθετημένα σε τρία διαφορετικά επίπεδα κάτω από την επιφάνεια του υγρού, 10, 20 και 30 mm. Στα ηλεκτρόδια εφαρμόστηκε τάση 6,9 kV και ένταση 6,1 και 13 A. Τα έλαια διατηρήθηκαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος 30 °C.

Πίνακας 3.6. Αποτελέσματα δοκιμών αναφλεξιμότητας

A/A	Έλαιο	Ρεύμα (A)	Απόσταση τόξου από την επιφάνεια του υγρού (mm)	Διάρκεια Εφαρμογής (min)	Τελική θερμοκρασία ελαίου (°C)	Αποτέλεσμα
1	Ορυκτέλαιο	6,1	10	4	140	Καύση
2	Ορυκτέλαιο	6,1	20	7	150	Καύση
3	Ορυκτέλαιο	6,1	30	12	120	Το τόξο δεν έφτασε στην επιφάνεια του υγρού. Δεν υπήρξε καύση.
4	Σιλικόνης	6,1	10	25	160	Καύση
5	Σιλικόνης	6,1	20	27	212	Βραχυκύκλωμα στο διάκενο. Δεν υπήρξε καύση.
6	Ορυκτέλαιο	13	10	–	–	Το τόξο διατηρήθηκε στον αέρα.
7	Ορυκτέλαιο	13	20	3	140	Καύση
8	Ορυκτέλαιο	13	30	2,75	140	Καύση
9	Σιλικόνης	13	20	13	230	Καύση
10	Σιλικόνης	13	10	8,5	243	Καύση

Τα αποτελέσματα των δοκιμών συνοψίζονται στον Πίνακα 3.6. Ο πίνακας δείχνει ότι ο χρόνος ανάφλεξης ενός ελαίου είναι περίπου 3 έως 6 φορές μεγαλύτερος για το έλαιο σιλικόνης από ό,τι για το ορυκτέλαιο. Καθ' όλη τη διάρκεια αυτών των δοκιμών, πραγματοποιούνταν φωτογράφιση και κινηματογράφιση για την παρατήρηση του τόξου και τη συμπεριφορά καύσης. Στο Σχήμα 3.4 παρουσιάζονται φωτογραφίες των δειγμάτων δοκιμής που καίγονται. Οι εικόνες καταδεικνύουν σαφώς τη μεγάλη διαφορά στη συμπεριφορά καύσης του ελαίου σιλικόνης και του ορυκτελαίου.



(α) Έλαιο σιλικόνης

(β) Ορυκτέλαιο

Σχήμα 3.4. Αναφλεξιμότητα σε συνθήκες τόξου σε μεσαίο επίπεδο ρεύματος

#### **Δοκιμές ανάφλεξης σε ρεύματα τόξου υψηλής έντασης**

Χρησιμοποιήθηκε δεξαμενή δοκιμής διαμέτρου 1.000 mm και ύψους 500 mm, όπου το κάλυμμα της δεξαμενής αφαιρέθηκε και το έλαιο εκτέθηκε στον αέρα. Τα ηλεκτρόδια τοποθετήθηκαν στο έλαιο σε βάθος 50 mm κάτω από την επιφάνεια και το διάκενο των ηλεκτροδίων είχε πλάτος 50 mm. Αρχικά, το έλαιο σιλικόνης θερμάνθηκε στους 170 °C και το ορυκτέλαιο στους 120 °C πριν από την έναρξη των δοκιμών τόξου. Η εφαρμοζόμενη τάση ήταν 26 kV και η ένταση ήταν 10 και 20 kA. Η διάρκεια του τόξου ήταν δέκα κύκλοι 60 Hz, (167 ms). Οι συνθήκες τόξου υψηλής έντασης είχαν ως αποτέλεσμα την έκρηξη υγρού και αερίου στον αέρα με μεγάλου ύψους φλόγες. Επίσης σε αυτές τις δοκιμές, λήφθηκαν ταινίες υψηλής ταχύτητας και παρατηρήθηκε πολύ προσεκτικά η συμπεριφορά της φωτιάς και της έκρηξης. Στο Σχήμα 3.5 παρουσιάζονται φωτογραφίες από τη συμπεριφορά καύσης ελαίου σιλικόνης και ορυκτελαίου. Το ορυκτέλαιο εξερράγη βίαια και μεγάλες ποσότητες μαύρου καπνού προέκυψαν κατά τη διάρκεια του τόξου. Μετά τη διακοπή του ρεύματος τόξου, το ορυκτέλαιο συνέχισε να καίγεται. Στην περίπτωση του ελαίου σιλικόνης, το τόξο προκάλεσε επίσης έκρηξη, αλλά μετά τη διακοπή του τόξου, το έλαιο σιλικόνης έπαψε αμέσως να καίγεται. Παρατηρήθηκε ότι ο θάλαμος δοκιμής ήταν γεμάτος με ένα λευκό στρώμα οξειδίου πυριτίου πάνω από το υγρό.

Οι δοκιμές αυτές έδειξαν ότι το έλαιο σιλικόνης δεν συνεχίζει να καίγεται χωρίς συνεχή πηγή ενέργειας τόξου. Μόλις διακοπεί το τόξο, η φωτιά σβήνει. Αυτές οι διαφορές καταδεικνύονται με μεγαλύτερη σαφήνεια στο Σχήμα 3.5. Οι φωτογραφίες λήφθηκαν 0,3 δευτερόλεπτα μετά την έναρξη του τόξου και 3 δευτερόλεπτα μετά την έναρξη του τόξου.

#### **Συμπεράσματα**

1. Υγρό πολυδιμεθυλοσιλοξάνιο ιξώδους 50 centistokes είχε αξιολογηθεί με επιτυχία και εφαρμοστεί ως ψυκτικό μέσο μετασχηματιστών σε μετασχηματιστές σιδηροδρόμων υψηλής τάσης.



αντικαταστήσουν τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια (askarel ή PCB) που περιλάμβαναν και δοκιμές αναφλεξιμότητας. Εδώ αναφέρονται τα στοιχεία που αφορούν αυτές τις δοκιμές.

#### **Δοκιμές Σφαλμάτων**

Το κύριο ερώτημα που τέθηκε σε αυτή τη σειρά των μετρήσεων ήταν: "Πώς αντιδρούν τα έλαια όταν υποβάλλονται σε τόσο υψηλής ενέργειας;" Ένα έλαιο που συνεχίζει να καίγεται μετά από ένα καταστροφικό σφάλμα έχει θα μπορούσε να επεκτείνει την έκρηξη σε πυρκαγιά κτιρίου. Ένα έλαιο το οποίο δεν συνεχίζει να καίγεται θα περιόριζε την έκρηξη στην άμεση περιοχή του συσκευής. Θα μπορούσαν αυτά τα "νέα" έλαια, κυρίως λόγω των υψηλών σημείων ανάφλεξής τους, να αυτοσβεσθούν μετά από μια έκρηξη, ή θα συνέχιζαν να καίγονται;

Πραγματοποιήθηκε μια σειρά δοκιμών σφάλματος ρεύματος υψηλής έντασης. Οι δοκιμές αυτές συνέκριναν ορυκτέλαιο, έλαιο σιλικόνης DC-200 (50 cSt), συνθετικό έλαιο χαμηλής αναφλεξιμότητας (RTEMP) και πολυχλωριωμένο διφαινύλιο (askarel) σε συνθήκες τόξου υψηλής έντασης ρεύματος εμβαπτισμένων σε έλαιο ακροδεκτών. Η αναφορά εδώ θα περιοριστεί στο ορυκτέλαιο και στο έλαιο σιλικόνης.

Περίπου 4 gal (15 l) κάθε ελαίου τοποθετήθηκαν σε ξεχωριστά κυλινδρικά δοχεία και προθερμάνθηκαν στους 150 °C. Σε κάθε δοχείο υπήρχαν εσωτερικά ηλεκτρόδια με ασφάλεια και είχαν τοποθετηθεί στο άκρο των δακτυλίων. Τα ηλεκτρόδια είχαν διαμορφωθεί προς τα πάνω με ένα διαστελλόμενο διάκενο – αυτό δημιουργούσε ένα φαινόμενο που ανάγκαζε το τόξο να κινηθεί προς τα πάνω μέσα στο χώρο των αερίων, όπου υπήρχαν τα αέρια και τα εξατμιζόμενα έλαια καθώς εκτοξεύονταν από το δοχείο δοκιμής.

Το δοχείο σφραγίστηκε πριν από τη δοκιμή για να περιοριστούν τα θερμά αέρια στο χώρο των αερίων πριν από την έκρηξη. Ένα καλώδιο ήταν προσαρτημένο στο κάλυμμα για να εμποδίσει την απομάκρυνσή του από το χώρο της δοκιμής. Γύρω από το δοχείο δοκιμής τοποθετήθηκαν εμπόδια για να προσομοιωθούν τύποι επιφανειών τοίχων που θα μπορούσαν να συγκεντρώσουν τα φλεγόμενα έλαια και να προωθήσουν την καύση. Για την προστασία του περιβάλλοντος χώρου από τη μόλυνση, τοποθετήθηκε ένα πλαστικό φύλλο ενισχυμένο με νάιλον περίπου 30 ft (10 m) προς την κατεύθυνση του ανέμου (λιγότερο από 5 mi/h (8 km/h) κατά τη διάρκεια της δοκιμής). Αυτό καλύφθηκε με μια επίστρωση άμμου για τη συλλογή τυχόν άκαυστων ελαίων. Μετά την ολοκλήρωση των δοκιμών, ολόκληρη η συσκευασία θάφτηκε σε μια ξηρή περιοχή υγειονομικής ταφής.

#### **Δοκιμή Νο 1 – Ορυκτέλαιο**

Αυτή η δοκιμή αναμενόταν να είναι βίαιη από τη φύση της και τοποθετήθηκε στη σειρά ως δείγμα ελέγχου. Τα αποτελέσματα ανταποκρίθηκαν στις προσδοκίες. Το ρεύμα δοκιμής που εφαρμόστηκε ήταν 4.820 A στα 4.800 V. Η εφεδρική ασφάλεια αναίρεσε το σφάλμα μετά από 10 ½ κύκλους.

Η έκρηξη ήταν πολύ βίαιη με μια αρχική πύρινη σφαίρα, πορτοκαλί και κίτρινου χρώματος, ύψους περίπου 20 ft (6,7 m) και διαμέτρου 15 ft (5 m). Αυτή η έκρηξη μετατράπηκε σε ένα νέφος φλόγας και καπνού ύψους περίπου 55 ft (18,3 m) και διαμέτρου 40 ft (13,3 m). Το σύννεφο καπνού που προέκυψε ήταν ογκώδες και μαύρου έως σκούρου γκρι χρώματος.

Το δοχείο δοκιμής και η γύρω περιοχή καλύφθηκαν με φλεγόμενο υγρό, το οποίο σβήστηκε γρήγορα με το χέρι για να αποφευχθεί ζημιά στο καλώδιο δοκιμής και στους συνδέσμους.

#### **Δοκιμή Νο 2 – Έλαιο σιλικόνης DC-200 (50 cSt)**

Το εφαρμοζόμενο ρεύμα δοκιμής ήταν 4760 A σε 4800 V. Η εφεδρική ασφάλεια δεν διερράγη. Η βλάβη αποκαταστάθηκε μετά από 4 1/2 κύκλους.

Σε σύγκριση με τη δοκιμή με το ορυκτέλαιο, η έκρηξη και ο θόρυβος που προκλήθηκε ήταν ήπιοι. Παρατηρήθηκε μια πύρινη σφαίρα, πορτοκαλί και κίτρινου χρώματος, ύψους περίπου

30 ft (10 m) και διαμέτρου 15 ft (5 m). Η λάμψη φάνηκε πολύ φωτεινή σε σύγκριση με τις άλλες δοκιμές.

Ο παραγόμενος καπνός ήταν λευκού χρώματος και μικρότερου όγκου από τον αντίστοιχο του ορυκτελαίου. Στο σύννεφο παρατηρήθηκαν μαύρες νιφάδες. Μετά την έκρηξη παρατηρήθηκαν λευκά σωματίδια, που αναγνωρίστηκαν ως οξειδίο πυριτίου, να αιωρούνται στον αέρα. Τα κινηματογραφικά φιλμ έδειξαν μια φλόγα, χαμηλού μεγέθους και ήρεμης φύσης, να καίει για λίγα δευτερόλεπτα στο δοχείο δοκιμής μετά την έκρηξη και στη συνέχεια να σβήνει μόνη της.

### **Συμπεράσματα της Δοκιμής**

Τόσο το συνθετικό έλαιο (RTEMP) όσο και το έλαιο σιλικόνης DC-200 (50 cSt) πέρασαν τις απαιτήσεις της δοκιμής και προτάθηκε ότι έρχησαν περαιτέρω διερεύνησης προς έγκριση ως εναλλακτική λύση για τα περιβαλλοντικά επικίνδυνα πολυχλωριωμένα διφαινύλια (askarel). Στη δοκιμή Νο 1, με ορυκτέλαιο, όλο το υγρό που πετάχτηκε από το δοχείο θα είχε καταναλωθεί από τη φωτιά εάν δεν είχε σβήσει. Αυτό θα μπορούσε να οδηγήσει σε καταστροφική πυρκαγιά στο κτίριο.

Καθώς η θερμοκρασία των υγρών ήταν κάτω από το σημείο καύσης στις υπόλοιπες δοκιμές, το έλαιο σιλικόνης, το συνθετικό έλαιο (RTEMP) και το askarel, παρατηρήθηκε αυτόσβεση της φλόγας. Αυτό θα περιόριζε τα επακόλουθα μιας έκρηξης και, με εύλογες προφυλάξεις, θα επέτρεπε την τοποθέτηση ηλεκτρικού εξοπλισμού με αυτά τα υγρά μέσα σε κτιριακές κατασκευές.

Το έλαιο σιλικόνης, αν και επίσης μη βιοδιασπώμενο, δεν είναι γνωστό ότι είναι επικίνδυνο για το περιβάλλον. Το μόνο αμφισβητήσιμο υποπροϊόν μιας έκρηξης είναι τα σωματίδια διοξειδίου του πυριτίου, στα οποία είναι δυνατή μόνο η ελάχιστη έκθεση.

Τα αέρια που παράγονται κατά τη διάρκεια μιας έκρηξης είναι ουσιαστικά υδρογονάνθρακες. Τόσο το έλαιο σιλικόνης όσο και το συνθετικό έλαιο RTEMP περιόρισαν τη διάρκεια της βλάβης και την επανάφεραν, μια ιδιότητα που αυξάνει την αξία αυτών των υγρών και είναι επιθυμητή.

Τα ηλεκτρόδια σε όλες τις περιπτώσεις παρουσίασαν σημάδια καταπόνησης λόγω τόξου σε όλο το μήκος τους και κάψιμο στην κορυφή. Αυτό δείχνει ότι τα τόξα ακολούθησαν τη θεωρία και μεταφέρθηκαν στα αέρια και τα εξατμιζόμενα υγρά καθώς εκτοξεύονταν προς τα πάνω.

Περίπου 1 gal (3,8 l) υγρού παρέμεινε σε κάθε δοχείο δοκιμής μετά από κάθε δοκιμή.

Το επίπεδο των ρευμάτων σφάλματος που εφαρμόστηκαν κατά τη διάρκεια των δοκιμών, 4.000 έως 5.000 A, και η τάση, 4,8 kV, θα μπορούσαν να θεωρηθούν χαμηλά υπό τις σημερινές (του 1975) συνθήκες υψηλότερης διαθέσιμης ενέργειας σφάλματος και αυξανόμενων επιπέδων τάσης. Οι τιμές αυτές επιλέχθηκαν για να επεκταθεί ο πιθανός χρόνος σφάλματος σε 8 – 12 κύκλους με διαθέσιμη εφεδρική ασφάλεια. Μεγαλύτερες τιμές ενέργειας,  $I^2 \cdot t$ , θα μπορούσαν να απελευθερωθούν στα δοχεία δοκιμής εάν αυξανόταν το ρεύμα. Οι υψηλότερες τάσεις θα μπορούσαν να προωθήσουν την επέκταση του τόξου στα τοιχώματα του δοχείου και σε άλλα σημεία γείωσης. Η φυσική τοποθέτηση του τόξου και η μάζα του υγρού στο δοχείο θα επηρέαζαν επίσης τα αποτελέσματα. Συζητήθηκε ότι αυτό θα πρέπει να υποδεικνύει περαιτέρω δοκιμές για τη μελέτη του εκρηκτικού δυναμικού των διαφόρων υγρών υπό αυτές τις ποικίλες συνθήκες, ωστόσο, ο σκοπός αυτών των δοκιμών ήταν να προσδιοριστεί η αναφλεξιμότητα των υγρών μετά από έκρηξη. Τόσο το έλαιο σιλικόνης όσο και το συνθετικό έλαιο RTEMP αυτοκατασβέστηκαν και πέρασαν τη δοκιμή.

Υψηλότερες τιμές του  $I^2 \cdot t$  θα μπορούσαν να δημιουργήσουν μεγαλύτερη έκρηξη σε οποιοδήποτε από τα έλαια, αλλά δεν θα επηρέαζαν τη δυνατότητα αυτοκατάσβεσης, εκτός εάν η μάζα του υγρού ήταν τόσο μικρή ώστε η επιφανειακή θερμοκρασία του να αυξηθεί σε τιμές που υπερβαίνουν το σημείο καύσης του υγρού. Παρόλο που η θερμοκρασία στο σημείο του τόξου είναι αρκετές χιλιάδες βαθμοί, αυτό μπορεί να διαρκέσει μόνο για μερικούς κύκλους και δεν μπορεί να επηρεάσει σημαντικά τη θερμοκρασία ενός δοχείου στο μέγεθος

ακόμη και ενός μικρού μετασχηματιστή διανομής. Μεγαλύτερες τιμές του  $\rho \cdot t$  θα δημιουργούσαν μια πιο θεαματική δοκιμή, αλλά τα αποτελέσματα αναφλεξιμότητας θα παρέμεναν τα ίδια.<sup>50</sup>



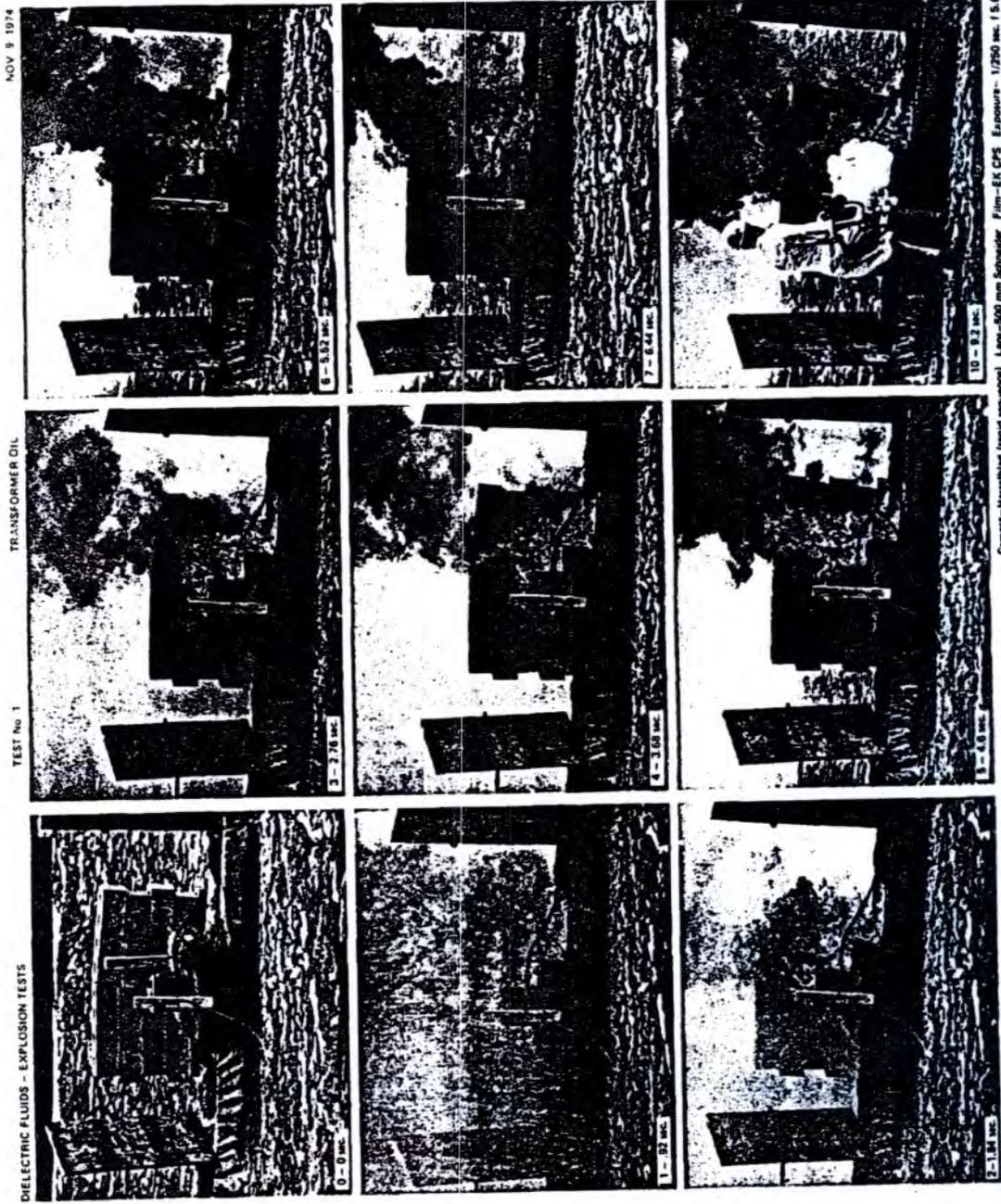
Ορυκτέλαιο



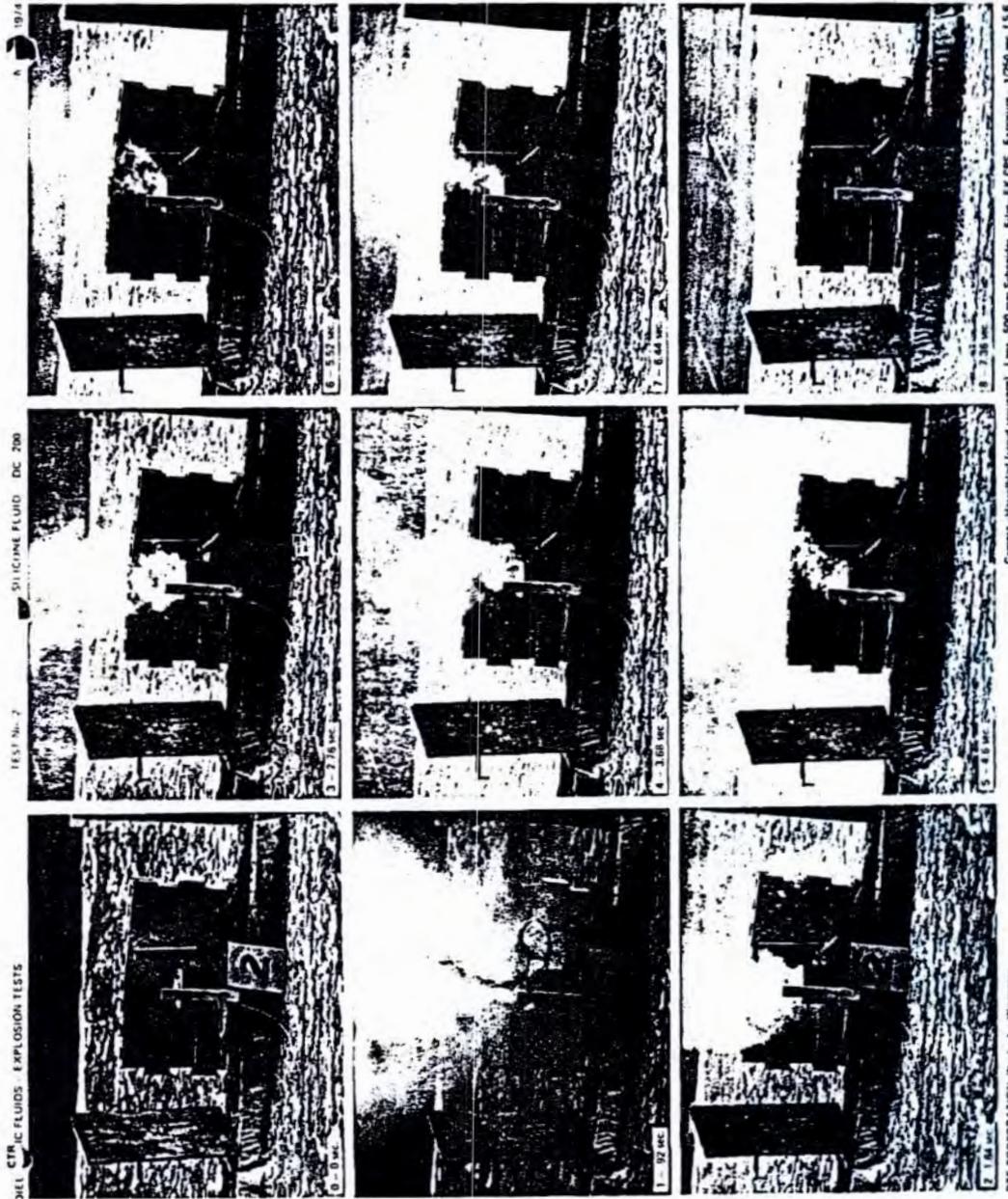
Έλαιο Σιλικόνης DC-200

Σχήμα 3.6. Φωτογραφίες αναφλεξιμότητας δοκιμών πεδίου

<sup>50</sup> D.A. Duckett: "Environmentally Acceptable Insulating Fluids May Replace Askarel", Presented at: The General Meeting of the Edison Electric Institute Transmission and Distribution Committee. Minneapolis, Minnesota, May 8, 1975



Σχήμα 3.7. Στιγμιότυπα από τις δοκιμές πεδίου εκρηκτικότητας ορυκτελαίου



Σχήμα 3.8. Στιγμιότυπα από τις δοκιμές πεδίου εκρηκτικότητας ελαίου σιλκόνης DC-200

## Κεφάλαιο 4

### 4.1. Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες

Οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες είναι κυκλικές, επίπεδες ενώσεις που μοιάζουν με το βενζόλιο ως προς την ηλεκτρονική διαμόρφωση και τη χημική συμπεριφορά. Το βενζόλιο έχει μοριακό τύπο  $C_6H_6$  και είναι ο απλούστερος αρωματικός υδρογονάνθρακας. Τα άτομα άνθρακα στο βενζόλιο συνδέονται με έξι ισοδύναμους  $\sigma$  δεσμούς και έξι  $\pi$  δεσμούς. Τα έξι ηλεκτρόνια  $\pi$  μοιράζονται ισομερώς ή αποκεντρωμένα μεταξύ των δοτών ατόμων άνθρακα, σχηματίζοντας έναν συνεχή δακτύλιο τροχιακών πάνω και κάτω από το επίπεδο των ατόμων άνθρακα. Αυτοί οι αποκεντρωμένοι δεσμοί  $\pi$  είναι πιο σταθεροί από τους απομονωμένους διπλούς δεσμούς. Όλοι οι δεσμοί άνθρακα-άνθρακα στο βενζόλιο έχουν το ίδιο μήκος (1,397 Å) και όλες οι γωνίες δεσμού είναι  $120^\circ$ . Σε ένα ευρύ φάσμα αρωματικών ενώσεων οι δακτύλιοι του βενζολίου βρίσκονται σε ορθο θέση. Αυτοί ονομάζονται συμπυκνωμένοι ή συγχωνευμένοι δακτύλιοι. Οι αρωματικές ενώσεις με δύο ή περισσότερους συγχωνευμένους αρωματικούς δακτυλίου βενζολίου ονομάζονται πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAH) και έχουν τον γενικό τύπο  $C_{4r+2}H_{2r+4}$  για δακτυλίου χωρίς υποκαταστάτες, όπου  $r$  = αριθμός δακτυλίων.

Οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες στο πετρέλαιο περιλαμβάνουν τους μονοαρωματικούς υδρογονάνθρακες όπως οι BTEX (η συλλογική ονομασία για το βενζόλιο, το τολουόλιο, το αιθυλοβενζόλιο και τα ισομερή του ξυλολίου) και άλλες ενώσεις βενζολίου υποκατεστημένου με αλκύλιο ( $C_n$ -βενζόλια), και PAH, συμπεριλαμβανομένων των χαρακτηριστικών για τα πετρέλαια αλκυλιωμένων  $C_0$ - $C_4$ -PAH (ναφθαλένιο, φαινανθρένιο, διβενζοθειοφαίνιο, φλουρένιο και χρυσενίο), ομολόγων σειρών και των PAH προτεραιότητας της Υπηρεσίας Προστασίας Περιβάλλοντος (Environmental Protection Agency – EPA) των ΗΠΑ. Το βενζόλιο είναι η απλούστερη αρωματική ένωση ενός δακτυλίου. Οι συνήθως αναλυόμενες ενώσεις PAH κυμαίνονται από PAH 2 δακτυλίων (π.χ. ναφθαλένιο) έως PAH 6 δακτυλίων (π.χ. βενζο[ghi]περιλένιο). Οι ενώσεις των κατηγοριών BTEX και οι PAH προκαλούν ανησυχία λόγω της οξείας τοξικότητας και της καρκινογόνου δυναμικής τους.

#### 4.1.1. Μονοαρωματικοί Υδρογονάνθρακες

Οι μονοαρωματικοί υδρογονάνθρακες χρησιμοποιούνται σε πολλές εφαρμογές της χημικής βιομηχανίας είτε ως πρώτες ύλες για τη σύνθεση άλλων ενώσεων, είτε ως διαλύτες με πάρα πολλές εφαρμογές. Βασική πηγή προέλευσης αρωματικών υδρογονανθράκων είναι το πετρέλαιο. Όπως αναφέρεται από το Διεθνή Οργανισμό Ενέργειας (International Energy Agency), τα πετροχημικά αντιπροσωπεύουν το 14% και το 8% της συνολικής πρωτογενούς ζήτησης πετρελαίου και φυσικού αερίου αντίστοιχα.<sup>51</sup> Κάθε τύπος αργού πετρελαίου έχει διαφορετική περιεκτικότητα σε αρωματικούς υδρογονάνθρακες, όπως και κατανομή τους στα προϊόντα. Πέραν των εφαρμογών της χημικής βιομηχανίας, οι μονοαρωματικοί υδρογονάνθρακες αποτελούν συστατικά της βενζίνης που έχουν υψηλό αριθμό οκτανίου. Η βενζίνη δεν προέρχεται αποκλειστικά και μόνο από την επεξεργασία ενός κλάσματος του πετρελαίου, αλλά είναι μίγμα συστατικών που προέρχονται από διαφορετικές διεργασίες επεξεργασίας. Οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες προέρχονται κατά κύριο λόγο από τη διεργασία της καταλυτικής αναμόρφωσης της βαριάς νάφθας (κλάσμα πετρελαίου με 7 – 10 άτομα άνθρακα ή  $C_7 - C_{10}$ ).<sup>52</sup> Από αυτήν τη διεργασία προέρχονται κατά κύριο λόγο και οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες που χρησιμοποιούνται στη χημική βιομηχανία. Βασικές αντι-

<sup>51</sup> The Future of Petrochemicals – Towards more sustainable plastics and fertilisers, International Energy Agency, 2018, [https://www.oecd.org/content/dam/oecd/en/publications/reports/2018/10/the-future-of-petrochemicals\\_g1g98d79/9789264307414-en.pdf](https://www.oecd.org/content/dam/oecd/en/publications/reports/2018/10/the-future-of-petrochemicals_g1g98d79/9789264307414-en.pdf)

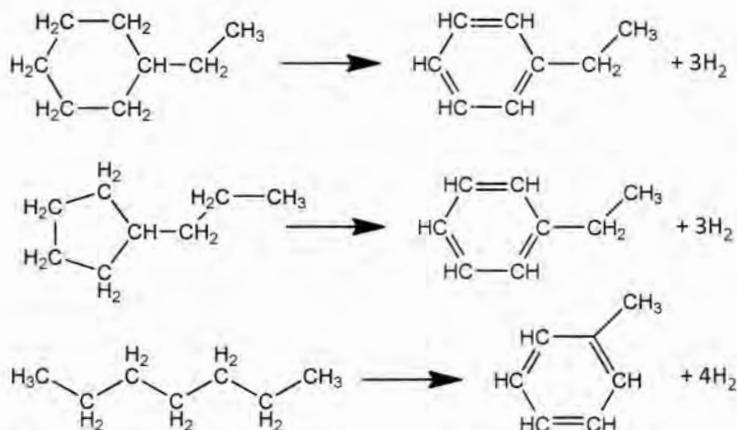
<sup>52</sup> James H. Gary, Glenn E. Handwerk, Mark J. Kaiser: " Petroleum Refining Technology and Economics", Fifth Edition, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2007, ISBN 9780203907924

Πίνακας 4.1. Φυσικοχημικές ιδιότητες μονοαρωματικών υδρογονανθράκων με 6 ως 9 άτομα άνθρακα

Όνομασία	Χημική Δομή	Πυκνότητα (kg/m <sup>3</sup> , 15 °C)	Σημείο Βρασμού (°C)	Σημείο Ανάφλεξης (°C)	Τάση Ατμών (kPa, 37,8 °C)	Ανώτερη Θερμιγόνος Δύναμη (MJ/kg)	Κάτω Όριο Αναφλεξιμότητας (% v/v)	Άνω Όριο Αναφλεξιμότητας (% v/v)	Αριθμός Οκτανίου RON	Αριθμός Οκτανίου MON
βενζόλιο		881,9	80,1	-11,1	22,1	40,14	1,4	7,1	98	90
τολουόλιο		873,4	110,6	4,4	7,1	40,53	1,2	7,1	124	112
αιθυλο βενζόλιο		873,5	136,2	15,0	2,6	40,93	1	6,7	124	107
ο ξυλόλιο		884,0	144,4	17,2	1,8	40,81	1	6	120	112
m ξυλόλιο		868,4	139,1	25,0	2,3	40,80	1,1	7	145	138
p ξυλόλιο		865,7	138,4	25,0	2,4	40,81	1,1	7	146	116
κ προπυλο βενζόλιο		867,4	159,2	30,0	1,0	41,22	0,88	8,57	127	129
ισοπροπυλο βενζόλιο		867,5	152,4	43,9	1,3	41,20	0,88	6,5	132	124
1,2,3-τριμεθυλο βενζόλιο		897,5	176,1	51,1	0,5	41,05	0,88	0,88	118	104
1,2,4-τριμεθυλο βενζόλιο		879,6	169,4	45,5	0,6	41,02	0,88	0,88	148	124
1,3,5-τριμεθυλο βενζόλιο		868,9	164,7	44,4	0,7	41,01	0,88	0,88	170	136



δράσεις παραγωγής αρωματικών υδρογονανθράκων μέσω της καταλυτικής αναμόρφωσης απεικονίζονται στο Σχήμα 4.1. Το άλλο συστατικό ανάμιξης που συνεισφέρει στην περιεκτικότητα σε αρωματικούς υδρογονάνθρακες είναι η νάφθα της καταλυτικής πυρόλυσης. Ο Πίνακας 4.1 δίνει μερικές βασικές ιδιότητες μονοαρωματικών υδρογονανθράκων που περιέχονται στη βενζίνη.<sup>53</sup> Ένας από τους μονοαρωματικούς υδρογονάνθρακες που απαντώνται στη βενζίνη είναι το ξυλόλιο (διμεθυλο βενζόλιο) που συναντάται με τρεις ισομερείς μορφές (σχετική θέση του δεύτερου μεθυλίου ως προς το πρώτο: ορθο (o-) μετα (m-) και πάρα (p-)).



Σχήμα 4.1 Αντιδράσεις καταλυτικής αναμόρφωσης με παραγωγή αρωματικών υδρογονανθράκων<sup>54</sup>

Όπως φαίνεται και από τις τιμές του πίνακα, όλοι οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες έχουν πολύ υψηλούς αριθμούς οκτανίου (RON και MON). Οι προδιαγραφές της βενζίνης σύμφωνα με το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 228 που ισχύουν και στη χώρα μας θέτουν ως μέγιστη επιτρεπτή περιεκτικότητα για το σύνολο των αρωματικών υδρογονανθράκων το 35% v/v (κατ' όγκο) και για το βενζόλιο 1% v/v (κατ' όγκο).<sup>55</sup> Δεν υπάρχει κανένας περιορισμός για μεμονωμένους αρωματικούς υδρογονάνθρακες (πέραν του βενζολίου), αρκεί το σύνολό τους να είναι κάτω από 35%. Το πρότυπο EN 228 ισχύει για τη βενζίνη 95 RON. Όσον αφορά τις βενζίνες 98 RON και 100 RON που διατίθενται στην ελληνική αγορά, οι απαιτήσεις για τις ιδιότητές τους πέραν των απαιτήσεων για αριθμούς οκτανίου (που είναι υψηλότεροι) είναι οι ίδιες με αυτές του προτύπου EN 228. Πέραν των απαιτήσεων του EN 228, τα χαρακτηριστικά των βενζινών που διακινούνται στην ελληνική αγορά περιλαμβάνονται στις ακόλουθες κοινές υπουργικές αποφάσεις: ΚΥΑ 316/2010 (ΦΕΚ 501/Β/2012), ΚΥΑ 460/2009 (ΦΕΚ 67/Β/2010), ΚΥΑ 513/2004 (ΦΕΚ 1149/Β/2005), ΚΥΑ 94/12 (ΦΕΚ 1507/Β/2012), ΚΥΑ 117/2014 (ΦΕΚ 921/Β/2015), ΚΥΑ 291/2003 (ΦΕΚ 332/Β/2004) ΚΥΑ. 147/2015 (ΦΕΚ 293/Β/2016), ΦΕΚ 4217/Β/2016.

#### 4.1.2. Σχηματισμός Μονοαρωματικών Υδρογονανθράκων σε Συνθήκες Καύσης

Η παρουσία αρωματικών υδρογονανθράκων σχετίζεται σε μεγάλο βαθμό με το σχηματισμό αιθάλης κατά την καύση. Ο σχηματισμός αιθάλης είναι μια πολύπλοκη διαδικασία που περιλαμβάνει πολλά χημικά και φυσικά στάδια, όπως:

- (1) διάσπαση των υδρογονανθράκων του καυσίμου
- (2) σχηματισμό μικρών αρωματικών υδρογονανθράκων από τα προϊόντα διάσπασης

<sup>53</sup> Knocking Characteristics of Pure Hydrocarbons, ASTM Special Technical Publication No. 22, American Society for Testing Materials 1916 Race St., Philadelphia 3, PA, 1958

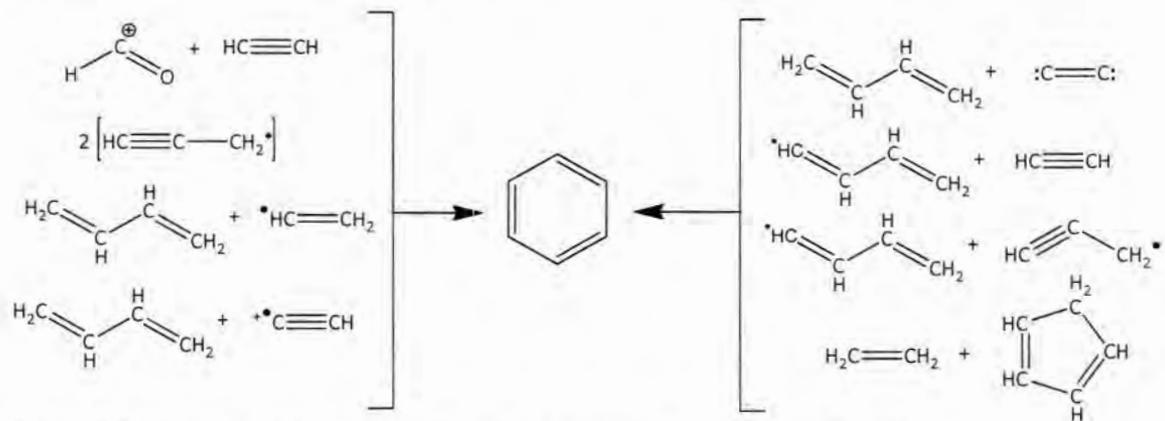
<sup>54</sup> George J. Antos, Abdullah M. Aitani: "Catalytic Naphtha Reforming", 2<sup>nd</sup> edition, Marcel Dekker, Inc., New York, 2004, ISBN 0-203-91350-7

<sup>55</sup> EN 228:2012+A1:2017 Automotive Fuels - Unleaded Petrol - Requirements and Test Methods

- (3) ανάπτυξη των μικρών αρωματικών ουσιών σε ενώσεις που περιέχουν μεγαλύτερο αριθμό δακτυλίων  
 (4) δημιουργία μικρών σωματιδίων αιθάλης από τους μεγάλους αρωματικούς υδρογονάνθρακες  
 (5) ανάπτυξη των μικρών σωματιδίων σε σωματίδια με μεγαλύτερες μάζες.

Η διάσπαση του καυσίμου αναφέρεται στη χημική κατανάλωση του καυσίμου από οποιαδήποτε χημική διεργασία, συμπεριλαμβανομένων είτε μονομοριακών είτε διμοριακών αντιδράσεων. Η διαχωριστική γραμμή μεταξύ των μικρών και των μεγάλων αρωματικών ενώσεων είναι οι 3 βενζοοειδείς δακτύλιοι. Αυτή η τιμή επιλέχθηκε ώστε τα μικρού μεγέθους αρωματικά να είναι οι ενώσεις που σχηματίζονται με την προσθήκη του πρώτου νέου βενζοειδούς δακτυλίου στους παραφινικούς, μονο κυκλικούς και δι κυκλικούς υδρογονάνθρακες που αποτελούν το μεγαλύτερο μέρος των καυσίμων, ενώ τα μεγάλα μεγέθους αρωματικά είναι οι ενώσεις που σχηματίζονται με τα επόμενα βήματα ανάπτυξης. Αυτή η διαίρεση είναι σημαντική επειδή η προσθήκη του πρώτου νέου δακτυλίου είναι συνήθως το περιοριστικό βήμα στην παραγωγή αιθάλης. Επιπλέον, ο μηχανισμός προσθήκης πρώτου δακτυλίου είναι πολύ πιο ευαίσθητος στη χημική δομή του καυσίμου από τα επόμενα βήματα ανάπτυξης.<sup>56</sup>

Κατά τον σχηματισμό πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων (PAH) και αιθάλης από παραφινικούς υδρογονάνθρακες, το αρχικό βήμα σχηματισμού του πρώτου αρωματικού δακτυλίου θεωρείται συχνά το βήμα που ελέγχει τον ρυθμό. Το βενζόλιο, η βασική αρωματική ένωση, παράγεται συνήθως μέσω διαφόρων μονοπατιών αντίδρασης, συμπεριλαμβανομένων των μονοπατιών C2 + C1, C3 + C3, C4 + C2 και C5 + C1 (C σημαίνει αριθμό ατόμων άνθρακα στο μόριο ή τη ρίζα που συμμετέχει στην αντίδραση). Αυτές οι οδοί απεικονίζουν τον διαδοχικό συνδυασμό ειδών που περιέχουν άνθρακα για την παραγωγή βενζολίου, όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 4.2.



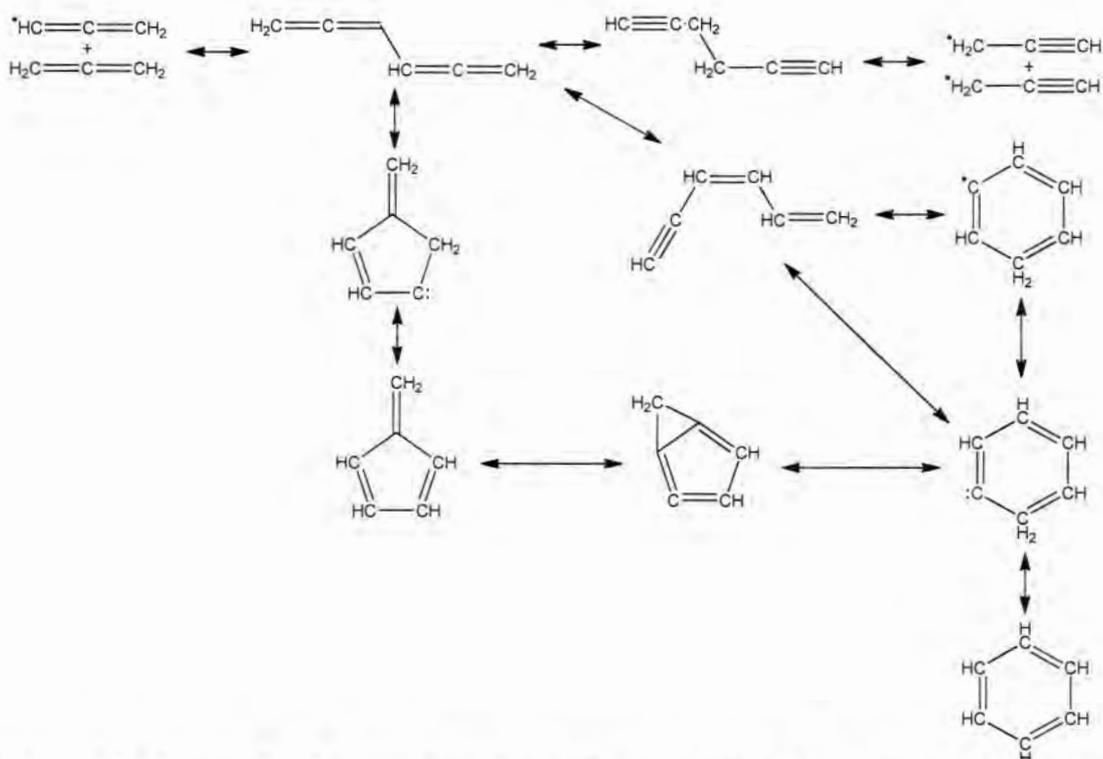
Σχήμα 4.2. Μονοπάτια αντιδράσεων που οδηγούν στο σχηματισμό βενζολίου

Ο μηχανισμός σχηματισμού του βενζολίου που είναι ο απλούστερος αρωματικός υδρογονάνθρακας ποικίλλει ανάλογα με τον τύπο του καυσίμου, τη σύνθεση και τις συνθήκες καύσης. Πολυάριθμες μελέτες έχουν διερευνήσει το σχηματισμό βενζολίου σε διαφορετικά καύσιμα και διατάξεις καύσης. Από τις αντιδράσεις αυτές φαίνεται ότι ο σχηματισμός βενζολίου μπορεί να πραγματοποιηθεί ακόμη και αν δε συμμετέχει στο καύσιμο κάποιος άλλος αρωματικός υδρογονάνθρακας.<sup>57</sup>

<sup>56</sup> Charles S. McEnally, Lisa D. Pfefferle, Burak Atakan, Katharina Kohse-Höinghaus: "Studies of Aromatic Hydrocarbon Formation Mechanisms in Flames: Progress Towards Closing the Fuel Gap", *Progress in Energy and Combustion Science*, **32**, (2006) pp. 247 – 294, doi:10.1016/j.pecs.2005.11.003

<sup>57</sup> Bilal Hussain, Wei Li, Qilong Fang, Yuyang Li: "Synergistic Effects of Fuel Components on Aromatics Formation in Combustion: A Review", *Applied Sciences*, **14**, (2024), 6720, doi:10.3390/app14156720

Ο σχηματισμός μονοαρωματικών υδρογονανθράκων σε πρώτο στάδιο που στη συνέχεια οδηγεί στο σχηματισμό πολυαρωματικών υδρογονανθράκων είναι μια διαδικασία που περνά από πολλά ενδιάμεσα στάδια σχηματισμού ριζών και δραστικών ενδιάμεσων έχει μελετηθεί από πολλούς ερευνητές. Η έρευνα σε αυτές τις περιπτώσεις διεξάγεται υπό συγκεκριμένες συνθήκες και με τη βοήθεια υπολογιστικών και θερμοδυναμικών μοντέλων επιχειρείται η επιβεβαίωση των πειραματικών αποτελεσμάτων. Μια τέτοια περίπτωση αποτελεί η προσπάθεια εξήγησης του σχηματισμού αιθάλης (πολυαρωματικών υδρογονανθράκων) από την καύση μεθανίου. Ένα παράδειγμα πιθανού μηχανισμού σχηματισμού βενζολίου είναι το ακόλουθο. Το επόμενο βήμα ήταν ο σχηματισμός τολουολίου και εν συνεχεία πολυαρωματικών υδρογονανθράκων. Ένα τέτοιο μονοπάτι αντιδράσεων απεικονίζεται στο Σχήμα 4.3.<sup>58</sup>

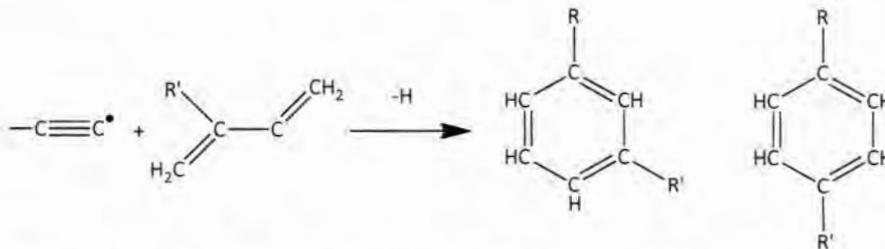


Σχήμα 4.3. Στοιχειώδη βήματα από τον ανασυνδυασμό ριζών προπαργυλίου προς σχηματισμό βενζολίου

Όσον αφορά τα στοιχειώδη βήματα για το σχηματισμό ξυλολίου σε φλόγες καύσης υψηλής θερμοκρασίας, ο συνδυασμός πειραματικών μετρήσεων με στατιστικούς υπολογισμούς, οδήγησε στην επιβεβαίωση της δυνατότητας σύνθεσης με εύκολο τρόπο ξυλολίων στην αέρια φάση μέσω μιας εκλεκτικής αντίδρασης ισομερών 1-προπυνυλίου με 2-μεθυλ-1,3-βουταδιένιο. Η δυναμική της αντίδρασης καθοδηγείται από χωρίς περιορισμούς προσθήκη της ρίζας στο τμήμα διενίου του 2-μεθυλ-1,3-βουταδιενίου που ακολουθείται από εκτεταμένο ισομερισμό (μετατοπίσεις υδρογόνου, κυκλοποίηση) πριν από τη μονομοριακή

<sup>58</sup> Te-Chun Chu, Zachary J. Buras, Patrick Osswald, Mengjie Liu, Mark Jacob Goldman, William H. Green: " Modeling of aromatics formation in fuel-rich methane oxy-combustion with an automatically generated pressure-dependent mechanism", *Physical Chemistry Chemical Physics*. **21**, (2019), pp. 813-832, doi:10.1039/C8CP06097E

αποσύνθεση που συνοδεύεται από αρωματισμό μέσω ατομικής απώλειας υδρογόνου. Η διαδικασία αποτυπώνεται στο Σχήμα 4.4.<sup>59</sup>



Σχήμα 4.4. Σύνθεση διυποκατεστημένων βενζολίων σε αντιδράσεις αλκυλιωμένων ριζών αιθυλενίου με διένια υποκατεστημένα με C2

Η παρουσία ξυλλίου και άλλων αρωματικών υδρογονανθράκων καθώς και καρβονυλικών ενώσεων (αλδεΐδες και κετόνες) έχει μετρηθεί στα προϊόντα καύσης ακόμη και ξύλου.<sup>60</sup> Σε παλαιότερη εργασία σχετικά με τις εκπομπές από την καύση πολυμερών (πλαστικών όπως αναφέρονται στον τίτλο της εργασίας), αναφέρεται ο προσδιορισμός ξυλλίου στα προϊόντα καύσης διαφορετικών τύπων πολυμερών (πολυβινυλοχλωρίδιο, πολυσουλφόνη, πολυκαρβονικός εστέρας, πολυφαινυλενοξειδίου).<sup>61</sup> Επίσης, το ξυλόλιο αναφέρεται ως ένα από τα προϊόντα της θερμικής πυρόλυσης και της καύσης του πολυπροπυλενίου.<sup>62</sup>

#### 4.1.3. Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες

Οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAH) είναι ουσίες που χαρακτηρίζονται ως χημικοί ρυπαντές και αποτελούνται από συνενωμένους αρωματικούς δακτυλίους. Οι αρωματικοί δακτύλιοι μπορεί να είναι με μοριακή ακολουθία γραμμικής διάταξης, γωνιακής διάταξης ή συστάδων. Οι PAH κατηγοριοποιούνται σε PAH χαμηλού μοριακού βάρους (με δύο ή τρεις αρωματικούς δακτυλίους) και σε PAH υψηλού μοριακού βάρους (με τέσσερις ή περισσότερους αρωματικούς δακτυλίους). Εκλύονται είτε σε αέρια φάση (χαμηλού MB) είτε σε σωματιδιακή μορφή (υψηλού MB) ανάλογα με το μοριακό τους βάρος. Επιπλέον, οι PAH συχνά απειριθμούνται με βάση τη δομή των δακτυλίων: οι εναλλακτικοί (alternant) PAH, οι οποίοι περιλαμβάνουν μόνο σύντηξη δακτυλίων βενζολίου έξι ατόμων άνθρακα, ενώ οι μη εναλλακτικοί (non alternant) PAH, όπως το φλουρένιο, περιλαμβάνουν σύντηξη δακτυλίων βενζολίου έξι ατόμων άνθρακα μαζί με έναν πρόσθετο δακτύλιο με λιγότερους από έξι δακτυλίους άνθρακα. Οι PAH ανακηρύχθηκαν ως ρύποι προτεραιότητας από την Υπηρεσία Προστασίας του Περιβάλλοντος των Ηνωμένων Πολιτειών Αμερικής (USEPA) το 1983 με βάση τους λόγους των υψηλότερων συγκεντρώσεων, της υψηλότερης έκθεσης, της ανθεκτικής φύσης και της τοξικότητάς τους. Με βάση τη σύστασή τους, οι PAH διακρίνονται από χαμηλή τάση ατμών, χαμηλή υδατοδιαλυτότητά τους, υψηλά σημεία βρασμού και υψηλά σημεία τήξης. Οι PAH υψηλού MB βάρους τείνουν να μειώνουν τη διαλυτότητα στο νερό και να

<sup>59</sup> Iakov A. Medvedkov, Anatoliy A. Nikolayev, Chao He, Zhenghai Yang, Alexander M. Mebel, Ralf I. Kaiser: "One Collision—Two Substituents: Gas-Phase Preparation of Xylenes under Single-Collision Conditions" *Angewandte Chemie International Edition*, **63**, (2024), e202315147, pp. 1–9, doi:10.1002/anie.202315147

<sup>60</sup> Michael D. Hays, Christopher D. Geron, Kara J. Linna, N. Dean Smith, James J. Schauer: "Speciation of Gas-Phase and Fine Particle Emissions from Burning of Foliar Fuels", *Environmental Science & Technology*, **36**, (2002), pp. 2281-2295, doi: 10.1021/es0111683

<sup>61</sup> E.A. Boettner, G. L. Ball and B. Weiss: "Combustion products from the incineration of plastics", Report # EPA-670/2-73-049, prepared under Grant#EC-00386 for the Office of Research and Development. US Environmental Protection Agency, Washington DC, by the University of Michigan, Ann Arbor, Michigan, July 1973, <https://apps.dtic.mil/sti/pdfs/ADA307864.pdf>

<sup>62</sup> V. Purohit, R.A. Orzel: " Polypropylene: A Literature Review of the Thermal Decomposition Products and Toxicity", *Journal of the American College of Toxicology*, **7**, (1988), pp. 221-242, doi:10.3109/109158188090145

αυξάνουν τη λιποφιλικότητα, καθιστώντας τους πιο ανθεκτικές χημικές ουσίες. Ο Πίνακας 2.2 δίνει τους κύριους πολυαρωματικούς υδρογονάνθρακες και τις ιδιότητές τους.

Οι πηγές προέλευσης των PAH χωρίζονται κυρίως σε δύο ομάδες: ανθρωπογενείς και φυσικές. Οι φυσικές πηγές ρύπανσης είναι οριακές ή λιγότερο σημαντικές, όπως οι ηφαιστειακές εκρήξεις, οι φυσικές δασικές πυρκαγιές και οι πυρκαγιές ελών που προκαλούνται από κεραυνούς. Οι σημαντικοί παράγοντες της ρύπανσης από PAH είναι οι ανθρωπογενείς πηγές ρύπανσης, οι οποίες ταξινομούνται σε τέσσερις ομάδες, δηλαδή σε βιομηχανικές, κινητές, οικιακές και αγροτικές πηγές ρύπανσης.<sup>63</sup> Η ατελής καύση είναι η κύρια πηγή εκπομπών PAH από διάφορες βιομηχανικές δραστηριότητες, όπως η αποτέφρωση αποβλήτων, η παραγωγή σιδήρου και χάλυβα, η παραγωγή αλουμινίου, η παραγωγή τσιμέντου, η παραγωγή λιθανθρακόπισσας, η παραγωγή χρωστικών, οι βιομηχανίες ασφάλτου, η παραγωγή ελαστικών από καουτσούκ, η παραγωγή μυκητοκτόνων και εντομοκτόνων, τα καυσαέρια διυλιστηρίων και η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Οι φούρνοι ηλεκτρικού τόξου, η αεριοποίηση του άνθρακα, οι κινητήρες ντίζελ, οι φούρνοι οξυγόνου και τα σημαντικού μεγέθους βενζινοκίνητα μηχανήματα είναι άλλες βιομηχανικές πηγές εκπομπών PAH. Οι κινητές πηγές ρύπανσης περιλαμβάνουν καυσαέρια από πολλά βαρέα και ελαφρά οχήματα, όπως αεροσκάφη, τραίνα, οχήματα εκτός δρόμου και πλοία.

Οι οικιακές πρακτικές, όπως η καύση άνθρακα, η καύση απορριμμάτων, η καύση ξύλου, οι σόμπες πετρελαίου/ξύλου, το μαγείρεμα σε εστίες πετρελαίου/αερίου και άλλες μορφές θέρμανσης κατοικιών, περιλαμβάνουν τις οικιακές πηγές ρύπανσης. Η ανοικτή καύση βιομάζας και η καύση γεωργικών αποβλήτων, ενώ η καύση πραγματοποιείται σε μη βέλτιστες συνθήκες καύσης, αποτελούν πηγές γεωργικής ρύπανσης. Η υψηλή ρύπανση από PAH στις αγροτικές περιοχές οφείλεται κυρίως σε γεωργικές και οικιακές πηγές, ενώ στις αστικές περιοχές αποδίδεται κυρίως σε κινητές, βιομηχανικές και οικιακές πηγές. Η συγκέντρωση των PAH ποικίλλει σε όλες τις εποχές, με την υψηλότερη συγκέντρωση το χειμώνα, ακολουθούμενη από το φθινόπωρο, την άνοιξη και το καλοκαίρι. Το χειμώνα και την άνοιξη, το υψηλότερο επίπεδο PAH μπορεί να αποδοθεί στην ατελή καύση ορυκτών καυσίμων, στην υψηλή θέρμανση των κατοικιών, στη χαμηλότερη φωτοαποικοδόμηση και στην κακή κατανομή λόγω ατμοσφαιρικών συνθηκών, όπως οι ήρεμοι άνεμοι και η χαμηλή θερμοκρασία.<sup>64</sup>

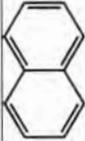
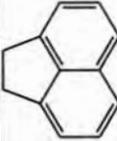
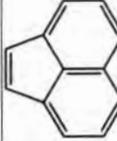
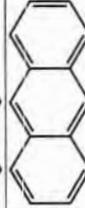
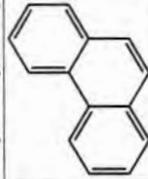
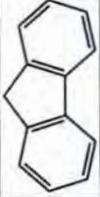
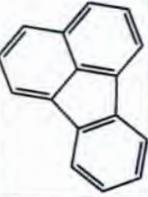
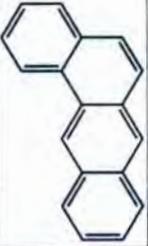
#### 4.1.4. Σχηματισμός Πολυκυκλικών Αρωματικών Υδρογονανθράκων σε Συνθήκες Καύσης

Οι πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAH), δηλαδή αρωματικοί υδρογονάνθρακες με περισσότερους από έναν αρωματικούς δακτυλίους, μπορούν να συντίθενται από κορεσμένους υδρογονάνθρακες υπό συνθήκες έλλειψης οξυγόνου. Η πυροσύνθεση και η πυρόλυση είναι δύο κύριοι μηχανισμοί που μπορούν να εξηγήσουν το σχηματισμό PAH. Οι μικρού μοριακού βάρους υδρογονάνθρακες σχηματίζουν PAH με πυροσύνθεση. Όταν η θερμοκρασία υπερβαίνει τους 500 °C, ο δεσμός άνθρακα-υδρογόνου και άνθρακα-άνθρακα διασπώνται για να σχηματίσουν ελεύθερες ρίζες. Αυτές οι ρίζες συνδυάζονται με το ακετυλένιο, το οποίο συμπυκνώνεται περαιτέρω με αρωματικές δομές δακτυλίων, οι οποίες είναι ανθεκτικές στη θερμική υποβάθμιση. Το Σχήμα 4.5 απεικονίζει το σχηματισμό τέτοιων

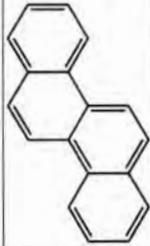
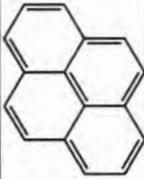
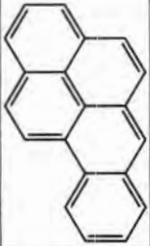
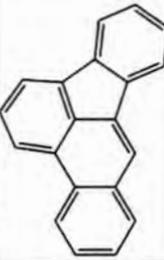
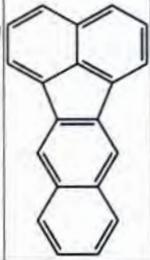
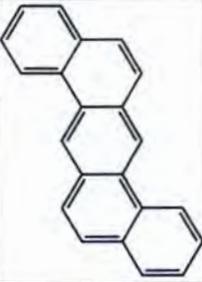
<sup>63</sup> Yanxu Zhang, Shu Tao: "Global atmospheric emission inventory of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) for 2004", *Atmospheric Environment*, **43**, 4, (2009), pp. 812-819, doi:10.1016/j.atmosenv.2008.10.050

<sup>64</sup> Manthar Ali Mallah, Li Changxing, Mukhtiar Ali Mallah, Sobia Noreen, Yang Liu, Muhammad Saeed, He Xi, Bilal Ahmed, Feifei Feng, Ali Asghar Mirjat, Wei Wang, Abdul Jabar, Muhammad Naveed, Jian-Hua Li, Qiao Zhang: "Polycyclic aromatic hydrocarbon and its effects on human health: An overview", *Chemosphere*, **296**, (2022), 133948, doi:10.1016/j.chemosphere.2022.133948

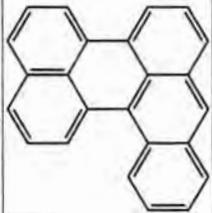
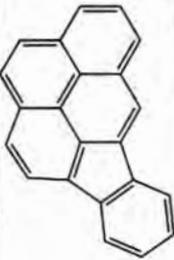
Πίνακας 4.2. Φυσικοχημικές ιδιότητες πολυαρωματικών υδρογονανθράκων

Όνομασία	Χημικός Τύπος	Χημική Δομή	Μοριακό Βάρος	Διαλυτότητα στο Νερό (mg/l)	Κατανομή φάσης	Σημείο Τήξης (°C)	Σημείο Βρασμού (°C)	Τόση Ατμών (mmHg)	logK <sub>ow</sub>	logK <sub>oc</sub>	Τοξικότητα κατά IARC
Ναφθαλένιο	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>		128,17	31	Αέριο	80,26	218	0,087	3,29	2,97	2B
Ακεναφθένιο	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>		154,21	3,8	Αέριο	95	96	4,47 × 10 <sup>-3</sup>	3,98	3,66	3
Ακεναφθυλένιο	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub>		152,20	16,1	Αέριο	92-93	265-275	0,029	4,07	1,40	3
Ανθρακένιο	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>		178,23	0,045	Σωματιδιακό αέριο	218	340-342	1,75 × 10 <sup>-6</sup>	4,45	4,15	3
Φαινανθρένιο	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>		178,23	1,1	Σωματιδιακό αέριο	100	340	6,8 × 10 <sup>-4</sup>	4,45	4,15	3
Φλουορένιο	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>		166,22	1,9	Αέριο	116-117	295	3,2 × 10 <sup>-4</sup>	4,18	3,86	3
Φλουορανθένιο	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>		202,26	0,26	Σωματιδιακό αέριο	110,8	375	5,0 × 10 <sup>-6</sup>	4,90	4,58	3
Βενζο[α]ανθρακένιο	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>		228,29	0,011	Σωματιδιακό	158	438	2,5 × 10 <sup>-6</sup>	5,61	5,30	2B



Όνομασία	Χημικός Τύπος	Χημική Δομή	Μοριακό Βάρος	Διαλυτότητα στο Νερό (mg/l)	Κατανομή φάσης	Σημείο Τήξης (°C)	Σημείο Βρασμού (°C)	Τάση Ατμών (mmHg)	logK <sub>ow</sub>	logK <sub>oc</sub>	Τοξικότητα κατά IARC
Χρυσένιο	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>		228,29	0,0015	Σωματίδιο	254	448	6,4 x 10 <sup>-9</sup>	5,9	No data	2B
Πυρένιο	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>		202,26	0,132	Σωματιδιακό αέριο	156	393-404	2,5 x 10 <sup>-6</sup>	4,88	4,58	3
Βενζο[α]πυρένιο	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>		252,32	0,0038	Σωματίδιο	179-179,3	495	5,6 x 10 <sup>-9</sup>	6,06	6,74	1
Βενζο[b]φλουορανθένιο	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>		252,32	0,0015	Σωματίδιο	168,3	No data	5,0 x 10 <sup>-7</sup>	6,04	5,74	2B
Βενζο[k]φλουορανθένιο	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>		252,32	0,0008	Σωματίδιο	215,7	480	9,59 x 10 <sup>-11</sup>	6,06	5,74	2B
Διβενζο[a,h]ανθρακένιο	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub>		278,35	0,0005	Σωματίδιο	262	No data	1 x 10 <sup>-10</sup>	6,84	6,52	2A

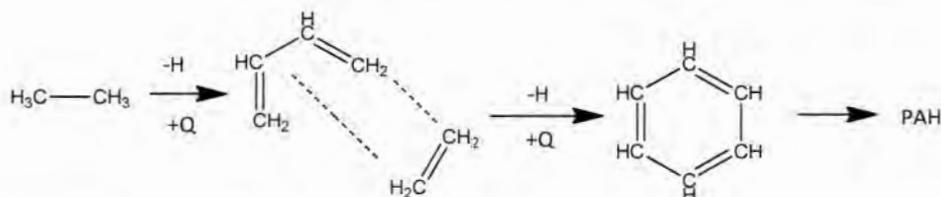


Όνομασία	Χημικός Τύπος	Χημική Δομή	Μοριακό Βάρος	Διαλυτότητα στο Νερό (mg/l)	Κατανομή φάσης	Σημείο Τήξης (°C)	Σημείο Βρασμού (°C)	Τάση Ατμών (mmHg)	logK <sub>ow</sub>	logK <sub>oc</sub>	Τοξικότητα κατά IARC
Βενζο[ <i>g,h,i</i> ]περυλένιο	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>		276,34	0,00026	Σωματίδιο	273	550	1,03 × 10 <sup>-10</sup>	6,50	6,20	3
ΙνδENO [1,2,3-cd]πυρένιο	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>		276,34	0,062	Σωματίδιο	163,6	530	10-10-10-16	6,58	6,20	2B

- K<sub>ow</sub> είναι ο συντελεστής κατανομής κ-οκτανόλης/νερού. Ο logK<sub>ow</sub> είναι χρήσιμος για την πρόβλεψη της κατανομής της ένωσης στο περιβάλλον. Υψηλός logK<sub>ow</sub> υποδηλώνει χαμηλή συγγένεια με το νερό και υψηλή υδροφοβία. Οι ενώσεις με logK<sub>ow</sub> > 4,5 έχουν υψηλότερα ποσοστά βιοσυσώρευσης.
- K<sub>oc</sub> είναι ο συντελεστής προσρόφησης εδάφους. Ο logK<sub>oc</sub> είναι χρήσιμος για την πρόβλεψη της κινητικότητας της ένωσης στο έδαφος, δηλαδή της κατανομής και του επιπέδου έκθεσης της ένωσης. Υψηλός logK<sub>oc</sub> υποδεικνύει ισχυρή προσρόφηση στο έδαφος και την οργανική ύλη. Οι ενώσεις με logK<sub>oc</sub> > 4,5 έχουν πιθανές δυσμενείς επιπτώσεις στους χερσαίους οργανισμούς.
- Τοξικότητα σύμφωνα με το Διεθνές Κέντρο Έρευνας για τον Καρκίνο (IARC): καρκινογόνο ομάδας 1 για τον άνθρωπο, ομάδα 2A – πιθανές καρκινογόνες ουσίες για τον άνθρωπο, ομάδα 2B – ενδεχόμενες καρκινογόνες ουσίες για τον άνθρωπο και ομάδα 3 – μη ταξινομήσιμες ως καρκινογόνες για τον άνθρωπο.



δακτυλίων ξεκινώντας από το αιθάνιο. Η τάση των υδρογονανθράκων να σχηματίζουν δομή PAH με πυροσύνθεση ποικίλλει με τη σειρά – αρωματικά > κυκλοολεφίνες > ολεφίνες > παραφίνες.<sup>65</sup>



Σχήμα 4.5. Πυροσύνθεση PAH από αιθάνιο

Από τη στιγμή που σχηματίζονται αρωματικοί υδρογονάνθρακες, ξεκινούν οι αντιδράσεις συνδυασμού των μορίων μεταξύ τους, μέσω των οποίων ξεκινά ο σχηματισμός των PAH. Οι αντιδράσεις συνδυασμού μπορεί να γίνονται είτε μεταξύ αρωματικών υδρογονανθράκων (και ριζών), είτε μεταξύ αρωματικών υδρογονανθράκων και άλλων ακόρεστων μορίων ή ριζών. Ενδεικτικά δίνονται στα επόμενα σχήματα μονοπάτια σχηματισμού αρωματικών υδρογονανθράκων με δύο και τρεις αρωματικούς δακτυλίους.

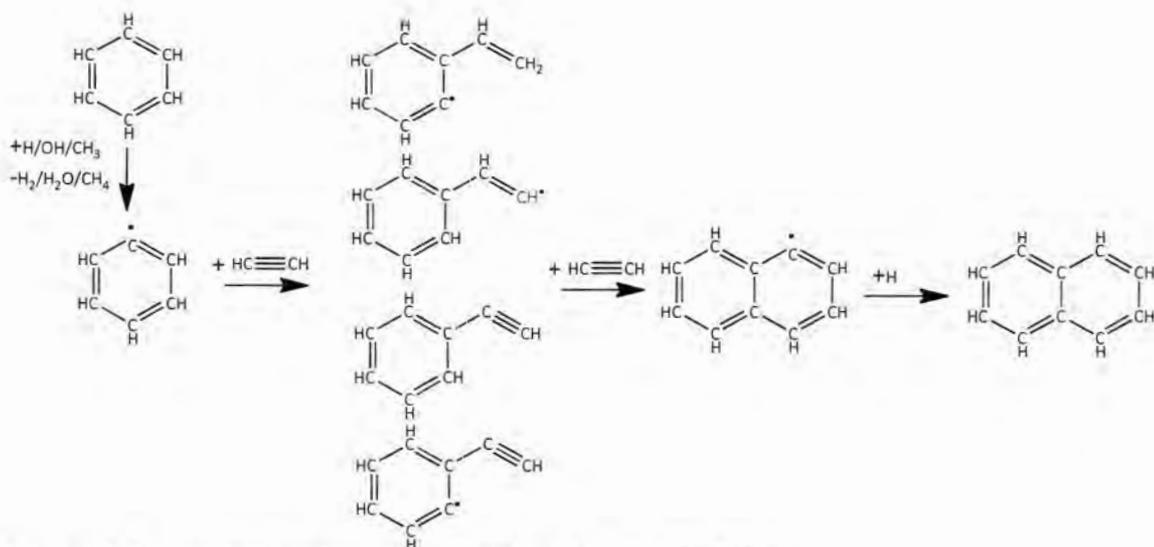
Για το σχηματισμό διααρωματικού υδρογονάνθρακα ένα από τα αντιδρώντα περιέχει συνήθως έναν αρωματικό δακτύλιο, έτσι ώστε η αντίδραση να μπορεί να προχωρήσει ως μοριακή ανάπτυξη από έναν δακτύλιο σε δομή δύο δακτυλίων. Είναι επίσης πιθανό τα αντιδρώντα να περιλαμβάνουν πενταμελείς δακτυλίους και όχι εξαμελή δακτύλιο. Στο μηχανισμό σχηματισμού ναφθαλενίου (Σχήμα 4.6) από το βενζόλιο σχηματίζεται η ρίζα φαινυλίου που αντιδρά με ακετυλένιο και μέσω διαφορετικών μονοπατιών αντιδράσεων συνδυασμού προκύπτει η ρίζα ναφθυλίου που οδηγεί στο ναφθαλένιο.<sup>66</sup>

Έχουν προταθεί και μελετηθεί αρκετοί μηχανισμοί σχηματισμού PAH. Ο μηχανισμός αφαίρεσης υδρογόνου με προσθήκη ακετυλενίου (HACA) είναι ο πιο μελετημένος μηχανισμός. Ο μηχανισμός HACA εξηγεί πολύ καλά τον σχηματισμό συμμετρικών PAH (όπως το πυρένιο), δε θα μπορούσε να γενικευτεί για να εξηγήσει τον γενικό σχηματισμό και τον γρήγορο ρυθμό ανάπτυξης των PAH. Άλλοι υποτιθέμενοι μηχανισμοί για μαζική ανάπτυξη των PAH περιλαμβάνουν τη μετανάστευση υδρογόνου με προσθήκη άνθρακα (CAHM), την κυκλοποίηση με προσθήκη φαινυλίου (PAC), την προσθήκη/κυκλοποίηση μεθυλίου (MAC) την αφαίρεση υδρογόνου/προσθήκη βινυλακετυλενίου (HAVA), την αφαίρεση υδρογόνου/προσθήκη ριζών βινυλίου (HAVA\*), το μηχανισμό προσθήκης αιθυνυλίου (EAM), το μηχανισμό προσθήκης μεθυλιδινίου-κυκλοποίησης-μετατροπής σε αρωματικό (MACA), αλυσιδωτές αντιδράσεις ριζών σταθεροποιημένου συντονισμού (RSRCRs), προσθήκη φαινυλακετυλενίου με αφαίρεση υδρογόνου (HAPaA), οδός 1,4-κυκλοπροσθήκης/κατακερματισμού (CAF), μηχανισμό Diels-Alder (DA), και ενεργοποίηση του άκρου των PAH.<sup>67</sup>

<sup>65</sup> Vaneet Kumar, N.C. Kothiyal, Saruchi, Pankaj Vikas, Renu Sharma: "Sources, distribution, and health effect of carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) – current knowledge and future directions", *Journal of the Chinese Advanced Materials Society*, **4**, 4, (2016), pp. 1-20, doi:10.1080/22243682.2016.1230475

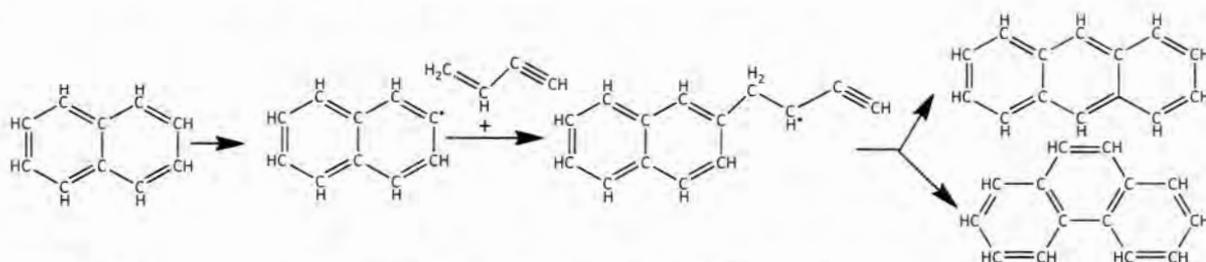
<sup>66</sup> Alexander M. Mebel Alexander Landera, Ralf I. Kaiser: "Formation Mechanisms of Naphthalene and Indene: From the Interstellar Medium to Combustion Flames", *The Journal of Physical Chemistry A*, **121**, 5, pp. 901-926, doi: 10.1021/acs.jpca.6b09735

<sup>67</sup> Mohammednoor Altarawneh, Labeeb Ali: "Formation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Thermal Systems: A Comprehensive Mechanistic Review", *Energy & Fuels*, **38**, (2024), pp. 21735–21792, doi:10.1021/acs.energyfuels.4c03513



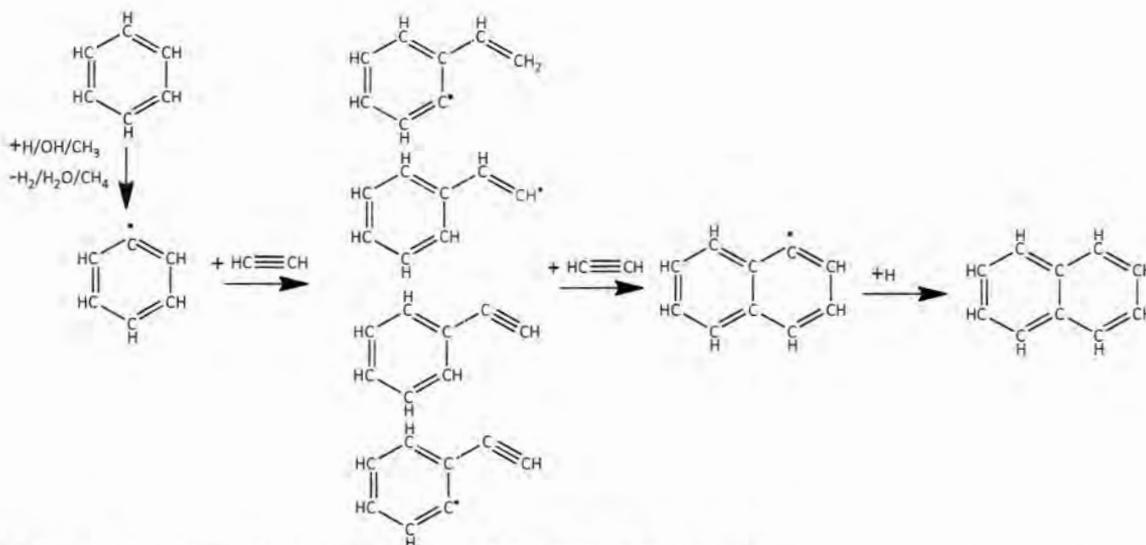
Σχήμα 4.6. Μηχανισμός σχηματισμού ναφθαλενίου από βενζόλιο

Ενδεικτικά, στο Σχήμα 4.7 παρουσιάζεται ο μηχανισμός HAVA για τη σύνθεση PAH. Προφανώς, όσο υπάρχει χρόνος και διαθέσιμες δραστικές ενώσεις οι αντιδράσεις συμπύκνωσης προχωρούν προς το σχηματισμό μεγαλύτερων μορίων που εμφανίζονται ως αιθάλη.



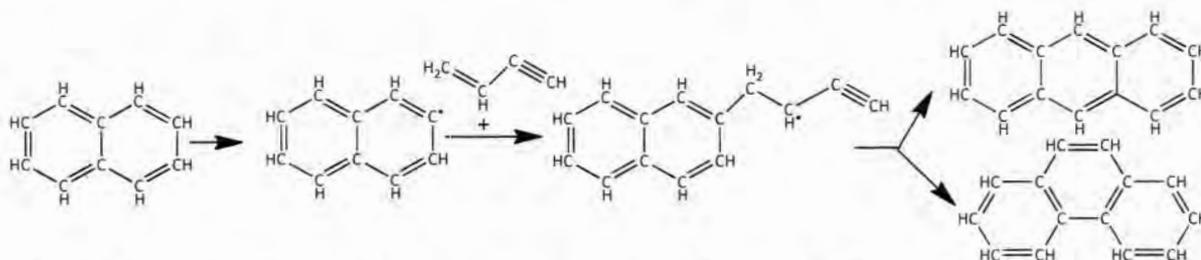
Σχήμα 4.7. Μηχανισμός σύνθεσης τριαρωματικών υδρογονανθράκων με απόσπαση υδρογόνου και προσθήκη βινυλακετυλενίου (HAVA)

Οι πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες έχουν μελετηθεί σε μεγάλο βαθμό λόγω της συμβολής τους στο σχηματισμό αιθάλης και της τοξικότητάς τους. Πρόκειται για μια κατηγορία σύνθετων οργανικών χημικών ουσιών, οι οποίες περιλαμβάνουν άνθρακα και υδρογόνο με δομή συνενωμένων δακτυλίων που περιέχει τουλάχιστον 2 δακτυλίους βενζολίου. Οι PAH μπορούν επίσης να περιέχουν πρόσθετους συγχωνευμένους δακτυλίους που δεν είναι εξαμελείς. Οι PAH με 3 ή περισσότερους δακτυλίους έχουν χαμηλή διαλυτότητα στο νερό και χαμηλή τάση ατμών. Ο πιο γνωστός PAH είναι το βενζο[α]πυρένιο (B[a]P), το οποίο περιέχει 5 δακτυλίους. Λόγω της χαμηλής τάσης ατμών τους, ορισμένοι PAH υπάρχουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος στον αέρα, τόσο ως αέριο όσο και συνδεδεμένοι με σωματίδια. Οι ελαφρύτεροι PAH, όπως το φαινανθρένιο, βρίσκονται σχεδόν αποκλειστικά στην αέρια φάση, ενώ οι βαρύτεροι PAH, όπως το B[a]P, είναι σχεδόν εξ ολοκλήρου προσροφημένοι σε σωματίδια. Οι PAH κατανέμονται ευρέως στην ατμόσφαιρα και ήταν ένας από τους πρώτους ατμοσφαιρικούς ρύπους που χαρακτηρίστηκαν ως ύποπτοι καρκινογόνοι. Οι PAH που εισέρχονται στην ατμόσφαιρα μπορούν να μεταφερθούν σε μεγάλες αποστάσεις πριν από την εναπόθεση μέσω ατμοσφαιρικής κατακρήμνισης στο έδαφος, τη βλάστηση ή επιφανειακά νερά. Καθώς αυξάνεται το μοριακό βάρος, αυξάνει επίσης η τοξικότητα (καρκινογένεση) των PAH αυξάνεται επίσης με μείωση της οξείας τοξικότητας. Οι πιο ισχυρές



Σχήμα 4.6. Μηχανισμός σχηματισμού ναφθαλενίου από βενζόλιο

Ενδεικτικά, στο Σχήμα 4.7 παρουσιάζεται ο μηχανισμός HAVA για τη σύνθεση PAH. Προφανώς, όσο υπάρχει χρόνος και διαθέσιμες δραστικές ενώσεις οι αντιδράσεις συμπύκνωσης προχωρούν προς το σχηματισμό μεγαλύτερων μορίων που εμφανίζονται ως αιθάλη.



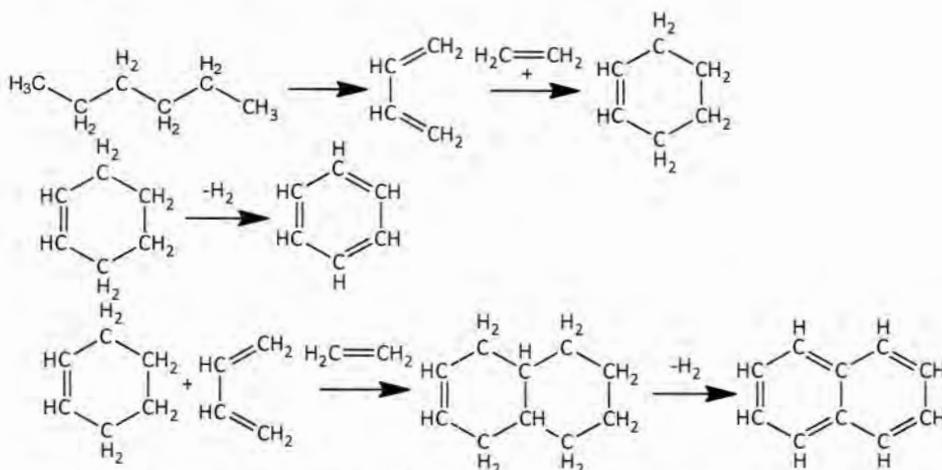
Σχήμα 4.7. Μηχανισμός σύνθεσης τριαρωματικών υδρογονανθράκων με απόσπαση υδρογόνου και προσθήκη βινυλακετυλενίου (HAVA)

Οι πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες έχουν μελετηθεί σε μεγάλο βαθμό λόγω της συμβολής τους στο σχηματισμό αιθάλης και της τοξικότητάς τους. Πρόκειται για μια κατηγορία σύνθετων οργανικών χημικών ουσιών, οι οποίες περιλαμβάνουν άνθρακα και υδρογόνο με δομή συνενωμένων δακτυλίων που περιέχει τουλάχιστον 2 δακτυλίους βενζολίου. Οι PAH μπορούν επίσης να περιέχουν πρόσθετους συγχωνευμένους δακτυλίους που δεν είναι εξαμελείς. Οι PAH με 3 ή περισσότερους δακτυλίους έχουν χαμηλή διαλυτότητα στο νερό και χαμηλή τάση ατμών. Ο πιο γνωστός PAH είναι το βενζο[α]πυρένιο (B[a]P), το οποίο περιέχει 5 δακτυλίους. Λόγω της χαμηλής τάσης ατμών τους, ορισμένοι PAH υπάρχουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος στον αέρα, τόσο ως αέριο όσο και συνδεδεμένοι με σωματίδια. Οι ελαφρύτεροι PAH, όπως το φαινανθρένιο, βρίσκονται σχεδόν αποκλειστικά στην αέρια φάση, ενώ οι βαρύτεροι PAH, όπως το B[a]P, είναι σχεδόν εξ ολοκλήρου προσροφημένοι σε σωματίδια. Οι PAH κατανέμονται ευρέως στην ατμόσφαιρα και ήταν ένας από τους πρώτους ατμοσφαιρικούς ρύπους που χαρακτηρίστηκαν ως ύποπτοι καρκινογόνοι. Οι PAH που εισέρχονται στην ατμόσφαιρα μπορούν να μεταφερθούν σε μεγάλες αποστάσεις πριν από την εναπόθεση μέσω ατμοσφαιρικής κατακρήμνισης στο έδαφος, τη βλάστηση ή επιφανειακά νερά. Καθώς αυξάνεται το μοριακό βάρος, αυξάνει επίσης η τοξικότητα (καρκινογένεση) των PAH αυξάνεται επίσης με μείωση της οξείας τοξικότητας. Οι πιο ισχυρές

καρκινογόνες ουσίες PAH έχουν αναγνωριστεί περιλαμβάνουν το βενζο[α]ανθρακένιο, το βενζο[α]πυρένιο και το διβενζ[α]ανθρακένιο.<sup>68</sup>

Όπως αναφέρθηκε ανωτέρω, οι PAH μπορούν να σχηματιστούν από κορεσμένους υδρογονάνθρακες σε συνθήκες έλλειψης οξυγόνου. Η πυροσύνθεση και η πυρόλυση είναι δύο κύριοι μηχανισμοί που μπορούν να εξηγήσουν τον σχηματισμό των PAH. Οι χαμηλού μοριακού βάρους υδρογονάνθρακες σχηματίζουν PAH με πυροσύνθεση. Όταν η θερμοκρασία υπερβαίνει τους 500 °C, οι δεσμοί άνθρακα-υδρογόνου και άνθρακα-άνθρακα διασπώνται και σχηματίζονται ελεύθερες ρίζες. Αυτές οι ρίζες συνδυάζονται σε ακετυλένιο το οποίο συμπυκνώνεται περαιτέρω με δομές αρωματικών δακτυλίων, οι οποίες είναι ανθεκτικές στη θερμική αποικοδόμηση.

Η τάση των υδρογονανθράκων να σχηματίζουν δομή PAH με πυροσύνθεση ποικίλλει με τη σειρά: αρωματικά > κυκλοολεφίνες > ολεφίνες > παραφίνες. Ο σχηματισμός PAH κατά την καύση σχετίζεται με αργές συμπυκνώσεις Diels-Alder (ο μηχανισμός απεικονίζεται στο Σχήμα 4.8), γρήγορες ριζικές αντιδράσεις και μηχανισμό ιοντικών αντιδράσεων. Στην περίπτωση κινητήρων εσωτερικής καύσης, ευνοείται ο μηχανισμός σχηματισμού ριζών, καθώς η διαδικασία καύσης εντός του κινητήρα πρέπει να πραγματοποιείται πολύ γρήγορα. Φαίνεται ότι οι αέριες ρίζες υδρογονανθράκων αναδιατάσσονται γρήγορα, παρέχοντας τον μηχανισμό σχηματισμού και ανάπτυξης των PAH. Η προσθήκη ριζών υδρογονανθράκων σε PAH χαμηλότερου μοριακού βάρους οδηγεί στη συνέχεια, μέσω των αλκυλικών PAH, στο σχηματισμό PAH υψηλότερου μοριακού βάρους.<sup>69</sup>



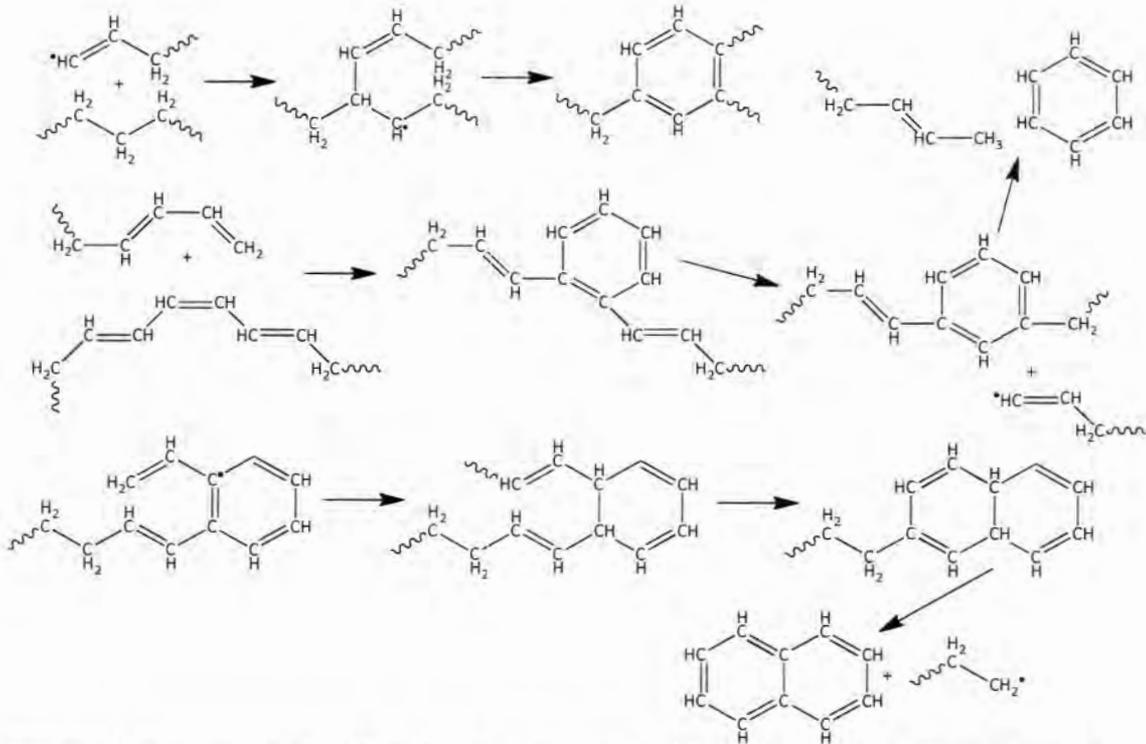
Σχήμα 4.8. Μηχανισμός Diels-Alder για το σχηματισμό αρωματικών και πολυαρωματικών υδρογονανθράκων

Μια πιθανή πηγή PAH είναι και η θερμική κατεργασία και η καύση πλαστικών που από χημικής δομής είναι πολυμερή. Ένα παράδειγμα των μηχανισμών σχηματισμού PAH από πολυμερή δίνεται στο Σχήμα 4.9, όπου απεικονίζεται ο σχηματισμός του πρώτου αρωματικού δακτυλίου και εν συνεχεία ο σχηματισμός των PAH.<sup>70</sup>

<sup>68</sup> Ki-Hyun Kim, Shamin Ara Jahan, Ehsanul Kabir, Richard J.C. Brown: "A review of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their human health effects", *Environment International*, **60**, (2013), pp. 71–80, doi:10.1016/j.envint.2013.07.019

<sup>69</sup> Khaiwal Ravindra, Ranjeet Sokhi, Rene Van Grieken: "Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation", *Atmospheric Environment*, **42**, (2008), pp. 2895-2921, doi:10.1016/j.atmosenv.2007.12.010

<sup>70</sup> A. Marongiu, T. Faravelli, G. Bozzano, M. Dente, E. Ranzi: "Thermal degradation of poly(vinyl chloride)", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **70**, 2, (2003), pp. 519-553, doi:10.1016/S0165-2370(03)00024-X



Σχήμα 4.9. Μονοπάτια που οδηγούν σε σχηματισμό ναφθαλενίων μέσω διασταυρούμενης σύνδεσης από πολυμερή

Εκπομπές PAH έχουν σχετιστεί με την καύση και αποτέφρωση απορριμμάτων. Οι μονάδες αποτέφρωσης απορριμμάτων παραλαμβάνουν, προεπεξεργάζονται και αποτεφρώνουν καύσιμα από απορρίμματα. Τα βιομηχανικά και εργαστηριακά απορρίμματα με επικίνδυνες ιδιότητες απαιτούν συνήθως πρόσθετες διαδικασίες, όπως διαχωρισμό, δειγματοληψία και αξιολόγηση των παραμέτρων καύσης πριν από την καύση. Η αξιολόγηση βασικών παραμέτρων για τα καύσιμα από απορρίμματα, συμπεριλαμβανομένης της θερμογόνου δύναμης, της περιεκτικότητας σε υγρασία και άλλων χαρακτηριστικών, είναι ζωτικής σημασίας για την αποφυγή υπέρβασης των παραμέτρων των θαλάμων καύσης. Λόγω της μεγάλης ετερογένειας των καυσίμων από απορρίμματα, υιοθετούνται συγκεκριμένες διαδικασίες αποτέφρωσης. Αντίστοιχα, η σύσταση και οι συγκεντρώσεις των εκπεμπόμενων ρύπων διαφέρουν ανάλογα με τα απορρίμματα που αποτεφρώνονται. Μετά την καύση, τα στερεά απόβλητα, η ιλύς και τα καυσαέρια από τη διαδικασία αποτέφρωσης υφίστανται καθαρισμό και διαχείριση για την προστασία του περιβάλλοντος.<sup>71</sup>

Οι PAH που σχηματίζονται από την καύση απορριμμάτων είναι πυρογενείς, πράγμα που σημαίνει ότι εμφανίζονται στα προϊόντα καύσης από οργανικές ύλες. Ενώ οι εκπομπές PAH προκύπτουν κυρίως από πρωτογενείς διεργασίες καύσης, οι nitro-PAH (PAH που περιέχουν και νιτρική ομάδα – άζωτο κι έχουν ιδιαίτερη καρκινογόνο δράση) έχουν τρεις πηγές: πρωτογενή παραγωγή κατά την καύση, δευτερογενή παραγωγή κατά τον μετασχηματισμό των PAH στην ατμόσφαιρα και ετερογενείς μεταβολές που περιλαμβάνουν και αέρια και

<sup>71</sup> Kenji Yasuda, Michimasa Takahashi: "The Emission of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Municipal Solid Waste Incinerators during the Combustion Cycle", *Journal of the Air & Waste Management Association*, **48**:5, (1998), pp. 441-447, doi:10.1080/10473289.1998.10463692

στερεή φάση (σωματίδια).<sup>72,73</sup> Σε μελέτη εκπομπών σωματιδίων και PAH από καύση ξύλου, επεξεργασμένου ξύλου και διαφόρων αστικών απορριμμάτων (πλαστικά), φάνηκε ότι οι εκπομπές σωματιδίων και PAH από τα απορρίμματα είναι κατά πολύ υψηλότερες από αυτές στην περίπτωση καύσης καθαρού ξύλου.<sup>74</sup>

Οι εκπομπές PAH δε σχετίζονται μόνο με την καύση συμβατικών καυσίμων αλλά και με την καύση βιομάζας που σε πολλές περιπτώσεις χαρακτηρίζεται ως πιο φιλικό προς το περιβάλλον καύσιμο (εκπομπές CO<sub>2</sub>).<sup>75</sup> Εκπομπές PAH έχουν μετρηθεί (και ταυτοποιηθεί) στα καυσαέρια πλοίων. Αν και μετρήθηκαν υψηλότερες PAH από τους βοηθητικούς κινητήρες (ηλεκτρογεννήτριες) που λειτουργούν σε χαμηλό φορτίο κινητήρα κατά τη διάρκεια στάσεων στο λιμάνι, οι κύριοι κινητήρες παράγουν υψηλότερες εκπομπές ανά ώρα λόγω της μεγαλύτερης κατανάλωσης καυσίμου και του μεγαλύτερου όγκου καυσαερίων τους.<sup>76</sup> Αναφορά σε εκπομπές PAH υπάρχει και σε ελλιμενισμένα πλοία κατά τη λειτουργία των βοηθητικών κινητήρων που λειτουργούν με ελαφρύ καύσιμο (gasoil).<sup>77</sup>

#### 4.1.5. Παρουσία Μονοαρωματικών Υδρογονανθράκων στο Έδαφος

Όπως προαναφέρθηκε, το ξυλόλιο είναι ένα μονοαρωματικός υδρογονάνθρακας που οι κύριες χρήσεις του είναι στη χημική βιομηχανία και ως συστατικό της βενζίνης. Επειδή το ξυλόλιο δεν είναι ένα συστατικό που μπορεί να θεωρηθεί ως φυσικό συστατικό που μπορεί να βρεθεί στο έδαφος, ο μόνος τρόπος να βρεθεί είναι μέσω κάποιας διαρροής ή εναπόθεσης. Σημειώνεται πως ενώ υπάρχουν πολλές εργασίες που αφορούν τη συγκέντρωση αρωματικών υδρογονανθράκων (και ξυλολίου) σε υπόγεια νερά, δημοσιεύσεις με συγκεντρώσεις αρωματικών υδρογονανθράκων στο έδαφος ήταν πολύ λίγες.

Η αναφορά του Υπουργείου Υγείας των ΗΠΑ (U.S. Department of Health and Human Services) του 2007, δίνει στοιχεία κι εκτιμήσεις για τις εκπομπές ξυλολίου και κάποια στοιχεία σχετικά με τις μετρήσεις σε δείγματα εδάφους. Ως προς τις εκπομπές στην ατμόσφαιρα, οι εκτιμώμενες απορρίψεις μικτών ξυλολίων, m- ξυλολίου, o- ξυλολίου και p- ξυλολίου ήταν 1,5 εκατομμύρια lb (700 t), 4.200 lb (1,9 t), 2.900 lb (1,3 t) και 8.900 lb (4,0 t), αντίστοιχα, στην ατμόσφαιρα από 2.794, 58, 67 και 39 εγχώριες μεταποιητικές και εγκαταστάσεις επεξεργασίας, αντίστοιχα, το 2004. Αυτές οι απελευθερώσεις αντιστοιχούσαν στο 4, 0,8, 0,4 και 0,6% των εκτιμώμενων συνολικών περιβαλλοντικών εκπομπών μικτών ξυλολίων, m- ξυλολίου, o- ξυλολίου και p- ξυλολίου, αντίστοιχα, από εγκαταστάσεις που υποχρεούνται να υποβάλλουν εκθέσεις στο TRI (TRIO4 2006).

Επιπλέον 1,1 εκατομμύρια lb (510 t) μικτών ξυλολίων, 10.000 lb (4,6 t) m- ξυλόλιο, 25.000 lb (11,4 t) o- ξυλόλιο και 11.000 lb (4,8 t) p- ξυλόλιο, που αποτελούν περίπου το 3, 1,8, 3,7 και 0,7%, αντίστοιχα, των συνολικών περιβαλλοντικών εκπομπών, απελευθερώθηκαν μέσω υπόγειας έγχυσης.

<sup>72</sup> Benjamin A. Musa Bandowe, Hannah Meusel: "Nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons (nitro-PAHs) in the environment – A review", *Science of the Total Environment*, **581–582**, (2017), pp. 237-257, doi:10.1016/j.scitotenv.2016.12.115

<sup>73</sup> Yen-Yi Lee, Yen-Kung Hsieh, Bo-Wun Huang, Justus Kavita Mutuku, Guo-Ping Chang-Chien, Shiwei Huang: " An Overview: PAH and Nitro-PAH Emission from the Stationary Sources and their Transformations in the Atmosphere", *Aerosol and Air Quality Research*, **22**, 7, (2022), 220164, doi:10.4209/aaqr.220164

<sup>74</sup> András Hoffer, Beatrix Jancsek-Turóczi, Ádám Tóth, Gyula Kiss, Anca Naghiu, Erika Andrea Levei, Luminita Marmureanu, Attila Machon, András Gelencsér: "Emission factors for PM10 and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from illegal burning of different types of municipal waste in households", *Atmospheric Chemistry and Physics*, **20**, 24, (2020), pp. 16135-16144, doi:10.5194/acp-20-16135-2020

<sup>75</sup> H. Zhang, X. Wang, Y. Wang, P. Bai, K. Hayakawa, L. Zhang, N. Tang: "Characteristics and Influencing Factors of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Emitted from Open Burning and Stove Burning of Biomass: A Brief Review", *International Journal of Environmental Research and Public Health*, **19**, (2022), 19, 3944, doi:10.3390/ijerph19073944

<sup>76</sup> D.A. Cooper: "Exhaust emissions from high speed passenger ferries", *Atmospheric Environment*, **35**, 24, (2001), pp. 4189-4200, doi:10.1016/S1352-2310(01)00192-3

<sup>77</sup> D.A. Cooper: "Exhaust emissions from ships at berth", *Atmospheric Environment*, **37**, 27, (2003), pp. 3817-3830, doi:10.1016/S1352-2310(03)00446-1

Το ξυλόλιο εντοπίστηκε σε δείγματα εδάφους και ιζήματος που συλλέχθηκαν σε 469 και 139 από τις 840 περιοχές επικίνδυνων αποβλήτων του καταλόγου NPL, αντίστοιχα, όπου ανιχνεύθηκε.

Όπως αναφέρεται στην αναφορά της EPA, στη βιβλιογραφία δεν υπήρχαν διαθέσιμες ποσοτικές πληροφορίες σχετικά με τις συνολικές διαφυγές ξυλολίου στο έδαφος. Το ατμοσφαιρικό ξυλόλιο μπορεί να φθάσει στο έδαφος είτε μέσω υγρής απόθεσης από βροχοπτώσεις είτε μέσω ξηρής απόθεσης υλικού προσροφημένου σε σωματίδια στον αέρα. Το ξυλόλιο μπορεί επίσης να φθάσει στο έδαφος από την εισαγωγή ανθρωπογενών αποβλήτων (π.χ. χώροι υγειονομικής ταφής) ή ως αποτέλεσμα τυχαίων διαφυγών (π.χ. διαρροές).

Το ξυλόλιο ανιχνεύθηκε μόνο σε 4 από τα 30 δείγματα ιζήματος που συλλέχθηκαν δίπλα σε συνδυασμένη υπερχειλίση εκρών αποχέτευσης κατά μήκος του ποταμού Passaic στο χαμηλότερο τμήμα του ποταμού Passaic στο New Jersey σε συγκεντρώσεις 15, 7, 6 και 5 µg/kg δηλαδή 0,016, 0,007, 0,006 και 0,005 mg/kg).

Παρόλο που υπάρχουν αναφορές στην έκπλυση ξυλολίου από χώρους διάθεσης αποβλήτων ως πηγή των επιπέδων ξυλολίου σε δείγματα υπόγειων υδάτων, υπάρχουν ελάχιστα στοιχεία για πραγματικές μετρήσεις ξυλολίου στο έδαφος. Η ταχεία εξάτμιση αυτής της χημικής ουσίας καθιστά απίθανη την παρουσία του σε επιφανειακά εδάφη. Σύμφωνα με τα δεδομένα παρακολούθησης σε εθνικό επίπεδο στις ΗΠΑ για την περίοδο 1999-2005 από τη βάση δεδομένων STORET, το μικτό ξυλόλιο ανιχνεύθηκε σε 90 από τα 528 δείγματα εδάφους με διάμεση συγκέντρωση 0,038 mg/kg και εύρος διακύμανσης τιμών 0,001-190 mg/kg (δεν παρέχονται περισσότερα στοιχεία στη δημοσίευση).

Οι συγκεντρώσεις του ο- ξυλολίου και των m- και p- ξυλολίου κυμαίνονταν από <0,05 έως 3,2 ng/g (<0,00005 έως 0,0032 mg/kg) με μέση τιμή 0,89 ng/g (0,00089 mg/kg) και από 0,08 έως 5,2 ng/g (ppb) (μέσος όρος 1,4 ng/g [ppb]) σε δείγματα ιζήματος που συλλέχθηκαν από επτά ποτάμια και ένα λιμάνι που βρίσκονται στην περιφέρεια Niigata της Ιαπωνίας. Η συγκέντρωση ξυλολίου που μετρήθηκε σε υδροφόρο ορίζοντα από μια μολυσμένη με υδρογονάνθρακες περιοχή στη Νότια Καλιφόρνια ήταν 5.300 µg/kg (5,3 mg/kg), αντίστοιχα. Σύμφωνα με τα εθνικά στοιχεία 1999-2005 των Η.Π.Α. δεδομένα παρακολούθησης από τη βάση δεδομένων STORET, ξυλόλιο ανιχνεύθηκε σε 14 από τα 165 ιζήματα δείγματα με διάμεση συγκέντρωση 0,087 mg/kg (0,001-41 mg/kg).<sup>78</sup>

Πέραν της αναφοράς της EPA, στη συνέχεια αναφέρονται στοιχεία από δημοσιεύσεις οι οποίες δίνουν στοιχεία για περιεκτικότητα ξυλολίου και άλλων μονοαρωματικών υδρογονανθράκων στο έδαφος.

Σε εργασία που αφορούσε μετρήσεις πτητικών οργανικών ενώσεων σε περιοχή βιομηχανικού πάρκου της Ανατολικής Κίνας, έγιναν μετρήσεις σε επιφανειακά νερά, υπόγεια νερά και σε δείγματα εδάφους. Οι τιμές των ρύπων με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις ανά κατηγορία δείγματος δίνονται στον Πίνακα 4.3. Ρύποι της κατηγορίας BTEX (βενζόλιο, τολουόλιο, αιθυλοβενζόλιο και ξυλόλια) απασχολούν λόγω της συχνής ανίχνευσης σε νερά, όπου η ευρεία χρήση προϊόντων πετρελαίου είναι η κύρια αιτία αυτού του προβλήματος. Στο πάρκο χημικής βιομηχανίας, βενζόλιο, τολουόλιο και ξυλόλια ανιχνεύθηκαν σε όλες τις μήτρες, με το υψηλότερο επίπεδο ανίχνευση στο έδαφος. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις βενζολίου, τολουολίου και ξυλολίου ήταν 6,6, 10,3 και 4,9 µg/kg, αντίστοιχα (0,0066, 0,0103 και 0,0049 mg/kg). Και οι τρεις εντοπίστηκαν στο έδαφος του πάρκου χημικής βιομηχανίας δίπλα στην τάφρο λυμάτων ή στο ποτάμι.

Η υψηλότερη συχνότητα ανίχνευσης του BTEX στο έδαφος μπορεί να οφείλεται στο σχετικά υψηλότερο σημείο βρασμού και στη χαμηλότερη διαλυτότητά του (τα σημείο βρασμού είναι 80–140 °C και η διαλυτότητα είναι <1,8 g/l στους 20 °C). Η συχνότητα ανίχνευσης m- και p- ξυλολίων και 1,2-διχλωροβενζολίου στο έδαφος έφτασε το 100%. Λόγω της υψηλότερης

<sup>78</sup> Toxicological Profile for Xylene, U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, August 2007, <https://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp71.pdf>

διαλυτότητας του χλωροφορμίου και του τετραχλωράνθρακα (η διαλυτότητα του χλωροφορμίου και του τετραχλωράνθρακα στους 20 °C είναι 8 και 0,8 g/l, αντίστοιχα), ανιχνεύθηκαν περισσότερο χλωροφόρμιο και τετραχλωράνθρακας στα επιφανειακά και υπόγεια ύδατα από ό,τι στο έδαφος. Αντίθετα, παρατηρήθηκαν υψηλότερες συγκεντρώσεις m- και p-ξυλολίων και 1,2-διχλωροβενζολίου στο έδαφος (η διαλυτότητα του 1,2-διχλωροβενζολίου και του m-και p-ξυλολίου στους 20 °C είναι 0,13 και <0,1 g/l, αντίστοιχα). Η διαλυτότητα των πτητικών οργανικών ενώσεων μπορεί να είναι ο κύριος παράγοντας που θα μπορούσε να επηρεάσει την κατανομή των πτητικών οργανικών ενώσεων στα επιφανειακά νερά, τα υπόγεια νερά και το έδαφος. Οι ερευνητές αναφέρουν πως αυτές οι ενώσεις BTEX εισήλθαν στο περιβάλλον μέσω των λυμάτων από το πάρκο χημικής βιομηχανίας και προσροφήθηκαν στο έδαφος όταν μετανάστευσαν μαζί με τα λύματα/επιφανειακά ύδατα στην τάφρο λυμάτων ή στον ποταμό.<sup>79</sup>

Πίνακας 4.3. Δέκα πτητικές οργανικές ενώσεις που ανιχνεύθηκαν σε αυξημένες συγκεντρώσεις στο βιομηχανικό πάρκο της Ανατολικής Κίνας

Επιφανειακά νερά		Υπόγεια νερά		Έδαφος	
Ρύποι	Συγκέντρωση (μg/l)	Ρύποι	Συγκέντρωση (μg/l)	Ρύποι	Συγκέντρωση (μg/kg)
Χλωροφόρμιο	2.370,0	Χλωροφόρμιο	185,0	Χλωροφόρμιο	96,1
1,2-διχλωροαιθάνιο	66,4	Τετραχλωράνθρακας	29,1	1,2-διχλωροβενζόλιο	65,8
Βρωμοδιχλωρομεθάνιο	66,4	1,2-διχλωροαιθάνιο	13,5	1,2-διχλωροαιθάνιο	14,7
Τετραχλωράνθρακας	20,8	1,1,2-τριχλωροαιθάνιο	3,8	Ναφθαλένιο	11,7
Μεθυλενο χλωρίδιο	5,5	Τριχλωροαιθένιο	3,3	m- και p- ξυλόλιο	10,9
Διβρωμοχλωρομεθάνιο	3,4	1,2-διχλωροβενζόλιο	2,8	MTBE	10,5
1,2-διχλωροπροπάνιο	3,0	Τετραχλωροαιθένιο	2,3	Βενζόλιο	6,62
MTBE	2,7	Cis-1,2-διχλωροαιθυλένιο	1,7	1,3-διχλωροβενζόλιο	5,43
Βινυλοχλωρίδιο	1,7	1,2-διχλωροπροπάνιο	0,9	1,4-διχλωροβενζόλιο	5,43
1,1,2-τριχλωροαιθάνιο	0,6	1,3-διχλωροβενζόλιο	0,8	κ-βουτυλοβενζόλιο	4,55
Βενζόλιο	0,6	/	/	/	/

Σε εργασία σχετική με μέτρηση συγκέντρωσης, διασπορά και εποχικότητα αρωματικών υδρογονανθράκων σε βιομηχανικά πάρκα στο Δέλτα του ποταμού Yangtze στην Κίνα, αναφέρονται συγκεντρώσεις ξυλολίου στην περιοχή 0,27 – 362 ng/g (0,00027 – 0,362 mg/kg) τη χειμερινή περίοδο και 0,14 – 139 ng/g (0,00014 – 0,139 mg/kg) τη θερινή περίοδο. Όπως αναφέρεται στην εργασία, οι δειγματοληψίες αφορούσαν συνολικά 33 βιομηχανικά πάρκα, συμπεριλαμβανομένων 15 πάρκων χημικών βιομηχανιών (CP), 10 φαρμακευτικά πάρκα (PP) και 8 πάρκα ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης (EPs), που επιλέχθηκαν ως αντιπροσωπευτικές περιοχές δειγματοληψίας. Με βάση τον αριθμό των τυπικών εταιρειών στο βιομηχανικό πάρκο, επιλέχθηκαν 4 – 8 περιοχές δειγματοληψίας σε κάθε βιομηχανικό πάρκο, ώστε να αντικατοπτρίζεται η πραγματική εμφάνιση των αρωματικών υδρογονανθράκων στην εν λόγω ζώνη. Οι θέσεις δειγματοληψίας επιλέχθηκαν σε απόσταση 1 – 5 km από τα όρια της επιχείρησης και προς την κατεύθυνση του ανέμου των επικρατούντων τοπικών ανέμων. Σε κάθε θέση δειγματοληψίας συλλέχθηκαν πέντε διακριτά υποδείγματα και αναμείχθηκαν για να σχηματίσουν ένα ομοιογενές δείγμα εδάφους. Συνολικά, 186 επιφανειακά δείγματα εδάφους (0 – 15 cm) συλλέχθηκαν το χειμώνα (Δεκέμβριος) του 2021 και το καλοκαίρι (Ιούλιος) του 2022, αντίστοιχα. Στην εργασία αυτή συλλέχθηκαν δείγματα όχι μόνο από βιομηχανικές αλλά και από αστικές και αγροτικές περιοχές. Μονοαρωματικοί υδρογονάνθρακες ανιχνεύθηκαν σε όλες τις κατηγορίες εδαφών, με τις υψηλότερες

<sup>79</sup> Benhua Liu, Liang Chen, Linxian Huang, Yongseng Wang and Yuehua Li: "Distribution of volatile organic compounds (VOCs) in surface water, soil, and groundwater within a chemical industry park in Eastern China", *Water Science & Technology*, **71**,2, (2015), pp. 259-267, doi:10.2166/wst.2014.499

συγκεντρώσεις να βρέθηκαν σε εδάφη βιομηχανικών περιοχών. Όλες οι μετρήσεις δίνονται στον Πίνακα 4.4.<sup>80</sup>

Πίνακας 4.4. Τιμές μονοαρωματικών υδρογονανθράκων (ng/g) στο έδαφος βιομηχανικών πάρκων στο Δέλτα του ποταμού Yangtze στην Κίνα

Ενώσεις	Χειμώνας					Καλοκαίρι				
	DF <sup>a</sup> (%)	Μέσος Όρος ± SD <sup>b</sup>	Διάμεσος	Εύρος <sup>c</sup>	CV <sup>e</sup>	DF (%)	Μέσος Όρος ± SD	Διάμεσος	Εύρος	CV
Βενζόλιο	100	87,3 ± 89,9	52,4	2,81–320	1,03	100	50,7 ± 46,7	32,9	1,87–169	0,92
Τολουόλιο	100	145 ± 222	54,6	1,92–878	1,53	100	78,4 ± 122	35,6	1,17–583	1,56
Χλωροβενζόλιο	48,5	2,96 ± 4,32	2,75	ND <sup>d</sup> -8,32	1,46	48,5	2,78 ± 3,91	1,25	ND-6,83	1,41
Αιθυλοβενζόλιο	93,9	14,6 ± 22,8	8,49	0,50–129	1,56	93,9	7,16 ± 13,9	3,25	0,32–76,9	1,94
Ξυλόλιο	100	24,1 ± 68,8	4,07	0,27–362	2,85	100	10,3 ± 27,3	1,87	0,14–139	2,65
Στυρένιο	90,9	9,38 ± 17,1	3,29	ND-93,0	1,82	90,9	6,05 ± 10,3	3,21	0,32–58,0	1,70
Ισοπροπυλοβενζόλιο	21,2	1,23 ± 3,84	NC <sup>e</sup>	ND-23,8	3,12	21,2	0,95 ± 3,66	NC	ND-22,7	3,85
Βρωμοβενζόλιο	24,2	1,87 ± 4,62	NC	ND-30,4	2,47	30,3	1,09 ± 3,93	NC	ND-21,1	3,61
κ-προπυλοβενζόλιο	24,2	2,35 ± 3,87	NC	ND-31,3	1,65	24,2	2,46 ± 3,93	NC	ND-25,3	2,69
2-χλωρο ισοπροπυλοβενζόλιο	24,2	3,93 ± 5,42	NC	ND-43,8	1,38	24,2	3,85 ± 6,32	NC	ND-40,3	2,22
4-χλωρο ισοπροπυλοβενζόλιο	0,00	NC	NC	ND	NC	0,00	NC	NC	ND	NC
1,3,5-τριμεθυλοβενζόλιο	24,2	2,63 ± 6,21	NC	ND-33,2	2,36	24,2	2,27 ± 5,34	NC	ND-25,1	4,21
τ-βουτυλοβενζόλιο	0,00	NC	NC	ND	NC	0,00	NC	NC	ND	NC
1,2,4-τριμεθυλοβενζόλιο	30,3	1,25 ± 3,21	NC	ND-30,7	2,57	30,3	1,85 ± 3,74	NC	ND-31,7	4,38
5-βουτυλοβενζόλιο	18,2	1,03 ± 2,98	NC	ND-22,5	2,89	18,2	0,97 ± 2,20	NC	ND-19,1	4,71
1,3-διχλωροβενζόλιο	18,2	1,35 ± 1,89	NC	ND-12,6	1,40	18,2	0,17 ± 0,48	NC	ND-2,49	2,83
1,4-διχλωροβενζόλιο	30,3	0,43 ± 0,84	NC	ND-2,87	1,95	27,2	0,19 ± 0,46	NC	ND-2,23	2,46
4-ισοπροπυλοτολουόλιο	45,5	4,18 ± 8,53	NC	ND-47,3	2,04	45,5	4,20 ± 9,83	NC	ND-49,4	2,34
1,2-διχλωροβενζόλιο	0,00	NC	NC	ND	NC	0,00	NC	NC	ND	NC
κ-βουτυλοβενζόλιο	18,2	0,54 ± 1,85	NC	ND-4,64	3,43	18,2	0,32 ± 0,92	NC	ND-4,58	2,87
1,2,4-τριχλωροβενζόλιο	27,2	0,12 ± 0,35	NC	ND-1,95	2,92	27,2	0,07 ± 0,27	NC	ND-1,31	3,90
1,2,3-τριχλωροβενζόλιο	15,5	0,21 ± 0,57	NC	ND-1,58	2,71	15,5	0,10 ± 0,34	NC	ND-1,43	3,34
Σύνολο Μονοαρωματικών	100	304 ± 261	135	30,9–1536	1,30	100	174 ± 187	87,9	16,3–931	1,13

- a DF: συχνότητα ανίχνευσης  
b SD: τυπική απόκλιση  
c CV: συντελεστής διακύμανσης  
d ND: δεν ανιχνεύθηκε (κάτω από το όριο ανίχνευσης)  
e NC: δεν υπολογίστηκε

Σε εργασία σχετική με την κατανομή και διασπορά μονοαρωματικών υδρογονανθράκων σε διάφορες αγροτικές περιοχές της Κίνας κατά τα έτη 2013 και 2016 αναφέρονται συνολικές

<sup>80</sup> Haibao Zhu, Yuanchen Chen, Zheng Ruan, Jiahong Wang, Danhua Liu, Han Wang, Meirong Zhao: "Occurrence, seasonal variations, distribution patterns, and risk assessment of volatile monoaromatic hydrocarbons in soils of industrial parks in Yangtze River Delta, China", *Science of the Total Environment*, **892**, (2023), 164511, doi:10.1016/j.scitotenv.2023.164511

τιμές μονοαρωματικών υδρογονανθράκων έως 375 ng/g (0,375 mg/kg) ξηρού βάρους, με διάμεση τιμή 37,5 ng/g (0,0375 mg/kg) για το 2013, ενώ για το 2016 η διάμεση συγκέντρωση των δειγμάτων ήταν 34,4 ng/g (0,034 mg/kg), με συγκεντρώσεις που κυμαίνονταν έως και 569 ng/g (0,569 mg/kg). Οι αντίστοιχες τιμές ξυλολίου ήταν 47,9 ng/g (0,0479 mg/kg) με διάμεση συγκέντρωση 4,52 ng/g (0,00452 mg/kg) για τα m- και p- ξυλόλιο και 21,5 ng/g (0,0215 mg/kg) με διάμεση συγκέντρωση 2,81 ng/g (0,00281 mg/kg) για το o- ξυλόλιο το 2013. Οι αντίστοιχες τιμές για το 2016 ήταν 94,8 ng/g (0,0948 mg/kg) με διάμεση συγκέντρωση 10,9 ng/g (0,0109 mg/kg) για τα m- και p- ξυλόλιο και 49 ng/g (0,049 mg/kg) με διάμεση συγκέντρωση 8,92 ng/g (0,00892 mg/kg) για το o- ξυλόλιο. Οι τιμές δίνονται στον Πίνακα 4.5. Οι διαφορές στα επίπεδα των συγκεντρώσεων των πτητικών οργανικών ενώσεων αποδίδονται στις τοπογραφικές διαφοροποιήσεις και στις κλιματικές συνθήκες που επικρατούν ανά περιοχή.

Πίνακας 4.5. Κατανομή των επιφανειακών επιπέδων ΒΤΕΧ σε αγροτικές περιοχές της Κίνας σε σχέση με τις περιβαλλοντικές παραμέτρους

	N	Βενζόλιο	Τολουόλιο	Αιθυλο-βενζόλιο	m, p-ξυλόλιο	o-ξυλόλιο	Στυρένιο	Σύνολο
Οργανικό Υλικό (g/kg)								
≤17	62	7,69 ± 12,1	18,4 ± 34,4	4,89 ± 5,83	5,52 ± 9,84	4,51 ± 6,92	1,93 ± 2,40	43,2 ± 50,7
17-25	78	10,4 ± 20,8	18,3 ± 25,8	8,92 ± 13,4	7,94 ± 9,27	6,02 ± 7,30	4,56 ± 15,6	56,4 ± 73,8
N25	87	15,8 ± 23,5	26,1 ± 34,8	8,99 ± 9,70	8,93 ± 12,6	6,44 ± 7,92	3,02 ± 3,24	69,5 ± 73,7
F test <sup>a</sup>		0,044 <sup>a</sup>	0,205	0,034 <sup>a</sup>	0,010 <sup>c</sup>	0,039 <sup>c</sup>	0,258	0,022 <sup>c</sup>
PH								
≤7	99	9,20 ± 12,6	21,5 ± 30,1	7,99 ± 10,4	7,25 ± 11,8	5,44 ± 7,39	2,43 ± 2,82	54,1 ± 59,8
N7	128	13,7 ± 24,4	21,2 ± 33,5	7,76 ± 10,5	8,00 ± 10,0	6,03 ± 7,54	3,89 ± 12,4	60,8 ± 75,0
t-test <sup>b</sup>		0,076	0,940	0,871	0,604	0,557	0,252	0,470
Υψόμετρο (m)								
≤500	160	9,03 ± 13,7	18,6 ± 29,8	6,97 ± 9,15	7,59 ± 11,6	5,59 ± 7,51	2,48 ± 2,78	50,6 ± 58,0
N500	67	18,0 ± 29,7	27,4 ± 35,9	9,91 ± 12,9	7,90 ± 8,68	6,29 ± 7,35	5,07 ± 16,8	74,8 ± 87,2
t-test <sup>b</sup>		0,002 <sup>**</sup>	0,049 <sup>c</sup>	0,053	0,848	0,515	0,061	0,015 <sup>c</sup>
Θερμοκρασία (°C)								
≤8	96	15,9 ± 26,8	23,5 ± 37,4	8,23 ± 11,4	7,60 ± 8,74	5,60 ± 6,48	4,87 ± 14,1	65,9 ± 83,4
8-16	85	10,2 ± 14,0	20,1 ± 27,3	7,67 ± 9,77	7,65 ± 13,5	5,99 ± 8,76	1,93 ± 2,33	53,8 ± 58,2
N16-	46	5,42 ± 8,50	18,5 ± 26,9	7,32 ± 9,85	7,93 ± 9,49	5,84 ± 6,87	2,24 ± 2,77	47,7 ± 47,8
F test <sup>a</sup>		0,010 <sup>**</sup>	0,625	0,875	0,985	0,937	0,082	0,274
Βροχόπτωση (mm)								
≤800	34	23,6 ± 27,4	31,7 ± 47,60	10,8 ± 12,0	10,1 ± 17,1	6,33 ± 8,49	4,58 ± 3,13	87,2 ± 94,9
800-1600	88	10,6 ± 22,1	18,6 ± 31,6	7,27 ± 11,4	6,55 ± 8,02	4,88 ± 6,54	4,59 ± 14,7	52,7 ± 75,5
N1600	105	8,75 ± 13,5	20,0 ± 24,9	7,34 ± 8,92	7,86 ± 10,3	6,39 ± 7,80	1,69 ± 2,28	52,5 ± 47,8
F test <sup>a</sup>		0,001 <sup>**</sup>	0,109	0,186	0,265	0,399	0,072	0,025 <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Μονόδρομη ανάλυση ANOVA

<sup>b</sup> t-test ανεξάρτητων δειγμάτων

<sup>c</sup> p < 0,05

<sup>\*\*</sup> p < 0,01

Η συσσώρευση οργανικών ρύπων στο περιβάλλον, ιδιαίτερα των πιο πτητικών, θα μπορούσε να ενισχυθεί σε τοποθεσίες με υψηλότερα υψόμετρα και χαμηλότερες θερμοκρασίες λόγω της μεταφοράς μέσω της ατμόσφαιρας από σχετικά θερμές περιοχές προέλευσης και συμπύκνωσης σε ψυχρότερες, μεγαλύτερου γεωγραφικού πλάτους περιοχές. Οι συγκεντρώσεις βενζολίου, τολουολίου και συνολικών ΒΤΕΧ ήταν σημαντικά υψηλότερες στις ορεινές περιοχές (υψόμετρο >500 m) από εκείνες στην πεδιάδα (υψόμετρο ≤500 m) σε επίπεδα 0,01. Περαιτέρω, υπήρξε σημαντική αρνητική συσχέτιση μεταξύ της συγκέντρωσης βενζολίου και της ετήσιας μέσης θερμοκρασίας με συντελεστή συσχέτισης με τιμή ρ 0,01. Η υγρή απόθεση θεωρείται ένας άλλος μηχανισμός μεταφοράς που επηρεάζει την κατανομή

Πίνακας 4.6. Συγκεντρώσεις μονοαρωματικών υδρογονανθράκων (mg/kg) και φυσικοχημικές ιδιότητες του εδάφους στα σημεία δειγματοληψίας (Δέλτα Νίγηρα, Νιγηρία)

Σημείο	Βάθος (cm)	Οργανικός Άνθρακας TOC (%)	Αγωγιμότητα (μS/cm)	pH	Βενζόλιο	Τολουόλιο	Αιθυλο βενζόλιο	ο- ξυλόλιο	ρ- ξυλόλιο	Σύνολο
SS1	0-15	0,51	83,6	6,7	ND	ND	ND	ND	ND	0
	15-30	0,42	52,7	6,3	0,142	0,312	0,104	0,052	0,03	0,64
	30-45	0,39	43,5	5,2	0,012	0,052	0,166	0,28	0,114	0,624
SS 2	0-15	2,5	53,7	6,2	0,01	0,008	0,024	0,004	0,016	0,062
	15-30	1,96	50,2	6,3	ND	0,002	0,006	0,002	0,004	0,014
	30-45	1,8	39,6	4,6	0,026	0,078	0,042	0,36	0,018	0,524
SS 3	0-15	2,55	123	5,8	ND	0,002	0,002	0,002	0,002	0,008
	15-30	2,19	78,9	4,7	0,002	0,01	0,024	0,006	0,006	0,048
	30-45	1,66	53,1	4,3	0,002	0,002	0,014	0,012	0,01	0,04
SS 4	0-15	1,26	63,3	5,6	ND	0,004	0,004	0,01	0,004	0,022
	15-30	1,23	48,4	5,3	0,018	0,016	0,018	0,002	0,06	0,114
	30-45	1,04	47,6	4,9	0,016	0,052	0,002	0,01	0,028	0,108
SS 5	0-15	2,22	42,3	6,4	ND	0,002	0,014	0,02	0,004	0,04
	15-30	1,54	38,4	5,6	ND	0,002	0,002	0,002	0,002	0,008
	30-45	1,43	40,3	5,7	0,044	0,002	0,122	0,036	0,012	0,216
SS 6	0-15	4,55	39,8	4,7	ND	0,002	0,006	0,008	0,01	0,026
	15-30	3,84	39,6	4,4	0,016	0,002	0,006	0,004	0,016	0,044
	30-45	3,23	32,5	4,3	ND	0,004	0,01	0,008	0,006	0,028
SS 7	0-15	2,58	76,2	6,3	0,002	0,018	0,352	0,034	0,24	0,646
	15-30	2,24	59,6	6,5	0,048	0,012	0,164	0,036	0,012	0,272
	30-45	1,99	54,6	5,1	0,004	0,016	0,018	0,012	0,006	0,056
SS 8	0-15	1,8	66,7	4,9	0,022	0,064	0,196	0,266	0,134	0,682
	15-30	1,6	43,1	4,2	ND	0,03	0,024	0,03	0,016	0,1
	30-45	1,4	42,3	4,3	ND	ND	ND	ND	ND	ND
SS9	0-15	0,87	96,2	7,6	0,016	0,35	0,702	0,23	0,108	1,406
	15-30	0,59	66,5	6,4	0,028	0,219	0,424	0,115	0,157	0,943
	30-45	0,48	49,8	6,3	0,031	0,264	0,314	0,272	0,261	1,141
SS10	0-15	2,83	106	6,4	0,04	0,088	0,146	ND	0,206	0,48
	15-30	2,64	81,3	5,9	0,033	0,308	0,204	0,428	0,365	1,338
	30-45	2,47	89,4	5,1	0,026	0,227	0,778	0,589	0,292	1,911
SS11	0-15	3,56	48,9	5,8	0,038	0,156	0,102	0,266	0,006	0,568
	15-30	3,34	42,3	4,7	0,019	0,145	1,351	0,749	0,219	2,483
	30-45	3,09	28,6	4,3	0,018	0,206	0,881	0,433	0,141	1,678
SS12	0-15	2,92	56,6	6,2	0,028	0,46	0,306	0,59	0,724	2,108
	15-30	2,69	38,2	5,7	0,017	0,266	0,411	0,116	0,063	0,873
	30-45	2,64	33,3	5,3	0,026	0,27	0,319	0,206	0,264	1,084
SS13	0-15	3,00	63,5	5,6	0,016	0,13	1,174	0,952	0,24	2,512
	15-30	2,53	58,9	5	0,034	0,274	0,226	0,295	0,465	1,294
	30-45	2,19	50,3	4,5	0,031	0,209	0,432	0,452	0,294	1,417
SS14	0-15	1,43	57,8	6,8	0,022	0,16	1,528	0,546	0,198	2,454
	15-30	1,15	39,7	6,4	0,027	0,143	0,638	0,609	0,123	1,54
	30-45	0,98	31,2	6,2	0,022	0,15	0,643	0,543	0,126	1,483
SS15	0-15	4,21	57,6	5,7	0,018	0,182	0,12	0,002	0,018	0,34
	15-30	3,79	44,7	5,3	0,017	0,156	0,647	0,477	0,129	1,426
	30-45	3,39	46,4	5,1	0,023	0,188	0,536	0,296	0,143	1,185

των οργανικών ρύπων στο περιβάλλον). Σε αυτή τη μελέτη, μόνο το βενζόλιο βρέθηκε να συσχετίζεται σημαντικά αρνητικά με την ετήσια βροχόπτωση ( $p = 0,008$ ). Αυτό το αποτέλεσμα μπορεί να εξηγηθεί από τη διαλυτότητα αυτής της ένωσης. Μεταξύ της ομάδας BTEX, το βενζόλιο εμφανίζει την υψηλότερη υδατοδιαλυτότητα (περίπου 1,7 g/l στους 25 °C). Έτσι, τα μοτίβα των βροχοπτώσεων ενδέχεται να διαδραματίζουν κρίσιμο ρόλο στη διάχυση και το μετασχηματισμό του βενζολίου. Η διαλυτότητα του τολουολίου, του αιθυλοβενζολίου, του

ξυλολίου και του στυρενίου είναι 0,53, 0,2, 0,11 και 0,125 g/l νερού στους 25 °C, αντίστοιχα. Η υγρή εναπόθεση μπορεί να μην παίζει σημαντικό ρόλο στη διάχυση αυτών των ρύπων.<sup>81</sup> Σε άλλη εργασία πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις σε περιοχή προβλήτας πετρελαιοειδών που στην περιοχή του Δέλτα του ποταμού Νίγηρα στη Νιγηρία. Το πεδίο μετρήσεων αφορά αστικό οικισμό με μέσο πληθυσμό 150.000 ανθρώπους. Στην περιοχή υπάρχουν δεξαμενές χωρητικότητας πάνω από 300.000.000 λίτρα προϊόντων πετρελαίου που ανήκουν σε διαφορετικές εταιρίες εμπορίας πετρελαίου. Τα δείγματα συλλέχθηκαν από διαφορετικά βάθη σε κάθε σημείο στην περιοχή της προβλήτας φορτοεκφόρτωσης πετρελαιοειδών. Τα επίπεδα ξυλολίου που μετρήθηκαν ήταν στην περιοχή 0 – 1.528 μg/kg (0 – 1,528 mg/kg), ενώ των συνολικών ΒΤΕΧ στην περιοχή 0 – 2.483 μg/kg (0 – 2,483 mg/kg). Παρατηρήθηκαν διαφοροποιήσεις στις συγκεντρώσεις και σε σχέση με το βάθος δειγματοληψίας. Οι τιμές δίνονται αναλυτικά στον Πίνακα 4.6. Η στατιστική ανάλυση των αποτελεσμάτων των μετρήσεων έδειξε ότι δεν υπήρχε σημαντική διακύμανση στα επίπεδα των τιμών των μονοαρωματικών υδρογονανθράκων σε σχέση με το βάθος δειγματοληψίας και ότι δεν υπήρχε σημαντική θετική συσχέτιση μεταξύ των συγκεντρώσεων ολικού οργανικού άνθρακα και συνολικών μονοαρωματικών υδρογονανθράκων αντίστοιχα. Η εκτίμηση για την προέλευση των μονοαρωματικών υδρογονανθράκων ήταν διαρροές καυσίμων, χρήση διαλυτών και χρωμάτων και οι εκπομπές σωματιδίων από τη χρήση βενζίνης και ντήζελ στην περιοχή της προβλήτας πετρελαιοειδών.<sup>82</sup>

Τον Μάιο του 2008, σημειώθηκε έκρηξη στο Ijegun, ένα προάστιο στο Λάγος της Νιγηρίας, όταν οι εργάτες κατασκευής κατέστρεψαν κατά λάθος αγωγό της Nigerian National Petroleum Corporation (NNPC) που μετέφερε προϊόντα πετρελαίου. Η διαρροή είχε ως αποτέλεσμα τη μόλυνση των υπόγειων υδάτων, συμπεριλαμβανομένων των πηγαδιών, με συστατικά βενζίνης, όπως βενζόλιο, τολουόλιο, αιθυλοβενζόλιο και ξυλόλιο (ΒΤΕΧ) και προκάλεσε ανησυχία για την έκθεση των κατοίκων που χρησιμοποιούν αυτό το νερό. Η έκρηξη οδήγησε επίσης σε καταστροφική πυρκαγιά προκαλώντας ανθρώπινες απώλειες μεγάλες καταστροφές κατά μήκος του αγωγού. Για λόγους ελέγχου της ποιότητας των υπογείων υδάτων πραγματοποιήθηκαν δειγματοληψίες νερού και εδαφών για έλεγχο περιεκτικότητας σε μονοαρωματικούς υδρογονάνθρακες. Συλλέχθηκαν 19 δείγματα εδάφους γύρω από την πληγείσα περιοχή του σταθμού αναφοράς από βάθος 0 έως 15 cm και 15 έως 30 cm, σε αποστάσεις 50 m έως 300 m από το χώρο του συμβάντος. Ελήφθησαν δείγματα δύο χρονιές (2009 και 2010) σε υγρή και ξηρή περίοδο για να φανούν πιθανές διαφοροποιήσεις. Το επίπεδο υδρογονανθράκων στο σταθμό ελέγχου ήταν 44,61 mg/l, το οποίο ήταν σημαντικά υψηλότερο από τα δείγματα εδάφους που συλλέχθηκαν από ζώνες ανάσχεσης 50 και 100 μέτρων κατά την υγρή περίοδο του 2009. Ο κύριος συντελεστής των ολικών υδρογονανθράκων στο σταθμό ελέγχου ήταν πιθανότατα οι εκπομπές οχημάτων, επειδή ο σταθμός βρίσκεται κατά μήκος ενός πολυσύχναστου δρόμου. Η στατιστική σύγκριση από την ανάλυση ANOVA των συγκεντρώσεων ολικών υδρογονανθράκων σε δείγματα εδάφους από τις τοποθεσίες δειγματοληψίας έδειξε ότι υπήρχε σημαντική διαφορά ( $p < 0,05$ ) στη μετρούμενη συγκέντρωση ολικών υδρογονανθράκων μεταξύ κάθε περιόδου (ξηρής και υγρής) και μεταξύ των ετών 2009 και 2010. Γενικά, οι τιμές ολικών υδρογονανθράκων για ξηρές περιόδους ήταν σημαντικά υψηλότερες ( $p < 0,05$ ) από τις τιμές για υγρές περιόδους, λόγω αραίωσης κατά την υγρή περίοδο. Οι μέσες συγκεντρώσεις ενώσεων ΒΤΕΧ σε δείγματα εδάφους που συλλέχθηκαν από σταθμούς σε διαφορετικές ζώνες ελέγχου μακριά από το σημείο έκρηξης παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.7. Τα δείγματα εδάφους που συλλέχθηκαν εντός των ζωνών ελέγχου των 100 και 150 μέτρων είχαν σημαντικά υψηλότερες

<sup>81</sup> Chenye Xu, Xinmeng Lin, Shanshan Yin, Kai Liu, Weiping Liu: "Spatio-vertical characterization of the BTEXS group of VOCs in Chinese agricultural soils", *Science of The Total Environment*, **694**, (2019), 133631, doi:10.1016/j.scitotenv.2019.133631

<sup>82</sup> Onoriode O. Emoyan: "Occurrence and Exposure Risk of Mono-Aromatic Hydrocarbons in Selected Petroleum Product Jetty Impacted Soils from the Niger Delta, Nigeria", *Egyptian Journal of Chemistry*, **64**, (2021), pp. 2567-2578, doi:10.21608/EJCHEM.2021.40450.2821

συγκεντρώσεις για όλες τις μονοαρωματικές ενώσεις. Οι τιμές για το ξυλόλιο (408,41–1.167,84 µg/kg) ήταν πάνω από τα όρια ασφαλείας για τη ρύπανση του εδάφους (50 µg/kg), όπως ορίζεται στο EGASPIN (Environmental Guidelines and Standards for the Petroleum Industry In Nigeria) ως τιμές-στόχοι για τα BTEX.<sup>83</sup>

Πίνακας 4.7. Μέσες συγκεντρώσεις ενώσεων BTEX σε δείγματα εδάφους που συλλέχθηκαν από σταθμούς σε διαφορετικές ζώνες προστασίας μακριά από το σημείο έκρηξης το 2009

Ζώνες από το συμβάν (m)	Βενζόλιο (µg/kg)	Τολουόλιο (µg/kg)	Αιθυλοβενζόλιο (µg/kg)	Ξυλόλιο (µg/kg)	BTEX (σύνολο)
100	0,03	0,46	2,57	1.020,12	1.023,17
150	0,04	0,77	7,49	1.167,84	1.176,12
200	0,02	0,51	0,15	783,69	784,38
250	0,15	0,39	0,12	408,41	409,07

Μια άλλη κατηγορία εδαφών στα οποία έχουν πραγματοποιηθεί μετρήσεις μονοαρωματικών υδρογονανθράκων αποτελούν τα ιζήματα. Σε δείγματα ιζημάτων από τους ποταμούς Μοράβα και Δούναβη στη Σλοβακία, μετρήθηκαν συγκεντρώσεις μονοαρωματικών υδρογονανθράκων από 0,08 έως 290 µg/kg (0,0008 έως 0,290 mg/kg) υγρού δείγματος ιζήματος. Οι μετρήσεις ξυλολίου ήταν σε πολύ χαμηλά επίπεδα, με μέγιστο τα 1,53 µg/kg (0,00153 mg/kg).<sup>84</sup> Σε δείγματα ιζημάτων παραθαλάσσιων λιμνοθαλασσών από την περιοχή στην περιοχή του Κόλπου Ξηρού (Saros Bay στα τουρκικά, ο κόλπος πριν τη χερσόνησο της Καλλίπολης), οι συγκεντρώσεις είχαν διακύμανση από 0 έως 244, 6 µg/kg (0 έως 0,2446 mg/kg) για τα m- και p- ξυλόλιο και 0 – 17,1 µg/kg (0 – 0,0171 mg/kg) για το o- ξυλόλιο. Στη βιβλιογραφία της συγκεκριμένης εργασίας αναφέρονται συγκεντρώσεις σε ιζήματα από το νοτιοανατολικό Μεξικό στην περιοχή 205 – 3640 µg/kg (0,205 – 4,640 mg/kg) για τα m- και p- ξυλόλιο και 110 – 2940 µg/kg (0,110 – 2,040 mg/kg) για το o- ξυλόλιο, σε ιζήματα από τους ποταμούς Sava και Bosna στην Κροατία 1652 µg/kg (1,652 mg/kg) για το συνολικό ξυλόλιο, και σε ιζήματα από τη λιμνοθάλασσα Karavasta στην Αλβανία 1640 µg/kg (1,640 mg/kg) για τα m- και p- ξυλόλιο και 45 µg/kg (0,110 – 2,040 mg/kg) για το o- ξυλόλιο.<sup>85</sup>

#### 4.1.6. Μετακίνηση Ξυλολίου στο Έδαφος

Το ξυλόλιο κάτω από την επιφάνεια του εδάφους μπορεί να μετακινηθεί μέσω του εδάφους και να εισέλθει σε υπόγεια νερά (υδροφόρος ορίζοντας). Το ξυλόλιο μπορεί να παραμείνει στα υπόγεια νερά για αρκετούς μήνες πριν τελικά διασπαστεί από μικροοργανισμούς. Εάν εισέλθει στο έδαφος μεγάλη ποσότητα ξυλολίου από τυχαία διαρροή, από ένα χώρο επικίνδυνων αποβλήτων ή από χώρο διαχείρισης απορριμμάτων, μπορεί να διαπεράσει το έδαφος και να μολύνει τον υδροφόρο ορίζοντα και πιθανές πηγές πόσιμου νερού.

Το ξυλόλιο (οι τρεις ισομερείς μορφές) απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα κυρίως ως διαφυγούσες εκπομπές από βιομηχανικές πηγές (π.χ., διυλιστήρια πετρελαίου, χημικές βιομηχανίες), στα καυσαέρια των αυτοκινήτων και μέσω εξάτμισης από τη χρήση τους ως διαλύτες. Οι διαφυγές στις υδάτινες οδούς και οι διαρροές στο έδαφος προκύπτουν κυρίως από τη χρήση, την αποθήκευση και τη μεταφορά των προϊόντων πετρελαίου και τη διάθεση αποβλήτων. Όταν απελευθερώνεται ξυλόλιο στο έδαφος ή στα επιφανειακά νερά, είναι αναμενόμενο να εξατμιστεί στην ατμόσφαιρα. Ωστόσο, με βάση την κινητικότητα αυτών των

<sup>83</sup> Victoria Funmilayo Doherty, Adebayo Akeem Otitoloju: "Monitoring of soil and groundwater contamination following a pipeline explosion and petroleum product spillage in Ijegan, Lagos Nigeria", *Environmental Monitoring and Assessment*, 185, (2013), pp. 4159–4170, doi:10.1007/s10661-012-2858-8

<sup>84</sup> Hussain Al-Rekabi, Ladislav Soják, Milan Kmíniak: "Volatile organic compounds in water and sediment from the Morava and the Danube Rivers (Slovakia) using purge and trap injection and gas chromatography", *Water, Air, & Soil Pollution*, 81(1-2), (1995), pp. 193 – 200, doi:10.1007/BF00477265

<sup>85</sup> Selma Ünlü, Bedri Alpar: "Evaluation of sediment contamination by monoaromatic hydrocarbons in the coastal lagoons of Gulf of Saros, NE Aegean Sea", *Marine Pollution Bulletin*, 118,1–2, (May 2017), pp. 442-446, doi: 10.1016/j.marpolbul.2017.03.033

ουσιών στο έδαφος, το ξυλόλιο μπορεί επίσης να μετακινηθεί σε υπόγεια νερά, όπου μπορεί να παραμείνει για αρκετούς μήνες.

Το ξυλόλιο μετασχηματίζεται γρήγορα στην τροπόσφαιρα, όπου η φωτοοξειδωση από ρίζες υδροξυλίου είναι η κυρίαρχη διαδικασία. Το ξυλόλιο είναι σταθερό στην υδρόλυση και την οξείδωση στο υδατικό περιβάλλον, αλλά αναμένεται να υποστεί βιοαποικοδόμηση. Ωστόσο, με βάση την πτητικότητα του ξυλολίου, η βιομετατροπή της ουσίας αυτής στα επιφανειακά ύδατα δεν αναμένεται να ανταγωνίζεται την εξάτμισή της στον αέρα. Το ξυλόλιο αναμένεται επίσης να εξατμιστεί από την επιφάνεια του εδάφους. Η βιοαποικοδόμηση είναι μια σημαντική διαδικασία στα υπόγεια εδάφη και στα υπόγεια ύδατα όπου η εξάτμιση παρεμποδίζεται. Το ξυλόλιο δεν αναμένεται να προσροφηθεί ισχυρά στο έδαφος- ωστόσο, η προσρόφηση στο έδαφος αυξάνεται όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα σε οργανική ύλη. Έχει βρεθεί ότι το ξυλόλιο βιοσυσσωρεύεται σε πολύ μέτρια επίπεδα (π.χ. συντελεστές βιοσυγκέντρωσης <100) και δεν έχει παρατηρηθεί βιομεγέθυνση της τροφικής αλυσίδας.<sup>86</sup>

Όταν εγχύθηκε ξυλόλιο σε βάθος εφαρμογής 7,2 cm (2,9 in) ή λιγότερο, σε έδαφος με αργιλώδη υφή και περιεκτικότητα σε υγρασία που κυμαινόταν από 0,15 έως 0,26 kg/kg, 1-4% εξατμίστηκε, 0,5-35% εκπλύθηκε, 50-85% αποικοδομήθηκε και 6-12% παρέμεινε μετά από περίπου 80 ημέρες στο έδαφος. Το μεγαλύτερο μέρος της παρατηρούμενης εξάτμισης συνέβη αμέσως μετά την έγχυση. Ένα μεγαλύτερο ποσοστό ξυλολίου εξατμίστηκε αρχικά όταν εφαρμόστηκε σε υγρό έδαφος σε σύγκριση με το ξηρό έδαφος. Ωστόσο, μετά την αρχική κατακράτηση στο ξηρό έδαφος, υπήρχε λιγότερη υγρασία για να εγκλωβίσει το υπόγειο έδαφος και να εμποδίσει τη μετέπειτα εξάτμιση ή αποικοδόμησή του. Το ξυλόλιο που παρέμεινε στο υγρό έδαφος μετά την αρχική εξάτμιση εμποδίστηκε στη συνέχεια από την υγρασία και ήταν λιγότερο ικανό να εξατμιστεί ή να αποικοδομηθεί. Ως εκ τούτου, το ξυλόλιο αναμένεται να εξατμίζεται ταχύτερα όταν διαρρέεται σε υγρό έδαφος από ό,τι όταν διαρρέεται σε ξηρό έδαφος- ωστόσο, η απομάκρυνση αναμένεται να είναι πιο πλήρης στο ξηρό έδαφος μετά την αρχική περίοδο κατακράτησης.<sup>87</sup> Αναφορικά με την έκπλυση του ξυλολίου από το έδαφος από το νερό της βροχής, τα προσομοιωτικά πειράματα έδειξαν ότι το ξυλόλιο εκπλύθηκε στο κάτω μέρος της στήλης από το βρόχινο νερό σε pH 6,0, αλλά συσσωρεύτηκε στη μέση όταν το pH ήταν στο 3,5. Η οξύτητα της βροχής εμποδίζει την έκπλυση, πιθανώς επειδή το ξυλόλιο δεν μπορεί να μεταφερθεί από τα σωματίδια της οργανικής ύλης όταν η οργανική ύλη είναι δύσκολο να διαλυθεί στο νερό σε χαμηλό pH. Σε σχέση δε με την ένταση της βροχής, το p-ξυλόλιο που απελευθερώθηκε αυξήθηκε από 17,7 σε 26,0% όταν η ένταση της βροχόπτωσης που προσομοιώθηκε αυξήθηκε από 10 σε 20 mm/h. Η αντίστοιχη αύξηση για το m-ξυλόλιο ήταν από 18,3 σε 26,8% και για το o-ξυλόλιο από 26,7 σε 35,7%. Επειδή η περιεκτικότητα του νερού στο έδαφος αυξάνεται με πιο έντονες βροχοπτώσεις, αυτό μπορεί να ανταγωνίζεται το ξυλόλιο για θέσεις προσρόφησης. Το ξυλόλιο έτεινε να συσσωρεύεται στον πυθμένα της στήλης του εδάφους είτε η ένταση της βροχόπτωσης ήταν 10 mm/h είτε 20 mm/h μετά από 48 h. Η ένταση δεν επηρέασε πολύ τη μετανάστευση του ξυλολίου προς τα κάτω. Το υπολειπόμενο ξυλόλιο στο έδαφος αυξήθηκε σε υψηλότερη ένταση βροχόπτωσης (20 mm/h έναντι 10 mm/h) (κατά 0,85 mg/kg για το p-ξυλόλιο, 0,94 mg/kg για το m-ξυλόλιο και 2,12 mg/kg για το o-ξυλόλιο), επειδή το υγρότερο έδαφος εμπόδιζε την εξάτμιση του ξυλολίου. Σημειώνεται ότι η ποσότητα ξυλολίου που είχε προστεθεί στα δείγματα εδάφους ήταν υψηλή (30 mg/l διαλύματος ξυλολίου σε μεθανόλη χύθηκαν σε στήλη με ακατέργαστο χώμα ύψους 20 cm με ρυθμό 0,1 ml/min). Η μελέτη αυτή έδειξε ότι η συγκέντρωση του ξυλολίου στο έδαφος ελέγχεται κυρίως από την προσρόφηση

<sup>86</sup> "Toxicological Profile for Xylene", U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, August 2007, <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp71.pdf>

<sup>87</sup> M.W. Aurelius, K.W. Brown: "Fate of spilled xylene as influenced by soil moisture content", *Water, Air, & Soil Pollution*, **36**, (1987), pp. 23-31, doi:10.1007/BF00450617

ξυλλίου στα σωματίδια του εδάφους. Το ελεύθερο ξυλόλιο εξατμίζεται γρήγορα, αλλά το προσροφημένο ξυλόλιο εξατμίζεται πολύ πιο αργά.<sup>88</sup>

#### 4.2. Άλλες Οργανικές Ενώσεις

Σε περίπτωση ατελούς καύσης τα καυσαέρια περιέχουν και προϊόντα μερικής οξειδωσης του καϊόμενου υλικού που εμφανίζονται με διάφορες μορφές. Όπως και με τις εκπομπές CO, ο ρυθμός με τον οποίο εκπέμπονται οι οργανικές ενώσεις εξαρτάται από την απόδοση της καύσης στο λέβητα. Επομένως, οι τροποποιήσεις της καύσης που μεταβάλλουν την καύση χρόνο παραμονής, τη θερμοκρασία ή την τύρβη μπορεί να αυξήσουν ή να μειώσουν τις συγκεντρώσεις των οργανικών ενώσεων στα καυσαέρια.

Οι οργανικές εκπομπές περιλαμβάνουν πτητικές, ημιπτητικές και συμπυκνώσιμες οργανικές ενώσεις είτε υπάρχουν στον άνθρακα ή σχηματίζονται ως προϊόντα ατελούς καύσης. Οι οργανικές εκπομπές χαρακτηρίζονται κυρίως βάσει κριτηρίων στην κατηγορία ρύπων των άκαυστων υδρογονανθράκων σε φάση ατμών. Αυτές οι εκπομπές περιλαμβάνουν αλκάνια, αλκένια, αλδεΐδες, αλκοόλες και υποκατεστημένα βενζόλια (π.χ. βενζόλιο, τολουόλιο, ξυλόλιο και αιθυλοβενζόλιο).

Εκπομπές πολυχλωριωμένων διβενζο-π-διοξινών και πολυχλωριωμένων διβενζοφουρανίων (PCDD/PCDF) προκύπτουν επίσης από την καύση άνθρακα. Πρωταρχικό περιβαλλοντικό ενδιαφέρον παρουσιάζουν τετραχλωρο- έως οκταχλωρο- διοξίνες και φουράνια. Οι εκπομπές διοξινών και φουρανίων επηρεάζονται από την βαθμό καταστροφής των οργανικών ουσιών κατά την καύση και από αντιδράσεις στον έλεγχο της ατμοσφαιρικής ρύπανσης. εξοπλισμού. Ο σχηματισμός των PCDD/PCDF στον εξοπλισμό ελέγχου της ατμοσφαιρικής ρύπανσης εξαρτάται κυρίως από τη θερμοκρασία των καυσαερίων, με μέγιστη δυνατότητα σχηματισμού σε θερμοκρασίες καυσαερίων 450 έως 650 °F (230 έως 340 °C).

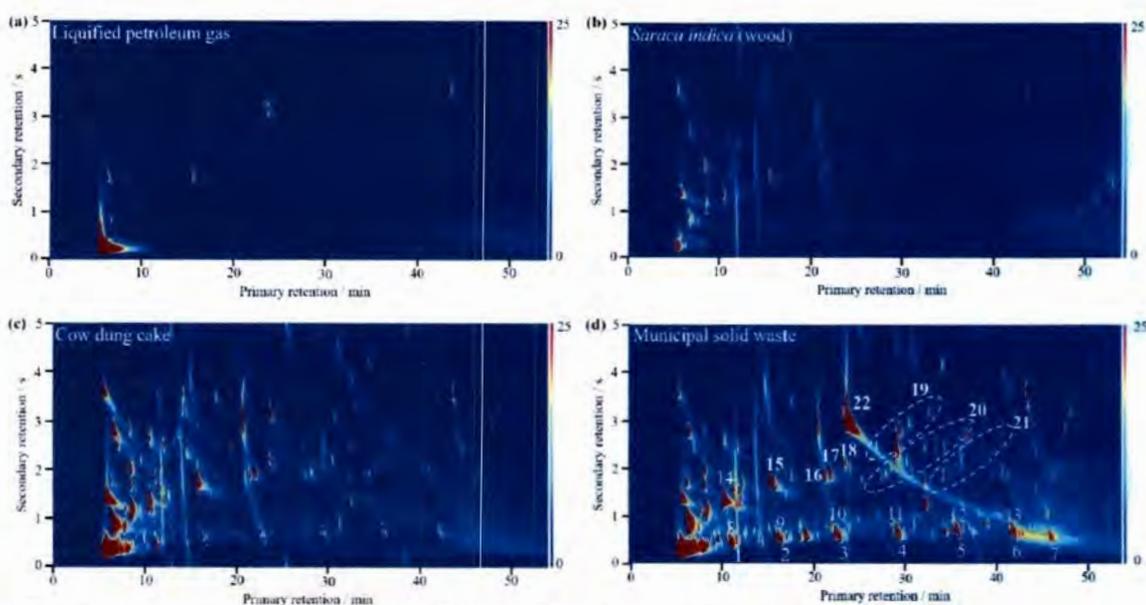
Οι υπόλοιπες οργανικές εκπομπές αποτελούνται σε μεγάλο βαθμό από ενώσεις που εκπέμπονται από την καύση σε συμπυκνωμένη φάση. Οι ενώσεις αυτές μπορούν σχεδόν αποκλειστικά να ταξινομηθούν σε μια ομάδα γνωστή ως πολυκυκλικό οργανικό υλικό (POM), και σε ένα υποσύνολο ενώσεων που ονομάζονται πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PNA ή PAH). Οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες είναι πιο διαδεδομένοι στις εκπομπές από την καύση άνθρακα λόγω της πιο σύνθετης δομής του άνθρακα.<sup>89</sup>

Σε πρόσφατη εργασία που αφορά εκπομπές πτητικών οργανικών ενώσεων από καύση διαφόρων καυσίμων (υγραέριο, ξύλο, κοπριά και αστικά απόβλητα) πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία και ταυτοποίηση σημαντικού αριθμού ενώσεων. Χρησιμοποιήθηκε χρωματογραφία δύο διαστάσεων (GCxGC-FID) που δίνει δυνατότητα αποτύπωσης διαφορετικών κατηγοριών υδρογονανθράκων στο ίδιο διάγραμμα. Το χρωματογράφημα της καύσης των στερεών αποβλήτων αποτύπωσε τις περισσότερες ενώσεις σε σχέση με τα άλλα καύσιμα, στο οποίο αποτυπώθηκαν: στο κάτω μέρος του χρωματογραφήματος η ομόλογη σειρά κανονικών παραφινών από κ-επτάνιο (C7) έως κ-δεκατετράνιο (C14), με τις 1 ολεφίνες τοποθετημένες προς τα αριστερά. Πιο πάνω αποτυπώθηκαν περισσότερα πολικά είδη όπως μονοτερπένια, αρωματικά από βενζόλιο έως υποκατεστημένα μονοαρωματικά με έως και πέντε υποκατάστατα άνθρακα, και σε υψηλότερο χρόνο κατακράτησης δεύτερης διάστασης ακόμη περισσότερα πολικά είδη, όπως το στυρένιο. Πολλές κορυφές υπήρχαν στα χρωματογραφήματα για την κοπριά αγελάδων και τα στερεά αστικά απορρίμματα, και τα καύσιμα αυτά παρουσίασαν σημαντικά περισσότερες εκπομπές πτητικών οργανικών

<sup>88</sup> Yuan Chen, Tong Zhang, Shuai Luo, Yurong Zhang, Yuanyuan Liu: "The Fate of Xylene Spilled into Soil: Effects of Heavy Metals and Rainfall", *Water, Air, & Soil Pollution*, **233**, (2022), 157, doi:10.1007/s11270-022-05594-w

<sup>89</sup> AP 42, Fifth Edition, Volume I Chapter 1: External Combustion Sources, Emission Factor Documentation for AP-42 Section 1.1, Bituminous and Subbituminous Coal Combustion, [https://www.epa.gov/sites/default/files/2020-09/documents/background\\_document\\_ap-42\\_section\\_1.1\\_bituminous\\_and\\_subbituminous\\_coal\\_combustion.pdf](https://www.epa.gov/sites/default/files/2020-09/documents/background_document_ap-42_section_1.1_bituminous_and_subbituminous_coal_combustion.pdf)

ενώσεων ανά μονάδα μάζας από ό,τι τα καυσόξυλα και το υγραέριο. Από την καύση κοπριάς αγελάδων και τα στερεών αστικών απορριμμάτων απελευθερώθηκε μια σειρά πτητικών οργανικών ενώσεων, συμπεριλαμβανομένων κ-παραφινών, ολεφινών και αρωματικών. Τα στερεά αστικά απορρίμματα (Σχήμα 4.10.d) παρουσίασαν ιδιαίτερα σημαντική εκπομπή στυρενίου. Αρκετές άγνωστες κορυφές παρατηρήθηκαν σε αυτά τα πολύπλοκα δείγματα, τα οποία ήταν ευρεία στη δεύτερη διάσταση. Αυτά υποτίθεται ότι προέρχονται από πολικά, οξυγονωμένα είδη που σχηματίζονται κατά την καύση, όπως η φαινόλη. Αυτά τα είδη δεν μπόρεσαν να ταυτοποιηθούν και δεν αναλύθηκαν χρησιμοποιώντας την τεχνική GCxGC-FID. Οι κορυφές παραλήφθηκαν εάν αυτά τα είδη βρέθηκαν να παρεμβάλλονται σημαντικά με άλλες ενώσεις. Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε μόνο με τη χρήση DC-GC-FID από αιθάνιο (C2) - εξάνιο (C6), λόγω της σημαντικής παρουσίας κορυφών. Η μεγάλη κορυφή στο χρωματογράφημα LPG (Σχήμα 2.10), χρόνος κατακράτησης πρωτογενούς διάστασης 6 min, χρόνος κατακράτησης δευτερεύουσας διάστασης 05 s) ήταν από μη διαλυμένο προπάνιο και βουτάνιο λόγω των υψηλών συγκεντρώσεων από αυτή την πηγή καυσίμου.<sup>90</sup>



Σχήμα 4.10. Χρωματογραφήματα GCxGC-FID από την καύση δειγμάτων (a) υγραερίου, (b) καυσόξυλου, (c) κέικ κοπριάς αγελάδας και (d) στερεών αστικών απορριμμάτων, όπου: 1-7: κ-οκτάνιο ως κ-δεκατετράνιο, 8-13: 1-δεκαοκτένιο ως 1-δεκατριένιο, 14: βενζόλιο, 15: τολουόλιο, 16: αιθυλοβενζόλιο, 17: m/p-ξυλόλιο, 18: ο-ξυλόλιο, 19: C3 υποκατεστημένα

#### 4.2.1. Καρβονυλικές Ενώσεις

Ο ατμοσφαιρικός αέρας περιέχει και καρβονυλικές ενώσεις (αλδεΐδες και κετόνες). Η κύρια πηγή καρβονυλικών ενώσεων είναι οι εξατμίσεις των κινητήρων εσωτερικής καύσης. Στις αλυσιδωτές αντιδράσεις σχηματισμού αλδεΐδων, σημαντικοί φορείς είναι οι ρίζες αλκυλίου (που παράγονται κατά την καύση υδρογονανθράκων) οι οποίες σχηματίζονται από διασπάσεις δεσμών C-C ή C-H υδρογονανθράκων. Σε υψηλές θερμοκρασίες, αφυδρογόνωση με οξυγόνο και παρουσία άλλων ριζών που σχετίζονται με την καύση που επηρεάζουν τις διαδικασίες διάσπασης. Η πιο συχνά παρατηρούμενη αλδεΐδη στις εκπομπές καυσαερίων

<sup>90</sup> Gareth J. Stewart, W. Joe F. Acton, Beth S. Nelson, Adam R. Vaughan, James R. Hopkins, Rahul Arya, Arnab Mondal, Ritu Jangirh, Sakshi Ahlawat, Lokesh Yadav, Sudhir K. Sharma, Rachel E. Dunmore, Siti S. M. Yunus, C. Nicholas Hewitt, Eiko Nemitz, Neil Mullinger, Ranu Gadi, Lokesh K. Sahu, Nidhi Tripathi, Andrew R. Rickard, James D. Lee, Tuhin K. Mandal, Jacqueline F. Hamilton: "Emissions of non-methane volatile organic compounds from combustion of domestic fuels in Delhi, India", *Atmospheric Chemistry and Physics*, **21**, (2021), pp. 2383–2406, doi:10.5194/acp-21-2383-2021

κινητήρων είναι η φορμαλδεΐδη. Σε κινητήρες βενζίνης και μίγματος βενζίνης/αιθανόλης, η καύση σε περιοχή φτωχού μίγματος παράγει περισσότερες αλδεΐδες. Η παρουσία καταλύτη για την επεξεργασία των καυσαερίων μειώνει κατά πολύ τις εκπομπές τους στην ατμόσφαιρα.<sup>91</sup>

Οι αλδεΐδες και οι κετόνες είναι καρβονυλικές ενώσεις που βρίσκονται υπό έρευνα, καθώς είναι κάποιες από αυτές είναι καρκινογόνες και είναι και ιδιαίτερα δραστικές. Οι καρβονυλικές ενώσεις που απελευθερώνονται από τους κινητήρες εσωτερικής καύσης μπορούν να οδηγήσουν στο σχηματισμό όζοντος στο επίπεδο του εδάφους. Οι αλδεΐδες και οι κετόνες που δεν υπάρχουν ούτε στο καύσιμο ούτε στον αέρα είναι μερικώς οξυγονωμένες ενώσεις που απελευθερώνονται από τις εξατμίσεις των κινητήρων. Οι αλδεΐδες και οι κετόνες σχηματίζονται κυρίως λόγω του ξαφνικού τερματισμού των αντιδράσεων οξειδωσης μεταξύ του αέρα-καυσίμου για πολλούς λόγους, όπως μείωση της θερμοκρασίας, αύξηση ιξώδους (δυσκολία ανάμιξης), χαμηλή περιεκτικότητα σε οξυγόνο και κακή εξάτμιση. Μερικές από τις καρβονυλικές ενώσεις που σχηματίζονται σε κινητήρες εσωτερικής καύσης περιλαμβάνουν φορμαλδεΐδη, ακεταλδεΐδη, προπιοναλδεΐδη, βουτυρ-αλδεΐδη (βουτανάλη), βαλερ-αλδεΐδη (πεντανάλη), εξανάλη, οινανθ-αλδεΐδη (επτανάλη) και αρωματικές ενώσεις όπως βενζαλδεΐδη και ακετοφαινόνη. Από αυτές, η φορμαλδεΐδη είναι μια εξαιρετικά δραστική ένωση που σχηματίζει όζον στο επίπεδο του εδάφους με φωτοχημική οξείδωση, με αποτέλεσμα φωτοχημική ρύπανση. Ο σχηματισμός αλδεΐδης αρχίζει με μια αντίδραση αλκυλικών ριζών με οξυγόνο ή υδρογόνο. Αρχικά, ο σχηματισμός αλδεΐδης ξεκινά με παραγωγή φορμαλδεΐδης (CH<sub>2</sub>O), η οποία σχηματίζεται από την αντίδραση μιας ρίζας μεθυλίου με μια ρίζα οξυγόνου. Ο σχηματισμός φορμαλδεΐδης είναι η αρχική αντίδραση και υπεύθυνη για το σχηματισμό διαφορετικών καρβονυλικών ενώσεων. Οι αλδεΐδες μπορούν να σχηματιστούν σε όλα τα εύρη θερμοκρασιών, αλλά τα περισσότερα από αυτά έχουν την πιθανότητα να σχηματιστούν σε χαμηλές θερμοκρασίες. Συνολικά, οι εκπομπές αλδεϊδών σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της διαδικασίας οξειδωσης των υδρογονανθράκων.<sup>92</sup> Η διαδικασία οξειδωσης των υδρογονανθράκων συνεχίζεται μετά την έξοδο από τον κύλινδρο, όπως στην πολλαπλή εξαγωγής και στα συστήματα επεξεργασίας καυσαερίων. Επομένως, η συνολική ποσότητα παραγόμενων υδρογονανθράκων και αλδεϊδών που εξέρχονται από την εξάτμιση θα είναι μικρότερη από αυτή που σχηματίζεται μέσα στον κύλινδρο. Κάθε παράγοντας που αυξάνει τον ρυθμό οξειδωσης και τη θερμοκρασία των καυσαερίων των υδρογονανθράκων μειώνει τις εκπομπές αλδεϊδών. Διάφοροι παράγοντες όπως ο χρονισμός σπινθήρων, το φορτίο, η ταχύτητα, ο λόγος συμπίεσης και ο λόγος αέρα-καυσίμου μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά το σχηματισμό εκπομπών φορμαλδεΐδης.<sup>93</sup>

Οι εκπομπές, αλδεϊδών σχετίζονται και με το είδος του καυσίμου που χρησιμοποιείται στον κινητήρα. Όταν ο κινητήρας ντήζελ λειτουργεί σε χαμηλές και μεσαίες συνθήκες κινητήρα, οι εκπομπές αλδεϊδών μιγμάτων καυσίμου με βιοντίζελ και αλκοόλη είναι υψηλότερες από εκείνες που παράγονται από το συμβατικό ντήζελ. Η φυσική εξήγηση είναι ότι το βιοντίζελ περιέχει ορισμένες χημικές ουσίες βραχείας αλυσίδας, οι οποίες σχηματίζουν τις αλδεΐδες βραχείας αλυσίδας, δηλαδή ακεταλδεΐδη και φορμαλδεΐδη στον κύλινδρο. Οι εκπομπές αλδεϊδών αυξάνονται με την περιεκτικότητα σε αλκοόλες. Οι εκπομπές αλδεϊδών στα καυσαέρια των κινητήρων ντήζελ οφείλονται κυρίως στην ατελή καύση των συστατικών του

<sup>91</sup> Sasi Kumar, M. Nayek, A. Kumar, A. Tandon, P. Mondal, P. Vijay, U. D. Bhangale and D. Tyagi: "Aldehyde, Ketone and Methane Emissions from Motor Vehicle Exhaust: A Critical Review", *American Chemical Science Journal*, **1**, (2011), pp. 1 – 27

<sup>92</sup> T. Wagner, M L Wyszynski: "Aldehydes and Ketones in Engine Exhaust Emissions – a Review", *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part D: Journal of Automobile Engineering*, **210**, 2, (1996), pp. 109-121, doi:10.1243/PIME\_PROC\_1996\_210\_252\_02

<sup>93</sup> Hani Al-Rawashdeh, Ahmad O. Hasan, Mohamed R. Gomaa, Ahmad Abu-jrai, Mohammad Shalby: "Determination of Carbonyls Compound, Ketones and Aldehydes Emissions from CI Diesel Engines Fueled with Pure Diesel/Diesel Methanol Blends", *Energies*, **15**, (2022), 7933, doi:10.3390/en15217933

καυσίμου. Η χρήση οξυγονούχων συστατικών (βιοντήζελ, αλκοόλες) οδηγεί στη μείωση της θερμοκρασίας καύσης και έτσι ενισχύεται ο σχηματισμός των ενδιάμεσων προϊόντων καύσης όπως οι αλδεΐδες. Χρησιμοποιώντας καύσιμα με αλκοόλες, η καύση στο θάλλο καύσης καθυστερεί λόγω του χαμηλότερου αριθμού κετανίου και της υψηλότερης λανθάνουσας θερμότητας εξάτμισης των αλκοολών σε σύγκριση με το ντήζελ. Έτσι, οι άκαυστες αλκοόλες αυξάνονται λόγω της καύσης των μιγμάτων καυσίμου στο τελικό στάδιο της εκτόνωσης του εμβόλου.<sup>94</sup>

#### 4.2.2. Εκπομπές από Καύση Πολυμερών

Τα πολυμερή είναι υλικά ευρείας χρήσης στην καθημερινότητα. Επειδή πρόκειται για υλικά οργανικής προέλευσης που συμμετέχουν σε μια πυρκαγιά, δίνονται πιο κάτω στοιχεία σχετικά με αναμενόμενες εκπομπές από την καύση πολυμερών. Από τους ερευνητές έχει δοθεί έμφαση κυρίως σε πολυαρωματικούς υδρογονάνθρακες (PAH) και πτητικές οργανικές ενώσεις (VOC). Ο σχηματισμός αιθάλης κατά την καύση πολυμερών είναι μια ιδιαίτερη περίπτωση σχηματισμού άνθρακα κατά την πυρόλυση και την καύση. Οι ιδιότητες των σωματιδίων που λαμβάνονται εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τον τρόπο σχηματισμού τους. Αυτά που σχηματίζονται στη ζώνη πυρόλυσης μετά από ομοιογενή πυρήνωση αποτελούνται γενικά από σχετικά μικρό αριθμό μεγάλων σφαιρών άνθρακα, ενώ εκείνα που παράγονται στο βαριά ιονισμένο μέτωπο φλόγας αποτελούνται από συσσωματώματα πολλών μικρών μονάδων. Για να συσχετιστούν αυτά τα ευρήματα με τις συνθήκες καύσης πολυμερών, θα πρέπει να προσδιοριστούν οι θέσεις και οι συνθήκες σχηματισμού σωματιδίων και να συγκριθούν με τις σχετικές ιδιότητες αιθάλης. Πρέπει να καταβληθούν περαιτέρω προσπάθειες για το διαχωρισμό των επιμέρους πρωτογενών παραμέτρων στο σχηματισμό αιθάλης, π.χ. καύσιμα πτητικά που απελευθερώνονται από το πολυμερές, αναλογία αέρα/καυσίμου και ανάμειξη οξειδωτικών καυσίμων. Η επίδραση των προσθέτων στα προϊόντα αιθάλης στην καύση πολυμερών αποτελεί από μόνη της ένα εκτεταμένο και πολύπλοκο πεδίο μελέτης.<sup>95</sup>

Σε εργασία σχετικά με την καύση πολυμερών υλικών σε συνδυασμό με βιομάζα σε καυστήρα ρευστοστερεάς κλίνης χρησιμοποιήθηκαν 7 είδη πολυμερών υλικών και 4 είδη βιομάζας. Τα πολυμερή περιελάμβαναν υλικά συσκευασίας (πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (LDPE), πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας (HDPE), πολυπροπυλένιο (PP), πολυστυρένιο (PS) και πολυτερεφθαλικός αιθυλεστέρας (PET)) και μηχανικά πολυμερή (πολυαμίδιο (PA), πολυμερές ακρυλονιτριλίου-βουταδιενίου-στυρολίου (ABS) και πολυανθρακικό (PC)). Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα προήλθαν από απόβλητα μετά την παραγωγή, τη συλλογή δευτερογενών πρώτων υλών και απευθείας από οικιακά αστικά απόβλητα. Κατά τη διάρκεια της θερμικής διαδικασίας αποσύνθεσης των πολυμερών, παρακολουθήθηκαν συγκεντρώσεις 25 οργανικών στοιχείων στα καυσαέρια. Πέντε από αυτές, μεθάνιο, αιθυλένιο, ακετυλένιο, φορμαλδεΐδη και στυρένιο ταυτοποιήθηκαν και προσδιορίστηκαν. Δεν ανιχνεύθηκαν αιθυλοβενζόλιο, ξυλόλια, πεντάνιο, ισοβουτάνιο, βουτάνιο, μυρμηκικό οξύ, οξικό οξύ, ναφθαλένιο, φαινόλη, ακετόνη, προπένιο, μεθανόλη, αιθανόλη, τολουόλιο, βενζόλιο, ακρολεΐνη, ακεταλδεΐδη, εξάνιο, προπάνιο και αιθάνιο. Οι εκπομπές πτητικών οργανικών ενώσεων από την καύση πολυμερών κυμάνθηκαν από 0,5 g/kg καίόμενου υλικού για το PA έως 15,5 g/kg καίόμενου υλικού για το LDPE.<sup>96</sup>

<sup>94</sup> Peng Geng, Erming Cao, Qinming Tan, Lijiang Wei: "Effects of alternative fuels on the combustion characteristics and emission products from diesel engines: A review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **71**, (2017), pp. 523-534, doi:10.1016/j.rser.2016.12.080

<sup>95</sup> G. Prado, J. Jagoda, J. Lahaye: "Smoke formation by combustion of polymeric materials", *Fire Safety Journal*, **1**, 4-5, (1978), pp. 229-235, doi:10.1016/0379-7112(78)90011-5

<sup>96</sup> Witold Żukowski, Dawid Jankowski, Jan Wrona, Gabriela Berkowicz-Plątek: "Combustion behavior and pollutant emission characteristics of polymers and biomass in a bubbling fluidized bed reactor", *Energy*, **263**, Part D, (2023), 125953, doi:10.1016/j.energy.2022.125953

Σε σύγκριση των εκπομπών πτητικών οργανικών ενώσεων κατά την αποτέφρωση μη αποικοδομήσιμων πολυμερών (πολυαιθυλένιο (PE), πολυπροπυλένιο (PP), πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC) και πολυτερεφθαλικός αιθυλεστέρας (PET)) και βιοδιασπώμενων πολυμερών (πολυ(ηλεκτρικό βουτυλένιο) (PBS), πολυγαλακτικό οξύ (PLA), πολυδροξυαλκανικός εστέρας (PHA) και συμπολυμερές πολυ (αδιπικό βουτυλένιο-συν-τερεφθαλικό) (PBAT)) φάνηκε ότι οι πτητικές οργανικές ενώσεις που εκπέμπονται από τις βιοδιασπώμενες PHA και PLA ήταν περισσότερο από 100 φορές λιγότερες από τις πτητικές οργανικές ενώσεις που εκπέμπονται από το μη αποικοδομήσιμο PVC και το PET, τα οποία περιείχαν χλώριο και αρωματικές ενώσεις, αντίστοιχα. Επιπλέον, οι πλαστικές μεμβράνες που χρησιμοποιούνται για τη συσκευασία τροφίμων, όπως οι βιοδιασπώμενες μεμβράνες νανοκυτταρίνης/νανοχιτίνης, εκπέμπουν χαμηλότερα επίπεδα πτητικών οργανικών ενώσεων από τις μη ανακυκλώσιμες πολυστρωματικές μεμβράνες με επικάλυψη αλουμινίου. Ως εκ τούτου, τα βιοαποικοδομήσιμα πλαστικά μπορούν να θεωρηθούν ότι προσφέρουν σημαντικά πλεονεκτήματα όσον αφορά την αποτέφρωση καθώς και την υγειονομική ταφή σε σύγκριση με τα μη αποικοδομήσιμα πλαστικά. Ωστόσο, σημαντικές ποσότητες τοξικού 1,3 βουταδιενίου που παράγονται από βιοαποικοδομήσιμα PBS και PBAT, πρότειναν να εξεταστεί προσεκτικά η επιλογή αποτέφρωσης πλαστικών, ιδίως ελλείψει εξελιγμένων εγκαταστάσεων αποτέφρωσης. Πέραν του 1,3 βουταδιενίου, οι άλλες αξιόλογες πτητικές οργανικές ενώσεις κυρίως από τα μη βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή ήταν βενζόλιο, 1,2 διχλωρομεθάνιο, τολουόλιο και στυρένιο.<sup>97</sup>

Μία πιθανή εξήγηση του σχηματισμού πτητικών οργανικών ενώσεων κατά την καύση πολυμερών έχει να κάνει με την υποβάθμιση του στερεού πολυμερούς σε υψηλές θερμοκρασίες. Αυτός ο μηχανισμός υποδηλώνει ότι οι πτητικές οργανικές ενώσεις οφείλονται στα στερεά συστατικά του πολυμερούς κατά την καύση και η διαδικασία μετασχηματισμού αποτελείται από τέσσερα στάδια: αφυδάτωση, διάσπαση αλυσίδας, οξειδωση και δευτερογενή μετασχηματισμό. Ωστόσο, τα διαφορετικά εσωτερικά συστατικά μεταξύ τεσσάρων πολυμερών (πολυαιθυλένιο (PE), πολυπροπυλένιο (PP), πολυτερεφθαλικός αιθυλεστέρας (PET), συμπολυμερές πολυ (αδιπικό βουτυλένιο-συν-τερεφθαλικό) (PBAT)) οδήγησαν σε διαφορετικές αποκρίσεις εξέλιξης των πτητικών οργανικών ενώσεων με την αύξηση της θερμοκρασίας. Τα PBAT και PET έχουν ανάλογους εξελικτικούς μηχανισμούς, αν και τα PP και PE έχουν σταθερές εξελικτικές σχέσεις. Οι κύριες πτητικές οργανικές ενώσεις που ανιχνεύθηκαν ήταν αλδεΐδες και κετόνες, και εστέρες. Ανάλογα με το είδος του πολυμερούς, μετρήθηκαν φαινόλες, αλκοόλες και αρωματικοί υδρογονάνθρακες. Η μελέτη έδειξε ότι, υπό ορισμένες συνθήκες, η καύση πολυμερών μπορεί να εκπέμψει λιγότερες αρωματικές ενώσεις και αζωτούχες από τη βιομάζα και τον άνθρακα. Ωστόσο, είναι απαραίτητο να αξιολογηθεί ο κίνδυνος καύσης πλαστικών από μια πιο πολυδιάστατη προοπτική (όπως οι εκπομπές CO<sub>2</sub>). Οι ερευνητές πρότειναν συνέχιση της έρευνας και με διαφορετικούς τύπους πολυμερών.<sup>98</sup>

Σε εργασία που αφορούσε τις εκπομπές ρύπων από την καύση και την πυρόλυση χρησιμοποιημένων πολυεστερικών ινών σε διαφορετικές συνθήκες, ανιχνεύθηκε πλήθος οργανικών ενώσεων σε μικρές συγκεντρώσεις, με τη μεγάλη πλειοψηφία να αποτελούν πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες. Από μονοαρωματικούς υδρογονάνθρακες ανιχνεύθηκαν σε σημαντικές ποσότητες βενζόλιο και τολουόλιο. Σε συνθήκες πυρόλυσης ανιχνεύθηκε και

<sup>97</sup> Min Jang, Hyemin Yang, Seul-A Park, Hye Kyeong Sung, Jun Mo Koo, Sung Yeon Hwang, Hyeonyeol Jeon, Dongyeop X. Oh, Jeyoung Park: " Analysis of volatile organic compounds produced during incineration of non-degradable and biodegradable plastics", *Chemosphere*, **303**, Part 1, (2022), 134946, doi:10.1016/j.chemosphere.2022.134946,

<sup>98</sup> Xinglei Wang, Simeng Tang, Ling Ding, Xinran Qiu, Zhenming Zhang, Li Xu, Xujun Liang, Xianfei Huang, Xuetao Guo: " Contribution of plastic solid components to volatile organic compounds formation during plastics combustion", *Journal of Hazardous Materials*, **480**, (2024), 135977, doi:10.1016/j.jhazmat.2024.135977

ξυλόλιο σε συγκέντρωση υψηλότερη του τολουολίου. Σε κάθε περίπτωση, διοξείδιο του άνθρακα και μονοξείδιο του άνθρακα ήταν τα κύρια συστατικά των εκπομπών.<sup>99</sup>

Σε εργασία που αφορούσε τον προσδιορισμό των εκπομπών σωματιδίων και πτητικών οργανικών ουσιών από την καύση μιας σειράς κατασκευαστικών υλικών και υλικών διαμόρφωσης εσωτερικού χώρου (ξύλο, μελαμίνη, MDF, πολυεστέρας, πολυουρεθάνη, και άλλα υλικά) με χρήση κωνικού θερμιδόμετρου μετρήθηκαν εκπομπές σωματιδίων και πτητικών οργανικών ενώσεων. Στόχος της εργασίας ήταν η εκτίμηση του κινδύνου στον οποίο εκτίθενται οι μονάδες πυρόσβεσης κατά τη διάρκεια κατάσβεσης πυρκαγιάς σε αστικές περιοχές. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η καύση πολυμερών υλικών εξέπεμπε περισσότερους επικίνδυνους ρύπους από την καύση υλικών με βάση το ξύλο, παρατηρήθηκαν υψηλές εκπομπές σωματιδίων κατά την καύση μόνωσης από πολυεστέρα και σύμμικτου τάπητα από μαλλί/νάιλον. Οι κύριες πτητικές οργανικές ενώσεις περιελάμβαναν βενζόλιο, τολουόλιο και ναφθαλένιο, και σε αρκετά μικρότερες συγκεντρώσεις ξυλόλιο, ενώ κυρίαρχες καρβονυλικές ενώσεις ήταν η φορμαλδεΐδη και η ακεταλδεΐδη.<sup>100</sup>

Σε σύγκριση των εκπομπών πτητικών οργανικών ενώσεων μεταξύ πυρκαγιών σε κατοικίες και πυρκαγιών σε βιομηχανικές εγκαταστάσεις, φάνηκε ότι οι εκπομπές από αστικές πυρκαγιές είναι κατά πολύ υψηλότερες στις αστικές πυρκαγιές σε σχέση με τις βιομηχανικές πυρκαγιές. Η μέση συγκέντρωση του αερίου τολουολίου στις αστικές πυρκαγιές ήταν δεκαπενταπλάσια σε σχέση με τις βιομηχανικές πυρκαγιές. Επιπλέον, οι μέσες συγκεντρώσεις βενζολίου, στυρενίου, αιθυλοβενζολίου, ξυλολίου, όπως και 1,3-βουταδιενίου και τριχλωρομονοφθορομεθανίου κυμαίνονταν από δύο έως πέντε φορές υψηλότερες στις αστικές πυρκαγιές σε σχέση με τις βιομηχανικές πυρκαγιές. Η εξήγηση που δόθηκε ήταν πως αυτό θα μπορούσε να οφείλεται στο γεγονός ότι το περιεχόμενο των οικιακών υλικών παρήγαγε περισσότερες πτητικές οργανικές ενώσεις από ό,τι τα βιομηχανικά υλικά.<sup>101</sup>

Στο σχηματισμό PAH από την πυρόλυση και την καύση πολυμερών, σε σύγκριση δύο μιγμάτων πολυμερών που το ένα είχε μείνει εντός θάλασσας για 12 μήνες, οι εκπομπές PAH και από τα δύο δείγματα είναι σχεδόν ίδιες. Από την άλλη, η παρουσία οξυγόνου επηρεάζει με διαφορετικούς τρόπους τις εκπομπές PAH, όπως αναμένεται. Οι εκπομπές ναφθαλενίου μειώθηκε παρουσία οξυγόνου, όπως αναμενόταν, καθώς είναι γνωστό ότι οι πυρολυτικές αντιδράσεις είναι η κύρια πηγή σχηματισμού PAH, με το ναφθαλένιο να είναι η κύρια ένωση που εκπέμπεται σε όλες τις περιπτώσεις. Ωστόσο, άλλοι PAH όπως το ακεναφθυλένιο και το φαινανθρένιο αυξήθηκαν ελαφρώς στις μετρήσεις καύσης, αλλά η διαφορά δεν είναι σημαντική. Οι μετρήσεις καύσης έγιναν με αναλογία οξυγόνου 0,5, δηλαδή παρουσία του 50% του στοιχειομετρικού οξυγόνου που απαιτείται για την πλήρη καύση. Στην πυρόλυση εμφανίστηκαν σε σημαντικές ποσότητες μεθάνιο και αιθυλένιο, τα οποία όμως καταναλώθηκαν με την προσθήκη οξυγόνου (καύση). Το πολυμερές που χρησιμοποιήθηκε ήταν μίγμα πολυαιθυλενίου (PE), πολυπροπυλενίου (PP), πολυτερεφθαλικού αιθυλεστέρα (PET) και νάιλον.<sup>102</sup>

Ο Πίνακας 4.8 δίνει σε σύνοψη στοιχεία σχετικά με τις εκπομπές από την καύση πλαστικών σε ανοιχτό χώρο καθώς και την εκτίμηση για την τοξικότητά τους. Τα στοιχεία του πίνακα

<sup>99</sup> Julia Moltó, Rafael Font, Juan A. Conesa: "Study of the Organic Compounds Produced in the Pyrolysis and Combustion of Used Polyester Fabrics", *Energy & Fuels*, **20**, (2006), pp. 1951-1958, doi:10.1021/ef060205e

<sup>100</sup> Fabienne Reisen, Mahendra Bhujel, Justin Leonard: " Particle and volatile organic emissions from the combustion of a range of building and furnishing materials using a cone calorimeter", *Fire Safety Journal*, **69**, (2014), pp. 76-88, doi:10.1016/j.firesaf.2014.08.008

<sup>101</sup> Badr H. Alharbi, Mohammad J. Pasha, Mohammed Ahmad S. Al-Shamsi: "Firefighter exposures to organic and inorganic gas emissions in emergency residential and industrial fires", *Science of The Total Environment*, **770**, (2021), 145332, doi:10.1016/j.scitotenv.2021.145332

<sup>102</sup> M.E. Iñiguez, J.A. Conesa, A. Soler: "Effect of marine ambient in the production of pollutants from the pyrolysis and combustion of a mixture of plastic materials", *Marine Pollution Bulletin*, **130**, (2018), pp. 249-257, doi:10.1016/j.marpolbul.2018.03.040

προέκυψαν από βιβλιογραφική επισκόπηση των συγγραφέων της εργασίας.<sup>103</sup> Ως προς την τοξικότητα εκπομπών καύσης πολυμερών, απροσδόκητα πολύ τοξικά αερολύματα (συμπεριλαμβανομένης εκτιμώμενης ισοδύναμης καρκινογόνου ισχύος βενζο[α]πυρενίου

Πίνακας 4.8. Παραδείγματα τοξικών ουσιών που απελευθερώνονται κατά την ανοικτή καύση διαφόρων πλαστικών

Τύπος Πολυμερούς	Συνήθεις Χρήσεις	Τοξικές Ουσίες που Απελευθερώνονται κατά την Καύση	Επιπτώσεις στην υγεία
Πολυτερεφθαλικός Αιθυλεστέρας (PET)	Μπουκάλια ποτών, συσκευασίες καλλυντικών, μπουκάλια νερού	Μεθάνιο, αιθάνιο, αιθυλένιο, φορμαλδεΐδη, διοξείδιο του άνθρακα, μονοξείδιο του άνθρακα, πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες	Ήπιος έως μέτριος αναπνευστικός ερεθισμός, καρκινογόνες και μεταλλαξιόνες επιδράσεις
Πολυαιθυλένιο Υψηλής Πυκνότητας (HDPE)	Μπουκάλια σαμπουάν, τσάντες παντοπωλείου, γλάστρες, επενδύσεις κουτιών δημητριακών	Ολεφίνες, παραφίνη, αλδεΐδες και ελαφροί υδρογονάνθρακες, μονοξείδιο του άνθρακα, πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες	Ήπιος έως μέτριος αναπνευστικός ερεθισμός, καρκινογόνες και μεταλλαξιόνες επιδράσεις
Πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC)	Σωλήνες αποχέτευσης, συσκευασίες δισκίων φαρμάκων, παιχνίδια, μπουκάλια και κανάτες	Μονοξείδιο του άνθρακα, διοξίνες, χλωριωμένα φουράνια, υδροχλώριο, πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες	Καρκίνος, γενετικές ανωμαλίες, διαταραχές του αναπνευστικού συστήματος κ.λπ.
Πολυαιθυλένιο Χαμηλής Πυκνότητας (LDPE)	Συσκευασίες ποτών και τροφίμων, κατεψυγμένων τροφίμων, κατεψυγμένων χυμών και γάλακτος	Ολεφίνες, παραφίνη, αλδεΐδες, ελαφροί υδρογονάνθρακες, μονοξείδιο του άνθρακα, πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες	Ήπιος έως μέτριος αναπνευστικός ερεθισμός, καρκινογόνες και μεταλλαξιόνες επιδράσεις
Πολυπροπυλένιο (PP)	Συσκευασίες φαρμάκων, γιαουρτιού, καρυκευμάτων, άλλων τροφίμων και ποτών	Ναφθαλίνιο, μεθυλοναφθαλίνιο, διφαινύλιο, φθόριο, φαινανθρένιο, μεθυλοφαινανθρένιο, ανθρακένιο, πυρένιο και βενζο[α]φθορένιο, πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες	Ήπιος έως μέτριος αναπνευστικός ερεθισμός, καρκινογόνες και μεταλλαξιόνες επιδράσεις
Πολυστυρένιο (PS)	Κύπελλα αφρού, δίσκοι κρέατος, κουτιά αυγών, πλαστικά πιρούνια και κουτάλια, πληρωτικό συσκευασίας	Αέριο στυρένιο, ακρολεΐνη, υδροκυάνιο, πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες	Καρκίνος, νευροτοξικότητα, βλάβη των ματιών και των βλεννογόνων, νάρκωση και θάνατος σε υψηλές δόσεις
Πολυουρεθάνη (PU)	Κουρτίνες, φινιρίσματα ξύλου, στεγανωτικά, κόλλες	Μονοξείδιο του άνθρακα, υδροκυάνιο, φωσγένιο	Θάνατος σε υψηλές δόσεις

(BaPeq), ισοδύναμης τοξικής ποσότητας (TEQ) διοξινών/φουρανίων (PCDD/F), οξειδωτικού στρες και κυτταροτοξικότητας) παρατηρούνται από την ανεξέλεγκτη καύση πλαστικών σε σπίτια. Τα αερολύματα που παράγονται από την καύση πλαστικού αφρού (π.χ. πολυστυρενίου ή πολυουρεθάνης) παρουσιάζουν τιμές BaPeq ( $1496 \pm 573 \mu\text{g/g}$ ) που είναι περίπου τρεις φορές υψηλότερες από εκείνες άλλων τύπων αποβλήτων λόγω του υψηλότερου ποσοστού αερολυμάτων που περιέχουν καρκινογόνους PAH. Το

<sup>103</sup> Gauri Pathak, Mark Nichter, Anita Hardon, Eileen Moyer, Aarti Latkar, Joseph Simbaya, Diana Pakasi, Efenita Taqueban, Jessica Love: "Plastic pollution and the open burning of plastic wastes", *Global Environmental Change*, **80**, (2023), 102648, doi:10.1016/j.gloenvcha.2023.102648

βενζο[α]πυρένιο και το διβενζο[α,η]ανθρακένιο (DahA) κυριαρχούν στην περιεκτικότητα BaPeq για τον πλαστικό αφρό, αντιπροσωπεύοντας  $\approx 43,4\%$  και  $\approx 38,4\%$  της συνολικής BaPeq, αντίστοιχα. Τα αερολύματα που παράγονται από την καύση πλεκτών σακούλων διαθέτουν το υψηλότερο TEQ PCDD/Fs ( $2,52 \pm 0,47$  ng/g), ακολουθούμενο από τις πλαστικές συσκευασίες ( $2,46 \pm 0,92$  ng/g). Τα PeCDD/F, συμπεριλαμβανομένων των 1,2,3,7,8-PeCDD, 1,2,3,7,8-PeCDF και 2,3,4,7,8-PeCDF, είναι τα κυρίαρχα ομόλογα για τις υφαντές σακούλες και τις πλαστικές συσκευασίες, αντιπροσωπεύοντας  $\approx 46,5$  και  $\approx 49,5\%$  του συνολικού TEQ, αντίστοιχα. Η ανεξέλεγκτη καύση είναι μια κοινή πρακτική που χρησιμοποιείται για την "οριστική εξάλειψη" των πλαστικών αποβλήτων παγκοσμίως. Διαπιστώθηκε ότι αερολύματα με υψηλότερους συντελεστές εκπομπών και τοξικότητας μπορούν να απελευθερωθούν από την ανεξέλεγκτη καύση πλαστικών προϊόντων. Η παρατήρηση αυτή υποδηλώνει ότι η ανεξέλεγκτη καύση μετατρέπει τα πλαστικά απόβλητα στο έδαφος σε εισπνεόμενα τοξικά αερολύματα στον αέρα. Αυτά τα μικροσκοπικά αερολύματα που μεταφέρουν πολυάριθμα τοξικά είδη μπορούν εύκολα να εισπνευστούν στον ανθρώπινο οργανισμό και να αποτελέσουν σοβαρή απειλή για την ανθρώπινη υγεία. Η εκτίμηση των επιπτώσεων στην υγεία και το περιβάλλον από άλλες διαδικασίες διάθεσης, συμπεριλαμβανομένης της ανακύκλωσης πλαστικών, δεν έχει ακόμη γίνει σε μεγάλο βαθμό κατανοητή, επομένως, είναι πολύ χρήσιμη περαιτέρω έρευνα πάνω στο θέμα.<sup>104</sup>

#### 4.3. Ποσοτικοποίηση Εκπομπών από Καύση

Σε ανασκόπηση αναφοράς (review paper) παρουσιάστηκαν ποσοτικοποιημένες εκπομπές πτητικών οργανικών ενώσεων (VOC) και, ημιπτητικών οργανικών ενώσεων (SVOC), πολυαρωματικών υδρογοναθράκων (PAH) και άλλων τοξικών ενώσεων από δραστηριότητες καύσης σε ανοιχτό χώρο. Μια σύνοψη τέτοιων τιμών δίνεται στον Πίνακα 4.9. Όπως αναφέρουν οι συγγραφείς της εργασίας πραγματοποιήθηκε λεπτομερής βιβλιογραφική έρευνα για τη συλλογή και ταξινόμηση των διαθέσιμων δεδομένων που αναφέρουν τις εκπομπές οργανικών τοξικών ουσιών από πηγές ανοικτής καύσης. Η διαθεσιμότητα των δεδομένων ποικίλλει ανάλογα με την πηγή και την κατηγορία των τοξικών ουσιών που ενδιαφέρουν. Για πολλές από τις πηγές υπήρχαν διαθέσιμα δεδομένα για πτητικές οργανικές ενώσεις και PAH. Για αρκετές πηγές υπήρχαν διαθέσιμα δεδομένα SVOC χωρίς PAH. Δεδομένα για καρβονύλια και PCDD/F ήταν διαθέσιμα για λίγες μόνο πηγές. Υπήρχαν αρκετές πηγές για τις οποίες δεν υπήρχαν καθόλου δεδομένα εκπομπών. Από τις παρατηρήσεις των δεδομένων εξήχθησαν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

Οι πηγές ανοικτής καύσης βιομάζας εξέπεμπαν συνήθως λιγότερες πτητικές οργανικές ενώσεις από τις ανθρωπογενείς πηγές ανά κιλό καιόμενου υλικού, ιδίως όταν επρόκειτο για πολυμερή.

Οι πηγές ανοικτής καύσης βιομάζας εξέπεμπαν συνήθως λιγότερες εκπομπές SVOC και PAH από τις ανθρωπογενείς πηγές ανά κιλό καμένου υλικού. Η καύση δεξαμενών αργού πετρελαίου και ντήζελ παρήγαγε σημαντικές ποσότητες PAH σε σχέση με άλλους τύπους ανοικτής καύσης. Οι εκπομπές PAH ήταν υψηλότερες όταν γινόταν καύση πολυμερών.

Με βάση πολύ περιορισμένα δεδομένα, οι πηγές ανοικτής καύσης βιομάζας παρήγαγαν συνήθως υψηλότερα επίπεδα καρβονυλικών ενώσεων (αλδεΐδες και κετόνες) από τις ανθρωπογενείς πηγές ανά kg καιόμενου υλικού, πιθανώς λόγω των οξυγονωμένων δομών που προκύπτουν από τη θερμική αποσύνθεση της κυτταρίνης.

Με βάση πολύ περιορισμένα δεδομένα, οι εκπομπές τοξικών εκπομπών διοξινών και φουρανίων (PCDD/F) ανά kg καιόμενου υλικού διέφεραν σημαντικά από πηγή σε πηγή και παρουσίαζαν σημαντικές διακυμάνσεις εντός των κατηγοριών πηγών. Αυτός ο υψηλός βαθμός διακύμανσης οφείλεται πιθανότατα σε ένα συνδυασμό παραγόντων,

<sup>104</sup> Di Wu, Qing Li, Xiaona Shang, Yingguang Liang, Xiang Ding, Hao Sun, Shuya Li, Shuxiao Wang, Yingjun Chen, Jianmin Chen: "Commodity plastic burning as a source of inhaled toxic aerosols", *Journal of Hazardous Materials*, **416**, (2021), 125820, doi:10.1016/j.jhazmat.2021.125820

συμπεριλαμβανομένης της σύνθεσης του καυσίμου, της θερμογόνου δύναμης του καυσίμου, της πυκνότητας όγκου, της μεταφοράς οξυγόνου και των συνθηκών καύσης. Το γεγονός αυτό υπογραμμίζει τη σημασία της ύπαρξης αποδεκτών δεδομένων δοκιμών για τις εκπομπές PCDD/F από την ανοικτή καύση, έτσι ώστε να μπορεί να ποσοτικοποιηθεί καλύτερα η συμβολή των πηγών στη συνολική απογραφή των εκπομπών PCDD/F.

Μία πολύ ενδιαφέρουσα παρατήρηση των συγγραφέων αφορούσε πυρκαγιές σε οχήματα. Όπως κατέγραψαν: Δεν βρέθηκαν δεδομένα σχετικά με τις εκπομπές από τυχαίες πυρκαγιές (συμπεριλαμβανομένων των βυτιοφόρων βαγονιών), όπως τι μπορεί να συμβεί εάν ένα βυτιοφόρο πιάσει φωτιά. Αυτή η πηγή θα μπορούσε να είναι δυνητικά σημαντική από τοπική άποψη, αλλά αυτά τα περιστατικά πιθανότατα δεν είναι αρκετά συνηθισμένα ώστε αυτή η πηγή να είναι πιθανώς ένας σημαντικός παράγοντας που συμβάλλει στις εθνικές απογραφές εκπομπών.<sup>105</sup>

Πίνακας 4.9. Εκπομπές από ανοικτή καύση διαφόρων υλικών (mg/kg καιόμενου υλικού)

Κατηγορία	Συστατικό	Δασικές Πυρκαγιές	Δασικά Υπολείμματα	Αστικά Απορρίμματα	Υπολείμματα Τεμαχισμού Αυτοκινήτων	Plexiglass
Πτητικές Οργανικές Ενώσεις (VOC)	1,3-βουταδιένιο	70	133	141,25		
	2-βουτανόνη		31,8	38,75		
	1,2-διχλωροβενζόλιο			110		
	1,2-διχλωροαιθένιο		14,3			
	Βενζόλιο	230	303,5	979,75	958,37	1.047,3
	Βρωμομεθάνιο	21				772,6
	Χλωροβενζόλιο				1.718	
	Χλωροφόρμιο					23,9
	Χλωρομεθάνιο	75	5,3	163,25		420,8
	Αιθυλοβενζόλιο	13		181,75	4.963,5	2.686
	Στυρένιο	24	98,8	527,5	6.528	9.931,6
	Τολουόλιο	130	190,8	372	10.692,8	4.723,7
	Ξυλόλιο	45	117,5	37,5	1.678	1.523,2
Ημπτητικές Οργανικές Ενώσεις (SVOC)	2,4,6-τριχλωροφαινόλη			0,19		
	2,4-διχλωροφαινόλη			0,24		
	2,4-διμεθυλοφαινόλη		102,8	17,58		
	2,6-διχλωροφαινόλη			0,04		
	2-χλωροφαινόλη			0,95		
	2-μεθυλναφθαλένιο			8,53		516
	2-κρεζόλη		208,3	24,59		400
	3- ή 4-κρεζόλη			44,18		1.731
	Ακτεοναφθένιο			4,69		286
	Βενζολοβουτανονιτρίλιο				3.340	
	Βενζοφουράνιο	14				
	Βενζοϊκό οξύ					781
	Βενζυλική αλκοόλη			4,46		
	Διφαινύλιο			23,9	330	1936
	Φθαλικό δις(2-αιθυλεξύλιο)			84,4	23,79	
	Καπρολακτάμη				177	
	Κουμένιο					251
	Φθαλικός δι- βουτυλεστέρρας				3,45	24
	Διβενζοφουράνιο			31,9	3,64	945
	η,η-διαιθυλανιλίνη					353
	Διυδροφουράνιο	12				
	Διμεθυλοφουράνιο	10				
	Αιθυλοτολουόλιο			32,5		140

<sup>105</sup> Paul M. Lemieux, Christopher C. Lutes, Dawn A. Santoianni: "Emissions of organic air toxics from open burning: a comprehensive review", *Progress in Energy and Combustion Science*, **30**, (2004), pp. 1–32, doi:10.1016/j.pecs.2003.08.001

Κατηγορία	Συστατικό	Δασικές Πυρκαγιές	Δασικά Υπολείμματα	Αστικά Απορρίμματα	Υπολείμματα Τεμαχισμού Αυτοκινήτων	Plexiglass
	Αιθυλοβενζόλιο				460	
	Φουράνιο	95				
	Ισοφορόνη			9,25		
	Λιμονένιο		81,5			
	Μεθανόλη	1300				
	Μεθυλοφουράνιο	131			54,3	
	Μεθυλαιθυλοφαινόλη				260	
	Πενταχλωρονιτροβενζόλιο			0,01		
	Φαινόλη	3	569,8	112,66	990	6.830
	Φαινυλοαιθανόνη			1.080		
	Φθαλικός ανυδρίτης				230	
	Πινένιο		98,8			
	Τετραφαινύλιο				37	
	Τριφαινύλιο				40	
	Τετραύδροφουράνιο	16				
	Τριμεθυλοβενζόλιο		225		140	
Χλωροβενζόλια	1,3-διχλωροβενζόλιο			0,08		
	1,4- διχλωροβενζόλιο			0,03		
	1,2- διχλωροβενζόλιο			0,16		
	1,3,5- τριχλωροβενζόλιο			0,01		
	1,2,4- τριχλωροβενζόλιο			0,1		
	1,2,3- τριχλωροβενζόλιο			0,11		
	1,2,3,5-τετραχλωροβενζόλιο			0,03		
	1,2,4,5- τετραχλωροβενζόλιο			0,02		
	1,2,3,4- τετραχλωροβενζόλιο			0,08		
	1,2,3,4,5- πενταχλωροβενζόλιο			0,08		
	Εξαχλωροβενζόλιο			0,04		
Πολυαρωματικοί Υδρογονάνθρακες (ΡΑΗ)	Ακεναφθένιο	24	3,3	0,64		
	Ακεναφθυλένιο		66,3	7,34	150	733
	Ανθρακένιο			1,3	35,7	202
	Βενζο[α]ανθρακένιο		3,8	1,51	22,7	214
	Βενζο[α]πυρένιο		3,4	1,4	14,7	72
	Βενζο[b,k]φλουορανθένιο		13,4	2,53	32,3	
	Βενζο[ghi]περυλένιο		3,8	1,3	6,3	
	Χρυσένιο		4,7	1,8	27,3	458
	Διβενζο[ah]ανθρακένιο			0,27	5	
	Φλουορανθένιο		21,7	2,77	88,3	694
	Φλουορένιο			2,99	38	409
	Ινδενο[1,2,3-cd]πυρένιο		3,4	1,27	23,3	
	Ναφθαλένιο		176,2	11,36	883,3	5.915
	Φαινανθρένιο			5,33	231,3	2.156
	Πυρένιο		16,6	3,18	67,3	
Καρβονυλικές Ενώσεις	Ακεταλδεϋδη	500		428,4	761,7	
	Ακετόνη	435	181,3	253,75		158
	Ακρολεΐνη	80		26,65	1.678,2	
	Ακετονιτρίλιο	110			804,7	
	Ακρυλονιτρίλιο				772,3	
	Ακετοφαινόνη					286
	Βενζαλδεϋδη	29		125,03	1.690	
	Βουτανάλη	53		1,8		
	2,3-Βουτανοδιόνη	570				
	Κροτοναλδεϋδη			33,53		
	Φορμαλδεϋδη	350		443,65		
	Φουρφουράλη	230				
	Επτανάλη	3				
	Επτανόνη	6				

Κατηγορία	Συστατικό	Δασικές Πυρκαγιές	Δασικά Υπολείμματα	Αστικά Απορρίμματα	Υπολείμματα Τεμαχισμού Αυτοκινήτων	Plexiglass
	Αιθυλοβενζόλιο				460	
	Φουράνιο	95				
	Ισοφορόνη			9,25		
	Λιμονένιο		81,5			
	Μεθανόλη	1300				
	Μεθυλοφουράνιο	131			54,3	
	Μεθυλαιθυλοφαινόλη				260	
	Πενταχλωρονιτροβενζόλιο			0,01		
	Φαινόλη	3	569,8	112,66	990	6.830
	Φαινυλοαιθανόνη			1.080		
	Φθαλικός ανυδρίτης				230	
	Πινένιο		98,8			
	Τετραφαινύλιο				37	
	Τριφαινύλιο				40	
	Τετραϋδροφουράνιο	16				
	Τριμεθυλοβενζόλιο		225		140	
Χλωροβενζόλια	1,3-διχλωροβενζόλιο			0,08		
	1,4- διχλωροβενζόλιο			0,03		
	1,2- διχλωροβενζόλιο			0,16		
	1,3,5- τριχλωροβενζόλιο			0,01		
	1,2,4- τριχλωροβενζόλιο			0,1		
	1,2,3- τριχλωροβενζόλιο			0,11		
	1,2,3,5-τετραχλωροβενζόλιο			0,03		
	1,2,4,5- τετραχλωροβενζόλιο			0,02		
	1,2,3,4- τετραχλωροβενζόλιο			0,08		
	1,2,3,4,5- πενταχλωροβενζόλιο			0,08		
	Εξαχλωροβενζόλιο			0,04		
Πολυαρωματικοί Υδρογονάνθρακες (PAH)	Ακεναφθένιο	24	3,3	0,64		
	Ακεναφθυλένιο		66,3	7,34	150	733
	Ανθρακένιο			1,3	35,7	202
	Βενζο[α]ανθρακένιο		3,8	1,51	22,7	214
	Βενζο[α]πυρένιο		3,4	1,4	14,7	72
	Βενζο[b,k]φλουορανθένιο		13,4	2,53	32,3	
	Βενζο[ghi]περυλένιο		3,8	1,3	6,3	
	Χρυσένιο		4,7	1,8	27,3	458
	Διβενζο[ah]ανθρακένιο			0,27	5	
	Φλουορανθένιο		21,7	2,77	88,3	694
	Φλουορένιο			2,99	38	409
	ΙνδENO[1,2,3-cd]πυρένιο		3,4	1,27	23,3	
	Ναφθαλένιο		176,2	11,36	883,3	5.915
	Φαινανθρένιο			5,33	231,3	2.156
	Πυρένιο		16,6	3,18	67,3	
Καρβονυλικές Ενώσεις	Ακεταλδεΐδη	500		428,4	761,7	
	Ακετόνη	435	181,3	253,75		158
	Ακρολεΐνη	80		26,65	1.678,2	
	Ακετονιτρίλιο	110			804,7	
	Ακρυλονιτρίλιο				772,3	
	Ακετοφαινόνη					286
	Βενζαλδεΐδη	29		125,03	1.690	
	Βουτανάλη	53		1,8		
	2,3-Βουτανοδιόνη	570				
	Κροτοναλδεΐδη			33,53		
	Φορμαλδεΐδη	350		443,65		
	Φουρφουράλη	230				
	Επτανάλη	3				
	Επτανόνη	6				

Κατηγορία	Συστατικό	Δασικές Πυρκαγιές	Δασικά Υπολείμματα	Αστικά Απορρίμματα	Υπολείμματα Τεμαχισμού Αυτοκινητών	Plexiglass
	Εξανάλη	13				
	Ισοβαλεραλδεΐδη			10,2		
	Μεθυλοαιθυλοκετόνη	260				
	Οκτανόνη	15				
	Πεντανόνη	15				
	p-τολουαλδεΐδη			5,85		
	Προπιοναλδεΐδη	9		112,6		
Διοξίνες/ Φουράνια (PCDD/F)	TCDD				1,6	
	PeCDD				3	
	HxCDD				1,3	
	HpCDD				0,8	
	OCDD				0,3	
	TCDF				18	
	PeCDF				14	
	HxCDF				4	
	HpCDF				1	
	OCDF				0,5	
		Σύνολο PCDD/F				44,5

#### 4.4. Πτητικές Οργανικές Ενώσεις στο Έδαφος

Τα εδάφη μπορούν να λειτουργήσουν ως πηγές ή καταβόθρες πτητικών οργανικών ενώσεων. Πολλές από τις σχηματιζόμενες πτητικές οργανικές ενώσεις παράγονται από μικροοργανισμούς και θα ήταν πολύ χρήσιμο να διερευνηθούν οι μικροβιακές κοινότητες του εδάφους μελετώντας το προφίλ των πτητικών οργανικών ενώσεων τους. Οι εκπομπές πτητικών οργανικών ενώσεων από το έδαφος εξαρτώνται από τις μεταβολικές οδούς που δραστηριοποιούνται στις μικροβιακές κοινότητες του εδάφους και από την ποιότητα των ενεργειακών υποστρωμάτων που είναι διαθέσιμα στα μικρόβια του εδάφους. Οι μικροοργανισμοί παράγουν πτητικές οργανικές ενώσεις για διάφορους λόγους. Οι υψηλότερες ποσότητες πτητικών οργανικών ενώσεων παράγονται ως μεταβολικά τελικά προϊόντα των διεργασιών αναερόβιας ζύμωσης. Οι μικροβιακές πτητικές ουσίες βελτιώνουν επίσης την ανάπτυξη και την υγεία των φυτών καθ' όλη τη διάρκεια του κύκλου ζωής τους και βοηθούν στο σπάσιμο του λήθαργου των σπόρων, στην αύξηση της βλάστησης των σπόρων, της σφριγηλότητας των δενδρυλλίων, του όγκου των ριζών και της επιφάνειας των φύλλων και στη βελτίωση της αποτελεσματικότητας της φωτοσύνθεσης και της απόδοσης των φυτών. Οι μικροβιακές πτητικές ουσίες προκαλούν επίσης συστηματική ανοχή στις αβιοτικές πιέσεις και προετοιμάζουν την αντίσταση του φυτού έναντι παρασίτων και παθογόνων με διαφορετικούς τρόπους ζωής.<sup>106</sup> Επίσης, η εξωκυτταρική αποδόμηση σύνθετων οργανικών μορίων ή ξενοβιοτικών μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό πτητικών οργανικών ενώσεων που χάνονται πριν μπορέσουν να απορροφηθούν και να αποικοδομηθούν περαιτέρω. Τουλάχιστον ορισμένες πτητικές οργανικές ενώσεις που εκπέμπονται από την αποσύνθεση οργανικών υλικών όπως τα απορρίμματα φύλλων ή οργανικά απόβλητα μπορεί να προέρχεται από απώλειες τέτοιων "σχεδόν αποικοδομημένων" μεταβολιτών.<sup>107</sup>

Στα εδάφη, οι πτητικές οργανικές ενώσεις παράγονται κυρίως από φυτά και μικροοργανισμούς. Έχουν εντοπιστεί πτητικές οργανικές ενώσεις που εκπέμπονται από τις ρίζες των φυτών (και τη σχετική μυκόρριζα) ή τα σπορόφυτα και προτάθηκαν προτάσεις για τις λειτουργίες τους. Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ φυτών και μικροβίων που προκαλούνται

<sup>106</sup> Rouhallah Sharifi, Je-Seung Jeon, Choong-Min Ryu: "Belowground plant-microbe communications via volatile Compounds", *Journal of Experimental Botany*, **73**, 2, (2022), pp. 463-486, doi:10.1093/jxb/erab465

<sup>107</sup> H. Insam, M.S.A. Seewald: "Volatile organic compounds (VOCs) in soils", *Biology and Fertility of Soils*, **46**, (2010), pp. 199-213, doi:10.1007/s00374-010-0442-3

από τις πτητικές οργανικές ενώσεις, καθώς και η παραγωγή, η μέτρηση και οι επιδράσεις των πτητικών οργανικών ενώσεων στα φυτά έχουν συζητηθεί σε αρκετές ανασκοπήσεις.<sup>108,109,110</sup> Μία από τις πιο σημαντικές εργασίες ανασκόπησης για την παρουσία πτητικών οργανικών ενώσεων στο έδαφος έχει γίνει το 1976. Οι οργανικές πτητικές ουσίες που υπάρχουν στο έδαφος μπορούν να προέρχονται από ποικίλες πηγές, τόσο εσωτερικές όσο και εξωτερικές του εδάφους. Δεδομένου ότι το έδαφος καθίσταται τελικά χώρος εναπόθεσης πολλών υλικών που προέρχονται από άλλα περιβάλλοντα, πρέπει να λαμβάνεται υπόψη η δυνητική συμβολή αυτών των εξωγενών οργανικών πτητικών ουσιών, είτε φυσικής είτε ανθρωπογενούς προέλευσης, στο συνολικό πτητικό φορτίο του εδάφους. Αν και διάφοροι τύποι οργανικών πτητικών έχουν ανιχνευθεί στο έδαφος, οι συγκεκριμένες θέσεις σύνθεσής τους σπάνια έχουν καθοριστεί με σαφήνεια. Επιπλέον, δεν υπάρχουν ουσιαστικά πληροφορίες σχετικά με το ρυθμό και τη διάρκεια της παραγωγής τους, σχετικά με την ποσότητα ενός συγκεκριμένου πτητικού που υπάρχει σε ένα έδαφος σε οποιαδήποτε δεδομένη στιγμή ή σχετικά με τον χρόνο κατακράτησης συγκεκριμένων πτητικών ουσιών και την επίδραση διαφόρων εδαφικών παραγόντων σε αυτό. Επιπλέον, συνήθως δεν είναι σαφές εάν οι πτητικές ουσίες που ανιχνεύονται είναι "πρωτογενείς" ενώσεις (δηλαδή, που προέρχονται απευθείας από φυτά, μικρόβια ή άλλες βιοτικές ή αβιοτικές πηγές) ή εάν είναι "δευτερογενή" μικροβιακά υλικά που προκύπτουν από μετασχηματισμούς πρωτογενών ενώσεων. Κατά συνέπεια, η απόδοση των οργανικών πτητικών ουσιών που ανιχνεύονται στο έδαφος γίνεται θολή μεταξύ πρωτογενών και δευτερογενών πηγών. Στην εργασία έχουν αναφερθεί πολλές πτητικές οργανικές ενώσεις που αποδίδονται στην επίδραση μικροοργανισμών είτε σε ζωντανά είτε σε νεκρά φυτά. Μερικές από αυτές τις ενώσεις είναι αιθυλένιο, ακεταλδεΐδη, ισοβουτυραλδεΐδη, βαλεραλδεΐδη, ισοβαλεραλδεΐδη, 2-μεθυ-βουτανόλη, μεθανόλη, αιθανόλη, άλλες C1 έως C10 αλδεΐδες και αλκοόλες, τερπένια, οργανικά οξέα χαμηλού μοριακού βάρους, αρωματικές ενώσεις (π.χ. ναφθαλένια), εστέρες, κετόνες.<sup>111</sup> Στην εργασία αυτή, αναφέρεται και η ανίχνευση οργανικών ενώσεων από υδατικά εκχυλίσματα εδάφους. Η εργασία που αναφέρεται αφορούσε τη μελέτη διαφόρων εδαφών με αέρια χρωματογραφία κατέστησε δυνατή την ταυτοποίηση αρκετών αρωματικών υδρογονανθράκων καθώς και θειοφενίου στα υδατικά εκχυλίσματα τους. Η πρώτη εργασία που περιγράφει την ταυτοποίηση βενζολίου, τολουολίου, αιθυλοβενζολίου, p/m-ξυλολίου, ο-ξυλολίου και ναφθαλενίου στο έδαφος έγινε το 1966. Διερευνήθηκαν τέσσερις διαφορετικοί τύποι εδάφους, που προέρχονταν από το επιφανειακό οργανικό στρώμα λιβαδιού, καλλιεργημένου εδάφους, δασικού εδάφους και άγονου εδάφους (podsol). Κάθε ένα από αυτά τα εδάφη περιείχε όλες τις προς εξέταση ενώσεις, αλλά οι συγκεντρώσεις τους κυμαίνονταν από 1 έως 5 ppm (mg/kg) και ποίκιλλαν από το ένα έδαφος στο άλλο. Στην εργασία αναφέρεται πως δεν υπήρχαν στοιχεία σχετικά με την προέλευση αυτών των ενώσεων. Οι συγγραφείς ανέφεραν μικροβιακή δραστηριότητα που λαμβάνει χώρα στο έδαφος, καθώς είχαν βρει αρωματικούς υδρογονάνθρακες σε βακτήρια, και υδρογονάνθρακες στην καλλιέργεια μούχλας.<sup>112</sup> Σε πιο πρόσφατη εργασία σχετική με πτητικές οργανικές ενώσεις στο έδαφος, αναφέρονται κατηγορίες πτητικών οργανικών ενώσεων αντίστοιχες με την αναφορά 111. Αναφέρεται επίσης πως αρκετές αρωματικές ενώσεις έχουν παρατηρηθεί ως εκπέμπονται από δείγματα

<sup>108</sup> C.J. Linton, S.J.L. Wright: "Volatile organic compounds: microbiological aspects and some technological implications", *Journal of Applied Bacteriology*, **75**, 1, (1993), pp. 1-12, doi:10.1111/j.1365-2672.1993.tb03400.x

<sup>109</sup> J.N. Cape: "Effects of airborne volatile organic compounds on plants", *Environmental Pollution*, **122**, 1, (2003), pp. 145-157, doi:10.1016/S0269-7491(02)00273-7

<sup>110</sup> J. Peñuelas, J. Llusà: "The Complexity of Factors Driving Volatile Organic Compound Emissions by Plants", *Biologia Plantarum* **44**, (2001), pp. 481-487, doi:10.1023/A:1013797129428

<sup>111</sup> Guenther Stotzky, Susan Schenck, George C. Papavizas: "Volatile Organic Compounds and Microorganisms", *CRC Critical Reviews in Microbiology*, **4**, 4, (1976), pp. 333-382, doi: 10.3109/10408417609102303

<sup>112</sup> P. Simonart, L. Batistic: "Aromatic Hydrocarbons in Soil", *Nature*, **212**, (1966), pp. 1461-1462, doi:10.1038/2121461b0

εδάφους. Οι μικροοργανισμοί και τα φυτά απελευθερώνουν αρωματικές ενώσεις μέσω της οδού αρωματικού μεταβολισμού (shikimate) ή μέσω της αποικοδόμησης της φαινυλαλανίνης ή της τυροσίνης. Οι αρωματικές ενώσεις εκπέμπονται από τα φυτά υπό συνθήκες στρες και απορροφώνται από χουμικές ουσίες στο έδαφος. Το τολουόλιο είναι μία από τις αρωματικές ενώσεις που ανιχνεύθηκαν περισσότερο από τα δείγματά της έρευνας. Το τολουόλιο είναι μάλλον μια ένωση που συνδέεται με το πετρέλαιο, είτε φυσικό (αργό πετρέλαιο) είτε από παράγωγα, όπως διαλύτες, βενζίνη ή άλλα καύσιμα, καθώς και στη διαδικασία παραγωγής ξυλοκάρβουνο. Η ροή αυτής της ένωσης από το έδαφος είναι πάντα πολύ χαμηλή, αλλά λόγω των διαφόρων επιπτώσεων που μπορεί να έχει αυτή η ένωση στην υγεία είναι σημαντικό να ποσοτικοποιηθούν και να χαρακτηριστούν οι εκπομπές. Ανιχνεύθηκαν επίσης μονοτερπένια και p-κυμένιο (1-μεθυλο-3-(1-μεθυλο αιθυλο βενζόλιο), μια αρωματική ένωση που σχηματίζεται από την οξείδωση των μονοτερπενίων. Αναφέρεται επίσης ότι οι εκπομπές μονοτερπενίων από τα δάση υπερβαίνουν εκείνες από τη γεωργία.<sup>113</sup>

#### 4.5. Όρια Ρύπων στο Έδαφος

Στην Ευρωπαϊκή Ένωση δεν έχουν θεσπιστεί όρια για την περιεκτικότητα του εδάφους σε μονοαρωματικούς υδρογονάνθρακες. Υπάρχει η Ευρωπαϊκή Οδηγία 2024/2881 του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου (13/10/2024)<sup>114</sup> για την ποιότητα του ατμοσφαιρικού αέρα και για καθαρότερο αέρα για την Ευρώπη όπου αναφέρονται πτητικές οργανικές ενώσεις και πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες, χωρίς όμως όρια για το έδαφος. Υπάρχει η Στρατηγική της ΕΕ για το έδαφος με ορίζοντα το 2030 COM(2021) 699 final (17/11/2021)<sup>115</sup> που αναμένεται να καθορίσει όρια και για την ποιότητα του εδάφους.

Το 2007 εξεδόθη η αναφορά "Derivation Methods of Soil Screening Values in Europe, A Review and Evaluation of National Procedures Towards Harmonisation" από το Ιταλικό Ινστιτούτο Προστασίας περιβάλλοντος ISPRA (Italian Institute for Environmental Protection and Research), για λογαριασμό της Ευρωπαϊκής Επιτροπής που είχε ως στόχο των καθορισμό ορίων διαλογής για την ποιότητα του εδάφους.<sup>116</sup> Οι τιμές διαλογής εδάφους (soil selection values SSV) είναι γενικά πρότυπα ποιότητας που χρησιμοποιούνται για τον έλεγχο της ρύπανσης του εδάφους. Οι SSV που υιοθετούνται στις ευρωπαϊκές χώρες ποικίλλουν ευρέως από πολλές απόψεις. Η χρήση των SSV ποικίλλει από τον καθορισμό μακροπρόθεσμων στόχων ποιότητας, μέσω της ενεργοποίησης περαιτέρω ερευνών, έως την επιβολή διορθωτικών μέτρων. Οι μέθοδοι διαμόρφωσης των SSV έχουν επιστημονικές και πολιτικές βάσεις. Διαφέρουν επίσης από χώρα σε χώρα και οι αριθμητικές τιμές SSV ποικίλλουν κατά συνέπεια.

Οι τιμές SSV μπορεί να σχετίζονται με διαφορετικά επίπεδα κινδύνου, π.χ. αμελητέος κίνδυνος ή δυνητικά μη αποδεκτά επίπεδα κινδύνου. Σε γενικές γραμμές, ο καθορισμός αμελητέων επιπέδων κινδύνου αποσκοπεί στον αποκλεισμό της εμφάνισης οποιουδήποτε είδους δυσμενών επιπτώσεων ακόμη και στις πιο ευαίσθητες χρήσεις γης. Χαρακτηρίζεται από τον πολύ υψηλό συντηρητισμό, την ολοκληρωμένη προστασία του φυσικού περιβάλλοντος και τον καθορισμό μακροπρόθεσμων στόχων βιωσιμότητας. Από την άλλη, ο καθορισμός δυνητικά μη αποδεκτών επιπέδων κινδύνου αποσκοπεί στην πρόληψη της

<sup>113</sup> Letizia Abis, Benjamin Loubet, Raluca Ciuraru, Florence Lafouge, Samuel Dequiedt, Sabine Houot, Pierre Alain Maron, Sophie Bourgeteau-Sadet: "Profiles of volatile organic compound emissions from soils amended with organic waste products", *Science of The Total Environment*, **636**, (2018), pp. 1333-1343, doi:10.1016/j.scitotenv.2018.04.232

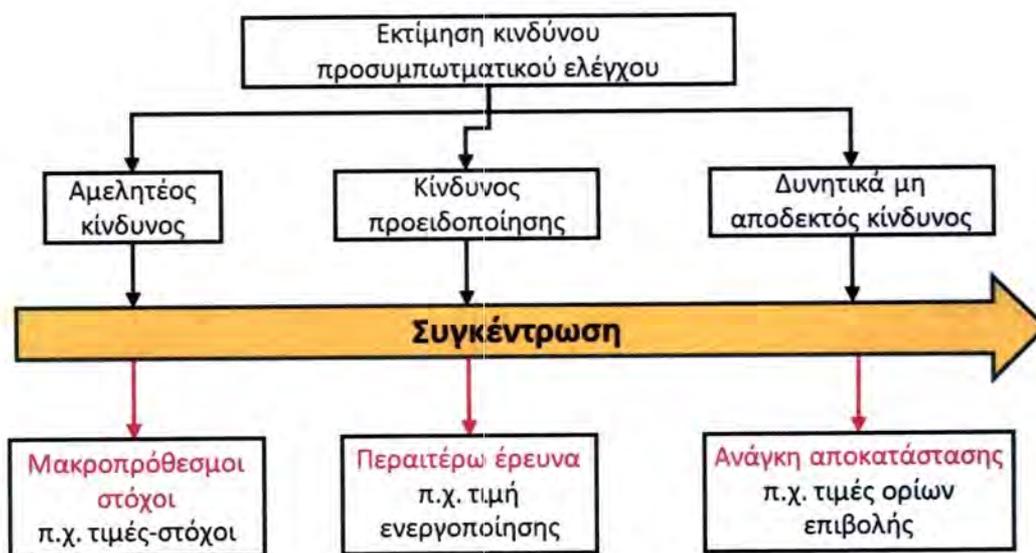
<sup>114</sup> Οδηγία (ΕΕ) 2024/2881 του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 23ης Οκτωβρίου 2024 για την ποιότητα του ατμοσφαιρικού αέρα και για καθαρότερο αέρα για την Ευρώπη (αναδιατύπωση), EL: <http://data.europa.eu/eli/dir/2024/2881/oj>

<sup>115</sup> EU Soil Strategy for 2030, COM (2021) 699 final, [https://ec.europa.eu/environment/publications/eu-soil-strategy-2030\\_en](https://ec.europa.eu/environment/publications/eu-soil-strategy-2030_en)

<sup>116</sup> C. Carlon, (Editor): "Derivation methods of soil screening values in Europe. A review and evaluation of national procedures towards harmonization", EUR 22805-EN, European Commission, Joint Research Centre, Ispra, 2007, [https://esdac.jrc.ec.europa.eu/ESDB\\_Archive/eusoils\\_docs/other/EUR22805.pdf](https://esdac.jrc.ec.europa.eu/ESDB_Archive/eusoils_docs/other/EUR22805.pdf)

εμφάνισης σημαντικών δυσμενών επιπτώσεων. Χαρακτηρίζεται από χαμηλότερο συντηρητισμό και λειτουργική προοπτική προστασίας του εδάφους που κατευθύνεται στην υποστήριξη της ανθρώπινης διαβίωσης και των κύριων οικολογικών λειτουργιών. Είναι σημαντικό να υπάρχει κατά νου ότι, εξ ορισμού, οι SSV σχετίζονται με γενικά σενάρια/χρήσεις γης και δεν λαμβάνουν υπόψη τις ειδικές συνθήκες του τόπου. Για το λόγο αυτό, ο όρος "δυσνητικά" χρησιμοποιείται εδώ για να διαφοροποιηθεί από τον "πραγματικό" κίνδυνο που θα μπορούσε να εκτιμηθεί λαμβάνοντας υπόψη τις τρέχουσες ειδικές χρήσεις γης και τις περιβαλλοντικές συνθήκες.

Το επίπεδο κινδύνου που πρέπει να λαμβάνεται υπόψη κατά τον καθορισμό μιας συγκεκριμένης τιμής ελέγχου σχετίζεται συνήθως με την προβλεπόμενη εφαρμογή εντός του νομικού πλαισίου. Από αυτή την άποψη, δεν υπάρχουν σταθεροί κανόνες, αλλά κοινές πρακτικές. Οι μακροπρόθεσμοι στόχοι για την ποιότητα του εδάφους, για παράδειγμα, βασίζονται συνήθως στο αμελητέο επίπεδο κινδύνου· στην περίπτωση αυτή, η SSV μπορεί να σχετίζεται με πολυλειτουργικές χρήσεις του τόπου ή θα μπορούσε να αποτελεί αναπαράσταση της βιώσιμης ποιότητας του εδάφους. Εξ ορισμού και για πρακτικούς λόγους, οι φυσικές μέσες βασικές τιμές συχνά θεωρείται ότι συνδέονται με αμελητέο επίπεδο κινδύνου (οι ποιοτικοί στόχοι του εδάφους χαμηλότεροι από το μέσο επίπεδο υποβάθρου δεν θα ήταν εφικτοί). Από την άλλη, η πιθανή ανάγκη για ανάληψη δράσης σχετίζεται συχνά με επίπεδα που υποδηλώνουν δυσνητικά μη αποδεκτό κίνδυνο. Σε έναν διευρυμένο ορισμό, οι δράσεις μπορούν να περιλαμβάνουν αποκατάσταση, περιορισμούς στη χρήση γης, επείγουσα ανάγκη αποκατάστασης, περαιτέρω έρευνες και/ή την εφαρμογή εκτίμησης κινδύνου για συγκεκριμένο τόπο.



Σχήμα 4.11. Παράδειγμα καθορισμού τιμών διαλογής με βάση διάφορα επίπεδα κινδύνου και διαφορετικές τιμές διαλογής που εφαρμόζονται

Σε ορισμένες περιπτώσεις, η ανάγκη για περαιτέρω έρευνα σχετίζεται με ορισμένα ενδιάμεσα επίπεδα κινδύνου. Ένας χρήσιμος ενδιάμεσος κίνδυνος συνδέεται στη συνέχεια με ένα σενάριο που βασίζεται σε γενικές (προστατευτικές) παραδοχές, η εγκυρότητα των οποίων θα μπορούσε να ελεγχθεί σε μια εκτίμηση επικινδυνότητας για συγκεκριμένο χώρο. Η μεγαλύτερη συντηρητικότητα των ορίων ενδιάμεσου κινδύνου σε σχέση με τα δυσνητικά απαράδεκτα όρια κινδύνου αποτελεί τη βάση για τη διάκριση μεταξύ εδαφών επαρκούς ποιότητας και εδαφών που απαιτούν περαιτέρω έρευνες. Ως εκ τούτου, σε ορισμένες περιπτώσεις, τρεις ομάδες SSV μπορούν να συναχθούν με βάση αμελητέα, ενδιάμεσα (προειδοποίηση) και δυσνητικά μη αποδεκτά επίπεδα κινδύνου, και αυτά τα SSV πρέπει να