



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ VI: ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ
ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ

Αποτελεσματικότητα απορριμμάτων
φυτικής προέλευσης στην
αντιμετώπιση διαρροών
πετρελαιοειδών

Διπλωματική Εργασία

Αναστασία Δόλλαρη

Επιβλέπων καθηγητής: Φ. Ζαννίκος

Αθήνα, 2016

Ευχαριστίες

Με την ολοκλήρωση της παρούσας διπλωματικής εργασίας, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά όσους παρευρέθηκαν δίπλα μου κατά τη διάρκεια της εκπόνησής της.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα της εργασίας, τον καθηγητή κο Ζαννίκο Φανούριο για την υπόδειξη του θέματος αλλά και επειδή κάτω από τη συστηματική καθοδήγηση και τον συνεχή συντονισμό του ολοκληρώθηκε αυτή η προσπάθεια.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τον διδάκτορα Δεληγιάννη Αλέξανδρο για την αδιάκοπη υποστήριξη και βοήθεια του σε θέματα τόσο επιστημονικά όσο και πρακτικά, αλλά και για το συνεχές ενδιαφέρον του για την εξέλιξη και περάτωση της παρούσας εργασίας.

Στη συνέχεια θα ήθελα να ευχαριστήσω την Παναγιώτα Μεγαγιάννη, για τη διαρκή ψυχολογική υποστήριξη και τις πολύτιμες συμβουλές της, και τους Λευτέρη Λίβανο και Χρυσοβαλάντη Τσεσμελή, για την απρόσκοπτη βοήθειά τους σε πρακτικά θέματα του πειραματικού κομματιού.

Ευχαριστώ, τέλος, την οικογένειά μου για την ηθική στήριξη και την υπομονή κατά τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας αλλά και καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Περίληψη.....	9
Abstract.....	11
1. Πετρέλαιο.....	12
1.1. Εισαγωγή.....	12
1.2. Σύνθεση.....	12
1.3. Είδη - Χαρακτηριστικά αργών πετρελαίων	13
1.4. Προϊόντα Πετρελαίου.....	16
1.5. Ενεργειακή Κατάσταση στην Ελλάδα	17
2. Πετρελαιοκηλίδες	21
2.1. Αιτίες Δημιουργίας.....	21
2.1.1. Εισαγωγή	21
2.1.2. Ναυτικά Ατυχήματα.....	22
2.1.3. Λειτουργικές Διαδικασίες	24
2.1.4. Στατιστικά Στοιχεία.....	26
2.1.5. Ελληνικός Θαλάσσιος Χώρος.....	27
2.2. Σημαντικότερα Ατυχήματα	29
2.2.1. Γενικά Στοιχεία	29
2.2.2. Οι Μεγαλύτερες Διαρροές Πετρελαίου	30
2.2.3. Διαρροές Πετρελαίου στην Ελλάδα	36
2.3. Επιπτώσεις.....	38
2.3.1. Εισαγωγή	38
2.3.2. Επιπτώσεις στα Ζώα	38
2.3.2.1. Θαλάσσια Είδη	39
2.3.2.2. Πτηνά.....	42
2.3.2.3. Ερπετά και Αμφίβια ζώα.....	44
2.3.3. Επιπτώσεις στα Υδρόβια Φυτά	44
2.3.4. Επιπτώσεις στα Οικοσυστήματα	45
2.3.5. Επιπτώσεις στον Άνθρωπο	48
3. Νομοθεσία	48
3.1. Γενικά.....	48
3.2. Διεθνής Νομοθεσία.....	49
3.3. Ευρωπαϊκή Νομοθεσία	54
3.4. Ελληνική Νομοθεσία & Κοινοτικές Οδηγίες	55
3.5. Νομοθετικό Πλαίσιο σχετικά με τα Υλικά και Μέσα για Χρήση σε Καταπολέμηση Πετρελαιοκηλίδων	57
3.6. Καταλληλότητα Μέσων Ανάκτησης Πετρελαίου - Απορροφητικών Υλικών	58

3.7.	Ταμείο Αποζημίωσης για Ζημιές που Οφείλονται σε Πετρελαϊκή Ρύπανση	59
4.	Πρόληψη	60
5.	Ανίχνευση Πετρελαιοκηλίδων	61
5.1.	Ραντάρ Συνθετικού Ανοίγματος	61
5.2.	Γεωγραφικά Συστήματα Πληροφοριών	62
5.3.	Ιχνηθέτηση	63
5.4.	Ανιχνευτές	63
5.5.	Οπτικός Έλεγχος	63
6.	Αντιμετώπιση Πετρελαιοκηλίδων	63
6.1.	Περιορισμός Πετρελαιοκηλίδων	63
6.2.	Καθαρισμός Πετρελαιοκηλίδων	66
6.2.1.	Εισαγωγή	66
6.2.2.	Κλασσικές Μέθοδοι	66
6.2.2.1.	Μηχανικός Καθαρισμός	67
6.2.2.2.	Χημικός Καθαρισμός	73
6.2.2.3.	Φυσική Αποικοδόμηση	77
6.2.3.	Εναλλακτικές Μέθοδοι	81
6.3.	Καθαρισμός Ακτογραμμών	83
6.4.	Κόστος Καθαρισμού από το Πετρέλαιο	84
7.	Πειραματικό Μέρος	85
7.1.	Απορροφητικά Υλικά - Καύσιμα	86
7.2.	Πειραματική Διαδικασία - Μέθοδοι	96
7.2.1.	Περιορισμός Πετρελαιοκηλίδας	96
7.2.2.	Μέτρηση Απορροφητικότητας	96
7.2.2.1.	Σε Υδατικό Περιβάλλον	96
7.2.2.2.	Σε Ξηρό Περιβάλλον	97
7.2.3.	Μέτρηση Ανώτερης Θερμογόνου Δύναμης	98
7.3.	Αποτελέσματα Πειραματικής Διαδικασίας	99
7.3.1.	Περιορισμός Πετρελαιοκηλίδας	99
7.3.2.	Δείκτες Απορροφητικότητας	101
7.3.2.1.	Σε Υδατικό Περιβάλλον	101
7.3.2.2.	Σε Ξηρό Περιβάλλον	111
7.3.3.	Αποτελέσματα Ανώτερης Θερμογόνου Δύναμης	116
7.4.	Σχολιασμός Πειραματικής Διαδικασίας	117
7.5.	Σχολιασμός Αποτελεσμάτων	118
7.5.1.	Συμπεριφορά RMG κατά τον Περιορισμό	118
7.5.2.	Συμπεριφορά Υλικών στο Υδατικό Περιβάλλον	118

7.5.3. Συμπεριφορά Υλικών στο Ξηρό Περιβάλλον.....	122
7.5.4. Σχολιασμός Αποτελεσμάτων Ανώτερης Θερμογόνου Δύναμης	127
7.6. Συμπεράσματα - Προτάσεις	127
Βιβλιογραφία.....	129
Παράρτημα: Προδιαγραφές Καυσίμων.....	134

Πίνακας 1.2.1: Στοιχειακή ανάλυση αργών πετρελαίων	12
Πίνακας 1.2.2: Περιεκτικότητα αργού πετρελαίου σε υδρογονάνθρακες.....	13
Πίνακας 1.3.1: Γενικά χαρακτηριστικά αργών πετρελαίων	14
Πίνακας 2.1.4.1: Αριθμός περιστατικών ανά αιτία διαρροής και μέγεθος κηλίδας 1974-2000	27
Πίνακας 2.1.5.1: Περιστατικά ανά αιτία διαρροής και μέγεθος κηλίδας στα ελληνικά ύδατα.....	28
Πίνακας 2.2.2.1: Κατανομή του διαρρεύσαντος πετρελαίου στον Κόλπο του Μεξικού	36
Πίνακας 2.2.3.1: Σημαντικότερα περιστατικά πετρελαϊκής ρύπανσης στην Ελλάδα..	37
Πίνακας 3.4.1: Κλίμακες κινητοποίησης μηχανισμών έκτακτης ανάγκης	56
Πίνακας 3.4.2: Συσχέτιση μεγέθους πλοίου και εκτιμώμενης ποσότητας κηλίδας	57
Πίνακας 6.2.2.2.1: Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της χρήσης Χ.Δ.Ο.	75
Πίνακας 7.1.1: Στοιχειακή ανάλυση σημείου γκρι πέτρας του υλικού A1 σε μεγέθυνση 50x.....	87
Πίνακας 7.1.2: Στοιχειακή ανάλυση σημείου γκρι πέτρας του υλικού A1 σε μεγέθυνση 100x.....	89
Πίνακας 7.1.3: Στοιχειακή ανάλυση σημείου άσπρης περιοχής του υλικού A1 σε μεγέθυνση 400x.....	89
Πίνακας 7.1.4: Στοιχειακή ανάλυση σημείου άσπρης πέτρας του υλικού A1 σε μεγέθυνση 50x.....	91
Πίνακας 7.1.5: : Στοιχειακή ανάλυση του σημείου άσπρης πέτρας του υλικού A4 σε μεγέθυνση 800x.....	92
Πίνακας 7.1.6: Στοιχειακή ανάλυση σημείου άσπρης πέτρας του υλικού A4 σε μεγέθυνση 800x.....	94
Πίνακας 7.1.7: Στοιχειακή ανάλυση του υλικού A4 σε μεγέθυνση 200x.....	95
Πίνακας 7.1.8: Ιδιότητες δειγμάτων πετρελαίου	96
7.2.2.2.1: Χαρακτηριστικά δεξαμενής.....	98
Πίνακας 7.3.2.1.1: Αποτελέσματα απορροφητικότητας του υλικού A1 σε ULSD.....	102
Πίνακας 7.3.2.1.2: Αποτελέσματα απορροφητικότητας του υλικού A2 σε ULSD.....	103
Πίνακας 7.3.2.1.3: Αποτελέσματα απορροφητικότητας του υλικού A3 σε ULSD.....	104
Πίνακας 7.3.2.1.4: Αποτελέσματα απορροφητικότητας του υλικού A4 σε ULSD.....	105
Πίνακας 7.3.2.1.5: Αποτελέσματα απορροφητικότητας του υλικού A1 σε DMX.....	106
Πίνακας 7.3.2.1.6: Αποτελέσματα απορροφητικότητας του υλικού A2 σε DMX.....	107
Πίνακας 7.3.2.1.7: Αποτελέσματα απορροφητικότητας του υλικού A3 σε DMX.....	108
Πίνακας 7.3.2.1.8: Αποτελέσματα απορροφητικότητας του υλικού A4 σε DMX.....	109
Πίνακας 7.3.2.1.9: Αποτελέσματα απορροφητικότητας του υλικού A1 σε RMG.....	110
Πίνακας 7.3.2.2.1: Αποτελέσματα απορροφητικότητας των υλικών σε ULSD.....	111
Πίνακας 7.3.2.2.2: Αποτελέσματα απορροφητικότητας των υλικών σε DMX.....	112
Πίνακας 7.3.2.2.3: Αποτελέσματα απορροφητικότητας των υλικών σε ULSD.....	113
Πίνακας 7.3.2.2.4: Αποτελέσματα απορροφητικότητας των υλικών σε DMX.....	114
Πίνακας 7.3.2.2.5: Αποτελέσματα απορροφητικότητας των υλικών σε crude oil.....	115
Πίνακας 7.3.3.1: Υπολογισμός θεωρητικής ανώτερης θερμογόνου δύναμης	116
Πίνακας 7.3.3.2: Υπολογισμός πειραματικής ανώτερης θερμογόνου δύναμης και τυπικό σφάλμα.....	116
Πίνακας 7.5.2.1: Απορροφητικότητα των υλικών σε ULSD σε υδατικό περιβάλλον	118
Πίνακας 7.5.2.2: Απορροφητικότητα των υλικών σε DMX σε υδατικό περιβάλλον..	120
Πίνακας 7.5.3.1: Απορροφητικότητα των υλικών σε ULSD και DMX σε ξηρό περιβάλλον.....	122
Πίνακας 7.5.3.2: Απορροφητικότητα των υλικών σε ULSD και DMX σε ξηρό περιβάλλον.....	124

Πίνακας 7.5.3.3: Σύγκριση των δύο τρόπων σε ULSD	125
Πίνακας 7.5.3.4: Σύγκριση των δύο τρόπων σε DMX.....	126

Εικόνα 1.5.1: Ενεργειακή εξάρτηση από τις εισαγωγές (%) μεταξύ 1990-2009.....	18
Εικόνα 1.5.2: Ενεργειακή εξάρτηση συνολική και ανά καύσιμο το 2009 (%)	19
Εικόνα 1.5.3: Τελική κατανάλωση ενέργειας ανά τομέα μεταξύ 1990-2009	19
Εικόνα 1.5.4: Τελική κατανάλωση ενέργειας ανά τομέα το 2009	20
Εικόνα 1.5.5: Εισαγωγή πετρελαιοειδών 1990-2009	20
Εικόνα 1.5.6: Τελική κατανάλωση ενέργειας ανά καύσιμο το 2009	21
Εικόνα 2.2.1.1: Χρονική εξέλιξη διαρροών πετρελαίου στο θαλάσσιο περιβάλλον....	30
Εικόνα 2.2.1.2: Πετρελαιοκηλίδες άνω των 700 τόνων	30
Εικόνα 2.2.2.1: Οι μεγαλύτερες διαρροές πετρελαίου.....	31
Εικόνα 2.2.2.2: Το Torrey Canyon κατά τη διάρκεια της πυρκαγιάς.....	32
Εικόνα 2.2.2.3: Atlantic Empress, Καραϊβική 1979	33
Εικόνα 2.2.2.4: Το δεξαμενόπλοιο "Prestige" την ώρα της βύθισης.....	34
Εικόνα 2.2.2.5: Η πλωτή εξέδρα Deepwater Horizon	35
Εικόνα 2.3.2.2.1: Πάπια καλυμμένη με πετρέλαιο μετά από διαρροή στον Κόλπο του Σαν Φρανσίσκο, ΗΠΑ	43
Εικόνα 6.1.1: Φράγμα τύπου φράκτου (αριστερά) και τύπου κουρτίνας (δεξιά).....	65
Εικόνα 6.1.2: Φράγμα πάνω από το ναυάγιο του "ABT Summer".....	66
Εικόνα 7.1.1: Απεικόνιση σημείου γκρι πέτρας του υλικού A1 σε μεγέθυνση 50x.....	87
Εικόνα 7.1.2: Φάσμα σημείου γκρι πέτρας του υλικού A1 σε μεγέθυνση 50x.....	87
Εικόνα 7.1.3: Απεικόνιση σημείου γκρι πέτρας του υλικού A1 σε μεγέθυνση 100x...	88
Εικόνα 7.1.4: Φάσμα σημείου γκρι πέτρας του υλικού A1 σε μεγέθυνση 100x.....	88
Εικόνα 7.1.5: Απεικόνιση σημείου άσπρης περιοχής του υλικού A1 σε μεγέθυνση 400x.....	89
Εικόνα 7.1.6: Φάσμα σημείου άσπρης περιοχής του υλικού A1 σε μεγέθυνση 400x 90	
Εικόνα 7.1.7: Απεικόνιση σημείου άσπρης πέτρας του υλικού A1 σε μεγέθυνση 50x	90
Εικόνα 7.1.8: Φάσμα σημείου άσπρης πέτρας του υλικού A1 σε μεγέθυνση 50x.....	91
Εικόνα 7.1.9: Απεικόνιση σημείου άσπρης πέτρας του υλικού A4 σε μεγέθυνση 800x	92
Εικόνα 7.1.10: Φάσμα σημείου άσπρης πέτρας του υλικού A4 σε μεγέθυνση 800x .	92
Εικόνα 7.1.11: Απεικόνιση σημείου άσπρης πέτρας του υλικού A4 σε μεγέθυνση 800x.....	93
Εικόνα 7.1.12: Φάσμα σημείου άσπρης πέτρας του υλικού A4 σε μεγέθυνση 800x .	93
Εικόνα 7.1.13: Απεικόνιση του υλικού A4 σε μεγέθυνση 200x	94
Εικόνα 7.1.14: Φάσμα του υλικού A4 σε μεγέθυνση 200x.....	95
Εικόνα 7.3.1.1: Η κηλίδα RMG πριν την προσθήκη του απορροφητικού υλικού A1..	99
Εικόνα 7.3.1.2: Η κηλίδα RMG αμέσως μετά την προσθήκη του απορροφητικού υλικού A1	100
Εικόνα 7.3.1.3: Η κηλίδα RMG 33" μετά την προσθήκη του απορροφητικού υλικού A1	100
Εικόνα 7.3.1.4: Η κηλίδα RMG 1'40" μετά την προσθήκη του απορροφητικού υλικού A1	101
Εικόνα 7.3.2.1.1: Διάγραμμα απορροφητικότητας του υλικού A1 σε ULSD.....	102
Εικόνα 7.3.2.1.2: Διάγραμμα απορροφητικότητας του υλικού A2 σε ULSD.....	103
Εικόνα 7.3.2.1.3: Διάγραμμα απορροφητικότητας του υλικού A3 σε ULSD.....	104
Εικόνα 7.3.2.1.4: Διάγραμμα απορροφητικότητας του υλικού A4 σε ULSD.....	105
Εικόνα 7.3.2.1.5: Διάγραμμα απορροφητικότητας του υλικού A1 σε DMX	106
Εικόνα 7.3.2.1.6: Διάγραμμα απορροφητικότητας του υλικού A2 σε DMX	107
Εικόνα 7.3.2.1.7: Διάγραμμα απορροφητικότητας του υλικού A3 σε DMX	108
Εικόνα 7.3.2.1.8: Διάγραμμα απορροφητικότητας του υλικού A4 σε DMX	109
Εικόνα 7.3.2.1.9: Διάγραμμα απορροφητικότητας του υλικού A1 σε RMG	110

Εικόνα 7.3.2.2.1: Διάγραμμα απορροφητικότητας των υλικών σε ULSD	111
Εικόνα 7.3.2.2.2: Διάγραμμα απορροφητικότητας των υλικών σε DMX.....	112
Εικόνα 7.3.2.2.3: Διάγραμμα απορροφητικότητας των υλικών σε ULSD	113
Εικόνα 7.3.2.2.4: Διάγραμμα απορροφητικότητας των υλικών σε DMX.....	114
Εικόνα 7.3.2.2.5: Διάγραμμα απορροφητικότητας των υλικών σε crude oil.....	115
Εικόνα 7.5.2.1: Διάγραμμα απορροφητικότητας των υλικών σε ULSD	119
Εικόνα 7.5.2.2: Διάγραμμα απορροφητικότητας των υλικών σε DMX.....	120
Εικόνα 7.5.2.3: Διάγραμμα απορροφητικότητας του υλικού A1 σε RMG σε υδατικό περιβάλλον.....	121
Εικόνα 7.5.3.1: Διάγραμμα απορροφητικότητας των υλικών σε ξηρό περιβάλλον ..	123
Εικόνα 7.5.3.2: Διάγραμμα απορροφητικότητας των υλικών σε ξηρό περιβάλλον ..	124
Εικόνα 7.5.3.3: Διάγραμμα σύγκρισης των δύο τρόπων σε ULSD.....	125
Εικόνα 7.5.3.4: Διάγραμμα σύγκρισης των δύο τρόπων σε DMX	126

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Εκτιμάται ότι η μεταφορά πετρελαιοειδών μέσω θαλάσσης σε ετήσια βάση ανέρχεται στους 1,5 δισεκ. τόνους παγκοσμίως. Ο μεγάλος όγκος των καυσίμων που διακινείται, σε συνδυασμό με τους αστάθμητους παράγοντες που υπεισέρχονται κατά τις θαλάσσιες μεταφορές, αυξάνουν την πιθανότητα ενός πετρελαϊκού ατυχήματος, έχοντας ως αποτέλεσμα καταστροφικές και πολλές φορές ανεπανόρθωτες συνέπειες στο θαλάσσιο οικοσύστημα και τον άνθρωπο. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί το σχετικά πρόσφατο ατύχημα στην εξέδρα Deerwater Horizon, που θεωρείται μία από τις μεγαλύτερες πετρελαιοκηλίδες που έχουν καταγραφεί. Συγκεκριμένα, περίπου 5 εκ. τόνοι πετρελαίου διέρρευσαν στη θάλασσα και για την αντιμετώπιση του καταστροφικού αυτού ατυχήματος εφαρμόστηκαν διάφορες μέθοδοι καθαρισμού και αποκατάστασης της ευρύτερης περιοχής.

Το παραπάνω ατύχημα αποτελεί ένα μόνο παράδειγμα από τα διάφορα συμβάντα πετρελαϊκής ρύπανσης που χρήζουν αντιμετώπισης. Η ευχέρεια στο χειρισμό των μεθόδων καθαρισμού μίας κηλίδας και η αποτελεσματικότητά τους έχουν εξετασθεί σε ποικίλες συνθήκες. Μάλιστα, ορισμένες τεχνικές έχουν αναπροσαρμοσθεί και βελτιωθεί ώστε να είναι περισσότερο φιλικές στο περιβάλλον, καθώς πλέον αυτό το κριτήριο παίζει σημαντικότερο ρόλο στην επιλογή μίας μεθόδου καθαρισμού. Με γνώμονα τον παράγοντα αυτόν κινείται η παρούσα διπλωματική εργασία, όπου μελετάται η αντιμετώπιση περιστατικών διαρροής πετρελαίου με απορροφητικά υλικά, κυρίως με απορρίμματα φυτικών ιστών.

Συγκεκριμένα, εξετάζονται τα κατάλοιπα από την παρασκευή ροφημάτων καφέ μέσω εκχύλισης και το περίβλημα του καρπού του καφέ που αφαιρείται ως παραπροϊόν κατά την επεξεργασία του (το λεγόμενο "coffee chaff"). Και τα δύο αυτά υλικά απορρίπτονται και δεν αξιοποιούνται περαιτέρω. Για καλύτερη σύγκριση της ικανότητας απορρόφησης, δοκιμάζονται και δύο άλλα υλικά, που χρησιμοποιούνται σε πραγματικές συνθήκες διαρροής πετρελαίου, το πριονίδι που είναι φυτικό οργανικό και το πολυπροπυλένιο που είναι οργανικό συνθετικό. Τα καύσιμα στα οποία αξιολογείται η απορροφητική ικανότητα των άνω αναφερθέντων ουσιών είναι πετρέλαιο κίνησης (ULSD), ναυτιλιακό πετρέλαιο (DMX, RMG) και αργό πετρέλαιο, λαμβάνοντας υπόψη ότι αυτά είναι τα συνήθως απαντώμενα κατά τις θαλάσσιες μεταφορές.

Η περισυλλογή πετρελαίου από τα τέσσερα εξεταζόμενα υλικά λαμβάνει χώρα σε συνθήκες με και χωρίς την παρουσία νερού. Για τη διεξαγωγή του πειράματος σε υδατικό περιβάλλον ακολουθείται μία μέθοδος που χρησιμοποιείται εκτενώς στη βιβλιογραφία. Για τον έλεγχο της απορροφητικότητας σε ξηρό περιβάλλον ακολουθείται μία παραλλαγή της μεθόδου ASTM F 716, η οποία διεξάγεται με δύο τρόπους. Τα αποτελέσματα της απορρόφησης εκφράζονται ως επί τοις εκατό (%) αύξηση του βάρους του υλικού.

Επιπλέον, εξετάζεται η ικανότητα περιορισμού μίας τεχνητής κηλίδας RMG σε προσομοιωμένες θαλάσσιες συνθήκες με χρήση του κατάλοιπου του καφέ. Συγκεκριμένα, εισάγεται μικρή ποσότητα του υλικού κοντά στην κηλίδα και παρατηρείται οπτικά η συμπεριφορά του καυσίμου.

Με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα, το κατάλοιπο του καφέ περιορίζει αποτελεσματικά την κηλίδα RMG. Μπορεί επομένως να χρησιμοποιηθεί για τη σύμπτυξη μίας πετρελαιοκηλίδας κατά τα πρώτα στάδια διαρροής. Η εξέταση της απορρόφησης πετρελαίου από τα δύο απορρίμματα φυτικής προέλευσης κρίνεται ως μέτρια ικανοποιητική. Το κατάλοιπο του καφέ επιδεικνύει γενικά καλύτερη συμπεριφορά από το "coffee chaff", και τα δύο όμως υπολείπονται της δράσης του πριονιδίου και του πολυπροπυλενίου στην απορρόφηση πετρελαίου. Εν τούτοις, το κατάλοιπο του καφέ αποτελεί ένα υλικό με μεγάλο ενεργειακό περιεχόμενο, αφού από τη μέτρηση δειγμάτων καφέ μετά την απορρόφηση πετρελαίου βρέθηκε να είναι της τάξης των 22 MJ/kg, κάνοντας δυνατή την μετέπειτα αξιοποίησή του από βιομηχανίες μεγαλύτερης κλίμακας.

ABSTRACT

It is estimated that annually 1.5 billion tons of petroleum are transported by sea worldwide. The large volume of fuels that are carried, in combination with the uncertainties involved in maritime transport, increase the likelihood of an oil spill accident, resulting in devastating and sometimes irreversible consequences to the marine ecosystem and to humans. The recent accident on the rig Deepwater Horizon is a typical example and is considered one of the largest oil spills recorded. Specifically, about 5 million tons of oil leaked into the sea and various cleaning and restoration methods were applied.

The above incident is just one example of the various oil pollution incidents that need to be addressed. The ability to handle the cleaning methods and their effectiveness have been examined in various conditions. Some techniques have been adapted and improved in order to be more environmentally friendly, and now this criterion plays a major role during the selection of a cleaning method. Taking into consideration this factor, this thesis studies the cleanup of oil spill incidents with absorbent materials, mainly waste vegetable tissues.

Specifically, the residues of the preparation of coffee beverages by extraction and the shell of the fruit of the coffee that is removed as a byproduct during processing (the so-called "coffee chaff") are examined. Both these materials are discarded and not further exploited. For better comparison of the absorption capacity, two other materials that are used in actual oil spill conditions, the sawdust that is organic vegetable and the polypropylene that is organic synthetic, are also tested. The fuels used are diesel fuel (ULSD), marine oil (DMX, RMG) and crude oil, as these are commonly occurring in maritime transport.

The oil absorption from the four materials occurs under conditions both with and without the presence of water. A method extensively used in the literature is followed to conduct the experiment in an aqueous environment. A variation of the ASTM F 716 method is followed to test the absorption capacity in a dry environment. This variation is carried out in two ways. The results of absorption are expressed as percent (%) increase of the weight of the material.

Furthermore, the restriction of an artificial oil spill of RMG in simulated sea conditions using coffee residues is examined. A small amount of material is introduced near the oil spill and the fuel behavior is observed visually.

Based on the experimental results, the coffee residues effectively restrict the RMG oil spill. Therefore, coffee residues could be used during the early stages of an oil leakage for the restriction of the oil spill. The absorption capacity of the two waste vegetable tissues is considered moderately satisfactory. Coffee residues generally exhibit better behavior than the "coffee chaff", yet both are lacking the effect of sawdust and polypropylene in oil absorption. However, the coffee residues have a high energy content, since coffee samples with absorbed oil were found to have calorific value 22 MJ/kg, making possible their utilization of larger scale industries.

1. ΠΕΤΡΕΛΑΙΟ

1.1. Εισαγωγή

Το πετρέλαιο (petroleum, από το ελληνικό πέτρα και έλαιο «λάδι της πέτρας») είναι ένα παχύρρευστο υγρό πέτρωμα που απαντάται σε γεωλογικούς σχηματισμούς κάτω από την επιφάνεια της Γης και που αποτελεί σήμερα τη σπουδαιότερη φυσική πηγή ενέργειας.

Σύμφωνα με τη Διοίκηση Πληροφοριών για την Ενέργεια των Ηνωμένων Πολιτειών (US Energy Information Administration, 2011) ο κόσμος καταναλώνει 87,5 εκατομμύρια βαρέλια την ημέρα, ενώ κατά τη Διεθνή Επιτροπή Ενέργειας (IEA), κατά το έτος 2011 καταναλώθηκαν 32 δισεκατομμύρια βαρέλια πετρελαίου παγκοσμίως. Σήμερα υπάρχουν 100 πετρελαιοπαραγωγά κράτη, με κορυφαία τη Σαουδική Αραβία, τη Ρωσία και τις Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής.

1.2. Σύνθεση

Ο σχηματισμός του πετρελαίου οφείλεται στην αποσύνθεση οργανισμών, συνήθως ζωοπλαγκτόν και άλγη, στο υπέδαφος υπό ακραίες συνθήκες θερμότητας και πίεσης. Αποτελείται από διάφορους υδρογονάνθρακες και οργανικές ενώσεις που περιέχουν θείο, άζωτο και οξυγόνο. Κατά την εξόρυξη του με γεωτρήσεις απελευθερώνονται άζωτο, διοξείδιο του άνθρακα, υδρόθειο και ήλιο, τα οποία βρίσκονται εγκλωβισμένα μέσα στις πετρελαιοπηγές. Η περιεκτικότητα του αργού πετρελαίου στα συστατικά του φαίνεται παρακάτω [1]:

Πίνακας 1.2.1: Στοιχειακή ανάλυση αργών πετρελαίων

Στοιχεία	Περιεκτικότητα (% κ.β.)
Άνθρακας	83,90 - 86,80
Υδρογόνο	11,40 - 14,00
Θείο	0,06 - 8,00
Άζωτο	0,11 - 1,70
Οξυγόνο	0,50
Μέταλλα (Fe, V, Ni, κλπ)	0,03

Γίνεται φανερό ότι στο αργό πετρέλαιο εντοπίζονται και ίχνη μετάλλων. Αυτά μπορεί να είναι ο σίδηρος, το νικέλιο, το βανάδιο και ο χαλκός. Η μορφή των μεταλλικών ενώσεων δεν είναι πλήρως γνωστή, οι κυριότερες όμως μορφές είναι διαλυμένων αλάτων σε θαλασσινό νερό σε σχηματισμό γαλακτώματος με το πετρέλαιο, αλάτων

οργανικών οξέων, ή συμπλόκων οργανομεταλλικών ενώσεων. Στο αργό πετρέλαιο ανιχνεύεται επίσης και ελάχιστη ποσότητα νερού.

Η σύσταση του πετρελαίου ποικίλλει ανάλογα με την περιοχή εξόρυξης, γενικά όμως αποτελείται κατά 95% του βάρους του από τέσσερις κύριες ομάδες υδρογονανθράκων [2]:

- **Αλκάνια:** δεν αποικοδομούνται άμεσα γιατί δε 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. Το πεντάνιο, το εξάνιο, το επτάνιο και το οκτάνιο θεωρούνται επικίνδυνα για το περιβάλλον και τον άνθρωπο.
- **Κυκλοαλκάνια:** έχουν σταθερή δομή όπως τα αλκάνια, με μεγαλύτερη όμως πυκνότητα. Εξάιρεση αποτελούν τα μικρά κυκλοαλκάνια (όπως το κυκλοπροπάνιο) που είναι πιο ασταθή.
- **Αρωματικοί υδρογονάνθρακες:** είναι λιπόφιλες ουσίες και δε διαλύονται εύκολα στο νερό. Μπορεί να προκαλέσουν γενετικές μεταλλάξεις και καρκίνο.
- **Ασφαλτικές ενώσεις:** δε μεταβολίζονται εύκολα από τα βακτήρια. Απομακρύνονται με διαλύτες. Προκαλούν ερεθισμό και εγκαύματα στο δέρμα, το αναπνευστικό σύστημα και τα μάτια.

Πίνακας 1.2.2: Περιεκτικότητα αργού πετρελαίου σε υδρογονάνθρακες

Σειρά Ενώσεων	% κ.β.
Κορεσμένοι υδρογονάνθρακες	30 - 70
Αρωματικά	20 - 40
Ασφαλτένια	0 -10
Ρητίνες	5- 25

Σημειώνεται ότι ακόρεστοι υδρογονάνθρακες (ολεφινικοί και πολυολεφινικοί) δεν υπάρχουν στο αργό πετρέλαιο, σχηματίζονται όμως στα προϊόντα του εξαιτίας των διεργασιών που υφίσταται το πετρέλαιο στο διυλιστήριο.

1.3. Είδη - Χαρακτηριστικά αργών πετρελαίων

Ο διαχωρισμός των αργών πετρελαίων έχει επικρατήσει να γίνεται με βάση την περιεκτικότητά τους σε παραφίνη και άσφαλο. Ως παραφίνη ορίζονται οι κορεσμένοι υδρογονάνθρακες μεγάλου μοριακού βάρους, στερεοί σε συνήθη θερμοκρασία, κρυσταλλικής υψής και χρώματος παραπλήσιου προς το λευκό. Ως άσφαλος

εννοούνται οι μη κρυσταλλικές στερεές ή ημιστερεές ενώσεις με χρώμα μαύρο ή καστανόμαυρο, αποτελούμενοι κυρίως από πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες και οξειδωμένους υδρογονάνθρακες. Προκύπτουν έτσι τρεις κατηγορίες:

- **Πετρέλαια παραφινικής βάσης:** είναι πλούσια σε παραφινικούς υδρογονάνθρακες, με μικρή αναλογία ναφθενικών και ασήμαντη αρωματικών υδρογονανθράκων. Έχουν μικρή πυκνότητα και αποδίδουν μεγάλο ποσοστό λιπαντικών.
- **Πετρέλαια ασφαλτούχου ή ναφθενικής βάσης:** αποτελούνται κυρίως από ναφθενικούς υδρογονάνθρακες, αρκετούς αρωματικούς και λίγους παραφινικούς. Χαρακτηρίζονται από μεγάλη πυκνότητα και μικρή απόδοση σε λιπαντικά.
- **Πετρέλαια μικτής βάσης:** αποτελούνται τόσο από άσφαλο όσο και από παραφίνη, εμφανίζοντας ενδιάμεσες ιδιότητες.

Σχεδόν το 90% των αργών πετρελαίων ανήκουν στην τρίτη κατηγορία. Υπάρχουν βέβαια και σπάνιες περιπτώσεις που τα αργά πετρέλαια δεν περιέχουν ούτε άσφαλο ούτε παραφίνη, αλλά αφήνουν ένα υπόλειμμα αποτελούμενο από ρητινούχες ουσίες. Ακολουθεί μία σύγκριση των παραφινικής βάσης πετρελαίων και των ασφαλτούχου βάσης σε σχέση με τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά τους [1].

Πίνακας 1.3.1: Γενικά χαρακτηριστικά αργών πετρελαίων

Ιδιότητες	Παραφινικής Βάσης	Ασφαλτούχου Βασης
Πυκνότητα	Χαμηλή	Υψηλή
Περιεκτικότητα σε νάφθα	Υψηλή	Χαμηλή
Αντικροτικότητα νάφθας	Χαμηλή	Υψηλή
Οσμή νάφθας	Ουδέτερη	Όξινη
Τάση κηροζίνης για καπνισμό	Χαμηλή	Υψηλή
Αντικροτικότητα ντήζελ	Υψηλή	Χαμηλή
Σημείο ροής λιπαντικών	Υψηλό	Χαμηλό
Περιεκτικότητα σε λιπαντικά	Υψηλή	Χαμηλή
Δείκτης ιξώδους λιπαντικών	Υψηλός	Χαμηλός

Για τον αποτελεσματικό περιορισμό και καθαρισμό μίας κηλίδας, αλλά και για την εκτίμηση των πιθανών βλαβών από τη δημιουργία της, πρέπει να λαμβάνονται υπόψη ορισμένες ιδιότητες των αργών πετρελαίων. Οι σημαντικότερες από αυτές είναι οι εξής [1]:

- **Πυκνότητα.** Είναι συνήθως χαμηλότερη της μονάδας. Χαμηλή πυκνότητα παρατηρείται σε πετρέλαια που περιέχουν μεγάλη ποσότητα ελαφρών υδρογονανθράκων ή κορεσμένων παραφινικών υδρογονανθράκων. Αντίστοιχα, πετρέλαια με μεγάλη περιεκτικότητα σε βαριούς υδρογονάνθρακες, ναφθηνικούς ή αρωματικούς υδρογονάνθρακες έχουν μεγάλη πυκνότητα. Μετριέται με τις μεθόδους ISO 3675 και ASTM D-1298 με πυκνόμετρο σε χαμηλή θερμοκρασία για την αποφυγή εξάτμισης των χαμηλών υδρογονανθράκων, και ανάγεται στην πρότυπη θερμοκρασία των 15°C.
- **Χρώμα.** Είναι ανοιχτό αχυρόχρωμο μέχρι εντελώς μαύρο, ανάλογα με το είδος των υδρογονανθράκων που περιέχονται και την παρουσία ή μη αζωτούχων και θειούχων ενώσεων. Το χρώμα των περισσότερων αργών πετρελαίων είναι σκούρο και εκτιμάται με οπτική παρατήρηση.
- **Τάση ατμών.** Κυμαίνεται από ασήμαντη ως αντίστοιχη αυτής των βενζινών, ανάλογα με την περιεκτικότητα σε ελαφρούς υδρογονάνθρακες. Όλα τα πετρέλαια ωστόσο κατατάσσονται στην κατηγορία των πιο εύφλεκτων υγρών, μαζί με τις βενζίνες, για λόγους ασφαλείας. Ο μεγάλος αριθμός ενώσεων που περιέχονται στο πετρέλαιο κάνουν τη μέτρηση της τάσης ατμών πρακτικά αδύνατη, γι' αυτό υπολογίζεται η τάση ατμών Reid με τη μέθοδο ASTM D-323 (ISO 3007). Μετριέται, δηλαδή, η τάση ατμών του δείγματος σε θερμοκρασία 37,8 °C (100 °F) σε κατάλληλο υποδοχέα, τέτοιο ώστε ο λόγος όγκων ατμών/υγρού να είναι 4/1.
- **Ιξώδες.** Το αργό πετρέλαιο μπορεί να συμπεριφέρεται σε λεπτόρευστο υγρό ή πολύ παχύρευστο ή ακόμη και σαν ημιστερεό σώμα, ανάλογα την κατηγορία στην οποία ανήκει. Στην πράξη μετριέται το κινηματικό ιξώδες (σε cST) των πετρελαίων κατά τη μέθοδο ASTM D-445 (ISO 3104).
- **Σημείο Ροής.** Αποτελεί τη χαμηλότερη θερμοκρασία στην οποία το πετρέλαιο ρέει όταν ψύχεται, με τιμή συνήθως μικρότερη του μηδέν. Το σημείο ροής είναι τόσο υψηλότερο όσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση παραφίνης. Η μέθοδος υπολογισμού είναι η ASTM D-97 (ISO 3016). Το σημείο ροής παίζει σημαντικό ρόλο στην καταπολέμηση της ρύπανσης και στην εκτίμηση της αναμενόμενης έκτασης της μόλυνσης, καθώς ένα πετρέλαιο έχει μεγαλύτερη ικανότητα ροής σε θερμότερες περιοχές, οπότε και επιτυγχάνεται βαθύτερη διείσδυση στο έδαφος άρα και μεγαλύτερη εξάπλωση.
- **Σημείο ανάφλεξης.** Παίζει σημαντικότερο ρόλο στον καθαρισμό μίας κηλίδας. Το σημείο ανάφλεξης αυξάνεται με την εξάτμιση ελαφρών συστατικών, κάνοντας την εξάπλωση του πετρελαίου λιγότερο επικίνδυνη. Τα ελαφρά

προϊόντα και τα περισσότερα αργά πετρέλαια μπορούν να αναφλεγούν σε όλες σχεδόν τις περιβαλλοντικές συνθήκες.

- **Διαλυτότητα.** Αν και το πετρέλαιο είναι γενικά αδιάλυτο στο νερό, ορισμένοι υδρογονάνθρακες που περιέχει διαλύονται ευκολότερα.

1.4. Προϊόντα Πετρελαίου

Το πετρέλαιο εξορύσσεται με γεωτρήσεις, μεταφέρεται στα διυλιστήρια και εκεί παράγονται διάφορα προϊόντα. Τα προϊόντα αυτά μπορούν να διαχωριστούν στις εξής έξι κατηγορίες [3]:

1) Πολύ ελαφρά πετρελαιοειδή: βενζίνες, νάφθα, διαλύτες

Τα προϊόντα αυτά έχουν υψηλή πτητικότητα, καθώς συχνά εξατμίζονται τελείως μέσα σε μία ή δύο ημέρες, και διαλύονται εύκολα στο νερό. Με ειδική πυκνότητα κάτω από 0,80 επιπλέουν εύκολα στο νερό, ενώ εξαπλώνονται εξίσου εύκολα σε λεπτό στρώμα (sheen) λόγω του χαμηλού ιξώδους τους. Από τα παραπάνω είναι εμφανές ότι μπορούν να διεισδύσουν εύκολα στο έδαφος και να προκαλέσουν υπόγεια ρύπανση, γι' αυτό πρέπει να λαμβάνονται άμεσα μέτρα προστασίας των ευαίσθητων περιοχών σε περίπτωση μόλυνσης. Σε αυτήν την περίπτωση η περισυλλογή αποφεύγεται λόγω κινδύνου ανάφλεξης.

2) Ελαφρά πετρελαιοειδή: αεροπορικά καύσιμα, ντήζελ, ελ. αργά

Χαρακτηρίζονται από μέτρια πτητικότητα, αφήνοντας υπόλειμμα λόγω εξατμίσεως περίπου το ένα τρίτο της ποσότητας μετά από μερικές ημέρες. Έχουν μέτρια διαλυτότητα (κυρίως τα προϊόντα διυλιστηρίου), και μεσαίο ιξώδες καθώς εξαπλώνονται εύκολα σε λεπτή κηλίδα (slick). Η ειδική πυκνότητά τους κυμαίνεται από 0,80 ως 0,85 και επιπλέουν στο νερό χωρίς κυματισμό. Η τοξικότητα εξαρτάται από τον τύπο και τη συγκέντρωση των αρωματικών, οπότε μπορεί να είναι μέτρια ως υψηλή. Η ρύπανση που προκαλούν είναι κυρίως επιφανειακή διότι επικαλύπτουν το έδαφος, οπότε μπορούν να περισυλλεχθούν αποτελεσματικά στο αρχικό στάδιο εξάπλωσης.

3) Μεσαία πετρελαιοειδή: τα περισσότερα αργά πετρέλαια

Έχουν μεσαίο ως υψηλό ιξώδες, ειδική πυκνότητα 0,85 - 0,95 και μέτρια πτητικότητα, καθώς σχεδόν το ένα τρίτο εξατμίζεται μέσα σε διάστημα 24 ωρών. Η τοξικότητα είναι συνάρτηση της περιεκτικότητας σε ελαφρά συστατικά. Τα μεσαία πετρελαιοειδή σχηματίζουν σταθερά γαλακτώματα και το τυπικό διαλυτό στο νερό κλάσμα είναι 0 - 100 ppm. Δεν επικαλύπτουν μόνο το έδαφος, αλλά μπορούν να διεισδύσουν και να παραμείνουν στο υπέδαφος, κάνοντας τον καθαρισμό τους ιδιαίτερα δύσκολο με καταστροφικές επιπτώσεις. Για το λόγο αυτό η περισυλλογή από το νερό και το έδαφος πρέπει να γίνεται στα αρχικά στάδια εξάπλωσης του ρύπου.

4) Βαριά πετρελαιοειδή: βαριά αργά, υπολείμματα αποστάξεων

Χαρακτηρίζονται από ελάχιστη ή καθόλου εξάτμιση και διαλυτοποίηση, με σχεδόν μηδενική ροή. Συχνά βυθίζονται, καθώς η ειδική πυκνότητα είναι από 0,95 ως 1,00, ενώ το υδατοδιαλυτό κλάσμα είναι μικρότερο από 10 ppm. Ο αργός πολυκαιρισμός, ο σχηματισμός γαλακτωμάτων και ο πιθανός σχηματισμός πίσσας ανήκουν επίσης στα χαρακτηριστικά τους γνωρίσματα. Σε σύγκριση με τις προηγούμενες κατηγορίες είναι τα λιγότερο τοξικά, δεν παύει όμως να ελοχεύει ο κίνδυνος μίας εκτεταμένης επιφανειακής ρύπανσης και μακροχρόνιας ανθεκτικής μόλυνσης, κάνοντας τον καθαρισμό τους ιδιαίτερα δυσχερή σε όλες τις φάσεις.

5) Καύσιμα χαμηλού API βάρους: βαριά βιομηχανικά καύσιμα, μαζούτ

Ανάλογα με την πυκνότητα του νερού μπορούν να επιπλέουν ή να βυθίζονται, ενώ άμα βυθιστούν μπορούν να διατηρηθούν έτσι σε ήρεμες συνθήκες χωρίς να εξατμίζονται σχεδόν καθόλου. Η παραμονή τους στο βυθό διευκολύνει την αιώρησή τους σε ταραγμένη θάλασσα και μπορεί να επιφέρει χρόνιο κίνδυνο ρύπανσης. Παρουσιάζουν μεγάλη ποικιλομορφία σύστασης και συχνά αναμιγνύονται με ελαφρύτερο πετρέλαιο, ενώ είναι πιθανός ο διαχωρισμός των μιγμάτων στο περιβάλλον.

6) Ζωτικά και φυτικά έλαια

Έχουν μεγάλη ποικιλία στις φυσικές ιδιότητες και χαμηλή τοξικότητα συγκριτικά με το πετρέλαιο. Η υψηλή περιεκτικότητα σε BOD μπορεί να είναι υπαίτια για την έλλειψη οξυγόνου στην υδατική στιβάδα. Η μεταφορά τους γίνεται σε μικρότερες ποσότητες από το πετρέλαιο, αλλά η αποθήκευσή τους σε μεγαλύτερες.

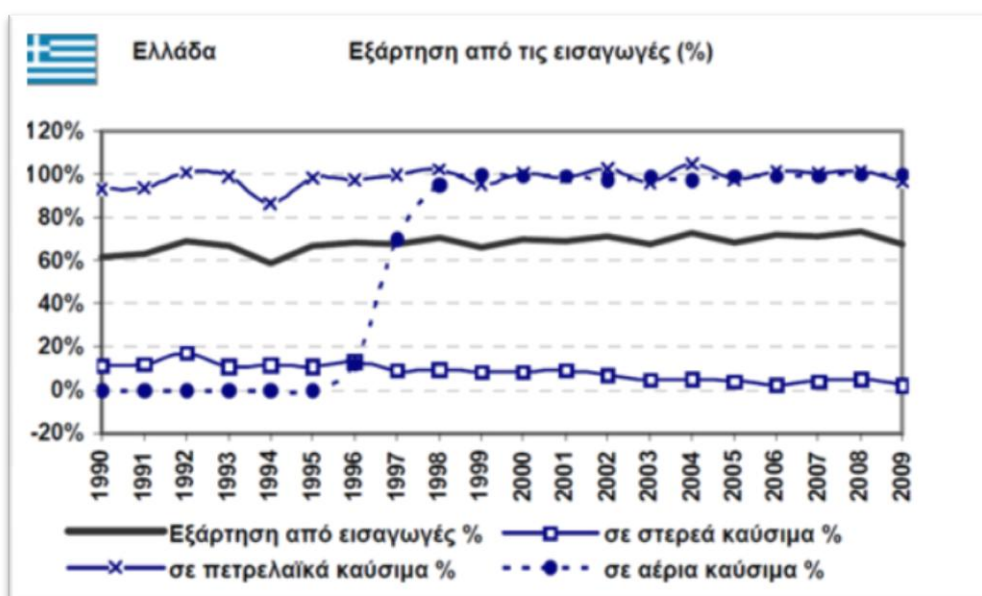
1.5. Ενεργειακή Κατάσταση στην Ελλάδα

Σήμερα η προστασία του περιβάλλοντος και η βιώσιμη ανάπτυξη είναι άρρηκτα συνδεδεμένα με τη μετακίνηση από την "εποχή του άνθρακα" σε μία σύγχρονη ενεργειακή επανάσταση. Η Ευρωπαϊκή Ενεργειακή Πολιτική διαμορφώνεται γύρω από τους άξονες της ασφάλειας του ενεργειακού εφοδιασμού και της εξασφάλισης της ανταγωνιστικότητας. Η ενεργειακή ασφάλεια αφορά στη σταθερή αύξηση των ενεργειακών εισαγωγών με παράλληλη μείωση στην εγχώρια παραγωγή πετρελαίου και φυσικού αερίου. Τα παγκόσμια ενεργειακά αποθέματα απορροφούνται ολοένα και με μεγαλύτερο ρυθμό για την ανάπτυξη της οικονομίας, ενώ οι τιμές ενέργειας παρουσιάζουν σημαντικές διακυμάνσεις λόγω της εξάρτησής τους από τη γενικότερη οικονομική αβεβαιότητα της εποχής. Η ασφάλεια του ενεργειακού εφοδιασμού απασχολεί ιδιαίτερα την παγκόσμια αγορά τα τελευταία χρόνια [4].

Στην Ελλάδα συγκεκριμένα, η ενεργειακή πολιτική διαμορφώθηκε με βάση τις δύο πετρελαϊκές κρίσεις τη δεκαετία του '70 και στόχευσε μεταξύ άλλων στη μείωση της εξάρτησης από το πετρέλαιο μέσω της αξιοποίησης του εγχώριου λιγνίτη. Ο λιγνίτης αποτελεί τη μοναδική εγχώρια πηγή ενέργειας και από αυτόν παράγεται εξολοκλήρου ο ηλεκτρισμός. Τα 4/5 (85,7%) της συνολικής εγχώριας κατανάλωσης ενέργειας καλύπτονται από ορυκτά καύσιμα (λιγνίτη και πετρέλαιο). Το φυσικό αέριο πρωτοεμφανίστηκε στο ενεργειακό ισοζύγιο το 1998 και, παρά την επταπλάσια

σχεδόν κατανάλωσή του από τότε, καταλαμβάνει χαμηλή θέση στην τελική κατανάλωση ενέργειας εξαιτίας των χαμηλών ρυθμών επέκτασης του συστήματος μεταφοράς και διανομής [5].

Η **ενεργειακή εξάρτηση** της χώρας είναι πολύ μεγαλύτερη από το κοινοτικό μέσο όρο (54%), αγγίζοντας το 72% το 2006 και το 68% το 2009, εξαιτίας κυρίως των εισαγωγών πετρελαίου και φυσικού αερίου. Πιο συγκεκριμένα, το 2006 έφτασε τα 31,5 Mtoe¹, δηλαδή κατά 40% αυξημένη από τα επίπεδα του 1990, όταν η ακαθόριστη εγχώρια κατανάλωση ήταν 22,3 Mtoe ενώ κατά τα έτη 1995-2006 ο μέσος ετήσιος ρυθμός αύξησης ήταν 2,7% [4], [5].

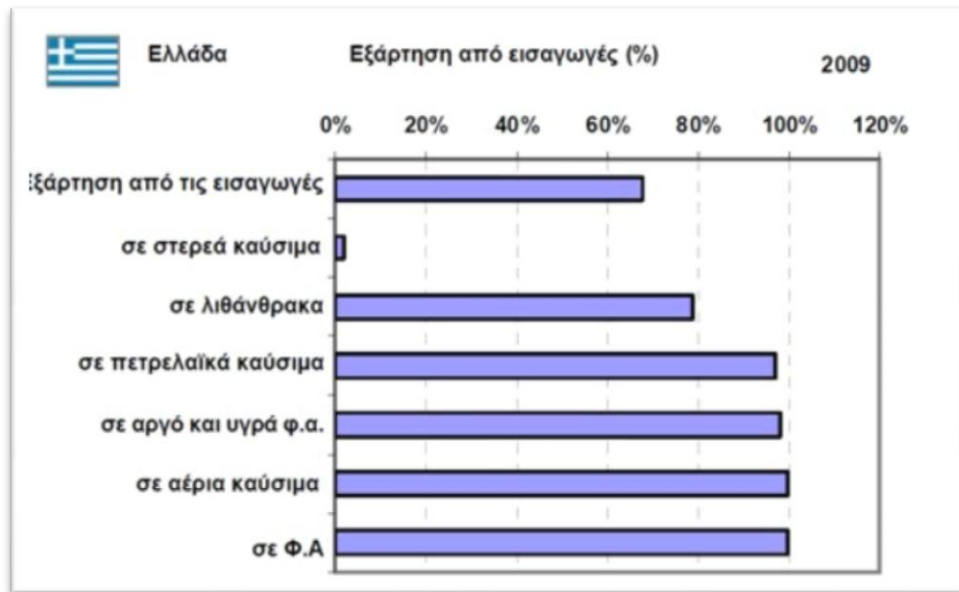


Εικόνα 1.5.1: Ενεργειακή εξάρτηση από τις εισαγωγές (%) μεταξύ 1990-2009

Η **τελική κατανάλωση ενέργειας** το διάστημα 1990-2006 αυξήθηκε 50% (21,45 Mtoe από 14,7 Mtoe) αντικατοπτρίζοντας την καλή κατάσταση της χώρας. Το 2009 όμως σημειώθηκε μικρή μείωση (20,5 Mtoe) συγκριτικά με το 2006. Η γενική αυξητική πορεία πάντως, συγκριτικά με το 1990, οφείλεται στην αύξηση του ηλεκτρισμού κατά 50% και την αύξηση της κατανάλωσης πετρελαιοειδών κατά 27% (από 10,2 Mtoe το 1990 σε 13,6 Mtoe το 2009) [5], [6].

Όσον αφορά στην **τελική κατανάλωση ανά καύσιμο**, διαπιστώνεται ότι τα προϊόντα πετρελαίου καλύπτουν τα 2/3 (68,5%) της ζήτησης ενώ ο ηλεκτρισμός ανέρχεται σε άνω του 1/5 (21%) της τελικής κατανάλωσης. Ένα μικρό ποσοστό καλύπτεται από τα στερεά καύσιμα (1,87%), τις ΑΠΕ (Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας) (5%) και το φυσικό αέριο (3,2%). Το 2009 τα πετρελαϊκά προϊόντα κάλυπταν το 66,5% της τελικής κατανάλωσης ενέργειας, σημειώθηκε δηλαδή μία μείωση της τάξης του 2,9% συγκριτικά με το 1990, εξαιτίας της εισαγωγής του φυσικού αερίου (4%) και του ηλεκτρισμού (11%) [6].

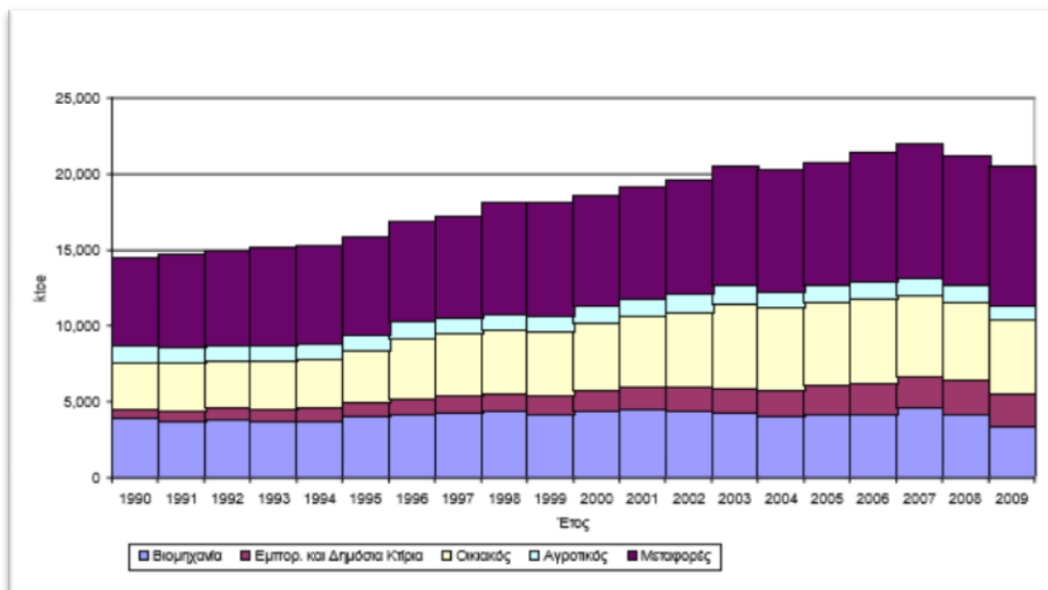
¹ Mtoe = Million tons of oil equivalent: Εκατομμύρια τόνοι ισοδύναμου πετρελαίου



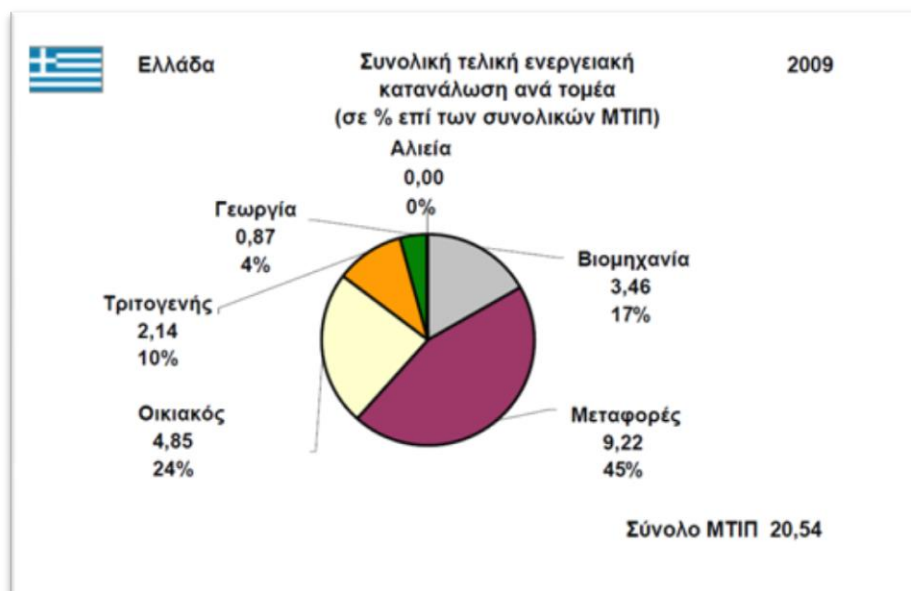
Εικόνα 1.5.2: Ενεργειακή εξάρτηση συνολική και ανά καύσιμο το 2009 (%)

Οι αυξημένες απαιτήσεις σε ενέργεια γίνονται εμφανείς από τις παρακάτω διαπιστώσεις κατά το διάστημα 1990-2009, σύμφωνα με τον ΥΠΕΚΑ:

- αύξηση 300% στον τριτογενή τομέα (από 0,6 Mtoe σε 2,1 Mtoe)
- αύξηση 51% στις μεταφορές (από 5,8 Mtoe σε 8,8 Mtoe)
- αύξηση 65% στον οικιακό τομέα (από 3,1 Mtoe σε 4,8 Mtoe)
- σταθερή σε 1 Mtoe στον αγροτικό τομέα
- σταθερή σε 4,2 Mtoe στη βιομηχανία

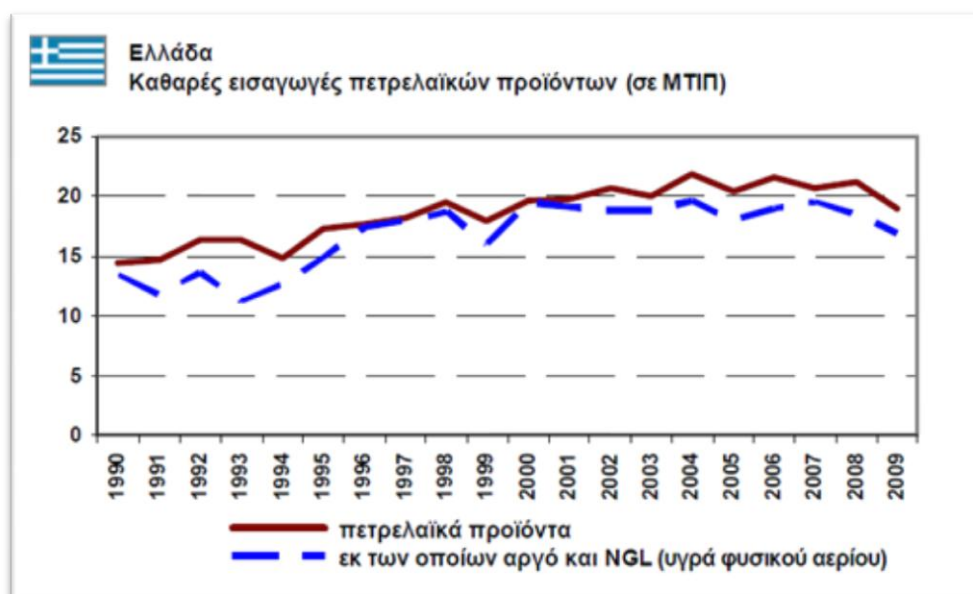


Εικόνα 1.5.3: Τελική κατανάλωση ενέργειας ανά τομέα μεταξύ 1990-2009



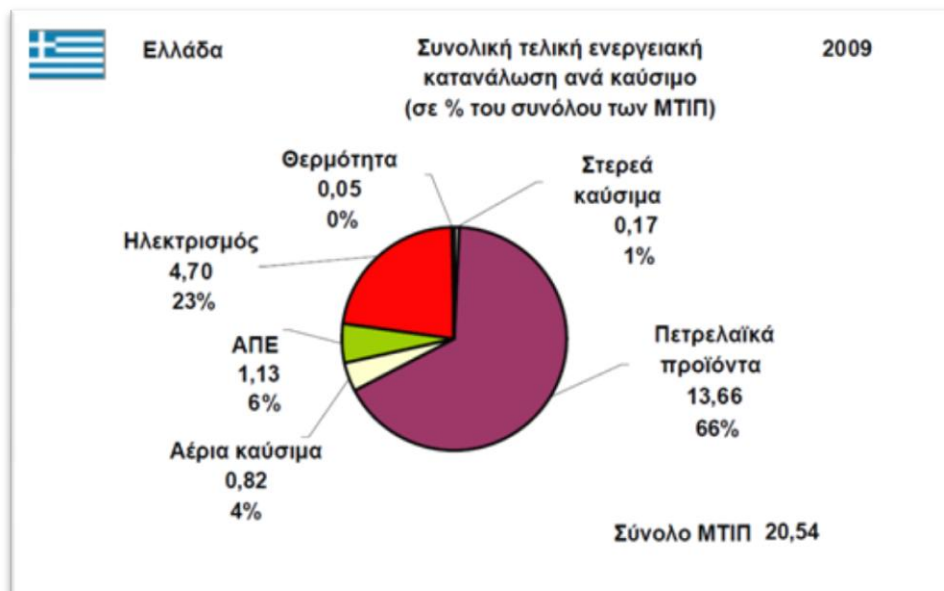
Εικόνα 1.5.4: Τελική κατανάλωση ενέργειας ανά τομέα το 2009

Το ποσοστό των πετρελαιοειδών στο ελληνικό ενεργειακό ισοζύγιο είναι πολύ υψηλό και οφείλεται στη μεγάλη εφαρμογή των πετρελαιοειδών στον τομέα των μεταφορών και στην ηλεκτροπαραγωγή στα μη-διασυνδεδεμένα νησιά. Το αργό πετρέλαιο είναι σχεδόν αποκλειστικά εισαγόμενο, κυρίως από τη Μέση Ανατολή και τις χώρες της πρώην Σοβιετικής Ένωσης. Η ικανότητα διύλισης των τεσσάρων ελληνικών διυλιστηρίων είναι περίπου 20 εκατομμύρια μετρικοί τόνοι το χρόνο, οπότε και καλύπτεται επαρκώς η ζήτηση της εγχώριας αγοράς. Μάλιστα, ένα μικρό κοίτασμα πετρελαίου στη Βόρεια Ελλάδα δίνει το 0,6% περίπου της ζήτησης πετρελαιοειδών στην Ελλάδα. Οι επιπρόσθετες ποσότητες εξαγονται με τη μορφή διεθνών πωλήσεων ή πωλήσεων σε αερομεταφορές και σε ποντοπόρα πλοία [4], [5].



Εικόνα 1.5.5: Εισαγωγή πετρελαιοειδών 1990-2009

Τόσο το 1990 όσο και το 2006 η συνολική κατανάλωση πετρελαϊκών προϊόντων ήταν 18,2 Μτοε ή 57,8% της ακαθάριστης εγχώριας κατανάλωσης, η οποία ήταν σχεδόν 100% εισαγόμενη. Όσον αφορά στην τελική κατανάλωση, το μερίδιο των πετρελαιοειδών ήταν 14,7 Μτοε το 2006 (68,5%), παραμένοντας στα ίδια επίπεδα με το 1990 (69%). Η κατανομή της τελικής κατανάλωσης πετρελαίου είχε ως εξής: 57% από τον τομέα μεταφορών, 20% ο οικιακός τομέας, 10% ο τριτογενής και αγροτικός τομέας και 13% η βιομηχανία. Για το έτος 2009 η συνολική τελική ενεργειακή κατανάλωση ανά καύσιμο φαίνεται στην εικόνα που ακολουθεί [5], [6].



Εικόνα 1.5.6: Τελική κατανάλωση ενέργειας ανά καύσιμο το 2009

2. ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΚΗΛΙΔΕΣ

Πετρελαϊκό ρυπαντικό περιστατικό θεωρείται ένα συμβάν ή μία ακολουθία συμβάντων που έχουν την ίδια αρχή και μπορούν να οδηγήσουν σε εκροή πετρελαίου. Τα περιστατικά αυτά αποτελούν αδιαμφισβήτητα απειλή για το θαλάσσιο περιβάλλον, τις ακτές και τον άνθρωπο με άμεσο ή έμμεσο τρόπο.

2.1. Αιτίες Δημιουργίας

2.1.1. Εισαγωγή

Ένα περιστατικό πετρελαϊκής ρύπανσης οφείλεται στην ανθρώπινη δραστηριότητα και συχνά προκαλεί τη δημιουργία πετρελαιοκηλίδας. Ο όρος πετρελαιοκηλίδα χρησιμοποιείται κατά κύριο λόγο για να χαρακτηρίσει 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 [7].

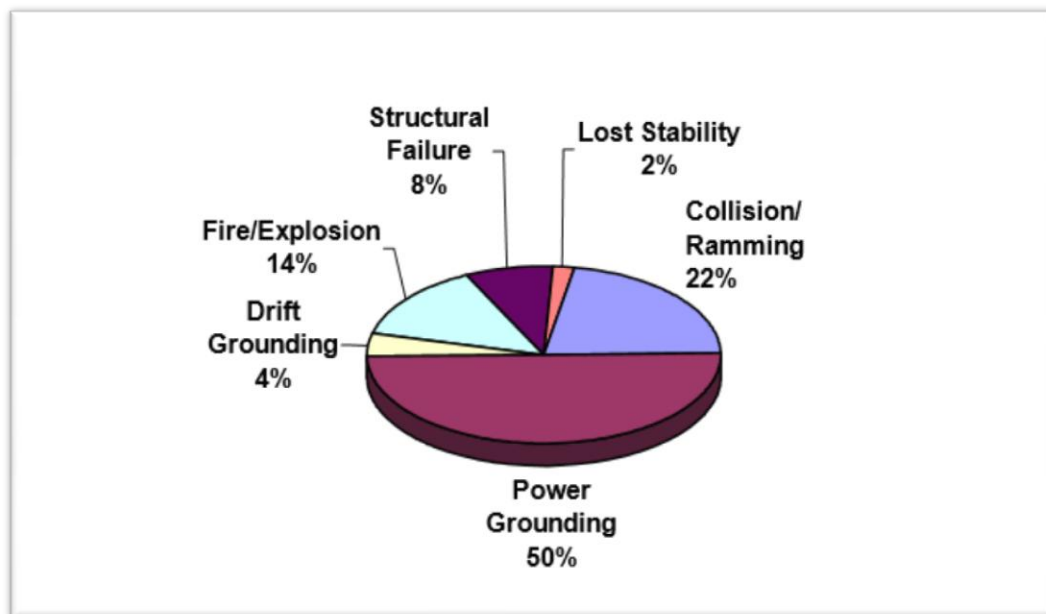
2.1.2. Ναυτικά Ατυχήματα

Τα ναυτικά ατυχήματα που επιβαρύνουν το θαλάσσιο περιβάλλον μέσα από τη διαρροή πετρελαίου μπορούν να συμβούν εξαιτίας των έξι παρακάτω αιτιών:

- 1) **Βύθιση** (Foundering or Sinking) στην ανοιχτή θάλασσα κυρίως εξαιτίας δυσμενών καιρικών συνθηκών. Για να θεωρηθεί η βύθιση σαν ολική απώλεια του πλοίου υπεισέρχονται διάφορα κριτήρια, όπως η πιθανότητα να ανελκυστεί σε σχέση με την κατάστασή του και τον τόπο του ατυχήματος ή οι διαθέσιμες υπηρεσίες επιθαλάσσιας αρωγής [8].
- 2) **Πυρκαγιά ή έκρηξη** (Fire or Explosion) ειδικά κατά τη μεταφορά επικίνδυνων φορτίων, με υψηλά ποσοστά σε απώλειες ανθρώπινων ζωών.
- 3) **Σύγκρουση ή επαφή** του πλοίου (Collision/ Ramming) είτε με άλλα πλοία σε θαλάσσιες περιοχές με συχνή κυκλοφορία π.χ. εσωτερικά ύδατα, αιγιαλίτιδες ζώνες, είτε με μία μόνιμη εγκατάσταση, π.χ. προβλήτες λιμένων και πλατφόρμες εξόρυξης πετρελαίου. Το 30% των συγκρούσεων συμβαίνει σε περιοχές όπως η Μάγχη, ενώ το 40% αντίστοιχα στις περιοχές γύρω από τις ακτές της Δυτικής Ευρώπης, τη Βόρεια Θάλασσα και τη Βαλτική [9]. Η Μεσόγειος Θάλασσα είναι επίσης συχνό σημείο συγκρούσεων διότι είναι συχνό πέρασμα για πολλές πορείες πλοίων λ.χ. Σουέζ, Βόσπορος, Γιβραλτάρ, Αδριατική.
- 4) **Δυναμική προσάραξη** του πλοίου (Power Grounding) ή το πλοίο να **εξοκείλει** (Drift Grounding) κυρίως σε παράκτιες περιοχές με πυκνή κυκλοφορία λόγω του ελάχιστου χώρου για ελιγμούς. Τα μεγάλης χωρητικότητας δεξαμενόπλοια (Very Large Crude Carriers) είναι ιδιαίτερα ευπαθή σε τέτοιου είδους ατυχήματα λόγω των διαστάσεών τους.
- 5) **Δομικές αστοχίες** (Structural Failure) του κελύφους των πλοίων, εξαιτίας κυρίως κλιματολογικών συνθηκών, μετατόπισης φορτίου και κακής συντήρησης.
- 6) **Πολεμικές απώλειες** (War Loss) λόγω επίταξης από την κυβέρνηση ενός κράτους για τη μεταφορά καυσίμων κατά τη διάρκεια εμπόλεμων καταστάσεων. Άλλη μία πιθανή αιτία είναι όταν απασχολούνται εξαιρετικά μεγάλης χωρητικότητας δεξαμενόπλοια για τη μεταφορά πετρελαίου σε περιόδους πετρελαϊκών κρίσεων για οικονομικούς λόγους και εισέρχονται σε περιοχές που υπάρχουν εχθροπραξίες.
- 7) **Διάφορα ατυχήματα** (Miscellaneous) στα οποία ανήκουν τέσσερις περιπτώσεις. Η πρώτη είναι οι **μικτές μορφές των παραπάνω αιτιών**, όπως λ.χ. το ενδεχόμενο να ξεσπάσει πυρκαγιά με αποτελέσματα τη βύθιση

του πλοίου, ή να γίνει πρόσκρουση πρώτα που θα αναγκάσει τελικά σε βύθιση του πλοίου. Ως ατύχημα χαρακτηρίζεται επίσης η **εσκεμμένη βύθιση**, καθώς σε μερικές περιπτώσεις γίνεται με τη μέθοδο του ανοίγματος των οπών στα ύφαλα του πλοίου, πιθανότατα για να μην περιέλθει το πλοίο στον έλεγχο του εχθρού αλλά και για εξοικονόμηση χρημάτων, π.χ. ασφάλεια του πλοίου όταν ο πλοιοκτήτης δίνει εντολή για βύθιση του πλοίου. Η σοβαρότερη υπόθεση ναυτικής απάτης είναι η εκούσια βύθιση του δεξαμενόπλοιου "Salem" το έτος 1980 από το πλήρωμα πλησίον των ακτών της Σενεγάλης αφού είχε ήδη εκφορτώσει το φορτίο του στη Νότιο Αφρική (190.000 τόνοι), αφήνοντας 15.000 τόνους στις δεξαμενές φορτίου μαζί με θαλασσινό έρμα για να φαίνεται περισσότερο πειστική η απώλεια. Η **εξαφάνιση του πλοίου χωρίς αιτιολόγηση** και η **εγκατάλειψη** του συγκαταλέγονται επίσης στα διάφορα ατυχήματα. Γνωστά παραδείγματα είναι το δεξαμενόπλοιο "Milton latridis" που εξαφανίστηκε ανεξήγητα μαζί με το πλήρωμα το 1969 φορτωμένο με 9.500 τόνους καυστικής σόδας ενώ έπλεε προς τη Δυτική Αυστραλία, και το δεξαμενόπλοιο "Eastland Trader" που εγκαταλείφθηκε από το πλήρωμα του κοντά στις ακτές της Αλγερίας το 1968 με κατεύθυνση προς το Χόνγκ Κόνγκ εξαιτίας σοβαρών διαρροών πετρελαίου από τον πυθμένα του [10].

Στην εικόνα που ακολουθεί φαίνεται η κατανομή των κυριότερων αιτιών πρόκλησης ατυχημάτων, κατά τον ΙΤΟΡΡ².



Εικόνα 2.1.2.1: Κυριότερες αιτίες ατυχημάτων

Υπολογίζεται ότι ετησίως μεταφέρονται από πλοία 1.500 εκ. τόνοι πετρελαίου παγκοσμίως. Συγκεκριμένα στα ευρωπαϊκά ύδατα ταξιδεύουν ημερησίως 3.450 πλοία, από τα οποία το 12% είναι δεξαμενόπλοια, και εκ των οποίων ένα 15% είναι

² International Tanker Owners Pollution Federation Ltd

πάνω από 20 χρόνων. Προσεκτική μελέτη του παγκόσμιου στόλου των VLCC φανερώνει ότι πάνω από το 50% των πλοίων αυτών είναι μεγαλύτερα από 15 χρόνων, τουλάχιστον μέχρι το έτος 1993. Μία μέση ναυτιλιακή εταιρεία διαθέτει περίπου 1,7 δεξαμενόπλοια. Οι μεγαλύτερες και κυριότερες εταιρίες συνολικά κατέχουν λιγότερο από το 15% του παγκόσμιου στόλου δεξαμενόπλοιων και περίπου το 25% του μεταφερόμενου πετρελαίου. Οι κύριοι κάτοχοι είναι οι κυβερνήσεις, όπως στην περίπτωση της Μέσης Ανατολής [7].

Ένα δεξαμενόπλοιο μπορεί να μεταφέρει 2 εκατομμύρια βαρέλια αργού πετρελαίου. Είναι πιθανό πολλά άλλα είδη πλοίων, όπως containers και bulk carriers, να μεταφέρουν μεγαλύτερες ποσότητες πετρελαίου συγκριτικά με μικρά tankers που το μεταφέρουν ως φορτίο. Έτσι, τα πρώτα προκαλούν μεγαλύτερα προβλήματα, συμπεριλαμβανόμενων των μεγαλύτερων διεκδικήσεων αποζημιώσεων, σε σχέση με ανάλογοι μεγέθους πετρελαιοκηλίδες από tankers. Συγκεκριμένα, το 28% των πετρελαιοκηλίδων τη δεκαπενταετία 1987-2002 οφείλονται σε εκλύσεις πετρελαίου ("bunker spills") από τα προαναφερθέντα πλοία και όχι από tankers, ενώ τα έτη 2002-2004 το ποσοστό αυτό έφτασε το 50% [7].

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 δεξαμενόπλοια, 27,6% από διάφορες εγκαταστάσεις, 19,9% από μη πετρελαιοφόρα σκάφη, 9,3% από αγωγούς, και 7,4% από αδιευκρίνιστες διαρροές [11].

2.1.3. Λειτουργικές Διαδικασίες

Η λειτουργική ρύπανση είναι μη ατυχηματικής μορφής και μπορεί να προκληθεί σε κάθε φάση του κύκλου ζωής ενός πλοίου: στην αρχή (κατασκευή του πλοίου), στην κανονική οικονομική ζωή του (συντηρήσεις και επισκευές, φορτοεκφορτώσεις, μεταγγίσεις καυσίμων, ερματισμός) και στο τέλος κατά τη διάλυση του πλοίου.

▪ Χώροι της Ναυπηγοεπισκευαστικής Βιομηχανίας (NEB)

Κατά τη ναυπήγηση του πλοίου υπάρχουν ρύποι που έρχονται σε άμεση επαφή με το θαλάσσιο περιβάλλον. Μεταξύ αυτών βρίσκονται υπολείμματα από χρώματα και υφαλοχρώματα, πλούσια σε βαρέα μέταλλα (χαλκός, κασσίτερος, μόλυβδος), υπολείμματα από γράσα, λάδια και βαλβολίνες, υπολείμματα από αμμοβολές και υδροβολές, σκουριές από λαμαρίνες, άχρηστα ηλεκτρόδια, υπολείμματα από καλώδια, σωλήνες, κτλ. Η ρύπανση κατά το στάδιο ναυπήγησης του πλοίου είναι αποκλειστικά απόρροια της ανθρώπινης άγνοιας ή/ και αδιαφορίας, δεδομένου ότι ο χρόνος για την απομάκρυνση και των τελευταίων άχρηστων υλικών αλλά και ο προσεκτικός καθαρισμός της δεξαμενής απαιτούν ελάχιστο τμήμα του συνολικού χρόνου κατά την κατασκευή ενός πλοίου.

Οι προαναφερόμενοι ρύποι εμφανίζονται και κατά την τακτική και έκτακτη συντήρηση ή επισκευή του πλοίου. Σε αυτή την περίπτωση η ρύπανση ενισχύεται εξαιτίας της ανάγκης αφενός για συμπίεση του κόστους, περιορίζοντας συχνά το συνολικό χρόνο

παραμονής στις δεξαμενές, και αφετέρου για αύξηση του ακαθάριστου εσόδου, οπότε και γίνεται περιορισμός των "νεκρών χρόνων", λ.χ. για συντηρήσεις, κατά τους οποίους το πλοίο δεν πραγματοποιεί έσοδα.

Κατά τη διάλυση του πλοίου ή κατά την παραγωγή παλαιοσιδήρου υπάρχουν πολλά υπολειμματικά υλικά αμελητέας αξίας, που λόγω όμως της μεγάλης ποσότητάς τους καταλήγουν κατά κανόνα στη θάλασσα με οποιονδήποτε τρόπο.

▪ Διαδικασίες Ερματισμού/ Αφερματισμού και Φορτοεκφόρτωσης

Τα κάθε είδους πετρελαιοφόρα πλοία είναι αναγκασμένα από τη διάρθρωση της αγοράς να εκτελούν το ένα από τα δύο ταξίδια χωρίς φορτίο, δεδομένου ότι κατευθύνονται από μία καταναλωτική περιοχή πετρελαιοειδών, λ.χ. Ιαπωνία, Δ. Ευρώπη, σε μία παραγωγική/ εξαγωγική περιοχή, λ.χ. Μέση Ανατολή, Β. Αφρική, για παραλαβή φορτίου. Στο άφορτο αυτό ταξίδι γεμίζουν τις δεξαμενές τους με θαλασσινό έρμα για να είναι τεχνικά δυνατή η πλεύση (διαδικασίες ερματισμού). Όταν το πλοίο ετοιμάζεται να παραλάβει φορτίο ξαναρίχνει το θαλάσσιο έρμα από τις δεξαμενές στη θάλασσα (διαδικασίες αφερματισμού). Μαζί με το θαλάσσιο έρμα όμως συμπαρασύρονται και κάθε είδους κατάλοιπα που βρίσκονται στις δεξαμενές, οπότε και μπορεί να προκληθεί ή να ενισχυθεί η δημιουργία πετρελαιοκηλίδας. Το γεγονός ότι η συνηθισμένη αυτή τακτική εφαρμοζόταν ευρέως επί δεκαετίες, και σε συνδυασμό με το μεγάλο αριθμό των πολλών πετρελαιοφόρων πλοίων κάθε τύπου, κατηγορίας και χωρητικότητας που κατέφευγε σε αυτήν, αρκούν για να εξηγήσουν την τεράστια έκταση του προβλήματος των κηλίδων [7].

Παράλληλα με τις παραπάνω δύο διαδικασίες, γίνονται και διαδικασίες πλύσης των δεξαμενών φορτίου, με παρόμοιες επιπτώσεις. Η συνηθισμένη τακτική που εφαρμοζόταν μέχρι τη δεκαετία του 1970 για τον καθαρισμό ενός πλοίου με σκοπό να φορτωθεί νέο φορτίο, αφορούσε στην πλύση του με θαλασσινό νερό (μέθοδος Butterworth) με άμεση συνέπεια την απόρριψη των κατάλοιπων στη θάλασσα, τα οποία κυρίως είναι πετρελαϊκής φύσης [7].

Η ρύπανση στο θαλάσσιο περιβάλλον μπορεί να είναι διαφορετικής μορφής ανάλογα με το εάν το φορτίο είναι χύδην υγρό ή χύδην ξηρό. Η φορτοεκφόρτωση χύδην υγρού φορτίου παρουσιάζει τις περισσότερες πιθανότητες για πρόκληση ρύπανσης, εφόσον στην περίπτωση αυτή αργό πετρέλαιο, πετρελαϊκά προϊόντα κ.α., ξεφεύγουν από τα στόμια ή τον κορμό των σωληνώσεων και διαχέονται στη θάλασσα δημιουργώντας μία αργή αλλά σταθερή ρύπανση. Σημαντικότερες αιτίες φέρονται να είναι αφενός το φθαρμένο υλικό και αφετέρου ο ανθρώπινος παράγοντας, συμπεριλαμβανομένων της άγνοιας, αδιαφορίας και αδυναμίας για άμεση εξεύρεση των κατάλληλων ανταλλακτικών για τις απαραίτητες επισκευές και αντικαταστάσεις.

Ανάλογα προβλήματα με αυτά στις διαδικασίες φορτοεκφόρτωσης συναντώνται και κατά τη διάρκεια μεταγίσεων καυσίμων από τη στεριά στο πλοίο ή από πλοίο σε πλοίο. Κυρίαρχη διαφορά παραμένει ωστόσο το γεγονός ότι οι μεταγίσεις καυσίμων αφορούν όλα τα εμπορικά πλοία (bulk carriers, general cargo vessels, container, κτλ) και όχι μόνο πλοία μεταφοράς χύδην υγρών φορτίων (tankers, product carriers, chemical carriers, combination carriers).

▪ Εκούσιες Απορρίψεις από τα Πλοία

Τα λειτουργικά απόβλητα κάθε μηχανοστασίου συγκεντρώνονται σε σταθερή βάση σε ένα χώρο που καλείται σεντίνα του πλοίου, το περιεχόμενο της οποίας απορρίπτεται εκούσια και συνειδητά στον υδροφόρο ορίζοντα. Τέτοιες ύλες κατά τη διάρκεια ενός ταξιδιού είναι πετρελαιοειδή κατάλοιπα που παράγονται στους χώρους του μηχανοστασίου ή της τοποθέτησης του φορτίου, λύματα του πλοίου, απορρίμματα του πλοίου, απορρίψεις φορτίου στη θάλασσα ("dumping") και χημικές ουσίες [7]. Η αύξηση της θαλάσσιας μεταφοράς χημικών προϊόντων τη δεκαετία 1990-2000 είχε ως αποτέλεσμα την παράλληλη αύξηση των ποσοστών ρύπανσης εξαιτίας των ατυχημάτων κατά τη μεταφορά χημικών αλλά και από τις απορρίψεις που προέρχονταν από τις λειτουργικές τους διαδικασίες. Μολονότι οι ποσότητες των μεταφερομένων χημικών είναι σημαντικά μικρότερες από τις αντίστοιχες των μεταφερόμενων ποσοτήτων πετρελαιοειδών, τα χημικά αποβαίνουν πολλές φορές πολύ πιο τοξικά και επικίνδυνα για τους θαλάσσιους οργανισμούς και τον άνθρωπο από ό,τι το πετρέλαιο, αυξάνοντας έτσι τις πιθανότητες της θαλάσσιας ρύπανσης.

Η απευθείας διάθεση, λοιπόν, τόσο μεγάλων ποσοτήτων και σε σταθερή βάση διαταράσει αργά ή γρήγορα το θαλάσσιο περιβάλλον. Το πρόβλημα αντιμετωπίζεται διεθνώς από τις συμβάσεις του IMO, συγκεκριμένα τη SOLAS (1974) και τη σύμβαση της MARPOL 73/78, για ρύπανση από επιβλαβείς υγρές ουσίες, το περιεχόμενο της οποίας θα αναφερθεί εκτενέστερα παρακάτω. Σήμερα υπάρχουν σχετικές διατάξεις που απαγορεύουν απορρίψεις του περιεχομένου της σεντίνας, η συνήθεια όμως αυτή δεν έχει εξαλειφθεί εντελώς, καθώς είναι αρκετά δύσκολος ο έλεγχος τέτοιου είδους παραβιάσεων.

2.1.4. Στατιστικά Στοιχεία

Σύμφωνα με έρευνα που διεξήχθη από τον διεθνή οργανισμό ΙΤΟΡΡ, τα περισσότερα πετρελαϊκά περιστατικά ρύπανσης οφείλονται σε μία αλληλουχία αιτιών και συγκυριών που όλες μαζί προκαλούν τη διαρροή του πετρελαίου στο θαλάσσιο περιβάλλον. Κατά την ανάλυση που έγινε, μελετήθηκαν τα περιστατικά αυτά ανάλογα με το πρωταρχικό αίτιο που προκάλεσε τη διαρροή και το μέγεθος της κηλίδας. Οι αιτίες ομαδοποιούνται στις δύο μεγάλες προαναφερθείσες κατηγορίες, τις "Ατυχηματικές" (Accidents) και τις "Λειτουργικές" (Operations), ενώ οι διαρροές για τις οποίες δεν υπήρξαν διαθέσιμες πληροφορίες χαρακτηρίζονται ως "Άλλες/Άγνωστες". Τα αποτελέσματα της ανάλυσης συνοψίζονται στον πίνακα που ακολουθεί.

Από τα δεδομένα του πίνακα γίνεται φανερό ότι οι περισσότερες διαρροές είναι αποτέλεσμα λειτουργικών διαδικασιών, οι οποίες λαμβάνουν χώρα συνήθως σε λιμάνια ή διυλιστήρια, δημιουργώντας γενικά μικρές διαρροές, με ένα 92% περίπου να πρόκειται για διαρροές μεγαλύτερες των 7 τόνων. Τα ατυχήματα που οφείλονται σε συγκρούσεις και προσαράξεις γενικά προκαλούν μεγαλύτερες διαρροές, με το ένα πέμπτο των περιστατικών να πρόκειται για διαρροές μεγαλύτερες των 700 τόνων.

Πίνακας 2.1.4.1: Αριθμός περιστατικών ανά αιτία διαρροής και μέγεθος κηλίδας 1974-2000

Αιτίες	Αριθμός Περιστατικών			Σύνολο περιστατικών
	<7 tons	7-700tons	>700 tons	
Λειτουργικές Διαδικασίες				
Φορτώσεις/ Εκφορτώσεις	2763	297	17	3077
Ανθράκευση	541	25	0	566
Άλλες	1165	47	0	1212
Ατυχήματα				
Συγκρούσεις	159	246	86	491
Προσαράξεις	221	196	106	523
Δομικές Αστοχίες	561	77	43	681
Πυρκαγιά/ Έκρηξη	149	16	19	184
Άλλες/ Άγνωστες	2217	163	35	2415
ΣΥΝΟΛΟ	7776	1067	306	9149

Σύμφωνα με τον οργανισμό ITOPF, τα τελευταία χρόνια παρατηρείται σημαντική μείωση τόσο των διαρροών όσο και του όγκου του διαρρεύσαντος πετρελαίου. Συγκεκριμένα, έχει παρατηρηθεί σε έρευνα της Intertanco ότι η λειτουργική ρύπανση έχει μειωθεί κατά 85% ενώ η ατυχηματική ρύπανση κατά 50%, μειώνοντας έτσι κατά 50% τους θανάτους των ανθρώπινων ζώων εξαιτίας ατυχημάτων από tankers. Αυτό οφείλεται στα αυξημένα μέτρα ασφαλείας που ελήφθησαν μετά από σημαντικά περιστατικά τις δεκαετίες του 1970 και 1980. Όσον αφορά στους τύπους των εμπλεκόμενων πλοίων, έχει παρατηρηθεί σταδιακή μείωση των αριθμών των περιστατικών ρύπανσης που οφείλονται σε πλοία τύπου tanker, με παράλληλη μικρή όμως αύξηση των περιστατικών που οφείλονται σε άλλου τύπου πλοία, όπως bulk carriers κ.τ.λ. [7].

2.1.5. Ελληνικός Θαλάσσιος Χώρος

Υπολογίζεται ότι 3.320.000 τόνοι πετρελαίου απορρίπτονται ετήσια στη θάλασσα. Στη Μεσόγειο θάλασσα οι εκτιμήσεις από στοιχεία της UNEP³ κυμαίνονται από 500.000-1.700.000 τόνους τον χρόνο, με πιο πιθανή τιμή τους 700.000 τόνους [12]. Από αυτούς, οι 300.000 τόνοι/χρόνο προέρχονται από τα εμπορικά πλοία. Αντίστοιχα στα ελληνικά ύδατα οι εκχύσεις πετρελαίου ξεπερνούν τους 100.000 τόνους, εκ των

³ United Nations Environment Programme

οποίων το 80% προκαλείται από δεξαμενόπλοια. Συγκεκριμένα, απορρίπτονται στο Αιγαίο 25.000-60.000 τόνοι/χρόνο, στο Ιόνιο 10.000-30.000 τόνοι/χρόνο, στο Λιβυκό 35.000 τόνοι/χρόνο, φτάνοντας συνολικά τους 70.000-125.000 τόνους/χρόνο. Το ποσοστό αυτό αποτελεί ένα 10% με 20% του συνολικού πετρελαίου που εκτιμάται ότι απορρίπτεται στη Μεσόγειο [13].

Η ανάλυση της Βάσης Περιστατικών Ρύπανσης στον Ελληνικό Θαλάσσιο Χώρο, περιλαμβάνει πληροφορίες για τα καταγεγραμμένα περιστατικά από το 1979 μέχρι το 1998, σχετικά με τον αριθμό των περιστατικών, τις αιτίες διαρροής, τα είδη πλοίου που εμπλέκονται, και άλλα. Συγκεκριμένα, με βάση το χάρτη της Ενδεικτικής Γεωγραφικής Κατανομής της Ρύπανσης στον Ελληνικό Θαλάσσιο Χώρο, απαριθμούνται συνολικά 251 περιστατικά με απόρριψη περισσότερων από 79.111 τόνους πετρελαίου, εκ των οποίων τα 229 περιστατικά με ποσότητα πετρελαίου πάνω από 25.962 τόνους σημειώθηκαν στον Σαρωνικό Κόλπο, καθιστώντας προφανή τη μεγάλη επιβάρυνσή του. Αναφέρεται ότι στην ευρύτερη περιοχή του λιμένα του Πειραιά τα περιστατικά που έχουν λάβει χώρα αποτελούν το 38,4% επί του συνόλου, στα διυλιστήρια της MOTOR OIL τα περιστατικά φτάνουν το 14,4% του συνόλου, στην Ελευσίνα το 12,2% του συνόλου, στα διυλιστήρια της ELDA το 7,9% του συνόλου, ενώ τέλος στην περιοχή μεταξύ Σουνίου και Ύδρας έχουν παρατηρηθεί περιστατικά που αποτελούν μόλις το 5,2% των συνολικών περιστατικών στον Σαρωνικό [7].

Πίνακας 2.1.5.1: Περιστατικά ανά αιτία διαρροής και μέγεθος κηλίδας στα ελληνικά ύδατα

Αιτία Ρύπανσης	Ποσοστό	Μέγεθος Κηλίδας
Άγνωστης αιτίας	31,9%	Όλων των μεγεθών
Λειτουργικές αιτίες	28,4%	<7 τόνων και 7-700 τόνοι
Απορρίψεις	18,3%	<7 τόνων και 7-700 τόνοι
Σύγκρουση/πρόσκρουση	5,2%	<7 τόνων και 7-700 τόνοι
Δυναμική προσάραξη	1,7%	7-700 τόνοι και >7 τόνων

Πιο συγκεκριμένα, στο χώρο του Αιγαίου διακινείται ετησίως ποσότητα αργού πετρελαίου μεγαλύτερη από 65 εκατομμύρια τόνους (κυρίως από τη Μαύρη Θάλασσα), η οποία επιβαρύνει σε ποσοστό 0,01-0,06% τα θαλάσσια οικοσυστήματα. Παράλληλα, το Αιγαίο επιβαρύνεται από 10.000 τόνους ετησίως από αστικές απορροές, 3.000 τόνους από βιομηχανικές δραστηριότητες και 2.000 ως 4.000 τόνους από ατυχήματα και καθημερινές απορρίψεις πλοίων.

Με βάση πρόσφατες μετρήσεις διεθνών οργανισμών, οι συγκεντρώσεις πετρελαιοειδών σε ορισμένες ελληνικές θάλασσες εκτιμώνται σε 5-10 µg/L, ενώ επιλεγμένες περιοχές του Αιγαίου κοντά σε βιομηχανικά και αστικά κέντρα (π.χ. Ελευσίνα, Καβάλα, Θερμαϊκός) κατατάσσονται ανάμεσα στις πλέον περιβαλλοντικά υποβαθμισμένες περιοχές του κόσμου. Αξίζει να σημειωθεί ότι συγκεντρώσεις πετρελαιοειδών του επιπέδου των 0,2 µg/L στη θάλασσα προκαλούν βλάβες στους

ευαίσθητους θαλάσσιους οργανισμούς, ενώ συγκεντρώσεις της τάξης των 0,1 g/L καταστρέφουν τους βενθικούς οργανισμούς (το σύνολο των ζωικών ή φυτικών οργανισμών που ζουν προσκολλημένοι ή έρποντες στο βυθό της θάλασσας) [7].

2.2. Σημαντικότερα Ατυχήματα

Η μεταφορά του πετρελαίου από τις περιοχές εξόρυξης στις χώρες εξαγωγής γίνεται κυρίως διαμέσω θαλάσσης, σε ταξίδια που μπορούν να κρατήσουν ως και ημέρες. Το πετρέλαιο, έτσι, είναι εκτεθειμένο σε κινδύνους και ουκ ολίγες φορές ένα ατύχημα έχει οδηγήσει σε ρύπανση του θαλάσσιου και όχι μόνο περιβάλλοντος.

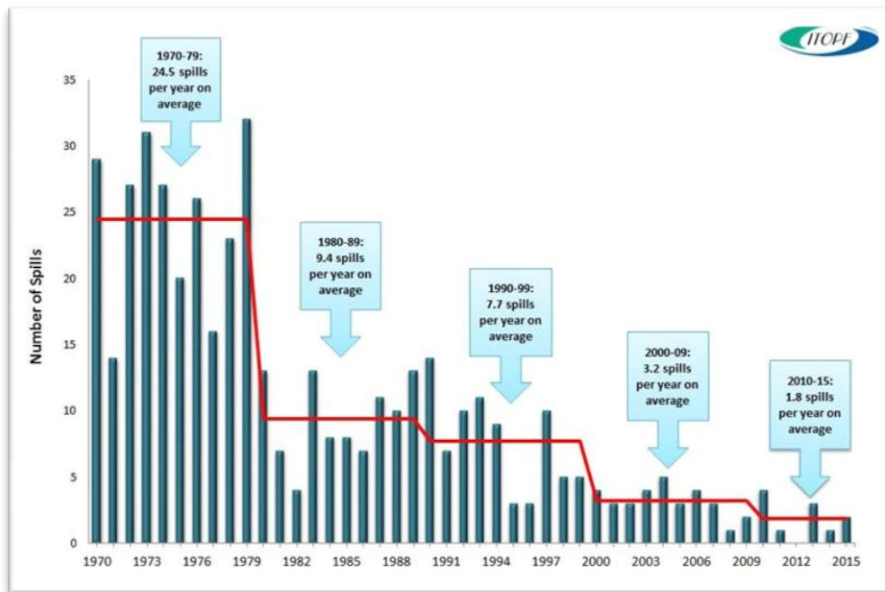
Οι διαρροές πετρελαίου στην θάλασσα είναι γενικά πολύ πιο καταστροφικές από εκείνες στη στεριά, δεδομένου ότι μπορούν να εξαπλωθούν για εκατοντάδες ναυτικά μίλια ως μία λεπτή κηλίδα που μπορεί να καλύψει τις ακτογραμμές με ένα λεπτό στρώμα πετρελαίου. Ατυχήματα από διαρροές αργού πετρελαίου και διυλισμένων καυσίμων από δεξαμενόπλοια έχουν ζημιώσει φυσικά οικοσυστήματα σε πολλά 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. Η Ευρωπαϊκή Ένωση (Ε.Ε.) εκτιμά ότι από το 1990 καταγράφεται κάθε δύο περίπου χρόνια ένα μείζον θαλάσσιο ατύχημα, το οποίο συνεπάγεται τη διαρροή στο θαλάσσιο οικοσύστημα περισσότερων από 10.000 τόνους πετρελαίου [14].

2.2.1. Γενικά Στοιχεία

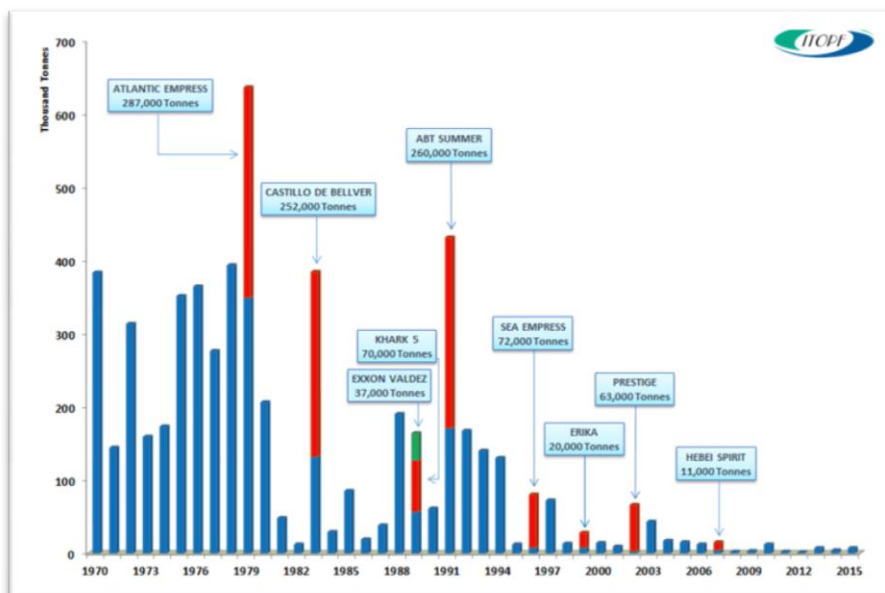
Παρά τη διαρκή αύξηση της κατανάλωσης πετρελαιοειδών, έχει παρατηρηθεί μία αξιόλογη μείωση στον καταγεγραμμένο αριθμό σημαντικών περιστατικών πετρελαιοκηλίδων (με απόρριψη περισσότερων από 7 τόνους πετρελαίου) παγκοσμίως. Έτσι, ενώ τη δεκαετία 1970-1979 ο μέσος ετήσιος ρυθμός ήταν 24,5 απορρίψεις ανά έτος, τη δεκαετία 1980-1989 μειώθηκε στο 9,4 και τη δεκαετία 1990-1999 σε 7,7 ατυχήματα ανά έτος. Στα ατυχήματα αυτά εκτιμάται ότι χύθηκαν στη θάλασσα 32 εκατομμύρια γαλόνια πετρέλαιο κατά το 1998, ενώ για το 1999 μέχρι αρχές του 2000 ο OSIR⁴ καταμέτρησε 21,3 γαλόνια πετρελαίου σε 92 επεισόδια παγκοσμίως. Τη δεκαετία 2000-2009 οι κηλίδες μειώθηκαν σε 3,2 ετησίως, ενώ τα έτη 2010-2015 μειώθηκαν ακόμη περισσότερο σε 1,8 κατά μέσο όρο. Συνολικά εκτιμάται ότι τα έτη 1970 έως 2008 χύθηκαν στην θάλασσα από ατυχήματα περίπου 5,65 εκατομμύρια τόνοι πετρελαίου [2].

Στα παρακάτω διαγράμματα απεικονίζονται η χρονική εξέλιξη περιστατικών πετρελαϊκής ρύπανσης στο θαλάσσιο περιβάλλον και η χρονική εξέλιξη διαρροών μεγαλύτερων των 700 τόνων πετρελαίων, κατά τον ΙΤΟΡΦ.

⁴ Oil Spill Intelligence Report



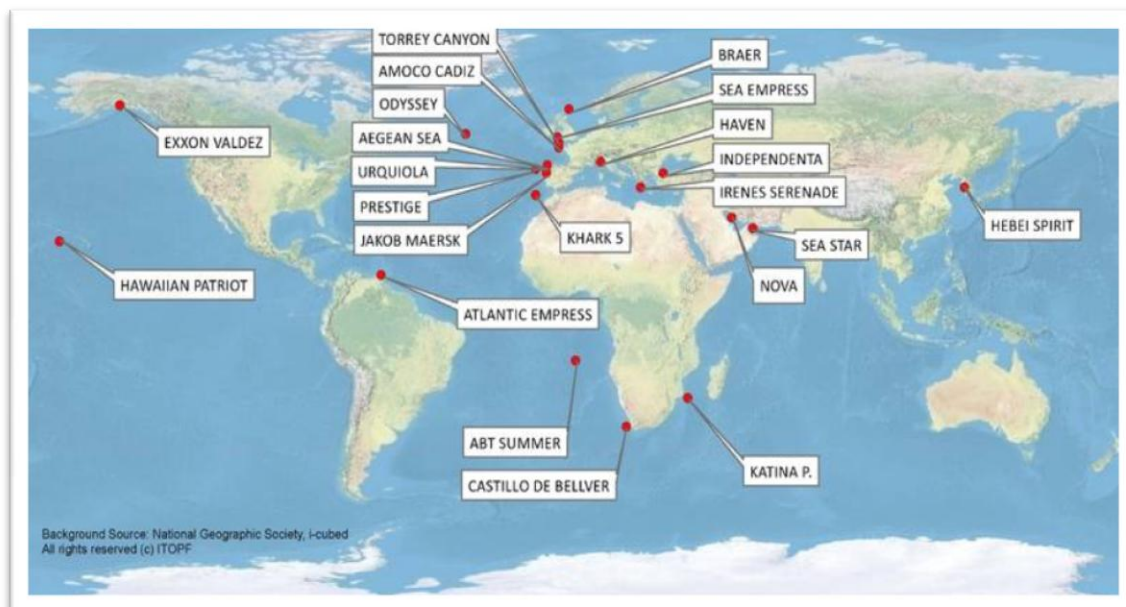
Εικόνα 2.2.1.1: Χρονική εξέλιξη διαρροών πετρελαίου στο θαλάσσιο περιβάλλον



Εικόνα 2.2.1.2: Πετρελαιοκηλίδες άνω των 700 τόνων

2.2.2. Οι Μεγαλύτερες Διαρροές Πετρελαίου

Στην εικόνα που ακολουθεί σημειώνονται οι μεγαλύτερες διαρροές πετρελαίου που συνέβησαν τα τελευταία έτη [14].



Εικόνα 2.2.2.1: Οι μεγαλύτερες διαρροές πετρελαίου

Ακολουθεί μία αναφορά στα σημαντικότερα ατυχήματα, με χρονολογική σειρά.

- **Torrey Canyon, 1967**

Μία από τις μεγαλύτερες διαρροές πετρελαίου είναι αυτή του Torrey Canyon την Άνοιξη του 1967 στις νοτιοδυτικές ακτές του Ηνωμένου Βασιλείου. Λόγω σφαλμάτων του πληρώματος, το πλοίο προσάραξε στα ανοιχτά της Κορνουάλης και απελευθερώθηκαν 32 εκατομμύρια γαλιόνια πετρελαίου [15]. Αρχικά για την αντιμετώπιση της πετρελαιοκηλίδας χρησιμοποιήθηκαν απορρυπαντικά ως μέσο χημικής διασποράς με μικρή επιτυχία, γι' αυτό η βρετανική Κυβέρνηση αποφάσισε τον πυρπολισμό του πετρελαίου μέσω αεροπορικών βομβαρδισμών της Royal Air Force. Παρά τους βομβαρδισμούς, τα μεγάλα κύματα έσβησαν τις πυρκαγιές. Οι επιδρομές συνεχίστηκαν έως ότου το πλοίο βυθίστηκε [16].

Υπολογίζεται ότι έγινε χρήση πάνω από 10.000 τόνων αυτών των απορρυπαντικών στην επιφάνεια της θάλασσας και στις παράκτιες περιοχές, αφήνοντας πίσω τεράστιες ζημιές αφού επρόκειτο για τοξικά προϊόντα. Όλοι οι θαλάσσιοι οργανισμοί της περιοχής και 15.000 θαλασσοπούλια θανατώθηκαν. Εκτός από τις ακτές του Ηνωμένου Βασιλείου επηρεάστηκαν και οι ακτές της Γαλλίας και της Ισπανίας.

Η Κυβέρνηση του Ηνωμένου Βασιλείου δέχθηκε σκληρή κριτική για τον χειρισμό του περιστατικού και το ναυάγιο αποτέλεσε την αφορμή για την υπογραφή και εφαρμογή διεθνών νομοθεσιών σχετικά με την πολιτική ευθύνη σε περιπτώσεις ζημιών από πετρελαιοκηλίδες και την πρόληψη της ρύπανσης από πλοία. Στα πλαίσια αυτά εξετάστηκε επίσης η παραγωγή πιο φιλικών προς το περιβάλλον μέσων χημικής διασποράς [17].



Εικόνα 2.2.2.2: Το Torrey Canyon κατά τη διάρκεια της πυρκαγιάς

- **Atlantic Empress, 1979**

Το ναυάγιο του "Atlantic Empress" συγκαταλέγεται στα μεγαλύτερα ναυάγια της ιστορίας. Το "Atlantic Empress" ήταν δεξαμενόπλοιο τύπου VLCC, εταιρίας Ελληνικών Συμφερόντων με Λιβεριανή σημαία. Συγκρούστηκε με το "Aegean Captain" εν μέσω σφοδρής κακοκαιρίας, 18 μίλια από το Τομπάγκο στην Καραϊβική θάλασσα, μεταφέροντας 287.000 τόνους πετρελαίου. Λίγο μετά τη σύγκρουση ακολούθησε μία σειρά εκρήξεων που είχε ως αποτέλεσμα τη δημιουργία πυρκαγιάς και στα δύο πλοία. Μία τεράστια επιχείρηση οργανώθηκε με τη βοήθεια αεροπλάνων DC-4 αεροψεκαστικών, ρυμουλκών και παραπλεόντων σκαφών, αρχικά για τον περιορισμό της πετρελαιοκηλίδας. Η φωτιά στο "Aegean Captain" σύντομα περιορίστηκε, οπότε το δεξαμενόπλοιο ρυμουλκήθηκε με μικρή διαρροή. Το "Atlantic Empress" όμως συνέχισε να βρίσκεται στις φλόγες για περίπου δύο εβδομάδες, ώστε τελικά βυθίστηκε στον ωκεανό στις 3 Αυγούστου, αφήνοντας πίσω του μία ελαιώδη κηλίδα και 26 νεκρούς [18].

Η τελική ποσότητα του πετρελαίου που κήκε δεν είναι γνωστή. Εκείνη την περίοδο η ρύπανση που παρατηρήθηκε στις ακτές ήταν πολύ μικρή, καθώς το μεγαλύτερο μέρος του πετρελαίου διαχύθηκε στη θάλασσα. Αν και δεν έχουν διενεργηθεί επαγγελματικές και επιστημονικές μελέτες της περιοχής, αποδείχτηκε εκ των υστέρων πως ναι μεν είχε περιοριστεί αρκετά η ρύπανση αλλά δεν είχε εξαιρεθεί εντελώς, αφού ακόμη και πολλά χρόνια αργότερα ξεβραζόντουσαν στις ακτές του Τομπάγκο κομμάτια πίσσας [19].



Εικόνα 2.2.2.3: Atlantic Empress, Καραϊβική 1979

- **Exxon Valdez, 1989**

Η δεύτερη μεγαλύτερη περιβαλλοντική καταστροφή συνέβη στις 24 Μαρτίου 1989, όταν το πετρελαιοφόρο Valdez της εταιρίας Exxon αναποδογύρισε ενώ έπλεε ανοιχτά της Αλάσκα. Απελευθερώθηκαν 11,2 εκατομμύρια γαλλόνια στη θάλασσα και οι συνέπειες ήταν άμεσες και καταστροφικές.

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 [18], [20]. Παρατηρήθηκε επίσης ότι μόνο το 25% του μεταναστευτικού σολωμού επέστρεψε την επόμενη χρονιά στην περιοχή αυτή, ενώ ενδιαφέρον προκαλεί επίσης το γεγονός ότι ακόμη και είκοσι ολόκληρα χρόνια μετά το ατύχημα, οι καταστροφικές για το οικοσύστημα της περιοχής συνέπειες κάνουν εμφανή την παρουσία τους. Η φάλαινα-όρκα θεωρούταν είδος προς εξαφάνιση πριν το ναυάγιο του 1989, όμως το γεγονός ότι ο πληθυσμός της φέρεται να έχει μειωθεί κατά τα δύο τρίτα στην περιοχή αυτή, συνδέεται κατά ένα μεγάλο ποσοστό με τη δημιουργία της κηλίδας. Πιο συγκεκριμένα, οι επιστήμονες παρακολουθούσαν για χρόνια έναν πληθυσμό του κοπαδιού, με την κωδική ονομασία AT1, το οποίο φαινόταν να έχει μειωθεί από είκοσι δύο όρκες σε μόλις επτά. Το συμπέρασμα εξήχθη από τους επιστήμονες με τη λογική ότι αφού είχαν πολύ καιρό να τις δουν, είχαν πεθάνει. Εκτός όμως από τις όρκες, πολλά είδη, όπως οι ρέγγες και τα περιστέρια guillemot, δεν έχουν καταφέρει σχεδόν τρεις δεκαετίες μετά να επανέλθουν στους φυσιολογικούς ρυθμούς ζωής και αναπαραγωγής. Για άλλα είδη, όπως οι πάπιες και οι πέστροφες, οι επιστημονικές έρευνες δεν έχουν καταφέρει ακόμα να αποδείξουν εάν αυτά έχουν κατορθώσει να ανανήψουν ή βρίσκονται υπό εξαφάνιση [21]. Πάντως είναι γεγονός ότι μέχρι σήμερα βρίσκονται ακόμα μεγάλες ποσότητες πετρελαίου στον πυθμένα της θάλασσας στην περιοχή

Prince Williams Sound, προκαλώντας μία αργή αλλά μη αναστρέψιμη περιβαλλοντική καταστροφή.

- **Prestige, 2002**

Το Νοέμβριο του 2002 το δεξαμενόπλοιο "Prestige" κόπηκε στη μέση και βυθίστηκε στα ανοιχτά των βορειοδυτικών ακτών της Ισπανίας, σχηματίζοντας μία πετρελαιοκηλίδα συνολικού μήκους 200 χλμ. Το "Prestige" ναυπηγήθηκε το 1976 στα ναυπηγεία Hitachi Zosen της Ιαπωνίας, εποχή κατά την οποία γινόταν μαζική ναυπήγηση δεξαμενόπλοιων που κάλυπταν οριακά τις απαιτήσεις ασφαλείας. Ήταν ιδιοκτησία μίας offshore λιβεριανής εταιρείας με σημαία Μπαχάμες, όμως ελληνόκτητο σύμφωνα με δημοσιεύματα. Την ημέρα του ατυχήματος μετέφερε 77.000 τόνους πετρέλαιο (fuel oil) από τη Λιθουανία με προορισμό την Σιγκαπούρη, όταν ξαφνικά παρουσίασε μηχανική αβαρία, δεν άντεξε τα κύματα και τη μεγάλη κακοκαιρία και κόπηκε στα δύο. Ύστερα από τεράστια προσπάθεια του καπετάνιου και των σωστικών συνεργείων να σώσουν το πλοίο, αυτό τελικά βυθίστηκε στις 19 Νοεμβρίου στα ανοιχτά της Κορμπουθιόν, αφήνοντας ελεύθερο στη θάλασσα φορτίο 50.000 τόνων πετρελαίου που υπήρχε στις δεξαμενές του μονοπύθμενου δεξαμενόπλοιου. Οι αρχικές εκτιμήσεις ήθελαν το πετρέλαιο να παγώνει λόγω της πολύ χαμηλής θερμοκρασίας και της τεράστιας πίεσης σε τέτοια βάθη, αυτό όμως διέρρευε από το κουφάρι του πλοίου ανεξέλεγκτα.



Εικόνα 2.2.2.4: Το δεξαμενόπλοιο "Prestige" την ώρα της βύθισης

Η απόφαση του επαρχιακού δικαστηρίου της Κορούνια αναφέρει, σύμφωνα με ισπανική εφημερίδα, ότι δεν υπήρξαν ανθρώπινα θύματα και θεωρεί ότι η καταστροφή «επουλώθηκε», όπως και η οικονομική ζημιά. Υπολογίζεται ότι περίπου 900 εκατομμύρια ευρώ ήταν το οικονομικό κόστος της καταστροφής [22].

Το ίδιο όμως δεν ισχύει και για το θαλάσσιο και χερσαίο οικοσύστημα, καθώς εκτιμάται ότι μολύνθηκαν 1.900 χλμ ακτών σε Ισπανία και Γαλλία. Συγκεκριμένα, η κηλίδα απείλησε μία περιοχή μείζονος οικολογικής σημασίας και μία ιδιαίτερα σημαντική ζώνη αλιείας, ώστε τελικά οι ισπανικές αρχές απαγόρευσαν την αλιεία σε μήκος 100 χλμ γύρω από τη πόλη Λα Κορούνια, όπου ο τοπικός πληθυσμός συντηρείται από την αλιεία και τον τουρισμό. Στην ευρύτερη περιοχή του ατυχήματος βρέθηκαν νεκρά ψάρια κορμοράνοι, γάροι κ.α. Παρά την κινητοποίηση αρχών και εθελοντών, η πετρελαιοκηλίδα είχε ρυπάνει 35 χλμ ακτών σύμφωνα με τις αρχές ή 200 χλμ σύμφωνα με τις ενώσεις αλιέων. Επιπλέον οι ισχυροί άνεμοι και τα θαλάσσια ρεύματα παρέσυραν την πετρελαιοκηλίδα προς το νεοσύστατο Εθνικό Θαλάσσιο Πάρκο των Ατλαντικών Νήσων της Γαλικίας, που είναι το σημαντικότερο ισπανικό οικοσύστημα για θαλάσσια πουλιά και άγρια ζωή [22]. Το ατύχημα του "Prestige" αποτέλεσε την αφορμή επίσπευσης της λήψης δέσμης μέτρων από την Ε.Ε. για τα δεξαμενόπλοια, καθώς έλαβε τόσο κοινωνικές όσο και οικονομικές διαστάσεις.

- **Deepwater Horizon, 2010**

Η πιο πρόσφατη και πλέον μεγαλύτερη οικολογική καταστροφή έλαβε χώρα στον Κόλπο του Μεξικού, στις 20 Απριλίου του 2010. Η διαρροή στην εξέδρα Deepwater Horizon, στην οποία αντλείτο πετρέλαιο της British Petroleum (BP), διήρκησε 87 ημέρες απελευθερώνοντας στον ωκεανό συνολικά 5.040.000 τόνους πετρελαίου. Έγινε η μεγαλύτερη πετρελαιοκηλίδα στην ιστορία και κόστισε τη ζωή σε 11 ανθρώπους, ενώ δεκάδες άλλοι τραυματίστηκαν εν μέρει λόγω των πλημμυρών μέτρων ασφαλείας, όπως αργότερα αποδείχτηκε. Η διαρροή του πετρελαίου επισημάνθηκε πολύ νωρίς όχι όμως και το ακριβές μέγεθος της κηλίδας, κάνοντας την περισυλλογή του πετρελαίου από τη θάλασσα εξαιρετικά δυσχερή. Η πυρκαγιά στην εξέδρα καταπύνησε ακόμα περισσότερο την κατασκευή με αποτέλεσμα να βυθιστεί δύο ημέρες αργότερα σε νερά βάθους 1500 μέτρων [23].



Εικόνα 2.2.2.5: Η πλωτή εξέδρα Deepwater Horizon

Για τον περιορισμό και καθαρισμό της κηλίδας χρησιμοποιήθηκαν πλοία περισυλλογής και πλωτά φράγματα ώστε τελικά να τεθούν υπό έλεγχο 1,84 εκατομμύρια γαλόνια (7.000 m³) πετρελαίου, σφραγίζοντας τελικά μετά από πολλές άκαρπες προσπάθειες το σημείο άντλησης. Το μέγεθος της ρύπανσης γίνεται φανερό αν σκεφτεί κανείς ότι για την καταπολέμηση της κηλίδας ενεπλάκησαν 47.000 άνθρωποι με 7.000 πλοία και ανάπτυξη 4.100 χλμ φραγμάτων συνολικά, εκ των οποίων τα 300 χλμ φραγμάτων (booms) αναπτύχθηκαν γύρω από κοραλλιογενή νησάκια και υδροβιότοπους. Τα παράλια της Λουιζιάνας, του Μισισίπι και της Φλόριντας μολύνθηκαν από το πετρέλαιο, ενώ μέχρι και σήμερα υπάρχουν σημεία που δεν έχουν καθαριστεί εντελώς, κάνοντας τις επιπτώσεις εμφανείς για πολλές δεκαετίες ακόμα. Μάλιστα, με βάση τις εκτιμήσεις της NOAA καθίσταται σαφές ότι περίπου το 75% από τα 160.000.000 γαλόνια πετρελαίου που διέρρευσαν βρίσκονται ακόμα εντός του κόλπου με διάφορες μορφές [24]. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι εκτιμήσεις της NOAA για το τι απέγινε το διαρρέυσαν πετρέλαιο.

Πίνακας 2.2.2.1: Κατανομή του διαρρέυσαντος πετρελαίου στον Κόλπο του Μεξικού

Κατηγορία	Εκτίμηση
Άμεση ανάκτηση από τον αγωγό	17 %
Κάηκε στην επιφάνεια	5%
Ανακτήθηκε από την επιφάνεια της θάλασσας	3%
Χημικώς διαλυμένο	8%
Φυσικώς διεσπαρμένο	16%
Εξατμίσθηκε	25%
Υπόλειμμα	26%

2.2.3. Διαρροές Πετρελαίου στην Ελλάδα

Όπως αναφέρθηκε, σχεδόν 2 εκ. τόνοι μεταφερόμενου πετρελαίου διεθνώς περνάνε από τα ελληνικά εγχώρια ύδατα, αυξάνοντας σημαντικά τις πιθανότητες ατυχήματος. Τα περισσότερα καταγεγραμμένα ατυχήματα διαρροής πετρελαίου έχουν γίνει κυρίως με φορτηγά πλοία τύπου τάνκερ, κατά τη φόρτωση και την εκφόρτωση ποσοτήτων πετρελαίου στις χερσαίες εγκαταστάσεις αλλά και από την παράνομη τακτική του ξεπλύματος αμπαριών μεσοπέλαγα που υποβοηθάται έμμεσα από τον πλημμελή έλεγχο από τις αρμόδιες αρχές.

Τα σημαντικότερα περιστατικά που σημειώθηκαν στα ελληνικά ύδατα φαίνονται στον παρακάτω πίνακα, με χρονολογική σειρά. Ακολουθεί μία σύντομη αναφορά σε ορισμένα από αυτά [25].

Πίνακας 2.2.3.1: Σημαντικότερα περιστατικά πετρελαϊκής ρύπανσης στην Ελλάδα

Όνομα Πλοίου	Ημερομηνία	Τοποθεσία	Τόνοι Διαρρέυσαντος Πετρελαίου
"Trader"	1972	Αιγαίο	36.500
"Μεσσηνιακή Φροντίς"	2-3-1979	Καλοί Λιμένες της Κρήτης	12.000
"Irenes Serenade"	23-2-1980	Πύλος	40.000
"Rabigh Bay III"	4-5-1987	Ασπρόπυργος	500-1.000
Σύγκρουση "Jupiter" , "Adige"	21-10-1988	Πειραιάς	500-1.000
"Geori Chernomorja"	4-5-1992	Κεντρικό Αιγαίο	1.700
"Iliad"	9-10-1993	Πύλος	περίπου 800
"La Guardia"	1-10-1994	Ασπρόπυργος, στον Κόλπο της Ελευσίνας	400-800
"Kriti Sea"	8-8-1996	διυλιστήρια της MOTOR OIL, Άγιοι Θεόδωροι Κορινθίας	300-500
"Eurobulker X"	1-9-2000	Λευκαντί Ευβοίας	περίπου 300

- Στις **9 Οκτωβρίου 1993** το πετρελαιοφόρο **"Iliad"** παρασύρθηκε από τα δυνατά ρεύματα έξω από τον προστατευμένο όρμο, απελευθερώνοντας 800 τόνους πετρελαίου στην παραλία της Βοϊδοκοιλιάς. Το πετρέλαιο δεν περιορίστηκε έγκαιρα και έτσι εντοπίστηκε και σε άλλες ακτές. Μάλιστα, κατά την προσπάθεια των δυτών να δουν τις επιπτώσεις από το πετρέλαιο που διέρρευσε από το "Iliad", εντοπίστηκε στον πυθμένα ποσότητα πετρελαίου από ένα προηγούμενο ατύχημα, αυτό του **"Irenes Serenade"** 13 χρόνια πριν, το Φλεβάρη του 1980. Το πετρέλαιο που είχε διαρρεύσει τότε υπολογίζεται ότι ήταν 40.000 τόνοι.
- Το ατύχημα στο πετρελαιοφόρο **"La Guardia"** τον **Οκτώβρη του 1994** κατά τη φορτοεκφόρτωση στις εγκαταστάσεις του Ασπρόπυργου είχε ως αποτέλεσμα 400-800 τόνοι πετρελαίου να καταλήξουν στον Κόλπο της

Ελευσίνας. Η πετρελαιοκηλίδα απλώς επιβάρυνε την ήδη βεβαρημένη κατάσταση του Κόλπου, εξαιτίας της πολυετούς επιβάρυνσης του κλειστού Κόλπου από τοξικά απόβλητα. Σύμφωνα με έρευνες της Greenpeace και ύστερα από αναλύσεις δειγμάτων από τον πυθμένα του Κόλπου, επιβεβαιώθηκε ότι υπάρχει σοβαρότατη ρύπανση από πετρελαιοειδή και τοξικά βαρέα μέταλλα στην περιοχή.

- Άλλο ένα ατύχημα που σημειώθηκε κατά τη διάρκεια της φορτοεκφόρτωσης ήταν εκείνο στο **πετρελαιοφόρο "Kriti Sea" στα διυλιστήρια της MOTOR OIL στους Αγίους Θεοδώρους στις 8 Αυγούστου 1996**. Το πετρέλαιο που διέρρευσε, αγγίζοντας τους 500 τόνους, έφτασε μέχρι τις ακτές της Αίγινας και του Αγκιστριού. Η κινητοποίηση για την αντιμετώπιση της κηλίδας ήταν άμεση, όχι όμως και αποτελεσματική. Εννέα μήνες μετά τη διαρροή εντοπίστηκαν στο Φραγκολίμανο παχιά στρώματα πετρελαίου, τα οποία κάλυπταν τον πυθμένα του ορμίσκου. Το συνεργείο της εταιρείας προχώρησε στην άντληση του πετρελαίου από τον πυθμένα του Φραγκολίμανου, και η φαινομενικά καθαρή άμμος που απέμεινε μετά τον καθαρισμό θεωρήθηκε σημάδι ικανοποιητικής απομάκρυνσης του πετρελαίου. Οι ερευνητές της Greenpeace ωστόσο που βρέθηκαν έγκαιρα και κατέγραψαν την κατάσταση, ανακάλυψαν σκάβοντας την άμμο ότι το πετρέλαιο βρισκόταν παντού. Ένα μαύρο σύννεφο συνόδευε κάθε ανάδευση του βυθού, ενώ σε μερικά σημεία βρισκόταν ακόμα συμπαγή κομμάτια πετρελαίου. Οι επιπτώσεις του πετρελαίου ήταν έκδηλες και στην υδρόβια ζωή, καθώς απαθανάτιστηκαν (με την υποβρύχια κάμερα της Greenpeace) ψάρια, που ζουν και τρέφονται στο βυθό, να είναι κυριολεκτικά καλυμμένα με πετρελαιοειδή.

2.3. Επιπτώσεις

2.3.1. Εισαγωγή

Μετά τα συμβάντα στο Torrey Canyon και στη Santa Barbara το 1967 και το 1969 αντίστοιχα, οι συνέπειες των ατυχημάτων πετρελαιοκηλίδων μελετήθηκαν εντατικά. Η δημιουργία μίας κηλίδας επιδρά άμεσα στα θαλάσσια είδη, τα φυτά, τα διάφορα οικοσυστήματα και τον ανθρώπινο πληθυσμό, καθώς το πετρέλαιο λόγω της μικρής διαλυτότητας στο νερό καλύπτει ταχύτατα μεγάλες εκτάσεις με ένα λεπτό στρώμα, ενώ ορισμένο τμήμα του καταβυθίζεται. Το εύρος των επιπτώσεων, πέρα από τους παράγοντες που υπεισέρχονται στους προαναφερόμενους δέκτες, εξαρτάται από την τοξικότητα των διαφόρων τύπων πετρελαίων και από το μέγεθος της διαρροούμενης ποσότητας. Υπάρχουν έτσι περιπτώσεις κηλίδων που επίδρασαν σχετικά ανώδυνα στον περιβάλλοντα χώρο και τους οργανισμούς, πολλές όμως άφησαν τα σημάδια τους ορατά ακόμη και μετά από μεγάλο χρονικό διάστημα από τον καθαρισμό τους.

2.3.2. Επιπτώσεις στα Ζώα

2.3.2.1. Θαλάσσια Είδη

Ο βαθμός επίδρασης ενός περιστατικού μόλυνσης στους θαλάσσιους ζώντες οργανισμούς εξαρτάται από τη διάρκεια της έκθεσης στο ρυπαντή, τη θερμοκρασία, και από την έμφυτη ευαισθησία και επιδεκτικότητα του κάθε είδους. Έτσι, η προτίμηση στον τόπο διαμονής, η συμπεριφορά, η διαίτα και το επίπεδο ανάπτυξης οργανισμών διαδραματίζουν καθοριστικό ρόλο στο εύρος των επιπτώσεων που έχει ένα πετρελαϊκό συμβάν στον εκτεθειμένο πληθυσμό.

▪ Ψάρια

Σε περίπτωση διαρροής πετρελαίου, τα ψάρια είναι τα πρώτα άμεσα προσβαλλόμενα, καθώς μολύνονται μέσω του θαλασσινού νερού και της τροφής. Η μόλυνση μπορεί επίσης να επεκταθεί και σε υποπαλιρροιακά ιζήματα με μετρήσιμες συνέπειες στα ψάρια, όπως κατά τα περιστατικά Amoco Cadiz, Exxon Valdez και Braer. Τα υποπροϊόντα οξειδωσης μπορεί να αποτελούν μία επιπλέον πηγή έκθεσης και επιδράσεων σε πληθυσμούς ψαριών, καθώς σύμφωνα με εργαστηριακές μελέτες τα υποπροϊόντα αυτά έχουν υψηλή τοξικότητα, η οποία μάλιστα αυξάνεται όταν τα μικρόβια και τα θρεπτικά συστατικά χρησιμοποιούνται για την επιτάχυνση της υποβάθμισης. Εκτός από αυτά, τα ψάρια μπορούν να προσβληθούν επίσης έμμεσα από την απώλεια περιοχών διαβίωσης, την υποβάθμιση των τελευταίων και τους ελαττούμενους πληθυσμούς θηραμάτων [3].

Οι επιπτώσεις εξαρτώνται από την ευαισθησία που επιδεικνύει ο κάθε πληθυσμός. Έχει παρατηρηθεί ότι τα αυγά των ψαριών παρουσιάζουν υψηλή ευαισθησία με μεγάλη διαφοροποίηση στην επιδεκτικότητα, ενώ τα ενήλικα ψάρια χαρακτηρίζονται από μικρότερη ευαισθησία, αφενός χάρη στην ευκινησία και την αναπτυσσόμενη ικανότητα ανίχνευσης και αποφυγής του ρύπου και αφετέρου χάρη στην πλήρως αναπτυσσόμενη δερματική προστασία και μεταβολική ικανότητα για υποβίβαση του πετρελαίου. Μεγάλη επιδεκτικότητα παρουσιάζουν επίσης και τα ψάρια που ζουν μόνο σε συγκεκριμένες περιοχές.

Ο μαζικός θάνατος ψαριών είναι το πρώτο που παρατηρείται σε περίπτωση διαρροής πετρελαίου στη θάλασσα. Ο εγκέφαλος, το αναπνευστικό σύστημα, αλλά και όργανα όπως το ήπαρ και το ενδοκρινικό σύστημα είναι επιρρεπή στις υποθανατηφόρες επιδράσεις από τη μόλυνση. Βέβαια, εκτός από τη θνησιμότητα, μία τέτοιου είδους μόλυνση λειτουργεί κατασταλτικά στην αφθονία και την ποικιλομορφία, την αναπαραγωγή και την επιβίωση, γεγονός που διαπιστώνεται με διάφορες μεθόδους [3].

Η θνησιμότητα των ενήλικων ψαριών εκτιμάται με προσεγγίσεις που πραγματοποιούνται από την American Fisheries Society (AFS) και την U.S. Fish Wildlife Service (USFWS). Έρευνες σε χειμάρρους, μικρούς ποταμούς, και κάτω από την επιφάνεια του νερού μπορεί να επιδείξουν μεγαλύτερη ακρίβεια κατά την απαρίθμηση των νεκρών ψαριών. Η μελέτη της μεταβολής της αφθονίας και της ποικιλομορφίας γίνεται είτε συγκρίνοντας τον αριθμό ενός συγκεκριμένου είδους προ και μετά συμβάντος στις ίδιες τοποθεσίες είτε συγκρίνοντας κατά ζευγάρια περιοχές μολυσμένες και μη, για τις οποίες δεν διατίθενται πληροφορίες πριν το περιστατικό.

Οι τεχνικές αυτές παρουσιάζουν όπως είναι αναμενόμενο ορισμένους περιορισμούς, όπως είναι η φυσική μεταβλητότητα των μετρούμενων παραμέτρων, η αξιοπιστία των μεθόδων συλλογής πληροφοριών και ο βαθμός των επιπτώσεων. Για να αξιολογηθεί ορθά η λογική του επιπέδου της αλλαγής συνίσταται να γίνεται αρχικά μία εκτίμηση του βαθμού της μεταβολής που πρέπει να παρατηρηθεί πριν και μετά το συμβάν, έτσι ώστε να είναι στατιστικά διαφορετικός από τον μετρούμενο. Στα ίδια πλαίσια, πρέπει να λαμβάνονται υπόψη μεταβολές εξαιτίας φυσικών φαινομένων, όπως ψύχος, ξηρασίες και καταιγίδες, ώστε να μη συγχέονται με τις επιπτώσεις εξαιτίας της πετρελαϊκής ρύπανσης. Οι αλλαγές στον πληθυσμό μπορούν επίσης να μετρηθούν με τεχνικές επισκόπησης, στις οποίες συγκαταλέγονται οι απαριθμήσεις από δύτες κατά μήκος των διαδρομών των αλιευτικών, ή και με γρήγορες τεχνικές βιοεκτίμησης, όπως εκείνες που ανέπτυξε η USEPA για ταχείες μελέτες ψαριών σε ποτάμια και ρυάκια. Στις περιπτώσεις εκείνες που είναι δύσκολο να ποσοτικοποιηθεί η μεταβολή στην αφθονία γίνεται χρήση συνδυασμού μοντέλου βιολογικών επιπτώσεων και πληθυσμιακού μοντέλου. Σε πρώτο στάδιο εκτιμώνται οι συνθήκες και ο βαθμός έκθεσης μέσα από ένα μοντέλο ποιότητας του νερού για τις συνθήκες της μόλυνσης και από πληροφορίες δοκιμών τοξικότητας, και κατόπιν υπολογίζονται ο ρυθμός θνησιμότητας και υποθανάσιμων επιπτώσεων. Παραδείγματος χάρη, το τύπου A DOI μοντέλο (NRDAM/ CME and NRDAM/ GLE) προσεγγίζει τη θνησιμότητα και το χαμένο βάρος ενήλικων ψαριών και γόνων, τη χαμένη παραγωγικότητα και τη μειωμένη αναπλήρωση του πληθυσμού με νέα μέλη με βάση την έκθεση σε τοξικά κλάσματα πετρελαίου κατά τη διάρκεια έκλυσής του [26].

Οι επιπτώσεις του πετρελαίου στα ψάρια έχουν επίσης μελετηθεί με πειραματικά οικοσυστήματα. Μικρής διάρκειας δοκιμασίες τοξικότητας (24-96 ώρες) με συγκεκριμένους υδρογονάνθρακες σε είδη ψαριών έχουν LD50 που κυμαίνονται από 1 μέχρι 100 ppm. Πρωταρχικής σημασίας όργανο τοξικής προσβολής είναι το ήπαρ. Σε ό,τι αφορά στους πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες (ΠΑΥ), έχουν γίνει εργαστηριακά πειράματα τοξικότητας με πληθυσμούς άγριων (feral) ψαριών και έχουν παρατηρηθεί προκαρκινικές και καρκινικές καταστάσεις, μεταβολισμοί ΠΑΥ και υψηλές συχνότητες αλλοιώσεων. Οι υποθανάσιμες επιπτώσεις συνδέονται άμεσα με τη μειωμένη επιβίωση των ψαριών, που γίνεται φανερή επίσης σε εργαστηριακή κλίμακα. Έχουν παρατηρηθεί συμπτώματα όπως μειωμένη κινητική δραστηριότητα και δυνατότητα αποφυγής των αρπακτικών, αλλαγές στη διατροφική συμπεριφορά, διαταραχές της χημιοεπιδεκτικότητας και των σημάτων αναγνώρισης, αλλά και μειωμένη ανάπτυξη στους ρυθμούς αναπνοής. Οι παρατηρήσεις αυτές, σε συνδυασμό με μετρήσεις από την ιστοπαθολογική ανάλυση των ιστών, αποτελούν το υπόβαθρο για την εκτίμηση μίας μείωσης στη συνολική βιωσιμότητα του εκτεθειμένου πληθυσμού, χωρίς όμως να γενικεύονται οι παρατηρήσεις των πειραματικών δεδομένων [27].

▪ **Θαλάσσια θηλαστικά**

Εκτός από τα ψάρια, υπάρχει και μία πληθώρα θηλαστικών που είναι επιρρεπή στην απελευθέρωση πετρελαίου στην ανοιχτή θάλασσα. Τα δελφίνια φαίνεται ότι μπορούν να δουν το πετρέλαιο στην επιφάνεια και να το αποφύγουν (Ggeraci, 1991, Sumltea & Wurzig 1992), οπότε γενικά δεν είναι ιδιαίτερα επιδεκτικά στο συγκεκριμένο ρύπο.

Οι μελανοφόρες φάλαινες, αντίθετα, πιστεύεται ότι παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη ευαισθησία βάσει των γενικά χαμηλών αριθμών τους, των στρατηγικών εύρεσης τροφής (κινούμενες κοντά στην επιφάνεια και στο βυθό αυξάνουν τον κίνδυνο απορρόφησης πετρελαίου) και της εξάρτησης σε συγκεκριμένες περιοχές για την εύρεση τροφής και την αναπαραγωγή τους (Wursig, 1990). Οι οδοντοφόρες φάλαινες συλλαμβάνουν την τροφή τους κατά το πλείστον κάτω από την επιφάνεια της θάλασσας οπότε υπάρχει μικρός κίνδυνος άμεσης απορρόφησης του ρύπου, παρ' όλα αυτά υπάρχουν αρκετά συμβάντα που αποδεικνύουν ότι οι φάλαινες κινδυνεύουν έμμεσα από τη ρύπανση των θαλασσών με πετρέλαιο. Όπως προαναφέρθηκε, στο συμβάν του Exxon Valdez χάθηκαν 14 φάλαινες δολοφόνοι από μία αγέλη ιδιαίτερα σταθερή από το 1989 ως το 1991. Αμέσως μετά διαπιστώθηκαν 7 θάνατοι, που πιθανόν να οφείλονται στην εισπνοή πτητικών αερίων ή την απορρόφηση πετρελαίου, ενώ σημειώθηκαν ακόμη 6 θάνατοι μέσα στον επόμενο χρόνο, με πιθανή αιτία τις υπολειμματικές επιδράσεις ή την κατανάλωση μολυσμένων θηραμάτων (Dahlheim Matkin, 1993). Το συμβάν του Exxon Valdez επηρέασε επίσης αρνητικά και τον πληθυσμό των φωκιών, και συγκεκριμένα οι Frost και Lowry (1993) ανέφεραν καταστροφικές βλάβες στον εγκέφαλο σε φώκιες του λιμανιού. Γενικά τα rhipiids εκτός από τις γουνοφόρες φώκιες απειλούνται λιγότερο από τις θερμικές επιπτώσεις της μόλυνσης (St. Aubin, 1993). Η πυκνή γούνα λειτουργεί σα μέσο μόνωσης και θέρμανσης, οπότε η μόλυνση μόλις του ενός τρίτου της επιφάνειας του σώματος είχε σαν αποτέλεσμα μία αύξηση της απώλειας θερμότητας κατά 50% (Kooyman et al., 1976), κάνοντας τις επιρρεπείς στο θάνατο από υποθερμία και άγχος. Οι πολικές αρκούδες είναι επίσης πιθανό να βρεθούν σε κατάσταση θερμικής δυσφορίας, επειδή καταπίνουν πετρέλαιο κατά τη διάρκεια της περιποίησης της γούνας τους (Stirling, 1990), όπως επίσης και οι θαλάσσιες ενυδρίδες για τους ίδιους λόγους. Οι θαλάσσιες ενυδρίδες επιδεικνύουν ακόμα μεγαλύτερη ευαισθησία εξαιτίας της επιπρόσθετης κατάποσης βενθικών οργανισμών, οι οποίοι τείνουν να συγκεντρώνουν πετρελαϊκούς υδρογονάνθρακες, αλλά και επειδή περνούν πολύ χρόνο σε πεδιάδες φυκιών, που επίσης τείνουν να παγιδεύουν και να κατακρατούν το πετρέλαιο (Ralls & Siniff, 1990). Σε αντίθεση, οι θαλάσσιοι ίπποι έχουν αραιό τρίχωμα και επομένως τα θερμικά φαινόμενα δεν φαίνεται να είναι σημαντικά (St. Aubin, 1990). Οι θαλάσσιοι ελέφαντες με τη σειρά τους θεωρούνται ικανοί να ανιχνεύσουν και να αποφύγουν το πετρέλαιο (St. Aubin & Lounsbury, 1990), αλλά η τάση που έχουν να συγκεντρώνονται στα ρηχά αυξάνει τον κίνδυνο άμεσης επαφής τους με τον ρύπο. Θερμική επιβάρυνση μπορεί να προκληθεί και σε αυτήν την περίπτωση κατά τη διάρκεια του χειμώνα, όταν οι θαλάσσιοι ελέφαντες μπορεί να αναγκαστούν να μετακινηθούν σε ψυχρότερα ύδατα (St. Aubin & Lounsbury, 1990).

Όπως τα ψάρια, έτσι και τα περισσότερα θαλάσσια θηλαστικά έρχονται αντιμέτωπα με τη θνησιμότητα, τη μειωμένη αναπαραγωγή και τη μειωμένη επιβίωση. Αυτό μπορεί να γίνει άμεσα αλλά και έμμεσα, μέσα από την υποβάθμιση του περιβάλλοντός τους και από μειωμένους πληθυσμούς θηραμάτων. Το πετρέλαιο καλύπτει τη γούνα στις θαλάσσιες ενυδρίδες και τις φώκιες, μειώνοντας τη μονωτική δράση τους, κάτι που οδηγεί σε διακυμάνσεις της θερμοκρασίας του σώματος και υποθερμία. Η τύφλωση είναι επίσης πιθανή, αφήνοντας το ζώο τελικά ανυπεράσπιστο. Ζώα που βασίζονται στην όσφρηση για να βρουν τα νεογνά και τις

μητέρες τους αποπροσανατολίζονται λόγω της ισχυρής μυρωδιάς του πετρελαίου, οπότε τα νεογνά τελικά χάνονται, λιμοκτονούν και πεθαίνουν [28].

Για την ποσοτικοποίηση της θνησιμότητας γίνεται απαρίθμηση των θανόντων οργανισμών από τον αέρα, τη θάλασσα και τη στεριά λίγο μετά το συμβάν, και μόνο από άτομα με κρατική άδεια, και μάλιστα κάθε εντοπισμός θα πρέπει να αναφέρεται στο Marine Mammal Standing Network. Οι εκπαιδευμένοι ειδικοί αναλαμβάνουν έπειτα να εξακριβώσουν την ακριβή αιτία θανάτου με βάση απαραίτητα στοιχεία, όπως φωτογραφίες και δείγματα για νεκροψία, σε σύντομο μάλιστα χρονικό διάστημα, αφού οι ιστοί αποσυντίθενται με γρήγορους ρυθμούς. Το μόνο μειονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι οι χαμηλότερες εκτιμήσεις θνησιμότητας από τις πραγματικές, εξαιτίας της βύθισης μερικών νεκρών θηλαστικών. Άλλη μία προσέγγιση με ικανοποιητικά αποτελέσματα είναι η σύγκριση μετρήσεων που διεξήχθησαν μετά το συμβάν με στοιχεία προ συμβάντος, όπως στην περίπτωση των ψαριών, ενώ χρησιμοποιούνται επιπρόσθετα και μοντέλα σε Η/Υ για την προσομοίωση των κινήσεων του πετρελαίου, της κατανομής και της αφθονίας των ζώων και της πιθανότητας διασταύρωσής τους. Γενικά υπάρχει έλλειψη δεδομένων σχετικά με τα ιστορικά ζωής πολλών πληθυσμών, γεγονός που δυσκολεύει την παρακολούθηση του ρυθμού αναπαραγωγής και επιβίωσης, ωστόσο με παρακολούθηση του αριθμού των μικρών θαλάσσιων θηλαστικών είναι δυνατό να διεξαχθούν κάποια αντιπροσωπευτικά συμπεράσματα σχετικά με τα ποσοστά επιβίωσης. Κι αυτό γιατί τα μεγάλα θηλαστικά ανατρέφουν τα μικρά τους για περιόδους που κυμαίνονται από ένα μήνα ως δύο χρόνια, άρα είναι δυνατόν να παρατηρηθούν και να μετρηθούν γονείς και μικρά με το χρόνο. Αυτό έχει επιτευχθεί πρακτικά με τεχνικές φωτογραφικής αναγνώρισης για την αναγνώριση και παρακολούθηση μεμονομένων φαλαινών σε σταθερά κοπάδια σύμφωνα με τα διακριτικά μοναδικά σημάδια τους (Biff et al, 1986). Εν τέλει, έχει παρατηρηθεί διαφοροποίηση στη συμπεριφορά θηλαστικών που έρχονται σε επαφή με το πετρέλαιο, όπως μειωμένα αντανακλαστικά, μειωμένη προσπάθεια πρόσληψης τροφής και γενικά ληθαργική συμπεριφορά, από τις οποίες ωστόσο είναι αδύνατο να μετρηθούν οι ρυθμοί ανάπτυξης.

2.3.2.2. Πτηνά

Η απελευθέρωση πετρελαίου στο θαλάσσιο περιβάλλον μπορεί να αποβεί επιζήμια τόσο για τους υδρόβιους οργανισμούς όσο και για τα πουλιά. Η συμπεριφορά, η κατανομή και ο ρυθμός αναπαραγωγής φαίνεται να διαμορφώνουν την ευαισθησία των πτηνών στον ρύπο, ενώ και οι πραγματικές συνθήκες σε κάθε ατύχημα αποτελούν έναν αστάθμητο παράγοντα για την ευπάθεια του κάθε είδους στο συγκεκριμένο συμβάν. Ο σχετικός βαθμός ευαισθησίας μπορεί να γενικευτεί για τα θαλάσσια πουλιά με βάση πληροφορίες από τη γενική βιβλιογραφία και τους δύο καταλόγους που έχουν αναπτυχθεί για την ποσοτικοποίηση των παραπάνω παραγόντων, τους "Oil Vulnerability Index of King and Sanger" και "Bird Oil Index of Whale and al" [29].

Η πλειονότητα των μολυσμένων πουλιών πεθαίνει από επιπλοκές χωρίς ανθρώπινη παρέμβαση. Οι άμεσες επιπτώσεις προέρχονται από την κατάποση του πετρελαίου

που μπορεί να έχει καλύψει τα φτερά και το ράμφος τους, γεγονός που προκαλεί αφενός μειωμένη θερμομονωτική ικανότητα και αφετέρου ερεθισμό του πεπτικού συστήματος, αλλάζοντας τη λειτουργία του ήπατος και προκαλώντας τελικά βλάβη στα νεφρά. Άλλες επιπτώσεις στην υγεία τους περιλαμβάνουν τη γαστρική ερεθιστικότητα, πνευμονία, εξουδετέρωση του ανοσοποιητικού συστήματος και ορμονική ανισορροπία. Τα πτηνά επηρεάζονται έμμεσα κυρίως μέσω της απώλειας περιοχών διαβίωσης, της υποβάθμισης του περιβάλλοντος και των μειωμένων πληθυσμών τροφής, λόγω της μεγάλης εξάρτησής τους από υγρές εκτάσεις και υδρόβια λεία [30]. Το πετρέλαιο μπορεί να επηρεάσει την ικανότητα ενός πτηνού να πετάξει, εμποδίζοντάς το να αναζητήσει τροφή ή να ξεφύγει από τα αρπακτικά. Ο συνδυασμός των παραπάνω συμπτωμάτων μπορεί γρήγορα να οδηγήσει σε αφυδάτωση και μεταβολικές διαταραχές, επιφέροντας τελικά το θάνατο. Ο αριθμός των πτηνών που χάθηκαν στο Exxon Valdez υπολογίστηκε ότι άγγιξε τα 300.000. Στην Ευρώπη, παρά τα πολλαπλά ατυχήματα με πετρελαιοφόρα και διαρροές πετρελαίου, οι πληθυσμοί των πτηνών εξακολουθούν να αυξάνονται [18]. Η αναπλήρωση πληθυσμών πτηνών εξαρτάται από την αναπαραγωγική ικανότητα των επιζώντων και την ικανότητα μετακίνησης από την περιοχή της διαρροής.



Εικόνα 2.3.2.2.1: Πάτια καλυμμένη με πετρέλαιο μετά από διαρροή στον Κόλπο του Σαν Φρανσίσκο, ΗΠΑ

Τα ποσοστά των συλλεχθέντων νεκρών και ζωντανών πτηνών μετά από ένα συμβάν καταγράφονται ανάλογα με το είδος, το φύλλο και την ηλικία, ώστε να υπολογισθεί ο ελάχιστος αριθμός πτηνών που επηρεάστηκαν από το συγκεκριμένο ατύχημα. Η ακρίβεια μάλιστα αυτών των εκτιμήσεων μπορεί να προσεγγιστεί βάσει μεθόδων επόπτευσης, όπως αυτές δίνονται στον Ford et al. (1987) για τα υδρόβια είδη και στον File et al. (1988) για τα είδη στεριάς. Ακόμη όμως και με αυτές τις προσεγγίσεις, ένα ποσοστό αβεβαιότητας εξακολουθεί να υφίσταται εξαιτίας των ανεπαρκών ή μη συγκρίσιμων στοιχείων για τα κουφάρια στην έκταση της υπό μελέτη περιοχής ή κατά τη διάρκεια του χρόνου. Μαθηματικά μοντέλα υπάρχουν επίσης διαθέσιμα και στην

περίπτωση των πτηνών για τη μέτρηση της θνησιμότητας, τα οποία χρησιμοποιούν παράγοντες όπως ρεύματα, ανέμους, κατανομές πουλιών (Ford et al., 1991), περιορίζονται όμως από τη φυσική μεταβλητότητα στις κατανομές πτηνών κατά εποχή.

Η διεξαγωγή πειραμάτων σε αποδημητικά πουλιά ή υπό εξαφάνιση πτηνά επιτρέπεται μόνο στους κατέχοντες ειδικής άδειας, ωστόσο τα περισυλλεγόμενα πτηνά μπορούν να τεθούν υπό εξέταση με σκοπό τον προσδιορισμό της αιτίας θανάτου και το ποσοστό έκθεσής τους στο πετρέλαιο. Η διαδικασία αυτή περιλαμβάνει τη συλλογή δειγμάτων φτερώματος και περιεχόμενα εντοσθίων για την αναγνώριση του πετρελαίου, την ανάλυση αίματος και ιστών για κατάλοιπα πετρελαίου και την ιστολογική ανάλυση για τον καθορισμό της αιτίας θανάτου (Leighton, 1995). Η μειωμένη αναπαραγωγή μπορεί να μετρηθεί είτε με εργαστηριακές μελέτες (π.χ. Stubblefield et al., 1993) είτε άμεσα με την καταγραφή μέτρων όπως ο αριθμός των φωλιών που χτίζονται, το μέγεθος των φωλιών με αυγά, η επιτυχία εκκόλαψης και ο αριθμός των επιτυχημένων νεοσσών. Άλλες μελέτες πεδίου συγκρίνουν ρυθμούς ανάμεσα σε εκτεθειμένες αποικίες και αποικίες αναφοράς, οι οποίες αποδίδουν καλύτερα όταν υπάρχει εκτεταμένη γνώση των κανονικών ρυθμών της συμπεριφοράς του υπό μελέτη πληθυσμού ή είδους (π.χ. Parsons, 1990, 1991). Συχνά επίσης χρησιμοποιούνται σημαδεμένα μολυσμένα πτηνά που απελευθερώνονται μετά από την αποκατάστασή τους ώστε να μελετηθεί ο ρυθμός αναπαραγωγής αλλά και ο ρυθμός επιβίωσής τους. Οι μελέτες των διατροφικών συνηθειών υποδεικνύουν μεγαλύτερα ποσά χρόνου για τη διατροφή ή μεγαλύτερες αποστάσεις λόγω απώλειας θηραμάτων και υποβάθμισης των περιοχών βοσκής (Parsons, 1990) Στις μελέτες αυτές συγκαταλέγονται χημικές και ιστοπαθολογικές αναλύσεις από εκτεθειμένα πουλιά, όπως τα επίπεδα ΠΑΥ σε ιστούς (Gorsline & Holmes, 1982) για την καταγραφή συνεχιζόμενων εκθέσεων, καθώς και για νέκρωση του ήπατος, των νεφρών και των εντέρων για την καταγραφή των αντιδράσεων στη φυσιολογία σε έκθεση η οποία θα μπορούσε να οδηγήσει σε μειωμένη επιβίωση (Fry & Lowenstine, 1985).

2.3.2.3. Ερπετά και Αμφίβια ζώα

Τα αμφίβια πιστεύεται ότι είναι πιο ανθεκτικά από τα θηλαστικά στην καρκινογόνο δράση των ΠΑΥ που εμπεριέχει το πετρέλαιο. Αυτό οφείλεται στην ανεπάρκεια μεταλλαξογόνων μεταβολιτών από τα ηπατικά μικροσώματα. Σε περιπτώσεις διαρροών πετρελαίου έχουν παρατηρηθεί θάνατοι ερπετών. Ο θάνατος διάφορων χελωνών (*Chelonia mydas* *Caretta caretta*, και *Lepidochelys kempi*) μετά από κατάποση πετρελαίου επιβεβαιώνει το γεγονός ότι μία τέτοιου είδους μόλυνση είναι επικίνδυνη και για τα ζώα που ζουν στην στεριά. Στα ερπετά και τα αμφίβια ζώα έχουν γίνει περιορισμένες έρευνες όσον αφορά στις επιπτώσεις του πετρελαίου.

2.3.3. Επιπτώσεις στα Υδρόβια Φυτά

Οι σημαντικότερες μελέτες για τις επιπτώσεις του πετρελαίου στα οικοσυστήματα του βυθού διεξήχθησαν από τον Zieman (1984), καταλήγοντας σε ποικίλα

συμπεράσματα. Αρχικά, παρατηρήθηκε ότι τα φυτά που βρίσκονται στην επιφάνεια του νερού ή στην ενδοπαλιρροιακή ζώνη είναι πιο ευαίσθητα στη μόλυνση και χάνουν γρήγορα τα φύλλα τους. Παρουσιάζουν ωστόσο την ικανότητα να βγάζουν καινούρια σε σχετικά σύντομο χρονικό διάστημα, ως και 12 μήνες σε μολυσμένο έδαφος [23]. Τα πιο ευαίσθητα υδρόβια φυτά παρατηρήθηκε να είναι οι επιφυτικοί και πρώιμοι οργανισμοί, οι οποίοι εκμεταλλεύονται τα φυτά για να τρέφονται και επηρεάζονται τόσο από τα υδατοδιαλυτά όσο και από τα μη υδατοδιαλυτά κλάσματα του πετρελαίου. Επιπλέον, η λήψη υδρογονανθράκων από τη στήλη νερού και τα ιζήματα μπορεί να μειώσουν την αντοχή των φυτών σε άλλες πιέσεις. Γενικά, τα υδρόβια φυτά του βυθού χαρακτηρίζονται από μικρότερη ευαισθησία από τα ενδοπαλιρροιακά φυτά, αφού δεν έρχονται σε άμεση επαφή με τις επιπλέουσες κηλίδες. Επιπλέον τα νούφαρα, που έχουν τις ρίζες κάτω από την επιφάνεια του νερού, είναι ιδιαίτερα ευπρόσβλητα από το πετρέλαιο εξαιτίας της υψηλής αναπαραγωγισιμότητάς τους και της συμβολής τους σαν φυτώρια, ζωοτροφές και καταφύγιο για πολλά εξαφανισμένα είδη.

2.3.4. Επιπτώσεις στα Οικοσυστήματα

▪ Τροπικοί Ύφαλοι

Η ευαισθησία των οικοσυστημάτων κοραλλιογενών υφάλων μπορεί να κατηγοριοποιηθεί σε υψηλής, μέσης και χαμηλής ευαισθησίας. Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν οι ενδοπαλιρροιακοί ύφαλοι και τα στάσιμα και ρηχά νερά, λόγω της άμεσης επαφής τους με το πετρέλαιο, καθώς επίσης και περιοχές όπου οι ύφαλοι είναι ήδη καταπονημένοι από μόλυνση, ιζηματογένεση, θερμικά προβλήματα κ.α. Από μέση ευαισθησία χαρακτηρίζονται ύφαλοι σε βάθος 1-5 m στο νερό αλλά και περιοχές όπου όταν το πετρέλαιο αναμιγνύεται με το νερό μπορεί να προκαλέσει μόλυνση που διαρκεί λίγες ημέρες. Χαμηλή ευαισθησία παρουσιάζουν ύφαλοι σε βάθος πάνω από 5m όπου η διάλυση μπορεί να μειώσει τα επίπεδα του πετρελαίου στο νερό και να αποφευχθεί η τοξικότητα, υποπαλιρροιακοί ύφαλοι που μπορεί να επανέλθουν μετά από βραχυπρόθεσμη έκθεση στο ρύπο, και τέλος περιοχές όπου ενώ το πετρέλαιο αναμιγνύεται με το νερό η μόλυνση διαρκεί το πολύ λίγες μέρες [31].

Γενικά δεν υπάρχουν πολλές μελέτες σχετικά με την έκθεση των υφάλων στο πετρέλαιο, ωστόσο έχουν γίνει προσπάθειες μελέτης του εύρους και της διάρκειας των επιπτώσεων σε κάποιες περιπτώσεις. Οι Loya και Rinkevich (1980) και Ray (1980) μελέτησαν 15 περιπτώσεις μόλυνσης κοραλλιογενών υφάλων, ενώ μελέτες που έγιναν για το ατύχημα της Texaco στον Παναμά (1986) έδειξαν εκτεταμένα συμπτώματα σε ρηχούς υφάλους για διάστημα 2,5 ως 5 χρόνια μετά το ατύχημα.

▪ Παράκτιες κοινότητες και Αιγιαλίτιδες ζώνες

Σε αυτήν την κατηγορία ανήκουν ενδοπαλιρροιακές ζώνες θαλάσσιες ή προερχόμενες από εκβολές ποταμών, παλιρροιακές ζώνες, παράκτιες περιοχές ποταμών και λιμνοθαλασσών από Αρκτικούς ως και Τροπικούς τόπους κατοικίας,

βραχώδεις ακτές, παραλίες με χαλίκι ή αμμώδεις, όχθες ποταμών με βλάστηση, υδρόβιοι τόποι αλλά και ανθρώπινες κατασκευές.

Σίγουρα η απελευθέρωση πετρελαίου σε τέτοιες περιοχές έχει καταστροφικές συνέπειες, ωστόσο όσες μελέτες και αν έχουν διεξαχθεί δεν έχει γίνει κάποια γενίκευση όσον αφορά στις περιβαλλοντικές αλλαγές, εξαιτίας της μεγάλης γκάμας περιβαλλοντικών παραγόντων που επιδρούν στον έλεγχο του πετρελαίου και τη συμπεριφορά των κοινοτήτων. Αρκετές μελέτες έχουν γίνει για τα έντονα και υποθανάσιμα αποτελέσματα, όπως για το περιστατικό Torrey Canyon που παρακολουθήθηκε για 20 χρόνια (Hawkins and Southward, 1992), ενώ έχουν συνταχθεί και αναφορές από τον Ganning και άλλους σχετικά με τα αποτελέσματα, την επανάκαμψη και την αποκατάσταση των παράκτιων οικοσυστημάτων μετά τη μόλυνσή τους από πετρέλαιο.

▪ **Βενθικά οικοσυστήματα**

Οι υποπαλιρροιακοί βραχώδεις ύφαλοι, οι αμμώδεις/ λασπώδεις πυθμένες και οι πυθμένες λιμνών και ποταμιών χωρίς βλάστηση κινδυνεύουν είτε από τη βύθιση του πετρελαίου, είτε από την εναπόθεση ιζημάτων, κυρίως άμμου και λάσπης. Το πετρέλαιο καταβυθίζεται είτε λόγω μεγαλύτερου βάρους από το νερό είτε λόγω ιζημάτων που έχει αρχικά κατακρατήσει (Michel and Galt, 1995; Michelet al., 1995). Διάφορα περιστατικά όπου έχει παρατηρηθεί μόλυνση των υποπαλιρροιακών ιζημάτων είναι αυτά του φορτηγού Florida στον κόλπο Buzzards (Sanders, 1978; Sanders et al., 1980), του Exxon Valdez στο Prince William Sound (O'Clair et al., 1993; Jewett and Dean, 1993), του Amoco Cadiz στην ακτή Brittany της Γαλλίας (Cabioch et al., 1972) και του Braer στα νησιά Shetland (Ecological Steering Group, 1993). Κατά το περιστατικό του Exxon Valdez υπήρξε ανάμιξη και εναπόθεση πετρελαίου και λεπτόκοκκων ιζημάτων σε ρηχές περιοχές πέρα από την ακτή, πιθανόν εξαιτίας της υψηλής πίεσης έκπλυσης του πετρελαίου από την ακτή κατά τους καλοκαιρινούς μήνες. Στα υπόλοιπα συμβάντα υπήρχαν έντονα κύματα σε ρηχά νερά, που ευνόησαν την ανάμιξη του πετρελαίου με τα λεπτόκοκκα ιζήματα στη στήλη νερού στην παράκτια ζώνη [31].

▪ **Χερσαία οικοσυστήματα**

Το πετρέλαιο συμπεριφέρεται στο έδαφος των ακτών με δύο τρόπους. Αρχικά διαπερνά το χώμα και επηρεάζει το ριζικό σύστημα των φυτών, τους μικροβιακούς πληθυσμούς και τη διαθεσιμότητα του οξυγόνου και σε δεύτερη φάση, όταν επικαθίσει στους βλαστούς των φυτών, επηρεάζει τη διάχυση του οξυγόνου προς το ριζικό σύστημα με αποτέλεσμα να εμποδίζεται η οξυγόνωση των ριζών και των μικροοργανισμών του εδάφους [23]. Οι περισσότερες μελέτες έχουν γίνει στην τούνδρα, εξαιτίας της εκτεταμένης ανάπτυξης των Αρκτικών και Υποαρκτικών, πλούσιων σε πετρέλαιο περιοχών (McCown and Simpson, 1973). Τα εδάφη αυτά επιδεικνύουν μεγάλη ευαισθησία σε φυσικές και χημικές επιρροές του πετρελαίου αλλά και στις μεταγενέστερες δραστηριότητες (Linkinw et al., 1984), ενώ τα αρκτικά και υποαρκτικά εδάφη μπορεί να καθυστερήσουν την αποσύνθεση του πετρελαίου για μεγάλο χρονικό διάστημα. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η Αλάσκα, στα

εδάφη της οποίας βρέθηκε πετρέλαιο που είχε ελαφρώς αποσυντεθεί μετά από 15 χρόνια από την επιμόλυσή της για πειραματικούς σκοπούς (Collins et al., 1993). Η συμπεριφορά αυτή μπορεί να εξηγηθεί εάν ληφθεί υπόψη η μικρή διάρκεια της εποχής ανάπτυξης και η σύσταση του εδάφους, όπου τα περιορισμένα θρεπτικά συστατικά και το όξινο, οργανικό υπέδαφος περιορίζουν την παραγωγικότητα των φυτών και την ανακύκλωση των θρεπτικών συστατικών. Επιπλέον, οι περιοχές αυτές είναι προσβάσιμες κυρίως τους καλοκαιρινούς μήνες, όταν η φυσική καταστροφή εξαιτίας της αποσύνθεσης του πετρελαίου έχει γίνει εκτεταμένη και αναπόφευκτη [32].

Γενικά, οι επιπτώσεις του πετρελαίου στα χερσαία οικοσυστήματα είναι συνάρτηση των παρακάτω παραγόντων:

- ❖ Δυνατότητα αλλαγής θερμοκρασίας. Σε τροπικά περιβάλλοντα η μειωμένη ανακλαστικότητα (albedo) και η εξαφάνιση της σκίασης από τα φυτά είναι πιθανό να οδηγήσουν σε θέρμανση της επιφάνειας του εδάφους, αφυδάτωση και μειωμένη ικανότητα επιβίωσης (Kinako, 1984). Σε Αρκτικά περιβάλλοντα παρατηρείται επίσης θέρμανση του εδάφους και μεταβολή της θερμικής διάχυσης εξαιτίας του πετρελαίου, καθώς το οργανικό στρώμα γίνεται λιγότερο μονωτικό στα σημεία μειωμένης ή ανύπαρκτης βλάστησης (Mackay et al., 1975). Επιπρόσθετα, οι αυξημένες θερμοκρασίες στα αρκτικά εδάφη μπορεί να επιφέρουν τήξη του μόνιμου στρώματος πάγου του υπέδαφους (permafrost), που μπορεί να έχει σαν αποτέλεσμα τη μόνιμη συμπαγοποίηση του εδάφους και την καθίζηση της επιφάνειας (Collins et al., 1993).
- ❖ Βάθος διείσδυσης. Η διείσδυση εξαρτάται άμεσα από τη διαπερατότητα του εδάφους και όσο βαθύτερη είναι τόσο μειώνεται ο ρυθμός αποσύνθεσης του πετρελαίου και αυξάνεται η διάρκεια της οξείας και χρόνιας τοξικότητας. Το πετρέλαιο μπορεί να εισχωρήσει βαθιά κυρίως σε εδάφη τούνδρας και τύρφης και εδάφη με χαλίκια.
- ❖ Δυνατότητα αναερόβιων συνθηκών. Σε τέτοιες συνθήκες οι ρυθμοί μικροβιακής αποσύνθεσης είναι ιδιαίτερα χαμηλοί, οπότε το πετρέλαιο παρουσιάζει μεγαλύτερη αντοχή και επομένως μικρότερο ρυθμό αποικοδόμησης. Οι αναερόβιες συνθήκες μπορούν να δημιουργηθούν σε μολυσμένα εδάφη με αυξημένη ζήτηση σε οξυγόνο.
- ❖ Ικανότητα συγκράτησης νερού. Τα μολυσμένα εδάφη έχει βρεθεί ότι κατακρατάνε μικρότερες ποσότητες νερού από τα υπόλοιπα, γεγονός που τα καθιστά υδροφοβικά (Schwendinger, 1968), ενώ συχνά αντιστέκονται στην ύγρανση. Με αυτόν τον τρόπο, τα φυτά προσλαμβάνουν μικρότερη τελικά ποσότητα νερού από την πραγματικά αναγκαία για την επιβίωσή τους.

2.3.5. Επιπτώσεις στον Άνθρωπο

Οι επιπτώσεις ενός πετρελαϊκού ρυπαντικού περιστατικού μπορούν να επηρεάσουν με πολλούς και ποικίλους τρόπους τον ανθρώπινο πληθυσμό, με σημαντικότερη φυσικά την υγεία. Για παράδειγμα, οι πυρκαγιές σε διαρρεύσαν πετρέλαιο κατά τον Πόλεμο του Κόλπου το 1991 προκάλεσαν ατμοσφαιρική ρύπανση και αναπνευστική δυσχέρεια στους τοπικούς πληθυσμούς. Επιπλέον ενέχει ο κίνδυνος μόλυνσης των αποθεμάτων πόσιμου ύδατος της περιοχής, με χαρακτηριστικό παράδειγμα το 2013 όταν δύο διαφορετικές πετρελαιοκηλίδες μόλυναν αποθέματα νερού για 300.000 κατοίκους στο Μίρι της Μαλαισίας και για 80.000 άτομα στο Coca του Ισημερινού [33]. Όπως έχει αναφερθεί, τα μολυσμένα ψάρια μπορούν συνήθως να μεταβολίζουν τους υδρογονάνθρακες του πετρελαίου, όμως εάν οι συγκεντρώσεις τους στους ιστούς είναι πολύ υψηλές, τότε η κατάποσή τους μπορεί να έχει σημαντικές επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία. Η αλλοίωση της γεύσης και της οσμής είναι ενδεικτικές ως προς την ακαταλληλότητα βρώσης του ψαριού, καθώς δεν υπάρχουν προδιαγραφές που να ορίζουν ένα ανώτατο επιτρεπτό όριο συγκέντρωσης μολυσματικού πετρελαίου ή πετρελαϊκών υδρογονανθράκων στα θαλασσινά. Τα στρείδια, λόγω χάρη, αποκτούν δυσάρεστη γεύση όταν οι συγκεντρώσεις υδρογονανθράκων φτάνουν τα 10 ppb, ενώ για τα ψάρια και τα καρκινοειδή οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις κυμαίνονται από 4-300 ppm. Η κατανάλωση θαλασσινών εκτιμάται ότι συνεισφέρει 2-3% της συνολικής κατανάλωσης ΠΑΥ από τρόφιμα και ακόμη κι αν οι συγκεντρώσεις αυτές των ΠΑΥ δεν αποτελούν άμεσο κίνδυνο για τον άνθρωπο, δεν αποκλείονται οι μακροχρόνιες επιπτώσεις. Βιοσυσσώρευση υδρογονανθράκων μέσω τροφικών αλυσίδων δεν έχει ωστόσο παρατηρηθεί σε υδρόβια οικοσυστήματα [3], [23].

Η μόλυνση των θαλάσσιων ακτογραμμών υποβαθμίζει το τοπικό οικοσύστημα με οικονομικές επιπτώσεις για τον τουρισμό και την βιομηχανία εξόρυξης θαλάσσιων πόρων. Για παράδειγμα, η διαρροή πετρελαίου στο Deerpwater Horizon επηρέασε τον τουρισμό και την αλιεία κατά μήκος της ακτής του Κόλπου, ενώ στην περίπτωση του "Prestige" πέρα από την αλιεία επηρεάστηκε αρνητικά και μία περιοχή οικολογικής σημασίας, φέρνοντας στο προσκήνιο και τις κοινωνικο-οικονομικές εκφάνσεις των συνεπειών μίας πετρελαιοκηλίδας.

3. ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ

3.1. Γενικά

Τα καταστροφικά για το οικοσύστημα περιστατικά διαρροών υδρογονανθράκων είχαν ως αποτέλεσμα την λήψη πρωτοβουλιών για τη θέσπιση ενός ενιαίου και διεθνούς νομικού πλαισίου που να διέπει την προστασία των θαλασσών. Μία από τις σημαντικότερες πρωτοβουλίες είναι η Διεθνής Σύμβαση για την Πρόληψη της Ρύπανσης από Πλοία, γνωστή και ως MARPOL⁵ 73/78. Πρωταρχικό στόχο αποτελεί η προστασία των θαλάσσιων οικοσυστημάτων μέσω της εξάλειψης της ρύπανσης

⁵ International Convention for the Prevention of Pollution from Ships

από πλοία, και η ελαχιστοποίηση των περιστατικών διαρροής υδρογονανθράκων και άλλων επικίνδυνων ουσιών στο θαλάσσιο περιβάλλον.

Η Ε.Ε., 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 και της βιοποικιλότητας, 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 θιγόμενων από την ρύπανση [28].

3.2. Διεθνής Νομοθεσία

✓ OILPOL⁶ 1954

Η πρώτη διεθνής σύμβαση για την πετρελαϊκή ρύπανση υιοθετήθηκε το 1926 από το Διεθνές Ναυτιλιακό Συνέδριο στην Ουάσιγκτον, χωρίς ωστόσο το έγγραφο αυτό να επικυρωθεί. Αργότερα, το 1954, υπεγράφη στο Λονδίνο η Διεθνής Σύμβαση για την Πρόληψη της Ρύπανσης από Πετρέλαιο, που αποτελεί την πρώτη επίσημη διεθνή σύμβαση για τη ρύπανση της θάλασσας από τα πετρελαιοφόρα. Συγκεκριμένα, η OILPOL απαγόρευσε την απόρριψη πετρελαίου ή οποιουδήποτε μίγματος ελαίου που περιέχει περισσότερα από 100 μέρη ελαίου ανά εκατομμύριο, εντός των απαγορευμένων ζωνών. Η Σύμβαση τέθηκε σε ισχύ στις 26 Ιουλίου 1958, ενώ με το πέρασμα των χρόνων επιβλήθηκαν επιπλέον τροπολογίες με αυστηρότερες προδιαγραφές, φτάνοντας τελικά το 1973 στην υπογραφή της MARPOL 73/78 [34].

✓ MARPOL 1973-1978

Η MARPOL 73/78 υπεγράφη το 1973, τροποποιήθηκε το 1978, σχετικά με περιστατικά ρύπανσης με επιβλαβείς ουσίες, και τέθηκε τελικά σε ισχύ το 1983, και έκτοτε επικαιροποιείται. Η σύμβαση περιλαμβάνει διατάξεις που στοχεύουν στην πρόληψη και την ελαχιστοποίηση της ρύπανσης από τα πλοία είτε λόγω ατυχημάτων είτε λόγω λειτουργικών διαρροών, με την καθιέρωση νέων υποχρεωτικών μεθόδων σχεδίασης και κατασκευής νέων δεξαμενόπλοιων (double hull). Σύμφωνα με την MARPOL, κάθε πλοίο πρέπει να πιστοποιείται από το Κράτος του οποίου φέρει τη σημαία σχετικά με την ικανοποίηση των όρων της Σύμβασης, ενώ υπόκειται και

⁶ International Convention for the Prevention of Pollution from Oil

στους ελέγχους Κρατών που δεν την έχουν υπογράψει. Μέχρι σήμερα, η MARPOL έχει 152 Κράτη Μέλη, που αντιπροσωπεύουν το 99,2% του παγκόσμιου τονάζ [35].

Η MARPOL 73/78 σήμερα περιλαμβάνει έξι τεχνικά παραρτήματα. Έχει κυρωθεί από την χώρα μας με τον Ν.1269/1982 (Παραρτήματα I–V) και Ν.3104/2003 (Παράρτημα VI) [35].

- Παράρτημα I (ANNEX I). Κανονισμοί για την πρόληψη της ρύπανσης από πετρέλαιο (τέθηκε σε ισχύ στις 2 Οκτωβρίου 1983). Καλύπτει την πρόληψη της ρύπανσης από το πετρέλαιο από τα επιχειρησιακά μέτρα, καθώς και από τυχαίες απορρίψεις. Καθιστά υποχρεωτική για τα νέα πετρελαιοφόρα την κατασκευή διπλού κύτους και έθεσε το ζήτημα του διπλού κύτους και για τα υφιστάμενα βυτιοφόρα, το οποίο αναθεωρήθηκε στη συνέχεια το 2001 και το 2003.
- Παράρτημα II (ANNEX II). Κανονισμοί για τον έλεγχο της ρύπανσης από την απόρριψη επιβλαβών υγρών ουσιών (τέθηκε σε ισχύ στις 2 Οκτωβρίου 1983). Επισυνάπτονται αναλυτικά τα κριτήρια απαλλαγής και τα μέτρα για τον έλεγχο της ρύπανσης από περίπου 250 επιβλαβείς υγρές ουσίες που μεταφέρονται σε μεγάλο όγκο. Η απόρριψη των καταλοίπων τους επιτρέπεται μόνο σε εγκαταστάσεις υποδοχής μέχρι ορισμένο ποσό συγκέντρωσης και ορισμένες συνθήκες που πρέπει να τηρούνται. Σε κάθε περίπτωση, καμία απόρριψη των υπολειμμάτων που περιέχουν επιβλαβείς ουσίες δεν επιτρέπεται εντός 12 μιλίων από την πλησιέστερη ακτή.
- Παράρτημα III (ANNEX III). Πρόληψη της ρύπανσης από επικίνδυνες ουσίες που μεταφέρονται δια θαλάσσης σε συσκευασμένη μορφή (τέθηκε σε ισχύ από 1η Ιουλίου 1992). Περιέχει γενικές απαιτήσεις για την έκδοση των λεπτομερών κανόνων σχετικά με τη συσκευασία, τη σήμανση, την επισήμανση, την τεκμηρίωση, την αποθήκευση. Περιέχει επίσης ποσοτικούς περιορισμούς, εξαιρέσεις και κοινοποιήσεις. Για τους σκοπούς του παρόντος παραρτήματος, «βλαβερές ουσίες» είναι αυτές οι ουσίες που χαρακτηρίζονται ως θαλάσσια ρύπανση στον Διεθνή Ναυτιλιακό Κώδικα Επικίνδυνων Εμπορευμάτων (IMDG Code) ή που πληρούν τα κριτήρια του προσαρτήματος III.
“Μία επικίνδυνη και βλαβερή ουσία ορίζεται ως οποιαδήποτε ουσία εκτός του πετρελαίου η οποία εάν εισαχθεί στο θαλάσσιο περιβάλλον είναι πιθανό να δημιουργήσει κινδύνους για την ανθρώπινη υγεία, να βλάψει βιολογικούς πόρους και τη θαλάσσια ζωή, να καταστρέψει υποδομές αναψυχής ή να παρεμποδίσει άλλες νόμιμες χρήσεις της θάλασσας” [36].
- Παράρτημα IV (ANNEX IV). Πρόληψη της ρύπανσης από τα λύματα των πλοίων (τέθηκε σε ισχύ 27 Σεπτεμβρίου 2003). Περιέχει τις απαιτήσεις για τον έλεγχο της ρύπανσης της θάλασσας από τα λύματα. Τον Ιούλιο του 2011 ο IMO⁷ ενέκρινε τις πιο πρόσφατες τροποποιήσεις της MARPOL-Παράρτημα IV, και τέθηκε σε ισχύ την 1η Ιανουαρίου 2013. Οι τροποποιήσεις εισάγουν τη

⁷ International Maritime Organization

Βαλτική Θάλασσα ως ειδική ζώνη σύμφωνα με το Παράρτημα IV και θέτουν νέες απαιτήσεις για την απόρριψη λυμάτων από επιβατηγά πλοία όσο είναι σε ιδιαίτερη περιοχή.

- Παράρτημα V (ANNEX V). Πρόληψη της ρύπανσης από απορρίμματα των πλοίων (τέθηκε σε ισχύ 31 Δεκεμβρίου 1988). Ασχολείται με διάφορα είδη απορριμμάτων και καθορίζει τις αποστάσεις από την ξηρά και τον τρόπο με τον οποίο μπορούν να διατεθούν. Το πιο σημαντικό χαρακτηριστικό του παραρτήματος είναι η πλήρης απαγόρευση απόρριψης όλων των μορφών των πλαστικών υλών. Τον Ιούλιο του 2011, ο IMO ενέκρινε εκτεταμένες τροποποιήσεις στο παράρτημα V, που τέθηκαν σε ισχύ την 1η Ιανουαρίου 2013. Το αναθεωρημένο παράρτημα V απαγορεύει την απόρριψη του συνόλου των απορριμμάτων στη θάλασσα, εκτός εάν δεν υπάρχει κάποια άλλη εναλλακτική λύση και κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες.
- Παράρτημα VI (ANNEX VI). Πρόληψη ρύπανσης του αέρα από τα πλοία (τέθηκε σε ισχύ 19 Μάη 2005). Θέτει όρια στις συγκεντρώσεις του οξειδίου του θείου και των οξειδίων του αζώτου από τα καυσαέρια των πλοίων και απαγορεύει τις σκόπιμες εκπομπές ουσιών που καταστρέφουν το όζον.

Οι διατάξεις και τα παραρτήματα της MARPOL έχουν ενσωματωθεί στην **Αμερικανική Νομοθεσία** μέσα από το Νόμο για την Πρόληψη της Ρύπανσης από Πλοία (Act to Prevent Pollution from Ships). Ο νόμος αυτός έχει ψηφιστεί από το 2000 στις Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής και 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.

Άλλες γνωστές συμβάσεις είναι οι εξής:

- ✓ **Δ.Σ.1976 της Βαρκελώνης για την προστασία της Μεσογείου (CONVENTION OF BARCELONA)**. Έχει κυρωθεί από τη χώρα μας με τον Ν.855/1978.

Η Σύμβαση της Βαρκελώνης εγκρίθηκε το 1976, τέθηκε σε ισχύ το 1978, και αναθεωρήθηκε στη Βαρκελώνη το 1995. Οι δραστηριότητες στο πλαίσιο της σύμβασης συντονίζονται από τη Μονάδα Συντονισμού MAP⁸. Στόχος της είναι η προστασία του θαλάσσιου περιβάλλοντος της Μεσογείου από τις απορρίψεις ρυπογόνων ουσιών και η κάλυψη του νομικού κενού για την προστασία της σε σχέση με τη γεωγραφική ιδιαιτερότητά της, αναγνωρίζοντας την ως μία κλειστού χαρακτήρα κοιλότητα που δεν έχει πλήρη δυνατότητα ανανέωσης των υδάτων της [37].

- ✓ **Δ.Σ.1972 του Λονδίνου για την "πρόληψη της ρύπανσης της θάλασσας από την απόρριψη καταλοίπων και άλλων υλών από πλοία και**

⁸ Mediterranean Action Plan

αεροσκάφη" (LONDON DUMPING CONVENTION). Έχει κυρωθεί από τη χώρα μας με τον Ν.1147/1981.

Εκδόθηκε το Νοέμβριο του 1972 από την Διακυβερνητική Διάσκεψη και τέθηκε σε ισχύ στις 30 Αυγούστου 1975. Αποτελεί μία από τις πρώτες διεθνείς συμβάσεις για την προστασία του θαλάσσιου περιβάλλοντος από τις ανθρώπινες δραστηριότητες. Από το 1977 είναι υπό την αιγίδα του ΙΜΟ. Η σύμβαση του Λονδίνου συμβάλλει στο διεθνή έλεγχο και την πρόληψη της θαλάσσιας ρύπανσης μέσω της απαγόρευσης της απόρριψης ορισμένων επικίνδυνων υλικών («dumping»). Επιπλέον, απαιτείται ειδική άδεια πριν από την απόρριψη μίας σειράς άλλων εγγεγραμμένων υλικών και μία γενική άδεια για άλλα απόβλητα. Τροπολογία που εγκρίθηκε το 1993 (η οποία τέθηκε σε ισχύ το 1994) απαγόρευσε το «dumping» στη θάλασσα χαμηλού επιπέδου ραδιενεργών αποβλήτων, ενώ σε τροποποιήσεις που έγιναν σταδιακά απαγορεύτηκε η απόρριψη βιομηχανικών αποβλήτων από τις 31 Δεκεμβρίου 1995 και επιπλέον η αποτέφρωση στη θάλασσα των παραπάνω.

Το 1996 εξεδόθη ένα πρωτόκολλο στη Σύμβαση του Λονδίνου 1972 (γνωστό και ως Πρωτόκολλο του Λονδίνου), το οποίο τέθηκε σε ισχύ το 2006. Το πρωτόκολλο, το οποίο προορίζεται να αντικαταστήσει τελικά τη σύμβαση του 1972, αναφέρει ποια υλικά δεν μπορούν να αποτελούν αντικείμενο «dumping», απαγορεύει κάθε απόρριψη εκτός ίσως από αποδεκτά απόβλητα της λεγόμενης «αντίστροφης λίστας», που περιέχεται στο παράρτημα του πρωτοκόλλου. Αξίζει να αναφερθεί ότι στο άρθρο 5, σε αντίθεση με τη Συνθήκη του Λονδίνου του 1972, απαγορεύεται ρητά η καύση αποβλήτων σε θαλάσσιες περιοχές. Τονίζει, ακόμα, την "αρχή της προφύλαξης", και αναφέρει επίσης ότι «ο ρυπαίνων θα πρέπει, κατ' αρχήν, να επωμίζεται το κόστος της ρύπανσης». Το πρωτόκολλο θέτει μία διετή περίοδο μετάβασης προς το πλήρες καθεστώς εφαρμογής των διατάξεων του για τα νέα κράτη και υπεύθυνος για την εφαρμογή τους είναι ο ΙΜΟ [39].

Πρόσφατα, ελήφθησαν μέτρα για την άμβλυση των επιπτώσεων της αύξησης της συγκέντρωσης του CO₂ στην ατμόσφαιρα και, κατά συνέπεια, στο θαλάσσιο περιβάλλον, και για τον έλεγχο και τη ρύθμιση νέων τεχνολογιών, οι οποίες μέσα στα πλαίσια προστασίας του κλίματος μπορεί να προκαλέσουν βλάβη στο θαλάσσιο περιβάλλον.

- ✓ **Δ.Σ. OPRC '90 "INTERNATIONAL CONVENTION ON OIL POLLUTION PREPAREDNESS, RESPONSE AND CO-OPERATION 1990".** Έχει κυρωθεί από τη χώρα μας με το Ν.2252/1994.

Είναι το Πρωτόκολλο για την ετοιμότητα, συνεργασία και αντιμετώπιση περιστατικών ρύπανσης της θάλασσας από επικίνδυνες και επιβλαβείς ουσίες, ρυθμίζει δηλαδή θέματα ετοιμότητας, συνεργασίας και αντιμετώπισης της ρύπανσης από πετρέλαιο. Συγκαλέστηκε τον Ιούλιο του 1989 από τον ΙΜΟ, με στόχο την ανάπτυξη περαιτέρω μέτρων για την πρόληψη της ρύπανσης από πλοία ποντοπόρα και μη, και εγκρίθηκε από τη Συνέλευση του ΙΜΟ το Νοέμβριο του ίδιου έτους. Το βασικότερο μέλημα των κρατών μελών που έλαβαν μέρος σε αυτό το σχέδιο ήταν η θέσπιση μέτρων για την αντιμετώπιση περιστατικών ή απειλών ρύπανσης, σε εθνικό επίπεδο ή σε συνεργασία με άλλες χώρες. Βάσει της ανωτέρου σύμβασης τα πλοία υποχρεούνται

να έχουν ένα σχέδιο έκτακτης ανάγκης για τις περιπτώσεις πετρελαϊκής ρύπανσης, να αναφέρουν οποιοδήποτε περιστατικό ρύπανσης (ανεξάρτητα από το μέγεθός του) στις παράκτιες αρχές ενημερώνοντας τις για τις λεπτομέρειες του εκάστοτε σχεδίου αντιμετώπισης, να διαθέτουν εξοπλισμό για την συγκράτηση πετρελαιοκηλίδων, και να διεξάγουν συχνά ασκήσεις εκτάκτου ανάγκης καταπολέμησης ρύπανσης. Επιπρόσθετα, οι πλοιοκτήτριες εταιρίες είναι υποχρεωμένες να αναπτύξουν ένα σχέδιο από κοινού με τις διεθνείς αρχές για τον συντονισμό της αντιμετώπισης ενός περιστατικού πετρελαϊκής ρύπανσης, ενώ τα κράτη-μέλη είναι δεσμευμένα να παρέχουν βοήθεια προς τρίτους σε περιστατικά ρύπανσης εκτάκτου ανάγκης [40].

- ✓ **Πρωτόκολλο OPRC-HNS** (Protocol on Preparedness, Response and Co-operation to pollution Incidents by Hazardous and Noxious Substances)

Αποτελεί ένα πρωτόκολλο της OPRC σχετικά με την ετοιμότητα, συνεργασία και αντιμετώπιση περιστατικών ρύπανσης της θάλασσας από επικίνδυνες και επιβλαβείς ουσίες. Εγκρίθηκε το Μάρτιο του 2000 από τον IMO και εξασφαλίζει ότι τα πλοία που μεταφέρουν επικίνδυνες και επιβλαβείς ουσίες καλύπτονται από την ετοιμότητα και τα καθεστώτα απόκρισης παρόμοια με αυτά που ήδη υπάρχουν για τα περιστατικά του πετρελαίου. Τα πλοία υποχρεούνται να έχουν αναρτημένο ένα σχέδιο αντιμετώπισης ρύπανσης έκτακτης ανάγκης ειδικών περιστατικών που αφορούν επικίνδυνες και επιβλαβείς ουσίες. Στόχος είναι η δημιουργία αφενός εθνικών συστημάτων για την ετοιμότητα και την αντίδραση και αφετέρου ενός παγκόσμιου πλαισίου για διεθνή συνεργασία στην καταπολέμηση των σοβαρών περιστατικών ρύπανσης ή απειλών κατά της ευημερίας του θαλάσσιου συστήματος [41].

- ✓ **Δ.Σ. “CLC 1969”**, η οποία ρυθμίζει θέματα περιορισμού της αστικής ευθύνης του πλοιοκτήτη. Έχει κυρωθεί από τη χώρα μας με τον Ν.314/1976.
- ✓ **Δ.Σ. “FUND 1971”**, που ρυθμίζει θέματα αποζημίωσης θυμάτων ρύπανσης. Έχει κυρωθεί από τη χώρα μας με τον Ν.1638/1986 και το Π.Δ.270/1995 (πρωτόκολλα 1976-1992).
- ✓ **Δ.Σ. BUNKERS** για την αστική ευθύνη για ζημιά ρύπανσης από πετρέλαιο κίνησης, 2001. Έχει κυρωθεί από τη χώρα μας με τον Ν.3394/2005.
- ✓ **Δ.Σ AFS** για τον έλεγχο επιβλαβών συστημάτων υφαλοχρωματισμού των πλοίων, 2001. Έχει κυρωθεί από τη χώρα μας με τον Ν.3394/2005.
- ✓ **Πρωτόκολλο του 2003 της Διεθνούς Σύμβασης του 1992 για την Ίδρυση Διεθνούς Κεφαλαίου αποζημίωσης ζημιών ρύπανσης από πετρέλαιο.**
- ✓ **Κύρωση του Πρωτοκόλλου περί συνεργασίας για την πρόληψη της ρύπανσης από πλοία και σε περιπτώσεις επείγουσας ανάγκης στην καταπολέμηση της ρύπανσης.**

3.3. Ευρωπαϊκή Νομοθεσία

✓ Οδηγία 2002/84/ΕΚ9

Τον Νοέμβριο του 2002 η Ε.Ε. εξέδωσε την Οδηγία 2002/84/ΕΚ για την τροποποίηση των Οδηγιών για την ασφάλεια στη ναυτιλία και την πρόληψη της ρύπανσης από τα πλοία. Η Οδηγία αποβλέπει στη βελτίωση της εφαρμογής της κοινοτικής νομοθεσίας που διέπει την ασφάλεια στη ναυτιλία, την προστασία του θαλάσσιου περιβάλλοντος και τους όρους διαβίωσης και εργασίας στα πλοία. Για το λόγο αυτό 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.). Η Κοινοτική Νομοθεσία επικαιροποιήθηκε έτσι βάσει των εξελίξεων στο πλαίσιο των διεθνών νομοθετημάτων που ισχύουν στους τομείς ασφαλείας στη ναυτιλία, πρόληψης της ρύπανσης από τα πλοία και στους όρους διαβίωσης και εργασίας στα πλοία.

Η C.O.S.S. ξεκίνησε τη δραστηριότητά της 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.

✓ Οδηγία Πλαίσιο 2008/56/ΕΚ

Η Ε.Ε. έθεσε σε ισχύ την Οδηγία Πλαίσιο για τη Θαλάσσια Στρατηγική 2008/56/ΕΚ τον Ιούλιο του 2008, η οποία αποτελεί και την πρώτη ενιαία στρατηγική για την προστασία του θαλάσσιου περιβάλλοντος. Η Οδηγία θεσπίζει ένα νομικό πλαίσιο για την προστασία των ευρωπαϊκών θαλασσών με απώτερο στόχο την επίτευξη ή/και τη διατήρηση καλής περιβαλλοντικής κατάστασης στις ευρωπαϊκές θάλασσες μέχρι το έτος 2020. Στα πλαίσια αυτά, τα Κράτη Μέλη της Ε.Ε. υποχρεούνται να χαράξουν θαλάσσια στρατηγική για τα ύδατά τους, εφαρμόζοντας προγράμματα μέτρων και παρακολούθησης για την προστασία και τη διατήρηση του θαλάσσιου περιβάλλοντος, την πρόληψη της υποβάθμισης των υδάτων και την αποκατάσταση των οικοσυστημάτων σε επιβαρυνμένες περιοχές.

Για να διασφαλίζεται η συνοχή μεταξύ των Κρατών Μελών και η μακροπρόθεσμη καλή περιβαλλοντική κατάσταση των θαλάσσιων υδάτων έχουν θεσπιστεί ένα σύνολο κριτηρίων και μεθοδολογικών προτύπων. Αυτά εμπεριέχονται στην Απόφαση της Επιτροπής 2010/477/ΕΕ, που συντάχθηκε το Σεπτέμβριο του 2010, και αξιολογούν τον βαθμό στον οποίο εκπληρώνονται οι υποχρεώσεις των Κρατών Μελών της Ε.Ε., όπως αυτές απορρέουν από την Οδηγία. Οι 11 παράμετροι ποιοτικής περιγραφής είναι [24]:

- 1) **Βιοποικιλότητα.** Η ποιότητα και η συχνότητα των οικολογικών ενδιαιτημάτων καθώς και η κατανομή και αφθονία των ειδών ευθυγραμμίζονται με τις επικρατούσες φυσιογραφικές, γεωγραφικές και κλιματικές συνθήκες.

- 2) **Ξενικά είδη.** Αυτά που εισάγονται από ανθρώπινες δραστηριότητες βρίσκονται σε επίπεδα που δεν μεταβάλλουν δυσμενώς το οικοσύστημα.
- 3) **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.
- 4) **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.
- 5) **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.
- 6) **Ακεραιότητα θαλάσσιου βυθού.** Το επίπεδό του εξασφαλίζει ότι η δομή και η λειτουργία των οικοσυστημάτων προστατεύονται και ότι δεν παρατηρούνται δυσμενείς επιπτώσεις ιδίως στα βενθικά οικοσυστήματα.
- 7) **Υδρογραφικές συνθήκες.** Η μόνιμη αλλοίωση των υδρογραφικών συνθηκών δεν επηρεάζει τα θαλάσσια οικοσυστήματα.
- 8) **Ρυπογόνες ουσίες.** Οι συγκεντρώσεις ρύπων στο θαλάσσιο περιβάλλον είναι σε επίπεδα που δεν προκαλούνται αρνητικές επιδράσεις.
- 9) **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.
- 10) **Απορρίμματα στις θάλασσες.** Οι ιδιότητες και οι ποσότητες των θαλάσσιων απορριμάτων δεν προκαλούν βλάβες στο θαλάσσιο και παραθαλάσσιο περιβάλλον.
- 11) **Ενέργεια.** Η εισαγωγή ενέργειας, καθώς και υποθαλάσσιου θορύβου, ανέρχεται σε επίπεδα που δεν επηρεάζουν δυσμενώς το θαλάσσιο περιβάλλον.

3.4. Ελληνική Νομοθεσία & Κοινοτικές Οδηγίες

- ✓ Ν. 1650/1986 Για την προστασία του περιβάλλοντος,

- ✓ **Π.Δ.55/1998 Προστασία του θαλάσσιου Περιβάλλοντος** (κωδικοποίηση του Ν. 743/1977)

Σε αυτό αναγράφονται οι υποχρεώσεις πλοίων και δεξαμενόπλοιων, οι υποχρεώσεις εγκαταστάσεων, υπευθύνων ρύπανσης και Οργανισμών Λιμένων και Λιμενικών Ταμείων, οι μεταγγίσεις πετρελαίου, οι ευκολίες υποδοχής καθώς επίσης και οι κυρώσεις. Στις τελευταίες υπάγονται ποινικές κυρώσεις, δηλαδή φυλάκιση από 10 ημέρες μέχρι 5 χρόνια, διοικητικές κυρώσεις, δηλαδή πρόστιμα επιβαλλόμενα από τις Λιμενικές Αρχές μέχρι και τους Υπουργούς ΥΠΤΠ και ΥΠΕΚΑ, αλλά και πειθαρχικές κυρώσεις, δηλαδή προσωρινή ή οριστική στέρηση του ναυτικού [42].

- ✓ **Π.Δ.11/2002 Εθνικό Σχέδιο Έκτακτης Ανάγκης για την 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 εκτάκτου ανάγκης πρέπει να διατηρούν και οι εγκαταστάσεις διακίνησης πετρελαίου, τα λιμάνια και οι υπεράκτιες εγκαταστάσεις εξόρυξης αργού πετρελαίου.

Για την αντιμετώπιση περιστατικών ρύπανσης της θάλασσας από πετρέλαιο υιοθετείται κλιμακωτή ενεργοποίηση των σχετικών μηχανισμών σε τρία επίπεδα, όπως φαίνεται στον παρακάτω πίνακα [43].

Πίνακας 3.4.1: Κλίμακες κινητοποίησης μηχανισμών έκτακτης ανάγκης

Βαθμίδα Κινητοποίησης	Εφαρμοζόμενο Σχέδιο	Ποσότητα Διαρρέυσαντος Πετρελαίου
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

Σε περίπτωση ανάγκης για κινητοποίηση του μηχανισμού αντιμετώπισης ενός περιστατικού ρύπανσης που υπερβαίνει τα δεδομένα όρια αρμοδιότητας μίας Λιμενικής Αρχής, μπορεί να ενεργοποιούνται περισσότερα από ένα Τοπικά Σχέδια και να δρα ως Περιφερειακός Συντονιστής ο ιεραρχικά ανώτερος, μεταξύ των εμπλεκόμενων επιμέρους Τοπικών Συντονιστών, σύμφωνα με τις οδηγίες του Εθνικού Συντονιστή.

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

Πίνακας 3.4.2: 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 Π.Δ. προβλέπει την αποζημίωση των πληγέντων από την ρύπανση από πετρελαιοφόρα πλοία μέσω των πλοιοκτητών, των ασφαλιστικών εταιριών και του ταμείου ΙΟΡΠ, σύμφωνα με την ισχύουσα διεθνή νομοθεσία. Επίσης προσδιορίζονται οι υπαίτιοι της ρύπανσης για την απόδοση ευθυνών [43].

- ✓ Κ.Υ.Α. 3418/07/2002 Μέτρα και όροι για τις λιμενικές εγκαταστάσεις παραλαβής αποβλήτων που παράγονται στα πλοία και καταλοίπων φορτίου (οδηγία 2000/59/ΕΚ).
- ✓ Υ.Α. 2411.1/07/2003 Οδηγίες/ διαδικασίες για την αντιμετώπιση περιστατικών πλοίων που βρίσκονται σε κατάσταση ανάγκης ή κινδύνου σύμφωνα με τις απαιτήσεις του άρθρου 20 της Οδηγίας 2002/59/ΕΚ - Ορισμός περιοχών καταφυγής.

3.5. Νομοθετικό Πλαίσιο σχετικά με τα Υλικά και Μέσα για Χρήση σε Καταπολέμηση Πετρελαιοκηλίδων

Χρησιμοποιούνται οι εξής μέθοδοι καταπολέμησης:

- Εγκλωβισμός της κηλίδας, με πλωτά φράγματα (Υ.Α.3221.2/1/99) και περισυλλογή πετρελαίου με μηχανικά μέσα.
- Τοποθέτηση πλωτών φραγμάτων για την αποτροπή προσβολής ευαίσθητων θαλάσσιων περιοχών και ακτών.
- Χρήση χημικών διασκορπιστικών ουσιών (ΧΔΟ)(Κ.Υ.Α.5219/2000).
- Χρήση απορροφητικών ουσιών (Κ.Υ.Α. 1218.91/1997).

- Μηχανική διασπορά της κηλίδας, σε περιπτώσεις που δεν απαιτείται καταπολέμηση.
- Φυσική αυτοδιάλυση της κηλίδας, σε περιπτώσεις που δεν απαιτείται επέμβαση.
- Καθαρισμός της ρυπανθείσας ακτογραμμής με διάφορα μηχανικά ή χειρωνακτικά μέσα.

3.6. Καταλληλότητα Μέσων Ανάκτησης Πετρελαίου - Απορροφητικών Υλικών

Τα υλικά που χρησιμοποιούνται για τον περιορισμό ή την εξουδετέρωση της πετρελαϊκής ρύπανσης στους ελληνικούς θαλάσσιους χώρους πρέπει να πληρούν κάποιες προδιαγραφές, όπως αυτές έχουν οριστεί με βάση τα άρθρα 1, 2 του ΦΕΚ 951 Β' (23 Οκτωβρίου 1997). Τα απαιτούμενα χαρακτηριστικά των απορροφητικών υλικών είναι τα εξής [44]:

- ❖ Να είναι κατασκευασμένα από υλικό το οποίο παρουσιάζει την ιδιότητα ανάκτησης πετρελαιοειδών ουσιών μέσω των μηχανισμών απορρόφησης, προσρόφησης ή και των δύο.
- ❖ Να είναι υδρόφοβα.
- ❖ Να μην είναι εύφλεκτα.
- ❖ Να μην είναι τοξικά ή διαβρωτικά.
- ❖ Να αποτεφρώνονται με μικρό ποσοστό τέφρας.
- ❖ Να μην βυθίζονται στο νερό.
- ❖ Να παρουσιάζουν αντοχή στην υγρασία και στη μακροχρόνια αποθήκευση.

Στο άρθρο 2 αναγράφονται τα απαραίτητα δικαιολογητικά που πρέπει να προσκομηθούν στη Διεύθυνση Ελέγχου Εμπορικών Πλοίων (ΔΕΕΠ) του Υπουργείου Εμπορικής Ναυτιλίας για την έγκριση της καταλληλότητας των απορροφητικών υλικών. Αυτά περιλαμβάνουν [44]:

- Αίτηση για έγκριση του υλικού.
- Κατάλογος των πετρελαιοειδών (τύπος, ιξώδες) που μπορούν να απορροφηθούν/ προσροφηθούν από το υλικό καθώς και οι βαθμοί απορρόφησης πετρελαίου, νερού καθώς και ο βαθμός ανάκτησης όπως αυτοί ορίζονται και υπολογίζονται στο πρότυπο ASTM F 726-81 (Reapproved 1993) "Standard Method of Testing Sorbent Performance of Absorbents" ή άλλο ισοδύναμο πρότυπο Κράτους-Μέλους της Ευρωπαϊκής Ένωσης ή καταγωγής χωρών της ΕΖΕΣ που είναι συμβαλλόμενα μέρη στη συμφωνία του Ευρωπαϊκού Οικονομικού Χώρου (ΕΟΧ).
- Τεχνική περιγραφή του υλικού κατασκευής του απορροφητικού υλικού, η οποία θα περιλαμβάνει και πιστοποίηση από αναγνωρισμένο/ διαπιστευμένο εργαστήριο σύμφωνα με την ισχύουσα Ελληνική Νομοθεσία ή αναγνωρισμένο/ διαπιστευμένο εργαστήριο άλλου Κράτους-Μέλους της

Ευρωπαϊκής Ένωσης ή καταγωγής χωρών της ΕΖΕΣ που είναι συμβαλλόμενα μέρη στη συμφωνία του Ευρωπαϊκού Οικονομικού Χώρου (ΕΟΧ) αναφορικά με τη μη αναφλεξιμότητα του υλικού όπως αυτή ορίζεται στην παράγραφο 8.4 του προτύπου ASTM F 726-81 (Reapproved 1993) "Standard Method of Testing Sorbent Performance of Absorbents".

- Εγχειρίδιο οδηγιών λειτουργίας.
- Θεωρημένο αντίγραφο της "αποδοχής χρησιμοποίησης" που εκδόθηκε από την αρμόδια αρχή της χώρας κατασκευής του υλικού.
- Πιστοποιητικό μη τοξικότητας από αναγνωρισμένο/ διαπιστευμένο εργαστήριο σύμφωνα με την ισχύουσα Ελληνική Νομοθεσία ή αναγνωρισμένο/ διαπιστευμένο εργαστήριο άλλου Κράτους-Μέλους της Ευρωπαϊκής Ένωσης ή καταγωγής χωρών της ΕΖΕΣ που είναι συμβαλλόμενα μέρη στη συμφωνία του Ευρωπαϊκού Οικονομικού Χώρου (ΕΟΧ).

3.7. Ταμείο Αποζημίωσης για Ζημιές που Οφείλονται σε 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.⁹. 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 [45].

Μέσα από την καθιέρωση του καθεστώτος ευθύνης και αποζημίωσης σε κοινοτικό επίπεδο, η Ρύθμιση στοχεύει αφενός στην εξασφάλιση επαρκούς αποζημίωσης και αφετέρου στη 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. Το Ταμείο αναλαμβάνει να αποζημιώνει, υπό προϋποθέσεις, κάθε πρόσωπο που υφίσταται ζημιές από πετρελαϊκή ρύπανση. Η χρηματοδότηση του Ταμείου προέρχεται 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 [45].

⁹ International Oil Pollution Compensation

4. ΠΡΟΛΗΨΗ

Η αντιμετώπιση μίας πετρελαιοκηλίδας δε συνίσταται μόνο στις ενέργειες για τον περιορισμό και καθαρισμό της, αλλά και στην πρόληψη του περιστατικού, με στόχο τη μείωση του συνολικού αριθμού των υπεράκτιων συμβάντων διαρροής πετρελαίου ή άλλων επικίνδυνων ουσιών στο θαλάσσιο περιβάλλον και την ελαχιστοποίηση του όγκου του διαρρεύσαντος υγρού.

Στα πλαίσια της πρόληψης, εκτελείται μία σειρά αξιολογήσεων και επιθεωρήσεων του τεχνικού εξοπλισμού των εγκαταστάσεων και της εφαρμογής πρωτοκόλλων ασφαλείας, εκπαίδευσης προσωπικού και σχεδίων έκτακτης ανάγκης. Η αξιολόγηση επεκτείνεται ακόμη στα πρωτόκολλα για την ανίχνευση, την παρακολούθηση, τον περιορισμό και την εξάλειψη των πετρελαιοκηλίδων, και την αποκατάσταση του περιβάλλοντος.

Η διαφύλαξη του θαλάσσιου οικοσυστήματος είναι πάρα πολύ σημαντική γι' αυτό θα πρέπει να λαμβάνονται τα κατάλληλα νομοθετικά, διοικητικά και οργανωτικά μέτρα για τα θέματα της ρύπανσης. Σύμφωνα με την Διεθνή Ομοσπονδία Πλοιοκτητών κατά της Ρύπανσης (I.T.O.P.F.), οι αιτίες των ναυτικών ατυχημάτων εντοπίζονται κυρίως σε συγκρούσεις με άλλα πλοία και σε προσαράξεις σε υφάλους, στα οποία παίζει σημαντικό ρόλο ο ανθρώπινος παράγοντας [46]. Γίνεται, λοιπόν, φανερό ότι απαιτείται βελτίωση και τήρηση των πρωτοκόλλων δράσης των πληρωμάτων κατά την πλεύση. Οι διαρροές πετρελαίου από εξέδρες γεώτρησης δεν οφείλονται μόνο στη γεωμορφολογία της υποθαλάσσιας περιοχής του πηγαδιού και στους πάγους (σε περίπτωση γεώτρησης σε αρκτικές περιοχές), αλλά και σε τεχνική αστοχία και σε ανθρώπινα λάθη, σύμφωνα με την εταιρία Shell. Σε αυτήν την περίπτωση εκτός από τον έλεγχο για την εφαρμογή του κατάλληλου πρωτόκολλου ασφαλείας κατά τη διάρκεια των επιχειρήσεων, πρέπει να μελετάται επιπρόσθετα η σεισμικότητα της περιοχής (για την αποτροπή ενδεχόμενης γεωλογικής κατάρρευσης), να παρακολουθείται η πίεση και η θερμοκρασία του πετρελαίου στο πηγάδι, οι πάγοι και τα παγόβουνα στις αρκτικές περιοχές, καθώς και να τοποθετούνται αποτροπείς εκρήξεων (blowout preventers) [28].

Οι περιβαλλοντικοί έλεγχοι που διεξάγονται από το Ελληνικό Ελεγκτικό Συνέδριο γίνονται στα πλαίσια επίτευξης μίας διεθνούς συνεργασίας για την ενίσχυση της προστασίας του θαλάσσιου περιβάλλοντος. Η αρμόδια αρχή για την εφαρμογή των αρχών για την πρόληψη της ρύπανσης που προκύπτουν από τις Συμβάσεις MARPOL και OPRC είναι το Υπουργείο Εμπορικής Ναυτιλίας (Υ.Ε.Ν.) και, ειδικότερα δύο υπηρεσίες του, η Διεύθυνση Προστασίας Θαλάσσιου Περιβάλλοντος (Δ.Π.Θ.Π.) και ο Κλάδος Ελέγχου Εμπορικών Πλοίων (Κ.Ε.Ε.Π.). Στο πλάνο δραστηριοποίησής του συμπεριλαμβάνονται η συχνή επιθεώρηση των ακτών και των ζωνών ναυσιπλοΐας, η επιθεώρηση των πλοίων, η εφαρμογή της σχετικής νομοθεσίας, η εκπαίδευση του προσωπικού, η ενθάρρυνση της συμμετοχής των πολιτών αλλά και ο σχεδιασμός και η εφαρμογή σχεδίων έκτακτης ανάγκης, όπως έχει προαναφερθεί. Για την ομαλή και αποτελεσματική ροή των ενεργειών αυτών απαιτείται ο συντονισμός ανθρώπινων πόρων και κάθε διαθέσιμου εξοπλισμού, όπως επίσης και η καλή γνώση της σχετικής νομοθεσίας. Παρά την οργανωμένη δράση, όμως, υπάρχουν κάποιοι παράγοντες που δυσχαιρένουν το έργο του Υ.Ε.Ν. Αυτοί είναι η μεγάλη ακτογραμμή της χώρας που ανέρχεται σε 16.600 χλμ, ο τεράστιος αριθμός

των νησιών που φθάνουν σε περίπου 2.000, κατοικήσιμα εκ των οποίων τα 140, και το γεγονός ότι οι περισσότερες ζώνες ναυσιπλοΐας που χρησιμοποιούνται για τη σύνδεση του Εύξεινου Πόντου με τη Μεσόγειο Θάλασσα έχουν σημαντική αξία από περιβαλλοντική άποψη, λόγω της περιορισμένης φέρουσας ικανότητας αυτών ως προς τη ρύπανση [28].

5. ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΚΗΛΙΔΩΝ

Η έγκαιρη ανίχνευση μίας κηλίδας παίζει σπουδαιότατο ρόλο κατά την επιχείρηση περιορισμού και καθαρισμού της. Η διαδικασία αυτή μπορεί να γίνει με τρόπους όπως ο οπτικός έλεγχος, η ιχνηθέτηση και η χρήση ανιχνευτών, αλλά και με τη λήψη δορυφορικών δεδομένων.

5.1. Ραντάρ Συνθετικού Ανοίγματος

Ένα σύστημα εντοπισμού πετρελαιοκηλίδων που χρησιμοποιείται συχνά είναι το ραντάρ συνθετικού ανοίγματος (PΣΑ). Αποτελεί ένα αυτοματοποιημένο σύστημα και χρησιμοποιεί δορυφορικές τηλεπισκοπικές απεικονίσεις, με την ακρίβεια εντοπισμού κηλίδων και διαχωρισμού τους από άλλους σχηματισμούς να ξεπερνά το 95%. Οι δέκτες PΣΑ εντοπίζουν τις κηλίδες στην επιφάνεια της θάλασσας έμμεσα, μέσω των αλλαγών οι οποίες πραγματοποιούνται στα τριχοειδή κύματα επιφανείας (short gravity – capillary waves) που δημιουργούνται από τον άνεμο. Στις φωτογραφίες η κηλίδα ξεχωρίζει σαν ένα πολύ μαύρο κομμάτι στην επιφάνεια της θάλασσας [47]. Παρά τη μεγάλη ακρίβεια της μεθόδου, η ανάλυση μπορεί να καθυστερήσει εξαιτίας λαθών και σημείων (lookalikes) που μοιάζουν αλλά τελικά δεν είναι κηλίδες. Πρακτικά, η διαδικασία ανίχνευσης απαιτεί λίγες ώρες. Κέντρα υποδοχής δορυφορικών πληροφοριών, όπως το Tromso Satellite Station (TSS) στη Νορβηγία, το KNMI στην Ολλανδία και το RAIDS στην Αγγλία, κατεβάζουν και επεξεργάζονται εικόνες PΣΑ και άλλα δορυφορικά δεδομένα πολύ γρήγορα και τα διανέμουν στους ενδιαφερόμενους οργανισμούς σε σχεδόν πραγματικό χρόνο [48].

Οι κηλίδες εξασθενούν τα κύματα αυτά, τα οποία σε πλάγιες λήψεις αποτελούν τον κύριο μηχανισμό οπισθοσκέδασης των PΣΑ συστημάτων. Έτσι λόγω μείωσης της οπισθοσκέδασης, οι περιοχές που περιέχουν πετρελαιοκηλίδες παρουσιάζονται με σκούρο χρώμα στις απεικονίσεις ραντάρ συνθετικού ανοίγματος έχοντας έντονη αντίθεση από τις γειτονικές περιοχές καθαρής θάλασσας. Εκτός των πετρελαιοκηλίδων και άλλα φυσικά φαινόμενα μπορούν να συντελέσουν στην απουσία των κυμάτων αυτών. Μερικά από αυτά είναι: τα θαλάσσια ρεύματα, περιοχές στις οποίες εξελίσσεται βροχόπτωση και απάνεμες περιοχές. Απαραίτητη προϋπόθεση για την ύπαρξη της αντίθεσης είναι η ύπαρξη ανέμου (με ταχύτητα μεγαλύτερη 2-3 m/sec) ο οποίος με τη σειρά του θα προκαλέσει τη δημιουργία των μικρών τριχοειδών κυμάτων επιφανείας με αποτέλεσμα να γίνεται δυνατός ο εντοπισμός. Σε διαφορετική περίπτωση η επιφάνεια της θάλασσας θα λειτουργεί ως μια λεία επιφάνεια στην οποία όλη η εκπεμπόμενη ακτινοβολία θα σκεδάζεται και δε θα φτάνει στο δέκτη ραντάρ. Το αποτέλεσμα θα είναι μια απεικόνιση PΣΑ η οποία στις

απάνεμες περιοχές θα έχει σκούρο χρώμα αντίστοιχο με αυτό των κηλίδων κάνοντας έτσι αδύνατο τον εντοπισμό [49].

Το ΡΣΑ βρίσκει εφαρμογή ακόμα και σε ακραίες περιπτώσεις όπως σε υψηλά υψόμετρα όπου λόγω πυκνών νεφώσεων είναι αδύνατος ο οπτικός έλεγχος ή όταν οι καιρικές συνθήκες είναι τέτοιες που δεν επιτρέπουν τη χρήση άλλων μέσων ανίχνευσης. Ο εντοπισμός γίνεται με ανιχνευτές μικροκυμάτων για την παρακολούθηση κυμάτων, ωκεανικών κυμάτων, κηλίδων και θαλάσσιο πάγο, και με ανιχνευτές υπεριώδους-ορατού και ERS2-ATSR (Along Track Scanning Radiometer) για την παρακολούθηση της θερμοκρασίας της επιφάνειας της θάλασσας, του χρώματός της κ.α.

5.2. Γεωγραφικά Συστήματα Πληροφοριών

Σε ένα γεωγραφικό σύστημα πληροφοριών (GIS) καταγράφονται πληροφορίες που ένας χρήστης μπορεί να εξάγει από την επεξεργασία δορυφορικών δεδομένων και να τις συνδυάσει με πλήθος άλλων παραγόντων για την εξαγωγή συμπερασμάτων. Η χρήση δορυφορικών δεδομένων είναι απαραίτητη ώστε να εξετάζονται σε πραγματικό χρόνο οι περιβαλλοντικές, μετεωρολογικές και κλιματολογικές αλλαγές. Τα δεδομένα αυτά αφορούν παραμέτρους για την ατμόσφαιρα, όπως νέφωση, κατακόρυφη κατανομή θερμοκρασίας και ατμοσφαιρικών ρυπαντών κ.α., τη θάλασσα, όπως θερμοκρασία, χλωροφύλλη κ.α., καθώς επίσης και το έδαφος, όπως για τη γεωλογία της περιοχής, τις χρήσεις γης κλπ. Με βάση τα δεδομένα αυτά μπορεί να πάρει κανείς μία συνολική εικόνα της περιοχής. Η χρήση δορυφορικών εικόνων επιτρέπει επίσης τη μελέτη χρονοσειρών σε σχέση με ένα μεγάλο πλήθος ατμοσφαιρικών και θαλάσσιων παραμέτρων, αλλά και την επαλήθευση των αποτελεσμάτων με μετρήσεις σε ορισμένα μόνο σημεία (ground truth) και με λίγα δείγματα συγκριτικά με τις επίγειες παρατηρήσεις.

Με το σύστημα παρέχεται επιπρόσθετα η δυνατότητα λήψης πληροφοριών για την περιβαλλοντική κατάσταση της περιοχής. Εντοπίζονται λ.χ. τα περιβαλλοντικά Hot Spots, δηλαδή περιοχές με ιδιαίτερα αυξημένη περιβαλλοντική επικινδυνότητα. Οι πληροφορίες αυτές λαμβάνονται υπόψη στην καθημερινή πολιτική της τοπικής αυτοδιοίκησης αλλά και κατά την εξέταση αναπτυξιακών προτάσεων, όπως εγκατάσταση και επέκταση βιομηχανιών ή αναδιάρθρωση αστικών κέντρων. Τα δεδομένα αυτά συλλέγονται συνήθως από δείγματα νερού, και ακολουθεί ανάλυση παραγόντων, μεταξύ των οποίων είναι η θερμοκρασία, η αλατότητα, το διαλυμένο οξυγόνο, τα επίπεδα συγκέντρωσης BOD και COD, η χλωροφύλλη, τα θρεπτικά συστατικά, τα μέταλλα, τα πετρελαιοειδή και τα μικρόβια. Υπολογίζεται επίσης η περιεκτικότητα σε αιωρούμενα συστατικά και γίνεται σύγκριση των αποτελεσμάτων αυτών (in situ) με τα δεδομένα των δορυφορικών εικόνων [50].

Στην Ελλάδα δε διατίθεται συστηματικός μηχανισμός παρακολούθησης της ρύπανσης από πετρέλαιο, γι' αυτό τις περισσότερες φορές η ενημέρωση για ανίχνευση κηλίδας έχει γίνει από ξένα παρατηρητήρια, ενώ και οι Ελληνικές αρχές έχουν εντοπίσει κατά καιρούς ελάχιστες κηλίδες.

5.3. Ιχνηθέτηση

Η ιχνηθέτηση περιλαμβάνει την προσθήκη κωδικών υλικών στο αποθηκευμένο πετρέλαιο, ή στο πετρέλαιο των αγωγών και στη συνέχεια την περιοδική ανάλυση αποχετευτικών δειγμάτων για την παρουσία τους, ώστε να αναγνωρισθεί τόσο η πηγή της διαρροής όσο και η εξάπλωσή της.

Τα κωδικά υλικά που χρησιμοποιούνται οφείλουν να εμφανίζουν ορισμένες ιδιότητες για μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα. Πρέπει, λοιπόν, να είναι φυσικώς και χημικώς σταθερά, να γίνονται εύκολα αναγνωρίσιμα, να μην έχουν καμία επιρροή στις εμπορικές χρησιμότητες του πετρελαίου, να είναι διαλυτά ή να διασπείρονται στο πετρέλαιο, αλλά αδιάλυτα και μη διαχεόμενα στο νερό και τέλος να έχουν μικρό κόστος [51].

5.4. Ανιχνευτές

Οι ανιχνευτές τοποθετούνται στις περισσότερες περιπτώσεις κατά μήκος ενός αποχετευτικού συστήματος που μπορεί να προκαλέσει μία πιθανή κηλίδα. Με τη δημιουργία της κηλίδας, η ανατροφοδότηση σε μία κεντρική ομάδα ελέγχου θα προκαλέσει άμεση αναγνώριση της τοποθεσίας. Βέβαια, όσο μικρότερη είναι η διαρροή, τόσο δυσκολότερη είναι η ανίχνευση της ακριβούς τοποθεσίας. Η αποτελεσματικότητα μειώνεται επίσης και εξαιτίας των χειμερινών καιρικών συνθηκών.

Οι δύο τύποι ανιχνευτών που βρίσκουν εφαρμογή είναι ένας αγωγίμος τύπος, ο οποίος βασίζεται σε μία επαγωγική αλλαγή στη διηλεκτρική σταθερά, και ένας υπερηχητικός τύπος, ο οποίος προκαλείται από μία αλλαγή στο ιζώδες [3].

5.5. Οπτικός Έλεγχος

Οι περιοδικοί οπτικοί έλεγχοι για την αναγνώριση περιοχών πιθανού κινδύνου για δημιουργία κηλίδας είναι ουσιαστικής σημασίας ειδικά σε ελώδεις και απομακρυσμένες περιοχές. Κατά τους ελέγχους είναι απαραίτητο να λαμβάνονται υπόψη η εκροή, η δομή του εδάφους, η τοποθέτηση της ζημιάς και οι καιρικές συνθήκες, ώστε να είναι όσο πιο επαρκής γίνεται η παρατήρηση. Ο έλεγχος κατά μήκος των αγωγών (pipe lines) μπορεί να διεξαχθεί π.χ. με τη βοήθεια αεροσκαφών ή ελικοπτέρων. Οι θέσεις - στόχοι πρέπει να περιλαμβάνουν διαβρωμένα εδάφη κατά μήκος των οποίων διέρχονται αγωγοί, σημεία όπου οι αγωγοί έχουν εκτεθεί και κάθε περιοχή στην οποία βρίσκονται σε εξέλιξη κατασκευαστικές εργασίες ή εκσκαφές.

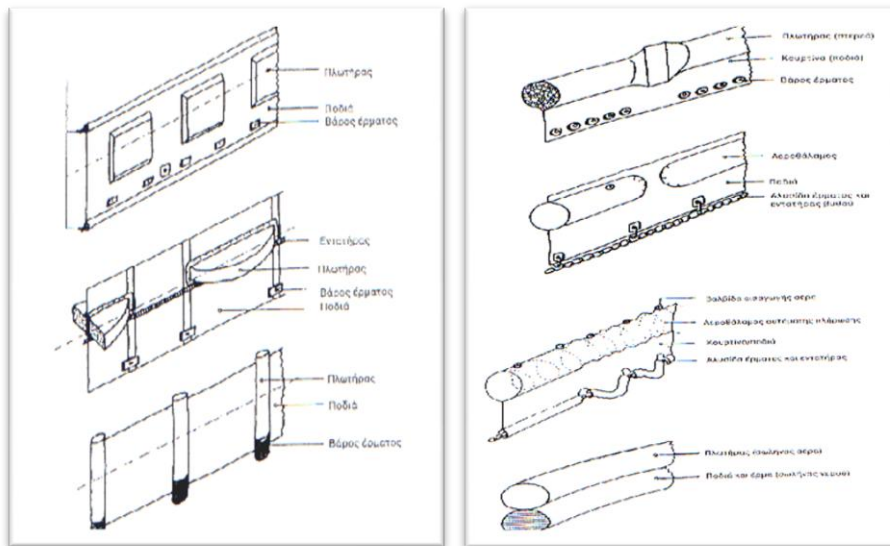
6. ΑΝΤΙΜΕΤΩΠΙΣΗ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΚΗΛΙΔΩΝ

6.1. Περιορισμός Πετρελαιοκηλίδων

Μετά την ανίχνευση της κηλίδας, είναι σημαντικό να τεθεί υπό έλεγχο η κίνηση του πετρελαίου στην επιφάνεια της θάλασσας, με σκοπό τον περιορισμό της εξάπλωσης της μάζας του. Η διαδικασία αυτή επιτυγχάνεται με τη **χρήση φραγμάτων (Barriers/Booms)**, τα οποία αποσκοπούν στον εγκλωβισμό, τη συγκέντρωση και την στοχευμένη κατεύθυνση της κηλίδας [52]. Συγκεκριμένα, ο τρόπος που χρησιμοποιούνται είναι για [7]:

- **Εγκλωβισμός.** Τα φράγματα αναπτύσσονται κατά τέτοιο τρόπο, ώστε να εμποδίζεται η εξάπλωση του πετρελαίου στην επιφάνεια της θάλασσας. Ο εγκλωβισμός έχει διπλό ρόλο, αφενός τον περιορισμό του πετρελαίου που διέρρευσε κοντά στην πηγή διαρροής ώστε να επιτευχθεί ευκολότερη μηχανική απομάκρυνση με λιγότερο κόστος καθαρισμού, αφετέρου την παρεμπόδιση της εκ νέου προσβολής μίας ακτής από το ρύπο που έχει εγκλωβιστεί σε παραλίες, μικρούς κόλπους και εσοχές.
- **Απόκλιση.** Η μέθοδος εφαρμόζεται όταν πρέπει να γίνει εκτροπή της εξάπλωσης του πετρελαίου από μία ευαίσθητη, οικολογικά ή οικονομικά, περιοχή προς μία λιγότερο ευαίσθητη και πλέον κατάλληλη περιοχή για περισυλλογή.
- **Προστασία.** Όταν μία ιδιαίτερα ευαίσθητη περιοχή, από περιβαλλοντική, οικονομική ή τεχνολογική πλευρά, πρέπει να προστατευθεί από το πετρέλαιο, τότε εφαρμόζεται προστατευτική περίφραξη, που συνδυάζεται στη συνέχεια με ανάκτηση του ρύπου.
- **Περισυλλογή.** Η μέθοδος χρησιμοποιείται για τη συγκέντρωση του ρύπου που επιπλέει στην επιφάνεια της θάλασσας, τη διευκόλυνση της απομάκρυνσής του και την ελαχιστοποίηση της εξάπλωσης της κηλίδας. Τα φράγματα χρησιμοποιούνται με τον στατικό τρόπο (αγκυροβολημένα για εγκλωβισμό και εκτροπή και προστασία) ή με τον κινητικό τρόπο για περισυλλογή.

Κατά καιρούς έχουν δημοσιευθεί προδιαγραφές τόσο για την κατασκευή όσο και για την αποτελεσματικότητα των φραγμάτων. Όσον αφορά στην κατασκευή τους, αποτελούνται από τέσσερα βασικά μέρη: το μέρος που επιπλέει (πλωτήρας), το μέρος που συγκρατεί το πετρέλαιο (ποδιά), το έρμα και τους εντατήρες. Χρησιμοποιείται ένα ευρύ φάσμα υλικών, με συνηθέστερα το πολυβινηλοχλωρίδιο (PVC) ή τη χλωριούχα πολυουρεθάνη για τα καλύμματα και το πολυαιθυλένιο ή αφρό πολυουρεθάνης για το μέσο επίπλευσης [53]. Ανάλογα με τον τρόπο κατασκευής τους, διακρίνονται σε τύπου φράκτου και τύπου κουρτίνας.



Εικόνα 6.1.1: Φράγμα τύπου φράκτου (αριστερά) και τύπου κουρτίνας (δεξιά)

Άλλη μία διάκριση που γίνεται ανάλογα με τη συμπεριφορά του υλικού κατασκευής είναι σε εύκαμπτα φράγματα, ημιεύκαμπτα φράγματα και δύσκαμπτα φράγματα. Οι περισσότεροι τύποι φραγμάτων είναι της δεύτερης κατηγορίας, καθότι αποτελούν μία μέση λύση και είναι τα πλέον κατάλληλα σε συνθήκες ανοιχτής θάλασσας [7].

Πάμπολοι παράγοντες υπεισέρχονται στην επιλογή του τύπου του φράγματος και τον τρόπο εφαρμογής του, οι σημαντικότεροι από τους οποίους είναι οι εξής:

- ❖ Η θέση και το μέγεθος της κηλίδας.
- ❖ Η κίνησή της.
- ❖ Μετεωρολογικές συνθήκες.
- ❖ Υδρολογικές συνθήκες.
- ❖ Μορφολογία ξηράς και σχήμα υδάτινης μάζας.
- ❖ Προτεραιότητες όσον αφορά στην προστασία.

Η απόδοση του φράγματος και η ικανότητα εγκλωβισμού του πετρελαίου είναι δυναμικές διαδικασίες. Έτσι, είναι πιθανό σταγόνες πετρελαίου να αποσπώνται από το επιφανειακό κύμα και να παγιδεύονται στο νερό που ρέει ελεύθερα κάτω από το φράγμα, η ποσότητα των οποίων εξαρτάται από την ταχύτητα του νερού και το ειδικό βάρος του πετρελαίου. Όσο μεγαλύτερα είναι ένα από τα δύο αυτά μεγέθη, τόσο μεγαλύτερη είναι και η ποσότητα των σταγόνων που αποσπώνται. Γενικά, κανένα φράγμα δε μπορεί να συγκρατήσει το πετρέλαιο αν αυτό βρίσκεται σε ρεύμα ταχύτητας μεγαλύτερης του ενός κόμβου (1 knot = περίπου 1m/sec), οπότε εάν μεταβληθεί η γωνία τοποθέτησης του φράγματος σε σχέση με το ρεύμα, είναι δυνατό να αυξηθεί το όριο ταχύτητας του νερού, στο οποίο τα φράγματα είναι αποτελεσματικά. Επιπλέον, τα κύματα μικρού μήκους ή οι πολλές κορυφές κυμάτων μπορεί να παρασύρουν το πετρέλαιο προς την ελεύθερη επιφάνεια δημιουργώντας έτσι διαρροή, ενώ κάποια προβληματική σύνδεση των επιμέρους μερών του φράγματος μπορεί να επιφέρει αντίστοιχα αποτελέσματα.



Εικόνα 6.1.2: Φράγμα πάνω από το ναυάγιο του "ABT Summer"

Εν κατακλείδι, προκειμένου να χρησιμοποιηθεί το πλέον κατάλληλο είδος φράγματος πρέπει να λαμβάνεται υπόψη ένας αριθμός παραγόντων. Αυτοί είναι η πιθανή τοποθεσία εντοπισμού μίας πετρελαιοκηλίδας, η συχνότητα εμφάνισης κηλίδων, το μέγεθος της κηλίδας, το μέγεθος του φράγματος, η αντοχή του φράγματος και η αποθήκευση και ανάπτυξη του. Παρόλο που τα φράγματα χρησιμοποιούνται ως προσωρινά μέσα για τη συγκράτηση και τον περιορισμό μίας κηλίδας, μπορεί να αποβούν πολύ αποτελεσματικά σε ήρεμα νερά και σε κλειστούς κόλπους.

6.2. Καθαρισμός Πετρελαιοκηλίδων

6.2.1. Εισαγωγή

Το επόμενο και τελευταίο στάδιο κατά την αντιμετώπιση των κηλίδων είναι ο καθαρισμός τους. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με δύο κατηγορίες μεθόδων, τις κλασσικές και τις εναλλακτικές, με σημαντικότερες υποκατηγορίες της πρώτης τον μηχανικό καθαρισμό, τον χημικό καθαρισμό και τη φυσική αποικοδόμηση. Με το πέρασμα του χρόνου και την αντιμετώπιση πολλών τέτοιων περιστατικών, εξετάστηκε η ευχέρεια στο χειρισμό των μεθόδων και φυσικά η αποτελεσματικότητά τους σε ποικίλες συνθήκες. Έτσι, ενώ πολλές εφαρμόζονταν συχνά στο παρελθόν, τελικά αναπροσαρμόθηκαν και βελτιώθηκαν, ώστε να είναι κυρίως πιο περιβαλλοντικά φιλικές, όπως ο χημικός καθαρισμός.

6.2.2. Κλασσικές Μέθοδοι

6.2.2.1. Μηχανικός Καθαρισμός

Ο μηχανικός καθαρισμός στηρίζεται στη συγκέντρωση και την ανάκτηση του πετρελαίου από την επιφάνεια της θάλασσας. Είναι γενικά διαδεδομένη τεχνική στην πρώτη φάση μίας αντιρρυπαντικής επιχείρησης καθαρισμού και θεωρητικά η καλύτερη, διότι προσφέρει τη δυνατότητα ανάκτησης και συχνά επαναχρησιμοποίησης του πετρελαίου. Πριν την εφαρμογή του είναι απαραίτητος ο περιορισμός της κηλίδας. Οι μηχανικές μέθοδοι στο σύνολο τους έχουν τα ακόλουθα χαρακτηριστικά [7]:

- ❖ Επένδυση μεγάλου χρηματικού κεφαλαίου.
- ❖ Ανάγκη τεχνικής υποστήριξης.
- ❖ Η απόδοσή τους επηρεάζεται έντονα από τις καιρικές συνθήκες.
- ❖ Η σωστή πρόβλεψη της εξέλιξης πολλών παραμέτρων είναι σημαντική.
- ❖ Πρόβλημα διάθεσης συλλεχθέντος υλικού και ρύπου.

Διακρίνονται σε:

▪ Πετρελαιοσυλλέκτες (Skimmers)

Στους πετρελαιοσυλλέκτες ανήκει κάθε μηχανική συσκευή που έχει ειδικά κατασκευαστεί για να συλλέγει το πετρέλαιο ή το μίγμα νερού/πετρελαίου από την επιφάνεια της θάλασσας, χωρίς να αλλάξει τα φυσικά ή και τα χημικά χαρακτηριστικά του. Δεν εισάγουν πρόσθετη επιβάρυνση στο περιβάλλον, ενώ η απόδοσή τους είναι αρκετά μεγάλη, γι' αυτό και χρησιμοποιούνται σε ευρεία κλίμακα ειδικά για γρήγορη και πρωταρχική αντίδραση [53]. Η τεχνική αυτή είχε χρησιμοποιηθεί με επιτυχία μεταξύ άλλων για την αποκατάσταση της πετρελαιοκηλίδας του Exxon Valdez και του Deerwater Horizon.

Ο πετρελαιοσυλλογή μπορεί να πραγματοποιηθεί με δύο τρόπους:

- 1) Η περισυλλογή μέσω άντλησης είναι η πρώτη και προτιμάται σε περιπτώσεις πετρελαίων υψηλού ιξώδους. Η ικανότητα άντλησης κυμαίνεται ανάμεσα σε 10-250 m³/hr και εξαρτάται από το μέγεθος του πετρελαιοσυλλέκτη, την κατάσταση της θάλασσας, το ιξώδες και το πάχος του στρώματος. Για υψηλή απόδοση απαιτείται μεγάλη ικανότητα διαχωρισμού του νερού και του πετρελαίου, καθώς και μεγάλη ικανότητα περιορισμού. Ένα μειονέκτημα, ωστόσο, της συγκεκριμένης τεχνικής είναι η μεγάλη συλλογή νερού, που μπορεί να φτάσει μέχρι το 90% του συνολικού συλλεχθέντος μίγματος, καθιστώντας έτσι δύσκολη την επαναχρησιμοποίηση του πετρελαίου.
- 2) Η περισυλλογή μέσω προσκόλλησης, γίνεται με ειδικά κατασκευασμένους πετρελαιοσυλλέκτες, όπου το πετρέλαιο προσκολλάται πάνω σε μεταλλικές ή πλαστικές επιφάνειες που το σηκώνουν πάνω από την επιφάνεια του νερού. Σε αντίθεση με τις αντλίες, αυτή η μέθοδος ενδείκνυται για πετρέλαια μέτριου ιξώδους. Η ικανότητα προσκόλλησης κυμαίνεται ανάμεσα σε 10-400 m³/hr και εξαρτάται από το μέγεθος του πετρελαιοσυλλέκτη, το μοντέλο, τις θαλάσσιες συνθήκες, το ιξώδες και το πάχος της κηλίδας.

Οι αρχές λειτουργίας των συσκευών περισυλλογής παρουσιάζουν μεγάλη ποικιλία, και μπορεί να γίνει διάκριση σε δύο μεγάλες κατηγορίες μηχανημάτων, τους μηχανικούς πετρελαιοσυλλέκτες και τους ελαιόφιλους πετρελαιοσυλλέκτες. Υπάρχει βέβαια και μία τρίτη, ειδική κατηγορία πετρελαιοσυλλεκτών, οι οποίοι παρόλο που χρησιμοποιούν τις ίδιες αρχές για την περισυλλογή του πετρελαίου, είναι ειδικά κατασκευασμένοι για να απομακρύνουν πολύ παχύρρευστα πετρέλαια από την επιφάνεια της θάλασσας [7].

Η πρώτη κατηγορία, οι **μηχανικοί πετρελαιοσυλλέκτες**, βασίζονται στις ιδιότητες των πετρελαίων και των μιγμάτων πετρελαίου/νερού, καθώς και στη διαφορά πυκνότητας μεταξύ ρύπου και νερού. Διακρίνονται σε τέσσερις βασικές υποκατηγορίες:

- 1) Πετρελαιοσυλλέκτες Άμεσης Αναρρόφησης. Απορροφούν άμεσα το επιφανειακό στρώμα του ρύπου.
- 2) Πετρελαιοσυλλέκτες Τύπου WEIR. Τοποθετούνται λίγο κάτω από την επιφάνεια του νερού και με τη βοήθεια της βαρύτητας το πετρέλαιο ρέει στο φρεάτιο του πετρελαιοσυλλέκτη, από όπου αντλείται στη δεξαμενή αποθήκευσης.
- 3) Πετρελαιοσυλλέκτες Φυγοκεντρικοί (Δίνης). Η δίνη δημιουργείται είτε από την κίνηση του πετρελαιοσυλλέκτη, είτε από στροφέιο και συγκεντρώνει το πετρέλαιο στο κέντρο της δίνης από όπου το πετρέλαιο αντλείται συνεχώς.
- 4) Πετρελαιοσυλλέκτες με Κυλιόμενο Ιμάντα. Ένας κεκλιμένος κυλιόμενος ιμάντας από μη ελαιόφιλο υλικό μεταφέρει το πετρέλαιο στην περιοχή περισυλλογής.

Η λειτουργία των **ελαιόφιλων πετρελαιοσυλλεκτών**, αντίθετα, βασίζεται στα χαρακτηριστικά ορισμένων υλικών που έχουν μεγαλύτερη συγγένεια στο πετρέλαιο παρά στο νερό, γνωστά ως ελαιόφιλα υλικά. Ανάλογα με τη μορφή της κινούμενης επιφάνειας στην οποία προσκολλάται το πετρέλαιο, διακρίνονται τέσσερις υποκατηγορίες πετρελαιοσυλλεκτών:

- 1) Πετρελαιοσυλλέκτες Τύπου Τυμπάνου. Το πετρέλαιο προσκολλάται σε τύμπανο το οποίο είναι ημιβυθιζόμενο σε οριζόντια θέση και φέρει επίστρωση από ελαιόφιλο υλικό.
- 2) Πετρελαιοσυλλέκτες Δίσκου. Αποτελούνται από ένα μεταβλητό αριθμό περιστρεφόμενων δίσκων που είναι κατασκευασμένοι από ελαιόφιλο υλικό. Το πετρέλαιο που προσκολλάται στην επιφάνεια των δίσκων αφαιρείται με ξύστρες οι οποίες το οδηγούν σε περιοχή (δεξαμενή) άντλησης.
- 3) Ελαιόφιλοι Πετρελαιοσυλλέκτες Ιμάντα. Το πετρέλαιο προσκολλάται σε έναν ημιβυθισμένο ιμάντα που έχει κατασκευασθεί από ελαιόφιλο υλικό και με την κίνηση του ιμάντα μεταφέρεται στο ανώτερο μέρος αυτού από όπου τελικά αφαιρείται.

- 4) Ελαιόφιλοι Πετρελαιοσυλλέκτες Σχοινοίου. Διαθέτουν ελαιόφιλο σχοινί που επιπλέει και είτε περιστρέφεται μεταξύ δύο τροχαλιών είτε σύρεται στην επιφάνεια της θάλασσας από σκάφος. Το πετρέλαιο συλλέγεται σε φρεάτιο από όπου αντλείται.

Άλλες διακρίσεις που μπορούν να γίνουν είναι με βάση την αυτονομία κίνησης, οπότε υπάρχουν οι αυτοκινούμενες και οι μη αυτοκινούμενες μονάδες, αλλά και με βάση τη σχετική ταχύτητα της συσκευής σε σχέση με τη θάλασσα, οπότε διακρίνονται οι δυναμικοί και οι στατικοί πετρελαιοσυλλέκτες. Αξίζει να αναφερθεί, πάντως, πως υπάρχουν και κοινά χαρακτηριστικά σχεδίασης που συνδέουν τα διάφορα είδη πετρελαιοσυλλεκτών. Ανάμεσά τους είναι μία συσκευή συλλογής πετρελαίου, τμήματα επίπλευσης, μία αντλία μεταφοράς του πετρελαίου σε δεξαμενή αποθήκευσης σε φορηγό πλοίο ή στην ξηρά, και μία συσκευή που διατηρεί το επίπεδο του πετρελαίου σε σχέση με τη θάλασσα.

Μεγάλη εφαρμογή βρίσκει επίσης ο συνδυασμός πετρελαιοσυλλέκτη με φράγματα (φράγματα περισυλλογής) ή με πλοία. Τα φράγματα περισυλλογής αποτελούνται από ένα μέρος φράγματος με ενσωματωμένη συσκευή ανάκτησης πετρελαίου ή ξεχωριστό πετρελαιοσυλλέκτη, που συνδυάζεται με το φράγμα. Οι ενσωματωμένοι σε πλοία πετρελαιοσυλλέκτες εμφανίζουν το πλεονέκτημα ότι μπορούν να είναι αποδοτικοί και σε δυσμενείς θαλάσσιες συνθήκες.

Οι πετρελαιοσυλλέκτες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ανάκτηση του πετρελαίου τόσο στην ανοιχτή θάλασσα όσο και κοντά στις ακτές (παράκτιες περιοχές, λιμάνια, κ.λ.π.). Στην ανοιχτή θάλασσα χρησιμοποιούνται συνήθως από σκάφος αλλά η δράση τους περιορίζεται ακόμη και κάτω από ευνοϊκές συνθήκες λόγω της ανεπάρκειας των ευκολιών αποθήκευσης. Σε αντίθεση, όταν το πετρέλαιο πλήττει την ακτή, οι πετρελαιοσυλλέκτες πρέπει να συλλέξουν την περισσότερη ποσότητα του ρύπου, ο οποίος εξακολουθεί να επιπλέει και να βρίσκεται κοντά στην ακτή. Οι περισσότεροι τύποι μηχανικών και ελαιόφιλων πετρελαιοσυλλεκτών μπορούν να χρησιμοποιηθούν είτε μακριά είτε κοντά στις ακτές, με εξαίρεση τα φράγματα περισυλλογής που χρησιμοποιούνται μόνο στην ανοιχτή θάλασσα. Εν γένει, η φύση του πετρελαίου που διέρρευσε, το μέγεθος της κηλίδας και οι συνθήκες θάλασσας είναι κάποιοι απρόβλεπτοι παράγοντες που καθορίζουν την επιλογή του είδους πετρελαιοσυλλέκτη που θα χρησιμοποιηθεί σε κάθε περίπτωση. Η διάθεση ειδικευμένου προσωπικού, πηγών ενέργειας, βοηθητικού εξοπλισμού, η διάθεση ευκολιών συντήρησης και επισκευών του εξοπλισμού καθώς και η επάρκεια χρόνου καθορίζουν επίσης αυτήν την επιλογή.

Υπάρχουν κάποια μειονεκτήματα, ωστόσο, που δε μπορούν να παραβλεθούν. Η απόδοση και η ικανότητα ανάκτησης του πετρελαίου εξαρτάται κατά πολύ από την κατάσταση της θάλασσας, δηλαδή το ύψος κύματος και την ταχύτητα ρεύματος, και από την ταχύτητα του ανέμου, ενώ τα σκουπίδια μπορεί να αποτελέσουν εμπόδιο στην απόδοση ορισμένων τύπων συσκευών ανάκτησης και να προκαλέσουν ζημιά στη συσκευή.

▪ **Σκάφη Περισυλλογής (Skimmer Vessels)**

Πρόκειται για σκάφη ειδικού τύπου που έχουν προσαρμοσμένη με ειδική σχεδίαση κάποιο τύπο συσκευής περισυλλογής και χρησιμοποιούνται για την ανάκτηση του επιφανειακού στρώματος του ρύπου από τη θάλασσα. Η χρήση τους περιορίζεται στην ανοιχτή θάλασσα αλλά και σε κλειστούς κόλπους με αρκετό βάθος, καθώς η απόδοσή τους είναι αρκετά καλύτερη από αυτή των συσκευών περισυλλογής. Χαρακτηρίζονται ανάλογα με το σύστημα ανάκτησης του ρύπου που χρησιμοποιούν και προτιμώνται σε πολύ δυσμενείς καιρικές συνθήκες.

Υπάρχουν πολλές σχεδιάσεις και μεγέθη σκαφών, από τα οποία εξαρτάται και η απόδοση του καθενός. Οι κύριοι τύποι αυτών των σκαφών που χρησιμοποιούνται έχουν ενσωματωμένη ανάλογη συσκευή, μηχανική ή ελαιόφιλη, για τη συλλογή του πετρελαίου. Άλλοι πάλι τύποι δέχονται διαφόρων ειδών συσκευές περισυλλογής. Οι μεγαλύτεροι τύποι σκαφών διαθέτουν και δεξαμενές απόθεσης του πετρελαίου ενώ είναι ικανοί για μεγαλύτερους ρυθμούς ανάκτησης, καλύτερη απόδοση και μπορούν να λειτουργήσουν και σε ταραγμένη θάλασσα.

▪ **Απορροφητικά Υλικά (Sorbents)**

Τα απορροφητικά υλικά είναι ουσίες που εκμεταλλεύονται τις απορροφητικές ή προσκολλητικές ιδιότητες προκειμένου να περισυλλέξουν ρευστά. Τα απορροφητικά υλικά είναι ειδικά σχεδιασμένα για να περισυλλέγουν πετρέλαιο από την επιφάνεια του νερού. Η διαδικασία καθαρισμού έχει ως εξής [54]:

- 1) **Διανομή του απορροφητικού υλικού.** Στην περίπτωση μεγάλων κηλίδων χρησιμοποιούνται μηχανικά μέσα, όπως φυσητήρες, ενώ στην περίπτωση μικρών και μεσαίου μεγέθους κηλίδων (λίγοι τόνοι μέχρι μερικές δεκάδες τόνοι) ή κατά τον τελικό καθαρισμό ακτογραμμών η διανομή γίνεται χειρωνακτικά. Στις περιπτώσεις αυτές χρησιμοποιούνται για να αντιμετωπισθεί ρύπανση διαφορετικών μορφών, για τις οποίες άλλες μέθοδοι καταπολέμησης δεν είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν λόγω τεχνικών ή οικολογικών λόγων. Οι απορροφητικές ίνες μπορούν να χρησιμοποιηθούν από πλοία ή ακτές σε απρόσιτες περιοχές, ενώ απορροφητικός αφρός και ίνες που παράγονται επιτόπου μπορούν επίσης να απλωθούν στο νερό, όπως επίσης βέβαια και τα απορροφητικά φύλλα. Επιπλέον, είναι δυνατή η ενσωμάτωση του απορροφητικού υλικού στο εσωτερικό ενός υλικού, οπότε και σχηματίζεται μία διαμόρφωση σαν μαξιλάρι (pillow). Ο συνδυασμός πολλών τέτοιων μαξιλαριών σε συγκεκριμένη διάταξη μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν απορροφητικό φράγμα.
- 2) **Συλλογή του απορροφητικού υλικού.** Αφού το απορροφητικό υλικό απορροφήσει τον επιθυμητό όγκο πετρελαίου και κορεστεί, ακολουθεί η περισυλλογή του με διάφορες μεθόδους. Μεγάλη χρησιμότητα βρίσκουν εδώ χειρωνακτικά εργαλεία όπως τσουγκράνες, δίχτυα, φτυάρια κ.α., τα οποία όμως είναι δαπανηρά αφού απαιτείται εντατική εργασία. Απαραίτητη προϋπόθεση για την ομαλή συλλογή του απορροφητικού είναι να επιπλέει στο νερό.

- 3) **Διαχωρισμός του απορροφητικού υλικού από τα στοιχεία μόλυνσης.** Αυτό μπορεί να γίνει μέσω της συμπίεσης, όπου εκμεταλλευόμαστε την τάση που έχουν τα υλικά να απελευθερώνουν ποσότητα πετρελαίου μέσω της αποστράγγισης (περίπου 20% πετρέλαιο σε 24 ώρες). Εναλλακτική μέθοδο διαχωρισμού αποτελεί και η φυγοκέντρωση.
- 4) **Αποθήκευση ή/ και διάθεση των περισυλλεγμένων υλικών.**
- 5) **Επαναχρησιμοποίηση του πετρελαίου/ απορροφητικού υλικού.** Τα δύο τελικά στάδια αποτελούν και τα δυσκολότερα της συνολικής διαδικασίας. Αν το πετρέλαιο και το απορροφητικό υλικό έχουν διαχωριστεί, τότε πρέπει να υπάρχει δυνατότητα για προσωρινή ή μακροχρόνια αποθήκευση του πετρελαίου μέχρι την τελική διάθεσή του. Σε αντίθετη περίπτωση, τα περισυλλεγμένα υλικά με το πετρέλαιο οδηγούνται προς καύση ή χημική κατεργασία.

Για τον αποτελεσματικό καθαρισμό του πετρελαίου, είναι σημαντικό τα απορροφητικά να εμφανίζουν συγκεκριμένα χαρακτηριστικά. Καταρχάς θα πρέπει να έχουν καλές ελαιοφιλικές ιδιότητες, να είναι αβύθιστα και να απωθούν το νερό. Επιπλέον ο μικρός χρόνος κορεσμού, η μεγάλη απορροφητική ικανότητα (π.χ. 70 φορές το βάρος τους), η επαρκής αντοχή συγκράτησης του πετρελαίου και η αντοχή κατά την ανάκτηση αποτελούν βασικά γνωρίσματα. Επιθυμητό αλλά όχι απαραίτητο είναι επίσης να μην είναι εύφλεκτα ούτε τοξικά, να μην είναι ευμετάβλητα σε ακραίες καιρικές συνθήκες θερμοκρασίας και υγρασίας αλλά να είναι βιοαποικοδομήσιμα [55].

Η αποτελεσματικότητα των υλικών αυτών και η δυνατότητα ανάκτησης καθορίζονται από διάφορους αλγεβρικούς λόγους, με σημαντικότερους τους κάτωθι [56]:

- **Απορροφητική Ικανότητα (Recovery Capacity):** Είναι ο λόγος της συνολικής μέγιστης ποσότητας πετρελαίου που ανακτάται προς το βάρος του απορροφητικού υλικού. Μεγάλη δυνατότητα απορρόφησης εμφανίζουν υλικά με πολύ μικρά πορώδη κομμάτια χάρη στη μεγάλη επιφάνειά τους ανά ποσό υλικού.
- **Απορροφητικότητα (Recovery Efficiency):** Είναι ο λόγος της ποσότητας του περισυλλεγμένου πετρελαίου προς τη συνολική ανακτηθείσα ποσότητα μίγματος νερού-πετρελαίου. Εκφράζει, δηλαδή, το κατά πόσο το υλικό είναι ελαιοφιλικό.
- **Χρόνος Κορεσμού (Recovery Rate):** Μετράει την ποσότητα που ανακτάται στη μονάδα του χρόνου.

Σημειώνεται ότι στην περίπτωση επαναχρησιμοποίησης του απορροφητικού υλικού, πρέπει να ληφθεί υπόψη στους παραπάνω υπολογισμούς ο μέσος όρος της συνολικής αποδοτικότητας όλων των κύκλων.

Τα απορροφητικά υλικά μπορούν να διακριθούν ανάλογα με την πρώτη ύλη κατασκευής τους. Έτσι προκύπτουν οι εξής βασικές κατηγορίες:

- **Κατεργασμένα Φυτικά Οργανικά (Natural Organic Sorbents).** Διακρίνονται δύο υποδιαιρέσεις, τα ομαδοποιημένα ινώδη υλικά, όπως το άχυρο και η βρυότυρφη, και τα υλικά όπως το αλεσμένο καλαμπόκι και το πριονίδι. Στα πρώτα η περισυλλογή τους είναι δύσκολη γιατί γίνεται χειρωνακτικά, ενώ τα δεύτερα είναι πιο εύκολα στην επίστρωση. Η συλλογή τους είναι απαραίτητη παρά το γεγονός ότι σχεδόν όλα είναι βιοαποικοδομήσιμα. Γενικά τα υλικά αυτά παρουσιάζουν μεγάλη ποικιλία και δεν εμφανίζουν τις ίδιες ιδιότητες μεταξύ τους. Εν γένει χαρακτηρίζονται από σχετικά μικρή δυνατότητα απορρόφησης ελαίου και χαμηλή υδροφοβικότητα [57].
- **Κατεργασμένα Ανόργανα Ορυκτά (Mineral Sorbents).** Συνήθη μεταλλικά προϊόντα που χρησιμοποιούνται είναι στάχτη ηφαιστείου, σκόνη άνθρακα, ταλκ, πυλός, ασβεστόλιθος και περλίτης. Σε γενικές γραμμές παρουσιάζουν ικανοποιητικές ικανότητες επίπλευσης λόγω του χαμηλού ειδικού βάρους τους και υψηλή ικανότητα απορρόφησης πετρελαίου. Το βασικότερο μειονέκτημά τους είναι ότι δεν αποικοδομούνται. Εξάιρεση αποτελεί ο διογκωμένος περλίτης που λόγω διεργασίας αποκτά μεγάλα διάκενα στο εσωτερικό του επιτρέποντας μεγάλη απορρόφηση πετρελαίου [58].
- **Οργανικά Συνθετικά-Πολυμερή (Synthetic Sorbents).** Σε αυτά περιλαμβάνονται πλαστικοί αφροί (πολυουρεθάνης και ουρίας-φορμαλδεΰδης) και πλαστικές ίνες (πολυαιθυλενίου και πολυπροπυλενίου). Γενικά εμφανίζουν μεγάλη αποδοτικότητα, εάν ληφθεί υπόψη ότι ένας αφρός ουρίας-φορμαλδεΰδης μπορεί να απορροφήσει πετρέλαιο μέχρι και 25 φορές το βάρος του [7]. Η μεγάλη απορροφητική ικανότητα που τα διακρίνει οφείλεται στην ταυτόχρονη παρουσία ελαιοφιλικών και υδροφοβικών ιδιοτήτων. Το σημαντικότερο μειονέκτημά τους όμως είναι ο πολύ αργός ρυθμός βιοαποικοδόμησης [59].

Τα απορροφητικά μπορούν επίσης να κατηγοριοποιηθούν με βάση τη μορφή διάθεσής τους, σε:

- Απορροφητικά χύμα. Τα προϊόντα αυτά είναι συνήθως σκόνες, λεπτά σωματίδια και μικρού μεγέθους οργανικές ή ορυκτές ίνες, ή βιομηχανικά κατάλοιπα.
- Απορροφητικά φράγματα και μαξιλάρια και φύλλα. Τα υλικά αυτά κατασκευάζονται με τη μορφή φραγμάτων, μαξιλαριών ή φύλλων και χρησιμοποιούνται για την καταπολέμηση μικρών διαρροών ή προς το τέλος των εργασιών καθαρισμού.

Τα απορροφητικά υλικά εμφανίζουν ορισμένα μειονεκτήματα, όπως το κόστος, η μεγάλη διάρκεια κατά τη δράση τους και τα προβλήματα αποθήκευσης, καθώς είναι ευαίσθητα στην υγρασία, το ηλιακό φως και τα τρωκτικά. Η επιτόπου παραγωγή αφρού πολυουρεθάνης είναι μία καλή τακτική για τον περιορισμό τέτοιων προβλημάτων αποθήκευσης και μεταφοράς. Κάποιες άλλες βελτιωτικές προτάσεις που έχουν γίνει είναι ένα άλλο είδος πολυμερούς σπογγώδους υλικού, το οποίο παραμένει στην επιφάνεια και μετά τον κορεσμό. Παράγεται με τη μορφή φύλλων ή φραγμάτων και το υλικό αυτό στερεοποιείται μετά τον κορεσμό.

6.2.2.2. Χημικός Καθαρισμός

Σε πολλές περιπτώσεις ο συνδυασμός μηχανικών και χημικών μέσων απορρύπανσης είναι πολύ χρήσιμος κατά τη διάρκεια των επιχειρήσεων απορρύπανσης. Η εφαρμογή του χημικού καθαρισμού είναι πολλές φορές αποτελεσματική, αλλά το γεγονός ότι αποτελούν ρυπαντές και μπορεί να επιφέρουν μεγαλύτερη οικολογική επιβάρυνση λειτουργεί σίγουρα κατασταλτικά. Για το λόγο αυτό είναι απαραίτητη η ισορροπημένη αξιολόγηση των περιβαλλοντικών και οικονομικών οφελών από την χημική διασπορά του πετρελαίου, πάντα σε συνεννόηση με τις τοπικές αρχές.

▪ Χημικές Διασκορπιστικές Ουσίες (Dispersants)

Τα διασκορπιστικά είναι μίγματα στα οποία περιλαμβάνονται επιφανειακά ενεργές ουσίες που μειώνουν την επιφανειακή τάση μεταξύ νερού και πετρελαίου. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τη διάσπαση μίας πετρελαιοκηλίδας σε πολύ μικρά σταγονίδια που διασκορπίζονται εν συνεχεία στην υδάτινη στήλη, λόγω της φυσικής κίνησης του νερού [7].

Τα διασκορπιστικά αποτελούνται από δύο κύρια συστατικά, την επιφανειοδραστική ουσία και τον διαλύτη. Οι επιφανειοδραστές είναι συνήθως αμφιφιλικές οργανικές ουσίες που δρουν ως διαχωριστική επιφάνεια μεταξύ δύο υγρών. Οι ολεοφιλικές ιδιότητές τους τους κάνουν μερικώς διαλυτούς στο πετρέλαιο (ελαιόφιλο τμήμα) ενώ ταυτόχρονα ένα μέρος τους έλκεται και από το νερό (υδρόφιλο τμήμα). Ο διαλύτης με τη σειρά του μεταφέρει τους επιφανειοδραστές μέσα σε μία κηλίδα στην διεπιφάνεια ελαίου/νερού, όπου μειώνουν την επιφανειακή τάση, γεγονός που αν συνδυαστεί με την ενέργεια των κυμάτων και του ανέμου προκαλούν το σπάσιμο του επιφανειακού στρώματος πετρελαίου σε μικρά σταγονίδια, τα οποία τελικά αποκολλώνται. Αν και κάποια μεγαλύτερα σταγονίδια μπορούν να επιστρέψουν στην επιφάνεια, τα περισσότερα παραμένουν αιωρούμενα στο νερό και αποδομούνται από φυσικώς απαντώμενα στο θαλάσσιο περιβάλλον βακτήρια. Κατόπιν η κηλίδα παύει να κινείται με τους ανέμους και τα επιφανειακά ρεύματα, εισέρχεται στην υδάτινη στήλη όπου διαλύεται ραγδαία, και κινείται με τα ρεύματα που υπάρχουν κάτω από την επιφάνεια.

Η χρήση των διασκορπιστικών αποδεικνύεται ιδιαίτερα ευεργετική για τον περιορισμό της ρύπανσης των ακτών ειδικά σε δύσκολες θαλάσσιες συνθήκες όταν τα υπόλοιπα μηχανικά μέσα αδυνατούν. Η μεγάλη διαφορά σε σχέση με τις μεθόδους αυτές έγκειται στο γεγονός ότι το πετρέλαιο, αν και δεν απομακρύνεται εντελώς από το

θαλάσσιο περιβάλλον, τουλάχιστον διασκορπίζεται σε αυτό, μειώνοντας έτσι τις επιπτώσεις στον υδροφόρο ορίζοντα και τις κοντινές ακτές.

Για να εφαρμοστούν αποτελεσματικά αυτές οι ουσίες είναι σημαντικό να διασκορπίζονται στην επιφάνεια της κηλίδας όσο το συντομότερο δυνατόν, δηλαδή στο διάστημα που το ποσοστό γαλακτωματοποίησης και η διάσπαση της κηλίδας σε μικρότερα διάσπαρτα κομμάτια παραμένουν σε χαμηλά επίπεδα. Ο διασκορπισμός τους γίνεται με δύο τρόπους:

- 1) Ψεκασμός από πλοία. Χρησιμοποιούνται ειδικοί φυσητήρες ή βραχίονες με ειδικά ακροφύσια συνδεδεμένα με αντλίες παροχής. Όσον αφορά στη φύση των διασκορπιστικών, αυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν στη συμβατική τους μορφή ή σε συμπυκνωμένη, ενώ η απαιτούμενη σε ψεκασμό ποσότητα εξαρτάται από τον τύπο της ουσίας και από το πάχος του στρώματος του πετρελαίου. Η φύση του πετρελαίου και το πάχος του στρώματος καθορίζουν επίσης την ταχύτητα του πλοίου [55]. Σήμερα, η χρησιμοποίηση πλοίων θεωρείται συμπληρωματική της χρησιμοποίησης αεροσκαφών.
- 2) Ψεκασμός από κατάλληλα διαμορφωμένα αεροσκάφη. Η ταχύτερη αντίδραση και η καλύτερη ορατότητα προσφέρουν τη δυνατότητα για ταχύτερη καταπολέμηση μεγάλων κηλίδων ή κηλίδων που βρίσκονται μακριά από λιμάνια. Στα αεροσκάφη τοποθετούνται ακροφύσια, αντλίες και δεξαμενές. Τα διασκορπιστικά χρησιμοποιούνται σε συμπυκνωμένες μορφές, κυρίως λόγω περιορισμένου ωφέλιμου φορτίου. Τα σταγονίδια τους έχουν διάμετρο περίπου 0,4 - 1 mm, καθώς για σταγονίδια μικρότερης διαμέτρου ελοχεύει ο κίνδυνος παράσυρσής τους από τον αέρα μακριά από την κηλίδα ενώ τα μεγαλύτερης διαμέτρου σταγονίδια μπορεί να διαπεράσουν το στρώμα του πετρελαίου και να χαθούν στην υδάτινη στήλη. Περιοριστικούς παράγοντες κατά τη χρήση αεροσκαφών αποτελούν επίσης ο χρόνος πτήσης, οι απαραίτητοι ανεφοδιασμοί καυσίμων και φορτίου και η ανάγκη ταυτόχρονης ύπαρξης ενός δεύτερου αεροσκάφους σε υψηλότερο επίπεδο, αρμόδιο για τον έλεγχο και την καθοδήγηση του αεροσκάφους που πραγματοποιεί τον ψεκασμό.

Η χρησιμοποίηση των διασκορπιστικών ουσιών στην ακτή παραμένει ένα αμφιλεγόμενο ζήτημα σε πολλές χώρες, παρόλο που η μέθοδος είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική σε ορισμένες περιπτώσεις. Αιτία είναι η τοξικότητά τους που τα καθιστά επικίνδυνα για πολλούς θαλάσσιους οργανισμούς. Σε πολλές χώρες όπως και στην Ελλάδα η χρήση τους θεωρείται ως η τελευταία επιλογή στην αντιμετώπιση της ρύπανσης, όταν άλλες μέθοδοι δεν δύνανται να εφαρμοσθούν. Ιδιαίτερα στη Μεσόγειο θάλασσα, μία ευαίσθητη περιοχή, η χρησιμοποίηση διασκορπιστικών στην παράκτια ζώνη δεν θεωρείται η καλύτερη επιλογή για την καταπολέμηση μίας σοβαρής ρύπανσης, επιλέγεται ωστόσο, αν ύστερα από σοβαρές οικολογικές μελέτες προκύψει ότι είναι αποδεκτή η τοπική χρησιμοποίησή τους [55].

Αν και, όπως αναφέρθηκε, οι διασκορπιστικές ουσίες επιδεικνύουν αποτελεσματική συμπεριφορά ενάντια στον περιορισμό μίας κηλίδας, υπάρχει μία σειρά περιβαλλοντικών παραγόντων που επηρεάζουν το βαθμό διασκορπισμού της

κηλίδας. Ανάμεσά τους βρίσκονται η αλατότητα της θάλασσας, η θερμοκρασία και κατάσταση της θάλασσας, το είδος του πετρελαίου και κατ' επέκταση το ιξώδες. Γενικά τα διασκορπιστικά μπορούν να καταπολεμήσουν πετρέλαια με ιξώδες σε εύρος τιμών 1.000-2.000 cP, ενώ σε πετρέλαια με ιξώδες πάνω από 5.000 cP η δράση τους είναι μειωμένη. Εάν το ιξώδες του πετρελαίου είναι άνω των 10.000 cP, η χημική διασπορά δεν είναι αποδοτική, μερικές φορές όμως μπορεί να περιορίσει παχύρρευστες κηλίδες σε ακτές, λόγω του παρατεταμένου χρονικού διαστήματος δράσης τους οπότε και διεισδύουν καλύτερα μέσα στο πετρέλαιο. Συνήθως τα συμπυκνωμένα είναι ικανά για καταπολέμηση 1m³/hr ρύπου με αναλογία διασκορπιστικού προς ρύπου 1:20, ενώ τα συμβατικά καταπολεμούν περίπου 1m³/hr ρύπου με αναλογία διασκορπιστικού προς ρύπου 1:2 [59]. Η απόδοση αυξάνεται ακόμα με την αύξηση του πάχους του επιφανειακού στρώματος του ρύπου. Όλα τα παραπάνω είναι αναγκαίο να λαμβάνονται υπόψη κατά τη διαδικασία επιλογής διασκορπιστικών ουσιών για την καταπολέμηση ενός πετρελαϊκού ρυπαντικού περιστατικού. Υπάρχουν μαθηματικά μοντέλα και προγράμματα σε Η/Υ που σε συνδυασμό με οδηγίες οργανισμών (όπως του IMO), βοηθούν στην ορθή επιλογή τύπου χημικών και μεθόδου εφαρμογής [60].

Εκτός από τη σωστή επιλογή διασκορπιστικού, εξίσου κρίσιμη είναι και η παρακολούθηση της αποτελεσματικότητας της χημικής διασποράς, ώστε να 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. Έτσι, για καλύτερο έλεγχο μπορεί να γίνει ταυτόχρονη χρήση υπεριώδους φθορομετρίας (Ultra Violet Fluorimetry, U.V.F.) για την παροχή δεδομένων σχετικά με τη συγκέντρωση του πετρελαίου που διασπείρεται στη στήλη ύδατος σε πραγματικό χρόνο.

Τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα της χρήσης των χημικών διασκορπιστικών ουσιών συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 6.2.2.2.1: Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της χρήσης Χ.Δ.Ο.

Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Απομάκρυνση του πετρελαίου από την επιφάνεια του νερού	Παραμονή πετρελαίου στο θαλάσσιο περιβάλλον
Μείωση του κινδύνου προσβολής ακτών	Αύξηση κινδύνου μόλυνσης υποθαλάσσιων οργανισμών
Μείωση του κινδύνου προσβολής πτηνών	Προσθήκη στο θαλάσσιο περιβάλλον επιπλέον χημικών ουσιών
Μείωση κινδύνου πυρκαγιάς	Η αποτελεσματικότητα εξαρτάται από πολλούς παράγοντες.
Αποφυγή δημιουργίας γαλακτώματος	
Αύξηση βιοαποικοδόμησης	

- **Άλλα Χημικά**

Ορισμένα χημικά προϊόντα χρησιμοποιούνται στην καταπολέμηση πετρελαιοκηλίδων κυρίως συμπληρωματικά και όχι αυτόνομα. Εφαρμόζονται σε συνδυασμό με άλλες μεθόδους ή προκειμένου να καταστήσουν δυνατή την ανάκτηση του πετρελαίου με μηχανικά μέσα. Τα κυριότερα από αυτά αναφέρονται παρακάτω [53]. Στο σημείο αυτό πρέπει να αναφερθεί ότι μερικά από αυτά έχουν ήδη χρησιμοποιηθεί ενώ άλλα χρησιμοποιούνται σπάνια

- **Πτητικές ουσίες, Στερεοποιητές (Viscoelastic Additives)**

Η εφαρμογή τους στην επιφάνεια της κηλίδας προκαλεί αύξηση του ιξώδους του πετρελαίου οπότε μειώνεται το μέγεθος της κηλίδας και ανακτάται ευκολότερα με δίκτυα ή άλλα μέσα. Οι στερεοποιητές αποτελούνται από καταλύτες πολυμερισμού και παράγοντες διασταύρωσης, οι οποίοι μετατρέπουν το πετρέλαιο από υγρό σε στερεό. Τα βασικά προβλήματά τους παραμένουν η ανυπαρξία πλήρους εκμετάλλευσης του προϊόντος, οι δυσκολίες στη χρήση τους, ο μεγάλος χρόνος για τη διαδικασία πήξης και η μεγάλη ποσότητα ουσίας που απαιτείται, καθώς σύμφωνα με ελέγχους έχει βρεθεί ότι μερικοί απαιτούν 15% - 20% του βάρους τους και άλλοι 200% του βάρους τους για πλήρη στερεοποίηση.

- **Απογαλακτοματοποιητές ή Διασπартικά γαλακτωμάτων (Emulsion Breakers)**

Χρησιμοποιούνται για να διασπούν ή να αποτρέπουν τη δημιουργία γαλακτωμάτων κατά την παραμονή του πετρελαίου στη θάλασσα. Οι περισσότερες είναι υδρόφιλες επιφανειοδραστικές ενώσεις με υψηλό HLB¹⁰, ενώ οι υδατικές τοξικότητες κυμαίνονται σημαντικά από πολύ υψηλές μέχρι σχεδόν αμελητέες. Έχει προσδιορισθεί με βάση δοκιμών ότι είναι αποτελεσματικά σε σταθερά γαλακτώματα σε αναλογία ουσίας προς πετρέλαιο ίση με 1:500. Εκτός από την ανοικτή θάλασσα μπορούν να εφαρμοστούν και μέσα σε skimmer ή δοχεία για τη διάσπαση ήδη αποθηκευμένων γαλακτωμάτων.

- **Ουσίες Επιφανειακής Πλύσης**

Χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση του πετρελαίου από στερεές επιφάνειες, όπως οι παραλίες. Η ικανότητα πλύσης για 150 διαφορετικά προϊόντα κυμαίνεται από 0% ως 55%, ενώ η υδατική τοξικότητα κυμαίνεται από πολύ μεγάλη ως μηδαμινή. Τα χημικά συστατικά των ουσιών αυτών χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες, στις ελαιοφιλες επιφανειοδραστικές ουσίες, στα φυτικά έλαια από δ-λεμονίνη και στα διαλυτικά. Τα τελευταία εμφανίζουν σχετικά υψηλή τοξικότητα και δεν είναι ιδιαίτερα αποδεκτά. Η δ-λεμονίνη περιέχεται στα προϊόντα από χυμό κίτρου που είναι σχετικά αποτελεσματικά αλλά έχουν υψηλή υδατική τοξικότητα. Τα λιγότερο τοξικά και

¹⁰ Hydrophilic - Lipophilic Balance System

αντίστοιχα περισσότερο αποτελεσματικά προϊόντα είναι αυτά που περιέχουν ελαιόφιλες επιφανειοδραστικές ουσίες.

- **Μέσα Καταβύθισης (Sinking Agents)**

Είναι ειδικές ουσίες που εφαρμόζονται στην επιφάνεια της κηλίδας και απορροφούν τον ρύπο στην επιφάνειά τους.

- **Μεταβολείς Επιφανειακής Τάσης (Gelling Agents)**

Τα προϊόντα αυτά εκτοξευόμενα στο νερό γύρω από την κηλίδα παρεμποδίζουν την εξάπλωση του πετρελαίου.

- **Βιολογικά Μέσα (Bioremediation Chemicals)**

Αποτελούν έναν συνδυασμό ενζύμων, μικροοργανισμών και θρεπτικών συστατικών που βοηθούν στην αύξηση του ρυθμού της φυσικής αποικοδόμησης του πετρελαίου. Χρησιμοποιούνται κυρίως σε ακτές κατά την τεχνική της βιοαποικοδόμησης, η οποία περιγράφεται παρακάτω.

- **Μέσα Ανάφλεξης (Burning Agents)**

Είναι ουσίες που εισάγονται στις κηλίδες ώστε να καταστήσουν δυνατή την ανάφλεξη του πετρελαίου πάνω στην ακτή ή τη θάλασσα. Χρησιμοποιούνται κατά την εφαρμογή της τεχνικής της επι-τόπου καύσης, η οποία αναφέρεται επίσης στη συνέχεια.

- **"Neutralizing Agents"**

Οι ουσίες αυτές αντιδρούν χημικά με το πετρέλαιο και τελικά σχηματίζουν λιγότερο τοξικές ενώσεις με στόχο τη μείωση των επιπτώσεων της ρύπανσης.

- **Herders ή "Collecting Agents"**

Δρουν επηρεάζοντας την επιφανειακή τάση του πετρελαίου και προκαλούν τη συγκέντρωση του ρύπου σε καθορισμένο σημείο περισυλλογής.

6.2.2.3. Φυσική Αποικοδόμηση

Η τεχνική συνίσταται μόνο στην παρακολούθηση της κίνησης της κηλίδας. Υπό προϋποθέσεις είναι η βέλτιστη λύση γιατί οι μηχανικές μέθοδοι απορρύπανσης επηρεάζουν την τοπική χλωρίδα, ενώ η χρήση των Χ.Δ.Ο. είναι βλαβερή για τα οικοσυστήματα λόγω τοξικότητας. Παρ' όλα αυτά δεν χρησιμοποιείται συχνά και

επιτυγχάνεται σε λίγες περιπτώσεις κι εφόσον το επιτρέπουν οι καιρικές συνθήκες και η σύσταση του πετρελαίου. Εφαρμόζεται στις περιπτώσεις εκείνες όπου πετρέλαιο και συνηθέστερα ελαφριά κλάσματα διαρρέουν στην ανοικτή θάλασσα, μακριά από ακτές και σε καταστάσεις θαλασσοταραχής. Προτιμάται επίσης σε βραχώδεις παράκτιες περιοχές και ευαίσθητους υδροβιότοπους, ειδικά αν η κηλίδα είναι μικρών διαστάσεων.

Το ακατέργαστο πετρέλαιο και τα προϊόντα διύλισής του υπόκεινται σε διάφορες φυσικές, χημικές και βιολογικές αλλαγές κατά την είσοδό τους στο υδάτινο περιβάλλον. Για να κατανοηθεί καλύτερα ο μηχανισμός της αποικοδόμησης, αναλύονται οι μεταβολές που υφίσταται η μάζα πετρελαίου κατά την εισαγωγή του στο θαλάσσιο περιβάλλον:

- 1) **Εξάπλωση.** Γίνεται οριζόντια εξάπλωση του πετρελαίου ως μεμονωμένη κηλίδα υπό την επίδραση των δυνάμεων βαρύτητας και του ιξώδους. Έχει παρατηρηθεί ότι μόλις 10 λεπτά μετά τη διαρροή, 1 τόνος πετρελαίου μπορεί να έχει εξαπλωθεί σε ακτίνα 50 m σχηματίζοντας στρώμα πάχους 10 mm. Το πάχος της κηλίδας μειώνεται με την εξάπλωση (σε επίπεδο δεκάτων του χιλιοστού ή και μικρομέτρων) και μπορεί να καλύψει μέχρι και έκταση 12 km². Κατά τη διάρκεια αυτής της φάσης, η επιφανειακή τάση διαδέχεται τη βαρύτητα σαν κύρια δύναμη εξάπλωσης. Λίγες ώρες μετά τη διαρροή του πετρελαίου στη θάλασσα, η πετρελαιοκηλίδα αρχίζει να διαχωρίζεται σχηματίζοντας μικρότερες κηλίδες με πάχος της τάξης των 0,1 mm. Τα μικρότερα αυτά τμήματα πετρελαίου κινούνται επιπλέον λόγω των ανέμων, των κυμάτων και της τύρβης ακολουθώντας την διεύθυνση του ανέμου. Ο ρυθμός με τον οποίο εξαπλώνεται η κηλίδα εξαρτάται επίσης από συνθήκες όπως η θερμοκρασία, τα θαλάσσια ρεύματα, η παλίρροια και η ταχύτητα του ανέμου. Όσο πιο έντονες είναι οι συνθήκες, τόσο πιο γρήγορα εξαπλώνεται και διασπείρεται η πετρελαιοκηλίδα. Η ταχύτητα μετακίνησης της κηλίδας έχει μεγάλη σημασία γιατί καθορίζει τη δυνατότητα ή μη έγκαιρης αντιμετώπισής της [61].
- 2) **Εξάτμιση.** Κατά τις πρώτες 48 ώρες της δημιουργίας μίας κηλίδας εξατμίζονται στην ατμόσφαιρα τα χαμηλού και μέσου βάρους συνθετικά του αργού πετρελαίου, με χαμηλά σημεία ζέσης, που μπορεί μάλιστα να φτάνουν τα ένα με δύο τρίτα της μάζας της κηλίδας. Η ποσότητα που εξατμίζεται εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, ανάμεσα στους οποίους είναι η σύνθεση του πετρελαίου, οι φυσικές του ιδιότητες, η διάμετρος της κηλίδας, η θερμοκρασία και η κατάσταση της θάλασσας, η θερμοκρασία και η ταχύτητα του ανέμου και η ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας. Αύξηση της εξάτμισης μπορεί να επιτευχθεί με τη μεγαλύτερη εξάπλωση της κηλίδας. Η εξάτμιση μερικής ποσότητας έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση του ειδικού βάρους και του ιξώδους του αρχικού ρύπου. Τα βαριά κλάσματα σχηματίζουν πισσώδη σφαιρίδια (tar balls) που παραμένουν στην επιφάνεια.
- 3) **Διασπορά.** Η κηλίδα διασπείρεται είτε με χημικό τρόπο είτε φυσικά, εξαιτίας της ανατάραξης της θαλάσσιας επιφάνειας και αναμιγνύεται με τα ανώτερα στρώματα της στήλης νερού. Μερικά από τα μικρότερα αυτά σταγονίδια

παραμένουν αιωρούμενα στο νερό, ενώ τα μεγαλύτερα τείνουν να επανέλθουν στην επιφάνεια, όπου είτε συγχωνεύονται με άλλα σταγονίδια σχηματίζοντας νέα κηλίδα, είτε εξαπλώνονται σχηματίζοντας έναν πολύ λεπτό υμένα («φιλμ», «sheen»). Η ταχύτητα διασποράς εξαρτάται από τη φύση του πετρελαίου και την κατάσταση της θάλασσας. Είναι μεγαλύτερη για ελαφρύ πετρέλαιο χαμηλού ιξώδους και για ταραγμένη θάλασσα. Η διαδικασία της διασποράς συμβάλλει στην αύξηση του ρυθμού της βιοαποικοδόμησης, διότι τα διασπαρμένα κομμάτια του πετρελαίου έχουν μεγαλύτερη "εκτιθέμενη" επιφάνεια και συνεπώς είναι πιο επιρρεπή στις βιολογικές αλλαγές.

- 4) **Γαλακτωματοποίηση νερού - πετρελαίου.** Τα αδιάλυτα συνθετικά του πετρελαίου είναι επιρρεπή στο σχηματισμό τέτοιων γαλακτωμάτων. Η σύσταση του πετρελαίου και το καθεστώς στροβιλισμών στη στήλη του νερού επηρεάζουν τη δημιουργία του γαλακτώματος. Το γαλάκτωμα που προκύπτει είναι συνήθως μεγάλου ιξώδους και μεγαλύτερης ανθεκτικότητας από το αρχικό πετρέλαιο και στην διεθνή ορολογία αναφέρεται ως «chocolate mousse» λόγω της όψης του. Τα γαλακτώματα νερού σε πετρέλαιο (water-in-oil emulsions) περιέχουν νερό σε ποσοστό 30-80% και σχηματίζονται συνήθως μετά από ισχυρές θύελλες, σε περιοχές κηλίδων πετρελαίου βαρέως τύπου με χαμηλό ποσοστό πηκτικών συστατικών. Τα γαλακτώματα αποικοδομούνται από τους μικροοργανισμούς ευκολότερα από ό,τι το πετρέλαιο μόνο του και ενισχύουν τη φυσική αποικοδόμηση, συμβάλλοντας έτσι έμμεσα στην ταχύτερη απομάκρυνση του πετρελαίου από το θαλάσσιο χώρο [56]. Εκτός από τα γαλακτώματα νερού σε πετρέλαιο, σχηματίζονται επίσης γαλακτώματα πετρελαίου σε νερό (oil-in-water emulsions), κυρίως όταν προστίθενται χημικές γαλακτωματοποιητικές ουσίες. Τα ασταθή αυτά γαλακτώματα αποτελούνται από σωματίδια διαμέτρου από 5 μm ως μερικά χιλιοστά και μεταφέρονται σε μεγάλες αποστάσεις στην επιφάνεια της θάλασσας με τα κύματα και την ανάδευση και ενδεχομένως διαλύονται στην υδάτινη φάση, προσροφώνται στα αιωρούμενα σωματίδια και εναποτίθενται στα ιζήματα ή βιοαποικοδομούνται [59].
- 5) **Διάλυση.** Αφορά κυρίως τους ελαφρούς υδρογονάνθρακες και ιδίως τους αρωματικούς, αφού τα βαριά συστατικά είναι πρακτικά αδιάλυτα στο νερό. Επειδή όμως η συγκέντρωση των αρωματικών υδρογονανθράκων στο πετρέλαιο είναι μικρή, η διάλυση είναι από τις λιγότερο σημαντικές διεργασίες. Η διαλυτότητα του πετρελαίου εξαρτάται από τη σύσταση και την κατάσταση του πετρελαίου και από την αλατότητα και τη θερμοκρασία του νερού. Συγκεκριμένα, η διαλυτότητα είναι μεγαλύτερη σε νερό μεγαλύτερης θερμοκρασίας, ενώ όσο πιο αλμυρή είναι η θάλασσα, τόσο ασθενέστερη είναι η διάλυση. Ο ρυθμός της διάλυσης αυξάνεται με την πλήρη διασπορά του πετρελαίου στη στήλη νερού. Τα αποτελέσματά της είναι τελείως διαφορετικά από εκείνα της εξάτμισης, επειδή οι υδρογονάνθρακες πετρελαίου που εισέρχονται στην υδάτινη φάση είναι δυνατόν να προσληφθούν από τους θαλάσσιους οργανισμούς, σε αντίθεση με εκείνους που εξατμίζονται και έτσι απομακρύνονται από το θαλάσσιο περιβάλλον.

- 6) **Φωτοχημική οξείδωση.** Είναι η διαδικασία παραγωγής είτε ευδιάλυτων ενώσεων είτε ανθεκτικών πισσώδων καταλοίπων, κατά την αντίδραση των υδρογονανθράκων του πετρελαίου με το οξυγόνο. Η οξείδωση εξαρτάται από τη χημική σύσταση του πετρελαίου και τη θερμοκρασία και ενισχύεται με την παρουσία του ηλιακού φωτός και μερικών μετάλλων που δρουν σαν καταλύτες. Η οξείδωση συνεχίζει καθ' όλη τη διάρκεια ύπαρξης μίας πετρελαιοκηλίδας, η συνεισφορά της όμως είναι ελάχιστη σε σχέση με τις άλλες διεργασίες [61].
- 7) **Καθίζηση.** Τα περισσότερα είδη πετρελαίου έχουν σχετικά μικρή πυκνότητα, με αποτέλεσμα να επιπλέουν στο νερό της θάλασσας. Ένα ποσοστό τους όμως, προσκολλάται σε αιωρούμενα στο νερό σωματίδια ή σε οργανικές ενώσεις με αποτέλεσμα να καθιζάνει. Η καθίζηση ενισχύεται με τη χρήση χημικών απορρυπαντικών κατά τον καθαρισμό. Το πετρέλαιο εισχωρεί βαθιά στο ίζημα και παραμένει σταθερό εφόσον δεν έρχεται σε επαφή με το επιφανειακό στρώμα που περιέχει οξυγόνο και αφού η βακτηριακή αποικοδόμηση σπάνια συμβαίνει υπό αναερόβιες συνθήκες.
- 8) **Βιοαποικοδόμηση.** Τα βακτήρια, οι μύκητες, τα πρωτόζωα, τα μονοκύτταρα άλγη και μερικά φύκη ανήκουν στους μικροοργανισμούς του θαλασσινού νερού, ικανοί να βιοαποικοδομήσουν μερικά συστατικά του πετρελαίου. Αφθονούν κυρίως σε χρόνια μολυσμένες παράκτιες περιοχές, όπως αυτές τις οποίες διασχίζουν συστηματικά δεξαμενόπλοια ή αυτές στις οποίες απορρίπτονται ανεπεξέργαστα βιομηχανικά απόβλητα. Παράγοντες που επηρεάζουν το ρυθμό και την έκταση της βιοαποικοδόμησης είναι τα χαρακτηριστικά του πετρελαίου, η θερμοκρασία του νερού, η διαθεσιμότητα οξυγόνου, η παρουσία αιωρούμενων σωματιδίων, η παρουσία θρεπτικών συστατικών (κυρίως αζωτούχων και φωσφορικών ενώσεων) και η παρουσία οργανικών ενώσεων [61].

Οι αλλαγές στις χημικές και τις φυσικές ιδιότητες των αρχικών ρύπων προκαλούνται ταυτόχρονα από τις βιολογικές και μη, παραπάνω διαδικασίες [55]. Αυτές μπορούν υπό προϋποθέσεις να μειώσουν τη μάζα, την τοξικότητα, τη διάχυση ή και τη συγκέντρωση των ρύπων στο επιφανειακό νερό. Φυσικά απαντώμενα στο νερό βακτήρια μπορούν να διασπάσουν τους υδρογονάνθρακες χρησιμοποιώντας δέκτες ηλεκτρονίων για την εκκίνηση της οξείδωσης, αλλά οι ρυθμοί οξείδωσης ποικίλλουν ανάλογα με το είδος των δεκτών ηλεκτρονίων. 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 [62]. Αποτέλεσμα των διεργασιών βιοδιάσπασης κατά τη φυσική εξασθένιση είναι η μείωση της συγκέντρωσης οξυγόνου και υδρογονανθράκων στο νερό και η αύξηση της συγκέντρωσης διαλυμένου σιδήρου, μαγγανίου και μεθανίου [63].

Συνοψίζοντας, η φυσική αποικοδόμηση χαρακτηρίζεται πρωτίστως από την φιλικότητα προς το περιβάλλον και από το πλεονέκτημα της σχέσης κόστους/

απόδοσης. Μειώνει ή εξαλείφει την ανάγκη για την άντληση και επεξεργασία, μία κοινή πρακτική σε χώρους όπου καθαρά υπόγεια ύδατα έχουν μολυνθεί από υδρογονάνθρακες, και είναι συνήθως πολύ φθηνότερη από την εκσκαφή που ακολουθείται από τη διάθεση των ρύπων αλλού, την αποτέφρωση ή άλλες ex situ τεχνικές. Ωστόσο, ο χαμηλός ρυθμός της εξυγίανσης δε μπορεί να παραβλεφθεί, ενώ έναν άλλο περιοριστικό παράγοντα συνιστά η προσθήκη τροφής που μπορεί να απωλεστεί στην ανοιχτή θάλασσα σε περίπτωση κακοκαιρίας ή η αραίωσή της λόγω ισχυρών κυμάτων. Επίσης, υπάρχει ο αστάθμητος παράγοντας του ανταγωνισμού μεταξύ των απαντώμενων στο περιβάλλον μικροοργανισμών, και το ενδεχόμενο να μην αναπτυχθούν οι επιθυμητοί πληθυσμοί για την διάσπαση των υδρογονανθράκων [64].

6.2.3. Εναλλακτικές Μέθοδοι

Στις πιο γνωστές εναλλακτικές μεθόδους καθαρισμού συγκαταλέγονται η βιοαποικοδόμηση, η μέθοδος της επί-τόπου καύσης και η βύθιση.

▪ Βιοαποικοδόμηση ή Βιοεξυγίανση (Bioremediation)

Η βιοαποικοδόμηση είναι μία τεχνική που περιλαμβάνει την προσθήκη ουσιών (φυσικοί μικροοργανισμοί, όπως βακτηριακές ζύμες και μύκητες) στα σημεία των πετρελαιοκηλίδων, με σκοπό την αύξηση του ρυθμού της φυσικής αποικοδόμησης του πετρελαίου [7]. Μικροοργανισμοί που χρησιμοποιούνται για την εκτέλεση της βιοεξυγίανσης είναι γνωστοί ως βιοεξυγιαντές. Απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή στην επιλογή των βιοεξυγιαντών, καθώς 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.

Το υδατικό περιβάλλον αποτελεί ένα δυναμικό ανοιχτό σύστημα, κατά συνέπεια είναι δύσκολος ο έλεγχος της βιοαποικοδόμησης. 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. Διάφοροι παράγοντες που υπεισέρχονται στον ρυθμό εξέλιξης της βιοεξυγίανσης είναι το περιεχόμενο στο νερό οξυγόνο, η διαθεσιμότητα θρεπτικών συστατικών, η θερμοκρασία και η πίεση. Συγκεκριμένα, η αποικοδόμηση των υδρογονανθράκων συνιστά μία βιολογική οξειδωση άρα οι μικροοργανισμοί είναι αερόβια είδη, η δράση των οποίων μπορεί να ανασταλεί εξαιτίας της έλλειψης αζώτου, φωσφόρου και σιδήρου. Η βιολογική δραστηριότητα εξαρτάται επίσης και από τη θερμοκρασία και πίεση του νερού, καθώς έχει παρατηρηθεί ότι ο ρυθμός αυξάνεται σε υψηλές θερμοκρασίες και μειώνεται σε αυξημένες πιέσεις. Έχει επίσης παρατηρηθεί ότι ποσότητα πετρελαίου γαλακτωματοποιημένη που έχει υποστεί σημαντική γήρανση, με υψηλό ιξώδες και υψηλότερο σημείο ροής από την θερμοκρασία της θάλασσας εξυγιαίνεται δυσκολότερα [60]. Τα επίμονα έλαια (αργό, μαζούτ, λιπαντικά, diesel) διασπώνται με βραδύτερο ρυθμό στο περιβάλλον με σημαντική επίδραση στα οικοσυστήματα και τις ακτές, ενώ αντίθετα τα μη επίμονα

έλαια (κηροζίνη, βενζίνη, ελαφρύ diesel) διαλύονται ταχέως λόγω εξάτμισης, χρωματίζουν λιμένες και σπανίως απαιτείται ανθρώπινη επέμβαση, ωστόσο σε υψηλές συγκεντρώσεις μπορούν να γίνουν τοξικά για τους θαλάσσιους οργανισμούς.

Γενικά, η εφαρμογή της βιοεξυγίανσης μπορεί να γίνει με τρεις τρόπους:

- 1) Τη γονιμοποίηση ή τον εμπλουτισμό θρεπτικών συστατικών (άζωτο, φώσφορο). Μάλιστα, η προσθήκη αζώτου σε συγκεντρώσεις 2mg/L επιτυγχάνει τον μέγιστο ρυθμό ανάπτυξης των μικροοργανισμών [65].
- 2) Τη φυσική σπορά, δηλαδή προσθήκη μικροοργανισμών στην περιοχή μίας κηλίδας, συνοδευόμενη ή όχι από θρεπτικά συστατικά.
- 3) Τη σπορά με GEMs - Μικροοργανισμούς γενετικά μεταλλαγμένους (Genetically Engineered Microorganisms). 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 σε εργαστηριακή κλίμακα, καθιστώντας τα ικανά να δράσουν σε άλλες συνθήκες από τις συνηθισμένες [65]. Παρ' όλα αυτά, η απελευθέρωση GEMs στο περιβάλλον μπορεί να ενέχει κινδύνους για την τοπική πανίδα, ενώ ο εντοπισμός τους είναι δύσκολος. Το πρόβλημα αυτό μπορεί να αντιμετωπισθεί με την εισαγωγή γονιδίων βιοφωσφορισμού από άλλα είδη.

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

Στην ξηρά, όπου ο χώρος μπορεί να είναι κλειστός ή προστατευόμενος, η παρούσα μέθοδος βρίσκει μεγαλύτερη εφαρμογή, πόσο μάλλον σε ακτές όπου είναι αδύνατο να χρησιμοποιηθούν μηχανικά ή άλλα μέσα, όπως σε ευαίσθητα οικοσυστήματα, αφού είναι άριστη από περιβαλλοντική άποψη.

Η αξιολόγηση των τεχνικών βιοεξυγίανσης πραγματοποιείται με βιολογικές αναλύσεις μέσω της χρήσης οργανισμών που αναμένεται να υπάρχουν στην πληγείσα περιοχή. Για παράδειγμα, η επιβίωση μίας 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 και, συνεπώς, μία μείωση στην ένταση της φωταύγειας σημαίνει ότι το περιβάλλον είναι τοξικό για τους μικροοργανισμούς [66].

▪ **Επί-Τόπου Καύση (In-Situ Burning)**

Η μέθοδος αυτή συνίσταται στη δημιουργία ελεγχόμενης ανάφλεξης κηλίδων πετρελαίου στη θάλασσα ή κοντά στο σημείο διαρροής του ρύπου, με προσθήκη

παραγόντων ανάφλεξης ή/και καύσης. Αποτελεί μία αποτελεσματική τεχνική με ποσοστό απομάκρυνσης μέχρι και 90% του πετρελαίου, ιδιαίτερα εάν γίνει κατά τις πρώτες ώρες της απελευθέρωσής του [67]. Εφαρμόζεται συνήθως σε περίπτωση διαρροής πετρελαίου από πλοία ή εξέδρες γεώτρησης, αλλά και σε ποταμούς με ταχύτητα ροής κάτω από 1 κόμβο. Σε περιστατικά διαρροής σε πάγους (σε αρκτικές περιοχές) η καύση είναι η μόνη εφαρμοζόμενη μέθοδος καθαρισμού πετρελαίου.

Η διαδικασία που ακολουθείται είναι η εξής. Από την κηλίδα απομονώνεται και απομακρύνεται ποσότητα πετρελαίου με κατάλληλα πυρίμαχα φράγματα σχήματος U τα οποία και ρυμουλκούνται μακριά από την κηλίδα. Ακολουθεί ανάφλεξη με στόχο την ταχεία απομάκρυνση του πετρελαίου από την επιφάνεια του νερού. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται επ' άοριστον.

Η καύση καταργεί την ανάγκη συλλογής, αποθήκευσης και διαχείρισης του ανακτημένου πετρελαίου και των αποβλήτων. Περιοριστικοί παράγοντες ωστόσο που εμφανίζονται είναι η ανάφλεξη, η δυσκολία στον έλεγχο και τη διατήρηση της καύσης, η πυκνότητα του ελαίου, τα θαλάσσια κύματα, η ένταση του ανέμου, τα θαλάσσια ρεύματα, η γαλακτωματοποίηση, οι μηχανικές αντοχές των φραγμάτων και οι επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία και στους φυσικούς πόρους [68]. Οι μεγάλες ποσότητες καπνού στην ατμόσφαιρα περιέχουν στερεούς κόκκους του υλικού καύσης, οπότε είναι επικίνδυνες για το ανθρώπινο αναπνευστικό σύστημα ακόμα και σε απόσταση 20 χλμ μακριά από το καιγόμενο πετρέλαιο. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η αντιμετώπιση του περιστατικού στο Deerpwater Horizon το 2010 με ελεγχόμενη καύση του πετρελαίου επί 9 εβδομάδες, όπου απελευθερώθηκαν στην ατμόσφαιρα πάνω από 1.300.000 κιλά σωματιδίων μαύρου άνθρακα (αιθάλη), με το μέγεθος των σωματιδίων να είναι αυξημένο σε σχέση με άλλες πηγές εκπομπής αιθάλης [69]. Επιπρόσθετα, μία ακόμα δυσχέρεια είναι η δημιουργία και η πιθανή βύθιση εξαιρετικά παχύρρευστων υπολειμμάτων, όπως πίσσας, όταν η καύση δεν είναι πλήρης, γι' αυτό και η επί-τόπου καύση αποτελεί εν τέλει μία αμφισβητούμενη μέθοδο καθαρισμού.

▪ **Βύθιση**

Η βύθιση αποτελεί μία διαδικασία που συμβαίνει με φυσικό τρόπο, καθώς το πετρέλαιο προσκολλάται σε ιζήματα με τη βοήθεια ελαιοφιλικών υλικών, όπως χημικά επεξεργασμένη άμμος, ασβεστόλιθος, τσιμέντο και ιπτάμενη τέφρα. Η βύθιση ωστόσο δεν συγκαταλέγεται στις δημοφιλείς μεθόδους καθαρισμού, διότι το βιθισμένο πετρέλαιο παραμένει στο υδατικό περιβάλλον για μεγάλο χρονικό διάστημα εξαιτίας της αύξησης της πίεσης.

6.3. Καθαρισμός Ακτογραμμών

Οι συνθήκες που επικρατούν σε περιοχές που βρέχονται από τη θάλασσα ποικίλουν σημαντικά και διαφέρουν κατά περίπτωση. Όταν μία ακτή διαβρεχθεί από πετρέλαιο, αυτό μπορεί να τοποθετηθεί σε σχισμές και σε κενά ανάμεσα στα βράχια, που σε συνδυασμό με τη βραχυπρόθεσμη παραμονή του εκεί δυσχεραίνουν σημαντικά την επιχείρηση καθαρισμού του. Εκτός από τη γεωλογία της ακτής, άλλοι παράγοντες

που υπεισέρχονται είναι ο τύπος και η ευαισθησία των οικοσυστημάτων της περιοχής, το ποσοστό ροής του νερού και φυσικά ο τύπος του πετρελαίου.

Η φυσική απομάκρυνση είναι η πιο συχνά εφαρμοζόμενη μέθοδος για την απομάκρυνση πετρελαϊκής μάζας από τις ακτογραμμές. Η εξάτμιση, η οξειδωση και η βιοδιάσπαση βοηθούν στον καθαρισμό, χωρίς μάλιστα τη χρήση μηχανικού εξοπλισμού, όπως μηχάνημα οδοποιίας, προς αποφυγή πρόκλησης περαιτέρω φυσικής ή βιολογικής καταστροφής. Για καθαρισμό περιοχών με βότσαλα ή βράχια, η πιο κοινή τεχνική είναι η χρήση χαμηλής πίεσης κρύου νερού απόπλυσης, η οποία όμως είναι αποτελεσματική εάν εφαρμοσθεί άμεσα όταν το πετρέλαιο είναι ακόμα φρέσκο. Ζεστό νερό, ατμός και υψηλής πίεσης ψεκασμός, παρότι είναι χρήσιμα σε φτιαγμένες από τον άνθρωπο ακτιγραμμές όπως αποβάθρες και προβλήτες, μπορεί να βλάψουν τη χλωρίδα και την πανίδα της περιοχής. Είναι έτσι προτιμότερο να απομακρύνεται ο μεγάλος όγκος πετρελαίου με ψεκασμό κρύου νερού παρά με εντατικό καθαρισμό που περιλαμβάνει πιο διεισδυτικές τεχνικές προκαλώντας ζημιά στην ακτογραμμή και τους κατοίκους της [70].

6.4. Κόστος Καθαρισμού από το Πετρέλαιο

«Ο ρυπαίνων θα πρέπει, κατ' αρχήν, να επωμίζεται το κόστος της ρύπανσης». Στα πλαίσια αυτά, ο υπεύθυνος αναλαμβάνει το κόστος της επιχείρησης καθαρισμού, το οποίο όμως είναι αρκετά σύνθετο και εκτείνεται πέρα από τις καθ' αυτές ενέργειες καθαρισμού. Οι παράγοντες που εμπλέκονται είναι πολλοί, με τους περισσότερους ειδικούς να συμφωνούν ότι ο καθοριστικότερο κριτήριο για το κόστος είναι ο τόπος του περιστατικού. Στα περιστατικά στα οποία το πετρέλαιο πλήττει τις ακτές, το 90%-99% του κόστους καθαρισμού και αποκατάστασης σχετίζεται με τον καθαρισμό των ακτών [45].

Το ενδεχόμενο κόστος μίας πετρελαιοκηλίδας περιλαμβάνει ενδεικτικά τα εξής:

- ❖ Κόστος Ατυχήματος
- ❖ Κόστος Συμπλήρωσης Αναφοράς Περιστατικού
- ❖ Αρχικό Κόστος Καθαρισμού
- ❖ Μηχανικά Μέσα Περιορισμού και Κόστος Καθαρισμού
- ❖ Κόστος Χρήσης Διασκορπιστικών Ουσιών
- ❖ Κόστος Μεθόδου Φυσικής Αποικοδόμησης
- ❖ Κόστος Τεχνικής Επί-Τόπου Καύσης
- ❖ Κόστος Μηχανικού Καθαρισμού Ακτών
- ❖ Πρόσθετο Κόστος για οποιαδήποτε Μέθοδο
- ❖ Κόστος Αποκατάστασης Χλωρίδας και Πανίδας
- ❖ Κόστος Αποκατάστασης λόγω Καταστροφής Φυσικών Πόρων
- ❖ Κόστος Έρευνας
- ❖ Περιουσιακές, Οικονομικές, Περιβαλλοντολογικές Αποζημιώσεις
- ❖ Πρόστιμα και Ποινές

Σύμφωνα με αναλύσεις κόστους της βάσης International Oil Spill Database, το κόστος καθαρισμού φαίνεται να ποικίλει σημαντικά. Αυτό γίνεται εμφανές μέσα από τις επόμενες περιπτώσεις:

- "Sea Empress": ο καθαρισμός 72.361 τόνων τον Φεβρουάριο του 1996 στο Milford Haven, U.K., υπολογίζεται ότι κόστισε συνολικά \$18.324.000 ή \$253,23/τόνο. Δαπανήθηκαν \$925.515 για εναέριο ψεκασμό διασκορπιστικών ουσιών και παρακολούθηση, \$888,494 για τη διάθεση των χημικών, \$3.638.114 για τη χρήση των απορρυπαντικών σκαφών, \$2.818.613 για τον εξοπλισμό και τα έξοδα προσωπικού, \$5.921.611 για την απορρύπανση των ακτών, \$631.033 για επιστημονική υποστήριξη, με \$259.144 πρόσθετα κόστη λειτουργιών και \$2.257.065 πρόσθετα έξοδα της επιχείρησης καθαρισμού.
- "Aegean Sea": δαπανήθηκαν συνολικά \$8.555.960 ή \$114,86/τόνο για τον καθαρισμό 74.490 τόνων πετρελαίου στην Λα Κορούνια της Ισπανίας τον Δεκέμβριο του 1992.
- "Era": τα \$1.137.000 ή \$3842,28/τόνο άγγιξε ο καθαρισμός 296 τόνων τον Αύγουστο του 1992 στο λιμάνι του Bonython στην Αυστραλία.
- "Peruvian Reefer": για τον καθαρισμό 20-50 τόνων τον Απρίλιο του 1991 στο λιμάνι του Helinsborg στη Σουηδία δαπανήθηκαν συνολικά \$702.000 ή \$1.759/τόνο.
- "Presidente Arturo Umberto Illia": ο καθαρισμός 629 τόνων τον Οκτώβριο του 1992 στο Puerto Rosales Terminal της Αργεντινής κόστισε \$568.000 συνολικά ή \$904,43/τόνο.

7. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Στο τελευταίο κεφάλαιο της παρούσας εργασίας εξετάζεται η δυνατότητα περιορισμού και η απορροφητική ικανότητα τεσσάρων υλικών σε διάφορους τύπους πετρελαίου. Ο έλεγχος της απορροφητικότητας διεξάγεται τόσο σε προσομοιωμένες θαλάσσιες συνθήκες όσο και σε ξηρό περιβάλλον χωρίς νερό. Η χρηστικότητα των απορροφητικών υλικών έχει αναδειχθεί πολλάκις σε περιοχές όπου καθίσταται αδύνατη η πρόσβαση μηχανημάτων ή έχουν μεγάλη περιβαλλοντική ευαισθησία. Η σημαντικότητά τους προκύπτει επίσης έκδηλη ειδικά στην τελική απομάκρυνση υπολειμμάτων του πετρελαίου κατά τη διάρκεια επιχειρήσεων καθαρισμού διαρρευσαντος ρύπου.

Σκοπός της διαδικασίας που περιγράφεται είναι η διερεύνηση της δυνατότητας χρήσης των υλικών, και κυρίως των απορριμάτων φυτικής προέλευσης, για την περισυλλογή πετρελαίου σε περιπτώσεις διαρροής σε θάλασσα ή ξηρά.

7.1. Απορροφητικά Υλικά - Καύσιμα

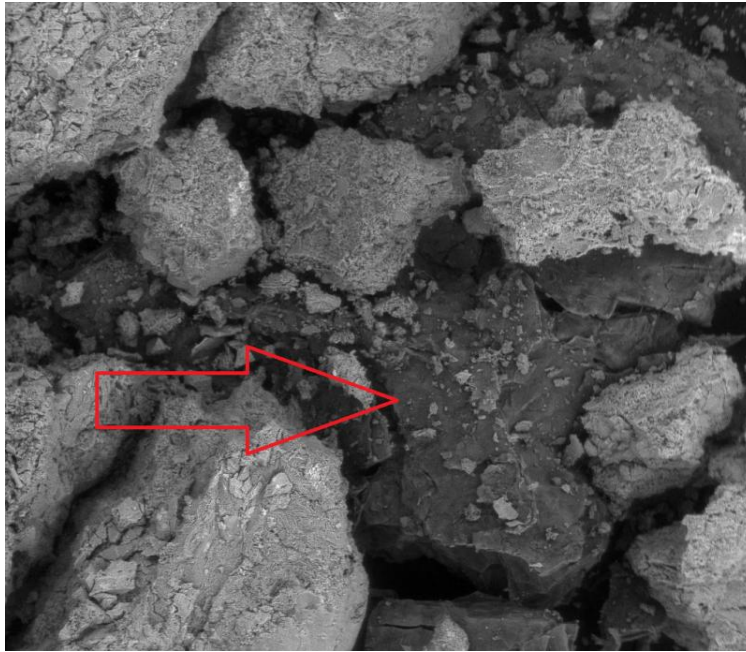
Τα υλικά που εξετάστηκαν στην παρούσα εργασία είναι τα εξής:

- **Κατάλοιπο καφέ (A1).** Αποτελεί το κατάλοιπο κατά την παραγωγή ροφημάτων καφέ μέσω εκχύλισης. Είναι φυτικής προέλευσης.
- **Πριονίδι (A2).** Είναι πολύ μικρά ξέσματα ξύλου, σχεδόν σε μορφή σκόνης, και προέρχονται από το πριόνισμα του ξύλου. Είναι φυτικό οργανικό υλικό.
- **Πολυπροπυλένιο (A3).** Είναι ένα θερμοπλαστικό πολυμερές και ανήκει στην κατηγορία των συνθετικών οργανικών υλικών.
- **"Coffee chaff" (A4).** Προέρχεται από τη βιομηχανική επεξεργασία του καρπού καφέ και απορρίπτεται ως παραπροϊόν. Είναι φυτικής προέλευσης.

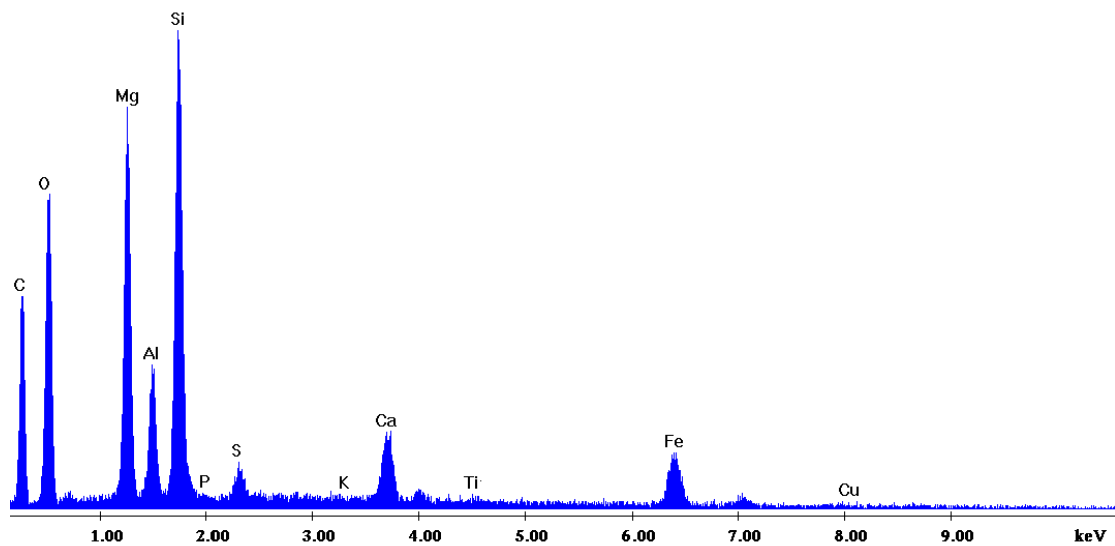
Η κοκκομετρία του υλικού παίζει σημαντικότατο ρόλο στην απορροφητική του ικανότητα, όπως επίσης και η σύστασή του. Για το λόγο αυτό έγινε στοιχειακή ανάλυση των υλικών A1 και A4 στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Scanning Electron Microscope - SEM) Mod.Quanta 200 του οίκου FEI. Τα αποτελέσματα φαίνονται στις παρακάτω εικόνες και πίνακες. Με κόκκινο βέλος σημειώνεται το σημείο ανάλυσης.

Το συγκεκριμένο όργανο επιτυγχάνει μεγεθύνσεις μεγαλύτερες του 100,000x με διακριτική ικανότητα 6 nm. Χρησιμοποιεί νήμα βολφραμίου σαν πηγή ηλεκτρονίων και ανήκει στα σύγχρονα συστήματα τα οποία μπορούν να λειτουργούν σε διαφορετικές συνθήκες πίεσης όσον αφορά στο θάλαμο του δείγματος. Χρησιμοποιείται για την εξέταση μικροδομής στερεών δειγμάτων και για να δίνει εικόνες υψηλού βαθμού διείσδυσης.

Η βασική αρχή λειτουργίας του SEM περιλαμβάνει την ακτινοβολία του δείγματος με μια καλά εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων. Από τις αλληλεπιδράσεις του προς εξέταση δείγματος και της προσπίπτουσας σε αυτό δέσμης ηλεκτρονίων προκύπτουν πληροφορίες σχετικά με τα άτομα των στοιχείων που απαρτίζουν το υλικό. Από τα άτομα των στοιχείων εκπέμπονται κυρίως δευτερογενή (secondary) και οπισθοσκεδαζόμενα (backscattered) ηλεκτρόνια καθώς και ακτίνες X. Η ένταση των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας. Παρέχονται πληροφορίες που αφορούν κυρίως στη μορφολογία και τη σύσταση της επιφάνειας. Εφαρμόζοντας ένα σύστημα ανίχνευσης της διασποράς των ενεργειών των ακτίνων X που δημιουργούνται στην επιφάνεια από την προσπίπτουσα δέσμη, μπορεί να γίνει ημιποσοτική στοιχειακή ανάλυση του υλικού. Όταν φεύγει ένα ηλεκτρόνιο από εσωτερική στοιβάδα, τότε ένα ηλεκτρόνιο από υψηλότερη ενεργειακή στοιβάδα καλύπτει το κενό πέφτοντας στην χαμηλότερη στοιβάδα και εκπέμποντας τη διαφορά ενέργειας σαν ακτίνες X. Η ενέργεια αυτών των ακτίνων είναι χαρακτηριστική της μετάπτωσης και κατά συνέπεια του ατόμου.



Εικόνα 7.1.1: Απεικόνιση σημείου γκρι πέτρας του υλικού A1 σε μεγέθυνση 50x

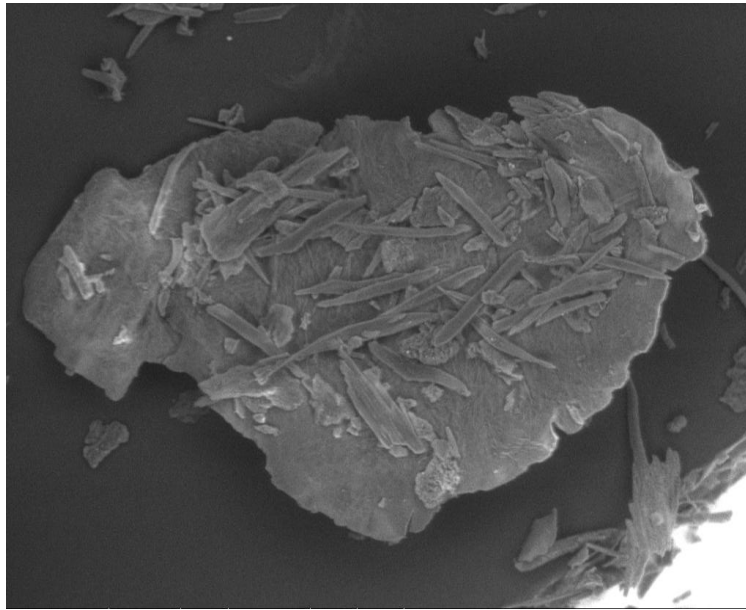


Εικόνα 7.1.2: Φάσμα σημείου γκρι πέτρας του υλικού A1 σε μεγέθυνση 50x

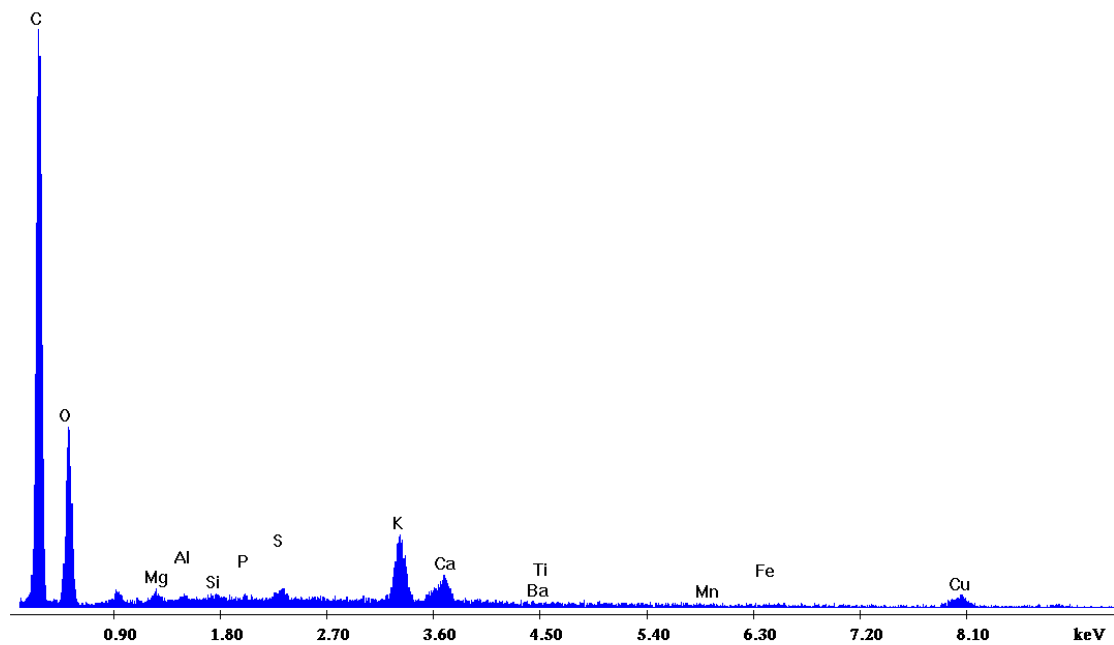
Πίνακας 7.1.1: Στοιχειακή ανάλυση σημείου γκρι πέτρας του υλικού A1 σε μεγέθυνση 50x

Element	Wt %
C	34.99
O	31.86
Mg	10.62
Al	3.17
Si	11.75
S	0.81
Ca	2.29
Fe	3.78

Το υλικό A1 σε αυτό το σημείο περιέχει κυρίως άνθρακα και οξυγόνο σε ποσοστά 34,99% κ.β. και 31,86% κ.β. αντίστοιχα. Περιέχει επίσης πυρίτιο και μαγνήσιο σε ποσοστά 11,75% κ.β. και 10,62%. Σε μικρότερες περιεκτικότητες ανιχνεύονται σίδηρος, ασβέστιο, αλουμίνιο και θείο. Τα μέταλλα αυτά οφείλονται στην παραγωγική διαδικασία του υλικού.



Εικόνα 7.1.3: Απεικόνιση σημείου γκρι πέτρας του υλικού A1 σε μεγέθυνση 100x

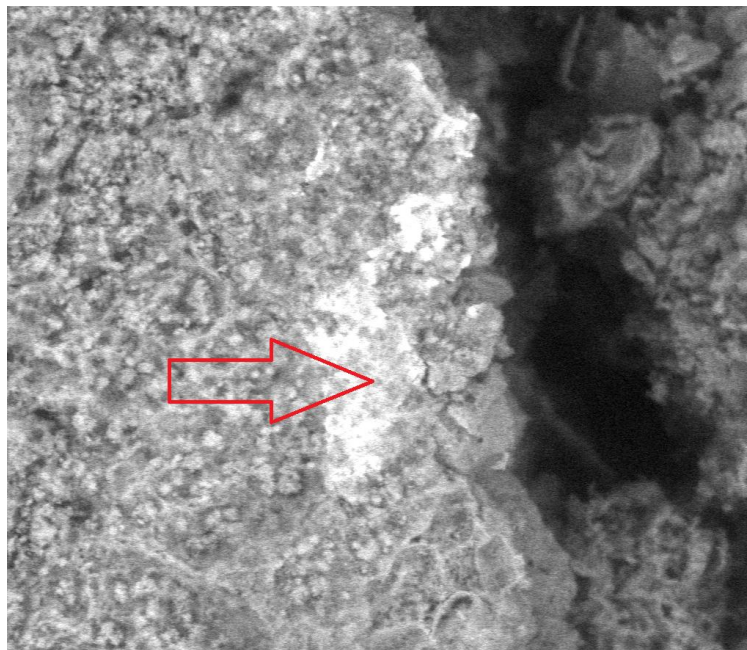


Εικόνα 7.1.4: Φάσμα σημείου γκρι πέτρας του υλικού A1 σε μεγέθυνση 100x

Πίνακας 7.1.2: Στοιχειακή ανάλυση σημείου γκρι πέτρας του υλικού A1 σε μεγέθυνση 100x

Element	Wt %
C	57.50
O	34.53
Mg	0.49
S	0.32
K	2.74
Ca	1.07
Cu	2.23

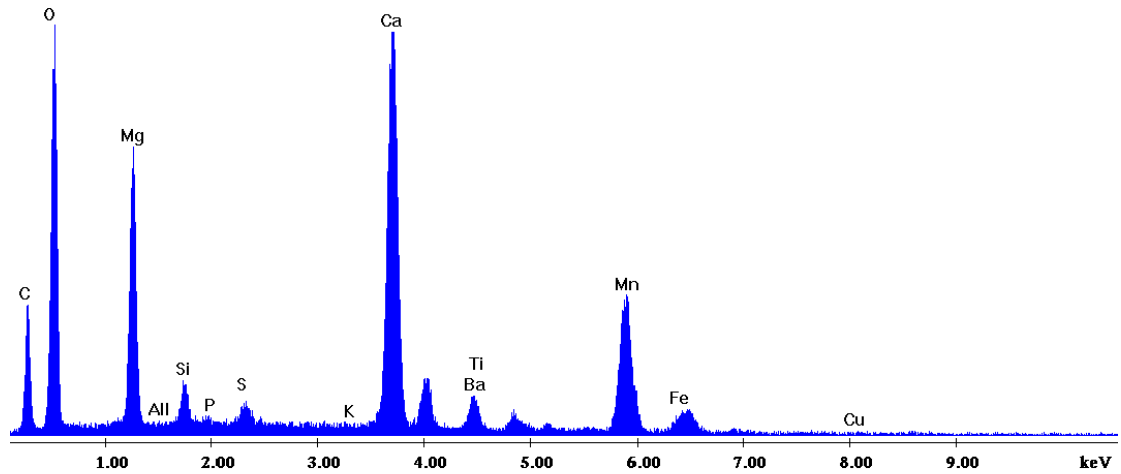
Το σημείο που αναλύεται με μεγαλύτερη μεγέθυνση περιέχει άνθρακα και οξυγόνο σε ποσοστά 57,50% κ.β. και 34,53% κ.β. αντίστοιχα. Σε μικρότερη περιεκτικότητα βρίσκονται κάλλιο, χαλκός, ασβέστιο, μαγνήσιο και θείο.



Εικόνα 7.1.5: Απεικόνιση σημείου άσπρης περιοχής του υλικού A1 σε μεγέθυνση 400x

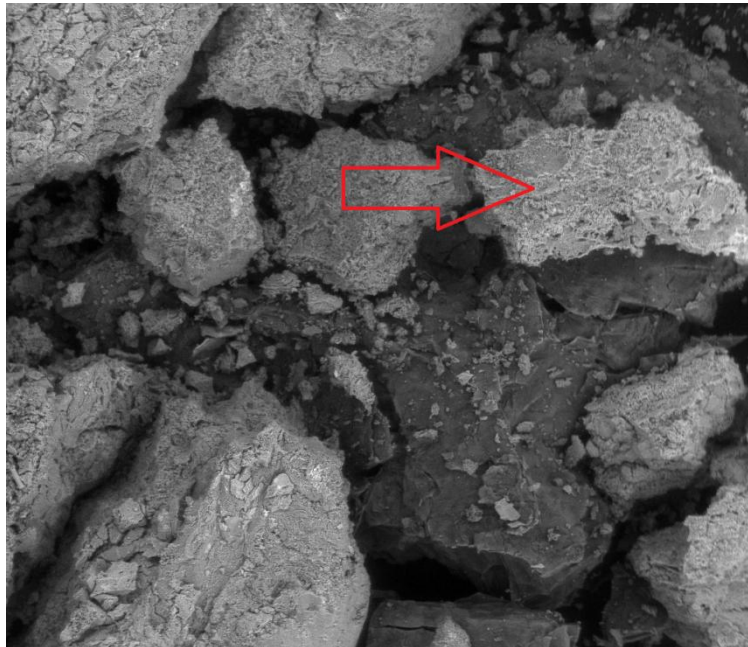
Πίνακας 7.1.3: Στοιχειακή ανάλυση σημείου άσπρης περιοχής του υλικού A1 σε μεγέθυνση 400x

Element	Wt %
C	16.42
O	40.67
Mg	11.45
Si	1.35
S	0.57
Ca	13.25
Ba	4.58
Mn	10.27
Fe	1.01

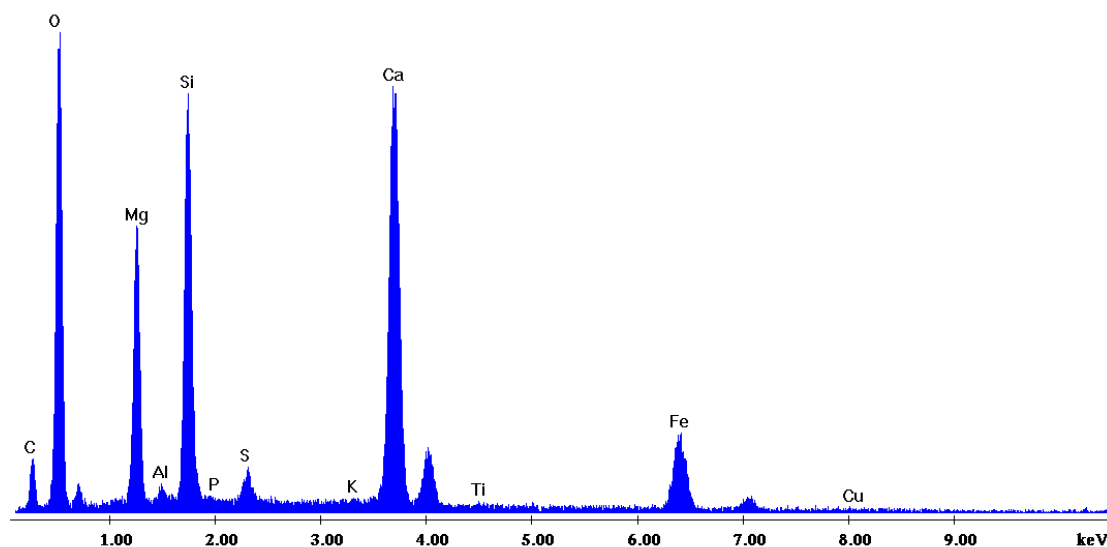


Εικόνα 7.1.6: Φάσμα σημείου άσπρης περιοχής του υλικού A1 σε μεγέθυνση 400x

Η άσπρη περιοχή περιέχει 40,67% κ.β. οξυγόνο, 16,42% άνθρακα, 13,25% ασβέστιο, 11,45% μαγνήσιο, 10,27% μαγγάνιο, 4,58% βάριο, 1,35% πυρίτιο, 1,01% σίδηρο και μόλις 0,57% θείο. Το έντονο άσπρο χρώμα στην εικόνα οφείλεται στην παρουσία πιο βαριών συστατικών.



Εικόνα 7.1.7: Απεικόνιση σημείου άσπρης πέτρας του υλικού A1 σε μεγέθυνση 50x

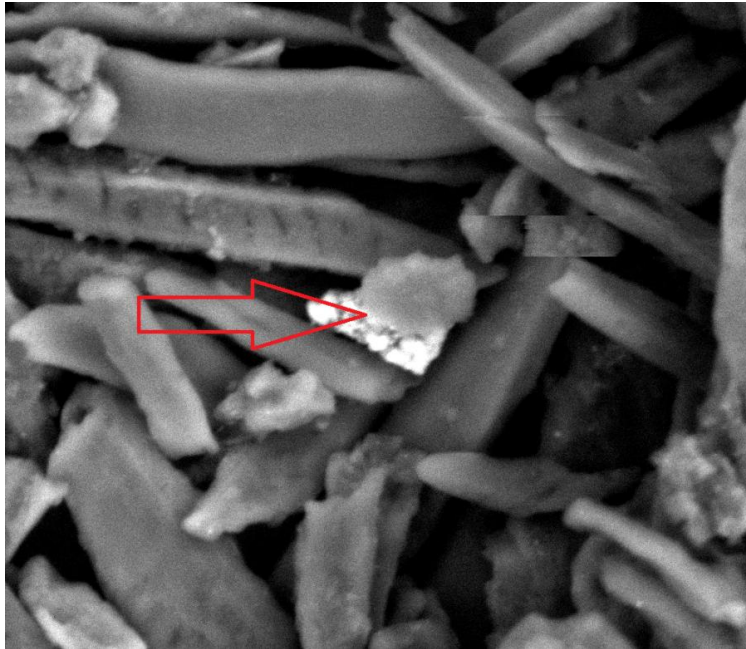


Εικόνα 7.1.8: Φάσμα σημείου άσπρης πέτρας του υλικού A1 σε μεγέθυνση 50x

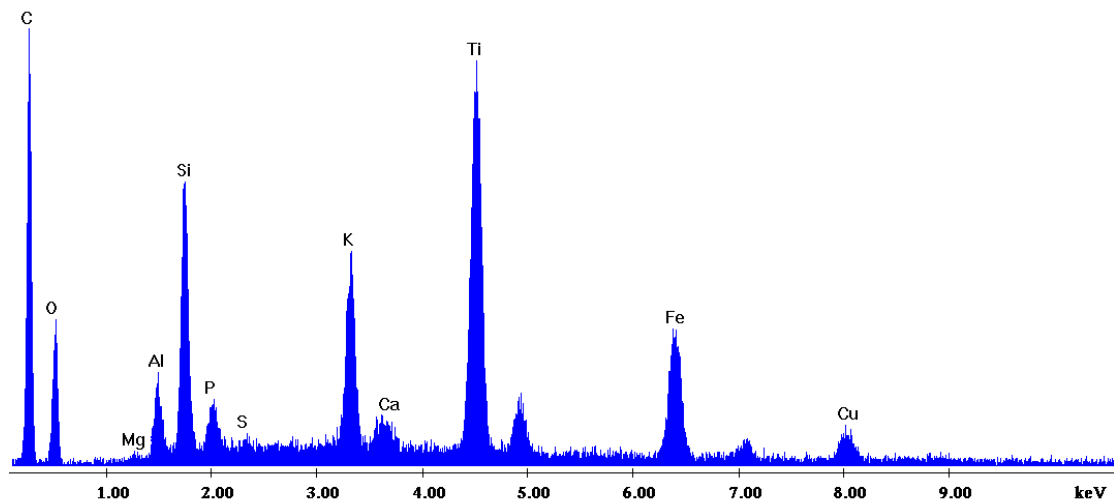
Πίνακας 7.1.4: Στοιχειακή ανάλυση σημείου άσπρης πέτρας του υλικού A1 σε μεγέθυνση 50x

Element	Wt %
C	8.87
O	47.85
Mg	10.03
Si	11.58
S	0.79
Ca	13.99
Fe	5.93

Στο σημείο άσπρης πέτρας σε μεγέθυνση 50x εντοπίζεται οξυγόνο στο μεγαλύτερο ποσοστό. Ανιχνεύονται επίσης ασβέστιο σε ποσοστό 13,99% κ.β., πυρίτιο 11,58% κ.β., μαγνήσιο 10,03% κ.β. και σε μικρότερα ποσοστά άνθρακας, σίδηρος και θείο.



Εικόνα 7.1.9: Απεικόνιση σημείου άσπρης πέτρας του υλικού A4 σε μεγέθυνση 800x

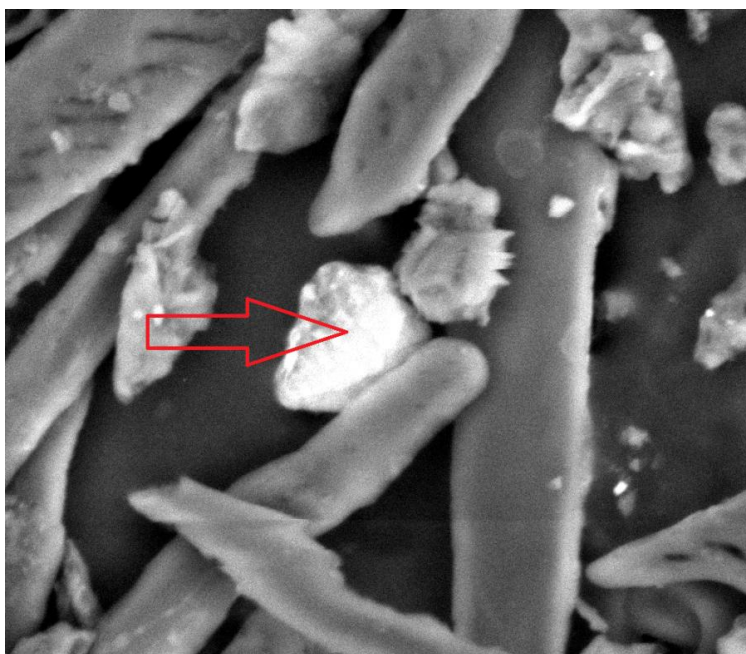


Εικόνα 7.1.10: Φάσμα σημείου άσπρης πέτρας του υλικού A4 σε μεγέθυνση 800x

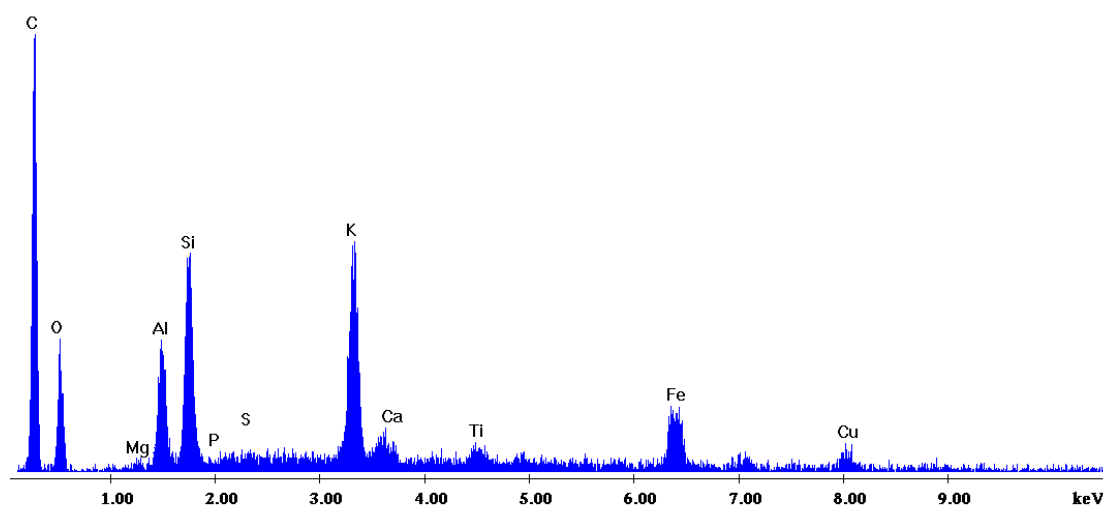
Πίνακας 7.1.5: Στοιχειακή ανάλυση του σημείου άσπρης πέτρας του υλικού A4 σε μεγέθυνση 800x

Element	Wt %
C	47.04
O	21.16
Al	1.46
Si	5.52
P	0.99
K	3.66
Ca	0.48
Ti	10.86
Fe	6.22
Cu	2.36

Το έντονο άσπρο χρώμα υποδεικνύει την παρουσία βαριών συστατικών. Το σημείο άσπρης πέτρας του υλικού A4 σε μεγέθυνση 400x περιέχει άνθρακα σε ποσοστό 47,04% κ.β., οξυγόνο σε ποσοστό 21,16% και τιτάνιο σε ποσοστό 10,86%. Σε μικρότερες περιεκτικότητες βρίσκονται σίδηρος, πυρίτιο, κάλιο, χαλκός, φωσφόρος και ασβέσιο. Μέταλλα όπως το τιτάνιο, ο χαλκός και το πυρίτιο οφείλονται στον μεταλλικό εξοπλισμό που περνάει το A4 κατά την παραγωγική διαδικασία του καρπού καφέ.



Εικόνα 7.1.11: Απεικόνιση σημείου άσπρης πέτρας του υλικού A4 σε μεγέθυνση 800x

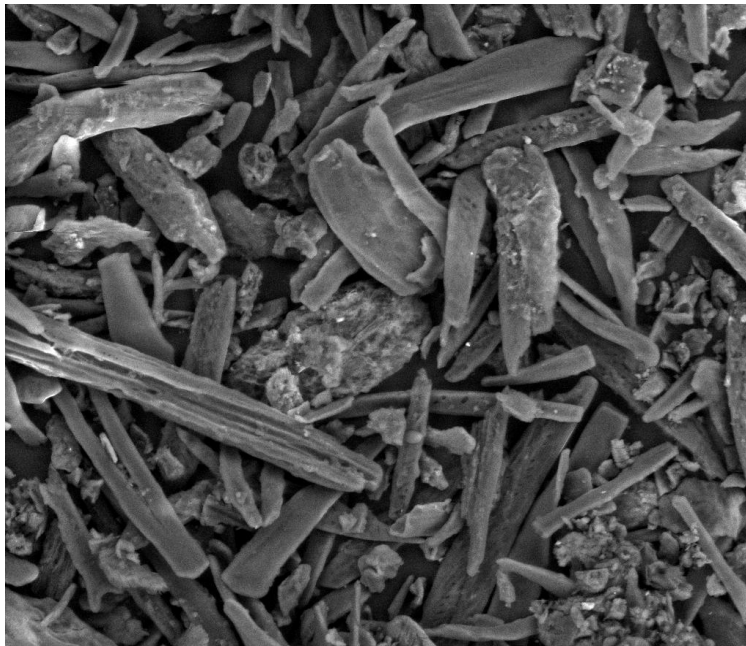


Εικόνα 7.1.12: Φάσμα σημείου άσπρης πέτρας του υλικού A4 σε μεγέθυνση 800x

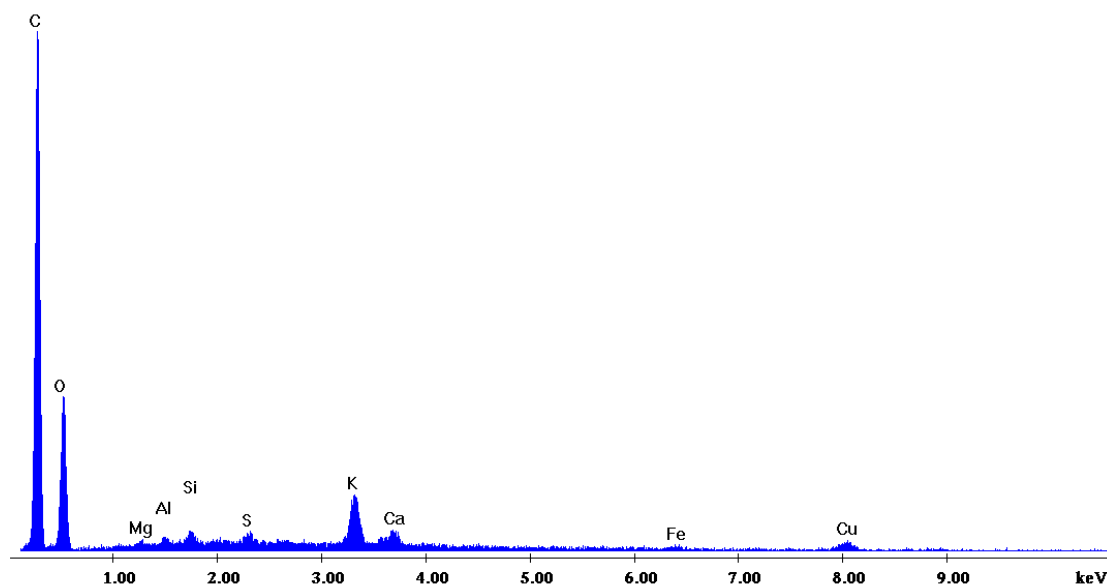
Πίνακας 7.1.6: Στοιχειακή ανάλυση σημείου άσπρης πέτρας του υλικού A4 σε μεγέθυνση 800x

Element	Wt %
C	53.70
O	19.24
Al	3.26
Si	6.09
K	6.98
Ca	0.57
Ti	1.07
Fe	5.45
Cu	3.03

Και αυτό το σημείο άσπρης πέτρας περιέχει άνθρακα στο μεγαλύτερο ποσοστό του. Εντοπίζονται επίσης οξυγόνο (19,24% κ.β.), κάλιο (6,98%), πυρίτιο (6,09% κ.β.), σίδηρος (5,45% κ.β.), αλουμίνιο (3,26% κ.β.), χαλκός (3,03% κ.β.), τιτάνιο (1,07%) και ασβέστιο (0,57% κ.β.).



Εικόνα 7.1.13: Απεικόνιση του υλικού A4 σε μεγέθυνση 200x



Εικόνα 7.1.14: Φάσμα του υλικού A4 σε μεγέθυνση 200x

Πίνακας 7.1.7: Στοιχειακή ανάλυση του υλικού A4 σε μεγέθυνση 200x

Element	Wt %
C	60.25
O	35.08
Si	0.39
K	1.74
Ca	0.54
Cu	1.07

Από τη σάρωση της επιφάνειας του υλικού A4 σε μεγέθυνση 200x εντοπίζονται κυρίως άνθρακας και ασβέστιο. Σε μικρά ποσοστά ανιχνεύονται κάλιο (1,74% κ.β.), χαλκός (1,07% κ.β.), ασβέστιο (0,54% κ.β.) και πυρίτιο (0,39% κ.β.).

Στα φάσματα διακρίνονται και άλλα στοιχεία εκτός από αυτά που αναγράφονται στους παραπάνω πίνακες. Βρίσκονται σε περιεκτικότητα χαμηλότερη από τα όρια ανίχνευσης της συσκευής (0,3% κ.β.), γι' αυτό δε λαμβάνονται υπόψη.

Τα παραπάνω απορροφητικά υλικά εξετάζονται ως προς την απορροφητική ικανότητά τους με τα εξής είδη πετρελαίων: πετρέλαιο χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο (ULSD), απόσταγμα καυσίμου ναυτιλίας (DMX), υπολειμματικό καύσιμο ναυτιλίας (RMG) και αργό πετρέλαιο (crude oil). Οι ιδιότητές τους φαίνονται στον ακόλουθο πίνακα.

Πίνακας 7.1.8: Ιδιότητες δειγμάτων πετρελαίου

Είδος Πετρελαίου	Πυκνότητα, d_{15}^{0c} , kg/m ³	Μέθοδος	Κινηματικό Ιξώδες, V_{40}^{0C} , mm ² /s	Μέθοδος
ULSD	832,9	EN ISO 3675 EN ISO 12185	2,981	EN ISO 3104
DMX	849,0	ISO 3675 ISO 12185	3,624	ISO 3104
Crude Oil	874,4	ISO 3675 ISO 12185	56,447	ISO 3104
RMG	979,7	ISO 3675 ISO 12185	328,71 (50 °C)	ISO 3104

7.2. Πειραματική Διαδικασία - Μέθοδοι

7.2.1. Περιορισμός Πετρελαιοκηλίδας

Στην παρούσα εργασία μελετάται ο περιορισμός μίας τεχνητής κηλίδας με τη χρήση του υλικού A1. Εξετάζονται το crude oil και το DMX. Συγκεκριμένα, σε μία κυκλική διαφανή κάψα τοποθετείται μικρή ποσότητα θαλασσινού νερού και εισάγεται προσεκτικά ο τύπος του εξεταζόμενου πετρελαίου, σχηματίζοντας έναν κύκλο σε ηρεμία. Κατόπιν αναδεύεται ώστε να δημιουργηθεί ελαφρύς κυματισμός και να απλωθεί ο ρύπος σε όσο το δυνατόν μεγαλύτερη επιφάνεια. Στη συνέχεια διασκορπίζεται κυκλικά γύρω από την κηλίδα μικρή ποσότητα του υλικού A1, χωρίς να έρχεται σε επαφή με το έλαιο. Παρατηρείται με οπτικό έλεγχο η συμπεριφορά του ελαίου παρουσία της συγκεκριμένης ουσίας. Το σύστημα εξετάζεται με και χωρίς ανάδευση.

7.2.2. Μέτρηση Απορροφητικότητας

7.2.2.1. Σε Υδατικό Περιβάλλον

Για τη μελέτη της απορροφητικής ικανότητας των τεσσάρων υπό εξέταση υλικών σε ULSD και DMX σε θαλασσινό περιβάλλον ακολουθείται διαδικασία παρόμοια με αυτή που περιγράφεται από τους Choi και Cloud [58]. Τοποθετούνται 500mL θαλασσινού νερού σε φαρδύ ποτήρι ζέσης χωρητικότητας 800mL, και έπειτα προστίθεται η επιθυμητή ποσότητα ελαίου (10, 20, 30, 40, 50 gr). Ζυγίζεται προσεγγιστικά 1 gr υλικού και προστίθεται κατόπιν στο σύστημα. Ακολουθεί ανάδευση στις 98 rpm για 10 min. Το υλικό μαζί με το απορροφημένο έλαιο στραγγίζεται με τη βοήθεια

διηθητικού χαρτιού, και στη συνέχεια απομακρύνεται το νερό υπό διήθηση σε ατμοσφαιρική πίεση. Το διηθητικό χαρτί μαζί με το υλικό ξηραίνονται και τελικά ζυγίζονται. Υπολογίζεται έτσι η ποσότητα απορροφημένου νερού και απορροφημένου πετρελαίου που έχει κατακρατήσει το υλικό. Η ποσότητα του απορροφημένου πετρελαίου υπολογίζεται αφαιρώντας το βάρος του διηθητικού χαρτιού, το ποσοστό κατακράτησης ελαίου στο διηθητικό χαρτί και το αρχικό βάρος του υλικού από το ολικό βάρος βρεγμένου υλικού. **Τα αποτελέσματα της απορροφητικότητας εκφράζονται σε επί τοις εκατό (%) αύξηση του βάρους της υπό εξέταση ουσίας.**

Η δοκιμή σε RMG γίνεται μόνο με το υλικό A1, καθώς η κοκκομετρία των υπόλοιπων υλικών δημιουργεί αξεπέραστα προβλήματα κατά τη μεταφορά και ξήρανση του συστήματος. Για το υλικό A1 είναι δυνατή η δημιουργία pellets βάρους περίπου 1 gr, γεγονός που καθιστά δυνατή την εξέτάσή του χωρίς μάλιστα τη χρήση διηθητικού χαρτιού. Πιο συγκεκριμένα, ζυγίζεται ποσότητα RMG (10, 20, 30, 40, 50 gr) και τοποθετείται σε φαρδύ ποτήρι ζέσης χωρητικότητας 800mL γεμισμένο με 500 mL θαλασσινού νερού. Κατόπιν τοποθετούνται τα pellets μέσα στο ποτήρι, το οποίο και αναδεύεται στις 98 rpm για 10 min. Τα pellets του A1 μαζί με το απορροφημένο RMG ξηραίνονται και τελικά ζυγίζονται, οπότε υπολογίζεται η ποσότητα απορροφημένου RMG που έχει κατακρατήσει το απορροφητικό υλικό αφαιρώντας απλά το αρχικό βάρος του pellet. **Τα αποτελέσματα της απορροφητικότητας εκφράζονται σε επί τοις εκατό (%) αύξηση του βάρους της υπό εξέταση ουσίας.**

Δοκιμή σε crude oil δεν είναι δυνατό να διεξαχθεί με την παραπάνω μέθοδο, καθώς εντοπίζονται προβλήματα κατά τη μεταφορά και ξήρανση του συστήματος και με τα τέσσερα είδη υλικών. Παρατηρείται, μάλιστα, ότι ακόμα και όταν προστεθεί το A1 ως pellet μέσα στην παχύρρευστη μάζα του πετρελαίου, αυτό διαλύεται κάνοντας αδύνατη τη ανάκτηση πόσο μάλλον μεταφορά και ζύγισή του.

7.2.2.2. Σε Ξηρό Περιβάλλον

Για τη μελέτη της απορροφητικότητας σε ξηρό περιβάλλον εφαρμόζεται μία παραλλαγή της μεθόδου ASTM F 716 [71], [72]. Η παραλλαγή διεξάγεται με δύο τρόπους, στις ίδιες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης. **Τα αποτελέσματα της απορροφητικότητας εκφράζονται σε επί τοις εκατό (%) αύξηση του βάρους της υπό εξέταση ουσίας.**

Κατά τον πρώτο τρόπο προστίθενται 100 mL πετρελαίου σε ποτήρι ζέσης 250 mL. Ζυγίζεται 1 gr απορροφητικού υλικού και προστίθεται κατόπιν στο σύστημα, το οποίο αφήνεται για ανάδευση στις 98 rpm για 10 min. Κατόπιν το υλικό μαζί με το απορροφημένο έλαιο ξηραίνονται και τελικά ζυγίζονται, οπότε η ποσότητα του απορροφημένου πετρελαίου υπολογίζεται αφαιρώντας το αρχικό βάρος του υλικού από το ολικό βάρος βρεγμένου υλικού. Τα καύσιμα που χρησιμοποιούνται είναι ULSD και DMX, για τους παραπάνω λόγους.

Κατά το δεύτερο τρόπο παραλλαγής χρησιμοποιείται μία δεξαμενή. Οι διαστάσεις και το βάρος της αναγράφονται στον πίνακα 7.2.2.2.1. Στην δεξαμενή εισάγονται 100 mL καυσίμου και στη συνέχεια 1 gr απορροφητικού. Αναδεύονται στις 98 rpm για 10

min. Στη συνέχεια ανοίγεται εγκοπή διαμέτρου 1 cm στο κάτω μέρος της δεξαμενής. Η οπή επιτρέπει αφενός να παραμείνει μέσα στην δεξαμενή το εξεταζόμενο υλικό με το προσροφημένο έλαιο και αφετέρου να απελευθερωθεί το πετρέλαιο που δεν έχει απορροφηθεί. Κατόπιν το σύστημα μεταφέρεται προσεκτικά σε ζυγό και καταγράφεται το βάρος. Η ποσότητα του απορροφημένου πετρελαίου υπολογίζεται αφαιρώντας το βάρος της δεξαμενής και το αρχικό βάρος του υλικού από το ολικό βάρος του συστήματος. Μετά από κάθε δοκιμή η δεξαμενή πλένεται και ξηραίνεται, ώστε να απομακρυνθεί κάθε ίχνος ελαίου και υγρασίας.

Πίνακας 7.2.2.2.1: Χαρακτηριστικά δεξαμενής

Βάρος (gr)	27,7
Μήκος (cm)	12
Πλάτος (cm)	3,5
Εμβαδόν (cm²)	42
Διάμετρος οπής (cm)	1

Να σημειωθεί ότι τα τέσσερα υλικά εξετάζονται σε όλες τις περιπτώσεις εφόσον έχει απομακρυνθεί η υγρασία από αυτά.

7.2.3. Μέτρηση Ανώτερης Θερμογόνου Δύναμης

Παραγματοποιούνται μετρήσεις της ανώτερης θερμογόνου δύναμης (GCV) κατά τη μέθοδο ASTM D 240 [73] σε υλικά του τύπου A1. Σκοπός της μέτρησης είναι να επαληθευτεί ότι έχει απορροφηθεί όντως η υπολογισμένη ποσότητα πετρελαίου. Λαμβάνεται υπόψη το εξής ισοζύγιο:

$$GCV = \% \text{ ποσοστό}_{\text{υλικού}} * GCV_{\text{υλικού}} + \% \text{ ποσοστό}_{\text{πετρελαίου}} * GCV_{\text{πετρελαίου}}$$

Η προς ανάλυση ουσία με το απορροφημένο έλαιο μεταφέρονται εκ νέου στο ζυγό. Λαμβάνεται ποσότητα 0,5-0,6 gr και τοποθετείται προσεκτικά στον υποδοχέα δείγματος. Αυτός μεταφέρεται και τοποθετείται κατάλληλα στον ολμό καύσης. Διαμορφώνεται η σπείρα με σύρμα ανάφλεξης κατάλληλου μήκους και τελικά κλείνεται ο ολμός. Το οξυγόνο διαβιβάζεται από την οβίδα με αργό ρυθμό προς αποφυγή εκτίναξης, μέχρι η πίεση να φτάσει τις 30 atm. Ο ολμός τοποθετείται κατάλληλα στον κάδο, ο οποίος έχει γεμίσει με 2 L αποσταγμένου νερού, και ενώνεται το καλώδιο που δίνει το ρεύμα για ανάφλεξη. Τοποθετείται το καπάκι του κάδου και το θερμιδόμετρο και τίθεται σε λειτουργία η ανάδευση. Δίνεται ρεύμα στο σύστημα ανάδευσης και όταν σταθεροποιηθεί η θερμοκρασία (αρχική τιμή) δίνεται ρεύμα από το μετασχηματιστή μέχρι παρατήρηση ανόδου της θερμοκρασίας. Μετά

τη σταθεροποίησή της καταγράφεται ως τελική θερμοκρασία. Η θερμότητα καύσης προσδιορίζεται τελικά ως:

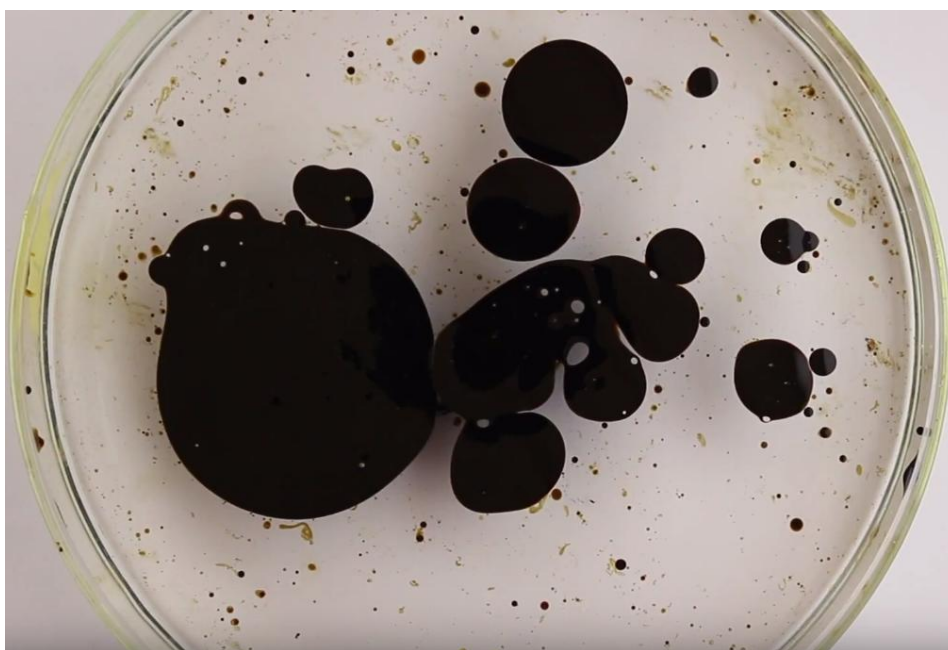
$$GCV = \frac{c_{p_w} \cdot \Delta T}{m_{\text{δείγματος}}} \text{ (MJ/ kg)}$$

7.3. Αποτελέσματα Πειραματικής Διαδικασίας

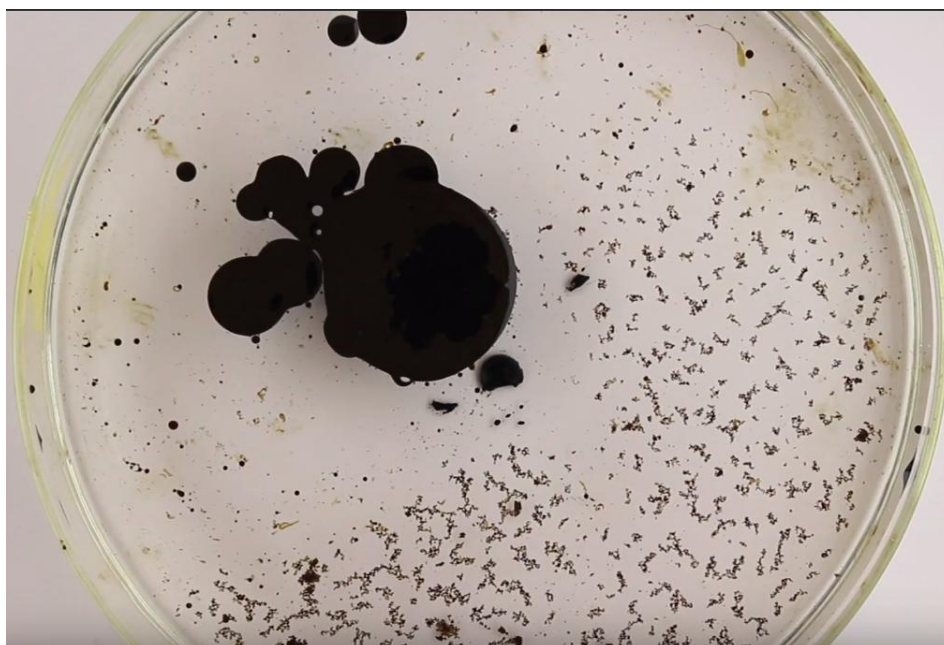
7.3.1. Περιορισμός Πετρελαιοκηλίδας

Στις εικόνες που ακολουθούν παρουσιάζεται η συμπεριφορά της τεχνητής κηλίδας από RMG, όταν προστεθεί στο σύστημα το υλικό A1. Η συμπεριφορά του αργού πετρελαίου είναι ακριβώς ίδια με αυτή που θα αναλυθεί στη συνέχεια.

Το αρχικό μέγεθος της κηλίδας φαίνεται στην πρώτη εικόνα. Με την αργή προσθήκη μικρής ποσότητας της ουσίας A1 παρατηρείται μία απότομη συρρίκνωση της κηλίδας προς την αντίθετη κατεύθυνση (βλ. Εικόνα 7.3.1.2).

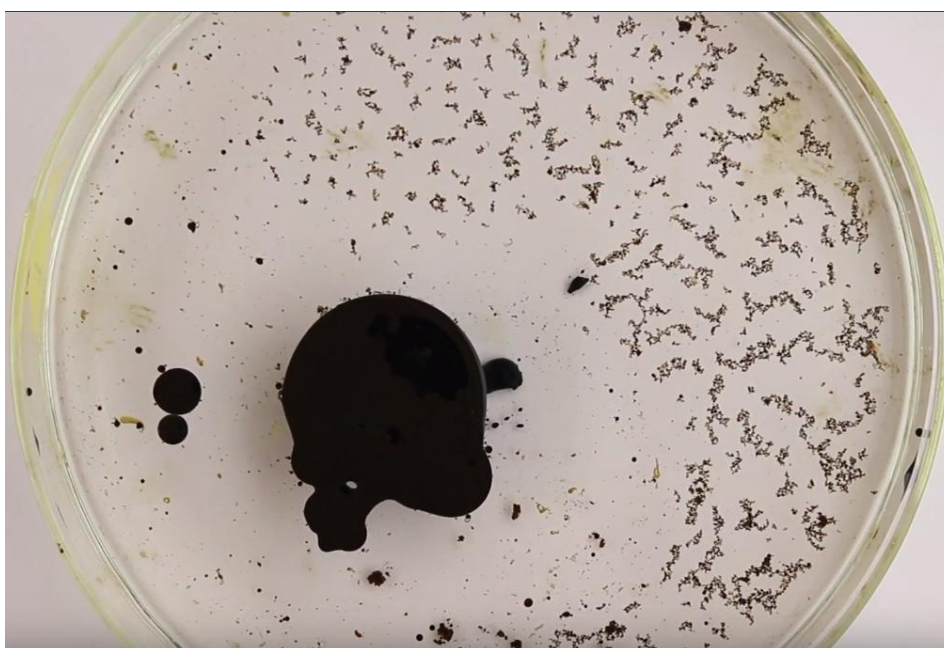


Εικόνα 7.3.1.1: Η κηλίδα RMG πριν την προσθήκη του απορροφητικού υλικού A1



Εικόνα 7.3.1.2: Η κηλίδα RMG αμέσως μετά την προσθήκη του απορροφητικού υλικού A1

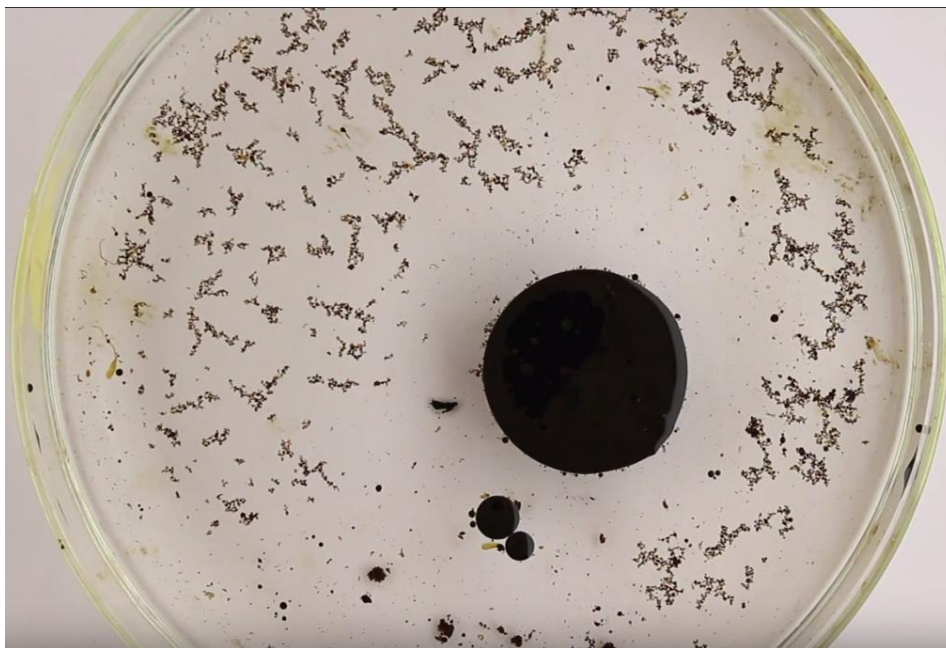
Η ουσία προστίθεται στο κάτω μέρος της κάψας και ακολοθεί μία δεξιόστροφη κίνηση λόγω της κατεύθυνσης του κυματισμού. Το A1 αρχίζει να απλώνεται σιγά σιγά γύρω από την κηλίδα, η οποία συνεχίζει να συρρικνώνεται.



Εικόνα 7.3.1.3: Η κηλίδα RMG 33'' μετά την προσθήκη του απορροφητικού υλικού A1

Σχεδόν δύο λεπτά μετά την προσθήκη του υλικού A1, αυτό φαίνεται να περικυκλώνει την κηλίδα και να την εξαναγκάζει να συμπυκνωθεί σε όσο το δυνατόν μικρότερο όγκο. Αυτό διακρίνεται στην επόμενη εικόνα. Το σύστημα αφήνεται για μεγάλο

χρονικό διάστημα σε ηρεμία αλλά και σε συνεχή ανάδευση. Και στις δύο περιπτώσεις παρατηρείται ότι το RMG παραμένει στην ίδια κατάσταση με το υλικό διασπασμένο γύρω του. Το σύστημα συνεχίζει τη δεξιόστροφη κυκλική κίνηση έως σταματημού του.



Εικόνα 7.3.1.4: Η κηλίδα RMG 1'40" μετά την προσθήκη του απορροφητικού υλικού A1

7.3.2. Δείκτες Απορροφητικότητας

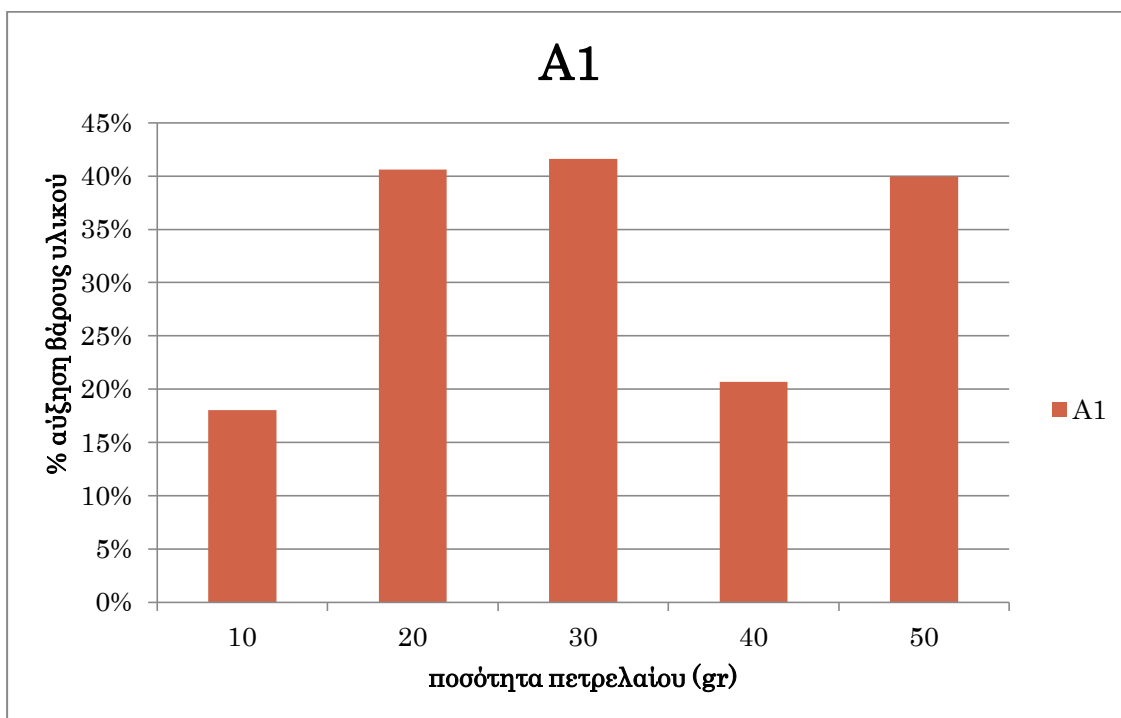
Παρουσιάζεται η καταγραφή των μετρήσεων και της υπολογισμένης απορροφητικότητας του κάθε υλικού στα εξεταζόμενα κάθε φορά καύσιμα. Αυτή εκφράζεται μέσα από την επί % αύξηση του βάρους του υλικού. Παρουσιάζονται επίσης τα διαγράμματα της επί % αύξησης του βάρους του εκάστοτε υλικού συναρτήσει των ποσοτήτων του πετρελαίου που χρησιμοποιούνται κάθε φορά. Τα παρακάτω αναγραφόμενα βάρη είναι όλα σε gr.

7.3.2.1. Σε Υδατικό Περιβάλλον

- **ULSD**

Πίνακας 7.3.2.1.1: Αποτελέσματα απορροφητικότητας του υλικού A1 σε ULSD

A/A	Βάρος πετρελαίου	Βάρος υλικού	Βάρος διηθητικού	Βάρος συνολικό μετά την ξήρανση	Βάρος υλικού+πετρελαίου	% αύξηση βάρους υλικού
1	10,0034	1,0001	1,9720	3,5771	1,1805	18,04%
2	20,0143	1,0145	1,9452	3,7874	1,4264	40,60%
3	30,0024	1,0501	1,9407	3,9900	1,487	41,60%
4	40,0613	1,0112	1,9104	3,8816	1,2203	20,68%
5	50,0034	1,0184	1,9973	3,8880	1,4254	39,97%

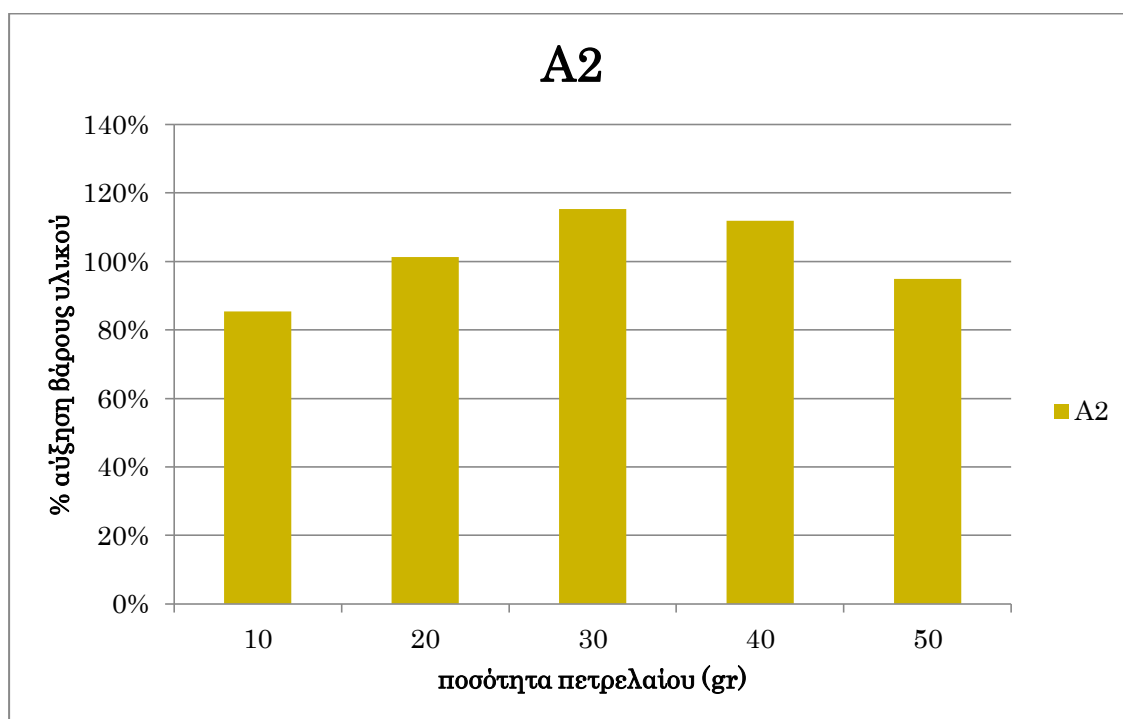


Εικόνα 7.3.2.1.1: Διάγραμμα απορροφητικότητας του υλικού A1 σε ULSD

Η μεγαλύτερη απορροφητικότητα από το υλικό A1 επιτυγχάνεται στα 30 gr ULSD. Η αύξηση του βάρους του είναι 41,60%. Για τα 20gr και 50gr ULSD επιτυγχάνεται επίσης αύξηση του βάρους κοντά στο 40%.

Πίνακας 7.3.2.1.2: Αποτελέσματα απορροφητικότητας του υλικού A2 σε ULSD

A/A	Βάρος πετρελαίου	Βάρος υλικού	Βάρος διηθητικού	Βάρος συνολικό μετά την ξήρανση	Βάρος υλικού+πετρελαίου	% αύξηση βάρους υλικού
6	10,0226	1,0082	1,9269	4,2219	1,8696	85,44%
7	20,0209	1,0093	1,9146	4,3623	2,0318	101,31%
8	30,0745	1,0163	2,0073	4,7588	2,1878	115,27%
9	40,0180	1,0021	1,9582	4,7641	2,1234	111,89%
10	50,0025	1,0070	1,9599	4,3873	1,9621	94,85%

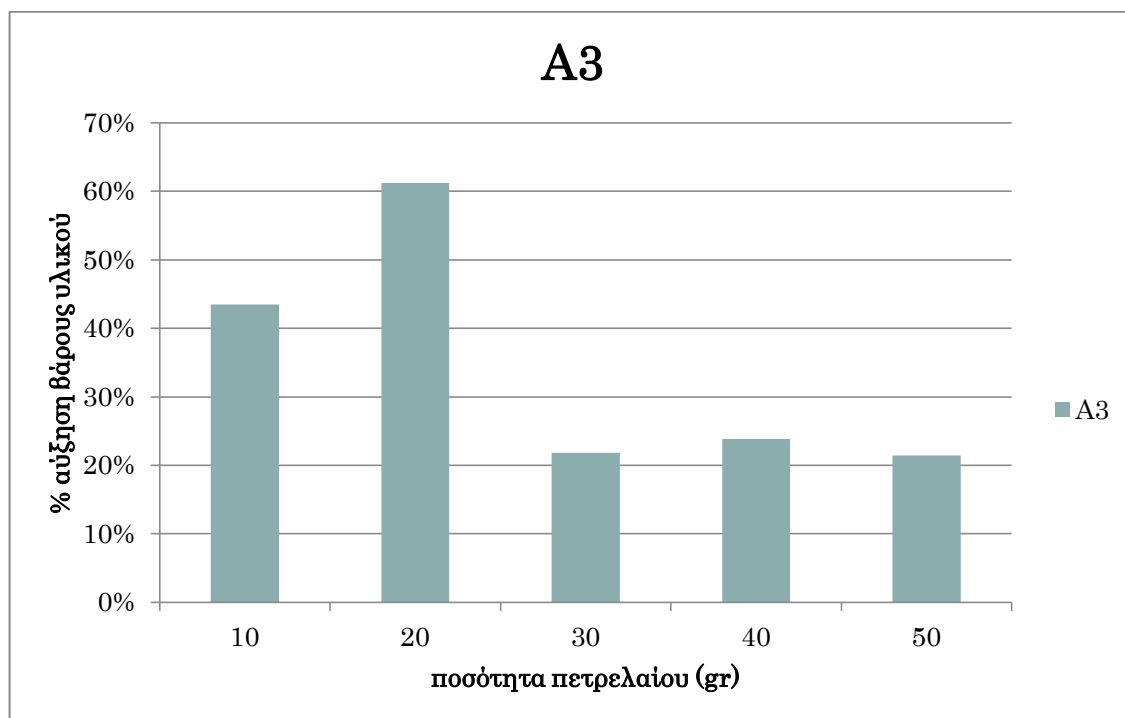


Εικόνα 7.3.2.1.2: Διάγραμμα απορροφητικότητας του υλικού A2 σε ULSD

Η ουσία A2 απορροφάει το μέγιστο 115,27% το βάρος της και το λιγότερο 85,44%. Και για τις πέντε εξεταζόμενες ποσότητες του ULSD επιτυγχάνονται ικανοποιητικές απορροφήσεις.

Πίνακας 7.3.2.1.3: Αποτελέσματα απορροφητικότητας του υλικού A3 σε ULSD

A/A	Βάρος πετρελαίου	Βάρος υλικού	Βάρος διηθητικού	Βάρος συνολικό μετά την ξήρανση	Βάρος υλικού+πετρελαίου	% αύξηση βάρους υλικού
11	10,0200	1,0091	1,9681	3,8414	1,448	43,50%
12	20,0148	1,0200	1,9642	4,0245	1,6445	61,23%
13	30,0465	1,0199	1,9348	3,7405	1,2425	21,83%
14	40,0330	1,0078	1,9495	3,8807	1,2484	23,88%
15	50,0630	1,0041	1,9004	3,5858	1,2195	21,46%

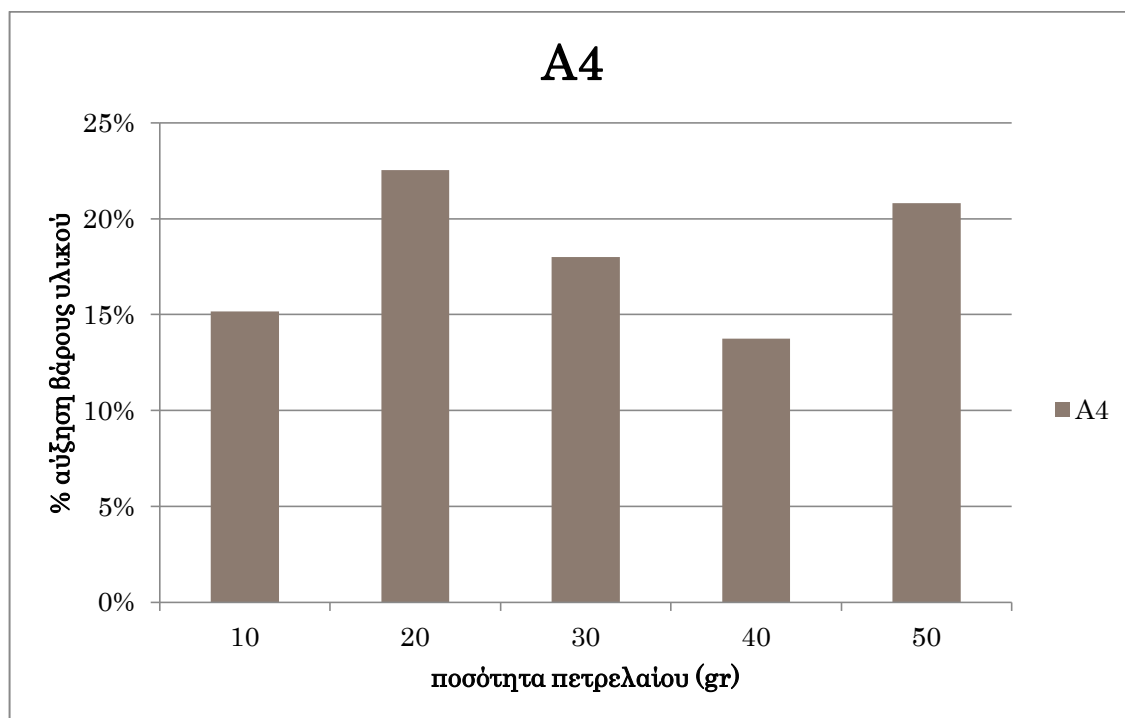


Εικόνα 7.3.2.1.3: Διάγραμμα απορροφητικότητας του υλικού A3 σε ULSD

Η μεγαλύτερη αύξηση του βάρους της ουσίας A3 (61,23%) είναι στα 20gr ULSD. Για τις ποσότητες 30 ως 50gr επιτυγχάνεται 22% αύξηση του βάρους.

Πίνακας 7.3.2.1.4: Αποτελέσματα απορροφητικότητας του υλικού A4 σε ULSD

A/A	Βάρος πετρελαίου	Βάρος υλικού	Βάρος διηθητικού	Βάρος συνολικό μετά την ξήρανση	Βάρος υλικού+πετρελαίου	% αύξηση βάρους υλικού
16	10,0065	1,0189	2,0671	3,6651	1,1733	15,16%
17	20,0309	1,0043	1,9726	3,6192	1,2305	22,52%
18	30,0327	1,0005	1,9701	3,7135	1,1805	17,99%
19	40,0770	1,0197	1,9463	3,7897	1,1599	13,75%
20	50,0385	1,0698	1,9293	3,6875	1,2926	20,82%



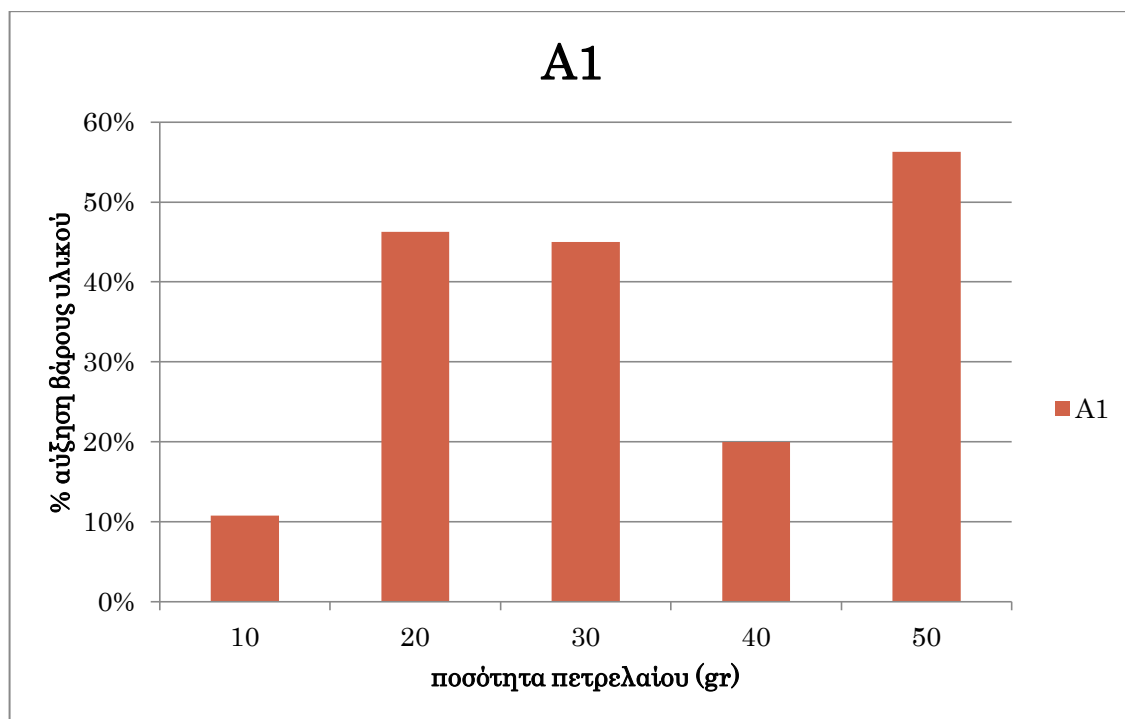
Εικόνα 7.3.2.1.4: Διάγραμμα απορροφητικότητας του υλικού A4 σε ULSD

Το υλικό A4 απορροφάει το μέγιστο 22,52% το βάρος του και το λιγότερο 13,75%. Αποτελούν τις μικρότερες αποδόσεις σε καύσιμο ULSD μεταξύ των τεσσάρων υλικών.

- **DMX**

Πίνακας 7.3.2.1.5: Αποτελέσματα απορροφητικότητας του υλικού A1 σε DMX

A/A	Βάρος πετρελαίου	Βάρος υλικού	Βάρος διηθητικού	Βάρος συνολικό μετά την ξήρανση	Βάρος υλικού+π ετρελαίου	% αύξηση βάρους υλικού
1	10,1010	1,0111	1,9274	3,9050	1,1198	10,75%
2	20,0490	1,0095	1,9416	4,0247	1,4765	46,27%
3	30,0445	1,0013	1,8718	4,0044	1,4517	44,98%
4	40,0178	1,0069	1,9533	3,7824	1,2082	19,99%
5	50,1076	1,0240	1,9565	4,1805	1,6006	56,31%

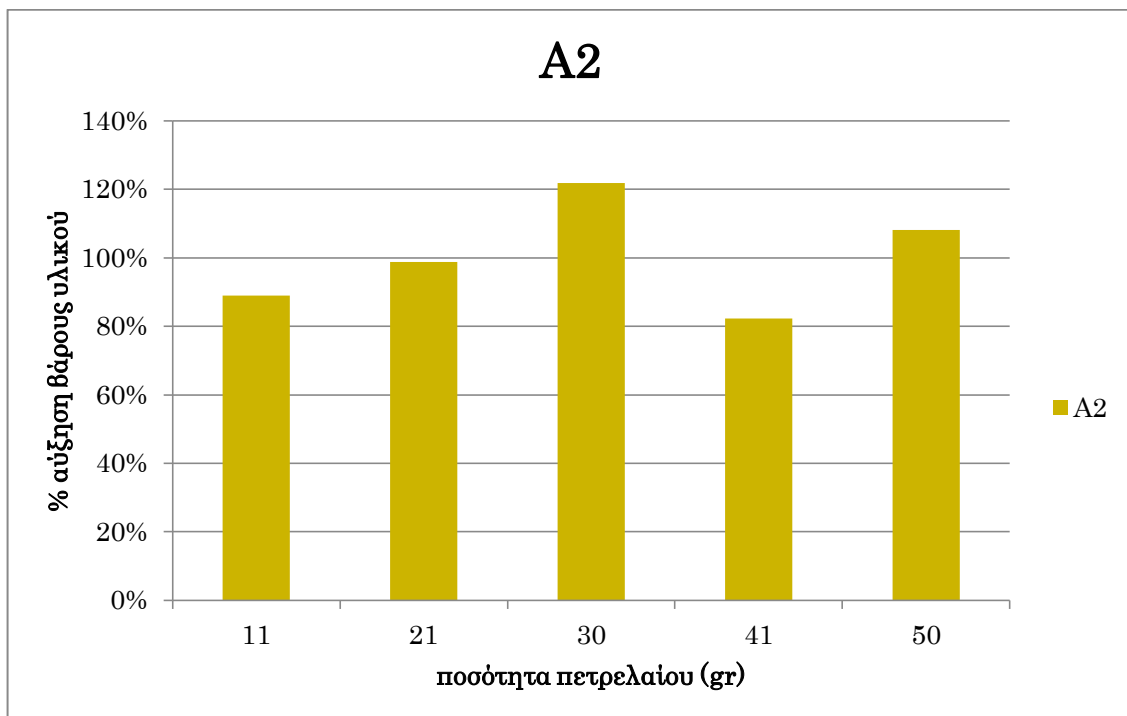


Εικόνα 7.3.2.1.5: Διάγραμμα απορροφητικότητας του υλικού A1 σε DMX

Η ουσία A1 απορροφάει το μέγιστο 56,31% το βάρος της στα 50gr DMX. Επιτυγχάνεται μεγαλύτερη μέγιστη απορρόφηση συγκριτικά με το ULSD. Η χαμηλότερη απορρόφηση είναι στα 10gr DMX.

Πίνακας 7.3.2.1.6: Αποτελέσματα απορροφητικότητας του υλικού A2 σε DMX

A/A	Βάρος πετρελαίου	Βάρος υλικού	Βάρος διηθητικού	Βάρος συνολικό μετά την ξήρανση	Βάρος υλικού+πετρελαίου	% αύξηση βάρους υλικού
6	10,8907	1,0187	2,0009	4,7647	1,9249	88,96%
7	21,3957	1,0525	1,9572	4,6974	2,0929	98,85%
8	30,4643	1,0012	1,9580	4,8694	2,2210	121,83%
9	40,7467	1,0478	2,0172	4,5588	1,9094	82,23%
10	50,2256	1,0027	1,9759	4,6876	2,0868	108,12%

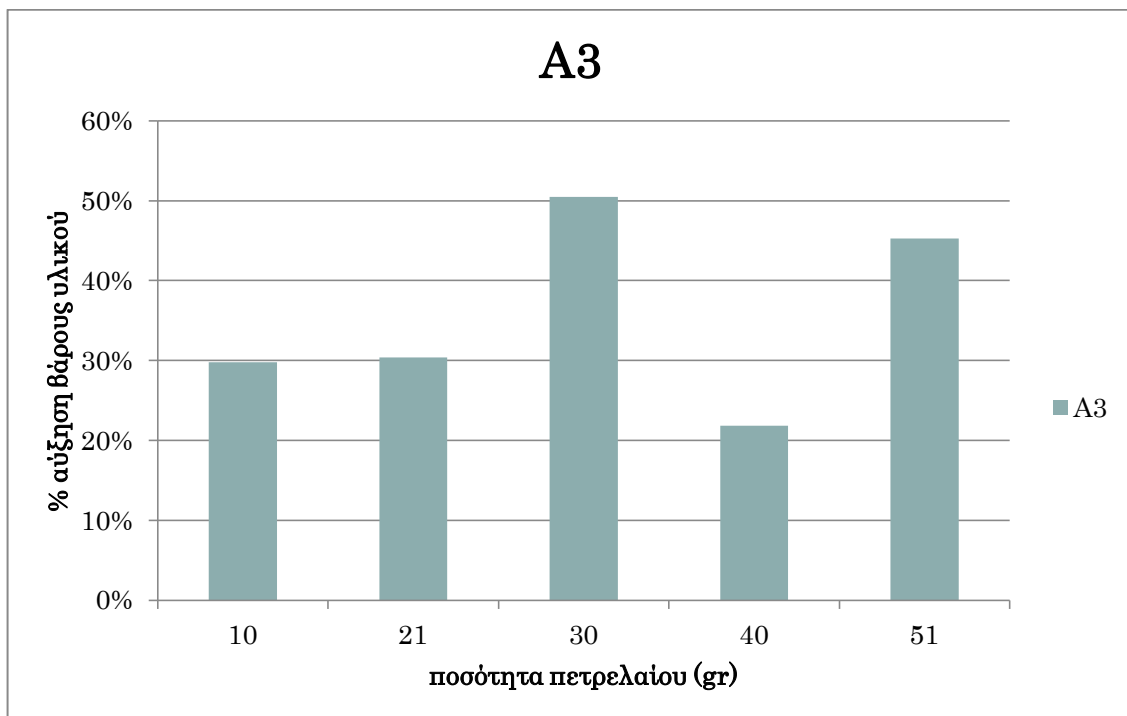


Εικόνα 7.3.2.1.6: Διάγραμμα απορροφητικότητας του υλικού A2 σε DMX

Στα 30gr DMX επιτυγχάνεται η μεγαλύτερη απορρόφηση (121,83% αύξηση βάρους) και στα 40gr η μικρότερη (82,23% αύξηση βάρους). Συνολικά η ουσία A2 εμφανίζει την αποδοτικότερη συμπεριφορά.

Πίνακας 7.3.2.1.7: Αποτελέσματα απορροφητικότητας του υλικού A3 σε DMX

A/A	Βάρος πετρελαίου	Βάρος υλικού	Βάρος διηθητικού	Βάρος συνολικό μετά την ξήρανση	Βάρος υλικού+πετρελαίου	% αύξηση βάρους υλικού
11	10,0569	1,0665	1,9762	4,2347	1,3839	29,76%
12	20,7156	1,0496	1,9943	4,0899	1,3689	30,42%
13	30,0458	1,0047	1,9658	4,2585	1,5117	50,47%
14	40,0167	1,1002	1,9458	4,0071	1,3404	21,84%
15	50,6623	1,0420	1,9469	4,1912	1,5140	45,29%

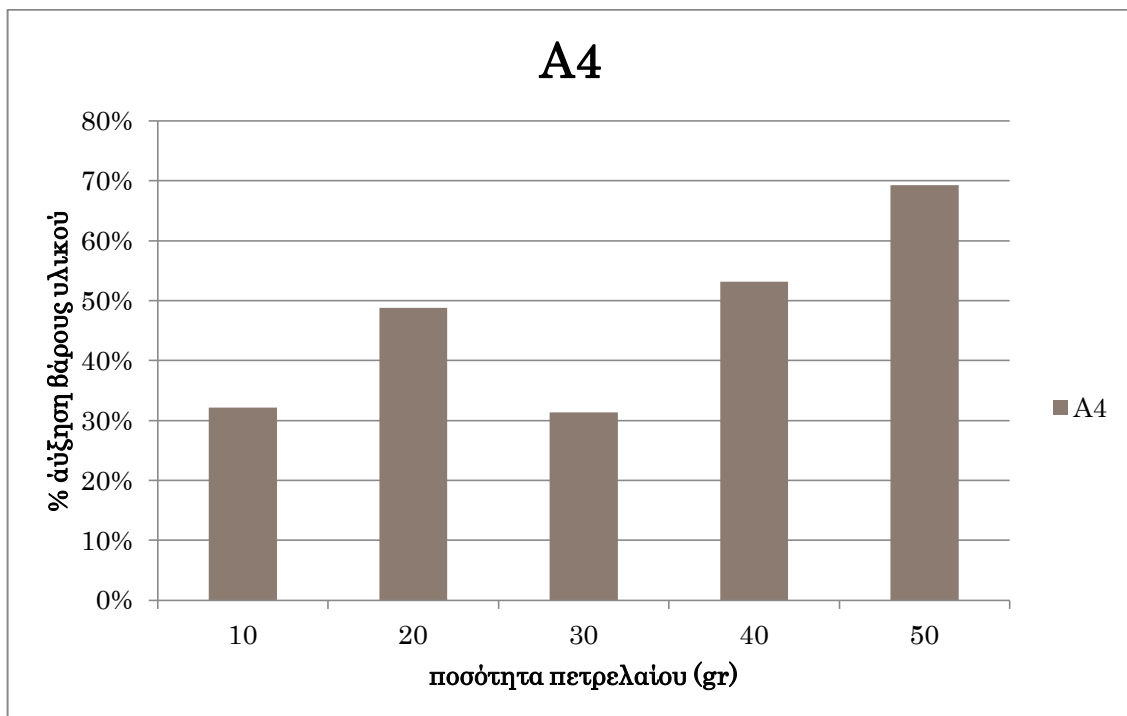


Εικόνα 7.3.2.1.7: Διάγραμμα απορροφητικότητας του υλικού A3 σε DMX

Το υλικό A3 απορροφάει το μέγιστο 50,47% το βάρος του στα 30gr DMX. Στις υπόλοιπες ποσότητες πετρελαίου οι απορροφήσεις είναι αρκετά μικρότερες, με την ελάχιστη να επιτυγχάνεται στα 40gr DMX (21,84% αύξηση βάρους).

Πίνακας 7.3.2.1.8: Αποτελέσματα απορροφητικότητας του υλικού A4 σε DMX

A/A	Βάρος πετρελαίου	Βάρος υλικού	Βάρος διηθητικού	Βάρος συνολικό μετά την ξήρανση	Βάρος υλικού+πετρελαίου	% αύξηση βάρους υλικού
16	10,0923	1,0697	1,9185	4,1888	1,4133	32,12%
17	20,0929	1,0028	1,9214	4,0209	1,4916	48,75%
18	30,1535	1,0006	1,9354	3,9334	1,3146	31,38%
19	40,0246	1,0102	1,9061	4,0743	1,5472	53,16%
20	50,0445	1,0228	1,8961	4,2496	1,7308	69,23%



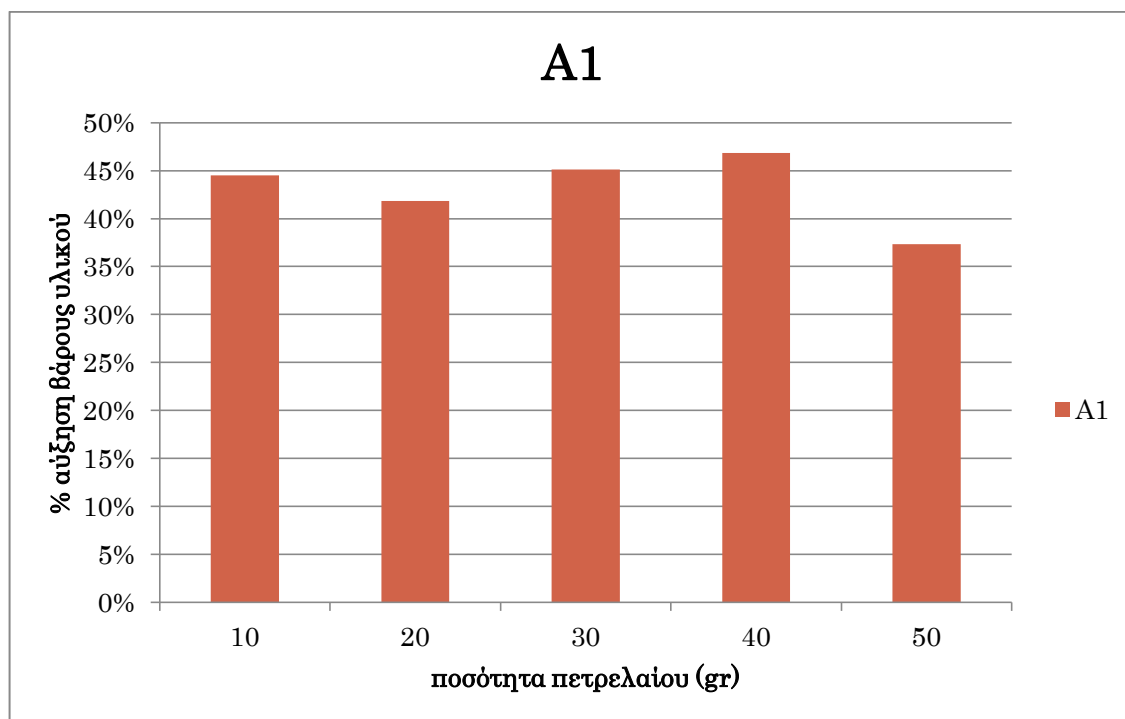
Εικόνα 7.3.2.1.8: Διάγραμμα απορροφητικότητας του υλικού A4 σε DMX

Το υλικό A4 απορροφάει ως και 69,23% το βάρος του στα 50gr DMX. Στα 30gr δεν ξεπερνάει σε απορρόφηση το 31,38% του βάρους του. Παρουσιάζει γενικά μία ασταθή συμπεριφορά.

- **RMG**

Πίνακας 7.3.2.1.9: Αποτελέσματα απορροφητικότητας του υλικού A1 σε RMG

A/A	Βάρος πετρελαίου	Βάρος υλικού	Βάρος υλικού+πετρελαίου	% αύξηση βάρους υλικού
1	10,2400	1,0099	1,4596	44,53%
2	20,0150	1,0747	1,5246	41,86%
3	31,1560	1,0311	1,4961	45,10%
4	41,0090	1,0306	1,5133	46,84%
5	50,0013	1,0521	1,4451	37,35%



Εικόνα 7.3.2.1.9: Διάγραμμα απορροφητικότητας του υλικού A1 σε RMG

Η αύξηση του βάρους του A1 που επιτυγχάνεται σε όλες τις ποσότητες RMG είναι πάνω από 37%, με τη μεγαλύτερη να σημειώνεται στα 40gr (47% αύξηση βάρους). Το A1 χαρακτηρίζεται σε αυτή την περίπτωση πιο αποδοτικό από ό,τι στο ULSD και το DMX.

7.3.2.2. Σε Ξηρό Περιβάλλον

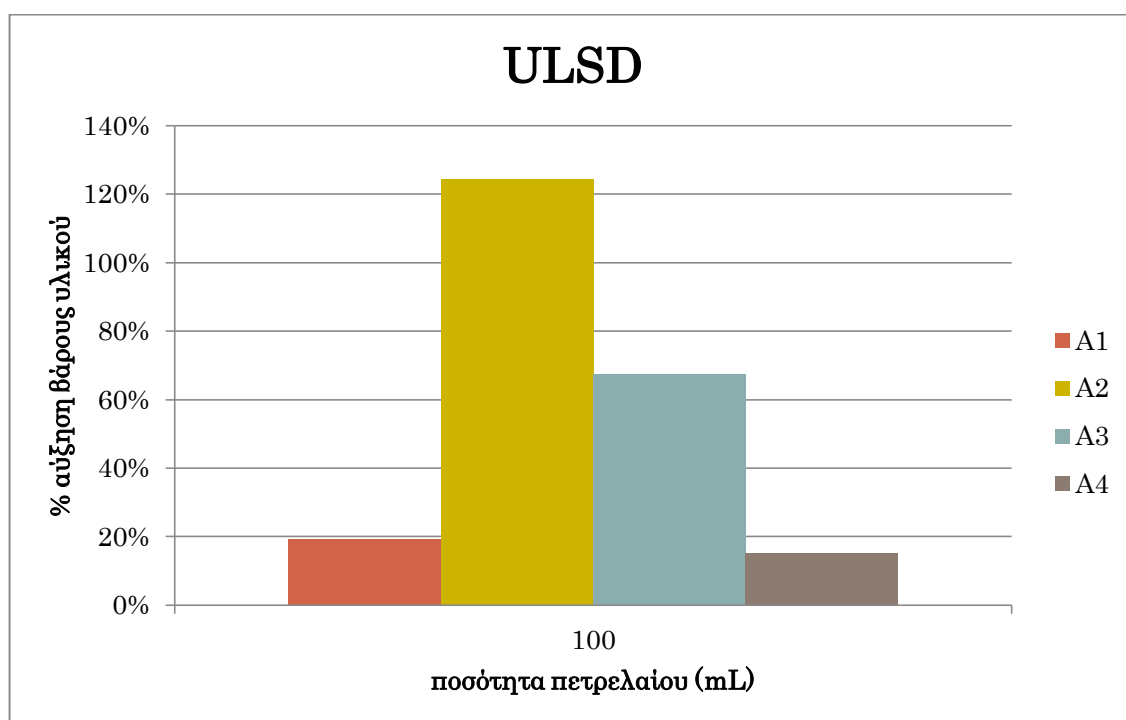
1ος τρόπος

Τα αποτελέσματα που λαμβάνονται με τον πρώτο τρόπο διεξαγωγής της μεθόδου φαίνονται στους παρακάτω πίνακες και διαγράμματα.

▪ ULSD

Πίνακας 7.3.2.2.1: Αποτελέσματα απορροφητικότητας των υλικών σε ULSD

Είδος υλικού	Βάρος πετρελαίου	Βάρος υλικού	Βάρος διηθητικού	Βάρος συνολικό μετά την ξήρανση	Βάρος υλικού+πετρελαίου	% αύξηση βάρους υλικού
A1	81,5117	1,0226	1,9849	3,6435	1,2195	19,26%
A2	81,6496	1,0008	1,9990	4,6844	2,2456	124,38%
A3	80,9350	1,0059	1,9417	4,0605	1,6828	67,30%
A4	81,4407	1,0004	1,9236	3,5151	1,1528	15,24%



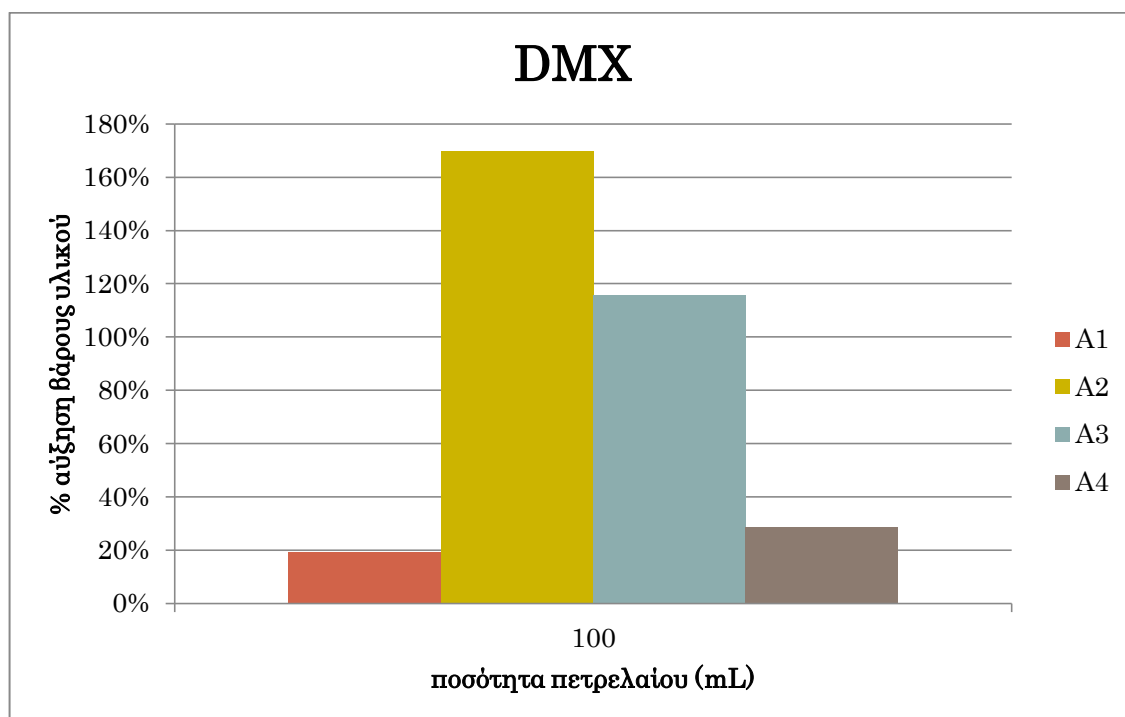
Εικόνα 7.3.2.2.1: Διάγραμμα απορροφητικότητας των υλικών σε ULSD

Στα 100 mL ULSD η μέγιστη απορροφητικότητα επιτυγχάνεται από το υλικό A2 (120% αύξηση βάρους). Ακολουθούν το υλικό A3 και το A1. Το A4 απορροφάει τη λιγότερη ποσότητα ULSD (15,24% αύξηση βάρους).

- **DMX**

Πίνακας 7.3.2.2.2: Αποτελέσματα απορροφητικότητας των υλικών σε DMX

Είδος υλικού	Βάρος πετρελαίου	Βάρος υλικού	Βάρος διηθητικού	Βάρος συνολικό μετά την ξήρανση	Βάρος υλικού+πετρελαίου	% αύξηση βάρους υλικού
A1	82,9277	1,0005	1,9494	4,1332	1,191	19,04%
A2	84,0735	1,0159	1,9685	5,7168	2,7418	169,89%
A3	83,4122	1,0015	1,9166	5,0740	2,1588	115,56%
A4	83,9254	1,0077	1,9747	4,2739	1,2945	28,46%



Εικόνα 7.3.2.2.2: Διάγραμμα απορροφητικότητας των υλικών σε DMX

Το υλικό A2 απορροφάει 169,89% το βάρος του. Έχει την καλύτερη απόδοση στο DMX. Ακολουθούν οι ουσίες A3 και A4. Τη μικρότερη απορρόφηση επιτυγχάνει το υλικό A1, μόλις 19,04% αύξηση του βάρους του.

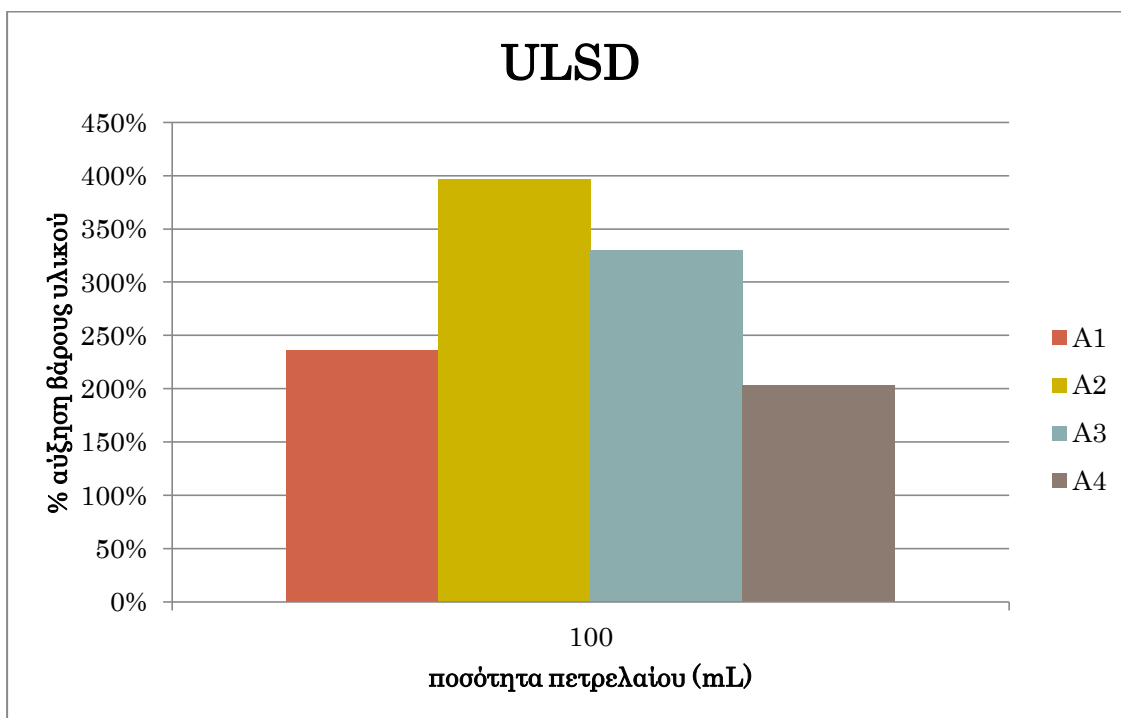
2ος τρόπος

Ακολουθούν τα αποτελέσματα που λαμβάνονται με τη χρήση δεξαμενής.

- **ULSD**

Πίνακας 7.3.2.2.3: Αποτελέσματα απορροφητικότητας των υλικών σε ULSD

Είδος υλικού	Βάρος υλικού	Βάρος συνολικό	Βάρος υλικού+πετρελαίου	% αύξηση βάρους υλικού
A1	1,0107	31,1	3,4	236,40%
A2	1,0061	32,7	5,0	396,97%
A3	1,0000	32,0	4,3	330,00%
A4	1,0554	30,9	3,2	203,20%



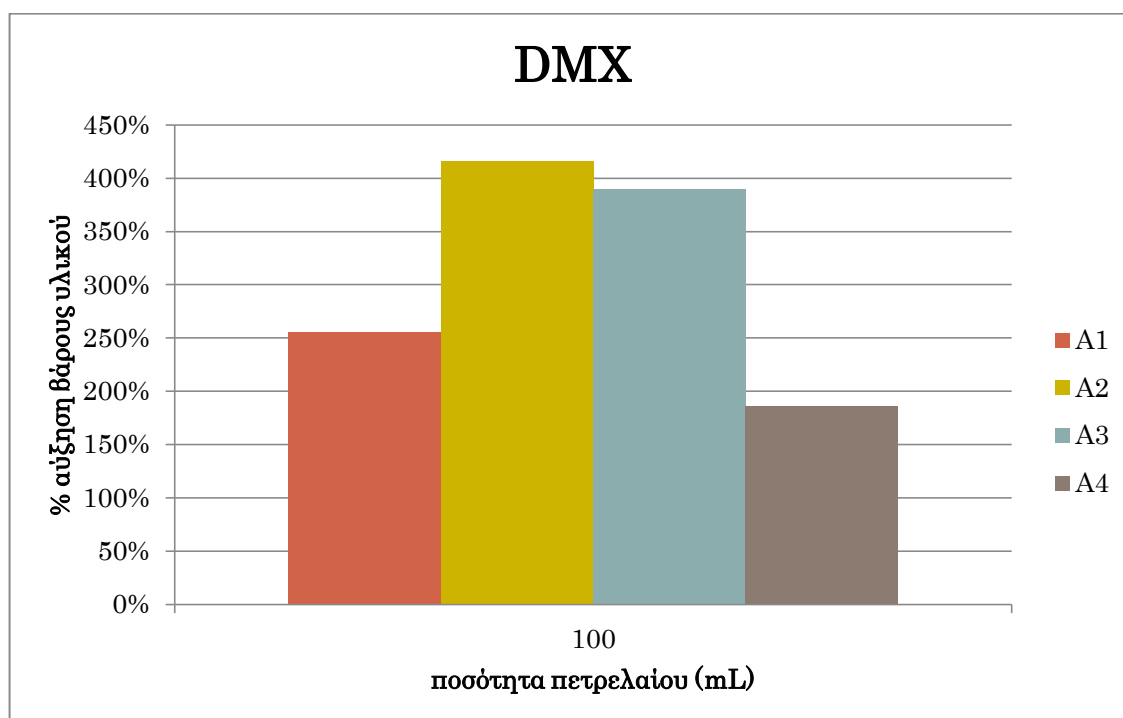
Εικόνα 7.3.2.2.3: Διάγραμμα απορροφητικότητας των υλικών σε ULSD

Το υλικό A2 αυξάνει 396,97% το βάρος του. Χαρακτηρίζεται το πιο αποδοτικό στην απορρόφηση του ULSD. Το δεύτερο πιο αποδοτικό υλικό είναι το A3, με αύξηση βάρους 330%. Ακολουθούν τα υπό εξέταση υλικά A1 και A4.

- **DMX**

Πίνακας 7.3.2.2.4: Αποτελέσματα απορροφητικότητας των υλικών σε DMX

Είδος υλικού	Βάρος υλικού	Βάρος συνολικό	Βάρος υλικού+πετρελαίου	% αύξηση βάρους υλικού
A1	1,0690	31,5	3,8	255,47%
A2	1,0089	32,9	5,2	415,41%
A3	1,0002	32,6	4,9	389,90%
A4	1,0840	30,8	3,1	185,98%



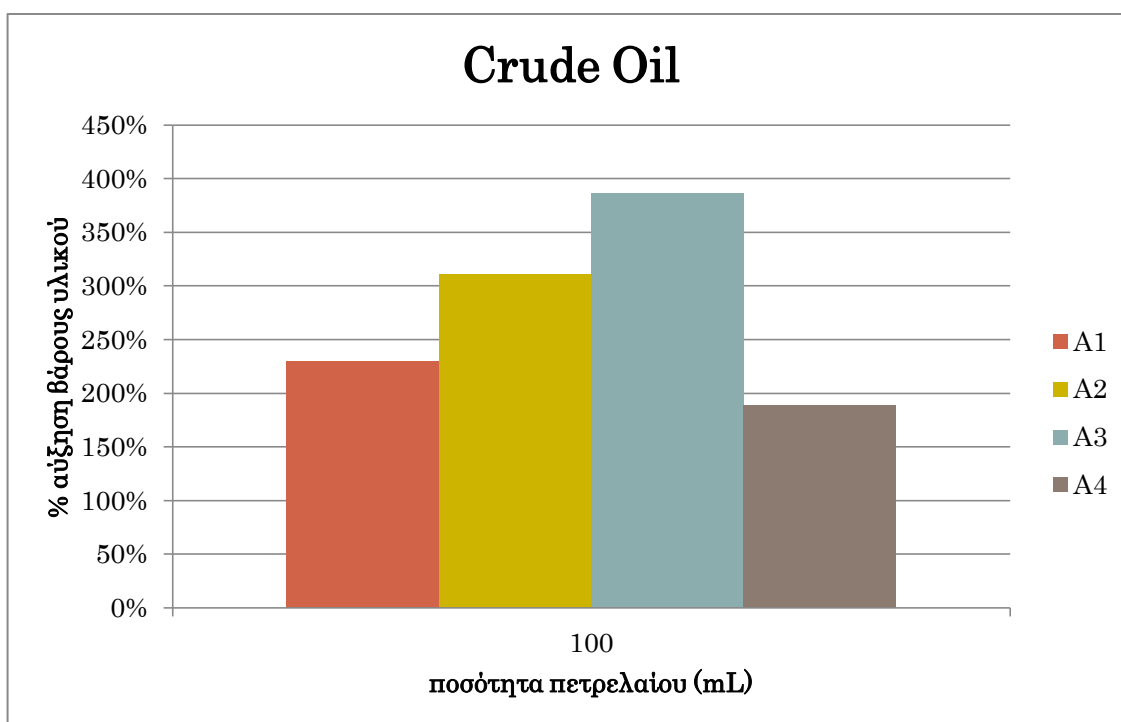
Εικόνα 7.3.2.2.4: Διάγραμμα απορροφητικότητας των υλικών σε DMX

Στα 100 mL DMX η μέγιστη απορροφητικότητα επιτυγχάνεται από το υλικό A2 (415,41% αύξηση βάρους). Ακολουθούν τα A3 και το A1. Το A4 επιτυγχάνει τη μικρότερη αύξηση βάρους (189,98% αύξηση βάρους).

- **Crude Oil**

Πίνακας 7.3.2.2.5: Αποτελέσματα απορροφητικότητας των υλικών σε crude oil

Είδος υλικού	Βάρος υλικού	Βάρος συνολικό	Βάρος υλικού+πετρελ αίου	% αύξηση βάρους υλικού
A1	1,0313	31,1	3,4	229,68%
A2	1,0206	31,9	4,2	311,52%
A3	1,0060	32,6	4,9	387,08%
A4	1,0043	30,6	2,9	188,76%



Εικόνα 7.3.2.2.5: Διάγραμμα απορροφητικότητας των υλικών σε crude oil

Το υλικό A3 είναι το πιο αποδοτικό στην απορρόφηση των 100mL crude oil. Επιτυγχάνει αύξηση βάρους ίση με 387,08%. Το υλικό A2 αυξάνει το βάρος του

311,52%. Ακολουθεί η ουσία A1 με αύξηση βάρους 229,65% και η ουσία A4 με αύξηση βάρους 188,76%.

7.3.3. Αποτελέσματα Ανώτερης Θερμογόνου Δύναμης

Μετράται η ανώτερη θερμογόνος δύναμη στο απορροφητικό υλικό A1 σε ULSD (βλ. Πίνακα 7.3.2.1.1).

Πίνακας 7.3.3.1: Υπολογισμός θεωρητικής ανώτερης θερμογόνου δύναμης

A/A	Βάρος υλικού (gr)	Βάρος υλικού+πετρελαίου (gr)	Ποσοστό % απορ/κού	Ποσοστό % πετρελαίου	GCV _{θεωρ} (MJ/kg)
1	1,0001	1,1805	84,71%	15,29%	25,19
2	1,0145	1,4264	71,12%	28,88%	26,12
3	1,0501	1,4870	70,62%	29,38%	26,26
4	1,0112	1,2203	82,86%	17,14%	26,68
5	1,0184	1,4254	71,45%	28,55%	26,02

Μετρήθηκαν επίσης:

$$GCV_{AI} = 21,35 \frac{MJ}{kg}$$

$$GCV_{ULSD} = 45,66 \frac{MJ}{kg}$$

Πίνακας 7.3.3.2: Υπολογισμός πειραματικής ανώτερης θερμογόνου δύναμης και τυπικό σφάλμα

A/A	GCV _{θεωρ} (MJ/kg)	GCV _{πειρ} (MJ/kg)	% σφάλμα
1	25,19	21,82	2,38
2	26,12	21,54	3,24
3	26,26	21,33	3,49
4	26,68	22,72	2,80
5	26,02	22,15	2,74

7.4. Σχολιασμός Πειραματικής Διαδικασίας

Κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας, και συγκεκριμένα κατά τις δοκιμές των υλικών σε απορροφητικότητα, υπήρξαν κάποιοι αθέμιτοι παράγοντες και αναπόφευκτες δυσκολίες που δυσχέρησαν την ομαλή διεξαγωγή της.

- ❖ Κατά τη μεταφορά του υλικού από τον αναδευτήρα στις σχάρες του φούρνου και από εκεί στην πορσελάνινη κάψα της ζύγισης, ενέχει ο κίνδυνος ακούσιας απόρριψης υλικού. Κάτι τέτοιο είναι φυσικά ανεπιθύμητο, καθώς μειώνει την τελική αποδοτικότητα σε προσρόφηση του εξεταζόμενου υλικού. Για το λόγο αυτό δόθηκε ιδιαίτερη προσοχή στον λεπτομερή τρόπο μεταφοράς του υλικού κάθε φορά αλλά και στην καθαρότητα του συστήματος.
- ❖ Η μεταφορά, η ξήρανση και η ζύγιση της ουσίας γίνεται με τη βοήθεια διηθητικού χαρτιού. Το διηθητικό χαρτί μαζί με το απορροφητικό υλικό και το προσροφημένο έλαιο αφήνεται σε φούρνο στους 105 °C για να απομακρυνθεί η υγρασία, διαδικασία που μπορεί να διαρκέσει μέχρι και 24 ώρες.
- ❖ Σε δείγματα τα οποία αφέθηκαν ακούσια σε μεγαλύτερη θερμοκρασία, παρατηρήθηκε κάψιμο του απορροφητικού χαρτιού και απώλεια μεγάλης μάζας απορροφητικού. Αυτά απορρίφθηκαν. Είναι επίσης πιθανό με την αύξηση της θερμοκρασίας να εξατμίζονται βασικά συστατικά των ουσιών A1 και A4, όντας φυτικής προέλευσης, που επηρεάζουν την απορροφητική τους ικανότητα. Για τους ανωτέρω λόγους η ξήρανση αποτελεί βαρυσήμαντο κομμάτι της πειραματικής διαδικασίας.
- ❖ Σχετικά με τη ζύγιση του διηθητικού χαρτιού που περιέχει το υλικό με το προσροφημένο έλαιο, θα πρέπει να αναφερθεί ότι χρησιμοποιήθηκε η ίδια κάψα για όλες τις μετρήσεις. Η μεταφορά του υλικού από το φούρνο στην κάψα γίνεται σε σύντομο χρονικό διάστημα έτσι ώστε να αποκλειστεί το ενδεχόμενο λάθους στη ζύγιση λόγω εξάτμισης. Τα σφάλματα κατά τη ζύγιση ελαχιστοποιούνται όσο το δυνατό περισσότερο.
- ❖ Από το αποτέλεσμα της ζύγισης αφαιρείται η ποσότητα του πετρελαίου που θεωρείται ότι απορροφάται από το διηθητικό χαρτί. Για τον υπολογισμό των ποσοστών κατακράτησης ακολουθείται η ίδια διαδικασία απλά χωρίς την προσθήκη της απορροφητικής ουσίας, οπότε είναι φανερό ότι υπεισέρχονται οι ίδιοι παράγοντες.
- ❖ Στο δεύτερο τρόπο διεξαγωγής της μεθόδου που χρησιμοποιείται για την εξέταση της απορροφητικότητας σε ξηρό περιβάλλον, ανοίγεται μία εγκοπή στη δεξαμενή από όπου και απορρέει ο ρύπος. Οι διαστάσεις της εγκοπής είναι τέτοιες ώστε να μην περνάει το απορροφητικό υλικό, ακόμα και αυτό με τη μικρότερη κοκκομετρία. Θεωρείται ότι παραμένει όλη η ποσότητα του υλικού στη δεξαμενή. Δείγματα στα οποία διαπιστώθηκε με οπτικό έλεγχο απορροή απορροφητικού υλικού από την εγκοπή απορρίφθηκαν.

7.5. Σχολιασμός Αποτελεσμάτων

7.5.1. Συμπεριφορά RMG κατά τον Περιορισμό

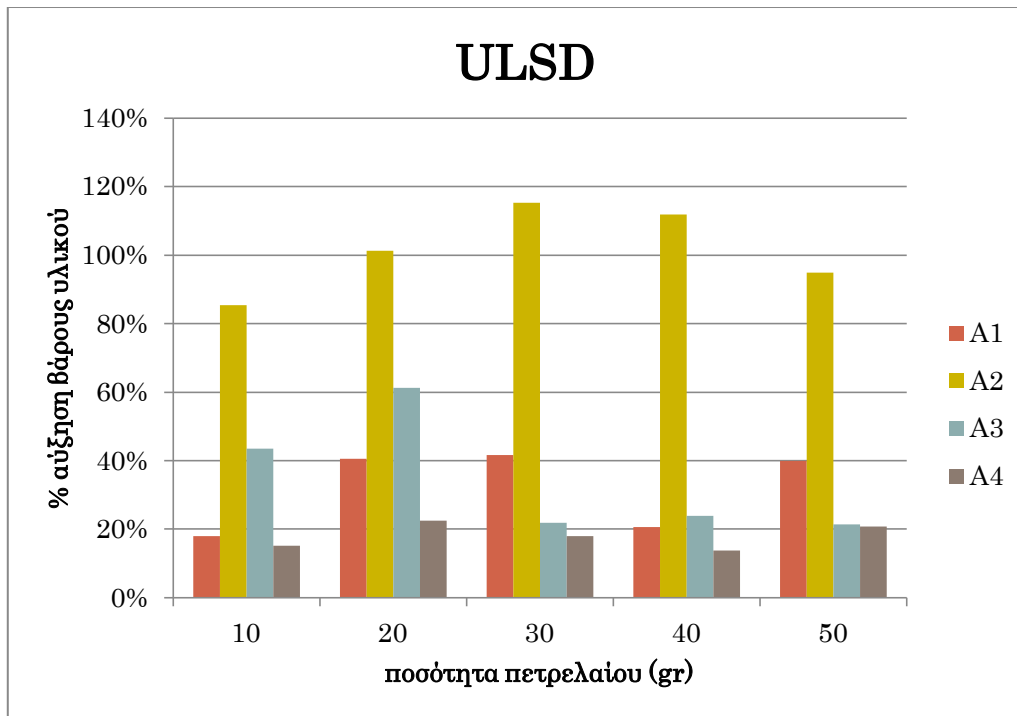
Με προσεκτική παρατήρηση των εικόνων που απαθανατίζουν την κηλίδα σε συνεχόμενες χρονικές στιγμές, εντύπωση προκαλεί η ταχύτατη αντίδραση του RMG στην ύπαρξη του A1 στο νερό, χωρίς μάλιστα να έρχονται καν σε επαφή. Η συμπεριφορά αυτή ενδέχεται να οφείλεται στις επιφανειακές δυνάμεις και τάσεις που αναπτύσσονται ανάμεσα στο υλικό A1 και το καύσιμο.

7.5.2. Συμπεριφορά Υλικών στο Υδατικό Περιβάλλον

Τα αποτελέσματα της πειραματικής διαδικασίας συνοψίζονται στους ακόλουθους πίνακες και διαγράμματα. Σκοπός είναι να αξιολογηθούν και να συγκριθούν τα τέσσερα προς εξέταση προσροφητικά υλικά ως προς την απορροφητική τους ικανότητα.

Πίνακας 7.5.2.1: Απορροφητικότητα των υλικών σε ULSD σε υδατικό περιβάλλον

Ποσότητα ULSD (gr)		10	20	30	40	50
		% αύξηση βάρους του υλικού				
Είδος Υλικού	A1	18,04%	40,60%	41,60%	20,68%	39,97%
	A2	85,44%	101,31%	115,27%	111,89%	94,85%
	A3	43,50%	61,23%	21,83%	23,88%	21,46%
	A4	15,16%	22,52%	17,99%	13,75%	20,82%



Εικόνα 7.5.2.1: Διάγραμμα απορροφητικότητας των υλικών σε ULSD

Το υλικό A2 παρουσιάζει τον μεγαλύτερο δείκτη απορροφητικότητας. Συγκεκριμένα, η αύξηση του βάρους του ανέρχεται μέχρι και 115%, επιδεικνύοντας μία ικανοποιητική συμπεριφορά σε σύγκριση με τα υπόλοιπα τρία υλικά. Τη μικρότερη απορροφητική ικανότητα εμφανίζει η ουσία A4. Απορροφάει το μέγιστο το 22% του βάρους της.

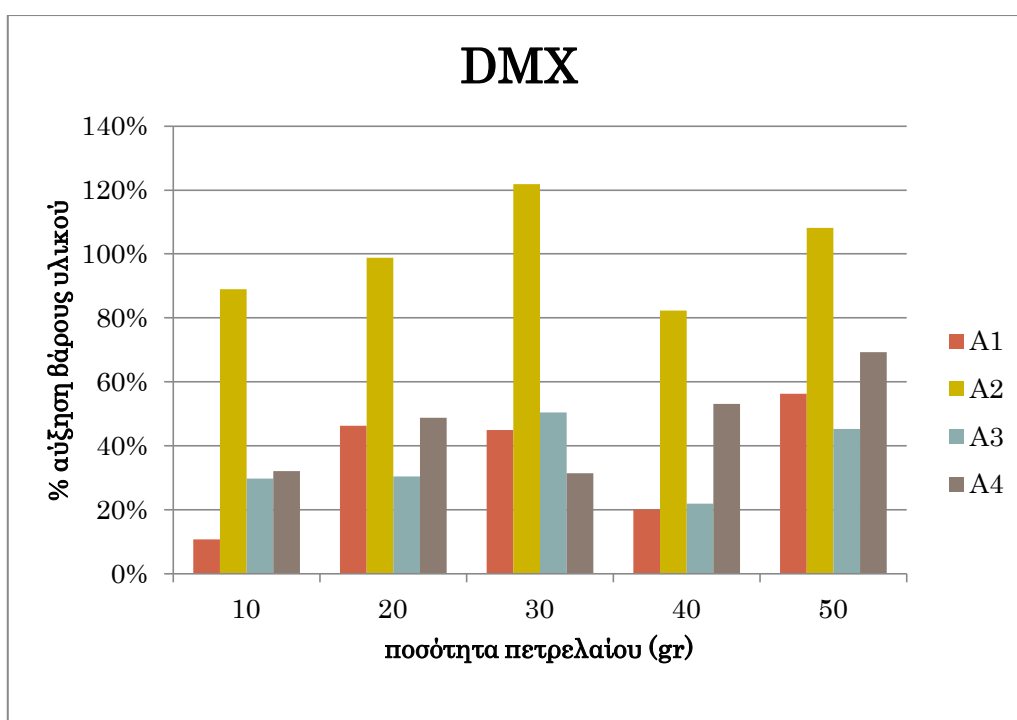
Την πιο σταθερή συμπεριφορά επιδεικνύει το υλικό A4, στοιχείο θετικό για ένα απορροφητικό υλικό. Η διακύμανση αύξησης του βάρους είναι της τάξης του 9%. Μεγαλύτερες διακυμάνσεις ως προς το συγκεκριμένο κριτήριο παρουσιάζουν τα υπόλοιπα υλικά. Το υλικό A3 έχει αυξημένη απορρόφηση στα 10 και 20 gr ULSD και μειωμένη απορρόφηση στα 30 ως 50 gr ULSD. Παρουσιάζει την πιο ασταθή συμπεριφορά.

Στις μεγαλύτερες ποσότητες πετρελαίου λιγότερο αποτελεσματική χαρακτηρίζεται η ουσία A3. Αυτό δε σημαίνει απαραίτητα ότι μειώνεται η απορροφητική ικανότητα του υλικού. Τα υλικά χρησιμοποιούνται σε ελεύθερη και ασυμπιεστή μορφή που μπορεί να προκαλέσει αδυναμία συγκράτησης του απορροφημένου πετρελαίου λόγω αύξησης των βαρυτικών δυνάμεων.

Από τα παραπάνω δε μπορεί να διεξαχθεί κάποιο ξεκάθαρο συμπέρασμα για τη σχέση της απορροφητικότητας με την ποσότητα του πετρελαίου. Δεν παρατηρείται αύξηση της απορροφητικής ικανότητας του υλικού με αύξηση της ποσότητας του ULSD. Δεν υπάρχει μία μέγιστη απορροφούμενη ποσότητα πετρελαίου από την οποία και πέρα το υλικό δε μπορεί να κατακρατήσει περισσότερο. Κάτι τέτοιο θα σήμαινε σταθερούς δείκτες απορροφητικότητας για το υλικό στις διάφορες ποσότητες ελαίου. Τέτοιες συμπεριφορές δεν παρατηρήθηκαν από τα υλικά A1, A2 και A4.

Πίνακας 7.5.2.2: Απορροφητικότητα των υλικών σε DMX σε υδατικό περιβάλλον

Ποσότητα DMX (gr)		10	20	30	40	50
		% αύξηση βάρους του υλικού				
Είδος Υλικού	A1	10,75%	46,27%	44,98%	19,99%	56,31%
	A2	88,96%	98,85%	121,83%	82,23%	108,12%
	A3	29,76%	30,42%	50,47%	21,84%	45,29%
	A4	32,12%	48,75%	31,38%	53,16%	69,23%



Εικόνα 7.5.2.2: Διάγραμμα απορροφητικότητας των υλικών σε DMX

Η μεγαλύτερη απορρόφηση στο DMX επιτυγχάνεται από την ουσία A2. Συγκεκριμένα, το υλικό A2 απορροφά το λιγότερο 82% το βάρος του και το μέγιστο 122% το βάρος του. Η αμέσως επόμενη μεγαλύτερη απορρόφηση του καυσίμου παρατηρείται από την ουσία A4. Επιτυγχάνεται απορρόφηση 69% του βάρους της στα 50 gr DMX. Η μικρότερη γενικά απορρόφηση είναι από το υλικό A1 στα 10 gr πετρελαίου (10,75%).

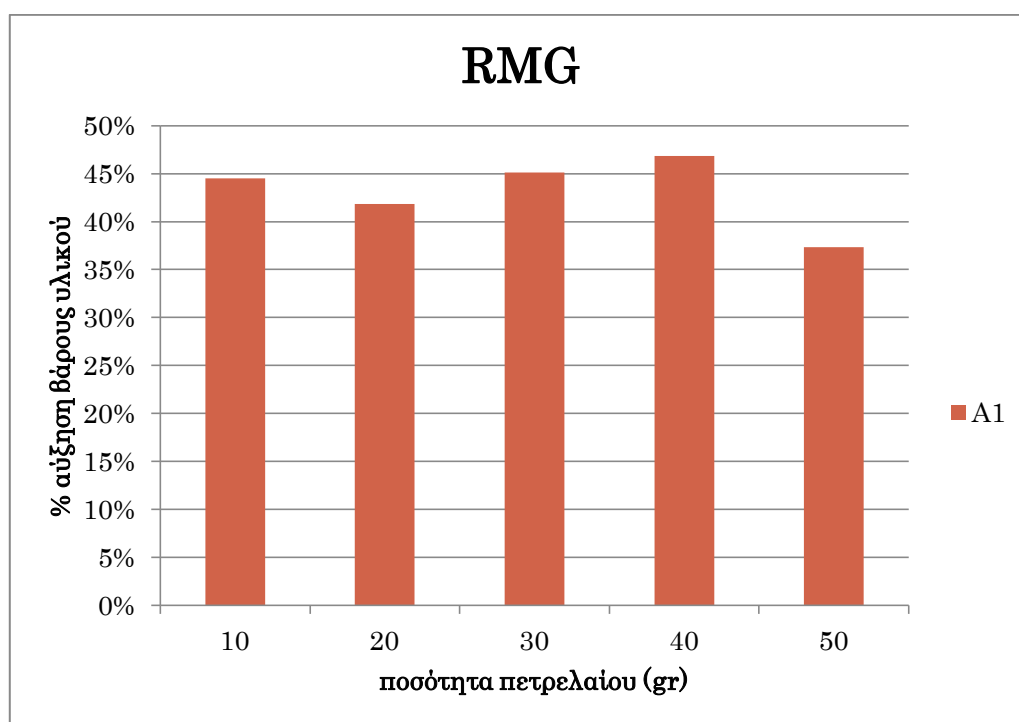
Παρουσιάζεται σημαντική διακύμανση της ικανότητας απορρόφησης πετρελαίου των υλικών ως προς τις διάφορες ποσότητες του DMX. Είναι αδύνατο να γενικευτεί κάποιο συμπέρασμα σχετικά με το ρυθμό απορρόφησης του υλικού συναρτήσει του βάρους του καυσίμου. Μία παρατήρηση που μπορεί να γίνει είναι ότι το υλικό A1

παρουσιάζει τη λιγότερη σταθερή συμπεριφορά, χαρακτηριστικό αρνητικό για ένα απορροφητικό υλικό.

Τα υλικά A1 και A4 εμφανίζουν την υψηλότερη απορροφητική ικανότητα στα 50 gr DMX. Αυτό θα μπορούσε να εξηγηθεί ως εξής. Όσο μεγαλύτερη είναι η ποσότητα του πετρελαίου τόσο μεγαλύτερη επιφάνεια επαφής επιτυγχάνεται μεταξύ ελαίου και απορροφητικής ουσίας. Όταν εισάγεται το έλαιο στο ποτήρι ζέσης με το θαλασσινό νερό σχηματίζει έναν κύκλο, η διάμετρος και το πάχος του οποίου είναι συνάρτηση της μάζας του ελαίου. Το έλαιο δεν απλώνεται μόνο στην επιφάνεια του νερού αλλά εισχωρεί και μέσα σε αυτό δημιουργώντας μία κοιλότητα. Όταν προστεθούν τα υλικά A1 και A4 πάνω στην κηλίδα, δεν απλώνονται μόνο στην επιφάνειά της αλλά εισχωρούν μέσα στη μάζα της και καλύπτονται εξολοκλήρου από το έλαιο. Με αυτό τον τρόπο αυξάνεται η επιφάνεια επαφής μαζί του. Να σημειωθεί ότι οι ουσίες δεν καταβυθίζονται στο νερό, στοιχείο απαραίτητο για ένα απορροφητικό υλικό.

Συγκρίνοντας τις συμπεριφορές των εξεταζόμενων υλικών στο ULSD και το DMX, παρατηρείται ότι και τα τέσσερα υλικά είναι πιο αποδοτικά στην περισυλλογή του δεύτερου. Το DMX έχει μεγαλύτερη πυκνότητα και μεγαλύτερο ιξώδες, γ' αυτό μετακινείται αργά μέσα στα διάκενα των ροφητικών μέσων και προσκολλάται ισχυρά στην επιφάνειά τους.

Παρουσιάζεται στη συνέχεια το διάγραμμα απορροφητικότητας της ουσίας A1 στο RMG και σε λουτρό νερού 500 mL.



Εικόνα 7.5.2.3: Διάγραμμα απορροφητικότητας του υλικού A1 σε RMG σε υδατικό περιβάλλον

Κατά την περισυλλογή του RMG από το νερό θαλάσσης με το υλικό A1 επιτυγχάνεται αύξηση του βάρους του υλικού ως και 47%. Η διακύμανση της απορροφητικής του

ικανότητας ως συνάρτηση της αύξησης της ποσότητας του RMG είναι της τάξης του 9%. Παρατηρείται γενικά μία σταθερή συμπεριφορά.

Το A1 έχει την καλύτερη απόδοση στο RMG συγκριτικά με τα ULSD και DMX. Το RMG έχει το μεγαλύτερο ιξώδες και περιέχει βαριά συστατικά, όπως ασφαλένια και παραφίνες μεγάλου μοριακού βάρους, που επιτρέπουν την ευκολότερη και ισχυρότερη προσκόλλησή του στην επιφάνεια του απορροφητικού υλικού. Τα χαρακτηριστικά αυτά παίζουν καθοριστικό ρόλο στην απόδοση του υλικού.

Η χρήση κυλινδρικών pellets σε αυτή την περίπτωση επιτρέπει τη βύθιση και την εξολοκλήρου κάλυψή τους από το παχύρρευστο RMG. Έτσι, η επιφάνεια επαφής ανάμεσα στο RMG και το απορροφητικό υλικό A1 αυξάνεται στο μέγιστο δυνατό. Μετά την τελική ζύγιση των pellets, αυτά κόπηκαν στη μέση για να παρατηρηθεί οπτικά το εσωτερικό τους. Το RMG είχε εισχωρήσει κυκλικά μέσα στον απορροφητή και είχε καλύψει όλο το εσωτερικό του. Τα pellets που δεν είχαν βυθιστεί μέσα στο RMG ήταν στο εσωτερικό τους στεγνά, αφήνοντας ανεκμετάλλευτη σημαντική ποσότητα υλικού. Αυτά παρουσίασαν σημαντικά μικρότερη απορροφητική ικανότητα συγκριτικά με τα πρώτα. Συμπερασματικά, η επιφάνεια επαφής του ρύπου με το απορροφητικό υλικό αποτελεί σημαντική παράμετρο στην απόδοση του δεύτερου, κάνοντας εν γένει επιθυμητό να γίνεται όσο το δυνατόν μεγαλύτερη εισχώρηση του υλικού μέσα στο καύσιμο.

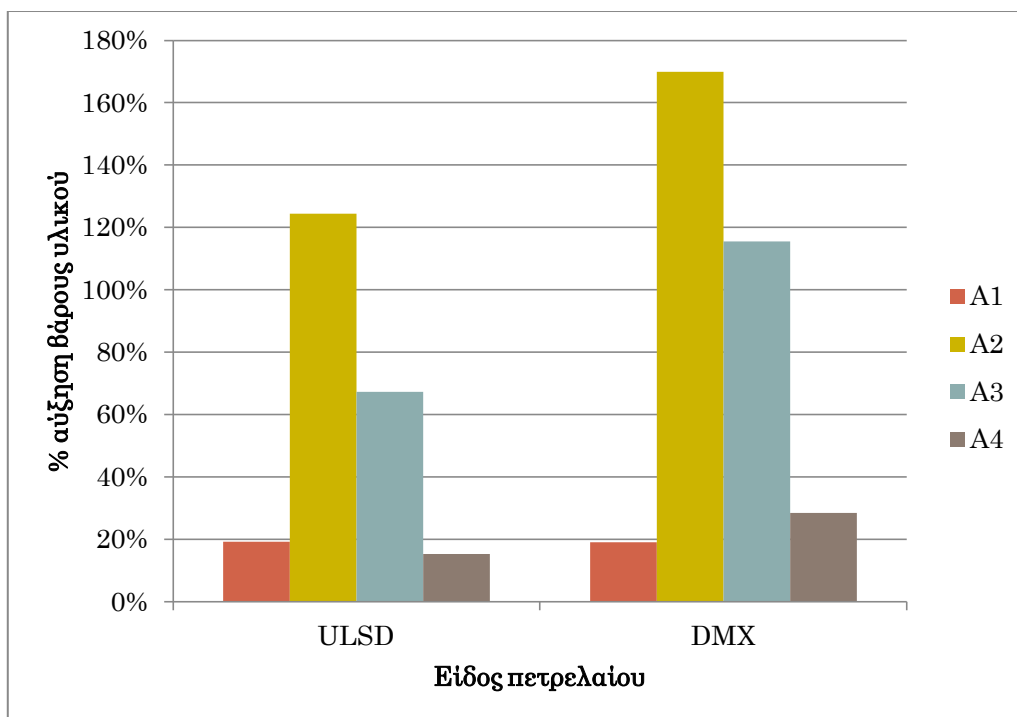
7.5.3. Συμπεριφορά Υλικών στο Ξηρό Περιβάλλον

1ος τρόπος

Στους πίνακες και τα διαγράμματα που ακολουθούν συνοψίζονται τα αποτελέσματα από την εξέταση της απορροφητικής ικανότητας των τεσσάρων ουσιών σε άνυδρο περιβάλλον.

Πίνακας 7.5.3.1: Απορροφητικότητα των υλικών σε ULSD και DMX σε ξηρό περιβάλλον

Είδος Πετρελαίου		ULSD	DMX
		% αύξηση βάρους υλικού	
Είδος Υλικού	A1	19,26%	19,04%
	A2	124,38%	169,89%
	A3	67,30%	115,56%
	A4	15,24%	28,46%



Εικόνα 7.5.3.1: Διάγραμμα απορροφητικότητας των υλικών σε ξηρό περιβάλλον

Το υλικό A2 επιδεικνύει την καλύτερη συμπεριφορά και στα δύο είδη πετρελαίων. Ακολουθεί το A3 με μία μέτρια ικανότητα συγκράτησης. Τα υλικά A1 και A4 είναι τα λιγότερο αποδοτικά.

Και τα τέσσερα υλικά περισυλλέγουν στο σύνολό τους καλύτερα το DMX απ' ό τι το ULSD. Η συμπεριφορά αυτή είναι ανάλογη εκείνης σε υδατικές συνθήκες, κάνοντας για ακόμα μία φορά φανερή την επίδραση των χαρακτηριστικών του πετρελαίου στην τάση απορρόφησης.

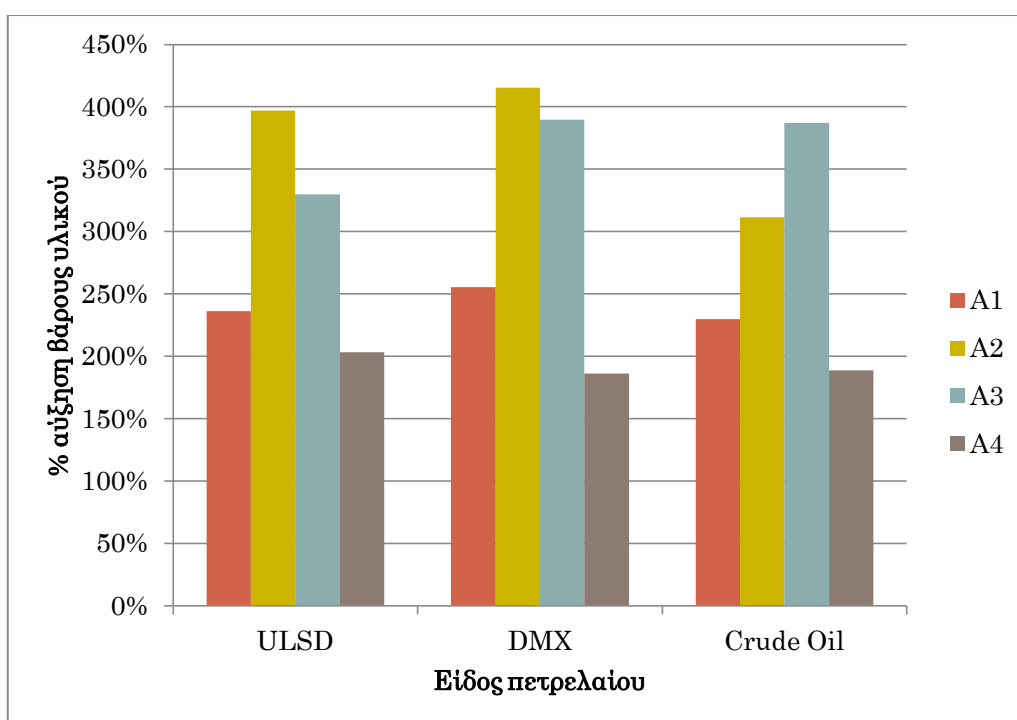
Παρατηρείται ότι η απόδοση των ουσιών A2 και A3 σε ξηρό περιβάλλον είναι μεγαλύτερη από αυτή σε υδατικό περιβάλλον. Όταν ο ρύπος βρίσκεται σε λουτρό νερού, τα πολικά μόρια του νερού καλύπτουν γρήγορα την επιφάνεια του ροφητικού μέσου και πληρώνουν τα διάκενα στο εσωτερικό του, όντας μικρότερα από τα οργανικά μόρια του πετρελαίου. Αντίθετα, η απουσία νερού επιτρέπει την πλήρωση όλων των διάκενων από το πετρέλαιο.

2ος τρόπος

Για την απορροφητική ικανότητα των υλικών που εξετάζονται στην δεξαμενή, μπορούν να γίνουν τα εξής σχόλια, με βάση τα αποτελέσματα όπως αυτά συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα και το αντίστοιχο διάγραμμα.

Πίνακας 7.5.3.2: Απορροφητικότητα των υλικών σε ULSD και DMX σε ξηρό περιβάλλον

Είδος Πετρελαίου		ULSD	DMX	Crude Oil
		% αύξηση βάρους υλικού		
Είδος Υλικού	A1	236,40%	255,47%	229,68%
	A2	396,97%	415,41%	311,52%
	A3	330,00%	389,90%	387,08%
	A4	203,20%	185,98%	188,76%



Εικόνα 7.5.3.2: Διάγραμμα απορροφητικότητας των υλικών σε ξηρό περιβάλλον

Η μεγαλύτερη απορροφητικότητα στο ULSD σημειώνεται από το υλικό A2. Αυξάνει το βάρος του ως και 397%. Ακολουθούν τα A3 και A1, ενώ η χαμηλότερη απορροφητικότητα σημειώνεται από το υλικό A4. Η συμπεριφορά των υλικών είναι ίδια και κατά την περισυλλογή DMX. Σε αυτή την περίπτωση, το A2 αυξάνει το βάρος του κατά 415%. Παρατηρείται ότι και οι τέσσερις ουσίες έχουν δυνατότητα προσρόφησης DMX μεγαλύτερη από,τι ULSD, γεγονός που έρχεται σε συμφωνία με τη συμπεριφορά τους στο υδατικό περιβάλλον.

Στην περισυλλογή του crude oil το υλικό A3 επιτυγχάνει την πιο υψηλή απορρόφηση. Σημειώνει ποσοστό αύξησης βάρους κοντά στο 390%, με το A2 να ακολουθεί με

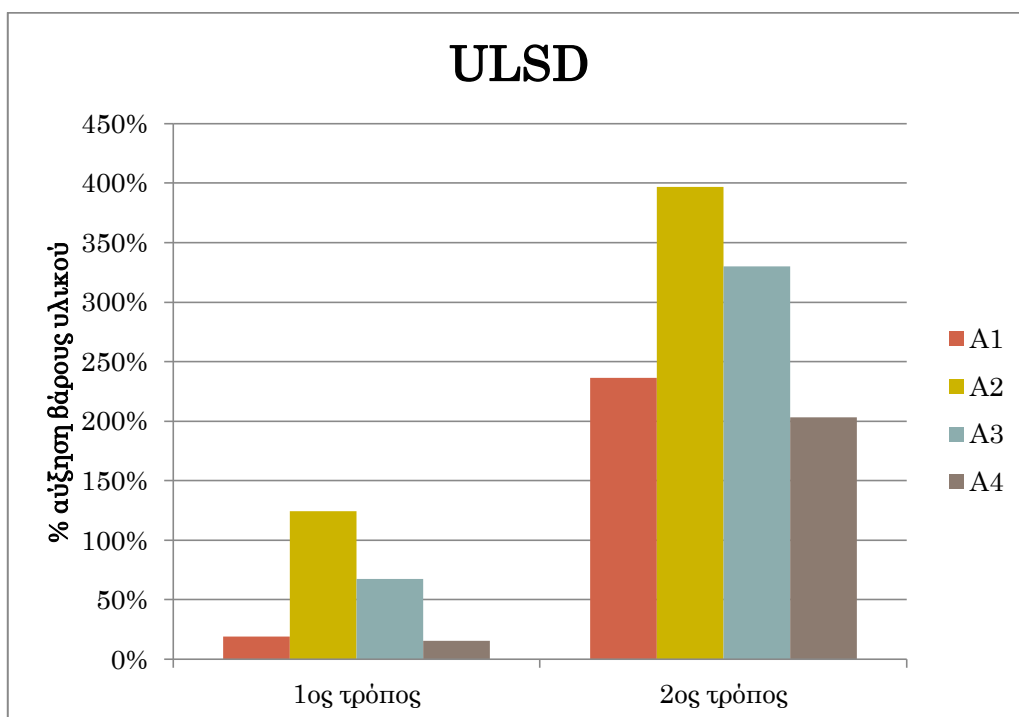
312%. Είναι η μοναδική περίπτωση που το A2 δεν είναι το αποδοτικότερο εξεταζόμενο ροφητικό μέσο.

Σύγκριση των δύο τρόπων

Στα επόμενα διαγράμματα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της απορροφητικότητας των υλικών από τους τρόπους διεξαγωγής της ASTM F 716 για το ULSD και το DMX.

Πίνακας 7.5.3.3: Σύγκριση των δύο τρόπων σε ULSD

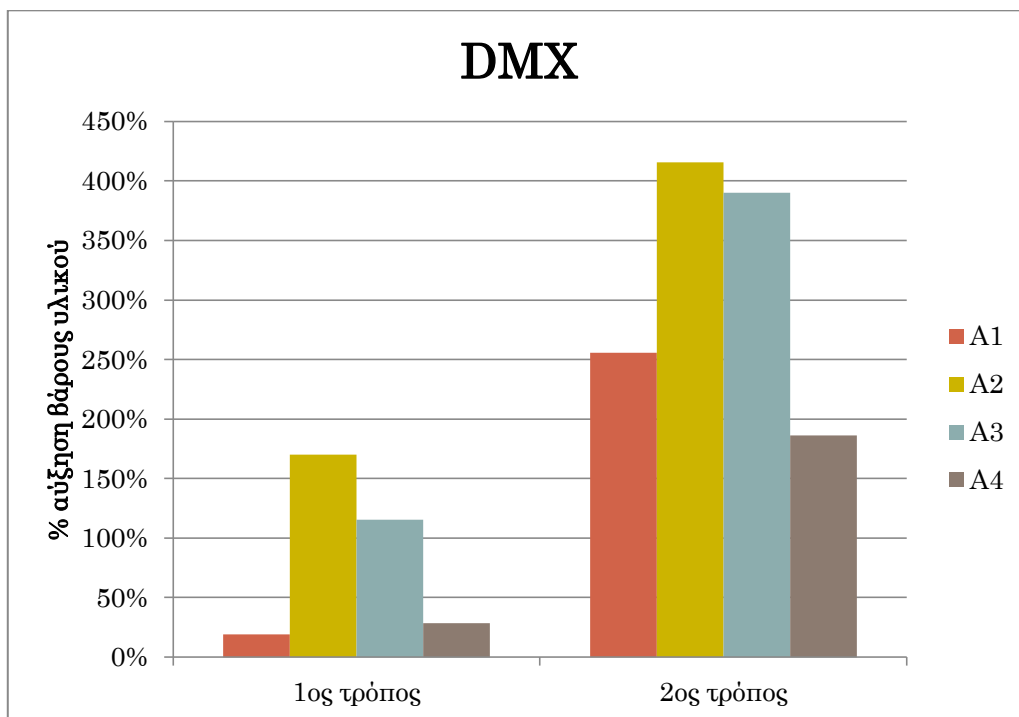
Μέθοδος		1ος τρόπος	2ος τρόπος
		% αύξηση βάρους υλικού	
Είδος Υλικού	A1	19,26%	236,40%
	A2	124,38%	396,97%
	A3	67,30%	330,00%
	A4	15,24%	203,20%



Εικόνα 7.5.3.3: Διάγραμμα σύγκρισης των δύο τρόπων σε ULSD

Πίνακας 7.5.3.4: Σύγκριση των δύο τρόπων σε DMX

Μέθοδος		1ος τρόπος	2ος τρόπος
		% αύξηση βάρους υλικού	
Είδος Υλικού	A1	19,04%	255,47%
	A2	169,89%	415,41%
	A3	115,56%	389,90%
	A4	28,46%	185,98%



Εικόνα 7.5.3.4: Διάγραμμα σύγκρισης των δύο τρόπων σε DMX

Η διεξαγωγή της πειραματικής διαδικασίας με χρήση δεξαμενής αντί ποτηρίου ζέσης και διηθητικού χαρτιού δίνει υψηλότερες αποδόσεις. Η μεγάλη απόκλιση της απορροφητικής ικανότητας των τεσσάρων υλικών στο ίδιο καύσιμο οφείλεται στους κατασταλτικούς παράγοντες που αναφέρθηκαν παραπάνω. Ο δεύτερος τρόπος θεωρείται πιο αξιόπιστος επειδή τα πειραματικά σφάλματα είναι μικρότερα.

Και με τους δύο τρόπους διεξαγωγής το A2 είναι αυτό με τη μεγαλύτερη απόδοση στο ULSD και ακολουθούν τα A3, A1 και A4 με αυτή τη σειρά. Στο DMX η σειρά απόδοσης διαφοροποιείται. Κατά τον πρώτο τρόπο τα υλικά κατατάσσονται κατά μειούμενη απορροφητικότητα ως εξής: A2, A3, A4, A1. Κατά το δεύτερο τρόπο διεξαγωγής της μεθόδου κατατάσσονται ως εξής: A2, A3, A1, A4. Η διαφορά της %

αύξησης βάρους ανάμεσα στα υλικά A1 και A4 είναι πολύ μικρή στον πρώτο τρόπο συγκριτικά με αυτή στο δεύτερο τρόπο. Είναι πιθανό να έχει γίνει κάποιο πειραματικό σφάλμα στην πρώτη περίπτωση που οδήγησε είτε σε υπερεκτίμηση της απορροφητικής ικανότητας του υλικού A4 είτε σε υποτίμηση της απορροφητικής ικανότητας του A1. Ο πρώτος τρόπος είναι πιο επιρρεπής σε σφάλματα κατά τη μεταφορά του συστήματος, την ξήρανση και τη ζύγιση. Η χρήση δεξαμενής ενέχει μόνο τον κίνδυνο απορροής μικρής ποσότητας ροφητικού υλικού από την έξοδο. Η κοκκομετρία των δύο υλικών είναι παρόμοια, κάνοντας τις πιθανότητες να περάσουν από την οπή εξόδου σχεδόν ίδιες.

7.5.4. Σχολιασμός Αποτελεσμάτων Ανώτερης Θερμογόνου Δύναμης

Υπολογίζεται θεωρητικά και μετράται η ανώτερη θερμογόνος δύναμη δειγμάτων του υλικού A1 μαζί με το προσροφημένο ULSD. Υπολογίζεται ακόμα το τυπικό σφάλμα κάθε μέτρησης ανάμεσα στην θεωρητικά υπολογισμένη και την πειραματικά μετρημένη θερμογόνο δύναμη, για την καλύτερη σύγκρισή τους. Το σφάλμα είναι μικρότερο του 5% σε όλες τις μετρήσεις. Επιβεβαιώνεται ότι το υλικό A1 απορροφάει το αναγραφόμενο στον πίνακα αποτελεσμάτων % του βάρους του.

Η θεωρητική ανώτερη θερμογόνος δύναμη είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη πειραματική και για τα πέντε εξεταζόμενα δείγματα της ουσίας A1. Ο υπολογισμός της θεωρητικής βασίζεται στη μετρημένη ανώτερη θερμογόνο δύναμη του ULSD και της ουσίας A1. Και στις δύο περιπτώσεις υπάρχουν πειραματικά σφάλματα που οφείλονται στην επαναληψιμότητα της μεθόδου και στη χήριση του οργάνου από τον χειριστή.

7.6. Συμπεράσματα - Προτάσεις

- ❖ Η απόδοση του **υλικού A1** ως περιοριστικό κηλίδων χαρακτηρίζεται ως ικανοποιητική. Η δημιουργία ενός "κλωβού" γύρω από την κηλίδα επιτρέπει τον περιορισμό της σε μία παχύρρευστη διακριτή μάζα, κάνοντας πιο εύκολη την εφαρμογή ενός από τους μηχανισμούς καθαρισμού. Με τον τρόπο αυτόν μπορεί να αποφευχθεί η εξάπλωση της ρύπανσης και η πιθανότητα μόλυνσης των ακτογραμμών, χωρίς μάλιστα τη χρήση φραγμάτων, την πλέον διαδεδομένη μέθοδο περιορισμού. Από άποψη ευκολίας και ταχύτητας η χρήση του A1 φαίνεται να υπερέχει από την εφαρμογή των φραγμάτων. Αλλά και από οικονομικής πλευράς είναι πιο συμφέρουσα, καθώς το A1 είναι απόβλητο φυτικής προέλευσης. Η ταχύτητα δράσης του σε συνδυασμό με την περιβαλλοντική φιλικότητα αποτελούν μία εναλλακτική λύση σε πραγματικές συνθήκες διαρροής.
- ❖ Όσον αφορά στην απορροφητική ικανότητα, το υλικό A1 δεν είναι τόσο αποδοτικό όσο τα A2 και A3. Από τη στοιχειακή ανάλυση με το ηλεκτρονιακό μικροσκόπιο σάρωσης είναι εμφανές ότι περιέχονται μέταλλα όπως μαγνήσιο, ασβέστιο, μαγγάνιο, πυρίτιο, και σίδηρος. Η εμφάνιση μετάλλων μπορεί να δρα ανασταλτικά ως προς την απορροφητική του ικανότητα. Βάσει των

αποτελεσμάτων της μέτρησης της ανώτερης θερμογόνου δύναμης, επιβεβαιώνεται ότι η ουσία A1 απορροφάει όντως το % του βάρους της που υπολογίζεται. Το υλικό A1 μπορεί να αξιοποιηθεί στη συνέχεια από βιομηχανίες για την παραγωγή ενέργειας, όπως ηλεκτρική και θερμική, ή να διαχωρισθεί από το καύσιμο για χρήση σε άλλες εφαρμογές.

- ❖ Η **ουσία A2** εμφανίζει την αποδοτικότερη απορροφητική ικανότητα κατά την περισυλλογή ULSD και DMX τόσο σε υδατικές όσο και σε άνυδρες συνθήκες. Στις μετρήσεις που έγιναν σε ξηρό περιβάλλον με το δεύτερο τρόπο της μεθόδου ο δείκτης απορροφητικότητας εκτοξεύθηκε στο 390%, επιβεβαιώνοντας την αποτελεσματικότητα της ουσίας ως μέσο απορρόφησης πετρελαιοειδών.
- ❖ Το **υλικό A3** παρουσιάζει ικανοποιητική συμπεριφορά σε ξηρό περιβάλλον, και ιδιαίτερα στην περισυλλογή του αργού πετρελαίου. Η συμπεριφορά του είναι αναμενόμενη βάσει βιβλιογραφίας [72]. Από το σύνολο των πειραματικών δεδομένων γίνεται φανερό ότι η αποδοτικότητά του δεν είναι συναρτημένη με το είδος-ποσότητα του καυσίμου.
- ❖ Η **ουσία A4** παρουσιάζει τη λιγότερο αποδοτική συμπεριφορά. Το A4 είναι απόβλητο της βιομηχανικής επεξεργασίας του καρπού καφέ. Η περιεκτικότητα σε μέταλλα όπως πυρίτιο, σίδηρο και χαλκό, οφείλεται στον μεταλλικό εξοπλισμό κατά την παραγωγική διαδικασία. Τα μέταλλα ενδεχομένως επηρεάζουν την απορροφητική του ικανότητα.
- ❖ Τα ροφητικά μέσα εξετάζονται στο σύστημα ρύπανσης σε ξηρό περιβάλλον με δύο διαφορετικούς τρόπους. Προέκυψε μεγάλη απόκλιση στους δείκτες απορροφητικότητάς τους. Υπάρχουν ποικίλοι παράγοντες που επηρεάζουν και δυσχαιρένουν τον κάθε τρόπο διεξαγωγής. Οι συνθήκες που πραγματοποιείται η εξέταση της απορρόφησης με τον πρώτο τρόπο και τα προβλήματα που υπάρχουν την κάνουν επιρρεπή σε λάθη καθοριστικά για το αποτέλεσμα. Τα πειραματικά σφάλματα περιορίζονται στον δεύτερο τρόπο διεξαγωγής, καθώς αυτός σχεδιάστηκε έτσι ώστε να καλύπτει τα αδύνατα σημεία του πρώτου. Η χρήση της δεξαμενής αποτελεί μία βελτιωμένη πρόταση, καθώς οι δοκιμές αφήνουν πολλά υποσχόμενα αποτελέσματα.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1ο Κεφάλαιο

- [1] Ε. Λόης, Φ. Ζαννίκος, Δ. Καρώνης (2013). "Τεχνολογία Καυσίμων και Λιπαντικών", Ε.Μ.Π., σελ. 16-23.
- [2] Χ.Ν. Χαραλάμπους (2000). "Επιπτώσεις και Τρόποι Αντιμετώπισης Πετρελαιοκηλίδων σε Θαλάσσιο Περιβάλλον με Χρησιμοποίηση Απορροφητικών Υλικών", Διπλωματική Εργασία, Ε.Μ.Π., σελ. 3, 54.
- [3] Α. Κ. Υφαντής (2001). "Επιπτώσεις και Τρόποι Αντιμετώπισης Πετρελαιοκηλίδων σε Θαλάσσιο Περιβάλλον με Χρησιμοποίηση Απορροφητικών Υλικών", Διπλωματική Εργασία, Ε.Μ.Π., σελ. 89, 90.
- [4] Τεχνικό Επιμελητήριο Ελλάδας (2011). "Κατάρτιση Ενεργειακών Επιθεωρητών - Εκπαιδευτικό Υλικό", Α. Επιθεώρηση Κτηρίων, Θεματική ενότητα ΔΕ1, Εισαγωγή στον Τομέα της Ενέργειας, Α' Έκδοση.
- [5] Υπουργείο Ανάπτυξης (2009). "Ελληνικό Ενεργειακό Σύστημα".
- [6] Λ. Γιακουμέλος (2013). "Το Ελληνικό Ενεργειακό Σύστημα - Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας", Παρουσίαση, Τμήμα Εκπαίδευσης, Κέντρο Ανανεώσιμων Πηγών και Εξοικονόμησης Ενέργειας, ΚΑΠΕ Ελασσόνας.

2ο Κεφάλαιο

- [7] Μ. Βεργέτης (2004). "Ενότητα: Πετρελαιοκηλίδες", Διπλωματική Εργασία, Ε.Μ.Π., 6-7, 9-12, 28-19.
- [8] H. Bennett (1996). "The Law of the Marine Insurance", pp. 362-366.
- [9] Thompson (1972). "Establishing Global Traffic Flows", *Journal of Navigation*, issue 25, p. 488.
- [10] Α. Β. Αλεξόπουλος (2004-2005). "Διεθνές Θαλάσσιο Περιβαλλοντικό Δίκαιο", Πανεπιστημιακές Σημειώσεις - Ανατύπωση, Πανεπιστήμιο Αιγαίου.
- [11] United States Census Bureau, U.S. Coast Guard, U.S. Department of Commerce, revision by the Census Bureau, 2009.
- [12] Σ. Τσελέντης (2009). "Επιπτώσεις στα Θαλάσσια Οικοσυστήματα".
- [13] Greenpeace (1992).
- [14] Keisa Huijjer (2006). "Trends in Oil Spills from Tanker Ships 1995-2004", ITOPF.
- [15] L. Mossi, C. Leary (2012). "The 13 largest oil spills in history", MNM Editor.
- [16] J. Bates, C. Benson (1993). "Marine Environment Law".
- [17] Ε. Ρούκουνας (1985). "Διεθνές δίκαιο.", Τόμος II, Έκδ. 1η, σελ. 241-42.

- [18] NOAA (1992). "Oil Spill: Case Histories, 1967-1991, Summaries of Significant U.S. and International Spills".
- [19] C. Gillis (20011). "Atlantic Empress and Aegean Captain Oil Spill: A brief story".
- [20] L. E. Panetta (2003). "America's living oceans: charting a course for sea change", Chair.
- [21] Α. Καπαράκης (2009). "Ένα ναυάγιο που σκοτώνει είκοσι χρόνια μετά", ΜΚΟ Σόλων.
- [22] J. Albaiges, F. Vilas, B. Morales-Nin (2006). "The Prestige: A scientific response.", *Marine Pollution Bulletin*, Vol. 53, pp 5-7.
- [23] Δ. Γρηγορίου, "Μόλυνση του θαλάσσιου περιβάλλοντος από υδρογονάνθρακες πετρελαίου" (2012), Πτυχιακή Εργασία, Πανεπιστήμιο Μακεδονίας.
- [24] Μ. Κωνσταντοπούλου (2013). "Περιβαλλοντικές επιπτώσεις από τη ναυτιλία", Πτυχιακή Εργασία, Ανώτατο Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Κρήτης, σελ. 28-29.
- [25] Greenpeace (2007). "Οι σημαντικότερες πετρελαιοκηλίδες στην Ελλάδα".
- [26] Monte A. Mayes and Mace G. Barron, "Aquatic Toxicology and Risk Assessment", Mayes / Barron Edition, 14th Vol.
- [27] Δ. Μαμάης (2009-2010). Σημειώσεις "Ρύπανση Υδατικών Οικοσυστημάτων" στο μάθημα "Υδατικό Περιβάλλον και Ανάπτυξη", Ε.Μ.Π.
- [28] Χ. Ταμπακίδης (2014). "Ρύπανση από πετρελαιοκηλίδες στο θαλάσσιο περιβάλλον: προβλήματα και τρόποι αντιμετώπισης", Μεταπτυχιακή Εργασία, Δ.Π.Μ.Σ. Επιστήμη και Τεχνολογία Υδατικών Πόρων, Ε.Μ.Π., σελ. 18-19, 24, 28-29
- [29] Stantec Consulting Ltd. (2011). "Marine Birds: Susceptibility to Oil", Enbridge Northern Gateway Project, Burnaby, British Columbia.
- [30] Κ.Δ. Παπαδημητρίου (1999). "Επιπτώσεις και Τρόποι Αντιμετώπισης Πετρελαιοκηλίδων σε Θαλάσσιο Περιβάλλον με Χρησιμοποίηση Απορροφητικών Υλικών", Διπλωματική Εργασία, σελ 27-28.
- [31] John M. Teal and Robert W. Howarth. "Oil Spill Studies: A Review of Ecological Effects", *Environmental Management*, Vol. 8, No 1, pp. 27-44.
- [32] Erich R. Gundlach and Miles O. Hayes (1978). "Vulnerability of Coastal Environment to Oil Spill Impacts", *Marine Technology Society Journal*, Vol. 12, No 4, pp. 18-27
- [33] Leigh Goessl (2013). "Ecuador oil spill threatens Brazilian water supply".

3ο Κεφάλαιο

- [34] IMO, "Oil Pollution Convention", 1954 (www.imo.org).
- [35] IMO, "International Convention for the Prevention of Pollution from Ships (MARPOL)" (www.imo.org).

[36] IMO, "Protocol on Preparedness, Response and Co-operation to pollution Incidents by Hazardous and Noxious Substances" (www.imo.org).

[37] IMO, "Convention of BARCELONA", 1976 (www.imo.org).

[38] IMO, "Convention on the Prevention of Marine Pollution by Dumping of Wastes and Other Matter." (www.imo.org).

[39] IMO, "LONDON DUMPING CONVENTION", 1972 (www.imo.org).

[40] IMO, "International Convention on Oil Pollution Preparedness, Response & Cooperation" (www.imo.org).

[41] IMO, "Protocol on Preparedness, Response and Co-operation to pollution Incidents by Hazardous and Noxious Substances" (www.imo.org).

[42] Πλοίαρχος ΛΣ Σαμπατάκης Ηλίας (2010). "Αντιμετώπιση Ατυχηματικής Ρύπανσης από πλοία", Παρουσίαση από Διημερίδα ΤΕΕ "Διασυνοριακή ρύπανση του Παράκτιου Περιβάλλοντος", Υπουργείο Προστασίας του Πολίτη, Λιμενικό Σώμα, Διεύθυνση Προστασίας Θαλάσσιου Περιβάλλοντος.

[43] Υπουργείο Ναυτιλίας και Νησιώτικης Πολιτικής. "Εθνικό Σχέδιο Έκτακτης Ανάγκης".

[44] ΦΕΚ 951 Β' / 23-10-97, Άρθρα 1, 2.

[45] ITOPF (1996). "Importers or Exporters – Who should Fit in the Bill? In ocean orbit"

4ο Κεφάλαιο

[46] ITOPF (2004). Handbook 2004/2005.

5ο Κεφάλαιο

[47] Alpers W., V. Wismann, R. Theis, H. Huehnerfuss, N. Bartsch, Moreira J., and J.D Lyden (1991). "The damping of ocean surface waves by monomolecular sea slicks measured by airborne multi-frequency radars during the SAXON-FPN experiment", Proc. Int. Conf. International Geoscience and Remote Sensing Symposium (IGARSS'91), Helsinki, Finland.

[48] Johannesen Ola M. (2000). "Satellite Earth Observation in Operational Oceanography", *Coastal Engineering*, Vol. 41, Issues 1-3, Sept, pp. 255-17.

[49] Κ. Τοπουζέλης, Β. Καραθανάση, Π. Παυλάκης, Δ. Ρόκος (2005). "Ανάπτυξη τηλεπισκοπικού συστήματος ραντάρ για τον εντοπισμό πετρελαιοκηλίδων στις ελληνικές θάλασσες", Ελληνικό Κέντρο Θαλάσσιων Ερευνών-Ε.Μ.Π.

[50] Gades M. and Alpers W. (1998). "Using ERS-2 SAR images for routine observation of marine pollution in European coastal waters", *The Science of the Total Environment*, Vol. 237-238, pp. 441-448.

[51] Peter L., D'Allesandro and Calvin Cob., (1976). "Oil Spill Control Part 2: Counter Measures, Hydrocarbon Processing", p. 145.

6ο Κεφάλαιο

[52] TEEEX (1991). "Occupational and Environmental Safety Training Division, Oil Spill Control", COURSE.

[53] Merv Fingas (1995). "Oil Spills and their Cleanup", *Chemistry and Industry*, pp. 83, 1005-1008.

[54] J.W. Doerffer. "Oil Spill Response in the Marine Environment", *Ship Research Institute*, Technical University of Gdansk, pp. 95 - 97.

[55] Tsocalis E.A, Kowenhoren T.W. and Perakis A.N. (1994). "A Survey of Classical and New Response Methods for Marine Oil Spill Cleanup", *Marine Technology*, Vol.31, No2, pp. 79-93.

[56] Ziogas C. (1985). "A Technical Decision Algorithm for The Optimal Dispatching of Oil Spill Cleanup Equipment", *Management Science*, Vol. 31.

[57] Choi H.M. and Cloud R.M. (1992). "Natural Sorbents in Oil Spill Cleanup", *Environmental Science and Technology*, Vol. 26, No. 4, pp. 772, 773.

[58] Τέας Χ. Γ. (2001). "Ταυτοποίηση και αντιμετώπιση πετρελαιοκηλίδων", Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ, σελ. 173.

[59] Coolbaugh T. "Dispersant Efficacy and Effectiveness", ExxonMobile & Amy McElroy, U.S. Coast Guard.

[60] Ψαλτάκη Μ., Χριστόλης Μ., Παπαδημητράκης Ι., Μαρκάτος Ν. (2005). "Μοντελοποίηση της εξέλιξης πετρελαιοκηλίδων σε θαλάσσιο περιβάλλον", ΤΕΕ

[61] Κλωνάρης Γ. (2009). "Διερεύνηση Τροχιάς Πετρελαιοκηλίδας στο Θερμαϊκό Κόλπο", Διπλωματική Εργασία, ΑΠΘ.

[62] Cozzarelli, Isabelle M., et al. (2001) "Progression of natural attenuation processes at a crude-oil spill site: I. Geochemical evolution of the plume.", *Journal of Contaminant Hydrology* 53.3, pp. 369-385.

[63] Bekins, Barbara, Bruce E. Rittmann, and Jacqueline A. MacDonald (2001). "Natural attenuation strategy for groundwater cleanup focuses on demonstrating cause and effect.", *Eos, Transactions American Geophysical Union* 82.5, pp. 53-58.

[64] Radermacher M. "Bioremediation of Marine Oil Spills.", Iowa State University

[65] Lovley and Derek R. (2003). "Cleaning up with genomics: applying molecular biology to bioremediation.", *Nature Reviews Microbiology* 1.1, pp. 35-44.

[66] 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", *Environmental health perspectives*, pp. 180-185.

[67] U.S. Coast Guard and Research Development Center (2003). "Oil spill Response Offshore, In-Situ Burn Operations Manual", Final Report.

[68] Buist I. et al. (1999). "In situ burning." *Pure and Applied Chemistry* 71.1, pp. 43-65.

[69] Perring, A. E., et al. (2011). "Characteristics of black carbon aerosol from a surface oil burn during the Deepwater Horizon oil spill." *Geophysical Research Letters* 38.17.

[70] Τριπολίτης Ι.Α. (1997). "Μεταφορά του Πετρελαίου και των Προϊόντων του με Δεξαμενόπλοια (tankers), Ατυχήματα, Επιπτώσεις και Αντιμετώπιση των Πετρελαιοκηλίδων", σελ. 144.

7ο κεφάλαιο

[71] ASTM F 716, Annual Book of ASTM Standards, American Society of Testing and Materials, Philadelphia, PA, Vol. 11.08, 2009.

[72] Teas, Ch, et al. (2001). "Investigation of the effectiveness of absorbent materials in oil spills clean up." *Desalination* 140.3, pp. 259-264.

[73] ASTM D 240, Annual Book of ASTM Standards, American Society of Testing and Materials, Philadelphia, PA, Vol. 05.01, 1998.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ: ΠΡΟΔΙΑΓΡΑΦΕΣ ΚΑΥΣΙΜΩΝ

▪ ULSD

Property	Unit	Limit		Test method
		min.	max.	
Cetane number		51,0	-	EN ISO 5165 EN 15195 EN 16144
Cetane index		46,0		EN ISO 4264
Density at 15 °C	kg/m ³	820,0	845,0	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Polycyclic aromatic hydrocarbons	% (m/m)	-	8,0	EN 12916
Sulfur content	mg/kg	-	10,0	EN ISO 20846 EN 20884 EN 13032
Magnanese content until 2013-12-31 from 2014 to 01-01 onwards	mg/l	- -	6,0 2,0	prEN 16576
Flash point	°C	Above 55,0	-	EN ISO 2719
Carbon residue (on the 10% distillation residue)	% (m/m)	-	0,30	EN ISO 10370
Ash content	% (m/m)	-	0,010	EN ISO 6245
Water content	mg/kg	-	200	EN ISO 12937
Total contamination	mg/kg	-	24	EN 12662
Copper strip corrosion (3h at 50°C)	rating	Class 1		EN ISO 2160
Fatty acid methyl ester (FAME) content	% (V/V)	-	7,0	EN 14078
Oxidation stability	g/m ³ h	- 20	25 -	EN ISO 12205 EN 15751
Lubricity, corrected wear scar diameter (wsd 1,4) at 60 °C	µm	-	460	EN ISO 12156-1
Viscosity at 40 °C	mm ² /s	2,000	4,500	EN ISO 3104
Distillation % (V/V) recovered at 250°C % (V/V) recovered at 350°C 95% (V/V) recovered at	% (V/V) % (V/V) °C	85	<65 360	EN ISO 3405 EN ISO 3924

▪ DMX

Characteristics		Unit	Limit		Test method reference
Kinematic viscosity at 40 °C		mm ² /s	max. 5,500	min. 1,400	ISO 3104
Density at 15 °C		kg/m ³	-		ISO 3675 or ISO 12185
Cetane index		-	min. 45		ISO 4264
Sulfur		mass %	max. 1,00		ISO 8754 ISO 14596
Flash point		°C	min. 43,0		ISO 2719
Hydrogen sulfide		mg/kg	max. 2,00		IP 570
Acid number		mg KOH/g	max. 0,5		ASTM D664
Total sediment by hot filtration		mass %	-		ISO 10307-1
Oxidation stability		g/m ³	max. 25		ISO 12205
Carbon residue: micro method on the 10% volume distillation residue		mass %	max. 0,30		ISO 10370
Carbon residue: micro method		mass %	-		ISO 10370
Cloud point		°C	max. -16		ISO 3015
Pour point (upper)	winter quality	°C	-		ISO 3016
	summer quality	°C	-		ISO 3016
Appearance		-	Clear & bright		ISO 3015
Water		volume %	-		ISO 3733
Ash		mass %	max. 0,010		ISO 6245
Lubricity, corrected wear scar diameter (wsd 1,4) at 60 °C		µm	max. 520		ISO 12156-1

▪ **CRUDE OIL**

Properties	Units	BH Crude	Arab light	Saharan blend
Origin	-	India	Saudi Arabia	Algeria
API Gravity	-	38,94	32,93	42,35
Total Sulphur	% wt	0,158	1,754	0,163
RVP at 38 °C	kg/cm ²	0,310	0,358	0,380
Kinematic viscosity at 40 °C	cSt	2,544	7,959	2,18
Pour point	°C	12,00	-	-39
TAN	mg KOH/gm	0,06	0,09	0,18
CCR	%wt	1,250	4,476	1,080
Asphaltenes	%wt	0,155	1,687	0,047
C	%wt	86,32	85,6	85,35
H	%wt	13,52	12,64	13,82
N	ppm	252	887	357
Vanadium	ppm	1,6	13,00	<0,5
Nickel	ppm	1,4	7,00	1,3
Copper	ppm	0,196	5,8	0,1
Iron	ppm	4,08	17,00	19,5

▪ RMG

Characteristics		Unit	Limit				Test method reference
Kinematic viscosity at 50 °C	mm ² /s	180	380	500	700	ISO 3104	
		180	380	500	700		
Density at 15 °C	kg/m ³	max. 991,0				ISO 3675 or ISO 12185	
CCAI	-	870					
Sulfur	mass %	Statutory requirements				ISO 8754 ISO 14596	
Flash point	°C	min. 60				ISO 2719	
Hydrogen sulfide	mg/kg	max. 2,00				IP 570	
Acid number	mg KOH/g	max. 2,5				ASTM D664	
Total sediment aged	mass %	max. 0,1				ISO 10307-2	
Carbon residue: micro method	mass %	max 18				ISO 10370	
Pour point (upper)	winter quality	°C	max. 30			ISO 3016	
	summer quality	°C	max. 30			ISO 3016	
Water	volume %	max. 0,50				ISO 3733	
Ash	mass %	max. 0,100				ISO 6245	
Vanadium	mg/kg	max. 350				IP 501, IP 470 or ISO 14597	
Sodium	mg/kg	max. 100				IP 501 IP 470	
Aluminium plus silicon	mg/kg	max. 60				IP 501, IP 470 or ISO 10478	