



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
Σχολή Χημικών Μηχανικών και
Μηχανικών Περιβάλλοντος

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ
ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ ΠΟΥ
ΕΙΣΕΡΧΟΝΤΑΙ ΣΤΗ ΣΤΗΛΗ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ
ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΕΠΙΤΟΠΙΑ ΚΑΥΣΗ ΤΟΥ
ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ ΣΤΗΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ ΤΗΣ
ΘΑΛΑΣΣΑΣ

ΤΣΑΤΣΑΜΠΑ ΒΑΣΙΛΙΚΗ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

ΚΑΘ. ΚΑΛΟΓΕΡΑΚΗΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ (ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ)

ΔΡ. ΓΟΝΤΙΚΑΚΗ ΕΒΙΝΑ

ΔΡ. ΕΛΕΥΘΕΡΙΑ ΑΝΤΩΝΙΟΥ

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.

Ευχαριστίες

Με αφορμή την ολοκλήρωση της Διπλωματικής μου Εργασίας στο πλαίσιο της φοίτησης μου στη Σχολή Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου της Κρήτης θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά όλους όσους στάθηκαν δίπλα μου, σε αυτή την πορεία. Εγκάρδιες ευχαριστίες θα ήθελα να απευθύνω στον επιβλέποντα της διπλωματικής μου εργασίας και Καθηγητή της Σχολής Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης κ. Καλογεράκη Νικόλαο για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με το συγκεκριμένο θέμα καθώς και την ουσιαστική καθοδήγηση του καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης του πειράματος και της εργασίας. Ευγνωμονώ βαθιά για την υποστήριξη και τη συμπαράστασή της την κ.Ελευθερία Αντωνίου, καθώς και για τη συμβολή της σε όλα τα στάδια της μελέτης αυτής τόσο σε θεωρητικό, όσο και σε πειραματικό επίπεδο. Ευχαριστώ ειλικρινά τον κ. Νικόλαο Πασαδάκη, καθηγητή της σχολής των Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, για την παροχή του χώρου εκπόνησης των πειράματος και όποια επιπλέον βοήθεια χρειαστήκαμε, καθώς και τα μέλη του εργαστηρίου Ερευνητικής μονάδας Χημείας και Τεχνολογίας Υδρογονανθράκων για την βοήθεια και την άψογη συνεργασία όλο αυτό το διάστημα. Θα ήθελα ακόμη να ευχαριστήσω την Μεταδιδακτορική Ερευνήτρια κ. Γοντικάκη Εβίνα για την πρόθυμη συμμετοχή της στην τριμελή εξεταστική επιτροπή μου. Τέλος, πάντα ευχαριστώ την οικογένειά μου και τους φίλους μου που παραμένουν, κάποιοι έστω και σιωπηλά, το πιο σημαντικό μου στήριγμα.

Περίληψη

Οι σύγχρονες ενεργειακές απαιτήσεις και η μαζική χρήση των υδρογονανθράκων σε διάφορες κατηγορίες της παραγωγής έχουν ως αποτέλεσμα την εξόρυξη μεγάλων όγκων πετρελαίου. Παρά τα υψηλά μέτρα προστασίας, οι κίνδυνοι διαρροών κατά την εξόρυξη ή τα ατυχήματα κατά την μεταφορά του πετρελαίου, μπορούν να προκαλέσουν τη δημιουργία πετρελαιοκηλίδων στο θαλάσσιο περιβάλλον. Η αντιμετώπιση των πετρελαιοκηλίδων χρειάζεται να είναι άμεση, αφενός για τις σημαντικές φθορές που προκαλεί στο θαλάσσιο οικοσύστημα και αφετέρου για να μην εξαπλωθεί η ρύπανση. Οι συμβατικές μέθοδοι απορρύπανσης είναι φυσικές ή χημικές και η επιλογή της κατάλληλης μεθοδολογίας γίνεται ανάλογα με τη σύσταση του πετρελαίου, τα καιρικά φαινόμενα και τα χαρακτηριστικά της εκάστοτε περιοχής.

Στόχος της παρούσας διπλωματικής ήταν να εξεταστεί η επιτόπια καύση του πετρελαίου ως τρόπος αντιμετώπισης των πετρελαιοκηλίδων. Τα πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου είναι ότι εάν πραγματοποιηθεί υπό ευνοϊκές συνθήκες, δύναται να απομακρύνει μεγάλο όγκο πετρελαίου σε μικρό χρονικό διάστημα. Τα μειονεκτήματα αυτής της μεθόδου είναι ότι παραμένουν στο θαλάσσιο οικοσύστημα υπολείμματα πετρελαίου, δηλαδή το άκαυστο πετρέλαιο, και παράγονται τοξικά παράγωγα τα οποία επιστρέφουν στην στήλη του νερού μέσω του καπνού της καύσης μετά από βροχόπτωση.

Σε συνεργασία με το Ελληνικό Κέντρο Θαλάσσιων Ερευνών (ΕΛ.ΚΕ.Θ.Ε), δημιουργήθηκε ένα πείραμα μεσόκοσμων. Το πείραμα πραγματοποιήθηκε ώστε να προσδιοριστούν οι συγκεντρώσεις των υδρογονανθράκων σε συνθήκες πραγματικής καύσης. Οι δειγματοληψίες έγιναν σε τακτά χρονικά διαστήματα, πριν, κατά τη διάρκεια και μετά το πέρας της καύσης. Οι υπολογισμοί των συγκεντρώσεων έγιναν με την χρήση αέριου χρωματογράφου με φασματοσκοπία μάζας (G.C./M.S.). Κατά την ανάλυση των δειγμάτων, στην περίπτωση των PAH (PAHs), παρατηρήθηκε αύξηση αμέσως μετά την καύση και σταδιακή μείωση μέχρι τη μέρα 14. Οι συγκεντρώσεις των κορεσμένων υδρογονανθράκων στους μεσόκοσμους καύσης και κατακρήμνισης δεν έδωσαν χρήσιμα αποτελέσματα μιας και οι συγκεντρώσεις των συστατικών της καύσης καλύπτονταν από τις συγκεντρώσεις των μικροοργανισμών στο δείγμα.

Τα μύδια που υπήρχαν στο μεσόκοσμο καύσης απεβίωσαν έως τη 10η μέρα του πειράματος. Συμπερασματικά, η αντιμετώπιση των πετρελαιοκηλίδων με επιτόπια καύση ενώ υπό τις κατάλληλες συνθήκες μπορεί να είναι αρκετά αποτελεσματική, χρήζει ιδιαίτερης προσοχής.

Abstract

Modern energy demands and the widespread use of hydrocarbons in various production categories result in the extraction of large volumes of oil. Despite high safety measures, the risks of leaks during extraction or accidents during oil transportation can lead to the formation of oil spills in the marine environment. The response to oil spills needs to be immediate, both to mitigate the significant damage they cause to the marine ecosystem and to prevent the spread of pollution. Conventional decontamination methods are either physical or chemical, and the choice of the appropriate methodology depends on the composition of the oil, weather conditions, and the characteristics of the area in question.

The aim of this thesis was to examine the on-site combustion of oil to address oil spills. The advantages of this method are that if carried out under favorable conditions, it can remove a large volume of oil in a short period of time. However, the disadvantage is that residues of unburned oil remain in the marine ecosystem, and toxic by-products are produced, which return to the water column through the smoke of combustion after rainfall.

In collaboration with the Hellenic Centre for Marine Research (HCMR), an in situ oil burning experiment was conducted in mesocosms. The experiment was carried out to determine the concentrations of hydrocarbons under real combustion conditions. Sampling was done at regular intervals before, during, and after the combustion. The concentrations were calculated using a gas chromatograph with mass spectrometry (GC/MS). In the analysis of the samples, particularly for PAHs (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons), an increase was observed immediately after combustion and a gradual decrease until day 14. The concentrations of saturated hydrocarbons in the combustion and sedimentation mesocosms did not yield useful results, as the concentrations of the combustion components were masked by the concentrations of microorganisms in the sample.

The mussels present in the combustion mesocosm died by the 10th day of the experiment. In conclusion, while the on-site burning of oil spills can be quite effective under the right conditions, it requires special attention.

Περιεχόμενα

Ευχαριστίες.....	3
Περίληψη.....	4
Abstract	5
Περιεχόμενα.....	6
Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή	8
1.1 Πετρέλαιο: μορφή και προέλευση	8
1.1.1 Χημική σύσταση πετρελαίου.....	10
1.1.2. Φυσικές ιδιότητες πετρελαίου	11
1.2 Ρύπανση θαλάσσιου περιβάλλοντος από πετρέλαιο	12
1.2.1 Βιοδείκτες.....	14
1.3 Διεργασίες γήρανσης πετρελαιοκηλίδων	15
1.4 Τεχνολογίες αντιμετώπισης πετρελαιοκηλίδων	19
1.4.1 Φυσικές μέθοδοι εξυγίανσης.....	21
1.4.2 Χημικές μέθοδοι εξυγίανσης.....	25
1.4.3 Βιολογικές μέθοδοι εξυγίανσης	27
Κεφάλαιο 2: In Situ Burning	28
2.1 Η μέθοδος In Situ Burning.....	28
2.2 Βέλτιστες συνθήκες.....	30
2.3 Η απόδοση της μεθόδου	32
2.4 Υπόλειμμα καύσης	33
2.5 SOOT μετά την καύση – αέρια υπολείμματα.....	34
Κεφάλαιο 3: Πειραματική διαδικασία	36
3.1 Περιγραφή του πειράματος (BurnImpact).....	36
3.2 Διάταξη του Πειράματος.....	36
3.3 Διάρκεια και διαδικασία δειγματοληψίας.....	39
3.4 Εργαστηριακές αναλύσεις.....	40
3.4.1 Χαρακτηρισμός πετρελαίου	40
3.4.2 Εκχύλιση (liquid to liquid extraction)	42
3.4.3 Αέριος Χρωματογράφος – Φασματοσκοπία Μάζας (GCMS).....	44
Κεφάλαιο 4: Αποτελέσματα και συζήτηση	47

4.1 Αποτελέσματα	47
4.1.1 Μεσόκοσμοι ελέγχου (control):	47
4.1.2 Μεσόκοσμοι καύσης (Burn)	49
4.1.3 Μεσόκοσμοι κατακρημνίσεων (shoot)	51
4.2 Συζήτηση – Σύγκριση Διαγραμμάτων	53
4.3 Συμπεράσματα	54
Βιβλιογραφία	56

Ευρετήριο Πινάκων

Πίνακα 1.1: Σύνθεση στοιχείων πετρελαίου [Speight, 2008].....	11
Πίνακας 1.2: Συνήθεις τεχνικές απορρύπανσης πετρελαιοκηλίδας.....	21
Πίνακα 2.1: Ιδανικές και ελάχιστες συνθήκες για ελεγχόμενη ISB.....	32
Πίνακας 3.1: Χαρακτηριστικά Iranian Cude Oil.....	42
Πίνακας 4.1: Χαρακτηριστικά αρωματικών υδρογονανθράκων EPA.....	56

Ευρετήριο Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 4.1: Συγκέντρωση κορεσμένων υδρογονανθράκων στους μεσόκοσμούς control.....	49
Διάγραμμα 4.2: Συγκέντρωση αρωματικών υδρογονανθράκων στους μεσόκοσμούς control.....	49
Διάγραμμα 4.3: Συγκέντρωση κορεσμένων υδρογονανθράκων στους μεσόκοσμούς burn.....	51
Διάγραμμα 4.4: Συγκέντρωση αρωματικών υδρογονανθράκων στους μεσόκοσμούς burn.....	51
Διάγραμμα 4.5: Συγκέντρωση κορεσμένων υδρογονανθράκων στους μεσόκοσμούς soot.....	53
Διάγραμμα 4.6: Συγκέντρωση αρωματικών υδρογονανθράκων στους μεσόκοσμούς soot.....	53
Διάγραμμα 4.7: Συνολική συγκέντρωση αρωματικών υδρογονανθράκων ως προς τις διαφορετικές στιγμές δειγματοληψίας.....	54

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Εισαγωγή

1.1 Πετρέλαιο: μορφή και προέλευση

Το πετρέλαιο αποτελεί την κυριότερη πηγή ενέργειας στο σύγχρονο κόσμο, αλλά και την πρώτη ύλη για την παραγωγή πληθώρας χημικών και φαρμακευτικών προϊόντων. Το πετρέλαιο (αργό πετρέλαιο/crude oil) είναι ουσιαστικά ένα πολύπλοκο μείγμα αέριων, υγρών και στερεών υδρογονανθράκων, που περιέχουν όμως και μικρές ποσότητες οξυγόνου, θείου και αζώτου. Το αργό (ακατέργαστο) πετρέλαιο είναι υγρό πέτρωμα, μείγμα υδρογονανθράκων, δηλαδή ουσιών που περιέχουν άνθρακα (C₁-C₄₀) και υδρογόνο, και το χρώμα του ποικίλει ανάλογα με την σύσταση του από μαύρο σε σκούρο καφέ και ορισμένες φορές πράσινο. Στη σύστασή του περιέχονται ακόμα αρωματικοί υδρογονάνθρακες και ένα σύνολο οργανικών ενώσεων. Συνήθως, παρατηρείται στα ανώτερα στρώματα πορώδη πετρωμάτων. Παρούσες στο ακατέργαστο πετρέλαιο είναι επίσης οι αρωματικές ενώσεις σε ποικιλία συγκεντρώσεων, είτε απλές (πχ βενζόλιο), είτε συμπυκνωμένες πολυκυκλικές, είτε συστήματα αρωματικών δακτυλίων με πλευρικές παραφινικές ή ολεφινικές υποκαταστάσεις. Η χρήση των ορυκτών καυσίμων, σαν το πετρέλαιο, έχει αρνητικό αντίκτυπο στην βιόσφαιρα της Γης καταστρέφοντας το οικοσύστημα μέσω διαφόρων γεγονότων. Τέτοιες καταστροφές μπορεί να είναι για παράδειγμα οι πετρελαιοκηλίδες ή η απελευθέρωση αέριων ρύπων στην ατμόσφαιρα όπως του όζοντος και του διοξειδίου του θείου κατά την καύση των ορυκτών καυσίμων. Η καύση απελευθερώνει ακόμα διοξείδιο του άνθρακα, ένα αέριο του θερμοκηπίου που είναι η κύρια αιτία της υπερθέρμανσης του πλανήτη. [Βυθούλκας, 2016]

Αν και οι θεωρίες για τον σχηματισμό του πετρελαίου ποικίλουν και δεν μπορεί να εξηγηθεί ικανοποιητικά, ειδικοί ερευνητές πιθανολογούν τον σχηματισμό πετρελαίου από οργανική και ανόργανη ύλη που εγκλείστηκε μέσα στα πετρώματα της γης σε μεγάλο βάθος. Ο αποκλεισμός αυτών των ουσιών στο εσωτερικό της ύστερα από ανακατατάξεις των στρώσεων της επιφάνειας της γης και της αποσύνθεσής τους λόγω αναερόβιων βακτηρίων, αύξησαν κατά πολύ την θερμοκρασία και την πίεση, μετατρέποντας αυτή την οργανική και ανόργανη ύλη σε πετρέλαιο. Δεδομένα για την στήριξη αυτής της θεωρίας εντοπίζονται στην σύσταση του αργού πετρελαίου. Η παρουσία ιχνών χλωροφύλλης και αμίνης, στην σύστασή του, υποδηλώνει μια ήπια βιολογική δράση καθώς η αποικοδόμηση αυτών των ουσιών συντελείται σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 250 °C. Τέλος, η θεωρία αυτή μπορεί να στηριχτεί πρώτον, στο ότι το πετρέλαιο παρατηρείται πάντα σε ιζηματογενή πετρώματα και δεύτερον, ότι στην βάση των κοιτασμάτων παρατηρείται σχεδόν πάντα αλμυρό νερό. [Δ. Καρώνης, 2011]

1.1.1 Χημική σύσταση πετρελαίου

Το πετρέλαιο περιλαμβάνει μόνο το αργό πετρέλαιο, αλλά στην κοινή χρήση της έννοιας περιλαμβάνει όλους τους υγρούς, αέριους και στερεούς υδρογονάνθρακες. Είναι ένα ελαιώδες, εύφλεκτο και συνήθως σκουρόχρωμο παχύρρευστο υγρό. Το χαρακτηρίζει η οσμή του, είναι αδιάλυτο στο νερό και ελαφρύτερο από αυτό. Όλες οι ουσίες που περιέχονται σε αυτό, έχουν σημείο ζέσεως μεταξύ -160°C μέχρι 540°C . Όπως αναφέρθηκε, το πετρέλαιο είναι ένα πολύπλοκο μείγμα από υδρογονάνθρακες (50-90%) αλλά και ένα σύνολο ενώσεων και στοιχείων (10%) που παρατίθενται ποσοτικά στον Πίνακα 1.1. Είναι αξιόλογο να αναφερθεί, ότι ενώ το θείο και το άζωτο βρίσκονται σε πολύ μικρές ποσότητες στην σύσταση του πετρελαίου, η ύπαρξή τους προκαλεί περιβαλλοντικά προβλήματα με τις εκπομπές οξειδίων θείου και αζώτου [Γιαννίκη, 2020].

Πίνακα 1.1: Σύνθεση στοιχείων πετρελαίου [Speight, 2008]

Σύνθεση κατά βάρος	
Στοιχείο	Ποσοστό
Άνθρακας (C)	83 - 85%
Υδρογόνο (H)	10 - 14%
Άζωτο (N)	0.1 - 2%
Οξυγόνο (O)	0.05 - 1.5%
Θείο (S)	0.05 - 6.0%
Μέταλλα	< 0.1%

Οι υδρογονάνθρακες μπορούν να κατηγοριοποιηθούν στις παρακάτω ομάδες:

- Ακυκλικά αλκάνια (παραφίνες). Διακλαδισμένα ή ευθείας αλυσίδας, με γενικό τύπο C_nH_{2n+2} .
- Κυκλικά αλκάνια (ναφθένια). Αυτά περιλαμβάνουν έναν (μονο-ναφθένια) ή περισσότερους (πολυ-ναφθένια) κορεσμένους δακτύλιους ατόμων άνθρακα. Μπορούν να έχουν μία ή περισσότερες αλυσίδες (διακλαδισμένες ή ευθείες) ενωμένες στο δακτύλιο. Οι ναφθενικοί δακτύλιοι περιλαμβάνουν συνήθως πέντε ή έξι άτομα άνθρακα. Ο γενικός τους τύπος είναι: C_nH_{2n} για τα μονο-ναφθένια, C_nH_{2n-2} για τα δι-ναφθένια κ.ο.κ.
- Αλκένια (ολεφίνες), διακλαδισμένα, ευθείας αλυσίδας ή κυκλικά. Το ακατέργαστο πετρέλαιο και τα προϊόντα που προέρχονται από αυτό μέσω απόσταξης γενικά δεν έχουν ολεφίνες. Αντίθετα τα προϊόντα που λαμβάνονται από διαδικασίες όπως θερμική ή καταλυτική διάσπαση υδρογονανθράκων, μπορεί να περιέχουν μεγάλες ποσότητες ολεφινών. Ο γενικός τους τύπος είναι: C_nH_{2n} για μονο-ολεφίνες, C_nH_{2n-2} για δι-ολεφίνες ή ναφθενικές μονο-ολεφίνες κ.ο.κ.
- Αλκίνια με γενικό τύπο C_nH_{2n-2} . Σπάνια συναντώνται στα πετρελαϊκά μίγματα.
- Αρωματικά, που περιέχουν τουλάχιστον ένα βενζολικό δακτύλιο. Μπορούν να έχουν μία ή περισσότερες αλυσίδες ή ναφθενικούς δακτυλίους, ενωμένα με τον βενζολικό δακτύλιο. Μόρια που περιέχουν ένα βενζολικό δακτύλιο ονομάζονται μονο-αρωματικά, αυτά με δύο αρωματικούς δακτυλίους δι-αρωματικά κ.ο.κ. Ο γενικός τους τύπος είναι C_nH_{2n-6} για μονο-αρωματικά με αλκυλική υποκατάσταση κ.ο.κ. [Καρώνης, 2007; Πασαδάκης, 2010; Speight, 2014].

Σύμφωνα με την περιεκτικότητά τους σε υδρογονάνθρακες κατηγοριοποιούνται σε τρεις ομάδες οι οποίες φαίνονται παρακάτω:

- Ελαφρά συστατικά ή χαμηλού μοριακού βάρους

Περιέχουν από 1-10 άτομα άνθρακα. Κατέχουν την ιδιότητα να εξατμίζονται και να διαλύονται ευκολότερα από τα μεσαία ή βαρέα συστατικά. Σε αυτή την κατηγορία εκπέμπονται λιγότερες υπολειμματικές ενώσεις. Υπάρχει μεγάλος κίνδυνος όσον αφορά την τοξικότητά τους προς τους έμβιους οργανισμούς. Είναι δυνητικά εύφλεκτα και άμεσα εισπνεόμενα.

- Συστατικά μεσαίου μοριακού βάρους

Όταν περιέχονται από 11- 22 άτομα άνθρακα. Εξατμίζονται σχετικά εύκολα, στο πέρας κάποιων ημερών. Μετά την εξάτμισή τους, απελευθερώνουν επιπρόσθετες ενώσεις όπου παρουσιάζονται ως επίστρωση-μεμβράνη. Χαρακτηρίζονται πιο τοξικές ενώσεις από τις ενώσεις χαμηλού μοριακού βάρους. Τέλος, κατέχουν μικρότερο ποσοστό έκθεσης και βιοδιαθεσιμότητας προς τους οργανισμούς.

- Βαρέα συστατικά ή συστατικά υψηλού μοριακού βάρους (Intermediate)

Όταν περιέχονται από 23 άτομα άνθρακα και πάνω. Τα συστατικά υψηλού μοριακού βάρους υποβάλλονται σε μικρή έως και καθόλου εξάτμιση. Προξενούν μακροχρόνιες οικολογικές και βιολογικές επιδράσεις, παρόλο που δεν είναι ιδιαίτερα βιοδιαθέσιμα. Αυτό μπορεί να συμβαίνει εξαιτίας θλάσεως ή επικάλυψης με υπολειμματικές ενώσεις. Τα υπολείμματα παραμένουν στη στήλη ύδατος και στα ιζήματα επ' αορίστου χρόνου ενώ τα ποσοστά έκθεσης στους οργανισμούς είναι πολύ μικρότερα από αυτά των μεσαίων και των ελαφριών συστατικών.

Γενικότερα, για τα συστατικά χαμηλού μοριακού βάρους, τα στοιχεία που είναι επιβλαβή διαθέτουν υψηλή πτητικότητα. Έχουν ροπή να απορροφούνται με ευκολία μέσω του δέρματος ή μέσω της εισπνοής. Στις περισσότερες περιπτώσεις εξατμίζονται πριν καταφέρουν να διατεθούν σε οργανισμούς. Τα συστατικά μεγαλύτερου μοριακού βάρους θεωρούνται πιο επιβλαβή. Είναι λιγότερο διαλυτά στο νερό με αποτέλεσμα να είναι λιγότερο βιολογικά διαθέσιμα προς τους έμβιους οργανισμούς στη στήλη ύδατος. Κατά συνέπεια, οι πολύπλοκοι αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs) και τα συστατικά χαμηλού μοριακού βάρους, αποτελούν τις πιο επιβλαβείς για τους οργανισμούς ουσίες. [D. SCHOLZ, 2004, IN-SITU BURNING THE FATE OF BURNED OIL]

1.1.2. Φυσικές ιδιότητες πετρελαίου

Το πετρέλαιο πέρα από την χημική του σύσταση παρουσιάζει και ορισμένες φυσικές ιδιότητες που παραθέτονται παρακάτω:

- Πυκνότητα

Το πετρέλαιο έχει μικρή πυκνότητα (0.7 έως 0.99 g/cm³), μικρότερη από του νερού με αποτέλεσμα να επιπλέει πάνω σε αυτό. Κατά την εξάτμιση ελαφρύτερων συστατικών μπορεί να επέλθει αύξηση της πυκνότητας. Ακόμα, η γήρανση του πετρελαίου μπορεί να επιφέρει αύξηση στην πυκνότητα, με αποτέλεσμα την καταβύθιση του.

- Πτητικότητα

Πολλές μορφές πετρελαίου, κατέχουν μεγάλη περιεκτικότητα σε πτητικά συστατικά τα οποία είναι περισσότερο ή λιγότερο εύφλεκτα.

- Ιξώδες

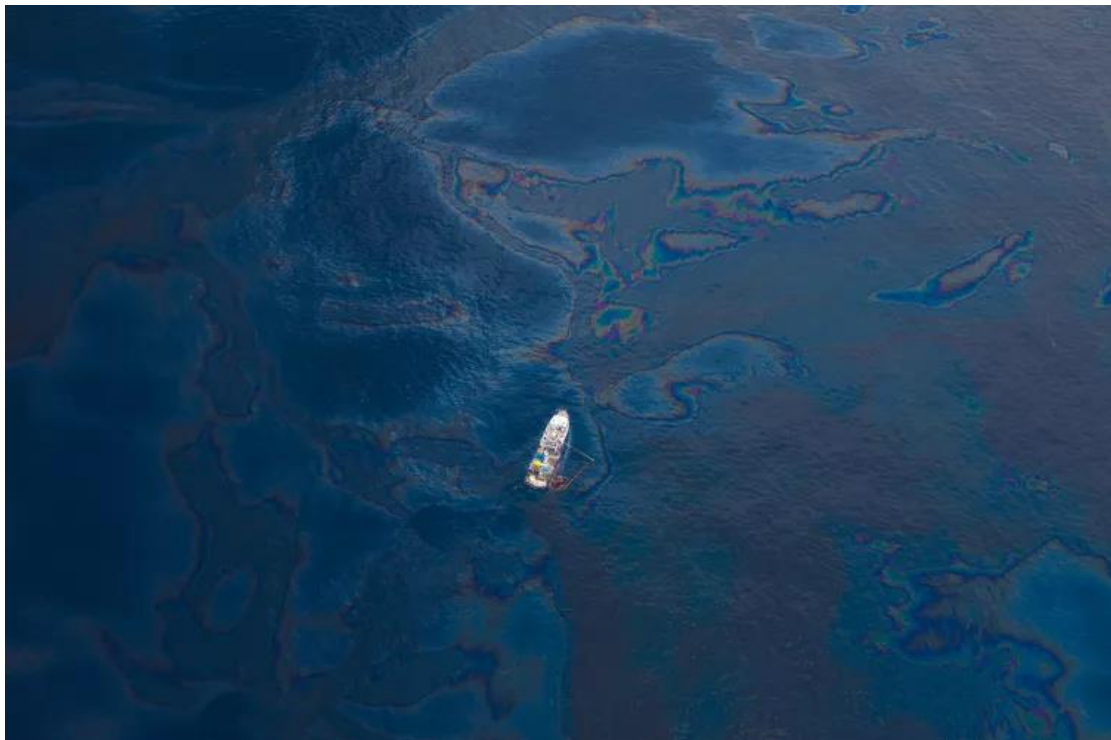
Το ιξώδες του πετρελαίου καθορίζεται από την ποσότητα σε ρητίνες και ασφαλτένια καθώς επίσης και από την θερμοκρασία. Οι υψηλές θερμοκρασίες και η περιεκτικότητα του σε ελαφριά συστατικά (κυκλοαλκάνια) και μικρότερο ποσοστό ασφαλτενίων, αποδίδει χαμηλό ιξώδες, ενώ, όσο μικραίνει η διαφορά μεταξύ τους, αυξάνεται και αυτό. 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

Σημείο ροής χαρακτηρίζεται η θερμοκρασία κάτω από την οποία το πετρέλαιο δεν ρέει. Κατά την ψύξη του πετρελαίου η ροή του γίνεται δυσκολότερη μέχρι που φτάνει σε ημιστερεά μορφή. Κατά την μεταφορά του πετρελαίου η τήρηση των θερμοκρασιών μεταφοράς (30 °C) είναι πολύ σημαντική μιας και όσο αυξάνονται οι θερμοκρασίες, διάφορες ουσίες φτάνουν το σημείο βρασμού τους και εξατμίζονται. Μερικά από αυτά τα συστατικά είναι τοξικά προκαλώντας βλάβη σε ζωντανούς οργανισμούς [CERDE, 2006]. Το σημείο ροής είναι πολύ σημαντικό κατά την λήψη 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. Γενικότερα, η διαλυτότητα του αργού πετρελαίου στο θαλασσινό νερό είναι αρκετά χαμηλή. [Κοτρίκλα, 2015]



Εικόνα 1.1: Πετρελαιοκηλίδα που δημιουργήθηκε από το Deepwater Horizon *πηγή:* <https://www.treehugger.com/>

1.2 Ρύπανση θαλάσσιου περιβάλλοντος από πετρέλαιο

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, το πετρέλαιο χρησιμοποιείται ως επί το πλείστον στη κάλυψη των ενεργειακών αναγκών των σύγχρονων κοινωνιών οι οποίες αυξάνονται με εκθετικό ρυθμό. Οι διαδικασίες άντλησης του πετρελαίου βρίσκονται σε χερσαίες και θαλάσσιες περιοχές και όπως είναι ευρέως γνωστό τα ατυχήματα που γίνονται στην δεύτερη κατηγορία ονομάζονται πετρελαιοκηλίδες. Ατυχήματα μπορούν να συμβούν όχι μόνο κατά την άντληση, αλλά και κατά την μεταφορά, αποθήκευση, ραφινάρισμα καθώς και κατά τον καταμερισμό του πετρελαίου. Κάθε χρόνο αξιολογείται πως 1,7 – 8,8 εκατομμύρια μετρικών τόνων, καταλήγουν στο θαλάσσιο οικοσύστημα. Το 90% αυτών των ατυχημάτων, αποδίδεται σε ανθρώπινη δράση. Ενώ, ένα ποσοστό περίπου 12% από το συνολικό πετρέλαιο που βρίσκεται στους υδάτινους αποδέκτες υπολογίζεται από ατυχήματα δεξαμενόπλοιων [Blackman, 1986].

Με την λέξη πετρελαιοκηλίδα, ορίζεται η απελευθέρωση του υγρού πετρελαίου, λόγω της ανθρώπινης δραστηριότητας, στο περιβάλλον και κυρίως στο θαλάσσιο οικοσύστημα και κατηγοριοποιούνται σύμφωνα με τις αιτίες σε λειτουργικές διαρροές ή ατυχήματα. Και στις δυο περιπτώσεις, η επίδραση που μπορεί να επιφέρουν τα πετρελαιοειδή στους διαφόρους οργανισμούς εξαρτάται από πολλούς παράγοντες. Όλοι οι θαλάσσιοι οργανισμοί που έρχονται σε επαφή με τα πετρελαιοειδή υποβιβάζονται. Οι οργανισμοί που υποφέρουν περισσότερο, είναι αυτοί που βρίσκονται σε συχνότερη προσβολή, σε εκτενέστερη επαφή αλλά και σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις του ρύπου. Τα υπολείμματα/κλάσματα στα ύδατα προσδίδουν έντονη οσμή, εξουδετερώνοντας την οσμή των φυσικών ουσιών που εκκρίνονται από τα ζώα και κατά συνέπεια παρεμποδίζουν την αναπαραγωγή. Ακόμα, κλάσματα του πετρελαίου καλύπτουν αισθητήρια όργανα των βενθικών κυρίως οργανισμών ελαττώνοντας τη δυνατότητα επιλογής τροφής, άμυνας, κίνησης, ορατότητας και αναπαραγωγής. Το επιφανειακό υμένιο ελαττώνει την οξυγόνωση του νερού, αυξάνει την ανάκλαση των ηλιακών ακτινών, ελαττώνει την ικανότητα διάλυσης του CO₂ και γενικότερα της φωτοσύνθεσης. Εκτός από το πεπτικό σύστημα, κλάσματα πετρελαίου εισέρχονται στο εσωτερικό των θαλάσσιων οργανισμών με αποτέλεσμα την ασφυξία και την τοξική δράση. Τα βαριά κλάσματα του πετρελαίου που προκύπτουν από την εξάτμιση ή διάσπαση των ελαφρύτερων συστατικών, συνήθως καταλήγουν στον πυθμένα της θάλασσας όπου αναμειγνύονται με την άμμο δυσκολεύοντας ακόμα περισσότερο την αποικοδόμησή τους, λόγω έλλειψης διαλυμένου οξυγόνου και θρεπτικών. Οι χελώνες, οι φώκιες και τα θαλάσσια πτηνά είναι και αυτά θύματα του πετρελαίου, όπως και οι φάλαινες και οι αρκούδες.



Εικόνα 1.2: Πτηνό καλυμμένο με πετρέλαιο [πηγή:pinterest](#)

Η πολυπλοκότητα του κάθε οικοσυστήματος και οι παράμετροι που χρειάζεται να συμπεριληφθούν ώστε να εκτιμηθούν οι οικολογικές καταστροφές λόγω του αργού πετρελαίου είναι εμφανή. Τα βραχυπρόθεσμα και μακροπρόθεσμα προβλήματα είναι αναπόφευκτα τόσο λόγω των οικολογικών ζητημάτων που αναφέρθηκαν όσο και της σύστασης του πετρελαίου. Ο προσδιορισμός των προϊόντων του εκάστοτε πετρελαίου είναι εξίσου σημαντικός εξαιτίας των διαφορών στα χαρακτηριστικά και την σύστασή του. Πιο συγκεκριμένα, τα συστατικά που περιέχονται στο πετρέλαιο, όταν βρεθούν στον αποδέκτη, έχουν την διάθεση να αλλάξουν την χημική τους σύσταση και τοξικότητα.

1.2.1 Βιοδείκτες

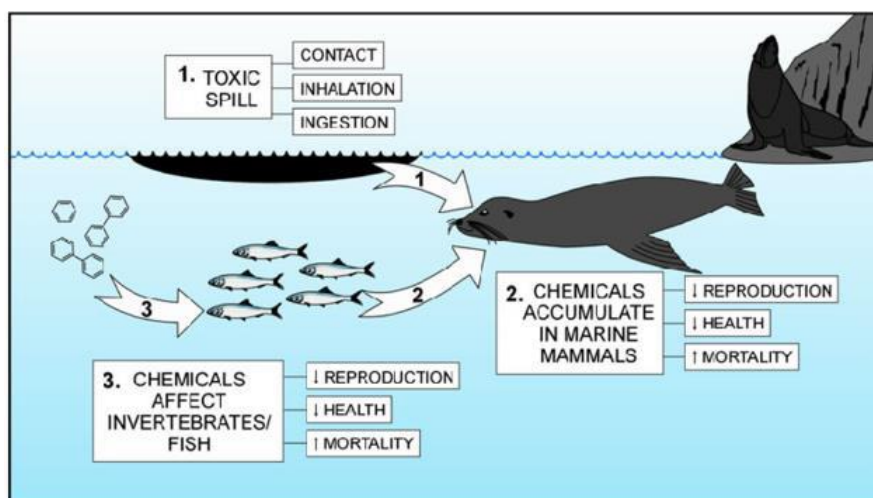
Τα τελευταία χρόνια, έχει δοθεί μεγάλη έμφαση στη χρήση μοριακών βιοδεικτών ως μέσο παρακολούθησης της ποιότητας του περιβάλλοντος και της φυσικής κατάστασης των οργανισμών που διαμένουν σε αυτό. Όλοι οι οργανισμοί μέσα σε ένα οικοσύστημα έχουν την δυνατότητα να περιγράφουν την υγεία του περιβάλλοντός τους. Η χρήση των βιοδεικτών γίνεται με σκοπό να ([Καπετανάκης, 2009](#)) :

- Αποκαλύπτουν αλλαγές στο φυσικό περιβάλλον.
- Καταγράφουν την ύπαρξη μόλυνσης και την επιρροή στο οικοσύστημα στο οποίο ο οργανισμός ζει.
- Παρακολουθούν την εξέλιξη καθαρισμού του περιβάλλοντος.
- Ελέγχουν ουσίες όπως το πόσιμο νερό, για την πιθανή ύπαρξη μολυσματικών παραγόντων.

Οι «χρήσιμοι βιοδείκτες» θα πρέπει να είναι (Καπετανάκης, 2009):

- Αντιπροσωπευτικοί για ένα δεδομένο οικοσύστημα
- Απλοί και οικονομικοί στο να μετρηθούν
- Εύκολα “μεταφράσιμοι” και προβλέψιμοι από έγκυρα ποσοτικά μοντέλα
- Διεθνώς εφαρμόσιμοι
- Σχετικοί με την δεδομένη περιβαλλοντική απειλή

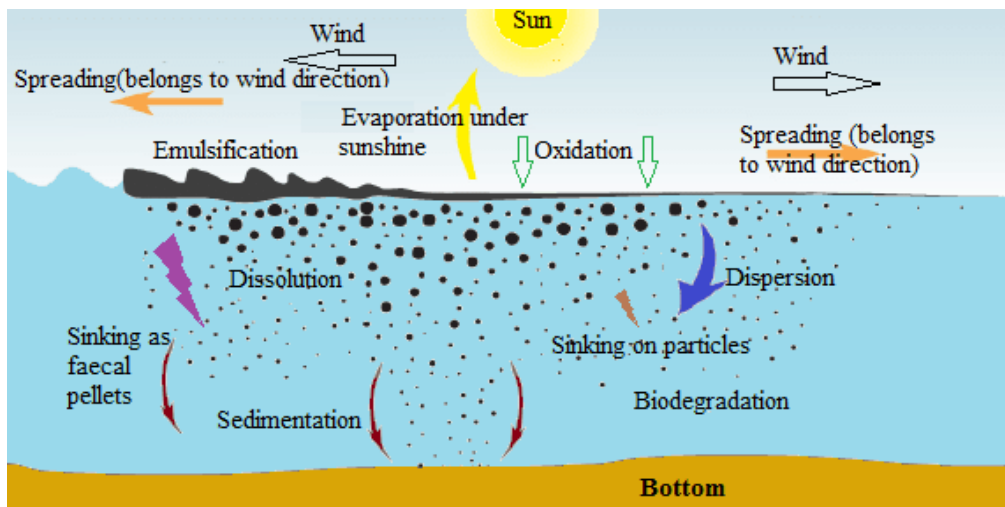
Τα μαλάκια και ιδιαίτερα τα μύδια, χρησιμοποιούνται ευρέως ως βιολογικοί δείκτες σε προγράμματα παρακολούθησης της ρύπανσης των υδάτινων συστημάτων. Έχει αποδειχθεί πως τα μύδια είναι οι πλέον κατάλληλοι “οργανισμοί φρούρησης” για την βιοπαρακολούθηση του θαλάσσιου νερού σε ακτογραμμές, σε λίμνες και στα δέλτα των ποταμών (Καπετανάκης, 2009). Τα μύδια, τα οποία βρίσκονται προσκολλημένα σε κάποιο στερεό υπόστρωμα και διαθέτουν την ικανότητα να φιλτράρουν μεγάλες ποσότητες ύδατος, βιοσυσσωρεύουν βαρέα μέταλλα και οργανικές ενώσεις στους ιστούς τους (βράγχια, μανδύα, πεπτικό αδένες).



Εικόνα 1.3: Επιρροή του θαλάσσιου οικοσυστήματος από πετρελαιοκηλίδα *πηγή:*
<https://www.researchgate.net/>

1.3 Διεργασίες γήρανσης πετρελαιοκηλίδων

Στην περίπτωση των θαλασσών, το πετρέλαιο που θα διαρρεύσει στην θάλασσα αρχικά υφίσταται την διεργασία της διάβρωσης, πληθώρα φυσικών, βιολογικών αλλά και χημικών διεργασιών που αλλάζουν την αρχική σύνθεση του πετρελαίου, συχνά γνωστές και ως διεργασίες αντοχής. Οι διεργασίες που υφίσταται είναι φυσικές, χημικές και βιολογικές. Ορισμένες από αυτές τις διεργασίες βοηθούν στην καταβύθιση του πετρελαίου, ενώ άλλες το αντίθετο, κάνοντας το έλαιο πιο ανθεκτικό στην επιφάνεια. Οι αρχικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα είναι η εξάπλωση, η εξάτμιση, η διασπορά, η γαλακτωματοποίηση και η διαλυτοποίηση, ενώ η οξείδωση, καθίζηση και βιοαποικοδόμηση είναι πιο σημαντικές αργότερα για να μπορέσει να καθοριστεί η τελική μοίρα του ελαίου [ITOPF].



Εικόνα 1.4: Σχηματική απεικόνιση των οκτώ βασικών διεργασιών που λαμβάνουν χώρα κατά την γήρανση (weathering) μιας πετρελαιοκηλίδας στο θαλάσσιο περιβάλλον *πηγή:* <https://www.researchgate.net/>

Αναλυτικότερα οι διεργασίες που λαμβάνουν χώρα είναι οι εξής [Καλογεράκης, 2013]:

- Εξάπλωση (spreading)

Από την στιγμή που το πετρέλαιο απελευθερώνεται στο θαλάσσιο οικοσύστημα, ξεκινάει η εξάπλωση του προς όλες τις κατευθύνσεις, ανάλογα με το ιξώδες αλλά και τον όγκο του πετρελαίου που έχει διαρρεύσει. Χαμηλό ιξώδες ευνοεί την εξάπλωση του πετρελαίου γρηγορότερα. Δεν βρίσκεται παντού με το ίδιο πάχος, πρώτον διότι όσο εξαπλώνεται το πάχος του μειώνεται και δεύτερον διότι διαφέρει σημαντικά από το ένα σημείο στο άλλο κυρίως λόγω των καιρικών συνθηκών. Ο μεγάλος ρυθμός εξάπλωσης επηρεάζεται από τα καιρικά φαινόμενα (κυματισμοί και ρεύματα), όσο πιο ισχυρά είναι τα φαινόμενα τόσο μεγαλύτερη είναι η εξάπλωση της.

- Εξάτμιση (evaporation)

Η ηλιακή ακτινοβολία είναι εκείνη που βοηθάει στην εξάτμιση. Όλα τα συστατικά του πετρελαίου έχουν θερμοκρασία βρασμού 200 °C και κατά κανόνα εξατμίζονται στις πρώτες 24 ώρες. Γρηγορότερα εξατμίζονται τα ελαφρύτερα συστατικά της πετρελαιοκηλίδας, ενώ η τάση ατμών των συστατικών καθορίζεται από τον ρυθμό εξάτμισης. Είναι λογικό πως όσο εξαπλώνεται η πετρελαιοκηλίδα τόσο αυξάνεται και η εξάτμιση της καθώς καλύπτει όλο και περισσότερη επιφάνεια με αποτέλεσμα να μικραίνει το πάχος της.

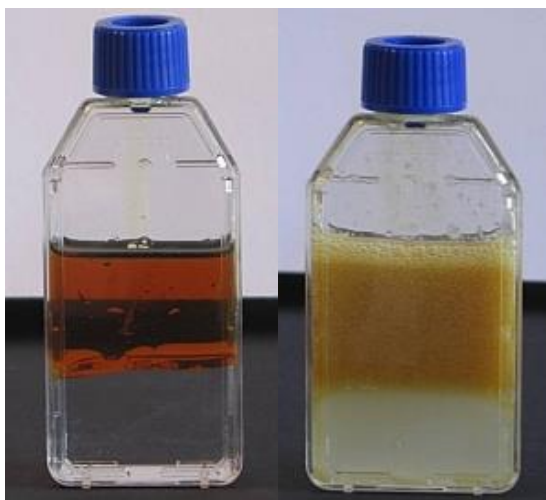
- Διασπορά (dispersion)

Όπως και σε όλες τις φυσικές διεργασίες, οι σημαντικότεροι παράγοντες για τον ρυθμό διασποράς της πετρελαιοκηλίδας είναι η σύσταση του πετρελαίου και τα καιρικά φαινόμενα της περιοχής. Οι κυματισμοί και η έντονη ανάδευση του επιφανειακού νερού προκαλούν την δημιουργία μικρότερων και μεγαλύτερων σταγονιδίων. Τα μικρότερα σωματίδια διατηρούνται κάτω από την επιφάνεια. Αυτά συνήθως έχουν μεγαλύτερη

επιφάνεια και με την βοήθεια άλλων διεργασιών, επιταχύνουν την αποκατάσταση του περιβάλλοντος. Τα μεγαλύτερα σωματίδια που συγκεντρώνονται στην επιφάνεια, δημιουργούν ένα λεπτό στρώμα που ονομάζεται φιλμ. Τέλος, η φυσική διασπορά μπορεί να γίνει ακόμα περισσότερο αποδοτική με την χρήση επιφανειακών χημικών ουσιών.

- Γαλακτωματοποίηση (Emulsification)

Η γαλακτωματοποίηση αποτελεί επακόλουθο της κυματικής ανάδευσης της πετρελαιοκηλίδας. Σε μέτρια έως πολύ ταραγμένα νερά, τα περισσότερα έλαια θα απορροφήσουν τα σταγονίδια νερού και θα σχηματίσουν γαλακτώματα νερό-σε-λάδι με την ταραχώδη δράση των κυμάτων στην επιφάνεια της θάλασσας. Αυτή η διαδικασία της γαλακτωματοποίησης μεταβάλλει σημαντικά τις ιδιότητες και τα χαρακτηριστικά του πετρελαίου που διέρρευσε. Λόγω της απορρόφησης του νερού, ο όγκος των ρύπων μπορεί να αυξηθεί. Καθώς το γαλάκτωμα αναπτύσσεται, η κίνηση του πετρελαίου στα κύματα προκαλεί τα σταγονίδια του νερού που έχουν συμπεριληφθεί στον τομέα του πετρελαίου να γίνουν όλο και μικρότερα, καθιστώντας το γαλάκτωμα προοδευτικά πιο παχύρρευστο και σταθερό. Αυτή η αύξηση του ιξώδους μπορεί να αλλάξει το αρχικά υγρό πετρέλαιο σε ένα ημι-στερεό υλικό. Το γαλακτωματοποιημένο πετρέλαιο δεν μπορεί πλέον να διασκορπιστεί. Ο σχηματισμός του γαλακτώματος νερό-σε-λάδι μειώνει το ποσοστό των άλλων διαδικασιών διάβρωσης και είναι ο κύριος λόγος για την επιμονή του ελαφρού και μεσαίων αργού πετρελαίου στην επιφάνεια της θάλασσας. Ωστόσο, τα γαλακτώματα δεν σχηματίζονται πάντα. Το νερό μπορεί να απορροφηθεί από το πετρέλαιο εξαιτίας παχύρρευστων δυνάμεων, χωρίς να σχηματίζεται γαλάκτωμα. [<https://seos-project.eu>]



Εικόνα 1.5: Διάλυση του πετρελαίου κινητήρων σε νερό. Στο αριστερό μπουκάλι το λάδι επιπλέει στο νερό. Αφού χτυπηθεί για περίπου 5 λεπτά, σχηματίζεται ένα γαλάκτωμα νερό-σε-λάδι. Σημειώστε την αύξηση του όγκου στη δεξιά φιάλη. *πηγή: seos-project.eu*

- Διάλυση (dissolution)

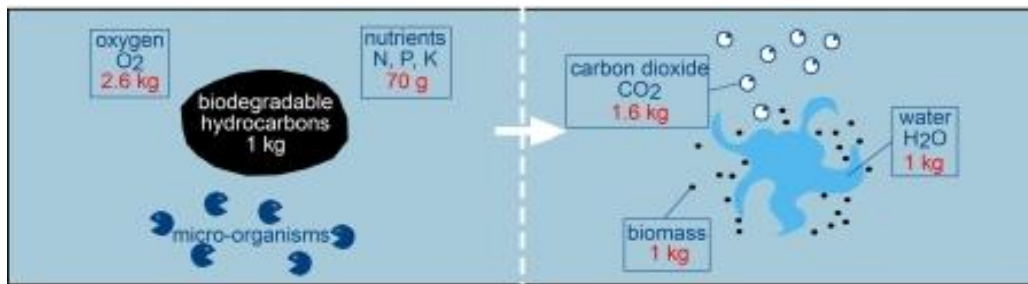
Κατά την διάλυση, το πετρέλαιο στην επιφάνεια της θάλασσας διαλύεται και μεταβαίνει προς την υδατική του κατάσταση. Με την διαδικασία της διάλυσης, οι χημικές ενώσεις των συστατικών του πετρελαίου σπάζουν, με αποτέλεσμα την δημιουργία ελαφριών αρωματικών υδρογονανθράκων όπως το βενζόλιο και το τολουόλιο κ.α.. Οι νέες αυτές ουσίες εξατμίζονται γρηγορότερα και καθιστούν την διάλυση ως διεργασία δευτερεύουσας σημασίας.

- Φωτο-Οξειδωση (Photo-Oxidation)

Τα συστατικά του πετρελαίου μπορούν να αντιδράσουν με το οξυγόνο της ατμόσφαιρας, το οποίο μπορεί είτε να οδηγήσει στο σχηματισμό του διαλυτού προϊόντος ή της επίμονης πίσσας. Η οξείδωση αυτή προκαλείται από το φως του ήλιου. Το ποσοστό της τιμής του συνδέεται άμεσα με την ένταση του φωτός και το πάχος της κηλίδας. Η οξείδωση των υδρογονανθράκων είναι μια πολύ αργή διαδικασία. Έχει μικρή επίδραση στην μικρής διάρκειας εξέλιξη μιας πετρελαιοκηλίδας. Ακόμη και κάτω από συνθήκες έντονου ηλιακού φωτός, λεπτές στρώσεις πετρελαίου σπάνε μόνο με αργούς ρυθμούς, και συνήθως λιγότερο από 0,1% ημερησίως. Τα παχιά στρώματα των πολύ ιξωδών ελαίων ή των γαλακτωμάτων νερό-σε-λάδι τείνουν να οξειδωθούν με έμμονα υπολείμματα αντί να υποβαθμίζονται. Σχηματίζονται υψηλότερου μοριακού βάρους ενώσεις που δημιουργούν ένα προστατευτικό στρώμα στην επιφάνεια, όπως συμβαίνει με τις μπάλες από πίσσα [ITOPF 2002]

- Βιοαποικοδόμηση (Biodegradation)

Το θαλασσινό νερό περιέχει ένα φάσμα θαλάσσιων μικροοργανισμών που μπορούν να μεταβολίσουν ενώσεις του πετρελαίου. Αυτοί περιλαμβάνουν βακτήρια, ζύμες, μύκητες, μονοκύτταρα, φύκια και πρωτόζωα που μπορεί να χρησιμοποιήσουν το πετρέλαιο ως πηγή άνθρακα και ενέργειας. Οι κυριότεροι παράγοντες που επηρεάζουν το ρυθμό και την έκταση της βιοδιάσπασης είναι τα χαρακτηριστικά του πετρελαίου, η διαθεσιμότητα του οξυγόνου και των θρεπτικών ουσιών (κυρίως οι ενώσεις του αζώτου και του φωσφόρου) και η θερμοκρασία. Επειδή οι μικροοργανισμοί ζουν στο νερό, από το οποίο λαμβάνουν οξυγόνο και τα απαραίτητα θρεπτικά συστατικά, η βιοδιάσπαση πραγματοποιείται στην διεπιφάνεια λαδιού-νερού. Στη θάλασσα, η δημιουργία σταγονιδίων του πετρελαίου, είτε μέσω της φυσικής ή χημικής διασποράς, αυξάνει την διεπιφανειακή περιοχή που διατίθεται για βιολογική δραστηριότητα και έτσι μπορεί να ενισχύσει την υποβάθμιση. Η ποικιλία των παραγόντων που επηρεάζουν την βιοδιάσπαση καθιστά δύσκολο να προβλέψει κανείς το ρυθμό με τον οποίο το πετρέλαιο μπορεί να αφαιρεθεί. Αν και η βιοδιάσπαση δεν μπορεί να αφαιρέσει συσσωρεύσεις πετρελαίου, είναι ένας από τους κύριους μηχανισμούς με τους οποίους το σπαρτό πετρέλαιο ή τα τελικά ίχνη μιας διαρροής στις ακτές μπορούν τελικά να απομακρυνθούν. [<https://seos-project.eu>]



Εικόνα 1.6: Σχήμα της βιοδιασπασιμότητας των υδρογονανθράκων στη θάλασσα, *πηγή: seos-project.eu*

- Καταβύθιση/ Καθίζηση (sinking/ sedimentation)

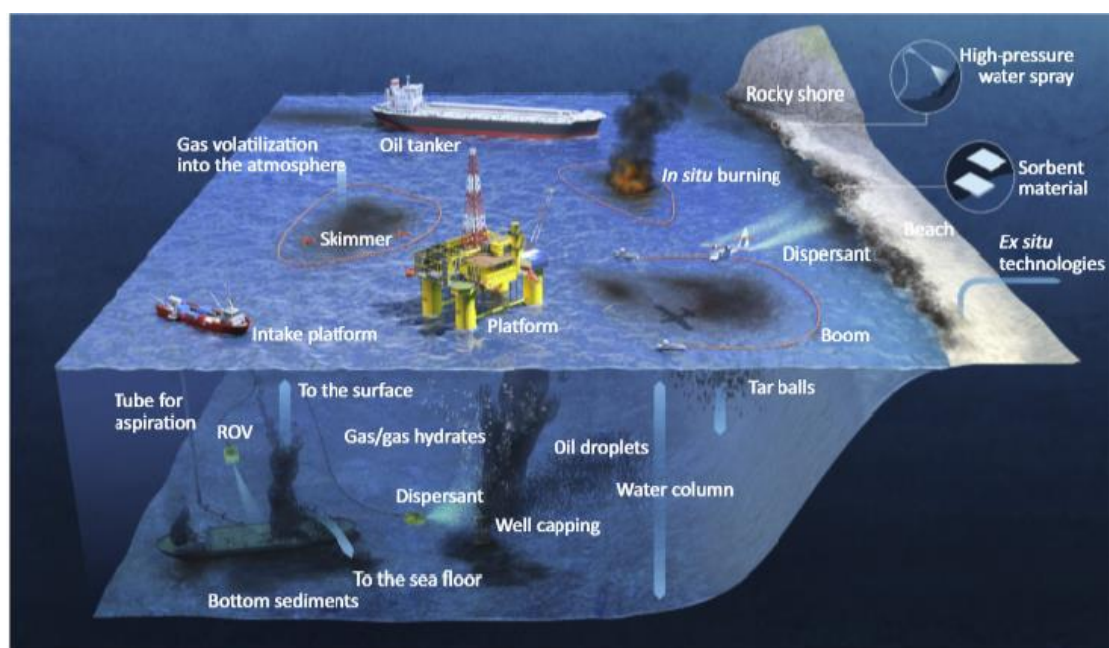
Τα περισσότερα έλαια έχουν πυκνότητα μικρότερη από εκείνη του θαλασσινού νερού. Συνεπώς, δεν τείνουν να κατακαθίζουν. Ωστόσο, η βύθιση συμβαίνει λόγω της πρόσφυσης των σωματιδίων των ιζημάτων ή των οργανικών ουσιών του πετρελαίου. Ειδικά σε ρηχά παράκτια ύδατα τα στερεά σωματίδια, όπως η άμμος ή τα φύκια, είναι άφθονα, και παρέχουν ευνοϊκές συνθήκες για την καθίζηση. Το πετρέλαιο που έχει πλυθεί στις ακτές συχνά αναμιγνύεται με άμμο. Αν αυτό το μείγμα στη συνέχεια πλένεται μακριά από την παραλία και μπαίνει πάλι στη θάλασσα, η πυκνότητα του είναι αρκετά μεγάλη για να βυθιστεί.

1.4 Τεχνολογίες αντιμετώπισης πετρελαιοκηλίδων

Για την αποτελεσματικότερη καταπολέμηση των διαρροών πετρελαίου στην θάλασσα έχουν διαμορφωθεί αρκετές τεχνολογίες οι οποίες κυρίως αφορούν τις επιφανειακές ρυπάνσεις. Όσον αφορά τα ιζήματα, οι τεχνολογίες απορρύπανσης βρίσκονται ακόμα υπό εξέλιξη. Για την βέλτιστη αντιμετώπιση μιας πετρελαιοκηλίδας χρειάζεται ο συνδυασμός μεθόδων απορρύπανσης. Οι πιο συνηθισμένες τεχνικές που χρησιμοποιούνται χωρίζονται σε δυο κατηγορίες, τις φυσικές και τις χημικές και παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.2. Στην Εικόνα 1.7 παρουσιάζονται όλες οι υπάρχουσες βιολογικές τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται για την άμεση αντιμετώπιση πετρελαιοκηλίδων.

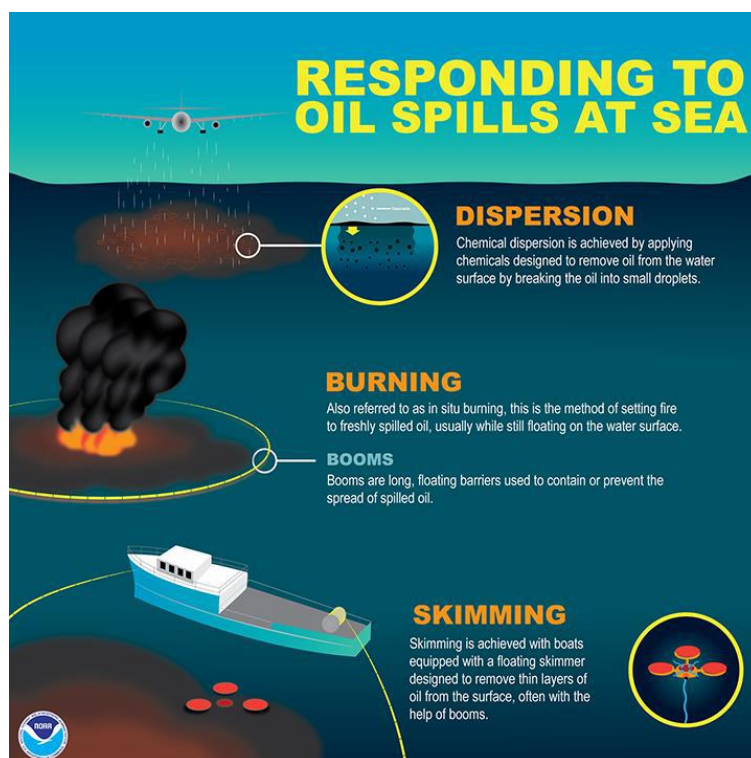
Πίνακας 1.2: Συνήθεις τεχνικές απορρύπανσης πετρελαιοκηλίδας

Φυσικές Μέθοδοι	Χημικές Μέθοδοι	Βιολογικές Μέθοδοι
Booming	Dispersants	Βιοδιέγερση (Biostimulation)
Skimming	Demulsifiers	Βιοενίσχυση (Bioaugmentation)
Manual removal (Wiping)	Solidifiers	
Mechanical Removal	Surface film chemicals	
Washing		
Sediment relocation/ Surf-washing		
Tiling		
In situ burning		



Εικόνα 1.7: Βιοτεχνολογίες για τον καθαρισμό θαλάσσιων πετρελαιοκηλίδων 2017 cell.com, Biotechnologies for marine oil spill cleanup: indissoluble ties with microorganisms

Συνήθως, στο πρώτο στάδιο αντιμετώπισης χρησιμοποιούνται βραχίονες, skimmers και απορροφητικά υλικά. Για την αποδοτικότερη απομάκρυνση, οι εφαρμογές αυτές χρειάζεται να γίνουν αμέσως μετά την διαρροή. Όσο άμεση και αν είναι η αντιμετώπιση δεν επιτυγχάνεται πλήρης καθαρισμός του θαλάσσιου οικοσυστήματος. Τέλος, μόνο ένα ποσοστό της τάξεως του 10-15% του πετρελαίου καταφέρνει να ανακτηθεί [Nikolopoulou, 2013, Mapelli, 2017].

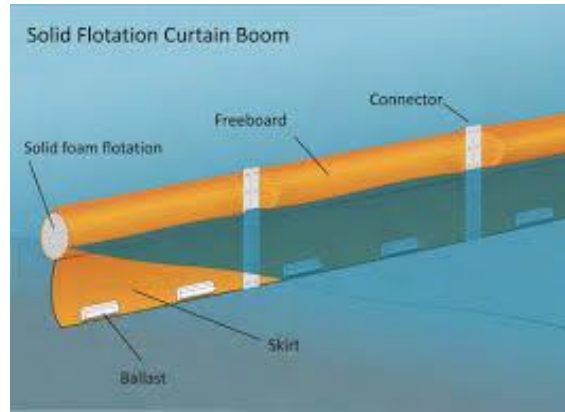


Εικόνα 1.8: Τεχνικές απορρύπανσης πετρελαιοκηλίδας, *πηγή:* <https://response.restoration.noaa.gov/>

1.4.1 Φυσικές μέθοδοι εξυγίανσης

- Booming

Τα booms είναι βραχίονες συγκράτησης που χρησιμοποιούνται τόσο για να σταματήσουν την εξάπλωση της πετρελαιοκηλίδας όσο και για την προσπάθεια ανάκτησης του πετρελαίου. Η διαδικασία αυτή καθιστά ευκολότερη την αφαίρεση της πετρελαιοκηλίδας από την επιφάνεια. Αποτελείται από ένα οριζόντιο βραχίονα ο οποίος συγκρατείται/μετακινείται κατά κανόνα από ένα ή δύο σκάφη με στόχο τον εγκλωβισμό της συγκέντρωσης του πετρελαίου μεταξύ αυτών και του βραχίονα όπως εμφανίζεται στην Εικόνα 1.9. Με αυτόν τον τρόπο, το πετρέλαιο συγκεντρώνεται μεταξύ του βραχίονα και του σκάφους. Τα booms δεν μπορούν να ξεπεράσουν σε ταχύτητα τα 0,5 ναυτικά μίλια την ώρα.



Εικόνα 1.9: Βραχίονες συγκράτησης (Booming) *πηγή: www.uvm.edu*

- Skimming

Τα skimmers είναι συλλέκτες που χρησιμοποιούνται για την ανάκτηση του επιφανειακού πετρελαίου από την διαρροή στη θάλασσα. Διαιρούνται σε δύο βασικές ομάδες, αυτά που συνδέονται σε σκάφη, κυρίως για βαθιά νερά, και αυτά που αυτοπροωθούνται από την ακτή, σε ρηχά νερά. Οι καιρικές συνθήκες που επικρατούν στο θαλάσσιο περιβάλλον προφανώς επηρεάζουν την χρήση των skimmers. Στα μέτρια ακατέργαστα νερά, παρατηρείται και η μέγιστη ανάκτηση. Υπάρχουν τρεις διαφορετικές μορφές skimmers: τα φράγματα, τα ελαιοφιλικά και τα skimmer αναρρόφησης. Και σε αυτήν την περίπτωση, υπάρχουν πολλοί παράγοντες που επηρεάζουν την κατάλληλη επιλογή του τύπου αντιμετώπισης. Τα επικρατέστερα καιρικά φαινόμενα, η σύσταση του πετρελαίου καθώς και η ύπαρξη πάγου και άλλων στερεών αντικειμένων είναι τα κυριότερα κριτήρια επιλογής. Αρχικά, με την χρήση των βραχιόνων booms πραγματοποιείται οριοθέτηση και συγκέντρωση της πετρελαιοκηλίδας. Στην συνέχεια τοποθετούνται οι μηχανισμοί skimmer για τη συλλογή του μεγαλύτερου δυνατού όγκου του ελαίου από την επιφάνεια. Όπως γίνεται αντιληπτό, τα skimmers κατά την συλλογή του πετρελαίου αντλούν και μια ποσότητα θαλασσινού νερού με αποτέλεσμα ο τελικός όγκος να αναφέρεται σε γαλόνια μείγματος ελαίου-νερού.



Εικόνα 1.10: Χρήση Skimmer για την ανάκτηση πετρελαίου *πηγή <https://www.danmorris.com/>*

- Χειροκίνητη απομάκρυνση/Manual removal (Wiping)

Κατά την χειρωνακτική απομάκρυνση γίνεται καθαρισμός της ρυπασμένης επιφάνειας. Με την χρήση απορροφητικών και υδροφοβικών υλικών πραγματοποιείται απομάκρυνση του πετρελαίου από ένα καλά εκπαιδευμένο πλήρωμα. Με την μέθοδο αυτή, ελαχιστοποιούνται οι περιβαλλοντικές καταστροφές και όσον το δυνατόν τα απόβλητα που παράγονται. Ένα μη διευθετημένο ζήτημα όμως είναι η διάθεση των ρυπασμένων αποβλήτων.



Εικόνα 1.11: Χειροκίνητη απομάκρυνση πετρελαίου μετά από ατύχημα

- Μηχανική απομάκρυνση (Mechanical Removal)

Η μηχανική απομάκρυνση βελτιστοποιείται σε μικρές ποσότητες πετρελαίου. Αποτελείται από την χρήση μηχανικών μέσων για την συλλογή και απομάκρυνση ρύπων. Αξίζει να σημειωθεί, ότι η μηχανική απομάκρυνση ενδείκνυται να αποφεύγεται σε περιπτώσεις διάβρωσης ή σε περιπτώσεις που συναντιούνται ευαίσθητοι βιότοποι.

- Πλύση (Washing)

Η μέθοδος της έκπλυσης αφορά το πετρέλαιο που έμεινε κατά μήκος των ακτών στο νερό. Η διαδικασία αυτή μπορεί να γίνει με δύο τρόπους, είτε με έκπλυση χαμηλής πίεσης, είτε με έκπλυση μεγάλης πίεσης με καυτό νερό. Η πρώτη κατηγορία αφορά ελαφριά κλάσματα πετρελαίου και ευαίσθητες περιοχές. Η δεύτερη κατηγορία αφορά κυρίως βραχώδεις ακτές. Η πλύση με χαμηλή πίεση δεν επηρεάζει σημαντικά το υπόστρωμα.



Εικόνα 1.12: Έκπλυση μεγάλης πίεσης, [πηγή:https://www.livescience.com](https://www.livescience.com)

- Μεταφορά ιζημάτων και επεξεργασία (Sediment relocation and Tiling)

Με την χρήση αυτής της μεθόδου πραγματοποιείται μεταφορά του ρυπασμένου πετρελαϊκού ιζήματος από το σημείο της ρύπανσης σε ένα άλλο σημείο της παραλίας. Στόχος αυτής της μεταφοράς είναι να γίνει ανάμειξη του καθαρού με το ρυπασμένο έδαφος. Αυτή η επιφανειακή κατεργασία του εδάφους ονομάζεται tilling. Σκοπός είναι η ενίσχυση του φυσικού καθαρισμού που πραγματοποιείται λόγω της διασποράς του πετρελαίου στην υδάτινη στήλη και η αλληλεπίδραση του πετρελαίου με τα ανόργανα σωματίδια. Κατά την διεργασία αυτή, πιθανολογείται η μεταφορά του πετρελαίου στα κατώτερα ιζηματικά στρώματα της παραλίας. Εξίσου σημαντικές είναι οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις που ίσως συνοδεύουν την απελευθέρωση του πετρελαίου και των ρυπασμένων ιζημάτων στον υπόγειο υδροφόρο ορίζοντα του πεδίου.

- Επιτόπια καύση (In situ burning)

Με την μέθοδο της επιτόπιας καύσης πραγματοποιείται ελεγχόμενη καύση του πετρελαίου που έχει διαρρεύσει στο περιβάλλον. Αυτή η διεργασία απορρύπανσης συντελείται ακριβώς στη τοποθεσία της διαρροής και είναι ιδανική για μεγάλες ποσότητες ρύπων. Για να πραγματοποιηθεί η καύση στην ακτή το υπόστρωμα του ελαίου χρειάζεται να είναι καύσιμη ύλη. Κατά την σωστή διεκπεραίωση της καύσης, το μέγεθος της ρύπανσης ενδέχεται να περιοριστεί σημαντικά, ενώ παράλληλα ελαχιστοποιούνται οι περιβαλλοντικές επιδράσεις στον υδάτινο αποδέκτη. Η ευρεία χρήση της μεθόδου συμβαίνει κατά την περίπτωση διαρροής πετρελαίου από την βιομηχανία. Για την σωστή εφαρμογή της μεθόδου το πάχος της κηλίδας πρέπει να είναι τουλάχιστον 2-3 mm. Τα εμπόδια που εμφανίζονται κατά την εκτέλεσή της αφορούν την αδυναμία ανάφλεξης/διατήρησης της καύσης. Το μεγαλύτερο περιβαλλοντικό πρόβλημα της μεθόδου αυτής είναι η δημιουργία μαύρου καπνού κατά την καύση του πετρελαίου, που μπορεί να επηρεάσει τις γύρω περιοχές. Τα κατάλοιπα της καύσης δεν θα διασπαστούν εύκολα, ενώ ταυτόχρονα τα υπολείμματα που θα βρεθούν στον πυθμένα ενδέχεται να είναι τοξικά για τους βενθικούς οργανισμούς.

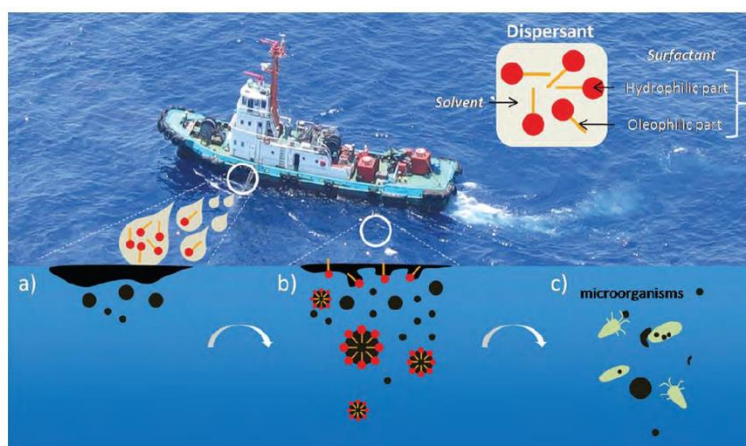


Εικόνα 1.13 Επί τόπια καύση πετρελαιοκηλίδας, *πηγή: oilandwaterdontmix.org*

1.4.2 Χημικές μέθοδοι εξυγίανσης

- Χημικές ενώσεις Διασποράς (Dispersants)

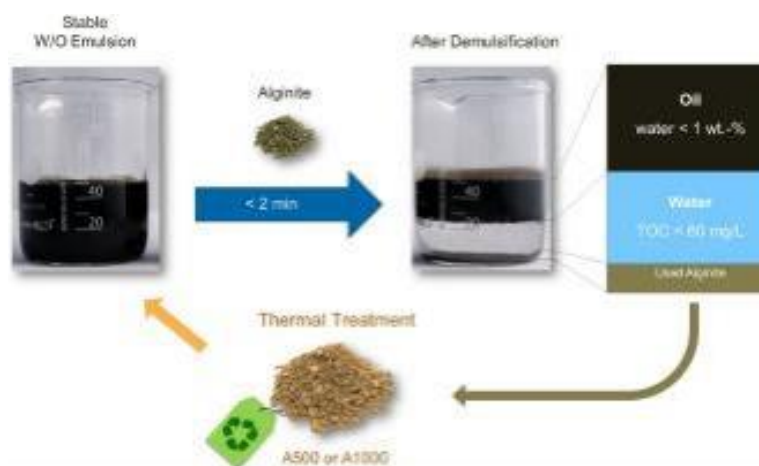
Στις χημικές ενώσεις διασποράς συμπεριλαμβάνονται δυο βασικές χημικές ουσίες, η τασιενεργή ή επιφανειοδραστική ουσία και ένας διαλύτης. Σκοπός τους είναι να μειωθεί η επιφανειακή τάση μεταξύ νερού και πετρελαίου ώστε να δημιουργηθούν μικρά σταγονίδια, λόγω της κίνησης του νερού, έτσι ώστε να διασκορπιστούν στην υδάτινη φάση. Η διάσπαση αυτή αυξάνει την βιοδιαθεσιμότητα των σταγονιδίων του πετρελαίου στους μικροοργανισμούς από τους οποίους θα καταναλωθούν. Φυσικά, δεν έχουν όλα τα σταγονίδια το ίδιο μέγεθος. Τα σταγονίδια με μεγαλύτερο μέγεθος ανεβαίνουν στην επιφάνεια της θάλασσας, καθώς τα υπόλοιπα αιωρούνται στην υδατική φάση μέχρι να καταναλωθούν από τους μικροοργανισμούς. Η εφαρμογή τους μπορεί να γίνει είτε με πλοiάρια, είτε με αεροσκάφη.



Εικόνα 1.14: Διαδικασία Χημικής Διασποράς *πηγή: <https://response.restoration.noaa.gov/>*

- Απογαλακτωματοποιητές (Demulsifiers)

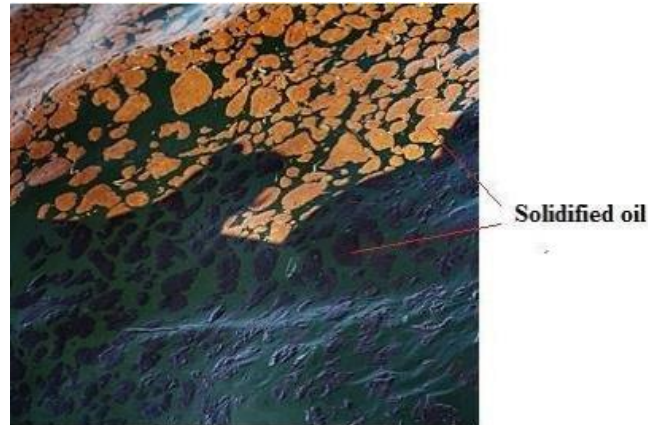
Οι απογαλακτωματοποιητές διευκολύνουν την φυσική διασπορά του ελαίου και πραγματοποιούν την διάσπαση του πετρελαίου στα ύδατα.



Εικόνα 1.15: Απογαλακτωματοποιητές αργού πετρελαίου στο νερό

- Στερεοποιητές (Solidifiers)

Οι στερεοποιητές ενισχύουν τον πολυμερισμό του πετρελαίου, και βοηθούν στην μετατροπή του από υγρό σε μια συνεκτική μάζα μέσω χημικών αλληλεπιδράσεων. Ελαχιστοποιούν τη διάδοση και αυξάνουν τις φυσικές διεργασίες αποκατάστασης. Κατά κανόνα, οι στερεοποιητές χρησιμοποιούνται για μικρότερες διαρροές κοντά στην ακτογραμμή.



Εικόνα 1.16: Στερεοποιημένο έλαιο, *πηγή: //www.researchgate.net/*

- Χημικά επιφανειακά φιλμ (Surface film chemicals)

Η πρώτη χρήση τους γίνεται ώστε να αποτραπεί η προσκόλληση του πετρελαίου στα υποστρώματα των ακτών. Και η δεύτερη, ώστε να ενισχυθεί η αφαίρεσή του κατά τις διαδικασίες πλύσης με πίεση από επιφάνειες στις οποίες παραμένει.

1.4.3 Βιολογικές μέθοδοι εξυγίανσης

Με τις μεθόδους βιο-εξυγίανσης πραγματοποιείται αύξηση του ρυθμού βιο-διάσπασης του πετρελαίου. Το βασικότερο πλεονέκτημα της μεθόδου είναι πως γίνεται λιγότερο παρεισφρητική για το περιβάλλον αφού είναι βασισμένη σε φυσικές διεργασίες. Άλλο πλεονέκτημα θεωρείται το μικρό κόστος εφαρμογής.

- Βιοδιέγερση (Biostimulation)

Μέσα στο θαλάσσιο οικοσύστημα, υπάρχουν μικροοργανισμοί που έχουν την δυνατότητα να διασπάζουν το πετρέλαιο. Στις πετρελαιοκηλίδες μπορεί να υπάρχουν μεγάλες συγκεντρώσεις άνθρακα, αλλά δίχως τις απαραίτητες συγκεντρώσεις αζώτου και φωσφόρου υπάρχουν δυσμενέστερες συνθήκες ανάπτυξης των μικροοργανισμών. Για το λόγο αυτό, πραγματοποιείται εμπλουτισμός λιπασμάτων έως ότου επιτευχθεί η απαραίτητη σχέση άνθρακα-αζώτου-φωσφόρου ($C:P:N = 120:10:1$ σε mol).

- Βιοενίσχυση (Bioaugmentation)

Στην διαδικασία της βιοενίσχυσης συντελείται ρίψη εξειδικευμένων μικροοργανισμών που έχουν την δυνατότητα να αποδημήσουν τα πετρελαιοειδή. Εξαιτίας της μεγάλης ποσότητας των μικροοργανισμών, αυξάνεται και ο ρυθμός βιοδιάσπασης (Καλογεράκης, 2013).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: In Situ Burning

2.1 Η μέθοδος της επιτόπιας καύσης (In Situ Burning)

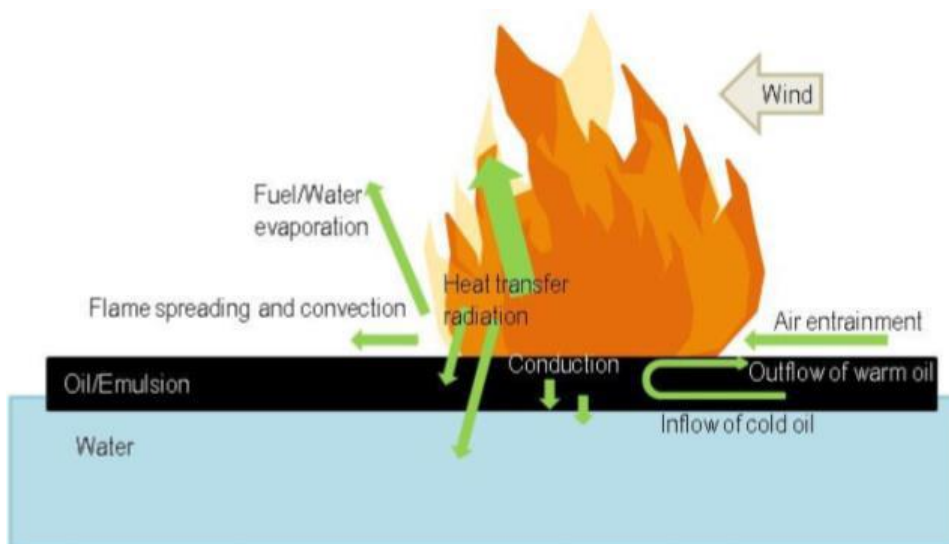
Η επιτόπια καύση των πετρελαιοκηλίδων, όπως αναφέρθηκε και στο προηγούμενο κεφάλαιο, αποτελεί μια εναλλακτικά βιώσιμη λύση για τον καθαρισμό των ακτών και των θαλασσών από περιστατικά ρύπανσης. Ως μια πλέον αναγνωρισμένη μέθοδος αντιμετώπισης πετρελαιοκηλίδων, η διαδικασία αυτή αν πραγματοποιηθεί υπό τις κατάλληλες συνθήκες είναι αρκετά αποτελεσματική ενώ συμβάλει και στην προστασία του περιβάλλοντος. Κατά την διαδικασία αυτή, συντελείται ελεγχόμενη ανάφλεξη ποσότητας πετρελαίου και γίνεται αφαίρεση όσο το δυνατόν μεγαλύτερης ποσότητας από την επιφάνεια της θάλασσας. Σημαντικό στοιχείο για την επιτυχία της μεθόδου είναι η ύπαρξη πυρίμαχων φραγμάτων, προκειμένου να περιορίζεται η έκταση του ρυπαντή και να αυξάνεται το πάχος της κηλίδας, που δεν πρέπει να είναι μικρότερο από μερικά χιλιοστά. Τα φράγματα αυτά ονομάζονται booms και είναι ανθεκτικά στην φωτιά. Τα φράγματα μετακινούνται από σκάφη έτσι ώστε να συγκεντρώσουν το πετρέλαιο που έχει διαρρεύσει. Σχηματίζοντας ένα «U», συγκρατούν το έλαιο στο εσωτερικό της καμπύλης (η οποία όσο πραγματοποιείται η καύση μειώνεται) για την καλύτερη καύση και για την μείωση της διασποράς του ρύπου [Cedre]. Παράλληλα, η μέθοδος αυτή είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική (σε ποσοστό έως και 99%) στην πρώτη φάση του ατυχήματος, προτού δηλαδή εξατμισθούν τα εύφλεκτα συστατικά του πετρελαίου ή εξελιχθεί το φαινόμενο της γήρανσης της κηλίδας.



Εικόνα 2.1: Επί τόπια καύση της πετρελαιοκηλίδας η οποία δημιουργήθηκε από το Deepwater Horizon *πηγή:* <https://www.bbc.com/>

Δεν υπάρχουν διαφοροποιήσεις όσον αφορά τις βασικές αρχές διατήρησης της καύσης. Αρχικά, η διαδικασία της ανάφλεξης προϋποθέτει ένα καύσιμο υλικό, οξυγόνο και μια πηγή ανάφλεξης. Όσο πραγματοποιείται η καύση, τα συστατικά του πετρελαίου μετατρέπονται σε προϊόντα καύσης. Τα κύρια προϊόντα είναι CO₂, νερό και αιθανόλη. Η υψηλή τάση ατμών προοικονομεί έλαιο αρκετά πτητικό που εξατμίζεται εύκολα. Η ελάχιστη θερμοκρασία που δύναται να επέλθει ανάφλεξη ονομάζεται σημείο ανάφλεξης. Το σημείο ανάφλεξης ή αλλιώς flash point του πετρελαίου δεν είναι σταθερό. Κατά την διάρκεια της γήρανσης και όσο εξατμίζονται οι πτητικές ενώσεις του, που είναι πιο εύφλεκτες, το σημείο ανάφλεξης αυξάνεται. Για να επιτευχθεί η αυτοσυντηρούμενη καύση, η θερμοκρασία χρειάζεται να προσεγγίσει το σημείο πυρκαγιάς (fire point). Το σημείο πυρκαγιάς ενός καυσίμου είναι η χαμηλότερη θερμοκρασία στην οποία οι ατμοί αυτού του καυσίμου θα συνεχίσουν να καίγονται για τουλάχιστον 5 sec μετά την ανάφλεξη από μια ανοιχτή φλόγα τυπικής διάστασης. Στο σημείο ανάφλεξης, σε μια χαμηλότερη θερμοκρασία, μια ουσία θα αναφλεγεί για λίγο, αλλά μπορεί να μην παραχθεί ατμός με ρυθμό που να συντηρεί τη φωτιά. Οι περισσότεροι πίνακες ιδιοτήτων υλικού αναφέρουν μόνο τα σημεία ανάφλεξης του υλικού [Steven A et.al, 2015]. Ο ρυθμός καύσης εξαρτάται από τις ιδιότητες του ελαίου και των συνθηκών καύσης. Το 97% της θερμότητας διοχετεύεται στον περιβάλλον μέσω ακτινοβολίας και το 3% ακτινοβολείται πίσω στην επιφάνεια της πετρελαιοκηλίδας. Έτσι, το πετρέλαιο φτάνει στην θερμοκρασία σημείου πυρκαγιάς.

Στις περιπτώσεις που το στρώμα του πετρελαίου γίνει αρκετά λεπτό, παρατηρείται μια έντονη φάση καύσης. Το ψυχρό νερό που βρίσκεται κάτω από την φλεγόμενη πετρελαιοκηλίδα, θερμαίνεται και βράζει. Αποτέλεσμα του βρασμού, είναι συνήθως η εκτόξευση σταγόνων πετρελαίου προς όλες τις κατευθύνσεις. Ακόμα, αποτέλεσμα αυτού είναι η αύξηση της θερμοκρασίας και του ρυθμού καύσης. Αυτό πρώτη φορά σημειώθηκε σε πειράματα που έχουν διεξαχθεί σε ρηχές δεξαμενές. Το ίδιο συμβαίνει όταν η εφαρμογή της μεθόδου γίνει σε πολύ ρηχά νερά. Σε αυτό το σημείο αξίζει να σημειωθεί ότι κατά την διάρκεια της επιτόπιας καύσης στην θάλασσα δεν παρατηρήθηκε αυτό το φαινόμενο. Τα φράγματα, καθώς ρυμουλκούνται μετατοπίζουν συνεχώς το πετρέλαιο με αποτέλεσμα να μην επιτυγχάνεται βρασμός στο στρώμα του νερού που είναι κάτω από την πετρελαιοκηλίδα. Το βάθος είναι ένας ακόμα παράγοντας που λειτουργεί ως ψυχτικό [Cedre].



Εικόνα 2.1: Μεταφορά θερμότητας κατά την εφαρμογή της επιτόπιας καύσης, [πηγή: www.oilspillresponseproject.org](http://www.oilspillresponseproject.org)

Η αποδοτικότητα της μεθόδου επηρεάζεται ιδιαίτερα από τις καιρικές συνθήκες, οι χαμηλές θερμοκρασίες και οι ισχυροί άνεμοι καθιστούν πολλές φορές αδύνατη τη διαδικασία εξωτερικής ανάφλεξης. Αντίθετα, οι ήπιοι άνεμοι και οι πιο θερμές θερμοκρασίες ευνοούν την καύση. Ωστόσο, εάν η καύση αρχίσει, οι καιρικές συνθήκες δεν επηρεάζουν σημαντικά την εξέλιξή της. Για την επιτυχή ολοκλήρωση της διαδικασίας απαιτείται άριστος συντονισμός της επιχείρησης με ισχυρά και κατάλληλα εξοπλισμένα σκάφη. Τέλος, η όλη διαδικασία ολοκληρώνεται με την μηχανική περισυλλογή των κατάλοιπων της καύσης, ενώ ταυτόχρονα η ατμόσφαιρα επιβαρύνεται με αέριους ρύπους ως προϊόντα της καύσης. [Handbook ITOPF 2017-2018]

2.2 Βέλτιστες συνθήκες

Οι παράγοντες επιρροής της αποδοτικότητας αυτής της μεθόδου ποικίλουν. Ανάλογα με τον τύπο του πετρελαίου και τις καιρικές συνθήκες της εκάστοτε χρονικής στιγμής, είναι αναγκαίο να τηρούνται διαφορετικές προϋποθέσεις. Σκοπός είναι η εξασφάλιση της ανάφλεξης και η διατήρηση της επιτυχούς καύσης του πετρελαίου. Η έρευνα που πραγματοποιήθηκε από τον [Mabile το 2012](#) καταγράφει για όλους τους παράγοντες επιρροής της διαδικασίας μια σειρά από ιδανικές και ελάχιστα απαιτούμενες συνθήκες ώστε η καύση να είναι επιτυχής. Τα αποτελέσματα της έρευνας συνοψίζονται στην συνέχεια στον Πίνακα 2.1.

Πίνακα 2.1: Ιδανικές και ελάχιστες συνθήκες για ελεγχόμενη ISB [Mabile, 2012]

Παράγοντες επιρροής	Ιδανικές Συνθήκες	Ελάχιστες 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 h έκθεση σε θερμές συνθήκες	<55 h έκθεση ανάλογα με την θερμοκρασία
		<72h σε ψυχρές συνθήκες αλλά με απροσδιόριστους περιορισμούς στον πάγο (USCG, 2008)
Αέρας	<2-10 m/s λίγος αέρας ίσως βοηθάει την καύση (Buist, 2004)	<13.9 m/s (ExxonMobil 2008)
		<10-12 m/s (Buist, 2004)

		<10 to 12 m/s (Bech et al. , 1993 via Potter et al. 2012)
Κύματα	<1 m (Nordvik, 2003)	< 1.5 m
Ρεύματα	<0.4 m/s	<0.5 m/s (<1 knot) (Nordvik, 2003)
Πυκνότητα	<0.864	<1.0 (USCG 2003)

2.3 Η απόδοση της μεθόδου

Μια από τις κυριότερες παραμέτρους κατά την διαδικασία της επιτόπιας καύσης, που περιγράφει την αποτελεσματικότητα της μεθόδου, είναι η αποδοτικότητα της καύσης. Ως αποδοτικότητα καύσης, ονομάζεται το ποσοστό του πετρελαίου που κατά την διάρκεια της καύσης απομακρύνθηκε από την επιφάνεια του νερού. Το εναπομείναν υλικό στην επιφάνεια της θάλασσας ονομάζεται υπολείμμα καύσης. Στην περίπτωση που δεν καταβυθιστεί στον πυθμένα, τότε υπάρχει η δυνατότητα να συλλεχθεί μηχανικά [Van Gelderen, 2017]. Η αποδοτικότητα της καύσης υπολογίζεται ως εξής:

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

Όπου:

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

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

Για ελαφριά ραφινρισμένα και φρέσκα πετρέλαια η αποδοτικότητα της μεθόδου καύσης δίνει ποσοστά 90% σε διάφορες συνθήκες [Guenette and Sveun, 1995, SL Ross, 1999]. Στα βαριά πετρέλαια το ποσοστό της αποδοτικότητας κυμαίνεται μεταξύ 40-60% [Fingas, 2011]. Ακόμα, η αποδοτικότητα της μεθόδου περιορίζεται σημαντικά στην περίπτωση που έχει υπάρξει μεγάλος βαθμός γήρανσης τους πετρελαίου, και αυτό συμβαίνει λόγω της γαλακτοποίησης και της εξάτμισης των πτητικών ουσιών.

2.4 Υπόλειμμα καύσης

Μετά από την καύση το υπόλειμμα που παραμένει διαφέρει χημικά αλλά και φυσικά από το αρχικά χυμένο πετρέλαιο. Η μορφή του είναι παχύρρευστη και η ποσότητα των βαρέων συστατικών είναι μεγαλύτερη. Οι ελαφρύτερες και πιο τοξικές ενώσεις απομακρύνονται πρώτες λόγω του μοριακού τους βάρους. Οι βαρύτερες και λιγότερο τοξικές ενώσεις παραμένουν στο υπόλειμμα καύσης. Έτσι, μετά την χρήση της μεθόδου, το μείγμα που παραμένει στην επιφάνεια της θάλασσας είναι λιγότερο τοξικό και κατ' ακολουθία λιγότερο τοξικό για το περιβάλλον. Η μορφή με την οποία βρίσκεται το υπόλειμμα ή πιο συγκεκριμένα ο χαρακτηρισμός του ιξώδους, είναι καθοριστικός για την τεχνική που θα επιλεγεί για την απομάκρυνση του υπολείμματος από την θάλασσα. Το υπόλειμμα μπορεί να έχει την μορφή:

- Εύθραυστο στερεό.
- Ημιστερεό, παρόμοιο με το στρώμα πίσσας.
- Παχύρρευστο και κολλώδες σαν πίσσα, παρόμοιο με πετρέλαιο που έχει υποστεί πολλή γήρανση.
- Στερεό και λίγο υαλώδες.
- Σκληρό στερεό.

Οι πυκνότητες του αργού πετρελαίου κυμαίνονται μεταξύ 0,8-0,9 g/cm³, ενώ οι πυκνότητες βαριών καυσίμων ή της πίσσας βρίσκονται κοντά στα 0,9-1,0 g/cm³. Η επιφανειακή πυκνότητα των θαλάσσιων νερών εξαρτάται από την θερμοκρασία και την αλατότητα και κυμαίνεται από 1,020-1,029 g/cm³. Όπως γίνεται αντιληπτό, η πυκνότητα του νερού είναι μεγαλύτερη με αποτέλεσμα τα υπολείμματα να βρίσκονται στην επιφάνεια της θάλασσας. Εντούτοις, με την πάροδο του χρόνου και ενώ οι διαδικασίες γήρανσης λαμβάνουν χώρα, η πυκνότητα αυξάνεται με αποτέλεσμα την κατακρήμνιση. Κατά την χρήση της επιτόπιας καύσης, απαιτούνται μονάχα κάποιες ώρες να σημειωθεί η αλλαγή ή αύξηση της πυκνότητας. Όπως γίνεται αντιληπτό, το υπόλειμμα της καύσης μπορεί να διαφέρει σε κάθε περίπτωση. Αυτό έχει να κάνει με τον τύπο του ελαίου και την αποδοτικότητα της καύσης.

Διάφορα πειράματα που έχουν διεξαχθεί έχουν οδηγήσει στα εξής συμπεράσματα:

- Οι πτητικές ενώσεις (VOCs) έχουν σημείο βρασμού τους 204 °C. Αυτό σημαίνει ότι δεν ανιχνεύονται στο υπόλειμμα καύσης.
- Ορισμένες πτητικές ενώσεις με σημείο βρασμού 204-538 °C παρατηρήθηκαν στο υπόλειμμα της καύσης.
- Οι αρωματικές ενώσεις, οι ρητίνες και τα ασφαλτένια είναι ενώσεις με υψηλό σημείο βρασμού, κοντά στους 538 °C, που για τα πετρώματα που εξετάστηκαν παραμένουν στο υπόλειμμα της καύσης. Η έρευνα της [Mobile](#) το 1994 πάνω στο καύσιμο diesel αναφέρει ότι μερικά συστατικά εμπλουτίστηκαν με το πέρασ

της διαδικασίας. Πιο συγκεκριμένα, παρατηρήθηκε ότι στο υπόλειμμα το χρυσένιο και τα αλκυλιωμένα ομόλογα αυξήθηκαν 10-14 φορές. Μια ακόμα έρευνα παρουσίασε ότι οι συγκεντρώσεις των PAHs 2-δακτυλίων ελαττώθηκαν, καθώς εκείνες με 4–6 δακτυλίου εμπλουτίστηκαν. Η έρευνα πραγματοποιήθηκε το 2011 από τον [Fritt Rasmussen](#) για το υπόλειμμα νορβηγικού αργού πετρελαίου.

- Σε εργαστηριακή μελέτη που διεξαχθεί το 2014, ο [Fingas Merv](#) κατέληξε στο συμπέρασμα ότι: όλα τα πετρελαιοειδή με πυκνότητα $>0.864 \text{ g/cm}^3$ θα έχουν υπολείμματα που θα καταβυθιστούν στον πυθμένα.

Η αποτελεσματικότητα της καύσης στο περιβάλλον μπορεί να διαφέρει από τις εργαστηριακές προσεγγίσεις διότι υπόκειται σε διαφορετικούς παράγοντες. Ο χρόνος που διαρκεί η καύση, το πάχος του στρώματος του πετρελαίου, ο βαθμός γήρανσης, οι εκάστοτε καιρικές συνθήκες κ.α. είναι μερικοί από τους παράγοντες διαφοροποίησης. Ως ακολούθως, τα αποτελέσματα δεν αντιπροσωπεύουν κανονικές συνθήκες ISB και πρέπει να χρησιμοποιηθούν με επιφύλαξη. Τα υπολείμματα καταβυθίζονται συνήθως μετά την ψύξη. Μετά από την χρήση διαφορετικών μοντέλων ώστε να προβλεφθεί ο ρυθμός ψύξης του υπολείμματος παρατηρήθηκε ότι:

- Για 3 mm πάχους χρειάζονται 5 min ώστε να έρθει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ενώ,
- Για πάχος 7 mm μπορεί να χρειαστούν και 20-30 min για να επέλθει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

2.5 SOOT μετά την καύση – αέρια υπολείμματα

Ο καπνός που εκλύεται κατά την εξέλιξη της επιτόπιας καύσης έχει απασχολήσει αρκετά τους επιστήμονες και χρήζει συνεχής παρακολούθησης κατά την διεκπεραίωση της διεργασίας. Ο σχηματισμός αυτού του «μαύρου καπνού» είναι αποτέλεσμα διαφορετικών διαδικασιών όπως π.χ. η ατελής καύση. Στις καύσεις μεγάλης κλίμακας δεν είναι εύκολη η εισροή του αέρα σε όλη την εστία καύσης, με αποτέλεσμα να μην πραγματοποιείται πλήρης καύση του πετρελαίου και να επικρατούν συνθήκες ατελούς καύσης, οδηγώντας στην παραγωγή ενός πυκνού μαύρου ρεύματος καπνού αποτελούμενο κυρίως από μερικώς καμένα υποπροϊόντα σε σωματιδιακή και αέρια μορφή. Αυτά τα αιωρούμενα σωματίδια που είναι υπολείμματα της καύσης, βρίσκονται στην ατμόσφαιρα και έχουν την δυνατότητα να προκαλέσουν τοξικές επιδράσεις στους οργανισμούς αλλά και στο 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 κατακρημνιστεί μέσω της βροχής ή και να επιστρέψει λόγω του βάρους του στη θάλασσα επηρεάζοντας έτσι και το θαλάσσιο οικοσύστημα. Η τυπική διάσπαση των υποπροϊόντων που προκαλείται κατά τη διεργασία της επιτόπιας καύσης αργού πετρελαίου είναι :

- σωματίδια 9-15%
- αέρια και υδρατμοί 83-89%
- πλωτά υπολείμματα 1-10%
- υδατοδιαλυτό κλάσμα <1%

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Πειραματική διαδικασία

3.1 Περιγραφή του πειράματος (BurnImpact)

Στο Ελληνικό Κέντρο Θαλάσσιων Ερευνών (ΕΛ.ΚΕ.Θ.Ε.) του Ηράκλειου Κρήτης, το Μάιο του 2018, πραγματοποιήθηκε το πείραμα «BurnImpact». Το πείραμα αυτό μελέτησε τις επιπτώσεις της επιτόπιας καύσης πετρελαίου στο θαλάσσιο οικοσύστημα, σε μεγάλη κλίμακα (πείραμα μεσόκοσμων), προκειμένου να δοθούν απαντήσεις για την αποτελεσματικότητα της μεθόδου και να αξιολογηθεί το κατά πόσο η μέθοδος αυτή είναι ασφαλής για την αντιμετώπιση πετρελαιοκηλίδων σε βαθιά νερά. Στόχος αυτής της πειραματικής διαδικασίας ήταν ο προσδιορισμός της χημικής σύστασης των κατάλοιπων της καύσης αλλά και των αερίων που κατακρημνίζονται, του ρυθμού βιοαποδόμησης των κορεσμένων υδρογονανθράκων και των πολυαρωματικών PAHs και τέλος ο προσδιορισμός των επιδράσεων αυτών των χημικών ουσιών στους θαλάσσιους οργανισμούς και οικοσυστήματα, καθώς και η βιοσυσσώρευση τους μέσω της τροφικής αλυσίδας.

Στο πείραμα αυτό συμμετείχαν 5 ομάδες από διαφορετικά πανεπιστήμια και ερευνητικά ιδρύματα από όλη την Ευρώπη. Πιο συγκεκριμένα η πειραματική διαδικασία πραγματοποιήθηκε με την ομαδική εργασία επιστημόνων από την Ιταλία (Πανεπιστήμιο της Μπολόνια, UNIBO), την Δανία (Τεχνολογικό Πανεπιστήμιο της Δανίας, DTU), την Τσεχία (Βιολογικό Κέντρο της Τσεχικής Ακαδημίας Επιστημών, CAS) και την Ελλάδα (Πολυτεχνείο Κρήτης, TUC και Ελληνικό Κέντρο Θαλάσσιων Ερευνών, το ΕΛΚΕΘΕ).

3.2 Διάταξη του Πειράματος

Για την υλοποίηση αυτού του πειράματος ήταν αναγκαίος ο σχεδιασμός και η κατασκευή μιας διάταξης. Το πείραμα πραγματοποιήθηκε σε 3 διαφορετικούς μεσόκοσμους:

- A. Μεσόκοσμοι ελέγχου (Non-contaminated control-mesocosms)
- B. Μεσόκοσμοι καύσης (In situ burning mesocosms), στους οποίους πραγματοποιήθηκε καύση του πετρελαίου με σκοπό να χαρακτηριστούν οι επιπτώσεις των υπολειμμάτων της καύσης στο οικοσύστημα στην περιοχή του ατυχήματος.
- C. Μεσόκοσμοι κατακρημνίσεων (Soot mesocosms), στους οποίους καταλήγει ο καπνός και η στάχτη που αιωρείται από την επιτόπια καύση. Αυτοί οι μεσόκοσμοι δημιουργήθηκαν για την προσομοίωση της εναπόθεσης του καπνού στον ωκεανό μέσω της βροχής. Στόχος είναι ο προσδιορισμός των επιπτώσεων του υπολείμματος της καύσης στο οικοσύστημα σε μεγαλύτερες αποστάσεις από το καύσιμο.



Εικόνα 3.1: Εγκατάσταση πειράματος Burn Impact

Οι μεσόκοσμοι Α χρησιμοποιήθηκαν ως CONTROL, δηλαδή, σε αυτούς υπήρχε καθαρό θαλάσσιο νερό με σκοπό την εξέταση και την σύγκριση των δειγμάτων όσον αφορά τις συγκεντρώσεις υδρογονανθράκων. Στο μεσόκοσμο Β έγινε η επιτόπια καύση του πετρελαίου πάνω στην επιφάνεια του νερού, ενώ στο μεσόκοσμο C η κατακρήμνιση του SOOT, του καπνού δηλαδή που παράγεται από την επιτόπια καύση. Οι μεσόκοσμοι ήταν τοποθετημένοι μέσα στην δεξαμενή θαλασσινού νερού. Στη δεξαμενή τοποθετήθηκε νερό το οποίο προερχόταν από την θάλασσα μέσω ενός σταθερού συστήματος σωληνώσεων. Ενώ στους μεσόκοσμους το νερό μεταφέρθηκε με τη χρήση αρκετά σχολαστικά καθαρισμένων αντλιών. Η συγκομιδή του νερού, για τους μεσόκοσμους, πραγματοποιήθηκε στα 200 m από την ξηρά.

Ακόμα, κατασκευάστηκε μια καμινάδα η οποία συνέλεγε τον καπνό πάνω από την εστία της καύσης όπως φαίνεται στη Εικόνα 3.1. Στην κορυφή της καμινάδας είχαν τοποθετηθεί «μπεκ» αυτόματου ποτίσματος τα οποία βοηθούσαν στην κατακρήμνιση του καπνού και της ιπτάμενης τέφρας, ψεκάζοντας συνεχώς νερό, δημιουργώντας έτσι συνθήκες τεχνητής βροχής. Οι μεσόκοσμοι καύσης και κατακρημνίσεων πραγματοποιήθηκαν και τοποθετήθηκαν παράλληλα όπως φαίνεται και στην Εικόνα 3.1 για την καλύτερη αποτελεσματικότητα του πειράματος.



Εικόνα 3.2: Μεσόκοσμος όπου πραγματοποιήθηκε το πείραμα BurnImpact

Για τους μεσόκοσμους χρησιμοποιήθηκαν μεταλλικά στεφάνια όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.2 και πλαστικές σακούλες πολυαιθυλενίου. Το εσωτερικό στεφάνι είχε διάμετρο 35 cm και το εξωτερικό στεφάνι είχε διάμετρο 45 cm και ήταν κατασκευασμένα από ανοξείδωτο μέταλλο. Σκοπός του εσωτερικού στεφανιού ήταν η συγκράτηση του ελαίου ώστε να εξασφαλιστεί το απαραίτητο πάχος του φιλμ, ενώ το δεύτερο στεφάνι τοποθετήθηκε ώστε να υπάρχει έλεγχος στη μεταφορά θερμότητας από την εστία φωτιάς στο νερό αλλά και για να εμποδίσει την εξάπλωση των σταγονιδίων του ελαίου που «εκτοξεύονται» στο τέλος της καύσης λόγω του βρασμού του νερού κάτω από το πετρέλαιο. Η ποσότητα του πετρελαίου που τοποθετήθηκε στο εσωτερικό στεφάνι ήταν 2 L δημιουργώντας φιλμ πάχους περίπου 2 cm. Στους πιο μικρούς μεσόκοσμους όπως εμφανίζονται στην Εικόνα 3.1 μελετήθηκε η επίδραση της επιτόπιας καύσης στα μύδια. Η μόνη διαφοροποίηση είναι ότι χρησιμοποιήθηκαν μικρότερα στεφάνια περιορισμού του πετρελαίου διαμέτρου 25 cm.



Εικόνα 3.3: Μεσόκοσμος όπου πραγματοποιήθηκε η καύση και θερμομέτρηση

Η καταμέτρηση της θερμοκρασίας που πραγματοποιήθηκε στο σημείο της καύσης υπερέβηκε τους 650 °C. Η διάρκεια καύσης του πετρελαίου ήταν περίπου 7-10 min και δεν ήταν συνεχόμενη εξαιτίας της ελάττωσης του πάχους φιλμ. Τα υπολείμματα της

καύσης απεικονίζονται στην Εικόνα 3.4.α. Μετά το τέλος της καύσης, η κατακρήμνιση του SOOT απεικονίζεται στην Εικόνα 3.4.β.



(α)



(β)

Εικόνα 3.4: (α) Υπολείμματα καμένου πετρελαίου, (β) Υπολείμματα από την κατακρήμνιση των soot

3.3 Διάρκεια και διαδικασία δειγματοληψίας

Το πείραμα «Burn Impact» διήρκησε 26 ημέρες και πρώτη ημέρα της πειραματικής διαδικασίας θεωρείται αυτή στην οποία συντελέστηκε η καύση. Οι δειγματοληψίες έγιναν σε βάθος 1m από την επιφάνεια. Η πρώτη δειγματοληψία των μεσόκοσμων πραγματοποιήθηκε προτού γίνει η καύση, ενώ η δεύτερη κατευθείαν μετά την καύση. Οι δειγματοληψίες πραγματοποιήθηκαν μετά από 1, 3, 6, 9, 14, 19, 22 και 26 ημέρες.



Εικόνα 3.5: Διαδικασία δειγματοληψίας

Η αποθήκευση των δειγμάτων νερού γινόταν κάθε φορά σε αποστειρωμένα γυάλινα μπουκάλια (διαλυτών). Η ποσότητα νερού στις δειγματοληψίες ήταν 2,5 L. Αφού πραγματοποιήθηκαν οι δειγματοληψίες, σε κάθε μπουκάλι έγινε προσθήκη 50 ml οργανικού διαλύτη εξανίου (C_6). Τέλος, πολύ σημαντική ήταν η καλή ανάδευση του νερού με το διαλύτη προκειμένου να μεταβούν τα πετρελαϊκά συστατικά στην οργανική φάση του διαλύτη.



Εικόνα 3.6: Προσθήκη C_6 στα δείγματα.

3.4 Εργαστηριακές αναλύσεις

3.4.1 Χαρακτηρισμός πετρελαίου

Για το συγκεκριμένο πείραμα, το πετρέλαιο που χρησιμοποιήθηκε ήταν Iranian Heavy Crude Oil. Τα χαρακτηριστικά και οι ιδιότητες του παραπάνω πετρελαίου παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.1.

Πίνακας 3.1: Χαρακτηριστικά Iranian Crude Oil.

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	

3.4.2 Εκχύλιση (liquid to liquid extraction)

Για την διαδικασία αυτή χρησιμοποιήθηκε ο παρακάτω εργαστηριακός εξοπλισμός και η πειραματική διάταξη απεικονίζεται στην Εικόνα 3.7. Αναλυτικότερα χρησιμοποιήσαμε:

- Εκχυλιστική χοάνη 100 mL,
- Σιφώνια
- Σφαιρικές φιάλες 50 mL
- Ηλεκτρικές πιπέτες
- Σύριγγα
- Υαλοβάμβακα
- Θειικό νάτριο (ενεργοποιημένο στους 400 °C)
- Περιστροφικό εξατμιστήρα(rotary evaporator)
- Inserts 100 μ L
- Vials 2 mL



Εικόνα 3.7: Διάταξη εκχύλισης.

Για τη διεξαγωγή του πειράματος της εκχύλισης, εξαιρετικά σημαντική ήταν η μετάβαση των δειγμάτων από τα μπουκάλια στις χοάνες. Λόγω της πυκνότητας του εξανίου (655 kg/m^3) σε συνάρτηση με του θαλασσινού νερού (1025 kg/m^3), ο διαχωρισμός τους γινόταν στην επιφάνεια. Το φιλμ που σχηματίστηκε στη επιφάνεια του μπουκαλιού ήταν αρκετά λεπτό και για το λόγο αυτό έγινε προσθήκη υπερκάθαρου νερού με σκοπό να «ανέλθει» ο διαλύτης σε μια πιο στενή περιοχή του μπουκαλιού και να σχηματιστεί ένα πιο παχύ φιλμ ώστε να γίνει ευκολότερα ο διαχωρισμός του διαλύτη από το θαλασσινό νερό. Η συλλογή και μεταφορά του διαλύματος εντός της χοάνης εκχύλισης έγινε μέσω ενός σιφονιού και της ηλεκτρονικής πιπέτας.

Στη συνέχεια, τοποθετήσαμε στην έξοδο της χοάνης μια σύριγγα που περιείχε ενεργοποιημένο θειικό νάτριο και υαλοβάμβακα, δημιουργώντας έτσι μια στήλη. Το διάλυμα, διαπερνούσε με αργό ρυθμό τη στήλη του ενεργοποιημένου θειικού νατρίου, στη βάση της οποίας υπάρχει υαλοβάμβακας ο οποίος συγκρατούσε το ενεργοποιημένο άλας, και κατέληγε σε μία σφαιρική φιάλη. Στην αρχή της διαδικασίας έγινε πλύση της στήλης με λίγο εξάνιο. Τοποθετήσαμε έπειτα τη σφαιρική φιάλη στον περιστροφικό εξατμιστήρα, ώστε να απομακρυνθεί όλο το εξάνιο.

Στο επόμενο βήμα, έγινε προσυμπύκνωση των δειγμάτων σε inserts των $100 \mu\text{L}$ σε θερμοκρασία 50°C . Η εξαύτμιση έγινε κάτω από ρεύμα αζώτου. Στόχος της διαδικασίας αυτής ήταν να συμπυκνωθούν τα δείγματα ώστε να οδηγηθούν στον αέριο χρωματογράφο.



Εικόνα 3.8: Συμπύκνωση δειγμάτων σε θερμόλουτρο.

3.4.3 Αέριος Χρωματογράφος – Φασματοσκοπία Μάζας (GCMS)

- Αέριος Χρωματογράφος (G.C.)

Στην αέρια χρωματογραφία τα συστατικά ενός μίγματος διαχωρίζονται εξαιτίας της κατανομής τους μεταξύ μιας κινητής αέριας φάσης και μιας στατικής φάσης και ανιχνεύονται από ένα κατάλληλο ανιχνευτή. Το δείγμα αρχικά εξατμίζεται μέσω ενός εισαγωγέα και εισάγεται στην χρωματογραφική στήλη με την βοήθεια της ροής ενός αδρανούς αερίου (φέρων αέριο) που είναι συνήθως N_2 , H_2 , He ή Ar και αποτελεί την κινητή φάση. Η εισαγωγή του δείγματος γίνεται με μικροσύριγγα, η βελόνα της οποίας τρυπάει ένα ελαστικό διάφραγμα (septum) που βρίσκεται μέσα στον εισαγωγέα. Τα συστατικά του δείγματος συμπαρασύρονται από το φέρον αέριο. Ο διαχωρισμός των κλασμάτων γίνεται κατά μήκος της στήλης. Τα κλάσματα ανιχνεύονται από τον ανιχνευτή. Τα σήματα ανίχνευσης καταγράφονται στο καταγραφικό. Ο έλεγχος για την ταχύτητα ροής του φέροντος αερίου πραγματοποιείται από το ροόμετρο. Κάποιοι αέριοι χρωματογράφοι διαθέτουν ακόμα μία διάταξη όπου εκεί συλλέγονται όλα τα κλάσματα. Ως φέρον αέριο, έχει την δυνατότητα να χρησιμοποιείται οποιοδήποτε αέριο βρίσκεται σε υπερκάθαρη κατάσταση, είναι αδρανές και απαλλαγμένο από προσμίξεις. Σημαντικό είναι το αέριο αυτό να διαφοροποιείται στον ανιχνευτή από τα υπόλοιπα στοιχεία του μίγματος.

Η στήλη ενός χρωματογράφου αποτελεί το σημαντικότερο κομμάτι του και κατηγοριοποιείται σε πληρωμένες και τριχοειδείς στήλες. Διαθέτει έναν επιμήκη σωλήνα που είναι τοποθετημένος με την μορφή σπειράματος ή «U» στο εσωτερικό του για καλύτερη διάταξη του χώρου. Η στήλη είναι κατασκευασμένη από ανοξείδωτο χάλυβα, αργίλιο, χαλκό, ύαλο ή πλαστικό, μήκους 1-2 m στις πληρωμένες στήλες και μέχρις αρκετών δεκαδικών μέτρων για τις τριχοειδείς. Οι εσωτερικές διαμέτροι των αναλυτικών στηλών είναι της τάξεως των μm και αρκετών δεκάδων cm των παρασκευαστικών. Η ποσότητα του δείγματος που εισάγεται στη ροή του φέροντος αερίου είναι 1 μL και πραγματοποιείται με μικροσύριγγα, η οποία διαπερνά μια ελαστική πλακέτα (septum). Καθώς ο διαχωρισμός των στοιχείων και η ταχύτητα αυτού είναι συναρτήσει της θερμοκρασίας, η στήλη βρίσκεται σε φούρνο προκειμένου η θερμοκρασία να ελέγχεται αυστηρά. Η ολοκλήρωση του διαχωρισμού πραγματοποιείται εξαιτίας:

- a. Των διαφορετικών δυνάμεων συγκράτησης και έκλουσης μεταξύ των στοιχείων του μείγματος.
- b. Του υλικού πλήρωσης της στήλης.
- c. Της ροής του φέροντος αερίου.

- Φασματομετρία μάζας (M.S.)

Η φασματομετρία μάζας είναι η αναλυτική τεχνική, κατά την οποία τα μόρια (συστατικά) ενός δείγματος μετατρέπονται σε ταχύτατα κινούμενα ιόντα και στη συνέχεια διαχωρίζονται και καταγράφονται σε σχέση με το λόγο της μάζας προς το φορτίο τους (m/z). Στόχος είναι ο προσδιορισμός του μοριακού βάρους (MB) των ενώσεων καθώς και ο τρόπος σύνδεσης των διαφορετικών ομάδων μεταξύ τους.

Τα φασματομέτρα μαζών αποτελούνται από:

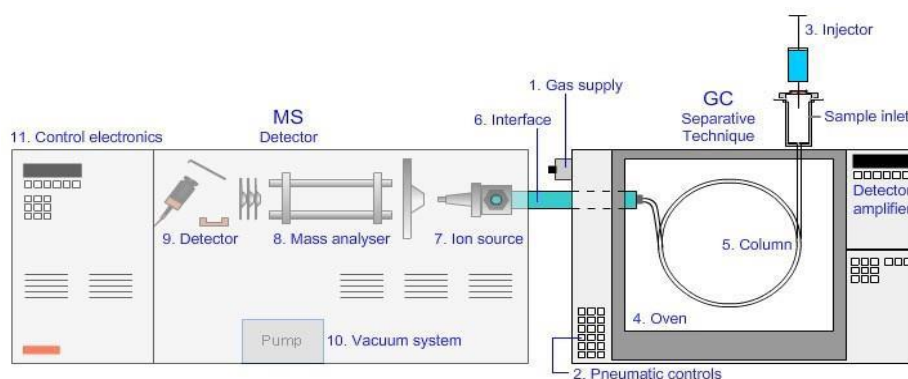
- a. Το θάλαμο ιοντισμού, όπου η ένωση μετατρέπεται σε ιόντα.
- b. Τον αναλυτή μαζών, όπου γίνεται ο διαχωρισμός των ιόντων βάσει του λόγου m/z .
- c. Τον ανιχνευτή.

Ο χώρος δημιουργίας και επιτάχυνσης των ιόντων σταθεροποιείται σε φάση υψηλού κενού. Σε αυτές τις συνθήκες παράγονται ατμοί της προς προσδιορισμού ουσίας που καταλήγουν στο θάλαμο ιοντισμού. Αυτή η διαδικασία πραγματοποιείται σε χαμηλές θερμοκρασίες και χωρίς την διάσπαση της ουσίας. Έπειτα από κάθε ανάλυση απελευθερώνονται τα μόρια της ουσίας και τα ουδέτερα προϊόντα της διάσπασης στον ίδιο χώρο. Ένας τοξοτός σωλήνας όπου βρίσκεται μέσα σε ομογενές μαγνητικό πεδίο αποτελεί τον αναλυτή. Η ένταση του μαγνητικού πεδίου είναι 3000-4000 Gauss και είναι κατακόρυφη προς τις δυναμικές γραμμές του πεδίου. Ο τοξοτός σωλήνας, διαθέτει 2 κυκλικές οπές ή αλλιώς διαφράγματα στην είσοδο και την έξοδο. Ένα μέρος των ιόντων, που συγκρατούνται από τα διαφράγματα των εξόδων απορρίπτεται. Ο ιοντισμός της ένωσης με ηλεκτρόνια πραγματοποιείται με βομβαρδισμό των μορίων της ένωσης με δέσμη ηλεκτρονίων υπό σταθερή ενέργεια επιτάχυνσης 70 eV. Αποτέλεσμα αυτής της πρόσκρουσης είναι η απώλεια ενός ηλεκτρονίου της ένωσης, η οποία συμβάλλει στη δημιουργία μιας κατιονικής μάζας, που αντιστοιχεί στο μοριακό ιόν. Οι κατιονικές ρίζες αρχικά επιταχύνονται με ηλεκτρικό πεδίο και στη συνέχεια κινούνται μέσα στο μαγνητικό πεδίο. Οπότε εκτρέπονται και διαχωρίζονται με βάση το λόγο μάζας/φορτίου (m/z).

Υπάρχουν αρκετές τεχνικές για τον σχηματισμό ιόντων. Πέρα από την τεχνική με πρόσκρουση ιόντων υπάρχει η μέθοδος του χημικού ιοντισμού (CI), ο βομβαρδισμός με ουδέτερα άτομα όπως Xe, Ar (FIB), καθώς και η εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου (FI). Οι συνηθέστερες κατηγορίες αναλυτών είναι:

- Αναλυτής τομέα.
- Παγίδα ιόντων.
- Τετραπολικός αναλυτής.
- Αναλυτής χρόνου πτήσης.

Η τεχνική παρακολούθησης επιλεγμένου ιόντος (SIM-selected ion monitoring), παρακολουθεί μόνο επιλεγμένα θραύσματα ιόντων. Εισέρχονται στο όργανο και μόνο εκείνα ανιχνεύονται από το φασματοφωτόμετρο μάζας. Μερικά από τα πλεονεκτήματα της SIM είναι: η παρακολούθηση συγκεκριμένου αναλυτή, η γρήγορη σάρωση και η απλότητα. Τα όρια ανίχνευσης είναι χαμηλά κατά τη διάρκεια κάθε σάρωσης αφού παρακολουθεί συγκεκριμένο αναλυτή. Οι σαρώσεις έχουν την δυνατότητα να γίνονται κάθε δευτερόλεπτο. Για την επαλήθευση των αναλογιών των ιόντων χρησιμοποιούνται γνωστά πρότυπα αναφοράς.



Εικόνα 3.9: Αέριος χρωματογράφος με φασματοφωτομετρία μάζας (GCMS).

Για την ολοκλήρωση της ανάλυσης χρειάζονται τα εξής:

- Εξάνιο (C_6) , που θα χρησιμοποιηθεί ως τυφλό.
- Εσωτερικό πρότυπο διάλυμα (Internal Standard), 4 δευτεριωμένων ενώσεων (d_8 -naphthalene, d_{10} -anthracene, d_{12} -chrysene και d_{12} -perylene). Κάθε μία ποσοτικοποιεί διαφορετική ομάδα υδρογονανθράκων.

Κατά την έναρξη της διαδικασίας, το πρότυπο διάλυμα θερμαίνεται και στη συνέχεια εισάγεται ποσότητα τέτοια ώστε στο δείγμα να είναι 200 ppb εσωτερικού πρότυπου. Στην συνέχεια, επιλέγεται η κατάλληλη μέθοδος ανάλυσης του οργάνου και τοποθετούνται σε συγκεκριμένες θέσεις το τυφλό δείγμα, το χλωροφόρμιο και το εξάνιο(θέσεις 1,A,B αντίστοιχα). Αφού η σύριγγα ξεπλυθεί με χλωροφόρμιο και εξάνιο, ξεκινάει η διαδικασία ανάλυσης των δειγμάτων. Η ακριβής τοποθεσία των auto sampler έχει πληκτρολογηθεί από το χρήστη στην καρτέλα sequence του λογισμικού του οργάνου στον Η/Υ.



Εικόνα 3.9: Agilent Technologies GC/MS 7890A

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: Αποτελέσματα και συζήτηση

4.1 Αποτελέσματα

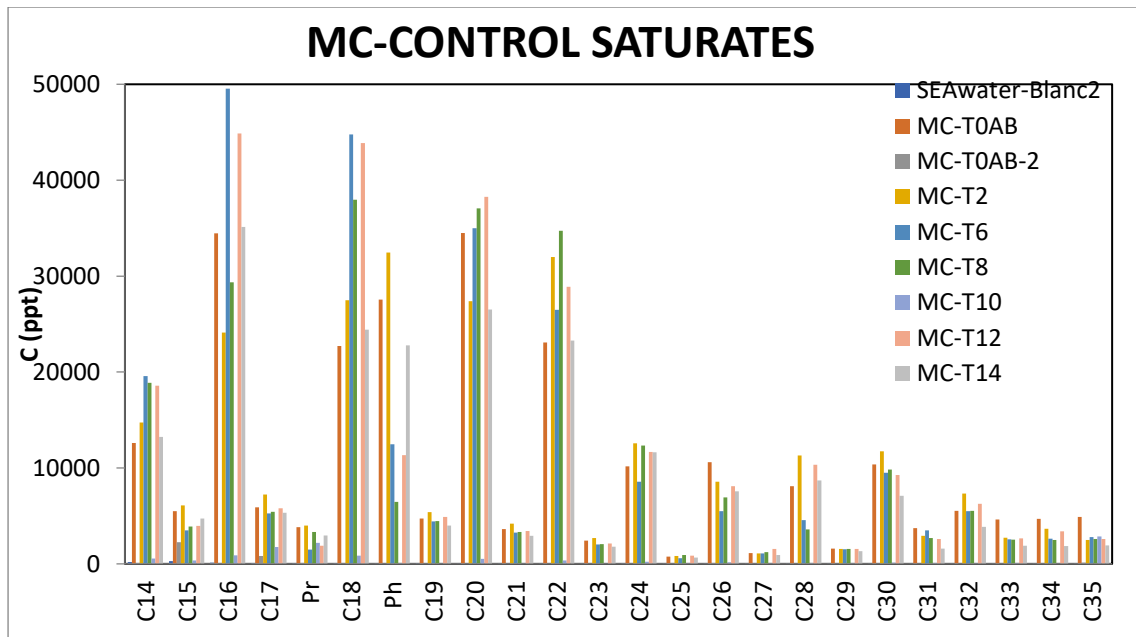
Κατόπιν της διαδικασίας εκχύλισης και συμπύκνωσης, τα δείγματα τοποθετήθηκαν για ανάλυση στον αέριο χρωματογράφο με φασματομετρία μάζας και τα δεδομένα που προέκυψαν από τις αναλύσεις του GCMS αναλύθηκαν με το [MSHunter](#) ώστε να παρατηρήσουμε καλύτερα τις αλλαγές στις συγκεντρώσεις των δειγμάτων. Οι ομάδες υδρογονανθράκων που εντοπίστηκαν είναι οι κορεσμένοι και οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες, των οποίων οι συγκεντρώσεις παρουσιάζονται σε διαφορετικά διαγράμματα στη συνέχεια.

4.1.1 Μεσόκοσμοι ελέγχου (control):

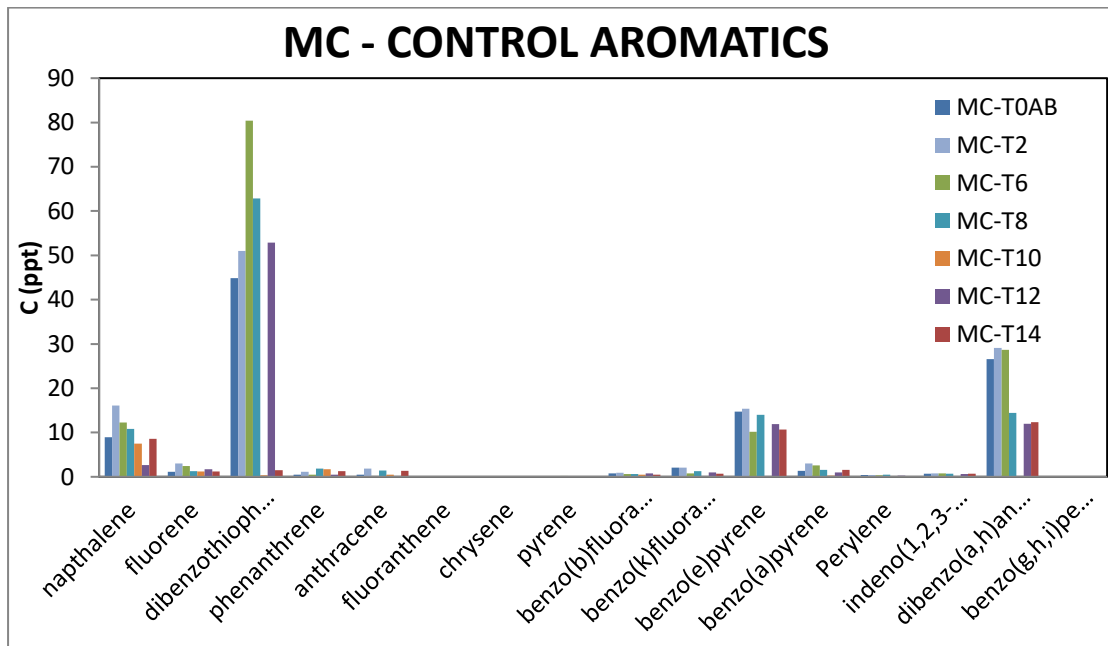
Στο Διάγραμμα 4.1 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τους κορεσμένους υδρογονάνθρακες που υπάρχουν στους μεσόκοσμους ελέγχουν (control) σε διαφορετικές χρονικές στιγμές. Το BLANC αντιστοιχεί σε δείγματα που πάρθηκαν κατευθείαν από την θάλασσα για την σύγκριση των συγκεντρώσεων των υδρογονανθράκων του νερού αυτού με του CONTROL. Σκοπός αυτής της μέτρησης ήταν ο έλεγχος τυχόν αύξησης των συγκεντρώσεων αυτών μετά την εισαγωγή του νερού στους μεσόκοσμους, λόγω πιθανών προσμίξεων.

Στο Διάγραμμα 4.1 παρατηρείται το μοτίβο των συγκεντρώσεων των ζυγών υδρογονανθράκων να είναι πολύ υψηλές σε σχέση με αυτές των μονών υδρογονανθράκων. Αυτό το μοτίβο παρατηρείται συνήθως λόγω ύπαρξης αυξημένων συγκεντρώσεων μικροοργανισμών στο σύστημα.

Στο Διάγραμμα 4.2 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τους αρωματικούς υδρογονάνθρακες στους μεσόκοσμους control. Σε αυτήν την περίπτωση οι συγκεντρώσεις δεν ξεπερνούν τα 10 ppt, με εξαιρέσεις το διβενζοθειοφαίνιο που η συγκέντρωσή του βρίσκεται στα 50-80 ppt και το ναφθαλένιο, διβενζο(a, h)ανθρακένιο και βενζο(ε)πυρένιο που φτάνουν έως τα 30 ppt. Παρατηρείται ακόμα ότι σχεδόν όλες οι συγκεντρώσεις στην 14^η μέρα έχουν τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις.



Διάγραμμα 4.1: Συγκέντρωση κορεσμένων υδρογονανθράκων στους μεσόκοσμους Control



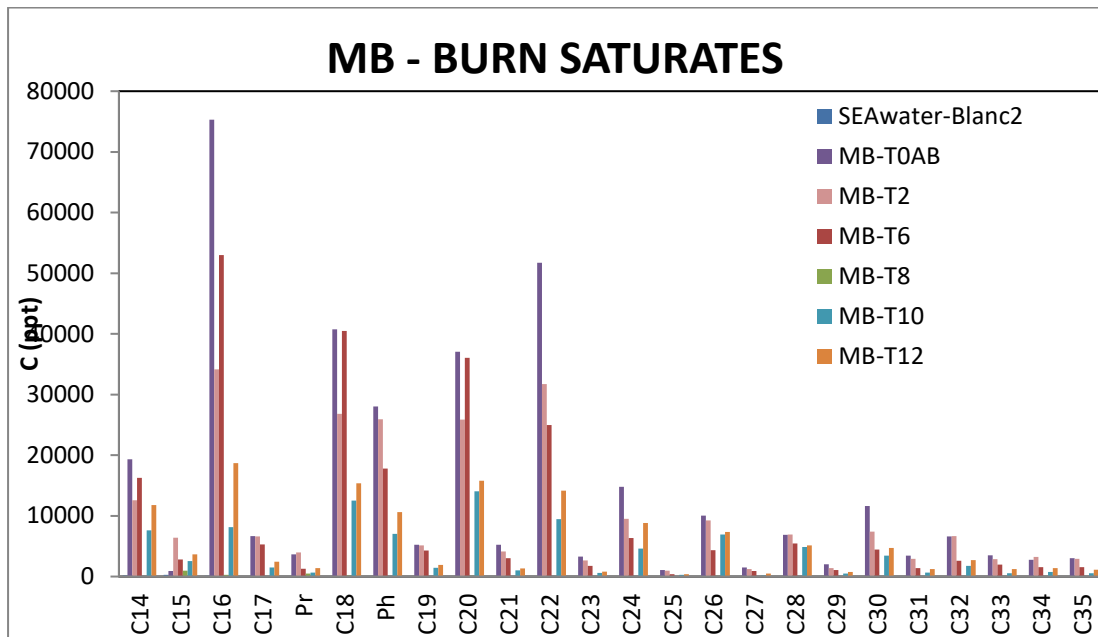
Διάγραμμα 4.2: Συγκέντρωση αρωματικών υδρογονανθράκων στους μεσόκοσμους control

4.1.2 Μεσόκομοι καύσης (Burn)

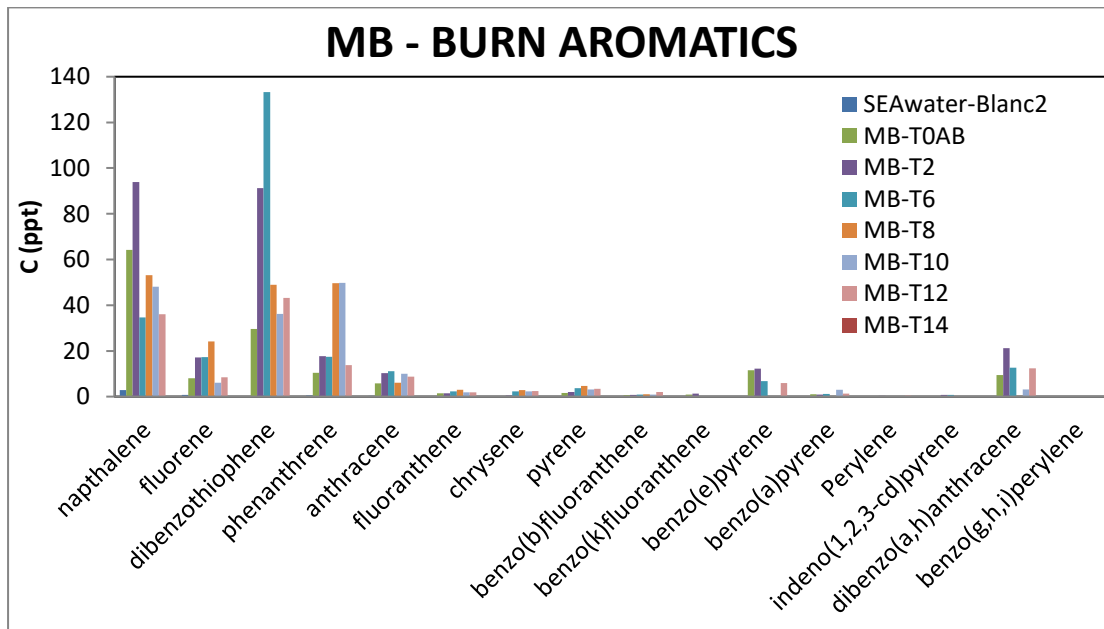
Στο Διάγραμμα 4.3 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τους κορεσμένους υδρογονάνθρακες που υπάρχουν στους μεσοκόσμους καύσης (burn) σε διαφορετικές χρονικές στιγμές. Οι συγκεντρώσεις των υδρογονανθράκων C_{16} , C_{18} , C_{20} και C_{22} , ενώ στις πρώτες μετρήσεις παρουσιάζουν σχετικά αυξημένες τιμές, της τάξεως των 2000-8000 ppt, μετά το πέρας της 8^{ης} μέτρησης παρατηρείται σημαντική μείωση. Οι μετρήσεις μετά την 10^η ημέρα παρουσιάζουν συγκεντρώσεις υδρογονανθράκων χαμηλότερες από τα 2000 ppt.

Στο Διάγραμμα 4.3 παρατηρείται το ίδιο μοτίβο των συγκεντρώσεων των ζυγών υδρογονανθράκων να είναι πολύ υψηλές σε σχέση με αυτές των μονών υδρογονανθράκων. Αυτό συνήθως συμβαίνει λόγω ύπαρξης αυξημένων συγκεντρώσεων μικροοργανισμών στο σύστημα.

Στο Διάγραμμα 4.4 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για τους μεσόκομους burn για τους αρωματικούς υδρογονάνθρακες. Όπως είναι εμφανές στο διάγραμμα, το ναφθαλένιο και το διβενζοθειοφαίνιο έχουν τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις, περίπου 90-130 ppt, οι οποίες παρουσιάζονται στη 2^η και 3^η μέτρηση του πειράματος, ενώ κατά την τελευταία μέτρηση τους, την 14^η ημέρα, οι συγκεντρώσεις τους μειώνονται αισθητά στα 30-40 ppt. Αντίθετα, παρατηρείται ότι το φαινανθρένιο αυξάνεται κατά την 8^η και 10^η μέτρηση και μειώνεται ξανά με το πέρας των μετρήσεων. Το φλουορένιο και το διβενζο(a, h)ανθρακένιο έχουν συγκεντρώσεις που φτάνουν μέχρι τα 20 ppt, ενώ όλοι οι υπόλοιποι αρωματικοί υδρογονάνθρακες έχουν πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις της τάξεως του 1 ppt.



Διάγραμμα 4.3: Συγκέντρωση κορεσμένων υδρογονανθράκων στους μεσόκοσμους burn



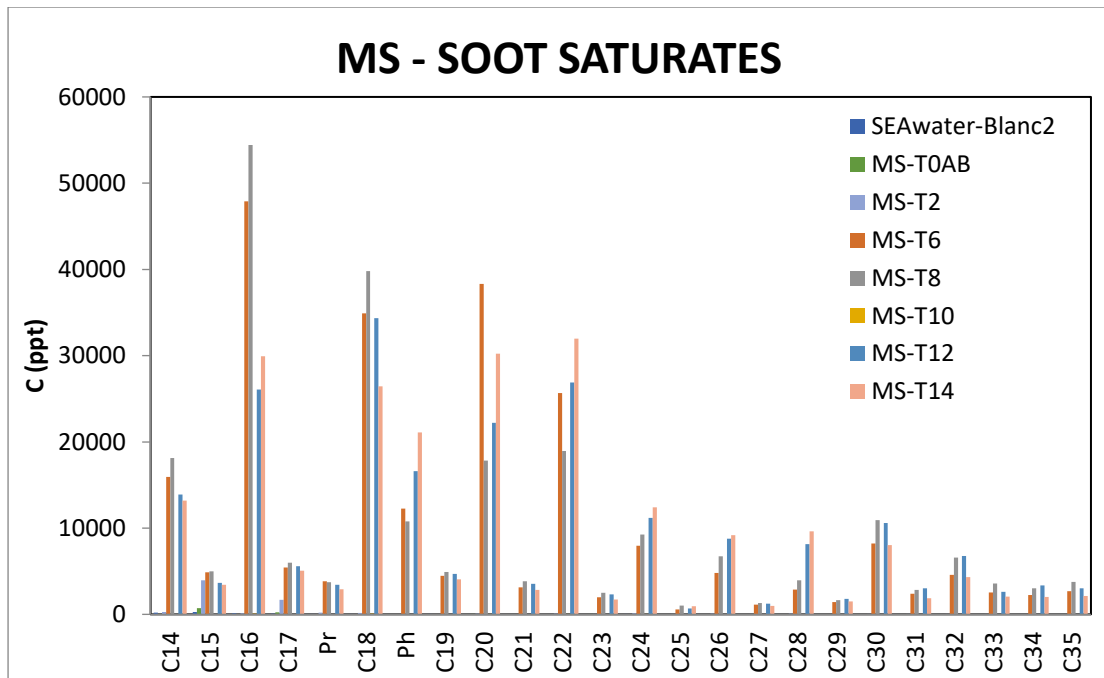
Διάγραμμα 4.4: Συγκέντρωση αρωματικών υδρογονανθράκων στους μεσόκοσμους burn

4.1.3 Μεσόκοσμοι κατακρημνίσεων (shoot)

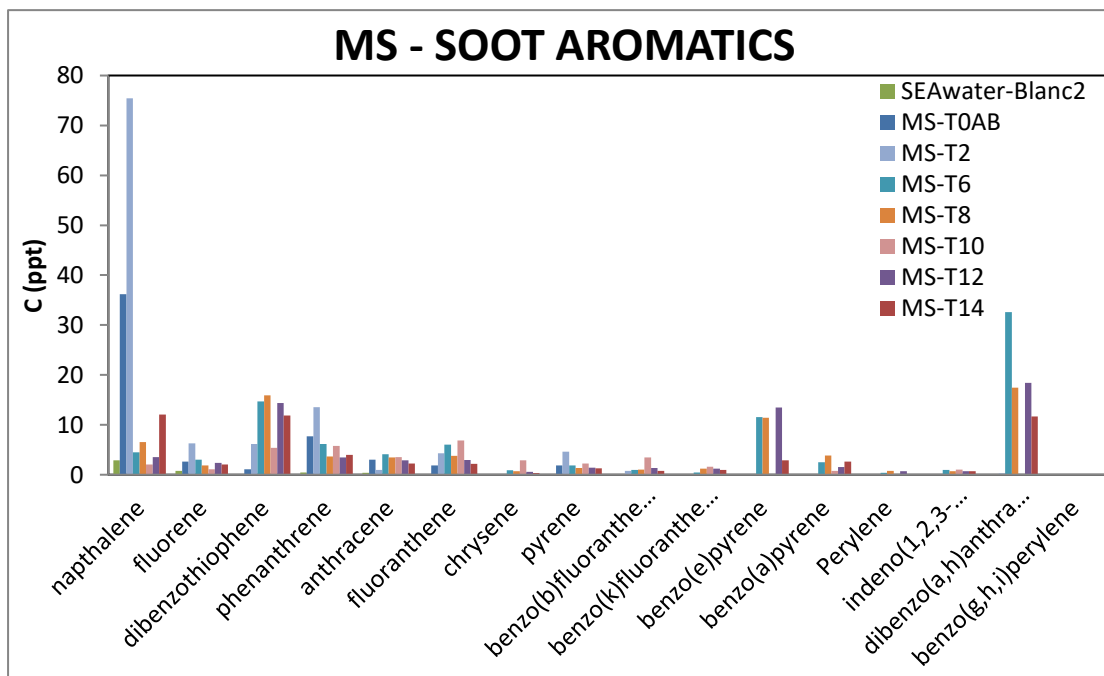
Στο Διάγραμμα 4.5 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τους κορεσμένους υδρογονάνθρακες που υπάρχουν στους μεσοκόσμους κατακρημνίσεων (shoot) σε διαφορετικές χρονικές στιγμές. Πιο συγκεκριμένα, παρατηρείται ότι μέχρι την 8^η μέτρηση, οι υδρογονάνθρακες με τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις είναι οι C₁₆, C₁₈, C₂₀, C₂₂ ενώ στις τελευταίες μετρήσεις οι υδρογονάνθρακες με τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις είναι C₂₂, C₂₄, C₂₆, C₃₀, C₃₂.

Στο Διάγραμμα 4.5 παρατηρείται για ακόμη μία φορά το μοτίβο των συγκεντρώσεων των ζυγών υδρογονανθράκων να είναι πολύ υψηλές σε σχέση με αυτές των μονών υδρογονανθράκων. Το οποίο συμβαίνει όπως είπαμε λόγω ύπαρξης αυξημένων συγκεντρώσεων μικροοργανισμών στο σύστημα.

Στο Διάγραμμα 4.6 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για τους μεσόκομους κατακρημνίσεων για τους αρωματικούς υδρογονάνθρακες. Παρατηρείται ότι οι συγκεντρώσεις του ναφθαλενίου και του διβενζο(a,h)ανθρακένιου είναι οι υψηλότερες, οι οποίες με το πέρασ των ημερών μειώνονται από 70 ppt σε 10 ppt και από 40 ppt σε 20 ppt αντίστοιχα. Το διβενζοθειοφαίνιο, το φαινανθρένιο και το βενζο[e]πυρένιο βρίσκονται σε συγκεντρώσεις της τάξεως 10-20 ppt.



Διάγραμμα 4.5: Συγκέντρωση κορεσμένων υδρογονανθράκων στους μεσόκοσμους soot

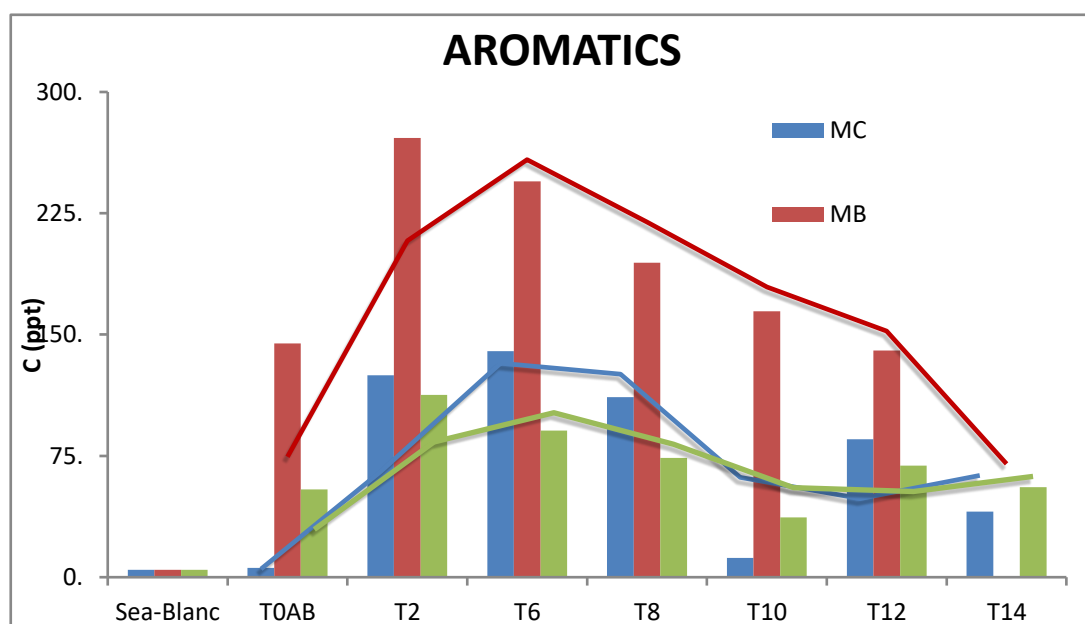


Διάγραμμα 4.6: Συγκέντρωση αρωματικών υδρογονανθράκων στους μεσόκοσμους soot

4.2 Συζήτηση – Σύγκριση Διαγραμμάτων

Αυτό που παρατηρήθηκε στα διαγράμματα των μεσόκοσμων control είναι ότι οι συγκεντρώσεις των κορεσμένων υδρογονανθράκων είχαν μια αυξητική τάση στις πρώτες μετρήσεις, η οποία στην συνέχεια μειωνόταν, όπως ακριβώς και στους μεσόκοσμους burn. Οι συγκεντρώσεις των υδρογονανθράκων στην περίπτωση των μεσόκοσμων soot βρίσκονται αρκετά κοντά στις τιμές για τις συνθήκες control και παρατηρείται ότι οι μέγιστες συγκεντρώσεις των C_{14} - C_{24} είναι αμέσως μετά την καύση, ενώ των C_{25} - C_{32} μετά την τρίτη μέρα.

Οι συγκεντρώσεις των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων (PAHs) στους μεσόκοσμους burn, παρουσίασαν σημαντική αύξηση σε σχέση με τις τιμές των μεσόκοσμων control, όπως φαίνεται και στο Διάγραμμα 4.7. Αναλυτικότερα, μεγάλη αύξηση παρατηρείται αμέσως μετά την καύση έως και την δεύτερη μέτρηση, ενώ παρατηρείται ότι οι συγκεντρώσεις των μεσόκοσμων burn είναι διπλάσιες από τις συνθήκες control. Συγκριτικά με τα αρωματικά των soot, οι τιμές είναι σχετικά ίσες με τους μεσόκοσμους control και παρατηρείται διπλασιασμός των συγκεντρώσεων για το φαινανθρένιο.



Διάγραμμα 4.7: Συνολική συγκέντρωση αρωματικών υδρογονανθράκων ως προς τις διαφορετικές στιγμές δειγματοληψίας

4.3 Συμπεράσματα

Τα αποτελέσματα της παρούσας διπλωματικής έχουν ως στόχο να δοθεί μια καλύτερη εικόνα για την αποτελεσματικότητα της επιτόπιας καύσης του πετρελαίου σε περίπτωση διαρροής του στο θαλάσσιο οικοσύστημα. Σκοπός αυτής της έρευνας ήταν να προσδιοριστεί η συμπεριφορά της συγκέντρωσης των υδρογονανθράκων στη στήλη του νερού και στην εναπόθεση της στάχτης που δημιουργείται κατά την επιτόπια καύση στον ωκεανό μέσω της βροχής. Οι υδρογονάνθρακες που ελέγχθηκαν κατηγοριοποιούνται σε κορεσμένους και αρωματικούς υδρογονάνθρακες και η συγκέντρωσή τους προσδιορίστηκε σύμφωνα με το χρόνο.

Παρακάτω, παρουσιάζεται ο Πίνακας 4.1 που δημιουργήθηκε από την Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος των ΗΠΑ με πληροφορίες όπως η διαλυτότητα στο νερό και η τοξικότητα για 16 αρωματικές ενώσεις. Αναλυτικότερα, ουσίες όπως το χρυσένιο και το ινδενο(1,2,3-γ,δ)πυρένιο, οι οποίες ορίζονται ως ύποπτες καρκινογόνες ουσίες, βρίσκονται σε αρκετά μικρές συγκεντρώσεις τόσο στα δείγματα των soot όσο και στους μεσόκοσμους buyn και κοντά στα όρια που παρουσιάζονται από την EPA. Πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις επίσης παρουσιάζουν το βενζο(b)φλουορανθένιο και το βενζο(a)πυρένιο, οι οποίες θεωρούνται αρκετά καρκινογόνες ουσίες. Στην περίπτωση του διβενζο(a,h)ανθρακενίου, το οποίο και αυτό θεωρείται ισχυρή καρκινογόνος ουσία, παρατηρείται ότι η συγκέντρωσή του ξεπερνά την τιμή του πίνακα και για τον μεσόκοσμο buyn και για τον μεσόκοσμο soot. Έτσι, γίνεται αντιληπτό ότι στην επιτόπια καύση του πετρελαίου, το soot μετά την καύση είναι μέτρια τοξικό (moderate toxic) και σίγουρα επηρεάζει το θαλάσσιο οικοσύστημα. Στους μεσόκοσμους buyn οι τιμές των συγκεντρώσεων για το ναφθαλένιο, φλουρένιο και το διβενζοθιοφαίνιο παρουσιάζονται υψηλότερες από τα όρια τιμές στη διαλυτότητα, πράγμα που σημαίνει ότι οι ενώσεις αυτές βρίσκονται στην μορφή σταγονιδίων, χωρίς να έχουν διαλυθεί στην υδατική φάση. Έτσι, καταλήγουμε ότι στους μεσόκοσμους buyn τα δείγματα χαρακτηρίζονται από υψηλή τοξικότητα (highly toxic).

















Ορισμένα συστατικά του πετρελαίου που έχουν εξαπλωθεί στο θαλάσσιο οικοσύστημα μετά την ρύπανση, μπορεί να καταναλωθούν από θαλάσσιους μικροοργανισμούς, οι οποίοι δρουν σχετικά γρήγορα, και έχουν την ικανότητα να μειώσουν τις συγκεντρώσεις των υδρογονανθράκων και κατά συνέπεια την τοξικότητα του θαλάσσιου περιβάλλοντος. Αυτό όμως μπορεί να προκαλέσει θνησιμότητα τόσο στους οργανισμούς που καταναλώνουν αυτές τις ουσίες (τα μύδια του πειράματος πέθαναν στην 10^η ημέρα) όσο και στην τροφική αλυσίδα στην οποία βρίσκονται.

Εν κατακλείδι, η επιτόπια καύση του πετρελαίου γίνεται με ελεγχόμενη ανάφλεξη και σκοπός της είναι η απομάκρυνση όσο το δυνατόν μεγαλύτερης ποσότητας πετρελαίου σε πολύ μικρό χρονικό διάστημα με τον φόβο να προκαλέσει διαταραχή στο οικοσύστημα λόγω της ισχυρής τοξικότητας των αρωματικών ενώσεων. Υπάρχουν αρκετοί παράγοντες που μπορεί να επηρεάσουν ή και να καταστήσουν την επιτόπια καύση ως μια μη αποτελεσματική μέθοδο αντιμετώπισης των πετρελαιοκηλίδων. Ο κυριότερος παράγοντας αυτών είναι οι μετεωρολογικές συνθήκες της περιοχής, δηλαδή οι άνεμοι, τα θαλάσσια ρεύματα, τα κύματα, οι οποίες εμποδίζουν την συγκέντρωση του πετρελαίου και κατά συνέπεια την σωστή καύση του. Στο πείραμα

αυτό, τα υπό εξέταση δείγματα προέρχονται από ένα κλειστό σύστημα το οποίο δεν αλληλοεπιδρά με το περιβάλλον. Αποτέλεσμα αυτού είναι ότι όλες οι τιμές οι οποίες μετρήθηκαν είναι ενδεικτικές καθώς το νερό του πειράματος και κατά συνέπεια οι μικροοργανισμοί που βρίσκονται σε αυτό και καταναλώνουν τους υδρογονάνθρακες, δεν ανανεώνονται. Λόγω του σταθερού και μικρού όγκου της δεξαμενής που πραγματοποιείται το πείραμα, η θερμοκρασία του νερού ήταν υψηλότερη από αυτή της θάλασσας, μια παράμετρος που σίγουρα επηρεάζει την μεταβολική δράση των μικροοργανισμών. Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν και συγκεκριμένα οι πλαστικές σακούλες από πολυαιθυλένιο ενδέχεται να δημιουργούν προσμίξεις στο νερό.

Τέλος , αξίζει να αναφερθεί πως τα μύδια που βρίσκονταν στους μεσόκοσμους της επιτόπιας καύσης και των κατακρημνίσεων πέθαναν στην 10^η ημέρα του πειράματος.

Πίνακας 4.1: Χαρακτηριστικά αρωματικών υδρογονανθράκων EPA.

Compound	Molecular Formula	Structure	CAS No.	MW	Human* Carcinogenicity	Solubility in Water** µg/L	SIMS	Levels in ASMB µg/g oil	Levels in ANS µg/g oil	Levels in Diesel Fuel µg/g oil	Levels in Heavy Fuel Oil µg/g oil
Naphthalene	C ₁₀ H ₈		91-20-3	128.171		~ 3.5 E ⁻²	128	250	260	820	140
Acenaphthene	C ₁₂ 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		~ 4 E ⁻³	152	8	12	35	20
Fluorene	C ₁₃ H ₁₀		86-73-7	166.218		~ 2 E ⁻³	166	80	140	560	220
Phenanthrene	C ₁₄ H ₁₀		85-01-8	178.229		~ 1 E ⁻³	178	140	210	440	420
Anthracene	C ₁₄ H ₁₀		120-12-7	178.229		4 to 7 E ⁻⁵	178	2	3	13	95
Fluoranthene	C ₁₆ H ₁₀		206-44-0	202.25		2.7 E ⁻⁴	202	2	3	7	40
Pyrene	C ₁₆ H ₁₀		129-00-0	202.25		0.9 to 1.4 E ⁻⁴	202	18	8	31	230
Benz(a)anthracene	C ₁₈ H ₁₂		56-55-3	228.288	2	0.9 to 1.3 E ⁻⁵	228	3	5	0.3	200
Chrysene	C ₁₈ H ₁₂		218-01-9	228.288	1	2 to 1.6 E ⁻⁶	228	30	50	<1	380
Benzo(b)fluoranthene	C ₂₀ H ₁₂		205-99-2	252.309	3	~ 1.5 E ⁻⁶	252	3	5	0	50
Benzo(k)fluoranthene	C ₂₀ H ₁₂		207-08-9	252.309		~ 1 E ⁻⁶	252	3	1	0	10
Benzo(a)pyrene	C ₂₀ H ₁₂		50-32-8	252.309	4	1.4 to 3.8 E ⁻⁶	252	1	2	0	150
Dibenz(a,h)anthracene	C ₂₂ H ₁₄		53-70-3	278.346	4	~ 1 E ⁻⁶	278	1	1	0	20
Benzo(g,h,i)perylene	C ₂₂ H ₁₂		191-24-2	276.33		1.8 to 2.6 E ⁻⁷	276	3	3	0	30
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	C ₂₂ H ₁₂		193-39-5	276.33	2	~ 2 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											

Βιβλιογραφία

BLACKMAN (Van Gelderen), 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 - PREPARATION OF AN INFORMATION DOCUMENT ON IN-SITU BURNING RESIDUES.

D.SCHOLZ, JR., S. R. W., & A.H.WALKER. (2004). IN-SITU BURNING THE FATE OF BURNED OIL. In J. MICHEL (Ed.), (pp. 54). Regulatory and Scientific Affairs Department: API PUBLICATION 4735.

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

Fritt-Rasmussen, J., & Brandvik, P. J. (2011). Measuring ignitability for in situ burning of oil spills weathered under Arctic conditions: From laboratory studies to large-scale field experiments. Marine pollution bulletin, 62(8), 1780-1785.

Handbook ITOPF 2002, 2011, 2017-2018, ITOPF. Fate of Marine Oil Spills. In: The International Tanker Owners Pollution Federation. (2011a).

Leahy, 1990, Microbial degradation of hydrocarbons in the environment

Mapelli, F., Scoma, A., Michoud, G., Aulenta, F., Boon, N., Borin, S., Daffonchio, D. (2017). Biotechnologies for marine oil spill cleanup: indissoluble ties with microorganisms. Trends in biotechnology, 35(9), 860-870.

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.

Speight, J. (2014). The chemistry and technology of petroleum, 5th edition,

Speight, J.G. Synthetic Fuels Handbook, Properties, Process and Performance, New York: McGraw Hill, 2008

Steven A., Treese; Peter R., Pujado; David S. J., Jones (2015). Handbook of Petroleum Processing (2 ed.). Springer. p. 1736. ISBN 978-3-319-14528-0.

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

Ελληνική Βιβλιογραφία

ΝΙΚΟΛΟΠΟΥΛΟΥ, Μ. Oil spills bioremediation in marine environment: biofilm characterization around oil droplets. 2013. Πολυτεχνείο Κρήτης. Σχολή Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος

Β. Βυθούκας, «Πετρέλαιο- Εξόρυξη και Διύλιση» , ΤΕΙ Πειραιά Σχολή Τεχνολογικών Εφαρμογών τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών **T.E.**, Αθήνα 2016

Δ. Καρώνης, Ε. Λ., Φ Ζαννίκος. «Τεχνολογία Πετρελαίου και Φυσικού Αερίου», ΕΜΠ, Αθήνα 2011.

Ε. Γιαννική, «Χαρακτηρισμός πισσώδους αποβλήτου από διυλιστήριο πετρελαίου», 2020, Πολυτεχνείο Κρήτης, Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος.

Καπετανάκης Νικόλαος, «Χρήση βιοδεικτών για τον έλεγχο ρύπανσης υδάτινου περιβάλλοντος» 2009 Πολυτεχνείο Κρήτης. Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος

Καρώνης, Δ. Λ. (2007). Σημειώσεις για το μάθημα της τεχνολογίας πετρελαίου και φυσικού αερίου . Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Χημικών Μηχανικών.

Πασαδάκης Ν. (2007). Βιοδείκτες: Σημειώσεις για το μάθημα της οργανικής γεωχημείας. Πολυτεχνείο Κρήτης: Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων.

Διαδικτυακή Βιβλιογραφία

<https://seos-project.eu>

<https://www.treehugger.com/the-largest-oil-spills-in-history-4863988>

<https://response.restoration.noaa.gov/>

<https://www.researchgate.net/>

<https://www.uvm.edu/>

<https://www.danmorris.com/>

www.oilspillresponseproject.org

<https://www.bbc.com/>

<https://response.restoration.noaa.gov/>