ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

«ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ ΚΑΙ ΛΟΓΙΣΜΙΚΟΥ ΓΙΑ ΤΟΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΠΗΓΩΝ ΡΥΠΑΝΣΗΣ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΕΙΔΩΝ»

ΑΝΔΡΕΑΔΗΣ Μ. ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ
ΝΙΚΟΛΑΟΣ ΚΑΛΟΓΕΡΑΚΗΣ (επιβλέπων)
ΓΕΩΡΓΙΟΣ ΚΑΡΑΤΖΑΣ
ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ ΧΡΥΣΙΚΟΠΟΥΛΟΣ

Χανιά
Ιούλιος 2002

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η ρύπανση του περιβάλλοντος από πετρελαιοειδή έχει εξελιχθεί σε ένα πολύ σημαντικό πρόβλημα τα τελευταία 20 χρόνια, με τεράστιες ποσότητες πετρελαίου να έχουν διαρρεύσει στο περιβάλλον (θαλάσσιο ή υπεδάφιο). Έχει καταστεί λοιπόν επιτακτική η ανάγκη καταμερισμού ποινικών ευθυνών στον υπεύθυνο(-ους) της ρύπανσης. Το μέσο με το οποίο θα επιτευχθεί αυτό θα πρέπει να είναι όσο το δυνατόν πιο αντικειμενικό. Τα τελευταία χρόνια, για αυτό το σκοπό, έχουν αναπτυχθεί κάποιες στατιστικές και αναλυτικές μέθοδοι για τον προσδιορισμό των πηγών ρύπανσης πετρελαίου. Στην παρούσα εργασία παρουσιάζονται οι κυριότερες και αποτελεσματικότερες μέθοδοι από αυτές, ενώ αναπτύσσεται ένας αλγόριθμος, ο οποίος ουσιαστικά συνίσταται στην στατιστική επεξεργασία των χημικών δεδομένων που προκύπτουν μετά τη συλλογή των απαραίτητων δειγμάτων και την χημική ανάλυση τους, συνήθως αέρια χρωματογραφία, έτσι ώστε να είναι δυνατή η ταύτιση μιας σειράς περιβαλλοντικών δειγμάτων με μία ή περισσότερες πηγές. Τέλος, για λόγους ευκολίας χρήσης αναπτύχθηκε και ένα Graphical User Interface του αλγορίθμου, το οποίο δίνει περισσότερες δυνατότητες στον χρήστη-αναλυτή.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ 2
1.1 Ορισμός του προβλήματος 2
1.2 Επιπτώσεις της ρύπανσης πετρελαιοειδών 4
1.3 Πρωτόκολλο προσδιορισμού πηγών ρύπανσης πετρελαιοειδών 5
ΑΝΑΛΥΣΗ ΧΗΜΙΚΟΥ ΑΠΟΤΥΠΩΜΑΤΟΣ (Fingerprinting) 7
2.1 Η χρήση της ανάλυσης χημικού αποτυπώματος στον προσδιο-ρισμό της ρύπανσης πετρελαίου 7
2.2 Πειραματικές μέθοδοι ανάλυσης χημικού αποτυπώματος 9
2.2.1 Μη-εξειδικευμένες μέθοδοι 9
2.2.2 Εξειδικευμένες μέθοδοι 10
2.3 Επιλογή των αναλυομένων ενώσεων 10
2.4 Συνοπτική περιγραφή της αέριας χρωματογραφίας 15
2.5 Πειραματική ακρίβεια δεδομένων 16
ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΕΙΔΩΝ 18
3.1 Χημική σύνθεση των υδρογονανθράκων πετρελαίου 18
3.2 Επίδραση της χημικής γήρανσης στη κατανομή των αλκανίων 20
3.3 Επίδραση της χημικής γήρανσης στη κατανομή των βενζινών και των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων 22
3.4 Επίδραση της χημικής γήρανσης στη κατανομή των βιοδεικτών 24
ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΠΗΓΩΝ ΡΥΠΑΝΣΗΣ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΕΙΔΩΝ 25
4.1 Ανάλυση χημικού αποτυπώματος των n-αλκανίων 25
4.2 Ανάλυση χημικού αποτυπώματος των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων 27
4.2.2 Διαγνωστικές αναλογίες 29
4.2.3 Ανάλυση ισομερών πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων . 31
4.3 Ανάλυση του χημικού αποτυπώματος των βιοδεικτών 35
4.3.1 Κατανομές βιοδεικτών 36
4.3.2 Ενώσεις βιοδεικτών 37
4.3.3 Διαγνωστικές αναλογίες βιοδεικτών 38
4.4 Άλλες τεχνικές για τον προσδιορισμό των πηγών ρύπανσης πετρελαιοειδών 39

4.4.1 Χαρακτηρισμός ρύπανσης πετρελαίου με ανάλυση αναλογίας ισοτόπων άνθρακα 39
4.4.2 Χαρακτηρισμός ρύπανσης πετρελαίου με ανάλυση πετροπορφυρίνων 40
4.4.3 Χαρακτηρισμός ρύπανσης πετρελαίου με ανάλυση εναντιομερών 40
4.4.4 Χαρακτηρισμός ρύπανσης πετρελαίου με ανάλυση των αδιάλυτων πολυμερών δειγμάτων 40
4.5 Διαφοροποίηση πετρογενών από βιογενείς υδρογονάνθρακες 41
4.6 Διαφοροποίηση πετρογενών από πυρογενείς υδρογονάνθρακες 42
ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΠΗΓΩΝ ΡΥΠΑΝΣΗΣ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΕΙΔΩΝ 47
ΑΛΓΟΡΙΘΜΟΣ ΛΟΓΙΣΜΙΚΟΥ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΠΗΓΩΝ ΡΥΠΑΝΣΗΣ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΕΙΔΩΝ 51
6.1 Οργάνωση των δεδομένων 51
6.2 Προ-επεξεργασία και στατιστική ανάλυση των δεδομένων 52
6.2.1 Σχετική Τυπική Απόκλιση 52
6.2.2 Κανονικοποίηση 53
6.2.3 Ανάλυση Κύριων Συνιστωσών 53
6.2.4 Επιλογή χαρακτηριστικών 57
6.2.5 Ταξινόμηση 58
ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΤΟΥ GRAPHICAL USER INTERFACE ΤΟΥ ΑΛΓΟΡΙΘΜΟΥ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΠΗΓΩΝ ΡΥΠΑΝΣΗΣ ΑΠΟ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΕΙΔΗ 63
ΕΠΙΛΟΓΟΣ 70
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 72

Ευχαριστώ τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Νικόλαο Καλογεράκη

Τους καθηγητές κ.κ. Καρατζά και Χρυσικόπουλο

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το πετρέλαιο αποτελεί ένα πολύπλοκο μίγμα χιλιάδων διαφορετικών οργανικών ενώσεων που σχηματίζονται από ποικίλες οργανικές ουσίες, οι οποίες μετατρέπονται χημικά κάτω από διαφορετικές γεωλογικές συνθήκες στη διάρκεια μεγάλων χρονικών περιόδων. Το αργό πετρέλαιο περιέχει κυρίως άνθρακα και υδρογόνο (τα οποία σχηματίζουν μεγάλο αριθμό υδρογονανθράκων από ελαφρά αέρια έως βαριά υπολείμματα), αλλά και μικρότερες ποσότητες θείου, οξυγόνου και αζώτου όπως επίσης και μετάλλων (νικέλιο, βανάδιο και σίδηρος). Η διαρκώς μεταβαλλόμενη φύση αυτών των παραγόντων έχει ως αποτέλεσμα σαφείς χημικές διαφορές μεταξύ των πετρελαίων. Τα παράγωγα του διυλισμένου πετρελαίου είναι κλάσματα που συνήθως προέρχονται από την απόσταξη αργού πετρελαίου. Εξαιτίας των ανομοιοτήτων στα χαρακτηριστικά του αργού πετρελαίου στα αποθέματα τροφοδοσίας και των μεταβολών στις διεργασίες διύλισης, τα παράγωγα του διυλισμένου πετρελαίου διαφέρουν στη χημική τους σύνθεση. Έτσι, όλα τα παράγωγα πετρελαίου και το αργό πετρέλαιο, μέχρι ενός βαθμού, έχουν μοναδική χημική σύνθεση. Αυτή η διαφορετικότητα στις χημικές συνθέσεις έχει ως συνέπεια τα μοναδικά χημικά «αποτυπώματα» (‘fingerprints’) για κάθε πετρέλαιο και προσφέρει μια βάση για την αναγνώριση της πηγών ρύπανσης πετρελαίου.

1.1 Ορισμός του προβλήματος

Καθώς οι βιομηχανικές διεργασίες επιταχύνονται και οι ενεργειακές απαιτήσεις αυξάνονται σε παγκόσμια κλίμακα, οι πετρελαιοκηλίδες έχουν γίνει παγκόσμιο πρόβλημα, ειδικά στις βιομηχανοποιημένες χώρες. Μια ιστορική ανασκόπηση και ανάλυση των καταγεγραμμένων πετρελαιοκηλίδων άνω των 37800 λίτρων (34000 kg) στη διεθνή βάση δεδομένων πετρελαιοκηλίδων (International Oil Spill Database) δείχνει ότι από τις αρχές της δεκαετίας του 1960, περίπου $1.14 \cdot 10^6$ m^3 ($1.02 \cdot 10^9$ kg) πετρελαίου έχουν χυθεί σε θαλάσσια νερά των Η.Π.Α., τα οποία προέκυψαν από 826 περιστατικά με τάνκερς, φορτηγίδες και άλλα πλοία **[47]**, ενώ περίπου $0.76 \cdot 10^6$ m^3 ($0.68 \cdot 10^9$ kg) πετρελαίου έχουν χυθεί στα εδάφη των Η.Π.Α. από

διαρροές και ατυχήματα σε δίκτυα αγωγών (κατά μέσο όρο, 99 ανά έτος **[45]**). Εκτιμάται ότι $1.9 \cdot 10^6$ m^3 ($1.7 \cdot 10^9$ kg) και πάνω από $0.76 \cdot 10^6$ m^3 ($0.68 \cdot 10^9$ kg) πετρελαίου έχουν χυθεί από πετρελαιοφόρα στην Ευρώπη **[46]** και στην Ανατολική Ασία **[44]** αντίστοιχα, από το 1965. Οι τεράστιες ποσότητες πετρελαίου και των προϊόντων του που διαρρέουν στο περιβάλλον, εισέρχονται στη θάλασσα, στο έδαφος, στο υπόγειο νερό προκαλώντας εκτεταμένες βλάβες στους θαλάσσιους και χερσαίους οργανισμούς, ανθρώπινη υγεία και στους φυσικούς πόρους. Ο σαφής χαρακτηρισμός της ρύπανσης πετρελαίου σε πολύπλοκα περιβαλλοντικά δείγματα και η σύνδεση της με γνωστές πηγές, είναι πολύ σημαντικά στοιχεία για τη μελέτη των περιβαλλοντικών επιπτώσεων, την πρόβλεψη των δυνητικών μακροχρόνιων επιπτώσεων της ρύπανσης του πετρελαίου στο περιβάλλον, την επιλογή των κατάλληλων μέτρων αντιρρύπανσης και καθαρισμού. Επιπρόσθετα, ο χαρακτηρισμός της χημικής σύνθεσης και η αναγνώριση των πηγών ρύπανσης είναι, σε πολλές περιπτώσεις, κρίσιμα στοιχεία για την δικαστική επίλυση διαφορών που σχετίζονται με την υπαιτιότητα του ρυπαίνοντα.

Η συμπεριφορά του πετρελαίου στο περιβάλλον εξαρτάται από μια σειρά φυσικοχημικών και βιολογικών παραγόντων που περιλαμβάνουν τη εξάτμιση, διάλυση, μικροβιακή αποικοδόμηση, φωτο-οξείδωση και αλληλεπίδραση μεταξύ του πετρελαίου και των ιζημάτων **[86]**. Ο συνδυασμός αυτών των διεργασιών ονομάζεται χημική γήρανση και μειώνει τις συγκεντρώσεις των υδρογονανθράκων στο ίζημα και το νερό και μεταβάλλει τη χημική σύνθεση του χυμένου πετρελαίου. Οι μεταβολές αυτές επηρεάζουν έντονα την τοξικότητα του πετρελαίου και την βιολογική επίδραση σε αυτό χρονικά. Συνεπώς, αυξάνεται η δυσκολία της αναγνώρισης του υπολειμματικού πετρελαίου στο περιβάλλον. Προφανώς, η αποτελεσματική και ξεκάθαρη αναγνώριση των πηγών ρύπανσης πετρελαίου διαφορετικής φύσης, αποτελεί πρόκληση και θα πρέπει να επιλεγεί προσεκτικά η μέθοδος ανάλυσης των περιβαλλοντικών δειγμάτων ώστε τα αποτελέσματα της να μπορούν να χρησιμοποιηθούν ακόμα και σε δικαστικές διαμάχες.

Η ποιοτική χημική ανάλυση του «αποτυπώματος» του χυμένου πετρελαίου, των υποψήφιων πηγών και των πηγών στο υπόβαθρο, μπορεί σε ορισμένες περιπτώσεις να καλύψει τις απαιτήσεις μιας δικανικής έρευνας **[87,84]**. Το χημικό αποτύπωμα συνήθως αντιστοιχεί στο χρωματογράφημα (αέρια χρωματογραφία με ανιχνευτή ιονισμού φλογός και φασματοσκοπία μάζας), το οποίο εξαιτίας των παραγόντων που αναφέρθηκαν παραπάνω είναι μοναδικό για κάθε δείγμα

πετρελαίου. Εν τούτοις, όταν οι χημικές ομοιότητες-διαφορές ανάμεσα στο διαρρέον πετρέλαιο και τις ύποπτες πηγές δεν είναι προφανείς, η ποιοτική προσέγγιση μπορεί να θεωρηθεί υποκειμενική, δεν μπορεί να υποστηριχθεί ενώ δεν μπορούν να αποδοθούν οι χημικές λεπτομέρειες σε ένα δικαστήριο. Από την άλλη, η ποσοτική ανάλυση του χημικού «αποτυπώματος» **[122,82]**, όταν χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με στατιστική ανάλυση **[57,115,101,33]**, μπορεί να αποτελέσει ένα αμερόληπτο και υπερασπίσιμο μέσο για την ποσοτική διαφοροποίηση πετρελαίων παρόμοιας σύστασης.

Οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAH) και οι βιολογικοί δείκτες για το πετρέλαιο, συγκεκριμένα, αποτελούν χρήσιμο ποσοτικό μέτρο που μπορεί να ωφελήσει την έρευνα μιας πετρελαιοκηλίδας. Οι βιολογικοί δείκτες προκύπτουν φυσικά, είναι σταθεροί υδρογονάνθρακες και απαντώνται πάντοτε στο αργό πετρέλαιο και στα περισσότερα παράγωγα πετρελαίου **[94]**. Προέρχονται από νεκρούς οργανισμούς των οποίων το οργανικό υλικό διατηρήθηκε στο πετρογενές ορυκτό. Ο χημικός καθορισμός τους, η ανομοιότητα τους, η πολυπλοκότητα τους και η σχετική αντίσταση τους στη χημική γήρανση κάνει τους βιοδείκτες χρήσιμες ενώσεις για το χαρακτηρισμό του διαρρέοντος πετρελαίου, των υποψήφιων πηγών ρύπανσης και της ρύπανσης υποβάθρου.

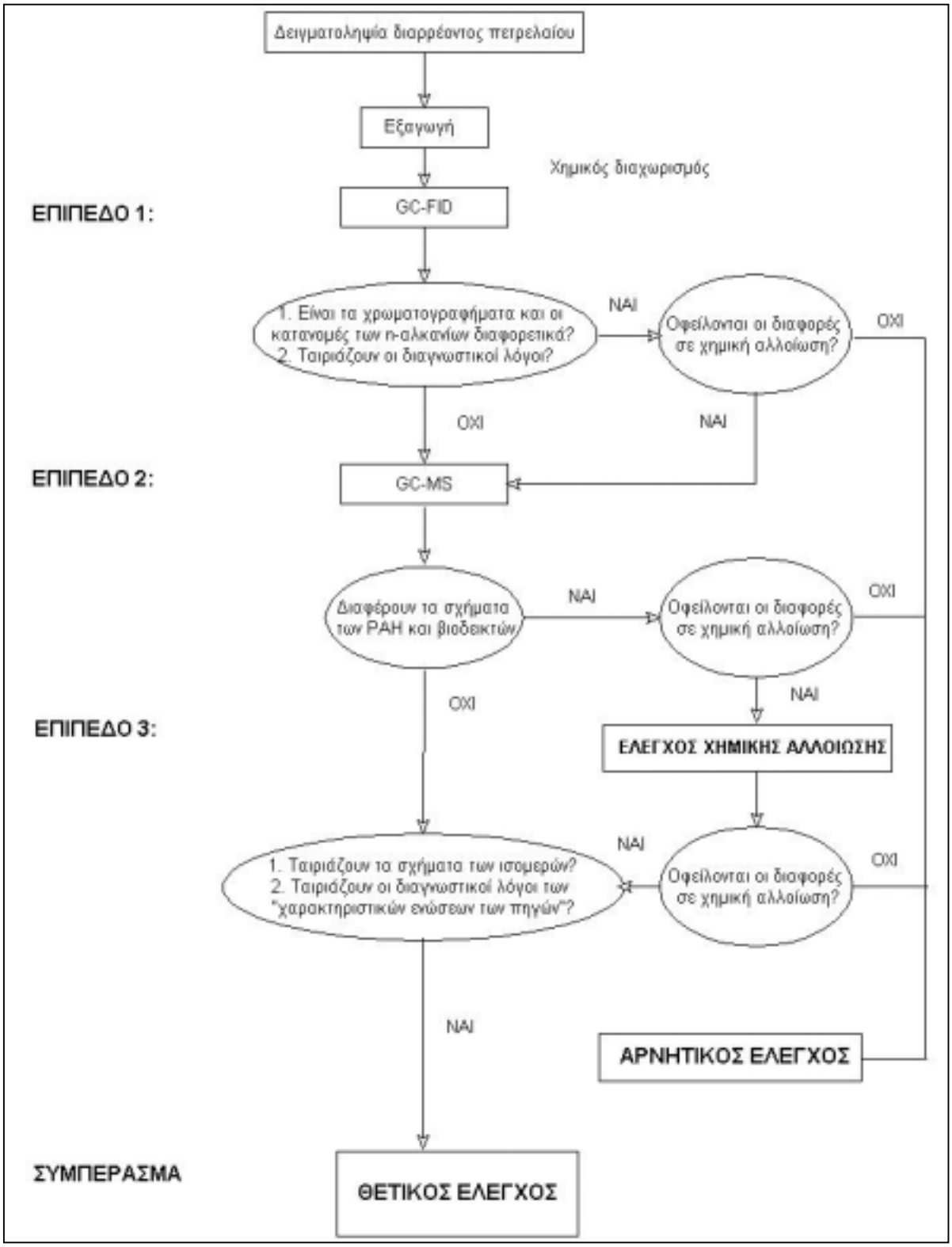
1.2 Επιπτώσεις της ρύπανσης πετρελαιοειδών

Μετά την επαφή του πετρελαίου με την θάλασσα, τα περισσότερο τοξικά συστατικά του εξατμίζονται γρήγορα. Επομένως, η έκθεση της χλωρίδας, της πανίδας και του ανθρώπου στις περισσότερες τοξικές ουσίες μειώνεται δραστικά με το χρόνο, και περιορίζεται συνήθως στην άμεση περιοχή της πετρελαιοκηλίδας. Αν και μερικοί οργανισμοί μπορεί να κινδυνέψουν αμέσως μετά την επαφή με την πετρελαιοκηλίδα (θανατηφόρες επιπτώσεις), οι μη-τοξικές επιπτώσεις είναι πολυπλοκότερες και συνήθως μακράς διαρκείας. Για παράδειγμα η υδρόβια ζωή στις ακτογραμμές κινδυνεύει από ασφυξία λόγω του πετρελαίου που αποτίθεται στις ακτές ή να δηλητηριαστούν σιγά-σιγά από μακρόχρονη έκθεση στο «παγιδευμένο» πετρέλαιο στα ρηχά νερά ή τις παραλίες. Γενικότερα οι πετρελαιοκηλίδες έχουν σοβαρές οικονομικές επιπτώσεις στις παραλιακές δραστηριότητες και σε αυτούς που εκμεταλλεύονται τους θαλάσσιους πόρους. Στις περισσότερες περιπτώσεις η ζημιά που προκαλείται είναι προσωρινή και οφείλεται στις φυσικές ιδιότητες του

πετρελαίου που προκαλούν όχληση και επικίνδυνες συνθήκες. Οι επιπτώσεις στην υδρόβια ζωή αυξάνονται με την τοξικότητα και τη ρύπανση λόγω της χημικής σύστασης του πετρελαίου, όπως και με την ποικιλομορφία των βιολογικών συστημάτων και την ευαισθησία τους στο πετρέλαιο.

1.3 Πρωτόκολλο προσδιορισμού πηγών ρύπανσης πετρελαιοειδών

Το σύστημα προσδιορισμού της πηγής της ρύπανσης πετρελαίου στο περιβάλλον που χρησιμοποιείται βασίζεται σε δύο αναλυτικές τεχνικές: αέρια χρωματογραφία με ανίχνευση ιονισμού φλόγας (GC-FID) και αέρια χρωματογραφία με φασματοσκοπία μάζας (GC-MS). Τα δεδομένα που συλλέγονται από τις δύο αυτές μεθόδους χρησιμοποιούνται για την σύγκριση περιβαλλοντικών δειγμάτων του διαρρέοντος πετρελαίου με δείγματα που έχουν συλλεχθεί από τις «ύποπτες» πηγές. Αν σε οποιοδήποτε επίπεδο προκύψουν σημαντικές διαφορές στα χημικά αποτυπώματα υδρογονανθράκων και στους διαγνωστικούς λόγους συγκεντρώσεων προεπιλεγμένων ενώσεων, το συμπέρασμα που θα προκύπτει είναι ότι τα περιβαλλοντικά δείγματα δεν προέρχονται από την εκάστοτε πηγή. Όταν όλα τα δεδομένα των δύο παραπάνω μεθόδων έχουν συλλεχθεί και συγκριθεί, και δεν έχει προκύψει καμία τέτοια διαφορά, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι το διαρρέον πετρέλαιο έχει προέλθει από την πηγή που έχουμε λάβει το δείγμα. Στο παρακάτω διάγραμμα φαίνεται η όλη διαδικασία του πρωτοκόλλου προσδιορισμού πηγής της ρύπανσης πετρελαίου στο περιβάλλον **[87,60]**.



Διάγραμμα 1 **Πρωτόκολλο προσδιορισμού πηγών ρύπανσης πετρελαίου στο περιβάλλον**

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΑΝΑΛΥΣΗ ΧΗΜΙΚΟΥ ΑΠΟΤΥΠΩΜΑΤΟΣ (Fingerprinting)

Η ανάλυση του χημικού αποτυπώματος (chemical fingerprinting) είναι η εφαρμογή της αναλυτικής χημείας για την αναγνώριση των πηγών πολύπλοκων περιβαλλοντικών ρύπων, συμπεριλαμβανομένου του πετρελαίου. Η τεχνολογία αυτή χρησιμοποιείται τα τελευταία 25 χρόνια. Οι αρχές στις οποίες βασίζεται είναι: η ισοτοπική αφθονία χαρακτηριστικών χημικών ενώσεων (π.χ. υδρογονάνθρακες) οι οποίες σχηματίζουν ένα «χημικό πρότυπο», οι αναλογίες συγκεντρώσεων συγκεκριμένων συστατικών του μίγματος και η ταύτιση ενώσεων ή δεικτών χαρακτηριστικών των πηγών των υπό ανάλυση μιγμάτων.

2.1 Η χρήση της ανάλυσης χημικού αποτυπώματος στον προσδιορισμό της ρύπανσης πετρελαίου

Οι μοριακές και οι ισοτοπικές μετρήσεις, οι οποίες αποτελούν μέρος των μελετών πετρελαϊκής ρύπανσης τις τελευταίες δύο δεκαετίες, χρησιμοποιούνται για τον καθορισμό των χημικών χαρακτηριστικών, την έκταση της χημικής γήρανσης (weathering) και τον καθορισμό υπολειμμάτων πετρελαίου **[75]**. Η ανάλυση του χημικού αποτυπώματος καθίσταται δυνατή εξαιτίας της παρουσίας μεγάλου αριθμού ενώσεων υδρογονανθράκων και της σχετικής αφθονίας αυτών ενώσεων μεταξύ των διαφόρων τύπων αργού πετρελαίου και των διυλισμένων προϊόντων τους. Η μεταβλητότητα αυτή οφείλεται στην ποικιλότητα των οργανισμών που συνεισφέρουν στην οργανική ύλη, στο περιβάλλον στο οποίο έγινε η αποσύνθεση της τελευταίας, στην πορεία θερμικής ωρίμανσης των ιζημάτων και στις μεταγενετικές τροποποιήσεις.

Για την ανάλυση των υδρογονανθράκων πετρελαίου χρησιμοποιείται μια πλειάδα οργανομετρικών και μη-οργανομετρικών μεθόδων. Σε αυτές περιλαμβάνονται η αέρια χρωματογραφία (Gas Chromatography, GC), η αέρια χρωματογραφία-φασματοσκοπία μάζας (Gas Chromatography-Mass Spectrometry, GC-MS), υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (High Performance Liquid

Chromatography, HPLC), υπέρυθρη φασματοσκοπία (Infrared Spectroscopy, IR), υπερκρίσιμη χρωματογραφία ρευστού (Supercritical Fluid Chromatography, SFC), χρωματογραφία λεπτού στρώματος (Thin Layer Chromatography, TLC), υπεριώδης (Ultraviolet) και χρωματογραφία φθορισμού (Fluorescence), φασματοσκοπία μάζας και αναλογιών ισοτόπων (Isotope Ratio Mass Spectrometry) και βαρυμετρικές μέθοδοι. Από όλες αυτές τις μεθόδους χρησιμοποιούνται κυρίως οι μέθοδοι της αέριας χρωματογραφίας, οι οποίες έχουν βελτιωθεί σημαντικά τα τελευταία 20 χρόνια μέσω σύγχρονων αναλυτικών χημικών μεθόδων, όπως η τριχοειδής αέρια χρωματογραφία-φασματοσκοπία μάζας, η οποία μπορεί να αναλύσει τις ενώσεις βιοδείκτες και τους πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες. Η ακρίβεια των αναλυτικών μετρήσεων έχει βελτιστοποιηθεί από μια σειρά μέτρων ελέγχου ποιότητας, ενώ με τη χρήση των υπολογιστών έχει αυξηθεί η χωρητικότητα των δεδομένων που μπορούν να επεξεργαστούν.

Στη βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί πολλές μέθοδοι και εφαρμογές διαφόρων αναλυτικών χημικών μεθόδων που σχετίζονται με την ανάλυση της ρύπανσης πετρελαίου. Οι Landnace και Greibrokk **[75]** παρουσίασαν την εφαρμογή διάφορων αναλυτικών μεθόδων για τον διαχωρισμό και καθορισμό των κυρίων ομάδων υδρογονανθράκων σε καύσιμα, κλάσματα βαρύ πετρελαίου και αργού πετρελαίου. Επίσης, οι Sauer και Boehm **[102]** σε αναφορά τους προς την Marine Spill Response Corporation, έκαναν μια λεπτομερή παρουσίαση των αναλυτικών χημικών μεθόδων που σχετίζονται με την απόκριση σε πετρελαιοκηλίδες. Σε αυτήν αναφέρονται τα πλεονεκτήματα και περιορισμοί κάποιων μεθόδων με 110 βιβλιογραφικές αναφορές, ενώ παρουσιάζεται και η κλιμακωτή αναλυτική μέθοδος. Εξάλλου, σε πρόσφατη εργασία, οι Kaplan et al. **[60]** περιέγραψαν την επονομαζόμενη Δικανική Περιβαλλοντική Γεωχημεία (Forensic Environmental Geochemistry, FEG) και πως μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την διάκριση διαφόρων καυσίμων που περιέχουν υδρογονάνθρακες (ειδικά για τα ελαφριά αποσταγμένα παράγωγα πετρελαίου, με εύρος υδρογονανθράκων C_3 έως C_{25}) σε περιβαλλοντικά τροποποιημένα δείγματα. Επιπλέον, περιέγραψαν πως τα πρόσθετα καυσίμων μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν ιχνηθέτες για την εκτίμηση του χρόνου παραμονής στο περιβάλλον και του χρόνου παρασκευής του καυσίμου. Οι τεχνικές αυτές έχουν χρησιμοποιηθεί σε πλήθος περιβαλλοντικών νομικών υποθέσεων, ειδικά στις Η.Π.Α., για την αντικειμενική επίλυση νομικών διαφορών που σχετίζονται με την αναγνώριση των πηγών ρύπανσης πετρελαίου.

2.2 Πειραματικές μέθοδοι ανάλυσης χημικού αποτυπώματος

Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την μελέτη μιας πετρελαιοκηλίδας μπορούν να διακριθούν γενικά σε δύο κατηγορίες ανάλογα με την απαιτούμενη φυσικοχημική πληροφορία, το σημείο εφαρμογής και το επίπεδο της αναλυτικής ακρίβειας: στις μη-εξειδικευμένες και στις εξειδικευμένες μεθόδους που χρησιμοποιούνται για την λεπτομερή ανάλυση των συγκεκριμένων συστατικών του μίγματος **[139,130]**.

2.2.1 Μη-εξειδικευμένες μέθοδοι

Οι συμβατικές μη-εξειδικευμένες μέθοδοι περιλαμβάνουν τις εξής:

- Μετρήσεις πεδίου με αέρια χρωματογραφία ανιχνευτή ιονισμού φλογός (GC-FID) και ανιχνευτή φωτο-ιονισμού (GC-PID) **[40,5,10,9,8]**
- Βαρυμετρικός και υπέρυθρος προσδιορισμός (Μέθοδος 418.1 και 9071 της EPA και Μέθοδος 3414 και 3921 της ASTM) **[81,18,19]**
- Υπεριώδης φθορισμομετρία **[35,17]**
- Χρωματογραφία λεπτού στρώματος (TLC), που χρησιμοποιήθηκε ευρέως για τον χαρακτηρισμό κλάσεων συστατικών σε κλάσματα πετρελαίου **[3,61,120,140]**
- Υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC) **[66,73,111]**
- Υπερκρίσιμη χρωματογραφία ρευστού (SFC) **[15]**
- Ανιχνευτές οπτικής ίνας για τον προσδιορισμό διαφόρων δειγμάτων πετρελαίου **[53]**

Συγκρινόμενες με τις εξειδικευμένες μεθόδους οι μη-εξειδικευμένες απαιτούν μικρότερο χρόνο προετοιμασίας και γενικά διαρκούν λιγότερο ενώ έχουν και μικρότερο κόστος υλοποίησης. Οι μέθοδοι αυτές έχουν χρησιμοποιηθεί για την ανάλυση ιζημάτων που περιείχαν αρωματικές και κορεσμένες ενώσεις πετρελαίου, την μέτρηση των ολικών υδρογονανθράκων πετρελαίου (TPHs), την εκτίμηση της ρύπανσης σε συγκεκριμένες τοποθεσίες, τον καθορισμό της παρουσίας και του είδους των παραγώγων πετρελαίου που πιθανά υπήρχαν στο έδαφος και το νερό καθώς και την ποιοτική εξέταση και σύγκριση της γήρανσης / αποσύνθεσης του πετρελαίου.

Το μεγαλύτερο μειονέκτημα των μη-εξειδικευμένων μεθόδων είναι το γεγονός ότι τα δεδομένα που προκύπτουν από αυτές, γενικά, στερούνται λεπτομερούς πληροφορίας που αφορά μεμονωμένα συστατικά και τη σαφή σύνδεση πηγής-δείγματος πετρελαίου **[60,100]**. Επομένως, η συνεισφορά τους σε περιπτώσεις

χαρακτηρισμού ρύπανσης πετρελαίου και προσδιορισμού της πηγής προέλευσης της είναι περιορισμένη. Αν και αρκετές από αυτές τις μεθόδους (τυπικές μέθοδοι της EPA) χρησιμοποιούνται για ορισμένες αναλύσεις, όπως ο προσδιορισμός πτητικών και ημι-πτητικών αρωματικών υδρογονανθράκων σε δείγματα πετρελαίου, τα μειονεκτήματα τους, που έχουν αναφερθεί σε διάφορες εργασίες **[87,35,100,42,48,96]** δεν επιτρέπουν την εξαγωγή ασφαλών συμπερασμάτων όσον αφορά την πηγή του διαρρέοντος πετρελαίου.

2.2.2 Εξειδικευμένες μέθοδοι

Αντιλαμβανόμενοι την ανάγκη για την αναγνώριση των πηγών της ρύπανσης πετρελαίου στο περιβάλλον, η έρευνα έχει επικεντρωθεί στην ανάπτυξη ευέλικτων, κλιμακωτών αναλυτικών προσεγγίσεων που κάνουν χρήση της λεπτομερούς συστατικής ανάλυσης με GC-MS ή GC-FID και των δυνατοτήτων των υπολογιστικών συστημάτων που αυτοματοποιούν και «αντικειμενικοποιούν» την εξαγωγή των αποτελεσμάτων **[87,6,28,91,110,136,95]**. Πολλές μέθοδοι της EPA και της ASTM έχουν τροποποιηθεί ώστε να βελτιωθεί η ακρίβεια και η εξειδίκευση των μετρήσεων του διαρρέοντος πετρελαίου και των παραγώγων του στο περιβάλλον **[18,19,111,43,16,13,14]**. Έχουν προταθεί διάφοροι διαγνωστικοί δείκτες, όπως οι λόγοι των συγκεντρώσεων των PAH και των βιοδεικτών, για την ερμηνεία των χημικών δεδομένων που σχετίζονται με την αναγνώριση των πηγών ρύπανσης πετρελαίου και τον έλεγχο των διεργασιών αλλοίωσης και βιολογικής αποσύνθεσης του πετρελαίου **[87,42,6,28,91,31,29,89,64,63,137,55,58,93,51,4]**. Οι τροποποιημένες αυτές μέθοδοι είναι, ξεκάθαρα, ανώτερες από τις συμβατικές μεθόδους της EPA καθώς προσφέρουν μεγαλύτερο όγκο πληροφορίας που μπορεί να συσχετισθεί άμεσα με τον χαρακτηρισμό και ποσοτικοποίηση των υδρογονανθράκων του πετρελαίου και την αναγνώριση των πηγών ρύπανσης του.

2.3 Επιλογή των αναλυομένων ενώσεων

Στις μη-εξειδικευμένες μεθόδους, μόνο ομάδες υδρογονανθράκων (όπως TPH, ολικά κορεσμένοι, PAHs, και πτητικά συστατικά) προσδιορίζονται. Η αναγνώριση πετρελαιοκηλίδων απαιτεί περαιτέρω ανάλυση έτσι ώστε να συμπεριλάβει την αναγνώριση συγκεκριμένων ενώσεων προέλευσης του πετρελαίου και ομάδων ισομερών. Η επιλογή των κατάλληλων αναλυτών πετρελαίου εξαρτάται κυρίως από τον τύπο του διαρρέοντος πετρελαίου, τα συγκεκριμένα περιβαλλοντικά

διαμερίσματα που μελετώνται και στις προβλεπόμενες ανάγκες σε δεδομένα μετρήσεων **[60,102]**. Γενικά, οι κύριες αναλυόμενες συγκεκριμένων πετρελαίων **[87,60,102,100,110,43,16,31,29,89,64,63,137]** που χρειάζονται για την αναγνώριση των πηγών ρύπανσης πετρελαίου και την περιβαλλοντική ανάλυση, είναι οι εξής:

- Κορεσμένοι υδρογονάνθρακες, που περιλαμβάνουν n-αλκάνια (C_8-C_{40}) και επιλεγμένα ισοπρενοϊδή, πριστάνιο και φυτάνιο (και σε κάποιες περιπτώσεις τρία ακόμα ισοπρενοϊδή, φαρνεσάνιο, τριμέθυλο-C_{13}, και κανονικοπριστάνιο)
- Τα πτητικά BTEX (βενζόλιο, τολουένιο, αιθυλοβενζόλιο και τρία ισομερή ξυλενίου) και αλκυλιωμένα βενζόλια (C_3-C_5-βενζόλια)
- Οι PAH, κύριας προτεραιότητας σύμφωνα με την EPA, και συγκεκριμένα οι χαρακτηριστικές αλκυλιωμένες ομόλογες ενώσεις επιλεγμένων PAH (δηλαδή, αλκυλιωμένο ναφθαλένιο, φαινανθρένιο, διβενζοθιοφίνη, φλουορένιο και σειρά κρυσενίων). Τα αλκυλιωμένα αυτά ομόλογα των PAH (Πίνακας 1) αποτελούν τη βάση του χημικού χαρακτηρισμού και αναγνώρισης της προέλευσης πετρελαιοκηλίδων.
- Βιολογικοί δείκτες, ενώσεις τερπανίων και στερανίων (Πίνακας 2). Η ανάλυση επιλεγμένων ιοντικών κορυφών αυτών των χαρακτηριστικών, με μεγάλο χρόνο παραμονής ενώσεων μπορεί να δώσει σημαντική πληροφορία όσον αφορά τον προσδιορισμό των πηγών, της κατάστασης χημικής γήρανσης και της επιτευξιμότητας καθαρισμού. Σε αρκετές περιπτώσεις συμπεριλαμβάνονται και μετρήσεις TPHs, αδιάλυτων πολύπλοκων μιγμάτων (UCMs) και οι λόγοι ισοτόπων άνθρακα ($\delta^{13}C$) στις αναλύσεις.

Μια ακόμα ομάδα υδρογονανθράκων που χρησιμοποιείται σε τέτοιες αναλύσεις είναι οι ετεροκυκλικοί υδρογονάνθρακες αζώτου και οξυγόνου. Απαντώνται γενικά σε πετρέλαια σε σχετικά πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις συγκρινόμενοι με τους PAHs. Εν τούτοις, η αναλογία τους αυξάνεται με την χημική αλλοίωση, καθώς είναι ουσίες «βιο-ανθιστάμενες». Οι περισσότεροι αζωτούχοι υδρογονάνθρακες στο αργό πετρέλαιο βρίσκονται στη μορφή των αλκυλιωμένων αρωματικών ετεροκυκλικών με τις ουδέτερες πυρολικές δομές να υπερέχουν των βασικών πυριδινικών μορφών. Μεμονωμένες ενώσεις και αλκυλιο-ομόλογες ενώσεις της καρβοζόλης, της κουινολίνης και πυριδίνης έχουν προσδιοριστεί σε πολλούς τύπους αργού πετρελαίου. Η ανάλυση αυτών των ενώσεων μπορεί να αποτελέσει σημαντικό στοιχείο για την αναγνώριση των πηγών των υδρογονανθράκων στο

περιβάλλον και για την αναγωγή των μορίων του πετρελαίου στα βιολογικά πρόδρομα μόρια τους. Αν συγκρίνουμε τους βιοδείκτες και τα PAHs με τους υδρογονάνθρακες που περιέχουν άζωτο και οξυγόνο, παρατηρούμε ότι η εφαρμογή των τελευταίων στην αναγνώριση των πηγών ρύπανσης πετρελαίου απαιτεί μεγαλύτερη διερεύνηση για να έχει τα αντίστοιχα αποτελέσματα.

Χημική Ένωση	Τύπος	Αριθμός Δακτυλίων	Επιλεγμένο Ιόν
Χαρακτηριστικοί Αλκυλιωμένοι PAHs			
Ναφθαλίνες			
C_0-ναφθαλίνη	C_0N	2	128
C_1-ναφθαλίνη	C_1N	2	142
C_2-ναφθαλίνη	C_2N	2	156
C_3-ναφθαλίνη	C_3N	2	170
C_4-ναφθαλίνη	C_4N	2	184
Φαινανθρίνες			
C_0-φαινανθρίνη	C_0P	3	178
C_1-φαινανθρίνη	C_1P	3	192
C_2-φαινανθρίνη	C_2P	3	206
C_3-φαινανθρίνη	C_3P	3	220
C_4-φαινανθρίνη	C_4P	3	234
Διβενζοθιοφίνες			
C_0-διβενζοθιοφίνη	C_0D	3	184
C_1-διβενζοθιοφίνη	C_1D	3	198
C_2-διβενζοθιοφίνη	C_2D	3	212
C_3-διβενζοθιοφίνη	C_3D	3	226
Φθορένες			
C_0-φθορένη	C_0F	3	166
C_1-φθορένη	C_1F	3	180
C_2-φθορένη	C_2F	3	194
C_3-φθορένη	C_3F	3	208
Χρυσαίνες			
C_0-χρυσαίνιο	C_0C	4	228
C_1-χρυσαίνιο	C_1C	4	242
C_2-χρυσαίνιο	C_2C	4	256
C_3-χρυσαίνιο	C_3C	4	270

Άλλοι σημαντικοί κατά EPA PAHs			
Βιφαινύλιο	Bph	2	154
Ακεναφθυλαίνιο	Acl	3	152
Ακεναφθαίνιο	Ace	3	153
Ανθρακαίνιο	An	3	178
Φθορανθαίνιο	Fl	4	202
Πυραίνιο	Py	4	202
Βενζ*[a]*ανθρακαίνιο	BaA	4	228
Βενζο*[b]*φθορανθαίνιο	BbF	5	252
Βενζο*[k]*φθορανθαίνιο	BkF	5	252
Βενζο*[e]*πυραίνιο	BeP	5	252
Βενζο*[a]*πυραίνιο	BaP	5	252
Περυλαίνιο	Pe	5	252
Ινδενο*[1,2,3-cd]*πυραίνιο	IP	6	276
Διβενζ*[a,h]*ανθρακαίνιο	DA	5	278
Βενζο*[ghi]*περυλαίνιο	BP	6	276
Υποκατάστατα			
[$^2H_{10}$]Ακεναφθαίνιο			164
[$^2H_{10}$]Φαιανθραίνιο			188
[$^2H_{12}$]Βενζ*[a]*ανθρακαίνιο			240
[$^2H_{12}$]Περυλαίνιο			164
[$^2H_{14}$]Τερφαινύλιο			244

Πίνακας 1 Χαρακτηριστικοί PAHs και αλκυλιωμένοι ομόλογοι PAHs που χρησιμοποιούνται σε μελέτες πετρελαιοκηλίδων

Κορυφή	Χημική Ένωση	Εμπειρικός Τύπος	Μοριακό Βάρος
Τερπάνια			
1	C_{19} τρικυκλικό τερπάνιο	$C_{19}H_{34}$	262
2	C_{20} τρικυκλικό τερπάνιο	$C_{20}H_{36}$	276
3	C_{21} τρικυκλικό τερπάνιο	$C_{21}H_{38}$	290
4	C_{22} τρικυκλικό τερπάνιο	$C_{22}H_{40}$	304
5	C_{23} τρικυκλικό τερπάνιο	$C_{23}H_{42}$	318
6	C_{24} τρικυκλικό τερπάνιο	$C_{24}H_{44}$	332
7	C_{25} τρικυκλικό τερπάνιο	$C_{25}H_{46}$	346
8	C_{24} τετρακυκλικό τερπάνιο + C_{26} τρικυκλικά τερπάνια	$C_{24}H_{42} + C_{26}H_{48}$	

9	C_{28} τρικυκλικό τερπάνιο	$C_{28}H_{52}$	388
10	C_{28} τρικυκλικό τερπάνιο	$C_{28}H_{52}$	388
11	C_{29} τρικυκλικό τερπάνιο	$C_{29}H_{54}$	402
12	C_{29} τρικυκλικό τερπάνιο	$C_{29}H_{54}$	402
13	Ts: 18α(H),21β(H)-22,29,30-τρισνοροπάνιο	$C_{27}H_{46}$	370
14	17α(H),18α(H),21β(H)-25,28,30-τρισνοροπάνιο	$C_{27}H_{46}$	370
15	Tm: 17α(H),21β(H)-22,29,30-τρισνοροπάνιο	$C_{27}H_{46}$	370
16	17α(H),18α(H),21β(H)-28,30-βισνοροπάνιο	$C_{28}H_{48}$	384
17	17α(H),21β(H)-30-νοροπάνιο	$C_{29}H_{50}$	398
18	18α(H),21β(H)-30-νορνεοχοπάνιο	$C_{29}H_{50}$	398
19	17α(H),21β(H)-χοπάνιο	$C_{30}H_{52}$	412
20	17β(H),21α(H)-χοπάνιο	$C_{30}H_{52}$	412
21	22S-17α(H),21β(H)-30-ομοχοπάνιο	$C_{31}H_{54}$	426
22	22R-17α(H),21β(H)-30-ομοχοπάνιο	$C_{31}H_{54}$	426
23	17β(H),21β(H)-χοπάνιο	Internal Standard	
24	22S-17α(H),21β(H)-30,31-βισομοχοπάνιο	$C_{32}H_{56}$	440
25	22R-17α(H),21β(H)-30,31-βισομοχοπάνιο	$C_{32}H_{56}$	440
26	22S-17α(H),21β(H)-30,31,32-τρισομοχοπάνιο	$C_{33}H_{58}$	454
27	22R-17α(H),21β(H)-30,31,32-τρισομοχοπάνιο	$C_{33}H_{58}$	454
28	22S-17α(H),21β(H)-30,31,32,33-τετρακισομοχοπάνιο	$C_{34}H_{60}$	468
29	22R-17α(H),21β(H)-30,31,32,33-τετρακισομοχοπάνιο	$C_{34}H_{60}$	468
30	22S-17α(H),21β(H)-30,31,32,33,34-πεντακισομοχοπάνιο	$C_{35}H_{62}$	482
31	22R-17α(H),21β(H)-30,31,32,33,34-πεντακισομοχοπάνιο	$C_{35}H_{62}$	482

Στεράνια

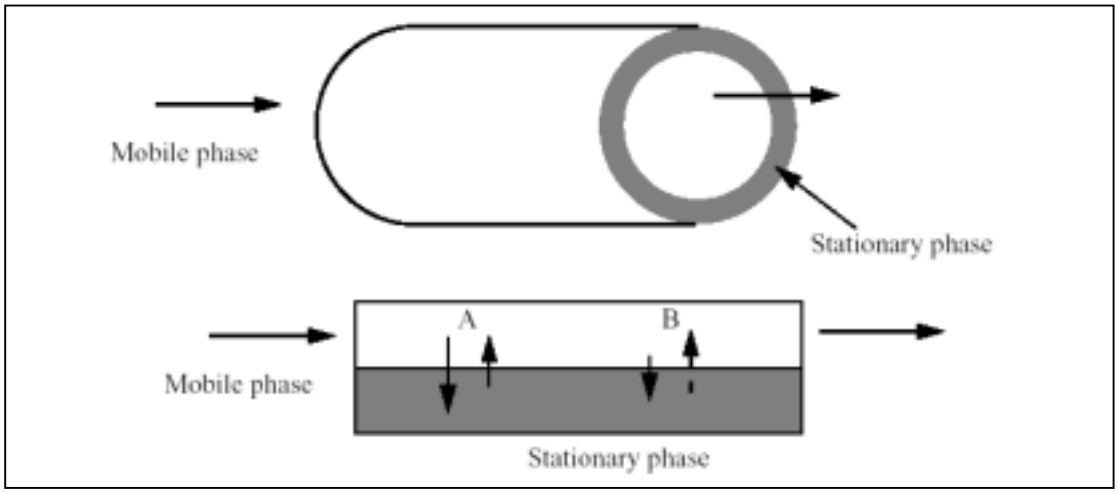
32	C_{20}5α(H),14α(H),17α(H)-στεράνιο	$C_{20}H_{34}$	274
33	C_{21}5α(H),14α(H),17α(H)-στεράνιο	$C_{21}H_{36}$	288
34	C_{22}5α(H),14α(H),17α(H)-στεράνιο	$C_{22}H_{38}$	302
35	C_{27}20S-13β(H),17α(H)-διαστεράνιο	$C_{27}H_{48}$	372
36	C_{27}20R-13β(H),17α(H)-διαστεράνιο	$C_{27}H_{48}$	372
37	C_{27}20S-13α(H),17β(H)-διαστεράνιο	$C_{27}H_{48}$	372
38	C_{27}20R-13α(H),17β(H)-διαστεράνιο	$C_{27}H_{48}$	372
39	C_{28}20S-13β(H),17α(H)-διαστεράνιο	$C_{28}H_{50}$	386
40	C_{29}20S-13β(H),17α(H)-διαστεράνιο	$C_{29}H_{52}$	400
41	C_{29}20R-13β(H),17α(H)-διαστεράνιο	$C_{29}H_{52}$	400
42	C_{27}20S-5α(H),14α(H),17α(H)-χολεστάνιο	$C_{27}H_{48}$	372

43	C_{27}20R-5α(H),14β(H),17β(H)-χολεστάνιο	$C_{27}H_{48}$	372
44	C_{27}20S-5α(H),14β(H),17β(H)-χολεστάνιο	$C_{27}H_{48}$	372
45	C_{27}20R-5α(H),14α(H),17α(H)-χολεστάνιο	$C_{27}H_{48}$	372
46	C_{28}20S-5α(H),14α(H),17α(H)-εργοστάνιο	$C_{28}H_{50}$	386
47	C_{28}20R-5α(H),14β(H),17β(H)-εργοστάνιο	$C_{28}H_{50}$	386
48	C_{28}20S-5α(H),14β(H),17β(H)-εργοστάνιο	$C_{28}H_{50}$	386
49	C_{28}20R-5α(H),14α(H),17α(H)-εργοστάνιο	$C_{28}H_{50}$	386
50	C_{29}20S-5α(H),14α(H),17α(H)-στιγμαστάνιο	$C_{29}H_{52}$	400
51	C_{29}20R-5α(H),14β(H),17β(H)-στιγμαστάνιο	$C_{29}H_{52}$	400
52	C_{29}20S-5α(H),14β(H),17β(H)-στιγμαστάνιο	$C_{29}H_{52}$	400
53	C_{29}20R-5α(H),14α(H),17α(H)-στιγμαστάνιο	$C_{29}H_{52}$	400

Πίνακας 2 Ενώσεις Βιοδείκτες Χαρακτηριστικές πηγών : τερπάνια και στεράνια

2.4 Συνοπτική περιγραφή της αέριας χρωματογραφίας

Η αέρια χρωματογραφία είναι από τις βασικότερες μεθόδους χημικού διαχωρισμού **[77]**. Η βασική διεργασία στην χρωματογραφία είναι ο διαχωρισμός των ουσιών βάσει των διαφορετικών τους ταχυτήτων απόσταξης σε ένα διφασικό σύστημα **[56]**. Ο διαχωρισμός σε ένα σύστημα αέριας χρωματογραφίας προκύπτει από την αλληλεπίδραση μεταξύ της κινητής και της στατικής φάσης. Το είδος διαχωρισμού στην αέρια χρωματογραφία ονομάζεται έκλουση. Το παρακάτω σχήμα δείχνει την τομή ενός τέτοιου συστήματος κινητής και στατικής φάσης. Το δείγμα, που αποτελείται από διάφορες ουσίες, εισάγεται στην στήλη με τις ουσίες να εξέρχονται από αυτήν με διαφορετικές ταχύτητες. Οι ιδιότητες διαχωρισμού σε ένα μίγμα είναι σταθερές κάτω από σταθερές συνθήκες, οπότε είναι δυνατή η αναγνώριση και η ποσοτικοποίηση κάθε ουσίας εφόσον προσδιοριστούν οι ιδιότητες αυτές.



Διάγραμμα 2 Σχηματική διάταξη ενός συστήματος αέριας χρωματογραφίας.

2.5 Πειραματική ακρίβεια δεδομένων

Η αξιοπιστία των αναλυτικών δεδομένων για την ανάλυση του χημικού αποτυπώματος εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τον έλεγχο ποιότητας στη δειγματοληψία και στη χημική ανάλυση **[42,110,136,16,89]**. Για να είναι η ανάλυση των δειγμάτων εντός στατιστικών ορίων χρησιμοποιούνται τα λεγόμενα γραφήματα ελέγχου ποιότητας **[113,84]**. Οι Yancey et al. **[142]** περιέγραψαν ένα σχεδιασμό ελέγχου ποιότητας για την επίτευξη χαρακτηρισμού αργού πετρελαίου και παραγώγων του με τη χρήση αέριας χρωματογραφίας στήλης.

Εκτός από τα συμβατικά μέτρα ελέγχου ποιότητας, που ορίζονται από την EPA και την ASTM, όπως είναι η βαθμονόμηση των οργάνων, τα διαδικαστικά «τυφλά» δείγματα, την επανάληψη των αναλύσεων υπό πανομοιότυπες συνθήκες, surrogate spiking, matrix spike recoveries, έχουν αρχίσει να εφαρμόζονται και κάποιες επιπλέον μέθοδοι για τη βελτίωση της αναλυτικής ακρίβειας που επιτυγχάνεται κατά την ανάλυση μιας πετρελαιοκηλίδας **[136,89,109,108,135]**. Οι μέθοδοι αυτές περιλαμβάνουν:

- Καθορισμός καμπύλων βαθμονόμησης 5 σημείων που επιδεικνύουν το γραμμικό εύρος της ανάλυσης,
- Ανάλυση των προτύπων ελέγχου ποιότητας από την NIST (National Institute of Standards and Technology) με το σύνολο των δειγμάτων για προσδιορισμό της ακρίβειας,
- Εφαρμογή αυστηρότερων ορίων βαθμονόμησης, της τάξης του ±15%,
- Υπολογισμός των RRF (Relative Response Factor) των ενώσεων αναλυτών με τα πρότυπα,
- Ορισμός των baselines για τους αλκυλιωμένους PAHs σε διάφορα επίπεδα αλκυλίωσης,
- Υπολογισμός των ορίων ανίχνευσης (Method Detection Limits, MDL) για καθεμιά ένωση αναλυτή χρησιμοποιώντας τις μεθόδους που περιγράφονται στο Appendix B, 40CFR (Code of Fedeal Regulations) Part 136,
- Αύξηση του αριθμού δειγμάτων και μείωση του όγκου του αποστάγματος προ της έγχυσης, για εκείνα τα δείγματα ιζημάτων με πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις υδρογονανθράκων.

Αυτές οι τροποποιήσεις βελτίωσαν ουσιαστικά την ακρίβεια των αναλυτικών δεδομένων στο εύρος συγκεντρώσεων PAH από 0.1 ως 10 ppb, σε εκατοντάδες δείγματα βενθικών ιζημάτων από το Prince William Sound και τον κόλπο της Alaska μετά το ατύχημα του Exxon Valdez **[89,109,108,22]**.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΕΙΔΩΝ

3.1 Χημική σύνθεση των υδρογονανθράκων πετρελαίου

Τα συστατικά του πετρελαίου και των κλασμάτων του μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο μεγάλες ομάδες, τους υδρογονάνθρακες και τις ετερογενείς ενώσεις. Οι υδρογονάνθρακες περιέχουν μόνο άνθρακα και υδρογόνο. Οι ετερογενείς ενώσεις περιέχουν επίσης θείο, άζωτο, οξυγόνο, βανάδιο, νικέλιο ή σίδηρο. Ο γενικός χημικός τύπος είναι $C_nH_{2n+z}X_aY_bZ_c$, στον οποίο X, Y, Z είναι ετερογενή άτομα, z είναι η τιμή ελλείμματος του υδρογόνου, και a, b, c είναι ο αριθμός των ετερογενών ατόμων.

Οι υδρογονάνθρακες μπορούν να διακριθούν στις εξής υποκατηγορίες:

1. *Ακυκλικά αλκάνια* (παραφίνες), διακλαδισμένα ή κανονικά (ίσο- ή κανονικο-) Γενικός χημικός τύπος: C_nH_{2n+2}
2. *Κυκλικά αλκάνια* (ναφθένια). Αυτά περιέχουν έναν (μόνο-ναφθένια) ή περισσότερους (πολύ-ναφθένια) κορεσμένους δακτυλίους. Μπορεί να έχουν μία ή περισσότερες παραφίνες δεσμευμένες στον δακτύλιο. Οι ναφθενικοί δακτύλιοι περιέχουν πέντε ή έξι άτομα άνθρακα. Γενικός χημικός τύπος: C_nH_{2n} για μόνο-ναφθένια, C_nH_{2n-2} για δι-ναφθένια, C_nH_{2n-4} για τρι-ναφθένια, κ.ο.κ.
3. *Αλκένια* (ολεφίνες), διακλαδισμένα, κανονικά ή κυκλικά. Το αργό πετρέλαιο και τα παράγωγα του μέσω απόσταξης γενικά δεν περιέχουν ολεφίνες. Τα επεξεργασμένα παράγωγα του πετρελαίου, ειδικά αυτά που προέκυψαν από θερμική ή καταλυτική πυρόλυση, συνήθως περιέχουν μεγάλες ποσότητες ολεφινών. Γενικός χημικός τύπος: C_nH_{2n} για μονο-ολεφίνες, C_nH_{2n-2} για δι-ολεφίνες, κ.ο.κ.
4. *Αρωματικοί* (περιέχουν τουλάχιστον έναν βενζολικό δακτύλιο). Έχουν μία ή περισσότερες παραφίνες ή ναφθένια δεσμευμένα στον δακτύλιο. Τα μόρια που περιέχουν ένα βενζολικό δακτύλιο ονομάζονται μόνο-αρωματικά, αυτά με δύο αρωματικούς δακτυλίους δι-αρωματικά, κ.ο.κ. Γενικός χημικός τύπος:

C_nH_{2n-6} για μονο-αρωματικούς με αντικατάσταση αλκυλίου, C_nH_{2n-8} για μονο-αρωματικούς με ένα ναφθενικό δακτύλιο, κ.ο.κ.

Οι ετερογενείς ενώσεις διακρίνονται ανάλογα με το ετερογενές άτομο στο μόριο:

1.*Θειικές ενώσεις*. Αυτές απαντώνται συνήθως σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις από τις υπόλοιπες ετερογενείς ενώσεις. Η παρουσία τους στα παράγωγα πετρελαίου είναι ανεπιθύμητη για διάφορους λόγους. Οι περισσότερες θειικές ενώσεις, ειδικά σουλφίδιο του υδρογόνου και οι μερκαπτάνες, είναι έντονα δύσοσμες. Ακόμα και μικρές ποσότητες θείου μπορεί να είναι επιβλαβείς για τους καταλύτες που χρησιμοποιούνται σε διεργασίες μετατροπής. Αν το προϊόν χρησιμοποιηθεί σαν καύσιμο, το θείο θα μετατραπεί σε SO_2 και SO_3, τα οποία είναι επιβλαβή για το περιβάλλον. Οι θειικές ενώσεις μπορούν να διακριθούν περαιτέρω στις ακόλουθες ομάδες:

1.1. θιόλες (λέγονται και μερκαπτάνες), R-S-H, με το R να είναι το υποκατάστατο αλκυλίου.

1.2. σουλφίδια, R-S-R΄, και δισουλφίδια, R-S-S-R΄.

1.3. θιοφίνες, $R\text{-}C_4H_3S$, βενζοθιοφίνες, $R\text{-}C_8H_5S$, διβενζοθιοφίνες, $R\text{-}C_{12}H_7S$ και βενζοναφθοθιοφίνες, $R\text{-}C_{16}H_9S$.

2. *Αζωτούχες ενώσεις*. Αν και απαντώνται γενικά σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις από τις θειικές ενώσεις, οι βασικές αζωτούχες ενώσεις είναι γνωστά «δηλητήρια» καταλυτών, όταν χρησιμοποιούνται καταλύτες δότες-πρωτονίων. Οι αζωτούχες ενώσεις μπορούν να διακριθούν περαιτέρω στις ακόλουθες ομάδες:

2.1βασικές ενώσεις όπως πυριδίνες, κινολίνες και αζακαρβοζόλες.

2.2ουδέτερες ή ασθενείς βασικές ενώσεις όπως πυρόλες, ινδόλες, καρβαζόλες, αμίδια και πορφυρινοειδείς ενώσεις.

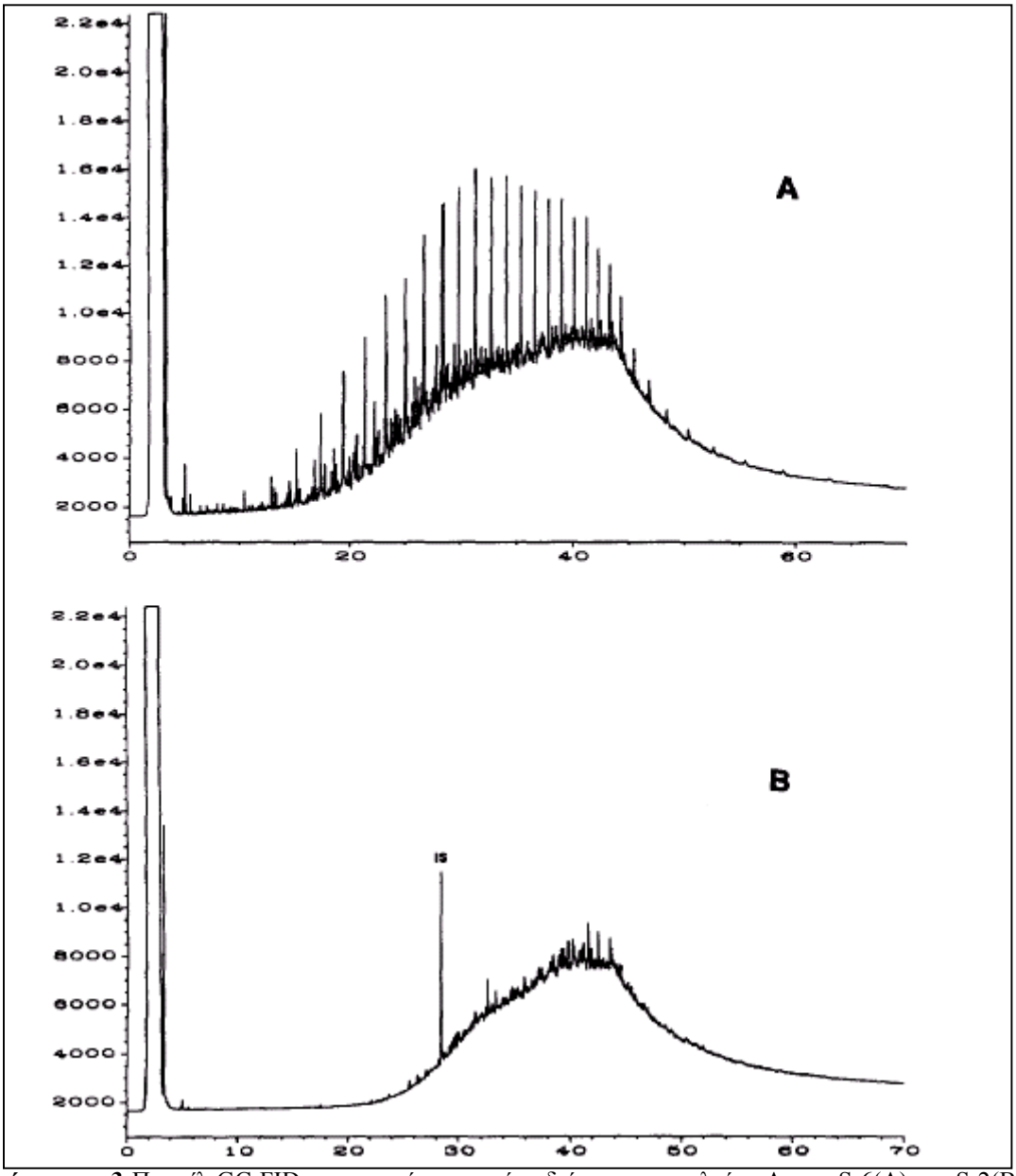
2.3όξινες ενώσεις όπως υδροξυπυριδινο- και ινδολο-καρβοξυλικά οξέα.

3. *Ενώσεις οξυγόνου*. Υπάρχουν πέντε ομάδες ενώσεων οξυγόνου, μερικές από τις οποίες απαντώνται στη μορφή των αντίστοιχων οξέων ή αλάτων τους: ναφθενικά οξέα, φαινόλες, λιπαρά οξέα, φουράνες και φαινυλικές κετόνες.

4. *Ενώσεις μετάλλων*. Το βανάδιο, το νικέλιο και ο σίδηρος απαντώνται σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις σε οργανικά μεταλλικά πολυμερή. Ο κυριότερος τύπος πολυμερών είναι οι πολυφυρίνες.

3.2 Επίδραση της χημικής γήρανσης στη κατανομή των αλκανίων

Η χημική γήρανση επιφέρει σημαντικές μεταβολές στις χημικές και φυσικές ιδιότητες του διαρρέοντος πετρελαίου **[92,79,27,99,72,80]**. Η έκταση και ο ρυθμός της είναι διαφορετικοί για κάθε περίπτωση και εξαρτώνται από τις περιβαλλοντικές συνθήκες και φυσικές διεργασίες όπως ο τύπος του πετρελαίου, μικροβιακές διεργασίες κ.α. Το αρχικό στάδιο της γήρανσης περιλαμβάνει κυρίως την εξάτμιση όπου οι απώλειες μπορούν να φτάσουν το 70 και 40% του όγκου των ελαφρών και των μέσου βάρους αργών πετρελαίων. Για ελαφριά πετρέλαια, σημαντικές απώλειες έχουμε στα n-αλκάνια χαμηλού μοριακού βάρους. Όμως, οι λόγοι n-C_{17} / πριστάνιο και n-C_{18} / φυτάνιο δεν μεταβάλλονται σε σχέση με τις τιμές τους στο αρχικό πετρέλαιο **[128,131]**. Επομένως, για ελαφρώς γηρασμένα πετρέλαια μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε ανάλυση κύριων συνιστωσών (PCA) για την εκτίμηση της χημικής γήρανσης του δείγματος. Αντίθετα, όταν η γήρανση του δείγματος είναι σε μέτρια επίπεδα οι παραπάνω διαγνωστικοί λόγοι θεωρούνται λιγότερο αξιόπιστοι εξαιτίας βακτηριακής δράσης που αποικοδομεί τα n-αλκάνια γρηγορότερα από τα ισοπρενοϊδή, με αποτέλεσμα να μειώνονται οι λόγοι n-C_{17} / πριστάνιο και n-C_{18} / φυτάνιο **[42,63,135,30,85]**. Όταν η χημική γήρανση έχει φτάσει σε μεγάλο βαθμό, οι συγκεντρώσεις των n-αλκανίων και των ισοπρενοϊδών είναι σχεδόν σε μηδενικά επίπεδα. Σε αυτές τις περιπτώσεις η GC-FID δεν χρησιμεύει ουσιαστικά για τον προσδιορισμό της πηγής του πετρελαίου και απαιτείται περαιτέρω ανάλυση με GC-MS. Το παρακάτω διάγραμμα δείχνει ότι τα n-αλκάνια και τα 5 ισοπρενοϊδή με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση να έχουν σχεδόν εξαντληθεί σε δείγμα πετρελαίου Arrow 22 ετών, ενώ το UCM κυριαρχεί στην συνολική περιοχή κορυφών. Τελικά, η ανάλυση του χημικού αποτυπώματος βασισμένη στις κατανομές των n-αλκανίων και των ισοπρενοϊδών δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί επαρκώς σε περιπτώσεις εξαιρετικά γηρασμένων περιβαλλοντικών δειγμάτων.



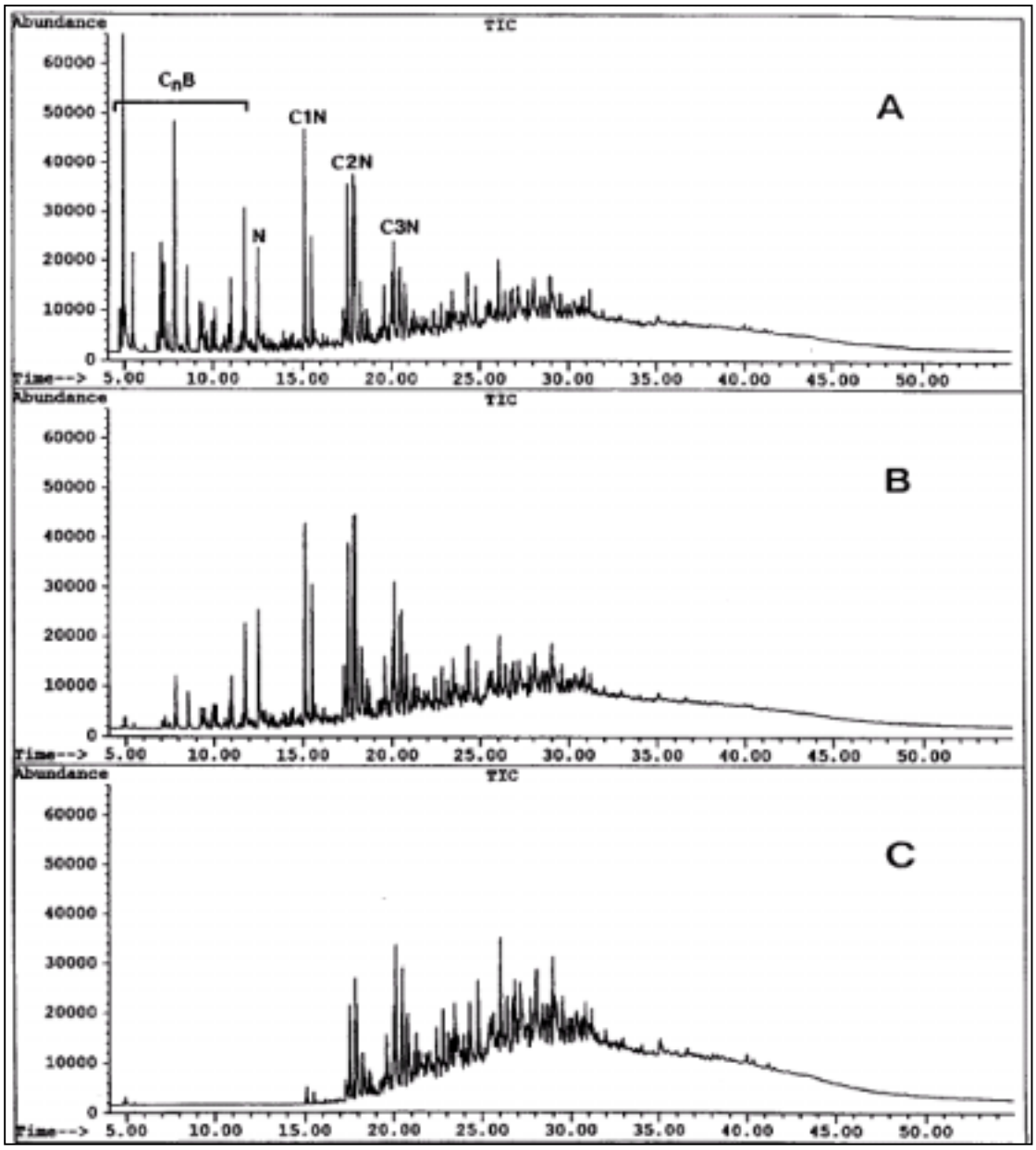
Διάγραμμα 3 Προφίλ GC-FID για χημικά γηρασμένα δείγματα πετρελαίου Arrow S-6(A) και S-2(B), που επιδεικνύουν την επίδραση της γήρανσης στη χημική σύνθεση των δειγμάτων.

3.3 Επίδραση της χημικής γήρανσης στη κατανομή των βενζινών και των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων

Το διάγραμμα 4 δείχνει τις χρωματογραφικές κατανομές GC-SIM-MS αλκυλιωμένων βενζινών και PAHs για ένα σετ τεχνητά γηρασμένων δειγμάτων από ASMB πετρέλαια με ποσοστιαίες μεταβολές μάζας 0, 29.8 και 44.5%. Τα χρωματογραφήματα αυτά δείχνουν ξεκάθαρα την επίδραση της γήρανσης στη χημική σύνθεση του αρωματικού κλάσματος του πετρελαίου. Στο περισσότερο γηρασμένο δείγμα (44.5%) έχουν εξαντληθεί τα ελαφριά συστατικά BTEX, ναφθαλένια και C_3-βενζίνη ενώ έχουν μειωθεί σημαντικά και τα C_1- και C_2-ναφθαλένια με υποκατάσταση αλκυλίου.

Οι κυριότερες μεταβολές στη χημική σύνθεση των αρωματικών ενώσεων του πετρελαίου εξαιτίας της χημικής γήρανσης περιλαμβάνουν **[89,63,137,22,88,62]**:

1. Ο ρυθμός αποικοδόμησης μπορεί να συσχετισθεί με το μοριακό βάρος, τα σημεία βρασμού και το βαθμό αλκυλίωσης των αρωματικών ενώσεων. Οι χαμηλού μοριακού βάρους ενώσεις BTEX εξαντλούνται πρώτα κατά τη χημική γήρανση. Τα κλάσματα των BTEX και C_3-βενζινών σχεδόν εξαντλούνται ακόμα και όταν οι συνολικές απώλειες λόγω γήρανσης φτάνουν το 25% ή περισσότερο.
2. Ο ρυθμός αποικοδόμησης των PAHs είναι ανάλογος του αριθμού των αρωματικών δακτυλίων. Επέρχεται μια έντονη μείωση στις συγκεντρώσεις των ναφθαλενίων και των αλκυλιωμένων ομολόγων τους σε σχέση με άλλους PAHs καθώς αυξάνονται τα ποσοστά της γήρανσης.
3. Ο ρυθμός αποικοδόμησης είναι αντιστρόφως ανάλογος του βαθμού αλκυλίωσης των ομολόγων ενώσεων βενζινών και PAHs: $C_0 \rightarrow C_1 \rightarrow C_2 \rightarrow C_3 \rightarrow C_4$.
4. Από τις 5 κλάσεις ομολόγων ενώσεων PAH, η κλάση των αλκυλιωμένων χρυσαινίων είναι η λιγότερο ευαίσθητη στη γήρανση όπως φαίνεται από την αύξηση των ποσοστιαίων συγκεντρώσεων τους στο σύνολο των αλκυλιωμένων PAHs και από τη σχετική μείωση του λόγου του αθροίσματος των ναφθαλενίων, φαινανθρενίων, διβενζοθιοφινών και φθορενίων προς το άθροισμα των χρυσαινίων.



Διάγραμμα 4 Χρωματογραφήματα GC-SIM-MS αλκυλιωμένων βενζινών και PAHs για σειρά τεχνητά γηρασμένων δειγμάτων ASMB πετρελαίων με ποσοστιαίες απώλειες μάζας 0% (A), 29.8% (B) και 44.5%. Τα CnB, N, C1N, C2N και C3N αντιστοιχούν στις αλκυλο-βενζίνες, ναφθαλένια και αλκυλιωμένα ναφθαλένια.

3.4 Επίδραση της χημικής γήρανσης στη κατανομή των βιοδεικτών

Οι βιολογικοί δείκτες (βιοδείκτες) είναι πολύπλοκα «μοριακά απολιθώματα» που παράγονται από ζώντες οργανισμούς. Την περασμένη δεκαετία οι βιοδείκτες έχουν αποκτήσει μεγάλη σημασία σαν αποτύπωμα πετρελαίου για τον προσδιορισμό της πηγής του διαρρέοντος πετρελαίου, την διαφοροποίηση των ενώσεων υδρογονανθράκων και την παρακολούθηση της χημικής γήρανσης και της βιοαποικοδόμησης κάτω από διάφορες περιβαλλοντικές συνθήκες.

Σε εξαιρετικά γηρασμένα δείγματα πετρελαίου, τα n-αλκάνια και τα διακλαδισμένα αλκάνια έχουν σχεδόν εξαντληθεί, οι PAHs και οι αλκυλιωμένες ομόλογες ενώσεις τους, ενώ και οι διαγνωστικές αναλογίες των χαρακτηριστικών ενώσεων PAHs έχουν μεταβληθεί σε πολύ μεγάλο βαθμό. Είναι πολύ δύσκολο και ορισμένες φορές ακατόρθωτο να προσδιοριστούν οι πηγές δειγμάτων εξαιρετικά γηρασμένου πετρελαίου από τις κατανομές των n-αλκανίων και PAHs. Για τέτοια δείγματα η ανάλυση των ενώσεων βιοδεικτών αποτελεί την ενδεδειγμένη λύση. Οι βιοδείκτες είναι εξαιρετικά πολύτιμες ενώσεις καθώς παραμένουν ουσιαστικά αμετάβλητοι στη χημική γήρανση και την βιοαποικοδόμηση. Επομένως, η χρήση τους μπορεί να δώσει πολύτιμες πληροφορίες που αφορούν την πηγή του πετρελαίου, τις χαρακτηριστικές ιδιότητες ή και τον βαθμό χημικής γήρανσης. Στη βιβλιογραφία υπάρχουν πολλές εργασίες που στηρίχθηκαν στην ανάλυση βιοδεικτών για τον χημικό προσδιορισμό δειγμάτων πετρελαιοειδών **[64,63,135,128,131,68,54,90,64,37,76,38,32,116,117,67,1,2,134,127,124,50]**.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΠΗΓΩΝ ΡΥΠΑΝΣΗΣ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΕΙΔΩΝ

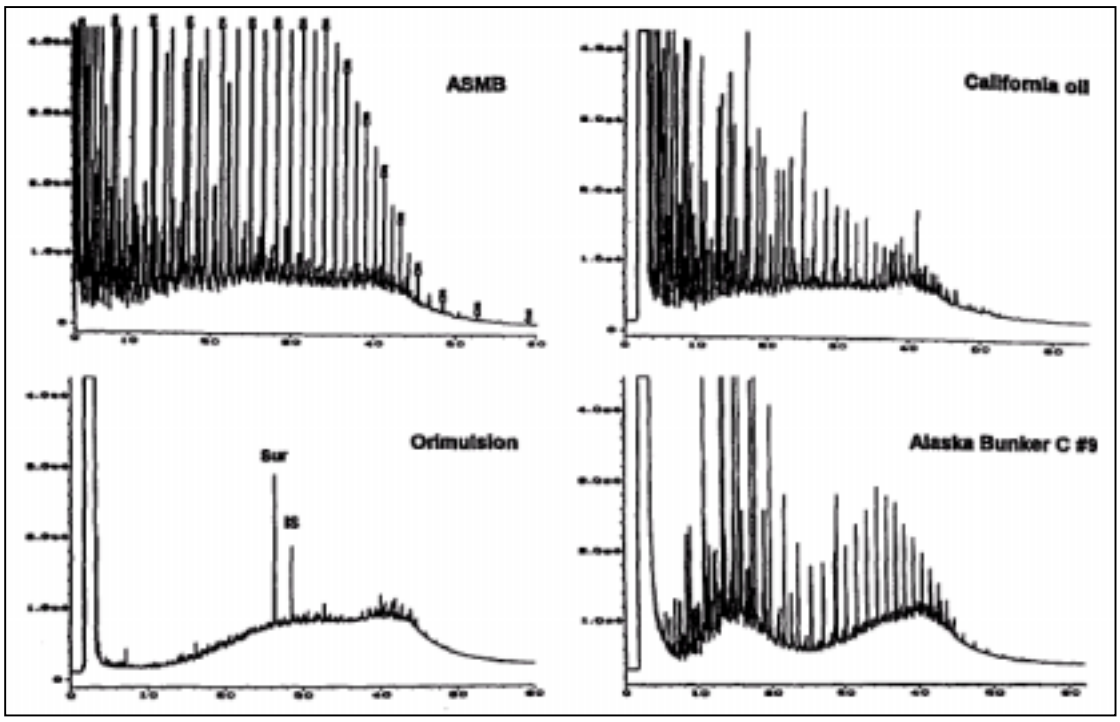
4.1 Ανάλυση χημικού αποτυπώματος των n-αλκανίων

Ο τύπος του πετρελαίου και των παραγώγων του μπορεί να προσδιοριστεί άμεσα από το χρωματογράφημα στο αρχικό στάδιο της πετρελαιοκηλίδας, ειδικά όταν το διαρρέον πετρέλαιο είναι βαρύ και η συγκέντρωση υποβάθρου υδρογονανθράκων είναι χαμηλή. Εκτός της δυνατότητας μέτρησης των Ολικών Υδρογονανθράκων Πετρελαίου (Total Petroleum Hydrocarbons, TPHs) στα δείγματα, η αέρια χρωματογραφία με ανιχνευτή ιονισμού φλογός (GC-FID) μπορεί να περιγράψει το χημικό αποτύπωμα των κυρίων συστατικών του πετρελαίου (π.χ. μεμονωμένα n-αλκάνια και σημαντικά ισοπρενοϊδή), ενώ περιέχει πληροφορία της έκτασης της χημικής γήρανσης του δείγματος. Συγκρίνοντας κάποιους δείκτες βιοαποικοδόμησης για το περιβαλλοντικό δείγμα και το πετρέλαιο από την πηγή μπορούμε να ελέγξουμε την επίδραση της μικροβιακής αποικοδόμησης στην απώλεια υδρογονανθράκων.

Κάθε τύπος πετρελαίου έχει μοναδικό χρωματογραφικό αποτύπωμα. Αν και η προσέγγιση της GC-FID έχει κυρίως ποιοτικά χαρακτηριστικά, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για το αρχικό «φιλτράρισμα» των περιβαλλοντικών δειγμάτων, τα οποία στη συνέχεια θα αναλυθούν περισσότερο με προσδιορισμό των χρωματογραφικών τους προφίλ, των κατανομών των κυρίων συστατικών τους και του εύρους των ατόμων άνθρακα.

Αν και τα n-αλκάνια και τα ισοπρενοϊδή δεν έχουν γενικά τοξικές ιδιότητες, η ανάλυση τους με GC-FID αλλά και GC-MS (*m/z* 85, 71 και 57) μπορεί να χρησιμοποιηθεί για διάφορους λόγους **[42,129,121]**: σαν δείκτες παρουσίας διαρρέοντος πετρελαίου, προσδιορισμό τύπου πετρελαίου κ.α. Επιπλέον, ο υπολογισμός του δείκτη προτίμησης υδρογονανθράκων (Carbon Preference Index, CPI) και της συγκέντρωσης των υδρογονανθράκων n-C_{21} ως n-C_{33} στο δείγμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί, όπως είδαμε και παραπάνω, στη διαφοροποίηση των υδρογονανθράκων από φυσικές πηγές.

Το παρακάτω διάγραμμα δείχνει χρωματογραφήματα GC-FID για τέσσερις διαφορετικούς τύπους πετρελαίου. Προφανώς, οι τέσσερις αυτοί τύποι πετρελαίου είναι πολύ διαφορετικοί, καθώς δεν υπάρχουν μόνο μεγάλες διαφορές στις κατανομές των n-αλκανίων, αλλά και στις σχετικές αναλογίες των ισοπρενοϊδών προς τα κανονικά αλκάνια.



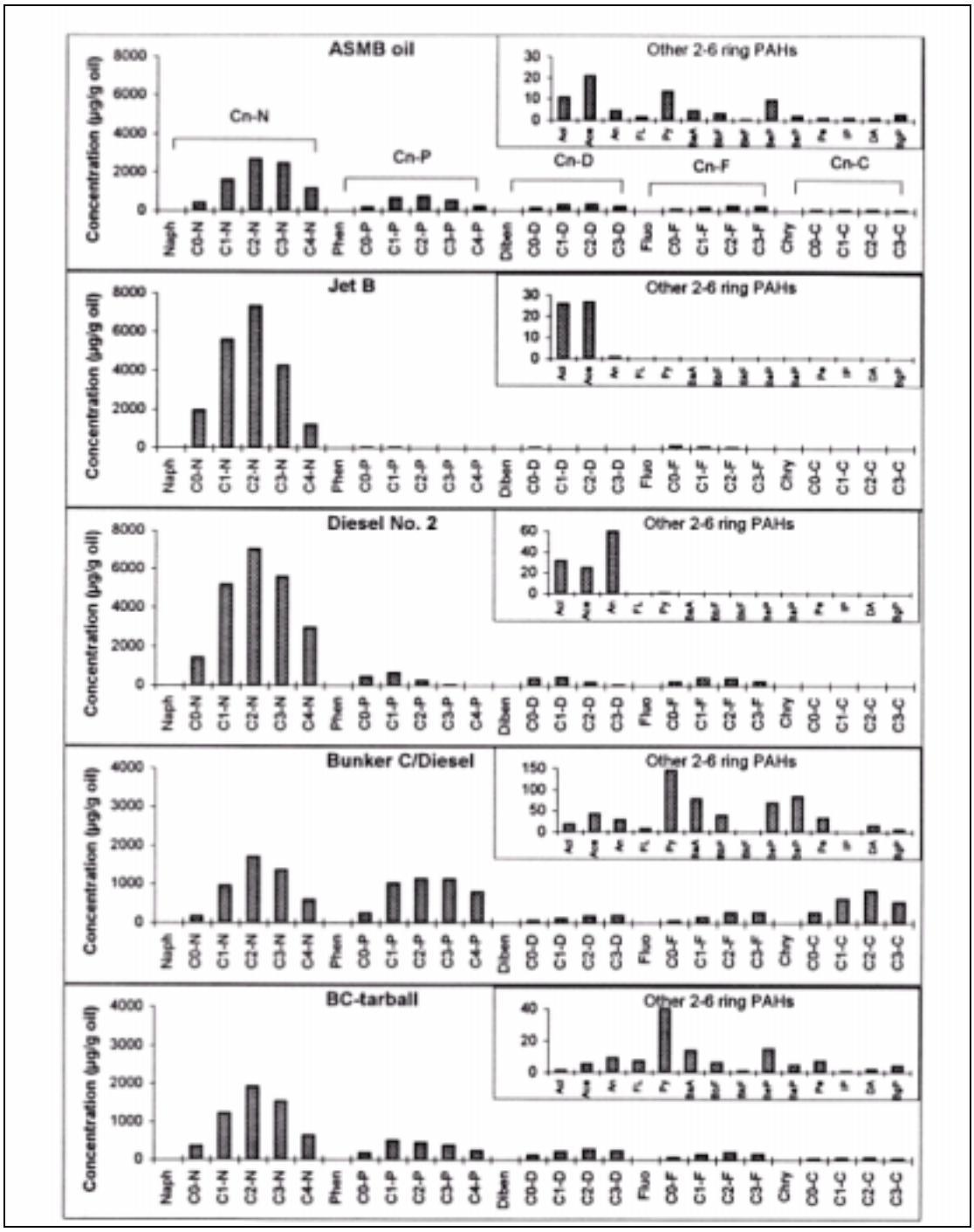
Διάγραμμα 5 Χρωματογραφήματα GC-FID από πετρέλαια ASMB, California, Orimulsion και Bunker C9. Τα IS και Sur αντιστοιχούν στο πρότυπο πειράματος και στο υποκατάστατο.

4.2 Ανάλυση χημικού αποτυπώματος των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων

4.2.1 Προσδιορισμός σχήματος κατανομής PAH

Το αργό πετρέλαιο και τα διυλισμένα παράγωγα του από διαφορετικές πηγές έχουν συνήθως πολύ διαφορετικές κατανομές πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων (PAH). Επίσης, πολλές τέτοιες ενώσεις ανθίστανται σε χημική γήρανση πολύ περισσότερο από τους αντίστοιχους κορεσμένους υδρογονάνθρακες (n-αλκάνια και ισοπρενοϊδή) και τις πτητικές αλκυλοβενζολικές ενώσεις, γεγονός που τους καθιστά σαν μια από τις πιο πολύτιμες ομάδες υδρογονανθράκων στον προσδιορισμό των πηγών του διαρρέοντος πετρελαίου **[110,31,89,22,79,128,119,126,65,114,36]**. Ακόμα και ανάμεσα σε πετρέλαια του ίδιου τύπου είναι δυνατόν να παρατηρηθούν διαφορετικές κατανομές PAH **[28,89,21]**. Παραδείγματα κατανομών PAH ορισμένων τύπων πετρελαίων και παραγώγων του φαίνονται στο Διάγραμμα 6. Οι κατανομές PAH των παραγώγων διαφέρουν από αυτές του αργού πετρελαίου αλλά και μεταξύ τους. Το πετρέλαιο Jet B έχει εξαιρετικά υψηλό περιεχόμενο σε ναφθαλένια (99%) με τις υπόλοιπες αλκυλιωμένες ομάδες PAH να αποτελούν μονάχα το 1% του συνόλου. Επιπλέον, δεν ανιχνεύτηκαν PAH 4-6 δακτυλίων. Το Diesel No. 2 έχει υψηλό περιεχόμενο σε ναφθαλένια (86%), χαμηλό περιεχόμενο φαινανθρένιων (5 %) και μηδενικό περιεχόμενο χρυσενίων. Στο μίγμα Bunker C/Diesel, φάνηκαν ασυνήθιστα υψηλά επίπεδα των αλκυλο- φαινανθρενίων και χρυσαινίων, τα οποία ήταν 35% και 18% αντίστοιχα **[24]**.

Σε πολλές μελέτες έχουν χρησιμοποιηθεί οι κατανομές αλκυλιωμένων ομολόγων PAH σαν δείκτες περιβαλλοντικών επιπτώσεων και χαρακτηριστικοί πηγών προέλευσης του πετρελαίου σε ιζήματα, θαλάσσιους βιότοπους και δείγματα νερού. Για παράδειγμα, ένα χρόνο μετά την πετρελαιοκηλίδα του Περσικού κόλπου, οι Sauer et al. συνέκριναν τις κατανομές αλκυλιωμένων ομολόγων PAH και τριτερπανίων σε περίπου 200 υποεπιφανειακά και ενδοεπιφανειακά δείγματα με αυτές πετρελαίων αναφοράς, που συμπεριλάμβαναν αργό πετρέλαιο Κουβέιτ, ελαφρύ Αραβικό αργό πετρέλαιο και Ιρανικό αργό πετρέλαιο και κατέγραψαν μεγάλες ομοιότητες του διαρρέοντος πετρελαίου στον κόλπο με το κουβεϊτιανό αργό πετρέλαιο.



Διάγραμμα 6 Κατανομές PAH για αργό πετρέλαιο ASMB, τρία παράγωγα πετρελαίου και πισσώδες δείγμα.

4.2.2 Διαγνωστικές αναλογίες

Μια πλειάδα διαγνωστικών αναλογιών των συγκεντρώσεων ενώσεων αλκυλιωμένων PAH έχουν χρησιμοποιηθεί επιτυχώς σαν δείκτες στον προσδιορισμό των πηγών ρύπανσης πετρελαίου. Αυτοί αναφέρονται συνοπτικά στον παρακάτω Πίνακα 3. Η χημική γήρανση και η βιοαποικοδόμηση μεταβάλλουν τη χημική σύνθεση του πετρελαίου, δυσκολεύοντας τον σαφή προσδιορισμό της πηγής. Μια μέθοδος που κάνει χρήση των γραφημάτων διπλών αναλογιών των αλκυλιωμένων ομολόγων PAH, και συγκεκριμένα αλκυλιωμένων διβενζοθιοφινών και φαινανθρενίων (C_2D/C_2P προς C_3D/C_3P), έχει χρησιμοποιηθεί εκτεταμένα σε περιπτώσεις όπως αυτή της πετρελαιοκηλίδας του Περσικού **[103,104]** και στην κηλίδα του Exxon Valdez το 1989 για τον διαχωρισμό αργού πετρελαίου Alaska North Slope (ANS), των αλλοιωμένων παραγώγων του και των διυλισμένων προϊόντων πετρελαίου από άλλους πετρογενείς υδρογονάνθρακες.

Διαγνωστικοί Λόγοι	Εφαρμογή	Βιβλιογραφική Αναφορά
Γραφήματα διπλών αναλογιών (C_2D/C_2P προς C_3D/C_3P)	-διάκριση μεταξύ πηγών με παρόμοια χημική σύνθεση -χρήσιμα στη δημιουργία στατιστικών μοντέλων για τον προσδιορισμό πηγών -παραδείγματα: Exxon Valdez, Περσικός κόλπος	**[102,89,137, 22,21,104, 34,105]**
Γραφήματα διπλών αναλογιών (C_3D/C_3P προς C_3D/C_3C)	-διάκριση μεταξύ χημικά αλλοιωμένων δειγμάτων -διάκριση διαρρέοντων πετρελαίων από άλλες πηγές -παραδείγματα: περιγραφή μείωσης πετρελαίου και χαρακτηρισμός σε υποθαλάσσια δείγματα στις πετρελαιοκηλίδες του M/C Haven, Exxon Valdez	**[41,78]**
(4-6 δακτυλίων μη-αλκυλιωμένοι PAH) / Σ PAH Σ Naphs / Σ PAH Σ phens / Σ dibens Σ phen / Σ phens	-χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό πολλαπλών πηγών υδρογονανθράκων -παραδείγματα: πετρελαιοκηλίδα στην Ανταρκτική χερσόνησο	**[102,62,25]**
Αναλογίες ισομερών μεθυλο-διβενζοθιοφινών	-προσδιορισμός πηγών διαρρέοντων πετρελαίων αγνώστου τύπου -διάκριση μεταξύ πηγών με παρόμοια χημική σύνθεση -διαφοροποίηση πετρελαίων λόγω χημικής αλλοίωσης και βιοαποικοδόμησης -δείκτης βιοαποικοδόμησης	**[137,135, 138]**
C_0C: C_1C: C_2C: C_3C Σ chrys / Σ phens	-προσδιοριμός πηγών στις πετρελαιοκηλίδες Arrow και BIOS	**[102,137,125]**

Σ chrys / Σ dibens	-δείκτης χημικής αλλοίωσης
Σχετική κατανομή των PAH σε κάθε ομόλογη οικογένεια	-διαφοροποίηση πετρελαίων λόγω χημικής αλλοίωσης και βιοαποικοδόμησης

Πίνακας 3 Διαγνωστικές αναλογίες PAH που έχουν χρησιμοποιηθεί στον προσδιορισμό πηγών ρύπανσης πετρελαιοειδών

Τα γραφήματα διπλών αναλογιών επίσης βοήθησαν στη διάκριση δύο διαφορετικών πηγών στην πετρελαιοκηλίδα του Amoco Cadiz αλλά και στην ανίχνευση εισροών υδρογονανθράκων σε χημικά γηρασμένα δείγματα στο ατύχημα του Ixtoc και στις πετρελαιοκηλίδες του Burmah Agate **[26]**. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι τιμές τέτοιων αναλογιών για κάποιους αντιπροσωπευτικούς τύπους αργού πετρελαίου. Επιπλέον, οι Douglas et al. **[41]** όρισαν τους λόγους C_3D/C_3P και C_3D/C_3C σαν «αναλογίες πηγής» (αναλογίες σχεδόν σταθερές γιατί οι ενώσεις αλλοιώνονται με τον ίδιο ρυθμό) και «αναλογίες γήρανσης» (αναλογίες που μεταβάλλονται σημαντικά με την χημική γήρανση και την βιοαποικοδόμηση), αντίστοιχα. Σε μελέτες χαρακτηρισμού υπολειμματικού πετρελαίου στην Αρκτική οι Wang et al. **[137,126]** χρησιμοποίησαν μια σειρά από διαγνωστικές αναλογίες επιλεγμένων χαρακτηριστικών αλκυλιωμένων PAH σε συνδυασμό με τον υπολογισμό αναλογιών συγκεντρώσεων βιοδεικτών, για τον προσδιορισμό των πηγών και του βαθμού χημικής γήρανσης επιφανειακών και υποθαλάσσιων δειγμάτων πετρελαίου αλλά και την διάκριση μεταξύ δειγμάτων λόγω μεταβολών στη χημική σύνθεση που οφείλονται σε βιοαποικοδόμηση και χημική γήρανση.

Τύπος Πετρελαίου	C_2 / C_2P	C_3D / C_3P
JP4	0.14	0.26
Jet A	1.09	0.00
No. 1 Arctic Diesel	0.98	1.02
No. 2 fuel oil	0.54	0.74
No. 2 EPA fuel oil	0.32	0.58
Union 76 diesel	0.85	1.39
Alaska diesel	0.61	0.62
Diesel fuel marine	0.41	0.64
No. 4 fuel oil 1% fuel sulfur	0.22	0.28
EPA Bunker C residual fuel	1.05	1.03
No. 6 fuel oil	0.29	0.2
Lube oil	0.36	0.41
Coal tar	0.09	0.15

Texas intermediate crude	0.61	0.54
Argo Merchant cargo oil	0.74	1.08
API Ref Arabian light crude oil	3.68	3.99
Merban crude oil	3.77	4.59
Karachaganak condensate	6.72	11.47
Alaska North Slope oil	0.87	1.08
Cook Inlet crude oil	0.11	0.12

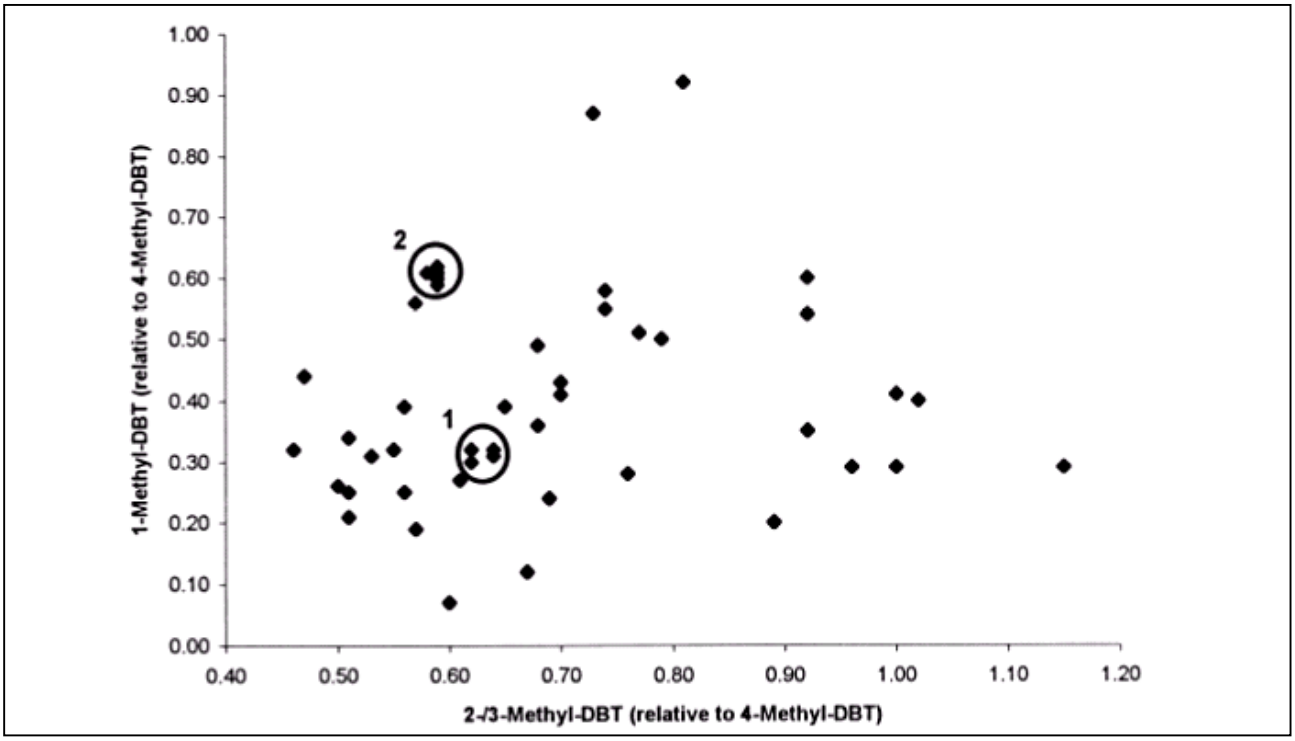
Πίνακας 4 Αναλογίες C_2D/C_2P και C_3D/C_3P αντιπροσωπευτικών τύπων αργού πετρελαίου (από Douglas et al.)

4.2.3 Ανάλυση ισομερών πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων

Η χρήση του συνόλου των αλκυλιωμένων PAH στην εξαγωγή διαγνωστικών αναλογιών για τον χαρακτηρισμό της σύνθεσης του πετρελαίου έχει αναπτυχθεί ιδιαιτέρως. Πρόσφατα, η έρευνα έχει επεκταθεί στην χρήση μεμονωμένων χαρακτηριστικών ισομερών εντός του ίδιου επιπέδου αλκυλίωσης και στον υπολογισμό της σχετικής κατανομής ισομερούς προς ισομερές για τον προσδιορισμό των πηγών. Για παράδειγμα, οι σχετικές κατανομές των ισομερών C_1-διβενζοθιοφίνης, που διαχωρίζονται πολύ καλά χρωματογραφικά **[128,49]**, και απαντώνται σε σχετικά μεγάλες συγκεντρώσεις σε όλους τους τύπους πετρελαίου, διαφέρουν σημαντικά ανάλογα με την πηγή προέλευσης του πετρελαίου. Οι διαφορές μεταξύ των κατανομών των ισομερών αντανακλούν το διαφορετικό περιβάλλον εναπόθεσης κατά τον σχηματισμό του πετρελαίου. Αξίζει επίσης να σημειωθεί ότι οι σχετικές κατανομές των ισομερών επηρεάζονται ελάχιστα από τη χημική γήρανση σε ελαφρώς γηρασμένα πετρέλαια. Συνεπώς, η προσέγγιση αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό των πηγών ρύπανσης πετρελαίου. Από την άλλη, έχει αποδειχθεί ότι ο βαθμός της αλκυλίωσης στους PAH μπορεί να επηρεάσει τον ρυθμό βιοαποικοδόμησης των ισομερών **[125,123]**. Βάσει του τελευταίου, μπορούμε να ξεδιαλύνουμε περιβαλλοντικούς παράγοντες όπως την επίδραση της βιοαποικοδόμησης στην κατανομή των PAH και να διαχωρίσουμε τις μεταβολές στη χημική σύνθεση σε αυτές που οφείλονται στην χημική γήρανση και σε αυτές που οφείλονται σε βιοαποικοδόμηση.

Οι Wang et al. **[128]** ανέπτυξαν μια μέθοδο αέριας χρωματογραφίας-φασματοσκοπίας μάζας για τον διαχωρισμό και προσδιορισμό της πηγής αργού, χημικά γηρασμένου και αποικοδομημένου πετρελαίου χρησιμοποιώντας τις σχετικές αφθονίες τριών ισομερών μεθυλο-διβενζοθιοφινών (4-:2- / 3-:1 –m-DBT). Εξάλλου

αναπτύχθηκε μια βάση δεδομένων με τις αναλογίες των ισομερών C_1-DBT για αρκετές εκατοντάδες τύπους πετρελαίων και παραγώγων τους. Ο παρακάτω πίνακας παρουσιάζει δεδομένα κατανομής ισομερών C_1-DBT που υπολογίστηκε από 49 παράγωγα πετρελαίου. Το διάγραμμα 7 δείχνει την αναλογία της 2- / 3-μεθυλοδιβενζοθιοφίνης προς 1- μεθυλοδιβενζοθιοφίνης (και τα δύο ισομερή έχουν κανονικοποιηθεί σε σχέση με την 4- μεθυλοδιβενζοθιοφίνη), που προκύπτει από τον πίνακα 5. Το διάγραμμα δείχνει πόσο διασκορπισμένα είναι τα σημεία που αντιπροσωπεύουν διαφορετικούς τύπους πετρελαίου ενώ ένα ακόμα χαρακτηριστικό του διαγράμματος είναι και η συγκέντρωση των σημείων που αντιστοιχούν σε σχετιζόμενους μεταξύ τους τύπους πετρελαίου. Η χρήση αυτών των αναλογιών συμπληρώνει τις ήδη υπάρχουσες μεθόδους χαρακτηρισμού δειγμάτων πετρελαίου αλλά έχει και κάποια ιδιαίτερα πλεονεκτήματα. Οι αναλογίες των ισομερών C_1-DBT έχουν χρησιμοποιηθεί επιτυχώς στον διαχωρισμό διαφορετικών δειγμάτων πετρελαίου **[125,126]**, τον προσδιορισμό της πηγής προέλευσης πετρελαίου που βρέθηκε στο φτέρωμα πτηνών **[68]** αλλά και σε δείγματα πίσσας **[132]**. Η εκλεκτικότητα αυτή έχει αναχθεί σε ισχυρή τεχνική ανάλυσης του χημικού αποτυπώματος για τον χαρακτηρισμό δειγμάτων πετρελαίου.



Διάγραμμα 7 Γράφημα των σχετικών αναλογιών του 2-/3-μεθυλο-DBT με 4-μεθυλο-DBT προς τις σχετικές αναλογίες της 1-μεθυλο-DBT με την 4-μεθυλο-DBT για 49 διαφορετικούς τύπους πετρελαίου. Οι κύκλοι 1 και 2 υποδεικνύουν τα σχετιζόμενα δείγματα από το North Slope και την Terra Nova αντίστοιχα.

Τύπος Πετρελαίου	Σχετικές Αναλογίες
ASMB	1.0:0.76:0.28
Arabian Light	1.0:0.77:0.51
Arabian Medium	1.0:0.79:0.50
Arrow oil	1.0:0.68:0.36
Bent Horn	1.0:0.60:0.07
Brent (British)	1.0:0.56:0.39
Bunker C	1.0:1.15:0.29
Bunker C/ Diesel mixture (Alaska)	1.0:0.76:0.27
California	1.0:0.70:0.43
Cold Lake Bitumen	1.0:0.74:0.58
Cook Inlet (Granite Point)	1.0:0.27:0.13
Cook Inlet (Trading Bay)	1.0:0.33:0.17
Cook Inlet (Swanson River)	1.0:0.22:0.16
Diesel (Montreal, 1998)	1.0:0.28:0.24
Diesel No.2 (Alaska)	1.0:0.61:0.27
Erini (Sahara crude, from Norway)	1.0:0.30:0.09
Federated	1.0:0.69:0.24
Gulfaks (Norway)	1.0:0.55:0.32

Hibernia	1.0:0.47:0.44
Hidra (Hedrun crude)	1.0:0.50:0.26
IF-30 (Norway)	1.0:0.36:0.28
IFO-180	1.0:0.96:0.29
Iranian Heavy	1.0:0.70:0.41
Irving Whale	1.0:0.89:0.20
Jet B (Alaska)	1.0:0.56:0.25
Lago Medio	1.0:0.65:0.39
Lloyd Minister	1.0:0.68:0.49
Maya oil	1.0:0.74:0.55
Mobile Diesel	1.0:0.67:0.12
Mousse Mix	1.0:0.92:0.35
Nipisi	1.0:0.57:0.19
NOBE (Western oil, Canada)	1.0:0.51:0.25
Norman Wells	1.0:0.51:0.21
North Slope 1 (ESD stock)	1.0:0.64:0.31
North Slope 2 (ESD stock)	1.0:0.62:0.32
North Slope 3 (ESD stock)	1.0:0.64:0.32
Orimulsion 100	1.0:0.73:0.87
Orimulsion 400	1.0:0.81:0.92
Oseberg	1.0:0.51:0.34
Prudhoe Bay	1.0:0.62:0.30
KOMI (Russia,1994)	1.0:0.46:0.32
Shell Diesel	1.0:0.38:0.18
Statfjord (Norway)	1.0:0.53:0.31
Terra Nova	1.0:0.57:0.56
British Columbia tarball (1996)	1.0:0.92:0.60
California tarball (1996)	1.0:0.92:0.54
Oil-contaminated birds from Newfoundland (1997)	1.0:1.02:0.40
Newfoundland tarball (1997)	1.0:1.00:0.41
Oil-contaminated birds from Quebec (1995)	1.0:1.00:0.29

Πίνακας 5 Κατανομές ισομερών στην ομάδα C_1-DBT από 49 τύπους πετρελαίων και παραγώγων τους

4.3 Ανάλυση του χημικού αποτυπώματος των βιοδεικτών

Η ανάλυση του χημικού αποτυπώματος των βιοδεικτών χρησιμοποιείτο ανέκαθεν από τους γεωχημικούς για τον χαρακτηρισμό των θαλάσσιων πετρελαίων. Η χημική ανάλυση βιοδεικτών χαρακτηριστικών των πηγών προέλευσης και περιβαλλοντικά ανθιστάμενων προσφέρει σημαντικές πληροφορίες για τον προσδιορισμό των πηγών του διαρρέοντος πετρελαίου, τον διαχωρισμό δειγμάτων πετρελαίου, την παρακολούθηση της αποικοδόμησης και τον έλεγχο του βαθμού χημικής γήρανσης κάτω από διάφορες περιβαλλοντικές συνθήκες. Τις δύο προηγούμενες δεκαετίες, έχει αυξηθεί σημαντικά η χρήση των βιοδεικτών για την μελέτη και ανάλυση μιας πετρελαιοκηλίδας. Πολλές εργασίες **[63,137,7,141,118,39,106]** έχουν δείξει ότι οι ενώσεις χοπανίων και στερανίων είναι εξαιρετικά ανθεκτικές στην βιοαποικοδόμηση. Εργαστηριακές έρευνες για την βιοαποικοδόμηση 9 πετρελαίων Αλάσκας **[123]** και 8 καναδικών πετρελαίων **[133]** από προκαθορισμένη βακτηριακή ομάδα, που επωάστηκε σε «θαλάσσιες» συνθήκες, έδειξαν (Wang et al.) ότι οι ακολουθίες των χημικών αποτυπωμάτων των τριτερπανίων και στερανίων δεν μεταβλήθηκαν καθόλου μετά την επώαση, παρ' όλες τις απώλειες των κορεσμένων και αρωματικών ενώσεων. Εξάλλου, και οι λόγοι των συγκεντρώσεων επιλεγμένων βιοδεικτών παρέμειναν σταθεροί. Επομένως, οι βιοδείκτες μπορούν σε πολλές περιπτώσεις **[37,97]**, να αποτελέσουν δείκτες αναφοράς σε μελέτες χημικής γήρανσης και βιοαποικοδόμησης πετρελαίου, ιδιαίτερα για πετρέλαια εξαιρετικά αποικοδομημένα ή για μακροχρόνια μολυσμένα περιβαλλοντικά δείγματα.

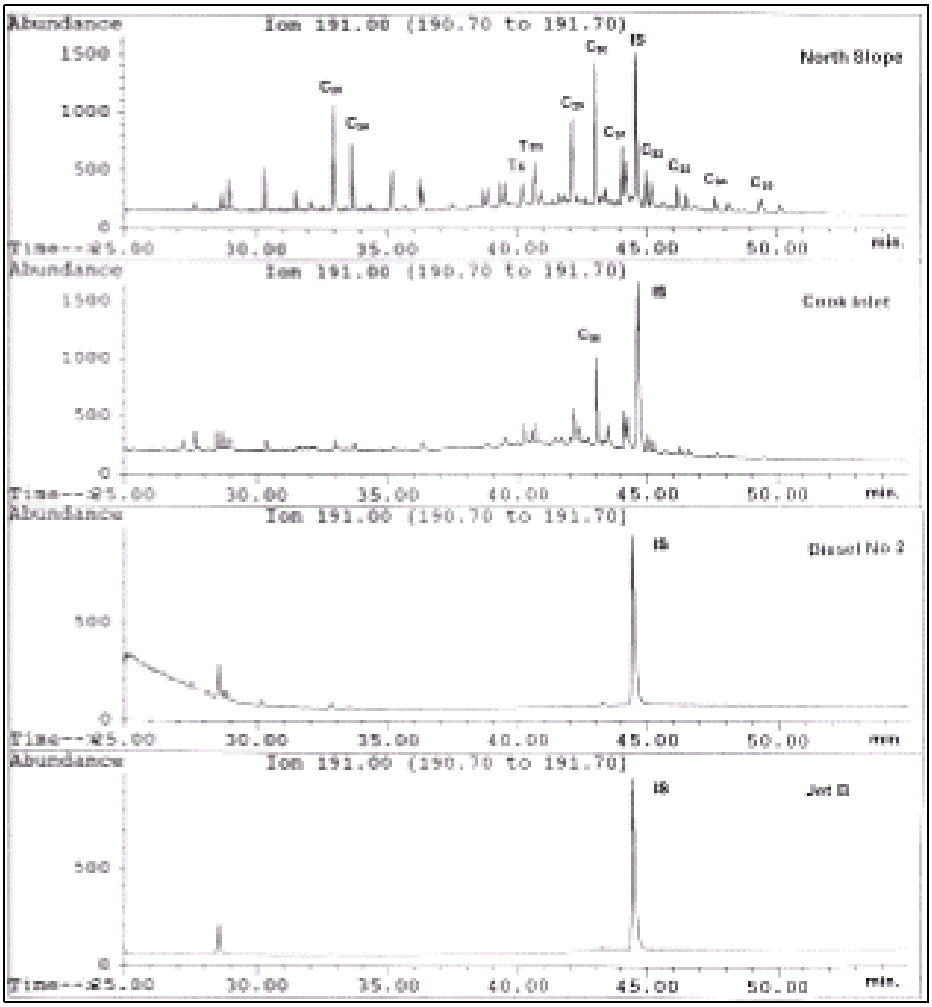
Εν τούτοις, θα πρέπει να σημειωθεί ότι ορισμένοι βιοδείκτες επηρεάζονται από μακροχρόνια χημική αλλοίωση του πετρελαίου. Μάλιστα σε πρόσφατη έρευνα οι Munoz et al. **[83]** έδειξαν ότι τα ισοπρενοϊδή είχαν αποικοδομηθεί σε μεγάλο βαθμό σε δείγματα που λήφθηκαν 8 χρόνια μετά από πετρελαιοκηλίδα σε τυρφώδες μαγγρόβιο τροπικού οικοσυστήματος. Επίσης, βρήκαν ότι τα κανονικο-χοπάνια είναι τα περισσότερο ανθιστάμενα σε βιοαποικοδόμηση ενώ το C_{30} αβ-χοπάνιο εμφανιζόταν σαν το περισσότερο ευαίσθητο σε χημική γήρανση από τα υψηλότερης τάξης ομόλογα του. Η διαφορετική αντίσταση των βιοδεικτών στην βιοαποικοδόμηση επιτρέπει την κατάταξη των πετρελαίων σε σχέση με τον βαθμό αποικοδόμησης, κάνοντας χρήση των σχετικών αναλογιών των βιοδεικτών.

4.3.1 Κατανομές βιοδεικτών

Μια σειρά ενώσεων βιοδεικτών χρησιμοποιούνται για τον χαρακτηρισμό δειγμάτων πετρελαίου και κλασμάτων του **[64,69]**, οι οποίες περιλαμβάνουν τα τρικυκλικά, τετρακυκλικά και πεντακυκλικά τερπάνια (*m*/*z* 191), μεθυλο-χοπάνια (*m*/*z* 205), στεράνια (*m*/*z* 217/218), μεθυλοστεράνια (*m*/*z* 217/231) και διαστεράνια (*m*/*z* 217/259). Τα σχήματα των κατανομών διαφέρουν γενικά από πετρέλαιο σε πετρέλαιο. Π.χ., το παρακάτω διάγραμμα δείχνει χρωματογραφήματα GC/MS με *m*/*z* 191 για τύπους πετρελαίου North Slope, Cook Inlet, Diesel No. 2 και Jet B καύσιμο από την Αλάσκα. Το πετρέλαιο Cook Inlet έχει σημαντικά διαφορετική κατανομή από το North Slope με πολύ χαμηλότερη ολική συγκέντρωση τερπανίων, με μονάχα την κορυφή του C_{30}-αβ-χοπανίου να είναι ευδιάκριτη. Οι ενώσεις βιοδεικτών έχουν μηδενική συγκέντρωση στο καύσιμο Jet B ενώ στο Diesel βρέθηκαν μόνο ίχνη των τερπανίων C_{20}-C_{24}.

Προφανώς, η διύλιση αφαίρεσε τις περισσότερες ενώσεις βιοδείκτες υψηλού μοριακού βάρους από το αντίστοιχο αργό πετρέλαιο στην τροφοδοσία. Πολλές εργασίες που βασίστηκαν στην ανάλυση των κατανομών διάφορων ενώσεων βιοδεικτών, οδήγησαν στον επιτυχή προσδιορισμό των πηγών ρύπανσης πετρελαίου σε δείγματα παρακτίων περιοχών και ιζημάτων **[119,107]**.

Τέλος, η ανάλυση του χημικού αποτυπώματος ενώσεων βιοδεικτών έχει χρησιμοποιηθεί επιτυχώς και στον προσδιορισμό του βαθμού αποικοδόμησης περιβαλλοντικών δειγμάτων διαρρέοντος πετρελαίου καθώς και στην πρόβλεψη του δυναμικού για καθαρισμό πετρελαιοκηλίδων.



Διάγραμμα 8 Χρωματογραφήματα GC/MS τερπανίων βιοδεικτών σε *m/z* 191 πετρελαίων North Slope, Cook Inlet, Diesel No. 2 και Jet B καυσίμου.

4.3.2 Ενώσεις βιοδεικτών

Οι βιοδείκτες τερπάνια και στεράνια απαντώνται συχνά στο αργό πετρέλαιο. Τα τερπάνια περιλαμβάνουν μια ευρεία σειρά ενώσεων, από C_{19} ως C_{35} με διάφορα πεντακυκλικά χοπάνια (π.χ. C_{29} αβ- και C_{30} αβ-χοπάνιο) να κυριαρχούν. Στις κατανομές στερανίων, τη μεγαλύτερη αφθονία στα περισσότερα πετρέλαια έχουν τα C_{27}, C_{28} και C_{29} στεράνια. Ορισμένοι τύποι πετρελαίου περιέχουν και σημαντικές ποσότητες ενώσεων διαστερανίων. Εν τούτοις, ελάχιστοι «μεμονωμένοι» βιοδείκτες, συμπεριλαμβανομένων και κάποιων σπάνιων ακυκλικών αλκανίων, έχουν βρεθεί να περιέχονται σε ορισμένους μόνο τύπους πετρελαίου και επομένως να μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν μοναδικοί δείκτες στην ανάλυση του χημικού αποτυπώματος των περιβαλλοντικών δειγμάτων πετρελαίου.

4.3.3 Διαγνωστικές αναλογίες βιοδεικτών

Μια σειρά από αναλογίες επιλεγμένων τερπανίων και στερανίων έχουν οριστεί και χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό των πηγών ρύπανσης πετρελαίου στο περιβάλλον και τον εντοπισμό διαρρέοντος πετρελαίου. Οι συχνότερα χρησιμοποιούμενες αναλογίες βιοδεικτών περιλαμβάνουν **[63,137,125,132,133]**:

- Tm / Ts: 17α(H),21β(H)-22,29,30-τρινορχοπάνιο / 18α(H),21β(H)-22,29,30-τρισνορχοπάνιο
- Τριπλή αναλογία: [C_{26}-τρικυκλικό τερπάνιο (S?)+C_{26}-τρικυκλικό τερπάνιο (R?)] / C_{24}-τετρακυκλκό τερπάνιο
- C_{23} / C_{24}: C_{23}-τρικυκλικό τερπάνιο / C_{24}-τρικυκλικό τερπάνιο
  C_{29} / C_{30}: 17^{α}(H),21β(H)-νορχοπάνιο / 17^{α}(H),21β(H)-χοπάνιο
- C_{23} / C_{30} και C_{24} / C_{30}. Οι αναλογίες αυτές χρησιμοποιούνται σαν παράμετροι πηγών σε αναλύσεις βιοαποικοδόμησης.
- C_{31} S / (S+R), C_{32} S / (S+R), C_{33} S / (S+R): Αυτές οι αναλογίες αποτελούν μια τυπική παράμετρο που χρησιμοποιείται εκτεταμένα στην γεωχημεία.
- BTO: 17α(H),18α(H),21β(H)-28,30-βισνορχοπάνιο(B), 17α(H),18α(H),21β(H)-25,28,30-τρισνορχοπάνιο(T) και ολεανάνη(O).
  Στεράνια C_{27} αββ / C_{29} αββ, C_{28} αββ / (αββ+ααα), και C_{29} αββ / (αββ+ααα).

Η τριπλή αναλογία, γενικά, διαφέρει σε πετρέλαια από διαφορετικές πηγές. Μάλιστα εξαρτάται από αυτές, το περιβάλλον εναπόθεσης αλλά και την ωριμότητα. Η τριπλή αναλογία χρησιμοποιήθηκε πρώτη φορά στη χημική μελέτη αργού πετρελαίου North Slope από τους Kvenvolden et al., στο οποίο η αναλογία είναι περίπου ίση με 2. Περίπου ίδια τιμή έχει βρεθεί και στο πετρέλαιο του Exxon Valdez και τα υπολείμματα του. Αντίθετα, πολλά δείγματα πίσσας που συλλέχθηκαν από τις ακτές του Sound παρουσίασαν τιμές ης τριπλής αναλογίας περίπου ίσες με 5. Χρησιμοποιώντας μια σειρά παραμέτρων βιοδεικτών, προσδιορίστηκε η πηγή των δειγμάτων αυτών στην California και συγκεκριμένα στο Monterey Formation. Οι ίδιοι συγγραφείς υπολόγισαν μια σειρά από παραμέτρους βιοδεικτών σε συνδυασμό με άλλες διαγνωστικές αναλογίες, τις οποίες εφάρμοσαν για τον προσδιορισμό της πηγής πολύπλοκων υδρογονανθράκων που βρέθηκαν σε ιζήματα στον κόλπο του San Francisco μετά την πετρελαιοκηλίδα της Shell το 1988. Οι Wang et al. Προσδιόρισαν 32 τερπάνια και 15 στεράνια βιοδείκτες σε πετρέλαιο No. 6 που χύθηκε 22 χρόνια

πριν από το πετρελαιοφόρο Arrow. Τα συστατικά με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση και χρόνο παραμονής ήταν τα χοπάνια C_{29} και C_{30}. Ο λόγος των συγκεντρώσεων τους θεωρήθηκε ότι ήταν ο πιο «αξιόπιστος» δείκτης στη συγκεκριμένη περίπτωση. Για τα στεράνια, η αντίσταση σε αποικοδόμηση αυξανόταν με τον αριθμό ατόμων άνθρακα από C_{27} σε C_{29}. Παρόμοιες προσεγγίσεις σε συνδυασμό με τον καθορισμό μιας σειράς αναλογιών χαρακτηριστικών της πηγής προέλευσης, εφαρμόστηκαν για το χαρακτηρισμό της ρύπανσης πετρελαίου στα ατυχήματα στη νήσο Arctic Baffin και στον υγροβιότοπο στο Nipisi, σε πισσώδη δείγματα στο Vancouver Island και στις ακτές της California αλλά και σε δείγματα που συλλέχθηκαν από ρυπασμένα πτηνά

4.4 Άλλες τεχνικές για τον προσδιορισμό των πηγών ρύπανσης πετρελαιοειδών

4.4.1 Χαρακτηρισμός ρύπανσης πετρελαίου με ανάλυση αναλογίας ισοτόπων άνθρακα

Η σταθερή σύνθεση ανθράκων του πετρελαίου και των διυλισμένων παραγώγων του είναι ουσιαστικά μια επίδειξη των πολλών φυσικών και βιολογικών διεργασιών που επηρεάζουν το σχηματισμό του πετρελαίου και τη διύλιση. Οι διεργασίες αυτές και τα επιφερόμενα μοτίβα των ισοτοπικών κλασμάτων έχουν ως αποτέλεσμα τους χαρακτηριστικούς λόγους $^{13}C/^{12}C$ που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον χαρακτηρισμό αργού πετρελαίου, παραγώγων πετρελαίου και πίσσας. Η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει την καύση των δειγμάτων σε CO_2 και H_2O σε υψηλές θερμοκρασίες και την ανάλυση της σύνθεσης ισοτόπων του καθαρμένου CO_2 χρησιμοποιώντας φασματοσκοπία μάζας αναλογίας ισοτόπων (IRMS).

Το βασικό πλεονέκτημα της χρήσης αυτής της μεθόδου έγκειται στην ανάλυση δειγμάτων που έχουν υποστεί εκτεταμένη χημική γήρανση, εφόσον η σύνθεση των ισοτόπων του συνολικού πετρελαίου παραμένει αμετάβλητο, οπότε μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν παράμετρος συσχέτισης. Στην περίπτωση έλλειψης δεδομένων βιοδεικτών και δειγμάτων ελαφρού διυλισμένου πετρελαίου, η GC-IRMS μπορεί να προσφέρει πολύτιμα δεδομένα συσχέτισης.

4.4.2 Χαρακτηρισμός ρύπανσης πετρελαίου με ανάλυση πετροπορφυρίνων

Οι πορφυρίνες είναι φυσικές χρωστικές ουσίες που αποτελούνται από τέσσερις πυρολικούς δακτυλίους. Οι μεταλοπορφυρίνες, που είναι γνωστές και σαν πετροπορφυρίνες, που απαντώνται στο αργό πετρέλαιο είναι το προϊόν του μεταβολισμού της χλωροφύλλης των μικροοργανισμών και συνήθως συμπλέκονται με μέταλλα, κυρίως νικέλιο και βανάδιο. Η χημική ταυτότητα των πετροπορφυρίνων διαφέρει μεταξύ πηγών προέλευσης, ανάλογα με τις εγγενείς βιολογικές συνθήκες κάθε θέσεως. Χρησιμοποιώντας υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC) οι διάφορες αυτές ενώσεις μπορούν να διακριθούν με βάση τα διαφορετικά αλκύλια που συνδέονται σε κάθε πορφυρινικό δακτύλιο. Κάθε δείγμα πετρελαίου παράγει ένα διακριτό χημικό αποτύπωμα που συνδέει το δείγμα με τη γεωγραφική του προέλευση. Παρόμοια με τις ενώσεις βιοδείκτες, οι πετροπορφυρίνες αποικοδομούνται πολύ αργά.

4.4.3 Χαρακτηρισμός ρύπανσης πετρελαίου με ανάλυση εναντιομερών

Τα εναντιομερή, πανομοιότυπα μόρια στα αριστερά και δεξιά, απαντώνται σχεδόν σε κάθε τύπο πετρελαίου και οι λόγοι των συγκεντρώσεων τους τείνουν να παραμένουν ανεξάρτητοι της χημικής γήρανσης του δείγματος. Τα εναντιομερή εμπεριέχουν γεωλογική πληροφορία για την ηλικία και την προέλευση του πετρελαίου.

4.4.4 Χαρακτηρισμός ρύπανσης πετρελαίου με ανάλυση των αδιάλυτων πολυμερών δειγμάτων

Τα αδιάλυτα πολυμερή μίγματα (Unresolved Complex Mixtures, UCMs) ή «κύρτωμα» υδρογονανθράκων, αποτελούν κοινό χαρακτηριστικό των χρωματογραφημάτων του αργού πετρελαίου και ορισμένων διυλισμένων προϊόντων του, όπως το πετρέλαιο λίπανσης, ενώ είναι καταφανές σε χημικά γηρασμένα και βιοαποικοδομημένα δείγματα πετρελαίου. Πολλές εργασίες έδειξαν ότι η οξείδωση των UCMs παράγει κάποια χρωματογραφικά διακριτά προϊόντα. Έχει προταθεί ότι αυτά τα προϊόντα (οξέα, κετόνες και λακτόζες) μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον χαρακτηρισμό των UCMs.

Οι Revill et al. προχώρησαν στην ανάλυση των προϊόντων οξείδωσης των UCMs δέκα διαφορετικών δειγμάτων πετρελαίου και ρυπασμένων ιζημάτων με αέρια

χρωματογραφία-φασματοσκοπία μάζας. Τα αποτελέσματα αυτής της ανάλυσης αποτέλεσαν βασικό εργαλείο για την συσχέτιση και των χαρακτηρισμό των πετρελαίων.

4.5 Διαφοροποίηση πετρογενών από βιογενείς υδρογονάνθρακες

Μετά από τη διαρροή πετρελαίου στο περιβάλλον, οι υδρογονάνθρακες του πετρελαίου συχνά αναμιγνύονται με άλλους υδρογονάνθρακες υποβάθρου στην επηρεαζόμενη περιοχή. Μια από τις πιθανές πηγές υδρογονανθράκων στο υπόβαθρο περιβάλλον είναι και οι βιογενείς υδρογονάνθρακες.

Οι βιογενείς υδρογονάνθρακες παράγονται είτε από βιολογικές διεργασίες είτε στα αρχικά στάδια της διαγένεσης σε θαλάσσια ιζήματα. Στις βιολογικές πηγές περιλαμβάνονται φυτά στην ξηρά, το φυτοπλαγκτόν, ζώα, βακτήρια, μακροάλγη και μικροάλγη.

Έχει βρεθεί ότι οι βιογενείς υδρογονάνθρακες έχουν τα ακόλουθα χημικά χαρακτηριστικά:

1. η κατανομή των n-αλκανίων δείχνει ότι τα αλκάνια με περιττό αριθμό ανθράκων βρίσκονται σε μεγαλύτερες ποσότητες από τα αλκάνια με ζυγό αριθμό ατόμων άνθρακα, στο εύρος n-C_{21} με n-C_{33}. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, ασυνήθιστα υψηλές τιμές του δείκτη προτίμησης ανθράκων (Carbon Preference Index, CPI), ο οποίος ορίζεται σαν ο λόγος του αθροίσματος των αλκανίων περιττού αριθμού ανθράκων προς το άθροισμα των αλκανίων ζυγού αριθμού ανθράκων (η χαρακτηριστική τιμή του CPI στα πετρέλαια είναι γύρω στο 1.0).
2. αισθητή απουσία του κυρτώματος των δυσδιάκριτων πολυμερών μιγμάτων (UCMs) στο χρωματογράφημα.
3. το πριστάνιο είναι συνήθως περισσότερο άφθονο από το φυτάνιο, το οποίο μάλλον οφείλεται σε εισροές από φυτοπλαγκτόν και συνεπάγεται υψηλές τιμές του λόγου πριστάνιο/φυτάνιο.
4. παρουσία «βιογενούς συμπλέγματος» (ολεφινικοί υδρογονάνθρακες βιογενούς προέλευσης) στα αέρια χρωματογραφήματα των αρωματικών κλασμάτων.
5. εκτεταμένη κατανομή του βιογενούς PAH περυλενίου, που παράγεται σε υποθαλάσσια ιζήματα μέσω μιας διεργασίας γνωστής ως πρώιμη διαγένεση. Αξίζει να σημειωθεί ότι η παρουσία περυλενίου δεν εγγυάται 100% την

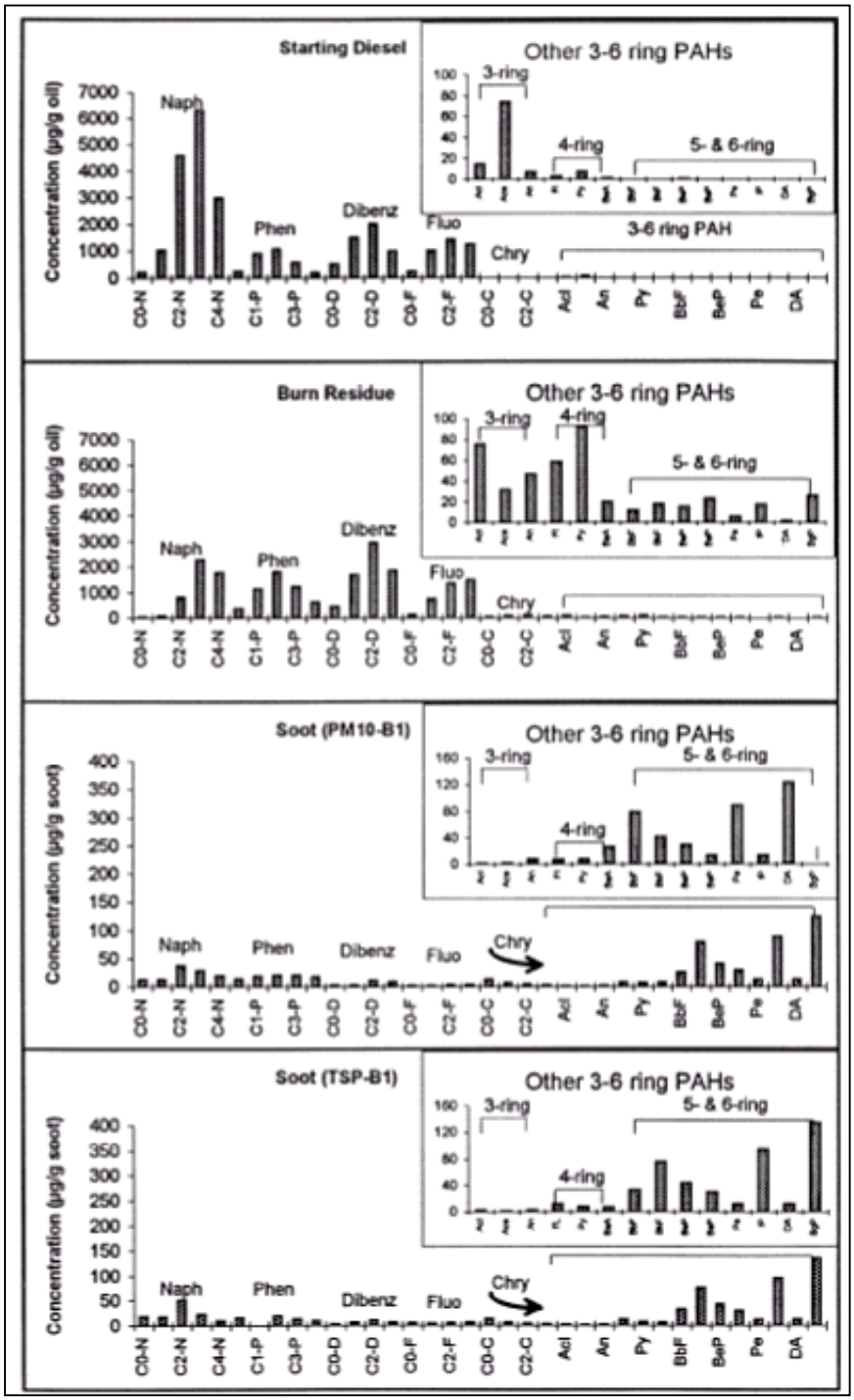
βιογενή προέλευση του δείγματος καθώς το περυλένιο παράγεται και σε διεργασίες καύσης.

4.6 Διαφοροποίηση πετρογενών από πυρογενείς υδρογονάνθρακες

Οι κατανομές των PAH αποτελούν το χρησιμότερο εργαλείο για τη διάκριση των πυρογενών από τους πετρογενείς υδρογονάνθρακες. Γενικά, οι πυρογενείς PAHs χαρακτηρίζονται από την κυριαρχία μη-υποκατάστατων ενώσεων σε σχέση με τις αντίστοιχες αλκυλιωμένες ενώσεις και των υψηλού μοριακού βάρους PAH 4-6 δακτυλίων σε σχέση με τους χαμηλού μοριακού βάρους PAH 2-3 δακτυλίων. Αντίθετα, οι πετρογενείς υδρογονάνθρακες παρουσιάζουν το χαρακτηριστικό προφίλ κατανομής σχήματος καμπάνας, το οποίο μεταβάλλεται στο προφίλ $C_0<C_1<C_2<C_3$ με την βιοαποικοδόμηση ή τη χημική γήρανση. Το παρακάτω διάγραμμα συγκρίνει τα χημικά αποτυπώματα PAH του αρχικού πετρελαίου, του υπολείμματος καύσης και του δείγματος αιθάλης στην πυρκαγιά της Mobile το 1994, όπου φαίνονται τα διαφορετικά χαρακτηριστικά των κατανομών των πυρογενών PAH από τους πετρογενείς PAHs.

Στις 21 Σεπτεμβρίου 1978, ένα ατύχημα στο Strategic Petroleum Reserve Complex, West Hackberry, LA είχε ως αποτέλεσμα τη διαρροή 72000 βαρελιών πετρελαίου Arabian light στο περιβάλλον. Η ρύπανση από τα πυρογενή προϊόντα της πυρκαγιάς προσδιορίστηκε από τις αυξημένες ποσότητες φθορανθενίου και πυρινίου στα ρυπασμένα δείγματα.

Σε μελέτες πεδίου, είναι συχνά δύσκολο να προσδιοριστούν οι PAHs που είναι πετρογενείς ή πυρογενείς. Κι αυτό γιατί υπάρχουν τόσοι τρόποι εισαγωγής PAH στο περιβάλλον που το χημικό αποτύπωμα των PAH μιας πηγής μπορεί να συγκαλυφθεί από αυτό των PAH μιας άλλης πηγής ή πηγών. Έτσι, επιπλέον των ποιοτικών κριτηρίων πρέπει να καθορισθούν και ποσοτικά κριτήρια για τον προσδιορισμό των πηγών των PAH. Έχουν λοιπόν οριστεί μια σειρά από διαγνωστικούς λόγους για την διαφοροποίηση των πυρογενών PAH από άλλους υδρογονάνθρακες και περιλαμβάνουν: φαινανθρένιο / ανθρακένιο (Ph/An), φαινανθρένιο / μεθυλο-φαινανθρένιο (Ph/m-Ph), φθορανθένιο / πυρένιο (Fl/Py), βενζο[*α*]ανθρακένιο / χρυσένιο (BaA/Ch), Ph/(Ph+An), βενζο[*e*]πυρένιο / (βενζο[*e*]πυρένιο + βενζο[a]πυρένιο) και ινδενο[1,2,3-*cd*]πυρένιο / (ινδενο[1,2,3-*cd*]πυρένιο + βενζο[*ghi*]περυλένιο. Οι Benlahcen et al. ανέφεραν μια μέθοδο όπου



Διάγραμμα 9 Κατανομές PAH και διαφορές ανάμεσα σε πετρογενείς και πυρογενείς PAHs για το αρχικό πετρέλαιο, το υπόλειμμα της καύσης και το δείγμα αιθάλης από την πυρκαγιά της Mobile το 1994. Τα N, P, D, F αντιστοιχούν στα ναφθαλένιο, φαινανθρένιο, διβενζοθιοφίνη και φθορένιο αντίστοιχα. Οι συντομέυσεις Acl ως BgP αναφέρονται στους υπόλοιπους μη υποκαθιστάμενους PAHs. Σημειώστε πως για λόγους σαφήνειας χρησιμοποιούνται διαφορετικοί άξονες Y για το δείγμα αιθάλης.

χρησιμοποιούν τους λόγους φαινανθρένιο / ανθρακένιο <10 και φθορανθένιο / πυρένιο >1 για τον προσδιορισμό ρυπογόνων πηγών από διεργασίες καύσης.

Στο ατύχημα της Mobile το 1994, βρέθηκε ότι οι αναλογίες του συνόλου των λοιπών μη υποκαθιστάμενων PAH 3-6 δακτυλίων κύριας σημασίας σύμφωνα με την EPA προς το σύνολο 5 αλκυλιωμένων ομολόγων PAH, Σ(λοιποί PAHs 3-6 δακτυλίων) / Σ(5-αλκυλιωμένοι PAHs), στα δείγματα αιθάλης παρουσίαζαν σημαντικές διαφορές από αυτές των δειγμάτων αργού πετρελαίου και παραγώγων του ενώ χρησιμοποιήθηκαν με επιτυχία για τη διαφοροποίηση των πυρογενών και πετρογενών υδρογονανθράκων. Σαν μέτρο σύγκρισης παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα τα αποτελέσματα του υπολογισμού των αναλογιών αυτών για 60 διαφορετικούς τύπους πετρελαίου (jet fuel, diesel, lube oil, Bunker C κ.α.). Τα αποτελέσματα αυτά δείχνουν ξεκάθαρα ότι οι αναλογίες Σ(λοιποί PAHs 3-6 δακτυλίων) / Σ(5-αλκυλιωμένοι PAHs) είναι μικρότερες του 0.05 χωρίς εξαίρεση. Αντίθετα για τα 6 δείγματα αιθάλης από το ατύχημα του Mobile ο λόγος αυτός κυμαίνεται από 0.8 ως 2.0.

	Σύνολο των 5-αλκυλιωμένων PAH (μg/g)	Λοιποί PAHs 3-6 δακτυλίων (μg/g)	Phen/Anth	Σ(λοιποί PAHs 3-6 δακτυλίων) / Σ(5-αλκυλιωμένοι PAHs)
Αργό Πετρέλαιο				
Arabian Light	22047	37	158.5	0.002
Arabian Medium	14697	42	80.3	0.003
Arrow oil	12233	111	17.5	0.009
ASMB	16770	109	27.4	0.007
Brent oil (UK,1993)	9006	65	353.4	0.007
California	5269	40	70.0	0.008
Cook Inlet 1 (Alaska,1996)	15511	127	52.8	0.008
Cook Inlet 2 (Alaska,1996)	12760	125	60.2	0.010
Cook Inlet 3 (Alaska,1996)	13608	81	61.0	0.006
Diesel [2 (Alaska,1996)	25696	117	33.3	0.005
Diesel of ESD 0%	8084	56	13.9	0.007
Diesel of ESD 8.20%	8367	61	16.7	0.007
Diesel of ESD 16.50%	8843	54	16.6	0.006
Eirini L (Sahara Crude)	6226	37	321.3	0.006
Federated	13354	66	167.9	0.005
Gulfaks oil (Norway,1993)	12294	98	175.0	0.008
Hibernia (1993)	11544	79	45.0	0.007

Hitra Hedrun Crude	45194	155	52.8	0.003
Iranian Heavy	19475	53	104.5	0.003
Jet Fuel B (Alaska,1996)	28103	53	27.1	0.002
Komi (Russia,1994)	10200	80	270.0	0.008
Lago Medio	7990	76	60.5	0.010
Lube oil	352	0	/	0.000
Maya	7218	25	40.7	0.003
MV Paean (Reduced crude)	4086	41	100.5	0.010
MV-Paean 6 (Fuel oil)	7744	59	31.6	0.008
New Valor (Arab Med Crude)	9524	38	77.9	0.004
Nipisi	11853	44	62.3	0.004
NOBE	11563	115	62.0	0.010
Norman Wells	7537	65	18.9	0.009
North Slope (BC, 1995)	9067	76	80.0	0.008
North Slope 1 (Alaska, 1996)	18130	82	194.0	0.004
North Slope 2 (Alaska, 1996)	17900	69	229.0	0.004
North Slope 3 (Alaska, 1996)	16368	80	189.0	0.005
Oseberg	7887	70	27.1	0.009
Prudhoe Bay	11871	115	26.9	0.010
Shell Diesel	15436	95	24.6	0.006
Statfjord Oil (Norway, 1993)	10787	55	287.9	0.005
Terrra Nova (1989)	10723	70	76.9	0.007
Βαριά Πετρέλαια και δείγματα				
A-02 (Heavy fuel oil, NF, 1997)	29544	650	7.9	0.022
Cold Lake Bitumen	5554	65	18.2	0.012
IF-30 (Heavy fuel oil, Norway, 1996)	7145	362	7.3	0.051
IFO-180	24469	693	17.2	0.028
Mouse MIx	33138	455	19.9	0.014
Orimulsion (before water content correction)	2128	31	16.8	0.015
Orimulsion (after water content correction)	3040	44	16.9	0.014
VC-01 (Reduced crude, Russia)	5008	70	31.4	0.014
W-02 (Heavy fuel oil, NF, 1997)	6720	92	13.1	0.014
Bunker C (ESD)	16504	552	10.7	0.033
Bunker C (B.C.)	25456	862	12.3	0.034
Bunker C/ Diesel Mix. (Alaska, 1996)	12484	590	25.2	0.047
Irving Whale (1990)	32096	706	13.1	0.022
Oil contaminated Bird 1 (1995)	14340	541	11.2	0.038
Oil contaminated Bird 2 (1995)	13239	543	19.0	0.041
Oil contaminated Bird 3 (1995)	12641	433	11.6	0.034
Oil contaminated Bird 4 (1995)	9739	303	10.7	0.031

Tarball-1 (BC, 1996)	5750	117	13.4	0.020
Tarball-2 (BC, 1996)	6268	125	12.8	0.020
Tarball-3 (CA, 1996)	3856	86	17.4	0.022
Tarball-1 (NF, 1997)	12538	379	8.6	0.030
Tarball-2 (NF, 1997)	13992	425	7.7	0.030
Tarball-3 (NF, 1997)	14657	382	9.2	0.026

Πίνακας 5 Σχετικές κατανομές λοιπών PAHs 3-6 δακτυλίων προς 5 αλκυλιωμένων ομολόγων PAH

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΠΗΓΩΝ ΡΥΠΑΝΣΗΣ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΕΙΔΩΝ

Όπως είδαμε παραπάνω, η ανάλυση του χημικού αποτυπώματος των περιβαλλοντικών δειγμάτων από το διαρρέον πετρέλαιο, τις «ύποπτες» πηγές και τις πηγές υποβάθρου μπορεί να χρησιμοποιηθεί επαρκώς στη δικανική έρευνα περιπτώσεων ρύπανσης πετρελαίου. Βέβαια, σε περιπτώσεις όπου οι χημικές ομοιότητες ή διαφορές μεταξύ του περιβαλλοντικού δείγματος πετρελαίου και του δείγματος από την «ύποπτη» πηγή δεν είναι προφανείς, η ποιοτική εκτίμηση τους μπορεί να θεωρηθεί υποκειμενική, είναι δύσκολο να υποστηριχθεί τεχνικά και να μεταφέρει τις χημικές λεπτομέρειες στον αποφασίζων. Από την άλλη, η ποσοτική εκτίμηση του χημικού αποτυπώματος και συγκεκριμένα όταν χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με στατιστική ανάλυση πολλών μεταβλητών, μπορεί να εξασφαλίσει μια αντικειμενική και υπερασπίσιμη προσέγγιση στον διαχωρισμό ποιοτικά όμοιων δειγμάτων πετρελαίου.

Τα δεδομένα από τη χρωματογραφική ανάλυση των n-αλκανίων, των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων και των βιοδεικτών αποτελούν χρήσιμα ποσοτικά μεγέθη για την μελέτη πετρελαιοκηλίδων. Οι χρωματογραφικοί μέθοδοι που χρησιμοποιούνται είναι η αέρια χρωματογραφία με ανιχνευτή ιονισμού φλογός και η αέρια χρωματογραφία-φασματοσκοπία μάζας. Η ποσοτική εκτίμηση των δεδομένων στηρίζεται σε διάφορες στατιστικές και μη μεθόδους. Οι μέθοδοι αυτές χρησιμοποιούνται ουσιαστικά για δύο βασικούς σκοπούς:

- Τον προσδιορισμό εκείνων των παραμέτρων που παραμένουν ανεπηρέαστες από τη χημική γήρανση και μπορούν να μετρηθούν με σχετική ακρίβεια.
- Την ταξινόμηση των περιβαλλοντικών δειγμάτων ανάλογα με τη πηγή προέλευσης τους κάνοντας χρήση των παραπάνω παραμέτρων.

Ο τελευταίος σκοπός επιτυγχάνεται με τη χρήση μεθόδων αναγνώρισης διάταξης (pattern recognition). Οι μέθοδοι αυτές είχαν χρησιμοποιηθεί αρχικά για την κατηγοριοποίηση ενός δείγματος βάσει της κανονικότητας σε πειραματικά δεδομένα. Οι πρώτες εφαρμογές της αναγνώρισης διάταξης στη χημεία αναφέρονταν στη

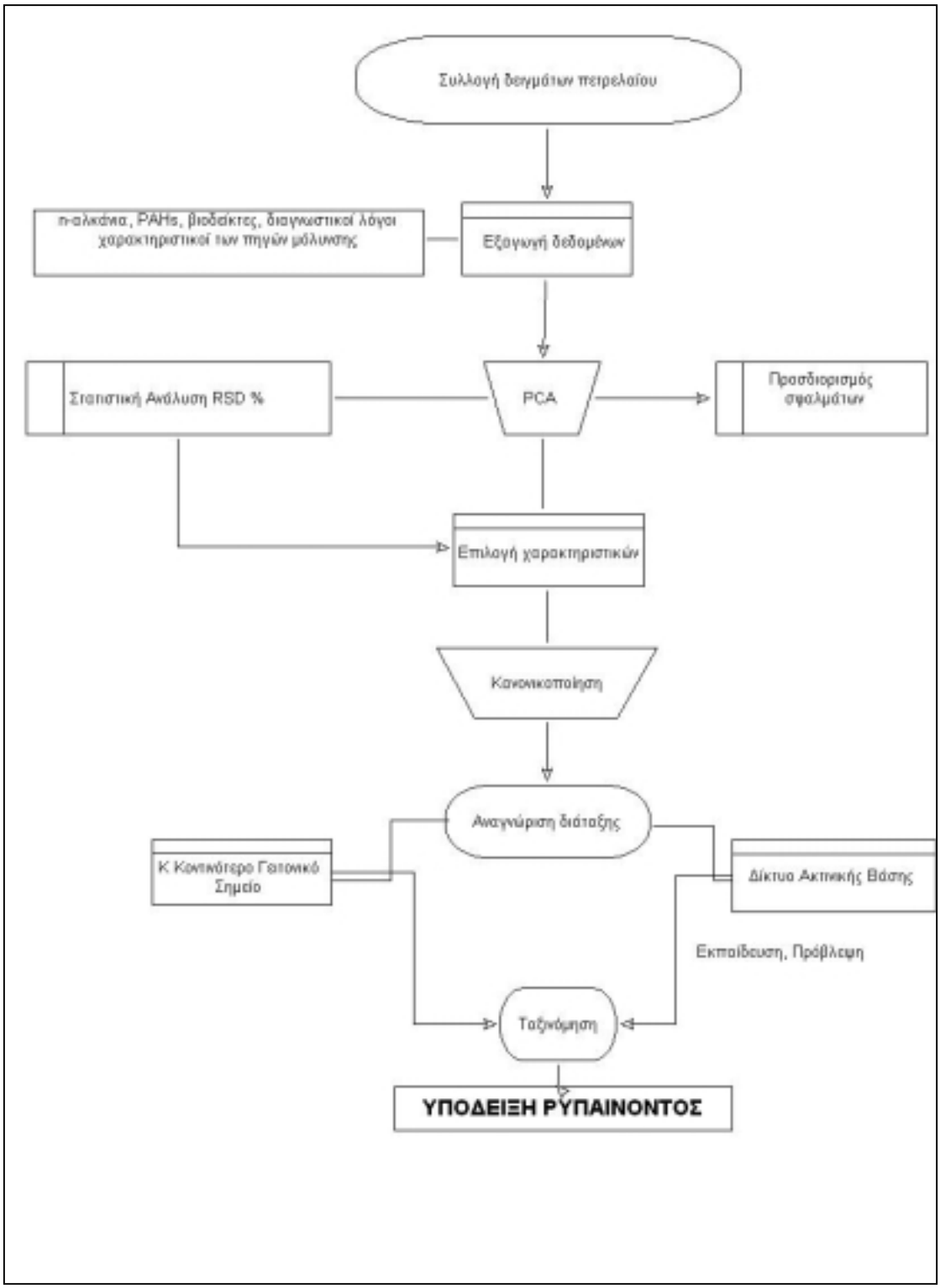
φασματοσκοπία μάζας χαμηλής ανάλυσης. Από τότε έχουν χρησιμοποιηθεί και έχουν εφαρμοστεί σε μια σειρά χημικών προβλημάτων όπως η χρωματογραφική ανάλυση χημικού αποτυπώματος, φασματοσκοπική απεικόνιση αλλά και η ερμηνεία δεδομένων. Οι μέθοδοι αναγνώρισης διάταξης εμπίπτουν σε δύο κατηγορίες: μη-παραμετρικά διακριτικά συστήματα και συστήματα ταξινόμησης που βασίζονται σε όμοια χαρακτηριστικά. Τα μη-παραμετρικά διακριτικά συστήματα, όπως είναι τα νευρωνικά δίκτυα, χωρίζουν το διανυσματικό χώρο των δεδομένων σε διαφορετικές περιοχές. Τα δείγματα που έχουν κοινό το μετρούμενο χαρακτηριστικό θα βρίσκονται στην ίδια περιοχή αυτού του πολυδιάστατου χώρου, θα ανήκουν δηλαδή στην ίδια τάξη. Τα συστήματα ταξινόμησης ομοιότητας, όπως είναι η μέθοδος του k-κοντινότερου γειτονικού σημείου, απεικονίζουν, επίσης, τα δεδομένα στον χώρο αλλά μετρούν την απόσταση των σημείων που αντιπροσωπεύουν κάθε δείγμα από τα σημεία που αντιπροσωπεύουν τα πρότυπα δείγματα. Κάθε δείγμα ταξινομείται σε αυτή την τάξη από της οποίας το σημείο απέχει λιγότερο στον πολυδιάστατο χώρο.

Το σύστημα που παρουσιάζεται σε αυτή την εργασία και ο αντίστοιχος αλγόριθμος στηρίζεται ουσιαστικά στο πρωτόκολλο προσδιορισμού πηγών ρύπανσης πετρελαίου, που αναφέρθηκε παραπάνω. Μετά τη συλλογή των περιβαλλοντικών δειγμάτων από το διαρρέον πετρέλαιο, τις «ύποπτες» πηγές και τις πηγές υποβάθρου και την ανάλυση τους ανάλογα με το επίπεδο προσδιορισμού των πηγών ρύπανσης που έχει επιλεγεί ακολουθεί η ποσοτική ανάλυση των δειγμάτων. Κάθε χρωματογράφημα αντιμετωπίζεται σαν ένα διάνυσμα $x = (x_1, x_2, x_3, ..., x_j, ..., x_n)$ όπου η μεταβλητή x_j μπορεί να αντιπροσωπεύει την επιφάνεια της j-οστής κορυφής του χρωματογραφήματος, την συγκέντρωση ενός συγκεκριμένου συστατικού j του δείγματος ή την τιμή της απορρόφησης του μήκους κύματος j. Το τι αντιπροσωπεύει η κάθε μεταβλητή του διανύσματος αυτού (διάταξη μεταβλητών) εξαρτάται από τη μέθοδο πειραματικής ανάλυσης (GC-FID ή GC-MS) αλλά και από το επίπεδο του πρωτοκόλλου προσδιορισμού των πηγών ρύπανσης πετρελαίου. Ο αλγόριθμος που χρησιμοποιεί το σύστημα προσδιορισμού των πηγών ρύπανσης μπορεί να περιγραφεί συνοπτικά με τον ακόλουθο τρόπο:

1. Μετά τη χρωματογραφική ανάλυση των δειγμάτων πετρελαίου και τη συλλογή των μετρήσεων σε μια βάση δεδομένων, εξάγονται τα απαραίτητα δεδομένα και υπολογίζονται οι απαραίτητες παράμετροι ανάλογα με το στάδιο προσδιορισμού. Από αυτά τα δεδομένα και τις παραμέτρους

σχηματίζονται πολυδιάστατα διανύσματα, το καθένα από τα οποία αντιστοιχεί σε κάθε περιβαλλοντικό δείγμα.

2. Ακολουθεί στατιστική ανάλυση των δεδομένων. Αυτή μπορεί να περιλαμβάνει: υπολογισμό της μέσης τυπικής απόκλισης (Relative Standard Deviation, RSD), Ανάλυση Κύριων Συνιστωσών (Principal Component Analysis, PCA) και κανονικοποίηση (normalization).
3. Επιλογή των παραμέτρων εκείνων που βελτιστοποιούν την ταξινόμηση των διανυσμάτων (που ουσιαστικά αντιπροσωπεύουν τα δείγματα). Η διαδικασία αυτή ονομάζεται Επιλογή χαρακτηριστικών (Feature selection).
4. Τα δύο παραπάνω βήματα αποτελούν ουσιαστικά την προεπεξεργασία στην ταξινόμηση των περιβαλλοντικών δειγμάτων. Σε αυτό το βήμα γίνεται ουσιαστικά η ταξινόμηση αυτή καθ'αυτή. Στο συγκεκριμένο αλγόριθμο χρησιμοποιούνται δύο μέθοδοι αναγνώρισης διάταξης: η μέθοδος του k κοντινότερου γειτονικού σημείου και ένα νευρωνικό δίκτυο ακτινικής βάσης. Το νευρωνικό δίκτυο περιλαμβάνει δύο στενά συνδεόμενες διαδικασίες, την «εκπαίδευση» του δικτύου και την πρόβλεψη. Για την εκπαίδευση του δικτύου χρειαζόμαστε ένα σετ δεδομένων με γνωστές ιδιότητες και τιμές (εκπαιδευόμενο σετ, training set).
5. Το τελικό βήμα συνοψίζεται στην παρουσίαση των αποτελεσμάτων της ταξινόμησης των δύο παραπάνω μεθόδων και την υπόδειξη των υπαίτιων πηγών της ρύπανσης του πετρελαίου στον μελετούμενο χώρο.



Διάγραμμα 20 Σχηματική απεικόνιση αλγόριθμου προσδιορισμού πηγών ρύπανσης πετρελαίου

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΑΛΓΟΡΙΘΜΟΣ ΛΟΓΙΣΜΙΚΟΥ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΠΗΓΩΝ ΡΥΠΑΝΣΗΣ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΕΙΔΩΝ

6.1 Οργάνωση των δεδομένων

Με τη χρήση κατάλληλου λογισμικού γίνεται ταυτοποίηση κορυφών στα χρωματογραφήματα GC-FID και GC-MS. Συνοπτικά, αυτό γίνεται με τον υπολογισμό του δείκτη συγκράτησης Kovats (KI) για κάθε ένωση που εκλούεται από τη στήλη. Δημιουργείται έτσι μια βιβλιοθήκη κορυφών, δηλαδή χρόνων συγκράτησης από την οποία συγκρίνονται οι αντίστοιχοι χρόνοι για κάθε χρωματογράφημα. Ταυτίζοντας τους δείκτες Kovats των κορυφών ενός χρωματογραφήματος με τους δείκτες από τη βιβλιοθήκη, είναι εφικτή η δημιουργία ενός διανύσματος δεδομένων για κάθε χρωματογράφημα. Επιλέγοντας τις κατάλληλες ενώσεις ανάλογα με την επιθυμητή ανάλυση, η τιμή κάθε στοιχείου του διανύσματος είναι ουσιαστικά μια χαρακτηριστική τιμή (συγκεκριμένα επιλέγουμε την επιφάνεια της κορυφής) της ένωσης που ανιχνεύθηκε στο χρωματογράφημα. Κάθε στοιχείο του διανύσματος σε κάθε χρωματογράφημα τίθεται ίσο με την επιφάνεια της αντίστοιχης κορυφής αν η κορυφή αυτή, δηλαδή ο χρόνος συγκράτησης, ήταν παρούσα. Αν δεν υπάρχει αυτή η κορυφή (που αντιστοιχεί σε προκαθορισμένη ένωση) τότε το αντίστοιχο στοιχείο του διανύσματος θα ισούται με μηδέν.

Για το σκοπό της σύγκρισης-ταύτισης των περιβαλλοντικών δειγμάτων και των δειγμάτων από τις «ύποπτες» πηγές, εκτός της σύγκρισης των χαρακτηριστικών των χρωματογραφημάτων, χρησιμοποιούμε και τις τιμές των συγκεντρώσεων επιλεγμένων ενώσεων για τον υπολογισμό κάποιων διαγνωστικών αναλογιών (όπως αναφέρθηκε και παραπάνω). Έτσι, δημιουργούμε ένα καινούριο διάνυσμα δεδομένων, του οποίου κάθε στοιχείο αντιστοιχεί στην τιμή μιας συγκεκριμένης διαγνωστικής αναλογίας. Αν κάποια από τις επιλεγμένες ενώσεις έχει μηδενική συγκέντρωση τότε προφανώς η τιμή του αντίστοιχου στοιχείου θα είναι μηδέν. Τελικά συνδυάζοντας τα δύο αναφερθέντα διανύσματα σε ένα καταλήγουμε στην

αναπαράσταση κάθε χρωματογραφήματος, δηλαδή κάθε δείγματος, με ένα αριθμητικό διάνυσμα στον *d*-διάστατο χώρο, $\mathbf{x} = \lfloor x_1, x_2, ..., x_i, ..., x_p, ..., x_d \rfloor$, όπου *p* είναι ο αριθμός των επιλεγμένων ενώσεων για τη συγκεκριμένη ανάλυση των δειγμάτων και *(d-p)* είναι ο αριθμός των διαγνωστικών αναλογιών που θα χρησιμοποιηθούν στη συγκεκριμένη ανάλυση.

6.2 Προ-επεξεργασία και στατιστική ανάλυση των δεδομένων

Στην διάθεση του αναλυτή βρίσκεται μια σειρά από μεθόδους στατιστικής ανάλυσης που επιτρέπουν τον προσδιορισμό των μεταβλητών εκείνων που οδηγούν στην βέλτιστη ταξινόμηση των περιβαλλοντικών δειγμάτων, που άλλωστε αποτελεί απώτερο στόχο της όλης ανάλυσης που περιγράφεται στην παρούσα εργασία. Οι μέθοδοι αυτές περιλαμβάνουν: τον υπολογισμό της Σχετικής Τυπικής Απόκλισης (Relative Standard Deviation, RSD), Κανονικοποίηση των μεταβλητών του διανύσματος εισόδου (Normalization) και Ανάλυση Κύριων Συνιστωσών (Principal Component Analysis, PCA).

6.2.1 *Σχετική Τυπική Απόκλιση*

Η ανάγκη μιας σχετικής ακρίβειας στα αποτελέσματα των πειραματικών μετρήσεων και συγκεκριμένα στις υπολογιζόμενες διαγνωστικές αναλογίες επιβάλλει την απαλοιφή των αναλογιών εκείνων που συμβάλλουν περισσότερο στη μείωση της ακρίβειας. Οι τελευταίες μπορεί να καθορισθούν με τον υπολογισμό της ποσοστιαίας σχετικής τυπικής απόκλισης για τα περιβαλλοντικά δείγματα αλλά και για τη σειρά των εργαστηριακών τριπλότυπων δειγμάτων. Η σχετική τυπική απόκλιση υπολογίζεται από την παρακάτω σχέση:

$$\%RSD = (\sigma / m) \cdot 100$$

όπου :

σ = τυπική απόκλιση της μεταβλητής που αντιστοιχεί στην διαγνωστική αναλογία

m = μέση τιμή της μεταβλητής που αντιστοιχεί στην διαγνωστική αναλογία

Με τη χρήση της σχετικής τυπικής απόκλισης σαν μέτρο ακρίβειας των μεταβλητών σύγκρισης-ταύτισης των δειγμάτων, μπορούμε να επικεντρώσουμε την ανάλυση σε αυτές τις μεταβλητές που: (1) είναι ανεξάρτητες των επιδράσεων της χημικής γήρανσης στα δείγματα και (2) μπορούν να υπολογιστούν με ακρίβεια στο εργαστήριο. Μόνο όσες διαγνωστικές αναλογίες ικανοποιούν αυτά τα κριτήρια

χρησιμοποιούνται στην επακόλουθη ανάλυση. Τα κριτήρια αυτά ισοδυναμούν με την τιμή της σχετικής τυπικής απόκλισης κάθε μεταβλητής να είναι μικρότερη από μια προκαθορισμένη οριακή τιμή.

6.2.2 Κανονικοποίηση

Μια από τις πιο συνηθισμένες μεθόδους προ-επεξεργασίας χημικών δεδομένων είναι και η κανονικοποίηση των μεταβλητών εισόδου. Αυτό είναι χρήσιμο σε περιπτώσεις όπου διαφορετικές μεταβλητές έχουν τυπικές τιμές που διαφέρουν σημαντικά. Ανάλογα με τη φυσική σημασία κάθε μεταβλητής, αυτές οι διαφορές στην τιμή μπορεί να είναι και μερικές τάξεις μεγέθους. Επιπλέον, τα τυπικά μεγέθη των μεταβλητών εισόδου ίσως να μην απεικονίζουν σωστά τη σχετική σημασία καθεμιάς στον υπολογισμό των μεταβλητών εξόδου. Εφαρμόζοντας ένα γραμμικό μετασχηματισμό, όλες οι μεταβλητές εισόδου θα έχουν παρόμοιες τιμές. Αυτό επιτυγχάνεται αν εξετάσουμε κάθε μεταβλητή x_i ανεξάρτητα, υπολογίζοντας τη μέση τιμή $\overline{x_i}$ και την απόκλιση σ_i^2 των μεταβλητών όλων των δειγμάτων.

$$\overline{x_i} = \frac{1}{N}\sum_{n=1}^{N} x_i^n$$

$$\sigma_i^2 = \frac{1}{N-1}\sum_{n=1}^{N}\left(x_i^n - \overline{x_i}\right)^2$$

όπου $n = 1,\ldots,N$ είναι ο αριθμός των δειγμάτων. Το νέο σύνολο των μεταβλητών θα είναι:

$$\tilde{x}_i^n = \frac{x_i^n - \overline{x}_i}{\sigma_i}$$

Είναι εύκολο να δούμε ότι οι νέες μεταβλητές θα έχουν μέση τιμή ίση με μηδέν και μοναδιαία τυπική απόκλιση.

6.2.3 *Ανάλυση Κύριων Συνιστωσών*

Η ανάλυση κυρίων συνιστωσών είναι από τις παλαιότερες και γνωστότερες μεθόδους στην στατιστική ανάλυση. Ο τελικός στόχος της είναι η μείωση των διατάσεων του διανυσματικού χώρου των δεδομένων και ταυτόχρονα η διατήρηση της αρχικής πληροφορίας των δεδομένων. Η μείωση της διαστατικότητας ή συμπίεση των δεδομένων είναι εφικτή εξαιτίας του γεγονότος ότι τα χημικά δεδομένα είναι «πλεονάζοντα». Ας θεωρήσουμε ένα χρωματογράφημα καυσίμου JP-4, το οποίο είναι ένα μίγμα από αλκάνια, αλκένια και αρωματικές ενώσεις. Το χρωματογράφημα χαρακτηρίζεται από ένα μεγάλο αριθμό κορυφών που εκλούονται νωρίς και έχουν

μεγάλο μέγεθος. Υπάρχουν και κορυφές που εκλούονται αργά, αλλά αυτές έχουν σχετικά μικρότερο μέγεθος. Προφανώς, υφίσταται μια ισχυρή αρνητική συσχέτιση μεταξύ των δύο αυτών ομάδων κορυφών του καυσίμου.

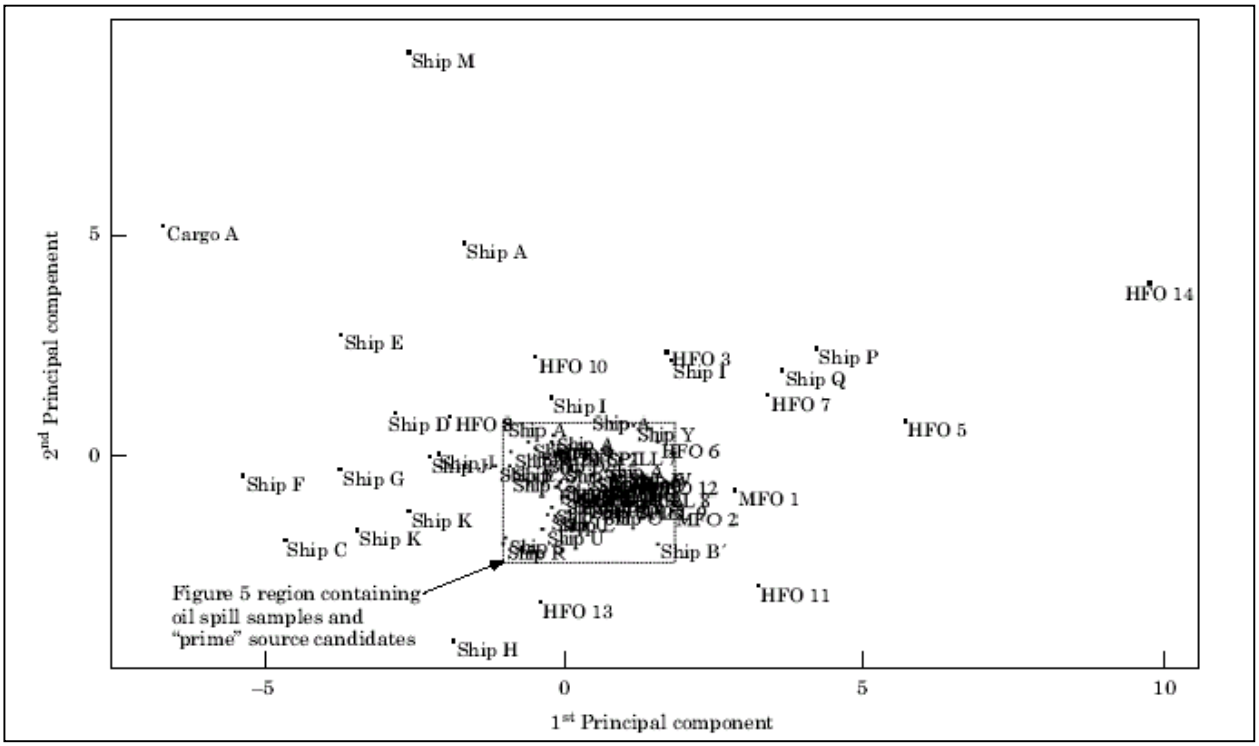
Επιπλέον, πολλές από τις κορυφές των αλκανίων και αλκενίων συσχετίζονται, κάτι αναμενόμενο μιας και τα αλκένια δεν είναι συστατικά του αργού πετρελαίου αλλά παράγονται από τα αλκάνια με διύλιση. Ο «πλεονασμός» των δεδομένων οφείλεται στη συγγραμμικότητα (co linearity) των μεταβλητών, η οποία ελαττώνει τη περιεχόμενη πληροφορία των δεδομένων.

Μεταβλητές που είναι «πλεονάζουσες» ή ισχυρά συσχετιζόμενες θεωρούνται ως συγγραμμικές. Υψηλή συγγραμμικότητα αποτελεί ένδειξη ότι μπορεί να σχηματισθεί ένα νέο σύνολο βασικών διανυσμάτων που μεταφέρει καλύτερα την περιεχόμενη πληροφορία σε σχέση με τους άξονες του αρχικού διανυσματικού χώρου των δεδομένων. Το νέο σύνολο διανυσμάτων που σχετίζεται με τη διακύμανση των δεδομένων μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή ενός νέου συστήματος συντεταγμένων για την απεικόνιση των δεδομένων. Οι κύριες συνιστώσες των δεδομένων ορίζουν τους, σχετιζόμενους με τη διακύμανση, άξονες του νέου συστήματος συντεταγμένων. Η μεγαλύτερη ή πρώτη κύρια συνιστώσα ορίζεται από τη διεύθυνση της μεγαλύτερης διακύμανσης στον αρχικό διανυσματικό χώρο και η προσομοίωση της με μια γραμμή ελαχίστων τετραγώνων. Η δεύτερη κύρια συνιστώσα έχει τη διεύθυνση της δεύτερης μεγαλύτερης διακύμανσης στον αρχικό διανυσματικό χώρο, διέρχεται από το κέντρο των δεδομένων και είναι ορθογώνια με την πρώτη κύρια συνιστώσα. Η Τρίτη κύρια συνιστώσα επίσης ορίζεται από τη διεύθυνση της τρίτης μεγαλύτερης διακύμανσης στον αρχικό διανυσματικό χώρο, διέρχεται από το κέντρο των δεδομένων και είναι ορθογώνια με την πρώτη και τη δεύτερη κύρια συνιστώσα, κ.ο.κ. Επομένως, ο περιορισμός της ορθογωνικότητας εξασφαλίζει ότι κάθε άξονας θα είναι ανεξάρτητος.

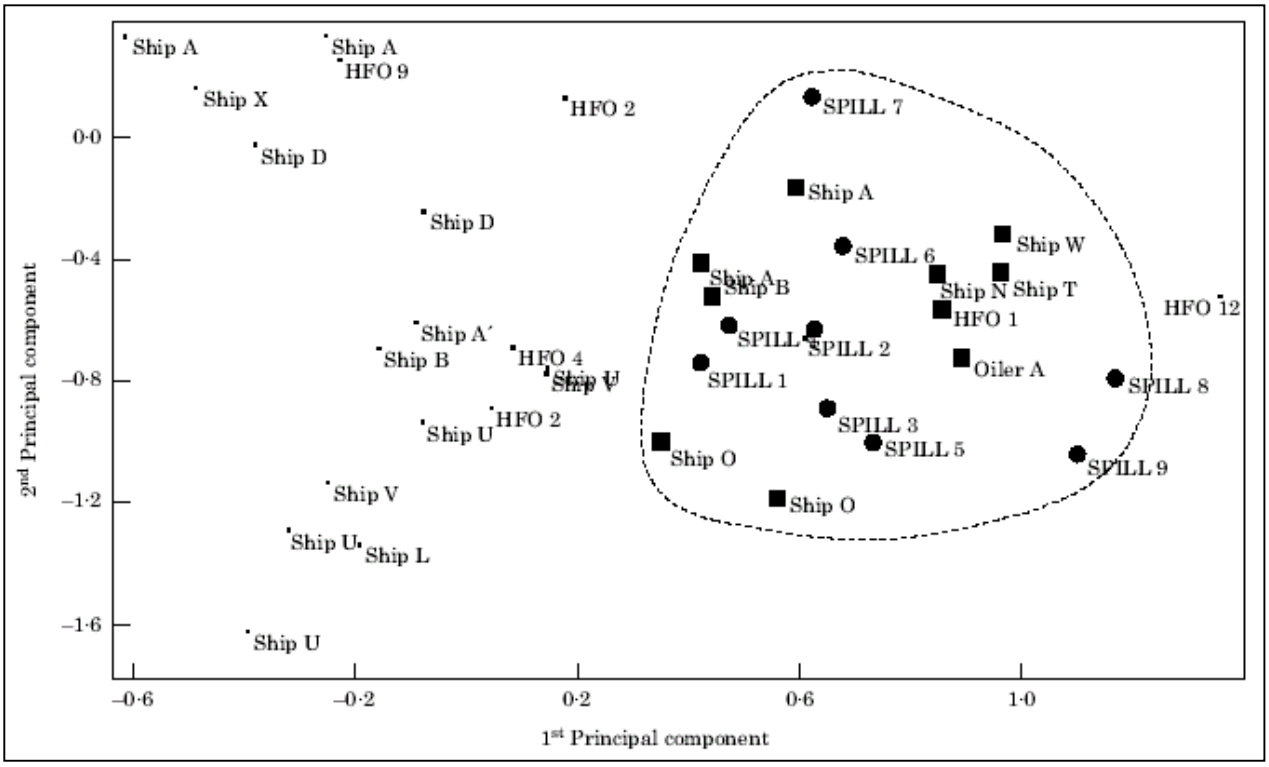
Ένα μέτρο της πληροφορίας που μεταφέρεται από κάθε κύρια συνιστώσα είναι η διακύμανση των δεδομένων που εξηγείται από τη συνιστώσα. Η διακύμανση αυτή εκφράζεται από την ιδιοτιμή της. Εξαιτίας αυτού, οι κύριες συνιστώσες κατατάσσονται κατά φθίνουσα σειρά ιδιοτιμών. Ο μέγιστος αριθμός κύριων συνιστωσών που μπορεί να εξαχθεί από τα δεδομένα είναι ο μικρότερος από είτε τον αριθμό των δειγμάτων είτε τον αριθμό των μετρήσεων, καθώς αυτός ο αριθμός καθορίζει το μεγαλύτερο αριθμό ανεξάρτητων μεταβλητών στα δεδομένα.

Κάθε κύρια συνιστώσα περιγράφει ένα μέρος σήματος και ένα μέρος θορύβου εξαιτίας τυχαίας συσχέτισης σήματος και θορύβου. Η μεγαλύτερη κύρια συνιστώσα περιγράφει κυρίως τη διακύμανση σήματος, ενώ οι μικρότερες κύριες συνιστώσες περιγράφουν ουσιαστικά τη διακύμανση θορύβου. Όταν απαλειφθούν οι μικρότερες συνιστώσες, απαλείφεται ταυτόχρονα και ο θόρυβος από τα δεδομένα, καθώς και μικρή περιοχή του σήματος. Εν τούτοις, η μείωση του θορύβου υπερκαλύπτει την εξαρτημένη αναπαράσταση του σήματος. Η απεικόνιση των δεδομένων σε σύστημα συντεταγμένων που ορίζεται από τις δύο ή τρεις μεγαλύτερες κύριες συνιστώσες, συνήθως δίνουν υπεραρκετή πληροφορία για τη συνολική δομή των δεδομένων.

Η βέλτιστη απεικόνιση των δεδομένων από τον αρχικό πολυδιάστατο διανυσματικό χώρο σε έναν χώρο δύο ή τριών διαστάσεων φανερώνει τη πραγματική συσχέτιση των μεταβλητών. Αυτή η ιδιότητα της ανάλυσης κύριων συνιστωσών έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως στη χημική συσχέτιση και ταξινόμηση στη γεωχημεία **[108]**. Οι Stout et al. **[36]** περιέγραψαν ένα σχεδιασμό για τον προσδιορισμό των πηγών ρύπανσης από μια πετρελαιοκηλίδα κάνοντας χρήση της ανάλυσης κύριων συνιστωσών. Συγκεκριμένα, χρησιμοποίησαν τις δύο μεγαλύτερες κύριες συνιστώσες που περιέγραφαν το 48% και το 20% της διακύμανσης αντίστοιχα. Η απεικόνιση των δύο αυτών συνιστωσών για 9 δείγματα του διαρρέοντος πετρελαίου, 14 δείγματα από προμηθευτές καυσίμου στην περιοχή και 52 δείγματα από 29 πλοία που διήλθαν από την περιοχή το χρονικό διάστημα πριν την παρατήρηση της πετρελαιοκηλίδας, προσέφερε μια ανεξάρτητη σύγκριση των δειγμάτων. Όπως φαίνεται και στα παρακάτω διαγράμματα τα σημεία που αντιπροσωπεύουν τα δείγματα από τις «ύποπτες» πηγές που βρίσκονται πιο κοντά στα σημεία των δειγμάτων από το διαρρέον πετρέλαιο αποδεικνύουν την ομοιότητα των αντίστοιχων δειγμάτων. Τα αποτελέσματα αυτού του σχεδιασμού αποτέλεσαν τη βάση για τη δικανική έρευνα της υπόθεσης.



Διάγραμμα 31 Γράφημα των δύο πρώτων κύριων συνιστωσών που δείχνει τη συσχέτιση των 9 δειγμάτων διαρρέοντος πετρελαίου, 14 ειδών αργού πετρελαίου (HFO) και των 52 «ύποπτων» πηγών .



Διάγραμμα 12 Εστιασμένη επισκόπηση του προηγούμενου διαγράμματος που δείχνει την κατανομή των δειγμάτων του διαρρέοντος πετρελαίου (●) και των δειγμάτων των "ύποπτων" πηγών (■) που είναι χημικά ομοιότυπα.

6.2.4 Επιλογή χαρακτηριστικών

Η επιλογή χαρακτηριστικών (Feature selection) είναι από τα πιο σημαντικά στάδια στην αναγνώριση διάταξης, καθώς είναι σημαντικό να απαλειφθούν χαρακτηριστικά ή μετρήσεις που περιέχουν πληροφορία από πειραματικά τεχνουργήματα ή άλλες συστηματικές μεταβολές στα δεδομένα που δεν σχετίζονται με τις χημικές διαφορές στην ταξινόμηση των δειγμάτων. Ο στόχος της επιλογής χαρακτηριστικών είναι η βελτίωση του λόγου σήματος προς θόρυβο των δεδομένων απαλείφοντας τις μετρήσεις εκείνες που δεν είναι χαρακτηριστικές του προφίλ των τάξεων (συγκεκριμένα των «ύποπτων» πηγών). Ουσιαστικά, αυτό που κάνει η επιλογή χαρακτηριστικών είναι να μετατρέπει τον αρχικό διανυσματικό χώρο των δεδομένων σε ένα χώρο μικρότερης διάστασης έχοντας ως κριτήριο την διατήρηση των μεταβλητών εκείνων που βελτιστοποιούν την ταξινόμηση των δειγμάτων. Η επιλογή χαρακτηριστικών μπορεί να εφαρμοστεί όχι μόνο στις μεταβλητές στην είσοδο του συστήματος ταξινόμησης αλλά και σε σετ μετασχηματισμένων μεταβλητών με άλλη μέθοδο. Δηλαδή, μπορεί να χρησιμοποιηθεί στα δεδομένα μετά από ανάλυση βάσει σχετικής τυπικής απόκλισης και κανονικοποίησης.

Στο λογισμικό που παρουσιάζεται χρησιμοποιήθηκαν τρεις αλγόριθμοι για την επιλογή χαρακτηριστικών. Και οι τρεις εξετάζονται συνοπτικά παρακάτω, μιας και η αναλυτική περιγραφή τους είναι πέρα από τους σκοπούς αυτής της εργασίας. Για βαθύτερη κατανόηση ο αναγνώστης παραπέμπεται στη βιβλιογραφία.

- *Γραμμικός μετασχηματισμός του Fisher*. Μια απλή προσέγγιση στο πρόβλημα της μείωσης της διαστατικότητας είναι η χρησιμοποίηση μιας γραμμικής συνάρτησης που προβάλλει το d-διάστατο αρχικό διάνυσμα $\mathbf{x}$ σε ένα άλλο d'-διάστατο διάνυσμα $\mathbf{y}$ (όπου $d > d'$). Η συνάρτηση αυτή θα είναι η

$$\mathbf{y} = \mathbf{W}\mathbf{x}$$

όπου $\mathbf{W}$ είναι πίνακας ρυθμιζόμενων παραμέτρων. Η απόκλιση της ταξινόμησης στο νέο διανυσματικό χώρο θα δίνεται από τον πίνακα απόκλισης

$$\mathbf{S}_W = \sum_{k=1}^{c} \mathbf{S}_k$$

$$\mathbf{S}_k = \sum_{n \in C_k} \left(\mathbf{x}^n - \mathbf{m}_k\right)\left(\mathbf{x}^n - \mathbf{m}_k\right)^T$$

$$\mathbf{m}_k = \frac{1}{N_k} \sum_{n \in C_k} \mathbf{x}^n$$

όπου N_k είναι ο αριθμός των δειγμάτων που ανήκουν στην τάξη C_k. Ο πίνακας της απόκλισης μεταξύ τάξεων δίνεται από τη σχέση

$$\mathbf{S}_B = \sum_{k=1}^{c} N_k (\mathbf{m}_k - \mathbf{m})(\mathbf{m}_k - \mathbf{m})^T$$

Για τον υπολογισμό του πίνακα των παραμέτρων μεγιστοποιούμε το ακόλουθο κριτήριο

$$J(\mathbf{W}) = \mathrm{Tr}\left\{\left(\mathbf{W}\mathbf{S}_W\mathbf{W}^T\right)^{-1}\left(\mathbf{W}\mathbf{S}_B\mathbf{W}^T\right)\right\}$$

- *Ανάλυση Κύριων Συνιστωσών*. Η μέθοδος αυτή, που περιγράφηκε παραπάνω, εξ ορισμού μειώνει τον αρχικό διανυσματικό χώρο μετασχηματίζοντας τις αρχικές μεταβλητές. Επιλέγοντας μια οριακή τιμή για την διακύμανση που θα πρέπει να περιγράφεται από τις νέες μεταβλητές μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε την ανάλυση κύριων συνιστωσών για επιλογή χαρακτηριστικών.
- *Ανάλυση Ανεξάρτητων Συνιστωσών (Independent Component Analysis)*. Ο αλγόριθμος αυτός αποτελείται ουσιαστικά από τα ακόλουθα βήματα: (1) Κανονικοποίηση των δεδομένων ώστε να έχουν μηδενική μέση τιμή και μοναδιαία τυπική απόκλιση, (2) Προβολή των δεδομένων στο διάστημα [-1,1] (3) Υπολογισμός των παραμέτρων **W** χρησιμοποιώντας τη συνάρτηση ενεργοποίησης

$$\Phi = \frac{1}{2}\mathbf{y}^5 + \frac{2}{3}\mathbf{y}^7 + \frac{15}{2}\mathbf{y}^9 + \frac{2}{15}\mathbf{y}^{11} - \frac{112}{3}\mathbf{y}^{13} + 128\mathbf{y}^{15} - \frac{512}{3}\mathbf{y}^{17}$$
$$\mathbf{W}_{i+1} = \mathbf{W}_i + lp \cdot (\mathbf{I} - \Phi \cdot \mathbf{y})\mathbf{W}_i$$

Ο τελευταίος είναι αναδρομικός τύπος οπότε θα πρέπει να επιλεγούν κατάλληλα οι παράμετροι *lp*, ρυθμός εκμάθησης του εκπαιδευόμενου σετ (training set) και η διάσταση του νέου διανυσματικού χώρου.

6.2.5 Ταξινόμηση

Στο παρουσιαζόμενο λογισμικό γίνεται χρήση δύο τεχνικών ταξινόμησης: της μεθόδου του k-κοντινότερου γειτονικού σημείου (k-nearest neighbor) και των νευρωνικών δικτύων, συγκεκριμένα των δικτύων ακτινικής βάσης (radial basis networks).

- *Μέθοδος k κοντινότερου γειτονικού σημείου.* Λαμβάνοντας υπόψη την απλότητα της, η μέθοδος αυτή αποτελεί πολύ ισχυρή τεχνική ταξινόμησης.

Ένα δείγμα ταξινομείται ανάλογα με την πλειονότητα των k κοντινότερων γειτονικών του σημείων, όπου k είναι ένας περιττός ακέραιος (1, 3 ή 5). Για ένα δεδομένο δείγμα, υπολογίζονται οι ευκλείδειες αποστάσεις από το δείγμα σε σχέση με κάθε άλλο σημείο στο σετ των δεδομένων. Οι αποστάσεις αυτές κατατάσσονται κατά αύξουσα σειρά και χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό των k κοντινότερων γειτονικών σημείων του δείγματος. Βάσει της τάξης της πλειονότητας των k κοντινότερων γειτονικών σημείων, το άγνωστο δείγμα ταξινομείται. Αν η ανατιθέμενη και η πραγματική τάξη ταυτίζονται, τότε η ανάθεση θεωρείται επιτυχής. Ο βαθμός της συνολικής επιτυχίας της ταξινόμησης αποτελεί μέτρο του βαθμού συγκέντρωσης (clustering) στο σετ δεδομένων. Προφανώς, η πλειονότητα των k κοντινότερων γειτονικών σημείων προκύπτει μόνο αν η πλειονότητα των μεταβλητών συγκλίνουν, δεδομένου ότι τα δεδομένα συνήθως κανονικοποιούνται.

Η μέθοδος των k κοντινότερων γειτονικών σημείων δεν εγγυάται την αξιοπιστία της ταξινόμησης. Όμως, η πιθανότητα λανθασμένης ταξινόμησης είναι πεπερασμένη. Είναι γνωστό ότι η ταξινόμηση κατά Bayes αποτελεί το βέλτιστο κανόνα ταξινόμησης. Συνήθως όμως δεν είναι δυνατό να υπολογιστούν όλες οι απαιτούμενοι παράμετροι για τη μέθοδο Bayes. Η μέθοδος του 1 κοντινότερου γειτονικού σημείου παρουσιάζει σφάλμα που είναι το πού δύο φορές μεγαλύτερο από το σφάλμα Bayes. Επομένως, οποιαδήποτε άλλη μέθοδο ταξινόμησης χρησιμοποιήσουμε, δεν μπορεί να βελτιώσει τη μέθοδο των k κοντινότερων γειτονικών σημείων πάνω από δύο φορές. Εξαιτίας της ευκολίας εφαρμογής της, η μέθοδος των k κοντινότερων γειτονικών σημείων μπορεί να χρησιμοποιηθεί για μια αρχική εξέταση των δεδομένων αλλά και για λόγους σύγκρισης με άλλες μεθόδους.

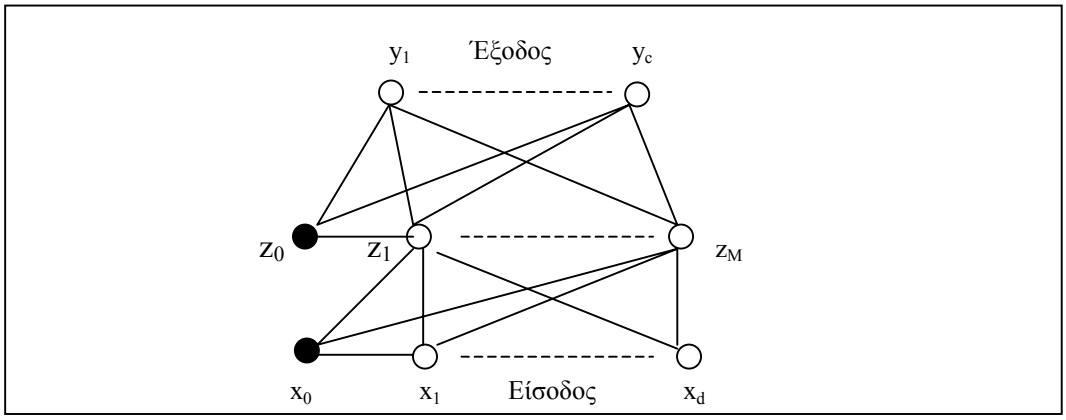
- *Νευρωνικά δίκτυα ακτινικής βάσης*. Στην ουσία η ταξινόμηση αποτελεί την μαθηματική απεικόνιση μιας ή περισσότερων μεταβλητών x μέσω μιας συνάρτησης σε μια ή περισσότερες μεταβλητές y. Συγκεκριμένα, η μεταβλητή x αποτελεί τις μετρούμενες ιδιότητες των περιβαλλοντικών δειγμάτων, ενώ η μεταβλητή y αποτελεί την τάξη του δείγματος, δηλαδή την προκαθορισμένη «ύποπτη» πηγή. Η μορφή της συνάρτησης που θα χρησιμοποιηθεί είναι

γνωστή εκ των προτέρων. Το νευρωνικό δίκτυο μπορεί κάλλιστα να θεωρηθεί σαν μια συγκεκριμένη επιλογή αυτής της συνάρτησης.

$$y_k = y_k(\mathbf{x} : \mathbf{w})$$

Στην περίπτωση αυτή οι παράμετροι που αποτελούν τον πίνακα **w** ονομάζονται *βάρη (weights)*. Η σημασία των νευρωνικών δικτύων έγκειται στο γεγονός ότι προσφέρουν ένα ισχυρό πλαίσιο για τον τη μη-γραμμική απεικόνιση πολλών μεταβλητών εισόδου σε πολλές μεταβλητές εξόδου, με τη μορφή αυτής της απεικόνισης να εξαρτάται από μια σειρά ρυθμιζόμενων παραμέτρων (βάρη). Η διαδικασία υπολογισμού των παραμέτρων αυτών που εξαρτάται από το αρχικό γνωστό σετ δεδομένων ονομάζεται *εκπαίδευση* (*training*) ή *εκμάθηση* (*learning*).

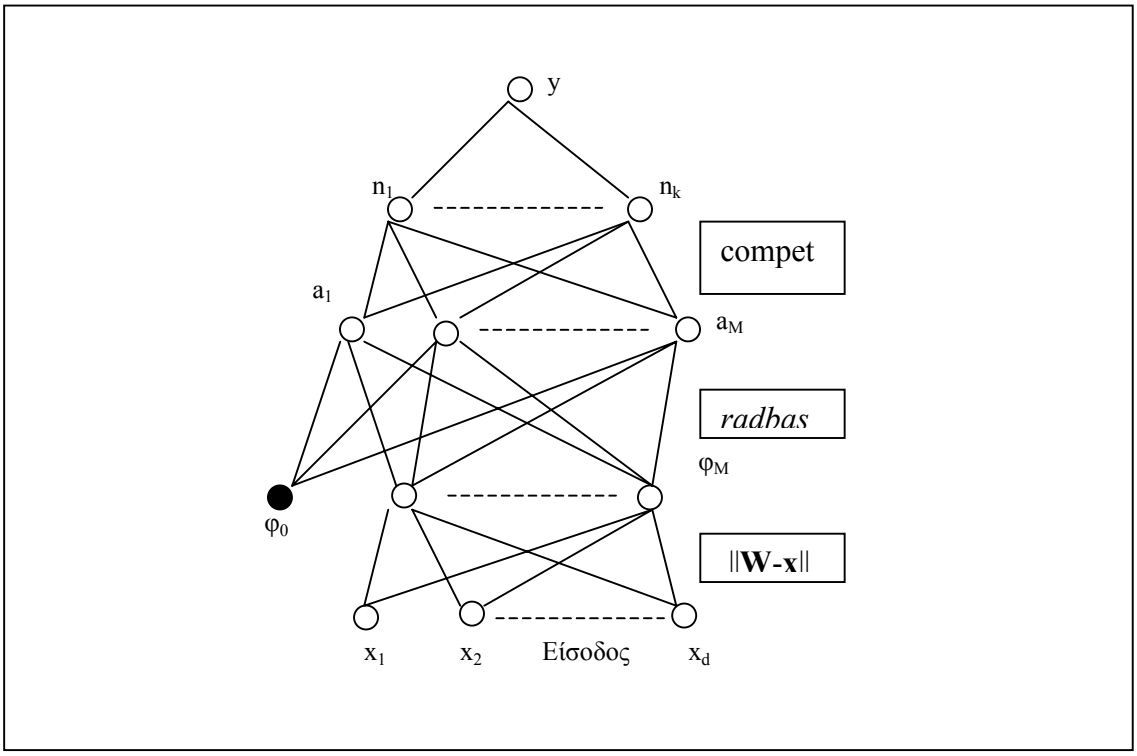
Τα δίκτυα ακτινικής βάσης αποτελούν μια κατηγορία δικτύων που έχουν συγκεκριμένη αρχιτεκτονική και συγκεκριμένες συναρτήσεις υπολογισμού της εξόδου. Η γενική διάταξη των νευρωνικών δικτύων αποτελείται από την είσοδο (διάνυσμα μεταβλητών **x**), την έξοδο (διάνυσμα μεταβλητών **y**) και μια σειρά ενδιάμεσων στιβάδων κάθε μια από τις οποίες αποτελεί και έναν μετασχηματισμό (ενεργοποίηση) των μεταβλητών της προηγούμενης στιβάδας με τα αντίστοιχα βάρη.



Διάγραμμα 13 Γενική αρχιτεκτονική νευρωνικού δικτύου.

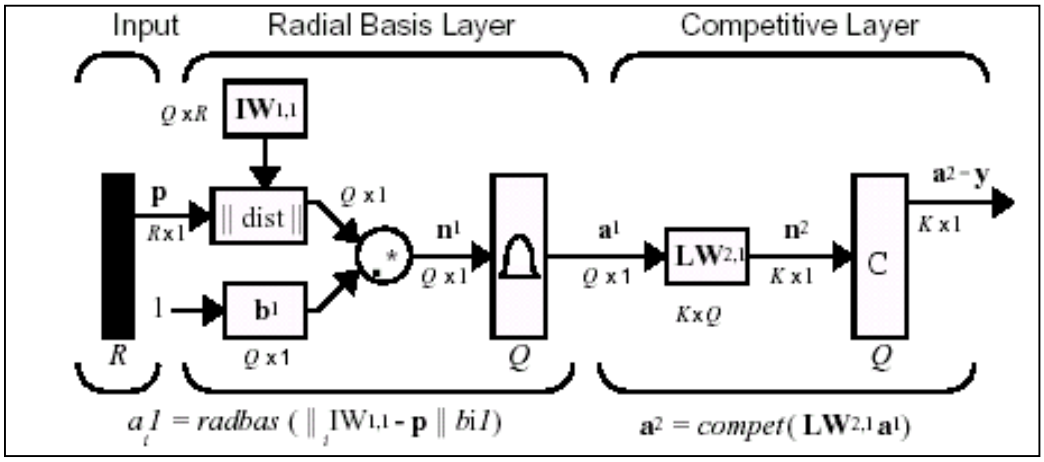
Το δίκτυο που χρησιμοποιείται στο παρουσιαζόμενο λογισμικό αποτελείται από δύο στιβάδες: την στιβάδα ακτινικής βάσης και την ανταγωνιστική στιβάδα. Όταν εισάγεται ένα διάνυσμα δεδομένων, η πρώτη στιβάδα υπολογίζει τις αποστάσεις του διανύσματος εισόδου από τα διανύσματα εκπαίδευσης, οπότε προκύπτει ένα διάνυσμα του οποίου τα στοιχεία δείχνουν πόσο κοντά είναι η μεταβλητή εισόδου στην μεταβλητή του σετ εκπαίδευσης. Η δεύτερη στιβάδα αθροίζει τη συνεισφορά για κάθε τάξη των μεταβλητών εισόδου και τελικά προκύπτει ένα διάνυσμα πιθανοτήτων

σαν καθαρή έξοδος. Τέλος, εφαρμόζεται μια ανταγωνιστική συνάρτηση στην έξοδο της δεύτερης στιβάδας, που δέχεται σαν όρισμα τη μέγιστη αυτών των πιθανοτήτων καταλήγοντας να καταχωρεί ένα 1 για την τάξη με τη μεγαλύτερη πιθανότητα και μηδενικά (0) για τις υπόλοιπες τάξεις. Η αρχιτεκτονική του δικτύου φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:



Διάγραμμα 14 Αρχιτεκτονική νευρωνικού δικτύου για την ταξινόμηση περιβαλλοντικών χημικών δειγμάτων.

Στο παρακάτω διάγραμμα φαίνεται μια περισσότερο μαθηματική απεικόνιση της αρχιτεκτονικής του δικτύου, όπου φαίνονται και οι διαστάσεις των διανυσμάτων.



Διάγραμμα 4 Μαθηματική απεικόνιση της αρχιτεκτονικής του νευρωνικού δικτύου.

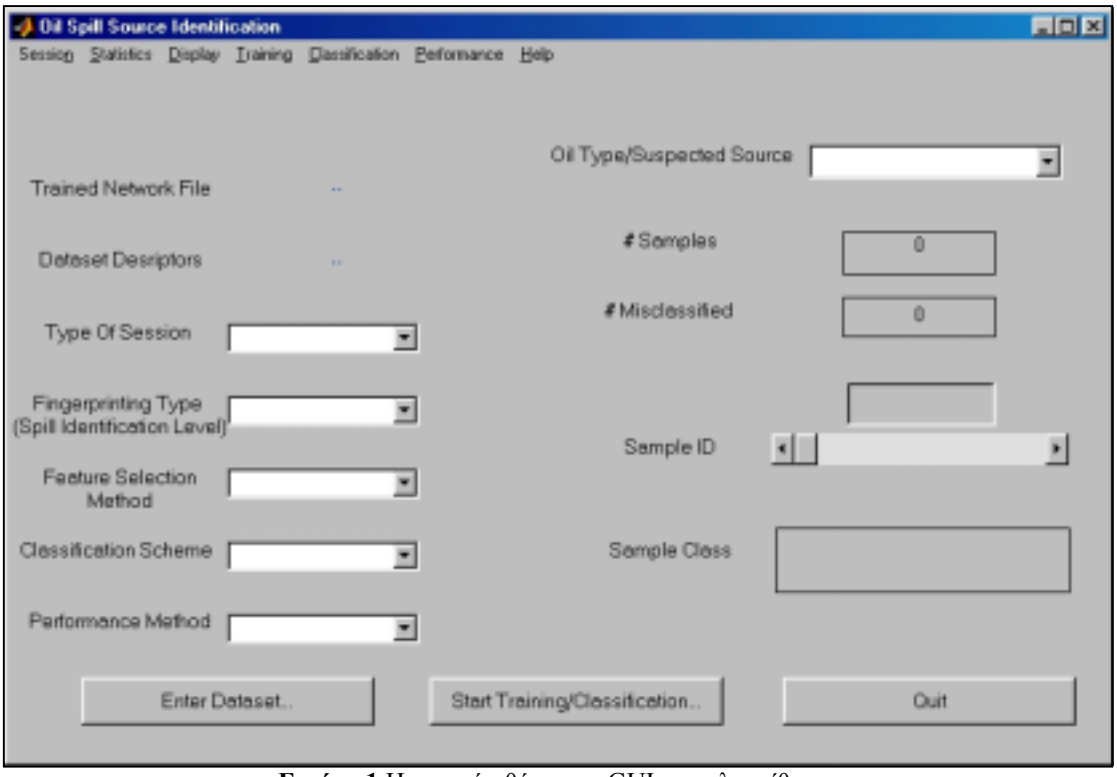
Όπου K είναι ο αριθμός των τάξεων στα δεδομένα, ενώ Q είναι ο αριθμός των διανυσμάτων στο σετ εκπαίδευσης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΤΟΥ GRAPHICAL USER INTERFACE ΤΟΥ ΑΛΓΟΡΙΘΜΟΥ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΠΗΓΩΝ ΡΥΠΑΝΣΗΣ ΑΠΟ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΕΙΔΗ

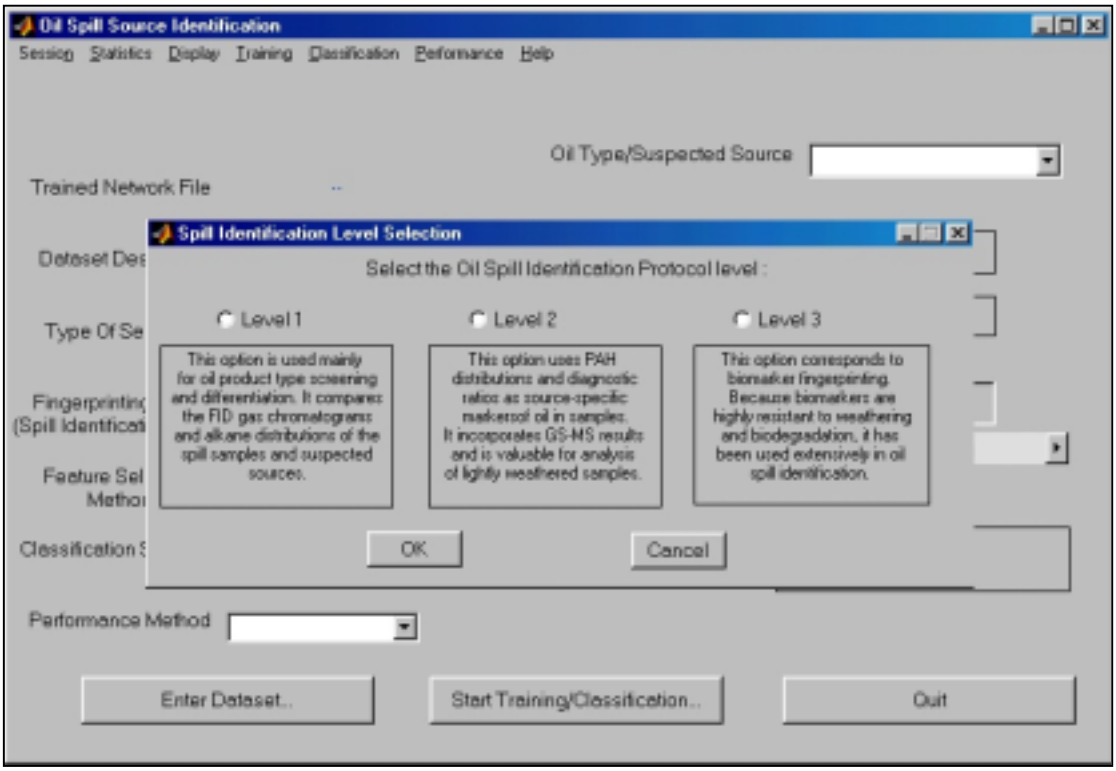
Για λόγους ευκολίας χρήσης αλλά και ενσωμάτωσης του παρουσιαζόμενου αλγορίθμου σε ένα εμπορικό πακέτο που χρησιμοποιείται ευρέως από την επιστημονική κοινότητα και προσφέρει πάμπολλες δυνατότητες στο χρήστη, όπως είναι το Matlab©, γράφτηκε σε κώδικα Matlab© ένα γραφικό front-end του αλγορίθμου. Οι ελάχιστες απαιτήσεις συνίστανται στην ύπαρξη μιας εγκατεστημένης έκδοσης του Matlab© (Version 4.2 ή ανώτερη) και του Neural Network Toolbox (Version 3.0 ή ανώτερη) στον Η/Υ που θα τρέχει το μοντέλο. Οδηγίες εγκατάστασης αναφέρονται στο συνοδευτικό CD.

Αφού γίνουν τα απαραίτητα βήματα εγκατάστασης, ο χρήστης μπορεί να τρέξει το πρόγραμμα πληκτρολογώντας **`ossi`** στη γραμμή εντολών του Matlab©. Η αρχική οθόνη θα μοιάζει κάπως σαν την παρακάτω εικόνα.



Εικόνα 1 Η αρχική οθόνη του GUI του αλγορίθμου.

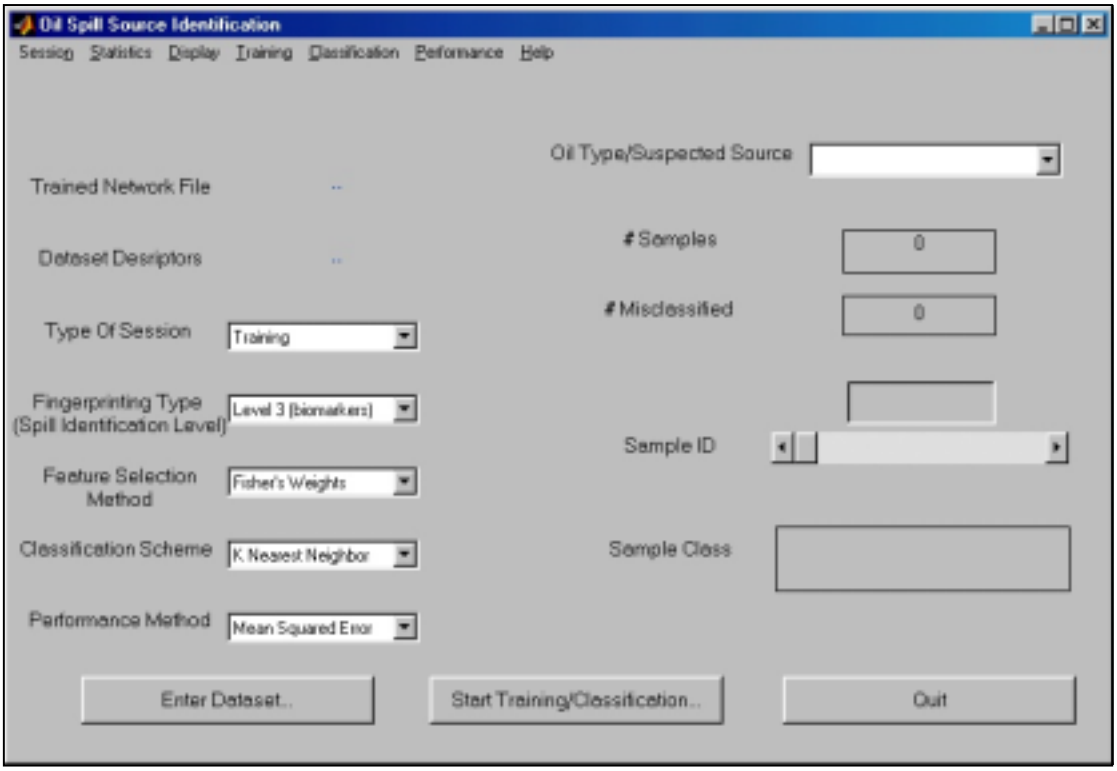
Το GUI προγραμματίστηκε έτσι ώστε να δίνεται στο χρήστη η δυνατότητα και η ευελιξία να εκτελούνται τα στάδια του αλγορίθμου μεμονωμένα ή συνολικά. Η συνολική εκτέλεση του αλγορίθμου, δηλαδή η εξ'αρχής ανάλυση προσδιορισμού των πηγών ρύπανσης από πετρελαιοειδή στα περιβαλλοντικά δείγματα, γίνεται με την επιλογή **Session** → **New**…. Το πρόγραμμα τότε εμφανίζει κατά σειρά παράθυρα επιλογών που το καθένα αντιστοιχεί και σε ένα στάδιο του αλγορίθμου. Στην παρακάτω εικόνα φαίνεται το παράθυρο επιλογής του επιπέδου προσδιορισμού των πηγών ρύπανσης (Spill Identification Protocol).



Εικόνα 2 Παράθυρο επιλογής επιπέδου προσδιορισμού των πηγών ρύπανσης από πετρελαιοειδή.

Βέβαια, οι επιλογές αυτές μπορούν να αλλαχθούν μετά την πρώτη ενεργοποίηση τους χωρίς να χρειαστεί να επαναλάβουμε όλες τις προηγούμενες επιλογές μέσω του μενού **Session** → **New**…. Αυτό γίνεται από τα διάφορα Popup μενού που βρίσκονται στο αριστερό τμήμα της οθόνης. Στην παρακάτω εικόνα φαίνεται ακριβώς αυτή η λειτουργία. Οι παράμετροι που μπορούν να επιλεγούν με αυτόν τον τρόπο είναι: το είδος της συνόδου (type of session), το επίπεδο του πρωτοκόλλου προσδιορισμού πηγών ρύπανσης (spill identification level), η μέθοδος επιλογής χαρακτηριστικών (feature selection method), η μέθοδος ταξινόμησης (classification scheme) και η

μέθοδος υπολογισμού της απόδοσης του μοντέλου (performance method). Μετά την τελική επιλογή των παραμέτρων η ταξινόμηση (ή εκπαίδευση του συστήματος) γίνεται από την επιλογή **Start Training/Classification**….



Εικόνα 3 Επιλογή των παραμέτρων από τα popup μενού στο αριστερό τμήμα της οθόνης.

Οι υπόλοιπες επιλογές του μενού **Session** περιλαμβάνουν:

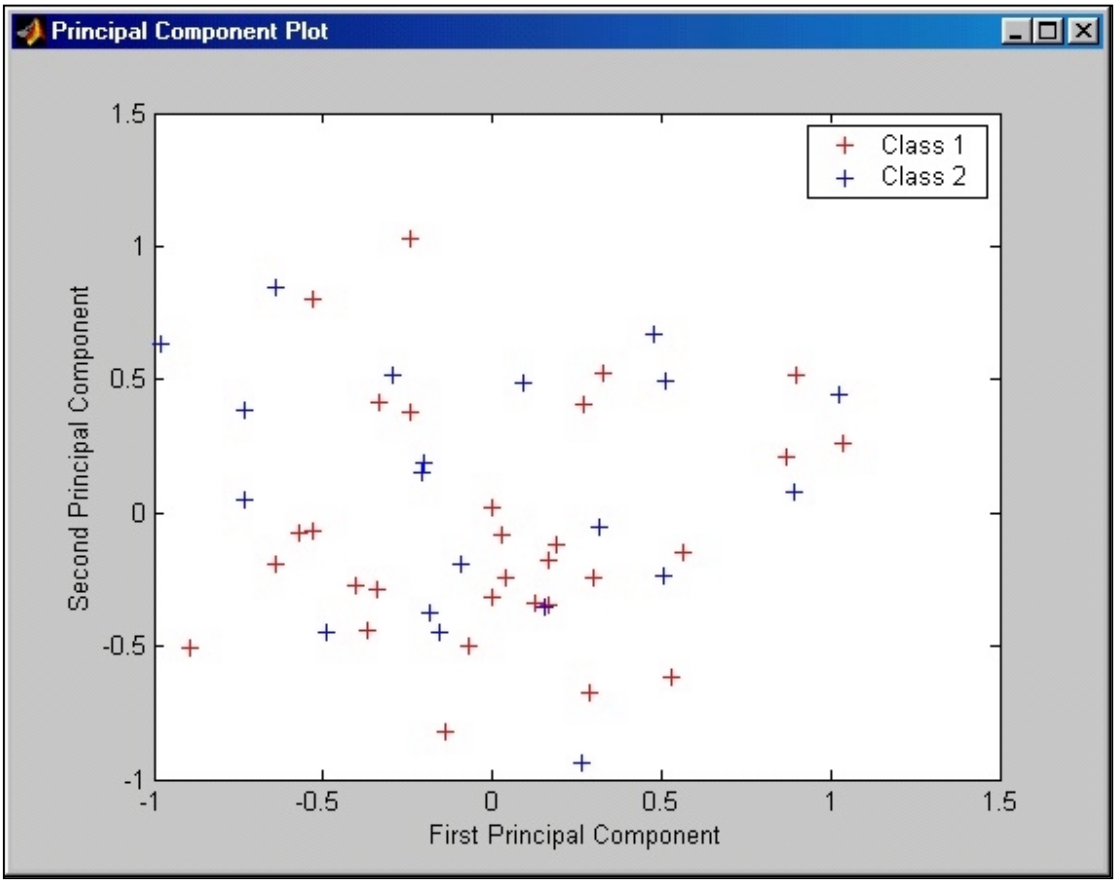
- **Open**…: Άνοιγμα αποθηκευμένης συνόδου.
- **Save As… / Save**: Αποθήκευση συνόδου.
- **Exit**: Έξοδος από το πρόγραμμα.

Το μενού **Statistics** αντιστοιχεί στις στατιστική ανάλυση της προεπεξεργασίας των χρωματογραφικών δεδομένων. Συγκεκριμένα περιλαμβάνει:

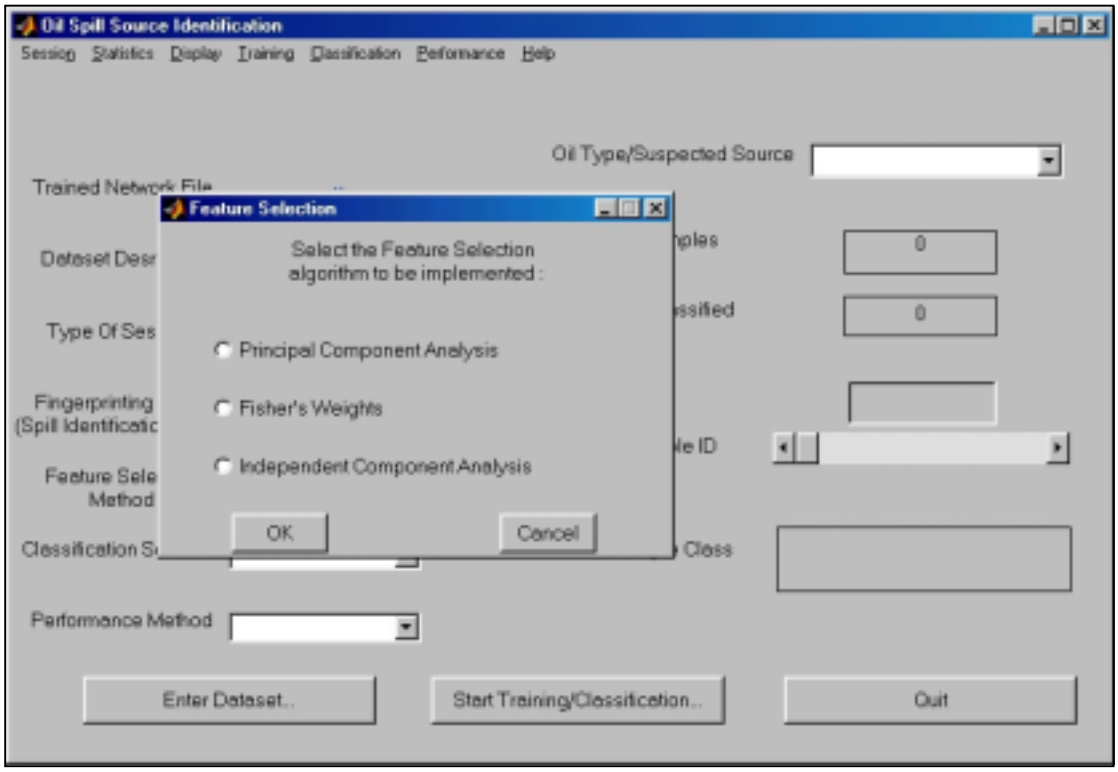
- **PCA**: Ανάλυση κυρίων συνιστωσών
- **RSD**: Υπολογισμός της Σχετικής Τυπικής Απόκλισης
- **Normalization**: Κανονικοποίηση των διανυσμάτων εισόδου
- **Feature Selection**: Επιλογή χαρακτηριστικών

Επιλέγοντας το μενού **Statistics → PCA** μας δίνεται η δυνατότητα να εμφανίσουμε το διδιάστατο αλλά και τρισδιάστατο γράφημα των 2 και 3 αντίστοιχα πρώτων κύριων συνιστωσών. Στην παρακάτω εικόνα φαίνεται το διδιάστατο

γράφημα από τυχαία δεδομένα. Στην εικόνα 5 φαίνεται και το μενού **Feature Selection**.



Εικόνα 4 Διδιάστατο γράφημα των δύο πρώτων κύριων συνιστωσών.



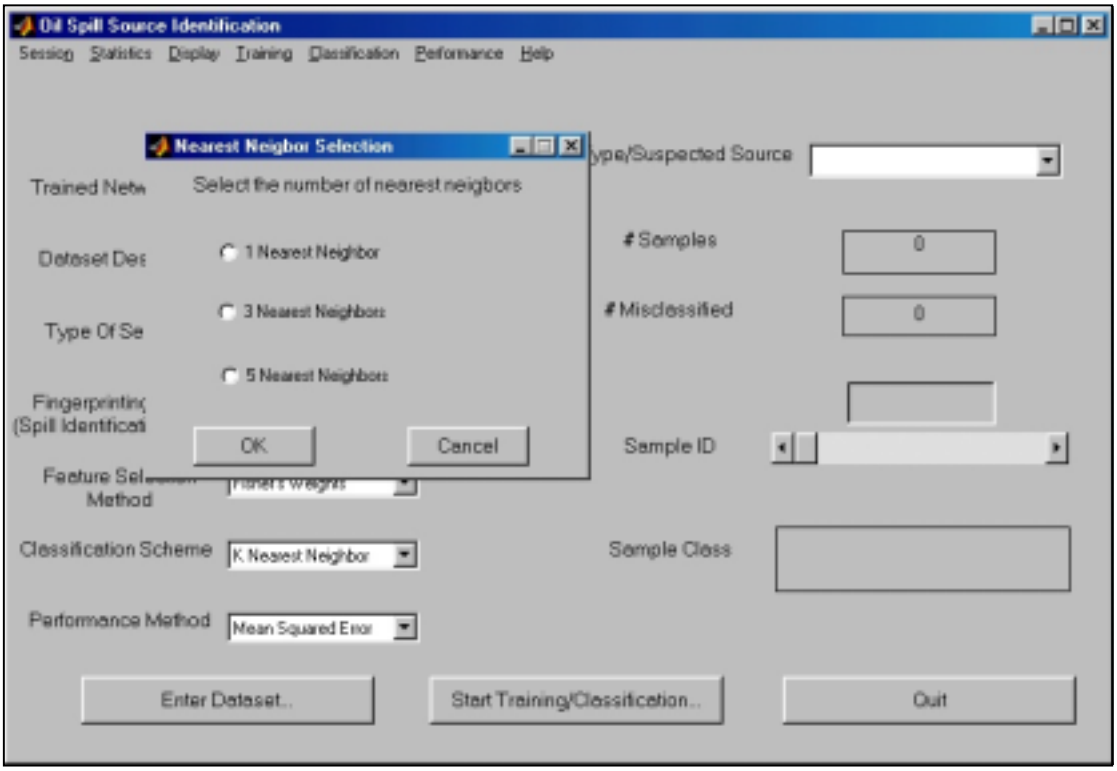
Εικόνα 5 Επιλογή Χαρακτηριστικών (Feature Selection)

Το μενού **Display** περιέχει την επιλογή εμφάνισης των γραφημάτων των κυρίων συνιστωσών, όπως φαίνεται και στην εικόνα 4.

Το μενού **Training** περιέχει τις επιλογές για την εκπαίδευση του συστήματος ταξινόμησης (classifier). Συγκεκριμένα:

- **Start Training**: Εκκίνηση της διαδικασίας εκπαίδευσης του συστήματος
- **Stop Training**: Παύση της διαδικασίας εκπαίδευσης του συστήματος
- **Save To File**…: Αποθήκευση των παραμέτρων του εκπαιδευμένου συστήματος
- **Load Training Parameters**…: Χρησιμοποίηση ήδη αποθηκευμένων παραμέτρων του εκπαιδευμένου συστήματος

Το μενού **Classification** περιλαμβάνει δύο επιλογές για το σύστημα ταξινόμησης, αν θα είναι σύστημα k κοντινότερου γειτονικού σημείου (**K Nearest Neighbor**) ή νευρωνικό δίκτυο ακτινικής βάσης (**RBF Neural Network**).



Εικόνα 6 Επιλογή του αριθμού των κοντινότερων γειτονικών σημείων.

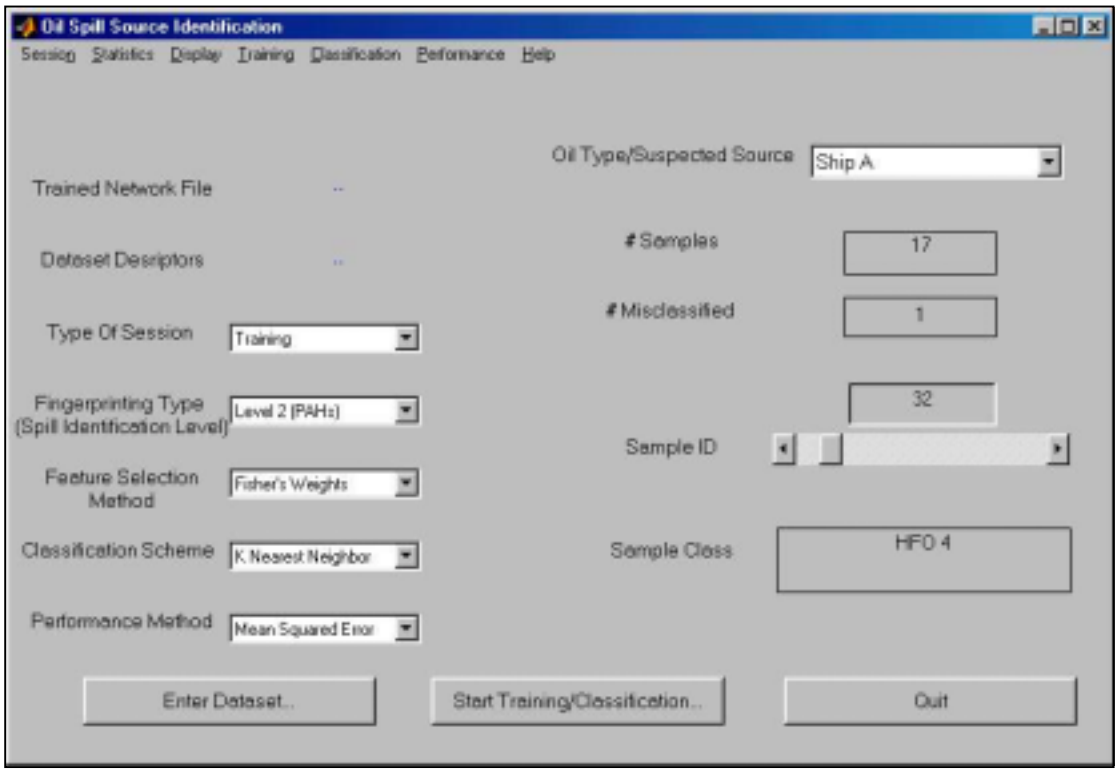
Το μενού **Performance** αντιστοιχεί στην επιλογή της συνάρτησης υπολογισμού της απόδοσης του συστήματος ταξινόμησης. Χρησιμοποιούνται δύο συναρτήσεις:

- **Mean Squared Error**: Μέσο τετραγωνικό σφάλμα
- **Bootstrap Error**: Υπολογισμός αυτοδύναμου (bootstrap) σφάλματος

Από την επιλογή **Enter Dataset…** εισάγουμε τα προκαθορισμένης μορφής αρχεία των χρωματογραφικών δεδομένων. Τα αρχεία αυτά θα είναι απλά ASCII αρχεία. Η μορφοποίηση θα είναι στήλες των δεδομένων, κατά σειρά, ΟΝΟΜΑ ΕΝΩΣΗΣ, ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ, ΧΡΟΝΟΣ ΕΚΛΟΥΣΗΣ, ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗ, ΙΟΝ, ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ ΚΟΡΥΦΗΣ, ΥΨΟΣ ΚΟΡΥΦΗΣ. Παρακάτω φαίνεται ένα δείγμα τέτοιου αρχείου:

Name	Conc	Ret.Time	Calibration	Ion	Area	Height
C0-fluorene	1.765	12.620	Target	163.00	9455361	4696321
C1-phenanthrene	2.345	14.453	Target	149.00	10016604	5145906
Biphenyl	0.076	18.681	Target	149.00	17667490	9150781
Perylene	0.643	22.518	Target	149.00	4346301	2266746
C2-fluorenes	1.289	24.228	Target	149.00	4813154	2177253
Pyrene	1.098	26.332	Target	149.00	6170636	2234417
Oleanane	2.345	32.987	Target	142.00	6473722	9605432

Τα αποτελέσματα θα φαίνονται στο δεξιό μέρος της οθόνης, όπου κατά σειρά φαίνονται τα ονόματα των «ύποπτων» πηγών, των αριθμού των δειγμάτων που ταξινομήθηκαν σε αυτή την πηγή και του αριθμού των δειγμάτων που ταξινομήθηκαν σε αυτή την πηγή λανθασμένα (αν εκτελούμε σύνοδο εκπαίδευσης). Στο κάτω δεξιό μέρος υπάρχει ένας slider απ'όπου επιλέγεται ο αύξων αριθμός του δείγματος, ο οποίος μπορεί να επιλεγεί και πληκτρολογώντας στο κατάλληλο πεδίο. Ταυτόχρονα με αυτή την επιλογή το GUI θα δείχνει και την «τάξη» του κάθε δείγματος.



Εικόνα 7 Απεικόνιση των αποτελεσμάτων ταξινόμησης του GUI και δυνατότητες του χρήστη.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

ΕΠΙΛΟΓΟΣ

Η πρόοδος στις τεχνικές ανάλυσης του χημικού αποτυπώματος των υδρογονανθράκων πετρελαίου και ερμηνείας των χημικών δεδομένων τις τελευταίες δύο δεκαετίες, έχουν επιτρέψει τον λεπτομερή ποιοτικό και ποσοτικό χαρακτηρισμό του διαρρέοντος πετρελαίου. Το κεντρικό θέμα αυτής της εργασίας ήταν η χρήση αυτών των μεθόδων για την ανάπτυξη στατιστικών μεθόδων και λογισμικού για τον προσδιορισμό πηγών ρύπανσης από πετρελαιοειδή στο περιβάλλον. Οι μέθοδοι αυτές περιελάμβαναν την αναγνώριση διάταξης (pattern recognition) των κατανομών υδρογονανθράκων χαρακτηριστικών των δειγμάτων πετρελαιοειδών, ανάλυση ενώσεων χαρακτηριστικών των πηγών προέλευσης των πετρελαιοειδών και υπολογισμό διάφορων διαγνωστικών αναλογιών των συγκεντρώσεων τους, στατιστικές μεθόδους όπως Ανάλυση Κύριων Συνιστωσών κ.α. Επίσης αναφέρθηκε και το ζήτημα της διαφοροποίησης των πετρογενών από τους πυρογενείς και βιογενείς υδρογονάνθρακες.

Απώτερος σκοπός της εφαρμογής αυτών των μεθόδων είναι ο όσο το δυνατόν αντικειμενικότερος προσδιορισμός των πηγών ρύπανσης πετρελαιοειδών, έτσι ώστε να μπορεί η ανάλυση αυτή να χρησιμοποιηθεί στην επίλυση δικαστικών διαφορών που αφορούν την υπαιτιότητα του ρυπαίνοντα. Σε πολλές περιπτώσεις βέβαια, συγκεκριμένα για πολύπλοκα μίγματα υδρογονανθράκων ή χημικά γηρασμένα δείγματα σε μεγάλο βαθμό, δεν υπάρχει μια καθορισμένη μέθοδος που να δίνει τη δυνατότητα να αναγνωριστεί πέραν αμφιβολίας η πηγή(-ες) ποσοτήτων διαρρέοντος πετρελαίου. Σε τέτοιες περιπτώσεις απαιτείται ο συνδυασμός μεθόδων ανάλυσης του χημικού αποτυπώματος.

Βέβαια, η εργασία αυτή επικεντρώθηκε στην ανάπτυξη του λογισμικού και την ανάπτυξη στατιστικών μεθόδων επεξεργασίας των δεδομένων που προκύπτουν από τη χρήση των μεθόδων που αναφέρθηκαν παραπάνω. Ο αλγόριθμος που εφαρμόστηκε αποτελεί στην ουσία ένα μοντέλο νευρωνικού δικτύου ακτινικής βάσης που χρησιμοποιείται επιτυχώς για την ταξινόμηση περιβαλλοντικών δειγμάτων πετρελαιοειδών στις προκαθορισμένες «ύποπτες» πηγές ρύπανσης.

Η εξέλιξη των μεθόδων ανάλυσης χημικού αποτυπώματος θα συνεχιστεί καθώς εξελίσσονται οι αναλυτικές και στατιστικές μέθοδοι επεξεργασίας. Αναμένεται η εξέλιξη αυτή να επιτρέψει την ακόμα περισσότερο λεπτομερή προσέγγιση στο πρόβλημα του προσδιορισμού των πηγών ρύπανσης από πετρελαιοειδή και πολύπλοκα μίγματα πετρελαίου στο περιβάλλον.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

[1] Aboul-Kassim, T.A.T., Simoneit, B.R.T., Environmental Science Technology 29, 2473-2483, 1995

[2] Aboul-Kassim, T.A.T., Simoneit, B.R.T., Marine Pollution Bulletin 30, 63-73, 1995

[3] Ackman R.G., McLeod, C.A., Banerjee, A.K., Journal Of Planar Chromatography 3, 450-462, 1990

[4] Ali, M.F., Ali, M.A., Fuel Science Technology Int. 6, 259-290, 1988

[5] American Petroleum Institute (API), Interlaboratory Study Of Three Methods For Analysing Petroleum Hydrocarbons In Soils, API Publications No. 4599, API, Washington, DC, 1994

[6] Analytical Methods For Petroleum Hydrocarbons, Publication No. 97-602, Washington State Department Of Ecology, Olympia, WA, 1997

[7] Anderson, T.W., An Introduction To Multivariate Statistical Analysis, John Wiley, New York, 1958

[8] API Methods For Determination Of Diesel Range Organics, Revision 3, American Petroleum Institute, Washington, DC, 1992

[9] API Methods For Determination Of Gasoline Range Organics, Revision 5, American Petroleum Institute, Washington, DC, 1992

[10] API Methods For Determination Of Petroleum Hydrocarbons In Soil, Reversion 1, American Petroleum Institute, Washington, DC, 1992

[11] ASTM (American Society For Testing And Materials), Standard Practice For Oil Spill Identification By Gas Chromatography And Positive Ion Electron Impact Low Resolution Mass Spectrometry, D-5739-95, W. Conshohocken, PA, USA, 1990a

[12] ASTM (American Society For Testing And Materials), Standard Test Methods For Comparison Of Waterborne Petroleum Oil By Gas Chromatography, D-3328-90, W. Conshohocken, PA, USA, 1990b

[13] ASTM Method 3328-90, in Annual Book Of ASTM Standards, Water (II), Vol. 11.02 American Society For Testing And Materials, Philadelphia, PA, 1997

[14] ASTM Method 5037-90, in Annual Book Of ASTM Standards, Water (II), Vol. 11.02 American Society For Testing And Materials, Philadelphia, PA, 1997

[15] ASTM Method 5186-96 in Annual Book Of ASTM Standards, Vol. 05.03, American Society For Testing And Materials, Philadelphia, PA, 1997

[16] ASTM Method 5739-95, in Annual Book Of ASTM Standards, Water (II), Vol. 11.02 American Society For Testing And Materials, Philadelphia, PA, 1997

[17] ASTM Method D-3650, in Annual Book Of ASTM Standards, Vol. 11.02, American Society For Testing And Materials, Philadelphia, PA, 1997

[18] ASTM Methods 3414, in Annual Book Of ASTM Standards, Water (II), Vol. 11.02, American Society For Testing And Materials, Philadelphia, PA, 1997

[19] ASTM Methods 3921, in Annual Book Of ASTM Standards, Water (II), Vol. 11.02, American Society For Testing And Materials, Philadelphia, PA, 1997

[20] Beale, M., Demuth, H., Neural Network Toolbox For Use With Matlab, Version 4, Mathworks Inc, 2000

[21] Bence A.E., Kvenvolden, K.A., Kennicutt II, M.C., Organic Geochemistry 24, 7-42, 1996

[22] Bence, A.E., Burns, W.A., in: Wells, P.G., Butler, J.N., Hughes, J.S. (Eds.), Exxon Valdez Oil Spill: Fate And Effects In Alaska Waters, ASTM, Philadelphia, PA, pp 84-140, 1995

[23] Bishop, C.M., Neural Networks For Pattern Recognition, Oxford University Press, 1995

[24] Blenkinsopp, S., Wang, Z.D., Foght, J., Westlake, D.W.S., Fingas, M., Sergy, G., Landriault, M., Sigouin, L., Semple, K., Assessment Of The Freshwater Biodegradation Potential Of Oils Commonly Transported In Alaska, prepared for Alaska Department Of Environmental Conservation, ASPS No. 95-0065, Contract No. 18-8002-51, 1995

[25] Boehm, P.D., Douglas, G.S., Burns, W.A., Mankiewicz, P.J., Page, D.S., Bence, A.E., Marine Pollution Bulletin 34, 599-613, 1997

[26] Boehm, P.D., Feist, D.L., Kaplan, I., Mankiewicz, P., Lewbel, G.S. in: Proceedings Of The 1983 International Oil Spill Conference, American Petroleum Institute, Washington, DC, pp 507-516, 1983

[27] Boehm, P.D., Fiest, D.L., Mackay, D., Paterson, S., Environmental Science Technology 16, 498-505, 1982

[28] Boehm, P.D., Page, D.S., Gilfillan, E.S., Bence, A.E., Burns, W.A., Mankiewicz, P.J., Environmanetal Science Technology 32, 567-576, 1998

[29] Boehm, P.D., Page, D.S., Gilfillan, E.S., Stubblefield, W.A., Harner, E.J., in: Wells, P.G., Butler, J.N., Hughes, J.S. (Eds.), Exxon Valdez Oil Spill: Fate And Effects In Alaska Waters, ASTM, Philadelphia, PA, pp 347-397, 1995

[30] Bragg, J.R., Prince, R.C., Harner, E.J., Atlas, R.M., Nature 368, 413-418, 1994

[31] Bragg, J.R., Prince, R.C., Wilkinson, J.B., Atlas, R.M., Bioremediation For Shoreline Cleanup Following The 1989 Alaskan Oil Spill, EXXON Co, Houston, TX, 1992

[32] Brakstad, F., Grahl-Nielsen, O., Marine Pollution Bulletin 19, 319-324, 1988

[33] Brodskii, E.S. and Savchuk, S.A., Determination Of Petroleum Products In The Environment. Journal Of Analytical Chemistry, 53, 1070-1082, 1998

[34] Brown, J.S., Boehm, P.D. in: Proceedings Of The 1993 International Oil Spill Conference, American Petroleum Institute, Washington, DC, pp 507-516, 1983

[35] Burns K.A., Marine Pollution Bulletin 26, 68-72, 1993

[36] Burns, W.A., Mankiewicz, P.J., Bence, A.E., Page, D.S., Parker, K.R., Environmental Toxicol. Chemistry 16, 1119, 1997

[37] Butler, E.L., Prince, R.C., Douglas, G.S., Axcel, T., Tsu, C.S., Bronson, M.T., Clark, J.R., Lindstrom, J.E., Steinhauter, W.G., in: Hinchee, R.E., Olfenbuttel, R.F. (Eds.), On-site Bioremediation, Butterworth-Heinemann, Boston, MA, pp 515-521, 1991

[38] Butt, J.A., Duckworth, D.F., Perry, S.G., Characterization Of Spilled Oil Samples, Wiley, New York, 1986

[39] Chosson, P., Lanau, C., Connan, P., Dessort, D., Nature 351, 640-642, 1991

[40] Denahan, S.A., Denahan, B.J., Elliott, W.G., Tucker, W.A., Winslow, M.G., Boyes, S.R., in Kotecki, P.T., Calabrese, E.J. (Eds.), Petroleum Contaminated Soils, Lewis Publishers, Chelsea, MI, pp 93-109, 1990

[41] Douglas, G.S., Bence, A.E., Prince, R.C., McMillen, S.J., Butler, E.L., Environmental Science Technology 30, 2332-2339, 1996

[42] Douglas, G.S., McCarthy, K.J., Dahlen, D.T., Seavey, J.A., Steinhause, W.G., Prince, R.C., Elemendorf, D.L. in: Kostecki, P.T., Calabrese, E.J. (Eds.), Contaminated Soils, Lewis Publishers, Chelsea, MI, pp 1-22, 1992

[43] Douglas, G.S., Uhler, A.D., Environmanetal Testing Analysis May/June, 46-53, 1993

[44] Etkin, D.S. (Ed.), Oil Spill Intelligence Report (Special), Cutter Information Corp, May 1997

[45] Etkin, D.S. (Ed.), Oil Spill Intelligence Report's White Paper Series, Vol. 1 (5), Cutter Information Corp, September 1997

[46] Etkin, D.S. (Ed.), Oil Spill Intelligence Report's White Paper Series, Vol. 1 (6), Cutter Information Corp, October 1997

[47] Etkin, D.S. (Ed.), Oil Spill Intelligence Report's White Paper Series, Vol. 2, Cutter Information Corp, 1998

[48] Fan, C.Y., Krishnamurthy, S., Chen, C.T., in: O'Shay, T.A., Hoddinott, K.B. (Eds.), Analysis Of Soil Contaminated With Petroleum Constituents, ASTM STP 1221, ASTM, Philadelphia, PA, pp 61-74, 1994

[49] Fayad, N.M., Overton, E., Marine Pollution Bulletin 30, 239-246, 1995

[50] Fingas, M., Halley, G., Ackerman, F., Vanderkooy, N., Nelson, R., Bissonette, M.C., Laroche, N., Wang, Z.D., Lambert, P., Li, K., Jokyty, P., Sergy, G., Halley, W., Latour, J., Galarnear, R., Ryan, B., Campagna, P.R., Turpin, R.D., Tennyson, E.J., Mullin, J., Hannon, L., Aurand, D., Hiltabrand, R. in: Proceedings Of The 1995 International Oil Spill Conference, American Petroleum Institute, Washngton, DC, 00 123-132, 1995

[51] Frolov, Y.B., Smimov, M.B., Vanyukova, N.A., Sanin, P.I., Petroleum Chemistry U.S.S.R. 29, 87-102, 1989

[52] Fukunaga, K., IntroductionTo Statistical Pattern Recognition, Second Edition, Morgan Kaufmann, 1990

[53] Ge, Z., Brown, C.W., Environmental Science Technology 29, 878-882, 1995

[54] Grahl-Nielsen, O., Lygre, T., Marine Pollution Bulletin 21, 176-183, 1990

[55] Guan, S., Marshall, A.G., Scheppele, S.E., Analytical Chemistry 68, 46-71, 1996

[56] Guiochon, G. and Guillemin, C.L., Gas Chromatography, Review of Scientific Instrumentation, 61(11), 1990

[57] Henry, C.B., Roberts, P.O. and Overton, E.B., Advancing Forensic Chemistry Of Spilled Oil: Self-Normalizing, Fingerprint Indexes. Proceedings Of The International Oil Spill Conference, pp 936-937, 1997

[58] Hsu, C.S., Qian, K., Robbins, W.K., Journal Of High Resolution Chromatography 17, 271-276, 1994

[59] Jolliffe, I.T., Principal Component Analysis, Springer-Verlag, 1986

[60] Kaplan, I.R., Galperin, Y.,Lu, S.T.,Lee, R.P., Organic Geochemistry 27, 289-317, 1997

[61] Karlsen D.A., Larter, S.R., Organic Geochemistry 17, 603-617, 1991

[62] Kennicutt II, M.C., McDonald, T.J., Denoux, G.J., McDonald, S.J., Marine Pollution Bulletin 24, 499-506, 1992

[63] Kennicutt II, M.C., Oil Chem. Pollution 4, 89-112, 1988

[64] Killops, S.D., Howell, V.J., Chemical Geology 91, 65-79, 1991

[65] Krahn, M.M., Burrows, D.G., Ylitalo, G.M., Brown, D.W., Wigrn, C.A., Collier, T.K., Chan, S.L., Varanasi, U., Environmental Science Technology 26, 116-126, 1992

[66] Krahn, M.M., Ylitalo, G.M., Buzitis, J., Chan, S., Varanasi, U., Journal Of Chromatography 642, 15-32, 1993

[67] Kvenvolden, K.A., Hostettler, F.D., Carlson, P.R., Rapp, J.B., Threlkeld, C.N., Warden, A., Environmental Science Technology 29, 2473-2483, 1995

[68] Kvenvolden, K.A., Hostettler, F.D., Rapp, J.B., Carlson, P.R., Marine Pollution Bulletin 26, 24-29, 1993

[69] Lavine, B., Clustering And Classification Of Analytical Data, Encyclopedia Of Analytical Chemistry, John Wiley, 1997

[70] Lavine, B., Mayfield, H., Kroman, P.R., Faruque, A., Source Identification Of Underground Fuel Spills By Pattern Recognition Analysis Of High Speed Gas Chromatograms, Analytical Chemistry 67, 1995

[71] Lavine, B., Moores, A., Mayfield, H., Faruque, A., Genetic Algorithms Applied To Pattern Recognition Analysis Of High-Speed Gas Chromatograms Of Aviation Turbine Fuels Using An Integrated Jet-A/JP-8 Database, Microchemical Journal 61, 1999

[72] Law, R.J., Sci. Total Environ. 15, 37-49, 1980

[73] Li, M., Larter, S.R., Stoddart, D., Bjory, M., Analytical Chemistry 64, 1337-1344, 1992

[74] Longpre, D., Jarry, V., Fortin, M., Environmental Impact Sampling Designs Used To Evaluate Accidental Spills, Spill Science & Technology Bulletin Vol. 4, 1997

[75] Lundanes, E., Greibrokk, T., Journal Of High Resolution Chromatography, 197-202, 1994

[76] Mackenzie, A.S., in: Brooks, J., Welte, D. (Eds.), Advances In Petroleum Geochemistry, Vol. 1, Academic Press, London, pp 115-214, 1984

[77] Martin, A. J. P. and Symge, R. L. M., Separation of the Highter Monoamino-Acids by Counter-Current Liquid-Liquid Extraction: The Amino-Acid Composition of Wool, Biochemical Journal, 35(1): 91-121, 1941

[78] Martinelli, M., Tromellini, A., Luise, E., Sauer, T.C., Neff, J.M., Douglas, G.S. in: Proceedings Of The 1995 International Oil Spill Conference, American Petroleum Institute, Washington, DC, pp 679-685, 1995

[79] McAuliffe, C.D., 1989 Oil Spill Conference, San Antonio, TX, pp 357-363, 1989

[80] McAuliffe, C.D., Johnson, J.C., Greene, S.H., Cavenari, G.P., Searl, T.D., Environmental Science Technology 14, 1509-1518, 1980

[81] Methods For Chemical Analysis Of Water And Wastes, US EPA, Washington, DC, 1986

[82] MSRC, Hydrocarbon Chemistry Analytical Methods For Oil Spill Assessments Report #95-032, pp 77-114, Marine Spill Response Corporation, Research And Development Program, 1995

[83] Munoz, D., Guiliano, M., Doumenq, P., Jacquot, F., Scherrer, P., Mille, G., Marine Pollution Bulletin 34, 868-874, 1997

[84] Nadkami, R.A., Analytical Chemistry 63, 675A-682A, 1991

[85] National Academy Of Science, Oil In The Sea: Inputs, Fates And Effects; National Academy Press, Washington, DC, 1985

[86] National Research Council, Oil In The Sea: Inputs, Fates And Effects, National Academy Press, Washington, DC, 1985

[87] Nordtest, Nordtest Method For Oil Spill Identification, 24 pp. NORDTEST, Esbo, Finland, 1991

[88] Page, D.S., Boehm, P.D., Douglas, G.S., Bence, A.E., Burns, W.A., Mankiewicz, P.J., Environmental Toxicol. Chemistry 15, 1266-1281, 1996

[89] Page, D.S., Boehm, P.D., Douglas, G.S., Bence, A.E., in: Wells, P.G., Buttler, J.N., Hughes, J.S. (Eds.), Exxon Valdez Oil Spill: Fate And Effects In Alaska Waters, ASTM, Philadelphia, PA, pp 41-83, 1995

[90] Page, D.S., Foster, J.C., Fickeet, P.M., Gilfillan, E.S., Marine Pollution Bulletin 19, 107-115, 1988

[91] Page, D.S., Gilfillan, E.S., Boehm, P.D., Harner, E.J., in: Wells, P.G., Butler, J.N., Hughes, J.S. (Eds.), Exxon Valdez Oil Spill: Fates And Effects In Alaska Waters, ASTM, Philadelphia, PA, pp 263-295, 1995

[92] Payne, J.R., McNabb, G.D., Journal Of Marine Technol. Soc. 18, 24-42, 1984

[93] Pereira, W.E., Rostad, C.E., Updegraff, D.M., Bennet, J.L., Environmental Toxicology Chemistry 6, 163-176, 1987

[94] Peters, K.E. and Moldowan, J.M., The Biomarker Guide, pp 363, Englewood Cliffs, NJ, Prentice Hall Inc., 1993

[95] Pollard, S.J.T., Kenefick, S.L., Hrudey, S.E., Fuhr, B.J., Holloway, L.R., Rawluk, M., in: O'Shay, T.A., Hoddinott, K.B. (Eds.), Analysis Of Soil Contaminated With Petroleum Constituents, ASTM, Philadelphia, PA, pp 38-52, 1995

[96] Potter, T.L., in: Calabrese, E.J., Kostecki, P.T. (Eds.), Petroleum Contaminated Soils, Lewis Publishers, Chelsea, MI, pp 97-109, 1989

[97] Prince, R.C., Elmendorf, D.L., Lute, J.R., Hsu, C.S., Haith, C.E., Senius, J.D., Dechert, G.J., Douglas, G.S., Butler, E.L., Environmental Science Technology 28, 142-145, 1994

[98] Richard, M.D., Lippmann, R.P., Neural Network Classifiers Estimate Bayesian A-Posteriori Probabilities, Neural Computation 3(4), 1991

[99] Riley, R.G., Thomas, B.L., Anderson, J.W., Bean, R.M., Marine Environ. Res. 4, 109-119, 1980

[100] Sauer, T., Boehm, P. in: Proceedings Of 1991 Oil Spill Conference, American Petroleum Institute, Washington DC, pp 363-369, 1991

[101] Sauer, T.C. and Uhler, A.D., Pollutant Source Identification And Allocation: Advances In Hydrocarbon Fingerprinting. Remediation Winter 1994-1995, 25-50, 1994-1995

[102] Sauer, T.C., Boehm, P.D., Technical Report Series 95-032, Marine Spill Response Corporation, Washington, DC, 1995

[103] Sauer, T.C., Brown, J.S., Boehm, P.D., Aurand, D.V., Michel., J., Hayes, M.O., Marine Pollution Bulletin 27, 117-134, 1993

[104] Sauer, T.C., Michel, J., Hayes, M.O., Aurand, D.V., Environment International 24, 43-60, 1998

[105] Sauer, T.C., Uhler, A.D., Remediation 4, 25-45, 1994

[106] Seifert, W.K., Moldowan, J.M., Demaison, G.J., Organic Geochemistry 6, 633-643, 1984

[107] Shen, J., Analytical Chemistry 56, 214-217, 1984

[108] Short, J.W., Babcock, M.M., Am. Fish. Soc. Symposium 18, 149-166, 1996

[109] Short, J.W., Heintz, R.A., Environmental Science Technology 31, 2375-2384, 1997

[110] Short, J.W., Jackson, T.J., Larsen, M.L., Wade, T.L., Am. Fish. Soc. Symposium 18, 140-148, 1996

[111] Sink, C.U., Hardy, D.R., Analytical Chemistry 66, 1334-1338, 1994

[112] Stout, S.A., Uhler, A.D., McCarthy, K.J., A Startegy And Methodology For Defensibly Correlating Spilled Oil To Source Candidates, Environmental Forensics 2, 2001

[113] Taylor, J.K., Quality Assurance Of Chemical Measurements, Lewis Publishers, Chemsea, MI, 1987

[114] Teal, J.M., Farrington, J.W., Burst, K.A., Stegeman, J.J., Tripp, B.W., Woodin, B., Phinney, C., Marine Pollution Bulletin 24, 607, 1992

[115] Urdal, K., Vogt, N.B., Sporstol, S.P., Lichtenthaler, R.G., Mostad, H., Kolset, K., Nordenson, S. and Esbensen, K. Classification Of Weathered Crude Oils Using Multimethod Chemical Analysis, Statistical Methods And SIMCA Pattern Recognition. Marine Pollution Bulletin 17, 366-373, 1986

[116] Valkman, J.K., Alexander, R., Kagi, R.I., Geochim. Cosmochim. Acta 47, 1033-1040, 1983

[117] Valkman, J.K., Alexander, R., Kagi, R.I., Geochim. Cosmochim. Acta 47, 785-794, 1983

[118] Volkman, J.K., Alexander, R., Kagi, R.I., Rowland, S.J., Sheppard, P.N., Organic Geochemistry 6, 619-632, 1984

[119] Volkman, J.K., Holdsworth, D.G., Neill, G.P., Bavor Jr., H.J., Sci. Tot. Environ. 112, 203-219, 1992

[120] Volkman, J.K., Nichol, P.D., Journal Of Planar Chromatography 4, 19-26, 1991

[121] Wang, R., Henry, C., Overton, E., Peak, No. 1, 2-4, Hewlett-Packard, 1993

[122] Wang, Z., Fingas, M. and Page, D.S., Oil Spill Identification. Journal Of Chromatography A 842, 369-411, 1999

[123] Wang, Z.D., Blenkinsopp, S., Fingas, M., Sergy, G., Landriault, M., Sigouin, L., Foght, J., Semple, K., Westlake, D.W.S., Preprints Of Symposia, American Chemical Society 43, 828-835, 1997

[124] Wang, Z.D., Blenkinsopp, S., Fingas, M., Sergy, G., Landriault, M., Sigouin, L., Foght, J., Westlake, D.W.S., Analytical Results For Assessment Of Freshwater Biodegradation Potential For Oils Commonly Transported In Alaska: Task 3 Progress Report, prepared for Alaska Department Of Environmental Conservation, 1996

[125] Wang, Z.D., Fingas, M., Blenkinsopp, S., Sergy, G., Landriault, M., Sigouin, L., Foght, J., Semple, K., Westlake, D.W.S., Journal Of Chromatography A809, 89-107, 1998

[126] Wang, Z.D., Fingas, M., Blenkinsopp, S., Sergy, G., Landriault, M., Sigouin, L., Lambert, P., Environmental Science Technology 32, 2222-2232, 1998

[127] Wang, Z.D., Fingas, M., Blenkinsopp, S., Sergy, G., Landriault, M., Sigouin, L., Lambert, P., The 20th Arctic And Marine Oil Spill Program (AMOP) Technical Seminar, 11-13 June 1997, Vancouver (submitted for publication)

[128] Wang, Z.D., Fingas, M., Environmental Science Technology 29, 2842-2849, 1995

[129] Wang, Z.D., Fingas, M., Journal Of Chromatography A 712, 321-343, 1995

[130] Wang, Z.D., Fingas, M., Journal Of Chromatography A 774, 51-78, 1997

[131] Wang, Z.D., Fingas, M., Journal Of Micrology Sep. 7, 617-639, 1995

[132] Wang, Z.D., Fingas, M., Landriault, M., Sigouin, L., Castle, B., Hostettler, D., Zhang, D., Spencer, B., Journal Of High Resolution Chromatography 21, 1998

[133] Wang, Z.D., Fingas, M., Landriault, M., Sigouin, L., Feng, Y., Mullin, J., Journal Of Chromatography A775, 251-265, 1997

[134] Wang, Z.D., Fingas, M., Landriault, M., Sigouin, L., Feng, Y.P. in: Proceedings Of The 19th Arctic And Marine Oil Spill Program (AMOP) Technical Seminar, 12-14 June 1996, Calgary, Environment Canada, Ottawa, pp 199-222, 1996

[135] Wang, Z.D., Fingas, M., Landriault, M., Sigouin, L., Xu, N., Analytical Chemistry 67, 2491-3500, 1995

[136] Wang, Z.D., Fingas, M., Li, K., Journal Of Chromatographic Science 32, 361-366, 1994

[137] Wang, Z.D., Fingas, M., Sergy, G., Environmental Science Technology 28, 1733-1746, 1994

[138] Wang, Z.D., Internal Report 98-02, ESD, Environment Canada, Ottawa, 1998

[139] Whittaker, M., Pollard, S.J.T., Fallick, T.E., Environmental Technology 16, 1009-1033, 1995

[140] Whittaker, M., Pollard, S.J.T., Journal Of Planar Chromatography 7, 354-361, 1994

[141] Williams, J.A., Bjoroy, M., Dolcater, D.L., Winters, J.C., Organic Geochemistry 10, 451-461, 1986

[142] Yancey, J.A., Kosman, J.J., Grills, J.J., Cavalier, R.C., Irion, J.W., Journal Of High Resolution Chromatography 17, 463-468, 1994

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ ΚΑΙ ΛΟΓΙΣΜΙΚΟΥ ΓΙΑ ΤΟΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΠΗΓΩΝ ΡΥΠΑΝΣΗΣ ΑΠΌ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΕΙΔΗ (HYDROCARBON FINGERPRINTING)

Κωνσταντίνος Ανδρεάδης
Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος
ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

Ορισμός του Προβλήματος

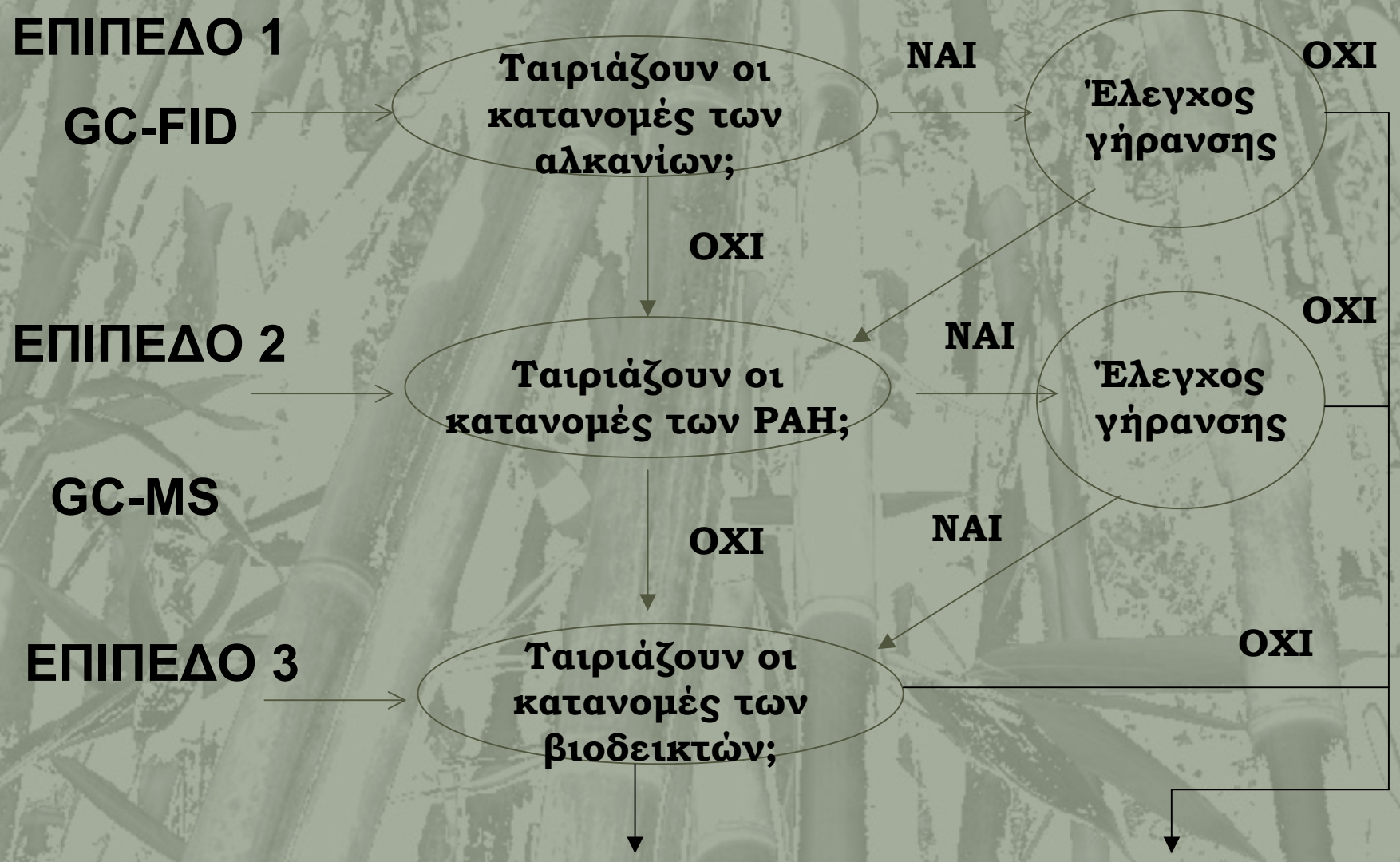
- Μοναδικότητα της χημικής σύνθεσης των πετρελαιοειδών στο περιβάλλον
- Χημικό αποτύπωμα πετρελαιοειδών
- Σοβαρές επιπτώσεις ρύπανσης στο περιβάλλον
- Αναγκαίος ο σαφής χαρακτηρισμός της ρύπανσης και η σύνδεση της με γνωστές πηγές

Προσδιορισμός των Πηγών Ρύπανσης για την Επίλυση Δικαστικών Διαφορών

- Ο ρόλος της χημικής γήρανσης στον χαρακτηρισμό της ρύπανσης των πετρελαιοειδών
- Η ποσοτική ανάλυση του χημικού αποτυπώματος αποτελεί μέσο για τη δικαστική ανάδειξη υπαιτιότητας στο ρυπαίνοντα

Πρωτόκολλο Προσδιορισμού Πηγών Ρύπανσης από Πετρελαιοειδή

- Βασίζεται σε δύο μεθόδους (GC-FID και GC-MS) ανάλυσης του χημικού αποτυπώματος
- 3 επίπεδα προσδιορισμού πηγών ρύπανσης


ΕΠΙΠΕΔΟ 1
GC-FID
Ταιριάζουν οι κατανομές των αλκανίων;
ΝΑΙ
Έλεγχος γήρανσης
ΟΧΙ
ΟΧΙ
ΕΠΙΠΕΔΟ 2
GC-MS
Ταιριάζουν οι κατανομές των PAH;
ΝΑΙ
Έλεγχος γήρανσης
ΟΧΙ
ΟΧΙ
ΝΑΙ
ΕΠΙΠΕΔΟ 3
Ταιριάζουν οι κατανομές των βιοδεικτών;
ΟΧΙ
ΘΕΤΙΚΟΣ ΕΛΕΓΧΟΣ
ΑΡΝΗΤΙΚΟΣ ΕΛΕΓΧΟΣ

Πειραματικές Μέθοδοι Ανάλυσης Χημικού Αποτυπώματος

Μη-εξειδικευμένες

- HPLC, TLC, SFC κ.α.
- Μικρότερο κόστος
- Μικρότερος χρόνος προετοιμασίας
- Έλλειψη επαρκούς πληροφορίας

Εξειδικευμένες

- Κλιμακωτές προσεγγίσεις GC-MS, GC-FID
- Λεπτομερής ανάλυση

Πειραματική ακρίβεια δεδομένων

- Εφαρμογή αυστηρότερων ορίων βαθμονόμησης
- Αύξηση του αριθμού δειγμάτων
- Μείωση του όγκου του δείγματος προ της έγχυσης στην χρωματογραφική στήλη

Επιλογή των Αναλυόμενων Ενώσεων

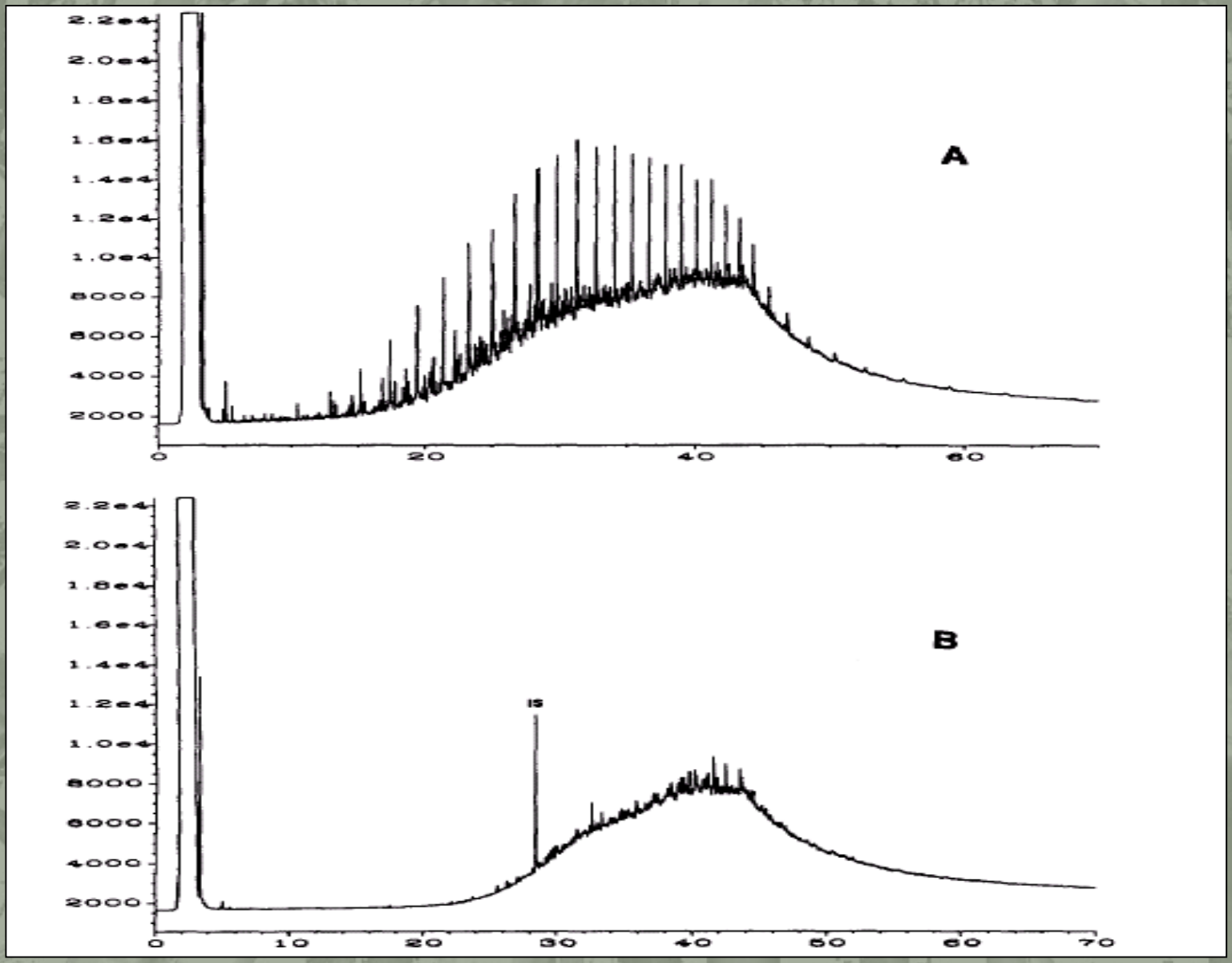
- n-Αλκάνια (C_8-C_{40})
- BTEX (βενζόλιο, τολουένιο, αιθυλοβενζόλιο, ξυλένιο)
- PAHs
- Βιοδείκτες

Ανάλυση του Χημικού Αποτυπώματος των n-αλκανίων

- Χρησιμοποιείται για το αρχικό «φιλτράρισμα» των δειγμάτων
- Περιέχει πληροφορίες για τον τύπο του πετρελαίου και την έκταση της χημικής γήρανσης

Επίδραση της χημικής γήρανσης στην κατανομή των n-αλκανίων

- Υπολογισμός των λόγων n-C_{17}/Pr και n-C_{18}/Phy για την εκτίμηση της έκτασης της χημικής γήρανσης
- Όταν η χημική γήρανση έχει φτάσει σε μέτρια επίπεδα είναι ανώφελη η χρήση GC-FID και καταφεύγουμε στην GC-MS


A
B
IS
2.2e4
2.0e4
1.8e4
1.6e4
1.4e4
1.2e4
1.0e4
8000
6000
4000
2000
0
10
20
30
40
50
60
70

Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες (PAHs)

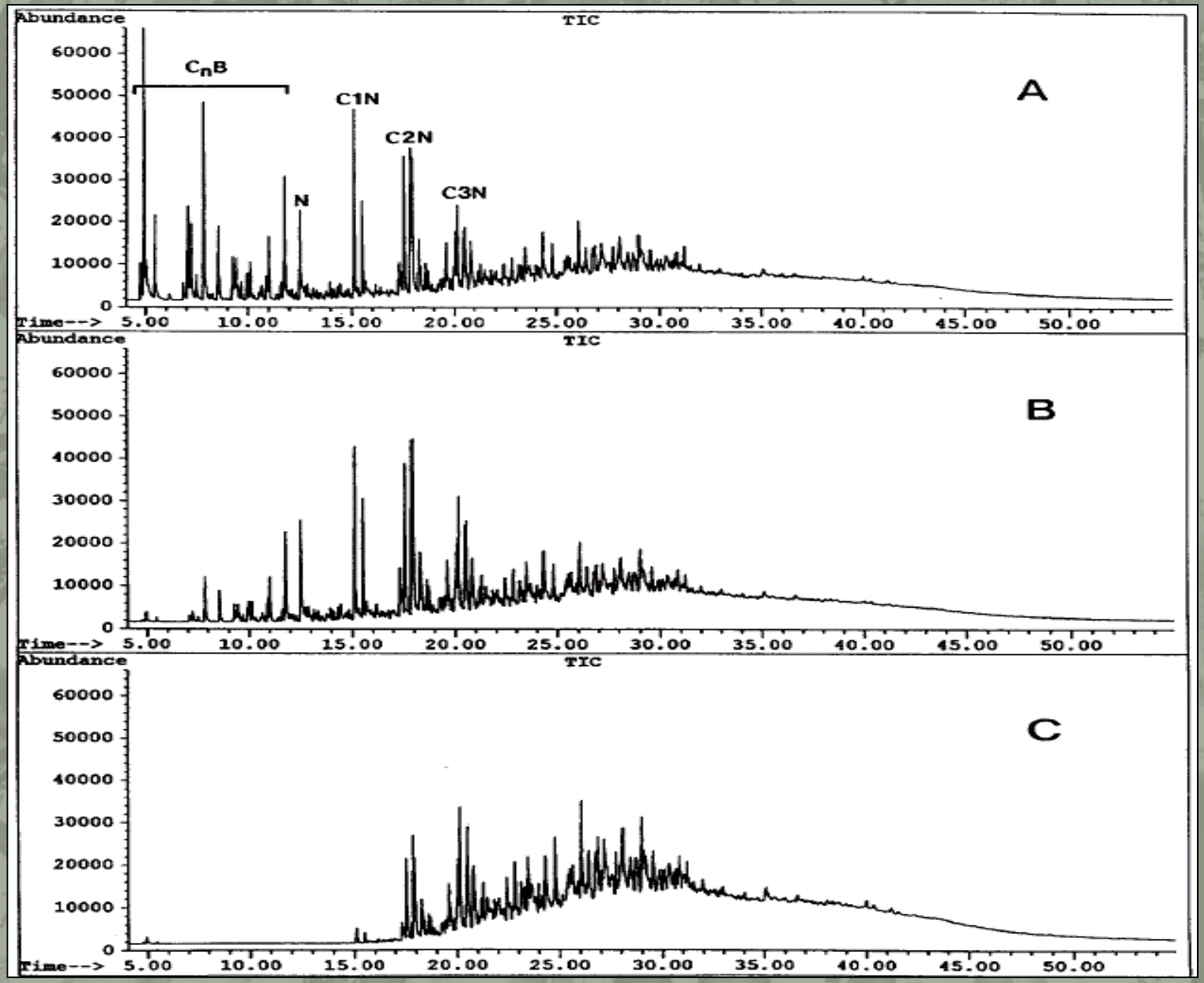
- Ναφθαλίνες (Napthalenes)
- Φαιανθρίνες (Phenanthrenes)
- Διβενζοθιοφίνες (Dibenzothiophenes)
- Φθορένια (Fluorenes)
- Χρυσένια (Chrysenes)
- Άλλοι σημαντικοί κατά EPA (ανθρακένιο, πυρένιο, περυλένιο, βενζο[ghi]περυλένιο κ.α.)

Ανάλυση του χημικού αποτυπώματος των PAHs

- Πετρελαιοειδή από διαφορετικές πηγές έχουν πολύ διαφορετικές κατανομές PAH
- Μια πλειάδα διαγνωστικών αναλογιών των συγκεντρώσεων PAH έχουν χρησιμοποιηθεί επιτυχώς σαν δείκτες στον προσδιορισμό των πηγών ρύπανσης πετρελαιοειδών
- ΣNaphs/ΣPAHs, Σphens/Σdibens, Σphen/Σphens, Γραφήματα διπλών αναλογιών (C_2D/C_2P προς C_3D/C_3P), (C_3D/C_3P προς C_3D/C_3C)

Επίδραση της χημικής γήρανσης στην κατανομή των PAHs

- Οι ενώσεις BTEX εξαντλούνται πρώτες
- Ο ρυθμός αποικοδόμησης των PAH είναι ανάλογος του αριθμού δακτυλίων
- Ο ρυθμός αποικοδόμησης είναι αντιστρόφως ανάλογος του βαθμού αλκυλίωσης
- Τα χρυσένια αντιστέκονται περισσότερο στη χημική γήρανση


Abundance
TIC
60000
50000
40000
30000
20000
10000
0
Time-->
5.00
10.00
15.00
20.00
25.00
30.00
35.00
40.00
45.00
50.00
C_nB
N
C1N
C2N
C3N
A
B
C

Βιοδείκτες (Biomarkers)

- Τερπάνια (Terpanes)
- Τριτερπάνια (Triterpanes)
- Τετρακυκλικά τερπάνια (Tetracyclic Terpanes)
- Στεράνια (Steranes)
- Μεθυλοστεράνια (Methylsteranes)
- Διαστεράνια (Diasteranes)

Ανάλυση του χημικού αποτυπώματος βιοδεικτών

- Αποτελούν δείκτες αναφοράς για τον προσδιορισμό της χημικής γήρανσης και του βαθμού βιοαποικοδόμησης
- Διαγνωστικές αναλογίες: Tm/Ts, BTO, C_{23}/C_{24}, C_{29}/C_{30}, C_{23}/C_{24}, Τριπλή αναλογία

Επίδραση της χημικής γήρανσης στην κατανομή των βιοδεικτών

- Σε εξαιρετικά γηρασμένα δείγματα τα n-αλκάνια και οι PAHs έχουν εξαντληθεί
- Οι βιοδείκτες ουσιαστικά δεν επηρεάζονται από τη χημική γήρανση

Άλλες τεχνικές για τον προσδιορισμό των πηγών ρύπανσης πετρελαιοειδών

- Ανάλυση αναλογίας ισοτόπων άνθρακα
- Ανάλυση πετροπορφυρίνων
- Ανάλυση εναντιομερών
- Ανάλυση των UCMs (Unresolved Complex Mixtures)

Διαφοροποίηση πετρογενών από βιογενείς υδρογονάνθρακες

- Υψηλές τιμές του CPI (Carbon Preference Index)
- Απουσία του κυρτώματος των UCMs
- Υψηλές τιμές του λόγου Pri/Phy
- Αυξημένη συγκέντρωση περυλενίου

Διαφοροποίηση πετρογενών από πυρογενείς υδρογονάνθρακες

- Έχει καθορισθεί μια σειρά διαγνωστικών αναλογιών για τη διαφοροποίηση των πυρογενών PAH από άλλους υδρογονάνθρακες
- Ph/An, Ph/m-Ph, Flu/Py, BaA/Ch, Ph/(Ph+An) κ.α.

Μεθοδολογία

- Βασικός σκοπός είναι ο υπολογισμός των παραμέτρων εκείνων που δεν επηρεάζονται από τη χημική γήρανση και μετρούνται με σχετική ακρίβεια και
- η ταξινόμηση των περιβαλλοντικών δειγμάτων ανάλογα με την πηγή προέλευσης τους χρησιμοποιώντας τις παραπάνω παραμέτρους

Μεθοδολογία

- Η ταξινόμηση επιτυγχάνεται με την αναγνώριση διάταξης (pattern recognition)

Pattern Recognition

Συστήματα PR:

- Απεικονίζουν τα δεδομένα σε πολυδιάστατο χώρο
- Χωρίζουν το χώρο αυτό σε διαφορετικές περιοχές
- Τα δείγματα με κοινό το μετρούμενο χαρακτηριστικό θα βρίσκονται στην ίδια περιοχή, θα ανήκουν δηλαδή στην ίδια τάξη

Αλγόριθμος Λογισμικού Προσδιορισμού Πηγών Ρύπανσης Πετρελαιοειδών

1. Μετά τη συλλογή των δειγμάτων, τη χρωματογραφική ανάλυση τους και την καταγραφή των μετρήσεων υπολογίζονται οι απαραίτητες παράμετροι και σχηματίζονται τα διανύσματα
2. Ακολουθεί στατιστική ανάλυση των δεδομένων (προεπεξεργασία) που μπορεί να περιλαμβάνει: υπολογισμό της Σχετικής Τυπικής Απόκλισης, Ανάλυση Κυρίων Συνιστωσών (PCA) και Κανονικοποίηση (Normalization).

Αλγόριθμος Λογισμικού Προσδιορισμού Πηγών Ρύπανσης Πετρελαιοειδών

3. Επιλογή των κατάλληλων μεταβλητών των δεδομένων για τη βέλτιστη ταξινόμηση, Επιλογή Χαρακτηριστικών (Feature Selection)
4. Ταξινόμηση: Μέθοδος k κοντινότερου γειτονικού σημείου, Νευρωνικό δίκτυο ακτινικής βάσης (Radial Basis Network)
5. Υπόδειξη των υπαιτίων της ρύπανσης στον υπό μελέτη χώρο

Οργάνωση των Δεδομένων

- Αναλύονται και χαρακτηρίζονται τα περιβαλλοντικά δείγματα
- Ανάλογα με το επίπεδο του πρωτοκόλλου επιλέγονται οι κατάλληλες ενώσεις και αναλογίες
- Κάθε δείγμα αντιπροσωπεύεται από ένα διάνυσμα. Η τιμή κάθε στοιχείου του διανύσματος αντιστοιχεί στην επιφάνεια της κορυφής της αντίστοιχης προκαθορισμένης ένωσης

Σχετική Τυπική Απόκλιση

- % RSD = (σ/m)100
- Εφαρμόζοντας μια οριακή τιμή για την Σ.Τ.Α. μπορούμε να απαλείψουμε τις μεταβλητές εκείνες που εξαρτώνται από τη χημική γήρανση και αυτές που δεν μετρούνται με ακρίβεια

Κανονικοποίηση

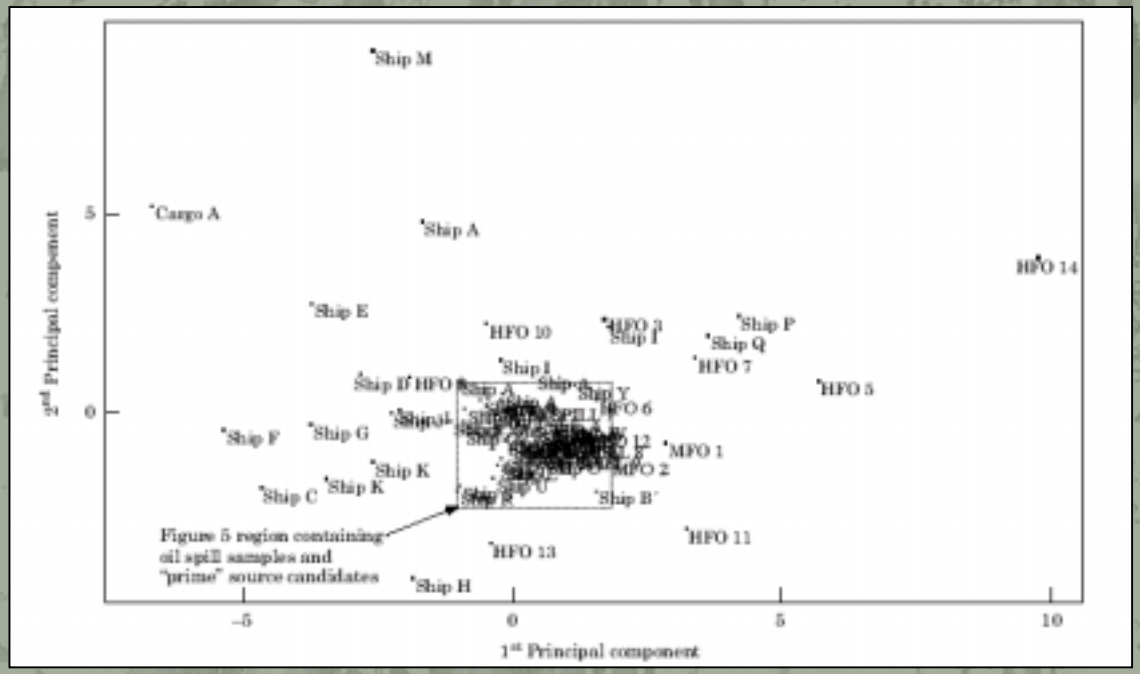
- Συνήθως οι τιμές των μεταβλητών διαφέρουν κατά τάξεις μεγέθους
- Μετατρέπουμε τις μεταβλητές έτσι ώστε να έχουν μηδενική μέση τιμή και μοναδιαία τυπική απόκλιση
- $x' = (x-m)/\sigma$

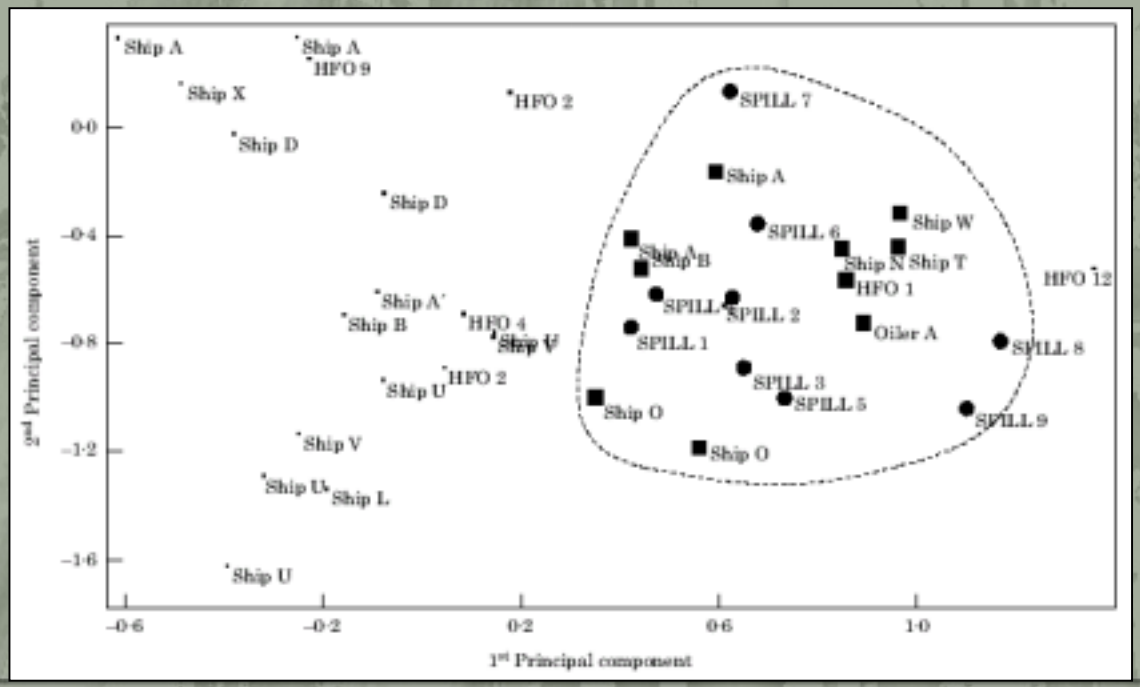
Ανάλυση Κυρίων Συνιστωσών (Principal Component Analysis)

- Στόχος της, η μείωση των διαστάσεων του διανυσματικού χώρου των δεδομένων
- Το νέο σύνολο μεταβλητών αποτελείται από γραμμικούς μετασχηματισμούς των παλιών
- Συνήθως οι 3 μεγαλύτερες συνιστώσες εξηγούν ένα μεγάλο ποσοστό της διακύμανσης των δεδομένων

Εφαρμογή Της Ανάλυσης Κυρίων Συνιστωσών

- Οι Stout et al. χρησιμοποίησαν PCA για τον προσδιορισμό των πηγών 9 δειγμάτων από πετρελαιοκηλίδα, από 64 δείγματα των «ύποπτων» πηγών
- Η μελέτη αυτή αποτέλεσε τη βάση για τις επακόλουθες δικαστικές διώξεις


Ship M
Cargo A
Ship A
HFO 14
Ship E
HFO 10
HFO 3
Ship P
Ship I
Ship Q
Ship I
HFO 7
Ship B
HFO 8
Ship A
Ship Y
HFO 5
HFO 6
Ship F
Ship G
MFO 1
Ship K
MFO 2
Ship C
Ship K
Ship B
Figure 5 region containing
oil spill samples and
"prime" source candidates
HFO 11
HFO 13
Ship H
5
0
−5
0
5
10
2nd Principal component
1st Principal component


Ship A
Ship A
HFO 9
Ship X
HFO 2
SPILL 7
Ship D
Ship A
Ship D
Ship W
SPILL 6
Ship A
Ship B
Ship N
Ship T
HFO 1
HFO 12
Ship A'
SPILL 4
SPILL 2
Ship B
HFO 4
Oiler A
SPILL 1
SPILL 8
HFO 2
Ship U
SPILL 3
SPILL 5
Ship O
SPILL 9
Ship V
Ship O
Ship U
Ship L
Ship U
0·0
−0·4
−0·8
−1·2
−1·6
−0·6
−0·2
0·2
0·6
1·0
2nd Principal component
1st Principal component

Επιλογή Χαρακτηριστικών (Feature Selection)

- Ελαττώνει την διάσταση του αρχικού διανυσματικού χώρου, με κριτήριο τη διατήρηση των μεταβλητών που βελτιστοποιούν την ταξινόμηση των δειγμάτων

Μέθοδοι Επιλογής Χαρακτηριστικών

- Γραμμικός μετασχηματισμός του Fisher
- Ανάλυση Κυρίων Συνιστωσών
- Ανάλυση Ανεξάρτητων Συνιστωσών

Μέθοδος Κ Κοντινότερου Γειτονικού Σημείου

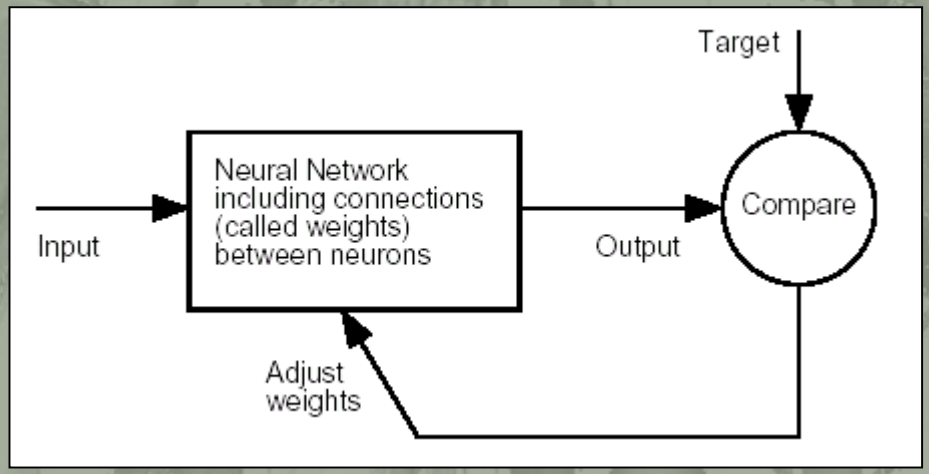
- Ευρέως χρησιμοποιούμενη για την απλότητα της
- Για δεδομένο σημείο υπολογίζονται οι Ευκλείδειες αποστάσεις από τα 1,3 ή 5 κοντινότερα σημεία ίδιας τάξης
- Το σημείο αυτό ταξινομείται σε αυτήν

Νευρωνικά Δίκτυα

- Ουσιαστικά η ταξινόμηση αποτελεί την απεικόνιση μιας μεταβλητής x σε μια άλλη y μέσω μιας συνάρτησης **y=y(x;w)**
- Το δίκτυο αποτελεί τη μορφή αυτής της συνάρτησης έχοντας συντελεστές που παραμετροποιούνται ανάλογα με την επιθυμητή έξοδο

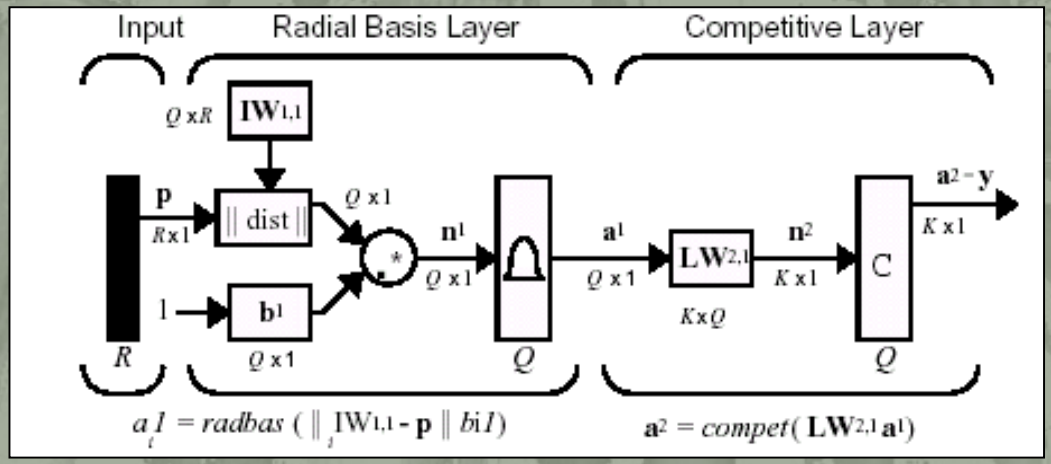
Νευρωνικά Δίκτυα

- Η διαδικασία υπολογισμού των παραμέτρων αυτών λέγεται *εκμάθηση* (training)

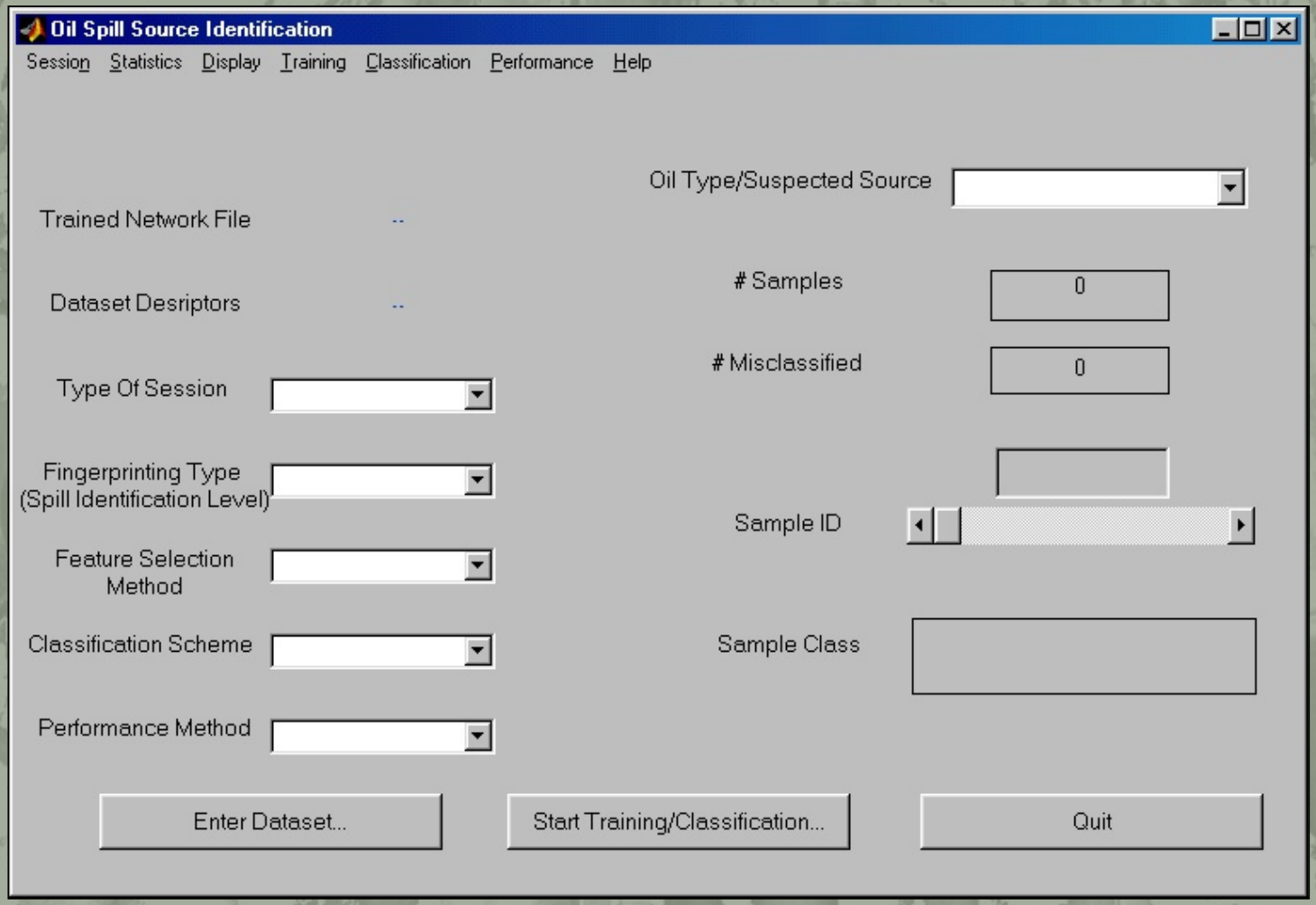


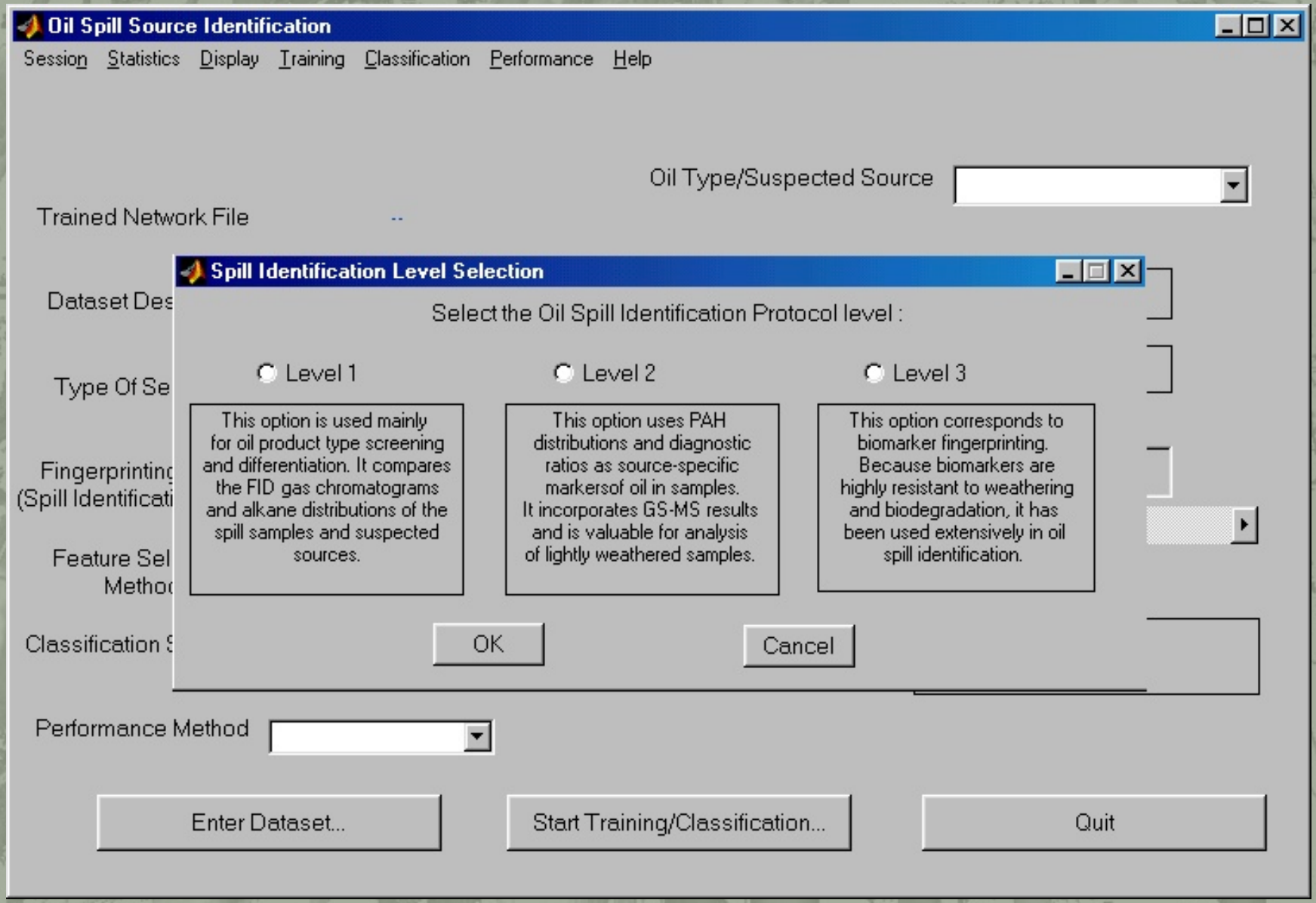
Νευρωνικά Δίκτυα Ακτινικής Βάσης (Radial Basis Networks)

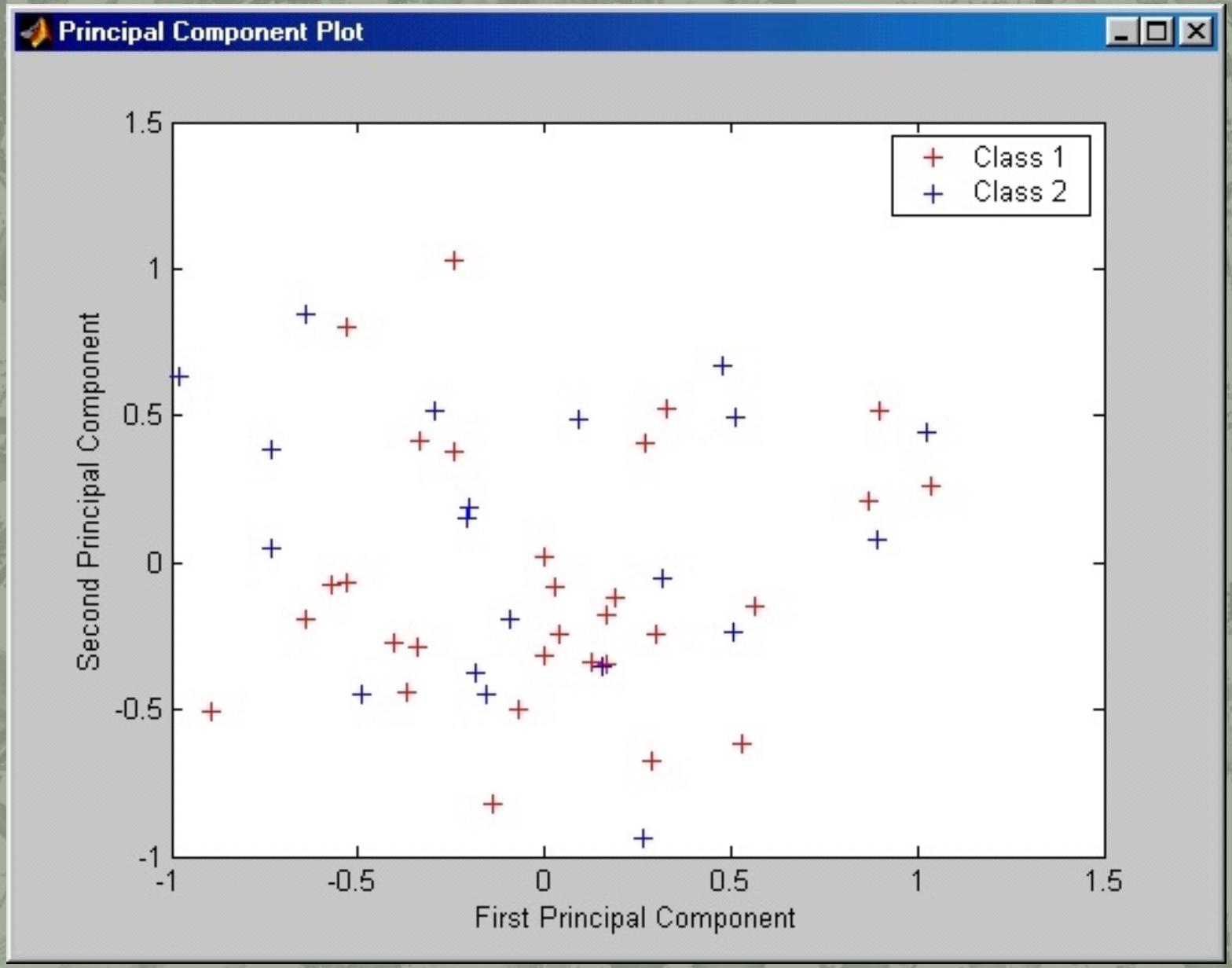
- Το δίκτυο αυτό αποτελείται από δύο στιβάδες: τη στιβάδα ακτινικής βάσης και την ανταγωνιστική στιβάδα

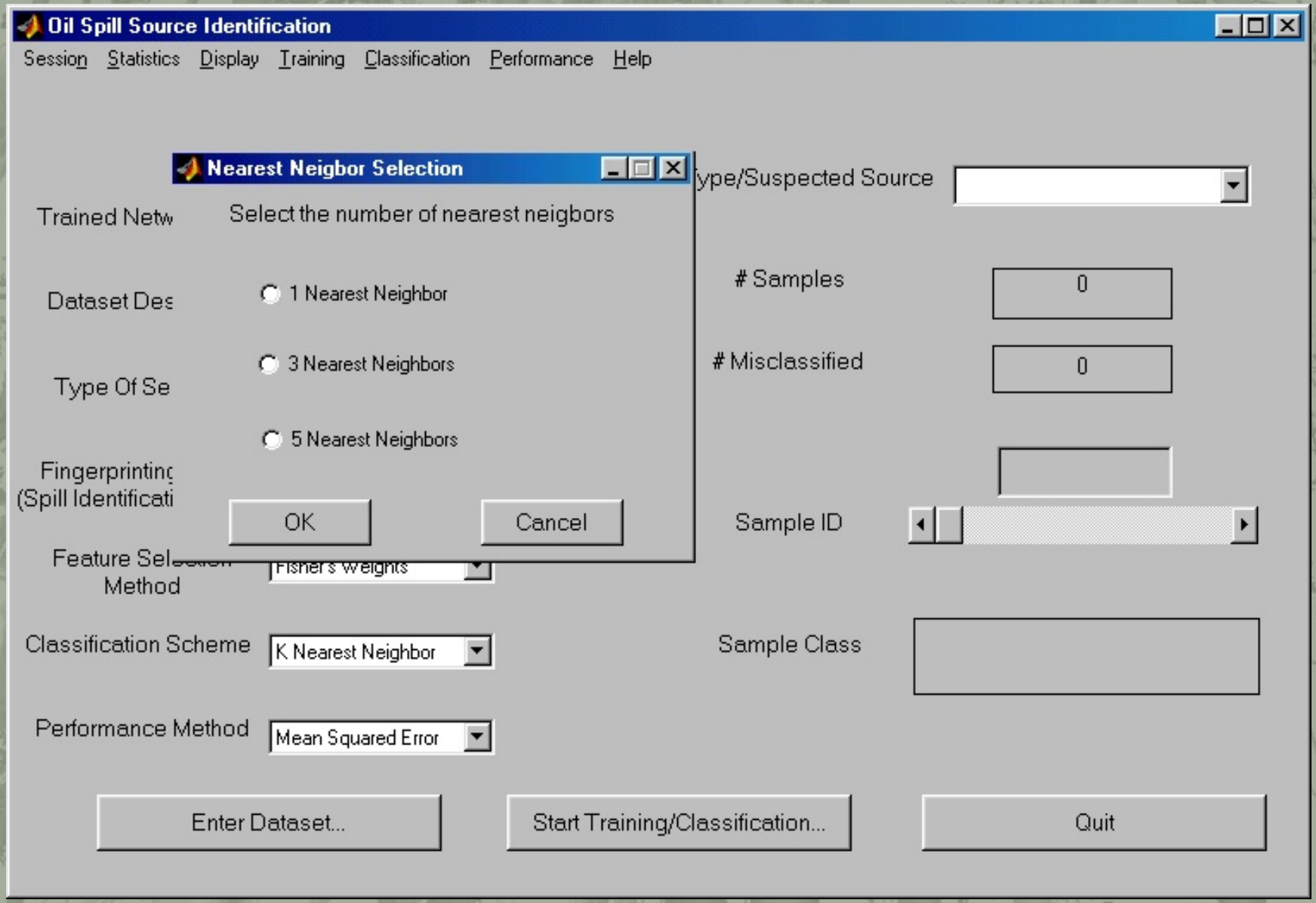


Graphical User Interface του αλγορίθμου




Oil Spill Source Identification
Session Statistics Display Training Classification Performance Help
Oil Type/Suspected Source
Trained Network File
Spill Identification Level Selection
Select the Oil Spill Identification Protocol level :
Level 1
Level 2
Level 3
This option is used mainly for oil product type screening and differentiation. It compares the FID gas chromatograms and alkane distributions of the spill samples and suspected sources.
This option uses PAH distributions and diagnostic ratios as source-specific markersof oil in samples. It incorporates GS-MS results and is valuable for analysis of lightly weathered samples.
This option corresponds to biomarker fingerprinting. Because biomarkers are highly resistant to weathering and biodegradation, it has been used extensively in oil spill identification.
OK
Cancel
Performance Method
Enter Dataset...
Start Training/Classification...
Quit


Principal Component Plot
Class 1
Class 2
Second Principal Component
First Principal Component
1.5
1
0.5
0
-0.5
-1
-1
-0.5
0
0.5
1
1.5


Oil Spill Source Identification
Session
Statistics
Display
Training
Classification
Performance
Help
Nearest Neigbor Selection
Select the number of nearest neigbors
1 Nearest Neighbor
3 Nearest Neighbors
5 Nearest Neighbors
OK
Cancel
Trained Netw
Dataset Des
Type Of Se
Fingerprinting
(Spill Identificati
ype/Suspected Source
Samples
0
Misclassified
0
Sample ID
Feature Selection
Method
Fisher's Weights
Classification Scheme
K Nearest Neighbor
Sample Class
Performance Method
Mean Squared Error
Enter Dataset...
Start Training/Classification...
Quit

Oil Spill Source Identification

Session Statistics Display Training Classification Performance Help

Oil Type/Suspected Source: Ship A

Trained Network File: --

Dataset Desriptors: --

Samples: 17

Misclassified: 1

Type Of Session: Training

Fingerprinting Type (Spill Identification Level): Level 2 (PAHs)

32

Sample ID

Feature Selection Method: Fisher's Weights

Classification Scheme: K Nearest Neighbor

Sample Class: HFO 4

Performance Method: Mean Squared Error

Enter Dataset...

Start Training/Classification...

Quit