



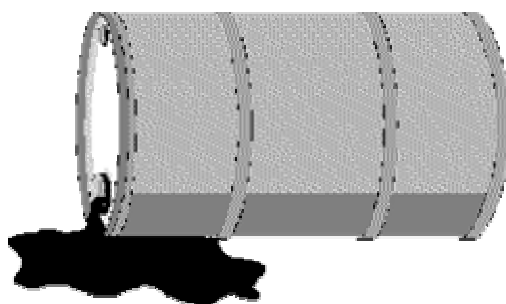
ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΠΜΣ: «ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΚΑΙ ΥΓΕΙΟΝΟΜΙΚΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ»

Θέμα μεταπτυχιακής διατριβής:

**«Προσδιορισμός και αξιολόγηση ρύπανσης υπεδάφους σε
δυλιστήριο πετρελαίου με χρήση τεχνικών fingerprinting
και πολυπαραμετρικής ανάλυσης»**



ΚΑΝΕΛΛΟΠΟΥΛΟΥ ΓΕΩΡΓΙΑ

Εξεταστική επιτροπή:

Επιβλέπων καθηγητής: Ε. ΓΙΔΑΡΑΚΟΣ

Συμβουλευτική επιτροπή: Ν. ΚΑΛΟΓΕΡΑΚΗΣ

Ν. ΠΑΣΑΔΑΚΗΣ

ΧΑΝΙΑ

ΝΟΕΜΒΡΙΟΣ 2004

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	1
ABSTRACT.....	2
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	4
1.1 ΤΙ ΕΙΝΑΙ ΕΝΑ ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΟ;	5
1.2 ΠΑΡΑΓΟΜΕΝΟΙ ΡΥΠΑΝΤΕΣ ΑΠΟ ΤΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΕΝΟΣ ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΟΥ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ	7
1.3 ΥΠΟΓΕΙΕΣ ΑΠΟΘΗΚΕΥΤΙΚΕΣ ΔΕΞΑΜΕΝΕΣ (UNDERGROUND STORAGE TANKS, USTs).....	9
1.4 ΣΥΝΟΠΤΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ ΤΟΥ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΟΣ ΤΩΝ ΔΙΑΡΡΟΩΝ	11
1.5 ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΟΥ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΟΣ ΤΩΝ ΔΙΑΡΡΟΩΝ	12
2. ΡΥΠΑΝΣΗ ΑΠΟ ΤΗ ΔΙΑΡΡΟΗ ΑΡΓΟΥ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ ΚΑΙ ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΣΤΟ ΥΠΕΔΑΦΟΣ.....	14
2.1 ΤΟ ΑΡΓΟ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟ ΚΑΙ ΤΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΔΙΥΛΙΣΗΣ ΤΟΥ	15
2.2 ΤΟ ΥΠΕΔΑΦΟΣ	18
2.2.1 Τα γεωλογικά υλικά	18
2.2.2 Οι κύριες ιδιότητες των γεωλογικών υλικών	19
2.2.2.1 Το πορώδες.....	19
2.2.2.1 Η υδραυλική αγωγιμότητα	20
2.3 ΦΥΣΙΚΕΣ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ ΠΟΥ ΚΑΘΟΡΙΖΟΥΝ ΤΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΤΟΥΣ ΣΤΟ ΥΠΕΔΑΦΟΣ.....	21
2.3.1 Ισοδύναμος αριθμός ανθράκων (EC)	22
2.3.2 Συντελεστής προσρόφησης εδάφους-νερού, K_s	24
2.3.3 Συντελεστής κατανομής οργανικού άνθρακα, K_{oc}	24
2.3.4 Συντελεστής κατανομής οκτανόλης-νερού, K_{ow}	25
2.3.5 Ο νόμος του Henry	25
2.3.6 Ικανότητα διάχυσης στον αέρα, D_{air}	26
2.3.7 Ικανότητα διάχυσης στο νερό, D_{wat}	26
2.4 ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΤΩΝ ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΩΝ ΡΥΠΑΝΤΩΝ ΣΤΟ ΥΠΕΔΑΦΟΣ	27
2.4.1 Μεταφορά στην ακόρεστη ζώνη.....	28
2.4.2 Μεταφορά στην κορεσμένη ζώνη.....	33
2.5 ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΤΩΝ ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΩΝ ΡΥΠΑΝΤΩΝ ΣΤΟ ΥΠΕΔΑΦΟΣ	35
2.5.1 Περιγραφή των φάσεων.....	35
2.5.2 Η σχέση μεταξύ των φάσεων	37
2.6 ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΑΠΟΔΟΜΗΣΗΣ ΤΩΝ ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΩΝ ΡΥΠΑΝΤΩΝ ΣΤΟ ΥΠΕΔΑΦΟΣ..	40
2.6.1 Βιοαποδόμηση	41
2.6.2 Εξάτμιση.....	42
2.6.3 Απορρόφηση (absorption) και προσρόφηση (adsorption)	44
2.6.4 Διάλυση στο υπόγειο νερό.....	46
2.6.5 Χημικές αντιδράσεις	47
3. Η ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΩΝ ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΩΝ ΡΥΠΑΝΤΩΝ- ΥΔΡΟΓΕΩΛΟΓΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΟΥ ΥΠΕΔΑΦΟΥΣ ΤΟΥ ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΟΥ-ΠΛΑΝΟ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ	48
3.1 ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΜΕΛΕΤΗΣ.....	49
3.2 ΣΤΟΧΟΣ ΤΗΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ.....	50

3.2.1 Ταξινόμηση μεθόδων χημικής ανάλυσης	51
3.3 ΥΔΡΟΓΕΩΛΟΓΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΟΥ ΥΠΕΔΑΦΟΥΣ ΤΟΥ ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΟΥ	52
3.4 ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ	53
3.4.1 Δειγματοληψία ελεύθερης ελαιώδους φάσης.....	53
3.4.2. Δειγματοληψία υπόγειου νερού.....	57
3.4.3 Δειγματοληψία εδαφικού αέρα.....	61
3.4.4 Δειγματοληψία εδάφους.....	64
3.5 ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ: ΑΠΟ ΤΗ ΣΥΛΛΟΓΗ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΣΤΟΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΤΩΝ ΠΡΟΣ ΑΝΑΛΥΣΗ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ	66
4. ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΕΛΕΥΘΕΡΗΣ ΕΛΑΙΩΔΟΥΣ ΦΑΣΗΣ	72
4.1 ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΤΟΥ ΧΗΜΙΚΟΥ ΑΠΟΤΥΠΩΜΑΤΟΣ.....	73
4.1.1 Μη ειδικές μέθοδοι.....	73
4.1.2 Ειδικές μέθοδοι	74
4.2 ΤΟ ΧΗΜΙΚΟ ΑΠΟΤΥΠΩΜΑ ΤΩΝ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ-ΡΥΠΑΝΤΩΝ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΤΗΣ ΑΕΡΙΑΣ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑΣ-ΑΝΙΧΝΕΥΤΗ ΙΟΝΙΣΜΟΥ ΦΛΟΓΑΣ	74
4.3 ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΕΛΕΥΘΕΡΗΣ ΦΑΣΗΣ ΜΕ ΑΕΡΙΑ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ (GC) ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΤΟΥ ΧΗΜΙΚΟΥ ΑΠΟΤΥΠΩΜΑΤΟΣ (GC-FINGERPRINTING).....	80
4.4 ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΕΛΕΥΘΕΡΗΣ ΦΑΣΗΣ ΜΕ ΥΓΡΗ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ ΠΗΚΤΗ (GPC) ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΤΟΥ ΧΗΜΙΚΟΥ ΑΠΟΤΥΠΩΜΑΤΟΣ (GPC- FINGERPRINTING)	82
4.4.1 Σύντομη περιγραφή της μεθόδου GPC	82
4.5 ΑΠΟΤΥΠΩΣΗ (FINGERPRINTING) ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΤΗΣ ΕΛΕΥΘΕΡΗΣ ΕΛΑΙΩΔΟΥΣ ΦΑΣΗΣ ΜΕ ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΥΡΙΩΝ ΣΥΝΙΣΤΩΣΩΝ (PCA).....	84
4.6 ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΕΛΕΥΘΕΡΗΣ ΕΛΑΙΩΔΟΥΣ ΦΑΣΗΣ ΜΕ GC-MS ΓΙΑ ΤΟΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΠΟΛΥΑΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ (PAH).....	91
4.5.1 Περιγραφή της αναλυτικής διαδικασίας προσδιορισμού PAH στην ελαιώδη φάση	95
4.7 ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΕΛΕΥΘΕΡΗΣ ΕΛΑΙΩΔΟΥΣ ΦΑΣΗΣ ΜΕ ΘΕΡΜΙΚΗ ΕΚΡΟΦΗΣΗ ΚΑΙ ΑΕΡΙΑ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ ΓΙΑ ΤΟΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΤΩΝ ΠΗΤΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ (VOCs)	102
4.7.1 Περιγραφή της αναλυτικής διαδικασίας προσδιορισμού VOCs στην ελαιώδη φάση.....	103
5. ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΥΠΟΓΕΙΟΥ ΝΕΡΟΥ.....	106
5.1 ΑΝΑΛΥΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΡΗ ΣΤΟ ΥΠΟΓΕΙΟ ΝΕΡΟ	107
5.1.1 Εισαγωγή.....	107
5.1.2 Εκχύλιση των περιεχόμενων πετρελαϊκών υδρογονανθράκων με διαλύτη τετραχλωράνθρακα.....	111
5.1.3 Προσδιορισμός εκχυλισμένων υδρογονανθράκων με χρήση της φασματοσκοπίας υπέρυθρου	112
5.1.4 Καμπύλη βαθμονόμησης.....	117
5.2.4 Αποτελέσματα προσδιορισμού ΤΡΗ.....	120
5.3 ΑΝΑΛΥΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΠΟΛΥΑΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ (PAH) ΣΤΟ ΥΠΟΓΕΙΟ ΝΕΡΟ.....	122
5.3.1 Εισαγωγή.....	122
5.3.2 Περιγραφή της αναλυτικής διαδικασίας προσδιορισμού PAH στο νερό.....	122
5.4 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΒΤΕΧ ΣΤΟ ΥΠΟΓΕΙΟ ΝΕΡΟ	127
5.4.1 Εισαγωγή.....	127
5.4.2 Περιγραφή του προσδιορισμού ΒΤΕΧ στο υπόγειο νερό.....	128

6. ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΕΛΑΦΟΥΣ ΚΑΙ ΕΛΑΦΙΚΟΥ ΑΕΡΑ.....	144
6.1 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΟΛΙΚΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΩΝ	
ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ ΣΕ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΕΛΑΦΟΥΣ	145
6.1.1 Εισαγωγή.....	145
6.1.2 Εκχύλιση των περιεχόμενων πετρελαϊκών υδρογονανθράκων.....	145
6.1.3 Ποσοτικός προσδιορισμός των περιεχόμενων πετρελαϊκών υδρογονανθράκων	146
6.2 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΟΛΙΚΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΩΝ	
ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ ΣΕ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΕΛΑΦΙΚΟΥ ΑΕΡΑ	150
7. ΕΡΜΗΝΕΙΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	154
7.1 ΕΡΜΗΝΕΙΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ GC	155
7.2 ΕΡΜΗΝΕΙΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ GPC.....	158
7.3 ΕΡΜΗΝΕΙΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ PCA.....	161
7.4 ΕΡΜΗΝΕΙΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΡΑΗ ΚΑΙ VOC ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΣΤΗΝ ΕΛΕΥΘΕΡΗ ΕΛΑΙΩΔΗ ΦΑΣΗ	163
7.5 ΕΡΜΗΝΕΙΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΡΗ ΣΤΟ ΥΠΟΓΕΙΟ ΝΕΡΟ...	165
7.6 ΕΡΜΗΝΕΙΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΒΤΕΧ ΣΤΟ ΥΠΟΓΕΙΟ ΝΕΡΟ	167
7.7 ΕΡΜΗΝΕΙΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΡΑΗ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΣΤΟ ΥΠΟΓΕΙΟ ΝΕΡΟ.....	168
7.8 ΕΡΜΗΝΕΙΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΡΗ ΣΤΟΝ ΕΛΑΦΙΚΟ ΑΕΡΑ	169
7.9 ΕΡΜΗΝΕΙΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΡΗ ΣΤΟ ΕΛΑΦΟΣ.....	170
8. ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΗΣ ΥΠΑΡΧΟΥΣΑΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ	
ΡΥΠΑΝΣΗΣ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	173
8.1 ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΗΣ ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΟΤΗΤΑΣ ΤΗΣ ΥΠΑΡΧΟΥΣΑΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ	
ΡΥΠΑΝΣΗΣ.....	174
8.2 ΧΡΗΣΙΜΑ ΚΡΙΤΗΡΙΑ ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑΣ.....	176
8.3 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ.....	177
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	179

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η διαρροή πετρελαιοειδών στο υπέδαφος των εγκαταστάσεων διυλιστηρίου κυρίως από τις αποθηκευτικές δεξαμενές και τις σωληνώσεις αποτελεί μια από τις κύριες πηγές πετρελαϊκών υδρογονανθράκων στο περιβάλλον. Οι πετρελαϊκοί υδρογονάνθρακες συναντώνται στο υπέδαφος ως:

1. ελεύθερη ελαιώδης φάση
2. αέρια φάση στους πόρους της ακόρεστης ζώνης
3. διαλυμένα συστατικά στο νερό της κορεσμένης ζώνης
4. προσροφημένα συστατικά στα εδαφικά σωματίδια.

Στην παρούσα διατριβή μελετάται λεπτομερώς:

- η σύσταση της ελεύθερης ελαιώδους φάσης των υδρογονανθράκων στο υπέδαφος με τη χρήση της τεχνικής του fingerprinting και πραγματοποιείται συσχέτισή της με τα προϊόντα του διυλιστηρίου με χρήση τεχνικών πολυπαραμετρικής ανάλυσης δεδομένων,
- η επιβάρυνση του υπόγειου υδροφορέα προσδιορίζοντας τη συνολική συγκέντρωση υδρογονανθράκων (TPH),
- η επιβάρυνση του υπόγειου υδροφορέα με τοξικά συστατικά, όπως είναι τα πτητικά συστατικά βενζόλιο, τολουόλιο, αιθύλ-βενζόλιο και ξυλόλιο (BTEx) και οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAH),
- η επιβάρυνση του εδάφους της ακόρεστης ζώνης προσδιορίζοντας τη συνολική συγκέντρωση υδρογονανθράκων (TPH),
- η επιβάρυνση του εδαφικού αέρα της ακόρεστης ζώνης προσδιορίζοντας τη συνολική συγκέντρωση υδρογονανθράκων (TPH).

Ιδιαίτερα η ποιοτική παρακολούθηση με τη βοήθεια του χημικού χαρακτηρισμού (fingerprinting) της ελεύθερης φάσης των πετρελαϊκών υδρογονανθράκων στο υπέδαφος είναι απαραίτητη για τον εντοπισμό των επιμέρους εστιών διαρροής αλλά και για την επιλογή της κατάλληλης τεχνολογίας απορρύπανσης. Τέλος τα αποτελέσματα χρησιμοποιούνται επίσης για την αξιολόγηση της επικινδυνότητας της υπάρχουσας κατάστασης ρύπανσης στο υπέδαφος του διυλιστηρίου.

ABSTRACT

Oil spill in the subsurface of a refinery from underground storage tanks and pipelines is the main source of petroleum hydrocarbons in the environment. Petroleum hydrocarbons may partition into four phases in the subsurface:

1. as free phase product
2. as vapor phase in soil gas
3. as aqueous phase (dissolved in groundwater)
4. as adsorbed constituents onto soil particles including organic matter

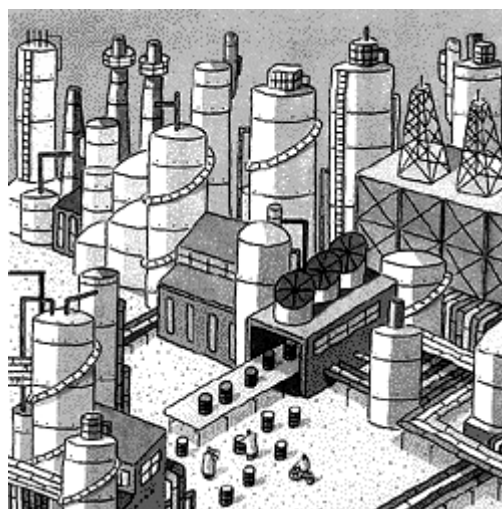
In this study the following experimental analyses were carried out:

- chemical analysis of samples of free phase product from the subsurface of the refinery using the fingerprinting technique for correlating each of the sample with specific streams of the refinery using multivariate data analysis
- measurements of TPH, BTEX and PAH concentration in samples of groundwater for estimating the extent of contamination
- measurements of TPH concentration in samples of soil and soil gas for estimating the extent of contamination

The results were used for the estimation of the total contamination of the subsurface and for the risk assessment. Chemical characterization or “fingerprinting” of leaked crude oil or refined products was important in identifying the source of the leakage and in selecting the appropriate remediation technology.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η συγκεκριμένη διατριβή πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο «Ανάλυσης ρευστών και πυρήνων υπόγειων ταμιευτήρων» του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων. Καταρχήν θα ήθελα να ευχαριστήσω τον αναπληρωτή καθηγητή του τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος κ.Γιδαράκο Ευάγγελο για την επιλογή του θέματος και για την επίβλεψη της παρούσας διατριβής. Ευχαριστώ επίσης το λέκτορα του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων κ. Πασαδάκη Νικόλαο για τη συνεχή και πολύτιμη βοήθειά του κατά τη διάρκεια των χημικών αναλύσεων καθώς και τον καθηγητή του τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος κ. Καλογεράκη Νικόλαο για την συμμετοχή του στην τριμελή επιτροπή αξιολόγησης. Τέλος ευχαριστώ την κ. Χαμηλάκη Ελένη, χημικό του εργαστηρίου στο οποίο πραγματοποιήθηκε η διεξαγωγή των πειραμάτων για την επίσης πολύτιμη βοήθειά της κατά τη διάρκεια των χημικών αναλύσεων.

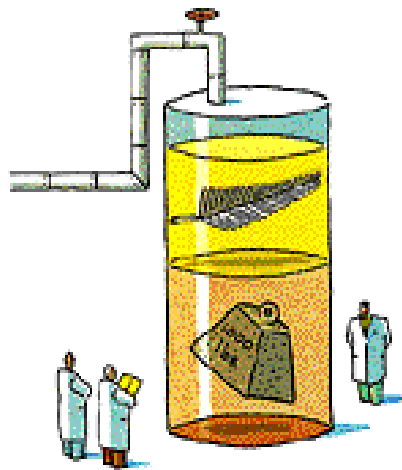


1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Τι είναι ένα διυλιστήριο;

Το διυλιστήριο είναι μια εγκατάσταση στην οποία το αργό πετρέλαιο μετατρέπεται σε διάφορα χρήσιμα προϊόντα και κυρίως σε καύσιμα όπως βενζίνη, κηροζίνη, πετρέλαιο κίνησης και θέρμανσης κ.ά. Συνοπτικά πραγματοποιούνται τα εξής τρία στάδια επεξεργασίας: **ο διαχωρισμός των κλασμάτων πετρελαίου, η μετατροπή τους σε προϊόντα υψηλής αξίας και η τελική τους επεξεργασία.**

Ο διαχωρισμός των κλασμάτων πραγματοποιείται με την απόσταξη του αργού πετρελαίου σε διάφορες θερμοκρασίες. Η απόσταξη αποτελεί τη συνηθέστερη τεχνική διαχωρισμού μιγμάτων τα συστατικά των οποίων εμφανίζουν διαφορές στα σημεία ζέσεώς των και είναι σταθερά στις θερμοκρασίες που απαιτούνται για το διαχωρισμό. Η αύξηση του μοριακού βάρους οδηγεί στη μείωση της πτητικότητας για τους υδρογονάνθρακες της ίδιας ομόλογης σειράς με αποτέλεσμα τα ελαφριά συστατικά να συναντώνται στην κορυφή της αποστακτικής στήλης και τα βαριά στο κάτω μέρος της (Εικόνα 1.1).



Εικόνα 1.1: Διαχωρισμός ελαφριών και βαριών κλασμάτων στη στήλη απόσταξης

Τα ελαφρύτερα κλάσματα όπως η βενζίνη εξατμίζονται και φτάνουν στην κορυφή της στήλης όπου και συμπυκνώνονται. Τα μεσαία κλάσματα όπως η κηροζίνη και το ντίζελ παραμένουν στη μέση της στήλης και προς τα κάτω παρευρίσκονται τα πιο

βαριά κλάσματα. Τα βαρύτερα κλάσματα με τα υψηλότερα σημεία ζέσεως (350-400°C) παραμένουν στο κατώτατο επίπεδο της στήλης και καλούνται υπόλειμμα.

Η μετατροπή των βαρέων κλασμάτων της απόσταξης σε υψηλής αξίας προϊόντα πραγματοποιείται συνήθως με τη διάσπαση των σύνθετων μορίων υδρογονανθράκων σε πιο απλά με χαμηλότερα σημεία ζέσεως. Για τη μετατροπή αυτή εφαρμόζονται υψηλές θερμοκρασίες (πάνω από 230°C) σε διάφορες πιέσεις με τη χρήση ή όχι καταλυτών (**cracking**) (εικόνα 1.2). Η διάσπαση με τη χρήση υδρογόνου σαν καταλύτη για την εξασφάλιση των χημικών αντιδράσεων είναι γνωστή σαν hydrocracking.



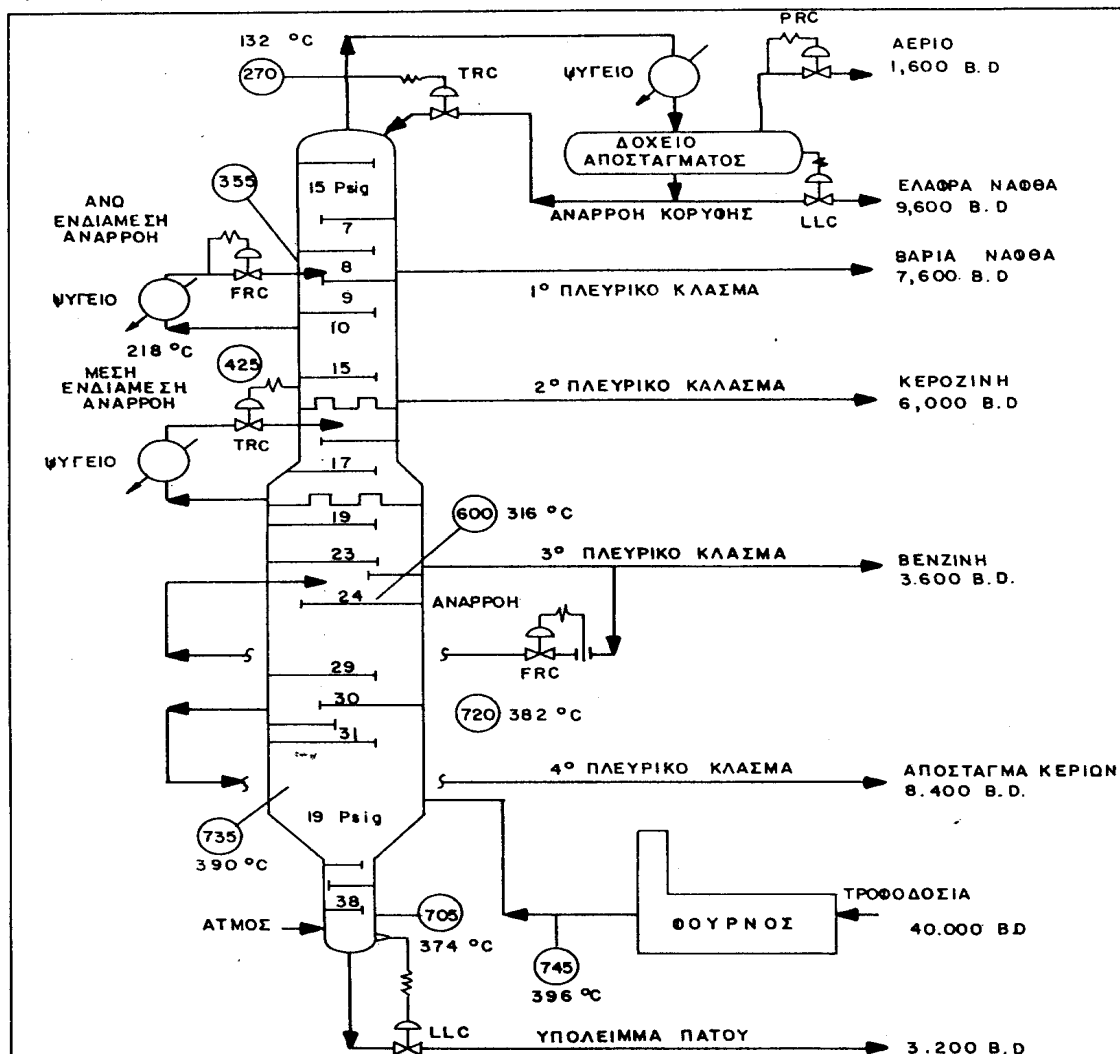
Εικόνα 1.2: Διάσπαση των βαρέων μορίων υδρογονανθράκων σε ελαφρύτερα

Το υπόλειμμα της αποστακτικής στήλης μετατρέπεται και αυτό με την εφαρμογή θέρμανσης και μετρίων πιέσεων μέσω του coker σε ελαφρύτερα κλάσματα και σε ένα συστατικό που μοιάζει με κοκ και χρησιμοποιείται σαν βιομηχανικό καύσιμο. Μια επιπλέον σημαντική διαδικασία σε αυτό το στάδιο είναι η αλκυλίωση κατά την οποία τα αέρια παραπροϊόντα που παράγονται στη διαδικασία του cracking συνδυάζονται για την παραγωγή συστατικών βενζίνης. Τέλος πραγματοποιείται και η αναμόρφωση (reforming) του κλάσματος της naphtha, το οποίο είναι ένα ελαφρύ κλάσμα με σχετικά χαμηλή αξία σε συστατικά βενζίνης με υψηλά ποσοστά οκτανίων.

Η τελική επεξεργασία των παραγόμενων κλασμάτων αφορά στη μίξη τους με διάφορα προσθετικά ώστε να επιτευχθούν τα απαιτούμενα ποιοτικά επίπεδα ανάλογα με τη χρήση για την οποία προορίζονται (Jones, 1995).

Μια σχηματική περιγραφή της ατμοσφαιρικής απόσταξης παρουσιάζεται στην εικόνα

1.3 παρακάτω:



Εικόνα 1.3: Σχηματικό διάγραμμα ατμοσφαιρικής απόσταξης

1.2 Παραγόμενοι ρυπαντές από τη λειτουργία ενός διυλιστηρίου πετρελαίου

Τα διυλιστήρια πετρελαίου κατά τη λειτουργία τους ρυπαίνουν τον αέρα, το έδαφος και το νερό. Οι αέριες εκπομπές αποτελούνται από διάφορα βλαβερά για την υγεία αέρια όπως το διοξείδιο του θείου (SO_2), το διοξείδιο του αζώτου (NO_2), το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), το μονοξείδιο του άνθρακα (CO), το μεθάνιο (CH_4), διοξίνες, βενζόλιο, υδροφθόριο και στοιχειακό χλώριο. Τα αέρια αυτά με την ατμοσφαιρική υγρασία και το νερό της βροχής δημιουργούν οξέα ρυπαίνοντας το έδαφος και το υπόγειο νερό (Kalabokas et al., 2001).

Επιπλέον ρύπανση προκαλούν τα επικίνδυνα απόβλητα που παράγονται από το διυλιστήριο τα οποία περιλαμβάνουν:

Ελαιώδεις ιλύες οι οποίες προέρχονται από:

- την επεξεργασία υγρών αποβλήτων, τα οποία προκύπτουν από τα διάφορα στάδια της παραγωγικής διαδικασίας
- τις δεξαμενές αποθηκεύσεως πετρελαίου
- την επεξεργασία ερμάτων από τα δεξαμενόπλοια μεταφοράς των πετρελαιοειδών

Μικρές ποσότητες ιλύος τετρααιθυλιούχου μολύβδου, οι οποίες συλλέγονται περιοδικά από τον πυθμένα δεξαμενών μολυβδούχου βενζίνης.

Τα ανωτέρω απόβλητα αποθηκεύονται προσωρινά σε χώρους εντός των διυλιστηρίων. Συχνά οι ιλύες τετρααιθυλιούχου μολύβδου αποστέλλονται σε άλλες χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης για θερμοκαταστροφή (Βουδριάς, 2001).

Τα πιο κοινά ατυχήματα που συμβαίνουν σε ένα διυλιστήριο και οδηγούν σε εκτεταμένη ρύπανση είναι οι εκρήξεις, οι πυρκαγιές και οι διαρροές πετρελαίου στο υπόγειο περιβάλλον από τις υπόγειες αποθηκευτικές δεξαμενές και από τους αγωγούς μεταφοράς. Οι δεξαμενές αυτές τοποθετούνται στο υπέδαφος προς αποφυγήν πυρκαγιάς. Ένας μεγάλος αριθμός τέτοιων δεξαμενών υπάρχει στα βενζινάδικα για την υπόγεια αποθήκευση βενζίνης. Υπόγειες ή επίγειες δεξαμενές αποθήκευσης καυσίμων υπάρχουν επίσης σε αεροδρόμια και στρατιωτικές εγκαταστάσεις. Η ρύπανση που προκαλείται είναι πολύπλοκη και η αποκατάστασή της δύσκολη. Αυτό συμβαίνει διότι όπως θα περιγραφεί στη συνέχεια οι πετρελαϊκοί ρυπαντές κατανέμονται σε διάφορες φάσεις στο υπέδαφος, αλλάζουν χημική σύσταση και γίνονται πιο τοξικοί λόγω των μηχανισμών αποδόμησης και μεταφέρονται σε μεγάλες αποστάσεις αν βρουν το κατάλληλο εδαφικό υπόστρωμα

1.3 Υπόγειες αποθηκευτικές δεξαμενές (Underground Storage Tanks, USTs)

Σαν υπόγειες αποθηκευτικές δεξαμενές ορίζονται οι δεξαμενές οι οποίες συνδέονται με υπόγειες σωληνώσεις και το 10% του όγκου τους βρίσκεται κάτω από το έδαφος (40 CFR Part 280, US EPA, 1988). Οι κανονισμοί που θεσπίστηκαν από την US EPA το 1988 αφορούν τέτοιες δεξαμενές που περιέχουν πετρελαιοειδή, επικίνδυνες ουσίες όπως διαλύτες, μεθανόλη και αιθυλ-γλυκόλη.

Στις υπόγειες αποθηκευτικές δεξαμενές μερικές φορές συμβαίνουν διαρροές με αποτέλεσμα οι αποθηκευμένες ουσίες να ελευθερώνονται στο έδαφος και στο υπόγειο νερό (εικόνα 1.4). Υπάρχουν τέσσερις βασικές αιτίες για τις διαρροές αυτές:

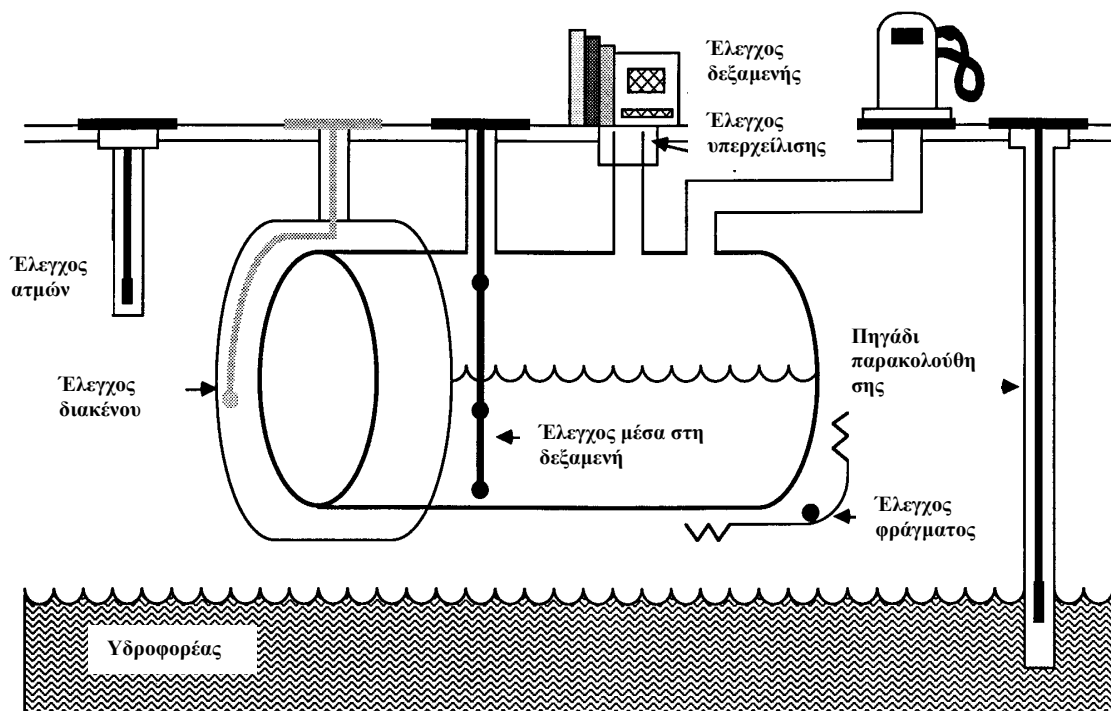
- Δεν λαμβάνονται υπόψη τα κατάλληλα αντιδιαβρωτικά μέτρα των υλικών κατασκευής τους.
- Λάθη κατά την εγκατάσταση όπως η μη καλή επαφή των υπόγειων σωληνώσεων.
- Υπερχείλιση επειδή κάποια δίοδος μπορεί να έφραξε. Επίσης απότομη έκλυση ουσιών λόγω κακής αποσύνδεσης βανών.
- Αστοχία των υπόγειων σωληνώσεων λόγω του επιφανειακού φορτίου ή των κινήσεων της γης (US EPA, 1988).



Εικόνα 1.4: Διαρροή η οποία εντοπίζεται από το πορτοκαλί χρώμα που φαίνεται στο νερό (US Army Corps of Engineers, Huntington, District)

Για την αποφυγή τέτοιων προβλημάτων έχουν προταθεί τα εξής από την US EPA:

- Προστασία των υλικών κατασκευής των υπαρχόντων δεξαμενών και των σωληνώσεων από τη διάβρωση. Οι νεότερες εγκαταστάσεις θα πρέπει να κατασκευάζονται από υλικά που ανθίστανται στην επίδραση της διάβρωσης π.χ. πλαστικό ενισχυμένο με γυάλινες ίνες (US EPA, 1994).
- Έλεγχος διαρροών στις δεξαμενές μια φορά το μήνα με έλεγχο των ατμών στο έδαφος, με έλεγχο του υπόγειου νερού, με έλεγχο μέσα στη δεξαμενή και με άλλες εγκεκριμένες μεθόδους ελέγχου. Το σύνολο των παραπάνω ελέγχων παρουσιάζεται στην Εικόνα 1.5 παρακάτω:

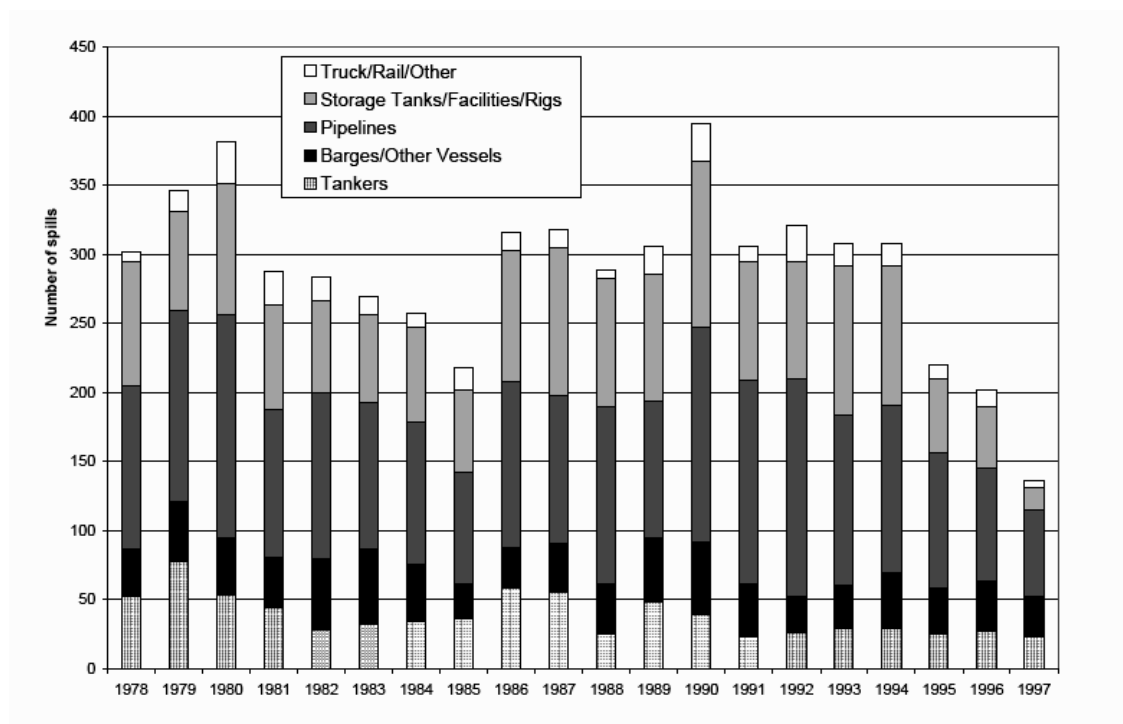


Εικόνα 1.5: Σχηματική περιγραφή ελέγχου διαρροών από υπόγεια αποθηκευτική δεξαμενή

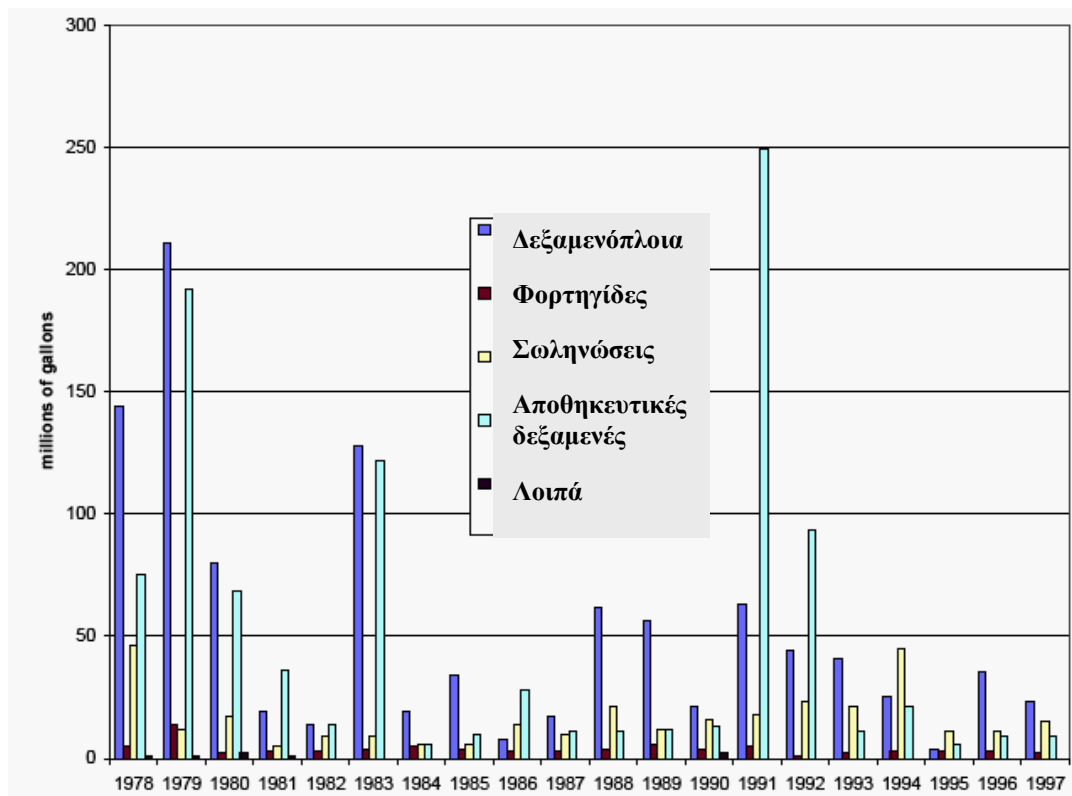
- Έλεγχος διαρροών στις σωληνώσεις με κάποιο μηνιαίο έλεγχο σαν αυτούς που περιγράφηκαν παραπάνω για τις δεξαμενές. Επιπλέον θα πρέπει να εγκατασταθούν συσκευές που να διακόπτουν τη ροή ή να διαθέτουν συναγερμό όταν ανιχνευτεί διαρροή (US EPA, 1995).

1.4 Συνοπτική ανασκόπηση του προβλήματος των διαρροών

Παρόλο που τα μεγαλύτερα ατυχήματα που αφορούν διαρροές πετρελαιοειδών είναι γνωστό ότι συμβαίνουν κατά τη μεταφορά του και ιδιαίτερα από τη θάλασσα, οι στατιστικές μελέτες των τελευταίων χρόνων έρχονται να επιδείξουν ότι οι διαρροές από τις σωληνώσεις και τις δεξαμενές είναι υπεύθυνες για την έκχυση τεράστιων ποσοτήτων πετρελαιοειδών στο έδαφος. Στο διάγραμμα 1.1 παρακάτω παρουσιάζεται ο ετήσιος αριθμός ατυχημάτων ανάλογα με την πηγή έκχυσης πετρελαιοειδών για τα τελευταία 20 χρόνια και στο διάγραμμα 1.2 οι ποσότητες πετρελαιοειδών ανά έτος και για την κάθε πηγή ξεχωριστά για το ίδιο χρονικό διάστημα. Το 1997 ο αριθμός των διαρροών από τις σωληνώσεις αντιπροσωπεύει το διπλάσιο από τον αριθμό των διαρροών από τα δεξαμενόπλοια. Οι καταγραφές έχουν δείξει ότι τα μισά από τα ατυχήματα που αφορούν τις σωληνώσεις προέρχονται από τη διάβρωση των υλικών κατασκευής τους. Το 1997 από σωληνώσεις εκχύθηκαν 14.6 εκατομμύρια γαλόνια (49.660 τόνοι) πετρελαιοειδών σε 63 περιστατικά και από 12 περιστατικά που αφορούσαν δεξαμενές εκχύθηκαν 9.1 εκατομμύρια γαλόνια (30.952 τόνοι) πετρελαιοειδών στο περιβάλλον (Etkin, 1999).



Διάγραμμα 1.1: Ο ετήσιος αριθμός ατυχημάτων ανάλογα με την πηγή για τα τελευταία 20 χρόνια



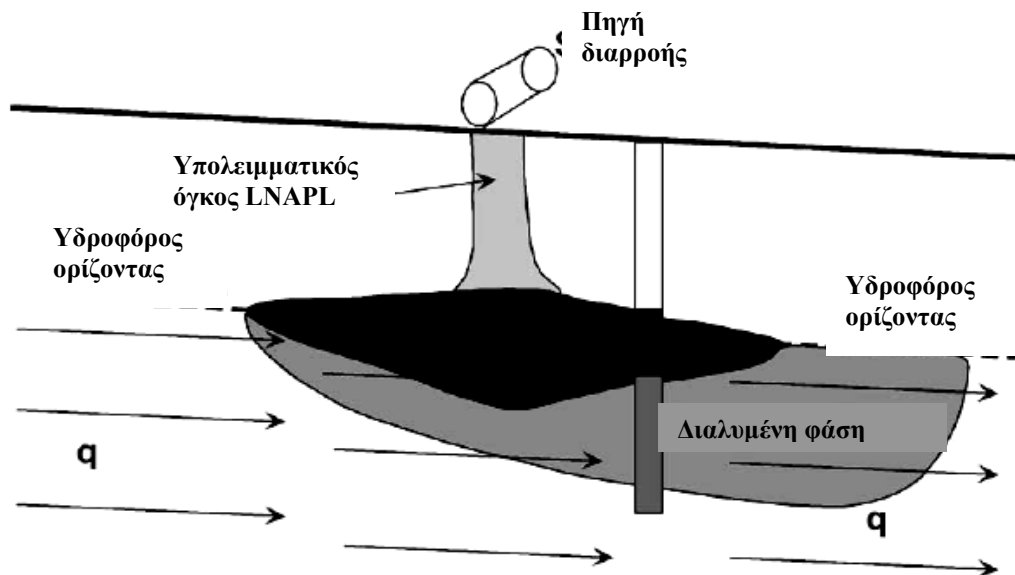
Διάγραμμα 1.2: Ο ετήσιος όγκος σε γαλόνια (10.000 γαλόνια=34 τόνοι) ανάλογα με την πηγή για τα τελευταία 20 χρόνια

1.5 Αξιολόγηση του προβλήματος των διαρροών

Η συμπεριφορά των πετρελαϊκών ρυπαντών στο υπέδαφος δεν μπορεί να προσδιοριστεί πλήρως. Το επιστημονικό ενδιαφέρον επικεντρώθηκε στην αποκατάσταση περιοχών οι οποίες είναι ρυπασμένες από πετρελαϊκούς ρυπαντές τις τελευταίες δύο δεκαετίες. Διάφορες μεθοδολογίες χρησιμοποιούνται για τον ποσοτικό και ποιοτικό προσδιορισμό και την αξιολόγηση της ρύπανσης από διαρροές όχι μόνο του αργού πετρελαίου αλλά και των προϊόντων διύλισης του (Nadim et al., 2000). Ο χημικός χαρακτηρισμός (fingerprinting) του προϊόντος διαρροής είναι σημαντικό για τον καθορισμό της κατάλληλης τεχνολογίας απορρύπανσης αλλά και τον εντοπισμό των πηγών διαρροής. Ο προσδιορισμός της συνολικής ποσότητας πετρελαϊκών υδρογονανθράκων (TPH) σε δείγματα εδάφους και εδαφικού αέρα της ακόρεστης ζώνης και σε δείγματα νερού της κορεσμένης ζώνης απεικονίζει το βαθμό επιβάρυνσης του υπεδάφους. Ο προσδιορισμός συγκεκριμένων τοξικών ρυπαντών

όπως τα BTEX και τα PAH συστατικά απεικονίζουν το βαθμό επικινδυνότητας της ρύπανσης.

Στόχος της παρούσας διατριβής ήταν η χρήση κατάλληλων μεθοδολογιών για τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό αλλά και την αξιολόγηση της ρύπανσης στο υπέδαφος ενός διυλιστηρίου.



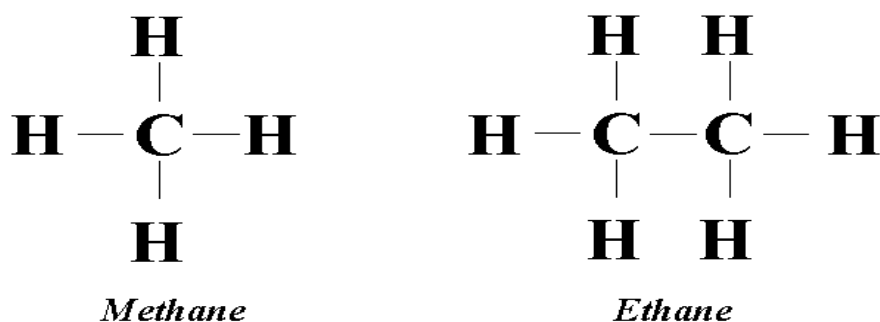
2. ΡΥΠΑΝΣΗ ΑΠΟ ΤΗ ΔΙΑΡΡΟΗ ΑΡΓΟΥ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ ΚΑΙ ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΣΤΟ ΥΠΕΛΑΦΟΣ

2.1 Το αργό πετρέλαιο και τα προϊόντα διύλισής του

Για να αξιολογηθούν οι επιπτώσεις από τη διαρροή πετρελαίου στο περιβάλλον πρέπει να είναι γνωστό το τι είναι πετρέλαιο και ποιες χημικές ουσίες υπάρχουν στα διάφορα κλάσματά του. Το αργό πετρέλαιο είναι ένα σύνθετο μίγμα υδρογονανθράκων αποτελούμενο από χιλιάδες οργανικά συστατικά τα οποία άλλαξαν χημική σύσταση κάτω από διαφορετικές γεωλογικές συνθήκες και σε μεγάλα χρονικά διαστήματα (Tissot and Welte, 1984). Περιέχει πρωταρχικά τα στοιχεία υδρογόνο και άνθρακα και σε ποσότητες μικρότερες του 3% του ολικού όγκου συναντούνται το οξυγόνο, το άζωτο και το θείο και σε ποσότητες μικρότερες του 1% του ολικού όγκου συναντούνται ο φώσφορος και βαρέα μέταλλα όπως το βανάδιο και το νικέλιο. Η σύσταση του πετρελαίου παρουσιάζει έντονες διαφοροποιήσεις ανάλογα με την προέλευση και την ηλικία του (Kaplan et al., 1997).

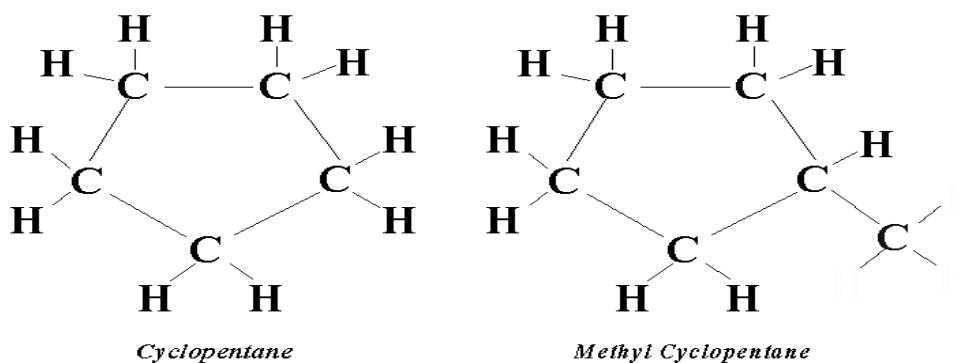
Τα πετρελαϊκά προϊόντα είναι χημικά μίγματα που ανακτούνται από το αργό πετρέλαιο και χρησιμοποιούνται στη χημική βιομηχανία. Χαρακτηρίζονται με βάση τη χημική τους σύσταση και τη δομή τους και χωρίζονται σε τέσσερις ομάδες: 1) τις παραφίνες (αλκάνια), 2) τα ναφθένια ή κυκλοπαραφίνες (κυκλοαλκάνια), 3) τις ολεφίνες (αλκένια) και 4) τα αρωματικά.

Οι παραφινικοί υδρογονάνθρακες αναφέρονται σαν κορεσμένοι ή αλειφατικοί υδρογονάνθρακες. Η δομή των παραφινικών υδρογονανθράκων χαρακτηρίζεται από ευθείες και διακλαδισμένες αλυσίδες (Εικόνα 2.1). Είναι πρακτικά αδιάλυτοι στο νερό λόγω του άπολου χαρακτήρα των μορίων τους και της αδυναμίας τους να δημιουργήσουν δεσμούς υδρογόνου.



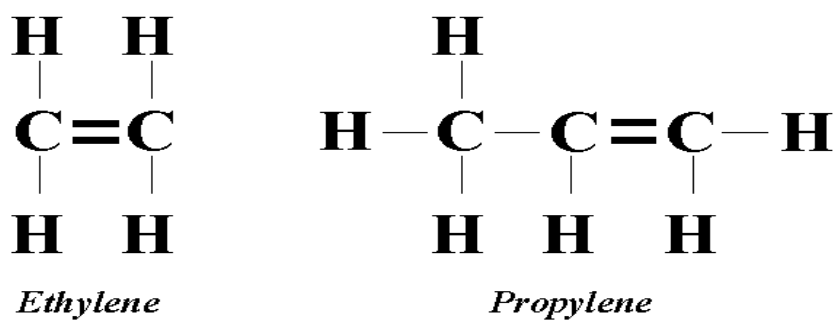
Εικόνα 2.1: Ο συντακτικός τύπος του μεθανίου και του αιθανίου

Οι κυκλοπαραφινικοί υδρογονάνθρακες ή ναφθένια φθάνουν μέχρι και το 50% στη σύσταση των πετρελαίων. Είναι κορεσμένοι υδρογονάνθρακες με ένα ή περισσότερους δακτυλίους ατόμων και με ή χωρίς πλευρικές διακλαδώσεις παραφινικών αλυσίδων. Οι δακτύλιοι περιλαμβάνουν συνήθως 5-6 άτομα άνθρακα (εικόνα 2.2).



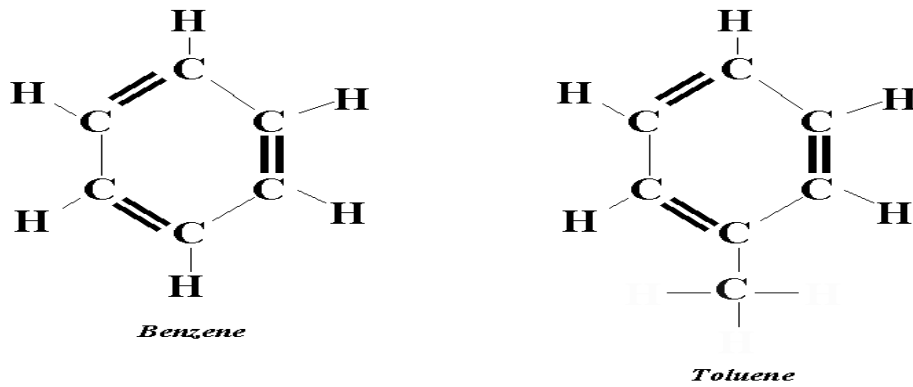
Εικόνα 2.2: Ο συντακτικός τύπος δύο τυπικών ναφθενίων

Οι ολεφίνες χαρακτηρίζονται από διπλούς δεσμούς μεταξύ των ατόμων του άνθρακα (εικόνα 2.3). Δεν συναντούνται σε μεγάλες ποσότητες στο αργό πετρέλαιο διότι κατά τη διαγένεση πολυμερίζονται σε αλκάνια.



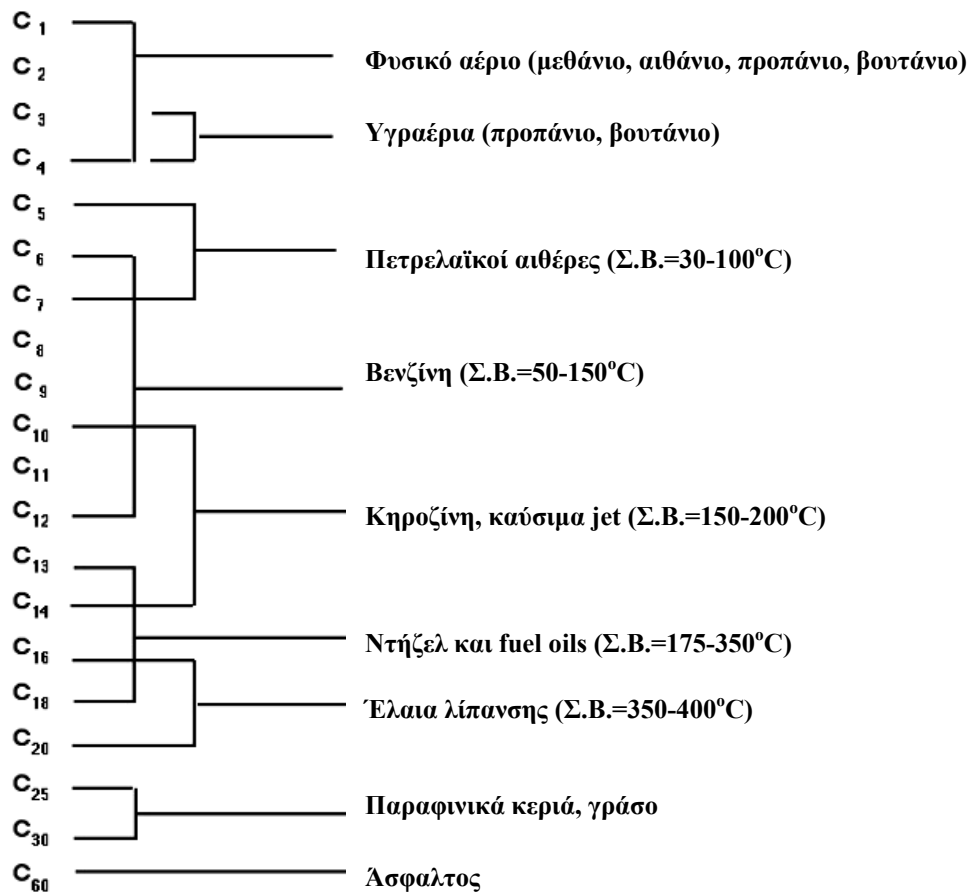
Εικόνα 2.3: Ο συντακτικός τύπος δύο τυπικών ολεφινών

Οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες στα περισσότερα πετρέλαια δεν ξεπερνούν το 15% και αποτελούνται από έναν ή περισσότερους βενζολικούς δακτυλίους. Το βενζόλιο είναι το πιο γνωστό συστατικό της σειράς των αρωματικών υδρογονανθράκων (Εικόνα 2.4).



Εικόνα 2.4: Ο συντακτικός τύπος του βενζολίου και του τολουολίου

Σε κλάσματα πετρελαίου όπως η βενζίνη η υψηλή περιεκτικότητα των αρωματικών υδρογονανθράκων είναι επιθυμητή λόγω του υψηλού αριθμού οκτανίων που εξασφαλίζουν (Testa and Winegardner, 1991). Τα κυριότερα εμπορικά προϊόντα της πετρελαϊκής βιομηχανίας παρουσιάζονται στην εικόνα 2.5 παρακάτω:



Εικόνα 2.5: Τα κυριότερα πετρελαϊκά προϊόντα Σ.Β.= Σημείο Βρασμού

2.2 Το υπέδαφος

Το υπέδαφος είναι ένα δυναμικό σύστημα που περιλαμβάνει ποικίλα υλικά σε διάφορες φάσεις (στερεή, υγρή, αέρια) και έμβιους οργανισμούς (ζώα, φυτά και μικροοργανισμούς).

2.2.1 Τα γεωλογικά υλικά

Υπάρχουν διάφορα συστήματα ταξινόμησης των γεωλογικών υλικών του υπεδάφους όπως το γεωλογικό, το γεωτεχνικό και το εδαφικό σύστημα ταξινόμησης. Συνήθως το γεωτεχνικό σύστημα ταξινόμησης χρησιμοποιείται για την περιγραφή των γεωλογικών υλικών του υπεδάφους στις περιπτώσεις που αφορούν στην περιγραφή μεταφοράς ρυπαντών. Με βάση το σύστημα αυτό τα υλικά ταξινομούνται σε εδάφη και πετρώματα (Κελεπερτζής, 2000). Τα εδάφη με βάση το μέγεθος των σωματιδίων από τα οποία αποτελούνται ταξινομούνται σε διάφορα κλάσματα όπως περιγράφονται στον πίνακα 2.1 παρακάτω:

Πίνακας 2.1: Ταξινόμηση των εδαφικών σωματιδίων

Εδαφικό κλάσμα	Εύρος μεγέθους σωματιδίων (mm)
Άργιλος	<0,002
Ιλύς	0,002-0,06
Λεπτόκοκκη άμμος	0,06-0,2
Μέτρια άμμος	0,2-0,6
Χοντρόκοκκη άμμος	0,6-2,0
Λεπτόκοκκο χαλίκι	2,0-6,0
Μέτριο χαλίκι	6,0-20,0
Χοντρόκοκκο χαλίκι	20,0-60,0
Πολύ χοντρόκοκκο χαλίκι	60,0-200,0
Ογκόλιθος	>200,0

Τα πετρώματα ταξινομούνται σε τρεις κατηγορίες:

1. Τα ιζηματογενή πετρώματα όπως είναι ο ασβεστόλιθος και ο ψαμμίτης
2. Τα πυριγενή πετρώματα όπως είναι ο βασάλτης και ο γρανίτης, και
3. Τα μεταμορφωμένα πετρώματα όπως είναι ο γνεύσιος και το μάρμαρο.

2.2.2 Οι κύριες ιδιότητες των γεωλογικών υλικών

Δύο κύριες ιδιότητες οι οποίες επηρεάζουν την μεταφορά των ρυπαντών στο υπέδαφος είναι το ενεργό πορώδες και η υδραυλική αγωγιμότητα.

2.2.2.1 Το πορώδες

Τα κενά που συναντούνται μεταξύ των εδαφικών σωματιδίων ή που υπάρχουν στη δομή των πετρωμάτων καλούνται πόροι. Το ολικό πορώδες ορίζεται σαν την αναλογία του όγκου των πόρων αυτών προς τον όγκο του σχηματισμού.

$$n = \frac{V_v}{V_o} \quad (\text{εξίσωση 2.1})$$

όπου:

V_v =όγκος των κενών

V_o =συνολικός όγκος σχηματισμού

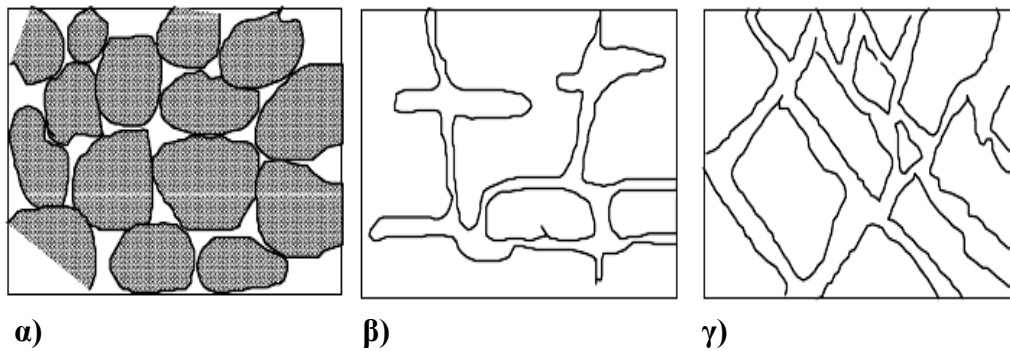
Το ενεργό πορώδες αφορά μόνο τους κόκκους που συνδέονται μεταξύ τους και σε αυτούς θα πραγματοποιηθεί η ροή(εικόνα 2.6). Ένα ποσοστό των πόρων δεν επικοινωνούν μεταξύ τους.

$$n_e = \frac{V_y}{V_o} \quad (\text{εξίσωση 2.2})$$

όπου:

V_y =ο όγκος του νερού που μπορεί να στραγγιστεί κάτω από την επίδραση της βαρύτητας, δηλαδή ο όγκος του νερού που περιέχεται εντός των ενεργών πόρων

V_o =ο συνολικός όγκος του σχηματισμού



**Εικόνα 2.6: α) Υψηλό ολικό πορώδες αλλά χαμηλό ενεργό πορώδες
β) Ενεργό πορώδες πετρώματος σχηματιζόμενο από τη
διάλυσή του
γ) Ενεργό πορώδες πετρώματος σχηματιζόμενο από
θραύση**

Τα περισσότερα πετρώματα έχουν υψηλή τιμή ολικού πορώδους αλλά οι περισσότεροι από τους πόρους τους δεν συνδέονται μεταξύ των. Μερικά παραδείγματα υλικών που παρουσιάζουν διαφορετική τιμή ολικού πορώδους και ενεργού πορώδους παρουσιάζονται στον πίνακα 2.2.

Πίνακας 2.2: Διαφορά μεταξύ ολικού πορώδους και ενεργού πορώδους

Υλικό	Ολικό πορώδες (%)	Ενεργό πορώδες (%)
Άργιλος	34-60	1-18
Ασβεστόλιθος	0-20	0,1-5
Ψαμμίτης	5-30	0,5-10
Σχιστόλιθος	0-10	0,5-5
Γρανίτης	0,1	0,0005

2.2.2.1 Η υδραυλική αγωγιμότητα

Η υδραυλική αγωγιμότητα είναι μια μέτρηση της ικανότητας των γεωλογικών σχηματισμών να μεταφέρουν ρευστά και εξαρτάται από τη φύση των ρευστών. Γενικά ένα υλικό του οποίου η υδραυλική αγωγιμότητα είναι $1 \cdot 10^{-9} \text{ m/sec}$ ή λιγότερο θεωρείται ότι διαθέτει χαμηλή διαπερατότητα και επομένως ένας ρυπαντής θα κινηθεί

δύσκολα διαμέσου αυτού του σχηματισμού. Υλικά χαμηλής διαπερατότητας είναι οι άργιλοι, οι σχιστόλιθοι και συμπαγή πυριγενή και μεταμορφωμένα πετρώματα. Υψηλές τιμές υδραυλικής αγωγιμότητας συναντώνται στα εδάφη που αποτελούνται από χαλίκια ($3 \cdot 10^{-4}$ - $3 \cdot 10^{-2}$ m/sec) και σε καρστικοποιημένους (διαλυτοποιημένους) ασβεστόλιθους ($1 \cdot 10^{-6}$ - $2 \cdot 10^{-2}$ m/sec). Η υδραυλική αγωγιμότητα χρησιμοποιείται στο νόμο του Darcy σύμφωνα με τον οποίο ο ρυθμός ροής (Q/A) διαμέσου πορώδους είναι ανάλογος των απωλειών φορτίου, ανάλογος της υδραυλικής αγωγιμότητας και αντιστρόφως ανάλογος του μήκους πορείας της ροής. Η μαθηματική έκφραση του νόμου του Darcy δίνεται στην παρακάτω εξίσωση:

$$\frac{Q}{A} = -K \frac{\Delta h}{L} \quad (\text{εξίσωση 2.3})$$

όπου:

Q =η παροχή (m^3/s)

A =η επιφάνεια (m^2)

K =η υδραυλική αγωγιμότητα (m/s)

Δh =η απώλεια υδραυλικού φορτίου (m)

L =το μήκος της στήλης (m)

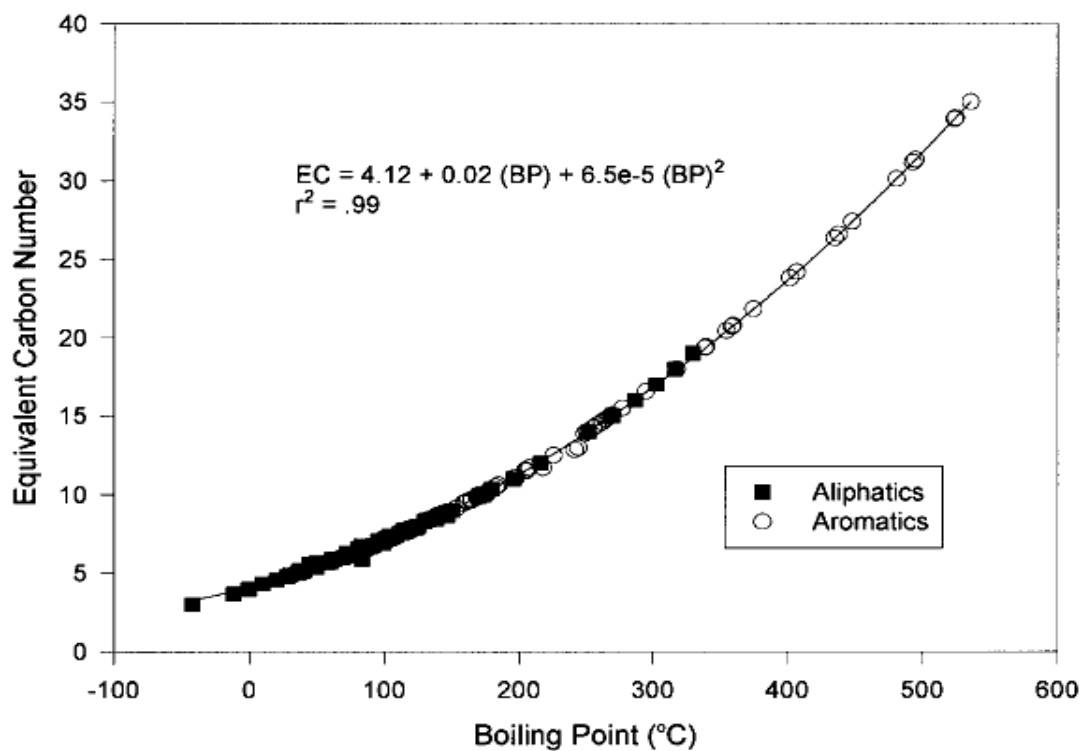
2.3 Φυσικές και χημικές ιδιότητες των υδρογονανθράκων που καθορίζουν τη συμπεριφορά τους στο υπέδαφος

Διάφορες ιδιότητες καθορίζουν των συμμετοχή των ρυπαντών στο σύστημα αέρας-νερό-έδαφος. Οι ιδιότητες που κατά βάση χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό των συντελεστών διήθησης των ρυπαντών στο έδαφος είναι ο συντελεστής προσρόφησης εδάφους-νερού (K_s). Η ιδιότητα αυτή και η ικανότητα διάχυσης του ρυπαντή στον αέρα χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό της εξάτμισής του. Μια βασική παράμετρος που δεν αναφέρεται αλλά καθορίζει τη μεταφορά των ρυπαντών στο υπέδαφος είναι ο ρυθμός βιοαποδόμησής των. Ωστόσο ο ρυθμός βιοαποδόμησης δεν είναι συνάρτηση μόνο της χημικής δομής κάποιου συστατικού αλλά και συνάρτηση των εδαφικών παραμέτρων (τύπος εδάφους, περιεχόμενο οξυγόνο κ.ά.). Άλλες ιδιότητες είναι το σημείο βρασμού, η πυκνότητα, η διαλυτότητα στο νερό, η τάση

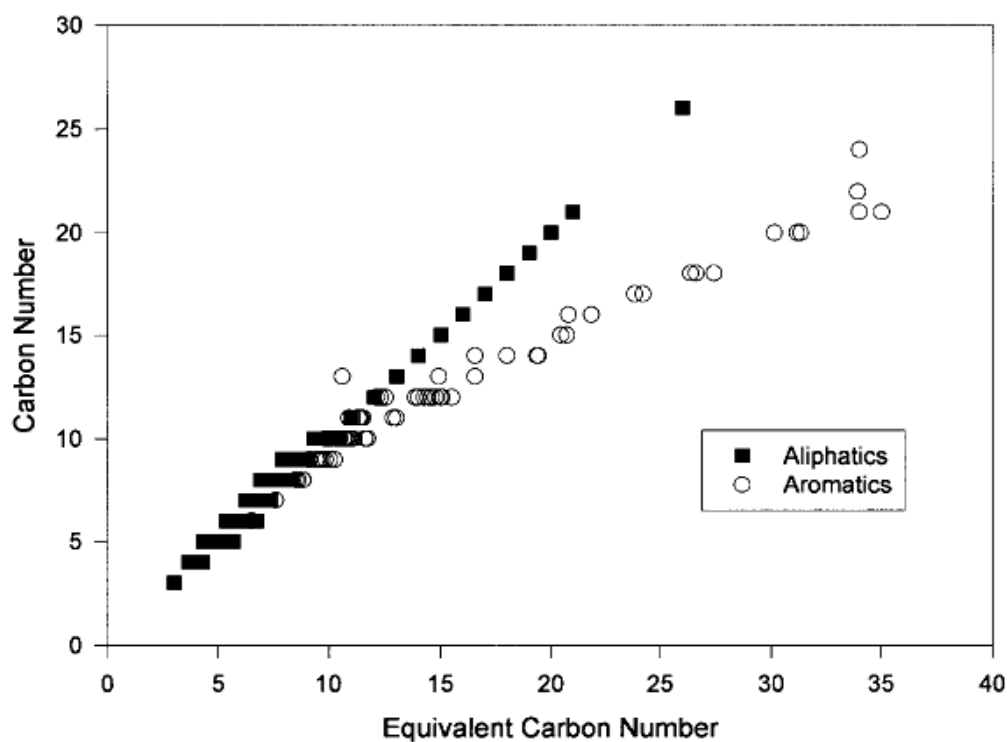
ατμών και το μοριακό βάρος. Παρακάτω αναπτύσσονται οι κυριότερες φυσικοχημικές ιδιότητες (Gustafson et al., 1997).

2.3.1 Ισοδύναμος αριθμός ανθράκων (EC)

Ο ισοδύναμος αριθμός ανθράκων σχετίζεται με το σημείο ζέσεως ενός χημικού συστατικού κανονικοποιημένο στο σημείο ζέσεως των κανονικών αλκανίων ή με το χρόνο έκλουσής του σε μια χρωματογραφική στήλη. Η σχέση αυτή παρουσιάζεται στο διάγραμμα 2.1. Επομένως όταν το μόνο διαθέσιμο στοιχείο για ένα συστατικό είναι το σημείο ζέσεως υπολογίζεται ο ισοδύναμος αριθμός ανθράκων. Για παράδειγμα το εξάνιο αποτελείται από έξι άνθρακες και το σημείο ζέσεώς του είναι 69°C. Ο ισοδύναμος αριθμός ανθράκων του είναι το 6. Το βενζόλιο το οποίο επίσης αποτελείται από έξι άνθρακες έχει σημείο ζέσεως 80°C. Βασισμένοι στο σημείο ζέσεώς του και στο χρόνο έκλουσής του από μια χρωματογραφική στήλη το βενζόλιο έχει ισοδύναμο αριθμό ανθράκων ίσο με 6,5. Η συγκεκριμένη ιδιότητα χρησιμοποιείται ευρέως διότι παρουσιάζει καταλληλότερα την διαφορά μεταξύ των συστατικών από ότι ο αριθμός ανθράκων. Το διάγραμμα 2.2 παρουσιάζει τη σχέση μεταξύ του αριθμού ανθράκων και του ισοδύναμου αριθμού ανθράκων. Σημειώνεται ότι για μόρια με υψηλές τιμές ισοδύναμου αριθμού ανθράκων η ανομοιοότητα μεταξύ των αλειφατικών και των αρωματικών υδρογονανθράκων είναι τεράστια.



Διάγραμμα 2.1: Ο ισοδύναμος αριθμός ανθράκων συναρτήσει του σημείου βρασμού κανονικοποιημένο στα κανονικά αλκάνια



Διάγραμμα 2.2: Ο ισοδύναμος αριθμός ανθράκων συναρτήσει του αριθμού ανθράκων

2.3.2 Συντελεστής προσρόφησης εδάφους-νερού, K_s

Ο συντελεστής προσρόφησης εδάφους-νερού εκφράζει την τάση ενός συστατικού να προσροφηθεί στο έδαφος ή σε ίζημα. Μπορεί να υπολογιστεί σαν την αναλογία της ποσότητας του συστατικού που προσροφήθηκε ανά μονάδα βάρους εδάφους ή ιζήματος προς τη συγκέντρωσή του σε διάλυμα.

$$K_s = \frac{\text{συγκέντρωση συστατικού στο έδαφος (mg/kg)}}{\text{συγκέντρωση συστατικού στο νερό (mg/L)}} \quad (\text{εξίσωση 2.4})$$

Μετράται συνήθως με πειράματα τύπου batch όπου μια γνωστή συγκέντρωση ενός συστατικού σε υδατικό διάλυμα εισάγεται σε γνωστή ποσότητα καθαρού εδάφους. Με την πάροδο του χρόνου το συστατικό θα αφήσει το υδατικό διάλυμα και θα προσροφηθεί στα εδαφικά σωματίδια. Η προσρόφηση του συστατικού στο έδαφος καθορίζεται από το πόσο υδροφοβικό είναι (εκτίμηση ανάλογα με τη διαλυτότητά του στο νερό) και από το οργανικό περιεχόμενο του εδάφους. Όταν το σύστημα έρθει σε ισορροπία μετρούνται οι συγκεντρώσεις του συστατικού και στις δύο φάσεις. Η κλίση της ευθείας που ορίζει τη συγκέντρωση στην υγρή φάση προς τη συγκέντρωση στη στερεή φάση για διαφορετικές ποσότητες εδάφους και διαφορετικές συγκεντρώσεις υδατικών διαλυμάτων είναι ο συντελεστής προσρόφησης εδάφους-νερού.

2.3.3 Συντελεστής κατανομής οργανικού άνθρακα, K_{oc}

Για να συγκριθούν μελέτες πάνω στο ίδιο συστατικό σε διαφορετικά εδάφη υπολογίζεται ο συντελεστής κατανομής οργανικού άνθρακα, ο οποίος υπολογίζεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$K_{oc} = \frac{K_s}{f_{oc}} \quad (\text{εξίσωση 2.5})$$

όπου:

f_{oc} : το κλάσμα του οργανικού άνθρακα (κιλά οργανικού άνθρακα/κιλά εδάφους).

$K_s=0$ συντελεστής προσρόφησης εδάφους-νερού (mg ουσίας που είναι προσροφημένη σε 1 κιλό εδάφους προς mg ουσίας που είναι διαλυμένη σε 1 λίτρο νερού)

$K_{oc}=0$ συντελεστής κατανομής οργανικού άνθρακα (λίτρα νερού/ κιλά οργανικού άνθρακα)

2.3.4 Συντελεστής κατανομής οκτανόλης-νερού, K_{ow}

Ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης-νερού υπολογίζεται από το λόγο της συγκέντρωσης ενός συστατικού σε οκτανόλη προς τη συγκέντρωσή του στο νερό σε ένα σύστημα οκτανόλης-νερού.

$$K_{ow} = \frac{\text{συγκέντρωση στην οκτανόλη (mg/L)}}{\text{συγκέντρωση στο νερό (mg/L)}} \quad (\text{εξίσωση 2.6})$$

Προσδιορίζει την υδροφοβικότητα ενός συστατικού ή την τάση κατανομής από την υγρή φάση στην οργανική ύλη.

2.3.5 Ο νόμος του Henry

Ο νόμος του Henry αναφέρεται σαν ένας συντελεστής κατανομής μιας ένωσης στο νερό και στον αέρα και υπολογίζεται σαν η αναλογία της συγκέντρωσης της στον αέρα προς τη συγκέντρωσής της στο νερό σε κατάσταση ισορροπίας.

$$P_i = H \cdot X_i \quad (\text{εξίσωση 2.7})$$

όπου:

P_i =μερική πίεση (atm)

H =σταθερά νόμου του Henry (atm m³/m³)

X_i =συγκέντρωση της ένωσης στο νερό (mole/m³)

Όταν η συγκέντρωση των πετρελαϊκών υδρογονανθράκων φτάσει τη υπολειμματική συγκέντρωση κορεσμού η σχέση αυτή δεν ισχύει.

2.3.6 Ικανότητα διάχυσης στον αέρα, D_{air}

Η ικανότητα διάχυσης στον αέρα είναι μια μέτρηση της διάχυσης ενός μορίου σε ένα αέριο μέσο σαν αποτέλεσμα της σύγκρουσης μεταξύ των μορίων. Οι καταστάσεις στις οποίες η μοριακή διάχυση είναι συγκεκριμένη και ελέγχεται περιλαμβάνουν την κίνηση συστατικών μεταξύ της επιφάνειας νερού-αέρα, την κίνηση του υπόγειου νερού κ.ά.

$$D_{air-B} = \frac{J_B}{\nabla X_B} \quad (\text{εξίσωση 2.8})$$

όπου:

D_{air-B} =διάχυση του συστατικού B στο συστατικό ή το μίγμα A (στη συγκεκριμένη περίπτωση το A είναι ο αέρας) (cm^2/s)

J_B =μοριακή ροή ($\text{mol}/\text{cm}^2\text{-s}$)

∇X_B =βαθμίδα συγκέντρωσης του B ($\text{mol}/\text{cm}^3\text{-cm}$)

2.3.7 Ικανότητα διάχυσης στο νερό, D_{wat}

Η ικανότητα διάχυσης στο νερό είναι μια μέτρηση της διάχυσης ενός μορίου στο νερό και είναι συνάρτηση της διαλυμένης ύλης, της θερμοκρασίας και του ιξώδους του διαλύματος (νερό στη συγκεκριμένη περίπτωση).

$$D_{wat-B} = \frac{RT}{6\eta_w r_B} \quad (\text{εξίσωση 2.9})$$

όπου:

D_{wat-B} =διάχυση του συστατικού B στο νερό (cm^2/s)

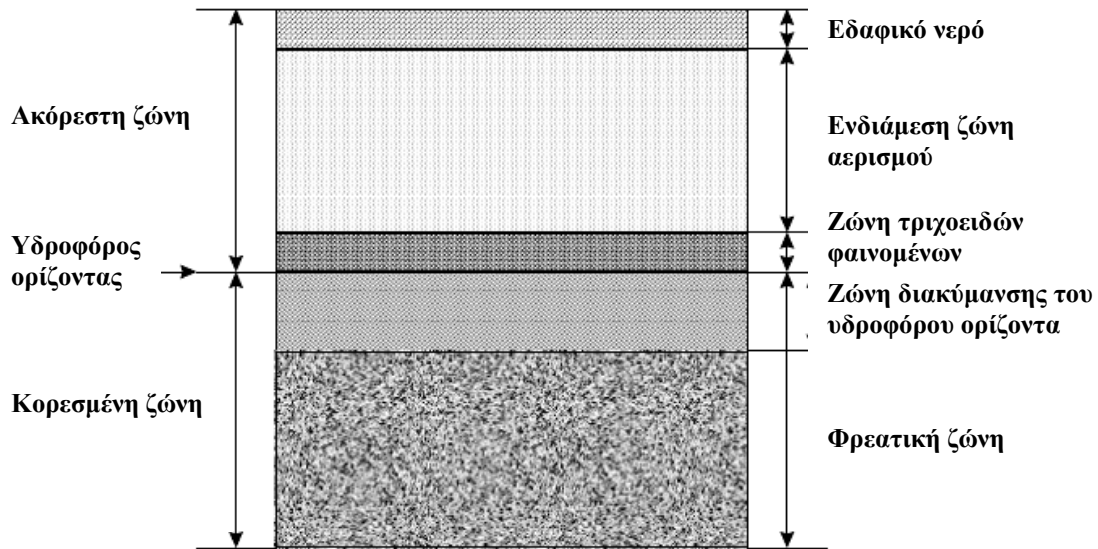
η_w =ιξώδες του νερού (cp)

r_B =ακτίνα του μορίου B (cm)

2.4 Μεταφορά των πετρελαϊκών ρυπαντών στο υπέδαφος

Οι υπόγειοι σχηματισμοί που περιέχουν νερό συνήθως διαχωρίζονται σε οριζόντια στρώματα ανάλογα με το ποσοστό των εδαφικών πόρων που καταλαμβάνεται από νερό (εικόνα 2.7). Έτσι υπάρχει μια ζώνη κορεσμού (saturated zone) στην οποία όλοι οι πόροι καταλαμβάνονται πλήρως από νερό και μια υπερκείμενη ζώνη αερισμού (ακόρεστη-unsaturated zone) στην οποία οι εδαφικοί πόροι περιέχουν νερό, ατμοσφαιρικό αέρα και υδρατμούς. Τις δύο αυτές ζώνες διαχωρίζει ο υδροφόρος ορίζοντας (water table), του οποίου το μέγεθος καθορίζεται από εποχιακούς παράγοντες όπως η βροχόπτωση και η άντληση νερού. Η ακόρεστη ζώνη χωρίζεται περαιτέρω ανάλογα με την ποσότητα νερού που υπάρχει στους εδαφικούς πόρους στις εξής ζώνες:

- Στη ζώνη εδαφικού νερού (soil water zone), η οποία εκτείνεται από την επιφάνεια μέχρι το επίπεδο που φτάνουν οι ρίζες των φυτών. Η ποσότητα νερού στη ζώνη αυτή εξαρτάται από τη βροχόπτωση και τη διήθηση.
- Στην ενδιάμεση ζώνη αερισμού (intermediate vadose zone), η οποία εκτείνεται από την παραπάνω ζώνη ως τη ζώνη τριχοειδών φαινομένων. Περιέχει νερό με τη μορφή λεπτού υμενίου προσκολλημένο στους εδαφικούς πόρους.
- Στη ζώνη τριχοειδών φαινομένων (capillary zone), της οποίας το μέγεθος ποικίλει αντιστρόφως ανάλογα με το μέγεθος των πόρων και ανάλογα με την επιφανειακή τάση (Domenico and Schwartz, 1990).



Εικόνα 2.7: Η κατανομή του υπόγειου νερού στο υπέδαφος

2.4.1 Μεταφορά στην ακόρεστη ζώνη

Η διαδικασία ροής στην ακόρεστη ζώνη είναι σε γενικές γραμμές πολύπλοκη και δύσκολα περιγράφεται ποσοτικά, λόγω του ότι συχνά λαμβάνουν χώρα αλλαγές στην κατάσταση και το περιεχόμενο του εδαφικού νερού, κατά τη διάρκεια της ροής του. Η δυναμική επίδραση των τριχοειδών φαινομένων και η μη γραμμικότητα των εδαφικών χαρακτηριστικών καθιστούν την κατανόηση της ροής στην ακόρεστη ζώνη ιδιαίτερα δύσκολη. Η ροή μπορεί να υπολογιστεί με το νόμο του Darcy και την εξίσωση συνέχειας εφαρμοσμένη για μια διάσταση τη z :

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial q_z}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \left[K(\theta) \frac{\partial h}{\partial z} \right] \quad (\text{εξίσωση 2.10})$$

όπου:

$K(\theta)$ =η υδραυλική αγωγιμότητα του εδάφους ως συνάρτηση της περιεχόμενης υγρασίας σε αυτό

$\frac{\partial h}{\partial z}$ =η υδραυλική κλίση

q_z =η ταχύτητα Darcy στη διεύθυνση z

Η παραπάνω εξίσωση κάνει την παραδοχή ύπαρξης σταθερής θερμοκρασίας και πίεσης, ασυμπίεστου νερού με σταθερή πυκνότητα. Το κύριο πρόβλημα της εξίσωσης είναι ο προσδιορισμός της συνάρτησης $K(\theta)$. Επειδή η υδραυλική αγωγιμότητα και το ύψος πίεσης εξαρτώνται από την περιεκτικότητα σε νερό οι εξισώσεις που περιγράφουν τη ροή είναι έντονα μη γραμμικές. Επίσης οι λύσεις γίνονται σύνθετες από το γεγονός ότι οι καμπύλες και οι σχέσεις μεταξύ του ύψους πίεσης και της υδραυλικής αγωγιμότητας με την εδαφική υγρασία δεν είναι μονοσήμαντες, αλλά εξαρτώνται από την προηγούμενη κατάσταση του εδάφους, αν δηλαδή το έδαφος βρισκόταν στη φάση της ξήρανσης ή της ύγρανσης (υστέρηση).

Η πίεση του νερού εντός των πόρων είναι αρνητική και απορροφάται σαν λεπτό στρώμα πάνω στην επιφάνεια των κόκκων και κρατείται ισχυρά από αυτούς λόγω της αρνητικής πίεσης. Η αρνητική πίεση προκαλείται από την επιφανειακή τάση, η οποία ονομάζεται τριχοειδές δυναμικό και είναι συνάρτηση της περιεχόμενης υγρασίας. Όσο μικρότερη είναι η ποσότητα του νερού των πόρων τόσο μικρότερο είναι το τριχοειδές δυναμικό (Fetter, 1999).

Το ποσοστό πλήρωσης των πόρων με νερό εξαρτάται από πολλές παραμέτρους, οι οποίες ταξινομούνται σε δύο κατηγορίες:

- Τις κλιματικές παραμέτρους όπως είναι: η βροχόπτωση, η θερμοκρασία εδάφους, η σχετική υγρασία, η εξάτμιση, η εξατμισοδιαπνοή, κ.ά.
- Τις εδαφικές παραμέτρους όπως είναι: η υδραυλική αγωγιμότητα κορεσμένου εδάφους, το ενεργό πορώδες, το δυναμικό λόγω τριχοειδών φαινομένων, κ.ά.

Γενικά η ροή στα ακόρεστα εδάφη οφείλεται στο περιεχόμενο νερό, στο τριχοειδές δυναμικό και το βαρυτικό δυναμικό. Επηρεάζεται από παράγοντες όπως είναι ο ομοιοπολικός δεσμός υδρογόνου ανάμεσα στο έδαφος και το νερό, η παρουσία μικροπόρων, η ετερογένεια, το δυναμικό ροής, κ.ά.

Η μεταφορά διαλυμένων ουσιών στο έδαφος περιλαμβάνει την κίνησή τους και τη συσσώρευσή τους σε αυτό. Η συσσώρευσή τους είναι αποτέλεσμα διαφόρων δεδομένων, όπως της βροχόπτωσης, της άντλησης υδάτων, της εξάτμισης, της ύπαρξης φυτών και της ροής. Η κίνησή τους εξαρτάται από παράγοντες, όπως: η ιοντοεναλλαγή, η διάλυση, η εξάτμιση, η καθίζηση, οι χημικοί και οι βιολογικοί μετασχηματισμοί, το δυναμικό λόγω τριχοειδών φαινομένων, η απορρόφηση, η

διάχυση, η διασπορά, η υγρασία και η υδραυλική αγωγιμότητα (Tindall and Kunkel, 1999).

Οι κύριοι μηχανισμοί μεταφοράς ρύπων είναι οι ακόλουθοι:

- **Η διάχυση** η οποία προκαλείται από τη διαφορά συγκεντρώσεων και είναι ανεξάρτητη από την κίνηση του υπόγειου νερού. Μια διαλυμένη ουσία στο νερό κινείται από μια περιοχή υψηλής συγκέντρωσης προς μια άλλη χαμηλής συγκέντρωσης. Η μάζα του υγρού που διαχέεται είναι ανάλογη της διαφοράς των συγκεντρώσεων και εκφράζεται από τον πρώτο νόμο του Fick ως εξής:

$$F = -D_d(\theta) (dC/dx) \quad (\text{εξίσωση 2.11})$$

όπου:

F =η ροή μάζας της διαλυμένης ουσίας ανά μονάδα επιφάνειας και ανά μονάδα χρόνου

$D_d(\theta)$ =ο συντελεστής μοριακής διάχυσης, ο οποίος είναι συνάρτηση της υγρασίας (m^2/s)

C =η συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας (mole/m^3)

dC/dx =η μεταβολή της συγκέντρωσης ($\text{mole}/\text{m}/\text{m}^3$)

- **Η συμμεταφορά** η οποία είναι η μεταφορά των διαλυμένων ουσιών και ρύπων λόγω της ροής του νερού. Η ποσότητα της ουσίας που μεταφέρεται είναι συνάρτηση της συγκέντρωσής της και της ποσότητας του νερού. Η μονοδιάστατη ροή μάζας λόγω οριζόντιας μεταφοράς είναι ίση με την ποσότητα του νερού που ρέει πολλαπλασιασμένη με τη συγκέντρωση των διαλυμένων ουσιών και δίνεται από την εξίσωση:

$$F_x = v_x n_e C \quad (\text{εξίσωση 2.12})$$

όπου:

F_x =η μονοδιάστατη ροή μάζας ($\text{mole}/\text{m}^2\text{s}$)

v_x =η μέση γραμμική ταχύτητα (m/s)

n_e =το ενεργό πορώδες

C =η συγκέντρωση των διαλυμένων ουσιών (mole/m^3)

- **Η υδροδυναμική διασπορά** η οποία εμφανίζεται κυρίως λόγω του εύρους του μεγέθους των πόρων του εδάφους, της εγκάρσιας διάχυσης μέσα στους πόρους ιδιαίτερα στις περιοχές με ακίνητο νερό και της μεταβαλλόμενης μοριακής χημικής διάχυσης. Η ροή λόγω υδροδυναμικής διασποράς εκφράζεται από τη σχέση:

$$J_H = -D_H \frac{dC}{dz} \quad (\text{εξίσωση 2.13})$$

όπου:

D_H =ο συντελεστής υδροδυναμικής διασποράς (m^2/s)

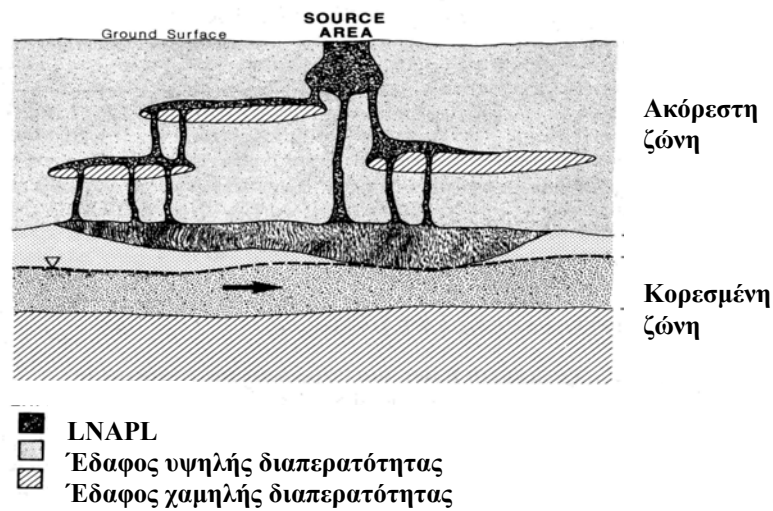
C =η συγκέντρωση ($mole/m^3$)

z =η κάθετη απόσταση (m)

- **Χημικές αντιδράσεις** οι οποίες περιλαμβάνουν ανταλλαγές ιόντων, μετασχηματισμούς ρυπαντών, κ.ά.
- **Βιοαποδόμηση** (βιολογικοί μετασχηματισμοί).

Σε περιοχές που υπάρχει ακίνητο νερό η ροή οφείλεται στο φαινόμενο της διάχυσης και είναι μικρή, ενώ σε περιοχές που υπάρχει κινούμενο νερό οι κυρίαρχοι μηχανισμοί ροής είναι η συµμεταφορά και η διασπορά (Tindall and Kunkel, 1999).

Ο ρόλος της ακόρεστης ζώνης στη ροή των υδάτων και στη μεταφορά των ρυπαντών στο έδαφος και στον υπόγειο υδροφορέα είναι ιδιαίτερα σημαντικός. Αποτελεί ένα φυσικό εμπόδιο ή ένα φυσικό «αντιδραστήρα», ο οποίος μειώνει το ρυπαντικό φορτίο που εισέρχεται στον υπόγειο υδροφορέα. Οι κύριοι παράγοντες που καθορίζουν το ποσό των υδρογονανθράκων που θα κινηθεί εγκάρσια της ροής που συμβαίνει λόγω της επίδρασης της βαρύτητας είναι: ο ρυθμός διαρροής, ο όγκος διαρροής και η παρουσία ετερογενών και ανισότροπων κυρίως διαφορετικής διαπερατότητας υλικών. Για παράδειγμα μια μεγάλη και ακαριαία διαρροή στην ακόρεστη ζώνη θα επεκταθεί περισσότερο από μια μικρή και συνεχόμενη διαρροή. Οι πιο επικρατούσες αργές και συνεχόμενες διαρροές είναι αυτές που συμβαίνουν από τις υπόγειες αποθηκευτικές δεξαμενές και τις υπόγειες σωληνώσεις. Η διαρροή σε μια τέτοια περίπτωση και η παρουσία εδαφικών ανισοτροπιών (στρώματα διαφορετικής διαπερατότητας) παρουσιάζεται στην εικόνα 2.8:



Εικόνα 2.8: Η ροή των LNAPLs στο υπέδαφος σε εδάφη με διαφορετική διαπερατότητα

Όταν οι υδρογονάνθρακες πλησιάσουν τον υδροφόρο ορίζοντα πρώτα συναντούν τη ζώνη τριχοειδών φαινομένων της οποίας το πάχος εξαρτάται από το μέγεθος των κόκκων του εδάφους. Τα λεπτόκοκκα εδάφη όπως αυτά που περιέχουν ιλύ και άργιλο δημιουργούν μια ζώνη τριχοειδών φαινομένων μεγαλύτερη από αυτή που θα δημιουργήσει ένα έδαφος αποτελούμενο από άμμο και χαλίκια (Testa and Winegardner, 1991).

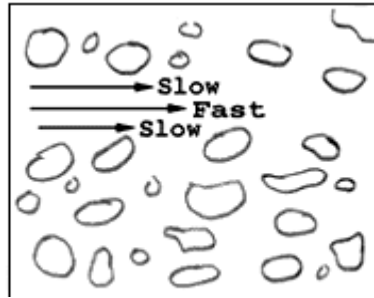
2.4.2 Μεταφορά στην κορεσμένη ζώνη

Η μεταφορά μάζας σε κορεσμένα εδάφη πραγματοποιείται με τους τρεις βασικούς μηχανισμούς μεταφοράς μάζας που αναφέρθηκαν και για την ακόρεστη ζώνη, οι οποίοι είναι: η συμμεταφορά, η διάχυση και η διασπορά.

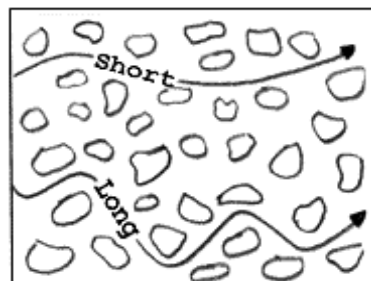
Κατά τη συμμεταφορά λόγω της ετερογένειας των γεωλογικών στρωμάτων η μεταφορά των ρυπαντών γίνεται με διαφορετικό ρυθμό σε καθένα από αυτά. Ένα δείγμα νερού για την καταγραφή της συγκέντρωσης ενός ρυπαντή από μια γεώτρηση που εισχωρεί σε μερικά γεωλογικά στρώματα θα είναι μια σύνθεση από το νερό κάθε στρώματος. Συγκεκριμένα θα αποτελεί ένα μείγμα από ρυπασμένο νερό και από μη ρυπασμένο νερό, το οποίο μπορεί να προέρχεται από ένα στρώμα με χαμηλή τιμή ροής άρα και αργή μεταφορά ρυπαντών. Η συγκέντρωση του ρυπαντή σε ένα τέτοιο δείγμα θα είναι μικρότερη από αυτή που θα ήταν από ένα δείγμα κοντά στην πηγή της ρύπανσης.

Το νερό της κορεσμένης ζώνης κινείται με ταχύτητα η οποία μπορεί να είναι είτε μικρότερη είτε μεγαλύτερη από τη μέση γραμμική ταχύτητα, δηλαδή τη ροή του νερού στην κατά πλάτος τομή του πορώδους υλικού μέσα στο οποίο κινείται. Συνοπτικά υπάρχουν τρεις βασικοί λόγοι για τους οποίους συμβαίνει αυτό το φαινόμενο το οποίο καλείται μηχανική διασπορά (GreenKorn, 1983):

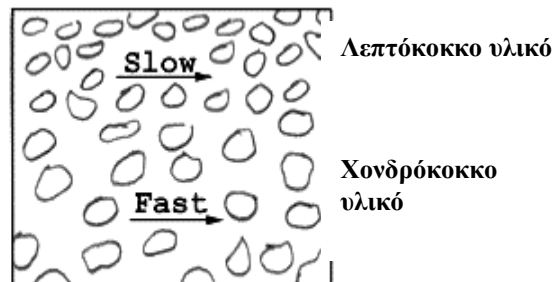
1. Καθώς το νερό κινείται διαμέσου των πόρων η ταχύτητά του είναι μεγαλύτερη στο μέσο των πόρων σε σχέση με αυτή που έχει κοντά στα τοιχώματα (εικόνα 2.9).
2. Μερικά από τα μόρια του ρυπαντή ταξιδεύουν στο πορώδες υλικό κατά μήκος μεγαλύτερων διαδρομών απ' ότι άλλα μόρια που εκτελούν την ίδια γραμμική απόσταση (εικόνα 2.10).
3. Μερικοί πόροι είναι μεγαλύτεροι από άλλους και έτσι επιτρέπουν στον ρυπαντή να κινείται γρηγορότερα (εικόνα 2.11).



Εικόνα 2.9: Η ταχύτητα κίνησης του υπόγειου ύδατος πλησίον των εδαφικών πόρων και στο μέσο αυτών



Εικόνα 2.10: Οι διαφορετικές διαδρομές κατά την κίνηση του υπόγειου ύδατος στους εδαφικούς πόρους



Εικόνα 2.11: Η επίδραση του διαφορετικού μεγέθους των εδαφικών πόρων κατά την κίνηση του υπόγειου ύδατος

Επομένως το υπόγειο νερό δεν ταξιδεύει με την ίδια ταχύτητα με αποτέλεσμα να υπάρχει ανάμιξη αυτού και των διαλυμένων σε αυτό ουσιών η οποία καλείται μηχανική διασπορά. Η ανάμιξη και εξάπλωση των ρύπων στην διεύθυνση της ροής (επιμήκης διασπορά) και στην κάθετη αυτής (εγκάρσια διασπορά) εξαρτάται από το πορώδες, τη διαπερατότητα του μέσου και την περιεχόμενη εδαφική υγρασία. Σε

ξηρά εδάφη δημιουργούνται δεσμοί μεταξύ των ουσιών και των στερεών του εδάφους, ενώ όταν υπάρχει νερό λόγω των υδροσκοπικών στρωμάτων, οι δεσμοί δεν είναι έντονοι. Η εξάπλωση των ουσιών σε αυτή την περίπτωση είναι πιο εύκολη. Η κίνηση των NAPLs στα υπόγεια νερά γίνεται προς τη διεύθυνση κίνησής των με την επίδραση των διαδικασιών της συμμεταφοράς και της μηχανικής διασποράς.

Η διάχυση οφείλεται στην κινητική ενέργεια των μορίων και έχει σαν αποτέλεσμα την εξάπλωση του ρύπου ακόμη και στην περίπτωση που δεν υπάρχει ροή υπόγειου νερού. Σε σύγκριση με τη συμμεταφορά και τη διασπορά η διάχυση αποτελεί ένα σχετικά βραδύ μηχανισμό μεταφοράς μάζας. Όμως σε μέσα με πολύ χαμηλή υδραυλική αγωγιμότητα όπως είναι οι αργιλοί φραγμοί, η διάχυση είναι ο επικρατέστερος μηχανισμός μεταφοράς μάζας ρυπαντικών ουσιών. Επίσης όσο μεγαλύτερη είναι η ποσότητα του ρυπαντή τόσο μεγαλύτερη θα είναι η επίδραση της διάχυσης στην εξάπλωση του (Bedient, 1994).

Τέλος η αποδόμηση και η προσρόφηση είναι μηχανισμοί οι οποίοι δρουν προκαλώντας τη μείωση των συγκεντρώσεων των διαλυμένων συστατικών στην κινητή υδατική φάση.

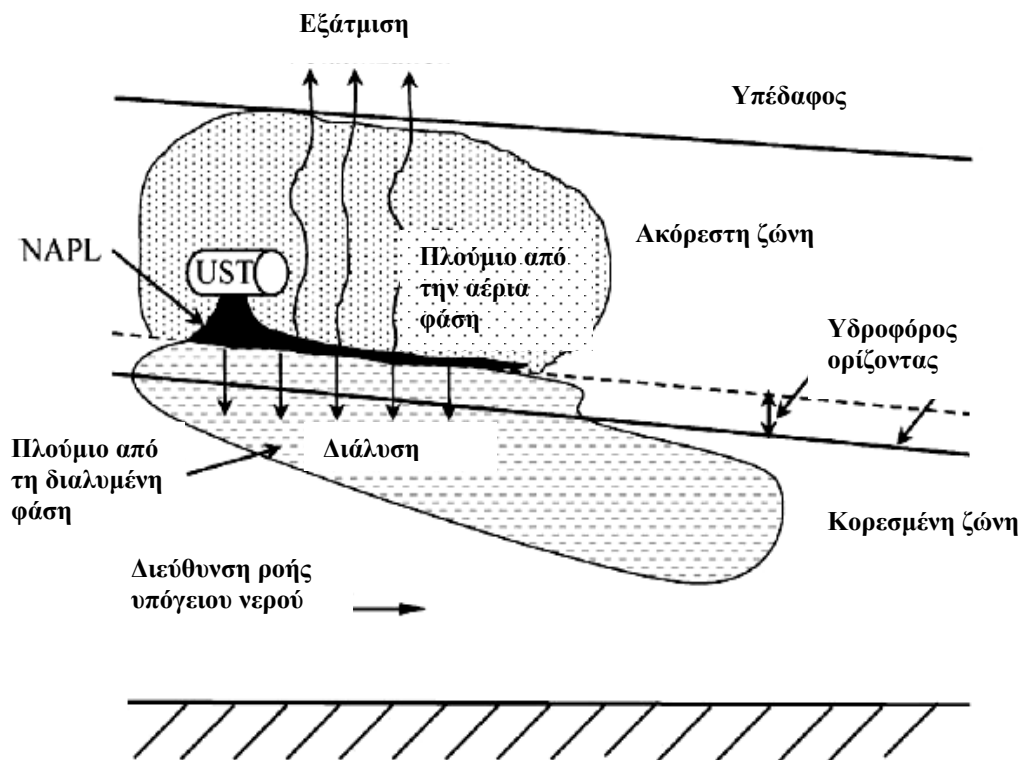
2.5 Κατανομή των πετρελαϊκών ρυπαντών στο υπέδαφος

2.5.1 Περιγραφή των φάσεων

Τα μη αναμίξιμα με το νερό υγρά (non-aqueous phase liquids, NAPLs), είναι τα υγρά που εμφανίζουν μια ξεχωριστή υγρή φάση στο υδάτινο περιβάλλον. Τα NAPLs που έχουν πυκνότητα μικρότερη από αυτή του νερού καλούνται LNAPLs (lighter than water) και αυτά που έχουν μεγαλύτερη καλούνται DNAPLs (denser than water). Τα μόρια των υδρογονανθράκων είναι συνήθως ελαφρύτερα από το νερό και μη αναμίξιμα με αυτό (LNAPLs ρυπαντές).

Καθώς το αργό πετρέλαιο ή τα προϊόντα του ελευθερώνονται στην ακόρεστη ζώνη αρχικά εμφανίζονται υπό συνεχή μορφή από την πηγή ρύπανσης και χαρακτηρίζονται ως NAPLs «ελεύθερης φάσης». Η φάση αυτή κινείται κατακόρυφα υπό την επίδραση

της βαρύτητας και των τριχοειδών δυνάμεων. Καθώς η διαρροή συνεχίζεται το έδαφος γίνεται κορεσμένο και οι ρυπαντές NAPL κατευθύνονται βαθύτερα. Με τη χρονική εξασθένιση της πηγής διαρροής το NAPL δεν συναντάται πλέον στην «ελεύθερη φάση» αλλά εμφανίζεται με τη μορφή ακινητοποιημένων σταγόνων εντός των εδαφικών πόρων μέρος των οποίων θα προσροφηθεί από τα εδαφικά σωματίδια. Επίσης λόγω εξάτμισης των πτητικών συστατικών (volatilization) ένα ποσοστό θα βρίσκεται στην αέρια φάση στους εδαφικούς πόρους (vapor plume) και κάποιο άλλο ποσοστό θα προσροφηθεί από τους εδαφικούς κόκκους. Όταν ο ρύπος έρθει σε επαφή με το νερό της ακόρεστης αλλά και στη συνέχεια της κορεσμένης ζώνης αργά θα διαλυθεί σε αυτό (dissolution). Η κατανομή των πετρελαϊκών ρυπαντών στο υπέδαφος παρουσιάζεται σχηματικά στην εικόνα 2.12.



Εικόνα 2.12: Κατανομή των πετρελαϊκών ρυπαντών στο υπέδαφος

Από τις τέσσερις παραπάνω φάσεις, οι διαλυμένοι πετρελαϊκοί ρυπαντές στο υπόγειο νερό (dissolved plume) παρουσιάζουν μεγαλύτερο ενδιαφέρον μελέτης λόγω του κινδύνου που εγκυμονούν για την ανθρώπινη υγεία μέσω της πόσης νερού. Ωστόσο οι υδρογονάνθρακες σε «ελεύθερη φάση» και οι υδρογονάνθρακες που προσροφώνται στα εδαφικά σωματίδια αποτελούν την πρώτη ύλη για τη ρύπανση του υπόγειου

νερού. Επίσης οι υδρογονάνθρακες που βρίσκονται στην ακόρεστη ζώνη λόγω εξάτμισης παράγουν πτητικά οργανικά συστατικά (VOCs) απειλώντας τα υπερκείμενα κτίρια και εγκαταστάσεις.

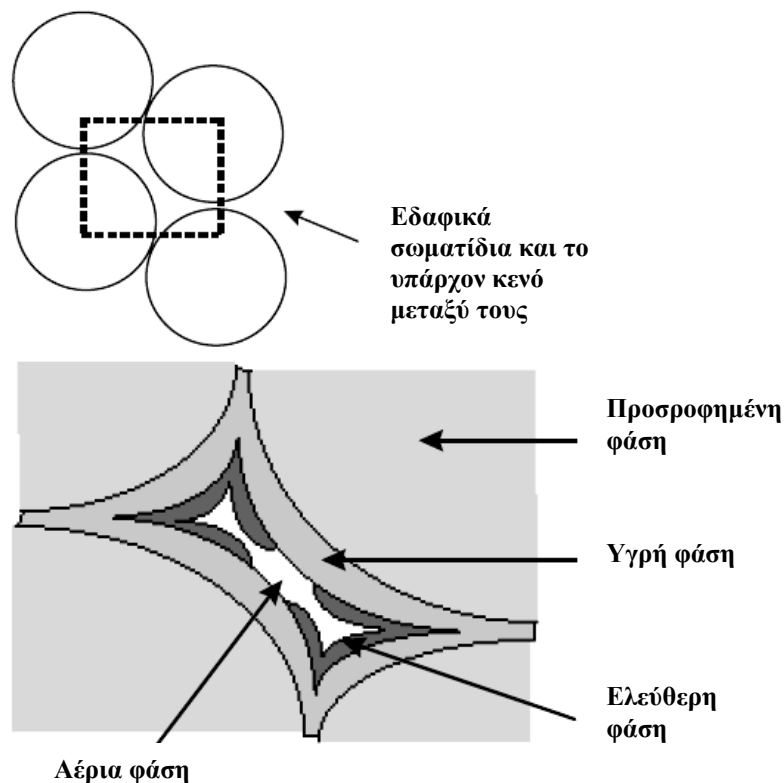
Στις περισσότερες περιπτώσεις πεδίου η ολική μάζα του πετρελαϊκού ρυπαντή στην «ελεύθερη φάση» είναι πολύ μεγαλύτερη της ολικής μάζας του διαλυμένου πετρελαϊκού ρυπαντή. Έτσι η αναφορά στον διαλυμένο πετρελαϊκό ρυπαντή γίνεται σε ppm ή ppb και σε μονάδες όγκου για την «ελεύθερη φάση» του πετρελαϊκού ρυπαντή. Ένα βασικό πρόβλημα που συναντάται στην εξυγίανση των υπόγειων υδάτων είναι ο υπολειμματικός κορεσμός δηλαδή το μικρότερο ποσοστό του ολικού όγκου των πόρων που καταλαμβάνεται από τον πετρελαϊκό ρυπαντή. Στην περίπτωση αυτή ο ρυπαντής βρίσκεται σε ασυνέχεια και ακινητοποιείται λόγω των τριχοειδών φαινομένων. Όταν η ποσότητα του πετρελαϊκού ρυπαντή που θα ελευθερωθεί είναι μικρή δημιουργούνται τοπικά προβλήματα ενώ στην περίπτωση μεγάλων ποσοτήτων υπάρχει ταχύτερη εξάπλωση.

2.5.2 Η σχέση μεταξύ των φάσεων

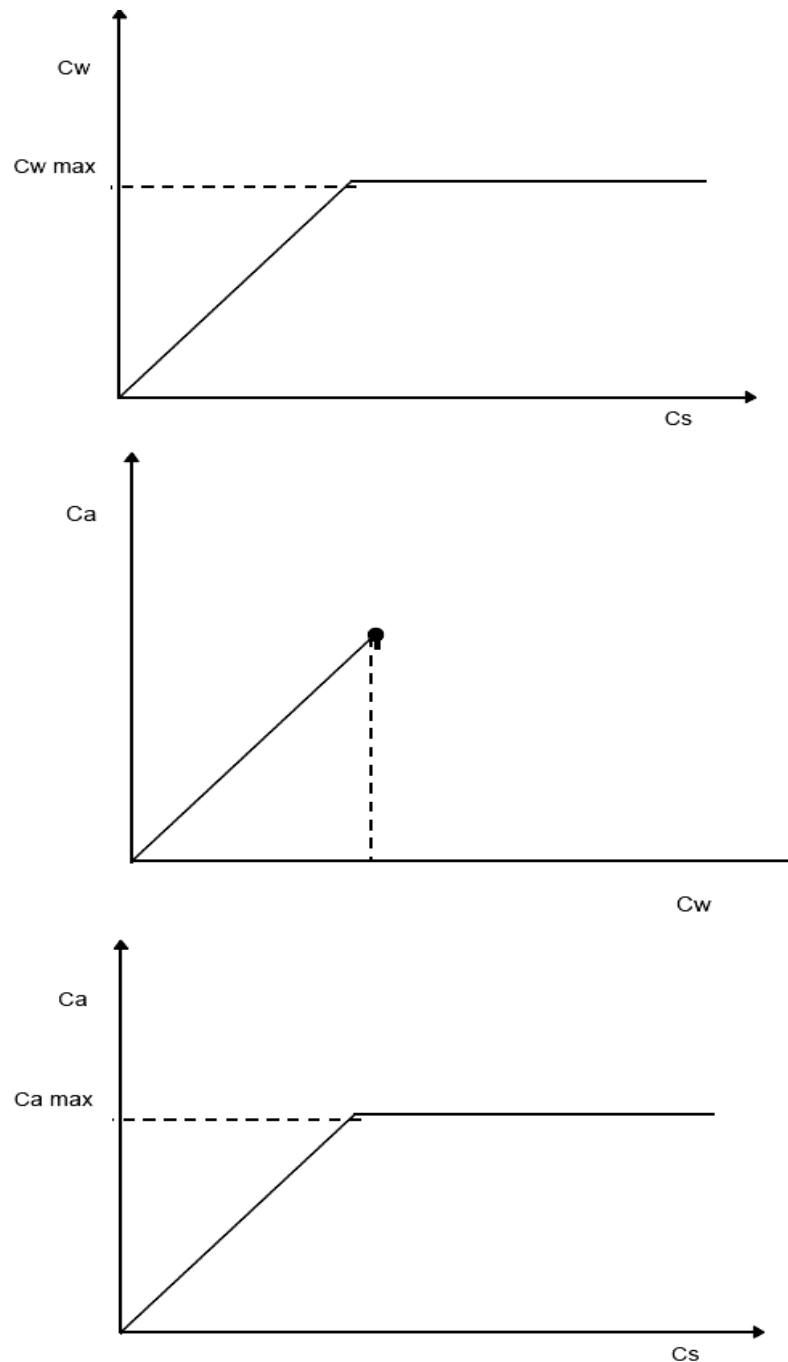
Η γενική διευθέτηση των διαφόρων φάσεων που μπορεί να συναντηθούν οι υδρογονάνθρακες στο εδαφικό περιβάλλον παρουσιάζεται στην εικόνα 2.13. Όπου η συγκέντρωσή τους είναι σχετικά χαμηλή εμφανίζονται προσροφημένοι, διαλυμένοι ή σε ατμούς. Καθώς η συγκέντρωσή τους αυξάνει μια ξεχωριστή φάση σχηματίζεται. Λόγω της επιφανειακής τάσης της εδαφικής υγρασίας και της υγρής φύσης των υδρογονανθράκων ένα στρώμα από αυτούς θα αναπτυχθεί μεταξύ του αέρα των εδαφικών πόρων και της εδαφικής υγρασίας. Κατόπιν αν η συγκέντρωση υδρογονανθράκων αυξηθεί θα εκτοπίσει την εδαφική υγρασία.

Μεταξύ των παραπάνω φάσεων υπάρχει μια ισορροπία η οποία περιγράφεται από την συγκέντρωση των υδρογονανθράκων σε κάθε μια φάση (Διάγραμμα 2.3). Σε σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις υδρογονανθράκων, η συγκέντρωση σε κάθε φάση είναι γραμμική σε σχέση με τη συγκέντρωση σε άλλες φάσεις όπως π.χ. καθώς η συγκέντρωση στην προσροφημένη φάση αυξάνεται, αυξάνεται αναλογικά και η συγκέντρωση στη διαλυμένη φάση. Ομοίως καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση στη

διαλυμένη φάση αυξάνεται γραμμικά και η συγκέντρωση στην αέρια φάση σύμφωνα με το νόμο του Henry. Η σχέση αυτή επικρατεί ωσότου η συγκέντρωση υδρογονανθράκων στη διαλυμένη φάση φτάσει στο όριο διαλυτότητας, όπου στο σημείο αυτό θα αρχίσει να εμφανίζεται μια ξεχωριστή φάση η λεγόμενη «ελεύθερη φάση». Εδώ πρέπει να τονιστεί ότι η διαλυτότητα ενός συστατικού που αποτελεί μέρος του μίγματος των υδρογονανθράκων είναι μικρότερη από αυτή που έχει σαν καθαρό συστατικό με αναλογία ίση του μοριακού κλάσματος του συστατικού στο μίγμα (Ministry for the Environment of New Zealand, 1999).



Εικόνα 2.13: Κατανομή των υδρογονανθράκων στο έδαφος



Διάγραμμα 2.3: Σχέσεις που περιγράφουν την ισορροπία μεταξύ των φάσεων

όπου: C_a = Συγκέντρωση του ρυπαντή στον εδαφικό αέρα

C_w = Συγκέντρωση του ρυπαντή στη διαλυμένη φάση

C_s = Συγκέντρωση του ρυπαντή στην προσροφημένη φάση

$C_{w\text{max}}$ = Μέγιστο όριο διαλυτότητας του ρυπαντή στο νερό

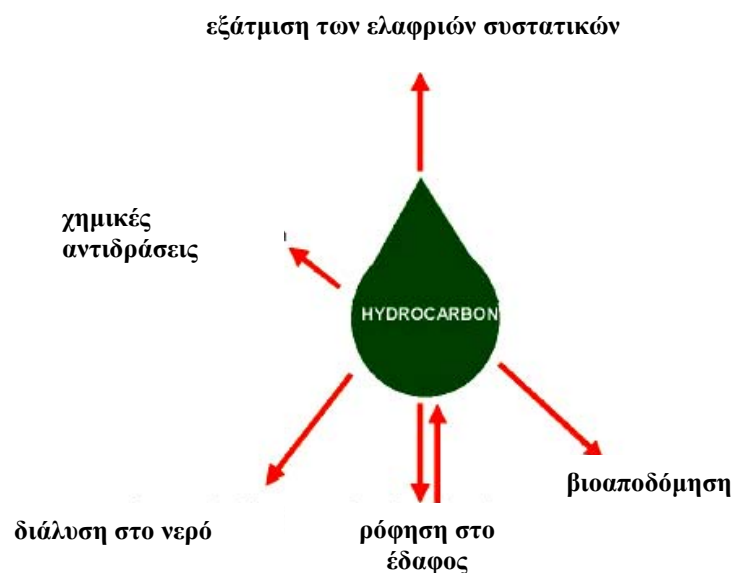
$C_{a\text{max}}$ = Μέγιστη συγκέντρωση στην αέρια φάση η οποία αντιστοιχεί στο μέγιστο όριο διαλυτότητας

2.6 Διεργασίες αποδόμησης των πετρελαϊκών ρυπαντών στο υπέδαφος

Όταν οι υδρογονάνθρακες ελευθερωθούν στο περιβάλλον τόσο η σύσταση όσο και η συμπεριφορά τους καθορίζονται από ένα αριθμό φυσικοχημικών και βιολογικών διαδικασιών. Ο συνδυασμός των διαδικασιών αυτών αποκαλείται αποδόμηση και έχει σαν αποτέλεσμα την μείωση της συγκέντρωσής τους στο υπέδαφος και την αλλαγή της χημικής τους σύστασης. Οι διαδικασίες αποδόμησης περιλαμβάνουν όλες τις διεργασίες που έχουν σαν αποτέλεσμα τη βιολογική, τη χημική και τη φυσική αποδόμηση των πετρελαϊκών ρυπαντών στο υπέδαφος (Boehm et al., 1982). Η αποδόμηση πραγματοποιείται μέσω των παρακάτω μηχανισμών (εικόνα 2.14):

- της βιοαποδόμησης (microbial degradation),
- της εξάτμισης των ελαφριών συστατικών (volatilization),
- της ρόφησης των συστατικών στο έδαφος (sorption),
- της διάλυσης των συστατικών στο νερό (aqueous leaching) και
- των διαφόρων χημικών αντιδράσεων (chemical reactions).

Οι διαδικασίες αποδόμησης καταστρέφουν τις παραφίνες, απομακρύνουν τα ελαφριά κλάσματα και οξειδώνουν τα εναπομείναντα.

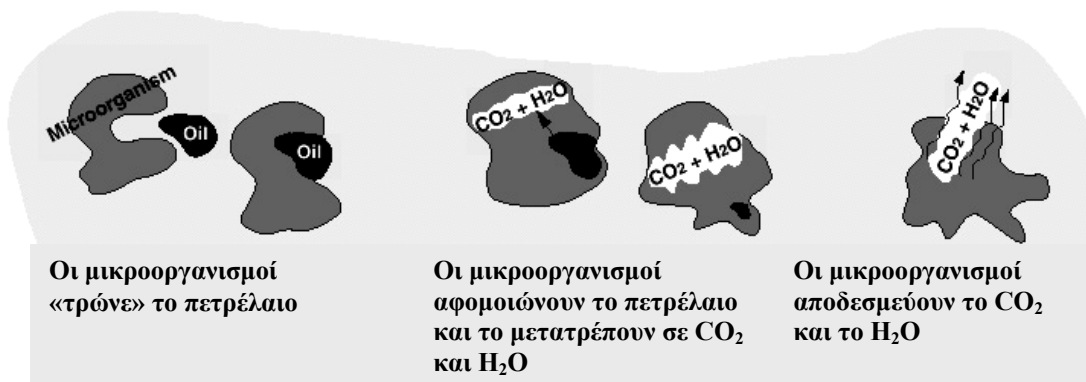


Εικόνα 2.14: Οι διάφοροι μηχανισμοί που επιδρούν στην αποδόμηση των υδρογονανθράκων στο υπέδαφος

2.6.1 Βιοαποδόμηση

Κατά τη βιοαποδόμηση οι παραφίνες, τα ναφθένια και τα αρωματικά αποδομούνται από τους μικροοργανισμούς (εικόνα 2.15). Γενικά τα μόρια που αποτελούνται έως και είκοσι άτομα άνθρακα καταναλώνονται αρχικά. Μεταξύ των υδρογονανθράκων με ίδιο μοριακό βάρος οι κανονικές παραφίνες (κανονικά αλκάνια) καταναλώνονται πρώτα, στη συνέχεια οι ισοπαραφίνες, τα ναφθένια, τα αρωματικά και τέλος τα πολυκυκλικά αρωματικά. Τα ισοπρενοειδή, τα στεράνια και τα τριτερπάνια είναι ανθεκτικά στη βιοαποδόμηση και για το λόγο αυτό χρησιμοποιούνται στην παραγωγή του «χημικού αποτυπώματος» των βιοαποδομημένων πετρελαϊκών προϊόντων (Testa and Winegardner, 1991). Οι παράμετροι που επηρεάζουν τις μικροβιακές διαδικασίες είναι:

- η διαθεσιμότητα των δεκτών ηλεκτρονίων, (η ύπαρξη οξυγόνου βοηθά την αποδόμηση των υδρογονανθράκων σε αερόβιο μεταβολισμό και τα νιτρικά, ο σίδηρος, τα θειικά και το διοξείδιο του άνθρακα σε αναερόβιο)
- η περιεχόμενη υγρασία, η οποία βοηθά τους μικροοργανισμούς στην προμήθεια θρεπτικών και στην πέψη
- το pH του εδάφους, εφόσον οι μικροοργανισμοί απαιτούν ένα συγκεκριμένο εύρος pH για να επιζήσουν (τιμή 5-9)
- η θερμοκρασία εδάφους στην οποία ευνοείται η μικροβιακή δραστηριότητα
- η διαθεσιμότητα των θρεπτικών όπως άζωτο και φώσφορος και
- η συγκέντρωση του ρυπαντή εφόσον υπερβολική ποσότητα ρυπαντή μειώνει το ρυθμό βιοαποδόμησης λόγω της επίδρασης της τοξικότητας.



Εικόνα 2.15: Βιοαποδόμηση οργανικών ρυπαντών

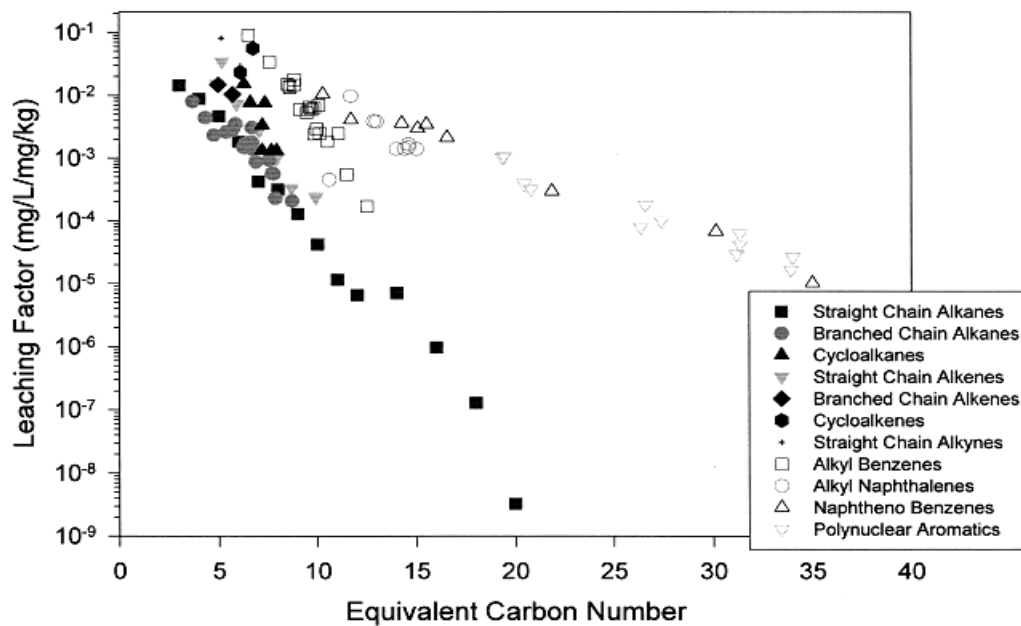
2.6.2 Εξάτμιση

Η παρουσία των πτητικών οργανικών συστατικών στο υπέδαφος αποτελεί μια ένδειξη της ύπαρξης υδρογονανθράκων οι οποίοι εξατμίστηκαν. Η πηγή των συστατικών αυτών μπορεί να είναι είτε η «ελεύθερη φάση», η οποία είναι προσροφημένη πάνω στα εδαφικά σωματίδια είτε η διαλυμένη στο νερό φάση. Επειδή οι περισσότεροι ρυπαντές είναι ροφημένοι πάνω στα εδαφικά σωματίδια, η εκρόφιση είναι συχνά ο πρώτος μηχανισμός σε μια σειρά από διαδικασίες που λαμβάνουν μέρος πριν οι ρυπαντές εξατμιστούν στον αέρα. Οι περισσότεροι ρυπαντές εκροφούνται στο εδαφικό νερό και διαδοχικά διαχέονται στον εδαφικό αέρα και στη συνέχεια στην ατμόσφαιρα. Στο συγκεκριμένο μοντέλο εξάτμισης ο ρυθμός ρόφησης και ο όγκος του νερού που περιέχεται στο έδαφος έχουν σημαντική επίδραση στην εξάτμιση των ρυπαντών. Οι ροφημένες ενώσεις δεν μπορούν να φύγουν στην ατμόσφαιρα επομένως ο έλεγχος μεταφοράς των ρυπαντών μέσω της εξάτμισης πρέπει να σχετίζεται με το περιεχόμενο των εδαφών σε οργανικό άνθρακα και με την κοκκομετρική κατανομή τους, δηλαδή τη διαθέσιμη επιφάνεια για ρόφηση. Το περιεχόμενο στο έδαφος νερό παρέχει ένα μέσο στο οποίο οι ρυπαντές μπορούν να εκροφηθούν.

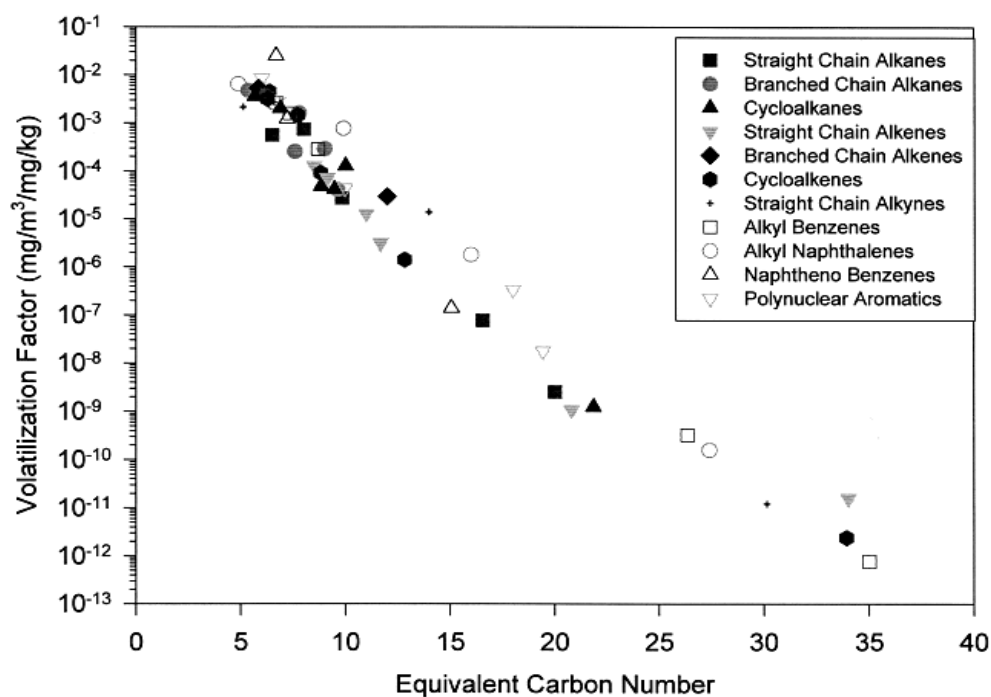
Η εξάτμιση ρυπαντών από την επιφάνεια του εδάφους λαμβάνει χώρα γρήγορα αλλά αυξανόμενου του βάθους γίνεται με πιο αργούς ρυθμούς λόγω του φαινομένου της διάχυσης. Επειδή η ταχύτητα κίνησης του αέρα και του νερού της ακόρεστης ζώνης είναι χαμηλή τα συστατικά που εξατμίστηκαν παραμένουν σε αυτή για μεγάλο χρονικό διάστημα. Τελικά τα πτητικά συστατικά μπορεί να οδηγηθούν στην ατμόσφαιρα, να επαναδιαλυθούν από το νερό της βροχής που διηθείται εντός του εδάφους, να προσροφηθούν από τα εδαφικά σωματίδια ή να καταναλωθούν μέσω της βιοαποδόμησης (Testa and Winegardner, 1991).

Οι δύο βασικοί μηχανισμοί μεταφοράς των πετρελαϊκών ρυπαντών στο έδαφος είναι η εξάτμιση και η διήθησή τους στο υπόγειο νερό. Συντελεστές διήθησης και εξάτμισης αποτυπώθηκαν γραφικά συναρτήσει του ισοδύναμου αριθμού ανθράκων για κάθε ομόλογη ομάδα συστατικών (Διάγραμμα 2.4 και Διάγραμμα 2.5). Από τα διαγράμματα αυτά φαίνεται ότι τα αρωματικά και τα αλειφατικά συστατικά συμπεριφέρονται διαφορετικά στο περιβάλλον. Τα αρωματικά τείνουν να είναι πιο

διαλυτά στο νερό και λιγότερο πτητικά από τα αλειφατικά συστατικά ισοδύναμου αριθμού ανθράκων (TPH Criteria Working Group, 1999).



Διάγραμμα 2.4: Συντελεστής διήθησης συναρτήσει του ισοδύναμου αριθμού ανθράκων για κάθε ομόλογη ομάδα συστατικών



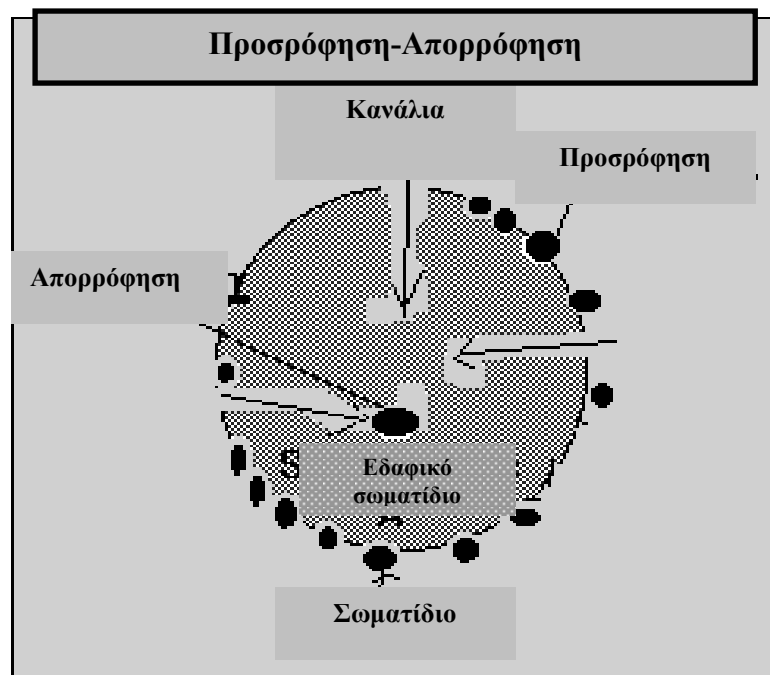
Διάγραμμα 2.5: Συντελεστής εξάτμισης συναρτήσει του ισοδύναμου αριθμού ανθράκων για κάθε ομόλογη ομάδα συστατικών

2.6.3 Απορρόφηση (*absorption*) και προσρόφηση (*adsorption*)

Η προσρόφηση είναι η φυσική ή/και χημική διεργασία κατά την οποία μόρια ή ιόντα μιας υγρής ή μιας αέριας φάσης συσσωρεύονται σε μια διεπιφάνεια. Οι διεπιφάνειες που ενδιαφέρουν σε προβλήματα εξυγιάνσεως εδαφών και υπογείων υδάτων είναι η διεπιφάνεια στερεού-υγρού, η διεπιφάνεια στερεού αερίου, η διεπιφάνεια υγρού-αερίου και η διεπιφάνεια υγρού-υγρού. Η ουσία που συσσωρεύεται λέγεται προσρόφημα και η στερεή φάση στην επιφάνεια της οποίας λαμβάνει χώρα η προσρόφηση λέγεται προσροφητής. Σε περιπτώσεις ρύπανσης εδαφών και υπόγειων υδάτων ο κατ' εξοχήν προσροφητής είναι το έδαφος και τα γεωλογικά υλικά των υδροφορέων. Η προσρόφηση πραγματοποιείται όταν τα μόρια ενός αερίου ρυπαντή ή η «ελεύθερη φάση» και η διαλυμένη φάση αυτού συνδέονται με την επιφάνεια ενός εδαφικού σωματιδίου.

Ενώ η προσρόφηση είναι ένα επιφανειακό φαινόμενο η απορρόφηση (*absorption*) δεν είναι (Εικόνα 2.16). Η απορρόφηση είναι η διεργασία κατά την οποία μια ουσία συσσωρεύεται μέσα σε μια άλλη φάση. Ο όρος ρόφηση (*sorption*) χρησιμοποιείται όταν δεν είναι επακριβώς γνωστό ποιο από τα δύο ή όταν και τα δύο φαινόμενα συμβαίνουν. Επίσης, ρόφηση είναι ο γενικός όρος για τη διεργασία κατά την οποία ένα συστατικό κινείται από μια φάση για να συγκεντρωθεί σε μια άλλη, ιδίως όταν η δεύτερη φάση είναι στερεά (Βουρδιάς, 2000).

Η προσρόφηση επηρεάζει σημαντικά διάφορες διεργασίες όπως τη βιοαποδόμηση και γενικότερα την αποδόμηση, την μεταφορά των ρυπαντών, την εξάτμιση κ.ά και επομένως είναι καθοριστικής σημασίας για την τύχη των ρυπαντών στο υπέδαφος. Η απορρόφηση είναι μια διαδικασία πολύπλοκη που στηρίζεται σε διάφορα φαινόμενα όπως δυνάμεις Coulomb, δυνάμεις Van der Waals, δεσμούς υδρογόνου, ιοντοανταλλαγή, δυνάμεις διπόλου-διπόλου και υδροφοβικές δυνάμεις.



Εικόνα 2.16: Οι διεργασίες προσρόφησης και απορρόφησης στα εδαφικά σωματίδια (<http://ewr.cee.vt.edu/environmental/index.html>)

Στην περίπτωση των υδρογονανθράκων λόγω της μη πολικής τους φύσης η απορρόφηση λαμβάνει χώρα μέσω του υδροφοβικού δεσμού με την οργανική ύλη. Ανάμεσα στις διάφορες ισόθερμες προσρόφησης που υπάρχουν η ισόθερμη Freundlich είναι εκείνη που χρησιμοποιείται συχνότερα για την περιγραφή της σχέσης ανάμεσα στον μη πολικό προσροφημένο οργανικό ρυπαντή και τη συγκέντρωση του ρυπαντή στο διάλυμα σε ισορροπία. Η ισόθερμη αυτή εκφράζεται μαθηματικά ως εξής:

$$C_s = K C_e^N \quad (\text{εξίσωση 2.14})$$

όπου:

C_s =η μάζα του ρυπαντή που προσροφάται στην επιφάνεια του προσροφητή (mg/Kg)

K =η σταθερά προσρόφησης σε ισορροπία (mg/Kg)(mg/l)^{-1/N}

C_e =είναι η συγκέντρωση του διαλύματος σε ισορροπία μετά την προσρόφηση (mg/L)

και N είναι η σταθερά που περιγράφει την ένταση της προσρόφησης (Γιδαράκος, 2003).

2.6.4 Διάλυση στο υπόγειο νερό

Τα πιο διαλυτά συστατικά μεταξύ των υδρογονανθράκων θα διαλυθούν στο νερό της ακόρεστης και της κορεσμένης ζώνης. Η διάλυση στο νερό συνεχίζεται μέχρι να επιτευχθεί ισορροπία, οπότε και παρατηρείται η μέγιστη συγκέντρωση του ρυπαντή στη διαλυμένη φάση. Τα LNAPLs μπορεί να δεσμευτούν λόγω των τάσεων που παρατηρούνται στις διεπιφάνειες αέρα-LNAPL και νερού-LNAPL, προκαλώντας την εμφάνιση υψηλών συγκεντρώσεων ρυπαντή στη ζώνη επικράτησης των τριχοειδών φαινομένων. Η κίνηση των διαλυμένων στο νερό υδρογονανθράκων πραγματοποιείται ανάλογα με τη ροή του νερού με ενδεχόμενη ρύπανση αποθεμάτων πόσιμου νερού. Στον πίνακα 2.4 παρακάτω παρουσιάζεται η κατανομή των φάσεων από ρύπανση που προκλήθηκε από διαρροή 30.000 γαλονιών (113.400 λίτρα) βενζίνης σε υπέδαφος αποτελούμενο από μέτριου μεγέθους άμμο.

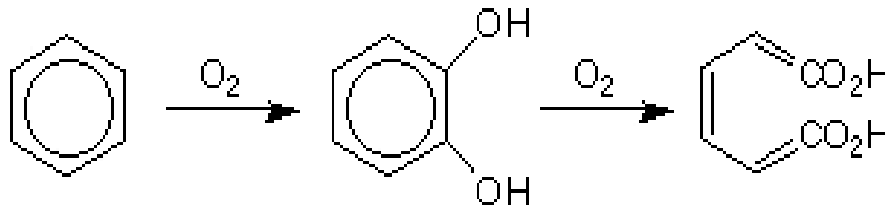
Πίνακας 2.4: Κατανομή των φάσεων από διαρροή βενζίνης

Φάση	Όγκος ρυπαντή (γαλόνια)	% του συνόλου	Όγκος ρύπανσης (m)	% του συνόλου
Ελεύθερη	18.500	64	6.500	1
Υπολειμματική	10.000	35	230.000	20
Διαλυμένη στο νερό	1.500	1	880.000	79

Παρατηρείται ότι το μεγαλύτερο μέρος του προϊόντος που ελευθερώθηκε (64%) παραμένει στην ελεύθερη φάση. Ωστόσο ο όγκος εδάφους που ρυπαίνεται από την υπολειμματική και τη διαλυμένη φάση αντιπροσωπεύει το 99% του συνολικού όγκου. Το γεγονός που επισημαίνεται από τα παραπάνω νούμερα είναι ότι μια σχετικά μικρή ποσότητα υδρογονανθράκων (1-5% του συνολικού όγκου διαρροής), δύναται να ρυπάνει μια σημαντική ποσότητα νερού. Επιπλέον η ανάκτηση της ελεύθερης φάσης αποτελεί ένα πρώτο βήμα αποκατάστασης της ρύπανσης, εφόσον το ποσοστό της υπολειμματικής φάσης είναι υψηλό και αποτελεί συνεχόμενη πηγή ρύπανσης του υπόγειου υδροφορέα (http://www.epa.gov/swrust1/pubs/fprg_chap3.pdf).

2.6.5 Χημικές αντιδράσεις

Οι χημικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στη φύση (υδρόλυση, οξειδοαναγωγή) οδηγούν στην μείωση των ρυπαντών προκαλώντας χημική αποδόμηση μέσω αβιοτικών μετασχηματισμών (Εικόνα 2.17).

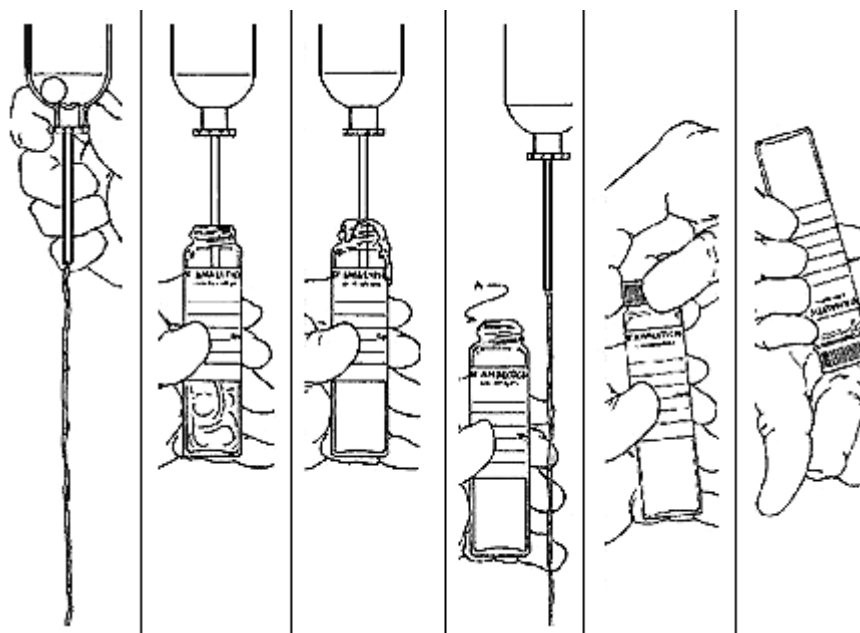


Εικόνα 2.17: Αερόβια αποδόμηση του βενζολίου

Οι ενδιάμεσες αντιδράσεις βιοαποδόμησης είναι οι οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις που σχετίζονται με τη μεταφορά ηλεκτρονίων από τα συστατικά του οργανικού ρυπαντή σε κάποιο δέκτη ηλεκτρονίων (Πίνακας 2.5).

Πίνακας 2.5: Αντιδράσεις οξειδοαναγωγής για το C₆H₆

Oxidation	C ₆ H ₆ + 12H ₂ O	→	6CO ₂ + 30H ⁺ + 30e ⁻	
Reduction	7.5O ₂ + 30H ⁺ + 30e ⁻	→	15H ₂ O	Oxygen
	6NO ₃ ⁻ + 36H ⁺ + 30e ⁻	→	3N ₂ + 18H ₂ O	Nitrate
	15Mn ⁴⁺ + 30e ⁻	→	15Mn ²⁺	Manganese
	30Fe ³⁺ + 30e ⁻	→	30Fe ²⁺	Iron
	3.75SO ₄ ²⁻ + 37.5H ⁺ + 30e ⁻	→	3.75H ₂ S + 15H ₂ O	Sulfate
	3.75CO ₂ + 30H ⁺ + 30e ⁻	→	3.75CH ₄ + 7.5H ₂ O	Methanog.
Overall	C ₆ H ₆ + 7.5O ₂	→	6CO ₂ + 3H ₂ O	Oxygen
	C ₆ H ₆ + 6H ⁺ + 6NO ₃ ⁻	→	6CO ₂ + 3N ₂ + 6H ₂ O	Nitrate
	C ₆ H ₆ + 15Mn ⁴⁺ + 12H ₂ O	→	6CO ₂ + 30H ⁺ + 15Mn ²⁺	Manganese
	C ₆ H ₆ + 30Fe ³⁺ + 12H ₂ O	→	6CO ₂ + 30H ⁺ + 30Fe ²⁺	Iron
	C ₆ H ₆ + 3.75SO ₄ ²⁻ + 7.5H ⁺	→	6CO ₂ + 3.75H ₂ S + 3H ₂ O	Sulfate
	C ₆ H ₆ + 4.5H ₂ O	→	2.25CO ₂ + 3.75CH ₄	Methanog.



3. Η ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΩΝ ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΩΝ ΡΥΠΑΝΤΩΝ- ΥΔΡΟΓΕΩΛΟΓΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΟΥ ΥΠΕΔΑΦΟΥΣ ΤΟΥ ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΟΥ-ΠΛΑΝΟ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ

3.1 Σκοπός της μελέτης

Η ρύπανση της περιοχής εντοπίζεται τόσο στην ακόρεστη όσο και στην κορεσμένη ζώνη και προήλθε από τη διαρροή προϊόντων του διυλιστηρίου από τις αποθηκευτικές δεξαμενές, από τις εγκαταστάσεις παραγωγής και από τις σωληνώσεις. Τα προϊόντα αυτά δημιουργώντας μια «ελεύθερη φάση» πάνω στον υδροφόρο ορίζοντα αποτελούν την κύρια πηγή ρύπανσης του εδάφους και του υπόγειου νερού. Η σύσταση των οργανικών ρυπαντών και τα επίπεδα των συγκεντρώσεων που αυτοί συναντώνται σε κάθε φάση στο υπέδαφος προσδιορίζονται με λεπτομερείς χημικές αναλύσεις. Έτσι πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία:

- ✓ Ελεύθερης ελαιώδους φάσης
- ✓ Εδάφους
- ✓ Εδαφικού αέρα
- ✓ Υπόγειου νερού

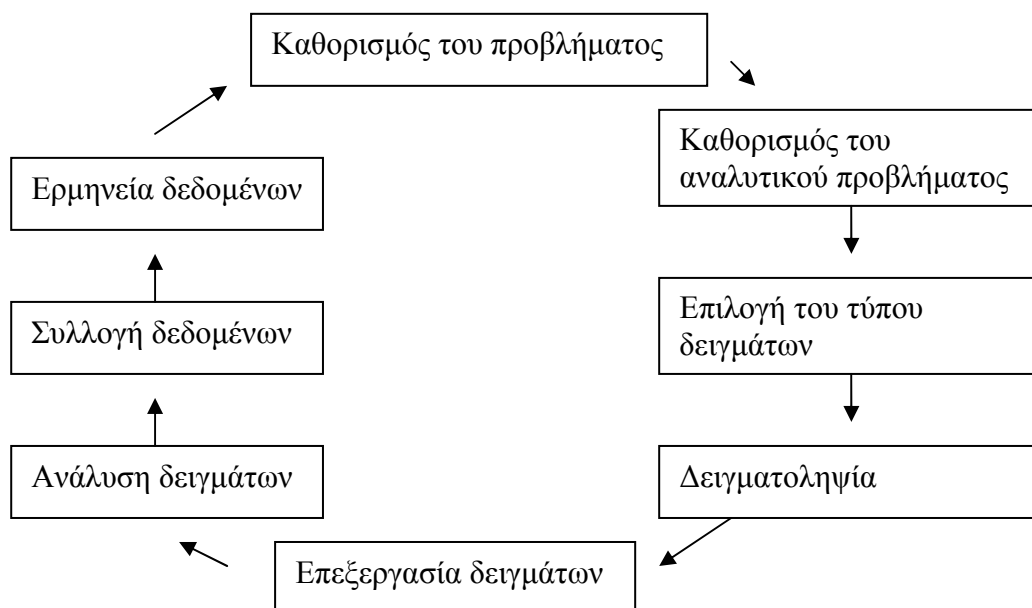
για να γίνουν οι εξής χημικές αναλύσεις:

- ✓ Χημικό αποτύπωμα (fingerprinting) της ελεύθερης ελαιώδους φάσης
- ✓ Προσδιορισμός τοξικών συστατικών (πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες) στην ελεύθερη ελαιώδη φάση
- ✓ Προσδιορισμός πτητικών συστατικών στην ελεύθερη ελαιώδη φάση
- ✓ Προσδιορισμός της συνολικής συγκέντρωσης υδρογονανθράκων στο νερό, στο έδαφος και στον εδαφικό αέρα
- ✓ Προσδιορισμός πτητικών τοξικών συστατικών (βενζόλιο, τολουόλιο, αιθύλ-βενζόλιο, ξυλόλια) στο νερό

Η συνεχής παρακολούθηση τόσο της ποσότητας των υδρογονανθράκων στο υπέδαφος όσο και της ποιότητάς των είναι απαραίτητη. Ειδικά η ποιοτική παρακολούθηση των υδρογονανθράκων στο υπέδαφος, τον υπόγειο υδροφορέα και τον εδαφικό αέρα κρίνεται αναγκαία για εντοπισμό των επιμέρους σημείων-εστιών διαρροών στο διυλιστήριο αλλά και για την επιλογή της κατάλληλης τεχνολογίας απορρύπανσης και αποκατάστασης του υπεδάφους. Με βάση τα αναλυτικά αποτελέσματα που προέκυψαν από τις μετρήσεις αυτές συσχετίστηκαν οι περιοχές, οι οποίες εμφανίζουν όμοιας φύσης ρυπαντικό φορτίο, με στόχο τον χωρικό προσδιορισμό των πηγών ρύπανσης.

3.2 Στόχος της χημικής ανάλυσης

Η χημική ανάλυση μπορεί να περιγραφεί σαν μια αλυσίδα αποφάσεων, πράξεων και διαδικασιών (Σχήμα 3.1). Το τελευταίο βήμα, δηλαδή η ερμηνεία και η αξιολόγηση των αναλύσεων, είναι η απάντηση του αρχικού προβλήματος. Στην περίπτωση που η απάντηση αυτή δεν είναι ικανοποιητική ο κύκλος ακολουθείται και πάλι, ύστερα από κάποιες αλλαγές ή πρόσθεση σταδίων. Τις περισσότερες φορές αυτό οδηγεί στην ανάπτυξη μιας καινούριας μεθόδου π.χ. για τον καλύτερο διαχωρισμό συγκεκριμένων συστατικών ή για την επίτευξη χαμηλότερου ορίου ανίχνευσης.



Σχήμα 3.1: Η χημική ανάλυση σαν κυκλική διαδικασία

Όπως κάθε αλυσίδα έτσι και η αλυσίδα της χημικής ανάλυσης είναι τόσο δυνατή όσο δυνατός είναι ο ασθενέστερος κρίκος της. Γενικότερα σε μια χημική ανάλυση οι ασθενέστεροι κρίκοι δεν είναι αυτοί της ανάλυσης των δειγμάτων αλλά αυτοί που αφορούν εργασίες έξω από το εργαστήριο (επιλογή του τύπου δειγμάτων, δειγματοληψία, μεταφορά και αποθήκευση των δειγμάτων). Επομένως ο ποιοτικός έλεγχος πρέπει να αφορά όλα τα βήματα μιας χημικής ανάλυσης σαν μια πλήρη διαδικασία, ένα κομμάτι της οποίας είναι και ο έλεγχος αξιοπιστίας των μεθόδων χημικής ανάλυσης (Zoonen et al., 1999).

3.2.1 Ταξινόμηση μεθόδων χημικής ανάλυσης

Ο κυριότερος ρόλος των αναλυτικών χημικών μεθόδων είναι η εξασφάλιση δεδομένων εγκαίρως, με ακρίβεια και αξιοπιστία. Με βάση τις διεργασίες και τις τεχνικές που ακολουθούνται σε μια αναλυτική χημική μέθοδο αυτή διακρίνεται είτε σε κλασική είτε σε ενόργανη μέθοδο.

Οι κλασικές μέθοδοι διακρίνονται σε βαρυτομετρικές όταν βασίζονται στη μέτρηση της μάζας του τελικού προϊόντος, στο οποίο έχει μετατραπεί το προσδιοριζόμενο συστατικό, και σε ογκομετρικές όταν η τελική εκτίμηση της περιεκτικότητας βασίζεται στη μέτρηση του όγκου κάποιου διαλύματος γνωστού τίτλου.

Οι ενόργανες μέθοδοι διακρίνονται σε διάφορες ομάδες μεθόδων ανάλογα σε ποιες ιδιότητες των προσδιοριζόμενων συστατικών βασίζονται. Έτσι διακρίνονται σε:

- **φασματοσκοπικές**, οι οποίες βασίζονται στην αλληλεπίδραση της ύλης με την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία
- **ηλεκτροχημικές**, οι οποίες βασίζονται στις μεταβολές που υφίστανται τα προσδιοριζόμενα συστατικά με τη μεταβολή του ηλεκτρικού δυναμικού σε ένα διάλυμα
- **χρωματογραφικές**, οι οποίες βασίζονται στο διαχωρισμό ουσιών με βάση τη διαφορετική κατανομή τους σε μια κινητή και μια ακίνητη φάση
- **θερμομετρικές**, οι οποίες βασίζονται στις μεταβολές που υφίστανται τα διαφορά συστατικά ενός δείγματος με τη μεταβολή της θερμοκρασίας του
- **ραδιοχημικές**, οι οποίες βασίζονται στις ιδιότητες των πυρήνων των ατόμων των χημικών στοιχείων

Τέλος υπάρχουν και οι ειδικές τεχνικές όπως π.χ. οι κινητικές και ενζυμικές τεχνικές, οι ανοσοχημικές τεχνικές, οι μικροβιολογικές τεχνικές κλπ (Βουλγαρόπουλος κ.ά., 1999).

3.3 Υδρογεωλογική περιγραφή του υπεδάφους του διυλιστηρίου

Σύμφωνα με τις διαγραφίες που πραγματοποιήθηκαν κατά τη διάνοιξη των πηγαδιών παρακολούθησης και άντλησης της ελεύθερης φάσης στα πλαίσια του προγράμματος αποκατάστασης το έδαφος στην περιοχή του διυλιστηρίου αποτελείται από αμμώδεις και ιλυώδεις άργιλο με συμμετοχή χαλικιών και χονδρότερων υλικών. Το πάχος των υλικών αυτών κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 1,5 και 6 μέτρα. Η χημική και ορυκτολογική σύσταση του εδαφικού υλικού σχετίζεται με αυτή του υποστρώματος το οποίο αποτελείται από ασβεστόλιθο και δολομίτη στους λόφους και αλλουβιακές αποθέσεις στα χαμηλότερα επίπεδα. Το ενεργό πορώδες του ασβεστόλιθου είναι μεταξύ των τιμών 0,1-5% (Πίνακας 2.2) το οποίο αποτελεί μια ενδιάμεση τιμή πορώδους σε σχέση με άλλα πετρώματα, η οποία βέβαια ευνοεί τη γρήγορη μετακίνηση των ρυπαντών. Το νερό της βροχής προκαλεί έντονη διάβρωση στο εδαφικό υπόστρωμα με αποτέλεσμα στην περιοχή να έχουν εντοπιστεί έγκοιλα σε διάφορα μεγέθη. Το νερό που μεταφέρεται υπογείως δημιουργεί ένα πολύπλοκο υπόγειο σύστημα καναλιών, το οποίο κατά τόπους γίνεται επιφανειακό και καταλήγει σε πηγές ή καταλήγει στη θάλασσα. Τα ρήγματα που υπάρχουν στην περιοχή διακόπτουν ή αλλάζουν πορεία στην υπόγεια ροή. Επίσης είναι υπεύθυνα για τις αλλαγές στη λιθολογία αλλά και για την ύπαρξη λόφων. Η ροή του υπόγειου νερού καθορίζεται από αυτές τις αλλαγές και το υδραυλικό ύψος κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 1 και 9 μέτρα. Επίσης η παρουσία εγκοίλων, τα οποία αποθηκεύουν ποσότητες νερού, οδηγούν σε μη προβλέψιμες κατευθύνσεις την υπόγεια απορροή. Επιπλέον το διυλιστήριο βρίσκεται κοντά στην ακτογραμμή. Επομένως είναι δύσκολος ο προσδιορισμός της τρισδιάστατης κατανομής της ελεύθερης φάσης στο υπέδαφος καθώς και η μεταφορά του πλουμίου που προκαλεί. Ένα επιπλέον σημαντικό πρόβλημα κατά τον προσδιορισμό των εδαφικών ιδιοτήτων είναι η ποσότητα και ο τύπος των υπόγειων εγκαταστάσεων που υπάρχουν στην περιοχή του διυλιστηρίου. Έτσι το έδαφος σε πολλά σημεία διακόπτεται από υλικά όπως ξύλο, τσιμέντο, ατσάλι, σκουπίδια κ.ά αλλά και εγκαταστάσεις όπως σωληνώσεις, υπόγεια διαμερίσματα και κανάλια. Όλοι οι παραπάνω παράγοντες έχουν σαν αποτέλεσμα την επίδραση:

- στην υπόγεια απορροή
- στην εξάπλωση του εδαφικού αέρα
- στον εντοπισμό της θέσης και της έκτασης των πλουμίων της ελεύθερης φάσης στον υπόγειο υδροφόρα.

3.4 Δειγματοληψία

Η δειγματοληψία σχεδιάστηκε με κύριο στόχο την λεπτομερή περιγραφή της χημικής σύστασης των πετρελαϊκών ρύπων και στις τρεις φάσεις που αυτοί συναντώνται στο υπέδαφος. Τα δείγματα της ελεύθερης ελαιώδους φάσης συλλέχθηκαν από όλη την επιφάνεια του διυλιστηρίου με σκοπό την ανάδειξη των περιοχών ίδιας σύστασης υδρογονανθράκων για τον εντοπισμό των κοινών πηγών διαρροής. Τα δείγματα υπόγειου νερού συλλέχθηκαν από πηγάδια όπου απουσίαζε η ελεύθερη φάση με στόχο την διερεύνηση της επιβάρυνσης του υπόγειου υδροφορέα από την δραστηριότητα του διυλιστηρίου και την συσχέτιση των υδρογονανθράκων – ρύπων στο νερό με την ελεύθερη ελαιώδη φάση που υπάρχει στο υπέδαφος. Τα δείγματα του εδαφικού αέρα συλλέχθηκαν έτσι, ώστε να καλύπτουν τις επιβαρημένες με υδρογονάνθρακες περιοχές του διυλιστηρίου με στόχο την διερεύνηση της επικινδυνότητας (πιθανότητα έκρηξης) λόγω της σύστασής του. Τέλος τα δείγματα εδάφους συλλέχθηκαν από την ακόρεστη ζώνη ώστε να προσδιοριστεί η συγκέντρωση των υδρογονανθράκων από τις διαρροές.

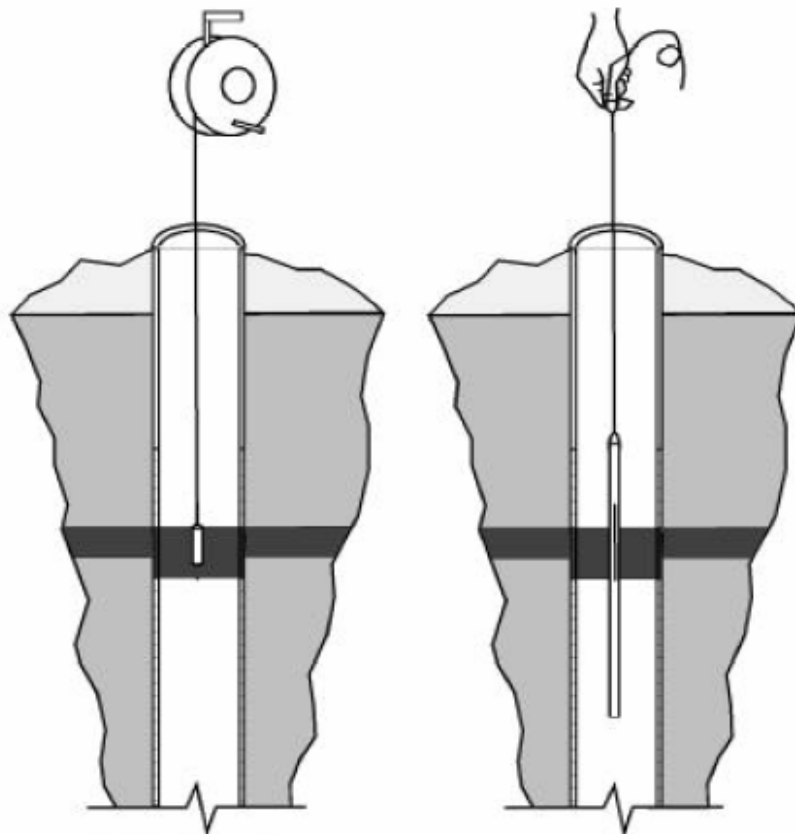
Για να ελαχιστοποιηθεί η επιμόλυνση των δειγμάτων τα δοχεία δειγματοληψίας είναι απαραίτητο να καθαριστούν πριν τη δειγματοληψία. Αν η διαδικασία αποστείρωσης αρκεί, δεν ακολουθείται περαιτέρω καθαρισμός. Η διαδικασία καθαρισμού περιλαμβάνει πλύσιμο με απορρυπαντικό χωρίς φωσφορικά και νερό και στη συνέχεια με απεσταγμένο νερό. Τα γυάλινα δοχεία τοποθετούνται σε φούρνο στους 400°C για 15-30 λεπτά (Ostler and Holley, 1997). Οι παρακάτω πληροφορίες καταγράφονται σαν ετικέτα κάθε δείγματος:

- Κωδικός της περιοχής (του πηγαδιού)
- Ημερομηνία και ώρα συλλογής
- Βάθος
- Τρόπος δειγματοληψίας

3.4.1 Δειγματοληψία ελεύθερης ελαιώδους φάσης

Η δειγματοληψία ελεύθερης ελαιώδους φάσης πραγματοποιήθηκε σε υπάρχοντα πηγάδια άντλησης και παρακολούθησης στα πλαίσια ενός προγράμματος

αποκατάστασης που εφαρμόζεται στο χώρο του διυλιστηρίου. Πριν τη δειγματοληψία γινόταν μέτρηση του επιπέδου της ελεύθερης ελαιώδους φάσης με κατάλληλο εξοπλισμό, ο οποίος έχει την ικανότητα να ανιχνεύει τις διαφορετικές επιφάνειες νερού-ελεύθερης ελαιώδους φάσης, και στη συνέχεια με δειγματολήπτη τύπου bailer γινόταν η συλλογή του δείγματος (Εικόνα 3.1). Η μέθοδος ακολουθείται με βάση την οδηγία της EPA που περιγράφεται στην παρακάτω ιστοσελίδα http://www.epa.gov/swerust1/pubs/fprg_chap4.pdf.



Εικόνα 3.1: Διαδικασία δειγματοληψίας ελεύθερης ελαιώδους φάσης (API, 1996)

Το δείγμα μεταφέρεται σε γυάλινο δοχείο 40ml (amber glass) και αποθηκεύεται σε θερμοκρασία 4°C. Τα δείγματα παρουσιάζονται στον πίνακα 3.1 και στο σχήμα 2.1 (Παράρτημα 1), και καλύπτουν όλο τον χώρο του διυλιστηρίου. Στα δείγματα αυτά μετρήθηκε η πυκνότητα στους 20°C (Density meter DMA 35) και χαρακτηρίστηκαν ως προς το χρώμα τους δεδομένα τα οποία παρουσιάζονται επίσης στον πίνακα 3.1. Στο σχήμα 2.2 του Παραρτήματος 1 δίδεται γραφικά η χωρική κατανομή της πυκνότητας της ελεύθερης φάσης στο χώρο του διυλιστηρίου. Το μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε στηρίζεται στην μέθοδο Kriging. Η κατανομή αυτή προσδιορίζει γενικά δύο περιοχές υψηλής και χαμηλής πυκνότητας αντίστοιχα. Τα δείγματα με

υψηλή πυκνότητα (βαριά συστατικά) εντοπίζονται στην ΒΔ περιοχή του διυλιστηρίου, ενώ τα ελαφρά δείγματα στην ανατολική περιοχή (Λόφος). Πρέπει να τονιστεί ότι η κατανομή με βάση το συγκεκριμένο μοντέλο δεν λαμβάνει υπ' όψη τις τυχόν ανισοτροπίες του υπεδάφους, την πιθανή επιλεκτική κίνηση της ελεύθερης φάσης σε συγκεκριμένες κατευθύνσεις λόγω της ύπαρξης υπογείων εγκαταστάσεων (κανάλια, σωληνώσεις, αγωγοί αποχέτευσης κ.λ.π.), αλλά και την υψομετρική διαφορά ανάμεσα στις περιοχές του διυλιστηρίου. Έτσι η απεικόνιση αυτή έχει μόνο σχετική αξία στην γενίκευσή της (extrapolation).

Πίνακας 3.1: Δείγματα ελεύθερης ελαιώδους φάσης

α/α	Γεώτρηση	Περιοχή	d (g/cm ³)	Παρατηρήσεις
1	BS11	1	0.746	σκούρο καφέ
2	RW5-1	2	0.793	σκούρο καφέ
3	RW10-2	2	0.756	σκούρο καφέ
4	RW10-4	2	0.761	σκούρο καφέ
5	19A	2	0.833	σκούρο καφέ
6	19A4	2	0.781	σκούρο καφέ
7	MP5-2	2	0.757	σκούρο καφέ
8	RW5	2	0.811	σκούρο καφέ
9	MP7	2	0.759	σκούρο καφέ
10	MP6	2	0.758	σκούρο καφέ
11	MW6-1	4	0.758	σκούρο καφέ
12	MW4-11	4	0.740	κίτρινο
13	MW4-9	4	0.739	κίτρινο
14	MW4-7	4	0.734	κίτρινο
15	MW4-8	4	0.738	κίτρινο
16	MW4-6	4	0.740	κίτρινο
17	MW4-5	4	0.735	κίτρινο
18	19A-1-1	4	0.771	σκούρο καφέ
19	MW6-2	4	0.780	σκούρο καφέ
20	MW4-4	4	0.771	σκούρο καφέ
21	RW5-2	5	0.763	σκούρο καφέ
22	RW5-2-1	5	0.795	βυσσινί
23	MW5-1	5	0.781	σκούρο καφέ
24	MW2-1	5	0.762	σκούρο κίτρινο
25	MW2	5	0.707	κίτρινο
26	MW2-2	5	0.733	κίτρινο
27	RW12	5	0.750	μαύρο

28	RW13	5	0.847	σκούρο καφέ
29	49-1	49	0.831	σκούρο καφέ
30	49-3	49	0.824	σκούρο καφέ
31	RW8	Χημείο	0.829	σκούρο καφέ
32	MP8	Χημείο	0.839	σκούρο καφέ
33	20	Χημείο	0.813	σκούρο καφέ
34	MP9	Χημείο	0.847	σκούρο καφέ
35	MP10	Χημείο	0.828	σκούρο καφέ
36	1-A	Χημείο	0.827	σκούρο καφέ
37	22-1	Μονάδες	-	λάσπη
38	21-2	Μονάδες	0.860	παχύρρευστο καφέ
39	26A	Λόφος	0.740	σκούρο καφέ
40	RW29	Λόφος	0.730	σκούρο καφέ
41	RW2	Λόφος	0.748	σκούρο καφέ
42	29A	Λόφος	0.753	σκούρο καφέ
43	RW1-4	Λόφος	0.738	σκούρο καφέ
44	RW1-5	Λόφος	0.734	σκούρο καφέ
45	RW1	Λόφος	0.740	σκούρο καφέ
46	1-3	Περιφ/ακά	0.826	σκούρο κίτρινο

Από επιλεγμένες γεωτρήσεις ελήφθησαν δείγματα με στόχο την διερεύνηση της μεταβολής της σύστασης της ελαιώδους φάσης με τον χρόνο. Τα επαναληπτικά αυτά δείγματα παρουσιάζονται στον πίνακα 3.2:

Πίνακας 3.2: Επαναληπτικά δείγματα ελεύθερης ελαιώδους φάσης

47	22-1	Μονάδες	0.737	σκούρο καφέ
48	RW5-2-1	5	0.832	βυσσινί
49	RW5-2	5	0.760	σκούρο καφέ
50	RW8	Χημείο	0.829	σκούρο καφέ

Πάρθηκαν επίσης δείγματα από τα προϊόντα του διυλιστηρίου για τον συσχετισμό των δειγμάτων της ελεύθερης ελαιώδους φάσης με συγκεκριμένα προϊόντα για τον εντοπισμό των διαρροών.

3.4.2. Δειγματοληψία υπόγειου νερού

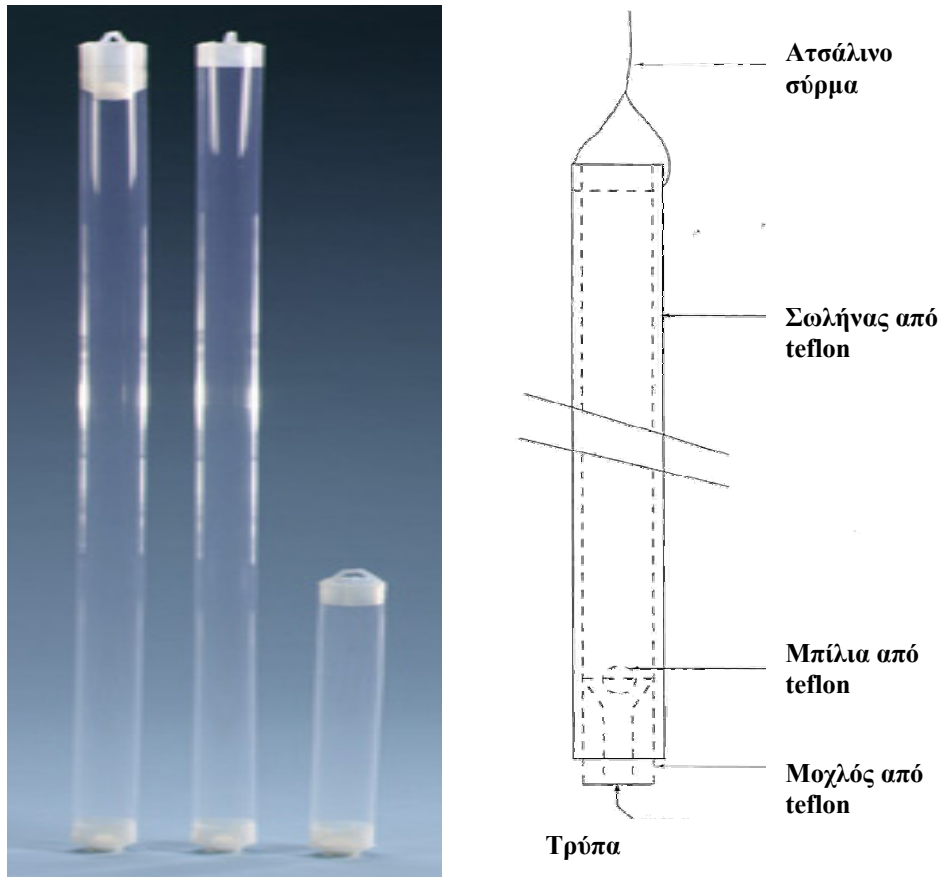
Η δειγματοληψία και καταγραφή της ποιότητας του υπόγειου νερού πραγματοποιείται για να εντοπιστούν οι μεταβολές με το χρόνο τοπικά και χωρικά. Το υπόγειο νερό μιας περιοχής συχνά υπάρχει σε επάλληλα στρώματα που συνεισφέρουν με νερό στο φρεάτιο με διαφορετικές παροχές οι οποίες είναι συνάρτηση της αγωγιμότητας των υλικών του υδροφορέα, του φορτίου και άλλων παραγόντων (Αντωνόπουλος, 2003).

Η περιοχή δειγματοληψίας υπόγειου νερού πρέπει να ακολουθεί τα παρακάτω κριτήρια:

- ύπαρξη διαθέσιμου πηγαδιού για δειγματοληψία
- ύπαρξη πηγαδιών δίπλα ή μέσα σε περιοχές εξυγίανσης
- τα πηγάδια να μην εμφανίζουν ελεύθερη ελαιώδη φάση.

Πρέπει να τονιστεί ότι για τη δειγματοληψία αντιπροσωπευτικού δείγματος τα πηγάδια πρέπει να αντληθούν πριν τη λήψη αυτού. Επειδή κάτι τέτοιο δεν ήταν εφικτό η δειγματοληψία πραγματοποιούνταν από το υπάρχον υλικό στο πηγάδι. Έτσι σε μερικά πηγάδια εντοπίστηκε ένα μικρό φιλμ ελεύθερης ελαιώδους φάσης.

Δεδομένου ότι η κύρια ποσότητα της ελεύθερης φάσης (ελαιώδες) εντοπίζεται στην κεντρική περιοχή του διυλιστηρίου, τα δείγματα του νερού συλλέχθηκαν κατά κύριο λόγο από περιφερειακές γεωτρήσεις. Η δειγματοληψία έγινε με δειγματολήπτη Teflon (ball valve bailer, Εικόνα 3.2) και η συλλογή των δειγμάτων έγινε σε σκούρες γυάλινες φιάλες (1lt). Ο δειγματολήπτης καθαρίζεται με το πέρας κάθε δειγματοληψίας ή πριν από κάθε δειγματοληψία. Η μεταφορά και η διατήρηση των δειγμάτων μέχρι την ανάλυση έγινε σε θερμοκρασία 4°C.



Εικόνα 3.2: Δειγματολήπτης τύπου bailer

Δειγματοληψία για τον προσδιορισμό της συνολικής συγκέντρωσης υδρογονανθράκων (TPH)

Τα δείγματα της πρώτης δειγματοληψίας με τις τιμές pH παρουσιάζονται στον πίνακα 3.3 και μερικά επαναληπτικά στον πίνακα 3.4. Το pH των δειγμάτων μετρήθηκε με πεχαμετρικό χαρτί. Η μέτρηση του pH του υπόγειου νερού φανερώνει αν αυτό είναι όξινο ή αλκαλικό. Και οι δύο καταστάσεις επηρεάζουν ισχυρά διάφορες βιοχημικές διαδικασίες στο νερό της κορεσμένης ζώνης. Το pH του υπόγειου νερού επιδρά στην παρουσία και τη δράση των μικροβιακών πληθυσμών. Τα μικρόβια τα οποία είναι ικανά να αποδομούν πετρελαϊκούς υδρογονάνθρακες γενικά αναπτύσσονται τιμές pH από 6 έως 8. Επίσης η διαλυτότητα και η κινητικότητα των τοξικών βαρέων μετάλλων πραγματοποιείται σε τιμές pH χαμηλότερες του 5. Οι τιμές που μετρήθηκαν είναι φυσιολογικές τιμές για το υπόγειο νερό. Στο Σχήμα 3.1 (Παράρτημα 2) παρουσιάζονται οι γεωτρήσεις, από τις οποίες συλλέχθηκαν τα δείγματα υπόγειου νερού για την δειγματοληψία αυτή.

Πίνακας 3.3: Δείγματα υπόγειου νερού

α/α	Γεώτρηση	Περιοχή	pH	Παρατηρήσεις
1	BS4	1	7	λεπτό στρώμα λαδιού, οσμή
2	RW28	1	7	οσμή, λιπαρό
3	RW25	1	7	αιωρήματα, οσμή
4	19A-6	4	7	θολό, έντονη οσμή
5	MW4-12	5	7	διαυγές
6	49-4	49	7	θολό, αιωρήματα, οσμή
7	22-1	Μονάδες	-	με λάσπη
8	22-2	Μονάδες	7	έντονη οσμή, σχεδόν διαυγές
9	3-10	Περιφερειακά	8	διαυγές, οσμή
10	3-4	Περιφερειακά	7	έντονη οσμή, σχεδόν διαυγές
11	2-4	Περιφερειακά	7	αιωρήματα, οσμή
12	2-2	Περιφερειακά	7	διαυγές, οσμή
13	16	Περιφερειακά	7	διαυγές, οσμή
14	A2	Περιφερειακά	7	διαυγές, ελαφρά οσμή
15	3-11	Περιφερειακά	7	διαυγές, οσμή
16	RW16-1	Περιφερειακά	7	λεπτό στρώμα λαδιού, έντονη οσμή
17	1-6	Περιφερειακά	7	διαυγές, οσμή
18	1-1	Περιφερειακά	6	στρώμα λαδιού, αιωρήματα, έντονη οσμή
19	RW24	Περιφερειακά	7	διαυγές, ελαφρά οσμή
20	B1	Περιφερειακά	7	διαυγές, αιωρήματα, οσμή
21	RW22	Περιφερειακά	8	διαυγές, αιωρήματα, οσμή
22	RW20	Περιφερειακά	9	διαυγές, οσμή
23	3-8	Περιφερειακά	7	διαυγές, οσμή
24	RW18	Περιφερειακά	7	λεπτό στρώμα λαδιού, έντονη οσμή
25	RW19	Περιφερειακά	7	διαυγές, οσμή
26	B5	Περιφερειακά	8	διαυγές, ελαφρά οσμή
27	32	Περιφερειακά	7	διαυγές, ελαφρά οσμή

Πίνακας 3.4: Επαναληπτικά δείγματα υπόγειου νερού

α/α	Γεώτρηση	Περιοχή	pH	Παρατηρήσεις
28	3-11	Περιφερειακά	7	διαυγές, οσμή
29	RW16-1	Περιφερειακά	7	λεπτό στρώμα λαδιού, έντονη οσμή
30	1-6	Περιφερειακά	7	διαυγές, οσμή
31	1-1	Περιφερειακά	7	στρώμα λαδιού, αιωρήματα, έντονη οσμή
32	RW24	Περιφερειακά	7	διαυγές, ελαφρά οσμή
33	B1	Περιφερειακά	7	διαυγές, αιωρήματα, οσμή

34	RW22	Περιφερειακά	8	διαυγές, αιωρήματα, οσμή
35	RW20	Περιφερειακά	9	διαυγές, οσμή
36	BS4	1	8	λεπτό στρώμα λαδιού, οσμή

Δειγματοληψία για τον προσδιορισμό πτητικών αρωματικών συστατικών (BTEX)

Η δειγματοληψία για την ανάλυση πτητικών συστατικών ακολουθεί τα παρακάτω στάδια:

1. Η διαδικασία δειγματοληψίας πρέπει να είναι ταχύτατη ώστε να μην υπάρξει απώλεια πτητικών στην ατμόσφαιρα.
2. Χρήση καθαρού VOC δοχείου όγκου 40 ml (amber glass) με καπάκι από teflon. Το δείγμα συλλέγεται απευθείας σε αυτό το δοχείο.
3. Αφού γεμίσει το δοχείο (δεν αφήνεται ελεύθερος όγκος) κλείνεται και αναποδογυρίζεται ήρεμα για τον έλεγχο φυσαλίδων. Αν υπάρξουν φυσαλίδες το δοχείο ανοίγεται και τοποθετείται επιπλέον δείγμα ωσότου απομακρυνθούν οι φυσαλίδες (Ostler and Holley, 1997).

Τα δείγματα παρουσιάζονται στον πίνακα 3.5 παρακάτω:

Πίνακας 3.5: Δείγματα υπόγειου νερού

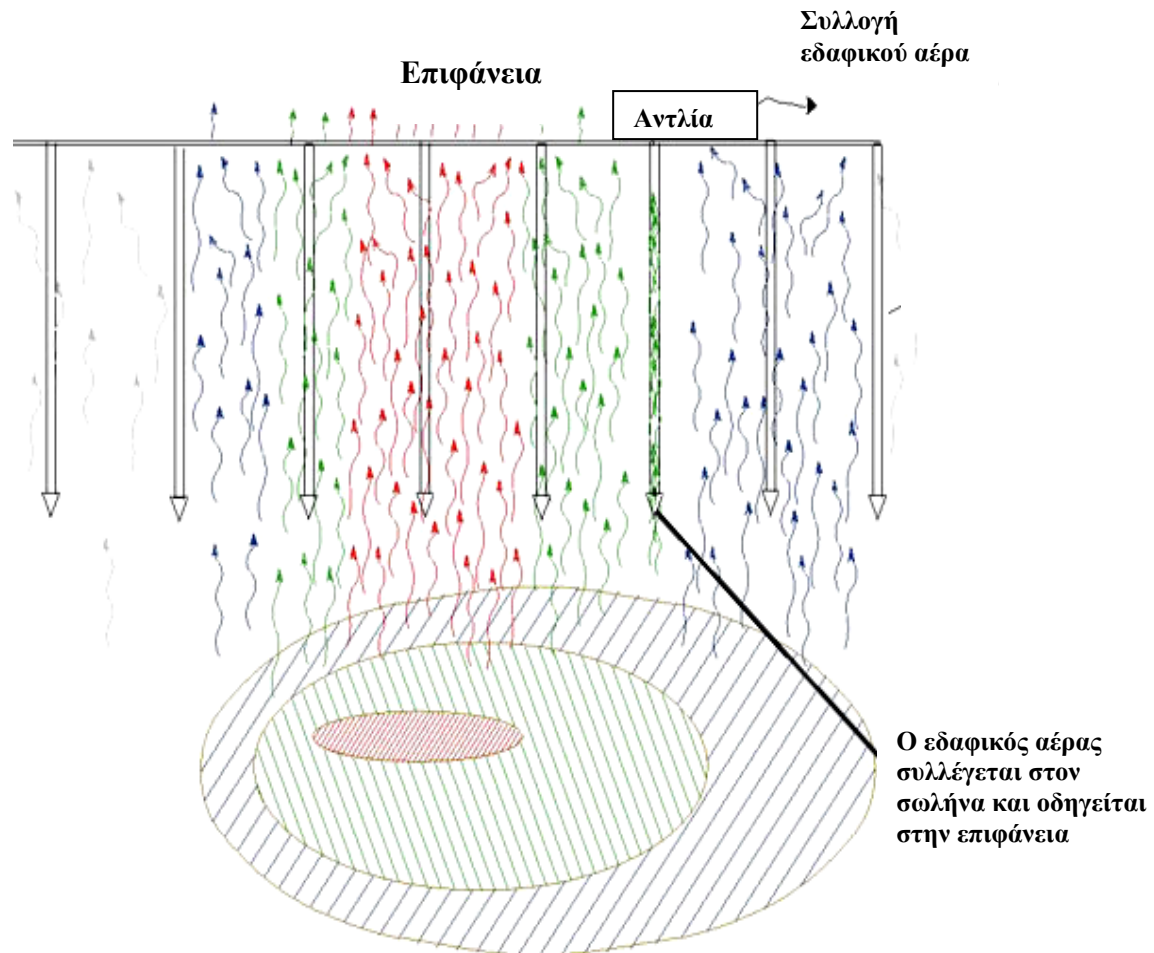
α/α	Γεώτρηση	Περιοχή
1	RW16-1	Περιφερειακά
2	BS4	1
3	RW22	Περιφερειακά
4	RW20	Περιφερειακά
5	RW24	Περιφερειακά
6	B1	Περιφερειακά
7	3-4	Περιφερειακά
8	16	Περιφερειακά
9	3-10	Περιφερειακά
10	49-4	Μονάδα 4900
11	3-11	Περιφερειακά
12	22-2	Μονάδα 2200

3.4.3 Δειγματοληψία εδαφικού αέρα

Η δειγματοληψία εδαφικού αέρα αφορά τους ατμούς που βρίσκονται μέσα στα κενά των εδαφικών πόρων. Οι ατμοί αυτοί αποτελούνται από αέρα, υδρατμούς, ατμούς από τα οργανικά συστατικά του εδάφους και ατμούς από τα οργανικά συστατικά ανθρωπογενούς προέλευσης από την αποθήκευση και την επεξεργασία του αργού πετρελαίου. Η δειγματοληψία εδαφικού αέρα πραγματοποιείται συνήθως με δύο τρόπους:

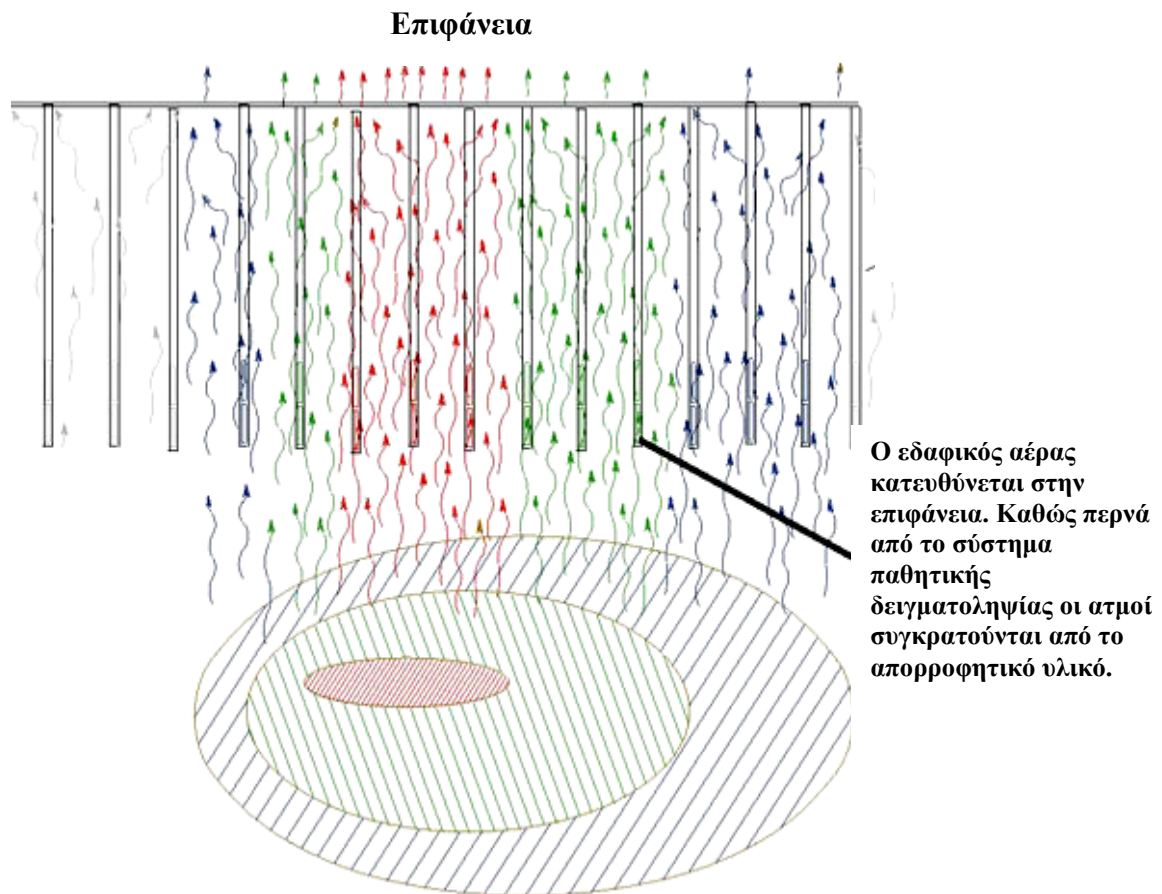
- Την ενεργητική δειγματοληψία (Εικόνα 3.3) ή
- την παθητική δειγματοληψία (Εικόνα 3.4).

Κατά την ενεργητική δειγματοληψία εισάγεται στο υπέδαφος ένα ακροσωλήνιο εναέριας πλήρωσης και λαμβάνεται με άντληση ή όχι εδαφικός αέρας. Ο αέρας αυτός τοποθετείται σε περιέκτες ή προσροφάται σε σωληνίσκους ενεργού άνθρακα και μεταφέρεται στο εργαστήριο για ανάλυση. Κατά την παθητική δειγματοληψία εδαφικού αέρα υλικά συλλογής τοποθετούνται στο υπέδαφος για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα. Οι ατμοί που μετακινούνται συναντούν τα υλικά συλλογής και «παθητικά» συλλέγονται. Η δειγματοληψία αυτού του τύπου χρησιμοποιείται συνήθως σε υπεδάφη χαμηλής διαπερατότητας, υψηλής περιεκτικότητας σε υγρασία και παρουσία οργανικών συστατικών χαμηλής συγκέντρωσης.



Εικόνα 3.3: Ενεργητική δειγματοληψία εδαφικού αέρα

Το βασικό μειονέκτημα της δειγματοληψίας εδαφικού αέρα είναι ότι συλλέγονται δείγματα αέρα που προέρχονται από όλες τις φάσεις που μπορεί να βρεθεί ένας ρυπαντής στο υπέδαφος χωρίς να προσδιορίζεται η συνεισφορά της κάθε μίας. Για τον λόγο αυτό απαιτείται ο προσδιορισμός των πτητικών συστατικών που συναντούνται σε όλες τις φάσεις από την ίδια περιοχή δειγματοληψίας και η συσχέτισή τους (<http://www.soilgassurveys.com>).



Εικόνα 3.4: Παθητική δειγματοληψία εδαφικού αέρα

Στην παρούσα μελέτη επελέγη η διαδικασία της ενεργητικής δειγματοληψίας (active sampling) για τον προσδιορισμό του επιπέδου επιβάρυνσης του εδαφικού αέρα του διυλιστηρίου από υδρογονάνθρακες. Η συλλογή των δειγμάτων του αέρα έγινε σε σωληνίσκους ανίχνευσης ενεργού άνθρακα (active carbon detection tubes). Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε σε 14 σημεία του διυλιστηρίου με πρόβλεψη να καλύπτεται κατά το δυνατό ομοιόμορφα ολόκληρος ο χώρος μελέτης. Από κάθε θέση δειγματοληψίας ελήφθησαν δύο δείγματα από διαφορετικά βάθη. Αναλυτικά οι θέσεις δειγματοληψίας παρουσιάζονται στον πίνακα 3.6 και στο Παράρτημα 3. Ο εδαφικός αέρας συγκεντρώθηκε με χρήση χειροκίνητης αντλίας κενού Draeger.

Πρέπει να υπογραμμιστεί ότι δεν ήταν δυνατή η δειγματοληψία εδαφικού αέρα από σημεία του διυλιστηρίου με διάνοιξη οπής δειγματοληψίας για τεχνικούς λόγους αλλά και για λόγους ασφαλείας των εγκαταστάσεων. Έτσι τα δείγματα συλλέχθηκαν από τα πηγάδια παρακολούθησης που υπήρχαν στο διυλιστήριο. Το γεγονός αυτό εισάγει

μία επιπλέον_αβεβαιότητα στα ποσοτικά αποτελέσματα, δεδομένου ότι το δείγμα που συλλέχθηκε ήταν ένα μίγμα του αέρα που περιείχε ο σωλήνας δειγματοληψίας και του εδαφικού αέρα από το συγκεκριμένο βάθος. Δεν μπορεί να αποκλειστεί τυχόν μεταφορά συστατικών προσροφημένων στο τοίχωμα του σωλήνα στην αέρια φάση λόγω εφαρμογής κενού κατά την συλλογή του δείγματος. Γενικά όμως τα ποσοτικά αποτελέσματα των αναλύσεων του εδαφικού αέρα μπορούν να θεωρηθούν αντιπροσωπευτικά της ποιότητας του εδαφικού αέρα στην συγκεκριμένη περιοχή.

3.4.4 Δειγματοληψία εδάφους

Η δειγματοληψία εδάφους πραγματοποιήθηκε από γεωτρήσεις άντλησης ελεύθερης φάσης κατά την διάρκεια της διάνοιξής τους. Συλλέχθηκαν συνολικά 11 δείγματα από τρεις γεωτρήσεις και από διαφορετικά βάθη, σε φιαλίδια των 40 ml (amber glass). Τα δείγματα μεταφέρθηκαν και αποθηκεύτηκαν σε θερμοκρασία 4°C μέχρι την ανάλυσή τους. Στον πίνακα 3.7 παρουσιάζονται τα δείγματα και η λιθολογική τους περιγραφή. Στο Παράρτημα 3 παρουσιάζονται οι θέσεις των γεωτρήσεων δειγματοληψίας εδάφους.

Πίνακας 3.6: Γεωτρήσεις δειγματοληψίας εδαφικού αέρα

α/α	Γεώτρηση	Περιοχή	Βάθος δειγματοληψίας (m)	Όγκος δείγματος (lt)
1	MP3	1	1.5	1
2	MP3	1	2	2
3	MP4	1	1.5	2
4	MP4	1	2	2
5	MP2	1	1.5	2
6	MP2	1	2	2
7	BS11	1	1.5	2
8	BS11	1	2	1
9	MP5*	2	1.5	2
10	MP5*	2	2	2
11	MP7*	2	1.5	2
12	MP7*	2	2	2
13	RW10-3	2	1.5	2
14	RW10-3	2	2	2
15	19A-6*	4	1.5	2
16	19A-6*	4	2	2
17	19A-5*	4	1.5	2

18	19A-5*	4	2	2
19	MW2-1*	5	1.5	2
20	MW2-1*	5	2	2
21	MW2-2*	5	1.5	2
22	MW2-2*	5	2	2
23	RW14-2*	5	1.5	2
24	RW14-2*	5	2	2
25	MP10	Χημείο	1.5	2
26	MP10	Χημείο	2	2
27	MP8	Χημείο	1.5	2
28	MP8	Χημείο	2	2

* Στα δείγματα υπήρχε αυξημένη υγρασία

Πίνακας 3.7: Δείγματα εδάφους

α/α	Δείγμα	Βάθος δειγματοληψίας (m)	Λιθολογική περιγραφή
1	22-2	1	Λεπτόκοκκη άμμος με υψηλή υγρασία
2	22-2	2	Λεπτόκοκκη άμμος με υψηλή υγρασία
3	22-2	4	Λεπτόκοκκη άμμος με υψηλή υγρασία
4	22-2	6	Λεπτόκοκκη άμμος με υψηλή υγρασία
5	22-1	2	Λεπτόκοκκο χαλίκι
6	22-1	4	Λεπτόκοκκο χαλίκι
7	22-1	6	Λεπτόκοκκο χαλίκι
8	P87	1	Λεπτόκοκκη άμμος με έντονη οσμή
9	P87	2	Λεπτόκοκκη άμμος με έντονη οσμή
10	P87	4	Λεπτόκοκκη άμμος με έντονη οσμή
11	P87	6	Λεπτόκοκκη άμμος με έντονη οσμή

3.5 Διαδικασία ανάλυσης πετρελαίου: από τη συλλογή των δειγμάτων στον προσδιορισμό των προς ανάλυση συστατικών

Τα πιο κοινά βήματα στην αναλυτική διαδικασία έχουν να κάνουν με το διαχωρισμό των προς ανάλυση συστατικών από το δείγμα πριν τον ποσοτικό προσδιορισμό τους.

Σε γενικές γραμμές τα βήματα αυτά είναι:

- **Συλλογή και διατήρηση των δειγμάτων.** Η συλλογή αντιπροσωπευτικού δείγματος αποτελεί μια δύσκολη διαδικασία ιδιαίτερα στην περίπτωση των πετρελαϊκών υδρογονανθράκων λόγω της διαφορετικότητας στην πτητικότητα, στην βιοαποδόμηση και στην προσρόφηση των διαφόρων συστατικών. Η διατήρηση των δειγμάτων πραγματοποιείται σε διαφορετικές συνθήκες ανάλογα με τη φύση όχι μόνο των δειγμάτων αλλά και των προς προσδιορισμό συστατικών (Πίνακας 3.8).

Προσδιοριζόμενες παράμετροι	Αναλυτικές μέθοδοι	Μέσο	Όγκος	Δοχείο δειγματοληψίας	Διατήρηση	Χρόνος παραμονής
Total Recoverable Petroleum Hydrocarbons	EPA 418.1 (IR) Βαρυτομετρικές GC/FID	Νερό Έδαφος	1 λίτρο 125ml	Γυάλινο με καπάκι teflon Γυάλινο με πλατύ στόμιο με καπάκι teflon	οξύ (pH<2) σε θερμοκρασία 4°C σε θερμοκρασία 4°C	Εκχύλιση σε 7 ημέρες Ανάλυση σε 40 ημέρες
BTEX	EPA 8240/8260 EPA8020/8021 EPA624, EPA602 EPA524	Νερό Έδαφος	40ml 40ml	Γυάλινο με καπάκι septum Γυάλινο με καπάκι septum	οξύ (pH<2) σε θερμοκρασία 4°C σε θερμοκρασία 4°C	14 ημέρες 14 ημέρες
PAHs	EPA8270 EPA8310 EPA8100	Νερό Έδαφος	1 λίτρο 60ml	Γυάλινο με καπάκι teflon Γυάλινο με καπάκι teflon	οξύ (pH<2) σε θερμοκρασία 4°C σε θερμοκρασία 4°C	Εκχύλιση σε 7 ημέρες Ανάλυση σε 40 ημέρες

Πίνακας 3.8: Προτεινόμενοι τρόποι δειγματοληψίας και ανάλυσης από την USEPA

- **Εκχύλιση.** Είναι ο διαχωρισμός των προς ανάλυση συστατικών από το δείγμα (έδαφος, νερό, ίζημα κ.ά.). Πραγματοποιείται χρησιμοποιώντας μία ή περισσότερες από τις μεθόδους που παρουσιάζονται στον πίνακα 3.9 ανάλογα με τη φύση του δείγματος και των συστατικών που θα ποσοτικοποιηθούν. Για τις μεθόδους αυτές η αποτελεσματικότητα της εκχύλισης πετρελαϊκών υδρογονανθράκων από δείγματα εδάφους ή νερού βασίζεται στη φύση του διαλύτη που θα χρησιμοποιηθεί αλλά και στη φύση του δείγματος. Ο κάθε διαλύτης έχει διαφορετική αποτελεσματικότητα στην εκχύλιση. Η εκχύλιση του ίδιου δείγματος με την ίδια μέθοδο χρησιμοποιώντας διαφορετικούς διαλύτες πιθανότατα θα οδηγήσει σε διαφορετικά αποτελέσματα συγκέντρωσης. Η επιλογή του διαλύτη βασίζεται σε παράγοντες όπως το κόστος, τη φασματική του ποιότητα, τους διάφορους περιορισμούς και ικανότητες των μεθόδων εκχύλισης, την τοξικότητα και τη διαθεσιμότητά τους. Το διχλωρομεθάνιο για παράδειγμα αποτελεί το βασικό διαλύτη στον προσδιορισμό ημι-πτητικών συστατικών λόγω της μεγάλης αποτελεσματικότητάς του στην εκχύλιση και του χαμηλού του κόστους. Ο τετραχλωράνθρακας και το τριχλωρο-τριφθοροαιθάνιο χρησιμοποιούνται στις φασματοσκοπικές μεθόδους ποσοτικού προσδιορισμού υδρογονανθράκων-ρυπαντών διότι δεν απορροφούν στο μήκος κύματος των 2930cm^{-1} της υπέρυθρης ακτινοβολίας που απορροφούν αυτοί. Συστατικά γνωστής συγκέντρωσης (surrogates) προστίθενται συχνά για τον έλεγχο της αποτελεσματικότητας μιας εκχύλισης.

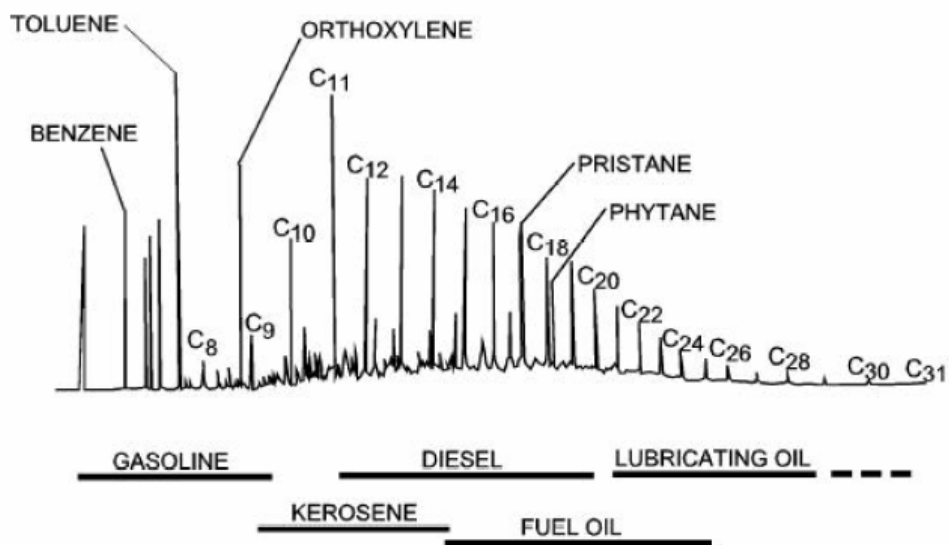
Μέθοδος εκχύλισης	SW-846	Μέσο	Συστατικά που εκχυλύνονται
διαχωριστική χοάνη	3510	νερό	ημιπτητικά μη πτητικά
υγρή-υγρή	3520	νερό	ημιπτητικά μη πτητικά
στερεής φάσης	3535	νερό	ημιπτητικά μη πτητικά
purge and trap	5030, 5035	νερό, έδαφος	πτητικά
headspace	3810, 5021	νερό, έδαφος	Πτητικά
Soxhlet	3540, 3541	έδαφος	ημιπτητικά μη πτητικά
με υπερήχους	3550	έδαφος	ημιπτητικά μη πτητικά
Με υπερκρίσιμο υγρό	3560, 3561	έδαφος	ημιπτητικά μη πτητικά

Πίνακας 3.9: Τεχνικές εκχύλισης USEPA

- **Συμπύκνωση.** Αυξάνει την ικανότητα ανίχνευσης των προς ανάλυση συστατικών. Η συμπύκνωση συνήθως πραγματοποιείται με εξάτμιση του διαλύτη με θερμοκρασία και κενό. Σε περιβαλλοντικές αναλύσεις όμως η διαδικασία αυτή δεν προτείνεται διότι υπάρχουν απώλειες όσον αφορά τα πτητικά συστατικά. Εναλλακτικά χρησιμοποιείται χαμηλή ροή αζώτου στην επιφάνεια του εκχυλίσματος σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Για τα πτητικά συστατικά χρησιμοποιείται επίσης κενό με παγίδα αερίων είτε στερεής φύσης (sorbent trapping) είτε με τη βοήθεια χαμηλών θερμοκρασιών οι οποίες αναπτύσσονται με την εφαρμογή υγρού αζώτου (cryogenic trapping).
- **Καθαρισμός.** Ο καθαρισμός των δειγμάτων μπορεί να είναι απαραίτητος για την απομάκρυνση των συστατικών (μη πετρελαϊκοί υδρογονάνθρακες) από το δείγμα τα οποία προκαλούν αλληλεπιδράσεις ιδιαίτερα στην περίπτωση χρήσης βαρυτομετρικών ή φασματομετρικών μεθόδων ποσοτικοποίησης. Ο καθαρισμός δεν αποτελεί μια απαραίτητη διαδικασία στις μεθόδους ποσοτικοποίησης που χρησιμοποιείται η αέρια χρωματογραφία διότι στην περίπτωση αυτή οι έμπειροι αναλυτές αναγνωρίζουν την παρουσία άλλων συστατικών όπως υδρογονάνθρακες ζωικής ή φυτικής προέλευσης. Η σειρά μεθόδων SW-846 3600 της EPA περιγράφει μεθόδους καθαρισμού.
- **Ποσοτικός προσδιορισμός.** Η ποσοτικοποίηση των προς ανάλυση συστατικών αποτελεί το τελευταίο βήμα μιας αναλυτικής μεθόδου. Υπάρχουν 3 κατηγορίες μετρήσεων:
 1. Η μέτρηση της ολικής συγκέντρωσης υδρογονανθράκων (TPH): προσδιορίζει τη συνολική ποσότητα υδρογονανθράκων στο δείγμα. Πραγματοποιείται με τη χρήση βαρομετρικών μεθόδων, φασματοσκοπικών μεθόδων και με αέρια χρωματογραφία.
 2. Η μέτρηση της συγκέντρωσης πετρελαϊκών ομάδων: προσδιορίζει την ποσότητα ομάδων πετρελαίου όπως το αρωματικό κλάσμα, το κορεσμένο κλάσμα, το πολικό κλάσμα, τις ρητίνες κ.ά. Πραγματοποιείται με τη χρήση πολυδιάστατης χρωματογραφίας (multidimensional chromatography), υγρής χρωματογραφίας (HPLC) και χρωματογραφία τύπου thin layer (TLC).
 3. Η μέτρηση της συγκέντρωσης συγκεκριμένων συστατικών: προσδιορίζει την ποσότητα συγκεκριμένων συστατικών (BTEX και PAHs) για την εκτίμηση του περιβαλλοντικού κινδύνου. Πραγματοποιείται με τη χρήση αέριας

χρωματογραφίας με συγκεκριμένους ανιχνευτές και με αέρια χρωματογραφία-φασματοσκοπία μάζας.

Το κάθε βήμα επηρεάζει το τελικό αποτέλεσμα και η κατανόηση καθενός από αυτά είναι βασική στην ερμηνεία των αποτελεσμάτων (TPH Criteria Working Group Series, 1998).



4. ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΕΛΕΥΘΕΡΗΣ ΕΛΑΙΩΔΟΥΣ ΦΑΣΗΣ

4.1 Τεχνικές για την παραγωγή του χημικού αποτυπώματος

Οι ρυπαντές οι οποίοι καταλήγουν στο υπέδαφος μπορεί να μετακινηθούν σε μεγάλες αποστάσεις με αποτέλεσμα να αναμιγνύονται και να δημιουργούν πλούμια πετρελαϊκών υδρογονανθράκων πολύπλοκης σύστασης. Τα μίγματα αυτά μπορεί να υποστούν επιπλέον χημικές και βιολογικές αλλαγές αλλάζοντας την αρχική τους σύσταση. Οι αλλαγές στη χημική σύσταση των πετρελαϊκών υδρογονανθράκων προσθέτει σημαντικές δυσκολίες στον προσδιορισμό της πηγής προέλευσής τους και της μελέτης κατανομής τους στο υπέδαφος. Η παραγωγή του χημικού αποτυπώματος (chemical fingerprinting) χρησιμοποιείται για:

- ✓ να εντοπιστεί και να ταυτοποιηθεί ο ρυπαντής (Zemo et al., 1995)
- ✓ να προσδιοριστεί η μορφή του ρυπαντή (fingerprints) (Boehm et al., 1997)
- ✓ να διερευνηθεί ο βαθμός της χημικής και βιολογικής αποδόμησης που έχει υποστεί (Kaplan et al., 2001).

Μια ποικιλία ενόργανων τεχνικών χρησιμοποιούνται για την ανάλυση των υδρογονανθράκων-ρυπαντών όπως η αέρια χρωματογραφία (GC), η αέρια χρωματογραφία-φασματοσκοπία μάζας (GC-MS), η υγρή χρωματογραφία (HPLC) και η φασματοφωτομετρία υπερύθρου (IR) (Alimi, 1993). Οι τεχνικές αυτές χωρίζονται στις: ειδικές και μη ειδικές μεθόδους (specific and non-specific methods).

4.1.1 Μη ειδικές μέθοδοι

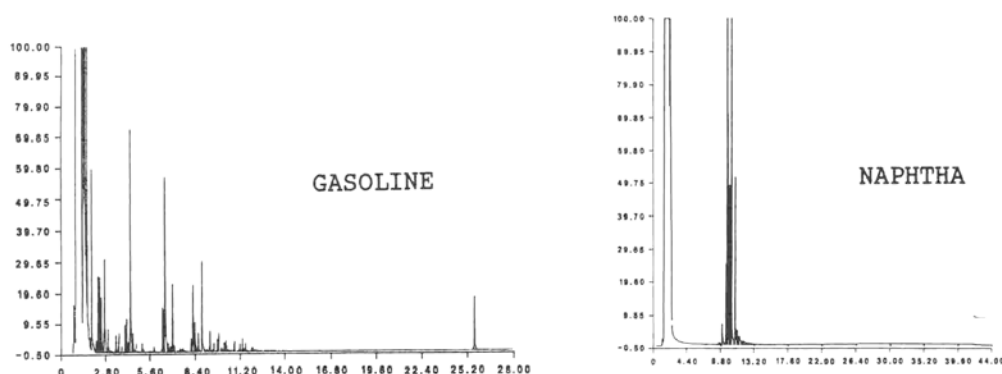
Στην κατηγορία αυτή ανήκουν μέθοδοι οι οποίες χρησιμοποιούνται για να εκτιμήσουν την έκταση της διαρροής χωρίς να δίνουν πολλές πληροφορίες για τη χημική σύσταση των ρυπαντών. Οι κυριότερες από αυτές είναι: η υγρή χρωματογραφία (HPLC) (Krahn et al., 1993), η υπερκρίσιμη χρωματογραφία Supercritical Fluid Chromatography (ASTM D-5185-91, 1995), Thin Layer Chromatography (Karlsen and Larter, 1991), η φασματοφωτομετρία υπερύθρου (ASTM 3414, 1995), η φασματοφωτομετρία υπεριώδους και φθορισμού (Ultraviolet and Fluorescence spectroscopy) (ASTM, D-3650, 1997) και συμβατικές βαρυτομετρικές τεχνικές (EPA 9071, 1986).

4.1.2 Ειδικές μέθοδοι

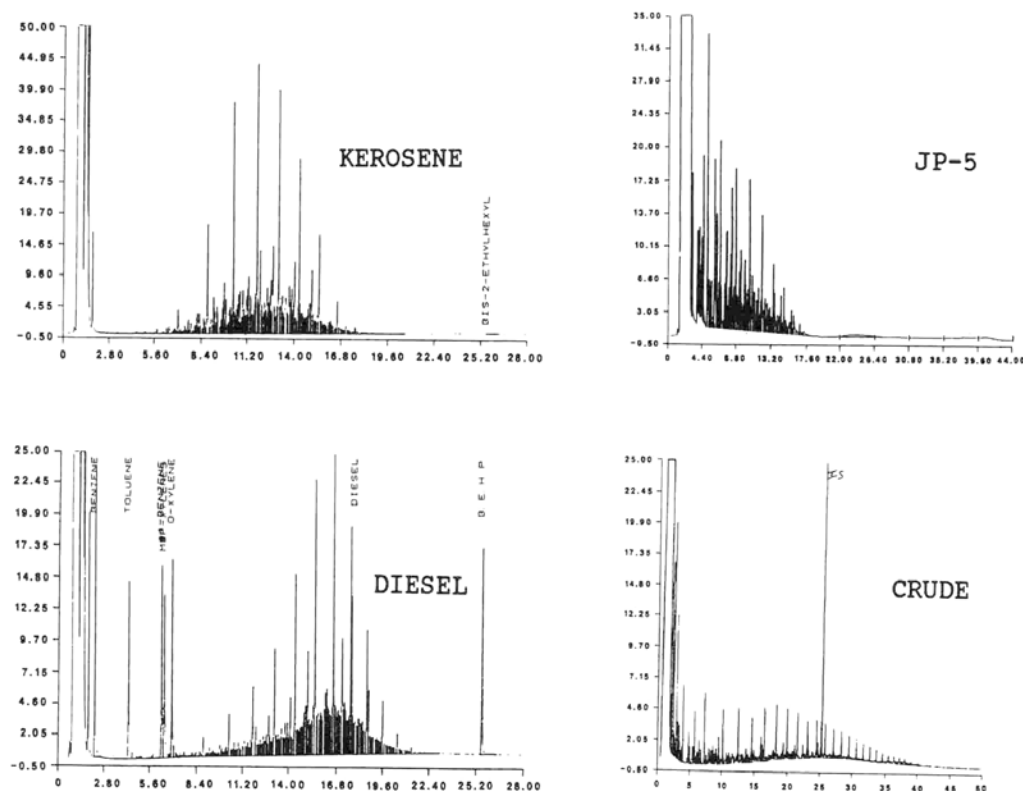
Στην κατηγορία αυτή ανήκουν μέθοδοι οι οποίες χρησιμοποιούνται για την ταυτοποίηση και την ποσοτικοποίηση συγκεκριμένων συστατικών. Η αέρια χρωματογραφία (GC) χρησιμοποιείται για την παροχή της χαρακτηριστικής κατανομής των πετρελαϊκών ρυπαντών (Wang and Fingas, 1997) και η αέρια χρωματογραφία-φασματοσκοπία μάζας (GC-MS) για την ταυτοποίηση και την ποσοτικοποίηση συγκεκριμένων υδρογονανθράκων όπως είναι οι βιοδείκτες και οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (Wang and Fingas, 1995).

4.2 Το χημικό αποτύπωμα των υδρογονανθράκων-ρυπαντών με τη χρήση της αέριας χρωματογραφίας-ανιχνευτή ιονισμού φλόγας

Η αέρια χρωματογραφία χρησιμοποιείται ευρέως για την ταυτοποίηση πολύπλοκων μιγμάτων πετρελαϊκών υδρογονανθράκων λόγω της υψηλής διακριτικότητας των τριχοειδών στηλών που χρησιμοποιούνται και της υψηλής ευαισθησίας και της γραμμικότητας του FID ανιχνευτή (Santos and Galceran, 2002). Το χημικό αποτύπωμα των πετρελαϊκών υδρογονανθράκων επιτρέπει την ταυτοποίηση συγκεκριμένων τύπων πετρελαϊκών προϊόντων που συμμετέχουν σε μια διαρροή. Στην περίπτωση που υπάρχουν σαφείς πληροφορίες σχετικά με τη διαρροή η τεχνική αυτή δύναται να διακρίνει αν η διαρροή ήταν ένα μεμονωμένο γεγονός, αν ήταν μια σειρά γεγονότων ή αν ήταν μια συνεχόμενη διαρροή ενός ή περισσότερων προϊόντων. Ο καθορισμός του είδους της διαρροής πραγματοποιείται είτε με την αναγνώριση της μορφής των ρυπαντών από τα παραγόμενα χρωματογραφήματα είτε με το ταίριασμά τους (Zemo et al., 1995). Κάθε πετρελαϊκό προϊόν περιγράφεται από ένα χαρακτηριστικό χημικό αποτύπωμα με τη χρήση της αέριας χρωματογραφίας (Kaplan et al., 1997) όπως φαίνεται στην εικόνα 4.1 παρακάτω.



Εικόνα 4.1: Το χημικό αποτύπωμα (GC fingerprint) των gasoline και naphtha κλασμάτων

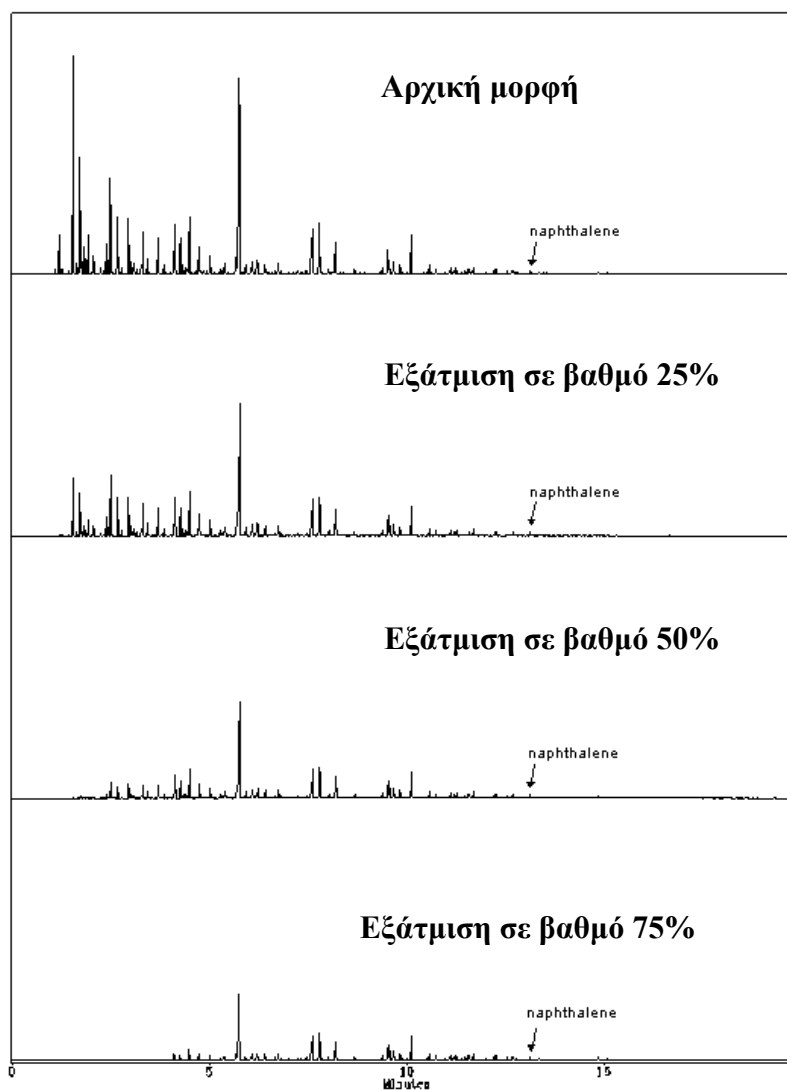


Εικόνα 4.1: (συνέχεια) Το χημικό αποτύπωμα (GC fingerprint) των: diesel, kerosene, JP-5 καθώς και του αργού πετρελαίου (crude)

Όπως αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 2 οι υδρογονάνθρακες όταν ελευθερωθούν στο περιβάλλον υπόκεινται σε μηχανισμούς αποδόμησης, οι οποίοι αλλάζουν τη χημική τους σύσταση. Τα ελαφριά μόρια εξατμίζονται και άλλα μόρια διαλύονται ή

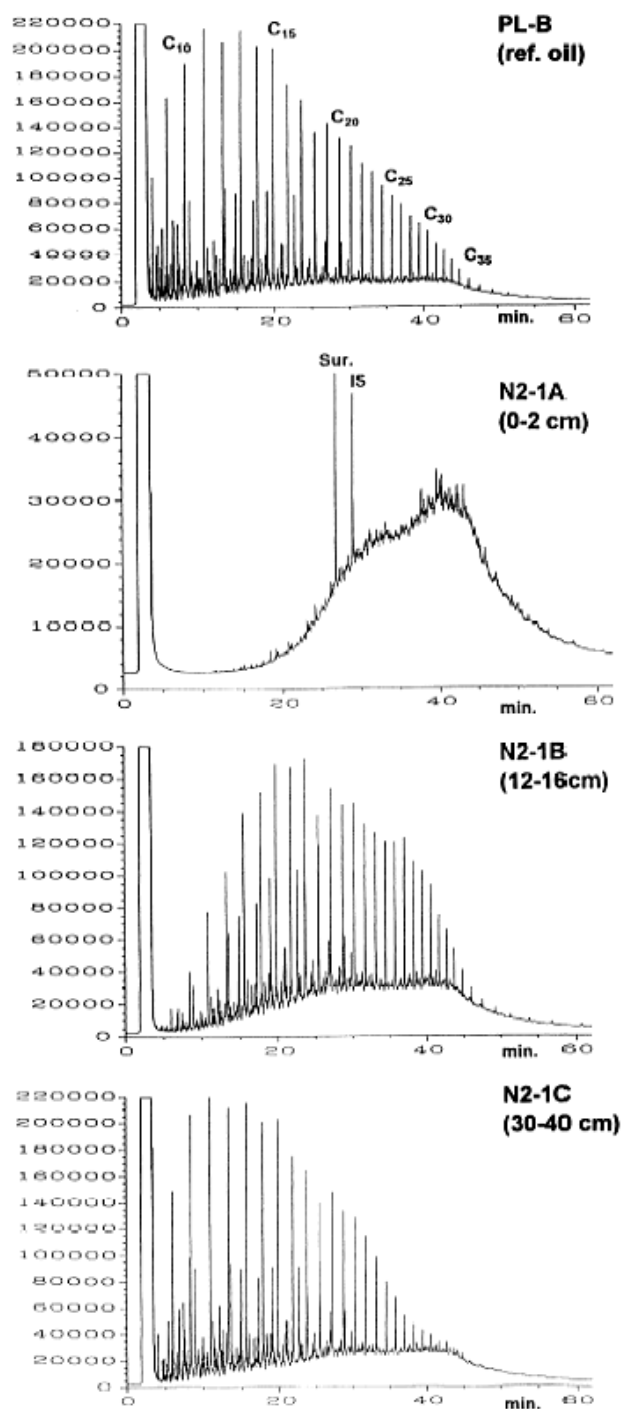
προσροφώνται στα εδαφικά σωματίδια αλλά ο κύριος μηχανισμός αποδόμησης είναι η βιοαποδόμηση. Τα συστατικά της βενζίνης (gasoline) με τα χαμηλότερα σημεία ζέσεως εξατμίζονται γρηγορότερα σε σχέση με αυτά που διαθέτουν υψηλότερα σημεία ζέσεως. Σε ένα χρωματογράφημα GC τα συστατικά αυτά βρίσκονται στα αριστερά και είναι αυτά που εκλούνται πρώτα. Με την πάροδο του χρόνου η ένταση των κορυφών τους θα μειωθεί ανάλογα με το βαθμό εξάτμισης (Εικόνα 4.2).

Τα κανονικά αλκάνια (n-alkanes) είναι τυπικά τα κύρια συστατικά ενός πετρελαϊκού προϊόντος που αναγνωρίζονται σε ένα χρωματογράφημα. Διαθέτουν παρόμοιους ρυθμούς αποδόμησης και η διαλυτότητά τους στο νερό μειώνεται με την αύξηση της μοριακής τους αλυσίδας (De Jonge et al., 1997). Ένα ευρέως γνωστό φαινόμενο, το οποίο αποτελεί αποτέλεσμα της βιοαποδόμησης των πετρελαϊκών προϊόντων αλλά και του αργού πετρελαίου είναι η εξαφάνιση των κανονικών αλκανίων. Τα ιδιαίτερος αποδομημένα πετρελαϊκά προϊόντα χαρακτηρίζονται στο χρωματογράφημά τους από ένα μεγάλο, αδιάλυτο και πολύπλοκο μίγμα που έχει κυρτή μορφή (hump) και αποτελείται από συστατικά με διακλαδισμένη και κυκλική δομή, τα οποία ανθίστανται στην αποδόμηση λόγω της δομής τους αυτής (Atlas, 1984). Στην εικόνα 4.3 παρουσιάζονται 4 χρωματογραφήματα GC-FID για δείγματα παρμένα από διαφορετικά βάθη όπου διακρίνονται οι διαφορετικοί βαθμοί αποδόμησης των κανονικών αλκανίων (Wang et al., 1999).

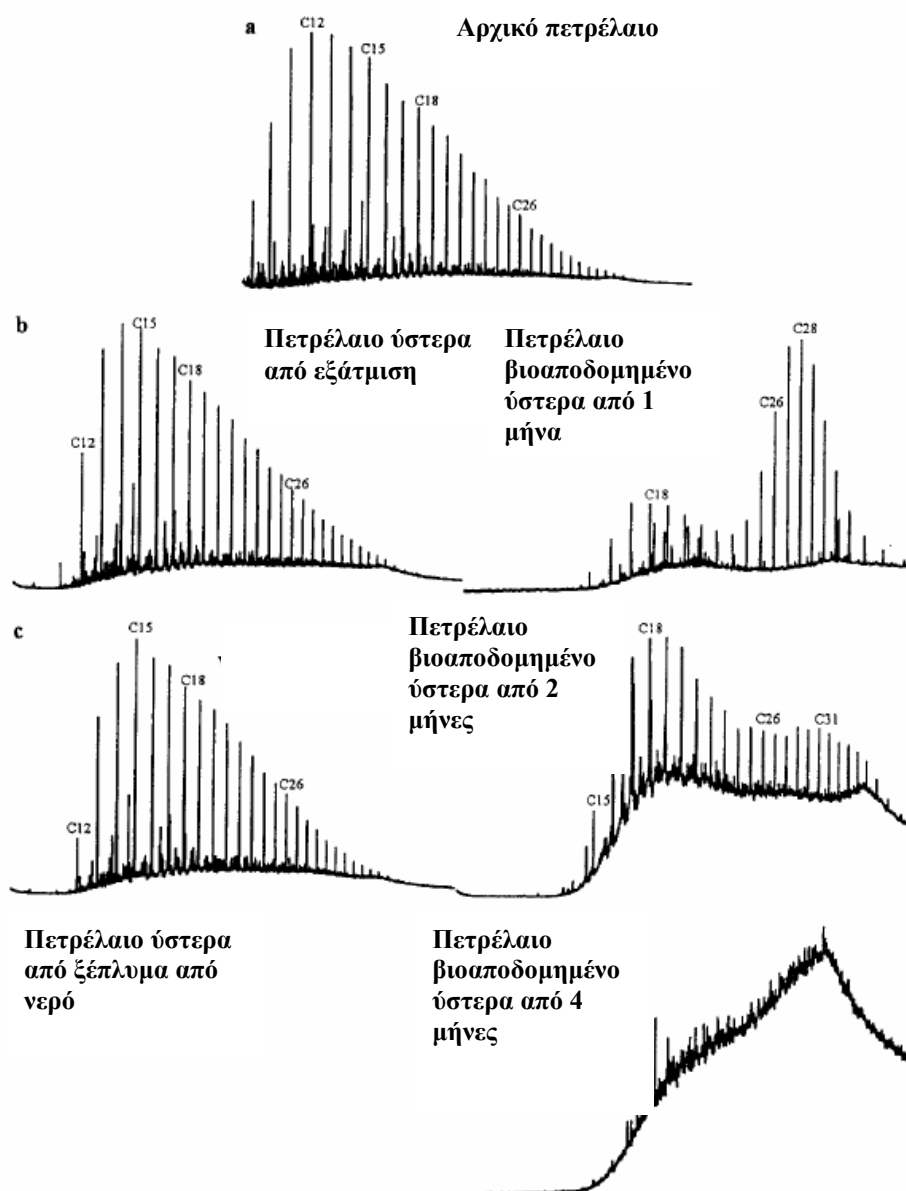


Εικόνα 4.2: GC χρωματογράφημα βενζίνης όπου αναδεικνύονται οι διαφορετικοί βαθμοί εξάτμισης

Οι Mansuy et al., 1997 παρατήρησαν ότι η εξάτμιση, η επίδραση του νερού και η βιοαποδόμηση έχουν σαν αποτέλεσμα τη μείωση των κανονικών αλκανίων αλλάζοντας τη σύσταση του αρχικού προϊόντος (Εικόνα 4.4).



Εικόνα 4.3: Χρωματογραφήματα GC-FID για δείγματα παρμένα από διαφορετικά βάθη όπου διακρίνονται οι διαφορετικοί βαθμοί αποδόμησης των κανονικών αλκανίων

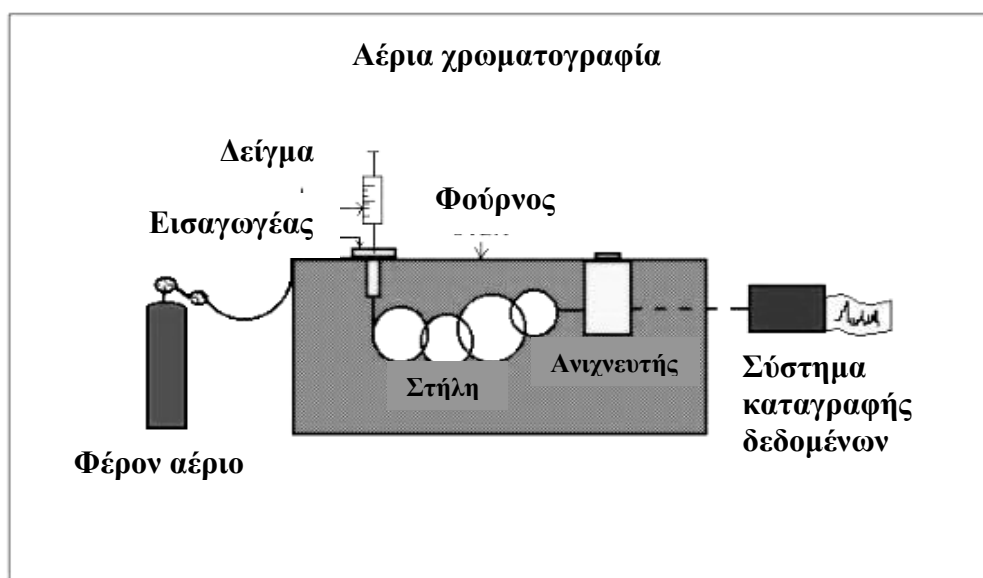


Εικόνα 4.4: Μείωση των κανονικών αλκανίων λόγω των διαφόρων μηχανισμών αποδόμησης (ανάλυση με GC-IRMS)

Ωστόσο οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες και ιδιαίτερα οι βιοδείκτες ανθίστανται στους μηχανισμούς αποδόμησης (Peters and Moldowan, 1993) και θεωρούνται τα βασικότερα συστατικά για την παραγωγή του χημικού αποτυπώματος στην ταυτοποίηση των ρυπαντών σε περιβαλλοντικά θέματα (Wang et al., 1998).

4.3 Ανάλυση δειγμάτων ελεύθερης φάσης με αέρια χρωματογραφία (GC) για την παραγωγή του χημικού αποτυπώματος (GC-fingerprinting)

Η χρωματογραφία αποτελεί την πλέον διαδεδομένη τεχνική για τον διαχωρισμό μιγμάτων και την ταυτοποίηση των συστατικών τους. Στην αέρια χρωματογραφία το μίγμα εισάγεται εντός της χρωματογραφικής στήλης, η οποία είναι πληρωμένη με μια στατική φάση, εξαερώνεται στιγμιαία στο σύστημα εισαγωγής και κινείται κατά μήκος της σε αέρια φάση. Η διαφορετική κινητικότητα των συστατικών του μίγματος εντός της στήλης οδηγεί στον διαχωρισμό τους. Τα συστατικά όπως εξέρχονται από τη στήλη παρακολουθούνται από τον ανιχνευτή. Τέλος το σήμα από τον ανιχνευτή καταγράφεται ηλεκτρονικά και λαμβάνεται το χρωματογράφημα. Η σχηματική διάταξη της αέριας χρωματογραφίας παρουσιάζεται στην εικόνα 4.4 παρακάτω:



Εικόνα 4.5: Σχηματική διάταξη της αέριας χρωματογραφίας

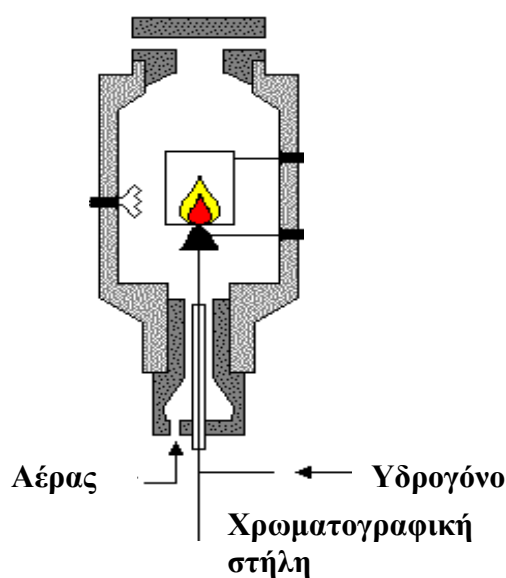
Η ανάλυση της ελεύθερης ελαιώδους φάσης έγινε με στόχο την αποτύπωση (fingerprinting) των δειγμάτων, ώστε να προσδιοριστούν οι περιοχές του διυλιστηρίου που είναι επιβαρυνμένες με ρύπους κοινής σύστασης και συνακόλουθα να καταστεί δυνατός ο εντοπισμός των πηγών (διαρροών), από τις οποίες προέρχονται οι υδρογονάνθρακες στο υπέδαφος. Η ανάλυση αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για την παρακολούθηση της μεταβολής της ποιότητας των υδρογονανθράκων ρύπων με το χρόνο. Επιπλέον αναλύθηκαν και συγκεκριμένα

προϊόντα του διυλιστηρίου για τον ποιοτικό χαρακτηρισμό των δειγμάτων ελαιώδους φάσης και τον εντοπισμό των διαρροών συγκεκριμένων κλασμάτων.

Η ανάλυση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε σε αέριο χρωματογράφο Perkin Elmer 8700 με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (Flame Ionization Detector, εικόνα 4.6). Η εισαγωγή έγινε χωρίς επιπλέον προκατεργασία του δείγματος, σε ποσότητα 1μl και σε split mode (1/100). Χρησιμοποιήθηκε χρωματογραφική στήλη RTX-1, 30m x 0.25mm x 25μm (Restek). Οι συνθήκες ανάλυσης είχαν ως ακολούθως:

Θερμοκρασία εισαγωγέα:	250°C
Θερμοκρασία ανιχνευτή:	300°C
Αρχική θερμοκρασία:	35°C
Χρόνος παραμονής:	5min
Ρυθμός ανόδου:	6°C/min
Τελική θερμοκρασία:	300°C
Χρόνος παραμονής:	10 min

(Varotsis and Pasadakis, 1995).



Εικόνα 4.6: Ανιχνευτής ιονισμού φλόγας

Τα χρωματογραφήματα των δειγμάτων, των προϊόντων του διυλιστηρίου καθώς και δύο προτύπων μιγμάτων από την Supelco (ενός δείγματος reformat και ενός δείγματος νάφθας) παρουσιάζονται στο Παράρτημα 1.

4.4 Ανάλυση δειγμάτων ελεύθερης φάσης με υγρή χρωματογραφία πηκτική (GPC) για την παραγωγή του χημικού αποτυπώματος (GPC-fingerprinting)

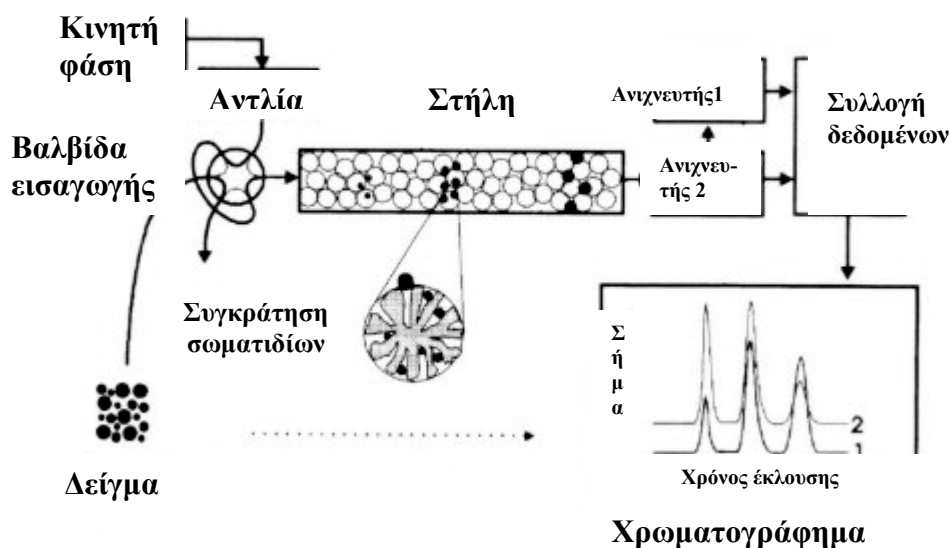
Η τεχνική της υγρής χρωματογραφίας πηκτικής (Gel Permeation Chromatography, GPC), μπορεί να δώσει πολύτιμες πληροφορίες για την σύσταση των δειγμάτων της ελεύθερης φάσης. Η ανάλυση GPC στηρίζεται στην διακριτή έκλουση από την στήλη μορίων διαφορετικού μεγέθους, λόγω του διαφορετικού χρόνου συγκράτησής τους σε αυτή. Με αυτό τον τρόπο μία ανάλυση GPC δίνει περιγραφή της κατανομής των μοριακών βαρών των συστατικών του δείγματος. Σε μια GPC στήλη τα μόρια με μεγαλύτερο μέγεθος θα φτάσουν στο τέλος της στήλης πριν από τα μόρια μικρότερου μεγέθους διότι τα τελευταία ρέουν μεταξύ των πόρων της στήλης και καθυστερούν.

Σημαντικό πλεονέκτημα της μεθόδου είναι ότι μπορεί να εφαρμοστεί σε πετρελαϊκά δείγματα ανεξάρτητα από το αν περιέχουν ιδιαίτερα βαριά συστατικά (π.χ. ασφαλτένια). Τέτοια δείγματα είναι αδύνατον να αναλυθούν με την τεχνική της αέριας χρωματογραφίας. Η εφαρμογή της μεθόδου στα πλαίσια της παρούσας μελέτης επελέγη για αυτόν ακριβώς το λόγο. Δεδομένου ότι η σύσταση των δειγμάτων ήταν άγνωστη, άρα και η περιεκτικότητα βαρέων κλασμάτων σε αυτά, η παράλληλη εξέταση της σύστασής των με τις τεχνικές GC και GPC αποκλείει την πιθανότητα να χαθεί πολύτιμη πληροφορία σύστασης για το βαρύ κλάσμα του πετρελαίου, το οποίο μπορεί να μην εμφανιστεί αξιόπιστα από την ανάλυση της αέριας χρωματογραφίας.

4.4.1 Σύνοψη περιγραφή της μεθόδου GPC

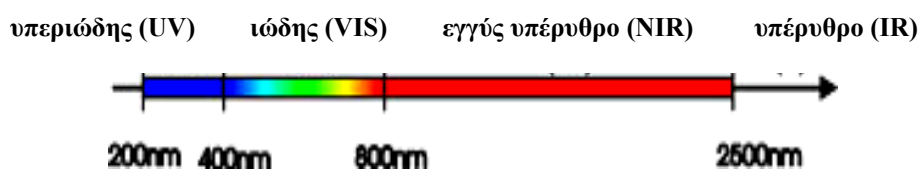
Τα αναλυτικό σύστημα που χρησιμοποιήθηκε στην εφαρμογή αυτή αποτελείται από μία αντλία HPLC (Waters model 600), και ένα ανιχνευτή διάταξης φωτοδίοδων (Diode Array Detector, DAD, Waters model 996) με το Millenium Software σαν

σύστημα καταγραφής και επεξεργασίας των δεδομένων. Το αναλυτικό μέρος αποτελείται από δύο GPC στήλες, μία Ultrastyrigel 500 A της Waters και μία Plgel 300x7.5mmx10μ από την Polymer Labs. Ως κινούμενη φάση χρησιμοποιήθηκε τετραυδροφουράνιο (THF) HPLC grade. Η ροή ήταν 1.0 ml/min, ενώ η θερμοκρασία στις αναλυτικές στήλες σταθερή στους 35⁰C. Η σχηματική διάταξη της υγρής χρωματογραφίας πηκτής παρουσιάζεται στην εικόνα 4.7 παρακάτω:



Εικόνα 4.7: Σχηματική διάταξη της υγρής χρωματογραφίας πηκτής
(http://en.wikipedia.org/wiki/Gel_permeation_chromatography)

Ο ανιχνευτής διάταξης φωτοδιόδων (DAD) στηρίζει την λειτουργία του στην ικανότητα των μορίων να απορροφούν ενέργεια στην περιοχή της υπεριώδους ακτινοβολίας (UV, εικόνα 4.8).



Εικόνα 4.8: Η περιοχή υπεριώδους ακτινοβολίας (200 έως 400 nm)

Οι διεγέρσεις των μορίων από την ακτινοβολία UV απαιτούν διαφορετική ποσότητα ενέργειας με αποτέλεσμα η απορρόφηση να εμφανίζεται σε ξεχωριστές περιοχές του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Στην ανάλυση των μιγμάτων υδρογονανθράκων, η

φασματοσκοπία UV χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των αρωματικών συστατικών και εν γένει των μη κορεσμένων υδρογονανθράκων και των ετεροσυστατικών. Τα χρωματογραφήματα GPC παρήχθησαν από τον ανιχνευτή DAD στο εύρος 200 έως 400 nm. Τα χρωματογραφήματα GPC στα 254 nm UV όλων των δειγμάτων της ελεύθερης φάσης παρουσιάζονται στο Παράρτημα 1.

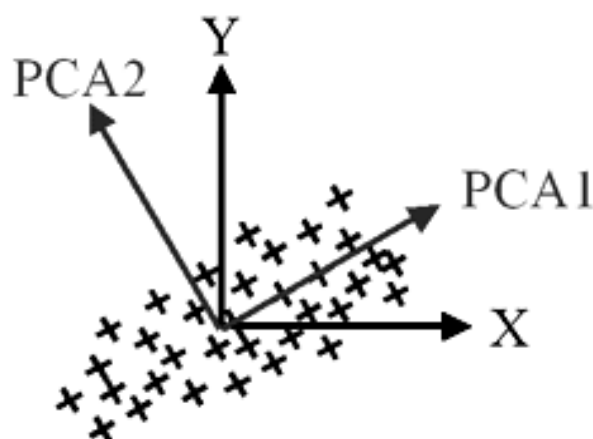
4.5 Αποτύπωση (fingerprinting) των δειγμάτων της ελεύθερης ελαιώδους φάσης με ανάλυση κυρίων συνιστωσών (PCA)

Από τις αρχές της δεκαετίας του '80 έχει πραγματοποιηθεί μια μεγάλη προσπάθεια για τη βελτίωση των αναλυτικών μεθοδολογιών, οι οποίες βρίσκουν εφαρμογή στη μελέτη περιβαλλοντικών δειγμάτων. Οι τεχνικές όπως η χρωματογραφία (αέρια, υγρή) έχουν αναπτυχθεί ιδιαίτερα και χρησιμοποιούνται ευρέως για τον ποιοτικό και τον ποσοτικό προσδιορισμό ενός μεγάλου αριθμού οργανικών συστατικών σε ιδιαίτερα μικρές ποσότητες στο περιβάλλον (trace analysis). Η δυνατότητα αυτή επιτρέπει στους ερευνητές να επιλύουν πολύπλοκα προβλήματα, όπως αυτά της ταυτοποίησης διαρροών από καύσιμα αλλά και τον αποτελεσματικό χειρισμό των δεδομένων που ανακτούν.

Σε κάθε προσπάθεια ελέγχου και εκτεταμένης παρατήρησης ενός περιβαλλοντικού προβλήματος είναι αναγκαία η ανάλυση ενός μεγάλου αριθμού δειγμάτων προκειμένου να περιγραφεί η πολυπλοκότητα της δομής ενός περιβαλλοντικού συστήματος. Ο μεγάλος αριθμός δειγμάτων αλλά και ο εξίσου μεγάλος αριθμός συστατικών που προσδιορίζονται σε κάθε δείγμα αυξάνουν σημαντικά το μέγεθος των δεδομένων κάνοντάς τα πολύπλοκα. Έτσι συχνά η πληροφορία που κρύβουν τα δεδομένα δεν αναδεικνύεται εφόσον εξετάζονται μεμονωμένες μεταβλητές και όχι η συσχέτισή των. Η ανάλυση κυρίων συνιστωσών είναι η πιο διαδεδομένη τεχνική πολυπαραμετρικής ανάλυσης τόσο στη μηχανική αλλά και γενικότερα στην επιστήμη (Ruyken and Pijpers, 1987, Lavine, 1992, Kenicutt et al., 1994, Kanellopoulou et al., 2004).

Η ανάλυση κυρίων συνιστωσών (Principal Component Analysis) αποτελεί μία πολυπαραμετρική μέθοδο ανάλυσης δεδομένων, η οποία έχει την δυνατότητα να

ανιχνεύει τα κύρια χαρακτηριστικά (pattern) οικογενειών δειγμάτων, τα οποία χαρακτηρίζονται από μεγάλο αριθμό μεταβλητών. Η εφαρμογή της μεθόδου οδηγεί στην αντικατάσταση των αρχικών μεταβλητών με ένα νέο σετ μεταβλητών, οι οποίες αποτελούν γραμμικό μετασχηματισμό των αρχικών δεδομένων. Βασική ιδιότητα των νέων αυτών μεταβλητών είναι ότι διατηρούν την μέγιστη διασπορά των δειγμάτων. Συνήθως η οπτικοποίηση των αποτελεσμάτων γίνεται με την προβολή των δειγμάτων στο επίπεδο που ορίζουν οι δύο πρώτες κύριες συνιστώσες (Principal Components, PCA1-PCA2) όπως φαίνεται στην εικόνα 4.9. Η μέθοδος μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ταξινόμηση πολυπαραμετρικών δειγμάτων στη βάση όχι κάποιων ξεχωριστών ιδιοτήτων τους αλλά χρησιμοποιώντας ταυτόχρονα όλη την διαθέσιμη πληροφορία για τα δείγματα αυτά (Σταθερόπουλος και Παππά, 1998).



Εικόνα 4.9: Οι δύο πρώτες κύριες συνιστώσες

Με βάση τα παραπάνω η συστηματική ανίχνευση ομάδων όμοιων δειγμάτων ανάμεσα στα διαθέσιμα δείγματα ελαιώδους ελεύθερης φάσης, μπορεί να πραγματοποιηθεί με την χρήση της PCA. Κάθε δείγμα στην ουσία αποτελεί μία πολυπαραμετρική οντότητα, ιδιότητες της οποίας είναι οι συγκεντρώσεις των συστατικών που ανιχνεύτηκαν στην χρωματογραφική ανάλυση. Για τις ανάγκες της ανάλυσης PCA έγινε επεξεργασία των χρωματογραφημάτων όλων των δειγμάτων ελαιώδους φάσης. Προσδιορίστηκαν σε αυτά τόσο μία σειρά ξεχωριστών συστατικών όσο και τα συνολικά εμβαδά των συστατικών που εκκλύονται ανάμεσα σε δύο κανονικούς υδρογονάνθρακες (Single Carbon Number groups, SCN). Τα αποτελέσματα της επεξεργασίας αυτής δίδονται στους πίνακες 4.1 και 4.2.

Στην ανάλυση PCA ως δεδομένα εισαγωγής χρησιμοποιήθηκαν για κάθε δείγμα οι παρακάτω ιδιότητες - μεταβλητές:

1. Τα ‘καθαρά’ συστατικά που ανιχνεύθηκαν σε όλα τα χρωματογραφήματα
2. Τα εμβαδά των SCN ομάδων από το C6 και έως το C25.

Η ανάλυση PCA έδειξε ότι στον πληθυσμό των δειγμάτων ανιχνεύονται τρεις κύριες μορφές (pattern). Η παρουσίαση των δειγμάτων στο επίπεδο των δύο πρώτων κυρίων συνιστωσών (scores plot) παρουσιάζεται στο σχήμα 2.3, ενώ η σχετική επίδραση των μεταβλητών σύστασης στην ταξινόμηση αυτή (loading plot) στο σχήμα 2.4 στο Παράρτημα 1. Επίσης στο ίδιο Παράρτημα στα σχήματα 2.5 και 2.7 παρουσιάζονται τα δείγματα ελεύθερης φάσης με τα προϊόντα του διυλιστηρίου στο επίπεδο των δύο πρώτων κυρίων συνιστωσών (scores plot) και η σχετική επίδραση των μεταβλητών σύστασης στην ταξινόμηση αυτή (loading plot) στο σχήμα 2.6.

Πίνακας 4.1: Σύσταση των δειγμάτων ελεύθερης φάσης σε SCN ομάδες

Γεώτρηση	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12	C13	C14	C15	C16	C17	C18	C19	C20	C21	C22	C23	C24	C25	C26	C27	C28	C29	C30
MW4-9	1.9	28.6	16.7	19.6	18.0	11.7	3.1	0.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
MW4-5	0.5	26.9	16.9	18.2	19.8	13.0	3.6	0.9	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
MW4-6	1.5	31.2	15.8	18.1	18.0	11.2	3.0	0.7	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
MW4-8	1.4	30.7	16.3	17.9	18.0	12.0	3.1	0.5	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
MW4-11	2.0	31.1	16.1	17.8	18.1	11.1	2.9	0.5	0.2	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
RW-2	1.0	29.6	15.8	18.5	19.5	10.9	3.0	1.2	0.3	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
RW1-4	1.2	33.2	15.2	17.0	16.7	11.0	3.3	1.0	0.5	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
RW-1	0.9	31.5	16.0	16.2	15.9	11.4	4.3	1.6	1.0	0.3	0.3	0.2	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
MW2-2	0.8	34.5	15.3	15.9	15.7	11.3	3.9	1.3	0.7	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
29A	0.8	27.8	16.3	18.3	18.5	12.2	3.2	1.2	0.4	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
49-1	0.3	9.9	9.1	24.3	35.0	17.5	2.9	0.5	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
49-3	0.2	9.0	9.2	26.1	31.9	18.1	3.1	0.8	0.4	0.2	0.4	0.2	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
MW6-1	0.5	26.0	14.9	18.7	19.1	13.3	4.4	1.3	0.9	0.3	0.2	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
RW5-2	0.9	28.4	11.9	14.4	15.4	11.2	4.1	2.8	2.0	1.6	1.6	1.2	1.1	1.0	0.8	0.4	0.4	0.3	0.2	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
26-A	0.8	32.3	15.9	16.8	16.2	11.1	3.8	1.6	0.8	0.2	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
RW1-5	0.7	33.0	16.4	15.7	14.9	11.0	3.9	2.2	1.0	0.4	0.3	0.2	0.2	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
RW-29	0.8	34.0	16.8	16.6	15.2	10.3	3.4	1.6	0.7	0.2	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
22-1	1.6	11.1	21.2	38.2	26.7	1.0	1.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
RW10-4	0.4	23.4	11.1	12.3	13.4	14.1	9.2	5.9	5.3	3.1	1.3	0.3	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
BS11	1.0	28.2	15.7	17.8	17.4	12.3	4.3	1.7	0.9	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
MW4-7	1.5	33.8	15.1	17.9	17.2	10.9	2.8	0.5	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
MP7	0.6	27.1	15.0	19.2	19.5	12.9	3.7	1.0	0.5	0.2	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

MW2	1.1	51.1	13.1	12.2	12.1	7.9	2.0	0.4	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
RW12	0.7	30.0	11.3	11.9	17.1	15.8	6.2	2.6	1.8	0.5	0.4	0.2	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
19A-1-1	0.3	21.6	15.2	21.0	22.7	14.6	3.6	0.7	0.2	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
RW5-2	0.7	29.6	13.8	17.9	18.3	11.9	3.1	1.4	0.8	0.5	0.5	0.4	0.3	0.3	0.2	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
MW2-1	0.6	29.0	14.2	18.4	18.6	12.0	3.0	1.3	0.7	0.4	0.5	0.3	0.3	0.3	0.2	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
MP6	0.6	26.5	15.0	18.6	19.0	13.0	3.9	1.7	0.9	0.3	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
MP5-2	0.5	26.7	15.4	17.7	17.6	12.6	4.4	2.7	1.5	0.5	0.3	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
MW6-2	0.1	18.1	14.8	21.1	23.7	15.8	4.4	1.0	0.5	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
RW10-2	0.4	26.1	13.7	13.9	13.8	12.1	8.3	4.5	3.6	1.7	0.9	0.3	0.2	0.3	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
19A-4	0.1	18.1	14.7	20.9	23.2	15.8	4.0	1.4	0.6	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
RW5	0.2	12.5	10.5	18.2	23.6	17.6	5.5	2.6	1.7	1.1	1.3	1.0	0.9	0.8	0.7	0.4	0.4	0.3	0.2	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
MW4-4	0.0	18.5	12.6	12.8	12.0	9.6	7.1	6.8	5.5	3.4	3.0	2.2	1.9	1.5	1.3	0.7	0.4	0.3	0.2	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
1-3	0.0	0.1	0.6	2.4	6.0	13.0	14.2	11.6	10.6	7.3	8.0	5.6	4.7	4.2	3.9	2.6	2.0	1.3	0.8	0.5	0.3	0.2	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
RW5-2-1W	0.0	0.5	0.1	0.2	0.4	1.8	4.1	6.3	9.5	11.7	12.5	9.8	8.9	9.9	8.2	5.1	3.5	2.7	2.0	1.2	0.8	0.4	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
RW5-2-1	0.6	17.9	6.4	7.7	8.4	7.5	6.8	5.5	5.7	5.7	6.7	5.6	4.3	3.9	3.2	1.8	1.1	0.5	0.3	0.2	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
MW5-1	0.0	19.8	12.9	10.8	12.2	13.8	10.1	6.4	6.0	3.5	1.9	0.9	0.4	0.5	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
RW5-1	0.6	19.5	10.4	15.4	18.2	14.2	5.5	3.3	2.3	1.9	1.9	1.4	1.3	1.2	0.9	0.5	0.4	0.3	0.3	0.2	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
20	0.0	0.3	4.1	20.2	29.9	21.9	7.6	2.8	2.3	2.7	2.5	1.1	1.9	1.1	0.6	0.4	0.2	0.2	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
MP10	0.0	1.5	0.3	3.9	16.0	25.2	21.3	5.9	3.6	4.0	4.2	3.6	2.3	2.9	2.2	1.0	1.1	0.4	0.3	0.2	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
MP9	0.0	1.9	1.5	10.9	23.0	22.2	6.8	4.5	5.2	5.8	4.0	2.5	3.5	2.9	1.7	1.1	0.9	0.5	0.3	0.3	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.1
RW8W	0.0	1.8	3.6	13.7	23.9	22.3	10.2	5.6	4.7	4.6	2.9	1.5	2.0	1.2	0.7	0.4	0.3	0.2	0.1	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
RW8	0.0	1.7	3.5	13.7	22.6	23.5	8.5	6.5	6.4	4.7	2.4	1.2	2.0	1.3	0.9	0.4	0.2	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
1-A	0.0	5.6	13.1	18.7	16.1	13.3	9.4	7.1	6.2	3.4	2.0	1.1	1.3	0.9	0.6	0.5	0.3	0.2	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
21-2	0.0	4.6	10.0	14.1	11.3	7.6	6.9	5.3	6.5	7.8	5.6	3.6	5.5	3.8	1.9	2.1	0.8	1.0	0.5	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
RW-13	0.0	0.6	0.3	0.7	2.3	5.6	7.2	8.0	9.4	9.8	10.1	8.4	8.9	5.7	6.9	4.8	3.6	3.0	2.0	1.3	0.7	0.2	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0

Πίνακας 4.2: Σύσταση των δειγμάτων ελεύθερης φάσης ανά συστατικό

Γεώτρηση	iso-C5	n-C5	2-MC5	3-MC5	n-C6	Benz.	n-C7	Tol.	n-C8	Ebenz.	m,p-xyl.	o-xyl	n-C9	n-C10	n-C11	n-C12	n-C13	n-C14	n-C15	n-C16	n-C17	n-C18	n-C19	n-C20	n-C21	n-C22	n-C23	n-C24	n-C25	n-C26	n-C27	n-C28	n-C29	n-C30
MW4-9	4.6	5.4	8.1	3.6	2.2	1.6	1.8	11.8	0.5	2.7	9.4	3.8	0.2	0.8	0.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
MW4-5	4.4	5.0	6.8	3.3	3.1	1.4	2.7	11.3	1.1	2.8	10.3	4.2	0.4	1.0	0.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
MW4-6	5.3	6.1	7.7	4.4	3.1	1.4	1.7	11.7	0.9	2.7	9.5	3.8	0.3	0.8	0.3	0.1	0.1	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
MW4-8	6.4	5.0	8.2	4.3	2.7	1.6	2.4	12.7	0.9	1.8	10.3	4.1	0.2	0.8	0.3	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
MW4-11	6.2	5.6	8.4	3.5	2.8	1.6	2.2	11.9	0.9	2.7	9.7	3.9	0.2	0.7	0.3	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
RW-2	7.1	5.1	7.0	4.0	2.4	1.5	2.0	11.3	1.1	2.7	9.6	3.7	0.4	0.8	0.3	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
RW1-4	7.0	4.8	3.8	2.7	2.9	1.1	1.9	10.2	1.1	2.4	8.6	3.3	0.5	0.7	0.3	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
RW-1	7.1	6.4	6.8	4.0	3.9	1.9	2.0	7.7	1.2	2.2	7.7	2.9	0.6	0.7	0.3	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
MW2-2	7.0	6.8	7.2	3.3	3.6	1.2	1.6	7.0	1.2	2.2	7.5	2.9	0.6	0.7	0.3	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
29A	6.2	4.7	6.7	3.2	2.8	1.4	2.3	10.9	1.1	2.7	9.5	3.7	0.4	0.8	0.3	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
49-1	1.8	1.4	2.3	1.5	2.4	2.2	1.2	24.5	0.2	5.3	19.1	7.9	0.0	1.3	0.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
49-3	1.6	1.3	2.3	1.5	1.8	2.2	1.2	24.3	0.2	5.2	18.5	7.6	0.0	1.2	0.4	0.1	0.1	0.1	0.0	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
MW6-1	5.4	4.5	5.9	3.6	2.5	1.4	1.7	11.4	1.0	2.8	10.0	3.8	0.5	0.9	0.3	0.2	0.2	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
RW5-2	6.8	5.3	7.2	3.3	3.0	1.3	1.3	9.0	0.7	2.2	8.1	3.1	0.4	0.7	0.8	0.6	0.6	0.6	0.7	0.6	0.6	0.5	0.4	0.3	0.3	0.2	0.1	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	
26-A	6.3	6.3	5.9	2.9	2.8	1.2	2.1	9.1	1.4	2.2	7.8	3.0	0.7	0.7	0.3	0.2	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
RW1-5	6.9	7.0	6.3	3.9	3.7	0.9	2.1	5.5	1.6	1.8	6.3	2.4	0.9	0.6	0.5	0.3	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
RW-29	7.0	7.2	6.9	3.7	3.1	1.2	2.3	7.0	1.6	2.0	6.8	2.6	0.8	0.6	0.4	0.2	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
22-1	0.0	0.0	0.3	0.3	1.0	0.6	4.9	5.0	1.0	2.3	4.2	3.3	0.4	2.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
RW10-4	4.9	4.6	5.7	2.6	2.9	1.1	1.3	5.8	1.1	1.5	5.7	2.1	1.2	2.6	2.5	1.6	1.4	0.9	0.4	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
BS11	5.9	5.4	6.4	3.0	2.8	1.3	1.5	8.6	1.3	2.5	8.4	3.2	0.6	0.8	0.3	0.2	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
MW4-7	7.6	6.5	8.0	4.0	2.9	1.5	1.7	11.4	0.8	2.6	9.4	3.6	0.2	0.7	0.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
MP7	5.7	4.6	7.2	3.6	2.6	1.5	1.7	12.4	0.9	2.9	10.5	4.0	0.4	0.8	0.3	0.2	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	

MW2	10.6	11.7	10.3	5.3	8.9	1.7	1.2	7.2	0.6	1.8	6.5	2.5	0.2	0.5	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
RW12	7.3	6.5	6.3	3.1	2.7	0.8	1.1	4.4	1.2	1.7	8.3	3.3	0.7	1.0	0.5	0.3	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
19A-1-1	4.2	2.7	6.8	2.7	2.2	1.7	2.1	14.6	0.9	3.4	12.5	4.9	0.3	1.0	0.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
RW5-2	6.9	5.1	8.2	3.2	2.7	1.5	1.5	12.1	0.7	2.7	10.1	3.9	0.2	0.8	0.4	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
MW2-1	6.1	4.8	8.0	3.8	2.7	1.5	1.4	12.4	0.7	2.8	10.3	4.0	0.2	0.8	0.4	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
MP6	5.4	4.8	6.8	3.0	2.6	1.4	1.7	11.2	1.1	2.8	10.0	3.8	0.5	0.8	0.5	0.3	0.2	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
MP5-2	5.4	4.8	6.7	3.1	3.0	1.3	1.9	9.3	1.3	2.5	8.6	3.2	0.6	0.8	0.6	0.4	0.3	0.2	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
MW6-2	2.8	2.2	5.5	3.0	2.5	1.7	1.8	14.2	1.0	3.5	13.0	5.1	0.3	1.1	0.4	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
RW10-2	5.4	5.2	6.0	2.9	3.1	1.1	1.6	4.8	1.4	1.6	5.6	2.0	1.0	1.4	1.8	1.1	0.8	0.5	0.3	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
19A-4	3.2	2.5	5.2	2.5	1.8	1.4	1.8	12.9	1.1	3.3	12.6	4.9	0.4	1.1	0.4	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
RW5	2.6	1.4	4.0	1.7	1.4	1.1	1.4	12.1	0.9	3.4	12.9	5.1	0.4	1.2	0.6	0.5	0.5	0.4	0.6	0.5	0.5	0.4	0.3	0.3	0.2	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
MW4-4	1.6	1.6	6.0	3.7	4.2	1.0	1.7	2.7	1.6	1.2	4.5	1.7	0.9	0.6	1.1	0.9	0.9	0.9	1.0	0.8	0.7	0.6	0.4	0.3	0.2	0.0	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
1-3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.3	0.3	0.2	2.4	1.0	0.7	1.7	3.7	2.6	2.5	2.4	3.0	2.4	1.9	1.8	1.5	1.3	0.9	0.7	0.5	0.3	0.2	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
RW5-2-1	0.1	0.1	0.0	0.1	0.1	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2	0.8	1.4	2.0	2.9	4.0	5.0	4.8	3.6	3.7	3.1	2.7	1.9	1.5	1.1	0.8	0.6	0.3	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	
RW5-2-1	4.7	3.1	4.4	0.2	2.2	0.7	0.7	5.1	0.4	1.2	4.3	1.6	0.5	1.2	1.8	1.5	1.7	1.9	2.5	2.3	1.9	1.5	1.1	1.0	0.5	0.4	0.2	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
MW5-1	4.0	3.5	4.7	2.3	2.0	0.7	1.6	0.5	1.5	1.2	4.1	1.1	1.2	2.4	2.4	1.6	1.2	0.7	0.4	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
RW5-1	4.7	2.6	5.5	2.5	1.7	1.1	1.1	9.8	0.8	2.6	9.6	3.8	0.5	0.9	0.9	0.7	0.7	0.7	0.8	0.7	0.6	0.5	0.4	0.4	0.3	0.0	0.2	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
20	0.0	0.2	0.1	0.1	0.1	0.2	0.5	1.8	1.1	2.4	1.4	2.8	1.8	0.4	0.3	0.0	0.0	0.1	0.1	0.0	0.8	0.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
MP10	1.1	0.0	0.1	0.2	0.0	0.3	0.1	1.4	1.1	1.6	2.1	2.1	1.3	0.3	0.4	0.1	0.0	0.4	0.1	0.0	0.9	1.1	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
MP9	1.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.4	0.8	2.3	1.6	2.3	1.7	0.4	0.4	0.1	0.1	0.5	0.1	0.0	1.4	1.7	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
RW8W	0.2	0.2	0.5	0.4	0.3	0.4	0.1	1.4	0.8	1.6	3.3	2.2	1.4	0.4	0.4	0.1	0.1	0.3	0.0	0.0	0.7	0.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
RW8	0.2	0.2	0.4	0.4	0.3	0.4	0.1	1.3	0.8	1.6	2.4	2.1	1.4	0.5	0.4	0.0	0.1	0.3	0.1	0.0	0.7	0.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
1-A	0.3	0.5	1.7	1.2	1.7	0.9	3.1	0.8	2.4	1.3	1.9	1.0	1.0	0.8	1.0	0.0	0.1	0.2	0.0	0.0	0.0	0.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
21-2	0.3	0.7	1.2	0.9	1.6	0.9	2.4	2.2	2.7	0.7	1.3	0.5	2.3	1.7	1.6	0.1	0.1	0.6	0.1	0.0	1.5	1.7	0.0	0.2	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
RW-13	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.3	0.3	0.2	0.3	0.4	0.1	0.2	0.4	0.4	0.4	1.7	0.2	0.2	0.3	0.0	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

4.6 Ανάλυση δειγμάτων ελεύθερης ελαιώδους φάσης με GC-MS για τον προσδιορισμό πολυαρωματικών υδρογονανθράκων (PAH)

Οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες έχουν δύο ή περισσότερους ενωμένους βενζολικούς δακτύλιους και αποτελούνται από άνθρακα και υδρογόνο. Όταν ένα ζευγάρι ατόμων άνθρακα «μοιράζεται» τότε οι δύο αρωματικοί δακτύλιοι που συνεισφέρουν θεωρούνται συζευγμένοι. Το αποτέλεσμα είναι η δημιουργία μοριακής δομής, όπου όλα τα άτομα άνθρακα και υδρογόνου βρίσκονται σε ένα επίπεδο. Υπάρχει βέβαια ένας μεγάλος αριθμός PAHs με διαφορετική χημεία συστατικών. Τα PAHs θεωρούνται μια από τις ομάδες των οργανικών ενώσεων που αποτελούν ρυπαντές γι' αυτό και η μελέτη τους έχει προκαλέσει ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Αποτελούν μια από τις περισσότερο επικίνδυνες ομάδες ρυπαντών στο περιβάλλον και η ανίχνευσή τους σε περιβαλλοντικά δείγματα έχει γίνει σημαντικό θέμα της αναλυτικής χημείας λόγω των καρκινογενών και μεταλλακτικών αποτελεσμάτων που επιφέρουν στους έμβιους οργανισμούς. Η βασική προέλευση των PAHs αποδίδεται σε ανθρωπογενή παρέμβαση. Οι σημαντικότερες πηγές προέλευσής των είναι:

- η καύση φυσικών καυσίμων
- η αποτέφρωση αποβλήτων
- η παραγωγή άνθρακα και ασφάλτου
- η διύλιση πετρελαίου
- η παραγωγή αλουμινίου και άλλες βιομηχανικές δραστηριότητες.

Μπορεί να μετασχηματιστούν σε περισσότερο τοξικές ενώσεις μέσω χημικών αντιδράσεων όπως είναι η φωτοοξειδωση και αφαιρούνται δύσκολα από το νερό στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας του. Επίσης μεταφέρονται σε μεγάλες αποστάσεις ως αέρια παρουσιάζοντας αντοχή στην αποδόμηση που προκαλούν οι μηχανισμοί στην ατμόσφαιρα (Manoli and Samara, 1999).

Λόγω του μεγάλου περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος που εκδηλώνεται σχετικά με αυτές τις ενώσεις και εξαιτίας της επικινδυνότητας που εμφανίζουν, τα PAHs συγκαταλέγονται στις λίστες προτεραιότητας ρυπαντών της USEPA αλλά και της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Η USEPA προσδιόρισε και ξεχώρισε 16 PAHs ανάμεσα σε 129 (πίνακας 4.3), χωρίς υποκαταστάτες στο βασικό σύστημα των βενζολικών δακτυλίων

τους, ως ρυπαντές προτεραιότητας. Αντίστοιχα με την USEPA η Ευρωπαϊκή λίστα εμπεριέχει 6 PAHs όπως φαίνεται στον πίνακα 4.4 (Manoli and Samara, 1999).

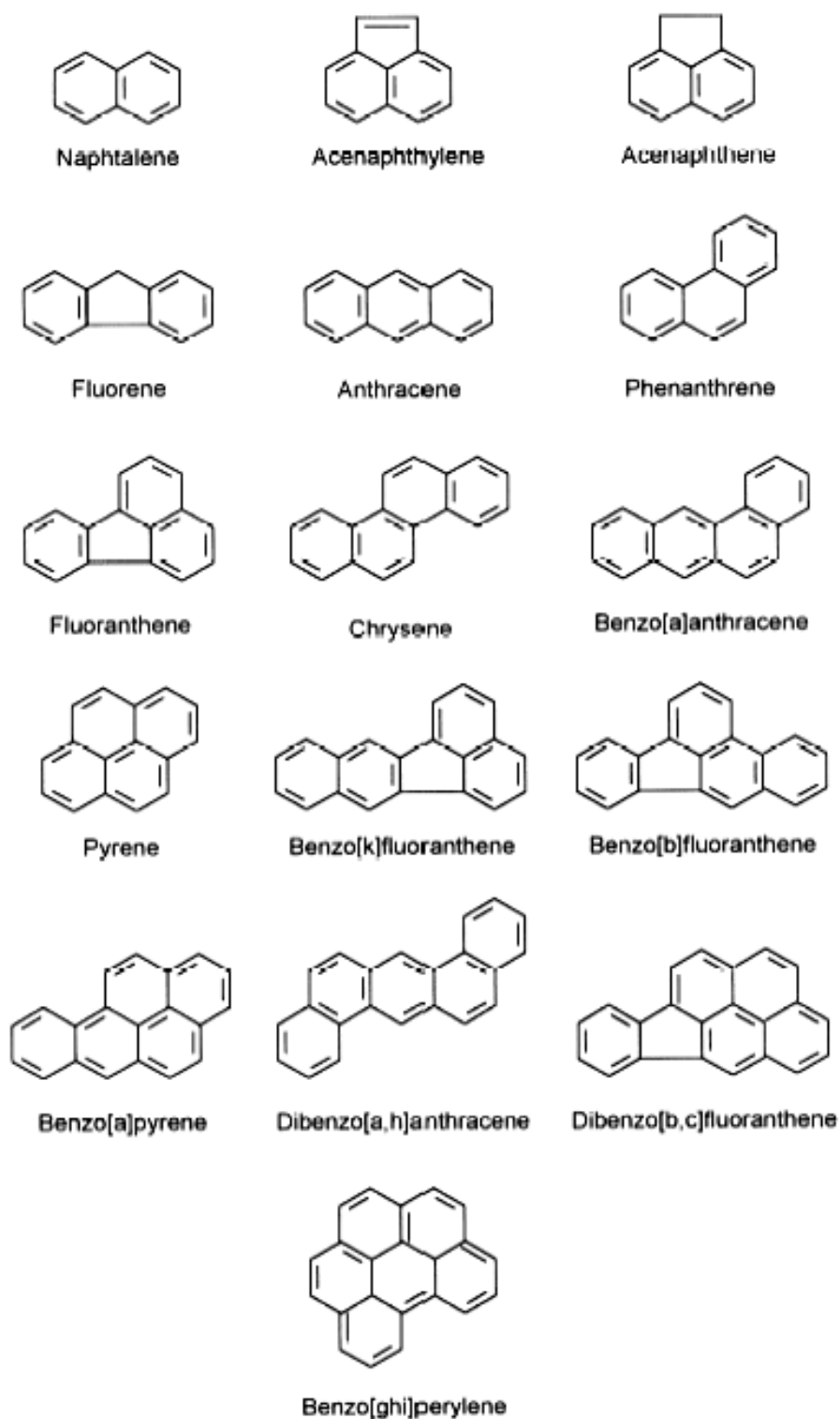
Πίνακας 4.3: Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (EPA priority list)

Συστατικό	Κύριο ιόν m/z
Naphthalene	128
Acenaphthylene	152
Acenaphthene	154
Fluorene	166
Phenanthrene	178
Anthracene	178
Fluoranthene	202
Pyrene	202
Benzo(a)anthracene	228
Chrysene	228
Benzo(b)fluoranthene	252
Benzo(k)fluoranthene	252
Benzo(a)pyrene	252
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	276
Dibenz(a,h) anthracene	278
Benzo(ghi)perylene	276

Πίνακας 4.4: Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (Ευρωπαϊκή λίστα)

















Συστατικό	Κύριο ιόν m/z
Fluorene	166
Benzo(b)fluoranthene	252
Benzo(k)fluoranthene	252
Benzo(a)pyrene	252
Dibenzo(b,c) fluoranthene	
Benzo(ghi)perylene	276

Επίσης στην εικόνα 4.10 και στον πίνακα 4.5 παρουσιάζονται η χημική δομή των 16 PAHs ρυπαντών και κάποιες φυσικοχημικές σταθερές τους και η καρκινογενής τους ισχύ.



Εικόνα 4.10: Η χημική δομή των 16 PAHs ρυπαντών κατά την USEPA

Πίνακας 4.5: Οι φυσικοχημικές σταθερές και η καρκινογενής ισχύ των 16 PAHs ρυπαντών κατά την USEPA

PAHs	Χημική δομή	Τάση ατμών (Torr)	Διαλυτότητα στο νερό (mgL ⁻¹)	K _{ow}	καρκινογενής ισχύ IARC
Acenaphthene, Ace		10 ⁻³ -10 ⁻² at 20°C	3.4 at 25°C	21000	
Acenaphthylene, Acy		10 ⁻³ -10 ⁻² at 20°C	3.93	12000	
Fluorene, F		10 ⁻³ -10 ⁻² at 20°C	1.9	15000	
Naphthalene, Np		0.0492	32	2300	
Anthracene, An		2x10 ⁻⁴ at 20°C	0.05-0.07 at 25°C	28000	3
Fluoranthene, Fl		10 ⁻⁶ to 10 ⁻⁴ at 20°C	0.26 at 25°C	340000	3
Phenanthrene, Ph		6.8x10 ⁻⁴ at 20°C	1.0-1.3 at 25°C	29000	3
Benzo[α]anthracene, B[α]An		5x10 ⁻⁹ at 20°C	0.01 at 25°C	4x10 ⁵	2A/B2
Benzo[b]fluoranthene, B[b]Fl		10 ⁻¹¹ to 10 ⁻⁶ at 20°C	-	4x10 ⁶	2B/B2
Benzo[k]fluoranthene, B[k]Fl		9.6x10 ⁻⁷ at 20°C	-	7x10 ⁶	2B
Chrysene, Chry		10 ⁻¹¹ to 10 ⁻⁶ at 20°C	0.002 at 25°C	4x10 ⁵	3/B2
Pyrene, Py		6.9x10 ⁻⁹ at 20°C	0.14 at 25°C	2x10 ⁵	3
Benzo[ghi]perylene, B[ghi]Pe		~10 ⁻¹⁰	0.00026 at 25°C	10 ⁷	3
Benzo[α]pyrene, B[α]Py		5x10 ⁻⁹	0.0038 at 25°C	10 ⁶	2A/B2
Dibenzo[α,h]anthracene, dB[α,h]An		~10 ⁻¹⁰	0.0005 at 25°C	10 ⁶	2A/B2
Indeno[1,2,3-cd]pyrene, I[1,2,3-cd]Py		~10 ⁻¹⁰		5x10 ⁷	2B/B2

2A/2B: Πιθανώς καρκινογενετικά για τον άνθρωπο

2B: Ενδεχομένως καρκινογενετικά για τον άνθρωπο

3: Μη ταξινομημένα ως προς την καρκινογενετικότητά τους στον άνθρωπο

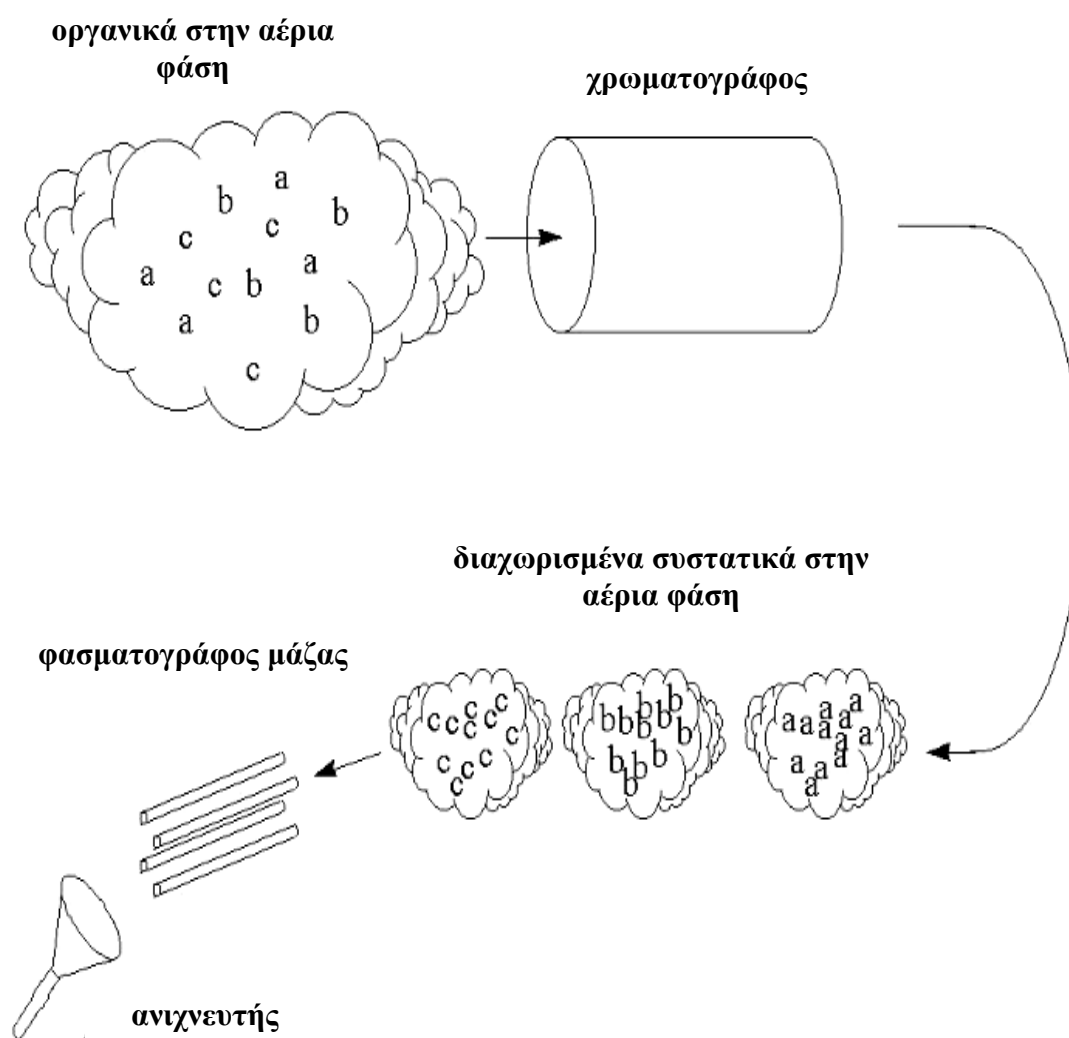
Κενό: δεν έχει εξεταστεί ως προς την καρκινογενετικότητα στον άνθρωπο

IARC: International Agency for Research on Cancer

Επομένως ο προσδιορισμός των πολυαρωματικών υδρογονανθράκων στα δείγματα της ελαιώδους φάσης και του νερού αποτελεί μία σημαντική μέτρηση, τόσο λόγω της τοξικότητας των συστατικών αυτών όσο και διότι η περιεκτικότητά τους μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό του είδους της διαρροής από την οποία προέρχονται. Στο παρόν κεφάλαιο μετρήθηκε η περιεκτικότητα των 16 χαρακτηριστικών πολυαρωματικών συστατικών (EPA priority list) στα δείγματα ελαιώδους φάσης.

4.5.1 Περιγραφή της αναλυτικής διαδικασίας προσδιορισμού PAH στην ελαιώδη φάση

Η ανάλυση των ελαϊκών δειγμάτων για τον προσδιορισμό των PAHs έγινε σε αέριο χρωματογράφο-φασματογράφο μάζας GC-MS (GC-MS της Fisson MD-800) σύμφωνα με την μέθοδο 8270C της EPA. Μια σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας προσδιορισμού οργανικών συστατικών με τη συγκεκριμένη αναλυτική μέθοδο παρουσιάζεται στην εικόνα 4.11. Τα οργανικά μίγματα διαχωρίζονται στα συστατικά τους από τον αέριο χρωματογράφο και κατόπιν εισέρχονται στον φασματογράφο μάζας, ο οποίος ταυτοποιεί καθένα από αυτά.



Εικόνα 4.11: Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας προσδιορισμού οργανικών ενώσεων με GC-MS

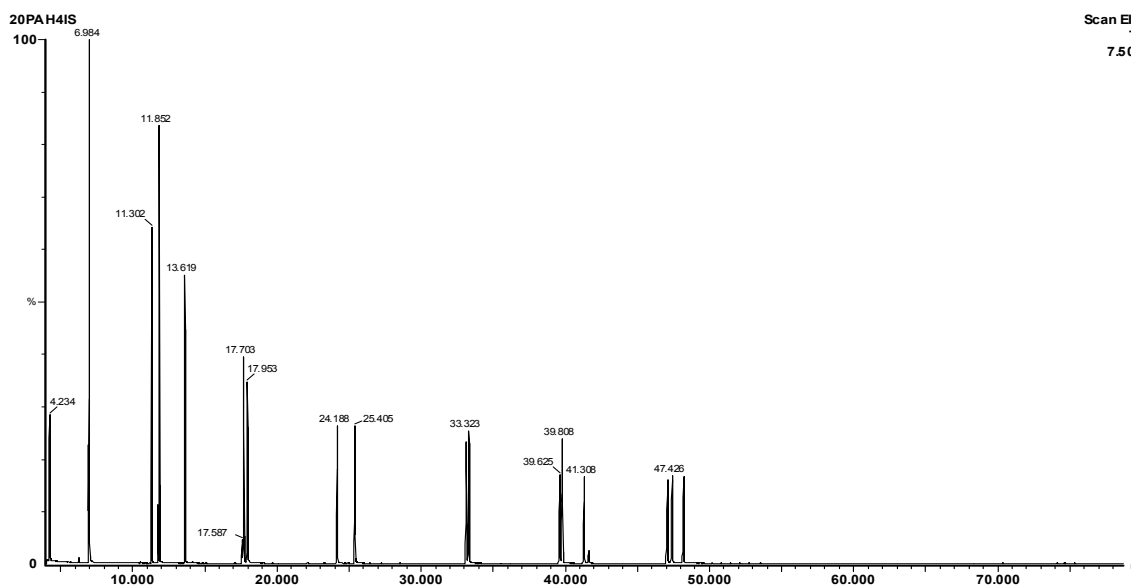
Η βαθμονόμηση της μεθόδου (4 σημεία) έγινε με χρήση πρότυπων μίγμάτων PAH (TCL Polynuclear Aromatic Hydrocarbons Mix 2000ppm in CH₂Cl₂:C₆H₆ της Supelco) με προσθήκη εσωτερικού προτύπου μίγματος 5 συστατικών (Semivolatile Internal Standard Mix 2000ppm in methylene chloride της Supelco) για την περιοχή των συγκεντρώσεων 8 ppm έως 400 ppb. Τα συστατικά των δύο προτύπων παρουσιάζονται στον πίνακα 4.6 παρακάτω καθώς και σε ένα ενδεικτικό χρωματογράφημα στην εικόνα 4.12.

Πίνακας 4.6: Συστατικά PAH πρότυπου μίγματος (PAH mix) και εσωτερικού προτύπου (Internal Standard mix)

	Πρωτεύον ión	Δευτερεύοντα iónτα
PAH mix		
Naphthalene	128	129,127
Acenaphthylene	152	151,153
Acenaphthene	154	153,152
Fluorene	166	165,167
Phenanthrene	178	179,176
Anthracene	178	176,179
Fluoranthene	202	101,203
Pyrene	202	200,203
Benzo(a)anthracene	228	229,226
Chrysene	228	226,229
Benzo(b)fluoranthene	252	253,125
Benzo(k)fluoranthene	252	253,125
Benzo(a)pyrene	252	253,125
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	276	138,227
Dibenz(a,h) anthracene	278	139,279
Benzo(ghi)perylene	276	138,277
Internal Standard mix		
Naphthalene-D8	136	68
Acenaphthene -D10	164	162,160
Phenanthrene-D10	188	94,80
Chrysene -D12	240	120,236
Perylene-D12	264	260,265

Σημείωση: Το κοινό χρώμα των συστατικών του εσωτερικού προτύπου (Internal Standard) και των 16 PAH συστατικών υποδεικνύει το συστατικό του εσωτερικού

προτύπου που θα χρησιμοποιηθεί για την ποσοτικοποίηση του όμοιου χρώματος συστατικού PAH.



Εικόνα 4.12: Ενδεικτικό χρωματογράφημα των πολυαρωματικών συστατικών (EPA priority list) και των συστατικών του εσωτερικού προτύπου

Παρασκευάστηκαν 4 διαλύματα βαθμονόμησης συγκεντρώσεων 8ppm, 4ppm, 2ppm και 0.4ppm PAH συστατικά σε διχλωρομεθάνιο με 16, 8, 4 και 1ppm εσωτερικό πρότυπο αντίστοιχα σε καθένα από αυτά. Ποσότητα ίση με 1μL από το κάθε διάλυμα οδηγήθηκε με την βοήθεια σύριγγας μικρολίτρων στο GC-MS για ανάλυση. Η εισαγωγή έγινε σε εισαγωγέα τύπου on-column απευθείας στην χρωματογραφική στήλη. Οι συνθήκες ανάλυσης περιγράφονται στη συνέχεια:

Θερμοκρασία εισαγωγέα:	250°C
Αρχική θερμοκρασία:	35°C
Χρόνος παραμονής:	5 λεπτά
Ρυθμός ανόδου:	6°C/min
Τελική θερμοκρασία:	300°C
Χρόνος παραμονής:	10 min
Θερμοκρασία transfer line:	300 °C
Θερμοκρασία πηγής MS:	250°C
Σάρωση:	50-500amu
Χρωματογραφική στήλη:	J&W Scientific DB-5 MS, 30m x 0.32mm x 25μm.

Η ποσοτικοποίηση των επιμέρους συστατικών έγινε με την μέθοδο του εσωτερικού προτύπου χρησιμοποιώντας συντελεστές απόκρισης (RF) για κάθε συστατικό του PAH προτύπου. Ο υπολογισμός των συντελεστών απόκρισης δίνεται από τη σχέση (EPA method 8270C):

$$RF=(A_s \cdot C_{is})/(A_{is} \cdot C_s) \dots \dots \dots (εξίσωση 4.1)$$

όπου:

A_s -το εμβαδό ή το ύψος της κορυφής της πρότυπης ουσίας

A_{is} - το εμβαδό ή το ύψος της κορυφής του εσωτερικού προτύπου

C_{is} -η συγκέντρωση (ppm ή ppb) του εσωτερικού προτύπου

C_s - η συγκέντρωση (ppm ή ppb) της πρότυπης ουσίας

Τα εμβαδά των διαφόρων συστατικών από τα προκύπτοντα χρωματογραφήματα υπολογίστηκαν με τη χρήση του λογισμικού Masslab και παρουσιάζονται στον πίνακα 4.7 στην επόμενη σελίδα. Επίσης σε επόμενη σελίδα παρουσιάζονται στον πίνακα 4.8 οι συντελεστές απόκρισης του κάθε συστατικού.

Τα χρωματογραφήματα (Total Ion Current) όλων των δειγμάτων που αναλύθηκαν σύμφωνα με την παραπάνω μεθοδολογία, παρουσιάζονται στο Παράρτημα 1.

Πίνακας 4.7: Τα εμβαδά των PAH συστατικών και των συστατικών του εσωτερικού προτύπου (IS)

Συγκέντρωση PAH συστατικών (ppm)	8	4	2	0.4
Συγκέντρωση συστατικών IS (ppm)	16	8	4	1
Naphthalene	1527108	2856434	796710	246595
Acenaphthylene	1150910	2303431	606800	150722
Acenaphthene	603256	1260473	343014	87907
Fluorene	652914	1404835	364038	97572
Phenanthrene	1016194	2184383	550814	142717
Anthracene	973185	2141186	544799	135619
Fluoranthene	969119	2012212	526922	122307
Pyrene	980747	2026147	525342	129226
Benzo(a)anthracene	937260	2085369	465991	99975
Chrysene	788514	1624810	404682	100639
Benzo(b)fluoranthene	742933	1424225	359358	82199
Benzo(k)fluoranthene	763065	1498643	371028	86942
Benzo(a)pyrene	701471	1324390	327909	72403
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	565892	1112100	263064	57594
Dibenz(a,h) anthracene	568455	1031742	234546	54707
Benzo(ghi)perylene	502142	1163017	284110	63894
Internal Standard mix				
1,4 Dichlorobenzene-D4	846754	2247245	544927	208292
Naphthalene-D8	3081066	6653290	1764333	569090
Acenaphthene -D10	1357516	2960150	727152	193341
Phenanthrene-D10	2203835	5111894	1150095	303063
Chrysene -D12	1969732	4515377	945374	214616
Perylene-D12	1557793	3216782	701950	164044

Πίνακας 4.8: Οι συντελεστές απόκρισης RF για τα PAH συστατικά των τεσσάρων πρότυπων διαλυμάτων

	RF1	RF2	RF3	RF4	μέσος όρος RF
Naphthalene	0.99	0.86	0.90	1.08	0.96
Acenaphthylene	1.70	1.56	1.67	1.95	1.72
Acenaphthene	0.89	0.85	0.94	1.14	0.96
Fluorene	0.96	0.95	1.00	1.26	1.04
Phenanthrene	0.92	0.85	0.96	1.18	0.98
Anthracene	0.88	0.84	0.95	1.12	0.95
Fluoranthene	0.88	0.79	0.92	1.01	0.90
Pyrene	1.00	0.90	1.11	1.51	1.13
Benzo(a)anthracene	0.95	0.92	0.99	1.16	1.01
Chrysene	0.80	0.72	0.86	1.17	0.89
Benzo(b)fluoranthene	0.95	0.89	1.02	1.25	1.03
Benzo(k)fluoranthene	0.98	0.93	1.06	1.32	1.07
Benzo(a)pyrene	0.90	0.82	0.93	1.10	0.94
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	0.57	0.49	0.56	0.67	0.57
Dibenz(a,h) anthracene	0.73	0.64	0.67	0.83	0.72
Benzo(ghi)perylene	0.64	0.72	0.81	0.97	0.79

Η ποσοτικοποίηση των PAH συστατικών των δειγμάτων της ελεύθερης φάσης γίνεται με Την εξίσωση 4.1 εφόσον τώρα είναι γνωστοί οι αριθμοί απόκρισης. Τα αποτελέσματα της ποσοτικοποίησης παρουσιάζονται στον πίνακα 4.9 στην επόμενη σελίδα ενώ σε μορφή ιστογράμματος παρατίθενται στο Παράρτημα 1.

**Πίνακας 4.9: Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες στα δείγματα της
ελεύθερης φάσης**

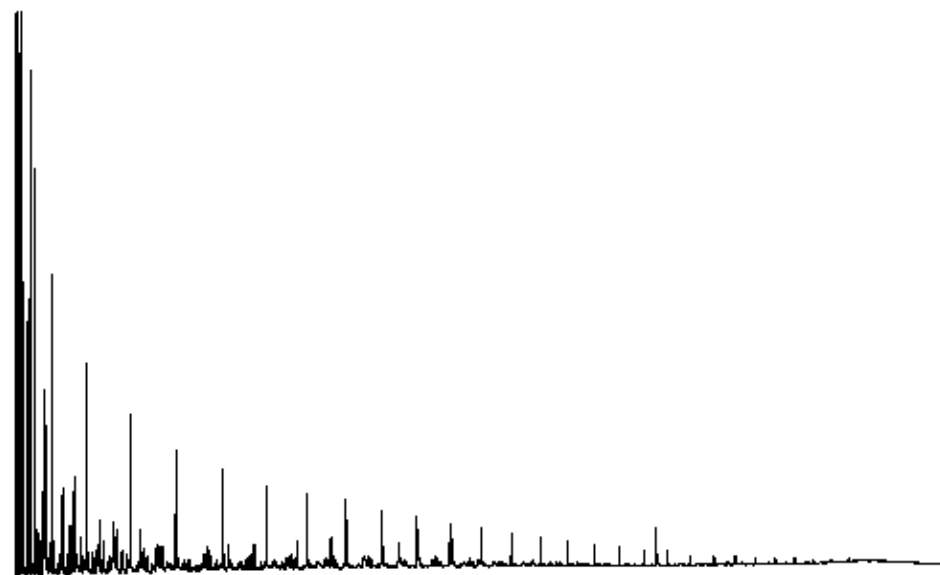
	1-3	1-A	20	MW4- 11	RW13	21-2
Συστατικό	ppm					
Naphthalene	631	1003	137	1022	319	289
Acenaphthylene	M.A.	M.A	M.A	M.A	M.A	M.A
Acenaphthene	28	42	14	M.A	65	66
Fluorene	85	63	45	16	155	117
Phenanthrene	158	189	102	23	326	298
Anthracene	M.A	24	8	12	24	26
Fluoranthene	7	30	5	M.A	13	10
Pyrene	22	44	13	10	49	39
Benzo(a)anthracene	8	26	11	13	8	12
Chrysene	M.A	M.A	M.A	M.A	M.A	M.A
Benzo(b)fluoranthene	M.A	M.A	M.A	M.A	M.A	M.A
Benzo(k)fluoranthene	M.A	M.A	M.A	M.A	M.A	M.A
Benzo(a)pyrene	M.A	M.A	M.A	M.A	M.A	M.A
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	M.A	M.A	M.A	M.A	M.A	M.A
Dibenz(a,h) anthracene	M.A	M.A	M.A	M.A	M.A	M.A
Benzo(ghi)perylene	M.A	M.A	M.A	M.A	M.A	M.A

M.A – μη ανιχνεύσιμο

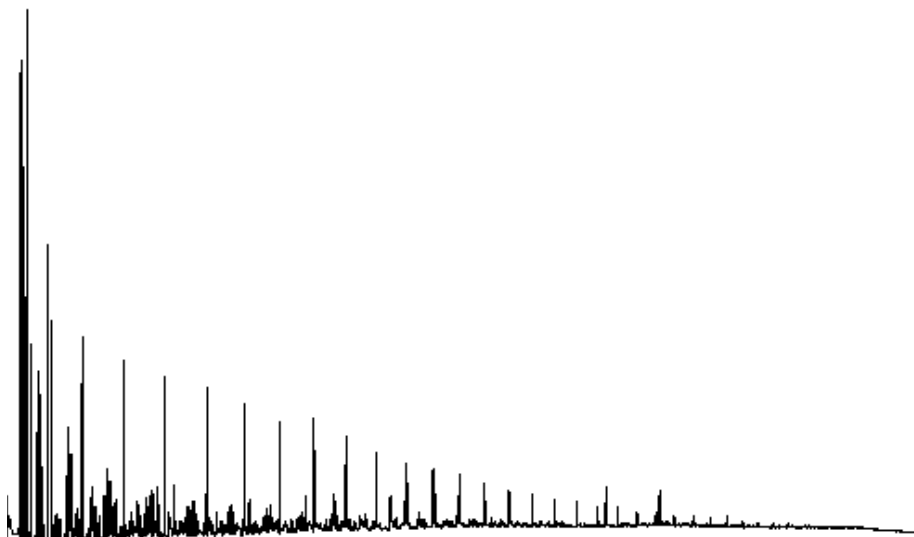
4.7 Ανάλυση δειγμάτων ελεύθερης ελαιώδους φάσης με θερμική εκρόφηση και αέρια χρωματογραφία για τον προσδιορισμό των πτητικών συστατικών (VOCs)

Η θερμική εκρόφηση είναι η διαδικασία κατά την οποία τα πτητικά συστατικά ενός στερεού, ημί-στερεού ή υγρού δείγματος εξατμίζονται. Στην περίπτωση ανάλυσης πετρελαϊκών δειγμάτων δεν απαιτείται προκατεργασία και χρήση διαλυτών και σε δείγματα κατάλληλα αποθηκευμένα είναι δυνατός ο προσδιορισμός πτητικών συστατικών έως και το C₄. Στις εικόνες 4.13 και 4.14 παρουσιάζεται μια ανάλυση αργού πετρελαίου με άμεση εισαγωγή στον χρωματογράφο με χρήση σύριγγας και μια ανάλυση με τις ίδιες συνθήκες με θερμική εκρόφηση.

Ο προσδιορισμός των πτητικών συστατικών στην ελαιώδη φάση του υπεδάφους έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον διότι δίδει πληροφορίες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την συσχέτιση των δειγμάτων της ελεύθερης φάσης με συγκεκριμένα προϊόντα του διυλιστηρίου, αλλά και λόγω της περιβαλλοντικής σημασίας των συστατικών αυτών. Στην παρούσα μελέτη τα πτητικά συστατικά (VOCs) προσδιορίστηκαν ποιοτικά και ποσοτικά με χρήση αέριας χρωματογραφίας με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (GC-FID).



Εικόνα 4.13: Ανάλυση αργού πετρελαίου με άμεση εισαγωγή στον χρωματογράφο με χρήση σύριγγας (<http://www.humble-inc.com/tepi.htm>)



Εικόνα 4.14: Ανάλυση αργού πετρελαίου με θερμική εκρόφηση
 (<http://www.humble-inc.com/tepi.htm>)

4.7.1 Περιγραφή της αναλυτικής διαδικασίας προσδιορισμού VOCs στην ελαιώδη φάση

Τα δείγματα της ελεύθερης φάσης αναλύθηκαν χωρίς προκατεργασία, πέραν της διατήρησής των στους 4°C. Η εισαγωγή του δείγματος για ανάλυση έγινε με την χρήση της συσκευής Pyroprobe της CDS Analytical. Ποσότητα 1μl του δείγματος εισήχθη στον υποδοχέα δειγμάτων της συσκευής, εμποτισμένη σε μικρή ποσότητα οξειδίου του αργιλίου. Η θερμική εκρόφηση των πτητικών συστατικών έγινε σε θερμοκρασία 300°C και για χρόνο 100sec. Οι ατμοί των πτητικών συστατικών οδηγούνται στην συνέχεια στον εισαγωγέα του αέριου χρωματογράφου (Perkin-Elmer 8700) σε θερμοκρασία 250°C και σε split mode 1/90. Για την χρωματογραφική ανάλυση χρησιμοποιήθηκε η στήλη SPB Octyl της Supelco (60mx0.25mmx1.0μm) με αρχική θερμοκρασία 35°C για 15min και ρυθμό ανόδου 3°C έως τους 280°C και με τον ανιχνευτή FID στους 300°C (Pasadakis and Xekoukoulotakis, 2004).

Υπό τις παραπάνω συνθήκες και χρησιμοποιώντας διαφορετικά πετρελαϊκά κλάσματα, προσδιορίστηκε ότι υφίστανται ποσοτικά θερμική εκρόφηση και αναλύονται οι υδρογονάνθρακες έως το εννεάνιο (C₉). Η ταυτοποίηση των συστατικών έγινε με χρήση πρότυπου δείγματος reformat από την Supelco, ενώ σαν

εσωτερικό πρότυπο για την ποσοτικοποίηση των VOCs χρησιμοποιήθηκε κανονικό επτάνιο (n-C₇). Το χρωματογράφημα του πρότυπου δείγματος (reformat) και τα συστατικά που ταυτοποιήθηκαν σε αυτό παρουσιάζονται στο Παράρτημα 1, ενώ τα αποτελέσματα του αναλυτικού προσδιορισμού των VOCs στα δείγματα της ελαιώδους φάσης παρουσιάζονται στον πίνακα 4.11. Παράλληλα στον πίνακα 4.10 παρουσιάζονται οι συνολικές συστάσεις των δειγμάτων της ελεύθερης φάσης. Στο Παράρτημα 1 επίσης παρουσιάζονται τα χρωματογραφήματα των δειγμάτων της ελεύθερης φάσης που αναλύθηκαν με την παραπάνω μεθοδολογία.

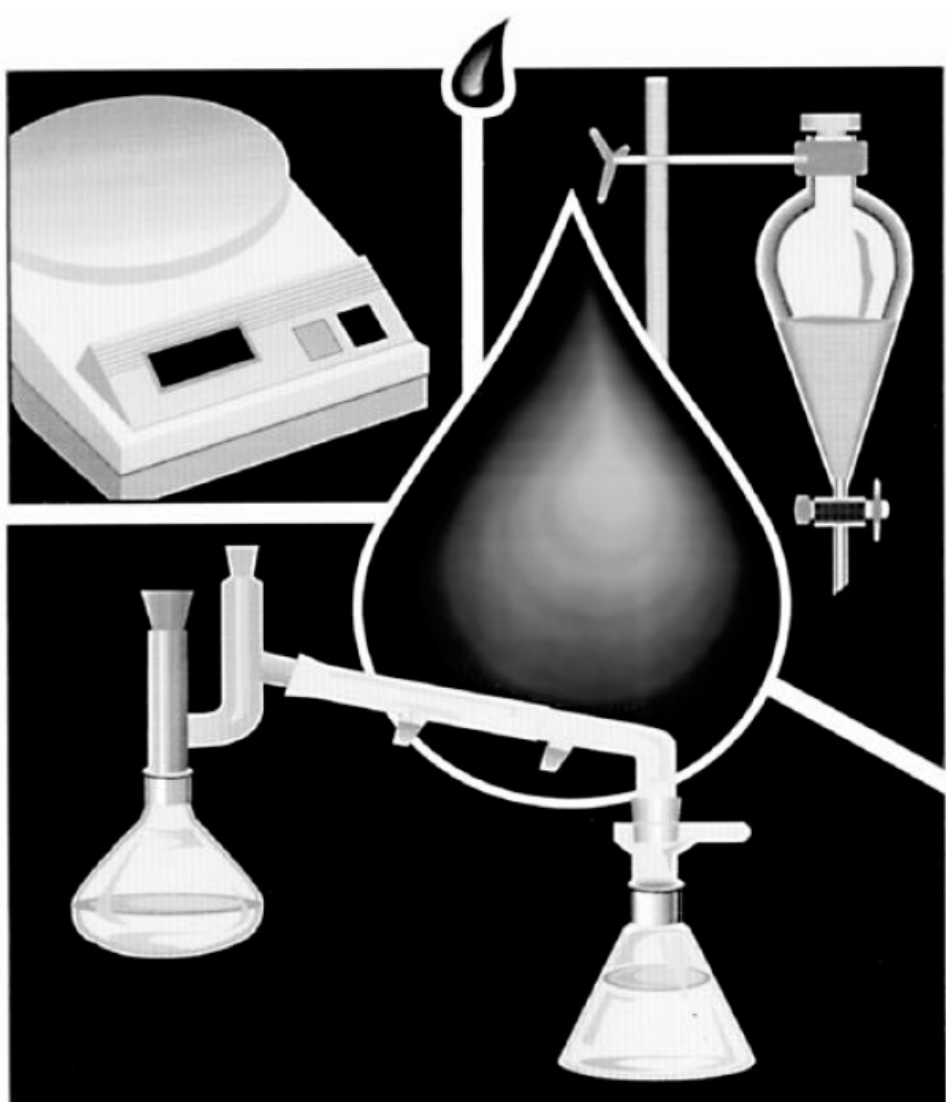
Πίνακας 4.10: Συνολική σύσταση των δειγμάτων ελεύθερης φάσης

	MW4-11	1-A	20	1-3	RW-13	21-2
	% μάζα					
Ταυτοποιημένα συστατικά έως το n-C ₉	56	13	13	3	1	1
Μη-ταυτοποιημένα συστατικά έως το n-C ₉	15	20	38	1	1	3
Συστατικά μετά το n-C ₉	29	67	49	96	98	96

Πίνακας 4.11: Πτητικά συστατικά (VOCs) στα δείγματα της ελεύθερης φάσης

	MW 4-11	1-A	20	1-3	RW-13	21-2
Συστατικό	ppm					
Iso-pentane	27143	M.A.	M.A.	M.A.	548	M.A.
n-pentane	10443	M.A.	M.A.	M.A.	288	M.A.
2,2-dimethylbutane	6429	M.A.	M.A.	M.A.	269	M.A.
2,3-dimethylbutane	7445	M.A.	167	M.A.	206	M.A.
2-methylpentane	33129	1869	M.A.	M.A.	966	M.A.
3-methylpentane	25659	1948	M.A.	M.A.	827	M.A.
n-Hexane	19586	3612	M.A.	M.A.	264	M.A.
2,2-dimethylpentane	642	M.A.	225	M.A.	M.A.	M.A.
Methylcyclopentane	1628	M.A.	686	M.A.	M.A.	M.A.
2,4-dimethylpentane	12205	2309	M.A.	M.A.	406	M.A.
2,2,3-trimethylbutane	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.
Benzene	12096	1229	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.
3,3-dimethylpentane	569	M.A.	281	M.A.	M.A.	M.A.
2-methylhexane	23766	8177	230	M.A.	474	M.A.
2,3-dimethylpentane	3989	2233	7378	M.A.	M.A.	M.A.
3-methylhexane	16242	8473	1717	M.A.	365	M.A.
3-ethylpentane	1875	1715	2918	M.A.	218	M.A.
n-Heptane	12389	13208	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.
2,2-dimethylhexane	194	M.A.	324	M.A.	M.A.	M.A.
Ethylcyclopentane	2010	2048	5491	M.A.	M.A.	M.A.
2,5-dimethylhexane	1066	1562	7491	M.A.	M.A.	1015
2,4-dimethylhexane	1727	2311	9875	M.A.	721	145
3,3-dimethylhexane	2456	2696	12659	351	0	229
Toluene	137119	16877	2897	388	242	659
2-methylheptane	8777	13073	6172	504	287	433
4-methylheptane	100	2118	4665	M.A.	M.A.	221
3-methylheptane	5152	10868	942	611	137	844
n-Octane	1448	607	9960	493	280	1060
Ethylbenzene	30457	17525	706	2749	240	961
m-Xylene	31302	M.A.	M.A.	2927	M.A.	M.A.
p-Xylene	77443	1949	8732	6819	959	471
o-Xylene	45699	8525	19424	9959	634	313
n-Nonane	1830	8151	22925	782	722	2435

M.A. – μη ανιχνεύσιμο



5. ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΥΠΟΓΕΙΟΥ ΝΕΡΟΥ

5.1 Αναλυτικός προσδιορισμός TPH στο υπόγειο νερό

5.1.1 Εισαγωγή

Ο προσδιορισμός TPH αφορά στον προσδιορισμό των εκχυλίσμων υδρογονανθράκων από διάφορα μέσα. Υπάρχουν ποικίλες αναλυτικές τεχνικές διαθέσιμες που προσδιορίζουν την συγκέντρωση TPH στο περιβάλλον. Καμία μέθοδος όμως μόνη της δεν είναι ικανή να προσδιορίσει όλο το εύρος των πετρελαϊκών υδρογονανθράκων. Εφόσον κάθε μέθοδος διαφέρει στον τρόπο εκχύλισης και προετοιμασίας του δείγματος καθώς και στον τρόπο ανίχνευσης η κάθε μια προσδιορίζει διαφορετικά υποσύνολα των πετρελαϊκών υδρογονανθράκων που μπορεί να υπάρχουν στο δείγμα. Ο προσδιορισμός TPH αποτελεί τη συνολική συγκέντρωση υδρογονανθράκων που εκχυλίζονται και μετρούνται από μια συγκεκριμένη μέθοδο. Το ίδιο δείγμα αν αναλυθεί από διαφορετικές TPH μεθόδους πιθανότατα θα δώσει διαφορετικές τιμές TPH. Για το λόγο αυτό είναι σημαντικό να είναι γνωστός ο τρόπος προσδιορισμού των TPH σε κάθε μέθοδο. Η ερμηνεία των αποτελεσμάτων βασίζεται στις ικανότητες και τους περιορισμούς της επιλεγόμενης μεθόδου. Αν τα αποτελέσματα των μετρήσεων χρησιμοποιούνται χωρίς αυτά τα δεδομένα μπορούν να οδηγήσουν σε εσφαλμένη αποτίμηση του κινδύνου.

Η φύση των πετρελαϊκών υδρογονανθράκων είναι πολύπλοκη και οι αλληλεπιδράσεις τους με το περιβάλλον επίσης με αποτέλεσμα αρκετές μέθοδοι να μη διαθέτουν την ικανότητα προσδιορισμού τους. Για παράδειγμα η αναλυτική μέθοδος που έχει σχεδιαστεί για τον προσδιορισμό των οργανικών συστατικών στο εύρος της βενζίνης μπορεί να προσδιορίσει και κάποιους υδρογονάνθρακες που παρουσιάζονται στο καύσιμο ντίζελ. Επίσης πολλά οργανικά συστατικά που βρίσκονται στο έδαφος όπως το λίπος των φυτών και των ζώων, το χουμικό υλικό κ.ά. κάνουν ακόμη πιο δύσκολο τον σαφή προσδιορισμό της συγκέντρωσης TPH.

Τα δεδομένα TPH δεν γίνεται να χρησιμοποιηθούν μόνα τους για τον προσδιορισμό του κινδύνου που διατρέχει ο άνθρωπος σε ένα ρυπασμένο περιβάλλον. Για παράδειγμα δύο ρυπασμένες περιοχές έχουν συγκέντρωση TPH 500ppm αλλά τα συστατικά στην μια περιοχή είναι καρκινογενετικά ενώ στην άλλη απουσιάζουν

τέτοια συστατικά. Εφόσον όμως ο προσδιορισμός των πετρελαϊκών ρυπαντών δεν είναι εύκολη υπόθεση καμία μέθοδος δεν χρησιμοποιείται μόνη της για τον προσδιορισμό της ρύπανσης. Για τον λόγο αυτό ο προσδιορισμός TPH αποτελεί μια ευρεία χρησιμοποιούμενη μέθοδο αρχική εκτίμησης. Είναι ένα φτηνό εργαλείο που χρησιμοποιείται για τρεις λόγους:

- ✓ καθορίζει την ύπαρξη του προβλήματος
- ✓ αποτιμά τη σοβαρότητα της ρύπανσης
- ✓ ακολουθεί την εξέλιξη μιας εργασίας αποκατάστασης

Όταν τα δεδομένα TPH υποδείξουν μια ρύπανση άλλες αναλυτικές μέθοδοι θα χρησιμοποιηθούν για την ποσοτικοποίηση των συγκεντρώσεών τους. Οι πιο διαδεδομένες μέθοδοι προσδιορισμού TPH βασίζονται στην αέρια χρωματογραφία σε βαρυτομετρικές αναλυτικές τεχνικές και σε αναλυτικές τεχνικές που χρησιμοποιείται το φάσμα απορρόφησης στην περιοχή της υπέρυθρης ακτινοβολίας. Οι μέθοδοι που βασίζονται στην αέρια χρωματογραφία είναι αυτές που χρησιμοποιούνται περισσότερο στη μέτρηση του TPH διότι προσδιορίζουν ποιοτικά αλλά και ποσοτικά ένα μεγάλο εύρος υδρογονανθράκων, προβάλλοντας ευαισθησία και επιλεκτικότητα. Οι IR μέθοδοι χρησιμοποιούνταν ευρέως στο παρελθόν επειδή ήταν απλές, φθηνές και ταχείες. Οι βαρυτομετρικές μέθοδοι παρουσιάζουν τα ίδια χαρακτηριστικά με τις IR καθώς και τους ίδιους περιορισμούς (πίνακας 5.1).

Μέθοδος	Τύπος μεθόδου/Μέσο	Ανιχνεύσιμες ανθρακικές ομάδες	Υπάρχουσες μέθοδοι	Ανιχνευτής	Προσεγγιστικά όρια ανίχνευσης	Περιορισμοί	Πλεονεκτήματα
TPH μέθοδοι βασισμένες σε μέτρηση με GC	Εργαστήριο-πεδίο/όλα τα μέσα (νερό, έδαφος, ιζήματα, απόβλητα κτλ.)	Συνήθως C ₆ -C ₃₆ (με τροποποιήσεις και βαρύτερα κλάσματα)	EPA 8015B	GC/FID	0.5mg/L στο νερό 10mg/kg στο έδαφος	Συνήθως δεν ανιχνεύονται συστατικά κάτω από το C ₆ και πολικά συστατικά όπως αιθέρες και αλκοόλες	Απλή και ευαίσθητη μέθοδος, προσδιορίζει μεγάλο εύρος υδρογονανθρακικών συστατικών και δίνει πληροφορίες για την ταυτοποίηση των προϊόντων
TPH μέθοδοι βασισμένες σε μέτρηση με IR	Εργαστήριο-πεδίο/περισσότερο κατάλληλη για νερό και έδαφος	Τους περισσότερους υδρογονάνθρακες εκτός από τα πτητικά συστατικά και τα εξαιρετικά βαριά συστατικά	EPA 418.1	Φασματοφωτόμετρο IR	1mg/L στο νερό 10mg/kg στο έδαφος	Απαγόρευση του Freon, έλλειψη ευαισθησίας, ιδιαίτερες απώλειες σε πτητικά, ανεπαρκής εκχύλιση των υδρογονανθράκων υψηλού μοριακού βάρους, παρέχει μόνο ποσοτικά δεδομένα	Απλή γρήγορη και φθηνή μέθοδος

Πίνακας 5.1: Οι αναλυτικές μέθοδοι που χρησιμοποιούνται στον προσδιορισμό TPH

Μέθοδος	Τύπος μεθόδου/Μέσο	Ανιχνεύσιμες ανθρακικές ομάδες	Υπάρχουσες μέθοδοι	Ανιχνευτής	Προσεγγιστικά όρια ανίχνευσης	Περιορισμοί	Πλεονεκτήματα
Βαρυτομετρική	Εργαστήριο/περισσότερο κατάλληλη για αστικά απόβλητα, λάσπες αποβλήτων, και ιζήματα	Οτιδήποτε είναι εκχυλίσσιμο με εξαίρεση τα πτητικά συστατικά τα οποία χάνονται	EPA 9071	Ζυγός	5-10mg/L στο νερό 50mg/kg στο έδαφος	Απαγόρευση του Freon, έλλειψη ευαισθησίας, ιδιαίτερες απώλειες σε πτητικά, ανεπαρκής παρέχει μόνο ποσοτικά δεδομένα	Απλή γρήγορη και φθηνή μέθοδος

Πίνακας 5.1: Οι αναλυτικές μέθοδοι που χρησιμοποιούνται στον προσδιορισμό TPH (συνέχεια)

5.1.2 Εκχύλιση των περιεχόμενων πετρελαϊκών υδρογονανθράκων με διαλύτη τετραχλωράνθρακα

Οι αναλύσεις των δειγμάτων υπόγειου νερού πραγματοποιήθηκαν με στόχο την διερεύνηση της επιβάρυνσης του υπόγειου υδροφορέα από την δραστηριότητα του διυλιστηρίου και την συσχέτιση των υδρογονανθράκων-ρύπων στο νερό με την ελεύθερη ελαιώδη φάση που υπάρχει στο υπέδαφος. Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις της συνολικής ποσότητας των περιεχομένων υδρογονανθράκων στο νερό (Total Petroleum Hydrocarbons, TPH), πτητικών αρωματικών υδρογονανθράκων (Benzene, Toluene, Ethylbenzene, Xylenes, BTEX) και πολυαρωματικών υδρογονανθράκων (Polynuclear Aromatic Hydrocarbons, PAH).

Οι περιεχόμενοι υδρογονάνθρακες (TPH) στα δείγματα του νερού εκχυλίστηκαν με διαλύτη τετραχλωράνθρακα (Carbon tetrachloride CHROMASOLV for high-performance liquid chromatography Riedel-de Haen) σε διαχωριστικές χοάνες (εικόνα 5.1) και ακολουθήθηκαν τα εξής βήματα:

1. Αν στο δείγμα δεν έχει προστεθεί οξύ κατά την δειγματοληψία προστίθενται πριν την εκχύλιση 5ml HCl περίπου ώστε το pH του δείγματος να γίνει 2 ή και λιγότερο.
2. Το δείγμα τοποθετείται στη διαχωριστική χοάνη (όγκος δείγματος 1 λίτρο).
3. Προστίθενται 30ml τετραχλωράνθρακα στο δοχείο δειγματοληψίας που περιείχε το δείγμα για τον καθαρισμό των υπολειμμάτων του δείγματος και στη συνέχεια μεταφέρονται στη διαχωριστική χοάνη (εικόνα 5.2).
4. Η εκχύλιση πραγματοποιείται με ανακίνηση για 2 λεπτά και κατόπιν το μίγμα αφήνεται να ηρεμίσει ώστε να διαχωριστούν οι δύο φάσεις.
5. Η φάση που βρίσκεται στο κάτω μέρος της χοάνης φιλτράρεται από διηθητικό χαρτί μουσκεμένο από τον διαλύτη και ανακτάται σε ογκομετρική φιάλη των 100ml.
6. Επαναλαμβάνονται τα βήματα 3,4 και 5 για δύο επιπλέον φορές.
7. Ξεπλένεται με διαλύτη το χωνί με το διηθητικό χαρτί και το κάτω μέρος της χοάνης με τον επιπλέον όγκο ώστε να επιτευχθεί η τελική αραίωση.



Εικόνα 5.1: Διαχωριστικές χοάνες στη φάση εκχύλισης

Οι συγκεντρώσεις TPH των δειγμάτων προσδιορίστηκαν με χρήση φασματοσκοπίας υπέρυθρου.

5.1.3 Προσδιορισμός εκχυλισμένων υδρογονανθράκων με χρήση της φασματοσκοπίας υπέρυθρου

Στις μεθόδους φασματοσκοπίας υπέρυθρου η ποσότητα TPH προσδιορίζεται από το εκχύλισμα. Το όριο ανίχνευσης μιας τέτοιας μεθόδου είναι περίπου 1mg/L σε υδατικά δείγματα και 10mg/Kg σε δείγματα εδάφους. Δεν ταυτοποιούν συστατικά, οπότε δεν δίνουν πληροφορίες για την παρουσία τοξικών ή μη ουσιών και δεν καθορίζουν τον κίνδυνο που απορρέει από τη ρύπανση. Βασίζονται στην απορρόφηση ενέργειας από τους αλειφατικούς C-H δεσμούς σε μια συγκεκριμένη συχνότητα (2930cm^{-1}). Τα διαφορετικά συστατικά έχουν και διαφορετική απόκριση στην υπέρυθρη ακτινοβολία. Όταν χρησιμοποιείται μια συγκεκριμένη συχνότητα μέτρησης απορρόφησης, στον προσδιορισμό TPH συνεισφέρουν σε πρώτο βαθμό οι ευθείες αλυσίδες των παραφινών και τα κυκλοαλκάνια και με μειωμένη απόκριση τα αλκένια, τα αρωματικά, οι αιθέρες, οι αλκοόλες και τα PAHs αν διαθέτουν αλκυλομάδες. Το βενζόλιο και το ναφθαλένιο, όταν χρησιμοποιείται η συχνότητα 2930cm^{-1} για την μέτρηση της απορρόφησης, δεν προσδιορίζονται επαρκώς εφόσον περιέχουν αρωματικούς δεσμούς.

Όλα τα μόρια διαθέτουν κάποια συγκεκριμένη ποσότητα ενέργειας κατανεμημένη σε όλη τη δομή τους, που προκαλεί στους δεσμούς δονήσεις. Όταν το μόριο δέχεται ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, απορροφάται ενέργεια εφόσον η ενέργεια της ακτινοβολίας είναι ίδια με την ενεργειακή διαφορά μεταξύ δύο δονητικών συχνοτήτων. Όταν ένα μόριο απορροφά υπέρυθρη ακτινοβολία (IR), η μοριακή δόνηση που έχει συχνότητα ίση με εκείνη της ακτινοβολίας αυξάνει το πλάτος της.

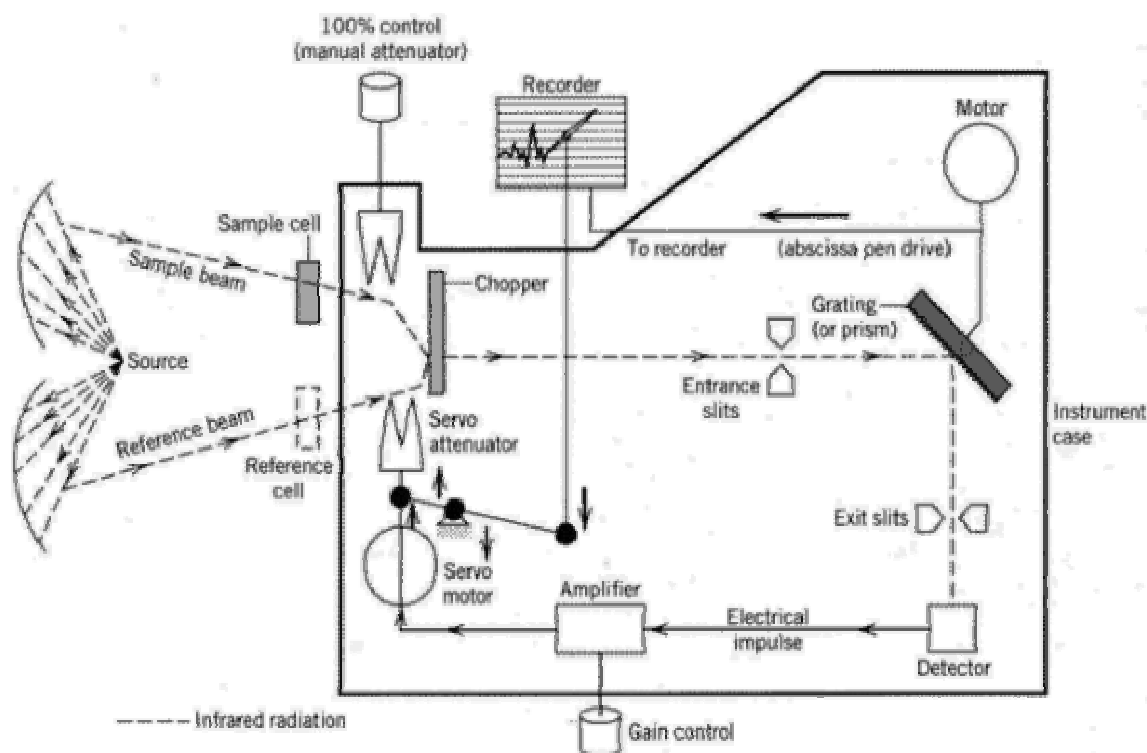
Τα μήκη κύματος εντός της περιοχής IR δίνονται συνήθως σε μικρόμετρα ($1\mu\text{m}=10^{-4}\text{cm}$), ενώ οι συχνότητες σε κυματαριθμούς σε μονάδες αντίστροφων εκατοστόμετρων (cm^{-1}). Η περιοχή IR στην οποία συνήθως πραγματοποιούνται μετρήσεις είναι 4000 cm^{-1} έως 400 cm^{-1} . Η πλήρης ερμηνεία ενός φάσματος IR είναι δύσκολη, επειδή τα περισσότερα οργανικά μόρια είναι τόσο μεγάλα, ώστε εμφανίζουν δεκάδες μορφές δονήσεων. Έτσι ένα φάσμα IR περιλαμβάνει δεκάδες περιοχές απορρόφησης. Μαθαίνοντας πού εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές απορροφήσεις των διαφόρων χαρακτηριστικών ομάδων αποκτούμε δομικές πληροφορίες δεδομένου ότι κάθε λειτουργική ομάδα αποτελείται από έναν συγκεκριμένο συνδυασμό δεσμών. Στον πίνακα 5.2 καταγράφονται οι χαρακτηριστικές απορροφήσεις IR μερικών συνηθισμένων χαρακτηριστικών ομάδων.

Πίνακας 5.2: Χαρακτηριστικές απορροφήσεις IR μερικών χαρακτηριστικών ομάδων (McMurry, 1999)

Τάξη λειτουργικής ομάδας	Θέση απορρόφησης (cm^{-1})
Αλκάνια, αλκυλομάδες	2850-2960
Αλκένια, δεσμός C με H	3020-3100
Αλκένια, δεσμός C με C	1640-1680
Αλκύνια, δεσμός C με H	3300
Αλκύνια, δεσμός C με C	2100-2260
Αλκοόλες, δεσμός O με H	3400-3650
Αλκοόλες, δεσμός O με C	1050-1150
Αρωματικές ενώσεις, δακτύλιοι	1600, 1500
Καρβονυλικές ενώσεις (οξέα, εστέρες, αλδεΐδες και κετόνες)	1680-1750
Καρβοξυλικά οξέα, δεσμός O με H	2500-3100
Νιτροενώσεις, NO_2	1540

Τα όργανα που χρησιμοποιούνται καταγράφουν το φάσμα απορρόφησης μιας ουσίας που δέχεται υπέρυθρη ακτινοβολία καθώς και το μήκος κύματος ή την συχνότητα που

έγινε η απορρόφηση. Το φάσμα αυτό χρησιμοποιείται για τον χαρακτηρισμό της μοριακής δομής του δείγματος (ποιοτική ανάλυση) αλλά και για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης (ποσοτική ανάλυση). Το όργανο που χρησιμοποιείται είναι φασματοφωτόμετρο υπέρυθρου Fourier Transform της Perkin-Elmer Model 1000, και το κελί (κυψελίδα μεταβαλλόμενης οπτικής διαδρομής) της Specac model 7009 με ZnSe παράθυρα (part No. 7096). Τα δεδομένα επεξεργάζονται με το πρόγραμμα Spectrum 1000. Μια σχηματική διάταξη ενός φασματοφωτόμετρου παρουσιάζεται στην εικόνα 5.2 παρακάτω:



Εικόνα 5.2: Σχηματική περιγραφή ενός φασματοφωτόμετρου υπέρυθρης ακτινοβολίας (<http://www.spectroscopynow.com>)

Η εκλογή του διαλύτη εξαρτάται από την περιοχή του φάσματος που μας ενδιαφέρει. Όλοι οι διαλύτες έχουν μερικές απορροφήσεις στην περιοχή 4000 με 650 cm^{-1} . Χρησιμοποιώντας «παράθυρα περιοχών», δηλαδή διαφανείς στην ακτινοβολία περιοχές του διαλύτη, όλο το φάσμα μπορεί να καλυφθεί. Για παράδειγμα η πιο κοινή χρήση του CCl_4 είναι από 4000 μέχρι 1300 cm^{-1} και του CS_2 από 1300 μέχρι 660 cm^{-1} . Το νερό δεν είναι κατάλληλος διαλύτης λόγω του έντονου φάσματος απορρόφησης που έχει σε όλη την υπέρυθρη περιοχή.

Η συγκέντρωση των υδρογονανθράκων υπολογίζεται με τον νόμο του Beer-Lambert:

$$A = k l C \quad (\text{εξίσωση 5.1})$$

όπου:

A = απορρόφηση (αδιάστατο μέγεθος)

C = συγκέντρωση του δείγματος (mol/L)

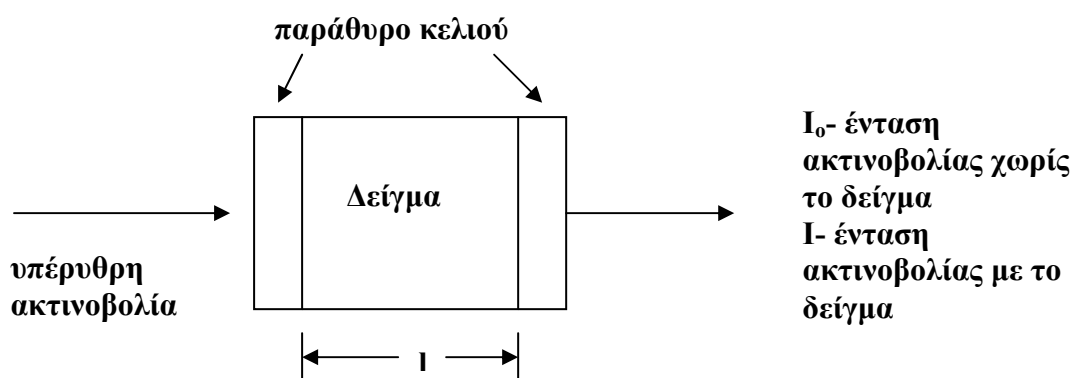
l = μήκος κελιού (cm)

k = συντελεστής μετατροπής (L/mol*cm)

Η ποσότητα που μετρείται απευθείας από τον ανιχνευτή είναι το I_0 και I αντίστοιχα, όπου (εικόνα 5.3):

I = ένταση ακτινοβολίας με το δείγμα στο κελί

I_0 = ένταση ακτινοβολίας χωρίς το δείγμα στο κελί



Εικόνα 5.3: Σχηματική διάταξη μέτρησης

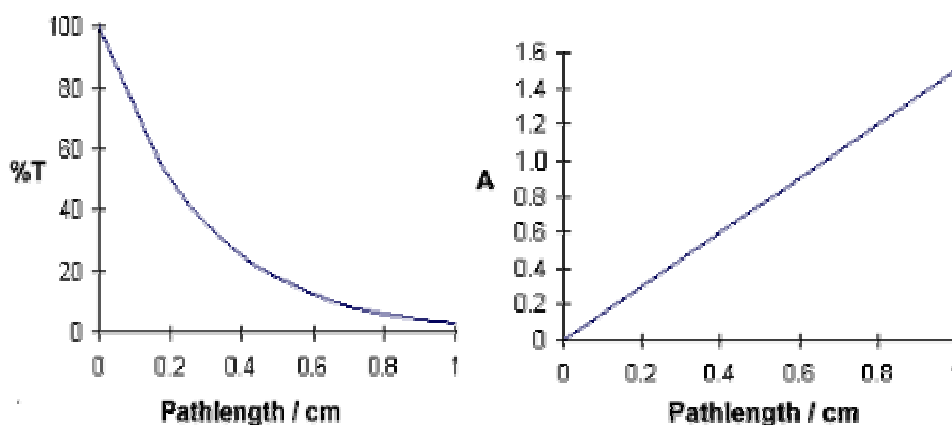
Η διαπερατότητα %T του δείγματος ορίζεται:

$$\%T = 100I/I_0 = e^{-k l C} \quad (\text{εξίσωση 5.2})$$

Η απορρόφηση συνδέεται με την διαπερατότητα ως εξής:

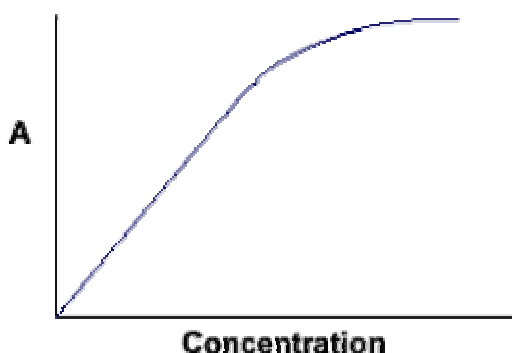
$$A = \log(I_0/I) = \log(1/T) = \log(100/\%T) \quad (\text{εξίσωση 5.3})$$

Παρατηρώντας τις εξισώσεις 5.1 και 5.2 και τα διαγράμματα 5.1 και 5.2 αναδεικνύεται ο λόγος χρήσης της απορρόφησης (A) και όχι της %διαπερατότητας (%T) στις μετρήσεις. Παρατηρείται ότι η απορρόφηση είναι ανάλογη του μήκους του κελιού ενώ η %διαπερατότητα ακολουθεί εκθετική συνάρτηση.



Διαγράμματα 5.1 και 5.2: Απορρόφηση συναρτήσει μήκους κελιού και %διαπερατότητα συνάρτηση μήκους κελιού
(<http://www.shu.ac.uk/schools/sci/chem/tutorials/molspec/beers1.htm>)

Επίσης πρέπει να αναφερθεί ότι ο νόμος του Beer-Lambert (εξίσωση 5.1) δεν είναι γραμμικός για μεγάλες συγκεντρώσεις, όπως παρουσιάζεται στο διάγραμμα 5.3 παρακάτω:



Διάγραμμα 5.3 Απορρόφηση συναρτήσει συγκέντρωσης

Όταν χρησιμοποιείται το ίδιο κελί και με το ίδιο μήκος διαδρομής τότε τα φάσματα των προτύπων και των αγνώστων διαλυμάτων ικανοποιούν την παρακάτω αναλογία:

$$A_a/A_\pi = C_a/C_\pi \quad (\text{εξίσωση 5.4})$$

όπου: A_a -η απορρόφηση του άγνωστου διαλύματος (αδιάστατο μέγεθος)

A_π -η απορρόφηση του προτύπου (αδιάστατο μέγεθος)

C_a -η συγκέντρωση του αγνώστου (mol/L)

C_π -η συγκέντρωση του προτύπου (mol/L)

Η συγκέντρωση του αγνώστου διαλύματος υπολογίζεται από την σχέση:

$$C_a = C_{\pi} A_a / A_{\pi} \quad (\text{εξίσωση 5.5})$$

5.1.4 Καμπύλη βαθμονόμησης

Το πρότυπο διάλυμα για την καμπύλη βαθμονόμησης που προτείνεται από την μέθοδο 418.1 της EPA αποτελείται από 15:15:10-δεκαεξάνιο:ισοοκτάνιο:χλωροβενζόλιο. Το μίγμα αυτό θα δώσει υψηλότερα αποτελέσματα για ένα ντίζελ (αλειφατικό κλάσμα) και χαμηλότερα για μια βενζίνη (πάνω από 50% αρωματικά συστατικά). Επειδή η μέτρηση TPH πραγματοποιείται θεωρώντας ότι τα αρωματικά συστατικά στο δείγμα παρουσιάζονται με την ίδια αναλογία στο πρότυπο διάλυμα για τη βαθμονόμηση της μεθόδου, η ακρίβεια βασίζεται στην παρασκευή διαλυμάτων βαθμονόμησης κοντινής σύστασης με τον ρυπαντή που πρόκειται να προσδιοριστεί. Η χρήση ενός διαλύματος διαφορετικής σύστασης θα δημιουργήσει μια θετική συστηματική απόκλιση σε δείγματα με αλειφατικά συστατικά και μια αρνητική συστηματική απόκλιση σε δείγματα με αρωματικά συστατικά. Στην συγκεκριμένη μελέτη χρησιμοποιήθηκε ντίζελ για την παρασκευή των πρότυπων διαλυμάτων βαθμονόμησης. Αυτό έγινε εφόσον στην περίπτωση διαρροής πετρελαϊκών υδρογονανθράκων, όπως στη συγκεκριμένη μελέτη ο ρυπαντής αποτελεί μίξη προϊόντων χωρίς να είναι εύκολο να προσεγγιστεί σε κάθε περιοχή η ακριβής του σύσταση.

Παρασκευάστηκαν διαλύματα diesel σε CCl_4 σε διάφορες συγκεντρώσεις μεταξύ των τιμών 657ppm και 8,7ppm. Έγινε χρήση Carbon tetrachloride CHROMASOLV for high-performance liquid chromatographie Riedel-de Haen. Τα διαλύματα πριν οδηγηθούν στο κελί φιλτράρονταν με φίλτρο τύπου CR 13mm Syringe Filter with 0.45 μm PTFE Membrane. Το πάχος του κελιού που πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις ήταν το μέγιστο (1cm) και ο όγκος που απαιτούσε για να γεμίσει ήταν 4.5ml. Πριν την ανάλυση του φάσματος κάποιου διαλύματος πραγματοποιούνταν μια ανάλυση του φάσματος του διαλύτη σαν φάσμα αναφοράς. Η συλλογή του τελικού φάσματος γινόταν ύστερα από 24 σαρώσεις και με ανάλυση 4 cm^{-1} . Η περιοχή συχνοτήτων καταγραφής φάσματος ήταν γύρω από την τιμή των 2900 cm^{-1} . Για την ποσοτικοποίηση των μετρήσεων υπολογίστηκε το μέγιστο ύψος στα 2926 cm^{-1} .

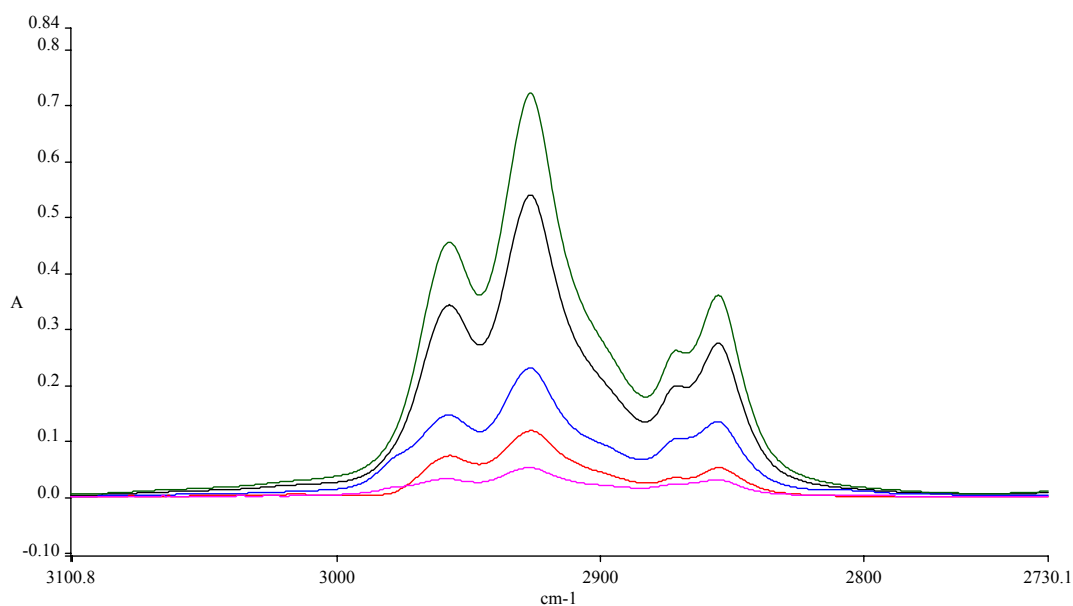
Οι μετρήσεις παρουσιάζονται στον πίνακα 5.3 παρακάτω:

Πίνακας 5.3: Μέγιστο ύψος στα 2926cm^{-1}

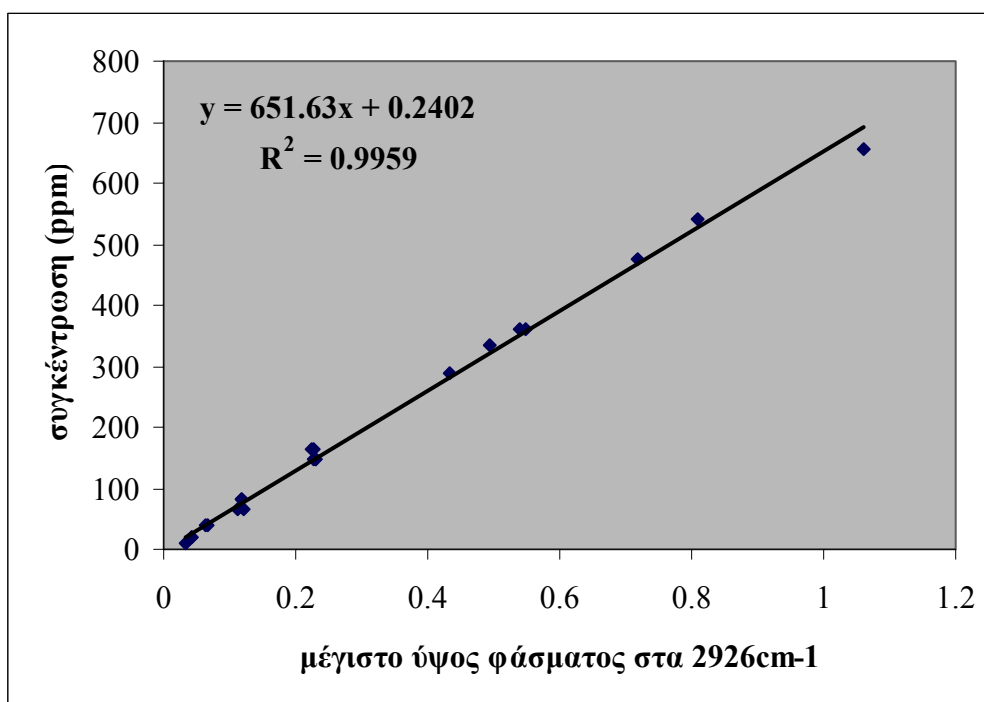
ύψος	συγκέντρωση (ppm)
1.062	657
0.8081	540
0.7178	476
0.5396	362
0.5474	362
0.4945	336
0.4324	290
0.2252	162.5
0.2264	162.5
0.2288	148
0.2303	148
0.2284	148
0.1178	81
0.1168	81
0.1108	64
0.1198	64
0.0657	39
0.0628	39
0.0424	20
0.0417	20
0.0323	8.7

Με βάση τα δεδομένα του πίνακα 5.3 κατασκευάστηκε η καμπύλη βαθμονόμησης όπως φαίνεται στο διάγραμμα 5.4 της επόμενης σελίδας.

Μερικά φάσματα FTIR των πρότυπων διαλυμάτων diesel σε CCl₄ παρουσιάζονται στην εικόνα 5.4 παρακάτω:



Εικόνα 5.4: Φάσματα FTIR πρότυπων διαλυμάτων



Διάγραμμα 5.4: Μέγιστο ύψος φάσματος συναρτήσει της συγκέντρωσης των διάφορων διαλυμάτων (καμπύλη βαθμονόμησης)

Οι συγκεντρώσεις TPH των δειγμάτων προσδιορίστηκαν με βάση την παραπάνω καμπύλη βαθμονόμησης και το όριο ανίχνευσης της μεθόδου προσδιορίστηκε ίσο με 1 ppm ντίζελ στο νερό.

5.2.4 Αποτελέσματα προσδιορισμού TPH

Οι συγκεντρώσεις TPH που μετρήθηκαν παρουσιάζονται στον πίνακα 5.4 για τα αρχικά δείγματα και για τα επαναληπτικά στον πίνακα 5.5 και αναφέρονται ως mg TPH ανά 1lt νερού.

Πίνακας 5.4: Συγκεντρώσεις TPH στα δείγματα νερού

α/α	Δείγμα	Συγκέντρωση υδρογονανθράκων (TPH) σε ppm
1	RW22	11
2	B1	5
3	RW20	4
4	16	2
5	A2	2
6	3-10	3
7	BS4	9
8	RW24	3
9	49-4	125
10	3-4	Δεν μετρήθηκε
11	22-1	26
12	1-1	400
13	3-11	5
14	22-2	5
15	1-6	6
16	RW16-1	418
17	2-2	M.A.
18	2-4	150
19	19A-6	6
20	MW4-12	3
21	32	M.A.
22	3-8	2
23	RW28	Δεν μετρήθηκε
24	RW25	2
25	RW19	M.A.
26	RW18	6
27	B5	M.A.

Πίνακας 5.5: Επαναληπτικά δείγματα

A/a	Δείγμα	Συγκέντρωση υδρογονανθράκων (TPH) σε ppm
1	RW16-1	265
2	1-1	Δεν μετρήθηκε
3	1-6	1
4	RW22	1
5	B1	7
6	BS4	6
7	RW20	M.A.
8	RW24	4
9	3-11	M.A.

M.A.= Μη Ανιχνεύσιμο

Σε όποια δείγματα υπάρχει η ένδειξη «δεν μετρήθηκε» είναι διότι το γαλάκτωμα που δημιουργούνταν στην εκχύλισή τους δεν ήταν εύκολο να διασπαστεί με αποτέλεσμα να μην γίνεται η ανάκτηση αντιπροσωπευτικού εκχυλίσματος.

5.3 Αναλυτικός προσδιορισμός πολυαρωματικών υδρογονανθράκων (PAH) στο υπόγειο νερό

5.3.1 Εισαγωγή

Ο προσδιορισμός των πολυαρωματικών υδρογονανθράκων στον υπόγειο υδροφόρο είναι μία σημαντική μέτρηση, λόγω της τοξικότητας των συστατικών αυτών. Παρά την μικρή διαλυτότητα των στο νερό τα PAH συγκεντρώνονται στο υπέδαφος και απομακρύνονται δύσκολα από αυτό με τις συνήθεις διεργασίες αποκατάστασης. Η ακριβής κίνηση και μεταφορά τους στα εδαφικά συστήματα καθώς και οι μηχανισμοί διείσδυσής τους στα υπόγεια νερά δεν έχουν προσδιοριστεί πλήρως. Η σύσταση του υπόγειου νερού μεταβάλλεται καθώς αυτό κινείται και τα PAHs προσροφώνται από οργανικά συστατικά. Έχει διαπιστωθεί ότι οι συγκεντρώσεις των PAHs μετά από περιόδους βροχόπτωσης αυξάνονται στα νερά κοντά στην επιφάνεια, συμπεραίνοντας έτσι ότι είναι δυνατή μια γρήγορη μεταφορά από το νερό της βροχής στα υπόγεια ύδατα (Manoli and Samara, 1999).

Η οδηγία 80/778/EEC της Ευρωπαϊκής Ένωσης καθορίζει τα μέγιστα επίπεδα συγκεντρώσεων των PAHs στο πόσιμο νερό στα 0,2μg/l για τα συστατικά: fluoranthene, benzo[k] fluoranthene, benzo[ghi]perylene και indeno[1,2,3-cd]pyrene ως συστατικά αναφοράς (Manoli and Samara, 1999). Στην παρούσα μελέτη μετρήθηκε η περιεκτικότητα όλων των διαθέσιμων υδατικών δειγμάτων στα 16 χαρακτηριστικά PAH (EPA priority) τα οποία παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.1. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων έδειξαν πρακτικά την απουσία των συστατικών αυτών στον υδροφόρο ορίζοντα του διυλιστηρίου.

5.3.2 Περιγραφή της αναλυτικής διαδικασίας προσδιορισμού PAH στο νερό

Παρασκευάστηκαν 5 διαλύματα βαθμονόμησης συγκεντρώσεων 100ppm, 50ppm, 25ppm, 10ppm και 5ppm PAH συστατικών σε διχλωρομεθάνιο (TCL Polynuclear Aromatic Hydrocarbons Mix 2000ppm in CH₂Cl₂:C₆H₆ της Supelco) με προσθήκη εσωτερικού προτύπου μίγματος 5 συστατικών (Semivolatile Internal Standard Mix

2000ppm in methylene chloride της Supelco) σε συγκεντρώσεις 20, 20, 20, 4 και 2 ppm αντίστοιχα. Ποσότητα ίση με 1-2 μL από το κάθε διάλυμα οδηγήθηκε με την βοήθεια σύριγγας στο GC-MS. Τα συστατικά PAH και εσωτερικού προτύπου καθώς και τα βασικά ιόντα των παρουσιάζονται στον πίνακα 5.6 (Tomos et al., 2000, Κουργιαντάκης κ.ά., 2001).

Η ποσοτικοποίηση των επιμέρους συστατικών έγινε με την μέθοδο του εσωτερικού προτύπου χρησιμοποιώντας συντελεστές απόκρισης για κάθε συστατικό του εσωτερικού προτύπου. Ο υπολογισμός των συντελεστών απόκρισης δίνεται από τη σχέση (EPA method 8270C):

$$RF=(A_s \cdot C_{is})/(A_{is} \cdot C_s) \dots \dots \dots (\text{εξίσωση 5.6})$$

όπου:

A_s -το εμβαδό ή το ύψος της κορυφής της πρότυπης ουσίας

A_{is} - το εμβαδό ή το ύψος της κορυφής του εσωτερικού προτύπου

C_{is} -η συγκέντρωση (ppm ή ppb) του εσωτερικού προτύπου

C_s - η συγκέντρωση (ppm ή ppb) της πρότυπης ουσίας

Πίνακας 5.6: Συστατικά PAH και Εσωτερικού Προτύπου (Internal Standard)

	Πρωτεύον ión	Δευτερεύοντα iónτα
PAH mix		
Naphthalene	128	129,127
Acenaphthylene	152	151,153
Acenaphthene	154	153,152
Fluorene	166	165,167
Phenanthrene	178	179,176
Anthracene	178	176,179
Fluoranthene	202	101,203
Pyrene	202	200,203
Benzo(a)anthracene	228	229,226
Chrysene	228	226,229
Benzo(b)fluoranthene	252	253,125
Benzo(k)fluoranthene	252	253,125
Benzo(a)pyrene	252	253,125
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	276	138,227

Dibenz(a,h) anthracene	278	139,279
Benzo(ghi)perylene	276	138,277
Internal Standard mix		
Naphthalene-D8	136	68
Acenaphthene -D10	164	162,160
Phenanthrene-D10	188	94,80
Chrysene -D12	240	120,236
Perylene-D12	264	260,265

Σημείωση: Το κοινό χρώμα των συστατικών του εσωτερικού προτύπου (Internal Standard) και των 16 PAH συστατικών υποδεικνύει το συστατικό του εσωτερικού προτύπου που θα χρησιμοποιηθεί για την ποσοτικοποίηση του όμοιου χρώματος συστατικού PAH.

Η εκχύλιση ελαϊκής φάσης από τα δείγματα του νερού πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο 3510C της EPA, σύμφωνα με την οποία το δείγμα εκχυλίζεται με διχλωρομεθάνιο σε αναλογία 4μέρη δείγματος /1μέρος διαλύτη. Στο εκχύλισμα προστίθεται πρότυπο-surrogate standard μίγματος 4 συστατικών (Surrogate Spike Mix 5000ppm in methylene chloride της Supelco) για τον υπολογισμό της ανάκτησης της εκχύλισης (Πίνακας 5.7). Στην συνέχεια το εκχύλισμα συμπυκνώνεται και προστίθεται σε αυτό εσωτερικό πρότυπο (internal standard). Η ανάλυση πραγματοποιείται σε αέριο χρωματογράφο-φασματογράφο μάζας (GC-MS) σύμφωνα με τη μέθοδο 8270C της EPA.

Πίνακας 5.7: Συστατικά surrogate standard

Surrogate Standard mix	Primary Ion	Secondary Ions
1,2-Dichlorobenzene-D4	152	
Nitrobenzene-D5	82	128,54
2-Fluorobiphenyl	172	171
P-Terphenyl-D14		

Ο αέριος χρωματογράφος ήταν εφοδιασμένος τη στήλη J&W Scientific DB-5 MS με τα εξής τεχνικά χαρακτηριστικά 30m x 0.32mm x 25μm.. Χρησιμοποιήθηκε ροή αερίου ηλίου (He) της τάξης του 1.5ml/min. Η θερμοκρασία του φούρνου προγραμματίστηκε να ανεβαίνει από τους 60°C στους 150 °C με ρυθμό 8 °C/min, από τους 150 °C στους 280 °C με ρυθμό 3.5 °C/min όπου και παρέμενε για 30min.

Για τα συγκεκριμένα δεδομένα τα εμβαδά των διαφόρων συστατικών υπολογίστηκαν με την χρήση του λογισμικού Masslab και παρουσιάζονται στον πίνακα 5.8 και οι συντελεστές απόκρισης παρουσιάζονται στον πίνακα 5.9.

Πίνακας 5.8: Τα εμβαδά των διαφόρων PAH συστατικών

Συγκέντρωση μίγματος PAH(ppm)	100	50	25	10	5
Συγκέντρωση μίγματος IS (ppm)	20	20	20	4	2
Naphthalene	2214047	885043	431680	161796	74182
Acenaphthylene	4167096	2065442	745541	192372	77408
Acenaphthene	2497115	1237753	396622	119494	48034
Fluorene	3264583	1586735	547792	136583	50249
Phenanthrene	4942334	2574091	877384	181356	78557
Anthracene	4179366	2266772	759471	156173	64310
Fluoranthene	5195699	2561634	913559	159452	69699
Pyrene	538337	2679537	978053	158923	67170
Benzo(a)anthracene	4015695	2109118	820590	103828	39758
Chrysene	3913190	2166801	906397	119668	51248
Benzo(b)fluoranthene	3662175	1940036	726310	94254	36523
Benzo(k)fluoranthene	3814492	2125613	834055	98798	39783
Benzo(a)pyrene	3566215	1764139	635688	73986	29202
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	3128966	1584460	574908	64691	25503
Dibenz(a,h) anthracene	3019410	1539141	569738	60875	20776
Benzo(ghi)perylene	3453101	1789178	679645	79656	31317
Internal Standard mix					
Naphthalene-D8	499635	416721	406671	59708	26066
Acenaphthene -D10	514147	555087	397095	39925	16044
Phenanthrene-D10	1052556	1108653	828889	61048	26652
Chrysene -D12	986430	1107633	914045	45039	17091
Perylene-D12	710083	739066	645631	22307	9436

Πίνακας 5.9: Οι συντελεστές απόκρισης RF για τις διάφορες συγκεντρώσεις

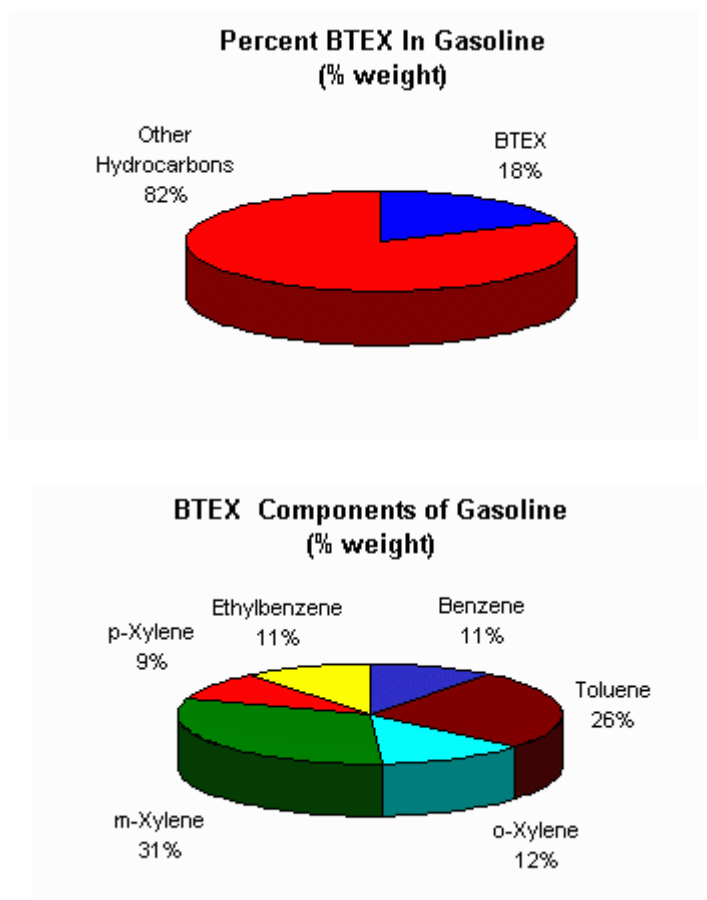
	RF1	RF2	RF3	RF4	RF5
Συγκέντρωση μίγματος PAH(ppm)	100	50	25	10	5
Συγκέντρωση μίγματος IS (ppm)	20	20	20	4	2
Naphthalene	0.89	0.85	0.85	1.08	1.14
Acenaphthylene	1.62	1.49	1.50	1.93	1.93
Acenaphthene	0.97	0.89	0.80	1.20	1.20
Fluorene	1.27	1.14	1.10	1.37	1.25
Phenanthrene	0.94	0.93	0.85	1.19	1.18
Anthracene	0.79	0.82	0.73	1.02	0.97
Fluoranthene	0.99	0.92	0.88	1.04	1.05
Pyrene	0.11	0.97	0.86	1.41	1.57
Benzo(a)anthracene	0.81	0.76	0.72	0.92	0.93
Chrysene	0.79	0.78	0.79	1.06	1.20
Benzo(b)fluoranthene	1.03	1.05	0.90	1.69	1.55
Benzo(k)fluoranthene	1.07	1.15	1.03	1.77	1.69
Benzo(a)pyrene	1.00	0.95	0.79	1.33	1.24
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	0.63	0.57	0.50	0.57	0.60
Dibenz(a,h) anthracene	0.85	0.83	0.71	1.09	0.88
Benzo(ghi)perylene	0.97	0.97	0.84	1.43	1.33

Τα χρωματογραφήματα όλων των δειγμάτων που αναλύθηκαν για PAH σύμφωνα με την παραπάνω μεθοδολογία, παρουσιάζονται στο Παράρτημα 2. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων έδειξαν ότι μόνο στα δείγματα νερού δύο γεωτρήσεων εντοπίστηκαν πολυαρωματικά συστατικά. Πιο συγκεκριμένα στις γεωτρήσεις RW16-1 και 1-1 εντοπίστηκε ναφθαλένιο σε συγκεντρώσεις 3 ppm και 10 ppm αντίστοιχα.

5.4 Προσδιορισμός BTEX στο υπόγειο νερό

5.4.1 Εισαγωγή

Η ομάδα των αρωματικών συστατικών, βενζολίου, τολουολίου, αιθύλ-βενζολίου και των ξυλολίων αποτελεί χαρακτηριστική ομάδα ρυπαντών στις περιπτώσεις που καύσιμα διαρρέουν στο περιβάλλον. Στην εικόνα 5.5 παρουσιάζεται η συμμετοχή τους στη σύσταση της βενζίνης, η οποία αποτελεί από τα πιο κοινά καύσιμα (Fargo, 1993).


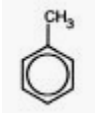
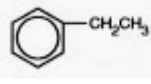
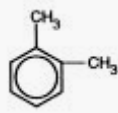
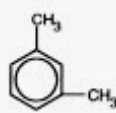
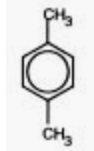


Εικόνα 5.5: Η % συμμετοχή των BTEX στη βενζίνη

Η παρουσία των BTEX στο περιβάλλον δημιουργεί ιδιαίτερες ανησυχίες λόγω της τοξικότητάς των. Ανάμεσά τους το βενζόλιο διακρίνεται σαν το πιο επικίνδυνο λόγω της καρκινογένεσης που προκαλεί. Η μέγιστη επιτρεπτή συγκέντρωσή του στο πόσιμο νερό σύμφωνα με τις οδηγίες της Ευρωπαϊκής Ένωσης είναι 1μg/l (Council Directive 98/83/EC, 1998). Στον πίνακα 5.10 παρακάτω παρουσιάζονται τα

συστατικά BTEX και ορισμένες από τις κυριότερες φυσικοχημικές τους ιδιότητες (Verschueren, 1983).

Πίνακας 5.10: Τα συστατικά BTEX και ορισμένες από τις κυριότερες φυσικοχημικές τους ιδιότητες

Όνομα	Βενζόλιο	Τολουόλιο	Αιθύλ-βενζόλιο	m-ξυλόλιο	o-ξυλόλιο	p-ξυλόλιο
Χημικός τύπος						
M.B	78	92	106	106	106	106
Πυκνότητα	0,8787	0,8669	0,8670	0,8642	0,8802	0,8610
Διαλυτότητα στο νερό (mg/l)	1700	515	152	—	175	198
Σταθερά Henry (kPam ³ /mole)	0.55	0.67	0.80	0.70	0.5	0.71
Πολικότητα	μη πολικό	μη πολικό	μη πολικό	μη πολικό	μη πολικό	μη πολικό
Βιοαποδόμηση	αερόβια	αερόβια/αν αερόβια	αερόβια	αερόβια	αερόβια	αερόβια
MCL(mg/l)	0.005	1	0.7	10*	10*	10*

MCL=Maximum Contaminant Level

*Η USEPA ορίζει μέγιστο επίπεδο ρύπανσης για την ολική συγκέντρωση ξυλόλιων το 10mg/l (U. S. Environmental Protection Agency, 1994).

5.4.2 Περιγραφή του προσδιορισμού BTEX στο υπόγειο νερό

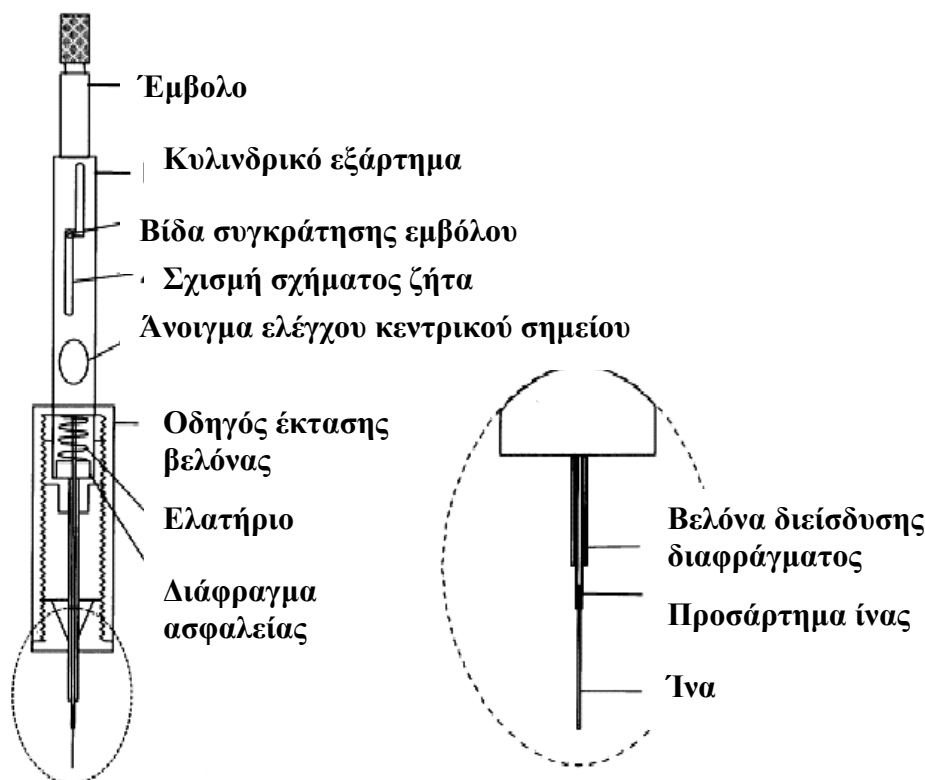
Ο προσδιορισμός των πτητικών οργανικών συστατικών (VOCs) σε υδατικά δείγματα πραγματοποιείται συνήθως με αέρια χρωματογραφία με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (GC-FID). Η εκχύλισή τους από το υδατικό δείγμα πραγματοποιείται με εκχύλιση υγρής-υγρής φάσης. Εφόσον εκχυλίζονται συστατικά τα οποία θα βρίσκονται σε

μικροποσότητες οι διαλύτες που θα χρησιμοποιηθούν στην εκχύλιση πρέπει να είναι εξαιρετικής καθαρότητας άρα και ιδιαίτερου κόστους. Επιπλέον οι περισσότεροι από τους διαλύτες που χρησιμοποιούνται στις εκχυλίσεις είναι τοξικοί. Τα μειονεκτήματα αυτά των συμβατικών εκχυλίσεων οδήγησαν στην ανάπτυξη εναλλακτικών μεθόδων εκχύλισης όπως θα τονιστεί στη συνέχεια. Οι αναλυτικές μέθοδοι που χρησιμοποιούνται συνήθως για τον προσδιορισμό των BTEX συστατικών είναι οι: purge and trap (PT), headspace (HS) και direct aqueous injection (DAI) με αέρια χρωματογραφία (Lince et al., 2001, Zwank et al., 2002, Rosell et al., 2003).

Η μικροεκχύλιση στερεής φάσης (solid-phase microextraction, SPME) χρησιμοποιείται σαν εναλλακτική των παραπάνω μεθόδων. Η χρήση της συγκεκριμένης μεθόδου έχει εξαπλωθεί στην ανάλυση τόσο υδατικών όσο και αερίων αλλά και στερεών δειγμάτων για τον προσδιορισμό πτητικών, μη πτητικών, πολικών και μη πολικών ενώσεων. Εξαλείφει την ανάγκη για διαλύτες και πολύπλοκες συσκευές και αναπτύχθηκε για να ικανοποιήσει την ανάγκη της γρήγορης προετοιμασίας δειγμάτων στο εργαστήριο και στο πεδίο (Alpendurada, 2000).

Είναι μέθοδος εκχύλισης με απορροφητικά υλικά παρόμοια με την εκχύλιση στερεής φάσης (SPE). Διάφορα άρθρα ανασκόπησης περιγράφουν τον καταμερισμό των προς ανάλυση συστατικών μεταξύ του δείγματος ή της υπερκείμενης σε αυτό φάσης και του πολυμερούς υλικού επικάλυψης της ίνας, την βελτιστοποίηση των συνθηκών εκχύλισης και της αέριας χρωματογραφίας για τη θερμική εκρόφηση των συστατικών BTEX από την ίνα, τον διαχωρισμό τους και την ποσοτικοποίησή τους (Eisert and Levsen, 1996, Arambarri et al., 2004, Dron et al., 2002, Matisova et al., 2002)

Η συσκευή SPME που είναι διαθέσιμη στο εμπόριο παρουσιάζεται στην εικόνα 5.6 παρακάτω:



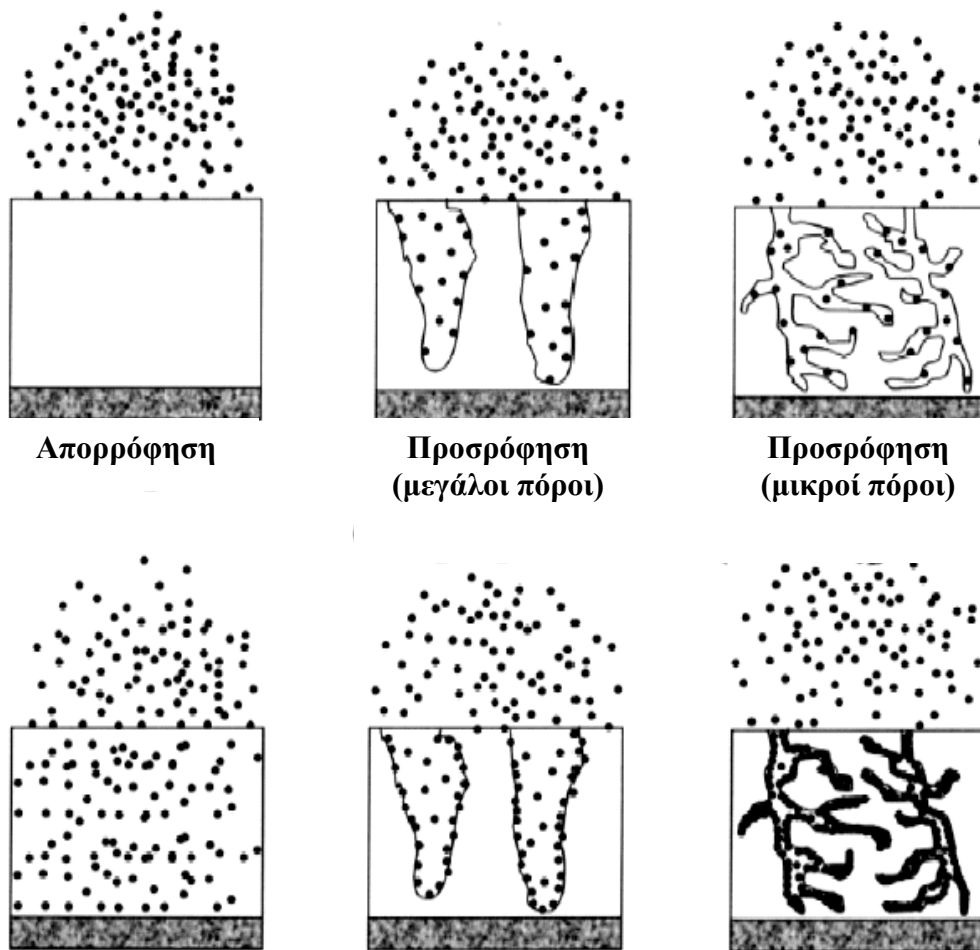
Εικόνα 5.6: Διαθέσιμη συσκευή SPME από τη Supelco

Μια μικρής διαμέτρου ίνα τηγμένου SiO_2 επικαλυμμένη με τη φάση εκχύλισης είναι τοποθετημένη σε μια συσκευή που μοιάζει με σύριγγα για προστασία και ευκολία στη χρήση. Η βελόνα εξυπηρετεί στη σωστή διατήρηση του διαφράγματος κατά τη διάρκεια της εκχύλισης του δείγματος, αλλά και κατά τη διάρκεια της διαδικασίας εκρόφησης. Με τη χρήση του μηχανισμού σύριγγας η ίνα μπορεί να εξαχθεί από τη βελόνα ώστε να εκτεθεί η φάση της εκχύλισης στην υπερκείμενη αέρια φάση του δείγματος ή μέσα σε αυτό. Μετά την δειγματοληψία με τη χρήση του ίδιου μηχανισμού η ίνα αποσύρεται από το δείγμα και εισάγεται στο εσωτερικό της βελόνας. Η ίνα παραμένει έξω από τη βελόνα μόνο κατά τη διάρκεια της εκχύλισης και της εκρόφησης. Κατά τη διάρκεια μεταφοράς της συσκευής SPME στη διάταξη εκρόφησης το πολυμερές υλικό της ίνας βρίσκεται μέσα στη βελόνα (Mester et al., 2001).

Η αποτελεσματικότητα της διαδικασίας εκχύλισης εξαρτάται από τη σταθερά κατανομής των προς ανάλυση συστατικών μεταξύ του υλικού επικάλυψης της ίνας και του περιβάλλοντος του δείγματος. Αυτή η παράμετρος περιγράφει τις ιδιότητες ενός υλικού επικάλυψης και της εκλεκτικότητάς του ως προς τα προς ανάλυση συστατικά σε σχέση με άλλα συστατικά που παρευρίσκονται στο περιβάλλον του δείγματος. Ο όγκος της επικάλυψης της ίνας καθορίζει την ευαισθησία της μεθόδου. Γενικά όσο πιο παχιά είναι η επικάλυψη τόσο μεγαλώνει ο χρόνος εκχύλισης επειδή η διάχυση των συστατικών είναι στο εσωτερικό του πολυμερούς υλικού της φάσης εκχύλισης.

Οι βασικοί τύποι επικάλυψης είναι το ευρύτερα χρησιμοποιούμενο PDMS (Polydimethylsiloxane), το οποίο είναι υγρό υλικό υψηλού ιξώδους και το PA (Polyacrylate), το οποίο είναι κρυσταλλικό υλικό και σε θερμοκρασίες εκρόφησης γίνεται υγρό. Τα δύο παραπάνω υλικά εκχυλίζουν τα προς ανάλυση συστατικά από το δείγμα με απορρόφηση. Άλλα υλικά επικάλυψης όπως το PDMS-DVB (divinylbenzene), το PDMS-Carboxen, το Carbowax-DVB και το Carbowax-TPR είναι μίγματα υλικών, στα οποία η κύρια φάση εκχύλισης είναι ένα στερεό πορώδες υλικό το οποίο εκχυλίζει τα προς ανάλυση συστατικά με προσρόφηση. Στην εικόνα 5.7 παρουσιάζονται η αρχική φάση και η φάση αποκατάστασης της ισορροπίας για υλικά επικάλυψης με βάση την προσρόφηση αλλά και την απορρόφηση.

Οι συντελεστές διάχυσης των οργανικών μορίων στο PDMS είναι κοντά σε αυτούς των οργανικών διαλυτών και για το λόγο αυτό το συγκεκριμένο υλικό επικάλυψης εκχυλίζει συστατικά μέσω του μηχανισμού της απορρόφησης όπως προαναφέρθηκε. Οι συντελεστές διάχυσης για το PA είναι χαμηλότεροι κατά σχεδόν μια τάξη μεγέθους αλλά εξακολουθούν να είναι μεγάλοι ώστε ο μηχανισμός εκχύλισης να είναι η απορρόφηση. Στα υπόλοιπα υλικά οι συντελεστές διάχυσης των συστατικών σε αυτά είναι μικρότεροι με αποτέλεσμα τα συστατικά να παραμένουν στην επιφάνεια γι'αυτό και η προσρόφηση θεωρείται ότι είναι ο μηχανισμός εκχύλισης που χαρακτηρίζει τα υλικά αυτά (Gorecki et al., 1999).



Εικόνα 5.7 Μηχανισμοί απορρόφησης (absorption) και προσρόφησης (adsorption) όπως φαίνονται σε τομές ινών. Στις κάτω εικόνες φαίνεται η κατάσταση ισορροπίας.

Είναι γενικά αποδεκτό ότι η χημική φύση των προς ανάλυση συστατικών καθορίζει τον τύπο του πολυμερούς υλικού επικάλυψης της ίνας που θα χρησιμοποιηθεί όπως φαίνεται στον πίνακα 5.11 παρακάτω (Eisert and Levsen, 1996).

Πίνακας 5.11: Οι διάφοροι τύποι του πολυμερούς υλικού επικάλυψης της ίνας και τα προτεινόμενα συστατικά προς ανάλυση για το καθένα

Ίνα	Ιδιότητες
100μm πολυ-διμεθυλ-σιλοξάνη (PDMS)	Μεγάλη αναλυτική ικανότητα Μέγιστη θερμοκρασία έκθεσης 220°C Προτεινόμενη θερμοκρασία εκρόφησης 200 °C Για πτητικά (<220°C) και μη πολικά συστατικά (π.χ. VOCs) Ανταποκρίνεται σε συγκεντρώσεις οργανικών μέχρι 1%
30μm πολυ-διμεθυλ-σιλοξάνη (PDMS)	Μέγιστη θερμοκρασία έκθεσης 280°C Προτεινόμενη θερμοκρασία εκρόφησης 200-270 °C
7μm πολυ-διμεθυλ-σιλοξάνη (PDMS)	Μέγιστη θερμοκρασία έκθεσης 340°C Προτεινόμενη θερμοκρασία εκρόφησης 220-320°C Για ημί-πτητικά (>200°C) και μη πολικά συστατικά (PAHs) Ανταποκρίνεται σε συγκεντρώσεις οργανικών μέχρι 1%
85μm πολυ-ακρυλική (PA)	Μεγάλη αναλυτική ικανότητα Μέγιστη θερμοκρασία έκθεσης 310°C Προτεινόμενη θερμοκρασία εκρόφησης 220-300°C Για πολικά και μη πολικά συστατικά (υδροφοβικά φυτοφάρμακα, φαινόλες κ.ά.) Ανταποκρίνεται σε συγκεντρώσεις οργανικών μέχρι 10%

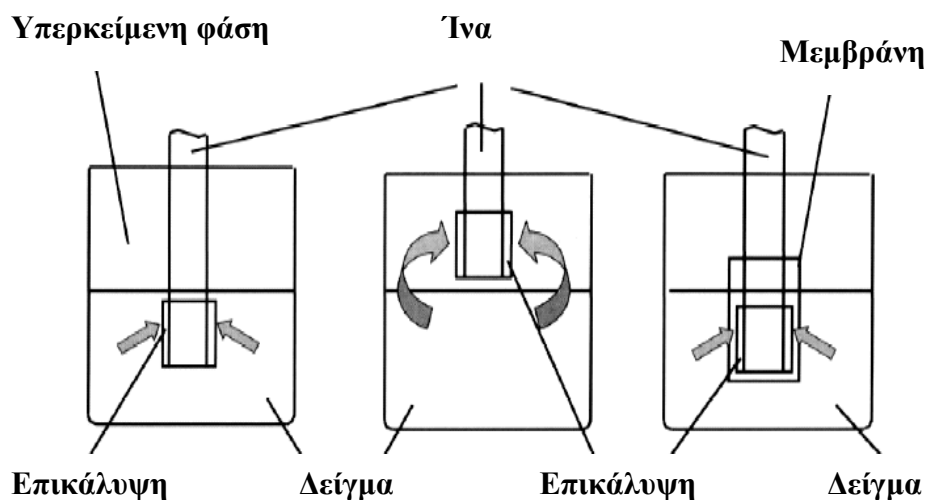
Η μεταφορά των προς ανάλυση συστατικών από το δείγμα στο μέσο εκχύλισης ξεκινάει από τη στιγμή που η ίνα εκτεθεί σε αυτό. Στις περισσότερες περιπτώσεις η εκχύλιση θεωρείται ότι ολοκληρώνεται όταν η συγκέντρωση των προς ανάλυση συστατικών έχει φτάσει σε δυναμική ισορροπία μεταξύ του περιβάλλοντος του

δείγματος και της επικαλυμμένης ίνας. Πρακτικά αποκατάσταση της ισορροπίας σημαίνει ότι η ποσότητα που εκχυλίζεται είναι σταθερή, μέσα στα όρια του πειραματικού λάθους, και ανεξάρτητη του περαιτέρω χρόνου εκχύλισης.

Η ποσότητα των συστατικών που εκχυλύνονται είναι ανεξάρτητη της θέσης της ίνας στο σύστημα. Έτσι η ίνα τοποθετείται απευθείας μέσα στο δείγμα ή στην υπερκείμενη αέρια φάση πάνω από αυτό. Επίσης η ποσότητα των συστατικών που εκχυλύνονται ανταποκρίνεται στην συγκέντρωσή τους στο δείγμα χωρίς να εξαρτάται από τον όγκο του δείγματος. Τα παραπάνω περιορίζονται σε υγρού τύπου πολυμερή υλικά επικάλυψης όπου η εκχύλιση βασίζεται σε μηχανισμούς απορρόφησης (Mester et al., 2001).

Με τη χρήση της SPME μπορούν να διαχωριστούν τρεις τρόποι εκχύλισης (Εικόνα 5.8):

1. απευθείας εκχύλιση, όπου η ίνα εισάγεται στο δείγμα και τα προς προσδιορισμό συστατικά μεταφέρονται από το δείγμα σε αυτή. Για να επιτευχθεί γρήγορη εκχύλιση απαιτείται ανάδευση ώστε να ενταθεί η μεταφορά των στοιχείων από το δείγμα στην ίνα.
2. εκχύλιση στην υπερκείμενη αέρια φάση, όπου τα προς προσδιορισμό συστατικά μεταφέρονται στην ίνα μέσω της αέριας υπερκείμενης φάσης πάνω από αυτό. Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται η προστασία της ίνας από συστατικά υψηλού μοριακού βάρους και άλλα μη πτητικά συστατικά που βρίσκονται στο περιβάλλον του δείγματος όπως πρωτεΐνες ή χουμικά υλικά. Επιπλέον η εκχύλιση αυτού του τύπου επιτρέπει τη μεταβολή διαφόρων συνθηκών του περιβάλλοντος όπως το pH και τη θερμοκρασία, χωρίς την ενδεχόμενη καταστροφή της ίνας.
3. εκχύλιση με μεμβράνη προστασίας, χρησιμοποιείται για την εκχύλιση συστατικών που βρίσκονται σε πολύ ρυπασμένα δείγματα ώστε να προστατευθεί η ίνα από καταστροφή (Lord and Pawliszyn, 2000).

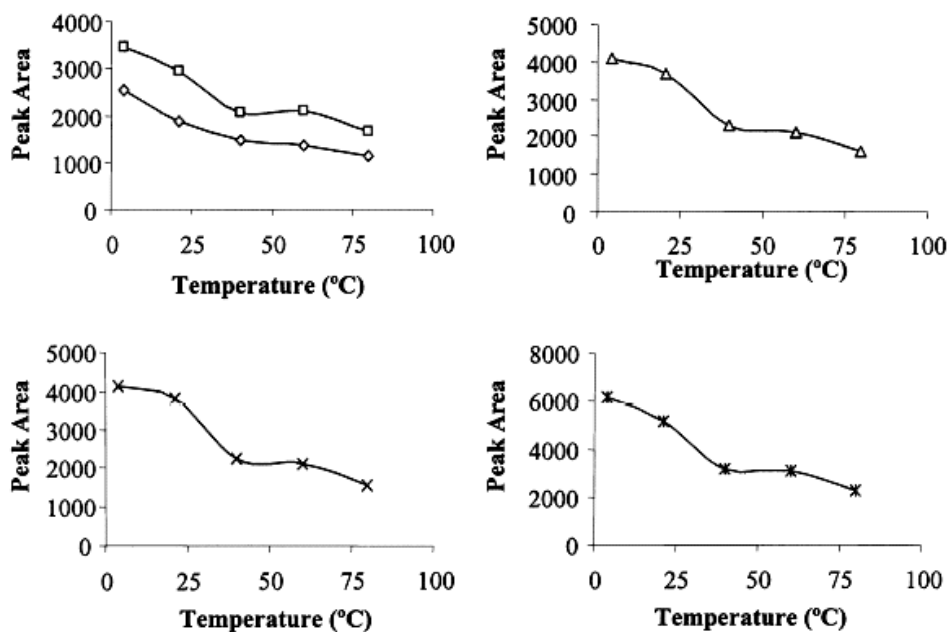


Εικόνα 5.8: Οι τρεις τρόποι εκχύλισης με τη χρήση της SPME τεχνικής

Τα δείγματα που αναλύονται με την τεχνική SPME συχνότερα είναι υδατικά. Στην ανάλυση των πτητικών συστατικών για να αποφευχθεί η μόλυνση της ίνας από το δείγμα η εκχύλιση πραγματοποιείται από την υπερκείμενη φάση. Αυτού του τύπου η εκχύλιση προτιμάται διότι οι χρόνοι ισορροπίας μεταξύ των φάσεων είναι ταχύτεροι συγκρινόμενοι με την άμεση εκχύλιση από το δείγμα αλλά και καταφέρνει καλύτερη επιλεκτικότητα στα ιδιαίτερα επιβαρημένα δείγματα. Επιπλέον η χρωματογραφική στήλη προστατεύεται από τα υψηλού μοριακού βάρους και μη πτητικά συστατικά (Zhang and Pawliszyn, 1993).

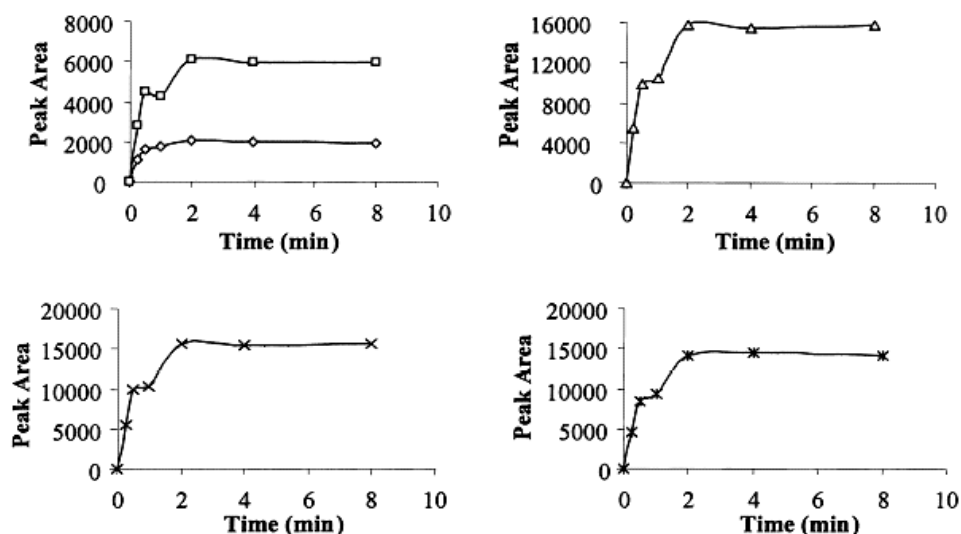
Διάφοροι παράγοντες επηρεάζουν τη διαδικασία εκχύλισης SPME, όπως (Menendez et al., 2000):

- η θερμοκρασία της εκχύλισης. Η θερμοκρασία επηρεάζει την κινητική της διαδικασίας εφόσον μέσω αυτής καθορίζεται η τάση ατμών των προς ανάλυση συστατικών και ο συντελεστής κατανομής μεταξύ των φάσεων. Καθώς αυτή αυξάνεται περισσότερα συστατικά αφήνουν την υγρή φάση και περνούν στην αέρια. Ωστόσο σε μεγάλες θερμοκρασίες ο συντελεστής κατανομής του υλικού επικάλυψης και της αέριας φάσης μειώνεται διότι η απορρόφηση είναι μια διαδικασία εξώθερμη. Όπως φαίνεται στην εικόνα 5.9 η καλύτερη ανάκτηση των συστατικών BTEX είναι στους 4°C.



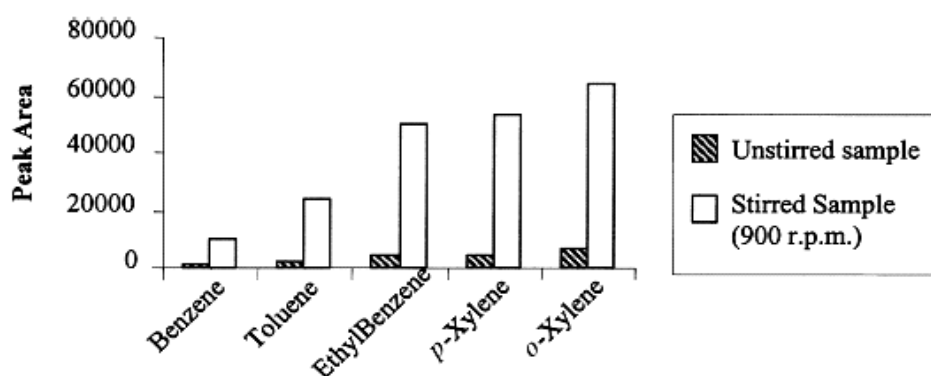
Εικόνα 5.9: Επίδραση της θερμοκρασίας εκχύλισης (◇-βενζόλιο, □-τολουόλιο, Δ-αιθύλ-βενζόλιο, ×-m,p-ξυλόλιο,*o-ξυλόλιο) (Menendez et al., 2000)

- Ο χρόνος αποκατάστασης της ισορροπίας μεταξύ των διαφόρων φάσεων. Ο χρόνος αποκατάστασης της ισορροπίας για τα πτητικά συστατικά είναι μικρότερος στην περίπτωση της εκχύλισης από την υπερκείμενη φάση από ότι στην απευθείας εκχύλιση κάτω από παρόμοιες συνθήκες ανάδευσης. Αυτό συμβαίνει διότι στα πτητικά συστατικά οι συντελεστές διάχυσης στην αέρια φάση είναι συνήθως τέσσερις τάξεις μεγέθους μεγαλύτεροι από ότι στην υγρή φάση. Ο χρόνος αποκατάστασης της ισορροπίας για τα BTEX συστατικά όπως φαίνεται στην εικόνα 5.10 είναι 3 λεπτά για όλα τα συστατικά.



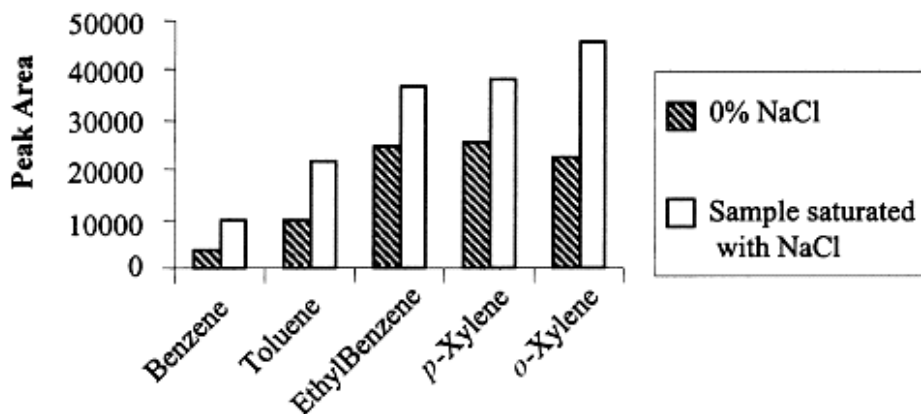
Εικόνα 5.10: Ο χρόνος αποκατάστασης της ισορροπίας για τα BTEX συστατικά (◇-βενζόλιο, □-τολουόλιο, Δ-αιθύλ-βενζόλιο, ×-m,p-ξυλόλιο, *o-ξυλόλιο) (Menendez et al., 2000)

- Η ανάδευση του δείγματος. Η μεταφορά των συστατικών BTEX από το δείγμα στην αέρια φάση επιταχύνεται με την ανάδευση του δείγματος. Στην εικόνα 5.11 φαίνονται τα αποτελέσματα από δύο σειρές πειραμάτων όπου στην μία πραγματοποιήθηκε ανάδευση και στην άλλη όχι σε διαλύματα ίδιας συγκέντρωσης σε BTEX συστατικά. Όπως αναμενόταν η μαγνητική ανάδευση έδωσε καλύτερα αποτελέσματα.



Εικόνα 5.11: Επίδραση της ανάδευσης στην τεχνική SPME (◇-βενζόλιο, □-τολουόλιο, Δ-αιθύλ-βενζόλιο, ×-m,p-ξυλόλιο, *o-ξυλόλιο) (Menendez et al., 2000)

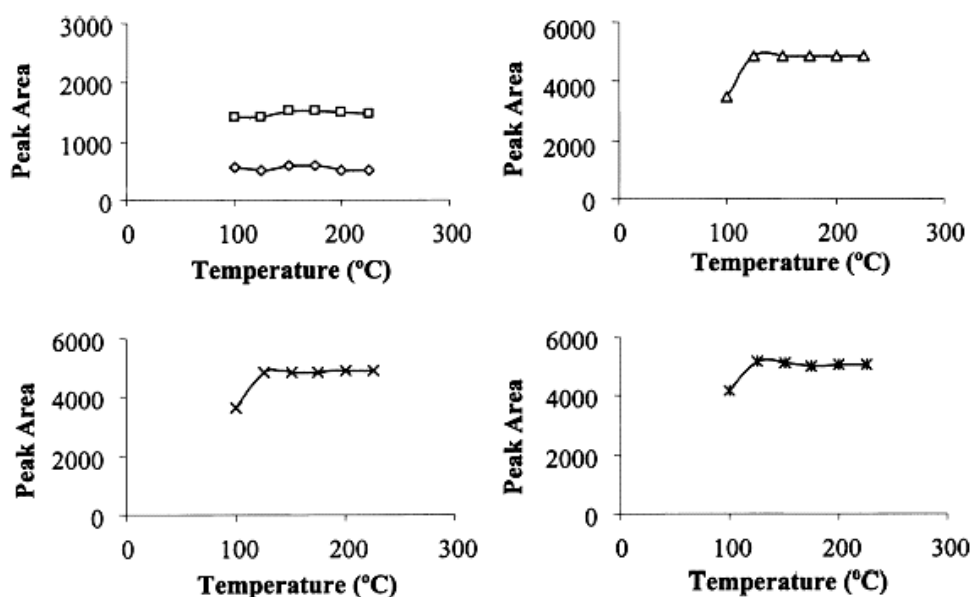
- Δυναμικό ιονισμού. Η επίδραση του δυναμικού ιονισμού για την απορρόφηση των BTEX συστατικών από ίνα PDMS για τον προσδιορισμό τους με HS-SPME-GC-FID ελέγχθηκε με κορεσμό του διαλύματος με NaCl. Στην εικόνα 5.12 φαίνεται ότι ο κορεσμός με NaCl οδηγεί στην καλύτερη εκχύλιση όλων των συστατικών.



Εικόνα 5.12: Επίδραση του δυναμικού ιονισμού στον προσδιορισμό των BTEX σε υδατικά δείγματα (◇-βενζόλιο, □-τολουόλιο, Δ-αιθύλ-βενζόλιο, x-m,p-ξυλόλιο,*o-ξυλόλιο) (Menendez et al., 2000)

- Χρόνος εκρόφησης, θερμοκρασία εκρόφησης και θέση της ίνας στον εισαγωγέα.

Για το βενζόλιο και το τολουόλιο η θερμοκρασία των 100°C αποτελεί μια ικανοποιητική θερμοκρασία εκρόφησης τους από την ίνα. Ωστόσο για το αιθύλ-βενζόλιο και τα ξυλόλια απαιτείται η θερμοκρασία των 125°C (εικόνα 5.13). Ο χρόνος εκρόφησης των συγκεκριμένων συστατικών από ίνα τύπου PDMS είναι μικρότερος από 30 δευτερόλεπτα. Τέλος η θέση της ίνας στον εισαγωγέα θα πρέπει να είναι σε βάθος 3.5cm, βάθος στο οποίο θεωρείται πως ο εισαγωγέας έχει ομοιόμορφα θερμανθεί.



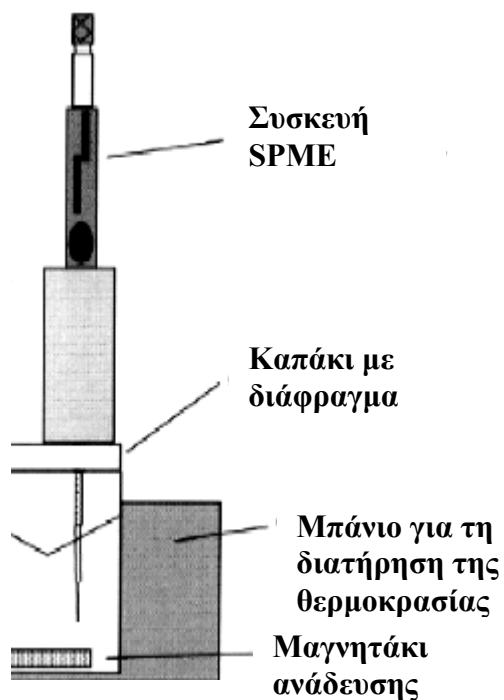
Εικόνα 5.13: Επίδραση της θερμοκρασίας εκρόφησης των BTEX συστατικών από την ίνα (Menendez et al., 2000)

Στη μελέτη αυτή χρησιμοποιήθηκε η ίνα SPME πολυ-διμεθυλ-σιλοξάνης (PDMS) 100μm της Supelco. Η ανάλυση των δειγμάτων έγινε σε αέριο χρωματογράφο Perkin Elmer 8700 με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (FID) σε splitless mode. Χρησιμοποιήθηκε χρωματογραφική στήλη RTX-1, 30m x 0.25mm x 25μm από την Restek. Οι συνθήκες ανάλυσης ήταν:

Θερμοκρασία εισαγωγέα:	250°C
Θερμοκρασία ανιχνευτή:	300°C
Αρχική θερμοκρασία:	35°C
Χρόνος παραμονής:	5min
Ρυθμός ανόδου:	6°C/min
Τελική θερμοκρασία:	300°C
Χρόνος παραμονής:	10 min

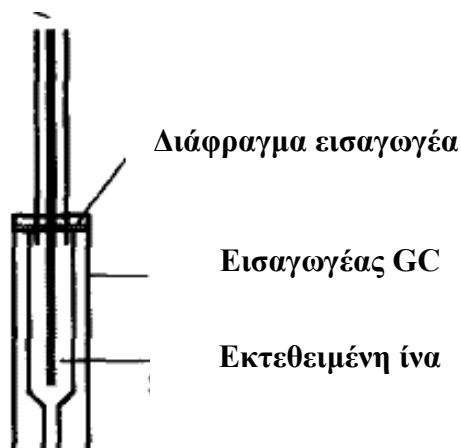
Ποσοτικά η μέθοδος βαθμονομήθηκε με πρότυπο διάλυμα BTEX in methanol 1000ppm (VOA Extract Screening Mix 1) της Supelco. Η ίνα προεπεξεργάστηκε (conditioning) σύμφωνα με τις προδιαγραφές της. Παρασκευάστηκαν τέσσερα πρότυπα διαλύματα BTEX σε νερό συγκεντρώσεων 25ppm, 5ppm, 1ppm και 50ppb. Από το κάθε διάλυμα πάρθηκαν 4ml και εκχυλίστηκαν με την παραπάνω τεχνική

αφού προστέθηκαν 0.2g NaCl στο καθένα. Ο χρόνος εκχύλισης ήταν 5 λεπτά με ανάδευση και σε θερμοκρασία 18°C (Εικόνα 5.14).



Εικόνα 5.14: Σχηματική απεικόνιση της πειραματικής διάταξης

Η εκρόφηση των BTEX συστατικών έγινε στους 250°C για 5 λεπτά (Εικόνα 5.15).



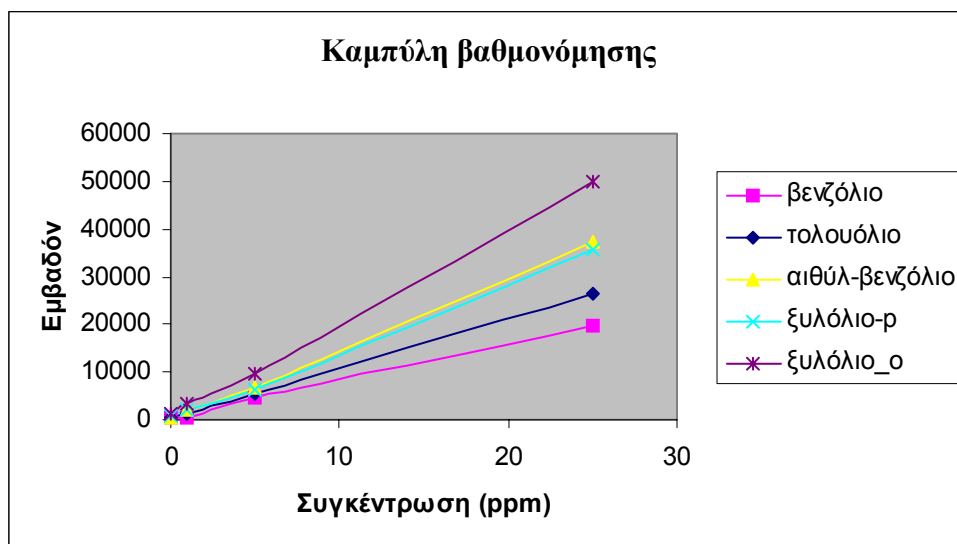
Εικόνα 5.15: Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας εκρόφησης στον εισαγωγέα του αέριου χρωματογράφου

Το εμβαδό των χρωματογραφημάτων των τεσσάρων πρότυπων διαλυμάτων υπολογίστηκε με την χρήση του λογισμικού Millennium και παρουσιάζεται στον πίνακα 5.12 παρακάτω:

Πίνακας 5.12: Δεδομένα καμπύλης βαθμονόμησης για τον προσδιορισμό των BTEX συστατικών

Συστατικά	Εμβαδά συστατικών			
	25ppm	5ppm	1ppm	50ppb
Βενζόλιο	19884	4407	500	220
Τολουόλιο	26387	5648	1330	494
Αιθύλ-βενζόλιο	37275	6883	1900	424
Ξυλόλιο-p	35698	6431	1900	884
Ξυλόλιο-o	49745	9751	3300	1200

Από τον πίνακα 5.12 προκύπτει η παρακάτω καμπύλη βαθμονόμησης (διάγραμμα 5.2):



Διάγραμμα 5.2: Καμπύλη βαθμονόμησης για τον προσδιορισμό της ποσότητας BTEX σε δείγματα υπόγειου νερού

Ο πίνακας 5.13 παρουσιάζει την εξίσωση που περιγράφει κάθε συστατικό στην καμπύλη βαθμονόμησης για τον ποσοτικό προσδιορισμό του καθώς και τους συντελεστές συσχέτισης:

Πίνακας 5.13: Εξισώσεις και συντελεστές συσχέτισης για κάθε BTEX συστατικό

Συστατικό	Εξίσωση	Συντελεστής συσχέτισης
Βενζόλιο	$y=793.94x+89.77$	0.9989
Τολουόλιο	$y=1040.2x+390.55$	1
Αιθύλ-βενζόλιο	$y=1481.5x+120.09$	0.9994
Ξυλόλιο-p	$y=1409.6x+286.07$	0.9986
Ξυλόλιο-o	$y=1948.8x+871.29$	0.9993

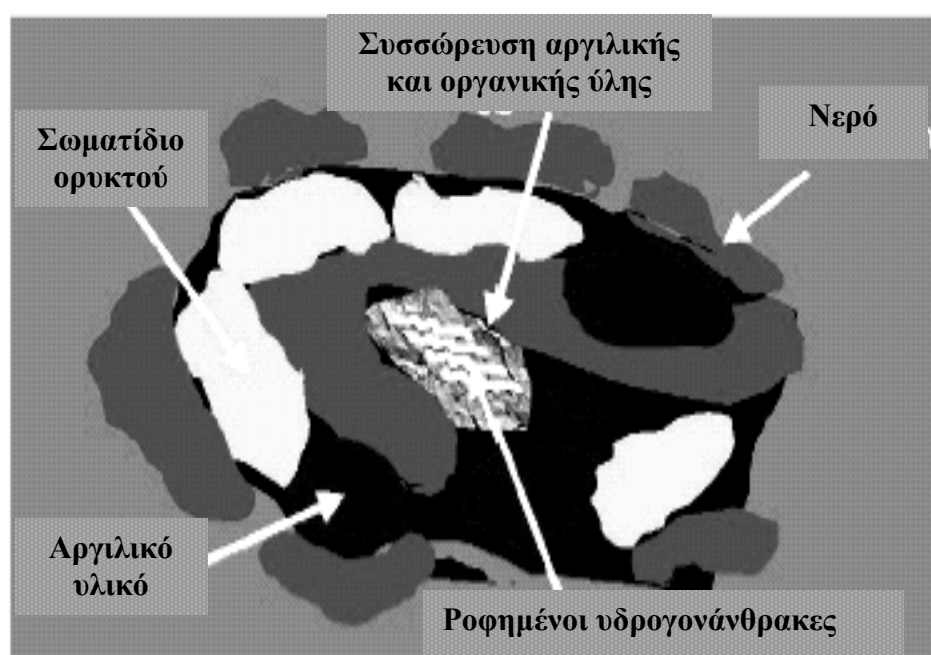
Το όριο ποσοτικοποίησής της προσδιορίστηκε ίσο με 0.01ppm.

Οι συγκεντρώσεις των επιμέρους αρωματικών συστατικών (βενζόλιο, τολουόλιο, αιθύλ-βενζόλιο, ξυλόλια) και το άθροισμά τους (ΣBTEX) παρουσιάζονται στον πίνακα 5.14 και αναφέρονται σε mg/l. Τα χρωματογραφήματα των δειγμάτων παρουσιάζονται στο Παράρτημα 2.

Πίνακας 5.14: Συγκεντρώσεις σε ppm των ΒΤΕΧ και ΣΒΤΕΧ

Δείγμα	Βενζόλιο	Τολουόλιο	Αιθύλ- βενζόλιο	p-ξυλόλιο	o-ξυλόλιο	ΣΒΤΕΧ
RW16-1	1.44	0.65	M.A.	2.26	1.25	5.6
BS4	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.
RW22	0.02	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	0.02
RW20	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.
RW24	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.
B1	0.01	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	0.01
3-4	3.17	0.92	0.32	1.05	0.21	5.67
16	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.
3-10	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.
49-4	3.53	5.23	M.A.	2.42	3.41	14.6
3-11	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.
22-2	M.A.	M.A.	M.A.	<0.01	<0.01	

M.A. = Μη Ανιχνεύσιμο



6. ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΕΔΑΦΟΥΣ ΚΑΙ ΕΔΑΦΙΚΟΥ ΑΕΡΑ

6.1 Προσδιορισμός της ολικής συγκέντρωσης πετρελαϊκών υδρογονανθράκων σε δείγματα εδάφους

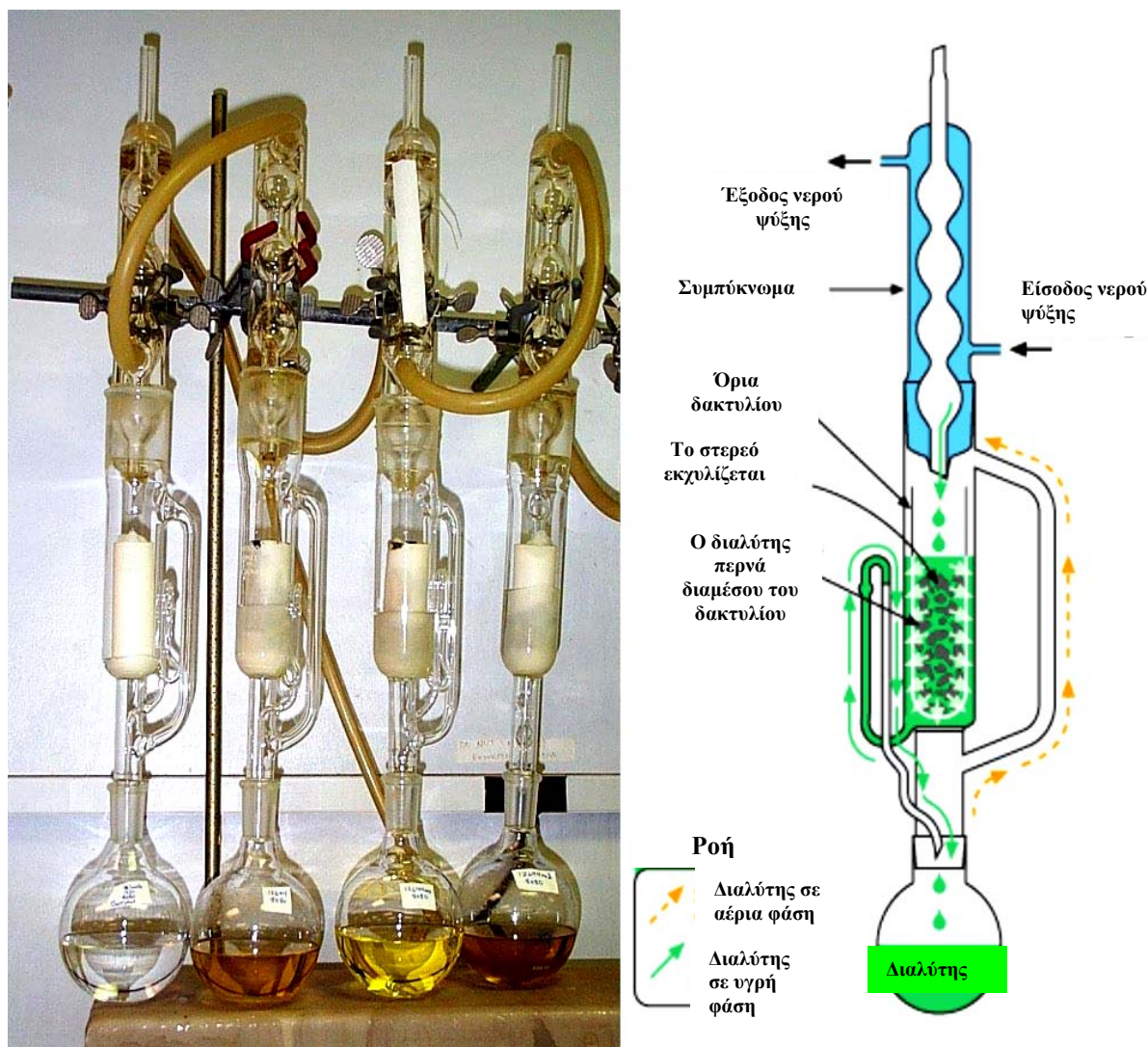
6.1.1 Εισαγωγή

Η πιο κοινή πηγή των πετρελαϊκών υδρογονανθράκων-ρυπαντών στο έδαφος είναι οι υπόγειες αποθηκευτικές δεξαμενές. Η ανάλυση του εδάφους της ακόρεστης ζώνης καθίσταται απαραίτητη σε κάθε περίπτωση αφού αποτελεί την πρώτη δίοδο του ρύπου. Ο οργανικός ρύπος κινείται διαμέσου των πόρων του εδάφους με τους μηχανισμούς που αναπτύχθηκαν στο κεφάλαιο 2. Ο προσδιορισμός των πετρελαϊκών υδρογονανθράκων-ρυπαντών στα εδάφη αποτελεί μια από τις πιο συχνές αναλύσεις κατά τη μελέτη ρυπασμένων περιοχών. Δοσμένης της μεγάλης ποικιλίας των πετρελαϊκών υδρογονανθράκων-ρυπαντών που μπορούν να εισέλθουν και να παραμείνουν στο εδαφικό περιβάλλον η ιδέα του προσδιορισμού της ολικής συγκέντρωσης πετρελαϊκών υδρογονανθράκων (TPH, Total Petroleum Hydrocarbons) στο έδαφος αποτελεί μια ικανοποιητική αποτίμηση της ρύπανσης. Επιπλέον οι μηχανισμοί αποδόμησης των ρυπαντών έχουν σαν αποτέλεσμα την περαιτέρω αλλαγή στη σύσταση των με αποτέλεσμα να ενισχύεται ο προσδιορισμός της ολικής συγκέντρωσης πετρελαϊκών υδρογονανθράκων και όχι ο προσδιορισμός συγκεκριμένων συστατικών.

6.1.2 Εκχύλιση των περιεχόμενων πετρελαϊκών υδρογονανθράκων

Οι υπάρχουσες μέθοδοι εκχύλισης παρουσιάστηκαν στον Πίνακα 3.9 στο Κεφάλαιο 3. Στην συγκεκριμένη μελέτη πραγματοποιήθηκε εκχύλιση Soxhlet (SW-846 3540C της EPA), η οποία αποτελεί μια αποτελεσματική διαδικασία εκχύλισης στον προσδιορισμό των ημι-πτητικών συστατικών. Σύμφωνα με την μέθοδο αυτή, ποσότητα εδάφους τοποθετείται σε συσκευή Soxhlet όπου εκχυλίζεται με διάλυμα ακετόνης-εξανίου (1:1) για διάστημα 24 ωρών (εικόνα 6.1). Στην συνέχεια το εκχύλισμα ξηραίνεται σε στήλη άνυδρου θειικού νατρίου, και συμπυκνώνεται.

Η μέθοδος αυτή παράγει μεγάλο όγκο εκχυλίσματος ο οποίος πρέπει να συμπυκνωθεί. Για τον λόγο αυτό δεν χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των πτητικών συστατικών.



Εικόνα 6.1: Σχηματική περιγραφή της εκχύλισης Soxhlet

6.1.3 Ποσοτικός προσδιορισμός των περιεχόμενων πετρελαϊκών υδρογονανθράκων

Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε με βάση την μέθοδο 8015B της EPA, η οποία αποτελεί μια μέθοδο προσδιορισμού TPH βασισμένη στην αέρια χρωματογραφία. Το βασικό πλεονέκτημα αυτών των μεθόδων είναι ότι δίνουν πληροφορίες όχι μόνο για την ποσότητα των πετρελαϊκών υδρογονανθράκων που περιέχονται στο δείγμα αλλά και για το είδος τους. Η ταυτοποίηση των προϊόντων δεν είναι άμεση και απαιτεί εμπειρία για να γίνει. Είναι κατάλληλη μέθοδος για την ανίχνευση μη πολικών υδρογονανθράκων μεταξύ του C_6 και του C_{25} ή ακόμη και του C_{36} . Το όριο ανίχνευσης της μεθόδου κυμαίνεται από 0.5mg/L στο νερό και σε 10mg/kg στο έδαφος.

Με χρήση αυτής της μεθόδου δεν ποσοτικοποιούνται τα συστατικά κάτω από το C₆ διότι υπάρχει επίδραση από τις κορυφές ανίχνευσης των διαλυτών. Αυτό δεν αποτελεί ιδιαίτερο σφάλμα εφόσον τα περισσότερα πτητικά συστατικά έχουν χαθεί στην διαδικασία εκχύλισης. Η ανίχνευση των αιθέρων και των αλκοολών είναι χαμηλότερη λόγω της πολικότητας τους και της αλληλεπίδρασης τους με τη χρωματογραφική στήλη. Τα αποτελέσματα για ρυπαντές που περιέχουν αυτά τα συστατικά θα είναι υποεκτιμημένα. Επίσης η μεθανόλη και η αιθανόλη θα εκλούνται στον ίδιο χρόνο με τους διαλύτες της εκχύλισης με αποτέλεσμα να μην εντοπίζονται. Επομένως τα αποτελέσματα για ρυπαντές που περιέχουν αλκοόλες θα είναι υποεκτιμημένα.

Χρησιμοποιήθηκε αέριος χρωματογράφος της Perkin Elmer 8700 με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (FID). Η εισαγωγή έγινε σε ποσότητα 1μl σε splitless mode. Χρησιμοποιήθηκε χρωματογραφική στήλη RTX-1, 30m x 0.25 x 25μm από την Restek. Οι συνθήκες ανάλυσης ήταν:

Θερμοκρασία εισαγωγέα:	250°C
Θερμοκρασία ανιχνευτή:	300°C
Αρχική θερμοκρασία:	35°C
Χρόνος παραμονής:	5min
Ρυθμός ανόδου:	6°C/min
Τελική θερμοκρασία:	300°C
Χρόνος παραμονής:	10 min

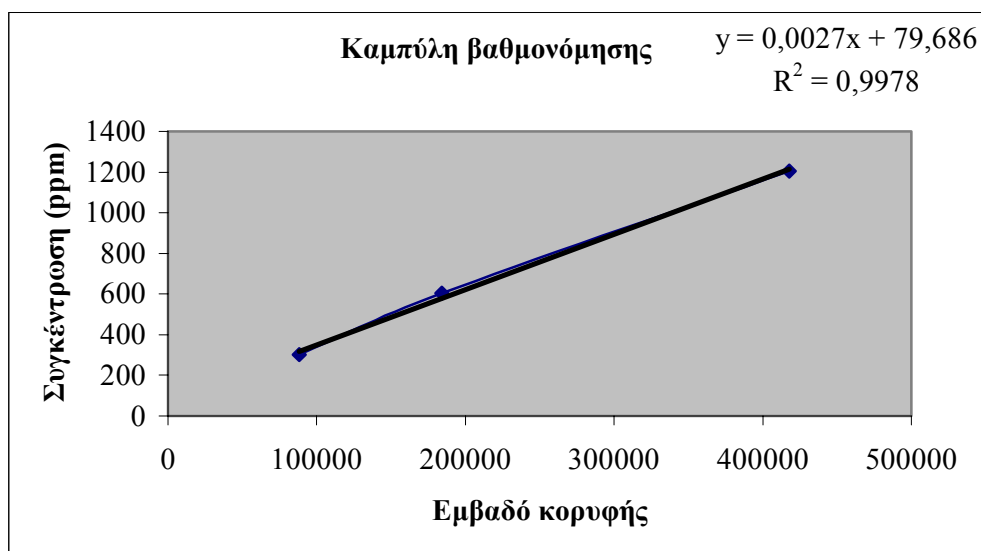
Παρασκευάστηκαν τρία διαλύματα με βάση τα οποία κατασκευάστηκε η καμπύλη βαθμονόμησης συγκεντρώσεων 1.206ppm, 603ppm και 301.5ppm C₁₀, C₁₁, C₁₂ σε διάλυμα εξανίου-ακετόνης (1:1). Η επιλογή συγκεκριμένων αλκανίων έγινε διότι αρχικά είχαν παρασκευαστεί διαλύματα diesel σε διάλυμα εξανίου-ακετόνης αλλά παρατηρήθηκαν προβλήματα διακριτοποίησης. Συγκεκριμένα σε εδαφικά δείγματα που προέρχονται από δειγματοληψία κατά την διαδικασία διάνοιξης γεωτρήσεων η ποσοτικοποίηση οργανικών ρυπαντών δεν αποτελεί μια εύκολη υπόθεση. Αυτό συμβαίνει διότι κατά την διαδικασία διάνοιξης γεωτρήσεων χρησιμοποιούνται οργανικά συστατικά στους διατρητικούς πολφούς. Επομένως η ταυτοποίηση των παραπάνω συστατικών αλλά και η ποσοτικοποίησή τους είναι μια διαδικασία που πραγματοποιείται πριν την ποσοτικοποίηση των πετρελαϊκών υδρογονανθράκων που μπορεί να περιέχονται στο έδαφος.

Το εμβαδόν των χρωματογραφημάτων των τριών πρότυπων διαλυμάτων υπολογίστηκε με την χρήση του λογισμικού Millennium και παρουσιάζεται στον πίνακα 6.1 παρακάτω:

Πίνακας 6.1: Δεδομένα κατασκευής καμπύλης βαθμονόμησης

Εμβαδό	Συγκέντρωση (ppm)
418000	1206
184000	603
88000	301

Από τον πίνακα 6.1 προκύπτει η παρακάτω καμπύλη βαθμονόμησης (διάγραμμα 6.1):



Διάγραμμα 6.1: Καμπύλη βαθμονόμησης για τον προσδιορισμό της ποσότητας υδρογονανθράκων σε εδαφικά δείγματα

Η συνολική συγκέντρωση υδρογονανθράκων για κάθε εδαφικό δείγμα παρουσιάζεται στον πίνακα 6.2 και αναφέρεται σε mg/kg ξηρού δείγματος.

Πίνακας 6.2: Συνολική συγκέντρωση υδρογονανθράκων (επί ξηρού)

Δείγμα	Βάθος δειγματοληψίας (m)	Συνολική συγκέντρωση υδρογονανθράκων σε mg/Kg
22-2	1	74
22-2	2	227
22-2	4	275
22-2	6	369
22-1	2	649
22-1	4	427
22-1	6	515
P87	1	120
P87	2	33
P87	4	97
P87	6	1666

6.2 Προσδιορισμός της ολικής συγκέντρωσης πετρελαϊκών υδρογονανθράκων σε δείγματα εδαφικού αέρα

Τα οργανικά απόβλητα που καταλήγουν στο έδαφος αποδομούνται διαμέσου χημικών διεργασιών και παράγουν αέρια. Η έννοια του εδαφικού αέρα αναφέρεται στον αέρα που βρίσκεται στους πόρους του εδάφους. Πτητικά συστατικά τα οποία εισχωρούν στο υπέδαφος εμφανίζονται σε αέρια φάση. Τα κυριότερα συστατικά που ανιχνεύονται είναι τα παρακάτω:

- Αρωματικοί υδρογονάνθρακες (βενζόλιο, τολουόλιο, ξυλένιο, ναφθαλένιο, κ.ά.)
- Αλειφατικοί υδρογονάνθρακες (C_1 - C_{10})
- Μίγματα πετρελαϊκών προϊόντων (βενζίνη)
- Χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες (χλωροφόρμιο, τετραχλωράνθρακας, κ.ά.)
- Ανόργανα συστατικά (CO_2 , CS_2 , H_2S , NO_x , Hg, Rn)

Στη μελέτη αυτή χρησιμοποιήθηκαν σωληνίσκοι ενεργού άνθρακα 8101821(G) της Draeger για την δειγματοληψία. Η εκχύλιση των προσροφηθέντων συστατικών έγινε με CS_2 με βάση τη μέθοδο D3687-84 της ASTM. Πραγματοποιήθηκε εκχύλιση στον περιεχόμενο ενεργό άνθρακα του μπροστινού τμήματος του σωληνίσκου, όσο και του πίσω τμήματος έλεγχου. Ως εσωτερικό πρότυπο (internal standard) χρησιμοποιήθηκε φθοροβενζόλιο, C_6H_5F . Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε με βάση την μέθοδο 8015B της EPA,

Ποσότητα 1 μ l εισήχθη για ανάλυση σε αέριο χρωματογράφο Perkin Elmer 8700 με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (FID). Η εισαγωγή έγινε σε split mode (1/80). Χρησιμοποιήθηκε χρωματογραφική στήλη RTX-1, 30m x 0.25mm x 25 μ m (Restek). Οι συνθήκες ανάλυσης είχαν ως ακολούθως:

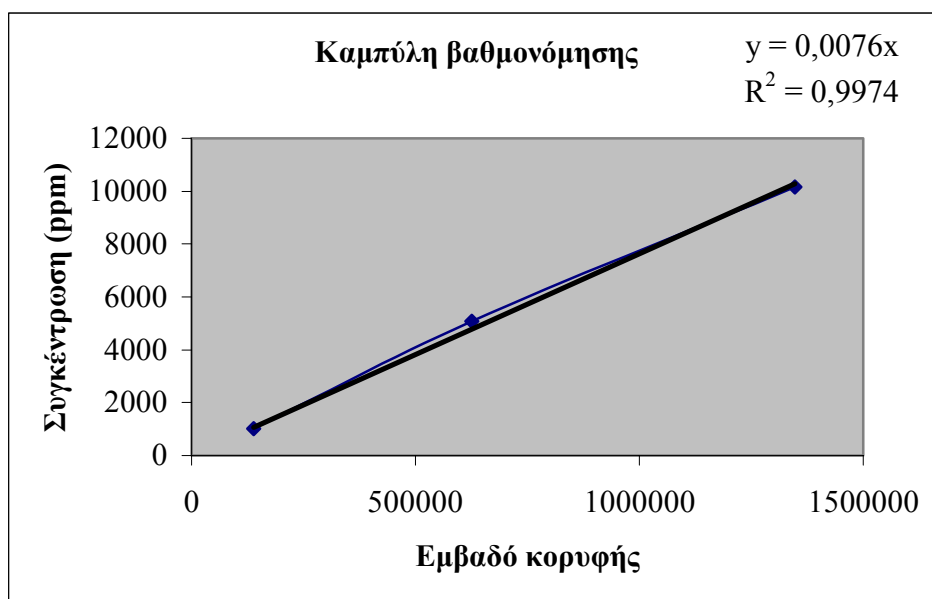
Θερμοκρασία εισαγωγέα:	250°C
Θερμοκρασία ανιχνευτή:	300°C
Αρχική θερμοκρασία:	35°C
Χρόνος παραμονής:	5min
Ρυθμός ανόδου:	6°C/min
Τελική θερμοκρασία:	300°C
Χρόνος παραμονής:	10 min

Για την κατασκευή της καμπύλης βαθμονόμησης παρασκευάστηκαν τρία πρότυπα διαλύματα συγκεντρώσεων 10.160ppm, 5.080 ppm και 1.016 ppm C_{12} σε CS_2 . Η προσθήκη εσωτερικού προτύπου, συγκεκριμένα φθοροβενζολίου (C_6H_5F), δημιούργησε προβλήματα διακριτοποίησης στο χρωματογράφημα και τελικά πραγματοποιήθηκε εξωτερική βαθμονόμηση εισάγοντας κάθε φορά αυστηρά την ίδια ποσότητα δείγματος στον αέριο χρωματογράφο. Αυτό επιτυγχάνεται με την διαδικασία εισαγωγής αέρα στην σύριγγα, κατόπιν δείγματος και πάλι αέρα ώστε η ανάγνωση της ποσότητας που λαμβάνεται να είναι κάθε φορά η ίδια εφόσον δεν παραμένει δείγμα στη βελόνα της σύριγγας. Το εμβαδό των χρωματογραφημάτων υπολογίστηκε με την χρήση του λογισμικού Millennium και παρουσιάζεται στον πίνακα 6.3 παρακάτω:

Πίνακας 6.3: Δεδομένα κατασκευής καμπύλης βαθμονόμησης

Εμβαδό	Συγκέντρωση (ppm)
138000	1016
626090	5080
1347355	10160

Από τον πίνακα 6.3 προκύπτει η παρακάτω καμπύλη βαθμονόμησης (διάγραμμα 6.2):



Διάγραμμα 6.2: Καμπύλη βαθμονόμησης για τον προσδιορισμό της ποσότητας του εδαφικού αέρα

Οι συγκεντρώσεις των συνολικών οργανικών συστατικών (ΤΡΗ) που μετρήθηκαν στα δείγματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.4 και αναφέρονται ως mg ΤΡΗ σε ένα κυβικό μέτρο εδαφικού αέρα.

Πίνακας 6.4: Συγκεντρώσεις οργανικών συστατικών στον εδαφικό αέρα

Δείγμα	Περιοχή	Βάθος δειγματοληψίας (m)	Συγκέντρωση (mg/m ³)
MP3	1	1.5	0
MP3	1	2	0
MP4	1	1.5	34200
MP4	1	2	38000
MP2	1	1.5	0
MP2	1	2	9880
BS11	1	1.5	>70000
BS11	1	2	>70000
MP5	2	1.5	>70000
MP5	2	2	>70000
MP7	2	1.5	0
MP7	2	2	1520
RW10-3	2	1.5	950
RW10-3	2	2	32300
19A-6	4	1.5	>70000
19A-6	4	2	>70000
19A-5	4	1.5	>70000
19A-5	4	2	>70000
MW2-1	5	1.5	>70000
MW2-1	5	2	>70000
MW2-2	5	1.5	>70000
MW2-2	5	2	>70000
RW14-2	5	1.5	0
RW14-2	5	2	28500
MP10	Χημείο	1.5	1577
MP10	Χημείο	2	190

MP8	Χημείο	1.5	28500
MP8	Χημείο	2	>70000

Παρατήρηση: Η τιμή 70000 mg/m³ αποτέλεσε το ανώτατο ποσοτικό όριο της μεθόδου και αποτελεί την συγκέντρωση κορεσμού του εμπρόσθιου τμήματος προσρόφησης των σωληνίσκων δειγματοληψίας. Στα δείγματα που αποδίδεται η τιμή αυτή, ανιχνεύθηκαν συγκεντρώσεις υδρογονανθράκων στο οπίσθιο τμήμα ελέγχου των σωληνίσκων δειγματοληψίας.



7. ΕΡΜΗΝΕΙΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

7.1 Ερμηνεία αποτελεσμάτων GC

Στόχος της ερμηνείας που ακολουθεί είναι η συστηματική διερεύνηση των αποτελεσμάτων, ο αναλυτικός χαρακτηρισμός των δειγμάτων και ο προσδιορισμός ομάδων στα δείγματα με στόχο την ανίχνευση πιθανών κοινών προελεύσεων των πετρελαϊκών υδρογονανθράκων στο υπέδαφος του διυλιστηρίου από συγκεκριμένες διαρροές της παραγωγικής διαδικασίας. Για ευκολία τα δείγματα παρουσιάζονται ανά περιοχές, αν και πρέπει να υπογραμμιστεί ότι η κατάταξη σε περιοχές είναι συμβατική και δεν αποτελεί ένδειξη όμοιας σύστασης ή προέλευσης των συστατικών της ελεύθερης φάσης.

Περιοχή 2

Από την περιοχή 2 συλλέχθηκαν δείγματα ελεύθερης φάσης από τις γεωτρήσεις RW5-1, RW10-2, RW10-4, 19-A, 19A-4, MP5-2, RW5, MP-7 και MP6. Όπως προκύπτει από τα χρωματογραφήματα (Παράρτημα 1) η ελεύθερη φάση στις γεωτρήσεις αυτές είναι ένα ελαφρύ πετρελαϊκό κλάσμα, η κατανομή των συστατικών στο οποίο παραπέμπει σε κλάσμα βενζίνης. Τα δείγματα RW5-1, RW5, RW10-2 και RW10-4 περιέχουν σε μικρή συγκέντρωση βαρύτερο πετρελαϊκό κλάσμα, το οποίο εμφανίζει την χαρακτηριστική μορφή του ντίζελ. Η παρουσία σε αυτό σε υψηλές συγκεντρώσεις των κανονικών αλκανίων υποδηλώνει ότι το κλάσμα αυτό δεν είναι αποδομημένο (weathered), επομένως προέρχεται από πρόσφατη διαρροή.

Περιοχή 4

Από την περιοχή 4 συλλέχθηκαν δείγματα από τις γεωτρήσεις MW6-1, MW4-11, MW4-9, MW4-7, MW4-8, MW4-6, MW4-5, 19A1-1, MW6-2, MW4-4. Όμοια με την περιοχή 2 και τα δείγματα της περιοχής 4 περιέχουν κατά κύριο λόγο ελαφρύ πετρελαϊκό κλάσμα, η μορφή του οποίου παραπέμπει σε βενζίνη. Εξάιρεση αποτελεί το δείγμα MW4-4, το οποίο είναι μίγμα βενζίνης με ντίζελ σε υψηλή συγκέντρωση. Επίσης τα δείγματα MW6-1, MW4-11, MW4-8 και MW4-6 περιέχουν εκτός της βενζίνης και κάποιο βαρύτερο κλάσμα, πιθανόν ντίζελ, αλλά σε μικρότερες συγκεντρώσεις.

Περιοχή 5

Από την περιοχή 5 συλλέχθηκαν δείγματα από τις γεωτρήσεις RW5-2, RW5-2-1, MW5-1, MW2-1, MW2, MW2-2, RW12 και RW13. Επίσης συλλέχθηκαν δύο επαναληπτικά δείγματα στην δεύτερη δειγματοληψία από τις γεωτρήσεις RW5-2 και RW5-2-1, με στόχο να ελεγχθεί η σταθερότητα της σύστασης της ελεύθερης φάσης με τον χρόνο. Η περιοχή 5 παρουσιάζει εντονότερη, σε σχέση με τις άλλες περιοχές του διυλιστηρίου, ανομοιομορφία ως προς την σύσταση της ελεύθερης φάσης. Μόνο το δείγμα MW2 φαίνεται να αποτελείται αποκλειστικά από βενζίνη (reformate). Όλα τα υπόλοιπα δείγματα περιέχουν και βαρύτερα κλάσματα. Τα δείγματα RW5-2 και RW5-2-1 αποτελούν μίγματα βενζίνης με βαρύτερο κλάσμα (ντίζελ). Το επαναληπτικό δείγμα της γεώτρησης RW5-2 διατηρεί την ίδια σύσταση, σε αντίθεση με το επαναληπτικό δείγμα της RW5-2-1, το οποίο εμφανίζει εντελώς διαφορετική σύσταση. Συγκεκριμένα το χρωματογράφημα του παραπέμπει σε καθαρό κλάσμα ντίζελ, ενώ απουσιάζουν πρακτικά τα συστατικά της βενζίνης. Η σημαντική αλλαγή στην σύσταση που εμφανίζει το δείγμα αυτό, μπορεί να εξηγηθεί σαν το αποτέλεσμα μίας μεγάλης νέας διαρροής στην συγκεκριμένη περιοχή στον χρόνο ανάμεσα στις δύο δειγματοληψίες. Ο εντοπισμός της διαφοράς στην σύσταση με την ανάλυση GC αναδεικνύει την ανάγκη συστηματικής παρακολούθησης των γεωτρήσεων που εμφανίζουν ελεύθερη φάση, ώστε να διευκολύνεται ο εντοπισμός των διαρροών.

Τα δείγματα MW5-1 και MW2-1 αποτελούν μίγματα βενζίνης με ντίζελ με το τελευταίο σε μικρότερη περιεκτικότητα σε σχέση με τα δείγματα των προηγούμενων γεωτρήσεων. Το δείγμα MW2-2 και RW12 είναι μίγματα βενζίνης με βαρύτερο κλάσμα σε μικρή συγκέντρωση. Η μορφή του χρωματογραφήματος υποδηλώνει ότι το κλάσμα αυτό είναι jet fuel. Το δείγμα της ελεύθερης φάσης από την γεώτρηση RW13 έχει εντελώς διαφορετική σύσταση από όλα τα υπόλοιπα δείγματα της περιοχής 5. Η μορφή του χρωματογραφήματος παραπέμπει είτε σε μίγμα κλασμάτων –ελαφρών και μεσαίων- του διυλιστηρίου είτε σε αποδομημένο (weathered) αργό πετρέλαιο.

Περιοχή Λόφος

Από την περιοχή αυτή συλλέχθηκαν δείγματα από τις γεωτρήσεις 26A, RW29, RW2, 29A, RW1-4, RW1-5 και RW1. Τα δείγματα της περιοχής αυτής περιέχουν ελαφρύ κλάσμα πετρελαίου, βενζίνη και εμφανίζουν σημαντική ομοιομορφία. Σε μικρές συγκεντρώσεις σε αυτά παρουσιάζονται βαρύτερα κλάσματα (ντίζελ ή jet fuel). Η μικρή συγκέντρωση στην οποία εμφανίζεται το επιπλέον κλάσμα καθιστά προβληματική την ταυτοποίησή του. Η ύπαρξη κανονικών αλκανίων στο κλάσμα αυτό υποδηλώνει ότι είναι μη αποδομημένο, “φρέσκο” προϊόν. Αυτό ισχύει κατά κύριο λόγο για τις γεωτρήσεις RW1-5, RW1-4, 26A και RW29 και σε μικρότερο βαθμό για το 29A. Γενικά η περιοχή αυτή εμφανίζει τα ελαφρύτερα δείγματα σε σχέση με τις υπόλοιπες περιοχές του διωλιστηρίου, όπου εμφανίζεται ελεύθερη φάση στο υπέδαφος.

Περιοχή Χημείου

Από την περιοχή του Χημείου συλλέχθηκαν δείγματα από τις γεωτρήσεις RW8, MP8, 20, MP9, MP10, 1-A και επαναληπτικό δείγμα από την γεώτρηση RW8. Η χρωματογραφική ανάλυση έδειξε ότι τα δείγματα της περιοχής αυτής έχουν μία κοινή μορφή (pattern). Το δείγμα 1-A φαίνεται να παρουσιάζει την υψηλότερη συγκέντρωση ελαφρών συστατικών και μπορεί να θεωρηθεί ως το λιγότερο αποδομημένο δείγμα. Τα δείγματα από τις υπόλοιπες γεωτρήσεις έχουν λιγότερα ελαφρά συστατικά και εμφανίζουν το μέγιστο της κατανομής των στην περιοχή του οκτανίου-δεκανίου. Η ύπαρξη ξεχωριστών υψηλών κορυφών στην περιοχή του πεντανίου στα δείγματα MP9 και MP10 πρέπει να εκτιμηθεί σαν αποτέλεσμα επιμόλυνσης των δειγμάτων κατά την δειγματοληψία ή την ανάλυση. Τα επαναληπτικά δείγματα από την γεώτρηση RW8 έδειξαν σταθερότητα στη σύσταση της ελεύθερης φάσης για τον χρόνο ανάμεσα στις δύο δειγματοληψίες.

Λοιπά δείγματα

Επιπλέον των δειγμάτων που παρουσιάστηκαν παραπάνω αναλύθηκαν δείγματα από τις γεωτρήσεις BS11 (περιοχή 1), 49-1 και 49-3 (περιοχή 49), 22-1 και 21-2 (μονάδες) και 1-3 (περιφερειακά).

Το δείγμα από την BS11 είναι βενζίνη με μικρή επιμόλυνση από ντίζελ. Τα δείγματα 49-1 και 49-3 είναι ελαφρά κλάσματα βενζίνης (reformate) με υψηλότερες συγκεντρώσεις αρωματικών σε σχέση με ανάλογα δείγματα από άλλες περιοχές του διυλιστηρίου. Αυτό θα μπορούσε να αξιολογηθεί ως ένδειξη ότι τα δείγματα αυτά έχουν περάσει μικρότερο χρόνο στο υπέδαφος σε σχέση με αντίστοιχα δείγματα άλλων περιοχών. Και τα δύο με εντονότερα στο 49-3, έχουν επιμόλυνση από βαρύτερο κλάσμα το οποίο είναι αποδομημένο.

Το δείγμα 22-1 είναι ένα ελαφρύ κλάσμα (υδρογονάνθρακες μέχρι το δεκάνιο) αλλά η σύστασή του δεν συσχετίζεται με εκείνη της βενζίνης (reformate). Πιθανόν πρόκειται για δείγμα νάφθας από ατμοσφαιρική απόσταξη ή μίγματος νάφθας με reformate. Το δείγμα 21-2 έχει εντελώς διαφορετική σύσταση από το 22-1. Το χρωματογράφημα του παραπέμπει σε.....

Το δείγμα 1-3 από τις περιφερειακές γεωτρήσεις εμφανίζει μία μοναδική μορφή σε σχέση με όλα τα υπόλοιπα δείγματα. Πρόκειται για μη αποδομημένο πετρελαϊκό κλάσμα με ευρεία κατανομή υδρογονανθράκων που καλύπτει την περιοχή από το C10 έως το C35 με μικρή επιμόλυνση στην περιοχή των C5-C6.

7.2 Ερμηνεία αποτελεσμάτων GPC

Όπως προαναφέρθηκε η χρωματογραφία πηκτής δίνει το γράφημα της κατανομής των συστατικών των δειγμάτων σε σχέση με το μοριακό τους βάρος και επομένως μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν ένα ευαίσθητο χημικό αποτύπωμα των δειγμάτων για να διερευνηθεί η μεταξύ τους συσχέτιση. Δεδομένου ότι τα αναλυτικά σήματα που παρουσιάζονται εδώ, προέρχονται από ανιχνευτή υπεριώδους αντανακλούν, όχι την συνολική κατανομή των συστατικών του κάθε δείγματος αλλά την κατανομή των ακόρεστων συστατικών και των ετεροσυστατικών. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται και εδώ ανά περιοχές και σε σύγκριση με τα ευρήματα της ανάλυσης με GC όπως αυτά παρουσιάστηκαν στην προηγούμενη παράγραφο.

Περιοχή 2

Η σύγκριση των χρωματογραφημάτων GPC με τα αντίστοιχα GC επιβεβαιώνει το συμπέρασμα ότι κυρίως τα δείγματα RW5-1 και RW5 περιέχουν εκτός του ελαφρού κλάσματος και ποσότητα βαρύτερου κλάσματος. Η μικρή κορυφή στην περιοχή των 12 min που εμφανίζεται στα χρωματογραφήματα GPC, μπορεί να αποδοθεί σε μικρές συγκεντρώσεις βαρέων συστατικών, οι οποίες διαλύονται στην βενζίνη στη διαδρομή της στο υπέδαφος.

Περιοχή 4

Όμοια με την περιοχή 2 και τα δείγματα της περιοχής 4 σύμφωνα με την ανάλυση GPC κατά κύριο λόγο περιέχουν ελαφρύ πετρελαϊκό κλάσμα. Εξαίρεση και σύμφωνα με την ανάλυση GPC αποτελεί το δείγμα MW4-4, το οποίο είναι επιβαρημένο με βαρύτερο κλάσμα. Επιβεβαιώνεται επίσης ότι τα δείγματα MW6-1, MW6-2 και το 19A-1-1 περιέχουν εκτός της βενζίνης και κάποιο βαρύτερο κλάσμα. Τα υπόλοιπα δείγματα είναι ελεύθερα βαρέων συστατικών (τουλάχιστον ακόρεστων), πιθανόν λόγω μικρού χρόνου παραμονής ή μικρής διαδρομής στο υπέδαφος.

Περιοχή 5

Η περιοχή 5 παρουσιάζει και στα χρωματογραφήματα GPC εντονότερη, σε σχέση με τις άλλες περιοχές του διυλιστηρίου, ανομοιομορφία. Τα δείγματα MW2 και MW2-2 είναι τα ελαφρύτερα. Όλα τα υπόλοιπα δείγματα περιέχουν και βαρύτερα κλάσματα. Το δείγμα MW5-1 έχει την ευρύτερη κατανομή μοριακών βαρών με υψηλές συγκεντρώσεις βαρέων συστατικών. Επιβεβαιώνεται επίσης η διαφορά ανάμεσα στα επαναληπτικά δείγματα της γεώτρησης RW5-2-1, ενώ το επαναληπτικό δείγμα της γεώτρησης RW5-2 διατηρεί την ίδια σύσταση. Το δείγμα της ελεύθερης φάσης από την γεώτρηση RW13 δίνει, όπως και στην ανάλυση GC, εντελώς διαφορετικό σήμα σε σχέση με όλα τα άλλα δείγματα της περιοχής 5. Η μορφή του χρωματογραφήματος παραπέμπει είτε σε μίγμα κλασμάτων –ελαφρών και μεσαίων- του διυλιστηρίου είτε σε αποδομημένο (weathered) αργό πετρέλαιο. Το δείγμα έχει ιδιαίτερα υψηλή απορρόφηση που υποδηλώνει υψηλές συγκεντρώσεις αρωματικών συστατικών.

Περιοχή Λόφος

Τα δείγματα της περιοχής αυτής παρουσιάζουν και στο GPC, όπως και στο GC, όμοια αναλυτικά σήματα, τα οποία παραπέμπουν σε ελαφρύ πετρελαϊκό κλάσμα. Η κατανομή των συστατικών τους καλύπτει την περιοχή της βενζίνης και σε μικρότερο βαθμό του ντίζελ, όπως φάνηκε και από την αέρια χρωματογραφική ανάλυση.

Περιοχή Χημείου

Η ανάλυση GPC έδειξε ότι τα δείγματα της περιοχής αυτής είναι βαρύτερα σε συστατικά σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα. Το δείγμα 1-A φαίνεται να παρουσιάζει απορρόφηση σε όλες τις περιοχές των μοριακών βαρών και μπορεί να χαρακτηριστεί σαν αργό πετρέλαιο. Το δείγμα 20 παρουσιάζει την μικρότερη συγκέντρωση ακόρεστων βαρέων συστατικών, η δε μορφή του μπορεί να εξηγηθεί σαν το αποτέλεσμα μίξης ελαφρού κλάσματος με αποδομημένο βαρύ κλάσμα του πετρελαίου. Το ίδιο ισχύει και για τα δείγματα MP9 και MP10 και σε μικρότερο βαθμό για το MP8. Τα επαναληπτικά δείγματα της γεώτρησης RW8 διατηρούν σταθερή σύσταση και στις δύο δειγματοληψίες.

Λοιπά δείγματα

Τα δείγματα 49-1 και 49-3 στην ανάλυση GPC εμφανίζονται με όμοια σύσταση και υψηλή συγκέντρωση ακόρεστων συστατικών. Το δείγμα 22-1 είναι ένα ελαφρύ κλάσμα αλλά η σύστασή του είναι διαφορετική από εκείνη των κλασμάτων της βενζίνης δεδομένου ότι παρουσιάζει πολύ μικρότερη απορρόφηση στο UV. Αντίθετα το δείγμα 21-2 έχει εντελώς διαφορετική σύσταση από το 22-1 με ιδιαίτερα ψηλή απορρόφηση σε όλες τις περιοχές μοριακών βαρών. Το δείγμα 1-3 από τις περιφερειακές γεωτρήσεις εμφανίζει διαφορετική μορφή από τα υπόλοιπα δείγματα της περιοχής του. Δεν έχει βαριά συστατικά, γεγονός που παραπέμπει σε κλάσμα απόσταξης.

Συμπερασματικά αναφέρουμε ότι οι αναλύσεις με GPC επιβεβαιώνουν και καθιστούν περισσότερο αξιόπιστα τα ευρήματα της αέριο-χρωματογραφικής ανάλυσης.

7.3 Ερμηνεία αποτελεσμάτων PCA

Η ανάλυση PCA έδειξε ότι στον πληθυσμό των δειγμάτων ανιχνεύονται τρεις κύριες μορφές (pattern). Η παρουσίαση των δειγμάτων στο επίπεδο των δύο πρώτων κυρίων συνιστωσών (scores plot) παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.3, ενώ η σχετική επίδραση των μεταβλητών σύστασης στην ταξινόμηση αυτή (loading plot) στο Σχήμα 2.4 (Παράρτημα 1).

Η κατανομή στον “χώρο” των δύο πρώτων κυρίων συνιστωσών βρίσκεται σε συμφωνία με τα ευρήματα της οπτικής εξέτασης των χρωματογραφημάτων. Από το σχήμα 2.3 αναδεικνύεται η διαφορετικότητα των δειγμάτων της περιοχής του χημείου. Τα βαριά δείγματα ανιχνεύονται στο αριστερό μέρος του διαγράμματος, ενώ τα ελαφριά εντοπίζονται στο δεξί. Η κατάταξη κατά την πρώτη κύρια συνιστώσα σχετίζεται με την περιεκτικότητα του δείγματος σε ελαφρά συστατικά. Η σχετική θέση των δειγμάτων κατά μήκος του άξονα αυτού από αριστερά προς τα δεξιά σχετίζεται με την επιμόλυνση των δειγμάτων με βαρύτερα συστατικά.

Η αποτύπωση των δειγμάτων στον χώρο των δύο πρώτων κυρίων συνιστωσών όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.3, πλεονεκτεί έναντι της ποιοτικής κατάταξής των, που παρουσιάστηκε στις παραγράφους 7.1 και 7.3, διότι όντας αριθμητική, μπορεί να αποτελέσει την βάση για την παρακολούθηση των μεταβολών της σύστασης της ελεύθερης ελαιώδους φάσης με τον χρόνο. Η σύγκριση αυτή δεν θα στηρίζεται μόνο σε ποιοτικά κριτήρια (ελαφρύτερο, βαρύτερο κλάσμα) και επιπλέον θα λαμβάνει υπ’ όψη το σύνολο των μεταβλητών (συστατικών). Επίσης στο σχήμα 2.5 τα δείγματα της ελεύθερης φάσης παρουσιάζονται στο ίδιο διάγραμμα με τα προϊόντα του διωλιστηρίου αναδεικνύοντας έτσι το συσχετισμό τους. Από τον συσχετισμό αυτό προκύπτει:

Περιοχή 2

Τα δείγματα RW5-1, RW5, RW10-2 και RW10-4 περιέχουν σε μικρή συγκέντρωση βαρύτερο πετρελαϊκό κλάσμα, το οποίο είναι κοντά στο ντίζελ. Τα υπόλοιπα δείγματα είναι μίγματα βενζίνης (FCC, LRP, UNL, SPLUS).

Περιοχή 4

Όμοια με την περιοχή 2 και τα δείγματα της περιοχής 4 περιέχουν κατά κύριο λόγο μίγμα βενζινών. Εξαίρεση αποτελούν τα δείγματα 19A1-1, MW6-2 τα οποία είναι μίγμα ελαφριών βενζινών με reformat.

Περιοχή 5

Τα δείγματα MW5-1 και MW2-1 αποτελούν μίγματα βενζίνης με ντίζελ με το τελευταίο σε μικρότερη περιεκτικότητα. Το δείγμα MW2-2 και RW12 είναι μίγματα βενζίνης. Τα δείγματα της ελεύθερης φάσης από την γεώτρηση RW13 και RW5-2-1 είναι ντίζελ. Το δείγμα MW2 φαίνεται να αποτελείται από βενζίνη με μεγάλη ποσότητα isomerase. Τα υπόλοιπα δείγματα είναι μίγματα βενζινών.

Περιοχή Λόφος

Τα δείγματα της περιοχής αυτής περιέχουν ελαφρύ κλάσμα – βενζίνη και εμφανίζουν σημαντική ομοιομορφία.

Περιοχή Χημείου

Από την περιοχή του Χημείου τα δείγματα έχουν λιγότερα ελαφρά συστατικά και εμφανίζονται κοντά στην περιοχή της κηροζίνης.

Λοιπά δείγματα

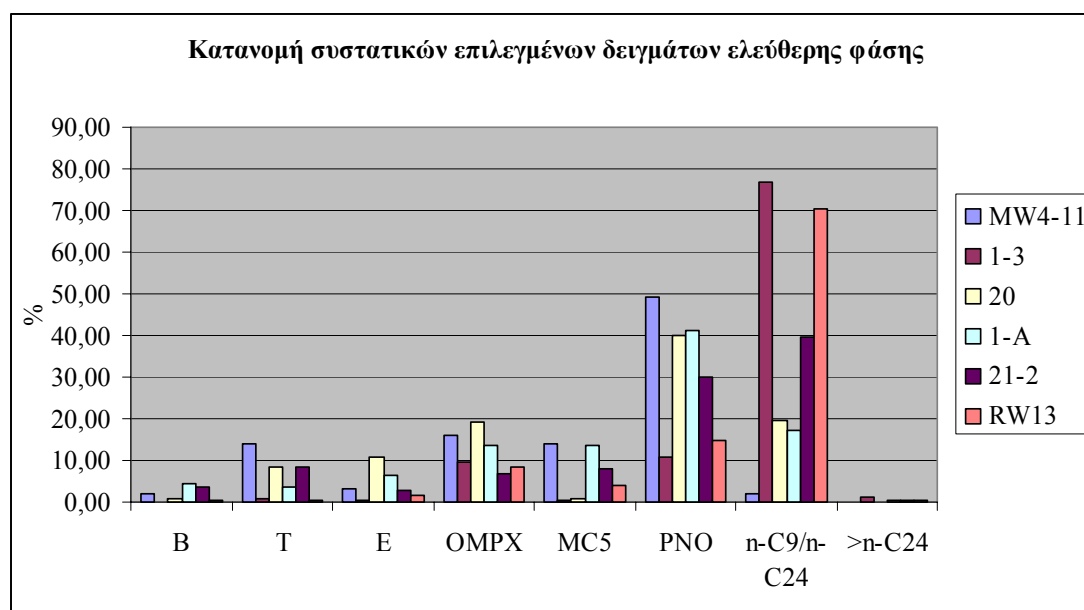
Το δείγμα BS11 είναι βενζίνη. Τα δείγματα 49-1 και 49-3 είναι ελαφρά κλάσματα βενζίνης-reformat. Το δείγμα 22-1 είναι ένα ελαφρύ κλάσμα κοντά στις βενζίνες και το reformat. Το δείγμα 21-2 είναι κοντά στην περιοχή του ντίζελ. Το δείγμα 1-3 συσχετίζεται με κηροζίνη.

7.4 Ερμηνεία αποτελεσμάτων PAH και VOC συστατικών στην ελεύθερη ελαιώδη φάση

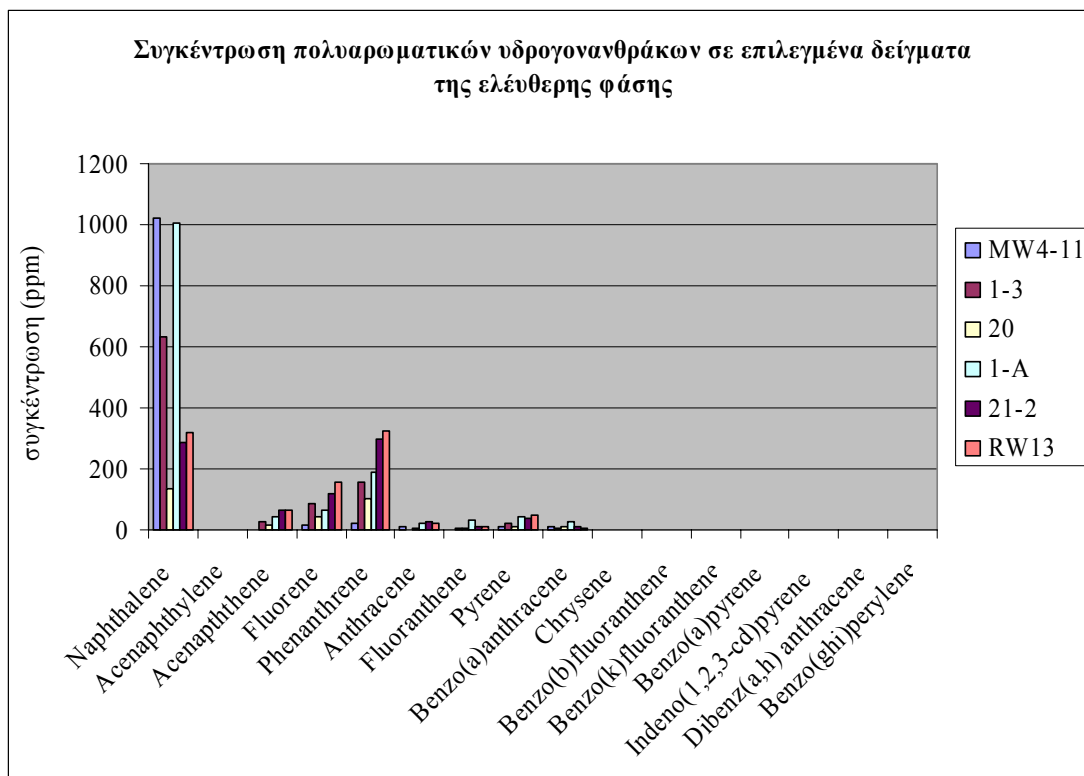
Οι συγκεντρώσεις των πολυαρωματικών υδρογονανθράκων και των πτητικών συστατικών που προσδιορίστηκαν, συσχετίζονται με τα δεδομένα της ανάλυσης GC (Πίνακας 7.1) από τη μελέτη των διαγραμμάτων 7.1, 7.2 και 7.3.

Πίνακας 7.1: Κατανομή συστατικών από την ανάλυση GC fingerprint

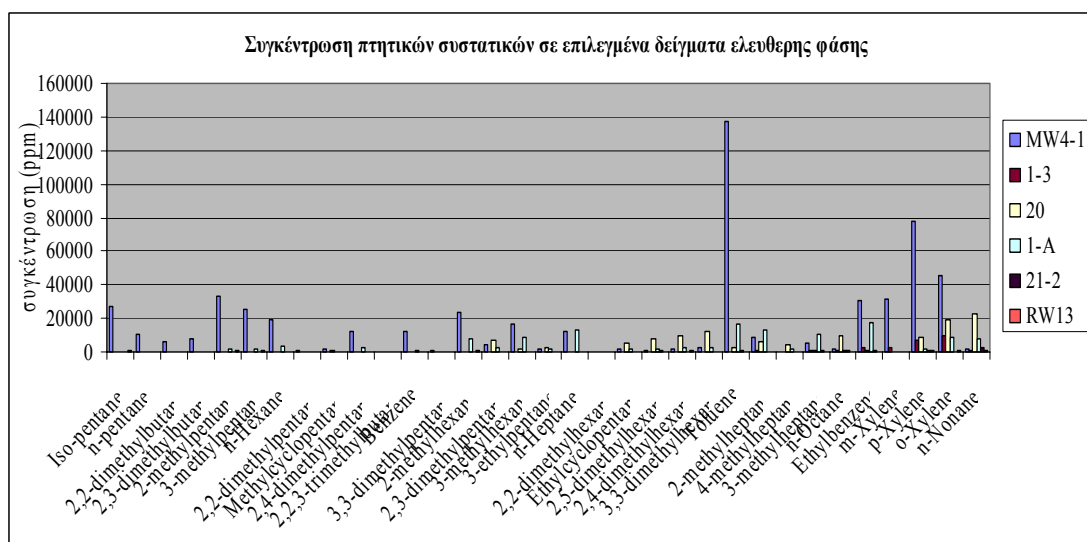
	MW4-11	1-3	20	1-A	21-2	RW-13
Βενζόλιο (B)	1,88	0,00	0,94	4,27	3,51	0,35
Τολουόλιο (T)	14,02	0,71	8,36	3,69	8,55	0,42
Αιθύλ-βενζόλιο (E)	3,23	0,55	10,84	6,22	2,84	1,77
o-m-p ξυλόλιο (OMPX)	15,93	9,41	19,26	13,42	6,99	8,47
2-μεθύλ-πεντάνιο και 3-μεθύλ-πεντάνιο (MC5)	13,98	0,22	0,78	13,77	7,95	3,91
(Παραφίνες, Ναφθένια, Ολεφίνες, nC5-nC8) PNO	49,03	10,89	40,19	41,35	29,85	14,92
n-C9/n-C24	1,85	76,83	19,49	17,16	39,79	70,24
>n-C24	0,07	1,28	0,15	0,27	0,50	0,29



Διάγραμμα 7.1: Κατανομή συστατικών από την ανάλυση GC fingerprint



Διάγραμμα 7.2: Κατανομή PAH συστατικών



Διάγραμμα 7.3: Κατανομή VOCs συστατικών

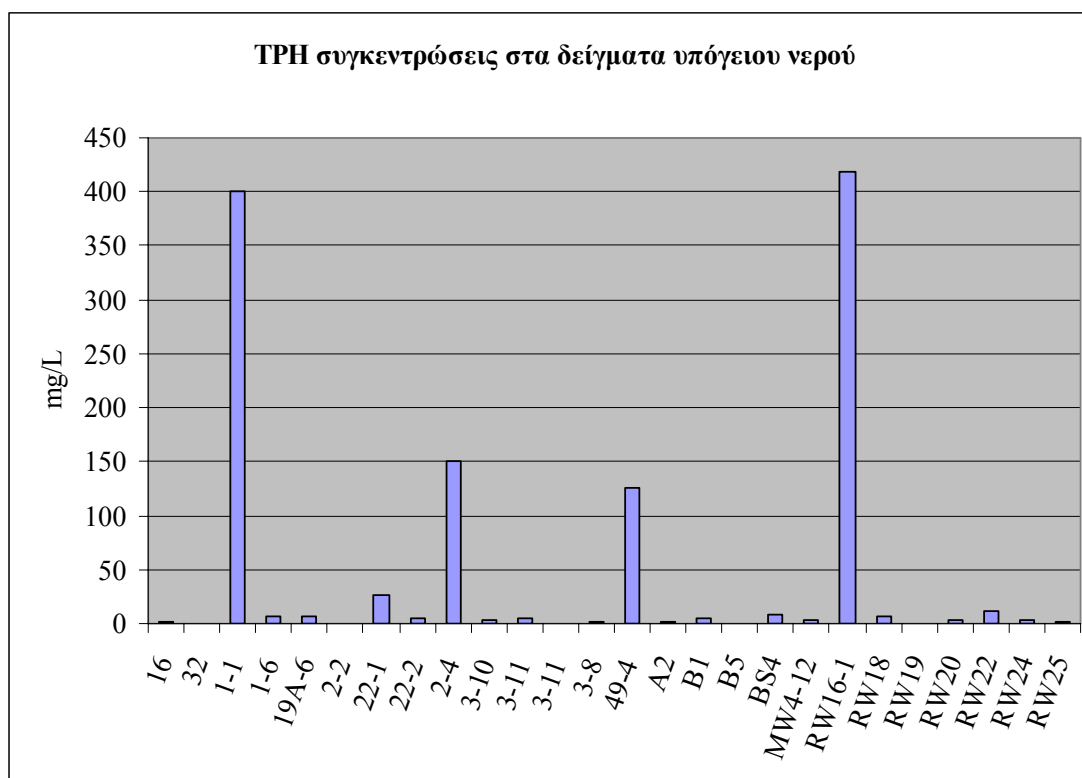
Το δείγμα MW4-11 είναι ένα ελαφρύ κλάσμα με βάση το διάγραμμα 7.1 και 7.3 με μικρή όμως συγκέντρωση σε PAH συστατικά σύμφωνα με το διάγραμμα 7.2. Τα δείγματα RW13 και 1-3 περιέχουν βαρύτερα συστατικά (μεγάλο ποσοστό στο κλάσμα nC_9 - nC_{24}) το οποίο φαίνεται επίσης από την ανάλυση για πτητικά συστατικά και υψηλές συγκεντρώσεις σε πολυαρωματικούς υδρογονάνθρακες. Τα δείγματα 20

και 1-A περιέχουν μεσαία συστατικά (μεγάλο ποσοστό στο κλάσμα nC_5 - nC_8) το οποίο φαίνεται επίσης από την ανάλυση για πτητικά συστατικά και σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις σε πολυαρωματικούς υδρογονάνθρακες. Τέλος το δείγμα 21-2 είναι ένα δείγμα ενδιάμεσης σύστασης σε σχέση με τα υπόλοιπα (ίδιο περίπου ποσοστό στο κλάσμα nC_5 - nC_8 και στο κλάσμα nC_9 - nC_{24}) το οποίο φαίνεται επίσης από την ανάλυση για πτητικά συστατικά και υψηλές συγκεντρώσεις σε πολυαρωματικούς υδρογονάνθρακες.

Για την καλύτερη αξιοποίηση των αποτελεσμάτων του προσδιορισμού των PAHs στον εντοπισμό και την ταυτοποίηση των πηγών διαρροών προτείνεται σε επόμενη δειγματοληψία να αναλυθούν τα PAH συστατικά από τα χαρακτηριστικά streams του διυλιστηρίου, ώστε να συσχετιστεί άμεσα η ελαιώδης φάση στο υπέδαφος με αυτά. Η ανάλυση των VOCs αποτελεί ένα ευαίσθητο χημικό αποτύπωμα του ελαφρού κλάσματος της ελεύθερης φάσης και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την συσχέτιση των δειγμάτων της φάσης αυτής με τα προϊόντα (streams) του διυλιστηρίου.

7.5 Ερμηνεία αποτελεσμάτων προσδιορισμού TPH στο υπόγειο νερό

Οι συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν είναι γενικά χαμηλές, έως 10ppm. Εξαίρεση αποτελούν οι γεωτρήσεις 1-1, 49-4, 22-1, 2-4, και RW16-1, όπου εμφανίζονται αισθητά υψηλότερες τιμές (Διάγραμμα 7.4). Οι συγκεντρώσεις των TPH είναι γενικά χαμηλότερες στο νότιο τμήμα του διυλιστηρίου.



Διάγραμμα 7.4: TPH συγκεντρώσεις στα δείγματα υπόγειου νερού

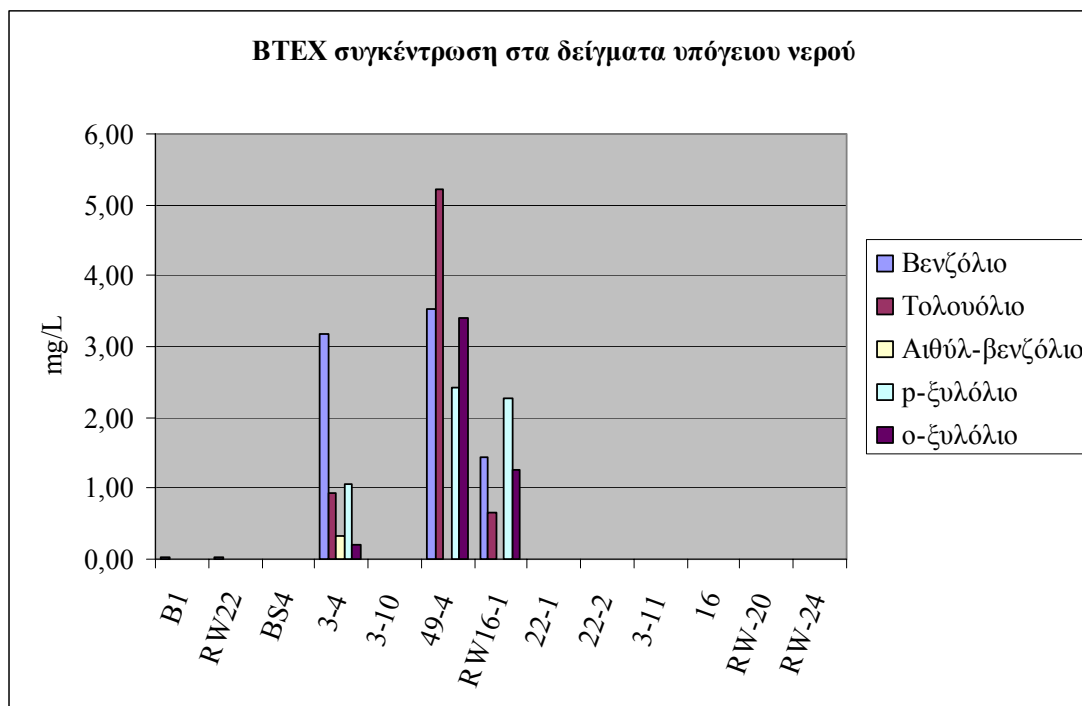
Ειδικά για την γεώτρηση RW16-1, η οποία βρίσκεται στην περιφέρεια του διυλιστηρίου, η συγκέντρωση TPH πρέπει να μελετηθεί με το χρόνο και να ελεγχθεί κατά πόσο μπορεί να οδηγήσει σε διασπορά των ρύπων έξω από τα όρια των εγκαταστάσεων του διυλιστηρίου εφόσον το υδραυλικό ύψος στην περιοχή αυτή είναι υψηλό.

Στην αξιολόγηση των αποτελεσμάτων αυτών πρέπει να ληφθεί υπ' όψη το γεγονός ότι οι γεωτρήσεις που περιέχουν μόνο νερό, δεν αντλούνται, επομένως η περιεκτικότητά τους σε TPH δεν αποδίδει την πραγματική εικόνα της διάχυσης των υδρογονανθράκων στον υπόγειο υδροφόρο του διυλιστηρίου. Επίσης πρέπει να διερευνηθεί η έκταση στην αλλαγή του ύψους του υδροφόρου ορίζοντα κατά τις εποχιακές αλλαγές και οι επιπλέον αλλαγές που μπορεί να επιφέρει στη χημική σύσταση του υπόγειου νερού. Τέλος πρέπει να ληφθεί υπ' όψη η πολύπλοκη υδρογεωλογική κατάσταση του υπεδάφους του διυλιστηρίου όπως ήδη έχει αναπτυχθεί.

7.6 Ερμηνεία αποτελεσμάτων προσδιορισμού BTEX στο υπόγειο νερό

Για την αξιολόγηση και ερμηνεία των αποτελεσμάτων του ποσοτικού προσδιορισμού των BTEX στα δείγματα του υπόγειου νερού πρέπει να ληφθούν υπ' όψη όλοι οι παράγοντες που αναφέρθηκαν στην παράγραφο 7.5. Επιπλέον πρέπει να αναφερθεί εδώ ότι κατά κανόνα τα BTEX απαντώνται στα δείγματα με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις TPH και κυρίως στα παρακάτω: 3-4, RW16-1 και 49-4 (διάγραμμα 7.5). Η υψηλές τιμές TPH και BTEX στα πηγάδια 49-4, 3-4 και RW16-1 πιθανότατα σχετίζονται με το λεπτό στρώμα ελεύθερης φάσης που εντοπίστηκε στο δείγμα κατά τη δειγματοληψία προερχόμενο από το τοπικό πλούμιο. Η κατανομή των BTEX συστατικών στο κάθε δείγμα είναι διαφορετική και συγκεκριμένα στο δείγμα 49-4 υπάρχει μεγάλη συγκέντρωση σε τολουόλιο, στο δείγμα 3-4 υπάρχει μεγάλη συγκέντρωση σε βενζόλιο και στο δείγμα RW16-1 σε p-ξυλόλιο. Επομένως τα παραπάνω δείγματα προέρχονται από διαφορετικές πηγές.

Τα χρωματογραφήματα των αναλύσεων BTEX που παρατίθενται στο Παράρτημα 2, βρίσκονται σε συμφωνία με τα ευρήματα της ανάλυσης των TPH. Τα δείγματα RW16-1 και 49-4 εμφανίζουν σημαντικές κορυφές (συστατικά) στην περιοχή του ντίζελ (C10-C25) αλλά όχι και στην περιοχή των BTEX. Τα δείγματα αυτά είχαν εμφανίσει και τις υψηλότερες συγκεντρώσεις TPH. Επίσης το δείγμα 3-4 εμφανίζει μεγάλο αριθμό συστατικών στην ίδια περιοχή ενώ η μορφή του χρωματογραφήματός του παραπέμπει σε αποδομημένο κλάσμα.



Διάγραμμα 7.5: BTEX συγκεντρώσεις στα δείγματα υπόγειου νερού

Η ύπαρξη σε ένα μεγάλο αριθμό γεωτρήσεων ελεύθερης φάσης με υψηλές περιεκτικότητες σε BTEX (βενζίνες) δημιουργεί την ανάγκη να μελετηθεί αναλυτικότερα ο τρόπος διασποράς των ρύπων στο υπέδαφος του διυλιστηρίου.

7.7 Ερμηνεία αποτελεσμάτων προσδιορισμού PAH συστατικών στο υπόγειο νερό

Τα αποτελέσματα του προσδιορισμού των PAH στα δείγματα του υπόγειου νερού, όπως και τα αντίστοιχα του προσδιορισμού των TPH και BTEX, εμφανίζουν τον υπόγειο υδροφόρο του διυλιστηρίου να έχει περιορισμένη επιβάρυνση σε αρωματικούς υδρογονάνθρακες. Φυσικά και στην κατανόηση των αποτελεσμάτων της ανάλυσης των PAH πρέπει να συνεκτιμηθούν όλοι εκείνοι οι παράγοντες που μπορεί να έχουν επηρεάσει την διασπορά των υδρογονανθράκων στον υδροφόρο ορίζοντα, όπως παρουσιάστηκαν στις παραγράφους 7.5 και 7.6.

Η εξέταση των GC-MS χρωματογραφημάτων που παρουσιάζονται στο Παράρτημα 2, οδηγεί σε συμπεράσματα που βρίσκονται σε αντιστοιχία με τα ευρήματα της μέτρησης των TPH στα δείγματα αυτά. Συγκεκριμένα στα χρωματογραφήματα των

δειγμάτων από τις γεωτρήσεις 2-4, RW16-1, BS4, RW18 και σε μικρότερο βαθμό στο 32, εμφανίζονται κορυφές (συστατικά) τα οποία είναι υδρογονάνθρακες στην περιοχή του ντίζελ. Στο δείγμα της γεώτρησης 1-1 εντοπίζονται υδρογονάνθρακες μέχρι το C16, ενώ η υπεροχή των κανονικών αλκανίων σε αυτό υποδηλώνει την ύπαρξη μη αποδομημένου ή ελαφρά αποδομημένου κλάσματος. Τέλος στο δείγμα 22-1 εντοπίζεται κορυφή η οποία ταυτοποιήθηκε στο φασματογράφο μάζας ως στοιχειακό θείο. Η μη ανίχνευση των PAH συστατικών οφείλεται στη χαμηλή διαλυτότητά τους στο νερό.

7.8 Ερμηνεία αποτελεσμάτων προσδιορισμού TPH στον εδαφικό αέρα

Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης του οξυγόνου, του διοξειδίου του άνθρακα και των εύφλεκτων υδρογονανθράκων στον εδαφικό αέρα είναι μια σημαντική παράμετρος κατά την εκτίμηση της έκτασης ενός πλουμίου προϊόντος ελεύθερης φάσης ή της ρύπανσης από πετρελαϊκούς ρυπαντές γενικότερα. Η πληροφορία αυτή χρησιμοποιείται στον εντοπισμό των ορίων του πλουμίου και στην εκτίμηση του δυναμικού της βιοαποδόμησης των υπολειμματικών καυσίμων στην ακόρεστη ζώνη. Τα μειωμένα επίπεδα οξυγόνου και τα αυξημένα επίπεδα διοξειδίου του άνθρακα στον εδαφικό αέρα υποδεικνύουν την αερόβια βιοαποδόμηση των πετρελαϊκών υδρογονανθράκων στην ακόρεστη ζώνη. Γενικά ο εδαφικός αέρας που περιέχει υψηλές τιμές TPH είναι βαρύτερος από το συνηθισμένο εδαφικό αέρα και εντοπίζεται στη ζώνη τριχοειδών φαινομένων και/ή κοντά στην πηγή διαρροής.

Τα αποτελέσματα της ανάλυσης του εδαφικού αέρα υποδεικνύουν τον υψηλό κίνδυνο της ρύπανσης που υπάρχει δεδομένης της σχετικά υψηλής κινητικότητας του στο έδαφος. Ο κίνδυνος έκρηξης ενός εύφλεκτου μίγματος εξαρτάται από τα παρακάτω κριτήρια:

- Τα όρια έκρηξης
- Τα όρια της συγκέντρωσης οξυγόνου
- Τη θερμοκρασία
- Την πίεση
- Άλλες αέρια συστατικά που περευρίσκονται

Τα όρια έκρηξης διαφόρων συστατικών είναι διαθέσιμα αλλά τα υπόλοιπα κριτήρια πρέπει να μετρηθούν στο πεδίο κάτω από σταθερές συνθήκες. Όσον αφορά τα όρια έκρηξης των ατμών που προέρχονται από τα πτητικά κλάσματα των ρυπαντών υπάρχει ο διαχωρισμός του κατώτερου ορίου έκρηξης και του ανώτερου ορίου έκρηξης. Μεταξύ αυτών των ορίων ένα μίγμα αερίων συστατικών εκρήγνυται όταν πυροδοτηθεί. Κάτω από το κατώτερο όριο έκρηξης η συγκέντρωση των αερίων είναι χαμηλή για να προκαλέσει έκρηξη παρουσία σπινθήρα και πάνω από το ανώτερο όριο έκρηξης η συγκέντρωση των αερίων είναι πολύ μεγάλη και η ποσότητα του αέρα δεν είναι επαρκής για ανάφλεξη (Γιδαράκος, 2004). Τυπικά όρια έκρηξης για κλάσματα βενζίνης και ντίζελ είναι:

- Κατώτερο όριο έκρηξης: 0,6% κ.ό.
- Ανώτερο όριο έκρηξης :6% κ.ό.

Μεταφέροντας τα όρια αυτά σε συγκεντρώσεις TPH στον εδαφικό αέρα σε g/m^3 είναι 34,2 g/m^3 για το κατώτερο όριο έκρηξης και 34234,2 g/m^3 για το ανώτερο όριο έκρηξης βασιζόμενοι σε ένα μίγμα οκτανίου με μοριακό βάρος 114 g/mol . Με βάση την παραπάνω υπόθεση η συγκέντρωση TPH των δειγμάτων από τα πηγάδια MP4, BS11, MP5, MP7, 19A-5, 19A-6, MW2-1, MW2-2, MP8 βρίσκεται μεταξύ των ορίων έκρηξης. Αυτό σημαίνει ότι 9 από τα 14 δείγματα (64,2%) επιδεικνύουν έναν υψηλό κίνδυνο δημιουργίας έκρηξης με βάση την προσδιοριζόμενη τιμή TPH. Πρακτικά σε όλες τις περιοχές δειγματοληψίας με εξαίρεση την νοτιοανατολική περιοχή του διωλιστηρίου μετρήθηκαν υψηλές συγκεντρώσεις υδρογονανθράκων στον εδαφικό αέρα.

7.9 Ερμηνεία αποτελεσμάτων προσδιορισμού TPH στο έδαφος

Ο μικρός αριθμός των δειγμάτων δεν επιτρέπει την γενίκευση των αποτελεσμάτων των αναλύσεων αυτών στον χώρο του διωλιστηρίου. Για τα συγκεκριμένα δείγματα παρατηρείται γενικά αύξηση της συγκέντρωσης των υδρογονανθράκων με το βάθος. Τα εδαφικά δείγματα της γεώτρησης 22-2 και εντονότερα της γεώτρησης 22-1 ήταν έντονα επιβαρημένα με οργανικό υλικό από τον γεωτρητικό πολφό. Στα χρωματογραφήματα των δειγμάτων αυτών, το οργανικό περιεχόμενο του πολφού αντιστοιχεί στις μεγάλες κορυφές που εκλούνται μέχρι τα 15 min. Το υλικό αυτό ταυτοποιήθηκε στον φασματογράφο μάζας σαν λιπαρές αλκοόλες και επιβεβαιώθηκε

η ύπαρξή του στον πολφό των γεωτρήσεων σε επικοινωνία με την εταιρεία που διενήργησε τις γεωτρήσεις. Αν και τα συστατικά αυτά αφαιρέθηκαν από τον υπολογισμό των TPH στα δείγματα, είναι άγνωστο πόσο επηρεάζουν την ακρίβεια του προσδιορισμού, δεδομένου ότι μπορεί να καλύπτουν μικρότερες κορυφές υδρογονανθράκων. Η εξέταση των χρωματογραφημάτων των δειγμάτων από τις γεωτρήσεις 22-1 και 22-2 αναδεικνύει μία σχετικά όμοια μορφή αποδομημένου πετρελαίου στα βάθη κάτω από τα δύο μέτρα. Επίσης στο βάθος των 6 μέτρων ανιχνεύεται μία κοινή και για τις δύο γεωτρήσεις μορφή βαρέως κλάσματος (>C25) με έντονη παρουσία κανονικών αλκανίων. Αν δεν πρόκειται για επιμόλυνση από λιπαντικό που χρησιμοποιήθηκε κατά την διάνοιξη της γεώτρησης, πρέπει να αποδοθεί σε μη αποδομημένο “φρέσκο” κλάσμα από την παραγωγή του διυλιστηρίου. Τα δείγματα της γεώτρησης P87 είναι σχετικά ελεύθερα από υλικά του γεωτρητικού πολφού. Τα χρωματογραφήματα δείχνουν σημαντική επιβάρυνση του εδάφους από αποδομημένο πετρελαϊκό κλάσμα στο βάθος των 6m.

Οι πετρελαϊκοί υδρογονάνθρακες οι οποίοι συναντώνται στα δείγματα εδάφους είναι κυρίως κορεσμένοι αλειφατικοί υδρογονάνθρακες, οι οποίοι ανήκουν στην κατηγορία των επικίνδυνων ρυπαντών για το υπόγειο νερό. Με βάση τη χαμηλότερη πυκνότητά τους από το νερό ($0,7 < 1 \text{ g/ml}$) αυτοί οι υδρογονάνθρακες θα συσσωρευτούν πάνω στον υδροφόρο ορίζοντα επηρεάζοντας την οσμή, το χρώμα και τη γεύση του πόσιμου νερού. Σύμφωνα με τη μοριακή δομή τους τα συστατικά αυτά έχουν χαμηλή διαλυτότητα στο νερό αλλά είναι εξαιρετικά πτητικά. Και οι δύο παράγοντες μειώνονται με την αύξηση του μοριακού βάρους των κλασμάτων. Επειδή τα εδαφικά δείγματα ήταν σε γενικές γραμμές αμμώδη όσον αφορά την κοκκομετρία τους θεωρείται ότι ευνοούν τη διήθηση των πετρελαϊκών υδρογονανθράκων σε μεγαλύτερα βάθη. Στην περίπτωση ύπαρξης λεπτόκκοκου εδαφικού υλικού η μετακίνηση των ρυπαντών ευνοείται όχι σε κάθετη αλλά σε οριζόντια διεύθυνση. Η περιεκτικότητα του εδάφους σε οργανικό άνθρακα δεν μετρήθηκε με αποτέλεσμα να μην είναι εύκολη η προσέγγιση του βαθμού προσρόφησης των ρυπαντών σε αυτό. Οι συγκεντρώσεις TPH που προσδιορίστηκαν ήταν σε χαμηλά έως μέτρια επίπεδα με βάση το εύρος τιμών συγκεντρώσεων ($300\text{-}5,000 \text{ mg/kg}$), οι οποίες επιδιώκονται κατά τον καθαρισμό εδαφών από πετρελαϊκούς ρυπαντές. Οι διακυμάνσεις του υδροφόρου ορίζοντα κατά τις εποχιακές εναλλαγές πιθανότατα έχουν σαν αποτέλεσμα τη

δημιουργία μιας ευρύτερης περιοχής ρύπανσης με υψηλές ποσότητες υδρογονανθράκων.

8. ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΗΣ ΥΠΑΡΧΟΥΣΑΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

8.1 Αξιολόγηση της επικινδυνότητας της υπάρχουσας κατάστασης ρύπανσης

Η τιμή TPH αποτελεί ένα χρήσιμο δείκτη της ρύπανσης από πετρελαϊκούς υδρογονάνθρακες αλλά είναι περιορισμένης εφαρμογής στην αποτίμηση της επικινδυνότητας δεδομένου ότι δίνει τη συγκέντρωση ενός μίγματος συστατικών των οποίων δεν καθορίζεται η φύση άρα και η τοξικότητα. Η αξιολόγηση της επικινδυνότητας για την ανθρώπινη υγεία όσον αφορά τη ρύπανση από πετρελαϊκούς υδρογονάνθρακες πραγματοποιείται με την καταγραφή των ιδιαίτερα γνωστών για την τοξικότητά τους συστατικών όπως είναι το βενζόλιο και άλλοι μονοαρωματικοί υδρογονάνθρακες αλλά και των πολυαρωματικών υδρογονανθράκων. Μια από τις αρμόδιες αρχές θέσπισης των ορίων TPH για την προστασία της ανθρώπινης υγείας είναι η TPHCWG (TPH Criteria Working Group, 1999). Τα κριτήρια αυτά έχουν υπολογιστεί για μεμονωμένα πετρελαϊκά προϊόντα και για το λόγο αυτό δεν παρατίθενται. Σε συνδυασμό όμως με τα κριτήρια ποιότητας και τους κανονισμούς που θέτει η Wyoming Water Quality Rules and Regulations (<http://soswy.state.wy.us/RULES/4475.pdf>) και η EPA (http://www.epa.gov/Arkansas/6pd/rcra_c/pd-n/screen.htm) παρουσιάζονται τα κριτήρια αποδοχής καθαρισμού υπόγειου νερού και εδάφους στον πίνακα 8.1 παρακάτω για συγκεκριμένες ομάδες υδρογονανθράκων και για βιομηχανική χρήση:

Πίνακας 8.1: Αποδεκτές τιμές συγκέντρωσης TPH πετρελαϊκών ρυπαντών στο υπόγειο νερό και το έδαφος ύστερα από διαδικασίες καθαρισμού

	TPH στο πόσιμο νερό (mg/L)	TPH στο έδαφος (mg/kg)
C ₆ -C ₁₀ (GRO)	1.0	500
C ₁₀ -C ₃₂ (DRO)	1.1	2.500

Επομένως τα δείγματα υπόγειου νερού απαιτούν περαιτέρω επεξεργασία για να πλησιάσουν τις παραπάνω τιμές ενώ τα δείγματα εδάφους δείχνουν να είναι μέσα στις προτεινόμενες τιμές.

Τα κριτήρια αποδοχής επιβάρυνσης του εδάφους με πετρελαϊκούς ρυπαντές για εργαζόμενους σε εργασίες εκσκαφής βασίζονται στην επαφή του δέρματος με τους

ρυπαντές και τη εισπνοή αυτών. Οι τιμές αυτές υπολογίστηκαν για εργασία διάρκειας 8 ωρών σε πενθήμερη βάση και για αμμώδη εδάφη σαν αυτά που συναντώνται στο υπέδαφος του διυλιστηρίου που μελετήθηκε και δίνονται στον Πίνακα 8.2 παρακάτω (Ministry for the Environment of New Zealand, 1999, appendix 4K):

Πίνακας 8.2: Αποδεκτές τιμές συγκέντρωσης πετρελαϊκών ρυπαντών για το έδαφος προκειμένου να προστατευτούν εργάτες εκσκαφών

Ρυπαντής	Αποδεκτή τιμή συγκέντρωσης (mg/Kg)
C ₇ -C ₉	120
C ₁₀ -C ₁₄	6,500
C ₁₅ -C ₃₆	-

Συγκρίνοντας τα παραπάνω όρια με τις τιμές TPH που μετρήθηκαν παρατηρούμε ότι βρίσκονται σε χαμηλότερα επίπεδα από αυτές αλλά εξακολουθούν να επιδεικνύουν την επιβάρυνση του εδάφους από πετρελαϊκούς ρυπαντές.

Στον Πίνακα 8.3 παρουσιάζονται τα κριτήρια αποδοχής επιβάρυνσης του εδαφικού αέρα με πετρελαϊκούς ρυπαντές για βάθος ενός μέτρου και για αμμώδη εδάφη (Ministry for the Environment of New Zealand, 1999, appendix 4J):

Πίνακας 8.3: Αποδεκτές τιμές συγκέντρωσης πετρελαϊκών ρυπαντών για τον εδαφικό αέρα σε βάθος 1 μέτρο

Ρυπαντής	Αποδεκτή τιμή συγκέντρωσης (mg/m ³)
C ₇ -C ₉	3990
C ₁₀ -C ₁₄	344
C ₁₅ -C ₃₆	2190

Συγκρίνοντας τα παραπάνω όρια με τις τιμές TPH που μετρήθηκαν παρατηρούμε ότι σε μερικά πηγάδια βρίσκονται σε υψηλότερα επίπεδα αλλά πρέπει να σημειωθεί ότι το βάθος δειγματοληψίας ήταν μεγαλύτερο από ένα μέτρο. Το πρόβλημα με τα πτητικά συστατικά ίσως αποτελεί αυτή τη στιγμή το σημαντικότερο πρόβλημα το οποίο πρέπει άμεσα να αντιμετωπιστεί στο χώρο του διυλιστηρίου.

8.2 Χρήσιμα κριτήρια τοξικότητας

Η διαρροή πετρελαίου στο περιβάλλον προκαλεί οικολογικά προβλήματα, προβλήματα στην ανθρώπινη υγεία, ρύπανση του εδάφους, του επιφανειακού και του υπόγειου νερού. Η αποτίμηση της ρύπανσης είναι δύσκολη υπόθεση δεδομένου ότι οι πετρελαϊκοί υδρογονάνθρακες αλλάζουν σύσταση και κατανομή όταν ελευθερωθούν στο περιβάλλον. Η μεταφορά των ρυπαντών όπως αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 2 είναι συνάρτηση των χημικών και φυσικών ιδιοτήτων τους. Για παράδειγμα ένα ελαφρύ πετρελαϊκό κλάσμα είναι ευκίνητο και εύκολα αποδομήσιμο. Έτσι τοξικολογικά δεδομένα αξιοποιούνται συνήθως για την αποτίμηση της ρύπανσης μιας πρόσφατης διαρροής και όχι μιας διαρροής που έχει συμβεί παλιά. Η κατανόηση του δυναμικού έκθεσης σε πετρελαϊκούς ρυπαντές αποτελεί ένα κρίσιμο βήμα στην αξιολόγηση του κινδύνου. Η TPHCWG ανέπτυξε κριτήρια τοξικότητας συγκεντρώνοντας στοιχεία τοξικότητας από μελέτες πετρελαϊκών μιγμάτων, συγκεκριμένων πετρελαϊκών συστατικών αλλά και προϊόντων. Έτσι αναπτύχθηκαν δείκτες που αφορούν τη συγκέντρωση αναφοράς (RfCs-Reference Concentrations) και τη δόση αναφοράς (RfDs-Reference Doses) για πετρελαϊκά κλάσματα με βάση τον ισοδύναμο αριθμό ανθράκων, τα οποία παρουσιάζονται στον πίνακα 8.4 (TPH Criteria Working Group, 1999).

Πίνακας 8.4: Κριτήρια τοξικότητας για τα πετρελαϊκά κλάσματα σύμφωνα με την TPHCWG

Ισοδύναμος αριθμός ανθράκων (EC)	RfD (mg/kg/d)	RfC (mg/m ³)	Επίδραση στον οργανισμό
5-8 (αλειφατικό κλάσμα)	5,0	18,4	Τοξικότητα στα νεφρά, στο ήπαρ, και στα νεύρα αν το >53% είναι εξάνιο
8-16 (αλειφατικό κλάσμα)	0,1	1,0	Αλλαγές στο ήπαρ και στο αίμα
16-35 (αλειφατικό κλάσμα)	2,0	Μη διαθέσιμη	Προβλήματα στο ήπαρ και πλεγές
5-7 (αρωματικό κλάσμα)	0,002	0,009	-
7-8 (αρωματικό κλάσμα)	0,2	0,4	Τοξικότητα στα νεφρά και στο ήπαρ
8-16 (αρωματικό κλάσμα)	0,04	0,2	Μείωση του σωματικού βάρους
16-35(αρωματικό κλάσμα)	0,03	Μη διαθέσιμη	Τοξικότητα στα νεφρά

8.3 Συμπεράσματα-Προτάσεις

Τα αποτελέσματα των αναλύσεων της ελεύθερης ελαιώδους φάσης, του υπόγειου νερού, του εδαφικού αέρα και του εδάφους που παρουσιάζονται στην παρούσα μελέτη, περιγράφουν λεπτομερώς την υφιστάμενη – τουλάχιστον κατά την περίοδο της δειγματοληψίας – διασπορά των πετρελαϊκών υδρογονανθράκων στο υπέδαφος του διυλιστηρίου. Συνοπτικά τα κύρια συμπεράσματα έχουν ως ακολούθως:

1. Ένα μεγάλο τμήμα του υπεδάφους του διυλιστηρίου καλύπτεται από στρώμα ελαιώδους φάσης το οποίο αποτελεί κλάσμα ελαφρών υδρογονανθράκων και η σύστασή του παραπέμπει σε μίγματα βενζίνης. Το κλάσμα αυτό επιμολύνεται τοπικά από βαρύτερα συστατικά (ντίζελ ή jet fuel). Σε συγκεκριμένες περιοχές του διυλιστηρίου ανιχνεύονται δείγματα που παραπέμπουν σε αργό πετρέλαιο διαφορετικού βαθμού αποδόμησης.
2. Ο υπόγειος υδροφορέας, τουλάχιστον στις περιοχές των γεωτρήσεων που δεν εμφανίζουν ελεύθερη φάση, παρουσιάζει σχετικά υψηλή επιβάρυνση από πετρελαϊκά συστατικά. Το νερό από το πηγάδι 49-4 είναι επιβαρυνμένο με BTEX συστατικά από τους ρυπαντές (reformate) που συναντούνται στην περιοχή. Επιπλέον το νερό από τα πηγάδια RW16-1 και 3-4 είναι επίσης επιβαρυνμένο με BTEX συστατικά από τους ρυπαντές (βενζίνες) που συναντούνται στην ελεύθερη φάση στη γύρω περιοχή.
3. Ο εδαφικός αέρας είναι επιβαρυνμένος σε μεγάλο βαθμό με ατμούς πτητικών υδρογονανθράκων.
4. Το έδαφος δεν είναι ιδιαίτερα επιβαρυνμένο αλλά δεδομένου ότι αποτελεί τη δίοδο των ρυπαντών στο υπόγειο νερό πρέπει η μελέτη του να είναι συστηματική.

Με βάση τα ευρήματα της παρούσας μελέτης αναδεικνύεται μία σειρά από παράγοντες οι οποίοι δεν έχουν ακόμη μελετηθεί πλήρως και οι οποίοι πρέπει να αποτελέσουν το αντικείμενο της περαιτέρω έρευνας. Οι κυριότεροι εξ αυτών είναι οι παρακάτω:

Η αποτύπωση της σύστασης της ελαιώδους φάσης, όπως πραγματοποιήθηκε στην παρούσα μελέτη, δίδει την δυνατότητα μονοσήμαντης συσχέτισης ανάμεσα σε διαφορετικές γεωτρήσεις. Επομένως πρέπει να χρησιμοποιηθεί και στο μέλλον με στόχο τον προσδιορισμό των πηγών ρύπανσης – διαρροών στο διυλιστήριο. Αυτό απαιτεί την δειγματοληψία των γεωτρήσεων ελαιώδους φάσης σε τακτά χρονικά διαστήματα, ώστε να διαπιστωθεί η σταθερότητα ή όχι της σύστασης των περιεχομένων ρυπαντών, άρα και των πηγών ρύπανσης. Η συστηματική δειγματοληψία και ανάλυση μπορεί να οδηγήσει στον έγκαιρο προσδιορισμό νέων διαρροών, όπως έδειξε η παρούσα μελέτη σε γεωτρήσεις από τις οποίες ελήφθησαν επαναληπτικά δείγματα. Στην διαδικασία των νέων αυτών αναλύσεων πρέπει να απαντηθούν ερωτήματα όπως: είναι κοινή η προέλευση του ελαφρού κλάσματος για όλο το διυλιστήριο, από ποιο σημείο προέρχεται η επιμόλυνση με τα βαρύτερα κλάσματα, τα αποδομημένα κλάσματα που ανιχνεύονται προέρχονται από παλαιότερη διαρροή κ.λ.π. Ιδιαίτερη σημασία πρέπει να δοθεί στις περιφερειακές γεωτρήσεις που εμφανίζουν ελεύθερη φάση ώστε η ρύπανση να μη διαφύγει έξω από τα όρια του διυλιστηρίου.

Παράλληλα πρέπει να συνεχιστεί η παρακολούθηση των γεωτρήσεων νερού και να μελετηθεί σχολαστικά το υδρογεωλογικό υπόβαθρο των εγκαταστάσεων. Η δειγματοληψία και η παρακολούθησή των πηγαδιών νερού πρέπει να συνδυαστεί με τεστ ανάκτησης (bail down tests), ώστε να διαπιστωθεί ο ενεργός χώρος αποστράγγισης και ο ρυθμός ανατροφοδότησής των. Η ανάλυση δειγμάτων εδάφους από διαφορετικά βάθη επίσης θα συμβάλλει στην κατανόηση της διασποράς του μετώπου των ρυπαντών και την μετακίνηση του υδροφόρου ορίζοντα λόγω των εποχιακών μεταβολών.

Το νέο αυτό πρόγραμμα δειγματοληψίας και ανάλυσης πρέπει να είναι ευέλικτο, να διαμορφώνεται ανάλογα με τα ευρήματα της κάθε φάσης και να προσαρμόζεται στις ανάγκες των εργασιών απορρύπανσης.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΕΛΛΗΝΙΚΗ:

Αντωνόπουλος, Β., *Ποιότητα και Ρύπανση Υπόγειων Νερών*, Εκδόσεις ΖΗΤΗ, Διορθωμένη ανατύπωση, Θεσσαλονίκη, 2003

Βουλγαρόπουλος, Α.Ν., Ζαχαριάδης, Γ.Α., Στρατής, Ι.Α., *Ποσοτική Χημική Ανάλυση*, Εκδόσεις ΖΗΤΗ, 2^η έκδοση, Θεσσαλονίκη, 1999

Βουρδιάς, Ε.Α., *Εξυγίανση Εδαφών και Υπόγειων Υδάτων από Επικίνδυνα Απόβλητα*, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Ξάνθη, 2000

Βουρδιάς, Ε.Α., *Διαχείριση Επικίνδυνων Αποβλήτων*, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Ξάνθη, 2001

Γιδαράκος, Ε., *Τεχνολογίες εξυγίανσης εδαφών και υπόγειων νερών*, Πανεπιστημιακές σημειώσεις, Πολυτεχνείο Κρήτης, Κρήτη, 2003

Γιδαράκος, Ε., *Διάθεση και επεξεργασία τοξικών και επικίνδυνων αποβλήτων*, Πανεπιστημιακές σημειώσεις, Πολυτεχνείο Κρήτης, Κρήτη, 2004

Κελεπερτζής, Α.Ε., *Εφαρμοσμένη γεωχημεία*, Εκδοτικός όμιλος ΙΩΝ, Μακεδονικές εκδόσεις, Περιστέρι Αθήνα, 2000

Κουργιαντάκης, Μ., Πασαδάκης, Ν., Βαρότσης, Ν., 2001, *Εκτίμηση της ρύπανσης εδάφους από πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες σε περιοχή εργοστασίου εμποτισμού ξυλείας*, 3^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Αθήνα

Πασαδάκης, Ν., *Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός ενεργειακών πρώτων υλών*, Πανεπιστημιακές σημειώσεις, Πολυτεχνείο Κρήτης, Κρήτη, 2000

Σταθερόπουλος, Μ., Παππά, Α., *Χημειομετρία*, Θέματα Σύγχρονης Αναλυτικής Χημείας, ΕΜΠ, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Αθήνα, 1998

ΕΕΝΗ:

Alimi, H., 1993, *Characterizing Petroleum Contaminants in Soil and Water and Identifying Source of Escaped Petroleum Product*, Hydro Vision/GRA, vol.2, 1, Spring issue

Alpendurada, Maria de Fatima, 2000, *Solid-phase microextraction: a promising technique for sample preparation in environmental analysis*, Journal of Chromatography A, 889, 3-14

API, 1996, *A Guide to the assessment and remediation of petroleum releases*, 3rd edition, API publications 1628, Washington, DC

Arambarri, I., Lasa, M., Garcia, R., Millan, E., *Determination of fuel diakyl ethers and BTEX in water using headspace solid-phase microextraction and gas chromatography-flame ionization detection*, Journal of Chromatography A, 1033, 193-203

ASTM Method D5186-91, 1995, in Annual book of ASTM Standards, Vol. 05.03, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA

ASTM Method 3414, 1995, in Annual book of ASTM Standards, Vol. 11.02, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA

ASTM Method D-3650, 1997, in Annual book of ASTM Standards, Vol. 11.02, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA

Atlas, R.M., 1984, *Petroleum Microbiology*, MacMillan: New York

Bedient, P.B., Hanadi, S.R., Charles, J.N., *Groundwater Contamination: Transport and Remediation*, Prentice Hall, New Jersey, 1994

Boehm, P.D., Douglas, G.S., Burns, W.A., Mankiewicz, P.J., Page, D.S. and Bence, A.E., 1997, *Application of petroleum hydrocarbon chemical fingerprinting and*

allocation techniques after the Exxon Valdez oil spill, Marine Pollution Bulletin, Vol.34, No.8, pp. 599-613

Boehm, P.D., Fiest, D.L., Mackay, D., Paterson, S., 1982, *Physical chemical weathering of petroleum hydrocarbons from the Ixtoc I blowout: Chemical measurements and a weathering model*, Environ. Sci. Technol., 16, 498-505

Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 *on quality of water indented for human consumption*, Official Journal L330,5/12/1998, 0032-0054

De Jonge, H., Freijer, J.I., Verstraten, J.M., Westerveld, J., Van der Wielen, F.W., M., 1997, *Relation between bioavailability and fuel oil hydrocarbon composition in contaminated soils*, Environ. Sci. Technol., 31, 771-775

Domenico and Schwartz, 1990, *Physical and Chemical Hydrogeology*, John Wiley and Sons, Inc

Dron, J., Garcia, R., Millan, E., 2002, *Optimization of headspace solid-phase microextraction by means of an experimental design for the determination of methyl tert-butyl ether in water by gas chromatography-flame ionization detection*, Journal of Chromatography A, 963, 259-264

Eisert, R., Levsen, K., 1996, *Solid-phase microextraction coupled to gas chromatography: a new method for the analysis of organics in water*, Journal of Chromatography A, 733, 143-157

Etkin, D.S., 1999, *Historical Overview of Oil Spills from all sources (1960-1998)*, #169, International Oil Spill Conference

Fargo, Cathia H.; *The biodegradation potential of methanol, benzene, and m-xylene in a saturated subsurface environment*, Virginia Tech, 1993

Fetter, C.W., *Contaminant Hydrogeology*, Second Edition, Upper Saddle River, New Jersey, Prentice Hall, 1999

Florez Menendez, J.C., Fernandez Sanchez, M.L., Sanchez Uria, J.E., Fernandez Martinez, E., Sanz-Medel, A., 2000, *Static headspace, solid-phase microextraction and headspace solid-phase microextraction for BTEX determination in aqueous samples by gas chromatography*, Analytica Chimica Acta, 415, 9-20

GreenKorn, R.A., *Flow Phenomena in Porous Media*, Marcel Dekker, New York, 1983

Gorecki, T., Yu, X., Pawliszyn, J., 1999, *Theory of analyte extraction by selected porous polymer fibers*, The Analyst, 124, 643-649

Gustafson, J.B., Tell, G.J., Orem, D., 1997, *Selection of Representative TPH Fractions Based on Fate and Transport Considerations*, TPH Criteria Working Group Series, Amherst Scientific Publishers, Massachusetts USA

Jones, D.S., *Elements of petroleum processing*, John Wiley & Sons Ltd, West Sussex, 1995

Kalabokas, P.D., Hatzianestis, J., Bartzis, J.G., Papagiannakopoulos, P., 2001, *Atmospheric concentrations of saturated and aromatic hydrocarbons around a Greek oil refinery*, Atmospheric Environment, 35, 2545-2555

Kanellopoulou, G., Pasadakis N., Gidarakos, E., 2004 *Fingerprinting of oil-spills in a petroleum refinery using Gel Permeation Chromatography (GPC) and Principal Component Analysis*, 1st International Conference, Advances in Mineral Resources Management and Environmental Geotechnology, Chania, Greece, p. 589.

Kaplan, I.R., Lu, S.T., Lee, Alimi, H., MacMurphey, J., 2001, *Fingerprinting of high boiling hydrocarbon fuels, asphalts and lubricants*, Environmental Forensics, 2, 231-248

- Kaplan, I.R., Gaplenrin, Y., Lu, S.T., Lee, R.P., 1997, *Forensic environmental geochemistry: Differentiation of fuel types, their sources and release time*, Org. Geochem, 27, 289-317
- Kennicutt, M.C., Wade, T.L., Presley, B.J., Requejo, A.G., Brooks, J.M., Denoux, G.J., 1994, *Sediment contaminants in Casco Bay, Maine:inventories, sources,and potential for biological impact*, Environ. Sci. Technol. 28, 1-15
- Krahn, M.M., Ylitalo, G.M., Buzitis, J., Chan, S.L., Varanasi, U., 1993, *Rapid high-performance liquid chromatographic methods that screen for aromatic compounds in environmental samples*, Journal of Chromatography A, 642, 15-32
- Lavine, B.K., 1992, *Multivariate pattern recognition : Multivariate Pattern Recognition in Chemometrics Illustrated by Case Studies (Data Handling in Science and Technology, Vol. 9)*, edited by Richard G. Brereton, Elsevier, Amsterdam
- Lince, D.P., Wilson, L.R., Carlson, G.A., Bucciferro, A., 2001, *Effects of gasoline formulation on methyl tert-butyl ether (MTBE). Contamination in private wells near gasoline stations*, Environ. Sci. Technol., 35, 1050-1053
- Lord, H., Pawliszyn, J., 2000, *Evolution of solid-phase microextraction technology*, Journal of Chromatography A, 885, 153-193
- MacMurry, απόδοση στα ελληνικά Βάρβογλης Α., 1999, Οργανική Χημεία, Τόμος Ι, Πανεπιστημιακές εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο
- Manoli, E., Samara, C., 1999, *Polycyclic aromatic hydrocarbon in natural waters: sources, occurrence and analysis*, Trends in Analytical Chemistry, 18, 417-428
- Mansuy, L., Philp, P., Allen, J., 1997, *Source identification of oil spills based on the isotopic composition of individual components in weathered oil samples*, Environ. Sci. Technol., 31, 3417-3425

Matisova, E., Medvedova, M., Vraniakova, J., Simon, P., 2002, *Optimisation of solid-phase microextraction of volatiles*, Journal of Chromatography A, 960, 159-164

Mester, Z., Sturgeon, R., Pawliszyn, J., 2001, *Solid phase microextraction as a tool for trace element speciation*, Spectrochimica Acta Part B, 56, 233-260

Ministry for the Environment of New Zealand, 1999, *Guidelines for the assessment and management of petroleum hydrocarbon contaminated sites in New Zealand*, Appendix 4M-Phase Partitioning Relationships, 1-4

Ministry for the Environment of New Zealand, 1999, *Guidelines for the assessment and management of petroleum hydrocarbon contaminated sites in New Zealand*, Appendix 4K-Soil Acceptance Criteria for Excavation Workers

Ministry for the Environment of New Zealand, 1999, *Guidelines for the assessment and management of petroleum hydrocarbon contaminated sites in New Zealand*, Appendix 4J-Soil Gas Acceptance Criteria for the Protection of Indoor Air Quality

Nadim, F., Hoag, G.E., Liu, S., Carley, R.J., Zack, P., 2000, *Detection and remediation of soil and aquifer systems contaminated with petroleum products:an overview*, Journal of petroleum Science and Engineering, 26, 169-178

National Primry Drinking Water Standards, U. S. Environmental Protection Agency, Office of Water, Feb. 1994

Ostler, N.K., Holley, P.K., *Sampling and Analysis*, Upper Saddle River, New Jersey, Prentice Hall, 1997

Pasadakis, N., Xekoukoulotakis, N., *Gas chromatographic analysis of crude oils with thermal extraction sampling*, submitted in Fuel 2004

Peters, K.E. and Moldowan, J.M., 1993, *The biomarkers guide*, Engelwood Cliffs, NJ, Prentice-Hall, 363

Ruyken, M.M.A., Pijpers, F.W., 1987, *Identification of oil spills in harbours by means of pattern recognition*, Anal. Chim. Acta., 194, 25-35

Rosell, M., Lacorte, S., Ginebrera, A., Barcelo, D., 2003, *Simultaneous determination of methyl-tert-butyl ether and its degradation products, other gasoline oxygenates and benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes in Catalanian groundwater by purge and trap-gas chromatography-mass spectrometry*, J. of Chromatography A, 995, 171-184

Santos, F.J., Galceran, M.T., 2002, *The application of gas chromatography to environmental analysis*, Trends in analytical chemistry, 21, 9+10, 672-685

Testa, S.M., Winegardner, D.L., *Restoration of Petroleum-Contaminated Aquifers*, Chapter 3: Geochemistry of Petroleum Hydrocarbons, Lewis Publishers, INC, 1991
Tindall, J.A., Kunkel, J.R., *Unsaturated Zone Hydrology for Scientists and Engineers*, Prentice Hall, 1999

Tissot, B.P., Welte, D.H., 1984, *Petroleum Formation and Occurrence*, Springer-Verlag, New York, 699

TPH Criteria Working Group Series, 1999, *Human Health Risk-Based Evaluation of Petroleum Release Sites: Implementing the Working Group Approach*, Edited by Vorhees, D.J., Weisman, W.H., Gustafon, J.B., Amherst Scientific Publishers, Massachusetts USA, Volume 5

TPH Criteria Working Group Series, 1998, *Analysis of Petroleum Hydrocarbon in Environmental Media*, Edited by Weisman W, Amherst Scientific Publishers, Massachusetts USA, Volume 1

Tomos, V., Anufantaki, K., Pasadakis, N., Varotsis, N., 2000, *Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in oil contaminated soil*, Fifth International Conference on Environmental Pollution, Thessaloniki, Greece, , p. 269-274.

US EPA, 1988, 40 CFR, Part 280, Technical Standards and Corrective action requirements for owners and operations of Underground Storage Tanks

US EPA, 1994, Don't wait until 1998: Spill, Overfill and Corrosion Protection For Underground Storage Tanks

US EPA, 1995, Straight talk on tanks: Leak Detection Methods for Petroleum Underground Storage Tanks and Piping

US EPA, Method 9071, 1986, Test methods for evaluating solid wastes, SW-846, Washington, DC, Revision 2, 3rd ed., 1992

Varotsis, N., Pasadakis, N. 1995, *An Integrated Method for the Gas Chromatographic Analysis of Natural Gases and Liquid Petroleum Mixtures*, Chimika Chronika, New Series, 25, 287-300

Verschueren, Karel; Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals, Van Nostrand Reinhold, 1983

Wang, Z.D., Fingas, M., 1995, *Differentiation of the source of spilled oil and monitoring of the oil weathering process using gas chromatography-mass spectrometry*, J. of Chromatography A, 712, 321-343

Wang, Z.D., Fingas, M., 1997, *Developments in the analysis of petroleum hydrocarbons in oils, petroleum products and oil- spill-related environmental samples by gas chromatography*, J. of Chromatography A, 774, 51-78

Wang, Z.D., Fingas, M., Landriault, M., Sigouin, L., Castle, B., Hostetter, D., Zahng, D., Spencer, B., 1998, *Identification and linkage of tarballs from the coasts of Vancouver island and Northern California using GC-MS and isotope techniques*, J. High Resolut. Chromatogr., 21, 383-395

Wang, Z., Fingas, M., Page, D.S., 1999, *Oil Spill Identification*, J. of Chromatography A, 843, 369-411

Weber, Jr., W.J., *Physicochemical processes for water quality control*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1972

Zemo, d., Bruya, J., Graf, T., 1995, *The application of petroleum hydrocarbon fingerprint characterization in site investigation and remediation*. GW. Monitor. and remediation, Vol. 14, pp. 147-156

Zhang, L., Torsten, C.S., Stefan, B.H., Berg, M., 2002, *Simultaneous determination of fuel oxygenates and BTEX using direct aqueous injection gas chromatography mass spectrometry (DAI-GC/MS)*, Environ. Sci. Technol., 36, 2054-2059

Zhang, Z., Pawliszyn, J., 1993, *Headspace solid-phase microextraction*, Anal. Chem. 65,1843-1852

Zoonen, P., Hoogerbrugge, R., Gort, S.M., Wiel, H.J., Klooster, H.A., 1999, *Some practical examples of method validation in the analytical laboratory*, Trends in Analytical Chemistry, Vol. 18, Nos. 9+10, p. 584-593

ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ:

http://www.soilgassurveys.com/main/about_soil_gas_samp.html

<http://chrom.tutms.tut.ac.jp/JINNO/DATABASE>

<http://www.environmental-research.com/publications/statistics.htm>

http://en.wikipedia.org/wiki/Gel_permeation_chromatography

<http://www.mfe.govt.nz/publications/hazardous/oil-guide-jun99/>

<http://www.spectroscopynow.com>

<http://www.aehs.com/publications/catalog/contents/tph.htm>

http://www.epa.gov/swerust1/pubs/fprg_chap3.pdf

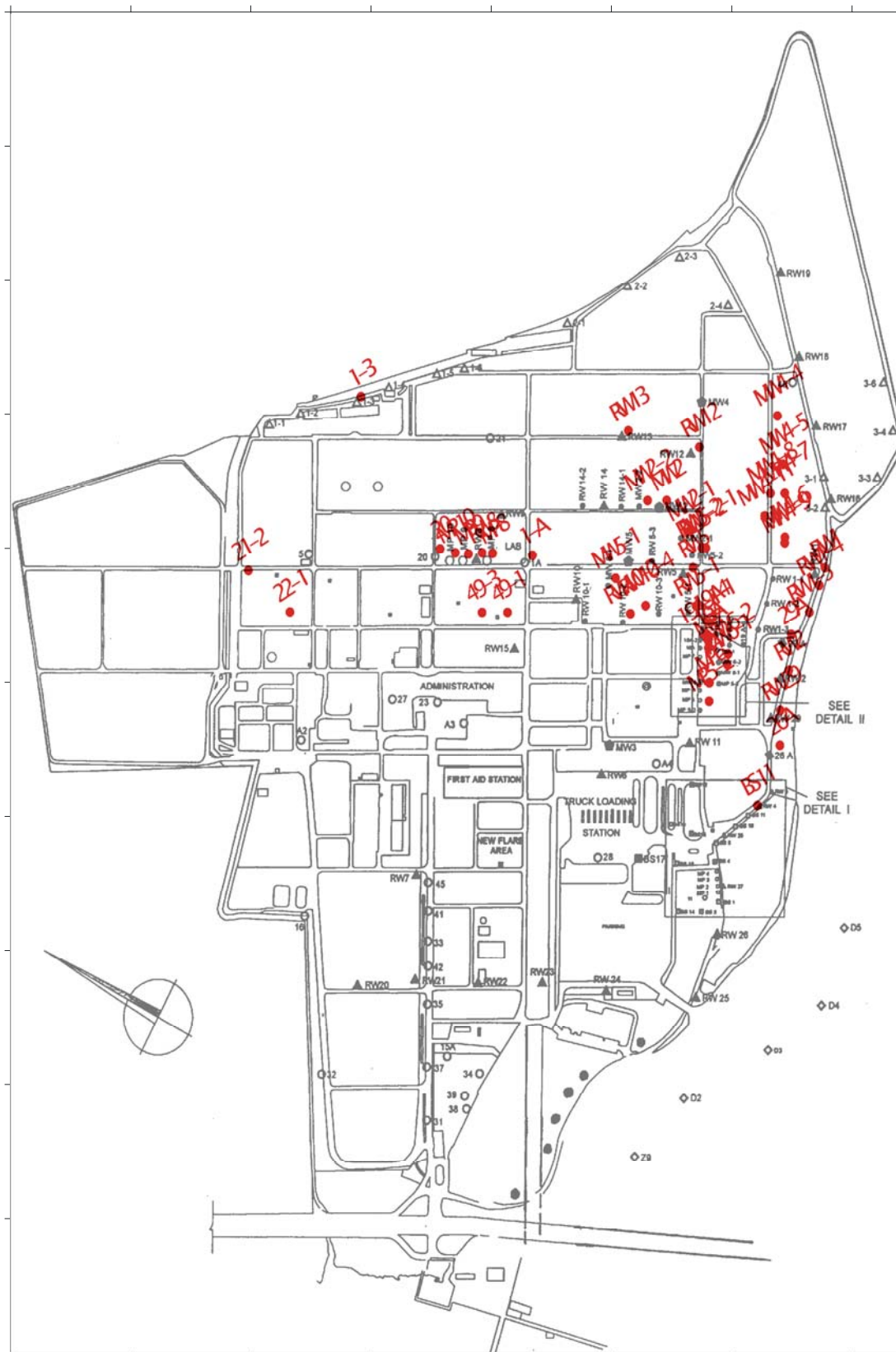
http://www.epa.gov/Arkansas/6pd/rcra_c/pd-n/screen.htm

<http://soswy.state.wy.us/RULES/4475.pdf>

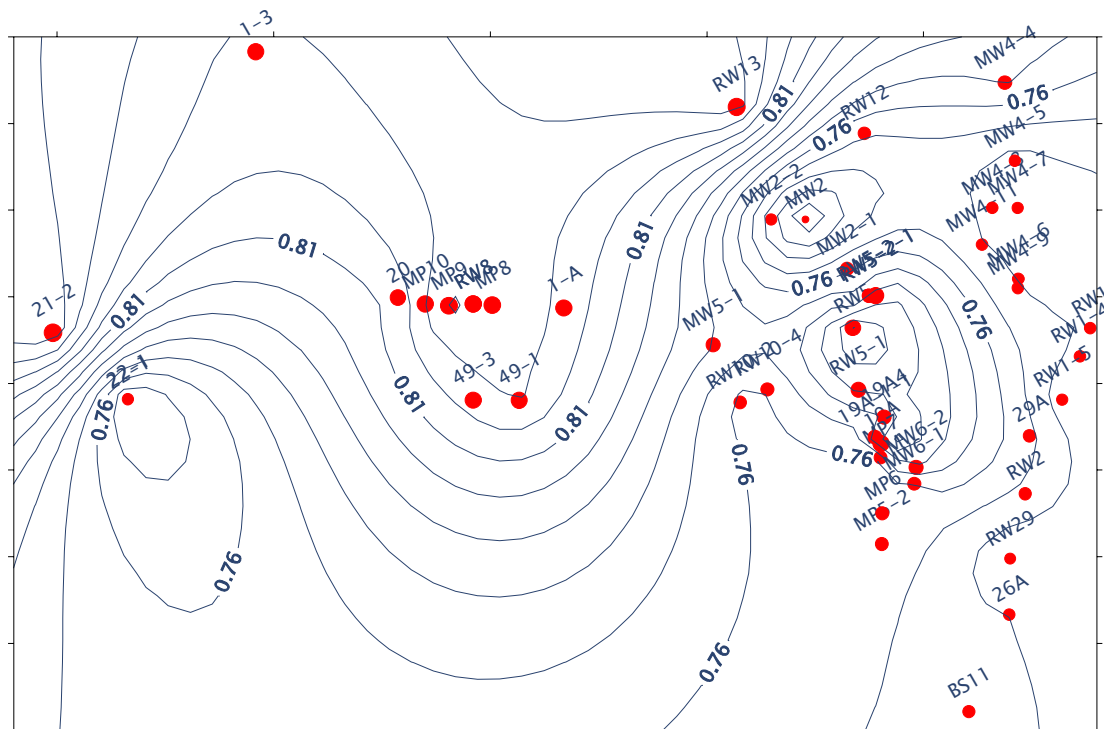
<http://www.humble-inc.com/tepi.htm>

<http://www.shu.ac.uk/schools/sci/chem/tutorials/molspec/beers1.htm>

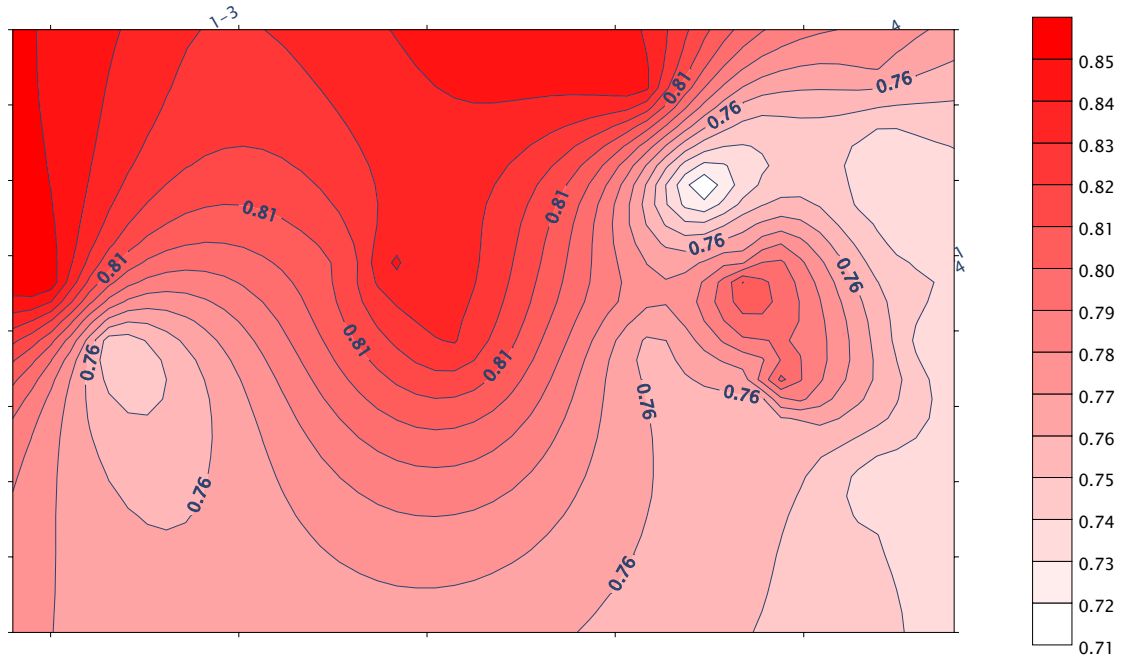
Παράρτημα 1



Σχήμα 2.1 Γεωτρήσεις δειγματοληψίας ελεύθερης ελαιώδους φάσης



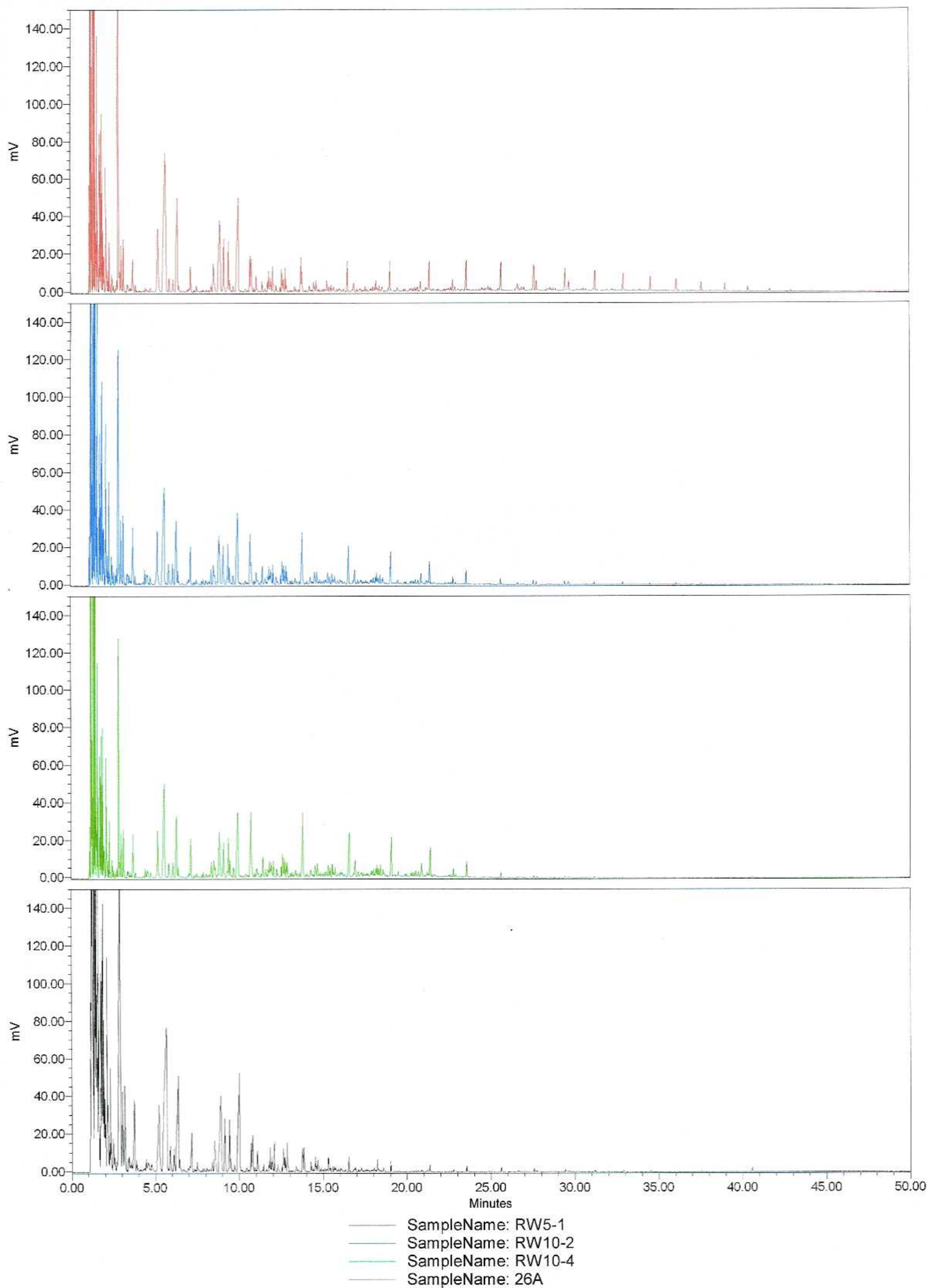
- το μέγεθος των σημείων (γεωτρήσεων) είναι ανάλογο της πυκνότητας

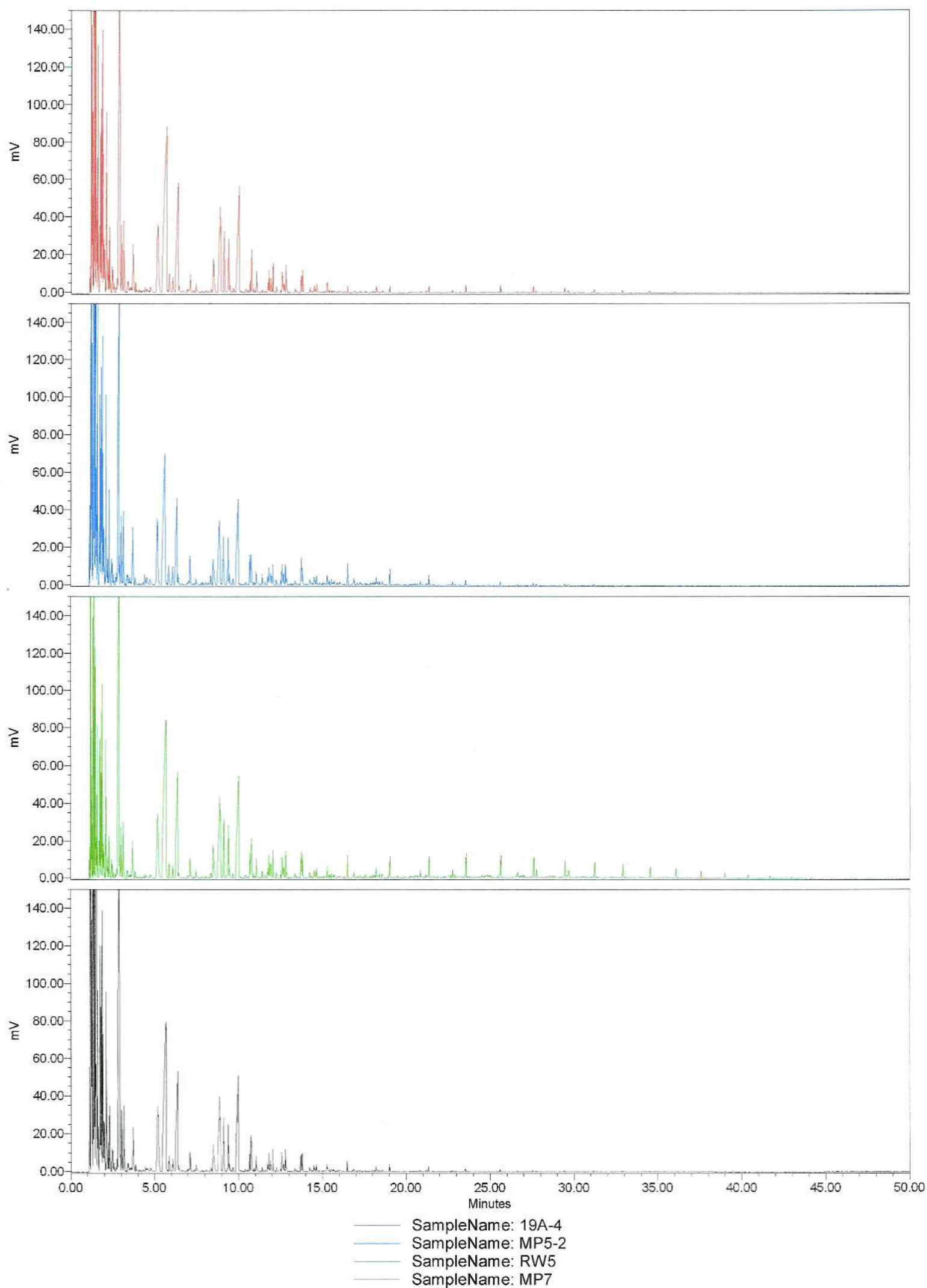


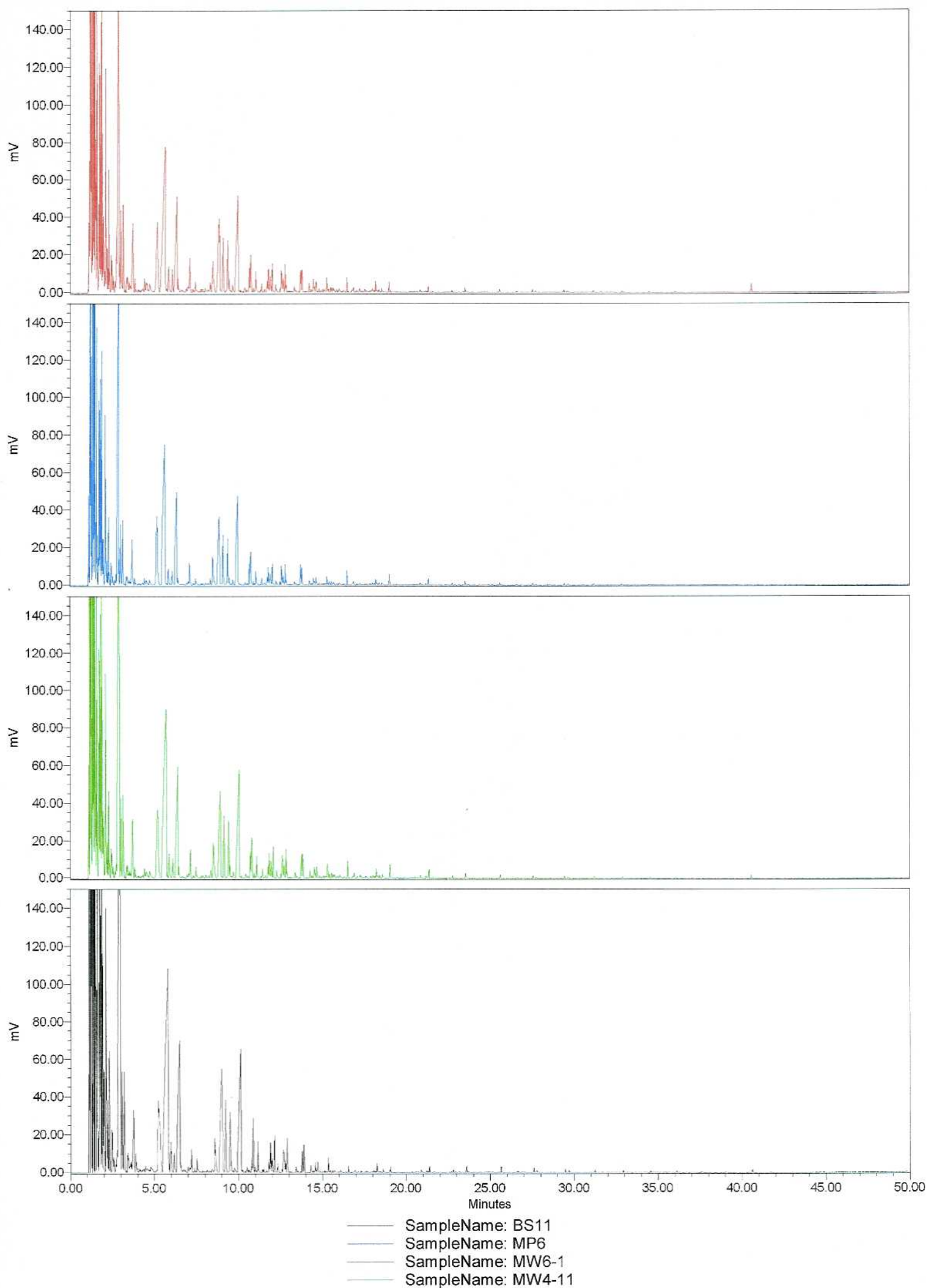
* η παρεμβολή των καμπυλών ίσης πυκνότητας έγινε με την μέθοδο Kriging

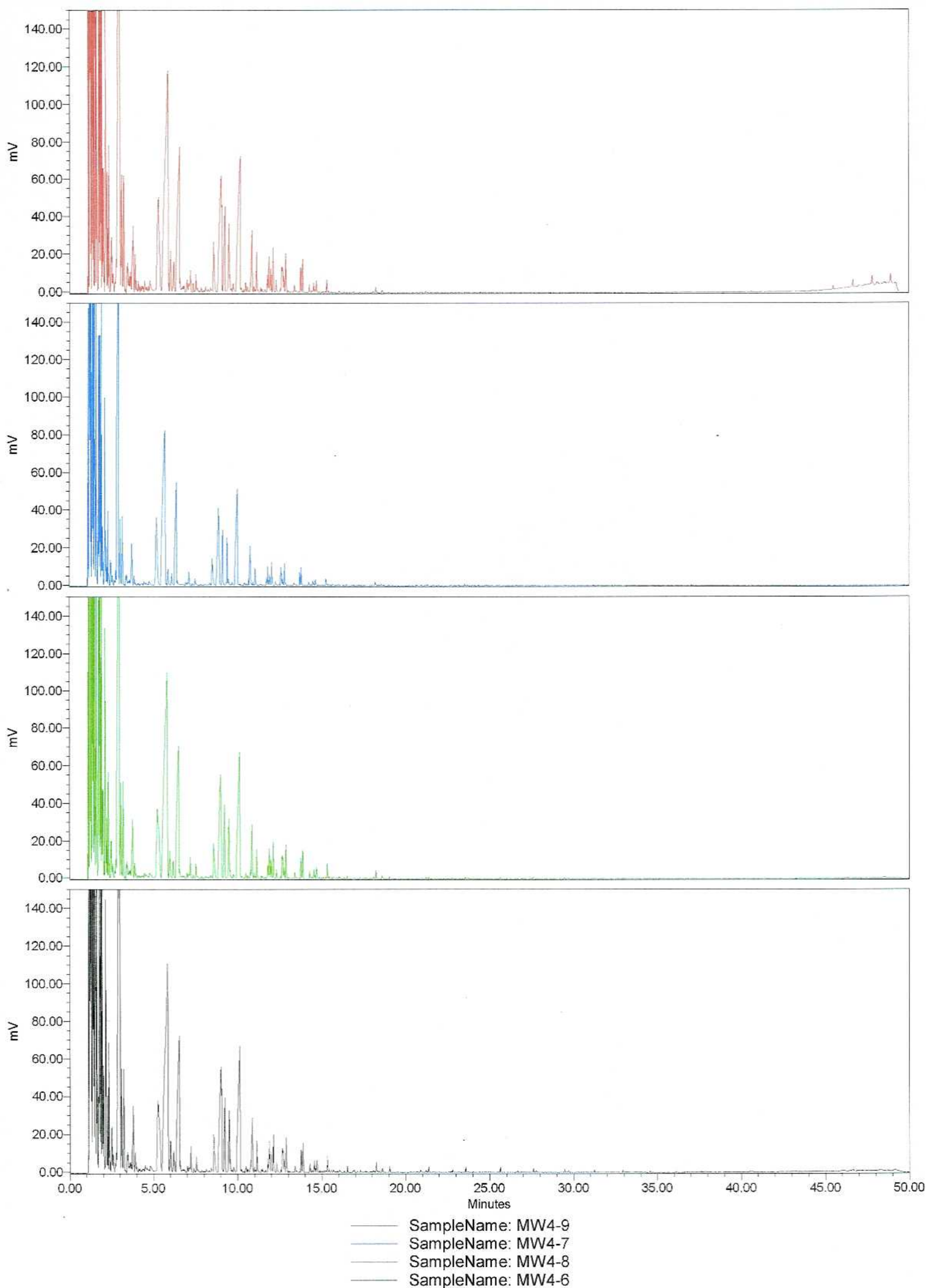
Σχήμα 2.2 Χωρική κατανομή πυκνότητας της ελαιώδους φάσης

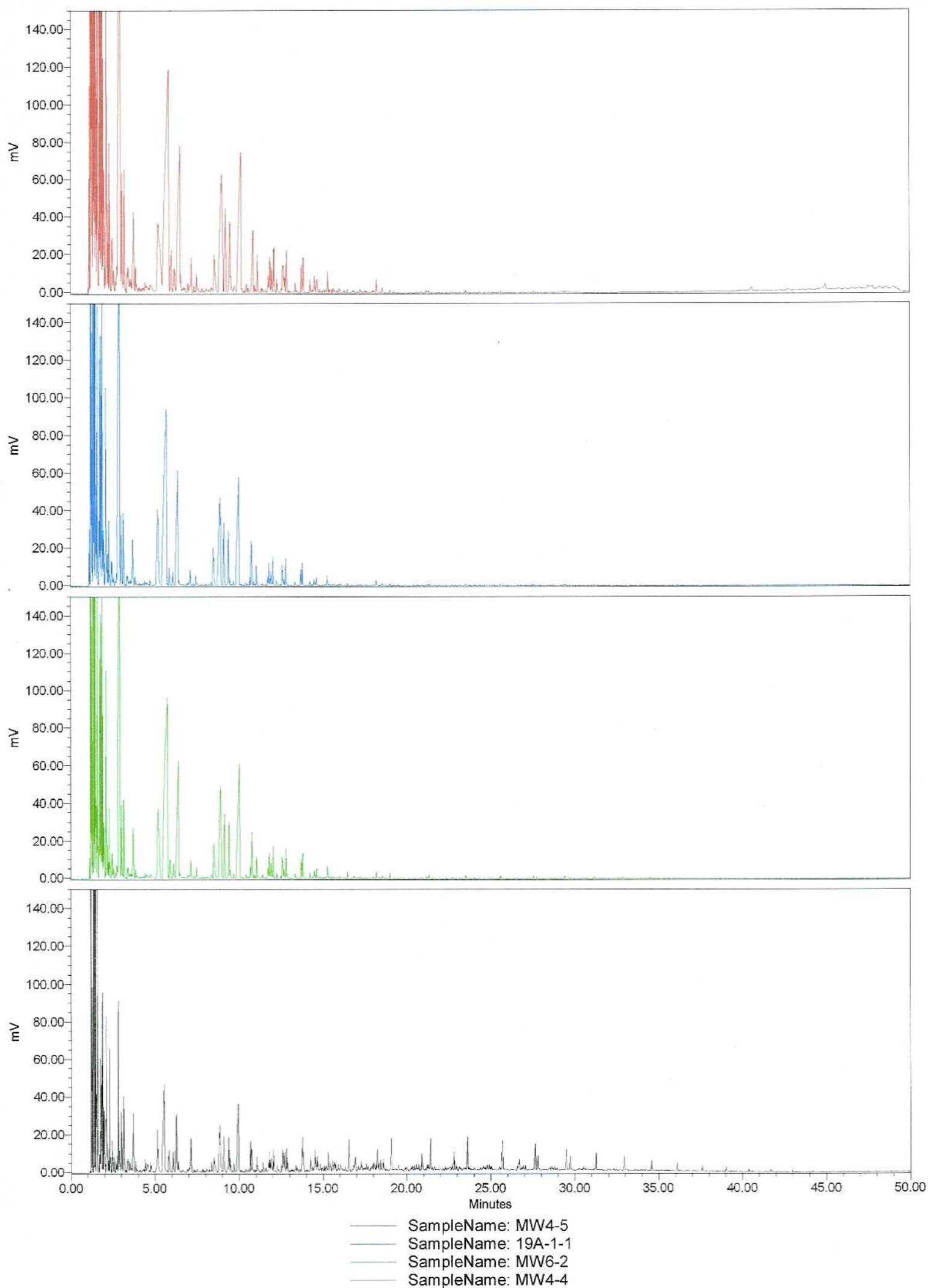
Fingerprinting ελεύθερης φάσης

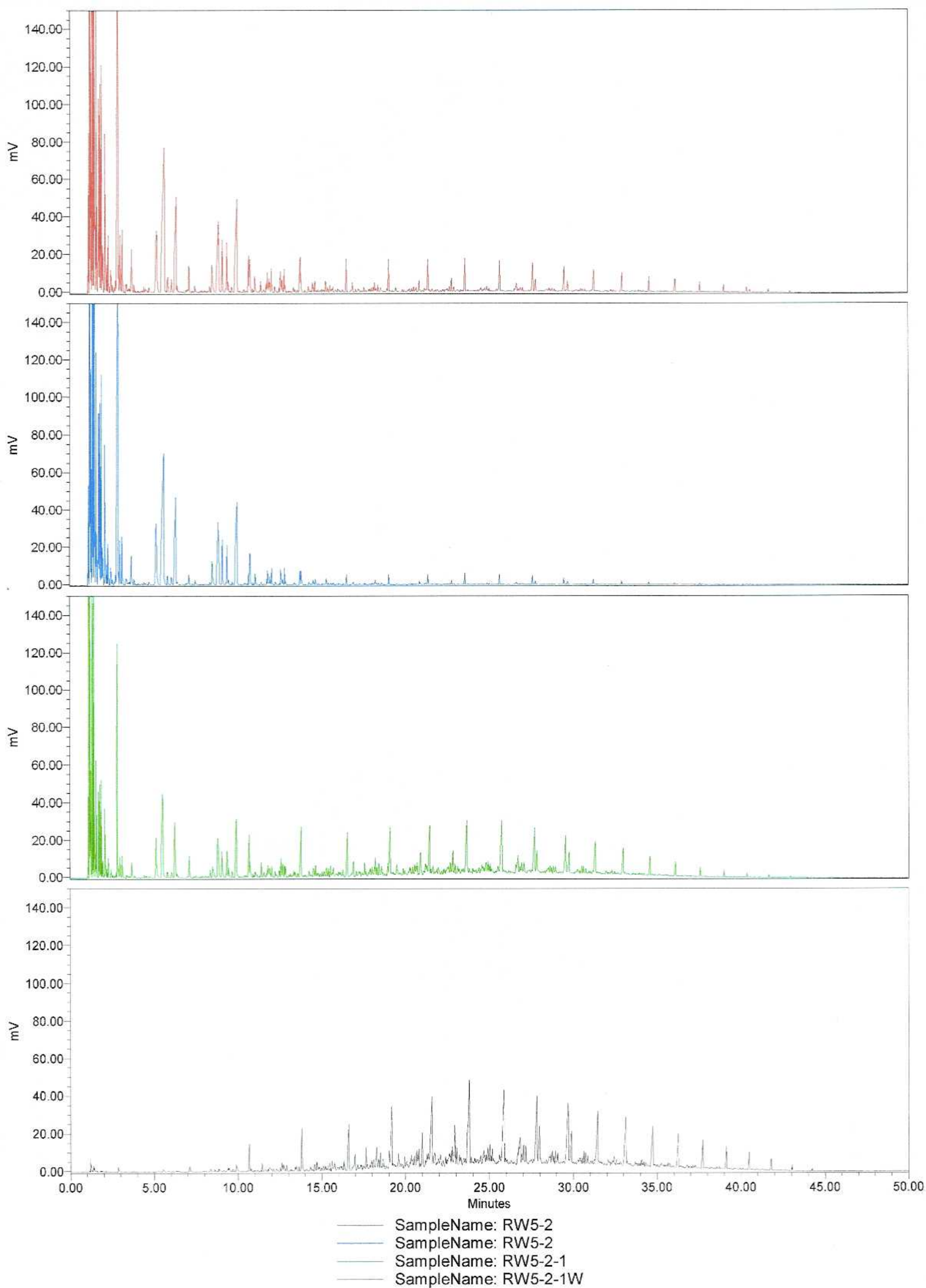


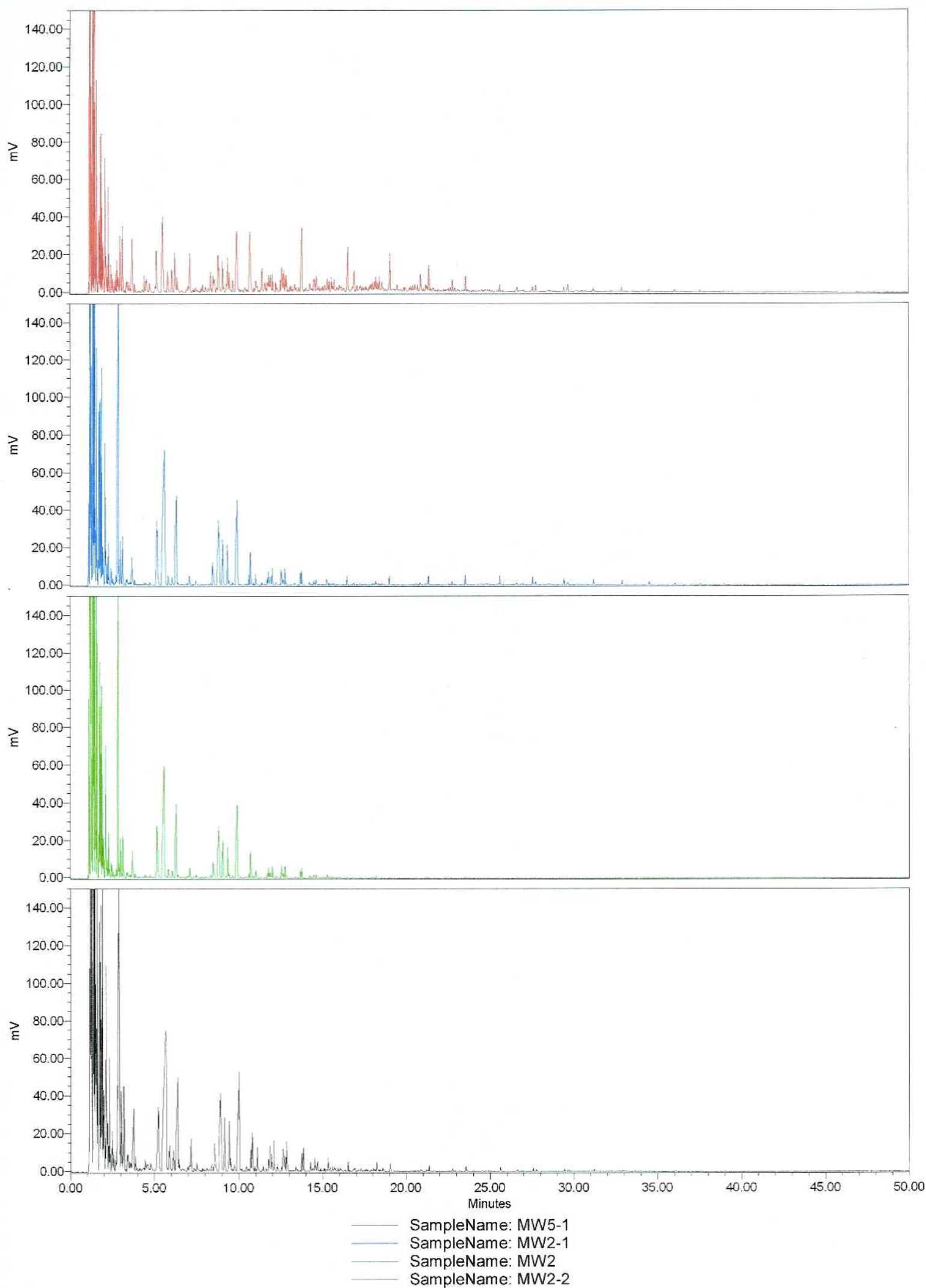


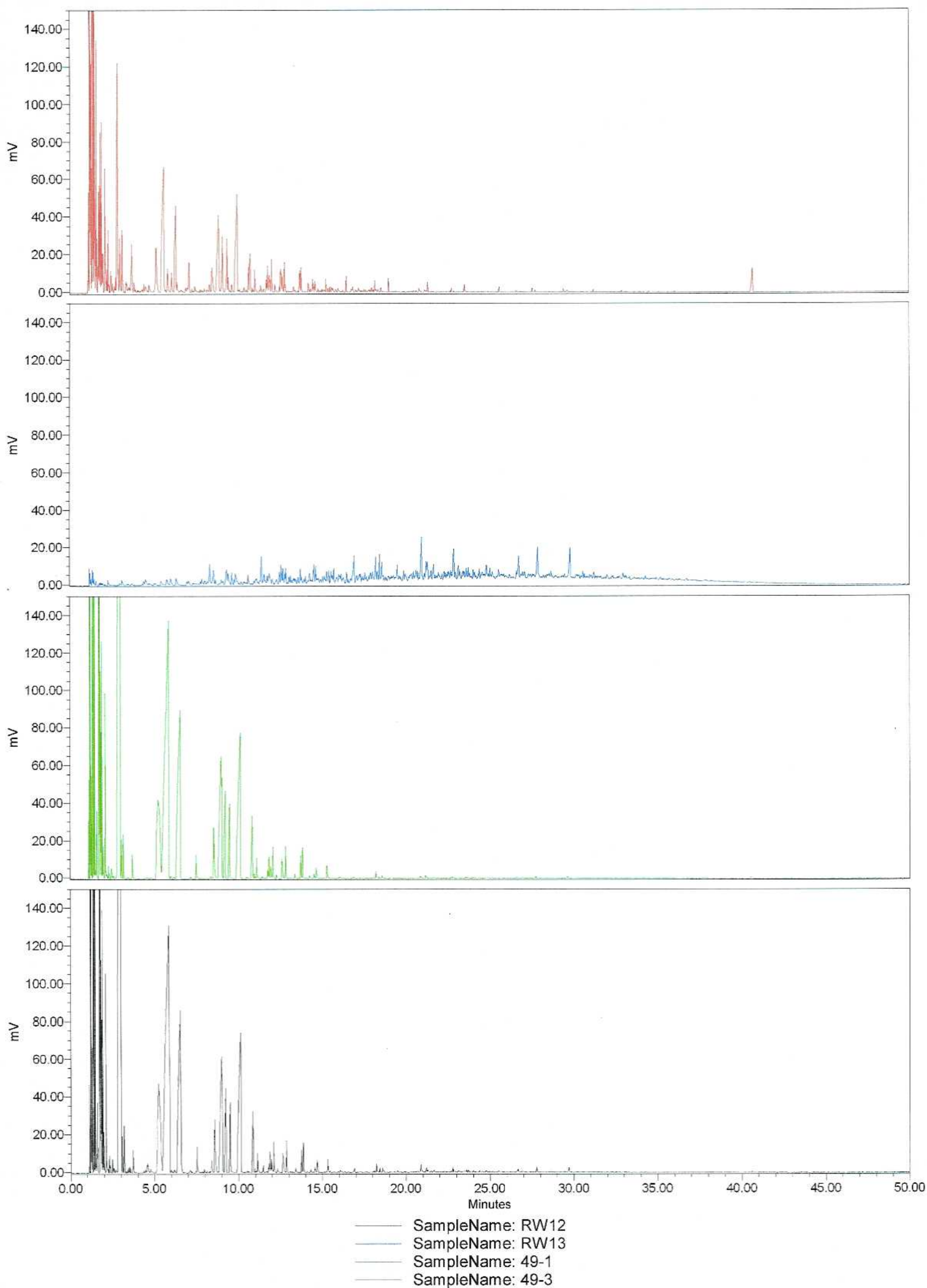


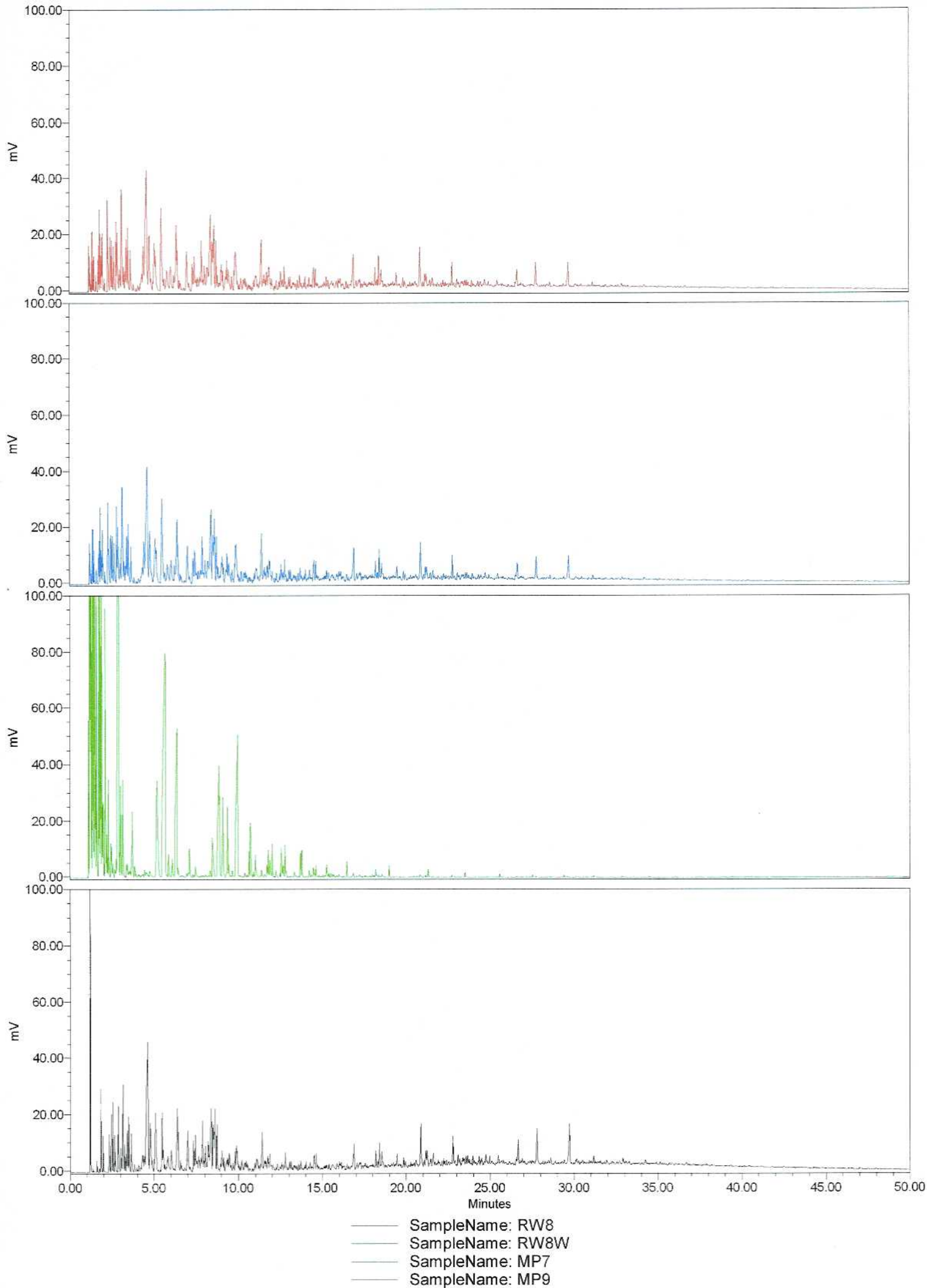


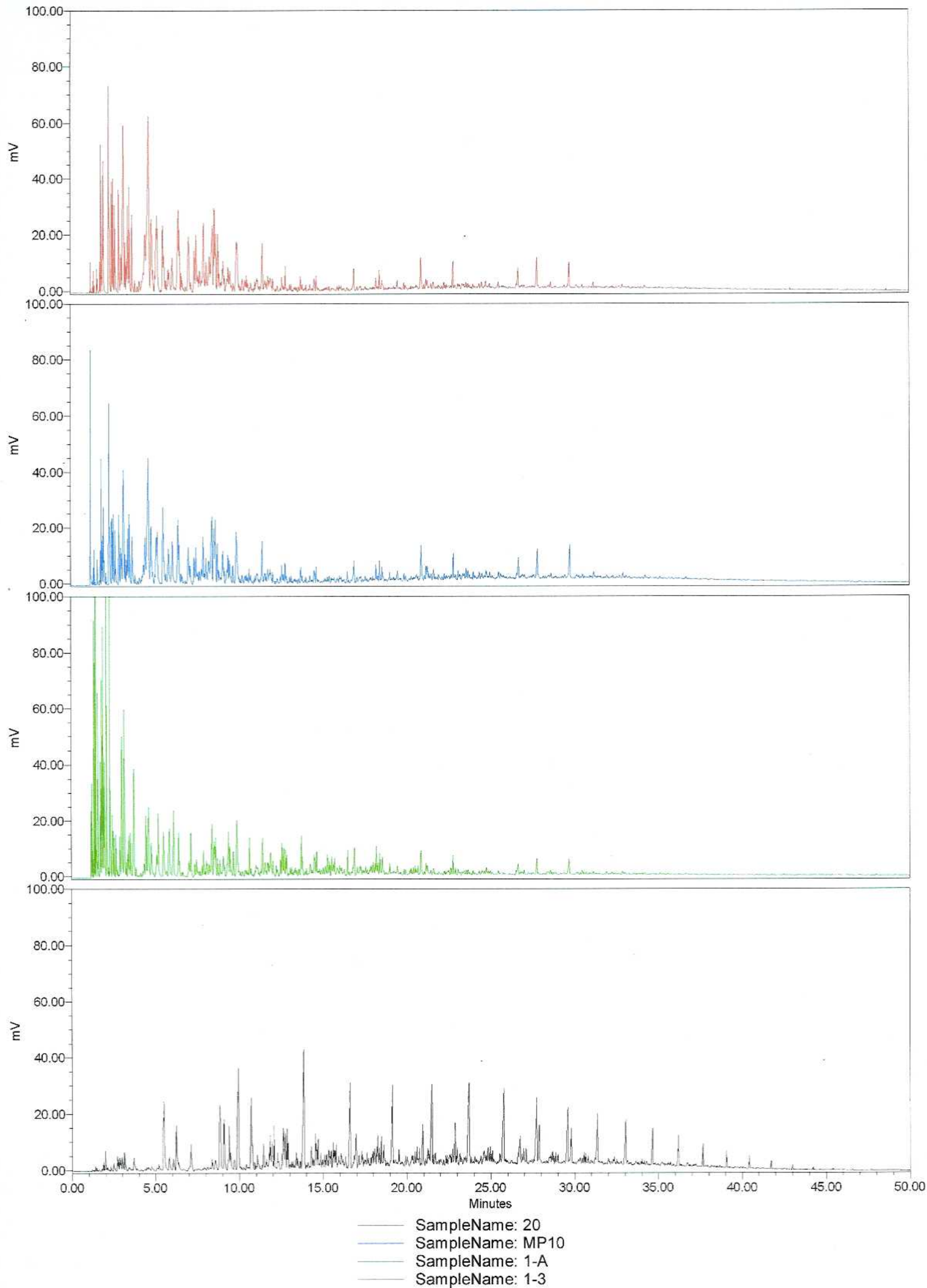


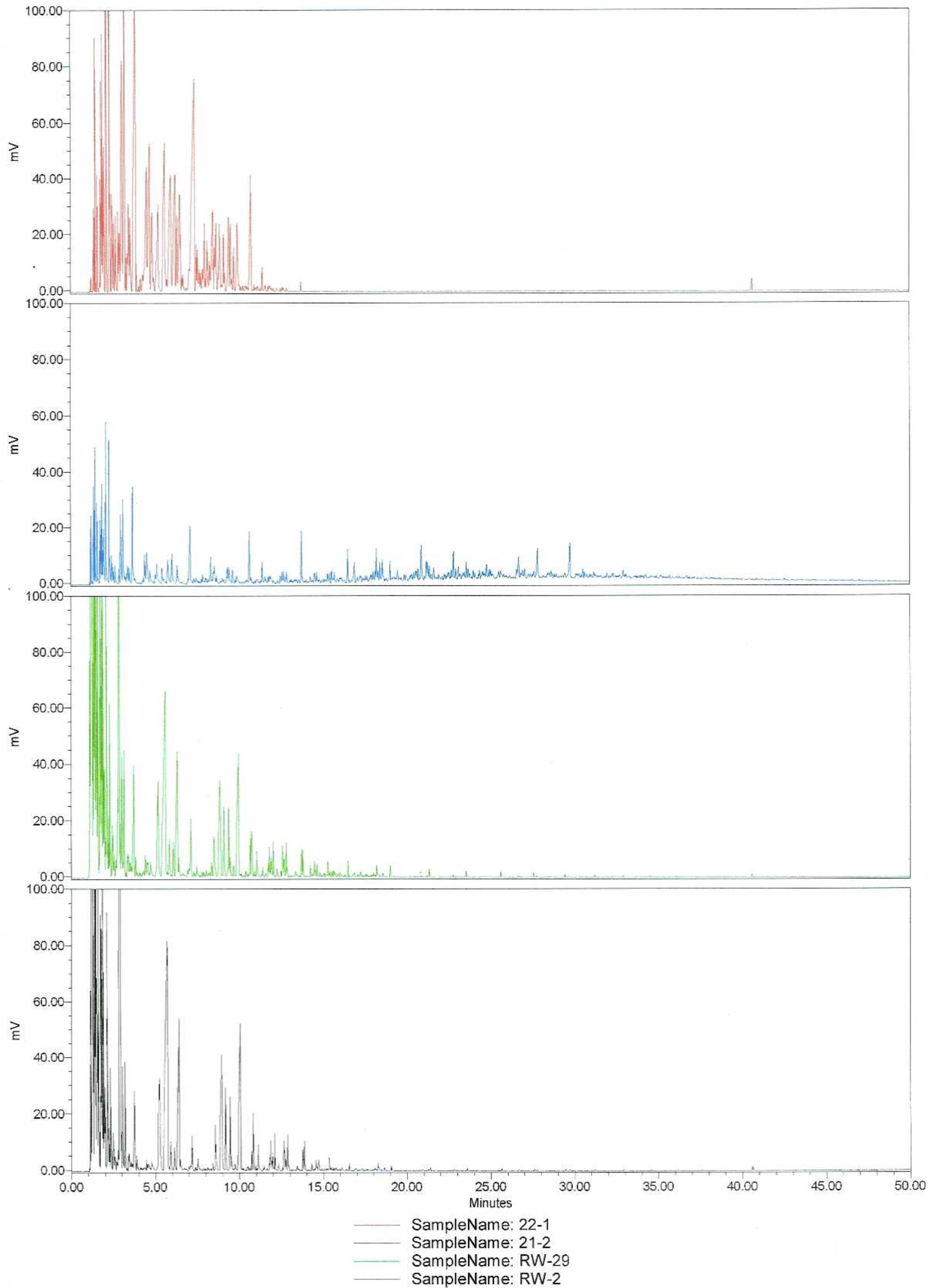


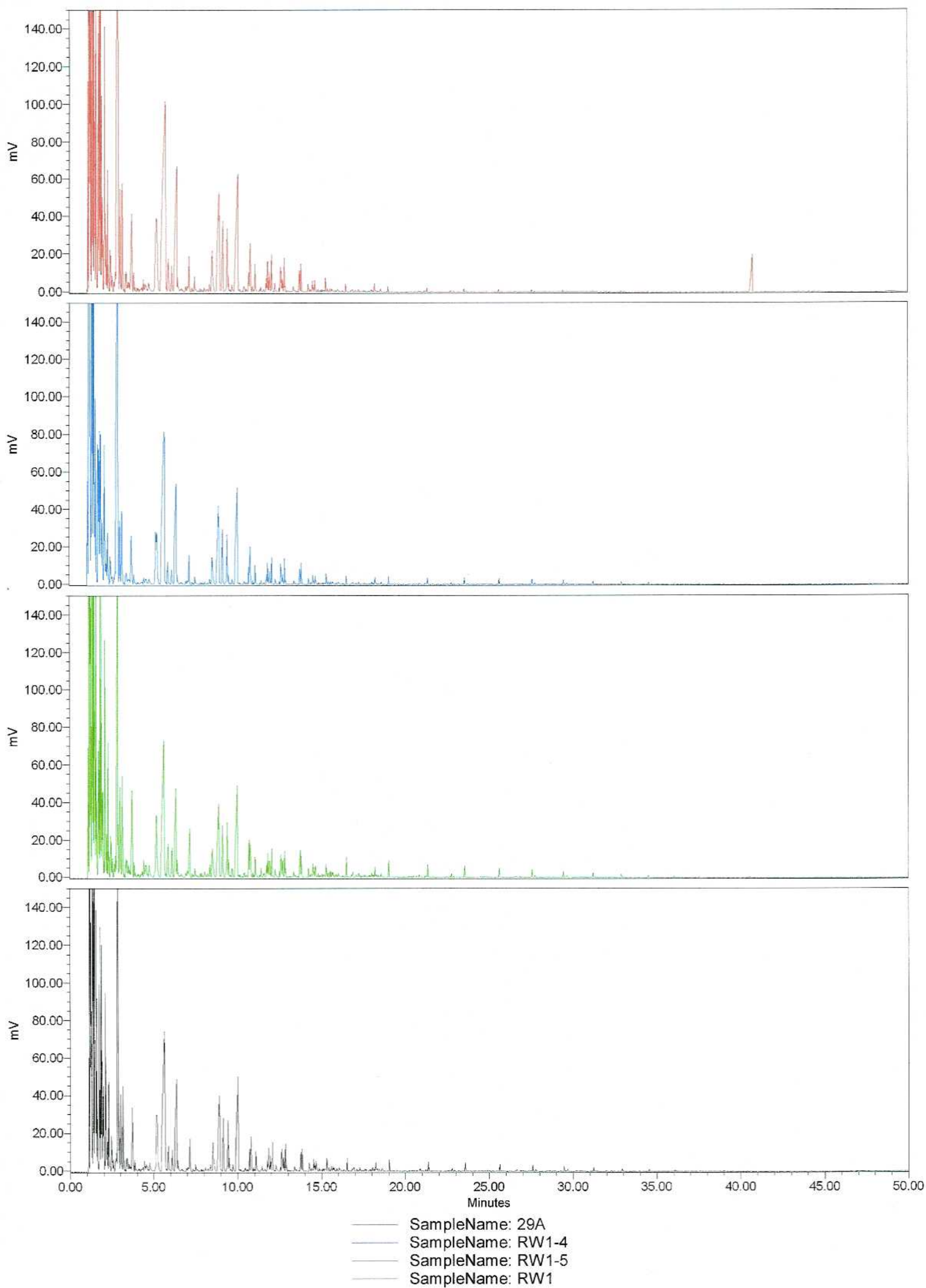


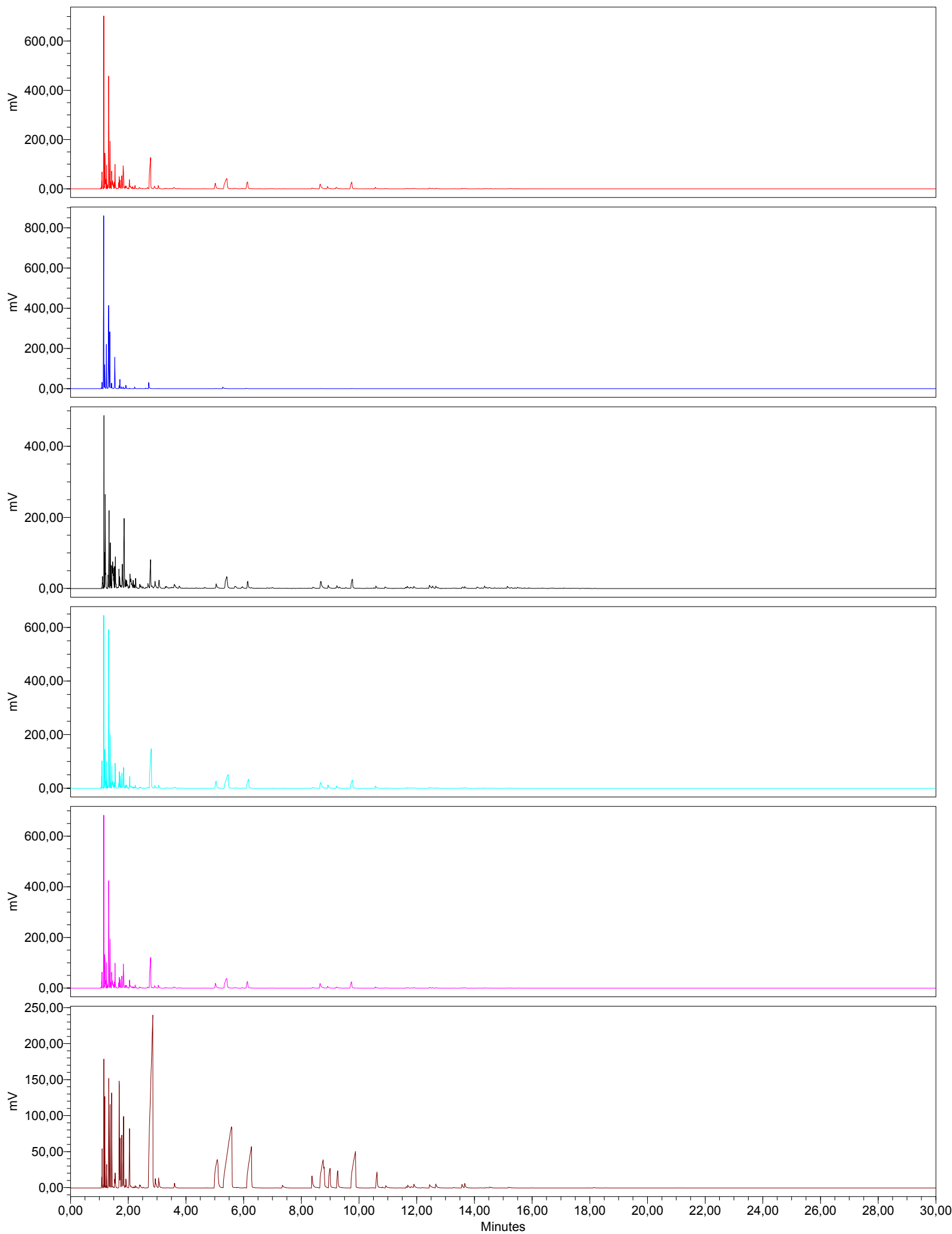




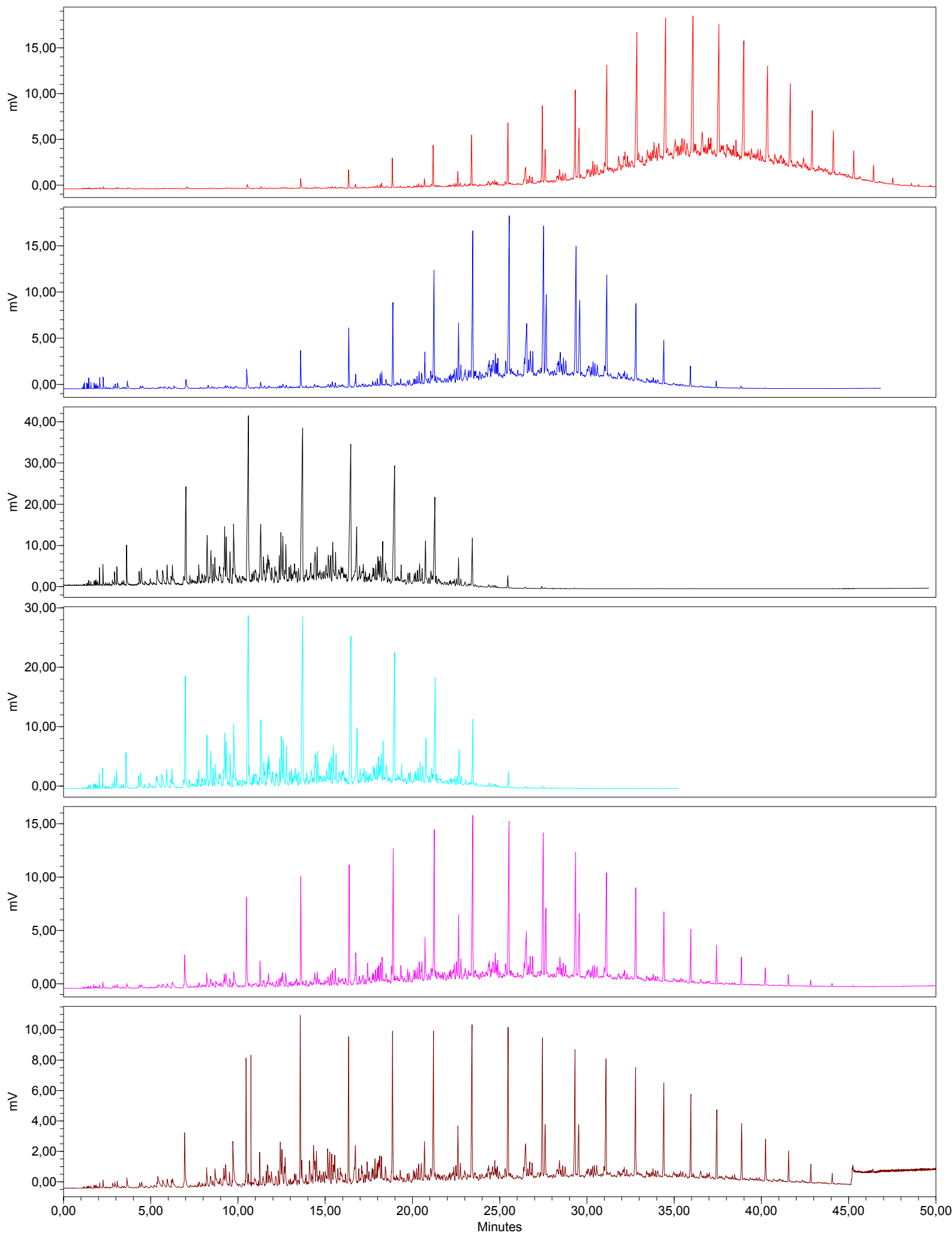




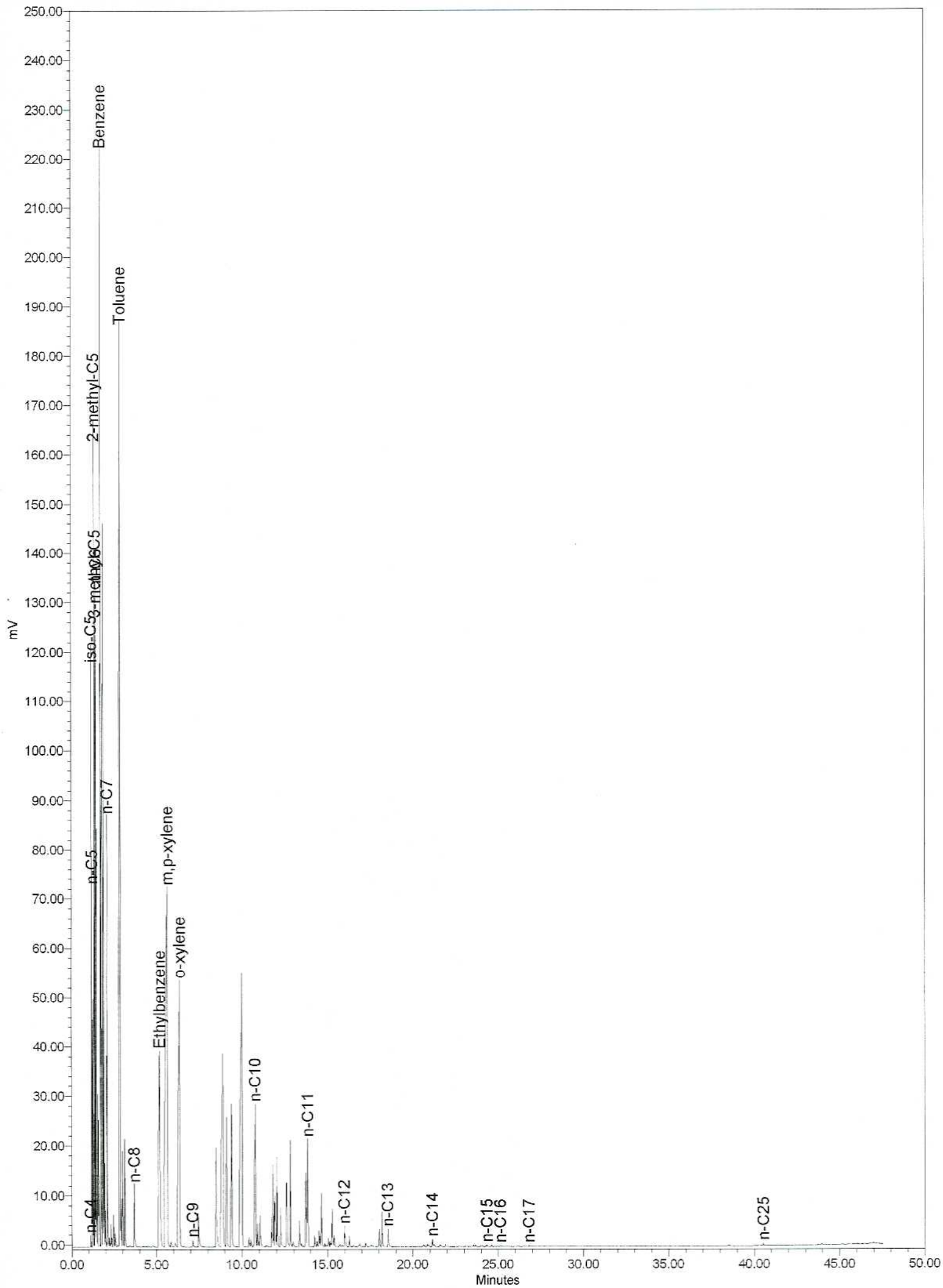




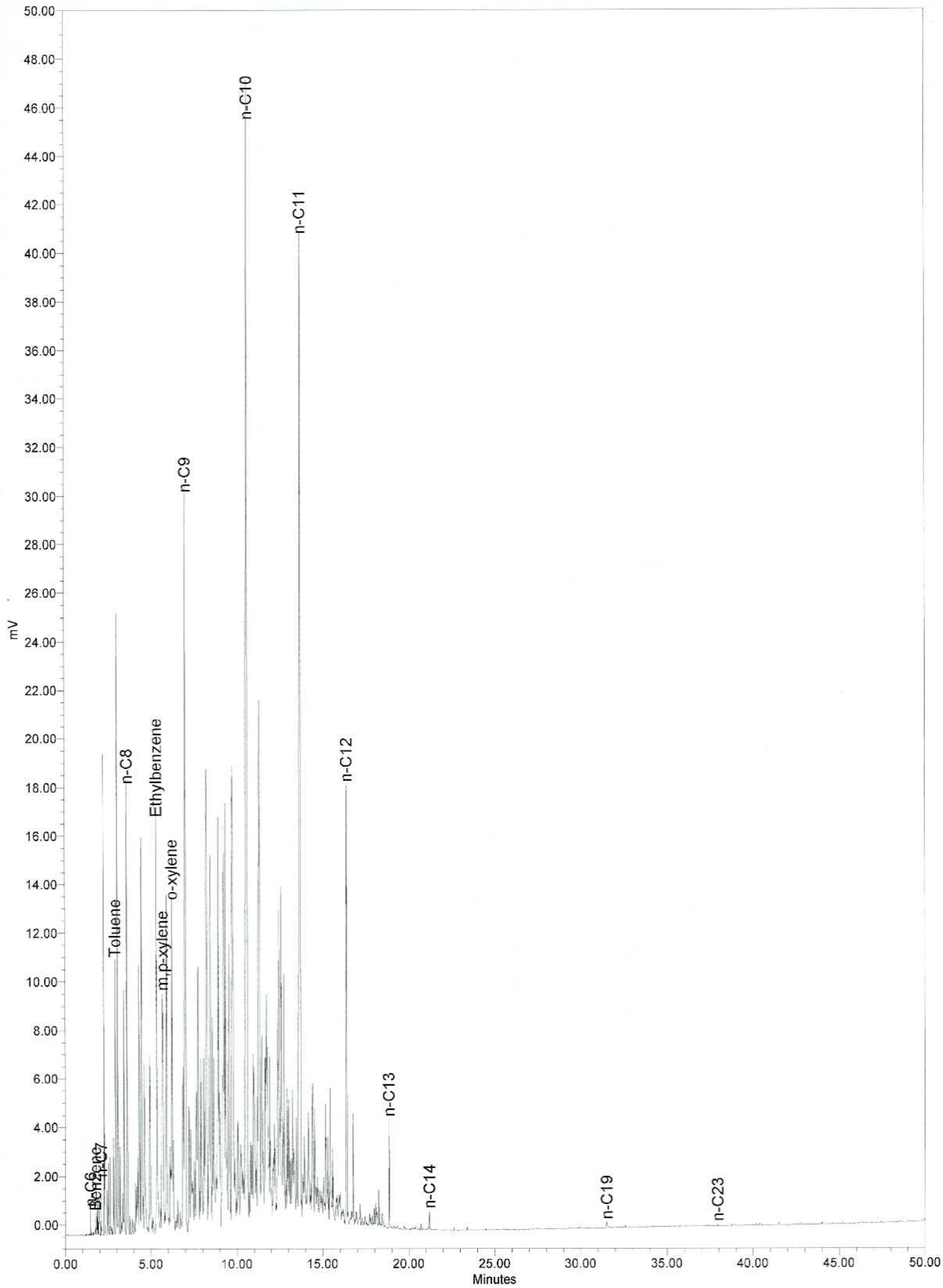
— SampleName: L.R.P.
— SampleName: ISOM
— SampleName: F.C.C.
— SampleName: S.PLUS
— SampleName: UNL
— SampleName: reformat

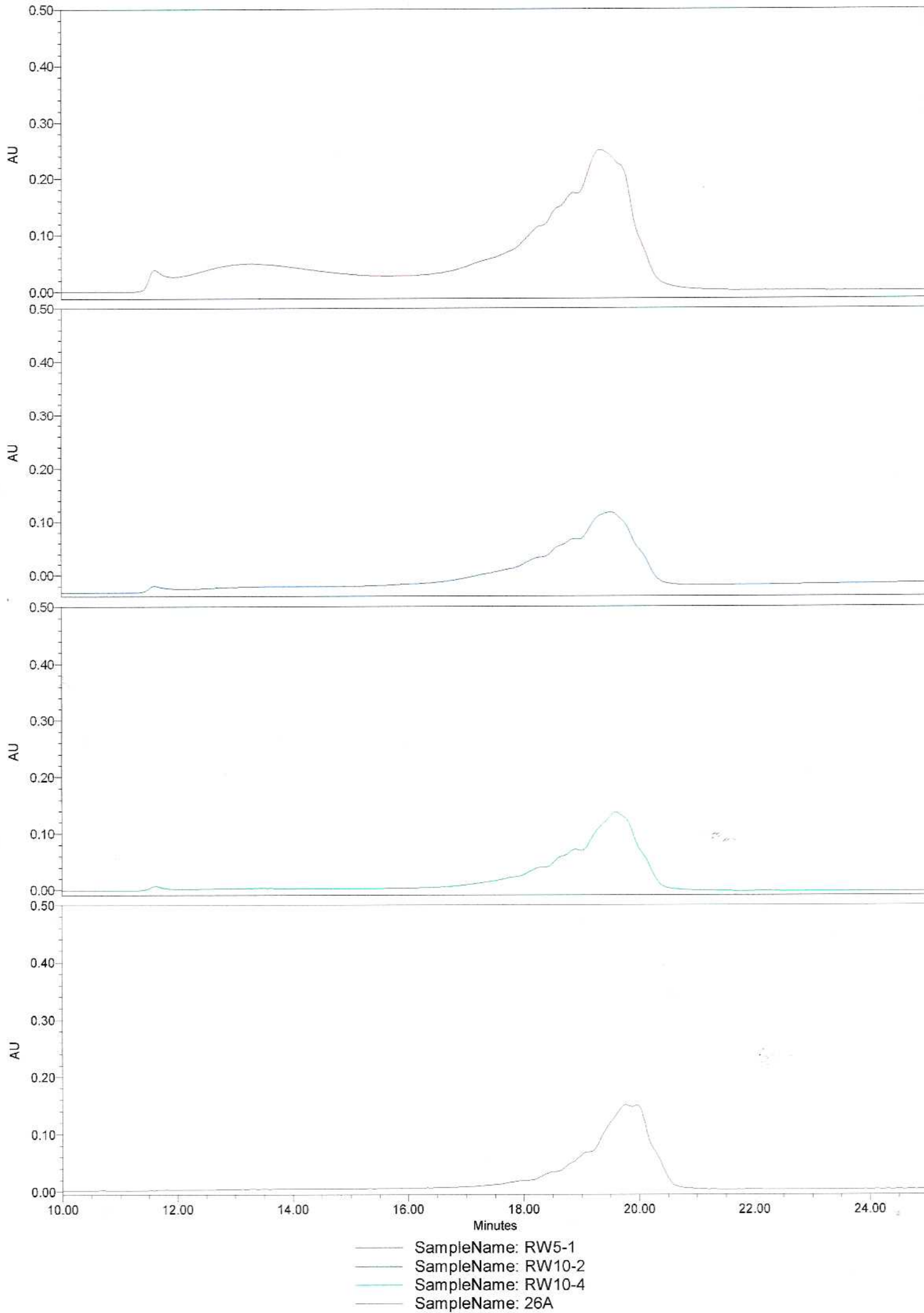


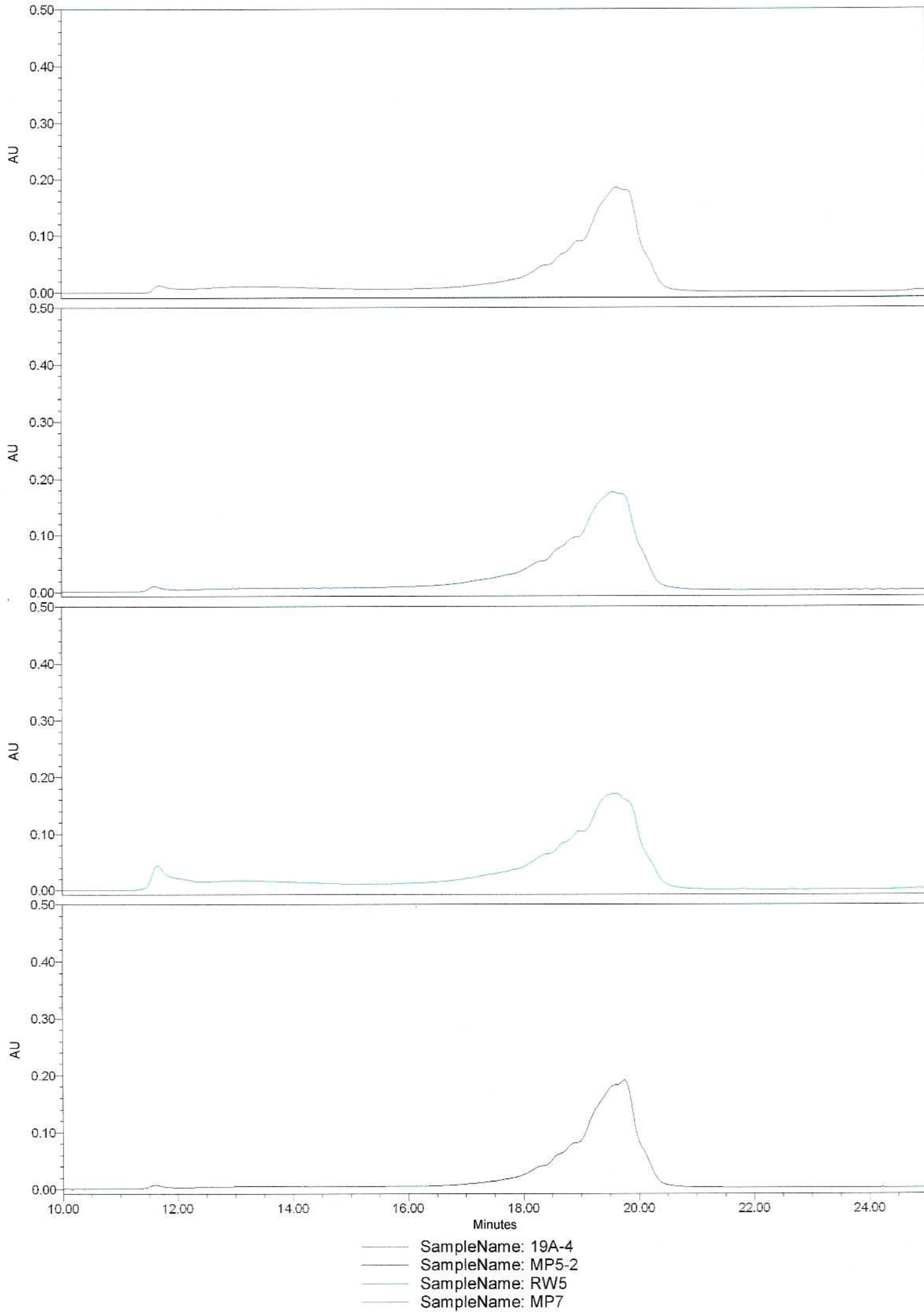
— SampleName: H.G.O.
— SampleName: L.G.O.
— SampleName: JA-1
— SampleName: ak.kero
— SampleName: diesel (m)
— SampleName: diesel (h)

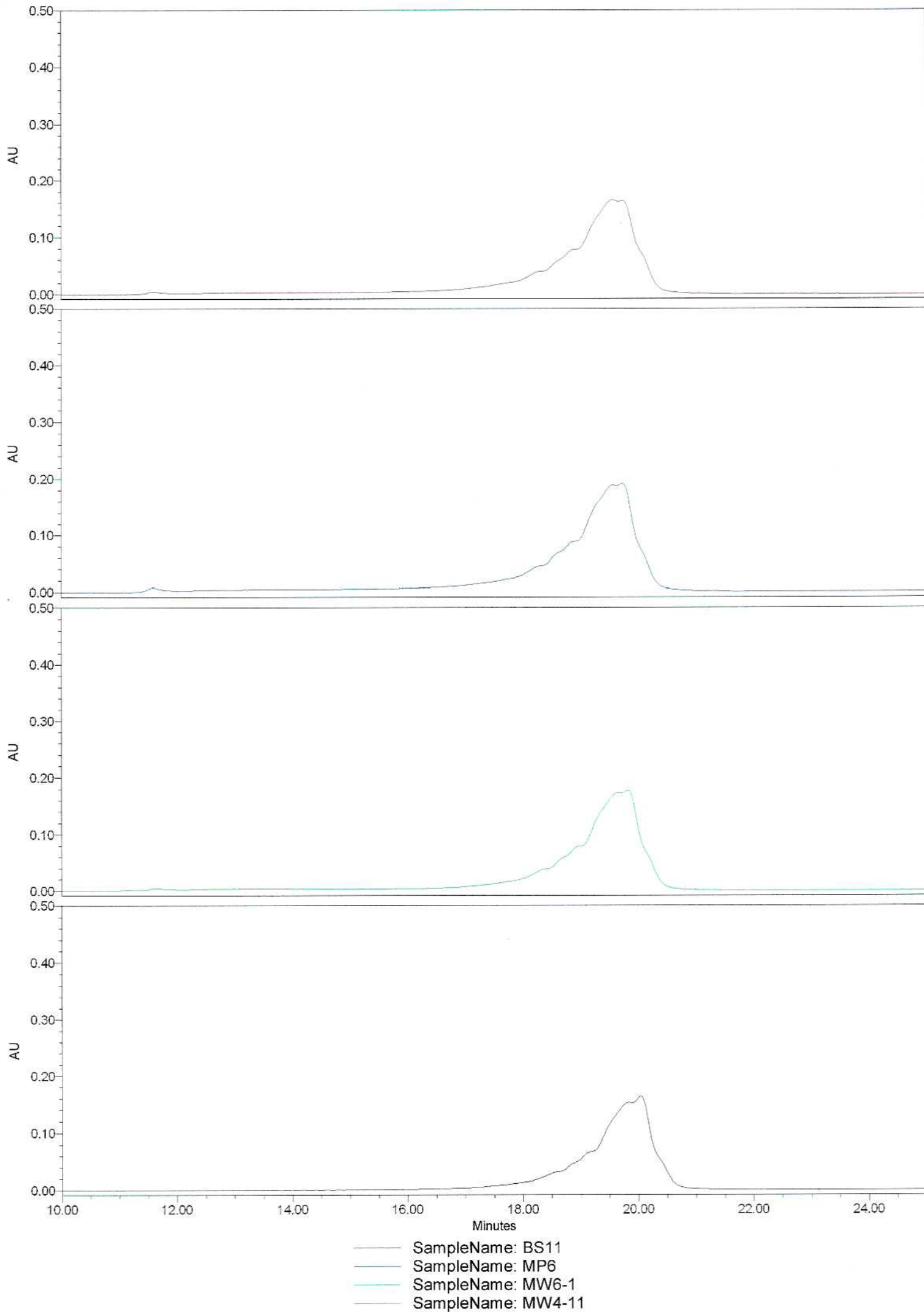


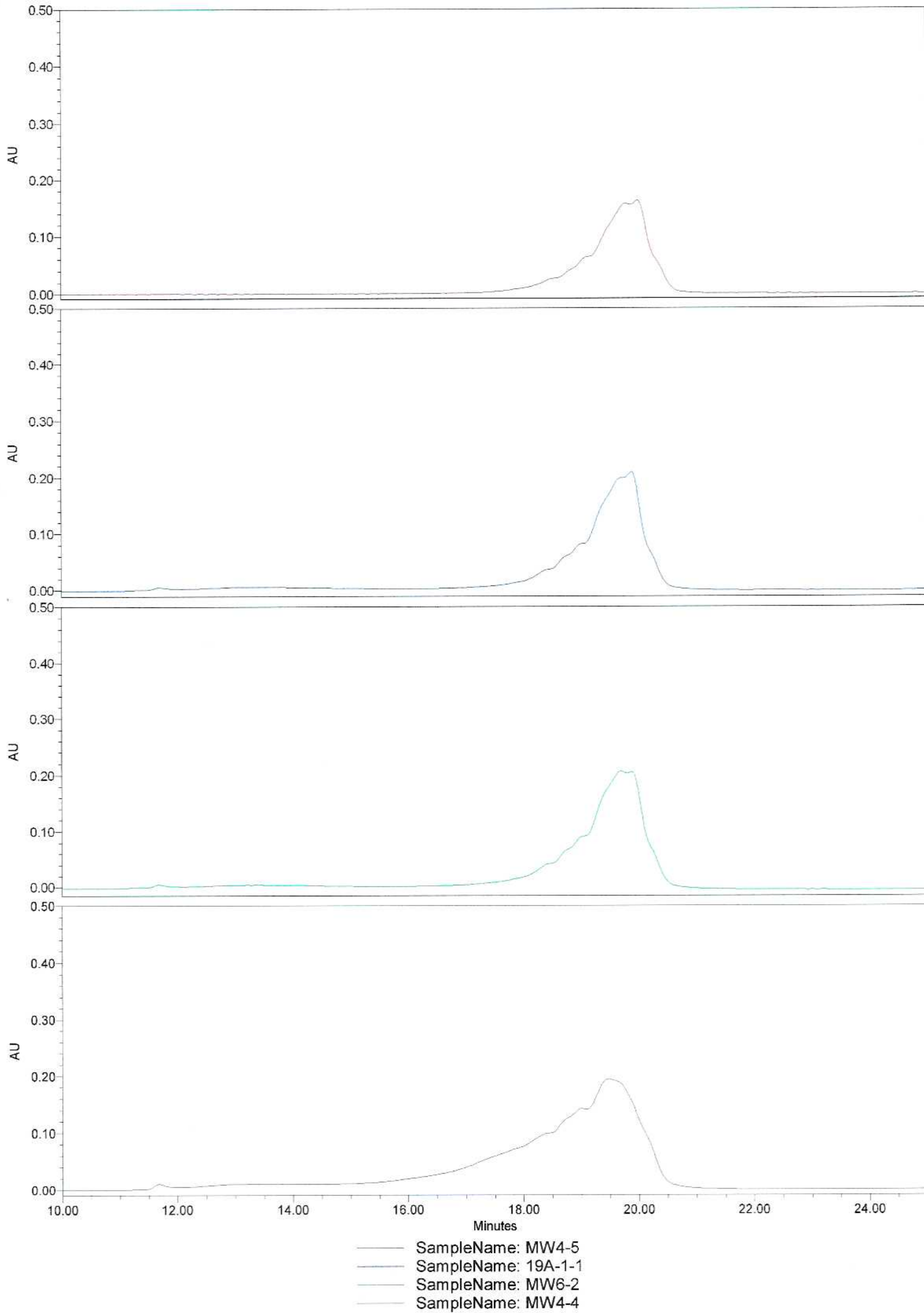
SampleName: reformat

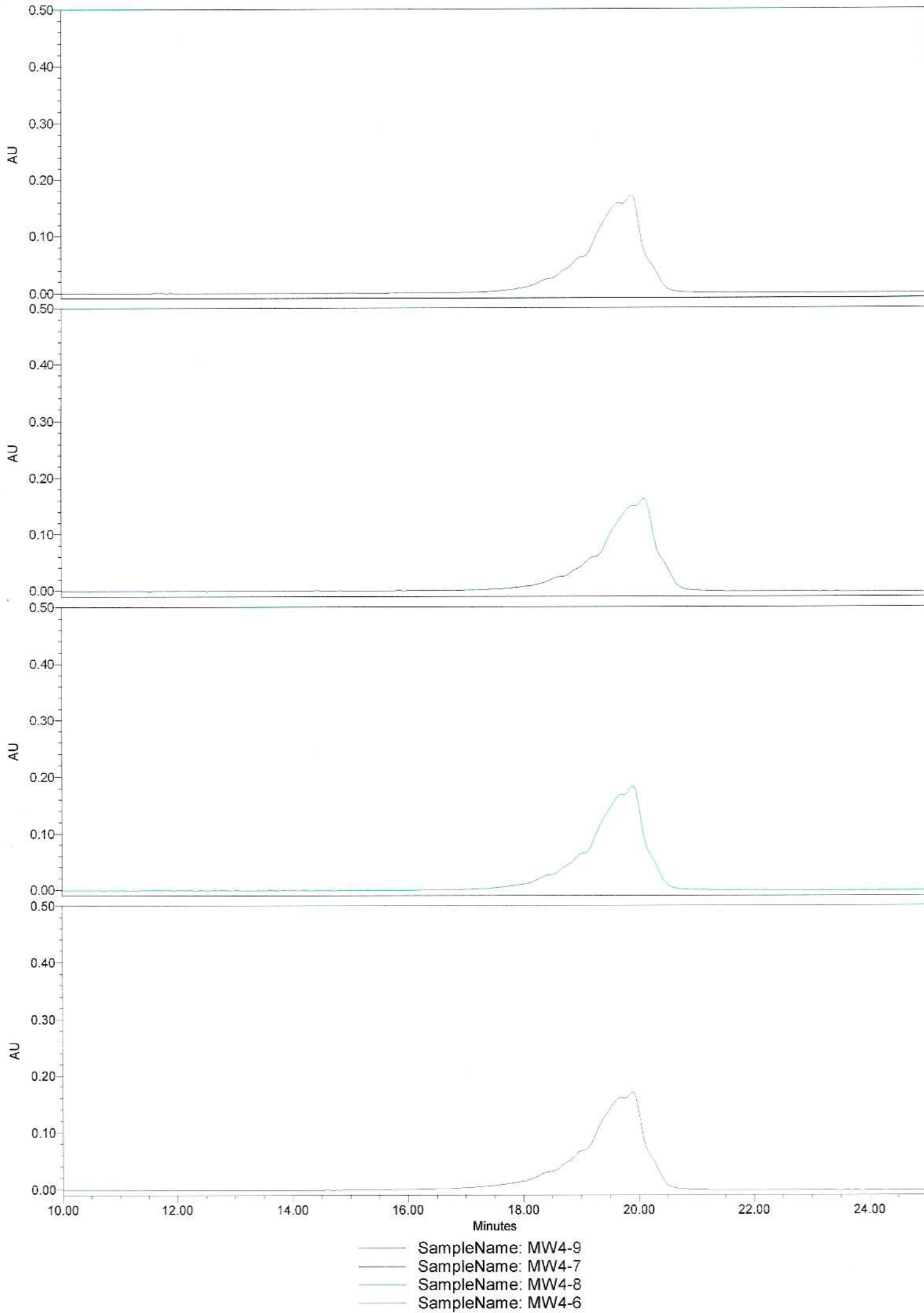


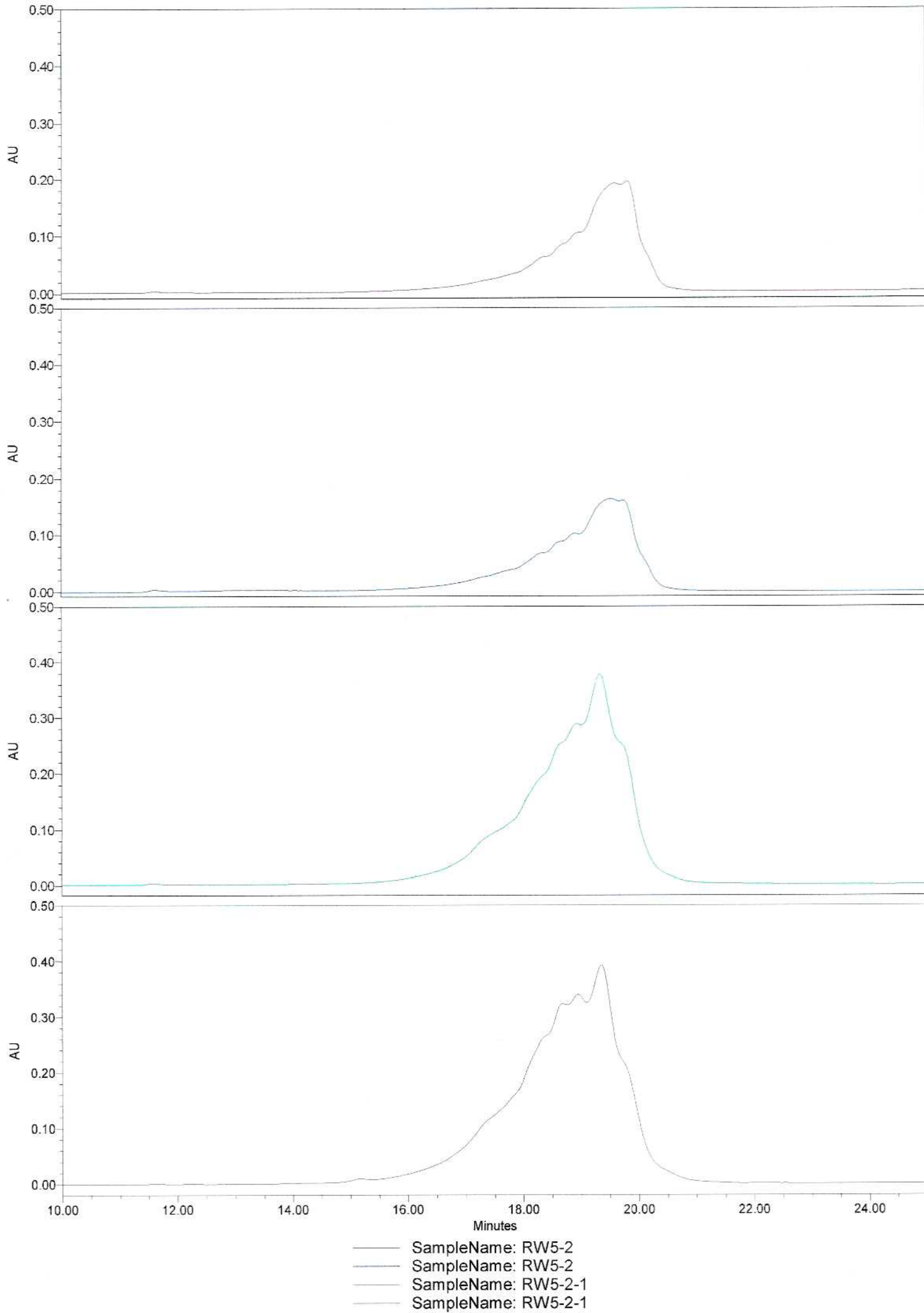


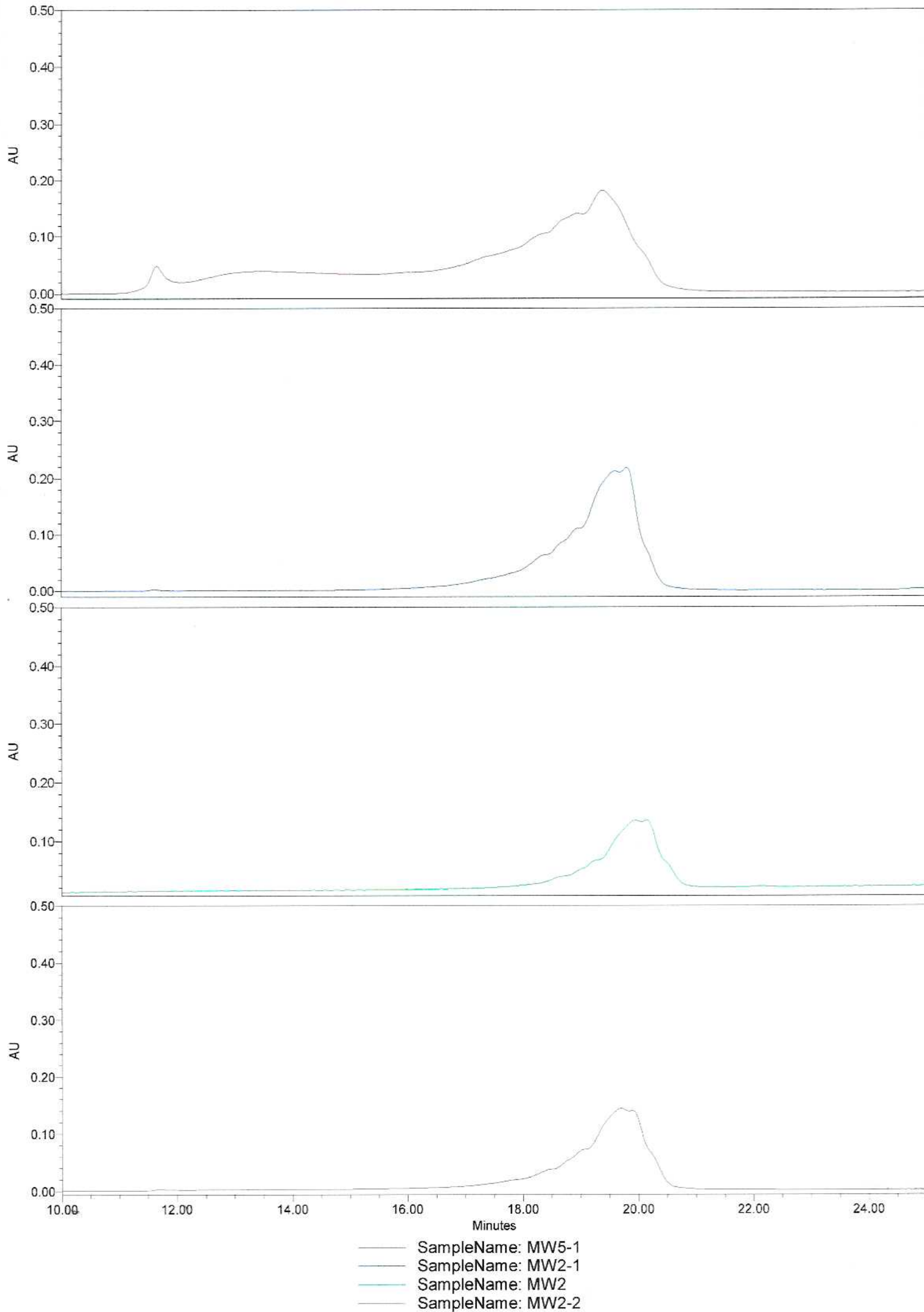


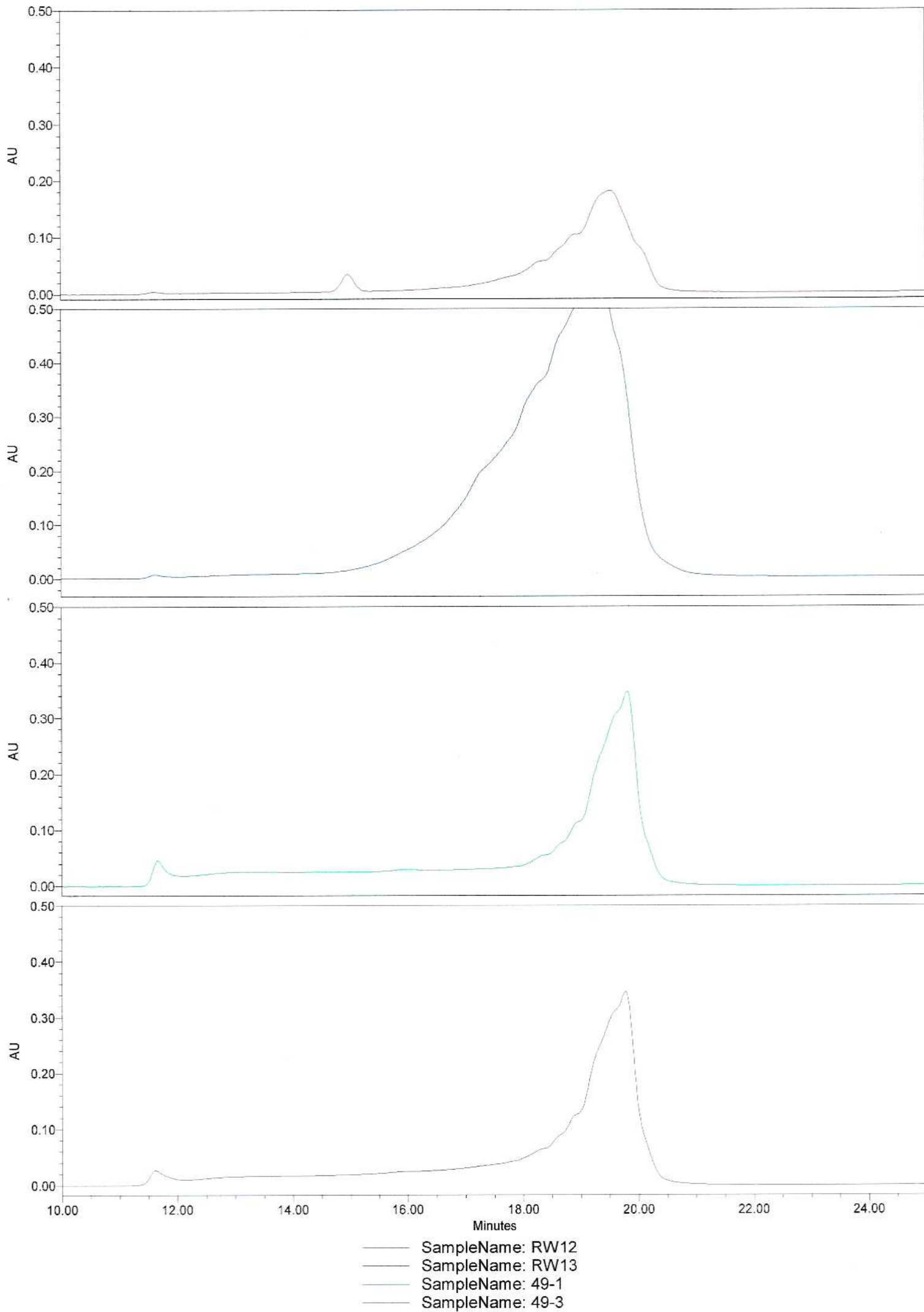


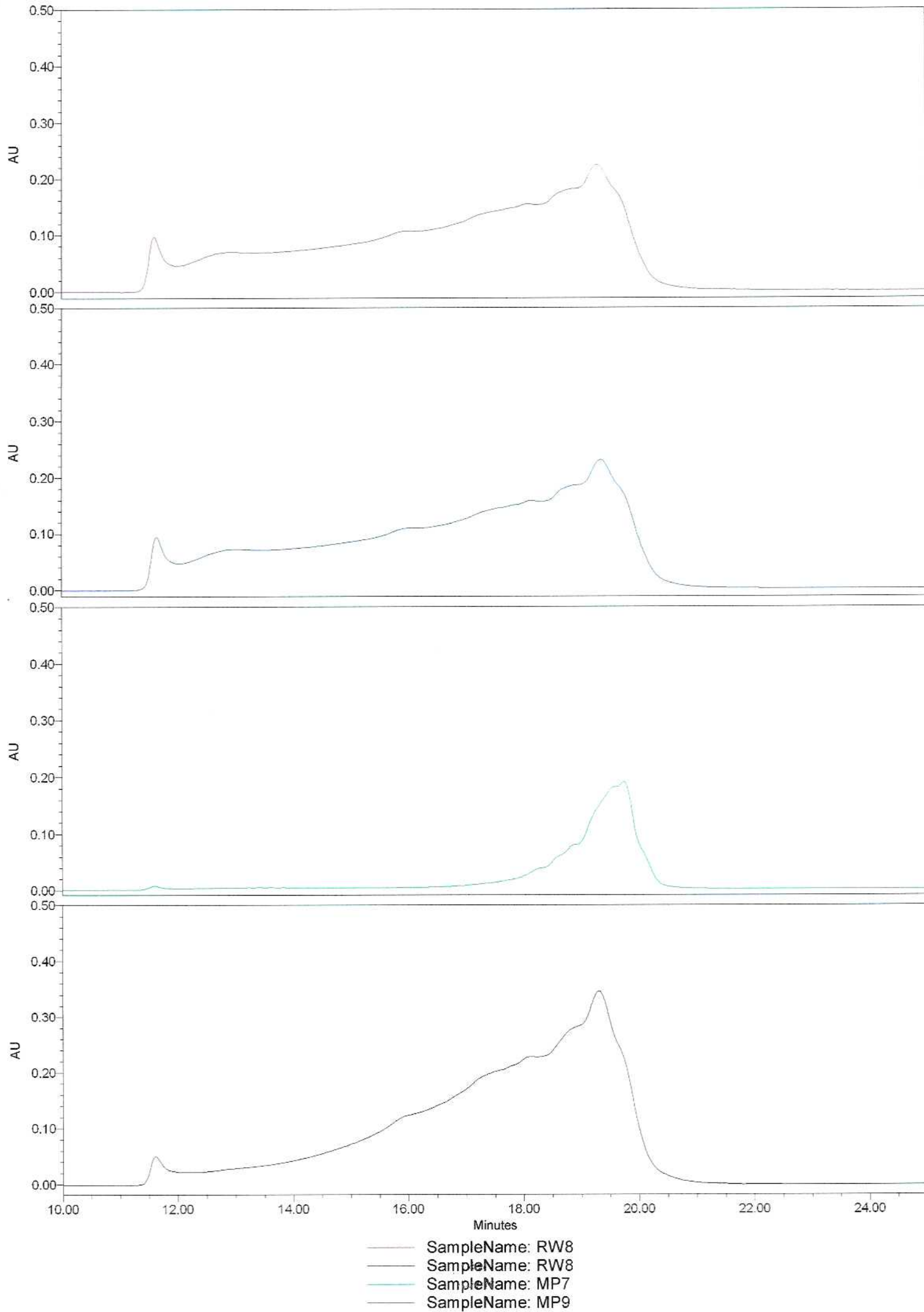


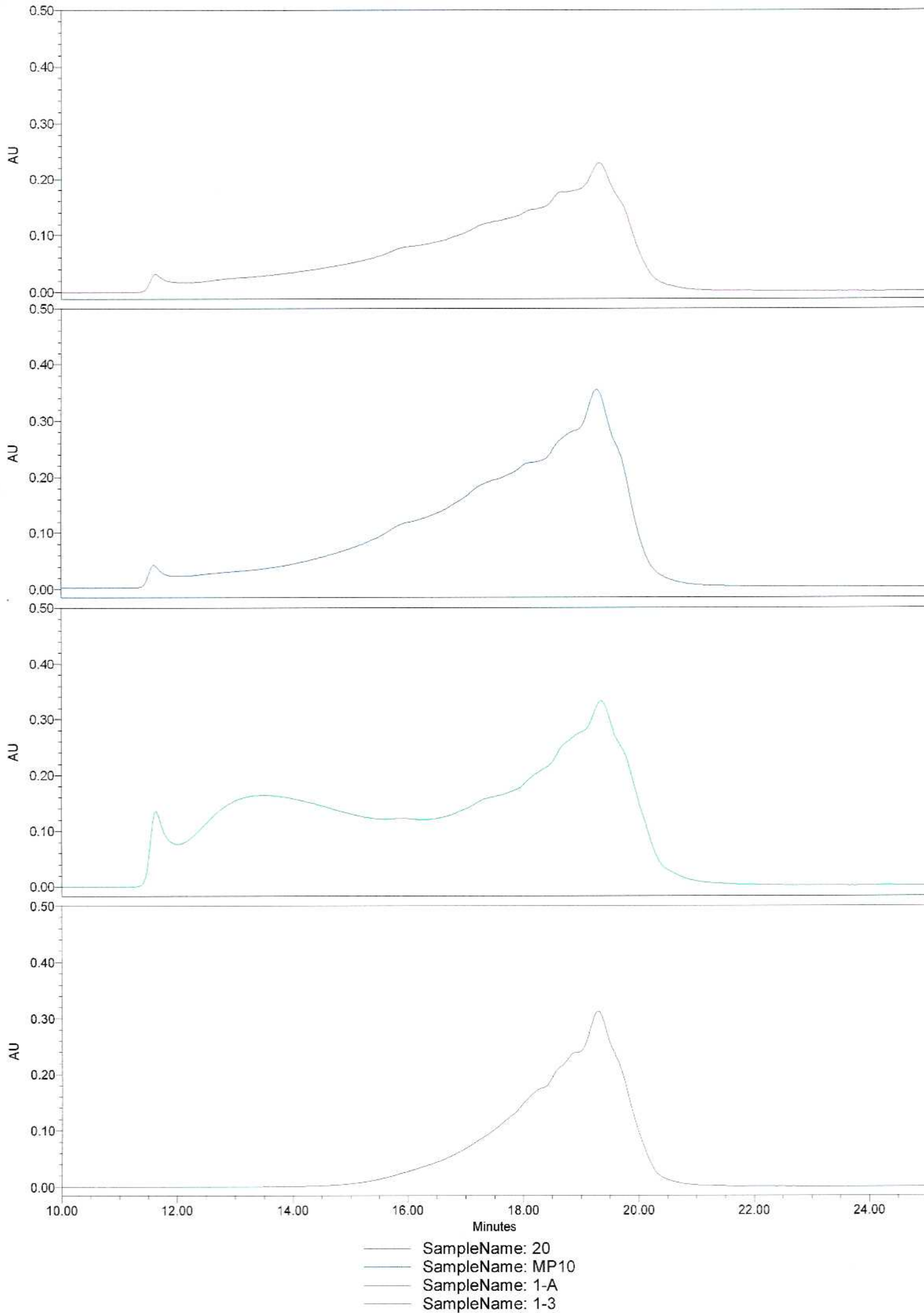


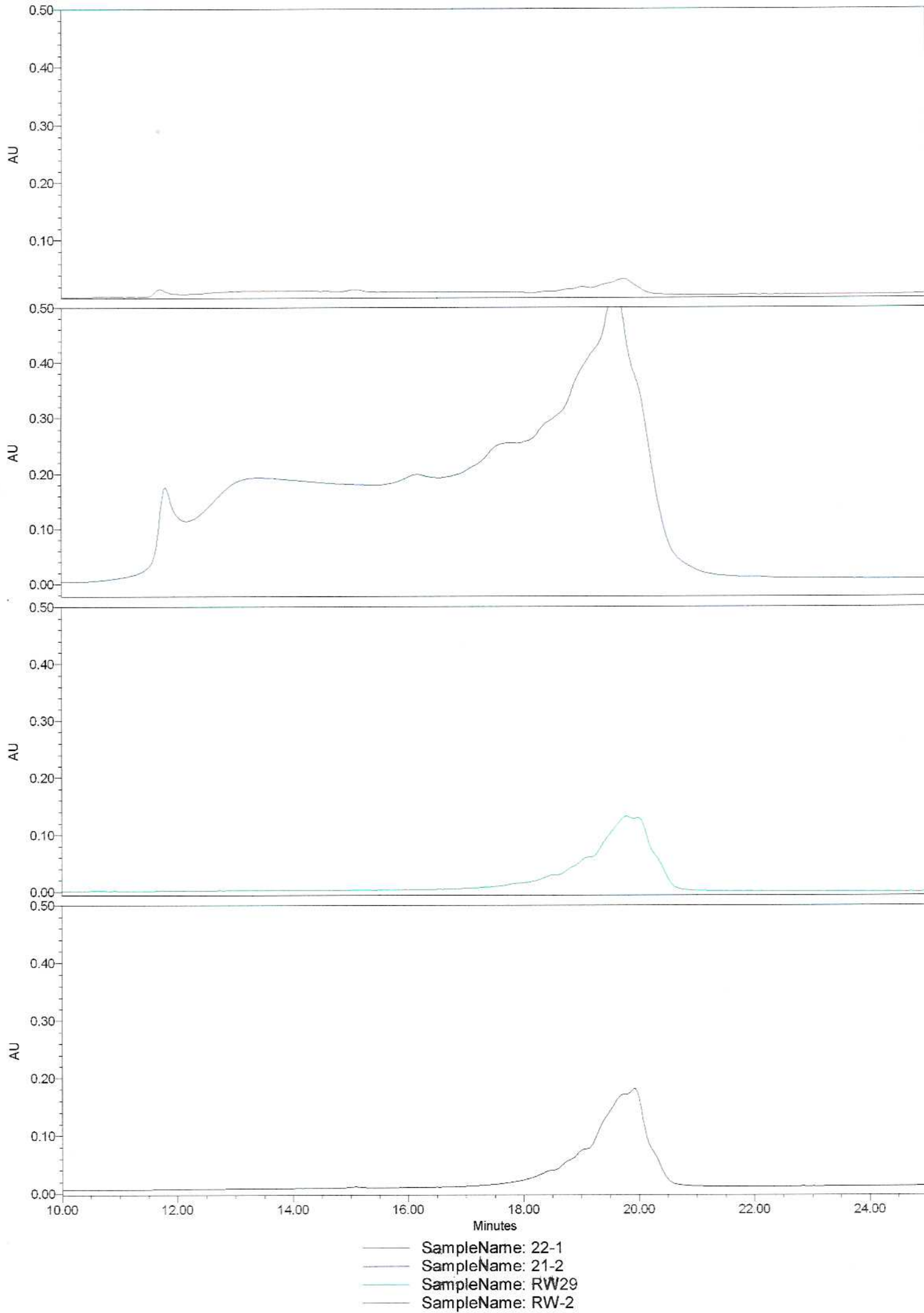


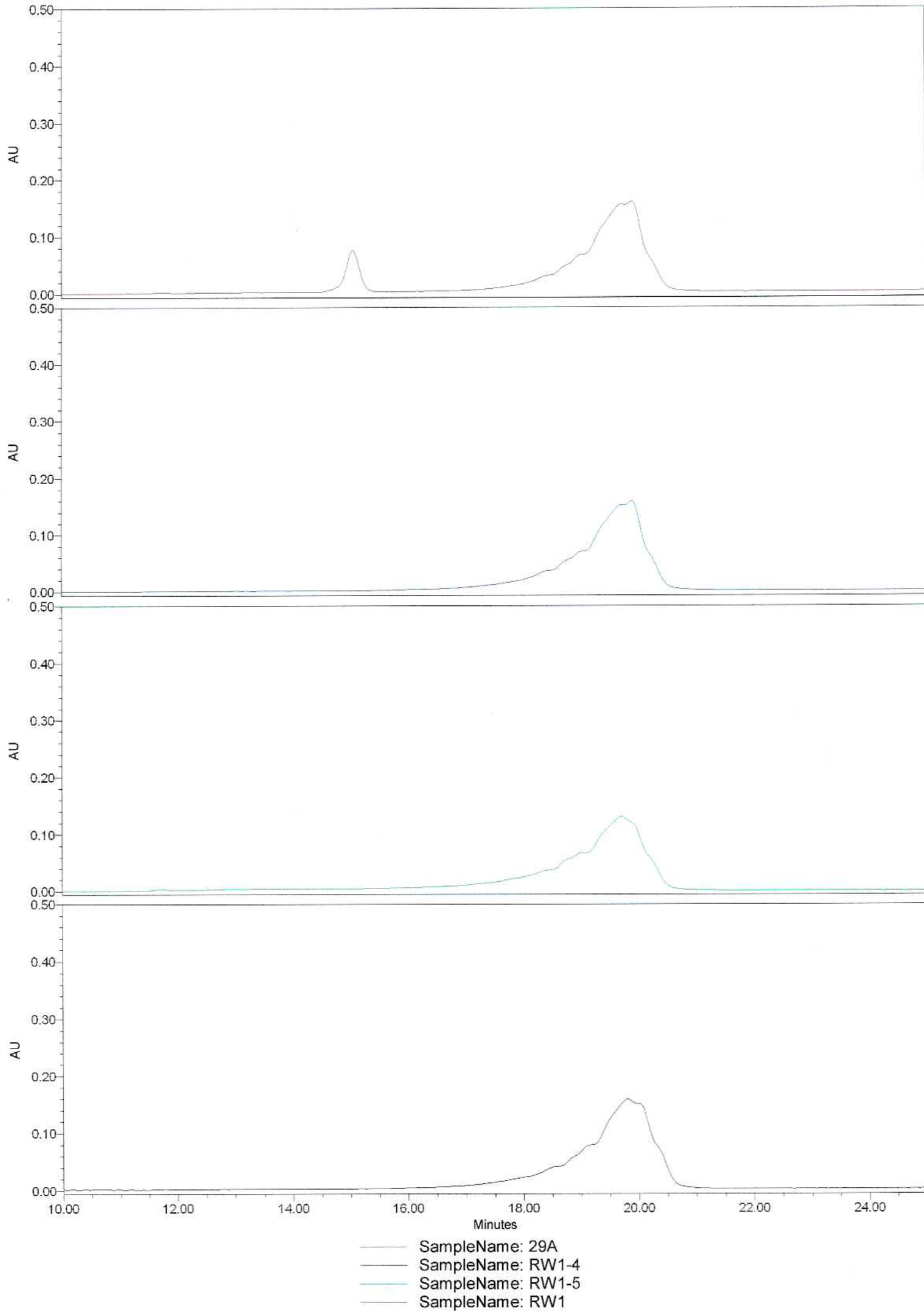


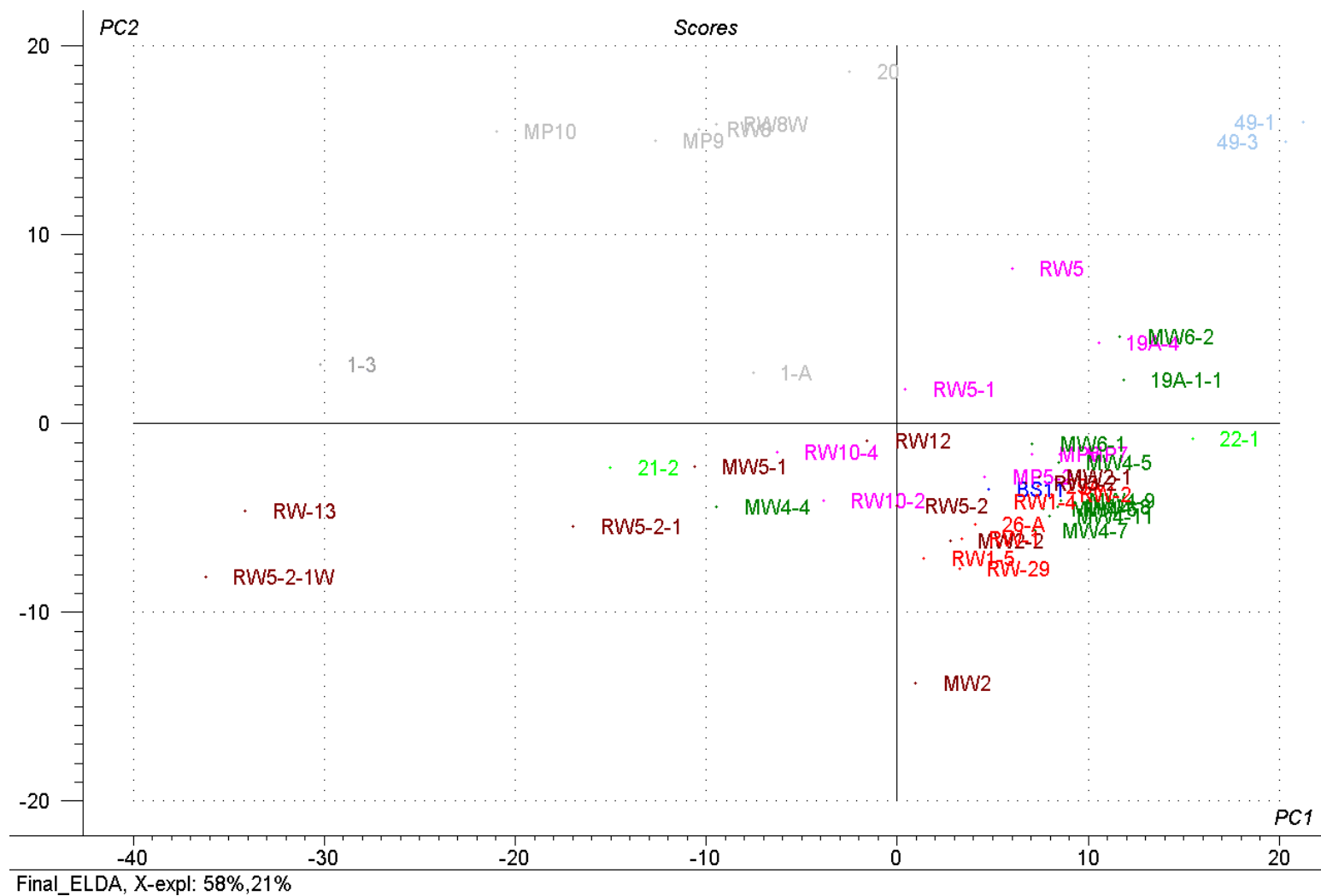




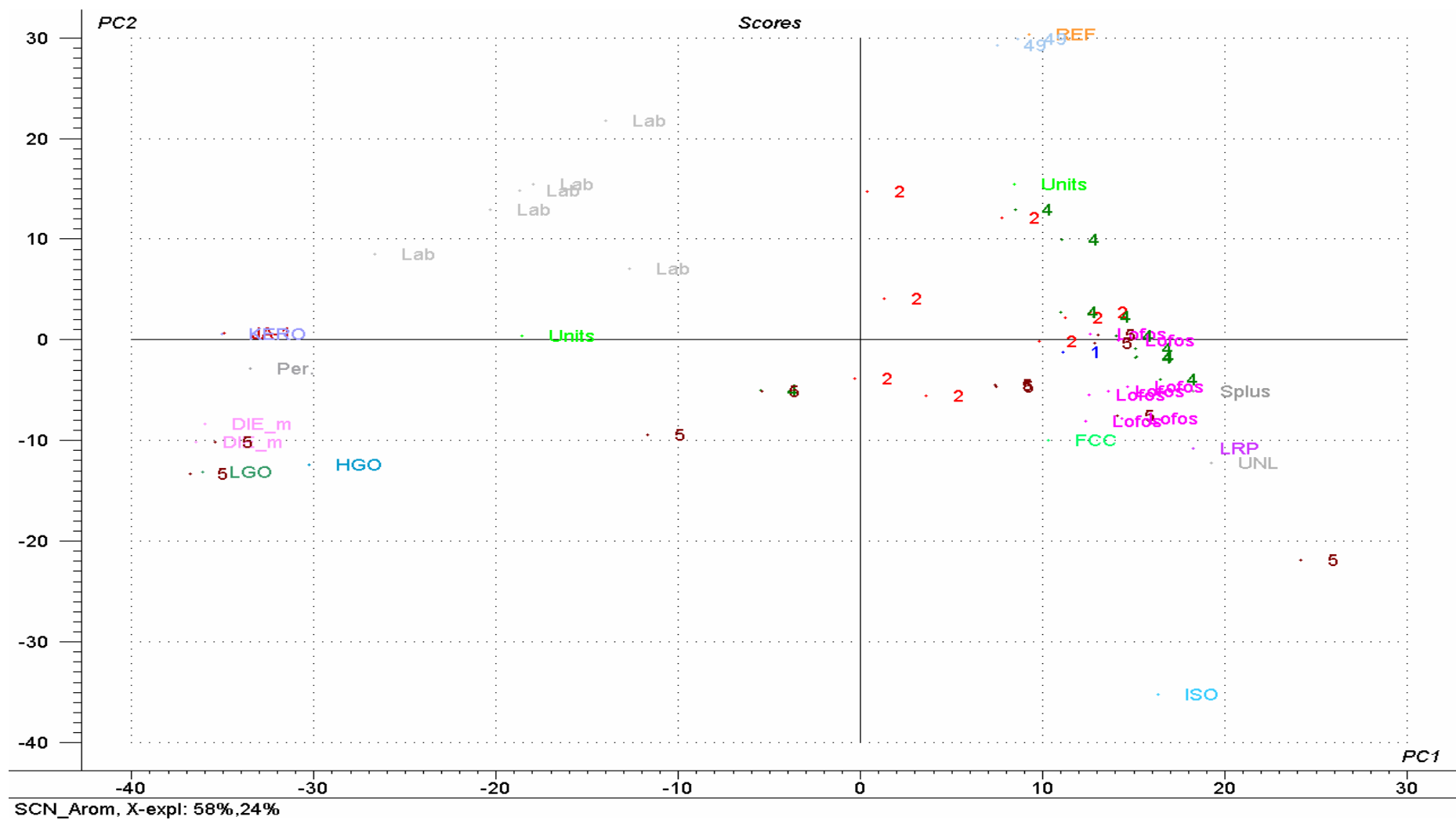




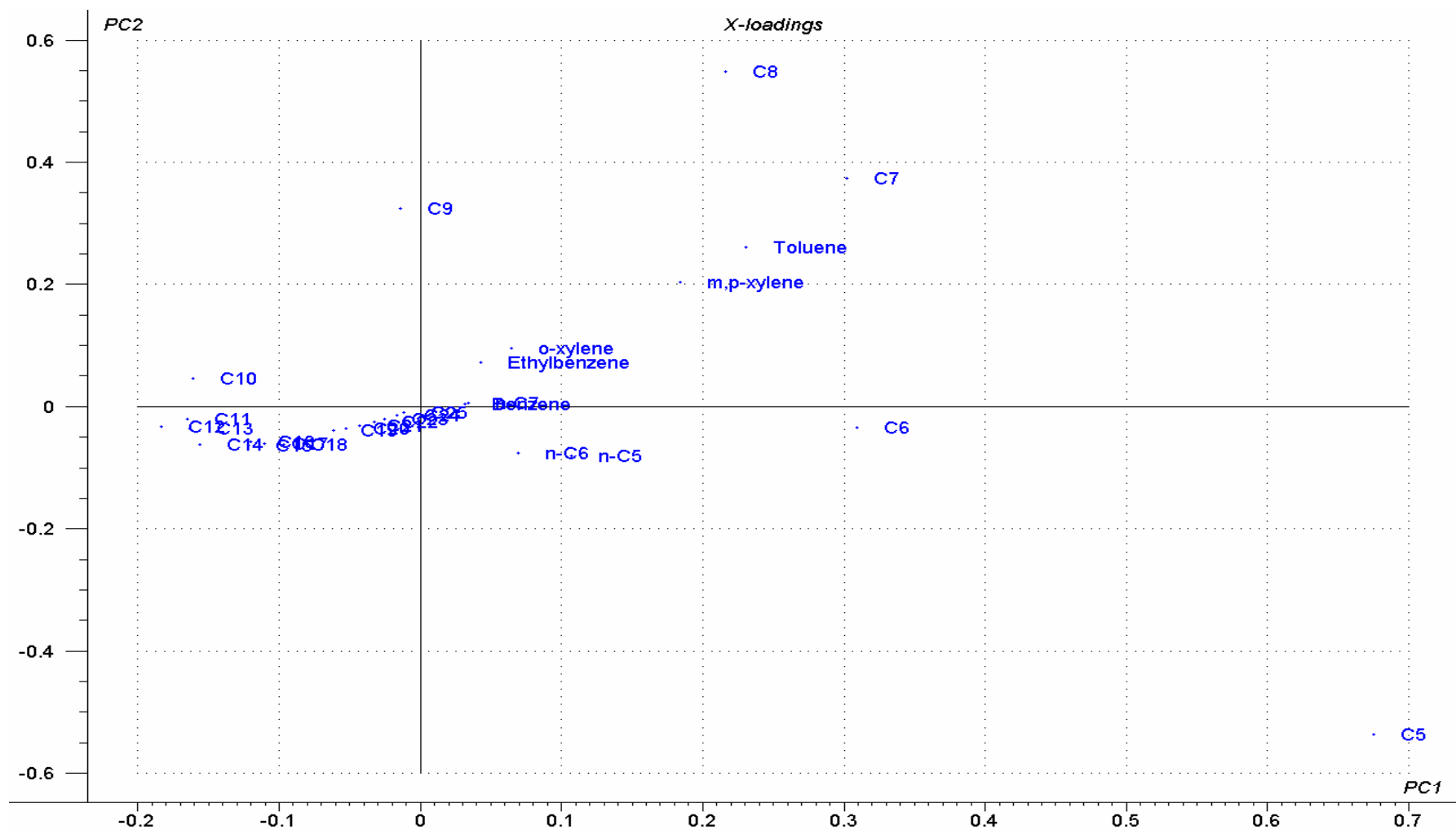




Σχήμα 2.3 Αποτύπωση δειγμάτων ελαιώδους φάσης στο επίπεδο των δύο πρώτων κυρίων συνιστωσών (Scores Plot)

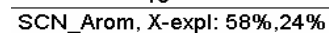


Σχήμα 2.5 Αποτύπωση των δειγμάτων ελαιώδους φάσης και των προϊόντων του διυλιστηρίου στο επίπεδο των δύο πρώτων κυρίων συνιστωσών (παρουσίαση με τα ονόματα των περιοχών)



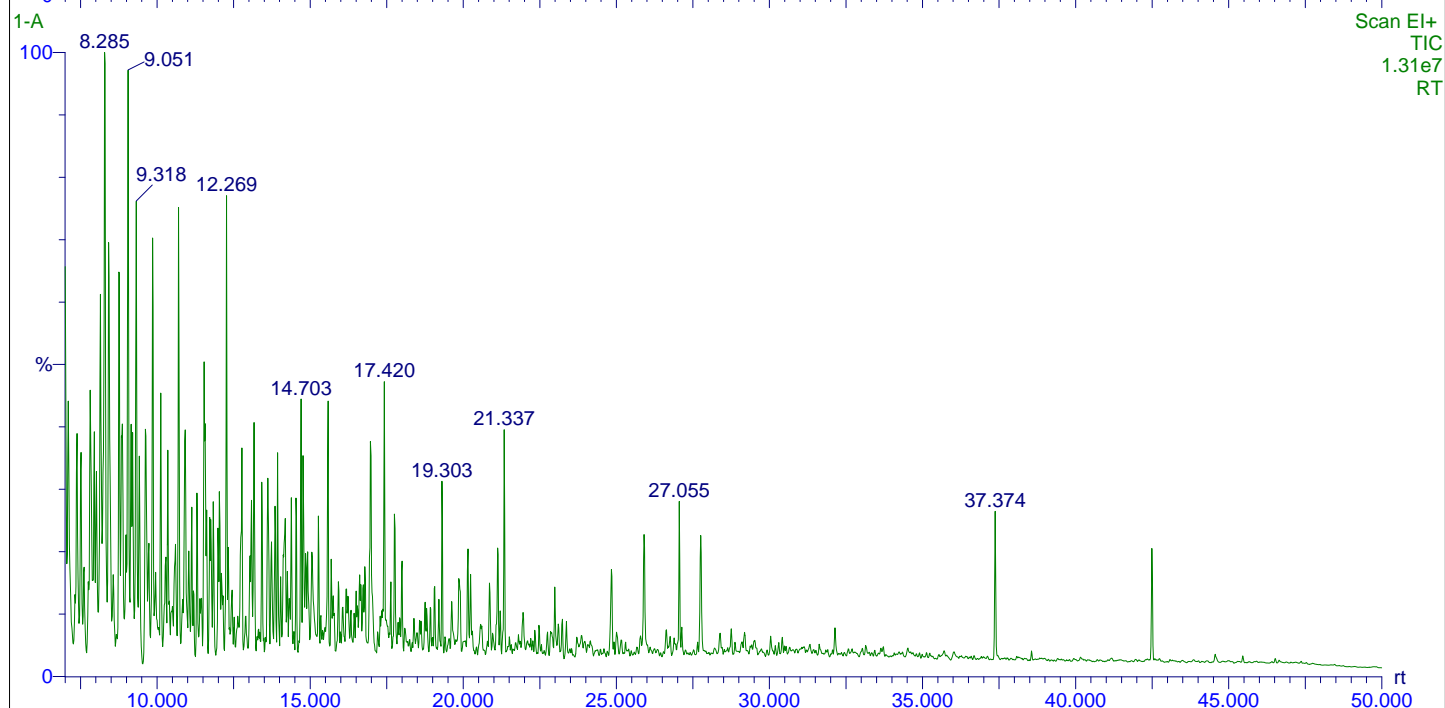
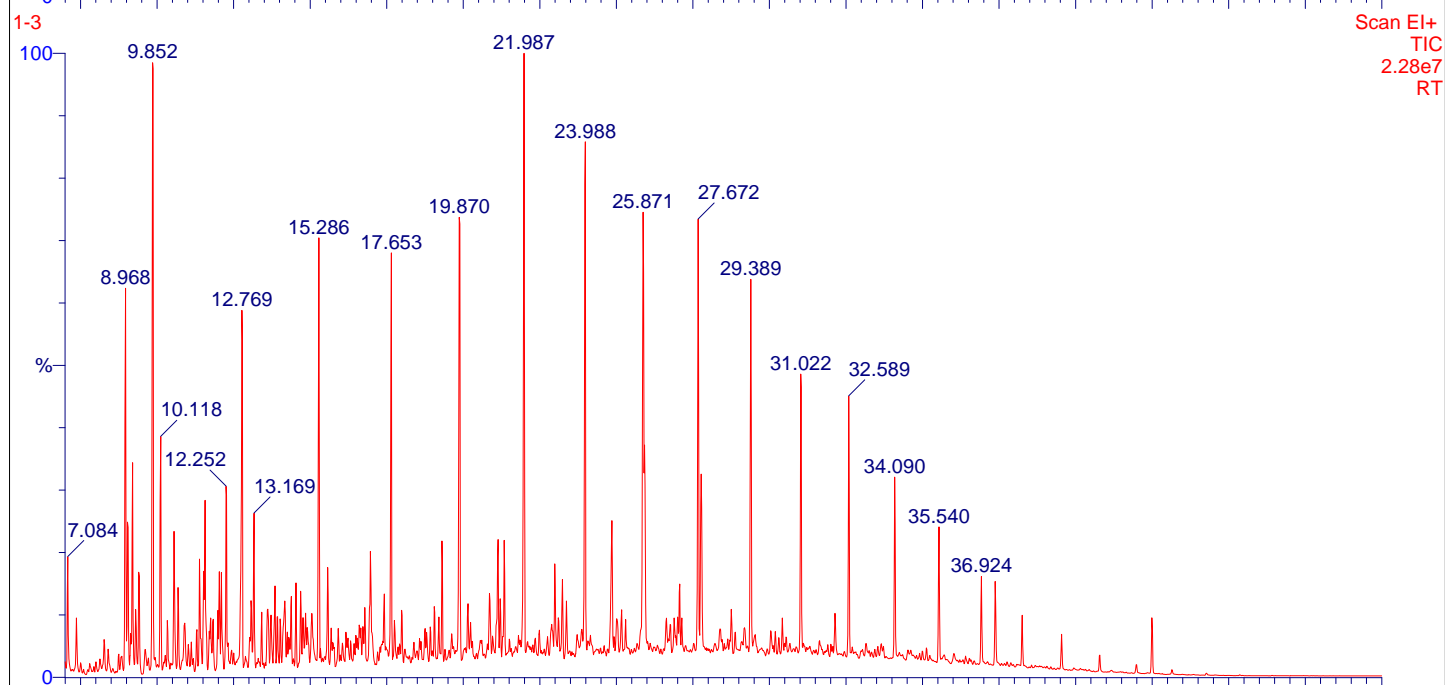
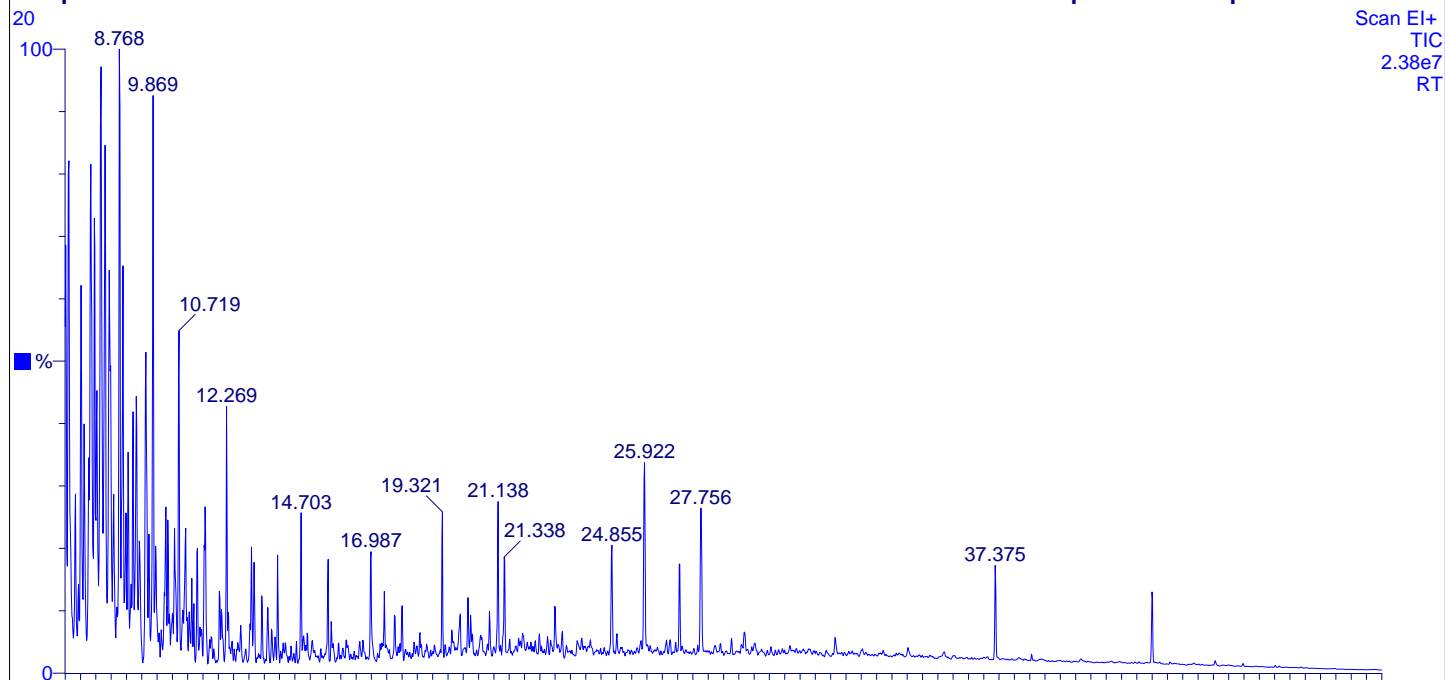
SCN_Arom, X-expl: 58%,24%

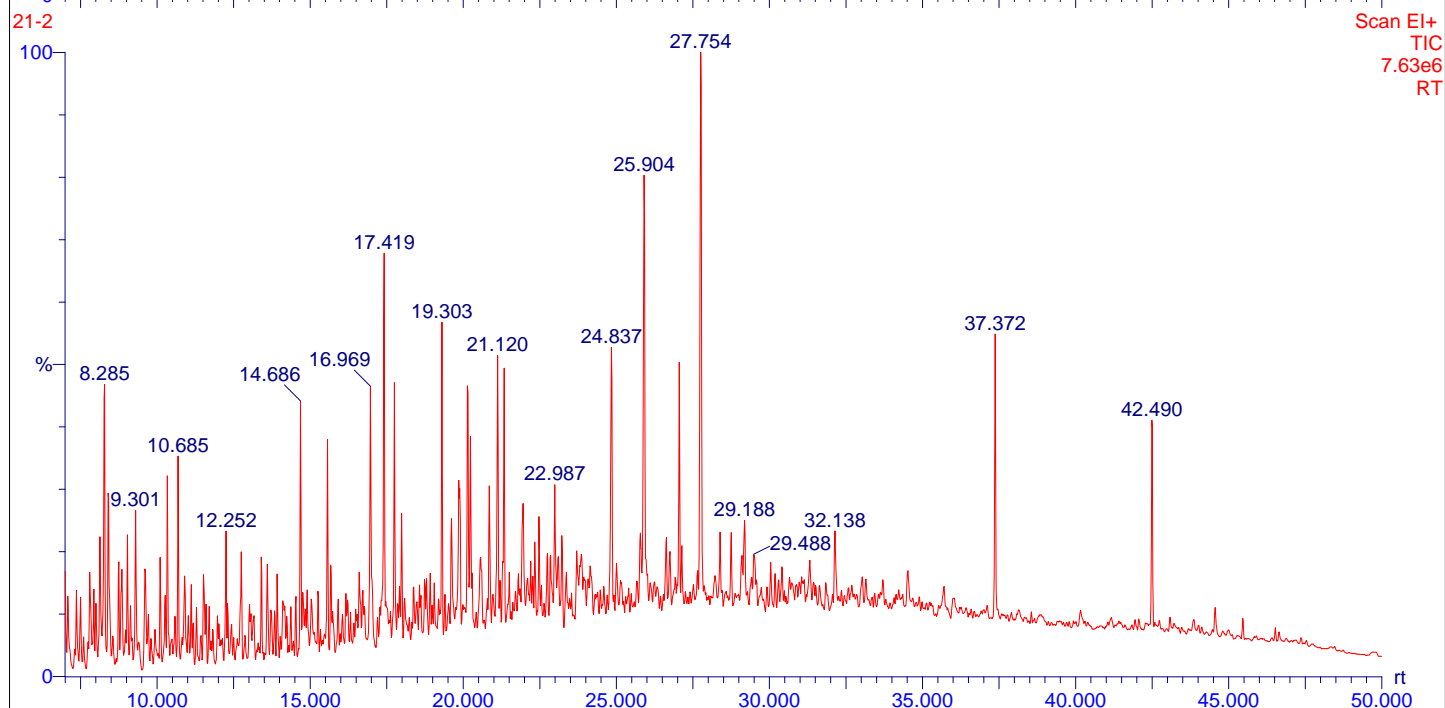
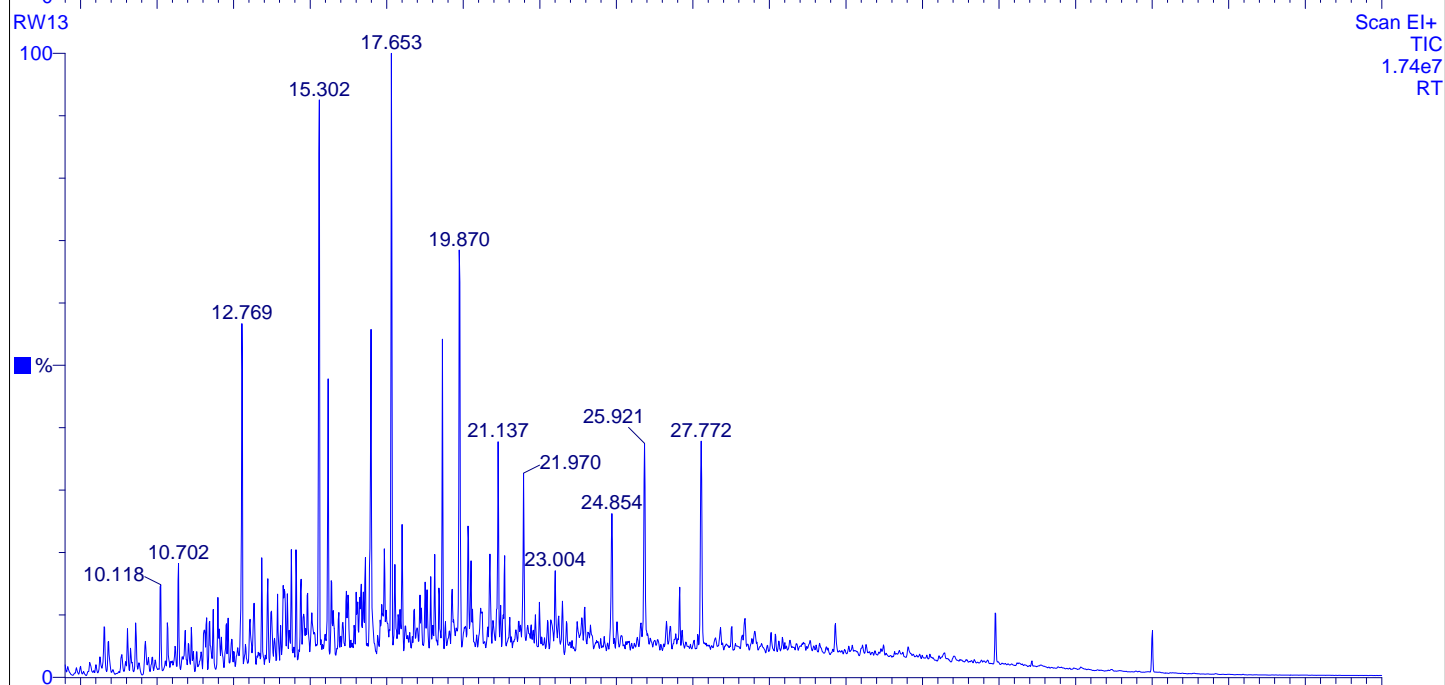
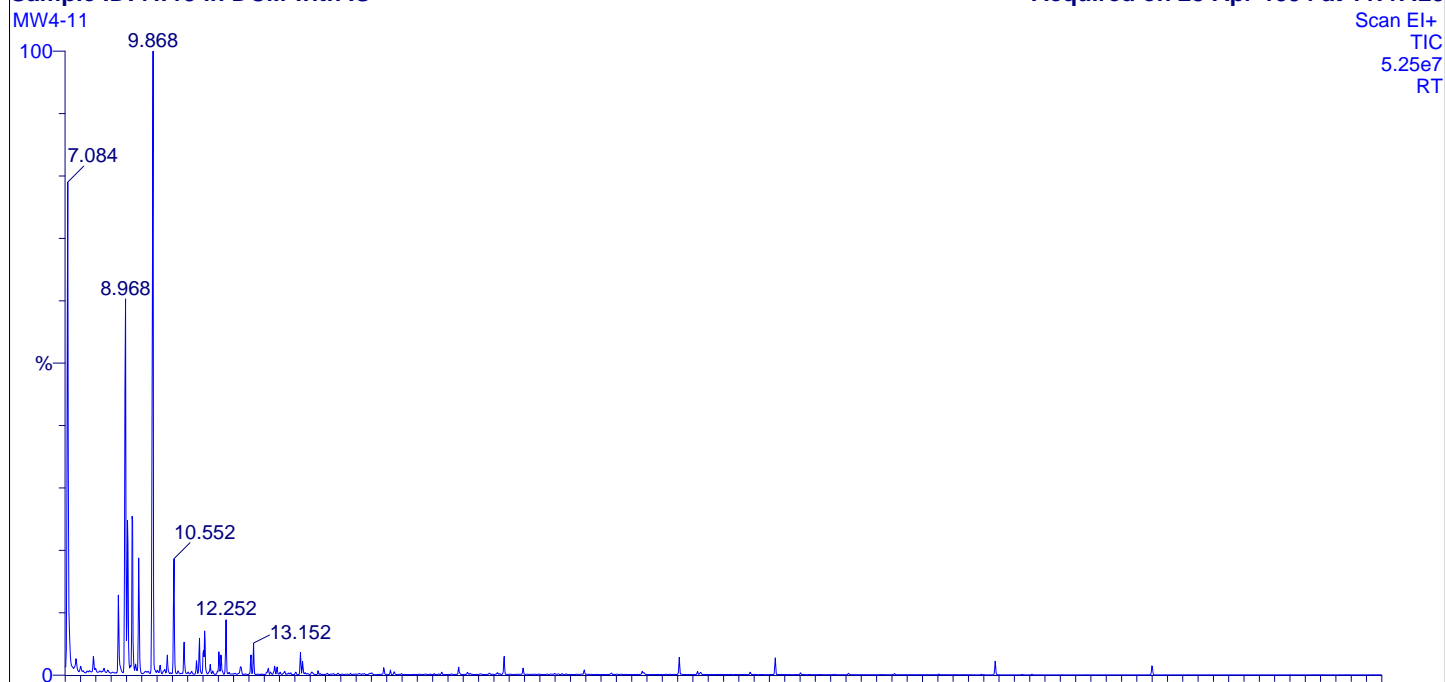
Σχήμα 2.6 Αποτύπωση της επίδρασης των μεταβλητών



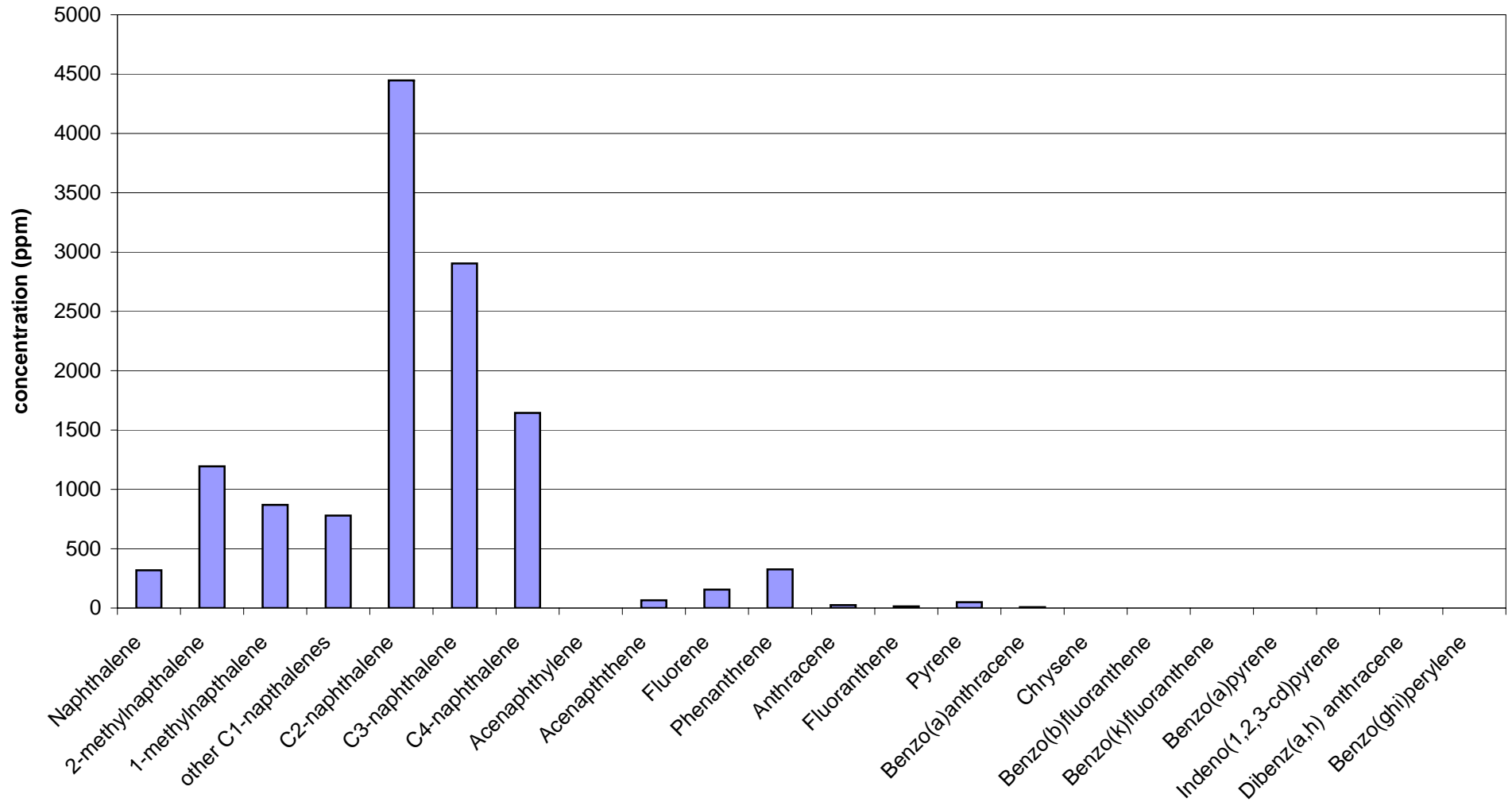
Σχήμα 2.7 Αποτύπωση των δειγμάτων ελαιώδους φάσης και των προϊόντων του διυλιστηρίου στο επίπεδο των δύο πρώτων κυρίων συνιστωσών (παρουσίαση με τα ονόματα των πηγαδιών)

PAHs ελεύθερης φάσης

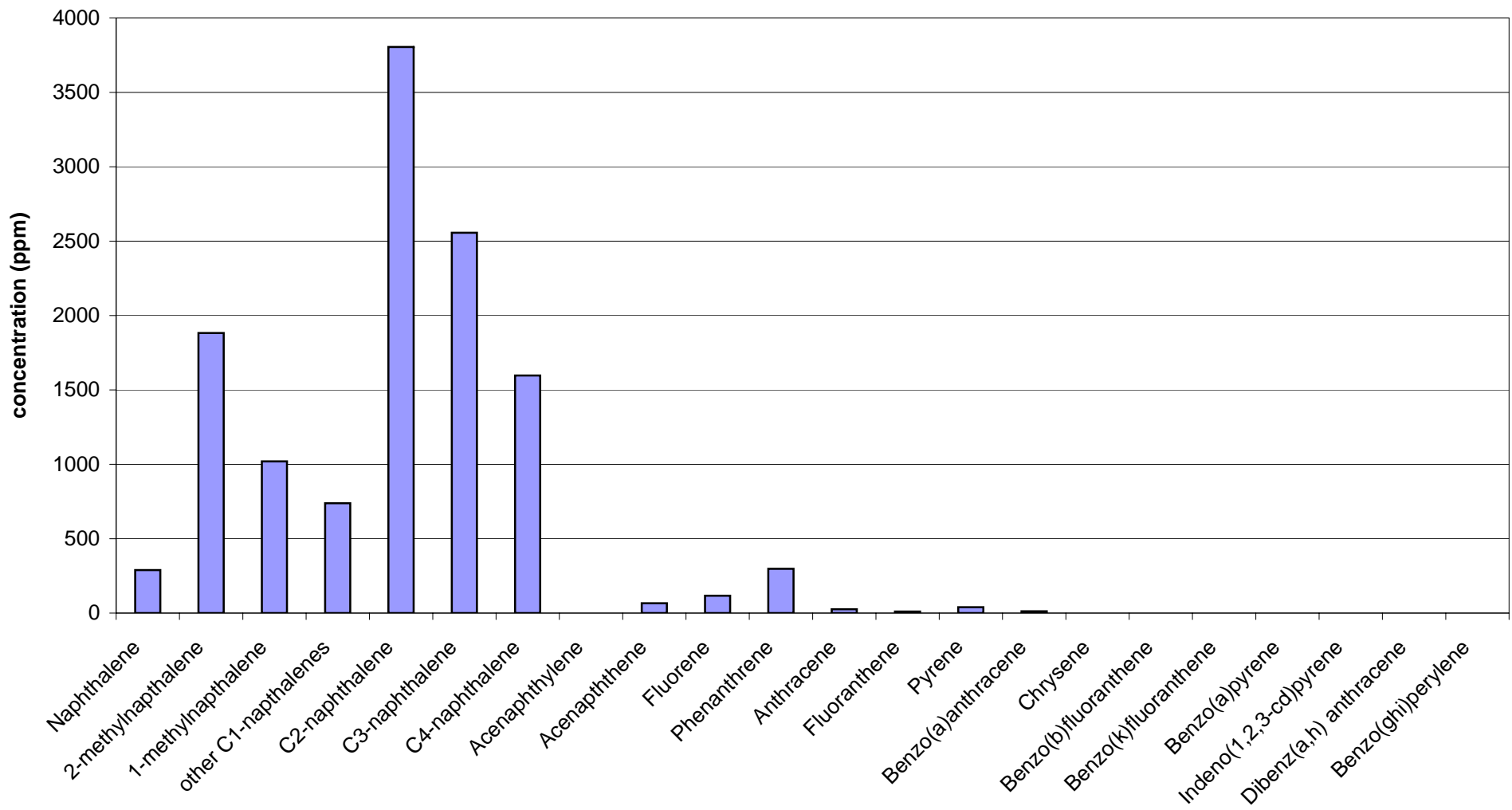




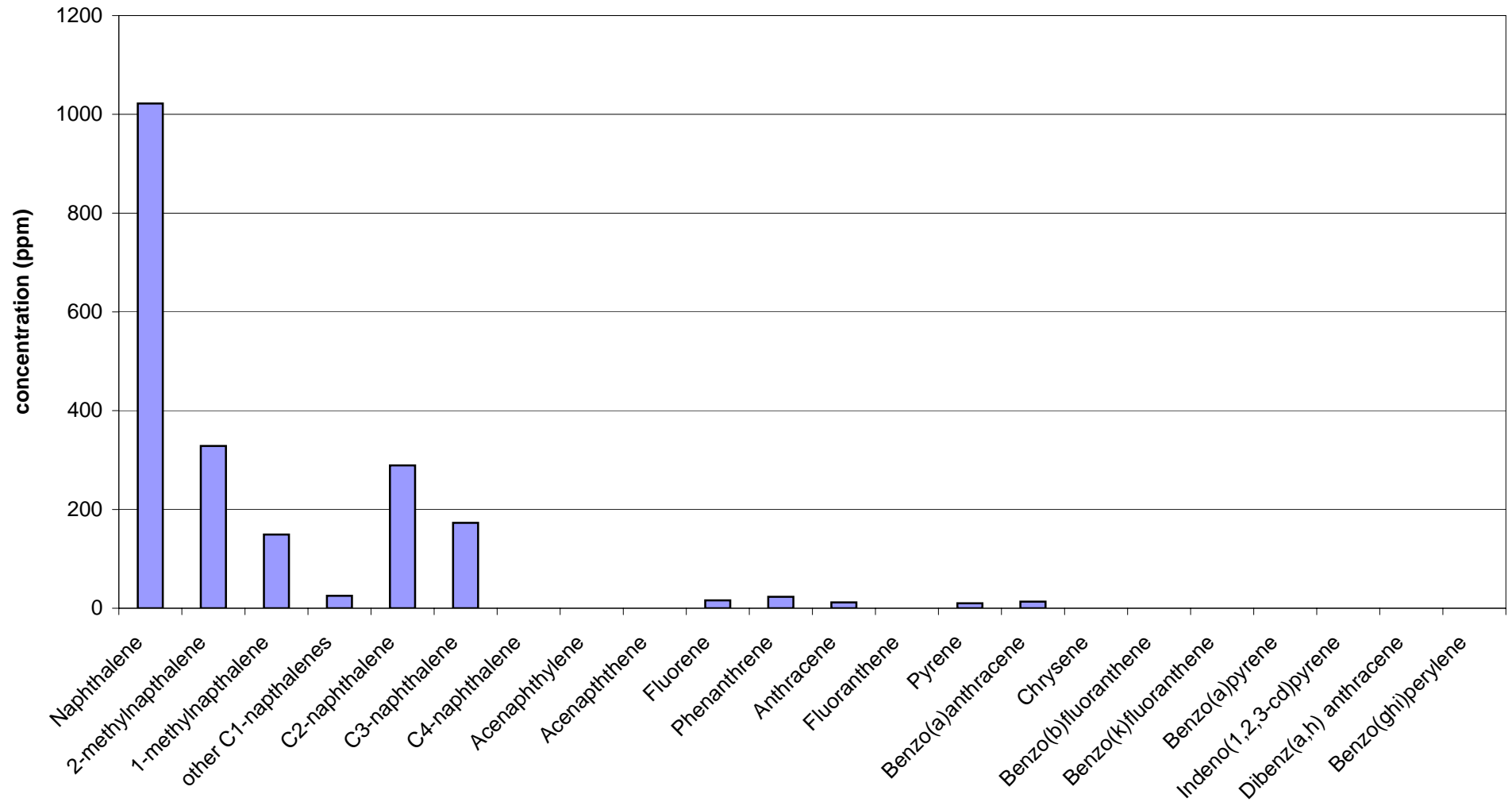
Sample RW-13



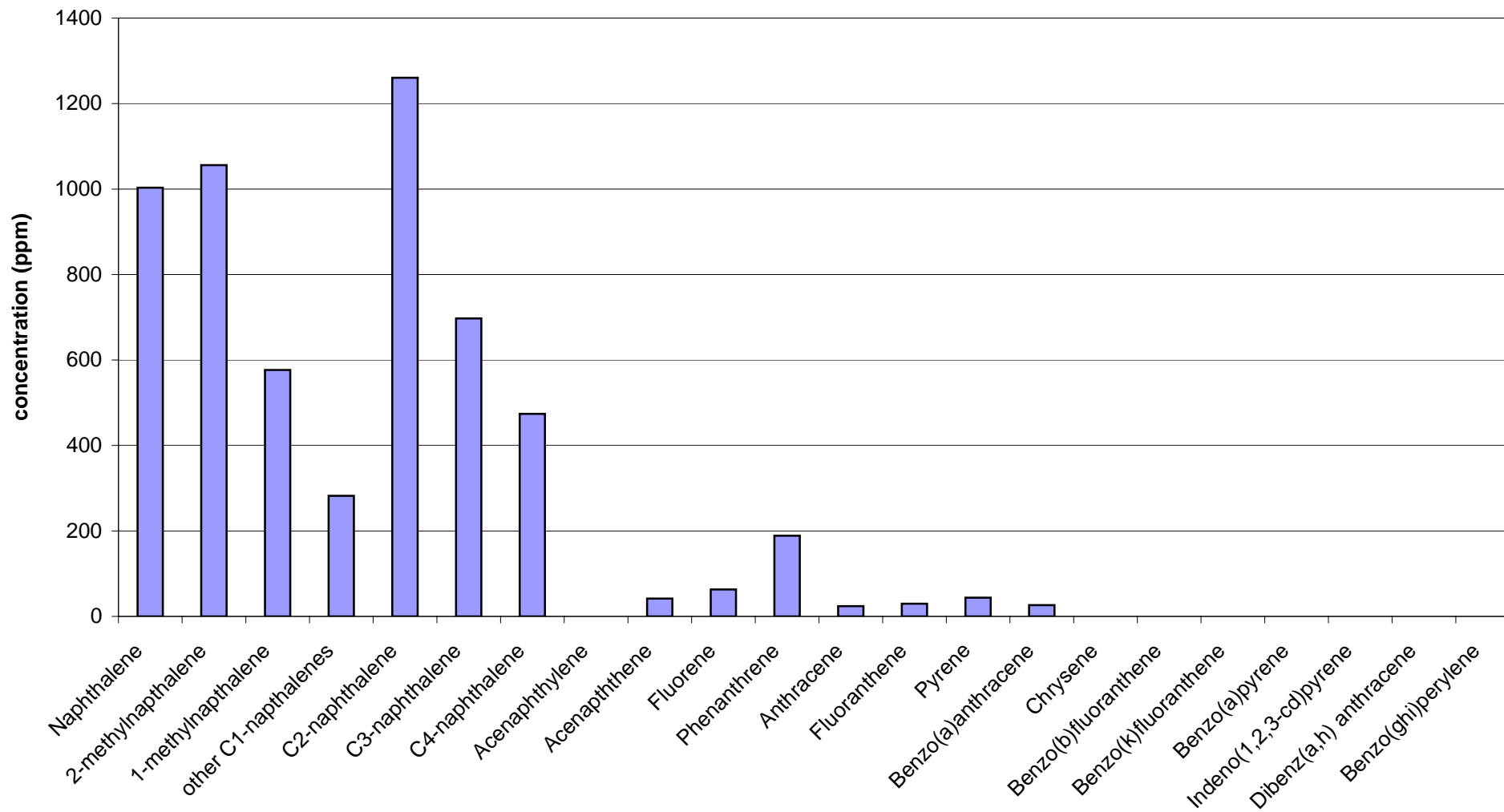
Sample 21-2



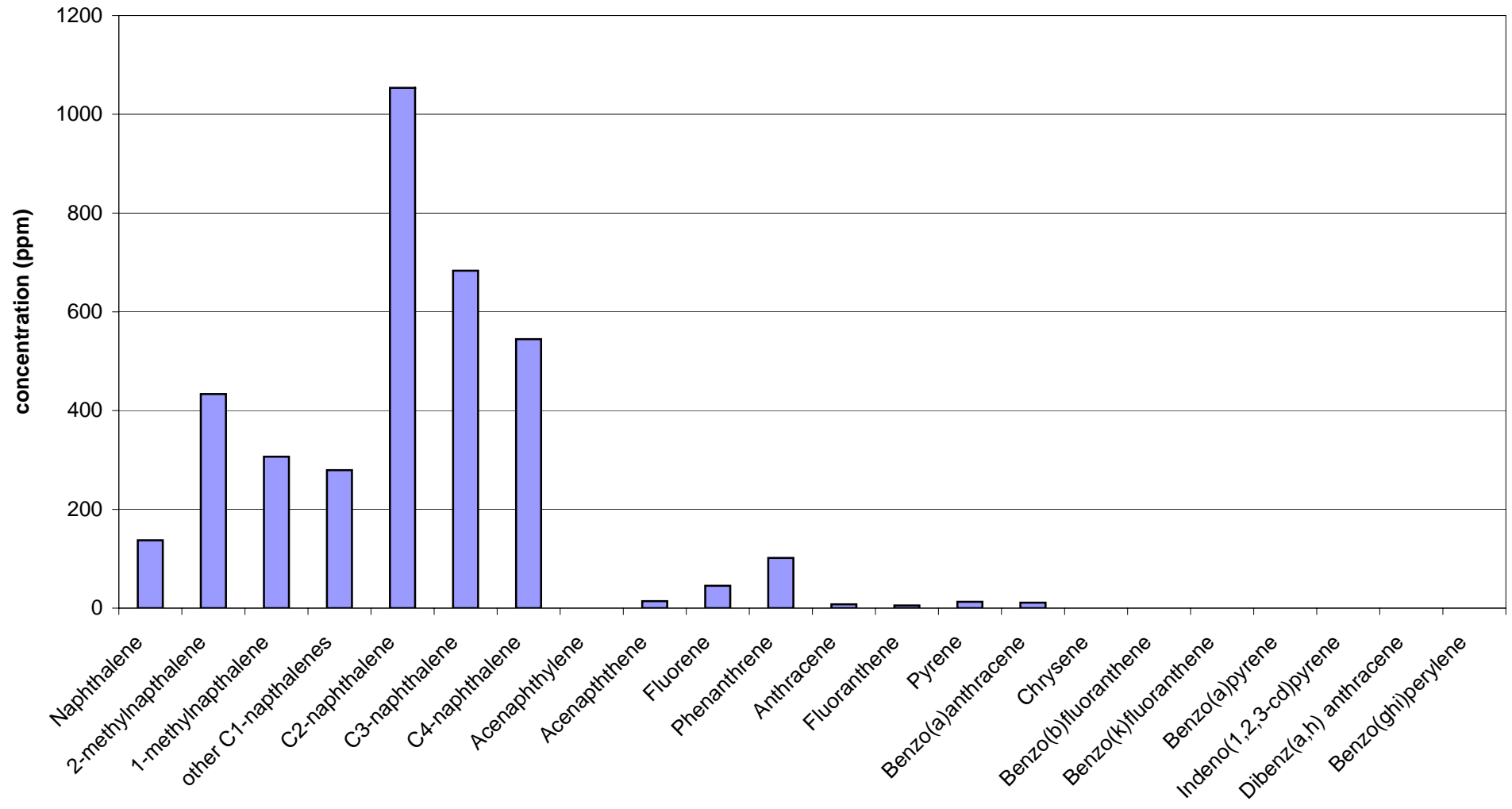
Sample MW4-11



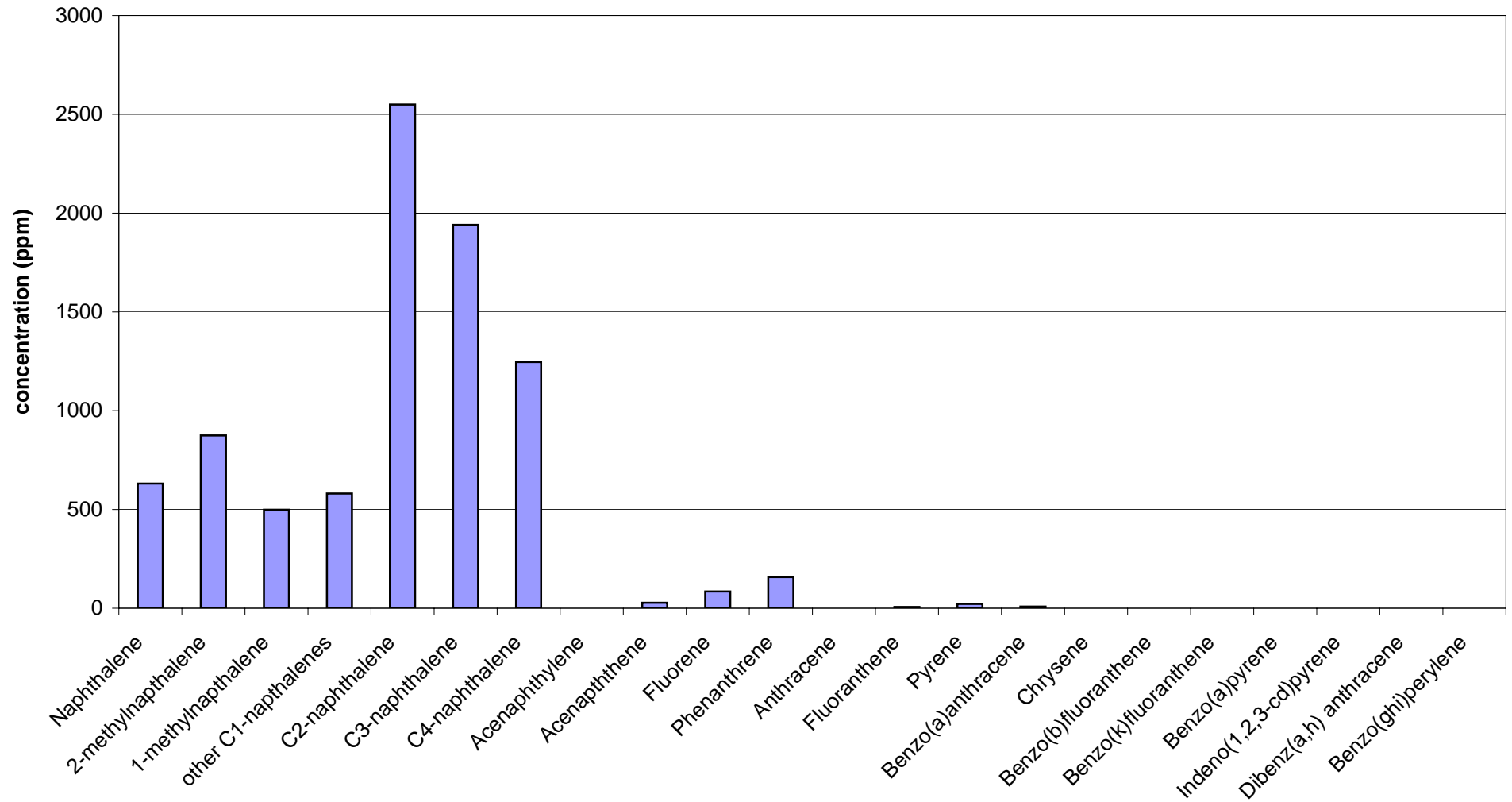
Sample 1-A



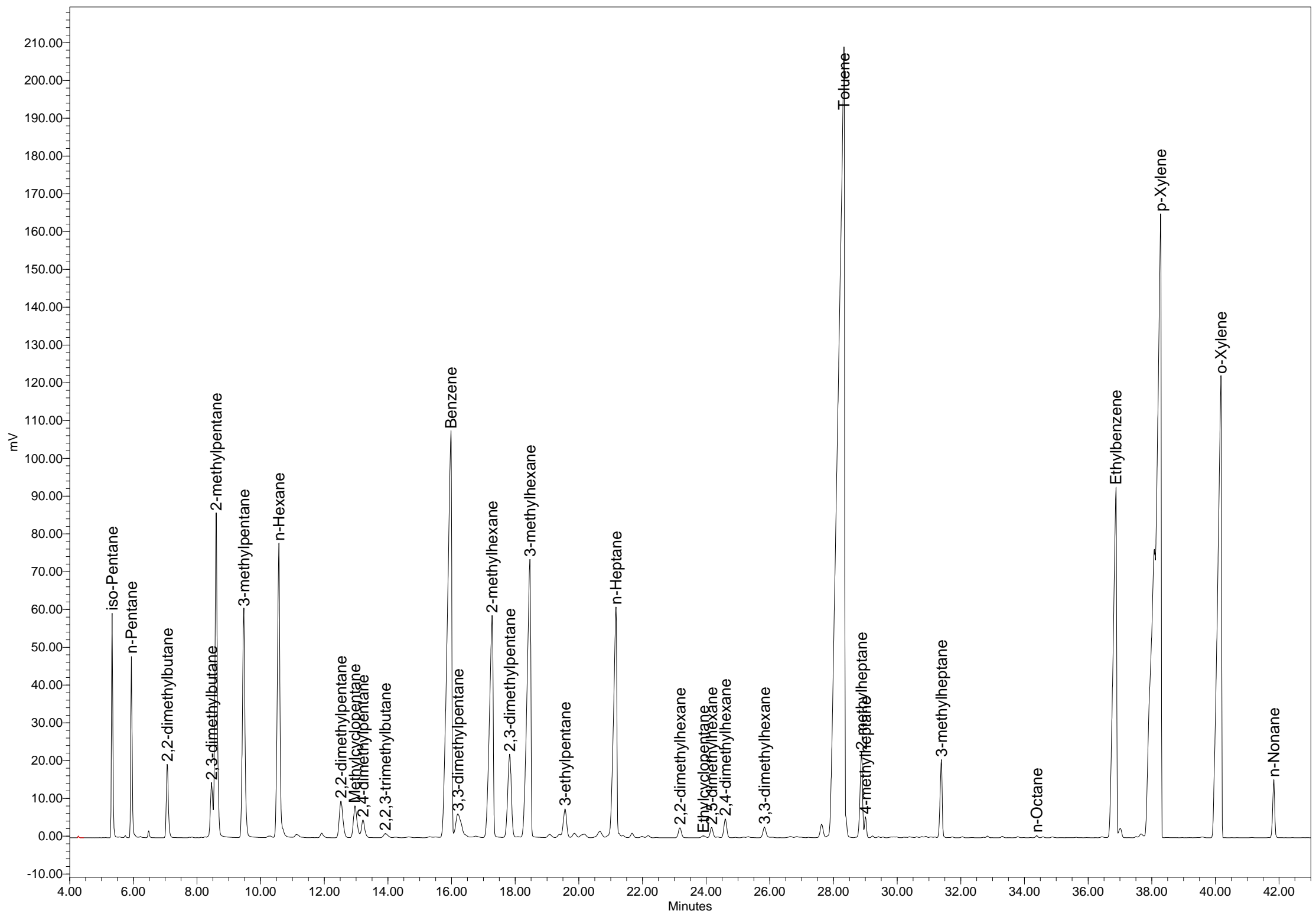
Sample 20



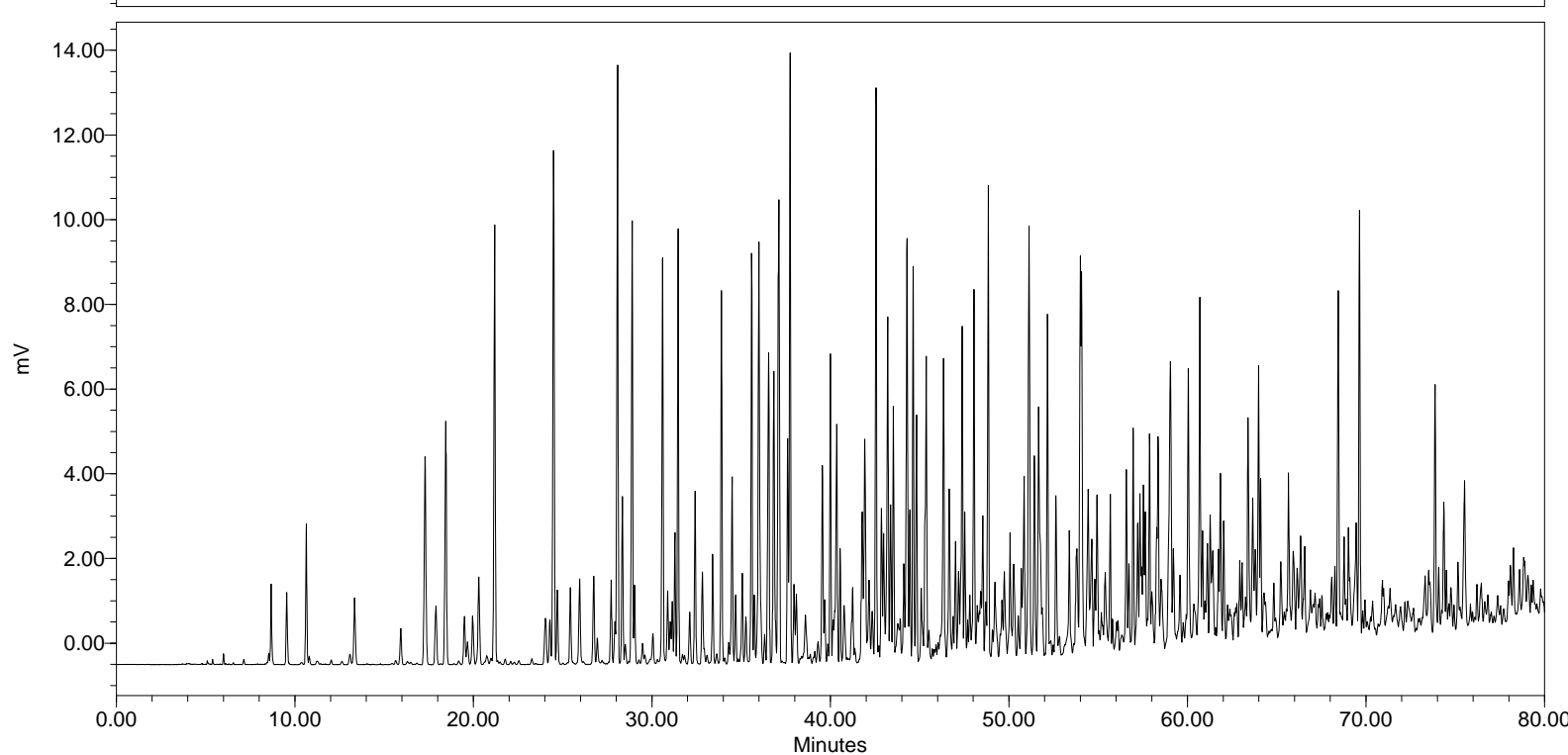
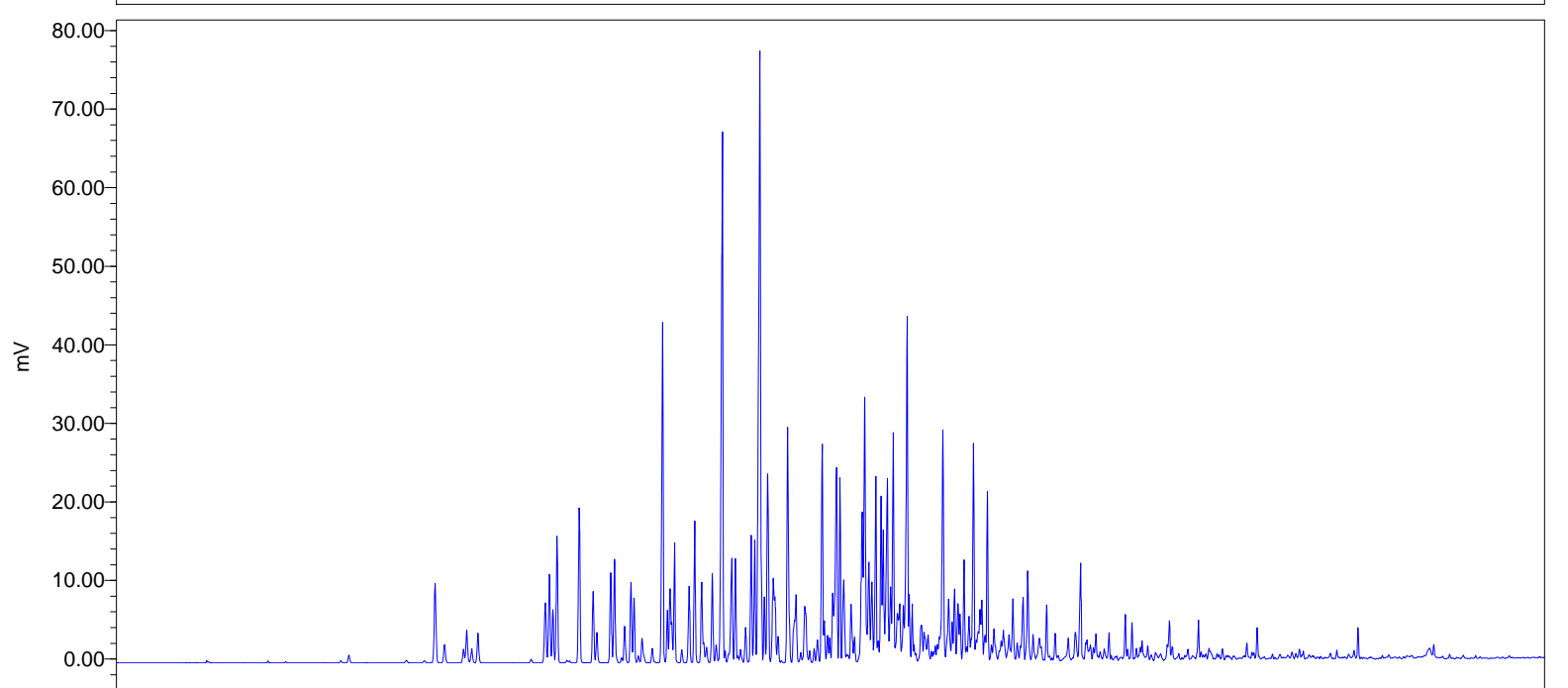
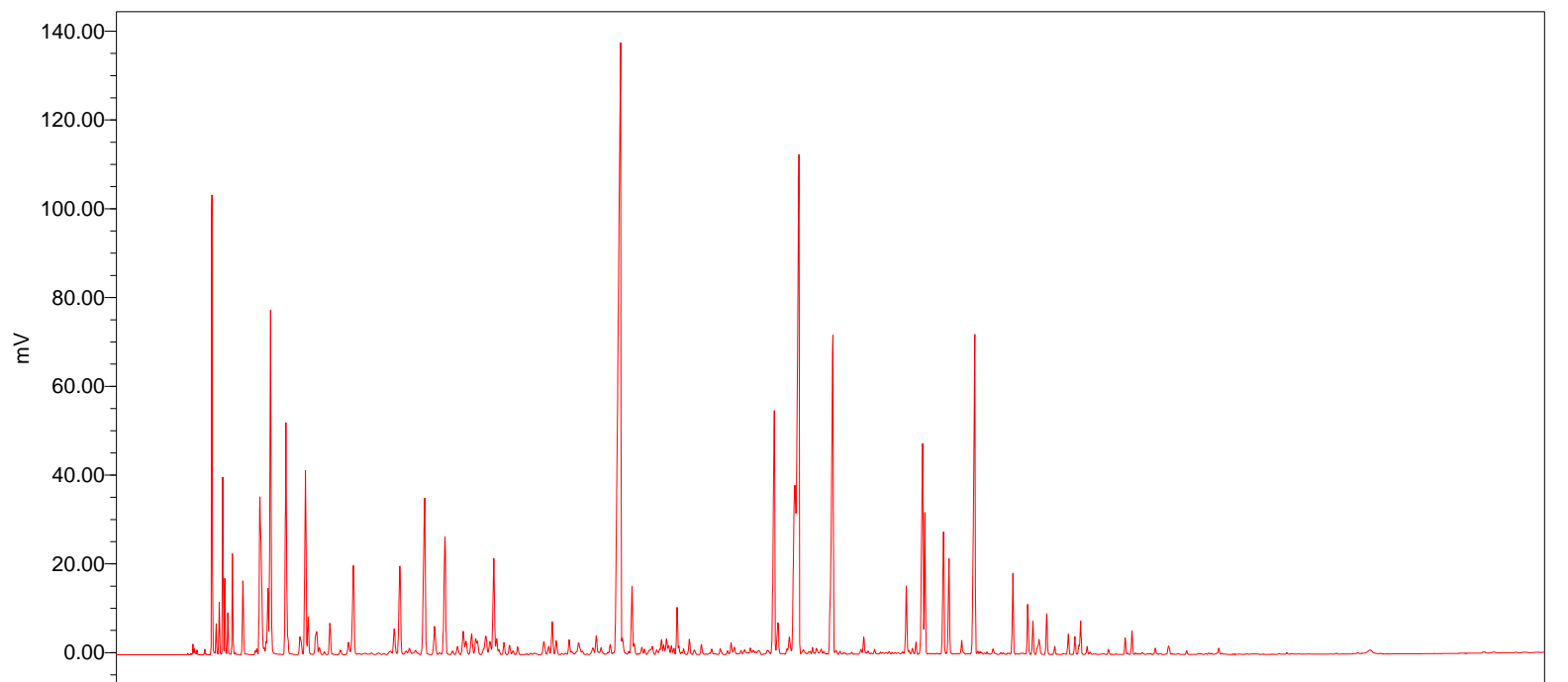
Sample 1-3



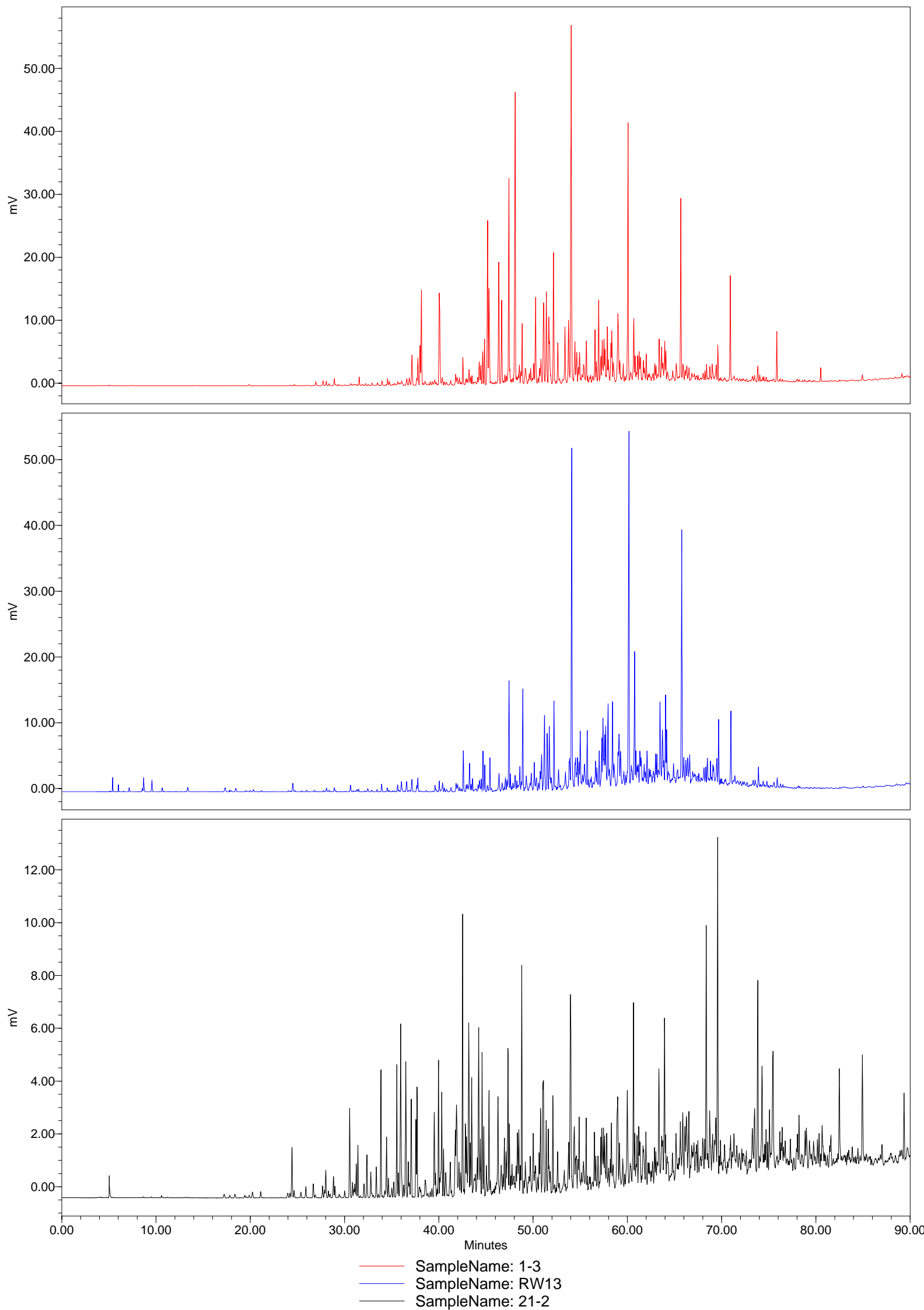
VOCs ελεύθερης φάσης



SampleName: reformat



— SampleName: MW4-11
— SampleName: 20
— SampleName: 1_A

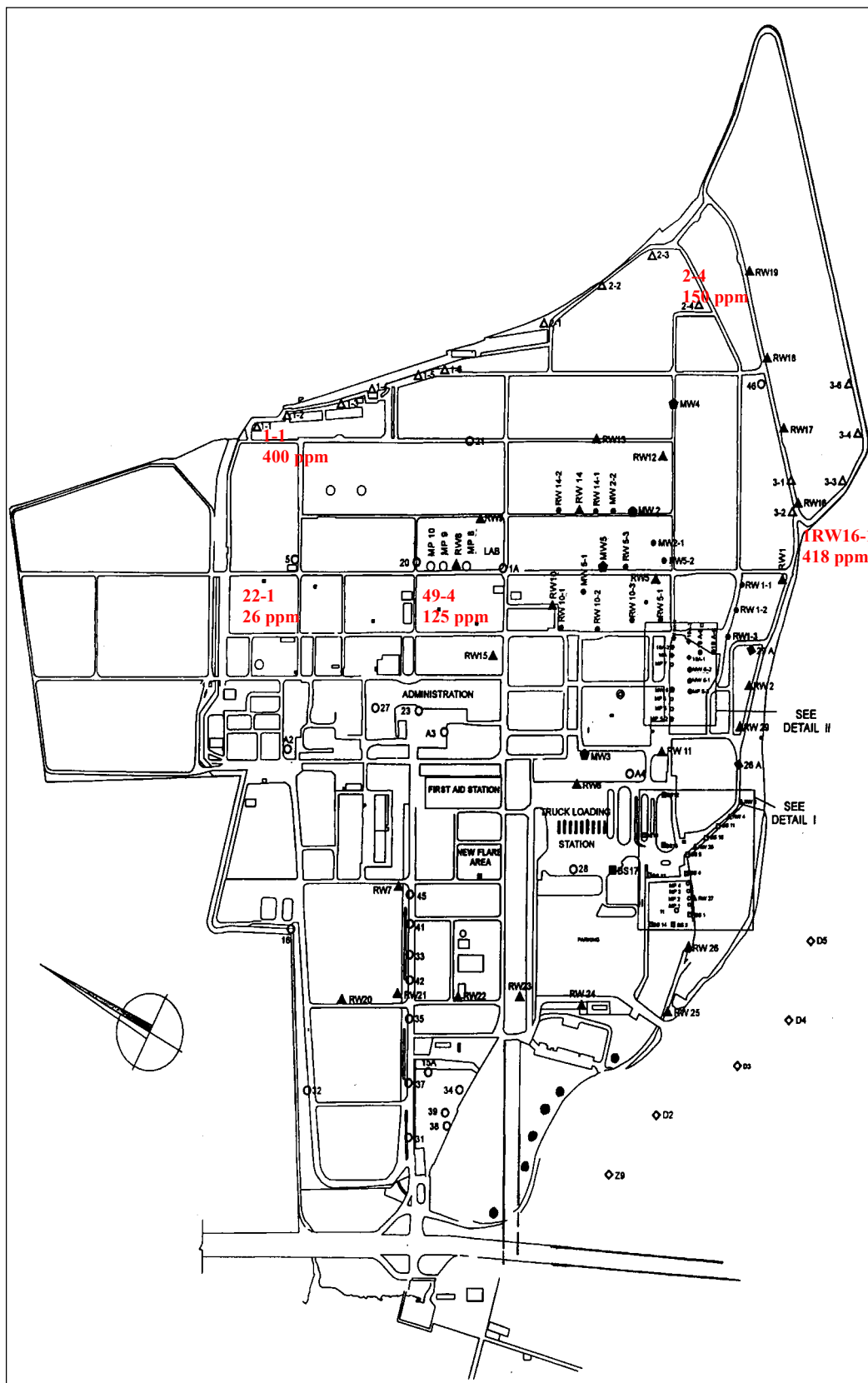


Παράρτημα 2

ΤΡΗ υδατικών δειγμάτων

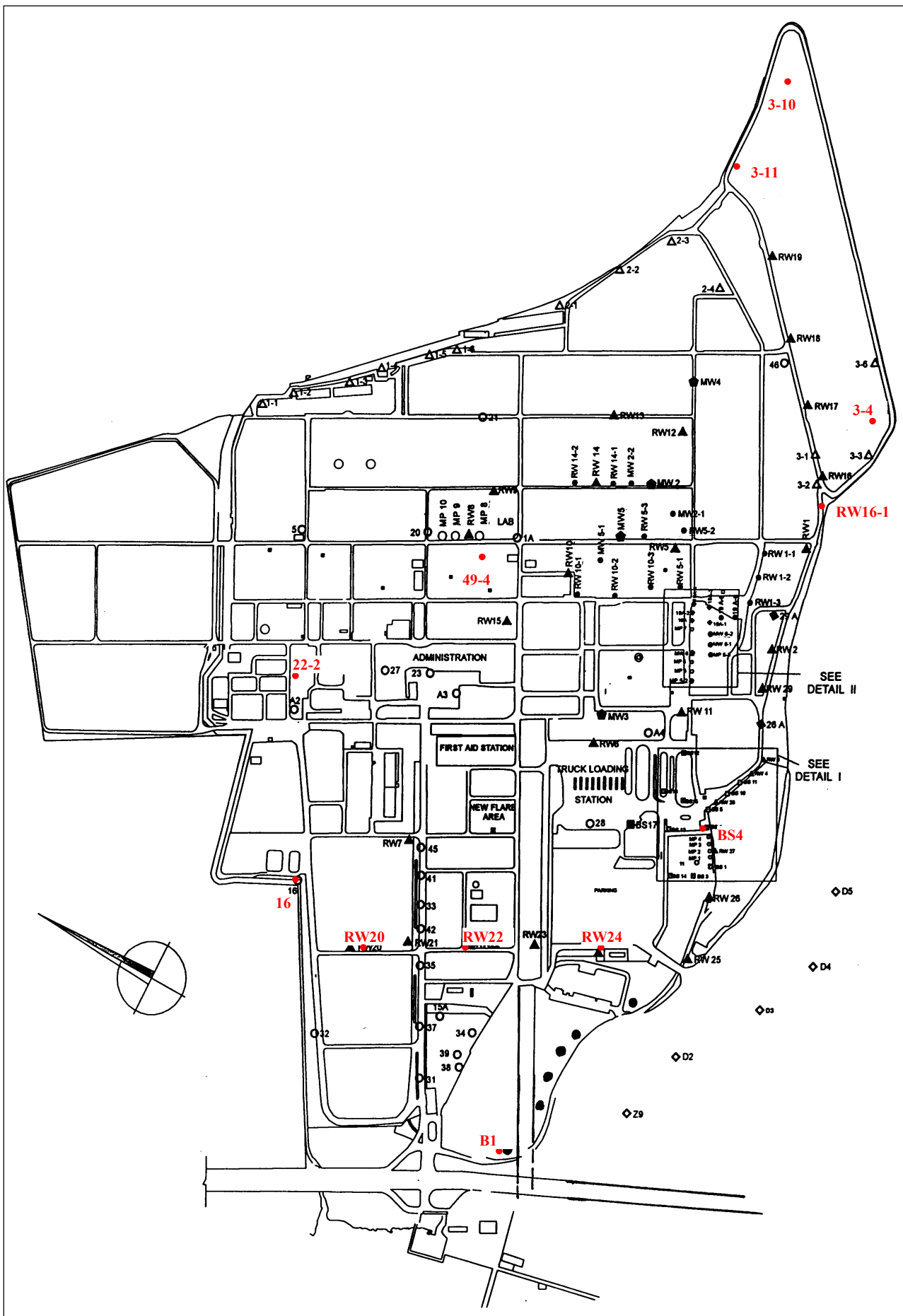


Σχήμα 3.1. Γεωτρήσεις δειγματοληψίας υπόγειου νερού για ανάλυση TPH

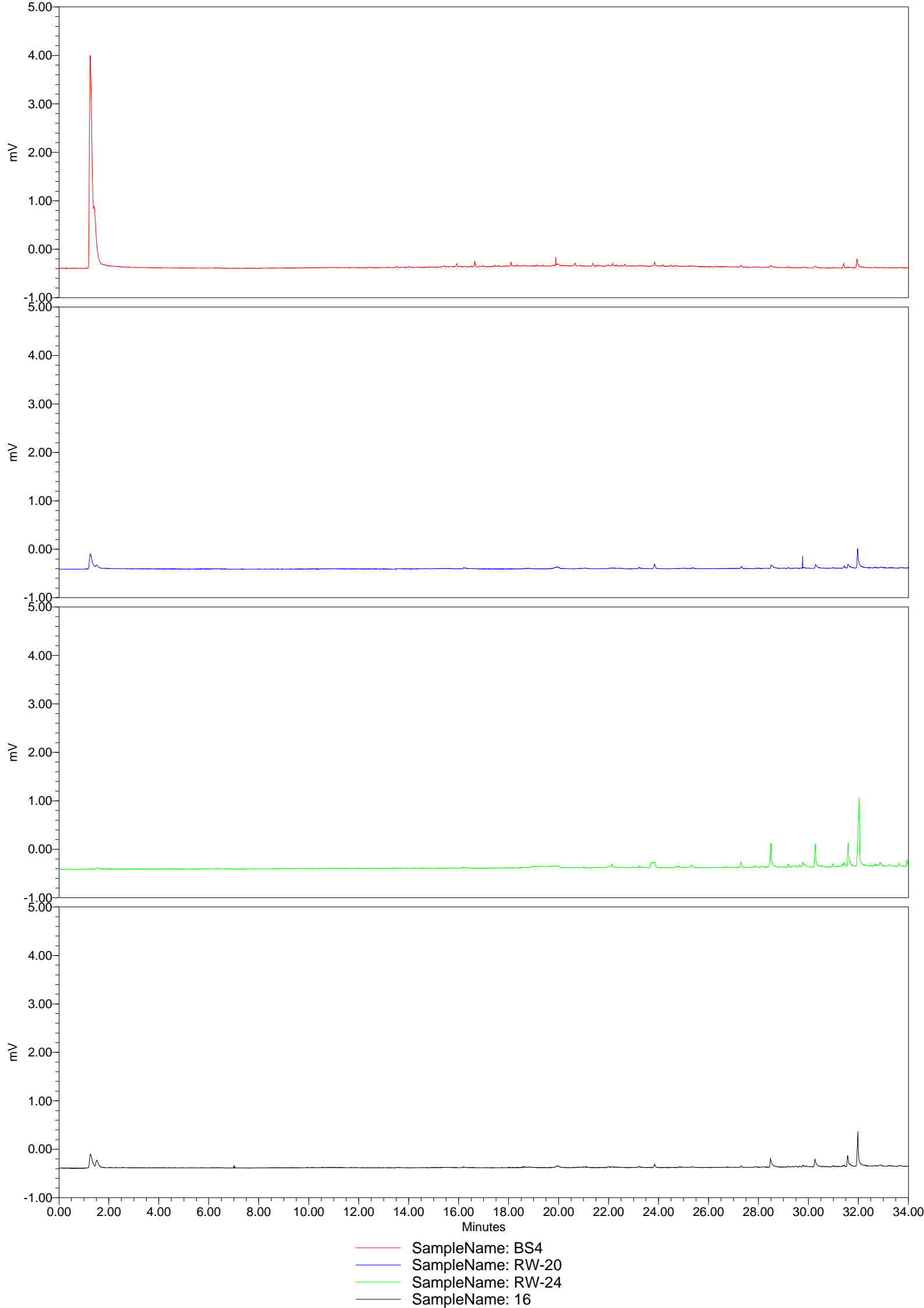


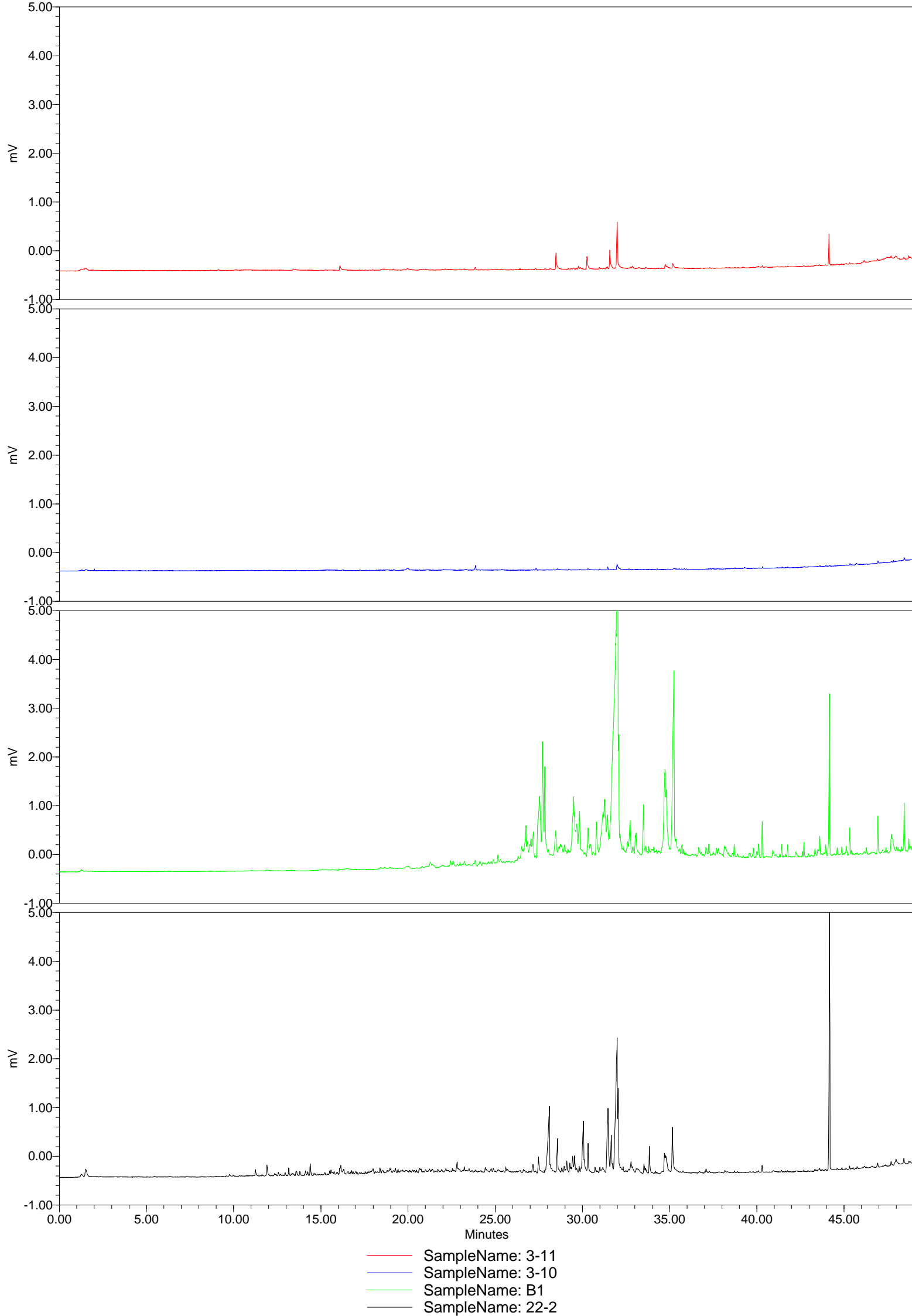
Σχήμα 3.2 Γεωτρήσεις με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις υδρογονανθράκων

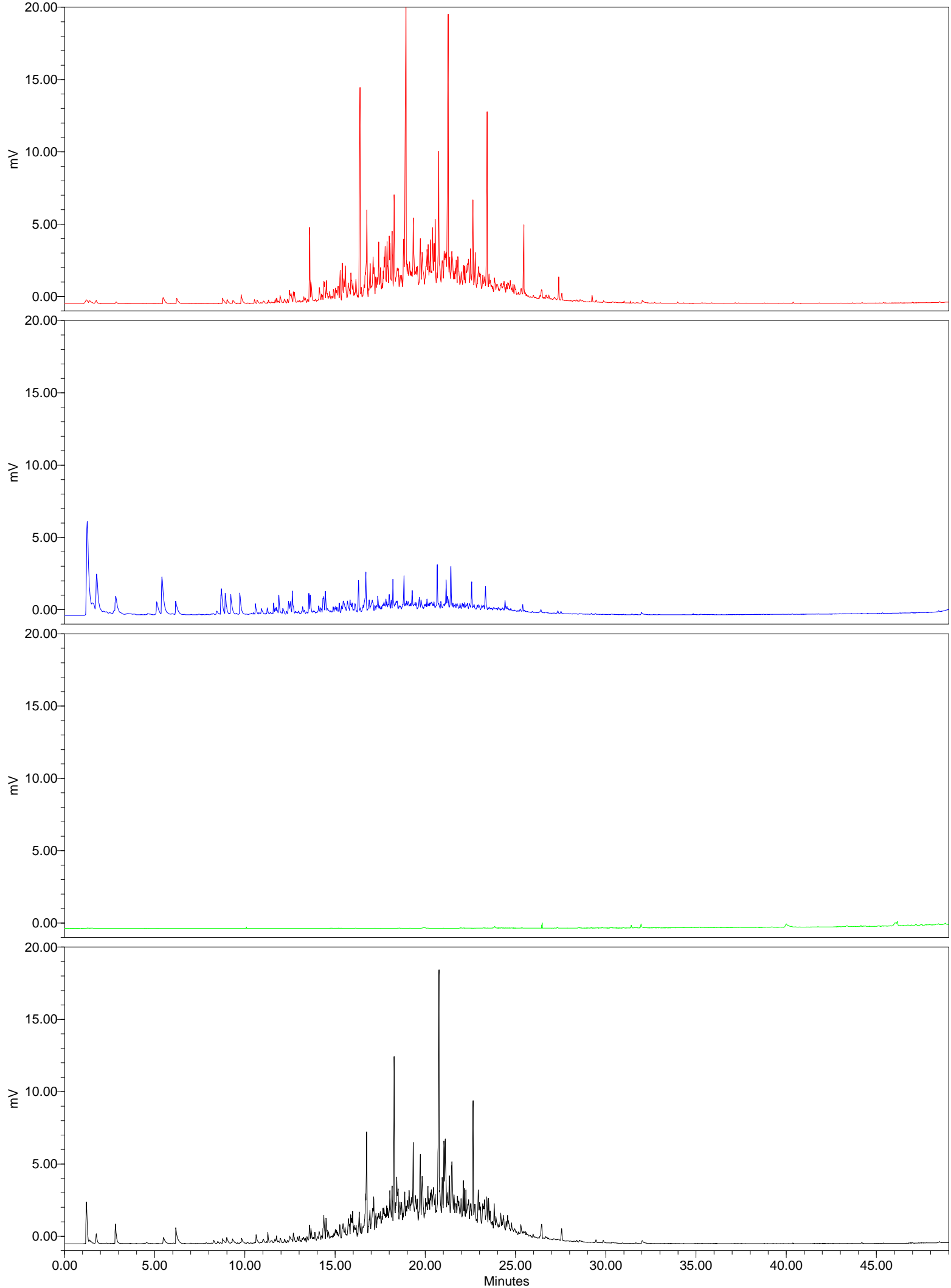
BTEX υδατικών δειγμάτων



Σχήμα 4.1 Γεωτρήσεις δειγματοληψίας υπόγειου νερού για ανάλυση BTEX



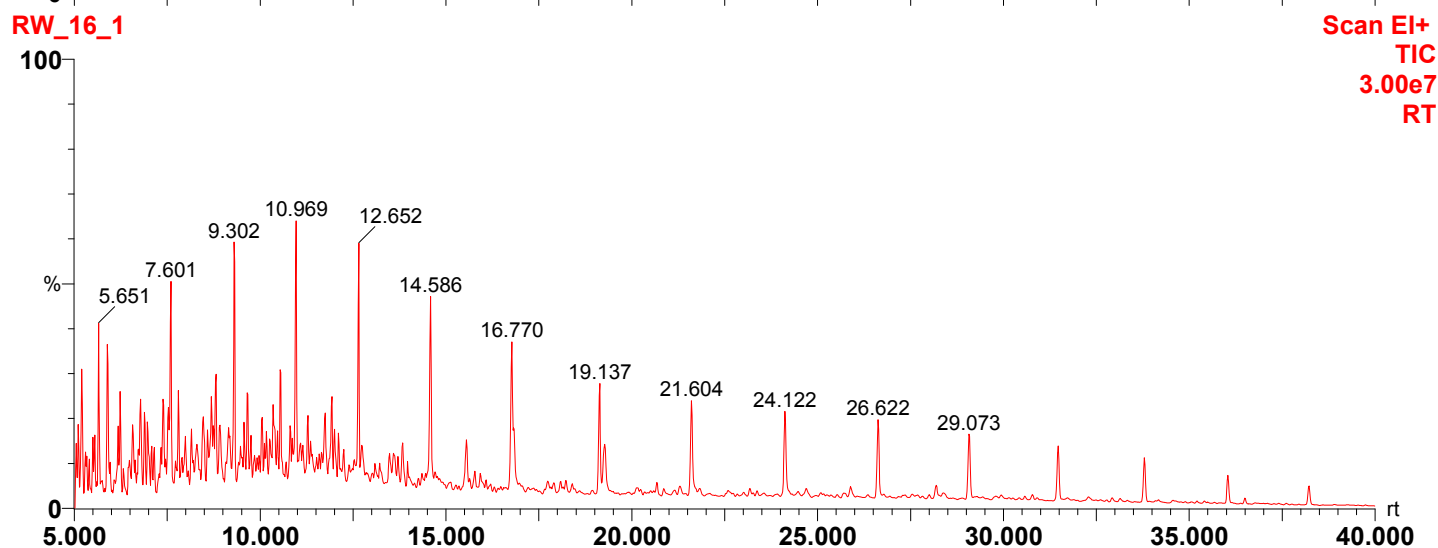
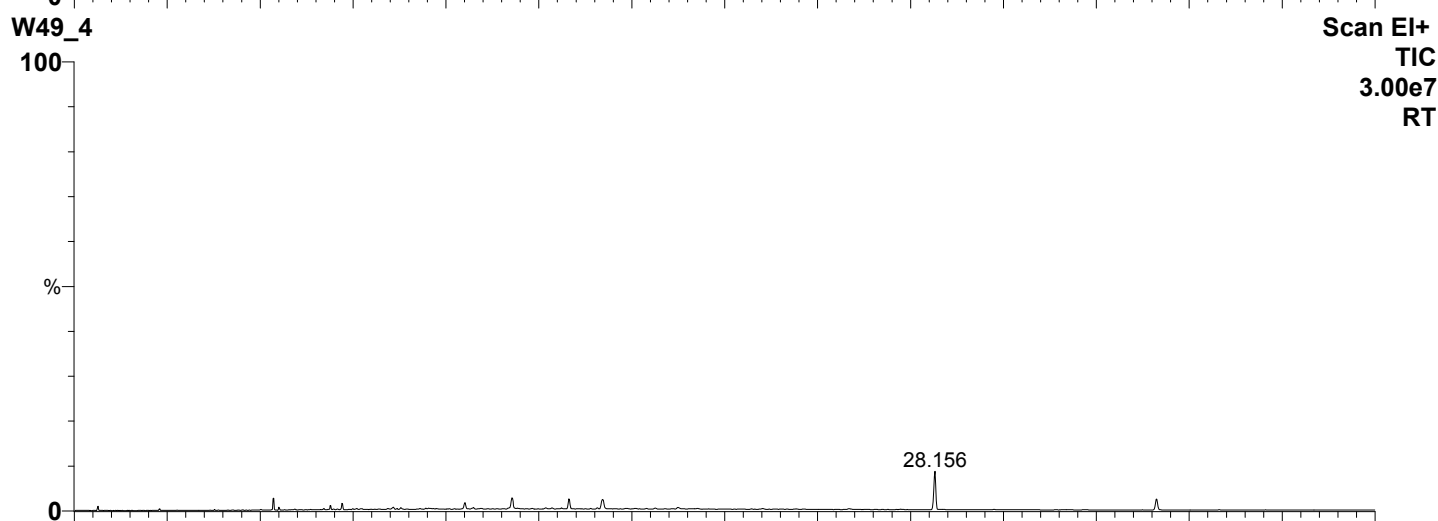
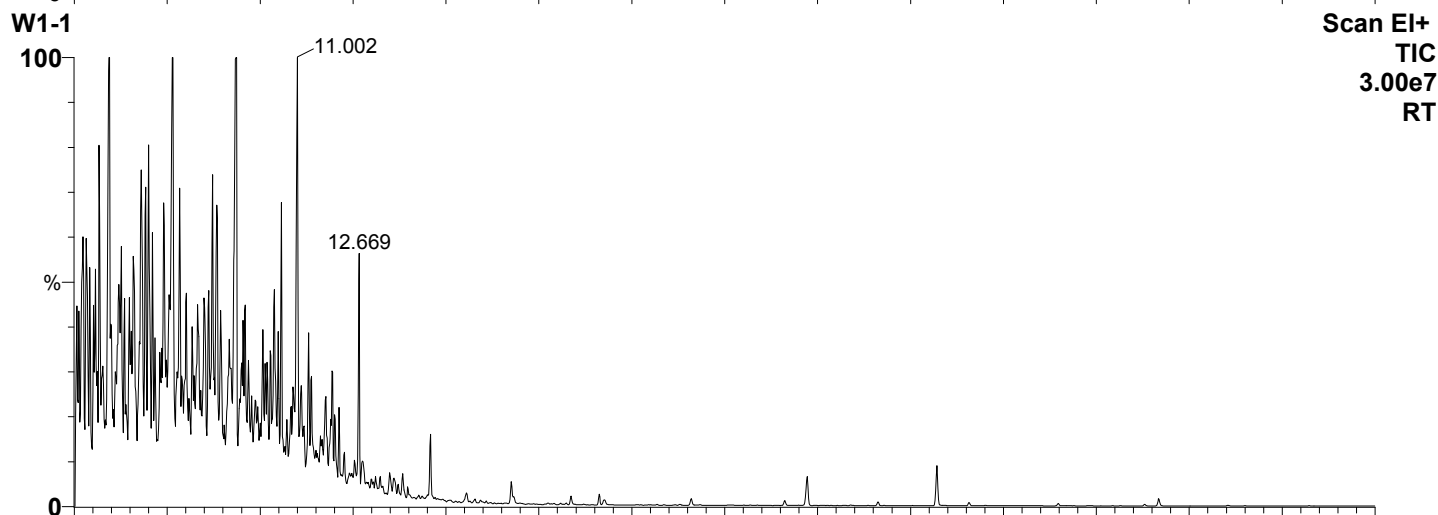
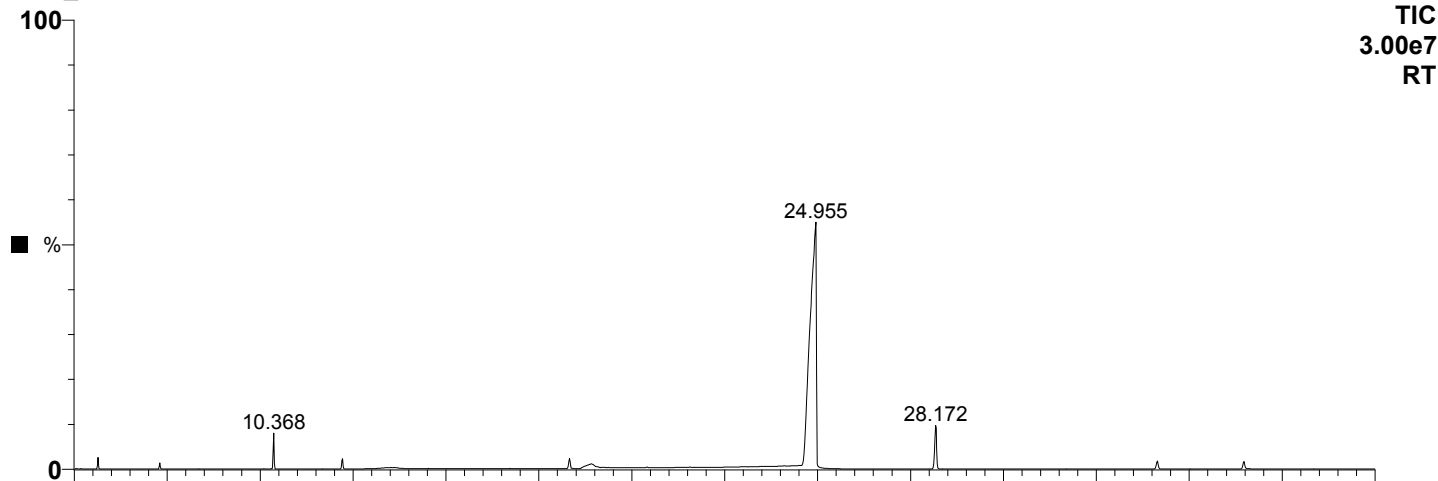




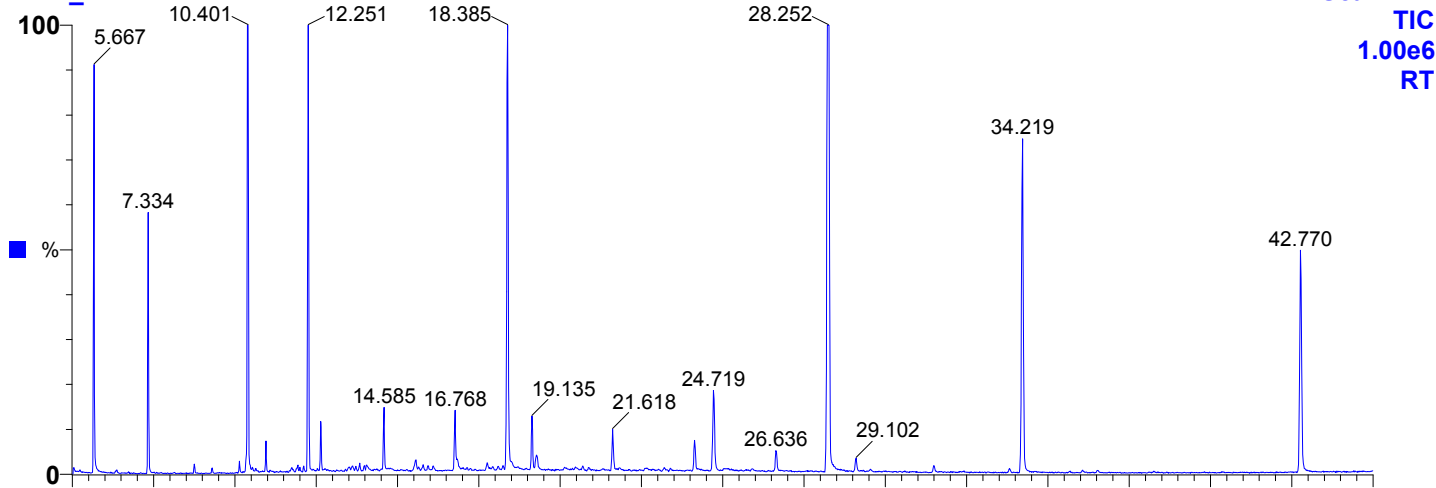
— SampleName: RW16-1
— SampleName: 3-4
— SampleName: RW-22
— SampleName: 49-4

ΡΑΗs υδατικών δειγμάτων

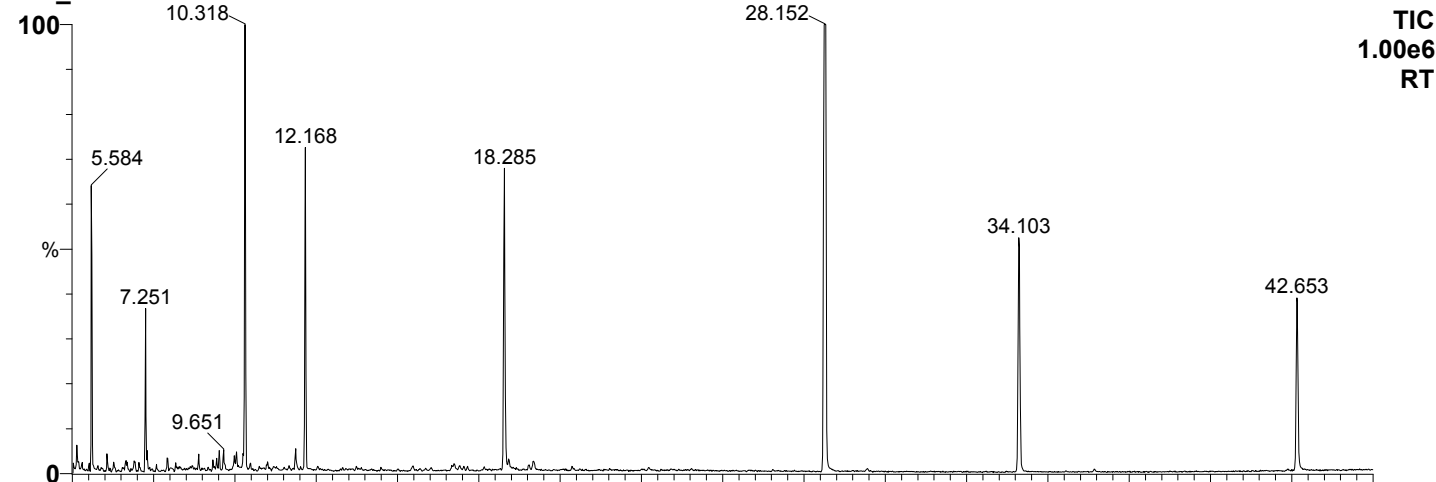
W22_1



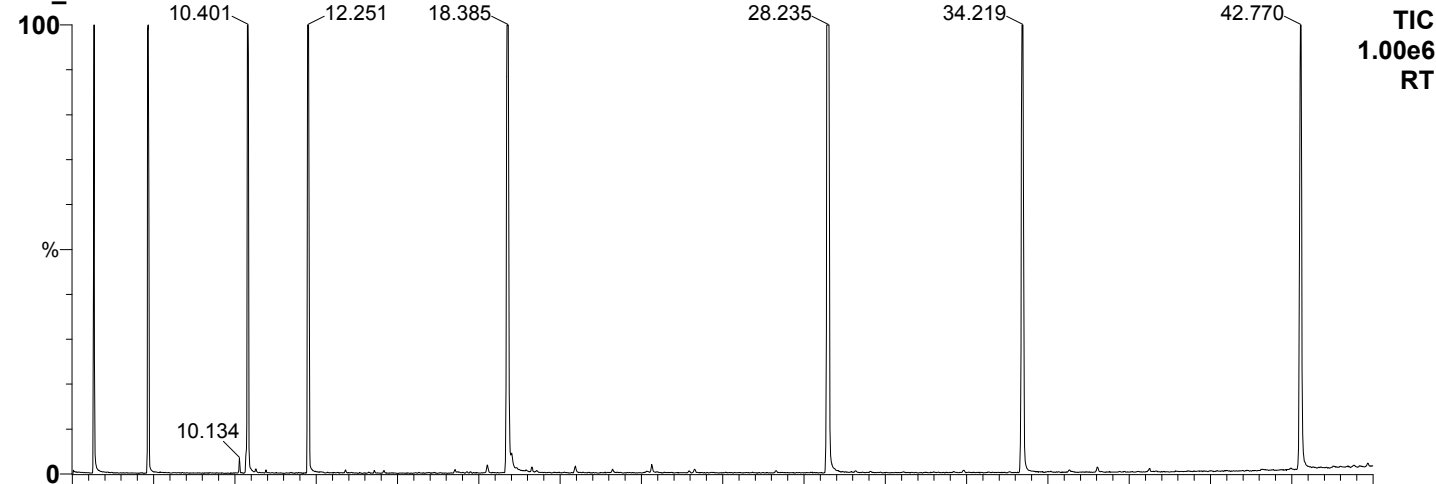
MW4_12



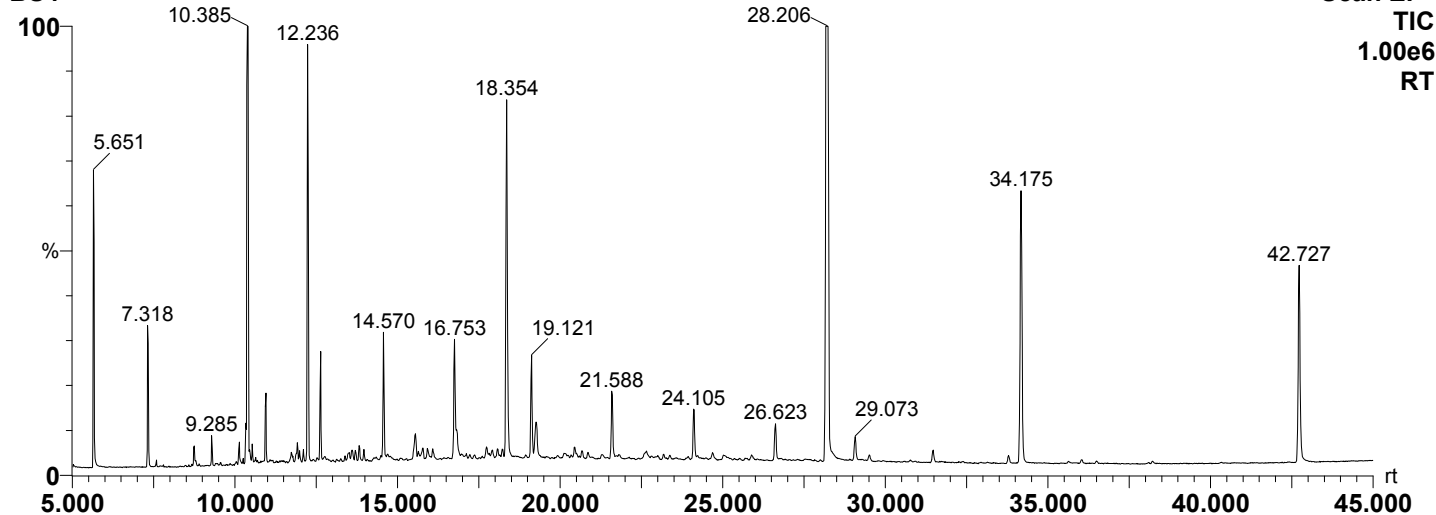
19A_6



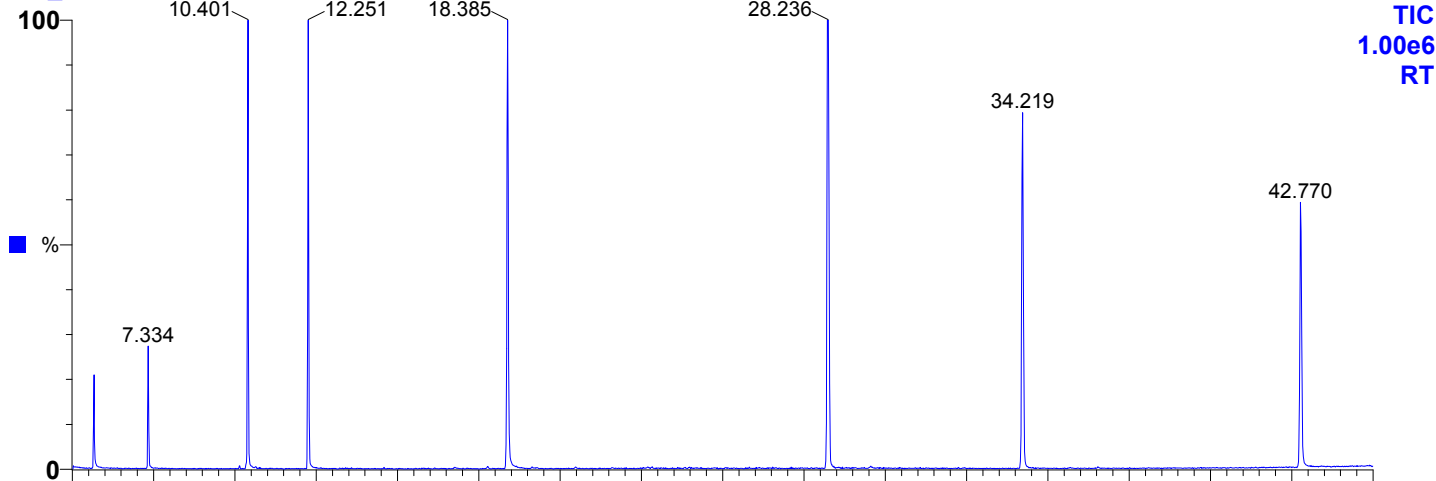
RW_25



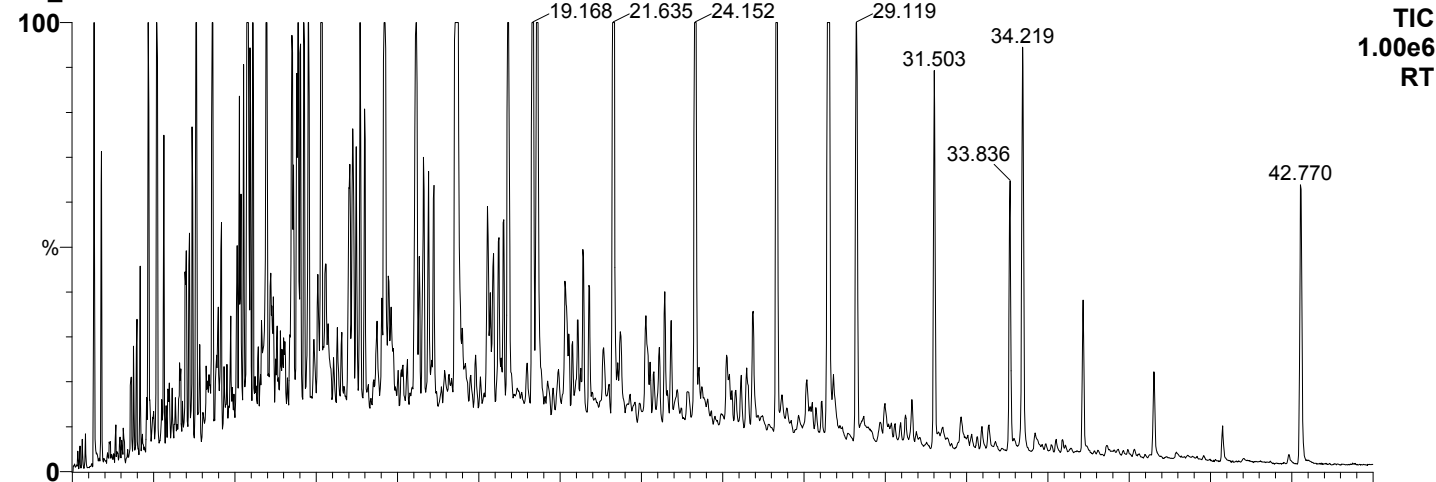
BS4



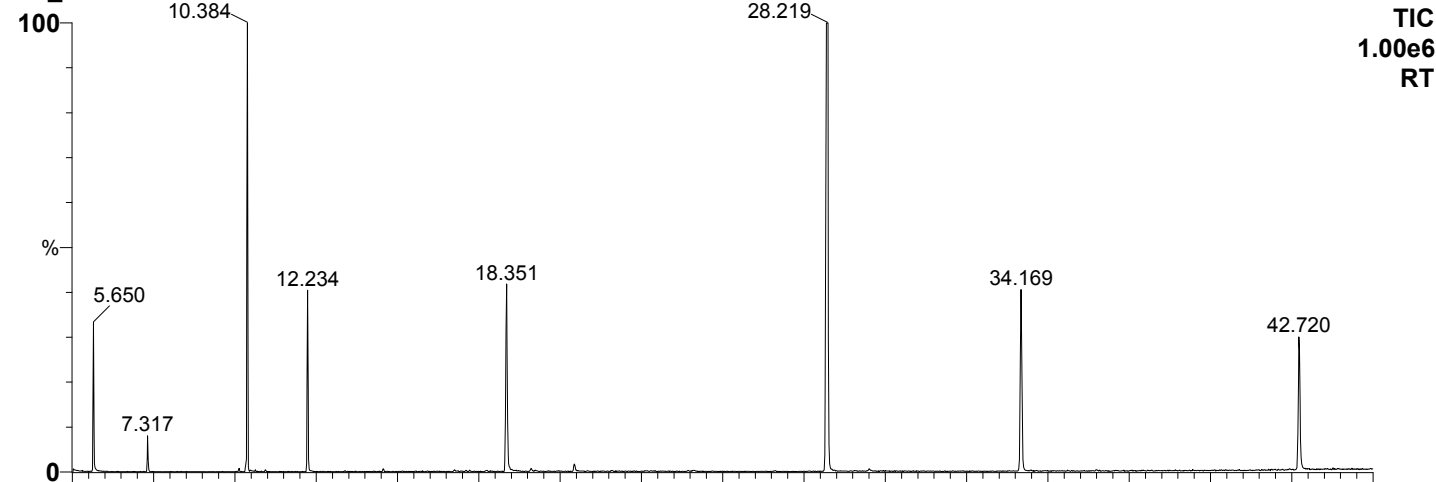
W2_2



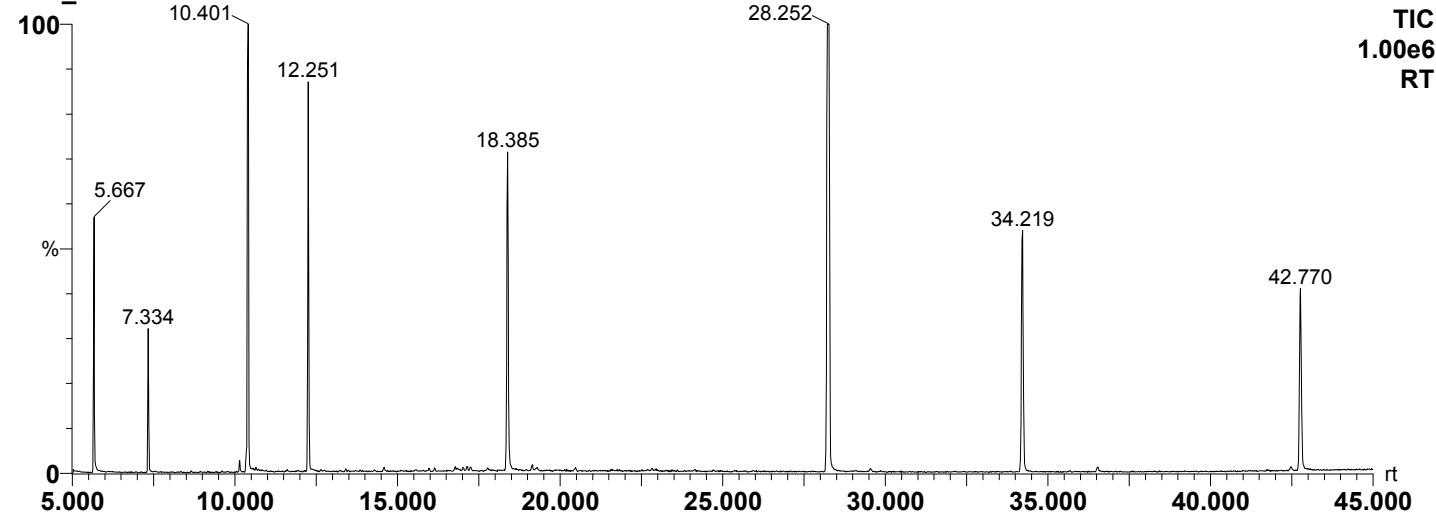
W2_4

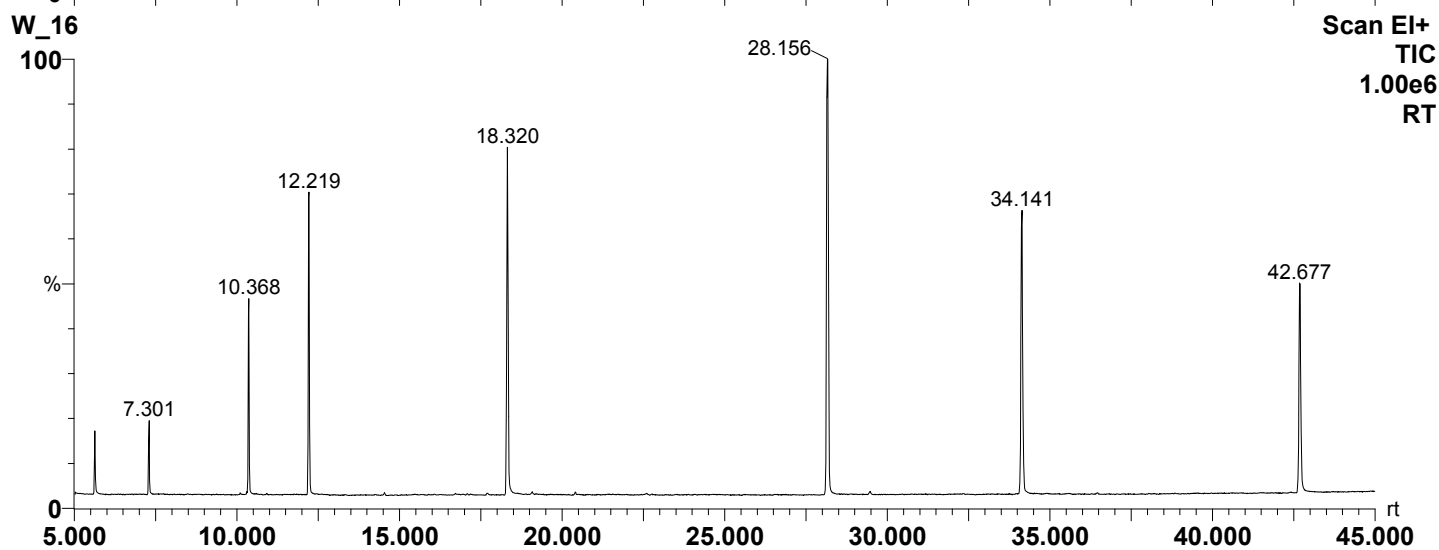
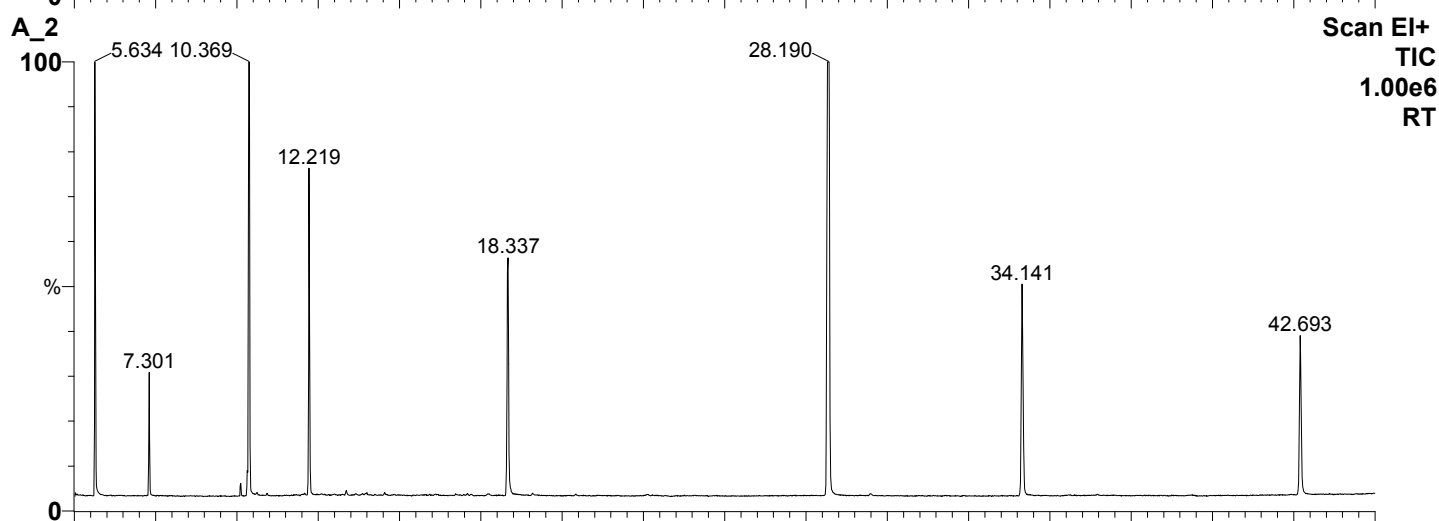
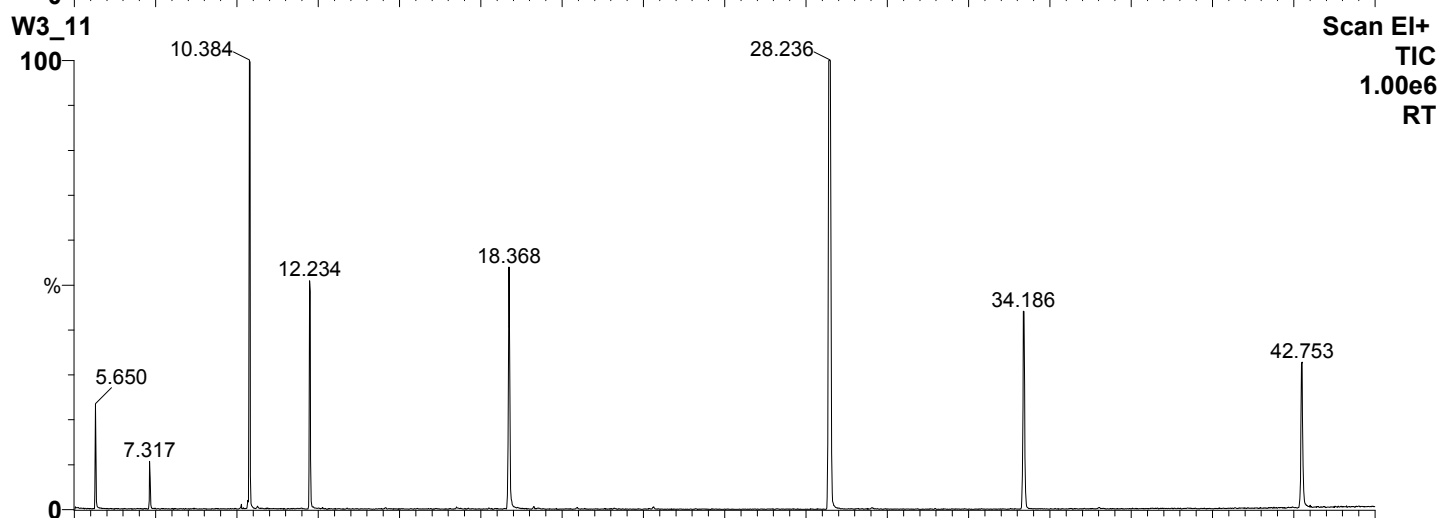
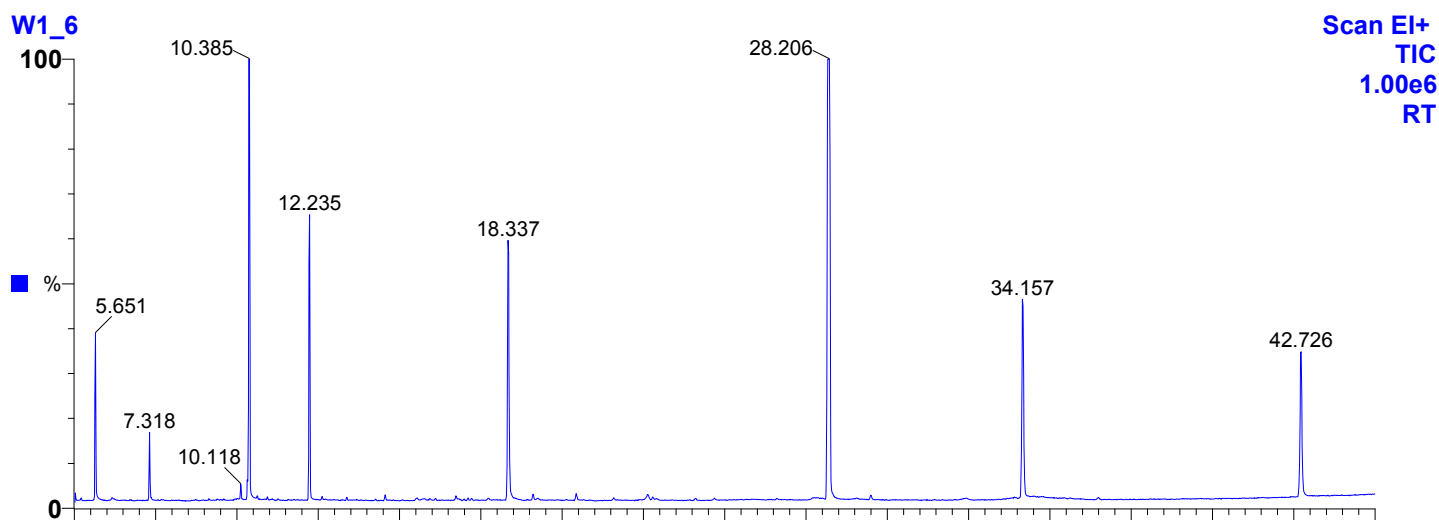


W3_10

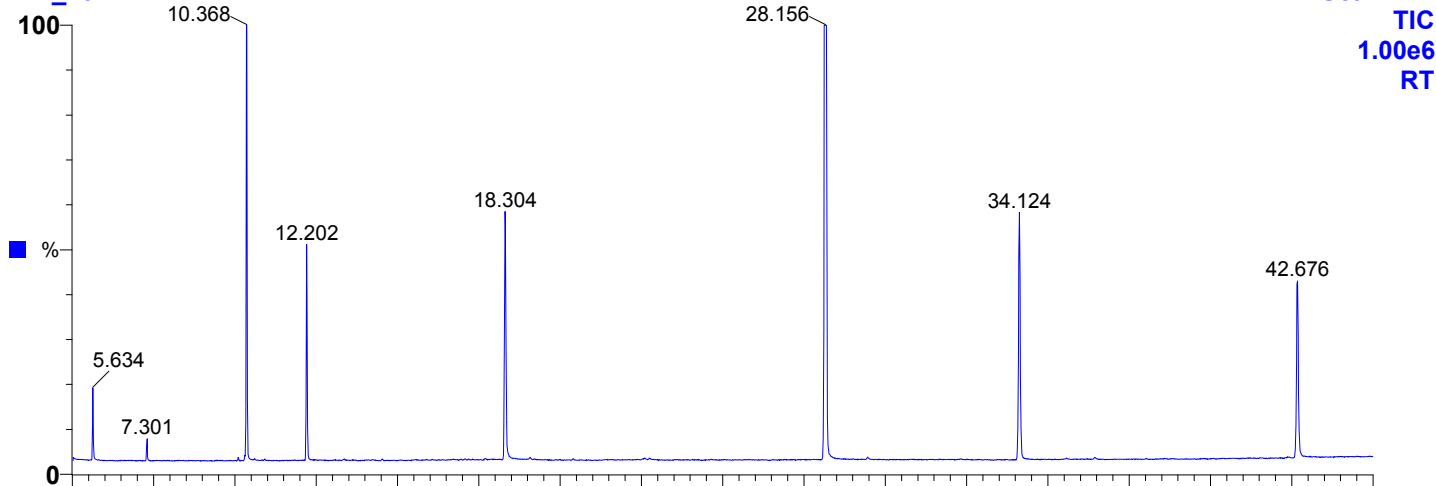


W22_2

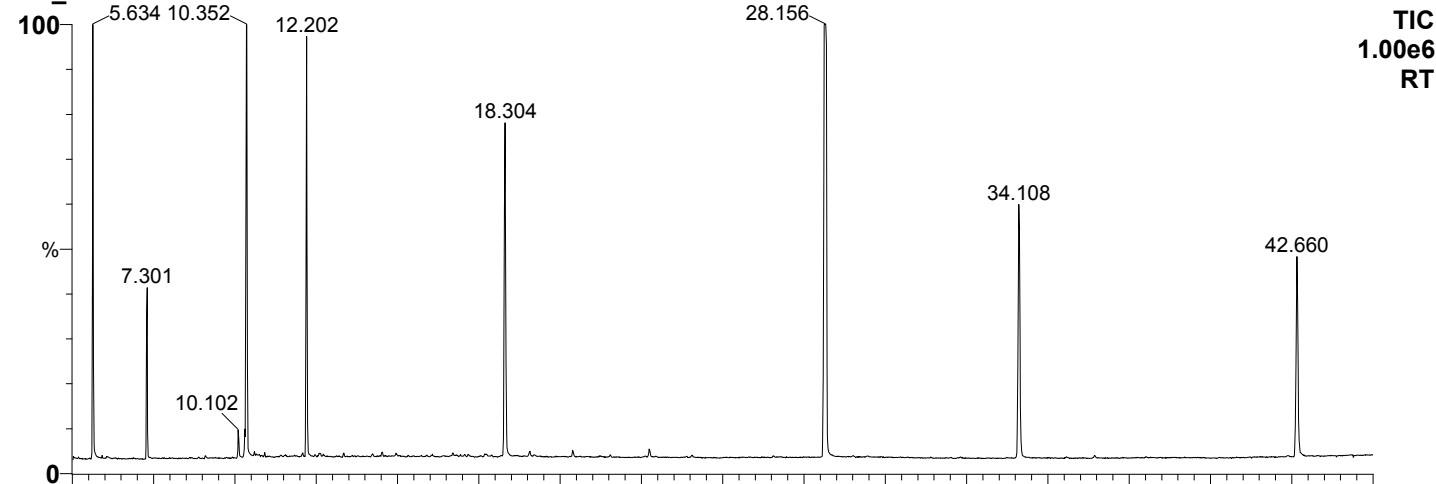




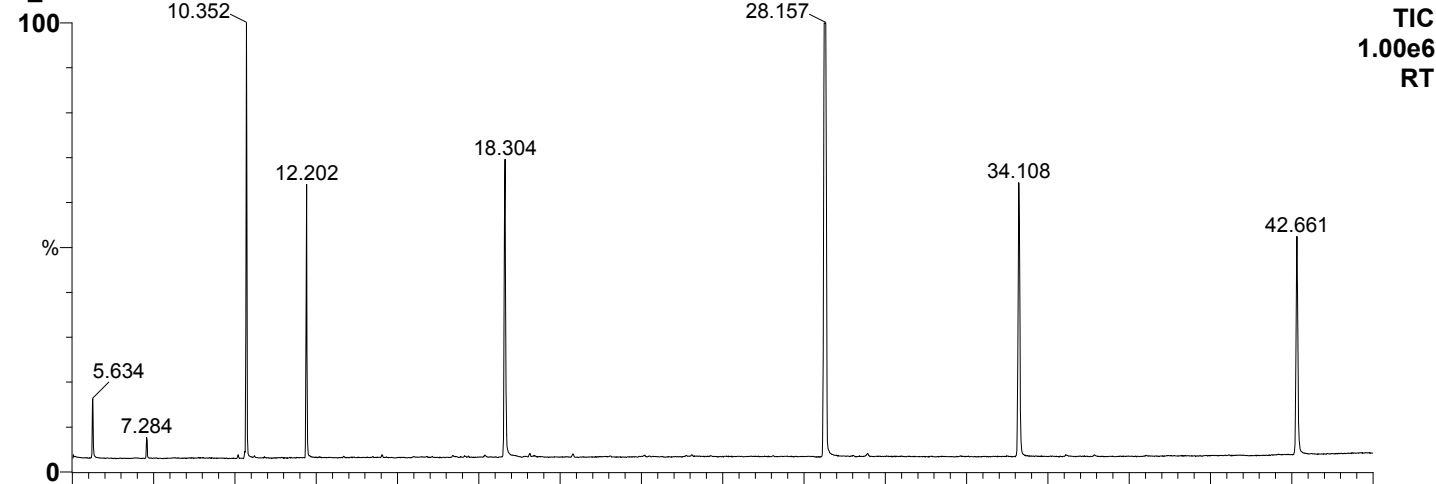
RW_20



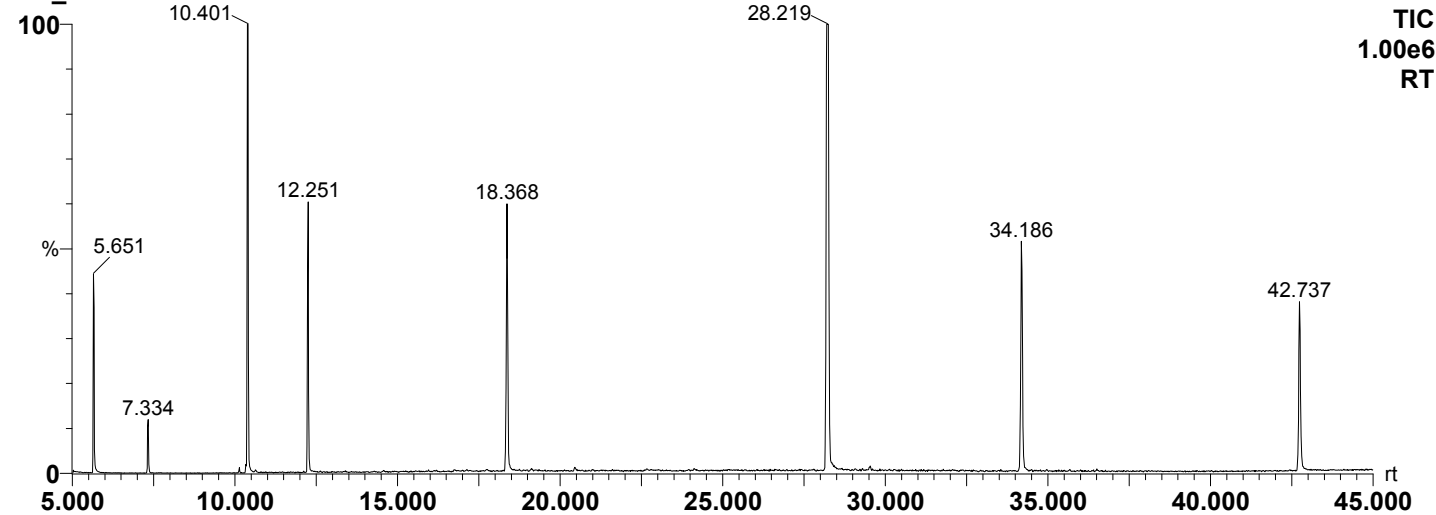
RW_22

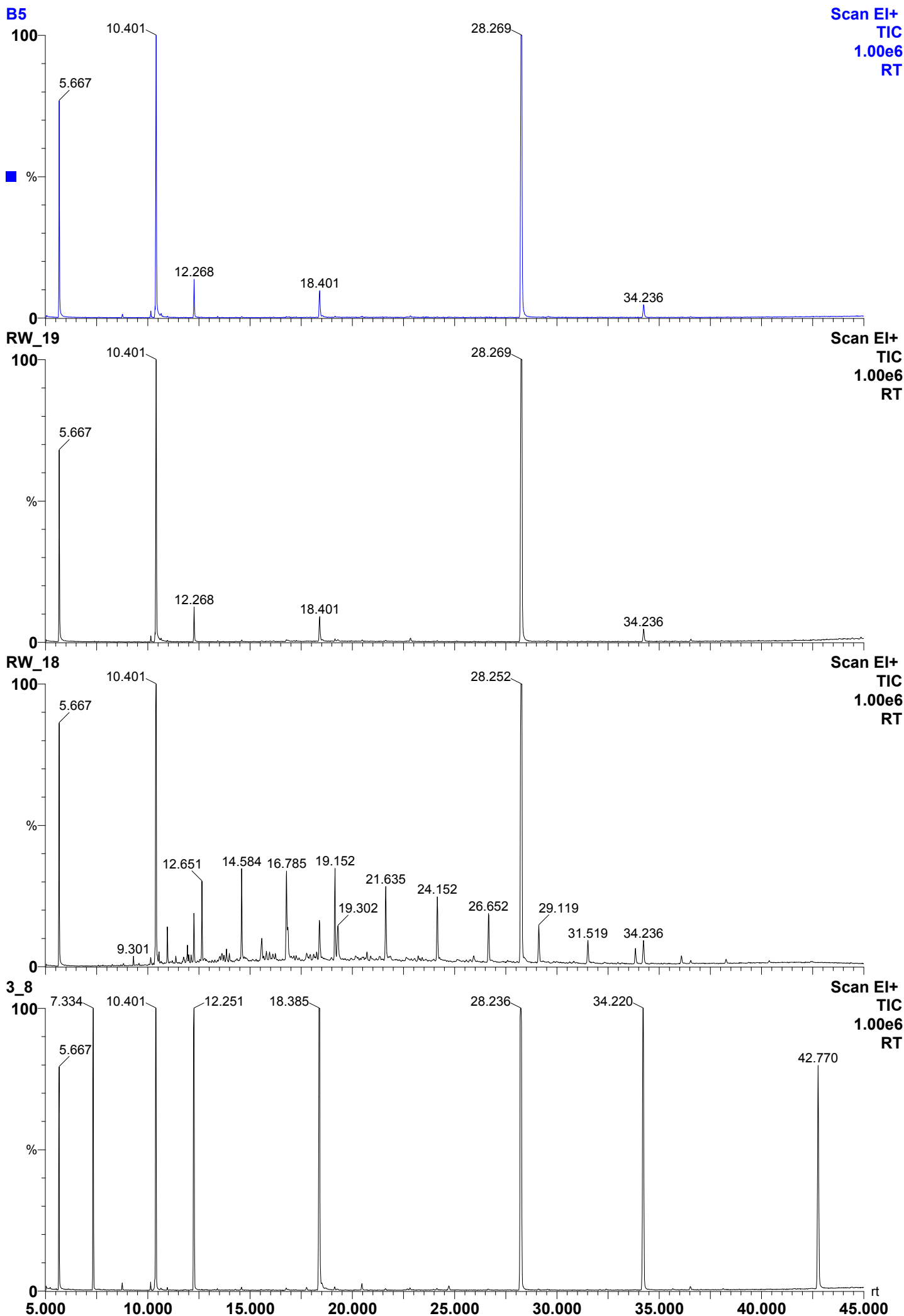


B_1



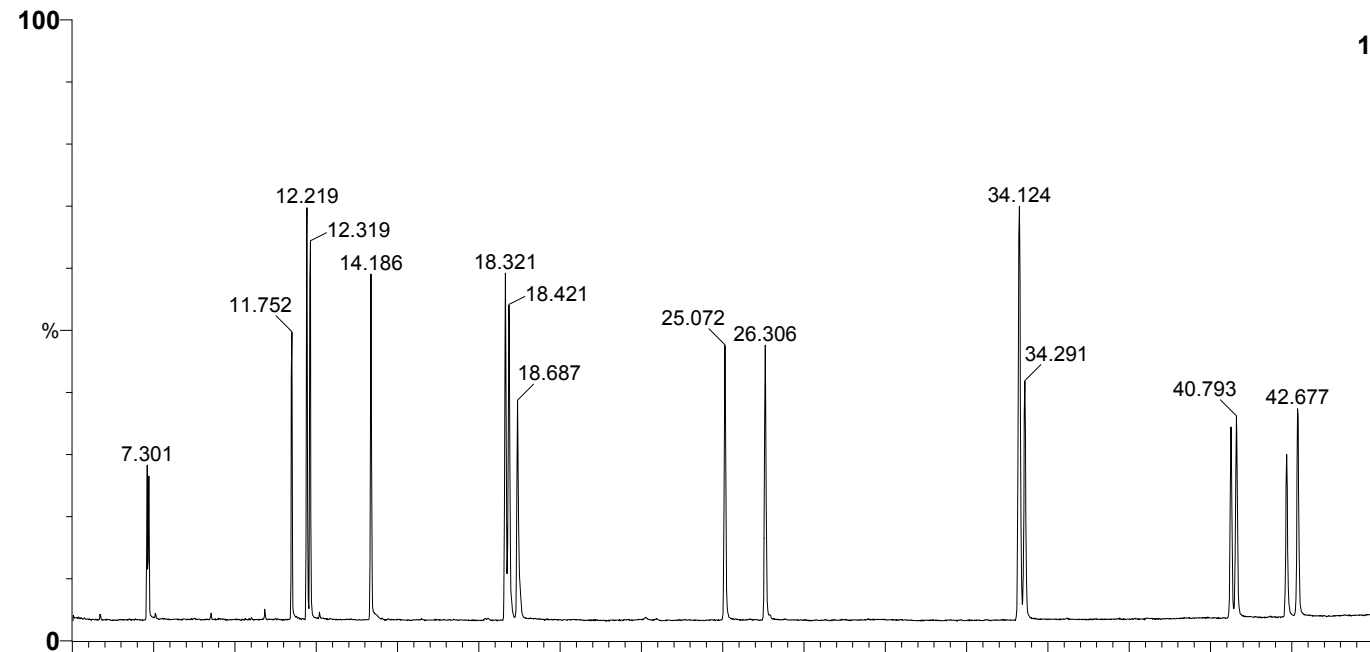
RW_24





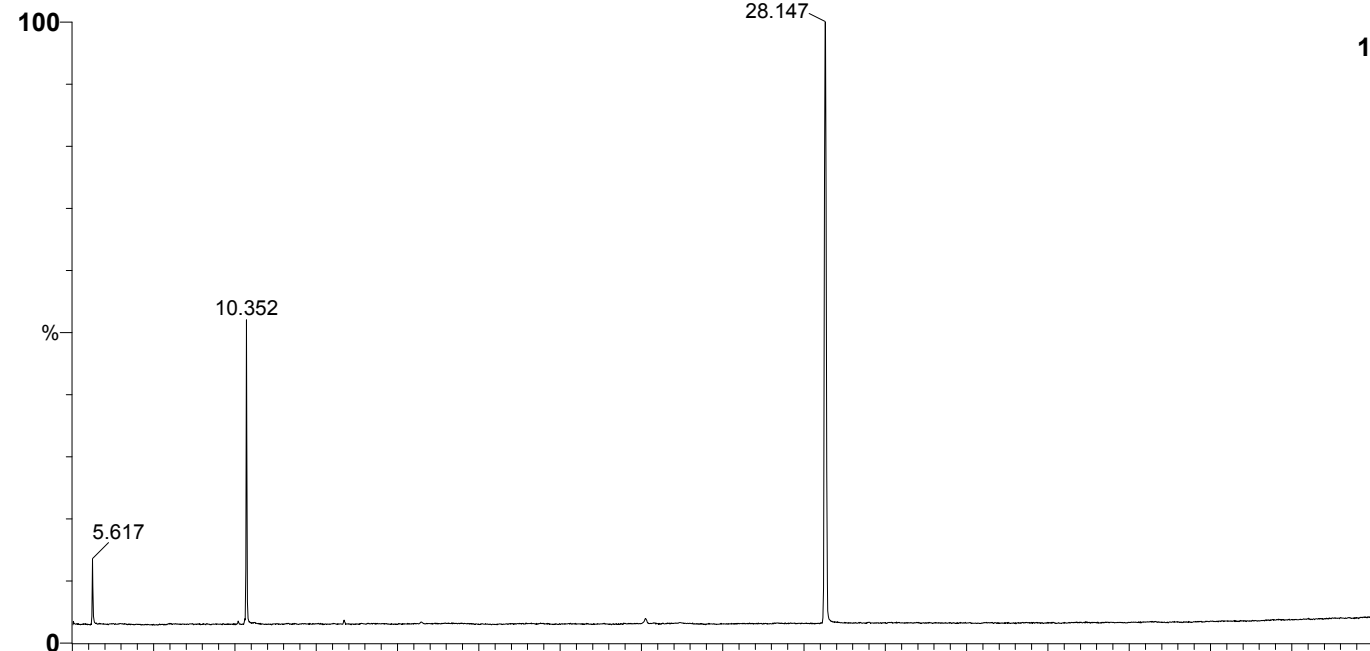
PAH_25_R

Scan EI+
TIC
1.00e6
RT



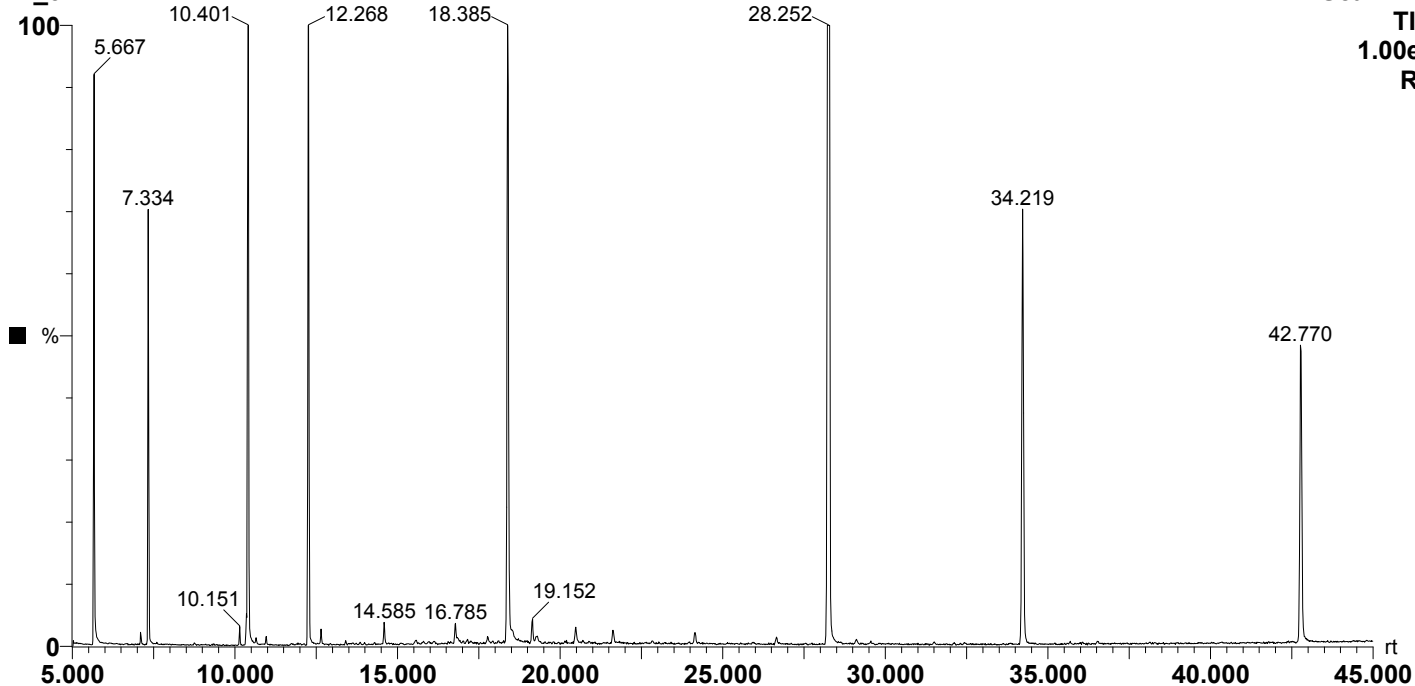
SURROGA

Scan EI+
TIC
1.00e6
RT



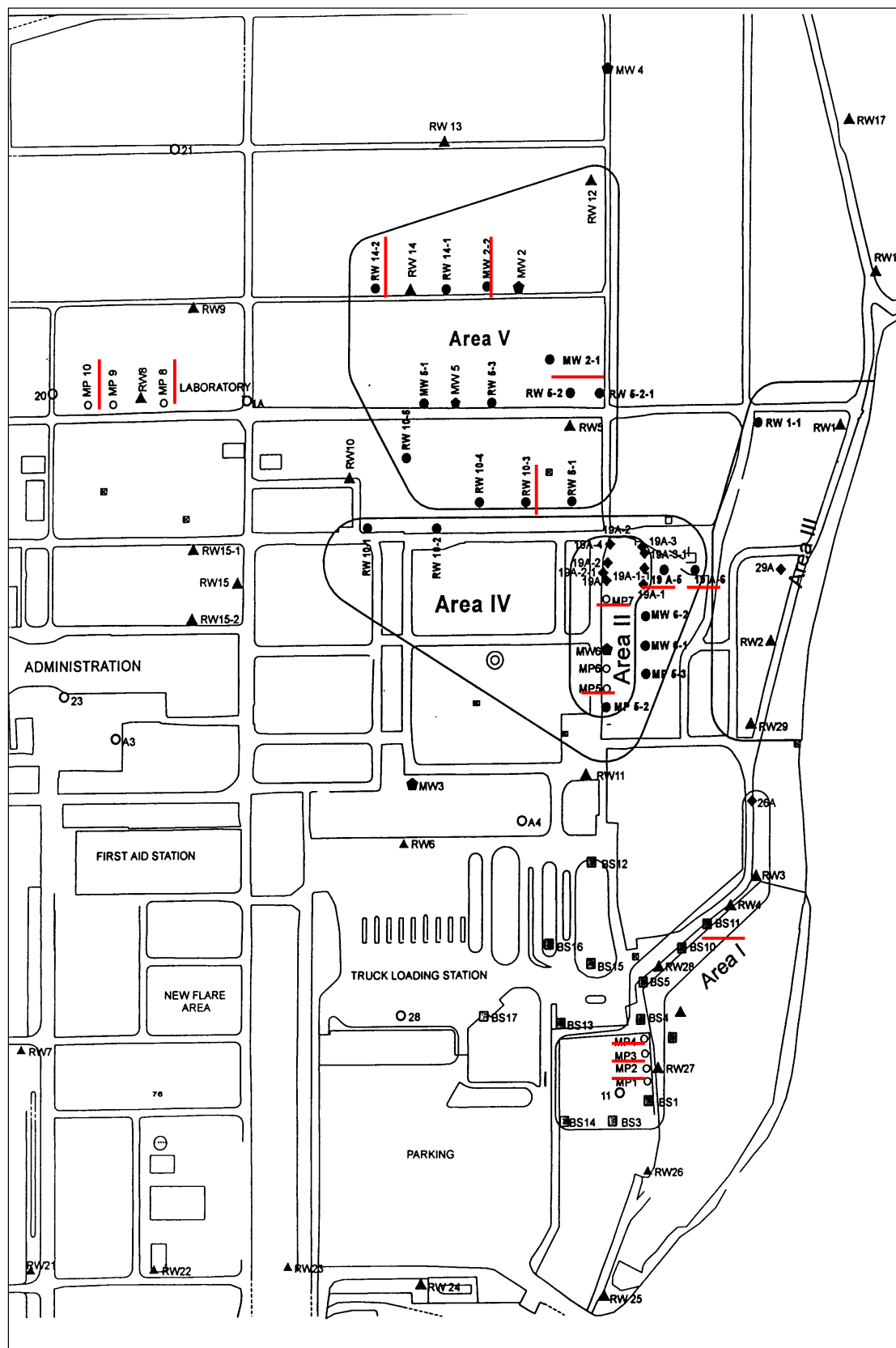
W_32

Scan EI+
TIC
1.00e6
RT

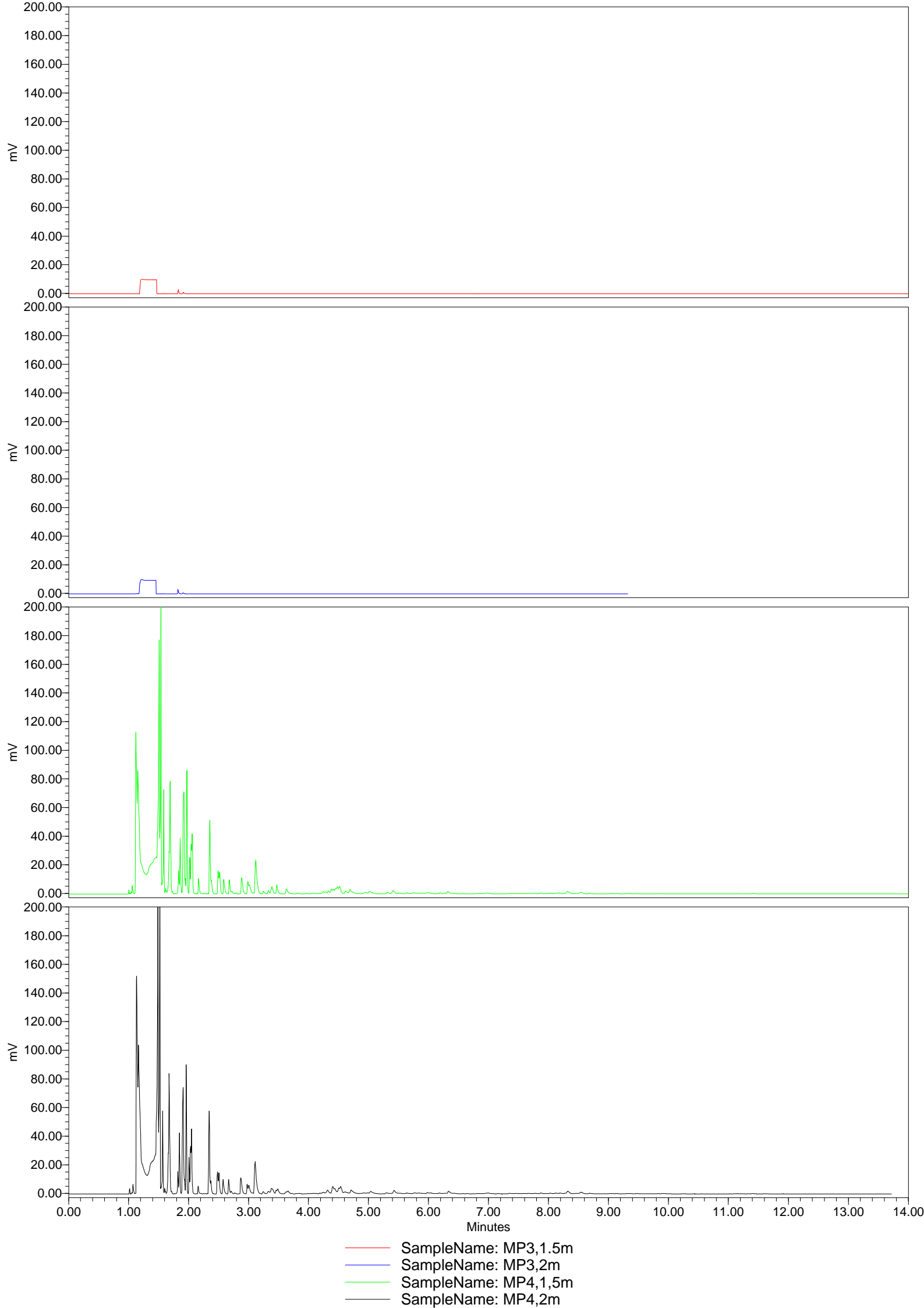


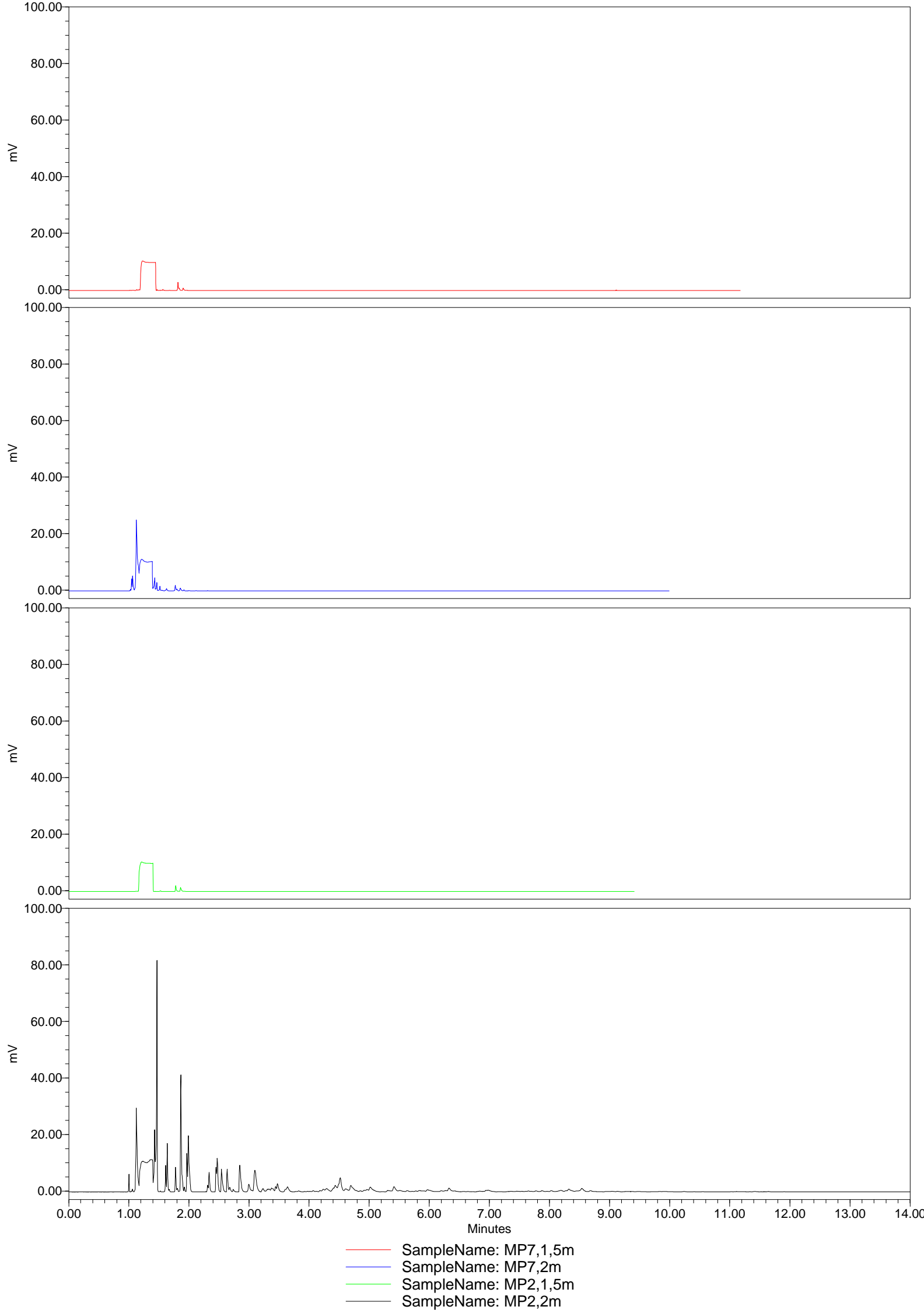
Παράρτημα 3

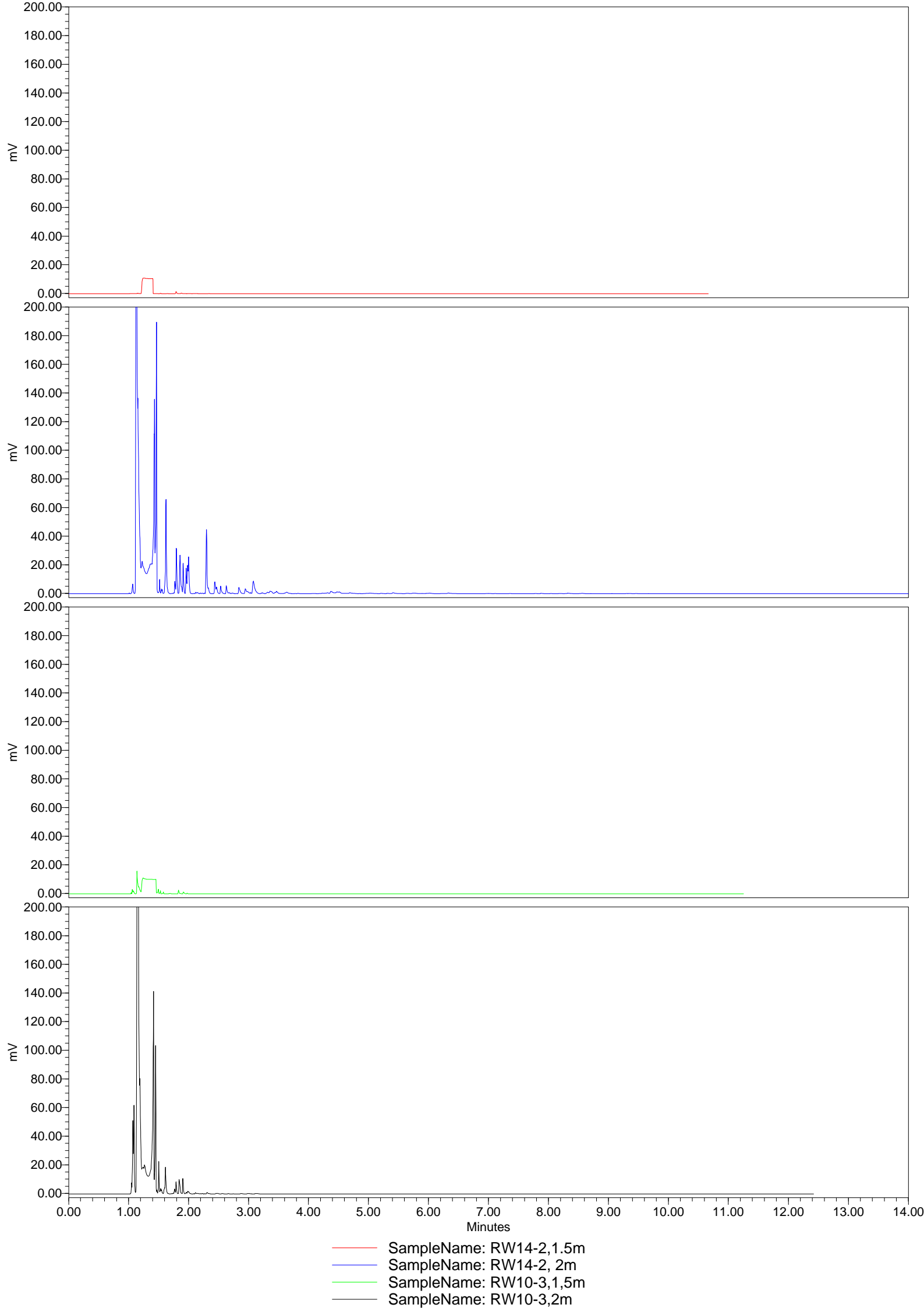
ΤΡΗ δειγμάτων εδαφικού αέρα

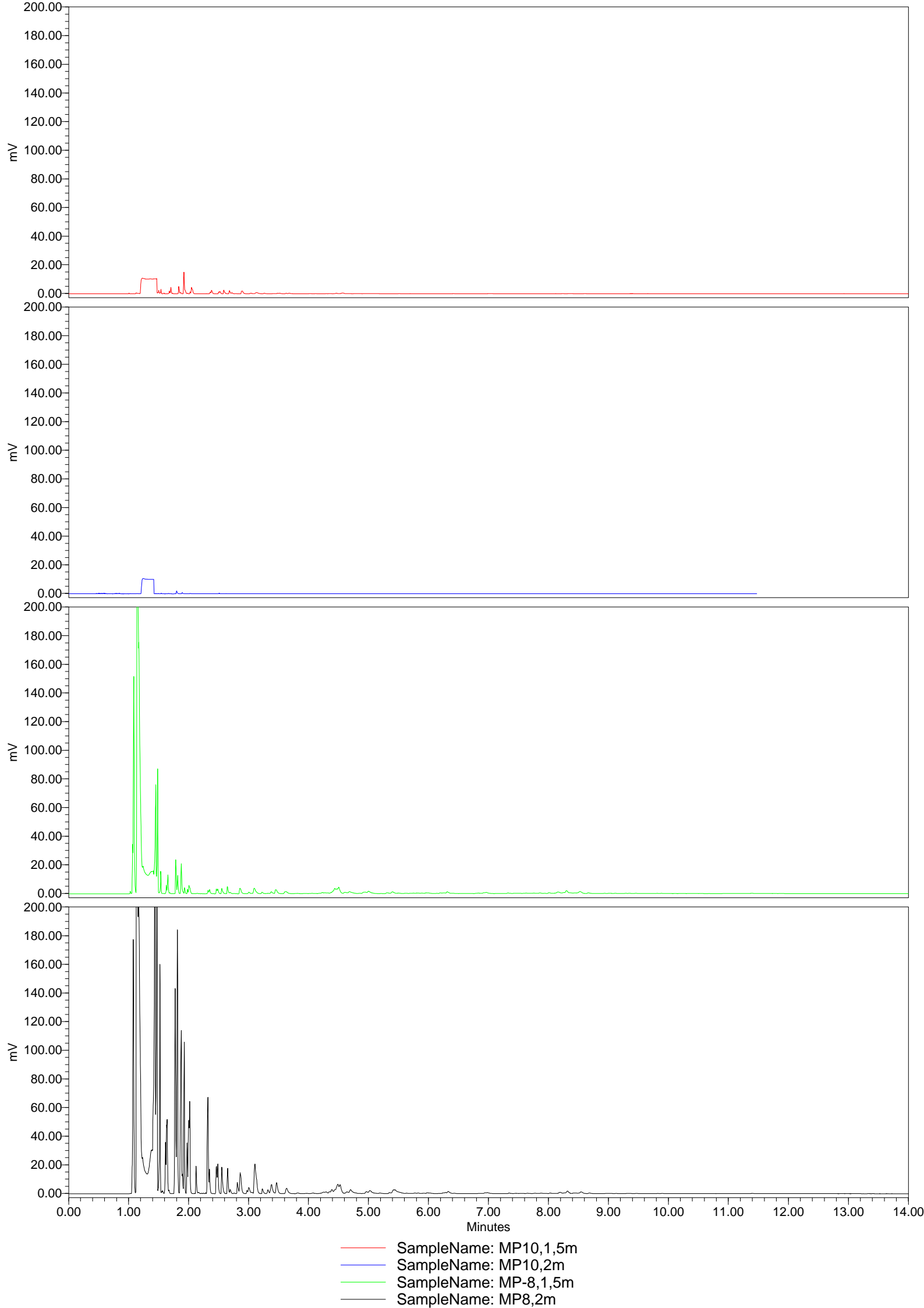


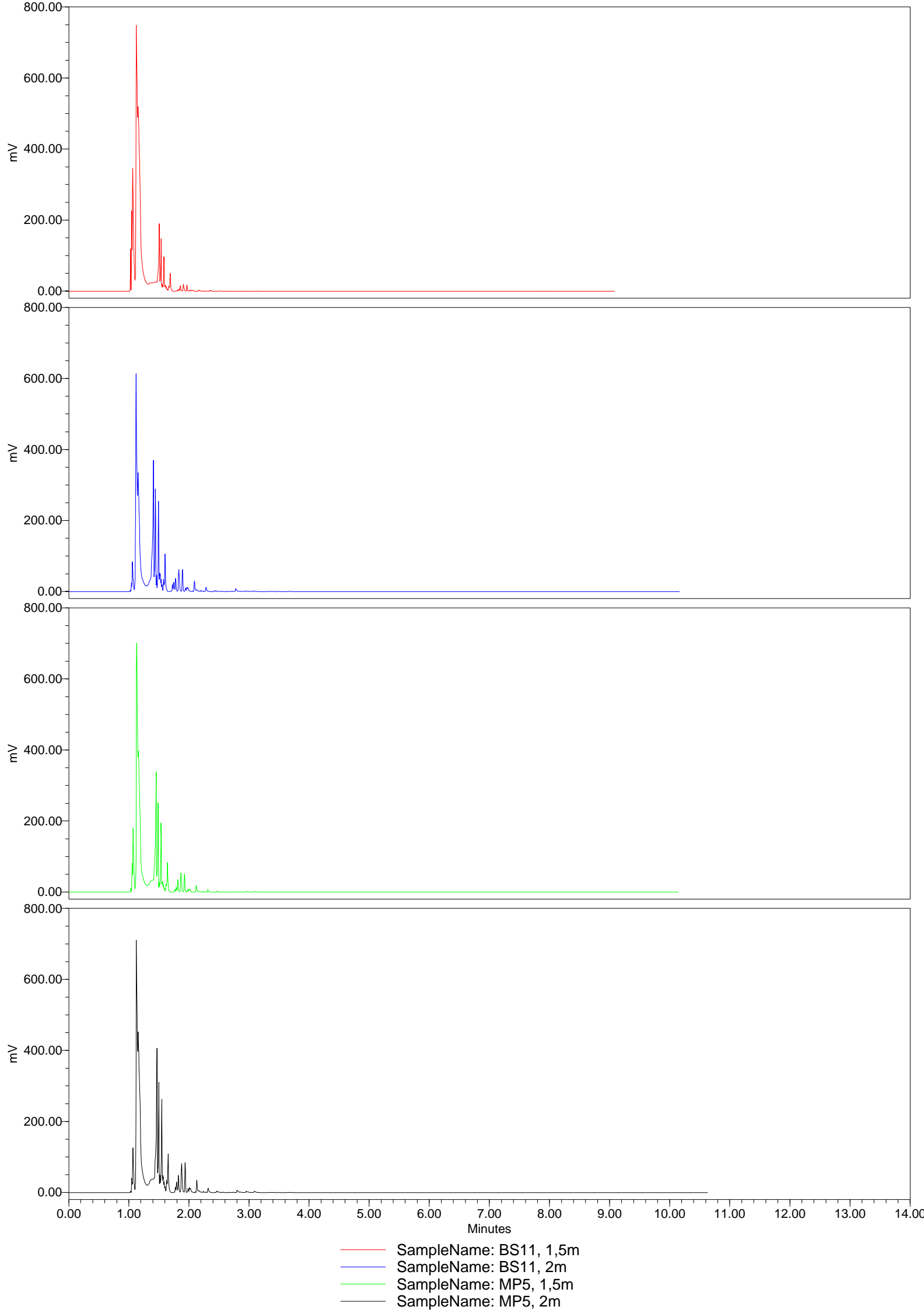
Σχήμα 6.1 Γεωτρήσεις δειγματοληψίας εδαφικού αέρα

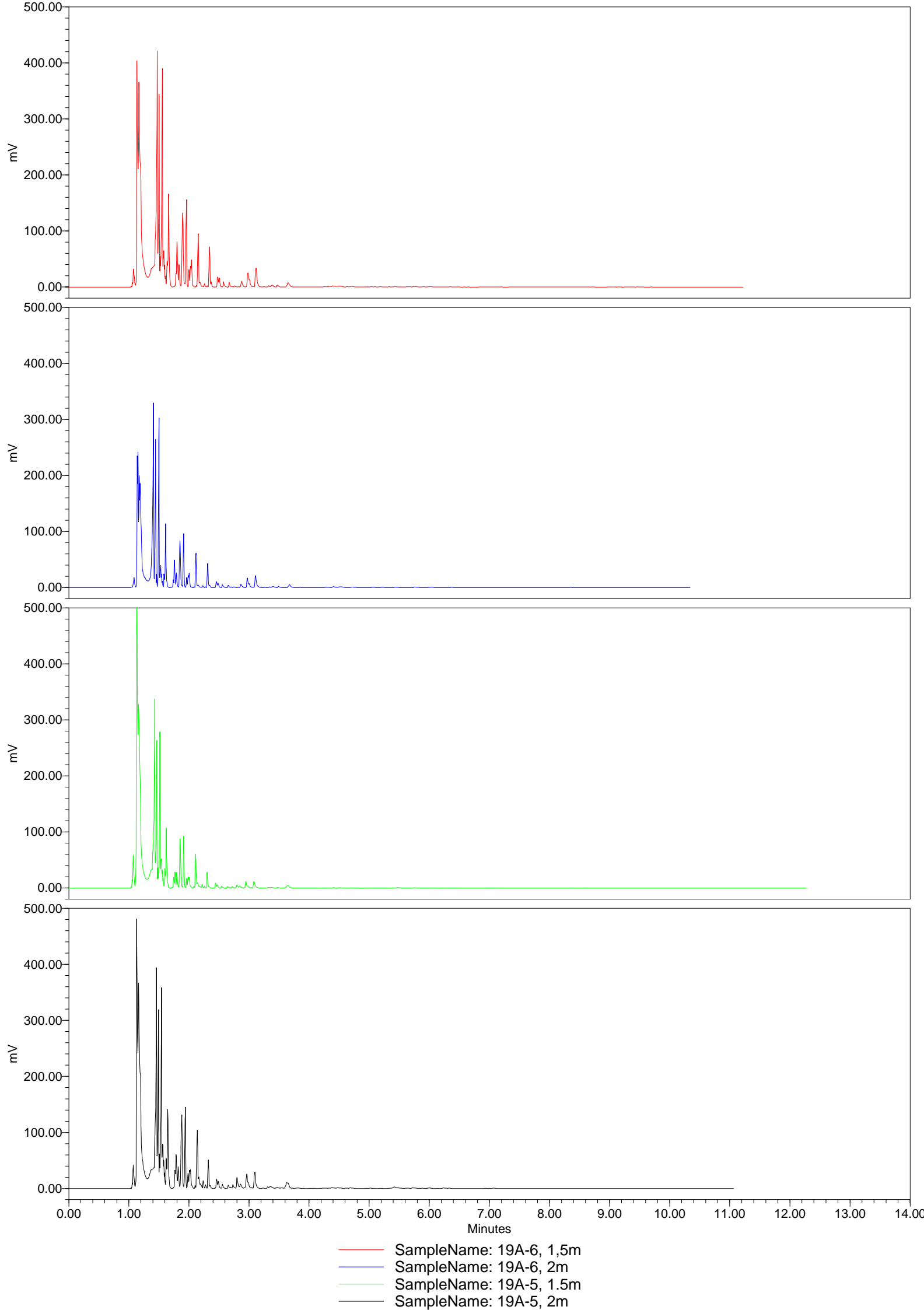


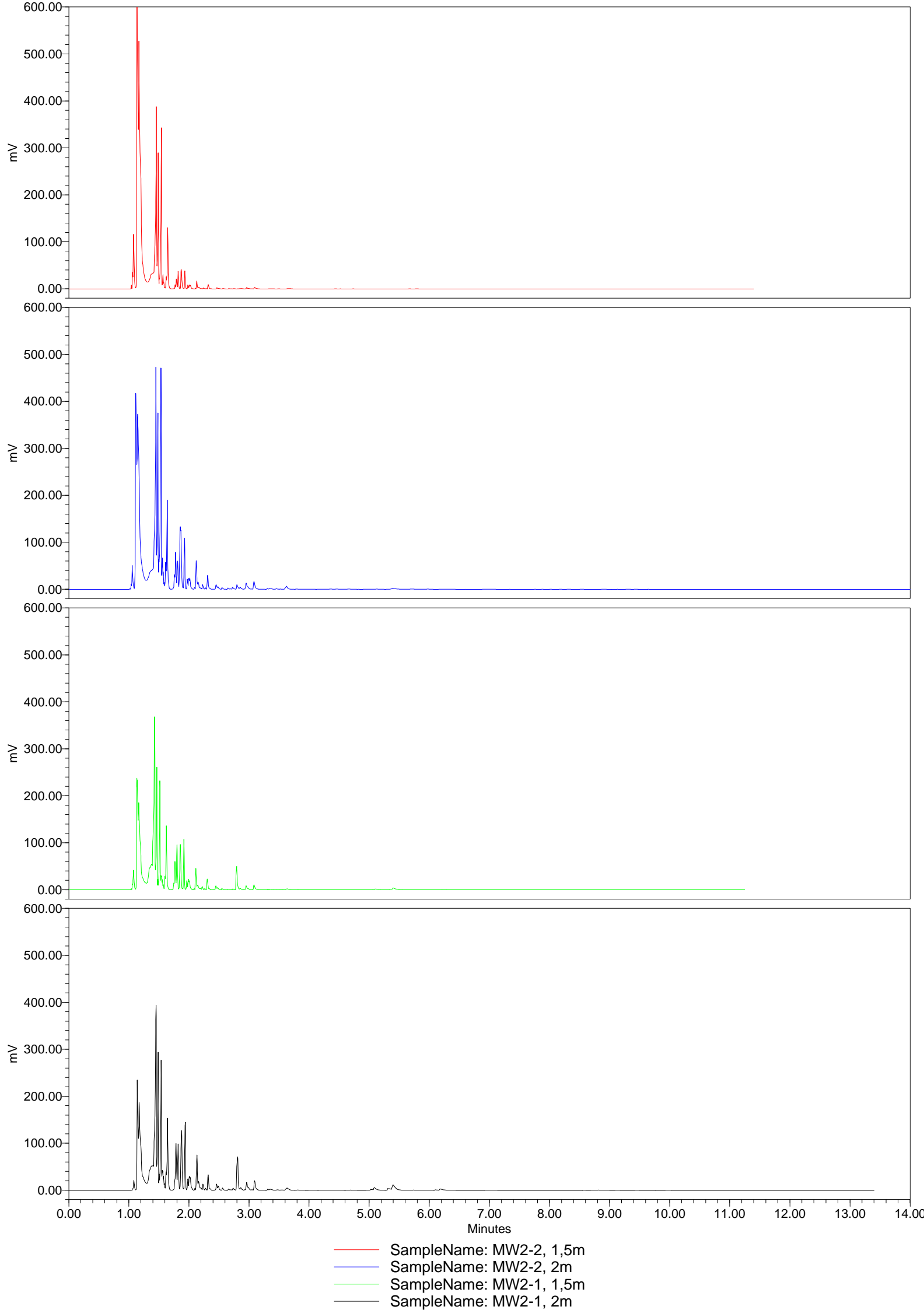




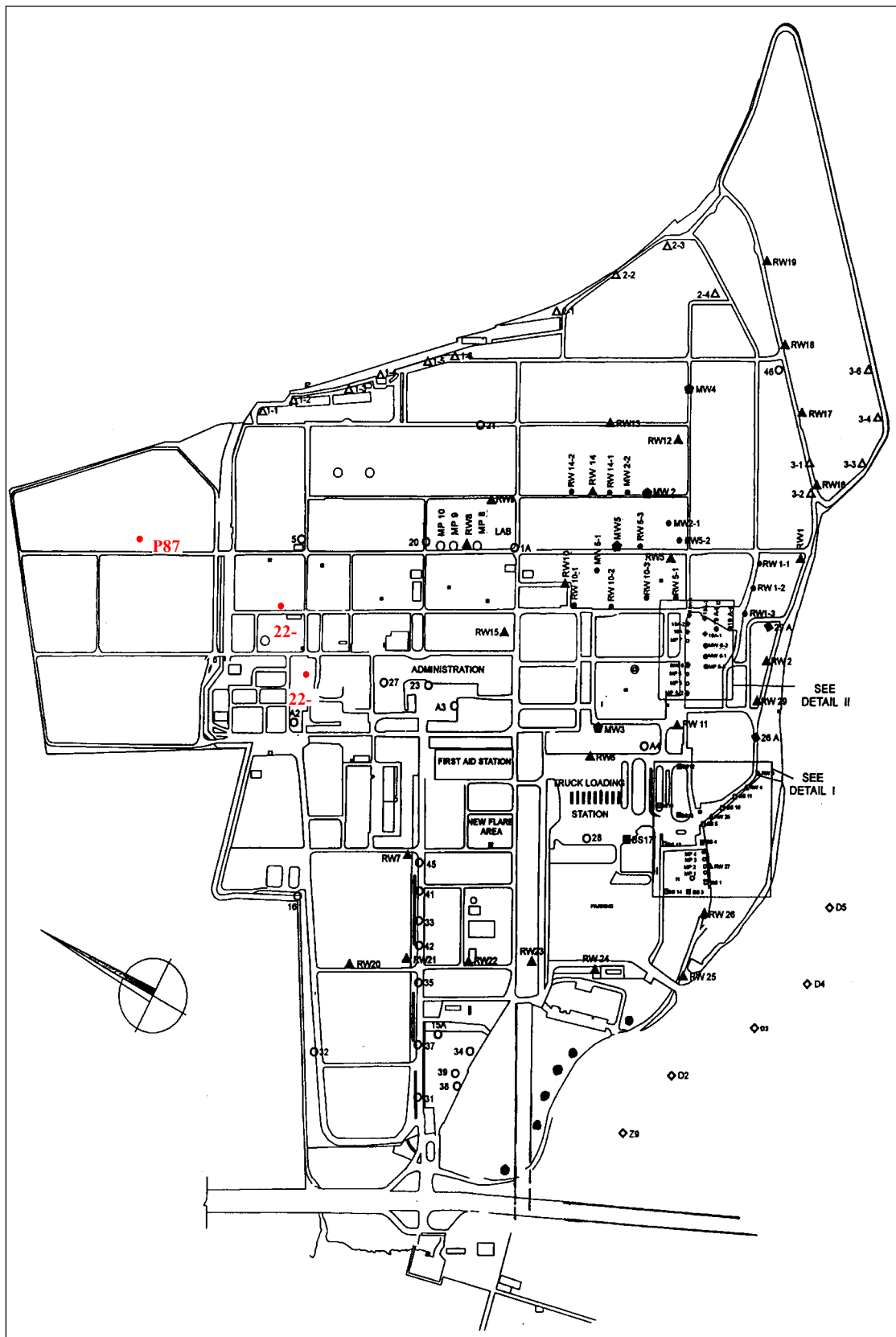








ΤΡΗ εδαφικών δειγμάτων



Σχήμα 7.1 Γεωτρήσεις δειγματοληψίας εδάφους

