



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΒΙΟΧΗΜΙΚΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ & ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗΣ ΒΙΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

“Προσδιορισμός συγκέντρωσης υδρογονανθράκων στη στήλη του νερού αμέσως μετά την επιτόπια καύση αργού πετρελαίου στην επιφάνεια της θάλασσας.”

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Καθ. Νικόλαος Καλογεράκης, Καθηγητής Π.Κ. (Επιβλέπων)

Καθ. Νικόλαος Πασαδάκης, Καθηγητής Π.Κ.

Δρ. Ελευθερία Αντωνίου, Μεταδιδακτωρική Ερευνήτρια

Χατζηδάκης Σταύρος

Χανιά, Ιούλιος 2019

ΠΡΟΣΟΧΗ!

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για μη κερδοσκοπικό σκοπό, εκπαιδευτικού ή ερευνητικού χαρακτήρα, με την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για άλλη χρήση θα πρέπει να απευθύνονται προς το συγγραφέα. Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν τον συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Πολυτεχνείου Κρήτης.

ΕΥΧΑΡΣΤΙΕΣ

Με την επιτυχή ολοκλήρωση της διπλωματικής μου εργασίας, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους συνέβαλαν στην διεκπεραίωσή της. Αρχικά τον επιβλέποντα καθηγητή της διπλωματικής μου εργασίας, τον κύριο Καλογεράκη Νικόλαο, για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με το συγκεκριμένο θέμα, καθώς επίσης και για την πολύτιμη βοήθεια του καθ' όλη τη διάρκεια υλοποίησής της εργασίας. Ακολουθως, τον κύριο Πασαδάκη Νικόλαο, καθηγητή της σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, ως μέλος της εξεταστικής επιτροπής για την προσεκτική ανάγνωση της εργασίας μου και επιπλέον για την διάθεση του αέριου χρωματογράφου αλλά και χώρου του εργαστηρίου του για την πραγματοποίηση των εργαστηριακών αναλύσεων. Κυρίως, οφείλω να ευχαριστήσω θερμά την Δρ. Ελευθερία Αντωνίου, η οποία μου υπέδειξε σαφέστατα τον τρόπο υλοποίησης των εργαστηριακών αναλύσεων, καθώς επίσης και για την πολύτιμη καθοδήγησή της κατά τη διάρκεια συγγραφής της παρούσας εργασίας. Πέραν της άψογης συνεργασίας μας, οφείλω να την ευχαριστήσω για την υπομονή που υπέδειξε και τις κατατοπιστικές συμβουλές που μου παρείχε. Τέλος θα ήθελα να εκφράσω τις πιο θερμές μου ευχαριστίες στα πρόσωπα της οικογένειάς μου για την αγάπη και υποστήριξή τους όλα τα χρόνια της φοίτησης μου στη σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος και φυσικά όλους τους φίλους μου για την ηθική τους στήριξη και τους εύχομαι να έχουν πάντα επιτυχίες στη ζωή τους.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η ανάγκη για άντληση και χρήση πετρελαίου αυξάνεται συνεχώς, γεγονός που συνδέεται άμεσα, παρά τα υψηλά μέτρα ασφαλείας, με την ύπαρξη κινδύνου σημαντικών διαρροών και το σχηματισμό πετρελαιοκηλίδων στο θαλάσσιο περιβάλλον. Οι πετρελαιοκηλίδες χρήζουν άμεσης αντιμετώπισης διότι μπορούν να προκαλέσουν σημαντικές βλάβες στο θαλάσσιο οικοσύστημα. Έτσι έχουν αναπτυχθεί διάφορες μέθοδοι αντιμετώπισης, οι οποίες μπορεί να είναι είτε φυσικές είτε χημικές. Η επιλογή της καταλληλότερης μεθόδου εξαρτάται από πλήθος παραγόντων που σχετίζονται με τον τύπο και τη σύσταση του πετρελαίου, τα χαρακτηριστικά της περιοχής στην οποία διέρευσε και τις καιρικές συνθήκες του περιβάλλοντος, που επηρεάζουν την διασπορά, την αποικοδόμηση και την εξάτμιση του πετρελαίου. Ωστόσο κάποιες από τις μεθόδους δύνανται να επιβαρύνουν και αυτές με την εφαρμογή τους το οικοσύστημα.

Στην παρούσα διπλωματική εξετάζεται η επίπτωση της επιτόπιας καύσης πετρελαίου, ως τεχνική αντιμετώπισης στη θάλασσα. Πιο συγκεκριμένα αντικείμενο της είναι ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης υδρογονανθράκων (κορεσμένων και αρωματικών) στη στήλη του νερού μετά την εφαρμογή της. Η επιτόπια καύση είναι μία τεχνική που αν εφαρμοστεί υπό τις κατάλληλες συνθήκες, μπορεί να απομακρύνει σε πολύ σύντομο χρονικό διάστημα μεγάλο όγκο του πετρελαίου που έχει διαρρεύσει. Παρ' όλα αυτά έχει δύο πολύ τοξικά παράγωγα, το υπόλειμμα (άκαυστο πετρέλαιο) και τον καπνό της καύσης. Οι υδρογονάνθρακες εισάγονται στη στήλη του νερού από το υπόλειμμα. Για τη μελέτη και τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων των υδρογονανθράκων αυτών σχεδιάστηκε και εκτελέστηκε ένα πείραμα μεγάλης κλίμακας (μεσόκοσμων), σε συνεργασία με το Ελληνικό Κέντρο Θαλασσίων Ερευνών (ΕΛ.ΚΕ.Θ.Ε), το οποίο εξομοίωσε συνθήκες πραγματικής καύσης. Στο πείραμα πραγματοποιήθηκαν τρεις καύσεις, σε τρεις διαφορετικούς μεσόκοσμους, ενώ υπήρχαν και τρεις μεσόκοσμοι στους οποίους δεν πραγματοποιήθηκε καμία διεργασία και χρησίμευαν ως CONTROL, για τον έλεγχο των συγκεντρώσεων μεταξύ των δειγμάτων. Δείγματα λήφθηκαν πριν, αμέσως μετά και στη συνέχεια ανά τρεις μέρες για τη διάρκεια δύο εβδομάδων μετά την καύση. Ο προσδιορισμός των συγκεντρώσεων έγινε με αέριο χρωματογράφο με φασματοσκοπία μάζας (G.C./M.S.). Οι αναλύσεις των δειγμάτων έδειξαν μια αύξηση των συγκεντρώσεων των κορεσμένων υδρογονανθράκων αμέσως μετά την καύση η οποία με το πέρας της τρίτης ημέρας μειώθηκε σημαντικά πλησιάζοντας έτσι τις αρχικές τιμές. Όσον αφορά τις συγκεντρώσεις των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων (PAHs), παρατηρήθηκε ότι παρουσιάζουν σημαντική αύξηση καθιστώντας τα δείγματα ιδιαίτερα τοξικά για το θαλάσσιο οικοσύστημα κυρίως τις πρώτες μέρες μετά την καύση.

ABSTRACT

The need for oil extraction and use is constantly increasing, which is directly linked, despite high safety measures, to the risk of significant leakage and the formation of oil spills in the marine environment. Oil spills need to be effaced as they can have significant impact on the marine ecosystem. Various methods of treatment have been developed, which may be either natural or chemical. The choice of the most appropriate method depends on a number of factors related to the type and composition of the oil, the characteristics of the area in which it spilled, the environmental conditions affecting the oil dispersion, degradation and evaporation. However, some of the methods can be harmful to the ecosystem when applied.

This diploma thesis examines the impact of in-situ burning (ISB) as an oil spill response technique. More specifically, its subject is the determination of hydrocarbons concentration in water column after in-situ burning. If this method is applied under the right conditions, it can remove a very large amount of the spilled oil in a very short time. Despite that, it has two very toxic byproducts, the residue (unburned oil) and the smoke of combustion. The hydrocarbons pass in the water column from the burned residue. For this study, a large-scale (mesocosm) experiment was designed and carried out in collaboration with Hellenic Centre for Marine Research (HCMR), which emulated real burning conditions. Three combustions were made, in three different mesocosms. There were also another three mesocosms that were used as CONTROL. Samples were taken before, immediately after, and then every three days for two weeks after burning. Concentrations were determined by gas chromatography with mass spectrometry (G.C./M.S.). Analyzes of the samples showed an increase in saturated hydrocarbon concentrations immediately after burning, which at the end of the third day significantly decreased, approaching the initial values. Concerning the concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), it has been observed that they are significantly increased, making samples particularly toxic to the marine ecosystem, especially during the first days after burning.

ΠΕΡΙΟΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΟΧΟΜΕΝΑ	i
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Εισαγωγή	1
1.1 Προέλευση και μορφή αργού πετρελαίου	1
1.1.1 Χημική σύσταση και φυσικοχημικές ιδιότητες του αργού πετρελαίου και των προϊόντων του.	1
1.1.2 Ιδιότητες πετρελαίου.....	3
1.2 Εκροες πετρελαίου στο θαλάσσιο περιβάλλον.	4
1.2.1 Χαρακτηριστικά παραδείγματα ατυχημάτων και μόλυνσης.....	5
1.2.2 Επιπτώσεις ρύπανσης από πετρελαιοειδή στο περιβάλλον.	7
1.3 Φυσική πορεία πετρελαίου στο περιβάλλον.	9
1.4 Τεχνολογίες αντιμετώπισης πετρελαιοκηλίδων.....	13
1.4.1 Μέθοδοι και τεχνικές απορρύπανσης πετρελαιοκηλίδας στη θάλασσα	14
1.4.2 Τεχνικές καθαρισμού ακτογραμής.....	16
1.5 Βιοεξυγίανση	18
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	19
2.1 IN SITU BURNING (Επιτόπια καύση – ISB)	19
2.2 Ιστορική αναδρομή.	22
2.3 Βέλτιστες συνθήκες μεθόδου.	22
2.4 Διαδικασία καύσης και μεταφοράς θερμότητας στην πετρελαιοκηλίδα.	23
2.5 Αποδοτικότητα επί τόπου καύσης - BURN EFFICIENCY.....	25
2.6 Υπόλειμμα καύσης– BURN RESIDUE	26
2.6.1 Ιξώδες υπολείμματος καύσης.....	27
2.6.2 Πυκνότητα υπολείμματος καύσης.	27
2.6 Αέρια- Καπνός καύσης- SOOT.....	28
2.7 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της μεθόδου.	28
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Το πείραμα	29
3.1 Το πείραμα BURN IMPACT.....	29
3.2 Στήσιμο πειράματος.	30
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: Εργαστηριακή Ανάλυση	34
4.1 Εκχύλιση-Liquid to liquid extraction	34
4.2 GCMS	37

Αέριος Χρωματογράφος -Φασματοσκοπία Μάζας.	37
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: Αποτελέσματα.....	41
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6- Συζήτηση.....	47
6.1 Συμπεράσματα.....	47
6.2 Αστάθμητοι παράγοντες.	49
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	50
Πηγές Εικόνων-Πινάκων:.....	51

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Εισαγωγή

1.1 Προέλευση και μορφή αργού πετρελαίου.

Η λέξη πετρέλαιο προέρχεται από τις ελληνικές λέξεις πέτρα και έλαιο, «λάδι της πέτρας», στα λατινικά *petroleum* και χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά από το Γερμανό ορυκτολόγο Agricola το 1556.

Το αργό (ακατέργαστο) πετρέλαιο (*crude oil*) είναι ένα υγρό πέτρωμα, το οποίο αποτελείται από μείγμα υδρογονανθράκων (C_1 - C_{40}) κατά ένα μεγάλο μέρος της σειράς των αλκανίων, που όμως περιέχει και αρκετούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες, καθώς και άλλες οργανικές ενώσεις. Το αργό πετρέλαιο βρίσκεται μέσα σε πορώδη πετρώματα στα ανώτερα στρώματα μερικών περιοχών του φλοιού της Γης.

Έχει αποδειχτεί ότι είναι προϊόν αποσύνθεσης θαλάσσιων ζωικών και φυτικών οργανισμών που εγκλείστηκαν μέσα στα πετρώματα της γης σε μεγάλο βάθος. Τα λείψανα αυτών των οργανισμών παρασύρθηκαν από θαλάσσια ρεύματα και ανέμους και συγκεντρώθηκαν κατά μεγάλες ποσότητες στους πυθμένες θαλασσίων λεκανών (κόλπων, λιμνοθαλασσών κ.τ.λ.). Οι λεκάνες αυτές στη συνέχεια από τις διάφορες αναστατώσεις της επιφάνειας της Γης αποκλείστηκαν. Έτσι ο σχηματισμός του πετρελαίου οφείλεται στην αποσύνθεση αυτού του οργανικού υλικού λόγω της δράσης αναερόβιων βακτηρίων, που είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της θερμοκρασίας και της πίεσης. Η βάση της θεωρίας αυτής βρίσκεται στο γεγονός ότι στο αργό πετρέλαιο έχουν βρεθεί ίχνη χλωροφύλλης και αιμίνης. Η ύπαρξη αυτών των ενώσεων δηλώνει επίσης ότι ο σχηματισμός του έγινε υπό ήπια βιολογική δράση διότι η αποσύνθεση των ενώσεων αυτών γίνεται σε θερμοκρασία μεγαλύτερη των 250 °C. Αυτό επιβεβαιώνεται επίσης από το γεγονός ότι το πετρέλαιο σήμερα εντοπίζεται πάντα σε ιζηματογενή πετρώματα ενώ στη βάση των πετρελαϊκών κοιτασμάτων βρίσκεται, σχεδόν πάντα, αλμυρό νερό (Δ. Καρώνης, 2011).

1.1.1 Χημική σύσταση και φυσικοχημικές ιδιότητες του αργού πετρελαίου και των προϊόντων του.

Το αργό πετρέλαιο είναι ένα είδος υγρού πετρώματος, το οποίο αποτελείται από ενώσεις υδρογονανθράκων που αποτελούν το 50-98% της συνολικής σύνθεσης καθώς επίσης και από ένα σύνολο ενώσεων που δεν περιέχουν υδρογονάνθρακες, όπως θείο, άζωτο, οξυγόνο και διάφορα ίχνη μετάλλων σε μία ευρεία σειρά συνδυασμών.

Τα συστατικά του πετρελαίου σύμφωνα με τη διαλυτότητά τους στους οργανικούς διαλύτες μπορούν να ταξινομηθούν σε τέσσερις ομάδες:

- Κορεσμένοι υδρογονάνθρακες.

Η ομάδα αυτή περιλαμβάνει τα κανονικά και και διακλαδισμένα αλκάνια με δομή C_nH_{2n+2} (αλειφατικά) και κυκλικά αλκάνια με δομή C_nH_{2n} (αλκυκυκλικά), τα οποία κυμαίνονται σε μήκος αλυσίδας από έναν άνθρακα έως και πάνω από 40 άνθρακες. Οι κορεσμένοι υδρογονάνθρακες είναι συνήθως τα συστατικά που υπάρχουν σε αφθονία στο πετρέλαιο.

- Αρωματικοί υδρογονάνθρακες.

Περιλαμβάνουν τις μονοκυκλικές αρωματικές ενώσεις (π.χ., βενζόλιο, τολουόλιο και ξυλόλια) και τους πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες (PAHs) (π.χ., ναφθαλίνη, ανθρακένιο και φαινανθρένιο), οι οποίοι έχουν δύο ή περισσότερους συζυγείς αρωματικούς δακτυλίους. Η κατηγορία των PAHs είναι ιδιαίτερης περιβαλλοντικής σημασίας επειδή είναι πιθανές καρκινογόνες ουσίες ή μπορούν να μετασχηματίστούν σε καρκινογόνες ουσίες από το μικροβιακό μεταβολισμό.

- Ρητίνες.

Αναφέρονται συχνά ως NSO και περιλαμβάνουν τις πολικές ενώσεις που περιέχουν άζωτο, θείο και οξυγόνο όπως οι πυριδίνες και τα θειοφαίνια.

- Ασφαλτένεια.

Αποτελούνται από τις φτωχά χαρακτηρισμένες (poorly characterized) ενώσεις υψηλού μοριακού βάρους που περιλαμβάνουν τόσο υψηλού μοριακού βάρους όσο και φτωχά χαρακτηρισμένους υδρογονάνθρακες. Τα μέταλλα όπως το νικέλιο, το βανάδιο και ο σίδηρος συνδέονται επίσης με τα ασφαλτένια.

Τα πετρέλαια με κριτήριο την περιεκτικότητα στους παραπάνω υδρογονάνθρακες μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις κατηγορίες:

1. Ελαφριά ή Παραφινικά πετρέλαια (light). Περιέχουν στερεή παραφίνη και κατά την απόσταξη δίνουν σημαντική αναλογία ελαφρών κλασμάτων που αποτελούνται αποκλειστικά από κορεσμένους υδρογονάνθρακες της αλειφατικής σειράς. Τα πρώτα κλάσματα της σειράς αυτής που παρατηρούνται και στα αέρια που συνοδεύουν το πετρέλαιο κατά την εξόρυξη του είναι: μεθάνιο, αιθάνιο, προπάνιο και βουτάνιο.
2. Βαριά ή Ασφαλτικά πετρέλαια ή Ναφθενικής βάσης (heavy). Δίνουν περισσότερο βαρέα κλάσματα, μεγάλης πυκνότητας, όπως μαζούτ και ορυκτέλαια. Τα ελαφρά κλάσματα αυτών αποτελούνται κυρίως από κορεσμένους κυκλικούς υδρογονάνθρακες (ναφθένια) της πολυμεθυλενικής σειράς.
3. Ασφαλτοπαραφινικά πετρέλαια (Intermediate). Στην κατηγορία αυτή τα πετρέλαια αποτελούν μίξη των δύο παραπάνω κατηγοριών και καμία σειρά δεν υπερτερεί της άλλης. (Δ. Καρώνης, Ε. Λόης, Φ. Ζαννίκος, Αθήνα 2011)

Επίσης τα πετρέλαια με βάση την περιεκτικότητα σε θείο σε πετρέλαια υψηλής περιεκτικότητας (sweet) και χαμηλής περιεκτικότητας (sour) σε θείο.

Η χημική σύσταση του πετρελαίου μπορεί να διαφέρει ανάλογα την τοποθεσία, το βάθος εξόρυξης την ηλικία και διάφορους άλλους παράγοντες. Γενικά, τα συστατικά του πετρελαίου κυμαίνονται στα παρακάτω όρια (Speight, 2008) :

Συστατικό	Όρια
Άνθρακας	83 – 87%
Υδρογόνο	10 - 14%
Άζωτο	0.1 – 2.0%
Οξυγόνο	0.05 – 1.5%
Θείο	0.05 – 6.0%
Μέταλλα (Ni, V, Fe, κλπ)	<1000 ppm

Πίνακας 1.1: Όρια συστατικών πετρελαίου.

1.1.2 Ιδιότητες πετρελαίου.

Η συμπεριφορά του πετρελαίου στο περιβάλλον επηρεάζεται όχι μόνο από τη χημική του σύσταση, αλλά και από τις φυσικές του ιδιότητες. Οι σημαντικότερες είναι:

- Η πυκνότητα
- Η πτητικότητα
- Το ιξώδες
- Το σημείο ροής
- Η διαλυτότητα στο νερό

Πυκνότητα: Τα περισσότερα είδη πετρελαίου επιπλέουν στο νερό λόγω της διαφοράς πυκνότητας. Η πυκνότητα του γλυκού νερού σε θερμοκρασία περιβάλλοντος είναι 1.00 g/cm^3 και 1.025 g/cm^3 του θαλασσινού, ενώ η πυκνότητα του πετρελαίου κυμαίνεται από 0.7 έως 0.99 g/cm^3 . Οι απώλειες των ελαφρύτερων συστατικών του πετρελαίου κατά την εξάτμιση μπορούν να οδηγήσουν σε σημαντική αύξηση της πυκνότητας του εναπομείναντος. μετά από τις διεργασίες γήρανσης η πυκνότητα του μπορεί να γίνει μεγαλύτερη του νερού με αποτέλεσμα την καταβύθιση του.

Πτητικότητα: Αρκετά είδη πετρελαίων χαρακτηρίζονται από μεγάλη περιεκτικότητα σε πτητικά συστατικά. Τέτοιου είδους πετρελαιο θεωρούνται εύφλεκτα από τη στιγμή που θα υπάρξει διαρροή στο περιβάλλον και για τη διάρκεια περίπου 24 ωρών. Ανάλογα με τον βαθμό τον οποίο εξατμίζονται τα συστατικά αυτά χαρακτηρίζονται λιγότερο ή περισσότερο εύφλεκτα.

Ιξώδες: Η περιεκτικότητα του πετρελαίου σε ρητίνες και ασφαλτένια, τα οποία είναι πολικά μόρια, καθορίζουν το ιξώδες του. Αν το πετρέλαιο περιέχει μεγαλύτερο ποσοστό ελαφρών συστατικών (κυκλοαλκάνια) και μικρότερο ποσοστό ασφαλτενίων, τότε θα είναι χαμηλού ιξώδους και όσο αυξάνεται η διαφορά τόσο θα μειώνεται αυτό. Το ιξώδες επηρεάζεται επίσης από τη θερμοκρασία. Χαμηλές θερμοκρασίες οδηγούν σε υψηλό ιξώδες, αυτό σημαίνει ότι ένα πετρέλαιο που ρέει εύκολα στους 40°C μπορεί να μετατραπεί σε αργά κινούμενη μάζα στους 10°C . Το ιξώδες επίσης μπορεί να αυξηθεί και κατά την εξάτμιση των ελαφρύτερων συστατικών του πετρελαίου λόγω της αύξησης της περιεκτικότητας σε βαριά συστατικά (National Academies of Sciences, 2016).

Σημείο ροής: Έτσι χαρακτηρίζεται η θερμοκρασία κάτω από την οποία το πετρέλαιο δεν ρέει. Όταν το πετρέλαιο ψύχεται, η ροή του γίνεται δυσκολότερη μέχρι μία θερμοκρασία που εκεί αποκτά ήμιστερεά μορφή. Το σημείο αυτό διαφέρει ανάλογα με το είδος του πετρελαίου και μπορεί να φτάσει από 15°C μέχρι και υπό το μηδέν. Η θερμοκρασία μεταφοράς του πετρελαίου είναι άνω των 30°C . Όσο αυξάνεται η θερμοκρασία του, διάφορες συνιστώσες φτάνουν το σημείο βρασμού και συνεπώς εξατμίζονται. Μερικά από αυτά τα συστατικά είναι τοξικά και αυτό σημαίνει ότι μπορούν να

προκαλέσουν βλάβη σε ζωντανούς οργανισμούς (CERDE 2006). Το σημείο ροής είναι πολύ σημαντικό στην λήψη των κατάλληλων μέτρων σε περίπτωση διαρροής ή ατυχήματος.

Διαλυτότητα στο νερό: Η διαλυτότητα στο νερό εξαρτάται από τη χημική σύσταση του πετρελαίου, τη θερμοκρασία και τις ιδιότητες του νερού όπως η αλατότητα. Γενικά η διαλυτότητα του αργού πετρελαίου στο θαλασσινό νερο είναι πολύ χαμηλή (Κοτρίκλα, 2015).

1.2 Εκροες πετρελαίου στο θαλάσσιο περιβάλλον.

Οι ενεργειακές ανάγκες της σύγχρονης κοινωνίας στηρίζονται ως επί το πλείστον στη χρήση υδρογονανθράκων πετρελαίου. Κατά τη διάρκεια των διεργασιών άντλησης, μεταφοράς, αποθήκευσης, ραφινάρισματος και διανομής του πετρελαίου συχνή είναι η παρουσία ατυχημάτων που έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία πετρελαιοκηλίδων από αργό πετρέλαιο και τα ραφινάρισμα προϊόντα του. Υπολογίζεται ότι μεταξύ 1,7 και 8,8 εκατομμυρίων μετρικών τόνων πετρελαίου απελευθερώνεται στο θαλάσσιο περιβάλλον κάθε έτος εκ των οποίων το 90% συνδέεται με την ανθρώπινη δραστηριότητα. Σημαντικό είναι να αναφερθεί ότι το ποσοστό του πετρελαίου που απελευθερώνεται στο θαλάσσιο περιβάλλον από ατυχήματα δεξαμενόπλοιων ανέρχεται στο 12% (Blackman, 1986).



Εικόνα 1.1: Διαρροή πετρελαίου στη θάλασσα.

Εκτιμάται ότι 100 εκατομ. τόνοι, που αντιστοιχούν στο ένα τρίτο της ετήσιας παραγωγής πετρελαίου παγκοσμίως, φορτώνεται σε δεξαμενόπλοια και μεταφέρεται μέσω της Μεσογείου. Υπολογίζεται ότι σε ατυχήματα απελευθερώνεται 1 εκατομ. τόνοι από αυτούς, ενώ 33.000 τόνοι διαθέτονται σκόπιμα με τη μορφή αποβλήτου (Santas *et al.*, 1999).

Αναλυτικότερα, η μεγαλύτερη πηγή ρύπανσης του θαλάσσιου περιβάλλοντος που αντιστοιχεί στο 75% της ανθρώπινης δραστηριότητας, προέρχεται από τη χρήση αυτοκινήτων, πλοίων (εκτός πετρελαιοφόρων) ακόμη και από τις απορροές ασφαλτοστρωμένων αστικών περιοχών. Διάχυτες αλλά και σημειακές πηγές πετρελαίου στη στεριά μπορούν να καταλήξουν στη θάλασσα είτε απευθείας είτε μέσω ποταμών. Τέτοιου είδους πηγές ρύπανσης προέρχονται κυρίως από αστικά λύματα και βιομηχανικά απόβλητα. Παρόλο που από μεμονωμένες πηγές δεν φαίνεται η σημαντικότητα της ρύπανσης, η αθροιστική ποσότητα από όλες τις αστικές χερσαίες περιοχές φτάνει το 21% της συνολικής ανθρώπινης δραστηριότητας. Στην περίπτωση των ατυχημάτων πλοίων (όχι πετρελαιοφόρων), η διαρροή του πετρελαίου που χρησιμοποιούν ως καύσιμο κίνησης αντιστοιχεί μόλις στο 1%. Όλα τα πλοία συσσωρεύουν νερά αναμεμιγμένα με πετρέλαιο και λάδια στο κατώτερο τμήμα τους, λόγω διαρροών καυσίμων και λιπαντικών. Οι λειτουργικές αυτές διαρροές αντιστοιχούν στο 40% του συνόλου των ανθρωπογενών διαρροών και αποτελούν τη

μεγαλύτερη ανθρωπογενή πηγή. Ακόμη κατά την καύση πετρελαϊκών προϊόντων για οποιαδήποτε χρήση, πτητικοί υδρογονάνθρακες εκπέπονται στην ατμόσφαιρα και στη συνέχεια μέρος αυτών λόγω βροχής ή ξηρής εναπόθεσης μπορεί να κατακρυσταλλιστεί στο θαλάσσιο περιβάλλον αγγίζοντας έτσι το 7,8% της ανθρώπινης δραστηριότητας. Η απόρριψη καυσίμου που εφαρμόζουν τα αεροκάφη σε περιπτώσεις έκτακτης ανάγκης με σκοπό την μείωση του βάρους προσγείωσης σε συνδυασμό με τους άκαυστους υδρογονάνθρακες που μπορεί να εκπεμπουν στην ατμόσφαιρα αντιστοιχεί στο 1,1% της συνολικής επιβάρυνσης του περιβάλλοντος από την ανθρώπινη δραστηριότητα (Nrc, 2003).

1.2.1 Χαρακτηριστικά παραδείγματα ατυχημάτων και μόλυνσης.

Ατύχημα ΙΧΤΟC-1



Εικόνα 1.2: Ατύχημα ΙΤΟΧ-1.

Στις 3 Ιουνίου του 1979, περίπου 80 km από το Ciudad del Carmen, στην ακτή του μεξικού έσπασε το πηγάδι ΙΧΤΟC-1 και υπήρξε μία τεράστια διαρροή στον Κόλπο του Μεξικού. Η διαρροή δεν μπόρεσε να τεθεί υπό έλεγχο διαρκώντας έτσι 9 μήνες. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα την απλευθέρωση 476.000 τόνων πετρελαίου (Prince). Όταν πήγαν επιστήμονες για να εκτιμήσουν την επίπτωση στο θαλάσσιο οικοσύστημα πίστευαν πως ότι η ρύπανση θα είχε ως αποτέλεσμα τη θανάτωση πολλών θαλάσσιων οργανισμών και ψαριών που θα δημιουργήσει σοβαρά προβλήματα και στην τροφική αλυσίδα. Ωστόσο, λόγω της μικρής διάρκειας ύπαρξης βαρέως πετρελαίου, τη προστασία της Laguna Madre, της φυσικής ανθεκτικότητας της περιοχής καθώς και της ύπαρξης ευνοϊκών συνθηκών για τις δραστηριότητες καθαρισμού, οι επιπτώσεις ήταν πολύ μικρότερες από τις αναμενόμενες (Myer, 1984). Συγκεκριμένα διάφοροι πληθυσμοί ψαριών είτε πέθαναν είτε μετακινήθηκαν σε ενδιάμεσες ζώνες, τα καβούρια μειώθηκαν σημαντικά καθώς επίσης σχεδόν εξαφανίστηκαν οι θηλυκές θαλάσσιες χελώνες του Kemp's Ridley. Όγκοι επίσης εμαφανίστηκαν σε γαρίδες και ψάρια στα παράκτια νερά κοντά στην πετρελαιοκηλίδα (Garvin, 2010).

Ατύχημα Exxon Valdez



Εικόνα 1.3: Πετρελαιοφόρο Exxon Valdez.

Τα μεσάνυχτα της 24^{ης} Μαρτίου του 1989, το αμερικάνικο πετρελαιοφόρο Exxon Valdez, το οποίο μετέφερε 180.000 τόνους αργού πετρελαίου από τον σταθμό φόρτωσης Valdez στην Αλάσκα με προορισμό το Λος Άντζελες / Λονγκ Μπιτς, προσάραξε με ταχύτητα 12 κόμβων στον ύφαλο Bligh Reef στα βοριοανατολικά του πορθμού Prince Williams στην Αλάσκα. Η προσάραξη προκάλεσε βλάβη σε 11 από τις 18 δεξαμενές του πλοίου. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα να διαρεύσουν στη θάλασσα 36.000 τόνοι, δηλαδή το 1/5 του φορτίου του. Πάνω από 7.000 km² πετρελαιοκηλίδων ρύπαναν περίπου 800 km ακτών και αν συμπεριληφθούν και τα μικρά νησιά, τότε ο αριθμός φτάνει στα 2.000 km. Το ατύχημα αυτό ήταν πολύ μεγάλης σημασίας, διότι συνέβη σε μία περιοχή η οποία περιλάμβανε μεγάλο αριθμό προστατευόμενων περιοχών, όπως εθνικά πάρκα και καταφύγια άγριας ζωής. Στο συγκεκριμένο ατύχημα ελέγχθηκε η αποτελεσματικότητα της βιοδιάσπασης που είναι μία μέθοδος καθαρισμού και αποκατάστασης ρυπασμένων περιοχών η οποία προτάθηκε από την αμερικανικό οργανισμό προστασίας περιβάλλοντος (EPA- Environmental Protection Agency). Αναλυτικότερα έγινε χρήση νιτρικών και φωσφορικών αλάτων που λειτουργούν ως λίπασμα, με σκόπο να διεγείρουν την δραστηριότητα των μικροοργανισμών που συντελούν στη βιοδιάσπαση των διαφόρων υδρογονάνθρακων του πετρελαίου. Η εφαρμογή αυτή αρχικά έγινε στο πολύ ρυπασμένο Green Island και είχε πολύ καλά αποτελέσματα οπότε ως το τέλος του καλοκαιριού είχε χρησιμοποιηθεί σε 176 km ακτών. Συνολικά, χρησιμοποιήθηκαν 48.600 kg νιτρικών λιπασμάτων από το 1989 έως το 1991. Η μόνη ανησυχία στη χρήση αυτής της μεθόδου ήταν η ενδεχόμενη πρόκληση ευτροφισμού. Σημαντική ήταν και η επίπτωση στους θαλάσσιους οργανισμούς. Συγκεκριμένα έχει αναφερθεί ότι θάνατο βρήκαν 250.000 θαλασσοπούλια, 2.800 ενυδρίδες, 900 φαλακροί αετοί, 22 όρκες και 300 φώκιες. Ανυπολόγιστη ήταν φυσικά η επίπτωση σε αυγά ψαριών όπως ο σολομός και η ρέγκα.

Ατύχημα Deepwater Horizon (DWH)



Εικόνα1.4: Ατύχημα Deepwater Horizon.

Το DWH ήταν μία εξέδρα γεώτρησης και άντλησης πετρελαίου η οποία ανήκε στην εταιρία Transocean και λειτουργούσε για την BP. Η εξέδρα ήταν τύπου ημι-υποβρυχίου και ήταν τοποθετημένη στν κόλπο του Μεξικού. Στις 22 Απριλίου του 2010, ενώ γινόταν γεώτρηση στο Macondo Prospect, προκλήθηκε μια έκρηξη, η οποία είχε σαν αποτέλεσμα να χάσουν τη ζωή τους 11 μέλη του πληρώματος. Από την έκρηξη δημιουργήθηκε πολύ μεγάλη φλόγα η οποία ήταν ορατή έως και 64 km μακριά. Η κατάσβεση της φωτιάς δεν κατέστη δυνατή με αποτέλεσμα δύο μέρες μετά, στις 22 Απριλίου, να βυθιστεί η εξέδρα αφήνοντας το πηγάδι να αναβλύζει στο βυθό της θάλασσας προκαλώντας έτσι τη μεγαλύτερη διαρροή πετρελαίου, και το σχηματισμό της μεγαλύτερης πετρελαιοκηλίδας στην ιστορία. Ο ρυθμός με τον οποίο απελευθερωνόταν το πετρέλαιο στη θάλασσα ήταν πάνω από 2 εκατομμύρια γαλόνια (US gallons) την ημέρα (7.570 m^3) (Wikipedia). Η διάρκεια της διαρροής ήταν περίπου τρεις μήνες και η συνολική ποσότητα πετρελαίου που διέρευσε εκτιμάται στα 210 εκατομμύρια US gal (780.000 m^3) (On Scene Coordinator Report on Deepwater Horizon Oil Spill (Report) September 2011). Η διαρροή σφραγίστηκε μετά από αρκετές αποτυχημένες προσπάθειες στις 19 Σεπτεμβρίου του 2010 (Weber, 2010)), ενώ το 2012 υπήρξαν αναφορές που ότι ακόμα διαρρέει πετρέλαιο. Μερικές μέρες μετά την έκρηξη οι άνεμοι και τα θαλάσσια ρεύματα μετακινούσαν το πετρέλαιο κοντά στις αλυκές των ακτών της Λουιζιάνα, του Μισισιπή, του Τέξας, της Αλαμπάμα και της Φλόριντα. Ανυπολόγιστες ήταν οι καταστροφές στην παραγωγή στρειδιών, γαριδών, μπλε καβουριού και άλλων που αποτελούν σημαντικό τομέα της οικονομίας. Αντίκτυπο είχε φυσικά και στον τουρισμό. Για την αποτελεσματικότερη αντιμετώπιση του ρύπου έγινε χρήση του χημικού διασκορπιστικού Corexit, που από μελέτες αποδείχτηκε αρκετά τοξικό για το φυτοπλανκτόν και τη θαλάσσια ζωή του κόλπου και συγκεκριμένα αναφέρθηκε ότι η ανάμιξη του με το πετρέλαιο το κάνει 52 φορές πιο τοξικό. Σε τελικό απολογισμό, χιλιάδες πουλιά, θαλάσσιες χελώνες και δελφίνια ξεβράστικαν νεκρά, ενώ μήνες μετά παρατηρούνταν γενετικές μεταλλάξεις, βλάβες και όγκοι σε όργανα ψαριών.

1.2.2 Επιπτώσεις ρύπανσης από πετρελαιοειδή στο περιβάλλον.

Η ρύπανση από πετρελαιοειδή αποτελεί τον μεγαλύτερο κίνδυνο για το θαλάσσιο οικοσύστημα και οφείλεται κυρίως στη ναυσιπλοΐα. Η επικινδυνότητα του έγκειται στο γεγονός ότι το αργό πετρέλαιο που θα βρεθεί στη θάλασσα καθώς και τα διυλισμένα προϊόντα του αποτελούνται από πολύ τοξικές ενώσεις. Η ρύπανση επίσης, μπορεί να φτάσει εως και τις ακτές με τη μορφή πίσσας, έχοντας υποστεί γήρανση μέσα στη θάλασσα. Η σημαντικότερη επίπτωση παρουσιάζεται μακροπρόθεσμα

και είναι η συσσώρευση καρκινογόνων αρωματικών υδρογονανθράκων στον άνθρωπο μέσω της τροφικής αλυσίδας, καταναλώνοντας δηλαδή θαλασσινά και ψάρια. Από έρευνα είναι γνωστό ότι η κατανάλωση θαλασσινών αποτελεί το 2-3% της λήψης PAHs στον μέσο ανθρώπινο οργανισμό. (Clark, 2003).

Η τοξικότητα δύναται να επιφέρει σημαντικές επιπτώσεις στους οργανισμούς που ζουν στο βυθό ή βρίσκονται θαμμένοι στο ίζημα, όπως η δυσλειτουργίες στην κυτταρική μεμβράνη και αύξηση της ευαισθησία σε ασθένειες. Σημαντικές συνέπιες μπορεί να έχουν ακόμα σε αυγά και προνύμφες ψαριών.

Ένας πετρελαϊκός ρύπος όταν βρίσκεται στην επιφάνεια της θάλασσας, σχηματίζει ένα λεπτό, μονομοριακό στρώμα, που εμποδίζει τις φυσικές ανταλλαγές μεταξύ νερού και ατμοσφαιρικού αέρα. Ακόμη, οι ακτίνες του ηλίου δε μπορούν να φτάσουν στο βυθό και έτσι οι αυτότροφοι οργανισμοί δεν μπορούν να φωτοσυνθέσουν. Αυτό έχει ως συνέπεια την κατανάλωση περισσότερου οξυγόνου από αυτούς τους οργανισμούς. Οι φυτικοί και ζωικοί οργανισμοί που είναι ευαίσθητοι σε πετρελαιοειδή πεθαίνουν από ασφυξία και το πλαγκτόν που είναι βασική τροφή για οργανισμούς της θάλασσας δηλητηριάζεται με αποτέλεσμα την θανάτωση των οργανισμών που το καταναλώνουν. Το 40% των πιο τοξικών και πτητικών συστατικών εξατμίζονται δημιουργώντας έτσι και ατμοσφαιρικούς ρύπους. Κάποιες από τις συνέπιες αυτές ενισχύονται από την υγρή αλατότητα και τις υψηλές θερμοκρασίες της θάλασσας, αφού οι τελευταίες δίνουν στο πετρέλαιο τη μορφή ρευστής πίσσας, πράγμα το οποίο το καθιστά δύσκολο να απομακρυνθεί. Αν η συγκέντρωση του πετρελαίου φτάσει 20-40 µg/L, είναι δυνατό να επιφέρει αλλαγή στη σύνθεση του φυτοπλαγκτόν, ευνώντας έτσι τα μικρότερα είδη, ανατρέποντας τις ισοροπίες της τροφικής αλυσίδας (Lee, 1977).

Όταν το πετρέλαιο βρεθεί σε αμμώδεις ακτές δεν αποκολλάται εύκολα και όταν βρίσκεται σε υγρή μορφή, τότε απορροφάται εύκολα σε μεγάλο βάθος. Στην περίπτωση αυτή δεν ευνοείται η αποδόμηση του λόγω της απουσίας οξυγόνου και έτσι διατηρεί τις τοξικές ιδιότητες του για μεγάλο χρονικό διάστημα. (Rostron, 1990). Τα συστατικά του πετρελαίου μπορούν να παραμείνουν στα ιζήματα ακόμη και για δεκάδες ή εκατοντάδες χρόνια αν επικρατούν αναερόβιες συνθήκες (απουσία οξυγόνου) (Howarth & Marino 1991).



Εικόνα 1.5: Ρύπανση παραλίας στο Σαρωνικό.



Εικόνα 1.6: Πετρέλαιο πάνω σε πτηνό.

Στην περίπτωση των βραχώδων ακτών οι συνέπιες από τις πετρελαιοκηλίδες είναι αρκετά σοβαρές. Όσες φορές έχει συμβεί στο παρελθόν όπως στο ατύχημα του Torrey Canyon τον Μάρτιο του 1967 στη νοτιοδυτική Αγγλία και του Tampico Maru στο Μεξικό το Μάρτιο του 1957, υπήρξε σημαντική διαταραχή του οικοσυστήματος και για πολλά χρόνια η επανάκαμη δεν ήταν δυνατή. Αυτό συνέβη

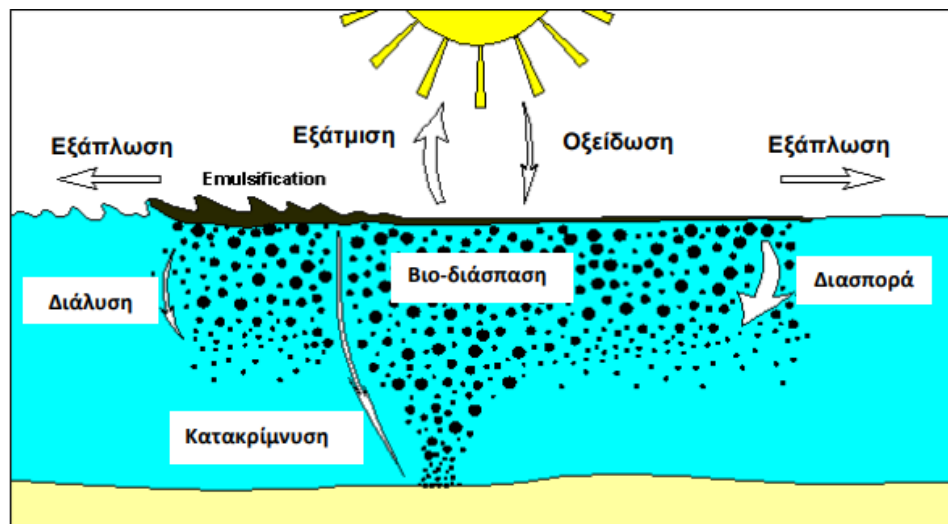
λόγο της έλλειψης κυρίαρχων φυτοφάγων οργανισμών που είχε ως αποτέλεσμα την πολύ μεγάλη ανάπτυξη αλγών. Η πολύ μεγάλη ανάπτυξη αλγών εμπόδιζε την επαναποικιοποίηση των φυτοφάγων οργανισμών (Wardley-Smith, 1983).

Δεν είναι σπάνια η περίπτωση της μόλυνσης θαλάσσιων πτηνών από πετρελαιοειδή. Όταν το πετρέλαιο έρθει σε επαφή με το πτέρωμα των πτηνών καταστρέφει τη μόνωση που τους παρέχει έναντι του νερού, οπότε αυτά είτε βυθίζονται, είτε πεθαίνουν λόγω της απώλειας θερμότητας. Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι η τοξική δράση του πετρελαίου στα πτηνά δεν είναι τόσο σημαντική, διότι δρα μόνο μετά την κατάποση πράγμα το οποίο συμβαίνει εξαιρετικά σπάνια. Τα θαλάσσια θηλαστικά δεν φαίνονται να είναι ιδιαίτερα ευάλωτα στο πετρέλαιο και δεν υπάρχουν αναφορές για θανάτους αν εξερεθούν μερικές περιπτώσεις από μικρές φώκιες.

1.3 Φυσική πορεία πετρελαίου στο περιβάλλον.

Διεργασίες γήρανσης πετρελαίου

Όταν το πετρέλαιο διαρεύσει στη θάλασσα υπόκειται μια σειρά από διάφορες φυσικοχημικές και βιολογικές διεργασίες που έχουν σαν συνέπεια την πλήρη διασπορά του. Αυτές οι διεργασίες οδηγούν με αργό ρυθμό ή σχετικά γρήγορο στην περίπτωση ύπαρξης ελαφριών κλασμάτων στη σχεδόν ολική αποκατάσταση του θαλάσσιου περιβάλλοντος. Προφανώς με το πέρασμα του χρόνου το μίγμα υδρογονανθράκων της πετρελαιοκηλίδας υπόκειται σημαντικές αλλαγές στη σύνθεση του. Η μεταβολή της σύνθεσης λόγω χρόνου ονομάζεται διαδικασία γήρανσης (weathering process). (Καλογεράκης 2013)



Εικόνα 1.7: Σχηματικό διάγραμμα των οκτώ βασικών διεργασιών που λαμβάνουν χώρα κατά την γήρανση (weathering) μιας πετρελαιοκηλίδας στην θάλασσα.

Εξάπλωση (spreading):

Μόλις το πετρέλαιο ελευθερωθεί στην επιφάνεια της θαλάσσης, αρχίζει να εξαπλώνεται προς όλες τις κατευθύνσεις. Η ταχύτητα εξάπλωση του πετρελαίου εξαρτάται σε ένα μεγάλο βαθμό από το ιξώδες του καθώς και τον όγκο που διέρευσε. Τα πετρέλαια με χαμηλό ιξώδες εξαπλώνονται αρκετά πιο γρήγορα σε σχέση με αυτά που έχουν υψηλό ιξώδες. Τα πετρέλαια αρχικά εξαπλώνονται σαν μια συνεκτική κυλινδρική που σύντομα αρχίζει να διασπάται. Όσο το πετρέλαιο εξαπλώνεται και το πάχος του μειώνεται, η εμφάνιση του αλλάζει. Από μαύρο ή σκούρο καφέ μετατρέπεται σε ιριδίζον ή ασημί στα άκρα της κηλίδας. Στα βαθιά νερά ο άνεμος δημιουργεί στενές ζώνες παράλληλες στην κατεύθυνση αυτού. Ο ρυθμός με τον οποίο εξαπλώνεται το πετρέλαιο ή τα θραύσματα επηρεάζεται και από τον κυματισμό της θάλασσας και τα ρεύματα, όσο πιο έντονα αυτά τα φαινόμενα τόσο πιο γρήγορη και η εξάπλωση.

Εξάτμιση (Evaporation):

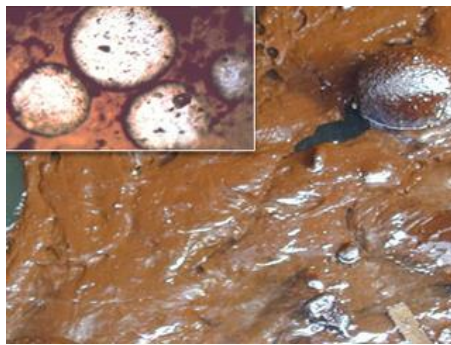
Οι πιο πτητικές ενώσεις του πετρελαίου εξατμίζονται σχετικά γρήγορα στην ατμόσφαιρα. Προφανώς ο ρυθμός εξάτμισης εξαρτάται από την τάση ατμών των διαφόρων συστατικών. Γενικά όλα τα συστατικά που έχουν θερμοκρασία βρασμού μέχρι 200 °C συνήθως εξατμίζονται εντός των πρώτων 24 ωρών. Όσο περισσότερο απλώνεται μια πετρελαιοκηλίδα τόσο αυξάνεται και ο ρυθμός εξάτμισης. Επίσης ο έντονος κυματισμός, οι δυνατοί άνεμοι καθώς και η υψηλή θερμοκρασία αυξάνουν την ταχύτητα εξάτμισης. Τα υπολείμματα των πετρελαίων μετά την εξάτμιση έχουν μεγαλύτερες τιμές πυκνότητας και ιξώδους, που επηρεάζουν μεταγενέστερα την διαδικασία γήρανσης αλλά και τις τεχνικές απορρύπανσης.

Διασπορά (Dispersion):

Ο ρυθμός διασποράς εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη φύση του πετρελαίου και τη κατάσταση που επικρατεί στη θάλασσα. Ταχύτερη διασπορά υφίστανται τα πετρέλαια χαμηλού ιξώδους παρουσία έντονου κυματισμού. Τα κύματα και οι αναταράξεις της επιφάνειας μπορούν να διασπάσουν την κηλίδα σε μικρές σταγόνες διαφόρων μεγεθών που αναμειγνύονται στα ανώτερα στρώματα της στήλης του νερού. Οι μικρότερες σταγόνες παραμένουν αιωρούμενες, ενώ οι μεγαλύτερες επιστρέφουν στην επιφάνεια όπου εκεί ενώνονται με άλλες σταγόνες με σκοπό να ξανασηματίσουν μία κηλίδα ή ένα πολύ λεπτό φιλμ. Η ταχύτητα με την οποία οι σταγόνες που έχουν διάμετρο μικρότερη από 70μm φτάνουν στην επιφάνεια εξισορροπείται από τις αναταράξεις της θάλασσας και έτσι διατηρούνται σε αιώρηση στην στήλη του νερού. Ο διασκορπισμός αυτός σε μεγάλο όγκο έχει ως αποτέλεσμα την ουσιαστική μείωση της συγκέντρωσης του πετρελαίου. Η αυξανόμενη επιφάνεια παρουσία διασκορπισμένου πετρελαίου βοηθάει στην γρηγορότερη βιοδιάσπαση, διάλυση και κατακρύμνιση του. Η ποσότητα που παραμένει σε ρευστή κατάσταση και εξαπλωμένη ανεπηρέστη από άλλες διαδικασίες γήρανσης είναι δυνατό να διασκορπιστούν ολοκληρωτικά εντός λίγων ημερών σε μέτριες συνθήκες. Η χρήση διασκορπιστικών (χημικών – βιολογικών) μπορεί να επιταχύνει τη διαδικασία. Τα πετρέλαια υψηλού ιξώδους τείνουν να σχηματίζουν παχιά θραύσματα στην επιφάνεια που διασκορπίζονται δύσκολα, ακόμα και με την προσήκη διασκορπιστικών.

Γαλακτωματοποίηση (Emulsification):

Γαλακτωματοποίηση αργού πετρελαίου αναφέρεται στην διεργασία όπου σταγόνες θαλάσσιου νερού παραμένουν αιωρούμενες στην οργανική φάση (αργό πετρέλαιο). Η δημιουργία του γαλακτώματος είναι αποτέλεσμα της ανάδευσης της πετρελαιοκηλίδας από την δράση των κυμάτων. Η γαλακτωματοποίηση μπορεί να περιορίσει ή ακόμα και να παρεμποδίσει άλλες φυσικές διεργασίες γήρανσης. Γενικά τα σταθερά γαλακτώματα μπορούν να περιέχουν νερό σε ποσοστό 70-80% και στη σύνθεσή τους είναι ημιστερεά και έχουν χαρακτηριστικό καφέ-κόκκινο και κίτρινο χρώμα. Το γαλάκτωμα που δημιουργείται έχει συνήθως υψηλό ιξώδες και έχει την τάση να παραμένει στο περιβάλλον περισσότερο από το αρχικό πετρέλαιο. Στην περίπτωση μάλιστα που η συγκέντρωση των ασφατενίων στο αργό πετρέλαιο είναι πάνω από 0.5%, τότε σχηματίζονται γαλακτώματα που είναι σταθερά για πολλούς μήνες μετά το ατύχημα. Τα γαλακτώματα μπορούν να διαχωριστούν σε νερό και πετρέλαιο εάν θερμανθούν από τον ήλιο σε ήρεμη θάλασσα ή στην ακτή.



Εικόνα 1.8: Γαλακτωματοποίηση πετρελαίου.

Διάλυση (Dissolution):

Ο ρυθμός διάλυσης μιας πετρελαιοκηλίδας εξαρτάται κυρίως από την χημική σύνθεση της, την εξάπλωση της καθώς και από παράγοντες όπως η θερμοκρασία, η ταραχή της επιφάνειας και ο βαθμός διασποράς. Τα βαριά συστατικά του αργού πετρελαίου είναι πρακτικώς αδιάλυτα στο νερό, ενώ οι ελαφρότερες ενώσεις και ιδιέταιρα οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες όπως το βενζόλιο και το τολουόλιο, είναι ελαφρώς διαλυτές. Ωστόσο, αυτές οι ενώσεις είναι οι πιο πτητικές και χάνονται πολύ γρήγορα μέσω της εξάτμισης, με ρυθμό 10 – 1000 φορές γρηγορότερα από ότι διαλύονται. Τελικώς, οι συγκεντρώσεις των διαλυμένων υδρογονανθράκων στη θάλασσα πολύ σπάνια υπερβαίνουν το 1 ppm και η διάλυση δεν συνεισφέρει στην απομάκρυνση του πετρελαίου από την επιφάνεια της θάλασσας.

Οξείδωση (Oxidation):

Τα συστατικά του πετρελαίου αντιδρούν με το ατμοσφαιρικό οξυγόνο με αποτέλεσμα την δημιουργία είτε διαλυτών προϊόντων, τα οποία σύντομα βιοαποδομοούνται, είτε αδιάλυτων ενώσεων (tars) δημιουργούν συσσωματώματα (tar balls) που συχνά φτάνουν ως την ακτή. Οι τελευταίες είναι αποτέλεσμα οξείδωσης των συστατικών του πετρελαίου με μεγάλο ιξώδες ή

οξειδώσεις (emulsions). Ο ρυθμός οξείδωσης είναι γενικά αργός και εξαρτάται από την έκθεση στην ηλιακή ακτινοβολία και τα χαρακτηριστικά του πετρελαίου. Στην καλύτερη περίπτωση, που είναι η έκθεση σε δυνατό ήλιο ενός λεπτού στρώματος πετρελαίου ο μέγιστος ρυθμός οξείδωσης και διάσπασης του φιλμ είναι μικρότερος του 0.1% ημερησίως.

Κατακρήμνιση / Καταβύθιση (Sedimentation/Sinking):

Τα περισσότερα πετρέλαια έχουν χαμηλή πυκνότητα και έτσι επιπλέουν στο νερό, εκτός αν αλληλεπιδράσουν με πυκνότερα υλικά. Αναλυτικότερα οι διασκορπισμένες σταγόνες πετρελαίου μπορούν να αλληλεπιδράσουν με ιζήματα και οργανική ύλη που αιωρείται στη στήλη του νερού και έτσι οι σταγόνες γίνονται αρκετά πυκνές και έτσι καταβυθίζονται. Σε παράκτιες περιοχές με ρηχά νερά καθώς και σε εκβολές ποταμών παρατηρούνται μεγάλες ποσότητες αιωρούμενης ύλης στη στήλη του νερού που μπορούν να δεσμεύσουν τις διασκορπισμένες σταγόνες, παρέχοντας έτσι πιο ευνοϊκές συνθήκες για καθίζηση των σωματιδίων πετρελαίου. Σε υφάλμυρα νερά, που το γλυκό νερό από τα ποτάμια μειώνει την αλατότητα του θαλασσινού νερού και συνεπώς το ειδικό βάρος του, οι ελαφριές σταγόνες μπορούν να βυθιστούν ευκολότερα. Το πετρέλαιο μπορεί επίσης να καταποθεί από πλανκτονικούς οργανισμούς και ενσωματωμένο με σφαιρίδια κοπράνων να καταβυθιστεί στον πυθμένα. Σε σπάνιες περιπτώσεις το πετρέλαιο μπορεί να παρασυρθεί με υψηλά επίπεδα αιωρούμενων στερεών κατά τη διάρκεια τρικυμίας και να κατακρυμνιστεί. Παρομοίως, το ίδιο μπορεί να συμβεί και με την εναπόθεση άμμου, που έχει έρθει με τον αέρα, πάνω στο επιπλέον πετρέλαιο. Στην περίπτωση εφαρμογής της μεθόδου αποκατάστασης της επί τόπου καύσης, καίγονται ευκολότερα οι ελαφριές ενώσεις, αλλά ταυτόχρονα σχηματίζονται κάποιες βαριές ενώσεις ως προϊόντα της καύσης οι οποίες θα καθιζάνουν.

Βιοδιάσπαση (biodegradation):

Το θαλασσινό νερό περιέχει πολλούς μικροοργανισμούς ορισμένοι εκ των οποίων έχουν την δυνατότητα να διασπούν συγκεκριμένα συστατικά του αργού πετρελαίου πρώτα σε διαλυτές ενώσεις και τελικά σε CO₂ και νερό. Σους μικροοργανισμούς αυτούς περιλαμβάνονται, βακτήρια, μύκητες, πρωτόζωα μονοκύτταρη άλγη και άλλοι, που μπορούν να χρησιμοποιήσουν το πετρέλαιο ως πηγή ενέργειας και άνθρακα. Κάποιοι από αυτούς τους μικροοργανισμούς έχουν την ικανότητα να διανέμονται ευρέως στους ωκεανούς ωστόσο παρατηρούνται σε αφθονία σε περιοχές που υπάρχει πετρέλαιο από φυσικά “σκασίματα” ή ακόμα και σε παράκτιες περιοχές με χρόνια ρύπανση, κυρίως κοντά σε αστικά κέντρα που εκφορτώνονται αστικά και βιομηχανικά λύματα. Οι κυριότεροι παράγοντες που επηρεάζουν το ρυθμό και τη διάρκεια της βιοδιάσπασης του πετρελαίου σχετίζονται με τα χημικά και φυσικά χαρακτηριστικά του, τη διαθεσιμότητα του διαλυμένου οξυγόνου, την παρουσία θρεπτικών συστατικών όπως, ενώσεις αζώτου και φωσφόρου, καθώς επίσης και την ύπαρξη της κατάλληλης θερμοκρασίας. Η κάθε ομάδα μικροοργανισμών είναι ικανή να διασπάσει συγκεκριμένη ομάδα υδρογονανθράκων, καθώς επίσης υπάρχει και ένας αριθμός από μικροοργανισμούς που δρουν ταυτόχρονα για να συνεχιστεί η βιοδιάσπαση. Κατά την διάρκεια αυτής της διαδικασίας, αρχίζει να αναπτύσσεται μία σύνθετη κοινότητα από μικροοργανισμούς. Οι μικροοργανισμοί που είναι χρήσιμοι για την βιοδιάσπαση υπάρχουν σε μικρές ομάδες στις ανοικτές θάλασσες, παρόλα αυτά πολλαπλασιάζονται με πολύ γρήγορο ρυθμό όταν υπάρχει διαθέσιμο πετρέλαιο και η διαδικασία συνεχίζεται έως ότου υπάρξει ανεπαρκής ποσότητα θρεπτικών συστατικών ή οξυγόνου. Επιπροσθέτως, παρόλο που οι μικροοργανισμοί είναι να διασπάσουν πολλές πετρελαϊκές ενώσεις, μερικά μεγάλα μόρια είναι πολύ επίμονα και τείνουν

να περιλαμβάνουν τις ενώσεις που δίνουν στο πετρέλαιο το μαύρο χρώμα. Η βιοδιάσπαση ενισχύεται σημαντικά όταν υπάρχει μεγάλη διασπορά πετρελαίου λόγω της αύξησης της διεπιφάνειας νερού / πετρελαίου.

Συνδυασμός Διεργασιών

Οι διεργασίες της εξάπλωσης, εξάτμισης, διασποράς, γαλακτωματοποίησης και διάλυσης είναι σημαντικές στα αρχικά στάδια ενώ η οξείδωση, κατακρήμνιση και βιοδιάσπαση είναι σημαντικές σε αργότερα στάδια και ουσιαστικά καθορίζουν την τύχη των ρυπαίνοντων πετρελαιοειδών. Το τι θα συμβεί συμβεί στο ρυπό, αν δηλαδή θα γαλακτωματοποιηθεί ή αν θα διασυρθεί καθορίζεται από μία σειρά παραγόντων όπως, η ποσότητα και ο ρυθμός διαρροής του, οι συνθήκες που επικρατούν στο περιβάλλον όπως η θερμοκρασία και οι κυματισμοί και φυσικά από τις φυσικοχημικές ιδιότητες του πετρελαίου (Ilorf., (2011a).)

1.4 Τεχνολογίες αντιμετώπισης πετρελαιοκηλίδων.

Για την αποτελεσματική αντιμετώπιση των πετρελαιοκηλίδων στις θαλάσσιες ακτές έχουν αναπτυχθεί διάφορες τεχνικές, οι οποίες όμως σχετίζονται με την επιφανειακή ρύπανση. Για του πετρελαϊκούς ρύπους που καθιζάνουν, οι τεχνολογίες αυτές βρίσκονται υπό μελέτη για την αύξηση της αποτελεσματικότητάς τους. Συνήθως για την βέλτιστη αντιμετώπιση του ρύπου εφαρμόζεται συνδυασμός διαφόρων μεθόδων. Η επιλογή της καταλληλότερης μεθόδου εξαρτάται από πλήθος παραγόντων που σχετίζονται με τον τύπο και τη σύσταση του πετρελαίου, τα χαρακτηριστικά της περιοχής στην οποία διέρρευσε, τις καιρικές συνθήκες του περιβάλλοντος που επηρεάζουν την διασπορά, την αποικοδόμηση και την εξάτμιση του πετρελαίου. Όταν για παράδειγμα η πετρελαιοκηλίδα αποτελείται από ελαφριά κλάσματα πετρελαίου, τα οποία έχουν χαμηλό ιξώδες, είναι δυνατό σε μικρό χρονικό διάστημα (μερικές ώρες) να εξαπλωθεί σε μία επιφάνεια μερικών km². Στην περίπτωση που η θάλασσα είναι ταραγμένη είναι εύκολα κατανοητό ότι ο περιορισμός της πετρελαιοκηλίδας γίνεται δυσκολότερος σε κάθε περίπτωση.

Η συνηθέστερη μέθοδος είναι η συγκέντρωση του πετρελαίου με βραχίονες (booms), πλοιάρια (skimmers) και απορροφητικά υλικά. Η τεχνική αυτή πρέπει να εφαρμοστεί σε σύντομο χρονικό διάστημα από τη διαρροή, παρ' όλα αυτά είναι πρακτικά αδύνατο να επιτευχθεί πλήρης απομάκρυνση του πετρελαίου που έχει διαρρεύσει, ενώ ανακτάται περίπου ένα ποσοστό της τάξης του 10-15% αυτού (Nikolopoulou, 2013).

Στην περίπτωση που ένας πετρελαϊκός ρύπος στη θάλασσα είναι αρκετά μεγάλος η διαδικασία αντιμετώπισης του γίνεται αρκετά δύσκολη. Δεδομένης αυτής κατάστασης δεν είναι λίγες οι φορές που η ρύπανση έχει φτάσει και στις ακτές. Το πετρέλαιο καθώς περνάει ο χρόνος είναι γνωστό ότι υπόκειται σε συνεχή γήρανση. Έτσι κρίνεται επιτακτική ανάγκη να ξεκινήσει άμεσα η διαδικασία καθαρισμού της ακτής, για να αποφευχθεί η κατάσταση στην οποία το πετρέλαιο θα έχει επικαλύψει σταθερά τις ακτές. Επίσης μπορεί να αναμειχθεί με ιζήματα που θα έχει σαν αποτέλεσμα τη βύθιση των συσσωματωμάτων στον πυθμένα πολύ κοντά στην ακτή.

Η αποκατάσταση γίνεται σε δύο στάδια. Αρχικά γίνεται προσπάθεια περισυλλογής του πετρελαίου που παρουσιάζει μεγάλη κινητικότητα για να απορριφθεί η περίπτωση ρύπανσης μιας καθαρής περιοχής. Σημαντικό είναι να αναφερθεί ότι αν ο ρύπος είναι σκορπισμένος σε πολλές περιοχές, ο καθαρισμός ξεκινάει από το σημείο που βρίσκεται συσσωρευμένη η μεγαλύτερη ποσότητα. Στη συνέχεια πραγματοποιείται καθαρισμός για την υπολειπόμενη ρύπανση και τέλος αν θεωρείται σκόπιμο μπορεί να γίνει επέμβαση για πλήρη καθαρισμό (Καλογεράκης, 2013) .

1.4.1 Μέθοδοι και τεχνικές απορρύπανσης πετρελαιοκηλίδας στη θάλασσα.

ΦΥΣΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ

1. Booming

Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται για την αφαίρεση της πετρελαιοκηλίδας από την επιφάνεια της θάλασσας. Οι βραχίονες συγκράτησης (booms) χρησιμοποιούνται για τον έλεγχο εξάπλωσης του πετρελαίου και όταν στόχος είναι η ανάκτηση του, συχνά υποστηρίζονται από έναν οριζόντιο βραχίονα ο οποίος συγκρατείται συνήθως από ένα ή δύο σκάφη με σκοπό τη συγκέντρωση του πετρελαίου μεταξύ αυτών και του βραχίονα. Αυτοί οι βραχίονες φαίνονται χρήσιμοι και σε άλλες μεθόδους απορρύπανσης(φυσικές και χημικές) που το πετρέλαιο πρέπει να είναι συγκεντρωμένο, όπως το skimming, η χρήση διασκορπιστικών ουσιών και η επιτόπια καύση. Η μέγιστη ταχύτητα μεταφοράς των booms είναι 0,5 ναυτικά μίλια την ώρα.



Εικόνα1.9: Booms .

2. Skimming

Το skimming χρησιμοποιείται για την ανάκτηση του πετρελαίου από την επιφάνεια της θάλασσας. Τα skimmers χωρίζονται σε δύο κατηγορίες, αυτά που είναι αυτοπροωθούμενα από την ακτή, σε ρηχά νερά και αυτά που συνδέονται με σκάφη κυρίως σε πιο βαθιά νερά. Η αποτελεσματικότητα των skimmers επηρεάζεται από τις συνθήκες που επικρατούν στη θάλασσα και έχει παρατηρηθεί ότι μεγαλύτερη ανάκτηση επιτυγχάνεται σε μέτρια ακατέργαστα νερά. Στο εμπόριο υπάρχουν τρεις τύποι skimmer, τα φράγματα, τα ελαιοφιλικά και τα skimmer αναρόφησης. Η επιλογή του καταλληλότερου τύπου γίνεται σύμφωνα με τον τύπο του πετρελαίου, την παρουσία πάγου και άλλων στερεών αντικειμένων όπως τα συντρίμια και τις καιρικές συνθήκες που επικρατούν στην

θαλάσσια περιοχή. Η συγκέντρωση του πετρελαίου γίνεται με τη χρήση βραχίονα (boom) που ρυμουλκείται από σκάφος και στη συνέχεια τοποθετείται το skimmer που θα το συλλέξει. Οι συσκευές skimming έρχονται σε άμεση επαφή με το πετρέλαιο και για να το αφαιρέσουν την κατά το δυνατόν μέγιστη ποσότητα από την επιφάνεια της θάλασσας τραβούν και λίγη ποσότητα νερού. Για το λόγο αυτό αναφέρεται ο όγκος του πετρελαίου που αφαιρείται μέσω της αποκομιδής ως γαλόνια μείγματος ελαίου-νερού.



Εικόνα 1.10: Oil Skimmer

3. Μηχανική απομάκρυνση (Mechanical removal)

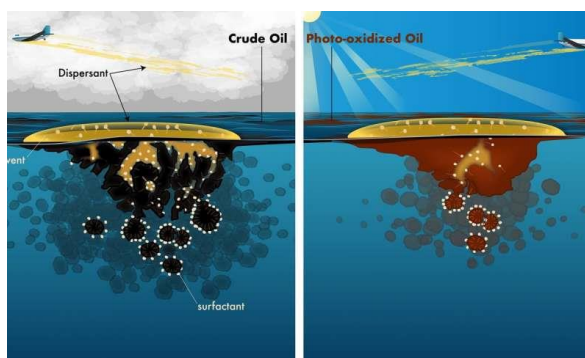
Αναφέρεται στην συλλογή και απομάκρυνση ρύπων πετρελαίου με τη χρήση μηχανικών μέσων. Χρησιμοποιείται κυρίως για την αντιμετώπιση περιοχών που έχουν ρυπανθεί από μικρές ποσότητες πετρελαίου. Σημαντικό είναι να αναφερθεί ότι η μέθοδος αυτή πρέπει να αποφεύγεται όταν τίθενται ζητήματα διάβρωσης ή όταν η απορύπανση αφορά περιοχές που είναι ευαίσθητοι βιότοποι.

4. Επιτόπια καύση (In situ burning)

Η επί τόπου καύση πετρελαίου είναι μία τεχνική η οποία εφαρμόζεται πλησίον του σημείου έκχυσης του πετρελαίου και έχει ως σκοπό την μείωση της ποσότητας του. Για να επιτευχθεί η καύση το πετρέλαιο συγκεντρώνεται με booms και πρέπει να διατηρείται συνεχώς το πάχος του στα 2-3mm για να υπερισχύσει της ψύξης του νερού και των ανέμων. Σαν τεχνική αποκατάστασης παρουσιάζει και άλλες δυσκολίες πέραν αυτής. Αν τα ελαφριά συστατικά του πετρελαίου έχουν εξατμιστεί τότε η ανάφλεξη του γίνεται ακόμα πιο δύσκολη. Στα πετρελαιοειδή που έχουν υποστεί σημαντική γήρανση και έχουν μείνει κυρίως τα βαριά συστατικά η εφαρμογή της μεθόδου είναι σχεδόν αδύνατη. Γενικά δεν μπορεί να εφαρμοστεί στις περιπτώσεις που έχει εξατμιστεί το 20% (κατά βάρος) της συνολικής ποσότητας. Σημαντικό είναι να αναφερθεί ότι η τεχνική αυτή μπορεί να προκαλέσει σοβαρά περιβαλλοντικά προβλήματα. Η δημιουργία μαύρου καπνού που μπορεί να επικαθίσει σε περιοχές μέχρι και 100 km μακριά και τα επιπλέοντα υπολείμματα της καύσης είναι πολύ πιο δύσκολα βιοδιασπώμενα. Τα καταβυθιζόμενα υπολείμματα μπορεί να είναι τοξικά και στους βενθινικούς οργανισμούς (του βυθού). Παρόλα αυτά συνεχίζει να θεωρείται η πιο αποτελεσματική μέθοδος αντιμετώπισης πετρελαιοκηλίδων από τη βιομηχανία. Για παράδειγμα στο ατύχημα της BP στον κόλπο του Μεξικού, η αμερικανική EPA (Environmental Protection Agency) έδωσε άδεια να γίνουν πάνω από 400 καύσεις επιπλέοντων πετρελαίων (Καλογεράκης, 2013)

1. Χημικές ουσίες διασποράς (Dispersants)

Οι χημικές ουσίες διασποράς αποτελούνται από δύο βασικές χημικές ουσίες, μια τασιενεργή ουσία και έναν διαλύτη. Όταν η τασιενεργή ουσία έρχεται σε επαφή με το πετρέλαιο μειώνει την επιφανειακή τάση μεταξύ της υδατικής και οργανικής φάσης. Έτσι ένα μέρος της πετρελαιοκηλίδας διασπάται σε μικρά σταγονίδια που είναι διεσπαρμένα στην υδατική φάση. Τα σταγονίδια δεν έχουν το ίδιο μέγεθος, τα μεγαλύτερα επιστέφουν στην επιφάνεια, ενώ τα υπόλοιπα παραμένουν αιωρούμενα στην υδατική φάση. Η προσθήκη χημικών διασποράς γίνεται συνήθως με γεωργικά αεροπλάνα ή με πλοιάρια.



Εικόνα 1.11: Ουσίες διασποράς (Dispersants).

2. Απογαλακτωματοποιητές (Demulsifiers)

Οι απογαλακτωματοποιητές χρησιμοποιούνται για τη διάσπαση του πετρελαίου στο νερό και για την ενίσχυση της φυσικής διασποράς (Krawczyk *et al.*, 1991).

3. Στερεοποιητές (Soldifiers)

Οι στερεοποιητές αλλάζουν τη φυσική κατάσταση του πετρελαίου και το μετατρέπουν από την υγρή κατάσταση σε μία συνεκτική μάζα μέσω χημικών αλληλεπιδράσεων. Συνήθως η χρήση στερεοποιητών περιορίζεται για μικρές διαρροές κοντά στις ακτές. Η χρήση τους γίνεται για ελαχιστοποιηθεί η διάδοση του πετρελαίου καθώς επίσης συμβάλει στην αποτελεσματικότητα των φυσικών τεχνικών απορρύπανσης (Motta *et al.*, 2018).

1.4.2 Τεχνικές καθαρισμού ακτογραμής.

ΦΥΣΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ

1. Χειροκίνητη απομάκρυνση (Manual removal-wiping)

Αρχικά μπορεί να γίνει ανάκτηση του επιπλέοντος πετρελαίου που έφτασε στην ακτή με χειροκίνητη εργασία ή με τη χρήση απλών αντλιών κενού. Η μέθοδος χειροκίνητης απομάκρυνσης γίνεται με διάφορα απορροφητικά υλικά τα οποία είναι υδροφοβικά και έτσι προσκολλάται στην επιφάνεια

τους ο πετρελαϊκός ρύπος. Το μοναδικό περιβαλλοντικό ζήτημα που τίθεται είναι ο τρόπος που θα γίνει η τελική διάθεση των προϊόντων της απορύπανσης. Συνήθως χρησιμοποιείται στην περίπτωση του επιπλέοντος πετρελαίου κοντά στις ακτές που προκύπτει μετά την πλύση τους η απελευθερώνεται από βραχώδεις περιοχές με την ενέργεια των κυμάτων.

2. Πλύση (Washing)

Η πλύση χωρίζεται σε δύο κατηγορίες, στην έκπλυση χαμηλής πίεσης με κρύο νερό και στην έκπλυση υψηλής πίεσης με νερό υψηλής θερμοκρασίας. Η πρώτη εφαρμόζεται σε περιπτώσεις που η ρύπανση είναι από ελαφρύ πετρέλαιο και ενδείκνυται για οικολογικά ευαίσθητες περιοχές, ενώ η έκπλυση με υψηλή πίεση χρησιμοποιείται σε βραχώδεις ακτές ή ακτές με μεγάλες πέτρες και τεχνικές κατασκευές. Μερικές φορές είναι δυνατή η συλλογή του πετρελαίου μετά την πλύση με περιορισμό με booms και χρήση skimmers, στην περίπτωση βέβαια που το πετρέλαιο μετά την πλύση καταλήξει ξανά στη θάλασσα.

3. Μεταφορά ιζημάτων και επεξεργασία (Sediment relocation and tilling)

Στην τεχνική αυτή μετακινείται το ρυπασμένο με πετρέλαιο ιζημα από το ένα τμήμα της παραλίας σε ένα άλλο και αρχικά πραγματοποιείται επιφανειακή κατεργασία του εδάφους (tilling). Στη συνέχεια γίνεται ανάμιξη του εδάφους με το ρυπασμένο ιζημα 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 διείδυση 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.



Εικόνα 1.12:Χειροκίνητος καθαρισμός και πλύση βραχώδους ακτής.

1. Χημικές ουσίες διασποράς (Dispersants)

Χημικές ουσίες διασποράς χρησιμοποιούνται στην περίπτωση που η υπολειπόμενη ρύπανση είναι μετά τη διαδικασία της πλύσης είναι μεγάλη και η απομάκρυνση του πετρελαίου είναι δύσκολη.

2. Χημικά επιφανειακά φιλμ (Surface film chemicals)

Η χρήση τους γίνεται για την αποτροπή προσκόλλησης του πετρελαίου στα υποστρώματα των ακτών καθώς επίσης ενισχύεται η διαδικασία αφαίρεσης του πετρελαίου που παραμένει στις επιφάνειες από την τεχνική της έκπλυσης.

1.5 Βιοεξυγίανση

Με τον όρο βιοεξυγίανση εννοείται η τεχνική της αύξησης του ρυθμού βιοδιάσπασης του πετρελαίου με την ανθρώπινη παρέμβαση. Αυτή μπορεί να έχει δύο μορφές:

- **Βιοδιέγερση (Biostimulation)**

Βασίζεται στο γεγονός ότι στη θάλασσα υπάρχουν πάντα μικροοργανισμοί που μπορούν να διασπάσουν το πετρέλαιο, αλλά σε μία πετρελαιοκηλίδα έχουμε μεγάλη ποσότητα άνθρακα χωρίς τις απαιτούμενες ποσότητες αζώτου και φωσφόρου. Στην ουσία γίνεται προσθήκη λιπασμάτων ώστε να επιτευχθεί η απαιτούμενη σχέση άνθρακα-αζώτου-φωσφόρου ($C:P:N = 120:10:1$ σε mol) για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών.

- **Βιοενίσχυση (Bioaugmentation)**

Στην βιοενίσχυση γίνεται προσθήκη εξειδικευμένων μικροοργανισμών που διασπούν τα πετρελαιοειδή και λόγω του υψηλού αριθμού των μικροοργανισμών επιτυγχάνεται ένας υψηλότερος ρυθμός βιοδιάσπασης. (Καλογεράκης, 2013)

Από διάφορες μελέτες είναι γνωστό ότι η βιοδιέγερση είναι αποτελεσματικότερη από την βιοενίσχυση επειδή η προσθήκη μικροοργανισμών που αποικοδομούν τους διάφορους υδρογονάνθρακες δε θα ενισχύσει περισσότερο από την απλή προσθήκη θρεπτικών (Νικολοπούλου, 2005). Η βιοεξυγίανση ως μέθοδος αποκατάστασης ρυπασμένων περιοχών, έχει διάφορα πλεονεκτήματα έναντι συμβατικών τεχνολογιών, όπως:

- Το χαμηλό κόστος εφαρμογής
- Πιο φιλική προς το περιβάλλον
- Λιγότερο παρεισφρητική για το περιβάλλον καθώς είναι βασισμένη σε φυσικές διεργασίες

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

2.1 IN SITU BURNING (Επιτόπια καύση – ISB)



Εικόνα 2.1: In situ burning.

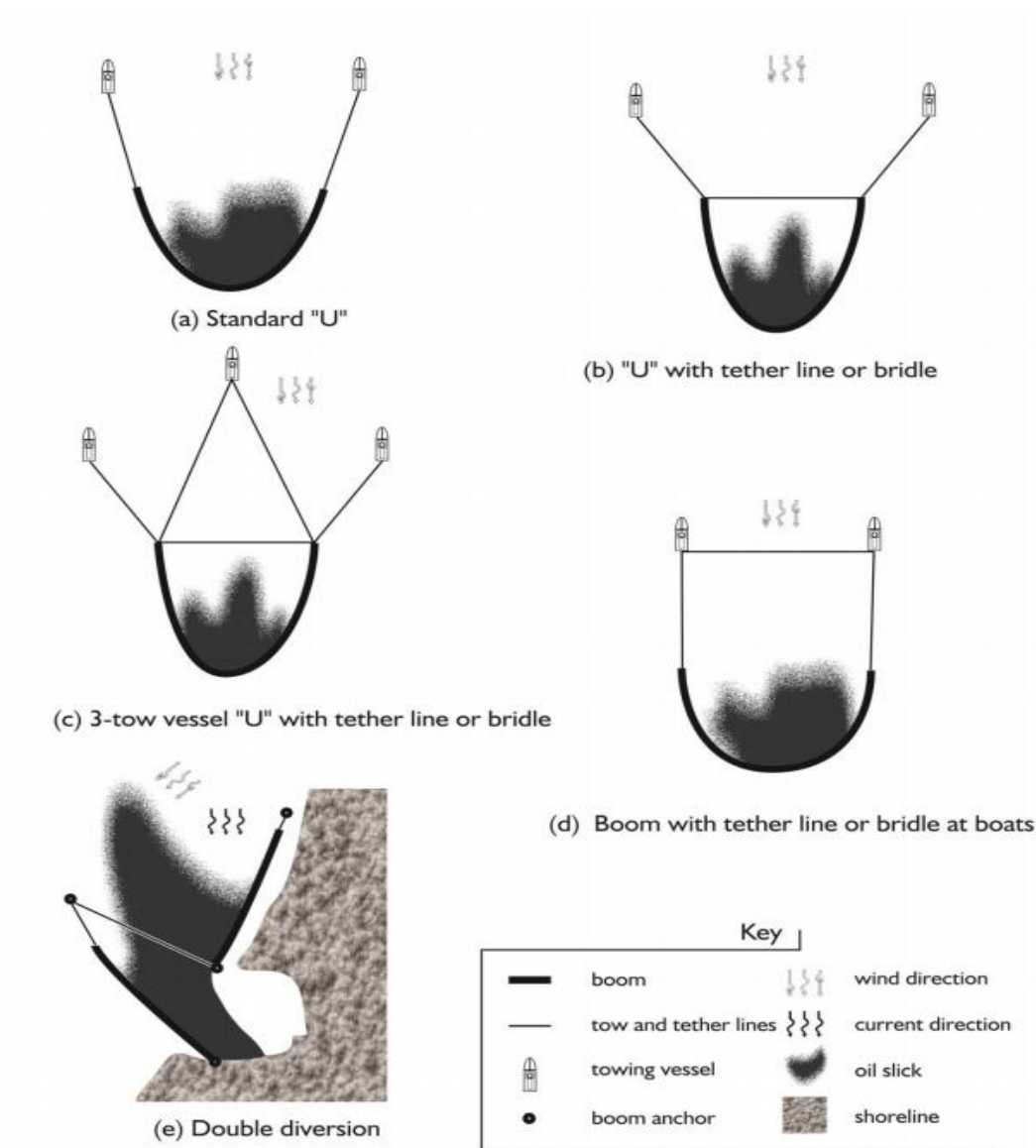
Η επιτόπια καύση έχει πλέον αναγνωριστεί ως μία βιώσιμη εναλλακτική λύση για καθαρισμό πετρελαιοκηλίδων είτε σε ακτές είτε στη θάλασσα. Αν εφαρμοστεί υπό τις κατάλληλες συνθήκες, μπορεί να απομακρύνει σε πολύ σύντομο χρονικό διάστημα μεγάλο όγκο του πετρελαίου που έχει χυθεί, εξαλείφοντας έτσι την ανάγκη για συλλογή, αποθήκευση και μεταφορά για εναπόθεση σε κατάλληλους χώρους. Η επιτόπια καύση μπορεί να συμβάλει στην προστασία του περιβάλλοντος, καθώς ο χρόνος απόκρισης της μεθόδου είναι πολύ μικρός και ο ρύπος δεν προλαβαίνει να υποστεί αλλαγές όσον αφορά τη σύνθεση του και να

εξαπλωθεί στην επιφάνεια. Αυτό φυσικά βοηθάει να μην φτάσει ο ρύπος σε ακτές οι οποίες είναι πολύ δύσκολο να καθαριστούν. Η καύση του πετρελαίου έχει κάποια πολύ τοξικά παράγωγα όπως, διοξείδιο του άνθρακα και νερό, που είναι παράγωγα κάθε καύσης, τον καπνό της καύσης (soot) και το άκαυστο πετρέλαιο (residue) (Fingas, 2014).

Οι βασικές αρχές της επί τόπου καύσης είναι ίδιες με αυτές που ισχύουν για κάθε τύπο φωτιάς. Αυτό σημαίνει ότι για την ανάφλεξη απαιτείται ένα καύσιμο, οξυγόνο και μία πηγή ανάφλεξης.

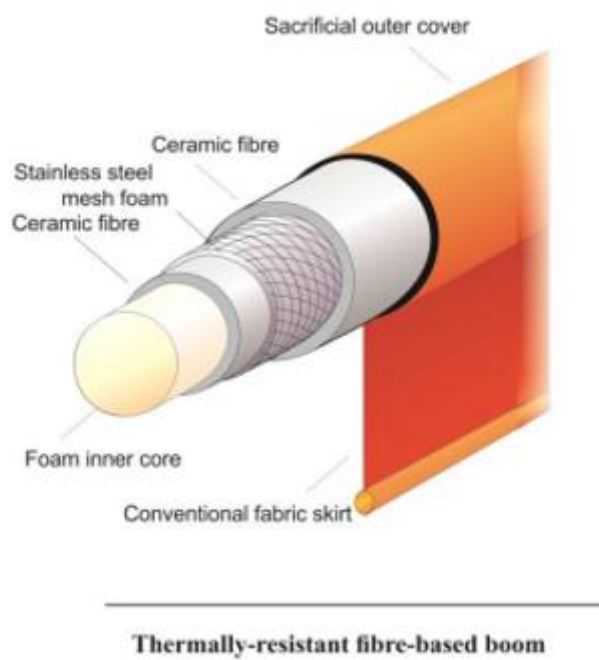
Για να πραγματοποιηθεί λοιπόν η καύση στην επιφάνεια της θάλασσας, απαραίτητη προϋπόθεση είναι να συγκεντρωθεί το πετρέλαιο ώστε να σχηματίσει ένα πάχος στρώματος το οποίο είναι αναφλέξιμο. Για τη συγκέντρωση του πετρελαίου όπως έχει ήδη αναφερθεί χρησιμοποιούνται κάποιοι ειδικοί βραχίονες που είναι ανθεκτικοί στη φωτιά (fire resistant booms). Οι βραχίονες αυτοί είναι δεμένοι σε σκάφη και συνήθως σχηματίζουν ένα 'U' μέσα στο οποίο συγκεντρώνουν το πετρέλαιο έτσι ώστε να μπορούν να ρυμουλκούν το και φυσικά να μειώνουν τη διάμετρο καθώς αυτό καίγεται ώστε να διατηρείται ένα επαρκές πάχος για τη διατήρη της καύσης (Cedre).

Στην εικόνα 2.2 παρουσιάζονται οι πιο συνηθισμένοι τρόποι συκέντρωσης και ρυμούλκησης πετρελαίου με χρήση boom. Στις περισσότερες περιπτώσεις ακολουθεί σχηματισμό 'U', όπως έχει ήδη αναφερθεί παραπάνω και εκτελείται από δύο ή τρία σκάφη. Ενδιαφέρον παρουσιάζει η περίπτωση της παράκτιας ρύπανσης, καθώς χρησιμοποιούνται ειδικές άγκυρες (boom anchors) με σκοπό να δημιουργηθούν σταθερά σημεία στα οποία θα είναι προσδεμένα τα booms. Η διαφορά σ' αυτήν τη περίπτωση είναι ότι ο ρύπος του πετρελαίου πρέπει να συγκρατηθεί σε αυτό το σημείο για τις διαδικασίες αποκατάστασης χωρίς να υπάρχει κίνδυνος μεταφοράς ή εξαπλώσης του λόγω θαλάσσιων ρευμάτων ή άλλων καιρικών συνθηκών (Fingas, 2011).



Εικόνα2.2: Τεχνικές Booming.

Αφού το πετρέλαιο συγκεντρωθεί μέσα στα booms το επόμενο βήμα είναι η ανάφλεξη. Οι τρόποι με τους οποίους μπορεί να επιτευχθεί είναι δύο. Ο πρώτος τρόπος είναι δια χειρός, όπου εφαρμόστηκε και στην περίπτωση του Deepwater Horizon και ο δεύτερος δια αέρος με τη χρήση ελικοπτέρου. Στην πρώτη περίπτωση απαιτείται να πλησιάσει το boom ένα σκάφος και να ρίξει στο συγκεντρωμένο πετρέλαιο τη συσκευή αυτή. Γενικά μια συσκευή ανάφλεξης πρέπει να πληρεί δύο βασικά κριτήρια για να είναι αποτελεσματική. Κατ' αρχάς πρέπει να είναι ασφαλή στη χρήση και επίσης να παρέχει επαρκή θερμότητα ώστε αρχίσουν να εξατμίζονται τα πτητικά στοιχεία και τελικά να υπάρξει ανάφλεξη. Όσο πιο πτητικό είναι το πετρέλαιο τόσο πιο εύκολα θα υπάρξει ανάφλεξη. Για τα βαριά πετρώλαια απαιτείται περισσότερη θερμότητα και πολλές φορές χρειάζεται να εμποτιστούν με ένα πιο ελαφρύ καύσιμο όπως diesel ή κηροζίνη πριν την τοποθέτηση της συσκευής ανάφλεξης. Στην περίπτωση των ελικοπτέρων υπάρχουν συσκευές ανάφλεξης οι οποίες είναι τοποθετημένες πάνω σε αυτά. Είναι συσκευές οι οποίες ρίπτουν πακέτα ή σφαιρίδια από φλέγον καύσιμο και παράγουν μία φλόγα 800°C που διαρκεί περίπου 6 λεπτά. Έτσι λοιπόν ξεκινάει η διαδικασία της επιτόπιας καύσης (Fingas, 2014).



Εικόνα2.3: Fire resistant boom



Εικόνα2.4: Χειρικήνητη ανάφλεξη.



Εικόνα2.5: Ανάφλεξη δια αέρος.

2.2 Ιστορική αναδρομή.

Η επιτόπια καύση είναι πρώτη τεχνική που εφαρμόστηκε για την αντιμετώπιση πετρελαιοκηλίδων στη θάλασσα, παρόλα αυτά δεν είχε μελετηθεί αρκετά μέχρι πρόσφατα. (Fingas, 2011). Εκτεταμένες μελέτες πάνω στην τεχνική αυτή, άρχισαν στα τέλη της δεκαετίας του 1970 και υλοποιήθηκαν στη Βόρεια Αμερική από την Environment Canada, την Αμερικανική Ακτοφυλακή (USCG), την Υπηρεσία Διαχείρισης Ορυκτών Πόρων (USMMS) και το Εθνικό Ινστιτούτο Προτύπων και Τεχνολογίας (NIST). Η πρώτη προσπάθεια μέλετης της τεχνικής αυτής, έγινε από τον Thompson το 1979 και παρέχει τις κατευθυντήριες γραμμές για τις συνθήκες υπό τις οποίες η καύση είναι επιτυχής.

Η πρώτη χρήση της επιτόπιας καύσης ως τεχνική αντιμετώπισης πετρελαιοκηλίδων, έγινε το 1958 στον Καναδά στον ποταμό Mackenzie, αλλά από τότε εφαρμόστηκε σποραδικά σε τυχαίες πετρελαιοκηλίδες. Υπήρξαν φυσικά και κάποιες αποτυχημένες προσπάθειες εφαρμογής της μεθόδου όπως στην ευρέως γνωστή πετρελαιοκηλίδα του Torrey Canyon το 1968. Τα πιο γνωστά παραδείγματα χρήσης της τεχνικής αυτής είναι, το ατύχημα του Exxon Valdez 1989 και το πιο πρόσφατο, του Deepwater Horizon με την πετρελαιοκηλίδα του Macondo το 2010. Αναλυτικότερα οι επιτόπιες καύσεις που έγιναν στην πετρελαιοκηλίδα Macondo απέδειξαν την αποτελεσματικότητα αυτής της μεθόδου, αφού εκτιμάται ότι απομακρύνθηκαν 260.000 βαρέλια πετρελαίου μέσω της καύσης από την επιφάνεια της θάλασσας (Van Gelderen, 2017).

2.3 Βέλτιστες συνθήκες μεθόδου.

Υπάρχουν διάφοροι παράγοντες που μπορούν να επηρεάσουν την αποδοτικότητα της μεθόδου. Για να είναι δυνατή η ανάφλεξη του πετρελαίου πάνω στην επιφάνεια νερού αλλά και για να μπορέσει να συντηρηθεί πρέπει το πάχος του πετρελαίου να είναι 1-2 mm ώστε να υπάρχει επαρκής μόνωση και να μην κινδυνεύει να σβήσει λόγω απωλειών θερμότητας από την ύπαρξη του νερού (Van Gelderen). Σαν τεχνική αποκατάστασης παρουσιάζει και άλλες δυσκολίες πέραν αυτής. Αν τα ελαφριά συστατικά του πετρελαίου έχουν εξατμιστεί τότε η ανάφλεξη του γίνεται ακόμα πιο δύσκολη. Στα πετρέλαια που έχουν υποστεί σημαντική γήρανση και έχουν μείνει κυρίως τα βαριά συστατικά η εφαρμογή της μεθόδου είναι σχεδόν αδύνατη. Γενικά δεν μπορεί να εφαρμοστεί στις περιπτώσεις που έχει εξατμιστεί το 20% (κατά βάρος) της συνολικής ποσότητας (Καλογεράκης, 2013). Για το λόγο αυτό είναι σημαντικό η ISB να εφαρμόζεται το συντομότερο δυνατό εάν όχι αμέσως μετά από τη διαρροή. Σε ανοικτά νερά, τα πετρέλαια εξαπλώνονται και το πάχος που έχουν είναι μικρότερο από 0,1mm και έτσι είναι απαραίτητο να συγκεντρωθούν για να σχηματίσουν ένα πιο παχύ φιλμ. Ο πιο συμβατικός τρόπος να συγκεντρωθεί μηχανικά το πετρέλαιο είναι η χρήση κατάλληλων booms που δεν καίγονται. Τα booms επιπλέον, είναι ευέλικτα βραχίονες, που ρυμουλκούνται από δύο σκάφη σχηματίζοντας ένα 'U', στο οποίο συγκεντρώνεται το πετρέλαιο. Οσο περισσότερο συγκεντρώνεται τόσο περισσότερο αυξάνεται το πάχος του φιλμ (Van Gederen) Ανάλογα με τον τύπο του πετρελαίου, πρέπει να πληρούνται διαφορετικές προϋποθέσεις για να εξασφαλιστεί η ανάφλεξη και επιτυχής καύση της πετρελαιοκηλίδας. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα μίας πρόσφατης έρευνας, Mabile (2012), για τις ιδανικές συνθήκες υπό τις οποίες η καύση θα είναι επιτυχής.

Παράγοντας	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 (Buist et al., 1994)	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 (Buist, 2004)	<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 (Λίγος αέρας ίσως βοηθάει την καύση (Buist, 2004))	<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)
Ρεύματα	<0.4 m/s	<0.5 m/s (<1 knot) (Nordvik, 2003)
Πυκνότητα	< 0.864	< 1.0 (USCG 2003)

Πίνακας 2.1: Βέλτιστες συνθήκες για επιτόπια καύση.

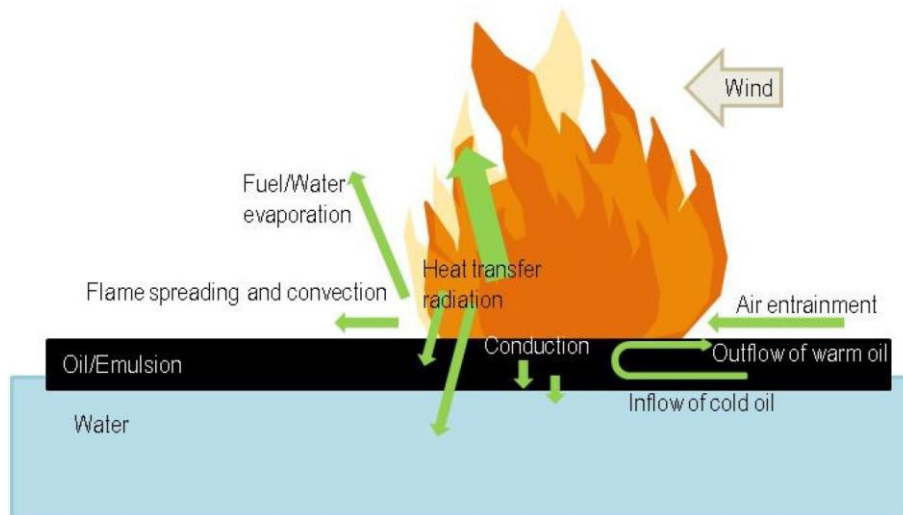
Τα ελάχιστα απαιτούμενα όρια μπορούν να οδηγήσουν σε μειωμένη απόδοση της μεθόδου και έτσι να απαιτούνται επιπλέον βοηθητικά καύσης, μέθοδοι ανάφλεξης και τεχνικές booming. Σε περιπτώσεις ύπαρξης πάγου, λίγος και θαλάσσια ρεύματα μπορούν να δράσουν στο πετρέλαιο και να βοηθήσουν στη δημιουργία ενός επαρκούς στρώματος για καύση. Αυτό συμβαίνει διότι ο πάγος έχει την ικανότητα να μειώνει την ρευστότητα του πετρελαίου (Cedre).

2.4 Διαδικασία καύσης και μεταφοράς θερμότητας στην πετρελαιοκηλίδα.

Η επί τόπου καύση γίνεται με την ελεγχόμενη ανάφλεξη ποσότητας πετρελαίου με σκοπό να αφαιρεθεί όσο το δυνατόν μεγαλύτερη ποσότητα πετρελαίου από την επιφάνεια της θάλασσας. Κατά τη διάρκεια της καύσης, οι ενώσεις του πετρελαίου μετατρέπονται σε προϊόντα καύσης, των οποίων η σύνθεση είναι κυρίως από CO₂, νερό και αιθάλη.

Τα πετρέλαια με υψηλή τάση ατμών συνήθως είναι ιδιέταιρα πτητικά και εξατμίζονται εύκολα. Η χαμηλότερη θερμοκρασία κατά την οποία μπορεί να επιτευχθεί ανάφλεξη σε ένα μίγμα, φυσικά αν εκτεθεί σε πηγή ανάλεξης, ωρίζεται ως σημείο ανάφλεξης (flash point) και στη θερμοκρασία αυτή η ανάφλεξη θα πρέπει να σταματήσει αν αφαιρεθεί η πηγή αυτή. Το σημείο ανάφλεξης αυξάνεται κατά τις διαδικασίες γήρανσης του πετρελαίου, καθώς οι πιο πτητικές ενώσεις που αναφλέγονται εύκολα, εξατμίζονται πολύ γρήγορα. Για να υπάρξει αυτοσυντηρούμενη καύση, η θερμοκρασία του πετρελαίου πρέπει να φτάσει το σημείο πυρκαγιάς (fire point). Σημείο φωτιάς ορίζεται η χαμηλότερη θερμοκρασία κατά την οποία η εξάτμιση των συστατικών του καυσίμου μπορεί να προκαλέσει ανάφλεξη αν εκτεθεί σε καταλλήλη πηγή και να διατηρήσει τη φλόγα στη συνέχεια.

Με την ανάφλεξη της πετρελαιοκηλίδας, το μεγαλύτερο ποσοστό της θερμότητας (97%) μεταφέρεται στην ατμόσφαιρα μέσω ακτινοβολίας. Το υπόλοιπο ποσοστό ακτινοβολείται από τη φλόγα πίσω στην επιφάνεια της πετρελαιοκηλίδας με αποτέλεσμα να φτάνει το πετρέλαιο στην θερμοκρασία σημείου πυρκαγιάς.



Εικόνα2.6: Διαδικασία καύσης.

Στην περίπτωση που η εφαρμογή της μεθόδου έχει γίνει σε πολύ ρηχά νερά, στο τέλος μπορεί να παρατηρηθεί μια έντονη φάση καύσης. Αυτό το φαινόμενο δημιουργείται όταν η πετρελαιοκηλίδα γίνεται αρκετά λεπτή για να απομονώσει την επιφάνεια καύσης από το κρύο νερό που βρίσκεται από κάτω και έτσι η μεταφορά θερμότητας μέσω της κηλίδας αυξάνεται. Το νερό κάτω από το φλέγον πετρέλαιο αρχίζει να βράζει και αρχίζουν να πετάνονται μικρές σταγόνες πετρελαίου. Κατά τη διάρκεια αυτού του φαινομένου, η θερμοκρασία και ο ρυθμός καύσης αυξάνονται. Το φαινόμενο αυτό αρχικά παρατηρήθηκε κατά τη διάρκεια πειραμάτων που γινόνταν σε ρηχές δεξαμενές με σταθερό όγκο νερού. Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι δεν έχει παρατηρηθεί αυτό το φαινόμενο κατά την εφαρμογή της επιτόπιας καύσης στη θάλασσα, λόγω της κίνησης της πετρελαιοκηλίδας αφού ρυμουλκείται συνεχώς με τα booms, καθώς επίσης το βάθος είναι πολύ μεγάλο και λειτουργεί σαν ψυκτικό (Cedre).

2.5 Αποδοτικότητα επί τόπου καύσης - BURN EFFICIENCY.

Η αποδοτικότητα της καύσης είναι η κυριότερη παράμετρος που χρησιμοποιείται για να περιγράψει το πόσο αποτελεσματική είναι η μέθοδος. Η αποδοτικότητα της καύσης ορίζεται ως η ποσότητα του πετρελαίου που έχει απομακρυνθεί από από την επιφάνεια του νερού κατά την καύση. Η εναπομείνουσα ποσότητα ποσότητα ποσότητα αναφέρεται ως το υπόλειμμα της καύσης (burn residue), το οποίο αν δεν καταβυθιστεί και παραμείνει στην επιφάνεια, μπορεί να συλλεχθεί μηχανικά (Van Gelderen).

(Van Gelderen)Στις περισσότερες πειραματικές μελέτες, η αποδοτικότητα της καύσης υπολογίζεται σύμφωνα με τον ακόλουθο τύπο (Cedre).

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

Όπου:

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

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

Από την πρώτη εφαρμογή της μεθόδου, έχουν γίνει πολλές έρευνες που έχουν δείξει αποδοτικότητα καύσης μεγαλύτερη από 90% σε διάφορες συνθήκες (Van Gelderen). Η αποδοτικότητα της τάξης αυτής αφορά κυρίως ελαφριά ραφινρισμένα και φρέσκα πετρέλαια. Για βαριά πετρέλαια η αποτελεσματικότητα κυμαίνεται μεταξύ 40% - 60% (Fingas, 2011). Όσον αφορά την εξάρτιση από το βαθμό γήρανσης, η αποτελεσματικότητα της καύσης μειώνονται σημαντικά, λόγω της γαλακτωματοποίησης και της εξάτμισης των πτητιών ουσιών.

Σε πραγματικές συνθήκες, οι καύσιμοι όγκοι εκτιμούνται οπτικά. Για παράδειγμα, στην πετρελαιοκηλίδα του Deerpwater Horizon, γίνονταν αέριες παρατηρήσεις κατά τις οποίες ήταν δυνατή μία εκτίμηση για τη μέγιστη και ελάχιστη ποσότητα που απομακρύνθηκε από κάθε πετρελαιοκηλίδα μέσω της ISB. Ο υπολογισμός της αποδοτικότητας έγινε με βάση την ελάχιστη και μέγιστη εκτίμηση της περιοχής καύσης (burn area), τη διάρκεια της καύσης και το ρυθμό καύσης που ήταν μεταξύ 2,44 – 3,44 l/m²/min (Cedre).

Η αποδοτικότητα της καύσης είναι η κυριότερη παράμετρος που χρησιμοποιείται για να περιγράψει το πόσο αποτελεσματική είναι η μέθοδος. Η αποδοτικότητα της καύσης ορίζεται ως η ποσότητα του πετρελαίου που έχει απομακρυνθεί από από την επιφάνεια του νερού κατά την καύση. Η εναπομείνουσα ποσότητα ποσότητα ποσότητα αναφέρεται ως το υπόλειμμα της καύσης (burn residue), το οποίο αν δεν καταβυθιστεί και παραμείνει στην επιφάνεια, μπορεί να συλλεχθεί μηχανικά (van Gelderen, 2017)

2.6 Υπόλειμμα καύσης– BURN RESIDUE.

Το υπόλειμμα της επί τόπου καύσης είναι διαφορετικό στη σύσταση από το αρχικό πετρέλαιο και παρουσιάζει διαφορετικές φυσικές και χημικές ιδιότητες. Κατά την καύση οι συγκεντρώσεις των βαριών και ελαφριών ενώσεων μειώνονται σημαντικά (με διαφορετικό ρυθμό) λόγω της θερμότητας. Ο ρυθμός με τον οποίο μειώνονται οι ενώσεις αυτές εξαρτάται από το μοριακό βάρος τους. Οι πιο ελαφριοί υδρογονάνθρακες, όπως οι αρωματικοί και τα αλκάνια που έχουν χαμηλό σημείο βρασμού απομακρύνονται γρήγορα, ενώ οι πιο βαριοί παραμένουν στο υπόλειμμα.

Διάφορα πειράματα που έχουν διεξαχθεί έχουν δείξει ότι:

- I. Τα διάφορα υπολείμματα δεν περιείχαν πτητικές ενώσεις (VOCs) (σημείο βρασμού κάτω από τους 204 °C).
- II. Ένα μικρό κλάσμα από τις μέτρια πτητικές ενώσεις βρέθηκε στο υπόλειμμα (σημείο βρασμού ανάμεσα 204-538 °C).
- III. Για τα περισσότερα πετρέλαια που εξετάστηκαν, οι ενώσεις με υψηλά σημεία βρασμού, κοντά στους 538 °C, όπως αρωματικές ενώσεις, ρητίνες και ασφαλτένια, παραμένουν στο υπόλειμμα της καύσης. Για παράδειγμα, ένα ποσοστό από χρυσένιο και αλκυλιωμένα ομόλογα βρέθηκε να αυξάνεται 10-14 φορές στα δείγματα των υπολειμμάτων, σύμφωνα με τη μελέτη της Mobile το 1994 πάνω σε καύσιμο diesel. Με τον ίδιο τρόπο μία πρόσφατη μελέτη που διεξήχθη από τον Fritt Rasmussen το 2012, έδειξε ότι οι συγκεντρώσεις των PAHs 2 δακτυλίων μειώνονταν, ενώ αυτές των 4 – 6 δακτυλίων αυξάνονταν στο υπόλειμμα νορβηγικού αργού πετρελαίου.

Λόγω της απομάκρυνσης των ελαφρότερων ενώσεων, που θεωρούνται πιο τοξικές χημικές ενώσεις, τα υπολείμματα της καύσης είναι λιγότερο τοξικά από ότι είναι το αρχικό πετρέλαιο και συνεπώς λιγότερο βλαβερά για το οικοσύστημα.

Τα πιο βαριά PAHs, υπάρχουν στο αργό πετρέλαιο ή σε βαριά καύσιμα ως οργανομεταλικές ενώσεις που δεν είναι ευαίσθητες στην εξάτμιση κατά την καύση. Τα επίπεδα συγκέντρωσης των μετάλλων στα υπολείμματα κυμαίνονται κάτω από τα επιτρεπτά όρια (Cedre)

2.6.1 Ιξώδες υπολείμματος καύσης.

Τα αρχικά πετρέλαια μπορεί να είναι ρευστά ή ημί-ρευστά (βαριά καύσιμα ή γαλακτωματοποιημένα πετρέλαια), ενώ το υπόλειμμα τους μπορεί να είναι:

- Ημί-στερεό, όμοιο με στρώμα πίσσας (Buist, 1999).
- Πολύ παχύρευστο και κολλώδες σαν πίσσα, όμοιο με πετρέλαιο που έχει υποστεί πολλή γήρανση (Fingas, 2011).
- Πισσώεις όγκοι .
- Στερεό και λίγο υαλώδες.
- Σκληρό, σαν καραμέλα βουτήρου.
- Εύθραυστο στερεό.

Ο χαρακτηρισμός του ιξώδους είναι πολύ σημαντικός, γιατί έτσι κρίνεται ποια είναι η καταλληλότερη τεχνική απομάκρυνσης του από τη θάλασσα. Τα πιο ρευστά υπολείμματα απομακρύνονται με συμβατικά skimmers και αντλίες, ενώ τα στερεά και ημί-στερεά μπορούν να αποκαρυνθούν με χειροκίνητες μεθόδους όπως ειδικά δύχτια και απορροφητικά υλικά (Cedre).

2.6.2 Πυκνότητα υπολείμματος καύσης.

Συνήθως, οι πυκνότητες των αργών πετρελαίων κυμαίνονται μεταξύ 0,8 και 0,9 g/cm³ ενώ οι πυκνότητες των ραφιναρισμένων προϊόντων, όπως τα βαριά καύσιμα και η πίσσα, βρίσκονται κοντά στο 0,9 με 1,0 g/cm³ . Το νερό των ωκεανών στην επιφάνεια, τυπικά έχει πυκνότητα 1,027 g/cm³ , αλλά μπορεί να κυμαίνεται μεταξύ 1,020 και 1,029 ανάλογα με τη θερμοκρασία και την αλατότητα. Συνεπώς όλα τα πετρέλαια και οι πίσσες επιπλέουν στην επιφάνεια της θάλασσας καθώς έχουν μικρότερη πυκνότητα. Ωστόσο καθώς ο χρόνος περνάει και οι διαδικασίες γήρανσης ξεκινούν, η πυκνότητα αυξάνεται και η πλευστότητα μειώνεται. Κατά την διάρκεια της ISB, χρειάζονται μόνο λίγες ώρες για να παρατηρηθεί η αύξηση της πυκνότητας. Ανάλογα με τον τύπο του πετρελαίου και την αποτελεσματικότητα της καύσης, η πυκνότητα και η πλευστότητα του υπολείμματος μπορεί να διαφέρει.

Μια μελέτη καθιέρωσε μια συσχέτιση μεταξύ της πυκνότητας του αρχικού πετρελαίου και της πλευστότητας του υπολείμματος. Σύμφωνα με αυτή, ένα αργό πετρέλαιο με πυκνότητα μεγαλύτερη από 0.864 g/cm³, θα έχει υπόλειμμα το οποίο θα βυθιστεί στη θάλασσα. Αυτή η μελέτη διεξήχθη σε εργαστηριακή κλίμακα και πρέπει να ληφθεί υπόψιν ότι στο περιβάλλον, η αποτελεσματικότητα της καύσης μπορεί να διαφέρει γιατί εξαρτάται από διάφορους παράγοντες όπως, η διάρκεια της καύσης, το πάχος του στρώματος, ο βαθμός γήρανσης, τα καιρικά φαινόμενα και άλλα. Έτσι τα αποτελέσματα αυτής της έρευνας δεν είναι τόσο αντιπροσωπευτικά και πρέπει να χρησιμοποιούνται με κάθε επιφύλαξη. Σε κάθε περίπτωση η καταβύθιση των υπολειμμάτων παρατηρείται μετά την ψύξη. Διάφορα μοντέλα ρυθμού ψύξης προβλέπουν ότι το υπόλειμμα θα φτάσει τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος σε λιγότερο από 5 λεπτά για ένα στρώμα πάχους 3 mm και 20-30 λεπτά για 7 mm (Fingas Merv, 2014).

2.6 Αέρια- Καπνός καύσης- SOOT

Ο σχηματισμός του καπνού είναι ένα θέμα που απασχολεί τους επιστήμονες για πολλά χρόνια. Ο σχηματισμός του καπνού είναι αποτέλεσμα διαφόρων διαδικασιών. Δύο από αυτές είναι η συσσωμάτωση μορίων με μεγαλύτερες ενώσεις και η μερική καύση του πετρελαίου (όχι πλήρης) που έχουν ως αποτέλεσμα την δημιουργία αυτού του soot. Ο καπνός αυτός περιέχει διάφορα αέρια και σωματίδια τα οποία μπορεί να έχουν πολύ τοξικές επιδράσεις όχι μόνο στον άνθρωπο αλλά και το οικοσύστημα. Τα αέρια αυτά λοιπόν είναι, το μονοξείδιο του άνθρακα (CO), το διοξείδιο του θείου (SO₂), το διοξείδιο του αζώτου (NO₂) καθώς επίσης και οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs) και οι πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs). Στην πορεία μέρος των ενώσεων αυτών είναι πιθανό να κατακρυσμυνιστεί μέσω της βροχής ή και να επιστρέψει λόγω του βάρους του στη θάλασσα επηρεάζοντας έτσι και το θαλάσσιο περιβάλλον.

2.7 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της μεθόδου.

ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ

- Γρήγορη απομάκρυνση μεγάλου όγκου πετρελαίου από την επιφάνεια της θάλασσας.
- Σημαντική μείωση του όγκου του πετρελαίου που πρέπει να απορριφθεί σε ειδικούς χώρους.
- Υψηλό ποσοστό απόδοσης.
- Απαίτηση ελάχιστου εξοπλισμού.
- Κάποιες φορές είναι η μοναδική τεχνική που μπορεί να εφαρμοστεί. (π.χ. πετρέλαιο πάνω σε πάγο)

ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ

- Παραγωγή μεγάλης ποσότητας καπνού και δημόσια ανησυχία για την τοξικότητα των προϊόντων της καύσης.
- Περιορισμένο χρονικό πλαίσιο στο οποίο το χυμένο πετρέλαιο μπορεί να αναφλαγεί.
- Το πετρέλαιο πρέπει να είναι μερικά χιλιοστά στο πάχος ώστε να μπορέσει να γίνει ανάφλεξη και για αυτό είναι απαραίτητη η συγκέντρωση του.
- Κίνδυνος εξάπλωσης της φωτιάς σε άλλα εύφλεκτα υλικά.
- Το υπόλειμμα πρέπει να συλλεχθεί και να απορροφθεί σε ειδικό χώρο (Fingas, Merv 2014).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Το πείραμα

3.1 Το πείραμα BURN IMPACT.

Τον Μάιο του 2018 σχεδιάστηκε και εκτέλεστηκε στο Ηράκλειο της Κρήτης και συγκεκριμένα στο Ελληνικό Κέντρο Θαλάσσιων Ερευνών (ΕΛ.ΚΕ.Θ.Ε.) ένα πείραμα μεγάλης κλίμακας (πείραμα μεσόκοσμων), που στόχο είχε τη μελέτη επίπτωσης της επί τόπου καύσης πετρελαίου στη θάλασσα και είχε την κωδική ονομασία BURN IMPACT . Στο εγχείρημα αυτο συμμετείχαν πέντε ομάδες από διαφορετικά πανεπιστήμια- πολυτεχνεία και ερευνητικά ιδρύματα από την Ευρώπη.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί ένας από τους τρόπους αντιμετώπισης ενός περελαϊκού ρύπου είναι η επί τόπου καύση του. Η επί τόπου καύση πετρελαίου έχει δύο πολύ τοξικά παράγωγα, αυτά είναι το υπόλειμμα του καμένου πετρελαίου και η αιθάλη-καπνός που παράγεται κατά την διαδικασία αυτή. Η δυνητική τους επίπτωση στο περιβάλλον καθώς και η συμπεριφορά αυτών δεν έχει προσδιοριστεί. Για το λόγο αυτό σχεδιάστηκε αυτό πείραμα μεγάλης κλίμακας, το οποίο προσομοίωσε πραγματικές συνθήκες καύσης μέσα σε δεξαμενή θαλασσινού νερού. Σκοπός του πειράματος είναι ο προσδιορισμός της γενικής επίπτωσης της επιτόπιας καύσης στο οικοσύστημα της θάλασσας, με στόχο να προσδιοριστεί αν είναι μια ασφαλής μέθοδος αντιμετώπισης πετρελαιοκηλίδων σε βαθιά νερά.

Πιο συγκεκριμένα στόχος είναι ο χαρακτηρισμός της σύνθεσης του υπολείμματος της καύσης αλλά και των αερίων της καύσης που κατακρυσμνίζονται, ο ρυθμός βιοαποδόμησης των υδρογονανθράκων και των PAHs που τα σχηματίζουν καθώς επίσης και η επίπτωση αυτών στο οικοσύστημα και τους οργανισμούς της θάλασσας αλλά και η βιοσυσσώρευση μέσω της τροφικής αλυσίδας.

Η ομάδα εκτέλεσης του πειράματος.

Στο πείραμα αυτό συμμετείχαν ομάδες από τρία πανεπιστήμια/πολυτεχνεία και δύο ερευνητικά κέντρα. Κάθε ομάδα είχε επικεντρωθεί σε διαφορετικό κομμάτι του πειράματος. Οι ομάδες αυτές λοιπόν ήταν από το Πολυτεχνείο Κρήτης (TUC), το ΕΛ.ΚΕ.Θ.Ε, το Πολυτεχνείο της Δανίας (DTU), το Πανεπιστήμιο της Μπολόνια (UNIBO) και το Βιολογικό κέντρο της Τσεχίας (CAS).

Παρακάτω παρουσιάζονται αναλυτικότερα τα ερευνητικά αντικείμενα των ομάδων.

- Πολυτεχνείο Κρήτης / ΕΛ.ΚΕ.Θ.Ε . Το πολυτεχνείο Κρήτης επικεντρώθηκε στη μελέτη της σύστασης του υπολείμματος της καύσης, τον προσδιορισμό των οικογενειών και των συγκεντρώσεων των υδρογονανθράκων που εμφανίζονται στη στήλη του νερού καθώς και του ρυθμού βιοαποδόμησης τους.
- Πολυτεχνείο Δανίας . Αντικείμενο μελέτης του Πολυτεχνείου της Δανίας ήταν ο προσδιορισμός της επίπτωσης στις διάφορες ομάδες πλαγκτόν

- Πανεπιστήμιο της Μπολόνια / ΕΛ.ΚΕ.Θ.Ε. Στόχος του πανεπιστημίου της Μπολόνια και του ΕΛΚΕΘΕ ήταν να μελετηθεί η επίπτωση κοινότητες των βακτηρίων. Μια δεύτερη ομάδα από τη μπολόνια μελέτησε την επίδραση που έχει η επιτόπια καύση σε μικρούς θαλάσσιους οργανισμούς όπως τα μύδια.

Η υλοποίηση του πειράματος έγινε μέσα σε μεσόκοσμους. Ο μεσόκοσμος ορίζεται ως ένα πειραματικό σύστημα (συνήθως σε εξωτερικό χώρο) στο οποίο εξετάζεται μια κατάσταση του φυσικού περιβάλλοντος υπό ελεγχόμενες συνθήκες. Οι μεσόκοσμοι τείνουν να είναι από μικρού έως μεσαίου μεγέθους. Στη συγκεκριμένη περίπτωση εξετάζεται ένας υδρόβιος μεσόκοσμος ο οποίος έχει χωρητικότητα 10,000 L. Συνήθως ο όγκος των μεσόκοσμων αυτών κυμαίνεται από 1 έως 10,000 L.

3.2 Στήσιμο πειράματος.

Για την διεξαγωγή του πειράματος σχεδιάστηκε μια κατασκευή η οποία θα βοηθούσε στη συλλογή του καπνού της καύσης από τον ένα μεσόκοσμο(2) και την κατακρύμνιση του σε ένα δεύτερο(3). Η κατασκευή αυτή διαθέτει μια καμινάδα μέσα από την οποία περνάει ο καπνός της καύσης. Στην κορυφή είναι τοποθετημένα κάποια μπεκ τα οποία ψεκαζαν συνεχώς νερό δημιουργώντας έτσι συνθήκες τεχνητής βροχής με σκοπό την κατακρύμνιση του καπνού και της υπτάμενης τέφρας.



Εικόνα3.1: Πειραματική διάταξη.

Στο πείραμα χρησιμοποιήθηκαν 3 διαφορετικοί μεσόκοσμοι.

1. Non-contaminated control-mesocosms
2. In situ burning mesocosms, όπου πραγματοποιήθηκε η καύση του πετρελαίου με σκοπό να γίνει αξιολόγηση της δυνητικής επίπτωσης των κατάλοιπων της καύσης στο οικοσύστημα. (κοντά στο καύσιμο)
3. Soot mesocosms, ο καπνός και η στάχτη από την καύση ταξιδεύουν μέσω της ατμόσφαιρας και είναι δυνατό να κατακρίνιστούν μέσω της βροχής στην θάλασσα (εναπόθεση καπνού στην θάλασσα). Έτσι γίνεται και μελέτη της επίπτωσης των τοξικών παραγώγων στο οικοσύστημα σε μεγαλύτερες αποστάσεις.

Αναλυτικότερα όπως φαίνεται και στην εικόνα η καύση του πετρελαίου έγινε στον μεσόκοσμο 2 και η κατακρύμνιση του καπνού στο μεσόκοσμο 3. Η διαδικασία αυτή επαναλήφθηκε τρεις φορές μεταφέροντας κάθε φορά την κατασκευή στο αντίστοιχο ζεύγος μεσόκοσμων.

Απαραίτητη ήταν και η ύπαρξη μεσόκοσμων οι οποίοι θα χρησίμευαν ως CONTROL (μεσόκοσμος 1), δηλαδή αυτοί στους οποίους θα υπήρχε καθαρό θαλασσινό νερό, χωρίς πετρέλαιο, ώστε να είναι δυνατή η σύγκριση και ο έλεγχος των δειγμάτων ως προς τις συγκεντρώσεις υδρογονανθράκων.

Οι μεσόκοσμοι που χρησιμοποιήθηκαν αποτελούνταν από το στεφάνι μεταλικής κατασκευής και την πλαστική σακούλα (πολυαιθυλενίου). Οι μεσόκοσμοι αυτοί όπως φαίνεται και στην εικόνα 3.1 ήταν τοποθετημένοι μέσα σε δεξαμενή θαλασσινού νερού. Σημαντικό είναι να αναφερθεί ότι το νερό της δεξαμενής δεν ήταν ίδιο με το αυτό των μεσόκοσμων. Στην πρώτη περίπτωση το νερό έρχεται από τη θάλασσα από ένα σταθερό σύστημα σωληνώσεων, ενώ στη δεύτερη περίπτωση το νερό μεταφέρθηκε με τη βοήθεια πολύ σχολαστικά καθαρισμένων αντλιών, αγωγών και δεξαμενών και η συλλογή του νερού έγινε από απόσταση 200m από τη στεριά.

Για την πραγματοποίηση της καύσης σχεδιάστηκε και κατασκευάστηκε ένα διπλό στεφάνι από ανοξείδωτο μέταλλο με σκοπό τη συγκράτηση του πετρελαίου σε συγκεκριμένη διάμετρο ώστε να εξασφαλιστεί και το απαραίτητο πάχος φίλμ για να είναι δυνατή η καύση του.



Εικόνα 3.2: Στεφάνι συγκράτησης πετρελαίου.

Η προσθήκη του 2L αργού πετρελαίου έγινε στο εσωτερικό στεφάνι το οποίο είχε διάμετρο 35 cm, δημιουργώντας έτσι ένα φίλμ πάχους περίπου 2cm.

Η τοποθέτηση του εξωτερικού στεφανιού έγινε για τον έλεγχο μετάδοσης της θερμότητας αλλά και για τον έλεγχο εξάπλωσης των σταγονιδίων πετρελαίου που 'πετάγονται' στο τελευταίο στάδιο της καύσης λόγω του βρασμού του νερού.

*Στους μικρότερους μεσόκοσμους που φαίνονται στην εικόνα 3.1 έγινε μελέτη της επίπτωσης σε μύδια. Χρησιμοποιήθηκε η ίδια πειραματική διαταξη με τη διαφορά ότι κατασκευάστηκαν μικρότερα στεφάνια συγκράτησης του πετρελαίου, διαμέτρου 25 cm.



Εικόνα3.3: Φλόγα καύσης.

Η θερμοκρασία της φλόγας σύμφωνα με μέτρηση που πραγματοποιήθηκε ξεπέρασε τους 650 °C.



Εικόνα3.4: Υπόλειμμα καύσης.

Η καύση του πετρελαίου είχε διάρκεια από 7-10 λεπτά και σταματούσε λόγω της ελάτωσης του πάχους φίλμ. Η εικόνα του υπολλείματος της καύσης φαίνεται άριστερά.



Εικόνα3.5:Κατακρυμνισμένη αιθάλη από την καύση.

Μετά απ' το τέλος της καύσης η εικόνα του κατακρυμνισμένου καπνού είναι αυτή που φαίνεται στην εικόνα.

Διάρκεια πειράματος και Ρυθμός δειγματοληψίας.

Το πείραμα διήρκησε 26 μέρες. Πρώτη μέρα του πειράματος θεωρείται εκείνη στην οποία πραγματοποιήθηκε η καύση. Η δειγματοληψίες πραγματοποιήθηκαν σε βάθος 1m από την επιφάνεια και με την εξής συχνότητα:

Το πρώτο δείγμα από τους μεσόκοσμους πάρθηκε πριν την έναρξη του και το δεύτερο αμέσως μετά την ολοκλήρωση της καύσης. Οι υπόλοιπες δειγματοληψίες έγιναν μετά από 1, 3, 6, 9, 14, 19, 22 και 26 μέρες.



Εικόνα 3.6: Διαδικασία δειγματοληψίας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: Εργαστηριακή Ανάλυση

4.1 Εκχύλιση-Liquid to liquid extraction



Εικόνα4.1: Προσθήκη C₆ σε δείγμα.

Τα δείγματα που πάρθηκαν κατά τις δειγματοληψίες ήταν 2,5 L κάθε φορά, σε καθαρά γυάλινα μπουκάλια (διαλυτών). Αμέσως μετά απο τη δειγματοληψία γινόταν προσθήκη 50ml οργανικού διαλύτη εξανίου (C₆) και το δείγμα έπρεπε να ανακινηθεί καλά ώστε να περάσουν τα πετρελαϊκά συστατικά στην οργανική φάση του διαλύτη.

Εργαστηριακός εξοπλισμός-Υλικά

1. Χοάνη εκχύλισης των 100mL
2. Σφαιρικές φιάλες των 50mL
3. Σιφώνια πλήρωσης
4. Ηλεκτρονική πιπέτα
5. Σύριγγες(για την τοποθέτηση αλατιού και υαλοβάμβακα)
6. Θεικό νάτριο (Sodium sulfate) ενεργοποιημένο στους 400 °C
7. Υαλοβάμβακας
8. Rotary evaporator (Περιστρεφικός εξατμιστήρας)
9. Agilent Vials (GCMS) των 2mL
10. Agilent Inserts (GCMS) των 100μL

Το πετρέλαιο το οποίο χρησιμοποιήθηκε ήταν Iranian Heavy Crude Oil, του οποίου τα χαρακτηριστικά παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

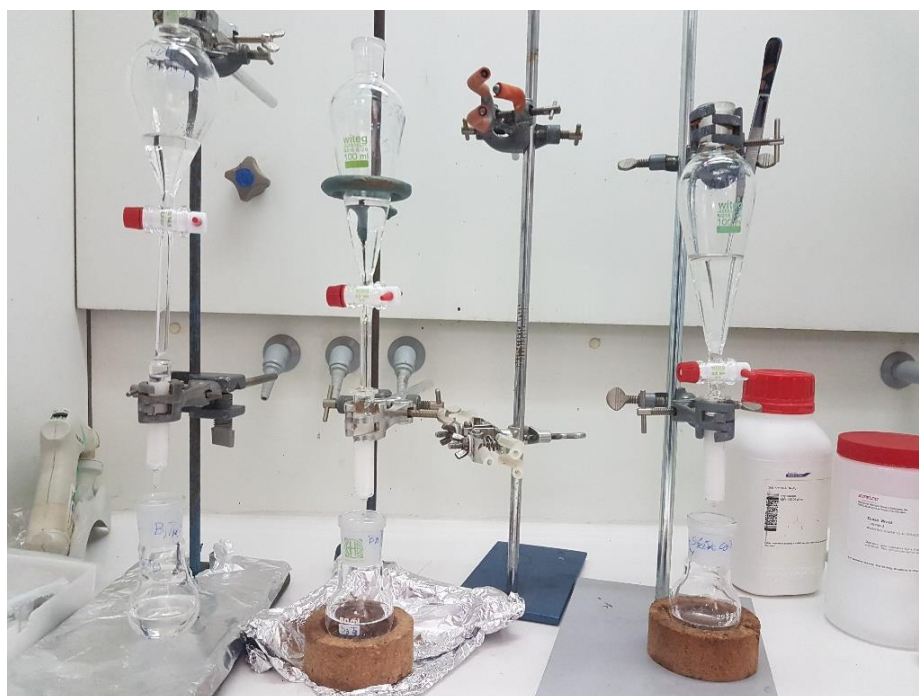
CHARACTERISTICS	UNITS	RESULT	TEST METHOD
Specific Gravity @ 15.56 /15.56 °C	---	0.8785	ASTM D5002
API Gravity	°API	29.6	ASTM D5002
Sulfur Content (Total)	wt.%	2.24	ASTM D4294
H ₂ S Content	ppm	153	IP 570
Mercaptan Content	ppm	90	UOP 163
Nitrogen Content (Total)	wt.%	0.20	ASTM D 5762
Water & Sediment	vol.%	< 0.05	ASTM D4007
Water Content	vol.%	< 0.025	ASTM D4006
Salt Content	PTB	13	ASTM D3230
Kinematic Viscosity @ 10 °C	mm ² /s	30.53	ASTM D445
Kinematic Viscosity @ 20 °C	mm ² /s	19.42	
Kinematic Viscosity @ 40 °C	mm ² /s	10.070	
Pour Point (Upper)	°C	-18	ASTM D5853
Reid Vapor Pressure	psi	7.70	ASTM D323
Asphaltene Content	wt.%	3.6	IP 143
Wax Content	wt.%	5.4	BP 237
Drop Melting Point of Wax	°C	55	IP 133
Conradson Carbon Residue	wt.%	6.93	ASTM D189
Total Acid Number	mg KOH/g	0.15	UOP 565
Nickel Content	mg/kg	18	ASTM D5863
Vanadium Content	mg/kg	61	
Iron Content	mg/kg	1	
Lead Content	mg/kg	<1	
Sodium Content	mg/kg	20	
Zinc Content	mg/kg	<1	
Copper Content	mg/kg	<1	

Πίνακας 4.1: Χαρακτηριστικά Iranian Cude Oil.

Μέθοδος

Είναι γνωστό ότι το εξάνιο έχει μικρότερη πυκνότητα (655 kg/m^3) από το θαλασσινό νερό (1025 kg/m^3) οπότε διαχωρίζεται στην επιφάνεια.

1. Λόγω της μεγάλης διαμέτρου των μπουκαλιών που περιείχαν τα δείγματα και της σχετικά μικρής ποσότητας διαλύτη, το φιλμ το οποίο σχηματιζόταν ήταν αρκετά λεπτό ώστε να μπορέσει να συλεχθεί. Για το λόγο αυτό αποφασίστηκε η προσθήκη milli Q water (υπερκάθαρου νερού) ώστε να “ανέβει” ο διαλύτης σε σημείο που στενεύει η διατομή του μπουκαλιού, σχηματίζοντας έτσι ένα πιο παχύ φιλμ που μπορεί εύκολα να συλεχθεί μέσω ενός σιφωνιού και της ηλεκτρονικής πιπέτας.
2. Στη συνέχεια το διάλυμα μεταφέρεται μέσα στη χοάνη εκχύλισης. Κάτω από την έξοδο της χοάνης και με τη βοήθεια μιας σύριγγας δημιουργείται μια στήλη με το ενεργοποιημένοθειικό νάτριο (sodium sulfate), στην βάση της οποίας έχει τοποθετηθεί υαλοβάμβακας για τη συγκράτηση του. Πριν ξεκινήσει η διαδικασία γίνεται πλύση της στήλης με λίγο εξάνιο.
3. Για να ξεκινήσει η διαδικασία τοποθετείται μία σφαιρική φιάλη στη βάση της διάταξης και ανοίγεται η στρόφιγγα της χοάνης προσέχοντας να είναι πολύ αργή ροή έτσι ώστε να περνάει το δείγμα από τη στήλη του θειικού νατρίου (χωρίς να υπερχειλίζει) και να καταλήγει στη σφαιρική φιάλη.
4. Όταν ολοκληρωθεί η διαδικασία αυτή ξεπλένεται (κυκλικά) 5 φορές με μικρή ποσότητα εξανίου η χοάνη για την περίπτωση που έχουν μείνει υπολείμματα, προσέχοντας πάλι να καταλήξει στην σφαιρική φιάλη. Έπειτα γίνονται πλύσεις και στη σύριγγα για τον ίδιο λόγο.



Εικόνα 4.2: Διάταξη εκχύλισης.

5. Στη φάση αυτή όλο το δείγμα βρίσκεται στη σφαιρική φιάλη και πρέπει να τοποθετηθεί στο περιστροφικό εξατμιστήρα με σκοπό την εξάτμιση και απομάκρυνση του εξανίου.
6. Στη συνέχεια της διαδικασίας εισάγονται τα inserts των 100 μL μέσα στα vials των 2mL και τα τοποθετούνται σε θερμαινόμενη βάση στους 50°C. Στην είσοδο των inserts τοποθετούνται κάποια ακροφύσια τα οποία είναι συνδεδεμένα με μπουκάλια αζώτου. Σκοπός της διάταξης αυτής είναι η συμπύκνωση του δείγματος για να οδηγηθεί στο GCMS. Η χρήση του αζώτου γίνεται για την επιτάχυνση της διαδικασίας.
7. Οι σφαιρικές φιάλες πλένονται με μικρές ποσότητες εξανίου (κυκλικά) με τη χρήση μιας πιπέτας ώστε να συλεχθούν από το διαλύτη τα πετρελαϊκά ίχνη και με προσοχή προστίθεται σε μικρές ποσότητες το εξάνιο στα inserts μέχρι να χωρέσει όλη η ποσότητα. Η διαδικασία αυτή πρέπει να επαναληφθεί για 5 πλύσεις της κάθε σφαιρικής φιάλης μέχρι την τελική συμπύκνωση του δείγματος στα 100 μL .



Εικόνα4.3: Συμπύκνωση δειγμάτων σε θερμόλουτρο.

4.2 GCMS

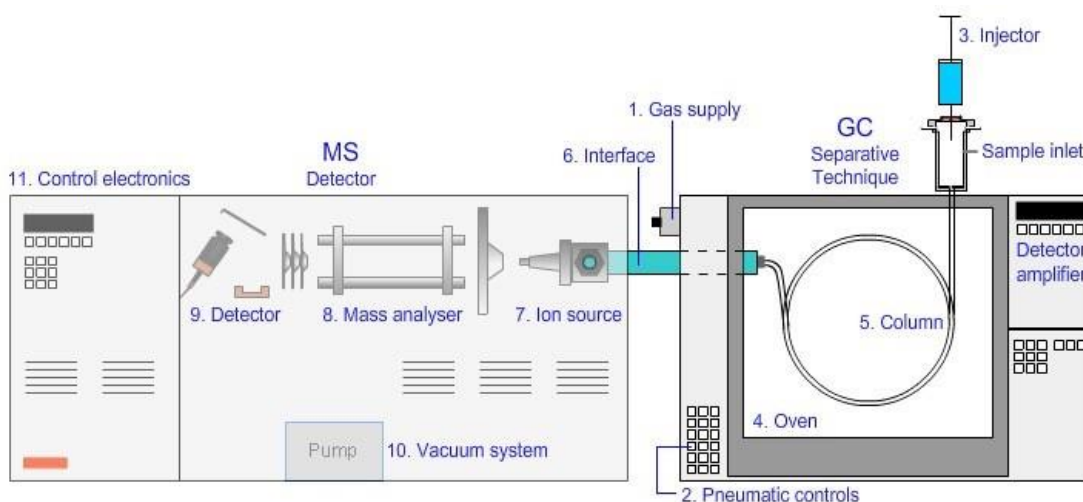
Αέριος Χρωματογράφος -Φασματοσκοπία Μάζας.

(Gas Chromatography -Mass Spectrometry)

Αέριος χρωματογράφος (G.C.)

Αρχικά το φέρον αέριο (συνήθως N_2 , He , H_2 , Ar) οδηγείται από τη φιάλη στη στήλη μέσω κάποιων ρυθμιστών παροχής. Το δείγμα εισάγεται με τη χρήση μικροσύριγγας στη βαλβίδα εισαγωγής του δείγματος που βρίσκεται στην κορυφή της στήλης. Τα συστατικά του δείγματος συμπαρασύρονται από το φέρον αέριο κατά μήκος της στήλης και διαχωρίζονται. Στη συνέχεια ανιχνεύονται από τον ανιχνευτή τα κλάσματα και τα σήματα ανίχνευσης καταγράφονται στο καταγραφικό. Σε ορισμένες περιπτώσεις, στη συνέχεια υπάρχει μία διάταξη στην οποία συλλέγονται όλα τα κλάσματα και ένα ροόμετρο για τον έλεγχο της ταχύτητας ροής του φέροντος αερίου. Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι ως φέρον αέριο μπορεί να χρησιμοποιηθεί κάθε αέριο σε υπερκάθαρη κατάσταση, αδρανές και απαλλαγμένο από προσμίξεις, το οποίο όμως μπορεί να διαφοροποιηθεί στον ανιχνευτή από τα

διάφορα συστατικά του μίγματος. Το κυριότερο κομμάτι του χρωματογράφου είναι η στήλη. Τα είδη των στηλών είναι δύο, οι πληρωμένες και οι τριχοειδείς στήλες. Η στήλη αποτελείται από έναν επιμήκη σωλήνα κατασκευασμένο από ανοξείδωτο χάλυβα, χαλκό, αργίλιο, ύαλο ή πλαστικό, μήκους 1-2m για τις πληρωμένες στήλες και μέχρις αρκετών δεκαδικών μέτρων για τις τριχοειδεί. Συνήθως είναι τοποθετημένη με τη μορφή σπειράματος ή U, ώστε να καταλαμβάνει μικρότερο χώρο. Η εσωτερική διάμετρος είναι της τάξεως των μm στις αναλυτικές στήλες και πολλών δεκλαδων cm στις παρασκευαστικές. Το δείγμα, όγκου 1μL, εισάγεται στο ρεύμα του φέροντος αερίου στην αρχή της στήλης με μία μικροσύριγγα, διαμέσου μιας ελαστικής πλακέτας ή διαφράγματος (septum). Η ταχύτητα και η ικανότητα του διαχωρισμού εξαρτώνται από τη θερμοκρασία. Για το λόγο αυτό η στήλη είναι τοποθετημένη σε φούρνο αυστηρώς ελεγχόμενης θερμοκρασίας. Ο διαχωρισμός επιτυγχάνεται λόγω των διαφόρων δυνάμεων συγκράτησης και έκλυσης ανάμεσα στα συστατικά του μίγματος, του υλικού πλήρωσης της στήλης και της ροής του φέροντος αερίου.



Εικόνα4.4: Αέριος χρωματογράφος με φασματοφωτομετρία μάζας (GCMS).

Φασματοφωτομετρία μάζας (M.S.)

Η αρχή λειτουργίας της φασματοφωτομετρίας μαζών βασίζεται στη δημιουργία ιόντων (κυρίως θετικών) μίας ένωσης, το διαχωρισμό τους με βάση το λόγο της μάζας προς το φορτίο (m/z) και την καταγραφή τους. Έτσι προσδιορίζεται το μοριακό βάρος (MB) της κάθε ένωσης και ο τρόπος σύνδεσης των διαφόρων ομάδων μεταξύ τους.

Τα φασματοφωτόμετρα μαζών αποτελούνται από:

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

Ο χώρος στον οποίο δημιουργούνται και επιταχύνονται τα ιόντα διατηρείται σε κατάσταση υψηλού κενού. Ο λόγος είναι ότι στις συνθήκες αυτές δημιουργούνται σε χαμηλές θερμοκρασίες θέρμανσης ατμοί της προς προσδιορισμό ουσίας χωρίς τη διάσπαση της, που οδηγούνται στο θάλαμο ιοντισμού. Στο χώρο αυτό επίσης απομακρύνονται τα μόρια της ουσίας 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 το τέλος του σωλήνα ένα μέρος από τα ιόντα που δεν εστιάζονται στο κέντρο των διαφραγμάτων απορρίπτεται.

Ο βομβαρδισμός των αέριων μορίων της ένωσης με δέσμη ηλεκτρονίων είναι ο συνηθέστερος τρόπος ιοντισμού. Κατά τον ιοντισμό της ένωσης με ηλεκτρόνια, ο οποίος επιτυγχάνεται με βομβαρδισμό μορίων αυτής με δέσμη ηλεκτρονίων μεγάλης ενέργειας (συνήθως 70 eV), δημιουργείται με απώλεια ενός ηλεκτρονίου από μέρους της ένωσης μια κατιοντική ρίζα, που αντιστοιχεί στο μοριακό ιόν. Οι κατιοντικές ρίζες επιταχύνονται αρχικά με ηλεκτρικό πεδίο και στη συνέχεια κινούνται μέσα στο μαγνητικό, έτσι εκτρέπονται και διαχωρίζονται με βάση το λόγο μάζας φορτίου (m/z). Υπάρχουν και άλλοι τρόποι σχηματισμού ιόντων, όπως: ο χημικός ιοντισμός (CI), ο βομβαρδισμός με γρήγορα ουδέτερα άτομα Xe ή Ar ή ιόντα Cs (FIB) και η εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου (FI). Οι συνηθέστεροι αναλυτές είναι: αναλυτής τομέα, παγίδα ιόντων, τετραπολικός αναλυτής και 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 φασματοφωτόμετρο μάζας. Το γεγονός ότι το όριο ανίχνευσης είναι χαμηλότερο, αποτελεί πλεονέκτημα για τη SIM, αφού το όργανο αναζητά μόνο σε ένα μικρό αριθμό στοιχείων (3 θραύσματα) κατά τη διάρκεια της σάρωσης. Περισσότερες σαρώσεις μπορούν να λάβουν χώρα κάθε δυτερόλεπτο. Είναι σημαντικό να επιβεβαιωθεί ότι οι αναλογίες ιόντων των διαφόρων θραυσμάτων είναι συγκεκριμένες με ένα γνωστό πρότυπο αναφοράς.

Για την ανάλυση χρειάζονται.

- Τυφλό δείγμα με εξάνιο C_6
- Internal Standard 200ppm (εσωτερικό πρότυπο: διάλυμα 4 δευτεριωμένων ενώσεων (d_8 naphthalene, d_{10} -anthracene, d_{12} -chrysene και d_{12} -perylene), όπου η καθεμία ποσοτικοποιεί διαφορετική ομάδα υδρογονανθράκων)
- Αρχικά θερμαίνεται το Internal Standard και έπειτα εισάγεται ποσότητα τέτοια ώστε στο δείγμα να είναι 200 ppb εσωτερικού προτύπου.
- Αφού έχει επιλεγθεί η κατάλληλη μέθοδος ανάλυσης στο όργανο, τοποθετούνται σε συγκεκριμένες θέσεις το τυφλό δείγμα, το χλωροφόρμιο και το C_6 supra soln (θέσεις 1, A, B αντίστοιχα).
- Το όργανο αφού αρχικά ξεπλύνει τη σύριγγα του (πρώτα με χλωροφόρμιο και έπειτα με C_6), ξεκινάει την διαδικασία ανάλυσης των δειγμάτων, γνωρίζοντας σε ποια θέση του αυτο

sampler είναι τοποθετημένο το καθένα, αφού αυτό έχει προσδιοριστεί από το χρήστη, στην καρτέλα sequence του λογισμικού του οργάνου στον Η/Υ.



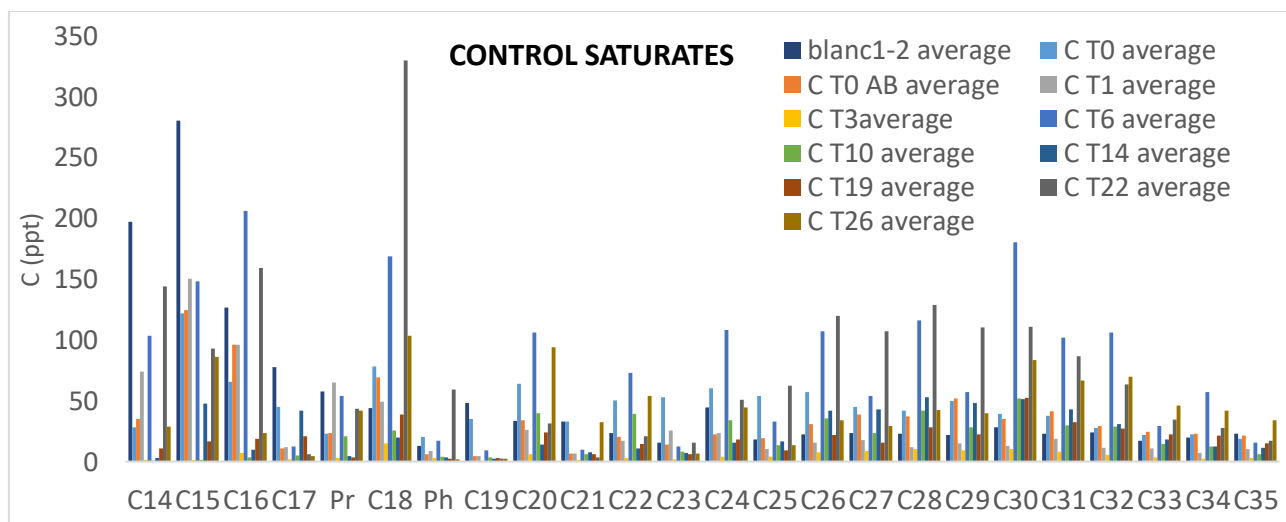
Εικόνα 4.5: GC/MS 7890A της Agilent Technologies (αέρια χρωματογραφία-φασματομετρία μάζας).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: Αποτελέσματα.

Με το πέρας της ανάλυσης των δειγμάτων με το GCMS, πραγματοποιήθηκε επεξεργασία των αποτελεσμάτων με λογιστικό φύλλο Excel για την δημιουργία συνδυαστικών διαγραμμάτων συγκεντρώσεων των διαφόρων ομάδων υδρογονανθράκων, έτσι ώστε να είναι πρακτικότερη η σύγκριση των τιμών αυτών μεταξύ των δειγμάτων. Οι κύριες κατηγορίες υδρογονανθράκων που εντοπίστηκαν είναι οι κορεσμένοι και οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες, των οποίων οι συγκεντρώσεις παρουσιάζονται σε διαφορετικά διαγράμματα.

Μεσόκοσμοι CONTROL:

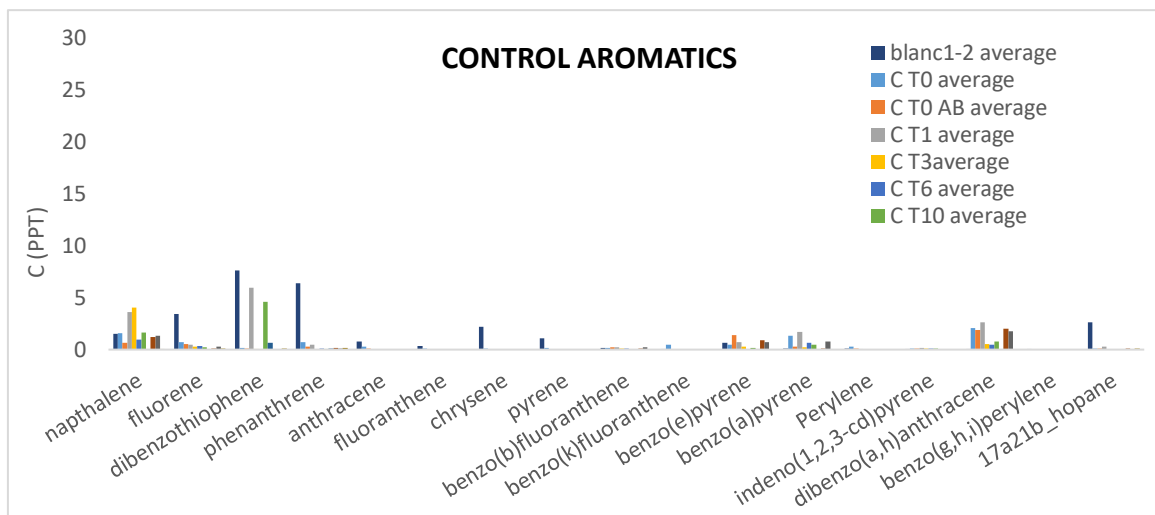
Αρχικά παρουσιάζονται τα διαγράμματα συγκεντρώσεων για τους CONTROL μεσόκοσμους, δηλαδή αυτών που περιείχαν το ίδιο νερό με τους υπόλοιπους, αλλά δεν πραγματοποιήθηκε καύση έτσι ώστε να υπάρχει δυνατότητα σύγκρισης. Σημαντικό είναι να αναφερθεί ότι οι τιμές προκύπτουν από το μέσο όρο των συγκεντρώσεων των τριών αυτών μεσόκοσμων.



Διάγραμμα 5.1: Συγκεντρώσεις κορεσμένων υδρογονανθράκων στους CONTROL μεσόκοσμους και στο BLANC.

Το BLANC αντιστοιχεί σε δείγμα που πάρθηκε κατευθείαν από τη θάλασσα και δεν εισήχθη σε μεσόκοσμο. Σκοπός της μέτρησης αυτής ήταν η σύγκριση των συγκεντρώσεων υδρογονανθράκων του νερού αυτού με του CONTROL, για τον έλεγχο τυχόν αύξησης των συγκεντρώσεων αυτών μετά την εισαγωγή του νερού στους μεσόκοσμους, λόγω πιθανών προσμίξεων.

Στο νερό που αντλήθηκε για τους σκοπούς του πειράματος ανοικτά της παραλίας του Ηρακλείου, βρέθηκαν συγκεντρώσεις υδρογονανθράκων των οποίων η τιμή δε φάνηκε να διαφοροποιείται σημαντικά μετά την εισαγωγή του νερού αυτού στους μεσόκοσμους. Τα επίπεδα των συγκεντρώσεων βρίσκονται αρκετά χαμηλά και όπως φαίνεται στο διάγραμμα 5.1, η πλειοψηφία των ενώσεων κυμαίνεται σε τιμές συγκεντρώσεων μικρότερες των 100 ppt ενώ αρκετές δεν ξεπερνούν τα 50 ppt. Εξαιρέση αποτελούν οι C16, C18 και C30 που είναι της τάξης των 200-300 ppt σε συγκεκριμένες χρονικές στιγμές.



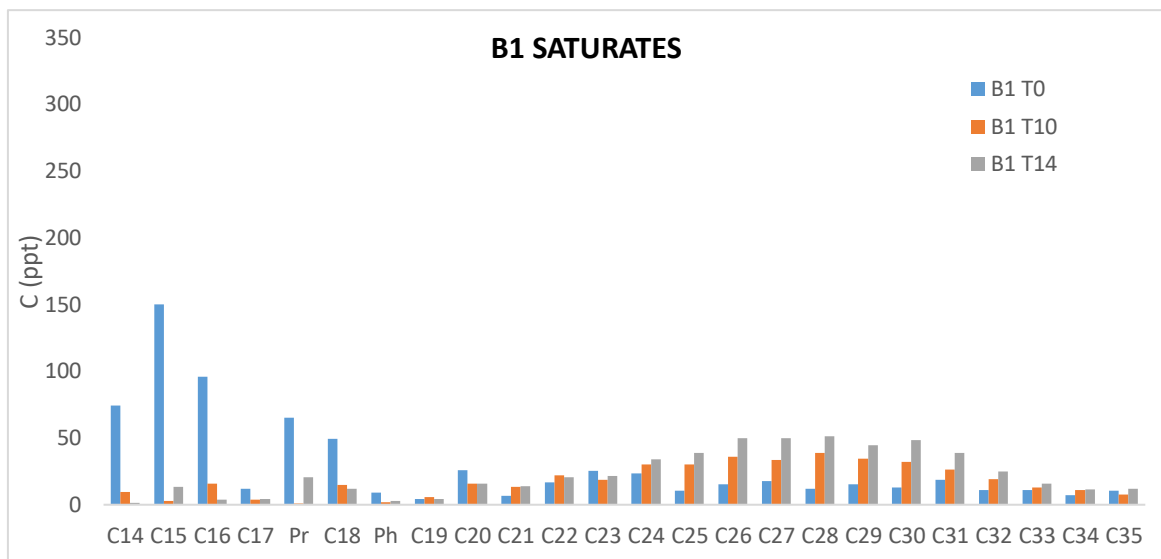
Διάγραμμα 5.2: Συγκεντρώσεις αρωματικών υδρογονανθράκων στους CONTROL μεσοκόσμους και στο BLANC.

Στην περίπτωση των αρωματικών υδρογονανθράκων παρατηρείται από το Διάγραμμα 5.2 ότι οι συγκεντρώσεις τους δεν ξεπερνούν στην πλειοψηφία τους τα 3 ppt ενώ αρκετοί παρουσιάζουν συγκεντρώσεις μικρότερες του 1 ppt.

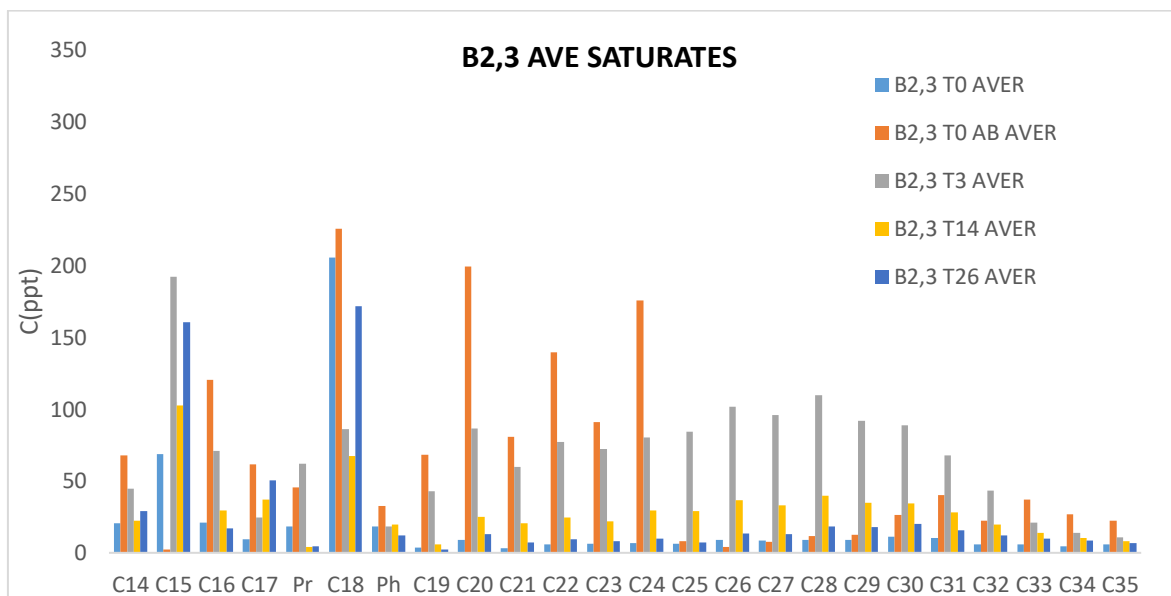
Μεσόκοσμοι BURN:

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα διαγράμματα για τους μεσόκοσμους BURN χωρισμένα και αυτά σε διαγράμματα συγκεντρώσεων κορεσμένων και αρωματικών υδρογονανθράκων. Σημαντικό είναι να αναφερθεί ότι κατά την εκτέλεση της καύσης πετρελαίου στο μεσόκοσμο B1, λόγω της ύπαρξης ανέμων, η διαδικασία διακόπηκε χωρίς να καεί η απαραίτητη ποσότητα. Στη συνέχεια η ένταση του αέρα μειώθηκε σημαντικά όποτε δεν αποτέλεσαι ανασταλτικό παράγοντα για τις επόμενες δύο καύσεις οι οποίες κρίθηκαν αποτελεσματικές. Για το λόγο αυτό η μελέτη συγκεντρώσεων στην πρώτη περίπτωση παρουσιάζεται σε διαφορετικό διάγραμμα, ενώ για τις επόμενες δύο υπολογίστηκε η μέση τιμή, αφού οι τιμές που προέκυψαν ήταν παραπλήσιες.

Στην περίπτωση των μεσόκοσμων B1 οι συγκεντρώσεις των κορεσμένων υδρογονανθράκων που μετρήθηκαν στα δείγματα παρουσίαζαν πολύ υψηλές τιμές συγκεντρώσεων (μη φυσιολογικές), γεγονός που είναι πιθανό να οφείλεται σε προσμίξεις που δημιουργήθηκαν μέσα σε αυτόν η κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας. Για το λόγο αυτό στο διάγραμμα 5.3 παρουσιάζονται μόνο οι χρονικές στιγμές T0, T10 και T14, οι οποίες φαίνεται ότι κυμαίνονται εντός φυσιολογικών ορίων.



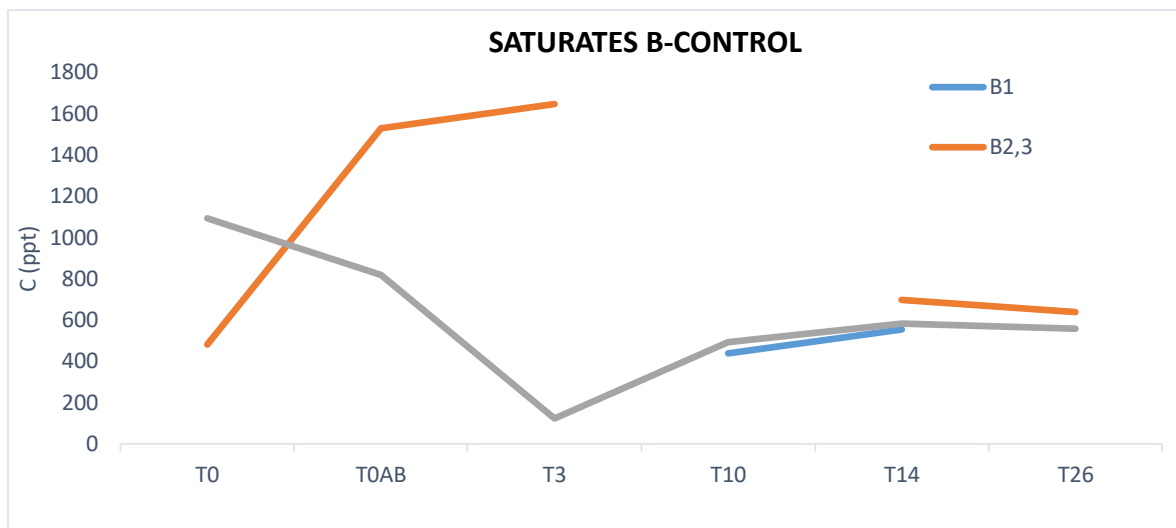
Διάγραμμα 5.3: Συγκεντρώσεις κορεσμένων υδρογονανθράκων στο μεσόκοσμο B1.



Διάγραμμα 5.4: Συγκεντρώσεις κορεσμένων υδρογονανθράκων στους μεσόκοσμους 2 και 3.

Στο διάγραμμα 5.4 φαίνεται ότι οι συγκεντρώσεις αρχικά παρουσιάζουν μια αύξηση της τάξης των 50-100 ppt έως την δειγματοληψία T3, ενώ στη συνέχεια οι τιμές παρουσιάζουν σημαντική μείωση. Όπως φαίνεται οι μέγιστες τιμές των συγκεντρώσεων δεν ξεπερνούν τα 200 ppt. Η μέγιστη συγκέντρωση των C1-C24 παρατηρείται αμέσως μετά την καύση, ενώ των C1-C32 την τρίτη μέρα.

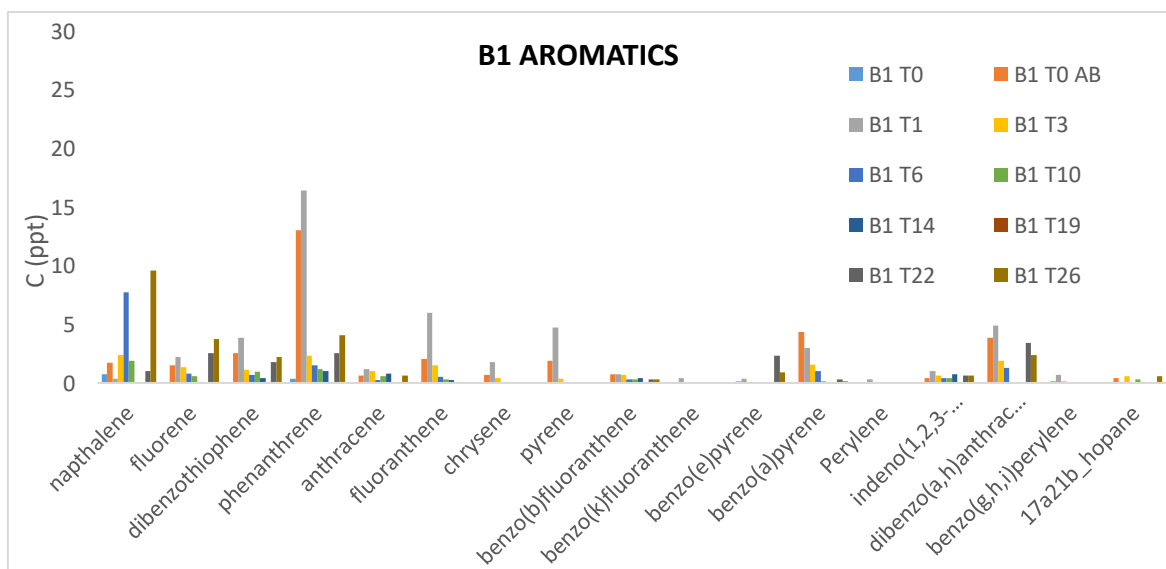
Στη συνέχεια παρουσιάζεται ένα συγκριτικό διάγραμμα μεταξύ των συγκεντρώσεων των κορεσμένων υδρογονανθράκων, των μεσόκοσμων BURN και του CONTROL.



Διάγραμμα 5.5: Αθροιστικές καμπύλες συγκεντρώσεων κορεσμένων υδρογονανθράκων.

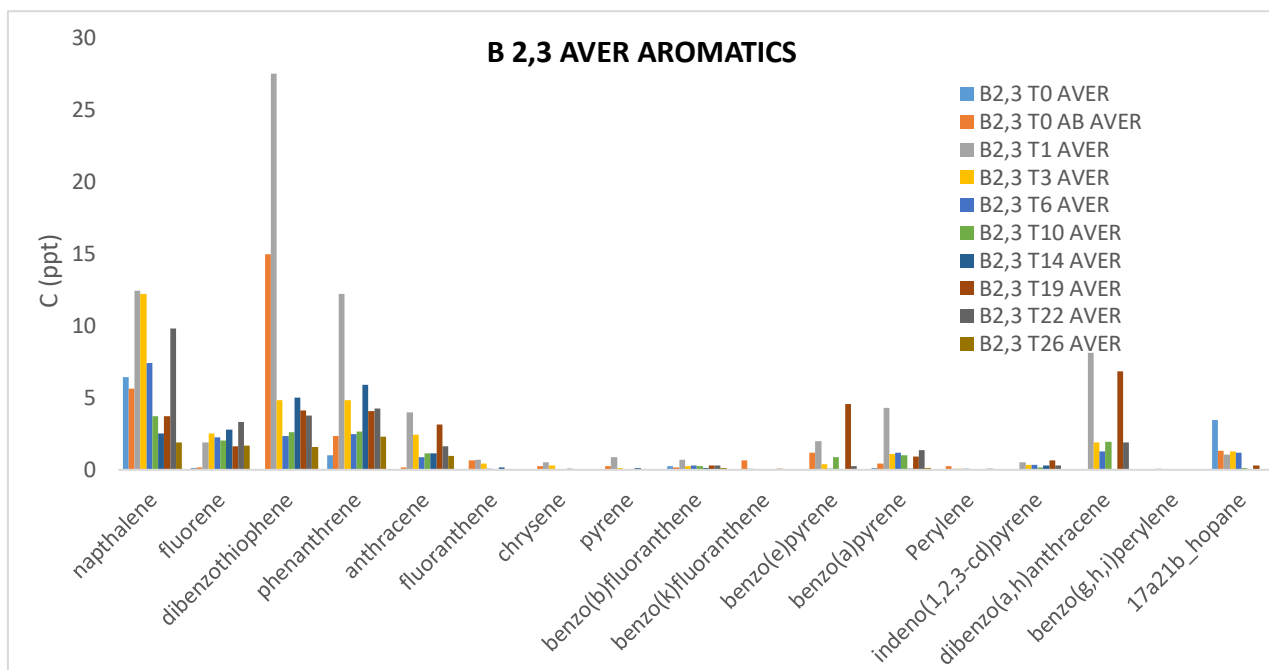
Για την αποτελεσματικότερη σύγκριση μεταξύ των τιμών αυτών στους CONTROL και BURN μεσόκοσμους, στο διάγραμμα 5.5 παρουσιάζονται οι αθροιστικές καμπύλες των συγκεντρώσεων των κορεσμένων υδρογονανθράκων. Αρχικά λοιπόν παρατηρείται μια αύξηση στην τιμή της συγκέντρωσης, αμέσως μετά την καύση, η οποία συνεχίζει μέχρι και την τρίτη ημέρα και στη συνέχεια μειώνεται. Η μείωση των συγκεντρώσεων οφείλεται στην κατανάλωση αυτών των πετρελαϊκών συστατικών από τους μικροοργανισμούς του θαλασσινού νερού. Τα κενά του διαγράμματος αντιστοιχούν σε δείγματα που εμφάνισαν προσμίξεις και δεν λήφθηκαν υπόψιν.

Στην περίπτωση των αρωματικών υδρογονανθράκων δεν παρουσιάστηκε κάποιο πρόβλημα προσμίξεων που να επηρέασε τις τιμές των συγκεντρώσεων.



Διάγραμμα 5.6: Συγκεντρώσεις αρωματικών υδρογονανθράκων στον μεσόκοσμο B1

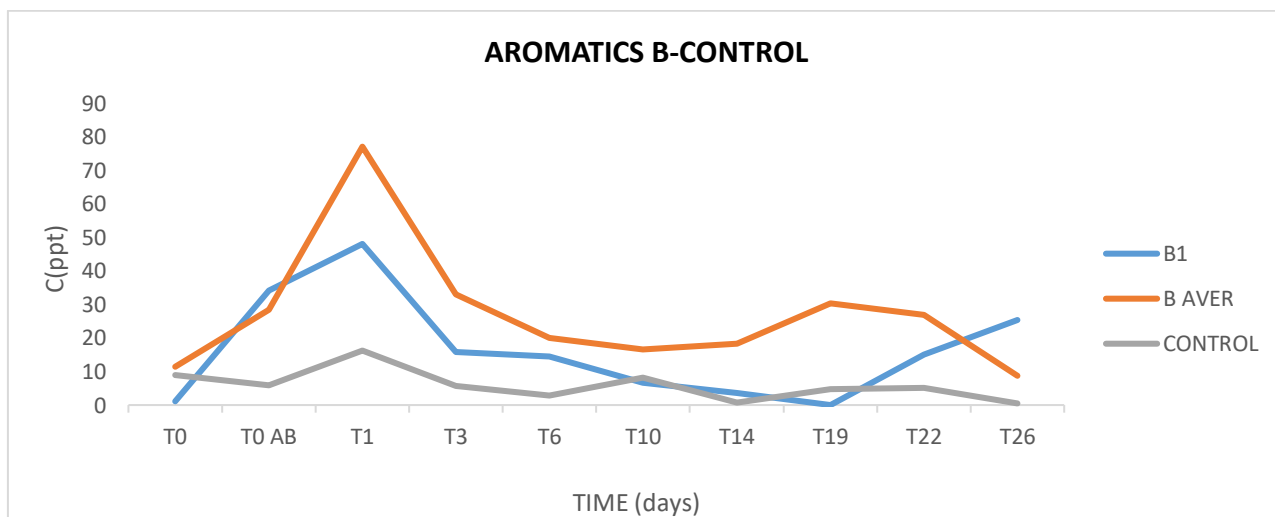
Όπως φαίνεται στο διάγραμμα 5.6 υπάρχει μία αύξηση της τάξης των 2-5 ppt στο ναφθαλένιο και το διβενζο(a,h)ανθρακένιο. Το φαινανθρένιο παρουσιάζει αύξηση 10-15 ppt την πρώτη μέρα.



Διάγραμμα 5.7: Συγκεντρώσεις αρωματικών υδρογονανθράκων στους μεσόκοσμους B2-B3.

Στο διάγραμμα 5.7 παρατηρείται αύξηση κατά 5-10ppt στο ναφθαλένιο, στο φαινανθρένιο, στο ανθρακένιο και στο διβενζο(α,η)ανθρακένιο, ενώ την πρώτη μέρα μετά την καύση μία αύξηση κατά 20 ppt στο διβενζοθειοφαίνιο. Σημαντική κρίνεται όμως η αύξηση σε σχέση με τις τιμές του CONTROL, σε επίπεδο που χαρακτηρίζεται από υψηλή τοξικότητα.

Εμφάνιση του χρυσενίου και του πυρενίου συναντάται και στις δύο παραπάνω περιπτώσεις μετά την καύση αργού πετρελαίου.



Διάγραμμα 5.8: Αθροιστικές καμπύλες συγκεντρώσεων αρωματικών υδρογονανθράκων.

Στο διάγραμμα 5.8 παρατηρείται ότι συγκεντρώσεις των αρωματικών υδρογονανθράκων και στις τρεις περιπτώσεις παρουσιάζουν το ίδιο προφίλ. Όπως είναι αναμενόμενο η καμπύλη με τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις ανήκει στους CONTROL μεσόκοσμους και αυτή με τις υψηλότερες στο μέσο όρο των 2 και 3. Ο μεσόκοσμος B1 παρουσιάζει ενδιάμεσες τιμές συγκεντρώσεων λόγω της μη αποτελεσματικής καύσης. Όσον αφορά την πορεία των συγκεντρώσεων, αρχικά υπάρχει μια

σημαντική αύξηση η οποία συνεχίζει μέχρι και την πρώτη μέρα μετά από την καύση. Με το πέρας της τρίτης μέρας, λόγω της δράσης των μικροοργανισμών, οι τιμές των συγκεντρώσεων αρχίζουν μειώνονται αισθητά, πλησιάζοντας τις τιμές του CONTROL.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6- Συζήτηση

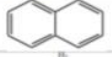








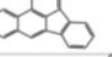

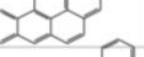




6.1 Συμπεράσματα.

Η παρούσα διπλωματική εκπονήθηκε με απώτερο σκοπό τον προσδιορισμό της επίπτωσης της επιτόπιας καύσης πετρελαίου, ως τεχνική αντιμετώπισης των πετρελαιοκηλίδων, στο θαλάσσιο περιβάλλον. Αναλυτικότερα σκοπός ήταν ο προσδιορισμός των συγκεντρώσεων των υδρογονανθράκων στη στήλη του νερού μετά την εφαρμογή της μεθόδου. Οι συγκεντρώσεις υδρογονανθράκων που εντοπίστηκαν ανήκουν σε δύο κατηγορίες, τους κορεσμένους και τους αρωματικούς υδρογονάνθρακες. Έτσι μελετήθηκε η συμπεριφορά και η βιοδιάσπαση των υδρογονανθράκων αυτών σε σχέση με το χρόνο.

Στην περίπτωση των κορεσμένων υδρογονανθράκων, κατά την σύγκριση των συγκεντρώσεων που εντοπίστηκαν στους μεσόκοσμους που πραγματοποιήθηκε καύση (BURN mesocosms) με τιμές των συγκεντρώσεων των μεσόκοσμων με καθαρό νερό (CONTROL mesocosms) παρατηρήθηκε ότι παρουσιάζουν αύξηση τις πρώτες μέρες μετά την καύση. Οι μέγιστες συγκεντρώσεις των C14-C24 παρατηρήθηκαν αμέσως μετά την καύση ενώ των C25-C32 την τρίτη μέρα.

Οι συγκεντρώσεις των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων (PAHs) στους BURN μεσόκοσμους παρουσίασαν σημαντική αύξηση σε σχέση με τις τιμές των CONTROL μεσόκοσμων. Αναλυτικότερα μεγάλη αύξηση παρατηρείται αμέσως μετά την καύση έως και την πρώτη μέρα, ενώ με το πέρας της τρίτης μέρας οι τιμές μειώνονται σημαντικά πλησιάζοντας αυτές του CONTROL.

Στη συνέχεια παρουσιάζεται ένας πίνακας που δημιουργήθηκε από την Υπηρεσία Προστασίας Πειβάλλοντος της Αμερικής (EPA), ο οποίος περιλαμβάνει διάφορες πληροφορίες τους PAHs όπως η διαλυτότητα στο νερό και η τοξικότητά τους.

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
Benzo(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											

Πίνακας 6.1: Χαρακτηριστικά αρωματικών υδρογονανθράκων EPA.

Από τον πίνακα 6.1 παρατηρείται ότι το Benzo(a)pyrene, το Dibenz(a,h)anthracene και το Benzo(b)fluoranthene είναι ισχυρά καρκινογόνες ενώσεις. Στα δείγματα οι τιμές των συγκεντρώσεων παρουσιάζονται υψηλότερες από τα όρια των τιμών της διαλυτότητας. Αναλυτικότερα, στην περίπτωση του Benzo(a)pyrene η συγκέντρωση πλησιάζει την τιμή των $5 \cdot 10^{-6} \mu\text{g/L}$, του Dibenz(a,h)anthracene την τιμή των $8 \cdot 10^{-6} \mu\text{g/L}$ και του Benzo(b)fluoranthene τα $10^{-6} \mu\text{g/L}$. Αυτό σημαίνει ότι οι συγκεκριμένες ενώσεις βρίσκονται κατά ένα μέρος τους με τη μορφή σταγονιδίων, χωρίς να έχουν διαλυθεί στην υδατική φάση. Παρατηρείται ακόμα ότι και για ενώσεις όπως το Chrysene που θεωρούνται ύποπτα καρκινογόνες ουσίες, οι τιμές των συγκεντρώσεων των δειγμάτων πλησιάζουν το όριο του $1,6 \cdot 10^{-6} \mu\text{g/L}$. Τελικό συμπέρασμα είναι ότι τα δείγματα χαρακτηρίζονται από υψηλή τοξικότητα.

Παρ'όλα αυτά οι θαλάσσιοι μικροοργανισμοί που έχουν την ικανότητα να καταναλώνουν τα συστατικά του πετρελαίου που έχουν εισέλθει στην υδατική φάση, δρουν σχετικά άμεσα μειώνοντας έτσι τις συγκεντρώσεις και συνεπώς την τοξικότητα του θαλάσσιου περιβάλλοντος. Εν κατακλείδι, η επιτόπια καύση είναι μία μέθοδος άμεσης απόκρισης με μεγάλη αποτελεσματικότητα, αφού έχει την ιδιότητα να απομακρύνει πολύ μεγάλες ποσότητες πετρελαίου σε πολύ σύντομο χρονικό διάστημα, όμως δύναται να προκαλέσει διαταραχή στο οικοσύστημα λόγω της ισχυρής τοξικότητας των αρωματικών υδρογονανθράκων που εισέρχονται στη στήλη του νερού με το πέρας της εφαρμογής της.

6.2 Αστάθμητοι παράγοντες.

Η επιτόπια καύση γίνεται με την ελεγχόμενη ανάφλεξη ποσότητας πετρελαίου με σκοπό να αφαιρεθεί όσο το δυνατόν μεγαλύτερη ποσότητα πετρελαίου από την επιφάνεια της θάλασσας. Κατά τη διάρκεια εφαρμογής της μεθόδου υπάρχουν αρκετοί παράγοντες που μπορούν να επηρεάσουν την αποτελεσματικότητα της και κατά συνέπεια την δυνητική συγκέντρωση των πετρελαϊκών υδρογονανθράκων στη στήλη του νερού. Οι κυριότεροι παράγοντες σχετίζονται με τα μετεωρολογικά χαρακτηριστικά της περιοχής που θα χρειαστεί να εφαρμοστεί η μέθοδος. Αναλυτικότερα η ύπαρξη ανέμων, θαλάσσιων ρευμάτων και κυματισμών μπορούν να αποτελέσουν παρεμποδιστικό παράγοντα για την συγκέντρωση του πετρελαίου και την αποτελεσματικότητα της καύσης. Κατά την πειραματική μελέτη της μεθόδου και συγκεκριμένα στην περίπτωση των μεσόκοσμων, το υπό εξέταση δείγμα προέρχεται από ένα κλειστό σύστημα το οποίο δεν αλληλεπιδρά με το περιβάλλον. Φυσικό επόμενο είναι τα αποτελέσματα αυτού να είναι ενδεικτικά, διότι το νερό των μεσόκοσμων και κατά συνέπεια η κοινότητα των μικροοργανισμών που διασπάζουν τους υδρογονάνθρακες δεν ανανεωνόταν. Επίσης λόγω του σταθερού και σχετικά μικρού όγκου η θερμοκρασία του νερού ήταν σαφώς υψηλότερη από αυτή της ανοικτής θάλασσας, γεγονός που επηρεάζει την μεταβολική δράση των μικροοργανισμών. Τέλος η χρήση πλαστικής σακούλας (πολυαιθυλενίου) σε συνδυασμό με τα παραπάνω ενδέχεται να προκαλέσει τη δημιουργία προσμίξεων στο νερό του μεσόκοσμου.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Δ. ΚΑΡΩΝΗΣ, Ε. Λ., Φ ΖΑΝΝΙΚΟΣ. "Τεχνολογία Πετρελαίου και Φυσικού Αερίου", ΕΜΠ, Αθήνα 2011.

(Van Gelderen)BLACKMAN, R. **Oil in the sea: Inputs, fates, and effects: National Academy Press, Washington, DC. 1985. ISBN 0-309-03479-5. 601pp: Pergamon 1986.**

CEDRE. Oil Spill Response Joint Industry Project JIP 5 - WP2

PREPARATION OF AN INFORMATION DOCUMENT ON IN-SITU BURNING RESIDUES.

FINGAS, M. An overview of in-situ burning. In: (Ed.). **Oil spill science and technology: Elsevier, 2011. p.737-903.**

In-situ Burning of Oil. **Retrieved August**, v. 20, p. 2018, 2014.

ITOPF. **Fate of Marine Oil Spills. In: The International Tanker Owners Pollution Federation. (2011a).**

KRAWCZYK, M. A.; WASAN, D. T.; SHETTY, C. Chemical demulsification of petroleum emulsions using oil-soluble demulsifiers. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 30, n. 2, p. 367-375, 1991. ISSN 0888-5885.

MOTTA, F. L.; STOYANOV, S. R.; SOARES, J. B. Application of solidifiers for oil spill containment: A review. **Chemosphere**, v. 194, p. 837-846, 2018. ISSN 0045-6535.

NATIONAL ACADEMIES OF SCIENCES, E., AND MEDICINE. **Spills of Diluted Bitumen from Pipelines: A Comparative Study of Environmental Fate, Effects, and Response.** National Academies Press, 2016. ISBN 0309380103.

NIKOLOPOULOU, M. **Oil spills bioremediation in marine environment: biofilm characterization around oil droplets.** 2013. Πολυτεχνείο Κρήτης. Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος

NRC, U. **Oil in the sea III: inputs, fates, and effects: The National Academies Press Washington, DC: 265 p. 2003.**

PRINCE, R. C. **Crude Oil Releases to the Environment: Natural Fate and Remediation Options☆. Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences, Elsevier.**

SANTAS, R. et al. Mesocosm assays of oil spill bioremediation with oleophilic fertilizers: Inipol, F1 or both? **Marine Pollution Bulletin**, v. 38, n. 1, p. 44-48, 1999. ISSN 0025-326X.

SPEIGHT, J. Synthetic Fuels Handbook: Properties. **Process, and Performance**, 2008.

VAN GELDEREN, L., JOMAAS, G., FRITT-RASMUSSEN, J., & RANGWALA, A. S. **In-Situ Burning of Crude Oil on**

Water: A study on the fire dynamics and fire chemistry in an Arctic context . Technical University of Denmark,

Department of Civil Engineering. (DTU Civil Engineering Report; No. R-270).

WEBER, H. R. Blown-out BP well finally killed at bottom of Gulf. **Boston Globe**, p. 35-36, 2010.

Πηγές Εικόνων-Πινάκων:

Εικόνα 1.1: leanweb.org

Εικόνα 1.13: response.restoration.noaa.gov

Εικόνα 1.14: washingtonpost.com

Εικόνα 1.15: eleftheriaonline.gr

Εικόνα 1.16: Βιολογικές Μέθοδοι Εξυγίανσης Περιβάλλοντος, Καλογεράκης

Εικόνα 1.17: itopf.org

Εικόνα 1.18: itopf.org

Εικόνα 1.19: ELASTEC

Εικόνα 1.20: whoi.edu

Εικόνα 2.1: Fingas

Εικόνα 2.2: Fingas

Εικόνα 2.3: Fingas

Εικόνα 2.4: bymnews.com

Εικόνα 2.5: bymnews.com

Εικόνα 2.6: Cedre

Πίνακας 4.1: nioc-intl.com

Εικόνα 4.4: CHROMacademy.com

Πίνακας 1.1: Speight

Πίνακας 3.1: Cedre

Πίνακας 4.1: nioc-intl.com

Πίνακας 6.1: epa.gov.