



**TECHNICAL
UNIVERSITY
of CRETE**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ
ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ ΠΟΥ ΕΙΣΕΡΧΟΝΤΑΙ ΣΤΗΝ
ΣΤΗΛΗ ΝΕΡΟΥ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΚΑΤΑΚΡΗΜΝΙΣΗ ΤΩΝ
ΑΠΑΕΡΙΩΝ ΛΟΓΩ ΒΡΟΧΗΣ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΚΑΥΣΗ
ΑΡΓΟΥ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ ΣΤΗΝ ΘΑΛΑΣΣΑ

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

ΚΑΘ. ΝΙΚΟΛΑΟΣ ΚΑΛΟΓΕΡΑΚΗΣ (ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ)
ΚΑΘ. ΝΙΚΟΛΑΟΣ ΠΑΣΑΔΑΚΗΣ,
ΔΡ. ΕΛΕΥΘΕΡΙΑ ΑΝΤΩΝΙΟΥ

ΛΑΜΠΡΟΥ ΦΩΤΕΙΝΗ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Μετά τη διεκπεραίωση της παρούσας διπλωματικής εργασίας, θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου. Αρχικά, στον κ. Νικόλαο Καλογεράκη, επιβλέποντα της διπλωματικής μου εργασίας και καθηγητή μου, για την επιλογή του θέματος, την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με το συγκεκριμένο αντικείμενο καθώς και την ουσιαστική καθοδήγηση του καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης των πειραμάτων και της εργασίας. Επίσης, την κ. Ελευθερία Αντωνίου για την εξαιρετική συνεργασία, την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγηση που μου προσέφερε σε όλη τη διάρκεια της δουλειάς μου, την προσεκτική ανάγνωση της εργασίας μου, αλλά και την υπομονή που έδειξε όλο αυτό το διάστημα. Τον κ. Νικόλαο Πασαδάκη, καθηγητή της σχολής των Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, για την παροχή του χώρου εκπόνησης των πειραμάτων και ό,τι επιπλέον βοήθεια χρειαστήκαμε. Ακόμη, τα μέλη του εργαστηρίου Ερευνητικής μονάδας Χημείας και Τεχνολογίας Υδρογονανθράκων για την βοήθεια και την άψογη συνεργασία όλο αυτό το διάστημα. Επιπλέον, τον Σταύρο Χατζηδάκη, προπτυχιακό φοιτητή της σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος, για την υπομονή και την συνεργασία μας στο εργαστήριο για την ολοκλήρωση των πειραμάτων μας.

Εν κατακλείδι θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την οικογένεια μου, για την υλική και πνευματική στήριξη που μου παρείχαν καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου και τα εφόδια που μου έδωσαν για να επιτύχω τους στόχους μου, καθώς και τους φίλους μου για την ηθική υποστήριξη τους όλο αυτό το διάστημα.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στις μέρες μας παρά τις προσπάθειες που έχουν γίνει για την αντικατάσταση των συμβατικών πηγών ενέργειας από ανανεώσιμες, το πετρελαίο εξακολουθεί να αποτελεί μία από τις σημαντικότερες πηγές ενέργειας για την ανθρώπινη βιομηχανία. Η επικινδυνότητα των θαλάσσιων πετρελαιοκηλίδων για το θαλάσσιο οικοσύστημα λόγω της ανθρώπινης δραστηριότητας ή λόγω ατυχημάτων, αποτελεί ένα από τα μείζονα προβλήματα της θαλάσσιας ρύπανσης, γεγονός που αποδεικνύεται και από τα καταγραφέντα ατυχήματα όπως του Exxon Valdez στην Αλάσκα αλλά και το πιο πρόσφατο του Deerwater Horizon στον κόλπο του Μεξικού. Οι επιπτώσεις από τέτοιου είδους θαλάσσια ατυχήματα είναι εξαιρετικά καταστροφικές για το οικοσύστημα, οδηγούν σε θνησιμότητα μεγάλο αριθμό θαλάσσιων οργανισμών και προκαλούν σημαντική υποβάθμιση του περιβάλλοντος έχοντας και μακροπρόθεσμες επιπτώσεις. Επομένως χρήζει άμεσης αντιμετώπισης η αποκατάσταση και απορρύπανση των θαλάσσιων οικοσυστημάτων από πετρελαιοκηλίδες.

Οι συμβατικές μέθοδοι απορρύπανσης πετρελαιοκηλίδων, όπως η φυσική απομάκρυνση σπάνια επιτυγχάνουν τον πλήρη καθαρισμό των πετρελαιοκηλίδων, ενώ τα χημικά διασκορπιστικά μπορεί να αποβούν τοξικά για την βιοποικιλότητα των θαλάσσιων οικοσυστημάτων. Επομένως αποτελεί επιτακτική ανάγκη να χρησιμοποιηθούν αποτελεσματικότεροι και πιο οικονομικοί μέθοδοι αντιμετώπισης των πετρελαιοκηλίδων.

Η τεχνική της *in situ* καύσης αποτελεί μια δύσκολα εφαρμόσιμη μέθοδο λόγω των περιβαλλοντικών επιπτώσεων στα οικοσυστήματα, θαλάσσια ή χερσαία καθώς και της νομοθεσίας που έχει θεσπιστεί, η οποία απαγορεύει τη χρήση της σε ορισμένες χώρες. Παρ' όλα αυτά, η μέθοδος της επιτόπιας καύσης (*in situ burning*) αποτελεί μια πολλά υποσχόμενη μέθοδο αντιμετώπισης για μεγάλες ποσότητες πετρελαιοκηλίδας, καθώς έχει την ικανότητα να απομακρύνει έως και το 95% του πετρελαίου και αποτελεί μια οικονομική και όχι ιδιαίτερα περίπλοκη μέθοδο απόκρισης, η οποία έχει άμεσα αποτελέσματα ως προς την αντιμετώπιση του ελαίου.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία εξετάστηκαν τα απαέρια που δημιουργούνται κατά την καύση πετρελαίου στην θάλασσα και οι επιπτώσεις τους κατά την κατακρήμνιση τους από την βροχή. Έγινε προσδιορισμός των συγκεντρώσεων των υδρογονανθράκων (κορεσμένων και αρωματικών) πριν, κατά τη διάρκεια και μετά την καύση του πετρελαίου και πραγματοποιήθηκε σύγκριση των αποτελεσμάτων. Προσομοιώθηκε πειραματικά η καύση με τη βοήθεια μεσόκοσμων στο Ελληνικό Κέντρο Θαλάσσιων Ερευνών (ΕΛΚΕΘΕ) στο Ηράκλειο Κρήτης, με την κωδική ονομασία "BurnImpact", και στην συνέχεια τα δείγματα που συλλέχθηκαν επεξεργάστηκαν με εκχύλιση. Η ανίχνευση και ποσοτικοποίηση των υδρογονανθράκων πραγματοποιήθηκε με τη τεχνική της αέριας χρωματογραφίας και φασματοσκοπίας μάζας (GC/MS).

Η υπάρχουσα βιβλιογραφία για το συγκεκριμένο αντικείμενο, τα απαέρια και τον καπνό (*soot*) της *in situ* καύσης είναι εξαιρετικά ελλιπής, καθώς σε όλα τα ατυχήματα εξετάζονται κυρίως τα υπολείμματα που προκύπτουν από την καύση και όχι ο περιβαλλοντικός αντίκτυπος του καπνού. Επομένως, η ανάλυση του χρήζει ιδιαίτερης σημασίας καθώς κάποιες ουσίες μπορεί να αποβούν τοξικές και καρκινογόνες για τους οργανισμούς.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα παρατηρούνται αυξημένες συγκεντρώσεις αρωματικών ενώσεων στους μεσόκοσμους των *Soot*, αμέσως μετά την πραγμάτωση της καύσης καθώς και στις

επόμενες μέρες της δειγματοληψίας, ενώ παρατηρήθηκαν χαμηλές τιμές για τις συγκεντρώσεις των κορεσμένων ενώσεων συγκριτικά με αυτές των μεσόκοσμων ελέγχου. Παρότι οι συγκεντρώσεις που καταγράφηκαν εμφανίζονται σε ppt, δηλαδή σε χαμηλή τάξη μεγέθους, το soot χαρακτηρίζεται μέτριας τοξικότητας και επηρεάζει τη ζωή των θαλάσσιων οργανισμών.

Καταληκτικά, η αντιμετώπιση των πετρελαιοκηλίδων με επιτόπια καύση χρήζει ιδιαίτερης προσοχής αν αναλογιστούμε τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις από ατυχήματα όπως το Deepwater horizon στον κόλπο του Μεξικό και είναι απαραίτητος ο συνεχής έλεγχος των απαερίων που απελευθερώνονται και η περαιτέρω ανάλυση της χημικής τους σύστασης, καθώς μπορεί να αποβούν τοξικά για το θαλάσσιο οικοσύστημα.

ABSTRACT

In spite of the efforts made to replace conventional renewable energy sources, oil is still one of the most important sources of energy for human industry. The risk of marine oil spills for the marine ecosystem due to human activity or accidents is one of the major problems of marine pollution, as evidenced by the reported accidents such as Exxon Valdez in Alaska and the most recent Deepwater Horizon in bay of Mexico. The effects of such marine accidents are extremely destructive to the ecosystem, lead to the mortality of a large number of marine organisms and lead to significant environmental degradation with long-term effects. Therefore, remediation and decontamination of marine ecosystems by oil spills is urgently needed.

Conventional oil spill clean-up methods, such as natural removal, rarely achieve complete oil spill purifying, while chemical dispersants can become toxic to the biodiversity of marine ecosystems. It is therefore imperative to use more efficient and cost-effective methods of dealing with oil spills.

In situ burning is a method which is difficult to apply due to environmental impacts on ecosystems, water or land, as well as the legislation that has been enacted, which prohibits its use in some countries. Nevertheless, in situ burning is a very promising method of dealing with large quantities of oil spill as it has the ability to remove up to 95% of oil and is an economical and not very complex response method, which has immediate effects on the treatment of the oil.

In this thesis we examined the waste gas generated during in situ burning of oil spill at sea and its impact on precipitation. The concentrations of hydrocarbons (saturates and aromatics) were determined before, during and after oil burning and a comparison of the results was made. Experimental firing was done using the mesocosms at the Hellenic Center for Marine Research (HCMR) in Heraklion, Crete, under the code name "BurnImpact", and then the samples collected were processed by extraction. The detection and quantification of hydrocarbons was performed by gas chromatography and mass spectrometry (GC / MS) techniques.

The existing literature on the specific object, the flue gas and the soot of in-situ burning is extremely incomplete, as all the accidents are mainly concerned with residues resulting from combustion and not with the environmental impact of soot. Therefore, its analysis is of particular importance as some substances may be toxic and carcinogenic for organisms.

According to the results, increased concentrations of aromatic compounds are observed in the soot mesocosms immediately after the burning process as well as in the subsequent days of sampling, while low values for the concentrations of saturated compounds were observed compared to those of the control mesocosms. Although the concentrations recorded appear in ppt, soot is characterized as moderate toxic and affects the life of marine organisms.

Ultimately, tackling oil spills with in-situ burning deserves particular attention considering the environmental impact of accidents such as the Deepwater horizon in the Bay of Mexico, and it is necessary to continually control the releases released and further analyze their chemical composition as they may be toxic for the marine ecosystem.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	iii
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	iv
ABSTRACT	vi
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	1
1.1 ΠΕΤΡΕΛΑΙΟ.....	1
1.2 ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ	2
1.3 ΡΥΠΑΝΣΗ ΘΑΛΑΣΣΩΝ ΑΠΟ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΕΙΔΗ	3
1.4 ΑΝΤΙΜΕΤΩΠΙΣΗ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΚΗΛΙΔΩΝ	6
1.4.1 ΦΥΣΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ	8
1.4.2 ΧΗΜΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ.....	13
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	16
2.1 IN SITU BURNING	16
2.2 ΒΕΛΤΙΣΤΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΠΙΤΕΥΞΗ ISB	18
2.1 Η ΜΕΘΟΔΟΣ ΤΗΣ ISB.....	19
2.2 SOOT ΠΟΥ ΔΗΜΙΟΥΡΓΟΥΝΤΑΙ ΑΠΟ ΤΗΝ ISB	23
2.3 ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΤΩΝ SOOT	26
2.4 ΚΑΤΑΚΡΗΜΝΙΣΗ ΤΩΝ ΑΠΑΕΡΙΩΝ ΛΟΓΩ ΒΡΟΧΗΣ ΣΤΗΝ ISB	30
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3	31
3.1 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ (SET UP)	31
3.2 ΕΚΧΥΛΙΣΗ – LIQUID TO LIQUID EXTRACTION	34
3.3 GCMS.....	36
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4	41
4.1 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	41
4.2 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ- ΣΥΖΗΤΗΣΗ	48
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	52
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ.....	54

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

1.1 ΠΕΤΡΕΛΑΙΟ

Το πετρέλαιο αποτελεί μία από τις σπουδαιότερες μορφές ενέργειας της εποχής μας. Η ετυμολογία της λέξης προέρχεται από την ελληνική γλώσσα, από τις λέξεις πέτρα και έλαιο, αλλά στην καθημερινή χρήση της έννοιας αποδίδεται και ο όρος μαύρος χρυσός. Το πετρέλαιο είναι παχύρρευστο υγρό πέτρωμα, το χρώμα του οποίου ποικίλει και μπορεί να είναι είτε μαύρο ή βαθύ καφετί, είτε πρασινωπό. Βρίσκεται στα ανώτερα στρώματα των περιοχών του φλοιού της γης, εμποτισμένο σε πορώδη ιζηματογενή πετρώματα, και εξέρχεται στην επιφάνεια διαμέσου των ρωγμών που υπάρχουν στους βράχους.

Το πετρέλαιο δεν είναι μια απλή χημική ένωση αλλά ένα εξαιρετικά περίπλοκο μίγμα δεκάδων-χιλιάδων ενώσεων, το οποίο αποτελείται κυρίως από άνθρακα, θείο υδρογόνου, άζωτο και οξυγόνο σε διαφορετικούς συνδυασμούς. Σε ένα συμβατικό παραφινικό αργό πετρέλαιο η περιεκτικότητα σε υδρογονάνθρακες μπορεί να είναι έως και 97% κατά βάρος, ενώ σε ένα βαρύ αργό πετρέλαιο ή σε πίσσα άμμου είναι περίπου 50% και λιγότερο από 30% αντίστοιχα.

Τα συμβατικά αργά πετρέλαια ταξινομούνται σε τρεις κατηγορίες, τις παραφίνες, τα ναφθενικά και τα αρωματικά. Εξαιτίας της ποικιλίας στην αναλογία αλειφατικών, αρωματικών υδρογονανθράκων και μη υδρογονανθράκων προκύπτει μία ταξινόμηση σε πέντε κύριες ομάδες, τους κορεσμένους υδρογονάνθρακες, μη κορεσμένους υδρογονάνθρακες, αρωματικούς υδρογονάνθρακες, τις ρητίνες και τα ασφαλτένια. [Nikolopoulou, 2013, Oil spills bioremediation in marine environment: biofilm characterization around oil droplets] [Leahy, 1990, Microbial degradation of hydrocarbons in the environment]

Κατά την έκθεσή του στην ατμόσφαιρα πραγματοποιούνται επτά διεργασίες αντοχής, η διάθεση, η εκπομπή, η διάλυση, η φυσική διάλυση, η γαλακτωματοποίηση, η φωτο-οξείδωση, η απορρόφηση και η βιοδιάσπαση. Οι διεργασίες αυτές της αντοχής δεν πραγματοποιούνται στον ίδιο βαθμό σε όλα τα πετρέλαια και ο ρυθμός και η έκταση αυτών ποικίλλουν ανάλογα με τον τύπο του πετρελαίου, την θερμοκρασία του αέρα/ νερού, τον άνεμο και τις συνθήκες κύματος, όταν αφορά διαρροή σε νερό. [D. SCHOLZ, 2004, IN-SITU BURNING THE FATE OF BURNED OIL]

1.2 ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ

Οι υδρογονάνθρακες αποτελούν τις πιο διαδεδομένες οργανικές ενώσεις στο αργό πετρέλαιο και χωρίζονται σε τρεις ομάδες συστατικών, τα ελαφριά συστατικά, τα συστατικά μεσαίου μοριακού βάρους και τα βαρέα.

- Ελαφρά συστατικά ή χαμηλού μοριακού βάρους

Περιέχουν από 1 έως 10 άτομα άνθρακα και έχουν την ικανότητα να εξατμίζονται και να διαλύονται πιο εύκολα σε σύγκριση με τα μεσαία ή βαρέα συστατικά και εκπέμπουν λιγότερες υπολειμματικές ενώσεις. Μπορούν να προκαλέσουν μεγάλη ανησυχία ως προς την ασφάλεια και την πιθανή τοξικότητά τους στους ζωντανούς οργανισμούς, καθώς είναι δυνητικά εύφλεκτα και άμεσα εισπνεόμενα.

- Συστατικά μεσαίου μοριακού βάρους

Περιέχουν 11 έως 22 άτομα άνθρακα. Η εξάτμισή τους έχει διάρκεια μερικών ημερών και είναι πιθανό να αφήσουν επιπρόσθετες ενώσεις οι οποίες εμφανίζονται ως επίστρωση ή μεμβράνη. Θεωρούνται πιο ισχυρές τοξίνες συγκριτικά με τα συστατικά χαμηλού μοριακού βάρους, όμως έχουν χαμηλότερα ποσοστά έκθεσης για τους οργανισμούς καθώς είναι λιγότερα βιοδιαθέσιμα.

- Βαρέα συστατικά ή συστατικού υψηλού μοριακού βάρους

Περιέχουν 23 ή περισσότερα άτομα άνθρακα. Υποβάλλονται σε λίγη έως καθόλου εξάτμιση ή διάλυση και έχουν την τάση να προκαλούν μακροχρόνιες οικολογικές και βιολογικές επιδράσεις είτε μέσω θάλασσης είτε λόγω επικάλυψης με υπολειμματικές ενώσεις. Τα ποσοστά έκθεσης στους οργανισμούς είναι πολύ χαμηλά συγκριτικά με τα μεσαία και ελαφρά συστατικά, καθώς δεν είναι πολύ βιοδιαθέσιμα και τα υπολείμματα τους μπορούν να παραμείνουν στην στήλη ύδατος και στα ιζήματα επ' αόριστον.

Τα συστατικά τα οποία θεωρούνται επιβλαβή, από τα ελαφρά συστατικά, έχουν υψηλή πτητικότητα και έχουν την τάση να απορροφώνται ευκολότερα μέσω του δέρματος ή μέσω της εισπνοής, συνήθως όμως εξατμίζονται πριν να διατεθούν ευρέως σε οργανισμούς. Άλλα συστατικά με μεγαλύτερο μοριακό βάρος μπορούν επίσης να θεωρηθούν επιβλαβή, καθώς είναι λιγότερο διαλυτά στο νερό και κατά συνέπεια είναι λιγότερο βιολογικά διαθέσιμα στους οργανισμούς στη στήλη ύδατος. Οι πιο επικίνδυνες για τους οργανισμούς στην στήλη ύδατος είναι τα ελαφρά συστατικά και οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs). [D. SCHOLZ, 2004, IN-SITU BURNING THE FATE OF BURNED OIL]

1.3 ΡΥΠΑΝΣΗ ΘΑΛΑΣΣΩΝ ΑΠΟ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΕΙΔΗ

Η ρύπανση των θαλασσών από πετρελαιοειδή αποτελεί παγκόσμιο πρόβλημα και ευαισθητοποιεί ιδιαίτερα το κοινό, καθώς είναι άμεσα αισθητή λόγω της ρύπανσης που προκαλείται στις ακτές και λόγω της προβολής από τα μέσα μαζικής ενημέρωσης κατά τη δημιουργία πετρελαιοκηλίδας. Παρά τις αυστηρές περιβαλλοντικές ρυθμίσεις που έχουν υιοθετηθεί από τις περισσότερες χώρες, οι πετρελαιοκηλίδες εξακολουθούν να αποτελούν έναν από τους σοβαρότερους κινδύνους για τα θαλάσσια οικοσυστήματα και ένα τρανταχτό παράδειγμα σε αυτό αποτελεί η πρόσφατη εκδήλωση ατυχήματος πετρελαιοκηλίδας Deep Horizon , στον κόλπο του Μεξικού.

Με τον όρο πετρελαιοκηλίδα ορίζεται η απελευθέρωση υγρού πετρελαίου στο περιβάλλον και κυρίως στο θαλάσσιο οικοσύστημα λόγω της ανθρώπινης δραστηριότητας (Εικόνα 1). Σύμφωνα με την ανάλυση της βάσης δεδομένων περιστατικών πετρελαϊκής ρύπανσης του διεθνούς οργανισμού ITOPF (International Tanker Owners Pollution Federation Ltd), τα περισσότερα περιστατικά ρύπανσης από πετρελαιοκηλίδα είναι αποτέλεσμα μιας αλληλουχίας αιτιών και συγκυριών που έχουν ως αποτέλεσμα τη διαρροή πετρελαίου στο θαλάσσιο περιβάλλον. Οι αιτίες των διαρροών είναι δυνατόν να χωριστούν σε δύο κατηγορίες, στις ατυχηματικές (accidents) και στις λειτουργικές (operations). Οι κυριότερες δραστηριότητες που επιβαρύνουν τα θαλάσσια οικοσυστήματα με πετρελαιοειδή είναι: τα ατυχήματα, η άντληση από τη θάλασσα, οι θαλάσσιες μεταφορές, η ατμοσφαιρική μεταφορά, τα βιομηχανικά απόβλητα, η απόπλυση των εδαφών και οι διαρροές από υπόγειες δεξαμενές. Η πλειονότητα των διαρροών όμως είναι μικρή, δηλαδή είναι μικρότερη των 7 τόνων, και τα στοιχεία που συλλέγονται από αυτές είναι ελλιπή, παρ' όλα αυτά η συνεισφορά τους στην συνολική ποσότητα πετρελαίου που έχει διαρρεύσει στο θαλάσσιο περιβάλλον ως αποτέλεσμα ατυχημάτων δεξαμενόπλοιων, είναι ελάχιστη. [Passadakis, 2015, Γεωχημεία Πετρελαίου] [Nikolopoulou, 2013, Oil spills bioremediation in marine environment: biofilm characterization around oil droplets]

Το αργό πετρέλαιο και τα προϊόντα του κατά την διαδικασία της παραγωγής, της διύλισης και των μεταφορών μπορεί να αποτελέσει μεγάλη απειλή για το θαλάσσιο περιβάλλον, καθώς προκαλεί τόσο βραχυπρόθεσμες όσο και μακροπρόθεσμες οικολογικές και οικονομικές επιπτώσεις. Η εκτίμηση των επιπτώσεων που έχει μια διαρροή στο περιβάλλον δεν αποτελεί απλή υπόθεση καθώς είναι απαραίτητο να εκτιμηθεί πλήθος παραμέτρων που χαρακτηρίζουν το κάθε οικοσύστημα και ταυτόχρονα να προσδιορισθεί το πετρέλαιο ή τα προϊόντα του λόγω των μεγάλων διαφορών στις ιδιότητες και στην σύσταση του. Το μίγμα των υδρογονανθράκων που εισέρχεται στο οικοσύστημα μετά τη διαρροή έχει την τάση να αλλάζει την σύσταση και την τοξικότητα του και ανάλογα με την χημική φάση των συστατικών του μπορούν αυτά να εξατμισθούν, να προσροφηθούν, να διαλυθούν σε υδατικές φάσεις ή να διασπαστούν με χημικές ή βιολογικές διεργασίες. Το πετρέλαιο μετά την διαρροή ή την ρίψη στην θάλασσα υπόκεινται στην διεργασία της διάβρωσης, δηλαδή σε μια σειρά φυσικών, χημικών και βιολογικών διεργασιών που αλλάζουν τη σύνθεση του αρχικώς χυμένου πετρελαίου. Αυτές οι διαδικασίες είναι συλλογικά γνωστές ως αντοχές [ITOPF]. Η βιοαποκατάσταση αποτελεί μια μάλλον αργή διαδικασία, η οποία χρησιμοποιείται μετά την εφαρμογή συμβατικού καθαρισμού. Οι φυσικές διεργασίες τις οποίες υφίσταται είναι: η διάδοση (spreading), η εξάτμιση (evaporation), η διασπορά (dispersion), βύθιση/ καθίζηση (sinking/ sedimentation), η διάλυση (dissolution) και η

γαλακτωματοποίηση (emulsification). Ως χημική διεργασία ορίζεται η φωτο-οξείδωση (photo-oxidation) και ως βιολογική η βιοαποικοδόμηση (biodegradation).

Κάποιες από τις παραπάνω διεργασίες οδηγούν το πετρέλαιο να εγκαταλείψει την επιφάνεια της θάλασσας, ενώ άλλες κάνουν το έλαιο πιο ανθεκτικό στην επιφάνεια. Κατά τα πρώτα στάδια της διαρροής οι πιο σημαντικές διεργασίες στις καιρικές συνθήκες είναι η εξάπλωση, η εξάτμιση, η διασπορά, η γαλακτωματοποίηση και η διαλυτοποίηση, ενώ η οξείδωση, καθίζηση και βιοαποικοδόμηση είναι πιο σημαντικές αργότερα για να μπορέσει να καθοριστεί η τελική μοίρα του ελαίου. [ITOPF]. Η βιοαποικοδόμηση απομακρύνει το χυμένο λάδι από το περιβάλλον, οπότε χρησιμοποιείται μακροπρόθεσμα. Η επίδραση από το συνδυασμό αυτών των διεργασιών, πέρα από την δράση των κυμάτων, προκαλεί και μεγάλη μεταβλητότητα στις μελέτες πεδίου και καθιστά δύσκολη την εκτίμηση της αποτελεσματικότητας των παραγόντων ενίσχυσης της βιοεξυγίανσης.



Εικόνα 1 Πετραιολοκηλίδα, Πηγή: Greenpeace

Το πετρέλαιο αρχικά εμφανίζεται με τη μορφή κηλίδας καθώς αυτό απλώνεται πάνω στην επιφάνεια του νερού, όμως μετά από μερικές ώρες η κηλίδα αυτή αρχίζει να σχηματίζει λεπτές ταινίες παράλληλες στην κατεύθυνση του ανέμου. [SEOS Tutorials] [Onwurah, 2007, Crude oil spills in the environment, effects and some innovative clean-up biotechnologies]

Το μίγμα της πετρελαιοκηλίδας αποτελείται από πτητικά συστατικά σε ποσοστό 30-40% τα οποία εξατμίζονται, ενώ το υπόλοιπο ποσοστό δημιουργεί ένα μονομοριακό στρώμα πετρελαίου το οποίο αποτρέπει τις φυσικές ανταλλαγές μεταξύ του νερού και του ατμοσφαιρικού αέρα, διεργασίες οι οποίες είναι απαραίτητες για τον βιολογικό κύκλο της θαλάσσιας ζωής. Λόγω των συνεχών διαβρώσεων είναι πιθανό να σχηματίσουν πορτοκαλο-κόκκινες κηλίδες αντιστρεφόμενου γαλακτώματος(νερό σε λάδι), οι οποίες περιβάλλονται από λεπτότερα

στρώματα. Οι λεπτότερες ταινίες εξαφανίζονται, αρκετές μέρες μετά την διαρροή, με αποτέλεσμα να παραμένουν μόνο οι λωρίδες του γαλακτώματος, όμως είναι πιθανή και η επανεμφάνιση των ιριδισμών. [Onwurah, 2007, Crude oil spills in the environment`, effects and some innovative clean-up biotechnologies] [Passadakis, 2015, Γεωχημεία Πετρελαίου]

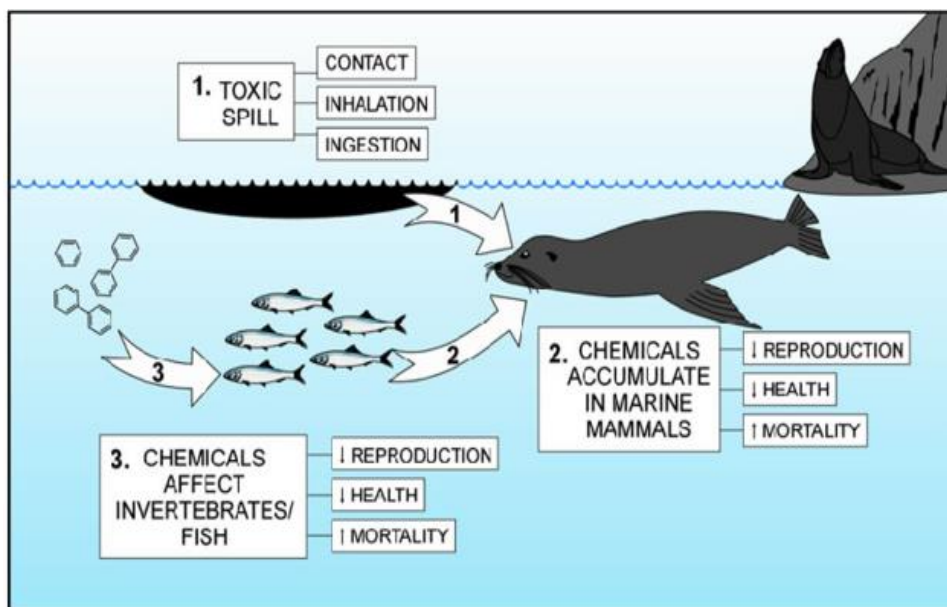
Οι επιπτώσεις του αργού πετρελαίου διαφέρουν από πηγή σε πηγή, ωστόσο οι λεπτομέρειες της πιθανής βιολογικής βλάβης εξαρτώνται από το οικοσύστημα που προέκυψε η διαρροή (Εικόνα 2). Οι πηγές αργού πετρελαίου σε κάποιο θαλάσσιο περιβάλλον μπορεί να επηρεάσουν τους οργανισμούς που εντοπίζονται σε αυτό με άμεση τοξικότητα ή με φυσικό πνιγμό και να προκαλέσουν διάφορες βλάβες στην ελώδη βλάστηση της περιοχής, καθώς έχει παρατηρηθεί ότι μειώνουν την ανάπτυξη, το φωτοσυνθετικό ρυθμό όπως επίσης και την βιομάζα αυτών. [Passadakis, 2015, Γεωχημεία Πετρελαίου]

Εξαιτίας της ύπαρξης του μονομοριακού στρώματος του πετρελαίου καθίσταται δύσκολη η ανανέωση του νερού με το ατμοσφαιρικό οξυγόνο και εμποδίζεται η εισχώρηση των ηλιακών ακτινών στο βυθό της θάλασσας για την πραγματοποίηση της διεργασίας της φωτοσύνθεσης. Επιπλέον είναι δυνατόν να προκληθεί αύξηση της θερμοκρασίας του νερού και υπερβολική ανάπτυξη μικροοργανισμών που καταναλώνουν οξυγόνο με αποτέλεσμα την εξάντληση του διαλυμένου οξυγόνου εξαιτίας του μετασχηματισμού των οργανικών συστατικών σε ανόργανα, την απώλεια της βιοποικιλότητας καθώς και την δημιουργία ευτροφισμού. Κατά συνέπεια μπορεί να προκληθούν μικρές ή εξαιρετικά μεγάλες καταστροφές στο θαλάσσιο οικοσύστημα καθώς επίσης και να επηρεαστούν οι υδρόβιοι οργανισμοί αλλά και ο ανθρώπινος πληθυσμός. [Onwurah, 2007, Crude oil spills in the environment`, effects and some innovative clean-up biotechnologies] [Passadakis, 2015, Γεωχημεία Πετρελαίου]

Το υπόλειμμα του πετρελαίου αποτελείται από ένα υδρόφοβο τμήμα, το οποίο συσσωματώνεται σε σβόλους και από ένα υδρόφιλο, το οποίο προσλαμβάνει μεγάλες ποσότητες του νερού έτσι ώστε να μετατραπεί σε ένα παχύρευστο γαλάκτωμα με την μορφή ελαιώδους λάσπης και είναι γνωστό με την ονομασία «μους σοκολάτα». Η «μους σοκολάτας» μαζί με τους σβώλους κατακάθονται στον βυθό ή μεταφέρονται με την βοήθεια των ρευμάτων στις ακτές. Τα κατάλοιπα αυτά, της καύσης μπορούν να επηρεάσουν είτε άμεσα είτε έμμεσα το περιβάλλον προκαλώντας επιπτώσεις και τραυματισμούς των πόρων της άγριας ζωής και των οικοτόπων. Τα υπολείμματα κολλώδους καύσης που επιπλέουν προσκολλώνται στα φτερά και στην γούνα των θαλάσσιων και χερσαίων θηλαστικών και δημιουργούν αδυναμία στα πτηνά στην ικανότητα τους να ρυθμίζουν την θερμοκρασία και να διατηρούν την πλευστότητα. Ο μεγαλύτερος κίνδυνος όμως για τα πτηνά επέρχεται από την επαφή ή πρόσκρουσή τους με άκαυστο κολλώδες έλαιο, το οποίο εξαπλώνεται σε μεγάλη έκταση.

Στη μεσόγειο λόγω της εκτεταμένης εκβιομηχάνισης και της μεταφοράς αργού και εξευγενισμένου πετρελαίου υπάρχει σημαντική έκθεση στη ρύπανση, όμως ο αντίκτυπος μιας πετρελαιοκηλίδας περιλαμβάνει υποβάθμιση της ποιότητας των ιζημάτων, επιρροή στους ζωντανούς οργανισμούς καθώς επίσης και στον τουριστικό τομέα με διάφορες κοινωνικό-οικονομικές παρενέργειες. Η παραγωγή μέτρων για την αντιμετώπιση περιστατικών ρύπανσης από πετρελαιοκηλίδες αποτελεί τον πρωτεύον στόχο της διεθνής σύμβασης (OPRC) για την ετοιμότητα, αντίδραση και συνεργασία στον τομέα της ρύπανσης από πετρέλαιο. Οι στρατηγικές που χρησιμοποιούνται για την αντιμετώπιση και τον καθαρισμό μιας πετρελαιοκηλίδας επηρεάζονται από διάφορους παράγοντες, όπως ο τύπος του πετρελαίου και τα χαρακτηριστικά του χώρου διαρροής.

[Nikolopoulou, 2013, Oil spills bioremediation in marine environment: biofilm characterization around oil droplets]



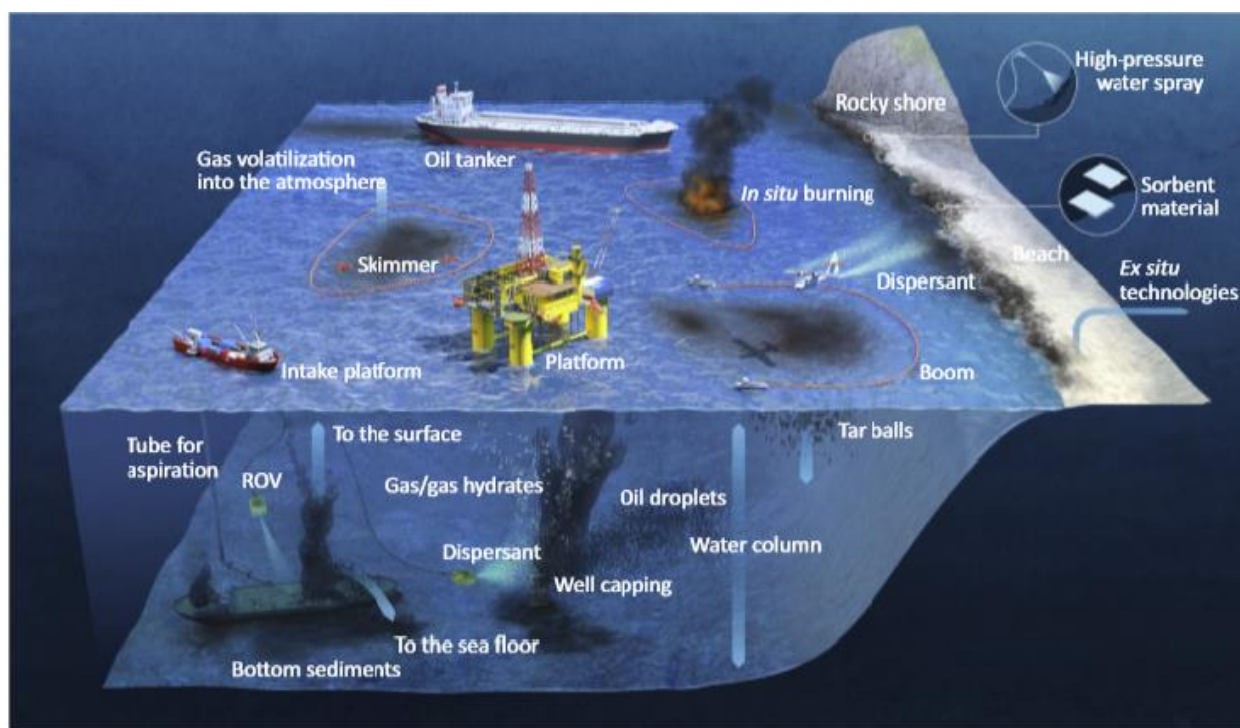
Εικόνα 2 Επιρροή της πετρελαιοκηλίδας στο θαλάσσιο οικοσύστημα, Πηγή: www.billyknight33.com

1.4 ΑΝΤΙΜΕΤΩΠΙΣΗ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΚΗΛΙΔΩΝ

Για τον έλεγχο των πετρελαιοκηλίδων στις θαλάσσιες ακτές έχουν αναπτυχθεί διάφορες προσεγγίσεις και τεχνολογίες, οι οποίες όμως κατά κύριο λόγο αφορούν επιφανειακές ρυπάνσεις, ενώ για τα ιζήματα πετρελαίου οι τεχνικές είναι ακόμα υπό μελέτη. Για την επίτευξη του βέλτιστου αποτελέσματος στην αντιμετώπιση μιας πετρελαιοκηλίδας καθίσταται απαραίτητος ο συνδυασμός διαφορετικών τεχνικών μεθόδων οι οποίες εξαρτώνται από πλήθος παραγόντων, όπως τον τύπο και την σύσταση του πετρελαίου που διέρρευσε, το είδος και τα χαρακτηριστικά της ρυπασμένης περιοχής, την θερμοκρασία του νερού που συνδέεται με τις διεργασίες της εξάτμισης και αποικοδόμησης, καθώς και τις καιρικές συνθήκες. Οι πιο συνηθισμένες τεχνικές που χρησιμοποιούνται παρουσιάζονται στον Πίνακα 1, ενώ στην Εικόνα 3 απεικονίζονται όλες οι τρέχουσες βιολογικές τεχνολογίες για την αντιμετώπιση πετρελαιοκηλίδων σε περιπτώσεις έκτακτης ανάγκης.

Ως πρώτη επιλογή συνήθως χρησιμοποιείται η απομάκρυνση με βραχίονες, skimmers και απορροφητικά υλικά και πρέπει να εφαρμοστεί σύντομα, αμέσως μετά την διαρροή, παρ' όλα αυτά όμως σπανίως επιτυγχάνεται πλήρης καθαρισμός των πετρελαιοκηλίδων και ανακτάται περίπου το 10-15% του χυμένου πετρελαίου. [Nikolopoulou, 2013, Oil spills bioremediation in

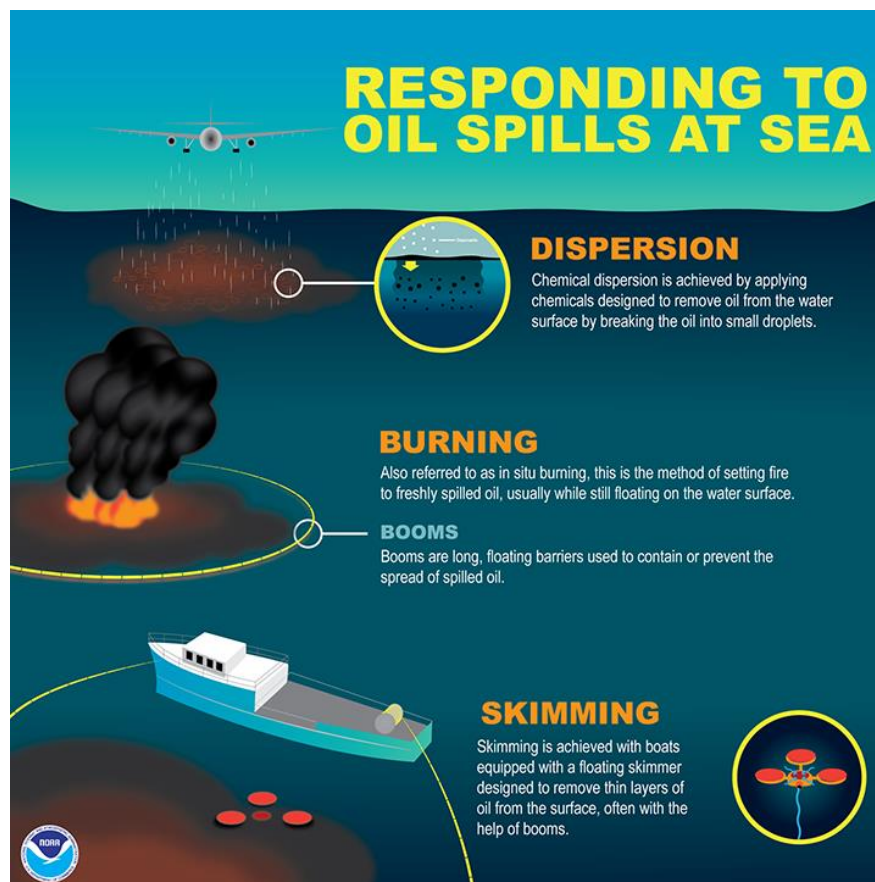
marine environment: biofilm characterization around oil droplets] [Mapelli, 2017, Biotechnologies for marine oil spill cleanup: indissoluble ties with microorganisms]



Εικόνα 3: Τρέχουσες (Βιολογικές τεχνολογίες για την αντιμετώπιση έκτακτων αναγκών σε πετρελαιοκηλίδες στο θαλάσσιο περιβάλλον, Πηγή: Mapelli, 2017, Biotechnologies for marine oil spill cleanup: indissoluble ties with microorganisms

Πίνακας 1 Συνήθειες τεχνικές απορρύπανσης πετρελαιοκηλίδας

Physical Method	Booming
	Skimming
	Manual removal (Wiping)
	Mechanical removal
	Washing
	Sediment relocation/ Surf-washing
	Tiling
	In situ burning
Chemical Method	Dispersants
	Demulsifiers
	Solidifiers



Εικόνα 4: Τεχνικές απορρύπανσης πετρελαιοκηλίδας, πηγή: NOAA

Στην εικόνα 4 παρουσιάζονται τρεις από τις τεχνικές απορρύπανσης πετρελαιοκηλίδας, μέσω χημικών ενώσεων διασποράς, in situ καύσης του πετρελαίου και χρήση βραχίωνων και με τη χρήση skimmer.

1.4.1 ΦΥΣΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ

- Booming

Τα booms (βραχίονες συγκράτησης) χρησιμοποιούνται όχι μόνο για τον έλεγχο της εξάπλωσης αλλά και για την μείωση της συγκέντρωσης και ρυπογόνων γραμμών. Επιπλέον η μέθοδος booming καθιστά ευκολότερη την αφαίρεση της πετρελαιοκηλίδας από την επιφάνεια. Όταν χρησιμοποιούνται για την ανάκτηση του πετρελαίου συχνά υποστηρίζονται από έναν οριζόντιο βραχίονα, ο οποίος εκτείνεται απευθείας από τη μία ή και από τις δύο πλευρές ενός σκάφους, έτσι το πετρέλαιο παγιδεύεται μεταξύ του βραχίονα και του σκάφους, αυτό παρουσιάζεται και στην εικόνα 5.

- Skimming

Χρησιμοποιείται για την ανάκτηση πετρελαίου από την επιφάνεια της θάλασσας. Τα skimmers μπορεί να είναι είτε αυτοπρωθούμενα από την ακτή, είτε να λειτουργούν από σκάφη και η αποτελεσματικότητά τους εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τις συνθήκες που επικρατούν στην θάλασσα. Μεγαλύτερη ανάκτηση επιτυγχάνεται σε μέτρια ακατέργαστα νερά. Υπάρχουν τρεις τύποι skimmer : τα φράγματα, τα ελαιοφιλικά και η αναρρόφηση, όπου κάθε τύπος προσφέρει διαφορετικά πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα ανάλογα με τον τύπο του πετρελαίου, των θαλάσσιων συνθηκών καθώς και την παρουσία πάγου ή συντριμμιών στο νερό. Η συλλογή του πετρελαίου γίνεται με ρυμούλκηση με έναν βραχίονα, επιτρέποντας έτσι το πετρέλαιο να συγκεντρωθεί μέσα στο boom και στην συνέχεια συλλέγεται από ένα skimmer. Στην Εικόνα 6 απεικονίζεται η συλλογή πετρελαίου με την βοήθεια skimmer. Η βασική λειτουργία των skimmers είναι η αφαίρεση του στρώματος λαδιού από την επιφάνεια του νερού και οι συσκευές αυτές έχουν την ικανότητα να προσελκύουν λάδι στις επιφάνειες τους πριν το μεταφέρουν σε δεξαμενή συλλογής. Ένας skimmer έρχεται σε άμεση επαφή με το λάδι για να το αφαιρέσει από την επιφάνεια και για αυτό το λόγο παίρνει και λίγο νερό, έτσι αναφέρεται ο όγκος του πετρελαίου που αφαιρείται μέσω της αποκομιδής ως γαλόνια μείγματος ελαίου-νερού. Η περιβαλλοντική επίδραση αυτής της μεθόδου είναι ελάχιστη και η κυκλοφορία του εργατικού δυναμικού καθαρισμού είναι ελεγχόμενη.



Εικόνα 5 Βραχίονες συγκράτησης, Πηγή: yousense.info



Εικόνα 6 Χρήση Skimmer για ανάκτηση πετρελαίου, Πηγή: canacoregdl.com

- Manual removal (Wiping)

Κατά τον καθαρισμό με απορροφητικά υλικά χρησιμοποιούνται υδροφοβικά υλικά για την απομάκρυνση του πετρελαίου επάνω από τη μολυσμένη επιφάνεια. Η μέθοδος αυτή έχει ελάχιστες περιβαλλοντικές επιπτώσεις εάν είναι ελεγχόμενη η κυκλοφορία των πληρωμάτων καθαρισμού και η παραγωγή των αποβλήτων, τίθεται όμως το ζήτημα της διάθεσης των ρυπασμένων αποβλήτων. Η εικόνα 7 απεικονίζει τον καθαρισμό με χειροκίνητη απομάκρυνση του πετρελαίου στην Καλιφόρνια.



Εικόνα 7 Χειροκίνητη συλλογή πετρελαίου από ατύχημα στην Καλιφόρνια, Πηγή: <https://elcomercio.pe>

- Μηχανική απομάκρυνση (Mechanical removal)

Γίνεται συλλογή και απομάκρυνση των ρυπασμένων επιφανειών με πετρέλαιο και των ιζημάτων με την χρήση μηχανικού εξοπλισμού. Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι η επιλογή αυτής της μεθόδου γίνεται μόνο όταν είναι απαραίτητο να αφαιρεθούν μικρά ποσά υλικών ρυπασμένα με πετρέλαιο. Πρέπει να αποφευχθεί η χρησιμοποίηση της συγκεκριμένης μεθόδου όταν τίθεται ζήτημα διάβρωσης ή όταν ο καθαρισμός αφορά ευαίσθητους βιότοπους.

- Πλύση (Washing)

Η συγκεκριμένη τεχνική απαιτεί έκπλυση του πετρελαίου που εμμένει κατά μήκος των ακτών στο νερό για συλλογή. Οι στρατηγικές της έκπλυσης είναι είτε χαμηλής πίεσεως όπου χρησιμοποιείται κρύο νερό, είτε υψηλής πίεσης με καυτό νερό. Η έκπλυση με χαμηλή πίεση χρησιμοποιείται κυρίως σε ακτές για ελαφρύ πετρέλαιο και ενδείκνυται για οικολογικά ευαίσθητες περιοχές με αποτέλεσμα να μην επηρεάζεται σημαντικά το υπόστρωμα. Ενώ η έκπλυση με υψηλή πίεση χρησιμοποιείται κυρίως σε βραχώδεις ακτές ή ακτές με μεγάλες πέτρες και τεχνικές κατασκευές, όπως αυτό απεικονίζεται και στην Εικόνα 8.



Εικόνα 8 Έκπλυση με υψηλή πίεση, πηγή: <https://www.livescience.com>

- Μεταφορά ιζημάτων και επεξεργασία (Sediment relocation and tiling)

Κατά την εφαρμογή αυτής της τεχνικής μετακινείται το ρυπασμένο με πετρέλαιο ίζημα από το ένα τμήμα της παραλίας σε άλλο. Στην συνέχεια αφού πραγματοποιηθεί επιφανειακή κατεργασία του εδάφους (tilling), γίνεται ανάμιξη του εδάφους με το ρυπασμένο ίζημα έτσι ώστε να ενισχυθεί ο φυσικός καθαρισμός μέσω της διασποράς του πετρελαίου στην υδάτινη στήλη και να

αλληλεπιδράσει το πετρέλαιο με τα ανόργανα σωματίδια. Είναι πιθανή η διείσδυση του πετρελαίου βαθιά στα ιζήματα των ακτών λόγω της επιφανειακής κατεργασίας του εδάφους, καθώς επίσης και οι περιβαλλοντικές επιδράσεις που μπορεί να έχει η απελευθέρωση του πετρελαίου και τα ρυπασμένα ιζήματα στα παρακείμενα υδάτινα στρώματα.

- In situ burning

Η επί τόπου καύση ή ISB, είναι μια τεχνική απορρύπανσης πετρελαίου που περιλαμβάνει την ελεγχόμενη καύση ελαίου, που έχει χυθεί από ένα σκάφος ή μια εγκατάσταση, στο σημείο που έχει πραγματοποιηθεί η διαρροή. Η καύση στην ακτή πραγματοποιείται όταν το πετρέλαιο βρίσκεται πάνω σε καύσιμο υπόστρωμα όπως βλάστηση ή κούτσουρα, ενώ στην θάλασσα πραγματοποιείται στο σημείο που έχει γίνει η διαρροή (Εικόνα 9) και έχει την δυνατότητα απομάκρυνσης μεγάλων ποσοτήτων αυτού. Αν η τεχνική διεξαχθεί σωστά η ποσότητα του πετρελαίου στο νερό μπορεί να μειωθεί σημαντικά και μπορεί να επιτευχθεί ελαχιστοποίηση της αρνητικής επίδρασης του πετρελαίου στο περιβάλλον. Η διαδικασία αυτή θεωρείται αποτελεσματική κυρίως για πετρελαιοκηλίδες που προέρχονται από την βιομηχανία. Οι δυσκολίες που παρουσιάζονται κατά την εφαρμογή της συγκεκριμένης μεθόδου αφορούν κυρίως την αδυναμία ανάφλεξης ή διατήρησης της καύσης, όπου απαιτείται πάχος τουλάχιστον 2-3 mm έτσι ώστε να μην υπερисχύσει η ψύξη λόγω νερού και ανέμων. Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι η συγκεκριμένη μέθοδος προκαλεί σημαντικά προβλήματα στο περιβάλλον καθώς λόγω της καύσης έχουμε παραγωγή μαύρου καπνού προκαλώντας προβλήματα στην γύρω περιοχή. Τα επιπλέοντα υπολείμματα της καύσης είναι πιθανό να διασπώνται πολύ δύσκολα έως καθόλου, ενώ τα καταβυθιζόμενα υπολείμματα μπορεί να αποβούν τοξικά για τους βενθικούς οργανισμούς.

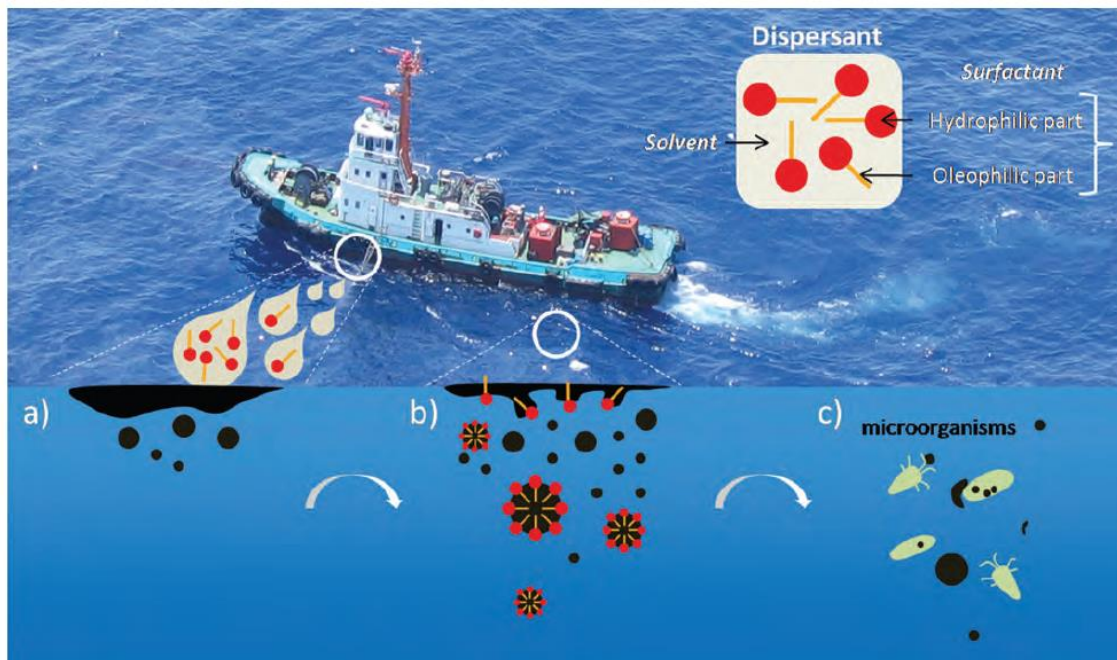


Εικόνα 9 In situ καύση πετρελαιοκηλίδας, Πηγή: <https://oceanicwaste.wordpress.com>

1.4.2 ΧΗΜΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ

- Χημικές ενώσεις διασποράς (Dispersants)

Οι χημικές ενώσεις διασποράς αποτελούνται από επιφανειοδραστικά ενεργές ουσίες με σκοπό την αφαίρεση του πετρελαίου από την υδάτινη επιφάνεια και τον διασκορπισμό του στην υδάτινη στήλη προτού φθάσει και μολύνει την ακτή. Η διάλυση τους σε κατώτατες συγκεντρώσεις συμβάλει στην μείωση της τοξικότητας των επιδράσεων του πετρελαίου και βοηθούν στην επιτάχυνση του ρυθμού βιοδιάσπασής του. Στα διασκορπιστικά περιέχονται επιφανειοδραστικές ουσίες οι οποίες αποτελούνται από ένα υδρόφοβο και ένα υδρόφιλο τμήμα. Το υδρόφοβο τμήμα έλκεται από τα μόρια του πετρελαίου, ενώ το υδρόφιλο από το νερό. Με τη δομή αυτή, το διασκορπιστικό μειώνει την επιφανειακή τάση του πετρελαίου και του νερού και επιτρέπει να σχηματιστούν μικροσκοπικά σταγονίδια πετρελαίου που περιβάλλονται από μόρια διασκορπιστικού, τα οποία αιωρούνται στη στήλη του νερού.

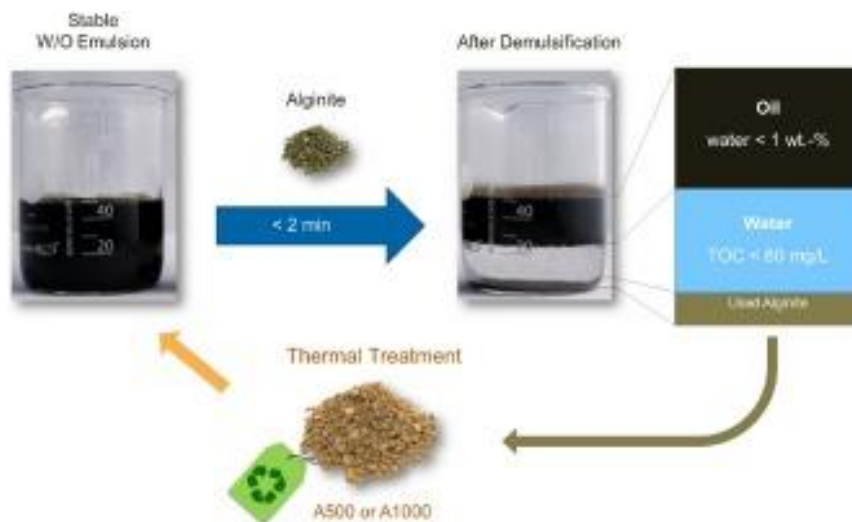


Εικόνα 10 Διαδικασία Χημικής Διασποράς, Πηγή: <https://nusantarafood.me/>

Στην Εικόνα 10 γίνεται μια τυπική απεικόνιση απορρύπανσης μέσω της χημικής διασποράς, η οποία πραγματοποιείται σε τρία στάδια. Η σύσταση του μέσου διασποράς φαίνεται στο πάνω μέρος της εικόνας 10. Στο (α) παρουσιάζεται ο ψεκασμός του μέσου διασποράς που περιέχει επιφανειοδραστικά και διαλύτη, επί του ελαίου, ενώ στο (β) είναι εμφανής η κίνηση των επιφανειοδραστικών μορίων κατά την μετακίνησή τους στην διασύνδεση ελαίου/ ύδατος. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την μείωση της επιφανειακής τάσης και επιτρέπει τα μικρά σταγονίδια του ελαίου να απομακρυνθούν από την κηλίδα. Στο (c) απεικονίζεται ο διασκορπισμός των σταγονιδίων με τυρβώδη ανάμιξη και η αποικοδόμησή τους από μικροοργανισμούς.

- Απογαλακτωματοποιητές (Demulsifiers)

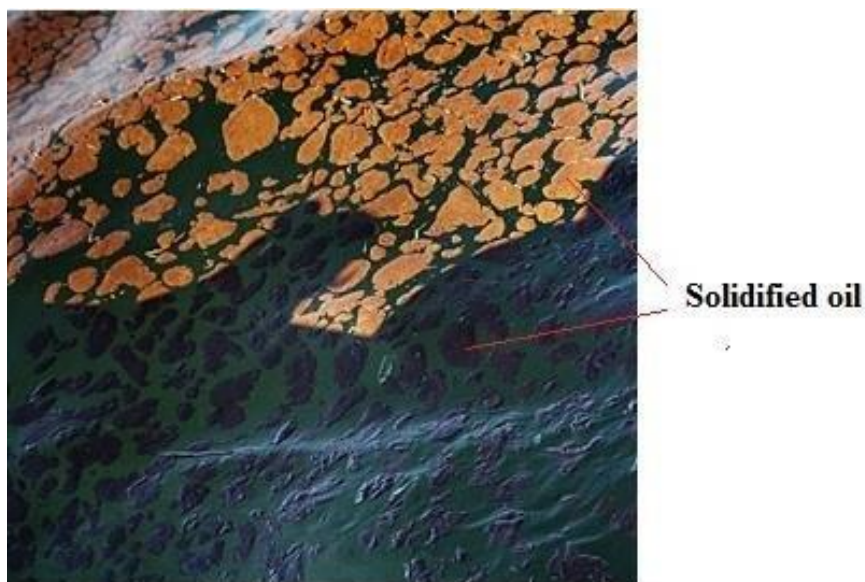
Χρησιμοποιούνται για τη διάσπαση του πετρελαίου στο νερό (oil-in-water) και για την ενίσχυση της φυσικής διασποράς, μερικοί από τους απογαλακτωματοποιητές παρουσιάζονται στην. Εικόνα 11.



Εικόνα 11 Απογαλακτωματοποιητές αργού πετρελαίου στο νερό

- Στερεοποιητές (Solidifiers)

Οι ουσίες αυτές χρησιμοποιούνται για να ενισχύσουν τον πολυμερισμό του πετρελαίου, για να ελαχιστοποιήσουν τη διάδοση του καθώς και για να αυξήσουν την αποτελεσματικότητα των φυσικών διεργασιών αποκατάστασης.



Εικόνα 12 Στερεοποιημένο έλαιο, Πηγή: <https://www.researchgate.net/>

- Χημικά επιφανειακά φιλμ (Surface film chemicals)

Τα χημικά επιφανειακά φιλμ χρησιμοποιούνται για να αποτρέψουν το πετρέλαιο να προσκολληθεί στα υποστρώματα των ακτών και για να ενισχύσουν την αφαίρεση του πετρελαίου που εμμένει στις επιφάνειες από τις διαδικασίες έκπλυσης με πίεση.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

2.1 IN SITU BURNING

Η επιτόπια καύση (in situ burning) των πετρελαιοκηλίδων, ιστορικά έχει θεωρηθεί ως μία μέθοδος αντιμετώπισης εσχάτης λύσης. Η δυναμική της ανάφλεξης και η συνεχής καύση των πετρελαιοκηλίδων είναι θεωρητικά δύσκολο να κατανοηθούν, ωστόσο μια πρόωρη προσπάθεια για αυτό αποτελεί το έργο του Thompson (1979). Η αναθεώρηση του Thompson παρέχει μια προοπτική για την τεχνολογία που χρησιμοποιείται στην δεκαετία του 1970 και δίνει τις κατευθυντήριες γραμμές για το πότε η καύση θα είναι επιτυχής. [Thompson, 1979, Combustion: an oil spill mitigation tool] [Evans, 2001, In situ burning of oil spills]



Εικόνα 13 : Περιστατικό Deepwater Horizon, διαρροή Macondo, Πηγή: <https://www.bbc.com/>

Η καταγραμμένη χρήση της επί τόπου καύσης ως μεθόδου απόκρισης στις πετρελαιοκηλίδες χρονολογείται το 1958 στον Καναδά (McLeod and McLeod, 1972), από τότε όμως η χρήση της επιχειρείται σποραδικά μόνο σε τυχαίες πετρελαιοκηλίδες (Buist et al., 2013) και ένα από τα περιστατικά αυτά αποτελεί η διαρροή του Exxon Valdez το 1989 (Allen, 1990). Το περιστατικό όμως, που κατέδειξε τη δυνατότητα της ISB ως μέθοδο απόκρισης αποτελεί η διαρροή Macondo μετά το Deepwater Horizon (2010), καθώς κάηκαν με επιτυχία 260.000 βαρέλια πετρελαίου από την επιφάνεια του νερού (Εικόνα 13). [van Gelderen, 2017, In-Situ Burning of Crude Oil on Water]

Η επί τόπια καύση έχει κάποια ξεχωριστά πλεονεκτήματα συγκριτικά με τις υπόλοιπες μεθόδους καθαρισμού των διαρροών. Τα πλεονεκτήματα αυτά περιλαμβάνουν: την ταχεία απομάκρυνση μεγάλων ποσοτήτων ελαίου από την επιφάνεια του νερού, την σημαντικά μειωμένη ποσότητα λαδιού που απαιτεί απόρριψη, την υψηλή ποσοστά απόδοσης, τον ελάχιστο απαιτούμενο εξοπλισμό και εργασία καθώς και το γεγονός ότι μπορεί να είναι η μοναδική επιλογή καθαρισμού σε ορισμένες περιπτώσεις, όπως οι καταστάσεις «λάδι σε πάγο». Το σημαντικότερο από αυτά τα πλεονεκτήματα αποτελεί η ικανότητα ταχείας εξάλειψης μεγάλων ποσοτήτων λαδιού.

Η επί τόπια καύση μπορεί να αποδειχτεί πολύ αποτελεσματική στην ταχεία εξάλειψη μεγάλων ποσοτήτων πετρελαιοκηλίδων αν χρησιμοποιηθεί σχετικά νωρίς, προτού το πετρέλαιο χάσει τα εύφλεκτα συστατικά του, με αποτέλεσμα την παρεμπόδιση της εξάπλωσης του πετρελαίου σε άλλες περιοχές. Η καύση παράγει μικρή ποσότητα υπολειμμάτων, τα οποία μπορούν σχετικά εύκολα να ανακτηθούν ή να μειωθούν με περαιτέρω καύσεις και σαν μέθοδος θεωρείται οικονομική ως προς τον απαιτούμενο εξοπλισμό και την διεξαγωγή της. Επιπλέον, οι αποδόσεις απομάκρυνσης είναι πολύ μεγαλύτερες συγκριτικά με άλλες μεθόδους απόκρισης και μπορεί να εφαρμοστεί σε απομακρυσμένες περιοχές, όπου η χρήση των υπόλοιπων μεθόδων καθίσταται δύσκολη λόγω αποστάσεων και έλλειψης υποδομών.

Τα μειονεκτήματα που παρουσιάζονται κατά τη χρήση της επί τόπιας καύσης ως μέθοδο απορύπανσης από πετρελαιοκηλίδες είναι: η δημιουργία μαύρου καπνού και οι δημόσιοι φόβοι για τις τοξικές εκπομπές στον αέρα και στο νερό, η δυσκολία ανάφλεξης του πετρελαίου σε κάποιες περιπτώσεις, το πάχος του ελαίου να είναι περίπου 2-3 mm για την επίτευξη της ανάφλεξης, ο κίνδυνος εξάπλωσης της πυρκαγιάς σε άλλα καύσιμα υλικά και η συλλογή και διάθεση των υπολειμμάτων καύσης σε ορισμένες περιπτώσεις. Το σημαντικότερο από αυτά τα μειονεκτήματα αποτελεί η παραγωγή του μαύρου καπνού και η ανησυχία του κοινού για τις εκπομπές.

Επιπλέον το έλαιο στο νερό δεν καίγεται ποσοτικά και τα περισσότερα έλαια έχουν την τάση να απλώνονται γρήγορα στο νερό με αποτέλεσμα η κηλίδα να δημιουργείται πολύ αργά για να είναι εφικτή η καύση. Τέλος, η καύση πετρελαίου δεν θεωρείται ελκυστική εναλλακτική λύση για τη συλλογή του πετρελαίου και την επανεπεξεργασία για επαναχρησιμοποίηση, ωστόσο πρέπει να επισημανθεί ότι το ανακυκλωμένο πετρέλαιο συνήθως αποτεφρώνεται επειδή συχνά περιέχει πάρα πολλές μολυσματικές ουσίες για να επαναχρησιμοποιηθεί οικονομικά. [Fingas, 2014, In-situ Burning of Oil]

2.2 ΒΕΛΤΙΣΤΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΠΙΤΕΥΞΗ ISB

Ανάλογα με τον τύπο του πετρελαίου πρέπει να πληρούνται διαφορετικές συνθήκες για να εξασφαλιστεί πέρα από την ανάφλεξη μιας πετρελαιοκηλίδας και η επιτυχία της καύσης. Ο Mabile (2012) έχει αναφέρει τις ιδανικές και τις ελάχιστες απαιτούμενες συνθήκες για την πραγμάτωση μιας ελεγχόμενης επιτόπιας καύσης. Οι συνθήκες αυτές παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.

Πίνακας 2 Ιδανικές και ελάχιστες συνθήκες για ελεγχόμενη ISB

Θεώρηση	Ιδανικές Συνθήκες	Ελάχιστα απαιτούμενες συνθήκες
Πάχος ελαίου	>2 mm για «φρέσκα» έλαια	1-3 mm για «φρέσκο» αργό πετρέλαιο
	~2-5 mm για παλιό αργό πετρέλαιο	3-5 mm για diesel και παλιό αργό πετρέλαιο
		5-10 mm για κάποιες άλλες, ανάλογα το είδος του πετρελαίου (Nordvik, 2003)
Γαλακτωματοποίηση	0-12.5 % νερό	<25% νερό για ακατέργαστα έλαια που σχηματίζουν γαλακτώματα (Buist, 2004)
		<50% για ελαφριά έλαια που σχηματίζουν ασταθή γαλακτώμα
Καιρικές συνθήκες	<48 hrs έκθεση σε θερμές συνθήκες	<20-35% εξατμίζεται
		<35 % εξατμίζεται
		<55 hrs έκθεση ανάλογα με την θερμοκρασία <72 hrs σε ψυχρές συνθήκες αλλά με απροσδιόριστους περιορισμούς στον πάγο (USCG, 2008)
Κύματα	<1 m (Nordvik, 2003)	<1.5 m
Αέρας	<2-10 m/s	<13.9 m/s (ExxonMobil 2008)
		<10-12 m/s για μεγάλες καύσεις (Buist, 2004)
		<10 to 12 m/s (Bech et al. , 1993 via Potter et al. 2012)
Ρεύμα	<0.4 m/s	<0.5 m/s (<1 knot) (Nordvik, 2003)
Πυκνότητα	< 0.864	< 1.0 (USCG 2003)

2.1 Η ΜΕΘΟΔΟΣ ΤΗΣ ISB

Όλες οι τεχνικές αντιμετώπισης των πετρελαιοκηλίδων έχουν ως βασικούς στόχους την ανάκτηση ή μείωση της ποσότητας του πετρελαίου καθώς επίσης και την μείωση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων που προκαλούνται λόγω της διαρροής, στην επιτόπια καύση όμως, είτε αυτή πραγματοποιείται στην ακτή είτε στο νερό, ο βασικός στόχος είναι η απομάκρυνση όσο το δυνατόν περισσότερου πετρελαίου. Σημαντικό παράγοντα σε αυτό αποτελεί η ποσότητα του λαδιού που περιέχεται για την διατήρηση της ανάφλεξης καθώς σε αυτό βασίζεται η ποσότητα που αφαιρείται.

Ως καύση ορίζεται η αντίδραση οξειδωσης που έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή θερμότητας, αερολυμάτων, ελαφριών αερίων και υγρών ή στερεών υπολειμμάτων. Η καύση μπορεί να διαχωριστεί σε δύο είδη, ανάλογα με τη διαθέσιμη συγκέντρωση του ατμοσφαιρικού οξυγόνου, σε πλήρη και ατελή καύση. Στην πλήρη καύση η συγκέντρωση του ατμοσφαιρικού οξυγόνου είναι επαρκής ώστε να επιτρέψει την καύση του καυσίμου και τα κύρια προϊόντα αυτής είναι το νερό και το διοξείδιο του άνθρακα. Στην ατελή καύση η συγκέντρωση του ατμοσφαιρικού οξυγόνου είναι επαρκής ώστε να οδηγήσει στην παραγωγή εύφλεκτου μίγματος με ατμούς αλλά όχι στο να επιτρέψει την πλήρη καύση του καυσίμου και το άκαυστο μέρος που προκύπτει αποτελεί τα υγρά ή στερεά υπολείμματα και την αιθάλη.

Για την αποτελεσματικότητα της μεθόδου είναι σημαντικό: 1) η πετρελαιοκηλίδα να είναι επαρκώς ευρεία, 2) το πετρέλαιο να είναι εξαιρετικά παχύ, 3) η κατάσταση ηρεμίας στο νερό και 4) η αποφυγή ύπαρξης ευαίσθητων εγκαταστάσεων στην περιοχή του ατυχήματος. Η καύση του πετρελαίου στο νερό κάτω από ιδανικές συνθήκες μπορεί να είναι πολύ αποτελεσματική εξαλείφοντας μέχρι και 90-98% του πετρελαίου. Υψηλότερη απόδοση καύσης έχουν τα ελαφρά έλαια, όπως το ντίζελ και τα φρέσκα έλαια, ενώ το βαρύ αργό πετρέλαιο, τα βαρέα ραφινάρισμα προϊόντα και τα ξεφλουδισμένα έλαια τείνουν να έχουν χαμηλότερες αποδόσεις καύσης.

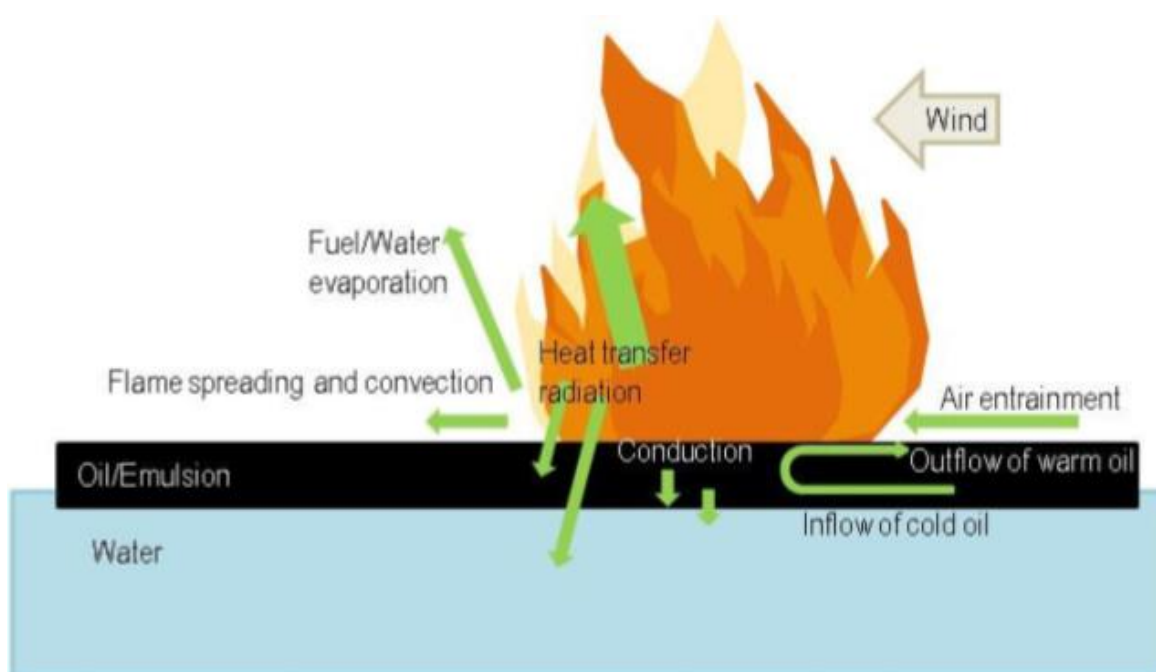
Οι βασικές αρχές της επιτόπιας καύσης είναι παρόμοιες με αυτές κάθε πυρκαγιάς, έτσι για την επίτευξη ανάφλεξης της κηλίδας είναι απαραίτητη η ύπαρξη τριών παραμέτρων, δύο χημικών και μίας φυσικής, το καύσιμο, το οξυγόνο και η απαραίτητη θερμότητα για την πραγματοποίηση της ανάφλεξης. Το καύσιμο, το οποίο είναι γνωστό ως προωθητικό ή καύσιμο, είναι ένας μειωτήρας αποτελούμενος από άνθρακα και υδρογόνο, δηλαδή η πετρελαιοκηλίδα, ενώ το οξυγόνο, το οποίο είναι επίσης γνωστό ως καύσιμο, είναι ένας οξειδωτής δηλαδή το ατμοσφαιρικό οξυγόνο. Η θερμότητα για την πραγματοποίηση ανάφλεξης είναι η ενέργεια ενεργοποίησης που παράγεται από σπινθήρα ή φλόγα, επαφή με θερμή επιφάνεια, συμπίεση ή τριβή. [D.SCHOLZ, 2004, IN-SITU BURNING THE FATE OF BURNED OIL] [Oil, , PREPARATION OF AN INFORMATION DOCUMENT ON IN-SITU BURNING RESIDUES]

Μόλις επιτευχθεί η καύση μιας πετρελαιοκηλίδας, καίει με ρυθμό περίπου 1 έως 4 mm ανά λεπτό και ο ρυθμός αυτός περιορίζεται από την ποσότητα του διαθέσιμου οξυγόνου καθώς και λόγω της εκπομπής θερμότητας από το έλαιο, επομένως ο ρυθμός καύσης του πετρελαίου είναι συνάρτηση του τύπου του ελαίου καθώς και των συνθηκών.

Όταν ένα έλαιο έχει υψηλή τάση ατμών συνήθως υποδεικνύεται ότι ένα υγρό είναι πτητικό. Ως σημείο ανάφλεξης ορίζεται η χαμηλότερη θερμοκρασία όπου ένα μίγμα ατμού/ αέρα μπορεί να αναφλεγεί, εάν εκτεθεί σε μία πηγή ανάφλεξης και σε αυτή τη θερμοκρασία η καύση είναι δυνατόν

να σταματήσει αν αφαιρεθεί η πηγή ανάφλεξης. Η θερμοκρασία ανάφλεξης αυξάνεται όταν οι πλέον πτητικές ενώσεις έχουν ήδη εξατμιστεί και έχει επέλθει διάβρωση του ελαίου. Για την επίτευξη αυτοσυντηρούμενης καύσης είναι απαραίτητο η θερμοκρασία του ελαίου να φθάσει στο σημείο ανάφλεξης, δηλαδή στην χαμηλότερη θερμοκρασία στην οποία ανάβει το μίγμα ατμού-αέρα αν εκτεθεί σε μια πηγή ανάφλεξης.

Με την καύση μιας πετρελαιοκηλίδας το μεγαλύτερο μέρος της θερμότητας περίπου 97% μεταφέρεται στην ατμόσφαιρα μέσω ακτινοβολίας, ενώ το υπόλοιπο ακτινοβολείται από την φλόγα πίσω στην επιφάνεια της κηλίδας, με αποτέλεσμα το έλαιο να φτάνει στην θερμοκρασία σημείου πυρκαγιάς. Στην Εικόνα 14 γίνεται μια τυπική απεικόνιση της μεταφοράς θερμότητας κατά την διαδικασία της *in situ* καύσης, προς το νερό αλλά και μέσω εξάτμισης στην ατμόσφαιρα..



Εικόνα 14: Μεταφορά θερμότητας κατά τη διαδικασία της ISB, Πηγή: www.oilspillresponseproject.org

Η ανάφλεξη του πετρελαίου είναι άκρως σημαντική να πραγματοποιηθεί αμέσως μετά την διαρροή καθώς δυσχεραίνεται η διαδικασία της καύσης λόγω της γαλακτωματοποίησης και της διασποράς της πετρελαιοκηλίδας σε μικρότερες. Η πλήρης αφαίρεση της πετρελαιοκηλίδας είναι αδύνατο να πραγματοποιηθεί διότι σημαντικό βαθμό σε αυτό έχουν οι θαλάσσιες συνθήκες. Μετά την πραγματοποίηση της ανάφλεξης απαραίτητες προϋποθέσεις για την αυτοσυντήρηση της καύσης αποτελούν η ύπαρξη επαρκούς θερμότητας, έτσι ώστε να μπορεί να γίνει μετατροπή ενός μέρους του καυσίμου σε ατμό που μπορεί να αναμειχθεί με τον αέρα και να σχηματίσει εύφλεκτο μίγμα, και η ύπαρξη αρκετού καυσίμου για να αποδώσει αυτούς τους ατμούς. Οι σχηματιζόμενοι ατμοί διατηρούν την ανάφλεξη. Οι ερευνητές κατέληξαν ότι περιλαμβάνεται ενισχυμένη εξάτμιση των ελαφρύτερων συστατικών καθώς και εξάτμιση ολόκληρου του ελαίου, κατά τη διεργασία της εξάτμισης.

Στην συνέχεια πραγματοποιείται διάδοση μέσω χημικών και φυσικών διαδικασιών και αύξηση της εύφλεκτης θερμοκρασίας λόγω της ακτινοβολούμενης θερμότητας, αντίστοιχα. Η ISB έχει την ικανότητα να μεταβάλλει ταχύτητα τις μεγάλες ποσότητες πετρελαιοκηλίδων στα προϊόντα πρωτογενούς καύσης, δηλαδή σε νερό και διοξείδιο του άνθρακα καθώς και σε ένα μικρότερο ποσοστό σε άλλα άκαυστα ή παραμένοντα υποπροϊόντα συμπεριλαμβανομένης και της αιθάλης. [NOAA, , How do oil spills out at sea typically get cleaned up] [Fritt-Rasmussen, 2011, Measuring ignitability for in situ burning of oil spills weathered under Arctic conditions: From laboratory studies to large-scale field experiments]

Η αποτελεσματικότητα της επιτόπιας καύσης ως μέθοδο απόκρισης πετρελαιοκηλίδας εκφράζεται με την αποδοτικότητα της καύσης, η οποία ορίζεται ως η ποσότητα ελαίου (σε % κ.β.) που αφαιρείται από την επιφάνεια του νερού κατά τη διάρκεια της καύσης. Η υπόλοιπη ποσότητα ελαίου στην επιφάνεια του νερού ονομάζεται υπολείμμα, το οποίο αν δεν καταβυθιστεί, είναι δυνατό να συλλεχθεί μηχανικά και να απομακρυνθεί από το περιβάλλον ή διαφορετικά να αφεθεί ακατέργαστο στην επιφάνεια του νερού. Η αποδοτικότητα της καύσης (BE) υπολογίζεται συνήθως σύμφωνα με την ακόλουθη εξίσωση (SL Ross, 1999):

$$Burn\ Efficiency\ (\%) = \frac{m_{oil,initial} - m_{residue}}{m_{oil,initial}} * 100$$

Όπου:

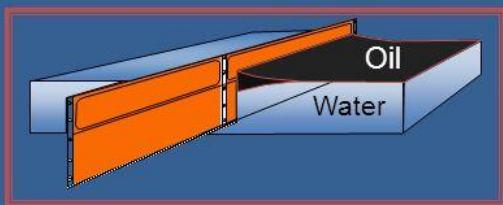
$m_{oil, initial}$: η αρχική μάζα του υπολείμματος ελαίου (g)

$m_{residue}$: η μάζα του υπολείμματος (g)

Σύμφωνα με την επιστημονική βιβλιογραφία, η αποδοτικότητα για τα ελαφρώς ραφινρισμένα προϊόντα και το νωπό αργό πετρέλαιο είναι περίπου 90% (Guenette and Sveun, 1995, SL Ross, 1999), ενώ για ένα βαρύ αργό πετρέλαιο είναι μεταξύ 40-60% (Fingas , 2011). Η αποδοτικότητα της καύσης μπορεί να μειωθεί προοδευτικά, εξαιτίας της ατμόσφαιρας, καθώς πραγματοποιείται η διαδικασία της γαλακτωματοποίησης και γίνεται εξάτμιση των ελαφρύτερων χημικών ενώσεων.



IN-SITU BURNING



Burnable slick is concentrated in fire boom 2 to 5mm or greater (thickness necessary for vaporization to sustain burn)



Ignition is accomplished by helitorch or hand-held igniters



Smoke plume is monitored visually and using portable real-time particulate monitors



Remaining residue (about 10% by volume) is collected manually

Εικόνα 15: In situ καύση πετρελαιοκηλίδας, Πηγή: <https://www.uscga.edu>

Το υπόλειμμα καύσης διαφέρει φυσικά και χημικά από το αρχικώς χυμένο έλαιο και είναι πιο παχύρρευστο και η ποσότητα των βαρέων συστατικών υπερτερεί των ελαφρύτερων. Ο ρυθμός απομάκρυνσης των ενώσεων εξαρτάται από το μοριακό τους βάρος, επομένως οι ελαφρότεροι υδρογονάνθρακες (αλκάνια και αρωματικά) απομακρύνονται ενώ οι βαρύτεροι υδρογονάνθρακες συγκεντρώνονται στο υπόλειμμα. Η εσωτερική καύση στο νερό ουσιαστικά σταματά όταν η καμένη λάσπη πετρελαίου φτάσει σε πάχος περίπου 1 mm για τα ελαφρά και τα ενδιάμεσα ραφινάρισμα έλαια και ελαφρή αργό πετρέλαιο, ενώ για βαρύτερα έλαια και παχύτερες πετρελαιοκηλίδες το πάχος αναμένεται να είναι 3-5 mm στο τέλος της καύσης. Στις γαλακτωματοποιημένες κηλίδες πετρελαίου το υπόλειμμα καύσης μπορεί να είναι ακόμα παχύτερο. Λόγω των χαρακτηριστικών αυτών του υπολείμματος η πλέον κατάλληλη τεχνική για ανάκτηση από τη θάλασσα είναι η τεχνική μηχανικής απόκρισης, τα υπολείμματα υγρών μπορούν να απομακρυνθούν με συμβατικά skimmer και αντλίες, ενώ τα ημιστερεά ή στερεά υπολείμματα ανακτώνται χρησιμοποιώντας χειροκίνητες μεθόδους όπως απορροφητικά υλικά, δίκτυα κ.λπ. [D.SCHOLZ, 2004, IN-SITU BURNING THE FATE OF BURNED OIL] [van Gelderen, 2017, In-Situ Burning of Crude Oil on Water]

Η ISB δεν απομακρύνει εντελώς την πετρελαιοκηλίδα από το περιβάλλον και παράγει αέρια και μεγάλες ποσότητες μαύρου καπνού, αιθάλης, που έχουν οπτικό αντίκτυπο προκαλώντας ανησυχία σχετικά με τις επιπτώσεις του στον ανθρώπινο πληθυσμό και τους βιολογικούς πόρους. Ο σχηματισμός της αιθάλης μπορεί να προκληθεί με διάφορες διεργασίες, δύο εκ των οποίων αποτελούν η συσσώρευση μοριακών ειδών σε μεγαλύτερες ενώσεις καθώς και η μερική καύση καυσίμων όπως τα καύσιμα ντίζελ. Το πετρέλαιο ντίζελ και η κηροζίνη έχουν την τάση να σχηματίζουν σταγονίδια υπό την επίδραση της θερμότητας, τα οποία συχνά καίγονται μόνο εν μέρει αφήνοντας μερικώς καμένα καύσιμα με ανθρακούχο υλικό ή αιθάλη στο εξωτερικό μέρος. Τα υπόλοιπα καύσιμα θα εξατμιστούν υπό την επίδραση της θερμότητας και δεν θα δημιουργήσουν σταγονίδια όπως το πετρέλαιο ντίζελ, η κηροζίνη ή τα καύσιμα αεριοποιημένων. Επιπλέον τα υπολείμματα καύσης που παράγονται έχουν την δυνατότητα να επηρεάσουν αρνητικά τους φυσικούς πόρους. Επομένως ο υπεύθυνος για την λήψη της απόφασης πρέπει να λαμβάνει υπόψη τόσο τους εργαζόμενους όσο και τους πληθυσμούς της γύρω περιοχής πριν επιτρέψει την πραγματοποίηση της διαδικασίας της ISB, σύμφωνα με το OSHA (Occupational Safety and Health Administration).

2.2 ΣΟΟΤ ΠΟΥ ΔΗΜΙΟΥΡΓΟΥΝΤΑΙ ΑΠΟ ΤΗΝ ISB

Κατά την διάρκεια της διεργασίας της in-situ καύσης χρήζει απαραίτητη η συνεχής παρακολούθηση της συμπεριφοράς του καπνού. Στις καύσεις μεγάλης κλίμακας η εισροή του αέρα δεν είναι η απαιτούμενη με αποτέλεσμα να μην πραγματοποιείται πλήρης καύση του πετρελαίου και να επικρατούν συνθήκες ατελούς ή πεπλατυσμένης καύσης, οδηγώντας στην παραγωγή ενός πυκνού μαύρου ρεύματος καπνού αποτελούμενο κυρίως από μερικώς καμένα υποπροϊόντα σε σωματιδιακή και αέρια μορφή. (AKDEC et al., 2001). Αυτά τα αερόφερτα υποπροϊόντα καύσης αποτελούν ουσιαστικά τα υπολείμματα καύσης που εισέρχονται στην ατμόσφαιρα και είναι δυνατό να προκαλέσουν τοξικές επιδράσεις στους οργανισμούς, η μεγαλύτερη ανησυχία όμως προκαλείται από τα εναέρια υπολείμματα που προέρχονται από την εγκατάσταση της καύσης.

Η εγκατάσταση της καύσης παρουσιάζεται ως μια σταθερή μεταφορά μεταξύ ενός ομοιόμορφου ατμοσφαιρικού αέρα, των θερμασμένων αέριων και των σωματιδίων που εισάγονται σε μια στρωματοποιημένη ατμόσφαιρα από μία συνεχή καύση. Το νέφος χαρακτηρίζεται από σχετικά μικρές διαταραχές της θερμοκρασίας. (Εικόνα 16)

Η σύσταση του πετρελαίου προκαλεί επίσης ανησυχία καθώς στο εσωτερικό του περιέχονται σωματίδια, όπως η αιθάλη αποτελούμενη από στοιχειακό «μαύρο» άνθρακα, και αέρια όπως το διοξείδιο και μονοξείδιο του άνθρακα, τα οξείδια του αζώτου, τα οξείδια του θείου και οι πτητικοί οργανικοί υδρογονάνθρακες. Η τυπική διάσπαση των υποπροϊόντων που προκαλείται κατά τη διεργασία της in situ καύσης αργού πετρελαίου είναι : σωματίδια 9-15%, αέρια και υδρατμοί 83-89%, πλωτά υπολείμματα 1-10% και το υδατοδιαλυτό κλάσμα <1%.



Εικόνα 16: Καπνός από διεργασία ελεγχόμενης *in situ* καύσης, πηγή: NOAA

Οι σημαντικότεροι μετεωρολογικοί παράγοντες ως προς τον αποτελεσματικό προσδιορισμό της τροχιάς του καπνού και των πιθανών επιπτώσεων στους πληθυσμούς είναι οι άνεμοι και η ατμοσφαιρική σταθερότητα, καθώς επηρεάζουν την κίνηση των σωματιδίων. Καθοριστικό ρόλο για τον καθορισμό του χρόνου αναστολής των υπολειμμάτων καύσης στον αέρα παίζει το μέγεθος των σωματιδίων, που μπορεί να είναι είτε μεγάλα σωματίδια είτε μικρά σωματίδια. Τα μεγάλα σωματίδια έχουν την ικανότητα να καθιζάνουν γρήγορα κοντά στο σημείο της καύσης, ενώ τα μικρά ($<PM_{10}$) τείνουν να παραμένουν αιωρούμενα στον αέρα για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα και μπορούν επίσης να μεταφερθούν σε μεγάλες αποστάσεις από το σημείο που πραγματοποιήθηκε η καύση με την βοήθεια των ανέμων, όπως επίσης και να εισπνευσθούν. Μείωση της συγκέντρωσης των $PM_{10}s$ προκαλείται λόγω των καταιγίδων, καθώς το έλαιο αυξάνεται και εξαπλώνεται και μόνο τα σωματίδια που βρίσκονται κοντά στο έδαφος απειλούν τον πληθυσμό. Η κατανομή μεγέθους σωματιδίων των αερολυμάτων καπνού θεωρείται σημαντική για την αξιολόγηση της διασποράς του καπνού καθώς και για τις επιπτώσεις αυτού στην υγεία.

Η τροχιά του καπνού επηρεάζεται από την ύπαρξη τοπικών ανέμων και ειδικά όταν ο άνεμος πάνω από τη φωτιά είναι ελαφρύς ή κατά τη διάρκεια της νύχτας όπου λόγω της ακτινοβολίας ψύξης προκαλείται μια επιφανειακή αναστροφή με αποτέλεσμα να δημιουργούνται πολύ χαμηλά ύψη ανάμειξης. Η ταχύτητα του ανέμου στην *in situ* καύση συνήθως περιορίζεται σε ταχύτητες $<15-20$ knots, καθώς μεγαλύτερες ταχύτητες μπορεί να μεταφέρουν το νέφος πλευρικά σε πολύ χαμηλότερο επίπεδο (Ferek et al., 1979). Επίσης αν η ISB διεξαχθεί κατά τη διάρκεια της αναστροφής της θερμοκρασίας το νέφος μπορεί να παγιδευτεί στην κάτω ατμόσφαιρα και να οδηγήσει σε μεγαλύτερη πιθανή έκθεση τους πληθυσμούς, καθώς κατά την αναστροφή της θερμοκρασίας η ατμοσφαιρική ρύπανση παγιδεύεται σε χαμηλότερο στρώμα της ατμόσφαιρας και μπορεί να απομακρυνθεί μόνο με δυνατούς οριζόντιους ανέμους, προκαλώντας έτσι επεισόδια έντονου νέφους.

Ένα από τα βασικά προβλήματα που αφορούν τα προβλήματα της ISB είναι ο δυνητικός αντίκτυπος στην υγεία και στην ευημερία των ανθρώπων καθώς και στους περιβαλλοντικούς πόρους που επηρεάζονται άμεσα από την έκθεση στον καπνό, ωστόσο τα επίπεδα ανησυχίας είναι δύσκολο να καθοριστούν.

Η νομοθεσία και οι τροποποιήσεις της απαιτεί να οριστούν τα εθνικά πρότυπα ποιότητας ατμοσφαιρικού αέρα (NAAQS) για ρύπους που θεωρούνται επιβλαβείς για την ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον. Η έκθεση στους ρύπους αυτούς έχει άμεση σύνδεση με πολυάριθμες επιδράσεις στην ανθρώπινη υγεία, συμπεριλαμβανομένων των αναπνευστικών συμπτωμάτων, τις ασθένειες καρδιάς ή πνευμόνων καθώς ακόμη και τον πρόωρο θάνατο. Από το Γραφείο Προγραμματισμού και Προτύπων για την ποιότητα αέρα (QUAPS) έχουν θεσπιστεί εθνικά πρότυπα ποιότητας περιβάλλοντος για έξι κυρίως ρύπους: το μονοξείδιο του άνθρακα, το διοξείδιο του αζώτου, το όζον, τα σωματίδια PM10 και PM2,5 και το διοξείδιο του θείου. Τα πρότυπα αυτά αναπτύχθηκαν με στόχο την παρακολούθηση και προστασία της υγείας των εργαζομένων.

Ως απόδοση καπνού ορίζεται η μάζα αέρολυσης καπνού που παράγεται ανά μάζα καυσίμου που καταναλώνεται.

Οι εξισώσεις που υπολογίζουν το ρίσκο για τους εργαζόμενους και τον πληθυσμό λόγω της έκθεσης τους στον καπνό είναι:

$$CR = LADD * SF$$

$$LADD = \frac{C * IR * HR * DY * ED}{BW * LT}$$

Όπου:

CR είναι το ρίσκο για την πρόκληση καρκίνου

LADD : η μέση ημερήσια δόση έκθεσης (pg/kg-day)

SF: παράγοντας κλίσης καρκίνου [1/(pg/kg-day)

C: συγκέντρωση αέρα (pg TEQ/ m3)

IR :ρυθμός εισπνοής (m3/ hr)

HR : ημερήσιες ώρες έκθεσης (hr/ day)

DY : ετήσιες ημέρες έκθεσης (day/year)

ED : διάρκεια έκθεσης (yr)

BW: μάζα σώματος (kg)

LT: ηλικία (days)

2.3 ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΤΩΝ SOOT

Ο καπνός είναι ένα σύνθετο μίγμα διαφορετικών αερίων και σωματιδίων, το οποίο δημιουργείται από τα διάφορα υλικά που καίγονται κατά τη διάρκεια πυρκαγιάς. Η καύση του πετρελαίου έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία καπνού, ο οποίος περιέχει αέρια και σωματίδια που μπορεί να έχουν τοξικές επιδράσεις. Τα αέρια αυτά είναι: το μονοξείδιο του άνθρακα (CO), το διοξείδιο του θείου (SO₂), το διοξείδιο του αζώτου (NO₂) καθώς επίσης και το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂).

- Μονοξείδιο του άνθρακα

Το μονοξείδιο του άνθρακα (CO) θεωρείται από τα πιο κοινά παραπροϊόντα της ατελούς καύσης και είναι από τις χημικές ενώσεις που προκαλούν μεγάλη τοξική ανησυχία στους ανθρώπινους οργανισμούς, καθώς η σύσταση του έχει μεγάλη συγγένεια με το μόριο της αιμοσφαιρίνης των ερυθρών αιμοσφαιρίων του ανθρώπου. Το CO προκαλεί στέρηση οξυγόνου στα κύτταρα του ανθρώπινου σώματος λόγω της εκτόπισης χημικού οξυγόνου από την αιμοσφαιρίνη. Τα επιτρεπόμενα όρια αναγράφονται στον Πίνακα 3.

- Διοξείδιο του θείου

Ο σχηματισμός του διοξειδίου του θείου (SO₂) προέρχεται μέσω της οξείδωσης του θείου που περιέχεται στο πετρέλαιο κατά τη διάρκεια της καύσης. Το αέριο αυτό θεωρείται τοξικό και προκαλεί ερεθισμό των ματιών και της αναπνευστικής οδού μέσω του σχηματισμού θειικού οξέος στις υγρές αυτές επιφάνειες. Οι επιτρεπόμενες τιμές αναγράφονται στον πίνακα 3.

- Διοξείδιο του αζώτου

Το διοξείδιο του αζώτου (NO_2) αποτελεί άλλο ένα παραπροϊόν της καύσης και όπως και το SO_2 είναι δραστικό, τοξικό και προκαλεί ερεθισμό στα μάτια και την αναπνευστική οδό. Οι επιπτώσεις λόγω της βραχυπρόθεσμης έκθεσης σε αυτό παραμένουν ασαφείς, αλλά είναι πιθανό να προκληθεί αύξηση της εμφάνισης οξείας αναπνευστικής νόσου σε παιδιά αν η υπάρχει συνεχής έκθεση σε υψηλά ποσοστά αυτού συγκριτικά με τις ατμοσφαιρικά ευρισκόμενες τιμές. Η μακροχρόνια έκθεση στο NO_2 οδηγεί σε αυξημένη ευαισθησία στην αναπνευστική λοίμωξη και προκαλεί αλλαγές στους πνεύμονες, καθώς λόγω της μικρότερης διαλυτότητας που έχει συγκριτικά με το SO_2 μπορεί να εισχωρήσει πιο εύκολα στα βαθύτερα τμήματα των πνευμόνων. Τα επιτρεπόμενα όρια αναγράφονται στον πίνακα 3 .

- Διοξείδιο του άνθρακα

Το διοξείδιο του άνθρακα είναι το τελικό αποτέλεσμα της καύσης και βρίσκεται σε αυξημένες συγκεντρώσεις στην περιοχή της πυρκαγιάς. Τα κανονικά ατμοσφαιρικά επίπεδα είναι περίπου 300 ppm, ενώ τα επίπεδα κοντά στην καύση μπορεί να είναι περίπου 500 ppm γεγονός που δεν αποτελεί κίνδυνο για τον άνθρωπο.

Πίνακας 3 Air Quality Standards, πηγή: AKDEC at el. , 2001

Contaminant (unit)	Averaging Periods				
	24 hour	8 hour	3 hour	1 hour	
Ambient Air Quality Standards					
PM _{2.5} (μg/m ³)	15	65	-	-	-
PM ₁₀ (μg/m ³)	50	150	-	-	-
CO (mg/m ³)	-	-	10	-	40
SO ₂ (μg/m ³)	80	365	-	1,300	-
NO ₂ (μg/m ³)	100	-	-	-	-
OSHA Permissible Exposure Limits					
Total Particulates (mg/m ³)	-	-	15	-	-
Respirable particulates (mg/m ³)	-	-	5	-	-
CO (ppm)	-	-	50	-	-
SO ₂ (ppm)	-	-	5	-	-
NO ₂ (ppm)	-	-	5	-	-
CO ₂ (ppm)	-	-	10,000	-	-
PAH (mg/m ³)	-	-	0.2	-	-
Benzene (in VOC) (ppm)	-	-	1	-	-

Οι οργανικές ενώσεις που περιέχονται στο μίγμα καπνού είναι: οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs), οι πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs), οι διοξίνες και τα διβενζοφουράνια και τα καρβονύλια.

- Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες

Συγκριτικά με τις υπόλοιπες ενώσεις που βρίσκονται στο ακατέργαστο πετρέλαιο τα PAHs έχουν πολύ χαμηλές πιέσεις ατμών και δεν είναι πολύ εύφλεκτα. Οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες παράγονται με την καύση υδρογονανθράκων και υπάρχουν πέρα από το άκαυστο πετρέλαιο και στον καπνό και ορισμένοι από αυτούς θεωρούνται εξαιρετικά καρκινογόνοι. Ως όργανα στόχοι θεωρούνται το δέρμα, μέσω της χρόνιας επαφής με τα έλαια, καθώς επίσης και οι πνεύμονες λόγω της εισπνοής των αερολυμάτων. Η συγκέντρωση των PAHs βάση των δεδομένων του NOBE είναι υψηλότερη στο κατάλοιπο του πετρελαίου από ότι στον καπνό. Η συγκέντρωση τους στην σωματιδιακή ύλη και στην κατακρήμνιση των σωματιδίων στο επίπεδο του εδάφους είναι συχνά μια τάξη μεγέθους μικρότερη από αυτήν του αρχικού ελαίου,

ενώ υπάρχει μια μικρή αύξηση στην συγκέντρωση πολυανθρακικών πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων στα υπολείμματα καύσης. Ωστόσο, κατά την εξέταση της ισορροπίας μάζας του καυσίμου παρουσιάζεται ότι οι περισσότεροι από τους 5-6 δακτυλιοειδείς PAH καταστρέφονται από τη καύση.

- Πτητικές οργανικές ενώσεις

Οι πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs) έχουν την τάση να εξατμίζονται εύκολα και να απελευθερώνονται φυσικά από τις επιφανειακές κηλίδες και κατά τη διάρκεια εγκατάστασης και θεωρούνται ύποπτοι ως καρκινογόνοι παράγοντες. Τα επίπεδα ανησυχίας για την ανθρώπινη υγεία είναι πολύ χαμηλότερα και τα επίπεδα των VOCs είναι χαμηλότερα στα εγκαύματα συγκριτικά με την εξάτμιση των επιφανειακών κηλίδων. Τα επιτρεπτά όρια αναφέρονται στον πίνακα, ωστόσο είναι πολύ πιθανό τα ευαίσθητα άτομα να αναπτύξουν αναπνευστικά προβλήματα σε πολύ χαμηλότερα επίπεδα από τα αναγραφόμενα. Στον πίνακα 3 αναγράφονται τα στοιχεία.

Στον πίνακα 4 παρουσιάζονται οι δυνητικές επιδράσεις στην υγεία, οι οποίες προκαλούνται λόγω της αιθάλης από την ISB.

Πίνακας 4 Πιθανές επιπτώσεις στην υγεία λόγω του καπνού της ISB που βασίζεται σε πρότυπα ποιότητας ατμοσφαιρικής ρύπανσης, πηγή: AKDEC et al., 2001

Air Quality Level (Public Notification Level)	Pollutant Levels				
	SO ₂ (24 hour) (ug/m ³)	CO (8 hour) ppm	O ₃ (1 hour) ppm	NO ₂ (1 hour) ppm	Health Effect Descriptor
Significant Harm	2,620	50	0.6	2.0	Hazardous
Emergency	2,100	40	0.5	1.6	
Warning	1,600	30	0.4	1.2	Very unhealthy
Alert	800	15	0.2	0.6	
NAAQS	365	9	0.12	NR	Unhealthy
50% or NAAQS	80	4.5	0.06	NR	Moderate
	0	0	0	NR	Good

- Διοξίνες και διβενζοφουράνια

Οι διοξίνες και τα διβενζοφουράνια είναι εξαιρετικά τοξικές ενώσεις που παράγονται συχνά με την καύση οργανικού υλικού που περιέχει χλώριο. Τα υπολείμματα που παράγονται από διάφορες πυρκαγιές αναλύονται για διοξίνες και διβενζοφουράνια, καθώς υπάρχει κατακρήμνιση των σωματιδίων προς τα κάτω. Αυτές οι τοξικές ενώσεις βρίσκονταν σε επίπεδα υποβάθρου στις πυρκαγιές δοκιμών, πράγμα που δε δείχνει καμία παραγωγή από πυρκαγιές πετρελαίου.

- Καρβονύλια

Η καύση πετρελαίου παράγει μικρές ποσότητες μερικώς οξειδωμένου υλικού, μερικές φορές αναφερόμενες ως καρβονύλια ή από τα κύρια συστατικά τους, αλδεΐδες (φορμαλδεΐδη, ακεταλδεΐδη κ.λπ.) ή κετόνες (ακετόνη κ.λπ.). Τα καρβονύλια από τις πυρκαγιές αργού πετρελαίου βρίσκονται σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις και είναι πολύ χαμηλότερα από τα επίπεδα ανησυχίας για την υγεία, ακόμη και κοντά στη φωτιά. [Fingas, 2014, In-situ Burning of Oil]

2.4 ΚΑΤΑΚΡΗΜΝΙΣΗ ΤΩΝ ΑΠΑΕΡΙΩΝ ΛΟΓΩ ΒΡΟΧΗΣ ΣΤΗΝ ISB

Για την υγρή απομάκρυνση του οργανικού άνθρακα έχουν πραγματοποιηθεί πολλές μελέτες στις οποίες έχουν χρησιμοποιηθεί διαφορετικοί συλλέκτες βροχής, ροές δειγματοληψίας καθώς επίσης και διαφορετικές διαδικασίες στη συντήρηση και στον χειρισμό των δειγμάτων. Σε άλλες μελέτες έχει υπολογισθεί έμμεσα η ποσότητα χρησιμοποιώντας την ποσότητα του άνθρακα πριν και μετά την διέλευση των δειγμάτων όμβριων υδάτων με τη βοήθεια φίλτρου. Η αναφερόμενη συγκέντρωση DOC στα όμβρια ύδατα ποικίλλει σε απόλυτες τάξεις μεγέθους, από 60 ως 204.000 $\mu\text{g-C/L}$.

Ως προς τον «μαύρο» άνθρακα οι αναγραφόμενες συγκεντρώσεις σε κατακρήμνιση κυμαίνονται από 0 ως 1300 $\mu\text{g-C/L}$ σε νερό της βροχής. Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό του «μαύρου» άνθρακα στην κατακρήμνιση είναι η οπτική ανάλυση, όπως η ανάκλαση φωτός, (Armalis, 1999), η απορρόφηση του φωτός (Granat et al. , 2010), καθώς επίσης και η φωτομετρία της αιθάλης μονοσωματιδίων (SP2, Kaspari et al., 2011, Ohata et al. , 2011).

Τα ιδανικά χαρακτηριστικά της ανάλυσης είναι: το όριο ανίχνευσης για τον «μαυρό» άνθρακα (BC) και για το αδιάλυτο στο νερό οργανικό άνθρακα να είναι κάτω από 1 $\mu\text{g/L}$, το όριο ανίχνευσης για το διαλυμένο οργανικό άνθρακα κάτω από 60 $\mu\text{g/L}$, και χαμηλό όγκο βροχής <40 mL.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

3.1 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ (SET UP)

Το πείραμα με την κωδική ονομασία “ BurnImpact “ έλαβε χώρα τον Μάιο του 2018 στο Ελληνικό Κέντρο Θαλάσσιων Ερευνών (ΕΛ.ΚΕ.Θ.Ε.) του Ηρακλείου Κρήτης προκειμένου να δοθεί απάντηση κατά πόσο η επί τόπια καύση πετρελαίου αποτελεί αποδεκτή λύση για τον μετριασμό των πετρελαιοκηλίδων, από άποψη τοξικότητας στο θαλάσσιο περιβάλλον. Το πείραμα BurnImpact εκτελέστηκε με την συνεργασία επιστημόνων από την Ιταλία (Πανεπιστήμιο της Μπολόνια, UNIBO), την Δανία (Τεχνολογικό Πανεπιστήμιο της Δανίας, DTU), την Τσεχία (Βιολογικό Κέντρο της Τσεχικής Ακαδημίας Επιστημών, CAS) και την Ελλάδα (Πολυτεχνείο Κρήτης, TUC και Ελληνικό Κέντρο Θαλάσσιων Ερευνών, το ΕΛΚΕΘΕ).

Το πείραμα πραγματοποιήθηκε σε 3 διαφορετικούς μεσόκοσμους:

1. Non-contaminated control-mesocosms
2. In situ burning mesocosms, όπου κάηκε το πετρέλαιο με σκοπό να αξιολογηθούν οι επιπτώσεις των καταλοίπων καύσης στο οικοσύστημα κοντά στο καύσιμο.
3. Soot mesocosms, όπου ο καπνός και η στάχτη πετάγματος από την in situ καύση, που μοιάζουν με την εναπόθεση του καπνού στον ωκεανό μέσω της βροχής, θα αξιολογηθούν με σκοπό την μελέτη της επίδρασής τους στο οικοσύστημα σε μεγαλύτερες αποστάσεις από το καύσιμο. Αυτό πραγματοποιήθηκε δίπλα στην in situ καύση έτσι ώστε να είναι πιο αποτελεσματική.

Το BurnImpact διήρκεσε 26 ημέρες και η δειγματοληψία διεξάχθηκε μετά από 0, 1, 3, 6, 9, 14, 19, 22, και 26 ημέρες και λήφθηκαν δείγματα σε βάθος 1m από την επιφάνεια.



Εικόνα 17 Μεσόκοσμος όπου πραγματοποιήθηκε το πείραμα BurnImpact

Για την πραγμάτωση του project χρησιμοποιήθηκαν πισίνες διαμέτρου 45 cm (Εικόνα 17), έτσι ώστε να διαφυλαχτεί η ασφάλεια και να αποτραπεί η μεγάλη μεταφορά θερμότητας. Οι πισίνες παρουσιάζονται στην εικόνα 18.



Εικόνα 18 Εγκατάσταση πειράματος BurnImpact

Η διάταξη της εγκατάστασης για την πραγματοποίηση του project απεικονίζεται στην εικόνα . Χρησιμοποιήθηκαν 3 μεσόκοσμοι για την εκτέλεση της καύσης, 3 για τον έλεγχο των soot και 3 μεσόκοσμοι που αποτελούσαν τα control. Η καύση πραγματοποιήθηκε στον μεσόκοσμο όπου φαίνεται η φωτιά στην εικόνα 19, καθώς και στους δύο επόμενους από αυτόν μεσόκοσμους. Ο καπνός του καμένου αργού πετρελαίου, λόγω διαφοράς πίεσης, πέρασε διαμέσου της κουκούλας. Στην κορυφή της κατασκευής είχαν τοποθετηθεί ψεκαστήρες νερού με σκοπό την πραγματοποίηση τεχνητής βροχής και την κατακρήμνιση του καπνού και των ιζημάτων της καύσης στην διπλανή πισίνα. Πίσω από τον μεσόκοσμο που πραγματοποιήθηκε η κατακρήμνιση, ήταν τοποθετημένη η πισίνα ελέγχου (control).



Εικόνα 19 Μεσόκοσμος όπου πραγματοποιήθηκε η καύση

Η θερμοκρασία της καύσης εκτιμάται ότι ήταν μεγαλύτερη από 650°C. Τα υπολείμματα της καύσης και των soot παρουσιάζονται στις εικόνες 20 και 21 αντίστοιχα.



Εικόνα 20 Υπολείμματα καμμένου πετρελαίου



Εικόνα 21 Υπολείμματα από την κατακρήμνιση των soot

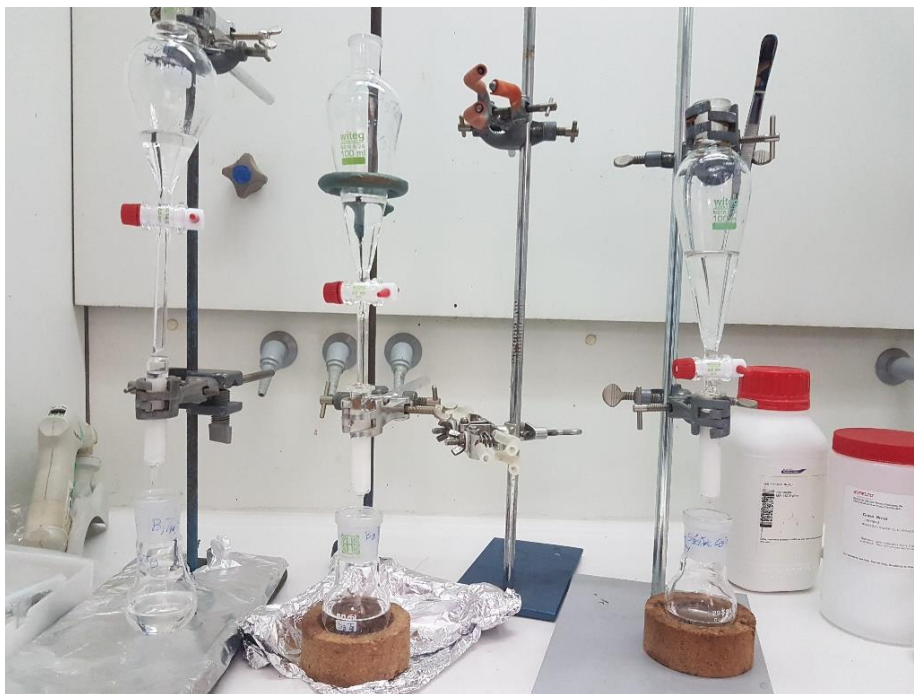
3.2 ΕΚΧΥΛΙΣΗ – LIQUID TO LIQUID EXTRACTION

Αρχικά για την ανάλυση του δείγματος πραγματοποιήθηκε η εκχύλιση υγρής-υγρής φάσης. Για την εκχύλιση χρησιμοποιήσαμε διαλύτη εξάνιο (C6). Το δείγμα είναι 2.5 L και χρησιμοποιείται 50ml εξανίου για την εκχύλιση των πετρελαϊκών συστατικών.

Υλικά

1. Χοάνη εκχύλισης των 100 mL
2. Σφαιρικές φιάλες των 50 mL
3. Σιφώνια
4. Ηλεκτρονική πιπέτα
5. Σύριγγα
6. Υαλοβάμβακας
7. Ενεργοποιημένο αλάτι στους 400°C
8. Περιστροφικός εξατμιστήρας Rotary evaporator
9. Vials των 2mL
10. Inerts των 100 μ L

Για την διεξαγωγή του πειράματος και την σωστή μεταφορά του δείγματος από τα μπουκάλια στις χοάνες χρησιμοποιήθηκε υπερκάθαρο νερό, με σκοπό τη δημιουργία λεπτού φιλμ στην επιφάνεια του μπουκαλιού και το σωστό διαχωρισμό διαλύτη και θαλασσινού νερού. Η πειραματική διάταξη παρουσιάζεται στην Εικόνα 22.



Εικόνα 22 Πειραματική- εργαστηριακή διάταξη

Μέθοδος

- ☐ Εισάγουμε υπερκάθαρο νερό στο Δείγμα το οποίο είναι σε μπουκάλι των 2.5L για τον διαχωρισμό του διαλύτη από το θαλασσινό νερό.
- ☐ Το διάλυμα μεταφέρεται με την χρήση σιφονίου και ηλεκτρικής πιπέτας από τα μπουκάλια στην χοάνη.
- ☐ Δημιουργούμε στήλη με ενεργοποιημένο αλάτι στους 400°C, την οποία και ενεργοποιούμε κάνοντας πλύσεις με διαλύτη εξάνιο.
- ☐ Με αργό ρυθμό αφήνουμε το διάλυμα να διαπεράσει από την χοάνη στη σύριγγα και να καταλήξει στη φιάλη.
- ☐ Ξεπλύνουμε με λίγη ποσότητα C6 την χοάνη κυκλικά για να πάρουμε όλο το δείγμα, το οποίο περνάει πάλι από τη σύριγγα για να καταλήξει στη φιάλη.
- ☐ Στην συνέχεια ξεπλύνουμε με C6 και τη σύριγγα για να πάρουμε όλο το δείγμα.

- Μόλις τελειώσουμε τις πλύσεις, τοποθετούμε το δείγμα στον περιστροφικό εξατμιστήρα ώστε να απομακρυνθεί το C6.
- Εισάγουμε τα glass inserts 100 μL μέσα στα vials και μεταφέρουμε το δείγμα σε αυτά με χρήση εξανίου.
- Τοποθετούμε τα vials σε θερμαινόμενη βάση, στους 50°C όπου εξατμίζεται σταδιακά ο διαλύτης κάτω από ρεύμα αζώτου.
- Ξεπλένουμε τη φιάλη με C6 και συνεχίζουμε την συμπύκνωση έως τα 100 μL .
- Επαναλαμβάνουμε για 5 φορές την παραπάνω διαδικασία .



Εικόνα 23 Εργαστηριακή διάταξη για την συμπύκνωση των δειγμάτων

3.3 GCMS

Ο διαχωρισμός, η ανίχνευση, η ταυτοποίηση καθώς και η ποσοτικοποίηση των συστατικών του δείγματος επιτυγχάνεται με την τεχνική της αέριας χρωματογραφίας και φασματοσκοπίας μάζας (Gas Chromatography/Mass Spectrometry). Είναι μια αναλυτική μέθοδος που συνδυάζει τα χαρακτηριστικά της αέριας χρωματογραφίας και φασματομετρίας μάζας για τον προσδιορισμό διαφορετικών πτητικών ουσιών σε ένα δείγμα ^[25]. Η συσκευή που χρησιμοποιούμε για τις αναλύσεις είναι το μοντέλο 7890^A της Agilent Technologies. Η μέθοδος που επιλέχθηκε για τις αναλύσεις, τέθηκε στη παρακολούθηση επιλεγμένου ιόντος (περιγράφεται παρακάτω). Αυτό διότι σκοπός είναι η εύρεση συγκεκριμένων στοιχείων του αργού πετρελαίου.

Αρχή λειτουργίας

Αέριος χρωματογράφος:

Το φέρον αέριο (συνήθως N_2 , He, H_2 , 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 συμπαράσφρονται από το φέρον αέριο κατά μήκος της στήλης και διαχωρίζονται. 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 υπερκιάθαρη 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.

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 σπειράματος ή U, ώστε να καταλαμβάνει κατά το δυνατόν μικρότερο χώρο, από ανοξείδωτο χάλυβα, χαλκό, αργίλιο, ύαλο ή πλαστικό, μήκους 1-2m για της πληρωμένες στήλες, μέχρις αρκετών δεκάδων μέτρων για τις τριχοειδείς, εσωτερικής διαμέτρου της τάξεως των mm στις αναλυτικές στήλες, πολλών δεκάδων cm στις παρασκευαστικές στήλες. Το δείγμα, συνήθως όγκου 1 μL , 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 διαφορών δυνάμεων συγκράτησης και έκλουσης ανάμεσα στα συστατικά του μίγματος, το υλικό πλήρωσης της στήλης και της ροής του φέροντος αερίου.

Φασματομετρία μάζας:

Αρκετοί κατασκευαστές οργάνων προσφέρουν αεριοχρωματογράφους, που μπορούν να συζευχθούν άμεσα με φασματόμετρα μαζών (MS) ταχείας σάρωσης. 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. Με αυτόν τον τρόπο είναι δυνατό να προσδιοριστεί το μοριακό βάρος (MB) της ένωσης και ο τρόπος σύνδεσης των διαφόρων ομάδων μεταξύ τους.

Τα φασματόμετρα μαζών αποτελούνται από:

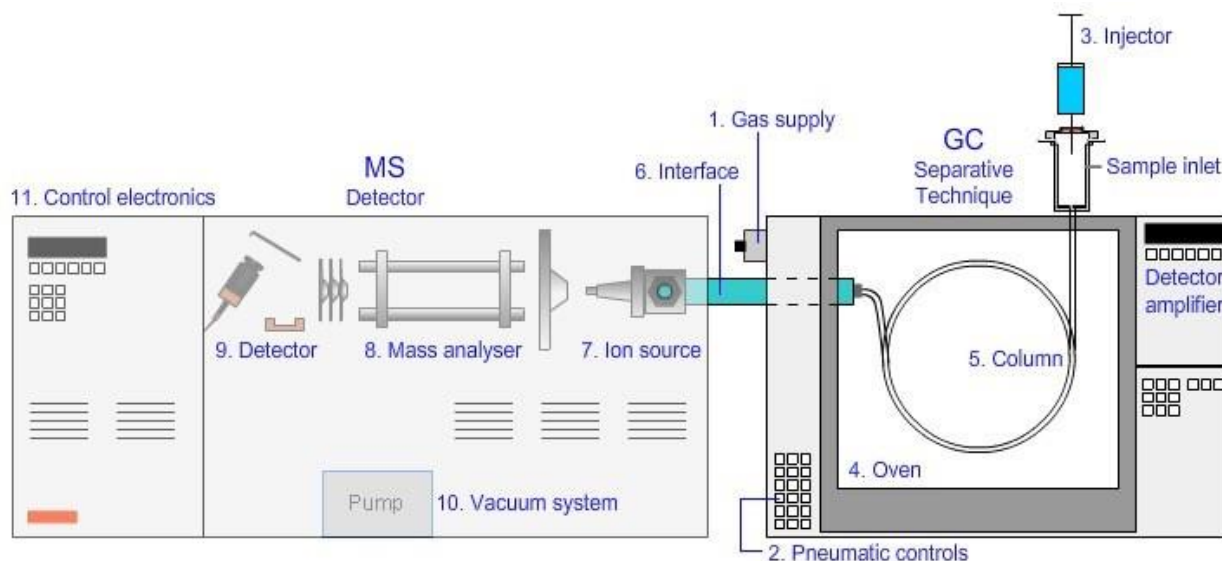
- ☐ Το θάλαμο ιοντισμού, όπου μετατρέπεται η ένωση σε ιόντα, συνήθως κατιόντα με απόσπαση ενός ηλεκτρονίου,
- ☐ Τον αναλυτή μαζών, όπου γίνεται διαχωρισμός των ιόντων με βάση το λόγο m/z ,
- ☐ Τον ανιχνευτή.

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 κατιονική ρίζα, που αντιστοιχεί στο μοριακό ιόν. Οι κατιονικές 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 βομβαρδισμός με γρήγορα ουδέτερα άτομα Xe ή Ar ή ιόντα Cs (FIB). Οι συνηθέστεροι αναλυτές είναι: αναλυτής τομέα, τετραπολικός αναλυτής, παγίδα ιόντων, αναλυτής χρόνου πτήσης.

Στην παρακολούθηση επιλεγμένου ιόντος (SIM-selected ion monitoring) ορισμένα θραύσματα ιόντων εισέρχονται στη μέθοδο του οργάνου και μόνο εκείνα τα θραύσματα μάζας ανιχνεύονται από το φασματομέτρο μάζας. Τα πλεονεκτήματα της SIM είναι ότι το όριο ανίχνευσης είναι χαμηλότερο αφού το όργανο αναζητά μόνο σε ένα μικρό αριθμό στοιχείων (π.χ. τρία θραύσματα) κατά τη διάρκεια κάθε σάρωσης. Περισσότερες σαρώσεις μπορούν να λάβουν χώρα κάθε δευτερόλεπτο. Για επιπλέον επιβεβαίωση της πιθανότητας ενός δυνητικού θετικού αποτελέσματος, είναι σημαντικό να είμαστε σίγουροι ότι οι αναλογίες ιόντων των διαφόρων θραυσμάτων μάζας είναι συγκρίσιμες με ένα γνωστό πρότυπο αναφοράς.



Εικόνα 24: Σχηματική απεικόνιση του εσωτερικού ενός αέριου χρωματογράφου με φασματομετρία μάζας, πηγή: chromacademy.com

Για την ανάλυση αρχικά χρειάζονται τα εξής:

1. Τυφλό δείγμα με εξάνιο C_6 .
 2. Internal Standard 200 ppm (εσωτερικό πρότυπο: διάλυμα 4 δευτεριωμένων ενώσεων (d naphthalene, d -anthracene, d -chrysene και d -perylene), όπου η κάθε μία ποσοτικοποιεί διαφορετική ομάδα υδρογονανθράκων)
- ☐ Αρχικά, θερμαίνουμε το internal standard και στη συνέχεια περνάμε 5 μL σε καθένα από τα δείγματα με την ειδική σύριγγα.
 - ☐ Στη συνέχεια, θερμαίνουμε ομοιόμορφα και τα δείγματα στους 60 $^{\circ}C$ για 45 λεπτά.
 - ☐ Αφού έχουμε επιλέξει μέθοδο ανάλυσης στο όργανο, τοποθετούμε στις θέσεις 1, A και B το τυφλό δείγμα, το χλωροφόρμιο και το C_6 supra soln αντίστοιχα.
 - ☐ Το όργανο, αφού πρώτα ξεπλύνει τη σύριγγα του (πρώτα με χλωροφόρμιο και μετά με εξάνιο), σταματάει και τοποθετούμε τα φιαλίδια με τα δείγματα στις θέσεις που του έχουμε θέσει στην καρτέλα sequence του προγράμματος στον H/Y. Θέτουμε σε λειτουργία το όργανο, με χρονική διάρκεια για την επεξεργασία κάθε δείγματος τα 60 λεπτά.



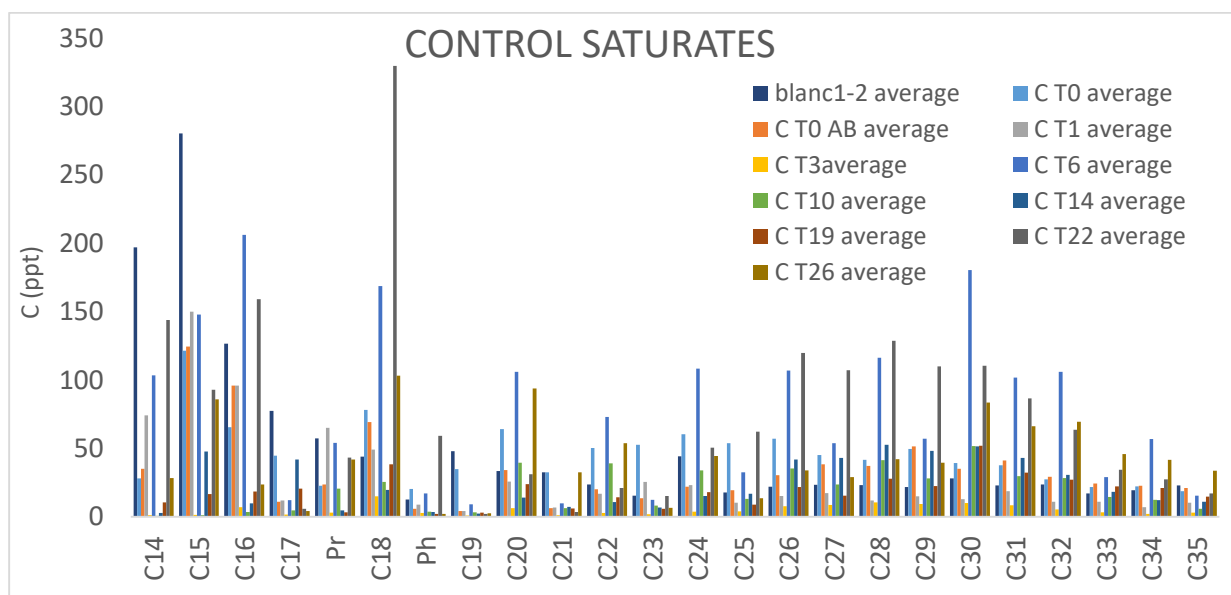
Εικόνα 25: GC/MS 7890A της Agilent Technologies (αέρια χρωματογραφία-φασματοσκοπία μάζας)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

4.1 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

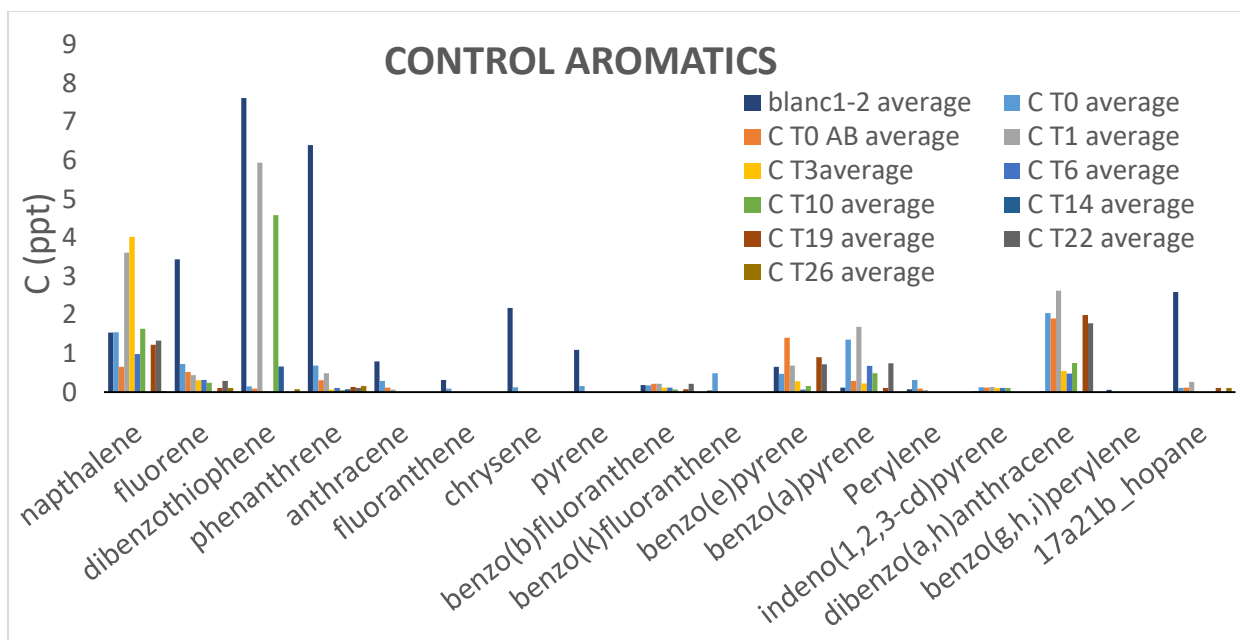
Μετά το πέρας της διαδικασίας της εκχύλισης και την πραγμάτωση της συμπύκνωσης, ακολούθησε η εισαγωγή των δειγμάτων στο GCMS. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από το GCMS αναλύθηκαν με την δημιουργία διαγραμμάτων με την βοήθεια του Excel.

Τα αρωματικά και τα κορεσμένα στοιχεία παρουσιάζονται σε ξεχωριστά διαγράμματα, με σκοπό την καλύτερη και ευανάγνωστη απεικόνιση τους. Για τους μεσόκοσμους ελέγχου στα διαγράμματα παρουσιάζονται οι μέσοι όροι των συγκεντρώσεων των στοιχείων για τις διαφορετικές χρονικές στιγμές.



Διάγραμμα 1 Κορεσμένα συστατικά στους μεσόκοσμους ελέγχου (Control)

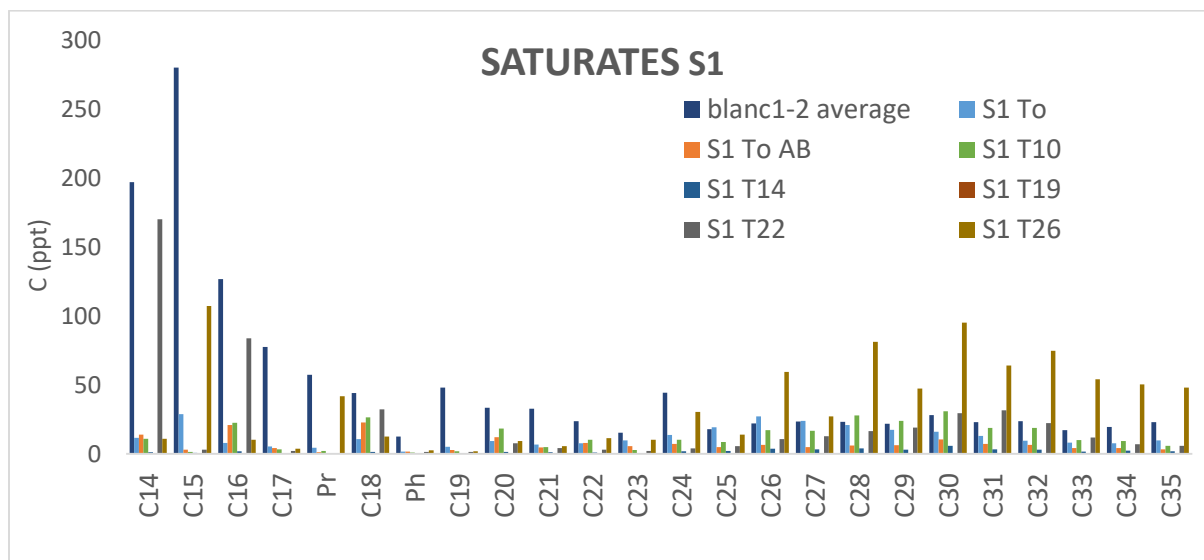
Στο διάγραμμα 1 απεικονίζονται τα κορεσμένα συστατικά που υπάρχουν στους μεσόκοσμους ελέγχου (Control) σε διαφορετικές χρονικές στιγμές. Παρατηρούμε ότι όλα τα στοιχεία είναι σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις, της τάξης των 150 ppt εκτός από κάποιες εξαιρέσεις (C15, C18, C30) που είναι της τάξης των 200-300 ppt.



Διάγραμμα 2 Αρωματικές ενώσεις στους μεσόκοσμους ελέγχου (Control)

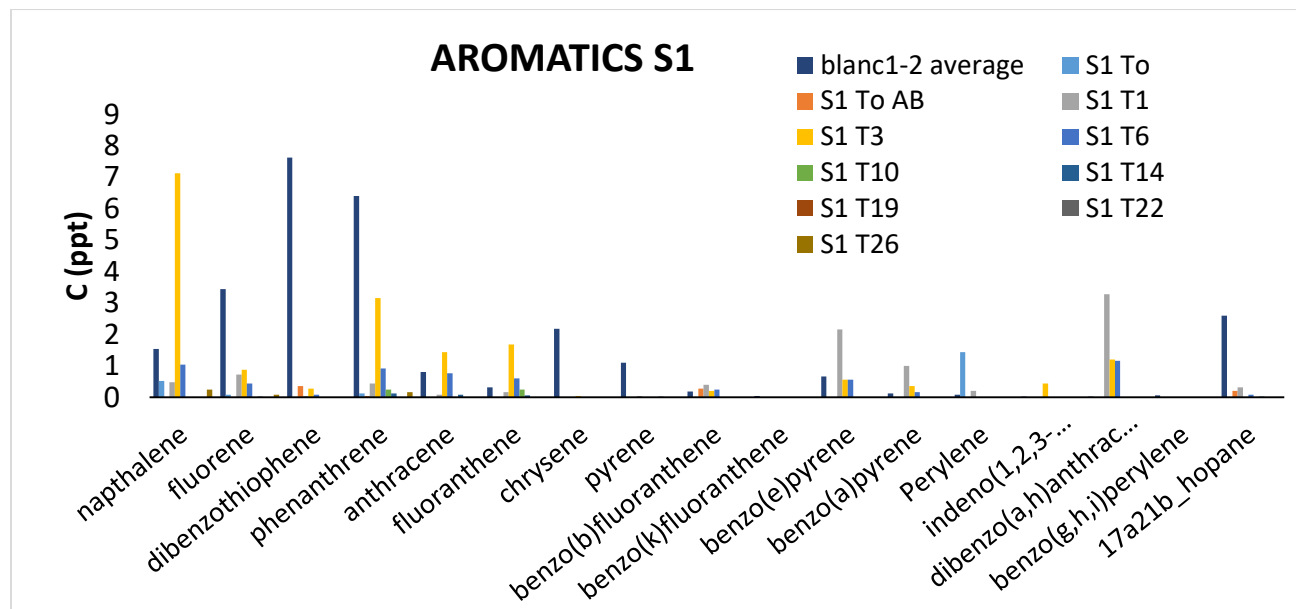
Στο διάγραμμα 2 παρουσιάζονται τα αρωματικά συστατικά που περιέχονται στους μεσόκοσμους ελέγχου σε διαφορετικές χρονικές στιγμές. Είναι εμφανές ότι οι συγκεντρώσεις των αρωματικών είναι πάρα πολύ μικρές, της τάξης των 3 ppt πέρα από κάποιες εξαιρέσεις όπως το φαινανθρένιο και το διβενζοθιοφαίνιο που είναι στα 6 και 8 ppt αντίστοιχα.

Δεδομένου ότι η καύση που πραγματοποιήθηκε στον μεσόκοσμο 1 δεν ήταν τόσο αποτελεσματική όσο οι επόμενες δύο καύσεις στους μεσόκοσμους 2 και 3, δημιουργήθηκαν δύο ξεχωριστά διαγράμματα για τα αποτελέσματα των soot, ένα για τις συγκεντρώσεις των ενώσεων στον μεσόκοσμο 1 και ο μέσος όρος των συγκεντρώσεων για τους μεσόκοσμους 2 και 3.

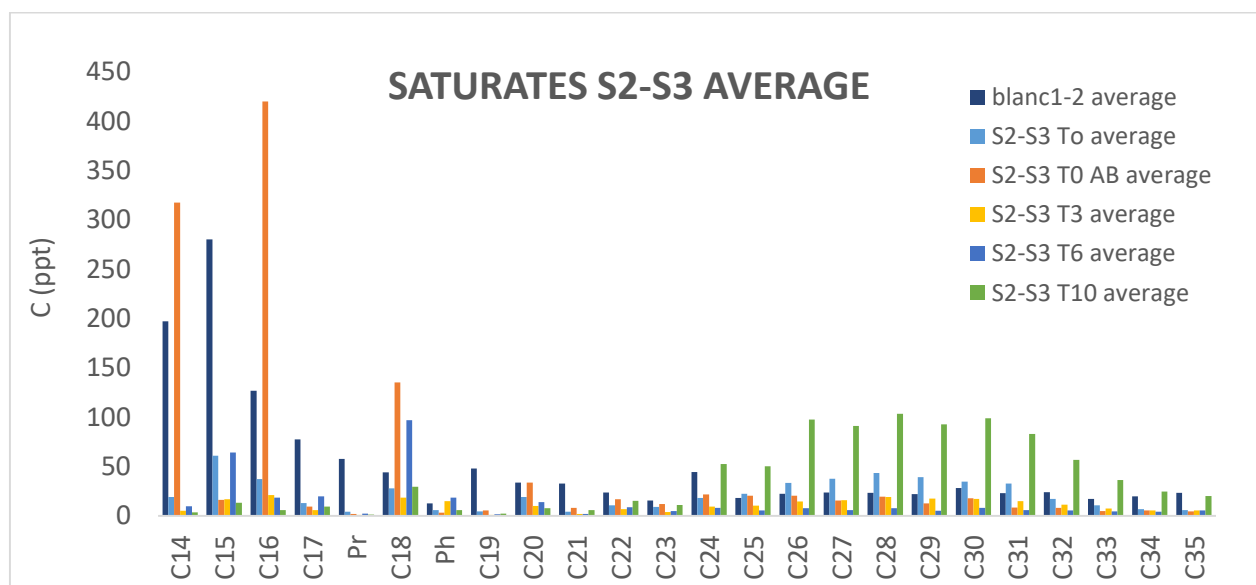


Διάγραμμα 3 Κορεσμένα συστατικά στον πρώτο μεσόκοσμο των soot

Στα διαγράμματα 3 και 4 παρατηρούμε ότι οι συγκεντρώσεις των κορεσμένων και των αρωματικών συστατικών αντίστοιχα ,για το μεσόκοσμο 1 των soot σε διαφορετικές χρονικές στιγμές είναι εξαιρετικά χαμηλές (της τάξης των 100 ppt για τα κορεσμένα και των 3 ppt για τα αρωματικά με ελάχιστες εξαιρέσεις). Οι συγκεντρώσεις αυτές είναι παρόμοιες με τις συγκεντρώσεις στους μεσόκοσμους των control, γεγονός που δεν αποτελεί έκπληξη καθώς η πρώτη καύση δεν ήταν τόσο επιτυχής.

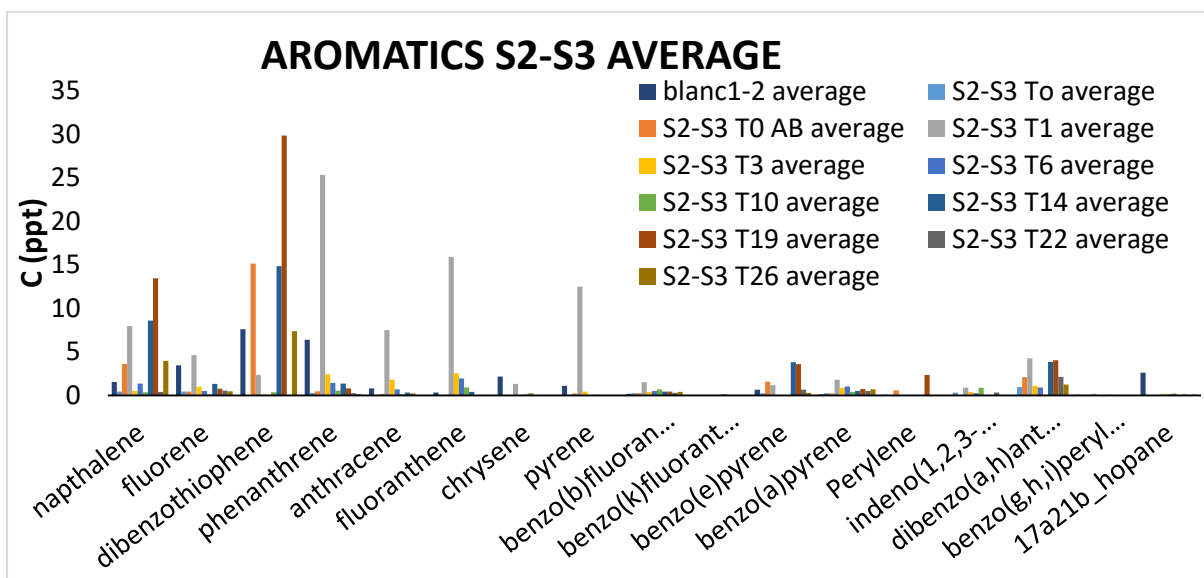


Διάγραμμα 4 Αρωματικές ενώσεις στον μεσόκοσμο 1 των soot



Διάγραμμα 5 Μέσος όρος κορεσμένων συστατικών για τους μεσόκοσμους 2 και 3 των soot

Στο διάγραμμα 5 απεικονίζονται οι μέσοι όροι των συγκεντρώσεων των κορεσμένων για τους μεσόκοσμους 2 και 3 των soot σε διαφορετικές χρονικές στιγμές. Παρατηρούμε ότι οι συγκεντρώσεις των κορεσμένων είναι της τάξης των 100-150 ppt, με κάποιες εξαιρέσεις (C14, C15, C16) που κυμαίνονται από 200 έως 400 ppt. και αφορούν κυρίως την χρονική στιγμή αμέσως μετά την καύση (T_{OAB}) καθώς και το τυφλό δείγμα με το θαλασσινό νερό. Συγκριτικά με το διάγραμμα των συγκεντρώσεων των κορεσμένων του μεσόκοσμου 1 των soot οι συγκεντρώσεις είναι ελάχιστα αυξημένες.

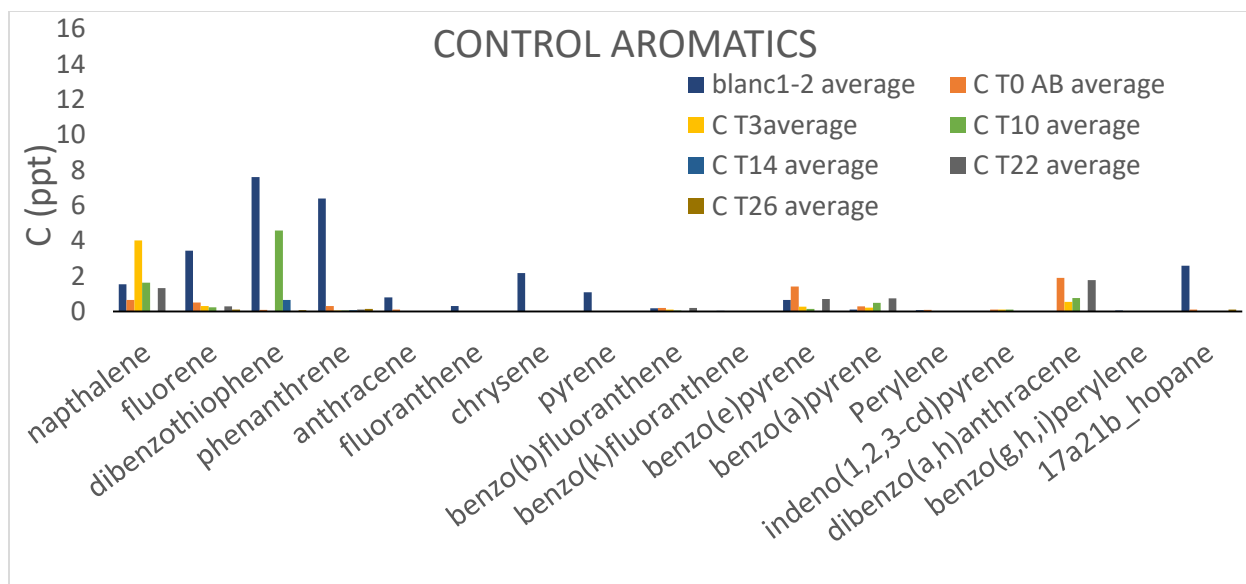


Διάγραμμα 6 Μέσος όρος αρωματικών ενώσεων για τους μεσόκοσμους 2 και 3 των soot

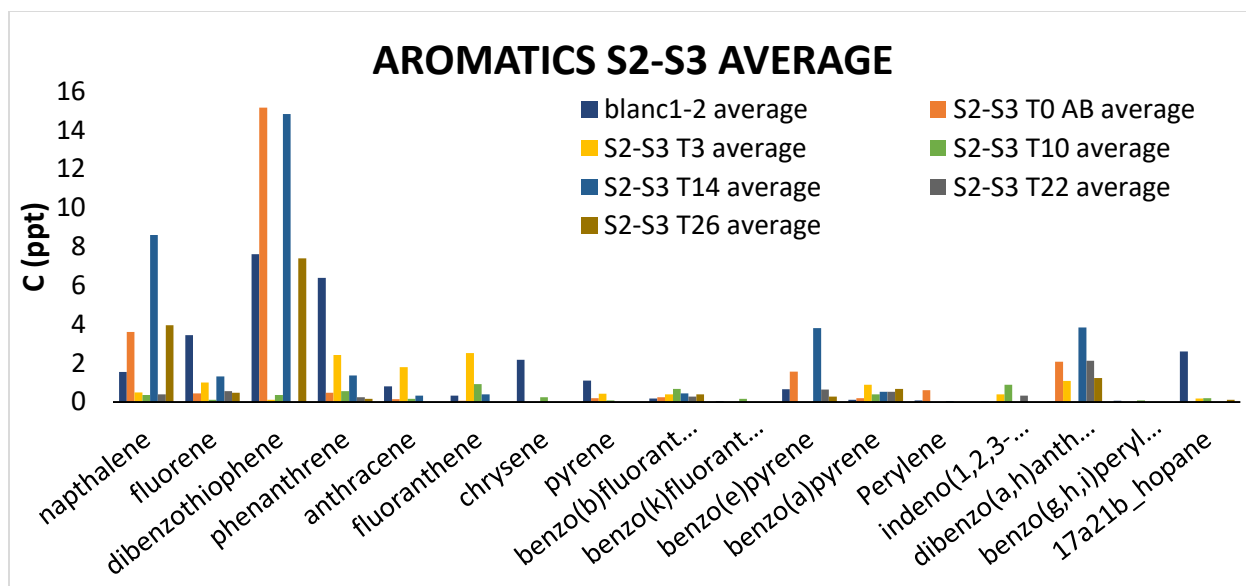
Το Διάγραμμα 6 απεικονίζει τον μέσο όρο των αρωματικών ενώσεων που περιέχονται στους μεσόκοσμους 2 και 3 των soot σε διαφορετικές χρονικές στιγμές. Παρατηρούμε ότι και τα αρωματικά είναι σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις συγκριτικά με αυτά των control και είναι της τάξης των 5-10 ppt εκτός από το διβενζοθειοφαίνιο και το φαινανθρένιο που παρουσιάζουν κάποιες αποκλίσεις σε συγκεκριμένες χρονικές στιγμές.

ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Στα διαγράμματα 7 και 8 παρουσιάζονται οι αρωματικές ενώσεις των Control και των μεσόκοσμων 2 και 3 των soot για συγκεκριμένες ημέρες δειγματοληψίας (T_0 AB, T3, T10, T14, T22, T26). Τα αρωματικά στους μεσόκοσμους ελέγχου (Control) είναι σε πολύ χαμηλά επίπεδα, της τάξης των 3 ppt και για κάποιες αρωματικές ενώσεις οι τιμές είναι σχεδόν μηδενικές, συγκριτικά με τα αρωματικά των soot όπου οι τιμές είναι υψηλότερες και παρατηρείται διπλασιασμός των συγκεντρώσεων για το διβενζοθειοφαίνιο και το φαινανθρένιο. Επιπλέον είναι σημαντικό να αναφέρουμε ότι οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις παρατηρούνται κυρίως στη δειγματοληψία αμέσως μετά την καύση (T_{OAB}) καθώς επίσης και σε κάποιες ενδιάμεσες (T14), ενώ με την πάροδο των ημερών παρατηρείται μια σχετική μείωση των συγκεντρώσεων.

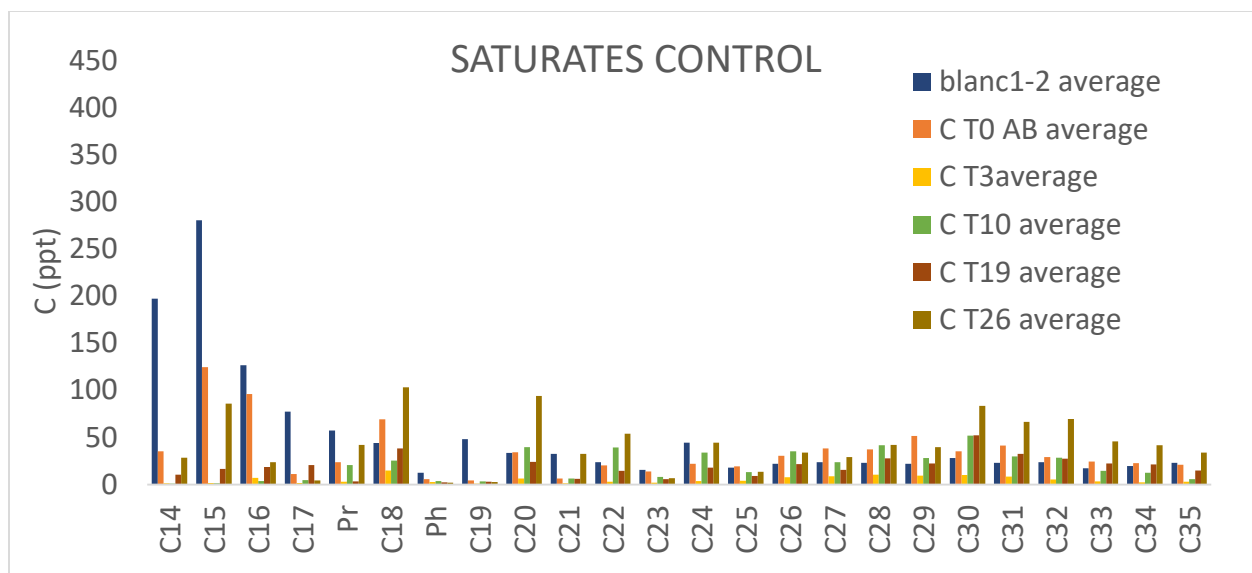


Διάγραμμα 7 Αρωματικά στους μεσόκοσμους των Control

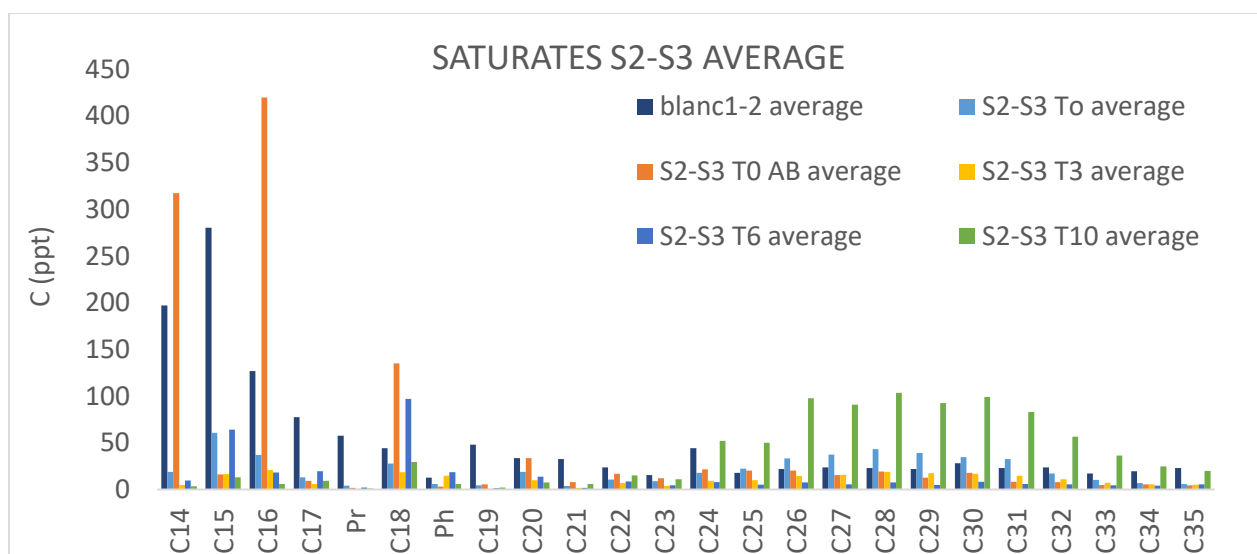


Διάγραμμα 8 Αρωματικά στους μεσόκοσμους 2 και 3 των soot

Στα διαγράμματα 9 και 10 απεικονίζονται τα κορεσμένα συστατικά για τα Control και τους μεσόκοσμους 2 και 3 των soot. Για να μπορέσει να επιτευχθεί η σύγκριση χρησιμοποιήθηκαν οι ίδιοι άξονες (450 ppt στον άξονα y). Συγκρίνοντας τα διαγράμματα 9 και 10 παρατηρούμε ότι οι συγκεντρώσεις των κορεσμένων για τους μεσόκοσμους 2 και 3 των soot είναι ελαφρώς αυξημένες από αυτές των control.

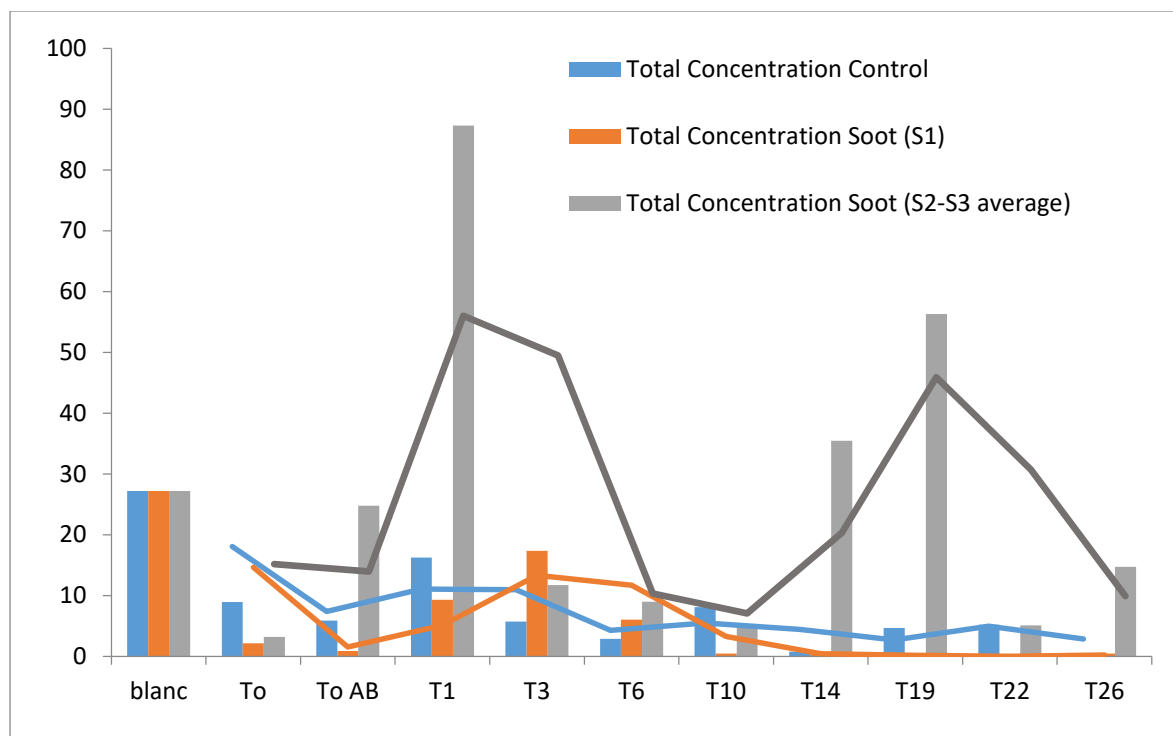


Διάγραμμα 9 Κορεσμένα για τους μεσόκοσμους των Control



Διάγραμμα 10 Κορεσμένα για τους μεσόκοσμους 2 και 3 των soot

Επιπλέον για την καλύτερη εκτίμηση και αξιολόγηση των αποτελεσμάτων, υπολογίστηκε η συνολική συγκέντρωση των αρωματικών και των κορεσμένων ενώσεων ξεχωριστά για κάθε χρονική στιγμή για τις πισίνες των Control και αυτές των soot. Τα διαγράμματα που δημιουργήθηκαν είναι συνδιαστικά και παρουσιάζουν την πορεία της συγκέντρωσης των ενώσεων ως προς τον χρόνο, καθώς και οι γραμμές τάσης αυτών παρέχοντας μας μια πιο συνολική εκτίμηση.

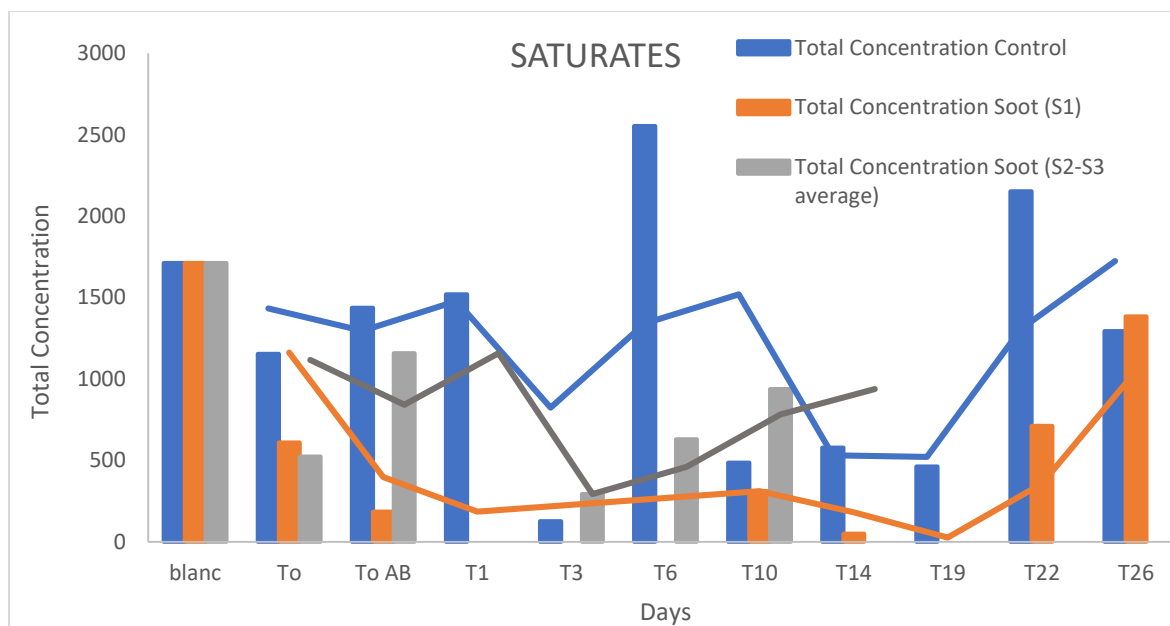


Διάγραμμα 11 Συνολική συγκέντρωση αρωματικών ως προς τις διάφορες χρονικές στιγμές των δειγμάτων

Στο διάγραμμα 11 απεικονίζονται οι συνολικές συγκεντρώσεις των αρωματικών ενώσεων για τους μεσόκοσμους των Control, τον πρώτο μεσόκοσμο των soot και τον μέσο όρο των μεσόκοσμων 2 και 3 των soot. Είναι εμφανές ότι οι total concentrations των soot 1 έχουν παρόμοιες διακυμάνσεις με αυτή των Control και παρουσιάζουν μείωση με την πάροδο του χρόνου.

Ο μεσόκοσμος των control παρουσιάζει απότομη μείωση τις πρώτες μέρες και στην συνέχεια είναι σταθερή έως τις τελευταίες μέρες όπου είναι σχεδόν μηδενική, έχοντας εύρος συγκεντρώσεων από 2 ως 20 ppt. Με τον ίδιο τρόπο παρουσιάζεται και ο μεσόκοσμος των soot 1, οι συγκεντρώσεις του οποίου είναι χαμηλότερες συγκριτικά με αυτές των μεσόκοσμων ελέγχου και τις τελευταίες ημέρες της δειγματοληψίας εμφανίζονται ως μηδενικές. Το εύρος των συγκεντρώσεων είναι από 0 ως 15 ppt.

Η συνολική συγκέντρωση των αρωματικών των μεσόκοσμων 2 και 3 των soot παρουσιάζει αυξομειώσεις με την πάροδο των ημερών, έχοντας ως μέγιστες τις χρονικές στιγμές T1 και T19, ενώ ως χαμηλότερες παρουσιάζονται τις χρονικές στιγμές T0 AB (ακριβώς μετά την πραγματοποίηση της καύσης), T6 και T10. Τις τελευταίες ημέρες της δειγματοληψίας παρουσιάζουν μείωση και το εύρος των συγκεντρώσεων καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος κυμαίνεται μεταξύ των 10 και 60 ppt.



Διάγραμμα 12 Συνολική συγκέντρωση κορεσμένων ως προς τις διάφορες χρονικές στιγμές των δειγμάτων

Στο διάγραμμα 12 παρουσιάζονται οι συνολικές συγκεντρώσεις των κορεσμένων ενώσεων για τους μεσόκοσμους των Control, τον πρώτο μεσόκοσμο των soot και τον μέσο όρο των μεσόκοσμων 2 και 3 των soot, καθώς και οι γραμμές τάσης αυτών. Παρατηρούμε ότι οι συνολικές συγκεντρώσεις των κορεσμένων για τους μεσόκοσμους ελέγχου (Control) είναι υψηλότερες συγκριτικά με αυτές των soot και παρουσιάζουν αυξομειώσεις με την πάροδο του χρόνου. Το εύρος των συγκεντρώσεων είναι από 500 ως 2000 ppb.

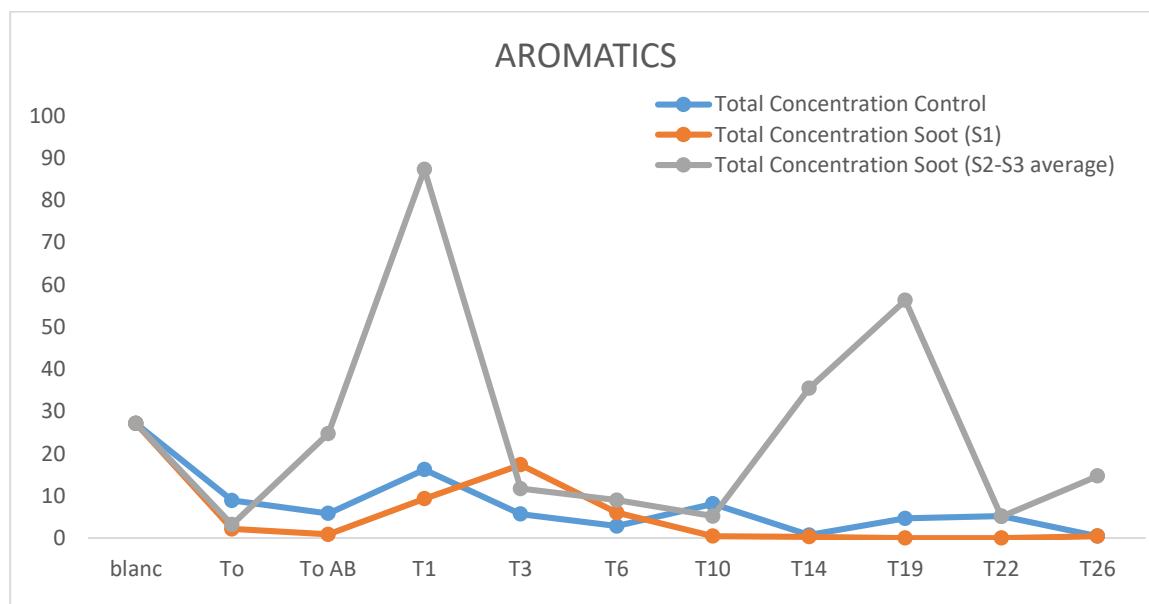
Στον μεσόκοσμο 1 των soot οι συνολικές συγκεντρώσεις των κορεσμένων ενώσεων είναι εξαιρετικά χαμηλές και σχεδόν μηδενικές και παρουσιάζουν μια αύξηση προς τις τελευταίες κυρίως μέρες. Οι συγκεντρώσεις κυμαίνονται μεταξύ των 0 ως 1000 ppb.

Τέλος, οι συγκεντρώσεις των κορεσμένων για τον μέσο όρο των μεσόκοσμων 2 και 3 των soot είναι ενδιάμεσες συγκριτικά με αυτές των μεσόκοσμων ελέγχου και των soot 1 και κυμαίνονται μεταξύ 500 ως 1000 ppb, παρουσιάζοντας αύξηση τις πρώτες μέρες μετά την καύση, καθώς επίσης και προς τις τελευταίες ημέρες της δειγματοληψίας.

4.2 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ- ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Το πείραμα με την κωδική ονομασία "BurnImpact" πραγματοποιήθηκε στο Ελληνικό Κέντρο Θαλάσσιων Ερευνών (ΕΛ.ΚΕ.Θ.Ε.) στο Ηράκλειο Κρήτης είχε διάρκεια 26 ημερών και όπως προαναφέρθηκε στο κεφάλαιο 3 μια από τις θεραπείες του BurnImpact αποτέλεσε ο μεσόκοσμος των soot και η αξιολόγηση του. Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η αξιολόγηση και η μελέτη της επίδρασης του καπνού και της στάχτης πετάγματος, που δημιουργούνται κατά την διεργασία της in situ καύσης πετρελαίου στη θάλασσα, στο οικοσύστημα λόγω της εναπόθεσης του καπνού στον ωκεανό μέσω της βροχής.

Η συλλογή των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από το GCMS καθώς και η επεξεργασία και απεικόνιση τους μέσω διαγραμμάτων με τη βοήθεια του Excel οδήγησαν στην διεξαγωγή συμπερασμάτων για τους υδρογονάνθρακες (κορεσμένους και αρωματικούς) που περιέχονται στον καπνό των soot καθώς και την διακύμανση των συγκεντρώσεων τους με την πάροδο των ημερών. Για την διεξαγωγή των συμπερασμάτων πραγματοποιήθηκαν συγκρίσεις των μεσόκοσμων των soot με τους μεσόκοσμους των Control, δηλαδή των μεσόκοσμων ελέγχου.



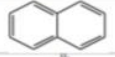







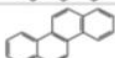

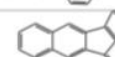
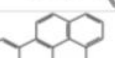

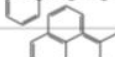


Διάγραμμα 13 Συνολική συγκέντρωση αρωματικών ως προς τις διάφορες χρονικές στιγμές δειγματοληψίας

Οι συγκεντρώσεις των αρωματικών ενώσεων για τους μεσόκοσμους των soot παρουσιάζουν αυξομειώσεις κατά την διάρκεια του BurnImpact. Αμέσως μετά την πραγματοποίηση της καύσης καθώς και για τις δύο επόμενες δειγματοληψίες αυξάνονται βαθμιαία (από 30 ppt στα 90 ppt), στην συνέχεια παρατηρούμε μείωση των συγκεντρώσεων τους (T3, T6, T10 στα 10 ppt) και παρουσιάζουν ξανά αύξηση προς τις τελευταίες ημέρες. Πιο συγκεκριμένα, οι αρωματικές ενώσεις που παρατηρούνται σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις είναι το ναφθαλένιο, το διβενζοθιοφαίνιο, το φαινανθρένιο και το φλωρανθένιο.

Οι αυξημένες αυτές συγκεντρώσεις των αρωματικών ενώσεων στις πρώτες δειγματοληψίες μετά την καύση δεν αποτελούν έκπληξη καθώς είναι γνωστό πως ορισμένοι από τους πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες, όπως οι πυρογενείς (pyrogenic PAHs), παράγονται με την καύση των υδρογονανθράκων και περιέχονται πέρα από το άκαυστο πετρέλαιο και στον καπνό, ενώ τα υπόλοιπα είναι συστατικά του πετρελαίου που διαλυτοποιούνται.

Για λόγους παρακολούθησης, ο οργανισμός προστασίας περιβάλλοντος των ΗΠΑ (United States Environmental Protection Agency, EPA) έχει καταρτίσει κατάλογο με τις 16 αρωματικές ενώσεις με προτεραιότητα, οι συγκεντρώσεις των οποίων παρουσιάζονται στην εικόνα 26. Στα δείγματα των soot που μελετήθηκαν στο πείραμα BurnImpact οι συγκεντρώσεις των αρωματικών ήταν της τάξης των ppt (part per trillion), παρ'όλα αυτά δεν θεωρούνται αμελητέες συγκριτικά με τον

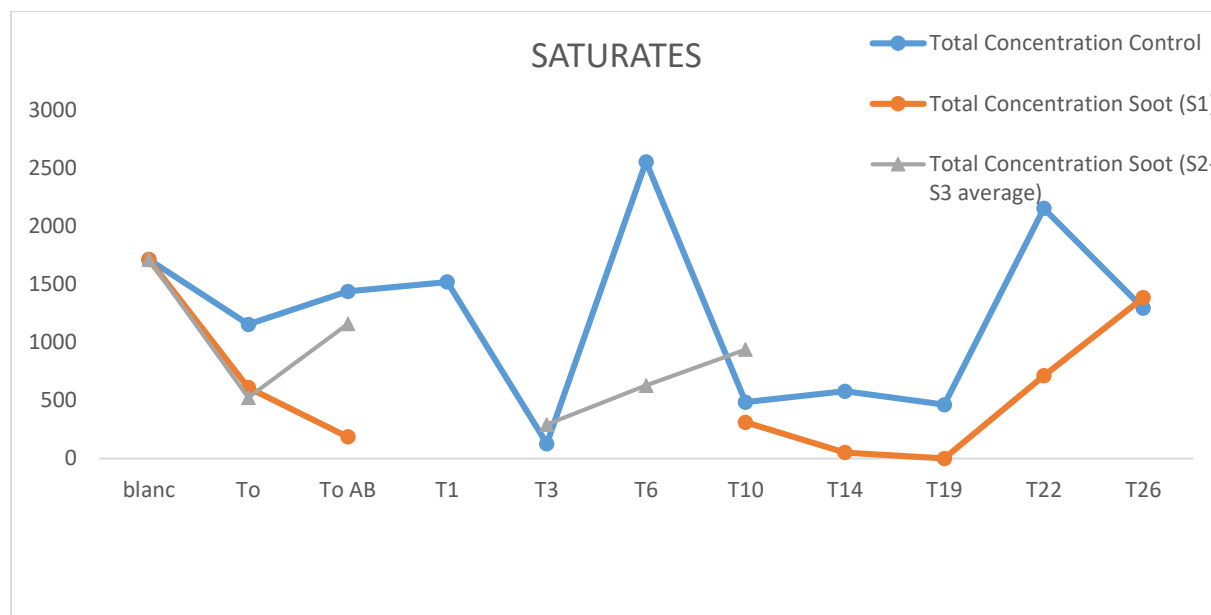
κατάλογο της EPA. Πιο συγκεκριμένα οι συγκεντρώσεις για το χρυσένιο (chrysene) και το ινδενο(1,2,3-γ,δ)πυρένιο (indeno(1,2,3-c,d)pyrene), οι οποίες θεωρούνται ύποπτες ως καρκινογόνες, είναι αρκετά κοντά με τις συγκεντρώσεις που ορίζονται από την EPA. Επιπλέον, το ίδιο ισχύει και για το βενζο(b)φλουορανθένιο (benzo(b)fluoranthene), βενζο(a)πυρένιο (benzo(a)pyrene) καθώς και το διβενζο(a,h)ανθρακένιο (dibenz(a,h)anthracene), οι οποίες θεωρούνται ισχυρά καρκινογόνες. Επομένως, το soot από την in situ καύση πετρελαίου στο πείραμα BurnImpact είναι μέτριας τοξικότητας (moderate toxic) και επηρεάζει την ζωή των θαλάσσιων οργανισμών.

Compound	Molecular Formula	Structure	CAS No.	MW	Human* Carcinogenicity	Solubility in Water** $\mu\text{g/L}$	SIMS	Levels in ASMB $\mu\text{g/g oil}$	Levels in ANS $\mu\text{g/g oil}$	Levels in Diesel Fuel $\mu\text{g/g oil}$	Levels in Heavy Fuel Oil $\mu\text{g/g oil}$
Naphthalene	C_{10}H_8		91-20-3	128.171		$\sim 3.5 \text{ E}^{-2}$	128	250	260	820	140
Acenaphthene	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}$		83-32-9	154.207		3.4 E^{-3}	153	16	13	150	90
Acenaphthylene	C_{12}H_8		208-96-8	152.192		$\sim 4 \text{ E}^{-3}$	152	8	12	35	20
Fluorene	$\text{C}_{13}\text{H}_{10}$		86-73-7	166.218		$\sim 2 \text{ E}^{-3}$	166	80	140	560	220
Phenanthrene	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}$		85-01-8	178.229		$\sim 1 \text{ E}^{-3}$	178	140	210	440	420
Anthracene	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}$		120-12-7	178.229		$4 \text{ to } 7 \text{ E}^{-5}$	178	2	3	13	95
Fluoranthene	$\text{C}_{16}\text{H}_{10}$		206-44-0	202.25		2.7 E^{-4}	202	2	3	7	40
Pyrene	$\text{C}_{16}\text{H}_{10}$		129-00-0	202.25		$0.9 \text{ to } 1.4 \text{ E}^{-4}$	202	18	8	31	230
Benz(a)anthracene	$\text{C}_{18}\text{H}_{12}$		56-55-3	228.288	2	$0.9 \text{ to } 1.3 \text{ E}^{-5}$	228	3	5	0.3	200
Chrysene	$\text{C}_{18}\text{H}_{12}$		218-01-9	228.288	1	$2 \text{ to } 1.6 \text{ E}^{-6}$	228	30	50	<1	380
Benzo(b)fluoranthene	$\text{C}_{20}\text{H}_{12}$		205-99-2	252.309	3	$\sim 1.5 \text{ E}^{-6}$	252	3	5	0	50
Benzo(k)fluoranthene	$\text{C}_{20}\text{H}_{12}$		207-08-9	252.309		$\sim 1 \text{ E}^{-6}$	252	3	1	0	10
Benzo(a)pyrene	$\text{C}_{20}\text{H}_{12}$		50-32-8	252.309	4	$1.4 \text{ to } 3.8 \text{ E}^{-6}$	252	1	2	0	150
Dibenz(a,h)anthracene	$\text{C}_{22}\text{H}_{14}$		53-70-3	278.346	4	$\sim 1 \text{ E}^{-6}$	278	1	1	0	20
Benzo(g,h,i)perylene	$\text{C}_{22}\text{H}_{12}$		191-24-2	276.33		$1.8 \text{ to } 2.6 \text{ E}^{-7}$	276	3	3	0	30
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	$\text{C}_{22}\text{H}_{12}$		193-39-5	276.33	2	$\sim 2 \text{ E}^{-7}$	276	1	0.1	0	10
*indicates carcinogenic potency, 1 is a suspected carcinogen, 4 is a known potent carcinogen											
** Approximate sign ~ indicates solubility values are variable, a range indicates the range of values											

Εικόνα 26 Αρωματικές ενώσεις με προτεραιότητα (Πηγή: EPA)

Οι συγκεντρώσεις των κορεσμένων υδρογονανθράκων για τους μεσόκοσμους των soot εμφανίζονται σε χαμηλότερα επίπεδα συγκριτικά με αυτά των μεσόκοσμων ελέγχου. Η συνολική συγκέντρωση για τον μεσόκοσμο ελέγχου παρουσιάζει αυξομειώσεις και το εύρος των τιμών τους είναι από 200 ως 2500 ppt.

Οι συνολικές συγκεντρώσεις για τους μεσόκοσμους των soot (1 και τον μέσο όρο των 2 και 3) είναι εμφανώς σε πιο χαμηλά επίπεδα και το εύρος των τιμών τους είναι από 0 ως 1500 ppt για τον μεσόκοσμο 1 και από 500 ως 1500 ppt για τους μεσόκοσμους 2 και 3.



Διάγραμμα 14 Συνολική συγκέντρωση κορεσμένων ως προς τις διάφορες χρονικές στιγμές δειγματοληψίας

Η συνολική συγκέντρωση για τον μεσόκοσμο των Control παρουσιάζει διακυμάνσεις με την πάροδο των ημερών. Οι μέγιστες συγκεντρώσεις εμφανίζονται τις χρονικές στιγμές T6 και T22, ενώ οι χαμηλότερες τη χρονική στιγμή T3 αλλά και T10 ως T19. Για τους μεσόκοσμους των Soot 2 και 3 η συνολική συγκέντρωση δεν παρουσιάζει μεγάλες διακυμάνσεις. Η χαμηλότερη τιμή εμφανίζεται και σε αυτό την χρονική στιγμή T3, ενώ η υψηλότερη παρατηρείται την χρονική στιγμή ακριβώς μετά την πραγματοποίηση της καύσης.

Τα αποτελέσματα αυτά είναι αναμενόμενα καθώς οι κορεσμένες οργανικές ενώσεις είναι πτητικές, με αποτέλεσμα να εξατμίζονται εύκολα και να απελευθερώνονται φυσικά από τις επιφανειακές κηλίδες. Επιπλέον, τα επίπεδα των πτητικών που ανιχνεύονται στις καύσεις είναι χαμηλότερα συγκριτικά με την εξάτμιση των επιφανειακών κηλίδων.

Τέλος, είναι σημαντικό να αναφέρουμε ότι και στις κορεσμένες ενώσεις, όπως και στις αρωματικές, όλες οι συγκεντρώσεις έχουν μετρηθεί σε ppt, με αποτέλεσμα να ανφερόμαστε σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις, ορισμένες εκ των οποίων όμως είναι τοξικές και χρήζουν ιδιαίτερης προσοχής καθώς επηρεάζουν τη ζωή των οργανισμών της θάλασσας.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Al-Majed, A. A., Adebayo, A. R., & Hossain, M. E. (2012). A sustainable approach to controlling oil spills. *Journal of Environmental Management*, 113, 213-227.
doi:<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.07.034>
- D.SCHOLZ, JR., S. R. W., & A.H.WALKER. (2004). IN-SITU BURNING THE FATE OF BURNED OIL. In J. MICHEL (Ed.), (pp. 54). Regulatory and Scientific Affairs Department: API PUBLICATION 4735.
- Evans, D. D., Mulholland, G. W., Baum, H. R., Walton, W. D., & McGrattan, K. B. (2001). In situ burning of oil spills. *Journal of research of the National Institute of Standards and Technology*, 106(1), 231.
- Fingas, M. (2014). In-situ Burning of Oil. Retrieved August, 20, 2018.
- Fritt-Rasmussen, J., & Brandvik, P. J. (2011). Measuring ignitability for in situ burning of oil spills weathered under Arctic conditions: From laboratory studies to large-scale field experiments. *Marine pollution bulletin*, 62(8), 1780-1785.
- ITOPF. In.
- Leahy, J. G., & Colwell, R. R. (1990). Microbial degradation of hydrocarbons in the environment. *Microbiological reviews*, 54(3), 305-315.
- Mapelli, F., Scoma, A., Michoud, G., Aulenta, F., Boon, N., Borin, S., . . . Daffonchio, D. (2017). Biotechnologies for marine oil spill cleanup: indissoluble ties with microorganisms. *Trends in biotechnology*, 35(9), 860-870.
- N., P. (2015). Γεωχημεία Πετρελαίου. In. Thessaloniki: Tziola.
- Nikolopoulou, M. (2013). Oil spills bioremediation in marine environment: biofilm characterization around oil droplets.
- NOAA. How do oil spills out at sea typically get cleaned up. In.
- Onwurah, I. N. E., Ogugua, V. N., Onyike, N. B., Ochonogor, A. E., & Otitoju, O. F. (2007). Crude oil spills in the environment, effects and some innovative clean-up biotechnologies.

Project, O. S. R. J. I. PREPARATION OF AN INFORMATION DOCUMENT ON IN-SITU BURNING RESIDUES. In. CEDRE.

Schaum, J., Cohen, M., Perry, S., Artz, R., Draxler, R., Frithsen, J. B., . . . Phillips, L. (2010). Screening level assessment of risks due to dioxin emissions from burning oil from the BP Deepwater Horizon Gulf of Mexico spill. *Environmental science & technology*, 44(24), 9383-9389.

SEOS Tutorials. In.

Thompson, C. H., Dawson, G. W., & Goodier, J. L. (1979). Combustion: an oil spill mitigation tool.

van Gelderen, L. (2017a). *In-Situ Burning of Crude Oil on Water*: Technical University of Denmark, Department of Civil Engineering.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ

Πίνακας 1 Συνήθεις τεχνικές απορρύπανσης πετρελαιοκηλίδας

Physical Method	Booming
	Skimming
	Manual removal (Wiping)
	Mechanical removal
	Washing
	Sediment relocation/ Surf-washing
	Tiling
	In situ burning
Chemical Method	Dispersants
	Demulsifiers
	Solidifiers
	Surface film chemicals

Πίνακας 2 Ιδανικές και ελάχιστες συνθήκες για ελεγχόμενη ISB

Θεώρηση	Ιδανικές Συνθήκες	Ελάχιστα απαιτούμενες συνθήκες
Πάχος ελαίου	>2 mm για «φρέσκα» έλαια	1-3 mm για «φρέσκο» αργό πετρέλαιο
	~2-5 mm για παλιό αργό πετρέλαιο	3-5 mm για diesel και παλιό αργό πετρέλαιο
		5-10 mm για κάποιες άλλες, ανάλογα το είδος του πετρελαίου (Nordvik, 2003)
Γαλακτωματοποίηση	0-12.5 % νερό	<25% νερό για ακατέργαστα έλαια που σχηματίζουν γαλακτώματα (Buist, 2004)
		<50% για ελαφριά έλαια που σχηματίζουν ασταθή γαλάκτωμα
Καιρικές συνθήκες	<20-35% εξατμίζεται	<35 % εξατμίζεται
	<48 hrs έκθεση σε θερμές συνθήκες	<55 hrs έκθεση ανάλογα με την θερμοκρασία

		<72 hrs σε ψυχρές συνθήκες αλλά με απροσδιόριστους περιορισμούς στον πάγο (USCG, 2008)
Κύματα	<1 m (Nordvik, 2003)	<1.5 m
Αέρας	<2-10 m/s	<13.9 m/s (ExxonMobil 2008)
		<10-12 m/s για μεγάλες καύσεις (Buist, 2004)
		<10 to 12 m/s (Bech et al. , 1993 via Potter et al. 2012)
Ρεύμα	<0.4 m/s	<0.5 m/s (<1 knot) (Nordvik, 2003)
Πυκνότητα	< 0.864	< 1.0 (USCG 2003)

Πίνακας 3 Air Quality Standards, πηγή: AKDEC et al. , 2001

Contaminant (unit)	Averaging Periods				
	24 hour	8 hour	3 hour	1 hour	
Ambient Air Quality Standards					
PM _{2.5} (μg/m ³)	15	65	-	-	-
PM ₁₀ (μg/m ³)	50	150	-	-	-
CO (mg/m ³)	-	-	10	-	40
SO ₂ (μg/m ³)	80	365	-	1,300	-
NO ₂ (μg/m ³)	100	-	-	-	-
OSHA Permissible Exposure Limits					
Total Particulates (mg/m ³)	-	-	15	-	-
Respirable particulates (mg/m ³)	-	-	5	-	-
CO (ppm)	-	-	50	-	-
SO ₂ (ppm)	-	-	5	-	-
NO ₂ (ppm)	-	-	5	-	-
CO ₂ (ppm)	-	-	10,000	-	-
PAH (mg/m ³)	-	-	0.2	-	-
Benzene (in VOC) (ppm)	-	-	1	-	-

Πίνακας 4 Potential Health effects from ISB Smoke Plume Based on Pollution and Air Quality Standards, πηγή:
AKDEC et al., 2001

Air Quality Level (Public Notification Level)	Pollutant Levels				
	SO ₂ (24 hour) (ug/m ³)	CO (8 hour) ppm	O ₃ (1 hour) ppm	NO ₂ (1 hour) ppm	Health Effect Descriptor
Significant Harm	2,620	50	0.6	2.0	Hazardous
Emergency	2,100	40	0.5	1.6	
Warning	1,600	30	0.4	1.2	Very unhealthful
Alert	800	15	0.2	0.6	
NAAQS	365	9	0.12	NR	Unhealthful
50% or NAAQS	80	4.5	0.06	NR	Moderate
	0	0	0	NR	Good

Στους πίνακες 5 και 6 παρουσιάζονται οι μετρήσεις που αφορούν τα τυφλά δείγματα θαλασσινού νερού για τις κορεσμένες και αρωματικές ενώσεις αντίστοιχα.

Πίνακας 5 Μετρήσεις κορεσμένων ενώσεων για τα τυφλά δείγματα θαλασσινού νερού Blanc 1 και Blanc 2

	SEAwater-Blanc1	SEAwater-Blanc2
C10	1.48	119
C11	2.6	128.68
C12	18.92	170.2
C13	281	55.32
C14	568.52	197.2
C15	673.2	280.32
C16	401.56	126.76
C17	408.4	77.52
Pr	266.84	57.48
C18	377.72	44.12
Ph	235.92	12.64
C19	349.16	48
C20	359.24	33.48
C21	337	32.68
C22	293.96	23.68

C23	290.84	15.44
C24	284.12	44.4
C25	279.28	17.96
C26	250.16	22.16
C27	236.76	23.56
C28	233.96	23.16
C29	204.56	21.88
C30	209.56	28.16
C31	181.96	23
C32	130.28	23.8
C33	125.6	17.16
C34	119.12	19.56
C35	105.2	23.12
17a21b_hopane	3.8	1.4
a-androstane	0	0
anthracene_d10	0.08	0
17b21b_Hopane	10.56	5.6

Πίνακας 6 Μετρήσεις αρωματικών ενώσεων για τα τυφλά δείγματα θαλασσινού νερού *Blanc 1* και *Blanc 2*

	SEAwater-Blanc1	SEAwater-Blanc2
napthalene	0.16	2.92
fluorene	6.12	0.76
dibenzothiophene	15.24	0
phenanthrene	12.32	0.48
anthracene	1.24	0.36
fluoranthene	0.64	0
chrysene	4.36	0
pyrene	2.2	0
benzo(b)fluoranthene	0.36	0
benzo(k)fluoranthene	0.08	0
benzo(e)pyrene	1.32	0
benzo(a)pyrene	0.24	0

Perylene	0.16	0
indeno(1,2,3-cd)pyrene	0.04	0
dibenzo(a,h)anthracene	0.04	0
benzo(g,h,i)perylene	0.12	0
17a21b_hopane	10.56	0

Στους πίνακες 7, 8 και 9 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για τις κορεσμένες ενώσεις που αφορούν τις πισίνες ελέγχου (Control 1, Control 2 και Control 3), ενώ στους πίνακες 10, 11 και 12 οι μετρήσεις για τις αρωματικές ενώσεις των ίδιων δειγμάτων.

Πίνακας 7 Μετρήσεις για κορεσμένες ενώσεις των δειγμάτων ελέγχου Control 1 σε διαφορετικούς χρόνους.

SATURATES										
	C1T0	C1T0AB	C1T1	C1T3	C1T6	C1T10	C1T14	C1T19	C1T22	C1T26
C10	8.94	19.48	301.84	2.32	13.76	94.2	6.16	3.04	1072.8	6.8
C11	45.1	772	405.88	0.76	59.68	75.56	1.92	1.44	992.08	26.72
C12	4104.64	24.04	7053.2	0.6	3178	3889.12	0.88	1.6	7677.28	4.64
C13	561.88	115.12	631.92	0.28	308.76	266.92	0.56	5.2	461.2	5.76
C14	19373.7	32.16	19196.72	1.28	10666	10376.52	0.88	10.16	12404.16	7.2
C15	2172.44	212.08	2792.08	1.52	1054.2	672.28	1.04	30.16	1187.2	61.04
C16	18676.3	52.88	26915.64	7.08	10454.88	8889.88	7.44	11.92	13526.4	36.88
C17	1621.68	8.2	2877.28	1.64	883.8	537.68	3.92	39.04	789.6	5.44
Pr	237.52	35.48	348.32	3.12	139.6	54.84	0.64	4.4	181.6	71.12
C18	17832.48	50.12	25194.88	15.04	9505.36	8629.6	17.92	23.12	10082.08	34.88
Ph	10526.44	6.92	24168.92	2.8	7695.68	3986.56	1.36	3.52	8763.12	2
C19	1116.92	3.12	2190.84	0.92	638	411.96	2.48	3.6	602.32	3.36
C20	13386.68	29.84	23907.8	6.32	8946.36	7601.52	13.44	18.16	9264.32	23.92
C21	681.9	3.2	1411.36	1.24	396.36	273.8	5.04	4.56	402.32	13.92
C22	11712	21.48	26576	2.92	9497.88	5890.96	8.96	12.56	7616	17.76
C23	356.94	8.96	768.48	2.04	214.92	156.68	3.92	8.16	243.04	9.92
C24	10085.52	24.96	13807.12	3.76	5514.44	5200.08	9.76	17.68	8152.48	35.44
C25	438.48	21.24	592.56	4.08	159.16	160.6	8.8	6.72	256.72	24.48
C26	5757.32	39.4	8417.84	7.88	3168.12	3157.36	21.84	16	4893.2	58.8
C27	495.88	43.32	787.68	8.76	193.24	202.08	16.32	12.16	317.84	59.92

C28	3301.16	42.24	4976.36	10.52	1819.32	1857.32	23.04	18	2914.08	80.8
C29	647.9	43.48	947.96	9.36	250.08	276.16	19.28	15.92	469.68	86.8
C30	1782.82	34.2	2806.88	10.24	894.2	969.8	34.56	28.4	1754.64	161.12
C31	846.9	36.76	1102.24	8.4	263.24	284.72	30.08	26.24	579.04	146.8
C32	972.06	16.36	1573.08	5.44	471.56	499.28	29.2	21.12	982.16	136.72
C33	720.78	10.48	1359.96	3.28	242.48	296.84	15.84	15.12	513.2	96.72
C34	524.62	7.64	820.36	2.24	223.32	266.6	12.88	23.76	461.92	81.44
C35	815.14	6.08	1388.44	3	268.32	316.76	10	13.12	586.08	53.2
17a21b_hopane	0	0	0.4	0	0	0	0	0	0	0
a-androstane	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
anthracene_d10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
17b21b_Hopane	5.82	2.08	4.44	4.4	1.4	1.04	7.84	15.84	3.68	0

Πίνακας 8 Μετρήσεις για κορεσμένες ενώσεις των δειγμάτων ελέγχου Control 2 σε διαφορετικούς χρόνους

SATURATES										
	C2T0	C2T0AB	C2T1	C2T3	C2T6	C2T10	C2T14	C2T19	C2T22	C2T26
C10	7.4	17.48	117.56	704.68	3.84	5.44	2.8	4.72	31.6	8.08
C11	51.18	250.48	566.88	430.48	9.76	1.68	0.88	137.04	161.04	2
C12	11.22	19.04	77.4	3491.52	1957.12	0.8	0.56	3527.76	130.24	3.84
C13	42.02	21	57.24	107.88	179.6	0.56	0.24	208.48	3.28	1.84
C14	48.16	38.28	74.2	5060.64	10247.48	0.88	1.76	10004.96	144	4.64
C15	206.96	37.04	150.08	271.2	430.12	1.28	47.76	1267.36	92.88	10.16
C16	93.56	139.2	96.04	8161.2	10266.76	3.68	10.4	11412.4	159.12	13.36
C17	73.56	13.88	12	247.12	397.44	4.8	67.6	624.48	5.84	2.72
Pr	37.04	11.76	65.12	32.44	33.76	20.72	7.36	247.28	43.44	3.52
C18	108.8	88.4	49.24	6729.84	8226.84	25.52	21.36	8079.52	329.92	11.04
Ph	31.24	4.8	8.88	1719.24	2946.52	3.84	5.52	4110.96	59.28	0.72
C19	61.88	5.6	4.36	202.12	296.16	3.28	2.16	499.52	2.16	1.92
C20	97.1	38.52	25.8	6831.08	8774.04	39.6	15.36	9276.16	31.12	6.64
C21	56.18	9.76	6.76	134.96	183.92	6.32	3.92	338.24	3.6	4
C22	80.28	19.12	16.96	4597.12	5877.96	39.2	12.16	6829.36	21.04	5.12

C23	84.48	18.56	25.48	74.6	100.88	8.24	4	195.68	15.36	2.64
C24	100.6	19.4	23.24	2971	3816.24	33.92	12.8	5649.84	50.56	7.2
C25	96.82	17.56	10.44	50.4	68.52	13.2	5.12	227.28	62.4	7.68
C26	99.9	21.8	15.32	1729	2197.48	35.36	20.64	3771.12	119.92	13.44
C27	77.82	33.56	17.48	35.12	91.68	23.68	23.12	397.04	107.36	12.56
C28	68.02	32.16	12	1032.08	1243.72	41.6	25.76	3243.68	128.72	21.12
C29	80.32	59.84	15.08	58.24	114.04	28.08	24.8	458.4	110.16	16.32
C30	61.12	36.04	13.04	543.84	636.48	51.84	25.6	2734.48	110.64	50.72
C31	56.16	45.68	18.8	46.96	133.64	29.76	22.24	872.32	86.64	32.8
C32	38.5	42.16	11.12	288.72	327.96	28.48	15.2	1376.64	63.68	49.36
C33	28.68	38.36	11	35.28	133.72	14.56	9.44	909.28	34.4	30.16
C34	29.04	38.04	7.08	138.84	158.92	12.56	6.8	554.16	27.52	28.48
C35	25.94	36.24	10.28	39.16	95.4	5.84	8.64	720.72	17.2	34.56
17a21b_hopane	0.34	0.36	0.4	0	0	0	0	0	0	0
a-androstane	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
antrhracene_d10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
17b21b_Hopane	7.22	4.28	4.16	1.72	2.12	6.8	3.92	0.88	0	10.72

Πίνακας 9 Μετρήσεις για κορεσμένες ενώσεις των δειγμάτων ελέγχου Control 3 σε διαφορετικούς χρόνους

SATURATES										
	C3T0	C3T0AB	C3T1	C3T3	C3T6	C3T10	C3T14	C3T19	C3T22	C3T26
C10	6.24	312.56	1835.48	249.72	5.04	39.64	3.76	4.4	2.56	19.12
C11	3.44	121.64	1463	725.4	546	163.08	30	2.64	10	544.24
C12	1.72	9674.08	8432.92	5556.12	55.28	3113.12	3.12	5.12	1273.92	121.44
C13	0.92	764.96	571.52	344.44	61.6	213.92	10.96	4.88	155.76	67.92
C14	8.32	24693.6	8563.2	11036.28	103.44	10258.68	6.16	10.96	8431.92	73.6
C15	36.3	1900.76	797.36	1122.72	148	642.6	94.32	3.12	902.08	186.4
C16	37.58	20254.4	11274.16	10201.4	206.32	7796.08	12.08	25.12	11950.32	20.64

C17	16.18	1451.56	562.24	820.92	12.24	436	54.24	2.16	683.84	4.96
Pr	8.36	135.76	61.84	145.12	54.08	99.36	6.08	2.24	132.96	51.2
C18	47.5	18597.6	9450.16	9405.04	168.8	9688.4	20.16	53.84	7790.8	263.84
Ph	9.46	10808.28	4322.4	6380.72	17.12	1097.48	4.08	0.88	4624.48	3.6
C19	7.94	998.84	390.6	575.36	9.28	304.36	2.4	2.56	542.08	2.48
C20	31.14	19565.32	6658.32	10067.8	106.08	8510.48	13.6	29.68	9401.84	251.04
C21	9.2	606.64	239.24	349.76	10	188.92	13.28	7.76	352	79.92
C22	20.52	11371.2	6908.6	6675.4	73.04	5568.16	11.36	16.32	7005.68	138.8
C23	21.14	327.72	131.88	194.68	12.4	100.2	12.96	3.52	196.64	7.2
C24	20.4	7272.64	3807.8	5208.96	108.4	3771.16	23.28	18.32	6079.68	90.8
C25	10.78	635.12	155.48	175.28	32.64	65.48	36.56	11.28	224.4	8.48
C26	14.32	5252.44	2136.12	2935.24	107.04	2085.76	83.36	27.44	4350.08	29.76
C27	12.62	661.12	177.92	193.68	53.84	120.56	89.76	18.88	272.4	14.8
C28	15.24	2989.04	1221.48	1648.72	116.32	1187.48	109.4 4	37.84	2774.72	24.64
C29	19.2	839.8	238.52	247.32	57.28	148.32	100.8 8	28.96	347.12	15.44
C30	17.78	1464.64	655.28	835.16	180.48	542.56	94.56	75.84	1974.08	38.8
C31	19.12	857.88	287.4	325.8	101.76	151.8	76.88	38.72	632.72	19.44
C32	16.58	829.84	376.44	455.16	106.08	269.32	48	33.44	976.48	22.56
C33	15.02	927.24	264.56	317	29.12	149.48	29.52	29.36	585.44	10.64
C34	15.64	437.44	190.04	245.4	56.88	126.84	16.72	18.72	422.64	15.12
C35	11.46	1149.64	275.68	336.32	15.6	144.24	14.64	16.4	487.28	13.52
17a21b_hopane	0	0	0	0	0	0	0	0.32	0	0.32
a-androstane	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
anthracene_d10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
17b21b_Hopane	6.62	2.92	3.12	0	0	1.92	4.24	0	4.56	7.44

Πίνακας 10 Μετρήσεις για αρωματικές ενώσεις των δειγμάτων ελέγχου Control 1 σε διαφορετικούς χρόνους.

AROMATICS										
	C1T0	C1T0AB	C1T1	C1T3	C1T6	C1T10	C1T14	C1T19	C1T22	C1T26
napthalene	4.5	1.2	8.04	0	0.76	4.2	0	0	2.96	0
Fluorine	1.64	0.12	0.32	0	0.48	0.56	0	0	0.4	0.08
dibenzothiophene	0.06	0.28	0.24	0	0	0	0.56	0	0	0
phenanthrene	0.78	0.24	1.08	0	0.04	0.04	0	0.16	0	0.16
anthracene	0.28	0	0.12	0	0	0	0	0	0	0
fluoranthene	0.1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Chrysene	0.04	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Pyrene	0.08	0	0	0	0	0	0	0	0	0
benzo(b)fluoranthene	0.44	0.08	0.48	0	0.2	0.2	0	0	0.4	0
benzo(k)fluoranthene	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
benzo(e)pyrene	1.4	0	1.68	0	0.2	0.2	0	0	0.4	0
benzo(a)pyrene	3.8	0.08	4.72	0	1.44	1.16	0	0	1.92	0
Perylene	0.9	0	0.16	0	0	0	0	0	0	0
indeno(1,2,3-cd)pyrene	0.2	0	0.4	0	0.32	0.32	0	0	0	0
dibenzo(a,h)anthracene	5.84	0.16	6.48	0	1.28	1.6	0	0	2.56	0
benzo(g,h,i)perylene	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
17a21b_hopane	0	0	0	0	0		0	0	0	

Πίνακας 11 Μετρήσεις για αρωματικές ενώσεις των δειγμάτων ελέγχου Control 2 σε διαφορετικούς χρόνους.

AROMATICS										
	C2T0	C2T0AB	C2T1	C2T3	C2T6	C2T10	C2T14	C2T19	C2T22	C2T26
napthalene	0.1	0.68	1.4	4.08	2.04	0	0	3.68	0	0
Fluorine	0.38	0.16	0.6	0.12	0.24	0	0	0.32	0	0.08
dibenzothiophene	0.4	0	0	0	0	0.56	0.72	0	0	0.24
phenanthrene	0.76	0.32	0.28	0.08	0.04	0.08	0.16	0.16	0.08	0.16
anthracene	0.42	0	0.08	0	0	0	0	0	0	0
fluoranthene	0.1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Chrysene	0.26	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Pyrene	0.18	0	0	0	0	0	0	0	0	0

benzo(b)fluoranthene	0.08	0	0	0.12	0.16	0	0	0.24	0	0
benzo(k)fluoranthene	1.48	0	0	0	0	0	0	0	0	0
benzo(e)pyrene	0.02	0.6	0	0	0	0	0	2.72	0	0
benzo(a)pyrene	0.28	0.24	0	0.2	0.6	0	0	0.32	0	0
Perylene	0.04	0	0	0	0	0	0	0	0	0
indeno(1,2,3-cd)pyrene	0.18	0	0	0	0	0	0	0	0	0
dibenzo(a,h)anthracene	0.32	0	0	0.04	0.16	0	0	6	0	0
benzo(g,h,i)perylene	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
17a21b_hopane	0	0	0		0	0	0		0	0

Πίνακας 12 Μετρήσεις για αρωματικές ενώσεις των δειγμάτων ελέγχου Control 3 σε διαφορετικούς χρόνους.

AROMATICS										
	C3T0	C3T0AB	C3T1	C3T3	C3T6	C3T10	C3T14	C3T19	C3T22	C3T26
napthalene	0.06	0.08	1.4	8	0.16	0.72	0	0	1.04	0.08
Fluorine	0.18	1.28	0.4	0.8	0.24	0.16	0	0	0.48	0.16
dibenzothiophene	0	0	17.6	0.08	0	13.2	0.72	0	0	0
phenanthrene	0.52	0.36	0.12	0.12	0.24	0.04	0.08	0.08	0.24	0.16
anthracene	0.18	0.36	0	0	0	0	0	0	0	0
fluoranthene	0.08	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Chrysene	0.08	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Pyrene	0.22	0	0	0	0	0	0	0	0	0
benzo(b)fluoranthene	0	0.56	0.16	0.24	0	0	0	0	0.24	0
benzo(k)fluoranthene	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
benzo(e)pyrene	0	3.64	0.4	0.84	0	0.28	0	0	1.76	0
benzo(a)pyrene	0	0.56	0.36	0.48	0	0.32	0	0	0.32	0
Perylene	0	0.28	0	0	0	0	0	0	0	0
indeno(1,2,3-cd)pyrene	0	0.36	0	0.32	0	0	0	0	0	0
dibenzo(a,h)anthracene	0	5.56	1.4	1.6	0	0.68	0	0	2.8	0
benzo(g,h,i)perylene	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
17a21b_hopane	0		0	0	0		0	0	0	

Πίνακας 13 Μετρήσεις κορεσμένων ενώσεων για τα soot (S1) σε διαφορετικούς χρόνους.

SATURATES										
	S1T0	S1T0AB	S1T1	S1T3	S1T6	S1T10	S1T14	S1T19	S1T22	S1T26
C10	11.88	1.56	7.52	155.28	352.12	2.28	1.15	0	41.76	15.28
C11	262.64	4.44	15.4	169.84	717.64	0.24	0.51	0	3.2	431.6
C12	15.76	4.56	558.8	5266.12	5021.04	4.08	1.42	0	175.2	20.48
C13	24.48	1.8	109.44	327.44	242.68	0.28	0.34	0	3.44	42.32
C14	11.68	14	14109.76	9685.12	9102.48	11.04	1.26	0	170.24	10.96
C15	28.76	2.92	1443.28	756.92	765.52	1.52	0.67	0	3.12	107.44
C16	7.88	21	21868.32	11011.6	7297.16	22.56	1.81	0	83.76	10.16
C17	5.28	4.16	1187.44	490.48	494.32	3.2	0.36	0	2	3.84
Pr	4.32	1.16	23.2	10.96	14.92	2.04	0.4	0	0.08	41.92
C18	10.8	22.88	19306.08	9695.2	6286.04	26.44	1.52	0	32.24	12.56
Ph	1.6	1.72	5443.12	3028.84	4004	1.04	0.14	0	1.52	2.48
C19	5.04	2.88	939.16	339.4	359.4	1.76	0.38	0	1.44	1.92
C20	9.28	12	19067.28	8378.12	5411.32	18.32	1.33	0	7.68	9.36
C21	6.84	4.76	575.8	197.4	217.56	4.84	1.08	0	4.16	5.68
C22	7.72	7.96	10329.84	4321.68	4454.12	10.32	1.06	0	3.04	11.44
C23	9.88	5.64	307.84	111.4	117.64	2.84	0.59	0	2.16	10.16
C24	13.72	7.24	9246.64	3255.88	3497.36	10.16	1.95	0	4.08	30.4
C25	19.2	4.88	269.44	123	121.32	8.64	2.06	0	5.6	13.84
C26	27.2	6.52	5041.08	1859.4	1950.72	17.28	3.8	0	10.64	59.44
C27	24	4.8	367.44	143.52	136.64	16.84	3.28	0	12.72	27.28
C28	20.88	6.04	2734.4	1101.64	1101.88	27.88	3.88	0	16.56	81.36
C29	17.48	6.28	502.8	235.64	177.08	23.84	2.96	0	19.04	47.36
C30	16.04	10.4	1358.92	651.44	554.76	31	5.88	0	29.44	95.28
C31	12.96	7.32	537.08	266.08	186.48	18.72	3.29	0	31.6	64.24
C32	9.48	6.52	679.24	378	290.96	18.76	2.97	0	22.24	74.72
C33	8.08	4.16	460.48	288	206.24	9.92	1.73	0	11.76	54.08
C34	7.64	4.28	347.72	217.44	146.08	9.32	2.25	0	7.04	50.4
C35	9.68	3.2	492.28	280.44	208.84	5.72	1.99	0	5.76	48.16

17a21b_hopane	0	0.2	0.32	0	0.08	0	0.02	0	0	0
a-androstane	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
anthracene_d10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
17b21b_Hopane	0	0	2.4	0.48	3.76	0.68	0.53	0	2	9.12

Πίνακας 14 Μετρήσεις κορεσμένων ενώσεων για τα soot (S2) σε διαφορετικούς χρόνους.

SATURATES										
	S2T0	S2T0AB	S2T1	S2T3	S2T6	S2T10	S2T14	S2T19	S2T22	S2T26
C10	2.4	3.44	800.16	3.4	12.08	8.24	2052	523.44	17.36	496.08
C11	0.84	2.24	1224.12	26.24	247.52	6	3318.32	2798.4	110.24	221.92
C12	1.32	11.6	10549.96	2.84	12.84	5.76	9879.28	12043.44	3795.84	7596.8
C13	2.56	3.92	548.68	6.16	23.96	2	668.32	977.76	463.92	365.52
C14	19	317.48	18260.4	4.96	9.64	4.96	13030.72	20364	10154	11753.04
C15	60.72	16.2	1678.36	16.64	64.12	2.88	1412.48	2858.88	1565.44	717.2
C16	37.08	419.92	27158.84	20.92	18.24	5.92	17061.84	21970.64	11858.16	13003.6
C17	12.92	9.16	1183.56	5.84	19.52	2.88	948.72	1318.4	1344	568.24
Pr	4.08	1.72	22.92	0.88	2.16	0.24	197.2	553.92	206.08	59.76
C18	27.92	135.08	22898.92	18.4	96.92	5.36	10633.92	20663.68	10201.92	13979.2
Ph	5.88	3.16	6889.92	14.84	18.44	0.88	5874.08	18628.72	11401.92	3931.6
C19	4.56	5.44	911.24	0.92	1.36	1.44	674.8	1029.92	1018.48	398.24
C20	19.04	33.56	16942.4	9.84	13.76	3.52	11762.08	17142.96	10648.4	9502.4
C21	3.96	8	585.24	1.76	1.68	2.56	413.68	739.12	639.2	243.04
C22	10.64	16.88	16442.84	6.84	8.76	3.28	8353.84	13667.36	8599.68	7988.08
C23	9.12	12	330.12	3.8	4.6	3.36	219.68	590.64	373.6	135.6
C24	18.04	21.48	8382.32	9.32	8.08	8.88	5933.84	13123.68	9211.44	5045.36
C25	22.36	20.44	395.8	10.12	5.32	15.76	178.24	467.68	378.24	214.48
C26	33.44	20.44	4777.24	14.48	7.72	27.44	3793.6	10042.32	5584.96	2822.32
C27	37.48	15.4	399.8	15.88	5.64	30.8	285.68	562.24	475.12	242
C28	43.2	19.36	2774.8	19.04	7.52	35.28	2717.36	7900.64	3276.64	1597.2

C29	39.12	12.68	566.6	17.56	5	32.64	350.88	812.72	632.72	319.36
C30	34.64	17.76	1523.96	16.96	8.12	48.16	2142.08	6169.68	1911.76	808.4
C31	32.76	8.2	845.68	14.76	5.76	39.68	746.24	1389.92	904.4	388.08
C32	17.16	7.88	883.48	11.16	5.44	31.92	1005.28	3410.16	1006.96	452.32
C33	10.44	4.84	870.24	7.32	4.52	20	566.16	1037.44	902.08	335.28
C34	6.76	5.48	497.64	5.48	4.04	17.04	388.96	1515.28	532	223.68
C35	5.72	4.44	934.04	5.36	5.48	15.36	370.64	1005.76	943.44	378.88
17a21b_hopane	0	0	0	0.36	0	0	0	0.16	0	0.24
a-androstane	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
anthracene_d10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
17b21b_Hopane	1.4	0	27	0	0	4.08	5.76	7.04	0.8	5.68

Πίνακας 15 Μετρήσεις κορεσμένων ενώσεων για τα soot (S3) σε διαφορετικούς χρόνους.

SATURATES										
	S3T0	S3T0AB	S3T1	S3T3	S3T6	S3T10	S3T14	S3T19	S3T22	S3T26
C10	63.6	284.56	1164.96	2.88	738.32	6.16	1937.52	69.6	0	595.84
C11	149.44	172.56	2774.24	38.4	1101.12	12	1934	578.4	0	602.72
C12	6766.16	6044.96	9380.72	1137.12	7854.72	1.44	10805.68	5886.88	0	5661.28
C13	442	534.64	751.6	135.76	380.56	2.64	867.12	555.36	0	236.64
C14	12559.92	15447.28	9146.48	8489.44	12110.64	2.24	16831.52	17116.08	0	11489.36
C15	1058.64	1319.04	1610	1163.76	1175.52	23.36	1854.8	2340	0	631.44
C16	10417.84	20615.44	11822.8	12285.2	11491.36	5.68	20509.76	19810.08	0	14454.64
C17	893.28	1286.88	1311.36	970.4	790.48	15.44	1236.32	1238.24	0	425.12
Pr	61.84	245.84	316.32	238.88	192.64	2	289.28	508.08	0	91.76
C18	15831.36	9028.96	8655.92	11165.36	10124.48	53.52	10175.52	9903.68	0	11247.6
Ph	2872.96	9186.16	13241.28	7714.64	7484.08	10.72	8636	7392.96	0	4004.48
C19	608.48	901.6	878	777.6	581.6	3.12	877.52	975.12	0	332.24

C20	7716.64	14966.2 4	12164.96	10410.7 2	10011.04	11.6	14600.48	15954.56	0	10857.3 6
C21	372.16	714.88	531.12	517.2	351.92	8.88	561.68	689.28	0	218.48
C22	7599.12	11580.4 8	10329.6	8542.64	7120.88	27.04	10479.52	12071.36	0	7346.88
C23	210	414.8	294.96	293.28	190.24	18.56	303.12	404.24	0	122.72
C24	5587.36	10228.4 8	5689.76	7326.72	5931.84	95.68	8754.08	8862.16	0	4411.92
C25	297.84	276.8	194.88	249.04	186.56	84.56	430.88	244.16	0	137.2
C26	3228.32	7537.6	3383.36	4316.72	3281.2	167.92	5575.84	7572.88	0	2467.52
C27	345.68	408.08	359.44	242.96	222.08	151.04	566.08	297.12	0	171.12
C28	1882.56	5511.12	2037.36	2460.32	1827.2	171.76	4521.04	5434	0	1394.72
C29	431.28	805.04	646.08	324.4	298.08	152.56	837.68	413.6	0	233.92
C30	950.32	3551.36	1204.32	1300.16	946	149.76	3001.92	4585.28	0	818.96
C31	421.52	1017.68	648.4	383.68	350.16	126.24	1493.84	771.6	0	289.04
C32	479.76	1960.16	639.68	724.32	489.6	81.36	1431.36	2275.36	0	439.36
C33	416.08	721.2	628.96	409.36	319.28	52.56	1094.32	671.04	0	301.92
C34	258.64	870.16	321.92	360.08	251.52	32.16	648.8	1077.6	0	220.16
C35	397.84	808.8	523.12	451.36	357.2	24.48	1114.48	663.12	0	310.56
17a21b_hopane	0	0	0	0	0.24	0.4	0	0.08	0	0
a-androstane	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
anthracene_d10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
17b21b_Hopane	1.84	12.88	3.52	3.36	2.88	1.92	2.96	16.24	0	3.76

Πίνακας 16 Μετρήσεις αρωματικών ενώσεων για τα soot (S1) σε διαφορετικούς χρόνους.

AROMATICS										
	S1T0	S1T0AB	S1T1	S1T3	S1T6	S1T10	S1T14	S1T19	S1T22	S1T26
napthalene	0.52	0	0	0.48	7.12	1.04	0	0.01	0	0.24
Fluorine	0.08	0	0	0.72	0.88	0.44	0	0.02	0	0.08
dibenzothiophene	0	0.36	0.36	0.04	0.28	0.08	0	0	0	0
phenanthrene	0.12	0.04	0.04	0.44	3.16	0.92	0.24	0.12	0	0.16

anthracene	0	0	0	0.08	1.44	0.76	0	0.08	0	0
fluoranthene	0	0	0	0.16	1.68	0.6	0.24	0.06	0	0
Chrysene	0	0	0	0	0.04	0	0	0	0	0
Pyrene	0	0	0	0.04	0	0	0	0.02	0	0
benzo(b)fluoranthene	0	0.28	0.28	0.4	0.2	0.24	0	0	0	0
benzo(k)fluoranthene	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
benzo(e)pyrene	0	0	0	2.16	0.56	0.56	0	0	0	0
benzo(a)pyrene	0	0	0	1	0.36	0.16	0	0	0	0
Perylene	1.44	0	0	0.2	0	0	0	0	0	0
indeno(1,2,3-cd)pyrene	0	0	0	0	0.44	0	0	0	0	0
dibenzo(a,h)anthracene	0	0	0	3.28	1.2	1.16	0	0	0	0
benzo(g,h,i)perylene	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
17a21b_hopane	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

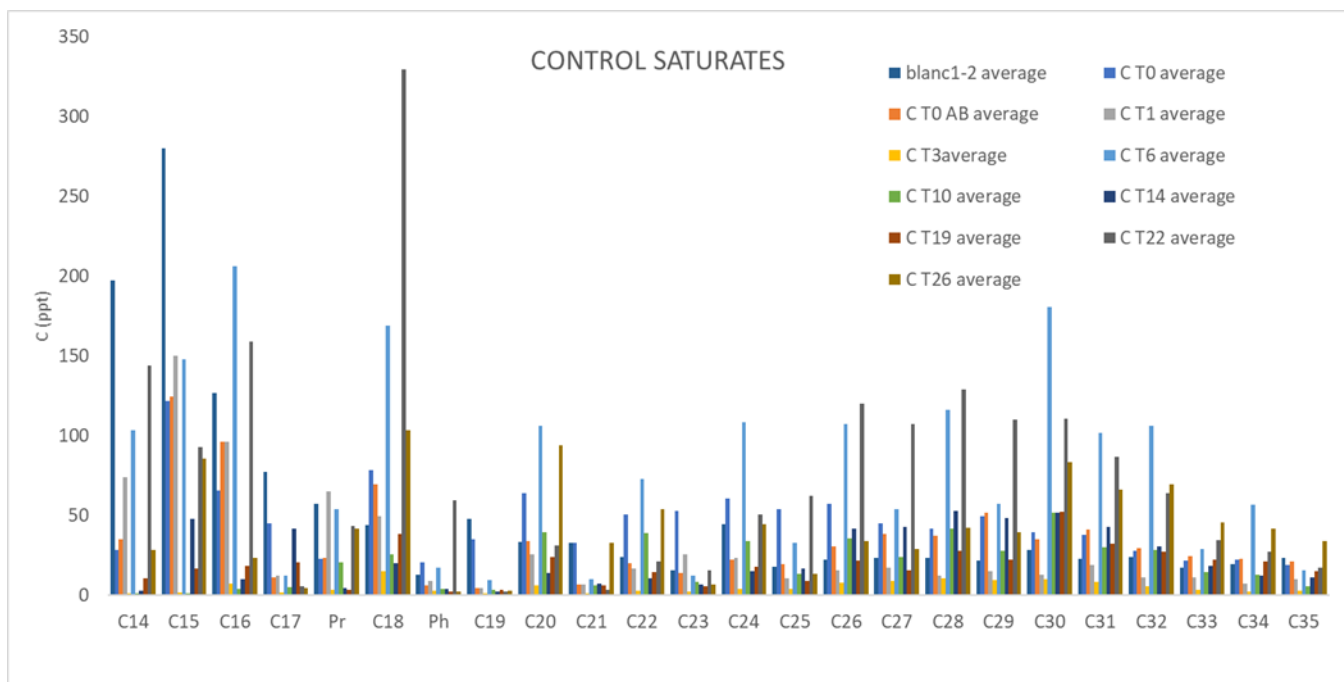
Πίνακας 17 Μετρήσεις αρωματικών ενώσεων για τα soot (S2) σε διαφορετικούς χρόνους.

AROMATICS										
	S2T0	S2T0AB	S2T1	S2T3	S2T6	S2T10	S2T14	S2T19	S2T22	S2T26
napthalene	0.24	0	0.08	3.92	0.04	1.08	0.72	16.16	19.6	0.8
Fluorine	0.08	0.12	0	6.04	0.16	0.24	0.08	1.44	0.72	1.12
dibenzothiophene	0	0	0	3.2	0	0.08	0	0	31.84	0
phenanthrene	0.16	0.2	0.08	34.2	0.52	1.2	0.64	1.76	0.72	0.48
anthracene	0	0	0.04	8.68	0.88	0.84	0.24	0.64	0.24	0
fluoranthene	0	0	0.12	21.76	1.2	2.12	0.8	0.64	0	0
Chrysene	0	0	0	1.88	0	0.24	0.24	0	0	0
Pyrene	0	0	0.16	16.6	0.2	0.04	0.08	0	0	0
benzo(b)fluoranthene	0	0	0	1.76	0.24	0.56	0.64	0.56	0.48	0.56
benzo(k)fluoranthene	0	0	0	0	0	0.04	0.16	0	0	0
benzo(e)pyrene	0	0	0	2.32	0	0	0	3.28	4	1.28
benzo(a)pyrene	0	0	0	0.64	0	0.28	0.4	0.56	0.72	1.04
Perylene	0	0	0.64	0.04	0	0	0	0	0	0
indeno(1,2,3-cd)pyrene	0	0	0	0.76	0	0.52	0.8	0	0	0.64
dibenzo(a,h)anthracene	0	0	0	4.44	0	0	0	1.6	5.28	4.24

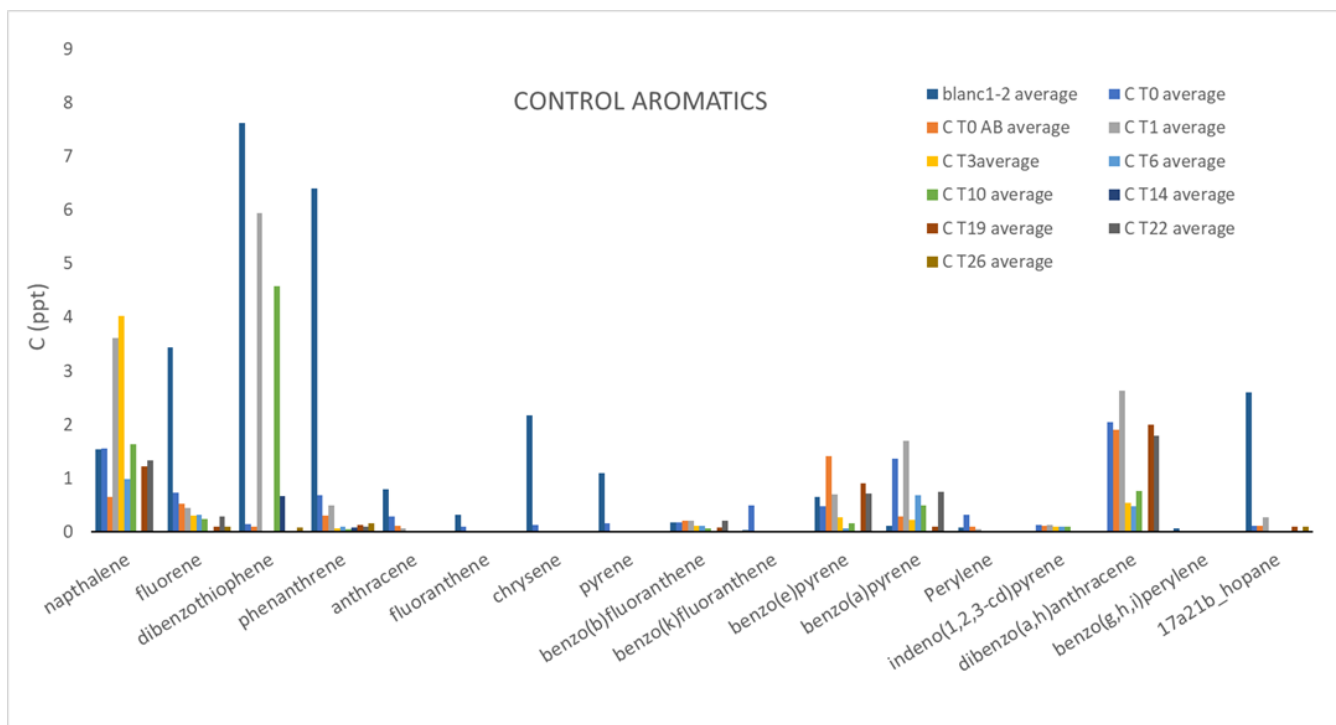
benzo(g,h,i)perylene	0	0	0	0.36	0	0	0.16	0	0	0
17a21b_hopane	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Πίνακας 18 Μετρήσεις αρωματικών ενώσεων για τα soot (S3) σε διαφορετικούς χρόνους.

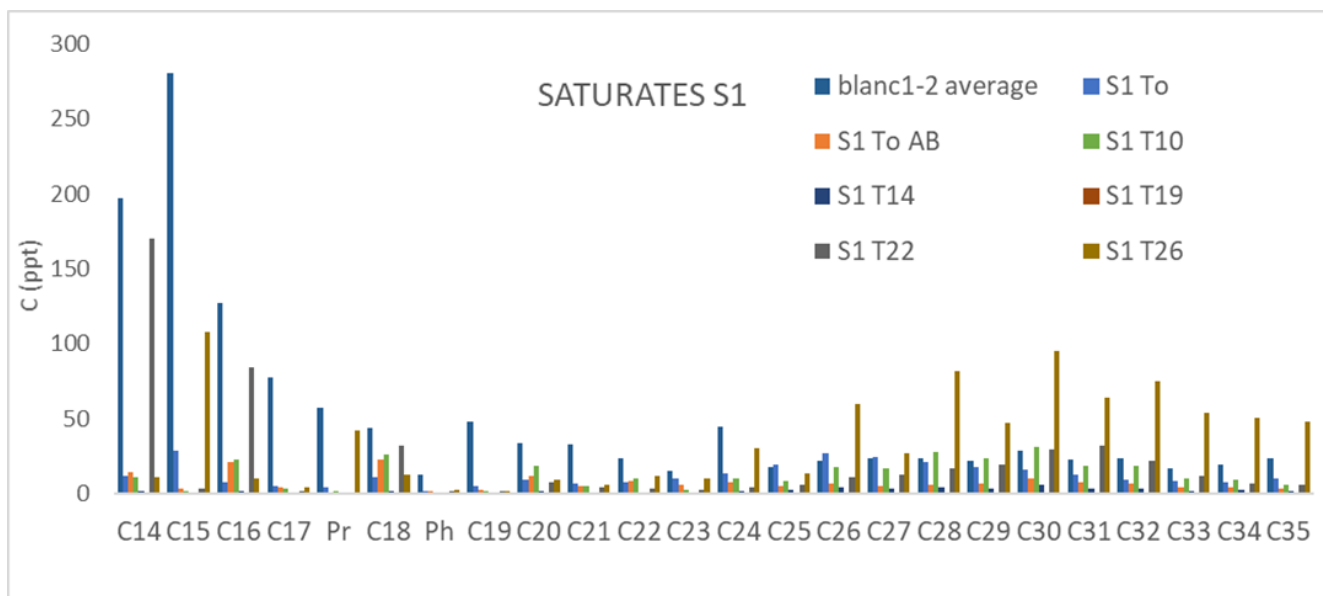
AROMATICS										
	S3T0	S3T0AB	S3T1	S3T3	S3T6	S3T10	S3T14	S3T19	S3T22	S3T26
napthalene	0.88	7.12	12	0.96	1.6	0	1.04	0	0	6.32
Fluorine	0.72	0.88	3.2	1.84	0.8	0.16	1.2	0	0	0.32
dibenzothiophene	0.08	30.32	1.52	0.24	0	0.72	29.68	0	0	14.8
phenanthrene	0.4	0.88	16.48	4.32	1.68	0.48	0.96	0	0	0.16
anthracene	0	0.24	6.32	2.72	0.56	0.08	0	0	0	0
fluoranthene	0	0	10.08	3.84	1.76	1.04	0.16	0	0	0
Chrysene	0	0	0.72	0	0	0.24	0	0	0	0
Pyrene	0	0.24	8.4	0.64	0	0.08	0	0	0	0
benzo(b)fluoranthene	0.48	0.48	1.28	0.56	0.48	0.72	0.32	0	0	0.4
benzo(k)fluoranthene	0	0	0	0	0	0.16	0	0	0	0
benzo(e)pyrene	0.48	3.12	0	0	0	0	4.32	0	0	0
benzo(a)pyrene	0.48	0.4	2.96	1.76	1.76	0.4	0.48	0	0	1.12
Perylene	0	0.56	0	0	0	0	0.08	0	0	0
indeno(1,2,3-cd)pyrene	0.64	0	0.96	0.8	0	0.96	0	0	0	0
dibenzo(a,h)anthracene	1.92	4.16	4.08	2.16	1.84	0	6.08	0	0	1.12
benzo(g,h,i)perylene	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
17a21b_hopane	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0



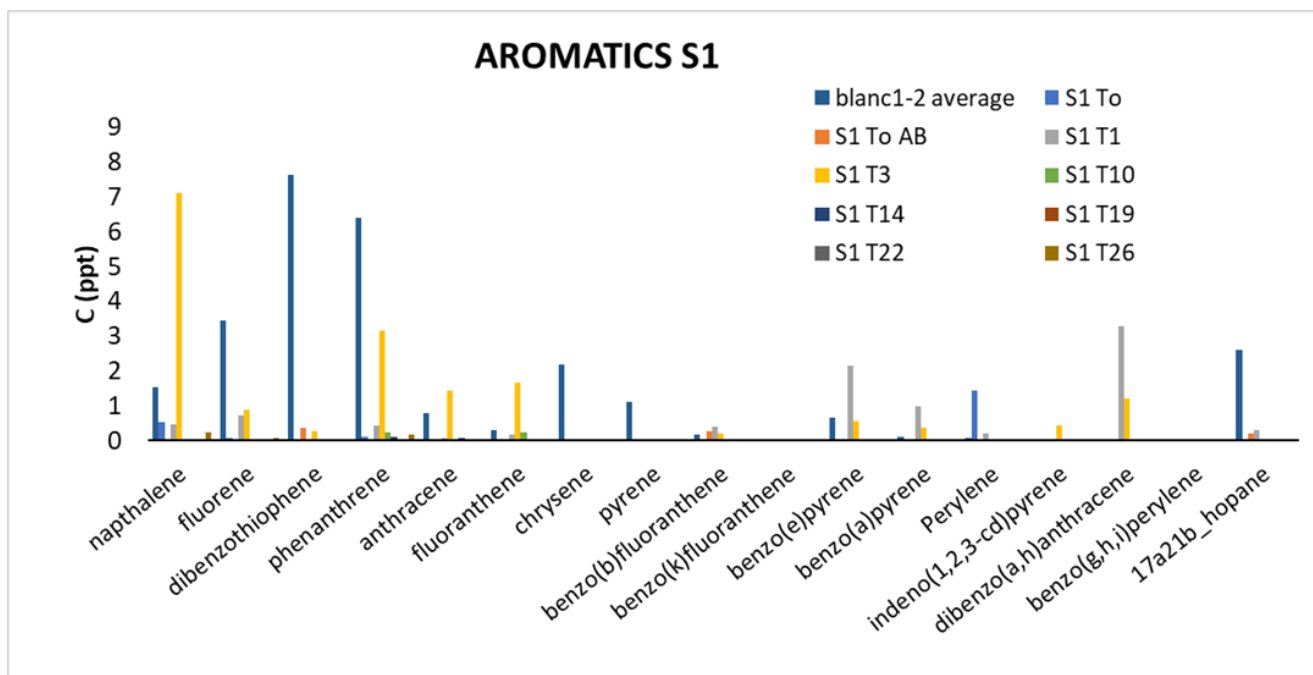
Διάγραμμα 15 Κορεσμένα συστατικά στις πισίνες ελέγχου (Control)



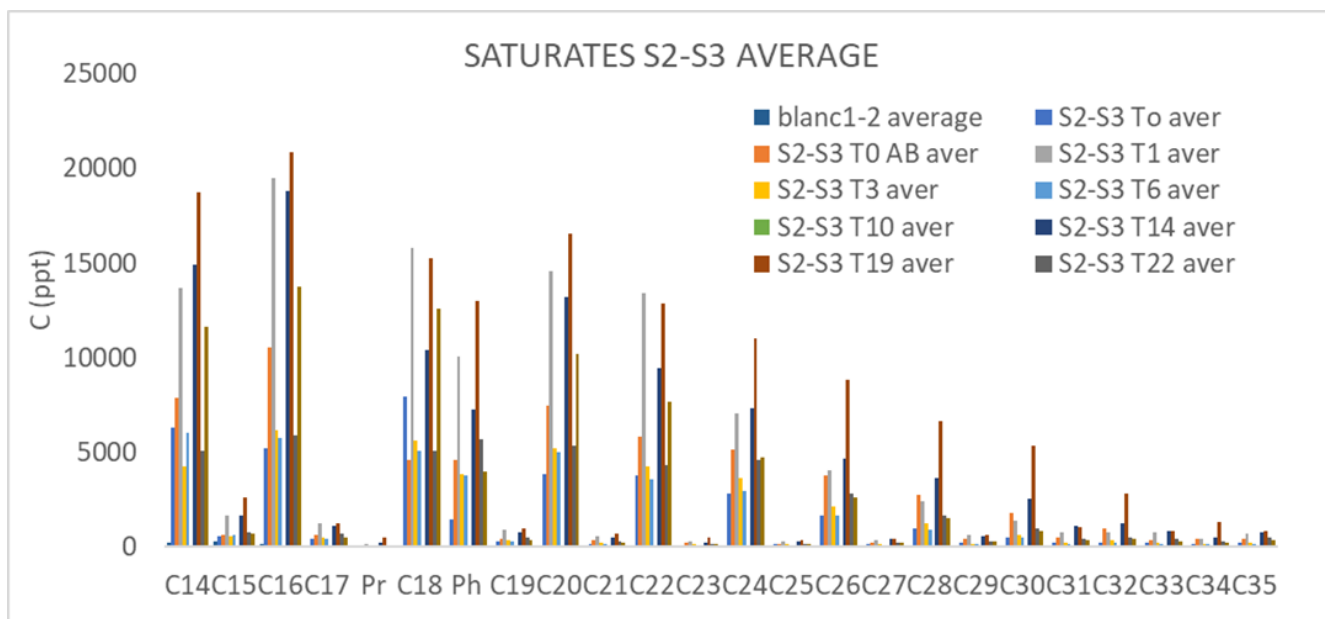
Διάγραμμα 16 Αρωματικές ενώσεις στις πισίνες ελέγχου (Control)



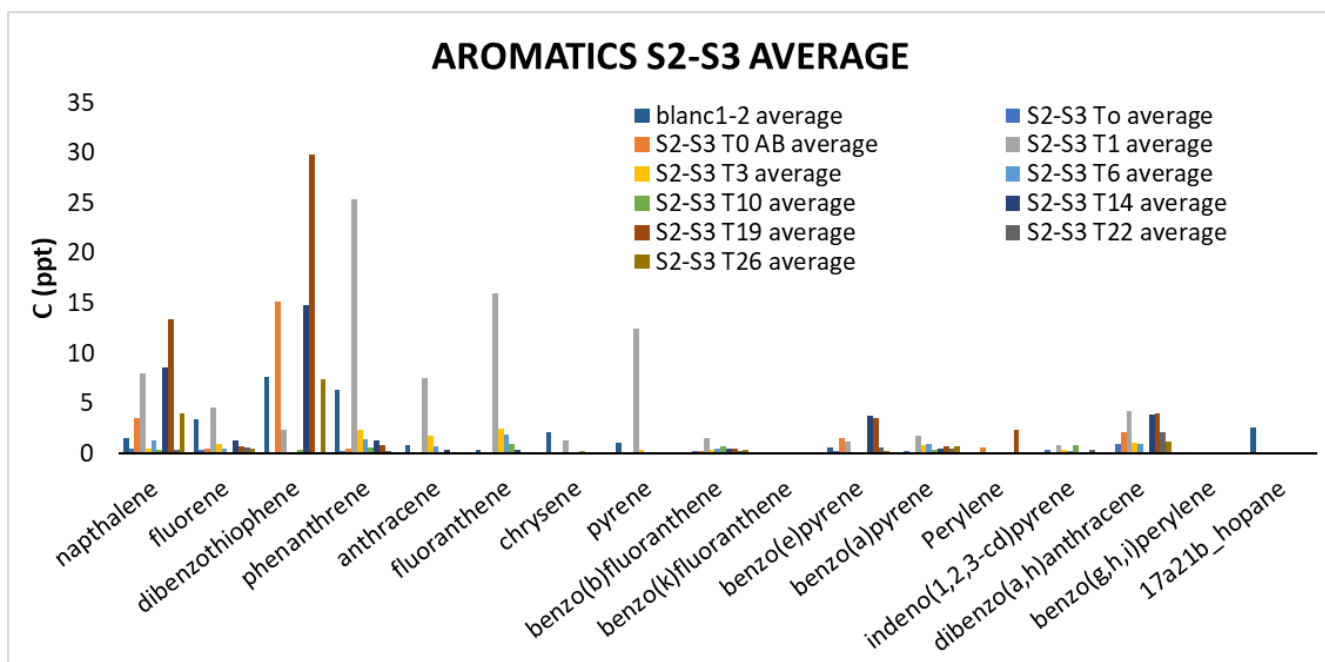
Διάγραμμα 17 Κορεσμένα συστατικά στην πρώτη πιόνα των soot



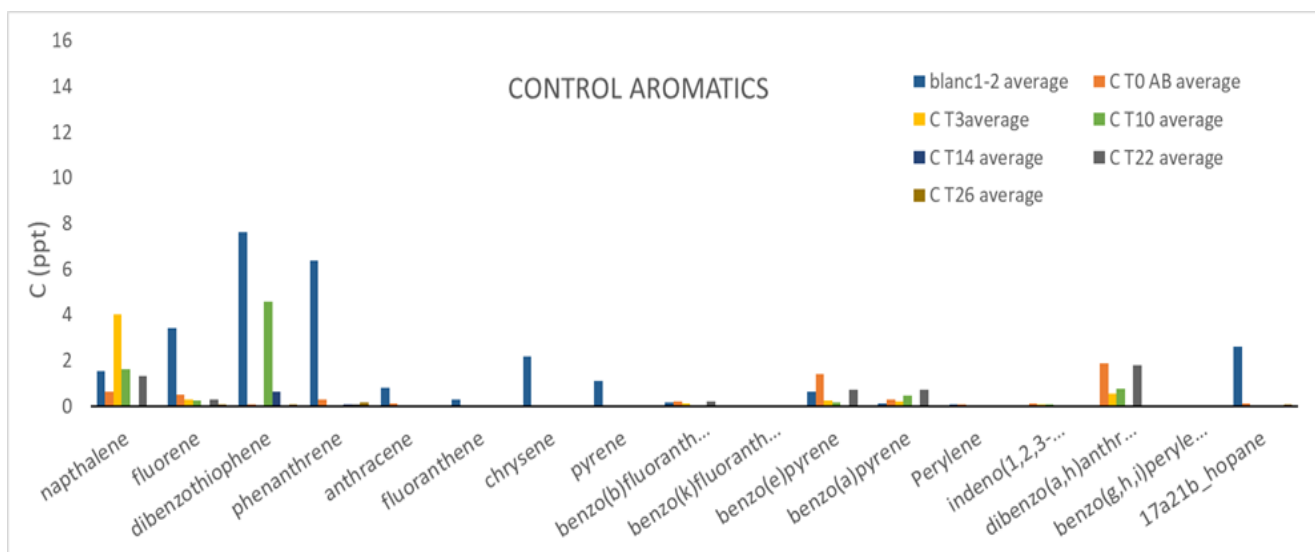
Διάγραμμα 18 Αρωματικές ενώσεις στη πιόνα 1 των soot



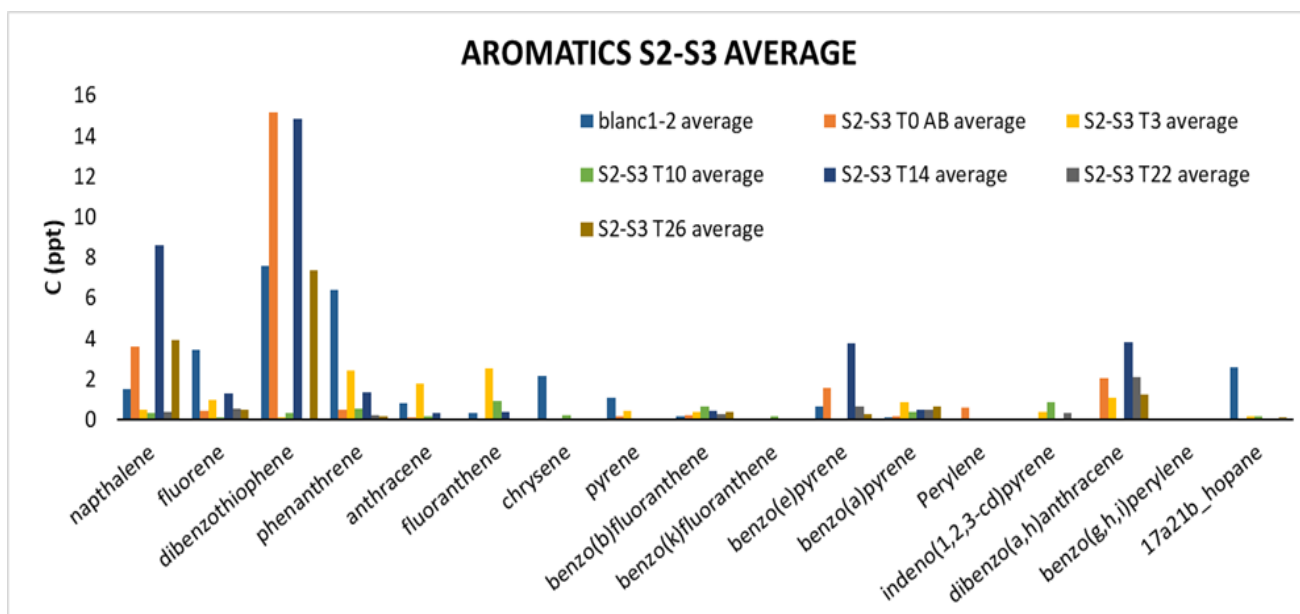
Διάγραμμα 19 Μέσος όρος κορεσμένων συστατικών για τους μεσόκοσμους 2 και 3 των soot



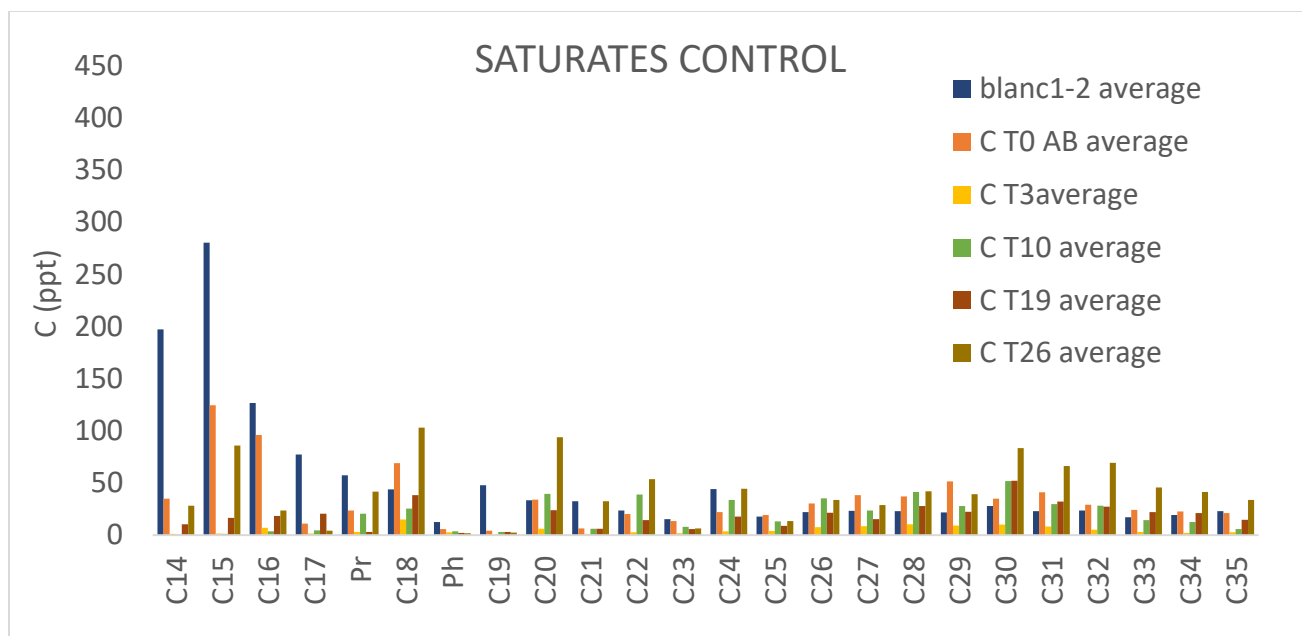
Διάγραμμα 20 Μέσος όρος αρωματικών ενώσεων για τους μεσόκοσμους 2 και 3 των soot



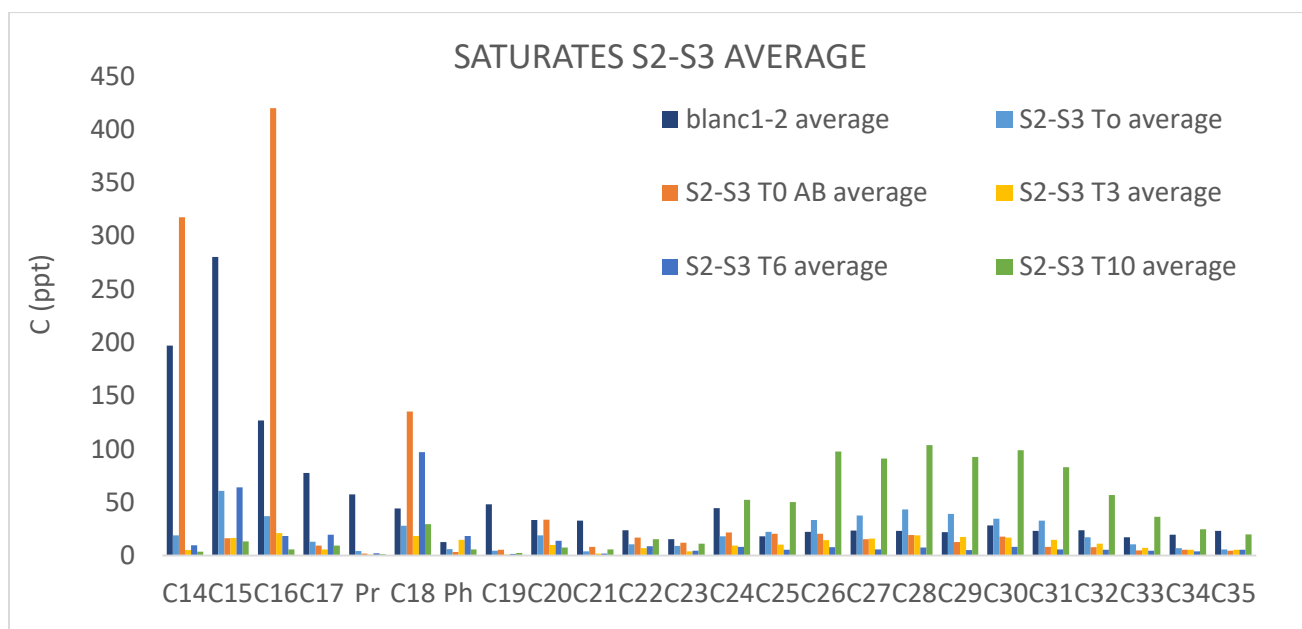
Διάγραμμα 21 Αρωματικά στους μεσόκοσμους των Control



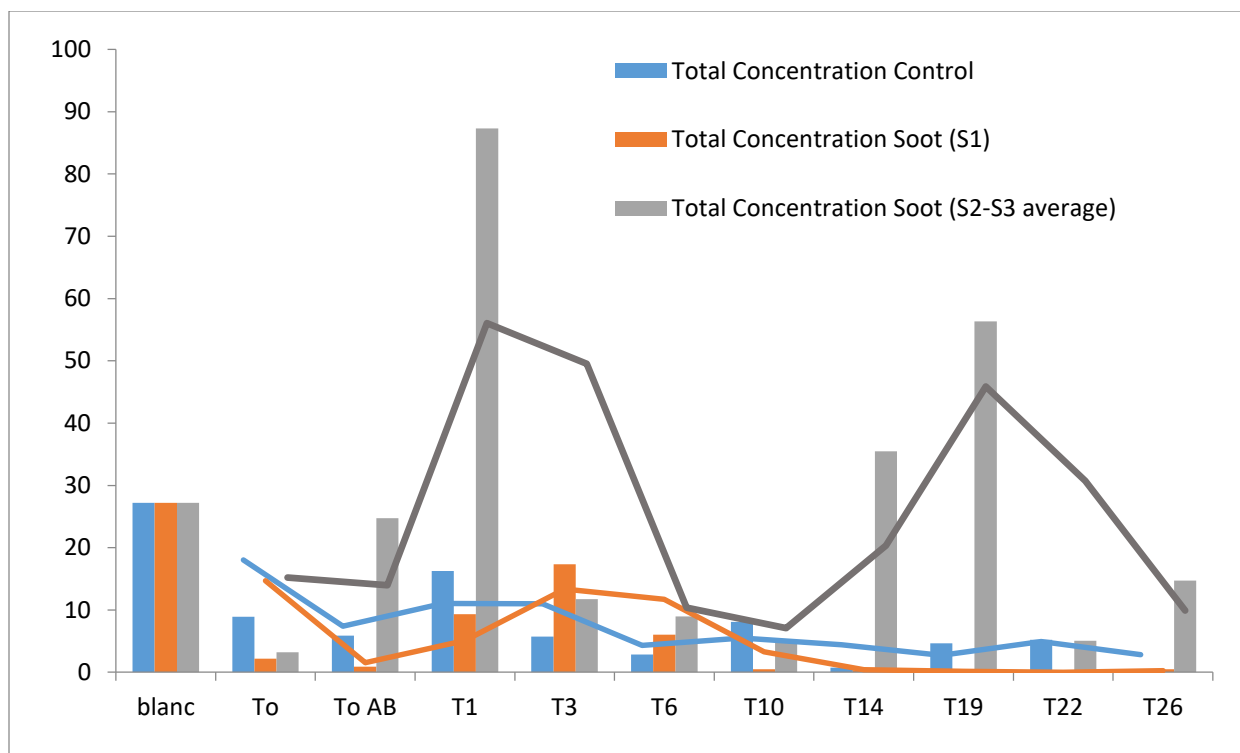
Διάγραμμα 22 Αρωματικά στους μεσόκοσμους 2 και 3 των soot



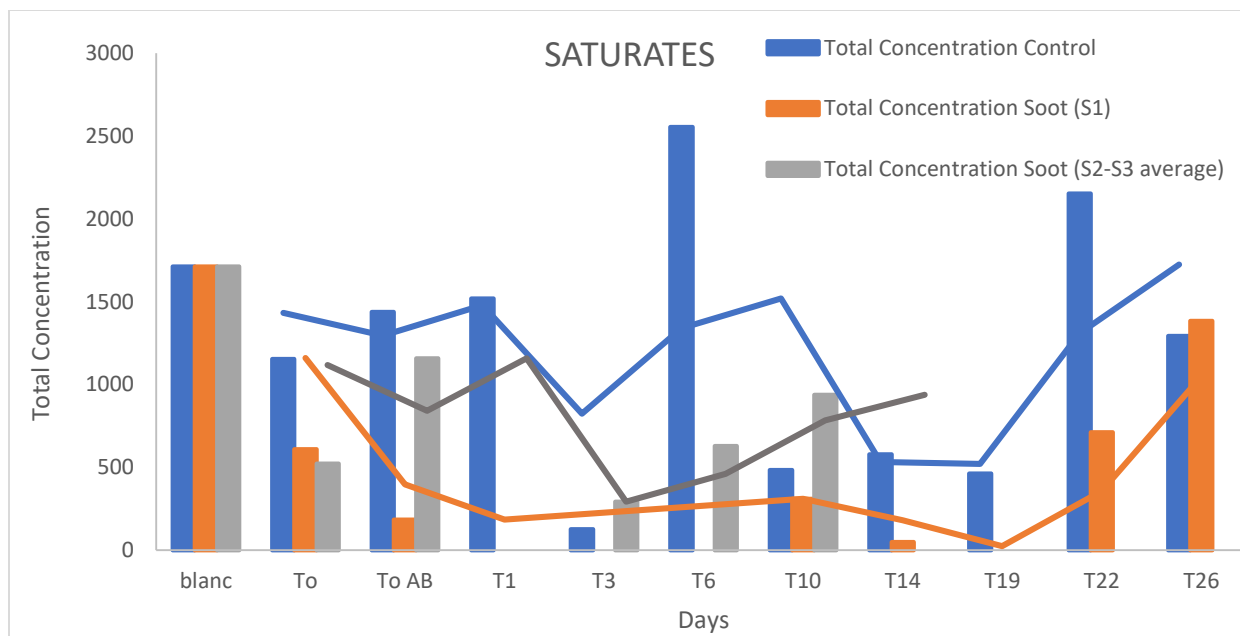
Διάγραμμα 23 Κορεσμένα για τους μεσόκοσμους των Control



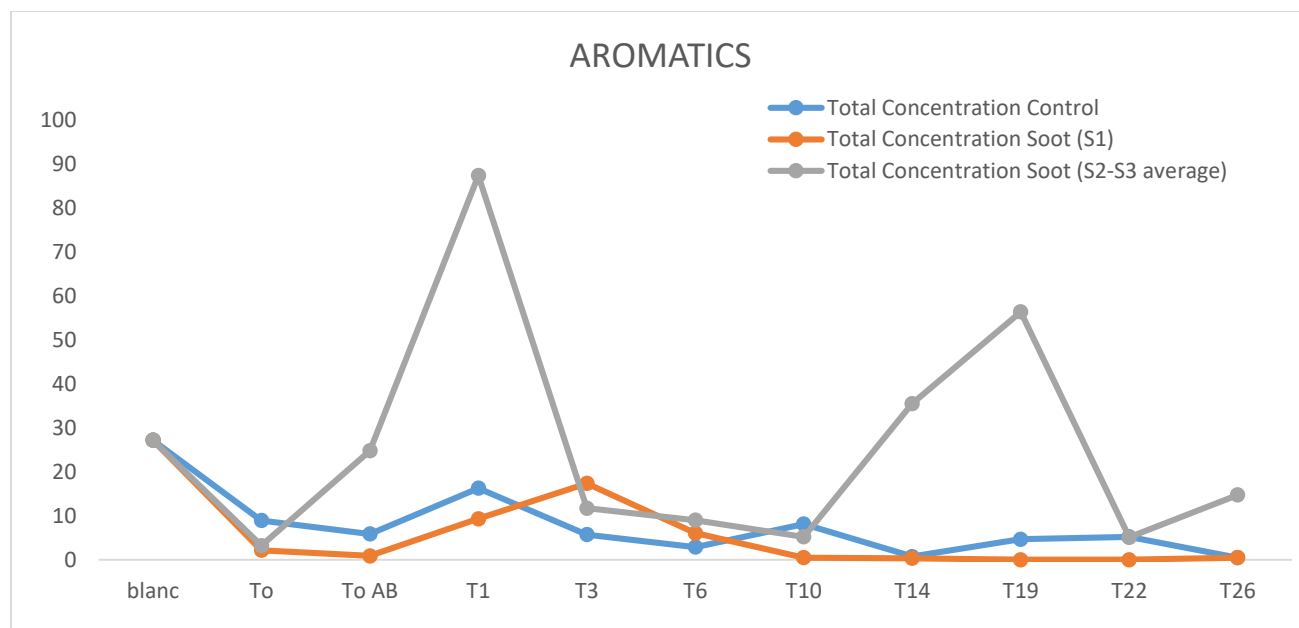
Διάγραμμα 24 Κορεσμένα για τους μεσόκοσμους 2 και 3 των soot



Διάγραμμα 25 Συνολική συγκέντρωση αρωματικών ως προς τις διάφορες χρονικές στιγμές των δειγμάτων



Διάγραμμα 26 Συνολική συγκέντρωση κορεσμένων ως προς τις διάφορες χρονικές στιγμές των δειγμάτων



Διάγραμμα 27 Συνολική συγκέντρωση αρωματικών ως προς τις διάφορες χρονικές στιγμές δειγματοληψίας