



**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**  
**Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων**  
Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων  
Υπόγειων Ταμιευτήρων

**Διπλωματική Εργασία:**

**«Προσδιορισμός πολυαρωματικών υδρογονανθράκων σε  
δείγματα εδαφών».**

**ΤΟΜΟΣ Γ. ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ**

**Εξεταστική επιτροπή:**

N. Βαρότσης,  
Α. Φώσκολος  
N. Καλίθρακας

Καθηγητής (Επιβλέπων)  
Ομότιμος Καθηγητής  
Επίκουρος Καθηγητής

XANIA

ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ 2000

*Στην οικογένειά μου*

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η διπλωματική αυτή εργασία εκπονήθηκε στο Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης υπό την επίβλεψη του Καθ. Ν. Βαρότση.

Κατά τη διάρκεια της εκπόνησης της εργασίας, ο υποψήφιος είχε την ευκαιρία να συνεργαστεί με μέρος του επιστημονικού προσωπικού του Τμήματος, και ν' αποκομίσει ένα ευρύ φάσμα επιστημονικών και τεχνικών γνώσεων.

Στο σημείο αυτό, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον καθηγητή μου κ. Νικόλαο Βαρότση για τη βοήθεια που μου προσέφερε, καθώς και για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε σε όλη τη διάρκεια αυτής της εργασίας. Επίσης, θα ήθελα να τον ευχαριστήσω για τις χρήσιμες συμβουλές του και τις εύστοχες παρατηρήσεις του.

Τον επιστημονικό συνεργάτη του Εργαστηρίου Δρ. Νικόλαο Πασαδάκη για τις πραγματικά πολύτιμες επιστημονικές συμβουλές του και την άψογη συνεργασία του, η οποία συνέβαλε τα μέγιστα στην επιτυχή ολοκλήρωση της εργασίας αυτής.

Τη χημικό Ελένη Χαμηλάκη για τη βοήθεια και την υποστήριξη που μου προσέφερε, καθώς και το προσωπικό των εργαστηρίων του Τμήματος, τα οποία ενεπλάκησαν στην εκπόνηση αυτής της διπλωματικής εργασίας.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Ομότ. Καθ. Α. Φώσκολο και τον Επίκ. Καθ. Ν. Καλίθρακα για την αποδοχή τους ν' αξιολογήσουν την παρούσα εργασία.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ο στόχος αυτής της εργασίας ήταν να μελετήσει τις τεχνικές για τον προσδιορισμό του βαθμού της ρύπανσης στο έδαφος διυλιστηρίων και να εκτιμήσει την εφαρμοσιμότητά τους. Εφαρμόστηκαν διαφορετικές τεχνικές για την προκατεργασία, την ξήρανση και ομογενοποίηση του εδάφους, καθώς και για την εκχύλιση και τον καθαρισμό, μέσω χρωματογραφικού διαχωρισμού, του πετρελαϊκού μίγματος. Θερμική και χημική ξήρανση, υπέρηχοι, μηχανική ανατάραξη, εκχύλιση υγρής-υγρής καθώς και στερεής φάσης χρησιμοποιήθηκαν, μεταξύ άλλων για την αποδέσμευση των Πολυκυκλικών Αρωματικών Υδρογονανθράκων (ΠΑΥ) από τα δείγματα του εδάφους.

Για τον προσδιορισμό των ρυπαντών χρησιμοποιήθηκε αέρια χρωματογραφία-φασματοσκοπία μάζας. Επίσης, αναπτύχθηκε μια βελτιωμένη μέθοδος για την γρήγορη εκτίμηση του συνολικού ποσοστού πετρελαίου στο εδαφικό δείγμα, κάνοντας χρήση της τεχνικής ανίχνευσης με τη βοήθεια του υπέρυθρου αναλυτή (I.R.). Επιπλέον, στα δείγματα διενεργήθηκαν κι άλλες μετρήσεις, όπως η μέτρηση ολικού οργανικού άνθρακα και θείου, καθώς και η ορυκτολογική, κοκκομετρική και θερμοβαρυτομετρική ανάλυση, απαραίτητες για την ερμηνεία των τελικών αποτελεσμάτων.

Τέλος, τα ανακτηθέντα αποτελέσματα έδειξαν ότι ο ποσοτικός προσδιορισμός των ΠΑΥ εξαρτάται άμεσα από την αναλυτική διαδικασία η οποία προηγείται, και κυρίως από τη σωστή εφαρμογή της μεθόδου εκχύλισης, καθαρισμού και διαχωρισμού του δείγματος στα διάφορα κλάσματα μέσω κατάλληλης χρωματογραφικής στήλης. Ακόμη, ο αναλυτικός προσδιορισμός της σύστασης των κλασμάτων ενός πετρελαϊκού μίγματος αποτέλεσε μια αρκετά πολύπλοκη διαδικασία, κατά την οποία, η δυσκολία εφαρμογής προκαθορισμένων διαδικασιών για την ταυτοποίηση και ποσοτικοποίηση των ΠΑΥ ήταν εμφανής.

## ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ:

<b>1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....</b>	<b>7</b>
<b>2.ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ .....</b>	<b>10</b>
2.1.ΓΕΝΙΚΑ.....	10
2.2. ΠΑΥ ΚΑΙ ΕΛΑΦΟΣ.....	12
2.3. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ ΤΟΥ ΕΛΑΦΟΥΣ ΣΤΙΣ ΜΕΤΡΟΥΜΕΝΕΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΤΩΝ ΠΑΥ.....	13
2.4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΔΟΚΙΜΑΣΜΕΝΩΝ ΤΕΧΝΙΚΩΝ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ.....	14
2.4.1. Εκχύλιση με τη συσκευή Soxhlet:.....	15
2.4.2. Μεθανολική Σαπωνοποίηση: .....	15
2.4.3. Εκχύλιση Υπερκρίσιμου Υγρού SFE (Supercritical fluid extraction):	15
2.4.4. Μικροεκχύλιση Στερεάς Φάσης SPME (Solid Phase Micro- Extraction). .....	16
2.4.5. Εκχύλιση με τη διμέθυλο-πυρολιδόνη (NMP extraction).....	16
2.5. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΓΕΝΙΚΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΤΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ.....	17
<b>3. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....</b>	<b>19</b>
3.1. ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΓΕΝΙΚΑ.....	19
3.2 ΠΟΛΥΚΥΚΛΙΚΟΙ ΑΡΩΜΑΤΙΚΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ.....	22
3.3. ΔΙΑΧΥΣΗ, ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΚΑΙ ΒΙΟΑΠΟΔΟΜΗΣΗ ΤΩΝ ΠΑΥ ΣΕ ΕΛΑΦΗ.....	26
3.3.1. Σημαντικότεροι ΠΑΥ.....	26
3.4. ΕΠΠΤΩΣΕΙΣ ΤΩΝ ΠΑΥ ΣΤΗΝ ΥΓΕΙΑ.....	30
3.4.1. Μέγιστα επιτρεπτά όρια των ΠΑΥ.....	31
<b>4.ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....</b>	<b>33</b>
4.1. ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ–ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ.....	33
4.2. ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΜΕΝΑ ΧΗΜΙΚΑ, ΔΙΑΛΥΤΕΣ, ΑΝΑΛΩΣΙΜΑ.....	34
4.3. ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΕΛΑΦΙΚΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ.....	34
4.3.1. Ομογενοποίηση δείγματος.....	34
4.3.2. Προσδιορισμός εδαφικής υγρασίας.....	35
4.3.3. Ξήρανση δειγμάτων.....	36
4.3.3.1. Θερμική ξήρανση.....	37
4.3.3.2. Χημική ξήρανση.....	37
4.3.4. Κοκκομετρική κατανομή εδαφικού δείγματος.....	38
4.3.5. Ορυκτολογική ανάλυση εδαφικού δείγματος με Περιθλασιμετρία Ακτίνων X (XRD).....	41
4.3.5.1 Σύντομη περιγραφή της μεθόδου.....	41
4.3.5.2. Προετοιμασία δείγματος και ανάλυση.....	42
4.4. ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΩΝ ΡΥΠΩΝ.....	44
4.4.1. Εκχύλιση Υπερήχων (UltraSonic Extraction). (Δείγματα S2, S3, S4) ..	45

4.4.2. Τροποποίηση μεθόδου εκχύλισης υπερήχων κατά EPA (Method 3550B modified). (Δείγμα S4).....	48
4.4.3. Εκχύλιση με τη συσκευή Soxhlet: (Δείγματα S1F <sub>3</sub> , S1F <sub>4</sub> , S1F <sub>5</sub> , S3).....	49
4.4.4. Σύγκριση αποτελεσμάτων των μεθόδων εκχύλισης.....	50
<b>4.5. ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΕΣ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΥ (SAMPLE CLEAN-UP).</b> .....	<b>51</b>
4.5.1. Μέθοδος ποσοτικού προσδιορισμού ασφαλτούχων ενώσεων στο εκχυλισμένο δείγμα εδάφους. (Δείγματα EX <sub>2</sub> , EX <sub>3</sub> , EX <sub>4</sub> ).....	53
4.5.2. Μέθοδος ποσοτικού προσδιορισμού ομάδων υδρογονανθράκων, στο απασφαλτωμένο δείγμα, με χρωματογραφία στήλης. (Δείγματα EX <sub>2</sub> , EX <sub>3</sub> , EX <sub>4</sub> ).....	55
4.5.3. Μέθοδος ποσοτικού προσδιορισμού ομάδων υδρογονανθράκων στα εκχυλισμένα κατά Soxhlet δείγματα μέσω χρωματογραφίας στήλης. (Δείγματα S1F <sub>3</sub> , S1F <sub>4</sub> , S1F <sub>5</sub> ) .....	59
4.5.4. Μέθοδος Καθαρισμού Εκχύλισης Στερεής Φάσης (SPE clean-up) (EPA Method 3535 modified). (Δείγμα EXS <sub>3</sub> ) .....	61
4.5.5. Σύγκριση των μεθόδων χρωματογραφικού διαχωρισμού. ....	64
<b>4.6. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΟΛΙΚΟΥ ΠΟΣΟΣΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ ΜΕ ΤΟΝ ΥΠΕΡΥΘΡΟ ΑΝΑΛΥΤΗ (IR)</b> .....	<b>65</b>
4.6.1. Βασικές αρχές υπέρυθρης φασματοσκοπίας. ....	65
4.6.2. Τεχνική ανάλυσης στον Υπέρυθρο Αναλυτή I.R. ....	66
4.6.3. Προετοιμασία δείγματος.....	67
4.6.4. Βαθμονόμηση.....	68
4.6.5. Μετρήσεις - Υπολογισμοί. ....	72
<b>4.7. ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΜΕ ΥΓΡΗ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ ΥΨΗΛΗΣ ΠΙΕΣΗΣ (HPLC)</b> .....	<b>74</b>
4.7.1. Θεωρία υγρής χρωματογραφίας .....	74
4.7.2. Αναλύσεις με τη μέθοδο HPLC.....	75
<b>4.8. ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΜΕ ΤΟΝ ΑΕΡΙΟ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΟ-ΦΑΣΜΑΤΟΓΡΑΦΟ ΜΑΖΑΣ (GC-MS)</b> .....	<b>78</b>
4.8.1. Αέρια χρωματογραφία-Αρχές λειτουργίας.....	78
4.8.2. Μέρη του Αέριου Χρωματογράφου.....	79
4.8.3. Φασματογραφία μάζας-Αρχές λειτουργίας.....	80
4.8.4. Πειραματικό Μέρος .....	82
<b>4.9. ΘΕΡΜΟΒΑΡΥΤΟΜΕΤΡΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ (TGA)</b> .....	<b>90</b>
4.9.1. Σύντομη περιγραφή της μεθόδου.....	90
4.9.2. Αναλύσεις δειγμάτων .....	91
<b>4.10. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΟΛΙΚΟΥ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥ ΆΝΘΡΑΚΑ.</b> ....	<b>94</b>
4.10.1. Περιγραφή της μεθόδου.....	94
4.10.2. Πειραματικές μετρήσεις. ....	96
<b>4.11. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΣΥΝΟΛΙΚΟΥ ΘΕΙΟΥ</b> .....	<b>97</b>
<b>5. ΣΥΖΗΤΗΣΗ--ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ</b> .....	<b>99</b>
<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</b> .....	<b>V</b>

## 1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα συστατικά των κλασμάτων του πετρελαίου στοιχειοθετούν χωρίς αμφιβολία μια σημαντική πηγή περιβαλλοντικής ρύπανσης. Ωστόσο, η εκτίμηση της πετρελαϊκής ρύπανσης στο έδαφος αποτελεί μια δύσκολη εργασία εξαιτίας της πολυπλοκότητας της σύστασης των κλασμάτων του πετρελαίου και των διαφορετικών μεταβολών στις οποίες υπόκεινται οι περιεχόμενοι υδρογονάνθρακες, ως αποτέλεσμα της οξείδωσης και συνεπώς αλλοίωσής τους. Η ταυτοποίηση και η ακριβής ποσοτικοποίηση των ρυπαντών είναι απαραίτητη για τον εντοπισμό της πηγής της ρύπανσης, για την εκτίμηση της τοξικότητας και της δυνατότητας βιοαποδόμησής της, καθώς και για τον προσδιορισμό της κατάλληλης μεθόδου αποκατάστασης.

Παρόλη όμως την αξιόλογη προσπάθεια προς την κατεύθυνση της βελτιστοποίησης της ανάλυσης των ευρισκόμενων στο περιβάλλον υδρογονανθράκων, η απουσία ενός γενικώς αποδεκτού πρωτοκόλλου, είναι ευρέως καταγεγραμμένη<sup>1</sup>. Επιπλέον, η πολυπλοκότητα της προέλευσης των κλασμάτων πετρελαίου, περιπλέκει την ανάλυσή τους και συχνά οδηγεί σε αλληλοαντικρουόμενα αποτελέσματα, όταν τα δείγματα αναλύονται από διαφορετικά εργαστήρια<sup>2</sup>.

Η μεθοδολογία ανάλυσης των ευρισκόμενων στο περιβάλλον συστατικών κλασμάτων του πετρελαίου, είναι διττής κατεύθυνσης: Είτε μετράται με κάποια γνωστή μέθοδο το ολικό περιεχόμενο των υδρογονανθράκων, ή εφαρμόζονται συγκεκριμένες μέθοδοι για την ταυτοποίηση και ποσοτικοποίηση των μεμονωμένων συστατικών ή των ομάδων συστατικών<sup>3</sup>.

Η υπέρυθρη φασματοσκοπία (IR spectrometry) η υπέρυθρη απορρόφηση με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR absorption), καθώς και η υπεριώδης φασματοσκοπία (UV), αλλά και η υπεριώδης φασματοσκοπία φθορισμού (UV-fluorescence spectrometry), έχουν χρησιμοποιηθεί ως μέθοδοι για την ποσοτικοποίηση των συνολικά περιεχομένων υδρογονανθράκων<sup>4</sup>. Η συγκεκριμένη εφαρμογή τους, τις κατατάσσει στα γρήγορα εργαλεία προσδιορισμού των συνολικά περιεχομένων υδρογονανθράκων στο έδαφος και το νερό, με αποτέλεσμα να θεωρούνται ημιποσοτικές μέθοδοι, παρόλο που η απόκριση του υπέρυθρου ανιχνευτή μπορεί άμεσα να συνδεθεί με τη μάζα των περιεχόμενων ρυπαντών στα εδαφικά δείγματα.

Επιπλέον, η επιλογή προτύπων για τη βαθμονόμηση του υπέρυθρου ανιχνευτή δεν επηρεάζει σε τόση έκταση την ακρίβεια των μετρήσεων, όσο στις μεθόδους της υπεριώδους φασματοσκοπίας φθορισμού. Ωστόσο, η υπέρυθρη φασματοσκοπία απορρόφησης δεν είναι πολύ ακριβής σ' επίπεδα χαμηλών συγκεντρώσεων, και μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο στην περιοχή απορρόφησης των δεσμών άνθρακα-υδρογόνου ( C-H bands) με εύρος 2850-3000  $\text{cm}^{-1}$ , ενώ η ακρίβεια των ποσοτικών αποτελεσμάτων που προσφέρει εξαρτάται κι από τη σύσταση του δείγματος<sup>5</sup>.

Για την ταυτοποίηση του καθενός από τα συστατικά των εν δυνάμει ρυπαντών υδρογονανθράκων που ανιχνεύονται σε επίπεδα ιχνών (ppm ή ppb) στο περιβάλλον, έχουν εφαρμοστεί διάφορες μέθοδοι<sup>6</sup>. Περιλαμβάνουν, ανάμεσα στα άλλα, στάδια προκατεργασίας του δείγματος για την απομόνωση των εν λόγω συστατικών, καθώς και για την περαιτέρω ανάλυσή τους με την αέρια χρωματογραφία ή την αέρια χρωματογραφία-φασματογραφία μάζας<sup>7</sup>. Η δυνατότητα εφαρμογής αυτών των μεθόδων σε βαριά μολυσμένα δείγματα, όπως αυτά που περιλαμβάνονται σ' αυτή τη μελέτη, είναι μάλλον περιορισμένη<sup>8</sup>. Μία από τις μεγαλύτερες δυσκολίες που αντιμετωπίστηκαν κατά τη διάρκεια της παρούσας εργασίας, ήταν ο μάλλον ημιτελής διαχωρισμός των συστατικών των ΠΑΥ από την πολύπλοκη δομή του εδάφους, που αντιμετωπίστηκε με τις γνωστές και συχνά χρησιμοποιούμενες μεθόδους καθαρισμού<sup>9</sup>.



Ακόμη, οι ήδη καθιερωμένες θερμοανλυτικές μέθοδοι, όπως η θερμοβαρυτομετρία (TGA) και η πυρολυτική--αέρια χρωματογραφία--φασματογραφία μάζας, αποτελούν ένα αξιόλογο εργαλείο για τον ποσοτικό και ποιοτικό χαρακτηρισμό του οργανικού μέρους του εδάφους και των ρυπαντών που περιλαμβάνονται σ' αυτό<sup>10</sup>.

Το αντικείμενο αυτής της εργασίας ήταν ο προσδιορισμός του περιεχόμενου πετρελαίου και της συγκέντρωσης των ΠΑΥ σε δείγματα εδάφους. Διαφορετικές αναλυτικές τεχνικές εφαρμόστηκαν για την προκατεργασία και εκχύλιση των δειγμάτων καθώς και για την περαιτέρω ανάλυσή τους, κι επιπλέον, συγκρίθηκαν οι διάφορες μέθοδοι για την αποτελεσματικότητά τους ως προς την επεξεργασία βεβαρημένων από την ρύπανση εδαφικών δειγμάτων.

## 2.ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ

### 2.1.ΓΕΝΙΚΑ.

Οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (polycyclic aromatic hydrocarbons), ΠΑΥ (PAH), είναι ένα σύνολο οργανικών μικρορυπαντών (ξеноβιοτικά) με μεγάλη σημασία εξαιτίας της ευρείας εξάπλωσής τους στο περιβάλλον (ατμόσφαιρα, νερό και έδαφος)<sup>11</sup>. Παράγονται τόσο από την ατελή καύση των ορυκτών καυσίμων (πετρέλαιο, λιγνίτης κ.λ.π.) όσο κι από διαγενετικές διεργασίες κατά τη διάρκεια του σχηματισμού των ορυκτών καυσίμων, ενώ σε μικρότερες ποσότητες μέσα στη φύση από πυρκαγιές δασών κι από πιθανή μικροβιολογική σύνθεση. Επίσης, είναι ευρύτερα γνωστό<sup>12</sup> ότι ορισμένοι ΠΑΥ παρουσιάζουν καρκινογενετικές ή και μεταλλακτικές ιδιότητες κι έχουν καταγραφεί από το Αμερικανικό Γραφείο Προστασίας του Περιβάλλοντος (EPA) και την Ευρωπαϊκή Ένωση ως κύριοι ρυπαντές.

Η ανάλυσή τους περιλαμβάνει εκχύλιση με διαφορετικούς οργανικούς διαλύτες, όπως η εκχύλιση με υπέρηχους και η εκχύλιση με τη συσκευή Soxhlet, και διαδικασίες καθαρισμού σύμφωνα με τους μηχανισμούς της προσρόφησης ή της χρωματογραφίας διείσδυσης με χρήση κάποιου πηκτώματος (gel). Ο τελικός προσδιορισμός τους επιτυγχάνεται με την αέρια χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (high resolution gas chromatography HRGC), μαζί με ανίχνευση ιονισμού φλόγας (flame ionization detection FID, mass selective detection MSD), ή υγρή χρωματογραφία (liquid chromatography LC) μαζί με ανίχνευση φθορισμού (fluorescence detection FD)<sup>13</sup>.

Πρόσφατα, εκτός από την εκχύλιση με υπέρηχους και την εκχύλιση με τη συσκευή Soxhlet, έχουν αναπτυχθεί και κάποιες τεχνικές εκχύλισης που σκοπό έχουν να μειώσουν το χρόνο εκχύλισης και τη χρησιμοποιούμενη ποσότητα διαλύτη. Μερικές

απ' αυτές, όπως η εκχύλιση υπερκρίσιμου υγρού (supercritical fluid extraction SFE), η επιταχυνόμενη εκχύλιση με διαλύτη (accelerated solvent extraction ASE) και η βοηθούμενη με μικροκύματα εκχύλιση (microwave assisted extraction MAE), έχουν επιτυχώς εφαρμοσθεί για τον προσδιορισμό των ΠΑΥ σε υλικά όπως εδάφη και ιζήματα. Πάντως, η απουσία καθιερωμένων τεχνικών εκχύλισης αλλά και σχετικές ενδοεργαστηριακές μελέτες<sup>14</sup>, έχουν δείξει καθαρά ότι ο προσδιορισμός των ΠΑΥ είναι αρκετά πολύπλοκος.

Παρόλο που υπάρχουν αρκετές εκατοντάδες ΠΑΥ, οι πιο πολλές μελέτες προσδιορίζουν μόνο ένα περιορισμένο αριθμό τους που είναι γνωστός ως οι 16 κύριοι κατά EPA γνωστοί ΠΑΥ. Αυτοί είναι οι:

<b>Ναφθαλένιο</b>	<b>Nap</b>
<b>Ακεναφθυλένιο</b>	<b>Acy</b>
<b>Ακεναφθένιο</b>	<b>Ace</b>
<b>Φθορένιο</b>	<b>Flu</b>
<b>Φαινανθρένιο</b>	<b>Phe</b>
<b>Ανθρακένιο</b>	<b>Ant</b>
<b>Φθορανθένιο</b>	<b>Fla</b>
<b>Πυρένιο</b>	<b>Pyr</b>
<b>Βενζο{a}ανθρακένιο</b>	<b>BaA</b>
<b>Χρυσένιο</b>	<b>Cry</b>
<b>Βενζο{b}φθορανθένιο</b>	<b>BbF</b>
<b>Βενζο{a}πυρένιο</b>	<b>BaP</b>
<b>Ινδενο{1,2,3-cd}πυρένιο</b>	<b>Ind</b>
<b>Βενζο{k}φθορανθένιο</b>	<b>BkF</b>
<b>Διβενζο{a,h}ανθρακένιο</b>	<b>DbA</b>
<b>Βενζο{ghi}πυρυλένιο</b>	<b>Bgh</b>

Στη συνέχεια θ' ακολουθήσει αναλυτική αναφορά στις τρεις κύριες παραμέτρους της εργασίας: την προκατεργασία του εδάφους, τις τεχνικές εκχύλισης και τις μεθόδους

ανίχνευσης.

## 2.2. ΠΑΥ ΚΑΙ ΕΔΑΦΟΣ.

Ως αποτέλεσμα της υδροφοβίας τους και της ισχυρής συγγένειάς τους με ανεξάρτητα σωματίδια κι οργανική ύλη, οι ΠΑΥ συσσωρεύονται στα ιζήματα σε διαφορετικές συγκεντρώσεις, ενώ οι συγκεντρώσεις τους στο έδαφος είναι κατά κανόνα υψηλότερες από αυτές που ανιχνεύονται στα επιφανειακά νερά. Λιγότερα είναι ακόμα γνωστά για τις συγκεντρώσεις και τη διασπορά των ΠΑΥ στο νερό των πόρων. Ωστόσο, τα εδάφη διαθέτουν ποικίλα ορυκτά που έχουν την ικανότητα να προσροφούν ουσίες από το νερό, καθώς αυτό κινείται μέσα σ' αυτά. Το φαινόμενο της προσρόφησης, που περιλαμβάνει ακόμη την προσκόλληση και την ιοντική εναλλαγή, καθορίζει το συντελεστή κατανομής μεταξύ του διαλύματος (νερού) και των κόκκων του εδάφους, για υδρόφοβες ενώσεις όπως είναι οι ΠΑΥ.

Οι ΠΑΥ ως οργανικοί ρυπαντές που είναι, υφίστανται τις διεργασίες της αποικοδόμησης (degradation)<sup>15</sup>. Σ' αυτές περιλαμβάνονται η βιοαποικοδόμηση (αποικοδόμηση με τη βοήθεια ζώντων οργανισμών), καθώς και η φυσική και χημική αποικοδόμηση μέσω μηχανισμών όπως η οξειδωση (oxidation) και το ξέπλυμα του νερού (waterwashing). Επίσης, στις διεργασίες αποικοδόμησης περιλαμβάνεται και η πάχυνση (inspissation), μια διαδικασία κατά την οποία λαμβάνει χώρα εξάτμιση (evaporation) των ελαφρύτερων συστατικών του πετρελαίου, αφήνοντας πίσω το βαρύτερο υπόλειμμα. Γενικά, οι διαδικασίες αποικοδόμησης τείνουν να καταστρέψουν τους παραφινικούς υδρογονάνθρακες, ν' απομακρύνουν τα ελαφρύτερα μέλη και να οξειδώσουν τα υπολειπόμενα κλάσματα του πετρελαίου, στα οποία περιλαμβάνονται και οι ΠΑΥ.

Κατά τη διάρκεια της βιοαποικοδόμησης, οι παραφίνες σε συνδυασμό με τους ναφθενικούς και τους αρωματικούς υδρογονάνθρακες, υπόκεινται στη μικροβιακή αποσύνθεση. Υπάρχουν πάνω από 30 γένη και 100 είδη διαφόρων βακτηρίων και μυκήτων που χρησιμοποιούν μεταβολικά έναν ή περισσότερους από τους υδρογονάνθρακες. Τέλος, οι υδρογονάνθρακες οξειδώνονται κυρίως σε αλκοόλες, κετόνες και οξέα, με ανθεκτικότερα τα βαρύτερα και λιγότερο πτητικά μέλη.

### **2.3. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ ΤΟΥ ΕΛΑΦΟΥΣ ΣΤΙΣ ΜΕΤΡΟΥΜΕΝΕΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΤΩΝ ΠΑΥ.**

Ένα πολύ σημαντικό στάδιο στην ανάλυση των ΠΑΥ σε εδάφη, αποτελεί η προκατεργασία του εδαφικού δείγματος. Αυτή συνίσταται αρχικά στην ομογενοποίηση και στη σωστή δειγματοληψία μέρους του δείγματος, το οποίο θα οδηγηθεί για περαιτέρω επεξεργασία. Στη συνέχεια, θα ακολουθήσει η εφαρμογή μιας τεχνικής ξήρανσης, η οποία θ' απομακρύνει την ανεπιθύμητη εδαφική υγρασία.

Ανάμεσα στις διαφορετικές τεχνικές ξήρανσης η θερμική ξήρανση (thermal drying) είναι αναμφισβήτητα η πιο κοινή. Ένα σημαντικό ερώτημα που σχετίζεται με την τεχνική αυτή είναι σε ποια θερμοκρασία και για πόση ώρα πρέπει να ξηρανθεί το έδαφος. Έτσι, έχει δειχθεί ότι η ξήρανση δειγμάτων εδαφών μεταξύ 25 και 40 °C για αρκετές μέρες μπορεί να είναι μια καλή επιλογή. Ωστόσο, θα πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι μ' αυτόν τον τρόπο η ρύπανση του εδάφους από το περιβάλλον του εργαστηρίου είναι πιθανή, ιδιαίτερα για δείγματα χαμηλού επιπέδου ρύπανσης.

Χάρη στις ήπιες συνθήκες ξήρανσης, η τεχνική της κατάψυξης (freeze-drying) έχει γίνει δημοφιλής και συστήνεται για αναλύσεις μη πολικών μικρορυπαντών. Έχει δειχθεί ότι είναι σημαντικά πιο γρήγορη από τη θερμική ξήρανση κι ο αέρας του εργαστηρίου έχει ελάχιστη επίδραση στο δείγμα. Επιπλέον, αποφεύγεται η εξάτμιση εξαιρετικά πτητικών συστατικών όπως είναι το ναφθαλένιο.

Αρκετές φορές όμως, οι δύο αυτές τεχνικές απαιτούν μια σημαντική προετοιμασία σε επίπεδο εργαστηρίου μ' αποτέλεσμα να είναι χρονοβόρες. Σ' αυτές τις περιπτώσεις, η χημική ξήρανση (chemical drying) θα μπορούσε να ήταν μια εναλλακτική λύση. Σύμφωνα μ' αυτή τη μέθοδο, το δείγμα του εδάφους αναμιγνύεται με άνυδρο θειικό νάτριο ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) και με τάλκη σε σκόνη, ψύχεται μέσα σε υγρό άζωτο κι αλέθεται. Τα πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου είναι ότι:

- το νερό δεσμεύεται στο θειικό νάτριο,
- το εδαφικό δείγμα εκτίθεται για πολύ μικρό χρονικό διάστημα στον αέρα του εργαστηρίου,

- η μικροβιακή δραστηριότητα σταματάει εξαιτίας της υψηλής αλατότητας,
- και τα δείγματα που επεξεργάζονται μ' αυτόν τον τρόπο μπορούν ν' αποθηκευτούν για ένα μεγάλο χρονικό διάστημα αφού το ενδεχόμενο της αλλοίωσης των ρυπαντών ελαχιστοποιείται.

Το κυριότερο όμως μειονέκτημα της μεθόδου, είναι η διάλυση του δείγματος λόγω της προσθήκης του άλατος.

Συμπερασματικά, έγινε κατανοητό ότι κάθε τεχνική ξήρανσης έχει τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματά της, ενώ η κύρια διαφοροποίησή τους εντοπίζεται στην ελαφρώς μεγαλύτερη αποληψιμότητα του ναφθαλενίου, στην περίπτωση της χημικής ξήρανσης.

Τέλος, το στάδιο της προκατεργασίας ολοκληρώνεται με την κοκκομετρική διαβάθμιση του εδαφικού δείγματος. Η τελευταία, θα μπορούσε να περιλαμβάνει έναν αρχικό διαχωρισμό σε δύο βασικά κλάσματα: Ένα με κόκκους διαμέτρου μεγαλύτερης των 2 mm, κι ένα με κόκκους διαμέτρου μικρότερης των 2 mm, που είναι αυτό το οποίο θ' αναλυθεί τελικά. Ωστόσο, με σκοπό ν' αυξηθεί η αποτελεσματικότητα της εκχύλισης, ο διαχωρισμός αυτός μπορεί να γίνει πιο λεπτομερείς, με κόκκους εδάφους που έχουν διάμετρο 0,425 mm, ή και 0,075 mm.

#### **2.4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΔΟΚΙΜΑΣΜΕΝΩΝ ΤΕΧΝΙΚΩΝ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ.**

Η απομάκρυνση των οργανικών ρυπαντών από ένα εδαφικό δείγμα μπορεί να επιτευχθεί με τη βοήθεια τεχνικών εκχύλισης. Οι πλέον συνήθεις απ' αυτές είναι η εκχύλιση με τη συσκευή Soxhlet, η εκχύλιση υπερήχων και η εκχύλιση στερεής φάσης. Ωστόσο, υπάρχουν λεπτομέρειες και σε κάποιες άλλες μεθόδους εκχύλισης που αξίζουν επιπλέον σχόλια, αφού η συχνότητα εφαρμογής τους ολοένα κι αυξάνει.

#### **2.4.1. Εκχύλιση με τη συσκευή Soxhlet:**

Πρόκειται για μια ευρέως γνωστή και χρησιμοποιούμενη μέθοδο, για μεγάλο χρονικό διάστημα και για πολλές εφαρμογές, παρόλο που τα τελευταία χρόνια έχουν αναπτυχθεί περισσότερο αυτοματοποιημένες συσκευές που επιταχύνουν το χρόνο εκχύλισης, όπως η SPE–SPME (solid phase extraction-microextraction), και οι οποίες θ' αναφερθούν παρακάτω. Χρησιμοποιείται κυρίως για την εκχύλιση των μη πολικών οργανικών ρυπαντών, όπου η επιλογή του διαλύτη ή του μείγματος των διαλυτών αποτελεί μια κρίσιμη παράμετρο. Συνήθως για μολυσμένα εδάφη (~mg/kg επί ξηρού δείγματος) χρησιμοποιείται ένας μη πολικός διαλύτης όπως το τολουόλιο ή το κυκλοεξάνιο.

#### **2.4.2. Μεθανολική Σαπωνοποίηση:**

Έχει αποδειχθεί, ότι η εκχύλιση με τη χρήση ενός αλκαλικού διαλύματος αλκοολών είναι πολύ αποτελεσματική για τον προσδιορισμό των ΠΑΥ σε εδάφη. Σημαντικό μειονέκτημά της όμως, είναι η ανάγκη για εκτεταμένο καθαρισμό του δείγματος πριν από την ποσοτικοποίηση του.

#### **2.4.3. Εκχύλιση Υπερκρίσιμου Υγρού SFE (Supercritical fluid extraction):**

Πρόκειται για μια πρόσφατα ανεπτυγμένη μέθοδο<sup>16</sup>, που χρησιμοποιεί ένα υπερκρίσιμο ρευστό ως διαλύτη εκχύλισης. Χάρη στις χημικές και φυσικές του ιδιότητες (χαμηλή κρίσιμη θερμοκρασία και πίεση), το CO<sub>2</sub> έχει καταστεί ο κύριος διαλύτης για την SFE. Η συμπεριφορά εκχύλισης για τους 16 κατά EPA ΠΑΥ κατά την εφαρμογή της CO<sub>2</sub>–SFE από ιζήματα κι εδάφη, έχει τύχει επισταμένης μελέτης και μπορεί να συνοψιστεί στα κατωτέρω:

- ΠΑΥ χαμηλού μοριακού βάρους (XMB, μοριακά βάρη 128–178) μπορούν να αποδεσμευτούν με καθαρό διοξείδιο του άνθρακα,
- ΠΑΥ υψηλού μοριακού βάρους (YMB, μοριακά βάρη 202–278) μπορούν να αποδεσμευτούν επιτυχώς μόνο με χρήση τροποποιητών μαζί με CO<sub>2</sub>,

- υψηλότερη θερμοκρασία εκχύλισης (120°C έως 60 °C) παρέχει καλύτερη ανάκτηση όλων των ΠΑΥ, παρόλο που οι YMB-ΠΑΥ επηρεάζονται περισσότερο από τους XMB-ΠΑΥ,
- η προσθήκη μικρών ποσοτήτων νερού γενικά βελτιώνει την αποδεσμευσιμότητα των ΠΑΥ χάρη στο φαινόμενο της διόγκωσης του πλέγματος.

Η επίσημη κατά EPA μέθοδος μπορεί να χωριστεί σε τρία διακριτά βήματα, τα οποία αναφέρονται παρακάτω. Πριν από την έναρξη της εκχύλισης προστίθεται στο έδαφος 10% νερό, καθώς και λίγο χαλκός σε μορφή σκόνης ώστε να εξουδετερωθεί το θείο που συνήθως είναι αρχικά παρόν στα δείγματα των εδαφών.

1. Αρχικά, οι περισσότερο πτητικοί ΠΑΥ αποδεσμεύονται κάνοντας χρήση καθαρού CO<sub>2</sub> σε μια μάλλον χαμηλή πυκνότητα και θερμοκρασία.
2. Στη συνέχεια, οι λιγότερο πτητικοί ΠΑΥ απομακρύνονται σε μια υψηλότερη πυκνότητα και θερμοκρασία και με προσθήκη κάποιων τροποποιητών (διχλωρομεθάνιο και μεθανόλη) στο CO<sub>2</sub>.
3. Ένα σύντομο τρίτο βήμα με καθαρό CO<sub>2</sub> ακολουθεί, με σκοπό την εκκαθάριση του όλου συστήματος και την απομάκρυνση ιχνών του μετατροπέα.

#### **2.4.4. Μικροεκχύλιση Στερεάς Φάσης SPME (Solid Phase Micro-Extraction).**

Πρόκειται για μια τεχνική προετοιμασίας δείγματος για GC & GC/MS στην οποία απουσιάζει ο διαλύτης, ενώ έχει εκτιμηθεί ως η κατάλληλη τεχνική για πτητικά ή ημιπτητικά προς ανάλυση δείγματα σε υδατοδιαβρεχτά συστήματα και εδάφη.

Η συσκευή SPME αποτελείται κυρίως από έναν υποδοχέα ίνας με διαφορετικούς εμπορικά διαθέσιμους τύπους ινών, εξαρτώμενοι από την πολικότητα, τη δομή και το μέγεθος των μορίων των αναλυτών.

#### **2.4.5. Εκχύλιση με τη διμέθυλο-πυρολιδόνη (NMP extraction).**



Όπως προτείνεται κι από την υπάρχουσα βιβλιογραφία<sup>17</sup>, συνήθως αναμιγνύονται 25 ml NMP (κανονικής διμέθυλο–πυρολιδόνης) για 5gr εδαφικού δείγματος. Το γεγονός ότι η NMP έχει σημείο βρασμού (Br) στους 201 °C, έχει σαν συνέπεια να είναι αρκετά δύσκολη η προσέγγιση αυτού του σημείου στο Εργαστήριο με τις συνθήκες πίεσης ενός περιστροφικού ξηραντήρα (κατώτερη πίεση στα 10 mbar, στους 40 °C), και καθιστά υποχρεωτική τη χρήση φούρνου μικροκυμάτων σε θερμοκρασία 130 °C (microwave extraction). Όμως, λόγω των έντονων συνθηκών πίεσης και θερμοκρασίας που αναπτύσσονται, αρκετοί πτητικοί υδρογονάνθρακες, τόσο κορεσμένοι όσο κι αρωματικοί, όπως το ναφθαλένιο, κινδυνεύουν να εξατμιστούν.

## **2.5. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΓΕΝΙΚΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΤΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ.**

Από σχετικές έρευνες (J.D.Berset et al.)<sup>1</sup> μπορούν να εξαχθούν τα παρακάτω συμπεράσματα:

- Οι μέθοδοι της μεθανολικής σαπωνοποίησης, SFE και ASE είναι πιο αποτελεσματικές από την εκχύλιση με υπέρηχους.
- Η μέθοδος Soxhlet και η εκχύλιση μέσω μηχανικής ανατάραξης (shaking), εμφανίζουν ενδιάμεσες τιμές αποληψιμότητας των πετρελαϊκών συστατικών.
- Η εκχύλιση με τη συσκευή Soxhlet καθώς και η εκχύλιση υπέρηχων είναι οι πλέον συχνά χρησιμοποιούμενες, συγκριτικά με όλες τις άλλες μεθόδους.

Παρακάτω ακολουθεί ένας ενδεικτικός συγκριτικός πίνακας με τις συνήθεις παραμέτρους που συναντώνται στις διάφορες πειραματικές εφαρμογές των τεχνικών εκχύλισης (J.D.Berset et al.):

**Πίνακας 2.1.** Σύγκριση των παραμέτρων εκχύλισης

Γενική Παράμετρος	Soxhlet	Sonication	Saponification	Shaking	SFE	ASE	SPME
Χρόνος εκχύλισης (h)	18	0,5	2	0,5	1,2	0,25	
Κατανάλωση Διαλύτη (ml)	160	100	100	50	9,3	30	Όχι
Εξάτμιση διαλύτη	Ναι	Ναι	Ναι	Ναι	Όχι	Ναι	Όχι
Ανάγκη Καθαρισμού	Ναι	Ναι	Ναι	Ναι	Όχι	Ναι	
Χρόνος ανάπτυξης της μεθόδου	Μικρός	Μικρός	Μικρός	Μικρός	Μεγάλος	Μεσαίος	Μεσαίος
Κόστος	Μεσαίο	Μικρό	Μεσαίο	Μικρό	Μεγάλο	Μεγάλο	Μεσαίο
Κίνδυνοι ρύπανσης των δειγμάτων	Ναι	Ναι	Ναι	Ναι	Όχι	Ναι	Όχι

### 3. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

#### 3.1. ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΓΕΝΙΚΑ.

Είναι γνωστό πως το πετρέλαιο αποτελείται σε μεγάλο βαθμό από τους περιεχόμενους σε αυτό υδρογονάνθρακες, αφού ένα ελάχιστο ποσοστό (3-4 % κ.β.) αφορά ενώσεις άλλων στοιχείων εκτός από τον άνθρακα και το υδρογόνο, όπως το οξυγόνο (O), το άζωτο (N) και το θείο (S). Οι υδρογονάνθρακες με τη σειρά τους, μπορούν να χωριστούν σε τέσσερις βασικές ομάδες ή δομές: (1) αλκάνια, (2) κυκλοαλκάνια, (3) αλκένια, και (4) αρένια. Ωστόσο, οι γεωλόγοι και οι μηχανικοί πετρελαίου αναφέρονται συχνά στα παραπάνω ως παραφίνες, ναφθένια ή κυκλοπαραφίνες, ολεφίνες, και αρωματικά συστατικά, αντίστοιχα.

Γενικά, η μοριακή σύνθεση του πετρελαίου περιλαμβάνει τα ακόλουθα συστατικά<sup>18</sup>:

- κορεσμένοι υδρογονάνθρακες
- ακόρεστοι (ή αρωματικοί) υδρογονάνθρακες
- πολικά συστατικά
- ασφαλτένια

Ένας εναλλακτικός τρόπος διαχωρισμού περιλαμβάνει τις παρακάτω ομάδες συστατικών:

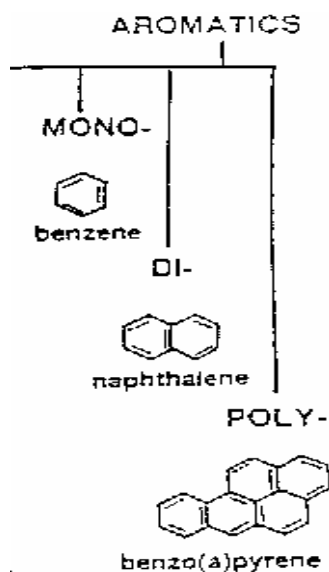
- ναφθένια ή κυκλοπαραφίνες
- κανονικές παραφίνες
- ισοπαραφίνες
- αρωματικοί-πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες
- λοιπά συστατικά

Τέλος, στο αργό πετρέλαιο περιέχονται κι αρκετά συστατικά που δεν είναι υδρογονάνθρακες, όπως είναι οι N,S,O, ενώσεις, οι πορφυρίνες, οι ρητίνες

(Διάγραμμα 3.2), οι ασφαλτούχες ενώσεις (Διάγραμμα 3.3), καθώς και κάποια ιχνοστοιχεία και μικρά ποσοστά μετάλλων.

Οι παραφινικοί υδρογονάνθρακες, που αναφέρονται επίσης και ως κορεσμένοι ή αλειφατικοί υδρογονάνθρακες, κυριαρχούν στα κλάσματα της βενζίνης, η οποία αποτελεί προϊόν του αργού πετρελαίου. Οι ναφθενικοί ή οι κυκλοπαραφινικοί υδρογονάνθρακες αναφέρονται κι αυτοί με τη σειρά τους ως κορεσμένοι, με κυκλική δομή όμως. Μια εξαιρετικά σημαντική, από περιβαλλοντικής άποψης, ομάδα οργανικών ενώσεων που βρίσκονται σε αφθονία στο πετρέλαιο, είναι οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες που αποτελούν κατά προσέγγιση το 15 % κατά βάρος του συνολικού αργού πετρελαίου, παρόλο που συχνά ξεπερνούν το 50 % κατά βάρος στα βαρύτερα κλάσματα του.

**Διάγραμμα 3.1.** Αρωματικές ενώσεις

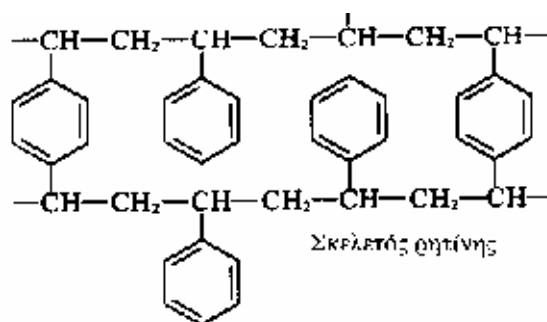


Σε μια πρώτη θεώρηση (Διάγραμμα 3.1), οι αρωματικές ενώσεις φαίνονται σαν κυκλικά αλκένια που περιέχουν πολλούς διπλούς δεσμούς. Στην πραγματικότητα όμως έχουν εντελώς διαφορετικές ιδιότητες απ' αυτές των αλκενίων, ενώ είναι κι εξαιρετικά σταθερές ενώσεις. Οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες (aromatic hydrocarbons A.H.), κατέχουν ένα σύστημα εναλλασσόμενων απλών και διπλών

δεσμών στο δακτύλιό τους, ενώ η σταθερότητά τους τους επιτρέπει να είναι σημαντικά συστατικά των εδαφών και των ιζηματογενών πετρωμάτων.

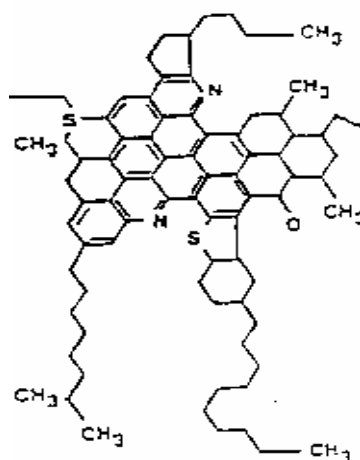
Η βασική μέθοδος μετατροπής και διαχωρισμού του αργού πετρελαίου σε χρήσιμα προϊόντα, είναι η μέθοδος της διύλισης. Αυτή η διεργασία είναι ένας από τους τρόπους με τους οποίους τα διάφορα παραγόμενα πετροχημικά προϊόντα έρχονται σ' επαφή με το περιβάλλον και το μολύνουν. Το αρωματικό κλάσμα του πετρελαίου, που περιλαμβάνει τουλάχιστον ένα βενζολικό αρωματικό δακτύλιο, αποτελεί την πιο σημαντική, με βάση τις επιπτώσεις στο περιβάλλον, ομάδα πετροχημικών. Με τον εξαγωνικό δακτύλιο, στον οποίο ο τέταρτος δεσμός κάθε ατόμου άνθρακα παραμένει ελεύθερος, οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες καθίστανται ακόρεστοι κι έτσι μπορούν να προσθέτουν υδρογόνο ή άλλα στοιχεία στο δακτύλιό τους. Το βενζόλιο, παρόν σε όλους τους αρωματικούς υδρογονάνθρακες, μαζί με το τολουόλιο, το αιθυλοβενζόλιο και τρία ισομερή του ξυλένιου, αποτελούν κύρια συστατικά της βενζίνης, και κατά συνέπεια μερικούς από τους κύριους πετρελαϊκούς ρυπαντές.

**Διάγραμμα 3.2.**



Τέλος, στο πετρέλαιο και τα προϊόντα του περιέχονται και αρκετοί πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες. Οι τελευταίοι απαρτίζονται κυρίως από 1,2 και 3 αρωματικούς δακτυλίους (Διάγραμμα 3.4), με μια προτίμηση για αλκυλοπαράγωγα αλκανίων, όπως είναι το 2,4,5-τριμέθυλφενανθρένιο, ένα από τα πολλά ομόλογα του C-3 φενανθρενίου. Οι ΠΑΥ που προέρχονται από ατελή καύση χαρακτηρίζονται από 3,4 και 5 αρωματικούς δακτυλίους με λίγους αντικαταστάτες αλκυλομορίων.

**Διάγραμμα 3.3.** Σκελετός ασφαλτενίου



### 3.2 ΠΟΛΥΚΥΚΛΙΚΟΙ ΑΡΩΜΑΤΙΚΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ.

Οι ΠΑΥ είναι ενώσεις που αποτελούνται από δακτυλίους ισχυρά ενωμένους μεταξύ τους (Διάγραμμα 3.4), που βασίζονται στο βενζόλιο, την πλέον συνηθισμένη αρωματική ένωση, ενώ οι ιδιότητές τους είναι ενδιάμεσες των ιδιοτήτων του βενζολίου και των ιδιοτήτων των ολεφινών. Ο πολυαρωματικός υδρογονάνθρακας με το μικρότερο μοριακό βάρος είναι το ναφθαλένιο. Οι ΠΑΥ σχηματίζονται κατά την πυρόλυση των υδρογονανθράκων σε υψηλές θερμοκρασίες, με χαρακτηριστική την παρουσία τους στα υπολείμματα πυρόλυσης αλειφατικών κι αρωματικών υδρογονανθράκων.

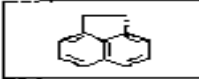

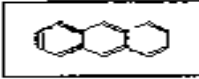
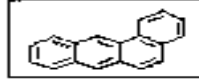
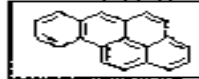

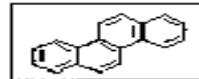
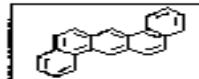

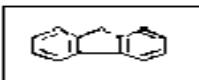
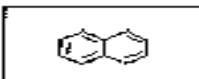
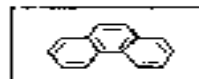
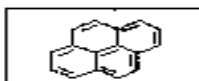
Μια άλλη πηγή προέλευσης των ΠΑΥ είναι και ο σχηματισμός των ορυκτών καυσίμων κατά τη διαγένεση ιζηματογενούς οργανικού υλικού σε χαμηλή ή μέτρια θερμοκρασία, αφού στο πετρέλαιο και στους γαιάνθρακες οι υδρογονάνθρακες αντιπροσωπεύουν το μεγαλύτερο ποσοστό κατά βάρος.

Πρόσφατα<sup>19</sup>, ενισχύθηκε η άποψη ότι ΠΑΥ μπορεί να δημιουργηθούν από βακτήρια και φυτά κατά την ατελή καύση, ενώ εμφανίζονται σε πολύ μικρές ποσότητες στον αέρα και την πίσσα<sup>15</sup>. Οι πιο σημαντικές πηγές εκπομπής των ΠΑΥ είναι οι καύσεις

του άνθρακα και των αποβλήτων, η παραγωγή του κωκ, οι εγκαταστάσεις οικιακής θέρμανσης, οι πυρκαγιές και τα καυσαέρια των οχημάτων.

Είναι επίσης γνωστό ότι η ανάκτηση (extraction) των ΠΑΥ από περιβαλλοντικά δείγματα είναι σε γενικές γραμμές ατελής και παραμένουν αδιευκρίνιστες οι ακριβείς συγκεντρώσεις τους στα δείγματα. Οι ΠΑΥ είναι μη πολικοί και υδρόφοβοι, γι' αυτό και η διαλυτότητά τους στο νερό είναι χαμηλή, ενώ μειώνεται όσο μειώνεται ο αριθμός των δακτυλίων.

Τέλος, οι περισσότεροι ΠΑΥ που βρίσκονται στο περιβάλλον παραμένουν κοντά στις πηγές προέλευσής τους και οι συγκεντρώσεις τους μειώνονται λογαριθμικά με την απόσταση από την πηγή.

<b>Acenaphthene</b>	
<b>Acenaphthylene</b>	
<b>Anthracene</b>	
<b>Benzo(a)anthracene</b>	
<b>Benzo(a)pyrene</b>	
<b>Benzo(ghi)perylene</b>	
<b>Chrysene</b>	
<b>dibenz(a,h)anthracene</b>	
<b>Fluoranthene</b>	
<b>Fluorene</b>	
<b>Naphthalene</b>	
<b>Phenanthrene</b>	
<b>Pyrene</b>	
<b>Benzo(b)fluoranthene</b>	
<b>Benzo(k)fluoranthene</b>	
<b>Indeno(1,2,3-cd)pyrene</b>	

Διάγραμμα 3.4. 16 κύριοι κατά ΕΡΑ ΠΑΥ



Χάρη στις φυσικοχημικές τους ιδιότητες (Πίνακας 3.1) οι ΠΑΥ, και ιδιαίτερα αυτοί με μεγάλο μοριακό βάρος, είναι αρκετά δύσκολο ν' αποδομηθούν και παρουσιάζουν ισχυρές τάσεις συσσώρευσης (βιοσυσσώρευση) στο περιβάλλον.

**Πίνακας 3.1**

<b>ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΠΟΛΥΚΥΚΛΙΚΩΝ ΑΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ</b>					
<b>ΡΑΗ</b>		<b>Τύπος</b>	<b>Μοριακό Βάρος</b>	<b>Σημείο τήξης (°C)</b>	<b>Σημείο βρασμού (°C)</b>
Ναφθαλένιο	Np	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	128,17	80,2–81	218
Ακεναφθυλένιο	Ace	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub>	152,20	95	270
Ακεναφθένιο	Ace	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	154,21	96,2	279
Φθορένιο	F	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>	166,22	115–116	294
Φαινανθρένιο	Ph	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	178,22	100,5	340
Ανθρακένιο	An	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	178,23	216,4	340
Φθορανθένιο	Fi	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	202,26	108,8	383
Πυρένιο	Py	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	202,26	150,4	393
Βενζο{a}ανθρακένιο	B(a)An	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	228,29	160,7	425
Χρυσένιο	Chry	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	228,29	253,8–255	431
Βενζο{b}φθορανθένιο	B(b)Fi	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252,32	168	450
Βενζο{k}φθορανθένιο	B(k)Fi	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252,32	217	480
Βενζο{a]πυρένιο	B(a)PY	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252,32	178,1–179,3	496
Ινδενο{1,2,3-cd}πυρένιο	I(1,2,3-cd)Py	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	276,34	162,5–164	530
Διβενζο{a,h}ανθρακένιο	dB(a,h)An	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub>	278,35	266,6	535
Βενζο{ghi}πυρυλένιο	B(g,h,I)Pe	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	276,34	278,3	542

### **3.3. ΔΙΑΧΥΣΗ, ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΚΑΙ ΒΙΟΑΠΟΔΟΜΗΣΗ ΤΩΝ ΠΑΥ ΣΕ ΕΔΑΦΗ.**

Σημαντικά στοιχεία στη μελέτη των ΠΑΥ ως ρύπων και της αλληλεπίδρασής τους με τα εδάφη είναι και η διάχυση, οξείδωση η βιοαποδόμηση, καθώς και η προέλευσή τους, που αναφέρονται αναλυτικά για τον καθένα από τους 16 κύριους κατά ΕΡΑ ΠΑΥ <sup>20</sup>.

#### **3.3.1. Σημαντικότεροι ΠΑΥ.**

- **Ναφθαλένιο**

Το ναφθαλένιο (Np) εισέρχεται στην ατμόσφαιρα από διαφυγές κι εξατμίσεις, καθώς περιέχεται στη βενζίνη και σε καύσιμο πετρέλαιο. Επιπλέον, υπάρχουν διαρροές στο έδαφος και στο νερό από κηλίδες κατά την αποθήκευση, μεταφορά και διάθεση του καύσιμου πετρελαίου, της καρβουνόπισσας, κ.α. Στην ατμόσφαιρα το ναφθαλένιο σπάνια βιοαποδομείται. Στο νερό εξαφανίζεται λόγω εξάτμισης, φωτόλυσης, προσρόφησης και βιοαποδόμησης. Όταν προσροφάται σε ίζημα, η βιοαποδόμηση συμβαίνει πολύ πιο δύσκολα απ' ό τι στην επιφάνεια του νερού.

Η προσρόφησης του από το έδαφος είναι από μικρή έως μέτρια, ανάλογα με την περιεκτικότητα του εδάφους σε οργανικό άνθρακα. Βιοαποδομείται γρήγορα σε εδάφη που έχουν ρυπανθεί με ΠΑΥ κι αργά σε κάθε άλλη περίπτωση. Η εξάτμιση του ναφθαλενίου από την επιφάνεια του εδάφους είναι σημαντική, αλλά μειώνεται σταδιακά καθώς αυξάνει το βάθος. Κάποιες φορές εμφανίζεται και σε υπόγεια νερά όπου η βιοαποδόμηση μπορεί να λάβει χώρα εάν οι συνθήκες είναι αερόβιες.

- **Ακεναφθυλένιο**

Το ακεναφθυλένιο (Ace) είναι συστατικό του αργού πετρελαίου, της καρβουνόπισσας, καθώς και προϊόν καύσης αφού ελευθερώνεται στο περιβάλλον από πυρκαγιές. Οι εκπομπές του κατά τη διύλιση του πετρελαίου και την απόσταξη της πίσσας είναι οι κυριότεροι τρόποι εισροής του ακεναφθυλενίου στο περιβάλλον, στο οποίο μπορεί να βιοαποδομηθεί, ενώ δεν υδρολύεται (αποδόμηση με τη βοήθεια του

νερού), ούτε βιοσυσσωρεύεται (δεν αποτίθεται αθροιστικά σε ζώντες οργανισμούς) σ' αυτό.

Στα υδρόβια συστήματα, το ακεναφθυλένιο μπορεί ν' αποχωριστεί από το νερό και να ενσωματωθεί στο οργανικό υλικό που περιέχεται στα ιζήματα και στα αιωρούμενα στερεά. Η εξάτμισή του από το νερό μπορεί να είναι σημαντική, ενώ αναμένεται να βρίσκεται σε μορφή ατμών στον περιβάλλοντα αέρα.

#### ▪ **Ακεναφθένιο**

Το ακεναφθένιο είναι συστατικό του αργού πετρελαίου και προϊόν καύσης αφού ελευθερώνεται στο περιβάλλον από πυρκαγιές. Χρησιμοποιείται ως χημικό ενδιάμεσο και είναι δυνατό να ελευθερωθεί στο περιβάλλον από βιομηχανικά απόβλητα και υποπροϊόντα–απορρίμματα. Λόγω της ευρείας του χρήσης σε μια ποικιλία προϊόντων, μπορεί να εισέλθει στο περιβάλλον από τους κλιβάνους των απορριμμάτων, παρόλα αυτά όμως, βιοαποδομείται γρήγορα στην ατμόσφαιρα αλλά δεν υδρολύεται κι ούτε βιοσυσσωρεύεται, ενώ μπορεί να υποστεί άμεση φωτόλυση (διαδικασία αποδόμησης με τη βοήθεια της ενέργειας του ηλιακού φωτός).

#### ▪ **Φθορένιο**

Το φθορένιο απαντάται σε ορυκτά καύσιμα, ενώ η έκλυσή του στην ατμόσφαιρα είναι ευρεία καθώς αποτελεί προϊόν ατελούς καύσης. Εισέρχεται στην ατμόσφαιρα από την καύση του πετρελαίου, της βενζίνης, του κάρβουνου και του ξύλου με τη μορφή ατμών κι αποδομείται αμέσως από φωτοχημικά παραγόμενες ρίζες υδροξυλίου. Σε μορφή σωματιδίων, όπως αυτό που βρίσκεται στην ιπτάμενη τέφρα, απομακρύνεται από τον αέρα με φυσικό τρόπο μέσω υγρής και στερεής κατακρήμνισης.

Όταν εκλύεται στο έδαφος ή στο νερό βιοαποδομείται γρήγορα σε αερόβιες συνθήκες από εγκλιματισμένα μικρόβια. Ισχυρή προσρόφηση από ιζήματα στο έδαφος είναι πολύ πιθανή, αφού έχει ανιχνευτεί σε πολλά δείγματα ιζημάτων, με αργή βιοαποδόμηση σε παρθένα εδάφη και νερά υπό συνθήκες έλλειψης οξυγόνου.

#### ▪ **Φενανθρένιο**

Η έκλυση του φενανθρενίου (Phen) προέρχεται κυρίως από την ατελή καύση μιας ποικιλίας οργανικών προϊόντων, συμπεριλαμβανομένου του ξύλου και των ορυκτών καυσίμων. Η εισροή του στο έδαφος προκύπτει από τη βιοαποδόμησή του. Απορροφάται ισχυρώς από το έδαφος, δεν διεισδύει σε υπόγεια νερά και η εξάτμισή του δεν είναι σημαντική.

Το φενανθρένιο είναι ένας ρυπαντής του αέρα, του νερού, των ιζημάτων, του εδάφους, των θαλάσσιων οργανισμών και των τροφίμων, με δυνατότητα προσρόφησης σε κάθε είδους αιωρούμενου σωματιδίου, φωτόλυσης με γρήγορους ρυθμούς και όχι σημαντική οξείδωση και βιοσυσσώρευση.

#### ▪ **Ανθρακένιο**

Η εισροή του ανθρακενίου στο περιβάλλον είναι αρκετά συχνό φαινόμενο, καθώς αποτελεί προϊόν ατελούς καύσης και άλλων φυσικών κι ανθρωπογενών πηγών. Όταν ελευθερώνεται στο έδαφος προσροφάται ισχυρώς από αυτό και δεν διεισδύει σε υπόγεια νερά, ενώ έχει ευρέως συνδεθεί με αιωρούμενα σωματίδια και ιζήματα. Στα εδάφη δεν υδρολύεται αλλά βιοαποδομείται. Επίσης υπόκειται σε οξείδωση κι εξάτμιση από τα εδάφη κι άλλες επιφάνειες.

#### ▪ **Φθορανθένιο**

Η προέλευσή του είναι παρόμοια μ' αυτή του ανθρακενίου, μ' επίσης παρόμοιες τάσεις συσσώρευσης στα εδάφη, όπου παραμένει στα ανώτερα στρώματα, αλλά μπορεί να ανευρεθεί και στα υπόγεια νερά. Όταν εκλύεται στο νερό προσροφάται πολύ γρήγορα από ιζήματα και αιωρήματα και βιοσυσσωρεύεται σε υδρόβιους και θαλασσινούς οργανισμούς. Στην ατμόσφαιρα φωτοαποδομείται, ενώ αεροζόλ που περιέχει φθορανθένιο μπορεί να μεταφερθεί σε μεγάλες αποστάσεις.

#### ▪ **Πυρένιο**

Η εισροή του στο περιβάλλον είναι συνεχής μέσω διαδικασιών καύσης και συνδέεται ευρέως με αιωρούμενα σωματίδια, εδάφη και ιζήματα. Αν και οι συγκεντρώσεις του

είναι υψηλότερες κοντά στις πηγές εκπομπής του, η παρουσία του σε περιοχές μακριά από τις κύριες πηγές, δείχνει ότι είναι σταθερό στην ατμόσφαιρα και μπορεί να μεταφερθεί σε μεγάλες αποστάσεις, όπως και μέσω των υπόγειων νερών. Μπορεί να υποστεί σημαντική βιοαποδόμηση, ενώ μεταβολίζεται κι από μικροοργανισμούς που έχουν απομονωθεί από εδάφη και φυσικά νερά.

#### ▪ **Βενζο{a}ανθρακένιο**

Η εισροή του βενζο(α)ανθρακενίου (BA) στον αέρα και το νερό είναι συνήθης, αφού αποτελεί προϊόν καύσης οργανικού υλικού, όπου εμφανίζεται με τη μορφή αιωρούμενων σωματιδίων. Εκλυόμενο στο νερό, προσροφάται γρήγορα από ιζήματα και βιοσυσσωρεύεται σε υδρόβιους οργανισμούς. Το ίδιο ισχυρά προσροφάται και στο έδαφος, χωρίς όμως να διεισδύει στο υπέδαφος. Τέλος, το BA βιοαποδομείται με αργές διαδικασίες από αποικίες μικροοργανισμών, ενώ οξειδώνεται μεταφερόμενο στην ατμόσφαιρα και σε μεγάλες αποστάσεις.

#### ▪ **Χρυσένιο**

Παρουσιάζει τις ίδιες ακριβώς ιδιότητες της διάχυσης στο περιβάλλον, της οξειδωσης και της βιοαποδόμησης με το βενζο{a}ανθρακένιο, καθότι αποτελούν μαζί ένα καθ' όλα δύσκολα διαχωριζόμενο δίδυμο ΠΑΥ (critical pair).

#### ▪ **Οι υπόλοιποι ΠΑΥ**

Όσον αφορά το βενζο{b}φθορανθένιο και βενζο{k}φθορανθένιο, αυτοί σχετίζονται κυρίως με αιωρούμενα σωματίδια, ενώ με τη βροχή καταλήγουν στο έδαφος. Το βενζο{a}πυρένιο βρίσκεται πιο συχνά στο περιβάλλον ως προϊόν ατελούς καύσης, ενώ λόγω της σταθερότητάς του στην ατμόσφαιρα, μεταφέρεται σε μεγάλες αποστάσεις.

Το διβενζο{a,h}ανθρακένιο, παρόλο που προσροφάται ισχυρά από το έδαφος, δε διεισδύει στο υπέδαφος και δεν υδρολύεται ή εξατμίζεται από το νερό. Το βενζο{ghi}πυρυλένιο παρουσιάζει ισχυρές τάσεις βιοσυσσώρευσης και μεγάλους χρόνους βιοαποδόμησης.

Τέλος, λιγότερα στοιχεία είναι γνωστά για το ινδενο{1,2,3-cd}πυρένιο, το οποίο βρίσκεται κυρίως στις βενζίνες, στα λάδια μηχανών και στις απορροές των δρόμων.

#### **3.4. ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΩΝ ΠΑΥ ΣΤΗΝ ΥΓΕΙΑ.**

Μελέτες για την αποτίμηση της επικινδυνότητας των ΠΑΥ, που εκτελέστηκαν σύμφωνα με αμερικανικές οδηγίες σε μονάδα παραγωγής αερίων υδρογονανθράκων, εγκαταστάσεις επεξεργασίας ξύλου, διυλιστήρια κι άλλες συναφείς βιομηχανικές περιοχές, έχουν καταλήξει στο συμπέρασμα ότι οι ΠΑΥ θέτουν σε κίνδυνο την ανθρώπινη υγεία κι ότι θα πρέπει να λαμβάνονται μέτρα για τη μείωση του κινδύνου σε αποδεκτά επίπεδα. Η πλειοψηφία των κινδύνων οφείλεται κυρίως στο βενζο(a)πυρένιο, αλλά και σε άλλα ΠΑΥ που έχει αποδειχτεί ότι προκαλούν καρκίνο σε πειραματόζωα. Ο Ομοσπονδιακός Οργανισμός Προστασίας του Περιβάλλοντος των Η.Π.Α. (Environmental Protection Agency, U.S. EPA) έχει εντοπίσει 7 ΠΑΥ ως ιδιαίτερος επικίνδυνα για την ανθρώπινη υγεία: το βενζο(a)πυρένιο, το βενζο(a)ανθρακένιο, το βενζο(b)φθορανθένιο, το βενζο{k}φθορανθένιο, το χρυσένιο, το διβενζο{a,h}ανθρακένιο και το ινδενο{1,2,3-cd}πυρένιο.

Όταν λάβει χώρα έκθεση στις παραπάνω επικίνδυνες ουσίες, διάφοροι παράγοντες καθορίζουν αν θα υπάρξουν δυσάρεστες επιπτώσεις στην υγεία, καθώς και το είδος των επιπτώσεων αυτών. Οι παράγοντες αυτοί περιλαμβάνουν την ποσότητα, τη διάρκεια της έκθεσης και τον τρόπο με τον οποίο αυτή γίνεται (εισπνοή, βρώση, πόση, επαφή με το δέρμα), καθώς και προσωπικά χαρακτηριστικά όπως η ηλικία και η κατάσταση της υγείας του προσβαλλόμενου ατόμου.

Οι ΠΑΥ βρίσκονται παντού στο περιβάλλον και είναι δυνατό να συμβεί έκθεση σ' αυτούς στο σπίτι, σ' εξωτερικούς χώρους και στο χώρο εργασίας. Η έκθεση δε γίνεται μόνο σ' έναν μεμονωμένο ΠΑΥ, αλλά σε μίγμα δύο ή περισσότερων ΠΑΥ, που γενικά δεν καίγονται εύκολα και παραμένουν στο περιβάλλον για μήνες ή και χρόνια.

Κάποιοι από τους ΠΑΥ χρησιμοποιούνται σε φάρμακα, καθώς και σε βαφές, σε πλαστικά και σε εντομοκτόνα. Πάντως, για τις περισσότερες από τις ενώσεις αυτές

δεν υπάρχουν γνωστές εγκεκριμένες χρήσεις, εκτός απ' ορισμένους που χρησιμοποιούνται για έρευνα.

Τα φυσικά επίπεδα των ΠΑΥ στο πόσιμο νερό κυμαίνονται μεταξύ 4 και 24 ngr / lt.

Στο σπίτι, οι ΠΑΥ μπορεί να κρύβονται στον καπνό των τσιγάρων, στον καπνό από τη θέρμανση του σπιτιού, στα δημητριακά, στο αλεύρι και το ψωμί, τα φρούτα τα λαχανικά, το κρέας, τα ψάρια, πολλά από τα οποία μπορεί να έχουν αναπτυχθεί σε ρυπασμένο έδαφος, αέρα ή νερό, στα επεξεργασμένα τρόφιμα και τα ποτά. Επίσης, το ψήσιμο του κρέατος ή άλλων τροφίμων σε υψηλή θερμοκρασία, όπως στο γκριλ ή στα κάρβουνα, αυξάνει την ποσότητα των ΠΑΥ σ' αυτά, όπως και σε κάθε είδος καπνιστού προϊόντος. Τα επίπεδα των ΠΑΥ στο τυπικό αμερικανικό διαιτολόγιο είναι λιγότερο από 2 μέρη ΠΑΥ ανά δισεκατομμύριο μέρη τροφίμου (ppb).

Τέλος, ορισμένα άτομα εκτίθενται στους ΠΑΥ στο χώρο εργασίας τους, αφού ΠΑΥ έχουν βρεθεί σ' εγκαταστάσεις παραγωγής ασφάλτου, πίσσας και κωκ, σ' εγκαταστάσεις καύσης λιγνίτη κι αεριοποίησης άνθρακα, σ' εγκαταστάσεις παραγωγής αλουμινίου και πετρελαίου (δυλιστήρια), καθώς και σε πολλές άλλες δραστηριότητες όπου χρησιμοποιούνται προϊόντα ή υποπροϊόντα του πετρελαίου ή καμένου ξύλου, όπως κάρβουνο κ.λ.π.

#### **3.4.1. Μέγιστα επιτρεπτά όρια των ΠΑΥ.**

Εξαιτίας των υψηλών προδιαγραφών που απαιτούνται για την ανθρώπινη υγεία, έχουν καθοριστεί σ' ολόκληρο τον κόσμο χαμηλά επιτρεπτά επίπεδα συγκεντρώσεων για τους ΠΑΥ.

Στις Η.Π.Α. και στην πολιτεία του Μίσιγκαν συγκεκριμένα, στα σύνορα με τον Καναδά, αλλά και στο Νιου Τζέρσει της Νέας Υόρκης, τα σχετικά επίπεδα που έχουν καθοριστεί για τα εδάφη για καθέναν από τους καρκινογόνους ΠΑΥ είναι 0,33 mgr/kg (MDNR, 1993)<sup>21</sup>. Ο EPA έχει κάνει εκτιμήσεις των επιπέδων των καρκινογόνων ΠΑΥ σε λίμνες και ποτάμια, κι έχει αποφανθεί ότι οποιαδήποτε

έκλυση ΠΑΥ που υπερβαίνει τη 1 lb (0,45 kg) θα πρέπει να καταγράφεται. Ο Εθνικός Οργανισμός για την Υγιεινή και την Ασφάλεια της Εργασίας (NIOSH), έχει επίσης ορίσει μέγιστο όριο τα 0,1 mgr ΠΑΥ ανά m<sup>3</sup> αέρα για 10 ώρες ημερήσια εργασία και 40 ώρες την εβδομάδα.

Όσον αφορά στην Ευρώπη, το Occupational Safety and Health Administration (OSHA) έχει καθορίσει ένα όριο 0,1 mgr / m<sup>3</sup> αέρα, για όλους τους ΠΑΥ. Επίσης, σύμφωνα με τους κανόνες της Ευρωπαϊκής Ένωσης (E.U. Health Regulations), το μέγιστο επιτρεπόμενο ποσοστό ΠΑΥ στο πόσιμο νερό είναι 0,2 μg / lt. Τέλος, στη Γερμανία και στις Κάτω Χώρες, κάθε συγκέντρωση ΠΑΥ που ξεπερνά το 1 mgr/kgf στο έδαφος, επιβάλλει την άμεση έναρξη διαδικασιών απορρύπανσης.



## **4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

### **4.1. ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ–ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ.**

4 επιφανειακά δείγματα εδάφους (S1, S2, S3 και S4), που ελήφθησαν από 0 μέχρι 20 εκατοστά βάθους από τον χώρο των Ελληνικών Διυλιστηρίων Ασπροπύργου (Ε.Λ.Δ.Α.), εστάλησαν στο Εργαστήριο Ανάλυσης Πυρήνων και Ρευστών αποθηκευμένα μέσα σε σκούρα γυάλινα και καλά σφραγισμένα δοχεία του 1 lt, στα τέλη Σεπτεμβρίου του 1999. Στη συνέχεια, αποθηκεύτηκαν σε θερμοκρασία 4 °C μέχρι ν' αναλυθούν.

Στην περιοχή όπου πραγματοποιήθηκε η δειγματοληψία, το έδαφος είχε δεχθεί σημαντικές ποσότητες πετρελαίου, προερχόμενου από τις εν γένει δραστηριότητες του διυλιστηρίου. Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε με βάση ένα νοητό τετραγωνικό κάναβο (10 X 10 μέτρα), ήταν όσο αντιπροσωπευτική θα μπορούσε να είναι κάτω από τις δεδομένες συνθήκες αφού η επιλογή του χώρου ήταν τυχαία, ενώ τα δείγματα φυλάχτηκαν αμέσως με προσοχή.

Η πρώτη επιθεώρηση των δειγμάτων έδειξε ότι επρόκειτο για ένα αρκετά επιβαρυνμένο χώμα με πετρελαϊκής σύνθεσης ρύπανση, με εμφανή τα σκούρα βαριά συστατικά του πετρελαίου και με έντονη οσμή. Ακόμη, η υγροσκοπική υφή του πρόδιδε την αυξημένη παρουσία της υγρασίας. Τέλος, το χώμα δεν είχε καλά διαβαθμισμένη κοκκομετρία, γεγονός που οφείλεται τόσο στην παρουσία κάποιων μικρών λίθων, όσο και στην προσκόλληση των κόκκων μεταξύ τους.

## **4.2. ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΜΕΝΑ ΧΗΜΙΚΑ, ΔΙΑΛΥΤΕΣ, ΑΝΑΛΩΣΙΜΑ.**

Στα πειράματα τα οποία περιγράφονται παρακάτω, χρησιμοποιήθηκε ένας μεγάλος αριθμός διαλυτών αναλυτικής ποιότητας (analytical grade) από τον Merck. Ένα πρότυπο μίγμα των 16 κυριότερων ΠΑΥ κατά EPA, με συγκέντρωση 2000 µg/ml , από την Supelco χρησιμοποιήθηκε για την βαθμονόμηση του αέριου χρωματογράφου-φασματογράφου μάζας (GC-MS), ενώ ως εσωτερικό πρότυπο, χρησιμοποιήθηκε κανονικό δωδεκάνιο (99 % ) από την Aldrich. Επίσης έγινε χρήση διηθητικών χαρτιών (slow, medium, fast type), πιπέτων Pasteur των 2 ml καθώς και ποσότητες από συστατικά των χρωματογραφικών στηλών, όπως η Αλουμίνα Aluminum oxide (90 active neutral), 70-230 mesh από τον Merck και το διοξείδιο του πυριτίου με τη μορφή Silica gel (100-200 mesh) από την Aldrich.

## **4.3. ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΕΛΑΦΙΚΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ.**

Πριν από οποιαδήποτε επεξεργασία των δειγμάτων, προηγήθηκε το στάδιο της προκατεργασίας. Οι κύριες διαδικασίες της προκατεργασίας παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 4.1.

### **4.3.1. Ομογενοποίηση δείγματος.**

Εξαιτίας της κατάστασης των δειγμάτων και πριν από κάθε περαιτέρω διαδικασία, όλα τα δείγματα υπέστησαν ομογενοποίηση µ' εκτενή μηχανική ανατάραξη με τη χρήση ενός μηχανικού αναταράκτη κοσκίνων (Sieve Shaker 200). Στη συνέχεια, ακολούθησε μια δευτερογενής δειγματοληψία, σύμφωνα με την τεχνική της τεταρτοδιαίρεσης. Με βάση όμως και τις βιβλιογραφικές αναφορές<sup>1,2,3</sup>, θα έπρεπε να χρησιμοποιηθεί το κλάσμα εκείνο του εδάφους με κόκκους με μέγιστη διάμετρο που να μην ξεπερνά τα δύο χιλιοστά, ώστε να είναι αξιόπιστη κάθε περαιτέρω ανάλυση του πετρελαϊκού μίγματος.

Συνεπώς, μετά την τεταρτοδιαίρεση, το έδαφος διαχωρίστηκε σε δύο βασικά κλάσματα μέσω ενός κοσκίνου των 2 mm τύπου Elle, μετά από μηχανική ανατάραξη 15 λεπτών. Λόγω όμως της έντονης υγροσκοπικής υφής των δειγμάτων, που δημιούργησε σοβαρά προβλήματα κατά τη διάρκεια της ομογενοποίησης, αποφασίστηκε η αρχική ήπια μορφή ξήρανσης των δειγμάτων μέσα σε φούρνο στους 40 °C για 5 μέρες.

Μετά από αυτή την αρχική ξήρανση του εδάφους σε σχετικά χαμηλή θερμοκρασία, ελήφθησαν δείγματα εδάφους που ήταν έτοιμα για τη διαδικασία της εκχύλισης. Η προαναφερθείσα διαδικασία εφαρμόστηκε ούτως ώστε να διευκολυνθεί η αποκόλληση των κόκκων κι όχι η καταστροφή τους, αλλά και για να μην εξατμιστούν κάποια πολύ πτητικά συστατικά του πετρελαίου.

#### **4.3.2. Προσδιορισμός εδαφικής υγρασίας.**

Ελήφθησαν 4 προκατεργασμένα δείγματα από τα 4 διαφορετικά αρχικά S1,S2,S3 και S4. Ζυγίστηκαν 20-30 gr περίπου, από ικανή ποσότητα δείγματος που ήταν τοποθετημένο σε ξηραντήρα επί μία εβδομάδα. Επίσης, ζυγίστηκαν οι αντίστοιχες φιάλες, πριν και μετά την τοποθέτηση του δείγματος, και τοποθετήθηκαν στο φούρνο στους 105 °C για 24 ώρες περίπου.

Τα δείγματα ονομάστηκαν TD<sub>1</sub>, TD<sub>2</sub>, TD<sub>3</sub> και TD<sub>4</sub>, χαρακτηρισμός που δηλώνει ότι υπέστησαν τη διαδικασία της θερμικής ξήρανσης (Thermal Drying). Στη συνέχεια, μετά την εξαγωγή τους από το φούρνο, κι αφού αφέθηκαν να κρυώσουν στη θερμοκρασία δωματίου, προσδιορίστηκε το ποσοστό της περιεχόμενης σ' αυτά υγρασίας σύμφωνα με την παρακάτω σχέση:

$$\% \text{ υγρασία} = [(\text{gr. δείγματος} - \text{gr. ξηρού δείγματος}) / (\text{gr. δείγματος})] * 100$$

Τα αποτελέσματα των διαδοχικών ζυγίσεων φαίνονται στον παρακάτω πίνακα:

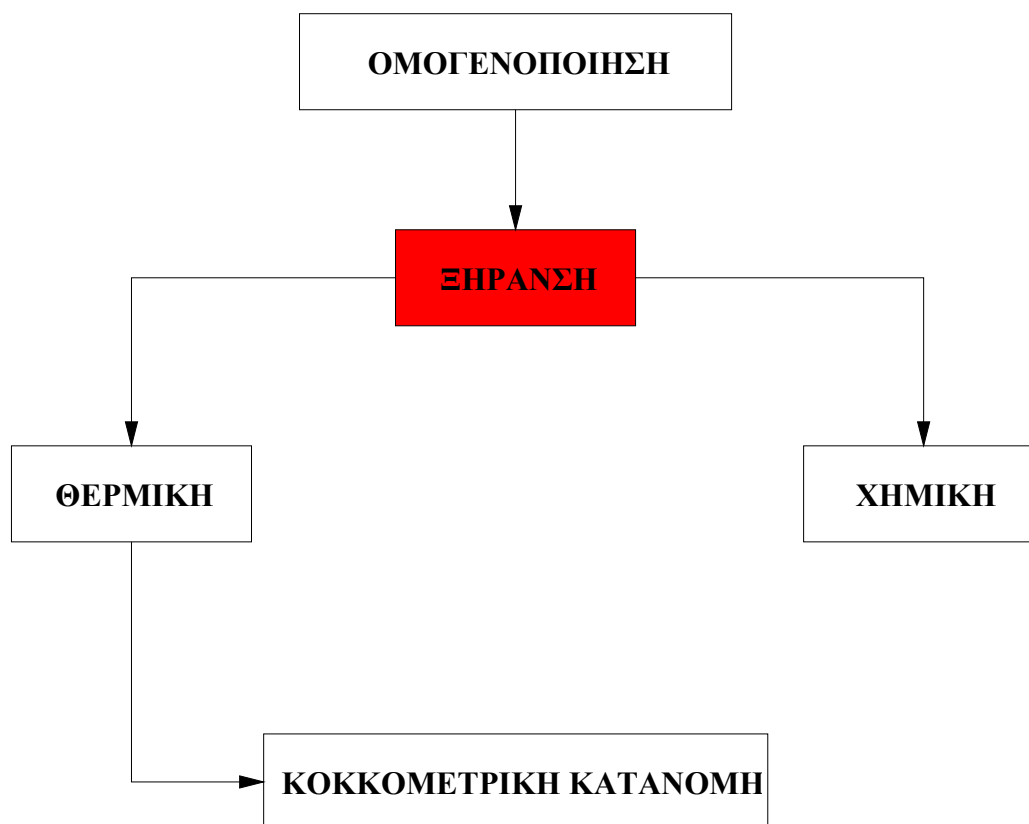
**Πίνακας 4.1.** Εδαφική υγρασία δείγματος

Δείγμα	<i>ΠΡΙΝ ΤΗΝ ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΟ ΦΟΥΡΝΟ:</i>			<i>ΜΕΤΑ ΤΟ ΦΟΥΡΝΟ:</i>	
	Απόβαρο φιάλης (gr)	Δείγμα εδάφους (gr)	Μικτό βάρος φιάλης (gr)	Μικτό βάρος φιάλης (gr)	Υγρασία δείγματος %
TD <sub>1</sub>	14,1235	20,529	34,563	31,235	16,65
TD <sub>2</sub>	39,2503	20,370	59,620	55,389	20,77
TD <sub>3</sub>	42,9600	31,180	74,140	66,736	10,01
TD <sub>4</sub>	68,5570	30,080	98,637	95,538	10,30

#### **4.3.3. Ξήρανση δειγμάτων.**

Όπως περιγράφηκε και στο κεφάλαιο της βιβλιογραφικής αναδρομής (Παράγραφος 2.3), δύο βασικές μέθοδοι ξήρανσης εφαρμόζονται σ' εδαφικά δείγματα: η **θερμική** και η **χημική** ξήρανση. Πριν από κάθε διαδικασία εκχύλισης, όλα τα δείγματα υπέστησαν χημική ξήρανση για να μην εξατμιστούν τα πολύ πτητικά συστατικά λόγω θέρμανσης. Θερμική ξήρανση υπέστησαν τα δείγματα που υποβλήθηκαν σε λεπτομερή κοκκομετρική κατανομή, εκείνα που αναλύθηκαν θερμοβαρυτομετρικά, καθώς και τα δείγματα στα οποία μετρήθηκε η εδαφική υγρασία.

**ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ ΕΛΑΦΙΚΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ**



**Διάγραμμα 4.1**

**4.3.3.1. Θερμική ξήρανση.**

Η διαδικασία της θερμικής ξήρανσης περιλάμβανε τη θέρμανση του ομογενοποιημένου εδαφικού δείγματος για 24 ώρες στους 105 °C στο φούρνο, με σκοπό να χαθεί η υγρασία με μη καταστροφικό, για τα συστατικά του δείγματος, τρόπο.

**4.3.3.2. Χημική ξήρανση.**

Η διαδικασία της χημικής ξήρανσης περιλάμβανε την ανάμιξη του ομογενοποιημένου εδαφικού δείγματος με ίσες ποσότητες, άνυδρου Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,

ενεργοποιημένου για 4 ώρες στους 650 °C. Στη συνέχεια, ακολουθούσε η ανάδευση του μίγματος μέσα σε μια κωνική φιάλη, μέχρι αυτό να καταστεί ικανό να «ρέει» μέσα στη φιάλη. Η μη παρατηρούμενη προσκόλληση κόκκων του μίγματος στα τοιχώματα της φιάλης, καταδείκνυε την απώλεια της περιεχόμενης υγρασίας του κάθε δείγματος.

#### **4.3.4. Κοκκομετρική κατανομή εδαφικού δείγματος.**

Λόγω των χαρακτηριστικών των χρησιμοποιούμενων δειγμάτων εδαφών, οι κόκκοι των οποίων ήταν κατανεμημένοι σε διάφορα κοκκομετρικά κλάσματα, επιλέχτηκε η μηχανική μέθοδος κοκκομετρικής διαβάθμισης<sup>22</sup>, δηλαδή, η κοκκομετρική ανάλυση με κόσκινα. Η μέθοδος αυτή, περιελάμβανε τη διαδικασία για τον προσδιορισμό της κατανομής των διαφόρων μεγεθών των κόκκων, λεπτόκοκκων ή χονδρόκοκκων, με τη χρησιμοποίηση κοσκίων τετραγωνικών ή κυκλικών οπών. Συνίσταται στον καθορισμό της κατανομής του μεγέθους των κόκκων με κοσκίνισμα ξηρού δείγματος εδάφους, μέσα από μια σειρά κοσκίων με βάση το αμερικανικό σύστημα ταξινόμησης (ASTM), και στην παράλληλη καταγραφή του βάρους που συγκρατείται ή διέρχεται μέσα από κάθε κόσκινο (grain size analysis).

Η παραπάνω μέθοδος δεν δίνει πληροφορίες για το σχήμα των εδαφικών κόκκων, π.χ. γωνιώδεις ή σφαιρικοί, παρά μόνο πληροφορίες για εδαφικούς κόκκους που διέρχονται μέσα από κόσκινα καθορισμένου μεγέθους. Η μέθοδος περιελάμβανε τα εξής στάδια:

1. Λήψη ποσότητας αντιπροσωπευτικού δείγματος εδάφους (περίπου 500 gr ή μεγαλύτερη) και τοποθέτησή του στον κλίβανο.
2. Θερμική ξήρανση σε σταθερή και ομοιόμορφα κατανεμημένη θερμοκρασία για 24 h στους 110 °C.
3. Το δείγμα, αφού ζυγιστεί σε ζυγό με ακρίβεια 0,1 gr, διέρχεται από μια σειρά κοσκίων διαβαθμισμένων από τα μεγαλύτερα στα μικρότερα μεγέθη, όπως φαίνονται στον Πίνακα 4.2.

4. Η σειρά των κοσκίνων τοποθετείται πάνω σ' ένα μηχανικό δονητή (Sieve shaker) με τελευταίο ένα μεταλλικό δοχείο για τη συλλογή του κλάσματος που διέρχεται από το κόσκινο Νο 200.
5. Η δόνηση διαρκεί 15 min και στη συνέχεια ζυγίζεται το κλάσμα που συγκρατείται σε κάθε κόσκινο.

Το εδαφικό δείγμα S1, διαχωρίστηκε σε πέντε βασικά κλάσματα (fractions) S1F<sub>1</sub>, S1F<sub>2</sub>, S1F<sub>3</sub>, S1F<sub>4</sub> και S1F<sub>5</sub> ( Διάγραμμα 4.2), με βάση το σύστημα ταξινόμησης του εδάφους κατά ASTM D-422 ( Παράρτημα ).

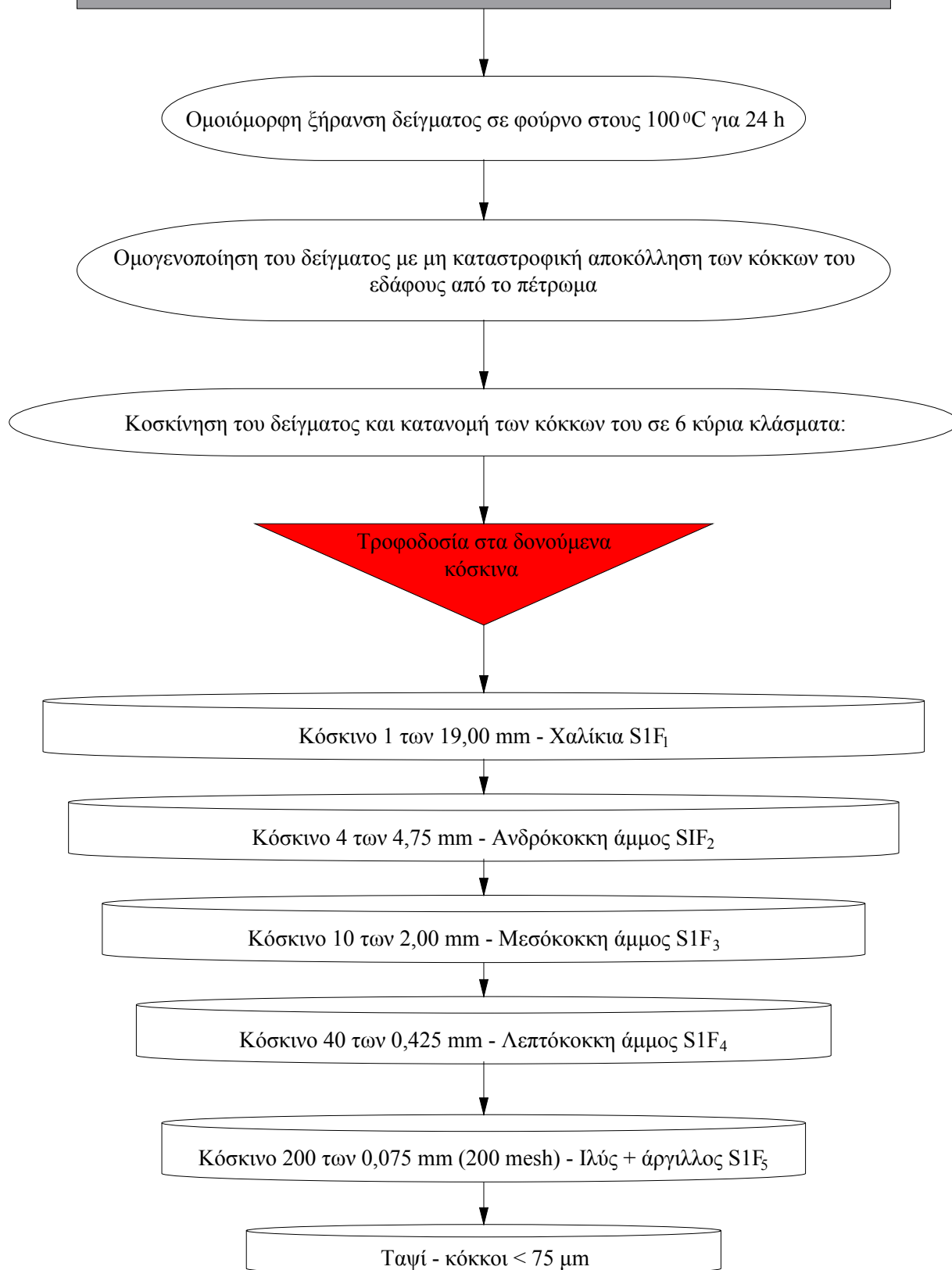
Η κοκκομετρική ανάλυση όπως περιγράφεται σχηματικά στο Διάγραμμα 4.2, χώρισε το χώμα σε κροκάλες, χαλίκια, ανδρόκοκκο, μεσόκοκκο και λεπτόκοκκο άμμο, ανάλογα με το μέγεθος του κοσκίνου μέσω του οποίου διέρχεται το έδαφος. Δεν ανακτήθηκε κλάσμα ιλύος ή αργίλου (< 0,075 mm), ενώ η κοσκίνηση έλαβε χώρα στον δονούμενο αναταράχτη, ο οποίος δονούσε τα 5 κόσκινα επί 30 min.

Τα αποτελέσματα της κοκκομετρικής κατανομής φαίνονται στον παρακάτω Πίνακα 4.2, όπου τα ποσοστά κατανομής του εδάφους στα κλάσματα είναι υπολογισμένα επί ξηρού δείγματος (dw):

**Πίνακας 4.2.** Αποτελέσματα κοκκομετρικής κατανομής

Κλάσμα εδάφους	Αριθμός κοσκίνου	Άνοιγμα οπής (mm)	Κοκκομετρική κατανομή (% κ.β.)
S1F <sub>1</sub>	1	19.00	4.9
S1F <sub>2</sub>	4	4.75	25.0
S1F <sub>3</sub>	10	2.00	18.0
S1F <sub>4</sub>	40	0.425	36.1
S1F <sub>5</sub>	200	0.075	16.0
<b>Σύνολο</b>			<b>100,0</b>

## ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΚΗ ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΕΔΑΦΙΚΟΥ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ ΜΟΛΥΣΜΕΝΟΥ ΜΕ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟ



**Διάγραμμα 4.2**



#### 4.3.5. Ορυκτολογική ανάλυση εδαφικού δείγματος με Περιθλασιμετρία Ακτίνων X (XRD).

Τα δείγματα εδάφους αναλύθηκαν στη συνέχεια ορυκτολογικά με το περιθλασίμετρο ακτίνων X. Πέρα λοιπόν από την αναγκαιότητα της γνώσης της ορυκτολογικής σύστασης των αναλυόμενων εδαφικών δειγμάτων, τα αποτελέσματα της τελευταίας ήταν χρήσιμα και για άλλες μεθόδους ανάλυσης, όπως η θερμοβαρυτομετρική μέθοδος.

##### 4.3.5.1 Σύντομη περιγραφή της μεθόδου.

Με τη μέθοδο του περιθλασίμετρου ακτίνων X είναι δυνατή η απευθείας μέτρηση τόσο των γωνιών όσο και των εντάσεων των ανακλάσεων των ακτίνων X που προσπίπτουν πάνω σ' ένα παρασκεύασμα κρυσταλλικής κόνεως<sup>23</sup>. Οι βασικές μονάδες που συνθέτουν ένα σύγχρονο περιθλασίμετρο ακτίνων X είναι:

- Η μονάδα παραγωγής υψηλής τάσης,
- Η λυχνία των ακτίνων X,
- Το γωνιόμετρο,
- Ο απαριθμητής των ακτίνων X με τη μονάδα επεξεργασίας και καταγραφής των κρούσεων και τέλος,
- Η μονάδα του υπολογιστή μέσω του οποίου καθοδηγείται το όλο σύστημα.

Το προς ανάλυση δείγμα τοποθετείται υπό μορφή κόνεως μέσα στην κοιλότητα ενός πλαστικού ή μεταλλικού πλακιδίου. Η κοιλότητα αυτή έχει βάθος περίπου 1 mm κι έκταση μερικών cm<sup>2</sup>, ούτως ώστε να προσφέρει χώρο για μάζα δείγματος της τάξης του 1 gr, η οποία κατανέμεται στην κοιλότητα του πλακιδίου ώστε να σχηματίζει επίπεδη επιφάνεια.

Το πλακίδιο τοποθετείται στον δειγματοφορέα του γωνιομέτρου, ο οποίος βρίσκεται στο κέντρο ενός κύκλου που διαγράφει ο απαριθμητής των ακτίνων X, με το επίπεδο του να είναι πάντα κάθετο προς το επίπεδο του κύκλου. Ταυτόχρονα περιστρέφεται ο

απαριθμητής με σταθερή γωνιακή ταχύτητα και το επίπεδο του δείγματος με την μισή τιμή της γωνιακής ταχύτητας του απαριθμητή. Η ταυτόχρονη μετατόπιση του απαριθμητή και η περιστροφή του δείγματος έχει σαν αποτέλεσμα ο πρώτος να σχηματίζει την ίδια γωνία ως προς το επίπεδο του δείγματος με το σημείο εξόδου των ακτίνων X της λυχνίας. Με τον τρόπο αυτό είναι δυνατή η καταγραφή της ακτινοβολίας που περιθλάται στους κρυσταλλικούς κόκκους του δείγματος που βρίσκονται σε τέτοια γωνία ως προς την κατεύθυνση της δέσμης των ακτίνων X, που προέρχονται από τη λυχνία.

Το φαινόμενο της περίθλασης ακτίνων X διέπεται από τον νόμο του Bragg:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \cos \theta \quad \text{όπου:}$$

n: τάξη ανάκλασης, λ: μήκος κύματος, θ: γωνία πρόσπτωσης και d: η πλεγματική απόσταση των επιπέδων ανάκλασης του κρυστάλλου. Ζητούμενο μέγεθος είναι το d, γνωστό το λ και μετρούμενο το 2θ.

#### 4.3.5.2. Προετοιμασία δείγματος και ανάλυση.

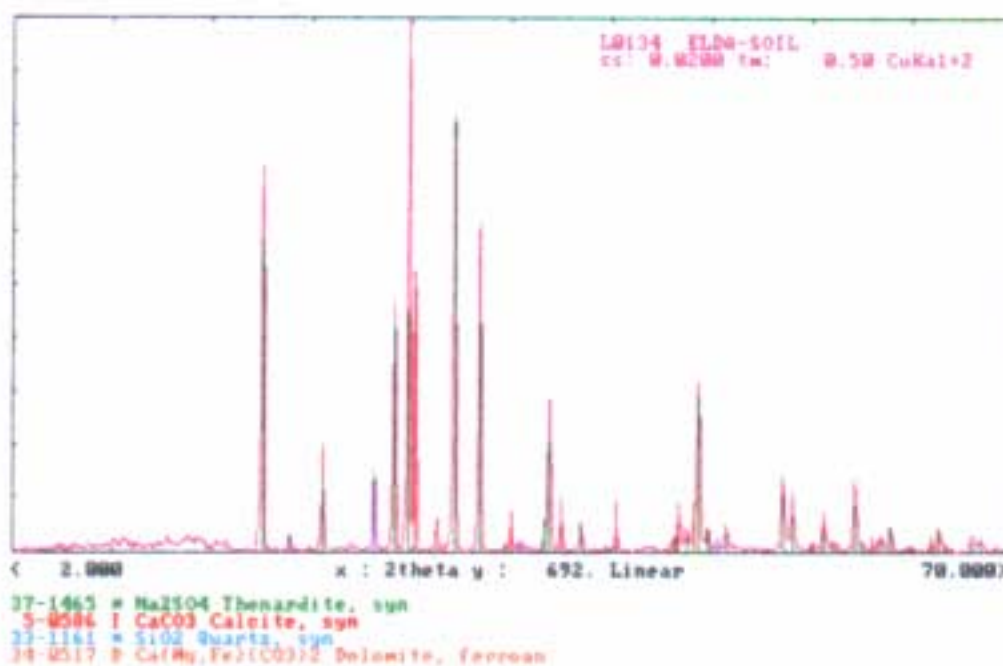
Τα δείγματα πρέπει να είναι απαλλαγμένα από οποιοδήποτε ρυπαντή, ώστε να μην επηρεάζεται η λειτουργία του οργάνου, γι αυτό και προέρχονταν από έδαφος που είχε υποστεί τη διαδικασία της εκχύλισης. Παρόλα αυτά όμως, περιείχαν και κάποιες ποσότητες  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  που οφείλονταν στην προηγηθείσα χημική ξήρανση.

Στη συνέχεια, παρόλο που ήταν αποθηκευμένα σε ξηραντήρα, υπέστησαν επιπλέον θερμική ξήρανση, προτού υποβληθούν στη διαδικασία της λεπτομερούς λειοτρίβησης με τη βοήθεια αχάτη. Το δείγμα με τη μορφή σκόνης ή πούδρας πλέον, κατανέμονταν σε μικρές ποσότητες πάνω στο πλακίδιο ανάλυσης του XRD.

Μια τυπική ορυκτολογική ανάλυση των δειγμάτων φαίνεται στο Διάγραμμα 4.3. Το εδαφικό δείγμα S4 απέδωσε σαν επικρατούντα κύρια ορυκτά τους *ασβεσίτη*, *χαλαζία* και *δολομίτη*, διαπίστωση ωστόσο κοινή για όλα τα υπόλοιπα δείγματα, που

προέρχονταν από το ίδιο έδαφος. Το μη αναμενόμενο  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  που παρατηρείται, οφείλεται στην προηγούμενη χημική ξήρανση του S4. Οποιοδήποτε άλλο ορυκτό υπάρχει στο δείγμα σε ποσοστό κάτω του 1 % του συνολικού βάρους, δεν ήταν ανιχνεύσιμο μ' αυτή τη μέθοδο, επομένως δεν απεικονίζεται στο Διάγραμμα 4.3.

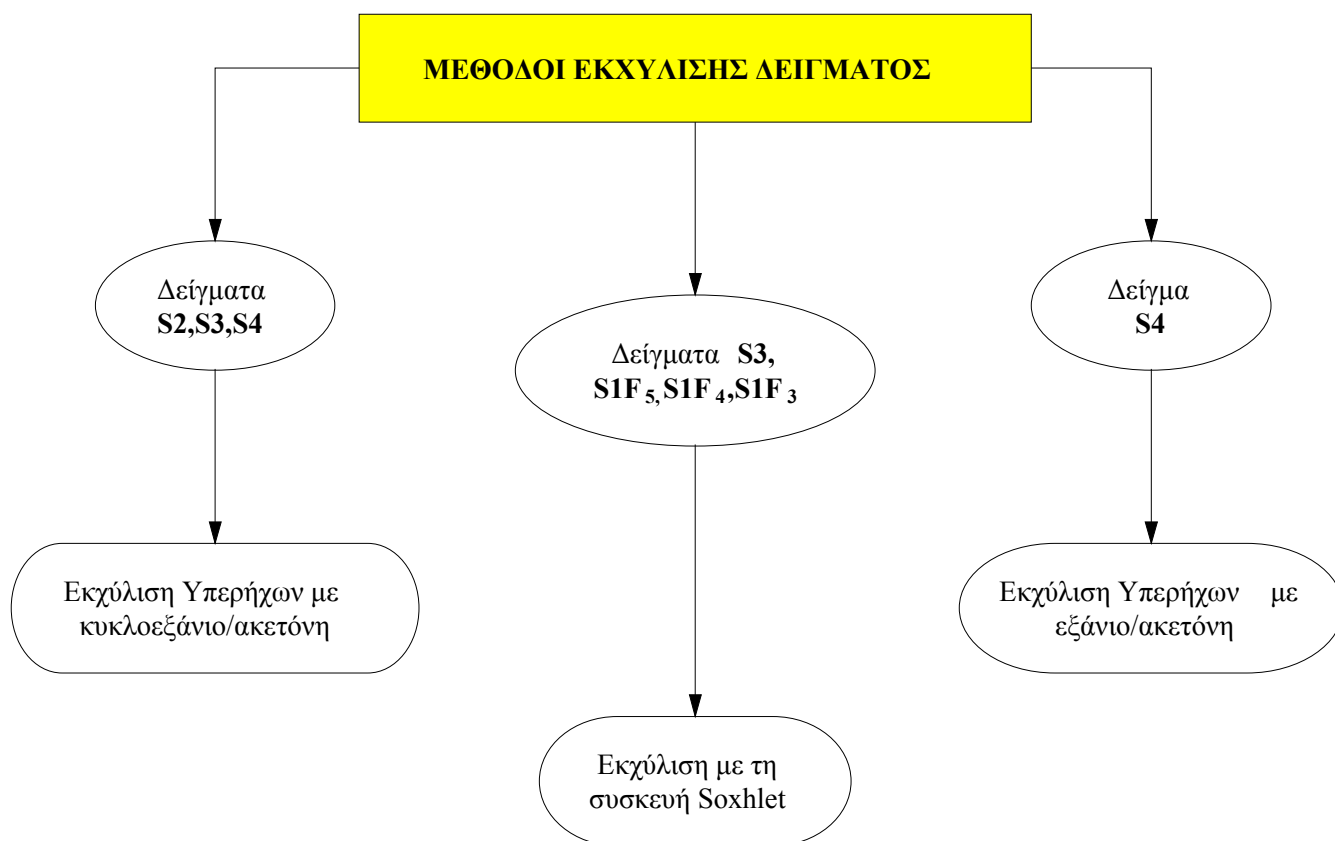
**Διάγραμμα 4.3.** Ορυκτολογική ανάλυση δείγματος



Στο Διάγραμμα 4.3, φαίνεται καθαρά και η έντονη παρουσία του ασβεστίτη, καθώς και του σιδηρούχου δολομίτη στα εδάφη, γεγονός που υποδηλώνεται εν μέρει από το μέγεθος των κορυφών. Ωστόσο, η ανάλυση αυτή δεν προσφέρεται για ποσοτικές φύσεως συμπεράσματα, γιατί το εύρος της κάθε κορυφής δεν είναι ανάλογο του ποσοστού του βάρους του κάθε ορυκτού στο δείγμα.

#### 4.4. ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΩΝ ΡΥΠΩΝ.

Με σκοπό να ανακτηθεί το περιεχόμενο ποσοστό υδρογονανθράκων και κατ' επέκταση οι περιεχόμενοι ΠΑΥ από τα εδαφικά δείγματα, εφαρμόστηκε η τεχνική της εκχύλισης (extraction) του πετρελαίου. Οι μέθοδοι οι οποίες εφαρμόστηκαν (Διάγραμμα 4.4), ήταν η εκχύλιση με τη συσκευή Soxhlet, η εκχύλιση υπερήχων κατά ΕΡΑ και μια παραλλαγή της, που αναπτύχθηκε σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, και που τροποποιήθηκε σύμφωνα με παρατηρήσεις που έγιναν κατά τη διάρκεια των πρώτων δοκιμαστικών εκχυλίσεων σ' ένα από τα δείγματα.



**Διάγραμμα 4.4**

Στο Διάγραμμα 4.4, παρουσιάζονται οι μέθοδοι εκχύλισης και τα δείγματα στα οποία εφαρμόστηκε κάθε μία από αυτές.

#### 4.4.1. Εκχύλιση Υπερήχων (UltraSonic Extraction). (Δείγματα S2, S3, S4)

Η μέθοδος της εκχύλισης υπερήχων εφαρμόστηκε με χρησιμοποιούμενους διαλύτες εκχύλισης κυκλοεξάνιο και ακετόνη, με αναλογία 85/15 όγκο κατ'όγκο (v/v), αντίστοιχα<sup>24</sup>.

Με αυτή τη μέθοδο, αναλύθηκαν 3 από τα αρχικά εδαφικά δείγματα (S2,S3,S4) αφού προηγουμένως, είχαν υποστεί τη διαδικασία της ομογενοποίησης και της χημικής ξήρανσης, όπως αυτές περιγράφησαν προηγουμένως.

Στη συνέχεια, στα δείγματα S2, S3 προστέθηκαν 50 ml μίγματος κυκλοεξανίου–ακετόνης 85/15 όγκο κατ'όγκο, για κάθε 5gr περίπου εδάφους και στο δείγμα S4 προστέθηκαν 25 ml μίγματος κυκλοεξανίου–ακετόνης 85/15 όγκο κατ'όγκο (v/v) για 2,5 gr περίπου εδάφους. Ενώ η αναλογία βάρους του αναλυόμενου δείγματος προς το χρησιμοποιούμενο διαλύτη παρέμεινε σταθερή (1/10), διαφοροποιήθηκε ο όγκος του διαλύτη εκχύλισης με σκοπό να δοκιμαστεί η αποτελεσματικότητα της εκχύλισης σύμφωνα και με σχετικές βιβλιογραφικές αναφορές<sup>17</sup>. Τα δείγματα στη συνέχεια τοποθετήθηκαν στους υπέρηχους (συσκευή ultrasonic bath) για 2 ώρες περίπου το καθένα, σε  $T = 35\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Μετά το τέλος της πρώτης εκχύλισης, τα διαλύματα με τα περιεχόμενα δείγματα εδάφους διηθήθηκαν μέσα από κόσκινο τύπου ELE στα 200 mesh ή 75 $\mu\text{m}$ , και ελήφθησαν τα πρώτα εκχυλίσματα (extracts) EX<sub>2</sub>, EX<sub>3</sub>, EX<sub>4</sub>, ενώ ότι παρέμεινε πάνω στο κόσκινο, ξαναμπήκε στο λουτρό των υπερήχων για 2 ώρες με τις ίδιες ποσότητες διαλύτη όπως προηγουμένως.

Ακολούθησε η διήθηση των πρώτων εκχυλισμένων δειγμάτων με διηθητικό χαρτί Watman No 42 (slow type), με διάμετρο πόρων 2,5 $\mu\text{m}$ , ενώ τα δεύτερα εκχυλίσματα EX<sub>2</sub>, EX<sub>3</sub>, EX<sub>4</sub>, αφέθηκαν στις φιάλες.

Ακολούθησε εξάτμιση του μίγματος του διαλύτη (κυκλοεξανίου–ακετόνης) των πρώτων εκχυλισμάτων με τον περιστροφικό ξηραντήρα (Rotary evaporator) υπό

πίεση 235 mbar, ενώ το υδατόλουτρο (bath) βρισκόταν σταθερά ρυθμισμένο στους 40 °C.

Μετά την εξάτμιση των διαλυτών των δεύτερων εκχυλισμάτων και τη φύλαξη των δειγμάτων στον ξηραντήρα κενού επί 24 ώρες, όπου το πυριτικό πήκτωμα (packed silica gel) απομάκρυνε την τυχόν αναπτυχθείσα υγρασία, οι σφαιρικές φιάλες επαναζυγίστηκαν ώστε να προσδιοριστεί το ολικό περιεχόμενο ποσοστό υδρογονανθράκων (THC) στα δείγματα. Δηλαδή, ισχύει η σχέση:

$$\text{THC (\%)} = [\text{Καθαρό βάρος σε gr.} / \text{Αρχικό βάρος δείγματος σε gr.}] * 100$$

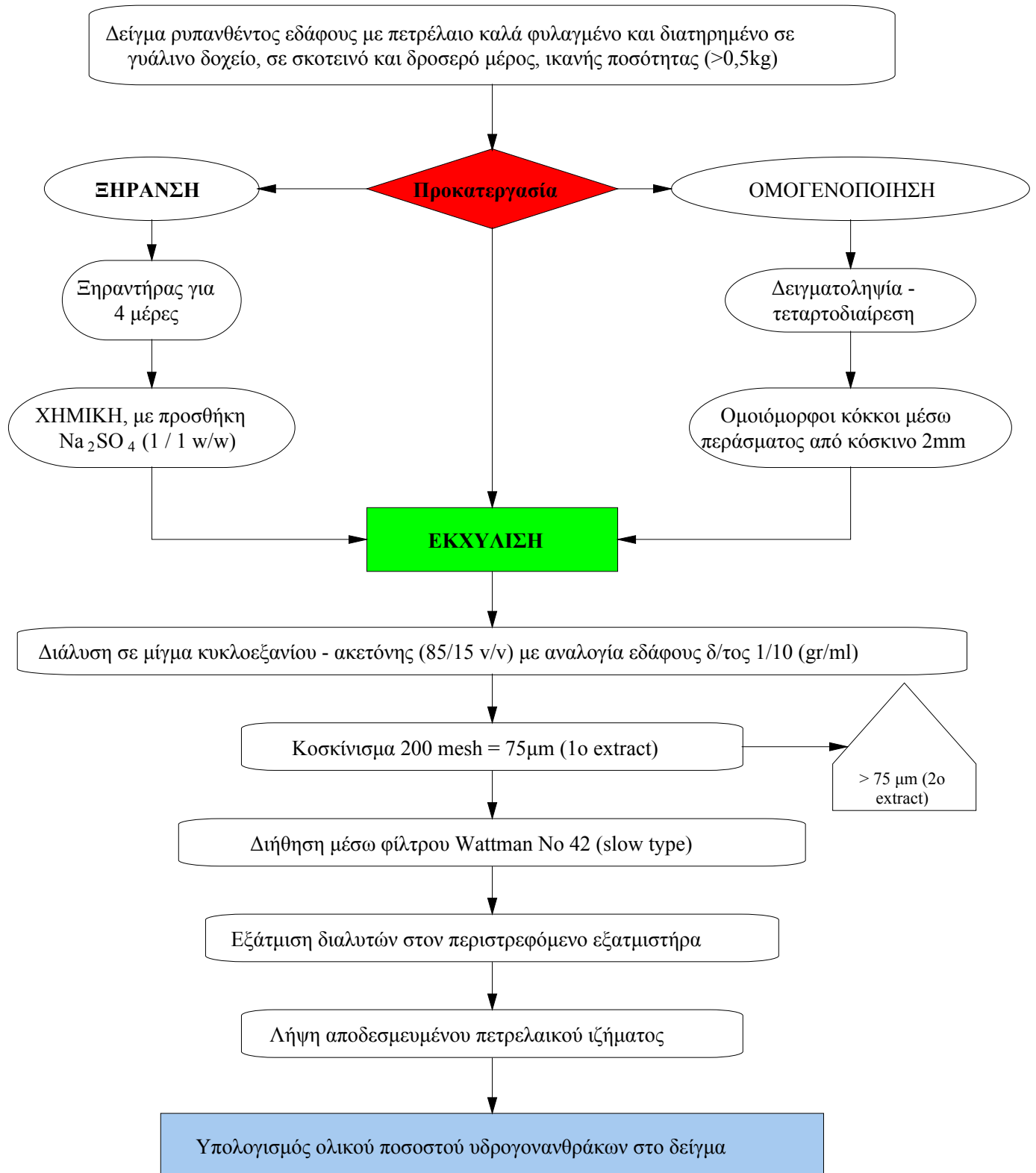
Με βάση τα παραπάνω προσδιορίστηκαν οι τιμές πετρελαίου επί ξηρού δείγματος (dry weight), που φαίνονται στον παρακάτω πίνακα:

**Πίνακας 4.3.** Αποτελέσματα εκχύλισης υπερήχων

Δείγμα	THC (%)
EX <sub>2</sub>	12,24
EX <sub>3</sub>	9,75
EX <sub>4</sub>	5,93

Στο Διάγραμμα 4.5, συνοψίζεται η χρησιμοποιημένη μεθοδολογία και η αλληλουχία των διαδικασιών που απαιτήθηκαν, από την προκατεργασία μέχρι και την τελική εκχύλιση ενός εδαφικού δείγματος ρυπανθέντος με πετρελαϊκούς ρύπους.

## ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ ΑΠΟ ΕΔΑΦΙΚΟ ΔΕΙΓΜΑ



Διάγραμμα 4.5

#### **4.4.2. Τροποποίηση μεθόδου εκχύλισης υπερήχων κατά EPA (Method 3550B modified). (Δείγμα S4)**

Η μέθοδος αυτή, εφαρμόζεται σε δείγματα μέτριας ή υψηλής συγκέντρωσης ρυπαντών. Δεν διαφέρει σε μεγάλο βαθμό από την προηγούμενη μέθοδο εκχύλισης (Παράγραφος 4.4.1), παρά μόνο ότι απαιτεί μικρότερο χρόνο εκχύλισης. Αποτελεί τροποποίηση της πρότυπης μεθόδου 3550B της EPA, η οποία εφαρμόζεται σε λιγότερο επιβαρυσμένα δείγματα κι εφαρμόστηκε για το δείγμα S4 με σκοπό να συγκριθούν τα αποτελέσματα της εκχύλισης των δύο μεθόδων για το ίδιο δείγμα. Συνοπτικά η διαδικασία, συμπεριλαμβανομένης και της προκατεργασίας περιγράφεται παρακάτω:

1. Από το αρχικό δείγμα απομακρύνονται οι πέτρες μεγέθους μεγαλύτερου των 2 mm περίπου.
2. Σε κωνική φιάλη ζυγίζονται 3 gr. εδαφικού δείγματος και προστίθεται άνυδρο  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  μέχρι το μίγμα να μπορεί να ρέει μετά από μια σύντομη ανάδευση.
3. Ακολουθεί η προσθήκη 100 ml μίγματος διαλυτών εξανίου / ακετόνης 1:1, και η φιάλη τοποθετείται στο λουτρό υπερήχων για 30 min.
4. Η εκχύλιση επαναλαμβάνεται τρεις έως τέσσερις φορές ανάλογα με το περιεχόμενο ποσοστό των υδρογονανθράκων στο δείγμα.
5. Έπειτα από κάθε εκχύλιση ακολουθεί διήθηση σε χοάνη τύπου Buchner με τη βοήθεια διηθητικού χαρτιού Wattman No 41 (fast type).
6. Το εκχύλισμα συμπυκνώνεται μ' εξατμισμό υπό ήπιες συνθήκες (θερμοκρασία 35 °C, με ατμόσφαιρα αζώτου).

Μετά τη φύλαξη του εκχυλίσματος στον ξηραντήρα κενού επί 24 ώρες, προσδιορίστηκε το ποσοστό των περιεχόμενων ολικών υδρογονανθράκων (THC) στο δείγμα EXM<sub>4</sub> και βρέθηκε να είναι 6,18 %, συγκρίσιμο με το αντίστοιχο ποσοστό για το δείγμα EX<sub>4</sub> του Πίνακα 4.3.



#### 4.4.3. Εκχύλιση με τη συσκευή Soxhlet: (Δείγματα S1F<sub>3</sub>, S1F<sub>4</sub>, S1F<sub>5</sub>, S3)

##### Η μέθοδος συνοπτικά:

- 1) 20 gr εδάφους μεταφέρονται σε προζυγισμένο υάλινο υποδοχέα, εισάγονται στη συσκευή εκχύλισης και σκεπάζονται με υαλοβάμβακα.
- 2) Το όλο σύστημα τοποθετείται στεγανά πάνω σε μια σφαιρική φιάλη ζέσεως χωρητικότητας 500 ml, στην οποία υπάρχουν θραύσματα κίσηρης και 160 ml μίγματος εξανίου/ακετόνης/τολουόλιου 100/50/10 v/v.
- 3) Στο προαναφερθέν σύστημα (Διάγραμμα 4.6), τοποθετείται ψυκτήρας που στεγανοποιείται, αρχίζει η ροή νερού κι ανάβει η θερμαινόμενη εστία. Η θερμοκρασία απόσταξης διατηρείται στους 60 °C περίπου.
- 4) Μετά από εκχύλιση διάρκειας 24 h, σβήνει η εστία και η συσκευή αφήνεται 30 λεπτά μέχρι να σταματήσει ο βρασμός.
- 5) Το υγρό εκχύλισης μαζί με τυχόν υγρό που έχει παραμείνει στο υάλινο υποδοχέα εκχύλισης, μεταφέρεται μέσω διηθητικού χαρτιού Wattman που έχει τοποθετηθεί σε χωνί διήθησης σε μια άλλη σφαιρική φιάλη ζέσεως των 500 ml. Το ίζημα πλένεται διαδοχικά με δόσεις των 100 ml αποσταγμένου νερού (300ml) και διαχωρίζεται η οργανική από την υδατική φάση σε φιάλη απόσταξης.
- 6) Το εναπομείναν εκχύλισμα της οργανικής φάσης αφού ξηρανθεί με 10 περίπου gr. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, οδηγείται στον περιστροφικό ξηραντήρα προς εξάτμιση του μίγματος των διαλυτών.

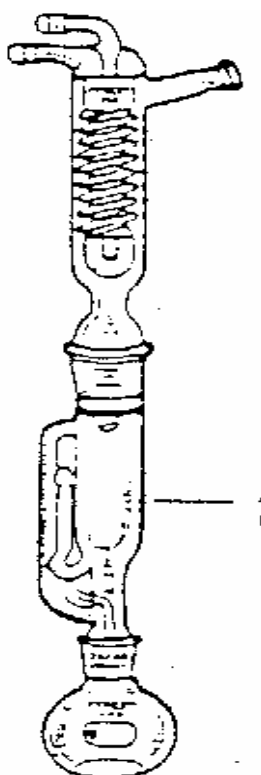
Η παραπάνω μέθοδος, εφαρμόστηκε σε δύο από τα αρχικά δείγματα (S1, S3), αφού τροποποιήθηκε σημαντικά. Συγκεκριμένα, ενώ το δείγμα S3 εκχυλίστηκε χωρίς περαιτέρω κατεργασία, το S1 δείγμα διαχωρίστηκε πρώτα σε τρία βασικά κλάσματα S1F<sub>3</sub>, S1F<sub>4</sub> και S1F<sub>5</sub>, σύμφωνα με το σύστημα ταξινόμησης εδάφους κατά ASTM D-422, όπως περιγράφηκε αναλυτικά στην Παράγραφο 4.3.4.

Στον Πίνακα 4.4 δίδονται τα ανακτηθέντα ποσοστά ολικών υδρογονανθράκων στα δείγματα S1F<sub>3</sub>, S1F<sub>4</sub> και S1F<sub>5</sub> και EXS<sub>3</sub>.

**Πίνακας 4.4.** Αποτελέσματα εκχύλισης με τη συσκευή Soxhlet

Δείγμα	Μέγεθος κόκκων (mm)	Περιεχόμενο πετρέλαιο (% dw)
S1F <sub>3</sub>	>2.00	10.2
S1F <sub>4</sub>	>0.425	14.3
S1F <sub>5</sub>	>0.075	14.7
EXS <sub>3</sub>		10,24

**Διάγραμμα 4.6.** Συσκευή Soxhlet



#### 4.4.4. Σύγκριση αποτελεσμάτων των μεθόδων εκχύλισης.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα και των τριών μεθόδων εκχύλισης, προκύπτει πως οι 3 διαφορετικές τεχνικές εκχύλισης δίνουν αποτελέσματα ίδιας τάξης. Οι δύο τεχνικές εκχύλισης υπερήχων απαίτησαν παρόμοιους χρόνους για την εκχύλιση του κάθε δείγματος. Επιπλέον, στην εκχύλιση υπερήχων με κυκλοεξάνιο/ακετόνη,

χρησιμοποιήθηκαν μικρότεροι όγκοι διαλυτών, ενώ η μέθοδος εκχύλισης με τη συσκευή Soxhlet αποδείχτηκε περισσότερο χρονοβόρα.

#### **4.5. ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΕΣ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΥ (SAMPLE CLEAN-UP).**

Όλες οι χρησιμοποιούμενες μέθοδοι καθαρισμού έχουν ως βάση την τεχνική της χρωματογραφίας, ενώ χρησιμοποιείται χρωματογραφική στήλη σε διάφορα μεγέθη, ανάλογα με τις συνθήκες του χρωματογραφικού διαχωρισμού, (Διάγραμμα 4.7). Εκτός από τη χρήση χρωματογραφίας στήλης, κατέστη αναγκαία η απασφάλτωση του δείγματος<sup>25</sup> γιατί στα προϊόντα της διύλισης που είχαν μολύνει τα δείγματα συμπεριλαμβάνονταν και βαρέα συστατικά του πετρελαίου, όπως είναι οι ασφαλτούχες ενώσεις. Ένας ακόμη λόγος, ήταν και το γεγονός ότι ο μακροσκοπικός έλεγχος των εκχυλισμένων δειγμάτων (extracts), έδειξε ότι το παχύρρευστο αυτό φαιό εκχύλισμα, περιείχε ρητίνες κι ασφαλτένια. Επιπλέον, το δείγμα θα έπρεπε να διαλυτοποιηθεί με κάποιο ισχυρό διαλυτικό μέσο, όπως είναι το χλωροφόρμιο, για να αποκτήσει ικανότητα ροής.

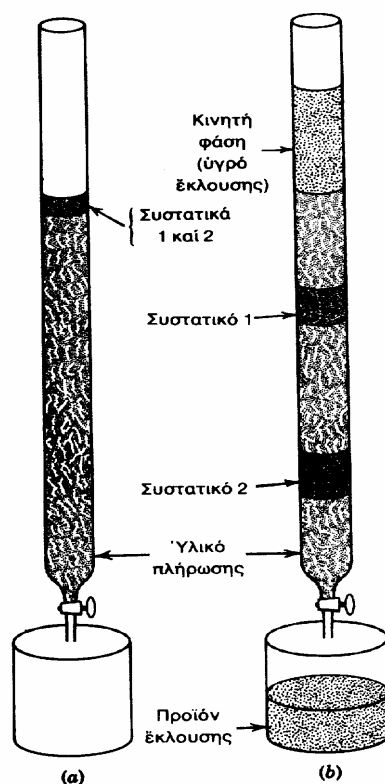
Η διαδικασία καθαρισμού των δειγμάτων περιλάμβανε και την κατανομή του εκχυλίματος του πετρελαίου σ' επιμέρους κλάσματα. του, καθώς η ανάκτηση των ΠΑΥ από το συνολικό εκχύλισμα του πετρελαίου θ' αποδεικνύονταν αρκετά δύσκολη, εάν αυτό δε διαχωριζόταν πρώτα σε κάποιες βασικές ομάδες<sup>26</sup>.

Στα δείγματα που προέρχονταν από την εφαρμογή των μεθόδων εκχύλισης εφαρμόστηκαν τρεις μέθοδοι καθαρισμού:

A Σε όσα δείγματα προέρχονταν από εκχύλιση υπερήχων, επιχειρήθηκε αρχικά μια διαδικασία απασφάλτωσης του εκχυλίματος. Στη συνέχεια, το απασφαλτωμένο δείγμα διαχωρίστηκε σε επιμέρους κλάσματα με τη χρήση χρωματογραφίας στήλης. Μέσω αυτής της διαδικασίας ελήφθησαν και οι τέσσερις κύριες ομάδες συστατικών του πετρελαίου (Παράγραφος 3.1), δηλαδή κορεσμένοι κι αρωματικοί υδρογονάνθρακες, ρητίνες κι ασφαλτένια. Σύμφωνα μ' αυτή τη μέθοδο καθαρισμού αναλύθηκαν τα δείγματα EX<sub>2</sub>, EX<sub>3</sub>, EX<sub>4</sub>.

B Σε όσα δείγματα προέρχονταν από εκχύλιση με τη συσκευή Soxhlet (S1F<sub>3</sub>, S1F<sub>4</sub>, S1F<sub>5</sub>), επιχειρήθηκε χρωματογραφικός διαχωρισμός σε κορεσμένους κι αρωματικούς υδρογονάνθρακες.

Διάγραμμα 4.7. Χρωματογραφία Στήλης



Γ Τέλος, ένα από τα δείγματα της εκχύλισης με τη συσκευή Soxhlet (EXS<sub>3</sub>) διαχωρίστηκε σε κορεσμένα, αρωματικά και πολικά συστατικά με βάση την τεχνική καθαρισμού μέσω της στήλης SPE.

Στο Διάγραμμα 4.8 παρουσιάζονται σχηματικά, τόσο οι 3 μέθοδοι χρωματογραφικού διαχωρισμού (Μέθοδοι Α, Β και Γ), όσο και τα αναλυόμενα δείγματα με την κάθε μέθοδο.

Διάγραμμα 4.8



#### 4.5.1. Μέθοδος ποσοτικού προσδιορισμού ασφαλούχων ενώσεων στο εκχυλισμένο δείγμα εδάφους. (Δείγματα EX<sub>2</sub>, EX<sub>3</sub>, EX<sub>4</sub>)

Το εκχυλισθέν δείγμα που βρίσκεται στη σφαιρική φιάλη ζέσεως διαλυτοποιείται με ελάχιστη ποσότητα CHCl<sub>3</sub>, (2 ml). Αφού διαλυτοποιηθεί το ίζημα τα ακόλουθα βήματα είναι:

- I. Προστίθενται περίπου 35 ml καθαρού n-C<sub>7</sub> (επτανίου) για την κατακρήμνιση των ασφατενίων. Βεβαίως ένα μικρό μέρος των ασφατενίων έχει ήδη διαλυτοποιηθεί στα 2 ml του CHCl<sub>3</sub>.

- II. Το ημιδιαυγές έως θολό διάλυμα διέρχεται δια μέσου ειδικού ηθμού (διηθητικό χαρτί Watman No 42 ,slow type), τοποθετημένου σε χοάνη τύπου Hirsch. Το όλο σύστημα τοποθετείται κάτω από υάλινο κώδωνα, όπου η διήθηση γίνεται υπό συνθήκες κενού σε μια δεύτερη προζυγισμένη φιάλη. Το ίζημα το οποίο παραμένει πάνω στο φίλτρο πλένεται με 2–3 ml n–C<sub>7</sub> , και τα υγρά πλύσεως μαζεύονται κι αυτά μαζί με το διαλυτοποιημένο εκχύλισμα στη δεύτερη φιάλη. Μετά την πλύση, η φιάλη οδηγείται στον περιστροφικό ξηραντήρα για την απομάκρυνση του n–C<sub>7</sub> ενώ στη θέση της , τοποθετείται η πρώτη σφαιρική φιάλη ζέσεως η οποία περιέχει σαν ίζημα μόνο τα ασφαλτένια.
- III. Η πρώτη σφαιρική φιάλη ζέσεως αφού εξατμιστεί το n–C<sub>7</sub> ζυγίζεται και τοποθετείται σε ένα ξηραντήρα κενού για 24 ώρες. Η απόσταξη του n–C<sub>7</sub> γίνεται με τη βοήθεια ενός υδατόλουτρου στους 35 °C. Το απόσταγμα του n–C<sub>7</sub> συλλέγεται στη φιάλη του περιστροφικού ξηραντήρα, η οποία είναι βαπτισμένη σε υδατόλουτρο θερμοκρασίας περίπου 35 °C. Στη συνέχεια ζυγίζεται το ίζημα στη σφαιρική φιάλη ζέσεως, που αποτελείται από τους κορεσμένους υδρογονάνθρακες, τις αρωματικές ενώσεις, τις ρητίνες και ίχνη ασφαλτενίων. Τα συστατικά αυτά θα προσδιοριστούν ποσοτικά αργότερα και θα προστεθούν στο βάρος του ιζήματος που υπάρχει στη δεύτερη σφαιρική φιάλη ζέσεως αποτελώντας το απασφαλτωμένο δείγμα.
- IV. Η δεύτερη σφαιρική φιάλη ζέσεως μετά από 3-4 διαδοχικές πλύσεις με χλωροφόρμιο, μεταφέρεται στον περιστροφικό ξηραντήρα για την εξάτμιση του CHCl<sub>3</sub>. Οι συνθήκες απόσταξης είναι παρόμοιες με τις προηγούμενες, μόνο που εδώ το κενό δεν είναι υπό ατμοσφαιρική πίεση, αλλά στα 474 mbar. Τέλος, η φιάλη μεταφέρεται στον ξηραντήρα κενού για 24 ώρες και μετά ζυγίζεται. Το βάρος του ιζήματος προς το αρχικό αποτελεί το ποσοστό των ασφαλτούχων ενώσεων στο δείγμα.

**Πίνακας 4.5.** Ποσοτικός προσδιορισμός ασφαλτούχων ενώσεων

Δείγματα	EX <sub>2</sub>	EX <sub>3</sub>	EX <sub>4</sub>
<b>Βάρος δείγματος (gr)</b>	0,543	0,3075	0,155
<b>Απασφαλτωμένο δείγμα (gr)</b>	0,3080	0,2059	0,0800
<b>Ασφαλτένια 1ου σταδίου (gr)</b>	0,0225	0,0098	0,0040
<b>Ανάκτηση 1ου σταδίου (%)</b>	57,00	67,00	52,00

Στον Πίνακα 4.5 δίνονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα του πρώτου διαχωρισμού για τα εκχυλίσματα των δειγμάτων S2, S3, S4. Επίσης, παρατίθεται και το ποσοστό της ανάκτησης του πρώτου σταδίου διαχωρισμού, η οποία υπολογίζεται ως το βάρος του ανακτηθέντος δείγματος προς το αρχικό βάρος του δείγματος.

#### **4.5.2. Μέθοδος ποσοτικού προσδιορισμού ομάδων υδρογονανθράκων, στο απασφαλτωμένο δείγμα, με χρωματογραφία στήλης. (Δείγματα EX<sub>2</sub>, EX<sub>3</sub>, EX<sub>4</sub>)**

1) Ενεργοποιείται 10 gr χρωματογραφικού μίγματος, 2 / 3 κατά βάρος πυριτικού πηκτώματος 28–200 Mesh (silica gel) και 1 / 3 κατά βάρος Αλουμίνας 80–200 Mesh (activated alumina) στους 200 °C. Δηλαδή ετοιμάζεται 6 gr silica gel και 3 gr activated alumina. Το όλο μίγμα μεταφέρεται σε ποτήρι ζέσης το οποίο και τοποθετείται σε θερμοκρασία 200 °C εντός πυριαντηρίου για 24 ώρες.

2) Προετοιμασία της χρωματογραφικής στήλης:

I. Στον πυθμένα μιας προχοίδας, συνήθως των 25 ml τοποθετούνται 0,5 εκατοστά υαλοβάμβακα και 1 εκατοστό καθαρής άμμου, ώστε να συγκρατείται το χρωματογραφικό μίγμα. Στη συνέχεια, η προχοίδα πληρώνεται μέχρι τα 3 / 4 του μήκους της με n-C<sub>5</sub> και δονείται ελαφρά μέχρι να φύγουν οι φυσαλίδες που έχουν εγκλωβιστεί στην άμμο και τον υαλοβάμβακα.

II. Ανοίγεται η στρόφιγγα της προχοίδας. Συγχρόνως, το χρωματογραφικό μίγμα μεταφέρεται με τη βοήθεια κατάλληλης χοάνης στη στήλη, χρησιμοποιώντας μόνο πεντάνιο. Η χρωματογραφική στήλη ξεπλένεται με πεντάνιο και στη συνέχεια κλείνεται η στρόφιγγα ώστε ο διαλύτης να διατηρεί υγρό το χρωματογραφικό μίγμα.

3) Μετρούνται οι οργανικοί διαλύτες που θα χρησιμοποιηθούν για το διαχωρισμό των οργανικών ουσιών. Συνεπώς, για 10 gr χρωματογραφικού μίγματος απαιτούνται:

- 35 ml n-C<sub>5</sub> για την απαγωγή των κεκορεσμένων υδρογονανθράκων,
  - 40 ml n-C<sub>5</sub>-CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> για την απαγωγή των αρωματικών ενώσεων,
  - 40 ml CH<sub>3</sub>OH για την απαγωγή των ρητινών και
  - 40 ml CHCl<sub>3</sub> για την απαγωγή των ασφαλτενίων (ίχνη ασφαλτενίων)
- 4) Διαλύεται το απασφαλτωμένο δείγμα που βρίσκεται στη δεύτερη σφαιρική φιάλη ζέσεως σε ελάχιστη ποσότητα n-C<sub>5</sub> και μεταφέρεται στη χρωματογραφική στήλη. Οι πλύσεις επαναλαμβάνονται όσες φορές χρειάζεται, ώστε το προστιθέμενο n-C<sub>5</sub> να παραμένει διαυγές, ενώ μεταφέρονται κάθε φορά τα υγρά πλύσης στη χρωματογραφική στήλη. Το εκρέον υγρό συλλέγεται σε νέα σφαιρική φιάλη ζέσεως. Η χρωματογραφική στήλη στραγγίζεται από το εκρέον n-C<sub>5</sub> μέχρις ότου το τελευταίο να καλύπτει τη χρωματογραφική στήλη, αφού δεν πρέπει να μένει ποτέ στεγνή. Στη συνέχεια, αφού συλλεχθούν όλα τα υγρά πλύσης, μεταφέρεται η σφαιρική φιάλη ζέσεως στον περιστροφικό ξηραντήρα για την εξάτμιση του n-C<sub>5</sub>. Η απόσταξη γίνεται σε λουτρό θερμοκρασίας 40°C υπό συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης.
- 5) Ακολουθεί η διάλυση του απασφαλτωμένου δείγματος με μια ελάχιστη ποσότητα μίγματος n-C<sub>5</sub> : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1:1) κι ακολουθείται ακριβώς η ίδια διαδικασία που αναγράφεται στην προηγούμενη παράγραφο.
- 6) Εν συνεχεία, διαλύεται το υπόλοιπο απασφαλτωμένο δείγμα με την μεθανόλη κι ακολουθείται η ίδια διαδικασία που αναγράφεται στην παράγραφο 4, με μόνη διαφορά την απαγωγή της μεθανόλης σε συνθήκες πίεσης κενού 337 mbar.
- 7) Το εναπομείναν απασφαλτωμένο δείγμα διαλύεται με την καθορισμένη ποσότητα χλωροφορμίου CHCl<sub>3</sub> κι ακολουθείται η ίδια διαδικασία όπως αναγράφεται στην παράγραφο 5, με μόνη διαφορά την εξάτμιση του χλωροφορμίου, αυτή τη φορά υπό συνθήκες κενού 474 mbar.
- 8) Στις δύο πρώτες σφαιρικές φιάλες ζέσεως προστίθενται ποσότητες n-C<sub>5</sub> για να διαλυτοποιηθούν στη μεν πρώτη οι κορεσμένοι υδρογονάνθρακες, στη δε δεύτερη οι αρωματικές ενώσεις. Αφού διαλυτοποιηθούν οι οργανικές ουσίες μεταφέρονται η κάθε μία σε προζυγισμένα φιαλίδια των 4 ml.
- 9) Οι επόμενες δύο σφαιρικές φιάλες ζέσεως δέχονται μικρές ποσότητες CHCl<sub>3</sub> για να διαλυτοποιηθούν στη μεν πρώτη οι ρητίνες στη δε δεύτερη τα ασφαλτένια.



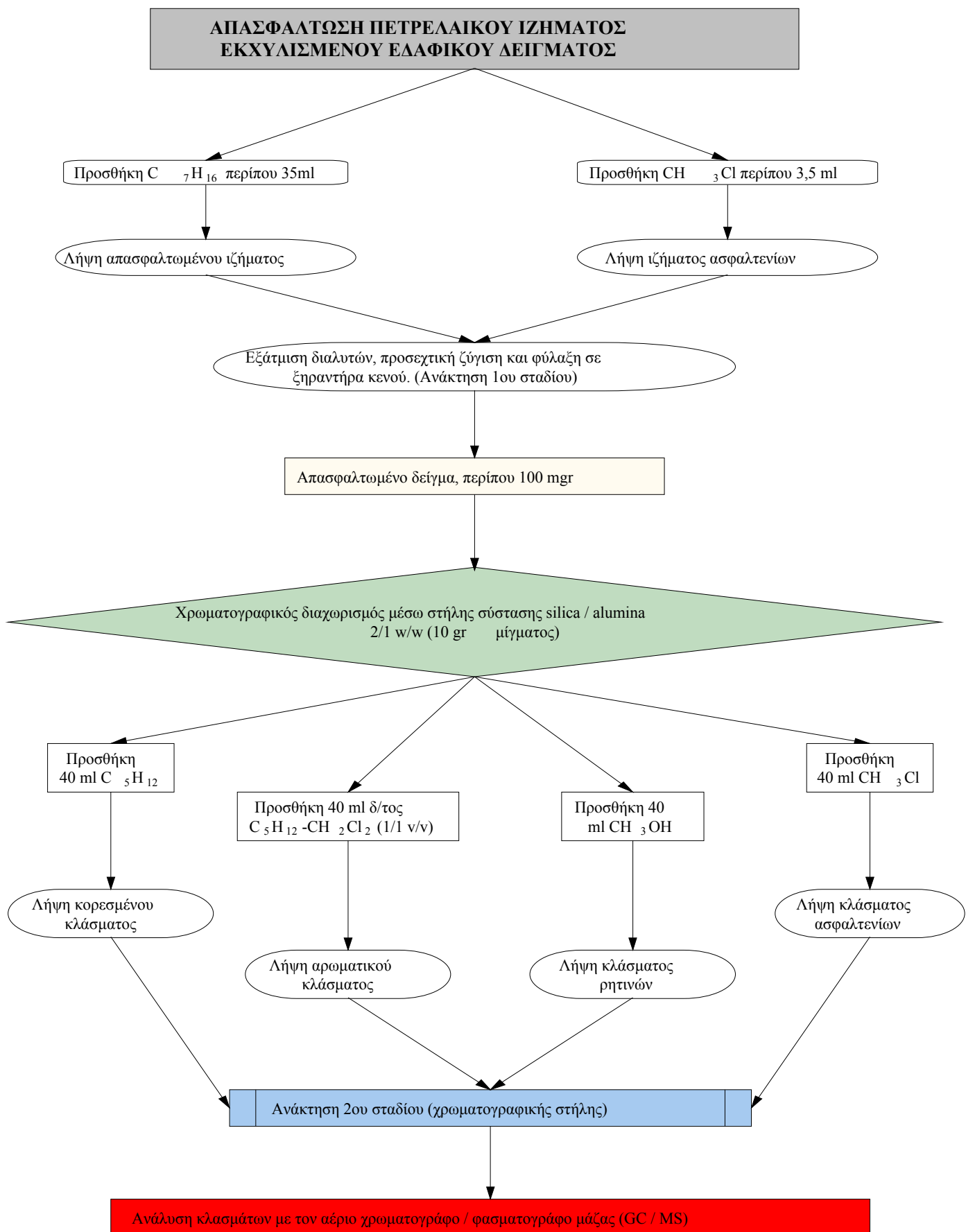
Αφού διαλυτοποιηθούν οι οργανικές ουσίες μεταφέρονται η κάθε μία σε προζυγισμένα φιαλίδια των 4 ml.

10) Τα τέσσερα φιαλίδια που περιέχουν τις διαφορετικές ομάδες των οργανικών ενώσεων οδηγούνται σε θερμαινόμενες υποδοχές σταθερής θερμοκρασίας περίπου 40°C και με την επίδραση ρεύματος N<sub>2</sub> εξατμίζονται οι οργανικοί διαλύτες. Όταν εξατμιστούν οι οργανικοί διαλύτες, η διαφορά μεταξύ του καθαρού βάρους του φιαλιδίου και του μικτού βάρους του φιαλιδίου με το ιζήμα, δίνει το βάρος του ιζήματος. Στη συνέχεια τα τέσσερα φιαλίδια φυλάσσονται στο ψυγείο μέχρις ότου χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό συγκεκριμένων ουσιών με αεριοχρωματογραφία, φασματογραφία μάζας, ή άλλες μεθόδους.

Σύμφωνα μ' αυτή τη μεθοδολογία αναλύθηκαν 3 δείγματα (EX<sub>2</sub>, EX<sub>3</sub>, EX<sub>4</sub>), τα αναλυτικά αποτελέσματα των οποίων παρατίθενται στον παρακάτω Πίνακα 4.6:

**Πίνακας 4.6.** Αποτελέσματα χρωματογραφίας στήλης για τα δείγματα EX<sub>2</sub>, EX<sub>3</sub>, EX<sub>4</sub>

<b>ΣΤΗΛΗ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ EX<sub>2</sub>:</b>					
<b>Κλάσματα</b>	<b>Φιάλη (gr)</b>	<b>Φιάλη + δείγμα (gr)</b>	<b>Δείγμα (gr)</b>	<b>Ποσοστό επί του συνόλου των μετρούμενων κλασμάτων %</b>	<b>Ποσοστό επί της αναλυόμενης μάζας του δείγματος %</b>
Κορεσμένο	48,8090	48,8512	0,0422	36,79	34,09
Αρωματικό	46,4767	46,5196	0,0429	37,40	34,65
Ρητίνες	47,1581	47,1794	0,0213	18,57	17,21
Ασφαλτένια	43,3419	43,3502	0,0083	7,24	6,70
		<b>Σύνολο</b>	<b>0,1147</b>	<b>Ανάκτηση</b>	<b>92,65</b>
<b>ΣΤΗΛΗ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ EX<sub>3</sub>:</b>					
Κορεσμένο	41,6046	41,6475	0,0429	42,686	41,65
Αρωματικό	40,8835	40,9210	0,0375	37,313	36,40
Ρητίνες	51,0569	51,0712	0,0143	14,238	13,88
Ασφαλτένια	41,6588	41,6646	0,0058	5,77	5,63
		<b>Σύνολο</b>	<b>0,1005</b>	<b>Ανάκτηση</b>	<b>97,57</b>
<b>ΣΤΗΛΗ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ EX<sub>4</sub>:</b>					
Κορεσμένο	41,6559	41,6809	0,0250	31,29	30,65
Αρωματικό	40,8158	41,8490	0,0332	41,55	41,40
Ρητίνες	43,3393	43,3553	0,0120	15,01	13,88
Ασφαλτένια	47,3548	47,3645	0,0097	12,14	5,63
		<b>Σύνολο</b>	<b>0,0799</b>	<b>Ανάκτηση</b>	<b>99,875</b>



**Διάγραμμα 4.9**

Ένα αναλυτικό σχήμα της διαδικασίας απασφάλτωσης, και του διαχωρισμού του απασφαλτωμένου δείγματος στις 4 κύριες ομάδες συστατικών του πετρελαίου, παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 4.9.

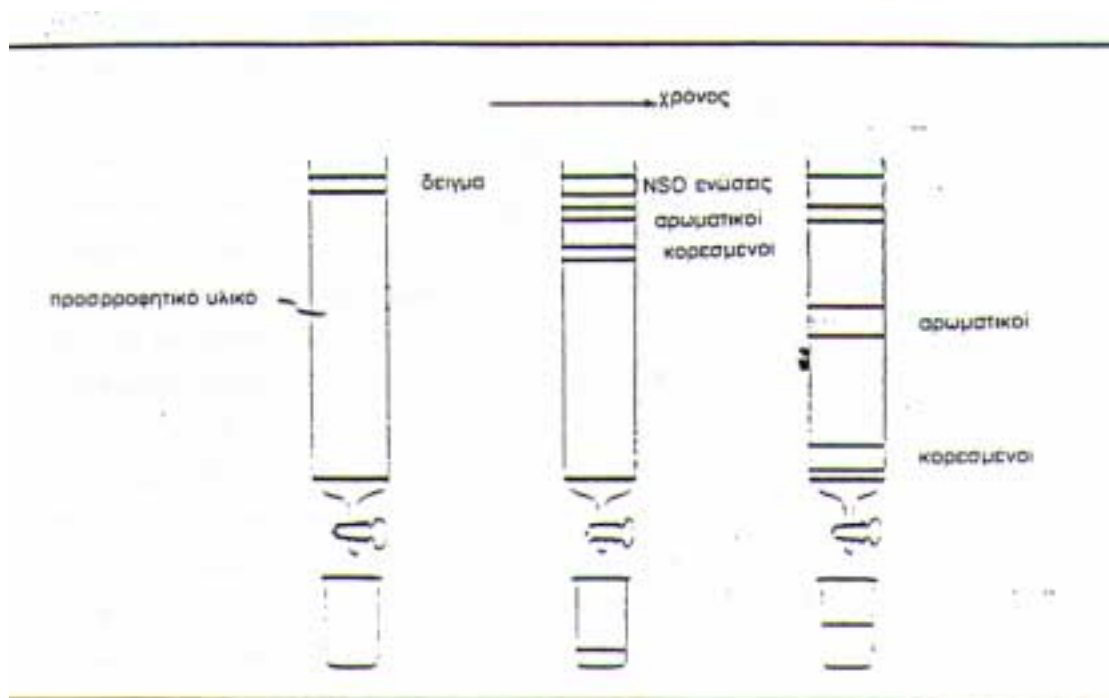
#### **4.5.3. Μέθοδος ποσοτικού προσδιορισμού ομάδων υδρογονανθράκων στα εκχυλισμένα κατά Soxhlet δείγματα μέσω χρωματογραφίας στήλης. (Δείγματα S1F<sub>3</sub>, S1F<sub>4</sub>, S1F<sub>5</sub>)**

##### Προετοιμασία της χρωματογραφικής στήλης:

- Αρχικά, ετοιμάζεται 3 gr. χρωματογραφικού μίγματος που έχει 2 gr. silica gel (κάτω στρώμα) και 1 gr. περίπου activated alumina, (πάνω στρώμα).
- Τα δύο στρώματα τοποθετούνται διαδοχικά σε ένα ποτήρι ζέσεως. Στη συνέχεια προστίθεται n-C<sub>6</sub> σε ποσότητα που να τα σκεπάζει.
- Στον πυθμένα μιας προχοίδας, συνήθως των 10 ml, τοποθετούνται 0,5 εκατοστά υαλοβάμβακα και 1 εκατοστό καθαρής άμμου, ώστε να συγκρατείται το χρωματογραφικό μίγμα. Στη συνέχεια, η προχοίδα πληρώνεται μέχρι τα 3 / 4 του μήκους της με n-C<sub>6</sub> και δονείται ελαφρά μέχρι να φύγουν οι φυσαλίδες που έχουν εγκλωβιστεί στην άμμο και τον υαλοβάμβακα.
- Ανοίγεται η στρόφιγγα της προχοίδας με το n-C<sub>6</sub> να ρέει σε ποτήρι ζέσεως. Συγχρόνως, τα χρωματογραφικά στρώματα μεταφέρονται στη στήλη με τη βοήθεια κατάλληλης χοάνης χρησιμοποιώντας μόνο εξάνιο. Η χρωματογραφική στήλη ξεπλένεται με το εξάνιο και στη συνέχεια κλείνεται η στρόφιγγα ώστε ο διαλύτης να διατηρεί υγρό το χρωματογραφικό μίγμα.

Στη συνέχεια, οδηγούνται στη στήλη όπως περιγράφηκε στην Παράγραφο 4.5.2., 100 mgr. περίπου εκχυλίσματος προερχόμενου από τα εκχυλισμένα κατά Soxhlet δείγματα. Οι αλειφατικοί υδρογονάνθρακες εκλούνται πρώτοι με 10 ml εξανίου κι ακολουθούν οι αρωματικοί με 25 ml βενζολίου, ενώ ότι μένει προσκολλημένο πάνω στη στήλη ανήκει στους πολικούς υδρογονάνθρακες.

## Χρωματογραφικός διαχωρισμός σε κορεσμένες κι αρωματικές ενώσεις:



**Διάγραμμα 4.10**

Σύμφωνα με την παραπάνω μεθοδολογία (Διάγραμμα 4.10), αναλύθηκαν 3 δείγματα (S1F<sub>3</sub>, S1F<sub>4</sub>, S1F<sub>5</sub>), ενώ τα αναλυτικά αποτελέσματα παρατίθενται στον παρακάτω Πίνακα 4.7:

**Πίνακας 4.7.** Αποτελέσματα χρωματογραφίας στήλης για τα S1F<sub>3</sub>, S1F<sub>4</sub>, S1F<sub>5</sub>

Δείγμα	S1F <sub>5</sub>	S1F <sub>4</sub>	S1F <sub>3</sub>
<b>Στήλη (Silica 2g-Alumina 1g)</b>	<b>10 ml Εξάνιο - 25 ml Βενζόλιο Μίγμα διαλυτών</b>		
Μάζα Δείγματος (g)	0,1001	0,1071	0,1008
Αλειφατικά (g)	0,0303	0,0254	0,0221
Ποσοστό Αλειφατικών	30,27	23,72	21,92
Αρωματικά (g)	0,0359	0,041	0,0413
Ποσοστό Αρωματικών	35,86	38,28	40,97
Ποσοστό (Αλειφ+Αρωμ)	66,13	62,00	62,90
Ποσοστό πολικών	33,70	38,00	37,00
Ανακτησιμότητα %	99,88	100	99,90

Το σύνολο των βαρέων συστατικών, κυρίως ρητίνες κι ασφαλτένια, περιλαμβάνεται στα πολικά συστατικά, για τα οποία δεν πραγματοποιήθηκε επιμέρους διαχωρισμός.

Επίσης, σε σύγκριση με τον Πίνακα 4.7, παρατίθενται και τα προηγούμενα συνολικά αποτελέσματα των τριών στηλών που αναφέρονται στην πρώτη μεθοδολογία καθαρισμού. Με μια πρώτη ματιά φαίνεται, ότι τα ποσοστά κατανομής των συστατικών του πετρελαίου στα κλάσματα είναι παρόμοια για όλα τα δείγματα που αναλύθηκαν με τις διάφορες μεθόδους, όπως και η τελική ανάκτησή τους.

**Πίνακας 4.8.** Τελικά αποτελέσματα της πρώτης μεθόδου καθαρισμού

Δείγματα	EX <sub>2</sub>	EX <sub>3</sub>	EX <sub>4</sub>
<b>1–Κορεσμένα (%)</b>	34,0	40,3	31,3
<b>2–Αρωματικά (%)</b>	34,7	35,4	40,5
<b>3–Ρητίνες (%)</b>	17,3	13,9	15,0
<b>4–Ασφαλτένια (%)</b>	14,0	10,4	13,2

Επιπλέον, παρουσιάζεται μια υποχώρηση του κορεσμένου κλάσματος των δειγμάτων που υπέστησαν την κοκκομετρική κατανομή (S1F<sub>3</sub>, S1F<sub>4</sub>, S1F<sub>5</sub>), με μια ταυτόχρονη αύξηση στο αρωματικό. Ακόμη, εξαιτίας της προηγηθείσας απασφάλτωσης, τα δείγματα των αναλυτικών στηλών της πρώτης μεθόδου διαχωρισμού σε 4 κλάσματα (EX<sub>2</sub>, EX<sub>3</sub>, EX<sub>4</sub>), παρουσιάζονται να περιέχουν λιγότερα πολικά συστατικά, γεγονός που αναμενόταν.

Τέλος, ο χρωματογραφικός διαχωρισμός σε 2 κλάσματα των κορεσμένων κι αρωματικών υδρογονανθράκων, δείχνει σαφώς πιο εύκολος και πιο σύντομος από άποψης χρόνου, γεγονός που οφείλεται και στο μικρότερο μέγεθος της χρησιμοποιούμενης στήλης. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα ν' απαιτούνται σημαντικά μειωμένοι όγκοι διαλυτών έκλουσης, αλλά και μια διαφορετική και λιγότερο εκτενή διαδικασία.

#### **4.5.4. Μέθοδος Καθαρισμού Εκχύλισης Στερεής Φάσης (SPE clean-up) (EPA Method 3535 modified). (Δείγμα EXS<sub>3</sub>)**

Το συμπυκνωμένο εκχύλισμα του δείγματος EXS<sub>3</sub>, που προέρχεται από την εκχύλιση με τη συσκευή Soxhlet, υποβλήθηκε σε διαδικασία καθαρισμού, που αποτελεί μια

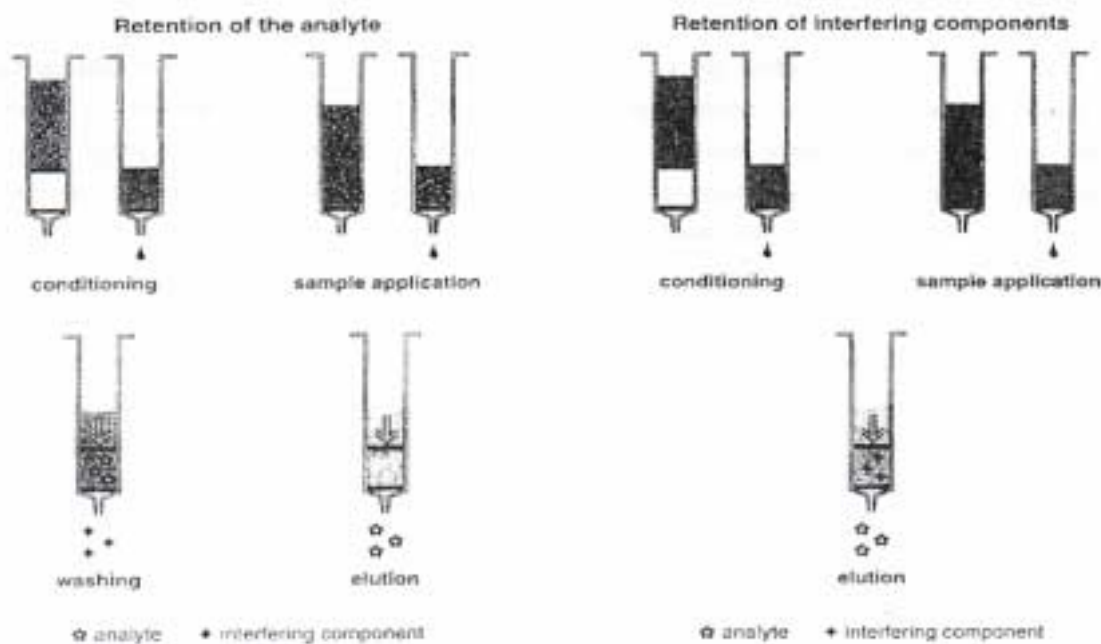
τροποποίηση της πρότυπης μεθόδου (Διάγραμμα 4.11). Η πρότυπη μέθοδος (EPA 3535) περιλαμβάνει τα ακόλουθα βήματα:

1. Σε έτοιμες στήλες των 6 ml, πληρωμένες κατά το 1/3 του μήκους τους με silica gel, προστίθεται μικρή ποσότητα  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  για την προστασία της επιφάνειας του silica gel.
2. Οι μικροστήλες ξεπλένονται δύο φορές με 6 ml εξανίου (conditioning).
3. Το εκχύλισμα (της τάξης των 100 mgr.) εγχύεται στη μικροστήλη (sample application).
4. Ακολουθεί διαδοχική εκχύλιση με δύο δόσεις των 6 ml εξανίου και 6 ml τολουολίου. Τα δύο εκχυλίσματα συλλέγονται σε διαφορετικά φιαλίδια.
5. Τα εκχυλίσματα συμπυκνώνονται κι επαναδιαλύονται σε 4 ml διαλύματος δεκατετρανίου συγκέντρωσης 16 ppm (σε διαλύτη εξάνιο-ακετόνη 1:1).
6. Ακολουθεί ανάλυση σε GC-MS.

Επειδή όμως τα δείγματα, όπως φάνηκε κι από τα αποτελέσματα των προηγούμενων χρωματογραφικών μεθόδων καθαρισμού, περιείχαν κι αξιόλογα ποσοστά συστατικών του πετρελαίου μεγάλου μοριακού βάρους, όπως οι ρητίνες και τα ασφαλτένια, κρίθηκε ότι θα έπρεπε να χρησιμοποιηθούν και επιπλέον διαλύτες για την ανάκτηση ολόκληρου του δείγματος.

Σύμφωνα με τα ανωτέρω, εκτός από το χρησιμοποιούμενο εξάνιο και τολουόλιο που εκλούουν αλειφατικούς κι αρωματικούς υδρογονάνθρακες, συνεχίστηκε η εκχύλιση με ακόμη δύο στάδια, χρησιμοποιώντας μεθανόλη και χλωροφόρμιο. Έτσι ανακτήθηκαν οι ρητίνες και τα ασφαλτένια που και μακροσκοπικά φαινόταν, μετά το πέρασμα των δύο πρώτων διαλυτών από τη μικροστήλη, ότι απέμεναν προσκολλημένα πάνω της σκουραίνοντας το λευκό χρώμα του πυριτικού πηκτώματος.

Η αναφερθείσα διαδικασία φαίνεται συνοπτικά στο σχήμα που ακολουθεί:



**Διάγραμμα 4.11.** Διαδικασία καθαρισμού SPE

Το εκχύλισμα EXS<sub>3</sub> που φορτώθηκε στη μικροστήλη ζύγισε 0,1092 gr. και χρησιμοποιήθηκαν συνολικά 3 δόσεις των 6 ml των 4 προαναφερθέντων διαλυτών. Τα αποτελέσματα για την τροποποιημένη μέθοδο, η οποία κι εφαρμόστηκε τελικά, φαίνονται στον παρακάτω πίνακα:

**Πίνακας 4.9.** Αποτελέσματα στήλης SPE

Στάδιο εκχύλισης	Διαλύτης	Ανακτηθέν κλάσμα	Βάρος (gr.)	Ποσοστό (%)
1 <sup>ο</sup>	Εξάνιο	Αλειφ.& Αρωμ	0,0620	56,9
2 <sup>ο</sup>	Τολουόλιο	Αλειφ.& Αρωμ	0,0310	28,4
3 <sup>ο</sup>	Μεθανόλη	Ρητίνες	0,0105	9,7
4 <sup>ο</sup>	Χλωροφόρμιο	Ασφαλτένια	0,0055	5,0

Το συνολικό βάρος των επιμέρους συστατικών βρέθηκε να είναι 0,1090 gr. Συνεπώς, η ανάκτηση του δείγματος προσέγγισε το 99,82 %. Επιπλέον, το συνολικό ποσοστό κορεσμένων & αρωματικών είναι άμεσα συγκρίσιμο μ' αυτό που προκύπτει από τη μέθοδο 4.5.2, όπως φαίνεται και στον Πίνακα 4.9, ενώ παρόμοια ποσοστά προκύπτουν και για τα άλλα δύο κλάσματα.

#### **4.5.5. Σύγκριση των μεθόδων χρωματογραφικού διαχωρισμού.**

Όσον αφορά την αποτελεσματικότητα των διαλυτών έκλουσης, ο πλέον αποτελεσματικός, με βάση την ανάκτηση του αρωματικού κλάσματος, ήταν το μίγμα τολουολίου-εξανίου της μεθόδου SPE. Επιπλέον, η στήλη μικρότερων διαστάσεων της μεθόδου ποσοτικού προσδιορισμού του κορεσμένου και αρωματικού κλάσματος επιτρέπει τον ταχύτερο και οικονομικότερο χρωματογραφικό διαχωρισμό, σε σχέση με τις άλλες δύο μεθόδους. Αυτό συμβαίνει γιατί περιορίζονται σε δύο τα ανακτώμενα κλάσματα, σε σύγκριση με τα τέσσερα της πρώτης μεθόδου.

Μεγαλύτερη ικανότητα κατακράτησης σε ρητίνες κι ασφαλένια (ή πολικά συστατικά), επέδειξαν οι δύο χρωματογραφικές στήλες των μεθόδων ποσοτικού προσδιορισμού ομάδων υδρογονανθράκων. Τέλος, σε όλα τα δείγματα το αρωματικό κλάσμα υπερείχε σε ποσοστά των υπολοίπων, με μια μέση τιμή της τάξης του 35-40 %, με το κορεσμένο ν' ακολουθεί με μικρότερα ποσοστά, με μεγαλύτερες όμως αποκλίσεις από δείγμα σε δείγμα.



## 4.6. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΟΛΙΚΟΥ ΠΟΣΟΣΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ ΜΕ ΤΟΝ ΥΠΕΡΥΘΡΟ ΑΝΑΛΥΤΗ (IR).

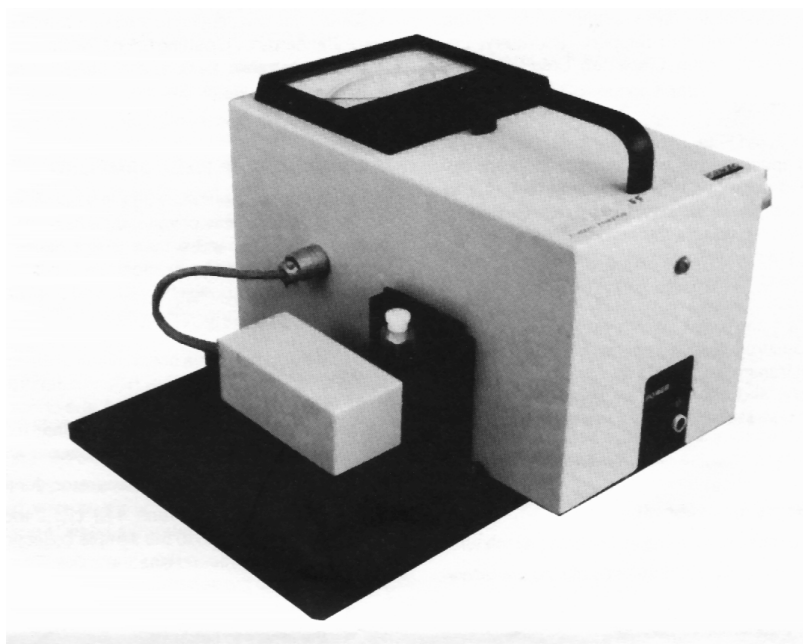
### 4.6.1. Βασικές αρχές υπέρυθρης φασματοσκοπίας.

Η τεχνική της φασματοσκοπίας υπέρυθρου<sup>27</sup> στηρίζεται στην αλληλεπίδραση της ύλης με την ακτινοβολία που προέρχεται από την υπέρυθρη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Τα όρια της περιοχής αυτής είναι μεταξύ 4.000 και 400  $\text{cm}^{-1}$ . Στην ενέργεια των δονήσεων των ατόμων και των μορίων, αντιστοιχούν ακτινοβολίες με συχνότητες του εγγύς υπέρυθρου, ενώ στην ενέργεια των μοριακών περιστροφών αντιστοιχούν ακτινοβολίες της περιοχής του άπω υπέρυθρου.

Βασικά μέρη ενός φασματοφωτομέτρου υπέρυθρου αποτελούν η πηγή του φωτός, ο μονοχρωμάτορας και ο ανιχνευτής. Συνοπτικά, η λειτουργία του φασματοφωτομέτρου IR είναι η ακόλουθη:

Δέσμη ακτίνων από την πηγή υπέρυθρου διαχωρίζεται με καθρέπτες σε δύο δέσμες, μία που περνάει μέσα από το δείγμα (πλακίδιο KBr) και μία που περνάει μέσα από τον αέρα ως δέσμη αναφοράς. Οι δύο δέσμες ανακλώνται στον περιστρεφόμενο καθρέπτη και πέφτουν πάνω στο φράγμα περίθλασης εναλλασσόμενα. Καθώς αυτό περιστρέφεται σιγά-σιγά (σάρωση φάσματος), ανακλά δέσμες φωτός με διαφορετικές συχνότητες προς τον ανιχνευτή και με τη βοήθεια του θερμοστοιχείου που διαθέτει, μετατρέπει την ενέργεια της υπέρυθρης ακτινοβολίας σε ηλεκτρική. Τέλος, το σήμα μετατρέπεται από σχέση χρόνου σε σχέση συχνότητας βάση του μετασχηματισμού Fourier, η ολοκλήρωση της οποίας με αριθμητικά δεδομένα γίνεται αυτόματα από το λογισμικό του συστήματος και είναι αυτή που δίνει το τελικό φάσμα.

## FOXBORO MIRAN 1ACVF LABORATORY ANALYZER



**Διάγραμμα 4.12**

Η υπέρυθη φασματοσκοπία χρησιμοποιείται ευρέως στην ανάλυση υδρογονανθράκων, κυρίως για τη διερεύνηση στοιχείων της δομής τους, και για τον προσδιορισμό επιμέρους ομάδων στα μόριά τους<sup>28</sup>. Στην πρώτη περίπτωση, χρησιμοποιείται το φάσμα κάθε οργανικής ένωσης, ενώ στη δεύτερη το γεγονός ότι κάθε χαρακτηριστική ομάδα απορροφά σε μια συγκεκριμένη περιοχή του υπέρυθρου φάσματος.

### **4.6.2. Τεχνική ανάλυσης στον Υπέρυθρο Αναλυτή I.R.**

Η ανάλυση γίνεται με τη χρήση του υπέρυθρου αναλυτή Foxboro Miran I ACVF<sup>29</sup> με κελί 1cm (Διάγραμμα 4.12). Το όργανο ρυθμίζεται για απορρόφηση στα 3,48  $\mu\text{m}$ , ή 2900  $\text{cm}^{-1}$ , το οποίο είναι το κατάλληλο μήκος κύματος για τη μέτρηση του συνόλου των υδρογονανθράκων. Το κελί, φτιαγμένο από γυαλί ZnSe, πληρούται με διαλύτη κι ο δείκτης τοποθετείται σε ένδειξη απορρόφησης 0 (blanc). Κατόπιν το κελί καθαρίζεται και πληρούται με το πρότυπο διάλυμα και λαμβάνεται η ένδειξη

απορρόφησης (As) (Standard Absorbance). Ακολουθεί η πλήρωση του κελιού με το διάλυμα του δείγματος και λαμβάνεται η ένδειξη (Ad).

#### 4.6.3. Προετοιμασία δείγματος.

Χρησιμοποιήθηκε η μεθοδολογία εκχύλισης με τη βοήθεια ενός υδατόλουτρου υπέρηχων. Ο χρησιμοποιούμενος διαλύτης είναι ο τετραχλωράνθρακας ( $\text{CCl}_4$ ) διότι δεν απορροφά στη συχνότητα που απορροφούν οι υδρογονάνθρακες ( $2900 \text{ cm}^{-1}$ ).

Συνοπτικά, ελήφθησαν αρχικά για δοκιμή της μεθόδου 10,9gr ομογενοποιημένου εδαφικού δείγματος S1 προς διήθηση. Το δείγμα αραιώθηκε σε μια αναλογία 1:20 περίπου. Ακολούθησε η διαδικασία της διήθησης με διηθητικό χαρτί Watman No 42 (slow type), ενώ χρησιμοποιήθηκε ένα στάδιο προδιήθησης με το λεπτότερο δυνατό κόσκινο τύπου ELE στα 200 mesh ή  $75 \mu\text{m}$ , το οποίο συγκρατούσε τα μεγάλα κομμάτια χώματος.

Αφού δοκιμάστηκε η εφαρμοστικότητα της τεχνικής αυτής για το δείγμα S1, ακολούθησε μια ανάλογη αλλά πολύ πιο εμπειριστατωμένη διαδικασία και για άλλα δύο εδαφικά δείγματα. Τα S2 και S3 αραιώθηκαν αυτή τη φορά με μικρότερο όγκο.  $\text{CCl}_4$  Οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις για τα S2 και S3 ήταν  $2,0967 \text{ gr} / 20\text{ml CCl}_4$  και  $4,0057 \text{ gr} / 20\text{ml CCl}_4$ .

Με βάση αυτή την τροποποίηση της μεθόδου, αναλύθηκαν συνολικά 6 εδαφικά δείγματα από τρεις διαφορετικές αρχικές τοποθεσίες του διωλιστηρίου. Έτσι, 2 gr. από τα S1, S2, S3, S4, S1F<sub>3</sub>, S1F<sub>4</sub> και S1F<sub>5</sub>, εκχυλίστηκαν με 20 ml  $\text{CCl}_4$  και αφέθηκαν στους υπέρηχους για 2 ώρες, ενώ τους δόθηκε ο χαρακτηρισμός IR1, IR2, IR3, IR4 και IRF<sub>3</sub>, IRF<sub>4</sub>, IRF<sub>5</sub>, αντίστοιχα. Επειδή όμως κατά τη διήθηση των προηγούμενων δειγμάτων παρουσιάστηκαν κάποια προβλήματα με τη διαύγεια του εκχυλίσματος, μετά το διηθητικό χαρτί Watman προστέθηκε κι ένα άλλο φίλτρο με πιο μικρή διάμετρο πόρων ( $0,45 \mu\text{m}$ ). Μ' αυτόν τον τρόπο, εξασφαλιζόνταν η κατακράτηση οποιωνδήποτε μικροποσοτήτων του εδάφους οι οποίες σε κάποιες περιπτώσεις διαπερνούσαν το πρώτο φίλτρο. Πριν λοιπόν από κάθε εισαγωγή

δείγματος στη συσκευή γινόταν μια επαναληπτική διήθηση με το μικροφίλτρο PTFE της Acrodisc, με οφθαλμοφανή διαφορά στην καθαρότητα του διαλύματος.

#### 4.6.4. Βαθμονόμηση.

Χρησιμοποιήθηκε αρχικά πρότυπο διάλυμα ορυκτελαίου Feed Motor Oil (FS<sub>(2)</sub>) σε αναλογία 1 gr / 50 ml CCl<sub>4</sub>. Στη συνέχεια παρασκευάστηκαν αραιωμένα διαλύματα του αρχικού προτύπου σε CCl<sub>4</sub> με αναλογίες 1/250, 1/500, 1/1000, 1/2000. Για τα δύο δείγματα S2, S3, παρασκευάστηκαν διαλύματα ως ανωτέρω, όπως παρουσιάζονται στον παρακάτω Πίνακα 4.10:

**Πίνακας 4.10.** Τιμές βαθμονόμησης για το ορυκτέλαιο

Τύπος δείγματος	Είδος αραιώσης	Συγκέντρωση στο διάλυμα (ppm)	Απορρόφηση IR (A)
Πρότυπο	1/200	5290	0,177
Πρότυπο	1/250	4060	0,142
Πρότυπο	1/500	2120	0,080
Πρότυπο	1/1000	1130	0,043
Πρότυπο	1/2000	500	0,016
Πρότυπο	1/2500	402	0,019
Δείγμα S3	1/500		0,008
Δείγμα S3	1/50		0,089
Δείγμα S2	1/100		0,050

Επιπλέον, με στόχο το πρότυπο διάλυμα να προσομοιάζει όσο το δυνατόν πιο πολύ στη σύσταση και τις φυσικοχημικές ιδιότητες του πετρελαϊκής προέλευσης ρυπαντή, χρησιμοποιήθηκαν επίσης και τα παρακάτω πρότυπα μίγματα:

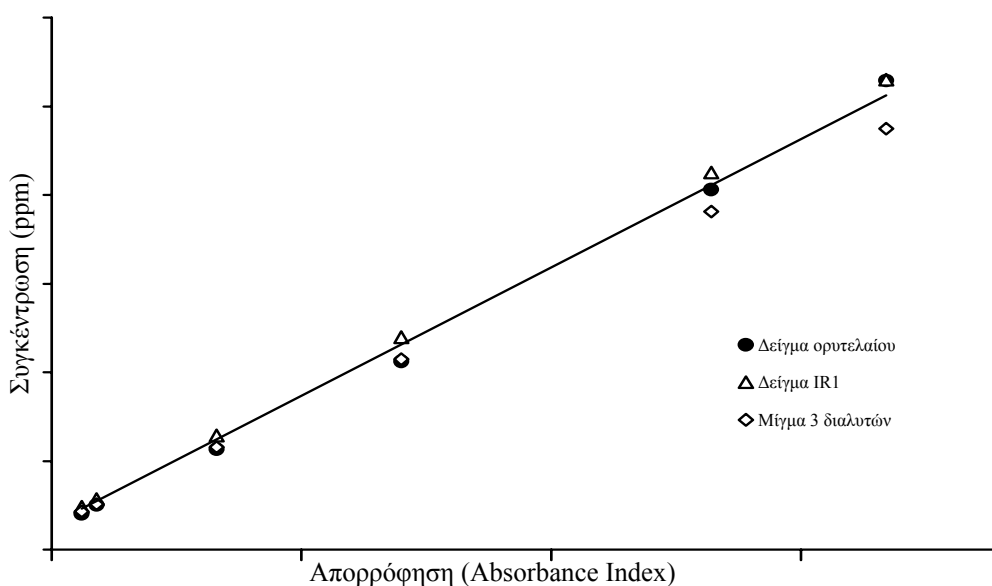
1. Κανονικό δεκατετράνιο–κυκλοεξάνιο–τολουόλιο (38:38:24) % όγκο κατ' όγκο,
2. Ένα δείγμα ορυκτελαίου που παράγεται στο ίδιο διυλιστήριο, και
3. Το εκχυλισμένο με υπέρηχους extract πετρελαίου από το δείγμα IR1.

Οι τρεις εξαχθείσες καμπύλες βαθμονόμησης από τα παραπάνω μίγματα δίνονται στο Διάγραμμα 4.13. Το μέγιστο σχετικό σφάλμα, δηλαδή οι αποκλίσεις των μετρήσεων από τη μέση τιμή για συγκεντρώσεις μέχρι και 5 g/l, βρέθηκε να είναι ίσο με 4 %.

Εξάλλου, η πολύ καλή επαναληψιμότητα του οργάνου φαίνεται κι από το συντελεστή  $R^2$ , ο οποίος εκφράζει το ποσοστό της γραμμικής συσχέτισης μεταξύ των τιμών μιας καμπύλης (μέθοδος ελαχίστων τετραγώνων). Ο συντελεστής αυτός, στην πορεία των αναλύσεων, είχε μια μέση τιμή 0,998, ενώ για δύο από τις καμπύλες βαθμονόμησης (μίγμα διαλυτών) προσέγγισε το 1, ή 100 % γραμμική συσχέτιση των μετρούμενων τιμών απορρόφησης για κάθε τιμή συγκέντρωσης.

### Διάγραμμα 4.13

Διάγραμμα βαθμονόμησης IR για τα 3 πρότυπα δείγματα

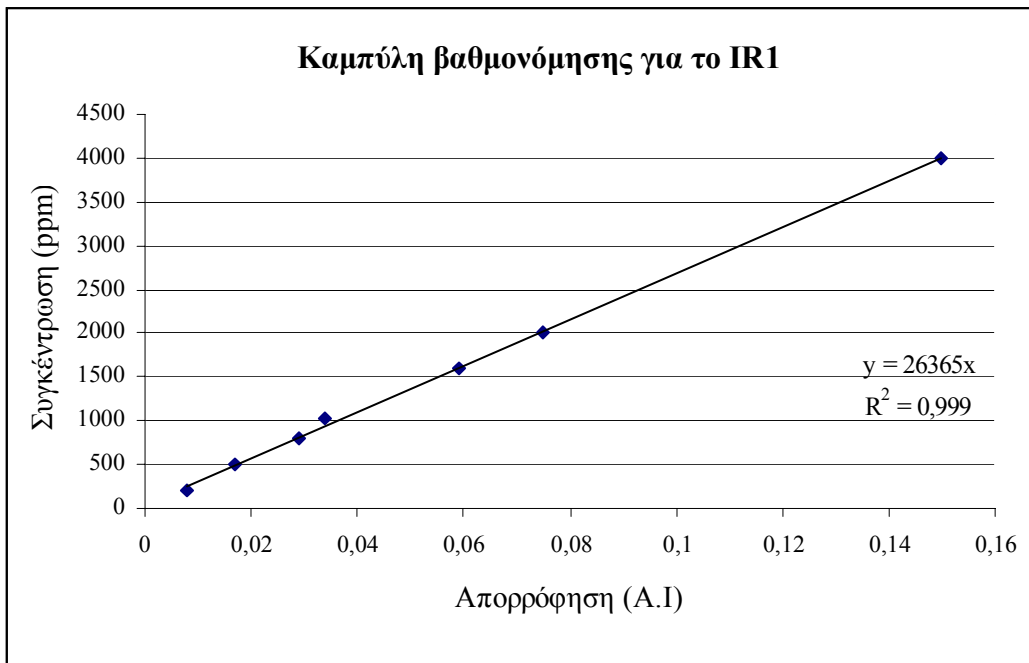


Το πρότυπο διάλυμα IR1 χρησιμοποιήθηκε για την τελική βαθμονόμηση του οργάνου και πιο συγκεκριμένα για τον προσδιορισμό του συντελεστή απορρόφησης  $K$  στο **νόμο του Beer**:  $A = K * C_s$ , αφού παρουσίασε τις μικρότερες αποκλίσεις στην τιμή του  $K$ . Έτσι δεν είναι τυχαίο ότι η συσχέτιση μεταξύ των επαναλαμβανόμενων μετρήσεων βρέθηκε να' ναι ίση με 97 %, δηλαδή μια απόκλιση από τη μέση τιμή της τάξης του 3 %. Η καμπύλη βαθμονόμησης για το IR1 παρουσιάζεται ξεχωριστά και στο Διάγραμμα 4.14.

Συνοπτικά, η διαδικασία της βαθμονόμησης με πρότυπο διάλυμα ορυκτελαίου φαίνεται στο Διάγραμμα 4.15.

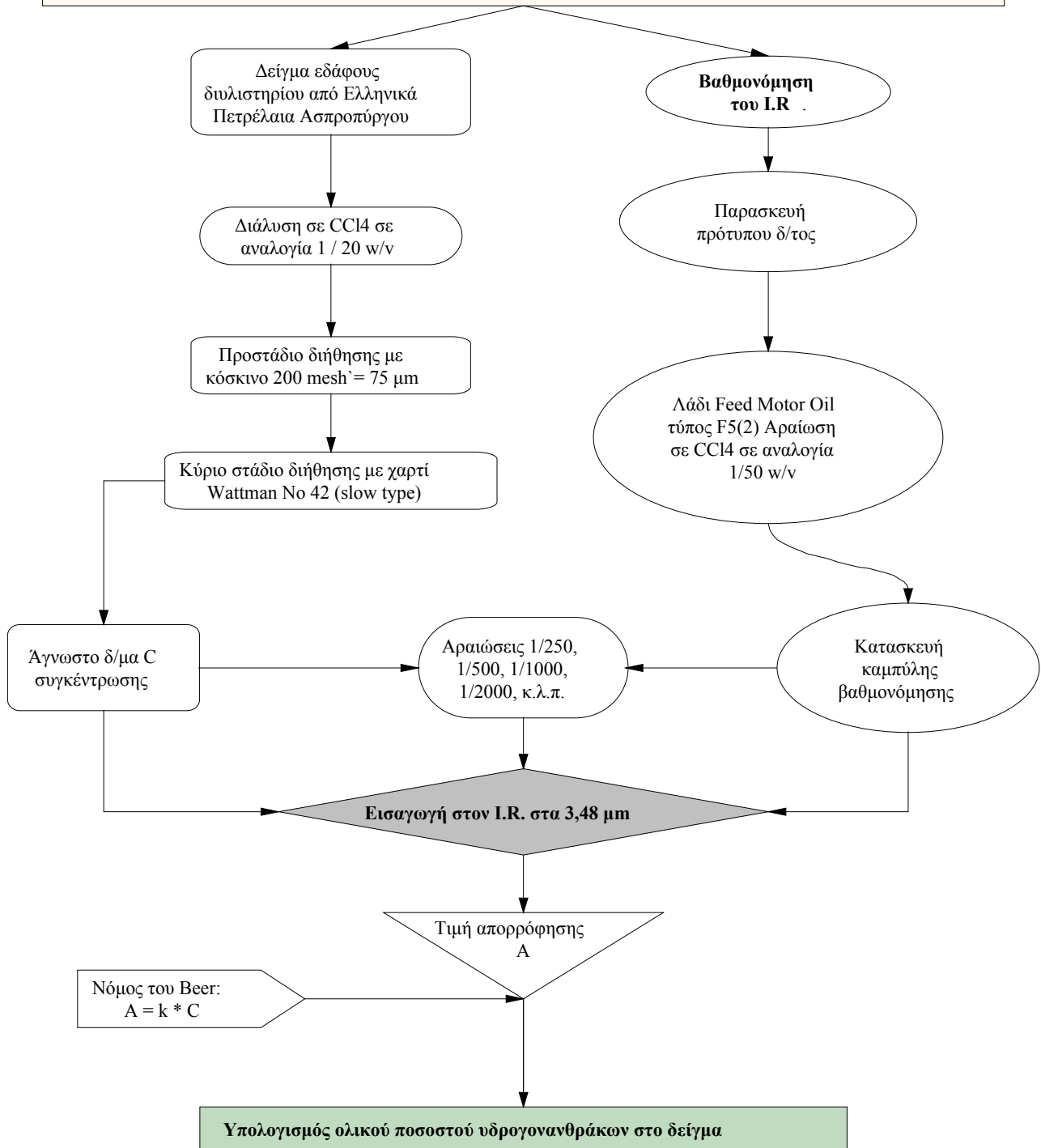
**Πίνακας 4.11.** Τιμές βαθμονόμησης για το IR1

Πρότυπο διάλυμα	Συγκέντρωση σε ppm	Απορρόφηση IR (A)	K
1	4000	0,150	26667
2	2000	0,075	26667
3	1600	0,059	27119
4	1020	0,034	30000
5	800	0,029	27586
6	510	0,017	30000
7	204	0,008	25500



**Διάγραμμα 4.14**

**ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΡΟΗΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΕΔΑΦΙΚΟΥ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ ΜΟΛΥΣΜΕΝΟΥ ΜΕ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟ ΜΕ ΤΟΝ ΥΠΕΡΥΘΡΟ ΑΝΑΛΥΤΗ (I.R.)**



**Διάγραμμα 4.15**

#### 4.6.5. Μετρήσεις - Υπολογισμοί.

Για το άγνωστο δείγμα IR2 επιλέχθηκε αραιώση 1/500, ελήφθησαν 2ml διαλύματος που περιείχαν 0,1099gr εδάφους κι αραιώθηκαν σε 50 ml CCl<sub>4</sub>. Στον IR μετρήθηκε απορρόφηση  $A = 0,015$ . Από την καμπύλη βαθμονόμησης (Διάγραμμα 4.14) και σύμφωνα με την εξίσωσή της  $C = 26365 A$ , υπολογίστηκε ότι το βάρος του δείγματος (0,2199 gr ανά 100 ml CCl<sub>4</sub>), αντιστοιχεί σε 0.0427gr / 100ml του προτύπου δείγματος.

Διαιρώντας στη συνέχεια τις δύο τελευταίες τιμές μεταξύ τους (0,0427 / 0,2199) που αναφέρονται στον ίδιο όγκο διαλύτη (100 ml), παίρνουμε μια ενδεικτική τιμή για το ποσοστό των υδρογονανθράκων στο δείγμα, περίπου 19 %, που θεωρήθηκε υπερτιμημένη, σε σχέση με τα είδη γνωστά αποτελέσματα της εκχύλισης για το συγκεκριμένο δείγμα (Πίνακας 4.4), γι αυτό και διενεργήθηκαν επιπλέον πειράματα.

Οι υπολογισμοί για τα IR2, IR3, IR4 και IRF<sub>3</sub>, IRF<sub>4</sub>, IRF<sub>5</sub>, διενεργήθηκαν με βάση την παρουσιασθείσα καμπύλη βαθμονόμησης στο Διάγραμμα 4.14, με παρόμοιο με προηγούμενος τρόπο.

Τα μετρούμενα συνολικά ποσοστά υδρογονανθράκων στα παραπάνω δείγματα παρατίθενται στον Πίνακα 4.12, ενώ στο Διάγραμμα 4.15, παρουσιάζεται σχηματικά η όλη διαδικασία προετοιμασίας κι ανάλυσης εδαφικών δειγμάτων με τη βοήθεια της συσκευής IR.

**Πίνακας 4.12**

Δείγμα	IR2	IR3	IR4	IRF <sub>3</sub>	IRF <sub>4</sub>	IRF <sub>5</sub>
Ποσοστό Υδρογονανθράκων (%)	13,80	12,86	6,50	9,77	14,12	14,52

Τα τελικά ανακτηθέντα ποσοστά (%) των ολικών μετρούμενων υδρογονανθράκων για όλα τα δείγματα παρατίθενται και στον Πίνακα 4.13.



Είναι χαρακτηριστικό το γεγονός ότι, οι αποκλίσεις των παραπάνω τιμών στα δείγματα S1F5,4,3, σε σχέση με τα ανακτηθέντα ποσοστά με την εκχύλιση κατά Soxhlet, δεν υπερβαίνουν το 1-1,5 %. Ωστόσο, αισθητά μεγαλύτερες είναι οι αποκλίσεις στα μετρούμενα ποσοστά πετρελαίου με τον IR για τα S2, S3, S4, σε σχέση μ' αυτά της εκχύλισης υπέρηχων. Στον Πίνακα 4.13 αναφέρεται ο μέσος όρος των τιμών στα πειράματα εκχύλισης, για όσα δείγματα έγιναν συγκριτικές μετρήσεις.

**Πίνακας 4.13.** Σύγκριση μετρημένων ποσοστών περιεχομένων υδρογονανθράκων με τη μέθοδο της εκχύλιση και με την υπέρυθρη ανάλυση

Εκχυλισμένο με υπέρηχους δείγμα	<b>S2</b>	<b>S3</b>	<b>S4</b>
Ποσοστό Υδρογονανθράκων (%)	12,24	10,00	6,00
Ανάλυση με τον IR	<b>IR2</b>	<b>IR3</b>	<b>IR4</b>
Ποσοστό Υδρογονανθράκων (%)	13,80	12,86	6,50
Εκχυλισμένο με Soxhlet δείγμα	<b>S1F<sub>5</sub></b>	<b>S1F<sub>4</sub></b>	<b>S1F<sub>3</sub></b>
Ποσοστό Υδρογονανθράκων (%)	14,71	14,25	10,16
Ανάλυση με τον IR	<b>IRF<sub>5</sub></b>	<b>IRF<sub>4</sub></b>	<b>IRF<sub>3</sub></b>
Ποσοστό Υδρογονανθράκων (%)	14,52	14,12	9,77

## 4.7. ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΜΕ ΥΓΡΗ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ ΥΨΗΛΗΣ ΠΙΕΣΗΣ (HPLC)

Η υγρή χρωματογραφία είναι μια τεχνική ανάλυσης που χρησιμοποιείται ευκολότερα για την ανάλυση εδαφικών δειγμάτων μολυσμένων με συστατικά του πετρελαίου. Επιλέχτηκε αυτός ο τύπος του χρωματογραφικού διαχωρισμού για την συγκριτική ανάλυση δειγμάτων τα οποία είχαν προηγουμένως διαχωριστεί χρωματογραφικά και με άλλη μέθοδο<sup>30</sup>. Ακολουθεί σύντομη περιγραφή της αρχής λειτουργίας της υγρής χρωματογραφίας στήλης.

### 4.7.1. Θεωρία υγρής χρωματογραφίας

Η μέθοδος της χρωματογραφίας εν γένει, περιλαμβάνει μια ποικιλία από διεργασίες που όλες στηρίζονται στη διαφορετική κατανομή των συστατικών ενός μίγματος μεταξύ δύο φάσεων. Η μία φάση παραμένει σταθερή στο σύστημα και λέγεται *ακίνητη φάση* (stationary phase), ενώ η άλλη ονομάζεται *κινητή φάση* (mobile phase), και διέρχεται πάνω ή μέσα από την επιφάνεια της ακίνητης φάσης. Η κινητή φάση προκαλεί μετατόπιση των συστατικών ενός μίγματος με διαφορετικό ρυθμό μέσα στη χρωματογραφική στήλη, μ' αποτέλεσμα το διαχωρισμό τους. Επιπλέον, η αποκατάσταση της ισορροπίας σε κάθε σημείο της στήλης μεταξύ των δύο φάσεων, αν και ποτέ δεν είναι πλήρης, είναι ταχεία.

Συνήθως χρησιμοποιείται η χρωματογραφία έκλουσης, κατά την οποία μια μικρή ποσότητα δείγματος εισάγεται στην είσοδο της στήλης και με τη βοήθεια της κινητής φάσης εκλύεται στην έξοδο της.

Παρακάτω αναφέρονται συνοπτικά βασικές έννοιες που διέπουν τη θεωρία της χρωματογραφίας:

- **Ισορροπία κατανομής:** Οι συγκεντρώσεις  $C_s$  και  $C_m$  της ουσίας στις δύο φάσεις και ο συντελεστής κατανομής  $K$ , συνδέονται μεταξύ τους με τη σχέση:  $K = C_s/C_m$ , με τους δείκτες  $s$  και  $m$  να αναφέρονται στην ακίνητη και κινητή φάση αντίστοιχα.

- **Χρόνος συγκράτησης:** Είναι ο χρόνος που χρειάζεται ένα συστατικό για να διατρήξει όλο το μήκος της χρωματογραφικής στήλης (retention time), συμβολίζεται με  $t_r$ , και ισχύει η εξίσωση:

$$t_r = \text{μήκος} / \text{ταχύτητα}$$

- **Διαχωριστική Ικανότητα:** Το σπουδαιότερο χαρακτηριστικό μιας χρωματογραφικής στήλης είναι η ικανότητά της να διαχωρίζει τα συστατικά του μίγματος που έχουν παρόμοιο χημικό χαρακτήρα. Η ικανότητα αυτή εκφράζεται με τον όρο «διαχωριστική ικανότητα» R (resolution).

#### 4.7.2. Αναλύσεις με τη μέθοδο HPLC.

Οι αναλύσεις διενεργήθηκαν στα τρία κλάσματα του εδάφους που εκχυλίστηκαν με τη συσκευή Soxhlet (S1F<sub>3</sub>, S1F<sub>4</sub>, S1F<sub>5</sub>), και που καθαρίστηκαν επιμελώς με μικροφίλτρα PTFE (0,45 μm). Χρησιμοποιήθηκαν περίπου 50 mgr από κάθε δείγμα και η αραιώση που επιλέχτηκε ήταν 1/200 σε διάλυμα μίγματος φιλτραρισμένου κανονικού εξανίου και φιλτραρισμένου δι-ισοπροπυλοαιθέρα με αναλογία 95:5 v/v. Η κάθε ανάλυση διαρκούσε 45 min, και τα δείγματα ονομάστηκαν LC<sub>3</sub>, LC<sub>2</sub>, LC<sub>1</sub>, αντίστοιχα.

Σκοπός της ανάλυσης αυτής με τον υγρό χρωματογράφο, ήταν ο αρχικός διαχωρισμός των εκχυλισμάτων σε κορεσμένο κι αρωματικό κλάσμα και κατά δεύτερο λόγο, ο περαιτέρω διαχωρισμός του αρωματικού κλάσματος σε μονοαρωματικές, διαρωματικές και πολυαρωματικές ενώσεις. Επιπλέον, τα αποτελέσματα αυτά θα συγκρίνονταν μ' εκείνα του χρωματογραφικού διαχωρισμού σε κορεσμένες, αρωματικές και πολικές ενώσεις.

Ένα από τα κύρια προβλήματα που παρουσιάστηκε στην πράξη, ήταν ότι οι ζώνες των συστατικών, που στην είσοδο της στήλης είναι οξείες, διευρύνονται καθώς διέρχονται μέσα από τη στήλη. Το φαινόμενο αυτό είχε συνέπειες στην ανάλυση. Έτσι, γειτονικές κορυφές έκλουσης που αντιστοιχούν σε παραπλήσιες τιμές του K, δεν διαχωρίστηκαν επαρκώς γιατί αλληλεπικαλύφθηκαν.

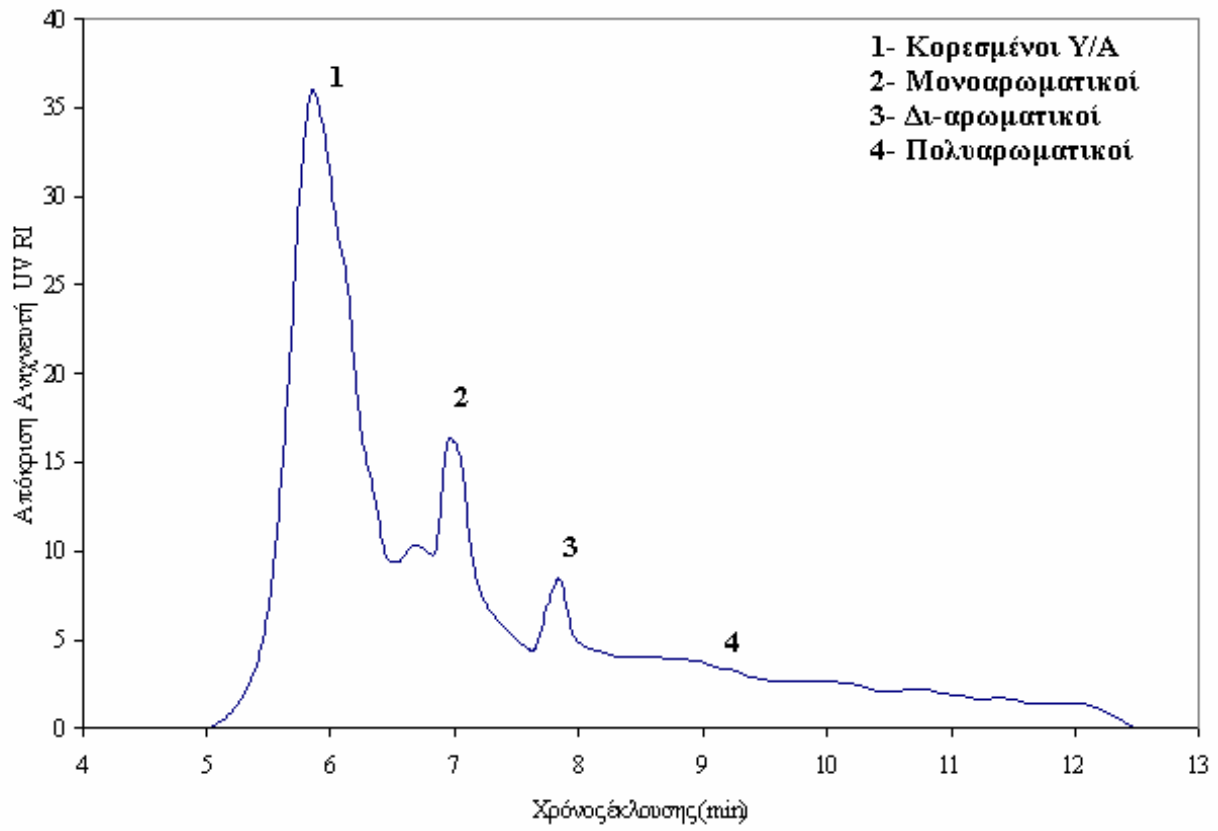
Εκτός από τις δυσκολίες διαχωρισμού των κορυφών έκλουσης για τα συγκεκριμένα δείγματα, χρειάστηκε να γίνει και αναγωγή στην εισαχθείσα μάζα του κάθε δείγματος. Μ' αυτό τον τρόπο, το φάσμα του κάθε δείγματος θα αντιστοιχούσε σε τέτοια κλίμακα ποσοστού βάρους έτσι ώστε να δώσει αρχικά στην πρώτη κορυφή (peak) το κορεσμένο κλάσμα, στη δεύτερη το μονοαρωματικό, στην τρίτη το διαρωματικό και με το υπόλοιπο φάσμα το πολυαρωματικό κλάσμα των περιεχόμενων υδρογονανθράκων.

Στο Διάγραμμα 4.16 παρατίθενται οι χρόνοι έκλουσης του LC<sub>2</sub> που είναι 6, 7, 8, και 8,5 min αντίστοιχα. Από το αναλυθέν χρωματογράφημα, η HPLC ανάλυση κατέδειξε ότι ο χρωματογραφικός διαχωρισμός για το δείγμα LC<sub>2</sub> δίνει την ίδια κατανομή στα ποσοστά για το κάθε κλάσμα, μ' εκείνον της χρωματογραφίας στήλης (Πίνακας 4.15).

**Πίνακας 4.15**

Δείγμα	LC <sub>1</sub>	LC <sub>2</sub>	LC <sub>3</sub>
Ποσοστό Κορεσμένων (%)	25,1	24,0	19,5
Ποσοστό Αρωματικών (%)	40,0	38,2	44,5
Δείγμα	S1F <sub>5</sub>	S1F <sub>4</sub>	S1F <sub>3</sub>
Ποσοστό Κορεσμένων (%)	30,27	23,72	21,92
Ποσοστό Αρωματικών (%)	35,86	38,28	40,97

Χρωματογράφημα HPLC για το δείγμα LC2



Διάγραμμα 4.16

## **4.8. ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΜΕ ΤΟΝ ΑΕΡΙΟ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΟ-ΦΑΣΜΑΤΟΓΡΑΦΟ ΜΑΖΑΣ (GC-MS)**

### **4.8.1. Αέρια χρωματογραφία-Αρχές λειτουργίας**

Η αέριος χρωματογραφία είναι σχετικά απλή στους χειρισμούς, αλλά αποτελεσματικότερη, γρήγορη κι ευαίσθητη φυσική μέθοδος διαχωρισμού των συστατικών πολύπλοκων και σχετικά πτητικών μιγμάτων. Ο διαχωρισμός του μίγματος των ουσιών που βρίσκονται στην αέρια φάση επιτυγχάνεται με τη βοήθεια ενός ρέοντος αερίου, μέσω της χρωματογραφικής στήλης η οποία είναι ένας μακρύς σωλήνας πληρωμένος κατάλληλα με ειδικό πληρωτικό υλικό.

Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται στην αναλυτική χημεία για το διαχωρισμό και την ταυτοποίηση μιγμάτων, για τον ποσοτικό προσδιορισμό τους καθώς και για τον έλεγχο της καθαρότητας των μιγμάτων.

Το φέρον αέριο, από την οβίδα όπου περιέχεται υπό πίεση, αφού διέλθει από όργανα μείωσης, ρύθμισης κι επακριβούς μέτρησης της πίεσής του, εισέρχεται στην αεριοχρωματογραφική στήλη, όπου γίνεται κι ο διαχωρισμός των συστατικών του μίγματος με βάση τους χρόνους με τους οποίους κατακρατούνται στη στήλη.

Τα διαχωρισμένα συστατικά παρασυρόμενα από το φέρον αέριο, εξέρχονται από τη στήλη, το ένα μετά το άλλο, και διέρχονται μέσα από τον ανιχνευτή. Παρουσία τυχόν πρόσμιξης άλλης ουσίας στο φέρον αέριο προκαλεί κάποιο θόρυβο, ο οποίος φτάνει με τη μορφή κορυφών από το καταγραφικό.

Ο ποσοτικός προσδιορισμός των ουσιών, επιτυγχάνεται με μετατροπή του ηλεκτρικού σήματος που λαμβάνει ο ανιχνευτής καθώς διέρχονται οι ουσίες σε κορυφές, χαρακτηριστικές για την κάθε διαχωρισμένη ουσία. Η καταγραφή των αποτελεσμάτων δίνεται μέσω ενός ολοκληρωτή.

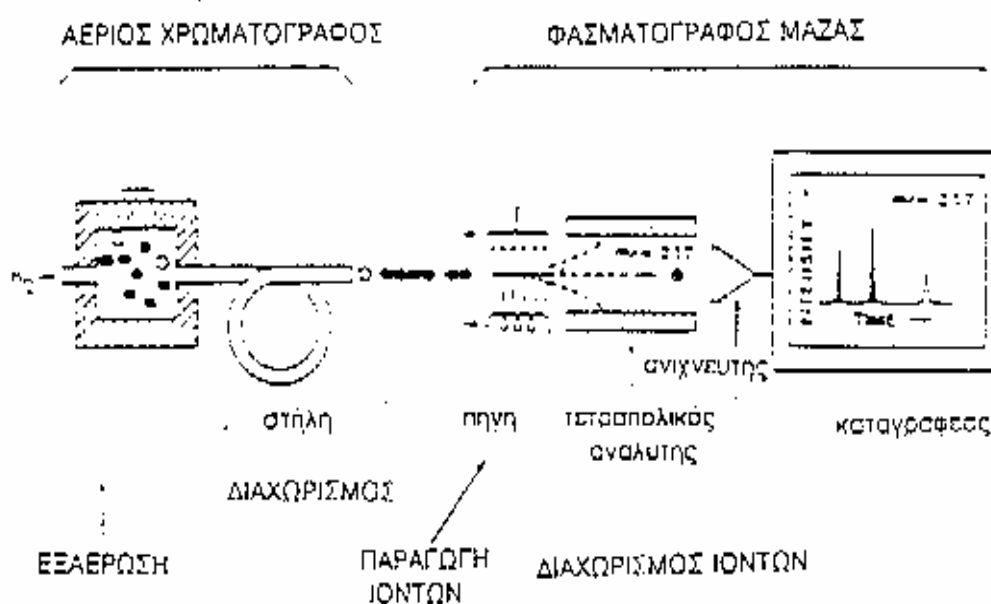
#### 4.8.2. Μέρη του Αέριου Χρωματογράφου

Τα κύρια μέρη από τα οποία απαρτίζεται είναι:

- i) Ο εισαγωγέας
- ii) Η χρωματογραφική στήλη
- iii) Ο ανιχνευτής, και
- iv) Το καταγραφικό (ολοκληρωτής)

Συνοπτικά, ο αέριος χρωματογράφος είναι ένας φούρνος μέσα στον οποίο βρίσκεται μια μακριά, λεπτή και περιστραμμένη μεταλλική στήλη (τριχοειδής στήλη). Στο ένα άκρο της στήλης αυτής βρίσκεται το σύστημα εισαγωγής του δείγματος, ενώ στο άλλο υπάρχει ο ανιχνευτής που καταγράφει τις ενώσεις όπως αυτές έχουν διαχωριστεί. Στο Διάγραμμα 4.17 που ακολουθεί φαίνεται σχηματικά η λειτουργία του αέριου χρωματογράφου μαζί με το φασματογράφο μάζας.

Διάγραμμα 4.17



### 4.8.3. Φασματογραφία μάζας-Αρχές λειτουργίας

Η φασματογραφία μάζας είναι μια μέθοδος η οποία περιλαμβάνει το διαχωρισμό των ιόντων σε αέρια φάση από ένα δείγμα, σύμφωνα με το λόγο της μάζας προς το φορτίο τους ( $m/e$ ), μια διεργασία η οποία είναι ανάλογη με τη διασπορά του φωτός από ένα πρίσμα. Η μέθοδος αυτή, τοποθετείται στην πρώτη γραμμή των ερευνητικών δραστηριοτήτων, διότι επιτρέπει τον ακριβή προσδιορισμό και χαρακτηρισμό οποιουδήποτε είδους υλικού.

Με τη φασματογραφία μάζας, προσδιορίζονται οι ενώσεις ανάλογα με τα ιονικά θραύσματα που δίνουν, όταν επιδράσει πάνω τους μεγάλο ποσό ενέργειας (συνήθως 70 eV που αντιστοιχούν σε 1500 kcal/mole).

#### Μέθοδοι παραγωγής ιόντων:

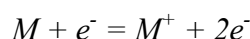
Γενικά υπάρχουν τρεις τρόποι παραγωγής ιόντων:

- i) Ιονισμός με ηλεκτρόνια (E I)
- ii) Χημικός ιονισμός (C I)
- iii) Ιονισμός με πεδίο (F I)

Ο φασματογράφος μάζας που χρησιμοποιήθηκε στο Εργαστήριο για τις αναλύσεις των δειγμάτων παράγει ιόντα με βάση την πρώτη μέθοδο. Αναλυτικότερα, όπως φαίνεται κι από το Διάγραμμα 4.18, τα μόρια του δείγματος, μέσω του εισαγωγέα κινούνται εξαιτίας της διαφοράς πίεσης κατά μήκος της εισόδου ροής, υπό συνθήκες κενού της τάξης των  $10^{-2}$  με  $10^{-5}$  torr περίπου. Στη συνέχεια, ένα ηλεκτρικά θερμαινόμενο μεταλλικό νήμα Α παράγει ηλεκτρόνια τα οποία επιταχύνονται από την άνοδο Β, και μ' αυτόν τον τρόπο δημιουργείται μια δέσμη ηλεκτρονίων η οποία διασταυρώνεται με τη ροή των μορίων του δείγματος.

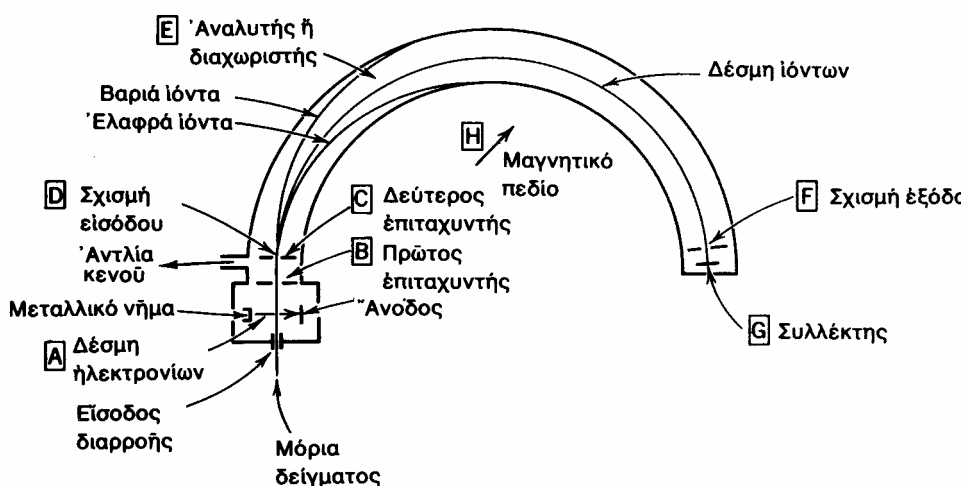


Από τη σύγκρουση των μορίων με τα ηλεκτρόνια παράγονται φορτισμένα ιόντα. Τα ιόντα αυτά κινούνται από το ηλεκτρικό πεδίο που δημιουργείται μεταξύ των θετικά φορτισμένων πλακών C και των αρνητικά φορτισμένων D. Οι ενδιάμεσες πλάκες E εστιάζουν τη δέσμη των ιόντων, ενώ οι πλάκες F προκαλούν την επιτάχυνση των ιόντων της δέσμης. Η ενέργεια της δέσμης των ηλεκτρονίων ρυθμίζεται από το δυναμικό της ανόδου B. Το δυναμικό ιονισμού των περισσότερων οργανικών ενώσεων είναι περίπου 10 eV. Έτσι, η αρχική αυτή διεργασία οδηγεί στην παραγωγή φορτισμένων ιόντων με φορτίο (+1).



Το φάσμα μάζας που προκύπτει περιέχει μια απλή κορυφή που ανταποκρίνεται στο αρχικό ιόν. Αυξάνοντας την ενέργεια της ηλεκτρονιακής δέσμης, θα προκύψει ένα περισσότερο διεγερμένο ιόν, το οποίο θα διασπαστεί εάν είναι σύνθετο, ή θα συγκρουστεί μ' ένα δεύτερο ηλεκτρόνιο. Στις περισσότερες εφαρμογές η δέσμη των ηλεκτρονίων έχει ενέργεια από 50 έως 70 eV. Δέσμες τέτοιας ενέργειας δίνουν τα πλέον αναπαραγωγίσιμα φάσματα.

Διάγραμμα 4.18



#### 4.8.4. Πειραματικό Μέρος

Ο προσδιορισμός των επιλεγμένων πολυαρωματικών συστατικών πραγματοποιήθηκε με τον αέριο χρωματογράφο–φασματογράφο μάζας (GC–MS) MS Fisson MD-800. Ο αέριος χρωματογράφος ήταν εφοδιασμένος με μια στήλη Chrompack WCOT column CP-Sil 5 CB/MS column (30m, 0.32mmID) και χρησιμοποιήθηκε ροή αερίου ηλίου (He) της τάξης του 1,1 ml/min.

Στην αρχή της ανάλυσης, το δείγμα (1 μl), αφού διαλυτοποιηθεί με εξάνιο εισάγεται με σύριγγα στη συσκευή κι εξαιτίας της θερμοκρασίας εξατμίζεται γρήγορα και παρασύρεται από το ρεύμα του αερίου που διοχετεύεται ταυτόχρονα στη στήλη. Τα βαριά και γενικά τα πολικά μόρια, κινούνται με μικρή ταχύτητα μέσα στη στήλη σε σχέση με τα ελαφρύτερα ή τα λιγότερο πολικά. Κατά τη διάρκεια της ανάλυσης, η θερμοκρασία αυξάνει σταδιακά, ώστε να επιταχύνονται τα βαρύτερα και λιγότερο πτητικά συστατικά και να βγαίνουν από τη στήλη σ' ένα μικρό σχετικά χρόνο (< 1h). Κάθε κορυφή του χρωματογραφήματος αντιπροσωπεύει μια ένωση, αλλά μερικές ενώσεις που βγαίνουν ταυτόχρονα από τη συσκευή έχουν κορυφές που αλληλοεπικαλύπτονται. Η ταυτοποίηση των δειγμάτων πραγματοποιείται σε σύγκριση με αντίστοιχα φάσματα προτύπων δειγμάτων. Ο ποσοτικός προσδιορισμός επιτυγχάνεται μετρώντας την επιφάνεια της κάθε κορυφής.

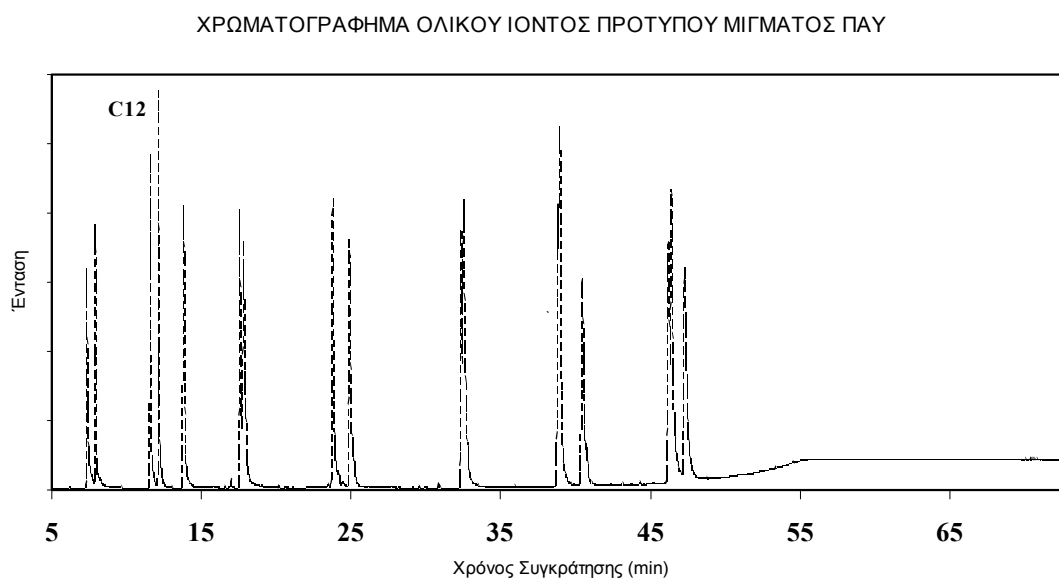
Εξαιτίας του μεγάλου εύρους των μοριακών βαρών των συστατικών που ενδιαφέρουν, (από 128 για το ναφθαλένιο έως και 276 για το βενζο(α)πυρένιο), επιλέχτηκε η τεχνική του on-column injection, για ν' αποφευχθεί η διάκριση των συστατικών. Η θερμοκρασία του φούρνου προγραμματίστηκε ν' ανεβαίνει από τους 50 στους 60 °C μ' ένα ρυθμό 15 °C/min, από τους 65 στους 150 °C μ' ένα ρυθμό 8 °C/min κι από τους 150 στους 300 °C μ' ένα ρυθμό 3 °C/min.

Η έγχυση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε μετά τη διάλυσή τους σε διάλυμα εξανίου συγκέντρωσης 100 ppm και με την προσθήκη εσωτερικού προτύπου κανονικού δωδεκανίου. Η πηγή του ιόντος λειτουργούσε στα 70 eV. Οι θερμοκρασίες της γραμμής μεταφοράς και της πηγής είχαν ρυθμιστεί στους 300 και 250 °C,

αντίστοιχα. Τέλος, ο φασματογράφος μάζας λειτουργούσε σε συνθήκες μέτρησης και καταγραφής του ολικού ιόντος για το κάθε συστατικό (total ion chromatogram).

➤ **Ποσοτική βαθμονόμηση (calibration)**

Η παραπάνω αναλυτική μέθοδος βαθμονομήθηκε ποσοτικά ως προς τα 16 κύρια ΠΑΥ, κάνοντας χρήση διαλυμάτων γνωστών συγκεντρώσεων από πρότυπο διάλυμα (TCL Polynuclear Aromatic Hydrocarbons Mix 2000 ppm, Supelco), του οποίου ενδεικτικό χρωματογράφημα φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα:



**Διάγραμμα 4.19**

➤ **Υπολογισμός συντελεστών απόκρισης (RF Response Factors)**

Ο υπολογισμός των συντελεστών απόκρισης δίνεται από τη σχέση (EPA method 8270C):

$$RF = (A_S * C_{IS}) / (A_{IS} * C_S), \quad \text{όπου:}$$

$A_S$ : το εμβαδόν της κορυφής της πρότυπης ουσίας,

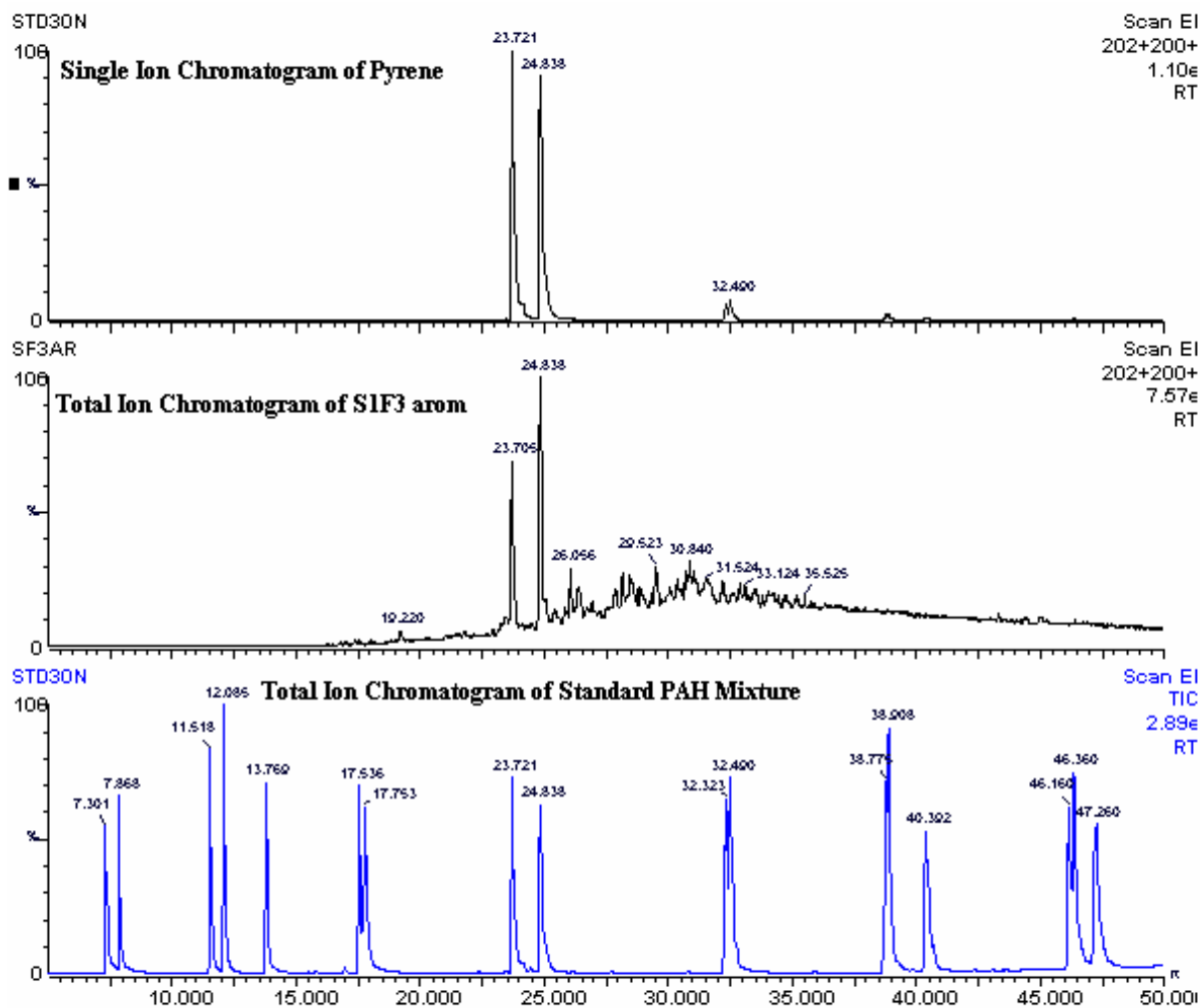
$A_{IS}$ : το εμβαδόν της κορυφής του εσωτερικού προτύπου,

$C_S$ : η συγκέντρωση (ppm) της πρότυπης ουσίας και

$C_{IS}$ : η συγκέντρωση (ppm) του εσωτερικού προτύπου

Σύμφωνα με όσα αναφέρθηκαν αναλύθηκαν τρία δείγματα με το GC – MS. Ήταν τα αρωματικά κλάσματα των δειγμάτων S1F<sub>3</sub>, S1F<sub>4</sub> και S1F<sub>5</sub>, τα οποία στη συνέχεια ονομάστηκαν. S1F<sub>3</sub>, S1F<sub>4</sub> και S1F<sub>5</sub> αντίστοιχα και στα οποία αναμενόταν σημαντική περιεκτικότητα σε ΠΑΥ.

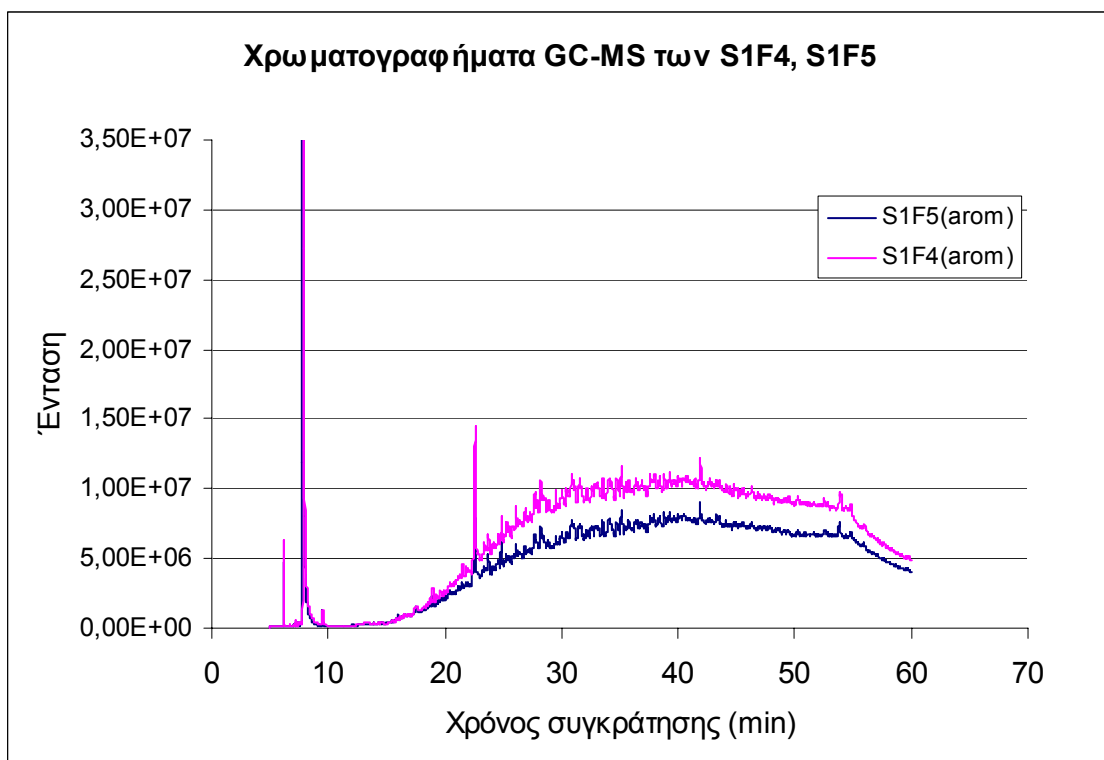
Ένα παράδειγμα χρωματογραφήματος αρωματικού κλάσματος (Total Ion Chromatogram of S1F<sub>3</sub> arom) παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 4.20 που ακολουθεί. Σ' αυτό ανιχνεύτηκαν 10 από τους 16 κύριους κατά EPA ΠΑΥ (Total Ion Chromatogram of Standard PAH Mixture), ενώ φανερή είναι και η παρουσία ενός μίγματος από κορεσμένους κι αρωματικούς κυρίως υδρογονάνθρακες. Για την κατανόηση της διαδικασίας ποσοτικού προσδιορισμού των ΠΑΥ στα δείγματα, παρατίθεται και το χρωματογράφημα των βασικών ιόντων του πυρένιου.



**Διάγραμμα 4.20**

Επίσης στο Διάγραμμα 4.21 παρατίθενται και τα χρωματογραφήματα των δειγμάτων S1F4 και S1F5. Η πρώτη μεγάλη κορυφή αντιστοιχεί στο δωδεκάνιο, ενώ κυρίαρχο είναι και σ' αυτά τα χρωματογραφήματα το Σύνθετο Μίγμα.

Το σχήμα του παρακάτω χρωματογραφήματος 4.21 είναι χαρακτηριστικό βαρέων πετρελαϊκών μιγμάτων, αναφέρεται και ως Σύνθετο Μίγμα (Unresolved Complex Mixture UCM)<sup>3</sup>. Παρόλο δε που χρησιμοποιήθηκαν χρωματογραφήματα ξεχωριστών ιόντων (Single Ion Chromatogram of Pyrene), δεν είναι δυνατόν να προσδιοριστούν επιλεγμένα συστατικά.



**Διάγραμμα 4.21**

Σύμφωνα μ' αυτή τη μεθοδολογία, προσδιορίστηκε τόσο ποιοτικά όσο και ποσοτικά η παρουσία των 16 κύριων ΠΑΥ στα τρία δείγματα, κάνοντας χρήση συγκεκριμένων ιόντων, βασικών και δευτερευόντων, τα οποία παρουσιάζονται αναλυτικά στον Πίνακα 4.16.

Τέλος, η ποσοτικοποίηση διενεργήθηκε κάνοντας χρήση των συντελεστών απόκρισης, για καθένα από τους ΠΑΥ, και του μέσου χρόνου έκλυσης για το κάθε προσδιοριζόμενο συστατικό (Πίνακας 4.16).

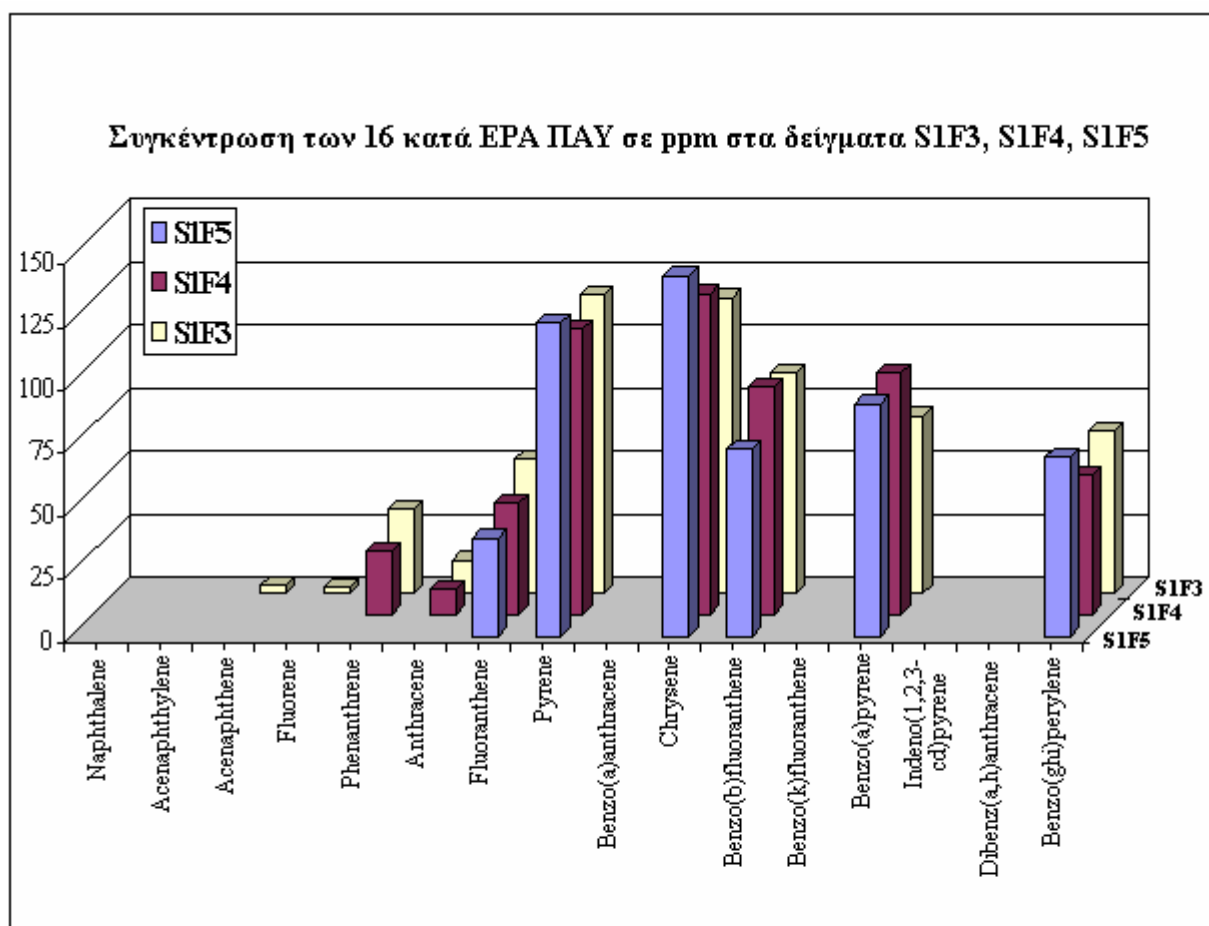
**Πίνακας 4.16.** Συντελεστές απόκρισης και μέσοι χρόνοι έκλουσης των ΠΑΥ

Όνομα συστατικού	Χρόνος Συγκράτησης (min)	Συντελεστής Απόκρισης RF
Ναφθαλένιο	7,918	0,113
Ακεναφθυλένιο	12,385	0,121
Ακεναφθένιο	13,002	0,148
Φθορένιο	14,969	0,152
Φαινανθρένιο	19,404	0,137
Ανθρακένιο	19,687	0,171
Φθορανθένιο	26,205	0,154
Πυρένιο	27,472	0,174
Βενζο {a} ανθρακένιο	35,341	0,129
Χρυσένιο	35,557	0,212
Βενζο {b} φθορανθένιο	41,942	0,130
Βενζο {k} φθορανθένιο	42,126	0,212
Βενζο {a} πυρένιο	43,659	0,165
Ινδενο {1,2,3-cd} πυρένιο	49,494	0,131
Διβενζο {a,h} ανθρακένιο	49,811	0,208
Βενζο {ghi} πυρυλένιο	50,661	0,185

**Πίνακας 4.17.** Μετρημένα ιόντα και συγκεντρώσεις ΠΑΥ στα δείγματα S1F3, S1F4 και S1F5

A/A	Όνομα συστατικού <b>16 κατά ΕΡΑ ΠΑΥ</b>	Μετρημένα Ιόντα (m/z)			Συγκέντρωση (ppm)		
		Πρωτ.	Δευτ.		S1F3	S1F4	S1F5
1	Ναφθαλένιο	128	129	127			
2	Ακεναφθυλένιο	152	151	153			
3	Ακεναφθένιο	154	153	152	3		
4	Φθορένιο	166	165	167	2		
5	Φαινανθρένιο	178	179	176	33	25	
6	Ανθρακένιο	178	176	179	13	10	
7	Φθορανθένιο	202	201	203	53	44	39
8	Πυρένιο	202	200	203	118	113	124
9	Βενζο {a} ανθρακένιο	228	229	226			
10	Χρυσένιο	228	226	229	117	127	143
11	Βενζο {b} φθορανθένιο	252	253	125	87	90	74
12	Βενζο {k} φθορανθένιο	252	253	125			
13	Βενζο {a} πυρένιο	252	253	125	70	96	92
14	Ινδενο {1,2,3-cd} πυρένιο	276	138	227			
15	Διβενζο {a,h} ανθρακένιο	278	139	279			
16	Βενζο {ghi} πυρυλένιο	276	138	277	64	55	71

Ένα συγκριτικό τρισδιάστατο διάγραμμα με τις συγκεντρώσεις σε ΠΑΥ των 3 εδαφικών δειγμάτων S1F5, S1F4 και S1F3, δείχνει την απουσία ναφθαλενίου και ακεναφθυλενίου από τα δείγματα. Η εξάτμιση των δύο παραπάνω πτητικών ΠΑΥ, αποδίδεται στο ότι τα δείγματα ήταν επιφανειακά μ' αποτέλεσμα να ήταν εκτεθειμένα στην επίδραση του αέρα, του νερού της βροχής και των αλλαγών της θερμοκρασίας.



**Διάγραμμα 4.22**

Μια ακόμη παρατήρηση, είναι η ανίχνευση στο δείγμα S1F3 10 από τους 16 κύριους κατά EPA ΠΑΥ, ενώ το ακεναφθένιο και το φθορένιο που ανιχνεύτηκαν στο εν λόγω δείγμα απουσιάζουν τελείως από τα S1F4 και S1F5. Το φενανθρένιο και το ανθρακένιο ανιχνεύτηκε και στο S1F4 ,ενώ μετά το φθορανθένιο, ανιχνεύτηκαν όλοι



οι υπόλοιποι ΠΑΥ και στα τρία δείγματα. Χαρακτηριστικές υψηλές συγκεντρώσεις ήταν αυτές του πυρένιου και του χρυσένιου, ενώ μικρότερες συγκεντρώσεις παρατηρήθηκαν για τα βενζο{b}φθορανθένιο, βενζο{a}πυρένιο και βενζο{ghi}πυρυλένιο.

Είναι χαρακτηριστικό το γεγονός ότι, συγκρίνοντας τα παραπάνω ποσοτικά αποτελέσματα με ανάλογα αποτελέσματα άλλων μελετών<sup>31</sup>, βρέθηκαν παρόμοιες τιμές συγκεντρώσεων σε ΠΑΥ. Πιο συγκεκριμένα, σ' έναν ποσοτικό και ποιοτικό προσδιορισμό ΠΑΥ που έγινε σε μολυσμένο έδαφος πετροχημικού εργοστασίου (Πίνακας 4.17) ανιχνεύτηκαν, με μικρές αποκλίσεις, ίδιες συγκεντρώσεις για τα ακεναφθένιο, φθορένιο, φενανθρένιο, ανθρακένιο, πυρένιο και χρυσένιο. Επίσης, αναφέρονται και κάποιες ενδείξεις ότι η απώλεια κάποιων ΠΑΥ λόγω εξάτμισης από το έδαφος, είναι σημαντική για τουλάχιστον μέχρι και τους τρι-αρωματικούς ΠΑΥ, όπως το ναφθαλένιο, το ακεναφθυλένιο, το ακεναφθένιο και το φθορένιο.

**Πίνακας 4.18.** Αναφερόμενες συγκεντρώσεις ΠΑΥ στο αρωματικό κλάσμα δειγμάτων εδαφών

A/A	Όνομα συστατικού	Δείγμα 1	Δείγμα 2
1	Ναφθαλένιο	10	9
2	Ακεναφθένιο	5	3
3	Φθορένιο	13	7
4	Φαινανθρένιο	235	42
5	Ανθρακένιο	101	31
6	Φθορανθένιο	263	78
7	Πυρένιο	580	180
8	Βενζο{a}ανθρακένιο	132	48
9	Χρυσένιο	137	58

## 4.9. ΘΕΡΜΟΒΑΡΥΤΟΜΕΤΡΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ (TGA)

### 4.9.1. Σύντομη περιγραφή της μεθόδου.

Η Θερμοβαρική ή Θερμοβαρυτομετρική Ανάλυση, είναι μια μέθοδος θερμικής ανάλυσης δειγμάτων ορυκτών, που μελετά μεταβολές στο βάρος που οφείλονται σε απώλεια αέριων ή υγρών συστατικών. Κύριο στοιχείο της τεχνικής αυτής αποτελούν οι θερμοβαρικές καμπύλες. Πρόκειται για καμπύλες βάρους / χρόνου για δείγματα θερμαινόμενα σε περιβάλλον ομοιόμορφα αυξανόμενης θερμοκρασίας. Οι καμπύλες που παριστάνουν βάρος / θερμοκρασία ονομάζονται καμπύλες ολοκληρωτικής (integral) θερμικής ανάλυσης.

Γενικά, η θέρμανση σε κλειστό σύστημα ορυκτού δείγματος μέχρι μια θερμοκρασία έχει σαν αποτέλεσμα απώλεια στο βάρος του δείγματος αυτού. Η συνολική αυτή απώλεια βάρους σε δεδομένη θερμοκρασία είναι μια χρήσιμη παράμετρος σε ορυκτολογικές αναλύσεις, αν η ταυτότητα του συστατικού ή του ορυκτού που χάνεται, είναι γνωστή είτε από την Διαφορική Θερμική Ανάλυση (DTA), είτε από την Περιθλασιμετρία Ακτίνων X (XRD).

Με στόχο την επιβεβαίωση των ήδη μετρημένων ποσοστών ανάκτησης πετρελαίου στα δείγματα, σύμφωνα με τα αποτελέσματα των διαφόρων μεθόδων εκχύλισης, επιλέχτηκε η προαναφερθείσα τεχνική ανάλυσης για να καταγράψει την παρουσία ανάλογων ποσοστών οργανικού περιεχομένου (περιεχόμενοι υδρογονάνθρακες στα δείγματα) στο μολυσμένο έδαφος.

Σύμφωνα με τη μέθοδο της Θερμοβαρυτομετρικής Ανάλυσης<sup>32</sup>, μια μικρή ποσότητα χώματος, βάρους της τάξης των mgr., εισάγεται με τη βοήθεια μιας μικρής λαβίδας σ' ένα μικροσκοπικό χωνευτήριο από πορσελάνη που τοποθετείται μέσα στο κελί καύσης. Το χωνευτήριο ακουμπά πάνω σ' ένα αναλυτικό ζυγό μ' ένα αλουμινένιο δίσκο, ο οποίος βρίσκεται μέσα σ' ένα ηλεκτρικό φούρνο με αυτόματο ρυθμιστή θερμοκρασίας. Είναι απαραίτητο να έχει προηγηθεί μια σωστή ξήρανση κι ομογενοποίηση του δείγματος, όπως έχει ήδη παρουσιαστεί. Στη συνέχεια, η συσκευή

προγραμματίζεται μέσω υπολογιστή ώστε ν' ανεβεί ομοιόμορφα η θερμοκρασία μ' ένα σταθερό ρυθμό και να θερμάνει το δείγμα μέχρι κάποια συγκεκριμένη ανώτατη θερμοκρασία.

Το πρόγραμμα υπολογίζει την απώλεια βάρους η οποία αυξάνει με την άνοδο της θερμοκρασίας και δίνεται γραφικά. Τα αποτελέσματα αυτής της απώλειας βάρους των συστατικών, έχουν σημασία για θερμοκρασίες ανώτερες των 105 °C, αφού μέχρι αυτήν την τιμή μπορεί να εξατμιστεί κάποιο υπολειπόμενο ποσοστό υγρασίας.

#### **4.9.2. Αναλύσεις δειγμάτων**

Οι αναλύσεις διενεργήθηκαν με τον Θερμοαναλυτικό Ζυγό TGA της Perkin Elmer. Πριν από κάθε ανάλυση, όλα τα δείγματά θερμάνθηκαν στους 105 °C για 24 ώρες, ώστε να φύγουν και τα τελευταία ίχνη ανεπιθύμητης υγρασίας. Αναλύθηκε δείγμα εδάφους απαλλαγμένου από οργανικούς ρύπους που προέκυψε μετά τη διαδικασία της εκχύλισης, καθώς και ένα από τα αρχικά δείγματα εδάφους με περιεχόμενο ποσοστό υδρογονανθράκων. Επιλέχτηκε πρόγραμμα ανόδου θερμοκρασίας από τους 50 °C στους 850 °C με ρυθμό 10 °C / min, με ταυτόχρονη ροή ρεύματος N<sub>2</sub> και νερού για να ψύχεται το σύστημα.

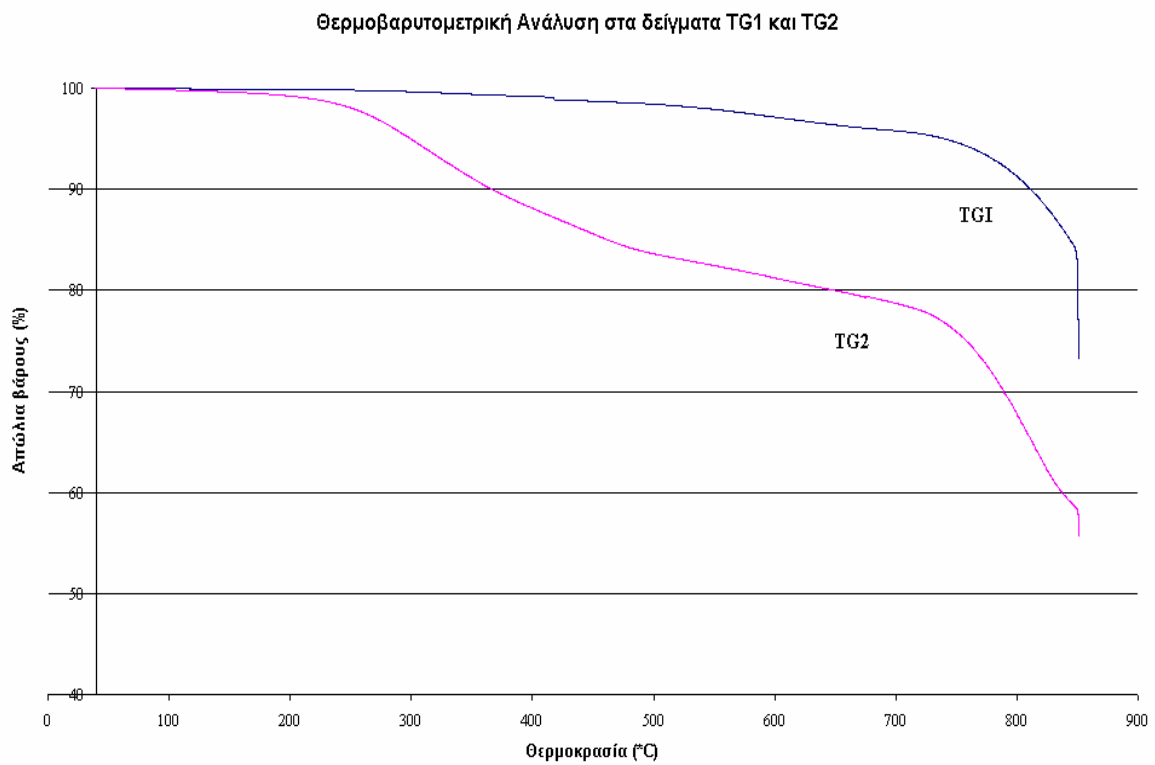
Οι παραπάνω τελικές συνθήκες ανάλυσης προέκυψαν τόσο από τη μελέτη της σχετικής βιβλιογραφίας<sup>33</sup>, όσο κι από αρχικές δοκιμαστικές αναλύσεις εδαφικού δείγματος, με σκοπό να επιλεγούν οι βέλτιστες δυνατές συνθήκες λειτουργίας του οργάνου κι εφαρμογής της μεθόδου για τα συγκεκριμένα δείγματα.

Εξάλλου, παρόμοιες αναλύσεις από άλλα εργαστήρια<sup>31</sup> έδειξαν ότι, μια ήπια θερμική κατεργασία μολυσμένων εδαφικών δειγμάτων, όπως είναι η προσρόφηση θερμότητας κι όχι το κάψιμο του δείγματος, δεν απελευθερώνει άλλα οργανικά συστατικά, απ' αυτά που ανακτώνται με τη διαδικασία της εκχύλισης με διαλύτες<sup>34</sup>. Η αναφερθείσα θέρμανση (thermodesorption) των δειγμάτων προκαλεί την εξάτμιση των υδρογονανθράκων (volatilization), η οποία εμφανίζεται ως μέρος της απώλειας

βάρους (weight loss) του δείγματος, και η οποία ξεκινά από μια θερμοκρασία κοντά στους 200 °C κι ολοκληρώνεται στους 600–700 °C.

Σύμφωνα με τα ανωτέρω, αναλύθηκε το αρχικό δείγμα S2 το οποίο ονομάστηκε TG2, με μια τελική απώλεια βάρους 44% (Διάγραμμα 4.23). Ακόμη, αναλύθηκε και το ξεπλυμένο από οργανικά συστατικά εδαφικό δείγμα από το S2 (TG1), με μια τελική απώλεια βάρους 27%. Ωστόσο, οι τιμές αυτές θα πρέπει να τύχουν περαιτέρω επεξεργασίας.

Αν θεωρηθεί ότι με την εκχύλιση απομακρύνεται το σύνολο του περιεχόμενου οργανικού υλικού, τότε η απώλεια βάρους που οφείλεται στο περιεχόμενο οργανικό υλικό είναι 17 %. Όμως, συγκρίνοντας τις δύο καμπύλες στο Διάγραμμα 4.23, διαπιστώνεται η ύπαρξη δύο σημείων αλλαγής καμπυλότητας στην ίδια θερμοκρασία και για τις δύο ταυτόχρονα. Έτσι, από τους 250 °C μέχρι και τους 700 °C, θερμοκρασία όπου αρχίζει να διασπάται το CO<sub>2</sub> (απότομη ταπείνωση και των δύο καμπυλών) το οποίο περιέχεται σε σημαντική αναλογία στη δομή του ασβεστίτη και του δολομίτη, καταγράφεται μια απώλεια βάρους 5 % και 20 % για το TG1 και για το TG2 αντίστοιχα. Συνεπώς η απώλεια βάρους που οφείλεται στα οργανικά συστατικά, περιορίζεται στο 15 %, . Η τελευταία τιμή επιβεβαιώνει τα ποσοστά της εκχύλισης για το αρχικό δείγμα εδάφους S2, αν θεωρηθεί ότι το σύνολο των οργανικών συστατικών που εξατμίζονται αντιστοιχούν στο ολικό περιεχόμενο ποσοστό των υδρογονανθράκων.



### **Διάγραμμα 4.23**

*(Απώλεια βάρους κατά τη θερμοβαρυτομετρική ανάλυση δείγματος)*

Επιπλέον, θα επιβεβαιωθεί η σωστή εφαρμογή της διαδικασίας της εκχύλισης για το TG1, με τη μη καταγεγραμμένη απώλεια βάρους του πάνω από τους 105 °C που να οφείλεται σε οργανικά συστατικά. Τέλος, διαπιστώθηκε η επιτυχής προηγηθείσα διαδικασία της θερμικής ξήρανσης, αφού μέχρι τους 105 °C δεν καταγράφηκε καμία απώλεια βάρους που να οφείλεται σε υπολειπόμενη υγρασία στα δείγματα.

#### **4.10. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΟΛΙΚΟΥ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥ ΆΝΘΡΑΚΑ.**

Μια ακόμη μέτρηση χαρακτηρισμού του εδάφους, ήταν και η μέτρηση της περιεκτικότητας των δειγμάτων σε οργανική ύλη, η οποία εκφράζεται και ως ολικός οργανικός άνθρακας (Total Organic Carbon, TOC). Η σημασία αυτής της μέτρησης εξηγείται από το γεγονός ότι η οργανική ύλη του εδάφους δρα ως μέσο προσρόφησης για τις οργανικές ενώσεις, με συνέπεια η περιεκτικότητα των δειγμάτων σε TOC να επηρεάζει τη συγκέντρωση των υπό μελέτη συστατικών. Μεγάλη δηλαδή περιεκτικότητα σε οργανικό άνθρακα περιορίζει την ανάκτηση συστατικών του πετρελαίου από το εδαφικό δείγμα.

##### **4.10.1. Περιγραφή της μεθόδου.**

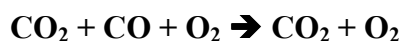
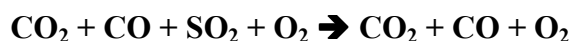
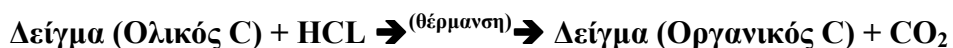
Για τον προσδιορισμό του οργανικού άνθρακα χρησιμοποιήθηκε ο επαγωγικός φούρνος της Leco<sup>35</sup> ( Induction Furnace HF 10 ), συνδεδεμένος με αναλυτή άνθρακα ( Gasometric Carbon Analyzer 572-100 ). Δύο ίσες ποσότητες (80-100 mg), από καθένα από τα 5 συνολικά δείγματα (S1F5, S1F4, S1F3, S2 και S4), ζυγίστηκαν και τοποθετήθηκαν σε χωνευτήριο καύσης. Με την πρώτη ποσότητα δείγματος θα υπολογιστεί ο ολικός άνθρακας και με τη δεύτερη ο ολικός οργανικός άνθρακας

Αρχικά, προστίθεται υδροχλωρικό οξύ 10 %, με παράλληλη θέρμανση για την απομάκρυνση του ανόργανου άνθρακα, κι έπειτα, το κάθε χωνευτήριο μαζί με το περιεχόμενο δείγμα ξεπλένονται αρκετές φορές με απιοντισμένο νερό, μέχρις ότου το μετρούμενο pH γίνει ουδέτερο (pH=6,7). Στη συνέχεια, προστίθεται στα δείγματα από 1 g περίπου σίδηρος (ελεύθερος C,S), ως επιταχυντής καύσης, καθώς και 1 g κασσιτέρου, που λειτουργεί ως συλλίπασμα. Τα δείγματα οδηγούνται στον επαγωγικό φούρνο, όπου καίγονται με τη βοήθεια ρεύματος οξυγόνου. Στην υψηλή θερμοκρασία που αναπτύσσεται, ο άνθρακας μετατρέπεται σε μονοξείδιο ή διοξείδιο του άνθρακα, το θείο σε διοξείδιο του θείου, ενώ ο σίδηρος μετατρέπεται σε στερεά οξείδια του σιδήρου.

Από την καύση, τα αέρια που φτάνουν στην προχοίδα του οργάνου, είναι το CO<sub>2</sub> και το O<sub>2</sub>. Στη συνέχεια, υπό την επίδραση της πίεσης οδηγούνται σ' ένα δοχείο που περιέχει KOH, όπου απορροφάται όλο το CO<sub>2</sub>, ενώ το O<sub>2</sub> μεταφέρεται στην προχοίδα. Το ύψος της στήλης του υγρού, πάνω από τη μηδενική ένδειξη, είναι ισοδύναμο με τον προσροφημένο όγκο του CO<sub>2</sub>, ο υπολογισμός του οποίου θα προσδιορίσει την περιεκτικότητα των δειγμάτων σε ολικό άνθρακα. Επειδή όμως τα αέρια αλλάζουν όγκο με τις μεταβολές της θερμοκρασίας και της πίεσης, η ένδειξη της προχοίδας διορθώνεται κάθε φορά μ' ένα συντελεστή που εξαρτάται από τις δύο αυτές παραμέτρους. Ακόμη μια διόρθωση γίνεται και με βάση πρότυπο δείγμα (standard), πριν τις αναλύσεις. Η ένδειξη του οργάνου για το πρότυπο αποτελεί έναν επιπλέον συντελεστή διόρθωσης.

Το πρότυπο αυτό δείγμα προκύπτει από την ανάμιξη 1 g σιδήρου που περικλείει κόκκους άνθρακα και 1 g κασσιτέρου, τα οποία τοποθετούνται όπως και τα δείγματα στο χωνευτήριο καύσης. Η ένδειξη της προχοίδας διορθώνεται ως προς το συντελεστή της πίεσης και της θερμοκρασίας, ο οποίος παρουσίαζε μια διακύμανση στην τιμή του κατά τη διάρκεια των αναλύσεων. Γι αυτό το λόγο, η μέτρηση του προτύπου δείγματος πραγματοποιείται στην αρχή και στο τέλος κάθε σειράς μετρήσεων για τα δείγματα, για τη βαθμονόμηση της συσκευής Leco.

Παρακάτω βλέπουμε συνοπτικά τις αντιδράσεις οι οποίες λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια του προσδιορισμού του TOC<sup>36</sup>:



#### 4.10.2. Πειραματικές μετρήσεις.

Η περιεκτικότητα % σε ολικό οργανικό άνθρακα ( C ) θα υπολογιστεί από την ένδειξη (e) της προχοίδας, αφού υποστεί πρώτα μια διόρθωση ως προς τα βάρη τόσο του πρότυπου, όσο και του κάθε δείγματος ξεχωριστά (w). Ο συντελεστής διόρθωσης που εξαρτάται από την πίεση και τη θερμοκρασία ανάλυσης, καθώς κι από τη μέτρηση του προτύπου δείγματος, βρέθηκε να είναι 0,225. Οι υπολογισμοί διενεργήθηκαν με βάση την ακόλουθη σχέση:

$$C (\%) = (e / w) * 0,225 * 100$$

Στον Πίνακα 4.18 που ακολουθεί φαίνονται αναλυτικά οι υπολογισμένες με την παραπάνω σχέση συγκεντρώσεις του κάθε εδαφικού δείγματος σε ολικό και οργανικό άνθρακα.

**Πίνακας 4.19.** Αποτελέσματα μετρήσεων ολικού οργανικού άνθρακα

Δείγμα	Ολικός Άνθρακας (% κ.β.)	Ολικός Οργανικός Άνθρακας (% κ.β.)	Εκτιμώμενο ολικό ποσοστό υδρογονανθράκων (%)
S1F5	19,65	12,60	14,49
S1F4	15,44	10,36	11,90
S1F3	14,50	9,12	10,49
S2	18,38	8,81	10,12
S4	13,27	6,57	7,50

Η τελική τιμή του συνολικού οργανικού άνθρακα μπορεί να δώσει και μια εκτίμηση για το συνολικό περιεχόμενο ποσοστό υδρογονανθράκων στο έδαφος, αν στη συνέχεια προστεθεί αναλογικά το αντίστοιχο περιεχόμενο ποσοστό του υδρογόνου κατά βάρος, που αντιστοιχεί στους δεσμούς άνθρακα-υδρογόνου στο πετρέλαιο.



Κατά προσέγγιση, η αναλογία άνθρακα / υδρογόνου στο συνολικό πετρέλαιο είναι 1 : 1,85 σ' επίπεδο ατόμων<sup>15</sup>. Κατά συνέπεια η αναλογία κατά βάρος μεταξύ τους διαμορφώνεται στο 12 : 1,85, άρα κάθε τιμή της στήλης του ολικού οργανικού άνθρακα στον Πίνακα 4.19 θα πρέπει να αυξηθεί κατά ένα ποσοστό (1,85/12)%. Για να δημιουργηθεί δηλαδή η στήλη του εκτιμώμενου ολικού ποσοστού υδρογονανθράκων στα δείγματα, θα πρέπει να προσαυξηθούν τα ανακτηθέντα ποσοστά ολικού οργανικού άνθρακα κατά 15 % περίπου. Μ' αυτόν τον τρόπο θα διαπιστωθεί η προσέγγιση του ολικού ποσοστού υδρογονανθράκων των εφαρμοσμένων μεθόδων εκχύλισης (Πίνακες 4.3, 4.5, 4.13). Τα αριθμητικά δεδομένα των τελευταίων είναι πολύ κοντά σ' αυτά που υπολογίστηκαν με τον παραπάνω τρόπο.

#### **4.11. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΣΥΝΟΛΙΚΟΥ ΘΕΙΟΥ**

Ένας ακόμη χαρακτηρισμός για τα εδαφικά δείγματα ήταν και ο προσδιορισμός του ολικού περιεχομένου θείου, αφού τα στερεά απόβλητα ενός διυλιστηρίου περιέχουν ικανές ποσότητες θείου. Επιπλέον, επειδή κατά την ανάλυση κάποιων δειγμάτων με το GC-MS είχαν εντοπιστεί ίχνη, αποφασίστηκε να προσδιοριστεί η περιεκτικότητα σε θείο για αρχικά κυρίως δείγματα που δεν είχαν υποστεί καμιά προκατεργασία. Για αυτά τα δείγματα θα υπήρχαν διαθέσιμες αρκετές πλέον μετρήσεις χαρακτηρισμού του εδάφους, όπως αυτή του ολικού άνθρακα, ή αυτή της θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης.

Για τον προσδιορισμό του συνολικού θείου στα δείγματα S2 και S4 που τελικά αναλύθηκαν, χρησιμοποιήθηκε, όπως και στην προηγούμενη παράγραφο, ο επαγωγικός φούρνος της Leco, συνδεδεμένος μ' ένα αυτόματο αναλυτή θείου (Sulfur titrator model 532-500). Σύμφωνα με τη μέθοδο<sup>37</sup>, προστίθεται στα δείγματα από 1 g σίδηρος, ως επιταχυντής καύσης, καθώς και 1 g χαλκού, που λειτουργεί ως συλλίπασμα. Στη συνέχεια, τα δείγματα οδηγούνται στον επαγωγικό φούρνο, όπου καίγονται με τη βοήθεια ρεύματος οξυγόνου. Στην υψηλή θερμοκρασία που

αναπτύσσεται, το θείο αντιδρά με το οξυγόνο και μετατρέπεται αρχικά σε τριοξείδιο και τελικά σε διοξείδιο του θείου.

Το τελευταίο αέριο της καύσης ογκομετρείται με πρότυπο διάλυμα ιωδικού καλίου με βάση ανάλογες διορθώσεις από τις ενδείξεις της προχοίδας για τα πρότυπα δείγματα και από τη θερμοκρασία και την πίεση, όπως στην Παράγραφο 4.11.

Η περιεκτικότητα % σε ολικό θείο ( S ) δίνεται από την ένδειξη ( e ) της προχοίδας, αφού υποστεί πρώτα μια διόρθωση ως προς τα βάρη ( της τάξης των 100 mgr ), τόσο του πρότυπου, όσο και του κάθε δείγματος ξεχωριστά ( w ). Ο συντελεστής διόρθωσης πίεσης, θερμοκρασίας και προτύπου δείγματος ήταν 1,18 και οι υπολογισμοί διενεργήθηκαν με βάση την ακόλουθη σχέση:

$$S (\%) = ( e / w ) * 1,18 * 100$$

Σύμφωνα με τα παραπάνω, προσδιορίστηκε τελικά το περιεχόμενο ποσοστό κατά βάρος του θείου στα δείγματα S2 και S4 και βρέθηκε να είναι **1,15 %** και **0,45 %** αντίστοιχα.

## 5. ΣΥΖΗΤΗΣΗ--ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Κατά τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας αυτής, εφαρμόστηκε μια σειρά πειραματικών διαδικασιών με τελικό σκοπό τον ποσοτικό και ποιοτικό προσδιορισμό των περιεχόμενων υδρογονανθράκων σε δείγματα εδαφών, συμπεριλαμβανομένων των ΠΑΥ. Για κάθε πειραματική μέθοδο που εφαρμόστηκε, επιχειρήθηκε προηγουμένως ένας αριθμός δοκιμαστικών προσεγγίσεων, μέσω αλλαγής κάποιων πειραματικών παραμέτρων σύμφωνα και με την αναδρομή στη σχετική βιβλιογραφία.

Τελικά, επιλέχθηκαν οι πλέον κατάλληλες διαδικασίες προκατεργασίας των δειγμάτων, ορυκτολογικού χαρακτήρισμού των εδαφών, και αναλυτικού προσδιορισμού των περιεχόμενων στο έδαφος συστατικών του πετρελαίου, που αποτελούσαν και την αιτία της ρύπανσης.

Όσον αφορά την ανάκτηση των περιεχόμενων υδρογονανθράκων στα εδαφικά δείγματα, δοκιμάστηκαν διαφορετικές μέθοδοι, ώστε να διαπιστωθεί η εφαρμοσιμότητά τους αλλά και η αποτελεσματικότητά τους. Τα εκχυλίσματα αναλύθηκαν με μεθόδους χρωματογραφικού διαχωρισμού, με σκοπό τον όσο καλύτερο καθαρισμό των δειγμάτων και το διαχωρισμό τους σε περισσότερα κλάσματα, ώστε να γίνει πιο εύκολη η ανάκτηση κι ανάλυση του αρωματικού, κι ιδιαίτερα του πολυαρωματικού κλάσματος.

Το περιεχόμενο ποσοστό πετρελαίου στα διαφορετικής κοκκομετρίας κλάσματα του εδάφους, καταδεικνύει ότι το κλάσμα με τους πλέον μικρούς κόκκους κατακρατεί τη μικρότερη συγκέντρωση συστατικών του πετρελαίου. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί από την περιορισμένη δυνατότητα έκθεσης αυτού του κλάσματος στους πετρελαϊκούς ρυπαντές<sup>38</sup>.

Ένα πολύ χρήσιμο εργαλείο ανάλυσης αποδείχτηκε και η υπέρυθρη φασματοσκοπία με τον ανιχνευτή IR, η οποία έδωσε συγκρίσιμα αποτελέσματα περιεχομένου ολικού ποσοστού υδρογονανθράκων για τα δείγματα σε σχέση μ' αυτά της εκχύλισης. Ωστόσο, κατέστη φανερό ότι η σωστή επιλογή του κατάλληλου πρότυπου μίγματος διαλυτών είναι ουσιαστική για την ανάκτηση αξιόπιστων δεδομένων, αφού η μέθοδος αυτή μπορεί να εφαρμοστεί με στόχο τη σύγκριση των μετρούμενων συνολικών περιεχομένων υδρογονανθράκων.

Συνοψίζοντας, στην παρούσα εργασία εκτιμήθηκε ο βαθμός και η σύσταση της ρύπανσης στο έδαφος. Τα αποτελέσματα αυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη μελέτη απορρύπανσης κι αποκατάστασης εδαφών επιβαρυσμένων σε απόβλητα διωλιστηρίων.

Μια συνέχεια στην κατεύθυνση της παρούσας εργασίας, θα μπορούσε να είναι η περαιτέρω διερεύνηση της αποτελεσματικότητας διαφορετικών διαλυτών εκχύλισης του πετρελαίου από το έδαφος. Επίσης, θα ήταν χρήσιμη η εφαρμογή νέων μεθόδων ανάλυσης των δειγμάτων, όπως η Πυρολυτική Χρωματογραφία. Με τη μέθοδο αυτή, επιτυγχάνεται ταυτόχρονα η αποδέσμευση του ρυπαντή από το έδαφος και ο ποσοτικός και ποιοτικός προσδιορισμός της σύστασής του.

Η συστηματική ωστόσο έρευνα, πέρα από τους στόχους της παρούσης διπλωματικής εργασίας, είναι απαραίτητη για να εξασφαλιστεί μεγαλύτερη εγκυρότητα στα συμπεράσματα που προκύπτουν, δεδομένου ότι μια δειγματοληψία με περιορισμένο αριθμό δειγμάτων σε μια χρονική στιγμή είναι ικανή να μας δώσει κάποια ενδεικτικά στοιχεία για την εκτίμηση της ρύπανσης του εδάφους.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 
- 1 Berset J.D., Ejem M., Holzer R. and Lischer P. Comparison of different drying, extraction and detection techniques for the determination of priority polycyclic aromatic hydrocarbons in background contaminated soil samples. *Analytica Chimica Acta* 383, 263, 1999.
  - 2 Zemanek G.M., Pollard J.T.S., Kenefick L.S. and Hrudey S.E. Multi-phase partitioning and co-solvent effects for polynuclear aromatic hydrocarbons (PAH) in authentic petroleum- and creosote-contaminated soils. *Envir. Pol.* 98, No 2, 239, 1997.
  - 3 Albaiges J. and Grimalt J. A Quality Assurance Study for the Analysis of Hydrocarbons in Sediments. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 31, 281, 1987.
  - 4 Morel G., Samhan O., Literathy P., Al-Hashash H., Moulin L., Saeed T., Al-Matrouk K., Martin-Bouyer M., Paturel L., Jarosz J., Vial M., Combet E., Fachinger C. and Suptil J. Evaluation of chromatographic and spectroscopic methods for the analysis of petroleum-derived compounds in the environment. *Fresenius J. Anal. Chem.* 339, 699, 1991.
  - 5 Field Screening Method for Total Petroleum Hydrocarbons (TPH) in Soil. Laboratory Application Data 001–029.
  - 6 Romero T.M. and Ferrer N. Determination of oil and grease by solid phase extraction and infrared spectroscopy. *Anal. Chim. Acta* 395, 77, 1999.
  - 7 Pollard J.T.S and Hrudey S.E. Hydrocarbons Wastes at Petroleum and Creosote-Contaminated Sites: Rapid Characterisation of Component Classes by Thin-Layer Chromatography with Flame Ionization Detection. *Environ. Sci. Technol.* 26, 2528, 1992.
  - 8 Optimized Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) Separations Using the HP 6890 and 5890 Series GC. Hewlett Packard, Application Note 228, 1998.
  - 9 Saim N., Dean J.R., Abdullah M. P. and Zuriati Z. An Experimental Design Approach for the determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Highly Contaminated Soil Using Accelerated Solvent Extraction. *Anal. Chem.* 70, 420, 1998.
  - 10 M.Li and R.B. Jones, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 18, 41, 1990.

- 
- 11 J.D.Berset, R.Holzer. *Int.J. Environ. Anal. Chem.* 59, 145, 1995.
- 12 J.Jacob, W.Karcher, J.J.Belliardo and A. Boenke. *Fresenius J. Anal. Chem.* 340, 755, 1991.
- 13 J.D.Berset, R.Holzer and H.Hani. *J. Chromatography A* 823, 179, 1998.
- 14 R. Becker, W.Luther. *2 Anwendertreffen SFE/ASE/XSE*, Berlin, 1997.
- 15 Stephen M. Testa, Duane L. Winegardner. *Restoration of Petroleum Contaminated Aquifers*. Lewis Publishers, 30, 199.
- 16 EPA method 3561, Revision 0, Jan. 1995.
- 17 E.R. Noordkamp, J.T.C. Grotenbuis and W.U. Rilkos. Selection of an efficient extraction method for the determination of PAH in contaminated soils and sediments. *Chemosphere*, Vol. 35, No 9, pp 1907, Netherlands, 1997.
- 18 Hazardous Materials Response and Assessment Division, National Oceanic and Atmospheric Administration, Seattle, Washington. *An Introduction to Oil Spill Physical and Chemical Processes and Information Management*, April 1992.
- 19 J. Barec, V. Mejstrik, A. Muck and J. Zima. Polarographic and Voltammetric Determination of Chemical Carginogens. *Anal. Chem.* Vol 30, 37, 2000.
- 20 Βεν. Γ. Κατσούλη. Μελέτη των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων σε εδαφικά δείγματα της πόλης των Χανίων. Διπλωματική εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά 1998.
- 21 New Jersey Register, Site Remediation Program. Cleanup Standards for Contaminated Sites, proposed new rules: NJAC 7:26D, Febr.3, 1992.
- 22 Μ. Στειακάκης. Κοκκομετρική Ανάλυση Εδαφών. Σημειώσεις Τεχνικής Γεωλογίας, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά 1996.
- 23 Γ. Κωστάκης. Περιθλασιμετρία Ακτίνων Χ. Σημειώσεις Ακτινοσκοπίας Κρυστάλλων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά 1992.
- 24 Μ. Ο. Petropoulou, Α. Lampropoulou, Η. Becker and W. Spyra. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in wooden railway beams impregnated with coal tar: Extraction and quantification by GC-MS. 4<sup>th</sup> International Conference for the Environment, Thessaloniki, June, 1999.
- 25 Haeseler F., Blanchet D., Druelle V. and Vandecasteele J.P. Analytical characterization of contaminated soil from former manufactured gas plant *Envir. Science & Technol.* 33, No6, 825, 1999.

- 
- 26 Domeno C. and Nerin C. Determination of polyaromatic hydrocarbons and some related compounds in industrial waste oils by GPC-HPLC-UV. *Analyst* 124, 67, 1999.
- 27 J. R. Ferraro et al. *Fourier Transform IR Spectroscopy: Application to chemical systems*, Academic Press, New York, 1985.
- 28 L. J. Bellamy. *The Infrared Spectra of Complex Molecules*. Methuen, London, 1981.
- 29 American Petroleum Institute Publication No. 4449. Health and Environmental Sciences Department.
- 30 P. G. Lillis. *Selected Methods of the Organic Geochemistry Laboratory*. Energy Resources Program, US Geological Survey, Lakewood, Colorado, Dec. 1996.
- 31 M. Remmler, F.-D. Kopinke and U. Stottmeister. Thermoanalytical methods for characterizing hydrocarbon–sludge–soil mixtures. *Thermochimica Acta*, 263, 101, 1995.
- 32 Page, Miller and Keeney. *Methods of Soil Analysis*, part 2.
- 33 E. Jacob, O. Faix, F. Till and T. Szekely. Thermogravimetric Analysis of contaminated soils. *Anal. Appl. Pyrolysis*, 25, 185, 1993.
- 34 F. D. Kopinke and M. Remmler. Thermoanalytical methods for characterizing contaminated soil mixtures. *Thermochimica Acta*, 263, 123, 1995.
- 35 Pecsok, Shields, Cairus and Mc William. *Modern Methods of Chemical Analysis*, Second Edition.
- 36 Α. Φώσκολος. *Εργαστηριακές Ασκήσεις Ανόργανης Γεωχημείας*. Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων. Χανιά, 1996.
- 37 Θ. Μ. Χατζηγιάννου. *Εργαστηριακές ασκήσεις ποσοτικής Αναλυτικής Χημείας*.
- 38 V Tomos, K. Anyfantaki, N. Passadakis, N. Varotsis. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in oil contaminated soil. 5<sup>th</sup> International Conference for the Environment, Thessaloniki, August 28-31, 2000.