



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΠΟΛΙΤΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

**ΤΟΜΕΑΣ ΥΔΑΤΙΝΩΝ ΠΟΡΩΝ ΚΑΙ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**

**Δ.Π.Μ.Σ. ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ**

Μεταπτυχιακή Εργασία

**Ρύπανση από πετρελαιοκηλίδες στο θαλάσσιο
περιβάλλον: προβλήματα και τρόποι αντιμετώπισης**

Ταμπακίδης Χαράλαμπος

Επιβλέπων Καθηγητής: Δανιήλ Μαμάης

Αθήναι, Οκτώβριος 2014

Ευχαριστίες

Με την ολοκλήρωση της μεταπτυχιακής εργασίας μου, θα ήθελα να ευχαριστήσω ab imo pectore τον Καθηγητή και Δάσκαλό μου Δανιήλ Μαμάη που με επέβλεψε και με καθοδήγησε επιτυχώς στην προσπάθειά μου.

Επιπλέον, ευχαριστώ τους διδάσκοντες του Μεταπτυχιακού Προγράμματος Σπουδών «Επιστήμη και Τεχνολογία Υδατικών Πόρων» της Σχολής Πολιτικών Μηχανικών ΕΜΠ, για τις γνώσεις που αποκόμισα και με ωφέλησαν κατά την συγγραφή της εργασίας.

Επιθυμώ να εκφράσω τις ευχαριστίες μου, παρ' ότι δεν είχε ανάμιξη στην παρούσα εργασία, στην Καθηγήτρια της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, Αικατερίνη Χαραλάμπους, που με μύησε στις Περιβαλλοντικές Επιστήμες.

Τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένειά μου. Τον πατέρα μου και την μητέρα μου για την υλική στήριξη και ηθική συμπαράσταση όλα αυτά τα χρόνια των σπουδών μου. Την αδερφή μου και τον γαμπρό μου για την συμπαράστασή τους, και την νεογέννητη ανιψιά μου που με το χαμόγελό της και την παρουσία της έδωσε μια ευχάριστη νότα κατά την διάρκεια της συγγραφής της παρούσης.

Χάρης Ταμπακίδης

Οκτώβριος 2014

Περιεχόμενα

Ευχαριστίες.....	3
Περιεχόμενα.....	4
Περίληψη.....	6
Abstract.....	11
<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 – ΕΙΣΑΓΩΓΗ</u>	15
<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 – ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΚΗΛΙΔΕΣ</u>	16
2.1 Εισαγωγή.....	16
2.2 Επίδραση στον Άνθρωπο.....	17
2.3 Περιβαλλοντικές Επιπτώσεις.....	18
2.4 Πηγές πετρελαιοκηλίδων και συχνότητα ατυχημάτων.....	19
2.5 Σημαντικά Περιστατικά Διαρροών Πετρελαίου.....	20
2.6 Αντιμετώπιση Πετρελαιοκηλίδων.....	21
Βιβλιογραφία 2 ^{ου} κεφαλαίου.....	23
<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 – ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ</u>	24
3.1 Εισαγωγή.....	24
3.2 Διεθνής Νομοθεσία.....	24
3.3 Ευρωπαϊκή Νομοθεσία.....	25
3.3.1 Ταμείο αποζημίωσης για ζημιές που οφείλονται στην πετρελαϊκή ρύπανση...27	
3.3.2 Πρόληψη της ρύπανσης από τα πλοία.....	27
3.4 Ελληνική Νομοθεσία.....	28
<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 – ΒΙΟΕΞΥΓΙΑΝΣΗ</u>	30
4.1 Εισαγωγή.....	30
4.2 Εξυγίανση πετρελαιοκηλίδων.....	30
4.3 Μυκηλοεξυγίανση.....	31
4.4 Μικροβιακή βιοδιάσπαση.....	32
4.5 Παρακολούθηση της βιοεξυγίανσης.....	34
4.6 Γενετικά τροποποιημένοι οργανισμοί.....	34
4.7 Φυσική εξασθένιση.....	35
4.8 Πλεονεκτήματα/Μειονεκτήματα.....	36
4.9 Αντιμετώπιση της πετρελαιοκηλίδας του Exxon Valdez με Βιοεξυγίανση.....	37
Βιβλιογραφία 4ου κεφαλαίου.....	38
<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 – ΧΗΜΙΚΗ ΔΙΑΣΠΟΡΑ</u>	39
5.1 Εισαγωγή.....	39
5.2 Επιφανειοδράστες (surfactants).....	40
5.2.1 Δομή και ταξινόμηση των επιφανειοδραστών.....	41
5.2.2 Επιπτώσεις στην Υγεία και το Περιβάλλον.....	42
5.3 Βιοεπιφανειοδράστες.....	42

5.4 Χημικοί διασπορείς πετρελαίου.....	43
5.4.1 Μέθοδοι εφαρμογής.....	43
5.4.2 Παρακολούθηση της αποτελεσματικότητας της χημικής διασποράς.....	43
5.4.3 Περιβαλλοντικά διλήμματα.....	44
5.5 Περιστατικά αντιμετώπισης πετρελαιοκηλίδων με χημική διασπορά.....	45
5.5.1 Torrey Canyon (1967).....	45
5.5.2 Exxon Valdez (1989).....	46
5.5.3 Deepwater Horizon (2010).....	47
Βιβλιογραφία 5ου κεφαλαίου.....	49
<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 – ΑΛΛΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΤΙΜΕΤΩΠΙΣΗΣ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΚΗΛΙΔΩΝ</u>	50
6.1 Εισαγωγή.....	50
6.2 Ελεγχόμενη καύση.....	50
6.3 Εκσκαφή χώματος.....	51
6.4 Εξάφριση (skimming).....	52
6.5 Στερεοποίηση.....	53
6.6 Φυγοκέντριση.....	53
6.7 Πρόληψη.....	54
Βιβλιογραφία 6ου κεφαλαίου.....	56
<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ</u>	57

Περίληψη

Αντικείμενο της παρούσης μεταπτυχιακής εργασίας είναι ανάδειξη του προβλήματος των διαρροών υδρογονανθράκων στο θαλάσσιο περιβάλλον, η παρουσίαση του διεθνούς νομικού πλαισίου σχετικά με την προστασία των θαλασσών από την ρύπανση από πλοία, και η βιβλιογραφική επισκόπηση των σύγχρονων μεθόδων αντιμετώπισης πετρελαιοκηλίδων.

Πετρελαιοκηλίδες

Το πετρέλαιο είναι ένα φυσικής προέλευσης υγρό που προέρχεται από την αποσύνθεση οργανισμών στο υπέδαφος και αποτελείται από υδρογονάνθρακες (αλκάνια, κυκλοαλκάνια, πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες, ασφατικές ενώσεις), οργανικές ενώσεις που περιέχουν Θείο, Άζωτο και Οξυγόνο, και ίχνη μετάλλων. Εξορύσσεται σε 100 πετρελαιοπαραγωγά Κράτη και μεταφέρεται παγκοσμίως με διάφορους τρόπους (πετρελαιοφόρα πλοία, υποθαλάσσιοι αγωγοί, αεροσκάφη, τραίνα, τροχοφόρα οχήματα), όμως για διάφορους λόγους σημειώνονται περιστατικά διαρροών υδρογονανθράκων που ονομάζονται πετρελαιοκηλίδες.

Οι διαρροές μπορούν να προκύψουν σε οποιοδήποτε στάδιο παραγωγής και μεταφοράς του πετρελαίου (γεώτρηση, θαλάσσια μεταφορά, διυλιστήριο, οδική μεταφορά), αλλά οι κηλίδες στο θαλάσσιο περιβάλλον είναι οι πλέον καταστροφικές. Προκαλούν πολυεπίπεδες ζημιές τόσο στον Άνθρωπο όσο και στο Περιβάλλον. Συγκεκριμένα, υπάρχει κίνδυνος εκδήλωσης πυρκαϊών, ρύπανσης πόσιμων υδάτων, θανάτωσης αλιευμάτων και αισθητικής υποβάθμισης τουριστικών περιοχών. Επιπλέον, το πετρέλαιο καθιστά τα ζώα πιο ευάλωτα καθώς προκαλεί τόσο εξωτερικές (οσμή, μείωση θερμομονωτικής ικανότητας, απώλεια ικανότητας πλεύσης για ιχθείς και πτήσης για πτηνά) όσο και εσωτερικές (εισπνοή και κατάποση υδρογονανθράκων προκαλεί ζημιές στα εσωτερικά όργανα) βλάβες.

Νομοθεσία

Σημαντικά περιστατικά διαρροών υδρογονανθράκων είχαν ως αποτέλεσμα την λήψη πρωτοβουλιών για την προστασία των θαλασσών. Ειδικά το περιστατικό του Torrey Canyon το 1969 αποτέλεσε ορόσημο για την θέσπιση ενός ενιαίου και διεθνούς νομικού πλαισίου που να διέπει την ασφάλεια των θαλασσίων μεταφορών και την πρόληψη της ρύπανσης από πλοία. Μία από τις σημαντικότερες πρωτοβουλίες του είδους είναι η Διεθνής Σύμβαση για την Πρόληψη της Ρύπανσης από Πλοία (International Convention for the Prevention of Pollution from Ships), γνωστή και ως MARPOL 73/78, στόχος της οποίας είναι η προστασία των θαλασσίων οικοσυστημάτων μέσω της εξάλειψης της ρύπανσης από πλοία, και η ελαχιστοποίηση των περιστατικών διαρροής υδρογονανθράκων και άλλων επικινδύνων ουσιών στο θαλάσσιο περιβάλλον.

Η Ευρωπαϊκή Ένωση, αποσκοπώντας στην προστασία των ευρωπαϊκών θαλασσών από πιέσεις όπως η κλιματική αλλαγή, η υπεραλίευση και η ρύπανση από πλοία, έθεσε σε ισχύ την Οδηγία Πλαίσιο για τη Θαλάσσια Στρατηγική 2008/56/ΕΚ. Στόχος της είναι η επίτευξη ή/και η διατήρηση καλής περιβαλλοντικής

κατάστασης στις ευρωπαϊκές θάλασσες μέχρι το έτος 2020. Τα Κράτη Μέλη της Ε.Ε. υποχρεούνται να χαράξουν θαλάσσια στρατηγική για τα ύδατά τους, εφαρμόζοντας προγράμματα μέτρων και παρακολούθησης για την προστασία και την διατήρηση του θαλάσσιου περιβάλλοντος, την πρόληψη της υποβάθμισης των υδάτων και την αποκατάσταση των οικοσυστημάτων σε επιβαρυμένες περιοχές.

Επιπλέον, η διεθνής και ευρωπαϊκή νομοθεσία προβλέπει τον καταλογισμό ποινικών και οικονομικών ευθυνών σε παραβάτες και ρυπαντές. Το International Oil Pollution Compensation και το Ευρωπαϊκό Ταμείο για την αποζημίωση σε περιπτώσεις ρύπανσης των θαλασσών από πετρέλαιο έχουν συσταθεί για την οικονομική αποζημίωση των θιγομένων από την ρύπανση.

Βιοεξυγίανση

Η βιοεξυγίανση (bioremediation) είναι μια σειρά τεχνικών διαχείρισης αποβλήτων που περιλαμβάνει την χρήση οργανισμών για την απομάκρυνση ή εξουδετέρωση ρύπων από έναν ρυπασμένο χώρο. Η βιοεξυγίανση μπορεί να συμβεί είτε από μόνη της (φυσική εξασθένηση) ή μπορεί να απαιτεί την προσθήκη τροφής (άζωτο, φώσφορο, οξυγόνο, κλπ) που εκκινεί την ανάπτυξη των επιλεγμένων οργανισμών για την διάσπαση των ρύπων. Το θαλάσσιο περιβάλλον περιέχει οργανισμούς που χρησιμοποιούν το πετρέλαιο ως πηγή τροφής, διασπούν τους υδρογονάνθρακες σε διαλυτές ουσίες και εν τέλει σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό. Καθώς η βιοδιάσπαση του πετρελαίου απαιτεί οξυγόνο, η διεργασία αυτή μπορεί να λάβει χώρα μόνο στην διεπιφάνεια ελαίου-νερού, δεδομένου ότι δεν υπάρχει διαθέσιμο οξυγόνο εντός της ελαιώδους φάσης.

Η βιοεξυγίανση πετρελαιοκηλίδων με την χρήση οργανισμών είναι εφικτή, αρκεί το πετρέλαιο να μην έχει προηγουμένως υποστεί σημαντική γήρανση. Τα επίμονα έλαια (αργό, μαζούτ, λιπαντικά, diesel) διασπώνται βραδύτερα στο περιβάλλον και απαιτούν αντιμετώπιση καθώς μπορούν να επηρεάσουν τα οικοσυστήματα και να ρυπάνουν τις ακτές, ενώ τα μη επίμονα έλαια (κηροζίνη, βενζίνη, ελαφρύ diesel) διαλύονται ταχέως λόγω εξάτμισης, και σπανίως απαιτείται ανθρώπινη επέμβαση.

Η μυκηλοεξυγίανση (mycoremediation) είναι μια τεχνική βιοεξυγίανσης στην οποία χρησιμοποιούνται μυκήλια από μύκητες για την απορρύπανση μιας επιβαρυμένης περιοχής. Η επιλογή κατάλληλων μυκηλίων για την στόχευση συγκεκριμένων ρύπων θεωρείται καίριας σημασίας.

Η μικροβιακή βιοδιάσπαση συνίσταται στην αξιοποίηση του ξενοβιοτικού μεταβολισμού των μικροβίων προκειμένου να πραγματοποιηθεί η (αερόβια ή αναερόβια) διάσπαση, ή η συσσώρευση, ενός ευρέος φάσματος ενώσεων, μεταξύ των οποίων και οι υδρογονάνθρακες. Ένα σημαντικό ποσοστό του πετρελαίου που εισέρχεται στα θαλάσσια συστήματα διαλύεται από μικροβιακές κοινότητες που διασπούν τους υδρογονάνθρακες, ιδίως από μια εξειδικευμένη ομάδα βακτηρίων, τα υδρογονανθρακοκλαστικά βακτήρια (hydrocarbonoclastic bacteria, HCB).

Η αποτελεσματικότητα των μεθόδων βιοεξυγίανσης συνήθως αξιολογείται με γνώμονα την εξαφάνιση του ρύπου. Αυτή η προσέγγιση όμως δεν λαμβάνει υπ' όψιν το ενδεχόμενο ότι τα τελικά ή ενδιάμεσα προϊόντα που παράγονται κατά τη διάρκεια της αποκατάστασης μπορεί να είναι τοξικά. Επομένως είναι σημαντικό να διαπιστωθεί η τοξικότητα των τελικών και ενδιάμεσων προϊόντων σε άλλους

οργανισμούς, και να πραγματοποιηθεί αξιολόγηση των τεχνικών βιοεξυγίανσης με βιολογικές αναλύσεις μέσω της χρήσης οργανισμών που αναμένεται να υπάρχουν στην πληγείσα περιοχή πριν και μετά την βιοεξυγίανση.

Η χρήση φυσικών οργανισμών για την αντιμετώπιση των κηλίδων έχει το μειονέκτημα του κυμαινόμενου βαθμού επιτυχίας από περιοχή σε περιοχή. Μια εναλλακτική επιλογή είναι η χρήση γενετικά τροποποιημένων οργανισμών, ή η εργαστηριακή εισαγωγή κατάλληλων γονιδίων σε ενδημικά είδη ώστε να απορρυσώνουν την περιοχή.

Η φυσική εξασθένιση είναι μια σειρά φυσικών, χημικών και βιολογικών διεργασιών που υπό προϋποθέσεις μπορούν να μειώσουν την μάζα, τοξικότητα, διάχυση, ή συγκέντρωση ρύπων στο επιφανειακό νερό. Η επιλογή αυτή προκρίνεται όταν παράγοντες όπως το χρηματικό κόστος και οι διαθέσιμες τεχνολογίες αποτρέπουν την εφαρμογή τεχνικών βιοεξυγίανσης. Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται συνήθως σε βραχύδεις παράκτιες περιοχές και ευαίσθητους υγροβιότοπους, ειδικά αν η πετρελαιοκηλίδα είναι μικρών διαστάσεων. Υπό προϋποθέσεις είναι η βέλτιστη λύση γιατί οι μηχανικές μέθοδοι απορρύπανσης (π.χ. εκσκαφή) επηρεάζουν την τοπική χλωρίδα, ενώ η χρήση μέσων χημικής διασποράς μπορεί να βλάψει τα οικοσυστήματα λόγω της τοξικότητας των ουσιών αυτών.

Οι τεχνικές βιοεξυγίανσης χαρακτηρίζονται από το πλεονέκτημα της σχέσης κόστους/απόδοσης και την φιλικότητα προς το περιβάλλον, ενώ δύνανται να χρησιμοποιηθούν σε απρόσιτες περιοχές, αλλά το μεγάλο μειονέκτημα των μεθόδων αυτών είναι ο χαμηλός ρυθμός με τον οποίο πραγματοποιούνται.

Χημική Διασπορά

Η χημική διασπορά είναι μια αποτελεσματική στρατηγική για την αντιμετώπιση διαρροών πετρελαίου, καθώς είναι σε θέση να αφαιρέσει γρήγορα σημαντικές ποσότητες πετρελαίου από την επιφάνεια της θάλασσας μεταφέροντάς το στην στήλη ύδατος, όπου αυτό διασπείρεται, αραιώνεται και διαλύεται από φυσικές διεργασίες. Ουσιαστικά, η προσθήκη χημικών διασπορέων επιταχύνει το φαινόμενο της φυσικής διασποράς του πετρελαίου στο νερό από τα θαλάσσια κύματα.

Οι χημικοί διασπορείς αποτελούνται από έναν διαλύτη και μια επιφανειοδραστική ουσία. Οι επιφανειοδράστες αποτελούνται από μια υδρόφιλη κεφαλή και μια υδρόφοβη ουρά, μειώνουν την επιφανειακή τάση μεταξύ νερού/ελαίου και επιτρέπουν σε μικρά σταγονίδια πετρελαίου να αποκολληθούν από την κηλίδα. Οι επιφανειοδράστες δημιουργούν συσσωματώματα με το έλαιο να βρίσκεται στον υδρόφοβο πυρήνα. Οι επιφανειοδράστες ταξινομούνται σε ομάδες σύμφωνα με την πολική ομάδα της κεφαλής (ανιοντικοί, κατιοντικοί, μη ιοντικοί, διπολικοί).

Η χρήση επιφανειοδραστών επιφέρει επιπτώσεις τόσο στην Υγεία όσο και στο Περιβάλλον. Πρόκειται συνήθως για τοξικές ουσίες που μπορούν να αυξήσουν την διάχυση άλλων περιβαλλοντικών ρύπων. Ακόμα και επιφανειοδραστικές ουσίες με χαμηλή τοξικότητα μπορεί να παράξουν τοξικά προϊόντα μέσω της διάσπασής των. Επιπλέον, προκαλούν εξωτερικές (π.χ. ερεθισμός δέρματος) και εσωτερικές (π.χ. ερεθισμός πεπτικού συστήματος) βλάβες, ενώ η χρόνια έκθεση προκαλεί μεταλλάξεις και καρκίνο.

Μια εναλλακτική λύση είναι η χρήση βιολογικών ουσιών για την διασπορά του πετρελαίου. Οι βιοεπιφανειοδράστες είναι ουσίες που συντίθενται από βακτήρια και είναι φιλικό προς το περιβάλλον, έχουν δυνατότητα παραγωγής μεγάλης κλίμακας, επιλεκτικότητα, και πολύ καλή απόδοση υπό ακραίες συνθήκες. Οι βιοεπιφανειοδράστες ενισχύουν την γαλακτωματοποίηση των υδρογονανθράκων, διαλύουν τις προσμείξεις υδρογονανθράκων και αυξάνουν την διαθεσιμότητά τους για μικροβιακή αποικοδόμηση. Ενώ η χρήση χημικών ουσιών για την απομάκρυνση υδρογονανθράκων ενδέχεται να προκαλέσει ρύπανση του περιβάλλοντος με τα παραπροϊόντα τους, η βιολογική επεξεργασία μπορεί να διασπάσει αποτελεσματικά τους ρύπους, με τις ουσίες αυτές να είναι ταυτοχρόνως βιοδιασπώμενες.

Όπως και στην περίπτωση της βιοεξυγίανσης, η αποτελεσματικότητα του μέσου χημικής διασποράς εξαρτάται από παράγοντες όπως η υποβάθμιση του πετρελαίου, το ιξώδες (ιδανικά 1.000-2.000 cP) και η αλατότητα το νερού. Η αναλογία του παράγοντα χημικής διασποράς προς το έλαιο είναι τυπικά 1:20 για επιφανειακή χρήση και εφαρμόζεται με ψεκασμό από πλοία και αεροσκάφη. Η πορεία της διασποράς παρακολουθείται συνεχώς και τερματίζεται όταν κρίνεται μη αποδοτική.

Η εφαρμογή της χημικής διασποράς πετρελαίου εμπεριέχει το περιβαλλοντικό δίλημμα μεταξύ της έκθεσης της παράκτιας ζώνης στο επιφανειακό πετρέλαιο της κηλίδας, και της έκθεσης των υδρόβιων οργανισμών στο αραιωμένο πετρέλαιο και στους χημικούς διασπορείς. Είναι απαραίτητη η ισορροπημένη αξιολόγηση των περιβαλλοντικών και οικονομικών οφελών από την χημική διασπορά του πετρελαίου, πάντα σε συνεννόηση με τις τοπικές αρχές.

Άλλες μέθοδοι αντιμετώπισης πετρελαιοκηλίδων

Η *ελεγχόμενη καύση* πραγματοποιείται με την απομόνωση και απομάκρυνση μέρους του πετρελαίου μέσω της χρήσης ρυμουλκούμενων φραγμάτων σχήματος U, όπου πραγματοποιείται ανάφλεξη μακριά από τον κύριο όγκο της κηλίδας. Η εφαρμογή της μεθόδου είναι δυνατή στην θάλασσα, σε ποταμούς και ρυπασμένους πάγους σε αρκτικές περιοχές. Αν και η καύση καταργεί την ανάγκη συλλογής, αποθήκευσης και διαχείρισης του ανακτημένου πετρελαίου, εν τούτοις παράγονται ατμοσφαιρικοί ρύποι (σωματίδια αιθάλης).

Η *εκσκαφή* συνήθως πραγματοποιείται σε ρηχές θάλασσες ή σε περιοχές με γλυκό νερό με σκοπό την συλλογή χύματος με προσροφημένους ρύπους (π.χ. πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες) και την διάθεσή τους για επεξεργασία. Η εκσκαφή όμως προκαλεί διαταραχές στα τοπικά ικοσυστήματα.

Η *εξάφριση* είναι ο διαχωρισμός του πετρελαίου που επιπλέει στο νερό σε περιστατικά διαρροής υδρογονανθράκων. Είναι δυνατή η χρήση υπερχειλιστών, αναρροφιστών και ελαιόφιλων εξάφριστών, όμως αυτές οι μέθοδοι αδυνατούν να συνδυάσουν την αποτελεσματικότητα με την ταχύτητα διαχωρισμού του πετρελαίου από τα νερό.

Οι *στερεοποιητές* είναι υδρόφοβα πολυμερή που προκαλούν την αύξηση του ιξώδους του πετρελαίου με αποτέλεσμα το στερεοποιημένο πετρέλαιο να επιπλέει στην επιφάνεια της θάλασσας. Είναι δυνατή η συλλογή και ανακύκλωση

του πετρελαίου, αλλά υπάρχει ο κίνδυνος το στερεό να βυθιστεί και να καταστεί αδύνατη η απομάκρυνσή του από το θαλάσσιο περιβάλλον.

Η *φυγοκέντριση* είναι μια μηχανική μέθοδος διαχωρισμού του πετρελαίου από το νερό. Η παραγωγή ρυπασμένου νερού όμως αποτρέπει την επαναδιάθεσή του στο θαλάσσιο περιβάλλον χωρίς επεξεργασία.

Η *πρόληψη* και αντιμετώπιση μιας πετρελαιοκηλίδας είναι η πρακτική της μείωσης του αριθμού των υπεράκτιων συμβάντων διαρροής πετρελαίου στο περιβάλλον και του περιορισμού της ποσότητας επικινδύνων ουσιών που απελευθερώνονται κατά τη διάρκεια αυτών των περιστατικών. Αυτός ο στόχος επιτυγχάνεται με την λήψη μέτρων όπως η τακτική επιθεώρηση των εγκαταστάσεων, η αξιολόγηση του εξοπλισμού και η τήρηση των πρωτοκόλλων λειτουργίας και ασφαλείας.

Συμπεράσματα

Τα σημαντικότερα συμπεράσματα που προκύπτουν είναι τα ακόλουθα:

Η βιοεξυγίανση είναι μια αποτελεσματική, οικονομική και φιλική προς το Περιβάλλον τεχνική αντιμετώπισης πετρελαιοκηλίδων. Ειδικά οι φυσικά απαντώμενοι οργανισμοί όπως τα HCBs καθιστούν την μέθοδο ακόμη πιο ελκυστική, παρά το μειονέκτημα του βραδέως ρυθμού διάσπασης των υδρογονανθράκων.

Η χημική διασπορά είναι μια ταχεία μέθοδος απορρύπανσης των πετρελαιοκηλίδων, όμως η τεχνική αυτή ενέχει κινδύνους για την υγεία των ενδημικών θαλασσίων οργανισμών. Εν τέλει, η εφαρμογή της μεθόδου πρέπει να συνοδεύεται από σφαιρική αντίληψη των οφελών και των κινδύνων, σε συνεργασία με τις τοπικές Αρχές.

Η ελεγχόμενη καύση απομακρύνει γρήγορα μικρές κηλίδες, αλλά προκαλεί ατμοσφαιρική ρύπανση.

Η εκκαφή απομακρύνει τους προσροφημένους στο χώμα ρύπους αλλά διαταράσσει τα τοπικά οικοσυστήματα.

Οι εξαφριστές δεν απομακρύνουν γρήγορα μεγάλες ποσότητες πετρελαίου.

Οι στερεοποιητές επιτρέπουν την ανάκτηση και αξιοποίηση μέρους του διαρρεύσαντος πετρελαίου.

Η φυγοκέντριση παράγει ρυπασμένο νερό που απαιτεί επεξεργασία.

Η πρόληψη μπορεί να μειώσει τόσο τον αριθμό των πετρελαιοκηλίδων όσο και την ποσότητα των διαρρυσάντων υδρογονανθράκων.

Καμία μέθοδος αντιμετώπισης πετρελαιοκηλίδων δεν επαρκεί από μόνη της, αλλά η συνδυασμένη εφαρμογή πολλαπλών μεθόδων είναι η βέλτιστη λύση για την πλήρη απορρύπανση της πληγείσας περιοχής.

Abstract

The purpose of this thesis is highlighting the problem of hydrocarbons spills in the marine environment, the presentation of the international legal framework for the prevention of marine pollution from ships and the literature review of modern oil spill clean-up methods.

Oil Spills

Oil, also known as Petroleum, is a natural fluid formed from the decomposition of organisms beneath the Earth's surface. Oil is composed of hydrocarbons (alkanes, cycloalkanes, polycyclic aromatic hydrocarbons, asphaltics), organic compounds containing sulfur, nitrogen and oxygen, and trace amounts of metals. It is being mined in 100 states and transported globally in various ways (oil tankers, submarine pipelines, aircraft, trains, vehicles), but for various reasons incidents of oil spills take place.

Spills can occur at any stage of the oil production and transport (drilling, marine transport, refinery, road transport), but the spills on the marine environment are the most devastating. Multilevel damages are caused to both man and the environment. Specifically, there is a risk of fire, drinking water pollution, fish deaths and the aesthetic deterioration of tourist areas. Moreover, the oil makes animals more vulnerable as it causes both external (odor, reduced heat insulating capacity, loss of capacity for fish cruising and bird flight) and internal (inhalation and ingestion of hydrocarbons cause damage to internal organs) lesions.

Legislation

Notable hydrocarbons spills resulted in initiatives for the protection of the seas. Especially the Torrey Canyon incident in 1969 was a milestone for the establishment of a single international legal framework to govern the safety of shipping and the prevention of pollution from ships. One of the major initiatives is the International Convention for the Prevention of Pollution from Ships, known as MARPOL 73/78, whose goal is the protection of the marine ecosystems by eliminating pollution from ships, and to minimize the occurrence of hydrocarbons and other hazardous substances spills in the marine environment.

The European Union, aiming to protect european seas by pressures such as climate change, overfishing and pollution from ships, enacted the Framework Directive on Water Strategy 2008/56/EC. The objective is to achieve and/or maintain good environmental status in european seas by the year 2020. EU Member States are requested to develop a national marine waters strategy, implement and monitor measures for the protection and preservation of the marine environment, prevent water quality deterioration and restore the polluted areas.

In addition, offenders and polluters are to be charged for criminal and financial responsibility by international and EU law. The International Oil Pollution Compensation and the European fund for compensation in case of marine pollution from oil spills are tasked to financially compensate victims of oil spill pollution.

Bioremediation

Bioremediation is a series of waste management techniques involving the use of organisms to remove or neutralize pollutants from a contaminated area. Bioremediation can occur either naturally (natural attenuation) or may require the addition of fertilizers (nitrogen, phosphorus, oxygen, etc.), which initiate the growth of the selected organisms in order to break down the pollutants. The marine environment contains organisms which use oil as a food source, dissolve hydrocarbons in soluble substances and ultimately to carbon dioxide and water. As oil biodegradation requires oxygen, this process can only take place in the oil-water interface, since there is no oxygen available in the oil phase.

The oil spill bioremediation is possible, provided that the oil has not previously been subjected to considerable weathering. Persistent oils (crude, fuel oil, lubricants, diesel) degrade slowly in the environment and require treatment as they can affect ecosystems and pollute the coastline, while non-persistent oils (kerosene, gasoline, light diesel) dissolve rapidly through evaporation, and rarely require human intervention.

Mycoremediation is a bioremediation technique using fungal mycelia for the remediation of polluted areas. The selection of appropriate mycelia for targeting specific pollutants is considered crucial.

Microbial biodegradation consists in exploiting the xenobiotic metabolism of microbes in order to break down (in aerobic or anaerobic conditions) a broad range of compounds, including hydrocarbons. A significant percentage of oil in the marine ecosystems is dissolved by microbial communities that degrade hydrocarbons, especially a specialized group of bacteria, the hydrocarbonoclastic bacteria (HCBs).

The effectiveness of bioremediation methods is usually evaluated with regard to the disappearance of the pollutant. This approach does not take into account the possibility that the final or intermediate compounds produced during the process may be toxic. It is therefore important to determine the toxicity of the final and intermediate products towards other organisms, and evaluate bioremediation techniques in biological terms using organisms expected to be present in the affected area before and after bioremediation.

The use of natural organisms to treat spills has the disadvantage of a varying degree of success from region to region. One further option is the use of genetically engineered organisms, or the introduction of appropriate genes in endemic species to clean up the area.

Natural attenuation is a series of physical, chemical and biological processes which can reduce the mass, toxicity, diffusion or concentration of pollutants in surface water. This option qualifies when factors such as the financial cost and the available technologies prevent the implementation of other bioremediation techniques. This method is usually applied in rocky coastlines and sensitive wetlands, especially if the spill is small. In certain cases it may be the best solution, because the mechanical decontamination methods (eg excavation) affect the local flora, and the use of chemical dispersants can damage the ecosystems due to the toxicity of these substances.

Bioremediation techniques are characterized by an advantageous cost/efficiency ratio and environmental friendliness, and can be used in inaccessible

areas, but the major drawback of these methods is the low rate at which they break down hydrocarbons.

Chemical Dispersion

Chemical dispersion is an effective strategy for dealing with oil spills, as it is able to quickly remove significant amounts of oil from the sea surface by transferring it to the water column, where it is dispersed, diluted and dissolved by natural processes. Essentially, the addition of chemical dispersants accelerates the natural oil dispersion in water caused by the sea waves.

Chemical dispersants consist of a solvent and a surfactant. Surfactants consist of a hydrophilic head and a hydrophobic tail, reduce the surface tension between water/oil and allow small oil droplets to detach from the spill. Surfactants create flocculates with the oil being located in the hydrophobic core. Surfactants are classified into groups according to the polar head group (anionic, cationic, nonionic, zwitterionic).

Surfactants have implications on both health and the environment. They are usually toxic substances that can increase the diffusion of other environmental contaminants. Even low toxicity substances may produce toxic byproducts due to decomposition. Furthermore, they can cause external (eg skin irritation) and internal (eg digestive system irritation) lesions, while chronic exposure causes mutations and cancer.

An alternative is the use of biological substances to disperse the oil. Biosurfactants are substances synthesized by bacteria and are environmentally friendly, capable of large-scale production, have high selectivity, and peak performance under extreme conditions. Biosurfactants enhance the emulsification of hydrocarbons, dissolve hydrocarbon contaminants and increase their availability for microbial degradation. While the use of chemicals to remove hydrocarbons may cause pollution of the environment, biological treatment can effectively break down pollutants, and these substances are biodegradable.

As in the case of bioremediation, the efficacy of chemical dispersing agent depends on factors such as the oil weathering, viscosity (ideally 1.000-2.000 cP) and water salinity. The ratio of chemical agent dispersion to oil is typically 1:20 for surface use and is applied by spraying from ships and aircraft. The process of dispersion is monitored continuously and ends when it is deemed inefficient.

The application of chemical oil dispersants involves the environmental dilemma between the exposure of the coastal zone in the surface oil slick, and the exposure of aquatic organisms in diluted oil and chemical dispersants. It is essential to have a balanced assessment of the environmental and economic benefits through chemical dispersion of oil, always in cooperation with local authorities.

Other methods of oil spill remediation

Controlled burning is performed by isolating part of the oil and removing it through the use of U-shaped booms, where ignition takes place away from the main volume of the plume. The application of the method is possible in the sea, rivers and

contaminated ice in Arctic regions. Although the oil burning eliminates the need to collect, store and manage the recovered oil, it produces air pollutants.

Dredging is usually performed in shallow seas or fresh water areas with the purpose of removing bottom sediments with adsorbed pollutants (eg polycyclic aromatic hydrocarbons) and disposing of them at a different location. The excavation process however jeopardizes local ecosystems.

Skimming is a process designed to separate oil floating in the water in hydrocarbon spill incidents. It is possible to use Weir, Oleophilic and Non-oleophilic skimmers, but these methods fail to combine efficiency with speed of separating oil from water.

Solidifiers are hydrophobic polymers that change the viscosity of the oil and cause it to solidify, thus floating on the sea surface. It is possible to collect and recycle this oil, but there is a risk that it may sink and become impossible to remove from the marine environment.

A *centrifuge* is a mechanical method of separating oil from water. The production of contaminated water, however, prevents its release on the marine environment without treatment.

The *prevention* and treatment of an oil spill is the practice of reducing the number of oil spills in the marine environment and the amount of hazardous substances released during these events. This goal is achieved by measures such as regular inspection of facilities, equipment evaluation and compliance with operational and safety protocols.

Conclusions

The main conclusions are as follows:

Bioremediation is an effective, economical and environmentally friendly oil spill response technique. Especially the naturally occurring organisms such as HCBs render the method even more attractive, despite the disadvantage of the slow degradation rate of the hydrocarbons.

Chemical dispersion is a rapid method for breaking down oil spills, but this technique poses risks to the health of indigenous aquatic organizations. Finally, the application of this method must be accompanied by a comprehensive understanding of the benefits and risks, in cooperation with local authorities.

Controlled burning quickly removes small spills, but causes air pollution.

Dredging removes adsorbed contaminants from the soil, but disrupts local ecosystems.

The skimmer does not quickly remove large amounts of oil.

Solidifiers allow the retrieval and recycling of the spilled oil.

A centrifuge produces contaminated water which requires treatment.

Prevention can both reduce the number of oil spills and the quantity of hydrocarbons leaked in the seas.

No oil spill response method is sufficient by itself, but the combined application of multiple techniques is the best solution for the complete decontamination of the affected area.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 – ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Αντικείμενο της εργασίας

Αντικείμενο της παρούσης εργασίας είναι η βιβλιογραφική παρουσίαση των μεθόδων αντιμετώπισης των πετρελαιοκηλίδων στο θαλάσσιο περιβάλλον, εστιάζοντας στις μεθόδους της βιοεξυγίανσης και της χημικής διασποράς. Κάθε μέθοδος έχει πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα, αλλά καμία δεν είναι σε θέση να αντιμετωπίσει από μόνη της τις διαρροές υδρογονανθράκων στο νερό. Στο προσεχές μέλλον η Ελλάς αναμένεται να καταστεί παραγωγός πετρελαίου, και θα απαιτηθεί γνώση και εμπειρία για την πρόληψη και την αποτελεσματική αντιμετώπιση πιθανών περιστατικών διαρροής υδρογονανθράκων στις ελληνικές θάλασσες.

Η εργασία αυτή χωρίζεται σε 2 μέρη.

Στο πρώτο μέρος αναλύεται το πρόβλημα των πετρελαιοκηλίδων που είναι άρρηκτα συνδεδεμένο με τον σύγχρονο ενεργοβόρο τρόπο ζωής και την ενεργειακή εξάρτηση του ανθρώπινου πολιτισμού από το πετρέλαιο. Στην συνέχεια παρουσιάζεται το ισχύον νομικό πλαίσιο σε διεθνές, ευρωπαϊκό και ελληνικό επίπεδο σχετικά με την προστασία των θαλασσών και την πρόληψη της ρύπανσης με πετρέλαιο και άλλες επιβλαβείς ουσίες από πλοία.

Στο δεύτερο μέρος παρουσιάζονται οι μέθοδοι αντιμετώπισης των πετρελαιοκηλίδων. Αυτές χωρίζονται σε βιοχημικές (βιοεξυγίανση, φυσική εξασθένιση, χημική διασπορά) και μηχανικές (ελεγχόμενη καύση, εκσκαφή χώματος, εξάφριση, στερεοποίηση, φυγοκέντριση). Επιπλέον τονίζεται η σπουδαιότητα της πρόληψης ατυχημάτων και διαρροών ώστε να διασφαλιστεί η ποιότητα του θαλασσίου περιβάλλοντος.

Διάρθρωση της εργασίας

Η εργασία αυτή περιλαμβάνει 7 κεφάλαια μαζί με το παρόν.

Στο Κεφάλαιο 2 αναλύεται το πρόβλημα των πετρελαιοκηλίδων και οι επιπτώσεις στον Άνθρωπο και το Περιβάλλον.

Στο Κεφάλαιο 3 περιγράφεται η Διεθνής, Ευρωπαϊκή και Ελληνική Νομοθεσία σχετικά με την προστασία των θαλασσών και την πρόληψη της ρύπανσης από πλοία.

Στο Κεφάλαιο 4 αναλύεται η μέθοδος της βιοεξυγίανσης, είτε τεχνητής (χρήση κατάλληλων μικροοργανισμών) ή φυσικής (φυσικές διεργασίες διάσπασης των υδρογονανθράκων).

Στο Κεφάλαιο 5 αναλύεται η χημική διασπορά του πετρελαίου, οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις από την χρήση αυτών των ουσιών και το ενδεχόμενο χρήσης βιολογικών ουσιών.

Στο Κεφάλαιο 6 παρουσιάζονται συνοπτικά οι λοιπές μέθοδοι αντιμετώπισης των πετρελαιοκηλίδων, δηλαδή η ελεγχόμενη καύση, η εκσκαφή χώματος, η εξάφριση, η στερεοποίηση, η φυγοκέντριση και η πρόληψη.

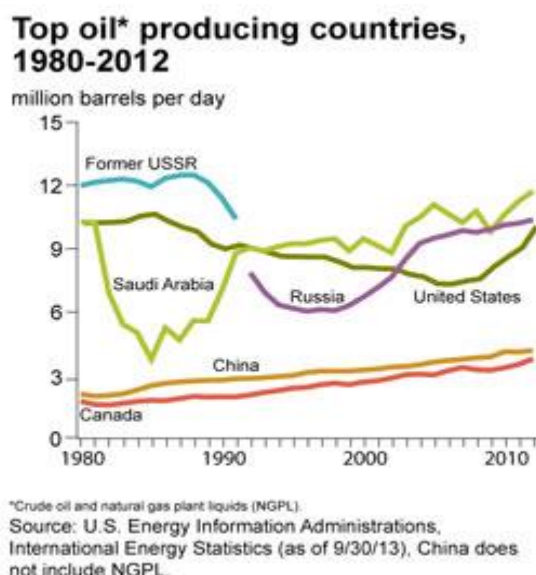
Στο Κεφάλαιο 7 διατυπώνονται τα συμπεράσματα της εργασίας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 – ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΚΗΛΙΔΕΣ

2.1 Εισαγωγή

Το πετρέλαιο είναι ένα φυσικό υγρό που απαντάται σε γεωλογικούς σχηματισμούς κάτω από την επιφάνεια της Γης. Σχηματίστηκε από την αποσύνθεση οργανισμών στο υπέδαφος, συνήθως ζωοπλαγκτόν και άλγη, υπό ακραίες συνθήκες θερμότητας και πίεσης. Αποτελείται από διάφορους υδρογονάνθρακες (αλκάνια, αρωματικές ενώσεις) και οργανικές ενώσεις που περιέχουν Θείο, Άζωτο και Οξυγόνο, ενώ ανιχνεύονται ίχνη μετάλλων (σίδηρος, νικέλιο, βανάδιο, χαλκός).

Το πετρέλαιο εξορύσσεται με γεωτρήσεις, μεταφέρεται στα διυλιστήρια και εκεί παράγονται διάφορα προϊόντα (κηροζίνη, άσφαλτος, βενζίνη, και άλλα). Σύμφωνα με την Διεθνή Επιτροπή Ενέργειας (IEA), κατά το έτος 2011 καταναλώθηκαν 32 δισεκατομμύρια βαρέλια πετρελαίου παγκοσμίως. Σήμερα υπάρχουν 100 πετρελαιοπαραγωγά Κράτη, με κορυφαία την Σαουδική Αραβία, την Ρωσία και τις Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής.



Εικόνα 2.1: τα 5 κορυφαία πετρελαιοπαραγωγά Κράτη κατά τα έτη 1980-2012

Η μεταφορά του πετρελαίου από την γεώτρηση στα διυλιστήρια και την κατανάλωση γίνεται με διάφορους τρόπους (πλοία, αγωγοί, αεροσκάφη, τρένα, τροχοφόρα οχήματα), όμως συχνά παρατηρούνται διαρροές πετρελαίου και εμφανίζονται πετρελαιοκηλίδες.

Μια πετρελαιοκηλίδα είναι η απελευθέρωση υγρών υδρογονανθράκων στο περιβάλλον που οφείλεται στην ανθρώπινη δραστηριότητα, και αποτελεί ρύπο. Ο όρος εφαρμόζεται συνήθως σε διαρροές πετρελαίου που απελευθερώνονται στον ωκεανό ή σε παράκτια ύδατα, αλλά μπορούν να εμφανιστούν και στην στεριά.

Οι πετρελαιοκηλίδες οφείλονται είτε σε ναυτικά ατυχήματα είτε σε λειτουργικές διαδικασίες. Τα ναυτικά ατυχήματα περιλαμβάνουν την βύθιση ενός πλοίου, την προσάραξη σε υφάλους, την σύγκρουση μεταξύ δύο πλοίων, την

πυρκαϊά, τις πολεμικές απώλειες, τις δομικές αστοχίες του κελύφους των πλοίων, ή συνδυασμό των ανωτέρω αιτιών. Η λειτουργική ρύπανση συμβαίνει σε ναυπηγοεπισκευαστικές ζώνες, κατά την φορτοεκφόρτωση, κατά την εκούσια απόρριψη αποβλήτων, και λόγω μικροδιαρροών. [1]

Το πετρέλαιο, αν και η σύστασή του ποικίλλει ανάλογα με την περιοχή εξόρυξης, αποτελείται από 4 ομάδες υδρογονανθράκων: αλκάνια, κυκλοαλκάνια, αρωματικούς υδρογονάνθρακες και ασφατικές ενώσεις.

Τα αλκάνια δεν αποικοδομούνται άμεσα γιατί δεν διαθέτουν λειτουργικές ομάδες (π.χ. υδροξύλιο), κάτι που θα επέτρεπε στους οργανισμούς να τα οξειδώσουν. Τα αλκάνια με χαμηλό αριθμό ατόμων άνθρακα είναι εύφλεκτα, και ειδικά το μεθάνιο είναι εκρηκτικό όταν αναμιχθεί με τον αέρα. Τα ελαφρύτερα από τον αέρα είναι πτητικά, ενώ τα βαρύτερα συσσωρεύονται στο έδαφος ή παραμένουν στην επιφάνεια του νερού καθώς η πυκνότητά τους είναι μικρότερη από αυτό. Το πεντάνιο, το εξάνιο, το επτάνιο και το οκτάνιο θεωρούνται επικίνδυνα για το περιβάλλον και τον άνθρωπο.

Τα κυκλοαλκάνια είναι παρόμοια με τα αλκάνια, με την διαφορά ότι έχουν μεγαλύτερη πυκνότητα. Η δομή τους είναι σταθερή σαν τα αλκάνια, με εξαίρεση τα μικρά κυκλοαλκάνια (όπως το κυκλοπροπάνιο) που είναι πιο ασταθή.

Οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες είναι λιπόφιλες ουσίες και δεν διαλύονται εύκολα στο νερό. Πέρα από το πετρέλαιο απαντώνται και σε μαγειρεμένο φαγητό (συνήθως σε άμεση επαφή με την φωτιά και σε υψηλή θερμοκρασία) και προκαλούν γενετικές μεταλλάξεις και καρκίνο.

Οι ασφατικές ενώσεις δεν μεταβολίζονται εύκολα από τα βακτήρια, και απομακρύνονται με διαλύτες. Οι ενώσεις αυτές προκαλούν ερεθισμό και εγκαύματα στο δέρμα, το αναπνευστικό σύστημα και τα μάτια.

2.2 Επίδραση στον Άνθρωπο

Μια πετρελαιοκηλίδα ενέχει άμεσο κίνδυνο για πυρκαγιά. Για παράδειγμα, οι πυρκαγιές σε διαρρεύσαν πετρέλαιο κατά τον Πόλεμο του Κόλπου το 1991 προκάλεσαν ατμοσφαιρική ρύπανση και αναπνευστική δυσχέρεια στους τοπικούς πληθυσμούς.

Επιπλέον, το διαρρέον πετρέλαιο μπορεί να μολύνει τα αποθέματα πόσιμου ύδατος της περιοχής. Για παράδειγμα, το 2013 δύο διαφορετικές πετρελαιοκηλίδες μόλυναν αποθέματα νερού για 300.000 κατοίκους στο Μίρι της Μαλαισίας [2] και για 80.000 άτομα στο Coca του Ισημερινού [3].

Η μόλυνση του νερού μπορεί να έχει οικονομικές επιπτώσεις για τον τουρισμό και την βιομηχανία εξόρυξης θαλάσσιων πόρων, καθώς υποβαθμίζεται το τοπικό οικοσύστημα. Για παράδειγμα, η διαρροή πετρελαίου στο Deerwater Horizon (Κόλπος του Μεξικό) το 2010 επηρέασε τον τουρισμό και την αλιεία κατά μήκος της ακτής του Κόλπου, και οι υπεύθυνοι υποχρεώθηκαν να αποζημιώσουν τα θύματα της καταστροφής.

2.3 Περιβαλλοντικές επιπτώσεις

Το πετρέλαιο διεισδύει στο πτέρωμα των πτηνών και το τρίχωμα των θηλαστικών, μειώνει την θερμομονωτική ικανότητά τους, και τα καθιστά πιο ευάλωτα στις διακυμάνσεις της θερμοκρασίας και τα δυσκολεύει να επιπλέουν στο νερό, κάτι που δυσχεραίνει την επιβίωσή των.

Ζώα που βασίζονται στην όσφρηση για να βρουν τα νεογνά και τις μητέρες τους χάνονται λόγω της ισχυρής μυρωδιάς του πετρελαίου. Αυτή η μυρωδιά οδηγεί στην απόρριψη και εγκατάλειψη των νεογνών, αφήνοντάς τα να λιμοκτονήσουν και τελικά να πεθάνουν.

Το πετρέλαιο μπορεί να επηρεάσει την ικανότητα ενός πτηνού να πετάξει, εμποδίζοντάς το να αναζητήσει τροφή ή να ξεφύγει από τα αρπακτικά. Όπως καθαρίζουν το ράμφος, τα πουλιά μπορούν να καταπιούν το πετρέλαιο που κάλυψε τα φτερά τους, ερεθίζοντας το πεπτικό σύστημα, αλλάζοντας τη λειτουργία του ήπατος, και προκαλείται βλάβη στα νεφρά. Μαζί με την μειωμένη ικανότητα αναζήτησης τροφής, αυτό μπορεί γρήγορα να οδηγήσει σε αφυδάτωση και μεταβολικές διαταραχές. Η πλειονότητα των πτηνών που επηρεάζονται από τις πετρελαιοκηλίδες πεθαίνουν από επιπλοκές, χωρίς ανθρώπινη παρέμβαση. [4]



Εικόνα 2.2: πάπια καλυμμένη με πετρέλαιο μετά από διαρροή στον Κόλπο του Σαν Φρανσίσκο, ΗΠΑ

Τα θαλάσσια θηλαστικά με γούνα που εκτίθενται σε πετρελαιοκηλίδες επηρεάζονται με παρόμοιους τρόπους. Το πετρέλαιο καλύπτει την γούνα στις θαλάσσιες ενυδρίδες και τις φώκιες και μειώνει την μονωτική δράση της, κάτι που

οδηγεί σε διακυμάνσεις της θερμοκρασίας του σώματος και υποθερμία. Το πετρέλαιο μπορεί επίσης να τυφλώσει ένα ζώο, αφήνοντάς το ανυπεράσπιστο. Η κατάποση του πετρελαίου προκαλεί αφυδάτωση και επηρεάζει το πεπτικό σύστημα. Τα ζώα μπορούν να δηλητηριαστούν και να πεθάνουν από το πετρέλαιο που εισέρχεται στους πνεύμονες ή στο ήπαρ.

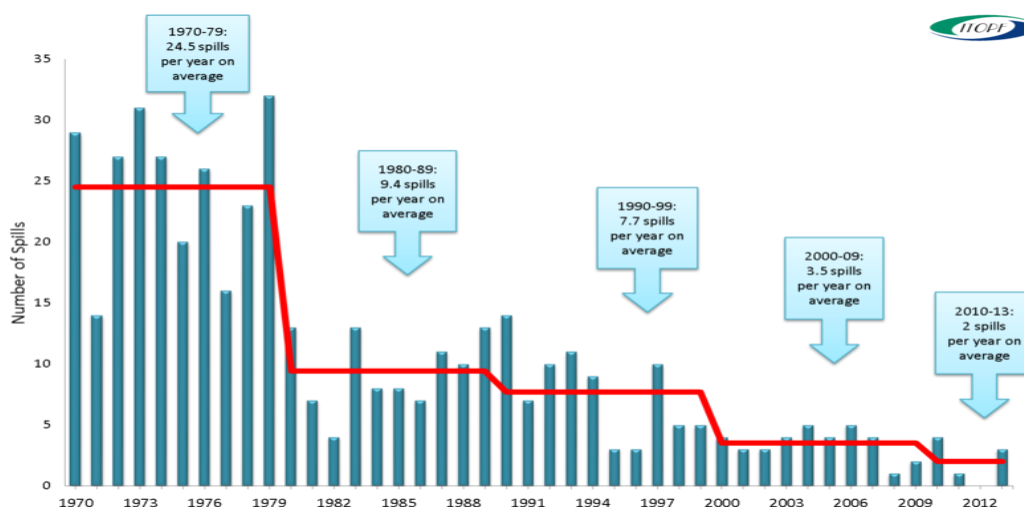
Υπάρχουν τρία είδη βακτηρίων που καταναλώνουν πετρέλαιο. Αναερόβια βακτήρια που ανάγουν το Θείο (Sulfate-reducing bacteria, SRB), αναερόβια βακτήρια που παράγουν οξύ, και τα αερόβια βακτήρια. Αυτά τα βακτήρια απαντώνται στην Φύση και θα ενεργήσουν για να αποικοδομήσουν το πετρέλαιο σε ένα οικοσύστημα, ενώ η βιομάζα τους τείνει να αντικαταστήσει άλλους πληθυσμούς στην τροφική αλυσίδα.

2.4 Πηγές πετρελαιοκηλίδων και συχνότητα ατυχημάτων

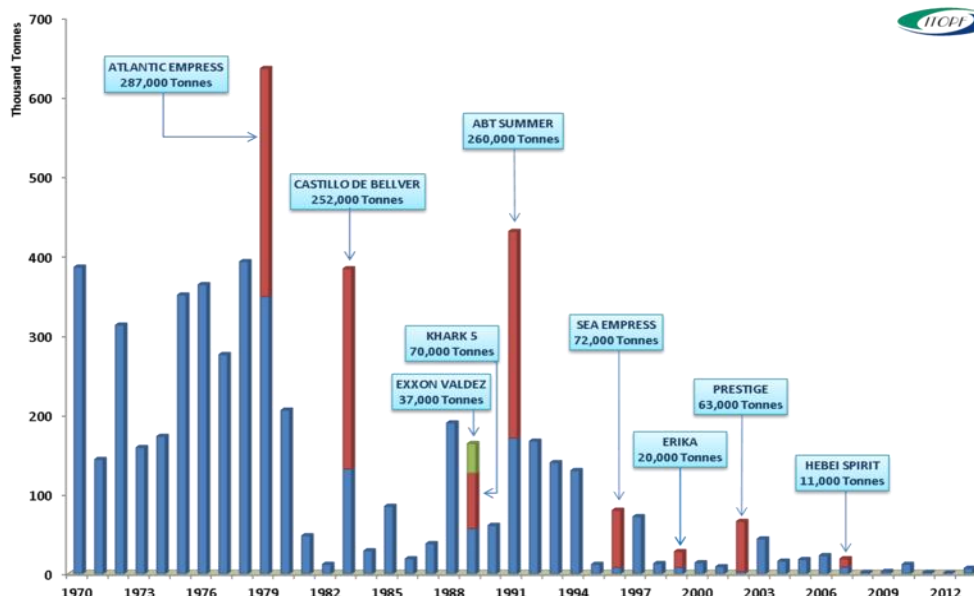
Το πετρέλαιο μεταφέρεται με διάφορα μέσα (πλοία, αγωγοί, αεροσκάφη, τραίνα, τροχοφόρα οχήματα), και καθένα συμβάλλει στις συνολικές διαρροές πετρελαίου. Οι διαρροές από πετρελαιοφόρα πλοία, όμως, είναι οι πλέον καταστροφικές.

Ένα δεξαμενόπλοιο μπορεί να μεταφέρει 2 εκατομμύρια βαρέλια (320.000m^3) αργού πετρελαίου. Αυτό είναι περίπου οκτώ φορές το πετρέλαιο που διέρρευσε στο ευρέως γνωστό περιστατικό του Echon Valdez το 1989. Σε αυτή την περίπτωση, το πλοίο προσάραξε και 41.000m^3 του πετρελαίου διέρρευσε στον ωκεανό. Παρά τις προσπάθειες των επιστημόνων, των διευθυντών και των εθελοντών, πάνω από 400.000 θαλάσσια πτηνά, περίπου 1.000 θαλάσσιες ενυδρίδες, και τεράστιες ποσότητες ψαριών θανατώθηκαν. [5]

Σύμφωνα με τον οργανισμό ITOPF (International Tanker Owners Pollution Federation), τα τελευταία χρόνια παρατηρείται σημαντική μείωση τόσο των διαρροών όσο και του όγκου του διαρρεύσαντος πετρελαίου, κάτι που οφείλεται στα αυξημένα μέτρα ασφαλείας που ελήφθησαν μετά από σημαντικά περιστατικά τις δεκαετίες του 1970 και 1980.



Εικόνα 2.3: πλήθος διαρροών πετρελαίου παγκοσμίως κατά τα έτη 1970-2013
[πηγή: ITOPF]



Εικόνα 2.4: ποσότητα διαρρεύσαντος πετρελαίου παγκοσμίως κατά τα έτη 1970-2013 [πηγή: ITOPF]

Τα πετρελαιοφόρα πλοία είναι μόνο μία από τις πηγές των πετρελαιοκηλίδων. Σύμφωνα με την Ακτοφυλακή των Ηνωμένων Πολιτειών της Αμερικής, το 35,7% του όγκου του πετρελαίου που διέρρευσε στις ΗΠΑ κατά την περίοδο 1991-2004 προήλθε από τα δεξαμενόπλοια, 27,6% από τις διάφορες εγκαταστάσεις, 19,9% από μη πετρελαιοφόρα σκάφη, 9,3% από αγωγούς, και 7,4% από αδιευκρίνιστες διαρροές. [6]

2.5 Σημαντικά Περιστατικά Διαρροών Πετρελαίου

Ατυχήματα από διαρροές αργού πετρελαίου και διυλισμένων καυσίμων από δεξαμενόπλοια έχουν ζημιώσει φυσικά οικοσυστήματα στις Ηνωμένες Πολιτείες της Αερικής, στον Κόλπο του Μεξικό, στον Περσικό Κόλπο, στην Γαλλία και σε πολλά άλλα μέρη του πλανήτη. Η ποσότητα του πετρελαίου που διέρρευσε κατά τη διάρκεια αυτών των ατυχημάτων κυμαίνεται από μερικές εκατοντάδες τόνους σε αρκετές εκατοντάδες χιλιάδες τόνους.

Πίνακας 1.1: οι 10 μεγαλύτερες διαρροές πετρελαίου [πηγή: ITOPF]

Όνομα πλοίου	Έτος	Τοποθεσία	Τόνοι πετρελαίου που διέρρευσαν
Atlantic Empress	1979	Τρινιτάντ και Τομπάγκο	287.000
ABT Summer	1991	Αγκόλα	260.000
Castillo de Bellver	1983	Νότιος Αφρική	252.000
Amoco Cadiz	1978	Γαλλία	223.000
Haven	1991	Ιταλία	144.000
Odyssey	1988	Καναδάς	132.000
Torrey Canyon	1967	Ηνωμένο Βασίλειο	119.000
Sea Star	1972	Ομάν	115.000
Irenes Serenade	1980	Ελλάς	100.000
Urquiola	1976	Ισπανία	100.000

Οι διαρροές πετρελαίου στην θάλασσα είναι γενικά πολύ πιο καταστροφικές από εκείνες στην στεριά, δεδομένου ότι μπορούν να εξαπλωθούν για εκατοντάδες ναυτικά μίλια ως μια λεπτή πετρελαιοκηλίδα που μπορεί να καλύψει τις παραλίες με ένα λεπτό στρώμα πετρελαίου. Αυτό μπορεί να σκοτώσει τα θαλάσσια πτηνά, τα θηλαστικά, τα οστρακοειδή και όσους οργανισμούς επικαλύπτει. Οι πετρελαιοκηλίδες στην στεριά μπορούν πιο εύκολα να περιοριστούν εάν κατασκευαστεί γρήγορα ένα αυτοσχέδιο χωμάτινο φράγμα γύρω από το χώρο της διαρροής πριν το πετρέλαιο ξεφύγει, και τα ζώα μπορούν να αποφύγουν το πετρέλαιο πιο εύκολα.

2.6 Αντιμετώπιση πετρελαιοκηλίδων

Η αντιμετώπιση μιας πετρελαιοκηλίδας είναι δύσκολη εργασία και εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως ο τύπος του πετρελαίου που διέρρευσε, η θερμοκρασία του νερού (που επηρεάζει την εξάτμιση και την βιοαποικοδόμηση), και τα είδη των ακτών που επηρεάζονται. Ο καθαρισμός πετρελαιοκηλίδων μπορεί να απαιτήσει εβδομάδες, μήνες ή ακόμη και χρόνια. [7]

Μια άλλη προσέγγιση είναι η μη παρέμβαση, επίσης γνωστή ως φυσική εξασθένηση, και έχει εφαρμοστεί σε βραχώδεις ακτές και ευαίσθητους υγροτόπους. Υπό ορισμένες συνθήκες, αυτή είναι η προτιμότερη προσέγγιση, διότι άλλες μέθοδοι καθαρισμού μπορεί να είναι επιζήμιες για την τοπική βλάστηση και υπάρχει αβεβαιότητα σχετικά με την τοξικότητα των απορρυπαντικών. [8]

Οι μέθοδοι αντιμετώπισης των πετρελαιοκηλίδων είναι οι ακόλουθες:

- Η **Βιοεξυγίανση (bioremediation)** συνίσταται στην χρήση κατάλληλων μικροοργανισμών για την αποικοδόμηση και απομάκρυνση του πετρελαίου. Σε ορισμένες περιπτώσεις, η διάσπαση του πετρελαίου μέσω της φυσικής εξασθένησης (natural attenuation) είναι πιο κατάλληλη, λόγω της παρεμβατικής φύσης των τεχνητών μεθόδων αποκατάστασης, ιδιαίτερα σε οικολογικά ευαίσθητες περιοχές όπως είναι οι υγρότοποι.
- Οι **Χημικοί Διασπορείς (dispersants)** είναι είτε μη-επιφανειακά ενεργά πολυμερή, ή επιφανειακώς δραστικές ουσίες που προστίθενται σε ένα εναιώρημα (συνήθως κολλοειδές) για να βελτιωθεί ο διαχωρισμός των σωματιδίων και για την πρόληψη της συσσωμάτωσης και καθίζησης. Οι χημικοί διασπορείς συνήθως αποτελούνται από μία ή περισσότερες επιφανειοδραστικές ουσίες. Ωστόσο, έχουν το μειονέκτημα ότι αυξάνουν την συγκέντρωση υδρογονανθράκων στα θαλάσσια είδη σε τοξικά επίπεδα. [9]
- Η **ελεγχόμενη καύση** μπορεί να μειώσει αποτελεσματικά την ποσότητα υδρογονανθράκων στο νερό, αν εκτελεστεί σωστά σε κατάλληλες καιρικές συνθήκες (χαμηλής έντασης άνεμοι), αλλά μπορεί να προκαλέσει ατμοσφαιρική ρύπανση.
- Η **εξοκαφή** ελαίων που έχουν προσροφηθεί στο χώμα.
- Ο **εξαφρισμός (skimming)**, δηλαδή ο διαχωρισμός του πετρελαίου που επιπλέει στην επιφάνεια του νερού.

- Η **στερεοποίηση**: οι στερεοποιητές αποτελούνται από ξηρά υδρόφοβα πολυμερή που προσροφούν και απορροφούν. Συντελούν στον καθαρισμό των πετρελαιοκηλίδων αλλάζοντας τη φυσική κατάσταση του χυμένου πετρελαίου από υγρό σε ένα ημι-στερεό ή ελαστικό υλικό που επιπλέει στο νερό. Οι στερεοποιητές είναι αδιάλυτοι στο νερό, ως εκ τούτου η απομάκρυνση του στερεοποιημένου πετρελαίου είναι εύκολη και το έλαιο δεν θα διαρρεύσει.
- Η **φυγοκέντριση**: το πετρέλαιο μπορεί να αναρροφηθεί μαζί με το επιφανειακό νερό, και στην συνέχεια να υποστεί φυγοκέντριση για τον διαχωρισμό του ελαίου από το νερό.
- Η **πρόληψη** είναι η μείωση του πλήθους περιστατικών διαρροής πετρελαίου στο περιβάλλον και η ελαχιστοποίηση του όγκου του διαρρεύσαντος υγρού. Αυτό επιτυγχάνεται μέσω της αξιολόγησης και επιθεώρησης του τεχνικού εξοπλισμού των εγκαταστάσεων, και της εφαρμογής πρωτοκόλλων ασφαλείας, εκπαίδευσης προσωπικού και περιορισμού του συμβάντος.

Οι μέθοδοι αντιμετώπισης αναλύονται στα επόμενα κεφάλαια.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 2^{ΟΥ} ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

1. Βεργέτης Μ., Τριανταφύλλου Γ. (2004) Πετρελαιοκηλίδες
2. <http://www.thestar.com.my/News/Nation/2012/03/05/Oil-spill-disrupts-water-supply/>
3. <http://www.digitaljournal.com/article/352087>
4. <http://www.elements.nb.ca/theme/fuels/janet/russell.htm>
5. Panetta, L. E. (Chair) (2003). America's living oceans: charting a course for sea change
6. http://www.allcountries.org/usensus/390_oil_spills_in_u_s_water.html
7. Gary Shigenaka, Hindsight and Foresight: 20 Years After the Exxon Valdez Spill
8. S.R. Pezeshki, M.W. Hester, Q. Lin, J.A. Nyman (1999). The effects of oil spill and clean-up on dominant US Gulf coastmarsh macrophytes
9. http://www.nbcnews.com/id/50032789/ns/technology_and_science-science/t/dispersant-makes-oil-spills-times-more-toxic/

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 – ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ

3.1 Εισαγωγή

Οι ενεργειακές ανάγκες του σύγχρονου ανθρώπινου πολιτισμού καλύπτονται ως επί το πλείστον με το πετρέλαιο, το οποίο συνήθως μεταφέρεται διά θαλάσσης. Συχνά όμως προκύπτουν περιστατικά διαρροής πετρελαίου στις ανοικτές θάλασσες για διάφορους λόγους. Ειδικά μετά από το περιστατικό του Torrey Canyon το 1969 η διεθνής κοινότητα πήρε πρωτοβουλίες για την θέσπιση ενός ενιαίου και διεθνούς νομικού πλαισίου που να διέπει την ασφάλεια των θαλασσιών μεταφορών και την πρόληψη της ρύπανσης από πλοία.

Το θαλάσσιο περιβάλλον αποτελεί παγκόσμια κληρονομιά που πρέπει να προστατεύεται και να αποκαθίσταται σε περίπτωση υποβάθμισης. Στόχος είναι η διατήρηση της βιοποικιλότητας και των οικοσυστημάτων για την εξασφάλιση καθαρών και παραγωγικών θαλασσών.

3.2 Διεθνής Νομοθεσία

Η πρώτη διεθνής σύμβαση για την πετρελαϊκή ρύπανση υιοθετήθηκε το 1926 από το Διεθνές Ναυτιλιακό Συνέδριο στην Ουάσιγκτον. Το έγγραφο αυτό, ωστόσο, δεν επικυρώθηκε. Αργότερα, οι ναυτικές επιχειρήσεις στον Ατλαντικό Ωκεανό κατά την διάρκεια του Β' Παγκοσμίου Πολέμου είχαν αποτέλεσμα την βύθιση μεταξύ άλλων και πετρελαιοφόρων πλοίων και την διαρροή σημαντικών ποσοτήτων πετρελαίου, επομένως μετά την λήξη του Πολέμου το θέμα της θαλάσσιας ρύπανσης απέκτησε μεγαλύτερη σημασία.

Η Διακήρυξη του Ανθρώπινου Περιβάλλοντος και του Σχεδίου Δράσης υιοθετήθηκαν από τον Συνέδριο του Οργανισμού Ηνωμένων Εθνών για το Ανθρώπινο Περιβάλλον που έλαβε χώρα στην Σουηδία το 1972. Τα δύο έγγραφα αποτελούν τις πρώτες προσπάθειες για ενιαία αντιμετώπιση των περιβαλλοντικών προβλημάτων και αναφέρονται μεταξύ άλλων και στην θαλάσσια ρύπανση.

Η Διεθνής Σύμβαση για την Πρόληψη της Ρύπανσης από Πετρέλαιο (International Convention for the Prevention of Pollution from Oil, OILPOL) υιοθετήθηκε το 1954 στο Λονδίνο και είναι η πρώτη διεθνής συμφωνία σχετικά με την ρύπανση από πετρέλαιο, καθώς αντιμετώπιζε το πρόβλημα της διαρροής πετρελαίου και ελαιωδών μιγμάτων στο νερό από συγκεκριμένα πλοία σε συγκεκριμένες θάλασσες. Η Σύμβαση αυτή θεωρείται προάγγελος της MARPOL.

Η Διεθνής Σύμβαση για την Πρόληψη της Ρύπανσης από Πλοία (International Convention for the Prevention of Pollution from Ships), γνωστή και ως MARPOL 73/78, είναι μία από τις σημαντικότερες διεθνείς συμβάσεις για την προστασία του θαλασσιού περιβάλλοντος. Υπογράφηκε το 1973, τροποποιήθηκε το 1978, τέθηκε σε ισχύ το 1983, και έκτοτε επικαιροποιείται. Στόχος της είναι η προστασία των θαλασσιών οικοσυστημάτων μέσω της εξάλειψης της ρύπανσης από πλοία (είτε λόγω ατυχημάτων είτε λόγω λειτουργικών διαρροών) και η ελαχιστοποίηση περιστατικών διαρροής υδρογονανθράκων και άλλων επικινδύνων ουσιών. Σύμφωνα με την MARPOL, κάθε πλοίο πρέπει να πιστοποιείται από το Κράτος του οποίου φέρει την σημαία σχετικά με την ικανοποίηση των όρων της Συμβάσεως, ενώ υπόκειται και στους ελέγχους Κρατών που δεν την έχουν υπογράψει. Μέχρι

σήμερα, η MARPOL έχει 152 Κράτη Μέλη, που αντιπροσωπεύουν το 99,2% του παγκοσμίου τονάζ.

Στις Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής έχει ψηφιστεί από το 2000 ο Νόμος για την Πρόληψη της Ρύπανσης από Πλοία (Act to Prevent Pollution from Ships), που ενσωματώνει στην Αμερικανική Νομοθεσία τις διατάξεις και τα παραρτήματα της MARPOL. Ο Νόμος αυτός ορίζει ότι κάθε πλοίο με την Αμερικανική σημαία οπουδήποτε στον κόσμο και κάθε ξένο πλοίο που πλέει σε αμερικανικά ύδατα οφείλει να συμμορφώνεται με τις διατάξεις της MARPOL.

3.3 Ευρωπαϊκή Νομοθεσία

Τα θαλάσσια οικοσυστήματα υποβαθμίζονται από διάφορες πιέσεις, όπως είναι η ρύπανση, ο ευτροφισμός, η υπεραλίευση, η εισαγωγή ξενικών ειδών, η κλιματική αλλαγή. Παρ' όλο που ορισμένα μέτρα συμβάλλουν στην προστασία των θαλασσών, δεν υπήρχε στην Ευρώπη ενιαία στρατηγική για την ολοκληρωμένη προστασία και αειφόρο διαχείριση του θαλασσιού περιβάλλοντος.

Για την κάλυψη αυτής της ανάγκης, η Ευρωπαϊκή Ένωση (Ε.Ε.) έθεσε σε ισχύ την Οδηγία Πλαίσιο για τη Θαλάσσια Στρατηγική 2008/56/ΕΚ τον Ιούλιο του 2008. Η Οδηγία θεσπίζει ένα νομικό πλαίσιο για την προστασία των ευρωπαϊκών θαλασσών και εξασφαλίζεται η μακροπρόθεσμη και βιώσιμη χρήση τους.

Στόχος της Οδηγίας είναι η επίτευξη ή/και η διατήρηση καλής περιβαλλοντικής κατάστασης στις ευρωπαϊκές θάλασσες μέχρι το έτος 2020. Για την επίτευξη του στόχου αυτού τα Κράτη Μέλη της Ε.Ε. υποχρεούνται να χαράξουν θαλάσσια στρατηγική για τα ύδατά τους, εφαρμόζοντας προγράμματα μέτρων και παρακολούθησης για την προστασία και την διατήρηση του θαλασσιού περιβάλλοντος, την πρόληψη της υποβάθμισης των υδάτων και την αποκατάσταση των οικοσυστημάτων σε επιβαρυμένες περιοχές.

Καλή Περιβαλλοντική Κατάσταση υπάρχει όταν οι θάλασσες είναι καθαρές, υγιείς και παραγωγικές, και βρίσκονται σε κατάσταση αειφορίας. Όμως για να διαπιστωθεί και αποδειχθεί η καλή περιβαλλοντική κατάσταση χρειάζονται κάποια κριτήρια. Τον Σεπτέμβριο του 2010 η Ε.Ε. εξέδωσε την Απόφαση της Επιτροπής 2010/477/ΕΕ σχετικά με τα Κριτήρια και τα Μεθοδολογικά Πρότυπα για την Καλή Περιβαλλοντική Κατάσταση των θαλάσσιων υδάτων. Η Απόφαση θεσπίζει ένα σύνολο κριτηρίων και δεικτών για 11 παραμέτρους ώστε να αξιολογείται ο βαθμός στον οποίο επιτυγχάνεται η καλή περιβαλλοντική κατάσταση στα θαλάσσια ύδατα και να διασφαλίζεται η συνοχής μεταξύ των Κρατών Μελών στην εκπλήρωση των υποχρεώσεων που απορρέουν από την Οδηγία. Οι 11 παράμετροι ποιοτικής περιγραφής είναι:

Βιοποικιλότητα

Η βιοποικιλότητα διατηρείται. Η ποιότητα και η συχνότητα των οικολογικών ενδιαιτημάτων καθώς και η κατανομή και η αφθονία των ειδών ευθυγραμμίζονται με τις επικρατούσες φυσιογραφικές, γεωγραφικές και κλιματικές συνθήκες.

Ξενικά είδη

Τα ξενικά είδη που εισάγονται από ανθρώπινες δραστηριότητες βρίσκονται σε επίπεδα που δεν μεταβάλλουν δυσμενώς το οικοσύστημα.

Εμπορικά εκμεταλλεύσιμα αλιεύματα

Οι πληθυσμοί των αλιευμάτων που αποτελούν αντικείμενο εμπορικής εκμετάλλευσης κυμαίνονται εντός ασφαλών βιολογικών ορίων, με χαρακτηριστικά ως προς την κατανομή ηλικιών και μεγέθους που θεωρούνται φυσιολογικά.

Δίκτυα θαλάσσιας τροφής

Όλα τα στοιχεία των θαλάσσιων τροφικών ιστών βρίσκονται σε κατάσταση φυσιολογικής αφθονίας και ποικιλότητας καθώς και σε επίπεδα ικανά να εξασφαλίσουν τη μακροπρόθεσμη αφθονία των ειδών και τη διατήρηση της αναπαραγωγικής τους ικανότητας.

Ανθρωπογενής ευτροφισμός

Ελαχιστοποιείται ο ανθρωπογενής ευτροφισμός και οι δυσμενείς επιπτώσεις του, όπως απώλειες της βιοποικιλότητας, υποβάθμιση των οικοσυστημάτων, ανάπτυξη επιβλαβών φυκών και έλλειψη οξυγόνου στο βυθό της θάλασσας.

Ακεραιότητα θαλάσσιου βυθού

Το επίπεδο ακεραιότητας του θαλάσσιου βυθού εξασφαλίζει ότι η δομή και η λειτουργία των οικοσυστημάτων προστατεύονται και ότι δεν παρατηρούνται δυσμενείς επιπτώσεις ιδίως στα βενθικά οικοσυστήματα.

Υδρογραφικές Συνθήκες

Η μόνιμη αλλοίωση των υδρογραφικών συνθηκών δεν επηρεάζει τα θαλάσσια οικοσυστήματα.

Ρυπογόνες ουσίες

Οι συγκεντρώσεις ρύπων στο θαλάσσιο περιβάλλον είναι σε επίπεδα που δεν προκαλούνται αρνητικές επιδράσεις.

Ρυπογόνες ουσίες σε αλιεύματα

Οι ρυπογόνες ουσίες σε ψάρια και άλλα θαλάσσια τρόφιμα που προορίζονται για ανθρώπινη κατανάλωση δεν πρέπει να υπερβαίνουν τα επίπεδα που καθορίζει η κοινοτική νομοθεσία ή άλλα αντίστοιχα πρότυπα.

Απορρίματα στις θάλασσες

Οι ιδιότητες και οι ποσότητες των θαλάσσιων απορριμάτων δεν προκαλούν βλάβες στο θαλάσσιο και παραθαλάσσιο περιβάλλον.

Ενέργεια

Η εισαγωγή ενέργειας, καθώς και του υποθαλάσσιου θορύβου, ανέρχεται σε επίπεδα που δεν επηρεάζουν δυσμενώς το θαλάσσιο περιβάλλον.

3.3.1 Ταμείο αποζημίωσης για ζημιές που οφείλονται στην πετρελαϊκή ρύπανση

Τον Απρίλιο του 2001 η Ε.Ε. εξέδωσε την Ρύθμιση 2001/C 120 για την καθιέρωση ενός Ταμείου για την αποζημίωση σε περιπτώσεις ρύπανσης των ευρωπαϊκών θαλασσών από πετρέλαιο, στα πρότυπα του οργανισμού I.O.P.C. (International Oil Pollution Compensation). Ο σκοπός της Ρύθμισης είναι να εξασφαλιστεί η επαρκής αποζημίωση των ζημιών από ρύπανση στα ύδατα της Ε.Ε. που απορρέουν από την μεταφορά πετρελαίου μέσω θαλάσσης, με την καθιέρωση του καθεστώτος ευθύνης και αποζημίωσης σε κοινοτικό επίπεδο, και να επιβάλλεται χρηματική ποινή σε κάθε πρόσωπο που έχει αποδειχθεί ότι συνέβαλλε σε ένα περιστατικό ρύπανσης με πετρέλαιο από παράνομες εκουσίες, ακούσιες ή εξ αμελείας πράξεις ή παραλείψεις.

Η Ρύθμιση αυτή έχει πεδίο εφαρμογής σε περιπτώσεις ρύπανσης στα Εθνικά Χωρικά Ύδατα των Κρατών Μελών και εντός της Αποκλειστικής Οικονομικής Ζώνης (Α.Ο.Ζ.) των Κρατών Μελών, ή σε περίπτωση που δεν έχουν ανακηρύξει Α.Ο.Ζ. εφαρμόζεται σε Ύδατα πλησίον των ακτών αλλά σε κάθε περίπτωση όχι πέραν των 200 ναυτικών μιλίων από τις ακτές. Η Ρύθμιση εφαρμόζεται επίσης σε περιπτώσεις λήψης προληπτικών μέτρων για την ελαχιστοποίηση ζημιών.

Το Ταμείο αναλαμβάνει να αποζημιώνει, υπό προϋποθέσεις, κάθε πρόσωπο που υφίσταται ζημιές από πετρελαϊκή ρύπανση. Το Ταμείο χρηματοδοτείται από συνεισφορές κάθε νομικού ή φυσικού προσώπου που λαμβάνει ετησίως άνω των 150.000 τόνων πετρελαίου που μεταφέρονται δια θαλάσσης σε λιμένες Κρατών Μελών της Ε.Ε. και ήδη συμβάλλει χρηματικά στον I.O.P.C., αλλά οι συνεισφορές αυτές καταβάλλονται μόνο σε περίπτωση που συμβεί περιστατικό πετρελαϊκής ρύπανσης και οι αποζημιώσεις του I.O.P.C. δεν επαρκούν. Τα Κράτη Μέλη αναλαμβάνουν να ενημερώνουν το Ταμείο για τα πρόσωπα που υποχρεούνται να συνεισφέρουν χρηματικά, καθώς και να εφαρμόσουν ένα σύστημα για την επιβολή χρηματικών ποινών στους παραβάτες.

3.3.2 Πρόληψη της ρύπανσης από τα πλοία

Τον Νοέμβριο του 2002 η Ε.Ε. εξέδωσε την Οδηγία 2002/84/EK για την τροποποίηση των Οδηγιών για την ασφάλεια στη ναυτιλία και την πρόληψη της ρύπανσης από τα πλοία. Στόχος της Οδηγίας είναι να βελτιωθεί η εφαρμογή της

κοινοτικής νομοθεσίας που διέπει την ασφάλεια στη ναυτιλία, την προστασία του θαλασσίου περιβάλλοντος και τους όρους διαβίωσης και εργασίας στα πλοία.

Για την επίτευξη του στόχου, η Ευρωπαϊκή Επιτροπή αντικατέστησε διάφορες επιτροπές με αντικείμενο την ασφάλεια στις θαλάσσιες μεταφορές με την Επιτροπή Ασφάλειας στη Ναυτιλία και Πρόληψης της Ρύπανσης από τα πλοία (Committee On Safe Seas, C.O.S.S.) και επικαιροποίησε την Κοινοτική Νομοθεσία βάσει των εξελίξεων στο πλαίσιο των διεθνών νομοθετημάτων που ισχύουν στον τομέα ασφαλείας στη ναυτιλία, πρόληψης της ρύπανσης από τα πλοία και των όρων διαβίωσης και εργασίας στα πλοία.

Η C.O.S.S. συστήθηκε το 1993, και με τον Κανονισμό (ΕΚ) αριθ. 2099/2002 συγκεντρώνει τα καθήκοντα των επιτροπών που είχαν συσταθεί κατ' εφαρμογή της κοινοτικής ναυτιλιακής νομοθεσίας. Στόχος της C.O.S.S. είναι η αντιμετώπιση των θεμάτων ναυτιλιακής ασφαλείας εφαρμόζοντας την Κοινοτική Νομοθεσία στις θάλασσες της Ε.Ε., και η αποτροπή της θαλάσσιας ρύπανσης.

3.4 Ελληνική Νομοθεσία

Με το υπ' αριθμόν 11 Προεδρικό Διάταγμα του 2002, η Ελληνική Κυβέρνηση θέσπισε το Εθνικό Σχέδιο Έκτακτης Ανάγκης για τη αντιμετώπιση περιστατικών ρύπανσης από πετρέλαιο και άλλες επιβλαβείς ουσίες. Το σχέδιο αυτό καταρτίζεται και επιβλέπεται από το Υπουργείο Εμπορικής Ναυτιλίας, και υλοποιείται μέσω των Λιμενικών Αρχών. Εκπονούνται σχέδια πανελλαδικής (Εθνικό Σχέδιο Έκτακτης Ανάγκης) και τοπικής (Τοπικό Σχέδιο Έκτακτης Ανάγκης) εμβέλειας. Καθορίζεται ότι σχέδια έκτακτης ανάγκης πρέπει να διατηρούν και οι εγκαταστάσεις διακίνησης πετρελαίου, τα λιμάνια και οι υπεράκτιες εγκαταστάσεις εξόρυξης αργού πετρελαίου.

Για τη αντιμετώπιση περιστατικών ρύπανσης της θάλασσας από πετρέλαιο υιοθετείται κλιμακωτή ενεργοποίηση των σχετικών μηχανισμών σε 3 επίπεδα, όπως φαίνεται στο κάτωθι πίνακα.

Πίνακας 3.1: κλίμακες κινητοποίησης

Βαθμίδα κινητοποίησης	Εφαρμοζόμενο σχέδιο	Ποσότητα διαφυγόντος πετρελαίου στο περιβάλλον
Επίπεδο 1	PCP/FCP/LCP	< 7 τόνοι
Επίπεδο 2	LCP/RCP/NCP	7-700 τόνοι
Επίπεδο 3	NCP	> 700 τόνοι

Υπόμνημα:

PCP (Port Contingency Plan): εγκεκριμένο σχέδιο έκτακτης ανάγκης του φορέα διοίκησης/εκμετάλλευσης λιμένα

FCP (Facility Contingency Plan): εγκεκριμένο σχέδιο έκτακτης ανάγκης της εγκατάστασης διακίνησης/εξόρυξης πετρελαίου

LCP (Local Contingency Plan): εγκεκριμένο τοπικό σχέδιο έκτακτης ανάγκης της Λιμενικής Αρχής

RCP (Regional Contingency Plan): Περιφερειακό σχέδιο έκτακτης ανάγκης

NCP (National Contingency Plan): Εθνικό σχέδιο έκτακτης ανάγκης

Στο ακόλουθο πίνακα παρουσιάζεται η συσχέτιση του μεγέθους του πετρελαιοφόρου πλοίου και της εκτιμώμενης ποσότητας διαρρεύσαντος πετρελαίου.

Πίνακας 3.2: συσχέτιση μεγέθους πλοίου και εκτιμώμενης ποσότητας κηλίδας

Ωφέλιμο φορτίο (Dead Weight Tons, DWT)	30.000	50.000	70.000	100.000	200.000	240.000
Ποσότητα διαρρεύσαντος πετρελαίου (τόνοι)	700	1100	3.000	5.500	10.500	15.000

Το Προεδρικό Διάταγμα προβλέπει την αποζημίωση των πληγέντων από την ρύπανση από πετρελαιοφόρα πλοία μέσω των πλοιοκτητών, των ασφαλιστικών εταιριών και του ταμείου IOPC, σύμφωνα με την ισχύουσα διεθνή νομοθεσία. Επίσης προσδιορίζονται οι υπαίτιοι της ρύπανσης για την απόδοση ευθυνών.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 - ΒΙΟΕΞΥΓΙΑΝΣΗ

4.1 Εισαγωγή

Η βιοεξυγίανση (bioremediation) είναι μια σειρά τεχνικών διαχείρισης αποβλήτων που περιλαμβάνει την χρήση οργανισμών για την απομάκρυνση ή εξουδετέρωση ρύπων από έναν ρυπασμένο χώρο. Διάφορες τεχνικές μπορούν να ταξινομηθούν ως in situ ή ex situ. Η in situ βιοεξυγίανση πραγματοποιείται στον ρυπασμένο χώρο, ενώ η ex situ συνεπάγεται την απομάκρυνση του ρύπου προς επεξεργασία σε άλλη τοποθεσία. Μερικά παραδείγματα τεχνολογιών βιοεξυγίανσης είναι η μικλοεξυγίανση, η μικροβιακή βιοδιάσπαση, και άλλα.

Η βιοεξυγίανση μπορεί να συμβεί είτε από μόνη της (φυσική εξασθένηση) ή μπορεί να απαιτεί την προσθήκη τροφής (άζωτο, φώσφορο, οξυγόνο, κλπ) που εκκινεί την ανάπτυξη των επιλεγμένων οργανισμών για την διάσπαση των ρύπων. Μικροοργανισμοί που χρησιμοποιούνται για την εκτέλεση της βιοεξυγίανσης είναι γνωστοί ως βιοεξυγιαντές.

Ωστόσο, δεν αντιμετωπίζονται όλοι οι ρυπαντές εύκολα με την χρήση βιοεξυγιαντών. Για παράδειγμα, τα βαρέα μέταλλα όπως το κάδμιο και ο μόλυβδος δεν απορροφώνται εύκολα από τους μικροοργανισμούς, ενώ οι πολυπλοκότερες μορφές υδρογονανθράκων διασπώνται δυσκολότερα από τις απλές.

Η εξάλειψη ενός ευρέος φάσματος ρύπων και αποβλήτων από το περιβάλλον απαιτεί την αύξηση της κατανόησης της σημασίας των διαφόρων οδών και ρυθμιστικών δικτύων ροής άνθρακα σε συγκεκριμένα περιβάλλοντα και για συγκεκριμένες ενώσεις, και θα επιταχύνει την ανάπτυξη των τεχνολογιών βιοεξυγίανσης.

4.2 Εξυγίανση πετρελαιοκηλίδων

Όταν το πετρέλαιο διαρρέει στην θάλασσα, υπόκειται σε 8 κύριες διεργασίες γήρανσης, οι οποίες πραγματοποιούνται παραλλήλως και με διαφορετικούς ρυθμούς και κινητικές.

1. Διάδοση
2. Εξάτμιση πτητικών ουσιών (π.χ. μεθάνιο)
3. Διάλυση
4. Διασπορά
5. Γαλακτωματοποίηση
6. Οξειδωση
7. Καθίζηση και προσάραξη στις ακτογραμμές
8. Βιοαποικοδόμηση

Ο ρυθμός των διεργασιών αυτών εξαρτάται από την ποσότητα του διαρρεύσαντος ελαίου, τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του (σχετική πυκνότητα ως προς το νερό, πτητικότητα, ιξώδες, σημείο ροής), τις τοπικές καιρικές συνθήκες, την γαλακτωματοποίηση με το νερό και την εγγύτητα στις ακτές. Συγκεκριμένα,

πετρέλαιο που έχει υποστεί σημαντική γήρανση, με υψηλό ιξώδες, με υψηλότερο σημείο ροής από την θερμοκρασία της θάλασσας και γαλακτωματοποιημένο εξυγιαίνεται δυσκολότερα. [1]

Συχνά το πετρέλαιο κατηγοριοποιείται σε επίμονα έλαια και μη επίμονα έλαια. Τα επίμονα έλαια (αργό, μαζούτ, λιπαντικά, diesel) διασπώνται με βραδύτερο ρυθμό στο περιβάλλον και απαιτούν αντιμετώπιση καθώς μπορούν να επηρεάσουν τα οικοσυστήματα και να ρυπάνουν τις ακτές. Αντιθέτως, τα μη επίμονα έλαια (κηροζίνη, βενζίνη, ελαφρύ diesel) διαλύονται ταχέως λόγω εξάτμισης, χρωματίζουν λιμένες και σπανίως απαιτείται ανθρώπινη επέμβαση. Σε υψηλές συγκεντρώσεις όμως είναι τοξικά για τους θαλάσσιους οργανισμούς.



Εικόνα 4.1: επίμονα (αριστερά) και μη επίμονα (δεξιά) έλαια [πηγή: ITOPF]

Το θαλάσσιο περιβάλλον περιέχει μικροοργανισμούς που χρησιμοποιούν το πετρέλαιο ως πηγή τροφής, διασπών τους υδρογονάνθρακες σε διαλυτές ουσίες και εν τέλει σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό. Οι κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα της βιοδιάσπασης είναι τα επίπεδα των θρεπτικών ουσιών (άζωτο και φώσφορο) στο νερό, η θερμοκρασία και η συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου. Η προσθήκη αζώτου σε συγκεντρώσεις 2mg/L επιτυγχάνει τον μέγιστο ρυθμό ανάπτυξης των μικροοργανισμών. [2]

Καθώς η βιοδιάσπαση του πετρελαίου απαιτεί οξυγόνο, η διεργασία αυτή μπορεί να λάβει χώρα μόνο στην διεπιφάνεια ελαίου-νερού, δεδομένου ότι δεν υπάρχει διαθέσιμο οξυγόνο εντός της ελαιώδους φάσης.

4.3 Μυκηλοεξυγίανση

Η μυκηλοεξυγίανση (mycoremediation) είναι μια τεχνική βιοεξυγίανσης στην οποία χρησιμοποιούνται μυκήλια από μύκητες για την απορρύπανση μιας επιβαρυσμένης περιοχής. Ένας από τους κύριους ρόλους των μυκήτων στα οικοσυστήματα είναι η αποσύνθεση οργανικών ενώσεων, η οποία εκτελείται από το μυκήλιο. Το μυκήλιο εκκρίνει εξωκυττάρια ένζυμα και οξέα που διασπών τις φυτικές ίνες (λιγνίνη και κυτταρίνη), τα πετρελαιοειδή και γενικά οργανικές ενώσεις που αποτελούνται από μακριές αλυσίδες άνθρακα και υδρογόνου σε απλούστερες ενώσεις (μονομερή) με τις οποίες τρέφεται ο μύκητας.



Εικόνα 4.2: μυκήλιο στο έδαφος

Το κλειδί για την μυκηλοεξυγίανση είναι ο καθορισμός των κατάλληλων ειδών μυκήτων για την στόχευση ενός συγκεκριμένου ρύπου. Ειδικότερα για το πετρέλαιο, κατάλληλα είδη μυκήτων για την διάσπαση υδρογονανθράκων θεωρούνται οι *Amorphoteca*, *Neosartorya*, *Talaromyces*, και άλλοι. [3]

Υπάρχουν πολλοί παράγοντες που επηρεάζουν τον ρυθμό και την ικανότητα των μυκήτων να διασπάσουν τους ρύπους. Γενικά, οι υδρογονάνθρακες που είναι μοριακά απλούστεροι είναι πιο εύκολο να διασπαστούν από τους πιο πολύπλοκους. Η θερμοκρασία επηρεάζει επίσης τον ρυθμό διάσπασης των ρυπαντών, με τις χαμηλές θερμοκρασίες να επιβραδύνουν την διεργασία και τις υψηλές να την επιταχύνουν. Οι μύκητες προτιμούν ένα pH από 4 έως 5, δηλαδή προτιμούν ένα περιβάλλον ελαφρώς πιο όξινο από το ουδέτερο (pH=7). Το οξυγόνο, τα ιόντα υδρογόνου, το υδάτινο περιβάλλον και τα νιτρικά είναι επίσης απαραίτητα για τον μεταβολισμό των μυκήτων. [4]

Ο βαθμός διάσπασης του πετρελαίου με μυκήλια είναι υψηλός. Σε ένα πείραμα που διεξήχθη σε οικόπεδο ρυπασμένο με πετρέλαιο diesel, πραγματοποιήθηκε εμβολιασμός με μυκήλια από μύκητες στρειδιών. Μετά από 12 εβδομάδες, το 93,5% των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων είχε διασπαστεί σε μη τοξικά συστατικά. [5]

4.4 Μικροβιακή βιοδιάσπαση

Η μικροβιακή βιοδιάσπαση συνίσταται στην αξιοποίηση του ξενοβιοτικού μεταβολισμού των μικροβίων προκειμένου να πραγματοποιηθεί διάσπαση ή συσσώρευση ενός ευρέος φάσματος ενώσεων, όπως υδρογονάνθρακες, φαρμακευτικές ουσίες, ραδιονουκλεοτίδια και μέταλλα. Τα μικρόβια διασπούν τους ρύπους είτε αερόβια είτε αναερόβια. Σημαντικές ανακαλύψεις των τελευταίων ετών επέτρεψαν την λεπτομερή ανάλυση περιβαλλοντικά σημαντικών μικροοργανισμών

παρέχοντας γνώση για βασικές βιοαποικοδομητικές οδούς και την ικανότητα των οργανισμών να προσαρμόζονται στις μεταβαλλόμενες περιβαλλοντικές συνθήκες.

Οι αρωματικές ενώσεις, που απαντώνται στο πετρέλαιο, δύνανται να διασπαστούν με την χρήση εξειδικευμένων βακτηρίων. Μελέτες αποδεικνύουν ότι οι αρωματικές ενώσεις καταβολίζονται από το *Rhodococcus* RHA1 [6] και το *Burkholderia xenovorans* LB400 [6], ενώ η βιοδιάσπαση υδρογονανθράκων σε αναερόβιες συνθήκες είναι επίσης δυνατή από βακτήρια όπως το *Aromatoleum aromaticum* EbN1. [7]



Εικόνα 4.3: ροδόκοκκος

Παρά την τοξικότητά του, ένα σημαντικό ποσοστό του πετρελαίου που εισέρχεται στα θαλάσσια συστήματα διαλύεται από μικροβιακές κοινότητες που διασπούν τους υδρογονάνθρακες, ιδίως από μια εξειδικευμένη ομάδα βακτηρίων, τα υδρογονανθρακοκλαστικά βακτήρια (hydrocarbonoclastic bacteria, HCB). [8] Ο *Alcanivorax borkumensis* ήταν ο πρώτος HCB του οποίου αναλύθηκε το γονιδίωμα, και σήμερα θεωρείται ως ο αποτελεσματικότερος βιοδιασπαστής πετρελαίου παγκοσμίως. [9]

Ο *Alcanivorax borkumensis* είναι ένα αερόβιο βακτήριο που, σε αντίθεση με τους περισσότερους οργανισμούς που καταναλώνουν σάκχαρα και αμινοξέα, τρέφεται με την διάσπαση αλκανίων και αναπτύσσεται σε θαλασσινό νερό που περιέχει αργό πετρέλαιο παρουσία θρεπτικών συστατικών (άζωτο και φώσφορος). Όταν ο *Alcanivorax* καταναλώνει αλκάνια παράγει επιφανειοδραστικές ουσίες. Αυτές μειώνουν την επιφανειακή τάση του νερού υποβοηθώντας την διάσπαση του πετρελαίου. Επιπλέον, δρουν ως γαλακτωματοποιητές και αυξάνουν την διαλυτότητα του πετρελαίου. Ο *Alcanivorax* σχηματίζει ένα στρώμα γύρω από μια σταγόνα πετρελαίου και με την χρήση επιφανειοδραστών το μεταβολίζει σε υδατοδιαλυτές ουσίες. [10]

4.5 Παρακολούθηση της βιοεξυγίανσης

Οι τεχνολογίες βιοεξυγίανσης επιτυγχάνουν την μερική ή πλήρη καταστροφή των ρύπων σε μια επιβαρυμένη τοποθεσία. Ο απώτερος στόχος είναι η μετατροπή των τοξικών οργανικών ρυπαντών σε απλούστερα, λιγότερο τοξικά συστατικά, αν και για ορισμένες χημικές ουσίες πραγματοποιείται μερική διάσπαση και σχηματίζονται σταθερά ενδιάμεσα.

Η αποτελεσματικότητα των μεθόδων βιοεξυγίανσης συνήθως αξιολογείται με γνώμονα την εξαφάνιση του ρύπου. Αυτή η προσέγγιση όμως δεν λαμβάνει υπ' όψιν το ενδεχόμενο ότι τα τελικά ή ενδιάμεσα προϊόντα που παράγονται κατά τη διάρκεια της αποκατάστασης μπορεί να είναι τοξικά. Επομένως είναι σημαντικό να διαπιστωθεί η τοξικότητα των τελικών και ενδιάμεσων προϊόντων σε άλλους οργανισμούς (π.χ. ψάρια, θηλαστικά, άνθρωποι).

Για παράδειγμα, τα προϊόντα της μικροβιακής αναγωγικής αποχλωρίωσης των πολυχλωριωμένων διφαινυλίων (PCBs) είναι πιο αποτελεσματικά στο να προκαλέσουν συσπάσεις της μήτρας *in vitro* από τα ίδια τα PCBs. [11] Παρομοίως, η χημική αποκατάσταση μπορεί να οδηγήσει σε προϊόντα με αυξημένη τοξικότητα. Για παράδειγμα, το πυρένιο, ένας πολυκυκλικός αρωματικός υδρογονάνθρακας, μπορεί να αποικοδομηθεί με όζον. Αυτός ο οζονισμός προκαλεί τον σχηματισμό τουλάχιστον 10 προϊόντων, μερικά από τα οποία είναι πιο μεταλλαξογόνα από το ίδιο το πυρένιο [12].

Η αξιολόγηση των τεχνικών βιοεξυγίανσης πραγματοποιείται με βιολογικές αναλύσεις μέσω της χρήσης οργανισμών που αναμένεται να υπάρχουν στην πληγείσα περιοχή. Για παράδειγμα, η επιβίωση μιας ποικιλίας θαλάσσιων οργανισμών που εκτίθενται σε ρυπασμένο έδαφος πριν και μετά την αποκατάσταση έχουν χρησιμοποιηθεί για την αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας ορισμένων τεχνικών βιοεξυγίανσης. Επίσης, συχνά χρησιμοποιούνται αναλύσεις βιοφωσφορισμού σε βακτήρια όπως το *Microtox*. Η τεχνική αυτή στηρίζεται στο γεγονός ότι ορισμένα βακτήρια (π.χ., *Vibrio fischeri*) φωσφορίζουν ανάλογα με τον κυτταρικό μεταβολισμό τους. Συνεπώς, μία μείωση στην ένταση της φωταύγειας σημαίνει ότι το περιβάλλον είναι τοξικό για τους μικροοργανισμούς. [13]

4.6 Γενετικά τροποποιημένοι οργανισμοί

Οι τεχνικές βιοεξυγίανσης έχουν κυμαινόμενο βαθμό επιτυχίας. Είναι πιθανό μια τεχνική να απορρυπάνει μια περιοχή και σε μια άλλη να αποτύχει, ενώ τεχνικές που λειτουργούν σε εργαστηριακές συνθήκες ίσως να αποτύχουν στο πεδίο εφαρμογής. Ιδεατά, τέτοιες τεχνικές θα μπορούσαν να σχεδιαστούν καλύτερα αν ήταν γνωστά τα είδη των μικροοργανισμών στην τοποθεσία, οι μεταβολικές ικανότητες και η προσαρμοστικότητά τους σε περιβαλλοντικές αλλαγές.

Η εφαρμογή των γνώσεων σχετικά με τον μεταβολισμό των βακτηρίων και η χρήση της γενετικής μηχανικής μπορούν να αναβαθμίσουν την αποτελεσματικότητα των τεχνικών βιοεξυγίανσης. Βακτήρια που ανάγουν το Θείο (π.χ. *Desulfobacterium*) οξειδώνουν τους υδρογονάνθρακες με δέκτη ηλεκτρονίων το Θείο. Το γεωβακτήριο (*geobacter*) μπορεί να οξειδώσει αναεροβίως τους αρωματικούς υδρογονάνθρακες από υπόγεια ύδατα. Μπορούν επίσης να εισαχθούν επιθυμητά γονίδια σε

επιλεγμένους οργανισμούς στο εργαστήριο, καθιστώντας τα ικανά να δράσουν σε άλλες συνθήκες από τις συνηθισμένες. [14]

Παρ' ολ' αυτά, η απελευθέρωση γενετικά τροποποιημένων οργανισμών στο περιβάλλον μπορεί να ενέχει κινδύνους για την τοπική πανίδα, ενώ ο εντοπισμός τους είναι δύσκολος. Το πρόβλημα αυτό μπορεί να αντιμετωπιστεί με την εισαγωγή γονιδίων βιοφωσφορισμού από άλλα είδη.

4.7 Φυσική εξασθένιση

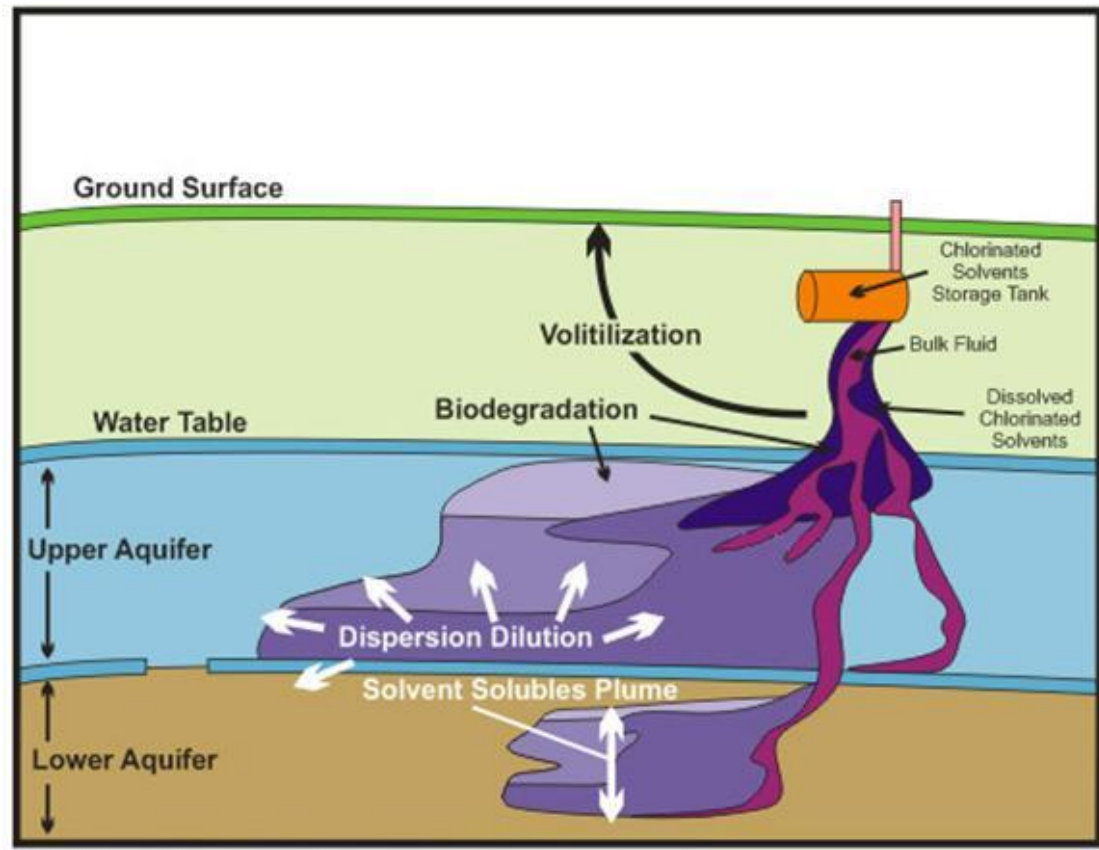
Συχνά όμως η αντιμετώπιση περιστατικών διαρροής πετρελαίου με τεχνικές απορρύπανσης περιορίζεται από παράγοντες όπως η διαθέσιμη τεχνολογία και το χρηματικό κόστος, οπότε σ' αυτές τις περιπτώσεις εξετάζεται το ενδεχόμενο της μη επέμβασης. Το Περιβάλλον μπορεί να εξυγιανθεί μέσω φυσικών διεργασιών, ένας μηχανισμός γνωστός ως φυσική εξασθένιση (natural attenuation).

Πρόκειται για μια σειρά φυσικών, χημικών και βιολογικών διεργασιών που υπό προϋποθέσεις μπορούν να μειώσουν την μάζα, τοξικότητα, διάχυση, ή συγκέντρωση ρύπων στο επιφανειακό νερό. Η ελεγχόμενη φυσική εξασθένιση συνίσταται στην διαρκή παρακολούθηση της αποτελεσματικότητας των διεργασιών που διασπούν τους ρύπους, ενώ πρέπει να είναι σαφής ο στόχος του προγράμματος, αν δηλαδή επιδιώκεται η αναβάθμιση της ποιότητας του επιφανειακού νερού σε πόσιμο, ή αν ο στόχος είναι πιο μετριασμένος (π.χ. ο περιορισμός της εξάπλωσης της πετρελαιοκηλίδας), και αναλόγως να υποβοηθηθεί με ανθρώπινη παρέμβαση. [15]

Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται συνήθως σε βραχώδεις παράκτιες περιοχές και ευαίσθητους υδροβιότοπους, ειδικά αν η πετρελαιοκηλίδα είναι μικρών διαστάσεων. Η φυσική εξασθένιση μειώνει την συγκέντρωση των υδρογονανθράκων καθώς ένα μέρος του πετρελαίου εξατμίζεται (πτητικές ουσίες) και το υπόλοιπο διασπάται από φυσικά βακτήρια. Υπό προϋποθέσεις είναι η βέλτιστη λύση γιατί οι μηχανικές μέθοδοι απορρύπανσης (π.χ. εκσκαφή) επηρεάζουν την τοπική χλωρίδα, ενώ η χρήση μέσων χημικής διασποράς μπορεί να βλάψει τα οικοσυστήματα λόγω της τοξικότητας των ουσιών αυτών.

Η σοβαρότητα της ρύπανσης του Περιβάλλοντος με τοξικούς υδρογονάνθρακες οδήγησε σε πολλές έρευνες σχετικά με τις μακροπρόθεσμες επιπτώσεις των ουσιών αυτών στα υδάτινα οικοσυστήματα. Φυσικά απαντώμενα στο νερό βακτήρια μπορούν να διασπάσουν τους υδρογονάνθρακες χρησιμοποιώντας δέκτες ηλεκτρονίων για την εκκίνηση της οξειδωσης, αλλά οι ρυθμοί οξειδωσης ποικίλλουν ανάλογα με το είδος των δεκτών ηλεκτρονίων, ενώ σε περιπτώσεις απουσίας οξυγόνου χρησιμοποιούνται οξείδια ανόργανων ουσιών ως δέκτες ηλεκτρονίων. Καθώς οι διεργασίες διάσπασης προχωρούν, η διάχυση τέτοιων ουσιών μεταβάλλεται και επηρεάζεται η βιοδιάσπαση των υδρογονανθράκων. [16]

Μια πετρελαιοκηλίδα είναι πηγή υδρογονανθράκων για βακτηριακούς πληθυσμούς, κυρίως αναγωγείς σιδήρου, μεθανογόνα και αερόβια βακτήρια. Αποτέλεσμα των διεργασιών βιοδιάσπασης κατά την φυσική εξασθένιση είναι η μείωση της συγκέντρωσης οξυγόνου και υδρογονανθράκων στο νερό και αύξηση της συγκέντρωσης διαλυμένου σιδήρου, μαγγανίου και μεθανίου. [15]



Εικόνα 4.4: η φυσική εξασθένηση του πετρελαίου

4.8 Πλεονεκτήματα/Μειονεκτήματα

Οι τεχνικές βιοεξυγίανσης χαρακτηρίζονται από το πλεονέκτημα της σχέσης κόστους/απόδοσης και την φιλικότητα προς το περιβάλλον, ενώ δύνανται να χρησιμοποιηθούν σε απρόσιτες περιοχές.

Για παράδειγμα, διαρροές υδρογονανθράκων ή ορισμένων χλωριωμένων διαλυτών μπορούν να μολύνουν τα υπόγεια ύδατα, και εισάγοντας τον κατάλληλο δέκτη/δότη ηλεκτρονίων, ανάλογα με την περίπτωση, είναι δυνατόν να μειωθούν σημαντικά οι συγκεντρώσεις των ρύπων μετά από ένα εύλογο χρονικό διάστημα.

Αυτή η τεχνική είναι συνήθως πολύ φθηνότερη από την εκσκαφή που ακολουθείται από την διάθεση των ρύπων αλλού, την αποτέφρωση ή άλλες ex situ τεχνικές. Εν ολίγοις, μειώνει ή εξαλείφει την ανάγκη για την άντληση και επεξεργασία, μια κοινή πρακτική σε χώρους όπου καθαρά υπόγεια ύδατα έχουν μολυνθεί από υδρογονάνθρακες.

Το μεγάλο μειονέκτημα των μεθόδων βιοεξυγίανσης είναι ο χαμηλός ρυθμός με τον οποίο πραγματοποιούνται. Άλλος περιοριστικός παράγων είναι η προσθήκη τροφής που μπορεί να απωλεστεί στην ανοιχτή θάλασσα σε περίπτωση κακοκαιρίας και τα κύματα μπορούν να αραιώσουν σημαντικά την τροφή. Επίσης, υπάρχει ο αστάθμητος παράγων του ανταγωνισμού μεταξύ των απαντώμενων στο περιβάλλον μικροοργανισμών, και το ενδεχόμενο να μην αναπτυχθούν οι επιθυμητοί πληθυσμοί για την διάσπαση των υδρογονανθράκων. [2]

4.9 Αντιμετώπιση της πετρελαιοκηλίδας του Exxon Valdez με Βιοεξυγίανση

Το περιστατικό του Exxon Valdez συνέβη το 1989, όταν το ομώνυμο δεξαμενόπλοιο προσάραξε στο Bligh Reef της Αλάσκα. Αυτό το ατύχημα είχε ως αποτέλεσμα την διαρροή 42 εκατομμυρίων λίτρων πετρελαίου στην θάλασσα στα ανοικτά της Αλάσκα. Αυτή η τεράστια ποσότητα πετρελαίου απλώθηκε κατά μήκος της ακτής, μολύνοντας περισσότερα από 1.900 χιλιόμετρα ακτογραμμής. Προκλήθηκαν τρομερές ζημιές στο φυσικό περιβάλλον και πολλά είδη θανατώθηκαν. Η διαδικασία εξυγίανσης της πετρελαιοκηλίδας είχε πολλές επιπλοκές, λόγω του δύσβατου της περιοχής όπου πρόσβαση είχαν μόνο τα πλοία και τα ελικόπτερα.

Το πρώτο στάδιο καθαρισμού της πετρελαιοκηλίδας ήταν η ελεγχόμενη καύση του πετρελαίου. Η μέθοδος αυτή, ωστόσο, εγκαταλείφθηκε γρήγορα λόγω της κακοκαιρίας. Εν συνεχεία εφαρμόστηκαν μηχανικές μέθοδοι με την χρήση ενός εξαφριστή και ενός φράγματος (boom). Η μέθοδος αυτή ήταν επίσης ανεπιτυχής λόγω της πυκνής φύσης του ελαίου. Η πυκνότητα του ελαίου δημιούργησε επίσης προβλήματα κατά την συλλογή και μεταφορά του πετρελαίου. Χρησιμοποιήθηκαν και χημικά μέσα διασποράς, αλλά η έλλειψη κυμάτων απέτρεψε την ανάμιξη των χημικών ουσιών με το νερό. [2]

Στο περιστατικό του Exxon Valdez εφαρμόστηκε η μέθοδος της βιοεξυγίανσης, παρ' όλο που δεν υπήρχε προηγούμενη εμπειρία, και αποφασίστηκε η πετρελαιοκηλίδα αυτή να αποτελέσει πεδίο δοκιμών. Στα νερά αυτά ενδημούν μικροοργανισμοί που τρέφονται με υδρογονάνθρακες, και διαπιστώθηκε ότι ο πληθυσμός τους αυξήθηκε κατά 10.000 φορές μετά την διαρροή του πετρελαίου. Η βιοεξυγίανση αποδείχθηκε αποτελεσματική, και μέσα σε 14 ημέρες μετά την εισαγωγή θρεπτικών ουσιών διαπιστώθηκε εμφανής μείωση της ποσότητας του πετρελαίου στις περιοχές που εφαρμόστηκε η μέθοδος.

Αυτό το εύρημα απέδειξε ότι η βιοεξυγίανση είναι και αποτελεσματική και ταχεία μέθοδος αντιμετώπισης πετρελαιοκηλίδων. Αργότερα η Αμερικανική Υπηρεσία Προστασίας του Περιβάλλοντος (EPA) ενθάρρυνε την χρήση της βιοεξυγίανσης σε ρυπασμένες ακτές και, μετά από περισσότερες έρευνες, χαρακτήρισε την βιοεξυγίανση ως ασφαλή μέθοδο για την αντιμετώπιση πετρελαιοκηλίδων στο θαλάσσιο περιβάλλον. [2]

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 4^{ΟΥ} ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

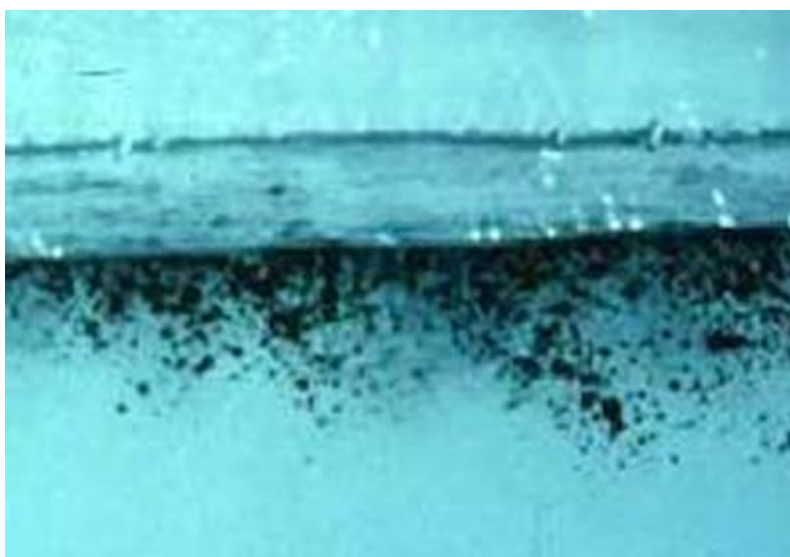
1. Thomas Coolbaugh, Amy McElroy. Dispersant Efficacy and Effectiveness
2. Matt Radermacher. Bioremediation of Marine Oil Spills
3. Nilanjana Das, Preethy Chandran (2010). Microbial Degradation of Petroleum Hydrocarbon Contaminants, Environmental Biotechnology Division, School of Biosciences and Technology, VIT University, India
4. Singh, Harbhajan (2006). Mycoremediation: fungal bioremediation, New York
5. S. Thomas, P. Becker, M. R. Pinza, J. Q. Word (1998). Mycoremediation of Aged Petroleum Hydrocarbon Contaminants in Soil
6. Michael P. McLeod et al. (2006). The complete genome of *Rhodococcus* sp. RHA1 provides insights into a catabolic powerhouse
7. Eduardo Diaz (2008). Microbial Biodegradation – Genomics and Molecular Biology. Chapter 1 “Genomic Insights Into the Aerobic Pathways for Degradation of Organic Pollutants” by Michael P. McLeod and Lindsay D. Elti
8. Yakimov M. M., Timmis K. N., Golyshin P. N. (June 2007). "Obligate oil-degrading marine bacteria"
9. Eduardo Diaz (2008). Microbial Biodegradation – Genomics and Molecular Biology. Chapter 9 “Genomic Insights into Oil Biodegradation in Marine Systems” by Vitor A.P. Martins dos Santos, Michail M. Yakimov, Kenneth N. Timmis and Peter N. Golyshin
10. Michail M. Yakimov, Peter N. Golyshin, Siegmund Lang, Edward R. B. Moore, Wolf-Rainer Abraham, Heinrich Lunsdorf and Kenneth N. Timmis (1998). *Alcanivorax borkumensis* gen. nov., sp. nov., a new, hydrocarbon-degrading and surfactant-producing marine bacterium
11. Bae J., Mousa M. A., Quensen J. R., Boyd S. A., Loch-Carusio R. (2001). Stimulation of contraction of pregnant rat uterus in vitro by non-dechlorinated and microbially dechlorinated mixtures of polychlorinated biphenyls.
12. Sasaki J., Arey J., Harger W. (1995). Formation of mutagens from the photooxidations of 2-4 ring-PAH
13. Patricia E. Ganey and Steven A. Boyd (2005). An Approach to Evaluation of the Effect of Bioremediation on Biological Activity of Environmental Contaminants: Dechlorination of Polychlorinated Biphenyls
14. Lovley, DR (2003). Cleaning up with genomics: applying molecular biology to bioremediation
15. Bekins, B.A., Rittmann, B.E., MacDonald, J.A. (2001). Natural Attenuation Strategy for Groundwater Cleanup Focuses on Demonstrating Cause and Effect
16. Isabelle M. Cozzarelli, Barbara A. Bekins, Mary Jo Baedecker, George R. Aiken, Robert P. Eganhouse, Mary Ellen Tuccillo (2001). Progression of natural attenuation processes at a crude-oil spill site: I. Geochemical evolution of the plume

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 – ΧΗΜΙΚΗ ΔΙΑΣΠΟΡΑ

5.1 Εισαγωγή

Ο χημικός διασπορέας (dispersant) γενικά είναι είτε ένα μη επιφανειακά ενεργό πολυμερές ή μια επιφανειακώς δραστική ουσία που προστίθεται σε ένα εναιώρημα, συνήθως κολλοειδές, για να βελτιωθεί ο διαχωρισμός των σωματιδίων και για την πρόληψη της συσσωμάτωσης και καθίζησης. Η μέθοδος της χημικής διασποράς εφαρμόζεται επιτυχώς σε πετρελαιοκηλίδες για την απομάκρυνση του πετρελαίου από το νερό.

Οι χημικοί διασπορείς αποτελούνται από έναν διαλύτη και μια επιφανειοδραστική ουσία. Οι επιφανειοδράστες με την σειρά τους αποτελούνται από ένα ελαιόφιλο και ένα υδρόφιλο τμήμα. Ο διαλύτης μεταφέρει τους επιφανειοδράστες μέσα σε μια πετρελαιοκηλίδα στην διεπιφάνεια ελαίου/νερού, όπου μειώνουν την επιφανειακή τάση και επιτρέπουν σε μικρά σταγονίδια πετρελαίου να αποκολληθούν από την κηλίδα. Αν και κάποια μεγαλύτερα σταγονίδια μπορούν να επιστρέψουν στην επιφάνεια, τα περισσότερα παραμένουν αιωρούμενα στο νερό, αραιώνονται και αποδομούνται από φυσικώς απαντώμενα στο θαλάσσιο περιβάλλον βακτήρια.



Εικόνα 5.1: χημική διασπορά πετρελαίου σε εργαστηριακές συνθήκες

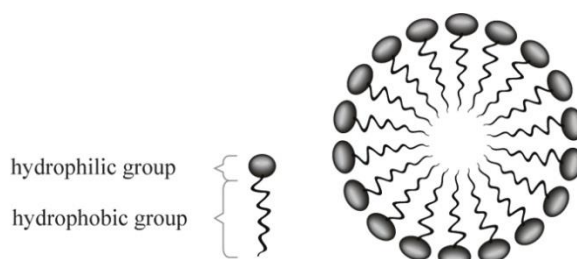
Η χημική διασπορά είναι μια αποτελεσματική στρατηγική για την αντιμετώπιση διαρροών πετρελαίου, καθώς είναι σε θέση να αφαιρέσει γρήγορα σημαντικές ποσότητες πετρελαίου από την επιφάνεια της θάλασσας μεταφέροντάς το στην στήλη ύδατος, όπου αυτό διασπείρεται, αραιώνεται και διαλύεται από φυσικές διεργασίες. Η φυσική διασπορά του πετρελαίου μπορεί επίσης να συμβεί όταν τα θαλάσσια κύματα (με ταχύτητα ανέμου $>5\text{m/s}$) διασπάσουν μια επιφανειακή κηλίδα σε σταγονίδια που αιωρούνται και καταλήγουν επίσης στην στήλη ύδατος για βιοδιάσπαση. Η προσθήκη των χημικών διασπορέων έχει ως στόχο να επιταχύνει αυτή την φυσική διεργασία. [1]

Η χρήση χημικών διασπορέων επιτυγχάνει σημαντικά περιβαλλοντικά και οικονομικά οφέλη, ιδιαίτερα όταν άλλες τεχνικές αντιμετώπισης πετρελαιοκηλίδων στην θάλασσα περιορίζονται από τις καιρικές συνθήκες ή την διαθεσιμότητα πόρων. Ωστόσο, όπως κάθε τεχνική αντιμετώπισης, οι χημικοί διασπορείς έχουν περιορισμούς και πριν τη εφαρμογή τους πρέπει να λαμβάνονται υπ' όψιν τα χαρακτηριστικά του ελαιολάδου το οποίο αντιμετωπίζεται, οι καιρικές συνθήκες και οι περιβαλλοντικές ευαισθησίες.

5.2 Επιφανειοδράστες (surfactants)

Οι επιφανειοδράστες είναι ενώσεις που μειώνουν την επιφανειακή τάση μεταξύ δύο υγρών, ή μεταξύ ενός υγρού και ενός στερεού. Χρησιμοποιούνται ως απορρυπαντικά, γαλακτωματοποιητές, αφριστές και διασπορείς.

Οι επιφανειοδράστες είναι συνήθως αμφιφιλικές οργανικές ενώσεις, και αποτελούνται από υδρόφοβες (ουρές) και υδρόφιλες ομάδες (κεφαλές). Ως εκ τούτου, περιέχουν ένα αδιάλυτο στο νερό συστατικό και ένα υδατοδιαλυτό. Οι επιφανειοδράστες διαχέονται στο νερό και δημιουργούν συσσωματώματα καθώς προσροφώνται στις διεπιφάνειες μεταξύ του αέρα και του νερού ή στις αντίστοιχες μεταξύ ελαίου και ύδατος, στην περίπτωση που το νερό αναμιγνύεται με πετρέλαιο. Οι υδρόφοβες ουρές σχηματίζουν τον πυρήνα του συσσωματώματος στην ελαιώδη φάση, ενώ οι υδατοδιαλυτές κεφαλές παραμένουν στην υδατική φάση.



Εικόνα 5.2: σχηματική αναπαράσταση της δομής των επιφανειοδραστών

Το σχήμα των συσσωμάτων εξαρτάται από την χημική δομή των επιφανειοδραστών, ειδικά από την αναλογία των υδρόφοβων ουρών και των υδρόφιλων κεφαλών. Η αναλογία αυτή είναι γνωστή ως ισορροπία υδρόφιλων/λιπόφιλων (Hydrophilic Lipophilic Balance, H.L.B.).

Συνήθως οι επιφανειοδράστες ταξινομούνται σύμφωνα με την πολική ομάδα της κεφαλής. Ένας μη ιοντικός επιφανειοδράστης δεν έχει κανένα φορτίο. Ο ιοντικός επιφανειοδράστης φέρει ένα καθαρό φορτίο. Εάν το φορτίο είναι αρνητικό ονομάζεται ανιοντικός, ενώ αν το φορτίο είναι θετικό, ο επιφανειοδράστης ονομάζεται κατιοντικός. Εάν ο επιφανειοδράστης περιέχει μια κεφαλή με δύο αντίθετα φορτισμένες ομάδες, ονομάζεται διπολικός.

Υπάρχουν δύο αλληλένδετοι μηχανισμοί που καθορίζουν την μεταφορά των επιφανειοδραστών στις διεπιφάνειες μεταξύ δύο υγρών, συνεπώς και την αποτελεσματικότητα της χημικής διασποράς: η διάχυση και η κινητική. Η δυναμική προσρόφησης των επιφανειοδραστών εξαρτάται από τον συντελεστή διάχυσης και την σταθερά του ρυθμού αντίδρασης. [2] Η προσρόφηση για τους ιοντικούς επιφανειοδράστες λειτουργεί διαφορετικά ανάλογα με την παρουσία ή απουσία

αλάτων στο νερό. Στην πρώτη περίπτωση περιορίζεται η διάχυση, και στην δεύτερη η κινητική. [3]

5.2.1 Δομή και ταξινόμηση των επιφανειοδραστών

Οι επιφανειοδράστες διαθέτουν μία ή περισσότερες ουρές. Η ουρά των περισσοτέρων επιφανειοδραστών είναι παρόμοια καθώς αποτελείται από μια αλυσίδα υδρογονανθράκων, η οποία μπορεί να είναι διακλαδούμενη, γραμμική, ή αρωματική. Πολλοί σημαντικοί επιφανειοδράστες περιλαμβάνουν μία αλυσίδα πολυαιθέρα που καταλήγει σε μια εξαιρετικά πολωμένη ανιοντική ομάδα. Οι πολυαιθερικές ομάδες συχνά περιλαμβάνουν οξείδια πολυαιθυλενίου που εισάγονται για την αύξηση του υδρόφιλου χαρακτήρα του επιφανειοδράστη, ενώ οξείδια πολυπροπυλενίου εισάγονται για να αυξηθεί ο λιπόφιλος χαρακτήρας. [4]

Οι ανιοντικοί επιφανειοδράστες είναι οι πλέον διαδεδομένοι, καθώς αποτελούν το 50% της παγκόσμιας παραγωγής. Στο νερό διαχωρίζονται σε ένα αμφιφιλικό ανιόν και ένα κατιόν (συνήθως μέταλλο ή τεταρτοταγές αμμώνιο). Περιέχουν ανιοντικές λειτουργικές ομάδες (π.χ. σουλφονικά, φωσφορικά και καρβοξυλικά ιόντα) και χρησιμοποιούνται ως απορρυπαντικά, χημικοί διασπορείς, γαλακτωματοποιητές και παράγοντες αφρισμού. [4]

Οι κατιοντικοί επιφανειοδράστες αποτελούν το 5% της παγκόσμιας παραγωγής. Στο νερό διαχωρίζονται σε ένα αμφιφιλικό κατιόν και ένα ανιόν (συνήθως αλογόνο). Πολλοί επιφανειοδράστες αυτής της κατηγορίας είναι αζωτούχες ενώσεις (π.χ. άλατα λιπαρών αμινών) με μία ή παραπάνω αλκυλικές αλυσίδες. Η παραγωγή τους είναι πιο ακριβή γιατί για την σύνθεσή τους απαιτείται υδρογόνωση υψηλής πίεσης. Χρησιμοποιούνται είτε ως βακτηριοκτόνα είτε ως αντιδιαβρωτικά. [4]

Οι μη ιοντικοί επιφανειοδράστες αποτελούν το 45% της παγκόσμιας παραγωγής, και χρησιμοποιούνται ως απορρυπαντικά, γαλακτωματοποιητές, μέσα διαβροχής, ενώ μερικές ουσίες χαρακτηρίζονται από πολύ χαμηλή τοξικότητα. Δεν ιοντίζονται στο νερό επειδή οι υδρόφιλες ομάδες τους είναι αλκοόλες, φαινόλες, εστέρες, αιθέρες ή αμίδια. Επηρεάζονται λιγότερο από τους ηλεκτρολύτες σε σχέση με τους ιοντικούς επιφανειοδράστες, και μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε περιβάλλον υψηλής αλατότητας ή σε σκληρό νερό. Η κατηγορία αυτή καθίσταται υδρόφιλη λόγω της παρουσίας αλυσίδων γλυκολούχου πολυαιθυλενίου. Η γλυκόζη εισήχθη στις κεφαλές λόγω της χαμηλής τοξικότητάς τους. Το λιπόφιλο τμήμα είναι συνήθως αλκύλιο ή αλκυλοβενζένιο. [4]

Οι διπολικοί επιφανειοδράστες περιέχουν και ανιοντικές και κατιοντικές λειτουργικές ομάδες. Συνήθως το pH καθορίζει ποιά είναι η επικρατούσα ομάδα (ανιοντική σε αλκαλικό περιβάλλον, κατιοντική σε όξινο), ενώ στο ισοηλεκτρικό σημείο ο επιφανειοδράστης έχει αμφοτερική χημική συμπεριφορά (με ελάχιστη δραστηριότητα στην διεπιφάνεια και ταυτοχρόνως μέγιστη διαλυτότητα στο νερό). Πρόκειται για συνθετικά προϊόντα (π.χ. σουλφομπεταΐνες) ή φυσικές ουσίες (αμινοξέα, φωσφολιπίδια). Οι διπολικοί επιφανειοδράστες είναι βιοαποδομήσιμοι και χρησιμοποιούνται σε φάρμακα και καλλυντικά. [4]

Μερικοί διαδεδομένοι επιφανειοδράστες είναι οι εξής: Sodium Dodecyl BenzeneSulfonate, Abietic Acid, Polyethoxylated Octyl Phenol, Glycerol Diester, Dodecyl Betaine.

5.2.2 Επιπτώσεις στην Υγεία και στο Περιβάλλον

Οι επιφανειοδράστες αποτίθενται στην ξηρά και στο νερό, είτε ως μέρος μιας προβλεπόμενης διαδικασίας ή ως βιομηχανικά και οικιακά απόβλητα. Μερικές από αυτές τις ουσίες είναι τοξικές για τα ζώα, τα οικοσυστήματα, και τους ανθρώπους, και μπορούν να αυξήσουν την διάχυση άλλων περιβαλλοντικών ρύπων. [5] Ως αποτέλεσμα των επιπτώσεων αυτών, υπάρχουν περιορισμοί σχετικά με την χρήση ορισμένων επιφανειοδραστών. Για παράδειγμα, τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια (P.C.B.), το P.F.O.S. (Perfluorooctanesulfonic acid) και το εξαβρωμιοκυκλοδεκάνιο είναι επίμονοι οργανικοί ρύποι κατά την Σύμβαση της Στοκχόλμης για τους Επίμονους Οργανικούς Ρύπους.

Οι δύο συνηθέστεροι επιφανειοδράστες που χρησιμοποιούνται κατά το έτος 2000 ήταν τα ευθύγραμμα αλκυλοβενζενосуλφονικά (linear alkylbenzene sulfonates, L.A.S.) και οι αιθοξυλικές αλκυλοφαινόλες (alkyl phenol ethoxylates, A.P.E.). Οι ουσίες αυτές και διασπώνται μερικώς σε αερόβιες συνθήκες στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων και μερικώς στην ιλύ που καταλήγει στο έδαφος. Παρ' ότι χαρακτηρίζονται από χαμηλή τοξικότητα, από την διάσπασή των παράγονται προϊόντα που επιβαρύνουν την Υγεία. Για παράδειγμα, από τα A.P.E. παράγονται φαινόλες που προσροφώνται σε αιωρούμενα στερεά και επηρεάζουν τα σπερματοζωάρια και προκαλούν καρκίνο. [6]

Οι επιφανειοδράστες προκαλούν ερεθισμό στα μάτια και το δέρμα, ή προκαλούν σοβαρότερες βλάβες σε περίπτωση κατάποσης (εντερικά τοιχώματα, συκώτι, νεφρά) ή εισπνοής (πνεύμονες). Χρόνια έκθεση προκαλεί μεταλλάξεις και καρκίνο. Η κύρια τοξική επίδραση των επιφανειοδραστών οφείλεται σε κυτολυτικές και αιματολυτικές διεργασίες, λόγω διάρρηξης των κυτταρικών μεμβρανών και μείωσης του μεταβολισμού και των μιτοχονδριακών λειτουργιών.

Οι επιφανειοδράστες επηρεάζουν κυρίως μικροοργανισμούς και υδρόβιους οργανισμούς, και χρησιμοποιούνται είτε ως μέσο απολύμανσης είτε ως αναχαιτιστές της ανάπτυξης μυκήτων και αλγών. [7]

5.3 Βιοεπιφανειοδράστες

Οι βιοεπιφανειοδράστες είναι ουσίες που συντίθενται από ζωντανά κύτταρα. Το ενδιαφέρον για τέτοιες ουσίες είναι αυξημένο λόγω της ποικιλομορφίας τους, του φιλικού προς το περιβάλλον χαρακτήρα, της δυνατότητας παραγωγής μεγάλης κλίμακας, της επιλεκτικότητας, της απόδοσης υπό ακραίες συνθήκες, και των εφαρμογών στην προστασία του περιβάλλοντος. [8]

Η σύνθεση βιοεπιφανειοδραστών γίνεται κυρίως από βακτήρια. Όταν χρησιμοποιούν το υπόστρωμα υδρογονανθράκων ως πηγή άνθρακα, αυτοί οι μικροοργανισμοί συνθέτουν ένα ευρύ φάσμα χημικών ουσιών με επιφανειακή δραστηριότητα, όπως γλυκολιπίδια, φωσφολιπίδια, και άλλα. [9] Αυτές οι χημικές ουσίες συντίθενται για την γαλακτωματοποίηση του υποστρώματος υδρογονανθράκων και διευκολύνει τη μεταφορά του εντός των κυττάρων.

Οι βιοεπιφανειοδράστες ενισχύουν την γαλακτωματοποίηση των υδρογονανθράκων, διαλύουν τις προσμείξεις υδρογονανθράκων και αυξάνουν την διαθεσιμότητά τους για μικροβιακή αποικοδόμηση. Η χρήση χημικών ουσιών για την απομάκρυνση υδρογονανθράκων ενδέχεται να προκαλέσει ρύπανση του

περιβάλλοντος με τα παραπροϊόντα τους, ενώ η βιολογική επεξεργασία μπορεί να διασπάσει αποτελεσματικά τους ρύπους, με τις ουσίες αυτές να είναι βιοδιασπώμενες. Ως εκ τούτου, οι μικροοργανισμοί που παράγουν βιοεπιφανειοδράστες θα διαδραματίσουν σημαντικό ρόλο στην επιταχυνόμενη βιοεξυγίανση των σημείων διαρροών πετρελαίου. Οι ενώσεις αυτές μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν για περιπτώσεις ενισχυμένης ανάκτησης πετρελαίου. [10]

5.4 Χημικοί διασπορείς πετρελαίου

Ο χημικός διασπορέας πετρελαίου είναι ένα μίγμα επιφανειοδραστών και διαλυτών που βοηθά στην διάσπαση του πετρελαίου σε σταγονίδια, την διάχυση και αραίωσή του στο νερό και την αποικοδόμησή του από τους θαλάσσιους μικροοργανισμούς.

Η αποτελεσματικότητα του μέσου χημικής διασποράς εξαρτάται από την γήρανση του πετρελαίου (δηλαδή κατά πόσο εξατμίστηκαν οι ελαφρύτεροι υδρογονάνθρακες), την θαλάσσια ενέργεια (κύματα), την αλατότητα του νερού, την θερμοκρασία, την γαλακτωματοποίηση του νερού με το έλαιο, το ιξώδες και τον τύπο του ελαίου. Η χημική διασπορά είναι βέλτιστη για ιξώδες ελαίου στο εύρος τιμών 1.000-2.000 cP, ενώ σε ιξώδες με τιμή πάνω από 5.000 cP είναι μειωμένη. Εάν το ιξώδες είναι άνω των 10.000 cP, δεν είναι αποδοτική η χημική διασπορά. Η αναλογία του παράγοντα χημικής διασποράς προς το έλαιο είναι τυπικά 1:20 για επιφανειακή χρήση. [11]

Η συμπεριφορά των επιφανειοδραστών εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την ισορροπία υδρόφιλων-λιπόφιλων (H.L.B.). Η H.L.B. είναι μια κλίμακα από 0 έως 20 και βασίζεται στην διαλυτότητα του μέσου χημικής διασποράς στο νερό και στο έλαιο. Η τιμή μηδέν αντιστοιχεί στον πλέον λιπόφιλο και η τιμή 20 αντιστοιχεί στον πιο υδρόφιλο επιφανειοδράστη. Οι χημικοί διασπορείς πετρελαίου έχουν συνήθως τιμές 8-18 της κλίμακας H.L.B.

5.4.1 Μέθοδοι Εφαρμογής

Οι χημικοί διασπορείς μπορούν να εφαρμοσθούν με μία ποικιλία μεθόδων. Σε γενικές γραμμές, ο ψεκασμός από πλοία και μικρά αεροσκάφη ή ελικόπτερα είναι πιο κατάλληλη μέθοδος για την αντιμετώπιση μικρότερων διαρροών σε μικρή απόσταση από τα ακτές. Τα μεγάλα αεροπλάνα με πολλαπλούς κινητήρες είναι πιο κατάλληλα εξοπλισμένα για τον χειρισμό μεγάλων υπεράκτιων διαρροών. Το κλειδί της επιτυχίας της χημικής διασποράς είναι η έγκαιρη στόχευση στο κέντρο της πετρελαιοκηλίδας.

5.4.2 Παρακολούθηση της αποτελεσματικότητας της χημικής διασποράς

Η αποτελεσματικότητα της χημικής διασποράς πρέπει να παρακολουθείται συνεχώς και η χρήση των διασπορέων τερματίζεται μόλις κριθεί ότι δεν είναι πλέον αποδοτική. Ο οπτικός έλεγχος της αποτελεσματικότητας από ένα πλοίο ή ένα αεροσκάφος είναι σημαντικός, αλλά μπορεί να επηρεαστεί από παράγοντες όπως

κακές καιρικές συνθήκες, νερό με υψηλή περιεκτικότητα σε στερεά, άχρωμα έλαια, ή χαμηλό φωτισμό.

Η αποτελεσματικότητα της διασποράς μπορεί επίσης να παρακολουθείται με την χρήση υπεριώδους φθορομετρίας (Ultra Violet Fluorimetry, U.V.F.) για την παροχή δεδομένων σχετικά με τη συγκέντρωση του πετρελαίου που διασπείρεται στην στήλη ύδατος σε πραγματικό χρόνο. Παρ' όλ' αυτά, θα πρέπει να χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με τον οπτικό έλεγχο.



Εικόνα 5.2: Το λευκό πλούμιο στο νερό είναι ένδειξη αναποτελεσματικής αντιμετώπισης πετρελαιοκηλίδας από μαζούτ με διασπορά [πηγή: I.T.O.P.F.]

5.4.3 Περιβαλλοντικά διλήμματα

Η χρήση χημικών διασπορέων εμπεριέχει το περιβαλλοντικό δίλημμα μεταξύ της έκθεσης της παράκτιας ζώνης στο επιφανειακό πετρέλαιο της κηλίδας, και της έκθεσης των υδρόβιων οργανισμών στο αραιωμένο πετρέλαιο και στους χημικούς διασπορείς. Συχνά είναι απαραίτητη η ισορροπημένη αξιολόγηση των περιβαλλοντικών και οικονομικών οφελών από την χημική διασπορά του πετρελαίου, πάντα σε συνεννόηση με τις τοπικές αρχές, πριν από την εφαρμογή. Για παράδειγμα, το όφελος από την χημική διασπορά του πετρελαίου για την προστασία της παράκτιας ζώνης και της πανίδας μπορεί να αντισταθμίζει τα μειονεκτήματα, όπως ο προσωρινός χρωματισμός των αποθεμάτων ιχθύων. Ωστόσο, σε ένα άλλο σενάριο, οι επιπτώσεις των χημικών διασπορέων στους κοραλλιογενείς υφάλους, στις πηγές πόσιμου νερού, ή σε περιοχές ωτοκίας ψαριών συνεπάγονται την μη εφαρμογή του μέσου χημικής διασποράς.

Παρ' ότι η βύθιση του πετρελαίου με το μέσο χημικής διασποράς μπορεί να μειώσει την έκθεση των θαλάσσιων οργανισμών κοντά στην επιφάνεια του νερού, αυξάνει την έκθεση των υδρόβιων οργανισμών, που επηρεάζονται από την τοξικότητα τόσο του διασπορέα πετρελαίου όσο και του διαλύτη. [12] Αν και οι χημικοί διασπορείς μειώνουν την ποσότητα πετρελαίου που φθάνει στην ξηρά, μπορεί να οδηγήσουν στην ταχύτερη και βαθύτερη διείσδυση των πολυαρωματικών υδρογονανθράκων (PAHs) στα παράκτια εδάφη, όπου δεν είναι εύκολα βιοδιασπάσιμο. [13]

Η απόφαση για το αν θα εφαρμοστεί η χημική διασπορά είναι σπανίως ξεκάθαρη. Πρέπει να επιτευχθεί μια ισορροπία μεταξύ των πλεονεκτημάτων και των περιορισμών των διαφόρων διαθέσιμων επιλογών απορρύπανσης πετρελαίου, των αντικρουόμενων προτεραιοτήτων σχετικά με την προστασία διαφορετικών πόρων από την ρύπανση, και την σχέση κόστους/απόδοσης.

5.5 Περιστατικά αντιμετώπισης πετρελαιοκηλίδων με χημική διασπορά

Ο ανθρώπινος πολιτισμός έχει ολοένα αυξανόμενες ενεργειακές απαιτήσεις που καλύπτονται με το πετρέλαιο. Συχνά οι πετρελαιοπηγές βρίσκονται μακριά από τους καταναλωτές, και το πετρέλαιο μεταφέρεται διά θαλάσσης. Η θαλάσσια μεταφορά πετρελαίου ενέχει κινδύνους, και αναπόφευκτα συμβαίνουν ατυχήματα που προκαλούν σημαντικές οικολογικές ζημιές. Παρακάτω παρουσιάζονται μερικά από τα σημαντικότερα περιστατικά διαρροής πετρελαίου και η αντιμετώπιση των πετρελαιοκηλίδων.

5.5.1 Torrey Canyon (1967)

Η πετρελαιοκηλίδα του Torrey Canyon την Άνοιξη του 1967 στις νοτιοδυτικές ακτές του Ηνωμένου Βασιλείου είναι μια από τις μεγαλύτερες διαρροές πετρελαίου στα παγκόσμια χρονικά. Λόγω σφαλμάτων του πληρώματος, το πλοίο προσάραξε στα ανοιχτά της Κορνουάλης και απελευθερώθηκαν 32 εκατομμύρια γαλόνια πετρελαίου. [14] Το ναυάγιο του πετρελαιοφόρου Torrey Canyon επηρέασε τις ακτές του Ηνωμένου Βασιλείου, της Γαλλίας και της Ισπανίας.

Αρχικά για την αντιμετώπιση της πετρελαιοκηλίδας χρησιμοποιήθηκαν απορρυπαντικά ως μέσο χημικής διασποράς με μικρή επιτυχία. Η Βρετανική Κυβέρνηση αργότερα αποφάσισε να πυρπολήσει το πετρέλαιο μέσω αεροπορικών βομβαρδισμών της Royal Air Force στο πλοίο, για να περιορίσει την ζημιά. Παρά τους βομβαρδισμούς, τα μεγάλα κύματα έσβησαν τις πυρκαϊές. Οι επιδρομές συνεχίστηκαν έως ότου το πλοίο βυθίστηκε.

Η χρήση των συγκεκριμένων απορρυπαντικών για την διάσπαση της πετρελαιοκηλίδας αποδείχθηκε ακατάλληλη καθώς επρόκειτο για τοξικά προϊόντα χωρίς πρόβλεψη για χρήση στο Περιβάλλον, και προκάλεσε τεράστιες ζημιές. 15.000 θαλασσοπούλια και όλοι οι θαλάσσιοι οργανισμοί της περιοχής θανατώθηκαν. Πάνω από 10.000 τόνοι αυτών των απορρυπαντικών εφαρμόστηκαν στην επιφάνεια της θάλασσας και στις παράκτιες περιοχές.

Η Κυβέρνηση του Ηνωμένου Βασιλείου δέχθηκε σκληρή κριτική για τον χειρισμό του περιστατικού. Η καταστροφή οδήγησε σε διεθνείς συμφωνίες, όπως η Διεθνής Σύνοδος για την Πολιτική Ευθύνη σε Περιπτώσεις Ζημιών από Πετρελαιοκηλίδες του 1969 (International Convention on Civil Liability for Oil Pollution Damage) που καθιστούσε τους πλοιοκτήτες υπεύθυνους για τις πετρελαιοκηλίδες, και η Διεθνής Σύνοδος για την Πρόληψη της Ρύπανσης από Πλοία του 1973 (International Convention for the Prevention of Pollution From Ships) που είχε σκοπό την ελαχιστοποίηση της ρύπανσης της θάλασσας από πλοία.



Εικόνα 5.3: καπνοί από το ναυάγιο του Torrey Canyon

Το περιστατικό αυτό επηρέασε την διεθνή νομοθεσία περί ναυσιπλοΐας και έφερε στο προσκήνιο την ανάγκη της προστασίας του Περιβάλλοντος, με αποτέλεσμα την παραγωγή πιο αποτελεσματικών μέσων χημικής διασποράς, φιλικών προς το Περιβάλλον.

5.5.2 Exxon Valdez (1989)

Μία από τις μεγαλύτερες οικολογικές καταστροφές ήταν η πετρελαιοκηλίδα που προέκυψε το 1989 από την προσάραξη του πετρελαιοφόρου Exxon Valdez σε ύφαλο στα ανοιχτά της Αλάσκα των Ηνωμένων Πολιτειών της Αμερικής. Από το πλοίο εκτιμάται ότι απελευθερώθηκαν 11 εκατομμύρια γαλόνια αργού πετρελαίου σε διάστημα μερικών ημερών. [15] Από την διαρροή θανατώθηκαν χιλιάδες θαλασσοπούλια, φώκιες, ψάρια, ακόμα και αετοί. [16]

Η τοποθεσία του περιστατικού ήταν δυσπρόσιτη, καθώς μόνο ελικόπτερα, αεροπλάνα και πλοία μπορούσαν να πλησιάσουν, και εμπόδιζε την έγκαιρη επέμβαση, ενώ τα τότε υφιστάμενα σχέδια δράσης κρίθηκαν ανεπαρκή.

Για την αντιμετώπιση της πετρελαιοκηλίδας χρησιμοποιήθηκαν μέσα χημικής διασποράς (μεταξύ των οποίων το αμφιλεγόμενο Corexit 9580), όμως τα κύματα της θάλασσας δεν ήταν αρκετά για να αναμιχθούν με το πετρέλαιο, και η εφαρμογή τους σταμάτησε. [17] Εφαρμόστηκαν επίσης τεχνικές όπως η ελεγχόμενη καύση και η μηχανική απομάκρυνση του πετρελαίου, αλλά με μικρή επιτυχία. Ακόμα και σήμερα υπάρχουν σημαντικές ποσότητες πετρελαίου στα τοπικά οικοσυστήματα. [18]



Εικόνα 5.4: το Exxon Valdez

Ως αποτέλεσμα του περιστατικού, η Exxon υποχρεώθηκε να πληρώσει πρόστιμα και αποζημιώσεις, και να συνεισφέρει στην αποκατάσταση των οικοσυστημάτων. Επίσης, το 1990 ψηφίστηκε στις Η.Π.Α. ο Νόμος κατά της Ρύπανσης από Πετρέλαιο (Oil Pollution Act of 1990), που απαγόρευε σε πλοία που είχαν εμπλακεί σε περιστατικά διαρροής πετρελαίου (άνω του ενός εκατομμυρίου γαλονιών απελευθερωμένου πετρελαίου) να πλεύσουν στην περιοχή του ατυχήματος. Επιπλέον, ο Κυβερνήτης της Αλάσκα καθιέρωσε την συνοδεία κάθε πετρελαιοφόρου που έπλεε στην περιοχή από δύο συνοδευτικά πλοία.

5.5.3 Deepwater Horizon (2010)

Η πετρελαιοκηλίδα που προκλήθηκε το 2010 από την έκρηξη στην πλατφόρμα εξόρυξης πετρελαίου Deepwater Horizon στον Κόλπο του Μεξικό είναι η μεγαλύτερη διαρροή πετρελαίου στα χρονικά. Η διαρροή διήρκεσε 87 ημέρες, κατά την οποία εκτιμάται ότι διέρρευσαν 210 εκατομμύρια γαλόνια πετρελαίου έως ότου η πετρελαιοπηγή σφραγίστηκε με ενέργειες της BP, ενώ από την έκρηξη σκοτώθηκαν 11 άνθρωποι.



Εικόνα 5.5: η πλατφόρμα εξόρυξης Deepwater Horizon μετά την έκρηξη

Η πετρελαιοκηλίδα αντιμετωπίστηκε με το σκεπτικό του περιορισμού με κατάλληλα φράγματα (booms), της χημικής διασποράς και της συλλογής.

Στην πετρελαιοκηλίδα εφαρμόστηκαν μέσα χημικής διασποράς, κυρίως το Corexit, που διέσπειραν ταχέως την πετρελαιοκηλίδα, αλλά εκφράζονται ανησυχίες ότι οι ουσίες αυτές αυξάνουν την τοξικότητα της πετρελαιοκηλίδας και επηρεάζουν θαλάσσιους οργανισμούς όπως οι χελώνες και τα ψάρια. Η Αμερικανική Υπηρεσία Περιβάλλοντος απαίτησε από την BP να χρησιμοποιήσει εναλλακτικά μέσα χημικής διασποράς φιλικότερα προς το Περιβάλλον, αλλά η εταιρία έκρινε ότι κανένα δεν ήταν συνολικά καλύτερο από το Corexit. [19] Παρ' όλ' αυτά, μελέτες του 2012 ανέφεραν ότι το Corexit που χρησιμοποιήθηκε από την BP αύξησε την τοξικότητα της πετρελαιοκηλίδας κατά 52 φορές. [20]

Τα μέσα χημικής διασποράς θεωρητικά διευκολύνουν την βιοδιάσπαση του πετρελαίου από μικροοργανισμούς. Εξετάστηκε η υποθαλάσσια εφαρμογή στο σημείο της πετρελαιοπηγής στον βυθό, αλλά εκφράστηκαν φόβοι ότι αυξημένη μικροβιακή δραστηριότητα θα μείωνε τα επίπεδα διαλυμένου οξυγόνου στο νερό, απειλώντας τα ψάρια.

Διάφορες μελέτες υποστηρίζουν ότι ένα σημαντικό μέρος του πετρελαίου αποδομήθηκε από μικροοργανισμούς [21], ενώ προστέθηκαν και γενετικά τροποποιημένοι μικροοργανισμοί (*Alcanivorax borkumensis*, Ψευδομονάδες) για να επιταχυνθεί η βιοδιάσπαση του πετρελαίου. [22]

Η πετρελαιοκηλίδα απελευθέρωσε πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες που επηρεάζουν την υγεία των θαλάσσιων οργανισμών, ενώ το πετρέλαιο περιείχε σημαντικά αυξημένο ποσοστό μεθανίου που προκαλεί ασφυξία στους θαλάσσιους οργανισμούς. [23]

Ως αποτέλεσμα της διαρροής, οι Αμερικανικές Αρχές επέβαλλαν πρόστιμα στην BP, ενώ η εταιρία δημιούργησε ταμείο για την αποζημίωση όσων επλήγησαν από το περιστατικό.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 5^{ΟΥ} ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

1. Alun Lewis (2001). Oil Spill Dispersants
2. Nicolas J. Alvarez (2011). An Experimental and Theoretical Study of Surfactant Dynamics at Microscale Interfaces
3. Haim Diamant and David Andelman (1996). Kinetics of Surfactant Adsorption at Fluid-Fluid Interfaces
4. Jean Louis Salager (2002). Surfactants: Types and Uses
5. Emmanuel E., Hanna K., Bazin C., Keck G., Clément B., Perrodin Y. (2005). Fate of glutaraldehyde in hospital wastewater and combined effects of glutaraldehyde and surfactants on aquatic organisms.
6. Matthew J Scott, Malcolm N Jones (2000). The biodegradation of surfactants in the environment
7. Jan Misik, Eva Vodakova, Ruzena Pavlikova, Jiri Cabal, Ladislav Novotny, Kamil Kuca (2012). Acute toxicity of surfactants and detergent-based decontaminants in mice and rats
8. Banat I.M., Makkar R.S., Cameotra S.S. (2000). Potential commercial applications of microbial surfactants.
9. Desai, J.D., Banat, I.M (1997). Microbial production of surfactants and their commercial potential
10. Shulga A., Karpenko E., Vildanova-Martshishin R., Turovsky A., Soltys M. (1999). Biosurfactant enhanced remediation of oil-contaminated environments
11. Thomas Coolbaugh, Amy McElroy. Dispersant Efficacy and Effectiveness
12. EPA Response to BP Spill in the Gulf of Mexico <http://www.epa.gov/bpspill/dispersants.html>
13. Alissa Zuidgeest, Markus Huettel (2012). Dispersants as Used in Response to the MC252-Spill Lead to Higher Mobility of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Oil-Contaminated Gulf of Mexico Sand
14. The 13 largest oil spills in history <http://www.mnn.com/earth-matters/wilderness-resources/stories/the-13-largest-oil-spills-in-history>
15. <http://www.evostc.state.ak.us/index.cfm?FA=facts.QA>
16. <http://news.bbc.co.uk/2/hi/americas/298608.stm>
17. Dan Gilson (2006). Report on the Non-Mechanical Response for the T/V Exxon Valdez Oil Spill
18. <http://www.pbs.org/newshour/updates/25-years-later-scientists-remember-exxon-valdez-spill/#the-rundown>
19. http://www.nola.com/news/gulf-oil-spill/index.ssf/2010/05/bp_is_sticking_with_its_disper.html
20. <http://www.motherjones.com/blue-marble/2012/12/chemical-dispersant-made-bps-gulf-oilspill-52-times-more-toxic>
21. Jonathan L. Ramseur, Curry L. Hagerty (2014). Deepwater Horizon Oil Spill: Recent Activities and Ongoing Developments
22. http://www.huffingtonpost.com/riki-ott/bio-remediation-or-bio-ha_b_720461.html
23. http://www.nbcnews.com/id/37778190/ns/disaster_in_the_gulf/

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 – ΑΛΛΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΤΙΜΕΤΩΠΙΣΗΣ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΚΗΛΙΔΩΝ

6.1 Εισαγωγή

Η βιοεξυγίανση και η χημική διασπορά δεν είναι οι μόνες μέθοδοι αντιμετώπισης των πετρελαιοκηλίδων, ούτε επαρκούν από μόνες τους για την πλήρη αποκατάσταση του Περιβάλλοντος. Συχνά απαιτείται η εφαρμογή πολλών διαφορετικών μεθόδων που δρουν συμπληρωματικά. Παρακάτω παρουσιάζονται οι επιπλέον μέθοδοι απορρύπανσης.

6.2 Ελεγχόμενη Καύση

Σε περίπτωση διαρροής πετρελαίου από πλοία ή εξέδρες γεώτρησης συχνά πραγματοποιείται ελεγχόμενη καύση για την αντιμετώπιση της πετρελαιοκηλίδας, και πάντα υπό προϋποθέσεις. Περιοριστικοί παράγοντες για την ελεγχόμενη καύση είναι η πυκνότητα του ελαίου, τα θαλάσσια κύματα, η ένταση του ανέμου, τα θαλάσσια ρεύματα, η γαλακτωματοποίηση, οι μηχανικές αντοχές των φραγμάτων (booms), οι επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία και στους φυσικούς πόρους. [1]

Από την κηλίδα απομονώνεται και απομακρύνεται ποσότητα πετρελαίου με κατάλληλα πυρίμαχα φράγματα (booms) σχήματος U, αυτά ρυμουλκούνται μακριά από την κηλίδα, και πραγματοποιείται ανάφλεξη με στόχο την ταχεία απομάκρυνση του πετρελαίου από την επιφάνεια του νερού. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται επ' αόριστον. Η καύση καταργεί την ανάγκη συλλογής, αποθήκευσης και διαχείρισης του ανακτημένου πετρελαίου και των αποβλήτων. Σε περιστατικά διαρροής σε πάγους (σε αρκτικές περιοχές) η καύση είναι η μόνη εφαρμοζόμενη μέθοδος απομάκρυνσης πετρελαίου, ενώ ελεγχόμενη καύση πραγματοποιείται και σε ποταμούς με ταχύτητα ροής κάτω από 1 κόμβο.



Εικόνα 6.1: Ελεγχόμενη καύση πετρελαίου

Η ελεγχόμενη καύση δεν είναι πανάκεια, καθώς από αυτή την διεργασία παράγονται αιωρούμενα σωματίδια. Κατά την αντιμετώπιση του περιστατικού στο Deerwater Horizon το 2010 πραγματοποιήθηκε ελεγχόμενη καύση πετρελαίου επί 9 εβδομάδες και απελευθερώθηκαν στην ατμόσφαιρα πάνω από 1.300.000 kg σωματιδίων μαύρου άνθρακα (αιθάλη), ενώ το μέγεθος των σωματιδίων ήταν αυξημένο σε σχέση με άλλες πηγές εκπομπής αιθάλης. [2] Επίσης από την καύση επηρεάζονται η τοπική πανίδα και χλωρίδα, ενώ παράγονται στερεά απόβλητα.

6.3 Εκσκαφή χώματος

Η εκσκαφή είναι μια δραστηριότητα που συνήθως πραγματοποιείται σε ρηχές θάλασσες ή σε περιοχές με γλυκό νερό με σκοπό την συλλογή ιζημάτων του βυθού και την διάθεσή τους για επεξεργασία. Σε περιστατικά διαρροής πετρελαίου είναι δυνατόν να προσροφηθούν πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs) στο χώμα, με αποτέλεσμα να επηρεάζονται τα τοπικά οικοσυστήματα λόγω της τοξικότητάς τους και της αργής βιοδιάσπασής των. Μία λύση είναι η εκσκαφή αυτού του χώματος.

Η εκσκαφή μπορεί παράλληλα να δημιουργήσει διαταραχές στα υδατικά οικοσυστήματα, συχνά με αρνητικές επιπτώσεις. Η εκσκαφή ανακινεί χημικές ουσίες (πιθανόν τοξικές, όπως βαρέα μέταλλα και οργανικές ενώσεις) που βρίσκονται σε βενθικά υποστρώματα και τα διαχέει στην στήλη ύδατος, ενώ επηρεάζονται ολόκληρα οικοσυστήματα μέσω της τροφικής αλυσίδας. Επιπλέον προκαλείται θολότητα η οποία μπορεί να επηρεάσει το μεταβολισμό των υδρόβιων ειδών και την αναπαραγωγή τους, ενώ από την εκσκαφή μεταβάλλεται η τοπογραφία της περιοχής που επίσης επηρεάζει πολλά είδη.



Εικόνα 6.2: εκσκαφή χώματος

6.4 Εξάφριση (Skimming)

Ένας εξαφριστής είναι μια μηχανή που διαχωρίζει ένα υγρό είτε από σωματίδια που επιπλέουν σε αυτό, ή από άλλο υγρό. Μια κοινή εφαρμογή είναι ο διαχωρισμός πετρελαίου που επιπλέει στο νερό σε περιπτώσεις πετρελαιοκηλίδων. Η τεχνική αυτή είχε χρησιμοποιηθεί με επιτυχία μεταξύ άλλων για την αποκατάσταση της πετρελαιοκηλίδας του Exxon Valdez το 1989 και του Deepwater Horizon το 2010. [3] Οι εξαφριστές πετρελαίου απαντώνται σε τρεις τύπους: υπερχειλιστές, ελαιόφιλοι και αναρροφιστές.

Οι υπερχειλιστές (weir skimmers) αφήνουν να εισρεύσει στο μηχάνημα μίγμα πετρελαίου με νερό το οποίο οδηγείται σε δεξαμενή, και επιτρέπουν στο έλαιο που επιπλέει στην επιφάνεια του νερού να ρεύσει πάνω από ένα ρυθμιζόμενο υδατοφράκτη. Αυτά τα μηχανήματα είναι κατάλληλα για πετρελαιοκηλίδες με μεγάλη συγκέντρωση ελαίου, και μπορούν να απομακρύνουν γρήγορα το πετρέλαιο, αλλά παρασύρουν ακόμα μεγαλύτερες ποσότητες νερού, το οποίο πρέπει να επανέλθει στην θάλασσα. [4]

Οι ελαιόφιλοι εξαφριστές χρησιμοποιούν ένα περιστρεφόμενο εργαλείο (δίσκος, τύμπανο, βούρτσα, ζώνη, σχοινί) στο οποίο το έλαιο προσκολλάται και εν συνεχεία απομακρύνεται και συλλέγεται. Αυτή η κατηγορία μηχανημάτων είναι κατάλληλη για εφαρμογή σε λεπτές κηλίδες. Έχουν το πλεονέκτημα ότι δεν παρασύρουν νερό, αλλά μειονεκτούν στην ταχύτητα απομάκρυνσης πετρελαίου. [4]

Οι αναρροφιστές εξαφριστές απομακρύνουν το πετρέλαιο από την επιφάνεια του νερού με αντλίες κενού, και χρησιμοποιούνται είτε στην ξηρά ή σε πλοία. Έχουν το μειονέκτημα ότι απομακρύνουν μεγάλες ποσότητες νερού μαζί με το πετρέλαιο. [4]



Εικόνα 6.3: ελαιόφιλος περιστρεφόμενος εξαφριστής

6.5 Στερεοποίηση

Οι στερεοποιητές είναι υδρόφοβα πορώδη πολυμερή με μεγάλη δραστική επιφάνεια που μέσω φυσικών δεσμών προκαλούν την αύξηση του ιξώδους του πετρελαίου στα επίπεδα ενός ελαστικού στερεού φιλικού προς το περιβάλλον, με αποτέλεσμα το στερεοποιημένο πετρέλαιο να επιπλέει στην επιφάνεια της θάλασσας. [5] Οι στερεοποιητές είναι αδιάλυτοι στο νερό και κατακρατούν το πετρέλαιο και πτητικές ουσίες όπως το βενζένιο, ενώ η αποτελεσματικότητά τους εξαρτάται από τον τύπο του ελαίου. Το ανακτημένο πετρέλαιο μπορεί να ανακυκλωθεί ως πρόσθετο στην παραγωγή ασφάλτου ή να οδηγηθεί σε καύση.

Οι στερεοποιητές έχουν το μειονέκτημα ότι το στερεοποιημένο πετρέλαιο μπορεί να βυθιστεί και να καταστήσει δύσκολη ή αδύνατη την απομάκρυνσή του από το θαλάσσιο περιβάλλον.



Εικόνα 6.4: στερεοποιημένο πετρέλαιο

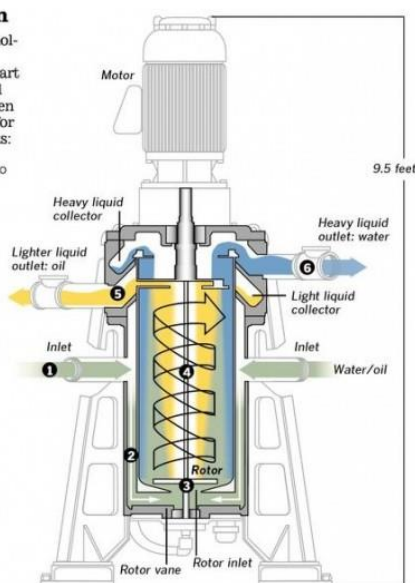
6.6 Φυγοκέντριση

Σε περιστατικά πετρελαιοκηλίδας μπορεί να εφαρμοστεί η φυγοκέντριση, όπου αναρροφάται από την θάλασσα μίγμα νερού με πετρέλαιο, το οποίο οδηγείται σε φυγόκεντρο για τον διαχωρισμό του ελαίου από το νερό. Κατά το περιστατικό στο Deerwater Horizon το 2010 χρησιμοποιήθηκε μεταξύ άλλων μεθόδων και η φυγοκέντριση για την ανάκτηση του πετρελαίου.

Spinning solution

Centrifugal separator technology owned by actor Kevin Costner could prove to be part of the solution to the gulf oil spill. Costner's team has been working on the technology for about 15 years. How it works:

- 1 Water/oil mix can flow into either or both of two inlets
- 2 It is pumped or flows via gravity to the bottom of the separator.
- 3 Rotor vanes direct the oil and water into the rotor.
- 4 Spinning rotor generates centrifugal force up to 600 times the force of gravity. As mix rises, the lighter-density oil flows toward the center of the rotor, the heavier water is forced outward.
- 5 Liquids move into separate collectors
- 6 Oil and water leave the separator through different outlets to either be collected in a tank (oil) or returned to the sea (water).



Source: CINC Industries. Graphics reporting by TOM REIKKEN

Εικόνα 6.5: φυγόκεντρος που χρησιμοποιήθηκε στο Deepwater Horizon για τον διαχωρισμό πετρελαίου από το νερό

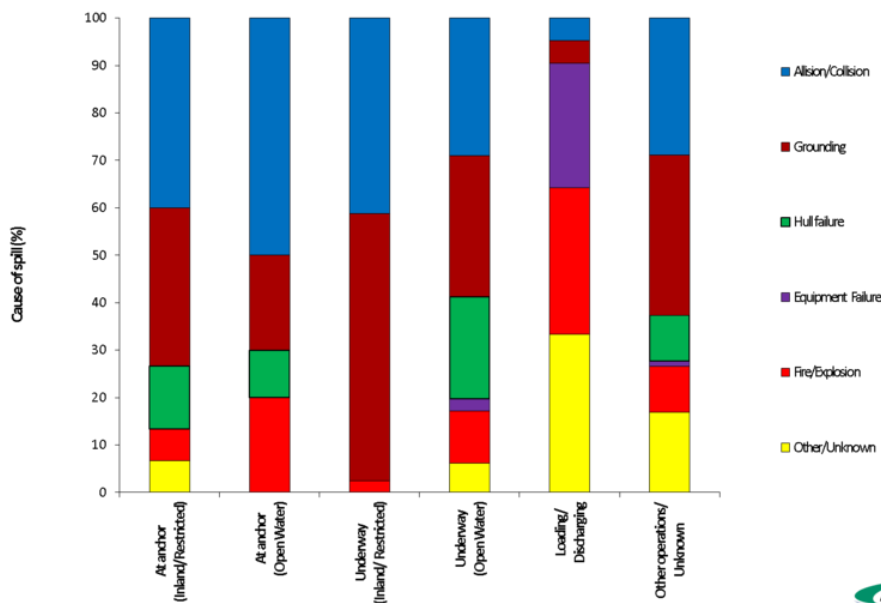
Συνήθως το ανακτημένο νερό επιστρέφεται στην θάλασσα, αλλά εξακολουθεί να περιέχει συγκεντρώσεις ρύπων που υπερβαίνουν τα επιτρεπτά όρια της σχετικής νομοθεσίας. Αυτό το μειονέκτημα μπορεί να δυσχεράνει την χρήση φυγόκεντρων μηχανών λόγω των περιβαλλοντικών κανονισμών σε χώρες όπως οι Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής που περιορίζουν την ποσότητα του ελαίου στο νερό που επιστρέφει στην θάλασσα. [6]

6.7 Πρόληψη

Η πρόληψη και αντιμετώπιση μιας πετρελαιοκηλίδας είναι η πρακτική της μείωσης του αριθμού των υπεράκτιων συμβάντων διαρροής πετρελαίου ή άλλων επικινδύνων ουσιών στο περιβάλλον και του περιορισμού της ποσότητας που απελευθερώνεται κατά τη διάρκεια αυτών των περιστατικών.

Η πρόληψη απαιτεί την αξιολόγηση της επάρκειας του εξοπλισμού και των διαδικασιών, πρωτόκολλα εκπαίδευσης και επιθεώρησης, καθώς και σχέδια έκτακτης ανάγκης. Επίσης απαιτείται αξιολόγηση του εξοπλισμού και των διαδικασιών για τον καθαρισμό των πετρελαιοκηλίδων, πρωτόκολλα για την ανίχνευση, την παρακολούθηση, τον περιορισμό και την εξάλειψη των πετρελαιοκηλίδων, και αποκατάσταση του Περιβάλλοντος.

Σύμφωνα με την Διεθνή Ομοσπονδία Πλοιοκτητών κατά της Ρύπανσης (International Tank Owners Pollution Federation, I.T.O.P.F.), διαρροές από πλοία συμβαίνουν κυρίως λόγω συγκρούσεων με άλλα πλοία και προσαράξεων σε υφάλους, κάτι που οφείλεται εν μέρει και στον ανθρώπινο παράγοντα. Επομένως, απαιτείται βελτίωση και τήρηση των πρωτοκόλλων δράσης των πληρωμάτων κατά την πλεύση.



Εικόνα 6.6: αιτίες διαρροής πετρελαίου από πετρελαιοφόρα πλοία [πηγή: ΙΤΟΡΡ]

Σύμφωνα με την εταιρία Shell, διαρροές πετρελαίου από εξέδρες γεώτρησης οφείλονται στην γεωμορφολογία της υποθαλάσσιας περιοχής του πηγαδιού, στους πάγους (σε περίπτωση γεώτρησης σε αρκτικές περιοχές), σε τεχνική αστοχία, και στα ανθρώπινα λάθη. Επομένως πρέπει να ερευνάται η σεισμικότητα της περιοχής (για την αποτροπή ενδεχόμενης γεωλογικής κατάρρευσης), να παρακολουθείται η πίεση και θερμοκρασία του πετρελαίου στο πηγάδι, να παρακολουθούνται οι πάγοι και τα παγόβουνα στις αρκτικές περιοχές, να τοποθετούνται αποτροπείς εκρήξεων (blowout preventers) και να εφαρμόζεται κατάλληλο πρωτόκολλο ασφαλείας κατά την διάρκεια των επιχειρήσεων. [7]



Εικόνα 6.7: η ανέλκυση του ελαττωματικού αποτροπέα εκρήξεως (blowout preventer) από το Deerwater Horizon, που προκάλεσε την ανεξέλεγκτη διαρροή πετρελαίου στον Κόλπο του Μεξικό το 2010

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 6^{ΟΥ} ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

1. Open-water Response Strategies: In-situ Burning (1997)
2. A.E. Perring et al. (2011) Characteristics of Black Carbon Aerosol from a Surface Oil Burn During the Deepwater Horizon Oil Spill
3. <http://response.restoration.noaa.gov/oil-and-chemical-spills/oil-spills/spill-containment-methods.html>
4. Spill Tactics for Alaska Responders, 2006
5. Carolyn Federici, Jonathon Mintz (2014). Oil properties and their impact on spill response options
6. <http://www.nytimes.com/2010/06/25/us/25clean.html?pagewanted=1>
7. Shell, Preventing and Responding to Oil Spills in the Alaskan Arctic
<http://www.shell.com/global/future-energy/arctic/oil-spill-prevention-reponse.html>

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Οι διαρροές πετρελαίου, άρρηκτα συνδεδεμένες με τον σύγχρονο τρόπο ζωής και την ενεργειακή εξάρτηση από το πετρέλαιο, προκαλούν σημαντικές ζημίες τόσο στο Περιβάλλον και στα οικοσυστήματα όσο και στον Άνθρωπο. Ειδικότερα οι πετρελαιοκηλίδες στο θαλάσσιο περιβάλλον προκαλούν την μέγιστη ζημία σε πολλαπλά επίπεδα, παρ' ότι ο αριθμός των περιστατικών διαρροών έχει μειωθεί δραστικά τις τελευταίες δεκαετίες, καθώς συνήθως πρόκειται για συμβάντα μεγάλης έκτασης.

Η Νομοθεσία σε διεθνές επίπεδο επιβάλλει την πρόληψη της ρύπανσης της θάλασσας από πλοία. Στόχος της Νομοθεσίας είναι η ελαχιστοποίηση των διαρροών πετρελαίου και άλλων επικινδύνων ουσιών, η εξάλειψη της ρύπανσης, η προστασία του θαλασσιού περιβάλλοντος, η εκπόνηση σχεδίων έκτακτης ανάγκης και ανταπόκρισης σε περιστατικά διαρροών, η αποζημίωση των πληγέντων από την ρύπανση και η απόδοση ποινικών ευθυνών στους παραβάτες.

Η βιοεξυγίανση είναι μια ενδιαφέρουσα λύση για την αντιμετώπιση των κηλίδων, καθώς χρησιμοποιούνται φυσικώς απαντώμενοι στο Περιβάλλον μικροοργανισμοί (μυκήλια, βακτήρια) για την διάσπαση των υδρογονανθράκων. Τα μυκήλια μπορούν να χρησιμοποιηθούν επιτυχώς για την απορρύπανση του νερού από το πετρέλαιο. Τα βακτήρια έχουν το πλεονέκτημα ότι διασπών τους υδρογονάνθρακες είτε σε αερόβιες ή σε αναερόβιες συνθήκες, ενώ τα μυκήλια απαιτούν την παρουσία οξυγόνου. Ειδικά το βακτήριο *Alcanivorax borkumensis*, που φυσικώς απαντάται στους Ωκεανούς, θεωρείται απαραίτητο για την αντιμετώπιση των πετρελαιοκηλίδων. Γενικά προτιμάται η χρήση βακτηρίων της τοπικής πανίδας και η εισαγωγή κατάλληλων γονιδίων με γενετική μηχανική, καθώς είναι πιθανό η χρησιμοποίηση ενός βακτηρίου να μην είναι αποτελεσματική σε κάθε περιοχή. Μια ακόμα λύση είναι η φυσική εξασθένιση, που προτιμάται σε περιπτώσεις κηλίδων μικρής έκτασης σε ευαίσθητες περιοχές. Ωστόσο, η βιοεξυγίανση έχει το μειονέκτημα της πιθανής παραγωγής τοξικών ουσιών από την διάσπαση των υδρογονανθράκων.

Οι χημικοί διασπορείς έχουν την δυνατότητα να διαλύσουν μεγάλες ποσότητες πετρελαίου από την επιφάνεια του νερού, καθώς το διασπών σε σταγονίδια τα οποία εν συνεχεία αιωρούνται στο νερό, αραιώνονται και διασπώνται από μικροοργανισμούς. Η βέλτιστη λειτουργία των ουσιών αυτών παρατηρείται σε έλαια με ιξώδες 1.000-2.000 cP. Καταλληλότεροι για την απορρύπανση πετρελαίου είναι οι μη ιοντικοί επιφανειοδράστες λόγω της χαμηλής τοξικότητάς των και της δυνατότητας δράσης σε περιβάλλον υψηλής αλατότητας άρα και στο θαλασσινό νερό. Το μεγάλο μειονέκτημα των χημικών διασπορέων είναι ότι μεταφέρουν τους υδρογονάνθρακες στην στήλη ύδατος με αποτέλεσμα να επηρεάζονται οι θαλάσσιοι οργανισμοί και η τροφική αλυσίδα, ενώ συχνά οι επιφανειοδράστες είναι τοξικές ουσίες. Οι βιοεπιφανειοδράστες είναι ουσίες που συντίθενται βιολογικά, βιοδιασπώνται και έχουν υψηλότερη απόδοση από τους χημικούς επιφανειοδράστες, επομένως αναμένεται να αυξηθεί η χρήση τους σε σχέση με τις χημικές ουσίες.

Η ελεγχόμενη καύση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την απορρύπανση του πετρελαίου από την επιφάνεια της θάλασσας. Η μέθοδος αυτή έχει το πλεονέκτημα

ότι καταργεί την ανάγκη αποθήκευσης και διαχείρισης των αποβλήτων. Το μεγάλο μειονέκτημα είναι η ατμοσφαιρική ρύπανση που προκαλείται από την καύση και οι επιπτώσεις που προκαλούνται στην ανθρώπινη υγεία από τα αιωρούμενα σωματίδια αιθάλης.

Η εκσκαφή χώματος μπορεί να εφαρμοστεί σε περιπτώσεις παράκτιων περιοχών όπου πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες έχουν προσροφηθεί στο έδαφος. Η εκσκαφή απομακρύνει άμεσα τον ρύπο, αλλά προκαλεί ανακίνηση τυχόν χημικών ουσιών και διάχυσή των. Αποτέλεσμα της ανακίνησης είναι η πρόσληψη τοξικών ουσιών από την τοπική πανίδα, η αλλαγή της τοπικής γεωμορφολογίας και διαταραχές στην τροφική αλυσίδα.

Η εξάφριση είναι μια γρήγορη και αποτελεσματική μέθοδος απορρύπανσης πετρελαιοκηλίδων. Οι υπερχειλιστές και οι αναρροφιστές απομακρύνουν μεγάλες ποσότητες πετρελαίου αλλά έχουν το μειονέκτημα ότι παράλληλα απομακρύνουν μεγάλες ποσότητες νερού που πρέπει είτε να συλλεχθούν και να αποθηκευτούν, ή να διατεθούν στο περιβάλλον ενώ περιέχουν ρύπους. Οι ελαιόφιλοι εξαφριστές είναι κατάλληλοι για εφαρμογή σε λεπτές κηλίδες, δεν απομακρύνουν νερό, αλλά μειονεκτούν στην ταχύτητα απορρύπανσης.

Οι στερεοποιητές είναι αδιάλυτες ουσίες που κατακρατούν το πετρέλαιο και τις πτητικές ουσίες αλλάζοντας το ιξώδες του. Το στερεοποιημένο πετρέλαιο μπορεί να αξιοποιηθεί ως παραπροϊόν στην βιομηχανία. Σε περίπτωση βύθισης όμως, η ανάκτηση του πετρελαίου είναι δύσκολη ως αδύνατη.

Η φυγοκέντριση είναι μια αποτελεσματική τεχνική μηχανικού διαχωρισμού του πετρελαίου από το νερό, ωστόσο έχει το μειονέκτημα ότι το διαχωρισμένο νερό δεν είναι 100% καθαρό από ρύπους, κάτι που προκαλεί δυσχέρεια στην διάθεση του νερού στο περιβάλλον.

Η πρόληψη είναι η σημαντικότερη μέθοδος αντιμετώπισης πετρελαιοκηλίδων. Η επιθεώρηση της αρτιότητας των εγκαταστάσεων σε εξέδρες γεώτρησης και πετρελαιοφόρα πλοία, η αναθεώρηση των πρωτοκόλλων λειτουργίας και η διαρκής επαγρύπνηση μπορούν να αποτρέψουν μελλοντικά περιστατικά διαρροής πετρελαίου στο θαλάσσιο περιβάλλον.

Καμία μέθοδος απορρύπανσης δεν επαρκεί από μόνη της για την αντιμετώπιση των πετρελαιοκηλίδων. Αντιθέτως, απαιτείται συνδυασμός διαφόρων και αλληλοσυμπληρούμενων τεχνικών, ανάλογα με το μέγεθος του περιστατικού, την τοποθεσία, τις καιρικές συνθήκες, το είδος του ελαίου, τις διαθέσιμες τεχνολογίες και το οικονομικό κόστος.