



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΒΙΡΓΙΝΙΑ ΜΕΛΙΓΚΟΥΝΑΚΗ

ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΡΥΠΑΝΣΗΣ ΑΠΟ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΕΙΔΗ ΣΤΟΝ ΚΟΛΠΟ ΤΗΣ ΣΟΥΔΑΣ ΧΑΝΙΩΝ

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ: Ν. ΠΑΣΑΔΑΚΗΣ (ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ)

Ν. ΚΑΛΛΙΘΡΑΚΑΣ

Γ. ΠΑΠΑΔΑΚΗΣ

ΧΑΝΙΑ 2015

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Μετά το τέλος της παρόουσας διπλωματικής εργασίας θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Πασαδάκη Νικόλαο για την πολύτιμη βοήθειά του, την εξαιρετική καθοδήγηση και την άψογη συνεργασία που είχαμε.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω την κ. Χαμηλάκη Ελένη για την βοήθεια, τις συμβουλές και τη στήριξή της καθόλη την διάρκεια εκπόνησης των πειραμάτων και την συγγραφή της εργασίας.

Παράλληλα θα ήθελα να ευχαριστήσω των κ. Παπαϊωάννου Στέφανο για την συνεργασία και την βοήθεια κατά την διεξαγωγή σημαντικού μέρους της πειραματικής διαδικασίας.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω επίσης στην οικογένεια μου για την μακροχρόνια συμπαράσταση και στήριξή τους σε όλα τα επίπεδα, αφού χωρίς αυτήν δεν θα είχα φτάσει ως εδώ.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω τους φίλους και συμφοιτητές μου για την στήριξη, την βοήθεια και την κατανόηση που μου έδειξαν όλα τα χρόνια της φοιτητικής μας ζωής.

Βιργινία

*Η εργασία αυτή είναι αφιερωμένη στους γονείς μου Βαγγέλη και Ελένη,
στα αδέρφια μου Χαράλαμπο και Αναστασία και
στη γιαγιά μου Αναστασία ...*

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	7
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1ο	8
ΡΥΠΑΝΣΗ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ	8
1.1 Ρύπανση και Ρύπος	8
1.1.1 Φυσικοχημικές ιδιότητες ρύπων	9
1.2 Πηγές ρύπανσης.....	10
1.3 Ρύπανση υδάτων από πετρελαιοειδή	17
1.3.1 Συμπεριφορά Πετρελαιοειδών στο νερό.....	18
1.3.2 Οι επιπτώσεις των πετρελαιοειδών στο θαλάσσιο νερό	21
1.4 Ρύπανση υπόγειων υδάτων από πετρελαιοειδή	22
1.4.1 Μετακίνηση των πετρελαιοειδών στα υπόγεια νερά	22
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2°	24
ΟΙ ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ.....	24
2.1 Κατηγορίες υδρογονανθράκων	24
2.2 Οι Πετρελαϊκοί υδρογονάνθρακες	24
2.2.1 Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες/Polycyclic Aromatics Hydrocarbons (PAH's).....	25
2.2.2 Συνολικοί πετρελαϊκοί υδρογονάνθρακες - TPH.....	28
2.2.3 Κλάσματα πετρελαίου και εύρος υδρογονανθράκων	29
2.3 Πηγές προέλευσης των υδρογονανθράκων στο θαλάσσιο περιβάλλον και στα ιζήματα	30
2.4 Διαγνωστικοί δείκτες προέλευσης υδρογονανθράκων	31
2.4.1 Διαγνωστικοί δείκτες προέλευσης πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων	31
2.4.2 Διαγνωστικοί δείκτες προέλευσης κ-αλκανίων	32
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3ο	36
ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΕΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ ΣΕ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ	36
3.1 Δειγματοληψία	37
3.2 Συντήρηση δειγμάτων.....	38
3.3 Εκχύλιση.....	40
3.3.1 Διαλύτες εκχύλισης.....	41

3.4 Ξήρανση.....	42
3.4.1 Ξηραντικά μέσα	43
3.5 Καθαρισμός (clean up)	44
3.6 Συμπύκνωση	44
3.7 Ανάλυση.....	45
3.7.1 Αέρια Χρωματογραφία	46
3.7.2 Αέρια Χρωματογραφία και Φασματοσκοπία Μάζας (GC/MS).....	47
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4°	50
ΧΗΜΙΚΟΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΕΙΔΩΝ	50
4.1 Μέθοδος μέτρησης TPH	50
4.1.1 Αντιδραστήρια	50
4.1.2 Συστατικά αναφοράς.....	51
4.1.3 Διαλύτες εκχύλισης.....	51
4.1.4 Διαλύματα πετρελαιοειδών	51
4.1.5 Πειραματική διαδικασία	52
4.2 Μέθοδος ανίχνευσης PAH's και Κ-ΑΛΚΑΝΙΩΝ	54
4.2.1 Αντιδραστήρια	55
4.2.2 Διαλύματα πετρελαιοειδών	55
4.2.3 Πειραματική διαδικασία	56
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5°	58
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΩΝ ΡΥΠΩΝ ΣΕ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΣΟΥΔΑΣ.....	58
5.1 Δειγματοληψία Ιουνίου 2013	58
5.1.1 Αποτελέσματα και σχολιασμός αποτελεσμάτων	60
5.2 Δειγματοληψία Απριλίου 2014.....	72
5.2.1 Αποτελέσματα.....	73
5.2.2 Σύγκριση αποτελεσμάτων TPH 2014-2012	73
5.3 Δειγματοληψία 2012	75
5.3.1 Συγκεντρώσεις PAH's στα ιζήματα.....	76
5.3.2 Συγκεντρώσεις κ-αλκάνιων στα εδαφικά δείγματα	78
5.3.3 Συγκεντρώσεις κ-αλκάνιων στα υδατικά δείγματα.....	80
5.3.4 Συγκεντρώσεις PAH's στα υδατικά δείγματα.....	85
5.3.5 Συγκεντρώσεις BTEX στα υδατικά δείγματα	86
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6°	90

ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΕΠΙΠΕΔΩΝ ΡΥΠΑΝΣΗΣ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΤΟΥ ΚΟΛΠΟΥ ΤΗΣ ΣΟΥΔΑΣ ΜΕ ΠΡΟΗΓΟΥΜΕΝΕΣ ΕΡΓΑΣΙΕΣ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΕΣ	90
6.1 Πρώτη ομάδα δειγμάτων	91
6.1.1 Τοποθεσία	91
6.1.2 Προέλευση και εξέλιξη της ρύπανσης	92
6.2 Δεύτερη ομάδα δειγμάτων	94
6.2.1 Τοποθεσία	94
6.2.2 Προέλευση και εξέλιξη της ρύπανσης	95
6.3 Τρίτη ομάδα δειγμάτων	97
6.3.1 Τοποθεσία	97
6.3.1 Προέλευση και εξέλιξη της ρυπάνσης	98
6.3.2 Συνολικά επίπεδα ΡΑΗ's	98
6.3.3 Συνολικά επίπεδα κ-αλκανίων	99
6.4 Συνολική απότιμηση της πετρελαϊκής ρύπανσης στην ευρύτερη περιοχή του κόλπου της Σούδας.....	100
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	107
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	109

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στόχος της παρούσας εργασίας ήταν η αποτίμηση της ρύπανσης από πετρελαιοειδή στην ευρύτερη περιοχή του κόλπου των Χανίων. Στα πλαίσια της εργασίας συλλέχθηκαν δείγματα υδατικά και εδαφικά σε διαφορετικές χρονικές περιόδους. Αναπτύχθηκαν και εφαρμόστηκαν πρότυπες μέθοδοι προσδιορισμού συγκέντρωσης των συνολικών πετρελαϊκών υδρογονανθράκων (TPH), των κανονικών αλκανίων και των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων (PAH). Επιπλέον συγκεντρώθηκαν δεδομένα ρύπανσης από πετρελαιοειδή από μελέτες που είχαν διεξαχθεί στην ίδια περιοχή τα προηγούμενα χρόνια.

Η παρούσα Διπλωματική Εργασία πραγματοποιήθηκε σε συνεργασία με το **Ευρωπαϊκό Πρόγραμμα LIFE+ PROTEAS «Πρωτόκολλο για εκπομπές και σενάρια ατυχημάτων κατά την τροφοδοσία και διακίνηση καυσίμων και Πετροχημικών προϊόντων»**, του Πολυτεχνείου Κρήτης λαμβάνοντας υπόψη τις Κατευθυντήριες Οδηγίες του Προγράμματος. Τα αποτελέσματα του Προγράμματος PROTEAS χρησιμοποιήθηκαν για την περαιτέρω έρευνα και αναγνώριση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων που σχετίζονται με τη διακίνηση και μεταφορά πετρελαϊκών ουσιών στην ευρύτερη περιοχή του Κόλπου Σούδας, Κρήτη.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1ο

ΡΥΠΑΝΣΗ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

1.1 Ρύπανση και Ρύπος

Η καθαρότητα των νερών, των εδαφών και του αέρα έχει ιδιαίτερη σημασία για το περιβάλλον, μιας και αποτελούν βασικό παράγοντα για τη διατήρηση της ζωής. Πολλές από τις ανθρώπινες δραστηριότητες υποβαθμίζουν ποιοτικά το περιβάλλον.

Ρύπανση, σύμφωνα με την Οδηγία 2000/60 της Ε.Ε ορίζεται: η συνέπεια ανθρώπινων δραστηριοτήτων, η άμεση ή έμμεση εισαγωγή στον αέρα, το νερό ή το έδαφος, ουσιών ή θερμότητας που μπορούν να είναι επιζήμια για την υγεία του ανθρώπου ή την ποιότητα των υδατικών οικοσυστημάτων ή των χερσαίων οικοσυστημάτων που εξαρτώνται άμεσα από υδατικά οικοσυστήματα, συντελούν στη φθορά υλικής ιδιοκτησίας, ή επηρεάζουν δυσμενώς ή παρεμβαίνουν σε λειτουργίες αναψυχής ή σε λοιπές νόμιμες χρήσεις του περιβάλλοντος.

Η μόλυνση (contamination) περιορίζεται στη ρύπανση εκείνη που αποτελεί κίνδυνο για την υγεία του ανθρώπου. Η μόλυνση έχει μικροβιακό χαρακτήρα και συνδέεται με την παρουσία παθογόνων μικροοργανισμών, ως αποτέλεσμα ανθρώπινων δραστηριοτήτων.

Ρυπαντής ή ρύπος ή ρυπαντική ουσία είναι κάθε διαλυτή (υδρόφιλη π.χ. ανόργανα άλατα) ή αδιάλυτη (υδρόφοβη, π.χ. υδρογονάνθρακες, PCBs, διαλύτες κ.λπ.) στο νερό, ουσία, η οποία όταν εισάγεται στο περιβάλλον από ανθρώπινες δραστηριότητες, προκαλεί δυσμενείς περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Οι πιο συνηθισμένοι ρυπαντές, που με διάφορους τρόπους καταλήγουν στα νερά είναι:

- 1) Βαρέα μέταλλα (Hg, Pd, Cd κ.ά.)
- 2) Τοξικά στοιχεία και ενώσεις (As, Se, CN⁻ κ.ά.)
- 3) Ανόργανες ενώσεις (NO₃⁻, PO₄⁻³, NO₂⁻ κ.ά.)
- 4) Οργανικές ενώσεις (φαινόλες, χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες, απορρυπαντικά, παρασιτοκτόνα, χρώματα βαφής, προϊόντα πετρελαίου κ.ά.).

5) Ραδιενεργές ουσίες

6) Παθογόνοι μικροοργανισμοί (βακτήρια και ιοί)

Ποιοτική υποβάθμιση των νερών συμβαίνει επίσης λόγω θερμικής αλλοίωσης από νερά ψύξης των βιομηχανιών και από υφαλμύρωση του γλυκού νερού στους παράκτιους υδροφόρους ορίζοντες.

1.1.1 Φυσικοχημικές ιδιότητες ρύπων

Οι κυριότερες φυσικοχημικές ιδιότητες των ρύπων είναι:

❖ Η διαλυτότητα

Είναι η μέγιστη ποσότητα ρύπου που μπορεί να διαλυθεί σε ορισμένη ποσότητα διαλύτη, σε ορισμένες συνθήκες.

❖ Πτητικότητα

Είναι η ικανότητα που έχουν τα μόριά του ρύπου να διαφεύγουν από την επιφάνεια του υγρού και να μεταβαίνουν στην αέρια φάση.

❖ Προσροφητικότητα

Εκφράζει την ικανότητα προσρόφησης μιας ουσίας από τα σωματίδια του εδάφους.

❖ Βαθμός αποσύνθεσης

Είναι ο χρόνος που απαιτείται για να αποσυντεθεί μια ουσία (παρασιτοκτόνο) σε άλλες ενώσεις.

❖ Ο συντελεστής κατανομής

Περιγράφει τον τρόπο κατανομής ενός ρύπου μεταξύ δύο μέσων, π.χ. στερεού-υγρού, ατμών-υγρού.

❖ Πίεση των ατμών

Είναι η πίεση που αναπτύσσουν οι ατμοί ενός υγρού, όταν το υγρό βρίσκεται σε ισορροπία με τους ατμούς του και εκφράζεται με το νόμο του Raoult. Η σταθερά Henry (H) συνδέει τη μερική πίεση (P_m) μιας πτητικής ουσίας σε ισορροπία πάνω από διάλυμα, με τη συγκέντρωσή της (C) στο διάλυμα: $P_m = H \cdot C$ (νόμος Henry). Από αυτήν προκύπτει ότι η

διαλυτότητα αερίου εντός υγρού υπό σταθερή θερμοκρασία είναι ανάλογη με την πίεση του αερίου σε ισορροπία με το υγρό.

❖ Δείκτης βιοσυγκέντρωσης

Εκφράζει την ποσότητα μιας ουσίας που μπορεί να συσσωρευθεί στους υδρόβιους μηχανισμούς.

❖ Τοξικότητα

Είναι η πρόκληση δυσμενών επιπτώσεων στα οικοσυστήματα, όταν εκτεθούν στους ρύπους. Η έκθεση γίνεται μέσω της αναπνοής, της διατροφής και της επιδερμίδας. Η τοξικότητα εκφράζεται με τη μέση θανατηφόρα δόση (LD_{50}), που είναι η δόση (mg/kg σωματικού βάρους) στην οποία επιβιώνει μόνο το 50% των οργανισμών που εκτίθενται σε αυτή για ορισμένο χρονικό διάστημα. Όταν η έκθεση γίνεται με την αναπνοή, η τοξικότητα εκφράζεται με τη μέση θανατηφόρο συγκέντρωση (LC_{50}), που είναι η συγκέντρωση του ρύπου σε ορισμένο όγκο αέρα που εισπνέεται, στην οποία επιβιώνει μόνο το 50% των οργανισμών. Τοξικοί ρύποι στα επιφανειακά νερά είναι: βαρέα μέταλλα (Hg, Cd, Pb, Cr κ.ά), οργανικές ενώσεις (παρασιτοκτόνα και ζιζανιοκτόνα, απορρυπαντικά, πολυχλωριωμένα διφαινύλια PCBs, διοξίνες), τοξικά αέρια (Cl_2 , NH_3), τοξικά ανιόντα (CN^-), οξέα και αλκάλια. Συσσωρεύονται κυρίως στο λίπος (PCBs), τα οστά (Pb, F), τα νεφρά (Cd) και το πλάσμα του αίματος. [1]

1.2 Πηγές ρύπανσης

Οι πηγές ρύπανσης ταξινομούνται ανάλογα με:

(α) Γεωμετρία

- i) σημειακές (XYTA, χωματερές, βόθροι, υπόγειες δεξαμενές)
- ii) γραμμικές (δρόμοι, αύλακες)
- iii) διάχυτες (όξινη βροχή)

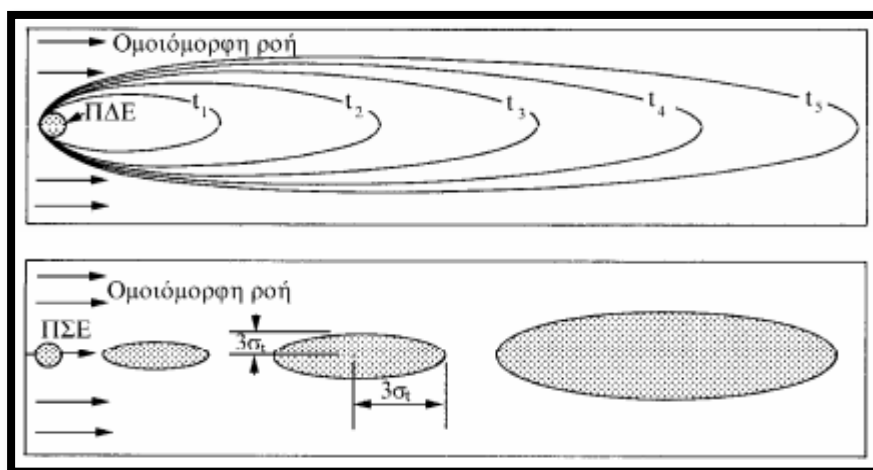
(β) Ρυθμός εκπομπής

- i) συνεχούς εκπομπής
- ii) στιγμιαίας εκπομπής

Οι περισσότερες πηγές ρύπανσης του γεωπεριβάλλοντος δηλ. του εδάφους και των υπόγειων νερών, προέρχονται από τις κάτωθι δραστηριότητες:

- ❖ Απόρριψη υγρών και στερεών αποβλήτων (λύματα, σκουπίδια κ.ά.)
- ❖ Χρήση λιπασμάτων, φυτοφαρμάκων, εντομοκτόνων
- ❖ Διάθεση βιομηχανικών αποβλήτων
- ❖ Απόρριψη παραοιόντων μεταλλευτικής δραστηριότητας
- ❖ Διάθεση πυρηνικών αποβλήτων

Στις περιπτώσεις που η ρύπανση των υπόγειων νερών οφείλεται σε φυσικά αίτια, αυτό αποδίδεται: στην επίδραση ευδιάλυτων πετρωμάτων (γύψος, ορυκτό αλάτι κ.ά), στην έντονη εξάτμιση, που προκαλεί ανύψωση του υπόγειου νερού και απόθεση αλάτων, στην οξείδωση των πετρωμάτων και στη διείσδυση της θάλασσας. Το γεωμετρικό σχήμα της ρύπανσης ονομάζεται πλούμιο ή θύσανος (plume). Στην εικόνα 1.1 φαίνεται το πλούμιο από μια σημειακή πηγή ρύπανσης.



Εικόνα 1.1: Πλούμιο [1]

Αναλυτικά οι κυριότερες πηγές ρύπανσης περιγράφονται παρακάτω.

❖ Οικιακά λύματα (domestic sewage)

Οικιακά λύματα ονομάζονται γενικά τα υγρά απόβλητα των κατοικιών, ιδρυμάτων ή άλλων εγκαταστάσεων μιας περιοχής, που είναι συνδεδεμένες με τις λειτουργίες της πόλης (ζαχαροπλαστεία, μαγειρεία, πλυντήρια). Αποτελούνται κατά μεγάλο ποσοστό από νερό, που περιέχει οργανικά και ανόργανα προϊόντα. Η δυσάρεστη οσμή τους οφείλεται στο οργανικό υλικό που υφίσταται αναερόβια βακτηριακή δράση. Το χρώμα των αποβλήτων

είναι ενδεικτικό της ηλικίας και της προέλευσής τους. Τα οργανικά υλικά στα λύματα είναι συνήθως: χαρτιά, ούρα, κόπρανα, σαπούνια, απορρυπαντικά, υπολείμματα τροφών, έλαια, λίπη. Τα ανόργανα συστατικά είναι: αμμωνία, άλατα του αμμωνίου, άργιλος κ.ά. Η ποσότητα των παραγόμενων λυμάτων ποικίλλει από περιοχή σε περιοχή και από χώρα σε χώρα. Η μέση ημερήσια παραγόμενη ποσότητα κυμαίνεται από 150-500 L/άτομο. Η διάθεση λυμάτων στους αποδέκτες δημιουργεί έντονα προβλήματα ρύπανσης, όπως: ευτροφισμό, ρύπανση υπόγειων υδροφορέων, ελάττωση της ικανότητας αυτοκαθαρισμού των νερών, καταστροφή των βιοκοινωνιών τους κ.ά. Επειδή στη σύγχρονη κοινωνία η κατανάλωση νερού έχει αυξηθεί κατά πολύ, οι μικροοργανισμοί που ζουν στη θάλασσα (αποδομητές) δεν προλαβαίνουν να διασπάσουν τις μεγάλες ποσότητες οικιακών λυμάτων που καταλήγουν εκεί. Μερικές φορές μάλιστα δεν μπορούν να διασπάσουν κάποιες ενώσεις, όπως π.χ. χρώματα, απορρυπαντικά, κ.λπ. Σε μικρούς οικισμούς οι σηπτικές δεξαμενές και οι απορροφητικοί βόθροι είναι οι πιο κοινοί τρόποι διάθεσης των οικιακών λυμάτων. Η συλλογική συγκέντρωση των λυμάτων και η μεταφορά τους σε εγκαταστάσεις βιολογικού καθαρισμού έχει σαν σκοπό την κατάλληλη επεξεργασία-καθαρισμό των λυμάτων για να επαναχρησιμοποιηθούν ή να διατεθούν ακίνδυνα σ' ένα υδατικό αποδέκτη ή στο έδαφος απαλλαγμένα από τα βλαβερά συστατικά.[1] Ως "βλαβερά" συστατικά των λυμάτων θεωρούνται:

α) τα αιωρούμενα στερεά

β) τα οργανικά συστατικά

γ) οι παθογόνοι μικροοργανισμοί και τα θρεπτικά στοιχεία (άζωτο και φωσφόρος)

Ο βαθμός καθαρισμού μιας εγκατάστασης καθορίζεται από το ποια από τα προαναφερθέντα "βλαβερά" συστατικά απομακρύνει. Τα ογκώδη στερεά, η άμμος και τα αιωρούμενα συστατικά απομακρύνονται σχεδόν πάντα. Ο καθαρισμός αυτός χαρακτηρίζεται ως πρωτοβάθμιος. Ο δευτεροβάθμιος καθαρισμός (βιολογικός) αποσκοπεί στην απομάκρυνση του οργανικού φορτίου και των παθογόνων μικροοργανισμών. Τα αστικά λύματα επιβαρύνουν τους υδατικούς πόρους με βιοαποικοδομήσιμα υλικά και με θρεπτικά συστατικά που προκαλούν ευτροφίες. Πολλές λίμνες και κλειστοί κόλποι παρουσιάζουν προβλήματα ευτροφισμού με σημαντικές μεταβολές στο οικοσύστημά τους. Ο τριτοβάθμιος καθαρισμός αποσκοπεί στην απομάκρυνση με χημικούς τρόπους και των θρεπτικών στοιχείων (P, N), τα οποία είναι υπεύθυνα για το φαινόμενο του ευτροφισμού.

❖ Βιομηχανικά απόβλητα

Βιομηχανικά απόβλητα ονομάζονται τα υγρά απόβλητα διαφόρων βιομηχανιών, που δεν περιέχουν απόβλητα από χώρους εξυπηρέτησης του προσωπικού. Τα βιομηχανικά απόβλητα είναι αποτέλεσμα της χρήσης νερού στη βιομηχανία, που έχει εμπλουτισθεί με διάφορα συστατικά σε μικρές ή μεγάλες συγκεντρώσεις και διακρίνονται σε βιολογικά και μη βιολογικά.

Τα βιολογικά περιλαμβάνουν τα απόβλητα των εργοστασίων παραγωγής τροφίμων, παραγωγής χαρτιού και επεξεργασίας υφαντικών ινών.

Τα μη βιολογικά είναι απόβλητα χημικών βιομηχανιών και περιέχουν ρυπαντές όπως: οξέα, βάσεις, χλώριο, κυανιούχα, μέταλλα, άλατα, υδρογονάνθρακες, φωσφορικά.

Τα υγρά βιομηχανικά απόβλητα σε σύγκριση με τα αστικά λύματα παρουσιάζουν τα εξής χαρακτηριστικά: Περιέχουν τοξικά στοιχεία, εμφανίζουν δυσκολία επεξεργασίας και μεγάλες διαφορές μεταξύ των αποβλήτων διαφόρων βιομηχανιών.

Ένα μέρος των βιομηχανικών αποβλήτων χαρακτηρίζονται ως επικίνδυνα (hazardous) και απαιτούνται αυστηροί περιβαλλοντικοί περιορισμοί για τη διάθεσή τους στο γεωπεριβάλλον. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν και άλλα απόβλητα, όπως τα νοσοκομειακά.

Ο όρος τοξικά (toxic) χρησιμοποιείται για απόβλητα που περιέχουν ουσίες που προκαλούν σοβαρές βλάβες ή και θάνατο σε ανθρώπους ή ζώα. Γενικά, τα επικίνδυνα απόβλητα κατατάσσονται στις κάτωθι τέσσερις κατηγορίες (Καββαδάς, 1996):

1. Ανόργανα απόβλητα σε διάλυση ή αιώρηση που περιέχουν βαρέα μέταλλα (μόλυβδο, υδράργυρο), αρσενικό, κάδμιο και κυανίδια.
2. Οργανικά υδατοδιαλυτά απόβλητα (Aqueous Phase Liquids-APLs).

Ανήκουν τα απόβλητα της φαρμακευτικής βιομηχανίας, της βιομηχανίας γεωργικών φαρμάκων, διαλύτες, χρώματα.

3. Οργανικά μη υδατοδιαλυτά απόβλητα (Non-Aqueous Phase Liquids-NAPLs).

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα λιπαντικά, ελαιοχρώματα, ελαιώδεις διαλύτες, προϊόντα πετρελαίου. Τα μη αναμείξιμα εξ' αυτών με πυκνότητα μικρότερη του νερού LNAPLs

(βενζίνη, πετρέλαιο κ.ά) επιπλέουν στο νερό και συγκεντρώνονται στην επιφάνεια του υδροφόρου ορίζοντα, διαχεόμενα μόνον οριζόντια. Οι υδρογονάνθρακες έχουν τη δυνατότητα να παραμένουν επί πολύ χρόνο στην επιφάνεια των υπόγειων νερών, προσδίδοντας δυσάρεστη οσμή. Τα βαρύτερα DNAPLs (χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες) κινούνται κατακόρυφα στην ακόρεστη και κορεσμένη ζώνη και εγκαθίστανται πάνω στο αδιαπέρατο υπόβαθρο, ρυπαίνοντας έτσι τους υπόγειους υδροφόρους ορίζοντες σε βάθος.

4. Απόβλητα με μορφή παχύρρευστων υγρών, ιλύος και στερεών

Στην κατηγορία αυτή υπάγονται απόβλητα διύλιστηρίων και απόβλητα καθαρισμού των δεξαμενών πλοίων μεταφοράς πετρελαιοειδών. Τα βιομηχανικά απόβλητα υποβάλλονται σε επεξεργασία για να απαλλαγούν από τους ρυπαντές και να διατεθούν εν συνεχεία στο περιβάλλον ή να επαναχρησιμοποιηθούν. Τα αστικά απορρίμματα (municipal waste) αποτελούνται από τρόφιμα, χαρτί, γυαλί, πλαστικά, φυτικές ύλες, υφάσματα, ξύλο, ελαστικά κ.ά. Πιθανόν πολλές φορές να περιέχουν και μικρές ποσότητες επικίνδυνων αποβλήτων, όπως: χρώματα, ορυκτέλαια, απορρυπαντικά κ.λπ. Σε πολλές χώρες, λόγω εφαρμογής προγραμμάτων ανακύκλωσης σε χαρτί, μέταλλα, γυαλί τα απορρίμματα περιέχουν μικρές ποσότητες των υλικών αυτών. Τα απορρίμματα περιέχουν και ποσότητα νερού, σε ποσοστό που κυμαίνεται από 25-60%. Τα στραγγίσματα ή διασταλάζοντα (leachates) από χώρους διάθεσης ή ταφής στερεών αποβλήτων είναι πλούσια σε ενώσεις του αζώτου, χλωριόντα, μόλυβδο, σίδηρο κ.ά. και μπορεί να αποτελέσουν σημαντική αιτία ρύπανσης και μόλυνσης των υπόγειων νερών.

❖ Τα απόβλητα μεταλλευτικής δραστηριότητας (mining waste)

Παράγονται κατά την εξόρυξη ορυκτών πόρων σε ανθρακωρυχεία, μεταλλεία και αποτελούνται από ένα ετερογενές μίγμα νερού και κονιορτοποιημένου ορυκτού και πιθανά περιέχουν και βαρέα μέταλλα. Με τις διαδικασίες αποκάλυψης των μεταλλευμάτων αφαιρείται ο προστατευτικός εδαφικός μανδύας και έτσι οι πιθανοί ρύποι οδηγούνται κατευθείαν στους υδροφόρους ορίζοντες. Συχνά οι μεταλλευτικές εργασίες επεκτείνονται κάτω από την επιφάνεια του υπόγειου νερού και απαιτείται στράγγιση. Το νερό αυτό είναι πλούσιο σε μέταλλα, γνωστό ως όξινο νερό μεταλλείου. Οι εκσκαφές μετά το πέρας της εκμετάλλευσης χρησιμοποιούνται συνήθως σαν χώροι απόθεσης απορριμμάτων με πιθανή ρύπανση των υπόγειων νερών. Οι αποθέσεις τους, λόγω της μικρής διατμητικής αντοχής είναι ασταθείς και παρουσιάζουν μεγάλες καθιζήσεις. Στην Ελλάδα το πρόβλημα εντοπίζεται στην παραγόμενη τέφρα των λιγνιτορυχείων (Μεγαλόπολη, Πτολεμαΐδα). Σε

περιπτώσεις που τα παραγόμενα απόβλητα των ορυχείων ή διάφορα παραπροϊόντα (εξόρυξη λατομικών ορυκτών) δεν είναι επικίνδυνα, μπορεί να χρησιμοποιηθούν ως δομικά υλικά για επιχωματώσεις κ.λπ.

❖ **Απόβλητα γεωργο-κτηνοτροφικής δραστηριότητας**

Το νερό που επιστρέφει από τις αρδεύσεις διηθείται παρασέρνοντας διαλυμένες ουσίες στα υπόγεια νερά. Έτσι στοιχεία που περιέχονται στα λιπάσματα οδηγούνται στο υπόγειο νερό, ειδικά σε περιπτώσεις διαπερατών εδαφικών σχηματισμών. Οι πλέον επικίνδυνοι ρύποι είναι τα νιτρικά ιόντα, τα οποία έχουν μεγάλη ευκινησία και μετακινούνται εύκολα από την ακόρεστη ζώνη στον υπόγειο υδροφόρο ορίζοντα. Στην ακόρεστη ζώνη οι διαλυμένες ουσίες κινούνται κατακόρυφα προς την υπόγεια στάθμη και στην κορεσμένη ζώνη η υδραυλική κλίση προκαλεί την οριζόντια κίνηση του υπόγειου νερού και των ρύπων που περιέχονται σε αυτό. Η αλόγιστη χρήση λιπασμάτων με αποτέλεσμα την αύξηση των νιτρικών ιόντων έχει οδηγήσει σε πλήρη υποβάθμιση πολλούς υδροφόρους ορίζοντες, κυρίως φρεάτιους σε πολλές περιοχές της χώρας μας. Σημαντικές ποσότητες νερού από αυτές που χρησιμοποιούνται για άρδευση (περίπου το 10%) επιστρέφουν και τροφοδοτούν τον υποκείμενο υδροφόρο ορίζοντα (irrigation return flow). Το νερό αυτό είναι εμπλουτισμένο σε άλατα, τα οποία προστίθενται με τη διαδικασία της διάλυσης κατά την άρδευση ή στα άλατα των λιπασμάτων. Επικρατούντα ιόντα στην επιστρεφόμενη αρδευτική ροή είναι του ασβεστίου (Ca^{2+}), του μαγνησίου (Mg^{2+}), του νατρίου (Na^{+}), τα νιτρικά (NO_3^-), τα θειικά (SO_4^{2-}), τα χλωριόντα και τα οξίνα ανθρακικά (HCO_3^-). Το νερό αυτό αποτελεί σημαντική πηγή ρύπανσης των υπόγειων νερών, ειδικά στις περιοχές, όπου εφαρμόζεται εντατική άρδευση. Τα φυτοφάρμακα (εντομοκτόνα, ζιζανιοκτόνα, παρασιτοκτόνα) που χρησιμοποιούνται εντατικά στη γεωργία τις τελευταίες δεκαετίες αποτελούν σημαντικούς ρύπους για τα υπόγεια νερά. Τα στερεά απόβλητα κτηνοτροφικών δραστηριοτήτων (κοπριές) είναι πλούσια σε νιτρικά και διαλυμένα άλατα και αποτελούν πιθανές πηγές ρύπανσης των υπόγειων υδροφόρων οριζόντων.

Άλλες πιθανές αιτίες ρύπανσης του υπόγειου νερού είναι: ο εμπλουτισμός από ρυπασμένα επιφανειακά νερά, η ρίψη NaCl για την αποπαγοποίηση των δρόμων (2-10 tn ανά km), η διείσδυση της θάλασσας, τα διασταλάζοντα υγρά από τις χωματερές κ.ά.

Στον Πίνακα 1.1 αναφέρονται οι κυριότεροι τρόποι ρύπανσης των νερών, το είδος των ρύπων και η επίδραση της ρύπανσης στο περιβάλλον.

Πηγή	Είδος ρύπου	Επίδραση
Χημικές βιομηχανίες Μεταλλουργεία	Cu, Pb, Zn, Cd, Hg Co, Cr, Ag, As, CN	Συσσώρευση στις τροφικές αλυσίδες
Χημικές βιομηχανίες Βιομηχανίες τροφίμων Φαρμακευτικές βιομηχανίες Χαρτοποιεία	Φαινόλες, Αμμωνία Απορρυπαντικά, Έντες χαρτιού	Ελαττώνουν το οξυγόνο Φαινόμενα ευτροφισμού Τοξικά προϊόντα (αμμωνία, φαινόλες) Ελάττωση της οικολογικής ποικιλότητας
Χώροι Υγειονομικής Ταφής Απορριμμάτων (ΧΥΤΑ)	Βαρέα μέταλλα, Αέρια Οργανικές ενώσεις, Ανόργανες ενώσεις	Ρύπανση υπόγειων υδροφόρων
Αγροτικές δραστηριότητες	Λιπάσματα, Εντομοκτόνα Παρασιτοκτόνα	Αύξηση νιτρικών ιόντων Καρκινογένεσεις
Κτηνοτροφικές δραστηριότητες Σφαγεία	Άζωτο, Φωσφόρος Βακτήρια, Μύκητες	Ρύπανση και μόλυνση υπόγειων και επιφανειακών νερών
Όξινη βροχή	Οξείδια S και N	Καταστροφή καλλιεργιών, δασών κ.λπ.
Πυρηνικοί σταθμοί	Ραδιενέργεια στο νερό	Γενετικές αλλοιώσεις Συσσώρευση στις τροφικές αλυσίδες
Διυλιστήρια Διαρροές υδρογονανθράκων	Υδρογονάνθρακες Πετρέλαιο, Άσφαλτος	Καταστροφή πανίδας και χλωρίδας. Εμποδίζουν την οξυγόνωση του νερού.
Μεταλλευτικές Δραστηριότητες	Αιωρούμενα στερεά, Ορυκτές ενώσεις Όξινα απόβλητα	Ρύπανση αέρα και υπόγειων νερών Καθιζήσεις εδάφους
Ενεργειακοί σταθμοί Βιομηχανίες	Θερμό νερό	Θανάτωση των αυγών των ψαριών Ελάττωση του O ₂ , αύξηση του ρυθμού μεταβολισμού των οργανισμών
Διείσδυση της θάλασσας	Άλατα	Καταστροφή παράκτιων υδροφόρων Οριζόντων

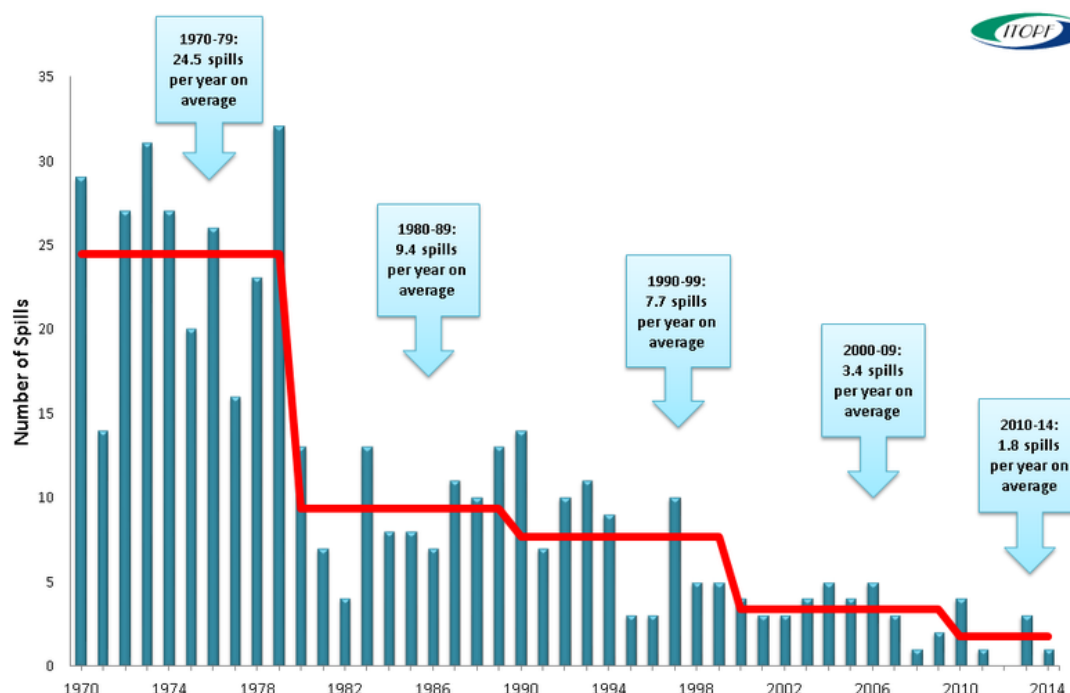
Πίνακας 1.1: Πηγή, είδος και προέλευση ρύπου [1]

1.3 Ρύπανση υδάτων από πετρελαιοειδή

Ατυχήματα που έχουν προέλθει από πετρελαιοφόρα, πλατφόρμες παραγωγής πετρελαίου ή αγωγούς πετρελαίου έχουν προκαλέσει πολλές και μερικές φορές πολύ μεγάλες πετρελαιοκηλίδες. Αυτές οι διαρροές είναι οι πιο προφανείς, ορατές και δραματικές αιτίες της οξείας πετρελαϊκής ρύπανσης του θαλάσσιου περιβάλλοντος. Ωστόσο, η μεγαλύτερη πετρελαιοκηλίδα που δημιουργήθηκε ποτε προκλήθηκε από τους Ιρακινούς. Σκόπιμα απελευθέρωσαν περίπου 240 εκατομμύρια γαλόνια (περίπου 800.000 τόνοι) αργού πετρελαίου στον Περσικό Κόλπο κατά τη διάρκεια του Πολέμου του Κόλπου το 1991. [25]

Σύμφωνα με τις εκτιμήσεις της NRC [37] τα ατυχήματα πετρελαιοφόρων και οι θαλάσσιες πλατφόρμες παραγωγής πετρελαίου καλύπτουν το 10% του ετήσιου συνολικού ποσού πετρελαίου που εισέρχεται στο θαλάσσιο περιβάλλον. Όπως αναφέρθηκε από την INTREERTANKO [38] δεξαμενόπλοια μεταφέρουν σχεδόν στο 40% του θαλάσσιου εμπορίου στον κόσμο. Το 2001, το 57% του πετρελαίου που καταναλώθηκε στον κόσμο μεταφέρθηκε από τη θάλασσα. [25]

Οι ερευνητές της OSIR (Oil Sprill Intelligence Report) [39] στην ετήσια στατιστική έκθεση τους το 1999, αναφέρουν ότι το εν λόγω έτος, 32 εκατομμύρια γαλόνια είχαν διαρρεύσει στο νερό και στο έδαφος, σε 257 περιστατικά ρύπανσης. Από αυτά τα περιστατικά μόνο 11 ήταν οι διαρροές από δεξαμενόπλοια, που αντιπροσωπεύουν περίπου 6,6 εκατομμύρια γαλόνια ή περίπου το ένα πέμπτο του συνολικού όγκου που διέρρευσε. Ο μεγαλύτερος όγκος του πετρελαίου που διέρρευσε ήταν από ατυχήματα σε αγωγούς ή εγκαταστάσεις παραγωγής πετρελαίου.[25] Την δεκατία του '90 σύμφωνα με στατιστικά στοιχεία της ITPOF είχαν καταμετρηθεί 358 πετρελαιοκηλίδες των 7 τόνων και άνω, οι οποίες αντιστοιχούν σε 1.133.000 τόνους χαμένου πετρελαίου. Το 73% του ποσού αυτού χύθηκε σε μόλις 10 περιστατικά. Την δεκαετία του 2000 αντίστοιχα, καταμετρήθηκαν 179 πετρελαιοκηλίδες. Τον Ιανουάριο του 2014 ένα μικρό τάνκερ βυθίστηκε Νότια της Κίνας, το οποίο ήταν φορτωμένο περίπου με 3,000 τόνους βιτουμένιο. Από αυτό το περιστατικό καταγράφηκαν τέσσερις πετρελαιοκηλίδες μεσαίου μεγέθους. Το συνολικό ποσό διαρροών πετρελαίου στο περιβάλλον που καταγράφηκε το 2014 ήταν περίπου 4.000 τόνοι. Η συντριπτική πλειοψηφία (> 700 τόνοι) μπορεί να αποδοθεί στο ατύχημα που σημειώθηκε τον Ιανουάριο στη Θάλασσα της Νότιας Κίνας. Το ποσό αυτό εξακολουθεί να είναι πολύ χαμηλότερο από τον μέσο όρο των προηγούμενων δεκαετιών και είναι σύμφωνο με την τάση των τελευταίων τεσσάρων ετών. [40]



Πίνακας 1.2: Πόσοιτες πετρελαιοκηλίδων που χύθηκαν στο θαλασσιο περιβάλλον απο το 1970-2014 [40]

Όσο αφορά την Μεσόγειο, από στοιχεία της UNEP [25] εκτιμάται ότι περίπου 700,000 τόνοι πετρελαιοειδών απορρίπτονται ετησίως, εκ των οποίων ένα ποσοστό 10%÷20% καταλήγει στις ελληνικές θάλασσες (κυρίως στο Αιγαίο), λόγω της κομβικής θέσης της χώρας μας. Πιο συγκεκριμένα, στο χώρο του Αιγαίου διακινείται ετησίως ποσότητα αργού πετρελαίου μεγαλύτερη από 65 εκατομμύρια τόνους (κυρίως από τη Μαύρη Θάλασσα), η οποία επιβαρύνει σε ποσοστό 0.01÷0.06% τα θαλάσσια οικοσυστήματα.

1.3.1 Συμπεριφορά Πετρελαιοειδών στο νερό

Καθώς το πετρέλαιο διαρρέει στη θάλασσα λαμβάνει χώρα μια σειρά διεργασιών, που προκαλούν φυσικές και χημικές μεταβολές στο πετρέλαιο και οι οποίες επιδρούν άμεσα στην τοξικότητά του. Συλλογικά, αυτές οι αλλαγές αναφέρονται ως αλλοίωση (weathering).[25] Οι κύριες διεργασίες αλλοίωσης είναι η εξάπλωση, η εξάτμιση, η φυσική διασπορά, η γαλακτωματοποίηση, η διάλυση, η φωτοχημική οξείδωση, η καθίζηση, η βιοαποδόμηση (Εικόνα 1.2).

Εξάπλωση: μια από τις σπουδαιότερες διεργασίες στα πρώτα στάδια της διαρροής. Αρχικά το πετρέλαιο εξαπλώνεται σαν συμπαγής (συναφής) κηλίδα και μετά από μερικές ώρες διαλύεται και σχηματίζει στενές λωρίδες, παράλληλες στη διεύθυνση του ανέμου. Η ταχύτητα εξάπλωσης εξαρτάται από το πάχος της κηλίδας, τις ιδιότητες του πετρελαίου,

την κατάσταση της θάλασσας κλπ. Η μετάβαση από τη μια φάση εξάπλωσης στην άλλη γίνεται πιο αργά για μεγάλο όγκο πετρελαίου. Έχει παρατηρηθεί ότι περίπου 12 ώρες μετά τη δημιουργία πετρελαιοκηλίδας, το πετρέλαιο μπορεί να διασκορπιστεί σε έκταση μεγαλύτερη των 5 τετραγωνικών χιλιομέτρων.[18]

Εξάτμιση: είναι η διαδικασία μεταφοράς μέρους της μάζας του πετρελαίου από την κηλίδα στην ατμόσφαιρα. Η ταχύτητα και ο βαθμός εξάτμισης εξαρτάται από την πτητικότητα του πετρελαίου. Ο ρυθμός εξάτμισης αυξάνεται με την εξάπλωση, τον άνεμο, τον κυματισμό της θάλασσας κλπ. Μέσα σε 24 περίπου ώρες τα περισσότερα είδη αργού πετρελαίου έχουν χάσει το 25-30% των ελαφρύτερων συστατικών τους. Η εξάτμιση προκαλεί αύξηση της πυκνότητας (και του ιξώδους) η οποία διαρκεί μια βδομάδα. Ακολουθεί η διαδικασία της γαλακτωματοποίησης και της πήξης, που μειώνουν το εμβαδόν της κηλίδας και το ρυθμό εξάτμισης.[18]

Φυσική διασπορά: κύματα και στροβιλισμοί στην επιφάνεια της θάλασσας δημιουργούν σταγονίδια διαφόρων μεγεθών. Οι μεγάλες σταγόνες επιστρέφουν στην επιφάνεια, όπου συσσωματώνονται με άλλες και ξαναδημιουργούν κηλίδα είτε εξαπλώνονται δημιουργώντας λεπτό "φιλμ". Οι μικρές σταγόνες αιωρούνται αναμιγνύονται με το νερό και ξεκινά η βιοαποδόμηση και η καθίζηση. Ο ρυθμός φυσικής διασποράς και ο ρυθμός εξάτμισης καθορίζουν το χρόνο ζωής μιας κηλίδας. Τα γαλακτώματα του πετρελαίου δεν είναι σταθερά και οι σταγόνες συσσωματώνονται και επιστρέφουν στην επιφάνεια σχηματίζοντας ξανά κηλίδα.[18]

Γαλακτωματοποίηση: πολλοί τύποι αργού πετρελαίου εμφανίζουν την τάση να απορροφούν νερό σχηματίζοντας γαλακτώματα πετρελαίου - νερού. Με τον τρόπο αυτό αυξάνεται ο όγκος του ρυπαντή κατά 3-4 φορές. Το ποσοστό του νερού στο γαλάκτωμα μπορεί να φτάσει το 75-80%. Καθώς το ποσοστό αυτό αυξάνεται το χρώμα μεταβάλλεται μεταξύ μαύρου, πορτοκαλί και κόκκινου. Η ταχύτητα γαλακτωματοποίησης εξαρτάται από την κατάσταση της θάλασσας. (εύκολα σε ταραγμένη θάλασσα και δύσκολα σε ήρεμη). Η διαδικασία της απορρόφησης του νερού ολοκληρώνεται σε μερικές ώρες. Η όλη διαδικασία δυσκολεύει την εξάτμιση και την όλη διαδικασία καθαρισμού.[18] Όταν τα γαλακτώματα είναι ιδιαίτερα σταθερά, έχουν καφέ σκούρο χρώμα, περιέχουν 80% νερό και συνήθως ονομάζονται "chocolate mousse".[25]

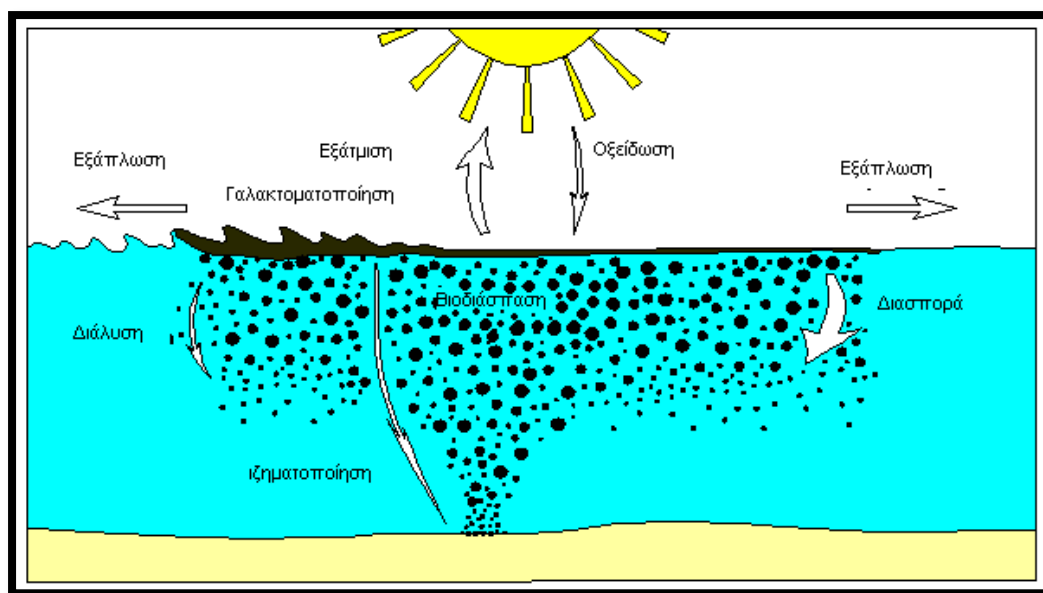
Διάλυση: η διάλυση του πετρελαίου στο νερό είναι μικρή και αφορά μόνο τα ελαφρά συστατικά. Τα βαριά συστατικά είναι πρακτικά αδιάλυτα, ενώ οι αρωματικού υδρογονάνθρακες (βενζόλιο, τολουόλιο) είναι ελάχιστα διαλυτοί.

Φωτοχημική οξείδωση: είναι η επίδραση του οξυγόνου και της ηλιακής ακτινοβολίας στην κηλίδα και εξαρτάται από το πάχος του "φιλμ". Υπό την επίδραση έντονου ηλιακού φωτός, λεπτά "φιλμ" διασπώνται με ταχύτητες 0,1% την ημέρα. Η φωτοχημική οξείδωση παχέων στρωμάτων μπορεί να οδηγήσει στη δημιουργία ενώσεων μεγάλου μοριακού βάρους (πχ. κομμάτια πίσσας) με μεγάλους χρόνους ζωής.

Καθίζηση: συμβαίνει σε μερικά βαριά παράγωγα του πετρελαίου, τα οποία βυθίζονται στο νερό. Προκαλείται επίσης με προσκόλληση σωματιδίων άμμου στο πετρέλαιο. Αλλαγές της θερμοκρασίας μπορούν να προκαλέσουν παροδική βύθιση (και στη συνέχεια ανάδυση) του πετρελαίου.

Βιοαποδόμηση: το θαλασσινό νερό περιέχει οργανισμούς που μπορούν να χρησιμοποιήσουν το πετρέλαιο σαν πηγή άνθρακα και ενέργειας. Όταν οι συνθήκες για τους οργανισμούς δεν είναι ευνοϊκές, η βιοαποδόμηση μπορεί να απαιτήσει και δεκαετίες. Η ταχύτητα βιοαποδόμησης εξαρτάται από τη θερμοκρασία, την ύπαρξη οξυγόνου και θρεπτικών. Μπορεί να γίνει μόνο στην επιφάνεια επαφής νερού-πετρελαίου. Οι διεργασίες της εξάπλωσης, διασποράς γαλακτωματοποίησης και διάλυσης είναι σημαντικές στα πρώτα στάδια ζωής της πετρελαιοκηλίδας, ενώ η οξείδωση, η καθίζηση και η βιοαποδόμηση είναι μακρόχρονες διεργασίες. Ανεξάρτητα από όλες αυτές, η κηλίδα εξακολουθεί να κινείται στην επιφάνεια σε όλη τη διάρκεια της ζωής της. Η κίνηση αυτή μπορεί να προβλεφθεί με κάποια ασφάλεια, από τις επιδράσεις των ανέμων και των επιφανειακών ρευμάτων που υπάρχουν στην περιοχή.[18]

Κάτι που είναι επίσης γνωστό είναι ότι – σύμφωνα με τη διεθνή εμπειρία – το ποσοστό του πετρελαίου που μπορεί να ανακτηθεί σε μια πετρελαιοκηλίδα, σπάνια ξεπερνά το 10-12% της ποσότητας που χύθηκε. Το ποσοστό αυτό μάλιστα απαιτεί επίμονες, επίπονες και πολυέξοδες προσπάθειες. [18]



Εικόνα 1.2 : Διαδικασία διασποράς πετρελαίου σε υδάτινο περιβάλλον.[25]

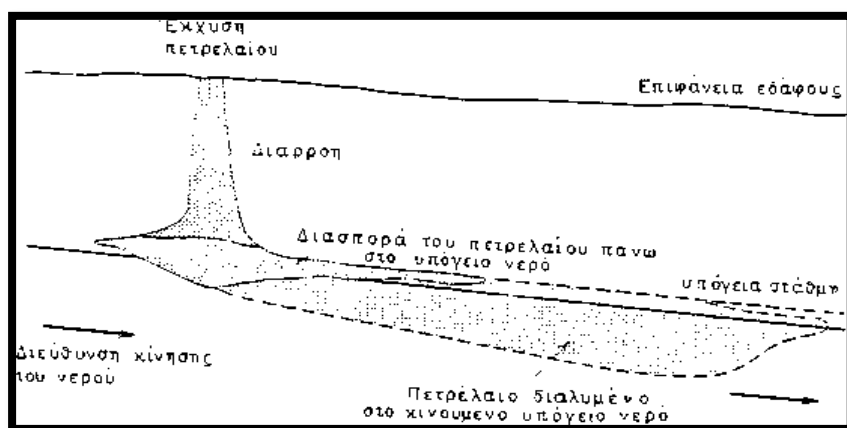
1.3.2 Οι επιπτώσεις των πετρελαιοειδών στο θαλάσσιο νερό

Οι επιπτώσεις των πετρελαιοκηλίδων στα επιφανειακά ύδατα είναι πολλές και μάλιστα δεν έχουν όλες καταγραφεί και κατανοηθεί πλήρως. Αναφορικά με τις επιπτώσεις των πετρελαιοκηλίδων στα τοπικά οικοσυστήματα, πρέπει να τονισθεί ότι η δημιουργία πετρελαιοκηλίδων στην επιφάνεια της θάλασσας μεταξύ άλλων εμποδίζει σε σημαντικό βαθμό την ανταλλαγή αερίων μεταξύ της ατμόσφαιρας και της επιφάνειας της θάλασσας. Με τον τρόπο αυτό περιορίζεται η ποσότητα του διαλελυμένου οξυγόνου στο νερό, προκαλώντας ασφυξία στους ζωντανούς οργανισμούς. Η ελάττωση αυτή με την ταυτόχρονη αύξηση της θερμοκρασίας της θάλασσας βοηθά στην περαιτέρω ανάπτυξη μικροοργανισμών, οι οποίοι καταναλώνουν το εναπομείναν οξυγόνο, επηρεάζοντας σημαντικά την ισορροπία του τοπικού οικοσυστήματος. Ταυτόχρονα, η παρουσία πετρελαίου παρεμποδίζει τη διείσδυση των ακτίνων του ήλιου στη θάλασσα με άμεσο αποτέλεσμα τη μείωση της φωτοσυνθετικής ικανότητας των υδρόβιων φυτών, οδηγώντας στη μείωση της υπάρχουσας χλωροφύλλης και την αναστολή της φωτοσύνθεσης των θαλάσσιων φυτών.[2] Μετά από πάροδο ορισμένων ημερών ξεκινά μια μακρόχρονη διαδικασία βιοαποικοδόμησης του πετρελαίου, εξαρτώμενη από τη θερμοκρασία (25°C η ευνοϊκότερη τιμή), τη διαθεσιμότητα θρεπτικών ουσιών και οξυγόνου (για την ανάπτυξη βακτηριδίων) και τον τύπο του πετρελαίου. Τέλος, πολλά σταγονίδια του πετρελαίου καταλήγουν στα θαλάσσια ιζήματα με αποτέλεσμα τη διατάραξη των βενθικών βιοκοινωνιών καθώς και της υγείας των ψαριών. Για τους παραπάνω λόγους, εκτός από περιπτώσεις ειδικών καιρικών συνθηκών, είναι απαραίτητη η λήψη άμεσων και

αποτελεσματικών μέτρων για την προστασία των θαλάσσιων οικοσυστημάτων από τις αρνητικές επιδράσεις που συνοδεύουν τη διαρροή του πετρελαίου.[2] [33]

1.4 Ρύπανση υπόγειων υδάτων από πετρελαιοειδή

Οι υδρογονάνθρακες είναι από τους πιο κοινούς ρύπους που καταγράφονται σε εκχύσεις και διαρροές ή από τη θραύση των υπόγειων εγκαταστάσεων μεταφοράς και αποθήκευσης τους. Επειδή η διαλυτότητα αυτών των ουσιών στο νερό είναι πολύ μικρή, όταν μία μεγάλη ποσότητα πετρελαίου ή βενζίνης κινηθεί βαθιά προς την υπόγεια στάθμη, το πλούμιο που δημιουργείται θα κινηθεί επιπλέοντας στο υπόγειο νερό όπως φαίνεται στην *Εικόνα 1.3*. Οι υδρογονάνθρακες στα υπόγεια νερά παραμένουν για δεκαετίες δίνοντας δυσάρεστη οσμή στο νερό που αντλείται από τους ρυπασμένους υδροφορείς. Οι περισσότερες περιπτώσεις τυχαίων επεισοδίων ρύπανσης θα μπορούσαν να αποφευχθούν με σωστή διαχείριση κατάλληλων φραγμάτων για την αποφυγή εκχύσεων και τον ταχύτατο καθαρισμό αυτών.[32]



Εικόνα 1.3:Κίνηση πλουμίου

1.4.1 Μετακίνηση των πετρελαιοειδών στα υπόγεια νερά

Οι πετρελαϊκοί υδρογονάνθρακες ανήκουν στα μη αναμίξιμα με το νερό υγρά (non-aqueous phase liquids, NAPLs), τα οποία εμφανίζουν μία χωριστή υγρή φάση στο υδάτινο περιβάλλον. Η επικινδυνότητα των NAPLs στα υπόγεια νερά οφείλεται στην παραμονή τους κάτω από το έδαφος και την ικανότητα που έχουν να ρυπαίνουν μεγάλους όγκους νερού λόγω της περιορισμένης απομάκρυνσής τους. Η μετακίνηση των ουσιών αυτών στο έδαφος εξαρτάται από την ποσότητα που ελευθερώνεται στο έδαφος, τις φυσικές ιδιότητες του εδάφους και τη δομή του εδάφους δια μέσου του οποίου μετακινούνται. [29]

Η ελευθέρωση υγρών αποβλήτων κάτω από την επιφάνεια του εδάφους έχει σαν αποτέλεσμα την κίνησή τους προς τα βαθύτερα στρώματα, προς την υπόγεια στάθμη των ελεύθερων υδροφορέων. Όταν η ποσότητα είναι μικρή δημιουργούνται τοπικά προβλήματα και ο επηρεασμός των υπόγειων νερών γίνεται από τη βαθιά διήθηση του νερού της βροχής. Η έκταση της μετακίνησης στην κατακόρυφη και οριζόντια διεύθυνση εξαρτάται από το πορώδες, τη διαπερατότητα του μέσου και την περιεχόμενη εδαφική υγρασία. Στην περίπτωση των μεγάλων ποσοτήτων, υπάρχει ταχύτερη διείσδυση. 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 μετακίνηση των ουσιών είναι πιο εύκολη σ' αυτή την περίπτωση.

Η μετακίνηση των NAPLs στα υπόγεια νερά γίνεται προς τη διεύθυνση κίνησης των υπόγειων νερών με την επίδραση των διαδικασιών:

A) της **μοριακής διάχυσης** και

B) της **διασποράς**.

Οι ελαφρότερες από το νερό ουσίες βρίσκονται και μετακινούνται κοντά στην επιφάνεια της κορεσμένης ζώνης, ενώ οι βαρύτερες μετακινούνται κατακόρυφα στην ακόρεστη και κορεσμένη ζώνη. Λόγω της μεγάλης πυκνότητας οι ουσίες αυτές βυθίζονται στον πυθμένα της κορεσμένης ζώνης και εγκαθίστανται πάνω από το αδιαπέραστο υπόστρωμα. Οι αδιάλυτες στο νερό ουσίες δεν αναμιγνύονται και παραμένουν ως ιδιαίτερη φάση.

Οι ουσίες αυτές εξαερώνονται όταν βρίσκονται υπό υψηλή πίεση. Οι ρύποι στην αέρια φάση μετακινούνται με τη ροή στην ακόρεστη ζώνη, ενώ στις ζώνες μικρότερης διαπερατότητας η μεταφορά γίνεται με **διάχυση**. [29]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο

ΟΙ ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ

2.1 Κατηγορίες υδρογονανθράκων

Οι υδρογονάνθρακες είναι μια μεγάλη ομάδα ενώσεων που, όπως δηλώνει και το όνομά τους, αποτελούνται μόνον από άτομα άνθρακα και υδρογόνου. Ο μεγάλος αριθμός τους και η ανάγκη για ουσιαστική μελέτη των ιδιοτήτων και των μεθόδων παρασκευής τους υποχρέωσε τους χημικούς να τους ταξινομήσουν σε ομάδες είτε με βάση τη μορφή της ανθρακικής αλυσίδας είτε με τον τρόπο σύνδεσης των ατόμων άνθρακα μεταξύ τους. Οι υδρογονάνθρακες μπορούν να υποδιαιρεθούν στους ακόλουθους τύπους ομάδων (Εικόνα 2.1) :

α) Άκυκλα αλκάνια (παραφίνες)

β) Κυκλικά αλκάνια (ναφθένια)

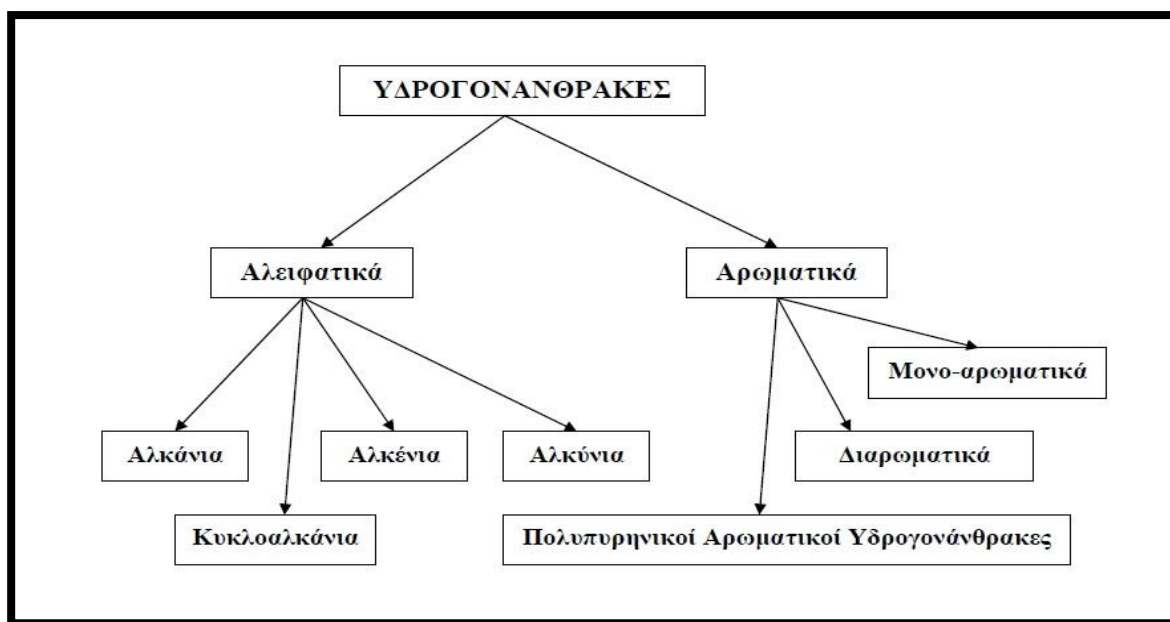
γ) Αλκένια (ολεφίνες)

δ) Αλκίνια

ε) Αρωματικά

2.2 Οι Πετρελαϊκοί υδρογονάνθρακες

Οι πετρελαϊκοί υδρογονάνθρακες αποτελούνται από ένα μεγάλο αριθμό χημικών ενώσεων, οι οποίες βρίσκονται στο αργό πετρέλαιο αλλά και σε άλλα ορυκτά καύσιμα, όπως φυσικό αέριο, άνθρακα και τύρφη. Οι υδρογονάνθρακες που περιέχονται στο πετρέλαιο είναι κυρίως αλκάνια ή παραφίνες (paraffins), κυκλοαλκάνια ή ναφθένια ή κυκλοπαραφίνες ή αλεικυκλικοί υδρογονάνθρακες (Naphthens, Cycloparaffins) και αρωματικές ενώσεις (aromatics) ενώ σπάνια απαντώνται αλκένια ή ολεφίνες (alkenes or olefins) και σπανιότερα αλκίνια (alkynes). Τα αλκάνια είναι υδρογονάνθρακες ευθείας (linear) ή διακλαδισμένης δομής (Branched or Chained) τα οποία είναι πρακτικά αδιάλυτα στο νερό λόγω του απλού χαρακτήρα των μορίων τους και της αδυναμίας να δημιουργούν δεσμούς υδρογόνου.[32] Έχουν γενικό μοριακό τύπο C_nH_{2n+2} . Τα κυκλικά αλκάνια (ναφθένια) περιλαμβάνουν έναν (μονο-ναφθένια) ή περισσότερους (πολύ-ναφθένια) κορεσμένους δακτύλιους. Μπορούν να έχουν μία ή περισσότερες (διακλαδισμένες) παραφίνες ενωμένες στον δακτύλιο. [30]



Εικόνα 2.1: Κατηγορίες υδρογονανθράκων [27]

Οι ναφθενικοί δακτύλιοι των συστατικών του πετρελαίου περιλαμβάνουν είτε έξι, είτε πέντε άτομα άνθρακα. Ο γενικός τους τύπος είναι : C_nH_{2n} για τα μονοναφθένια, C_nH_{2n-2} για τα δι-ναφθένια κ.τ.λ. [30] Τα *αλκένια* (ολεφίνες) μπορεί να είναι διακλαδισμένα, ευθεία ή κυκλικά. Το ακατέργαστο πετρέλαιο και τα προϊόντα που προέρχονται από αυτό μέσω απόσταξης, γενικά δεν περιέχουν ολεφίνες. Αντίθετα τα προϊόντα που λαμβάνονται από διαδικασίες όπως θερμική ή καταλυτική διάσπαση υδρογονανθράκων, μπορεί να περιέχουν μεγάλες ποσότητες ολεφινών. Ο γενικός τους τύπος είναι: C_nH_{2n} για μονο-ολεφίνες, C_nH_{2n-2} για δι-ολεφίνες ή ναφθενικές μονο-ολεφίνες κ.τ.λ [28]. Τα *αλκύνια* με γενικό τύπο C_nH_{2n-2} συνήθως δεν υπάρχουν στους πετρελαϊκούς υδρογονάνθρακες.[27] Οι *αρωματικοί υδρογονάνθρακες* είναι εκείνοι που περιέχουν τουλάχιστον έναν βενζολικό δακτύλιο. Μπορεί να έχουν μία ή περισσότερες παραφίνες ή ναφθένια ενωμένα με το δακτύλιο. Μόρια που περιέχουν έναν βενζολικό δακτύλιο ονομάζονται μονο-αρωματικά, αυτά με δύο αρωματικούς δακτυλίους δι-αρωματικά κ.ο.κ. Ο γενικός τους τύπος είναι: C_nH_{2n-6} για μονοαρωματικά χωρίς αλκυλική υποκατάσταση κ.τ.λ. [30]

2.2.1 Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες/Polycyclic Aromatics

Hydrocarbons (PAH's)

Οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες είναι οργανικές χημικές ουσίες οι οποίες αποτελούνται από τρεις ή περισσότερους αρωματικούς δακτυλίους, ενωμένων μεταξύ τους,

έτσι ώστε ορισμένα άτομα άνθρακα ανήκουν σε δύο ή τρεις δακτυλίους. Μια τέτοια δομή αναφέρεται ως σύστημα συζυγών (fused) δακτυλίων. Εναλλακτικά οι δακτύλιοι μπορεί να είναι τοποθετημένοι σε ευθεία γραμμή, να σχηματίζουν γωνίες ή να δημιουργούν μια συστάδα (cluster).

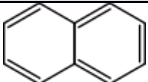
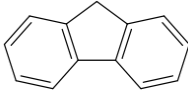
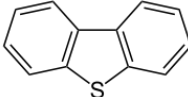
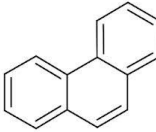
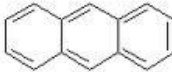
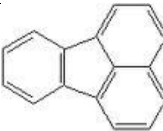
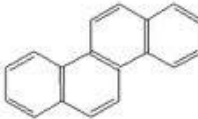
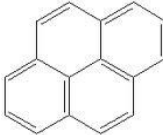
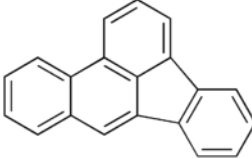
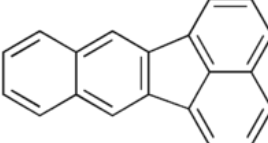
Από την ονομασία τους προκύπτει ότι οι PAH's αποτελούνται αποκλειστικά από άνθρακα και υδρογόνο. Το απλούστερο σύστημα δύο συζηγών δακτυλίων είναι το **ναφθαλένιο**, ενώ ως το πλέον σύνθετο θα μπορούσε να θεωρηθεί ο γραφίτης. Ανάμεσα σε αυτά τα "άκρα" βρίσκονται οι PAH's. Η διαλυτότητα των PAH's σε οργανικούς διαλύτες μειώνεται, όσο αυξάνει ο αριθμός των δακτυλίων.

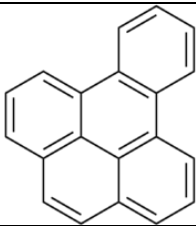
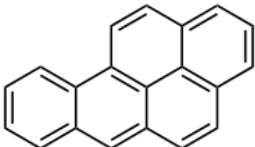
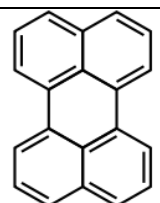
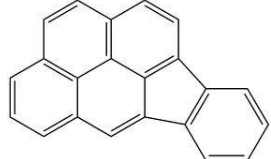
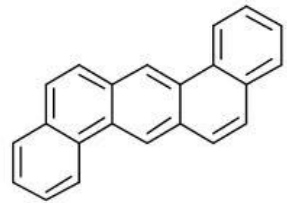
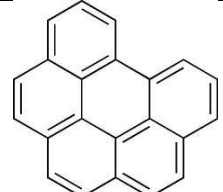
Στους αρωματικούς δακτυλίους μπορεί να συγκολληθούν και άλλοι τύποι δακτυλίων, όπως πενταμελείς δακτύλιοι, όπως επίσης μπορεί να υπάρξουν πολυαρωματικές ενώσεις με άλλα άτομα (O, N, S) στη θέση ατόμων άνθρακα. Οι ενώσεις αυτές αναφέρονται ως ετεροαρωματικές ή ετεροκυκλικές ενώσεις και θεωρούνται ως παράγωγα των PAH's. Σήμερα είναι γνωστές εκατοντάδες PAH's και παράγωγά τους.[19] Τα PAH's συγκαταλέγονται στις λίστες προτεραιότητας ρυπαντών της US EPA (United States Enviromental Protection agency) αλλά και της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Η US EPA [44] προσδιόρισε και ξεχώρισε 16 PAHs ανάμεσα σε 129, χωρίς υποκατάστατες στο βασικό σύστημα των βενζολικών δακτυλίων τους, ως ρυπαντές προτεραιότητας. Στον *Πίνακα 2.1* παρατίθενται η δομή, ο μοριακός τύπος και το μοριακό βάρος των 16 πιο επικίνδυνων πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονάνθρακων σύμφωνα με την λίστα προτεραιότητας ρυπαντών της US EPA Αντίστοιχα με την US EPA, η ευρωπαϊκή λίστα εμπεριέχει 6 PAHs. Οι 6 περισσότερο επικίνδυνοι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες που προτείνονται από την ευρωπαϊκή λίστα είναι οι: Fluorene, Benzo[b]fluoranthene, Benzo[k]fluoranthene, Benzo[a]pyrene, Benzo[g,h,i]perylene, Dibenzo[b,c]fluoranthene.

Μερικοί από αυτούς θεωρούνται πιθανώς καρκινογενείς για τον άνθρωπο και για αυτό η διασπορά τους στο περιβάλλον και οι κίνδυνοι για την ανθρώπινη υγεία έχουν συγκεντρώσει μεγάλη επιστημονική προσοχή.

Οι PAH's είναι ενώσεις κυρίως ανθρωπογενούς και δευτερευόντως φυσικής προέλευσης. Αποτελούν συνήθως προϊόντα ατελούς καύσης και θέρμανσης πολλών οργανικών ενώσεων (κυρίως υδρογονανθράκων) σε υψηλές θερμοκρασίες και έτσι βρίσκονται σε σχετικά μεγάλες συγκεντρώσεις στα υπολείμματα απόσταξης του πετρελαίου, και στους κλιβάνους παραγωγής κωκ. [19]

Οι αρωματικές ενώσεις, συμπεριλαμβανομένων και των PAHs θεωρούνται οι πιο τοξικές ουσίες των προϊόντων του πετρελαίου και σχετίζονται με χρόνια νοσήματα και καρκινογενέσεις. Σχετικά με την τοξικότητα των PAHs υπάρχουν διαθέσιμα στοιχεία κυρίως για το ναφθαλένιο, φαινανθρένιο και το φλουορανθένιο και είναι λιγοστά για τους άλλους PAHs. Η τοξικότητα των PAHs στους οργανισμούς έχει σχέση με το μεταβολισμό και τη φωτοχημική οξείδωση και είναι γενικά πιο τοξικοί παρουσία της υπεριώδους ακτινοβολίας.

PAHs	Σύντμηση PAHs	Δομή	Μοριακός Τύπος	Μοριακό Βάρος
Naphthalene	Np		$C_{10}H_8$	128
Fluorene	F		$C_{13}H_{10}$	166
Dibenzothiophene	dBt		$C_{12}H_8S$	184
Phenanthrene	Ph		$C_{14}H_{10}$	178
Anthracene	An		$C_{16}H_{10}$	178
Fluoranthene	Fl		$C_{16}H_{10}$	202
Chrysene	Chry		$C_{18}H_{12}$	228
Pyrene	Py		$C_{18}H_{12}$	202
benzo(b)fluoranthene	B[b]Fl		$C_{20}H_{12}$	252
benzo(k)fluoranthene	B[k]Fl		$C_{20}H_{12}$	252

benzo(e)pyrene	B[e]Py		C ₂₀ H ₁₂	252
benzo(a)pyrene	B[a]Py		C ₂₀ H ₁₂	252
Perylene	Pe		C ₂₀ H ₁₂	252
indeno(1,2,3-cd)pyrene	I[1,2,3-cd]Py		C ₂₂ H ₁₂	276
dibenzo(a,h)anthracene	dB[a,h]An		C ₂₂ H ₁₄	278
benzo(g,h,i)perylene	B[g,h,i]Pe		C ₂₂ H ₁₂	276

Πίνακας 2.1: Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες

Δεδομένου ότι οι συγκεντρώσεις των PAHs που αναφέρονται στα επιφανειακά ύδατα είναι συνήθως της τάξης των ng/L, είναι απίθανο να προκαλέσουν δυσμενή προβλήματα στους θαλάσσιους οργανισμούς, εκτός από τις περιπτώσεις βαριάς έκθεσης σε αργό πετρέλαιο. Το ίζημα ενεργεί ως ο τελικός αποδέκτης των PAHs και έτσι οι βενθικοί οργανισμοί επηρεάζονται περισσότερο. [19]

2.2.2 Συνολικοί πετρελαϊκοί υδρογονάνθρακες - TPH

Με τον όρο συνολικοί πετρελαϊκοί υδρογονάνθρακες TPH (Total Petroleum Hydrocarbons) αναφέρεται το σύνολο των υδρογονανθράκων οι οποίοι προέρχονται από το αργό πετρέλαιο και τα διάφορα κλάσματά του. Λόγω του μεγάλου αριθμού των χημικών

ενώσεων του αργού πετρελαίου και των άλλων πετρελαϊκών κλασμάτων που παράγονται από αυτό δεν είναι πρακτικό να αναλύεται και να μετράται κάθε ένα από τα συστατικά αυτά ξεχωριστά σε περιπτώσεις διαρροής του στο περιβάλλον. Είναι όμως πρακτικό το να γίνεται μέτρηση και ανάλυση των συνολικών ενώσεων (υδρογονανθράκων) που υπάρχουν σε μια περιοχή. [32]

Τα προϊόντα της κλασματικής απόσταξης του πετρελαίου μπορεί να περιέχουν μίγματα χημικών ενώσεων από τις παραπάνω ομάδες συστατικών ενώ η διαδικασία του διαχωρισμού βασίζεται στο διαφορετικό σημείο βρασμού τους. Κάθε κλάσμα προορίζεται για συγκεκριμένες χρήσεις όπως η βενζίνη στις μηχανές αυτοκινήτων, το πετρέλαιο στους καυστήρες θέρμανσης, η κηροζίνη σε μηχανές αεροσκαφών, το μαζούτ σε μηχανές πλοίων κ.α.

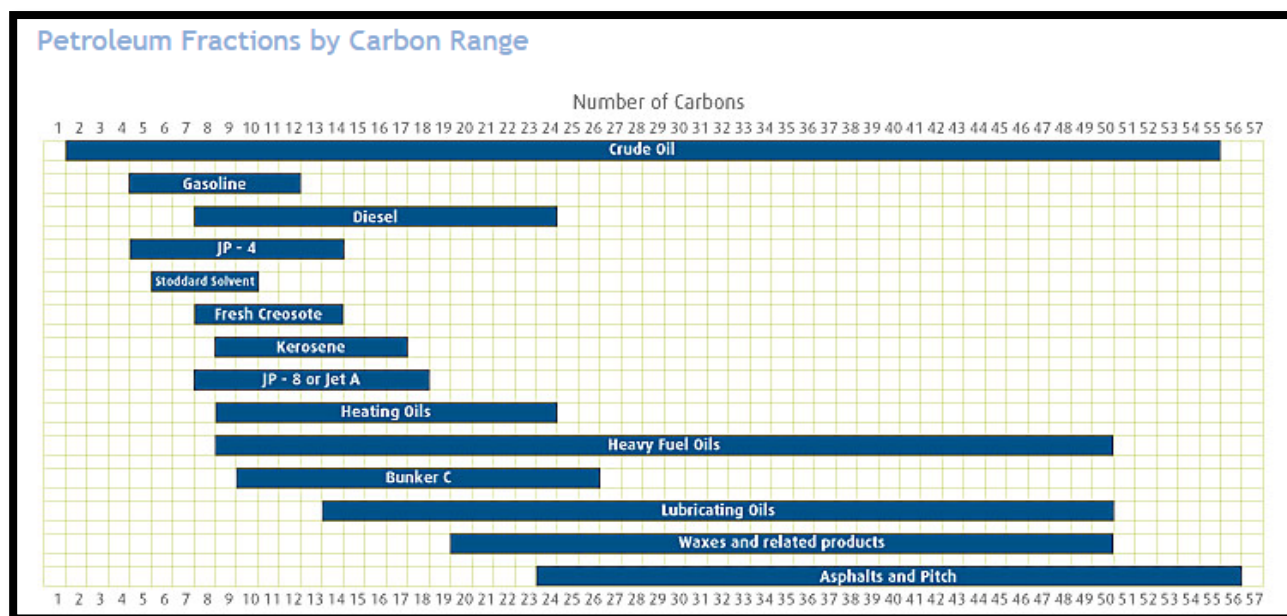
Οποιαδήποτε από αυτά τα κλάσματα ακόμη και εκείνα με χαμηλό σημείο βρασμού μπορεί να περιέχουν και βαρύτερα συστατικά (προσμίξεις) από άλλα κλάσματα και οικογένειες συστατικών λόγω κακού διαχωρισμού. Έτσι μια διαρροή οποιουδήποτε κλάσματος στο περιβάλλον μπορεί να περιέχει και άλλα συστατικά των οποίων η ανίχνευση να απαιτεί άλλου είδους ανάλυση. [32]

2.2.3 Κλάσματα πετρελαίου και εύρος υδρογονανθράκων

Τα καύσιμα διυλίζονται από το πετρέλαιο με κλασματική απόσταξη.[8] Η θεωρία της κλασματικής απόσταξης διατυπώνεται ως εξής: Μία ουσία βράζει όταν η πίεση (τάση) ατμών της εξισωθεί με την πίεση της ατμόσφαιρας από την οποία περιβάλλεται. Η πίεση ατμών καθορίζεται από την κινητική ενέργεια των μορίων της ουσίας. Η κινητική ενέργεια εξαρτάται με τη σειρά της από τη θερμοκρασία, τη μάζα και τη ταχύτητα των μορίων. Όταν η θερμοκρασία φτάσει στο σημείο βρασμού της ουσίας, τότε η κινητική ενέργεια των συστατικών της ουσίας είναι αρκετή για να υπερνικήσει τις δυνάμεις συνοχής των μορίων τις υγρής φάσης και τα μόρια να μεταφερθούν στην αέρια φάση. Το σημείο βρασμού κάθε συστατικού ή χημικής ένωσης εξαρτάται από το μοριακό βάρος. [32]

Τα προϊόντα του πετρελαίου συνήθως διαχωρίζονται σε τρεις κατηγορίες. Στα ελαφριά κλάσματα (LPG, νάφθα και βενζίνη), τα μεσαία κλάσματα (κηροζίνη και ντίζελ) και τα βαρέα αποστάγματα (μαζούτ, λιπαντικά, κερί, ασφαλτος κλπ.). Αυτή η ταξινόμηση βασίζεται στον τρόπο που το αργό πετρέλαιο αποστάζεται και διαχωρίζεται σε κλάσματα. Το πετρέλαιο ντίζελ είναι 18% ελαφρύτερο από τη βενζίνη και αποτελείται κυρίως από υδρογονάνθρακες που κυμαίνονται από C_{12} - C_{22} . Η βενζίνη είναι συνήθως μεταξύ των C_7 -

C₁₁, ενώ η κυροζίνη που χρησιμοποιείται σαν καύσιμο στους κινητήρες, ταξινομείται μεταξύ ντίζελ και βενζίνης δηλαδή μεταξύ C₉-C₁₅. [8] Το εύρος του αριθμού των ατόμων C ανά υδρογονανθράκα που φέρει κάθε κλάσμα λειτουργεί ως ταυτότητα για το κλάσμα αυτό και συχνά χρησιμοποιείται για ταυτοποιήσεις στις αναλύσεις περιβαλλοντικών δειγμάτων. Στην *Εικόνα 2.2* δίνονται τα κλάσματα πετρελαίου και το αντίστοιχο εύρος του αριθμού ατόμων άνθρακα που περιέχουν τα συστατικά τους.



Εικόνα 2.2: Κλάσματα πετρελαίου και εύρος υδρογονανθράκων [20]

2.3 Πηγές προέλευσης των υδρογονανθράκων στο θαλάσσιο περιβάλλον και στα ιζήματα

Οι υδρογονάνθρακες στο περιβάλλον μπορεί να προέρχονται από διάφορες πηγές. Οι κυριότερες από αυτές είναι:

- ❖ Βιογενείς πηγές, που διακρίνονται σε χερσαίες και σε θαλάσσιες [6] και μπορεί να είναι φυτά, ζώα, βακτήρια. Επίσης κάποιοι υδρογονάνθρακες όπως το φυτάνιο, τα χοπάνια και τα στεράνια παράγονται από βακτηριακή και χημική αποικοδόμηση των φυσικώς υπαρχόντων λιπιδίων.[13]
- ❖ Πετρογενείς πηγές (petrogenic sources), που περιλαμβάνουν εισροές πετρελαίου από διάφορες ανθρωπογενείς δραστηριότητες (π.χ. ποτάμιες, αστικές και βιομηχανικές απορροές, δραστηριότητες και ατυχήματα πλοίων, μονάδες άντλησης πετρελαίου), καθώς και φυσικές εισροές πετρελαίου (π.χ. φυσικές αναβλύσεις). [6]

- ❖ Πυρογενείς πηγές (pyrolytic sources), που περιλαμβάνουν τόσο τις ατελείς καύσεις ορυκτών καυσίμων (κάρβουνο, πετρέλαιο) και πρόσφατης οργανικής ύλης (λιγνίτης, τύρφη), όσο και φυσικές διεργασίες καύσης (πυρκαγιές δασών).
- ❖ Διαγενετικές πηγές (diagenetic sources), που περιλαμβάνουν την παραγωγή υδρογονανθράκων από άλλα οργανικά μόρια με την επίδραση του χρόνου, της θερμοκρασίας και της μικροβιακής δραστηριότητας. [6]

Σημαντικές ποσότητες πετρελαϊκών προϊόντων απορρίπτονται στο θαλάσσιο περιβάλλον μέσω βιομηχανικών και αποχετευτικών απορροών λιμάτων, αποχετεύσεων ομβρίων υδάτων, ναυτιλιακών δραστηριοτήτων κτλ.[13]

2.4 Διαγνωστικοί δείκτες προέλευσης υδρογονανθράκων

2.4.1 Διαγνωστικοί δείκτες προέλευσης πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων

Η σύσταση του μίγματος των PAH's σε κάθε δείγμα αντικατοπτρίζει τις πηγές προέλευσης των ενώσεων αυτών στο συγκεκριμένο σημείο. Οι PAH's πυρολυτικής προέλευσης περιλαμβάνουν αυτούς με 4-6 δακτυλίους και οι πετρελαϊκής προέλευσης τους μεθυλιωμένους και αυτούς με 2-3 δακτυλίους, όπως είναι το ναφθαλένιο, το φλουορένιο, το φαινανθρένιο και το ανθρακένιο. Ωστόσο, το φαινανθρένιο εξαιρείται γιατί η πηγή τους εξαρτάται από τη θερμοκρασία σχηματισμού.

Σύμφωνα με τη διεθνή βιβλιογραφία, χρησιμοποιούνται διάφοροι παράμετροι, οι οποίοι χαρακτηρίζουν την προέλευση των PAH's (πυρολυτική, πετρελαϊκή και βιογενής). Για τον εντοπισμό της προέλευσης των PAH's, εξετάστηκαν οι ακόλουθοι διαγνωστικοί δείκτες: ο λόγος LMW/HMW, δηλαδή PAH's με χαμηλό μοριακό βάρος προς PAHs με υψηλό μοριακό βάρος καθώς και οι λόγοι Φαινανθρένιο/Ανθρακένιο (Ph/An), Φθορανθένιο/Πυρένιο (Flu / Py), Φθορανθένιο/(Φθορανθένιο+Πυρένιο) (Flu / (Flu + Py)).

❖ Δείκτης LMW/HMW

Σύμφωνα με τους Soclo *et al.* (2000),[48] Wang *et al.* (2006), [49] όταν ο λόγος των PAH's με χαμηλό μοριακό βάρος LMW (2-3 δακτύλιοι) προς τα PAH's με υψηλό μοριακό βάρος HMW (4-6 δακτύλιοι) (LMW/HMW) είναι μεγαλύτερος από 1, τότε η πηγή των PAH's είναι πετρελαϊκής προέλευσης ενώ όταν είναι μικρότερος από 1, τότε η πηγή των PAH's είναι πυρογενούς προέλευσης.

❖ Δείκτης Phenanthrene / Anthracene (Ph / An)

Σύμφωνα με το διαγνωστικό δείκτη Phenanthrene / Anthracene (Ph / An), όταν η τιμή είναι μεγαλύτερη από 10, η πηγή των PAH's είναι πετρελαϊκής προέλευσης ενώ όταν η τιμή είναι μικρότερη από 10, η πηγή των PAH's είναι πυρογενούς προέλευσης (Behlahcen *et al.*, 1997). [41]

❖ Δείκτης Fluoranthene / Pyrene (Flu / Py)

Αντίστοιχα για τον δείκτη Fluoranthene / Pyrene (Flu / Py), όταν η τιμή του είναι μικρότερη από 1, η πηγή των PAH's είναι πετρελαϊκής προέλευσης ενώ όταν η τιμή είναι μεγαλύτερη από 1, η πηγή των PAH's είναι πυρογενούς προέλευσης (Behlahcen *et al.*, 1997). [41]

❖ Δείκτης Flu / (Flu + Py)

Τέλος, κατά τους Yunker *et al.* (2002), Zhang *et al.* (2004), Li *et al.* (2006), όταν ο λόγος Flu / (Flu + Py) είναι μικρότερος από 0,4, τότε η πηγή των PAHs είναι πετρελαϊκής προέλευσης ενώ όταν είναι μεγαλύτερος από 0,4, τότε η πηγή των PAHs είναι πυρογενούς προέλευσης.[47]

Στον Πίνακα 2.2 φαίνονται οι τιμές των των διαγνωστικών δεικτών προέλευσης των κ-αλκανίων και την πηγή προέλευσης που σηματοδοτεί η κάθε τιμή.

ΔΕΙΚΤΗΣ	ΤΙΜΗ	ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ
LMW/HMW	> 1	Πετρελαϊκή προέλευση
	< 1	Πυρογενής προέλευση
Ph/An	>10	Πετρελαϊκή προέλευση
	< 10	Πυρογενής προέλευση
Flu/Py	< 1	Πετρελαϊκή προέλευση
	> 1	Πυρογενής προέλευση
Flu/(Flu + Py)	< 0,4	Πετρελαϊκή προέλευση
	> 0,4	Πυρογενής προέλευση

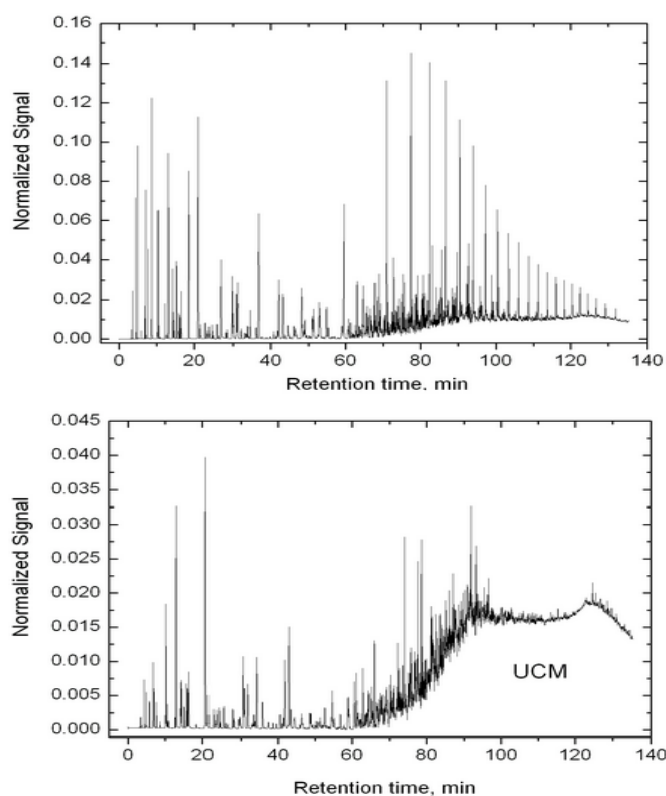
Πίνακας 2.2: Διαγνωστικοί δείκτες προέλευσης PAH's

2.4.2 Διαγνωστικοί δείκτες προέλευσης κ-αλκανίων

Τα κανονικά αλκάνια είναι οι υδρογονάνθρακες που εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τη βιοαποδόμηση γι' αυτό και βρίσκονται σε μεγαλύτερη αφθονία στα περισσότερα μη βιοαποδομημένα πετρέλαια.[9] Συγκεκριμένα δημιουργούνται από τα λιπίδια (φωσφολιπίδια κυρίως) των χερσαίων και θαλάσσιων φυτών, όπως επίσης από τα λιπαρά

οξέα και τις αλκοόλες των έμβιων οργανισμών. Κάτω από ισχυρές συνθήκες, τα υψηλού μοριακού βάρους αλκάνια που απαντώνται στα πετρέλαια, αποτελούν προϊόντα διαγενετικών μεταβολών των παραφινών των φυτών, τα οποία αποτελούνται από αλειφατικά μακρομόρια. Ωστόσο στα ιζηματογενή πετρώματα με χερσογενή εναπόθεση οργανικής ύλης, τα φύκη "algaenans" είναι πιθανόν οι πιο σημαντικές πηγές για υψηλού μοριακού βάρους αλειφατικούς υδρογονάνθρακες.[10] Όσο αφορά την προέλευση των κ-Αλκανίων, γίνεται αξιολόγηση των υδρογονανθράκων εξετάζοντας το σύνολο των κανονικών αλκανίων, το UCM (unresolved complex mixture), δηλαδή το μη διαχωρισμένο κλάσμα, τον δείκτη CPI, το λόγο πριστάνιο/φυτάνιο (Pr/Ph) και τους λόγους δεκαεπτάνιο/πριστάνιο (C_{17}/Pr) και δεκαοκτάνιο/φυτάνιο (C_{18}/Ph).

❖ UCM (Unresolved Complex Mixture)



Εικόνα 2.3: Το UCM στο χρωματογράφημα [22]

Το UCM χρησιμοποιείται ευρέως για την ταυτοποίηση (fingerprinting) των υδρογονανθράκων. Το UCM αποτελεί το μίγμα πολύπλοκων ισομερών και ομόλογων διακλαδισμένων και κυκλικών υδρογονανθράκων, που δεν είναι δυνατός ο διαχωρισμός τους με τις υπάρχουσες χρωματογραφικές τεχνικές (Bouloubasi and Saliot, 1993). Η

ύπαρξη του μίγματος αυτού σε μεγάλο ποσοστό θεωρείται ένδειξη παρουσίας υπολλειμάτων πετρελαιοειδών.[11] Τα διαχωρισμένα συστατικά εμφανίζονται ως κορυφές στο χρωματογράφημα, ενώ το UCM εμφανίζεται ως ένα μεγάλο υπόβαθρο/πλατφόρμα.(Εικόνα 2.3).[22]

❖ Ο δείκτης CPI

Ο δείκτης CPI (Carbon preference index), ο οποίος ορίζεται ως ο λόγος των αλκανίων με περιττό αριθμό ατόμων άνθρακα στο μόριο τους προς τα αλκάνια με άρτιο αριθμό ατόμων άνθρακα στο μόριο τους χρησιμοποιείται συχνά για την διερεύνηση των πηγών των υδρογονανθράκων. Τα προϊόντα του πετρελαίου δίνουν συνήθως κατανομή κανονικών αλκανίων με CPI κοντά στη μονάδα (Mazurek *et al.*, 1984). Αντιθέτως υψηλές τιμές του δείκτη εμφανίζονται σε ανώριμα δείγματα υδρογονανθράκων φυτικής προέλευσης.

❖ Ο δείκτης Pr/Ph

Το πριστάνιο και το φυτάνιο ανιχνεύονται συχνά στα παράκτια θαλάσσια ιζήματα. Οι δύο αυτές ενώσεις θεωρούνται δείκτες πετρελαϊκής ρύπανσης αφού αποτελούν κύρια συστατικά των περισσότερων πετρελαιοειδών. Σημαντικές όμως είναι και οι βιογενείς πηγές τους τόσο ως προϊόντα διάσπασης της φυτόλης όσο και από το ζωοπλανκτόν και τα βακτήρια.

Υψηλές τιμές του λόγου Pr/Ph συνδέονται με χερσαία προέλευση ενώ οι μικρές τιμές του δείκτη συνδέονται σε θαλάσσια προέλευση της οργανικής ύλης. Πιο συγκεκριμένα τιμές του δείκτη μικρότερες του 0,8 σηματοδοτούν μη οξειδωτικό και συχνά υψηλής αλμυρότητας περιβάλλον απόθεσης. Όταν οι τιμές του δείκτη κυμαίνονται από 0,8 – 2,5 εκφράζουν θαλάσσια ιζήματα, ενώ τιμές μεγαλύτερες του 3 χερσαία οργανική ύλη εκτεθειμένη σε οξειδωτικό περιβάλλον πριν ή μετά την απόθεση. [46]

❖ Οι δείκτες C₁₇/Pr και C₁₈/Ph

Όσο αφορά το λόγο C₁₇/Pr, παρατηρείται ότι δείγματα με έντονη παρουσία UCM, εμφανίζουν πολύ χαμηλές τιμές C₁₇/Pr. Ανάλογη συμπεριφορά εμφανίζει και ο λόγος C₁₈/Ph. Οι λόγοι C₁₇/Pr και C₁₈/Ph όταν παίρνουν τιμές κοντά στο 2, υποδηλώνουν ότι οι πετρελαϊκές ουσίες είναι φρέσκες, δηλαδή έχουν τοποθετηθεί πρόσφατα στις περιοχές δειγματοληψίας, ενώ όταν οι τιμές τους είναι μικρότερες του 1,5 υποδεικνύουν την ύπαρξη βιοαποδομημένου πετρελαίου.[36] Αξίζει να σημειωθεί ότι υψηλές τιμές C₁₇ υποδηλώνουν

τη βιογενή προέλευση υδρογονανθράκων και συγκεκριμένα από τα θαλάσσια φύκη (Blumer et al., 1971, Douglas et al., 1981).

Τέλος, δείγματα με υδρογονάνθρακες πρωτίστως πετρελαϊκής προέλευσης, εμφανίζουν συγκριτικά υψηλές τιμές των κ-αλκανίων C21, C27, C29, C31. Αυτοί οι υδρογονάνθρακες όπως και γενικά, οι υδρογονάνθρακες με μονό αριθμό ατόμων C (από C21 – C33) προέρχονται από βιογενικές διεργασίες (Bouloubasi and Salot, 1993, Hatzianestis *et al.*, 2000). [11]

ΔΕΙΚΤΗΣ	ΤΙΜΗ	ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ
UCM	Υψηλό	Πετρελαϊκή προέλευση
CPI	κοντά στο 1	Πετρελαϊκή προέλευση
	$\leq 4-5$	Εισροές από χερσαία ανώτερα φυτά
Pr/Ph	$< 0,8$	οξειδωτικό και συχνά υψηλής αλμυρότητας περιβάλλον απόθεσης
	0,8-2,5	θαλάσσια ιζήματα
	≥ 3	Χερσαία οργανική ύλη εκτεθειμένη σε οξειδωτικό περιβάλλον πριν ή μετά την απόθεση
C ₁₇ /Pr και C ₁₈ /Ph	κοντά στο 2	Φρέσκες πετρελαϊκές ουσίες
	$< 1,5$	Βιοαποδομημένο πετρέλαιο

Πίνακας 2.3: Διαγνωστικοί δείκτες προέλευσης κ-αλκανίων

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3ο

ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΕΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ ΣΕ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ

Το πετρέλαιο περιέχει χιλιάδες διαφορετικά οργανικά συστατικά. Για το λόγο αυτό, τα τελευταία χρόνια έχουν σημειωθεί σημαντικές εξελίξεις στις τεχνικές για την ανάλυση τους. Οι αναλύσεις των οργανικών συστατικών συνήθως περιλαμβάνουν συγκεκριμένα βήματα. Το πρώτο βήμα είναι η δειγματοληψία και η σωστή συντήρηση των δειγμάτων και ακολουθεί η εκχύλιση, η ξήρανση, ο καθαρισμός (clean up), η συμπύκνωση και τέλος η ανάλυση του δείγματος [14] (Σχήμα 3.1).



Σχήμα 3.1: Στάδια αναλύσεων

3.1 Δειγματοληψία

Η συλλογή και προετοιμασία των δειγμάτων, υγρών και στερεών, είναι πολύ σημαντική διαδικασία σε οποιοδήποτε περιβαλλοντική μελέτη ώστε να αποφευχθούν συστηματικά ή τυχαία σφάλματα. Σκοπός της δειγματοληψίας είναι να εξασφαλίσει ότι τα δείγματα που λήφθηκαν είναι:

- αντιπροσωπευτικά της περιοχής μελέτης
- η ποσότητα τους δεν δυσχεραίνει την μεταφορά
- η ποσότητα τους επαρκεί για όλες τις μετρήσεις και αναλύσεις

Κατά τη διαδικασία της συλλογής των δειγμάτων μεγάλη προσοχή πρέπει να δίνεται έτσι ώστε να μην υπάρχει περίπτωση ρύπανσης του ενός δείγματος από το άλλο. Αυτό απαιτεί καλό καθαρισμό του δειγματοληπτικού εξοπλισμού μεταξύ των διαδοχικών λήψεων. Όλες οι υπαίθριες δραστηριότητες και παρατηρήσεις πρέπει να καταγράφονται και όλα τα δείγματα πρέπει να αριθμούνται ανάλογα με την σειρά συλλογής τους και τα δεδομένα αυτά να συνοδεύουν τα δείγματα στο εργαστήριο. Τα δείγματα μπορεί να χαρακτηριστούν ως:

❖ Στιγμιαία δείγματα

Τα δείγματα αυτά συλλέγονται από συγκεκριμένο σημείο και βάθος για μικρή χρονική περίοδο (δευτερόλεπτα ή λεπτά). Γενικά, κάθε δείγμα αντιπροσωπεύει τη σύνθεση του αποβλήτου στο σημείο από το οποίο λήφθηκε και τη συγκεκριμένη χρονική στιγμή συλλογής του. Στις περιπτώσεις που το απόβλητο έχει σχετικά σταθερή σύσταση για ένα μεγάλο χρονικό διάστημα, τότε το στιγμιαίο δείγμα μπορεί να θεωρηθεί αντιπροσωπευτικό. Ωστόσο, στην πράξη δεν προτείνεται η συλλογή τέτοιων δειγμάτων, λόγω του γεγονότος ότι τα απόβλητα παρουσιάζουν χρονική διακύμανση ως προς τη σύστασή τους. Παρόλα αυτά, εάν είναι γνωστό ότι το υπό εξέταση απόβλητο παρουσιάζει ποιοτικές διακυμάνσεις με το χρόνο, τότε τα στιγμιαία δείγματα που συλλέγονται ανά τακτά χρονικά διαστήματα και αναλύονται ξεχωριστά μπορούν να τεκμηριώσουν το εύρος, τη συχνότητα, και τη διάρκεια των διακυμάνσεων. [23]

❖ Σύνθετα δείγματα (composite samples)

Τα σύνθετα δείγματα αποτελούν έναν πιο αντιπροσωπευτικό τρόπο δειγματοληψίας στις περιπτώσεις που οι προς μέτρηση παράμετροι διαφοροποιούνται χρονικά και τοπικά. Τα σύνθετα δείγματα μπορούν να ληφθούν με την ανάμιξη πολλών στιγμιαίων δειγμάτων ή με

τη χρήση ειδικά σχεδιασμένων αυτόματων δειγματοληπτών. Διαδοχικά σύνθετα δείγματα λαμβάνονται με την άντληση συνεχών σταθερών δειγμάτων ή με την ανάμιξη ίσων όγκων που συλλέχθηκαν σε τακτά χρονικά διαστήματα. Τα δείγματα λαμβάνονται είτε με συνεχή άντληση σε ρυθμό ανάλογο της ροής, είτε με ανάμιξη ίσων όγκων που συλλέχθηκαν σε χρονικά διαστήματα αντιστρόφως ανάλογα με τον όγκο της ροής, είτε με ανάμιξη όγκων ανάλογων της ροής δειγμάτων, που συλλέχθηκαν σε τακτά χρονικά διαστήματα. Στις δύο τελευταίες περιπτώσεις, λαμβάνονται ξεχωριστά δείγματα σε φιάλη κάθε ώρα (σε μερικές περιπτώσεις κάθε μισή ώρα ή και 5 λεπτά) και αναμιγνύονται στο τέλος της δειγματοληψίας ή ενώνονται στην ίδια φιάλη κατά τη συλλογή. [23]

❖ Ενοποιημένα δείγματα (Integrated, discharge-weighted, samples)

Για συγκεκριμένους σκοπούς, οι απαιτούμενες πληροφορίες παρέχονται καλύτερα με την ανάλυση μιγμάτων από στιγμιαία δείγματα, τα οποία έχουν συλλεχθεί από διαφορετικά σημεία ταυτόχρονα. Τέτοιου είδους δείγματα λαμβάνονται για την εξέταση της ποιότητας υδάτων από ποτάμια ή ρέματα όπου η σύνθεση των δειγμάτων ποικίλει κατά μήκος, πλάτος και βάθος. Ωστόσο, για τη λήψη τέτοιων δειγμάτων είναι απαραίτητη η γνώση του όγκου, της κίνησης και της σύνθεσης των διαφόρων μερών του υδάτινου πόρου που εξετάζεται. Τα δείγματα μπορεί να συλλέγονται δια χειρός (manually) ή με αυτόματους δειγματολήπτες. [23]

Η λήψη δειγμάτων με χειρκοκίνητο δειγματολήπτη έχει τις λιγότερες απαιτήσεις σε συσκευές αλλά μπορεί να είναι δαπανηρός και χρονοβόρος για μεγάλα προγράμματα δειγματοληψιών ενώ παράλληλα απαιτείται ειδικά εκπαιδευμένο προσωπικό. Αυτόματοι δειγματολήπτες χρησιμοποιούνται ολοένα και περισσότερο, καθώς δείχνουν ιδιαίτερη αποτελεσματικότητα σε θέματα κόστους, μεταβλητότητας, και αξιοπιστίας, ενώ παράλληλα έχουν προηγμένες δυνατότητες. [23]

3.2 Συντήρηση δειγμάτων

Μετά τη συλλογή των δειγμάτων, ακολουθεί άμεση μεταφορά τους στο εργαστήριο όπου θα διεξαχθούν οι αναλύσεις. Για πολλές παραμέτρους είναι απαραίτητος ο άμεσος προσδιορισμός τους, ενώ για άλλες μπορεί να γίνει κατάλληλη αποθήκευση-συντήρηση του δείγματος και προσδιορισμός τους σε σύντομο χρονικό διάστημα. Ανάλογα με τη φύση του δείγματος, εφαρμόζονται τεχνικές συντήρησης που επιβραδύνουν τις χημικές και βιολογικές μεταβολές που υφίσταται το δείγμα από τη χρονική στιγμή της συλλογής του,

εμποδίζοντας έτσι την αλλοίωση της σύστασης του. Η άμεση ανάλυση των δειγμάτων θεωρείται ιδανική. [23]

Αναλυτική παράμετρος	Αναλυτική μέθοδος	Μέσο	Όγκος	Τύπος	Συντηρητικά	Χρόνος συγκράτησης
TPH (ολικοί πετρελαϊκοί υδρογονάνθρακες)	EPA 418.1-IR Βαρυτομετρική	Νερό	1 lit	Γυάλινο δοχείο με καπάκι από Teflon	Προσθήκη οξέος ώστε pH<2, ψύξη στους 4 °C	Εκχύλιση μέσα σε 7 ημέρες Ανάλυση μέσα σε 40 ημέρες
	GC/FID	Έδαφος	125 ml	Γυάλινο σκεύος μεγάλου στομίου με	Ψύξη στους 4 °C	Εκχύλιση μέσα σε 7 ημέρες Ανάλυση μέσα σε
Πτητικοί πετρελαϊκοί υδρογονάνθρακες (VPH)	Ποικίλες	Νερό	40 ml	Γυάλινο φιαλίδιο με καπάκι από Teflon	Προσθήκη οξέος ώστε pH<2, ψύξη στους 4 °C	14 ημέρες
		Έδαφος	40 ml	Γυάλινο φιαλίδιο με καπάκι από Teflon	Ψύξη στους 4 °C	14 ημέρες
Εκχυλίσιμοι πετρελαϊκοί υδρογονάνθρακες (EPH)	Ποικίλες	Νερό	1 lit	Γυάλινο δοχείο με καπάκι από Teflon	Προσθήκη οξέος ώστε pH<2, ψύξη στους 4 °C	Εκχύλιση μέσα σε 7 ημέρες Ανάλυση μέσα σε 40 ημέρες
		Έδαφος	60 ml	Γυάλινο σκεύος μεγάλου στομίου με καπάκι από Teflon	Ψύξη στους 4 °C	Εκχύλιση μέσα σε 7 ημέρες Ανάλυση μέσα σε 40 ημέρες
BTEXs	EPA 8240/8260 EPA 8020/8021	Νερό	40 ml	Γυάλινο φιαλίδιο με καπάκι από Teflon	Προσθήκη οξέος ώστε pH<2, ψύξη στους 4 °C	14 ημέρες
	EPA 624, EPA 602, EPA 524	Έδαφος	40 ml	Γυάλινο φιαλίδιο με καπάκι από Teflon	Ψύξη στους 4 °C	14 ημέρες
PAHs	EPA 8270 EPA 8310	Νερό	1 lit	Γυάλινο δοχείο με καπάκι από Teflon	Προσθήκη οξέος ώστε pH<2, ψύξη στους 4 °C	Εκχύλιση μέσα σε 7 ημέρες Ανάλυση μέσα σε 40 ημέρες
	EPA 8100	Έδαφος	60 ml	Γυάλινο σκεύος μεγάλου στομίου με καπάκι από Teflon	Ψύξη στους 4 °C	Εκχύλιση μέσα σε 7 ημέρες Ανάλυση μέσα σε 40 ημέρες

Πίνακας 3.1: Μέθοδοι ανάλυσης

Η αποθήκευση σε χαμηλή θερμοκρασία (4 oC) είναι η πιο απλή τεχνική για συντήρηση του δείγματος μέχρι την μεταφορά τους στο εργαστήριο για την διεξαγωγή των αναλύσεων. Χρήση χημικών μέσων συντήρησης ενδείκνυται μόνο στην περίπτωση που αυτά δεν

επιηρεάζουν την αξιοπιστία της αναλυτικής μεθόδου που θα εφαρμοσθεί. Στην περίπτωση της συντήρησης με τον τρόπο αυτό, η προσθήκη των χημικών γίνεται αμέσως μετά τη δειγματοληψία. Γενικά, οι μέθοδοι συντήρησης που χρησιμοποιούνται είναι περιορισμένες και σκοπεύουν κυρίως στην επιβράδυνση των βιολογικών δράσεων, της υδρόλυσης των χημικών ενώσεων και συμπλόκων καθώς και στη μείωση της πτητικότητας ορισμένων συστατικών του δείγματος.[23] Στον Πίνακα 3.1 παρατήθενται ορισμένες οδηγίες της EPA (Environmental Protection Agency) [44] όσο αφορά τη συντήρηση των δειγμάτων.

3.3 Εκχύλιση

Η εκχύλιση είναι μία μέθοδο διαχωρισμού η οποία χρησιμοποιείται για να παραληφθεί μία ουσία από ένα διάλυμα, να διαχωριστούν ένα στερεό μίγμα στα συστατικά του ή να απομακρυνθούν τυχόν ανεπιθύμητες προσμίξεις και να καθαριστεί μία ένωση. Βασίζεται στη χρήση ενός διαλύτη που διαλύει μία ουσία, αλλά δε διαλύει τα άλλα συστατικά. Η εκχύλιση είναι μία απλή και γρήγορη τεχνική γι' αυτό και έχει βρεί ευρεία εφαρμογή. Βασίζεται στον νόμο κατανομής, σύμφωνα με τον οποίο όταν σε ένα σύστημα διαλυτών 1 και 2 που δεν αναμιγνύονται, προστεθεί μία τρίτη ουσία, διαλυτή και στους δύο διαλύτες 1 και 2, τότε η ουσία κατανέμεται μεταξύ των διαλυτών έτσι ώστε ο λόγος των ενεργοτήτων της ουσίας στους δύο διαλύτες να είναι σταθερός σε σταθερή θερμοκρασία. Ορίζεται σαν συντελεστή κατανομής (KD) μιας ουσίας σε ορισμένη θερμοκρασία, το πηλίκο της ενεργότητας της ουσίας στο διαλύτη Α προς την ενεργότητα της ουσίας στο διαλύτη Β. [24]

Οι εκχυλίσες κατηγοριοποιούνται σε εκχύλιση **υγρής-υγρής φάσης** και **υγρής- στερεής φάσης**.

Στην εκχύλιση υγρής-στερεής φάσης συστατικά της στερεής διαλυτοποιούνται με την προσθήκη διαλύτη και περνούν στην υγρή φάση ή παίρνουν υγρή μορφή μέσα από χημική αντίδραση του στερεού με το διάλυμα.

Στην εκχύλιση υγρής- υγρής φάσης διαχωρίζονται τα συστατικά ενός ομογενούς υγρού μείγματος με βάση την διαφορετική διαλυτότητα των συστατικών του σε μια δεύτερη υγρή φάση. Οι μέθοδοι εκχύλισης διαχωρίζονται στις εξής κατηγορίες με βάση το είδος της ανάλυσης και την επίτευξη του επιθυμητού βαθμού διαχωρισμού σε:

- Εκχύλιση ενός σταδίου
- Πολλαπλές εκχυλίσες
- Συνεχόμενη εκχύλιση

Για υγρή- υγρή εκχύλιση η πιο συνηθισμένη μέθοδος που χρησιμοποιείται είναι:

- Εκχύλιση με διαχωριστική χοάνη

Για υγρή- στερεή εκχύλιση μερικές από τις μεθόδους που χρησιμοποιούνται είναι:

- Εκχύλιση τύπου Soxhlet
- Μίκρο-εκχύλιση στερεής φάσης SPME (solid phase micro-extraction)
- Εκχύλιση στερεής φάσης SPE (solid phase extraction) [32]

3.3.1 Διαλύτες εκχύλισης

Είναι προφανές, ότι καθοριστικός παράγοντας στην διαδικασία της εκχύλισης είναι ο χρησιμοποιούμενος διαλύτης. Ένας κατάλληλος διαλύτης θα πρέπει να διαλύει, αν είναι δυνατόν εκλεκτικά την οργανική ουσία που πρόκειται να εκχυλιστεί, να μην αντιδρά με αυτήν, να απομακρύνεται εύκολα, να μην είναι εύφλεκτος ή τοξικός. Τα δύο τελευταία κριτήρια παρόλο που είναι επιθυμητά δεν είναι πάντα εύκολο να ικανοποιηθούν και οι εργασίες της εκχύλισης θα πρέπει να γίνονται με την μεγαλύτερη δυνατή προσοχή. Ανάλογα με το είδος και την φυσικοχημική κατάσταση του ακάτεργαστου υλικού από όπου θα γίνει η εκχύλιση διακρίνονται δύο κύριες κατηγορίες διαλυτών, οι υδατικοί και οι οργανικοί.[24]

(α) Υδατικοί διαλύτες.

Οι διαλύτες αυτοί (νερό, αραιά διαλύματα ανόργανων οξέων και βάσεων) χρησιμοποιούνται για την παραλαβή από μια οργανική μη αναμίξιμη με το νερό φάση πολικών ενώσεων, όπως οξέων και βάσεων υπό ιονική μορφή αλλά και άλλων ιονικών ή ιδιαίτερα πολικών ενώσεων. Η χρήση τους θα εξεταστεί στον διαχωρισμό μίγματος οξίνων βασικών και ουδετέρων συστατικών.[24]

(β) Οργανικοί διαλύτες.

Οι διαλύτες αυτοί είναι οι κοινοί μη αναμίξιμοι με το νερό οργανικοί διαλύτες (αιθέρας, χλωροφόρμιο, διχλωρομεθάνιο κλπ), οι οποίοι χρησιμοποιούνται για την παραλαβή ουδετέρων οργανικών ουσιών από υδατικά διαλύματα ή αιωρήματα. Είναι οι κατεξοχήν οργανικοί διαλύτες εκχύλισης, δεδομένου ότι και οι παραπάνω αναφερόμενοι υδατικοί διαλύτες είναι κατά βάση βοηθητικοί διαλύτες με την έννοια ότι χρησιμοποιούνται στους χημικούς διαχωρισμούς μέσω της εκχύλισης των οξίνων και βασικών από τα ουδέτερα συστατικά των μιγμάτων. [24]

Είδος διαλύτη	Σημείο Ζέσεως (°C)	Πυκνότητα (g/ml ⁻¹)	Τοξικότητα	Χρήσεις
Εξάνιο	68,7	0,65	+	Διαλύτης κυρίως γαι μη πολικές ενώσεις. Ακατάλληλος για πολικές.
Αιθέρας	34,6	0,71	+++	Πολύ καλός διαλύτης για γενικές χρήσεις. Διαλύει μέχρι 1.5% νερό. Ιδιαίτερα κατάλληλος για εκχυλίσματα ενώσεων που περιέχουν οξυγόνο
Χλωροφόρμιο	61,7	1,48	+++	Τοξικός διαλύτης, με πολύ μεγάλη διαλυτική ικανότητα. Απομακρύνεται εύκολα, η χρήση του όμως αποφεύγεται. Έχει την τάση να σχηματίζει γαλακτώματα
Διχλωρομεθάνιο	39,7	1,31	++	Καλός διαλύτης για γενική χρήση. Απομακρύνεται εύκολα αλλά σχηματίζει γαλακτώματα. Αντικαθιστά συνήθως στις εκχυλίσματα το χλωροφόρμιο
Οξικός Αιθυλεστέρας	77,1	0,89	+	Καλός διαλύτης για πολικές ενώσεις. Μειονέκτημα ότι συγκρατεί αρκετό νερό
κ. Βουτανόλη	118	0,81	+	Τελευταία επιλογή για εκχύλιση ιδιαίτερα πολικών ενώσεων. Διαλύει πάνω από 20% νερό

Πίνακας 3.2: Χαρακτηριστικά οργανικών διαλυτών [24]

Και σ' αυτές τις περιπτώσεις η τελική πράξη της εκχύλισης αφορά παραλαβή των οργανικών συστατικών που γίνεται με κατάλληλο οργανικό διαλύτη. Στόν Πίνακα 3.2 δίνονται μερικοί από τους πιο κοινούς διαλύτες εκχύλισης με μερικές από τις χαρακτηριστικές τους ιδιότητες.

3.4 Ξήρανση

Μετά από την εκχύλιση, η ξήρανση χρησιμοποιείται ως απαραίτητο στάδιο κατά την παρασκευή ή απομόνωση ενός προϊόντος. Σκοπός της ξήρανσης είναι η απομάκρυνση των μορίων νερού από το εκχύλισμα. Η απομάκρυνση του νερού πραγματοποιείται με τη χρήση κάποιου ξηραντικού μέσου. Ένα ξηραντικό μέσο είναι ένα δυσδιάλυτο, άνυδρο ανόργανο άλας που απορροφά νερό με ενυδάτωση όταν εκτίθεται σε υγρό αέρα ή υγρό διάλυμα. Το ξηραντικό μέσο είτε τοποθετείται απευθείας μέσα στο διάλυμα όπου απορροφά μόρια

νερού και μετρατρέπεται σε ένυδρο, είτε τοποθετείται μέσα σε καθαρή γυάλινη στήλη μέσα από την οποία διοχεύεται όλο το εκχύλισμα. Εάν αρκετή ποσότητα ξηραντικού χρησιμοποιηθεί, τότε όλο το νερό μπορεί να απομακρυνθεί από ένα υγρό διάλυμα, μετατρέποντας το διάλυμα σε “ξηρό” ή ελευθέρου νερού.[34]

3.4.1 Ξηραντικά μέσα

Ως ξηραντικά μέσα κυρίως χρησιμοποιούνται άνυδρα θειϊκά άλατα του ασβεστίου, μαγνησίου και του νατρίου. Τα πιο συχνά είναι: το θειϊκό νάτριο, το θειϊκό μαγνήσιο, το χλωριούχο ασβέστιο, το θειϊκό ασβέστιο. Η ποσότητα και το είδος του ξηραντικού που θα χρησιμοποιηθεί εξαρτάται από την ποσότητα νερού υπάρχει στο διάλυμα και το βαθμό ξήρανσης που πρέπει να επιτευχθεί. [34]

Τα ξηραντικά μέσα χαρακτηρίζονται από δύο κύριες ιδότητες:

- την χωρητικότητα και
- την ολοκλήρωση ενυδάτωσης.

Η **χωρητικότητα** αναφέρεται στην ποσότητα νερού που απορροφάται ανα μονάδα βάρους. Η **ολοκλήρωση ενυδάτωσης** αναφέρεται στην ικανότητα ενός ξηραντικού μέσου να απορροφά όλο το νερό από ένα υγρό διάλυμα. Το θειϊκό νάτριο και μαγνήσιο απορροφούν μεγάλη ποσότητα νερού (χωρητικότητα), όμως το θειϊκό μαγνήσιο αφήνει την μικρότερη ποσότητα νερού στο διάλυμα (ολοκλήρωση ενυδάτωσης). Μπορεί κανείς να δει την διαφορά ξηραίνοντας με μικρές ποσότητες θειϊκού νατρίου, ενώ θα χρησιμοποιούσε μια μεγάλη ποσότητα θειϊκού μαγνησίου.[34] Το θειϊκό ασβέστιο ξηραίνει ένα διάλυμα ολοκληρωτικά, αλλά έχει μικρή χωρητικότητα (θα πρέπει να χρησιμοποιηθεί πολύ μεγάλη ποσότητα από το θειϊκό μαγνήσιο, αλλά μια ξήρανση είναι αρκετή). Το χλωριούχο ασβέστιο είναι ένα καλό ξηραντικό μέσο, αλλά δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε διαλύματα που περιέχουν οξυγόνο και άζωτο γιατί δημιουργεί σύμπλοκα. Το χλωριούχο ασβέστιο απορροφά επίσης μεθανόλη και αιθανόλη μαζί με το νερό, άρα είναι χρήσιμο για την απομάκρυνση τέτοιων διαλυτών που βρίσκονται ως “ακαθαρσίες” σε ένα διάλυμα. Το υδροξείδιο του καλίου συχνά χρησιμοποιείται ως ξηραντικό μέσο των αρωματικών αμινών. Το άνυδρο θειϊκό νάτριο είναι το πλέον χρησιμοποιούμενο ξηραντικό μέσο.[35] Το κοκκώδες προϊόν έχει το πλεονέκτημα της ευκολότερης απομάκρυνσης από το ξηρό διάλυμα σε περίπτωση που δεν γίνει ξήρανση με στήλη. Στον Πίνακα 3.3 παρατίθενται τα πιο συχνά ξηραντικά μέσα και τα χαρακτηριστικά τους.

Ξηραντικό μέσο	Οξύτητα	Ένυδρη μορφή	Χωρητικότητα	Ολοκλήρωση ενυδάτωσης	Ταχύτητα	Χρήση
Θειϊκό μαγνήσιο	Ουδέτερο	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Υψηλή	Μέτρια	Ταχεία	Γενική
Θειϊκό νάτριο	Ουδέτερο	$\text{NaSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $\text{MgSO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Υψηλή	Χαμηλή	Μέτρια	Γενική
Χλωριούχο ασβέστιο	Ουδέτερο	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Χαμηλή	Υψηλή	Ταχεία	Υδρογονάνθρακας Αλογονίδια
Θειϊκό ασβέστιο	Ουδέτερο	$\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ $\text{MgSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Χαμηλή	Υψηλή	Ταχεία	Γενική
Ανθρακικό κάλιο	Βασικό	$\text{NaCO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ $\text{NaSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Μέτρια	Μέτρια	Μέτρια	Αμίνες, Εστέρες, Βάσεις, Κετόνες
Υδροξείδιο του καλίου	Βασικό	-	-	-	Ταχεία	Αμίνες

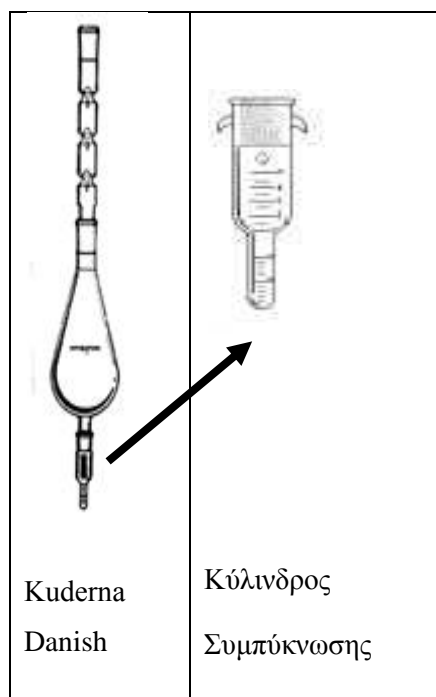
Πίνακας 3.3: Χαρακτηριστικά ξηραντικών μέσων [34]

3.5 Καθαρισμός (clean up)

Το στάδιο του καθαρισμού δεν είναι πάντα μέρος της διαδικασίας της ανάλυσης. Όταν κριθεί αναγκαίο σκοπός του καθαρισμού είναι η απομάκρυνση ανεπιθύμητων πολικών συστατικών (βιογενή μακρομόρια, λιπίδια και χρωστικές ουσίες) ή η απομόνωση ενός συγκεκριμένου κλάσματος πετρελαίου,[12] που έχουν παραμείνει στο εκχύλισμα και τα οποία παρεμβαίνουν στον τελικό προσδιορισμό και ποσοτικοποίηση των υπό ανάλυση συστατικών. Τα πιο συχνά υλικά που χρησιμοποιούνται για τον καθαρισμό του εκχυλίσματος και μπορούν να συγκρατήσουν τις ανεπιθύμητες για την ανάλυση ουσίες είναι τα: οξείδιο του αργιλίου (alumina), διοξείδιο του πυριτίου (silica gel), πυριτικό μαγνήσιο (florisil). [14]

3.6 Συμπύκνωση

Μετά την διαδικασία της εκχύλισης, στο δείγμα έχει απομείνει αρκετή ποσότητα διαλύτη. Σκοπός της συμπύκνωσης είναι η απομακρύνση της ποσότητας αυτής του διαλύτη από το εκχύλισμα. Ο διαλύτης απομάκρυνση με εξάτμιση σε περιστροφικό εξάτμιστήρα, σε ροή αζώτου ή σε συσκευή απόσταξης Kuderna-Danish. Τα δείγματα που αναλύθηκαν στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας συμπυκνώθηκαν σε συσκευή Kuderna-Danish (Εικόνα 3.1).



Εικόνα 3.1: Συσκευή Kuderna-Danish

3.7 Ανάλυση

Υπάρχουν διάφορες τεχνικές ανάλυσης των συμπυκνωμένων πλέον δειγμάτων. Οι πιο συχνές τεχνικές που χρησιμοποιούνται είναι:

- Η Αέρια χρωματογραφία – GC (Gas Chromatography)
- Η Αέρια χρωματογραφία και φασματοσκοπία μάζας-GC/MS
- Η Απορρόφηση με υπέρυθρες –IR
- Η Βαρυτομετρική ανάλυση-(Gravimetric Method)

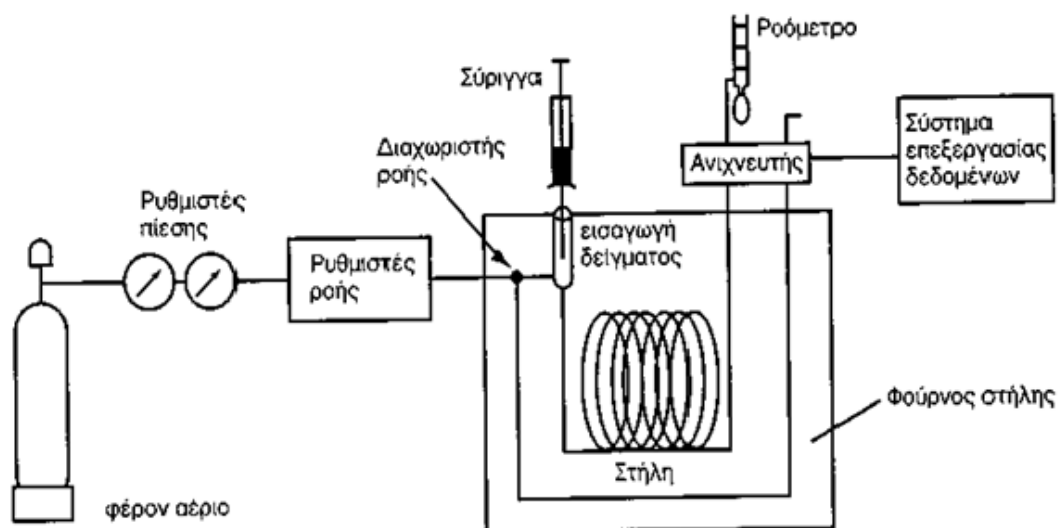
Οι χρωματογραφικές μέθοδοι με GC, συνήθως χρησιμοποιούνται σε πετρελαϊκά δείγματα αφού ανιχνεύουν ένα ευρύ φάσμα υδρογονανθράκων, διαθέτουν ευαισθησία και εκλεκτικότητα ενώ ταυτόχρονα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για ταυτοποίηση και ποσοτικοποίηση των υδρογονανθράκων. Οι μέθοδοι με IR δύσκολα παρέχουν πληροφορίες της χημικής σύστασης. Αντίθετα μπορούν να ανιχνεύουν ενώσεις, που συνήθως δεν θεωρούνται TPH, όπως επιφανειοδραστικές ουσίες, οι οποίες έχουν την δυνατότητα να απορροφούν IR ακτινοβολία χάρη στην παρουσία των δεσμών –CH. Οι βαρυτομετρικοί μέθοδοι είναι επίσης απλοί, γρήγοροι και χαμηλού κόστους αλλά δεν προσφέρουν κάποια πληροφορία για τον τύπο του πετρελαίου. Οι μέθοδοι αυτοί είναι

χρήσιμοι για πολύ ελαιώδη sludges και υγρά απόβλητα, αλλά δεν είναι κατάλληλοι για μετρήσεις σε ελαφρείς υδρογονάνθρακες, οι οποίοι θα χαθούν λόγω εξάτμισης. [12]

Κατά την εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας τα δείγματα που μελετήθηκαν, αναλύθηκαν με τη χρήση αέριου χρωματογράφου (GC) και αέριου χρωματογραφία και φασματογράφου μάζας (GC/MS).

3.7.1 Αέρια Χρωματογραφία

Η αέρια χρωματογραφία αναπτύχθηκε ως αναλυτική τεχνική τα τελευταία σαράντα χρόνια. Η τεχνική αυτή είναι σχετικά απλή, αν συγκριθεί με ανάλογες τεχνικές χημικής ανάλυσης και με τις μεγάλες δυνατότητες εφαρμογής που έχει. Η αέρια χρωματογραφία χρησιμοποιείται σήμερα για την ανάλυση πτητικών ουσιών σε τρόφιμα, φάρμακα, προϊόντα πετρελαίου, βιομηχανίες αρωματοποιίας κτλ.[3] Η διάταξη ενός αέριου χρωματογράφου δίνεται στην *Εικόνα 3.1*.



Εικόνα 3.1: Αέριος χρωματογράφος [3]

Το φέρον αέριο (συνήθως N₂, He, H₂, Ar) από τη φιάλη υψηλής πίεσης, μέσα από ρυθμιστές παροχής, οδηγείται στη στήλη. Η εισαγωγή του δείγματος γίνεται με μικροσύριγγα στη βαλβίδα εισαγωγής του δείγματος στην κορυφή της στήλης. Τα συστατικά του δείγματος συμπαρασύρονται από το φέρον αέριο κατά μήκος της στήλης και διαχωρίζονται. [3]

Τα κλάσματα στη συνέχεια ανιχνεύονται στον ανιχνευτή και τα σήματα ανίχνευσης καταγράφονται από καταγραφικό. Σε ορισμένες περιπτώσεις, στη συνέχεια υπάρχει μια

διάταξη, όπου συλλέγονται τα διάφορα κλάσματα και ένα ροόμετρο για τον έλεγχο της ταχύτητας ροής του φέροντος αερίου. Ως φέρον αέριο μπορεί να χρησιμοποιηθεί κάθε αέριο σε υπερκάθαρη κατάσταση, το οποίο μπορεί να διαφοροποιηθεί στον ανιχνευτή, από τα διάφορα συστατικά του μίγματος. Το φέρον αέριο πρέπει να είναι αδρανές και απαλλαγμένο από προσμίξεις. Επίσης δεν πρέπει να περιέχει οξυγόνο, γιατί οξειδώνει τη στατική φάση και αυτό σημαίνει καταστροφή της στήλης, ιδιαίτερα όταν αυτή είναι τριχοειδής και η ποσότητα της στατικής φάσης είναι ελάχιστη. Ίχνη υγρασίας επίσης απενεργοποιούν τη στατική φάση, για αυτό το φέρον αέριο πρέπει να είναι απαλλαγμένο από υγρασία. Η επιλογή του φέροντος αερίου εξαρτάται κυρίως από τον τύπο του ανιχνευτή που χρησιμοποιείται.

Η καρδιά του χρωματογράφου είναι η στήλη. Υπάρχουν δύο είδη στηλών, οι πληρωμένες στήλες και οι τριχοειδείς. Η στήλη αποτελείται από έναν επιμήκη σωλήνα, συνήθως με τη μορφή σπείρας ή U, ώστε να καταλαμβάνει κατά το δυνατόν μικρότερο χώρο, από ανοξείδωτο χάλυβα, χαλκό, αργίλιο, ύαλο ή πλαστικό, μήκους 1-2 m για της πληρωμένες στήλες, μέχρις αρκετών εκατοντάδων μέτρων για τις τριχοειδείς, εσωτερικής διαμέτρου της τάξεως των mm στις αναλυτικές στήλες, πολλών δεκάδων cm στις παρασκευαστικές στήλες. Το δείγμα, συνήθως όγκου 1μL εισάγεται στο ρεύμα του φέροντος αερίου στην αρχή της στήλης με μια μικροσύριγγα, διαμέσου μιας ελαστικής πλακέτας ή διαφράγματος (septum). Η ταχύτητα και η ικανότητα του διαχωρισμού εξαρτώνται από τη θερμοκρασία. Για αυτό το λόγο η στήλη βρίσκεται σε φούρνο, του οποίου η θερμοκρασία ελέγχεται αυστηρά.

Ο διαχωρισμός επιτυγχάνεται εξαιτίας των διαφόρων δυνάμεων συγκράτησης και έκλουσης ανάμεσα στα συστατικά του μίγματος, το υλικό πλήρωσης της στήλης και της ροής του φέροντος αερίου.

Το δεύτερο μέρος του χρωματογράφου περιλαμβάνει τον ανιχνευτή, ο οποίος τοποθετείται στο τέλος της στήλης. Τα σήματα ενισχύονται και καταγράφονται στο καταγραφικό σύστημα.[3]

3.7.2 Αέρια Χρωματογραφία και Φασματοσκοπία Μάζας (GC/MS)

Αρκετοί κατασκευαστές οργάνων προσφέρουν αεριοχρωματογράφους, που μπορούν να συζευχθούν άμεσα με **φασματόμετρα μαζών (MS)** ταχείας σάρωσης. Το έκλουσμα της χρωματογραφικής στήλης οδηγείται στην πηγή ιόντων ενός φασματογράφου μάζας, αφού προηγουμένως έχει απαλλαγεί από τη μεγαλύτερη ποσότητα φέροντος αερίου.

Η αρχή λειτουργίας της φασματομετρίας μαζών στηρίζεται στη δημιουργία ιόντων (κυρίως θετικών) μιας ένωσης, το διαχωρισμό τους με βάση το λόγο της μάζας προς φορτίο (m/z) και την καταγραφή τους. [45]

Ηλεκτρόνια σχετικά υψηλής ενεργειακής στάθμης, προσκρούουν σε μόρια μιας ένωσης, που βρίσκεται σε αέρια φάση και σε συνθήκες υψηλού κενού, και τα μόρια της ένωσης μετατρέπονται σε ιόντα με θετικό συνήθως φορτίο. Στη συνέχεια, με την βοήθεια ηλεκτρικών πεδίων, τα παραχθέντα ιόντα ευθυγραμμίζονται σε λεπτή δέσμη. Η δέσμη διέρχεται μέσω ηλεκτρικού ή μαγνητικού πεδίου, οπότε το κάθε ιόν, ανάλογα με το λόγο μάζας προς φορτίο (m/z), αποκλείνει από την αρχική κατεύθυνση. Με κατάλληλο ανιχνευτή μπορεί να μετρηθεί το ηλεκτρικό ρεύμα που παρέχουν τα ιόντα με διαφορετικό λόγο m/z . [4] Το διάγραμμα που δείχνει την ένταση του μετρούμενου ρεύματος ως συνάρτηση του λόγου m/z , ονομάζεται φάσμα μαζών της ουσίας. Επειδή τα ιόντα που καταγράφονται φέρουν κατά κανόνα ένα φορτίο, ο λόγος m/z αντιστοιχεί αριθμητικά με το μοριακό βάρος του ιόντος. Η μορφή του φάσματος μαζών που λαμβάνεται κάτω από αυστηρά ελεγχόμενες συνθήκες, είναι χαρακτηριστική της αρχικής ουσίας και χρησιμοποιείται για την ταυτοποίηση της.[4]

Τα φασματόμετρα μαζών αποτελούνται από:

1. Το θάλαμο ιοντισμού, όπου μετατρέπεται η ένωση σε ιόντα
2. Τον αναλυτή μαζών, όπου γίνεται διαχωρισμός των ιόντων με βάση το λόγο m/z .
3. Τον ανιχνευτή.

Ο χώρος όπου δημιουργούνται και επιταχύνονται τα ιόντα διατηρείται σε κατάσταση υψηλού κενού. Με το υψηλό κενό δημιουργούνται σε χαμηλές θερμοκρασίες θέρμανσης ατμοί της προς προσδιορισμό ουσίας χωρίς τη διάσπασή της, που οδηγούνται στο θάλαμο ιοντισμού. Επίσης απομακρύνονται τα μόριά της και τα ουδέτερα προϊόντα της διάσπασης από το χώρο της ανάλυσης μετά από κάθε μέτρηση.

Ο αναλυτής αποτελείται από ένα σωλήνα σε σχήμα τόξου, που βρίσκεται μέσα σε ομογενές μαγνητικό πεδίο μεγάλης έντασης (3000-4000 gauss) και σε διεύθυνση κάθετη προς τις δυναμικές γραμμές του μαγνητικού πεδίου. Με δύο κυκλικές οπές – διαφράγματα μεταβλητής ακτίνας στην αρχή και στο τέλος του σωλήνα ένα μέρος από τα ιόντα που δεν εστιάζονται στο κέντρο των διαφραγμάτων απορρίπτεται.

Ο συνηθέστερος τρόπος ιοντισμού είναι με βομβαρδισμό των αερίων μορίων της ένωσης με δέσμη ηλεκτρονίων (EI). Κατά τον ιοντισμό της ένωσης με ηλεκτρόνια, ο οποίος επιτυγχάνεται με βομβαρδισμό μορίων αυτής με δέσμη ηλεκτρονίων μεγάλης ενέργειας (συνήθως 70 eV), δημιουργείται με απώλεια ενός ηλεκτρονίου από μέρους της ένωσης μια κατιοντική ρίζα, που αντιστοιχεί στο μοριακό ιόν. Οι κατιοντικές αυτές ρίζες επιταχύνονται αρχικά με ηλεκτρικό πεδίο και στη συνέχεια κινούνται μέσα στο μαγνητικό πεδίο, οπότε εκτρέπονται και διαχωρίζονται με βάση το m/z . Άλλοι τρόποι σχηματισμού ιόντων είναι : ο χημικός ιοντισμός (CI), η εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου (FI), ο βομβαρδισμό με γρήγορα ουδέτερα άτομα Xe ή Ar ή ιόντα Cs (FIB).

Οι συνηθέστεροι αναλυτές είναι: αναλυτής τομέα, τετραπολικός αναλυτής, παγίδα ιόντων, αναλυτής χρόνου πτήσης. [45]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο

ΧΗΜΙΚΟΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΕΙΔΩΝ

4.1 Μέθοδος μέτρησης TPH

Για τον προσδιορισμό της συνολικής συγκέντρωσης πετρελαϊκών υδρογονανθράκων (Total Petroleum Hydrocarbon - TPH), χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος **DIN ISO 9377-2:2000**. [15]
Η μέθοδος αυτή είναι μια σχετικά σύγχρονη μέθοδος ανάλυσης. Δημοσιεύτηκε πρώτη φορά το 2005 και άρχισε να εφαρμόζεται το 2007. Η μέθοδος αυτή αναπτύχθηκε εξ' αρχής στο εργαστήριο Ανάλυσης Πυρήνων και Υπόγειων Ταμιευτήρων του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων και περιγράφεται αναλυτικά παρακάτω.

Σκοπός της Μεθόδου: Στόχος της μεθόδου είναι ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης TPH σε δείγματα νερών με την χρήση αέριας χρωματογραφίας. Επιτρέπει τον προσδιορισμό των υδρογονανθράκων σε συγκεντρώσεις **άνω του 0,1 mg/L (ppm) (=1000 ppb)**. Ουσιαστικά προσδιορίζεται το άθροισμα των συγκεντρώσεων των συστατικών που εκχυλίστηκαν από διαλύτη υδρογονανθράκα, με σημείο βρασμού από 36° C – 69° C. Οι ουσίες που ανταποκρίνονται στην παραπάνω συνθήκη είναι μακράς αλύσου ή διακλαδισμένοι αλειφατικοί, αλεικυκλικοί, αρωματικοί ή αλκυλο-υποκατεστημένοι αρωματικοί υδρογονάνθρακες.

Αρχή της μεθόδου: Το υδατικό δείγμα εκχυλίζεται. Τα πολικά συστατικά απομακρύνονται με τον καθαρισμό (clean-up) σε Florisil (πυριτικό μαγνήσιο που βρίσκεται σε μορφή λεπτής σκόνης). Το καθαρισμένο δείγμα αναλύεται σε αέριο χρωματογράφο χρησιμοποιώντας μη-πολική στήλη και ανιχνευτή ιονισμού φλόγας(FID). Η περιοχή των κορυφών κυμαίνεται από το C₁₀ έως το C₄₀. Οι συγκεντρώσεις των πετρελαιοειδών ποσοτικοποιούνται με τη μέθοδο του εξωτερικού προτύπου, με βάση δύο καθορισμένα πετρελαϊκά κλάσματα, και υπολογίζεται η συγκέντρωση των δειγμάτων σε TPH.

4.1.1 Αντιδραστήρια

- **Δισαπεσταγμένο Νερό** (για την δοκιμή προσδιορισμού ανάκτησης της εκχύλισης)
- Ένας **διαλύτης** υδρογονανθράκα ή μίγμα υδρογονανθράκων με σημείο ζέσης από 36° C – 69° C. Επιλέχθηκε καθαρό εξάνιο.
- **Ανυδρο θειϊκό νάτριο** (Na₂SO₄) ως ξηραντικό μέσο.

- **Επταένυδρο θειϊκό μαγνήσιο** ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), για την απομάκρυνση πιθανού γαλακτώματος, σε περίπτωση που το δείγματα σχηματίζουν γαλακτώματα.
- **Ανόργανο Οξύ** (π.χ. υδροχλωρικό οξύ, $c(\text{HCL})=12 \text{ mol/L}$), ($\rho=1,19 \text{ g/ml}$) για την όξυνιση των δειγμάτων με σκοπό την διατήρηση τους.
- **Ακετόνη** ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$). Χρησιμοποιείται για την προετοιμασία διαλύματος (Quality Control (QC) standard) για τον υπολογισμό της απόδοσης της πειραματικής διαδικασίας.
- **Florisil (πυριτικό μαγνήσιο)**, με μέγεθος κόκκων $150 \mu\text{m} - 250\mu\text{m}$ (60mesh – 100mesh), που έχει θερμανθεί σε 140°C για 16 ώρες και έχει αποθηκευτεί σε ξηραντήρα. Χρησιμοποιείται για απομάκρυνση των πολικών συστατικών (clean-up).

Όλα τα αντιδραστήρια πρέπει να είναι καθαρά και κατάλληλα για το συγκεκριμένο σκοπό. Η καταλληλότητα των αντιδραστηρίων και των διαλυμάτων πρέπει να ελεγχθούν με την διεξαγωγή Blank test.

4.1.2 Συστατικά αναφοράς

- κ-δεκάνιο, $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$
- κ-σαραντάνιο, $\text{C}_{40}\text{H}_{82}$

4.1.3 Διαλύτες εκχύλισης

Αρχικό διάλυμα διαλύτη εκχύλισης (stock solution): Διαλύθηκαν 20 mg κ-σαραντανίου σε εξάνιο. Στη συνέχεια προστεθηκαν 20 ml κ-δεκανίου και αραιώθηκαν μέχρι τα 1000 ml. Το μητρικό διάλυμα φυλάσσεται ερμητικά σφραγισμένο σε ψυγείο. Μπορεί να διατηρηθεί έως και 6 μήνες.

Πρότυπο διάλυμα διαλύτη εκχύλισης (standard solution): προκύπτει με αρραίωση του παραπάνω πυκνού διαλύματος δέκα φορές σε εξάνιο.

4.1.4 Διαλύματα πετρελαιοειδών

Πρότυπο διάλυμα (standard mixture): Για το πρότυπο διάλυμα χρησιμοποιήθηκε λάδι (CAS No.70592-78-8) χωρίς πρόσθετα, με εύρος αριθμού υδρογονανθράκων από C_{12} έως C_{35} στο οποίο προστέθηκε αρκετό από το πρότυπο διάλυμα εκχύλισης για να φτάσει η συγκέντρωση υδρογονανθράκων περίπου στα 1 mg/ml . Πιο συγκεκριμένα, σε κωνική φιάλη των 10 ml ζυγίστηκαν 0,01031 g λαδιού και αραιώθηκαν μέχρι τα 10 ml, με πρότυπο διάλυμα διαλύτη εκχύλισης. Προέκυψε διάλυμα συγκέντρωση $1,31 \text{ mg/ml}$.

Διάλυμα Βαθμονόμησης (calibration mixture): Προετοιμάστηκαν πέντε διαφορετικά διαλύματα βαθμονόμησης αραιώνοντας κλάσμα από το πρότυπο διάλυμα του διαλύτη εκχύλισης εξάνιο. Πιθανές κατάλληλες συγκεντρώσεις: 0(blank), 0,2mg/ml, 0,4mg/ml, 0,6mg/ml, 0,8mg/ml. Τα μείγματα βαθμονόμησης διατηρήθηκαν ερμητικά σφραγισμένα σε ψυγείο (4° C -8°).

Πρότυπο ελέγχου ανάκτησης (Quality Control Standard): Για την παρασκευή του πρότυπου διαλύματος ελέγχου ανάκτησης χρησιμοποιήθηκε βαρύ λάδι (CAS No.70592-78-8), χωρίς πρόσθετα, με εύρος αριθμού υδρογονανθράκων από C₁₂ έως C₃₅ στο οποίο προστέθηκε αρκετή ποσότητα ακετόνης για να φτάσει η συγκέντρωση υδρογονανθράκων περίπου στα 10 mg/ml. Πιο συγκεκριμένα, σε κωνική φιάλη των 10 ml ζυγίστηκαν 0,1030 g λαδιού και αραιώθηκαν μέχρι τα 10 ml με ακετόνη, οπότε προέκυψε διάλυμα συγκέντρωσης 10,31 mg/ml.

4.1.5 Πειραματική διαδικασία

Recovery test (Δοκιμή Προσδιορισμού Ανάκτησης της Εκχύλισης)

Για την διεξαγωγή Recovery test χρησιμοποιήθηκαν 450 ml δισαπεσταγμένο νερό, στα οποία προστέθηκαν 0,5 ml του πρότυπου διαλύματος ελέγχου ανάκτησης (QC) και στη συνέχεια ακολουθήθηκε η διαδικασία εκχύλισης, που περιγράφεται αναλυτικά παρακάτω, χρησιμοποιώντας όλα τα αντιδραστήρια και τα γυαλικά με τον ίδιο τρόπο όπως στα δείγματα.

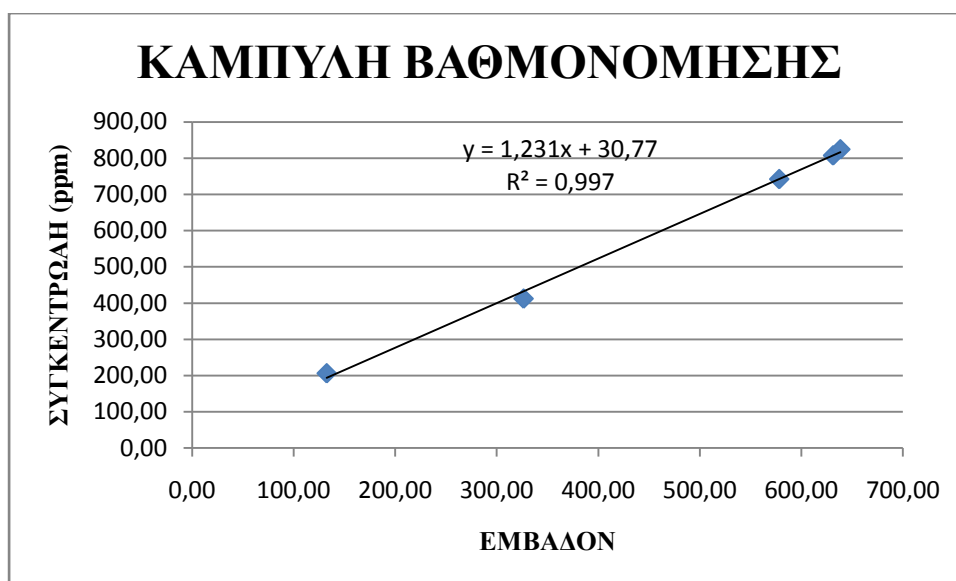
Βαθμονόμηση

Η βαθμονόμηση έγινε με πέντε μίγματα βαθμονόμησης όπως περιγράφονται παραπάνω, σε συγκεντρώσεις 0,2mg/ml, 0,4mg/ml, 0,6mg/ml, 0,8mg/ml και 1mg/ml. Μετά την ανάλυση τους σε αέριο χρωματογράφο προέκυψε ο παρακάτω πίνακας:

Δείγμα	Εμβαδόν TPH	Συγκέντρωση TPH (ppm)
1mg/ml	631,33	807,85
0,8mg/ml	638,5198	824,80
0,6mg/ml	578,2808	742,54
0,4mg/ml	326,3931	412,40
0,2mg/ml	132,3808	206,20

Ενδεικτικά στο Παράρτημα παρατίθεται το χρωματογράφημα του δείγματος βαθμονόμησης με συγκεντρωση 1mg/ml. (Εικόνα III)

Σύμφωνα με τα στοιχεία του παραπάνω πίνακα προκύπτει η καμπύλη βαθμονόμησης:



Προσδιορισμός ανάκτησης πειραματικής διαδικασίας

Σύμφωνα με την μέθοδο ο προσδιορισμός της ανάκτησης της πειραματικής διαδικασίας πρέπει να γίνεται σε τακτά χρονικά διαστήματα, κατά προτίμηση σε κάθε σειρά δοκιμών, χρησιμοποιώντας 900 ml απεσταγμένου νερού, όπου προσθέτουμε 1,0 ml απο το QC standard.

$$\text{Ανάκτηση (Recovery)} = \frac{\text{Συγκέντρωση TPH (Ανάλυσης)}}{\text{Συγκέντρωση TPH (Πειραματική)}} * 100$$

	ΑΝΑΛΥΣΗΣ	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ
Sample	Conc TPH(ppm)	Conc TPH(ppm)
QC	476	650
RECOVERY(%)	73	

Διαδικασία εκχύλισης

Σε καθαρή κωνική φιάλη των 500 ml προστίθονται 450 ml δείγματος και 25 ml πρότυπο διάλυμα εκχύλισης. Το μίγμα αναδεύεται με μαγνητικό αναδευτήρα για 30 min.

Μετά το τέλος της ανάδευσης από το διφασικό μίγμα συλλέγεται προσεκτικά η οργανική φάση και μεταφέρεται σε δοχείο φυγοκέντρησης όπου φυγοκεντρείται για 10-15 min (ταχύτητα 2000 rpm).

Διαδικασία Καθαρισμού (clean-up)

Η εκχυλισμένη φάση καθαρίζεται με πέρασμα από στήλη πληρωμένη με 1 g florisil (πυριτικό μαγνήσιο) επικαλυμμένο με 1 g θειϊκό νάτριο, η οποία προηγουμένως επλένεται με εξάνιο. Μετά το πέρασμα όλου του εκχυλίσματος από τη στήλη, η στήλη ξεπλένεται με 10 ml εξάνιο.

Συμπύκνωση

Το εκχύλισμα συμπυκνώνεται σε τελικό όγκο του 1 ml με την χρήση ροής αζώτου και αναλύεται με αέρια χρωματογραφία (GC).

Ανάλυση

Η αναλυση των δειγμάτων έγινε με αέριο χρωματογράφο.

Συνθήκες αέριου χρωματογράφου:

- Χρωματογράφος HP 5890
- Τύπος εισαγωγέα: εισαγωγέας split-splitless
- Θερμοκρασία εισαγωγής: 300 °C
- Όγκος ένεσης: 1 µl
- Στήλη SPB5 30 m x 0,32 mm x 0,25 µm
- Μήκος στήλης: 30 m
- Φέρον Αέριο: ήλιο (He)
- Πρόγραμμα θερμοκρασίας ανάλυσης: 40 °C για 5 min, 10 °C/min μέχρι τους 300 °C, 300 °C για 20 min.
- Ανιχνευτής: ιονισμού φλόγας (FID) σε θερμοκρασία 300 °C

4.2 Μέθοδος ανίχνευσης PAH's και K-ΑΛΚΑΝΙΩΝ

Τα υδατικά και τα εδαφικά δείγματα αναλύθηκαν στο εργαστήριο για να προσδιοριστεί η συγκέντρωσή τους σε PAH's και κ-αλκάνια. Για την ανάλυση των υδατικών δειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν οι τροποποιημένες μέθοδοι EPA Method 8270C [16] και EPA Method

3510C [17], ενώ για την ανάλυση των εδαφικών δειγμάτων οι τροποποιημένες μέθοδοι EPA Method 8270C και EPA Method 3550C [43].

Σκοπός των μεθόδων: Η μέθοδος EPA 8270C χρησιμοποιείται για τον ποσοτικό προσδιορισμό ημιπτητικών συστατικών στα εκχυλίσματα τα οποία μπορεί να έχουν προέλθει είτε από εδαφικά δείγματα, είτε από υδατικά δείγματα, είτε από δείγματα αέρα. Για την εκχύλιση των υδατικών και εδαφικών δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε εκχύλιση υγρής-υγρής φάσης, και υγρής-στερεής φάσης όπως αυτές προσδιορίζονται από τις τροποποιημένες μεθόδους EPA Method 3510C και EPA Method 3550C αντίστοιχα.

Αρχή της μεθόδου EPA 8270C: Μετά την εκχύλιση των δειγμάτων, η οργανική φάση ξηραίνεται και συμπυκνώνεται. Το συμπυκνωμένο πλέον δείγμα αναλύεται με αέρια χρωματογραφία και φασματοσκοπία μάζας (GC/MS).

Δειγματοληψία-Διατήρηση δείγματος

Τα υδάτινα δείγματα συλλέγονται σε ερμητικά κλειστά γυάλινα δοχεία με καπάκι τεφλόν του 1 λίτρου και διατηρούνται σε ψυγείο στους 4° C. Μετά από την συλλογή τους προστέθηκε HCL ώστε το pH να είναι μικρότερο από 2. Ο χρόνος διατήρησης τους είναι 7 ημέρες για την εκχύλιση τους και 40 ημέρες για την ανάλυση τους.

4.2.1 Αντιδραστήρια

- **Ανυδροθειϊκό νάτριο** (Na_2SO_4) ως ξηραντικό μέσο.
- **Διχλωρομεθάνιο** (DCM) ως διαλύτης εκχύλισης

4.2.2 Διαλύματα πετρελαιοειδών

Πρότυπο διάλυμα (Standard mixture)

Το πρότυπου διάλυμα περιέχει τα κ-αλκάνια από το C_{10} έως και το C_{35} και τους βασικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες: Ναφθαλένιο (Np), Φθορένιο (F), Φαινανθρένιο (Ph), Ανθρακένιο (An), Φθορανθένιο (Fl), Χρυσένιο (Chry), Πυρένιο (Py), Βενζο[κ]φλουορανθένιο (B[k]Fl), Βενζο[ε]πυρένιο (B[e]Py), Βενζο[α]πυρένιο (B[a]Py), Περυλένιο (Pe), Ινδενο[1,2,3-γδ]πυρένιο (I[1,2,3-cd]Py), Διβενζο[α,η]ανθρακένιο (dB[a,h]An), Βενζο[ζ,η,θ]περυλένιο (B[g,h,i]Pe, Διβενζοθειοφαίνιο (dBT).

Διάλυμα βαθμονόμησης (calibration mixture)

Προετοιμάστηκαν πέντε διαφορετικά διαλύματα βαθμονόμησης αραιώνοντας το πρότυπο διάλυμα. Οι συγκεντρώσεις του κάθε συστατικού που παρασκευάστηκαν είναι: 22,15, 8,5 και 4 ppm και αναλύονται σε GC/MS.

Διάλυμα ελέγχου ανάκτησης διαδικασίας εκχύλισης (surrogate standard)

Για την παρασκευή Surrogate Spiking Solution χρησιμοποιήθηκε 2-fluorobiphenil. (method 3500C EPA). Παρασκευάστηκε διάλυμα surrogate σε διχλωρομέθανιο (DCM) με συγκεντρώσης 150 ppm.

Διάλυμα εσωτερικού προτύπου (Internal Standard)

Χρησιμοποιήθηκε εσωτερικό πρότυπο, το οποίο περιέχει τις παρακάτω ενώσεις: n-Dodecane-d₂₆ C= 2000μg/mL, n-Hexadecane-d₃₄ C= 2000μg/mL, 1-Fluoronaphthalene C=24μg/mL, 4-Fluorobiphenyl C= 24μg/mL, 3-Fluorophenanthrene C= 24μg/mL, 2-Fluorochrysene C= 24μg/mL, 5β(H)-Cholane C= 12μg/mL

4.2.3 Πειραματική διαδικασία

Βαθμονόμηση GC-MS

Η βαθμονόμηση έγινε με πέντε μίγματα βαθμονόμησης όπως περιγράφονται παραπάνω, σε συγκεντρώσεις 22mg/ml, 15mg/ml, 8mg/ml, 5mg/ml και 4mg/ml. Τα δείγματα αναλύθηκαν σε GC/MS. Από κάθε ανάλυση προέκυψε για κάθε συστατικό μια καμπύλη βαθμονόμησης. Σε 0,5 ml από κάθε διάλυμα προστίθενται 15μl διαλύματος εσωτερικού προτύπου.

Διαδικασία Εκχύλισης

Όπως προαναφέρθηκε χρησιμοποιήθηκαν δύο μεθοδολογίες εκχύλισης:

- i. Για τα εδαφικά δείγματα έγινε εκχύλιση σε λουτρό υπερήχων. Σε κωνική φιάλη τοποθετούνται 30g δείγματος και προστίθενται 100ml διαλύτη (DCM), 1ml surrogate και 30-50 g άνυδρο θειικό νάτριο. Η φιάλη βυθίζεται σε λουτρό υπερήχων και πραγματοποιείται εκχύλιση για 4 min. Ο διαλύτης μεταφέρεται σε φίλτρο Buchner όπου και διηθείται. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται τρεις φορές για κάθε δείγμα.
- ii. Για τα υδατικά δείγματα πραγματοποιήθηκε εκχύλιση σε διαχωριστική χωάνη όπου τοποθετήθηκαν 500 ml δείγματος, 0,5 ml surrogate και 30 ml διαλύτη DCM. Το διάλυμα ανακινήθηκε στη χωάνη έντονα για περίπου 1min και αφέθηκε για 10 min να

ηρεμήσει. Η οργανική φάση συλλέχθηκε σε καθαρή φιάλη. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται άλλες δύο φορές για κάθε δείγμα.

Διαδικασία Ξηράνσης :

Για την απομάκρυνση του νερού χρησιμοποιήθηκαν δύο μεθοδολογίες:

- i. Για τα εδαφικά δείγματα: Σε στήλη με 10 g άνυδρο θειικό νάτριο διοχετεύθηκε όλο το διήθημα και συλλέχθηκε σε σφαιρική φιάλη.
- ii. Για τα υδατικά δείγματα: Σε στήλη με 5 cm άνυδρο θειικό νάτριο διοχετεύθηκε όλη η ποσότητα του εκχυλίσματος και συλλέχθηκε σε σφαιρική φιάλη.

Διαδικασία Συμπυκνώσης :

Η συμπύκνωση των δειγμάτων έγινε σε συσκευή απόσταξης Kouderna-Danish. Τα εκχυλίσματα των υδατικών δειγμάτων συμπυκνώθηκαν μέχρι όγκου 1 ml ενώ τα εκχυλίσματα των εδαφικών μέχρι όγκου 0,5 ml. Σε κάθε συμπυκνωμένο εκχύλισμα προστέθηκαν 15μl εσωτερικού προτύπου. Τέλος 30g από κάθε εδαφικό δείγμα ξηράνθηκε στους 100°C για 24 ώρες και από τη μείωση του βάρους του προσδιορίστηκε το ποσοστό υγρασίας τους.

Ανάλυση:

Η ανάλυση των δειγμάτων έγινε σε αέριο χρωματογραφο - φασματογράφο μάζας (GC-MS).

Συνθήκες αέριου χρωματογραφου και φασματογράφου μάζας:

- Αέριος Χρωματογράφος: HP 7890
- Τύπος εισαγωγέα: εισαγωγέας split-splitless
- Θερμοκρασία εισαγωγής: 280 ° C
- Όγκος ένεσης: 0,5 μL
- Στήλη SPB5 30m x 0,25 mm x 0,25 μm
- Μήκος στήλης: 30 m
- Φέρον Αέριο: ήλιο (He)
- Πρόγραμμα θερμοκρασίας ανάλυσης: 50°C για 0 min, 50°C/min μέχρι τους 300 °C, για 20 min.
- Ανιχνευτής: Φασματογράφος Μάζας

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΩΝ ΡΥΠΩΝ ΣΕ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΣΟΥΔΑΣ

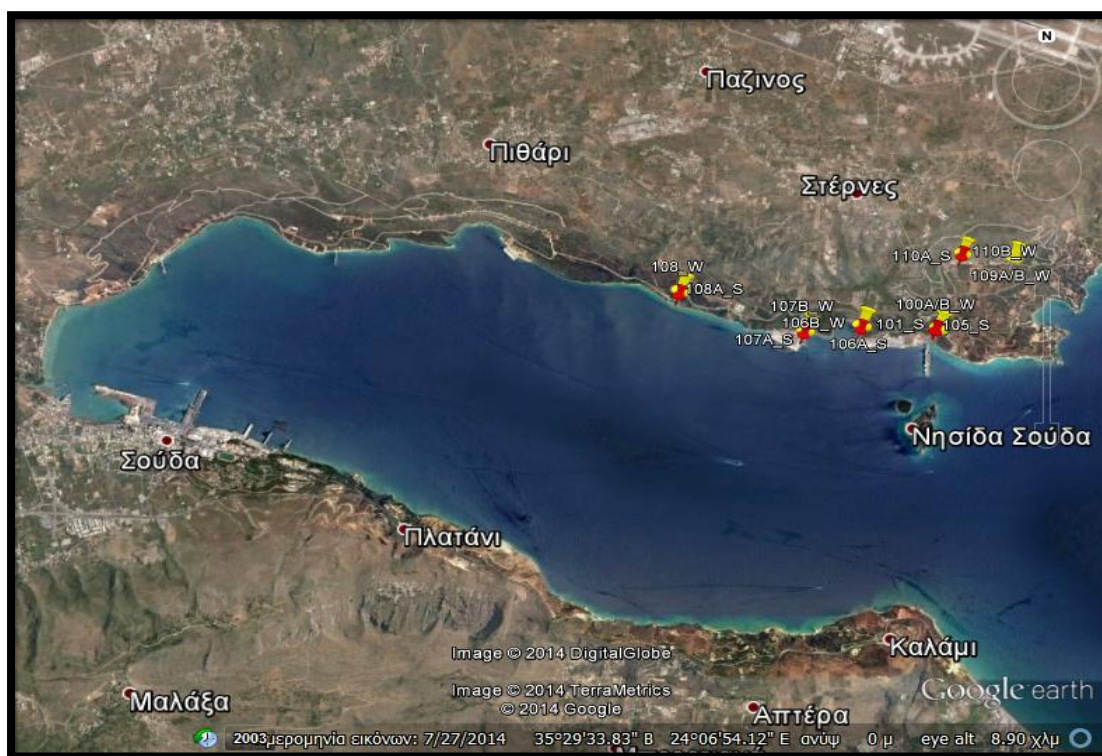
Στο κεφάλαιο αυτό θα παρουσιαστούν τα πειραματικά αποτελέσματα μέτρησης πετρελαϊκών συστατικών και θα γίνει σχολιασμός των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από τις εργαστηριακές αναλύσεις των περιβαλλοντικών δειγμάτων, τα οποία συλλέχθηκαν από την ευρύτερη περιοχή του κόλπου της Σούδας του Νομού Χανίων. Θα προσδιοριστούν οι πηγές προέλευσης των υδρογονανθράκων με βάση τους διαγνωστικούς δείκτες προέλευσής τους και θα χαρακτηριστούν τα επίπεδα ρύπανσης στην περιοχή δειγματοληψίας.

Ο κόλπος της Σούδας καταλαμβάνει θαλάσσια έκταση είκοσι ενός (21) περίπου τετραγωνικών χιλιομέτρων και έχει μήκος ακτών περίπου 13 ναυτικά μίλια. Ο μυχός του απέχει από την είσοδο 4,6 ναυτικά μίλια και το πλάτος του κυμαίνεται μεταξύ 1,1 και 1,8 ναυτικών μιλίων. Το σχετικά μικρό άνοιγμα της εισόδου του (1,4 ν.μ.), κλείνεται από τη νησίδα «Σούδα» και περιορίζεται στα 0,85 ν.μ.. Οι γύρω από τον κόλπο απότομες ακτογραμμές συνεχίζουν με την ίδια κλίση πρηνούς και κάτω από το ίσαλο της θάλασσας. Έτσι τα βάθη αυξάνονται απότομα και έχουν ως αποτέλεσμα προς το μέσο περίπου του ανατολικού μισού του κόλπου, να φτάνουν τα διακόσια δέκα μέτρα (210) μέτρα. Ο μεγάλος όγκος των «Λευκών Ορέων» που εκτείνεται προς τα Νότια σε συνδυασμό και με τα υψώματα του Ακρωτηρίου (Σκλόκα 526m) και του Δραπάνου (Δραπανοκεφάλα 527m) δημιουργούν φυσικά εμπόδια, που προκαλούν αφενός μεν την εξασθένιση των ανέμων αφετέρου δε, τη μεταστροφή τους. Στο βάθος του κόλπου εκβάλλει ο χείμαρρος Μορώνης. Η εκβολή του χειμάρρου αυτού αποτελεί ένα θαυμάσιο υδροβιότοπο καθώς φιλοξενεί μεταναστευτικά πουλιά .

5.1 Δειγματοληψία Ιουνίου 2013

Το αντικείμενο της μελέτης είναι ο ποσοτικός προσδιορισμός πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων (PAH) και κ-αλκανίων σε υδατικά και εδαφικά δείγματα, που συλλέχθηκαν από το Βόρειο τμήμα του κόλπου της Σούδας σε συνεργασία με το **Ευρωπαϊκό Πρόγραμμα LIFE+ PROTEAS**, “Πρωτόκολλο για εκπομπές και σενάρια ατυχημάτων κατά την τροφοδοσία και δίκινηση καυσίμων και πετροχημικών προϊόντων”, του Πολυτεχνείου Κρήτης [42]. Στην *Εικόνα 5.1* με κόκκινο χρώμα απεικονίζονται τα

σημεία συλλογής των εδαφικών δειγμάτων και με κίτρινο των υδατικών. Στους Πίνακες 5.1 και 5.2 παρτήθονται οι συντεταγμένες των σημείων δειγματοληψίας.



Εικόνα 5.1: Σημεία δειγματοληψίας 2013

Συγκεκριμένα συλλέχθηκαν 8 υδατικά δείγματα και 6 εδαφικά τα οποία εκχυλίστηκαν και αναλύθηκαν με τις τροποποιημένες μεθόδους 8270C EPA, 3510C EPA και 3550C EPA οι οποίες περιγράφηκαν αναλυτικά στο προηγούμενο κεφάλαιο. Τα εκχυλίσματα αναλύθηκαν σε αέριο χρωματογράφο και φασματογράφο μάζας (GC/MS).

ΣΤΕΡΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ	ΤΟΠΟΘΕΣΙΑ	ΣΥΝΤΕΤΑΓΜΕΝΕΣ
101_S	Εκβολή ρέματος	N 35°29.829' E 024°09.205'
105_S	Μεταξύ ρέματος και φρεατίου στη θάλασσα	N 35°29.823' E 024°09.212'
106A_S	Λιμανάκι περιπολικών	N 35°29.833' E 024°08.745'
107A_S	Λιμάνι K-14	N 35°29.805' E 024°08.391'
108A_S	Παραλία	N 35°30.032' E 024°07.614'
110A_S	Συμβολή 2 αγωγών (βάλτος από ξεπλύματα)	N 35°30.252' E 024°09.372'

Πίνακας 5.1: Συντεταγμένες σημείων δειγματοληψίας εδαφικών δειγμάτων

ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ	ΤΟΠΟΘΕΣΙΑ	ΣΥΝΤΕΤΑΓΜΕΝΕΣ
100A_W	Φρεάτιο στη Θάλασσα	N 35°29.814' E 024°09.220'
100B_W	Φρεάτιο στη Θάλασσα	N 35°29.814' E 024°09.220'
106B_W	Λιμανάκι περιπολικών	N 35°29.833' E 024°08.745'
107B_W	Λιμάνι Κ-14	N 35°29.805' E 024°08.391'
108B_W	Παραλία	N 35°30.032' E 024°07.614'
109A_W	Πηγάδι	N 35°30.224' E 024°09.685'
109B_W	Πηγάδι	N 35°30.224' E 024°09.685'
110B_W	Συμβολή 2 αγωγών (βάλτος από ξεπλύματα)	N 35°30.252' E 024°09.372'

Πίνακας 5.2: Συντεταγμένες σημείων δειγματοληψίας υδατικών δειγμάτων

5.1.1 Αποτελέσματα και σχολιασμός αποτελεσμάτων

5.1.1.1 Συγκεντρώσεις PAH's στα εδαφικά δείγματα

Στον Πίνακα 5.3 που ακολουθεί, παρατίθενται οι συγκεντρώσεις των PAH's για κάθε δείγμα.

Συγκέντρωση PAH's στα εδαφικά δείγματα (ppb)	101_S	105_S	106A_S	107A_S	108A_S	110A_S
Napthalene	0,0	0	0	0	0	0
Fluorene	0,0	0	0	0	0	0
Dibenzothiophene	0,0	0	0	0	0	0
Phenanthrene	0,0	5	8	1	0	2
Anthracene	0,0	1	2	0	0	2
Fluoranthene	0,0	0	0	0	0	5
Chrysene	0,0	4	13	0	0	2
Pyrene	0,0	7	17	0	0	5
benzo(b)fluoranthene	0,0	4	13	0	0	5
benzo(k)fluoranthene	0,0	1	4	0	0	0
benzo(e)pyrene	0,0	3	6	0	0	5
benzo(a)pyrene	0,0	2	6	0	0	3
Perylene	0,0	1	2	0	0	1
indeno(1,2,3-cd)pyrene	0,0	0	2	0	0	0
dibenzo(a,h)anthracene	0,0	0	1	0	0	0
benzo(g,h,i)perylene	0,0	1	2	0	0	0
Σύνολο	0,0	30,9	75,7	1,2	0,2	30,5

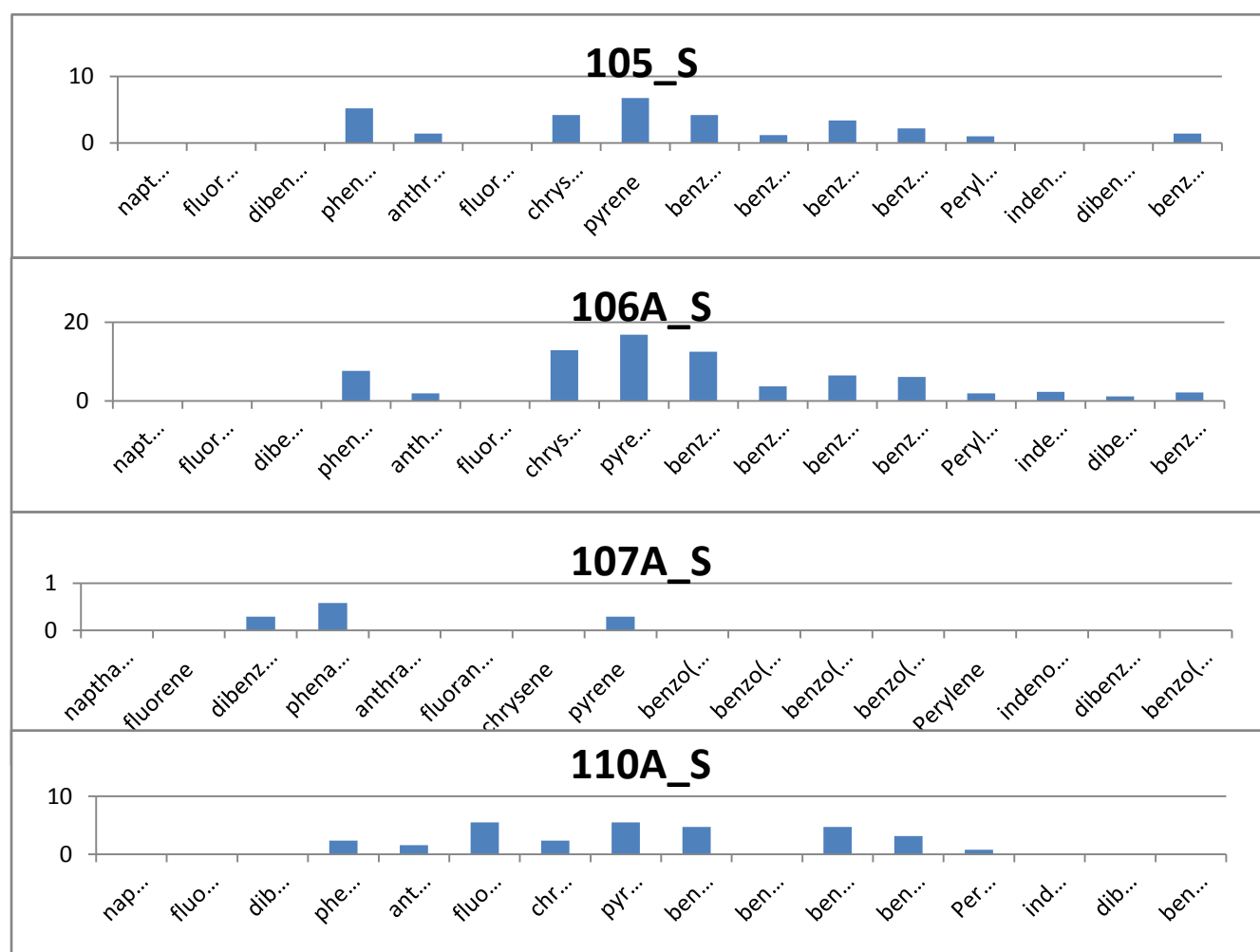
Πίνακας 5.3: Συγκεντρώσεις PAH's στα εδαφικά δείγματα

5.1.1.1.1 Συνολικά επίπεδα και κατανομή των PAH's στα εδαφικά δείγματα

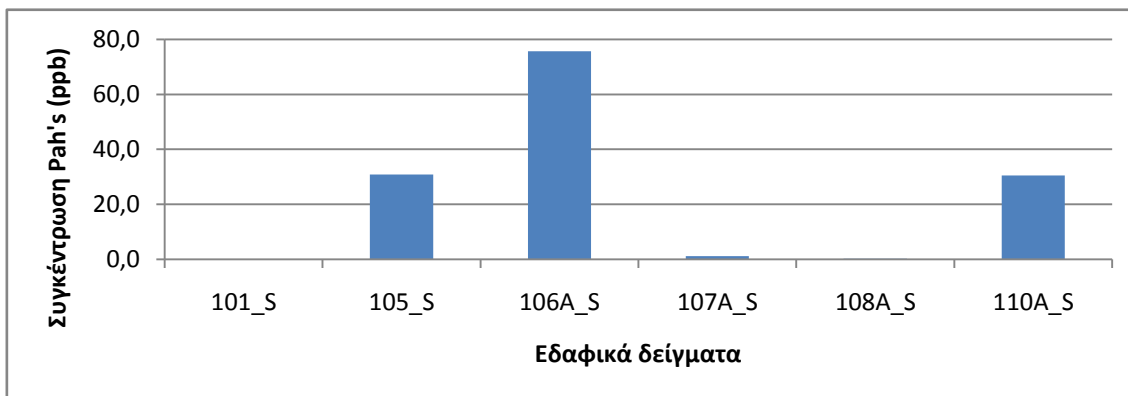
Οι συγκεντρώσεις ανά PAH και οι συνολικές συγκεντρώσεις σε κάθε δείγμα δίνονται σε μορφή ραβδογράμματος στους Πίνακες 5.4-5.5 εκφρασμένες σε ppb (μg/kg). Η συνολική συγκέντρωση PAH's στα δείγματα κυμαίνεται από 1,2 ppb έως 75,7 ppb, εξαιρώντας τα δείγματα 101_S και 108_S εμφάνισαν μηδενική και σχεδόν μηδενική συγκέντρωση αντίστοιχα. Διεθνείς μελέτες υποδεικνύουν τρεις κατηγορίες ιζημάτων ανάλογα με τα επίπεδα της ρύπανσης από υδρογονάνθρακες (Benlanchen et al., 1997) [6]. Σύμφωνα με την κατάταξη αυτή δείγματα με:

- ❖ ΣΡΑΗ's > 500 ppb χαρακτηρίζονται σχετικά υψηλά ρυπασμένα
- ❖ 250 < ΣΡΑΗ's < 500 ppb χαρακτηρίζονται ως ελαφρώς ρυπασμένα
- ❖ ΣΡΑΗ's < 250 ppb θεωρούνται ελάχιστα ρυπασμένα

Σύμφωνα με την παραπάνω κατάταξη τα δείγματα που αναλύθηκαν στην παρούσα εργασία θεωρούνται ελάχιστα ρυπασμένα

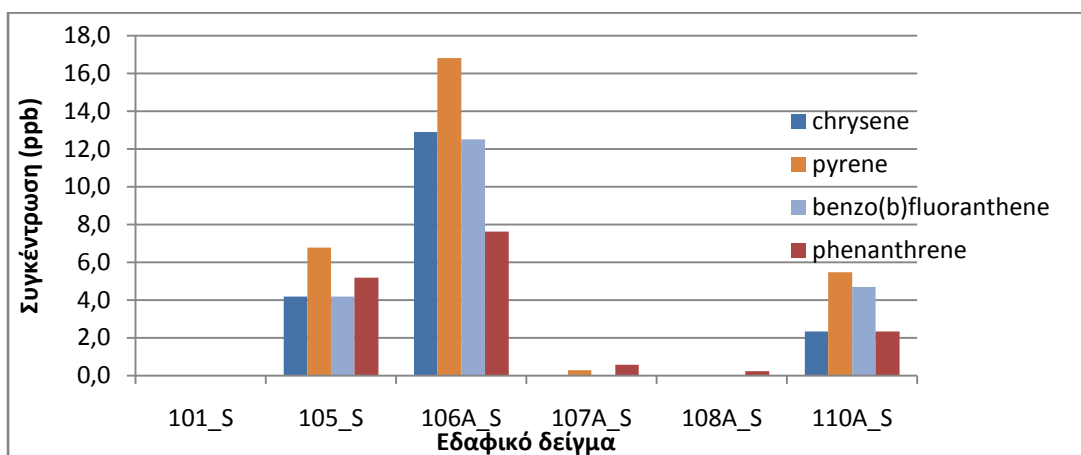


Πίνακας 5.4: Προφίλ PAH's στα εδαφικά δείγματα



Πίνακας 5.5: Συνολική συγκέντρωση PAH's στα εδαφικά δείγματα

Γενικά διαπιστώνεται σχετικά υψηλή διαφοροποίηση στις συγκεντρώσεις αλλά χαμηλά επίπεδα των PAHs. Από τους παραπάνω πίνακες παρατηρείται ότι τα δείγματα με την υψηλότερη επιβάρυνση είναι τα 106_S, 105_S και 110A_S. Τα PAHs's που εμφανίζουν τις πιο υψηλές τιμές συγκεντρώσεων στα δείγματα αυτά είναι, το χρυζένιο (2-13 ppb), το πυρένιο (5-17ppb), το βενζο(β)φλουορανθένιο (4-13 ppb) και το φαινανθρένιο (2-8 ppb). (Πίνακας 5.6)



Πίνακας 5.6: Τα PAH's με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις στα εδαφικά δείγματα

Το χρυζένιο, το πυρένιο, το βενζο(β)φλουορανθένιο και το φαινανθρένιο βρίσκονται στους 16 πιο επιίνδυνους πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες σύμφωνα με τη λίστα προτεραιότητας ρυπαντών της US EPA.

Στον Πίνακα 5.7 φαίνονται οι τιμές των διαγνωστικών δεικτών των PAH's για κάθε δείγμα.

	Δείγματα					
Δείκτες (ppb)	101_S	105_S	106A_S	107A_S	108A_S	110A_S
Phe/An	-	5	4	-	-	1
Fl/Py	-	0	0	-	-	1
LMW	0	6	10	1	0	4
HMW	0	23	66	0	0	26
LMW/HMW	-	0,26	0,15	-	-	0,16
Flu / (Flu + Py)	-	0	0	0	-	0,5

Πίνακας 5.7: Διαγνωστικοί δείκτες προέλευσης PAH στα εδαφικά δείγματα

❖ Δείκτης Phenanthrene / Anthracene (Phe / An)

Παρατηρείται ότι μόνο τα δείγματα 105_S, 106_S και 110_S εμφανίζουν τον δείκτη Phe/An. Οι τιμές τους αυτό είναι του 10, συνεπώς έχουν PAHs πυρογενούς προέλευσης.

❖ Δείκτης Fluoranthene / Pyrene (Flu / Py)

Στα δείγματα 105_S και 106A_S η τιμή του δείκτη Fluoranthene / Pyrene είναι μηδενική ενώ στο δείγμα 110_S παίρνει την τιμή 1. Τιμές μικρότερες του 1 σηματοδοτούν ότι πηγή των PAH's είναι πετρελαϊκής προέλευσης.

❖ Δείκτης LMW/HMW

Τα PAH's πυρογενούς προέλευσης περιλαμβάνουν αυτούς με 4-6 δακτυλίους και πετρελαϊκής προέλευσης τους μεθυλιωμένους και αυτούς με 2-3 δακτυλίους. Το φαινανθένιο και το ανθρακένιο εξαιρούνται γιατί η πηγή τους εξαρτάται από την θερμοκρασία σχηματισμού.

Από τα προς ανάλυση δείγματα μόνο τα δείγμα 105_S, 106A_S και 110A_S εμφάνισαν τον διαγνωστικό δείκτη LMW/HMW, ο οποίος παίρνει τιμές μικρότερες του 1. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι τα PAH's των δειγμάτων αυτών είναι πυρογενούς προέλευσης.

❖ Δείκτης Flu / (Flu + Py)

Το λόγο Flu / (Flu + Py) με τιμή μεγαλύτερη του 0,4 εμφανίζει το δείγμα 110_S, ενώ τα δείγματα 105_S, 106A_S και 107A_S έχουν μηδενικές τιμές για αυτόν τον δείκτη. Συνεπώς το δείγμα 110_S εμπεριέχει PAH's πετρελαϊκής προέλευσης σε αντίθεση με τα άλλα

δείγματα που συμφωνά με την τιμή του λόγου Flu / (Flu + Py) εμφανίζουν PAH's πυρογενούς προέλευσης.

5.1.1.1.2 Αξιολόγηση ρύπανσης και οριακές τιμές

Η Ευρωπαϊκή Ένωση δεν έχει προβεί ακόμη στην θέσπιση ενός πλήρους και ικανοποιητικού καταλόγου οριακών τιμών συγκεντρώσεων συγκεκριμένων ρύπων στο έδαφος και/ ή στα υπόγεια ύδατα. Ελλείπει μιας ενιαίας Κοινοτικής Οδηγίας κάθε Κράτος - Μέλος καλείται από μόνο του να καθορίσει τις εν λόγω οριακές τιμές. Φυσικά, οι ήδη ανεπτυγμένες χώρες, που εφαρμόζουν μια σοβαρή περιβαλλοντική πολιτική, όπως είναι η Ολλανδία και η Γερμανία, πρωτοστατούν και στο συγκεκριμένο θέμα, ορίζοντας οριακές τιμές για έναν αρκετά σημαντικό αριθμό ρύπων, οι οποίες στη συνέχεια υιοθετούνται, έστω και άτυπα, από άλλες χώρες της Ευρώπης, μεταξύ των οποίων και η Ελλάδα.

Ρύπος	Έδαφος (mg/kg υγρό βάρος)(ppm)		Δείγματα 2013					
	NEA	ΠΑΛΑΙ -Α	101_S	105_ S	106A_ S	107A_ S	108A_ S	110A_ S
PAH								
Ανθρακένιο	-	100						
Βενζο(α)πυρένιο	-	10						
Φλουορανθένιο	-	100						
Ναφθαλένιο	-	50						
Φαινανθρένιο	-	100						
Βένζο(α)ανθρακένιο	-	50						
Χρυσένιο	-	50						
Βένζο(α)φλουορανθένιο	-	50						
Βένζο(k)φλουορανθένιο	-	50						
Βένζο(g,h,i)περυλένιο	-	50						
Ινδενολ(1,2,3-c,d)πυρένιο	-	50						
Ολικοί PAH (2) (10)	40	200	0,00	0,003	0,007	0,001	0,00	0,003

Πίνακας 5.8: Οριακές τιμές συγκέντρωσης ρύπων στο έδαφος σύμφωνα με την ισχύουσα νομοθεσία της Ολλανδίας (New Dutch List)

Η Ολλανδία, ήδη από 1976 έχει εντάξει την προστασία του εδάφους στην εθνική περιβαλλοντική πολιτική της. Το 1994 άρχισε να αναθεωρεί τα μέγιστα αποδεκτά όρια ρύπανσης εδαφών και υπογείων υδάτων. Στον Πίνακα 5.8 για κάθε έναν από τους ρύπους δίνονται δυο τιμές: η νέα τιμή που θεσπίστηκε την περίοδο 1994-2000 και η παλαιά τιμή που ίσχυε μέχρι το 1994 καθώς και τις τιμές των των συνολικών συγκεντρώσεων σε Pah's των δειγμάτων της παρούσας εργασίας. Η υπέρβαση των τιμών αυτών (intervention values – τιμές επέμβασης) αποτελεί ένδειξη σοβαρής ρύπανσης του εδάφους και απαιτεί τη λήψη μέτρων απορρύπανσης.[26]

Σύμφωνα με τις οριακές τιμές συγκέντρωσης ρύπων στο έδαφος και στα υπόγεια ύδατα, της ισχύουσας νομοθεσίας της Ολλανδίας (New Dutch List) η ρύπανση των υπό μελέτη δειγμάτων είναι πολύ μικρή.

5.1.1.2 Συγκέντρωσεις PAH's στα υδατικά δείγματα

Στα υδατικά δείγματα δεν ανιχνεύθηκαν πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες. (Πίνακας 5.9).

Συγκέντρωση Pah's στα υδατικά δείγματα (ppb)	100 A_ W	100 B_ W	106 B_ W	107 B_ W	108 B_ W	109 A_ W	109 B_ W	110 B_ W
Napthalene	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Fluorene	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Dibenzothiophene	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Phenanthrene	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Anthracene	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Fluoranthene	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Chrysene	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Pyrene	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
benzo(b)fluoranthene	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
benzo(k)fluoranthene	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
benzo(e)pyrene	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
benzo(a)pyrene	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Perylene	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
indeno(1,2,3-cd)pyrene	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
dibenzo(a,h)anthracene	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
benzo(g,h,i)perylene	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Σύνολο	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Πίνακας 5.9: Συγκέντρωση Pah's στα υδατικά δείγματα

5.1.1.2.1 Αξιολόγηση ρύπανσης και οριακές τιμές

Η αξιολόγηση της ρύπανσης των υδάτων από ΡΑΗ γίνεται σύμφωνα με τα Πρότυπα Ποιότητας Περιβάλλοντος (ΠΠΠ) σύμφωνα με τις αποφάσεις:

- ΚΥΑ Η.Π. 51354/2641/Ε103/1909/2010 (ΦΕΚ Β 1909/8.12.2010)
- ΚΥΑ 20488/749/2010 (ΦΕΚ Β 749/31.05.2010).

Στον Πίνακα 5.10 παρατίθενται οι τιμές των επιτρεπόμενων συγκεντρώσεων πολυκυκλικων αρωματικών υδρογονανθράκων σε νερά. (Μονάδες µg/L)

Ονομασία ουσίας	ΕΜΣ ⁽¹⁾ - ΠΠΠ Εσωτερικά επιφανειακά ύδατα	ΕΜΣ-ΠΠΠ Λοιπά επιφανειακά ύδατα	ΜΕΣ ⁽²⁾ - ΠΠΠ Εσωτερικά επιφανειακά ύδατα	ΜΕΣ-ΠΠΠ Λοιπά επιφανειακά ύδατα	Οριακές τιμές εκπομπών	Δείγματα 07/2013
Ναφθαλένιο	2,4	1,2	Δ.Ε.	Δ.Ε.	50	0,0
Ανθρακένιο	0,1	0,1	0,4	0,4	1,5	0,0
Φθορανθένιο	0,1	0,1	1	1	1,5	0,0
Βενζο[b]φθορανθένιο	Σ= 0,003	Σ= 0,003	Δ.Ε.	Δ.Ε.	Σ= 0,5	0,0
Βενζο[k]φθορανθένιο						0,0
Βενζο[a]πυρένιο	0,05	0,05	0,1	0,1	1	0,0
Ινδενο[1,2,3-cd]πυρένιο	Σ= 0,002	Σ= 0,002	Δ.Ε.	Δ.Ε.	0,5	0,0
Βενζ[ghi]περυλένιο						0,0

Πίνακας 5.10: τιμές των επιτρεπόμενων συγκεντρώσεων πολυκυκλικων αρωματικών υδρογονανθράκων σε νερά

(1) ΕΜΣ: ετήσια μέση συγκέντρωση.

(2) ΜΕΣ: μέγιστη επιτρεπόμενη συγκέντρωση.

Δ.Ε.: Θεωρείται ότι οι τιμές ΕΜΣ-ΠΠΠ προστατεύουν έναντι βραχυπρόθεσμων αιχμών ρύπανσης σε συνεχείς απορρίψεις, καθώς είναι σημαντικά χαμηλότερες σε σχέση με τιμές που προκύπτουν με βάση την οξεία τοξικότητα.

5.1.1.3 Συγκέντρωση κ-αλκάνιων στα εδαφικά δείγματα

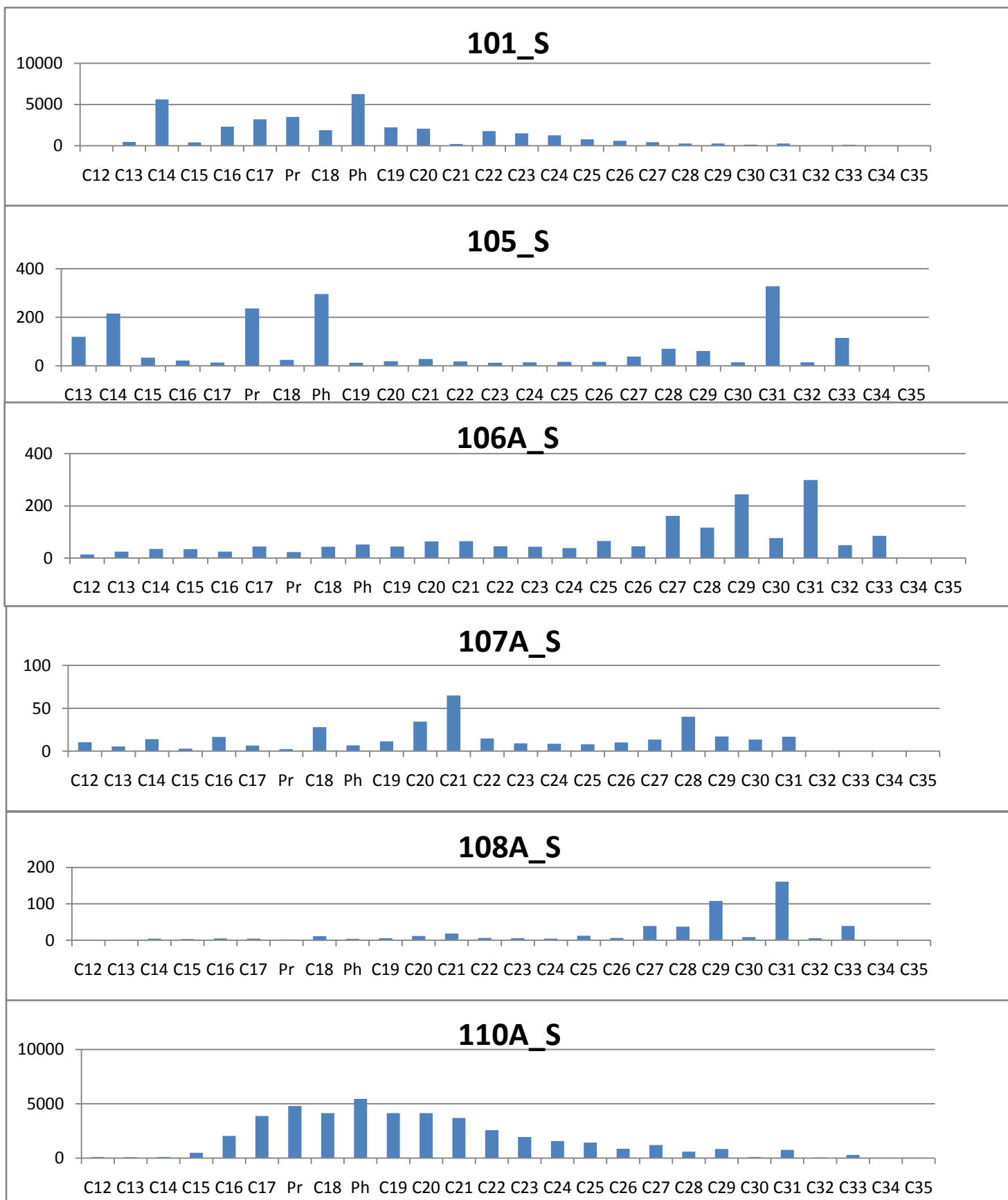
Σε κάθε δείγμα που συλλέχθηκε προσδιορίστηκαν τα κανονικά αλκάνια με αριθμό ατόμων από C₁₂ έως C₃₅ και τα ισοπρενοειδή πριστανίο και φυτάνιο οι οποίες παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.11.

Συγκέντρωση κ-αλκανίων στα εδαφικά δείγματα (ppb)	101_S	105_S	106A_S	107A_S	108A_S	110A_S
C12	3	61	14	10	0	112
C13	449	120	25	6	0	73
C14	5614	216	35	14	4	102
C15	419	34	34	3	3	498
C16	2317	22	24	17	5	2041
C17	3213	14	44	6	5	3879
Pr	3493	236	23	2	2	4797
C18	1893	25	43	28	11	4146
Ph	6277	296	52	7	4	5444
C19	2235	13	44	11	6	4134
C20	2076	19	64	34	12	4147
C21	217	28	65	65	18	3689
C22	1784	19	45	15	6	2566
C23	1497	13	44	9	5	1932
C24	1273	15	38	8	4	1571
C25	783	16	65	8	12	1428
C26	588	16	45	10	6	848
C27	439	38	161	13	39	1205
C28	282	70	116	40	37	584
C29	261	61	243	17	108	834
C30	132	15	76	13	9	99
C31	267	328	299	17	161	760
C32	54	15	49	0	5	70
C33	102	115	85	0	39	279
C34	0	0	0	0	0	0
C35	0	0	0	0	0	0
Total	35667	1805	1734	354	501	45236

Πίνακας 5.11: Συγκεντρώσεις κ-αλκανίων και ισοπρενοειδών στα εδαφικά δείγματα

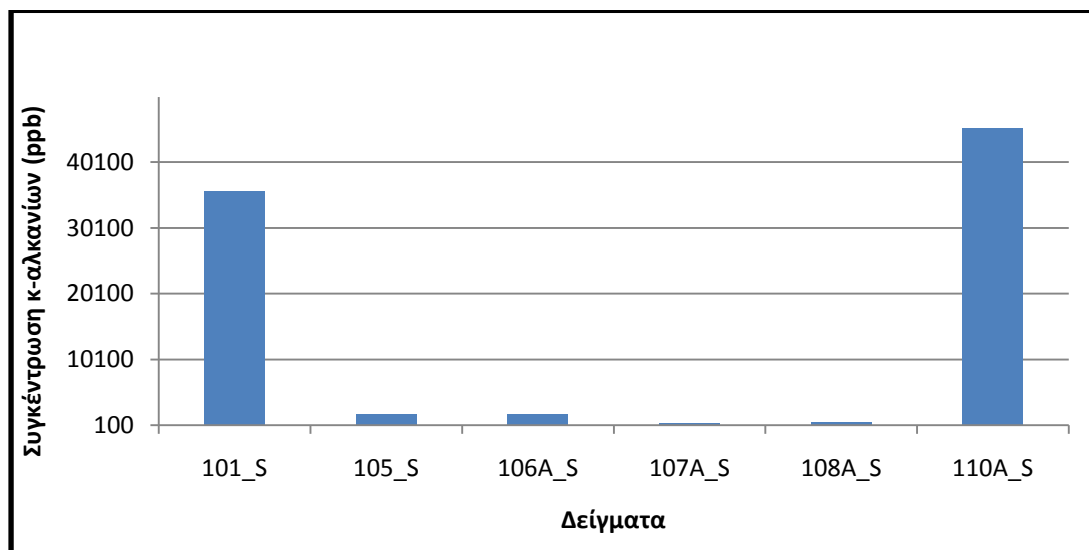
5.1.1.3.1 Συνολικά επίπεδα και κατανομή κ-αλκανίων στα εδαφικά δείγματα

Στο Πίνακα 5.12 δίνεται η κατανομή των κ-αλκανίων και ισοπρενοειδών σε κάθε εδαφικό δείγμα. Τα δείγματα παρουσιάζουν διαφοροποιήσεις στην κατανομή των αλκανίων. Στα δείγματα 105_S, 106A_S και 108A_S η μέγιστη συγκέντρωση αντιστοιχεί στο C₃₁, ενώ ταυτόχρονα το 106A_S και το 108A_S παρουσιάζουν παρόμοια κατανομή αλκανίων με μία ελαφριά αύξηση των συγκεντρώσεων από το C₂₅ και μετά. Το δείγμα 110A_S, που ήταν και το πιο ρυπασμένο με συνολική συγκέντρωση αλκανίων 45236 ppb, εμφανίζει ευκρινώς ρύπανση από πετρελαϊκό κλάσμα και συγκεκριμένα από μεσαίο κλάσμα πετρελαίου (ντίζελ) όπως υποδεικνύει η κατανομή των ανιχνευθέντων υδρογονανθράκων (C12-C30).



Πίνακας 5.12: Κατανομή των κ- αλκανίων ανά εδαφικό δείγμα

Οι συνολικές συγκεντρώσεις σε κανονικά αλκάνια στα δείγματα (Πίνακας 5.13) κυμαίνονται από 354 $\mu\text{g/Kg}$ (ppb) έως 45236 $\mu\text{g/Kg}$ (ppb). Η μεγαλύτερη συγκέντρωση, όπως προαναφέρθηκε προσδιορίστηκε στο δείγμα 110A_S και η μικρότερη στο 107A_S. Σε μη ρυπασμένες περιοχές οι συνολικές συγκεντρώσεις των αλειφατικών υδρογονανθράκων κυμαίνονται από sub- $\mu\text{g/g}$ μέχρι 10 $\mu\text{g/g}$ (ppm) (δηλαδή sub- ppb μέχρι 10.000 ppb).[11] Θαλάσσια ιζήματα πλούσια σε οργανικό υλικό μπορεί να περιέχουν συγκεντρώσεις υδρογονανθράκων βιογενούς προέλευσης μέχρι και 100 $\mu\text{g/g}$ (ppm) (δηλαδή 100.000 ppb) . Συγκεντρώσεις μεγαλύτερες των 100 $\mu\text{g/g}$ (ppm) (δηλαδή 100.000 ppb) αποτελούν σαφή απόδειξη πετρελαϊκής ρύπανσης. (Bouloubasi and Saliot, 1993/ Hatzianestis *et al.*,2000).[11] Οι συνολικές συγκεντρώσεις στα υπό μελέτη δείγματα της εργασίας αυτής δεν ξεπερνούν τα 100.000 ppb. Επομένως μόνο τα δείγματα 101_S και 110A_S εμφανίζουν μέτρια επίπεδα ρύπανσης από αλειφατικούς υδρογονάνθρακες.



Πίνακας 5.13: Συνολική συγκέντρωση κ-αλκανίων ανά εδαφικό δείγμα

5.1.1.3.2 Προέλευση και διαγνωστικοί δείκτες κ-αλκανίων

Για τον προσδιορισμό της προέλευσης των κ-αλκανίων στα δείγματα χρησιμοποιήθηκαν οι διαγνωστικοί δείκτες UCM, CPI και οι λόγοι Pr/Ph, C17/Pr και C18/Ph. Στον Πίνακα 5.14 φαίνονται οι παραπάνω δείκτες και οι τιμές τους σε κάθε δείγμα.

❖ Ο δείκτης UCM

Η ύπαρξη του δείκτη αυτού σε μεγάλο ποσοστό, όπως προαναφέρθηκε, θεωρείται ως ένδειξη παρουσίας υπολλειμάτων πετρελαιοειδών.[11] Παρατηρείτε ότι τα δείγματα

101_S, 105_S, 106A_S και 110A_S που εμφανίζουν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις σε κανονικά ακλάνια, εμφανίζουν και υψηλό UCM.

	Δείκτες					
Δείγμα	Συνολική Συγκέντρωση Κ-Αλκανίων (μg/kg)	UCM	Pr/Ph	CPI	C17/Pr	C18/Ph
101_S	35667	Πολύ υψηλό	0,55	1,71	0,92	0,3
105_S	1805	Πολύ υψηλό	0,84	2,71	0,06	0,08
106A_S	1737	Υψηλό	0,44	1,98	1,92	0,82
107A_S	354	Χαμηλό	0,34	0,71	2,75	4,17
108A_S	501	Χαμηλό	0,50	3,64	2,71	2,94
110A_S	45236	Πολύ υψηλό	0,88	2,53	0,81	0,76

Πίνακας 5.14: Διαγνωστικοί δείκτες προέλευσης κ-αλκανίων

❖ Ο δείκτης Pr/Ph

Στον κόλπο της Σούδας οι τιμές του λόγου κυμαίνονται από 0,34 έως 0,88. Οι τιμές κάτω του 0,8 εκφράζουν μη οξειδωτικό και συχνά υψηλής αλμυρότητας περιβάλλον απόθεσης. Οι τιμές 0,84 και 0,88 που εμφάνισαν τα δείγματα 105_S και 110A_S αντίστοιχα, εκφράζουν θαλάσσιο περιβάλλον απόθεσης.

❖ Ο δείκτης CPI

Στα εδαφικά δείγματα της παρούσας μελέτης, οι τιμές του δείκτη CPI, κυμαίνονται μεταξύ 0,71 – 2,71. Οι τιμές αυτές είναι μικρότερες από αυτές που υποδηλώνουν οργανική ύλη από χερσαία ανώτερα φυτά (CPI>4-5) (Saliot *et al.*, 1988) και αντικατοπτρίζουν πιθανότατα, την προέλευση από πετρελαϊκές πηγές.

❖ Οι δείκτες C₁₇/Pr και C₁₈/Ph

Παρατηρείται ότι τα δείγματα με έντονη παρουσία UCM (101_S, 105_S και 110A_S), εμφανίζουν πολύ χαμηλές τιμές C₁₇/Pr, (μικρότερες του 1,5). Ανάλογη συμπεριφορά εμφανίζει και ο λόγος C₁₈/Ph. Οι τιμές αυτές υποδηλώνουν την ύπαρξη βιοαποδομημένου πετρελαίου. Τα δείγματα 106A_S, 107A_S και 108A_S εμφανίζουν τιμές κοντά στο 2 για τον λόγο C₁₇/Pr, ενώ τιμή κοντά στο 2 για τον λόγο C₁₈/Ph εμφανίζει μόνο το δείγμα 108A_S. Στα δείγματα αυτά πιθανολογείται η ύπαρξη φρέσκων πετρελαϊκών κλασμάτων. Τέλος, παρατηρήθηκε ότι τα δείγματα 105_S, 106A_S και 108A_S εμφάνισαν υψηλές τιμές των C₂₁ – C₃₃.

5.1.1.4 Συγκεντρώσεις κ-αλκανίων στα υδατικά δείγματα

Από τον Πίνακα 5.15 παρατηρείται ότι τα υδατικά δείγματα που αναλύθηκαν παρουσίασαν πολύ μικρές έως και μη ανιχνεύσιμες συγκεντρώσεων σε αλκάνια (0 ppb- 31,5 ppb). Τα επίπεδα ρύπανσης θεωρούνται πολύ χαμηλά για να αφιολογηθούν ως προς την προέλευση τους.

Συγκέντρωση κ-αλκανίων στο νερό (ppb)	100A_ W	100B_ W	106B_ W	107B_ W	108B_ W	109A_ W	109B_ W	110B_ W
C12	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C13	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C14	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C15	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C16	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C17	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Pr	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C18	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,6
Ph	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3
C19	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,4
C20	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3	0,6	0,7
C21	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,6	1,5	3,0
C22	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,5	0,4	0,7
C23	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,7	0,5	1,0
C24	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,2	0,8	1,4
C25	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,5	1,0	1,7
C26	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,4	0,9	1,7
C27	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,5	1,2	5,2
C28	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,5	1,9	12,7
C29	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,2	0,8	1,8
C30	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,5	0,4	0,4
C31	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	0,3	0,0
C32	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3	0,2	0,0
C33	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C34	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C35	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Σύνολο	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	12,2	10,6	31,5

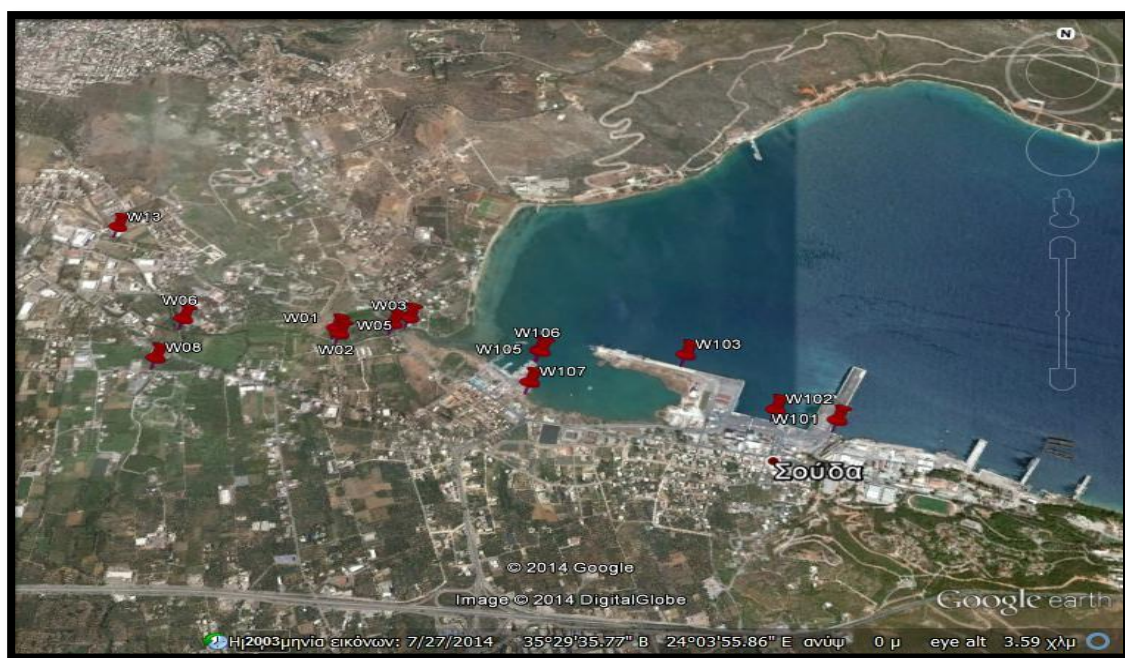
Πίνακας 5.15: Συγκέντρωση κ-αλκανίων στα υδατικά δείγματα

5.2 Δειγματοληψία Απριλίου 2014

Τον Απρίλιο του 2014 συλλέχθηκαν υδατικά δείγματα από την ευρύτερη περιοχή του κόλπου της Σούδας και από την περιοχή του ποταμού Μορώνη (Εικόνα 5.3), με σκοπό να αξιολογηθεί η ρύπανση από πετρελαιοειδή στην περιοχή. Στον Πίνακα 5.16 παρατίθενται οι συντεταγμένες του σημείου δειγματοληψίας κάθε δείγματος. Στα δείγματα αυτά προσδιορίστηκε η συγκέντρωση των συνολικών πετρελαϊκών υδρογονανθράκων (TPH) σύμφωνα με την τροποποιημένη μέθοδο DIN ISO 9377-2:2000.

Κωδικός	Συντεταγμένες	Τοποθεσία
W_01M	35°29'33,14" N	Ποταμός Μ., Σούδα, Χανιά
	24°03'18,68" E	
W_02M	35°29'32,17" N	Ποταμός Μ., Σούδα, Χανιά
	24°03'19,35" E	
W_03M	35°29'34,47" N	Ποταμός Μ., Σούδα, Χανιά
	24°03'27,33" E	
W_05M	35°29'35,77" N	Ποταμός Μ., Σούδα, Χανιά
	24°03'29,67" E	
W_06M	35°29'33,61" N	Ποταμός Μ., Σούδα, Χανιά
	24°02'54,71" E	
W_08M	35°29'26,31" N	Ποταμός Μ., Σούδα, Χανιά
	24°02'52,16" E	
W_13M	35°29'50,72" N	Ποταμός Μ., Σούδα, Χανιά
	24°02'39,91" E	
W_101S	35°29'20,83" N	Κόλπος Σούδας, Χανιά
	24°04'36,02" E	
W_102S	35°29'22,14" N	Κόλπος Σούδας, Χανιά
	24°04'26,86" E	
W_103S	35°29'31,14" N	Κόλπος Σούδας, Χανιά
	24°04'13,13" E	
W-105S	35°29'30,79" N	Κόλπος Σούδας, Χανιά
	24°03'50,59" E	
W_106S	35°29'30,66" N	Κόλπος Σούδας, Χανιά
	24°03'50,83" E	
W_107S	35°29'25,08" N	Κόλπος Σούδας, Χανιά
	24°04'49,63" E	

Πίνακας 5.16: Συντεταγμένες σημείων δειγματοληψίας



Εικόνα 5.3: Σημεία δειγματοληψίας 2014

5.2.1 Αποτελέσματα

Στον Πίνακα 5.17 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι τιμές των συγκεντρώσεων των δειγμάτων σε ΤΡΗ, εκφρασμένες σε ppm.

ΔΕΙΓΜΑ	ΤΡΗ in H ₂ O(ppm)
W01M	0,16
W02M	0,13
W03M	0,17
W05M	0,21
W06M	0,21
W08M	-
W13M	0,14
W101S	0,16
W102S	0,18
W103S	0,15
W104S	0,16
W105S	0,17
W106S	N.D.
W107S	0,36

Πίνακας 5.17: Συγκεντρώσεις των δειγμάτων σε ΤΡΗ

5.2.2 Σύγκριση αποτελεσμάτων ΤΡΗ 2014-2012

Την περίοδο Ιούνιος – Αύγουστος 2012 στα πλαίσια του Ευρωπαϊκού Προγράμματος LIFE+ PROTEAS, “Πρωτόκολλο για εκπομπές και σενάρια ατυχημάτων κατά την τροφοδοσία και δίκινηση καυσίμων και πετροχημικών προϊόντων” του Πολυτεχνείου Κρήτης [42], πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία υδατικών δειγμάτων στην ίδια περιοχή και

ακριβώς στα ίδια σημεία με αυτά του 2014 (Εικόνα 5.3), με σκοπό την εργαστηριακή ανάλυση τους για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων πετρελαϊκών ενώσεων.

Για τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό TPH το 2012 χρησιμοποιήθηκε η τροποποιημένη μέθοδος **TNRCC METHOD 1005**. Η μέθοδος αυτή είναι σχεδιασμένη για να προσδιορίζει συνολικές συγκεντρώσεις πετρελαϊκών υδρογονανθράκων (Total Petroleum Hydrocarbons)(TPH) σε εδαφικά και υδατικά δείγματα χρησιμοποιώντας αέρια χρωματογραφία. Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή 35 ml υδατικού δείγματος εκχυλίζονται σε 3 ml κ-πεντανίου με ανάδευση τους για 5 λεπτά σε φιαλίδιο των 40 ml με θειϊκό νάτριο. Η οργανική φάση συλλέγεται, ξηραίνεται και αναλύεται σε αέριο χρωματογράφο βαθμονομημένο με πρότυπα δείγματα diesel.

Στον Πίνακα 5.18 φαίνονται οι τιμές των συγκεντρώσεων TPH στο νερό για τα δείγματα του 2014 και του 2012. Στη συνέχεια γίνεται σύγκριση των αποτελεσμάτων των δύο αυτών δειγματοληψιών με στόχο να διερευνηθεί η εξέλιξη της ρύπανσης από πετρελαιοειδή στην περιοχή.

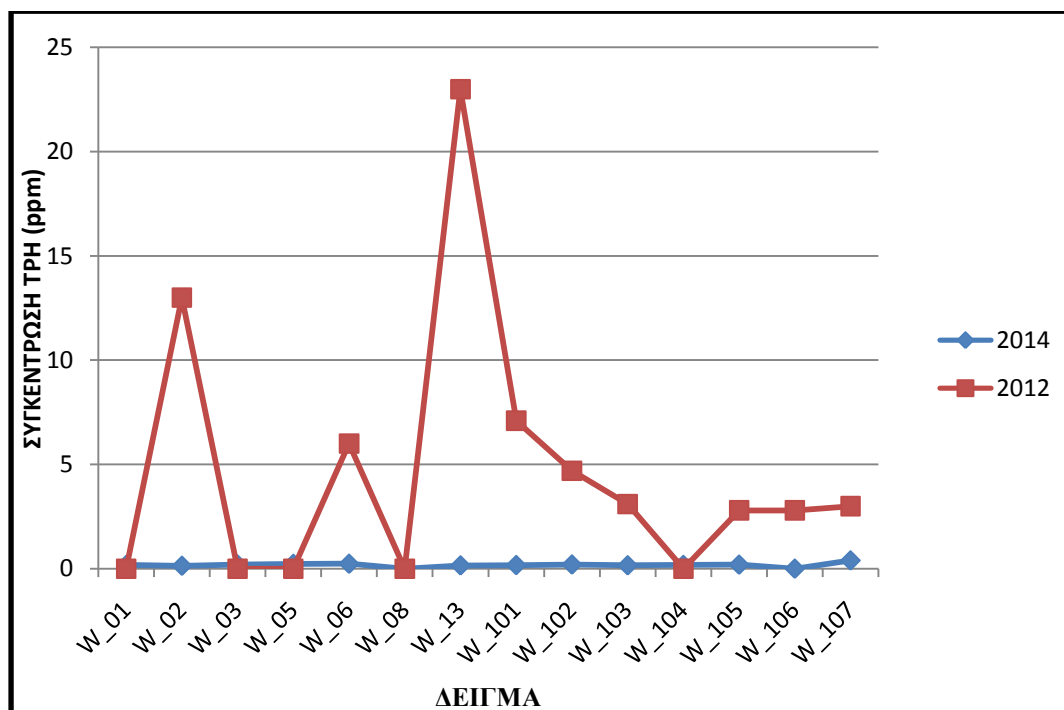
Σύμφωνα με την ΔΥ/22374/91 (ΦΕΚ 82Β/10-2-1994) το όριο διάθεσης υγρών αποβλήτων σε κάποιους υδάτινους αποδέκτες (Λίμνες Αγ. Βασιλείου και Βόλβης, Γαλλικός Ποταμός), που προβλέπεται για τους υδρογονάνθρακες-ορυκτέλαια είναι 5 mg/L (ppm).

ΕΤΟΣ	2014	2012
ΔΕΙΓΜΑ	TPH_in_H2O(ppm)	TPH_in_H2O(ppm)
W01M	0,16	N.D.
W02M	0,13	13
W03M	0,17	N.D.
W05M	0,21	N.D.
W06M	0,21	6
W08M	-	N.D.
W13M	0,14	23
W101S	0,16	7,1
W102S	0,18	4,7
W103S	0,15	3,1
W104S	0,16	-
W105S	0,17	2,8
W106S	N.D.	2,8
W107M	0,36	3

Πίνακας 5.18: Συγκεντρώσεις TPH στα δείγματα το 2014 και το 2012

Επισημαίνεται ότι η περιοχή από την οποία είχε συλλεγεί το δείγμα W_08 ήταν ξερή οπότε δεν πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία το 2014. Επίσης το 2012 δεν είχε συλλεγθεί

το δείγμα W_104. Ενδεικτικά στο Παράρτημα παρατίθεται το χρωματογράφημα του δείγματος W06 που αναλύθηκε τον Απρίλιο του 2014.(Εικόνα Π2)



Πίνακας 5.19: Συγκέντρωση TPH σε ppm στα δείγματα το 2012 και το 2014

Παρατηρείται ότι το 2012, αν εξαιρεθούν τα δείγματα 01, 03, 05 και 08, οι τιμές των συγκεντρώσεων σε TPH κυμαίνονται από 2,8 έως 23 ppm. Στα δείγματα 02, 06, 13 και 101 οι συγκεντρώσεις σε TPH ξεπερνούν το επιτρεπόμενο όριο ρύπανσης των 5 ppm που ορίζει η ΔΥ/22374/91 (ΦΕΚ 82B/10-2-1994). Σε αντίθεση με τα αποτελέσματα αυτά, οι συγκεντρώσεις TPH στις μετρήσεις του 2014 είναι πολύ χαμηλότερες και βρίσκονται μόλις μερικά εκατοστά πάνω από το όριο ανίχνευσης των 0,1 ppm που ορίζει η μέθοδος ανάλυσης που χρησιμοποιήθηκε. Οι αυξημένες τιμές των συγκεντρώσεων των δειγμάτων του 2012 πιθανόν να οφείλονται σε κάποιο επεισόδιο ρύπανσης το οποίο συνέβη στην περιοχή την περίοδο της δειγματοληψίας.

5.2 Δειγματοληψία 2012

Την περίοδο Ιούνιος – Αύγουστος 2012, στα πλαίσια του Ευρωπαϊκού **Προγράμματος LIFE+ PROTEAS**, “Πρωτόκολλο για εκπομπές και σενάρια ατυχημάτων κατά την τροφοδοσία και δίκινηση καυσίμων και πετροχημικών προϊόντων” του Πολυτεχνείου Κρήτης [42], είχε πραγματοποιηθεί δειγματοληψία υδατικών και εδαφικών δειγμάτων, στα ίδια ακριβώς σημεία με αυτά του 2014, από την περιοχή του κόλπου της Σούδας και του

ποταμού Μορώνη (Πίνακας 5.16). Σκοπός της εργαστηριακής ανάλυση τους ήταν η εύρεση συγκεντρώσεων επικίνδυνων πετρελαϊκών ουσιών. Η ανάλυση των δειγμάτων αυτών πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Ανάλυσης Πυρήνων και Υπόγειων Ταμιευτήρων του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις για τον εντοπισμό πετρελαϊκών ουσιών που ανήκουν στις κατηγορίες: Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες (PAHs), Κ-ακλάνια, Πτητικές αρωματικές ενώσεις.

Από την κατηγορία των πτητικών αρωματικών ενώσεων επιλέχθηκαν οι χημικές ουσίες Βενζόλιο, Τολουόλιο, Αιθυλοβενζόλιο, (π+ο)Ξυλόλιο (BTEX). Στο κεφάλαιο αυτό θα γίνει σχολιασμός των αποτελεσμάτων της μελέτης του 2012.

5.3.1 Συγκεντρώσεις PAH's στα ιζήματα

Στον Πίνακα 5.20 φαίνονται τα αποτελέσματα των αναλύσεων του 2012 για τον προσδιορισμό πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων στα εδαφικά δείγματα S02M και S08M.

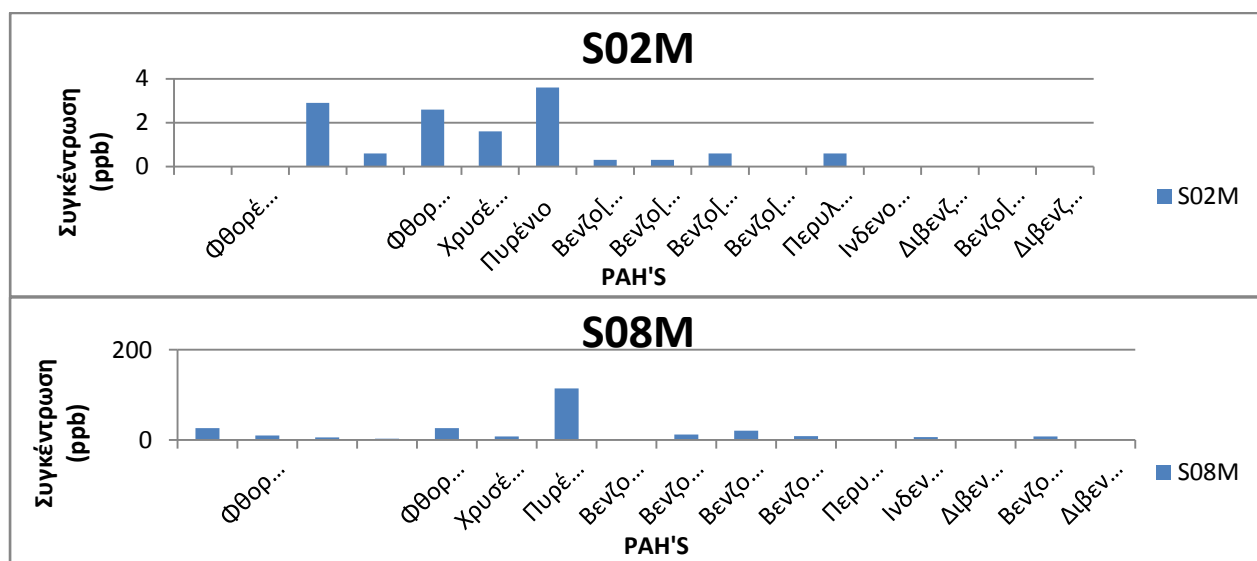
Στερεά δείγματα-Συγκεντρώσεις (ppb)		
PAH	S02M	S08M
Ναφθαλένιο	0	26,3
Φθορένιο	0	9,7
Φαινανθρένιο	2,9	5,7
ανθρακένιο	0,6	2,7
Φθορανθένιο	2,6	26,3
Χρυσένιο	1,6	7,7
Πυρένιο	3,6	114,2
Βενζο[β]φλουορανθένιο	0,3	2,3
Βενζο[κ]φλουορανθένιο	0,3	12,3
Βενζο[ε]πυρένιο	0,6	20,3
Βενζο[α]πυρένιο	0	8,3
Περυλένιο	0,6	2,3
Ινδενο[1,2,3-γδ]πυρένιο	0	6,3
Διβενζο[α,η]ανθρακένιο	0	0
Βενζο[ζ,η,θ]περυλένιο	0	7,7
Διβενζοθιοφαίνιο*	0	0
ΣΥΝΟΛΟ	13,3	252

Πίνακας 5.20: Συγκεντρώσεις PAH's στα ιζήματα

5.3.1.1 Συνολικά επίπεδα και κατανομή

Το δείγμα S02M εμφάνισε συνολική συγκέντρωση σε PAH's 13,3 ppb ενώ το δείγμα S08M 252 ppb.

Σύμφωνα με την κατάταξη κατα Benlanchen et al., 1997, για τα επίπεδα της ρύπανσης από υδρογονάνθρακες, διαπιστώνεται ότι το δείγμα S08M θεωρείται ελαφρώς ρυπασμένο, ενώ το δείγμα S02M ελάχιστα ρυπασμένο. Στα ραβδογράμματα του Πίνακα 5.21⁴ απεικονίζεται η κατανομή των PAH's στα δύο δείγματα.



Πίνακας 5.21Α: κατανομή των PAH's ιζήματα

Από τα παραπάνω ραβδογράμματα παρατηρείται ότι το πυρένιο είναι αυτό που εμφανίζει την υψηλότερη συγκέντρωση και στα δύο δείγματα. Επίσης στο δείγμα S08M εμφανίζουν σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις το ναφθαλένιο, το φθορανθένιο και το Βενζο[ε]πυρένιο.

5.3.1.2 Προέλευση και διαγνωστικοί δείκτες PAH's

Στον Πίνακα 5.21Β που ακολουθεί παρουσιάζονται οι τιμές των διαγνωστικών δεικτών των δύο εδαφικών δειγμάτων.

ΔΕΙΚΤΕΣ	ΔΕΙΓΜΑΤΑ	
	S02M	S08M
Ph/An	4,83	2,11
Fl/Py	0,72	0,23
LMW	3,50	44,40
HMW	9,60	207,70
LMW/HMM	0,36	0,21
Flu / (Flu + Py)	0,42	0,19

Πίνακας 5.21Β: διαγνωστικοί δείκτες προέλευσης PAH's

❖ Δείκτης Phenanthrene / Anthracene (Ph / An)

Παρατηρείται ότι και τα δύο δείγματα εμφανίζουν τιμή <10 , δηλαδή έχουν PAHs πυρογενούς προέλευσης.

❖ Δείκτης Fluoranthene / Pyrene (Flu / Py)

Παρατηρείται ότι και στα δύο δείγματα η τιμή του δείκτη Fluoranthene / Pyrene είναι μικρότερη της μονάδας. Δηλαδή η πηγή των PAH's είναι πετρελαϊκής προέλευσης.

❖ Δείκτης LMW/HMW

Και τα δύο δείγματα εμφάνισαν τιμή για τον διαγνωστικό δείκτη LMW/HMW, ο οποίος και στις δύο περιπτώσεις παίρνει τιμές μικρότερες του 1. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι τα PAH's των δειγμάτων αυτών είναι πυρογενούς προέλευσης.

❖ Δείκτης Flu / (Flu + Py)

Η τιμή του λόγου Flu / (Flu + Py) για το δείγμα S02M είναι μεγαλύτερη του 0,4, ενώ για το δείγματα S08M, είναι μικρότερη του 0,4. Άρα το δείγμα S02M έμφανίζει PAH's πυρογενούς προέλευσης ενώ το S08M πετρελαϊκής.

5.3.2 Συγκεντρώσεις κ-αλκάνιων στα εδαφικά δείγματα

Στον Πίνακα 5.22 που ακολουθεί φαινονται οι τιμές των συγκεντρώσεων των κ-αλκανίων στα εδαφικά δείγματα που συλλέγηκαν το 2012 από την περιοχή του ποταμού Μορώνη.

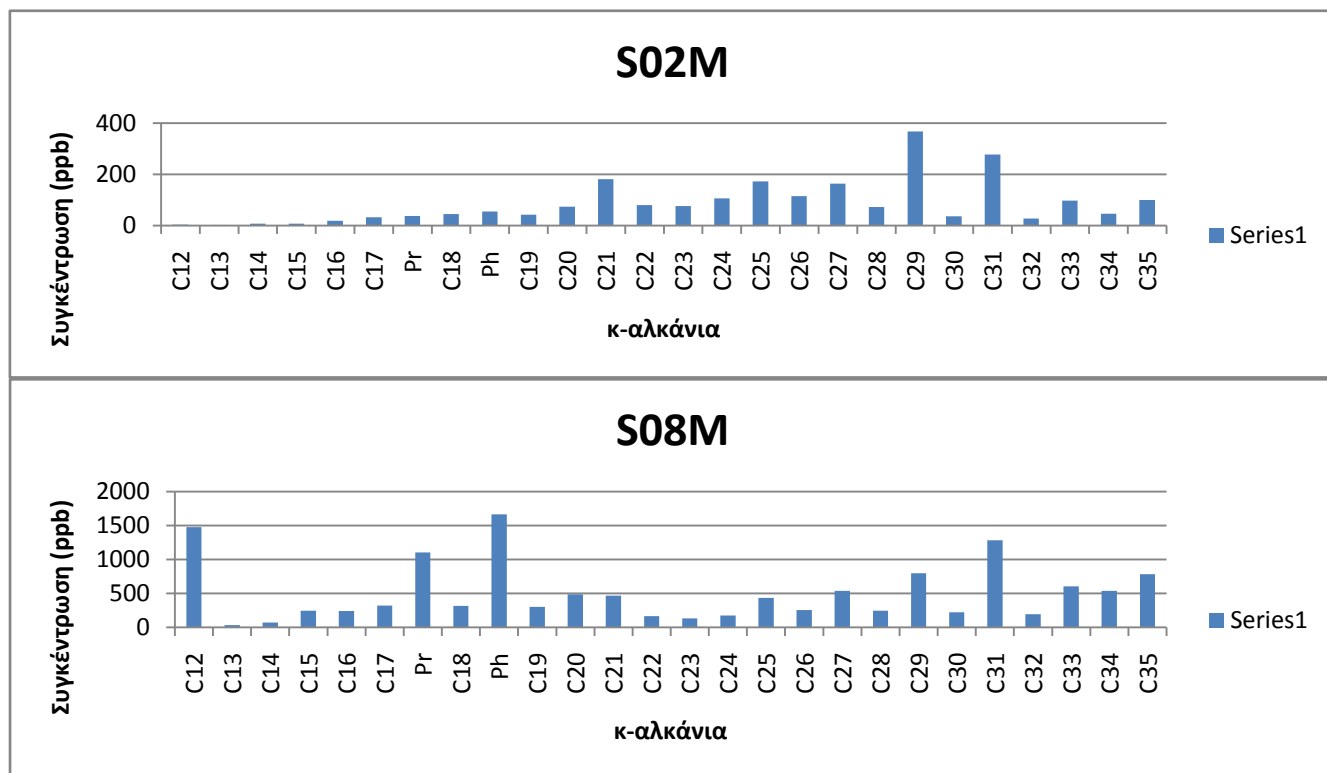
Στερεά δείγματα- Συγκεντρώσεις (ppb)		
κ- αλκάνια	S02M	S08M
C12	4	1477
C13	3	32
C14	7	69
C15	8	245
C16	19	242
C17	33	322
Pr	38	1103
C18	45	315
Ph	55	1665
C19	42	303
C20	74	485
C21	181	468

Κ-αλκάνια	S02M	S08M
C22	80	164
C23	76	131
C24	106	175
C25	172	432
C26	115	255
C27	164	538
C28	72	243
C29	368	795
C30	36	220
C31	277	1284
C32	28	192
C33	98	603
C34	46	540
C35	100	782
Σύνολο	2246	13081

Πίνακας 5.22: Συγκεντρώσεις κ-αλκανίων και ισοπρενοειδών

5.3.2.1 Συνολικά επίπεδα και κατανομή

Το δείγμα S02M εμφανίζει συνολική συγκέντρωση κανονικών αλκανίων 2246 ppb ενώ το S08M εμφανίζει αισθητά υψηλότερη συγκέντρωση της τάξεως των 13081 ppb. Στα διαγράμματα του Πίνακα 5.23 φαίνονται οι κατανομές των κ-αλκανίων σε κάθε δείγμα.



Πίνακας 5.23 : Οι κατανομές των κ-αλκανίων στα εδαφικά δείγματα

5.3.2.2. Προέλευση και διαγνωστικοί δείκτες

Στον Πίνακα 5.24 που ακολουθεί δίνονται οι τιμές των διαγνωστικών δεικτών που προέκυψαν για τα δείγματα S02M και S08M.

Δείγμα	Συνολική συγκέντρωση αλκανίων(ppb)	UCM	17/Pr	18/Ph	Pr/Ph	CPI
S02M	2246	χαμηλό	0,87	0,82	0,69	3,02
S08M	13081	υψηλό	0,29	0,19	0,66	2,25

Πίνακας 5.24: διαγνωστικοί δείκτες

❖ Ο δείκτης UCM

Η ύπαρξη του δείκτη αυτού σε μεγάλο ποσοστό, όπως προαναφέρθηκε, αποτελεί ένδειξη παρουσίας υπολλειμάτων πετρελαιοειδών. Από τον παραπάνω πίνακα φαίνεται ότι μόνο το δείγμα S08M εμφανίζει υψηλό UCM, αφού εμφανίζει και υψηλότερη συγκεντρώση σε κανονικά ακλάνια.

❖ Ο δείκτης Pr/Ph

Οι τιμές του λόγου στα υπό μελέτη δείγματα είναι 0,69 και 0,66. Και οι δύο αυτές τιμές είναι μικρότερες του 0,8 συνεπώς εκφράζουν μη οξειδωτικό και συχνά υψηλής αλμυρότητας περιβάλλον απόθεσης.

❖ Ο δείκτης CPI

Στα υπό ανάλυση δείγματα, ο δείκτης CPI λαμβάνει τις τιμές 3,02 και 2,25. Οι τιμές αυτές είναι μικρότερες από αυτές που υποδηλώνουν εισροές από χερσαία ανώτερα φυτά ($CPI > 4-5$) (Salot *et al.*, 1988) και αντικατοπτρίζουν πιθανότατα, ότι οι ενώσεις προέρχονται από πετρελαϊκές πηγές.

❖ Οι δείκτες C_{17}/Pr και C_{18}/Ph

Οι τιμές που λαμβάνουν οι δείκτες C_{17}/Pr και C_{18}/Ph στα υπό ανάλυση δείγματα, είναι πολύ μικρότερες της μονάδας, συνεπώς σηματοδοτείται η ύπαρξη βιοαποδομημένου πετρελαίου.

5.3.3 Συγκεντρώσεις κ-αλκάνιων στα υδατικά δείγματα

Στον Πίνακα 5.25 που ακολουθεί φαινονται οι τιμές των συγκεντρώσεων των κ-αλκάνιων στα υδατικά δείγματα που συλλέγηκαν το 2012 από την περιοχή του κόλπου της Σούδας και του ποταμού Μορώνη.

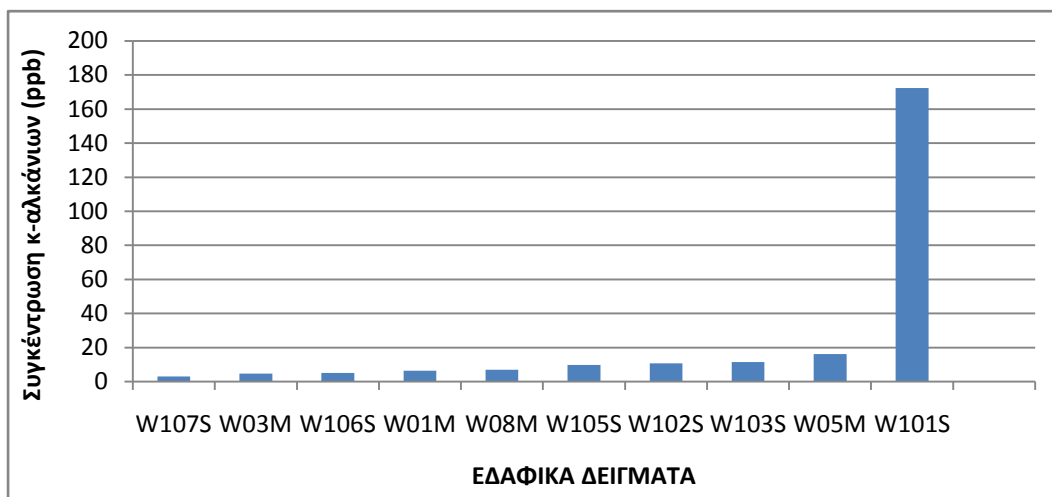
κ- Αλκάν ια	Υδατικά Δείγματα _ Συγκεντρώσεις (ppb)											
	W01 M	W03 M	W05 M	W06 M	W08 M	W13 M	W101 S	W102 S	W103 S	W105 S	W106 S	W107 S
C12	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C13	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C14	0,1	0,1	0,2	0,1	0,0	0,6	1,5	0,2	0,3	0,3	0,1	0,1
C15	0,1	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1	8,5	0,3	0,1	0,3	0,1	0,0
C16	0,3	0,3	0,4	0,5	0,4	0,4	16,0	1,3	0,6	0,8	0,2	0,1
C17	0,2	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	20,0	0,9	0,2	0,3	0,1	0,1
Pr	0,1	0,0	0,0	0,2	0,3	0,1	11,6	0,9	0,1	0,6	0,1	0,0
C18	0,5	0,4	0,4	0,5	0,6	0,6	21,4	1,5	0,5	0,5	0,2	0,1
Ph	0,1	0,1	0,1	0,2	0,4	0,1	12,7	0,8	0,2	0,6	0,1	0,0
C19	0,1	0,0	0,1	0,2	0,1	0,2	17,1	1,0	0,2	0,3	0,1	0,0

C20	0,4	0,3	0,4	0,4	0,4	0,6	16,3	0,8	0,3	0,5	0,2	0,1
C21	0,4	2,2	3,0	2,6	2,6	2,6	13,9	2,5	2,6	3,4	2,6	0,7
C22	0,3	0,2	0,4	1,4	0,4	1,5	11,0	0,3	0,3	0,4	0,1	0,1
C23	0,2	0,1	0,5	1,9	0,1	1,5	7,7	0,2	0,4	0,2	0,1	0,1
C24	0,4	0,1	1,2	2,5	0,1	1,3	5,9	0,1	0,5	0,2	0,1	0,2
C25	0,5	0,1	1,3	2,4	0,2	0,8	3,6	0,1	0,6	0,2	0,1	0,2
C26	0,5	0,1	1,6	1,8	0,3	0,6	2,1	0,0	0,7	0,2	0,1	0,2
C27	0,6	0,1	2,0	1,2	0,2	0,3	1,1	0,0	0,6	0,2	0,1	0,2
C28	0,4	0,2	1,5	0,9	0,3	0,2	0,5	0,0	0,8	0,3	0,2	0,2
C29	0,4	0,1	1,1	0,8	0,3	0,2	0,3	0,0	0,5	0,2	0,2	0,2
C30	0,3	0,1	0,8	0,5	0,2	0,1	0,7	0,0	0,5	0,1	0,1	0,1
C31	0,2	0,1	0,5	0,4	0,2	0,0	0,0	0,0	0,9	0,2	0,2	0,2
C32	0,2	0,0	0,4	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,7	0,0	0,0	0,0
C33	0,0	0,0	0,2	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3	0,0	0,0	0,0
C34	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C35	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Σύνολο												
ο	6,4	4,7	16,1	19,2	7,0	12,1	172,3	10,9	11,7	9,8	5,1	3,1

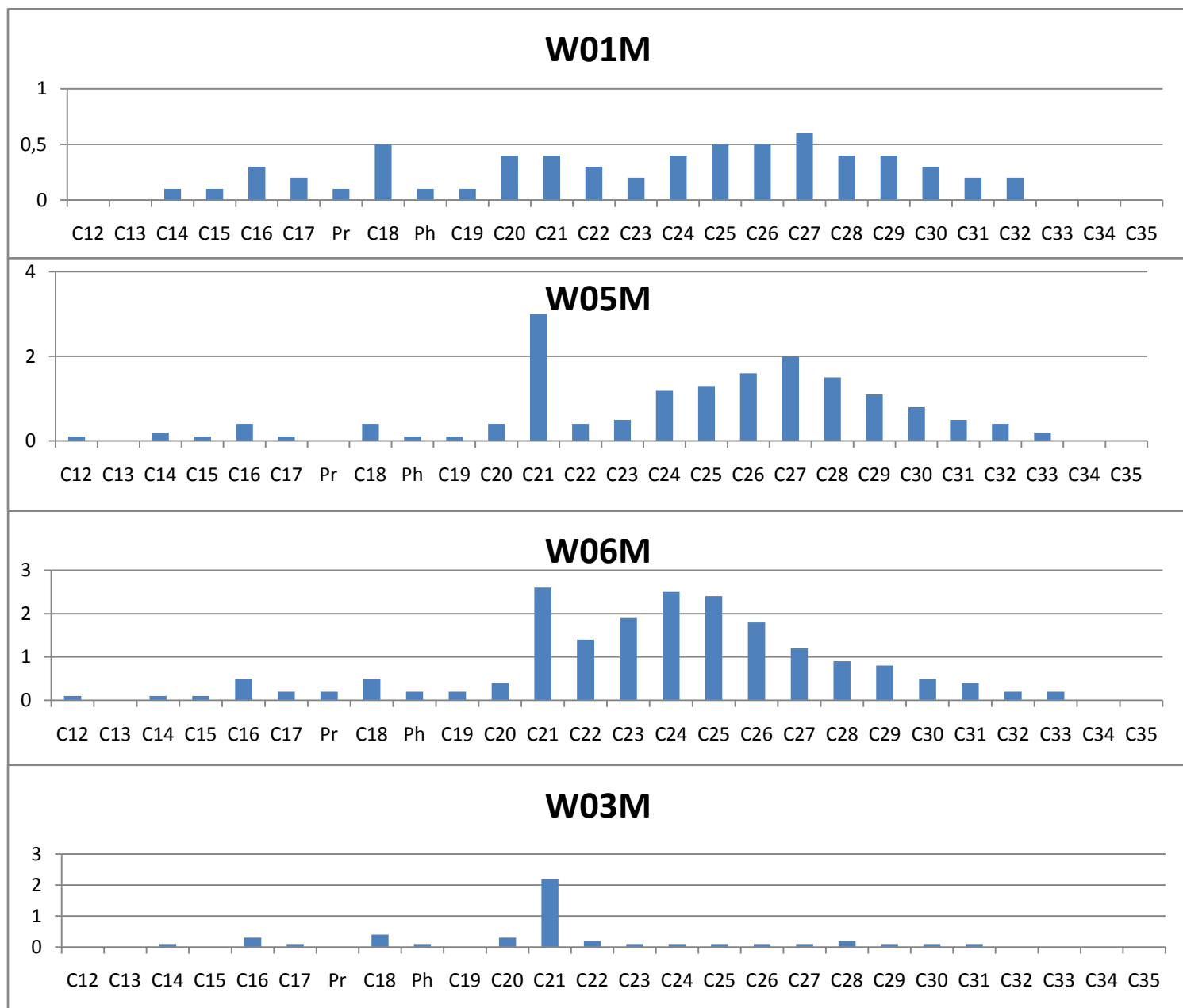
Πίνακας 5.25: Συγκεντρώσεις κ- αλκανίων και ισοπρενοειδών στα υδατικά δείγματα

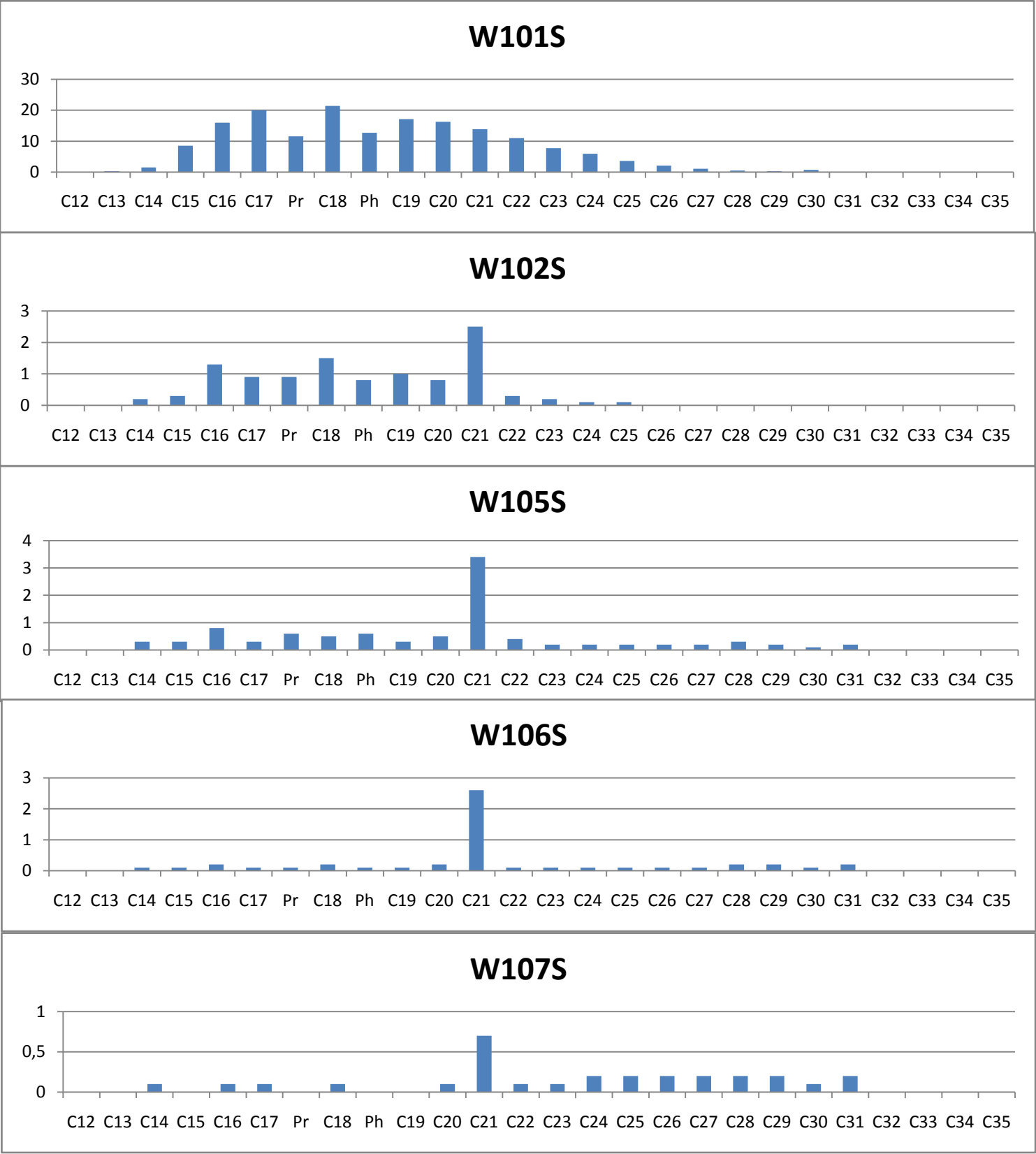
5.3.3.1 Συνολικά επίπεδα και κατανομή κ-αλκανίων στα υδατικά δείγματα

Σύμφωνα με τις συνολικές συγκεντρώσεις των κανονικών αλκανίων στα υδατικά δείγματα (Πίνακας 5.26), παρατηρείται ότι όλα τα δείγματα εμφανίζουν συγκεντρώσεις υδρογονανθράκων χαμηλότερες από 20 ppb. Εξαίρεση αποτελεί το δείγμα W101S, το οποίο εμφάνισε υψηλότερη συνολική συγκέντρωση αλκανίων με τιμή 172,3 ppb. Επίσης, στο δείγμα αυτο, από τις κατανομές των αλκανίων στα δείγματα (Πίνακας 5.27), ανιχνεύεται ευκρινώς ρύπανση από πετρελαϊκό κλάσμα και συγκεκριμένα από μεσαίο ντίζελ όπως υποδεικνύει η κατανομή των ανιχνευθέντων υδρογονανθράκων (C12-C30). Χαμηλότερη συνολική συγκέντρωση εμφάνισε το δείγμα W107S (3,1 ppb). Αξίζει επίσης να σημειωθεί ότι σχεδόν σε όλα τα δείγματα (εκτός το 01 και το 101) η μέγιστη συγκέντρωση αντιστοιχεί πάντα στο C₂₁. Γενικά, οι μονοί υδρογονάνθρακες από C₂₁ – C₃₃ προέρχονται από βιογενή σχηματισμό. (Bouloubasi and Saliot, 1993, Hatzianestis *et al.*, 2000).



Πίνακας 5.26: Συνολικές συγκεντρώσεις κ-αλκανίων στα υδατικά δείγματα





Πίνακας 5.27: Προφίλ κ-αλκανίων στα υδατικά δείγματα

5.5.3.2 Προέλευση και διαγνωστικοί δείκτες κ-αλκανίων

Όσο αφορά την προέλευση των κ-Αλκανίων στα υδατικά δείγματα, γίνεται αξιολόγηση των υδρογονανθράκων εξετάζοντας το σύνολο των κανονικών αλκανίων, τον διαγνωστικό δείκτη UCM (unresolved complex mixture), δηλαδή το μη διαχωρισμένο κλάσμα, τον λόγο Pr/Ph (φυτάνιο/πρυστάνιο) και τους λόγους C_{17} /πριστάνιο (C_{17}/Pr) και C_{18} /φυτάνιο (C_{18}/Ph). Στον Πίνακα 5.28 παρατίθενται οι τιμές των παραπάνω παραμέτρων για κάθε υδατικό δείγμα.

	ΔΕΙΚΤΕΣ					
ΔΕΙΓΜΑ	Συνολική συγκέντρωση κ-αλκανίων (ppb)	UCM	CPI	Pr/Ph	C_{17}/Pr	C_{18}/Ph
W01M	6,4	-	1,3	1	2	5
W03M	4,7	-	1	0	-	4
W05M	16,1	-	1,2	0	-	4
W06M	19,2	-	1,8	1	1	2,5
W08M	7	-	1,1	0,8	0,7	1,5
W13M	12,1	-	1,6	1	2	6
W101S	172,3	Υψηλό	1,7	0,9	1,7	1,7
W102S	10,9	-	-	1,1	1	1,9
W103S	11,7	-	1	0,5	2	2,5
W105S	9,8	-	1,3	1	0,5	0,8
W106S	5,1	-	1,3	1	1	2
W107S	3,1	-	1,5	-	-	-

Πίνακας 5.28: Διαγνωστικοί δείκτες προέλευσης κ-αλκανίων

❖ Ο δείκτης UCM

Η ύπαρξη του δείκτη αυτού σε μεγάλο ποσοστό, όπως προαναφέρθηκε, θεωρείται ως ένδειξη παρουσίας υπολλειμάτων πετρελαιοειδών. Από τον παραπάνω πίνακα φαίνεται ότι μόνο το δείγμα W101S εμφανίζει υψηλό UCM, αφού εμφανίζει και υψηλή συγκεντρώση σε κανονικά ακλάνια.

❖ Ο δείκτης CPI

Σε όλα τα υπό ανάλυση δείγματα, εκτός το δείγμα W102S που δεν εμφάνισε τιμή, ο δείκτης CPI λαμβάνει τιμές κοντά στο 1. Οι τιμές αυτές είναι αντικατοπτρίζουν πιθανότατα, ότι οι ενώσεις προέρχονται από πετρελαϊκές πηγές.

❖ Οι δείκτες C₁₇/Pr και C₁₈/Ph

Τα δείγματα W101S και W103S εμφάνισαν τιμές τόσο του λόγου C₁₇/Pr όσο και του C₁₈/Ph κοντά στο 2. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει αναμφίβολα ότι οι πετρελαϊκές ουσίες από αυτά τα δύο δείγματα είχαν αποθεθεί πρόσφατα στην περιοχή δειγματοληψίας. Τιμή κοντά στο 2 για το λόγο C₁₇/Pr εμφάνισαν τα δείγματα W01M, W13M και για το λόγο C₁₈/Pr το W102S και το W106S. Παράλληλα τα δείγματα W08M, W102M και W106M εμφάνισαν τιμές μικρότερες του 1,5 για το λόγο C₁₇/Pr, ενώ τιμές κοντά στο δύο για τον λόγο C₁₈/Pr εμφάνισε το δείγμα W105S. Το δείγμα W13M εμφάνισε αρκετά μεγάλη τιμή του λόγου C₁₇/Pr, δηλαδή εμφάνισε μεγάλη συγκέντρωση C17. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία, υψηλές τιμές C17 υποδηλώνουν ότι η προέλευση των υδρογονανθράκων πιθανώς, είναι βιογενής και συγκεκριμένα προέρχεται από τα θαλάσσια φύκη (Blumer et al., 1971; Douglas et al., 1981).

5.3.4 Συγκεντρώσεις PAH's στα υδατικά δείγματα

Στον Πίνακα 5.29 παρατίθενται οι τιμές των συγκεντρώσεων σε πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες στα υδατικά δείγματα του 2012.

PAHs	Water Samples _ Concentrations (ppb)											
	W01 M	W03 M	W05 M	W06 M	W08 M	W13 M	W101 S	W102 S	W103 S	W105 S	W106 S	W107 S
Naphthalene	0	0	0	0	0	0	0.2	0	0	0	0	0
Fluorine	0	0	0	0	0	0	0.08	0	0	0	0	0
Dibenzothiophene	0	0	0	0	0	0	0.3	0	0	0	0	0
Phenanthrene	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Anthracene	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Fluoranthene	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Chrysene	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Pyrene	0	0	0	0	0	0	0.04	0	0	0	0	0
benzo(b)fluoranthene	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
benzo(k)fluoranthene	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
benzo(e)pyrene	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
benzo(a)pyrene	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Perylene	0	0	0	0	0.04	0	0	0	0	0	0	0
indeno(1,2,3-cd)pyrene	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
dibenzo(a,h)anthracene	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
benzo(g,h,i)perylene	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Total	0	0	0	0	0.04	0	0.62	0	0	0	0	0

Πίνακας 5.29: Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες (PAHs) σε υδάτινα δείγματα με τις μεθόδους Method 8270C EPA, Method 3510C EPA (τροποποιημένες)

5.3.4.1.Συνολικά επίπεδα και κατανομή PAH's στα υδατικά δείγματα

Από όλα τα υδατικά δείγματα που αναλύθηκαν, μόνο στα δείγμα W101 και W08M ανιχνεύτηκαν πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες με συνολικές συγκεντρώσεις 0,62 και 0,04 ppb αντίστοιχα.

PAHs	Συνολική Συγκέντρωση (ppb)
W01M	0
W03M	0
W05M	0
W06M	0
W08M	0,04
W13M	0
W101S	0,62
W102S	0
W103S	0
W105S	0
W106S	0
W107S	0

Πίνακας 5.30: Συνολικές συγκεντρώσεις πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων στα υδατικά δείγματα

Σύμφωνα με τον αναλυτικό πίνακα με τα PAHs που ανιχνεύτηκαν σε αυτά τα δύο δείγματα, παρατηρείται ότι το δείγμα W101S εμφανίζει κυρίως PAHs πετρελαϊκής προέλευσης (ναφθαλένιο, φθορένιο) ενώ το δείγμα W08M εμφανίζει περυλένιο το οποίο είναι αποτέλεσμα πυρολυτικής δράσης. Στον Πίνακα 5.30 φαίνονται οι συγκεντρώσεις των αρωματικών υδρογονανθράκων στα δείγματα W08M και W101S.

Από την ανάλυση προέκυψε ότι στα δείγματα W_08M και W_101S περιέχονται τα εξής πολυαρωματικά συστατικά: Ναφθαλένιο, Φθορένιο, Φαινανθρένιο, Πυρένιο, Περυλένιο, Διβενζοθιοφαίνιο. Οι τιμές των συγκεντρώσεων τους είναι πολύ χαμηλές για να θεωρηθούν επιβλαβείς.

5.3.5 Συγκεντρώσεις BTEX στα υδατικά δείγματα

Παρατηρείται γενικά ότι οι συγκεντρώσεις των πτητικών ουσιών βενζόλιο, τολουόλιο, αιθυλοβενζόλιο, π-ξυλόλιο και ο-ξυλόλιο είναι αρκετά χαμηλές (Πίνακας 5.31). Τα περισσότερα δείγματα εμφανίζουν συγκεντρώσεις βενζολίου, αιθυλοβενζολίου, π-ξυλολίου και ο-ξυλολίου χαμηλότερες από 2 ppb. Εξάιρεση αποτελεί το δείγμα W101S, του οποίου

οι συγκεντρώσεις των βενζολίου, αιθυλοβενζολίου, π-ξυλόλιου και ο-ξυλόλιου κυμαίνονται γύρω στα 7 – 10 ppb.

Όσο αφορά το τολουόλιο, οι συγκεντρώσεις που ανιχνεύονται στα δείγματα είναι σχετικά μεγαλύτερες από τις συγκεντρώσεις των υπολοίπων BTEX. Μέγιστη τιμή τολουολίου εμφανίζει το δείγμα W08M με τιμή 162 ppb. Οι χαμηλές τιμές των ουσιών BTEX στα υδατικά δείγματα είναι αναμενόμενες διότι ως πτητικές, εξατμίζονται γρήγορα κατά την εναπόθεσή τους στο περιβάλλον.

Δείγματα	Συγκέντρωση_ $\mu\text{g/L}$ (ppb)				
	Βενζόλιο	Τολουόλιο	Αιθυλοβενζόλιο	π-Ξυλόλιο	ο-Ξυλόλιο
W01M	<0.2	7	1	1	1
W02M	<0.2	53	1	1	1
W03M	<0.2	4	2	2	2
W05M	<0.2	6	2	1	2
W06M	<0.2	15	1	1	1
W13M	<0.2	11	1	1	1
W08M	<0.2	162	1	1	1
W101S	<0.2	24	8	10	7
W102S	<0.2	9	<0.2	<0.2	<0.2
W103S	<0.2	6	<0.2	<0.2	<0.2
W105S	<0.2	7	<0.2	<0.2	<0.2
W106S	<0.2	6	<0.2	<0.2	<0.2
W107S	<0.2	10	<0.2	<0.2	<0.2

Πίνακας 5.31: Συγκεντρώσεις βενζολίου, τολουολίου, αιθυλοβενζολίου, π-ξυλόλιου και ο-ξυλόλιου στα υδατικά δείγματα

5.3.5.1 Αξιολόγηση ρύπανσης και οριακές τιμές

Στον Πίνακα 5.32 δίνονται τα Πρότυπα Ποιότητας Περιβάλλοντος (ΠΠΠ) και οι οριακές τιμές εκπομπών για μερικές από τις ουσίες που εξετάζουμε σύμφωνα με τις αποφάσεις:

- ΚΥΑ Η.Π. 51354/2641/Ε103/1909/2010 (ΦΕΚ Β 1909/8.12.2010)
- ΚΥΑ 20488/749/2010 (ΦΕΚ Β 749/31.05.2010)

Πρότυπα Ποιότητας Περιβάλλοντος (ΠΠΠ) και οι οριακές τιμές εκπομπών έχουν θεσπιστεί για τις ουσίες: βενζόλιο, τολουόλιο, αιθυλοβενζόλιο, (μ+π)ξυλόλιο, ο-ξυλόλιο.

Οι τιμές που δίνονται στον πίνακα αφορούν ετήσιες μέσες συγκεντρώσεις των ουσιών σε εσωτερικά επιφανειακά ύδατα και λοιπά επιφανειακά ύδατα, μέγιστες επιτρεπόμενες συγκεντρώσεις σε εσωτερικά επιφανειακά ύδατα και λοιπά επιφανειακά ύδατα και οριακές

τιμές εκπομπών. Ως εσωτερικά επιφανειακά ύδατα, λαμβάνονται τα ποτάμια, οι λίμνες και συναφή τεχνητά ή ιδιαιτέρως τροποποιημένα υδατικά συστήματα.

Επίσης, στην τελευταία στήλη του πίνακα, δίνεται το εύρος των συγκεντρώσεων των συγκεκριμένων ουσιών που ανιχνεύτηκαν στα υδατικά δείγματα. Οι συγκεντρώσεις δίνονται σε $\mu\text{g/L}$ (ppb).

Ονομασία ουσίας	ΕΜΣ ⁽¹⁾ - ΠΠΠ Εσωτερικά επιφανειακά ύδατα	ΕΜΣ-ΠΠΠ Λοιπά επιφανειακά ύδατα	ΜΕΣ ⁽²⁾ - ΠΠΠ Εσωτερικά επιφανειακά ύδατα	ΜΕΣ-ΠΠΠ Λοιπά επιφανειακά ύδατα	Οριακές τιμές εκπομπών	Δείγματα 06-08/2012
BTEX						
Βενζόλιο	10	8	50	50	500	<0,2
Τολουόλιο	10	*	380	***	400	4 – 162
Αιθυλοβενζόλιο	10	*	**	***	200	<0,2 – 8
(μ+π)Ξυλόλιο	10	*	**	***	400	<0,2 – 10
(ο)Ξυλόλιο	10	*	**	***	400	<0,2 – 7

Πίνακας 5.32: Πρότυπα Ποιότητας Περιβάλλοντος (ΠΠΠ) και οι οριακές τιμές εκπομπών για υδατικά δείγματα

(1) ΕΜΣ: ετήσια μέση συγκέντρωση.

(2) ΜΕΣ: μέγιστη επιτρεπόμενη συγκέντρωση.

*: Λαμβάνεται ως ΕΜΣ-ΠΠΠ το αντίστοιχο για τα εσωτερικά επιφανειακά ύδατα

**: Προς θέσπιση σε επίπεδο χώρας

***: Λαμβάνεται ως ΜΕΣ-ΠΠΠ το αντίστοιχο για τα εσωτερικά επιφανειακά ύδατα

Δ.Ε.: Θεωρείται ότι οι τιμές ΕΜΣ-ΠΠΠ προστατεύουν έναντι βραχυπρόθεσμων αιχμών ρύπανσης σε συνεχείς απορρίψεις, καθώς είναι σημαντικά χαμηλότερες σε σχέση με τιμές που προκύπτουν με βάση την οξεία τοξικότητα.

Παρατηρείται ότι σε όλα τα υδατικά δείγματα οι συγκεντρώσεις των ουσιών για τις οποίες έχουν θεσπιστεί διατάξεις (BTEX) είναι μικρότερες ή μηδενικές από τις μέγιστες επιτρεπόμενες συγκεντρώσεις για τα εσωτερικά επιφανειακά ύδατα καθώς και για τα υπόλοιπα επιφανειακά ύδατα.

Για τις ουσίες που δεν έχουν θεσπιστεί μέγιστες επιτρεπόμενες συγκεντρώσεις (αιθυλοβενζόλιο, ξυλόλιο), παρατηρείται ότι οι τιμές των συγκεντρώσεών τους είναι χαμηλότερες και από τις ετήσιες μέσες συγκεντρώσεις.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο

ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΕΠΙΠΕΔΩΝ ΡΥΠΑΝΣΗΣ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΤΟΥ ΚΟΛΠΟΥ ΤΗΣ ΣΟΥΔΑΣ ΜΕ ΠΡΟΗΓΟΥΜΕΝΕΣ ΕΡΓΑΣΙΕΣ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΕΣ

Στο παρόν κεφάλαιο θα γίνει μια σύγκριση των επιπέδων ρύπανσης της υπο μελέτη περιοχής (περιοχή κόλπου Σούδας) με την επιστημονική μελέτη του Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών (Θεσσαλού-Λεγάκη *et al.*, 2008) με τίτλο “Διερεύνηση υφιστάμενης περιβαλλοντικής κατάστασης του κόλπου της Σούδας”, και τα αποτελέσματα της διπλωματικής εργασίας του 2007 του κ. Σταθάκη Σταύρου με τίτλο “Ανάπτυξη Μεθοδολογιών Ανάλυσης Πετρελαϊκών Ρύπων και Εφαρμογή τους σε Επιλεγμένες Περιοχές στο Περιβάλλον του Ν. Χανίων”. Στην εικόνα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα σημεία δειγματοληψίας όλων των παραπάνω εργασιών.



- Δειγματοληψία 2013 (υδατικά δείγματα)
- Δειγματοληψία 2013 (εδαφικά δείγματα)
- Μελέτη Κ.Π.Α 2008
- Δειγματοληψία 2014
- Διπλωματική κ. Σταθάκη 2007

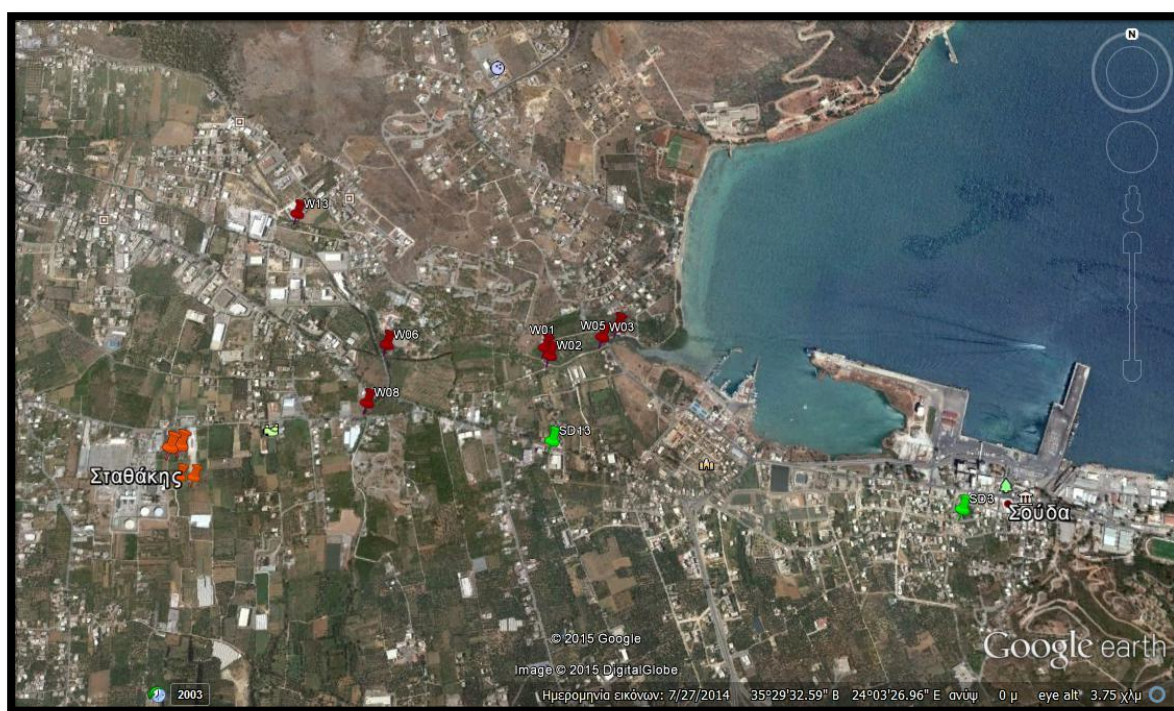
Εικόνα 6.1: Σημεία δειγματοληψιών

Για να είναι πιο ακριβείς οι συγκρίσεις, γίνεται ομαδοποίηση όλων των παραπάνω σημείων σε τρεις ομάδες ανάλογα με την περιοχή που βρίσκονται και η κάθε ομάδα εξετάζεται ξεχωριστά.





6.1 Πρώτη ομάδα δειγμάτων

6.1.1 Τοποθεσία

Η πρώτη σύγκριση αφορά το Δυτικό τμήμα του κόλπου της Σούδας. Περιλαμβάνει την περιοχή της Ξυλοκαμάρας, όπου λειτουργεί το εργοστάσιο παραγωγής ενέργειας της ΔΕΗ, και του ποταμού Μορώνη του Νομού Χανίων. Τα δείγματα που θα περιληφθούν στη σύγκριση αυτή είναι όλα υδατικά. Τα σημεία δειγματοληψίας τους φαίνονται στην *Εικόνα 6.2*.



Εικόνα 6.2: Σημεία 1^{ης} σύγκρισης

ΠΕΡΙΟΔΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ	ΣΤΙΓΜΑ	TPH (ppm)	PAH's (ppt)	ΠΗΓΗ
Ιούλιος - Οκτώβριος 2006		0,4-29,9	-	Διπλωματική κ. Σταθάκης
Αυγουστο-Φεβρουάριο 2007-2008		-	2,4-39	Μελέτη Κ.Π.Α.
Ιούνιος 2012		2,8 – 13	-	Ευρωπαϊκό Πρόγραμμα LIFE+ PROTEAS
Απρίλιος 2014		0,13-0,23	-	Παρούσα διπλωματική

Πίνακας 6.1: Περίοδοι δειγματοληψιών και συγκεντρώσεις πετρελαιοειδών

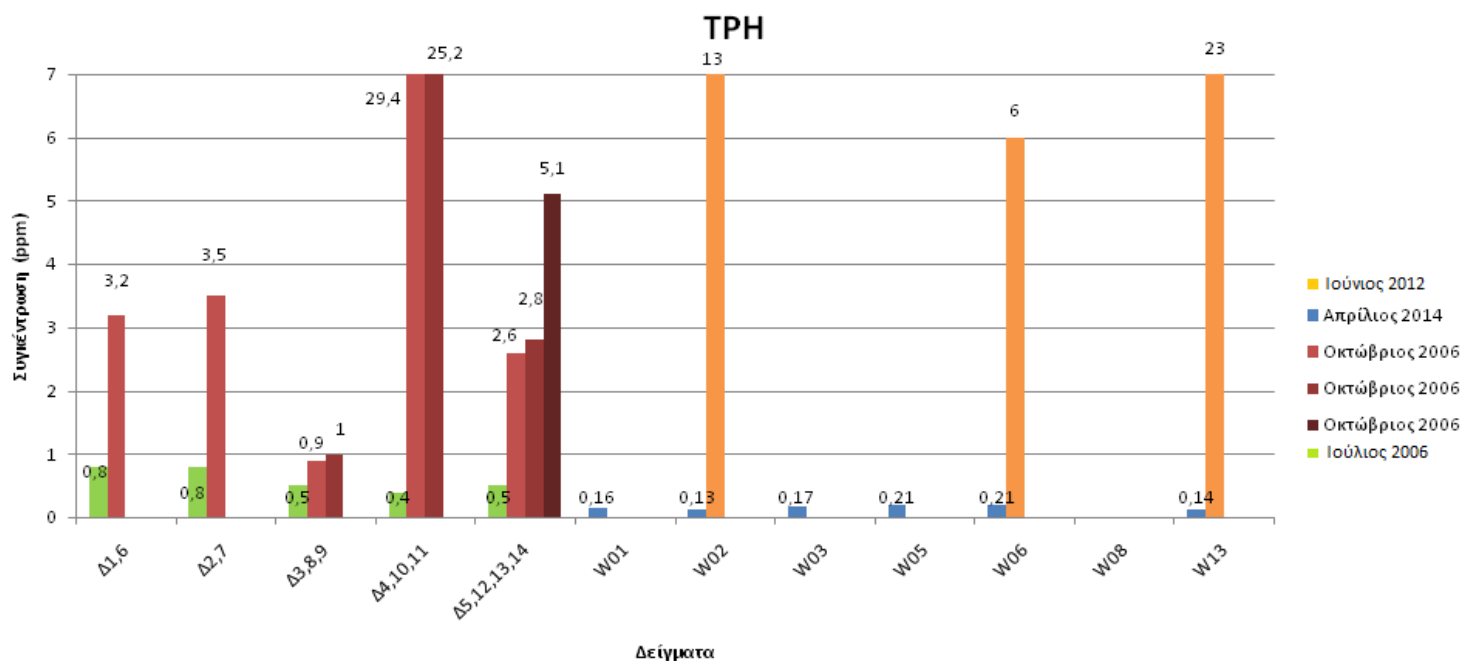
6.1.2 Προέλευση και εξέλιξη της ρύπανσης

Η ρύπανση της περιοχής αυτής πολύ πιθανόν προέρχεται από το εργοστάσιο της ΔΕΗ που βρίσκεται στην περιοχή. Η ηλεκτρική ενέργεια παράγεται από ντιζελομηχανές ενώ η τροφοδοσία γίνεται από το λιμάνι της Σούδας μέσω ενός υπόγειου αγωγού ο οποίος καταλήγει στις εγκαταστάσεις της ΔΕΗ. Μπορεί να θεωρηθεί ότι ο υπόγειος αγωγός τροφοδοσίας του εργοστασίου, ο οποίος περνάει από την περιοχή, παρουσιάζει διαρροές με αποτέλεσμα πετρελαϊκοί υδρογονάνθρακες να καταλλήγουν στο περιβάλλον και στα υδροφόρα στρώματα της περιοχής. Μέσω των υδροφόρων στρωμάτων γίνεται εξάπλωση των ρύπων με αποτέλεσμα να καταλλήγουν στα πηγάδια άρδευσης της περιοχής.

Ένας ακόμα παράγοντας που μπορεί να επηρεάσει τα επίπεδα ρύπανσης σε μια περιοχή είναι οι κλιματολογικές συνθήκες. Την φθινοπωρινή και χειμερινή περίοδο το νερό της βροχής παρασύρει τους ρύπους και αναστέλει την συσσώρευση τους με αποτέλεσμα να έχουμε χαμηλότερα επίπεδα ρύπανσης απ'ότι την καλοκαιρινή περίοδο.

Το 2006, στα πλαίσια της διπλωματικής εργασίας του κ. Σταθάκη, πραγματοποιήθηκαν δύο δειγματοληψίες στην περιοχή. Τα δείγματα προήλθαν από 4 πηγάδια δίπλα στο εργοστάσιο της ΔΕΗ και από μια γεώτρηση που έγινε στον πυθμένα του τέταρτου πηγαδιού. Από το 1^ο πηγάδι συλλέγηκαν τα δείγματα Δ1, Δ6, από το 2^ο πηγάδι τα δείγματα Δ2, Δ7, από το 3^ο πηγάδι τα δείγματα Δ3, Δ8, Δ9, από το 4^ο τα δείγματα Δ4, Δ10, Δ11 και από μια γεώτρηση στον πυθμένα του 4^{ου} πηγαδιού συλλέγηκαν τα δείγματα Δ5, Δ12, Δ13, Δ14. Τον Ιούλιο του 2006 πραγματοποιήθηκε η 1^η δειγματοληψία και τον Οκτώβριο της ίδιας χρονιάς η 2^η. Τα δείγματα Δ9 και Δ11 είναι επαναληπτικά δείγματα ενώ τα δείγματα Δ13 και Δ14 πάρθηκαν από το την γεώτρηση 5 λεπτά μετά από το δείγμα Δ12 με σταθερή ροή άντλησης.[32]

Τον Ιούνιο του 2012, όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενο κεφάλαιο, στα πλαίσια του **Ευρωπαϊκού Προγράμματος LIFE+ PROTEAS «Πρωτόκολλο για εκπομπές και σενάρια ατυχημάτων κατά την τροφοδοσία και διακίνηση καυσίμων και Πετροχημικών προϊόντων»**, του Πολυτεχνείου Κρήτης [42] πραγματοποιήθηκε λήψη δειγμάτων από την περιοχή του ποταμού Μορώνη. Από τα ίδια ακριβώς σημεία πραγματοποιήθηκε και η δειγματοληψία του 2014 στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Στον Πίνακα 6.2 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από όλες τις μελέτες σε μορφή ραβδογράμματος.

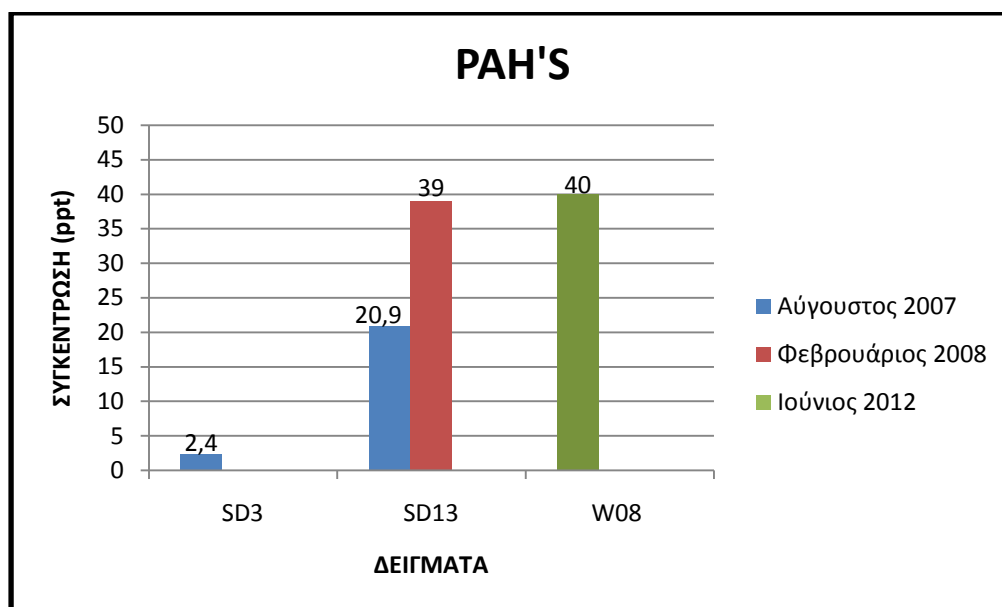


Πίνακας 6.2: Συγκεντρώσεις TPH

Παρατηρώντας το παραπάνω ραβδόγραμμα συμπεραίνεται ότι τον Ιούλιο του 2006 και τον Απρίλιο του 2014 οι συγκεντρώσεις των δειγμάτων σε TPH κυμαίνονται σε χαμηλά επίπεδα και δεν ξεπερνούν τα 0,8 ppm. Τον Οκτώβριο του 2006 οι συγκεντρώσεις είναι σε όλα τα δείγματα αυξημένες με μέγιστη αυτή στο δείγμα Δ10 (29,4 ppm) το οποίο συλλέχθηκε από το πηγάδι 4. Όμοια συμπεριφορά με το δείγμα Δ10 εμφάνισε τον Ιούνιο του 2012 το δείγμα W13 με συγκέντρωση που φτάνει τα 23 ppm. Υψηλές συγκεντρώσεις σε TPH το 2012 εμφανίζουν και τα δείγματα W02 και W06. Τα δύο δείγματα αυτά συλλέχθηκαν κοντά στις εκβολές του ποταμού Μορώνη, γεγονός που αποδεικνύει το πόσο επιβαρημένος είναι ο ποταμός από πετρελαιοειδή. Γενικά παρατηρείται έντονη αυξομείωση των επιπέδων ρύπανσης από τα ίδια σημεία δειγματοληψίας. Το γεγονός αυτό πιθανόν οφείλεται σε κάποιο επεισόδιο ρύπανσης που συνέβη στην περιοχή την περίοδο της δειγματοληψίας και είναι δύσκολο να προσδιοριστεί με ακρίβεια η πηγή που το προκάλεσε. Από τα παραπάνω στοιχεία προκύπτει ότι η περιοχή κοντά στον ποταμό Μορώνη και στο εργοστάσιο της ΔΕΗ πιθανόν να δέχονται συχνά ρυπαντικά επεισόδια τα οποία προκαλούν αύξηση των συγκεντρώσεων των πετρελαιοειδών στο περιβάλλον.

Τα δείγματα SD3 και SD13 από την μελέτη του Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών καθώς και όλα τα δείγματα του 2012 αναλύθηκαν για την εύρεση της συγκέντρωσης τους σε PAH's. Τα δείγματα SD3 και SD13 έλαβαν μέρος σε δύο δειγματοληψίες με σκοπό την σύγκριση των τιμών των συγκεντρώσεων τους σε πολυκυκλικούς αρωματικούς

υδρογονάνθρακες. Οι δειγματοληψίες πραγματοποιήθηκαν τον Αύγουστο του 2007 και τον Φεβρουάριο του 2008. Όλα τα δείγματα που αναλύθηκαν το 2012 εμφάνισαν μηδενικές συγκεντρώσεις σε PAH's εκτός το δείγμα W08. Οι συγκεντρώσεις σε PAH's των δύο δειγμάτων του 2007-2008 και του δείγματος W08 φαίνονται στο επόμενο διάγραμμα (Πίνακα 6.3).



Πίνακας 6.3: Συγκεντρώσεις PAH's

Το δείγμα SD3 που έλαβε μέρος μόνο στη δειγματοληψία του Αυγούστου του 2007 λαμβάνει την μικρότερη τιμή συγκέντρωσης συγκέντρωσης σε PAH's. Το SD13 εμφανίζει την μεγαλύτερη ολική συγκέντρωση την χειμερινή περίοδο και η τιμή της είναι σχεδόν ίδια με του δείγματος W08. Παρατηρείτε από τον Πίνακα 6.3 ότι οι τιμές των ολικών συγκεντρώσεων των δειγμάτων σε PAH's είναι εκφρασμένες σε ppt (ng/L) και είναι εξαιρετικά χαμηλές.

6.2 Δεύτερη ομάδα δειγμάτων

6.2.1 Τοποθεσία

Τα δείγματα που θα παρατεθούν σ' αυτή τη σύγκριση αφορούν το Νότιο τμήμα του κόλπου της Σούδας, όπου βρίσκεται και το εμπορικό λιμάνι. Όλα τα δείγματα έχουν προέλθει από τη θαλάσσια περιοχή και είναι υδατικά.



Εικόνα 6.3: Σημεία 2^{ης} σύγκρισης

ΠΕΡΙΟΔΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ	ΣΤΙΓΜΑ	ΤΡΗ (ppm)	ΡΑΗ's (ppb)	ΠΗΓΗ
Αυγουστος-Φεβρουάριος 2007-2008		-	0,005- 0,015	Μελέτη Κ.Π.Α.
Ιούνιος 2012		2,8 – 23	0,620	Ευρωπαϊκό Πρόγραμμα LIFE+ PROTEAS
Απρίλιος 2014		0,16-0,39	-	Παρούσα διπλωματική

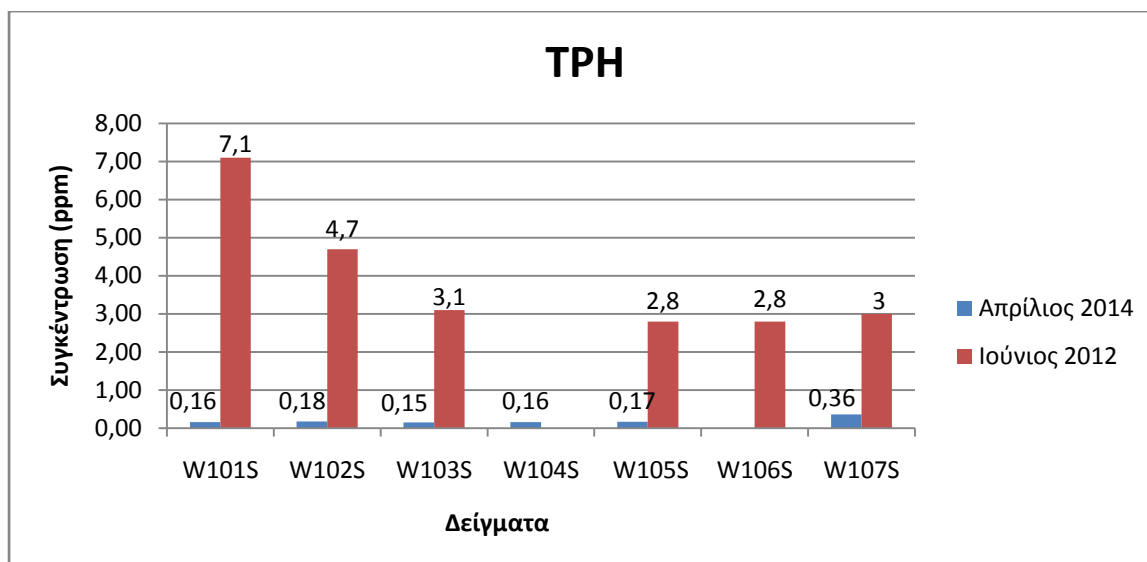
Πίνακας 6.4: Περίοδοι δειγματοληψιών και συγκεντρώσεις πετρελαιοειδών

6.2.2 Προέλευση και εξέλιξη της ρύπανσης

Η κύρια πηγή ρύπανση της θαλάσσιας περιοχής στον νότιο τμήμα κόλπο της Σούδας είναι τα αστικά απόβλητα και τα απόβλητα πλοίων (στερεά και υγρά απόβλητα, διαρροές καυσίμων) καθώς και τα απόβλητα που προέρχονται από τον Ναύσταθμο.

Τα αποτελέσματα των αναλύσεων των θαλάσσιων δειγμάτων του Ιουλίου του 2012 και τον Απριλίου του 2014 φαίνονται στο παρακάτω ραβδόγραμμα. (Πίνακας 6.5)

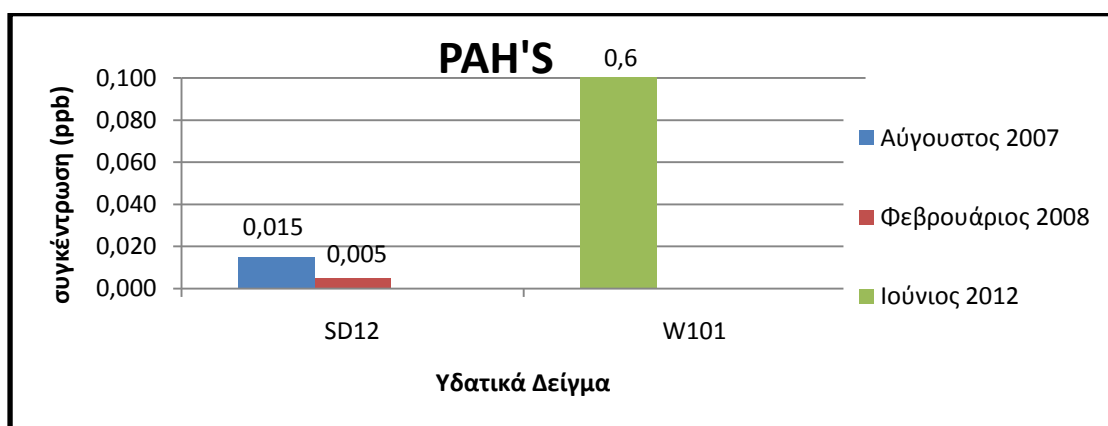
Τον Ιούνιο του 2012, οι τιμές των συγκεντρώσεων των δειγμάτων σε ΤΡΗ κυμαίνονται από 3 έως 7,1 ppm. Το γεγονός ότι δεν προέρχοντε από λιμνάζοντα ύδατα, σε συνδιασμό με την συνεχή κινητικότητα της θάλασσας, χαρακτηρίζει τις παραπάνω τιμές σχετικά υψηλές.



Πίνακας 6.5: Συγκριτικός πίνακας συγκεντρώσεων TPH ανα δείγμα

Πιθανόν να πρόκειται για κάποιο επεισόδιο ρύπανσης που έλαβε χώρα τις ημέρες της δειγματοληψίας και αύξησε τις συγκεντρώσεις του νερού σε πετρελαιοειδή. Το Απρίλιο του 2014 οι συγκεντρώσεις TPH στα δείγματα κυμαίνονται σε πολύ χαμηλά επίπεδα της τάξης των 0,16 έως 0,36 ppm.

Στην σύγκριση αυτή συμπεριλήφθηκε το δείγμα SD12 από την μελέτη του Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών το 2008. Το δείγμα SD12 και το δείγμα W101 του 2012 αναλύθηκαν με σκοπό να εξετασθεί και η συγκέντρωση τους σε PAH'S.



Πίνακας 6.6: Συγκριτικός πίνακας συγκεντρώσεων PAH's ανα δείγμα

Από το διάγραμμα του Πίνακα 6.6 γενικά παρατηρούνται χαμηλές συγκεντρώσεις σε PAH's (0,005 έως 0,6 ppb). Στο δείγμα SD12 φαίνεται να υπάρχει μια μικρή αύξηση της συγκέντρωσης σε PAH's την καλοκαιρινή περίοδο. Η μέγιστη συγκέντρωση εμφανίζεται στο δείγμα W101 τον Ιούνιο του 2012.

6.3 Τρίτη ομάδα δειγμάτων

6.3.1 Τοποθεσία

Τα σημεία δειγματοληψίας των δειγμάτων της 3^{ης} ομάδας βρίσκονται στο Βορειοανατολικό τμήμα του κόλπου της Σούδας (Εικόνα 6.3). Στην σύγκριση αυτή θα συμπεριληφθούν τόσο τα υδατικά όσο και εδαφικά δείγματα που αναλύθηκαν το 2013 στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας, καθώς και τα δείγματα SD14 (υδατικό) και το δείγμα SD19 (εδαφικό) που είχαν αναλυθεί στα πλαίσια της μελέτης του Καποδιστριακού Πανεπιστημίου. Τα δείγματα αυτά αναλύθηκαν με σκοπό να βρεθεί η συγκεντρωση τους σε PAH's και κ-αλκάνια.



Εικόνα 6.3: Σημεία 3^{ης} σύγκρισης

ΠΕΡΙΟΔΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ	ΣΤΙΓΜΑ	PAH's (ppb)	n-ALKANES (ppb)	ΠΗΓΗ
ΕΔΑΦΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ				
Αυγустος-Φεβρουάριος 2007-2008	●	305,7	22792,8	Μελέτη Κ.Π.Α.
Ιούνιος 2013	●	1,2 - 75,5	354-45236	Παρούσα διπλωματική
ΠΕΡΙΟΔΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ	ΣΤΙΓΜΑ	PAH's (ppt)	n-ALKANES (ppb)	ΠΗΓΗ
ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ				
Αυγустος-Φεβρουάριος 2007-2008	●	0,6 - 3,8	-	Μελέτη Κ.Π.Α.
Ιούνιος 2013	●	0,0	0 - 31,5	Παρούσα διπλωματική

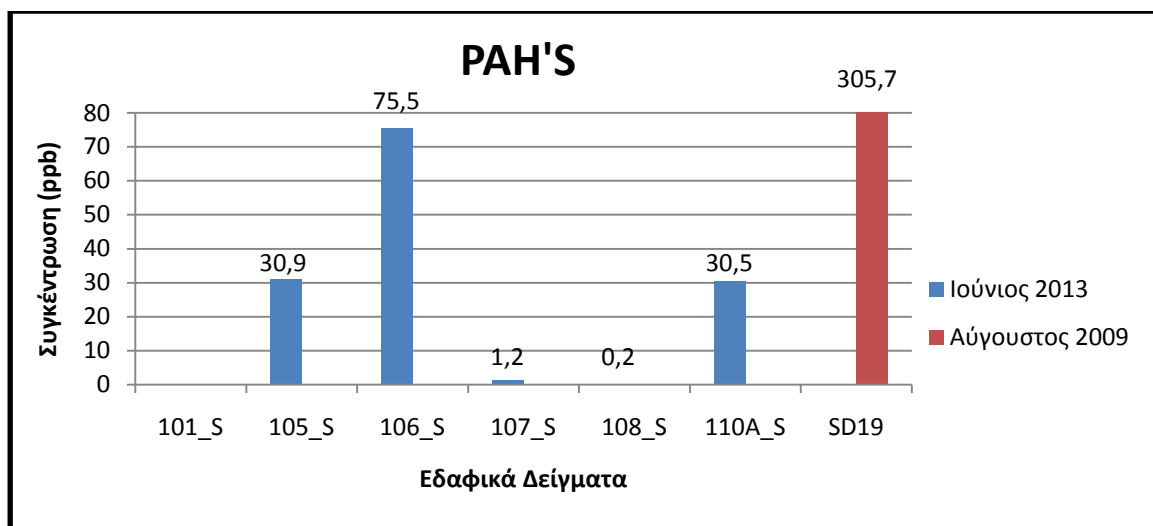
Πίνακας 6.7: Περίοδοι δειγματοληψιών και συγκεντρώσεις πετρελαιοειδών

6.3.1 Προέλευση και εξέλιξη της ρυπάνσης

Η ρύπανση του Βορειοανατολικού τμήματος του κόλπου προέρχεται κυρίως από τις Ναυτικές βάσεις του Ελληνικού πολεμικού ναυτικού και του Ν.Α.Τ.Ο. Ο κόλπος επιβαρύνεται με διάφορους ρύπους λόγω των εγκαταστάσεων τους, των διελεύσεων πλοίων, των αμμοβολών, των επισκευών πλοίων. Επιπλέον, οι εργασίες που πραγματοποιούνται στις πλωτές και χερσαίες δεξαμενές αποτελούν περιβαλλοντική επιβάρυνση για τον κόλπο ενώ οι τυχόν διαρροές τους αποτελούν αναμφίβολα επιβάρυνση του θαλάσσιου περιβάλλοντος.

6.3.2 Συνολικά επίπεδα PAH's

Τα υδατικά δείγματα της περιοχής αυτής που συλλέχθηκαν το 2013 εμφάνισαν μηδενικές συγκεντρώσεις σε PAH's. Το υδατικό δείγμα SD14 το χειμώνα εμφάνισε συγκέντρωση σε PAH's 3,8 ppt ενώ το καλοκαίρι 0,6 ppt. Οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις στα εδαφικά δείγματα του 2013 εμφάνισαν από μηδενικές έως και μέτριες τιμές, με την υψηλότερη τιμή να εμφανίζεται στο δείγμα 106_S (75,5 ppb). Το εδαφικό δείγμα SD19 που συλλέχθηκε από την ίδια περιοχή στα πλαίσια της μελέτης του Καποδιστριακού Πανεπιστημίου το 2009 εμφάνισε συγκέντρωση σε PAH's 305,7 ppb. (Πίνακας 6.8). Σύμφωνα με την κατάταξη κατά Benlanchen et al., 1997 το δείγμα χαρακτηρίζεται ως μετρίως ρυπασμένο ενώ τα δείγματα του 2013 θεωρούνται χαμηλά ρυπασμένα.

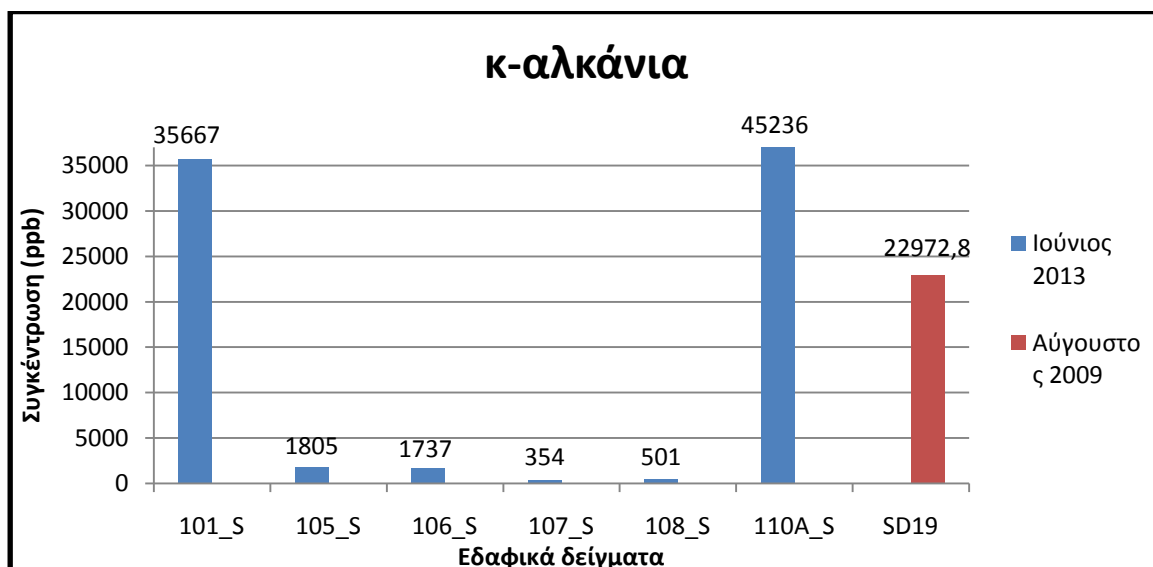


Πίνακας 6.8: Συγκεντρώσεις PAH's στα ιζήματα

6.3.3 Συνολικά επίπεδα κ-αλκανίων

Από τα οκτώ υδατικά δείγματα που συλλέχθηκαν το 2013 μόνο τρία από αυτά εμφάνισαν συγκεντρώσεις κ-αλκανίων, των οποίων τις τιμές θα χαρακτηρίζονται αρκετά χαμηλές. (10,6 – 31,5 ppb).

Περισσότερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι ολικές συγκεντρώσεις κ-αλκανίων στα εδαφικά δείγματα. Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται οι συγκεντρώσεις των εδαφικών δειγμάτων του 2013 και του δείγματος SD19.



Πίνακας 6.9: Συνολική συγκέντρωση κ-αλκάνιων ανά εδαφικό δείγμα

Από τον Πίνακα 6.9 παρατηρείται ότι οι τιμές των συγκεντρώσεων σε κ-αλκάνια των εδαφικών δειγμάτων του 2013 κυμαίνονται σε χαμηλά έως και μέτρια επίπεδα. Οι συγκεντρώσεις που ξεχώρισαν είναι του δείγματος 101_S και του 110A_S με τιμές 35667 ppb και 45236 ppb αντίστοιχα. Οι τιμές αυτές χαρακτηρίζουν ως μέτρια την ρύπανση των δειγμάτων (Bouloubasi and Salot, 1993/ Hatzianestis *et al.*,2000). Η τιμή του δείγματος SD19 φαίνεται να πλησιάζει τις δύο αυτές τιμές.

Η γενική εικόνα της περιοχής σύμφωνα με τα παραπάνω στοιχεία δείχνει ότι τα ύδατα του ΒΑ τμήματος της Σούδας εμφανίζουν πολύ χαμηλά επίπεδα ρύπανσης από πετρελαιοειδή. Αντίθετα οι συγκεντρώσεις των PAH's και των κ-αλκανίων σε κάποια εδαφικά δείγματα εμφάνισαν αυξημένες τιμές οι οποίες εκφράζουν μια μέτρια ρύπανση από πετρελαιοειδή.

Στις παραπάνω τρεις συγκρίσεις δεν συμπεριλήφθηκαν όλοι οι σταθμοί δειγματοληψίας που συμμετείχαν στην Μελέτη του Καποδιστριακού. Οι τιμές των συγκεντρώσεων των PAH's στα ιζήματα των υπόλοιπων σταθμών δειγματοληψίας κυμάνθηκαν από 64 έως 1501 ppb. Τιμές μεγαλύτερες των 500 ppb που εκφράζουν και υψηλή ρύπανση (Benlanchen *et. al*, 1997) εμφανίστηκαν στους σταθμούς SD4 (664 ppb), SD9 (638,5 ppb), SD13 (947 ppb) και SD8 (1501 ppb). Οι τιμές των συγκεντρώσεων των κ-αλκανίων στα ιζήματα εμφάνισαν εύρος τιμών από 15031,5 έως 26721 ppb, ενώ οι συγκεντρώσεις των PAH's στα υδατικά δείγματα ήταν αρκετά χαμηλές ή ακόμα και κάτω του ορίου ανίχνευσης.

6.4 Συνολική απότιμηση της πετρελαϊκής ρύπανσης στην ευρύτερη περιοχή του κόλπου της Σούδας

Στους Πίνακες 6.10 – 6.12 παρατίθεται ο χαρακτηρισμός της ρύπανσης κάθε δείγματος, ανά ομάδα δειγμάτων, όπως αυτά διαχωρίστηκαν στις προηγούμενες παραγράφους. Η προέλευση των υδρογονανθράκων που ανιχνεύθηκαν στα δείγμα είναι κατα την πλειοψηφία τους πετρελαϊκή.

Οι συγκεντρώσεις των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων στο θαλάσσιο νερό βρέθηκαν σχετικά μικρές ή ακόμα και κάτω του ορίου ανίχνευσης γεγονός που δείχνει ότι στην περιοχή του κόλπου της Σούδας δεν υπάρχει ιδιαίτερο πρόβλημα από πετρελαιοειδή στη στήλη του νερού. Στα εδαφικά δείγματα οι τιμές των συγκεντρώσεων σε πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονανθράκες ήταν μεγαλύτερες απ' ότι στα υδατικά. Παρολαυτά οι τιμές τους εκφράζουν χαμηλή έως μέτρια ρύπανση. Αξιοσημείωτες συγκεντρώσεις σε αλειφατικούς υδρογονάνθρακες βρέθηκαν στα ιζήματα του ΒΑ

τμήματος του κόλπου όπου βρίσκονται οι εγκαταστάσεις του NATO. Η ρύπανση στις υπόλοιπες περιοχές του κόλπου είναι αισθητά μικρότερη. Οι συγκεντρώσεις σε ΤΡΗ στα υδατικά δείγματα που είχαν συλλεχθεί από την περιοχή του ποταμού Μορώνη (Δυτικό τμήμα της Σούδας) εμφάνιστικαν κατά περιόδους αυξημένες, ξεπερνώντας το επιτρεπτό όριο των 5 ppm.

Για καλύτερη παρακολούθηση την εξέλιξης της ρύπανσης απαιτείται συστηματική δειγματοληψία στην υπό μελέτη περιοχή.

Ο κόλπος της Σούδας έχει ιδιαίτερη οικολογική και οικονομική σημασία και για το λόγο αυτό η διατήρηση, αλλά και βελτίωση, της περιβαλλοντικής του υγείας κρίνεται απαραίτητη. Συνεπώς, κρίνεται απαραίτητη η αποφυγή δημιουργίας νέων πηγών ρύπανσης καθώς ήδη στον κόλπο έχουν βρεθεί σημεία που προκαλούν περιβαλλοντικές πιέσεις, ενώ πρέπει να ελεγχθούν βαθύτερα οι υπάρχουσες.

Πίνακας 6.10 : Χαρακτηρισμός Δειγμάτων 1^{ης} Ομάδας από την περιοχή του Ποταμού Μορόνη (Δυτικό Τμήμα Περιοχής Σούδας)

ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΔΥΤΙΚΟΥ ΤΜΗΜΑΤΟΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΣΟΥΔΑΣ											
ΔΕΙΓΜΑ	ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ	ΣΥΝΟΛΙΚΕΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ			ΔΕΙΚΤΕΣ Κ-ΑΛΚΑΝΙΩΝ						ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ
ΥΔΑΤΙΚΑ		TPH (ppm)	PAH's (ppb)	Κ-ΑΛΚΑΝΙΑ (ppb)	CPI		C17/Pr		C18/Ph		
W01M	Ιουν. 2012	N.D		6,4	1,3	Πετρελαϊκή Προέλευση	2,0	Πετρελαϊκή Προέλευση	5,0	Φρέσκια πετρελαϊκή απόθεση	Πετρελαϊκό
	Απρ. 2014	0,16									
W02M	Ιουν. 2012	13		-				-			
	Απρ. 2014	0,13									
W03M	Ιουν. 2012	N.D		4,7	1	Πετρελαϊκή Προέλευση		-	4,0	Φρέσκια πετρελαϊκή απόθεση	Πετρελαϊκό
	Απρ. 2014	0,17									
W05M	Ιουν. 2012	N.D		16,1	1,2	Πετρελαϊκή Προέλευση			4,0	Φρέσκια πετρελαϊκή απόθεση	Πετρελαϊκό
	Απρ. 2014	0,21									
W06M	Ιουν. 2012	6		19,2	1,8	Πετρελαϊκή Προέλευση	1,0	Βιοαποδομημένο πετρέλαιο	2,5	Πετρελαϊκή Προέλευση	Πετρελαϊκό
	Απρ. 2014	0,21									
W08M	Ιουν. 2012	N.D	0,040	7,0	1,1	Πετρελαϊκή Προέλευση	0,7	Πετρελαϊκή Προέλευση	1,5	Πετρελαϊκή Προέλευση	Πετρελαϊκό
	Απρ. 2014	-									
W13M	Ιουν. 2012	23		12,1	1,6	Πετρελαϊκή Προέλευση	2,0	Πετρελαϊκή Προέλευση	6		Πετρελαϊκό
	Απρ. 2014	0,14									
SD3	Αυγ. 2007		0,002								
SD13	Αυγ. 2007		0,020								
	Φεβρ.2012		0,039								

Πίνακας 6.10 : (Συνέχεια)

ΔΕΙΓΜΑ	ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ	ΤΡΗ (ppm)
ΥΔΑΤΙΚΑ		
Δ1	Ιούλ.2006	8,0
Δ2	Ιούλ.2006	8,5
Δ3	Ιούλ.2006	4,6
Δ4	Ιούλ.2006	4,3
Δ5	Ιούλ.2006	4,7
Δ6	Ιούλ.2006	3,2
Δ7	Οκτ. 2006	3,5
Δ8	Οκτ. 2006	0,9
Δ9	Οκτ. 2006	1,0
Δ10	Οκτ. 2006	29,4
Δ11	Οκτ. 2006	25,2
Δ12	Οκτ. 2006	2,6
Δ13	Οκτ. 2006	2,8
Δ14	Οκτ. 2006	5,1

Πίνακας 6.11: Χαρακτηρισμός Δειγμάτων 2^{ης} Ομάδας (Νότιο Τμήμα περιοχής Σούδας)

ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΝΟΤΙΟΥ ΤΜΗΜΑΤΟΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΣΟΥΔΑΣ												
ΔΕΙ-ΓΜΑ	ΔΕΙΓΜΑΤΟ-ΛΗΨΙΑ	ΣΥΝΟΛΙΚΕΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ			ΔΕΙΚΤΕΣ Κ-ΑΛΚΑΝΙΩΝ							ΧΑΡΑΚΤΗΡΙ-ΣΜΟΣ
ΥΔΑΤΙΚΑ		ΤΡΗ (ppm)	ΡΑΗ's (ppb)	κ-Αλκάνια (ppb)	UCM	CPI		C17/Pr		C18/Ph		
W101 S	Ιουν. 2012	7,10	0,62	172,3	Υψηλό	1,7	Πετρελαϊκή Προέλευση	1,7	Πετρελαϊκή Προέλευση	1,7	Πετρελαϊκή Προέλευση	Πετρελαϊκό
	Απρ. 2014	0,16										
W102 S	Ιουν. 2012	4,70		10,9	-		-	1,0	Βιοαποδομημένο πετρέλαιο	1,9	Πετρελαϊκή Προέλευση	Πετρελαϊκό
	Απρ. 2014	0,18										
W103 S	Ιουν. 2012	3,10		11,7	-	1,0	Πετρελαϊκή Προέλευση	2,0	Πετρελαϊκή Προέλευση	2,5	Πετρελαϊκή Προέλευση	Πετρελαϊκό
	Απρ. 2014	0,15										
W104 S	Ιουν. 2012	-		-								
	Απρ. 2014	0,16										
W105 S	Ιουν. 2012	2,80		9,8	-	1,3	Πετρελαϊκή Προέλευση	0,5	Βιοαποδομημένο πετρέλαιο	0,8	Βιοαποδομημένο πετρέλαιο	Πετρελαϊκό
	Απρ. 2014	0,17										
W106 S	Ιουν. 2012	2,80		5,1	-	1,3	Πετρελαϊκή Προέλευση	1,0	Βιοαποδομημένο πετρέλαιο	2,0	Πετρελαϊκή Προέλευση	Πετρελαϊκό
	Απρ. 2014	N.D										
W107 S	Ιουν. 2012	3,00		3,1	-	1,5	Πετρελαϊκή Προέλευση		-		-	Πετρελαϊκό
	Απρ. 2014	0,36										
SD12	Αυγ. 2007	0,02										
	Φεβρ. 2008	0,01										

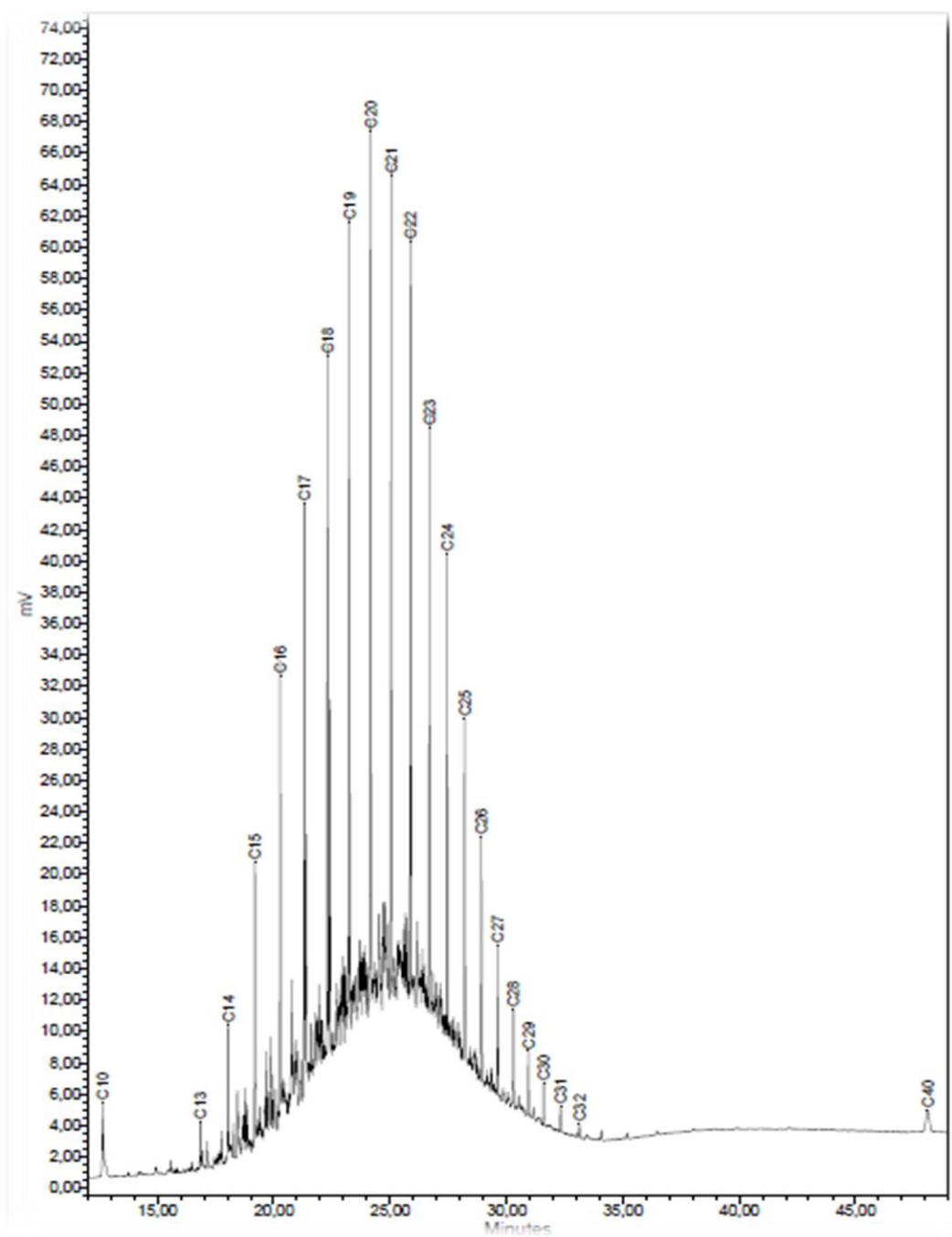
Πίνακας 6.12: Χαρακτηρισμός Δειγμάτων 3^{ης} Ομάδας (ΒΑ Τμήμα περιοχής Σούδας)

ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΒΟΡΕΙΟΑΝΑΤΟΛΙΚΟΥ ΤΜΗΜΑΤΟΣ ΤΟΥ ΚΟΛΠΟΥ ΤΗΣ ΣΟΥΔΑΣ																			
ΔΕΙ- ΓΜΑ	ΔΕΙΓΜΑ - ΤΟΛΗΨΙΑ	ΣΥΝΟΛΙΚΕΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ		ΔΕΙΚΤΕΣ κ-Αλκανίων						ΔΕΙΚΤΕΣ ΡΑΗ's								ΧΑΡΑΚΤ ΗΡΙΣΜΟΣ	
ΕΔΑΦΙΚΑ		ΡΑΗ's (ppb)	κ- Αλκάνια (ppb)	UCM	CPI		C17/Pr		C18/Ph		Ph/An		Fl/Py		LMW/HMW		Flu/(Flu+Py)		
101_S	Ιούν. 2013	0,0	35667	Πολύ υψηλό	1,71	Πετρελαϊκή Προέλευση	0,92	Βιοαποδομη- μένο πετρέλαιο	0,30	Βιοαποδο - μημένο πετρέλαιο		-		-		-		-	Περελαϊκό
105_S	Ιούν. 2013	30,9	1805	Πολύ υψηλό	2,71	Ανώριμο μίγμα Υ/Κ φυτικής προελευσης	0,06	Βιοαποδομη- μένο πετρέλαιο	0,08	Βιοαποδο - μημένο πετρέλαιο	5,0	Πυρογ. Προέλε υση	0,0	Πετρελ. Προέλευση	0,26	Πυρογενής Προέλευση	0,0	Πετρελ. Προέλευση	
106A_S	Ιούν. 2013	75,5	1734	Υψηλό	1,98	Πετρελαϊκή Προέλευση	1,92	Πετρελαϊκή Προέλευση	0,82	Βιοαποδομη- ημένο πετρέλαιο	4,0	Πυρογ. Προέλε υση	0,0	Πετρελ. Προέλευση	0,15	Πυρογενής Προέλευση	0,0	Πετρελ. Προέλευση	
107A_S	Ιούν. 2013	1,2	354	Χαμηλό	0,71	Πετρελαϊκή Προέλευση	2,75	Πετρελαϊκή Προέλευση	4,17	Φρέσκια πετρελαϊκή απόθεση		-		-		-	0,0	Πετρελ. Προέλευση	Περελαϊκό
108A_S	Ιούν. 2013	0,2	501	Χαμηλό	3,64	Ανώριμο μίγμα Υ/Κ φυτικής προελευσης	2,71	Πετρελαϊκή Προέλευση	2,94	Πετρελαϊκή Προέλευση		-		-		-		-	
110A_S	Ιούν. 2013	30,5	45236	Πολύ υψηλό	2,53	Ανώριμο μίγμα Υ/Κ φυτικής προελευσης	0,81	Βιοαποδομη- μένο πετρέλαιο	0,76	Βιοαποδο -- μημένο πετρέλαιο	1,0	Πυρογ. Προέλε υση	1,0	Πετρελ. Προέλευση	0,50	Πυρογενής Προέλευση	0,5	Πυρογενής Προέλευση	
SD19	Αυγ. 2009	305,7	22972,8		1,20	Πετρελαϊκή Προέλευση					43,0	Πετρελ Προέ- λευση	1,0	Πετρελ. Προέλευση					Περελαϊκό

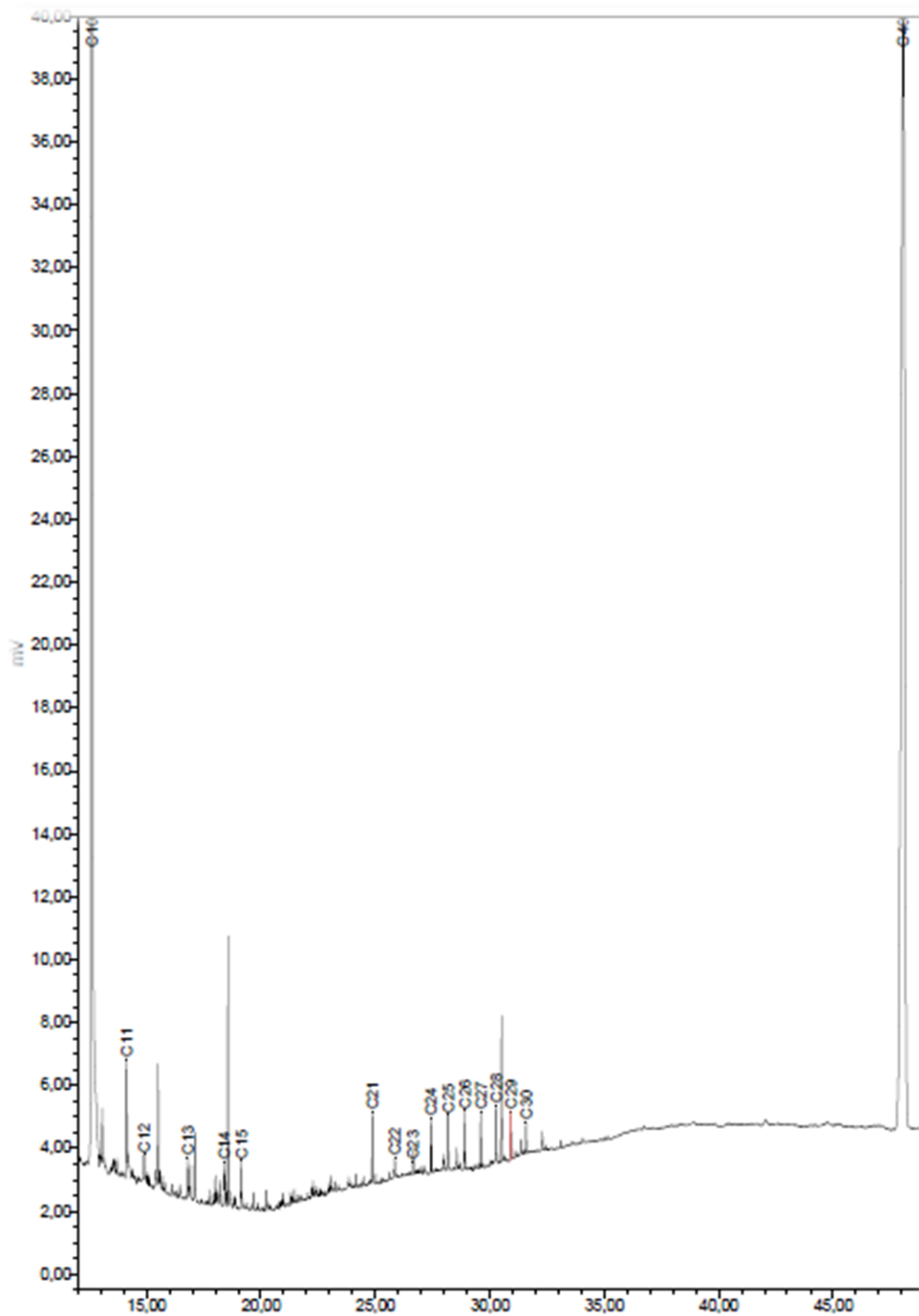
Πίνακας 6.12: (Συνέχεια)

ΔΕΙΓΜΑ	ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ	ΣΥΝΟΛΙΚΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ	
ΥΔΑΤΙΚΑ		ΡΑΗ's (ppb)	κ-Αλκάνια (ppb)
100A_W	Ιούν. 2013	0,0	0,0
100B_W	Ιούν. 2013	0,0	0,0
106B_W	Ιούν. 2013	0,0	0,0
107B_W	Ιούν. 2013	0,0	0,0
108B_W	Ιούν. 2013	0,0	0,0
109A_W	Ιούν. 2013	0,0	12,2
109B_W	Ιούν. 2013	0,0	10,6
110B_W	Ιούν. 2013	0,0	31,6

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ



Εικόνα ΠΙ: Χρωματογράφημα διαλύματος βαθμονόμησης με συγκέντρωση 1mg/ml



Εικόνα Π2: Χρωματογράφημα δείγματος W06

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Κ.Βουδούρης, “Θέματα υδρογεωλογίας περιβάλλοντος”, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Εργαστήριο Τεχνικής Γεωλογίας, 2006
2. Καλδέλης Ι., Κονδύλη Αιμ. “Περιβάλλον και Βιομηχανική Ανάπτυξη”, Τομος Β’,Αθήνα 2005
3. Παπαδογιάννης, ΙΝ., Σαμανίδου, Β.Φ., “Ενόργανη Χημική Ανάλυση”, Θεσσαλονίκη, 2001.
4. Χατζιωάννου, Θ.Π, Κουμπάρης, Μ.Α., “Ενόργανη Ανάλυση”, Αθήνα 2003.
5. Douglas W. Waples, “Geochemistry in Petroleum Exploration”, 1985
6. Λεγάκη Μ., Κατσανεβάκης Στ. *et al.*, “Διερεύνηση Υφιστάμενης Περιβαλλοντικής Κατάστασης του κόλπου της Σούδας”, Αθήνα 2008
7. Μ.Βαμβακάκη, *Εργαστηριακές Σημειώσεις Γενικής Χημείας Ι*, Τ.Υ.Τ.Ε 124, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Σχολή Θετικών Επιστημών,Τμήμα Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών, 2003
8. M A Bawase, S D Reve *et. al.*, “Carbon Number Distribution by Gas Chromatography for Identifi cation of Outlying Diesel Sample”, AdMet 2012 Paper No. CM 003
9. A.O. Barakat, A.R. Mostafa, J. Rullkötter and A. Hegazi “Application of multimolecular marker approach to fingerprintpetroleum pollution in the marine environment”,Marine Pollution Bulletin, v. 38, No 7, p.p. 535-544, 1999
10. J. J. Brocks, R. E. Summons “Sedimentary hydrocarbons, biomarkers for early life”
11. Bouloybassi , A Saliot, “ Investigation of anthropogenic and natural organic inputs in estuarine sediments using hydrocarbon markers”, OCEANOLOGICA ACTA- VOL. 16 - N°2, 1993

12. Anonymous, (1998), "*Analysis of Petroleum Hydrocarbons in Environmental Media*", Vol. 1, Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group Series, Amherst Scientific Publishers, Massachusetts
13. J.K.Volkman, D.G.Holdsworth *et. Al.* "*Indefinition of natural, anthropogenic and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments*", Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 1992
14. Eloy Yordad Companioni Damas, Miriam Odette Cora Medina *et. Al.*, "*Validation of an analytical methodology for the quantitative analysis of petroleum hydrocarbons in marine sediment samples*", Quom, Nova, Vol. 32, No.4, 2009
15. En ISO 9377-2:200, "*Water Quality – Determination of Hydrocarbon Oil Index- Part 2 Method Using solvent Extracion and Gas Chromatograph*", Project No. OIW001, p.p.75-97
16. EPA METHOD 8270C, "*Semivolalite Organic Compounds By Gas Chromatography/Mass Spectometry*", Revision 3 , 1996
17. EPA METHOD 3510C, "*Separatory Funnel Liquid-Liquid Extraction*", Revision 3 , 1996
18. GREENPEACE,www.greenpeace.org/greece/Global/greece/report/2006/8/591346.pdf
19. http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem_benzopyrene.htm
20. <http://www.caslab.com/Petroleum-Hydrocarbon-Ranges>
21. Integrated Geochemical Interpretation Ltd
<http://www.igiltld.com/ig.NET%20Sample%20Pages/264.html/>
22. http://en.wikipedia.org/wiki/Unresolved_complex_mixture
23. Μ.Λοιζίδου, "*Υγρά Απόβλητα*", Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Μονάδα Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας, Αθήνα 2006 ,http://www.uest.gr/notes/ygra_apovlita.pdf
24. Α. Κουμπής, Ι. Λυκάκης, κ.α. "*Σημειώσεις Οργανικής Χημείας Ι*", Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Τμήμα Χημείας, 2012
http://www.chem.auth.gr/content/organic_lab/Anakoinwseis/Epilegmenes_Shmeiwseis_EOX-I.pdf
25. United Nations Environment Programme (UNEP)
(<http://oils.gpa.unep.org/facts/fate.htm>)
(<http://oils.gpa.unep.org/facts/oilspills.htm>)

26. Μ. Καββαδάς, “Στοιχεία περιβαλλοντικής γεωτεχνικής”, Εκδοση Ε.Μ.Πολυτεχνείου, 2007
27. Potter, T.L., Simmons, K.E. (1998), “*Composition of Petroleum Mixtures*”, Vol. 2, Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group Series, Amherst Scientific Publishers, Massachusetts
28. Beens, J., Brinkman, U.A.Th. (2000), “*The Role of Gas Chromatography in Compositional Analyses in the Petroleum Industry*”, Trends in Analytical Chemistry, Vol. 19, No 4, pp. 260-275
29. Αντωνόπουλος, Β.Ζ., «Ποιότητα και Ρύπανση Υπόγειων Νερών», Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη, 2001
30. Π. Κωνσταντάτος, “Δειγματοληψία και ανάλυση αερίων της ακόρεστης ζώνης ενός διυλιστηρίου”, Διπλωματική Εργασία Πολυτεχνείου Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, 2009
31. Ν. Λιούρτα, “Συγκριτική Αξιολόγηση Πειραματικών Μεθόδων Προσδιορισμού Πετρελαϊκών Ρύπων Σε Περιβαλλοντικά Δείγματα”, Μεταπτυχιακή Εργασία Πολυτεχνείου Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, 2008
32. Σ. Σταθάκης, “Ανάπτυξη Μεθοδολογιών Ανάλυσης Πετρελαϊκών Ρύπων και Εφαρμογή τους σε Επιλεγμένες Περιοχές στο Περιβάλλον του Ν. Χανίων”, Διπλωματική Εργασία Πολυτεχνείου Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, 2007
33. Α.Καρύδη, “Συμβολή στην Αντιμετώπιση Θαλάσσιας Ρύπανσης με Νέα Προσροφητικά Μέσα από Τροποποιημένη Απορριπτόμενη Βιομάζα”, Μεταπτυχιακή Εργασία Εθνικού Μετσοβίου Πανεπιστημίου/Πανεπιστημίου Πειραιά, Αθηνά 2011
34. <http://www.chem.uoi.gr/sites/default/files/mathimata/Laboratory-Chapter%205.pdf>
35. <http://www.chem.ucla.edu/~bacher/Specialtopics/Drying%20Agents.html>
36. Eugene R. Weiner, “*Applications of Environmental Chemistry: A Practical Guide for Environmental Professionals*”, CRC Press LLC, 2000
37. NRCC (<http://nrcc.com/>)
38. INTERTANKO (<https://www.intertanko.com/>)

39. OSIR (Oil Sprill Intelligence Report)
<http://www.wklawbusiness.com/store/products/oil-spill-intelligence-report-prod-ss01953524/journal-item-1-ss01953524>
40. ITPOF, <http://www.itopf.com/knowledge-resources/data-statistics/statistics/>
41. Ch.Anyakora, H. Coker et. Al., “*Application of Polynuclear aromatic Hydrocarbons In Chemical Fingerprinting: The Nigeria Delta Case Study*”, Iran. J. environ.Sci. Eng., 2011, Vol.8, No. 1, pp. 75-84, 2011
42. Ευρωπαϊκό Πρόγραμμα LIFE+ PROTEAS, “*Πρωτόκολλο για εκπομπές και σενάρια ατυχημάτων κατά την τροφοδοσία και δίκινηση καυσίμων και πετροχημικών προϊόντων*”, <http://proteas-reach.gr/el/links/>
43. EPA METHOD 3550 C, Ultrasonic Extraction, Revision 3, February 2007
44. US EPA (United States Environmental Protection Agency)
<http://www.epa.gov/>
45. <http://chimikoergastirio.blogspot.gr/2009/11/s.html>
46. Ν.Πασαδάκης, “*Βιοδείκτες*”, Σημειώσεις για το μάθημα Οργανική Γεωχημείας, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, 2007
47. Yinker M.B., et. al., “*PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition*”. Organic Geochemistry, 33, 489-515, 2002
48. Soclo, H.H., Garigues, P. and Ewald, “*M.,Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Coastal Marine Sediments: Case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) Areas.*” Marine Pollution Bulletin, 40: 387-396, 2000
49. Wang, Z. D. and Fingas, M., Chapter 27: “*Oil and Petroleum Product Fingerprinting Analysis by Gas Chromatographic Techniques, in Chromatographic Analysis of the Environment*”, 3rd edition, (ed. L. Nollet), CRC Press, New York, pp 1027-1101, 2006.