



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

Τομέας IV Σύνθεσης & Ανάπτυξης Βιομηχανικών Διαδικασιών
Εργαστήριο Καυσίμων και Λιπαντικών

Έλεγχος ακρίβειας μεθόδου προσδιορισμού αποτελεσματικότητας διασκορπιστικών υλικών



Διπλωματική Εργασία

Υπεύθυνος καθηγητής
Φανούριος Ζαννίκος

Βασιλική Χριστοφίδη

Αθήνα 2018



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

Τομέας IV Σύνθεσης & Ανάπτυξης Βιομηχανικών Διαδικασιών
Εργαστήριο Καυσίμων και Λιπαντικών

*Έλεγχος ακρίβειας μεθόδου
προσδιορισμού αποτελεσματικότητας
διασκορπιστικών υλικών*

Διπλωματική Εργασία

*Υπεύθυνος καθηγητής
Φανούριος Ζαννίκος*

Βασιλική Χριστοφίδη

Αθήνα 2018

Περιεχόμενα

Περίληψη - Abstract	1
Κεφάλαιο 1	
<i>Εισαγωγή και βασικές έννοιες</i>	
1.1 Εισαγωγή	4
1.2 Σύσταση και ιδιότητες αργών πετρελαίων	4
1.3 Ταξινόμηση καυσίμων και ιδιότητες	5
Κεφάλαιο 2	
<i>Πετρελαϊκή Ρύπανση</i>	
2.1 Πετρελαϊκή Ρύπανση και Στατιστική συχνότητα	10
2.1.1 Ελλάδα	13
2.1.2 Ατύχημα στο Σαρωνικό (2017)	15
2.2 Αίτια πετρελαϊκής ρύπανσης	18
2.2.1 Φυσικές πηγές	20
2.2.2 Εξόρυξη πετρελαίου	20
2.2.3 Μεταφορά πετρελαίου	21
2.2.4 Χρήση/Κατανάλωση πετρελαίου	23
Κεφάλαιο 3	
<i>Γήρανση και Επιπτώσεις της πετρελαιοκηλίδας</i>	
3.1 Συμπεριφορά πετρελαιοκηλίδας στο θαλάσσιο περιβάλλον - Διεργασίες Γήρανσης	27
3.1.1 Εξάπλωση και Μετατόπιση	29
3.1.2 Εξάτμιση	29
3.1.3 Διάλυση	30
3.1.4. Φυσική διασπορά	30
3.1.5 Γαλακτωματοποίηση	31
3.1.6 Φωτοοξείδωση	31
3.1.7 Καταβύθιση και απόθεση στην ακτογραμμή	32
3.1.8 Βιοαποικοδόμηση	32
3.2 Επιπτώσεις στο περιβάλλον	33
3.2.1 Τοξικότητα ελαίου και τρόποι έκθεσης των οργανισμών	33

3.2.2 Πουλιά και Θηλαστικά	35
3.2.3 Οστρακοειδή	36
3.2.4 Ψάρια	37
3.2.5 Φυτά	37
Κεφάλαιο 4	
<i>Αντιμετώπισης της πετρελαϊκής ρύπανσης</i>	
4.1 Μέθοδοι αντιμετώπισης	38
4.1.1 Συγκράτηση πετρελαιοκηλίδας	38
4.1.2 "Καθαρισμός" πετρελαίου από το νερό	39
4.1.3 Καύση	41
4.1.4 Καθαρισμός ακτών	42
4.2 Σχέδιο αντιμετώπισης- Εθνικό σχέδιο έκτακτης ανάγκης	44
4.3 Κόστος καθαρισμού και πρόληψης	46
Κεφάλαιο 5	
<i>Χημικά διασκορπιστικά</i>	
5.1 Ορισμός	47
5.1.1 Ταξινόμηση χημικών διασκορπιστικών	47
5.1.2 Σύνθεση χημικών διασκορπιστικών	49
5.1.3 Τρόπος δράσης	51
5.2 Περιβαλλοντικές επιπτώσεις των διασκορπιστικών	53
5.2.1 Τοξικότητα του διασκορπιστικού	53
5.2.2 Τοξικότητα του διασκορπισμένου πετρελαίου	54
5.3 Τρόπος Χρήσης	56
5.4 Πολιτικές αναφορικά με την έγκριση χρήσης των διασκορπιστικών	58
5.4.1 Αποτελεσματικότητα διασκορπιστικών	60
5.4.2 Μεθοδολογίες αξιολόγησης χημικών διασκορπιστικών	60
Κεφάλαιο 6	
<i>Στατιστική Ανάλυση</i>	
6.1 Εισαγωγικά	65
6.2 Στατιστικές έννοιες	66
6.3 Βασικές μετρολογικές έννοιες	68
6.3.1 Υπολογισμός τυπικής αβεβαιότητας.	69

6.3.2	Ειδικές περιπτώσεις	72
6.3.3	Υπολογισμός συνδυασμένης αβεβαιότητας.	73
6.3.4	Υπολογισμός διευρυμένης αβεβαιότητας	74
6.3.5	Τεκμηρίωση του Υπολογισμού Αβεβαιότητας Διακριβώσεων	74
6.3.6	Υπολογισμός Επαναληψιμότητας	75
6.3.7	Υπολογισμός Αναπαραγωγισιμότητας/ Ενδιάμεσης Πιστότητας	75
6.4	Μελέτη υπολογισμού τυχαίων σφαλμάτων	77
6.5	Μελέτη υπολογισμού συστηματικών σφαλμάτων	77
Κεφάλαιο 7		
<i>Πειραματικό Μέρος</i>		
7.1	Σκοπός	81
7.2	Συσκευές, αντιδραστήρια και υλικά	81
7.2.1	Αντιδραστήρια	81
7.2.2	Υλικά/ Συσκευές	83
7.3	Μεθοδολογία	84
7.3.1.	Πειραματική διαδικασία	84
7.3.2	Διαδικασία βαθμονόμησης	86
7.3.3	Σχεδιασμός πειραμάτων	87
7.4	Επεξεργασία μετρήσεων	88
7.4.1	Προσδιορισμός και ποσοτικοποίηση των πηγών αβεβαιότητας	90
7.4.1	Υπολογισμός τυχαίου σφάλματος (random error) από τις μετρήσεις	91
7.4.2	Υπολογισμός επιμέρους αβεβαιοτήτων	92
7.4.3	Υπολογισμός συνδυασμένης και διευρυμένης αβεβαιότητας	95
7.5	Συμπεράσματα - Προτάσεις	102
Βιβλιογραφία		105
Παράρτημα I		112
Παράρτημα II		116

Περίληψη

Η παρούσα εργασία στο θεωρητικό της μέρος μελετά την κατάσταση γύρω από τη θαλάσσια ρύπανση στην περίπτωση δημιουργίας πετρελαιοκηλίδας. Συγκεκριμένα, καταγράφονται οι αιτίες που μπορούν να προκαλέσουν την εμφάνιση κηλίδας πετρελαίου στην επιφάνεια της θάλασσας. Παρότι, ποσοστιαία τα ατυχήματα με πλοία στη θάλασσα κατέχουν πολύ μικρό ποσοστό στο σύνολο των εισροών του πετρελαίου στο περιβάλλον, οι επιπτώσεις που μπορεί να προκύψουν είναι πολύ μεγάλες καθώς, σε αυτές τις περιπτώσεις απελευθερώνονται ταχύτατα και ανεξέλεγκτα τεράστιες ποσότητες πετρελαίου στο περιβάλλον. Οι αρνητικές συνέπειες στο οικοσύστημα που λαμβάνει χώρα η πετρελαιοκηλίδα είναι άμεσες και εμφανείς τόσο στους οργανισμούς που ζουν εκεί όσο και στη ζωή του ανθρώπου έπειτα από τη διαρροή. Ακόμα καταγράφονται συνοπτικά στατιστικά δεδομένα όσον αφορά τα παγκόσμια και εγχώρια ατυχήματα με πλοία που προκάλεσαν διαρροή πετρελαίου στη θάλασσα.

Η συμπεριφορά της κηλίδας μετά την δημιουργία της και οι φυσικές διεργασίες τις οποίες υφίσταται, γνωστές ως διεργασίες γήρανσης (weathering), εμπεριέχονται εκτενώς, στην εργασία. Επιπρόσθετα, αναλύονται οι τρόποι αντιμετώπισης για τον περιορισμό και τον καθαρισμό του οικοσυστήματος από το χύδην πετρέλαιο. Ιδιαίτερη έμφαση δίνεται στην αντιμετώπιση της πετρελαιοκηλίδας με χημικές διασκορπιστικές ουσίες οι οποίες διεισδύουν στην επιφάνεια του πετρελαίου και του επιτρέπουν να διασκορπιστεί στη στήλη του νερού σε μορφή σταγονιδίων. Με αυτόν τον τρόπο απομακρύνεται το πετρέλαιο από την επιφάνεια του νερού και ενισχύεται η φυσική του βιοαποικοδόμηση.

Το πειραματικό μέρος της παρούσας εργασίας ασχολείται με την εκτίμηση της αβεβαιότητας της μεθόδου προσδιορισμού αποτελεσματικότητας των χημικών διασκορπιστικών όπως την ορίζει το ΦΕΚ 5219/Φ.11/4/2000. Στα πειράματα χρησιμοποιήθηκε μαζούτ τριών διαφορετικών ιξώδων 500, 1000 και 2000 cSt. Στη συνέχεια με στατιστική επεξεργασία, η οποία αναλύεται εκτενώς στο θεωρητικό μέρος, γίνεται ο υπολογισμός της αβεβαιότητας για κάθε σειρά επαναλήψεων σε ένα συγκεκριμένο ιξώδες. Οι παράγοντες που μπορεί να επηρεάζουν το αποτέλεσμα είναι πολλοί για αυτό πρέπει να εξεταστούν με ιδιαίτερη προσοχή τα αποτελέσματα της εργασίας χωρίς να καταλήγουμε σε γενικευμένα συμπεράσματα. Τέλος, μελετήθηκαν δύο άγνωστα, ως

προς τη σύσταση και την αποτελεσματικότητα, χημικά διασκορπιστικά. Τα αποτελέσματα έδειξαν μια γενική εικόνα της συμπεριφοράς των διασκορπιστικών στο μαζούτ και το αργό πετρέλαιο.

Λέξεις κλειδιά: πετρελαιοκηλίδα, χημικά διασκορπιστικά, μαζούτ, αντιμετώπιση πετρελαιοκηλίδας, περιβαλλοντικές επιπτώσεις θαλάσσιας ρύπανσης, αποτελεσματικότητα χημικής διασποράς

Abstract

In the theoretical part of the present work, the whole situation around marine pollution is examined, in case of an oil spill. In particular, the factors, that can cause the appearance of an oil spill on the surface of the sea, are recorded. Although marine accidents account for a very small proportion of the total input of oil into the environment, the impact that may arise, in these cases, is severe, as huge quantities of oil are released rapidly and uncontrollably in the environment. The negative effects on the ecosystem which surrounds an oil spill, are immediate and evident both in organisms living there and in human life after the leak. In addition, there are summarized statistical data on global and domestic ship accidents that have caused oil spills at sea.

Furthermore, in this work, the behavior of the spilled oil is analyzed extensively as well as the natural processes it is undergone, known as weathering. Additionally, the methods of controlling and cleaning up the spilled oil from the ecosystem, are described. Particular emphasis is given to dealing with oil spills with chemical dispersants which penetrate the oil surface and allow it to disperse in the water column in the form of droplets. In this way, it is removed the oil from the water surface and its natural biodegradation is enhanced.

The experimental part deals with the estimation of the uncertainty of the method determining the dispersant effectiveness of the chemical dispersants as defined by the Government Gazette Issue 5219 / I.11 / 4/2000. In the experiments, three different viscosities of 500, 1000 and 2000 cSt were used. Then with statistical processing, which is extensively analyzed in the theoretical part, the uncertainty is calculated

for each series of measurements at a certain viscosity. There are many factors that may affect the final result, so the results of this work should be carefully examined without generating any conclusion. Finally, two chemical dispersants, of unknown chemical composition and dispersant effectiveness, were studied. The results showed an overview of the behavior of dispersants in mazut and crude oil.

Key Words: oil spill, chemical dispersants, mazut, oil spill contingency plan, environmental impacts of marine pollution, dispersant effectiveness

Κεφάλαιο 1

Εισαγωγή και βασικές έννοιες

1.1 Εισαγωγή

"Πετρελαιοκηλίδα ορίζεται ως η απελευθέρωση υγρών υδρογονανθράκων, δηλαδή πετρέλαιο ή και κλάσματα αυτού, στο περιβάλλον ειδικά στο θαλάσσιο οικοσύστημα, και αποτελεί σοβαρός περιβαλλοντικός ρύπος."

Το πετρέλαιο αποτελεί αναγκαιότητα για τη βιομηχανική ζωή καθώς επίσης είναι ένα πολύ σημαντικό αγαθό για την λειτουργία βασικών καθημερινών αναγκών σε όλες τις στοιχειωδώς ανεπτυγμένες πολιτισμικά κοινωνίες. Το μεγαλύτερο μέρος της ενέργειας που καταναλώνεται στις αναπτυγμένες κοινωνίες ανήκει στο κομμάτι των μεταφορών όπου εκεί, σχεδόν αποκλειστικά, χρησιμοποιείται το πετρέλαιο και τα παράγωγά του, και όπως όλα δείχνουν αυτή η κατάσταση δεν θα αλλάξει ριζικά στο μέλλον. Ακόμα η βιομηχανία χρησιμοποιεί παράγωγα του πετρελαίου για να κατασκευάσει προϊόντα ζωτικής σημασίας για την ανθρώπινη ζωή όπως πλαστικά, λιπάσματα και χημικές πρώτες ύλες που όλα τους θα εξακολουθήσουν να χρειάζονται στο μέλλον. Στην πραγματικότητα η παραγωγή και κατανάλωση του πετρελαίου αλλά και των προϊόντων του αυξάνεται παγκοσμίως αλλά παράλληλα αυξάνεται και το ρίσκο της μόλυνσης από το πετρέλαιο. Η μεταφορά του πετρελαίου από το σημείο εξόρυξης έως τον καταναλωτή περιλαμβάνει 10 με 15 διαφορετικά είδη μεταφοράς συμπεριλαμβανομένων των δεξαμενόπλοιων, των αγωγών, των τρενών και των φορτηγών καθώς επίσης χρειάζεται το πετρέλαιο να αποθηκευτεί σε κάποια στάδια της διαδρομής επεξεργασίας του. Συνεπώς, ατυχήματα συμβαίνουν κατά τις διαδικασίες μεταφοράς και αποθήκευσής του. Ευτυχώς, τα τελευταία χρόνια ο αριθμός διαρροών πετρελαίου έχει μειωθεί σημαντικά. [1]

1.2 Σύσταση και ιδιότητες αργών πετρελαίων

Το αργό πετρέλαιο, ή πιο σύνθητες το πετρέλαιο, ανήκει στα υγρά καύσιμα δηλαδή στα καύσιμα που βρίσκονται σε υγρή κατάσταση σε συνθήκες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Το αργό πετρέλαιο αποτελείται κυρίως από υδρογονάνθρακες με μο-

ριακό βάρος κυμαινόμενο από το μεθάνιο μέχρι βαριά στερεά μόρια που περιέχουν περισσότερα από 80 άτομα άνθρακα στο μόριο. Περιέχει επίσης και ενώσεις οξυγόνου, θείου, αζώτου και ελάχιστες ποσότητες μεταλλικών ενώσεων και νερού. Οι υδρογονάνθρακες που περιέχονται στο αργό πετρέλαιο είναι οι παραφινικοί, κανονικοί και ισοπαραφινικοί, κυκλοπαραφινικοί ή ναφθενικοί, καθώς και αρωματικοί, τόσο μονοπυρηνικοί όσο και πολυπυρηνικοί.

Το αργό πετρέλαιο παρά το γεγονός ότι είναι καύσιμο δεν χρησιμοποιείται ως έχει, αλλά υποβάλλεται διύλιση. Ο διαχωρισμός του σε προϊόντα που βασίζεται στην απόσταξη του σε κλάσματα συγκεκριμένων θερμοκρασιών περιοχών. Στον παρακάτω Πίνακα 1 παρουσιάζονται τα κλάσματα του πετρελαίου με βάση τις θερμοκρασιακές περιοχές. [2]

Πίνακας 1 Θερμοκρασιακές περιοχές κλασμάτων αργού πετρελαίου [2]

Προϊόν	Περιοχή Ζέσης (°C)	Χρήσεις
Ελαφρά Αέρια (Light es), CH_4 , C_2H_6)	-162 – -42	Καύσιμο διυλιστηρίου, πετροχημικά
Προπάνιο (Propane) C_3H_8	-32	Υγραέρια (LPG), πετροχημικά
Βουτάνιο (Butane) C_4H_{10}	-12 – 0	Υγραέριο, πετροχημικά, βενζίνη (gasoline)
Ελαφριά Νάφθα (Light Naphta, Light Straight Run)	25 –130	Βενζίνη, διαλύτες
Βαριά Νάφθα (Heavy Naphta)	80 – 200	Βενζίνη, διαλύτες, καύσιμα αεροπορίας (jet fuels)
Κηροζίνη (Kerosene)	150 – 250	Καύσιμα αεροπορίας, διαλύτες
Ελαφρύ Gasoil (Light Gasoil)	200 – 320	Ντήζελ κίνησης, πετρέλαιο θέρμανσης
Βαρύ Gasoil (Heavy Gasoil)	260 – 400	Ντήζελ κίνησης, πετρέλαιο θέρμανσης
Gasoil Κενού (Vacuum Gasoil)	400 – 600	Τροφοδοσία μονάδων πυρόλυσης, λιπαντικά (lubricants)
Ατμοσφαιρικό Υπόλειμμα (Atmospheric Residue)	+400	Μαζούτ (fuel oil), τροφοδοσία απόσταξης υπό κενό
Υπόλειμμα Κενού (Vacuum Residue)	+600	Μαζούτ, άσφαλτος

1.3 Ταξινόμηση καυσίμων και ιδιότητες

Πολλά συστήματα ταξινόμησης έχουν αναπτυχθεί προκειμένου να προσφέρουν ένα επιπλέον τρόπο χαρακτηρισμού των καυσίμων. Στον 33 Κώδικα Ομοσπονδιακών

Κανονισμών των Ηνωμένων Πολιτειών (33 US Code of Federal Regulations- CFR) παράγραφος 155.1020, τα καύσιμα ταξινομούνται σε 5 κατηγορίες, οι οποίες κυρίως βασίζονται στο ειδικό τους βάρος. Οι κατηγορίες οι οποίες παρουσιάζονται και στον Πίνακα 2 είναι οι εξής: [3]

- I. Μη εμμέμοντα πετρελαιοειδή με αρκετά χαμηλό ειδικό βάρος, π.χ. προϊόντα βενζίνης και συμπυκνώματα
- II. Εμμέμοντα πετρελαιοειδή με ειδικό βάρος $< 0,85$, π.χ. προϊόντα τύπου diesel και αργό πετρέλαιο παραφινικής βάσης
- III. Εμμέμοντα πετρελαιοειδή με ειδικό βάρος $0,85 \leq 0,95$, π.χ. αργό πετρέλαιο μεσαίας πυκνότητας και ενδιάμεσα κλάσματα απόσταξης
- IV. Εμμέμοντα πετρελαιοειδή με ειδικό βάρος $0,95 \leq 1,00$. π.χ. αργό πετρέλαιο ασφαλτούχου βάσης και υπολειμματικά προϊόντα
- V. Εμμέμοντα πετρελαιοειδή με ειδικό βάρος $> 1,00$, π.χ. προϊόντα με πυκνότητα μεγαλύτερη του νερού

Κύριο χαρακτηριστικό των κατηγοριών αυτών είναι το κατά πόσο παραμένουν ή όχι στο περιβάλλον μετά τις διεργασίες της γήρανσης (αναλυτικά στο Κεφ. 3). Συγκεκριμένα *μη εμμέμοντα πετρελαιοειδή (non-persistent)* ορίζονται τα καύσιμα που περιέχουν κλάσμα υδρογονανθράκων α) τουλάχιστον 50% κατ' όγκον κλασμάτων απόσταξης θερμοκρασίας μέχρι 340 °C, β) τουλάχιστον 95% κατ' όγκον κλασμάτων απόσταξης θερμοκρασίας μέχρι 370 °C. Αντίθετα, *εμμέμοντα πετρελαιοειδή (persistent)* είναι αυτά που δεν πληρούν τα κριτήρια των μη εμμεμόντων και στην ουσία δεν απομακρύνονται από την πληγείσα περιοχή ύστερα από τις διεργασίες τόσο της γήρανσης όσο και του καθαρισμού. [3] [4] [5]

Πίνακας 2 Ταξινόμηση πετρελαιοειδών όπως ορίζεται από το 33 US CFR [5]

Category	Persistence	Specific Gravity	Typical Examples
Group I	Non-persistent*	N/A	Gasoline products, condensates
Group II	Persistent **	< 0.85	Diesel-like products and light crude oils
Group III	Persistent	$0.85 \leq 0.95$	Medium-grade crudes & intermediate products
Group IV	Persistent	$0.95 \leq 1.00$	Heavy crude oils and residual products
6 Group V	Persistent	> 1.00	Low API gravity products [heavier than pure (fresh) water]

1.4 Μαζούτ - Heavy fuel oil

Ο γενικός όρος βαριά καύσιμα (heavy fuel oil) περιγράφει καύσιμα που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή κίνησης ή/και για παραγωγή θερμότητας, τα οποία έχουν ιδιαίτερα υψηλή τιμή ιξώδους και πυκνότητας. Στο ναυτιλιακό συνέδριο της MARPOL το 1973, τα βαριά καύσιμα ορίστηκαν είτε από την πυκνότητα δηλαδή αν είναι μεγαλύτερη από 900 kg/m^3 , είτε από το ιξώδες, αν είναι μεγαλύτερο από $180 \text{ mm}^2/\text{s}$ στους $50 \text{ }^\circ\text{C}$. [6] Το τυπικό σημείο βρασμού για αυτά είναι ποικίλει από 350 έως $650 \text{ }^\circ\text{C}$ ή με βάση τον ορισμό της CAS¹, από 121 έως $600 \text{ }^\circ\text{C}$. Γενικότερα, όταν αναφερόμαστε σε βαριά καύσιμα θεωρούμε καύσιμα που περιέχουν σε ανάμιξη δύο κατηγορίες προϊόντων τα υπολειμματικά καύσιμα και τα αποστάγματα της διύλισης. Έτσι οι επιμέρους υδρογονάνθρακες γενικώς κυμαίνονται από C20 μέχρι και μεγαλύτεροι από C50, αλλά αυτό επηρεάζεται από το ποσοστό της ανάμιξης των λευκών προϊόντων με τα υπολειμματικά ή από τις διεργασίες που μπορεί να υπόκειται το βαρύ καύσιμο, όπως ιξωδολυση, ώστε να αποκτήσει τις ζητούμενες προδιαγραφές το τελικό προϊόν. Ενώ οι χαμηλού μοριακού βάρους υδρογονάνθρακες έχουν αναφερθεί έως και C7, οι απαιτούμενες προδιαγραφές για τα βαριά καύσιμα περιορίζουν το ποσοστό των C7. Η ολική τάση ατμού θα έπρεπε να είναι κάτω από τα μετρήσιμα όρια, αλλά η ύπαρξη μορίων χαμηλού μοριακού βάρους μπορεί να καταδείξει μετρήσιμη τάση ατμών. Τα βαριά καύσιμα χαρακτηρίζονται από μαύρο χρώμα τα μόρια υδρογονανθράκων που περιέχονται σε αυτά είναι αλκάνια, κυκλοακλάνια, αρωματικά, ολεφίνες, ασφαλένια και ενώσεις που περιέχουν θείο, οξυγόνο, άζωτο και οργανομεταλικά. Επειδή, είναι δύσκολο να προσδιοριστούν με λεπτομέρεια όλες οι ουσίες που συνθέτουν τα βαριά καύσιμα, αυτά κυρίως χαρακτηρίζονται από τις φυσικές ιδιότητες, το ιστορικό παραγωγής τους και τις προδιαγραφές που πρέπει να ικανοποιούν. Όσον αφορά τις φυσικές ιδιότητες το ιξώδες και η περιεκτικότητα σε θείο αποτελούν τους βασικούς παράγοντες ελέγχου του καυσίμου. [7]

Τα βαριά καύσιμα κυρίως χρησιμοποιούνται ως καύσιμο ναυτιλίας και ουσιαστικά όλες οι μηχανές diesel μεσαίων και χαμηλών στροφών έχουν σχεδιαστεί για βαριά καύσιμα.

¹ CAS: Chemical Abstract Services - Υπηρεσία Χημικής Ταυτοποίησης της Αμερικάνικης χημικής εταιρείας

Στη χώρα μας, και όχι μόνο, όταν αναφερόμαστε σε βαριά καύσιμα και ιδιαίτερα σε ναυτιλιακά καύσιμα, αναφερόμαστε με τον γαλλικό όρο μαζούτ (mazout). Το μαζούτ είναι υπολειμματικό καύσιμο που παράγεται από την απόσταξη του αργού πετρελαίου. Η ποιότητα ενός υπολειμματικού καύσιμου εξαρτάται από την ποιότητα του αργού πετρελαίου από το οποίο αποστάζεται. Έτσι για να επιτευχθεί ένα εύρος ιδιοτήτων και επιπέδων ποιότητας, τα υπολειμματικά καύσιμα αναμειγνύονται με λευκά προϊόντα όπως ναυτιλιακό gasoil (marine gasoil) ή ναυτιλιακό diesel (marine diesel oil). Τα καύσιμα που προκύπτουν από την ανάμειξη ονομάζονται ενδιάμεσα καύσιμα (intermediate fuel oils - IFO) ή ναυτιλιακό diesel τα οποία ταξινομούνται και ονομάζονται ανάλογα με το ιξώδες τους.

Οι πιο συνήθεις κατηγορίες είναι τα IFO και 180 IFO 380 με ιξώδη $180 \text{ mm}^2/\text{s}$ και $380 \text{ mm}^2/\text{s}$ στους $50 \text{ }^\circ\text{C}$, αντίστοιχα. Εάν σε ένα μείγμα επικρατεί περισσότερο μαζούτ τότε το καύσιμο κατατάσσεται στα στην κατηγορία των βαρέων καυσίμων ή μπορεί να αναφέρεται ως βαρύ ναυτιλιακό diesel. Το μαζούτ γενικά δεν μπορεί να αντληθεί σε θερμοκρασία $20 \text{ }^\circ\text{C}$ και για το λόγο αυτό πρέπει να προθερμανθεί στις δεξαμενές των πλοίων τουλάχιστον μέχρι τους $40 \text{ }^\circ\text{C}$ για να εξασφαλιστεί ότι θα είναι αντλήσιμο. Στους $15 \text{ }^\circ\text{C}$ τα ενδιάμεσα καύσιμα (IFO) έχει συνοχή παρόμοια με της πίσσας.

Παράλληλα, σύμφωνα με τα διεθνή πρότυπα κατά ISO 8217, τα ναυτιλιακά καύσιμα χωρίζονται σε αποστάγματα και σε υπολειμματικά, ενώ επιλεκτικά τα τελευταία αναφέρονται και ως βαριά. Εξαιρέση σε αυτή την κατηγορία αποτελεί το πολύ χαμηλό σε ιξώδες RMA 10 (residual marine A - max kinematic viscosity $10 \text{ mm}^2/\text{s}$ at $50 \text{ }^\circ\text{C}$). Επίσης, το ISO 8217 ορίζει ότι όλα τα βαριά καύσιμα δεν επιτρέπεται να περιέχουν παλιά έλαια (old oil) ή λιπαντικά λάδια.

Ο παράγοντας "κλειδί" στον διαχωρισμό των βαρέων καύσιμο είναι η περιεκτικότητά σε θείο. Σύμφωνα με τον ISO 8217 η μέγιστη περιεκτικότητα σε θείο δεν πρέπει να ξεπερνά το 3,5%. Οι κύριες κατηγορίες αναφορικά με το ποσοστό του θείου στο καύσιμο παρουσιάζονται στον Πίνακα 3 . [6]

Πίνακας 3 Ταξινόμηση ναυτιλιακών καυσίμων βάσει περιεκτικότητας σε θείο [6]

Ναυτιλιακό καύσιμο	Μέγιστη περιεκτικότητα σε θείο
Καύσιμο υψηλού θείου	3,5 %
Καύσιμο χαμηλού θείου	1,0 %
Καύσιμο εξαιρετικά χαμηλού θείου	0,1 %

Κεφάλαιο 2

Πετρελαιική Ρύπανση

2.1 Πετρελαϊκή Ρύπανση και Στατιστική συχνότητα

Η καταγραφή στατιστικών στοιχείων στα συμβάντα των πετρελαιοκηλίδων, γενικά δεν είναι εύκολα εφικτή για το λόγο αυτό πρέπει τα σχετικά δεδομένα να εξετάζονται με επιφύλαξη. Ο προσδιορισμός ή η εκτίμηση του όγκου ή της ποσότητας της πετρελαιοκηλίδας είναι δύσκολη υπόθεση για τη συλλογή δεδομένων. Για παράδειγμα, σε μια περίπτωση ατυχήματος πλοίου, το ακριβές φορτίου του θαλάμου καυσίμων συνήθως είναι γνωστό αλλά το καύσιμο που απομένει μπορεί να έχει ήδη μεταφερθεί σε άλλο πλοίο αμέσως μετά το ατύχημα και έτσι να μην γνωρίζουμε την καθαρή ποσότητα που χύθηκε στην θάλασσα. Πολλές τράπεζες δεδομένων που αφορούν τα ατυχήματα πετρελαιοκηλίδας δεν περιέχουν την ποσότητα του πετρελαίου που καίγεται, εάν και όταν αυτό συμβαίνει, ενώ άλλες υπολογίζουν το καύσιμο το οποίο χάθηκε από οποιονδήποτε τρόπο. Τα στατιστικά στοιχεία που αφορούν ατυχήματα του παρελθόντος είναι λιγότερο αξιόπιστα από αυτά που συλλέγονται από το 1975 και μετά. Σήμερα παρότι οι τεχνικές για την συλλογή στατιστικών δεδομένων διαρκώς βελτιώνονται, οι χρηματικοί πόροι που διανέμονταν για το σκοπό αυτό έχουν μειωθεί. [1] Η πρώτη δημοσίευση με τίτλο "Το πετρέλαιο στο θαλάσσιο περιβάλλον" εκδόθηκε το 1975 από το Εθνικό Συμβούλιο Ερευνών των ΗΠΑ (NRC²), η οποία προέκυψε μετά το συνέδριο που διεξάγει το 1973 με σκοπό την εκτίμηση της θαλάσσιας μόλυνσης από το πετρέλαιο. [8]

Στη συνέχεια παρατίθενται τα στατιστικά της ΙΤΟΡΡ³, η οποία εκτός των άλλων, συλλέγει και στοιχεία από θαλάσσια ατυχήματα με πλοία, σκάφη, δεξαμενόπλοια και πλωτές μονάδες αποθήκευσης και εκφόρτωσης παραγωγής (FΡSΟ⁴).

Για ιστορικούς λόγους οι πετρελαιοκηλίδες ταξινομούνται με βάση το μέγεθος σε τόνους ή βαρέλια

² NRC- National Research Council

³ ΙΤΟΡΡ - International Tanker Owners Pollution Federation

⁴ FΡSΟ - Floating Production Storage and Offloading

- μικρότερες από 7 τόνους/ 50 βαρέλια
- από 7 έως 700 τόνους / 50 - 5000 βαρέλια
- μεγαλύτερες από 700 τόνους / 5000 βαρέλια

Από τις πληροφορίες που έχουν συλλεχθεί για πάνω από 10000 ατυχήματα παρατηρείται ότι η πλειονότητα αυτών ανήκει στη μικρότερη κατηγορία ταξινόμησης (<7 τόνοι).

Στον Πίνακα 4, καταγράφονται οι 10 μεγαλύτερες πετρελαιοκηλίδες παγκοσμίως μετά το 1967 που οφείλονται σε ατυχήματα πλοίων. [9]

Πίνακας 4 Τα 10 μεγαλύτερα ατυχήματα πλοίων που προκάλεσαν πετρελαιοκηλίδα [9]

Position	Shipname	Year	Location	Spill size (tonnes)
1	ATLANTIC EMPRESS	1979	Off Tobago, West Indies	287,000
2	ABT SUMMER	1991	700 nautical miles off Angola	260,000
3	CASTILLO DE BELLVER	1983	Off Saldanha Bay, South Africa	252,000
4	AMOCO CADIZ	1978	Off Brittany, France	223,000
5	HAVEN	1991	Genoa, Italy	144,000
6	ODYSSEY	1988	700 nautical miles off Nova Scotia, Canada	132,000
7	TORREY CANYON	1967	Scilly Isles, UK	119,000
8	SEA STAR	1972	Gulf of Oman	115,000
9	IRENES SERENADE	1980	Navarino Bay, Greece	100,000
10	URQUIOLA	1976	La Coruna, Spain	100,000

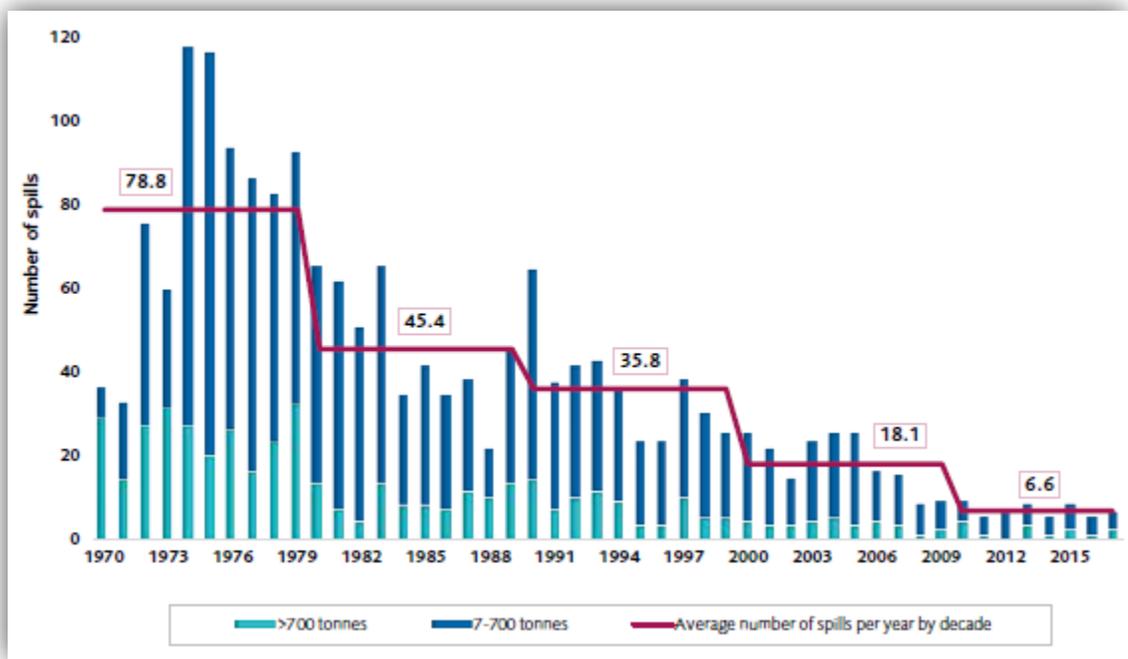
Συμπληρωματικά, στις μεγαλύτερες πετρελαιοκηλίδες που έχουν προκληθεί στην παγκόσμια ιστορία συμπεριλαμβάνονται και ατυχήματα που δεν σχετίζονται με ατυχήματα πλοίων, 5 από τις μεγαλύτερες αναφέρονται στον Πίνακα 5.

Πίνακας 5 Οι 5 μεγαλύτερες πετρελαιοκηλίδες που δεν αφορούν ατυχήματα με πλοία [10] [11]

Υπόθεση	Χρονολογία	Τοποθεσία	Μέγεθος
Lakeview Gusher	1910-1911	Kern Country, California	1.227.600 ton
Gulf War oil spill	1991	Persian Gulf, Kuwait	1.091.405 ton
Deepwater Horizon	2010	Gulf of Mexico, Mexico	470.779 ton (4,9 mil. bbls)
IXTOC I	1979-1980	Gulf of Mexico, Mexico	470.000 ton
Niger Delta	1976-1996	Niger Delta, Forcados, Nigeria	2.369.470 bbls

Συγκεκριμένα η πρώτη, η τρίτη και η τέταρτη περίπτωση προκλήθηκαν ύστερα από έκρηξη. Χαρακτηριστική είναι η δεύτερη περίπτωση που προκλήθηκε ως αποτέλεσμα εχθροπραξιών στον Περσικό μεταξύ Ιράν και Ιράκ. [11]

Ωστόσο, αναφορικά με τα ατυχήματα με πλοία φαίνεται σύμφωνα με το Διάγραμμα 1, ότι με την πάροδο των χρόνων μειώνεται τόσο η ποσότητα πετρελαίου που καταλήγει στην θάλασσα, όσο και τα ατυχήματα με πλοία. Τονίζεται ότι το μεγάλο ατύχημα του Deepwater Horizon στον κόλπο του Μεξικού δεν συμπεριλαμβάνεται στα στατιστικά.

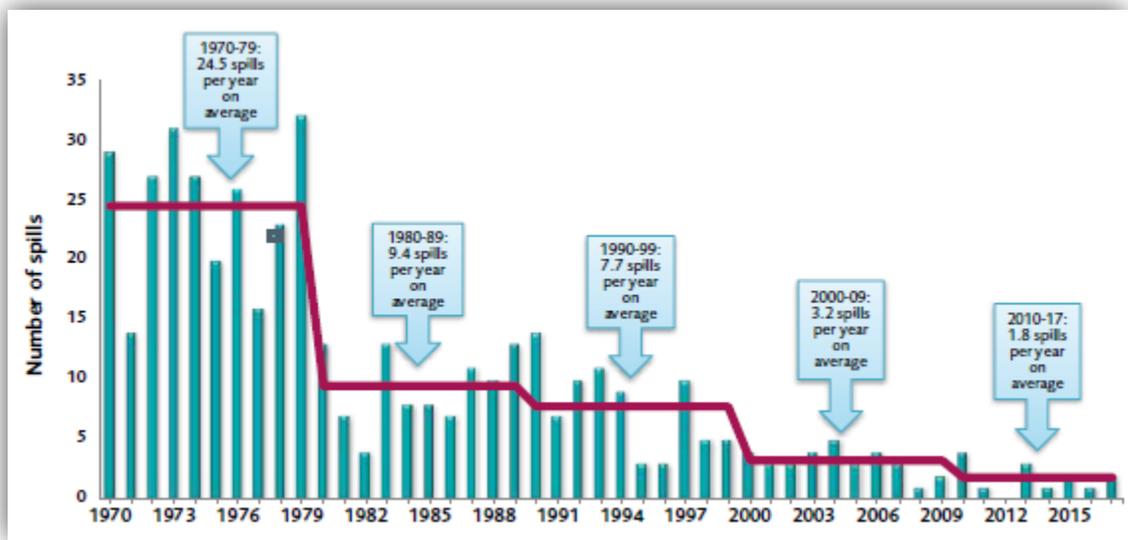


Διάγραμμα 1 Ο αριθμός των πετρελαιοκηλίδων (>7 ton) από το 1970 έως το 2017 [9]

Ο αριθμός των μεγάλων πετρελαιοκηλίδων έχει μειωθεί σημαντικά τις τελευταίες δεκαετίες και από το 2010 και μετά ο μέσος όρος ανά χρόνο είναι στο 1,8%. Παρατηρείται από το Διάγραμμα 2, το 53% των μεγάλων πετρελαιοκηλίδων καταγράφηκαν τη δεκαετία του '70 και πάνω από το 80% των καταγράφηκαν από τότε ανήκουν στην κατηγορία της μικρής έκτασης πετρελαιοκηλίδων. Ωστόσο, ανά δεκαετία, παρατηρείται πώς υπάρχουν μερικά ατυχήματα στα οποία οφείλονται οι μεγάλες ποσότητες πετρελαίου που καταλήγουν στη θάλασσα.

Για το 2017 καταγράφηκαν 2 μεγάλες διαρροές (>700 ton) και 4 μέτριας έκτασης. Η πρώτη μεγάλη συνέβη τον Ιούνιο όταν ένα τάνκερ βυθίστηκε στον Ινδικό ωκεανό με πάνω από 5000 τόνους πετρελαίου στο φορτίο του. Το δεύτερο μεγάλο ατύχημα περιλαμβάνει ένα τάνκερ που βυθίστηκε ανοικτά των ακτών της Αττικής στην Ελλάδα με περίπου 700 τόνους πετρελαίου να χύνονται στη θάλασσα.

Συμπερασματικά, παρά το γεγονός ότι το εμπόριο του πετρελαίου δια θαλάσσης είναι αυξανόμενο από το 1970 και ύστερα - εξαιρουμένης βεβαίως μιας περιόδου κατά τη δεκαετία του '80 όπου υπήρχε μείωση- φαίνεται ότι υπάρχει αισθητή μείωση των ατυχημάτων, και η οποία συνεχίζει την καθοδική της πορεία. [9]



Διάγραμμα 2 Ο αριθμός των μεγάλων πετρελαιοκηλίδων (>700 ton) στο διάστημα 1970-2017 [9]

2.1.1 Ελλάδα

Η ιστορία της Ελλάδας είναι άρρηκτα δεμένη με τη θάλασσα. Αν αναλογιστεί κανείς ότι οι ελληνικές παραλίες απλώνονται σε ένα μήκος 15.000 χιλιομέτρων και ότι πάνω από 100 εκατ. τόνοι πετρελαιοειδών διακινούνται ετησίως μέσω των ελληνικών θαλασσών. [12] Επίσης, η Ελλάδα κατέχει δεσπόζουσα θέση στο μηχανισμό θαλάσσιας διακίνησης πετρελαίου από Μαύρη Θάλασσα και Μέση Ανατολή. Οι κύριες καταγεγραμμένες αιτίες δημιουργίας πετρελαιοκηλίδων είναι κατά σειρά οι λειτουργικές διαδικασίες, η προσάραξη, η πυρκαγιά από έκρηξη και η σύγκρουση. [13] Στη συνέχεια

παρουσιάζονται στον Πίνακα 6, τα μεγαλύτερα ατυχήματα που έχουν σημειωθεί στις ελληνικές θάλασσες μέχρι πριν το 2017.

Πίνακας 6 Τα μεγαλύτερα ατυχήματα στον Ελλαδικό χώρο από το '70 [14]

Υπόθεση	Χρονολογία	Τοποθεσία	Αιτία	Μέγεθος
Trader	1972	Πελοπόννησος- Σικελία	Εισροή υδάτων- βύθιση	Άγνωστη ≤35000 ton
Al Dammam	1976	Αγ. Θεόδωροι, Αττική	Φωτια	Άγνωστη ≤15000 ton
Μεσσηνιακή Φροντίς	1979	Καλοί Λιμένες, Κρήτη	Σφάλμα χειριστή	12000 ton
Irenes Serenade	1980	Πύλος	Φωτιά	40000 ton
Rabigh Bay III	1987	Ασπρόπυργος	Σύγκρουση	500 ton
Jupiter	1988	Πειραιάς	Εμβολισμός	1000 ton
Sigulda	1992	Νότια της Σκύρου	Σύγκρουση	1700 ton
Iliad	1993	Πύλος	Ακούσια προσάραξη	800 ton
La Guardia	1994	Ασπρόπυργος	Διαρροή στη φόρτωση	800 ton
Kriti Sea	1996	Αγ. Θεόδωροι Αττικής	Διαρροή στη φόρτωση	500 ton
Επεξεργασία αποβλήτων	2000	Σαλαμίνα	Φωτιά	600 ton
Eurobulker X	2000	Λευκάντι, Εύβοια	Βύθιση	700 ton
Kira	2007	Μεθώνη	Βύθιση	330 ton
Sea Diamond	2007	Σαντορίνη	Βύθιση	το φορτίο στεγανοποιήθηκε

2.1.2 Ατύχημα στο Σαρωνικό (2017)

Η πιο επιβαρυσμένη περιοχή στον Ελληνικό Θαλάσσιο χώρο είναι ο κόλπος του Σαρωνικού με 229 καταγεγραμμένα περιστατικά από 1979 έως το 1998 όπως φαίνεται στην Εικόνα 1. [15] Ενώ από το 2003 έως το 2012 έχουν σημειωθεί 45 ατυχήματα πετρελαιοκηλίδας μέγιστης επιφάνειας μόλυνσης τα $2000m^2$, στα οποία δεν έχουν συμπεριληφθεί τα ατυχήματα έκτασης μικρότερης του ενός κυβικού μέτρου. [12]



Εικόνα 1 Περιστατικά ατυχημάτων πετρελαιοκηλίδας στη Ελλάδα (1979-1998) [15]

Το τελευταίο πλήγμα που ήρθε να συμπληρώσει το ήδη βεβαρυσμένο ιστορικό του Σαρωνικού ήταν στις 10 Σεπτεμβρίου 2017. Την Κυριακή 10 Σεπτεμβρίου 2017, το δεξαμενόπλοιο «Αγία Ζώνη II» έμφορτο με πετρέλαιο εξωτερικής καύσης (fuel oil) και πετρέλαιο εσωτερικής καύσης (marine gas oil) βυθίστηκε νοτιοδυτικά της νησί-δας Αταλάντη, ανοιχτά της Σαλαμίνας. Από τις πρώτες ώρες παρατηρήθηκε διαρροή

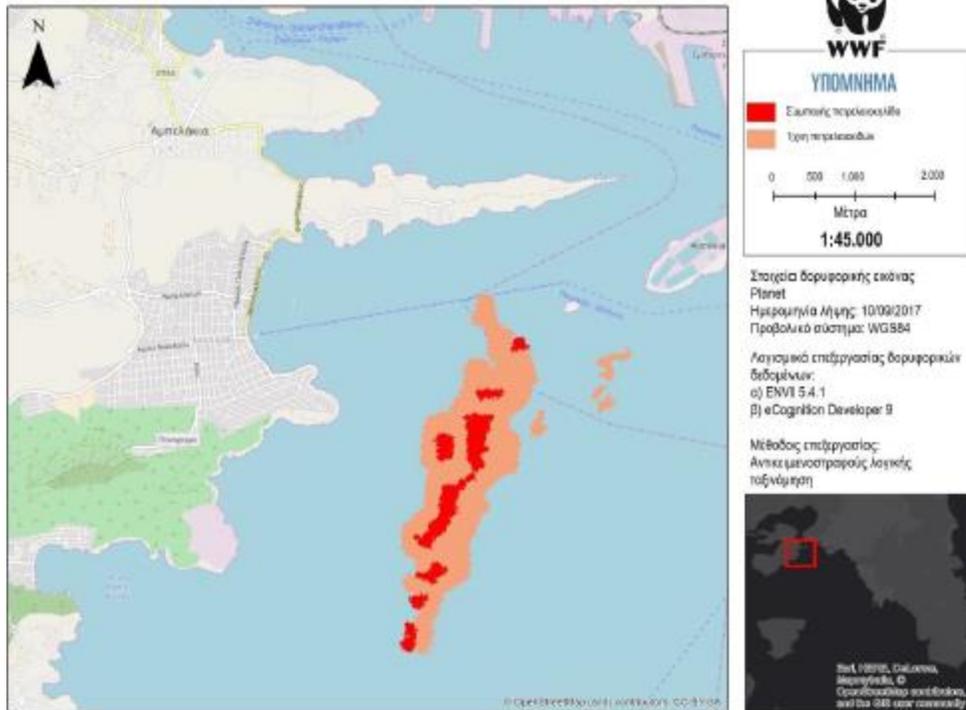
πετρελαιοειδών στη θάλασσα. Στη συνέχεια το σημείο περιπολήθηκε από το λιμενικό και κατέφθασε απορρυπαντικό σκάφος για την αντιμετώπιση της πετρελαιοκηλίδας καθώς επίσης την επόμενη μέρα τοποθετήθηκαν πλωτά φράγματα στο σημείο της βύθισης. Σύμφωνα με ανακοίνωση του Λιμενικού Σώματος υπήρξε διαρροή πετρελαιοειδών από τις δεξαμενές του πλοίου λόγω υφιστάμενου ρήγματος, με αποτέλεσμα την πρόκληση θαλάσσιας ρύπανσης περίπου τριακοσίων πενήντα τετραγωνικών μέτρων (350 τ.μ.), η οποία είναι εγκλωβισμένη εντός ήδη ποντισμένου πλωτού φράγματος περίξ της δεξαμενής. Οι μηχανισμοί αντιμετώπισης της θαλάσσιας ρύπανσης, ενισχύθηκαν από τον Ευρωπαϊκό Οργανισμό για την Ασφάλεια στη Θάλασσα “EMSA”. Στις 16 Σεπτεμβρίου 2017, από το φορτίο του ναυαγισμένου «Αγία Ζώνη II» αντλήθηκαν 500 κυβικά βαρέος πετρελαίου. [16]

Αποτέλεσμα της διαρροής στη θάλασσα (εκτιμάται στους γύρω στους 700 ton [9]) πετρελαιοειδών ήταν σε πρώτη φάση η εκτεταμένη ρύπανση του θαλάσσιου και παράκτιου χώρου της Σαλαμίνας. Τις αμέσως επόμενες ημέρες, ρύπανση από πετρέλαιο καταγράφηκε και σε άλλες περιοχές του Σαρωνικού και έφθασε μέχρι το νότιο παραλιακό μέτωπο της Αττικής. [16]

Στις 17 Οκτωβρίου 2017, πραγματοποιήθηκε στο Υπουργείο Περιβάλλοντος και Ενέργειας συνεδρίαση της γνωμοδοτικής Επιτροπής Αντιμετώπισης Περιβαλλοντικών Ζημιών (ΕΑΠΕΖ), με αντικείμενο την περιβαλλοντική ζημιά η οποία προκλήθηκε από το ναυάγιο του «Αγία Ζώνη II». Σύμφωνα με τα στοιχεία που παρουσιάστηκαν ως αποτελέσματα των μετρήσεων που είχαν καταγραφεί από το ΕΛΚΕΘΕ έδειχναν πως ακόμα ήταν δύσκολη η τεκμηρίωση της περιβαλλοντικής ζημιάς. Συγκεκριμένα, η κατάσταση της υδάτινης στήλης χαρακτηρίστηκε ως «μέτρια – καλή», ενώ δεν υπήρχε εικόνα από την κατάσταση στον βυθό και τις βενθικές κοινότητες. Υψηλές συγκεντρώσεις ολικών πετρελαϊκών υδρογονανθράκων καταγράφηκαν στις 3/10 στη θάλασσα του Αγίου Κοσμά, εγκαταστάσεις ΕΛΚΕΘΕ, παραλίες Γλυφάδας 4 και 5, Σελήνια και Κυνόσουρα Σαλαμίνας. [16]

Οι Εικόνες 3, 4, 5 είναι χαρακτηριστικές της οικολογικής ρύπανσης που υπέστησαν οι ακτές του Σαρωνικού κόλπου, ενώ στην Εικόνα 2 παρουσιάζει την έκταση της πετρελαιοκηλίδας κατά την πρώτη μέρα της διαρροής.

ΡΥΠΑΝΣΗ ΣΤΟΝ ΣΑΡΩΝΙΚΟ - 10 ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΥ 2017



Εικόνα 2 Ενδεικτική εικόνα της ρύπανσης του Σαρωνικού κατά την πρώτη μέρα της διαρροής [16]



Εικόνα 3 Ρύπανση της ακτογραμμής (1) [17]



Εικόνα 4 Ρύπανση της ακτογραμμής (2) [17]



Εικόνα 5 Ρύπανση της ακτογραμμής (3) [17]

2.2 Αίτια πετρελαϊκής ρύπανσης

Η ρύπανση της θάλασσας από πετρέλαιο ευαισθητοποιεί το κοινό διότι γίνεται αισθητή είτε απευθείας, όταν ρυπαίνει τις ακτές κολύμβησης, είτε από εικόνες στα μέσα μαζικής ενημέρωσης, όταν μετά από ατύχημα ενός πετρελαιοφόρου δημιουργείται πετρελαιοκηλίδα. Παρ' όλα αυτά, το πετρέλαιο εισέρχεται στη θάλασσα με πολλούς τρόπους και όχι μόνο από τα ατυχήματα των πετρελαιοφόρων. Πετρέλαιο μπορεί να εκρέει στο θαλάσσιο περιβάλλον σε μεγάλες ποσότητες από φυσικές πηγές, κατά την

εξόρυξή του, κατά τη μεταφορά και κατά τη χρήση/κατανάλωσή του. Η σχετική συνεισφορά των διαφόρων πηγών, όπως εκτιμήθηκε από το National Research Council των ΗΠΑ (2003), αναλύεται στις επόμενες παραγράφους (Πίνακας 7). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι είναι δύσκολο να εκτιμηθεί με ακρίβεια η συνολική ποσότητα πετρελαϊκών υδρογονανθράκων που εισέρχεται στο θαλάσσιο περιβάλλον. Η ποσότητα αυτή μειώνεται σταδιακά, ενώ η σχετική συνεισφορά των επιμέρους πηγών μεταβάλλεται με τον χρόνο λόγω της εφαρμογής των νέων κανονισμών (MARPOL και εθνικοί ή περιφερειακοί κανονισμοί), τεχνολογικών εξελίξεων και οικονομικών αλλαγών. [18]

Τα αίτια που δημιουργούν την πετρελαιοκηλίδα είναι είτε φυσικά είτε ανθρωπογενή:

Φυσικά αίτια: το πετρέλαιο το οποίο πηγάζει από βυθό της θάλασσας λόγω ρηγματώσεως, και εισέρχεται στο θαλάσσιο οικοσύστημα. Το αργό πετρέλαιο σχηματίζεται από το πλαγκτόν της θάλασσας αλλά και από προϊόντα αποσύνθεσης νεκρών ζωικών ή φυτικών οργανισμών της θάλασσας που πέφτουν στη θαλάσσια ύλη, μετά την πάροδο μεγάλων χρονικών διαστημάτων. Για το λόγο αυτό το πετρέλαιο μπορεί φυσικά να εξέλθει στο περιβάλλον εξαιτίας διαφόρων παραγόντων όπως κλιματική αλλαγή, φυσικές καταστροφές, κτλ. Έτσι τέτοιες πετρελαιοκηλίδες μπορούν να δημιουργηθούν στους ωκεανούς από τη διάβρωση ιζηματογενών πετρωμάτων και το αποτέλεσμα να είναι ανάλογο με αυτό των πετρελαιοκηλίδων που προκαλούνται από ατυχήματα κατά την εξόρυξη του πετρελαίου.

Ανθρωπογενή αίτια: συμπεριλαμβάνονται τα τυχαία ατυχήματα και η διαρροή οφειλόμενη σε μια μεγάλη ποικιλία ανθρώπινων δραστηριοτήτων σχετικά με την επεξεργασία, τον εξευγενισμό, την αποθήκευση, τη μεταφορά και τη χρήση του αργού πετρελαίου και των κλασμάτων του.

Ακόμα πετρελαιοειδή καταλήγουν στα θαλάσσια ύδατα και από αποστράγγιση υδάτων ή από το αποχετευτικό σύστημα όταν σε αυτό καταλήγουν χρησιμοποιημένα λάδια οχημάτων.

Οι πιθανές πηγές και οι τρόποι διαρροής πετρελαίου στο περιβάλλον είναι αρκετοί και αναλύονται στη συνέχεια. Συγκεκριμένα, τα αίτια της διαρροής καθώς επίσης η τοποθεσία της διαρροής και ο τύπος του καυσίμου καθορίζουν το εύρος της πετρελαιοκηλίδας και τις επιπτώσεις της στον άνθρωπο και το περιβάλλον. Επιπλέον, η

τοποθεσία, το είδος του καυσίμου και η ποσότητά του είναι αυτά που θα παίξουν σημαντικό ρόλο στον τρόπο καθαρισμού της πετρελαιοκηλίδας. [19]

2.2.1 Φυσικές πηγές

Κοιτάσματα πετρελαίου κοντά στην επιφάνεια της γης διαρρέουν αργά στην επιφάνεια επί χιλιετίες. Κάποια από αυτά είναι υποθαλάσσια (π.χ. Κόλπος Μεξικού, ακτή Καλιφόρνιας, Αλάσκα). Σύμφωνα με την εκτίμηση του National Research Council (2003), οι φυσικές πηγές αποτελούν τη μεγαλύτερη πηγή πετρελαίου στο θαλάσσιο περιβάλλον, με συνεισφορά που φτάνει περίπου το 46% επί του συνόλου. Ένα ενδιαφέρον στοιχείο είναι ότι παρόλο που οι διαρροές αυτές είναι τεράστιες, επειδή συμβαίνουν με αργό ρυθμό επιτρέπουν στους οργανισμούς να εγκλιματιστούν και οι συνέπειές τους στη βιοκοινότητα των περιοχών είναι μικρότερες από τις αναμενόμενες. [18]

2.2.2 Εξόρυξη πετρελαίου

Ιστορικά, η εξόρυξη πετρελαίου αποτελούσε σημαντική πηγή πετρελαιοειδών στο θαλάσσιο περιβάλλον. Σταδιακά όμως η βελτίωση της τεχνολογίας και η εκπαίδευση του προσωπικού έχουν μειώσει σημαντικά τις διαρροές, είτε ατυχηματικές είτε λόγω της καθημερινής λειτουργίας.

Κατά την εξόρυξη πετρελαίου οι μεγαλύτερες εκπομπές πετρελαίου στη θάλασσα προέρχονται από το παραγόμενο νερό (produced water). Πρόκειται για νερό παγιδευμένο σε υπόγειους σχηματισμούς, που έρχεται στην επιφάνεια κατά την εξόρυξη πετρελαίου και φυσικού αερίου. Επίσης, μπορεί να είναι νερό που έχει εγχυθεί ώστε να υποβοηθήσει την εξόρυξη του πετρελαίου. Επειδή το νερό αυτό έχει έρθει σε επαφή με το πετρέλαιο, περιέχει ίχνη πετρελαίου, άλατα, χημικά εξόρυξης, βαρέα μέταλλα και ραδιενέργεια. Θεωρείται βιομηχανικό απόβλητο που χρήζει κατάλληλης επεξεργασίας και διάθεσης. Εκτός του παραγόμενου νερού, η λάσπη από τις γεωτρήσεις είναι ρυπασμένη με πετρέλαιο.

Επιπλέον, σε ορισμένες περιπτώσεις εξόρυξης πετρέλαιο διαρρέει με έκρηξη και τότε μεγάλες ποσότητες εκλύονται στο θαλάσσιο περιβάλλον πριν η διαρροή τεθεί υπό έλεγχο. Για παράδειγμα, τον Απρίλιο του 1977, στη νορβηγική πλευρά της Βόρειας Θάλασσας, μια τέτοια έκρηξη είχε ως αποτέλεσμα τη διαρροή 20.000-30.000 τόνων

πετρελαίου στη θάλασσα. Η διαρροή αυτή είναι ελάχιστη μπροστά σε εκείνη που συνέβη το 1991, στο τέλος του πολέμου του Κόλπου, μετά από δολιοφθορά στους τερματικούς σταθμούς, οπότε απελευθερώθηκαν 1 εκατομμύριο τόνοι πετρελαίου στον Περσικό Κόλπο. Τέλος, το 2010, μετά από ατύχημα σε εξέδρα εξόρυξης πετρελαίου στον κόλπο του Μεξικού, τεράστιος όγκος πετρελαίου, που εκτιμάται στα 780.000 m³, διέρρευε επί τρεις μήνες στη θάλασσα έως ότου σφραγιστεί το σημείο διαρροής.

Συνολικά, η εξόρυξη πετρελαίου συνεισφέρει κατά 5,7% στο σύνολο του πετρελαίου που εισέρχεται παγκοσμίως στο θαλάσσιο περιβάλλον από ανθρωπογενείς πηγές. [18]

2.2.3 Μεταφορά πετρελαίου

Η μεταφορά του αργού πετρελαίου και των προϊόντων του συνεισφέρει κατά 23% περίπου στο πετρέλαιο που εισέρχεται παγκοσμίως στο θαλάσσιο περιβάλλον από ανθρωπογενείς πηγές.

Οι ποσότητες αυτές είναι μικρότερες σε σχέση με τις ποσότητες από τη χρήση/κατανάλωση πετρελαίου, όμως (όπως και οι διαρροές από την εξόρυξη πετρελαίου) ενέχουν σοβαρές επιπτώσεις για το θαλάσσιο περιβάλλον, διότι μπορεί να σημαίνουν την απελευθέρωση τεράστιων ποσοτήτων πετρελαίου σε κάποια περιοχή λόγω ατυχήματος πετρελαιοφόρου ή αγωγού. Επίσης, στατιστικά αυτές οι διαρροές μπορεί να συμβούν οπουδήποτε υπάρχει κίνηση πετρελαιοφόρων ή υποθαλάσσιοι αγωγοί. Είναι συχνότερες βέβαια κοντά σε μεγάλα διυλιστήρια και σε περιοχές φόρτωσης. [18]

2.2.3.1 Διαρροές αγωγών

Οι διαρροές από αγωγούς συμβαίνουν καθώς το πετρέλαιο μεταφέρεται από το κοίτασμα στα διυλιστήρια και από τα διυλιστήρια στην κατανάλωση. Στη Β. Αμερική το δίκτυο αγωγών έχει μήκος 23.000 μίλια, ενώ το παγκόσμιο δίκτυο αγωγών έχει μήκος 82.748 μίλια. Όταν οι αγωγοί είναι παράκτιοι ή καταλήγουν στις ακτές και συμβεί κάποιο ατύχημα, το πετρέλαιο διαρρέει στη θάλασσα. Η σχετική συνεισφορά των αγωγών εκτιμάται στο 1,8% του συνόλου των ανθρωπογενών εισροών.

2.2.3.2 Ατυχήματα πετρελαιοφόρων

Πρόκειται για μια πηγή η συνεισφορά της οποίας μειώνεται διαρκώς με τα χρόνια, λόγω των κανονισμών που αφορούν το ίδιο το πλοίο (π.χ. διπλά τοιχώματα, ανθεκτικά υλικά), τους ελέγχους, την εκπαίδευση των ναυτικών και τα πρότυπα ασφαλεί-

ας. Εκτιμάται ότι οι ποσότητες πετρελαίου που εισέρχονται στο θαλάσσιο περιβάλλον από την πηγή αυτή παγκοσμίως ανέρχονται στο 14,9% των ανθρωπογενών εισροών.

Σύμφωνα με την EMSA (2014), την περίοδο 2011-2013 η κυριότερη αιτία των πολύ σοβαρών ατυχημάτων σε πλοία που έφεραν σημαία χώρας της ΕΕ ή που έλαβαν χώρα στα ευρωπαϊκά χωρικά ύδατα ή στα εσωτερικά ευρωπαϊκά ύδατα, ήταν η προσάραξη (28%), ακολουθούμενη από την απώλεια ελέγχου (18%) και τη σύγκρουση (15%). Τα πετρελαιοφόρα αποτελούσαν το 5% περίπου των πλοίων που εμπλέκονταν σε ατυχήματα. Από το σύνολο των ατυχημάτων που έλαβαν χώρα (5.816) μόνο ένας μικρός αριθμός (126) είχε ως αποτέλεσμα κάποιο επεισόδιο ρύπανσης. Από αυτά, το 70% αφορούσε τη διαρροή καυσίμου, ενώ το 30% τη διαρροή φορτίου.

Συνεπώς, τα περισσότερα από τα ατυχήματα δεν συνεπάγονται ρύπανση. Τα δε ατυχήματα των πετρελαιοφόρων έχουν ως αποτέλεσμα ασήμαντες διαρροές πετρελαίου στο θαλάσσιο περιβάλλον. Το ατύχημα μπορεί να μην προκαλέσει ρήγμα στις δεξαμενές φορτίου, το σκάφος μπορεί να διασωθεί ή το φορτίο του μπορεί να μεταφερθεί σε άλλα πλοία. Υπάρχουν όμως περιπτώσεις ατυχημάτων που προκάλεσαν μεγάλες καταστροφές, διότι οι ποσότητες του πετρελαίου ήταν μεγάλες και οι μετεωρολογικές συνθήκες τέτοιες που το πετρέλαιο μεταφέρθηκε γρήγορα στις ακτές.

Οι κίνδυνοι αυξάνονται κοντά στις ακτές, σε στενά, και κοντά στις εισόδους λιμανιών, όπου η πυκνότητα της ναυσιπλοΐας είναι αυξημένη. Τα περισσότερα ατυχήματα που συμβαίνουν κοντά στις ακτές έχουν ως αποτέλεσμα τη ρύπανση των ακτών. Όταν συμβαίνει ένα ατύχημα, η ποσότητα του πετρελαίου που διαρρέει στη θάλασσα δεν είναι απαραίτητα ο σημαντικότερος παράγοντας που καθορίζει τη σοβαρότητα της κατάστασης. Η φυσικοχημική συμπεριφορά και η τύχη του πετρελαίου στο θαλάσσιο περιβάλλον και οι επιπτώσεις του εξαρτώνται επίσης σε μεγάλο βαθμό από τον τύπο του πετρελαίου, τις επικρατούσες μετεωρολογικές συνθήκες και την κατάσταση της θάλασσας, όπως επίσης και από τα φυσικά, οικολογικά και κοινωνικοοικονομικά χαρακτηριστικά της περιοχής του ατυχήματος. Επίσης, ρόλο παίζει η εποχή του χρόνου, οι τρόποι αντιμετώπισης που επιλέγονται (η αποτελεσματικότητά τους αλλά και το καθαρό περιβαλλοντικό τους όφελος, καθώς οι περισσότερες δημιουργούν περιβαλλοντικά προβλήματα). [18]

2.2.3.3 Λειτουργικές διαρροές (εκπλύματα φορτίου πετρελαιοφόρων)

Γενικά, οι λειτουργικές απορρίψεις φορτίου μπορεί να συμβούν είτε γιατί ξεπλύθηκαν οι δεξαμενές φορτίου με νερό και τα απόνερα διοχετεύτηκαν στη θάλασσα είτε γιατί έρμα φορτώθηκε σε δεξαμενές φορτίου (στο λιμάνι εκφόρτωσης) με αποτέλεσμα να ρυπανθεί με πετρέλαιο και κατόπιν το έρμα αυτό απορρίφθηκε στη θάλασσα στο λιμάνι φόρτωσης. Μέσω της MARPOL, αυτές οι πηγές λειτουργικής ρύπανσης έχουν σήμερα ελαχιστοποιηθεί – με τους κανονισμούς που αφορούν τα ανώτερα όρια απορρίψεων πετρελαιοειδών μιγμάτων στη θάλασσα, τις δεξαμενές διαχωρισμένου έρματος και το σύστημα πλύσης με αργό πετρέλαιο. Οι λειτουργικές διαρροές φορτίου συνεισφέρουν περίπου το 5,4% του συνόλου των ανθρωπογενών εισροών πετρελαίου στη θάλασσα. [18]

2.2.3.4 Διαρροές από παράκτιες εγκαταστάσεις

Για την ανάλυση αυτή ως παράκτιες εγκαταστάσεις ορίζονται σημειακές πηγές πετρελαϊκών διαρροών στις ακτές, εξαιρούμενων των πλοίων, των εξεδρών εξόρυξης και των αγωγών μεταφοράς. Περιλαμβάνουν πηγές όπως παράκτια ναυπηγεία, διυλιστήρια, εγκαταστάσεις υποδοχής αποβλήτων πλοίων, θαλάσσιους τερματικούς σταθμούς και βιομηχανικές εγκαταστάσεις. Η συνεισφορά των πηγών αυτών εκτιμάται στο 0,7% επί του συνόλου των ανθρωπογενών εισροών. [18]

2.2.3.5 Ατμοσφαιρική εναπόθεση

Ένα κλάσμα του πετρελαίου, το ελαφρύτερο, περιέχει πτητικούς υδρογονάνθρακες ή αλλιώς πτητικές οργανικές ενώσεις (Volatile Organic Compounds – VOCs). Οι ενώσεις αυτές απελευθερώνονται από τις δεξαμενές στην ατμόσφαιρα κατά τη φόρτωση, την πλύση με αργό πετρέλαιο και στο ταξίδι. Η ποσότητα των VOCs που εκπέμπεται εξαρτάται από τις ιδιότητες του φορτίου, τον βαθμό ανάμιξης του και τις θερμοκρασίες στη διάρκεια του ταξιδιού, καθώς και από το αν εφαρμόζεται κάποιο σύστημα ανάκτησης ατμών κατά τη φόρτωση. Η ακριβής μέτρηση των VOCs από τα πετρελαιοφόρα είναι πολύ δύσκολη. Εκτιμάται ότι ανέρχεται στο 0,1% του συνόλου των ανθρωπογενών εισροών. [18]

2.2.4 Χρήση/Κατανάλωση πετρελαίου

Οι εκροές κατά τη χρήση/κατανάλωση του πετρελαίου, είτε από αυτοκίνητα είτε από πλοία, εκτός των πετρελαιοφόρων, αλλά και από τις απορροές των ασφαλιστρω-

μένων αστικών περιοχών, αποτελούν τη μεγαλύτερη πηγή ρύπανσης της θάλασσας από πετρέλαιο, συνεισφέροντας κατά 72% περίπου στο σύνολο των ανθρωπογενών εισροών. Αντίθετα με τις εκροές κατά την εξόρυξη και μεταφορά του πετρελαίου που μπορεί να περιλαμβάνουν και μεγάλα ατυχήματα, η κατανάλωση πετρελαίου συνεισφέρει με αργές, χρόνιες διαρροές. Αυτές περιλαμβάνουν:

2.2.4.1 Χερσαίες πηγές

Διάχυτες αλλά και σημειακές πηγές πετρελαίου στην ξηρά καταλήγουν σε ποτάμια και απορροές και τελικά στη θάλασσα. Οι πηγές αυτές περιλαμβάνουν αστικά λύματα, βιομηχανικά απόβλητα, αστικές απορροές κ.λπ. Παρόλο που οι μεμονωμένες εκπομπές μπορεί να είναι πολύ μικρές, η αθροιστική επιβάρυνση από όλες τις χερσαίες πηγές ανέρχεται στο 21% περίπου των συνολικών ανθρωπογενών εισροών. [18]

2.2.4.2 Ατυχήματα από πλοία (εκτός από δεξαμενόπλοια)

Η κατηγορία αυτή περιλαμβάνει πετρελαιοκηλίδες που δημιουργούνται μετά από ατυχήματα πλοίων, εκτός από τα δεξαμενόπλοια, όταν το καύσιμο πετρέλαιο που έχουν διαρρέει. Οι ποσότητες αυτές ανέρχονται στο 1% του συνόλου των ανθρωπογενών εισροών. [18]

2.2.4.3 Λειτουργικές διαρροές από το σύστημα καυσίμου - μηχανής

Οι λειτουργικές απορρίψεις/διαρροές πετρελαίου στη θάλασσα όλων των κατηγοριών πλοίων εκτός από τα πετρελαιοφόρα αφορούν ουσιαστικά το καύσιμο πετρέλαιο. Όλα τα πλοία συσσωρεύουν νερά αναμεμιγμένα με πετρέλαιο και λάδια (σεντινόνερα) στο κατώτατο τμήμα τους, εξαιτίας διαρροών καυσίμων και λιπαντικών. Οι ποσότητες αυτές μειώνονται με την πάροδο των χρόνων λόγω βελτιώσεων στις μηχανές, στις αντλίες και στις σωληνώσεις. Όλα τα σκάφη συνεισφέρουν με τη διαδικασία αυτή μικρές ποσότητες πετρελαίου το καθένα, οπότε συνολικά οι σεντίνες συνεισφέρουν αρκετά στη ρύπανση της θάλασσας με πετρέλαιο.

Συνολικά, οι λειτουργικές διαρροές από τις μηχανές συνεισφέρουν σε ποσοστό 40% επί του συνόλου των ανθρωπογενών διαρροών και αποτελούν τη μεγαλύτερη ανθρωπογενή πηγή. [18]

2.2.4.4 Ατμοσφαιρική εναπόθεση

Κατά την καύση πετρελαίου για οποιαδήποτε χρήση, πτητικοί υδρογονάνθρακες πετρελαίου εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα είτε λόγω ατελούς καύσης είτε λόγω εξάτμισης. Μέρος αυτών καταλήγει στο θαλάσσιο περιβάλλον μέσω υγρής εναπόθεσης, ξηρής εναπόθεσης και ανταλλαγής αερίων. Η συνεισφορά της πηγής αυτής είναι 7,8% επί του συνόλου των ανθρωπογενών διαρροών. [18]

2.2.4.5 Απόρριψη καυσίμου αεροσκαφών

Η απόρριψη καυσίμου αεροσκαφών (aircraft fuel jettison) εφαρμόζεται από τα αεροσκάφη σε συνθήκες έκτακτης ανάγκης, με σκοπό τη μείωση του βάρους του αεροσκάφους. Επίσης τα αεροσκάφη μπορεί να εκπέμπουν άκαυστους υδρογονάνθρακες στην ατμόσφαιρα. Μέρος αυτών των εκπομπών καταλήγει στη θάλασσα, συνεισφέροντας κατά 1,1% στο σύνολο των ανθρωπογενών διαρροών. [18]

Πίνακας 7 Εκτίμηση ετήσιων εισροών υδρογονανθράκων πετρελαίου στη θάλασσα (χιλ. τόνοι) [18] [8]

Πηγή	Καλύτερη εκτίμηση (x10 ³ τόνοι)	Ελάχιστο (x10 ³ τόνοι)	Μέγιστο (x10 ³ τόνοι)	Ποσοστό επί του συνόλου των εισροών (%)	Ποσοστό επί των ανθρωπογενών εισροών (%)
Φυσικές διαρροές	600	200	2.000	47,3	-
Εξόρυξη πετρελαίου	38	20	62	3,0	5,7
Πλατφόρμες	0,86	0,29	1,4	0,1	0,1
Ατμοσφαιρική εναπόθεση	1,3	0,38	2,6	0,1	0,2
Παραγόμενο νερό	36	19	58	2,8	5,4
Μεταφορά πετρελαίου	153	120	260	12,1	22,8
Διαρροές αγωγών	12	6,1	37	0,9	1,8
Ατυχήματα πετρελαιοφόρων	100	93	130	7,9	14,9
Λειτουργικές διαρροές (εκπλύματα φορτίου)	36	18	72	2,8	5,4
Διαρροές από παράκτιες εγκαταστάσεις	4,9	2,4	15	0,4	0,7
Ατμοσφαιρική εναπόθεση	0,4	0,2	1	0,03	0,1
Χρήση/Κατανάλωση πετρελαίου	480	130	6.000	37,6	71,6
Χερσαίες πηγές (ποτάμια και απορροές)	140	6,8	5.000	11,0	20,9
Ατυχήματα πλοίων (εκτός από πετρελαιοφόρα)	7,1	6,5	8,8	0,6	1,1
Λειτουργικές διαρροές από μηχανές (σκάφη ≥ 100 GT)	270	90	810	21,3	40,3
Ατμοσφαιρική εναπόθεση	52	23	200	4,1	7,8
Απόρριψη καυσίμου αεροσκαφών	7,5	5,0	22	0,6	1,1
ΣΥΝΟΛΟ ΑΝΘΡΩΠΟΓΕΝΩΝ ΕΙΣΡΟΩΝ		670	270		6.300
ΓΕΝΙΚΟ ΣΥΝΟΛΟ		1.300	470		8.300

Κεφάλαιο 3

Γήρανση και Επιπτώσεις της πετρελαιοκηλίδας

3.1 Συμπεριφορά πετρελαιοκηλίδας στο θαλάσσιο περιβάλλον - Διεργασίες Γήρανσης

Κάθε τύπος υγρού καυσίμου, από αργό πετρέλαιο μέχρι τα λευκά προϊόντα, έχει συγκεκριμένες φυσικές και χημικές ιδιότητες οι οποίες επηρεάζουν τον τρόπο με τον οποίο θα εξαπλωθεί και θα αποικοδομηθεί, τον κίνδυνο τον οποίο θέτει στο περιβάλλον και την ανθρώπινη ζωή αλλά και το κατά πόσο αποτελεί απειλή για το οικοσύστημα.

Ο ρυθμός με τον οποίο εξαπλώνεται μια πετρελαιοκηλίδα είναι αυτό που θα καθορίσει και τις συνέπειές της στο περιβάλλον. Τα περισσότερα καύσιμα έχουν την τάση να απλώνονται οριζόντια και να δημιουργούν μια επίπεδη και ολισθηρή επιφάνεια πάνω στο νερό, η οποία ονομάζεται πετρελαιοκηλίδα. Οι ιδιότητες του καυσίμου που επιδρούν στην ικανότητα της κηλίδας να εφαπλωθεί είναι η επιφανειακή τάση, το ειδικό βάρος και το ιξώδες.

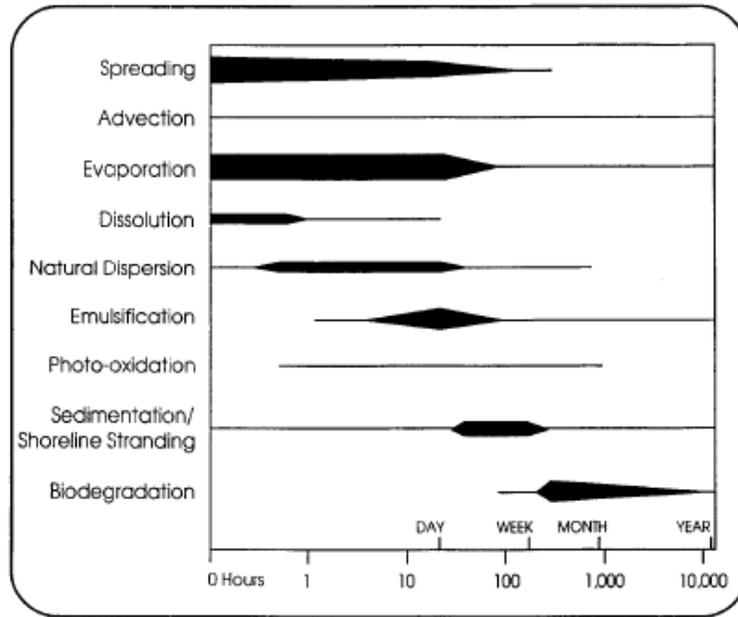
- *Επιφανειακή τάση:* Όσο υψηλότερη επιφανειακή τάση έχει ένα καύσιμο τόσο πιο δύσκολα θα εφαπλωθεί από μόνο του στην επιφάνεια του νερού. Αντίθετα, καύσιμα με μικρή επιφανειακή τάση απλώνονται πολύ εύκολα πάνω στη θάλασσα χωρίς τη βοήθεια του αέρα ή των θαλάσσιων ρευμάτων. Επειδή με την αύξηση της θερμοκρασίας μειώνεται η επιφανειακή τάση, είναι προφανές ότι τα καύσιμα επεκτείνονται πιο εύκολα στα θερμά νερά από ότι στα ψυχρά.
- *Ειδικό βάρος:* ο λόγος της πυκνότητας του καυσίμου ως προς την πυκνότητα του νερού. Δεδομένου ότι τα υγρά καύσιμα είναι ελαφρύτερα από το νερό, σημαίνει ότι θα επιπλέουν στην επιφάνεια, ωστόσο το ειδικό βάρος μιας πετρελαιοκηλίδας μπορεί να αυξηθεί εάν τα ελαφριά κλάσματα του πετρελαίου εξατμιστούν από την κηλίδα.
- *Ιξώδες:* όσο μεγαλύτερο είναι το ιξώδες του καυσίμου τόσο μεγαλύτερη είναι τάση του να παραμείνει σε ένα σημείο και να μην διαχέεται με ευκολία στην επιφάνεια της θάλασσας

Τα φυσικά φαινόμενα που επικρατούν στον θαλάσσιο περιβάλλον, δρουν καταλυτικά στη μείωση της σοβαρότητας της κατάστασης και συνεισφέρουν θετικά στην ανάκτηση της πληγείσας περιοχής. [20] Η σειρά από χημικές, φυσικές και βιολογικές αλλαγές οι οποίες προκαλούν διάσπαση της πετρελαιοκηλίδας και αλλαγή τη σύστασής συνοψίζονται στον όρο γήρανση (weathering) και στην συνέχεια αναγράφονται οι διεργασίες που λαμβάνουν χώρα.

- Εξάπλωση και Μετατόπιση (spreading and advection)
- Εξάτμιση (evaporation)
- Διάλυση (dissolution)
- Φυσική Διασπορά (natural dispersion)
- Γαλακτωματοποίηση (emulsification)
- Φωτοοξείδωση (photo-oxidation)
- Καταβύθιση και Απόθεση στην ακτογραμμή (sedimentation/shoreline stranding)
- Βιοαποικοδόμηση (biodegradation)

Αναλυτικότερα η κάθε διεργασία επεξηγείται παρακάτω με τη σειρά οι οποίες συμβαίνουν τόσο χρονολογικά όσο και σε βαρύτητα. Ωστόσο, πολλές από τις διεργασίες μπορεί να προηγηθούν χρονικά άλλων σε περίπτωση που η κηλίδα προκληθεί κοντά σε ακτογραμμή. Επιπλέον, σχετική είναι η σοβαρότητα κάποιων διεργασιών όταν η διαρροή λάβει χώρα κάτω από την επιφάνεια της θάλασσας ή συνθήκες που είναι τροπικές ή παγετού.

Οι διεργασίες της γήρανσης εκτυλίσσονται ταυτόχρονα και η μία διεργασία δεν σταματά όταν ξεκινά η επόμενη. Συγκεκριμένα, η Εικόνα 6, παρουσιάζει μια γενική εικόνα του φαινομένου της γήρανσης και η χρονική εξέλιξη των διεργασιών. [3]



Εικόνα 6 Η χρονική εξέλιξη των διεργασιών γήρανσης της πετρελαιοκηλίδας. Τα πιο παχιά γραμμικά τμήματα υποδηλώνουν την έξαρση των διεργασιών σε συγκεκριμένες χρονικές περιόδους. [3]

3.1.1 Εξάπλωση και Μετατόπιση

Εξάπλωση είναι η οριζόντια κίνηση του ελαίου πάνω στην επιφάνεια του νερού εξαιτίας της βαρύτητας, της αδράνειας, της τριβής, του ιξώδους και της επιφανειακής τάσης. Σε ήρεμα νερά, η εξάπλωση γίνεται κυκλικά προς τα έξω από το κέντρο της διαρροής.

Μετατόπιση είναι κίνηση του ελαίου που προκαλείται τόσο από τα αέρια όσο και από τα θαλάσσια ρεύματα. Τα δύο αυτά φαινόμενα αυξάνουν την περιοχή επιφανείας της πετρελαιοκηλίδας και αυξάνουν την δυνατότητα των υπολοίπων διεργασιών να επηρεάσουν το έλαιο. Το χρονικό διάστημα των διεργασιών είναι από την πρώτη στιγμή της διαρροής μέχρι μια εβδομάδα ή δέκα μέρες, για τις μεγάλες πετρελαιοκηλίδες. Διαφορετικά η εφάπλωση της κηλίδας σταματά όταν φτάσει στην ακτογραμμή ή συναντήσει άλλα εμπόδια. [3]

3.1.2 Εξάτμιση

Πραγματοποιείται όταν τα ελαφρύτερα κλάσματα μέσα στο μείγμα του ελαίου μεταπίπτουν στην αέρια φάση αφήνοντας στην επιφάνεια της θάλασσας τις βαρύτερες ουσίες οι οποίες είτε θα υποστούν τη διεργασία της γήρανσης είτε θα βυθιστούν στον

πυθμένα της θάλασσας. Τα ελαφριά αποστάγματα όπως για παράδειγμα η βενζίνη και κηροζίνη περιέχουν υψηλό ποσοστό πτητικών υδρογονανθράκων, με αποτέλεσμα να εξατμίζονται τελείως μέσα σε λίγες ώρες, προκαλώντας ελάχιστη ζημιά στο περιβάλλον. Τα βαρύτερα αποστάγματα αφήνουν ένα πιο παχύ και μεγαλύτερου ιξώδους υπόλειμμα. Η δράση του κύματος στις ταραχώδεις θάλασσες αυξάνει τόσο το φαινόμενο της εξάτμισης όσο και τη φυσική διασπορά. [20] Κατά τις πρώτες 24-48 ώρες η εξάτμιση είναι το κυρίαρχο και το πιο σημαντικό φαινόμενο το οποίο θα παίξει βασικό ρόλο στην ύφεση της πετρελαιοκηλίδας. Επιπρόσθετα, η εξάτμιση καθορίζει και την τοξικότητα του καυσίμου καθώς πολλοί από τους ελαφρούς υδρογονάνθρακες (C1-C8) θεωρούνται τοξικοί. Αυτές οι ενώσεις συχνά εξατμίζονται τις πρώτες 5 ώρες. Ωστόσο, έχει βρεθεί ότι οι πιο τοξικοί υδρογονάνθρακες είναι αυτοί με 10 έως 12 άνθρακες στο μόριό τους, ενώ έχουν αργό ρυθμό εξάτμισης συγκριτικά με τις πιο ελαφριές ενώσεις. Έτσι, εμμένοντας περισσότερο στο νερό μπορεί να προκαλέσουν βλάβη στο περιβάλλον.

3.1.3 Διάλυση

Η διάλυση είναι σχετικά επουσιώδης διεργασία αναφορικά με τη μείωση του όγκου της πετρελαιοκηλίδας επειδή ένα μικρό ποσοστό ελαίου διαλύεται στο νερό και το οποίο εκτιμάται στο 2-5% της συνολικής ποσότητας του ελαίου που διαλύεται. Αυτό εξηγείται με το γεγονός ότι πολλές από τις ενώσεις που θα μπορούσαν να διαλυθούν στο νερό, εξατμίζονται ως πτητικές ουσίες.

3.1.4. Φυσική διασπορά

Είναι τη διαδικασία σχηματισμού μικρών σταγονιδίων ελαίου τα οποία ενσωματώνονται στην κύριο όγκο του νερού με τη μορφή αιωρήματος ελαίου σε νερό. Αυτή η διαδικασία συμβαίνει όταν τα κύματα αναδεύουν το έλαιο με αποτέλεσμα τα σταγονίδια που δημιουργούνται με διάμετρο μεγαλύτερη του 0,1 mm να συνενώνονται ξανά και να παραμένουν στην επιφάνεια ενώ αυτά με μικρότερη διάμετρο να διασπείρονται σε όλη τη μάζα του νερού. Το φαινόμενο ξεκινάει λίγο μετά την διαρροή της πετρελαιοκηλίδας και μπορεί να διαρκέσει μέχρι κάποιες εβδομάδες. Επίσης, μέσα στις πρώτες 100 ώρες μπορεί να είναι ο κύριος μηχανισμός που συντελεί στην απομάκρυνση του ελαίου από την πληγείσα περιοχή. Η φυσική διασπορά μετά την εξάτμι-

ση αποτελεί ένα πολύ σημαντικό φαινόμενο διότι εκτιμάται ότι το ποσοστό μείωσης της εναπομείνουσας κηλίδας (μετά την εξάτμιση) είναι από 10 έως 60%. [3]

3.1.5 Γαλακτωματοποίηση

Είναι η διεργασία δημιουργίας γαλακτωμάτων δηλαδή ένα μείγμα από σταγονίδια ελαίου στο νερό. Τα γαλακτώματα δημιουργούνται από την δράση των κυμάτων και εμποδίζουν σε μεγάλο βαθμό το φαινόμενο της γήρανσης και τις διαδικασίες καθαρισμού. Δύο είδη γαλακτωμάτων υπάρχουν: τα γαλακτώματα νερού σε έλαιο και τα ελαίου σε νερό. Τα γαλακτώματα νερού σε έλαιο δημιουργούνται όταν δυνατά ρεύματα κυμάτων παρασύρουν το νερό και το εγκλωβίζουν σε έλαια μεγάλου ιξώδους. Αυτά τα γαλακτώματα είναι ικανά να παραμείνουν στο θαλάσσιο περιβάλλον από μήνες έως χρόνια. Από την άλλη πλευρά τα γαλακτώματα ελαίου σε νερό καταβυθίζονται και εξαφανίζονται από την επιφάνεια δίνοντας έτσι την οπτική αίσθηση ότι ο κίνδυνος για το περιβάλλον έχει τελειώσει. [20] Ο μεγαλύτερος όγκος του γαλακτωμάτος σχηματίζεται μέσα στην πρώτη εβδομάδα αφού ωστόσο έχουν προηγηθεί η εξάτμιση των ελαφριών κλασμάτων και η διάλυση. Τυπικά τα βαριά καύσιμα με μεγάλο ιξώδες τα οποία περιέχουν ασφαλτένια και παραφίνες, αναπτύσσουν σταθερά γαλακτώματα νερού σε έλαιο. Αυτά τα σταθερά γαλακτώματα σπάζουν με την επίδραση υψηλής θερμοκρασίας, κάποιας κατεργασίας αντιμετώπισης ή με χημικά σε αντίθεση με γαλακτώματα καυσίμων χαμηλότερου ιξώδους. Τέλος, δεν σχηματίζονται σχεδόν ποτέ γαλακτώματα βενζίνης, κηροζίνης ή ντίζελ (εκτός εάν επικρατούν ιδιαίτερα ψυχρές συνθήκες). [3]

3.1.6 Φωτοοξείδωση

Συμβαίνει όταν οι υδρογονάνθρακες παρουσία ηλιακής ακτινοβολίας (υπεριώδη και κοντά στην περιοχή του υπεριώδους), αντιδρούν με το οξυγόνο προς νέα υδατοδιαλυτά προϊόντα. [3] Αυτή η διεργασία επιδρά στις πετρελαιοκηλίδες κυρίως γύρω - γύρω στις άκρες της κηλίδας. Οι παχύρευστες κηλίδες οξειδώνονται μερικώς σχηματίζοντας πυκνές, σφαιρικές, κολλώδεις, μάζες πίσσας οι οποίες ταξιδεύουν αργά στο νερό και ξεβράζονται στις ακτές ύστερα από μεγάλο χρονικό διάστημα από την εμφάνιση της πετρελαιοκηλίδας. [20] Η φωτοοξείδωση λαμβάνει χώρα σε όλη τη διάρκεια ζωής της πετρελαιοκηλίδας παρόλα αυτά συνολικά έχει δευτερεύοντα ρόλο στο

μετασχηματισμό του πετρελαίου. Ακόμη και υπό έντονη ηλιακή ακτινοβολία, σε κηλίδες λεπτού πάχους, ο ρυθμός διάσπασης δεν ξεπερνά το 0,1% την ημέρα. [3]

3.1.7 Καταβύθιση και απόθεση στην ακτογραμμή

Καταβύθιση συνήθως συμβαίνει σε μάζες ελαίου που είναι πυκνότερες από το νερό με αποτέλεσμα να καθιζάνουν στο βυθό. Κάποια έλαια από μόνα τους μπορεί να είναι πιο πυκνά από το νερό ή να έχουν ενσωματώσει στη μάζα τους άλλα σωματίδια όπως, βακτήρια, άμμο και οργανική ύλη, τα όποια τα καθιστούν βαρύτερα από το νερό. Συνεπώς, η καταβύθιση είναι η συσσωμάτωση του ελαίου σε αιωρούμενα σωματίδια τα οποία επικάθονται και συσσωρεύονται στον πυθμένα της θάλασσας. [8] Μόλις τα σωματίδια αυτά φτάσουν στον πάτο συνήθως θάβονται με αποτέλεσμα να διακόπτεται η οποιαδήποτε διεργασία μετασχηματισμού του ελαίου. Η καταβύθιση μπορεί ξεκινήσει αμέσως μετά την απελευθέρωση του ελαίου και είναι η μεγαλύτερη σε διάρκεια διαδικασία, ενώ η τοποθεσία της διαρροής έχει σημαντικό ρόλο στην έξαρση του φαινομένου καθώς σε ρηχά νερά η παρουσία αιωρούμενων σωματιδίων είναι πιο έντονη. [3] [21]

Η απόθεση στην ακτογραμμή είναι συσσώρευση πετρελαίου στην γύρω στερεά περιοχή από την πετρελαιοκηλίδα. Τα θαλάσσια ρεύματα ανέμου και νερού είναι οι βασικότεροι παράγοντες που μεταφέρουν το πετρέλαιο στην ακτή. [3]

3.1.8 Βιοαποικοδόμηση

Αποτελεί τη βιολογική διεργασία όπου όταν διάφοροι μικροοργανισμοί όπως βακτήρια και μύκητες, τρέφονται από υδρογονάνθρακες. Το διοξείδιο του άνθρακα και το νερό απορρίπτονται ως απόβλητα προϊόντα των μικροοργανισμών. Απαιτείται ένα μεγάλο εύρος μικροοργανισμών για να προκύψει σημαντική εξάλειψη του ελαίου. Επιπλέον, για να διατηρηθεί η βιοαποικοδόμηση, χρειάζεται να επιρριφθούν στη θάλασσα θρεπτικά συστατικά των μικροοργανισμών όπως ο φωσφόρος και το άζωτο έτσι ώστε να ενισχυθεί η αναπαραγωγή και ανάπτυξή τους. Επιπλέον, η βιοαποικοδόμηση δουλεύει καλύτερα σε θερμά νερά. [20] [3]

Το φαινόμενο αυτό μπορεί να ξεκινήσει σχετικά σύντομα μετά τη διαρροή, ωστόσο υπάρχει ένα χρονικό διάστημα υστέρησης μέχρι να ξεκινήσουν οι μικροοργανισμοί τη δράση τους. Αυτό πιθανότατα οφείλεται στο γεγονός ότι το έλαιο είναι αρχικά τοξι-

κό για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών, ενώ μετά από κάποιες διεργασίες γήρανσης οι μικροοργανισμοί αρχίζουν να καταναλώνουν τους υδρογονάνθρακες. [3]

3.2 Επιπτώσεις στο περιβάλλον

3.2.1 Τοξικότητα ελαίου και τρόποι έκθεσης των οργανισμών

Οι τοξικές συνέπειες ταξινομούνται σε οξείες ή βραχυχρόνιες και χρόνιες ή μακροχρόνιες, οι οποίες αναφέρονται στο ρυθμό με τον οποίο μολύνεται ένας οργανισμός. Με τις οξείες ή βραχυχρόνιες εννοούνται οι τοξικές συνέπειες που προκύπτουν σε σύντομα χρονικά διαστήματα έκθεσης του οργανισμού, αναφορικά πάντα και με το προσδόκιμο ζωής του, και γενικά με το αποτέλεσμα της έκθεσής του σε υψηλές συγκεντρώσεις ρύπων. Για παράδειγμα, ένα ψάρι υπόκειται σε οξεία τοξικότητα όταν παρατηρούνται επιπτώσεις σε αυτό μέσα στις πρώτες 4 μέρες έκθεσής του σε τοξικό περιβάλλον. Με τις χρόνιες ή μακροχρόνιες συνέπειες εννοούνται αυτές που συμβαίνουν κατά τη διάρκεια τη ζωής ενός οργανισμού, συνήθως μετά το 10% του προσδόκιμου ζωής του, και γενικά τα αποτελέσματα της έκθεσής του σε χαμηλές συγκεντρώσεις ρύπων. Για την παρατήρηση των χρόνιων συνεπειών πρέπει να παρέλθει ένα χρονικό διάστημα από τη ζωή των οργανισμών, διότι αναφέρονται σε μακροχρόνιες επιπτώσεις οι οποίες συνήθως σχετίζονται με αλλαγές του μεταβολισμού, της ανάπτυξης, της συμπεριφοράς, της αναπαραγωγής ή της ικανότητας επιβίωσης.

Τα αποτελέσματα της έκθεσης σε τοξικές ουσίες μπορεί να είναι θανατηφόρα ή σχεδόν θανατηφόρα. Τυπικά τα θανατηφόρα αποτελέσματα περιγράφονται όταν μετά από έκθεση σε συγκεκριμένη χρονική περίοδο (θεωρητικά 4 ημέρες) σε τοξικές συγκεντρώσεις, πεθάνει το 50% του εξεταζόμενου πληθυσμού οργανισμών. Ο όρος που χρησιμοποιείται σε αυτές τις περιπτώσεις είναι LC_{50} . Για παράδειγμα, έρευνες που έγιναν στις συνέπειες διαφόρων ειδών αργού πετρελαίου στον πληθυσμό *Daphnia magna*, ενός φύλλου του νερού, έδειξαν ότι 5 με 40 mg/ L πετρελαίου για χρονικό διάστημα 24 ωρών μπορεί να είναι θανατηφόρα τοξικό. Τα σχεδόν θανατηφόρα αποτελέσματα αναφέρονται σε βλαβερά αποτελέσματα πάνω στον εξεταζόμενο πληθυσμό τα οποία όμως δεν οδηγούν απ' ευθείας στο θάνατο στη χρονική περίοδο εξέτασης. Αυτά περιγράφονται ως αποτελέσματα EC_{50} . Παραδείγματος χάριν, έχει βρε-

θεί ότι σε συγκέντρωση 2 ppm αργού πετρελαίου σε νερό προκαλεί αποπροσανατολισμό στον πληθυσμό *Daphnia magna*, όταν αυτός εκτεθεί για 48 ώρες.

Το πετρέλαιο μπορεί να επηρεάσει με πολλούς τρόπους τα ζώα, συμπεριλαμβανομένων της αλλαγής της αναπαραγωγικότητας, αλλαγή στη διατροφική συνήθεια προκαλώντας απώλεια βάρους στα ζώα και την καταστροφή της κατοικίας τους. Η διαρροή πετρελαίου στα πιο αναπτυγμένα ζώα, όπως τα πουλιά, μπορεί να προκαλέσει αλλαγές στη συμπεριφοράς τους λόγω χάριν, αδυναμία να φροντίσουν τη φωλιά τους έχοντας αποτέλεσμα την απώλεια των αυγών τους. Ακόμα και μια ελαφριά μόλυνση από πετρέλαιο μπορεί να κάνει τα πουλιά να σταματήσουν να προσέχουν τα αυγά τους.

Επίσης, η διατροφική συνήθεια των ζώων μπορεί να αλλάξει. Οι φώκιες μερικές φορές αντιδρούν στην εμφάνιση της πετρελαιοκηλίδας με το να σταματήσουν να τρώνε. Η απώλεια των διατροφικών συνηθειών μπορεί να είναι τόσο άμεση και βλαβερή όσο η απευθείας έκθεση στο πετρέλαιο επειδή εναλλακτική επιλογή για τη διατροφή τους μπορεί να μην είναι διαθέσιμη εξαιτίας της ρύπανσης, κατά συνέπεια τα ζώα αδυνατίζουν και λιμοκτονούν.

Επιπρόσθετα, το θέμα της μόλυνσης εγείρει μεγάλη ανησυχία αναφορικά με τα ψάρια και τα οστρακοειδή καθώς προσλαμβάνουν αρκετή ποσότητα υδρογονανθράκων οι οποίοι τους προσδίδουν δυσάρεστη οσμή. Οι οργανισμοί αυτοί είναι ακατάλληλοι προς βρώση μέχρι αυτή η μυρωδιά να εξαλειφθεί κάτι το οποίο μπορεί να διαρκέσει μέχρι και ένα χρόνο από την στιγμή της έκθεσης. Μετά την εμφάνιση της πετρελαιοκηλίδας οι θαλάσσιοι οργανισμοί που προοριζόνταν για κατανάλωση από αυτήν την περιοχή ελέγχονται τακτικά είτε με χημικές μεθόδους είτε με αισθητήρες. Σε αυτές τις περιπτώσεις απαγορεύεται η αλιεία στην πληγείσα περιοχή για τόσο προληπτικούς λόγους όσο για πρακτικούς και κοινωνικούς λόγους, ώστε να μην χάσει την εμπιστοσύνη της η κοινότητα στο εμπόριο των ψαριών.

Το πετρέλαιο μπορεί να εισέρθει στον οργανισμό των ζώων με αρκετούς τρόπους έκθεσης: φυσική έκθεση, με τη λήψη τροφής, με απορρόφηση και μέσω της τροφικής αλυσίδας. Τα ζώα μπορούν να έρθουν σε άμεση επαφή με το πετρέλαιο από την επιφάνεια του νερού, τις ακτές ή τη μολυσμένη στεριά. Το πρόβλημα από τη βρόμιση των φτερών των πουλιών ή της γούνας των θαλάσσιων ζώων μπορεί να οδηγήσει σε θάνατο τα ζώα αυτά εξαιτίας της έλλειψης της ικανότητας να ρυθμίζουν τη θερμο-

κρασία τους στα κρύα νερά. Απ' ευθείας λήψη πετρελαίου από έναν οργανισμό συνήθως συμβαίνει κατά λάθος όπως στην περίπτωση των πουλιών όπου καθώς καθαρίζουν και περιποιούνται τα φτερά τους, τρώνε πετρέλαιο.

Μία συνηθισμένη μέθοδος έκθεσης είναι η απορρόφηση πτητικών ουσιών από οργανισμούς, ειδικά από τα φυτικούς οργανισμούς, παρόλο που αυτό παρατηρείται να συμβαίνει τόσο σε πουλιά όσο και θηλαστικά. Το αργό πετρέλαιο είναι σχετικά άφθονο σε πτητικά συστατικά όπως βενζόλιο και τολουόλιο τα οποία άμεσα απορροφούνται διαμέσου της επιδερμίδας ή τη φυτικής μεμβράνης και είναι τοξικά για τον οργανισμό. Μετά την εμφάνιση της πετρελαιοκηλίδας οι διάφοροι οργανισμοί μπορούν να εκτεθούν στο πετρέλαιο από άλλους οργανισμούς διαμέσου της τροφικής αλυσίδας. Ωστόσο, βιοσυσσώρευση σπανίως συμβαίνει επειδή τα συστατικά του ελαίου γενικώς μεταβολίζονται και εκκρίνονται από τα ψάρια και τα θηλαστικά.

Οι επιπτώσεις του πετρελαίου στην χλωρίδα και την πανίδα μιας περιοχής επηρεάζονται από διάφορους παράγοντες συμπεριλαμβανομένων του πληθυσμιακού αριθμού, δηλαδή πόσοι οργανισμοί θα πληγούν, την πιθανότητα των οργανισμών να έρθουν σε επαφή με το διαχυμένο έλαιο, την ευαισθησία στην έκθεση του ελαίου και το πόσο γρήγορα οι οργανισμοί θα μπορούν να ανακάμψουν από τη μόλυνση. [22]

Παρόλο που το πετρέλαιο μπορεί να προκαλέσει προβλήματα κατά μήκος, πλάτος και βάθος όλης της πληγείσας περιοχής, οι επιπτώσεις στην εξωτερική εικόνα των μεγάλων ζώων του οικοσυστήματος είναι αυτή που συχνά είναι αμέσως εμφανής. [23]

3.2.2 Πουλιά και Θηλαστικά

Τα πουλιά όπως οι καφέ πελεκάνοι ο πιθανότερος τρόπος για να εκτεθούν στο πετρέλαιο είναι όταν επιπλέουν πάνω στην επιφάνεια του νερού. Τα πουλιά με λερωμένα φτερά μπορεί να χάσουν την ικανότητά τους να πετούν, να καταδύονται για να πιάσουν την τροφή τους ή να επιπλεύσουν στην επιφάνεια του νερού με κίνδυνο να πνιγούν. Τα φτερά των πουλιών παρότι δεν διαβρέχονται από το νερό το έλαιο τα διαπερνά και τα διαβρέχει με αποτέλεσμα τα πουλιά, στις κατάλληλες συνθήκες να υποφέρουν από υποθερμία.

Καθώς τα πουλιά περιποιούνται τα φτερά τους μπορούν να φάνε και να εισπνεύσουν το έλαιο, εισάγοντάς το με αυτό τον τρόπο στον οργανισμό τους. Ενώ η βρώση του ελαίου μπορεί και κατευθείαν να επιφέρει το θάνατο, πιο συχνό είναι το φαινόμενο

να προσβάλλει και να καταστρέφει τα πνευμόνια, το συκώτι και τα νεφρά και ως εκ τούτου να τα οδηγεί σε θάνατο.

Οι θαλάσσιες χελώνες όπως οι καρέτα καρέτα και οι δερματοχελώνες μπορούν να προσβληθούν από το ρύπο του ελαίου κατά τη διάρκεια που κολυμπούν για να φτάσουν στην ακτή για να φτιάξουν τη φωλιά τους. Τόσο οι φωλιές με τα αυγά των πουλιών όσο και των χελωνών μπορεί να καταστραφούν όταν κάποιο ενήλικο ζώο καλυμμένο με έλαιο ξαπλώσει στη φωλιά.

Επίσης, πτωματοφάγα ζώα όπως ο φαλακρός αετός, οι γλάροι, τα ρακούν και οι νυφίτσες εκτίθενται στη μόλυνση με το να τρώνε κουφάρια από μολυσμένα ψάρια και άλλα ζώα.

Τα μακροχρόνια αποτελέσματα στα πουλιά και τα θαλάσσια θηλαστικά είναι λιγότερο αντιληπτή ωστόσο η κατάποση ελαίου έχει δείξει ότι προκαλεί καταστολή του ανοσοποιητικού συστήματος, βλάβη των εσωτερικών οργάνων, ερεθισμό και πληγές στο δέρμα καθώς και αλλαγές στη συμπεριφορά των ζώων. Η βλάβη στο ανοσοποιητικό σύστημα μπορεί να οδηγήσει σε δευτερογενείς λοιμώξεις που προκαλούν είτε το θάνατο είτε συμπεριφορικές αλλαγές οι οποίες μπορεί να επηρεάσουν την ικανότητα



Εικόνα 7 Το πετρέλαιο μπορεί να επηρεάσει δυσμενώς την ικανότητα των θηλαστικών να διατηρήσουν ζωτικές φυσιολογικές λειτουργίες, όπως αυτή η φώκια. [50]

των ζώων να βρουν φαγητό ή να απωθήσουν τα άλλα αρπακτικά ζώα. Επιπλέον, οι επιπτώσεις των μακροχρόνιων επιπτώσεων στην αναπαραγωγικότητα των ζώων έχουν ως αποτέλεσμα τη μείωση των πληθυσμιακών επιπέδων αρκετών ειδών. [23]

3.2.3 Οστρακοειδή

Το πετρέλαιο τοξικό για τα οστρακοειδή ζώα τόσο για αυτά που κατοικούν στον πυθμένα της θάλασσας (αστακός, γαρίδες κτλ.) όσο για αυτά που κατοικούν κοντά στην επιφάνεια της θάλασσας (μύδια, στρείδια κτλ.). Τα είδη που κατοικούν στον

πυθμένα είναι ιδιαίτερα ευάλωτα στη μόλυνση ειδικά όταν οι συγκεντρώσεις του ελαίου γίνονται πολύ υψηλές κατά μήκος της ακτογραμμής. Κάποια από αυτά μπορεί να επιβιώσουν από την έκθεση αλλά θα έχουν συσσωρευτεί στον σώμα τους υψηλά επίπεδα ρύπων που θα μεταφερθούν στα ζώα τα οποία θα τα καταναλώσουν. [23]

3.2.4 Ψάρια

Τα ψάρια μπορούν να μολυνθούν άμεσα από τα βράγχια, την κατάποση του ελαίου ή τη βρώση μολυσμένης λείας, από τα ρυπασμένα αυγά ή τις προνύμφες που έχουν επιβιώσει, ή γενικά από τις αλλαγές που έχουν συμβεί στο οικοσύστημα στο οποίο επιβιώνουν τα ψάρια. Τα ενήλικα ψάρια που εκτίθενται στη μόλυνση βιώνουν μειωμένη ανάπτυξη, διόγκωση στο συκώτι, αλλαγή στο ρυθμό αναπνοής και τους παλμούς της καρδιάς, διάβρωση των πτερυγίων και βλάβη στην ικανότητα αναπαραγωγής. Το έλαιο μπορεί να επηρεάσει σημαντικά τη πολλαπλασιασμό των αυγών καθώς τόσο αυτά όσο και οι προνύμφες είναι ιδιαίτερα ευαίσθητα στις τοξίνες του ελαίου. [23]

3.2.5 Φυτά

Τα φύκια και η θαλάσσια άλγη αντιδρούν ποικιλοτρόπως με το έλαιο και γι' αυτό η πετρελαιοκηλίδα μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα το θάνατο μερικών ειδών. Η άλγη μπορεί είτε να πεθάνει όταν έρθει σε επαφή με το έλαιο είτε να πολλαπλασιαστεί. Παρά το γεγονός ότι το έλαιο εμποδίζει το φύτρωμα και την ανάπτυξη των θαλάσσιων φυτών, πολλή βλάστηση παρουσιάζει ανάκαμψη μετά από τις διεργασίες καθαρισμού στην πληγείσα περιοχή. [23]

Κεφάλαιο 4

Αντιμετώπισης της πετρελαϊκής ρύπανσης

4.1 Μέθοδοι αντιμετώπισης

Μόλις χυθεί πετρέλαιο στη θάλασσα, θα εξαπλωθεί, θα κατακερματιστεί και θα διασπαστεί υπό την επήρεια του ανέμου, των κυμάτων και των ρευμάτων. Σε περιπτώσεις διαρροών σε παράκτια ύδατα, το πετρέλαιο συχνά παρασύρεται προς την ακτή και εξαπλώνεται λόγω της δράσης των κυμάτων και των παλιρροιών. Προκειμένου να διατηρηθεί το έλαιο περιορισμένο στο χώρο διαρροής, ώστε να ανακτηθεί και επιπλέον να καθαριστεί οποιαδήποτε ποσότητα ελαίου έχει ρυπάνει την ακτή, υπάρχουν διάφορες τεχνικές που μπορούν να εφαρμοστούν. Οι επικρατούσες καιρικές συνθήκες και οι θαλάσσιες συνθήκες, τα χαρακτηριστικά της θάλασσας και η φύση του πετρελαίου μπορούν να θέσουν προκλήσεις στην επίτευξη του καθαρισμού. [24] Στην συνέχεια αναλύονται οι κύριες μέθοδοι αντιμετώπισης της πετρελαιοκηλίδας.

4.1.1 Συγκράτηση πετρελαιοκηλίδας

Η συγκράτηση μιας πετρελαιοκηλίδας (oil spill containment) αναφέρεται στη διαδικασία που ακολουθείται είτε για να αποφευχθεί η εξάπλωσή της σε μια συγκεκριμένη περιοχή, και στη συνέχεια να εκτραπεί σε μια άλλη περιοχή όπου θα μπορεί να ανακτηθεί ή να υποβληθεί σε επεξεργασία, είτε να συγκεντρωθεί το πετρέλαιο έτσι ώστε να μπορεί να ανακτηθεί ή να καεί. Τα φράγματα είναι ο βασικός και οι περισσότεροι συχνά χρησιμοποιούμενος εξοπλισμός για να περιορίσει τη διαρροή πετρελαίου στο νερό. Τα φράγματα είναι γενικά ο πρώτος εξοπλισμός που κινητοποιείται σε μια διαρροή και χρησιμοποιούνται για το χρονικό διάστημα που το πετρέλαιο παραμένει στην επιφάνεια του νερού.



Εικόνα 8 Εφαρμογή φράγματος [29]

Ένα φράγμα ή μπούμα, είναι ένας πλωτός μηχανικό βραχίονας σχεδιασμένος για να σταματάει ή να εκτρέπει την κίνηση του πετρελαίου στο νερό. Τα φράγματα μοιάζουν με κάθετες κουρτίνες των οποίων κομμάτια εκτείνονται πάνω και κάτω από τη γραμμή νερού.

Η κύρια χρήση τους είναι να εγκλωβίσουν πλωτό έλαιο και να αποτρέψουν την εξάπλωσή του, για την προστασία βιολογικά ευαίσθητων περιοχών, για την εκτροπή του πετρελαίου σε περιοχές όπου αυτό μπορεί να ανακτηθεί ή να υποβληθεί σε επεξεργασία, ακόμα και για να συγκεντρώσουν το έλαιο ώστε να διατηρήσει ένα επαρκές πάχος για να μπορούν να χρησιμοποιηθούν skimmers ή άλλες τεχνικές καθαρισμού, όπως η επιτόπια καύση. Η απόδοση του φράγματος και η ικανότητά του να συγκρατήσει το πετρέλαιο επηρεάζεται από τα ρεύματα νερού, τα κύματα και τους άνεμους, όπου οι δυνάμεις αυτές συχνά οδηγούν σε αστοχία συγκράτησης και απώλεια πετρελαίου. Ο πιο κρίσιμος παράγοντας είναι η ταχύτητα του ρεύματος η οποία όταν ξεπεράσει τα 0,7 m/s τότε παρατηρείται αστοχία. [22]

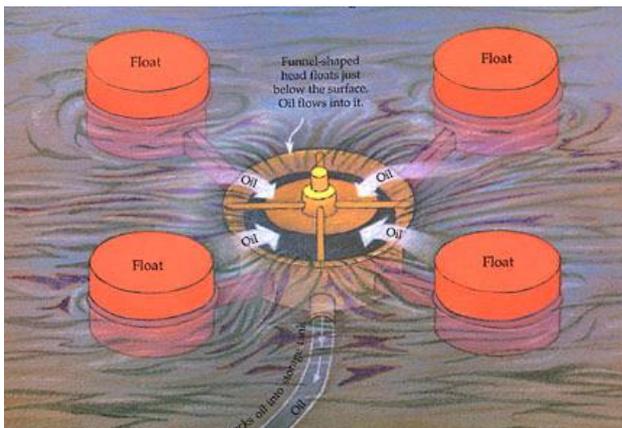
4.1.2 "Καθαρισμός" πετρελαίου από το νερό

Η ανάκτηση είναι το επόμενο βήμα μετά τη συγκράτηση στις διεργασίες καθαρισμού διαρροής πετρελαίου (oil spill clean-up). Ακόμα και στην περίπτωση των χερσαίων διαρροών, το έλαιο καταλήγει σε υδάτινο περιβάλλον από τον οποίο και ανακτάται. Ένας σημαντικός στόχος του περιορισμού του ελαίου είναι να συγκεντρωθεί σε παχιά στρώματα για να διευκολύνει την ανάκτηση. Στην πραγματικότητα, οι διεργασίες συγκράτησης και ανάκτησης συχνά λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα. Μόλις εγκατασταθούν τα φράγματα στην περιοχή της διάχυσης, προσωπικό με τον κατάλληλο εξοπλισμό κινητοποιείται για να επωφεληθούν από το αυξημένο πάχος του ελαίου, τον ευνοϊκό καιρό και λιγότερο γηρασμένο πετρέλαιο. Μόλις το πετρέλαιο εξαπλωθεί ή λάβουν χώρα οι διεργασίες γήρανσης, η ανάκαμψη γίνεται λιγότερο εφικτή και μερικές φορές αδύνατη.

4.1.2.1 Skimmers

Τα skimmers είναι μηχανικές διατάξεις που έχουν σχεδιαστεί για την απομάκρυνση του πλωτού πετρελαίου από την επιφάνεια του νερού. Χαρακτηριστικό είναι ότι διαφέρουν σημαντικά σε μέγεθος, εφαρμογή και χωρητικότητα όπως και στην αποδο-

τικότητα ανάκτησης. Τα skimmers ταξινομούνται ανάλογα με την περιοχή που χρησιμοποιούνται, παραδείγματος χάρη, από το αν είναι παράκτια ή υπεράκτια περιοχή, αν είναι σε ρηχά νερά ή σε ποτάμια, και από το ιξώδες του ελαίου που προορίζονται να ανακτήσουν. Τα skimmers τοποθετούνται όπου το πετρέλαιο είναι περισσότερο συγκεντρωμένο ώστε να ανακτήσει όσο το δυνατόν περισσότερο. Παρόλα αυτά, πολύ παχύρρευστα έλαια, μπάλες πίσσας ή ελαιούχες μάζες μπορεί να φράξουν την είσοδο των skimmers και καταστήσουν αδύνατη την άντληση πετρελαίου από το σύστημα ανάκτησης, skimmer.



Εικόνα 10 Αρχή λειτουργίας των skimmers [52]



Εικόνα 9 Πραγματική εφαρμογή των skimmers [51]

4.1.2.2 Προσοφητικά στερεά μέσα

Τα προσοφητικά (absorbents/ sorbent materials) υλικά είναι υλικά που ανακτούν το έλαιο μέσω απορρόφησης ή προσρόφηση. Παίζουν σημαντικό ρόλο στην εκκαθάριση των πετρελαιοκηλίδων και χρησιμοποιούνται με τους ακόλουθους τρόπους: για τον καθαρισμό των υπολειμμάτων από τη διαρροή του πετρελαίου στο νερό, ως ένα κύριο μέσο ανάκτησης σε περιπτώσεις πολύ μικρών διαρροών και ως παθητικό μέσο καθαρισμού. Ένα παράδειγμα ενός τέτοιου παθητικού καθαρισμού είναι όταν απορροφητικά φράγματα τοποθετούνται κατά μήκος μιας ελαφρώς ρυπασμένης ακτογραμμής με σκοπό να απορροφήσουν τα υπολείμματα της ακτής και να εμποδίσουν περαιτέρω μόλυνσή της.

Τα προσοφητικά υλικά μπορούν να είναι φυσικά ή συνθετικά υλικά. Τα φυσικά ροφητικά είναι χωρισμένα σε οργανικά υλικά, όπως η βρύα τύρφης ή προϊόντα ξύλου, και τα ανόργανα υλικά, όπως ο βερμικουλίτης ή η άργιλος. Η χρήση των συνθετικών

υλικών έχει αυξηθεί τα τελευταία χρόνια. Αυτά τα προσροφητικά υλικά, κυρίως σε μορφή φύλλων, χρησιμοποιούνται συχνά για να σκουπίσουν τον εξοπλισμό ανάκτησης της πετρελαιοκηλίδας, όπως τα skimmers και τα φράγματα.

Τα απορροφητικά φράγματα εφαρμόζονται στο νερό όταν η πετρελαιοκηλίδα έχει σχετικά λεπτό στρώμα επιφάνειας, δηλαδή στο τελικό "φινίρισμα" του καθαρισμού, για την απομάκρυνση μικρών ποσοτήτων ελαίου ή της γυαλάδας που δημιουργεί το έλαιο, ή και ακόμα ως εφεδρικά στηρίγματα στα φράγματα. Επιπλέον, μπορούν να τοποθετηθούν κατά μήκος μιας ακτογραμμής ώστε να ανακτηθεί το πετρέλαιο που κινητοποιείται από την ενέργεια των κυμάτων ή της παλίρροιας. Τέλος, σημειώνεται ότι δεν είναι αρκετά απορροφητικά για να χρησιμοποιηθούν ως πρωτεύουσα τεχνική καθαρισμού για οποιαδήποτε σημαντική ποσότητα ελαίου. [22]

4.1.2.3 Χημικά διασκορπιστικά

Μια άλλη επιλογή για την αντιμετώπιση των πετρελαιοκηλίδων είναι η επεξεργασία του πετρελαίου με ειδικά διαμορφωμένα χημικά, γνωστά ως χημικές διασκορπιστικές ουσίες (chemical dispersants) οι οποίες θα αναλυθούν εκτενώς στο Κεφάλαιο 5. Για τη χρήση των εν λόγω παραγόντων πρέπει να λαμβάνεται έγκριση από τις αρμόδιες αρχές. Τα διασκορπιστικά αυτά προάγουν το σχηματισμό μικρών σταγονιδίων του ελαίου, τα οποία διασκορπίζονται σε όλο το ανώτερο στρώμα της στήλης ύδατος με τη βοήθεια των κυμάτων και των ρευμάτων. Αυτά τα μικρά σταγονίδια ελαίου έχουν πολύ μικρή πιθανότητα να επανεμφανιστούν σε μορφή κηλίδας, αντιθέτως, αραιώνονται, μεταφέρονται από ρεύματα, και υπόκεινται σε διεργασίες γήρανσης όπως η διάλυση, η βιοαποικοδόμηση και η καταβύθιση. [22]

4.1.3 Καύση

Η επιτόπια καύση (in-situ burning) είναι μια τεχνική που περιλαμβάνει ελεγχόμενη καύση του πετρελαίου στο σημείο ή κοντά στο σημείο διαρροής. Το κύριο πλεονέκτημα αυτής της τεχνικής είναι η δυνατότητά της να απομακρύνει μεγάλες ποσότητες είτε μεγαλύτερες ή ισοδύναμες με αυτές που απομακρύνουν οι υπόλοιπες τεχνικές αλλά έχοντας το ξεχωριστό πλεονέκτημα να αποτελεί τελική λύση, δηλαδή χωρίς να χρειάζεται να εφαρμοστούν περαιτέρω τεχνικές καθαρισμού. Η τεχνική έχει χρησιμοποιηθεί σε πραγματικές υποθέσεις διαρροής για κάποιο χρονικό διάστημα, ιδίως στη ξηρά και στα ύδατα που καλύπτονται από πάγο, όπου το έλαιο περικλείεται

στον πάγο. Κατά τη διάρκεια της πετρελαιοκηλίδας του Deepwater Horizon το 2010 στον Κόλπο του Μεξικού, χρησιμοποιήθηκε εκτεταμένα και αφαίρεσε το 6% του πετρελαίου από την επιφάνεια του νερού. [22]

Η απόφαση για το εάν θα καεί ή όχι το πετρέλαιο στη θάλασσα είναι συχνά περίπλοκη. Η προκύπτουσα πυρκαγιά και ο δυνητικά τοξικός καπνός έχουν τη δυνατότητα να επηρεάσουν την ανθρώπινη υγεία και ως εκ τούτου είναι μια τεχνική πιο κατάλληλη για χρήση στην ανοικτή θάλασσα ή μακριά από κατοικημένες περιοχές. Στις περιοχές της Αρκτικής, εκφράζεται ανησυχία σχετικά με τον πιθανό



Εικόνα 11 Επιτόπια καύση πετρελαίου [52]

αντίκτυπο των αποθέσεων αιθάλης στο ρυθμό τήξης του πάγου. Επίσης, η κατάσταση του πετρελαίου είναι σημαντική, καθώς το πετρέλαιο υπόκειται σε διεργασίες γήρανσης μπορεί να χάσει τα ελαφρύτερα κλάσματά τους με εξάτμιση, καθώς και να αρχίσει να σχηματίζει ένα γαλάκτωμα. Και οι δύο αυτές διαδικασίες θα κάνουν το έλαιο πιο δύσκολο να αναφλεγεί και να καεί. Δεδομένων των πολλών παραγόντων που πρέπει να ληφθούν υπόψη, η διαδικασία λήψης αποφάσεων για την επί τόπου καύση εξετάζονται καλύτερα κατά τη διαδικασία σχεδιασμού έκτακτης ανάγκης. [25]

4.1.4 Καθαρισμός ακτών

Καθώς είναι σχεδόν αδύνατο να αποφευχθεί πλήρως η ρύπανση της ακτογραμμής από έλαιο κατά τη διάρκεια της διαρροής, η αντιμετώπιση και ο καθαρισμός μιας ρυπασμένης λιμενικής ακτογραμμής (shoreline clean-up) είναι εξίσου σημαντικός με τους υπόλοιπους τρόπους περιορισμού της πετρελαιοκηλίδας. Η ανάγκη για σχεδιασμό μεθόδου καθαρισμού ακτογραμμής εκ των προτέρων είναι κρίσιμη καθώς αρκετοί παράγοντες πρέπει να ληφθούν υπόψη πριν εφαρμοστεί το κατάλληλο σχέδιο [26] Οι διαθέσιμες τεχνικές για τον καθαρισμό των ακτών είναι σχετικά απλές και κανονικά δεν απαιτούν εξειδικευμένο εξοπλισμό. Ωστόσο, οι ακατάλληλες τεχνικές και

η κακή οργάνωση μπορούν να επιδεινώσουν τις επιπτώσεις που προκαλεί το ίδιο το πετρέλαιο. [27]

Πρώτον, πρέπει να καθοριστεί ο τύπος και η ποσότητα του πετρελαίου που βρίσκεται στην ακτογραμμή. Οι ποικιλία των τύπων του ελαίου επηρεάζουν σημαντικά το βαθμό της περιβαλλοντικής επίπτωσης, την ευκολία καθαρισμού και το χρονικό διάστημα παραμονής τους ρύπου. Για παράδειγμα, ελαφρύτερα καύσιμα εξατμίζονται γρήγορα, αλλά τείνουν να είναι πιο τοξικές και να διεισδύουν σε μεγάλο βαθμό στο στρώμα του βαθμός. Από την άλλη πλευρά τα βαριά καύσιμα είναι λιγότερο τοξικά για τα ακτοπλοϊκά οικοσυστήματα και δεν διεισδύουν στα άνω εδαφικά στρώματα, ωστόσο είναι πολύ ανθεκτικά, καθαρίζονται δύσκολα και μπορεί να πνίξουν οργανισμούς ακτογραμμής. [26]



Εικόνα 12 Μηχανική συλλογή [53]

Δεύτερον, ο τύπος ακτογραμμής που έχει πληγεί ή είναι πιθανό να πληγεί σε περίπτωση ατυχήματος πρέπει να προσδιορίζεται και να χαρτογραφείται. [26] Ο τύπος της ακτογραμμής ή της παρόμοιας επιφάνειας εδάφους είναι καθοριστικός για τον προσδιορισμό της πορείας και των αποτελεσμάτων μιας πετρελαιοκηλίδας καθώς και για τις μέθόδους καθαρισμού που θα χρησιμοποιηθούν. [22]

Αναφορικά με τις τεχνικές καθαρισμού υπάρχει ένα ευρύ φάσμα διαθέσιμων για τις πληγείσες ακτές, αλλά πολλές από αυτές μπορεί να είναι πιο κατάλληλες σε ένα μόνο στάδιο της αντιμετώπισης ή έναν τύπο ακτογραμμής.

Κατά τη διάρκεια του πρώτου σταδίου καθαρισμού η χρήση αντλιών και skimmers μπορεί να είναι χρήσιμη σε συγκεντρωμένο υγρό χύδην έλαιο. Για τα πολύ ιξώδη ή γαλακτωματοποιημένα έλαια ή τα ελαφριά πετρώματα που έχουν εμβαπτιστεί στο πετρέλαιο, θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί μηχανική συλλογή χρησιμοποιώντας μια ποικιλία μη εξειδικευμένων μηχανημάτων, όπως αγροτικά μηχανήματα, για τη συλλογή και την απομάκρυνση του συσσωρευμένου ελαίου και του μολυσμένου υλικού. Σε πολλές περιοχές του κόσμου, η χρήση ανθρώπινου δυναμικού για τη συλλογή πετρελαίου και μολυσμένου υλικού ακτογραμμής είναι μια σημαντική στρατηγική και

μπορεί να είναι ιδιαίτερα χρήσιμη σε ευαίσθητες ακτές και σε περιοχές μη προσβάσιμες στα οχήματα.

Ο καθαρισμός του σταδίου 2 μπορεί να περιλαμβάνει έκπλυση, μια τεχνική που χρησιμοποιεί μεγάλους όγκους νερού χαμηλής πίεσης για να ξεπλύνει το συσσωρευμένο ή θαμμένο πετρέλαιο από τις ακτές. Ουσιαστικά παρόμοια τεχνική με την έκπλυση είναι το πλύσιμο τύπου σερφ (surf washing), όπου η φυσική δράση καθαρισμού των κυμάτων χρησιμοποιείται για να απομακρυνθεί το έλαιο από το στρώμα της ακτής. [26]



Εικόνα 13 Έκπλυση με νερό χαμηλής πίεσης [53]

4.2 Σχέδιο αντιμετώπισης- Εθνικό σχέδιο έκτακτης ανάγκης

Η Διεύθυνση Προστασίας Θαλάσσιου Περιβάλλοντος (Δ.Π.Θ.Π.) είναι η αρμόδια αρχή προς λήψη όλων των κατάλληλων μέτρων για το σχεδιασμό αντιμετώπισης περιστατικών έκτακτης ανάγκης. Το κύριο εργαλείο για το σχεδιασμό είναι το Εθνικό Σχέδιο Έκτακτης Ανάγκης (National Contingency Plan, NCP), το οποίο θεσπίστηκε με το Προεδρικό Διάταγμα 11/2002 (ΦΕΚ 6/21.1.2002 Τεύχος Α') για την αντιμετώπιση των περιστατικών ρύπανσης του θαλασσιού περιβάλλοντος από πετρέλαιο και άλλες επιβλαβείς ουσίες».

Σύμφωνα με αυτό προβλέπονται τρία επίπεδα κινητοποίησης ανάλογα με τη σοβαρότητα του περιστατικού ρύπανσης, η οποία συνδέεται με την ποσότητα του πετρελαίου που έχει διαρρεύσει. Το πρώτο επίπεδο κινητοποίησης αναφέρεται σε περιστατικά που πρέπει να αντιμετωπίζονται με τα διαθέσιμα μέσα κάθε εγκατάστασης ή εμπορικού λιμένα. Τα σχέδια που εφαρμόζονται σε τέτοια περιστατικά που ενέχουν ποσότητα διαφυγόντος πετρελαίου έως και 7 τόνους, είναι είτε το εγκεκριμένο σχέδιο για τις ενέργειες της διοίκησης του λιμένα (Port Contingency Plan, PCP) είτε το εγκεκριμένο σχέδιο για τις ενέργειες της εγκατάστασης πετρελαίου (Facility Contingency Plan, FCP) είτε, τέλος, το τοπικό σχέδιο έκτακτης ανάγκης (Local Contingency Plan, LCP), το οποίο είναι εγκεκριμένο σχέδιο για τις ενέργειες της Λιμενικής Αρχής.

Το δεύτερο επίπεδο κινητοποίησης, το οποίο εφαρμόζεται στην περίπτωση διαφυγής ποσότητας πετρελαίου μεγαλύτερης από 7 τόνους και μικρότερης από 700 τόνους, απαιτεί το συντονισμό ενός μεγαλύτερου αριθμού προσωπικού και εξοπλισμού. Έτσι λοιπόν, στην περίπτωση αυτή εφαρμόζεται είτε το τοπικό σχέδιο έκτακτης ανάγκης (FCP) είτε το περιφερειακό σχέδιο έκτακτης ανάγκης, το οποίο αποτελεί συνδυασμό των διαφόρων τοπικών σχεδίων των εμπλεκόμενων λιμενικών αρχών (Regional Contingency Plan, RCP) είτε το εθνικό σχέδιο έκτακτης ανάγκης. Κατά το τρίτο επίπεδο κινητοποίησης, το οποίο αφορά σε σοβαρά περιστατικά μεγάλης έκτακτης διαφυγής πετρελαίου (από 700 τόνους και άνω), πρέπει να χρησιμοποιηθούν όλα τα διαθέσιμα μέσα, όπως και το πλήρες δίκτυο της καταπολέμησης της ρύπανσης, οπότε και έχει εφαρμογή το εθνικό σχέδιο έκτακτης ανάγκης. Παρ' όλ' αυτά πρέπει να σημειωθεί ότι το όριο των 700 τόνων δεν είναι δεσμευτικό, αλλά ότι το επίπεδο της κινητοποίησης καθορίζεται επίσης από τις εν γένει συνθήκες του περιστατικού και τον κίνδυνο που ενέχουν ενόψει του μεγέθους της ρύπανσης. [28]

Είναι σαφές ότι η απόφαση για τη μέθοδο που θα επιλεγεί για την καταπολέμηση μιας πετρελαιοκηλίδας, εξαρτάται από συγκεκριμένους παράγοντες όπως:

- Την ποιότητα και το είδος της ρυπογόνου ουσίας
- Την απόσταση από τις ακτές και τον κίνδυνο προσβολής ευαίσθητων περιοχών.
- Τις επικρατούσες και αναμενόμενες καιρικές συνθήκες.
- Την διαθεσιμότητα εξοπλισμού καταπολέμησης.
- Τον χρόνο εντοπισμού της ρύπανσης.

Επιπρόσθετα το ΦΕΚ ορίζει τις κύριες μέθοδοι καταπολέμησης της ρύπανσης, οι οποίες αναλύθηκαν παραπάνω, συνοψίζονται ως εξής

- εγκλωβισμός της κηλίδας, με πλωτά φράγματα και η περισυλλογή του πετρελαίου με μηχανικά μέσα
- τοποθέτηση πλωτών φραγμάτων για την αποτροπή προσβολής ευαίσθητων θαλάσσιων περιοχών και ακτών
- χρήση χημικών διασκορπιστικών ουσιών (ΧΔΟ)
- 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

Το Ελληνικό Σχέδιο Έκτακτης Ανάγκης καθορίζει ότι η μηχανική ανάκτηση πετρελαίου είναι η πρωταρχική μέθοδος αντιμετώπισης σε παράκτιες περιοχές. Η χρήση ΧΔΟ επιτρέπεται μόνο στην ανοιχτή θάλασσα εκτός περικλειστων και ευαίσθητων θαλάσσιων περιοχών, όταν η μηχανική ανάκτηση πετρελαίου είναι αδύνατη λόγω των επικρατούσων καιρικών συνθηκών. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν μόνο προϊόντα εγκεκριμένα από το Γενικό Χημείο του Κράτους και Εθνικό Κέντρο Θαλασσίων Ερευνών. Τα στερεοποιημένα πετρελαιοειδή και τα επιπλέοντα απορρίμματα διατίθενται σε εγκεκριμένους χερσαίους χώρους. [29]

4.3 Κόστος καθαρισμού και πρόληψης

Υπάρχουν πολλά αρνητικά στα περιστατικά με πετρελαιοκηλίδες τα οποία δεν θα μπορούσαν να μην περιλαμβάνουν τα κρατικά πρόστιμα και το υψηλό κόστος καθαρισμού. Στις ΗΠΑ, το κόστος καθαρισμού είναι κατά μέσο όρο περίπου 300 δολάρια ανά χυμένο λίτρο, χωρίς να υπολογίζει το κόστος των ζημιών από φυσικούς πόρους. Εάν μάλιστα υπολογιστεί και η ζημιά των φυσικών πόρων αλλά και των κοινωνικοοικονομικών επιπτώσεων, τότε το κόστος μπορεί να αυξηθεί στα 900 δολάρια ανά λίτρο. Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι τα έξοδα καθαρισμού ποικίλλουν σημαντικά ανάλογα με τη διαρροή και εξαρτώνται από τον τόπο στον οποίο έχει γίνει η διαρροή, τον όγκο που έχει χύθει, τι επηρεάζεται αρνητικά, καθώς και οι μέθοδοι αντιμετώπισης που χρησιμοποιούνται. Η απομάκρυνση του πετρελαίου από τις ακτές είναι συνήθως η πιο ακριβή διαδικασία καθαρισμού. Τα έξοδα για τον καθαρισμό της ακτογραμμής μπορεί να κυμαίνονται μεταξύ περίπου από \$ 5 / m² έως και \$ 120 / m² ανάλογα με την κατάσταση. Το κόστος πρόληψης έχει μελετηθεί και έχει σημειωθεί αυτό η πρόβλεψη του κόστους πρόληψης δείχνει μια αυξανόμενη τάση αναλογικά με το μέγεθος της διαρροή.

Κεφάλαιο 5

Χημικά διασκορπιστικά

5.1 Ορισμός

Τα χημικά διασκορπιστικά πετρελαίου είναι μείγματα επιφανειοδραστικών παραγόντων σε έναν ή περισσότερους οργανικούς διαλύτες. Είναι ειδικά διαμορφωμένοι να ενισχύουν τη διασπορά του πετρελαίου στη θαλάσσια στήλη του νερού, μειώνοντας την ενδοεπιφανειακή τάση μεταξύ πετρελαίου και νερού. Η φυσική ή η επαγόμενη κίνηση του νερού στη θάλασσα προκαλεί μια ταχεία κατανομή εντός της μάζας νερού πολύ λεπτών σταγονιδίων ελαίου που σχηματίζονται από την δράση του διασκορπιστικού, ενισχύοντας έτσι τις διαδικασίες βιοαποικοδόμησης του πετρελαίου. Ταυτόχρονα, το πετρέλαιο που είναι διασκορπισμένο δεν υπόκειται πλέον στη δράση του ανέμου που το κάνει να παρασύρεται προς την ακτή ή σε άλλες ευαίσθητες περιοχές. Επιπλέον, τα μέσα διασποράς παρεμποδίζουν τη συσσωμάτωση των σταγονιδίων ελαίου και τον ανασχηματισμό της πετρελαιοκηλίδας. [30]

5.1.1 Ταξινόμηση χημικών διασκορπιστικών

Τα χημικά διασκορπιστικά ταξινομούνται σε τρεις βασικές γενιές.

- **Πρώτης γενιάς:** μίγματα διαλυτών βιομηχανικών καθαριστικών και αρωματικών υδρογονανθράκων που χρησιμοποιούνται ως παράγοντες διασποράς. Δυστυχώς, απέδειξαν ότι η τοξικότητά τους ήταν πάρα πολύ υψηλή και ότι οι καταστροφικές επιπτώσεις τους στη θαλάσσια ζωή υπερέβαιναν την αποτελεσματικότητά τους ως παράγοντες καθαρισμού της ρύπανσης
- **Δεύτερης γενιάς:** λιγότερο τοξικά επιφανειοδραστικά, με πολύ λιγότερο τοξικούς υδρογονάνθρακες χαμηλού περιεχομένου αρωματικών ή και άνευ αρωματικών ενώσεων (π.χ. κηροζίνη χαμηλής περιεκτικότητας σε αρωματικά ή υψηλού σημείου βρασμού διαλύτες που περιέχουν κορεσμένους με διακλαδώσεις). Στην αγορά αναφέρονται ως "συμβατικά" και χρησιμοποιούνται όλο και λιγότερο στις μέρες μας

- **Τρίτης γενιάς:** αναφέρονται ως "συμπυκνώματα" και εμφανίστηκαν στα μέσα του εβδομήντα. Αυτά τα μίγματα γαλακτωματοποιητών, διαβρεκτικών παραγόντων και οξυγονωμένων διαλυτών, τα οποία έχουν υψηλότερη περιεκτικότητα σε ενεργά συστατικά (επιφανειοδραστικές ουσίες) και λιγότερους διαλύτες είναι περισσότερο αποτελεσματικά από τα "δεύτερης γενιάς" διασκορπιστικά και επομένως μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε μικρότερη αναλογία διασκορπιστικού - ελαίου (dispersant-to oil ratio, DOR) από τα συμβατικά. Μπορούν να εφαρμοστούν από σκάφος είτε ως καθαρές ουσίες είτε προ-αραιωμένα σε θαλασσινό νερό, ή από αεροσκάφη (πάντα καθαρές ουσίες). Τα περισσότερα από τα προϊόντα που διατίθενται σήμερα στην αγορά ανήκουν σε αυτήν την κατηγορία

Πέραν αυτής της ταξινόμησης, οι αρχές της Μεγάλης Βρετανίας ταξινομούν τα διασκορπιστικά σύμφωνα με τη μέθοδο παραγωγής τους και τη μέθοδο εφαρμογής για την οποία το προϊόν έχει εγκριθεί: τύπος 1, συμβατικά μέσα διασποράς, τύπου 2, τα συμπυκνώματα που έχουν εγκριθεί να εφαρμόζονται προ-αραιωμένα σε θαλάσσιο νερό (από σκάφη), τύπου 3, τα συμπυκνώματα που έχουν εγκριθεί για εφαρμογή ως καθαρές ουσίες (από σκάφη ή αεροσκάφη). Στον Πίνακα 8, παρουσιάζονται συγκριτικά τα διασκορπιστικά που κυκλοφορούν αυτή τη στιγμή στην αγορά. [30]

Πίνακας 8 Συγκριτικά χαρακτηριστικά σύγχρονων διασκορπιστικών [30]

Γενιά	Εμπορική ονομασία	Αναλογία διασκορπιστικού-ελαίου (DOR)	Τύπος διαλύτη	Τύπος	Ενδεδειγμένη εφαρμογή (UK)
2ης	Συμβατικά	Υψηλή αναλογία: 30 - 50% της ποσότητας του ελαίου	Μη αρωματικοί υδρογονάνθρακες	1	Μη αραιωμένες από σκάφη
3ης	Συμπυκνώματα	Χαμηλή αναλογία: 5 - 10% της ποσότητας του ελαίου	Οξυγονωμένοι (π.χ. αιθέρες γλυκόλης) και μη αρωματικοί υδρογονάνθρακες	2	Προ-αραιωμένες από σκάφη
				3	Μη αραιωμένες από σκάφη ή/και αεροσκάφη

5.1.2 Σύνθεση χημικών διασκορπιστικών

Ένα τυπικό εμπορικό διασκορπιστικό είναι ένα μείγμα τριών τύπων χημικών ουσιών: διαλύτες, πρόσθετα και το βασικότερο επιφανειοδραστικούς παράγοντες.

Οι διαλύτες προστίθενται κυρίως για να βοηθήσουν την διάλυση των επιφανειοδραστικών και των προσθέτων ώστε να δημιουργηθεί σε ένα ομοιογενές μίγμα διασποράς. Επιπλέον, για τη διατήρηση των επιφανειοδραστικών στο διάλυμα, οι διαλύτες μειώνουν το ιξώδες του προϊόντος και επηρεάζουν τη διαλυτότητα του διασκορπιστικού στο πετρέλαιο. [30] Οι διαλύτες μπορούν να χωριστούν σε 3 κύριες ομάδες: (α) νερό, (β) υδατοδιαλυτές υδροξυ ενώσεις και γ) υδρογονάνθρακες. Οι υδροξυ ενώσεις που χρησιμοποιούνται περιλαμβάνουν αιθυλένο- μονοβουτυλαιθέρα της γλυκόλης, διαιθυλενογλυκόλη του μονομεθυλαιθέρα και διαιθυλενογλυκόλη του μονοβουτυλαιθέρα. Οι διαλύτες υδρογονανθράκων που χρησιμοποιούνται στα σύγχρονα μέσα διασποράς περιλαμβάνουν άοσμη, χαμηλής αρωματικής ουσίας κηροζίνη και διαλύτες υψηλής θερμοκρασίας βρασμού που περιέχουν διακλαδισμένους κορεσμένους υδρογονάνθρακες. [30] Επίσης, οι διαλύτες προσδιορίζουν σε ποιο βαθμό το μέσο διασποράς μπορεί να αναμιχθεί με το νερό για τη χρήση τους στις εφαρμογές ψεκασμού. Επειδή τα συστήματα διαλύτη με βάση το νερό παγώνουν τα ακροφύσια ψεκασμού σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος κάτω από 0 °C η χρησιμότητά τους είναι συχνά περιορισμένη σε αρκτικό ή υποαρκτικό περιβάλλον.

Τα πρόσθετα στο μείγμα υπάρχουν για διάφορους σκοπούς, όπως την βελτίωση της διάλυση των επιφανειοδραστικών ουσιών σε μια πετρελαιοκηλίδα και την αύξηση της μακροπρόθεσμης σταθερότητας του διασκορπιστικού. [31]

Τα επιφανειοδραστικά (ή οι επιφανειοδραστικοί παράγοντες) είναι χημικές ενώσεις με μόρια που αποτελούνται από δύο ανόμοια μέρη: ένα μέρος "φιλικό προς το νερό" το υδρόφιλο και ένα "λιπόφιλο" τμήμα, που είναι συμβατό με το πετρέλαιο. Οι επιφανειοδραστικές ουσίες λειτουργούν ως «χημική γέφυρα» μεταξύ των ελαιωδών υλικών και του νερού και επιτρέπουν στις δύο φάσεις να αναμιχθούν μεταξύ τους πιο εύκολα, με άλλα λόγια τα επιφανειοδραστικά μόρια όταν μεταναστεύουν στην διεπιφάνεια πετρελαίου - νερού, συμβάλλουν στη μείωση της διεπιφανειακής τάσης μεταξύ πετρελαίου και νερού. Ως εκ τούτου, η φυσική ανάδευση (π.χ. κύματα) μπορεί να

σπάσει το έλαιο σε μυριάδες μικροσκοπικών σταγονιδίων τα οποία διαδίδονται σα σύννεφο στις επάνω στρώσεις του νερού.

Προκειμένου να βελτιωθεί η απόδοση του μέσου διασποράς, πολλές επιφανειοδραστικές συχνά χρησιμοποιούνται συνδυαστικά αλλά μόνο οι μη ιονικές και ανιονικές επιφανειοδραστικές ουσίες χρησιμοποιούνται στις σύγχρονες συνθέσεις [30]:

- μη ιονικά τασιενεργά: εστέρες σορβιτάνης ελαϊκού ή λαυρικού οξέος, αιθοξυλιωμένης εστέρες σορβιτάνης ελαϊκού ή λαυρικού οξέος, εστέρες πολυαιθυλενογλυκόλης ελαϊκού οξέος, αιθοξυλιωμένες και προποξυλιωμένες λιπαρές αλκοόλες, αιθοξυλιωμένη οκτυλοφαινόλη
- ανιονικά τασιενεργά: δι-οκτυλ σουλφοηλεκτρικό νάτριο, δι-τρι-δεκανοϋλ σουλφοηλεκτρικό νάτριο

Ο Πίνακας 9, περιγράφει τη σύσταση των εμπορικών χημικών διασκορπιστικών σε επιφανειοδραστικά και διαλύτη, ενώ ο Πίνακας 10, καταγράφει τα τυπικά συστατικά που απαντώνται στα μέσα διασποράς.

Πίνακας 9 Σύσταση εμπορικών χημικών διασκορπιστικών [30]

Συμβατικά (2ης γενιάς) διασκορπιστικά	Συμπυκνώματα (3ης γενιάς) διασκορπιστικά
10 - 25% επιφανειοδραστικά	25 - 60% επιφανειοδραστικά
διαλύτης υδρογονανθράκων	πολικός οργανικός διαλύτης ή μείγμα με διαλύτη υδρογονανθράκων

Πίνακας 10 Τυπικά συστατικά των χημικών διασκορπιστικών [30]

Generation	Description	UK Type	Surfactants	Solvents
Second	Hydrocarbon-base, Conventional	Type 1	(i) Fatty acid esters (ii) Ethoxylated fatty acid esters	Light petroleum distillates: Odourless or de-aromatised kerosene Low aromatics (less than 3% wt.) kerosene CAS No. 64742-47-8 EC No. 265-149-8
Third	Water-dilutable concentrate	Type 2	(i) Fatty acid esters or sorbitan esters such as Span™ series CAS No. 1338-43-8 (ii) Ethoxylated fatty acid esters (PEG esters) or ethoxylated sorbitan esters such as Tween™ series CAS No. 103991-30-6	Glycol ethers such as: Ethylene glycol Dipropylene glycol 2-butoxyethanol (Butyl Cellosolve™) CAS No. 111-76-2 Di-propylene glycol monomethyl ether CAS No. 34590-94-8 EC No. 252-104-2
	Concentrate	Type 3	(iii) Sodium di-iso-octyl sulphosuccinate EC No. 209-406-4 CAS No. 577-11-7	Light petroleum distillates: Hydrotreated light distillates CAS No 64742-47-8 EC No. 265-149-8

5.1.3 Τρόπος δράσης

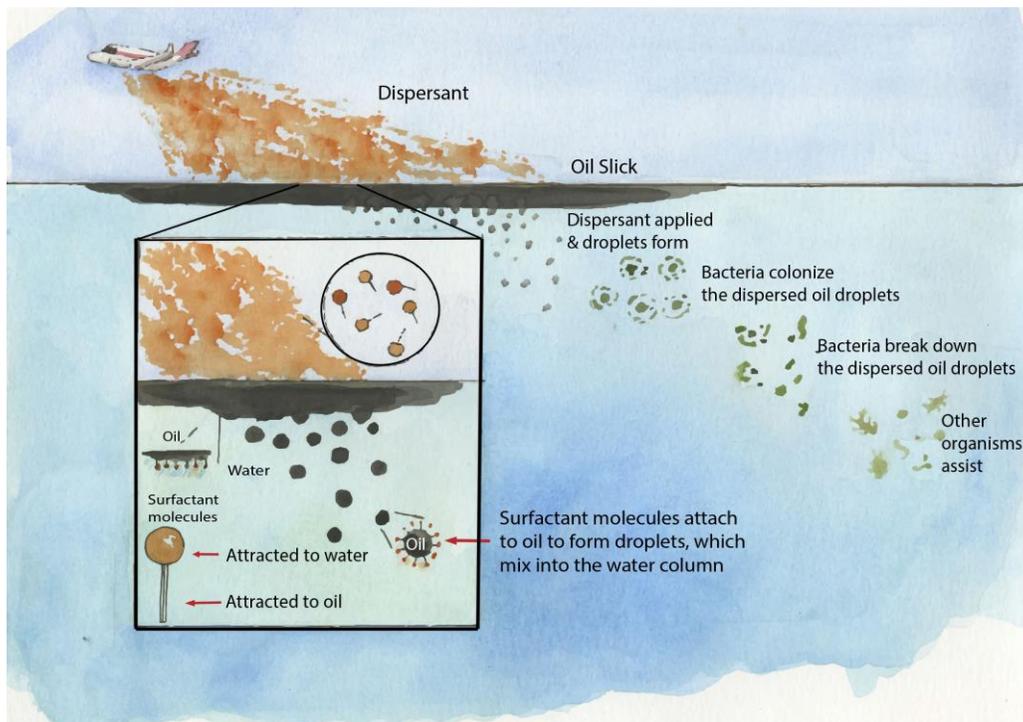
Ο στόχος της εφαρμογής διασκορπισμού πετρελαίου είναι η μείωση της διεπιφάνειας πετρελαίου/νερού για να ενισχυθεί η πρόσληψη μικρών σταγονιδίων ελαίου στη στήλη του νερού σε χαμηλότερες ενεργειακές απαιτήσεις. Η καταταβύθιση μικρών σταγονιδίων ελαίου στη στήλη ύδατος (είτε με φυσικά είτε με χημικά μέσα) αυξάνει το εμβαδόν της διεπιφάνειας του ελαίου/νερού η οποία όπως φαίνεται στην παρακάτω εξίσωση απαιτεί ενέργεια

$$W_K = \gamma_{o/w} \cdot A_{o/w} [31]$$

όπου W_K είναι η ενέργεια ανάμειξης, $\gamma_{o/w}$ είναι η διεπιφανειακή τάση μεταξύ ελαίου-νερού και $A_{o/w}$ είναι το εμβαδόν της διεπιφάνειας. Συνεπώς, η μείωση της διεπιφανειακής τάσης ελαίου-νερού επιτρέπει τη δημιουργία μεγαλύτερης επιφάνειας για το ίδιο επίπεδο εισροής ενέργειας. Σημειώστε ότι η Εξίσωση 1, παρέχει μια εκτίμηση του ελάχιστου ποσού ενέργειας που απαιτείται για την διασπορά του ελαίου ως σταγονίδια στο νερό. Η τάνυση του συνεχούς στρώματος ελαίου μέχρι το σημείο που σπάει απαιτεί επιπλέον ενέργεια, η οποία είναι ανάλογη του ιξώδους, για το σχηματισμό των σταγονιδίων. [31]

Αναλυτικότερα, όταν εφαρμόζεται το διασκορπιστικό σε ένα φιλμ λαδιού, τα επιφανειοδραστικά διαχέονται στη διεπιφάνεια ελαίου/νερού. Εκεί, ευθυγραμμίζονται ώστε το λιπόφιλο άκρο του μορίου να συνδέεται με την ελαιώδη φάση και το υδρόφιλο άκρο να εκτείνεται στην υδατική φάση. Αυτό μειώνει την επιφανειακή τάση μεταξύ νερού και πετρελαίου, επιτρέποντας στο πετρέλαιο να αναμειγνύεται, στα πρώτα 5 ± 10 m της στήλης του νερού, ως μικροσκοπικά σταγονίδια διαμέτρου 1 - 70 μm . [32]

Έτσι, τα μικρότερα σταγονίδια που δημιουργούνται αναμειγνύονται στη στήλη του νερού και στη συνέχεια τελικά κάποια απομακρύνονται από τα θαλάσσια ρεύματα, άλλα προσκολλούνται στα σωματίδια του νερού και καταβυθίζονται ή άλλα εξατμίζονται. Επίσης, μικρόβια τα οποία τρέφονται από έλαια βρίσκονται στους ωκεανούς και με το χρόνο έχουν προσαρμοσθεί ώστε να χρησιμοποιούν τις περισσότερες χημικές ουσίες στο πετρέλαιο ως τροφή. Με αυτή τη διαδικασία, αφαιρούν φυσικά το πετρέλαιο από το περιβάλλον. Γενικά τα μικρότερα σταγονίδια ελαίου καταναλώνονται πιο εύκολα από τα μικρόβια απ' ότι οι μεγάλες πετρελαιοκηλίδες [33]. Η όλη διαδικασία φαίνεται στην Εικόνα 14.



Εικόνα 14 Τα διασκορπιστικά περιέχουν μόρια που έχουν ένα άκρο που προσελκύεται από νερό και ένα άκρο που προσελκύεται από το πετρέλαιο. Όταν τα διασκορπιστικά εφαρμόζονται σε μια πετρελαιοκηλίδα, αυτά τα μόρια προσκολλώνται στο λάδι, επιτρέποντας στην πετρελαιοκηλίδα να σπάσει σε μικρότερα σταγονίδια ελαίου. Αυτά τα μικρότερα σταγονίδια στη συνέχεια αναμειγνύονται στη στήλη νερού όπου και "τρώγονται" από μικρόβια και άλλους οργανισμούς. [33]

5.2 Περιβαλλοντικές επιπτώσεις των διασκορπιστικών

Οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις της χρήσης των διασκορπιστικών ουσιών σχετίζονται κυρίως με: (α) την τοξικότητα των διασκορπιστικών ή των μειγμάτων ελαίου / διασκορπιστικού, (β) την επίδρασή τους στη μικροβιακή αποικοδόμηση του χυμένου πετρελαίου και (γ) τις επιπτώσεις του στα θαλάσσια πτηνά και τους πληθυσμούς των θαλάσσιων θηλαστικών.

Η τοξικότητα των διασκορπιστικών θα πρέπει να δοκιμάζεται ιδανικά σε οργανισμούς επί τόπου. Ωστόσο, η αδυναμία των εν λόγω δοκιμών να λάβουν χώρα στο πεδίο οδήγησε στην ανάπτυξη πολυάριθμων εργαστηριακών δοκιμών. Τα αποτελέσματα τέτοιων δοκιμών θα πρέπει να ερμηνεύονται με μεγάλη προσοχή, αφού οι δοκιμές αυτές δεν σχεδιάζονται να είναι οικολογικώς ρεαλιστικές ή να προβλέπουν τα αποτελέσματα της χρήσης των διασκορπιστικών στο πεδίο. Οι περισσότερες δοκιμές χρησιμοποιούν συγκεντρώσεις και χρόνους έκθεσης που υπερβαίνουν σημαντικά τις αναμενόμενες τιμές έκθεσης στο πεδίο. Επιπλέον, οι οργανισμοί εκτίθενται σε σταθερές συγκεντρώσεις για αρκετές ημέρες, ενώ στη θάλασσα οι αρχικές συγκεντρώσεις του διασκορπιστικού ή/και του διεσπαρμένου ελαίου θα αραιωθούν προοδευτικά και γενικά με ταχύ ρυθμό. Επιπλέον, τα σημαντικά λάθη που γίνονται στην ερμηνεία των εργαστηριακών αποτελεσμάτων, μπορεί επίσης, να προέρχονται από το γεγονός ότι τα κατώτατα όρια αναφέρονται συχνότερα ως ονομαστικές συγκεντρώσεις, δηλαδή, στην συνολική ποσότητα του διασκορπιστικού ή του διεσπαρμένου ελαίου προς τον συνολικό όγκο του πειραματικού θαλάμου, και όχι ως οι μετρούμενες συγκεντρώσεις των υλικών στα οποία οι οργανισμοί βρίσκονται πραγματικά εκτεθειμένα. [30]

5.2.1 Τοξικότητα του διασκορπιστικού

Οι θανατηφόρες συγκεντρώσεις των διασκορπιστικών είναι το κύριο μέλημα και οι περισσότερες δοκιμές τοξικότητας στοχεύουν στον προσδιορισμό τους. Εντούτοις, βλαβερές επιπτώσεις, συμπεριλαμβανομένων των αλλαγών στην αναπαραγωγή, τη συμπεριφορά, την ανάπτυξη, το μεταβολισμό και την αναπνοή μπορούν να προκύψουν ακόμα και όταν οι οργανισμοί εκτίθενται σε επίπεδα κάτω από τα θανατηφόρα όρια.

Πρέπει να τονιστεί ότι αυτές οι απαντήσεις έχουν παρατηρηθεί σε εργαστηριακά πειράματα όπου η διάρκεια έκθεσης είναι από 1 έως 4 ημέρες, δηλαδή πολύ μεγαλύτερη διάρκεια από εκείνη που αναμένεται από τη χρήση τους στο ανοιχτό νερό.

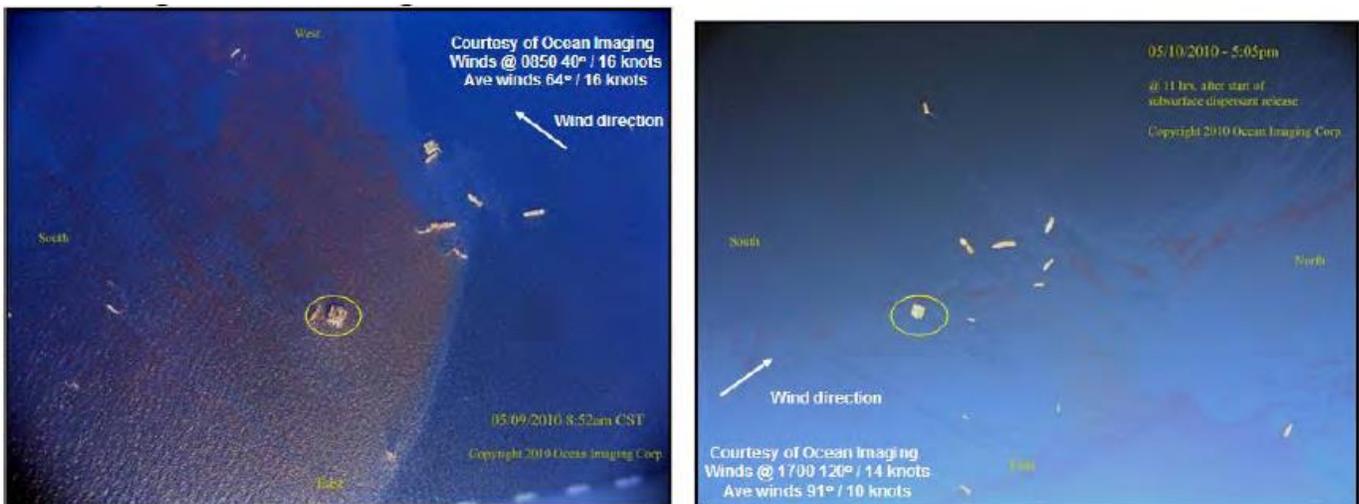
Πολύ λίγες αναφορές με μετρήσεις συγκεντρώσεων μετά τη χρήση διασκορπιστικών στο πεδίο υπάρχουν, ωστόσο, αυτό υποδηλώνει ότι ακόμη και αρχικές συγκεντρώσεις των διασκορπιστικών στο νερό είναι κάτω από τις εκτιμώμενες θανατηφόρες που προέρχονται από τα εργαστηριακά πειράματα. Συνεπώς, καταλήγουμε από τις έρευνες, από μόνο του το διασκορπιστικό δεν προκαλεί μεγάλες επιπτώσεις στο περιβάλλον της επιφάνειας του νερού, υπό την προϋπόθεση ότι χρησιμοποιούνται τα κατάλληλα διασκορπιστικά μέσα στα συνιστώμενα ποσοστά εφαρμογής. [30]

5.2.2 Τοξικότητα του διασκορπισμένου πετρελαίου

Ο σκοπός των χημικών διασκορπιστικών είναι να διευκολύνει την κίνηση του πετρελαίου στη στήλη νερού. Έτσι, το αποτέλεσμα είναι ένα σύνθετο, πολυφασικό μίγμα αποτελούμενο από διαλυμένο διασκορπιστικό, διαλυμένους υδρογονάνθρακες πετρελαίου, σταγονίδια ελαίου / διασκορπιστικού και μη διασπαρμένο έλαιο. Κατά συνέπεια, οι υδρόβιοι οργανισμοί είναι δυνητικά εκτεθειμένοι σε πολλές τοξικές ουσίες με διαφορετικούς τρόπους δράσης και μέσω διαφορετικών τρόπων έκθεσης. Η τοξικότητα του διεσπαρμένου πετρελαίου στο περιβάλλον εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, συμπεριλαμβανομένης της αποτελεσματικότητας της διασποράς, την ενέργεια ανάμιξης, τον τύπο του λαδιού, το βαθμό της γήρανσης, τον τύπο του διασκορπιστικού, τη θερμοκρασία, την αλατότητα, τη διάρκεια έκθεσης και το βαθμό διεσόδου του φωτός στη στήλη νερού. [31]

Οι διασκορπισμένες συγκεντρώσεις λαδιού θα είναι βεβαίως υψηλότερες εάν χρησιμοποιηθούν διασκορπιστικά, από το να μην χρησιμοποιηθούν. Αυτό όμως δεν σημαίνει ότι οι διασκορπισμένες συγκεντρώσεις ελαίου θα είναι αρκετά υψηλές ή θα παραμείνουν για αρκετά μεγάλο χρονικό διάστημα, ώστε να προκαλέσουν πραγματικές τοξικές συνέπειες. Τα περισσότερα χυμένα λάδια διασκορπίζονται ή/και διαλύονται με φυσικό τρόπο ως ένα βαθμό, δηλαδή χωρίς την επίδραση διασκορπιστικού, από τα αρχικά στάδια μιας πετρελαιοκηλίδας, πριν αυτή γίνει γαλάκτωμα. Η επιτυχημένη χρήση των διασκορπιστικών θα αυξήσει προφανώς τη συγκέντρωση του διασκορπισμένου ελαίου στη θάλασσα.

Με την διασπορά του πετρελαίου στη στήλη νερού η έκθεση των οργανισμών που ζουν στο επάνω στρώμα της στήλης ύδατος, αυξάνεται. Εάν η αραιώση του διασκορπισμένου ελαίου στο νερό είναι ταχεία η έκθεση θα είναι χαμηλή. Συγκεκριμένα, η εμπειρία από αμφοτέρες πειραματικές δοκιμές πεδίου και παρατηρήσεις από εφαρμογή σε πραγματικές διαρροές έδειξε ότι το διασκορπισμένο έλαιο αραιώνεται γρήγορα στη θάλασσα. Η συγκέντρωση του ελαίου στο νερό μετά τη χρήση του διασκορπιστικού πέφτει γρήγορα από τη μέγιστη συγκέντρωση των 30-50 ppm σε συγκεντρώσεις κάτω από 1-10 ppm ελαίου, στα 10-20 μέτρα κάτω από την κηλίδα μετά από μερικές ώρες. [30] Χαρακτηριστική είναι η Εικόνα 15 από το ατύχημα του Deep Horizon, όπου μετά από 11 ώρες από την επίδραση χημικού διασκορπιστικού έχει μειωθεί ορατά το μέγεθος της κηλίδας στην επιφάνεια της θάλασσας. [34]



Εικόνα 15 Αεροφωτογραφία από κάποιο σημείο του ατυχήματος Deep Horizon. Πριν (αριστερή εικόνα) και μετά από 11 ώρες από την έγχυση χημικού διασκορπιστικού στο σημείο (δεξιά εικόνα) [28]

Σε γενικές γραμμές, οι διαθέσιμες πληροφορίες από μελέτες που έγιναν στο πεδίο και το μεσόκοσμο φαίνεται να δείχνουν ότι τα μέσα διασποράς μειώνουν την παραμονή του πετρελαίου στα θαλάσσια ιζήματα σε σύγκριση με το μη επεξεργασμένο έλαιο. Συνεπώς, μπορεί να υπάρξει αντιστάθμιση μεταξύ των βραχυπρόθεσμων οξέων επιπτώσεων που οφείλονται στην αυξημένες συγκεντρώσεις πετρελαϊκών υδρογονανθράκων στη στήλη ύδατος, με τη μείωση της μακροχρόνιας χρόνιας έκθεσης στους υδρογονάνθρακες του πετρελαίου από εγκλωβισμένο πετρέλαιο. Ωστόσο, το συμπέρασμα αυτό βασίζεται σε περιορισμένες πληροφορίες και έτσι οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ διεσπαρμένου πετρελαίου και ιζημάτων εξακολουθούν να μην είναι επαρκώς κατανοητές. [31]

5.3 Τρόπος Χρήσης

Η λήψη απόφασης σχετικά με τη χρήση των διασκορπιστικών είναι μια από τις προτεραιότητες σε κάθε κατάσταση διαρροής και μάλιστα, είναι αναγκαίο να παρθεί άμεσα καθώς μετά την πάροδο συντόμου χρονικού διαστήματος το έλαιο δεν ενδείκνυται για χημική διασπορά.

Μόλις ληφθεί η απόφαση χρήσης των διασκορπιστικών, αδήριτη είναι η ανάγκη κατάστροφης μιας αποτελεσματικής στρατηγικής για τη χρήση τους. Οι βασικές αρχές που λαμβάνονται υπόψη σε ένα σχεδιασμό είναι [30]

- τα διασκορπιστικά πρέπει να εφαρμόζονται όσο το δυνατόν πιο γρήγορα μετά το ατύχημα (από μερικές ώρες μέχρι μερικές μέρες)
- η διαδικασία του ψεκασμού πρέπει να τερματίζεται όταν φτάσει το έλαιο φράσει στα πρώτα στάδια της γήρανσης κατά τα οποία δεν υφίσταται περαιτέρω χημικό διασκορπισμό
- αν το έλαιο πλησιάσει σε μια ευαίσθητη περιοχή, τα διασκορπιστικά πρέπει να εφαρμοστούν στο μέρος της κηλίδας που είναι πλησιέστερα σε αυτή

Τα διασκορπιστικά μπορούν να εφαρμοστούν από πλοία ή αεροσκάφη πάνω στο διαρρέων πετρέλαιο σε ανοιχτό νερό. Μεγάλα πολυκινητήρια αεροσκάφη προσφέρουν το πλεονέκτημα της μεγάλης χωρητικότητας φορτίου για εφαρμογή σε μεγάλες χερσαίες διαρροές, ενώ σκάφη, ελικόπτερα και ελαφρά αεροσκάφη, είναι κατάλληλα για την αντιμετώπιση μικρότερων διαρροών πιο κοντά στην ακτή.

Είναι σημαντικό τα συστήματα ψεκασμού να παρέχουν σταγονίδια διασποράς του σωστού μεγέθους. Τα σταγονίδια πρέπει να είναι αρκετά μεγάλα ώστε να ξεπεραστούν οι απώλειες από εξάτμιση αλλά και η μετατόπιση από τις δυνάμεις του αέρα, αλλά όχι τόσο μεγάλες ώστε να χτυπούν στο πετρελαίου παρά να μεταναστεύουν στη διεπιφάνεια πετρελαίου / νερού. Το βέλτιστο μέγεθος των σταγονιδίων είναι μεταξύ 600 και 800 μm σε διάμετρο.

Τα διασκορπιστικά που ψεκάζονται πάνω στο νερό ή στην επιφάνεια που έχει δημιουργηθεί γυαλάδα πετρελαίου, έχουν μη αποτελεσματική δράση. Κατά συνέπεια, το παχύτερο μέρος της πετρελαιοκηλίδας πρέπει να στοχεύεται γρήγορα, πριν η γή-

ρανση του πετρελαίου ή οι αλλαγές στις συνθήκες της θάλασσας καταστήσουν τα διασκορπιστικά ατελέσφορα. [54]

Η χρήση των διασκορπιστικών έχει αρκετά πλεονεκτήματα, συγκεκριμένα [30]

- αφαιρώντας το έλαιο από την επιφάνεια, μειώνεται η επίδραση του ανέμου στην κηλίδα, δηλαδή μειώνεται η ικανότητα ώθησης της κηλίδας σε ευαίσθητες περιοχές λόγω του αέρα
- σε αντίθεση με τις άλλες μεθόδους, τα μέσα διασποράς μπορούν να χρησιμοποιηθούν κάτω από συνθήκες ισχυρότερων ρευμάτων και σε μεγαλύτερες θαλάσσιες καταστάσεις
- είναι συχνά η πιο γρήγορη επιλογή αντιμετώπισης
- μειώνει τη δυνατότητα ρύπανσης ορισμένων οργανισμών που είναι ευαίσθητοι στο επιφανειακό έλαιο (επιφανειακή κηλίδα) όπως τα θαλάσσια πτηνά και τα θηλαστικά
- εμποδίζει το σχηματισμό ανθεκτικού γαλακτώματος, το λεγόμενο ως "μους σοκολάτας"
- ενισχύει τη φυσική αποικοδόμηση του ελαίου

Ωστόσο, έχουν και τα μειονεκτήματά τους, τα οποία είναι τα εξής [30]

- με την απομάκρυνση του επιφανειακού ελαίου προς την στήλη του νερού μπορεί να επηρεαστούν δυσμενώς τμήματα ζώντων οργανισμών που διαφορετικά δεν θα μπορούσαν να εκτεθούν στην επιφάνεια του πετρελαίου
- εάν δεν επιτευχθεί η διασπορά πετρελαίου, η αποτελεσματικότητα και των άλλων μεθόδων αντιμετώπισης μειώνεται
- τα διασκορπιστικά δεν είναι αποτελεσματικά απέναντι σε όλους τους τύπους πετρελαίου, ιδιαίτερα σε εκείνα που παρουσιάζουν υψηλό ιξώδες
- η χημική διασπορά εφαρμόζεται κι είναι αποτελεσματική μόνο τις πρώτες ώρες / ημέρες της πετρελαιοκηλίδας, πριν το έλαιο γίνει μη διασπειρόμενο
- σε περίπτωση μεγάλης ρύπανσης, η χημική διασπορά δεν εφαρμόζεται σε μια πολύ ήρεμη θαλάσσια κατάσταση (θαλάσσια κατάσταση 0, 1 ενδεχομένως 2 ανάλογα με την περίπτωση)
- εάν χρησιμοποιούνται κοντά στην ακτή και στα ρηγά νερά, μπορούν να αυξήσουν τη διείσδυση του ελαίου στο έδαφος, ομοίως, εάν υπάρχουν αιωρού-

μενα στερεά, τα μέσα διασποράς διευκολύνουν την πρόσφυση του ελαίου στα σωματίδια

- εισάγουν μια πρόσθετη ποσότητα ξένων ουσιών στο θαλάσσιο περιβάλλον

5.4 Πολιτικές αναφορικά με την έγκριση χρήσης των διασκορπιστικών

Όσον αφορά την Ευρώπη στις περισσότερες περιπτώσεις ατυχημάτων κατά την προηγούμενη δεκαετία, η χρήση των διασκορπιστικών δεν υπήρξε επιλογή λόγω κάποιων ειδικών συνθηκών που επικρατούσαν στην περιοχή της διαρροή, όπως π.χ. ένας ακατάλληλο τύπο πετρελαίου, μια τοποθεσία πολύ κοντά στην ακτή, γρήγορη εξάπλωση του πετρελαίου, δηλαδή πριν από την οργανωμένη απόκριση των αρχών στο σημείο της κηλίδας, ή η ανεπαρκής ποσότητα σου ελαίου ώστε να δικαιολογεί τη χρήση του διασκορπιστικού. Αυτό υποδηλώνει ότι οι συνθήκες με τις οποίες εξελίχθηκε μια πετρελαιοκηλίδα ήταν υπεύθυνες για την μη χρήση των διασκορπιστικών παρά η αυστηρή νομοθεσία μιας χώρας.

Οι πολιτικές για τη χρήση των διασκορπιστικών διαφέρουν σημαντικά μεταξύ των χωρών της ΕΕ και ποικίλουν από την απόλυτη απαγόρευση του ψεκασμού με διασκορπιστικό, μέχρι την επιλογή της κατάλληλης διασκορπιστικής ουσίας, όταν οι συνθήκες επιτρέπουν τη χρήση της.

Οι περισσότερες ευρωπαϊκές χώρες που επιτρέπουν τη χρήση των διασκορπιστικών, είτε ως πρωτεύουσα είτε ως δευτερεύουσα επιλογή αντιμετώπισης έχουν θέσει ορισμένους περιορισμούς στον ψεκασμό με βάση την απόσταση από την ακτή ή/και το βάθος του νερού. Τα κατώτατα όρια του επιτρεπόμενου βάθους προκύπτουν μεμονωμένα για τη κάθε χώρα από τα συμπεράσματα των μελετών που έχει διεξάγει. Τα ελάχιστα επιτρεπόμενα βάθη κυμαίνονται από 10 m, στη Γαλλία έως 60 m, στη Μάλτα. Αυτή η διαφορά στα επιτρεπόμενα βάθη μπορεί να οφείλεται στο διαφορετικό κλίμα και την τοπογραφία που επικρατεί σε ολόκληρη την Ευρώπη, τα οποία οδηγούν σε διαφορετικά επίπεδα αραιώσης του διασκορπισμένου ελαίου όπου και εξετάζονται συναρτήσει της απόστασης από την ακτή. Για παράδειγμα, η θάλασσα στις ακτογραμμές του Ατλαντικού είναι πολύ πιο εκτεθειμένη και έχει καλύτερο νερό σε σύγκριση με εκείνες της Μεσογείου ή της Βαλτικής Θάλασσας. Επομένως, αυτές οι

εκτεθειμένες περιοχές είναι λιγότερο πιθανό να επηρεάζονται από υψηλές συγκεντρώσεις διασκορπισμένου ελαίου.

Η αρχική αιτιολόγηση για το κατώτατο όριο βάθους είναι ότι, υπό ήπιες συνθήκες επικράτησης στη θάλασσα, διασκορπισμένο πετρέλαιο θα επεκταθεί τα πρώτα περίπου 10 μέτρα βάθος νερού. Θεωρήθηκε έτσι ότι θα ήταν ανεπιθύμητο το διασκορπισμένο έλαιο να έλθει σε επαφή με το θαλάσσιο βυθό όπου αυτό μπορεί να προκαλέσει αρνητικές επιπτώσεις στους βενθικούς οργανισμούς που ζουν εκεί. Συνήθως, το περιθώριο ασφαλείας που επιλέγεται στο βάθος νερού είναι τα 20 μέτρα. [35]

Επιπλέον, χώρες της ΕΕ που μπορεί να επιτρέπουν την εφαρμογή διασκορπιστικής ουσίας σε μικρότερα βάθη από τις άλλες χώρες της ΕΕ, αλλά η πολιτική τους απαιτεί ειδική αξιολόγηση των συνθηκών που επικρατούν, για της χρήση του, όπως την τεχνική αξιολόγηση του τύπου του πετρελαίου, τις επιπτώσεις των καιρικών συνθηκών και τις περιβαλλοντικές συνθήκες. Οι παράγοντες αυτοί είναι που θα καθορίσουν την απόφαση εάν θα εφαρμοστεί ή όχι διασκορπιστική ουσία.

Ομοίως και στις ΗΠΑ υπάρχουν αντίστοιχα επιτρεπόμενα όρια για την απόσταση από την ακτή και το ελάχιστο βάθος, καθώς επίσης για την λήψη της απόφασης χρήσης μέσω διασποράς, εξετάζουν και τις συνθήκες που επικρατούν στη περιοχή του ατυχήματος. Ωστόσο, είναι πιο ευέλικτοι στο να εφαρμόσουν τις χημικές ουσίες σε απόσταση μικρότερη από 3 ναυτικά μίλια, όπως ορίζει η νομοθεσία τους, καθώς μπορούν στηρίζονται σε αποτελέσματα ερευνών που διεξάγονται σε περιφερειακά εργαστήρια σε σχέση με την αξιολόγηση και το ρίσκο εφαρμογής διασκορπιστικού σε κοντινότερη απόσταση από την ακτή. Στην αντίπερα όχθη είναι οι περιοχές της νοτιο-ανατολικής Ασίας όπου τα διασκορπιστικά εκεί χρησιμοποιούνται ως επί το πλείστον, σημειώθηκαν περιπτώσεις όπου χρησιμοποιήθηκαν διασκορπιστικά χωρίς να γίνει αξιολόγηση του τύπου του ελαίου ή των περιβαλλοντικών και συνθηκών που επικρατούσαν. [36]

Τέλος, πιο συγκεκριμένα στην Ευρώπη οι χώρες Φινλανδία, Πορτογαλία, Σλοβενία και Σουηδία, δεν διαθέτουν μέθοδος έγκρισης αποτελεσματικότητας χημικών διασκορπιστικών ουσιών επειδή απαγορεύεται η χρήση τους ή επειδή θεωρείται ότι δεν είναι αποτελεσματικός τρόπος αντιμετώπισης πετρελαιοκηλίδας.

Οι χώρες Βέλγιο, Δανία, Γερμανία, Ιρλανδία, και η Πολωνία, χρησιμοποιούν χημικές διασκορπιστικές ουσίες και θεωρούν ως αποδεκτές ουσίες αυτές που έχουν εγκριθεί σε άλλες χώρες της ΕΕ.

Η Κύπρος, η Γαλλία, η Ελλάδα, η Μάλτα, η Νορβηγία, η Ισπανία και το Ηνωμένο Βασίλειο επιτρέπουν τη χρήση διασκορπιστικών, άλλες ως κύρια επιλογή και άλλες ως δευτερεύουσα και μάλιστα, διαθέτουν συστήματα δοκιμών για έλεγχο της τοξικότητας και αποτελεσματικότητας των διασκορπιστικών ουσιών. [37]

5.4.1 Αποτελεσματικότητα διασκορπιστικών

Ένας κοινώς αποδεκτός ορισμός της αποτελεσματικότητας στην αντιμετώπιση της πετρελαιοκηλίδας, είναι το κλάσμα του ελαίου που αφαιρείται από την επιφάνεια του νερού. [38]

Οι δοκιμές εργαστηριακή και μεσαίας κλίμακας είναι χρήσιμες για να αποκτήσουμε μια ιδέα για την αποτελεσματικότητα ενός μέσου διασποράς σε σχέση με άλλους παράγοντες διασποράς. Ωστόσο, αυτές οι δοκιμές δεν υποδεικνύουν τον τρόπο με τον οποίο θα συμπεριφερθεί εντέλει ένας συγκεκριμένος παράγοντας διασποράς υπό συγκεκριμένες συνθήκες ενός πραγματικού περιστατικού στη θάλασσα.

Μελέτες έχουν δείξει ότι ορισμένα έλαια είναι περισσότερο επιδεκτικά στη διασποράς από άλλα. [36] Έλαια με υψηλά ιξώδη, χαμηλή ικανότητα εφάπλωσης, έλαια με ασφαλτένια και μεγάλη περιεκτικότητα σε παραφινικά καθώς και έλαια των οποίων το σημείο ροής είναι πάνω από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος του μπορεί να αντισταθούν συνολικά στη χημική διασπορά [32], αλλά οι ιδιότητες αυτές του ελαίου επηρεάζουν τον τρόπο με τον οποίο θα εξελιχθεί η κηλίδα (γήρανση, γαλακτωματοποίηση κτλ). [36]

Επίπλεον, σε πραγματικές υποθέσεις πετρελαιοκηλίδας, καθώς οι διεργασίες γήρανσης αυξάνουν το ιξώδες του πετρελαίου, σημαίνει ότι όσο περισσότερο μένει το πετρέλαιο χωρίς κάποια δράση αντιμετώπισης τόσο λιγότερο είναι πιθανό να διασκορπιστεί αποτελεσματικά. [36]

5.4.2 Μεθοδολογίες αξιολόγησης χημικών διασκορπιστικών

Η αδιάκριτη χρήση των μέσων διασποράς στην καταπολέμηση των πετρελαιοκηλίδων μπορεί να έχει επιβλαβείς επιπτώσεις στο θαλάσσιο περιβάλλον και επομένως οι

περισσότερες από τις χώρες που εξετάζουν τη χρήση μέσων διασποράς ως μέρος της στρατηγικής αντιμετώπισης των πετρελαιοκηλίδων, έχουν αναπτύξει ορισμένα κριτήρια ή προδιαγραφές με τα οποία τα διασκορπιστικά πρέπει να συμμορφώνονται.

Οι προδιαγραφές αυτές μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την επιλογή των πλέον καταλλήλων προϊόντων σε ανεπίσημη βάση, ενώ ορισμένες χώρες έχουν θεσπίσει επίσημα κριτήρια έγκρισης.

Προς το παρόν, δεν υπάρχουν πραγματικές συμφωνίες σε διεθνές επίπεδο σχετικά με αυτά τα κριτήρια, παρά τις προσπάθειες που καταβάλλονται από διακυβερνητικούς φορείς όπως ο Ευρωπαϊκός Οργανισμός για την Ασφάλεια στη Θάλασσα (EMSA⁵) ή τη Σύμβαση της Βόννης⁶, ενώ προσπαθούν να εναρμονίσουν τη χρήση των διασκορπιστικών στις αντίστοιχες περιοχές. Επίσης, κατά περίπτωση, αντί κάποιες χώρες να ορίσουν τη δική τους διαδικασία έγκρισης, αυτές προτιμούν να ακολουθήσουν τις εγκεκριμένες ουσίες διασποράς που χρησιμοποιούν άλλες χώρες. Για παράδειγμα, η Κροατία δέχεται ορισμένα προϊόντα εγκεκριμένα σε άλλες χώρες, όπως η Κύπρος, η Γαλλία και η Αυστρία και το Ηνωμένο Βασίλειο. Ένα άλλο παράδειγμα είναι το Ισραήλ, το οποίο δέχεται προϊόντα εγκεκριμένα από το CEDRE⁷.

Η κύρια ανησυχία στα πρώτα χρόνια της χρήσης των διασκορπιστικών ήταν η τοξικότητά τους. Με την ανάπτυξη νέων, πολύ λιγότερο τοξικών συνθέσεων, έχει δοθεί όλο και περισσότερη προσοχή στην αποτελεσματικότητα των διασκορπιστικών. Επί του παρόντος, η αποτελεσματικότητα των μέσων διασποράς αποτελεί το πιο σημαντικό κριτήριο επιλογής. Θεωρείται ότι η τοξικότητα, καθώς και η βιοαποικοδομησιμότητα, ενός αναποτελεσματικού προϊόντος είναι άσχετη. Ο στόχος είναι να επιλεγεί ένα προϊόν με το καλύτερο δυνατό συνδυασμό σχετικά υψηλής αποτελεσματικότητας και σχετικά χαμηλής τοξικότητας. [30]

Οι βασικές μέθοδοι αξιολόγησης αποτελεσματικότητας είναι

- η LABOFINA ή γνωστή κυρίως ως WSL- Warren Spring Laboratory που χρησιμοποιείται στο Ηνωμένο Βασίλειο, η οποία διεξάγεται σε μία διαχωριστική χοάνη που τίθεται σε περιστροφή και της παρέχεται ισχυρή ενέργεια ανάδευσης για την προώθηση της διεργασίας διασποράς [30] [39]

⁵ EMSA: European Marine Safety Agency

⁶ Bonn Agreement

⁷ CEDRE: Centre of Documentation, Research and Experimentation on Accidental Water Pollution

- η IFP- Institut Français du Pétrole (δοκιμή μέσω ροής) που χρησιμοποιείται στη Γαλλία και διεξάγεται σε δεξαμενή στη οποία ανανεώνεται το νερό προκειμένου να αναπαραχθεί η αραίωση που θα συνέβαινε στη θάλασσα. Σε αυτή τη δοκιμή η ενέργεια ανάμιξης που παράγεται από μια γεννήτρια κυμάτων παραμένει ήπια [30] [39]
- η δοκιμασία Swirling test ή Swirling flask test, που χρησιμοποιείται στη Βόρεια Αμερική, πραγματοποιείται σε δείγματα πετρελαίου που έχουν προκατασκευαστεί και αναμειχθεί με διασκορπιστικό και στη συνέχεια σε μια πολύ μικρή χοάνη περιστρέφονται απαλά για την προώθηση της διεργασίας διασποράς [30] [39]
- το MNS- Mackay, Nadeau and Steelman το οποίο είναι παρέχει στο εξεταζόμενο δείγμα πολύ υψηλή ενέργεια ανάδευσης [30] και αποτελεί το μεγαλύτερο σε κλίμακα μεγέθους τεστ καθώς χρησιμοποιεί 6 L θαλασσινού νερού [31]

Στην συνέχεια αναφέρονται επιγραμματικά τα στάδια των διαδικασιών που των μεθόδων που χρησιμοποιούνται στην Ευρώπη. Επιπρόσθετα αναφέρονται τα θετικά και τα αδύναμα σημεία της κάθε μεθόδου.

➤ Warren Spring Laboratory - WSL (Lab-scale Method) [37]

Εξετάζει δύο τύπους καυσίμου: 500mPas και 2000 mPas στους 10°C

- Θαλασσινό νερό (250ml) και καύσιμο (~5g) βρίσκονται σε διαχωριστική χωάνη των 500ml, όπου η διασκορπιστική ουσία (0,2ml) προστίθεται στάγδην στο κέντρο της πετρελαιοκηλίδας
- Ακολουθεί ανάδευση της διαχωριστικής χοάνης για 5 min σε γωνία 90 μοιρών ως προς το διαμήκη άξονά της, στα 33±1 rpm, στους 10°C
- Το γαλάκτωμα πετρέλαιο-νερό αφήνεται να ηρεμήσει για 2min και λαμβάνεται δείγμα (50ml)
- Το καύσιμο συλλέγεται με χλωροφόρμιο και ποσοτικοποιείται με χρήση UV-Vis στα 580nm

Θετικά (+) και Αρνητικά (-) [39]

- + Γρήγορη και απλή μέθοδος
- + Αναπαραγωγίσιμη

- Λιγότερο ρεαλιστική στις συνθήκες πεδίου:
 - o υψηλή ενέργεια ανάμιξης που μπορεί να προκαλέσει πλήρη διασπορά στο μείγμα
 - o συγκεκριμένοι χρόνοι εκτέλεσης και στατική δειγματοληψία
 - o πολύ υψηλή αναλογία ελαίου σε νερό (oil to water ratio)
 - o περιορισμένος χώρος ανάδευσης (wall effect/ coalescence)
- Λιγότερο εκλεκτική μέθοδος

➤ Institute Francais du Petrole test - IFP [37]

Πραγματοποιείται σε δεξαμενή με συνεχή παροχή θαλασσινού νερού

- Εξετάζει ένα μείγμα Crude Oil και πετρέλαιο με δυναμικό ιξώδες 1000 mPas στους 10°C
- Το καύσιμο είναι περιορισμένο σε δακτύλιο στην επιφάνεια της δεξαμενής μέχρι την προσθήκη της διασκορπιστικής ουσίας
- Ακολουθεί ανάδευση μέχρι το διασκορπισμό του δείγματος
- Λαμβάνεται δείγμα από τον πυθμένα της δεξαμενής
- Προσδιορισμός συγκέντρωσης καυσίμου

Θετικά (+) και Αρνητικά (-) [31]

- + Χαμηλής ενέργειας τεστ, προσμοιάζει πολύ ήπιες συνθήκες κύματων
- + Χαμηλή αναλογία ελαίου σε νερό - πιο κοντά σε συνθήκες πεδίου
- + Δυναμικές συνθήκες δειγματοληψίας, κατά τη διάρκεια της ανάδευσης
- + Συσχέτιση με το πεδίο
- + Εκλεκτική μέθοδος, δίνει μεγάλο εύρος στην κατάταξη των διασκορπιστικών
- Κακή αναπαραγωγιμότητα, απαιτεί εκπαιδευμένους χειριστές
- Χρονοβόρα μέθοδος

➤ Mackay-Nadeau-Steelman test - MNS [37]

Πραγματοποιείται σε γυάλινη δεξαμενή που βρίσκεται σε λουτρό ελεγχόμενης θερμοκρασίας (0-2°C)

- Το καύσιμο μαζί με το διασκορπιστικό εισάγονται στο δοχείο

- Παρέχεται αέρας στο σύστημα ώστε να δημιουργηθεί ο απαιτούμενος κυματισμός
- Ακολουθεί ανάδευση για 10min
- Λαμβάνεται 1ο δείγμα με συνεχόμενη παροχή αέρα
- Λαμβάνεται 2ο δείγμα 5 min μετά τη διακοπή της παροχής αέρα

Θετικά (+) και Αρνητικά (-) [31]

- + Η ενέργεια ανάδευσης προκαλείται από αέρα, όπως και στις συνθήκες πεδίου
- + Μέτρια / υψηλή ενέργεια ανάδευσης, προσομοιάζει έντονα κύματα
- + Δυναμικές συνθήκες δειγματοληψίας, κατά τη διάρκεια της ανάδευσης
- + Συσχέτιση με το πεδίο
- Λιγότερο εκλεκτική μέθοδος από την IFP
- Χρονοβόρα μέθοδος
- Απαιτεί εκπαιδευμένους χειριστές

Κεφάλαιο 6

Στατιστική Ανάλυση

6.1 Εισαγωγικά

Ένα αποτέλεσμα μιας μέτρησης αποτελεί μια κρίσιμη παράμετρο, καθώς αποτελεί πηγή πληροφοριών για διάφορους σκοπούς και τη λήψη σημαντικών αποφάσεων. Έτσι, ένα αποτέλεσμα μπορεί να κρίνει αν ένα προϊόν ή μια υπηρεσία συμμορφώνεται με τη νομοθεσία, τις απαιτήσεις ενός πελάτη ή ενός κράτους και πιο σημαντικά αν είναι ακατάλληλο ή κατάλληλο για χρήση ή κατανάλωση. Ωστόσο ένα αποτέλεσμα από μόνο του δεν μπορεί να αξιολογηθεί χωρίς να υπάρχει μια εκτίμηση του εύρους τιμών που μπορεί να κυμαίνεται το αποτέλεσμα.

Η μέτρηση μιας παραμέτρου που γίνεται μέσα από μια σειρά από διεργασίες, π.χ. δειγματοληψία, αναλυτικές αντιδράσεις, εκχύλιση, εξάτμιση κ.α. Οι διεργασίες αυτές δεν στερούνται σφαλμάτων (τυχαίων ή συστηματικών) με αποτέλεσμα να επηρεάζεται το τελικό αποτέλεσμα της εκτιμήτριας του αναλύτη. Επομένως για να μπορέσουμε να αξιολογήσουμε ή να συγκρίνουμε ένα αποτέλεσμα είναι απαραίτητο να γνωρίζουμε το εύρος τιμών μέσα στο οποίο κυμαίνεται η τελική τιμή του αποτελέσματος. Κατέστη έτσι παγκόσμια ανάγκη να υπάρχει ένα οδηγός για την εκτίμηση της αβεβαιότητας μιας μέτρησης. Το Διεθνές Γραφείο Μέτρων και Σταθμών (Bureau International des Poids et Mesures, BIPM) το 1995 εξέδωσε την οδηγία για την εκτίμηση της αβεβαιότητας των μετρήσεων «Guide to the expression of Uncertainty in Measurements», GUM. Ο οδηγός αυτός περιγράφει ένα μαθηματικό μοντέλο για την εκτίμηση της αβεβαιότητας σε μια οποιαδήποτε μέτρηση (είτε χημική, είτε φυσική).

Παρόλο που ο GUM είναι για γενική οδηγία για την εκτίμηση της αβεβαιότητας σε μια οποιαδήποτε μέτρηση, αποτελεί ένα αρκετά δύσχρηστο κείμενο ώστε να εφαρμοστεί σε ένα αναλυτικό χημικό εργαστήριο. Πολλές φορές απαιτεί να είναι γνωστές μετρολογικές πληροφορίες σχετικές με τη μέτρηση ή τα μετρητικά συστήματα που δεν είναι πάντα διαθέσιμες και φθηνές στη συλλογή τους. Ως αποτέλεσμα αυτού, καθώς επίσης και με την πρώτη έκδοση του προτύπου ISO 17025:1999, το οποίο απαιτεί από τα εργαστήρια να έχουν διαδικασίες για την εκτίμηση της αβεβαιότητας των μετρήσεών τους, η EURACHEM εξέδωσε οδηγία για την ποσοτικοποίηση την αβε-

βαιότητας των αναλυτικών μετρήσεων (Quantifying Uncertainty in Analytical Measurements, 2nd ed., 2000). [40] Μάλιστα, η τρίτη έκδοση της EURACHEM παρέχει με σαφήνεια αρχές και κανόνες που παρατίθενται στο οδηγό της ISO "Guide to the Expression of Uncertainty in measurement", για την χρήση της πιστοποίησης και των σχετικών δεδομένων προκειμένου να εκτιμηθεί η αβεβαιότητα και να είναι σε πλήρη συμμόρφωση με τον οδηγό της ISO. Επίσης, η προσεγγισή της είναι συμβατή με τις απαιτήσεις της οδηγίας ISO/IEC 17025:2005. [41]

6.2 Στατιστικές έννοιες

Ένα από τα βασικά προβλήματα της μετρολογίας είναι η εύρεση της «αληθινής» τιμής του μετρούμενου μεγέθους. Παλαιότερα, γινόταν χρήση της έννοιας του σφάλματος που ορίζεται ως η διαφορά ανάμεσα στο αποτέλεσμα μιας μέτρησης και μιας αληθούς τιμής του μετρούμενου μεγέθους. Ωστόσο, δεν είναι δυνατόν να γνωρίζουμε ποια είναι αυτή η αληθής τιμή του μετρούμενου μεγέθους. Δηλαδή, το σφάλμα είναι εξ ορισμού μια μη προσδιορίσιμη αφηρημένη έννοια, που αντιπροσωπεύει τη διαφορά ανάμεσα στη μετρούμενη και την αληθή, αλλά άγνωστη τιμή ενός μεγέθους. Από την άλλη πλευρά, με τον όρο αβεβαιότητα προσδιορίζεται το εύρος τιμών εκατέρωθεν της μετρούμενης, από το όργανο, τιμής μέσα στο οποίο βρίσκεται η «αληθινή» ή «πραγματική» τιμή του μετρούμενου μεγέθους, με μια συγκεκριμένη πιθανότητα (επίπεδο εμπιστοσύνης). [42] Έτσι η αβεβαιότητα ορίζεται:

- **Αβεβαιότητα μετρήσεων** Η μη αρνητική παράμετρος που χαρακτηρίζει την διασπορά των ποσοτικών τιμών που αποδίδονται στο μετρούμενο μέγεθος, βασισμένη στις πληροφορίες που χρησιμοποιήθηκαν. Εναλλακτικά, είναι η παράμετρος που συνδέεται με το αποτέλεσμα μιας μέτρησης και χαρακτηρίζει τη διασπορά των τιμών που μπορούν λογικά να αποδοθούν στο μετρούμενο μέγεθος.

Οι εκτιμώμενες αβεβαιότητες μπορούν να εκφραστούν με διαφορετικούς τρόπους, π.χ. ως τυπική απόκλιση, ως διάστημα εμπιστοσύνης ή ανοχή (tolerance). Για να μπορέσουμε να εκτιμήσουμε τη συνολική αβεβαιότητα θα πρέπει να εκφραστούν οι αβεβαιότητες των διαφόρων συνιστωσών σε μια κοινή μορφή. Μπορούμε να διακρίνουμε δύο τύπους αβεβαιότητας ανάλογα με τον τρόπο που έγινε η εκτίμησή της αβεβαιότητας, αβεβαιότητα τύπου A και αβεβαιότητα τύπου B:

- *Αβεβαιότητα τύπου A* Όταν η μέθοδος για την εκτίμηση της αβεβαιότητας βασίστηκε στη χρήση στατιστικής ανάλυσης μιας σειράς αποτελεσμάτων του μετρούμενου μεγέθους.
- *Αβεβαιότητα τύπου B* Όταν η μέθοδος για την εκτίμηση της αβεβαιότητας βασίστηκε στη χρήση οποιουδήποτε άλλου τρόπου εκτός της στατιστικής ανάλυσης, παραδείγματος χάριν :
 - Αβεβαιότητα από πιστοποιητικά πιστοποιημένων υλικών αναφοράς (CRM)
 - Αβεβαιότητα από προηγούμενη γνώση
 - Αβεβαιότητα από πιστοποιητικά κατασκευαστών και διακρίβωσης εξοπλισμού
 - Αβεβαιότητα που έχει ληφθεί από βιβλία αναφοράς.

Οι τρόποι με τους οποίους μπορεί να εκφραστεί μια αβεβαιότητα, είτε αυτή είναι σε ένα έγγραφο (πιστοποιητικό CRM, διακρίβωσης, ανάλυσης κ.λ.π.), είτε προσδιορίζεται από ένα εργαστήριο είναι οι εξής:

- *Τυπική αβεβαιότητα (standard uncertainty, u)* ορίζεται η αβεβαιότητα μιας ποσότητας, εκφρασμένη ως τυπική απόκλιση.
- *Συνδυασμένη τυπική αβεβαιότητα (combined standard uncertainty, u_c)* ορίζεται η αβεβαιότητα του μετρούμενου μεγέθους που προκύπτει από το μαθηματικό συνδυασμό των διαφορετικών τυπικών αβεβαιοτήτων και ισούται με την τετραγωνική ρίζα του αθροίσματος των τετραγώνων των τυπικών αβεβαιοτήτων κάθε συνιστώσας που συνεισφέρει στην αβεβαιότητα.
- *Διευρυμένη αβεβαιότητα (expanded uncertainty, U)* αποτελεί τη μορφή της αβεβαιότητας που δίνεται συνήθως από ένα εργαστήριο για να συνοδεύσει ένα αποτέλεσμα που αποστέλλεται στον πελάτη του. Εκφράζει το διάστημα μέσα στο οποίο εκτιμάται ότι βρίσκεται η μετρούμενη τιμή για δεδομένη στάθμη εμπιστοσύνης. Συνήθως η τιμή προκύπτει αν πολλαπλασιάσουμε τη συνδυασμένη αβεβαιότητα με ένα παράγοντα κάλυψης (coverage factor, k). Η επιλογή του παράγοντα κάλυψης βασίζεται στην επιθυμητή στάθμη εμπιστοσύνης. Στις χημικές αναλύσεις συνήθως χρησιμοποιείται στάθμη εμπιστοσύνης 95%, οπότε ο παράγοντας κάλυψης είναι $k=1,96$ (συνηθέστερα $k=2$), ενώ στις περιπτώσεις που θέλουμε στάθμη εμπιστοσύνης 99%, τότε ο παράγοντας κάλυψης είναι $k=3$. [40]

Άλλες σημαντικές στατιστικές έννοιες είναι [43]:

- **Ακρίβεια** η ακρίβεια ενός οργάνου ή μιας μέτρησης είναι ένα ποιοτικό στοιχείο το οποίο εκφράζει την απόκλιση της ένδειξης ή της μετρούμενης τιμής από την «αληθινή τιμή» ή από την συμβατική τιμή του μεγέθους. Επισημαίνεται ότι στην μετρολογία η έννοια της ακρίβειας δεν θα πρέπει με κανέναν τρόπο να συγχέεται με τους αγγλικούς όρους «Precision» και «Resolution».
- **Επαναληψιμότητα** η επαναληψιμότητα ενός οργάνου ή μιας μέτρησης εκφράζεται με την συνάφεια που παρουσιάζουν επαναλαμβανόμενες μετρήσεις του ίδιου μεγέθους, όταν αυτές ικανοποιούν τις ακόλουθες συνθήκες:
 - Ίδια μέθοδος μέτρησης
 - Ίδιος παρατηρητής
 - Ίδια μετρητική συσκευή
 - Ίδια τοποθεσία
 - Ίδιες συνθήκες χρήσης

Οι επαναλήψεις πραγματοποιούνται μέσα σε σύντομο χρονικό διάστημα.

- **Αναπαραγωγισιμότητα** η αναπαραγωγισιμότητα ενός οργάνου ή μιας μέτρησης εκφράζεται με την συνάφεια που παρουσιάζουν οι μετρήσεις του ίδιου μεγέθους, όταν κατά την πραγματοποίησή τους μεταβάλλονται κάποιες από τις ακόλουθες συνθήκες:
 - Η μέθοδος μέτρησης
 - Ο παρατηρητής
 - Η μετρητική συσκευή
 - Η τοποθεσία
 - Οι συνθήκες χρήσης
 - Ο χρόνος

6.3 Βασικές μετρολογικές έννοιες

Για την εκτίμηση της αβεβαιότητας είναι απαραίτητο να παρατεθούν μερικά στοιχεία μετρολογίας και στατιστικής. Αρχικά θα πρέπει οι διαφορετικές μορφές της αβεβαιότητας ή τα δεδομένα που υπάρχουν για την εκτίμηση της αβεβαιότητας να μετατρα-

πούν μαθηματικά σε μια κοινή μορφή ώστε να μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την εκτίμηση της συνολικής αβεβαιότητας.

6.3.1 Υπολογισμός τυπικής αβεβαιότητας.

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω με βάση την κατάταξη του GUM, η αβεβαιότητα τύπου A υπολογίζεται με τη χρήση της στατιστικής από τα δεδομένα που υπάρχουν για μια σειρά μετρήσεων. Τα μεγέθη που μπορούν να υπολογιστούν είναι η μέση τιμή

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (1) \quad [40]$$

Και η τυπική απόκλιση των τιμών (ή πειραματική τυπική απόκλιση κατά GUM):

$$s(x_i) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (2) \quad [40]$$

Παράλληλα, ένα ακόμη μέγεθος που μπορεί να εκτιμηθεί από μια σειρά μετρήσεων είναι η τυπική απόκλιση του μέσου όρου (ή πειραματική τυπική απόκλιση μέσου όρου κατά GUM) που συνδέεται με την τυπική απόκλιση με τη σχέση

$$s(\bar{x}) = \frac{s(x_i)}{\sqrt{n}} \quad (3) \quad [40]$$

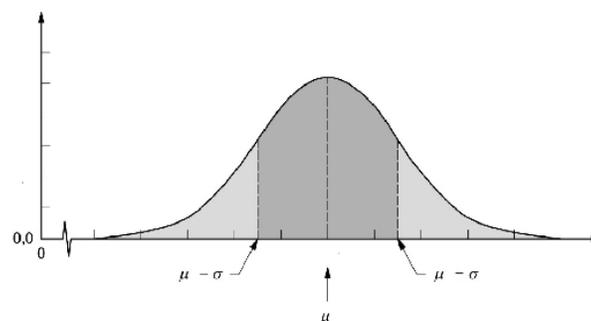
Από τους παραπάνω τύπους ο (2) χαρακτηρίζει τη διασπορά τιμών γύρω από τη μέση τιμή και είναι η τυπική απόκλιση μιας μεμονωμένης τιμής, ενώ ο (3) χαρακτηρίζει την επαναληψιμότητα του μέσου όρου και εκφράζει πόσο καλά η μέση τιμή (\bar{x}) εκτιμά την αληθή τιμή (μ) (όταν υπάρχουν μόνο τυχαία σφάλματα). Όταν έχουμε δεδομένα για να εκτιμήσουμε την αβεβαιότητα τύπου A, τότε η τυπική αβεβαιότητα ισούται με ένα από τους δύο παραπάνω τύπους (2), (3). Η πρακτική εμπειρία δείχνει ότι σε περιπτώσεις που έχουμε εκτίμηση της αβεβαιότητας για μεγέθη που αφορούν τα τυχαία σφάλματα και μεμονωμένες τιμές, τότε χρησιμοποιούμε τον τύπο (2), καθώς το ζητούμενο είναι να εκτιμήσουμε την αβεβαιότητα λόγω της διασποράς των τιμών, ενώ αντίθετα σε περιπτώσεις που θέλουμε να εκτιμήσουμε την αβεβαιότητα λόγω της ύπαρξης κάποιου συστηματικού σφάλματος (π.χ. κατά τη μελέτη της ανάκτησης), τότε χρησιμοποιούμε τον τύπο (3), καθώς το ζητούμενο είναι να προσδιορίσουμε την απόσταση της αληθούς τιμής από το μέσο όρο. Είναι σημαντικό να επισημανθεί ότι θεωρητικά ο τύπος (2) χρησιμοποιείται σε περιπτώσεις που θεωρούμε ότι έχουμε απουσία συστηματικού σφάλματος.

Αντίθετα, η αβεβαιότητα τύπου Β υπολογίζεται με άλλες τεχνικές εκτός στατιστικής, όπως δεδομένα από πιστοποιητικά διακριβώσεων, δεδομένα προηγούμενων πειραματικών μετρήσεων σε σχετικά μεγάλο χρονικό διάστημα, εμπειρία και οποιαδήποτε άλλη σχετική πληροφορία. Συνήθως αυτά τα δεδομένα έχουν τη μορφή εύρους ή ανοχής (tolerance) $\pm\alpha$, από το οποίο θα πρέπει να υπολογισθεί η τυπική αβεβαιότητα και για το σκοπό αυτό θα πρέπει να αναγνωρισθεί το είδος της κατανομής των τιμών των μεγεθών που έχουμε. Στις χημικές μετρήσεις τρεις είναι οι τύποι συναρτήσεων κατανομής που συναντιούνται πιο συχνά, κανονική, τετραγωνική, τριγωνική. [40]

➤ **Κανονική κατανομή** Όταν τα δεδομένα ακολουθούν κανονική κατανομή τότε θα πρέπει να αναφέρεται μια δεδομένη στάθμη εμπιστοσύνης. Η συνήθης μορφή της αβεβαιότητας είναι $\pm\alpha$ για στάθμη εμπιστοσύνης $p\%$. Για να θεωρήσουμε την κανονική κατανομή θα πρέπει να αναφέρεται η στάθμη εμπιστοσύνης. Ανάλογα με τη στάθμη εμπιστοσύνης διαιρούμε το εύρος / ανοχή ($\pm\alpha$) και με τον αντίστοιχο συντελεστή. Οι συντελεστές στην περίπτωση της κανονικής κατανομής αποτελούν τους συντελεστές κάλυψης που χρησιμοποιήθηκαν για να υπολογιστεί το εύρος/ανοχή της τιμής και ταυτίζονται με αυτούς που αναφέρθηκαν παραπάνω. Οι συντελεστές κάλυψης για τις αντίστοιχες στάθμες εμπιστοσύνης αναφέρονται στον Πίνακα 11, ενώ η γραφική αναπαράσταση της κανονικής κατανομής απεικονίζεται στο Σχήμα 1. [40]

Πίνακας 11 Ο συντελεστής κάλυψης ανάλογα με τη στάθμη εμπιστοσύνης της κανονικής κατ. [40]

Στάθμη εμπιστοσύνης (%)	68	90	95	95,45	99	99,73
Συντελεστής κάλυψης	1	1,645	1,960	2	2,576	3

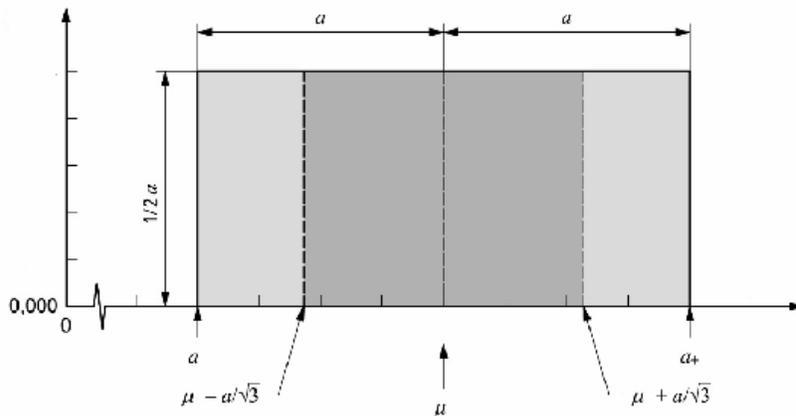


Σχήμα 1 Γραφική αναπαράσταση της κανονικής κατανομής [40]

Από τα παραπάνω παρατηρούνται τα εξής:

- Στις χημικές μετρήσεις η στάθμη εμπιστοσύνης που χρησιμοποιείται πιο συχνά είναι 95% και σπανιότερα 99%.
 - Οι συντελεστές κάλυψης για στάθμες εμπιστοσύνης 95% και 95,45% δεν έχουν σημαντική διαφορά, γι' αυτό συχνά χρησιμοποιείται συντελεστής κάλυψης $k=2$ για στάθμη εμπιστοσύνης 95%.
 - Αντίθετα για 99% και 99,73% οι συντελεστές έχουν πιο μεγάλη διαφορά.
 - Με βάση τα παραπάνω προκύπτει ότι και το τελικό αποτέλεσμα, αλλά και η αβεβαιότητα τύπου A θεωρείται ότι ακολουθεί κανονική κατανομή, γεγονός που ισχύει στις περισσότερες περιπτώσεις στις χημικές μετρήσεις.
- **Τετραγωνική κατανομή** Σε περιπτώσεις που από το πιστοποιητικό δίνεται το εύρος/ανοχή ($\pm a$) χωρίς να δίνεται η στάθμη εμπιστοσύνης, τότε θεωρούμε ότι ακολουθείται τετραγωνική κατανομή στα αποτελέσματα. Με την τετραγωνική κατανομή θεωρούμε ότι όλες οι τιμές εντός του εύρους τιμών έχουν την ίδια πιθανότητα να είναι η αληθής τιμή, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 2. Η τυπική αβεβαιότητα υπολογίζεται από την Εξίσωση (4). [40]

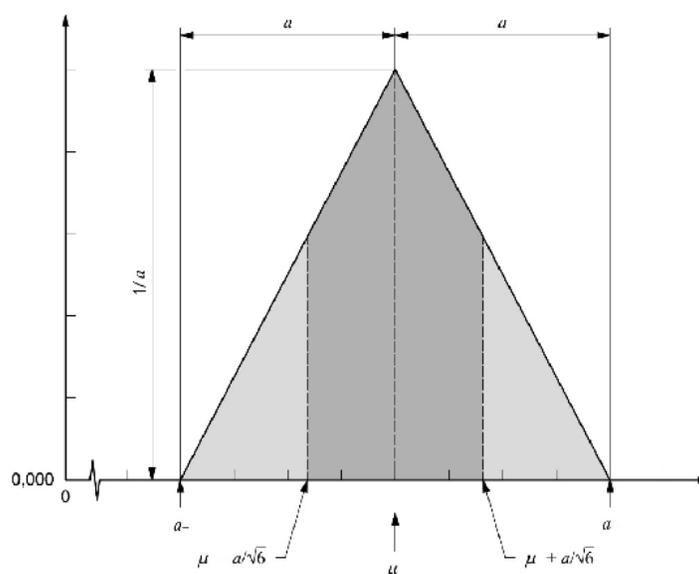
$$u(x) = \frac{a}{\sqrt{3}} \quad (4) \quad [40]$$



Σχήμα 2 Γραφική αναπαράσταση τετραγωνικής κατανομής [40]

- **Τριγωνική κατανομή** Όταν η αναφερόμενη (κεντρική) τιμή έχει τη μεγαλύτερη πιθανότητα να είναι η αληθής τιμή, σε σχέση με τα άκρα τότε χρησιμοποιούμε την τριγωνική κατανομή. Η τριγωνική κατανομή χρησιμοποιείται πιο σπάνια από τις άλλες δύο και πρακτικά εφαρμόζεται όταν ο χρήστης ρυθμίζει και ελέγχει την τιμή του μεγέθους, π.χ. σε ένα κλίβανο ή ένα υδατόλουτρο όπου ο χρήστης ρυθμίζει και ελέγχει την τιμή. Σε αυτές τις περιπτώσεις η τριγωνική κατανομή υπολογίζεται από την Εξίσωση (5), ενώ η γραφική της αναπαράσταση φαίνεται στο Σχήμα 3. [40]

$$u(x) = \frac{\alpha}{\sqrt{6}} \quad (5) \quad [40]$$



Σχήμα 3 Γραφική αναπαράσταση τριγωνικής κατανομής [40]

Πολλές φορές υπάρχει διχογνωμία ως προς την επιλογή της κατάλληλης κατανομής, τριγωνική ή τετραγωνική. Η διαφορά των δύο κατανομών είναι αρκετά μικρή και πολλές φορές όταν η συνεισφορά της αβεβαιότητας στη συνδυασμένη αβεβαιότητα είναι μικρή, τότε δεν έχει νόημα να χαθεί χρόνος για το πια είναι κατάλληλη και μπορεί να χρησιμοποιηθεί η τετραγωνική κατανομή.

6.3.2 Ειδικές περιπτώσεις

Ο όγκος και η μάζα αποτελούν δύο μεγέθη τα οποία είναι πλήρως μελετημένα και ιχνηλάσιμα στο SI. Επομένως η εκτίμηση της αβεβαιότητας μπορεί να υπολογιστεί μετρολογικά.

6.3.2.1 Υπολογισμός αβεβαιότητας σε μετρήσεις μάζας

Η αβεβαιότητα στον προσδιορισμό της μάζας υπολογίζεται από τα δεδομένα της διακρίβωσης του ζυγού και υπάρχουν στο πιστοποιητικό διακρίβωσης. Εξαρτάται από τη μάζα που ζυγίζουμε και συνήθως θεωρούμε ότι το εύρος (ανοχή) που δηλώνεται στο πιστοποιητικό ακολουθεί τετραγωνική κατανομή. Στην περίπτωση ζυγίσεως εκ διαφοράς, δηλαδή δύο ζυγίσεις, μετά τη διαίρεση της αβεβαιότητας με τη ρίζα του τρία (u_m), η συνολική αβεβαιότητα της ζύγισης υπολογίζεται από τη Σχέση (6). [40]

$$u(m) = \sqrt{2 \times u_m^2} \quad (6) \quad [40]$$

6.3.2.2 Υπολογισμός αβεβαιότητας σε μετρήσεις όγκου

Η αβεβαιότητα σε μετρήσεις όγκου έχει τρεις συνιστώσες:

1. Αβεβαιότητα από την ανοχή που αναφέρει ή δίνει ο κατασκευαστής στο πιστοποιητικό που συνοδεύει τον εξοπλισμό μέτρησης όγκου. Επειδή δεν δηλώνεται το επίπεδο εμπιστοσύνης, θεωρείται ότι η κατανομή είναι τετραγωνική και η αβεβαιότητα δίνεται ως $u(x)=\alpha/\sqrt{3}$.
2. Αβεβαιότητα από τη διακύμανση κατά την πλήρωση μέχρι τη χαραγή. Υπολογίζεται με επαναληπτικά πειράματα πλήρωσης – ζύγισης (π.χ. για $n = 10$) και το αποτέλεσμα δίνεται ως τυπική απόκλιση.
3. Αβεβαιότητα που προέρχεται από την επίδραση της θερμικής διαστολής. Η αβεβαιότητα αυτή πηγάζει από τη διαφορά θερμοκρασίας που επικρατεί στο εργαστήριο, από τη θερμοκρασία αναφοράς (βαθμονόμησης) των 20°C, στην οποία αναφέρεται ο πιστοποιημένος όγκος των ογκομετρικών σκευών. [40]

6.3.3 Υπολογισμός συνδυασμένης αβεβαιότητας.

Μέχρι στιγμής όλα τα δεδομένα έχουν μετατραπεί σε σχετική τυπική αβεβαιότητα και επομένως σε μια κοινή μορφή. Το επόμενο στάδιο είναι να συνδυαστούν όλες οι επιμέρους συνιστώσες της αβεβαιότητας και να προκύψει η σχετική συνδυασμένη (ολική) αβεβαιότητα. Για το συνδυασμό των αβεβαιοτήτων υπάρχουν δυο βασικοί κανόνες με βάση τη EURACHEM:

Κανόνας 1ος: Τα μοντέλα που περιέχουν μόνο άθροισμα ή διαφορά π.χ. $y=(p+q+r+\dots)$ με ίδιες μονάδες, η συνδυασμένη αβεβαιότητα, $u_c(y)$, δίνεται από τον τύπο

$$u_c(y(p, q, \dots)) = \sqrt{u(p)^2 + u(q)^2 + u(r)^2 + \dots} \quad (7) [40]$$

Κανόνας 2ος: Τα μοντέλα που περιέχουν πολλαπλασιασμό ή διαίρεση π.χ. $y=(p \times q \times r \times \dots)$ ή $y=p/(q \times r \times \dots)$, η συνδυασμένη αβεβαιότητα, $u_c(y)$, δίνεται από τον τύπο

$$u_c(y) = y \sqrt{\left(\frac{u(p)}{p}\right)^2 + \left(\frac{u(q)}{q}\right)^2 + \left(\frac{u(r)}{r}\right)^2 + \dots} \quad (8) [40]$$

όπου το κλάσμα $u(p)/p$ εκφράζει την σχετική τυπική αβεβαιότητα.

6.3.4 Υπολογισμός διευρυμένης αβεβαιότητας

Ο υπολογισμός της διευρυμένης αβεβαιότητας γίνεται με τον πολλαπλασιασμό της συνδυασμένης αβεβαιότητας με το συντελεστή κάλυψης όπως αναφέρθηκε και παραπάνω (Εξίσωση 9). Ο συντελεστής κάλυψης διαφέρει ανάλογα με την στάθμη εμπιστοσύνης. Οι διαφορετικοί συντελεστές κάλυψης αναφέρονται στον Πίνακα 11, με τα αντίστοιχα επίπεδα εμπιστοσύνης. [40]

$$U = k \cdot u_c(y) \quad (9) [40]$$

Έτσι, το τελικό αποτέλεσμα μπορεί να εκφραστεί ως εξής,

$$Y = y \pm U \quad (10) [40]$$

6.3.5 Τεκμηρίωση του Υπολογισμού Αβεβαιότητας Διακριβώσεων

Για μια ολοκληρωμένη παρουσίαση απαιτούνται τα παρακάτω στοιχεία:

1. Πλήρης καθορισμός της σχέσης υπολογισμού του υπό μέτρηση μεγέθους: $Y = f(X_1, X_2, X_3, \dots)$
2. Σαφής περιγραφή της πειραματικής μεθόδου που χρησιμοποιείται για την εξαγωγή του αποτελέσματος της μέτρησης
3. Περιγραφή των εκτιμήσεων για όλους τους παράγοντες διόρθωσης με τις αβεβαιότητές τους (συστηματικές διορθώσεις)
4. Κατάλογος με τις εκτιμώμενες τιμές, αβεβαιότητες και βαθμούς ελευθερίας όλων των μεταβλητών x_i μαζί με μια περιγραφή του τρόπου που αποκτήθηκαν

5. Κατάλογος με τη συμμεταβλητότητα και / ή τους συντελεστές συσχέτισης για όλες τις μεταβλητές εισόδου που θεωρούνται συσχετισμένες, και του τρόπου υπολογισμού τους
6. Δήλωση του αποτελέσματος ως εκτίμηση y του μεγέθους Y , μαζί με την συνδυασμένη αβεβαιότητα $u_c(y)$ ή την διευρυμένη αβεβαιότητα U μαζί με την τιμή του παράγοντα κάλυψης k (συνήθως $k \geq 2$) [43]

6.3.6 Υπολογισμός Επαναληψιμότητας

Ο υπολογισμός της επαναληψιμότητας δίνεται από τη Σχέση 11.

$$r = 1,960 \cdot \sqrt{2} \cdot \sigma \quad (11) [44]$$

Σχετικά με το σ τονίζεται ότι συμβολίζεται η τυπική απόκλιση του πληθυσμού των προσδιορισμών. Σε περίπτωση που το σ είναι άγνωστο χρησιμοποιείται η δειγματική τυπική απόκλιση s . Αυτή ακριβώς η επιπλέον αβεβαιότητα αντανακλάται και στον τύπο υπολογισμού της επαναληψιμότητας, όπου τώρα θα πρέπει να αντικαταστήσουμε το 1,960 με την κατάλληλη τιμή του t από τον πίνακα τιμών της t -κατανομής (για επίπεδο εμπιστοσύνης 95%) και η οποία εξαρτάται από βαθμό ελευθερίας των μετρήσεων $(n-1)$. Σημειώνεται ότι όσο μεγαλώνει ο βαθμός ελευθερίας $(n > 120)$, τόσο η τιμή t τείνει στην τιμή 1,960. Άρα, ο υπολογισμός της επαναληψιμότητας γίνεται από τη Σχέση 12. [44]

$$r = t_{n-1,0.0025} \cdot \sqrt{2} \cdot s \quad (12) [44]$$

6.3.7 Υπολογισμός Αναπαραγωγισιμότητας/ Ενδιάμεσης Πιστότητας

Είναι πολύ σημαντικό να προσδιορισθεί η ενδιάμεση πιστότητα ή άλλως η αναπαραγωγισιμότητα κατάλληλα καθώς είναι μια εκτίμηση για τη μεταβλητότητα των μετρήσεων σε μακροπρόθεσμες εφαρμογές όπου μεταβάλλοντες διάφορες ιδιότητες. Γενικά, πρέπει να προσδιορίζονται οι τυπικές αποκλίσεις για κάθε επίπεδο ακρίβειας (επαναληψιμότητα, αναπαραγωγισιμότητα, ενδιάμεση πιστότητα). Έτσι για τον υπολογισμό των τυπικών γίνεται η χρήση της αναλυτικής μεθόδου της ανάλυσης διακυμάνσεως γνωστή ως ANOVA (Analysis of variance). Στην ANOVA ενός παράγοντα (one way) η ολική μεταβλητότητα των μετρήσεων χωρίζεται σε συνεισφορές που

προέρχονται από τη μεταβλητότητα από μέσα και μεταξύ των σειρών των μετρήσεων, επιτρέποντας έτσι τον προσδιορισμό του πιο «ευάλωτου» μέρους της αναλυτικής διαδικασίας. Η ενδιάμεση πιστότητα/ αναπαραγωγισιμότητα υπολογίζεται από την ολική διακύμανση (S_R^2) η οποία είναι το άθροισμα των διακυμάνσεων που προκύπτουν από μέσα (S_r^2) και μεταξύ των σειρών (S_g^2). Η τελευταία αντιστοιχεί σε πρόσθετη μεταβλητότητα που προκαλείται από παράγοντες που ποικίλουν κατά των πειραματικό σχεδιασμό (αναλύτης, εξοπλισμός, χρόνος, εργαστήριο κτλ.) για τις διάφορες σειρές μετρήσεων. Σε περίπτωση που η διακύμανση μεταξύ των σειρών βρεθεί αρνητική τότε τίθεται ο όρος αυτός μηδέν, καθώς πρακτικά η μεταβλητότητα μπορεί μόνο να αυξάνει. Η τύποι της παραπάνω διαδικασίας συνοψίζονται παρακάτω. [45] [46]

$$S_R = \sqrt{S_r^2 + S_g^2} \quad (13) [45] [46]$$

Όπου,

S_r^2 = εντός ομάδων διασπορά (Intra-Serial Variance ή Within Groups Variance)

S_g^2 = μεταξύ ομάδων διασπορά (Inter-Serial Variance ή Between Groups Variance)

Για την εντός ομάδων διασπορά

Στην περίπτωση k ομάδων με ίδιο αριθμό μετρήσεων n, τότε

$$S_r^2 = \frac{\sum S_j^2}{k} \quad (14) [45] [46]$$

όπου S_j η τυπική απόκλιση της σειράς (ομάδας) j.

Στην περίπτωση διαφορετικού αριθμού μετρήσεων στη σειρά j από τις k σειρές, τότε

$$S_r^2 = \frac{\sum((n_j-1)S_j^2)}{\sum n_j - k} \quad (15) [45] [46]$$

Για την μεταξύ – ομάδων διασπορά

Στην περίπτωση k σειρών με ίδιο αριθμό μετρήσεων n, τότε

$$S_g^2 = \left(\frac{\sum(n_j \bar{x}_j^2) \sum n_j - (\sum(n_j \bar{x}_j))^2}{(k-1) \sum n_j} - S_r^2 \right) \cdot \frac{(k-1) \sum n_j}{(\sum n_j)^2 - \sum(n_j^2)} \quad (16) [45] [46]$$

6.4 Μελέτη υπολογισμού τυχαίων σφαλμάτων

Ο υπολογισμός της αβεβαιότητας που οφείλεται στα τυχαία σφάλματα γίνεται με την χρήση των δεδομένων που υπάρχουν από την εκτίμηση της πιστότητας. Αυτό που χρησιμοποιείται είναι δεδομένα από την επαναληψιμότητα ή την ενδιάμεση πιστότητα ή την ενδοεργαστηριακή αναπαραγωγισιμότητα. Τέλος για τις περιπτώσεις όπου η μέθοδος χρησιμοποιείται αρκετό χρονικό διάστημα και εφαρμόζεται ένα σύστημα εσωτερικού ελέγχου ποιότητας, μια έγκυρη εκτίμηση της αβεβαιότητας μπορεί να γίνει από το Διάγραμμα Ελέγχου Ποιότητας (διαγράμματα QC) με την προϋπόθεση ότι υπάρχει ικανοποιητικός αριθμός δεδομένων.

Κατά την εκτίμηση της αβεβαιότητας των τυχαίων σφαλμάτων υπολογίζεται η διασπορά των αποτελεσμάτων γύρω από τη μέση τιμή. Η πράξη έχει δείξει ότι η εκτίμηση αυτής της αβεβαιότητας είναι ορθότερη όταν χρησιμοποιηθεί η Εξίσωση (2), δηλαδή η τυπική απόκλιση των τιμών, θεωρώντας ότι δεν έχουμε συστηματικά σφάλματα. Επειδή τις περισσότερες φορές χρειαζόμαστε τη σχετική αβεβαιότητα, ο υπολογισμός της σχετικής τυπικής αβεβαιότητας ταυτίζεται με τον υπολογισμό του RSD των τιμών.

Για να υπάρχει καλύτερη εκτίμηση της αβεβαιότητας θα πρέπει να μελετηθεί η πιστότητα συμπεριλαμβάνοντας όσο το δυνατόν περισσότερους παράγοντες που επηρεάζουν τη διακύμανση των αποτελεσμάτων, όπως διαφοροποίηση από μέρα σε μέρα, διαφορετικός αναλυτής, διαφορετικός εξοπλισμός ή ακόμη και διαφορετική δειγματοληψία ή υποδειγματοληψία. Γι' αυτό το λόγο αποτελέσματα που πάρθηκαν υπό συνθήκες αναπαραγωγισιμότητας, καθώς και τα διαγράμματα QC δίνουν καλύτερη εκτίμηση της αβεβαιότητας των τυχαίων σφαλμάτων. [40]

6.5 Μελέτη υπολογισμού συστηματικών σφαλμάτων

Η εκτίμηση των συστηματικών σφαλμάτων λόγω της ιδιαιτερότητάς τους να μη μπορούν να εξαλειφθούν, αλλά να μπορούν να διορθωθούν, έχουν δημιουργήσει προβληματισμό ως προς την αναγκαιότητα εκτίμησής τους, και τότε είναι απαραίτητη η διόρθωσή τους και σε ποιες περιπτώσεις θα πρέπει να ληφθεί υπόψη στη συνολική αβεβαιότητα η αβεβαιότητα των συστηματικών σφαλμάτων.

Τα συστηματικά σφάλματα χωρίζονται σε δύο βασικές κατηγορίες, τα σταθερά συστηματικά σφάλματα, τα οποία είναι ανεξάρτητα από τη συγκέντρωση του αναλύτη και τα αναλογικά συστηματικά σφάλματα που μεταβάλλονται ανάλογα με τη συγκέντρωση. Γι αυτό το λόγο ο έλεγχος των συστηματικών σφαλμάτων θα πρέπει να γίνεται σε παραπάνω του ενός επίπεδα συγκεντρώσεων, ώστε να μπορεί να εκτιμηθεί σε ποια από τις δύο περιπτώσεις ανήκουν.

Για να εκτιμηθεί η αβεβαιότητα των συστηματικών σφαλμάτων πρέπει να υπολογιστεί το ίδιο το συστηματικό σφάλμα χρησιμοποιώντας τους τρόπους που αναφέρθηκαν και παραπάνω, δηλ. ανάλυση CRM, σύγκριση με πρότυπη μέθοδο, ανάλυση εμβολιασμένων δειγμάτων, διεργαστηριακές συγκρίσεις. Ανάλογα με το διαθέσιμο τρόπο, καθώς και το κόστος, το κάθε εργαστήριο επιλέγει τον προσφορότερο τρόπο που μπορεί να εφαρμοστεί στην εκάστοτε μέθοδο.

Σχετικά με τους τρόπους εκτίμησης των συστηματικών σφαλμάτων, η ανάλυση CRM (Certificated Reference material) αποτελεί ένα αξιόπιστο τρόπο για την εκτίμηση των συστηματικών σφαλμάτων, ειδικά εάν το CRM προσομοιάζει στα δείγματα ρουτίνας. Ωστόσο δεν είναι πάντα διαθέσιμο ένα CRM που να προσομοιάζει στη μήτρα του δείγματος ή στα επίπεδα συγκεντρώσεων της μεθόδου. Επίσης τα CRM τις περισσότερες φορές είναι διαθέσιμα σε ένα μόνο επίπεδο συγκεντρώσεων με αποτέλεσμα να μην μπορούν να χρησιμοποιηθούν για πολλά επίπεδα συγκεντρώσεων. Η σύγκριση με μια πρότυπη μέθοδο αποτελεί μια καλή επιλογή για την εκτίμηση των συστηματικών σφαλμάτων, καθώς συνήθως οι πρότυπες μέθοδοι χαρακτηρίζονται μετρολογικά ως υψηλότερης στάθμης από ό,τι οι εσωτερικές μέθοδοι, γεγονός που επιτρέπει να προσδιοριστεί το σφάλμα με μεγαλύτερη αξιοπιστία. Επιπλέον δίνουν τη δυνατότητα να εκτιμηθούν και τα αναλογικά, αλλά και τα σταθερά συστηματικά σφάλματα αν γίνει διερεύνηση σε εύρος συγκεντρώσεων. Ωστόσο, οι πρότυπες μέθοδοι είναι συνήθως υψηλού κόστους και ο εξοπλισμός που απαιτούν πολλές φορές δεν είναι διαθέσιμος. Η επιλογή των εμβολιασμένων δειγμάτων είναι η πλέον φθηνή και προσβάσιμη μέθοδος για κάθε εργαστήριο, καθώς μπορεί να γίνει σε μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων, με μικρό κόστος και άμεσα. Ένα πρόβλημα που εμφανίζεται είναι ότι πολλές φορές δεν προλαβαίνει να επέλθει ισορροπία μεταξύ της εμβολιασμένης ποσότητας και του δείγματος με αποτέλεσμα να μην έχουμε την ομοιογένεια του πραγματικού δείγματος και να γίνεται υποεκτίμηση του συστηματικού σφάλματος.

Τελευταίος τρόπος εκτίμησης των συστηματικών σφαλμάτων αποτελούν οι διεργαστηριακές συγκρίσεις ή προγράμματα ελέγχου ικανότητας, που αποτελούν τον εξωτερικό έλεγχο ποιότητας και δίνουν εκτίμηση για το που βρίσκεται η μέθοδος σε παγκόσμια κλίμακα. Για να εκτιμηθούν αξιόπιστα τα συστηματικά σφάλματα μιας μεθόδου προτιμάται η χρήση διεργαστηριακών συγκρίσεων, όπου όλα τα εργαστήρια χρησιμοποιούν την ίδια μέθοδο. Αντίθετα, τα προγράμματα ελέγχου ικανότητας (Proficiency tests, PT), ενώ δίνουν μια εκτίμηση για το που βρίσκεται το εργαστήριο, επειδή τα εργαστήρια χρησιμοποιούν διαφορετικές μεθόδους προσδιορισμού του ίδιου αναλύτη, παρέχουν εκτίμηση του ολικού συστηματικού σφάλματος. Ένα επιπλέον πλεονέκτημα των διεργαστηριακών συγκρίσεων είναι η καλύτερη προσέγγιση του πραγματικού δείγματος γιατί είναι πιο αυστηρές οι προϋποθέσεις ως προς την ομοιογένεια και τη σταθερότητα του δείγματος από το CRM. Παράλληλα όμως, μπορεί το ίδιο το δείγμα να μην είναι ίδιο με αυτό της ρουτίνας του εργαστηρίου ή στα ίδια επίπεδα συγκεντρώσεων και επομένως να μην έχουμε σωστή εκτίμηση λόγω διαφορετικής φύσης του δείγματος. Ένα επιπλέον μειονέκτημα των διεργαστηριακών δοκιμών είναι ότι όταν χρησιμοποιείται συμφωνημένη τιμή (consensus value), δηλαδή η τιμή προκύπτει από τα ίδια τα εργαστήρια που συμμετέχουν, αυτή δεν είναι ιχνηλάσιμη με αποτέλεσμα η εκτίμηση του συστηματικού σφάλματος να μην είναι αξιόπιστη.

Μετά τον υπολογισμό του συστηματικού σφάλματος θα πρέπει να εκτιμηθεί η σημαντικότητά του. Δηλαδή αν το συστηματικό σφάλμα είναι στατιστικά σημαντικό ή όχι. Αυτό γίνεται συνήθως με τη χρήση t-test και ανάλογα με ποιο από τους παραπάνω τρόπους έγινε η εκτίμηση του συστηματικού σφάλματος.

Εάν αποδειχθεί παρουσία συστηματικού σφάλματος θα πρέπει να γίνει διερεύνησή του. Παρόλο που υπάρχει μια κοινή πεποίθηση ότι το συστηματικό σφάλματος πρέπει να διορθώνεται, αυτό δεν είναι πάντα εύκολο. Στην βιβλιογραφία προτείνονται κριτήρια εκτίμησης του εφικτού της διόρθωσης ενός συστηματικού σφάλματος. Τα κριτήρια αυτά χωρίζονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες, τεχνικά και οικονομικά.

Τα τεχνικά κριτήρια που προτείνονται είναι τα εξής:

1. Απόδειξη της σημαντικότητας του σφάλματος. Π.χ. t-test
2. Ταυτοποίηση της αιτίας του συστηματικού σφάλματος.

3. Ακριβής εκτίμηση του συστηματικού σφάλματος. Μπορεί να πραγματοποιηθεί, είτε βρίσκοντας την ποσοτική σχέση που συνδέει την αιτία με το μέγεθος της επίδρασης του αποτελέσματος, είτε εμπειρικά μελετώντας την επίδραση των αποτελεσμάτων στην αιτία του σφάλματος.
4. Σημαντική μείωση της αβεβαιότητας αν εφαρμοστεί διόρθωση. Το συγκεκριμένο κριτήριο απαιτεί να γίνει εκτίμηση της αβεβαιότητας του συστηματικού σφάλματος πριν εφαρμοστεί η διόρθωση. [40]

Κεφάλαιο 7

Πειραματικό Μέρος

7.1 Σκοπός

Ο σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η εκτίμηση της αβεβαιότητας της ενδεδειγμένης μεθόδου που ορίζεται από το ΦΕΚ 5219/Φ.11/4/2000 για τον έλεγχο καταλληλότητας των χημικών διασκορπιστικών ουσιών εξουδετέρωσης της ρύπανσης της θάλασσας από πετρέλαιο. Επίσης, με τη μέθοδο αυτή εκτελέστηκαν επιπλέον πειράματα με σκοπό να συγκριθούν σε διάφορα ιξώδη ελαίων, κάποια αγνώστου αποτελεσματικότητας χημικά διασκορπιστικά.

7.2 Συσκευές, αντιδραστήρια και υλικά

7.2.1 Αντιδραστήρια

Το ΦΕΚ ορίζει ότι ο έλεγχος των διασκορπιστικών γίνεται σε ιξώδη των 2000 cSt και 500 cSt και ένα διασκορπιστικό, τύπου 3, θεωρείται αποτελεσματικό όταν ο δείκτης αποτελεσματικότητας παίρνει τιμές μεγαλύτερες από 60 και 45% αντίστοιχα. Στην παρούσα μελέτη, έγιναν πειράματα και σε ενδιάμεση τιμή ιξώδους ώστε να υπάρχει μια πιο ολοκληρωμένη οπτική στην επεξεργασία των αποτελεσμάτων. [47]

Έτσι, για την διεξαγωγή του πρώτου μέρους των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε έλαιο μαζούτ σε ιξώδη

- 2000 cSt σε θερμοκρασία 10 °C
- 1000 cSt σε θερμοκρασία 10 °C
- 500 cSt σε θερμοκρασία 10 °C

ενώ στο δεύτερο μέρος των πειραμάτων έγιναν πειράματα με αργό πετρέλαιο στα 52,9 cSt αντί των 1000 cSt ελαίου μαζούτ. Σημειώνεται ότι για να επιτευχθεί έλαιο μαζούτ με ιξώδη 1000 και 500 cSt έγινε αραίωση του βαρύτερου μαζούτ με αργό πετρέλαιο (52,9 cSt).

Επίσης, χρησιμοποιήθηκε για το πρώτο μέρος των πειραμάτων γνωστή εμπορική χημική διασκορπιστική ουσία (τύπου 3) με μη ιονικά τασιενεργά σε περιεκτικότητα >30% και ανιονικά τασιενεργά της τάξης 15% - 30%, [48] της οποίας τα υπόλοιπα χαρακτηριστικά αναγράφονται στον Πίνακα 12 και 13 , και για το δεύτερο μέρος συγκρίνονται διασκορπιστικά με χαρακτηριστικά του Πίνακα 14 .

Πίνακας 12 Χημικό περιεχόμενο διασκορπιστικού [48]

Chemical Name
docusate sodium
Hydrocarbons, C11-C14, n-alkanes, isoalkanes, cyclics, <2% aromatics
(2-methoxymethylethoxy)propa nol
Carboxylic acids, di, C6-12 cmpds, with ethanolamine, boric acid cmpd with ethanolamine
Ethanolamine

Πίνακας 13 Χημικές ιδιότητες και χαρακτηριστικά εμπορικού διασκορπιστικού [48]

Χημικές ιδιότητες	Τιμές
Χρώμα	πορτοκαλί
Φυσική κατάσταση @ 20°C	υγρό
Οσμή	πετρελαϊκός διαλύτης
Κινηματικό Ιξώδες 40°C, mm ² /s (cSt)	30,1 - 36.7
Πυκνότητα 20°C, kg/m ³	990 - 1015
pH	9 - 10,5
Σημείο ανάφλεξης, °C	≥ 93
Σημείο ροής, °C	-37

Πίνακας 14 Χαρακτηριστικά συγκρινόμενων χημικών διασκορπιστικών

	DISPERSER B ΔΙΑΣΚΟΡΠΙΣΤΙΚΟ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΚΗΛΙ- ΔΩΝ	DISPERSER B ΔΙΑΣΚΟΡΠΙΣΤΙΚΟ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΚΗΛΙ- ΔΩΝ	Όρια Προδιαγρα- φής
	ΔΕΙΓΜΑ 1	ΔΕΙΓΜΑ 2	
Δυναμικό Ιξώδες 0°C, mPa.s	63,936	40,586	250 maximum
Κινηματικό Ιξώδες 0°C, mm ² /s (cSt)	60,766	38,618	
Πυκνότητα 0°C, g/mL	1,0522	1,051	
Δυναμικό Ιξώδες 15°C, mPa.s	24,733	16,573	
Κινηματικό Ιξώδες 15°C, mm ² /s (cSt)	23,766	15,936	
Πυκνότητα 15°C, g/mL	1,0407	1,0399	
Σημείο ανάφλεξης, °C	74	79	60 minimum
Σημείο θάλωσης, °C	-18	-15	-10 maximum

Ακόμα, στα αντιδραστήρια προστίθενται, το φυσικό θαλασσινό νερό που συλλέχθηκε από επαρχιακή θάλασσα της Μεσσηνίας και το αναλυτικό χλωροφόρμιο.

7.2.2 Υλικά/ Συσκευές

- Κωνική διαχωριστική χοάνη ονομαστικής χωρητικότητας 250 ml
- Διαχωριστική χοάνη ονομαστικής χωρητικότητας 100 ml
- Μηχανικά κινούμενη βάση, μέσα στην οποία μπορεί να προσαρμοστεί και να συνδεθεί η διαχωριστική χοάνη των 250 ml
- Πλαστική σύριγγα μιας χρήσης ικανή να διαχύσει 0,2 ml σε σταγόνες
- Πλαστική σύριγγα μιας χρήσης ικανή διαχύσει 5,0 ml από το πετρέλαιο δοκ.
- Φασματοφωτόμετρο ικανό να μετρήσει απορροφητικότητα στα 580 nm, και εφοδιασμένο με κυψελίδες μήκους (path length) 10 mm
- Χρονόμετρο
- Ογκομετρικοί κύλινδροι 250 και 50 ml

7.3 Μεθοδολογία

Στο πειραματικό μέρος της παρούσας διπλωματικής εργασίας εκτελούνται σειρές πειραμάτων σύμφωνα με τη μεθοδολογία που αναγράφεται στην εφημερίδα της κυβερνήσεως στο ΦΕΚ 5219/Φ.11/4/2000 (Παράρτημα ΙΙ) το οποίο ωστόσο σε ορισμένα σημεία τροποποιήθηκε κατάλληλα και οι τροποποιήσεις αναφέρονται στη συνέχεια.

7.3.1. Πειραματική διαδικασία

Όπως ορίζει το ΦΕΚ η κάθε δοκιμή εκτελείται σε θάλαμο ελεγχόμενης θερμοκρασίας, που διατηρείται στους 10°C . Όλα τα αντιδραστήρια, υλικά δοκιμής και συσκευές πρέπει να τοποθετούνται στον θάλαμο 24 ώρες πριν την πραγματοποίηση της δοκιμής. Στο σημείο αυτό υπεισέρχεται η πρώτη τροποποίηση, καθώς τα πειράματα δεν εκτελέστηκαν σε θάλαμο σταθερής θερμοκρασία 10°C αλλά έγιναν σε θερμοκρασία δωματίου περίπου 25°C . Παρόλα αυτά επειδή όλα τα υλικά και αντιδραστήρια διατηρούνταν στο ψυγείο, η θερμοκρασία των αντιδραστηρίων δεν προλάβαινε να ξεπεράσει τους 10°C κατά τη διάρκεια του πειράματος, και αυτή ελεγχόταν με θερμόμετρο.

Στη συνέχεια, διαχωριστική χοάνη τοποθετείται στη μηχανικώς κινούμενη βάση. Σ' ένα ογκομετρικό κύλινδρο μετρώνται 250 ml θαλασσινού νερού (φυσικό αντί τεχνητού, όπως ορίζει το ΦΕΚ) και μεταφέρονται στη διαχωριστική χοάνη.

Με σύριγγα, εκχύνονται 5 ml του πετρελαίου δοκιμής στην επιφάνεια του θαλασσινού νερού και ενεργοποιείται το χρονόμετρο. Η σύριγγα ζυγίζεται πριν και μετά την χρήση και υπολογίζεται το βάρος πετρελαίου των 5 ml με ακρίβεια $\pm 0,001\text{g}$.

Με την κατάλληλη σύριγγα λαμβάνονται 0,2 ml χημικής διασκορπιστικής ουσίας τύπου 3.

Ένα λεπτό μετά την ολοκλήρωση της προσθήκης του πετρελαίου δοκιμής στο θαλασσινό νερό, εγχύεται στο πετρέλαιο δοκιμής η χημική διασκορπιστική ουσία. Η προσθήκη της χημικής διασκορπιστικής ουσίας στο πετρέλαιο δοκιμής γίνεται στάγδην αρχίζοντας από το κέντρο των φακών πετρελαίου και προχωρώντας ακτινωτά προς την περιφέρεια κατά τρόπο ώστε η χημική διασκορπιστική να κατανέμεται κα-

τά το δυνατόν ομοιόμορφα. Η διαχωριστική χοάνη πωματίζεται και αγκιστρώνεται το σταθερό κλείστρο της μηχανοκίνητης βάσης.

Στα 2,5 λεπτά από την προσθήκη του πετρελαίου δοκιμής στο θαλασσινό νερό, τίθεται σε περιστροφή η διαχωριστική χοάνη για 2 λεπτά.

Μετά την παρέλευση των 2 λεπτών η διαχωριστική χοάνη αφήνεται σε ηρεμία για 1 λεπτό ακριβώς. Στη συνέχεια λαμβάνονται 50 ml γαλακτώματος νερού πετρελαίου σε ογκομετρικό κύλινδρο. Η λήψη αυτού του δείγματος δεν πρέπει να διαρκεί περισσότερο χρόνο από 10 δευτερόλεπτα.

Η υπόλοιπη διαδικασία μπορεί να συνεχιστεί εκτός του θαλάμου ελεγχόμενης θερμοκρασίας.

Το δείγμα των 50 ml μεταγγίζεται από τον ογκομετρικό κύλινδρο σε διαχωριστική χοάνη των 100 ml. Ο ογκομετρικός κύλινδρος εκπλύνεται δύο φορές με 10 ml χλωροφόρμιο και τα εκπλύματα μεταφέρονται στη διαχωριστική χοάνη των 100 ml. Η διαχωριστική χοάνη ανακινείται καλά για 1 λεπτό. Αφήνονται οι φάσεις να διαχωριστούν πλήρως και παραλαμβάνεται η στοιβάδα χλωροφορμίου σε ογκομετρική φιάλη των 100 ml. Σε αυτό το σημείο αναφέρεται ότι η στοιβάδα του χλωροφορμίου πρέπει να περνάει από φίλτρο με άλας άνυδρου θειικού νατρίου, όμως στα πειράματά μας αυτό το στάδιο παρακάμπτεται διότι έχει παρατηρηθεί ότι αφενός έχουμε απώλεια ελαίου στο φίλτρο και αφετέρου υπεισέρχεται ελάχιστη ποσότητα άλατος στο τελικό μας δείγμα, η οποία είναι αρκετή για να δημιουργήσει παρεμβολές στην τελική μέτρηση. Η παράκαμψη του σταδίου αυτού δεν επηρεάζει αρνητικά την τελική μας μέτρηση καθώς με προσεκτικές εκχυλίσεις αποφεύγεται η είσοδος νερού στο τελικό δείγμα. Η εκχύλιση επαναλαμβάνεται δύο φορές ακόμα χρησιμοποιώντας 20 ml χλωροφορμίου κάθε φορά. Με στόχο την πλήρη ανάκτηση του διασκορπισμένου πετρελαίου δοκιμής ώστε να έχουμε πιο ακριβή αποτελέσματα, στην περίπτωση μας πραγματοποιούνται εκπλύσεις με χλωροφόρμιο μέχρι πληρώσεως της ογκομετρικής φιάλης.

Μετράται η απορρόφηση του δείγματος του διαλύματος σε κυψέλες υάλου μήκους 10 mm με φασματοφωτόμετρο, που ρυθμίζεται στα 580 nm. Τα πρότυπα βαθμονόμησης, που παρασκευάζονται από το πετρέλαιο δοκιμής, πρέπει να μετρώνται ταυτόχρονα με το δείγμα του διαλύματος.

Χρησιμοποιώντας την καμπύλη βαθμονόμησης αντιστοιχίζεται η μετρούμενη απορρόφηση του δείγματος σε συγκέντρωση, εκφραζόμενη ως γραμμάρια πετρελαίου ανά 100 ml χλωροφορμίου.

Αυτή είναι ισοδύναμη με το βάρος του πετρελαίου που περιέχεται στο δείγμα των 50 ml γαλακτώματος πετρελαίου- θαλασσινού νερού, το οποίο λαμβάνεται από τη διαχωριστική χοάνη των 250 ml.

7.3.2 Διαδικασία βαθμονόμησης

Μεταφέρονται 0,1 - 0,2 - 0,3 - 0,4 και 0,5 g πετρελαίου δοκιμής, που έχουν ζυγιστεί επακριβώς, σε ξεχωριστές ογκομετρικές φιάλες των 100 ml. Διαλύεται το πετρέλαιο δοκιμής σε χλωροφόρμιο και συμπληρώνεται μέχρι την χαραγή.

Μετράται η απορρόφηση κάθε διαλύματος στα 580 nm χρησιμοποιώντας το χλωροφόρμιο ως διάλυμα αναφοράς.

Τέλος, σχεδιάζεται το διάγραμμα, στο οποίο απεικονίζεται η απορρόφηση σε συνάρτηση με την συγκέντρωση πετρελαίου δοκιμής στο διάλυμα χλωροφορμίου. Εναλλακτικά μπορεί να υπολογισθεί η ευθεία, που προσαρμόζεται καλύτερα στα σημεία βαθμονόμησης, ώστε να δώσει τις σταθερές γραμμικής παλινδρόμησης.

Ο υπολογισμός του δείκτη αποτελεσματικότητας ακολουθεί τη σχέση

%Αποτελεσματικότητα = (βάρος πετρελαίου σε 50 ml δείγματος γαλακτώματος πετρελαίου-θαλασσινού νερού) × 5 × 100% / (βάρος πετρελαίου δοκιμής που προστίθεται στη διαχωριστική χοάνη 250 ml)

ή συμβολικά περιγράφεται από την Σχέση 17

$$\% \text{ effectiveness} = \frac{C_{50} \cdot 5 \cdot 100\%}{m_{\text{δείγματος}}} \quad (17) [47]$$

όπου

C_{50} = μάζα πετρελαίου σε 50 ml δείγματος γαλακτώματος πετρελαίου- θαλασσινού νερού

$m_{\text{δείγματος}}$ = μάζα πετρελαίου δοκιμής που προστίθεται στη διαχωριστική χοάνη 250ml

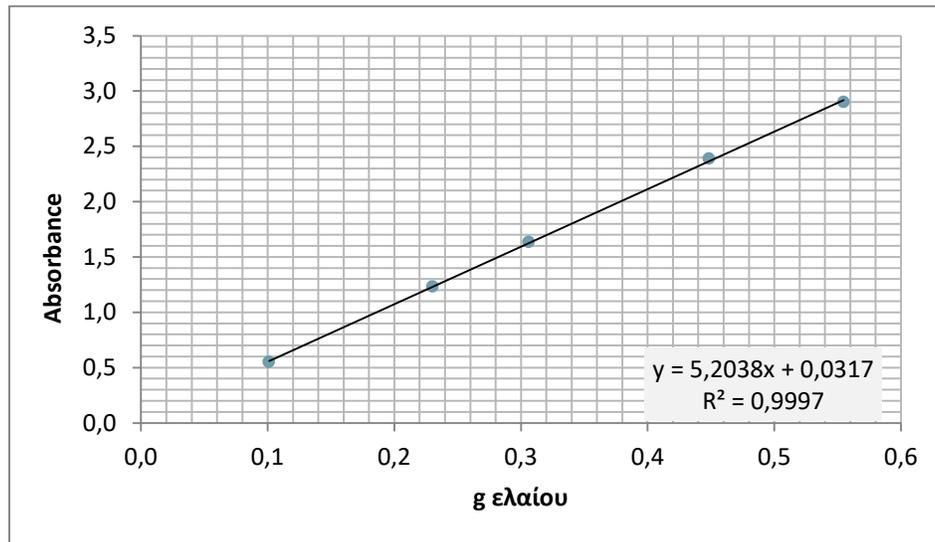
7.3.3 Σχεδιασμός πειραμάτων

Στο πρώτο μέρος των πειραμάτων εκτελούνται τρεις δεκάδες πειραμάτων για μαζούτ των 2000 cSt, 1000 cSt και 500 cSt αντίστοιχα. Επίσης, όπως ορίζει η μεθοδολογία κατασκευάζονται αντίστοιχες καμπύλες αναφοράς για το κάθε τύπο μαζούτ. Η κάθε δεκάδα πειραμάτων πραγματοποιείται σε διάρκεια τριών ημερών με τα πειράματα να χωρίζονται σε τρία πειράματα για την πρώτη μέρα, τρία για τη δεύτερη και τέσσερα για την τρίτη. Τα πειράματα σχεδιάστηκαν με αυτόν τον τρόπο αφενός γιατί χρονικά δεν μπορούσαν να πραγματοποιηθούν όλα σε μία μέρα και αφετέρου για να υπολογιστεί η αναπαραγωγιμότητα της κάθε δεκάδας για διαφορετικό χρόνο εκτέλεσης πειραμάτων. Επίσης, με την ANOVA one-way για τα διαφορετικά ιξώδη ελέγχεται κατά πόσο μέσος όρος της αποτελεσματικότητας του πληθυσμού για τα τρία ιξώδη είναι ίδιος (μηδενική υπόθεση $H_0 = \mu_{2000} = \mu_{1000} = \mu_{500}$).

Στο δεύτερο μέρος των πειραμάτων δύο άγνωστα δείγματα χημικών διασκορπιστικών δοκιμάζονται σε μαζούτ των 2000 cSt, 500 cSt και σε αργό πετρέλαιο και στη συνέχεια υπολογίζονται οι αντίστοιχες αποτελεσματικότητες.

7.4 Επεξεργασία μετρήσεων

Η πρώτη σειρά μετρήσεων έγινε σε μαζούτ ιξώδους 2000 cSt το οποίο έδωσε καμπύλη αναφοράς με εξίσωση $y = 5,2038x + 0,0317$ (α), η οποία αναπαριστάται στο Διάγραμμα 3 .



Διάγραμμα 3 Απορρόφηση ελαίου των 2000 cSt

Στη συνέχεια πραγματοποιείται η δεκάδα μετρήσεων και εξαγονται, με τη χρήση της εξίσωσης της καμπύλης αναφοράς (α) και της Εξίσωσης 17 για την αποτελεσματικότητα, τα αποτελέσματα του Πίνακα 15. Επίσης, χαρακτηριστική εικόνα από το διασκορπισμό σε αυτή τη σειρά των πειραμάτων φαίνεται στην Εικόνα .



Εικόνα 16 Ενδεικτική εικόνα διασκορπισμού από τα πειράματα στο μαζούτ των 2000 cSt



Πίνακας 15 Αποτελέσματα μετρήσεων και υπολογισμός αποτελεσματικότητας σε έλαιο των 2000 cSt

	Πειράματα										
A/A	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Total Average
Μεικτός Βάρος (g)	15,4517	15,5415	15,2766	15,581	15,1404	15,3505	15,5347	15,0655	14,7425	15,4236	
Αποβαρο (g)	9,9943	10,0198	10,0075	10,0049	9,9784	9,9702	9,9937	10,0076	10,0138	9,9667	
Βάρος Ελαίου (g)	5,4574	5,5217	5,2691	5,5761	5,162	5,3803	5,541	5,0579	4,7287	5,4569	5,3151
Μετρήσεις Abs	2,5886	2,6056	1,7828	2,8691	2,4822	2,521	2,4329	2,5634	2,9146	2,0042	
	2,5853	2,6042	1,7743	2,8516	2,4824	2,5202	2,433	2,5632	2,4576	2,0048	
	2,5844	2,5936	1,7705	2,8472	2,4824	2,5214	2,4309	2,5634	2,9160	2,0046	
Μέσος Όρος Abs	2,5861	2,6011	1,7759	2,8560	2,4823	2,5209	2,4323	2,5633	2,7627	2,0045	2,4585
Διεσπαρμένο Έλαιο g στα 50 ml	0,4909	0,4938	0,3352	0,5427	0,4709	0,4783	0,4613	0,4865	0,5248	0,3791	0,4664
Effectiveness %	44,97	44,71	31,81	48,67	45,62	44,45	41,63	48,09	55,49	34,74	44,02

Αρχικά με τη κριτήριο Grubbs για τον έλεγχο ακραίων τιμών, ελέγχεται αν οι ύποπτες τιμές αποτελεσματικότητας πρέπει να αποκλειστούν από το σύνολο των τιμών. Η διαδικασία έχει ως εξής: εντοπίζονται οι ακραίες τιμές, υπολογίζονται τα αντίστοιχα το στατιστικά G και συγκρίνονται με το κρίσιμο G το οποίο αν το ξεπερνάει κάποια ύποπτη τιμή τότε θεωρείται εποστρακισμός και αποβάλλεται στη συνέχεια από την στατιστική επεξεργασία των υπολοίπων τιμών. [49]

Το στατιστικό G υπολογίζεται από τη Σχέση 18

$$G = \frac{|\text{ύποπτη τιμή} - \bar{x}|}{s} \quad (18) [49]$$

ενώ το στατιστικό ελέγχου G_{crit} για δίπλευρο έλεγχο, υπολογίζεται από τη Σχέση 19

$$G_{crit} = \frac{N-1}{\sqrt{N}} \sqrt{\frac{t_{(\frac{\alpha}{2N}), (N-2)}^2}{N-2+t_{(\frac{\alpha}{2N}), (N-2)}^2}} \quad (19) [49]$$

όπου

N = ο δειγματικός πληθυσμός των μετρήσεων

t = κρίσιμη τιμή από την κατανομή t- student για $N-2$ βαθμούς ελευθερίας και στάθμη σημαντικότητας $\alpha/(2N)$

α = στάθμη σημαντικότητας 5% (1- βαθμό βεβαιότητας 95%)

Για την πρώτη δεκάδα οι ύποπτες τιμές αποτελεσματικότητας είναι η 3) 31,81% και η 9) 55,49% άρα τα στατιστικά G είναι $G_1 = 1,80$ και $G_2 = 1,70$ αντίστοιχα. Ενώ, το $G_{crit} = 2,38$, το οποίο είναι μεγαλύτερο από τα στατιστικά G, συνεπώς καμία ύποπτη τιμή δεν απορρίπτεται. Άρα, η στατιστική επεξεργασία θα γίνει και με τις 10 τιμές.

7.4.1 Προσδιορισμός και ποσοτικοποίηση των πηγών αβεβαιότητας

Οι παράγοντες που μπορεί θεωρητικά να επηρεάζουν τη συγκεκριμένη διαδικασία είναι αρκετοί ωστόσο λίγοι από αυτούς αξίζει να μελετηθούν στατιστικά. Οι παράγοντες αβεβαιότητας που θα αγνοηθούν είναι οι εξής

- περιβαλλοντικές συνθήκες : όλα τα σκεύη και τα αντιδραστήρια τοποθετούνται στο ψυγείο πριν τη χρήση και στη συνέχεια τα βήματα της πειραματικής διαδικασίας είναι αρκετά σύντομα ώστε το μείγμα νερού με έλαιο δεν προλαβαίνει να ανεβάσει θερμοκρασία μεγαλύτερη των 10 °C
- το σφάλμα της σύριγγας έγχυσης του χημικού διασκορπιστικού
- το σφάλμα των ογκομετρικών κυλίνδρων που συμμετέχουν στην διαδικασία
- κάποια δευτερόλεπτα αποκλίσεων από τους χρόνους που ορίζει η πειραματική διαδικασία
- η μη ακτινωτή ρήξη των σταγόνων του διασκορπιστικού

Οι πηγές αβεβαιοτήτων που θα μελετηθούν στατιστικά είναι

- το τυχαίο σφάλμα που οφείλεται στον αναλύτη και στις εκάστοτε μετρήσεις
- η αβεβαιότητα από την κατασκευή της καμπύλης αναφοράς με βάσει τα πρότυπα διαλύματα. Σε αυτήν υπεισέρχονται συνολικά όλες οι αβεβαιότητες που μπορεί να επηρέασαν την κατασκευή της καμπύλης (σφάλμα ογκομετρικών φιαλών, σφάλμα ζυγού, σφάλμα φασματοφωτόμετρου)
- η αβεβαιότητα από τη ζύγιση του ελαίου δοκιμής
- το σφάλμα από την ογκομετρική φιάλη των 100 ml

7.4.1 Υπολογισμός τυχαίου σφάλματος (random error) από τις μετρήσεις

Αρχικά βρίσκεται η αβεβαιότητα τύπου A από τη σειρά των μετρήσεων με τη βοήθεια του προγράμματος Excel και της Ανονα όπως περιγράφηκε παραπάνω. Στον Πίνακα 16 παρουσιάζονται οι τιμές με τις αποτελεσματικότητες όπως αυτές μετρήθηκαν και υπολογίστηκαν κατά τη διάρκεια τριών ημερών στις οποίες εφαρμόζεται η μέθοδος ANOVA ενός παράγοντα.

Πίνακας 16 Τα τελικά αποτελέσματα των μετρήσεων χωρισμένα στις μέρες διεξαγωγής τους

A/A	1η Ημέρα	2η Ημέρα	3η Ημέρα
1	44,97	48,67	41,63
2	44,71	45,62	48,09
3	31,81	44,45	55,49
4			34,74

Από την ANOVA προκύπτουν ο Πίνακας 17

Πίνακας 17 Αποτελέσματα ANOVA

SUMMARY						
<i>Groups</i>	<i>Count</i>	<i>Sum</i>	<i>Average</i>	<i>Variance</i>		
Day 1	3	121,4894	40,49648	56,66821		
Day 2	3	138,7337	46,24456	4,735035		
Day 3	4	179,9494	44,98736	78,78737		
ANOVA						
<i>Source of Variation</i>	<i>SS</i>	<i>df</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>P-value</i>	<i>F crit</i>
Between Groups	55,83466	2	27,91733	0,544094	0,603065	4,737414
Within Groups	359,1686	7	51,3098			
Total	415,0033	9				

Από τις τιμές F ή/και P εξάγουμε το συμπέρασμα για το αν οι τιμές που αναλύθηκαν είναι συγκρίσιμες, δηλαδή, ισχύει η μηδενική υπόθεση, ότι οι μέσοι όροι του πληθυσμού των τριών ομάδων (εδώ ημερών) είναι ίσοι ($\mu_1 = \mu_2 = \mu_3$). Εφόσον το F είναι μικρότερο του F_{crit} , ή τιμή P είναι μεγαλύτερη της στάθμης σημαντικότητας $\alpha = 0,05$, τότε η μηδενική υπόθεση δεν απορρίπτεται.

Για την στατιστική επεξεργασία, υπολογίζεται ότι ο μέσος όρος αποτελεσματικότητας των μετρήσεων είναι $\bar{x}_{eff} = 44,02$ και έχει τυπική απόκλιση $s = 6,79$ (σχ. 2).

7.4.2 Υπολογισμός επιμέρους αβεβαιοτήτων

Η σχέση υπολογισμού της αποτελεσματικότητας όπως περιγράφεται παραπάνω είναι της μορφής $y = \frac{p \cdot r}{q}$, που έχει τύπο υπολογισμού συνδυασμένης αβεβαιότητας της μορφής

$$u_c(y) = y \sqrt{\left(\frac{u(p)}{p}\right)^2 + \left(\frac{u(q)}{q}\right)^2 + \left(\frac{u(r)}{r}\right)^2 + \dots} \quad [40] \text{ [2]}$$

άρα ο τύπος υπολογισμούς της συνδυασμένης αβεβαιότητας για την αποτελεσματικότητα είναι

$$\frac{u_{eff}(x)}{\bar{x}_{eff}} = \sqrt{RSD_r^2 + \left(\frac{u(C)}{\bar{C}}\right)^2 + \left(\frac{u(V)}{V}\right)^2 + \left(\frac{u(m)}{\bar{m}}\right)^2 + \dots} \quad (20)$$

συνεπώς, από την κάθε πηγή αβεβαιότητας αναζητείται η σχετική τυπική αβεβαιότητα.

➤ Random error

Για τον υπολογισμό του τυχαίου σφάλματος από τη σειρά των μετρήσεων χρειάζεται να υπολογιστεί η αναπαραγωγιμότητα S_R , όπως ορίζει η Σχέση 13, συνεπώς για τον υπολογισμό της βρίσκονται πρώτα οι τιμές της διασποράς εντός των ομάδων S_r^2 και η διασπορά μεταξύ των ομάδων S_g^2 (όπου ομάδα εννοείται η μέρα διεξαγωγής). Από τον Πίνακα 21 ισχύει ότι $S_r^2 = MS_{within} = 51,31$. Επίσης, για πιο εύκολους υπολογισμούς η σχέση μετατρέπεται ως εξής

$$S_g^2 = (MS_{between} \cdot k, n) - (S_r^2 \cdot k, n)$$

όπου

$$k, n = \frac{(k-1) \sum n_j}{(\sum n_j)^2 - \sum n_j^2}$$

Συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 18

Πίνακας 18 Συγκεντρωτικοί υπολογισμοί

k	3
n	10
k, n	0,30
S_r^2	51,31
S_g^2	-7,09
S_R	7,16
\bar{x}_{eff}	44,02
RSD_r	0,16

Παρατηρείται ότι η τιμή S_g^2 είναι προκύπτει αρνητική, άρα σε αυτήν την περίπτωση το $S_R = S_r = 7,16$. Έτσι, για τον υπολογισμό της σχετικής τυπικής αβεβαιότητας, η οποία συμπίπτει με τη σχετική τυπική απόκλιση, πρέπει να διαιρεθεί η αναπαραγωγιμότητα με τη μέση τιμή των μετρήσεων συνεπώς, $RSD_r = 0,16$.

➤ Αβεβαιότητα από καμπύλη αναφοράς

Η εξίσωση που περιγράφει την καμπύλη αναφοράς η οποία κατασκευάστηκε από τα πρότυπα διαλύματα, είναι της μορφής $y = a + bx$. Η τυπική αβεβαιότητα $u(C)$, στην προσδιοριζόμενη συγκέντρωση δίνεται από την Εξίσωση 21

$$u(C) = \frac{S_{y/x}}{b} \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{(y_0 - \bar{y})^2}{b^2 \sum_i (x_i - \bar{x})^2} \right)^{1/2} \quad (21) [40] \square$$

όπου

n : ο αριθμός των προτύπων διαλυμάτων που χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή της καμπύλης αναφοράς

m : ο αριθμός των επαναλήψεων κατά τη μέτρηση του άγνωστου δείγματος

y_0 : ο μέσος όρος των αποκρίσεων απορρόφησης αυτών των επαναλήψεων

\bar{y} : ο μέσος όρος των αποκρίσεων απορρόφησης των προτύπων διαλυμάτων

x_i : η συγκέντρωση κάθε πρότυπου διαλύματος

\bar{x} : ο μέσος όρος των συγκεντρώσεων των προτύπων διαλυμάτων

$S_{y/x}$: η τυπική απόκλιση των υπολοίπων των τιμών y που προκύπτουν από τη γραμμική συσχέτιση (τυχαίο σφάλμα των y) και δίνεται από τη σχέση

$$S_{y/x} = \left(\frac{\sum_i (y_i - \hat{y})^2}{n-2} \right)^{1/2} \quad (22) [40] \square$$

Παρατηρούμε ότι η τελευταία εξίσωση χρησιμοποιεί τα y -υπόλοιπα (y -residuals), $y_i - \hat{y}$, όπου \hat{y} η προβλεπόμενη από την εξίσωση παλινδρόμησης τιμή y . Ο όρος $S_{y/x}$ υπολογίζεται από το πρόγραμμα του excel με τη συνάρτηση STEYX() (standard error). Οι όροι και τα αποτελέσματα των παραπάνω εξισώσεων παρουσιάζονται στον Πίνακα 19.

Πίνακας 19 Αποτελέσματα προσδιορισμών

$S_{y/x}$	0,0188
b	5,2038
n	5
m	10
y_0	2,4585

\bar{y}	1,7398
\bar{x}	0,3282
$u(C)$	0,0020
\bar{C}	0,4664
$u(C)/\bar{C}$	0,0042

Έτσι, προσδιορίστηκε η τυπική αβεβαιότητα $u(C) = 0,0020$ και διαιρώντας της με το μέσο όρο των της μάζας του ελαίου στα 50 ml μείγματος ελαίου-νερού που προκύπτει από τη δεκάδα των μετρήσεων, $\bar{C} = 0,4664$, προσδιορίζεται η σχετική τυπική αβεβαιότητα $\frac{u(C)}{\bar{C}} = 0,0042$.

➤ Αβεβαιότητα μάζας ζυγού

Κατά μέσο όρο ζυγίστηκε μάζα εκ διαφοράς $\bar{m} = 5,3151 \text{ g}$ ελαίου. Το πιστοποιητικό διακρίβωσης του ζυγού δίνει εξίσωση διευρυμένης αβεβαιότητας ως προς τη μάζα ίση με $U(g) = \pm(4,18 \cdot 10^{-6} + 1,81 \cdot 10^{-6} \cdot m) \text{ (mg)}$ όπου αντικαθιστώντας με το μέσο όρο μάζας προκύπτει $U(g) = 9,63 \cdot 10^{-6} \text{ g}$, επομένως η τυπική αβεβαιότητα θα είναι το ήμισυ για 95% στάθμη εμπιστοσύνης, άρα $u(m) = 4,81 \cdot 10^{-6} \text{ mg}$ και επειδή η ζύγιση γίνεται εκ διαφοράς, τότε, $u(m) = \sqrt{2 \cdot (4,81 \cdot 10^{-6})^2} = 6,81 \cdot 10^{-6} \text{ g}$. Επομένως, διαιρώντας την τελευταία τιμή με το μέσο όρο μάζας εξάγεται η σχετική τυπική αβεβαιότητα $\frac{u(m)}{\bar{m}} = 1,28 \cdot 10^{-6} \text{ g}$.

➤ Αβεβαιότητα όγκου φιάλης

Η τελική φιάλη των 100 ml στην οποία καταλήγουν οι εκχυλίσσεις έχει αβεβαιότητα βαθμονόμησης εκ κατασκευής, $\pm 0,1 \text{ ml}$, και η αβεβαιότητα αυτή ακολουθεί τετραγωνική κατανομή, συνεπώς $u(V) = \frac{0,1}{\sqrt{3}} = 0,06 \text{ ml}$. Άρα, $\frac{u(V)}{V} = \frac{0,06}{100} = 5,8 \cdot 10^{-6}$.

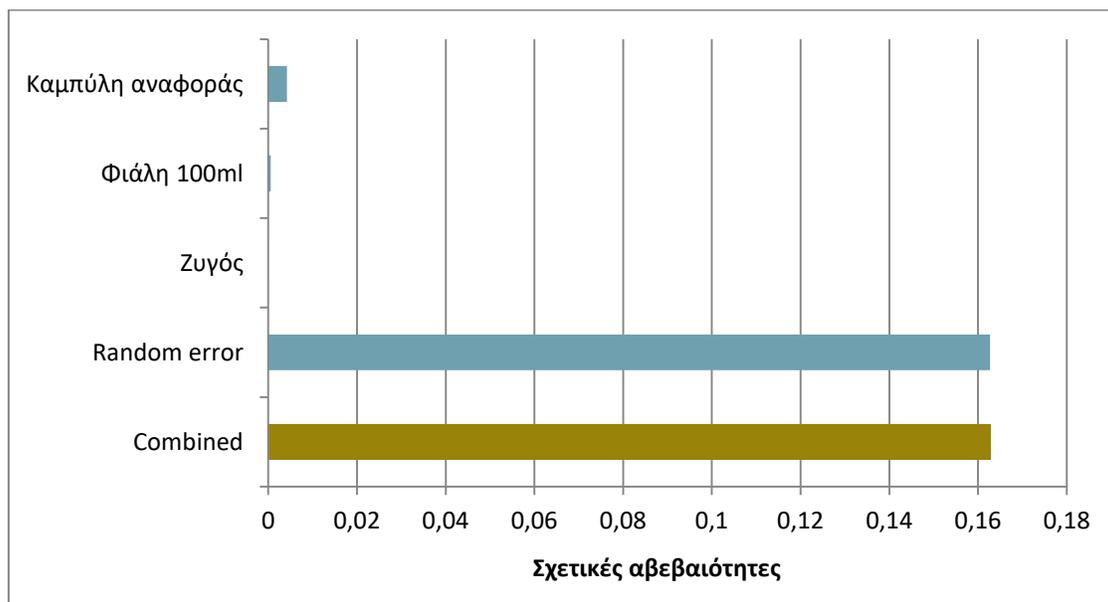
7.4.3 Υπολογισμός συνδυασμένης και διευρυμένης αβεβαιότητας

Σύμφωνα με όλα τα παραπάνω προκύπτει ο Πίνακας 20, ο οποίος περιέχει συνολικά τις πηγές αβεβαιότητας που μελετήθηκαν με τις αντίστοιχες τιμές που τις χαρακτηρίζουν.

Πίνακας 20 Στοιχεία αβεβαιοτήτων των εισερχομένων μεγεθών της μεθόδου μέτρησης αποτελεσματικότητας

Quantity	uncertainty	distribution	standard uncertainty	divisor	relative standard uncertainty	square of relative standard uncertainty
Random error		normal	0,162734		0,162734	0,0264822
Ζυγός	0,00001		0,000007	5,3151	0,000001	0,0000000
Φιάλη 100ml	0,1	rectangular	0,057735	100	0,000577	0,0000003
Καμπύλη αναφοράς			0,001976	0,4664	0,004237	0,0000180
					relative combined uncertainty	0,16
					combined uncertainty	7,17
					total uncertainty	14,33

Έτσι, από την Εξίσωση 20 προκύπτει η σχετική συνδυασμένη αβεβαιότητα (relative combined uncertainty) $\frac{u_{eff}(x)}{\bar{x}_{eff}} = 0,16$, όπου για $\bar{x}_{eff} = 44,02 \%$, προσδιορίζεται η συνδυασμένη αβεβαιότητα (combined uncertainty), $u_{eff}(x) = 7,17 \%$, και όπως ορίζει η εξίσωση η διευρυμένη αβεβαιότητα (total uncertainty), για βαθμό βεβαιότητας 95%, δηλαδή συντελεστή κάλυψης $k=2$, είναι $U = 14,33 \%$. Έτσι, εξάγεται ραβδόγραμμα που παρουσιάζει τη συνεισφορά κάθε πηγής αβεβαιότητας στην συνδυασμένη αβεβαιότητα. Στο Διάγραμμα 4 παρουσιάζονται οι σχετικές αβεβαιότητες για την πρώτη σειρά πειραμάτων.



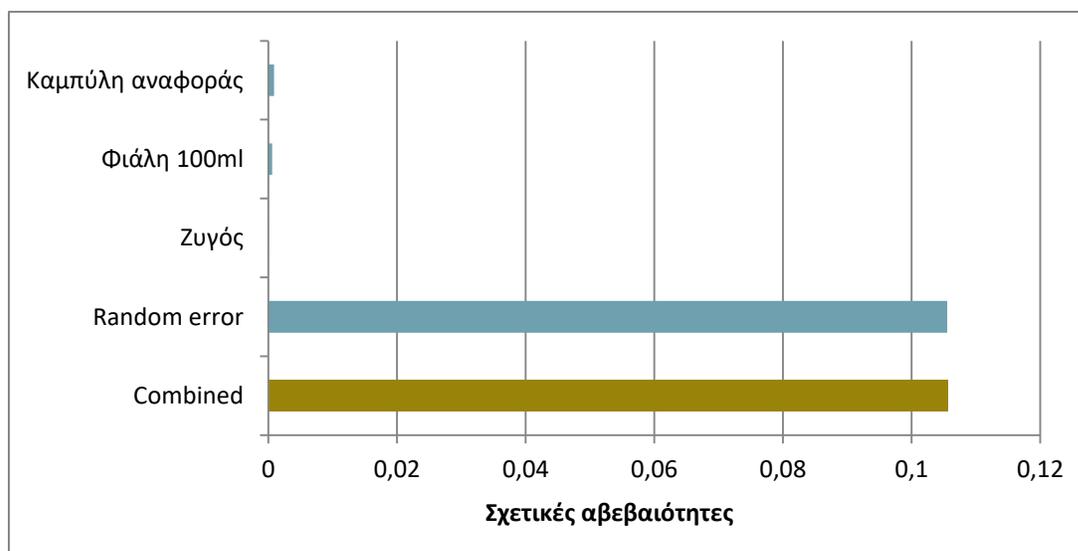
Διάγραμμα 4 Συνεισφορά πηγών στην συνδυασμένη αβεβαιότητα, εκφρασμένες σε σχετικές αβεβ.

Με την ίδια συλλογιστική πορεία υπολογίζονται οι αβεβαιότητες και για τις άλλες δύο σειρές πειραμάτων των οποίων οι αναλυτικοί πίνακες με τις επιμέρους μετρήσεις, τους υπολογισμούς των αβεβαιοτήτων και διαγράμματα παρουσιάζονται στο Παράρτημα Ι. Εδώ, θα απεικονιστούν μόνο ο πίνακας με τα στοιχεία αβεβαιοτήτων καθώς και το τελικό διάγραμμα σχετικών αβεβαιοτήτων.

Για τη δεύτερη σειρά μετρήσεων με ιξώδες 1000 cSt, εξάγεται ο Πίνακας 21 με τα στοιχεία αβεβαιοτήτων καθώς και το αντίστοιχο Διάγραμμα 5, ραβδόγραμμα. Σημειώνεται ότι $\bar{x}_{eff} = 57,83$ και $s = 6,05$ και από την ANOVA η αναπαραγωγιμότητα βρίσκεται $S_R = 6,10$.

Πίνακας 21 Στοιχεία αβεβαιοτήτων των εισερχομένων μεγεθών της μεθόδου μέτρησης αποτελεσματικότητας για τη σειρά μετρήσεων με έλαιο ιξώδους 1000 cSt

Quantity	uncertainty	distribution	standard uncertainty	divisor	relative standard uncertainty	square of relative standard uncertainty
Random error		normal	0,105557		0,105557	0,01114225
Ζυγός	0,00001		0,000007	5,3733	0,000001	0,00000000
Φιάλη 100ml	0,1	rectangular	0,057735	100	0,000577	0,00000033
Καμπύλη αναφοράς			0,000552	0,6216	0,000889	0,00000079
relative combined uncertainty						0,11
combined uncertainty						6,10
total uncertainty						12,21

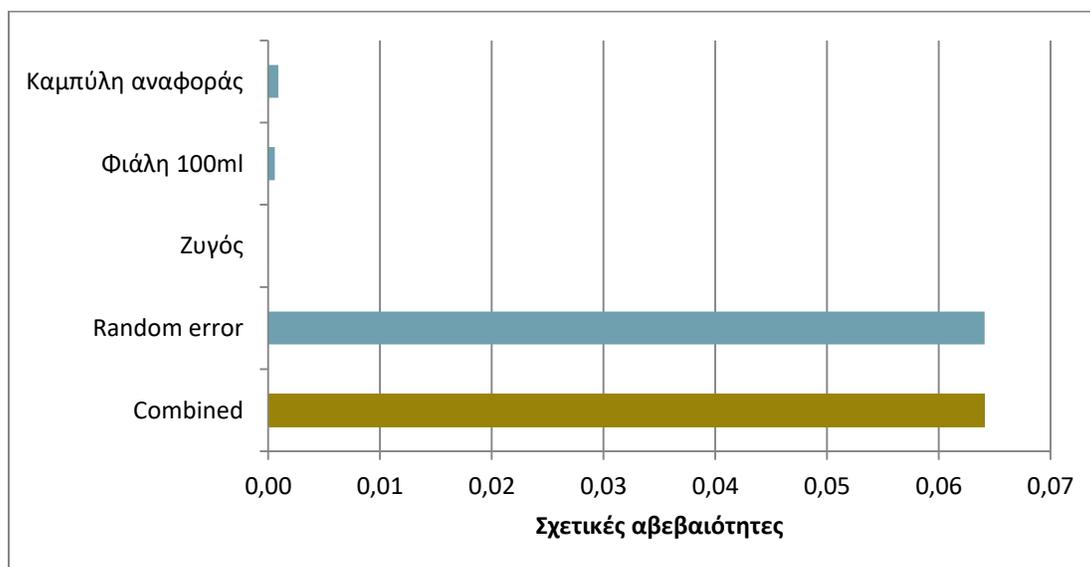


Διάγραμμα 5 Συνεισφορά πηγών στην συνδυασμένη αβεβαιότητα, εκφρασμένες σε σχετικές αβεβαιότητες για τη σειρά των μετρήσεων με έλαιο ιξώδους 1000 cSt

Στην τρίτη σειρά μετρήσεων με ιξώδες 500 cSt, βρέθηκε με το κριτήριο Grubbs ότι απορρίπτονται οι τιμές 3 και 9, άρα, στο σύνολο της στατιστικής ανάλυσης θα έχουμε 8 μετρήσεις αποτελεσματικότητας. Επομένως, εξάγεται ο Πίνακας 22 με τα στοιχεία αβεβαιοτήτων καθώς και το αντίστοιχο Διάγραμμα 6 ραβδόγραμμα. Σημειώνεται ότι $\bar{x}_{eff} = 53,60$ και $s = 3,11$ και από την ANOVA η αναπαραγωγιμότητα βρίσκεται $S_R = 3,43$.

Πίνακας 22 Συνεισφορά πηγών στην συνδυασμένη αβεβαιότητα, εκφρασμένες σε σχετικές αβεβαιότητες για τη σειρά των μετρήσεων με έλαιο ιξώδους 500 cSt

Quantity	uncertainty	distribution	standard uncertainty	divisor	relative standard uncertainty	square of relative standard uncertainty
Random error		normal	0,064086		0,064086	0,00410704
Ζυγός	0,00001		0,000007	5,3777	0,000001	0,00000000
Φιάλη 100ml	0,1	rectangular	0,057735	100	0,000577	0,00000033
Καμπύλη αναφοράς			0,000538	0,5913	0,000909	0,00000083
relative combined uncertainty						0,06
combined uncertainty						3,44
total uncertainty						6,87



Διάγραμμα 6 Συνεισφορά πηγών στην συνδυασμένη αβεβαιότητα, εκφρασμένες σε σχετικές αβεβαιότητες για τη σειρά των μετρήσεων με έλαιο ιξώδους 500 cSt

Στη συνέχεια θεωρώντας επαναλήψιμες τις μετρήσεις στην κάθε σειρά χωριστά, εκτελείται ANOVA one way με παράγοντα ελέγχου το διαφορετικό ιξώδες από την οποία

υπολογίζεται η ενδιάμεση πιστότητα αλλά και συμπεραίνεται αν οι μέσοι όροι του πληθυσμού των τριών σειρών είναι ίσοι ($\mu_1 = \mu_2 = \mu_3$), δηλαδή κατά πόσο το χημικό διασκορπιστικό που χρησιμοποιείται έχει την ίδια αποτελεσματικότητα για διαφορετικά ιξώδη. Στον Πίνακα 23 παρουσιάζονται οι αποτελεσματικότητες των σειρών μετρήσεων, η τυπική απόκλιση s , και η επαναληψιμότητα r κάθε σειράς (Σχέση 12).

Πίνακας 23 Τιμές αποτελεσματικότητας για τρία διαφορετικά ιξώδη και οι υπολογισμένες επαναληψιμότητες

	2000 cSt	1000 cSt	500 cSt
1	44,97	49,08	52,62
2	44,71	54,78	50,59
3	31,81	64,51	49,67
4	48,67	62,56	56,37
5	45,62	64,42	57,32
6	44,45	59,83	54,95
7	41,63	51,64	56,87
8	48,09	51,40	50,39
9	55,49	64,52	
10	34,74	55,51	
s	6,79	6,05	3,16
r	21,70	19,35	10,54

Τονίζεται ότι για τις δύο πρώτες σειρές οι βαθμοί ελευθερίας είναι 9 άρα και $t_{9,0.0025} = 2,26$, ενώ η τρίτη σειρά 7 άρα $t_{7,0.0025} = 2,36$. Επίσης, από την ανάλυση με ANOVA εξάγεται ο πίνακας 24 και στον οποίο παρατηρείται ότι η τιμή F είναι μεγαλύτερη από την F_{crit} το οποίο σημαίνει ότι απορρίπτεται η μηδενική υπόθεση. Ωστόσο, αν υπολογίσουμε την ενδιάμεση πιστότητα τότε αυτή είναι $S_R = 9,08 \%$.

Πίνακας 24 Αποτελέσματα ANOVA για παράγοντα ελέγχου το ιξώδες των μαζούτ

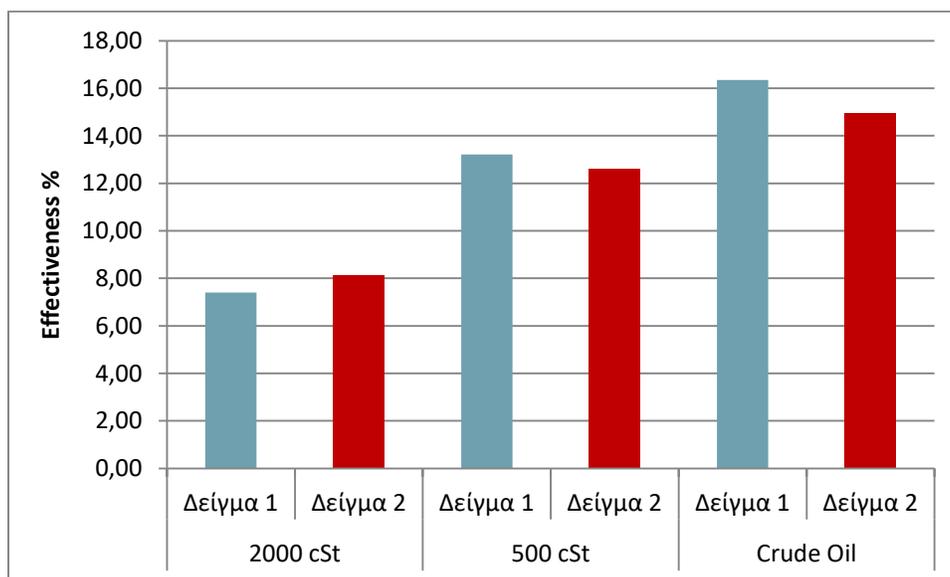
SUMMARY						
<i>Groups</i>	<i>Count</i>	<i>Sum</i>	<i>Average</i>	<i>Variance</i>		
2000	10	440,17	44,02	46,11		
1000	10	578,33	57,83	36,02		
500	8	428,77	53,60	9,97		
ANOVA						
<i>Source of Variation</i>	<i>SS</i>	<i>df</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>P-value</i>	<i>F crit</i>
Between Groups	995,18	2	497,59	15,38	0,00004	3,39
Within Groups	808,96	25	32,36			
Total	1804,14	27				

Μετά την μελέτη των αβεβαιοτήτων διεξήχθησαν πειράματα σε άγνωστα ως τη συσταση και την αποτελεσματικότητα, χημικά διασκορπιστικά και τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρουσιάζονται στον Πίνακα 25. Στο Διάγραμμα 7, παρουσιάζονται συγκριτικά για τα διαφορετικά ιξώδη και χημικά διασκορπιστικά οι τιμές των αποτελεσματικοτήτων.

Πίνακας 25 Στοιχεία μετρήσεων αγνώστων διασκορπιστικών

	2000 cSt		500 cSt		Crude Oil	
	Δείγμα 1	Δείγμα 2	Δείγμα 1	Δείγμα 2	Δείγμα 1	Δείγμα 2
A/A	1	2	1	2	1	2
Μικτός Βάρος (g)	20,1224	15,8446	20,7928	16,3584	21,0196	15,9988
Αποβαρο (g)	14,8758	10,0119	16,3584	9,9890	15,9988	10,0276
Βάρος Ελαίου (g)	5,2466	5,8327	4,4344	6,3694	5,0208	5,9712
Μετρήσεις Abs	0,4111	0,5006	0,4714	0,6424	0,3574	0,3869
	0,4119	0,5005	0,4716	0,6423	0,3572	0,3869
	0,4116	0,5005	0,4708	0,6398	0,3572	0,3869
Μέσος Όρος Abs	0,4115	0,5005	0,4713	0,6415	0,3573	0,3869
Διεσπαρμένο Έλαιο g στα 50 ml	0,0776	0,0948	0,1172	0,1605	0,1641	0,1785
Effectiveness %	7,40	8,12	13,22	12,60	16,34	14,94

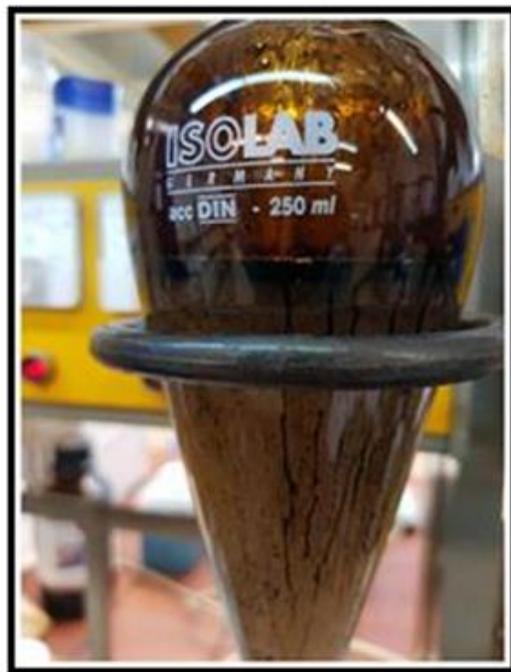
Διάγραμμα 7 Διάγραμμα της αποτελεσματικότητας των διασκορπιστικών σε διάφορα είδη ιξώδους



7.5 Συμπεράσματα - Προτάσεις

Από τα Διαγράμματα 4, 5, 6 φαίνεται ότι ο παράγοντας που καθορίζει σχεδόν πλήρως την αβεβαιότητα των μετρήσεων είναι το τυχαίο σφάλμα, κάτι το αναμενόμενο, καθώς τόσο ο ζυγός όσο και το φασματόμετρο είναι σύγχρονα και αυτοματοποιημένα μηχανήματα διαπιστευμένα από την ISO. Επίσης, το σφάλμα της ογκομετρικής φιάλης είναι σχεδόν αμελητέο και η αβεβαιότητα από την καμπύλη αναφοράς είναι τόσο μικρή όσο προσεκτικός είναι ο αναλυτής που παρασκευάζει τα πρότυπα διαλύματα.

Τονίζεται ότι στο τυχαίο σφάλμα υπεισέρχονται παράγοντες που δεν μπορούν να ποσοτικοποιηθούν ή να έχουν μία σταθερή συμπεριφορά. Οι παράγοντες αυτοί είναι (i) η επαναδιάστρωση (resurfacing), όπου το έλαιο ως ελαφρύτερο αναβαίνει στην επιφάνεια κατά το χρονικό διάστημα που αφήνεται το μείγμα στη χοάνη να ηρεμήσει πριν την παραλαβή των 50 ml και (ii) η τάση του ελαίου να προσκολλάται στα τοιχώματα (wall effect) της διαχωριστικής χοάνης, με αποτέλεσμα να μην γίνεται πλήρως η ανάμειξη του ελαίου με το διασκορπιστικό. Στην εικόνα 17 παρουσιάζονται τα φαινόμενα αυτά.



Εικόνα 17 (Αριστερή) Wall effect, (Δεξιά) Resurfacing

Όσον αφορά την τιμή της αβεβαιότητας για την κάθε σειρά μετρήσεων, είναι έκδηλο ότι η αβεβαιότητα που χαρακτηρίζει την τελική τιμή αυξάνει με την αύξηση του ιξώδους του δείγματος. Αναλυτικά, η διευρυμένη αβεβαιότητα για ιξώδη 2000 cSt, 1000 cSt και 500 cSt είναι $\pm 14,33\%$, $\pm 12,21\%$ και $\pm 6,87\%$ αντίστοιχα. Αυτό φανερώνει ότι η μέθοδος δεν μένει ανεπηρέαστη από τον τρόπο με τον οποίο δρα το χημικό διασκορπιστικό σε κάθε είδους ελαίου. Δηλαδή, όσο πιο χαμηλό είναι το ιξώδες του ελαίου, τόσο πιο αξιόπιστη είναι η μέθοδος, λόγω μείωσης του τυχαίου σφάλματος και καλύτερης διασκορπιστικής αποτελεσματικότητας του υλικού εφαρμογής. Αυτό φαίνεται και από την επαναληψιμότητα των μετρήσεων όπου στα 2000 cSt υπολογίστηκε $r_{2000} = 21,70$ και στα 500 cSt $r_{500} = 10,54$, το οποίο σημαίνει ότι δύο διαδοχικές μετρήσεις μπορεί να έχουν διαφορά έως 21,70 %, για την πρώτη περίπτωση (υψηλό ιξώδες), ενώ για την δεύτερη περίπτωση 10,54 % (χαμηλό ιξώδες). Ακόμα, από την ANOVA που εκτελέστηκε για τα διαφορετικά ιξώδη (Πίνακες 24) είναι ξεκάθαρο και αναμενόμενο ότι το διασκορπιστικό που χρησιμοποιήθηκε δεν έχει την ίδια αποτελεσματικότητα και στα τρία δείγματα. Παρόλα αυτά, αν υπολογίσουμε την αναπαραγωγιμότητα της μεθόδου αυτής, κυμαίνεται στο 9,08%.

Ωστόσο, μελετώντας τα αποτελέσματα κάθε σειράς χωριστά με ANOVA για τις διαφορετικές μέρες που εκτελούνται οι μετρήσεις, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι το διαφορετικό χρονικό διάστημα στο οποίο εκτελέστηκαν τα πειράματα, δεν επηρεάζει το αποτέλεσμα της μέτρησης. Σαφώς, και το πλήθος των μετρήσεων για την κάθε σειρά δεν είναι τόσο μεγάλο ώστε να καταλήξουμε σε βέβαια συμπεράσματα, αλλά το γεγονός ότι και στις τρεις σειρές είχαμε την ίδια παρατήρηση, ισχυροποιεί τη θέση ότι το αποτέλεσμα της τιμής της αποτελεσματικότητας ενός χημικού διασκορπιστικού είναι ανεξάρτητο του χρόνου στον οποίο γίνεται το πείραμα.

Κατά γενικό κανόνα, για την εύρεση αβεβαιότητας μιας μεθόδου (method bias) οι ενδεδειγμένοι τρόποι είναι οι εξής: ανάλυση προτύπων υλικών αναφοράς που να προσομοιάζουν με το δείγμα (CRM), σύγκριση της ελεγχόμενης μεθόδου με μια πρότυπη μέθοδο, πειράματα ανακτήσεως και διεργαστηριακές δοκιμές ικανότητας. [40] Στην περίπτωσή μας δεν ήταν δυνατό, για διάφορους λόγους, να εκτελεστεί κάποιος από τους παραπάνω τρόπους για αυτό έγινε ανάλυση και στατιστική επεξεργασία απευθείας σε άγνωστα δείγματα με στόχο την παρατήρηση κοινών συμπεριφορών. Συνεπώς, με βάση τις παραπάνω παρατηρήσεις δεν είναι δυνατό να εξάγουμε μία τι-

μή αβεβαιότητας για τη μέθοδο που να είναι ακριβής. Γενικά, μπορούμε να συνοψίσουμε για τη μέθοδο ότι φαίνεται να είναι περισσότερο αξιόπιστη στη μελέτη δειγμάτων ιξώδους μικρότερου από 1000 cSt, και ότι ενδεικτικά μπορεί να μας πληροφορήσει για την αποτελεσματικότητα κάποιου διασκορπιστικού.

Το τελευταίο μάλιστα φαίνεται από το δεύτερο μέρος των πειραμάτων που έγιναν με άγνωστα διασκορπιστικά προκειμένου να συγκριθούν οι αποτελεσματικότητές τους. Στον Πίνακα 25 παρουσιάζονται αναλυτικά τα αποτελέσματα των μετρήσεών τους. Επίσης, στο Διάγραμμα 7, στο φαίνεται ότι πρώτον, όσο μειώνεται το ιξώδες, το διασκορπιστικό υλικό εμφανίζει καλύτερη συμπεριφορά, ως προς το διασκορπισμό του ελαίου και δεύτερον, τα αποτελέσματα δείχνουν ότι γενικά το "Δείγμα 1" εμφανίζει καλύτερη διασκορπιστική συμπεριφορά από το "Δείγμα 2"

Μπορεί στο ιξώδες των 2000 cSt να παρουσιάζει καλύτερη αποτελεσματικότητα το "Δείγμα 2", όμως σύμφωνα με τα παραπάνω σε εκείνη την περιοχή ιξώδους, η μέθοδος έχει πολύ μεγάλη αβεβαιότητα. Αναλυτικά, τα υπόλοιπα στοιχεία για την ανάλυση των μετρήσεων βρίσκονται στο Παράρτημα II.

Γενικά από όλη την πειραματική μελέτη που διεξήχθη στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας, τα διασκορπιστικά υλικά που μελετήθηκαν ως προς τα συγκεκριμένα είδη ελαίου, έδειξαν ότι δεν συμβαδίζουν με τις προδιαγραφές του ΦΕΚ, ως προς την αποτελεσματικότητά τους.

Εν κατακλείδι, ο ορθότερος τρόπος για την εκτίμηση της αβεβαιότητας της μεθόδου είναι η χρήση πρότυπων υλικών αναφοράς, καθώς επίσης και ο έλεγχός της σε διάφορα είδη πετρελαίου. Στην παραπάνω μεθοδολογία που ακολουθήθηκε, παρατηρήθηκαν μεγάλες τιμές αβεβαιότητας. Το γεγονός αυτό μπορεί να μην οφείλεται σε αστοχία της μεθόδου ή του πειραματιστή αλλά να οφείλεται καθαρά στο γεγονός ότι δεν κάνουν κατάλληλη εφαρμογή όλα τα διασκορπιστικά για όλους του τύπους πετρελαίου και ιδιαίτερα στα βάρια καύσιμα, που ως γνωστόν σε αυτά τα χημικά διασκορπιστικά εμφανίζουν μειωμένη διασπορά.

Βιβλιογραφία

- [1] Fingas M., "Oil spill science and technology ", Gulf Professional Publishing, 2011
- [2] Λόης Ε., Ζαννίκος Φ., Δ. Καρώνης Δ., "Τεχνολογία καυσίμων και λιπαντικών", Αθήνα, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Ε.Μ.Π., 2014
- [3] Scientific and Environmental Associates, Inc., "Fate of spilled oil in marine waters: Where does it go? What does it do? How do dispersants affect it?", Capers Charles, Virginia, American Petroleum Institute, 1999, <http://www.api.org/environment-health-and-safety/clean-water/oil-spill-prevention-and-response/~media/0c4e212c65de4a3d9c2eee1a9e604a05.ashx>
- [4] Legal Information Institute, "33 CFR. 155.1020", Cornell Law School, [Ηλεκτρονική πηγή]. <https://www.law.cornell.edu/cfr/text/33/155.1020>.
- [5] Anderson C., "Persistenta vs non-persistent oils: What you need to know", *Beacon*, Ιούλιος 2001
<https://www.itopf.com/fileadmin/data/Documents/Papers/persistent.pdf>,
- [6] Bomin Group, "Heavy Fuel Oil (HFO) ", Bomin Bunker Holding, [Ηλεκτρονική πηγή]. <https://www.bomin.com/en/news-info/glossary/details/term/heavy-fuel-oil-hfo.html>.
- [7] The American Petroleum Institute Petroleum HPV Testing Group, "Heavy fuel oils category analysis an hasard characterization", 2012
http://www.petroleumhpv.org/~media/PetroleumHPV/Documents/2012_12_10_December_7_2012_Heavy%20Fuel%20Oil%20CAD_Final_std.pdf,
- [8] Transportation Research Board and National Research Council, "Oil in the sea III: Inputs, Fates and Effects", Washington, D.C., The national academies press, 2003, <https://doi.org/10.17226/10388>
- [9] ITOPF- The international tanker owners pollution federation, "Oil tanker spill statistics 2017", 2018

http://www.itopf.com/fileadmin/data/Photos/Statistics/Oil_Spill_Stats_2017_web.pdf

- [10] Roser M., "Oil spills", Our world in data, [Ηλεκτρονική πηγή].: <https://ourworldindata.org/oil-spills>. [Πρόσβαση 25 Απρίλιος 2018].
- [11] ChartsBin statistics collector team, "The Largest Oil Spills in History, 1901 to Present", ChartsBin.com, 2010, [Ηλεκτρονική πηγή] <http://chartsbin.com/view/mgz>.
- [12] Ελευθερία Κ., "Εκτίμηση επικινδυνότητας ατυχημάτων πετρελαιοκηλίδας–Εφαρμογή δύο μεθοδολογιών στο Σαρωνικό κόλπο", Σχολή Πολιτικών Μηχανικών Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2014
- [13] Ποϊραζίδης Κ., "Θαλάσσια Ρύπανση", Υποστηρικτικό υλικό, eclass.teiion.gr, Ιανουάριος 2013. [Ηλεκτρονική πηγή] http://eclass.teiion.gr/modules/document/file.php/ECO141/ΥΠΟΣΤΗΡΙΚΤΙΚΟ_ΥΛΙΚΟ/ΘΑΛΑΣΣΙΑ_ΡΥΠΑΝΣΗ.pdf
- [14] Χατζηγεωργίου Ά., " Τα μεγάλα ατυχήματα που «μαύρισαν» τις ελληνικές θάλασσες", «ecopress.gr», 25 Σεπτεμβρίου 2017. [Ηλεκτρονική πηγή]. <http://ecopress.gr/?p=1592>
- [15] Τριανταφύλλου Γ., Βεργήτης Μ., «Πετρελαιοκηλίδες,» *Περιβάλλον και ανάπτυξη*, Τμήμα Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών Ε.Μ.Π, Αθήνα, 2004.
- [16] WWF Ελλάς, "Ρύπανση στον Σαρωνικό", Υπόμνημα προς τις αρμοδιες αρχές σχετικά με τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις από το ναυάγιο του δεξαμενόπλοιου Αγία Ζώνη II" , WWF Ελλάς, 2017, http://www.wwf.gr/images/pdfs/ekthesi_saronikos.pdf
- [17] Βεντικός Ν., "Διαρροή πετρελαίου στη θάλασσα από πλοίο: Στοιχεία αντιμετώπισης, έρευνας και ιδιομορφίας κηλίδων σε περιαστικές περιοχές," Εισηγήσεις από Ημερίδα ΤΕΕ, 21 Φεβρουαρίου 2018, http://portal.tee.gr/portal/page/portal/SCIENTIFIC_WORK/EKDILOSEIS_P/events_2018/prostasia_ellinikon_thalasson/eishghseis, 2017
- [18] Κοτρίκλα Ά. Μ., "Ναυτιλία και Περιβάλλον", Σύνδεσμος Ελληνικών Ακαδημαϊκών Βιβλιοθηκών, Αθήνα, 2015, <http://hdl.handle.net/11419/5478>

- [19] Petrisor I., "Environmental pollution centers", 2017. [Ηλεκτρονική πηγή]
www.environmentalpollutioncenters.org/oil-spill/causes/
- [20] Office of emergency and remedial response, "Understanding oil spills and oil spill response", United States Environmental Protection Agency - EPA, 1993
- [21] ITOPF- The International Tanker Owners Pollution Federation Limited, "Fate of marine oil spills", Technical information paper, itopf.com, 2011,
<http://www.itopf.com/fileadmin/data/Documents/TIPS%20TAPS/TIP2FateofMarineOilSpills.pdf>
- [22] Michel J., Fingas M., "Causes, Consequences, Prevention, and Countermeasures", *Fossil Fuels*, Vol. 1, 2016, pp. 159-201, https://doi.org/10.1142/9789814699983_0007,
- [23] Wirwa D., MacKenzie T., "Effects of oil on wildlife and habitat", U.S. Fish and Wildlife Service, 2010,
<https://www.fws.gov/home/dhoilspill/pdfs/DHJICFWSOilImpactsWildlifeFactSheet.pdf>
- [24] ITOPF- The International Tanker Owners Pollution Federation Limited, "Response Techniques", itopf.com, 2014, <http://www.itopf.com/knowledge-resources/documents-guides/response-techniques/>.
- [25] ITOPF- The international tanker owners pollution federation limited, "In-Situ Burning", itopf.com, 2014 <http://www.itopf.com/knowledge-resources/documents-guides/response-techniques/in-situ-burning/>
- [26] Region IV Regional Response Team, , "Oil spill shoreline assessment and shoreline cleanup", hsd1.org, [Ηλεκτρονική πηγή] <https://www.hsd1.org/?view&did=24035>.
- [27] ITOPF- The international tanker owners pollution federation limited, «Shoreline Clean-Up and Response», itopf.com, 2014. [Ηλεκτρονική πηγή]
<http://www.itopf.com/knowledge-resources/documents-guides/response-techniques/shoreline-clean-up-and-response/>.
- [28] Ένωση Ελλήνων Χημικών, "«Αγ. Ζώνη II» Μια περίπτωση διατάραξης της περιβαλλοντικής ισορροπίας με σοβαρές επιπτώσεις στην ποιότητα, την υγεία του

οικοσυστήματος και ενδεχομένως και την δημόσια υγεία", Δελτίο Τύπου, Ένωση Ελλήνων Χημικών, Αθήνα, 2017.

- [29] Υπουργείο ναυτιλίας και νησιωτικής πολιτικής, "Μέθοδοι Καταπολέμησης Ρύπανσης", www.yen.gr, 2018. [Ηλεκτρονική πηγή]
<https://www.yen.gr/web/guest/methodoi-katapolemeses-rypanses>.
- [30] IMO/UNEP: Regional Information System - Operational Guidelines and Technical Documents, "Guidelines for the use of dispersants for combating oil pollution at sea in the Mediterranean region- Part II: Basic information on dispersants and their application", REMPEC, May 2011, <http://www.rempec.org/admin/store/wyswigImg/file/Information%20resources/Guidelines/RIS%20D2%20%28Dispersants%29/EN/DispersantsGuidelinesPartI.pdf>
- [31] National Research Council, "Oil Spill Dispersants: Efficacy and Effects", Washington, DC, 2005. <https://doi.org/10.17226/11283>,
- [32] LESSARD R.R., DEMARCO G., "The Significance of Oil Spill Dispersants", *Spill Science & Technology Bulletin*, Vol. 6, No. 1, 2000, pp. 59-68, [https://doi.org/10.1016/S1353-2561\(99\)00061-4](https://doi.org/10.1016/S1353-2561(99)00061-4)
- [33] Graham L., Hale C., Maung-Douglass E., Sempier S., Swann L., Wilson M., "Oil Spill Science: Chemical dispersants and their role in oil spill response", MASGP-15-015, 2016.
- [34] Coolbaugh T., «Dispersant Efficacy and Effectiveness», ExxonMobil, U.S. Coast Guard, <https://crrc.unh.edu/sites/crrc.unh.edu/files/coolbaughmcelroy.pdf>
- [35] A background discussion paper for a dispersant session at Interspill 2012, "Oil spill dispersants: Development in regulations and industry perspectives", «interspill.org», 2012 <http://www.interspill.org/previous-events/2012/13-March/pdfs/Oil%20Spill%20Dispersants%20-%20Developments%20in%20Regulations%20and%20Industry%20Perspectives.pdf>
- [36] Chapman H., Purnell K., Law R. J., Kirby M. F, "The use of chemical dispersants to combat oil spills at sea: A review of practice and research needs in Europe", *Marine Pollution Bulletin*, Vol.54, No. 7, 2007, pp. 827-838,

<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2007.03.012>

- [37] Χείλαρη Δ., "Προδιαγραφές και Διαδικασίες Ελέγχου και Πιστοποίησης Αντιρρυπαντικών Υλικών (Απορροφητικά Υλικά, Χημικά Διασκορπιστικά)", Εισηγήσεις από Ημερίδα ΤΕΕ, Αθήνα, 21 Φεβρουαρίου 2018, http://portal.tee.gr/portal/page/portal/SCIENTIFIC_WORK/EKDILOSEIS_P/events_2018/prostasia_ellinikon_thalasson/eishghseis, 2017
- [38] National Research Council, "*Using Oil Spill Dispersants on the Sea*", Washington, DC, <https://doi.org/10.17226/736>, 1989.
- [39] Nordhausen W., Xirotyri L., Dolva H., "Overview of national dispersant testing and approval policies in the EU", EMSA, 2016.
- [40] Θωμαΐδης Ν., Κουπάρης Μ., Κωστάκης Μ., "Εκτίμηση αβεβαιότητας στις χημικές μετρήσεις" Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας, Τμ. Χημείας, ΕΚΠΑ, 2012, http://trams.chem.uoa.gr/docs/U_new_2012.pdf
- [41] Ellison S. L. R., Williams A, "*Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*", EURACHEM/CITAC Guide, *Third Edition*, 2012, https://www.eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/QUAM2012_P1.pdf
- [42] Ψαρρός Γ. Ν., "ΠΟΙΟΤΗΤΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΩΝ ΠΕΡΙΣΤΑΤΙΚΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΣΤΑΤΙΚΗΣ ΕΚΦΟΡΤΙΣΗΣ", *Τεχνικά χρονικά*, Εργαστήριο Υψηλών Τάσεων, Σχολή Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών, 2010, pp. 197-225. http://portal.tee.gr/portal/page/portal/PUBLICATIONS/BYMONTHLY_PUBLICATIONS/diminiaia_2010/pub3/07_diplomatiki.pdf
- [43] Ναβροζίδης Γ., Μήτσας Χ., Φλουδά Ε., Αναγνώστου Μ., Στρέλε Φ., "ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΕΚΤΙΜΗΣΗ – ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ - ΕΚΦΡΑΣΗ", Ενημερωτικό Φυλλάδιο, Ελληνικό Ινστιτούτο Μετρολογίας, Θεσσαλονίκη, 1999, [http://repository.esyp.eu/esyp/bitstream/11637/56/1/TKO_01_-_ABEBAIOTHTA_METRHSEWN \(ektimhsh-ekfrash-upol\).pdf](http://repository.esyp.eu/esyp/bitstream/11637/56/1/TKO_01_-_ABEBAIOTHTA_METRHSEWN_(ektimhsh-ekfrash-upol).pdf)
- [44] Μασαβέτας Κ., "Σχεδιασμός πειραμάτων και μαθηματική επεξεργασία πειραματικών δεδομένων -Θεωρία σφαλμάτων", Ε.Μ.Π., Αθήνα, 1994.

- [45] Ermer J., Miller J. H. McB., "Method Validation in Pharmaceutical Analysis, A Guide to Best Practice", Weinheim, WILEY-VCH, 2005.
- [46] Κουππάρης Μ., Θωμαΐδης Ν., "ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΕΝΔΟΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗΣ ΑΝΑΠΑΡΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ (ΕΝΔΙΑΜΕΣΗΣ ΠΙΣΤΟΤΗΤΑΣ, INTERMEDIATE PRECISION", <http://opencourses.uoa.gr>,
[http://opencourses.uoa.gr/modules/document/file.php/CHEM103/Διδακτικό Πακέτο/Σημειώσεις/Ενότητα 5%3A Μέθοδοι/PDF/W10_Ypolog_Endoerg_Anaparagwgim.pdf](http://opencourses.uoa.gr/modules/document/file.php/CHEM103/Διδακτικό_Πακέτο/Σημειώσεις/Ενότητα_5%3A_Μέθοδοι/PDF/W10_Ypolog_Endoerg_Anaparagwgim.pdf)
- [47] Εφημερίς της Κυβερνήσεως - Αριθ.: 5219/Φ. 11/4/2000, Καθόρισμός προδιαγραφών και έλεγχος καταλληλότητας των χημικών διασκορπιστικών ουσιών εξουδετέρωσης της ρύπανσης της θάλασσας από πετρέλαιο, Αθήνα, 4 Απριλίου 2000.
- [48] Safety data sheet, «Finasol OSR 52,» Total, SDS#: 30034, 2015-03-12
<https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&ved=0ahUKewjz6Zyfxu3bAhUyyKYKHxEgC0gQFghFMAA&url=https%3A%2F%2Fwww.amsa.gov.au%2Ffile%2F459%2Fdownload%3Ftoken%3DYIQq8qJO&usg=AOvVaw3mv6W1Er35Nu6KbnH-LNQz>,
- [49] NIST/SEMATECH e-Handbook of Statistical Methods, "Engineering statistics handbook", NIST/SEMATECH, 2013. [Ηλεκτρονική πηγή]
<https://www.itl.nist.gov/div898/handbook/eda/section3/eda35h1.htm>.
- [50] ITOPF- The international tanker owners pollution federation limited, «Effects of oil pollution on the marine environment- Technical information papers,» itopf.com, 2011,
[http://www.itopf.com/fileadmin/data/Documents/TIPS%20TAPS/TIP13EffectsofOil PollutionontheMarineEnvironment.pdf](http://www.itopf.com/fileadmin/data/Documents/TIPS%20TAPS/TIP13EffectsofOilPollutionontheMarineEnvironment.pdf)
- [51] «Global Spill Controll- Australian spill and safety equipment,
<https://www.globalspill.com.au/product/tarantula-high-capacity-skimmer/>.
- [52] «Oil spills,» <https://chemistryofoilspills.weebly.com/ways-to-clean.html>.
- [53] ITOPF- The international tanker owners pollution federation limited, "Clean-up of oil from shorelines", Technical information paper, itopf.com, 2011,

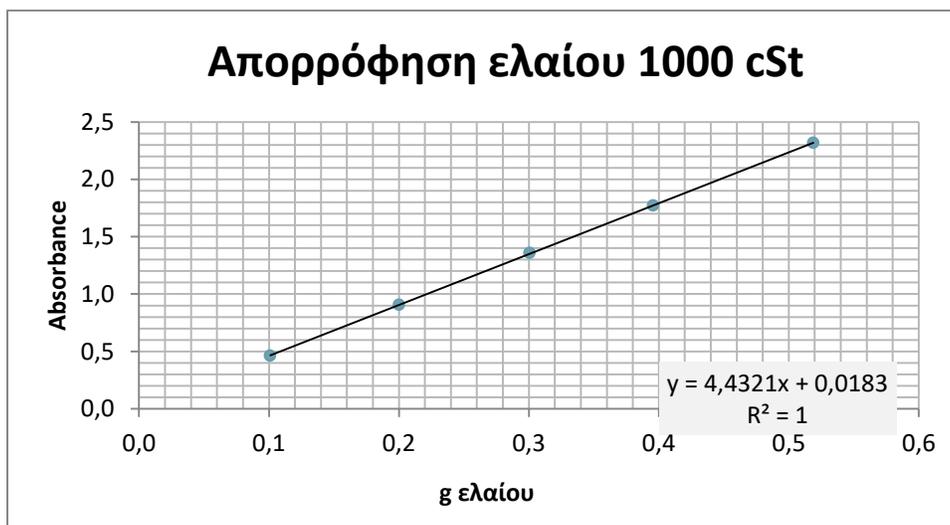
<http://www.itopf.com/knowledge-resources/documents-guides/document/tip-7-clean-up-of-oil-from-shorelines/>

[54] ITOFF- The international tanker owners pollution federation limited, "Use of dispersants to treat oil spills", Technical information paper, itopf.com, 2011
<http://www.itopf.com/fileadmin/data/Documents/TIPS%20TAPS/TIP4UseofDispersantstoTreatOilSpills.pdf>

Παράρτημα Ι

Αναλυτικά στοιχεία πειράματος ιξώδους 1000 cSt

Καμπύλη αναφορά



Πειραματικές μετρήσεις

A/A	Πειράματα										Total Average
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Μεικτός Βάρος (g)	15,4192	15,4879	15,4568	15,1518	15,4586	15,3295	15,3166	15,1601	15,4079	15,4718	
Αποβαρο (g)	10,0032	10,0078	10,0064	9,9765	9,9804	9,9808	9,9834	9,9858	10,0075	9,9956	
Βάρος Ελαίου (g)	5,4160	5,4801	5,4504	5,1753	5,4782	5,3487	5,3332	5,1743	5,4004	5,4762	5,3733
Μετρήσεις Abs	2,3764	2,6788	3,1362	2,8878	3,1485	2,8568	2,4590	2,3764	3,1086	2,7136	
	2,3730	2,6796	3,1342	2,8882	3,1458	2,8538	2,4642	2,3762	3,1068	2,7128	
	2,3747	2,6796	3,1346	2,8882	3,1448	2,8542	2,4560	2,3750	3,1058	2,7120	
Μέσος Όρος Abs	2,3747	2,6793	3,1350	2,8881	3,1464	2,8549	2,4597	2,3759	3,1071	2,7128	2,7734
Διεσπαρμένο Έλαιο g στα 50 ml	0,5317	0,6004	0,7032	0,6475	0,7058	0,6400	0,5509	0,5319	0,6969	0,6080	0,6216
Effectiveness %	49,08	54,78	64,51	62,56	64,42	59,83	51,64	51,40	64,52	55,51	57,83

Στοιχεία για Ανοva one way

A/A	1η Ημέρα	2η Ημέρα	3η Ημέρα
1	49,08	62,56	51,64
2	54,78	64,42	51,40
3	64,51	59,83	64,52
4			55,51

Αποτελέσματα Ανοβα

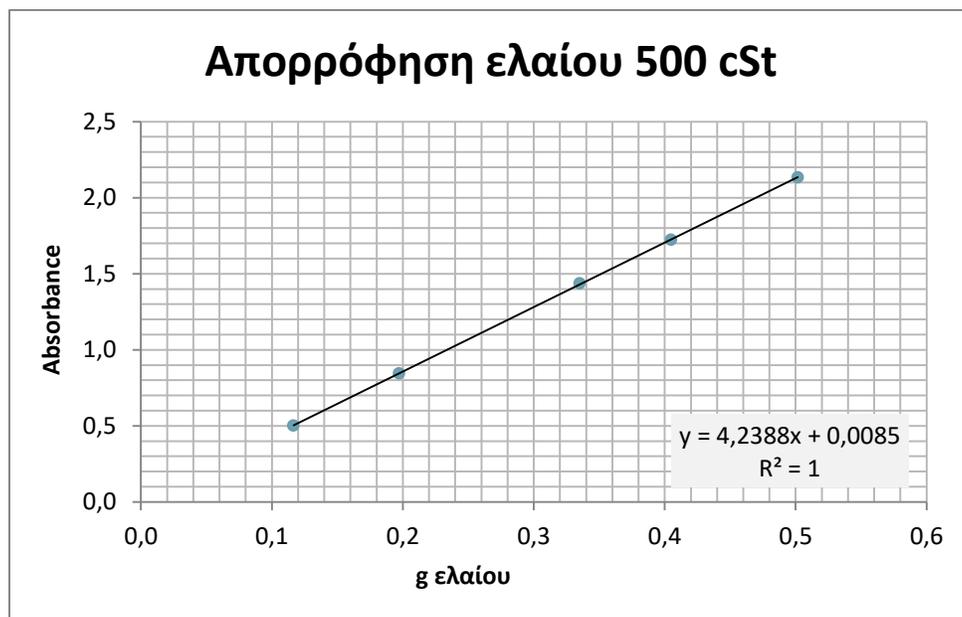
SUMMARY						
<i>Groups</i>	<i>Count</i>	<i>Sum</i>	<i>Average</i>	<i>Variance</i>		
Day 1	3	168,373	56,12434	60,85374		
Day 2	3	186,8026	62,26753	5,323191		
Day 3	4	223,0771	55,76927	37,60323		
ANOVA						
<i>Source of Variation</i>	<i>SS</i>	<i>df</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>P-value</i>	<i>F crit</i>
Between Groups	84,789	2	42,3945	1,210463	0,353603	4,737414
Within Groups	245,1636	7	35,02337			
Total	329,9526	9				

Ενδεικτική εικόνα διασποράς κατά τη διάρκεια της ηρεμίας



Αναλυτικά στοιχεία πειράματος ιξώδους 500 cSt

Καμπύλη αναφοράς



Πειραματικές μετρήσεις

	Πειράματα										
A/A	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Total Average
Μικτός Βάρος (g)	15,4971	15,8242	15,4055	15,2515	15,2533	15,2111	15,3373	15,0977	15,3400	15,5825	
Αποβαρο (g)	10,0115	10,0108	9,9959	9,9838	9,9833	9,9838	10,0066	9,9944	10,0092	10,0444	
Βάρος Ελαίου (g)	5,4856	5,8134	5,4096	5,2677	5,2700	5,2273	5,3307	5,1033	5,3308	5,5381	5,3777
Μετρήσεις Abs	2,4562	2,5036	2,7364	2,2276	2,5286	2,5488	2,4908	2,7062	2,5788	2,3736	
	2,4554	2,5010	2,7376	2,2262	2,5272	2,5484	2,4916	2,7086	2,5784	2,3732	
	2,4552	2,5002	2,7382	2,2260	2,5248	2,5482	2,4932	2,7086	2,5784	2,3758	
Μέσος Όρος Abs	2,4556	2,5016	2,7374	2,2266	2,5269	2,5485	2,4919	2,7078	2,5785	2,3742	2,5149
Διεσπαρμένο Έλαιο g στα 50 ml	0,5773	0,5882	0,6438	0,5233	0,5941	0,5992	0,5859	0,6368	0,6063	0,5581	0,5913
Effectiveness %	52,62	50,59	59,50	49,67	56,37	57,32	54,95	62,39	56,87	50,39	55,07

Στοιχεία για Anova one way

A/A	1η Ημέρα	2η Ημέρα	3η Ημέρα
1	52,62	49,67	54,95
2	50,59	56,37	56,87
3		57,32	50,39

Αποτελέσματα Ανοβα

SUMMARY						
<i>Groups</i>	<i>Count</i>	<i>Sum</i>	<i>Average</i>	<i>Variance</i>		
Day 1	2	103,2072	51,60359	2,068042		
Day 2	3	163,3538	54,45127	17,37574		
Day 3	3	162,2086	54,06954	11,08446		
ANOVA						
<i>Source of Variation</i>	<i>SS</i>	<i>df</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>P-value</i>	<i>F crit</i>
Between Groups	10,80651	2	5,403257	0,457993	0,656685	5,786135
Within Groups	58,98843	5	11,79769			
Total	69,79494	7				

Ενδεικτική εικόνα διασποράς κατά τη διάρκεια της ημερίας





ΕΦΗΜΕΡΙΣ ΤΗΣ ΚΥΒΕΡΝΗΣΕΩΣ ΤΗΣ ΕΛΛΗΝΙΚΗΣ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑΣ

ΤΕΥΧΟΣ ΔΕΥΤΕΡΟ

Αρ. Φύλλου 455

4 Απριλίου 2000

ΑΠΟΦΑΣΕΙΣ

Αριθ.: 5219/Φ. 11/4/2000

Καθορισμός προδιαγραφών και έλεγχος καταλληλότητας των χημικών διασκορπιστικών ουσιών εξουδετέρωσης της ρύπανσης της θάλασσας από πετρέλαιο.

**ΟΙ ΥΠΟΥΡΓΟΙ
ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΩΝ - ΠΕΡΙΒΑΛΟΝΤΟΣ, ΧΩΡΟΤΑΞΙΑΣ
ΚΑΙ ΔΗΜΟΣΙΩΝ ΕΡΓΩΝ - ΥΓΕΙΑΣ ΠΡΟΝΟΙΑΣ -
ΕΜΠΟΡΙΚΗΣ ΝΑΥΤΙΛΙΑΣ**

Έχοντας υπόψη:

(α) Το άρθρο 13 παράγραφος 1 και το άρθρο 19 του Ν.743/1977 (Α' /319), όπως κωδικοποιήθηκε με το άρθρο πρώτου του Π.Δ. 55/98 (Α' /58).

(β) Τις διατάξεις της οδηγίας 98/34/ΕΕ (L 204/2.1.7.98) και του Π.Δ. 206/87 (Α' /94) «Καθέρωση διαδικασίας πληροφόρησης στον τομέα των προτύπων και τεχνικών κανονισμών σε συμμόρφωση προς την οδηγία 83/189/ΕΟΚ της 28.3.83 του Συμβουλίου των Ε.Κ. (L 109 /26.4.83)» όπως αυτό τροποποιήθηκε με το Π.Δ. 523/88 (Α' /236) και το Π.Δ. 48/96 (Α' /44) τα οποία αντίστοιχα προσάρμοσαν την ελληνική νομοθεσία προς τις διατάξεις των οδηγιών 88/182/ΕΟΚ (L 81/26.3.88) και 94/10/ΕΚ (L 100/19.4.94).

(γ) Το Π.Δ. 259/88 (Α' /117) " Οργανισμός Υπουργείου Εμπορικής Ναυτιλίας " .

(δ) Το άρθρο 1 παράγραφος 2α του Ν. 2469 / 97 (Α'/38) «Περιορισμός και βελτίωση της αποτελεσματικότητας των κρατικών δαπανών και άλλες διατάξεις».

(ε) Το γεγονός ότι από τις διατάξεις της παρούσας απόφασης δεν προκαλείται δαπάνη σε βάρος του κρατικού προϋπολογισμού, αποφασίζουμε :

Άρθρο 1

Σκοπός

Με την απόφαση αυτή αποσκοπείται ο καθορισμός των προδιαγραφών και ο έλεγχος καταλληλότητας χημικών διασκορπιστικών ουσιών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την εξουδετέρωση ρύπανσης της θάλασσας από πετρέλαιο.

Άρθρο 2

Ορισμοί

1. «Χημικές διασκορπιστικές ουσίες», είναι οι υγρές χημικές ουσίες που χρησιμοποιούνται για την διάσπαση πε-

τρέλαιοκηλίδων και οι οποίες δρουν μειώνοντας την επιφανειακή τάση του συστήματος πετρελαίου-νερού.

2. «Χημική διασκορπιστική ουσία 1ης γενιάς», είναι η χημική διασκορπιστική ουσία της οποίας ο διαλύτης περιέχει αρωματικούς υδρογονάνθρακες σε περιεκτικότητα άνω του 3% κ.β.

3. «Χημική διασκορπιστική ουσία 2ης γενιάς», είναι η χημική διασκορπιστική ουσία της οποίας ο διαλύτης δεν περιέχει αρωματικούς υδρογονάνθρακες σε περιεκτικότητα άνω του 3% κ.β., γνωστή και ως χημική διασκορπιστική ουσία Τύπου 1.

4. «Χημική διασκορπιστική ουσία 3ης γενιάς», είναι η χημική διασκορπιστική ουσία της οποίας ο διαλύτης περιέχει πολικές οργανικές ενώσεις ή μίγματα αυτών με υδρογονάνθρακες που δεν περιέχουν αρωματικά άνω του 3% κ.β.

5. «Χημική διασκορπιστική ουσία Τύπου 2», είναι η χημική διασκορπιστική ουσία 3ης γενιάς, η οποία χρησιμοποιείται με αραίωση θαλασσινού νερού 1:10.

6. «Χημική διασκορπιστική ουσία Τύπου 3», είναι η χημική διασκορπιστική ουσία 3ης γενιάς, η οποία χρησιμοποιείται χωρίς αραίωση με θαλασσινό νερό.

7. «Δείκτης αποτελεσματικότητας », μιας χημικής διασκορπιστικής ουσίας είναι το (%) ποσοστό κατά βάρος του πετρελαίου δοκιμής που μεταφέρθηκε υπό μορφή σταγονιδίων στην υδάτινη φάση στις συνθήκες της δοκιμής, προς τη συνολική ποσότητα του πετρελαίου δοκιμής, με όρους πλήρους και ομοιόμορφης κατανομής κατά τη δειγματοληψία.

8. «Τοξικότητα», είναι ο ποσοτικός και ποσοπικός προσδιορισμός ανεπιθύμητων επιδράσεων, ακόμα και του θανάτου, της χημικής διασκορπιστικής ουσίας σε θαλάσσιους οργανισμούς.

9. «Οξεία τοξικότητα», είναι η τοξικότητα που προσδιορίζεται σε θαλάσσιους οργανισμούς όταν εκτεθούν για μικρό χρονικό διάστημα (π.χ 24 ή 48 ώρες) σε συγκεντρώσεις της χημικής διασκορπιστικής ουσίας.

10. «EC50», είναι η συγκέντρωση επίδρασης στην οποία αντιδρά το 50% των οργανισμών που εκτίθενται είτε σε χημική διασκορπιστική ουσία, είτε σε πετρέλαιο ή μίγμα πετρελαίου με χημική διασκορπιστική ουσία για συγκεκριμένη χρονική περίοδο (π.χ 24 ή 48 ώρες).

11. «LC50», είναι η μέση θανατηφόρα συγκέντρωση στην οποία πεθαίνει το 50% των οργανισμών που εκτίθενται είτε σε χημική διασκορπιστική ουσία, ή σε πετρέλαιο

είναι σε μίγμα πετρελαίου με χημική διασκορπιστική ουσία για συγκεκριμένη χρονική περίοδο (π.χ 24 ή 48 ώρες).

12. «Τοξική», είναι η χημική διασκορπιστική ουσία που προκαλεί ανεπιθύμητες επιδράσεις στους θαλάσσιους οργανισμούς καταστρέφοντας την δομή τους ή την λειτουργία τους ή προκαλώντας το θάνατό τους.

13. «Μάρτυρες», είναι οι οργανισμοί που χρησιμοποιούνται παράλληλα κατά την διάρκεια του προσδιορισμού της τοξικότητας της χημικής διασκορπιστικής ουσίας, αλλά δεν εκτίθενται στην υπό εξέταση χημική διασκορπιστική ουσία ή σε μίγμα χημικής διασκορπιστικής ουσίας με θαλασσινό νερό.

14. «Μη τοξική», είναι η χημική διασκορπιστική ουσία όταν δεν υπάρχουν ανεπιθύμητες επιδράσεις στους θαλάσσιους οργανισμούς και η επιβίωση τους μετά την έκθεσή τους είναι ίση ή μεγαλύτερη από το 90% της ομάδας των μαρτύρων.

Άρθρο 3

Χρήση

1. Οι χημικές διασκορπιστικές ουσίες 3ης γενιάς επιτρέπεται να χρησιμοποιούνται για την διάσπαση πετρελαιοκηλίδων εφόσον πληρούνται οι όροι της παρούσας.

Οι διαθέσιμες ποσότητες χημικών διασκορπιστικών ουσιών 3ης γενιάς, κατά την ημερομηνία θέσης σε ισχύ της παρούσας, σε πλοία, εγκαταστάσεις ή άλλους φορείς καταπολέμησης ρύπανσης για τις οποίες δεν υπάρχει «έγκριση τύπου» σύμφωνα με την παραπάνω παράγραφο επιτρέπεται να χρησιμοποιούνται για την διάσπαση πετρελαιοκηλίδων μέχρι 31-12-2003 με την προϋπόθεση να διαθέτουν σε ισχύ πιστοποιητικό μη τοξικότητας του Εθνικού Κέντρου Θαλασσίων Ερευνών (ΕΚΘΕ) σύμφωνα με το Παράρτημα ΙΙΙ ή την αριθ. 181051/1985/80 Κ.Υ.Α. (Β'/1110).

Οι παραπάνω διαθέσιμες ποσότητες για να επιτρέπεται να χρησιμοποιούνται και μετά την 31-12-2003 πρέπει να διαθέτουν «έγκριση τύπου».

2. Οι χημικές διασκορπιστικές ουσίες 2ης γενιάς επιτρέπεται να χρησιμοποιούνται για την διάσπαση πετρελαιοκηλίδων μέχρι την 31-12-2003 εφόσον οι προδιαγραφές τους ικανοποιούν τις απαιτήσεις της παραπάνω Κ.Υ.Α.

Οι διαθέσιμες ποσότητες χημικών διασκορπιστικών ουσιών 2ης γενιάς, κατά την ημερομηνία θέσης σε ισχύ της παρούσας, σε πλοία, εγκαταστάσεις ή άλλους φορείς καταπολέμησης ρύπανσης επιτρέπεται να χρησιμοποιούνται για την διάσπαση πετρελαιοκηλίδων μετά την 31-12-2003 μόνο σε έκτακτες περιπτώσεις και ύστερα από έγκριση της Διεύθυνσης Προστασίας Θαλασσίου Περιβάλλοντος του Υπουργείου Εμπορικής Ναυτιλίας, που παρέχεται κατόπιν ελέγχου και γνωμοδότησης του Γ.Χ.Κ. εφόσον ο δείκτης αποτελεσματικότητάς τους (με «2000 mPa's Fuel oil») είναι τουλάχιστον 30% (Παράρτημα ΙΙ).

3. Οι χημικές διασκορπιστικές ουσίες 1ης γενιάς απαγορεύεται να χρησιμοποιούνται για την διάσπαση πετρελαιοκηλίδων.

Άρθρο 4

Διαδικασία Έγκρισης Τύπου

1. Η «έγκριση τύπου» χημικών διασκορπιστικών ουσιών 3ης γενιάς χορηγείται από το Γενικό Χημείο του Κράτους

μετά από αίτηση του ενδιαφερομένου που συνοδεύεται από φάκελλο όπου περιέχονται τα ακόλουθα στοιχεία:

(α) Εμπορική ονομασία του προϊόντος.

(β) Χρήση.

(γ) Πεδίο εφαρμογής : Θάλασσα.

(δ) Στοιχεία παρασκευαστή.

(ε) Στοιχεία υπευθύνου για τη διάθεση στην Ελληνική αγορά.

(στ) Ακριβής εκατοστιαία (% κ.β.) σύνθεση και πρότυπη διεθνώς αξιολογημένη μέθοδος προσδιορισμού κάθε συστατικού.

(ζ) Έκθεση εξέτασης του προϊόντος, ως προς τις παραμέτρους του Παραρτήματος Ι (α/α 1 έως και 10) από Κρατικό ή άλλο αναγνωρισμένο/ διαπιστευμένο εργαστήριο της ημεδαπής σύμφωνα με την ισχύουσα νομοθεσία ή αναγνωρισμένο/ διαπιστευμένο εργαστήριο άλλου Κράτους - Μέλους της Ευρωπαϊκής Ένωσης ή χωρών της ΕΖΕΣ που είναι συμβαλλόμενα μέρη στη συμφωνία του Ενιαίου Ευρωπαϊκού Χώρου.

(η) Μελέτη ταξινόμησης και επισήμανσης (μονοσέλιδη) σύμφωνα με την ΚΥΑ 1197/89 όπως ισχύει κάθε φορά, υπογεγραμμένη από Χημικό ή Χημικό Μηχανικό Κράτους - Μέλους της Ευρωπαϊκής Ένωσης ή χώρας ΕΖΕΣ εγγεγραμμένο σε Επιστημονική ή Εμπειρησιακή Οργάνωση (Ένωση) της Χώρας του και σχέδιο και κείμενο ετικέτας..

(θ) Πιστοποιητικό μη τοξικότητας για την θαλάσσια χλωρίδα και πανίδα, σύμφωνα με το Παράρτημα ΙΙ ή σύμφωνα με επίσημα αποδεκτές μεθόδους εργαστηρίων, που χορηγείται από το Ελληνικό Κέντρο Θαλασσίων Ερευνών (ΕΚΘΕ) ή αναγνωρισμένο/ διαπιστευμένο εργαστήριο της ημεδαπής ή αναγνωρισμένο/ διαπιστευμένο εργαστήριο άλλου Κράτους - Μέλους της Ευρωπαϊκής Ένωσης ή κρατών της ΕΖΕΣ που είναι συμβαλλόμενα μέρη στη συμφωνία του Ενιαίου Ευρωπαϊκού Χώρου.

(ι) Δελτίο δεδομένων ασφαλείας (ΔΔΑ) του προϊόντος που θα περιλαμβάνει τις οδηγίες του στα ελληνικά ή και στα ελληνικά και τις οδηγίες ασφαλείας απομάκρυνσης.

(ια) Δελτίο δεδομένων ασφαλείας (ΔΔΑ) των επιμέρους συστατικών του προϊόντος.

2. Εγκρίσεις τύπου χημικών διασκορπιστικών ουσιών, που έχουν εκδοθεί από αρμόδιες κρατικές Αρχές άλλων Κρατών Μελών της Ε.Ε. ή χωρών της ΕΖΕΣ, που είναι συμβαλλόμενα μέρη στη συμφωνία του Ενιαίου Ευρωπαϊκού Χώρου και ισχύουν κατά την υποβολή των δικαιολογητικών του προϊόντος στο Γ.Χ.Κ., γίνονται αποδεκτές εφόσον πληρούν τις διατάξεις της παρούσας Απόφασης..

3. Η «έγκριση τύπου» χημικών διασκορπιστικών ουσιών 3ης γενιάς χορηγείται αποκλειστικά για την κατατεθειμένη σύνθεση και εμπορική ονομασία του προϊόντος καθώς και για το συγκεκριμένο πεδίο εφαρμογής και ισχύει για επτά (7) έτη.

Για κάθε μεταβολή της σύνθεσης του προϊόντος απαιτείται νέα έγκριση.

Κάθε έγκριση που χορηγείται κοινοποιείται στο Υπουργείο Εμπορικής Ναυτιλίας και το ΕΚΘΕ.

4. Κατά την υποβολή φακέλλου για «έγκριση τύπου» χημικών διασκορπιστικών ουσιών 3ης γενιάς θα καταβάλλονται τα καθοριζόμενα από το Γ.Χ.Κ. παράβολα, σύμφωνα με το άρθρο 31 του Ν. 1473/84 (Α'/127).

5. Επί πλέον, αν κρίνεται αναγκαίο κατά την αξιολόγηση της χημικής διασκορπιστικής ουσίας, το Γ.Χ.Κ. μπορεί να ζητά από τον υπεύθυνο για την διάθεση στην αγορά της παραπάνω ουσίας, πρόσθετα πληροφοριακά στοιχεία ή

και δοκιμές καθώς επίσης και τα απαιτούμενα δείγματα για την διεξαγωγή δοκιμών επαλήθευσης.

Άρθρο 5

Προδιαγραφές Έλεγχος καταλληλότητας

Επισυνάπτονται και αποτελούν αναπόσπαστο μέρος της παρούσας τα Παραρτήματα I, II και III που αφορούν προδιαγραφές και ελέγχους καταλληλότητας των χημικών διασκορπιστικών ουσιών.

Άρθρο 6

Συσκευασία-Σήμανση

1. Οι χημικές διασκορπιστικές ουσίες 3ης γενιάς πρέπει να συσκευάζονται σε χρωματισμένα κατάλληλα δοχεία/βαρέλια, κατασκευασμένα ή /και επενδυμένα με ειδικά υλικά, ώστε να μη διαβρώνονται κατά την μακροχρόνιο αποθήκευσή τους.

2. Σε κάθε συσκευασία θα αναγράφονται και στην ελληνική τουλάχιστον τα εξής:

- (α) Ονομασία υλικού
- (β) Χημική διασκορπιστική ουσία για εξουδετέρωση της ρύπανσης της θάλασσας από πετρέλαιο.
- (γ) Αριθμός «έγκρισης τύπου» ΓΧΚ
- (δ) Όνομα παρασκευαστή/ εταιρείας και υπευθύνου για την διάθεση στην αγορά
- (ε) Οδηγίες ασφαλούς χρήσης
- (στ) Επισήμανση κινδύνων-φράσεις προστασίας-διάθεση περιέκτη
- (ζ) Όγκο και βάρος περιεχόμενης ουσίας

Άρθρο 7

Έλεγχος/ Δειγματοληψία

1. Σε περίπτωση αμφισβήτησης από οποιονδήποτε τρίτον της καταλληλότητας των χημικών διασκορπιστικών ουσιών αυτός επιβαρύνεται με τα έξοδα επανελέγχων.

2. Οι Λιμενικές Αρχές ή και οι κατά τόπους αρμόδιες Χημικές Υπηρεσίες του Γ.Χ.Κ. διενεργούν, όταν κρίνεται

σκόπιμο, δειγματοληπτικούς ελέγχους χημικών διασκορπιστικών ουσιών προκειμένου να διαπιστωθεί αν πληρούνται οι όροι της παρούσας..

Άρθρο 8

Κυρώσεις

Στους παραβάτες της απόφασης αυτής επιβάλλονται οι κυρώσεις που προβλέπονται στο άρθρο 13 του Ν.743/1977 (Α' /319), όπως κωδικοποιήθηκε με το Π.Δ. 55/98 (Α' / 98).

Σε περίπτωση που διαπιστωθεί διάθεση χημικών διασκορπιστικών ουσιών μη ανταποκρινόμενων στους όρους της «έγκρισης τύπου», απαγορεύεται η χρήση των συγκεκριμένων προϊόντων και η έγκριση αυτή είναι δυνατόν να ανασύρεται.

Άρθρο 9

Η αριθμ. 181051/1985/80 Κ.Υ.Α. (Β' / 1110), παύει από 31-12-2003 να ισχύει.

Άρθρο 10

Η ισχύς της παρούσας απόφασης αρχίζει από τη δημοσίευσή της στην Εφημερίδα της Κυβερνήσεως. Η απόφαση αυτή να δημοσιευθεί στην Εφημερίδα της Κυβερνήσεως.

Αθήνα 23 Μαρτίου 2000

ΟΙ ΥΠΟΥΡΓΟΙ

ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΩΝ
ΓΙΑΝΝΟΣ ΠΑΠΑΝΤΩΝΙΟΥ

ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΧΩΡΟΤΑΞΙΑΣ
ΚΑΙ ΔΗΜΟΣΙΩΝ ΕΡΓΩΝ
ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ ΛΑΛΙΩΤΗΣ

ΥΓΕΙΑΣ ΠΡΟΝΟΙΑΣ
ΛΑΜΠΡΟΣ ΠΑΠΑΔΗΜΑΣ

ΕΜΠΟΡΙΚΗΣ ΝΑΥΤΙΑΣ
ΣΤΑΥΡΟΣ ΑΡ. ΣΟΥΜΑΚΗΣ

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι

ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ - ΑΠΟΔΕΚΤΑ ΟΡΙΑ - ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΛΕΓΧΟΥ

α/α	Ιδιότητα	Αποδεκτά όρια		Μέθοδος ελέγχου
		Τύπος 2	Τύπος 3	
1	Εμφάνιση	Καθαρό και ομογενές		Οπτικός έλεγχος
2	Δυναμικό ιξώδες (Dynamic Viscosity) Στους 0°C (m Pa s maximum)	250	250	ASTM D445 IP 71 BS 4708
3	Σημείο Ανάφλεξης (Flash Point) (°C minimum)	60	60	ASTM D93 IP 34 BS 2839
4	Σημείο Θόλωσης (Cloud Point) (°C maximum)	-10	-10	ASTM D2500 IP 219
5	Δείκτης Αποτελεσματικότητας (Efficiency Index) ≈2000 mPa s Fuel oil (% minimum)	30	60	(LR 448 OP) Παράρτημα II
6	≈500 mPa s Fuel oil (% minimum)	ΔΕ	45	
7	Αναμιξιμότητα με το νερό	ΝΑΙ	ΔΕ	Οι διασκορπιστικές ουσίες πρέπει να είναι αναμιγμένες σε αναλογία 1:10 με θαλασσινό νερό και το προϊόν της αναμίξεως να έχει ιξώδες το οποίο να μην υπερβαίνει το ιξώδες του αδιάλυτου διασκορπιστικού.
8.	Απαγορευμένα συστατικά	Βενζόλιο, χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες, φαινόλες, κρεζόλες, υδροξείδια των αλκαλίων και ελεύθερα ανόργανα οξέα		
9	Αντοχή σε αποθήκευση	ΝΑΙ		Μετά από παραμονή σε θερμοκρασίες -10 °C και 50 °C επί 7 ημέρες να μην εμφανίζεται διαχωρισμός φάσεων.
10	Βιοδιασπασιμότητα (% minimum)	50		NF T 90 346
11	Τοξικότητα	Μη τοξική για την ελληνική θαλάσσια χλωρίδα και Πανίδα		Βλ. Παράρτημα III

ΔΕ = Δεν εφαρμόζεται

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ
ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΔΕΙΚΤΗ
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΙΚΟΤΗΤΑΣ
ΤΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΔΙΑΣΚΟΡΠΙΣΤΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ

Η χημική διασκορπιστική ουσία προστίθεται, στάγδην, σε μετρηθέντα όγκο (ζυγισμένο) του πετρελαίου δοκιμής στην επιφάνεια θαλασσινού νερού θερμοκρασίας 10οC εντός κωνικής διαχωριστικής χοάνης.

Η κωνική διαχωριστική χοάνη περιστρέφεται γύρω από τον οριζόντιο άξονά της, σε γωνία 90 μοιρών προς τον διαμήκη άξονά της, για δύο λεπτά στα 33 + 1 rpm. Μετά το τέλος της περιστροφής αφαιρείται το πύμα και μετά από 1 λεπτό χρόνο παραμονής, αποστραγγίζονται από τον πυθμένα 50 ml πετρελαιοειδούς μίγματος πετρελαίου-νερού. Η ποσότητα πετρελαίου, που περιέχεται στο δείγμα, προσδιορίζεται φασματοφωτομετρικά μετά από εκχύλιση με χλωροφόρμιο.

Η μέθοδος μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό του δείκτη αποτελεσματικότητας και των τριών τύπων διασκορπιστικών.

ΣΥΣΚΕΥΕΣ

Για την εκτέλεση των δοκιμών απαιτούνται οι παρακάτω συσκευές:

1.Κωνική διαχωριστική χοάνη ονομαστικής χωρητικότητας 250 ml (βλ. σχήμα).

Μετά τη χρήση η χοάνη πρέπει να καθαρίζεται πλήρως με χλωροφόρμιο για την απομάκρυνση υπολειμμάτων και στη συνέχεια να υποβάλλεται σε τυπική διαδικασία πλύσης και στο τέλος να ξεπλένεται με αποσταγμένο νερό ώστε να διασφαλισθεί ότι έχουν απομακρυνθεί όλα τα υπολείμματα απορρυπαντικού. Η χοάνη πρέπει να στεγνώσει και να κρυώσει προτού τοποθετηθεί σε χώρο ελεγχόμενης θερμοκρασίας, προκειμένου χρησιμοποιηθεί μελλοντικά.

2. Διαχωριστική χοάνη BS 2021 ονομαστικής χωρητικότητας 100 ml.

3. Μηχανικά κινούμενη βάση, μέσα στην οποία μπορεί να προσαρμοστεί και να συνδεθεί η διαχωριστική χοάνη των 250 ml. Η βάση θα περιστρέφεται σε οριζόντιο άξονα 15-20 mm περίπου κάτω από τη στάθμη του θαλασσινού νερού στη διαχωριστική χοάνη.

4. Γυάλινη σύριγγα εφοδιασμένη με μια βελόνα, ικανή να διαχύσει 0.2 ml από το διασκορπιστικό σε σταγόνες των 5 με 10 μικρολίτρων.

5. Γυάλινη σύριγγα ικανή να διαχύσει 5.0 ml από το πετρέλαιο δοκιμής.

6. Μια γυάλινη σύριγγα εφοδιασμένη με μια βελόνα, ικανή να διαχύσει 2.0 ml από το διασκορπιστικό Τύπου 1 ή 2 σε σταγόνες των 5 - 10 μικρολίτρων.

7. Φασματοφωτόμετρο ικανό να μετρήσει απορροφητικότητα στα 580 nm, και εφοδιασμένο με κυψελίδες μήκους (path length) 10 mm.

8. Χρονόμετρο

9. Ογκομετρικοί κύλινδροι 250 και 50 ml

ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Για την εκτέλεση των δοκιμών απαιτούνται τα παρακάτω αντιδραστήρια:

1. Πετρέλαιο γνωστής πυκνότητας που έχει τα ακόλουθα χαρακτηριστικά:

- Δυναμικό ιξώδες στους 10ο C : 1800 μέχρι 2200 mPa s σε ρυθμό διάτμησης 4 s-1

- Ασφαλτένια (IP 143/78) : 6.0% κατά βάρος, μέγιστο.

- Σημείο ροής (IP 1567) : < 5 ο C

2. Πετρέλαιο γνωστής πυκνότητας που έχει δυναμικό ιξώδες στους 10ο C

450 - 550 mPa s σε ρυθμό διάτμησης 4 s-1. Το πετρέλαιο

αυτό προετοιμάζεται διαλύοντας το προαναφερόμενο μεγαλύτερης πυκνότητας πετρέλαιο με κηροζίνη προκειμένου να μειωθεί το ιξώδες του στην επιθυμητή τιμή.

3. Άοση κηροζίνη σε BS2869 Ams 1 και 2, κλάση C1.

4. Θαλασσινό νερό με συνολική περιεκτικότητα σε στερεά 3.3 - 3.5%.

Συνθετικό θαλασσινό νερό είναι επίσης επιτρεπτό, το οποίο θα παρασκευάζεται ως ακολούθως:

Σε ένα λίτρο (1l) απιονισμένο νερό διαλύονται οι παρακάτω ποσότητες:

27,50 g NaCl
7,00 g MgSO₄, 7 H₂O
5,20 g MgCl₂, 6 H₂O
0,70 g KCl
0,21 g NaHCO₃
1,30 g CaCl₂

Η τιμή του PH του διαλύματος ρυθμίζεται με προσθήκη HCl μεταξύ 8 - 8.5.

(1) Άνυδρο Θειικό Νάτριο

(2) Χλωροφόρμιο εργαστηριακής καθαρότητας

ΜΕΘΟΔΟΣ

ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗ

Μεταφέρονται 0,1 - 0,2 - 0,3 - 0,4 και 0,5 g πετρελαίου δοκιμής, που έχουν ζυγιστεί επακριβώς, σε εγχωριστές ογκομετρικές φιάλες των 100 ml. Διαλύεται το πετρέλαιο δοκιμής σε χλωροφόρμιο και συμπληρώνεται μέχρι την χαραγή.

Μετράται η απορρόφηση κάθε διαλύματος στα 580 nm σε γυάλινες κυψελίδες των 10 mm, χρησιμοποιώντας το χλωροφόρμιο ως διάλυμα αναφοράς.

Τέλος σχεδιάζεται το διάγραμμα, στο οποίο απεικονίζεται η απορρόφηση σε συνάρτηση με την συγκέντρωση πετρελαίου δοκιμής στο διάλυμα χλωροφορμίου. Εναλλακτικά μπορεί να υπολογισθεί η ευθεία, που προσαρμόζεται καλύτερα στα σημεία βαθμονόμησης, ώστε να δώσει τις σταθερές γραμμικής παλινδρόμησης.

ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Η δοκιμή εκτελείται σε θάλαμο ελεγχόμενης θερμοκρασίας, που διατηρείται στους 10 °C. Όλα τα αντιδραστήρια, υλικά δοκιμής και συσκευές πρέπει να τοποθετούνται στον θάλαμο 24 ώρες πριν την πραγματοποίηση της δοκιμής.

Η διαχωριστική χοάνη τοποθετείται, χωρίς πύμα, στη μηχανικά κινούμενη βάση. Σ' ένα ογκομετρικό κύλινδρο μετρώνται 250 ml θαλασσινού νερού και μεταφέρονται στη διαχωριστική χοάνη.

Με την σύριγγα, εκχύνονται 5 ml του πετρελαίου δοκιμής στην επιφάνεια του θαλασσινού νερού και ενεργοποιείται το χρονόμετρο. Η σύριγγα ζυγίζεται πριν και μετά την χρήση και υπολογίζεται το βάρος πετρελαίου των 5 ml με ακρίβεια ± 0,001 g.

Με την κατάλληλη σύριγγα λαμβάνεται ο απαιτούμενος όγκος χημικής διασκορπιστικής ουσίας, (0.2 ml χημική διασκορπιστική ουσία τύπου 3 ή 2 ml πρόσφατα διαλυμένης 1:10 χημικής διασκορπιστικής ουσίας τύπου 2 ή 2 ml χημική διασκορπιστική ουσία τύπου 1).

Ένα λεπτό μετά την ολοκλήρωση της προσθήκης του πετρελαίου δοκιμής στο θαλασσινό νερό, εγχύεται στο πετρέλαιο δοκιμής η χημική διασκορπιστική ουσία. Η προσθήκη της χημικής διασκορπιστικής ουσίας στο πετρέλαιο δοκιμής γίνεται στάγδην αρχίζοντας από το κέντρο των φακών πετρελαίου και προχωρώντας ακτινωτά προς την περιφέρεια κατά τρόπο ώστε η χημική διασκορπιστική ουσία να καταπέσει κατά το δυνατόν ομοιόμορφα. Η διαχωριστική χοάνη πωματίζεται και αγκιστρώνεται το σταθερό κλείστρο της μηχανοκίνητης βάσης. Κατόπιν κλείνεται η πόρτα του θαλάμου ελεγχόμενης θερμοκρασίας.

Στα 2,5 λεπτά από την προσθήκη του πετρελαίου δοκιμής στο θαλασσινό νερό, τίθεται σε περιστροφή η διαχωριστική χοάνη για 2 λεπτά.

Μετά την παρέλευση των 2 λεπτών ανάδευσης κλείνει ο διακόπτης λειτουργίας της μηχανοκίνητης βάσης και η διαχωριστική χοάνη αφήνεται σε ηρεμία για 1 λεπτό ακριβώς. Απομακρύνεται το πώμα και λαμβάνονται από την στρόφιγγα του πυθμένα 50 ml γαλακτώματος νερού - πετρελαίου σε ογκομετρικό κύλινδρο. Η λήψη αυτού του δείγματος δεν πρέπει να διαρκεί περισσότερο χρόνο από 10 δευτερόλεπτα.

Η υπόλοιπη διαδικασία μπορεί να συνεχιστεί εκτός του θαλάμου ελεγχόμενης θερμοκρασίας.

Το δείγμα των 50 ml μεταγγίζεται από τον ογκομετρικό κύλινδρο σε διαχωριστική χοάνη των 100 ml. Ο ογκομετρικός κύλινδρος εκκλίνεται δύο φορές με 10 ml χλωροφόρμιο και τα εκπλύματα μεταφέρονται στη διαχωριστική χοάνη των 100 ml. Η διαχωριστική χοάνη πωματίζεται και ανακινείται καλά για 1 λεπτό. Αφήνονται οι φάσεις να διαχωριστούν πλήρως και παραλαμβάνεται η στοιβάδα χλωροφορμίου σε ογκομετρική φιάλη των 100ml μέσω υάλινου φίλτρου των 75 mm που έχει και φίλτρο χάρτου Whatman No 1 των 9,0 cm στο οποίο έχουν προστεθεί έως 1,5 g άλατος ανύδρου Θεικού Νατρίου. Η εκχύλιση επαναλαμβάνεται δύο φορές ακόμα χρησιμοποιώντας 20 ml χλωροφορμίου κάθε φορά. Ξεπλένεται καλά το φίλτρο χάρτου και το Θεικό Νάτριο με χλωροφόρμιο και μετά συμπληρώνεται η ογκομετρική φιάλη μέχρι την χαραγή. Η φιάλη πωματίζεται και ανακινείται καλά.

Μετράται η απορρόφηση του δείγματος του διαλύματος σε κυψέλες υάλου μήκους 10 mm με φασματοφωτόμετρο, που ρυθμίζεται στα 580 nm. Τα πρότυπα βαθμονόμησης, που παρασκευάζονται από το πετρέλαιο δοκιμής, πρέπει να μετρώνται ταυτόχρονα με το δείγμα του διαλύματος.

Χρησιμοποιώντας είτε την καμπύλη βαθμονόμησης είτε τις υπολογισθείσες σταθερές γραμμικής παλινδρόμησης αντιστοιχίζεται η μετρούμενη απορρόφηση του δείγματος σε συγκέντρωση, εκφραζόμενη ως γραμμάρια πετρελαίου ανά 100 ml χλωροφορμίου.

Αυτή είναι ισοδύναμη με το βάρος του πετρελαίου που περιέχεται στο δείγμα των 50 ml γαλακτώματος πετρελαίου - θαλασσινού νερού, το οποίο λαμβάνεται από τη διαχωριστική χοάνη των 250 ml.

ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ

Ο δείκτης αποτελεσματικότητας (% αποτελεσματικότητας) υπολογίζεται ως εξής:

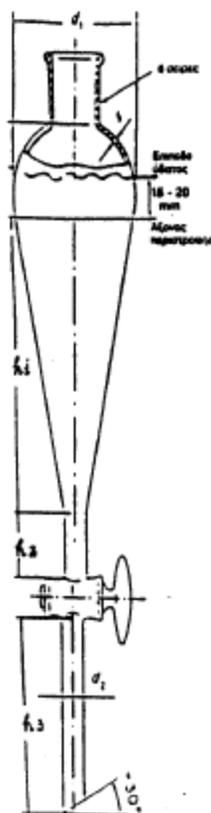
$\% \text{ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΙΚΟΤΗΤΑ} = (\text{βάρος πετρελαίου σε 50 ml δείγματος γαλακτώματος πετρελαίου - θαλασσινού νερού}) \times 500 / (\text{βάρος πετρελαίου δοκιμής που προστίθεται στη διαχωριστική χοάνη 250 ml})$

ΕΚΘΕΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Ο δείκτης αποτελεσματικότητας είναι η μέση τιμή τριών ξεχωριστών υπολογισμών. Η υπολογιζόμενη μέση τιμή εκφράζεται με ακρίβεια ενός δεκαδικού ψηφίου για κάθε ένα από τους δύο τύπους πετρελαίου αναφοράς.

ΣΧΗΜΑ

ΚΩΝΙΚΗ ΔΙΑΧΩΡΙΣΤΙΚΗ ΧΟΑΝΗ



Τεχνικά χαρακτηριστικά

(α) Ον. Χωρητικότητα	250 ml
(β) Μέγεθος πώματος (ISO383)	K6 σειρές
(γ) Διάμετρος κορμού d1 max	83 mm
(δ) Πάχος τοιχώματος κορμού S min	1,2 mm
(ε) Ύψος κορμού h1	185 mm
(στ) Μήκος σωλήνος μεταξύ βολβού και στρόφιγγας h2 max	20 mm
(ζ) Ον. Εσωτερική διάμετρος οχής στρόφιγγας min	3 mm
(η) Διάμετρος κάτω σωλήνα d2 ± 0,5 (μέσος σωλήνας ISO 383)	12,5 mm
(θ) Μήκος κάτω σωλήνα h3 ± 10	70 mm
(ι) Πάχος σωλήνα μεταξύ βολβού και στρόφιγγα min	1,5 mm

ΣΗΜΕΙΩΣΗ: Η απόσταση του άξονα περιστροφής και της εκφάνειας ή εκπέδου θαλασσινού νερού πρέπει να είναι μεταξύ 13 mm και 20 mm

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙΙ

ΕΛΕΓΧΟΣ ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑΣ
ΤΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΔΙΑΣΚΟΡΠΙΣΤΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ

Περίληψη της μεθόδου

Για τον έλεγχο της τοξικότητας μιας χημικής διασκορπιστικής ουσίας εφαρμόζεται η μέθοδος προσδιορισμού οξείας τοξικότητας.

Αρχή της μεθόδου

Η εύρεση της τοξικότητας στηρίζεται σε ελέγχους οξείας τοξικότητας με τελικό σημείο αναφοράς την συγκέντρωση μίγματος χημικής διασκορπιστικής ουσίας και θαλασσινού νερού στην οποία εμφανίζεται 50% επίδραση (EC50) ή 50% θνησιμότητα (LC50) στους υπό έκθεση οργανισμούς ύστερα από παραμονή τους για συγκεκριμένη χρονική περίοδο (π.χ 24 ή 48 ώρες).

Οργανισμοί

Οι οργανισμοί που μπορούν να χρησιμοποιηθούν εγκαταλέγονται ανάμεσα σε θαλάσσιους οργανισμούς, είτε μικροσκοπικούς, της κατηγορίας μικρών καρκινοειδών, τροχοζώων ή κωπηπόδων, είτε σε μεγαλύτερα καρκινοειδή της κατηγορίας των γαρίδων.

Οι μικροσκοπικοί οργανισμοί (π.χ. *Artemia*, *Brachionus*, *Acartia*) διαθέτουν αναπτυξιακά στάδια υπό μορφή αυγών σε διάπαυση (κύστεων) που μπορούν να αποθηκευτούν στο εργαστήριο και να χρησιμοποιηθούν ανά πάσα στιγμή μετά από εκκόλαψη.

Στην περίπτωση της *Artemia* (ανάλογα και με τους υπόλοιπους μικρο-οργανισμούς) ζυγίζονται μερικά μικρογραμμάρια κύστεων (250) και τοποθετούνται για εκκόλαψη σε δοχείο 250 ml που περιέχει θαλασσινό νερό αλατότητας 35 ‰. Το δοχείο με τις κύστες επωάζεται στους 25 °C κάτω από συνεχή φωτισμό (1.000 lux), οι δε κύστες βρίσκονται υπό συνεχή ανάδευση με την παροχή αέρα. Μετά από 24 ώρες τα εκκολαπτόμενα νεαρά άτομα συλλέγονται και μεταφέρονται σε γυάλινο δοχείο που περιέχει "φρέσκο" τεχνητό θαλασσινό νερό. Το συγκεκριμένο δοχείο παραμένει για 24 ώρες στους 25 °C κάτω από συνεχή αερισμό. Στο τέλος αυτής της χρονικής περιόδου τα άτομα έχουν φτάσει το επιθυμητό αναπτυξιακό στάδιο (Instar II) και είναι έτοιμα για την εκτέλεση του προσδιορισμού της οξείας τοξικότητας. Συνολικά χρειάζονται 280 άτομα *Artemia*.

Εναλλακτικά, γαρίδες του γένους *Palaeomon* μεγέθους 50-70 χιλιοστών συλλέγονται από γνωστή θαλάσσια περιοχή ελεύθερης από χημικούς ρύπους, βιομηχανικά, γεωργικά και αστικά απόβλητα. Μεταφέρονται στο εργαστήριο και πριν από τον προσδιορισμό της τοξικότητας εγκλιματίζονται για 2 μέρες σε συνεχώς αεριζόμενο θαλασσινό νερό συνεχούς ροής. Το θαλασσινό νερό φιλτράρεται (φίλτρο 10 μm) και παραμένει σε θερμοκρασία 15 °C και αλατότητα 35‰. Για ένα προσδιορισμό οξείας τοξικότητας χρειάζονται περίπου 120 γαρίδες.

Διαδικασία εκτέλεσης

Στην περίπτωση χρησιμοποίησης μικροσκοπικών οργανισμών (π.χ *Artemia*) ετοιμάζονται 5 συγκεντρώσεις μίγματος διασκορπιστικής ουσίας με θαλασσινό νερό : 0,001 % - 0,01 % - 0,1 % - 1 % - 10 %. 10 ml από κάθε συγκέντρωση μεταφέρονται εις τριπλούν σε δοκιμαστικούς

σωλήνες και σε κάθε σωλήνα προστίθενται 10 άτομα. Παράλληλα χρησιμοποιούνται τρεις σωλήνες με μάρτυρες. Η τύπου 2 διασκορπιστική ουσία υπόκειται σε αρχική αραιώση (1:10) πριν την εκτέλεση του προσδιορισμού. Οι σωλήνες με τους οργανισμούς εκτίθενται στο σκοτάδι στους 25 °C για 24 ώρες. Κατά την διάρκεια της έκθεσης δεν παρέχεται τροφή και αερισμός στους οργανισμούς. Μετά την παρέλευση των 24 ωρών μετράται ο αριθμός των ζωντανών και των νεκρών οργανισμών σε κάθε συγκέντρωση κάτω από οπτικό μικροσκόπιο. Τα άτομα χαρακτηρίζονται νεκρά όταν μετά από παρατήρηση 10 δευτερολέπτων δεν κινούν τα άκρα τους.

Στην περίπτωση χρησιμοποίησης γαρίδων (π.χ *Palaeomon*) ετοιμάζονται τρεις συγκεντρώσεις μίγματος διασκορπιστικής ουσίας με θαλασσινό νερό : 0,01 % - 1% - 10 %. Τρία λίτρα μίγματος κάθε συγκέντρωσης προστίθενται σε ενυδρεία όγκου 4 λίτρων εις τριπλούν και σε κάθε ενυδρείο μεταφέρονται από 10 γαρίδες. Παράλληλα χρησιμοποιούνται ενυδρεία με μάρτυρες. Τα ενυδρεία παραμένουν σε θερμοκρασία 15 °C. Στα ενυδρεία παρέχεται αέρας για 48 ώρες. Κατά την διάρκεια της έκθεσης δεν παρέχεται τροφή στους οργανισμούς. Μετά από 48 ώρες μετράται ο αριθμός των ζωντανών και των νεκρών οργανισμών σε κάθε συγκέντρωση.

Ποιοτικός Έλεγχος δεδομένων - Καθορισμός των EC50 ή LC50 24 ή 48 ωρών.

Τα δεδομένα θεωρούνται αποδεκτά όταν το ποσοστό επίδρασης ή θνησιμότητας στις εξεταζόμενες συγκεντρώσεις κυμαίνεται ανάμεσα στο 5% - 95% η δε επίδραση ή θνησιμότητα στους "μάρτυρες" δεν υπερβαίνει το 10%. Η EC50 ή η LC50 των 24 ή 48 ωρών υπολογίζεται με την βοήθεια στατιστικών μεθόδων (probit, moving average, binominal, Spearman-Kärber) ή γραφικά με Gaussian λογαριθμικά διαγράμματα (όπως στο παράδειγμα που επισυνάπτεται).

Αποδεκτά όρια ως EC50 ή LC50 24 και 48 ωρών. Χαρακτηρισμός της χημικής διασκορπιστικής ουσίας ως "αποδεκτή" για την χρήση της στο θαλάσσιο περιβάλλον.

Η εξεταζόμενη χημική διασκορπιστική ουσία χαρακτηρίζεται ως αποδεκτή όταν :

α) για μικροσκοπικούς οργανισμούς οι τιμές της EC50 ή LC50 των 24 ωρών είναι μεγαλύτερες των 100 ml ανά λίτρο (100 ppm ή 0,01%). Η τοξικότητα δηλαδή της διασκορπιστικής ουσίας πρέπει να είναι μικρότερη των 100 ppm.

β) για γαρίδες οι τιμές της EC50 ή LC50 των 48 ωρών είναι μεγαλύτερες των 10.000 ml ανά λίτρο (10.000 ppm ή 1%). Η τοξικότητα δηλαδή της διασκορπιστικής ουσίας πρέπει να είναι μικρότερη των 10.000 ppm.

γ) η χρήση των χημικών διασκορπιστικών ουσιών δεν πρέπει να γίνεται αλόγιστα και μόνο σε περιπτώσεις έκτακτης ανάγκης, σύμφωνα πάντα με τις προδιαγραφές του κατασκευαστή.

Παράδειγμα προσδιορισμού EC50 ή LC50 με Gaussian λογαριθμικό διάγραμμα.

Αποτελέσματα μετά από έκθεση 24 ωρών.

T: ορίζεται ο αριθμός των ζωντανών ατόμων

Π: ορίζεται το ποσοστό (%) των νεκρών ατόμων

Συγκέντρωση (%)	Αριθμός ζωντανών οργανισμών ανά σωλήνα			T	Π
	1	2	3		
0 (μάρτυρες)	10	10	10	30	0
0,001	10	10	10	30	0
0,01	6	9	10	25	17
0,1	3	3	3	9	70
1	1	1	1	3	90
10	1	0	1	2	93

Από το διάγραμμα η EC50 των 24 ωρών είναι 0,06 % που μπορεί να εκφραστεί ως 24 h - EC50 = 0,06 % ή 600 ppm.

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ