

## Οι ΡΑΗ στα νερά, το έδαφος και τους ζώντες οργανισμούς

Νερά: → Διαφορές αργού πετρελαίου ή προϊόντων διύλισης  
(Πετρελαιοπηγές, δεξαμενότοια, διυλιστήρια)

Προέλευση πετρελαίου από είδος ΡΑΗ

0,04 mg/l	1,3 mg/l	1,6 mg/l
Πηροκί	Λιβυκί	Βενζονάχα

→ Υγρά απόβλητα βιομηχανική (π.χ. βιομηχανίες διαλυτικών, λαμπωρτικών, αντισηπτικών, χρωμάτων, ετομοκυττάρων κ.α.)

Συνήθως οι ΡΑΗ έχουν μεγάλο Μ.Β. και μικρή πολικότητα ⇒  
⇒ ελάχιστα διαλυτοί στο νερό.

Αύξηση της διαλυτότητας τους μέχρι και  $10^4$  φορές με την παρουσία ανιόντων απορροπαντικής.

ΡΑΗ με χαμηλό Μ.Β. απομακρύνονται από το νερό με εδίζηση + μικροβιακή οξείδωση. Αυτοί με υψηλό Μ.Β. απομακρύνονται με

φωτοοξείδωση <sup>από το  $O_2$</sup>  ← Κύριότερη διεργασία διάσπασης των

ΡΑΗ στα νερά. Γίνεται από το  $O_2$  παρουσία φωτός.

ΡΑΗ  $\xrightarrow{h\nu, O_2}$  Διόξες (βλ. αντίδραση στη σελ. 86 για το βενζο(α)πυρένιο)

Από τι εξαρτάται η φωτοοξειδωτική των ΡΑΗ στα νερά)

↳ Επόμενη σελίδα Νο. 92

## Παραγοντες που επηρεάζουν φωτοσύνθεση των ΡΑΗ από το $O_2$

92

- ΡΑΗ προσοφημένοι σε σωματίδια φωτοσύνθεσης ευκολότερα από τους εν διαλύσει
- Συγκέντρωση  $O_2$  (ανάλογο)
- Θερμοκρασία (ανάλογο)
- Έκθεση υδατνυ μάζας στην ηλιακή ακτινοβολία
- Βάθος. Ελάττωση με βάθος λόγω μικρότερης έντασης φωτός και λιγότερου διαλ.  $O_2$  και χαμηλότερης θερμοκρασίας

Έδαφος: Φυσική πύση αωρούμενων σωματιδίων + βροχής.

Οργανισμοί: ΡΑΗs έχουν ανιχνωθεί σε υδροβιαφντά, οστρακοειδή (αυόρα και σε απομακρυσμένες περιοχές π.χ. Ανταρκτική) και σε διάφορα είδη ψαριών.

Οι ΡΑΗ και τα υποαετοσημένα παράγωγά τους είναι λιποδιαλυτοί → Συγκέντρωση στον λιπώδη ιστό, το ήπαρ και κυρίως στο ήπαρ.

## Καρυνογόνο δράση - Τοξικότητα των ΡΑΗs

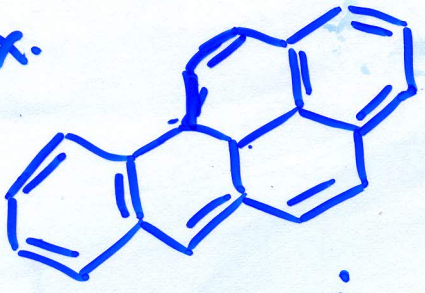
Ακριβής μηχανισμός προέγησης καρυνογόνου δα είναι πλήρως γνωστό.

ΡΑΗs μπορούν να ανδεθούν με DNA, RNA και διάφορες πρωτεΐνες

# Επιπυράξηση ευδοχή

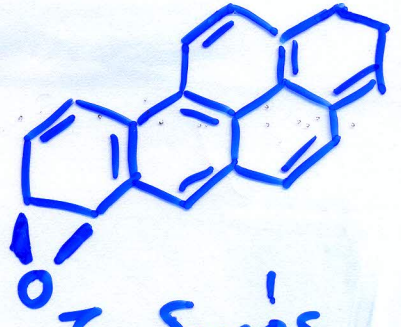
Η καρκινογένεση ξεκινά με την ενεργοποίηση των PAHs σε ενεργά ενδιάμεσα προϊόντα

Π.χ.



Βενζο(a)πυρένιο

ένδυμο  
τύπου P450



Εποξειδικός δαυώλιος

DNA

Τοξικότητα PAHs : Στα υδροχρή φυτά <sup>και των οργανισμών</sup> ποιητική ανάλογα με την ένωση, το είδος του φυτού και τις συνθήκες <sup>της περιβάλλοντος</sup>

Π.χ. για τα οσφειοειδή χαρακτηριστική μέτρηση LD<sub>50</sub> (mg/l)

Ναρδαλίνιο	8,6
Φλουρανθένιο	325
Φαινανθένιο	0,3 - 0,6

Όρια: Θεπισμένα όρια για τον ατμοσφαιρικό αέρα και το πόσιμο νερό  
↳ για 4 συμπυκνωμένα PAHs  
↓  
για το βενζο(a)πυρένιο στα πυρατίδια PM<sub>10</sub>

# Υδρογονάνθρακες πετρελαίου

Το πετρέλαιο σχηματίστηκε από οργανικά υπολείμματα νεκρών οργανισμών που διατηρήθηκαν ως απολιθώματα

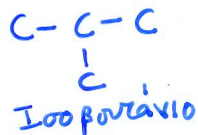
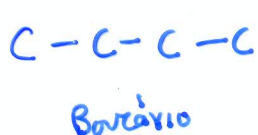
Στο αρχικό πετρέλαιο υπάρχουν 200-300 διαφορετικές ενώσεις.

Χημική σύσταση κ' φυσικές ιδιότητες διαφέρουν ανάλογα με την προέλευσή του.

Το 50-98% του πετρελαίου αποτελείται από υδρογονάνθρακες:

Κατηγορίες:

α) Αλκάνια (ή παραφίνες) :  $CH_4 \rightarrow C_{60}H_{122}$   
n-εξηκοντάνιο  
Υγρά έως 5-7 άτομα C - **Στητά για μεγαλύτερο αριθμό C.**  
Όσο μικρότερος ο αριθμός ατόμων C, τόσο πιο πτηνός και ευδιάλυτοι στο νερό



Σχετικά μη τοξικές ενώσεις  
Σχετικά εύκολη βιοαποικοδόμηση

β) Κυκλοαλκάνια (κυκλοπαραφίνες)

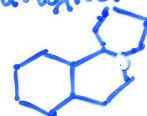


Κυκλοπεντάνιο



Κυκλοεξάνιο

Δι, Τρι, τετρα, πεντακυκλικά ναφθάνια

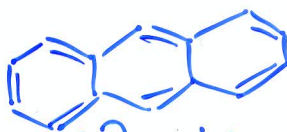
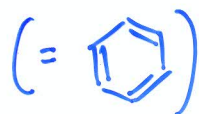


Πολύ ανθεκτικοί στη βιοαποικοδόμηση

γ) Αρωματικοί υδρογονάνθρακες : Πτηνές ενώσεις (2-4% αρχικό πετρέλαιο)



Βενζόλιο



Ανθρακένιο

Τολουόλιο, Ξυλόλιο, κ.α.

δ) Άλλες ενώσεις : Οξυγονώχες, αζωτούχες και θειώχες ενώσεις

Παίρνει καθορισμένο ποσό στην ποιότητα του πετρελαίου και στη χρήση του ως καύσιμο. ← Μάχρι και 10%

Πηγές ρύπανσης <sup>νερώ με</sup> πετρελαίου ~~αυτ~~

- (α) Φόρτωση - εκφόρτωση θαλάσσιες
- (β) Διαρροές από αμφοί + εγκαταστάσεις άντλησης
- (γ) Αστικά λύματα + απόβλητα πολλών βιομηχανιών
- (δ) Ναυτικά ατυχήματα
  - 1967: Torrey Canyon - Αγγλία 110,000 τόνοι
  - 1978: Amoco Kadiz - Γαλλία 200,000 τόνοι
  - 1979: Ατύχημα στην πετρελαίουχητην ΙΧΤΟΛ στον κόλπο του Μεξικού. Πετρελαίουχητην 530,000 τόνων

(ε) Πλήσιμο + αποβολή έρματος δεξά μετόπλοιων  
Χρήση θαλασσινού νερού ως έρμα → Γαλάκτωμα με τα υπολείμματα του πετρελαίου → αποβολή έρματος

Τεχνική LOT (Load on Top)

Διαχωρισμός μίγματος πετρελαίου - νερού. Πετρελαίο στην επιφάνεια → στο ταξίδι της επιστροφής

⇒ Ανίρριψη καθαρών νερού από κάτω

Στη δεξάμενη παραμένει πετρελαίο με λίγο θαλασσινό νερό → Πρόσθεση νέου φορτίου από πάνω → Τα διυλιστήρια δεν έχουν πρόβλημα με τις μικροποσότητες νερού.

α) Ατμοσφαιρικές καταυρημίσεις.  
Εμπορική ενώσεων πετρελαίου στην ατμόσφαιρα με εξάχνιση ή ατελή καύση.

Οι υδρογονάνθρακες στην ατμόσφαιρα



Από όπου (υψηλή ή θηλή) στις θαλάσσιες.

# Πετρέλαιο υγρίδες

Δημιουργία πετρελαιοκηλίδας → Διάφορες διεργασίες ξεκινούν που αλλοιώνουν τη σύστασή της.

Εξόχωση - Διασπορά - Εξάτμιση - Διάλυση - Γαλακτωματοποίηση - Φωτοοξείδωση  
- Ιζηματοποίηση - Πρόσληψη από οργανισμούς.

Εξάτμιση: Άμεση διεργασία για τα πετρελαιοειδή  
ελαττώση όγκου πετρελαιοκηλίδας κατά 25% σε λίγες μέρες.

και σε ποσότητα μέχρι 45% αν η θερμοκρασία είναι πολύ υψηλή.

Εντούτοις, το εξατμισμένο πετρέλαιο συνεχίζει να υπάρχει στην ατμόσφαιρα και ένα μέρος του επιστρέφει στους υδρατμούς με τη βροχή.

## Βασική απώλεια από την έκχυση πετρελαίου στη θάλασσα

- α) Μείωση διαπερατότητας του φωτός. Μέχρι και 90% σε βάθος 2m - Αναστολή φωτοσύνθεσης θαλάσσιων φυτών
  - β) Μείωση διαπερατότητας διάχυσης ατμοσφαιρικού  $O_2$  στο γέφυρο (εμποδισμός διάχυσης  $O_2$  από αετική σπειρακή πετρελαίων)
  - γ) Οι υπάρχουσες λιποδιαλυτές ενώσεις (π.χ. παρασιτοκτόνα) παραλαμβάνονται από το πετρέλαιο και μεταφέρονται σε μεγάλες συγκεντρώσεις στις αυτές
  - δ) Αιθέρια ρύπανση αυτών από τα πλωστά σφαιρίδια
    - Εισαγωγή στο σομάτι
  - ε) Πρόσβαση πετρελαιοειδών
    - Επιδόξωση φυτών
    - ↓
    - Μείωση όγκου πετρελαιοειδών
    - ↓
    - Πνιγμός
- Διάχυση θερμικών  
σημάτων

στ) Τοξικότητα σε ζώντες οργανισμούς - ομοιοσημάτα  
Εξαρτάται από ούσαση πετρελαιο, συγγένωση και είδος οργανισμού.

Είναι αντιστρόφως ανάλογη με διαλυτότητα στο νερό.

→ Μη θανατηφόρα αποπληγόμενα: Αλλαγή στην ηνθροχιαυή ιατανομή των οργανισμών - Επίδραση στην αναπαραγωγή, με τοβολισμό ανάπτυξη, σπνρικήρα, κλπ.

→ Άμεση επίδραση σε βασιυή υνταρική χημική και ειδικότερα διτρητική μεμβράνη. → Οφείλεται κυρίως στα διαλυτά αρωματικά υλάσηα του πετρελαιο

**Σηρά τοξικότητας**

Παραφίνες < ναφθένια < ολεφίνες < αρωματικές ενώσεις.

Το διαλυτό αρωματικό υλάσηα είναι πολύ τοξικό

Όμως πολύ μικρή η επίδραση σε συνδύες παχέας.

Το πτητικό αρωματικό υλάσηα εξατμίζεται πολύ γρήγορα (~24 h)

Για ενώσεις ίδιας σειράς (π.χ. παραφίνες) οι χαμηλού Μ.Β. είναι πιο τοξικές από τις υψηλού Μ.Β.

Ουζάνιο + Δεκανίο  
 $C_8H_{18}$       $C_{10}H_{22}$   
Πολύ τοξική

Δωδεκάνιο  
 $C_{12}H_{26}$   
Σχεδόν μη τοξική.

**Καταπολέμηση πετρελαιοκηλίδων**

→ Καύση του πετρελαιοίου δεν εφαρμόζεται

→ Χημικές μέθοδοι: Χρήση απορροπαντικών για διασπορά και ιαταρύθιση  
Αμφιλεπτική μέθοδος

→ Τοξικότητα αντιφραυτηρίων

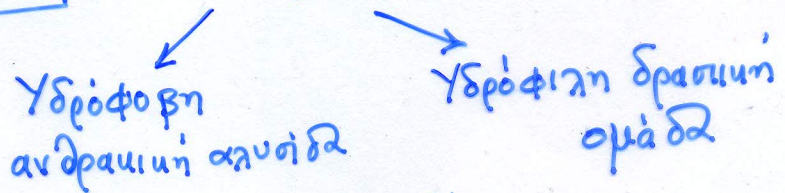
→ Αύξηση σφνίτηρης συστατικών πετρελαιοίου από υδατική φάση →  
→ Δηλητηρίαση οργανισμών αυλάηα

- Μηχανικός διαχωρισμός μίγματος νερού-πετρελαίου
- Φράγμα από φυσαλίδες με χρήση πεπιεσμένου αέρα
- Μεταφορική ταινία → Προσοφνητικό υγρό.
- Πλωτές εμβαταστάτες για άντληση πετρελαίου από πετρελαιουκλίδες.

## Απορρυπαντικά

Αποτελούνται από τασενεργές ενώσεις και διάφορα πρόσθετα, βοηθητικά, χημικά + χημίσματα που βελτιώνουν τις απορρυπαντικές ικανότητες των τασενεργών ουσιών.

Τασενεργές ενώσεις: Δύο μέρη



- ⊕ Κατιονικά  $R - \overset{+}{N} \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$
- ⊖ Ανιονικά  $R - \text{C}_6\text{H}_4 - SO_3^-$
- ⊕/- Αμφολιτικά  $R - \overset{+}{N} \begin{matrix} | \\ CH_3 \end{matrix} - CH_2CH_2CH_2 - SO_3^-$
- ○ Μη ιονικά  $R - O - (-CH_2 - CH_2O)_n H$   
(Υφάρματα: Πολυαμίδια + πολυεστερικές ίνες)

Σάπωνες: Άλατα λιπαρών οξέων

- $CH_3 (CH_2)_{16} C(=O)O^- Na^+$ : Στεατικό νάτριο
- $C_{15} H_{31} COO^- Na^+$ : Παλμιτικό νάτριο
- $C_{17} H_{33} COO^- Na^+$ : Ελαϊκό νάτριο



Ζάπωνες: βιοαποικοδομησιμοι - Φιλικοί στο περιβάλλον

Όμως τα διαλύματά τους είναι αλκαλικά → Διακοπώνται σε όξινο περιβάλλον → αντιδράν με  $Ca^{2+}$  και  $Mg^{2+}$

Αυοδιάλυτα άλατα  $Ca^{2+}$ : "πουρί" ← Δε μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε σκληρά νερά

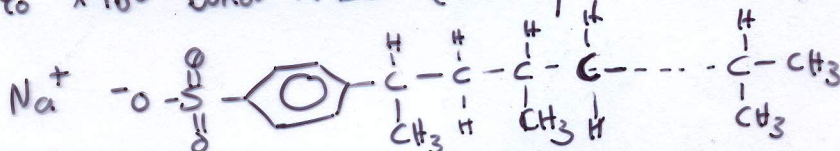
Κατιονικά απορρυπαντικά: —⊕

Βακτηριοστατική ιδιότητα  
Αντισηπτικά συστατικά σε μαλλυνικά και φάρμακα  
5% του συνόλου των απορρυπαντικών.

Ανιονικά απορρυπαντικά: —⊖

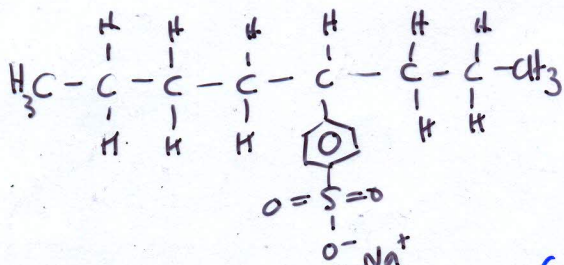
Τα πιο διαδεδομένα  
Κατάλληλα για καθαρισμό υφασμάτων με υδρόφιλες ίνες (βαμβάκι, μαλλί, μετάξι)

Μέχρι το 1960 τών ABS (Alkyl Benzene Sulfonate)



Όμως διαπιστώθηκε ότι βλάπτει σημαντικά το υδάτινο οικοσύστημα  
Χαμηλή βιοαποικοδομητική ικανότητα → Παρεμπόδιση βιολογικής δραστηριότητας  
Υπερβολικός αφρός → αισθητικό πρόβλημα

Μετά το 1960 παρουσιάστηκαν τα LAS  
Linear Alkyl Benzene sulfonate



Βέλτιστος αριθμός ατόμων C: 11-14.

ελάχιστη τοξικότητα στα ψάρια

Μείωση βιοαποικοδομητικότητας

Μείωση απορρυπαντικής ικανότητας

Διότι η ανδρανική αλυσίδα δν είναι διακλαδισμένη και δν περιέχει τριτοταγής άτομο C που αποικοδομείται πολύ δύσκολα.

Πρόσδετα: 30-40% των ιονικών καθαρτικών.

Υποβοηθούν την καθαρτικό δεσμεύοντας  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  από το νερό και μετατρέποντας το νερό ημισίματος σε αλκαλικό βοηθώντας έτσι την απομάκρυνση ρύπων από διάφορα είδη υφασμάτων

Αρχικά σόδα:  $Na_2CO_3$  αέθραϊκο νάτριο.  
- Σχηματίζει "πουρί"  $CaCO_3$

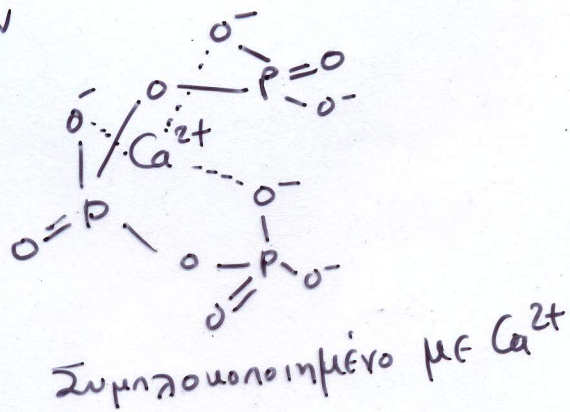
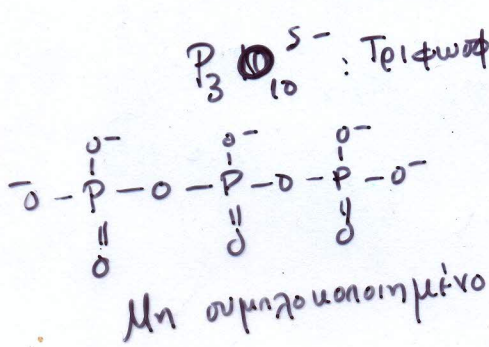
Αντικατάσταση με νέα πρόσδετα:

Αντιδραστήρια συμπλοκοποίησης  $Ca^{2+}$  και  $Mg^{2+}$  → Ενδιάμεσα ούρα

Π.χ. πολυφωσφορικά

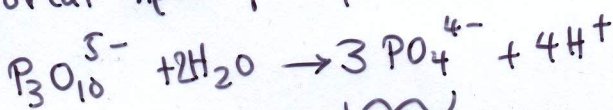
Τριφωσφορικό νάτριο  
 $Na_5P_3O_{10}$

Πυροφωσφορικό νάτριο  
 $Na_2P_2O_6$



Έχουν αναδιαβρωτικές ιδιότητες  
Μη τοξικά

Όμως υδραλύονται προς μονοφωσφορικά



Εμπλοκοσιμός νερών με ~~φ~~ θρεπτικά συστατικά  
↓  
Ευροφιλής

Υποκατάστατα φωσφορικά

ΝΤΑ: Νιτριλοτριοξικό οξύ. Δεν φορτίζει με φωσφορικά αλλά δε χρησιμοποιείται για γιατί έχει αργό ρυθμό αποικοδόμησης στο πόσιμο νερό.

Σήμερα ως πρόσθετα χρησιμοποιούνται οι ενώσεις:

→ Κιτρικό νάτριο, πυριτικό νάτριο, δελταλίσιο

Ορυκτά που αποσπώνται  
από νάτριο, αργίλιο, πυρίτιο και δελταλίσιο

Ενδυμικά απορρυπαντικά: Σε αυτά έχουν προστεθεί ένδυμα  
(λιπάσες, κεχοντλάσες) παίρνοντας τη θέση των  
φωσφορικών

Τοξικότητα απορρυπαντικών: Γενικά, τα σμηκερικά απορρυ-  
παντικά δε αποτελούν άμεσο κίνδυνο για τον άνθρωπο και  
τα ζώα.

Οι τιμές του LD<sub>50</sub> είναι αρκετά υψηλές

π.χ. LD<sub>50</sub> ανιονικών  
απορρυπαντικών

για τοι πάριε : 0,68 mg/l  
16,6 mg/l