

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ



ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

<< Δειγματοληψία και ανάλυση αερίων της ακόρεστης ζώνης
ενός διωλιστηρίου >>

ΚΩΝΣΤΑΝΤΑΚΟΣ ΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Γιδαράκος Ευάγγελος (Επιβλέπων καθηγητής)
Κατσαούνης Αλέξανδρος
Τσούτσος Θεοχάρης

Χανιά
Σεπτέμβριος 2009

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	4
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 : ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	6
1.1 ΣΚΟΠΟΣ.....	6
1.2 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΜΕΛΕΤΗΣ	7
1.2.1 ΓΕΩΓΡΑΦΙΑ ΑΣΠΡΟΠΥΡΓΟΥ – ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΑΝΑΠΤΥΞΗ	7
1.2.2 ΤΑ ΕΛΛΗΝΙΚΑ ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΑ ΑΣΠΡΟΠΥΡΓΟΥ	8
1.2.2.1 ΠΕΡΙΟΧΗ ΜΕΛΕΤΗΣ.....	8
1.2.2.2 ΓΕΩΛΟΓΙΚΑ ΚΑΙ ΥΔΡΟΓΕΩΛΟΓΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ	9
1.2.2.3 ΛΙΜΝΗ ΚΟΥΜΟΥΝΔΟΥΡΟΥ -ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΕΛ.Δ.Α ΣΤΟ ΦΥΣΙΚΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ.....	11
1.2.2.4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΕΡΕΥΝΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ ΥΠΟ ΜΕΛΕΤΗ ΠΕΡΙΟΧΗ	14
1.2.2.4.1 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΤΗΣ ΕΡΕΥΝΑΣ ΤΟΥ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΑΘΗΝΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ ΤΩΝ «ΕΛ.ΠΕ ΑΣΠΡΟΠΥΡΓΟΥ».....	14
1.2.2.4.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΛΕΤΗΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΑΥΤΟΚΑΘΑΡΙΣΜΟΥ ΤΗΣ ΛΙΜΝΗΣ ΚΟΥΜΟΥΝΔΟΥΡΟΥ	15
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 : ΡΥΠΑΝΣΗ ΑΠΟ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟ	16
2.1 ΠΕΤΡΕΛΑΙΟ	16
2.2 ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΤΩΝ ΠΗΓΩΝ ΤΩΝ ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΩΝ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ	16
2.2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	16
2.2.2 ΑΡΓΟ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟ	16
2.2.3 ΔΙΥΛΙΣΜΕΝΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ.....	20
2.2.4 ΔΙΑΡΡΟΗ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ ΚΑΙ ΑΡΧΑΙΑ ΙΖΗΜΑΤΑ.....	21
2.2.5 Β ΙΟΓΕΝΕΤΙΚΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ	21
2.3 ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΡΥΠΑΣΜΕΝΩΝ ΕΔΑΦΩΝ	22
2.3.1 ΜΕΤΑΚΙΝΗΣΗ ΡΥΠΑΝΤΩΝ ΜΕΣΑ ΣΤΟ ΥΠΕΔΑΦΟΣ.....	22
2.3.2 ΒΙΟΑΕΡΙΣΜΟΣ ΕΔΑΦΩΝ.....	25
2.3.2.1 ΜΙΚΡΟΒΙΑΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ	25
2.3.2.2 ΦΥΣΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ	26
2.3.2.3 ΠΟΣΟΤΙΚΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΒΙΟΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΗΣ	28
2.3.3 ΒΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΕΔΑΦΩΝ	29
2.3.3.1 In-situ ΒΙΟΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗ.....	29
2.3.3.2 In-situ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΒΙΟΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΗΣ ΣΤΑ ΕΔΑΦΗ ΚΑΙ ΤΟΝ ΥΔΡΟΦΟΡΕΑ (ΡΥΠΑΣΜΕΝΩΝ ΜΕ ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΟΥΣ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ)	30
2.3.3.2.1 ΘΕΜΕΛΙΩΔΕΙΣ ΑΡΧΕΣ	30
2.3.3.2.2 ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ in-situ ΒΙΟΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΗΣ	32
2.3.3.2.3 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗ ΒΙΟΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΗ	35
2.3.4 FINGERPRINTING (ΑΠΟΤΥΠΩΜΑ).....	36
2.3.5 ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΑΕΡΙΩΝ ΕΔΑΦΟΥΣ.....	37
2.3.5.1 ΝΟΜΟΣ HENRY	37
2.3.5.2 In – situ ΕΚΦΥΣΗΣΗ(stripping)	38

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 : ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	41
3.1 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΜΕΘΟΔΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΝΑΛΥΣΗ ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΩΝ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ	41
3.2 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ	43
3.4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ	46
3.5 ΓΡΑΦΗΜΑΤΑ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ	51
3.5.1 Αναλύσεις ανά στοιχείο	51
3.5.2 Αναλύσεις ανά πηγάδι.....	57
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 : ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ	68
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 : ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	71

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το έδαφος στην περιοχή των Βιομηχανικών Εγκαταστάσεων Ασπροπύργου (Β.Ε.Α) εμφανίζεται έντονα ρυπασμένο τα τελευταία χρόνια, ενώ γίνονται πολλές προσπάθειες αποκατάστασης του εδάφους στο χώρο των διυλιστηρίων με τη χρήση διάφορων τεχνικών . Αυτή η επιβάρυνση του εδάφους στα διυλιστήρια έχει ως αποτέλεσμα και τη μόλυνση του υδροφόρου ορίζοντα της περιοχής ενώ υπάρχει και μεγάλος κίνδυνος για έντονη και εκτεταμένη ρύπανση της γειτονικής θαλάσσιας περιοχής. Είναι επιτακτική λοιπόν η ανάγκη για διενέργεια μετρήσεων και μελετών στα διυλιστήρια που βρίσκονται στις Β.Ε.Α για να διαπιστωθούν οι περισσότερο ρυπασμένες περιοχές, να αξιολογηθούν τα αποτελέσματα των μεθόδων εξυγίανσης που έχουν ήδη εφαρμοστεί, καθώς και για να προταθούν πιθανοί τρόποι εξυγίανσης του χώρου των διυλιστηρίων

Για το λόγο αυτό, στα πλαίσια της διπλωματικής αυτής, ελήφθησαν αέρια δείγματα από τις Β.Ε.Α(Βιομηχανικές Εγκαταστάσεις Ασπροπύργου) και πιο συγκεκριμένα από τα πηγάδια παρακολούθησης που βρίσκονται μέσα στα διυλιστήρια Ασπροπύργου για να αναλυθούν οι συγκεντρώσεις τους σε υδρογονάνθρακες και χημικά στοιχεία. Τα δείγματα ελήφθησαν σε τρεις χρονικές περιόδους και αναλύθηκαν με τη μέθοδο της χρωματογραφίας στο χημείο των διυλιστηρίων.

Από τις αναλύσεις αυτές συμπεραίνουμε το μέγεθος της ρύπανσης της περιοχής από διαρροές τόσο των διυλιστηρίων όσο και των λοιπών εγκαταστάσεων και μονάδων που αναπτύσσονται στη περιοχή. Έτσι, όλες οι περιοχές που έγιναν μετρήσεις εμφανίζονται ρυπασμένες από μεθάνιο και ιδιαίτερα η περιοχή 1 με τιμές μεθανίου που φτάνουν μέχρι και 50 mol%. Το αιθάνιο παρουσιάζει μηδενικές συγκεντρώσεις, ενώ οι ανώτεροι υδρογονάνθρακες εμφανίζονται σε περίπου ίσες συγκεντρώσεις σε όλη την περιοχή με συγκεντρώσεις εύρους από μηδέν ως και 3,15 mol%. Τέλος, παρουσιάζονται εποχιακές διαφορές στις συγκεντρώσεις των αέριων ρύπων. Στις μετρήσεις που έγιναν την περίοδο Οκτωβρίου - Δεκεμβρίου τα πηγάδια εμφανίζουν αυξημένες συγκεντρώσεις σε σχέση με τις δύο προηγούμενες περιόδους, δηλαδή κατά τους καλοκαιρινούς μήνες. Αυτό σχετίζεται με τις δραστηριότητες που λαμβάνουν χώρα στο διυλιστήριο .

Συμπερασματικά, τα αποτελέσματα της διπλωματικής αυτής δείχνουν ότι λόγω της προσπάθειας εξυγίανσης της περιοχής των διυλιστηρίων, η κατάσταση στο

περιβάλλον του διωλιστηρίου εμφανίζεται βελτιωμένη και όχι πλέον κρίσιμη. Επίσης, όπου εφαρμόστηκαν σε πιλοτική κλίμακα μέθοδοι περιορισμοί της ρύπανσης τα αποτελέσματα τους είναι ικανοποιητικά . Συνεπώς ,απαιτείται συνεχής παρακολούθηση στις Βιομηχανικές Εγκαταστάσεις Ασπροπύργου (Β.Ε.Α) και επέμβαση όπου αυτό κρίνεται απαραίτητο ,προκειμένου να διασφαλιστεί και να αποκατασταθεί όπου υπάρχει μεγάλη ρύπανση η ποιότητα του περιβάλλοντος .

1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 ΣΚΟΠΟΣ

Εδώ και πάνω από δύο χρόνια, στην παραλία πλησίον των διυλιστηρίων Ασπροπύργου βγαίνει πετρέλαιο, το οποίο φυσικά φτάνει μέχρι τη θάλασσα, όπου σχεδόν σε μόνιμη βάση επιπλέει μια πετρελαιοκηλίδα. Το πετρέλαιο προέρχεται από παλιότερες διαρροές του αγωγού των ΕΛΠΕ (Ελληνικά Πετρέλαια) που συνδέει τις εγκαταστάσεις τους στην Πάχη Μεγάρων με τα διυλιστήρια Ασπροπύργου. Από υδρογεωλογικές μελέτες που πραγματοποιήθηκαν στην περιοχή προκειμένου να διαπιστώσουν την ακριβή αιτία της ρύπανσης, προέκυψε ότι στο υπεδάφος είχαν συσσωρευτεί περί τα 50 m³ πετρελαίου, που προερχόταν από παλιότερες διαρροές του αγωγού.

Σύμφωνα με τον κ. Διονύση Ρούτση, διευθυντή των Διυλιστηρίων Ελευσίνας των ΕΛΠΕ (πρώην ΠΕΤΡΟΛΑ) σε σχετικό άρθρο, έχει ανακτηθεί το 85% της αρχικής ποσότητας πετρελαίου. «Η καθυστέρηση οφείλεται στο ότι η απελευθέρωσή του γίνεται με πολύ αργούς ρυθμούς λόγω της πορώδους σύστασης του υπεδάφους. Ωστόσο, εκτός από απάντληση του πετρελαίου, προχωρούμε και στην εξυγίανση του εδάφους μέσω της βιοαποικοδόμησης» (Γιαννάρου Λ, 2006).

Εκτός όμως από τις διαρροές πετρελαίου στη θάλασσα, υπάρχουν και διεσπαρμένοι ρύποι(υδρογονάνθρακες και άλλα χημικά στοιχεία) και στο έδαφος, στην περιοχή μέσα και πλησίον του διυλιστηρίου. Συγκεκριμένα το έδαφος στις Βιομηχανικές Εγκαταστάσεις Ασπροπύργου(Β.Ε.Α) στις οποίες πραγματοποιήθηκε η παρούσα εργασία, εμφανίζεται από σειρά μελετών ρυπασμένο με υδρογονάνθρακες και άλλα χημικά στοιχεία στην ακόρεστη αλλά και στην κορεσμένη ζώνη. Ακόρεστη είναι η ζώνη εκείνη στην οποία μέσα στους πόρους του εδάφους συνυπάρχει ο εδαφικός αέρας μαζί με νερό ενώ η κορεσμένη ζώνη του εδάφους είναι η ζώνη εκείνη στην οποία δεν υπάρχει διαλυμένος αέρας μέσα στους πόρους του εδάφους, παρά μόνο νερό. Παλιότερες έρευνες που πραγματοποιήθηκαν στα πηγάδια παρακολούθησης που βρίσκονται στα διυλιστήρια Ασπροπύργου, έδειξαν μεγάλες αποκλίσεις στις συγκεντρώσεις των υδρογονανθράκων και των διαφόρων χημικών στοιχείων, από περιοχή σε περιοχή και από μέτρηση σε μέτρηση.

Με τον όρο ρύπανση εννοούμε την παρουσία στο περιβάλλον ρύπων, δηλαδή κάθε είδους ουσιών, θορύβου, ακτινοβολίας ή άλλων μορφών ενέργειας, σε ποσότητα, συγκέντρωση ή διάρκεια που μπορούν να προκαλέσουν αρνητικές επιπτώσεις στην υγεία, στους ζωντανούς οργανισμούς και στα οικοσυστήματα ή υλικές ζημιές και γενικά να καταστήσουν το περιβάλλον ακατάλληλο για τις επιθυμητές χρήσεις του. Η μορφή ρύπανσης που χαρακτηρίζεται από την παρουσία παθογόνων μικροοργανισμών στο περιβάλλον ή δεικτών που υποδηλώνουν την πιθανότητα παρουσίας τέτοιων μικροοργανισμών ονομάζεται μόλυνση (Ν. 1650/86 ΦΕΚ 160Α/18.10.86).

Έτσι, σκοπός της διπλωματικής αυτής, είναι η ανάλυση αερίων δειγμάτων από βάθος δύο μέτρων, από πηγάδια παρακολούθησης εντός του διυλιστηρίου Ασπροπύργου, για τη μέτρηση των συγκεντρώσεων των υδρογονανθράκων και των χημικών στοιχείων. Τα αέρια δείγματα ελήφθησαν από την ακόρεστη ζώνη του υπεδάφους του διυλιστηρίου, όπου υπάρχει εδαφικός αέρας μαζί με νερό. Στη συνέχεια τα αέρια δείγματα που ελήφθησαν από τα πηγάδια παρακολούθησης του διυλιστηρίου, μεταφέρθηκαν στο χημείο του διυλιστηρίου για ανάλυση με τη μέθοδο της χρωματογραφίας. Από τις αναλύσεις αυτές θα συμπεράνουμε κατά πόσο το έδαφος των διυλιστηρίων είναι ρυπασμένο από πετρελαϊκούς υδρογονάνθρακες και ποιές περιοχές είναι πιο επιβαρυνμένες από αυτούς. Επίσης θα διερευνηθούν και οι αποκλίσεις μεταξύ των συγκεντρώσεων των υδρογονανθράκων και των χημικών στοιχείων από πηγάδι σε πηγάδι παρατήρησης και θα επιχειρηθεί μια εξήγηση των αποκλίσεων αυτών. Παράλληλα με αυτό θα υποδείξουμε τρόπους απορρύπανσης που συνήθως χρησιμοποιούνται σε ανάλογες περιπτώσεις.

1.2 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΜΕΛΕΤΗΣ

1.2.1 ΓΕΩΓΡΑΦΙΑ ΑΣΠΡΟΠΥΡΓΟΥ – ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΑΝΑΠΤΥΞΗ



Εικόνα 1: Η βιομηχανική περιοχή

Το 1949 ο Ασπρόπυργος αναγνωρίζεται ως δήμος. Η έκταση που καταλάμβανε ήταν 102 τετραγωνικά χιλιόμετρα. Το 1978 ο Ασπρόπυργος αποτελούσε το μεγαλύτερο κέντρο αγελαδοτροφίας στην Ελλάδα. Στα επόμενα χρόνια όμως η παραγωγικότητα του ζωικού κεφαλαίου μειώθηκε (Καράμπελα, 1999).

Η εγκατάσταση μικρών και μεγάλων βιομηχανιών από τη δεκαετία του '60 μετέτρεψαν τον Ασπρόπυργο σε βιομηχανική πόλη, η οποία ταυτόχρονα υποδέχτηκε μεγάλο μέρος μεταναστών από το εσωτερικό αλλά και από το εξωτερικό. Ο Ασπρόπυργος βαθμιαία από μια γεωργική – κτηνοτροφική περιοχή εξελίχθηκε σε διαμετακομιστικό κέντρο.

Το 1960, η ποιότητα του νερού που χρησιμοποιούνταν για την ύδρευση του Ασπροπύργου δεν ήταν καλή λόγω της αυξημένης περιεκτικότητας σε χλωριόντα. Η περιεκτικότητα αυτή αυξανόταν το καλοκαίρι αλλά και με το χρόνο (Καράμπελα, 1999).

Στην βιομηχανική αυτή ανάπτυξη συνέβαλε η γεωγραφική του θέση (πλησίον Εθνικών Οδών, λιμανιών, διοικητικών κέντρων κ.ά.) και η παγκοσμιοποίηση του εμπορίου συνδυαζόμενη με την ένταξή μας στην Ευρωπαϊκή Κοινότητα.

1.2.2 ΤΑ ΕΛΛΗΝΙΚΑ ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΑ ΑΣΠΡΟΠΥΡΓΟΥ

1.2.2.1 ΠΕΡΙΟΧΗ ΜΕΛΕΤΗΣ

Τα Ελληνικά Διυλιστήρια Ασπροπύργου, γνωστά και ως ΕΛ.Δ.Α βρίσκονται μεταξύ της περιοχής των ναυπηγείων Σκαρामαγκά από το σημείο που περνάει η Ιερά Οδός και του δήμου Ασπροπύργου, όπως φαίνεται και στην αεροφωτογραφία (εικόνα 2).

Πιο συγκεκριμένα, απέχουν 15 km από την Αθήνα και αποτελούν σύνθετο (complex) τύπο διυλιστηρίου και διαθέτουν:

- μεγάλο αριθμό μονάδων, μεταξύ των οποίων περιλαμβάνονται μονάδα καταλυτικής πυρόλυσης, μονάδα ατμοσφαιρικής απόσταξης, μονάδα απόσταξης κενού, μονάδες αποθείωσης και αναμόρφωσης νάφθας, μονάδες αποθείωσης diesel
- λιμάνι και
- σταθμούς μεταφόρτωσης.



Εικόνα 2. Περιοχή που βρίσκονται τα ΕΛ.Δ.Α

Η περιοχή στην οποία έγιναν οι μετρήσεις για την εργασία αυτή είναι τα ΕΛ.Δ.Α, γνωστά πλέον ως **Βιομηχανική Εγκατάσταση Ασπροπύργου (Β.Ε.Α.)**. Η εγκατάσταση αποτελείται από 173 πηγάδια, εκ των οποίων τα 49 είναι συνδεδεμένα με το σύστημα άντλησης. Τα υπόλοιπα 124 είναι πηγάδια παρατήρησης της στάθμης των ελαιωδών και του υδροφόρου ορίζοντα. Ο μεγάλος αριθμός των πηγαδιών οφείλεται στην έκταση του διωλιστηρίου (1.100 στρέμματα)

1.2.2.2 Γεωλογικά και υδρογεωλογικά χαρακτηριστικά

Κατά τη διάνοιξη πηγαδιών παρακολούθησης και άντλησης της ελεύθερης φάσης στο διωλιστήριο Ασπροπύργου πραγματοποιήθηκε γεωλογική περιγραφή του υπεδάφους. Πιο συγκεκριμένα προσδιορίστηκαν τα ακόλουθα χαρακτηριστικά:

- Χρώμα εδάφους.
- Πετρογραφία του εδάφους: άργιλος, άμμος (λεπτή, μεσαία, χονδρή), χαλίκι

(λεπτό, μεσαίο, χονδρό), πέτρες.

- Τύπος και ποσότητα των υπαρχόντων υλικών όπως ξύλο, τσιμέντο, ασφάλι.
- Τύπος και μέγεθος των υπόγειων κατασκευών (π.χ. κανάλια, σωλήνες, υπόγεια)
- Ταξινόμηση εδάφους και προσδιορισμός γεωλογικού τύπου.

Σύμφωνα με τις αναλύσεις που έχουν πραγματοποιηθεί κατά τη διάνοιξη πηγαδιών, το έδαφος στην περιοχή του διωλιστηρίου αποτελείται από αμμώδη και ιλυώδη άργιλο, με τη συμμετοχή χαλικιών και χονδρότερων υλικών. Μόνο σε ορισμένα τμήματα του διωλιστηρίου παρατηρούνται αμμώδεις σχηματισμοί. Το πάχος των υλικών αυτών κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 1,5m και 6m. Κοχύλια που έχουν βρεθεί υποδεικνύουν την ύπαρξη θαλάσσιων ιζημάτων σε ορισμένα

στρώματα του εδάφους του διωλιστηρίου. Συνήθως το ανώτερο στρώμα του εδάφους συνδυάζεται με διάφορα πρόσθετα υλικά, όπως τσιμέντο.

Η χημική και ορυκτολογική σύσταση του εδαφικού υλικού σχετίζεται με αυτήν του υποστρώματος, το οποίο αποτελείται από ασβεστόλιθο και δολομίτη στους λόφους και αλουβιακές αποθέσεις στα χαμηλότερα επίπεδα. Η τιμή του ενεργού πορώδους του ασβεστόλιθου κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 0,1 - 5%, το οποίο αποτελεί μια ενδιάμεση τιμή πορώδους σε σχέση με άλλα πετρώματα, η οποία βέβαια ευνοεί τη γρήγορη μετακίνηση των ρυπαντών.

Οι λόφοι που υπάρχουν μεταξύ του διωλιστηρίου και της λίμνης Κουμουνδούρου αναπτύσσονται σχεδόν από την Ανατολή προς τη Δύση. Η δυτική πλευρά των λόφων διακόπτεται από την εθνική οδό Αθηνών – Κορίνθου και τελειώνει στην ακτή.

Στην περιοχή υπάρχει ένα καταγεγραμμένο ρήγμα, το οποίο είναι παράλληλο με τους λόφους και βρίσκεται νότια των ορίων του διωλιστηρίου, ξεκινώντας από το βορειοδυτικό τμήμα του διωλιστηρίου και καταλήγοντας στην ακτή. Το ρήγμα αυτό φαίνεται να τελειώνει στο λόφο (παρουσιάζει ύφεση) αλλά μπορεί να υποθεθεί ότι συνεχίζει έως τον κόλπο του Σαρωνικού.

Το νερό που μεταφέρεται υπογείως δημιουργεί ένα πολύπλοκο υπόγειο σύστημα καναλιών (καρστικός υδροφορέας), το οποίο κατά τόπους γίνεται επιφανειακό και καταλήγει σε πηγές ή στη θάλασσα. Τα ρήγματα που υπάρχουν στην περιοχή διακόπτουν ή αλλάζουν την πορεία της υπόγειας ροής και είναι υπεύθυνα για τις αλλαγές στη

λιθολογία αλλά και την ύπαρξη λόφων. Η ροή του υπόγειου νερού καθορίζεται από αυτές τις αλλαγές και το υδραυλικό ύψος κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 1 και 9m. Επίσης η παρουσία εγκοίλων, τα οποία αποθηκεύουν ποσότητες νερού, οδηγούν σε μη προβλέψιμες κατευθύνσεις την υπόγεια απορροή.

Ένα επιπλέον σημαντικό πρόβλημα κατά τον προσδιορισμό των εδαφικών ιδιοτήτων είναι η ποσότητα και ο τύπος των υπόγειων εγκαταστάσεων που υπάρχουν στην περιοχή του διωλιστηρίου. Έτσι το έδαφος σε πολλά σημεία διακόπτεται από υλικά όπως ξύλο, τσιμέντο, ατσάλι, σκουπίδια, κα, αλλά και από εγκαταστάσεις όπως σωληνώσεις, υπόγεια διαμερίσματα και κανάλια. Όλοι οι παραπάνω παράγοντες έχουν ως αποτέλεσμα την επίδραση:

- στην υπόγεια απορροή,
- στην εξάπλωση του εδαφικού αέρα,
- στον εντοπισμό της θέσης και της έκτασης των πλουμιών της ελεύθερης φάσης στον υπόγειο υδροφόρο.

1.2.2.3 ΛΙΜΝΗ ΚΟΥΜΟΥΝΔΟΥΡΟΥ -ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΕΛ.Δ.Α ΣΤΟ ΦΥΣΙΚΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

Τα ΕΛ.Δ.Α. βρίσκονται εντός της λεκάνης της Λίμνης Κουμουνδούρου, στην οποία υπάρχουν επίσης και αποθηκευτικές εγκαταστάσεις καυσίμων διαφόρων ιδιωτικών εταιριών διακίνησης πετρελαιοειδών καθώς και το στρατόπεδο 871 ΑΒΕΚ του Υπουργείου Εθνικής Άμυνας, το οποίο διακινεί καύσιμα και λιπαντικά στη νότια Ελλάδα και τα νησιά.

Η λίμνη Κουμουνδούρου οφείλει το όνομά της στον πολιτικό Αλέξανδρο Κουμουνδούρο που διατέλεσε 10 φορές πρωθυπουργός της Ελλάδος. Η λίμνη βρίσκεται στα διοικητικά όρια του Δήμου Ασπροπύργου. Οι γεωλογικοί σχηματισμοί της περιοχής είναι τεταρτογενείς αλλουβιακές αποθέσεις, που υπέρκεινται καρστικών δολομιτών και ασβεστόλιθων του Μέσου Τριαδικού και Κάτω Ιουρασικού (Κουτσομήτρος, Μιμίδης, Σγουμποπούλου, 2000). Είναι ένα τραγικό παράδειγμα καταστροφής της πολιτιστικής μας κληρονομιάς. Η λίμνη τροφοδοτείται με υφάλμυρο νερό από τον υπόγειο υδροφόρο, η δε υπερχειλίση της όδευε προς τη θάλασσα (Α.Π. 9237/02-06-04).

Στο παρελθόν υπήρχαν δύο λίμνες. Καθεμιά από αυτές ήταν αφιερωμένη σε μια από τις θεές της Ελευσίνας: τη Δήμητρα και την Περσεφόνη και από τα νερά τους είχαν δικαίωμα να αλιεύουν μόνο οι ιερείς. Σήμερα, η μια λίμνη έχει καλυφθεί από τις επιχωματώσεις στο χώρο των ΕΛ.ΠΕ. ΑΣΠΡΟΠΥΡΓΟΥ(Α.Π. 9237/02-06-04).

Ο πυθμένας της λίμνης και του έλους αποτελείται από αμμούχο – ιλυούχο υλικό τεφρού χρώματος, χαλαρής συνεκτικότητας και μέγιστου πάχους μέχρι 60 εκατοστά. Η σύστασή του έχει αλλοιωθεί λόγω επιχωματώσεων και έχει υποστεί ικανοποιητική συμπαγοποίηση λόγω αποστράγγισης (Καράμπελα, 1999).

Η ελεύθερη απορροή προς τη θάλασσα του ύδατος παρεμποδίζονταν ανέκαθεν από φυσική επιχωμάτωση και αργότερα από την κατασκευή της παλαιάς και νέας εθνικής οδού (Καράμπελα, 1999). Το νερό της λίμνης προέρχεται από πηγές που βρίσκονται στους ασβεστολιθικούς λόφους Β και ΒΑ της λίμνης. Τα σημεία αναβλύσεως δεν είναι ορατά λόγω του εγκιβωτισμού της λίμνης. Ο ρυθμός ανανέωσης των υδάτων είναι σχετικά υψηλός. Παρατηρούνται αξιόλογες διαφυγές από τη λίμνη προς τη θάλασσα (Καράμπελα, 1999).

Η λίμνη Κουμουνδούρου έχει χαρακτηριστεί ζώνη περιαστικού πάρκου με το άρθρο 21 του ν. 2742/1999 περί προστασίας του ορεινού όγκου του Αιγάλεω. Η επιφάνειά της έχει έκταση 9.207 m², το μέγιστο μήκος της λίμνης είναι 4.000m, η περιφέρειά της είναι 2 km, ενώ το μέγιστο πλάτος της λίμνης είναι 3.540 m.

Τις τελευταίες δεκαετίες η λίμνη Κουμουνδούρου και ο ευρύτερος υδροφορέας ρυπαίνεται υπερβολικά από πετρελαιοειδή, τα οποία προέρχονται από διαρροές όλων σχεδόν των δεξαμενών αποθήκευσης καυσίμων, τόσο των διυλιστηρίων, όσο και των λοιπών εγκαταστάσεων και μονάδων που αναπτύσσονται στην γύρω περιοχή. Οι διαρροές αυτές έχουν προκαλέσει υπόγεια συσσώρευση ελαιωδών προϊόντων μεγάλης έκτασης πάνω στον υδροφόρο ορίζοντα αλλά και ρύπανση των εδαφών, με αποτέλεσμα τοξικές ρυπαντικές ουσίες, μέσω του υπεδάφους και των επιφανειακών νερών της περιοχής, να μεταφέρονται στη λίμνη Κουμουνδούρου. Έτσι συντελείται ρύπανση όχι μόνο στα νερά της και στα πυθμαία ιζήματά της αλλά και στο γειτνιάζον θαλάσσιο υποσύστημα, προκαλώντας προβλήματα στα αντίστοιχα οικοσυστήματα τους.

Αποτέλεσμα όλων αυτών είναι η υποβάθμιση της περιοχής τόσο από αισθητική άποψη, όσο και από τη μόλυνση του φυσικού περιβάλλοντος, κάτι που έχει γίνει

αντικείμενο συζητήσεων και διαμαρτυριών στα μέσα ενημέρωσης από τη δεκαετία του 1990 για την κατάσταση που βιώνουν οι κάτοικοι της περιοχής Νεόκτιστα, των οποίων τα σπίτια βρίσκονται σε αρκετά κοντινή απόσταση από τα διωλιστήρια. (http://el.Wikipedia.org/wiki/Διωλιστήρια_Ασπροπύργου).

Πιο συγκεκριμένα, μέχρι το 1979 η Λίμνη Κουμουνδούρου εφοδίαζε με το υπόγειας προέλευσης καθαρό υφάλμυρο νερό της τον Κόλπο Ελευσίνας με, τοπικά τουλάχιστον, σημαντική ποσότητα νερού και ήταν καταφύγιο υδρόβιων οργανισμών (Καράμπελα, 1999, Μονόπωλης, 1971).

Το 1983, καλυπτόταν ήδη με πυκνό στρώμα από πετρελαιοειδή, όλες οι ακτές της ήταν γεμάτες από πίσσες και λάδια, οι δύο διέξοδοί της ήταν μπλοκαρισμένοι από μπάζα και η στάθμη της είχε πέσει (Καράμπελα, 1999, Σκούλλος, 1983).

Δύο ήταν οι κύριες πηγές ρύπανσης της λίμνης: οι παρακείμενες στρατιωτικές εγκαταστάσεις και οι εγκαταστάσεις των ΕΛ.ΠΕ. ΑΣΠΡΟΠΥΡΓΟΥ. Στις στρατιωτικές εγκαταστάσεις συλλέγονταν λιπαντικά λάδια από διάφορες στρατιωτικές χρήσεις (Α.Π. 9237/02-06-04).

Στα τέλη της δεκαετίας του '80, διαπιστώθηκε η παρουσία ελαιωδών στον υπόγειο υδροφορέα της περιοχής. Λόγω της επικινδυνότητας του φαινομένου, αναζητήθηκαν λύσεις, αφού στα όρια του διωλιστηρίου υπάρχει η λίμνη Κουμουνδούρου, αλλά και ο Σαρωνικός κόλπος και πιο συγκεκριμένα η ακτογραμμή του Ασπροπύργου και της Ελευσίνας και μια ενδεχόμενη διαρροή θα είχε επιβλαβείς επιπτώσεις στο τοπικό οικοσύστημα.

Για την επίλυση του προβλήματος, το Ινστιτούτο Γεωλογικών και Μεταλλευτικών Ερευνών(Ι.Γ.Μ.Ε.) προκήρυξε διαγωνισμό για την ανάθεση του έργου της άντλησης του προϊόντος από τον υδροφορέα και την απορρύπανσή του. Μετά την ανάθεση του έργου, αποδείχθηκε πως η άντληση από μόνη της δεν θα επίλυε το πρόβλημα, οπότε και συντάχθηκε σχέδιο δράσης, το οποίο εντάχθηκε στο πρόγραμμα LIFE της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Τα βήματα, που ακολουθήθηκαν είναι τα εξής:

- Προσδιορισμός των πηγών της ρύπανσης του υδροφορέα.
- Εκτίμηση της ποσότητας των υδρογονανθράκων στον υδροφόρο ορίζοντα.
- Εφαρμογή καινοτόμων τεχνολογιών ανάκτησης υδρογονανθράκων και αποκατάστασης του υδροφορέα.

Το 1992, το Ινστιτούτο Γεωλογικών και Μεταλλευτικών Ερευνών(Ι.Γ.Μ.Ε) εντοπίζει τρεις συγκεντρώσεις πετρελαίου στο υπέδαφος των διυλιστηρίων Ασπροπύργου (έκτασης 435 στρεμμάτων). Το πετρέλαιο διαχέεται και στη λίμνη Κουμουνδούρου. Στη συνέχεια, η λίμνη αποτελεί πηγή ρύπανσης της θάλασσας. Κατά τη διάρκεια της έρευνας για τον υπολογισμό και τον εντοπισμό της ρύπανσης διανοίχθηκαν 46 γεωτρήσεις (Καράμπελα, 1999). Όπως αποδείχτηκε το διυλιστήριο «ΕΛ.ΠΕ ΑΣΠΡΟΠΥΡΓΟΥ» είχε ρυπάνει με τρεις κηλίδες πετρελαίου το υπέδαφος. Η διαρροή οφείλονταν σε διαβρώσεις των δεξαμενών και των σωληνώσεων, σε ρωγμές και σε καθιζήσεις (Καράμπελα, 1999). Η πρώτη με έκταση 427 στρέμματα περιείχε κηροζίνη και ντίζελ και προκαλούσε αναβλύσεις στη Λίμνη Κουμουνδούρου. Η δεύτερη και Τρίτη κηλίδα 5,9 και 1,9 στρέμματα αντίστοιχα περιείχαν μαζούτ και κηροζίνη. Το υπέδαφος των «ΕΛ.ΠΕ ΑΣΠΡΟΠΥΡΓΟΥ» έχει ρυπανθεί σε βάθος μέχρι και 11μέτρων.

Από το Δεκέμβριο του 1993 ξεκίνησε η απορρύπανση της περιοχής με περισσότερες από 30 γεωτρήσεις (Καράμπελα, 1999).

Σε ημερίδα των «ΕΛ.ΠΕ ΑΣΠΡΟΠΥΡΓΟΥ» ανακοινώθηκε ότι η μεγαλύτερη ποσότητα πετρελαιοειδών (από διαρροές) έχει ήδη αντληθεί και υπάρχει σε εξέλιξη πρόγραμμα ελέγχου των δεξαμενών για πιθανές διαρροές.

1.2.2.4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΕΡΕΥΝΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ ΥΠΟ ΜΕΛΕΤΗ ΠΕΡΙΟΧΗ

Η υπό μελέτη περιοχή έχει γίνει θέμα μελέτης από αρκετούς επιστήμονες. Παρακάτω παραθέτονται τα αποτελέσματα χαρακτηριστικών μελετών που έγιναν στη περιοχή.

1.2.2.4.1 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΤΗΣ ΕΡΕΥΝΑΣ ΤΟΥ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΑΘΗΝΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ ΤΩΝ «ΕΛ.ΠΕ ΑΣΠΡΟΠΥΡΓΟΥ»

Πίσω από τις εγκαταστάσεις των «ΕΛ.ΠΕ ΑΣΠΡΟΠΥΡΓΟΥ» παρατηρήθηκαν τα σημεία με τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις βενζολίου. Ακόμη, τα ξυλόλια εμφανίζουν υψηλές τιμές πίσω από τα «ΕΛ.ΠΕ ΑΣΠΡΟΠΥΡΓΟΥ» (37ppb). Οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων (μόλυβδος – ψευδάργυρος) στα υπόγεια ύδατα κατά τους χειμερινούς μήνες κυμαίνονται πάνω από μέγιστο επιτρεπτό όριο που έχει θεσπίσει η Ευρωπαϊκή Ένωση (Cu<100ppb, Cd<5ppb, Pb<50ppb, Hg<1ppb) πλησίον της εν λόγω περιοχής.

γεγονός που μπορεί να οφείλεται και στις αποθέσεις απορριμμάτων της περιοχής Άνω Λιοσίων (Σερρή, 2008).

1.2.2.4.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΛΕΤΗΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΑΥΤΟΚΑΘΑΡΙΣΜΟΥ ΤΗΣ ΛΙΜΝΗΣ ΚΟΥΜΟΥΝΔΟΥΡΟΥ.

Η εν λόγω μελέτη πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια μιας γενικότερης έρευνας για την αποκατάσταση της ρύπανσης της Λίμνης Κουμουνδούρου. Σκοπός της μελέτης ήταν να οριστούν οι τρόποι με τους οποίους μπορούσε να πραγματοποιηθεί ο καθαρισμός του πυθμένα της λίμνης και να αναβαθμιστούν τα νερά έτσι ώστε να πληρούν τα κριτήρια ποιότητας που ορίζει η Ευρωπαϊκή Ένωση για τα ύδατα κολύμβησης. Προκειμένου να επιτευχθεί ο στόχος αυτός, σχεδιάστηκε και κατασκευάστηκε ένα εργαστηριακό ενυδρείο. Ιλύς, άλγη, νερό και ψάρια μεταφέρθηκαν από τη λίμνη στο εν λόγω ενυδρείο και η έρευνα ξεκίνησε μετά από περίοδο προσαρμογής που διήρκεσε έξι ημέρες. Η προσομοίωση είχε επιτυχία και η περιεκτικότητα σε υδρογονάνθρακες μειώθηκε κατά 50% (Κουτσομήτρος, Μιμίδης, Σγουμποπούλου, 2000)

2. ΡΥΠΑΝΣΗ ΑΠΟ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟ

2.1 ΠΕΤΡΕΛΑΙΟ

Το πετρέλαιο και τα φυσικά αέρια ανήκουν στα ορυκτά καύσιμα που χρησιμοποιήθηκαν από πολύ νωρίς από τον άνθρωπο και μάλιστα νωρίτερα από τα μέταλλα για ποικίλους σκοπούς. Οι άνθρωποι και οι φυλές που χρησιμοποίησαν τα ασυνήθιστα για αυτούς υλικά τους έδωσαν διάφορα ονόματα όπως :«Ιδρώτας του Διαβόλου», «Έλαιο της Πέτρας», «Λαμπερό νερό». Ο όρος «νάφθα» χρησιμοποιείται από τους Ασσύριους και τους Βαβυλώνιους και ο όρος «πετρέλαιο» προέρχεται από τις ελληνικές λέξεις «πέτρα» και «έλαιο». Το πιο ασυνήθιστο όνομα είναι εκείνο που έδωσαν οι φυσιοδίφες του Μεσαίωνα, «μούμια», επειδή γνώριζαν τη χρησιμοποίησή του από τους Αιγύπτιους ιερείς.

Με την πάροδο του χρόνου το πετρέλαιο έγινε η κύρια ενεργειακή ύλη.

2.2 ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΤΩΝ ΠΗΓΩΝ ΤΩΝ ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΩΝ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ

2.2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι πηγές των υδρογονανθράκων, με άλλα λόγια των χημικών ενώσεων που είναι τα κύρια συστατικά των ορυκτών καυσίμων, είναι πολυάριθμες. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η ταυτοποίησή τους να καθίσταται πολύ δύσκολη.

2.2.2 ΑΡΓΟ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟ

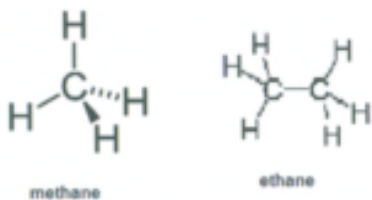
Η χημική σύσταση του αργού πετρελαίου ποικίλλει ανάλογα με την προέλευσή του. Το αργό πετρέλαιο αποτελείται από πολλά διαφορετικά συστατικά, τα οποία προκύπτουν κατά τη διαδικασία παραγωγής του. Οι υδρογονάνθρακες είναι το κύριο συστατικό του, συνεισφέροντας στο 50-98% της ολικής σύνθεσης. Από αυτό εύκολα συνάγεται ότι το υδρογόνο και ο άνθρακας είναι τα επικρατέστερα στοιχεία, αφού συμμετέχουν σε ποσοστό 80-87%, αλλά το αργό πετρέλαιο περιέχει επίσης θείο (0-10%), άζωτο (0-1%) και οξυγόνο (0-5%) είτε με τη μορφή του στοιχειακού θείου, είτε με τη μορφή των ετεροκυκλικών συστατικών ή ενεργών ομάδων. Ενώσεις που περιέχουν N, S, O συστατικά ονομάζονται NSO ενώσεις. Τέλος, το αργό πετρέλαιο περιέχει ιχνοστοιχεία

όπως το V, Ni, Fe, Al, Na, Ca, Cu και U σε ποσότητες που ποικίλλουν σημαντικά (J.Green, M.W., Trett, 1989).

Οι πετρελαϊκοί υδρογονάνθρακες αποτελούνται από ένα μεγάλο αριθμό χημικών ενώσεων, οι οποίες βρίσκονται, όπως προαναφέρθηκε στο αργό πετρέλαιο, αλλά και σε άλλες πετρελαϊκές πηγές, όπως φυσικό αέριο, άνθρακα και τύρφη. Οι πετρελαϊκοί υδρογονάνθρακες αποτελούνται από τρεις κύριες κατηγορίες χημικών ενώσεων. Αυτές είναι τα αλκάνια (παραφίνες), τα αλκένια (ολεφίνες) και τα αρωματικά συστατικά που περιέχουν τουλάχιστον έναν βενζενικό δακτύλιο (Wigger and Torkelson).

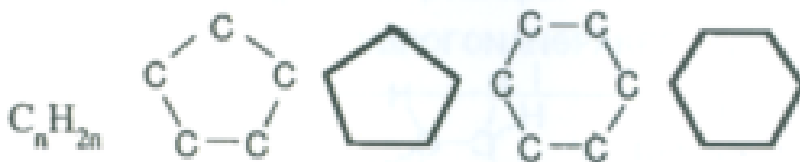
Τα αλκάνια ή οι αλειφατικοί υδρογονάνθρακες αποτελούνται από τα πλήρως κορεσμένα κανονικά αλκάνια (που ονομάζονται παραφίνες) και διακλαδισμένα αλκάνια του γενικού τύπου C_nH_{2n+2} , με n από 1 ως 40, αν και έχουν αναφερθεί και αλκάνια με 60 συστατικά. Η πιο σημαντική ομάδα διακλαδισμένων συστατικών είναι οι ισοπρενοειδείς υδρογονάνθρακες, που αποτελούνται από ισοπρενικά δομικά συστατικά. Το προτάνιο και το φυτάνιο είναι τα πιο άφθονα ισοπρενοειδή και τα ισοπρενοειδή C_{10} - C_{20} είναι συχνά τα πιο βασικά συστατικά του πετρελαίου, αν και έχουν αναφερθεί και ισοπρενοειδή C_{20} - C_{40} .

Οι παραφίνες είναι ένα από τα κυριότερα συστατικά του αργού πετρελαίου και βρίσκονται στα προϊόντα πετρελαϊκών διυλιστηρίων όπως κηροζίνη, diesel κτλ. Υπάρχουν τρεις κύριες κατηγορίες παραφινών: τα γραμμικά αλκάνια, τα διακλαδισμένα αλκάνια και τα ναφθένια. Τα γραμμικά αλκάνια έχουν τα άτομα του άνθρακα σε γραμμή και υπάρχουν δύο άκρες σε αυτό το μοντέλο. Επίσης, τα γραμμικά αλκάνια αναφέρονται στη βιβλιογραφία ως n -αλκάνια (εικόνα 3). Τα διακλαδισμένα αλκάνια έχουν τα άτομα του άνθρακα όπως και τα γραμμικά, όμως κάποια άτομα άνθρακα είναι διακλαδισμένα στα κεντρικά άτομα, δημιουργώντας έτσι πολλές διαμορφώσεις.



Εικόνα 3: Από τα βασικά n – alkanes.

Τα ναφθένια είναι μόρια στα οποία τα άτομα του άνθρακα συνδέονται σε έναν ή περισσότερους δακτυλίους (εικόνα 4) (Wigger and Torkelson). Πολλά από τα ναφθένια που ονομάζονται επίσης και κυκλοαλκάνια (εικόνα 5) ή δομές κορεσμένων δακτυλίων ή κυκλοπαραφίνες, αποτελούνται από σημαντικά μικρότερα συστατικά, τα οποία, όπως τα ισοπρενοειδή, έχουν συγκεκριμένους φυτικούς ή ζωϊκούς προδρόμους και τα οποία λειτουργούν ως σημαντικοί δείκτες σε διαχύσεις πετρελαίου και γεωχημικές μελέτες.



Εικόνα 4: Ναφθένια

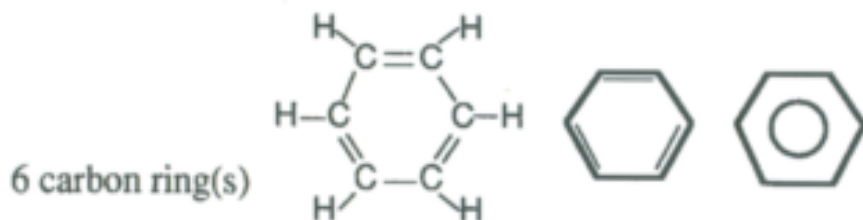


Εικόνα 5: Τύποι κυκλοαλκανίων

Οι ολεφίνες σχηματίζονται κατά το σχηματισμό πετρελαϊκών προϊόντων από αργό πετρέλαιο κατά τη διαδικασία της διύλισης (Wigger and Torkelson).

Οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες (εικόνα 6), σπανιότερα απαντώμενοι από τους κορεσμένους υδρογονάνθρακες, περιέχουν έναν ή περισσότερους αρωματικούς δακτυλίους. Το πετρέλαιο περιέχει πολλές ομόλογες σειρές αρωματικών υδρογονανθράκων, που περιέχουν αρωματικές δομές. Η αλκαλική υποκατάσταση είναι περισσότερο κυρίαρχη σε αρωματικούς δακτυλίους με 1, 2 ή 3 μέλη. Οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες με παραπάνω από τρεις δακτυλίους αποτελούνται από πυρένιο, χρυσένιο, βενζανθρακένιο, βενζοπυρένιο, βενζοφθορένιο, βενζοφθοροανθένιο και πυρρολικές δομές. Τα ναφθenoαρωματικά συστατικά περιέχουν μικτές δομές αρωματικών και κορεσμένων κυκλικών δακτυλίων και φαίνεται να σχετίζονται με

κηροζίνες, στερόλες και ρητίνες. Συνήθως, η παρασκευή πετρελαίου προϋποθέτει το σχηματισμό μερικών ναφθenoαρωματικών συστατικών.



Εικόνα 6 : Αρωματικοί υδρογονάνθρακες

Τα πετρελαϊκά συστατικά που δεν περιέχουν υδρογονάνθρακες μπορούν να ταξινομηθούν σε έξι κατηγορίες: θειούχα συστατικά, αζωτούχα συστατικά, πορφύρες, οξυγονούχα συστατικά, ασφαλτένια και ιχνοστοιχεία. Τα θειούχα συστατικά αποτελούν τα περισσότερα μη υδρογονoανθρακούχα πετρελαϊκά συστατικά. Τα οργανοθειούχα συστατικά αποτελούνται από θειόλες, δισουλφίδια, σουλφίδια και κυκλικά σουλφίδια και θειοφένεια. Τα βενζοθειοφένεια και τα διβενζοθειοφένεια είναι σημαντικά συστατικά από τα υψηλού μοριακού βάρους αρωματικά κλάσματα των περιβαλλοντικών δειγμάτων.

Το άζωτο είναι παρόν σε όλα τα αργά πετρέλαια σε συστατικά όπως οι πυριδίνες, οι quinolines, οι benzoquinolines, οι ακριδίνες, οι πυρρόλες, οι ινδόλες, οι καρβαζόλες και οι βενζοκαρβαζόλες. Οι πορφυρίνες είναι αζωτούχα συστατικά που προέρχονται από τη χλωροφύλλη και αποτελούνται από τέσσερις πυρρολικούς δακτυλίους. Οι πορφυρίνες δρουν ως οργανομεταλλικά σύμπλοκα βαναδίου και νικελίου.

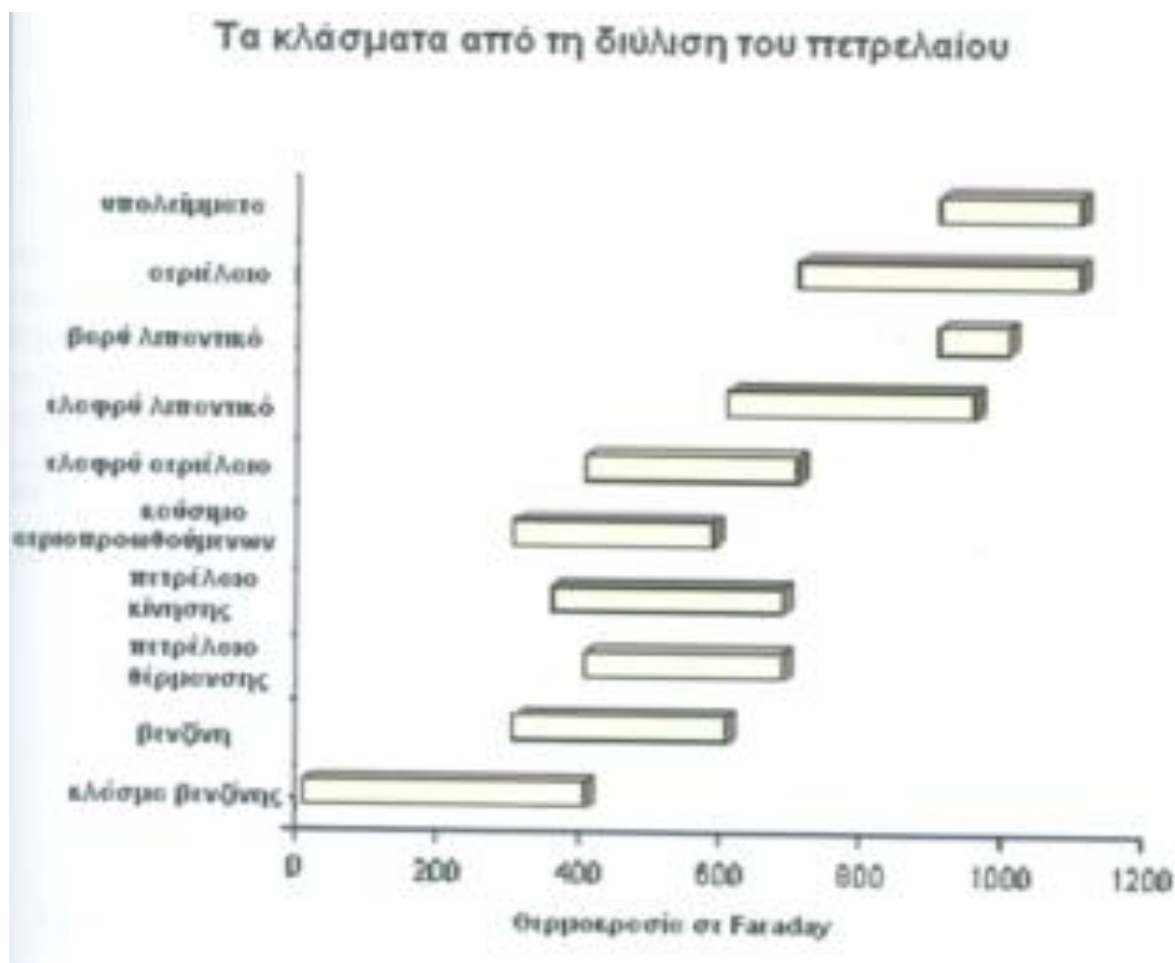
Τα οξυγονούχα συστατικά στα αργά πετρέλαια (0-20%) ανιχνεύονται κυρίως σε κλάσματα διύλισης άνω των 40 °C και αποτελούνται από φαινόλες, καρβοξυλικά οξέα, κετόνες, εστέρες, λακτόνες και αιθέρες.

Το πετρέλαιο περιέχει ένα σημαντικό κλάσμα (0-20%) υλικών υψηλού μοριακού βάρους, που αποτελούνται από ασφαλτένια. Αυτά τα συστατικά συνεισφέρουν σημαντικά σε ιδιότητες του πετρελαίου σε γεωχημικούς σχηματισμούς και στη συμπεριφορά πετρελαίου όσον αναφορά στη γαλακτωματοποίηση κατά τη διάχυση του πετρελαίου στη θάλασσα.

Το βανάδιο και το νικέλιο είναι τα πιο άφθονα μεταλλικά συστατικά στο αργό πετρέλαιο, μερικές φορές φτάνοντας και τα χιλιάδες ppm. Είναι κυρίαρχα σε πορφυρινικά και άλλα οργανικά συστατικά (Φυτιάνου, 1996).

2.2.3 ΔΙΥΛΙΣΜΕΝΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ

Στην εικόνα 7 είναι εύκολο να παρατηρηθούν τα διαφορετικά κλάσματα που προκύπτουν από τη διύλιση του αργού πετρελαίου. Καθώς οι διαδικασίες διύλισης ποικίλλουν παγκόσμια, η σύσταση των διυλισμένων προϊόντων ποικίλλει το ίδιο. Διαδικασίες όπως η διύλιση, η καταλυτική και θερμική διάσπαση, ο πολυμερισμός συνδυάζονται προκειμένου να επιτευχθούν οι επιθυμητές χημικές ιδιότητες. Επιπλέον, οι διαδικασίες διάσπασης αυξάνουν τη συγκέντρωση των ολεφίνων, με αποτέλεσμα να απαντώνται σε ποσοστά 30% στη βενζίνη και 1% στο καύσιμο αεριοπροωθούμενων (jet fuel).



Εικόνα 7: Τα κλάσματα που προκύπτουν από τη διύλιση του αργού πετρελαίου. Πηγή (Clark and Brown, 1977)

2.2.4 ΔΙΑΡΡΟΗ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ ΚΑΙ ΑΡΧΑΙΑ ΙΖΗΜΑΤΑ

Η σύσταση του διαρρεύσαντος πετρελαίου είναι όμοια από πολλές απόψεις με τη σύσταση του αργού πετρελαίου, αλλά επηρεάζεται από μια σειρά χημικών, φυσικών και βιολογικών διεργασιών.

Υδρογονάνθρακες και άλλα συστατικά που σχετίζονται με παλαιά ιζήματα ποικίλλουν σε σύσταση από αυτήν του αργού πετρελαίου έως αυτήν των βιογενετικών και πρώιμων διαγενετικών συστατικών που υπάρχουν σε μη ρυπασμένες περιοχές (J.Green, M.W., Trett, 1989).

2.2.5 ΒΙΟΓΕΝΕΤΙΚΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ

Οι υδρογονάνθρακες συντίθενται από τα περισσότερα θαλάσσια φυτά και ζώα – όταν αυτά σήπονται συμπεριλαμβανομένων και των μικροοργανισμών, του φυτοπλαγκτόν, του ζωοπλαγκτόν και του βενθικού άλγους (βένθος).

Είδη θαλάσσιων οργανισμών συνθέτουν περιορισμένο αριθμό υδρογονανθράκων εντός σχετικά στενών ορίων υψηλών θερμοκρασιών. Για παράδειγμα, αλυσίδες άνθρακα με περιττό αριθμό μελών κυριαρχούν σε θαλάσσια έμβια συστήματα, αν και έχουν παρατηρηθεί και αλυσίδες με άρτιο αριθμό μελών. Το πριστάνιο είναι το κύριο συστατικό των calenoid copepods και ορισμένων ιχθύων. Αν και διακλαδισμένα και μη αλκάνια βιοσυντίθενται, τα αλκένια είναι το πιο άφθονο συστατικό σε όλα τα επίπεδα της τροφικής αλυσίδας.

Τα χερσαία φυτά παράγουν C21-C33 αλυσίδες n-αλκανίων, με τα C21-C29 συστατικά να κυριαρχούν σε πόες των ελών.

Άλλα συστατικά που ανιχνεύτηκαν σε θαλάσσιους οργανισμούς περιλαμβάνουν ορισμένους τριτερπενοειδείς υδρογονάνθρακες σε θαλάσσια βακτήρια και ναφθένια ενός ή τριών δακτυλίων σε θαλάσσια φυτά και ζώα. Αν και έχουν αναφερθεί περιπτώσεις

σύνθεσης πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων σε άλγη και ανώτερα φυτά, αυτοί οι ισχυρισμοί είναι υπό συζήτηση.

Βιογενετικά μόρια πρόδρομοι μπορεί να αλλοιωθούν μετά την εναπόθεση στο ίζημα από μικροβιακές και χημικές διαδικασίες, έχοντας σαν αποτέλεσμα την παραγωγή μιας σειράς χημικών ενώσεων.

Τα συστατικά των διαγενετικών υδρογονανθράκων περιλαμβάνουν αλειφατικούς υδρογονάνθρακες, κυκλοαλκάνια, στερένια, πολυπυρηνικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες και πεντακυκλικά τριτερπένια. Από τα πιο σημαντικά διαγενετικά προϊόντα είναι τα PAH συστατικά (J.Green, M.W., Trett, 1989).

2.3 ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΡΥΠΑΣΜΕΝΩΝ ΕΛΑΦΩΝ

2.3.1 ΜΕΤΑΚΙΝΗΣΗ ΡΥΠΑΝΤΩΝ ΜΕΣΑ ΣΤΟ ΥΠΕΔΑΦΟΣ

Οι μηχανισμοί διακίνησης των ρύπων, δηλαδή η συμμεταφορά, η μηχανική διασπορά και η μοριακή διάχυση εκφράζουν την ολική μετακίνηση των ρύπων μέσα στο υπέδαφος. Η εξίσωση *συμμεταφοράς - διασποράς - προσρόφησης* είναι μια διαφορική εξίσωση, η οποία έχει αναλυτική λύση, όταν η ισόθερμος προσρόφηση είναι γραμμική, η αναλυτική γεωμετρία του χώρου στον οποίο εφαρμόζεται είναι σχετικά απλή και έχει την εξής μορφή:

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - V \frac{\partial C}{\partial t}$$

Με τον όρο *συμμεταφορά* εννοούμε τη μεταφορά μάζας ενός ρύπου που οφείλεται στη ροή του υπόγειου νερού. Εάν αυτή ήταν η μόνη διαδικασία μεταφοράς μάζας, η μέση ταχύτητα της χημικής ουσίας θα ήταν ίση με τη μέση ταχύτητα των υπογείων νερών, η οποία θα μπορούσε να καθοριστεί από το νόμο του Darcy μέσω της γνώσης της υδραυλικής κλίσης, της υδραυλικής αγωγιμότητας και του πορώδους του συστήματος. Συνεπώς, η ποσότητα της μάζας που μεταφέρεται λόγω συμμεταφοράς είναι συνάρτηση της συγκέντρωσης του ρύπου στο υπόγειο νερό και της γραμμικής ταχύτητας ροής. Τέλος, ο όρος *συμμεταφορά* αναφέρεται στη κίνηση των ατμών ή των υγρών στο νερό ή στον αέρα ως αποτέλεσμα της κλίσης πίεσης. Το αέριο ή το υγρό που κινείται αναγκάζει τους ρύπους να μετακινηθούν, ανάλογα με τη διαπερατότητα του εδάφους, η οποία

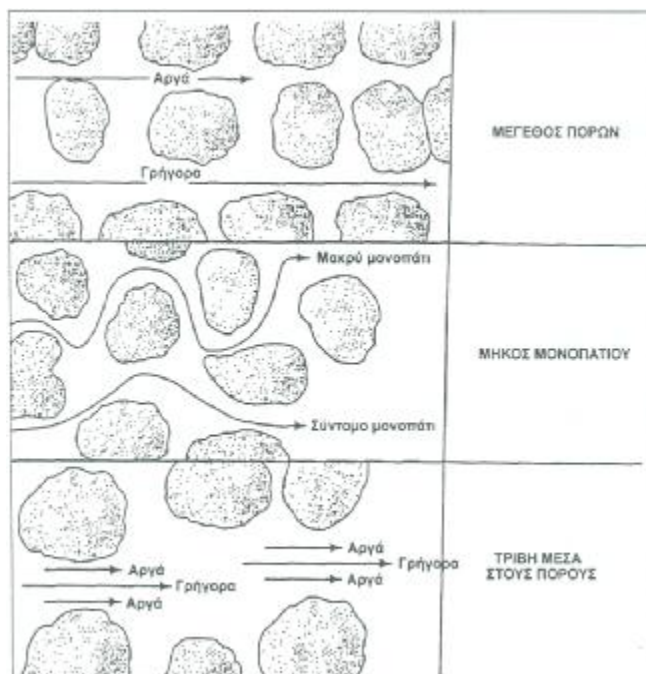
σχετίζεται με το μέγεθος των σωματιδίων του, τον τύπο και τη δομή του, το πορώδες και την περιεχόμενη υγρασία.

Οι ρύποι, όμως, που βρίσκονται σε ασυνεχείς εδαφικούς πόρους ίσως να μην έρθουν σε άμεση επαφή με τα μονοπάτια ροής του αέρα. Κατ' επέκταση, αυτοί οι ρύποι θα πρέπει να κινηθούν με *μοριακή διάχυση* και στη συνέχεια να μεταφερθούν μέσω άλλων μηχανισμών μεταφοράς μάζας, όπως η διασπορά και η συμμεταφορά. Η διαδικασία διάχυσης αφορά στη μεταφορά των ρύπων από περιοχές υψηλής συγκέντρωσης σε περιοχές χαμηλής. Έτσι, η μοριακή διάχυση είναι το φαινόμενο μεταφοράς μάζας, το οποίο οφείλεται στην κινητική ενέργεια των μορίων, δηλαδή στη κίνηση Brown και περιγράφεται από τους δύο νόμους του Fick (Γιδαράκος, 2004).

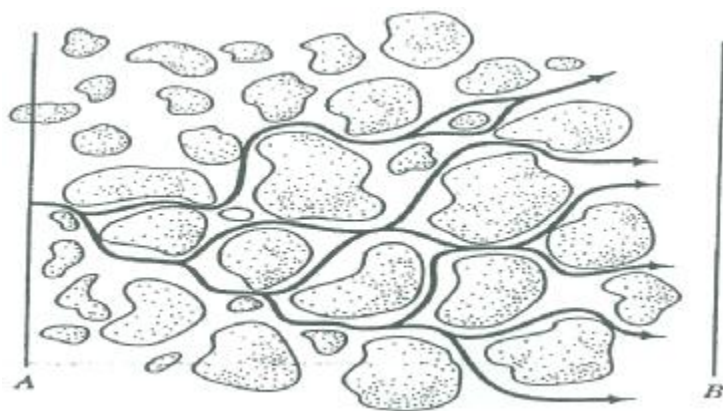
Αποτέλεσμα της διάχυσης είναι η εξάπλωση ενός ρύπου από το σημείο εισαγωγής του σε ένα πορώδες μέσο, ακόμα και στην περίπτωση που δεν υπάρχει ροή υπογείου ύδατος.

Τέλος, η διασπορά είναι όρος που δίνεται στη συνολική διεργασία μεταφοράς μάζας ως αποτέλεσμα τόσο της μοριακής διάχυσης, η οποία εμφανίζεται πάντα εάν υπάρχει διαβάθμιση συγκέντρωσης στο σύστημα, όσο και της μίξης του συστατικού λόγω της αναταραχής και της ταχύτητας μέσα στο σύστημα. Η *μηχανική διασπορά* είναι μια διεργασία ανάμιξης, η οποία οφείλεται στους εξής τρεις μηχανισμούς (εικόνα 8 και 9):

- 1 Διαφορά στη ταχύτητα του ρευστού, όπως κατανέμεται στη διατομή των πόρων. Η ταχύτητα στο μέσον του πόρου είναι μεγαλύτερη από αυτή πλησίον των τοιχωμάτων.
- 2 Μερικά τμήματα του ρευστού διανύουν μεγαλύτερη απόσταση σε μερικές γραμμές ροής από ότι άλλα τμήματα σε άλλες γραμμές ροής, για να «ταξιδεύσουν» την ίδια ευθεία απόσταση. Αυτή η ζιγκ-ζαγκ διαδρομή οφείλεται στην στρεβλότητα του πορώδους μέσου (tortuosity).
- 3 Μερικοί πόροι έχουν μεγαλύτερη διάμετρο από άλλους με αποτέλεσμα να αναπτύσσονται μεγαλύτερες ταχύτητες στους μεγαλύτερους πόρους.



Εικόνα 8: Μηχανισμοί που λειτουργούν στους πόρους του πορώδους μέσου και προκαλούν επιμήκη διασπορά (Πηγή: Fetter, 1993)



Εικόνα 9: Γραμμές ροής σε πορώδες μέσο, οι οποίες προκαλούν εγκάρσια υδροδυναμική διασπορά (Πηγή: Fetter, 1993)

Η ανάμιξη και εξάπλωση των ρύπων στη διεύθυνση της ροής λέγεται και επιμήκης (longitudinal) διασπορά, ενώ αυτή που είναι κάθετη στη διεύθυνση ροής λέγεται εγκάρσια (transverse) διασπορά. Ο συνδυασμός λέγεται υδροδυναμική διασπορά (hydrodynamic dispersion).

Το αποτέλεσμα της υδροδυναμικής διασποράς είναι ότι μερικά μόρια των ρύπων και του νερού θα κινούνται ταχύτερα από τη μέση ταχύτητα του ρευστού και μερικά άλλα θα κινούνται βραδύτερα. Η μηχανική διασπορά, τελικά, η οποία είναι γνωστή ως διασπορά, αντιστοιχεί στην εξάπλωση ή τη διάλυση του ρυπαντή είτε στο υπόγειο νερό είτε στον εδαφικό αέρα, λόγω ανάμειξης. Ο αέρας που διοχετεύεται κατά τη διάρκεια μιας διεργασίας βοηθάει τη διαδικασία διάχυσης. Η διάχυση του ρυπαντή βελτιώνει τη διαδικασία διάλυσης, αλλά παράλληλα αυξάνει την προσρόφηση των ρυπαντών, λόγω της αυξημένης επαφής με την επιφάνεια του εδάφους (Γιδαράκος, 2005).

2.3.2 ΒΙΟΑΕΡΙΣΜΟΣ ΕΔΑΦΩΝ

2.3.2.1 ΜΙΚΡΟΒΙΑΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

Στις βιολογικές διεργασίες, οι μικροοργανισμοί αποικοδομούν τις οργανικές ενώσεις είτε απευθείας παράγοντας διοξείδιο του άνθρακα και /ή ενέργεια είτε με μεταβολικές διαδικασίες χωρίς σημαντικά οφέλη για τους μικροοργανισμούς. Στην περίπτωση βιοαερισμού των πετρελαϊκών υδρογονανθράκων, οι μικροοργανισμοί είναι ικανοί να μεταβολίσουν πολλά από τα συστατικά του καυσίμου σε διοξείδιο του άνθρακα και ενέργεια. Επειδή οι μικροοργανισμοί ενεργοποιούνται in-situ και γνωρίζουμε ότι οι μικροοργανισμοί είναι σε ισορροπία, θα συμβεί ελάχιστη αύξηση μάζας. Με άλλα λόγια, η φθορά μάζας ισορροπεί με την αύξηση της βιομάζας.

Η επιτυχία ενός συστήματος βιοαερισμού εξαρτάται από την παροχή βέλτιστων συνθηκών στους μικροοργανισμούς για ενεργή ανάπτυξη. Πολλοί παράγοντες επηρεάζουν την ικανότητα των μικροοργανισμών να αποικοδομούν τους ρυπαντές, όπως:

- ♦ Διαθεσιμότητα και τύπος δέκτη ηλεκτρονίων
- ♦ Περιεχόμενη υγρασία
- ♦ pH εδάφους
- ♦ θερμοκρασία εδάφους
- ♦ Διαθεσιμότητα θρεπτικών
- ♦ Συγκέντρωση ρυπαντή

Η ακριβής επίδραση των παραπάνω παραμέτρων στη μικροβιακή δραστηριότητα είναι δύσκολο να εκτιμηθεί στο πεδίο λόγω αναμίξεων και αλληλεπιδράσεων μεταξύ των παραμέτρων. Η εξέταση της αναπνοής στο πεδίο χρησιμοποιείται ως εργαλείο

μετρήσεων που ενοποιεί όλους τους παράγοντες εκτιμώντας κατά πόσο οι μικροοργανισμοί μεταβολίζουν το καύσιμο (Γιδαράκος, 2004).

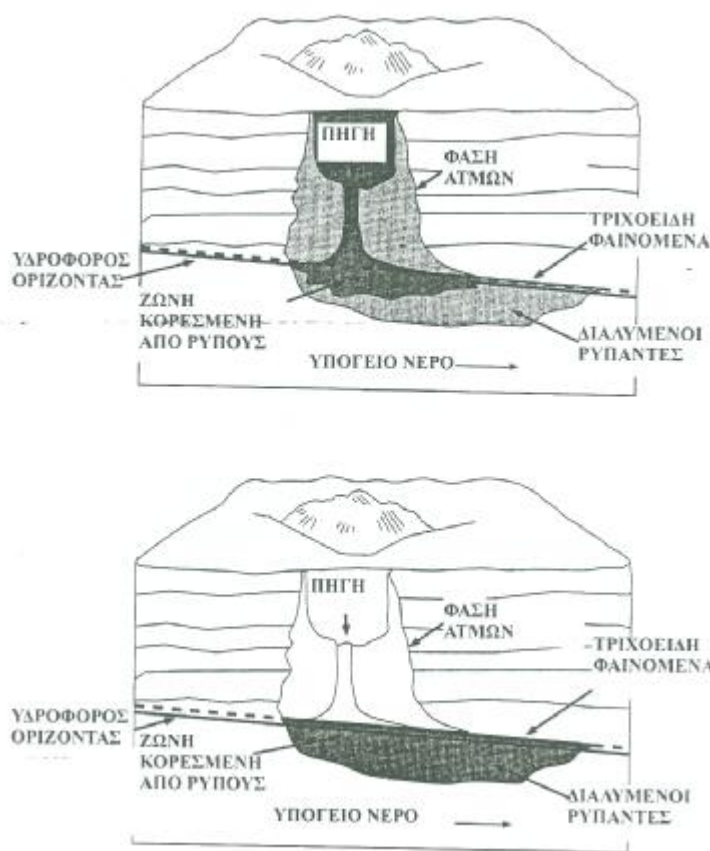
2.3.2.2 ΦΥΣΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ

Τέσσερις φυσικές παράμετροι είναι σημαντικές στη διαδικασία βιοαερισμού. Αυτές περιλαμβάνουν τη διαπερατότητα του αέρα στο έδαφος, τη διάχυση των ρυπαντών στο έδαφος, τη διανομή των ρυπαντών και τη ζώνη επίδρασης του οξυγόνου.

Στην υποθετική παρουσία ρυπαντών που υπόκεινται σε βιοαερισμό, η γεωλογία του εδάφους είναι ίσως το πιο σημαντικό χαρακτηριστικό για την επιτυχή εφαρμογή του βιοαερισμού. Τα εδάφη πρέπει να είναι αρκετά διαπερατά ώστε να επιτρέπουν τη διέλευση του αέρα, εφοδιάζοντάς τα με επαρκή οξυγόνο για βιοαποκατάσταση της τάξης του 0,25 με 0,50 του όγκου των πόρων ανά ημέρα.

Επειδή ο βιοαερισμός είναι ένα σύστημα κατανομής αέρα σχεδιασμένο για αποτελεσματική παροχή αρκετού οξυγόνου σε ρυπασμένα εδάφη, είναι σημαντικό να υπάρξει μια ξεκάθαρη άποψη για τη διανομή των υπόγειων ρυπαντών. Πολλές περιοχές, στις οποίες μπορεί να εφαρμοστεί ο βιοαερισμός, είναι ρυπασμένες με αμιγή ρευστά, όπως οι πετρελαϊκοί υδρογονάνθρακες. Όταν λαμβάνει χώρα απελευθέρωση καυσίμου, οι ρυπαντές παρουσιάζονται σε κάποιες ή σε όλες τις τέσσερις φάσεις του γεωλογικού μέσου (εικόνα 10 και 11):

- ◆ Προσροφούνται στο έδαφος στην ακόρεστη ζώνη.
- ◆ Βρίσκονται στην αέρια φάση στην ακόρεστη ζώνη.
- ◆ Στην ελεύθερη φάση επιπλέουν στο νερό ή ως υπόλοιπο κορεσμού στην ακόρεστη ζώνη.
- ◆ Στην υδατική φάση διαλύονται στο νερό στην ακόρεστη ζώνη ή διαλύονται στο υπόγειο νερό.



Εικόνα 10 και 11: Κατανομή ρυπαντών στο υπέδαφος

Από τις τέσσερις φάσεις, οι διαλυμένοι πετρελαϊκοί ρυπαντές στο υπόγειο νερό έχουν το μεγαλύτερο ενδιαφέρον εξαιτίας του κινδύνου που παρουσιάζουν για την ανθρώπινη υγεία μέσω της πόσης του νερού. Ωστόσο, οι υδρογονάνθρακες σε ελεύθερη φάση και οι υδρογονάνθρακες που προσροφούνται, επιδρούν ως πρώτη ύλη για τη ρύπανση του υπόγειου νερού. Έτσι, κάθε τεχνολογία αποκατάστασης, για να ελαττώσει την ρύπανση των υπογείων νερών, επικεντρώνεται σε αυτές τις πηγές ρύπανσης. Επίσης, οι υδρογονάνθρακες στην ακόρεστη ζώνη παράγουν πτητικές οργανικές ενώσεις (VOC) απειλώντας τα υπόγεια κτίρια και τις κατασκευές.

Τα αμιγή υγρά ταξινομούνται ως λιγότερο πυκνά μη υδατικής φάσης υγρά (LNAPLs), εάν η πυκνότητά τους είναι μικρότερη από του νερού ή πυκνά μη υδατικής φάσης υγρά (DNAPLs), εάν η πυκνότητά τους είναι μεγαλύτερη του νερού. Γενικά, οι περισσότεροι πετρελαϊκοί υδρογονάνθρακες, όπως η βενζίνη είναι LNAPLs, ενώ οι

περισσότεροι χλωριωμένοι διαλύτες, όπως το τριχλωρο-αιθυλένιο (TCE) είναι DNAPLs. Λόγω των διαφορών τους στις πυκνότητες, υπόγειες κηλίδες LNAPLs και DNAPLs συμπεριφέρονται διαφορετικά στο πεδίο, με τους LNAPLs να διαχέονται αρχικά στην ακόρεστη ζώνη και τους DNAPLs να διανέμονται αμφότερα στη κορεσμένη και ακόρεστη ζώνη.

Στην ακόρεστη ζώνη, τα συστατικά του LNAPLs ή διαχωρίζονται στην αέρια φάση ή στην υγρή φάση ή προσροφούνται στο έδαφος ή παραμένουν στο ελεύθερο προϊόν.

Οι ρυπαντές στο ελεύθερο προϊόν ίσως διαχωρίζονται στην αέρια φάση εξαρτώμενοι από την δική τους πίεση ατμών σε θερμοκρασία και πίεση που υπάρχει στην ακόρεστη ζώνη. Αυτοί οι ρυπαντές μπορούν να μεταναστεύουν λόγω κίνησης της αέριας μάζας και της διάχυσης.

Το ελεύθερο προϊόν σε επαφή με το υπόγειο νερό, εκχυλίζει τους ρυπαντές στο υπόγειο νερό ή οι ρυπαντές διαλύονται στο καθαρό νερό στην ακόρεστη ζώνη ανάλογα με την διαλυτότητα των συγκεκριμένων συστατικών.

Η απορρόφηση των ρυπαντών είναι μια πολύπλοκη διαδικασία που περιλαμβάνει διαφορετικά φαινόμενα, όπως δυνάμεις Coulomb, δυνάμεις Van der Waals, δεσμούς υδρογόνου, ανταλλαγή υποκαταστατών, δυνάμεις διπόλου – διπόλου και υδροφοβικές δυνάμεις. Στην περίπτωση των υδρογονανθράκων, λόγω της μη-πολικής τους φύσης, η απορρόφηση λαμβάνει χώρα μέσω του υδροφοβικού δεσμού με την οργανική ύλη. Ο υδροφοβικός δεσμός είναι ο κύριος παράγοντας που επηρεάζει τη μοίρα των οργανικών χημικών στο υπέδαφος.

Τέλος, ο υπολογισμός της ακτίνας οξυγόνου των πηγαδιών αερισμού είναι ένα σημαντικό στοιχείο για τον εφοδιασμό του βιοαερισμού σε μεγάλη κλίμακα. Αυτή η τιμή χρησιμοποιείται για σχεδιασμό συστημάτων μεγάλης κλίμακας, ειδικότερα για τον υπολογισμό της απόστασης των πηγαδιών βιοαερισμού, του μεγέθους του φυσητήρα και για διαβεβαίωση ότι τα εσωτερικά σημεία λαμβάνουν ένα ικανό απόθεμα αέρα για διατήρηση της βιοαποικοδόμησης στο πεδίο (Γιδαράκος, 2004).

2.3.2.3 ΠΟΣΟΤΙΚΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΒΙΟΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΗΣ

Η βιοαποικοδόμηση και η εξάτμιση των υδρογονανθράκων μπορεί να υπολογιστεί κατά την εφαρμογή του βιοαερισμού με εξαγωγή μέσω της άμεσης μέτρησης του

οξυγόνου και του διοξειδίου του άνθρακα στο αντλούμενο αέριο του εδάφους. Στα συστήματα εισαγωγής αέρα, προσωρινά αναστρέφεται η λειτουργία τους προκειμένου να υπολογιστούν τα μεγέθη αυτά. Αξίζει να σημειωθεί ότι σε αυτήν την περίπτωση οι τιμές που υπολογίζονται είναι αυξημένες επειδή το μέγεθος του βιοαντιδραστήρα μειώνεται.

2.3.3 ΒΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΕΛΑΦΩΝ

2.3.3.1 In-situ ΒΙΟΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗ

Η αποκατάσταση εδαφών με βιολογικές μεθόδους (βιοαποκατάσταση) γίνεται με τη χρήση μικροοργανισμών που μετατρέπουν τους υπάρχοντες ρύπους σε λιγότερο επιβλαβείς μορφές. Για να χρησιμοποιηθούν αυτές οι μέθοδοι βιοαποικοδόμησης, οι μικροοργανισμοί απαιτούν την παρουσία ορισμένων ουσιών, που αναφέρονται σαν θρεπτικά συστατικά και ενός οξειδωτικού μέσου (δέκτη ηλεκτρονίων). Άλλες συνθήκες, όπως η θερμοκρασία κλπ επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα αυτών των διαδικασιών.

Στη δεκαετία του '70 έγιναν πολλές δοκιμές για τη βιολογική αποικοδόμηση των υδρογονανθράκων πετρελαίου σε υδροφορείς. Τα αποτελέσματα αυτών των δοκιμών έδειξαν ότι η in-situ βιοαποικοδόμηση, θα μπορούσε να μειώσει τα επίπεδα των υδρογονανθράκων στους υδροφορείς και έδωσαν πληροφορίες σχετικά με τις διεργασίες που λαμβάνουν χώρα και τις παραμέτρους που επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα αυτών των διεργασιών.

Οι υδρογονάνθρακες πετρελαίου σαν ομάδα είναι βιοδιασπώμενοι. Τα ελαφρότερα πτητικά συστατικά διασπώνται γρήγορα και σε χαμηλότερα υπολειμματικά επίπεδα σε σχέση με τα βαρύτερα, λιγότερο διαλυτά συστατικά. Έτσι, οι αρωματικές ενώσεις με ένα βενζολικό δακτύλιο, όπως το βενζόλιο, το τολουόλιο, το αιθυλοβενζόλιο και τα ξυλένια, αποικοδομούνται πιο γρήγορα από ότι οι ενώσεις με δύο δακτυλίους, όπως το ναφθένιο, που με τη σειρά τους είναι ευκολότερα διασπάσιμες από ότι οι ενώσεις με τρεις, τέσσερις και πέντε δακτυλίους.

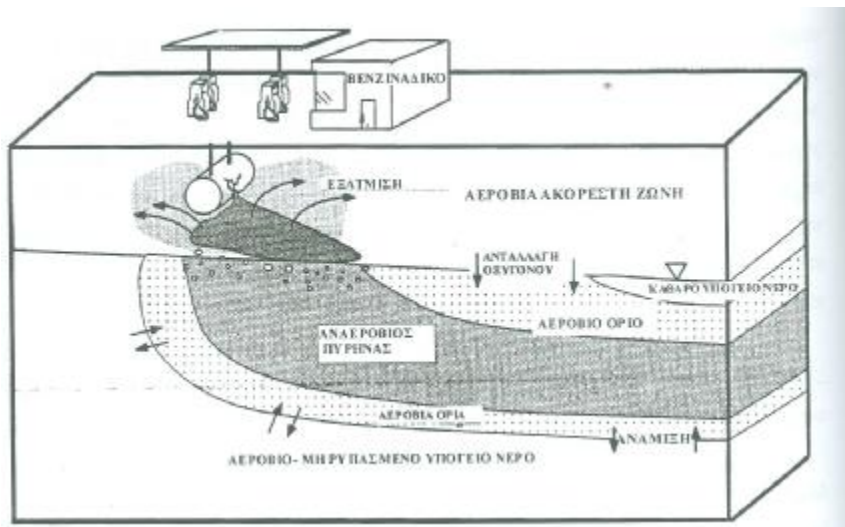
Οι πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες βρίσκονται σε μείγματα βαρύτερων υδρογονανθράκων πετρελαίου και ειδικά σε πίσσες κάρβουνου, χημικά επεξεργασίας ξύλου και λάσπες από τα απόβλητα διυλιστηρίων. Αυτές οι ενώσεις έχουν περιορισμένη διαλυτότητα στο νερό, προσροφούνται ισχυρά σε εδάφη και αποικοδομούνται πολύ πιο αργά από ότι οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες με ένα δακτύλιο.

Μια κρίσιμη παράμετρος που επηρεάζει τον βαθμό της in-situ βιοαποκατάστασης είναι η βιοδιαθεσιμότητα του ρύπου. Η βιοδιαθεσιμότητα του ρύπου είναι μια γενική έκφραση που περιγράφει την ευκολία προσέγγισης των ρύπων στους πληθυσμούς αποικοδόμησης και αποτελείται από μια φυσική άποψη συσχετιζόμενη με τη φάση διανομής και τη μεταφορά μάζας και μια φυσιολογική άποψη συσχετιζόμενη με την καταλληλότητα του ρύπου ως υπόστρωμα (Γιδαράκος 2004).

2.3.3.2 In-situ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΒΙΟΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΗΣ ΣΤΑ ΕΛΑΦΗ ΚΑΙ ΤΟΝ ΥΔΡΟΦΟΡΕΑ (ΡΥΠΑΣΜΕΝΩΝ ΜΕ ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΟΥΣ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ)

2.3.3.2.1 ΘΕΜΕΛΙΩΔΕΙΣ ΑΡΧΕΣ

Η βιοαποδόμηση εξορυγμένων εδαφών, παράκτιων στερεών εδαφών ή μη διαβρεγμένων ακόρεστων υποεπιφανειακών υλικών είναι η διεργασία χρήσης μικροοργανισμών για τη μετατροπή τοξικών χημικών ουσιών σε λιγότερο βλαβερές με σκοπό να επαναδομηθεί ένας χώρος ή ένα τμήμα του χώρου (εικόνα 12).



Εικόνα 12: Τομή ενός τυπικού πλουμίου υδρογονανθράκων που υπόκειται σε φυσική βιοεξυγίανση (Γιδαράκος Ε. 2005) .

Οι μικροοργανισμοί είναι γενικά βακτήρια αλλά μπορεί να είναι και μύκητες. Ενδογενή βακτήρια που μπορούν να αποδομήσουν μια σειρά οργανικών ουσιών υπάρχουν σχεδόν σε όλα τα υποεπιφανειακά υλικά. Οι μικροοργανισμοί χρειάζονται ορισμένα μέταλλα, συνήθως αποκαλούμενα «θρεπτικά» και έναν δέκτη ηλεκτρονίων. Ενώ ένας αριθμός

μετάλλων, όπως ο σίδηρος και το μαγνήσιο απαιτούνται από τους μικροοργανισμούς, είναι συνήθως απαραίτητο να προσθέσει κανείς μόνο πηγές αζώτου και φωσφόρου. Τα άλλα μέταλλα χρειάζονται σε ελάχιστες ποσότητες και επαρκείς ποσότητες συνήθως βρίσκονται στον υδροφορέα και στα υποεπιφανειακά υλικά. Ο πιο γνωστός δέκτης ηλεκτρονίων, που χρησιμοποιείται στις διαδικασίες βιοαποδόμησης είναι το οξυγόνο.

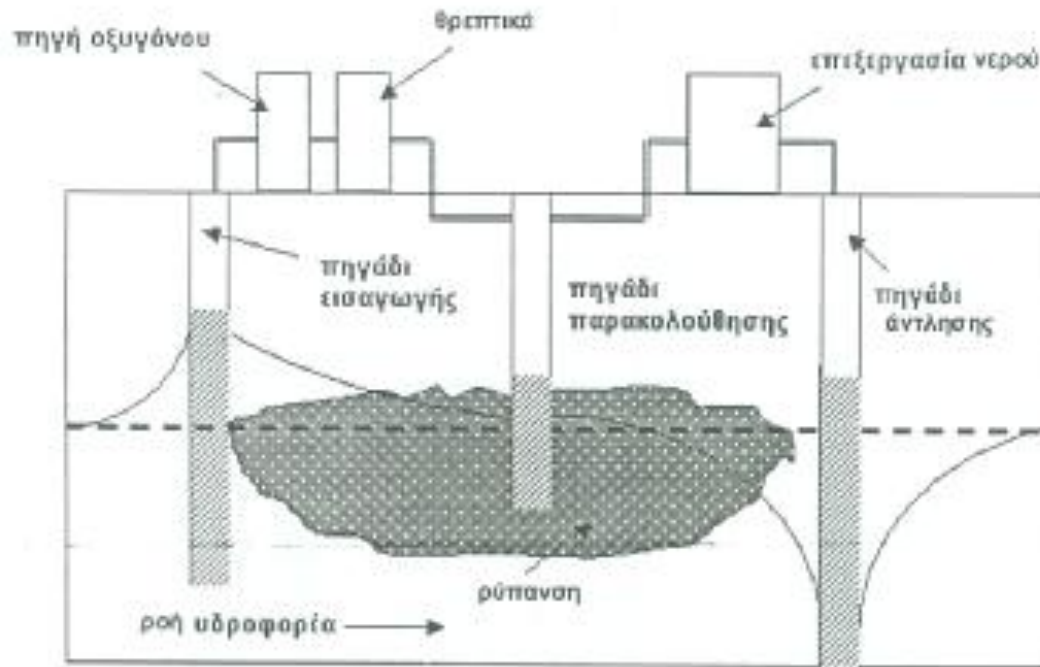
Τα συστήματα της βιοαποδόμησης προμηθεύουν με άζωτο, φωσφόρο και/ή οξυγόνο τα βακτήρια που υπάρχουν σε μολυσμένα στερεά εδάφη και στον υδροφορέα. Στοιχειομετρικά θα χρειαζόταν περίπου τρία λίτρα οξυγόνου για την μετατροπή ενός λίτρου υδρογονάνθρακα σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό. Η εμπειρία όμως δείχνει ότι οι απαιτούμενες ανάγκες σε οξυγόνο ανέρχονται σχεδόν στο μισό της στοιχειομετρικής ποσότητας. Αντίστροφα, κάποιο ποσοστό οξυγόνου που εισάγεται για την οξείδωση των τοξικών ουσιών μπορεί να καταναλωθεί από άλλες αντιδράσεις ή να χαθεί λόγω ανεπιτυχούς διανομής. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα, η πρώτη εκτίμηση σχετικά με τις ανάγκες σε οξυγόνο να βασίζεται τυπικά στο ποσοστό τρία προς ένα.

Οι απαιτήσεις σε «θρεπτικά» είναι λιγότερο προβλέψιμες. Αν όλη η μάζα του υδρογονάνθρακα μετατρεπόταν σε κυτταρικό υλικό, οι «διατροφικές» ανάγκες που βασίζονται στην μάζα του προς κατανάλωση υδρογονάνθρακα, θα μπορούσαν να υπολογισθούν κατά προσέγγιση από μια αναλογία άνθρακα :αζώτου :φωσφόρου 100:10:1. «Θρεπτικά στοιχεία» υπάρχουν ήδη στα υποεπιφανειακά υλικά και τον υδροφορέα. Το άζωτο σταθεροποιείται από τα ενδογενή βακτήρια και τα «θρεπτικά στοιχεία» ανακυκλώνονται από τα νεκρά βακτήρια. Ωστόσο, η απορρόφηση των «θρεπτικών στοιχείων» από τα γεωλογικά υλικά μπορεί να αυξήσει ουσιαστικά την ποσότητα που πρέπει να εισαχθεί για να γίνει διανομή αυτών κατά μήκος της ρυπασμένης ζώνης.

Σε μερικές περιπτώσεις το άζωτο, ο φωσφόρος ή το οξυγόνο μπορεί να υπάρχουν σε επαρκείς ποσότητες για να υποστηρίξουν την εξάλειψη συγκεκριμένων στοιχείων. Σε εκείνες τις περιπτώσεις μόνο ένα ή δύο από τα τρία στοιχεία θα χρειαζόταν να προστεθεί. Αυτή είναι και η πιο συνηθισμένη περίπτωση όπου υπάρχει χαμηλό επίπεδο μόλυνσης. Σε τέτοιες περιπτώσεις μπορεί να υπάρχει επάρκεια σε πηγές αζώτου και φωσφόρου και να χρειάζεται μόνο προσθήκη οξυγόνου.

2.3.3.2.2 ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ in-situ ΒΙΟΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΗΣ

Τα συστήματα in-situ βιοαποδόμησης τυπικά αποτελούνται από έναν συνδυασμό πηγαδιών εισαγωγής (ή στοών ή τάφρων) και από ένα ή περισσότερα πηγάδια άντλησης, όπως φαίνονται στην εικόνα 13.



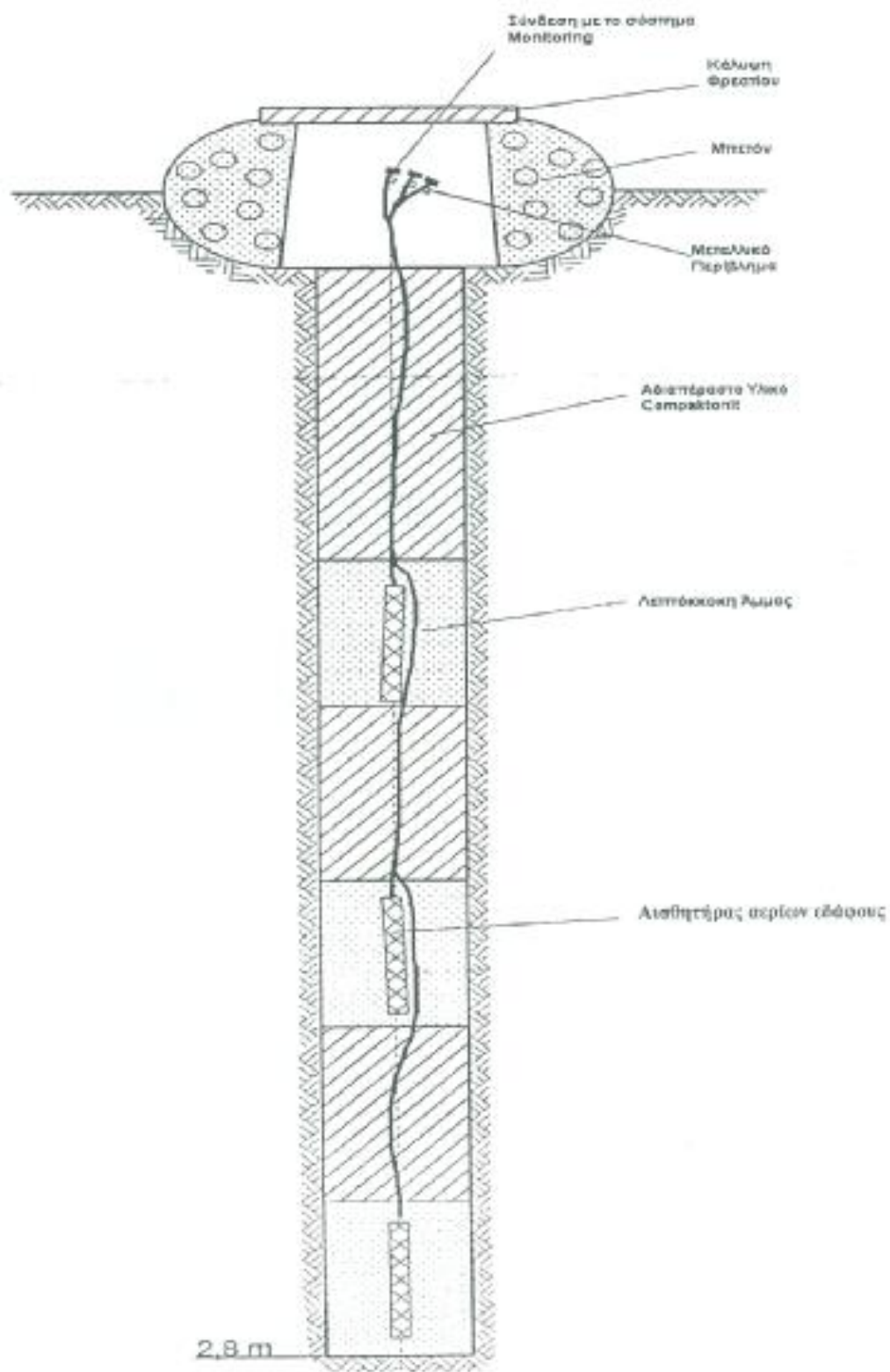
Εικόνα 13: Σύστημα in – situ βιοαποικοδόμησης (Γιδαράκος Ε. , 2005) .

Στις περισσότερες περιπτώσεις το αντλούμενο νερό θα εφοδιαστεί πριν από την αποκατάστασή του με «θρεπτικά υλικά» και/ή οξυγόνο. Η επεξεργασία του νερού αποτελείται συχνά από ένα πύργο καθαρισμού του αέρα ή ενεργού άνθρακα αλλά μπορεί και να ενσωματώνει ένα διαχωριστή ελαιωδών/ νερού, μια μονάδα βιολογικού καθαρισμού, μια μονάδα εξελιγμένης οξείδωσης ή συνδυασμό μονάδων επεξεργασίας. Ο καθαρισμός αυτός του υδροφορέα πιθανόν να απαιτεί ρυθμιστικές μελέτες και να είναι συμφέρον από οικονομικής άποψης όταν ο καθαρισμένος υδροφορέας περιέχει περισσότερα από μερικά ppm βιοαποδομένων ουσιών.

Όταν ο υδροφορέας περιέχει εύκολα αποδομήσιμα υλικά σε χαμηλά επίπεδα, τα βιοαποδομήσιμα υλικά θα διασπαστούν σε μικρή απόσταση από το σημείο εισαγωγής και δεν θα χρειαστούν σημαντικές ποσότητες οξυγόνου και θρεπτικών ουσιών.

Πολύ σημαντικό στο σχεδιασμό ενός in-situ συστήματος βιοαποδόμησης είναι η ροή του υδροφορέα. Η ροή του νερού πρέπει να είναι τέτοια ώστε να μπορεί να κατανέμει τις απαιτούμενες ποσότητες θρεπτικών και οξυγόνου σε ένα λογικό χρονικό πλαίσιο. Το καθαρισμένο νερό θα πρέπει να καταλαμβάνει όλη τη περιοχή που χρειάζεται αποκατάσταση και τα πηγάδια άντλησης θα πρέπει να δεσμεύσουν το εισαγόμενο νερό για να προλάβουν την διαφυγή του έξω από την προκαθορισμένη περιοχή καθαρισμού.

Για να διασφαλιστεί η διατήρηση επαρκούς ελέγχου πάνω στον υδροφορέα συνήθως επανεισάγεται ένα τμήμα του καθαρισμένου νερού. Το υπόλοιπο απελευθερώνεται με αποδεκτή μέθοδο. Τα in-situ συστήματα βιοαποδόμησης μπορούν να συνδυαστούν με άλλες τεχνολογίες επαναφοράς είτε διαδοχικά είτε ταυτόχρονα. Εάν υπάρχουν φάσεις ελεύθερων υδρογονανθράκων μπορεί να χρησιμοποιηθεί ένα σύστημα άντλησης της ελεύθερης φάσης, όπως η αντλία διπλής φάσης ή ένα εξαφριστήριο για την μείωση της ποσότητας ελεύθερων υδρογονανθράκων πριν από την εφαρμογή της μεθόδου βιοαποδόμησης. Στην εικόνα 14 φαίνεται μια τυπική κατασκευή παρακολούθησης των αερίων του εδάφους.



Εικόνα 14: Τυπική μορφή φρεατίου παρακολούθησης των αερίων του εδάφους (Γιδαράκος Ε., 2004).

2.3.3.2.3 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗ ΒΙΟΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΗ

1) Διαλυτότητα: Οι πιο διαλυτοί υδρογονάνθρακες είναι άμεσα βιοαποδομήσιμοι και μπορούν να εγκλωβιστούν μερικώς από τα πηγάδια άντλησης. Οι πετρελαϊκοί υδρογονάνθρακες δεν είναι επαρκώς διαλυτοί για να απομακρυνθούν μόνο με άντληση και επεξεργασία (pump and treat).

2) Πτητικότητα: Η πτητικότητα δεν επηρεάζει τη βιοαποδόμηση. Παρ' όλα αυτά η πτητικότητα των ρύπων καθορίζει αν μπορεί να χρησιμοποιηθεί air sparging, συνδυασμένο με την βιοαποδόμηση στην ακόρεστη ζώνη ή με in-situ vapor stripping ή με in-situ vapor stripping συνδυασμένο με αφυδάτωση.

3) Ρευστότητα: Υδρογονάνθρακες ψηλής ρευστότητας δεν βιοαποδομούνται τόσο εύκολα επειδή είναι δύσκολο να υπάρξει επαφή μεταξύ των ρυπαντών, των βακτηρίων, των θρεπτικών υλικών και του δέκτη ηλεκτρονίων.

4) Τοξικότητα: Οι ρυπαντές μπορεί να είναι τοξικοί ή απαγορευτικοί για την μικροβιακή κοινότητα. Συχνά τα βακτήρια έχουν προσαρμοστεί στην ύπαρξη τέτοιων συστατικών. Αυτό μπορεί συνήθως να καθοριστεί άμεσα από τη διεξαγωγή δοκιμών εξυγίανσης για να προσδιοριστεί η επίδραση των πιθανών τοξικών ουσιών στον ρυθμό και στην έκταση της βιοαποδόμησης.

5) Διαβρεξιμότητα των εδαφών: Όσο μεγαλύτερη είναι η διαβρεξιμότητα τόσο ευκολότερη θα είναι και η εισαγωγή των θρεπτικών υλικών και ενός δέκτη ηλεκτρονίων στα ρυπασμένα στερεά και στο νερό. Φυσικά αυτές οι συνθήκες τείνουν να οδηγήσουν σε μεγαλύτερη ρύπανση. Η σημασία της διαβρεξιμότητας αυξάνει ανάλογα με τη μάζα των ρύπων που ενδιαφέρει και ανάλογα με το πόσο επείγον είναι να ολοκληρωθεί η διαδικασία αποδόμησης.

6) Τύπος εδάφους: Ο τύπος του εδάφους επηρεάζει τον βαθμό απορρόφησης των ρύπων και θρεπτικών υλικών από τα εδάφη. Η άμμος και το χαλίκι είναι τα περισσότερα θετικά εδάφη για την μεταφορά των θρεπτικών συστατικών. Ο πηλός είναι το λιγότερο ευνοϊκό έδαφος. Εγκάρσιοι σχηματισμοί επιτρέπουν την γρήγορη εξυγίανση και την εισαγωγή του ανακτημένου υπόγειου ύδατος. Το οργανικό περιεχόμενο του εδάφους επηρεάζει την κίνηση των πετρελαϊκών υδρογονανθράκων μέσα στον υδροφορέα.

7) Βάθος νερού: Το βάθος του υδροφορέα δεν θα πρέπει να ληφθεί υπόψη, τόσο για το αν είναι θετικό ή αρνητικό χαρακτηριστικό, αλλά ως ουσιώδης παράγων στο σχεδιασμό ενός συστήματος. Όσο μεγαλύτερο είναι το βάθος, τόσο μεγαλύτερη η ποσότητα που θα μπορεί να εισαχθεί από τα σημεία εισαγωγής και συνεπώς τόσο μεγαλύτεροι θα είναι οι ρυθμοί εισαγωγής που μπορούν να εισαχθούν. Ρηχότερα επίπεδα νερού περιορίζουν τη ποσότητα που μπορεί να επιτευχθεί και είναι πιο θετικά στη χρήση στοών εισαγωγής.

8) Περιεχόμενο σε μέταλλα: το ασβέστιο, το μαγνήσιο και ο σίδηρος μπορούν να προκαλέσουν διασπορά των θρεπτικών στοιχείων στα στρώματα του νερού. Αυτό μπορεί να ελαχιστοποιηθεί με τη χρήση φωσφορικών αλάτων που απομονώνουν αυτά τα μέταλλα.

9) Οξείδωση /Αναγωγή: Ο σίδηρος μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν δέκτης ηλεκτρονίων για την αναερόβια αποδόμηση μερικών υδρογονανθράκων, καθώς και ο τρισθενής σίδηρος ανάγεται σε δισθενή που είναι περισσότερο διαλυτός. Όταν το οξυγονωμένο υπόγειο νερό εισάγεται μέσα στο σύστημα, η λιγότερο διαλυτή οξειδωμένη μορφή σιδήρου θα αντιδράσει περαιτέρω. Αυτό μπορεί να μειώσει την διαβρεξιμότητα του συστήματος. Παρόλα αυτά αν ο υδροφορέας διατηρείται σε οξειδωτικές συνθήκες, δε μπορεί να συμβεί μεγαλύτερη διάλυση του σιδήρου.

10) pH: Η βιοαποδόμηση ευνοείται από ουδέτερες τιμές του pH (6-8). Παρόλα αυτά στους υδροφορείς, όπου οι φυσικές τιμές του pH είναι εντός αυτού του ορίου, η βιοαποδόμηση μπορεί να λάβει χώρα χωρίς προβλήματα.

Οι σπουδαιότερες διεργασίες οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν τα τελευταία χρόνια με αρκετά ικανοποιητικά αποτελέσματα είναι οι εξής:

- ◆ Air sparging με ατμοσφαιρικό αέρα
- ◆ Υπεροξείδιο υδρογόνου με air sparging
- ◆ Συστήματα in-situ vapor stripping
- ◆ Χρήση δέκτη ηλεκτρονίων

2.3.4 FINGERPRINTING (ΑΠΟΤΥΠΩΜΑ)

Σε περιπτώσεις όπου οι μολυσματικοί παράγοντες είναι πολύπλοκης συνθετικής ιδιομορφίας απαιτούνται σχεδόν πάντα εξελιγμένες μέθοδοι. Όταν οι μέθοδοι δεν επαρκούν και δεν εκπληρώνουν τις προϋποθέσεις, με αποτέλεσμα να μην παρέχουν τις

απαραίτητες πληροφορίες, τη λύση έρχεται να δώσει η εφαρμογή και χρήση των μεθόδων fingerprinting.

Το χημικό αποτύπωμα (fingerprinting) είναι η εφαρμογή της αναλυτικής χημείας για την ταυτοποίηση των πηγών σύνθετων περιβαλλοντικών ρυπαντών. Είναι ένας όρος που χρησιμοποιείται για να περιγράψει τη δυνατότητα διάκρισης της ηλικίας και συχνά της προέλευσης μιας χημικής ουσίας. Το χημικό αποτύπωμα χρησιμοποιείται συνήθως σε περιπτώσεις ρύπανσης από υδρογονάνθρακες. Με χρήση της απλούστερης μορφής του προσδιορίζει ή χαρακτηρίζει τον τύπο των υδρογονανθράκων με σκοπό τον προσδιορισμό της πηγής και συχνά την χρονική στιγμή της απελευθέρωσης.

Οι περιπτώσεις που περιλαμβάνουν υδρογονάνθρακες πετρελαίου και όπου το χημικό αποτύπωμα μπορεί να διαδραματίσει σημαντικό ρόλο είναι διαρροές πετρελαίου, διαρροές αερίου, διαφωνία για την κατανομή παραγωγής, διαρροές σωληνώσεων και άγνωστες πηγές αερίου.

Οι περιοχές δειγματοληψίας προσδιορίζονται σε ένα χάρτη της περιοχής και η ανάλυση των δειγμάτων γίνεται με εργαστηριακές μεθόδους ειδικά σχεδιασμένες για fingerprinting. Από αυτή την ανάλυση θα γίνει προσδιορισμός της χημικής σύστασης των υπαρχόντων ρύπων στα διάφορα δείγματα με χρήση χημικών μεθόδων.

2.3.5 ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΑΕΡΙΩΝ ΕΔΑΦΟΥΣ

2.3.5.1 ΝΟΜΟΣ HENRY

Η εκχύλιση αερίων εδάφους, ως in-situ διεργασία, χρησιμοποιείται για την εξυγίανση της μη κορεσμένης εδαφικής ζώνης. Ο κύριος μηχανισμός της διεργασίας αυτής είναι η απομάκρυνση των πτητικών ενώσεων από πηγάδια βάσει του νόμου του Henry. Ο νόμος αυτός ορίζει ότι η συγκέντρωση των ρύπων στον αέρα του εδάφους βρίσκεται σε δυναμική ισορροπία με τη συγκέντρωση των ρύπων στο έδαφος. Το γεγονός αυτό σημαίνει ότι κατά την απομάκρυνση του εδαφικού αέρα απομακρύνεται συγκεκριμένη ποσότητα ρύπων για συγκεκριμένο όγκο αέρα. Βέβαια, όσο υψηλότερη είναι η τάση των ατμών μιας ουσίας, τόσο μικρότερος είναι ο απαιτούμενος όγκος αέρα. (Γιδαράκος, 2004).

2.3.5.2 *In – situ* ΕΚΦΥΣΗΣΗ (stripping)

Λόγω της υποπίεσης στο έδαφος, πραγματοποιείται απομάκρυνση των αερίων του εδάφους από το σημείο άντλησης, ανάλογα με τα χαρακτηριστικά του εδάφους. Η ακτίνα στις ευνοϊκότερες περιπτώσεις μπορεί να φτάσει τα 50 μέτρα.

Ένα τεχνικό πρόβλημα κατά την εφαρμογή της μεθόδου αποτελεί η εξ' ολοκλήρου κάλυψη της όλης ρυπασμένης περιοχής. Η ύπαρξη κτιρίων και κατοικημένων περιοχών αυξάνουν την απαιτούμενη ακτίνα άντλησης. Για την αποφυγή διαρροών γύρω από το πηγάδι άντλησης πρέπει να γίνει στεγανοποίηση του εδάφους της περιοχής του πηγαδιού. Ένα δεύτερο πρόβλημα για την εφαρμογή της διεργασίας αποτελεί το κλείσιμο των πόρων του εδάφους από την ιζηματοποίησης Fe(III)-ενώσεων.

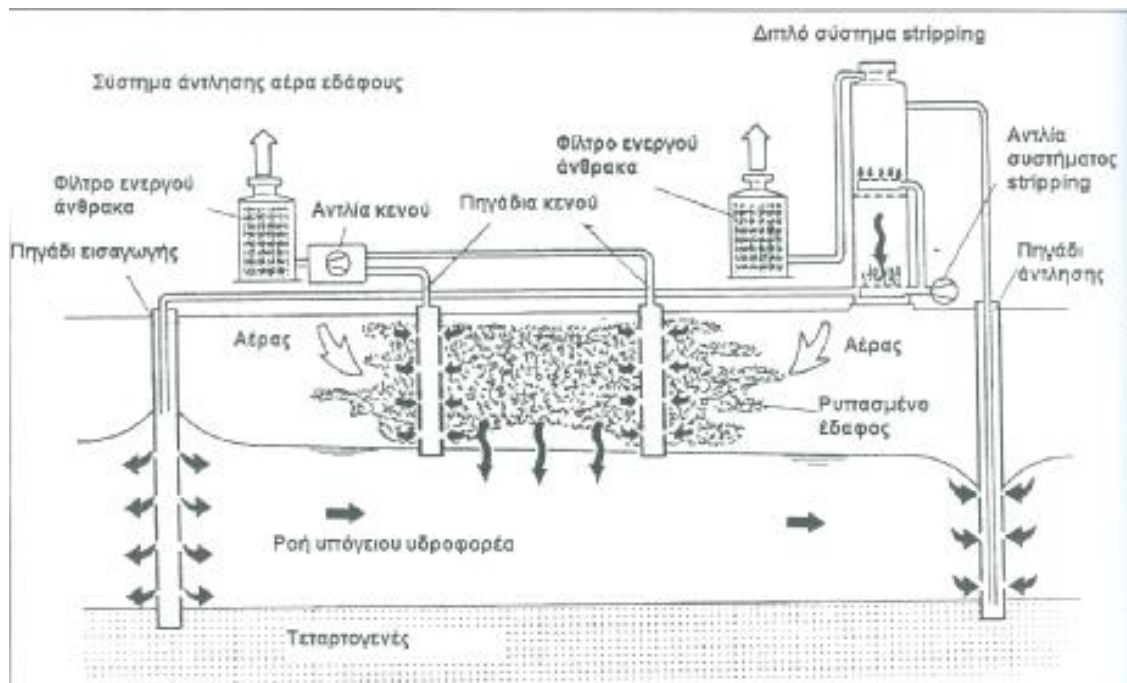
Ο ρυπασμένος εδαφικός αέρας αντλείται από το έδαφος και διατίθεται στην ατμόσφαιρα αφού υποστεί επεξεργασία σε συστήματα ενεργού άνθρακα ή σε βιόφιλτρα. Για την άντληση χρησιμοποιούνται κυρίως αντλίες κενού. Η χρήση διεργασιών εκχύλισης, θερμικών και βιολογικών διεργασιών, ανάλογα με την υφιστάμενη κατάσταση, μπορεί να βελτιώσει σημαντικά τα προσδοκώμενα αποτελέσματα.

Συστήματα επεξεργασίας του εδαφικού αέρα συνδυάζονται εύκολα με τα συστήματα άντλησης χωρίς προβλήματα και με καλά αποτελέσματα. Η χρήση τέτοιων συστημάτων απαιτεί άριστη γνώση των χαρακτηριστικών της ρυπασμένης περιοχής, όπως επίσης και εκτίμηση του μεγέθους και του είδους της ρύπανσης. Ανάλογα με το πηγάδι άντλησης και την περιοχή εφαρμογής της μεθόδου, απαιτούνται οι ανάλογες τροποποιήσεις και βελτιώσεις.

Η άντληση ως μέθοδος απορρύπανσης είναι οικονομικά συμφέρουσα και πολύ αποδοτική. Βέβαια, κατά τη διάρκεια της εξυγίανσης παρατηρείται αύξηση του κόστους και μείωση του βαθμού εξυγίανσης. Ανάλογα με τα χαρακτηριστικά του εδάφους γίνεται και η επιλογή της ανάλογης μεθόδου εξυγίανσης. Συγκεκριμένα, για εύκολα διαπερατό έδαφος χρησιμοποιούνται αντλίες αέρα, για σχετικά δύσκολα διαπερατό έδαφος χρησιμοποιούνται στεγανοποιήσεις και δύσκολα διαπερατό έδαφος χρησιμοποιούνται αντλίες νερού.

Η γρήγορη άντληση των ρύπων μπορεί να πραγματοποιηθεί με στοχευμένη εισροή αέρα στην περιοχή ρύπανσης (plume) ή κατευθείαν στον υπόγειο υδροφορέα. Η καλύτερη μέθοδος για το σκοπό αυτό είναι η μέθοδος *in-situ stripping*. Για το σκοπό

αυτό εισάγεται αέρας με πίεση στον υδροφορέα. Ο αέρας, αφού διασχίσει την κορεσμένη και την ακόρεστη ζώνη του εδάφους, αντλείται ξανά από το πηγάδι άντλησης. Προϋπόθεση για την επιτυχία της μεθόδου είναι η καλή περατότητα του εδάφους. Ένα παράδειγμα της μεθόδου αυτής για την εξυγίανση του υπεδάφους και του υπόγειου υδροφορέα δίνεται στην εικόνα 15.



Εικόνα 15: Άντληση εδαφικού αέρα με in – situ stripping (Γιδαράκος Ε.,2005).

Πρόκειται ουσιαστικά για συνδυασμό άντλησης και stripping. Για την δημιουργία υποπίεσης χρησιμοποιούνται αντλίες κενού. Για την αποφυγή των διαρροών στα πηγάδια άντλησης καλύπτεται ο χώρος γύρω από τα πηγάδια με αδιαπέρατες μεμβράνες. Οι πτητικοί ρύποι, αφού αντληθούν στην επιφάνεια, επεξεργάζονται με συστήματα ενεργού άνθρακα ή βιόφιλτρα.

Παράλληλα, γίνεται ταυτόχρονος καθαρισμός του υπόγειου υδροφορέα με συστήματα stripping. Για την ολοκληρωτική εξυγίανση του υπόγειου υδροφορέα ανοίγονται πολλά πηγάδια άντλησης. Το ρυπασμένο υπόγειο νερό εισέρχεται στο σύστημα stripping. Τα απαέρια καθαρίζονται με ενεργό άνθρακα. Με τη χρήση πολλών

πηγαδιών και με ευνοϊκές γεωλογικές και υδρογεωλογικές συνθήκες μπορεί να επιτευχθεί εξυγίανση έως και 99%.

Εναλλακτική λύση της παραπάνω μεθόδου αποτελεί η μέθοδος, η οποία χρησιμοποιεί ατμό, θερμό αέρα ή άλλα θερμά αέρια (Γιδαράκος Ε. , 2004).

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΜΕΘΟΔΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΝΑΛΥΣΗ ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΩΝ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ

Τα τελευταία χρόνια έχουν σημειωθεί σημαντικές εξελίξεις στις τεχνικές για την ανάλυση των πετρελαϊκών υδρογονανθράκων. Καταρχάς διάφορα προσροφητικά μέσα και διαλύτες έκλυσης έχουν χρησιμοποιηθεί για τον διαχωρισμό του πετρελαίου σε κορεσμένες αρωματικές και πολικές ομάδες. Αυτές οι ομάδες αναλύονται με τεχνικές που περιλαμβάνουν βαρυμετρικές μεθόδους, αέρια χρωματογραφία (GC), αέρια χρωματογραφία με φασματομετρία μάζας (GC –MS), υγρή χρωματογραφία υψηλής πίεσης (HPLC), φασματοσκοπία υπερύθρου (IR), χρωματογραφία υπερκρίσιμου ρευστού (SFC) και φασματοσκοπία υπεριώδους (UV). Κύριο χαρακτηριστικό των διαφόρων αναλυτικών φασματογραφικών και χρωματογραφικών μεθόδων για την ανάλυση υδρογονανθράκων στο περιβάλλον είναι η απαίτηση για δυνατότητα ανίχνευσης συγκεκριμένων πληροφοριών για ενώσεις ή ομάδες ενώσεων σε διαφορετικά υποστρώματα.

Οι αρχικές προσπάθειες που έγιναν για την ταυτοποίηση των πετρελαιοκηλίδων στηρίχθηκαν σε μια πολυμεθοδική προσέγγιση. Συγκεκριμένα, η ακτοφυλακή των Η.Π.Α. επέλεξε τέσσερις διαφορετικές τεχνικές για το βασικό σύστημα ταυτοποίησης. Αυτές ήταν οι IR φασματοσκοπία, η φασματοσκοπία φθορισμού, η χρωματογραφία λεπτής στιβάδας με ανιχνευτή UV και η αέρια χρωματογραφία GC με ανιχνευτή FPD (Καθάριου, 2003).

Στη συγκεκριμένη εργασία έγινε χρήση της αέριας χρωματογραφίας. Οι τύποι ανιχνευτών αέριας χρωματογραφίας παρουσιάζονται παρακάτω:

Τύποι ανιχνευτών αέριας χρωματογραφίας

Ανιχνευτής	Τύπος	Βοηθητικά Αέρια	Εκλεκτικότητα	Ανιχνευσιμότητα	Δυναμικό Εύρος
Ιονικής φλογός (FID)	MF	H ₂ & Αέρας	Περισσότερες οργανικές ενώσεις	100 pg	10 ⁷
Θερμικής Αγωγιμότητας (TCD)	C	Συμπληρωματικό Αναφοράς	Καθολικός	1 ng	10 ⁷
Σύλληψης Ηλεκτρονίων (ECD)	C	Συμπληρωματικό Αναφοράς	Αλογονομένα, Αμινο-ενώσεις, Νιτρίλια, Υπεροξειδία, Ανυδρίτες, Οργανομεταλλικές ενώσεις	50 fg	10 ⁵
Αζώτου-Φωσφόρου (NPD)	MF	H ₂ & Αέρας + δυνατότητα O ₂	Αζωτο - Φωσφόρος	10 pg	10 ⁶
Φωτομετρικής φλογός (FPD)	MF	H ₂ & Αέρας	Θείο, Φωσφόρος, Κασσίτερος, Βόριο, Αρσενικό, Γερμάνιο, Σελήνιο, Χρώμιο	100 pg	10 ³
Φώτο-ιονισμού (PID)	C	Συμπληρωματικό Αναφοράς	Αλειφατικές - Αρωματικές ενώσεις, Κετόνες, Αλδεϋδες, Αμίνες, Ετεροκυκλικές ενώσεις, Οργανοθευκά, Μερικές οργανομεταλλικές, O ₂ , NH ₃ , H ₂ S, HI, ICI, Cl ₂ , I ₂ , PH ₃	2pg	10 ⁷
Ηλεκτρολυτικής Αγωγιμότητας (HECD)	MF	H ₂ , O ₂	Χλωριωμένα, Αζωτο, Θείο, Νιτροζαμίνες		

3.2 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ

Οι πετρελαϊκοί υδρογονάνθρακες και τα προϊόντα τους που ανιχνεύονται σε εδάφη και υπόγεια ύδατα σε σημεία διαφυγής συχνά χαρακτηρίζονται με τη χρήση μιας εργαστηριακής τεχνικής, γνωστής ως αέρια χρωματογραφία (GC).

Η τεχνική αυτή είναι ένα πολύ χρήσιμο εργαλείο στην έρευνα υποεδάφιας μόλυνσης των εδαφών και των υπόγειων υδάτων και χρησιμοποιείται για να πάρουμε πληροφορίες από υγρά δείγματα υδρογονανθράκων καθορίζοντας τη σύνθεση των υδρογονανθράκων. Η ταυτοποίηση και ερμηνεία από την αέρια χρωματογραφία είναι περισσότερο μια πρακτική ποιότητας και εξαρτάται από την ικανότητα και την εμπειρία του ατόμου που ασχολείται με αυτή.

Το φέρον αέριο περιέχεται σε χαλύβδινους κυλίνδρους με μεγάλη πίεση και παρέχεται στη συσκευή με έναν ή περισσότερους ρυθμιστές πίεσης, που ρυθμίζουν την ταχύτητα ροής. Το δείγμα εισάγεται σε ένα θερμαινόμενο θάλαμο (εισαγωγές) που βρίσκεται η αρχή της στήλης είτε με μια σύριγγα που τρυπάει ένα λεπτό ελαστικό δίσκο, είτε με μια ειδική βαλβίδα εισαγωγής. Το φέρον αέριο μεταφέρει τα συστατικά του δείγματος μέσα στη στήλη όπου διαχωρίζονται και το ένα μετά το άλλο διέρχονται από τον ανιχνευτή, ο οποίος στέλνει ένα σήμα στον καταγραφέα για κάθε ένωση που ανιχνεύει. Η στήλη, το σύστημα εισαγωγής του δείγματος και ο ανιχνευτής βρίσκονται μέσα σε ένα θερμοστατούμενο φούρνο, αν και τα δύο τελευταία μπορούν να θερμανθούν ξεχωριστά.

Αφού γίνει η ένεση, το προϊόν ζεσταίνεται, εξατμίζεται και μεταφέρεται σε μια τριχοειδή στήλη με τη ροή του αδρανούς αερίου. Μετά την ένεση, η θερμοκρασία της στήλης αυξάνεται σταδιακά. Καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται οι χημικές ενώσεις ξεκινούν να μετακινούνται μέσα στη στήλη, γενικά οι περισσότεροι πτητικές χημικές ενώσεις μετακινούνται πρώτες. Ένας ανιχνευτής ιονισμού είναι συνδεδεμένος στο τέλος της στήλης και ανιχνεύει τα συστατικά του προϊόντος καθώς εκλύονται από τη στήλη. Το χρονικό διάστημα που χρειάζεται για το κάθε συστατικό να περάσει μέσα από τη στήλη εξαρτάται από τη θερμοκρασία, το μήκος της στήλης, τα χαρακτηριστικά της στήλης και τα χαρακτηριστικά του συστατικού (Wigger, Torkelson).

Πιο συγκεκριμένα, τα αέρια δείγματα ελήφθησαν από πηγάδια παρατήρησης που υπάρχουν εντός των Βιομηχανικών Εγκαταστάσεων Ασπροπύργου (B.E.A), όπως

φαίνεται και στο χάρτη 1. Τα δείγματα ελήφθησαν από βάθος δύο μέτρων και αναλύθηκαν με τη μέθοδο της χρωματογραφίας στο χημείο των διυλιστηρίων με αέριο χρωματογράφο τύπου RGA, δικάναλο με ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (TCD) και ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (FID), με σκοπό τον εντοπισμό των συγκεντρώσεων των διαφόρων υδρογονανθράκων και χημικών στοιχείων στα πηγάδια αυτά.

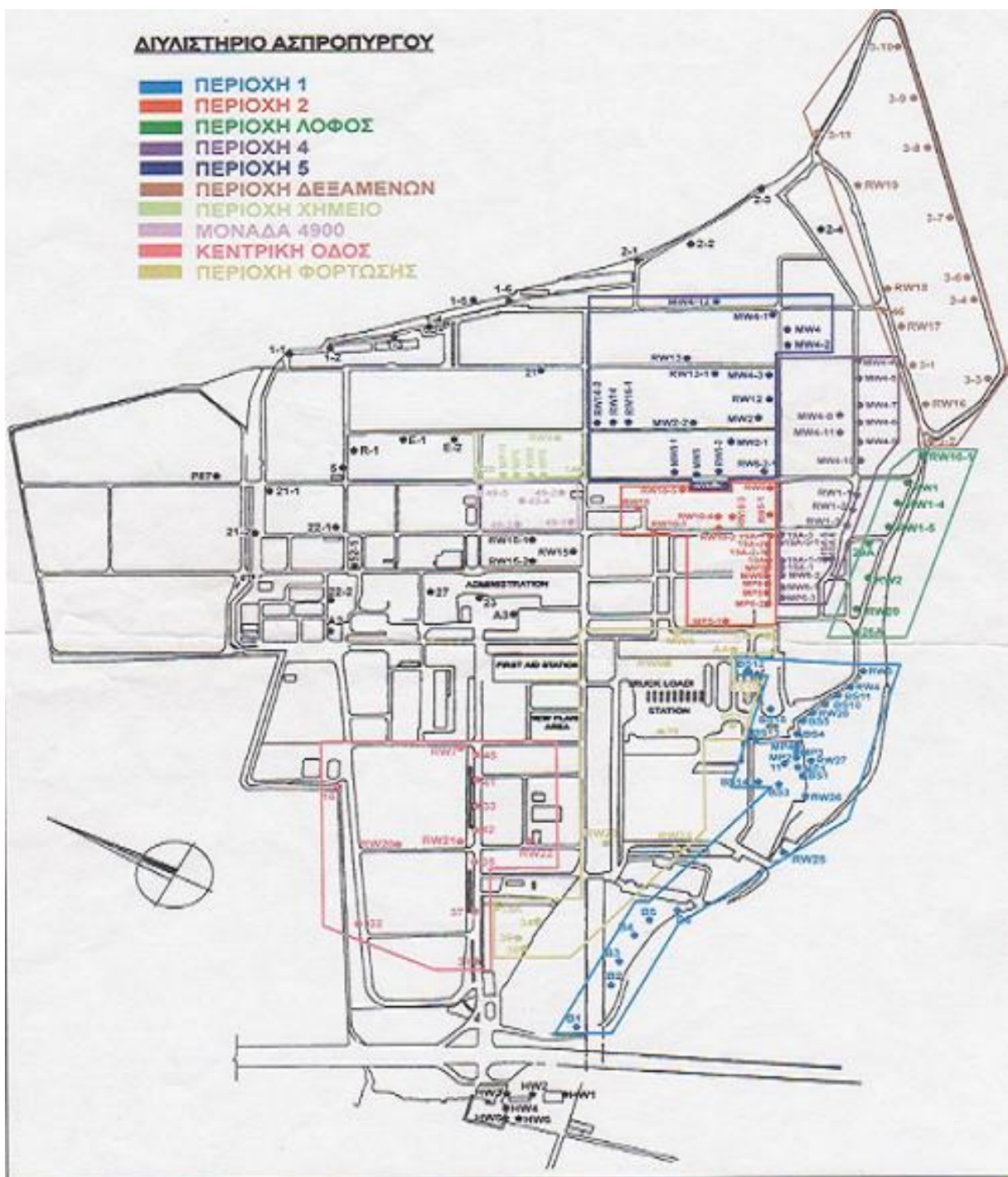
Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν το διάστημα Ιούνιος – Δεκέμβριος 2005 και έγιναν τρεις (3) σειρές μετρήσεων:

- ♦ 1η σειρά μετρήσεων: Ιούνιος – Ιούλιος 2005
- ♦ 2η σειρά μετρήσεων: Αύγουστος 2005
- ♦ 3η σειρά μετρήσεων: Οκτώβριος- Δεκέμβριος 2005

Συγκεκριμένα, τα ονόματα και η θέση των πηγαδιών φαίνονται στον πίνακα 1.

ΣΗΜΕΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ	
MP1	ΠΕΡΙΟΧΗ 1
MP2	ΠΕΡΙΟΧΗ 1
MP3	ΠΕΡΙΟΧΗ 1
MP4	ΠΕΡΙΟΧΗ 1
19A-5	ΠΕΡΙΟΧΗ 4
19A-6	ΠΕΡΙΟΧΗ 4
MW2-1	ΠΕΡΙΟΧΗ 5
MW2-2	ΠΕΡΙΟΧΗ 5
49-2	ΜΟΝΑΔΑ 4900
49-4	ΜΟΝΑΔΑ 4900
49-5	ΜΟΝΑΔΑ 4900
RW 10-3	ΠΕΡΙΟΧΗ 2
MP5	ΠΕΡΙΟΧΗ 2
MP7	ΠΕΡΙΟΧΗ 2
MP8	ΠΕΡΙΟΧΗ ΧΗΜΕΙΟ
MP10	ΠΕΡΙΟΧΗ ΧΗΜΕΙΟ

Πίνακας 1: Σημεία δειγματοληψίας



Χάρτης 1: Υπάρχοντα πηγάδια και επιμέρους περιοχές του διυλιστηρίου Ασπροπύργου.

3.4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ

Στους πίνακες που ακολουθούν(πίνακες 2-5) παραθέτονται οι συγκεντρώσεις των ουσιών που βρέθηκαν μετά τις αναλύσεις στα αέρια δείγματα .Ο κάθε πίνακας αναφέρεται σε καθεμία από τις τρεις σειρές μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν στα διυλιστήρια Ασπροπύργου. Οι αναλύσεις των δειγμάτων μας δίνουν λοιπόν τις εξής συγκεντρώσεις :

Αριθμός πηγαδιού	1η σειρά μετρήσεων										
	Συγκεντρώσεις διαφόρων ουσιών σε Mol%										
	H2	O2	CO	CO2	N2	CH4	C2H6	C3H8	C4H10	C5H12	ανώτεροι H/C
MP1	0.47	19.27	0	0.08	80.02	0	0	0.01	0	0	0.15
MP2	0.06	19.33	0	0.09	80.44	0	0	0	0	0	0.07
MP3	0.04	10.49	0	7.94	80.96	0.55	0	0	0	0	0.02
MP4	0	1.62	0	9.79	75.86	12.61	0	0	0	0	0.10
19A-5	0.06	1	0	5.27	31.76	51.13	0	0.13	0.75	1.82	2.12
19A-6	0.34	1.21	0	9.02	60.05	21.54	0	0.2	0.6	1.33	1.91
MW2-1	0	1.77	0	14.58	77.15	4.24	0	0.03	0.19	0.16	1.01
MW2-2	0	2.4	0	7.7	54.71	25.81	0	0.24	0.86	1.45	1.68
49-2	0.23	15.39	0	4.57	73.34	6.19	0	0	0.01	0.03	0.11
49-4	0.29	12.98	0	5.45	79.88	1.37	0	0	0	0	0.04
49-5	0.12	13.83	0	5.78	80.23	0	0	0	0	0	0.04
RW10-3	0	1.47	0	11.37	67.48	15.49	0	0.14	0.45	0.34	1.04
MP5	0.06	1.72	0	12.7	64.08	11.51	0	0.11	0.78	1.11	3.01
MP7	0.03	1.63	0	9.96	75.17	5.22	0	0.03	0.42	0.9	2.86
MP8	0.18	1.09	0	17.2	35.04	45.78	0	0	0.02	0.04	0.44
MP10	0.17	12.94	0	5.55	81.12	0.1	0	0	0	0	0.08

Πίνακας 2: Συγκεντρώσεις διαφόρων ουσιών που βρέθηκαν στα πηγάδια της μελέτης κατά την πρώτη σειρά μετρήσεων.

Αριθμός πηγαδιού	2η σειρά μετρήσεων										
	Συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν σε διάφορες ουσίες σε Mol%										
	H2	O2	CO	CO2	N2	CH4	C2H6	C3H8	C4H10	C5H12	ανώτεροι H/C
MP1	0.73	3.4	0	5.42	89.77	0.44	0	0.01	0	0	0.22
MP2	0	5.58	0	2.88	89.76	1.65	0	0	0	0	0.12
MP3	1.39	2.07	0	14.32	78.98	3.01	0	0.01	0.01	0	0.19
MP4	0.89	1.82	0	11.62	66.27	19.26	0	0	0	0	0.11
19A-5	0.36	1.88	0	5.87	38.4	44.88	0	0.13	0.67	1.31	1.51
19A-6	0.54	1.58	0	9.47	57.14	24.63	0	0.18	0.53	1.1	1.5
MW2-1	0.2	2.35	0	15.9	75.35	4.25	0	0.03	0.15	0.15	1.02
MW2-2	1.6	4.5	0	7.87	55.44	21.52	0	0.16	0.75	1.76	1.82
49-2	0	15.76	0	4.57	74.87	4.57	0	0	0.01	0.04	0
49-4	0	10.81	0	7.5	81.19	0.48	0	0	0	0	0.01
49-5	1.09	14.33	0	5.24	79.23	0	0	0	0	0	0.1
RW10-3	0.57	3.92	0	9.81	70.35	12.54	0	0.1	0.32	0.21	0.61
MP5	0.58	8.69	0	8.58	77.53	2.1	0	0.02	0.17	0.32	0.77
MP7	1.07	1.46	0	10.62	73.18	4.74	0	0.03	0.45	1.08	3.15
MP8	1.42	1.33	0	16.25	36.88	43.63	0	0	0.03	0.03	0.24
MP10	0.05	16.88	0	2.56	80.47	0	0	0	0	0	0.04

Πίνακας 3: Συγκεντρώσεις διαφόρων ουσιών που βρέθηκαν στα πηγάδια της μελέτης κατά τη δεύτερη σειρά μετρήσεων

Αριθμός πηγαδιού	3η σειρά μετρήσεων										
	Συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν σε διάφορες ουσίες σε Mol%										
	H2	O2	CO	CO2	N2	CH4	C2H6	C3H8	C4H10	C5H12	ανώτεροι H/C
MP1	0.22	1.92	0	7.02	89.01	1.51	0	0	0	0	0.3
MP2	0.3	4.21	0	4.57	74.79	15.91	0	0	0	0	0.22
MP3	0.1	4.42	0	11.47	82.33	1.55	0	0	0	0	0.12
MP4	0.31	4.97	0	9.04	72.83	12.74	0	0	0	0	0.09
19A-5	0.18	1.89	0	5.99	41.95	38.18	0	0.1	0.67	2.06	2.94
19A-6	0	2.52	0	9.09	59.97	21.51	0	0.17	0.51	1.16	1.7
MW2-1	0.35	1.98	0	13.35	78.04	4.28	0	0.04	0.17	0.2	1.07
MW2-2	1.12	6.52	0	8.12	57.62	22.36	0	0.19	0.63	1.23	1.54
49-2	0.11	14.65	0	4.85	69.83	8.75	0	0	0.17	0.08	0.58
49-4	0.17	8.43	0	8.76	78.55	3.55	0	0	0	0.12	0.07
49-5	0.67	12.59	0	6.82	79.45	0	0	0	0	0	0.14
RW10-3	0.38	2.19	0	10.48	72.82	11.57	0	0.16	0.58	0.43	0.93
MP5	0.35	6.28	0	6.71	71.22	12.27	0	0.07	0.55	0.69	1.63
MP7	0	1.81	0	7.59	78.22	4.29	0	0.04	0.42	0.94	2.98
MP8	0.9	4.64	0	14.19	40.21	38.73	0	0	0.06	0.06	0.89
MP10	0.1	14.23	0	6.54	77.25	0.2	0	0	0.3	0.34	0.06

Πίνακας 4: Συγκεντρώσεις διαφόρων ουσιών που βρέθηκαν στα πηγάδια της μελέτης κατά τη τρίτη σειρά μετρήσεων

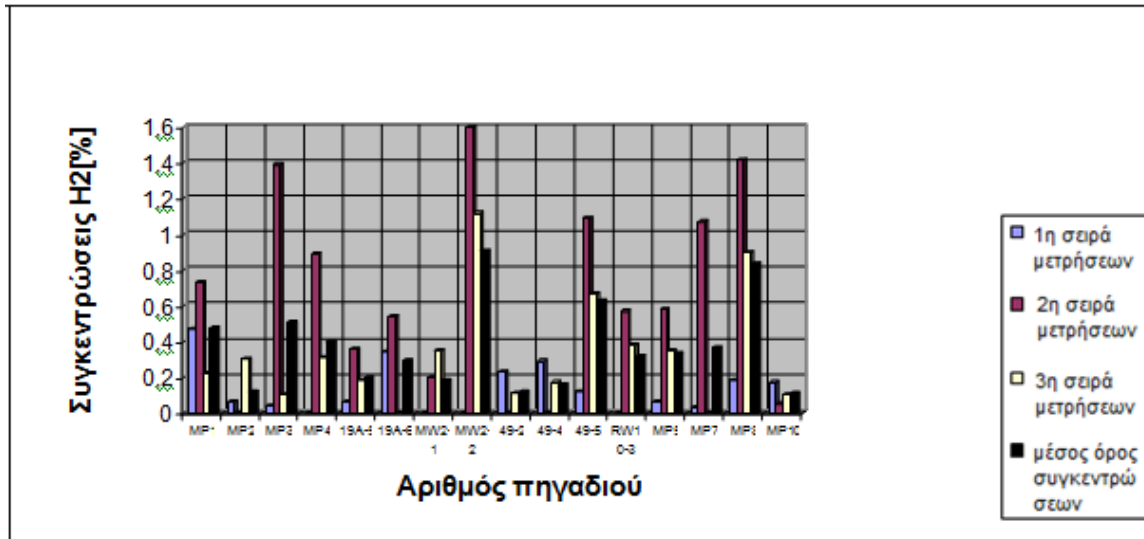
Αριθμός πηγαδιού	Μέσες συγκεντρώσεις διαφόρων ουσιών σε Mol%										ανώτεροι
	H ₂	O ₂	CO	CO ₂	N ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	H/C
MP1	0.47	8.19	0	4.17	86.26	0.65	0	0.006	0	0	0.22
MP2	0.12	9.70	0	2.51	86.26	5.85	0	0	0	0	0.13
MP3	0.51	5.66	0	11.24	80.75	1.70	0	0.003	0.003	0	0.11
MP4	0.4	2.80	0	10.15	71.65	14.87	0	0	0	0	0.1
19A-5	0.2	1.59	0	5.71	37.37	44.73	0	0.12	0.69	1.73	2.19
19A-6	0.29	1.77	0	9.19	59.05	22.56	0	0.18	0.54	1.19	1.70
MW2-1	0.18	2.03	0	14.61	76.84	4.25	0	0.03	0.17	0.17	1.03
MW2-2	0.90	4.47	0	7.89	55.92	23.23	0	0.19	0.74	1.48	1.68
49-2	0.11	15.26	0	4.66	72.68	6.50	0	0	0.06	0.05	0.23
49-4	0.15	10.74	0	7.23	79.87	1.8	0	0	0	0.04	0.04
49-5	0.62	13.58	0	5.94	79.63	0	0	0	0	0	0.09
RW10-3	0.31	2.52	0	10.55	70.21	13.2	0	0.13	0.45	0.32	0.86
MP5	0.33	5.56	0	9.33	70.94	8.62	0	0.06	0.5	0.70	1.80
MP7	0.36	1.63	0	9.39	75.52	4.75	0	0.03	0.43	0.97	2.99
MP8	0.83	2.35	0	15.88	37.37	42.71	0	0	0.03	0.04	0.52
MP10	0.10	14.68	0	4.88	79.61	0.1	0	0	0.1	0.11	0.06

Πίνακας 5: Μέσες συγκεντρώσεις διαφόρων ουσιών που βρέθηκαν στα πηγάδια της μελέτης

3.5 ΓΡΑΦΗΜΑΤΑ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ

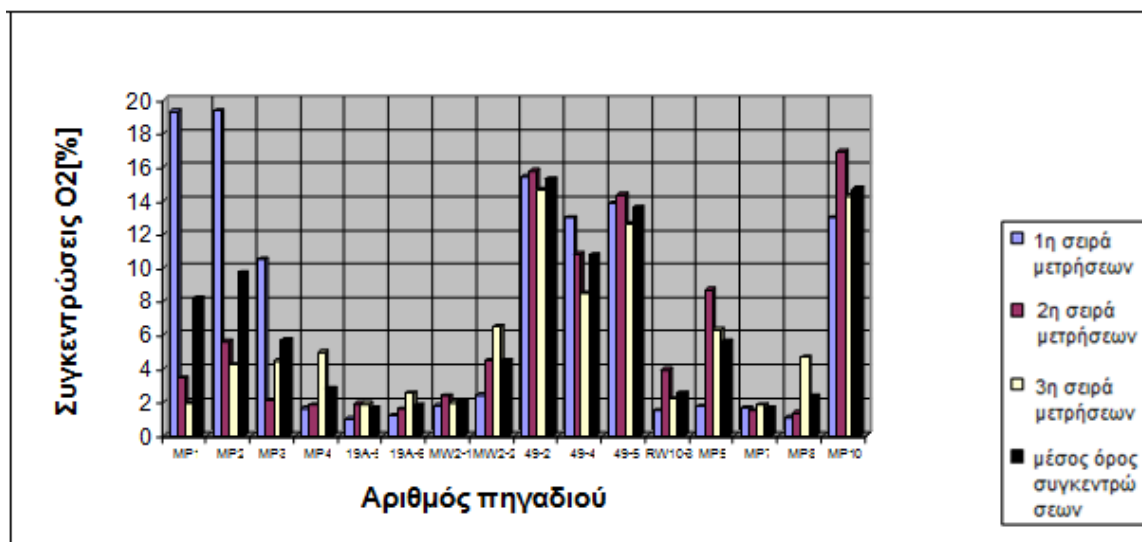
3.5.1 Αναλύσεις ανά στοιχείο

Τα παραπάνω αποτελέσματα των συγκεντρώσεων των υδρογονανθράκων και χημικών στοιχείων σε μονάδες mol% που εντοπίστηκαν στα πηγάδια των βιομηχανικών εγκαταστάσεων Ασπροπύργου (B.E.A) αναπαριστώνται στα γραφήματα 1- 11.



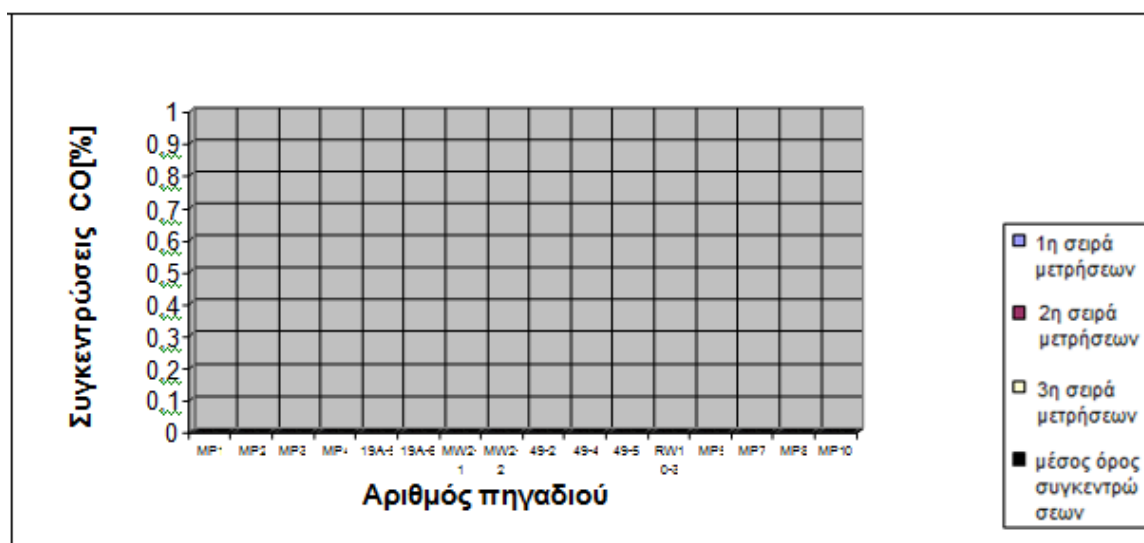
Γράφημα 1: Συγκεντρώσεις H₂ κατά τις τρεις φάσεις των μετρήσεων

Οι συγκεντρώσεις H₂ παρατηρούνται ιδιαίτερα αυξημένες κατά τη δεύτερη σειρά μετρήσεων φτάνοντας και τα 1,6mol% . Κατά την πρώτη μέτρηση τα πηγάδια MP4, MW2-1, MW2-2 και RW10-3 παρουσιάζουν μηδενικές συγκεντρώσεις ενώ στις επόμενες σειρές μετρήσεων οι συγκεντρώσεις αυτές αυξάνονται.



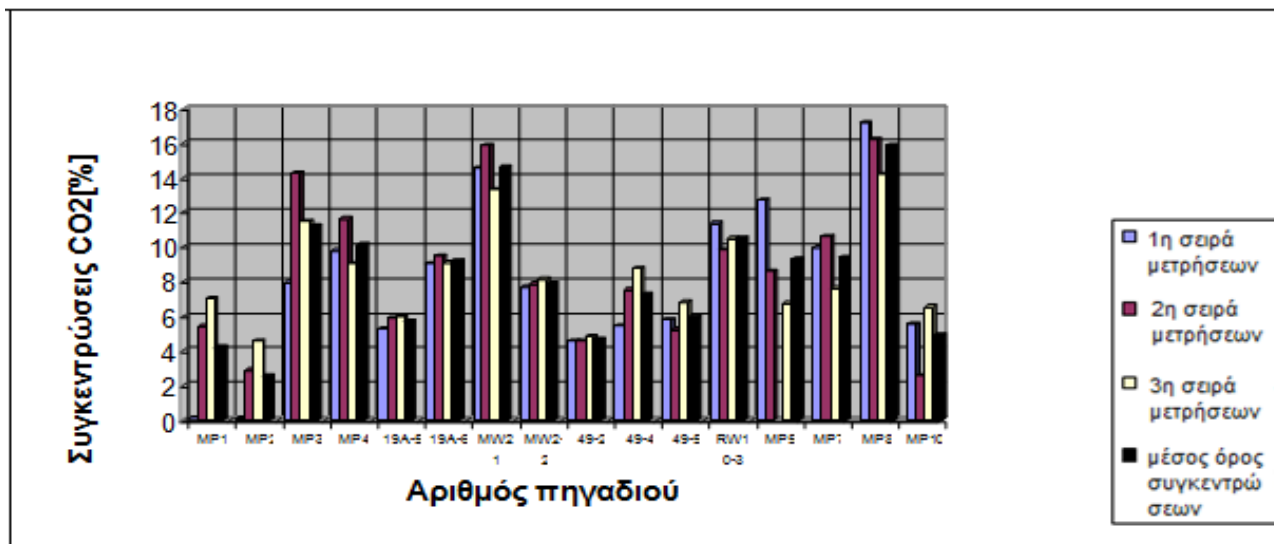
Γράφημα 2: Συγκεντρώσεις O₂ κατά τις τρεις φάσεις των μετρήσεων

Οι συγκεντρώσεις O₂ παρουσιάζουν μέγιστη συγκέντρωση 20mol στα πηγάδια MP1 και MP2 την περίοδο Ιουνίου – Ιουλίου, ενώ οι συγκεντρώσεις του στα πηγάδια 49-2, 49-4 και 49-5 που βρίσκονται στη μονάδα 4900 καθώς και στο MP10 που βρίσκεται στη περιοχή του χημείου παρουσιάζονται ιδιαίτερα αυξημένες καθόλη τη περίοδο των μετρήσεων. Επιπλέον, κανένα πηγάδι δεν παρουσιάζει μηδενική συγκέντρωση O₂.

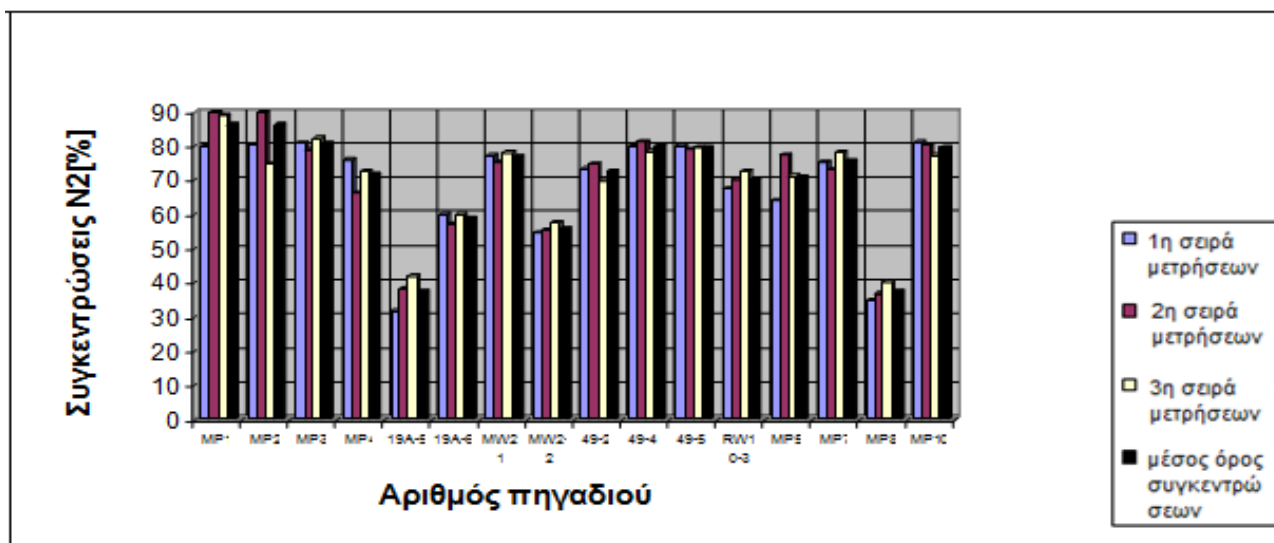


Γράφημα 3: Συγκεντρώσεις CO κατά τις τρεις φάσεις των μετρήσεων

Όλα τα πηγάδια παρουσιάζουν μηδενικές συγκεντρώσεις CO για όλες τις μετρήσεις. Εν αντιθέσει, όπως φαίνεται στο γράφημα 4, οι συγκεντρώσεις CO₂ είναι αυξημένες, με εξαίρεση τα πηγάδια MP1 και MP2 που βρίσκονται στην περιοχή 1 κατά την πρώτη σειρά μετρήσεων, ενώ οι συγκεντρώσεις N₂ (γράφημα 5) παρουσιάζουν αρκετά μεγάλες τιμές, κυμαινόμενες από 30 ως 90 mol%, καθόλη την περίοδο σε όλη την περιοχή μελέτης

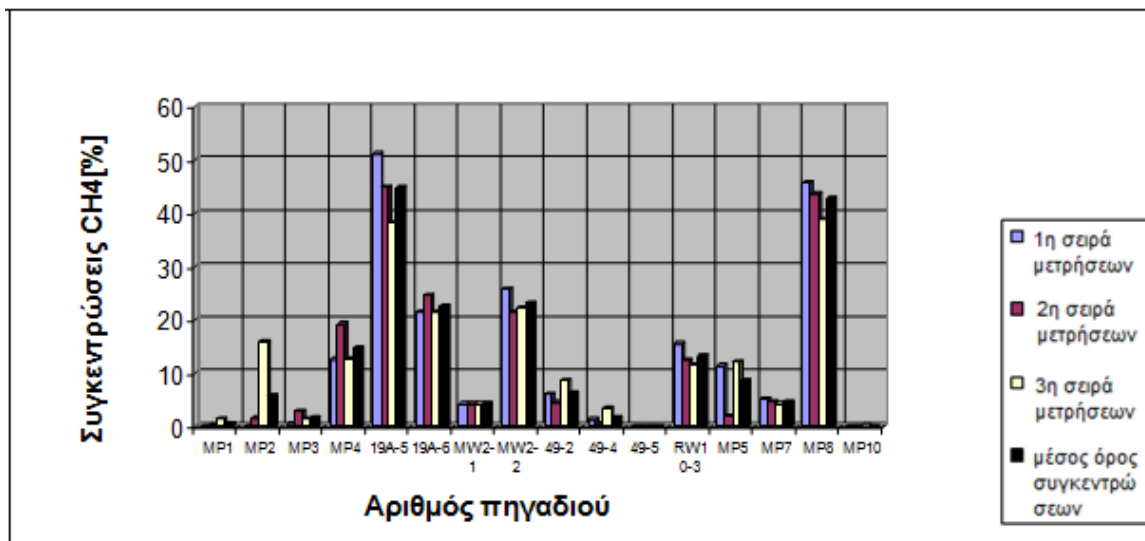


Γράφημα 4: Συγκεντρώσεις CO₂ κατά τις τρεις φάσεις των μετρήσεων



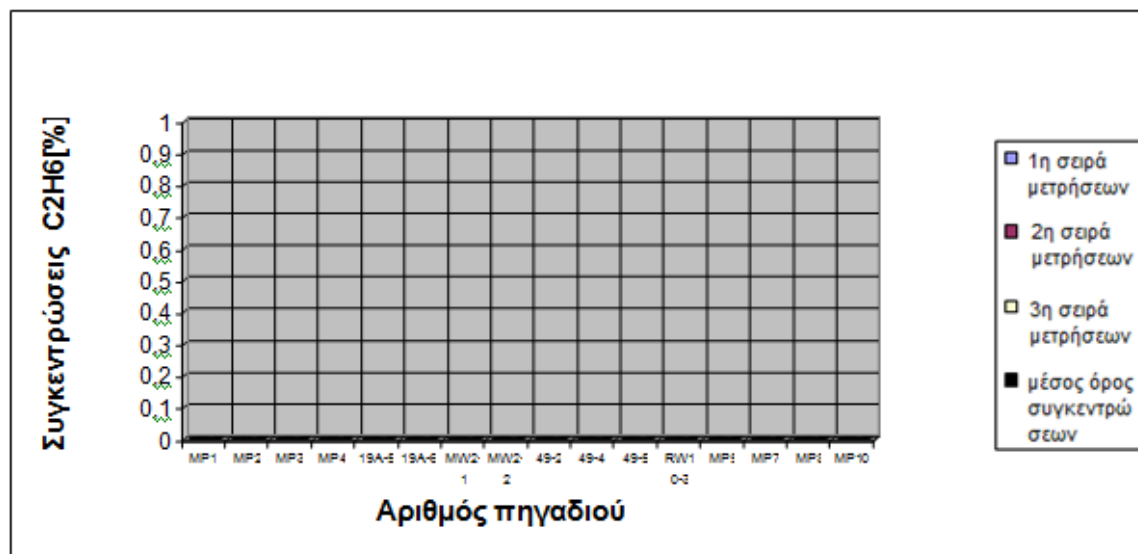
Γράφημα 5: Συγκεντρώσεις N₂ κατά τις τρεις φάσεις των μετρήσεων

Όσον αφορά τους πετρελαϊκούς υδρογονάνθρακες, η μόλυνση εμφανίζεται περισσότερο συγκεντρωμένη σε ορισμένα πηγάδια και παρουσιάζει σχετικά χαμηλές τιμές με εύρος 0- 3 mol%, με εξαίρεση το CH₄. Έτσι, το CH₄ (γράφημα 6) παρουσιάζεται με ιδιαίτερα αυξημένες συγκεντρώσεις στα πηγάδια 19A-5 και MP-8, οι οποίες κυμαίνονται μεταξύ 30 – 50 mol%. Όμως, το πηγάδι 49-5 φαίνεται τελείως απαλλαγμένο από αυτό καθώς σε όλες τις μετρήσεις η συγκέντρωση του CH₄ είναι μηδέν. Το MP1 παρουσιάζει και αυτό μηδενική συγκέντρωση αλλά μόνο για τις δύο πρώτες μετρήσεις, ενώ το MP2 και το MP10 δεν έχει CH₄ στην πρώτη και δεύτερη μέτρηση αντίστοιχα.

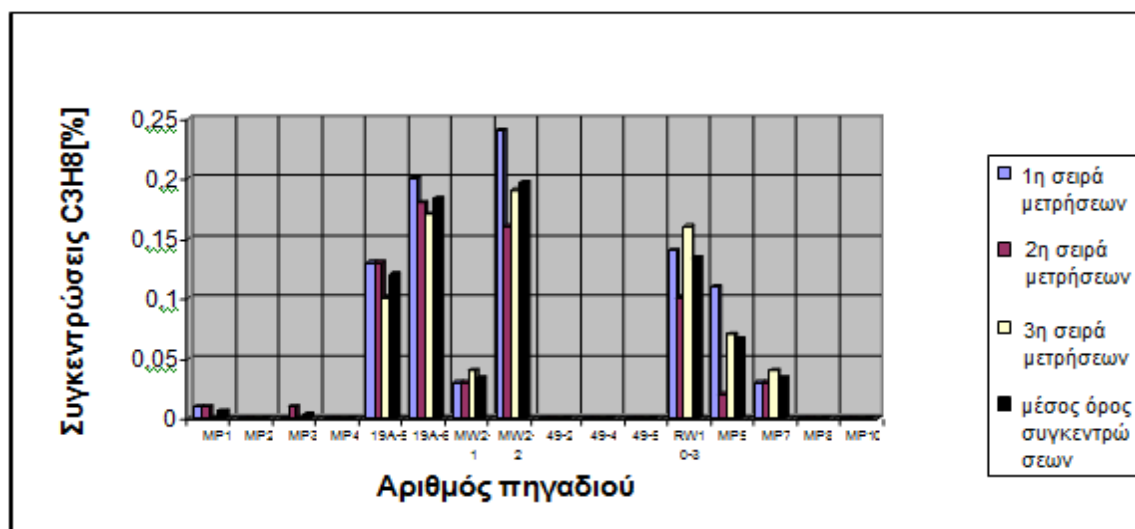


Γράφημα 6: Συγκεντρώσεις CH₄ κατά τις τρεις φάσεις των μετρήσεων

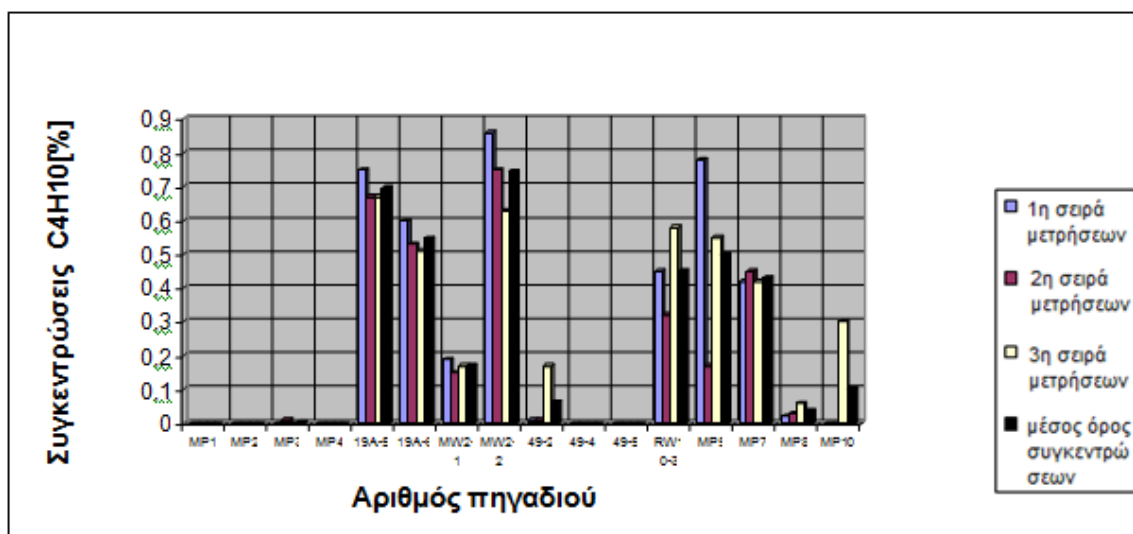
Από το γράφημα 7, φαίνεται ότι τα πηγάδια όλης της περιοχής δεν έχουν καθόλου C₂H₆. Τέλος, μικρές συγκεντρώσεις εμφανίζουν τα πηγάδια για τους υπόλοιπους υδρογονάνθρακες (γραφήματα 8-11). Οι συγκεντρώσεις αυτές παρουσιάζονται ως επί το πλείστον στα πηγάδια 19A-5, 19A-6, MW2-1, MW2-2, RW10-3, MP5, MP7 και MP10, ενώ τα υπόλοιπα πηγάδια είτε εμφανίζουν πολύ μικρές συγκεντρώσεις είτε μηδενικές.



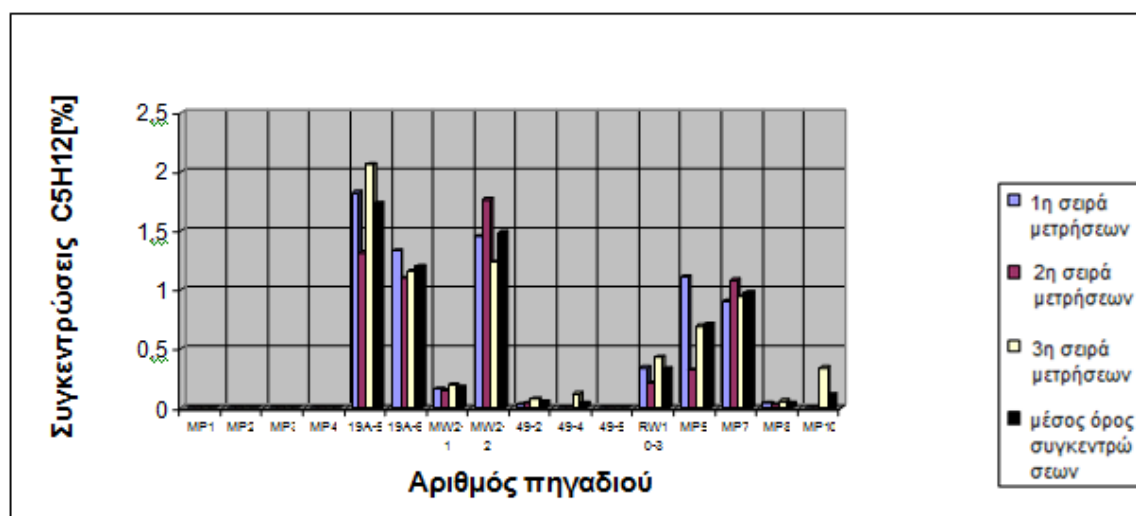
Γράφημα 7: Συγκεντρώσεις C₂H₆ κατά τις τρεις φάσεις των μετρήσεων



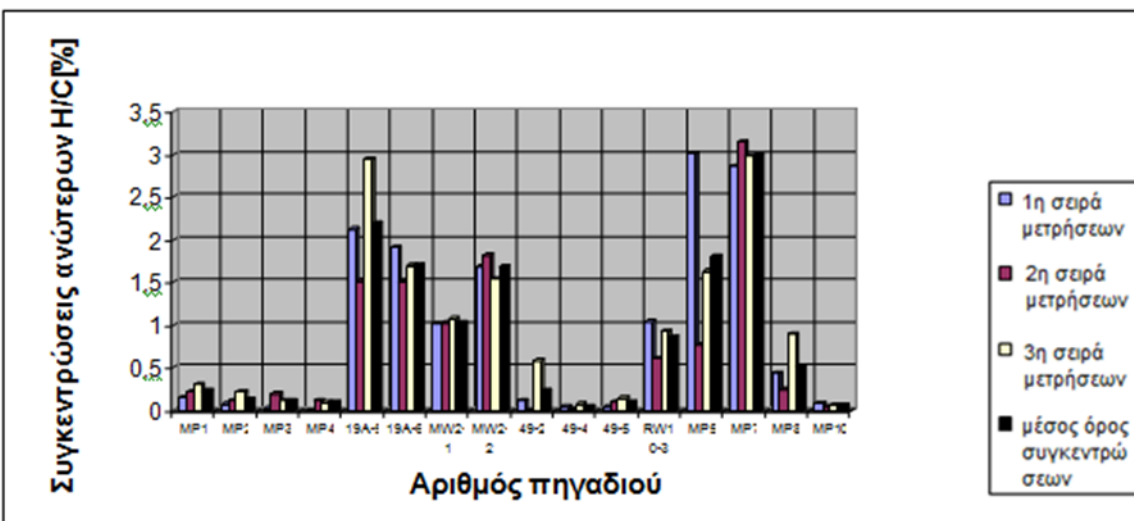
Γράφημα 8: Συγκεντρώσεις C₃H₈ κατά τις τρεις φάσεις των μετρήσεων



Γράφημα 9: Συγκεντρώσεις C_4H_{10} κατά τις τρεις φάσεις των μετρήσεων



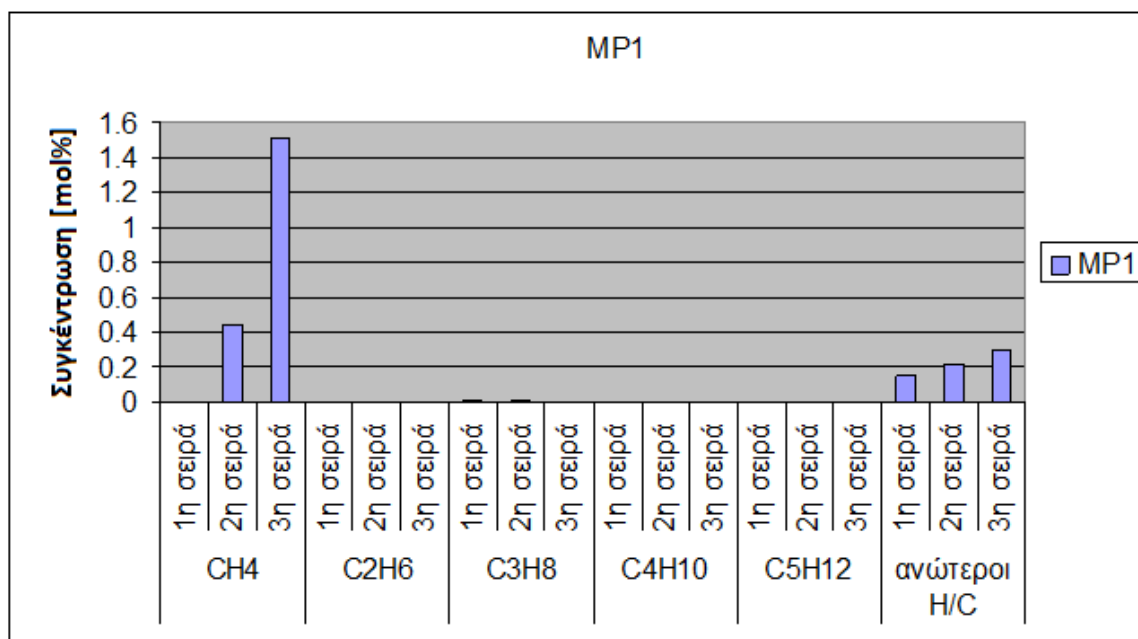
Γράφημα 10: Συγκεντρώσεις C_5H_{12} κατά τις τρεις φάσεις των μετρήσεων



Γράφημα 11: Συγκεντρώσεις ανώτερων υδρογονανθράκων κατά τις τρεις φάσεις των μετρήσεων

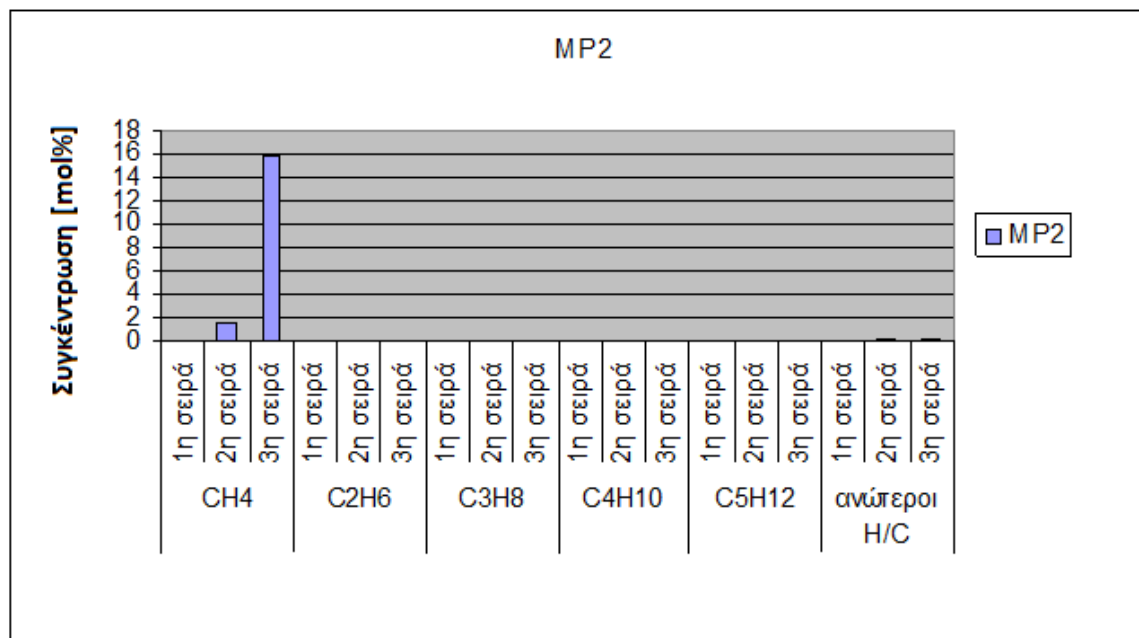
3.5.2 Αναλύσεις ανά πηγάδι

Για καλύτερη κατανόηση της ύπαρξης ή μη των υδρογονανθράκων στο έδαφος της περιοχής, παρατίθενται τα γραφήματα 12 – 27 στα οποία αναπαριστώνται οι συγκεντρώσεις των υδρογονανθράκων και για τις τρεις περιόδους ανά πηγάδι. Και τέλος στο γράφημα 28 παρουσιάζονται οι μέσες συγκεντρώσεις αυτών σε όλα τα πηγάδια παρακολούθησης.



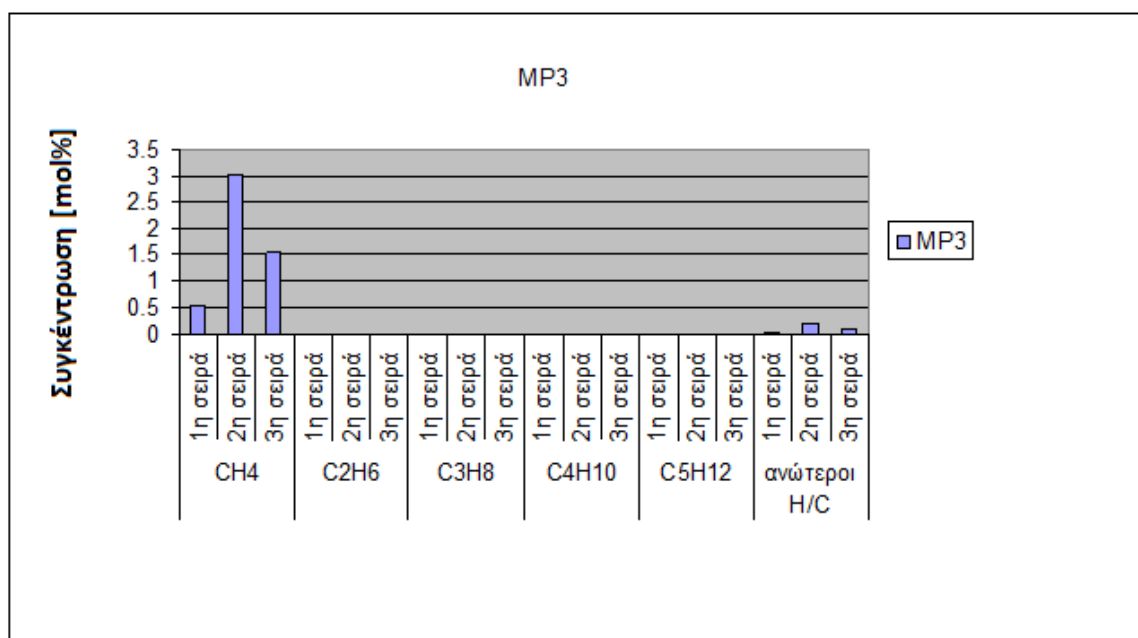
Γράφημα 12: Συγκεντρώσεις υδρογονανθράκων στο πηγάδι MP1

Στο πηγάδι MP1 το μεθάνιο φαίνεται να αποκτά τη μεγαλύτερη τιμή του κατά την τρίτη περίοδο μετρήσεων, παρόλο που κατά την πρώτη μέτρηση εμφανίζει μηδενική συγκέντρωση. Επίσης, εμφανίζει και μικρή παρουσία ανώτερων υδρογονανθράκων καθόλη την περίοδο μετρήσεων.

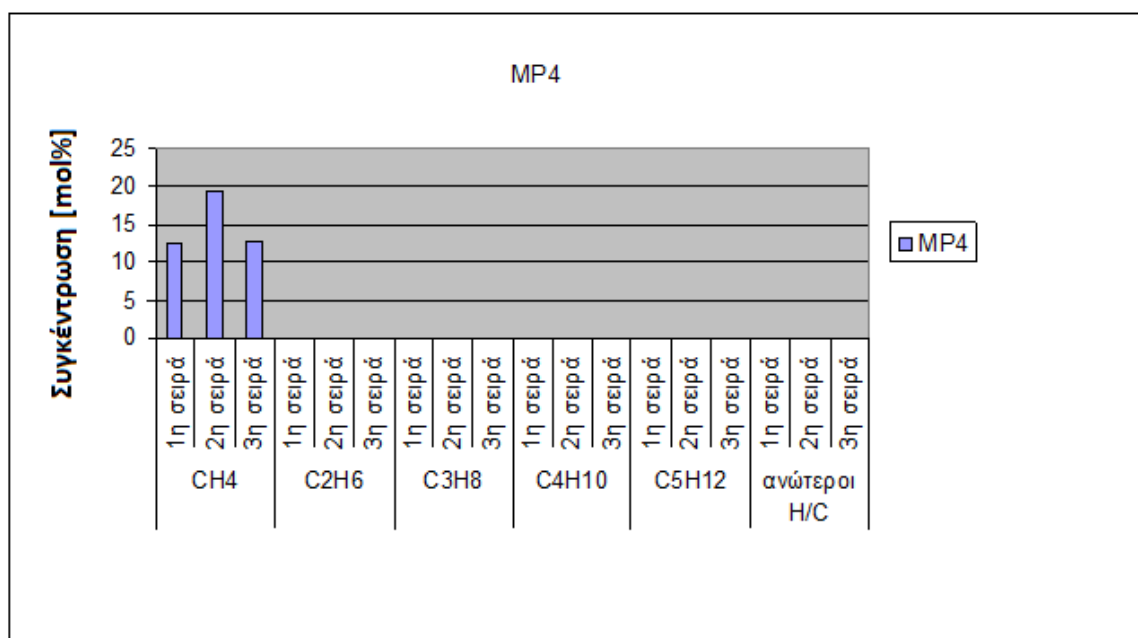


Γράφημα 13: Συγκεντρώσεις υδρογονανθράκων στο πηγάδι MP2

Στο πηγάδι MP2 η συγκέντρωση του μεθανίου εμφανίζει την ίδια κατανομή με το πρώτο πηγάδι, δηλαδή κατά την πρώτη περίοδο μετρήσεων η συγκέντρωσή του είναι μηδενική και αυξάνεται αποκτώντας τη μέγιστη τιμή του ίση με 16mol% στην τρίτη περίοδο μετρήσεων. Το συγκεκριμένο πηγάδι εμφανίζεται απαλλαγμένο από τους υπόλοιπους υδρογονάνθρακες. Επίσης τα πηγάδια MP3 και MP4 εμφανίζουν την ίδια κατανομή υδρογονανθράκων με μικρές παρεκκλίσεις. Αυτό εξηγείται από το γεγονός ότι τα τέσσερα αυτά πηγάδια βρίσκονται στην ίδια περιοχή των διωλιστηρίων.



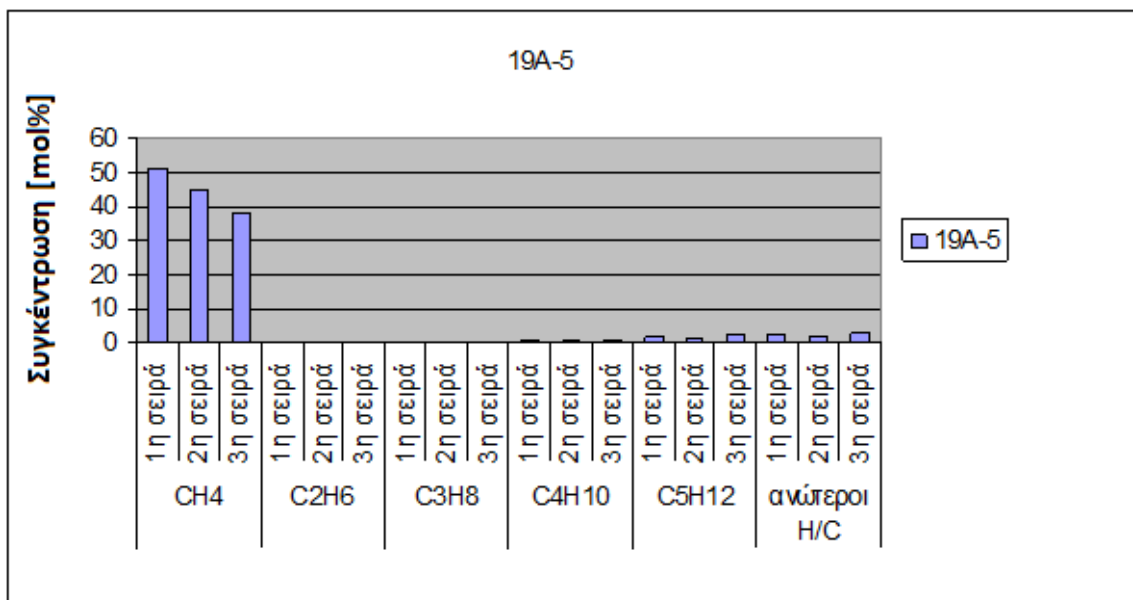
Γράφημα 14: Συγκεντρώσεις υδρογονανθράκων στο πηγάδι MP3



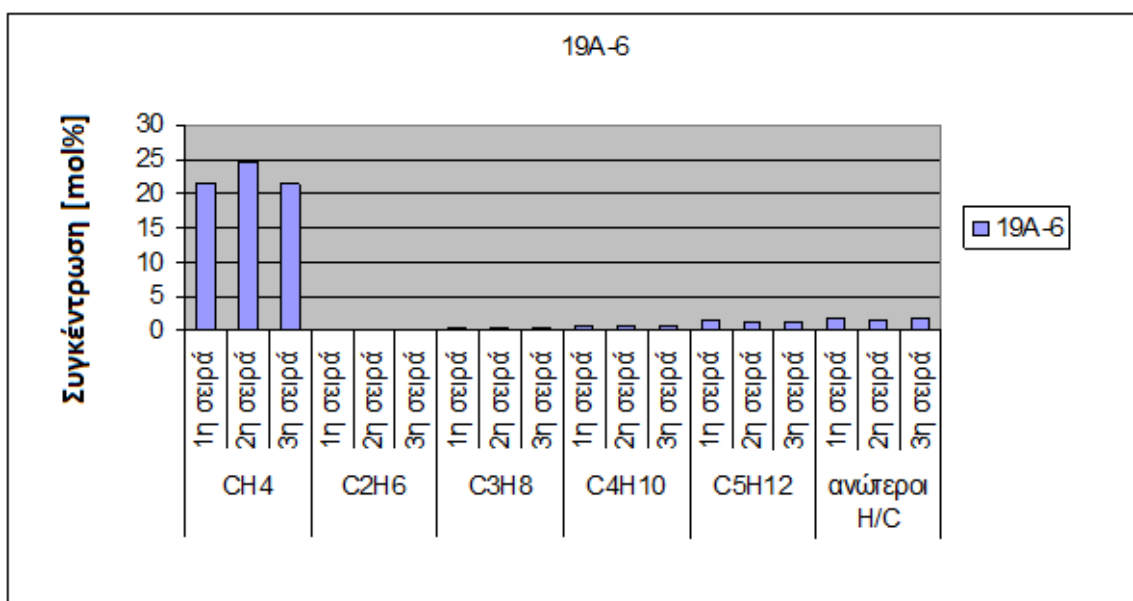
Γράφημα 15: Συγκεντρώσεις υδρογονανθράκων στο πηγάδι MP4

Στα γραφήματα 16 και 17 αναπαριστώνται οι τιμές των υδρογονανθράκων των πηγαδιών 19Α-5 και 19Α-6 της περιοχής 4 των διυλιστηρίων, όπου το μεθάνιο εμφανίζει μεγάλες συγκεντρώσεις με τιμές που στο μεν πρώτο φτάνουν τα 50 mol% και στο δεύτερο τα 4 mol%. Επίσης τα πηγάδια αυτά εμφανίζουν και μικρές συγκεντρώσεις των υπόλοιπων

υδρογονανθράκων, με εξαίρεση το C_2H_6 και το C_3H_8 που εμφανίζουν μηδενικές συγκεντρώσεις

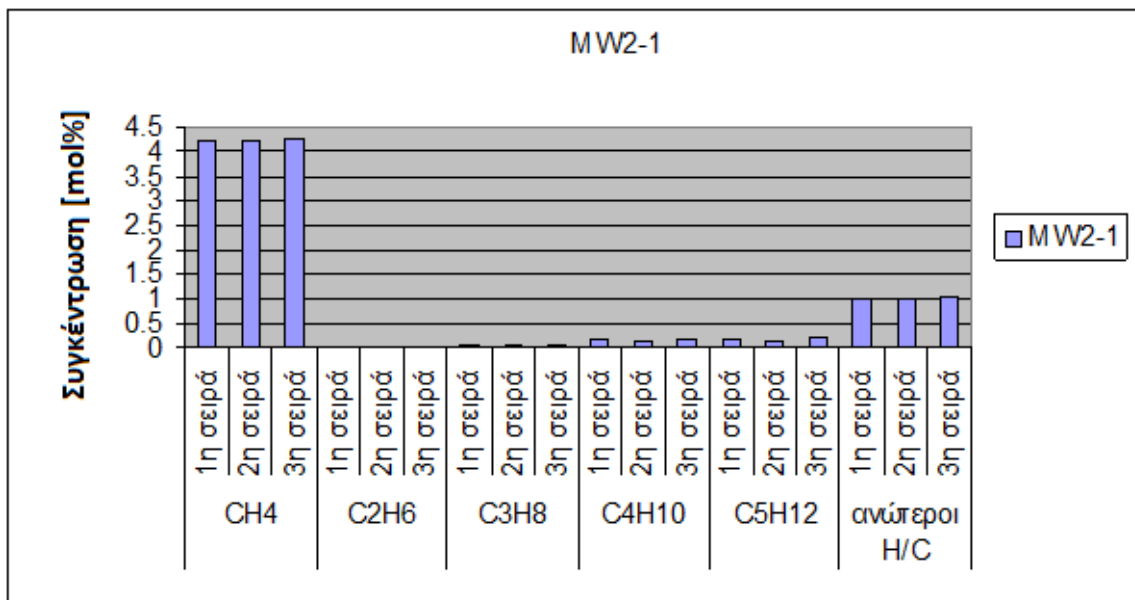


Γράφημα 16: Συγκεντρώσεις υδρογονανθράκων στο πηγάδι 19A-5

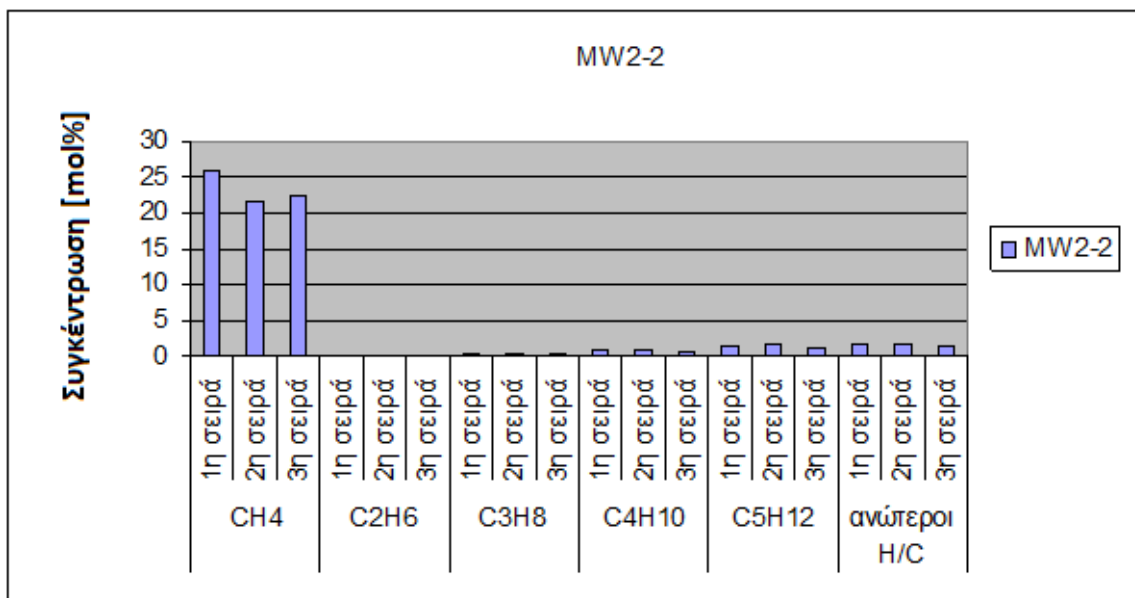


Γράφημα 17: Συγκεντρώσεις υδρογονανθράκων στο πηγάδι 19A-6

Στα γραφήματα όπου αναπαριστώνται οι τιμές υδρογονανθράκων στα πηγάδια της περιοχής 4 των διυλιστηρίων διαπιστώνεται ότι η κατανομή τους είναι ίδια, αλλά οι συγκεντρώσεις παρουσιάζουν μεγάλες διαφορές. Έτσι, το μεν MW2-1 πηγάδι έχει μέγιστη τιμή μεθανίου περίπου 4 mol% ενώ το δε MW2-2 έχει μέγιστη τιμή μεθανίου 25 mol%.

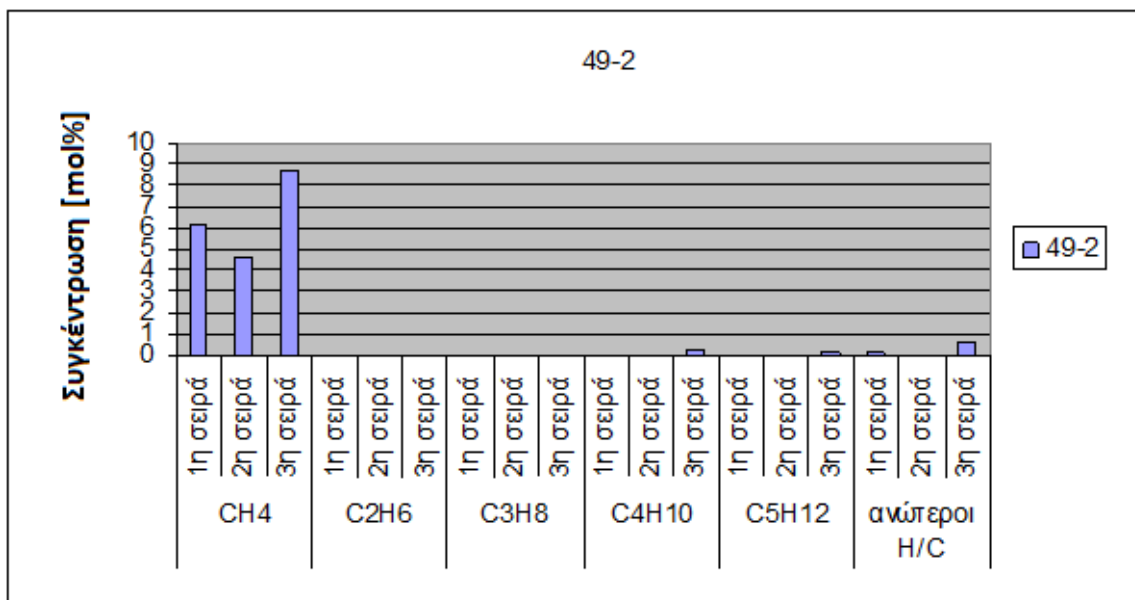


Γράφημα 18: Συγκεντρώσεις υδρογονανθράκων στο πηγάδι MW2-1

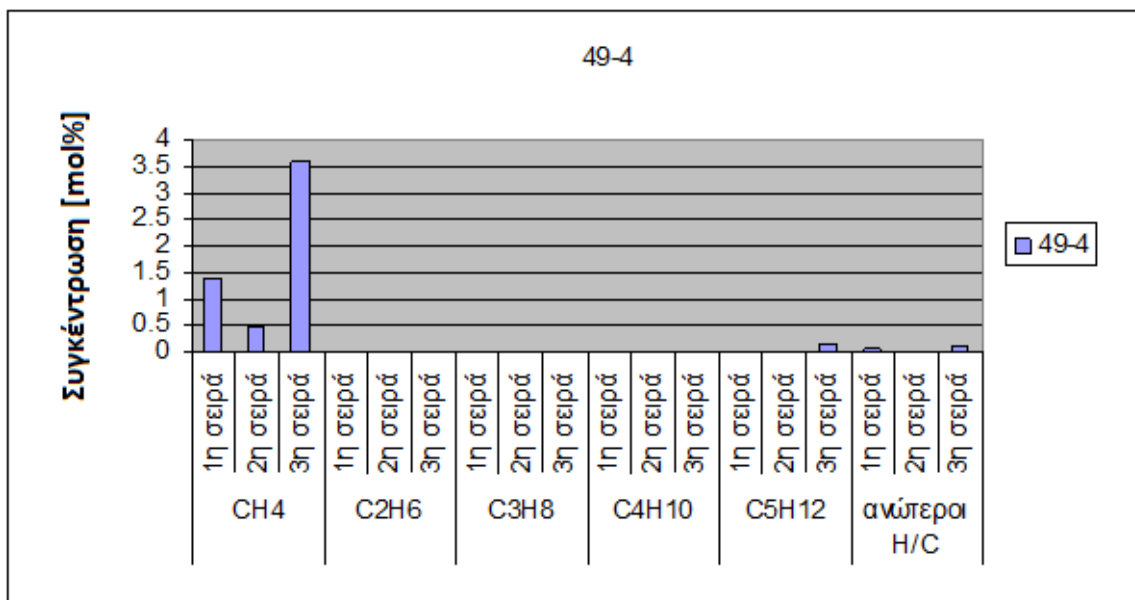


Γράφημα 19: Συγκεντρώσεις υδρογονανθράκων στο πηγάδι MW2-2

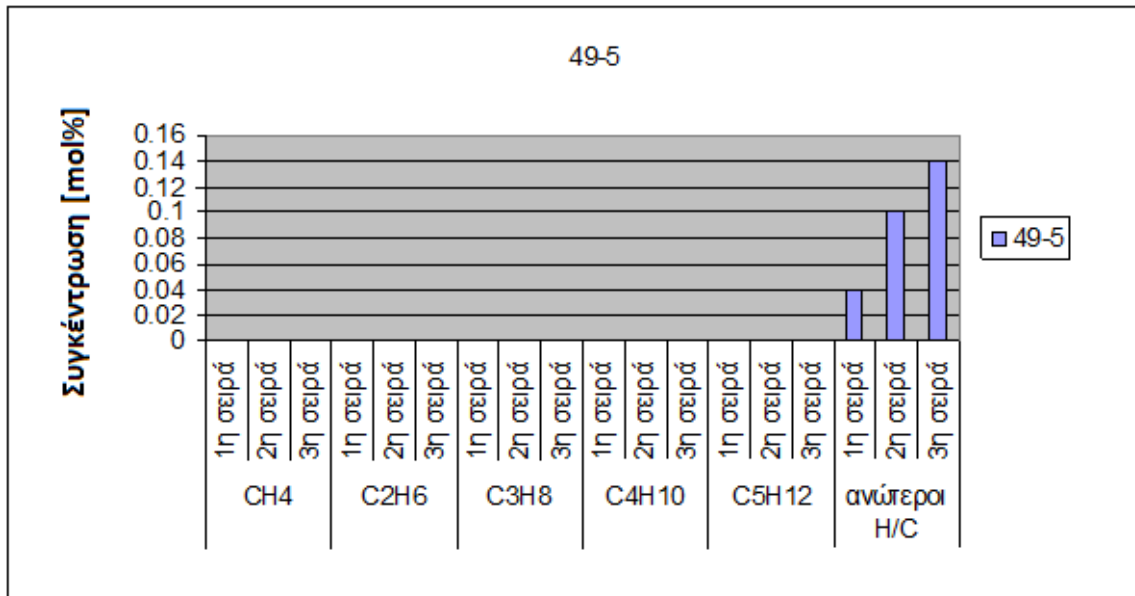
Τα πηγάδια της μονάδας 4900 δεν εμφανίζουν την ίδια κατανομή υδρογονανθράκων. Δηλαδή, ενώ τα δύο πρώτα (49-2, 49-4) παρουσιάζουν τιμές μεθανίου που φτάνουν μέχρι και 8 περίπου mol% και πολύ μικρές συγκεντρώσεις ανώτερων υδρογονανθράκων, το τρίτο πηγάδι (49-5) εμφανίζεται τελείως απαλλαγμένο από μεθάνιο.



Γράφημα 20: Συγκεντρώσεις υδρογονανθράκων στο πηγάδι 49-2

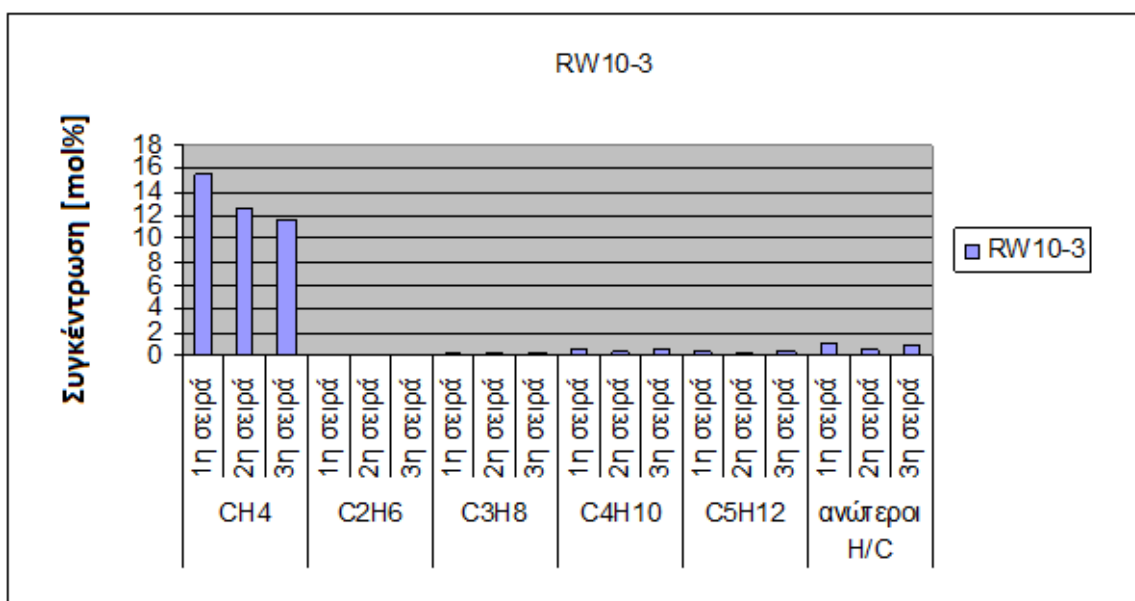


Γράφημα 21: Συγκεντρώσεις υδρογονανθράκων στο πηγάδι 49-4

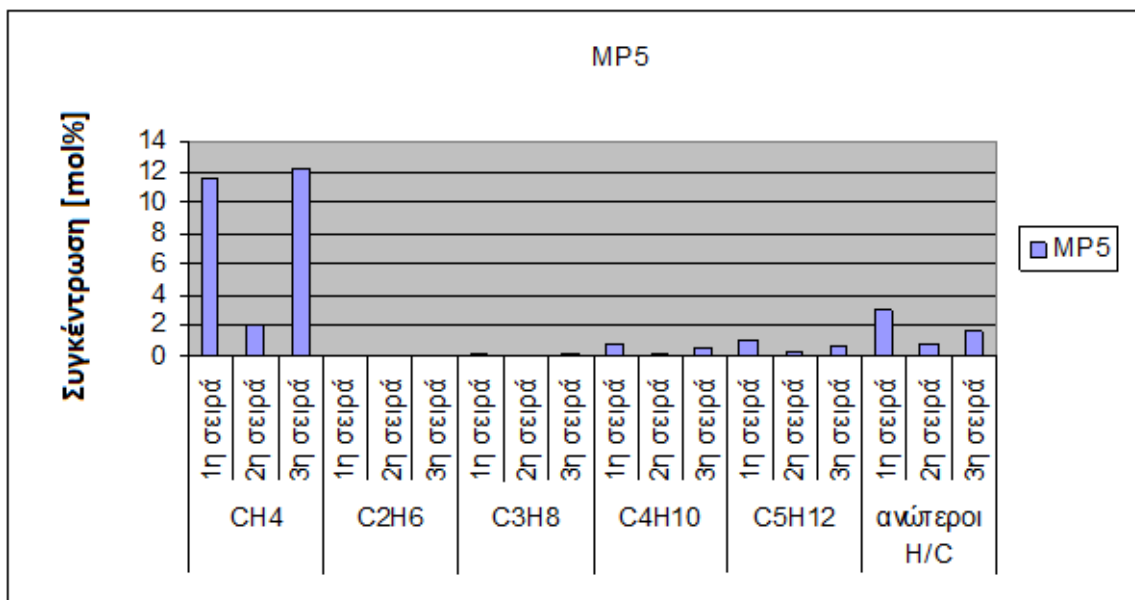


Γράφημα 22: Συγκεντρώσεις υδρογονανθράκων στο πηγάδι 49-5

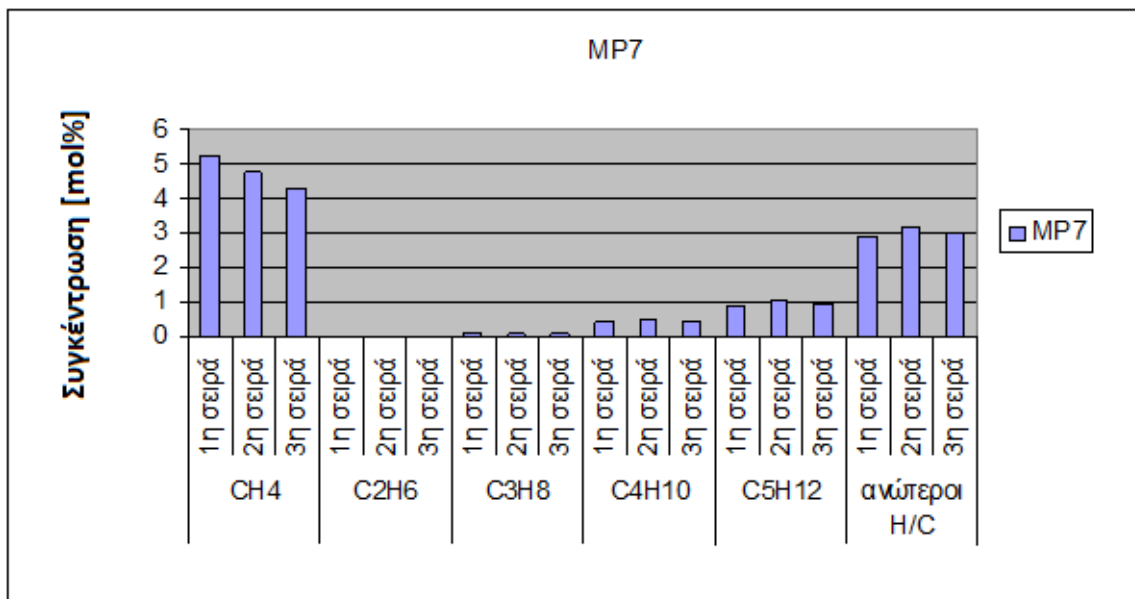
Τα πηγάδια της περιοχής 2 των διυλιστηρίων εμφανίζουν την ίδια κατανομή υδρογονανθράκων, με μέγιστη τιμή μεθανίου 16mol% κατά την πρώτη μέτρηση στο πηγάδι RW10-3 μέγιστη τιμών ανώτερων υδρογονανθράκων 4mol% στο πηγάδι MP7.



Γράφημα 23: Συγκεντρώσεις υδρογονανθράκων στο πηγάδι RW 10-3



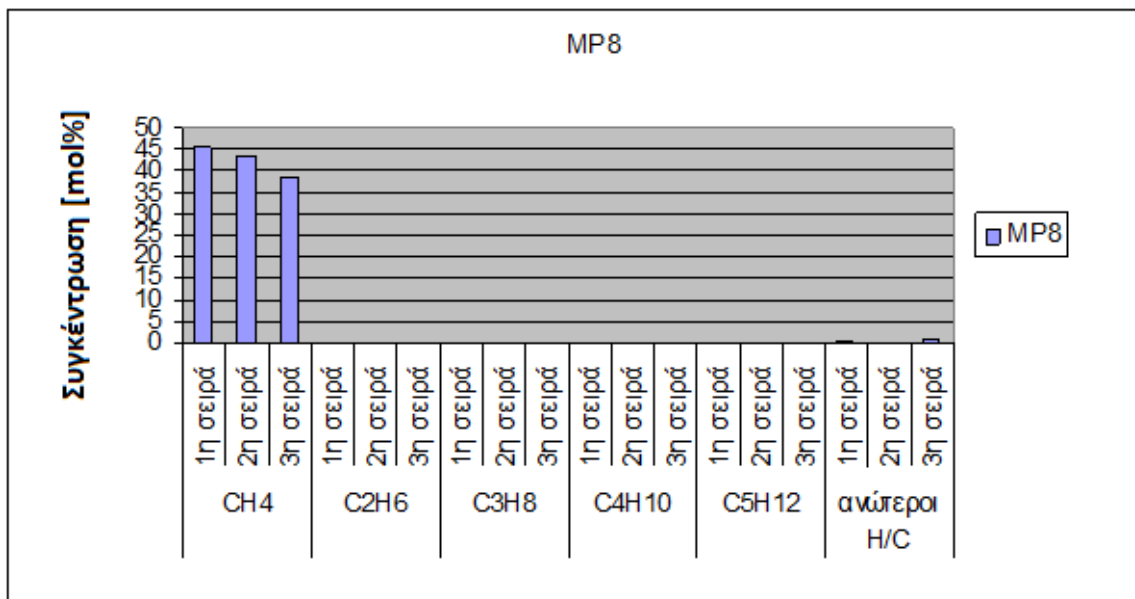
Γράφημα 24: Συγκεντρώσεις υδρογονανθράκων στο πηγάδι MP5



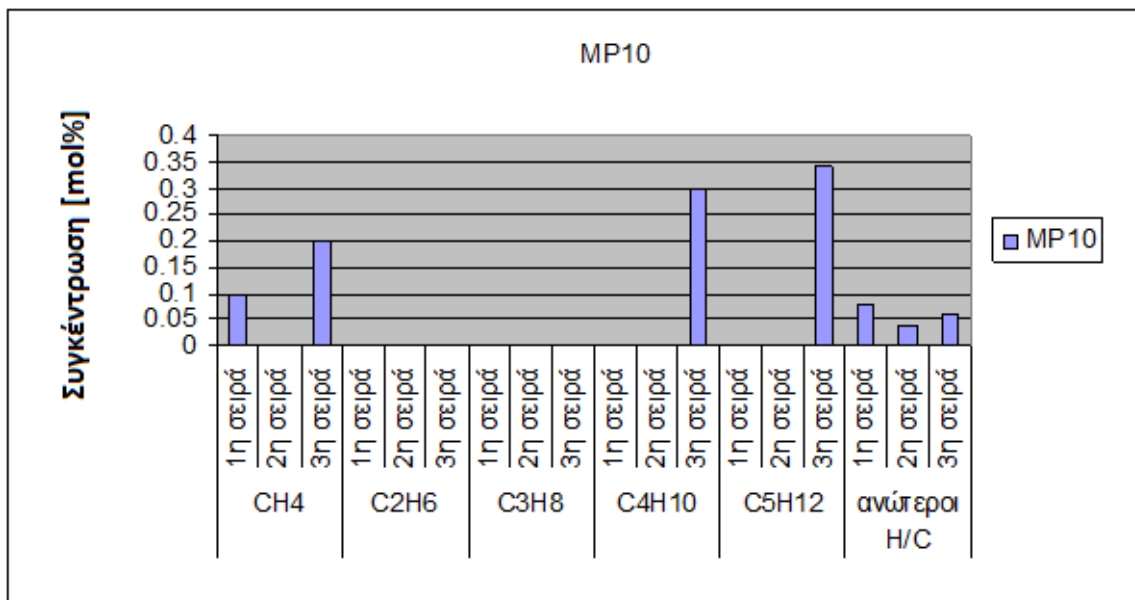
Γράφημα 25: Συγκεντρώσεις υδρογονανθράκων στο πηγάδι MP7

Τέλος, τα πηγάδια στην περιοχή του χημείου παρουσιάζουν διαφορές στη κατανομή των τιμών των υδρογονανθράκων τους. Έτσι, το πρώτο πηγάδι (MP8) παρουσιάζει πολύ

μεγάλες τιμές μεθανίου (45mol%) και πολύ μικρές συγκεντρώσεις έως και μηδενικές ανώτερων υδρογονανθράκων, ενώ το δεύτερο πηγάδι (MP10) εμφανίζει πολύ μικρές συγκεντρώσεις μεθανίου και ανώτερων υδρογονανθράκων που δεν ξεπερνούν τα 0,2mol%. Επίσης, το πηγάδι αυτό παρουσιάζει κατά την τρίτη σειρά μετρήσεων C_4H_{10} και C_5H_{12} με τιμές που δεν ξεπερνούν τα 0,35mol%.



Γράφημα 26: Συγκεντρώσεις υδρογονανθράκων στο πηγάδι MP8



Γράφημα 27: Συγκεντρώσεις υδρογονανθράκων στο πηγάδι MP10

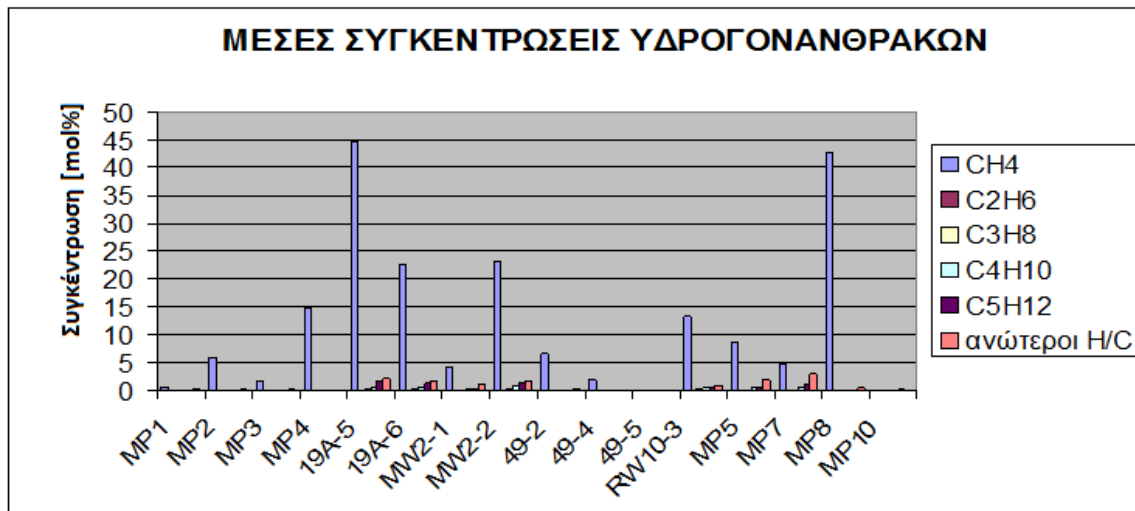
Έτσι, παρατηρούμε ότι σε όλα τα πηγάδια, με εξαίρεση το 49-5, οι συγκεντρώσεις μεθανίου είναι ιδιαίτερα αυξημένες σε σύγκριση με τους υπόλοιπους υδρογονάνθρακες. Πιο συγκεκριμένα, τα πηγάδια 19Α-5 και MP8 η συγκέντρωση των υδρογονανθράκων φτάνει μέχρι και τα 51,13 mol%.

Τα πηγάδια της περιοχής 1 (MP1, MP2, MP3 και MP4) εμφανίζονται ρυπασμένα από μεθάνιο και ανώτερους υδρογονάνθρακες. Ιδιαίτερα αυξημένες είναι οι συγκεντρώσεις, μεθανίου στα MP2 και MP4, όπου φτάνουν ακόμα και τα 18 mol% , ενώ τα πηγάδια στην υπόλοιπη περιοχή των διυλιστηρίων περιέχουν και τους υπόλοιπους υδρογονάνθρακες, με εξαίρεση το αιθάνιο που παρουσιάζει μηδενικές συγκεντρώσεις σε όλη την περιοχή. Σε αντίθεση με τα προηγούμενα, το πηγάδι 49-5 εμφανίζει μόνο ανώτερους υδρογονάνθρακες με συγκέντρωση 0,14 mol%.

Οι υψηλές τιμές μεθανίου στα πηγάδια 19Α5 και MP8 πιθανότατα σχετίζονται με τις ιδιαίτερες συνθήκες που έχουν αναπτυχθεί στο υπεδάφιο περιβάλλον. Δεδομένου ότι η δειγματοληψία των αερίων έλαβε χώρα σε βάθος 2 μέτρων εντός του πηγαδιού, είναι δυνατόν ποσότητες μεθανίου να βρίσκονται παγιδευμένες στο υπέδαφος. Η ύπαρξη του μεθανίου ενδέχεται να προήλθε και από διαρροή βαρέων κλασμάτων πετρελαίου. Τα κλάσματα αυτά πριν τη διαδικασία της διύλισης είναι δυνατόν να περιέχουν μεθάνιο και εν συνεχεία να το απελευθερώνουν στο υπέδαφος ανάλογα των συνθηκών που επικρατούν.

Ένα ακόμα σημαντικό γεγονός αποτελεί η πιθανή Βιοαποικοδόμηση κλασμάτων πετρελαίου από αναερόβια βακτήρια. Στις πλείστες των περιπτώσεων το τελικό προϊόν της βιοαποικοδόμησης των υδρογονανθράκων πετρελαίου είναι το μεθάνιο (Pallasser, 2000)

Τα παραπάνω αναπαριστώνται καλύτερα στο γράφημα 28, όπου γίνεται εμφανές ότι στην περιοχή απαντώνται μεγάλες συγκεντρώσεις μεθανίου.



Γράφημα 28: Μέσες συγκεντρώσεις υδρογονανθράκων

4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Στην παρούσα μελέτη πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις αερίων δειγμάτων που λήφθηκαν από τις γεωτρήσεις που υπάρχουν στις Βιομηχανικές Εγκαταστάσεις Ασπροπύργου(B.E.A) . Η διερεύνηση και ταυτοποίηση των αερίων της ακόρεστης ζώνης αποτελούν πρωταρχικής σημασίας παράγοντες για τον καθορισμό της ρύπανσης καθώς και για της μεθόδους αποκατάστασης.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των εργαστηριακών αναλύσεων ,προκύπτει ότι υπάρχουν περιοχές του διυλιστηρίου όπου είναι ιδιαίτερα επιβαρυνμένες με αέρια όπως το μεθάνιο και οι ανώτεροι υδρογονάνθρακες. Οι παραμένουσες ποσότητες πετρελαιοειδών στην ακόρεστη και κορεσμένη ζώνη του υπεδάφους αποτελούν την πρωταρχική αιτία εμφάνισης των τοξικών αυτών αερίων. Επίσης παρουσιάζονται και εποχιακές διαφορές στις συγκεντρώσεις των αερίων ρύπων. Στις μετρήσεις που έγιναν την περίοδο Οκτωβρίου-Δεκεμβρίου τα πηγάδια εμφανίζουν αυξημένες συγκεντρώσεις σε σχέση με τις δυο προηγούμενες περιόδους ,δηλαδή κατά τους καλοκαιρινούς μήνες.

Ωστόσο, οι υψηλές τιμές υδρογονανθράκων σε μερικά πηγάδια(19A-5,MP8) σχετίζονται άμεσα με τις ξεχωριστές συνθήκες που επικρατούν σε κάθε περιοχή. Για τον λόγο αυτό γειτονικά πηγάδια είναι δυνατόν να παρουσιάζουν διαφορετικές τιμές ρύπων. Δεδομένου του αριθμού των πηγαδιών που καλύπτουν το διυλιστήριο και των μεθόδων αποκατάστασης που εφαρμόστηκαν κατά το παρελθόν, συμπεραίνεται ότι οι υψηλές τιμές ενός πηγαδιού δεν χαρακτηρίζουν και την ευρύτερη περιοχή , όταν τα υπόλοιπα πηγάδια αυτής παρουσιάζουν χαμηλότερες τιμές. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η Περιοχή 1, όπου κατά το παρελθόν είχαν εφαρμοστεί μέθοδοι όπως bioventing και air sparging για την αποκατάσταση της ακόρεστης και κορεσμένης ζώνης του υπεδάφους , αντίστοιχα. Γενικά οι μετρήσεις έδειξαν χαμηλές τιμές υδρογονανθράκων ωστόσο υπήρχε σημαντική διαφοροποίηση μεταξύ των τιμών μεθανίου στο πηγάδι MP4 και των υπόλοιπων 3 πηγαδιών που μετρήθηκαν στην Περιοχή 1.

Δεδομένης της επικινδυνότητας των αερίων που μετρήθηκαν , η εφαρμογή τεχνικών και συστημάτων εξυγίανσης των επιβαρυνμένων περιοχών θεωρείται απαραίτητη. Για το σκοπό αυτό:

- Πρωταρχικής σημασίας ζήτημα αποτελεί η διασφάλιση και πρόληψη νέων διαρροών ,

- Η απομάκρυνση των πετρελαιοειδών που υπάρχουν ήδη στο υπέδαφος είναι απαραίτητο να συνεχιστεί έτσι ώστε στη συνέχεια να λάβει χώρα αποκατάσταση της κορεσμένης και ακόρεστης ζώνης,
- Οι περιοχές εκείνες οι οποίες δεν παρουσιάζουν πλέον ελεύθερη ελαιώδη φάση αποτελούν χαρακτηριστικά παραδείγματα όπου είναι δυνατόν να εφαρμοστούν τέτοιου είδους τεχνικές.

Τέλος, συνεχείς μετρήσεις και αναλύσεις, όπως της παρούσας μελέτης αλλά και ευρύτερου χαρακτήρα, κρίνονται απαραίτητες για την σωστή εφαρμογή των μεθόδων, την αξιολόγηση της κατάστασης καθώς και για την διασφάλιση της ποιότητας.

Σύμφωνα με τα παραπάνω ζητήματα πρόληψης και αποκατάστασης, η τωρινή κατάσταση (2009) του υπεδάφους του διωλιστηρίου παρουσιάζεται σημαντικά βελτιωμένη και όχι πλέον κρίσιμη. Του υπεδάφους του υπό μελέτη διωλιστηρίου χαρακτηρίζεται πλέον ως ένα ελεγχόμενο περιβάλλον, ενώ ταυτόχρονα το ευρύτερο πεδίο της περιοχής τελεί υπό συνεχή παρακολούθηση. Οι καινοτόμες τεχνικές άντλησης της ελαιώδους φάσης, οι οποίες εφαρμόζονταν από το παρελθόν, οδήγησαν στον περιορισμό και τον έλεγχο της ρύπανσης. Επίσης η εφαρμογή μεθόδων αποκατάστασης της ακόρεστης και της κορεσμένης ζώνης του υπεδάφους, οι οποίες είχαν λάβει χώρα κατά το παρελθόν, αντιμετώπισαν αποτελεσματικά τους εδαφικούς ρύπους.

Οι παλιότερες ποσότητες πετρελαιοειδών οι οποίες είχαν διαρρεύσει στον υπόγειο υδροφορέα αντλήθηκαν μέσω συστημάτων και πηγαδιών άντλησης τα οποία είναι εγκατεστημένα στο χώρο. Ο περιορισμός του πλουμίου, μέσω των πηγαδιών άντλησης είχε ως αποτέλεσμα τη διασφάλιση της παράκτιας ζώνης καθώς και της λίμνης Κουμουνδούρου από πιθανή ρύπανση. Ταυτόχρονα, έδωσε τη δυνατότητα να εφαρμοστούν τεχνικές όπως bioventing και air sparging, στην ακόρεστη και κορεσμένη ζώνη, αντίστοιχα. Οι τεχνικές αυτές εφαρμόστηκαν κατά το παρελθόν σε πιλοτική κλίμακα και με τα αποτελέσματα τους να είναι ιδιαίτερα ικανοποιητικά, αποτελούν πρόσφορες μεθόδους για την ευρύτερη εξυγίανση του υπεδάφους.

Γίνεται επομένως κατανοητό, ότι με τη συνεχή παρακολούθηση και επέμβαση, όπου αυτό κρίνεται απαραίτητο, είναι δυνατόν να διασφαλιστεί σε ικανοποιητικό βαθμό η ποιότητα του περιβάλλοντος βιομηχανικών περιοχών. Ακόμα και στην περίπτωση βεβαρυσμένου ιστορικού ρύπανσης, η εφαρμογή καινοτόμων τεχνικών είναι δυνατόν να

επιφέρει σημαντικά αποτελέσματα βελτίωσης και σε βάθος χρόνου να δημιουργήσει τις κατάλληλες συνθήκες για αποκατάσταση.

5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1 .Γιδαράκος Ε., Αιβαλιώτη Μ. .: *Τεχνολογίες αποκατάστασης εδαφών και υπογείων υδάτων από επικίνδυνους ρύπους*, Εκδόσεις ΖΥΓΟΣ,2005
- 2 .Γιδαράκος Ε.(2004),*Πανεπιστημιακές παραδόσεις, '' Τεχνολογίες εξυγίανσης εδαφών και υπογείων νερών''*
- 3 .Αιβαλιώτη Μ.(2005), *Μεταπτυχιακή εργασία: ''Πιλοτική εφαρμογή της μεθόδου της μεθόδου Air Sparging για την εξυγίανση υδροφορέα σε διυλιστήριο πετρελαίου''*
- 4 .Μουχαρόπουλος Π., *Διπλωματική Εργασία: ''Μελέτης ροής και παραγωγικότητας ελεύθερης φάσης LNAPL του υδροφορέα ενός διυλιστηρίου πετρελαίου ''*
- 5 .Γιδαράκος Ε.:'' Επικίνδυνα απόβλητα'', Εκδόσεις ΖΥΓΟΣ,2006
- 6 . http://el.Wikipedia.org/wiki/Διυλιστήρια_Ασπροπύργου
- 7 . J.Green, M.W.Trett (1989),'' *The fate and effects of oil in fresh water''*, Elsevier Science Publishing, London.
- 8 . Fetter, C, W. : "Contaminant hydrogeology", Macmillan Publishing Company, N.Y (1993).
- 9 . Wigger W. John, Torkelson E. Bruce, *Petroleum Hydrocarbon Fingerprinting – Numerical Interpretation Developments*.
- 10 . Α.Π. 9237/02-06-04 (ΗΜΕΡ. ΕΙΣΟΔΟΥ) έγγραφο Δήμου Ελευσίνας
- 11 . Γιαννάρου Λίνα (2006), Άρθρο: *Ακτή ξεβράζει πετρέλαιο*, Εφημερίδα «Καθημερινή», 03/09/06.
- 12 . Καθάρειο Λεμονιά (2003), Πτυχιακή μελέτη: *Βιοαποικοδόμηση υδρογονανθράκων πετρελαίου σε κορεσμένα εδάφη ποικίλης σύστασης με τη βοήθεια μικροοργανισμών*, Αθήνα.
- 13 . Καραμπελα Αικατερίνη (1999), Διδακτορική Διατριβή: *Γεωμορφολογική και Περιβαλλοντική μελέτη του Θριασίου Πεδίου*, ΕΚΠΑ, Σχολή Θετικών Επιστημών, Τμήμα Γεωλογίας, Αθήνα.
- 14 . Κουτσομήτρος Σ., Μιμίδης Θ., Σγουμποπούλου Α.(2000), *Εργαστηριακή μελέτη για την ικανότητα αυτοκαθαρισμού της Λίμνης Κουμουνδούρου*, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Διαχείρισης Υδατικών Πόρων, Αθήνα.
- 15 . Λινάρδου Γεωργία (2008), Άρθρο «Νερό να το πιείς στο βαρέλι», Εφημερίδα Κυριακάτικη Ελευθεροτυπία, 210/01/2008.

- 16 . N. 1650/86 (ΦΕΚ 160Α/18.10.86).
- 17 . Σερρή Άννα (2008), Μεταπτυχιακή διατριβή: *Χρωματογραφική αποτύπωση της σύνθεσης πετρελαϊκών υδρογονανθράκων από φράγματα περισυλλογής υδρογονανθράκων των ΕΛΠΕ ΑΠ της περιοχής ΕΛΕΥΣΙΝΑΣ ΚΑΙ ΑΣΠΡΟΠΥΡΓΟΥ*, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών.
- 18 . Φυτιάνου Κ(1996), *Η ρύπανση των θαλασσών*, University Studio Press, Θεσσαλονίκη
- 19 . Clarc and Brown(1977), "Environmental ecology: the ecological effects of pollution, disturbance and other stresses"