



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΕΙΡΑΙΩΣ**



**ΔΙΑΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΟ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ
ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ**

**Οργάνωση και Διοίκηση Βιομηχανικών Συστημάτων
Ειδίκευση: Συστήματα Διαχείρισης της Ενέργειας &
Προστασίας του Περιβάλλοντος**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ:

Καρύδη Αγγελική (Α.Μ. : ΜΠΣ/0801)

**«Συμβολή στην Αντιμετώπιση Θαλάσσιας Ρύπανσης με Νέα
Προσροφητικά Μέσα από Τροποποιημένη Απορριπτόμενη Βιομάζα»**

Τριμελής Επιτροπή:

Φ.Μπατζιάς (Καθηγητής)

Δ.Σιδηράς (Επίκουρος Καθηγητής)

Χ.Σιοντόρου (Λέκτορας – Επιβλέπουσα Διπλωματικής)

Αθήνα, Απρίλιος 2011.

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα Διπλωματική Εργασία πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια του Διατμηματικού Μεταπτυχιακού Προγράμματος Σπουδών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου και του Πανεπιστημίου Πειραιώς στην Οργάνωση και Διοίκηση Βιομηχανικών Συστημάτων με Ειδίκευση στα Συστήματα Διαχείρισης της Ενέργειας και Προστασίας Περιβάλλοντος. Στόχος της εργασίας ήταν να συμβάλει στην Έρευνα και την Ανάπτυξη βιομηχανικών προϊόντων που προέρχονται από την επεξεργασία στερεών απορριμμάτων. Τα προϊόντα αυτά χρησιμοποιούνται σε διεργασίες απομάκρυνσης/ εξουδετέρωσης ρύπων και έτσι επιτυγχάνεται μία διπλή περιβαλλοντική παρέμβαση, δημιουργώντας εξωτερικές οικονομίες (external economies) που αποτελούν τη βάση ανάπτυξης μιας ενδιαφέρουσας επιστημονικής/τεχνολογικής περιοχής που έχει γίνει γνωστή ως Βιομηχανική Οικολογία (Industrial Ecology).

Θα ήθελα να ευχαριστήσω την κυρία Χ. Σιοντόρου (Λέκτορα και Επιβλέπουσα της Διπλωματικής μου), τους κυρίους Φ. Μπατζιά (Καθηγητής και Διευθυντής του Εργαστηρίου Προσομοίωσης Βιομηχανικών Διεργασιών) και Δ. Σιδηρά (Επίκουρος Καθηγητής) για τις πολύτιμες συμβουλές τους και την καθοδήγησή μου στις μεθόδους της επιστημονικής διερεύνησης των ιδιοτήτων των καινοτόμων υλικών και γενικά τους συνεργάτες του Εργαστηρίου Προσομοίωσης Βιομηχανικών Διεργασιών, για την πολύτιμη βοήθειά τους. Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου και τους φίλους που με στήριξαν στην προσπάθειά μου αυτή.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ:

ΚΕΦΑΛΑΙΟ	Σελ.
ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	i
ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ:.....	ii
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΘΑΛΑΣΣΙΑ ΡΥΠΑΝΣΗ	3
1.1 Εισαγωγή – Ορισμοί.....	3
1.1.1 Ορισμός και Βασικές Παράμετροι της Θαλάσσιας Ρύπανσης.....	5
1.1.2 Ρύπανση της Ανοικτής Θάλασσας.....	9
1.1.3 Ρύπανση των Παράκτιων Υδάτων και της Υφαλοκρητίδας.....	12
1.1.4 Οι Κύριες Πηγές Θαλάσσιας Ρύπανσης και οι Επιπτώσεις τους.....	16
1.1.5 Θαλάσσια Επιβάρυνση από Πετρελαιοειδή.....	21
1.1.6 Κυριότερα Θαλάσσια Ατυχήματα από Πετρελαιοειδή.....	25
1.1.7 Θαλάσσια Ατυχήματα από Πετρελαιοειδή στον Ελλαδικό Χώρο.....	28
1.1.8 Πηγές Υδρογονανθράκων στις Ελληνικές Θάλασσες.....	33
1.1.9 Συμπεριφορά και Επιπτώσεις Πετρελαιοκηλίδων.....	36
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΑΠΟΡΡΥΠΑΝΣΗΣ ΘΑΛΑΣΣΩΝ ΑΠΟ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΕΙΔΗ.....	39
2.1 Εισαγωγή.....	39
2.1.1 Μηχανικός Καθαρισμός.....	39
2.1.2 Χημικά Διασκορπιστικά.....	40
2.1.3 Επί Τόπου Καύση.....	41
2.2 Σύγχρονες Μέθοδοι-το Πρόγραμμα "CLEANMAG".....	42
2.3 Οικονομικοτεχνική Αξιολόγηση Τεχνικών Απορρύπανσης.....	43
2.4 Τεχνικές Απορρύπανσης και Περιβάλλον.....	45
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΑ ΜΕΣΑ ΑΠΟ ΑΠΟΡΡΙΠΤΟΜΕΝΗ ΒΙΟΜΑΖΑ.....	49
3.1 Εισαγωγή – Ορισμοί.....	49
3.2 Πρόσροφητικά Μέσα.....	52
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΑΝΤΙΜΕΤΩΠΙΣΗ ΘΑΛΑΣΣΙΑΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ ΜΕ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΑ ΜΕΣΑ.....	55
4.1 Γενικά.....	55
4.2 Υδροφιλικότητα.....	57
4.3 Λιποφιλικότητα.....	57
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ.....	58
5.1 Εξοπλισμός - Υλικά.....	58
5.2 Περιγραφή Πειραματικής Διαδικασίας.....	60

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	66
6.1. Πειράματα Προσδιορισμού Υδροφιλικότητας με τη χρήση Ηθμού Gooch.....	66
6.2. Πειράματα Προσδιορισμού Υδροφιλικότητας με τη χρήση Κόσκινου	72
6.3 Πειράματα Προσδιορισμού Λιποφιλικότητας με τη χρήση Ηθμού Gooch.....	84
6.4 Πειράματα Προσδιορισμού Λιποφιλικότητας με τη χρήση Κόσκινου	101
6.5 Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα – Συζήτηση.....	121
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	123
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	125
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ.....	132
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ.....	132
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	133

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η Διπλωματική μου Εργασία, αποτελείται από βιβλιογραφικό και πειραματικό μέρος. Σκοπός της είναι η εύρεση του κατάλληλου Προσοροφητικού Προϊόντος, το οποίο προέρχεται από Τροποποιημένη Απορριπτόμενη Βιομάζα και που θα συμβάλει στην Αντιμετώπιση της Θαλάσσιας Ρύπανσης. Η δομή της εργασίας έχει ως εξής.

Στο Κεφάλαιο 1, αναλύεται η Θαλάσσια Ρύπανση. Στο Κεφάλαιο 2, παρουσιάζονται οι Τεχνικές Απορρύπανσης Θαλασσών από Πετρελαιοειδή. Στο Κεφάλαιο 3, αναλύεται η διεργασία της προσρόφησης, καθώς και τα Προσοροφητικά Μέσα από Απορριπτόμενη Βιομάζα. Στο Κεφάλαιο 4, αναλύεται η Αντιμετώπιση της Θαλάσσιας Ρύπανσης με Προσοροφητικά Μέσα. Στο Κεφάλαιο 5, περιγράφεται η ακολουθούμενη πειραματική διαδικασία, η χρησιμοποιούμενη τεχνική προκατεργασίας/τροποποίησης του προσροφητικού μέσου, καθώς και ο χρησιμοποιούμενος πειραματικός εξοπλισμός. Στο Κεφάλαιο 6, παρουσιάζονται αναλυτικά τα πειραματικά αποτελέσματα μέτρησης υδροφιλικότητας και λιποφιλικότητας. Στο Κεφάλαιο 7, παρουσιάζονται τα τελικά συμπεράσματα της μελέτης και σχετικές προτάσεις για μελλοντική έρευνα.

Κατά την εκπόνησή της Διπλωματικής Εργασίας προέκυψε και μία δημοσίευση: Christina G. Siontorou and Angeliki Karydi, “Endogenous Estimation Of Safety Coefficient For Optimal Design Of Biochemical Reactors At Industrial Level”, Proc. 7th International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering, Rhodes, Greece, 29 September - 04 October, 2009.



7ο ICCMSE, Ρόδος, Ελλάδα, 2009.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΘΑΛΑΣΣΙΑ ΡΥΠΑΝΣΗ

1.1 Εισαγωγή – Ορισμοί

Η θάλασσα, είτε με τη μορφή των ωκεανών, είτε με τη μορφή κλειστών θαλασσών όπως η Μεσόγειος, παίζει καθοριστικό ρόλο στη ζωή και την ανάπτυξη του πλανήτη μας. Στην ύπαρξη της θάλασσας (μέσω του φυτοπλαγκτόν) οφείλεται το μεγαλύτερο ποσοστό παραγωγής οξυγόνου της ατμόσφαιρας, η θερμική ισορροπία του πλανήτη, η παραγωγή "καθαρής τροφής", η ναυτιλία (και η συνεισφορά της στις μεταφορές, στο εμπόριο, στην παραγωγή και διακίνηση πολιτισμού, στην αναψυχή). Εδώ και δεκαετίες, οι επιστήμονες, οι αλιείς, οι ναυτικοί, οι δύτες και άλλοι λάτρεις της θάλασσας ανησυχούν για την υποβάθμιση του θαλάσσιου περιβάλλοντος. Στο επίκεντρο των ανησυχιών τους βρίσκεται η ρύπανση (Αποστόλου, 2008-9).

Το νερό, ως χημική ένωση, παρουσιάζει κάποιες φυσικοχημικές ιδιότητες οι οποίες το καθιστούν μοναδικό για τη δημιουργία και διατήρηση της ζωής στη γη. Συγκεκριμένα χαρακτηρίζεται από:

- i. Πολύ μεγάλη θερμοχωρητικότητα (περίπου $4.2\text{kJ}/(\text{kg}\cdot^{\circ}\text{C})$ σε πίεση 1bar), με αποτέλεσμα να συντελεί στην εξομάλυνση των μεγάλων θερμοκρασιακών διακυμάνσεων.
- ii. Πολύ μεγάλη ειδική θερμότητα τήξης (330.5 kJ/kg σε πίεση 1bar), με αποτέλεσμα τη θερμική αντίστασή του στη διαδικασία της πήξης.
- iii. Μεγάλη ειδική θερμότητα εξάτμισης (περίπου 2260kJ/kg σε πίεση 1bar), η οποία αποτελεί ρυθμιστικό παράγοντα στη μεταφορά νερού και θερμότητας από και προς την ατμόσφαιρα.
- iv. Το παράδοξο εμφάνιση της μέγιστης πυκνότητας σε θερμοκρασία ανώτερη του σημείου πήξης, πράγμα το οποίο επιτρέπει τη διατήρηση της ζωής ακόμα και σε πολύ ψυχρές θερμοκρασίες. Να σημειωθεί ότι η θερμοκρασία μέγιστης

πυκνότητας του θαλασσινού νερού εξαρτάται από τη συγκέντρωση των αλάτων και μειώνεται με την αύξησή τους. Εάν δε η συγκέντρωση των αλάτων ξεπεράσει το 2.74% το σημείο μέγιστης πυκνότητας του θαλασσινού νερού εξαφανίζεται.

- v. Μεγάλη επιφανειακή τάση, ιδιότητα που παίζει σημαντικό ρόλο στη φυσιολογία των κυττάρων.
- vi. Μεγάλη διαλυτική ικανότητα, ιδιότητα η οποία επιτρέπει την παρουσία σε διάλυση ή σε κολλοειδή μορφή πολλών στοιχείων, ανόργανων και οργανικών ουσιών.
- vii. Μεγάλη διηλεκτρική σταθερά, με αποτέλεσμα την πλήρη διάσταση των ιόντων.
- viii. Χημική ουδετερότητα.
- ix. Σχετικά μεγάλη διαπερατότητα στο φως.

(Μανασσής Μήτρακας, 2001)

Οι ιδιότητες του θαλασσινού νερού είναι παρόμοιες με εκείνες του νερού. Από άποψη θερμοκρασίας, λόγω της υψηλής θερμοχωρητικότητας του νερού, οι θάλασσες παρουσιάζουν (κυρίως στα επιφανειακά στρώματα) διακυμάνσεις, που όμως είναι πολύ μικρότερες από τις αντίστοιχες στο έδαφος. Ειδικότερα στους ωκεανούς, κάτω από το επιφανειακό στρώμα κυμαινόμενης θερμοκρασίας και πάνω από τα κατωτέρα ψυχρά στρώματα, υπάρχει μια στοιβάδα σταθερής θερμοκρασίας και πάχους εξαρτώμενου από το γεωγραφικό πλάτος και τη γεωμορφολογία της περιοχής που ονομάζεται θερμοκλίνη *(Δεληγιάννη και Μπελεσιώτης, 1995)*.

Το θαλασσινό νερό σε φυσική κατάσταση περιέχει διάφορα άλατα, ιχνοστοιχεία και αέρια. Η σύσταση της θάλασσας μπορεί να μεταβάλλεται βραχυπρόθεσμα λόγω βιολογικών διεργασιών και θερμοκρασιακών αλλαγών, αλλά κυρίως επηρεάζεται από την εισροή αποβλήτων και τοξικών ουσιών. Το οξυγόνο, βασικός συντελεστής ζωής για τη μεγάλη πλειοψηφία των οργανισμών που είναι αερόβιοι, υπάρχει διαλυμένο σε διαφορετικές

περιεκτικότητες ανάλογα με το βάθος και τη συγκεκριμένη θαλάσσια περιοχή. Το οξυγόνο αυτό προέρχεται από τη διάλυση του οξυγόνου του αέρα και την παραγωγή οξυγόνου από τη φωτοσύνθεση του φυτοπλαγκτόν (Παναγιωτίδης, 2009-Α).

Αντίστοιχα, το διοξείδιο του άνθρακα, το οποίο σχετίζεται σύμφωνα με πρόσφατες επιστημονικές αναλύσεις με την επιδείνωση του φαινομένου του θερμοκηπίου, βρίσκεται διαλυμένο στη θάλασσα σε ποσοστό περίπου 50 φορές μεγαλύτερο από το αντίστοιχο της ατμόσφαιρας, κυρίως με τη μορφή όξινων ανθρακικών ιόντων, παίζει δε σημαντικότατο ρόλο στην παραγωγή οξυγόνου μέσω της φωτοσύνθεσης του φυτοπλαγκτόν.

Το θαλασσινό νερό, σε αντίθεση με το νερό των ποταμών, εμφανίζει χαρακτηριστική σταθερότητα ως προς την οξύτητά του, η οποία κυμαίνεται από pH 7.5 μέχρι 8.3. Η συνολική ποσότητα των στερεών ουσιών σε γραμμάρια που περιέχονται σε ένα κιλό θαλασσινού νερού, όταν όλα τα ανθρακικά ιόντα έχουν μετατραπεί σε οξείδια, τα βρωμιούχα και τα ιωδιούχα έχουν αντικατασταθεί με χλωριούχα και τα οργανικά έχουν οξειδωθεί, ονομάζεται αλατότητα (salinity). Η συνολική ποσότητα αλογόνων (χλωρίου, βρωμίου, ιωδίου) σε γραμμάρια ανά κιλό θαλασσινού νερού ορίζεται ως χλωριότητα (chlorinity). Και οι δυο αυτές ιδιότητες εξαρτώνται από το γεωγραφικό πλάτος, το βάθος και τη γεωμορφολογία του πυθμένα. Το μεγαλύτερο κατά βάρος μέρος των στοιχείων είναι διαλυμένο στο νερό υπό μορφή αλάτων (π.χ. ιόντα χλωρίου $\approx 19\text{gr/kg}$, ιόντα νατρίου $\approx 10.6\text{gr/kg}$, θειικά ιόντα $\approx 2.65\text{gr/kg}$, ιόντα ασβεστίου, μαγνησίου, καλίου κ.λπ.) (Μπελιμπασάκης και Χατζηκωνσταντής).

1.1.1 Ορισμός και Βασικές Παράμετροι της Θαλάσσιας Ρύπανσης

Η ρύπανση των θαλασσών και η υποβάθμιση των παράκτιων περιοχών είναι ένα από τα σημαντικότερα περιβαλλοντικά προβλήματα του πλανήτη μας. Ιδιαίτερα σε κλειστές θάλασσες, όπως η Μεσόγειος, τμήμα της οποίας αποτελούν και οι Ελληνικές θάλασσες, η

θαλάσσια ρύπανση είναι εντονότερη λόγω της περιορισμένης ανάμειξης των θαλασσιών υδάτων με αυτά των ωκεανών.

Η ομάδα ειδικών του ΟΗΕ ορίζει τη θαλάσσια ρύπανση ως την "εισαγωγή από τον άνθρωπο στο θαλάσσιο περιβάλλον (συμπεριλαμβανομένων και των εκβολών των ποταμών) ουσιών ή ενέργειας, άμεσα ή έμμεσα, με αποτέλεσμα δηλητηριώδεις συνέπειες, όπως βλάβες σε έμβιους οργανισμούς, κίνδυνους για την ανθρώπινη υγεία, παρεμπόδιση θαλάσσιων δραστηριοτήτων συμπεριλαμβανομένης της αλιείας, μείωση της ποιότητας για τη χρήση του θαλασσινού νερού και ελάττωση της θελκτικότητας των υδάτων" (*GESAMP*).

Στον παραπάνω ορισμό πρέπει να τονισθεί η υπευθυνότητα του ανθρώπου για την προκαλούμενη ρύπανση, οπότε τυχόν φυσικές εισροές στη θάλασσα, που πηγάζουν από τεκτονική δραστηριότητα, ηφαίστεια ή καταιγίδες εξαιρούνται. Παράλληλα γίνεται σαφές ότι η ρύπανση περιλαμβάνει μερικές τουλάχιστον δυσμενείς επιπτώσεις, διαχωρίζοντας τη ρύπανση (pollution) από την απλή μόλυνση (contamination). Η απλή εισαγωγή κάποιας ουσίας από τον άνθρωπο στη θάλασσα σε τιμές πάνω από το φυσικό επίπεδο, αλλά χωρίς πρόκληση δυσμενών αποτελεσμάτων, δεν θεωρείται ρύπανση, αλλά απλή μόλυνση της θάλασσας.

Στα πλαίσια αυτά, εφόσον η ρύπανση δημιουργείται από ανθρώπινες δραστηριότητες, είναι αναμενόμενο ότι στις πιο ακραίες μορφές της συνδέεται με έντονες συγκεντρώσεις ανθρώπινων δραστηριοτήτων. Τα κυριότερα προβλήματα ρύπανσης παρουσιάζονται κατά μήκος των ακτών της θάλασσας, γύρω από μεγάλες πόλεις και βιομηχανικά συγκροτήματα, καθώς και στις περιοχές που γειτνιάζουν με εκβολές μεγάλων ποταμών, οι οποίοι δέχονται τα νερά πυκνοκατοικημένων ή έντονα καλλιεργημένων περιοχών. Στα πλαίσια αυτά, για την περιγραφή των οργανικών θαλάσσιων ρύπων χρησιμοποιούνται οι ακόλουθες παράμετροι :

- BOD: βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο (για τη βιολογική αποικοδόμηση των οργανικών ενώσεων)

- COD: χημικά απαιτούμενο οξυγόνο
- TOD: συνολικά απαιτούμενο οξυγόνο (για οξείδωση και μικροβιολογικό μεταβολισμό).

Όπως καθίσταται σαφές από τα στοιχεία που προαναφέρθηκαν, για την αξιολόγηση της έντασης της θαλάσσιας ρύπανσης ενδιαφέρει όχι μόνο το είδος αλλά και η διάρκεια και η έκταση της ρύπανσης.

Η χρονική διάρκεια της ρύπανσης εξαρτάται σημαντικά από τον τρόπο αποικοδόμησης του ρύπου. Τρόποι αποικοδόμησης είναι οι ακόλουθοι:

- Εξάτμιση
- αραίωση, διάχυση, διασπορά
- γαλακτωματοποίηση
- οξείδωση
- βιοαποικοδόμηση
- προσρόφηση σε σωματίδια
- κατάποση από το ζωοπλαγκτόν
- ιζηματοποίηση

Αντίστοιχα, η έκταση της ρύπανσης εξαρτάται από τους ακόλουθους παράγοντες:

- είδος του ρύπου και ποσότητά του
- ταχύτητα και διάρκεια εκροής
- ταχύτητα και κατεύθυνση αέρα, κυμάτων, ρευμάτων
- συγκέντρωση κατά την εκροή
- βάθος απόρριψης
- τοπογραφία και σύσταση πυθμένα

(Μακρή, 2003).

Στον **Πίνακα 1.1** παρατίθενται συνολικά οι πλέον συνήθεις πηγές και αιτίες ρύπανσης της θάλασσας, οι οποίες αναλύονται στις επόμενες παραγράφους.

Πίνακας 1.1: Κυριότερες αιτίες ρύπανσης της θάλασσας.

α/α	Αιτίες Ρύπανσης	Πού εντοπίζεται κυρίως
1	Μεταφορά επικίνδυνων φορτίων	Ανοικτή θάλασσα και Παράκτιες περιοχές
2	Υποθαλάσσιες πυρηνικές δοκιμές και εναπόθεση ραδιενεργών καταλοίπων	Ανοικτή θάλασσα
3	Διακίνηση πετρελαιοειδών	Ανοικτή θάλασσα και Παράκτιες περιοχές
4	Καθαρισμός πετρελαιοκηλίδων	Ανοικτή θάλασσα και Παράκτιες περιοχές
5	Τουριστική και εμπορική δραστηριότητα	Παράκτιες περιοχές
6	Εκβολή δικτύων αποχέτευσης και βιομηχανικών αποβλήτων	Παράκτιες περιοχές
7	Κατάληψη σημαντικών θαλασσίων εκτάσεων για άλλες δραστηριότητες	Παράκτιες περιοχές
8	Απόρριψη στερεών απορριμμάτων-καταλοίπων από βιομηχανική και κατασκευαστική δραστηριότητα	Παράκτιες περιοχές
9	Κατασκευαστική δραστηριότητα στη θάλασσα (tunnels, γέφυρες)	Ανοικτή θάλασσα, Παράκτιες περιοχές
10	Ιχθυοκαλλιέργειες-Υπερβολική αλιεία	Παράκτιες περιοχές
11	Θερμική μόλυνση Ανοικτή θάλασσα	Παράκτιες περιοχές
12	Εκμετάλλευση φυσικών πόρων (π.χ. άντληση πετρελαίου)	Ανοικτή θάλασσα
13	Από την ατμόσφαιρα-από φυσικά αίτια (π.χ. σεισμοί)	Ανοικτή θάλασσα

Πηγή: GESAMP

1.1.2 Ρύπανση της Ανοικτής Θάλασσας

Οι ανοικτές θάλασσες και κυρίως οι ωκεανοί θεωρούνται σχετικά καθαρές περιοχές, έχοντας σαν κύριες πηγές μόλυνσης τα πλοία που τις διασχίζουν, τις αποθέσεις ρυπαντικών φορτίων από την ατμόσφαιρα και τις υποθαλάσσιες πυρηνικές δοκιμές. Στα πλαίσια αυτά η επιβάρυνση των εν λόγω περιοχών χαρακτηρίζεται κατά κανόνα ως απλή μόλυνση, ενώ η σοβαρότερη περιβαλλοντική επιβάρυνση καταγράφεται κατά μήκος των κύριων θαλάσσιων δρόμων, που χρησιμοποιούν τα πλοία ανά τον κόσμο, δίνοντας έμφαση στις αυξημένες συγκεντρώσεις των πετρελαιοειδών. Επίσης, σε περιοχές όπου διεξάγονται συστηματικά ή και σποραδικά δοκιμές πυρηνικών υλικών ή διενεργείται απόθεση πυρηνικών καταλοίπων εμφανίζεται σημαντική αύξηση του επιπέδου της ραδιενέργειας.

Τα επικίνδυνα φορτία, εκτός των πετρελαιοειδών, που μεταφέρονται δια μέσου της θάλασσας περιλαμβάνουν ενώσεις θείου, γεωργικά λιπάσματα, πετροχημικά προϊόντα, καυστική σόδα, διάφορα οξέα και ποικίλα φυτοφάρμακα και ζιζανιοκτόνα. Όλα τα προαναφερθέντα φορτία αντιπροσωπεύουν πιθανές απειλές για το θαλάσσιο περιβάλλον, ιδιαίτερα σε περιπτώσεις ναυαγίων και συγκρούσεων. Τα χημικά που μεταφέρονται μέσω θαλάσσης ταξινομούνται με διάφορους τρόπους ως εξής:

i) Με βάση τους διεθνείς κανονισμούς μεταφοράς

- Διεθνής Κώδικας Χύδην Χημικών (IBC-CODE)
- Διεθνής Κώδικας Μεταφοράς Αερίων (IGC-CODE)
- Διεθνής Κώδικας για θαλάσσια μεταφορά συσκευασμένων Επικινδύνων Φορτίων (IMDG-CODE)

ii). Με βάση τους φυσικούς κινδύνους που παρουσιάζουν

Η Διεθνής Σύμβαση για την ασφάλεια της ανθρώπινης ζωής προβλέπει εννέα κλάσεις επικίνδυνων φορτίων που μεταφέρονται είτε χύδην, είτε συσκευασμένα, δηλαδή:

- εκρηκτικά
- αέρια (εύφλεκτα, δηλητηριώδη)
- εύφλεκτα υγρά
- εύφλεκτα στερεά
- οξειδωτικές ύλες
- οργανικά υπεροξειδία
- μολυσματικές ύλες
- δηλητηριώδεις ύλες
- ραδιενεργές ύλες

iii) Με βάση τους κινδύνους που παρουσιάζουν για το θαλάσσιο περιβάλλον Σύμφωνα με τη Σύμβαση MARPOL 73/78 και το Ad Hoc Panel του IMO, οι χημικές ουσίες ταξινομούνται σε αυτές που μπορούν να προκαλέσουν:

- καταστροφή ζωντανών θαλάσσιων πόρων
- κινδύνους για την υγεία του ανθρώπου
- υποβάθμιση των ακτών
- αλληλεπίδραση με άλλες χρήσεις της θάλασσας

iv) Με βάση τη φυσικοχημική συμπεριφορά τους ως

- αέρια
- πτητικά υγρά
- επιπλέοντα
- διαλύτες
- ιζήματα

v) Με βάση τις αλληλεπιδράσεις που παρουσιάζουν

- δεν αντιδρούν με το νερό
- αντιδρούν με το νερό

- αντιδρούν με τον εαυτό τους
- αντιδρούν με άλλες ουσίες

Τα τελευταία χρόνια έχει καταγραφεί μια σημαντική μείωση στον όγκο του διακινούμενου -μέσω των θαλάσσιων οδών μεταφοράς- πετρελαίου και συνεπώς έχει μειωθεί σημαντικά και η συχνότητα εμφάνισης των πετρελαιοκηλίδων λόγω ατυχημάτων. Θετική επίσης είναι η αυστηρότητα της υφιστάμενης νομοθεσίας και η εντατικοποίηση των διεθνών ελέγχων για την πρόληψη της ρύπανσης από τα πλοία.

Η δεύτερη σημαντική πηγή ρυπαντών που συμμετέχουν στη μόλυνση των ανοικτών θαλασσών και των ωκεανών είναι η ατμόσφαιρα. Από υφιστάμενες αναλύσεις, η ατμοσφαιρική συμμετοχή στη ρύπανση των θαλασσών είναι έντονα διάσπαρτη. Ακόμα όμως και σε περιπτώσεις σημειακών πηγών ρύπανσης, η εξελισσόμενη ταχεία διασπορά των ατμοσφαιρικών ρύπων μειώνει δραστικά τα επίπεδα συγκέντρωσης ρυπαντών, ώστε να μην επηρεάζουν τους ζωντανούς οργανισμούς.

Τέλος, οι ανοικτές θάλασσες και οι ωκεανοί αποτέλεσαν στο παρελθόν πεδίο πολλαπλών πυρηνικών δοκιμών από τις πυρηνικές υπερδυνάμεις του πλανήτη με αποτέλεσμα την απελευθέρωση τεράστιων ποσοτήτων ραδιενέργειας και την ολοκληρωτική καταστροφή των τοπικών οικοσυστημάτων. Επιπλέον, για αρκετά χρόνια αλλά και μέχρι σήμερα το θαλάσσιο περιβάλλον χρησιμοποιείται για την απόρριψη (νόμιμη ή παράνομη) μεγάλων ποσοτήτων πυρηνικών καταλοίπων, αλλά και άλλων βιομηχανικών ουσιών υψηλής τοξικότητας. Σαν αποτέλεσμα της περιβαλλοντικά ασύμβατης αυτής συμπεριφοράς, σε ορισμένες περιοχές των ωκεανών υφίσταται σημαντική ρύπανση, που ευτυχώς εντοπίζεται σε μεμονωμένες θέσεις.

Συνοψίζοντας, θα μπορούσε κάποιος να ισχυρισθεί ότι αν και η ανοικτή θάλασσα έχει υποστεί κατά καιρούς σημαντικές αρνητικές ανθρωπογενείς περιβαλλοντικές επεμβάσεις,

ωστόσο αποτελεί ίσως ένα από τα λίγα μέρη του πλανήτη μας που δεν έχει υποστεί προς το παρόν σοβαρή υποβάθμιση (Αλεξόπουλος, 2004).

1.1.3 Ρύπανση των Παράκτιων Υδάτων και της Υφαλοκρηπίδας

Η συνεχιζόμενη αύξηση του πληθυσμού του πλανήτη μας και η αυξανόμενη συγκέντρωση ανθρώπινων πληθυσμών στις παραθαλάσσιες περιοχές επιτείνουν τα σημαντικά προβλήματα της αστικοποίησης και της βιομηχανοποίησης της παράκτιας ζώνης. Από την ανάλυση των διαθέσιμων στοιχείων, όπως φαίνεται και στον παρακάτω πίνακα τουλάχιστον το 50% των μεγαλουπόλεων της υδρογείου -με πληθυσμό πάνω από 3,000,000 κατοίκους- βρίσκονται συγκεντρωμένες κατά μήκος των ακτών. Παράλληλα, η έντονη οικονομική και παραγωγική δραστηριότητα (κατασκευή λιμανιών, εμπορικών και βιομηχανικών εγκαταστάσεων, ξενοδοχείων, χώρων αναψυχής κ.λπ.) έχει επιβαρύνει u963 σε σημαντικό βαθμό τα παράκτια οικοσυστήματα.

Επίσης η αναφερόμενη απώλεια-κατάληψη των υγρών εκτάσεων γης και άλλων παράκτιων χώρων διαμονής ειδών (ριζοφόρες εκτάσεις σε Ινδία, Μπαγκλαντές, Παναμά κ.λπ.) έχει ποικίλες δυσμενείς επιπτώσεις, οι οποίες έρχονται να αντισταθμίσουν τα οφέλη της τεχνολογικής ανάπτυξης. Να τονισθεί ότι η απώλεια των προαναφερθέντων ενδιαιτημάτων των ειδών σε ολόκληρο τον πλανήτη είναι αποτέλεσμα των ανθρώπινων δραστηριοτήτων και συνεπώς αποτελεί ρύπανση με την ευρύτερη έννοια της λέξης.

Πίνακας 1.2: Παραθαλάσσιες Μεγαλουπόλεις (πληθυσμό ≥ 3 εκ. κάτοικοι).

Πόλη	Χώρα	Πληθυσμός (x1000)	Πόλη	Χώρα	Πληθυσμός (x1000)
Αλεξάνδρεια	Αίγυπτος	3380	Κίνγκντο	Κίνα	5125
Βομβάη	Ινδία	9926	Ρίο	Βραζιλία	5547
Καλκούτα	Ινδία	4400	Σάο Πάολο	Βραζιλία	9842
Χονγκ-Κονγκ	Χονγκ-Κονγκ	6190	Σαγκάη	Κίνα	8206
Κωνσταντινούπολη	Τουρκία	7774	Αγία Πετρούπολη	Ρωσία	4273
Τζακάρτα	Ινδονησία	9161	Σίδνεϋ	Αυστραλία	3714
Λος Άντζελες	ΗΠΑ	3449	Τιανγίν	Κίνα	5804
Νέα Υόρκη	ΗΠΑ	7333	Τόκιο	Ιαπωνία	8129
Νίνγκμπο	Κίνα	3351	Γιαντάι	Κίνα	3205
Καράτσι	Πακιστάν	5181	Γιοκοχάμα	Ιαπωνία	3301

Παράλληλα, οι ανθρώπινες δραστηριότητες ακόμα και από την ενδοχώρα επηρεάζουν τελικά σε αξιοσημείωτο βαθμό τα παράλια. Ως βασικό παράδειγμα αναφέρεται η συστηματική κατασκευή φραγμάτων και η αξιοποίηση-χρήση του νερού για άρδευση και παραγωγή ενέργειας. Η προκύπτουσα ελαττωμένη παροχή νερού επιφέρει σημαντικές αλλαγές στο επίπεδο αλμυρότητας των ακτών, αυξάνοντας ταυτόχρονα την εισροή αλμυρού νερού στις εκβολές των ποταμών και μεταβάλλοντας δραστικά τις συνθήκες για τις φυσικές κοινότητες κατά μήκος των ακτών. Προβλήματα αυτού του είδους έχουν αναφερθεί κατά καιρούς στις ρυζοκαλλιέργειες στο Νίγηρα και την Ινδία, στη μείωση της παραγωγής των ιχθυοτροφείων της Μαύρης Θάλασσας και στις ακτές του Σαν Φρανσίσκο. Επίσης η ροή θρεπτικών στοιχείων και ιζημάτων προς τη θάλασσα τροποποιείται σημαντικά, εμποδίζοντας τη λειτουργία ιχθυοτροφείων και εντείνοντας τη διάβρωση των ακτών, π.χ. η έξοδος του Νείλου στην Ανατολική Μεσόγειο.

Τα θέματα που μόλις παρουσιάστηκαν αφορούν τις γενικές συνέπειες της παράκτιας ανάπτυξης, ενώ παρακάτω θα περιγραφούν πιο αναλυτικά οι κυριότερες αιτίες της

θαλάσσιας ρύπανσης, ξεκινώντας από την απόρριψη υγρών αποβλήτων είτε άμεσα είτε μέσω των ποταμών. Τα απόβλητα αυτά περιλαμβάνουν τις οικιακές αποχετεύσεις και τα βιομηχανικά απόβλητα, που αναμιγνύονται στο δίκτυο αποχετεύσεως και αποβάλλονται στη θάλασσα. Τα απόβλητα αυτά περιέχουν μικροοργανισμούς, οργανική ύλη, θρεπτικά στοιχεία, μέταλλα, συνθετικές οργανικές ουσίες και πετρελαιοειδή. Τέτοια υγρά απόβλητα απειλούν τη δημόσια υγεία και επηρεάζουν το σύνολο των θαλάσσιων οικοσυστημάτων. Συχνά σε αυτά περιλαμβάνονται απόβλητα από χημικές, πετροχημικές και φαρμακευτικές βιομηχανίες, παραγωγή χαρτοπολτού και χαρτιού, επεξεργασία μετάλλων, βιομηχανίες τροφίμων και γενικότερα από οιαδήποτε βιομηχανική δραστηριότητα, που η παραγωγική της διαδικασία δημιουργεί υγρά απόβλητα. Τα τελευταία χρόνια οι ποσότητες των βιομηχανικών αποβλήτων που αποβάλλονται στη θάλασσα ετησίως υπερβαίνουν τα 25 εκατομμύρια τόνους. Να τονισθεί στο σημείο αυτό ότι, αν και τα βιομηχανικά απόβλητα που αποβάλλονται στη θάλασσα είναι πολύ λιγότερα σε ποσότητα από άλλα υγρά απόβλητα, ωστόσο προκαλούν σαφώς μεγαλύτερο περιβαλλοντικό πρόβλημα εξαιτίας της τοξικότητας και της ποικιλίας των περιεχομένων ουσιών.

Μια άλλη πηγή θαλάσσιας ρύπανσης είναι η απόθεση λάσπης που δημιουργείται από την επεξεργασία καθαρισμού των αστικών λυμάτων. Η λάσπη αυτή, εάν δεν ξηραθεί, περιέχει μεγάλη ποσότητα οργανικής ύλης, η οποία έχει σημαντική απαίτηση σε οξυγόνο (BOD), με αποτέλεσμα να διαταράσσει την ισορροπία των θαλάσσιων αποδεκτών, στους οποίους τελικά αποτίθεται.

Μια αντίστοιχη, αλλά περιβαλλοντικά αποδεκτή κατ' αρχήν, μορφή αποβολής υλικών στη θάλασσα είναι και η απόρριψη των καταλοίπων της αποτέφρωσης, δεδομένου ότι οι υφιστάμενες επιστημονικές μελέτες υποστηρίζουν ότι η επίδραση των αποτεφρωμένων υλικών στη θάλασσα είναι σχετικά μικρή. Εξάλλου, εάν ληφθεί υπόψη ότι η απόθεση οξέων ρυθμίζεται σχετικά γρήγορα από το θαλασσινό νερό και ληφθεί πρόνοια ώστε η απόρριψη να γίνει μακριά από θαλάσσιους δρόμους και αλιευτικές περιοχές, δεν προκαλείται καμία

ουσιαστική επίπτωση στη δημόσια υγεία. Για το λόγο αυτό, η διαδικασία της αποτέφρωσης χρησιμοποιείται τα τελευταία χρόνια για τη διαχείριση δύσκολων και επικίνδυνων ρύπων, οι οποίοι καταστρέφονται με τη καύση.

Τα πλαστικά είναι εκείνη η κατηγορία υλικών που προκαλεί διαρκώς αυξανόμενη ανησυχία για την όξυνση του προβλήματος της θαλάσσιας ρύπανσης. Τα τελευταία χρόνια οι συνθετικές ουσίες αντικατέστησαν σχεδόν πλήρως τα φυσικά υλικά, επειδή τα χαρακτηριστικά τους τις καθιστούν ιδιαίτερα ελκυστικές. Όμως ορισμένα από τα κατά τεκμήριο ωφέλιμα χαρακτηριστικά τους, όπως η αντοχή τους και η ελαφρότητά τους καθιστούν τα συνθετικά αυτά υλικά ταυτόχρονα ιδιαίτερα επιβλαβή για το θαλάσσιο περιβάλλον. Πράγματι, επειδή τα πλαστικά είναι μη-βιοδιασπώμενες και σχετικά ελαφρές ουσίες, οι οποίες αντέχουν για μεγάλες χρονικές περιόδους στη θάλασσα, από τη στιγμή που θα βρεθούν σε θαλάσσιο περιβάλλον επιπλέουν και μεταφέρονται σε μεγάλες αποστάσεις. Τα αποτελέσματα της παρουσίας των πλαστικών στο θαλάσσιο περιβάλλον, πέραν της αισθητικής ρύπανσης που προκαλούν, είναι ιδιαίτερα επιβλαβή για τα τοπικά οικοσυστήματα. Σε αρκετές περιπτώσεις, πλαστικά έχουν βρεθεί στα σώματα πολλών νεκρών μεταναστευτικών θαλάσσιων ειδών. Η εξήγηση που δίνεται υποστηρίζει ότι, κατά το ταξίδι τους, πολλά από τα θαλάσσια είδη δεν έχουν την αντοχή να κυνηγήσουν, οπότε καταναλώνουν οτιδήποτε είναι διαθέσιμο. Το αποτέλεσμα είναι συχνά τραγικό, καθώς τα υψηλής αντοχής πλαστικά εγκλωβίζονται στο πεπτικό ή το αναπνευστικό σύστημα των οργανισμών, με μοιραία κατά κανόνα αποτελέσματα.

Ενώ η απόρριψη ουσιών στο θαλάσσιο περιβάλλον, όπως εξετάστηκε παραπάνω, συμβάλλει κατ' ευθείαν και άμεσα στη ρύπανση, ένας αριθμός πρόσθετων ανθρώπινων δραστηριοτήτων προκαλεί αντίστοιχα προβλήματα με έμμεσο τρόπο. Αυτό ισχύει ιδιαίτερα για την εκμετάλλευση των φυσικών πόρων που βρίσκονται στη θάλασσα, με πιο απτό παράδειγμα την άντληση πετρελαίου και φυσικού αερίου από την ανοικτή θάλασσα. Κατά την τελευταία μάλιστα εικοσαετία περισσότερο από το ένα τέταρτο της παγκόσμιας

παραγωγής πετρελαίου προέρχεται από περιοχές της ανοικτής θάλασσας, συμπεριλαμβανομένων και των ακτών των ΗΠΑ, την Αλάσκα, τη Μέση Ανατολή, τα ανοικτά της Βραζιλίας, τη Βόρεια Θάλασσα και περιοχές έξω από τον Καναδά (Τριανταφύλλου και Βεργέτης, 2004).

1.1.4 Οι Κύριες Πηγές Θαλάσσιας Ρύπανσης και οι Επιπτώσεις τους

Αν και στις προηγούμενες παραγράφους επισημάνθηκαν οι κύριες πηγές ρύπανσης, κρίνεται σκόπιμο στο σημείο αυτό να μελετηθούν συστηματικά οι κύριοι θαλάσσιοι ρυπαντές καθώς και οι επιπτώσεις τους στο θαλάσσιο περιβάλλον.

Εκροές Αποχετεύσεων

Όπως αναφέρθηκε ήδη οι αποχετεύσεις, εφόσον διατεθούν χωρίς επεξεργασία στο περιβάλλον, περιέχουν ένα μίγμα από διάφορα συστατικά (νερό, αιωρούμενα σωματίδια, διαλυμένα συστατικά, μικροοργανισμούς), ενώ το περιεχόμενό τους, που περιλαμβάνει σε μεγάλο ποσοστό οργανικές και θρεπτικές ουσίες, αναστατώνει σημαντικά την υπάρχουσα οικολογική ισορροπία.

Οι γνωστότερες επιπτώσεις των εκροών των αποχετεύσεων είναι αφενός η μόλυνση των θαλάσσιων οργανισμών, που χρησιμοποιούνται σαν τροφή, αφετέρου η μόλυνση των ακτών στις οποίες κολυμπούν οι λουόμενοι. Ειδικότερα, η μόλυνση του θαλάσσιου νερού από τις αποχετεύσεις στα παραλιακά θέρετρα μπορεί να έχει επιπτώσεις μέχρι και στην υγεία των ανθρώπων, που χρησιμοποιούν τις παραλίες για αναψυχή.

Η προστασία των παράκτιων νερών απαιτεί να μην καταλήγουν χωρίς επεξεργασία οι αποχετεύσεις στο θαλάσσιο περιβάλλον, περιορίζοντας έτσι τις πιθανότητες να απλωθούν στις παραλίες ή να μολύνουν τις καλλιέργειες των οστρακοειδών ή τις αλιευτικές περιοχές. Η επεξεργασία (κατά κανόνα βιολογική) των λυμάτων βοηθά σημαντικά προς την κατεύθυνση αυτή. Το φιλτράρισμα, η καθίζηση και η χλωρίωση αφαιρούν προοδευτικά τα παθογόνα συστατικά, ωστόσο οι ιοί που έχουν απορροφηθεί στα σωματίδια, που τελικά οδηγούνται στη θάλασσα, μπορεί να είναι ιδιαίτερα ανθεκτικοί, και να προκαλέσουν σοβαρά προβλήματα

υγείας. Συνεπώς, ο μικροβιολογικός έλεγχος των νερών των ακτών αναψυχής πρέπει να γίνεται προσεκτικά, τηρώντας τις καθιερωμένες (κοινώς αποδεκτές) προδιαγραφές και πρότυπα, βάσει και των αντίστοιχων οδηγιών της Ευρωπαϊκής Ένωσης (π.χ. αρχική οδηγία 76/160/ΕΟΚ και σχετικά πρόσφατη πρόταση αναθεώρησης COM(2002) 581, Επίσημη Εφημερίδα C45-E, 25-02-2003).

Λιπάσματα-Γεωργικά Απόβλητα

Τα νιτρικά και τα φωσφορικά άλατα, που αποτελούν τα κύρια συστατικά των γεωργικών λιπασμάτων, δρουν στο θαλάσσιο περιβάλλον με τον ίδιο τρόπο που δρουν και στη ξηρά, ενισχύοντας συνεπώς και την ανάπτυξη της θαλάσσιας χλωρίδας και κυρίως των φυκιών. Η προσθήκη σε μικρή κλίμακα των θρεπτικών αυτών ουσιών θα μπορούσε οριακά να χαρακτηριστεί και ωφέλιμη. Όμως η διαρροή μεγάλων ποσοτήτων λιπασμάτων στη θάλασσα ενισχύει την ανεξέλεγκτη παραγωγή φυκιών, η οποία και διαταράσσει την ισχύουσα οικολογική ισορροπία των θαλάσσιων κοινοτήτων, οδηγώντας σε υπερβολική ανάπτυξη μακροφύτων στις ακτές και ένα μη συνηθισμένο στρώμα πλαγκτόν στα ρηχά νερά, φαινόμενο γνωστό σαν ευτροφισμός.

Μέχρι πρόσφατα το θέμα αυτό θεωρείτο τοπικό πρόβλημα. Ωστόσο η συνεχώς αυξανόμενη εισροή θρεπτικών ουσιών στη θάλασσα, απόρροια των ανά τον κόσμο εντατικών καλλιεργειών, μεγαλώνει τον κίνδυνο ο ευτροφισμός να καταστεί πλανητικό πρόβλημα. Πράγματι, οποιαδήποτε παράκτια περιοχή μπορεί να βρεθεί σε κίνδυνο όταν εμφανίζει φτωχή ανταλλαγή νερών με την ανοικτή θάλασσα και γίνεται συγχρόνως αποδέκτης εκροών από αστικές και βιομηχανικές δραστηριότητες και από εντατικά καλλιεργούμενες γεωργικές εκτάσεις. Τα παραδείγματα φαινομένων ευτροφισμού αυξάνονται σε όλη την υδρόγειο. Για παράδειγμα, το 1988, τα μεγάλα στρώματα φυκιών που αναπτύχθηκαν την άνοιξη έξω από τη Σουηδία και τη Νορβηγία προκάλεσαν μαζικούς θανάτους θαλασσίων φυτών και ζώων κατά μήκος των ακτών, οδηγώντας σε ζημιές δεκάδων εκατομμυρίων δολαρίων από καταστροφή ιχθυοκαλλιεργειών πέστροφας και σολομού.

Αντίστοιχη απειλή εμφανίζεται και στη Μεσόγειο, κύρια στη βόρεια Αδριατική, ενώ στην Ιαπωνία απειλείται άμεσα η σημαντική βιομηχανία υδατοκαλλιεργειών.

Πετρελαϊκοί Υδρογονάνθρακες

Αν και το θέμα αυτό θα μας απασχολήσει στο δεύτερο μέρος του παρόντος κεφαλαίου, είναι απαραίτητη η κατ' αρχήν σύντομη αναφορά μας σε αυτό, δεδομένου ότι περίπου 5-6 εκατομμύρια τόνοι πετρελαίου (οι εκτιμήσεις ποικίλουν μεταξύ των 1.7 έως 8.8) καταλήγουν ετησίως στη θάλασσα σε πλανητικό επίπεδο ως αποτέλεσμα των ανθρώπινων δραστηριοτήτων. Από αυτούς το 47% περίπου προέρχεται από τις θαλάσσιες μεταφορές, ενώ το 31% από αστικές και βιομηχανικές εκροές. Οι πλέον δραματικές εισροές προκύπτουν από ατυχήματα δεξαμενόπλοιων, ενώ εξίσου συχνά επώδυνες οικολογικά είναι και οι διαδικασίες καθαρισμού των πετρελαιοκηλίδων με τη χρήση τοξικών ουσιών. Για λόγους ιστορικούς αναφέρεται ότι η μεγαλύτερη μέχρι σήμερα εισροή αργού πετρελαίου στη θάλασσα έγινε το 1978, έξω από τις Γαλλικές ακτές με τη διαρροή 220,000 τόνων πετρελαίου από το πετρελαιοφόρο "Amoco Cadiz".

Σε περιπτώσεις ατυχημάτων πλησίον των ακτών, οι υδρογονάνθρακες –οι οποίοι θάβονται στην άμμο- υπόκεινται σε πολύ αργή απόπλυση και ανιχνεύονται ακόμα και μετά από πάροδο δεκαετίας. Παράλληλα σε περιοχές όπου υπάρχει άντληση πετρελαίου, όπως η Ερυθρά θάλασσα ή ο Περσικός u954 κόλπος, συμπυκνωμένα πηκτώδη υλικά (φθάνουν μέχρι και 30 κιλά πίσσα ανά μέτρο πλάτους των ακτών) καλύπτουν τις παραλίες καθιστώντας τις ουσιαστικά άχρηστες για οποιοδήποτε σκοπό.

Βαρέα Μέταλλα

Παρότι κάποιες ποσότητες μετάλλων που απελευθερώνονται από τις ανθρωπογενείς δραστηριότητες καταλήγουν τελικά στη θάλασσα, αυτές είναι μάλλον μικρότερες από τις φυσικές εισροές από διαβρώσεις βράχων και ηφαιστειακές αναταράξεις. Ειδικότερα, στη Μεσόγειο έχουν ανιχνευτεί σχετικά υψηλά επίπεδα υδραργύρου από την επεξεργασία των

κοιτασμάτων κινιβάρεως (ορυκτό θειούχου υδραργύρου), ενώ στη Σκοτία έχουν αντίστοιχα καταγραφεί αυξημένα ποσοστά καδμίου, μάλλον γεωχημικής προέλευσης.

Εξαιτίας της σχετικά υψηλής συγκέντρωσης μετάλλων σε σειρά προϊόντων, είναι απαραίτητο να γίνεται τακτική παρακολούθηση των θαλασσινών τροφών για ανίχνευση της ύπαρξης συγκεκριμένων συγκεντρώσεων μετάλλων σε αυτά. Αξίζει να τονισθεί ότι σε αρκετές μεμονωμένες δειγματοληψίες αναφέρονται (έστω και τοπικά) υψηλές συγκεντρώσεις μετάλλων στο θαλάσσιο περιβάλλον.

Συνθετικές Οργανικές Ενώσεις

Η ικανότητα της χημικής βιομηχανίας να δημιουργεί συνεχώς καινούργιες ενώσεις για συγκεκριμένες βιομηχανικές και οικιακές χρήσεις έχει σαν αποτέλεσμα την παραγωγή, συχνά σε μεγάλη κλίμακα, εντελώς νέων ουσιών, πολλές από τις οποίες είναι αφενός πολύ τοξικές, αφετέρου είναι σταθερές και δεν βιοδιασπώνται άμεσα, με αποτέλεσμα να παραμένουν για μεγάλο χρονικό διάστημα στο περιβάλλον. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αντίστοιχων χημικών ενώσεων αποτελούν οι αλογονωμένοι υδρογονάνθρακες, όπως:

- Οι ουσίες χημικού καθαρισμού (тетраχлорοαιθυλένιο, τετραχλωράνθρακας, τριχλωροαιθυλένιο)
- Τα διαλυτικά (μεθυλενοχλωρίδιο, διχλωροπροπάνιο, χλωροφόρμιο, διχλωροαιθάνιο)
- Τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCB's) Οι πρώτες ύλες για συνθετικές ενώσεις (βινυλοχλωρίδια, αλκυλοχλωρίδια)
- Τα συντηρητικά ξυλείας (πενταχλωροφαινόλη)
- Τα παρασιτοκτόνα (ζιζανιοκτόνα, εντομοκτόνα, μυκητοκτόνα κ.α.)

Βέβαια η γενική αποδοχή των καταστροφικών επιδράσεων ορισμένων από τις προαναφερθείσες χημικές ενώσεις, όπως τα οργανοχλωριωμένα παρασιτοκτόνα (DDT), τα PCBs, οι διοξίνες και οι χλωροφαινόλες οδήγησαν σε σοβαρούς περιορισμούς στη χρήση τους σε πολλές βιομηχανικές χώρες του βορρά, ενώ μερικές ενώσεις απαγορεύθηκαν

εντελώς. Δυστυχώς, λόγω του χαμηλού τους κόστους, αρκετές από τις παραπάνω ενώσεις εξακολουθούν να χρησιμοποιούνται στις φτωχές χώρες του τρίτου κόσμου, επιβαρύνοντας σημαντικά τα τοπικά οικοσυστήματα.

Αντίθετα, στις περιοχές των βιομηχανικά ανεπτυγμένων χωρών τα πρώτα αποτελέσματα των περιορισμών αυτών είναι ήδη ορατά, καθώς έχουν μειωθεί οι συγκεντρώσεις του DDT και των PCBs (χλωριωμένα διφαινύλια) σε ψάρια και οστρακόδερμα.

Τέλος, στον Ελλαδικό χώρο από τα διαθέσιμα στατιστικά στοιχεία για τη χρήση φυτοφαρμάκων προκύπτει ότι κάθε χρόνο χρησιμοποιούνται περίπου 3500 τόνοι δραστικής ουσίας εντομοκτόνων, 3400 τόνοι ζιζανιοκτόνων και 2800 τόνοι μυκητοκτόνων. Οι μεγαλύτερες ποσότητες από τις παραπάνω ιδιαίτερα τοξικές ουσίες καταλήγουν στις απορροές των γεωργικών καλλιεργειών και τελικά στους παρακείμενους θαλάσσιους αποδέκτες.

Ραδιενεργές Ουσίες

Οι ραδιενεργές ουσίες υπάρχουν στη φύση υπό μορφή ραδιενεργών στοιχείων, με αποτέλεσμα να καταγράφονται σε μικρές ποσότητες παντού στο περιβάλλον και να παρουσιάζονται στο νερό, στο χώμα και στους οργανισμούς των ωκεανών. Οι φυσικές εισροές ραδιενέργειας γίνονται από το φλοιό της γης και από την κοσμική ακτινοβολία. Αντίστοιχα, από τη δεκαετία του 40 και μετέπειτα έχουν ανιχνευθεί σημαντικές ανθρωπογενείς ραδιενεργές ουσίες στα νερά των θαλασσών, ως αποτέλεσμα των δοκιμών των πυρηνικών όπλων στην ατμόσφαιρα και υποθαλάσσια, καθώς και από σειρά ατυχημάτων πυρηνικών υποβρυχίων και άλλων στρατιωτικών πλοίων, κυρίως ανάμεσα στο 1954 και το 1962 (περίοδος ψυχρού πολέμου).

Οι ανθρώπινες αυτές δραστηριότητες οδήγησαν σε συνολική ραδιενεργή μόλυνση των ωκεανών από ξηρή και ιδιαίτερα από υγρή απόθεση. Τα κυριότερα ραδιενεργά υλικά που καταγράφονται είναι ο άνθρακας-14, το καίσιιο-137, το υδρογόνο-3 (τρίτιο), το στρόντιο-90, καθώς και το πλουτόνιο.

Παράλληλα, σοβαρά ατυχήματα σε πυρηνικά εργοστάσια και άλλες βιομηχανικές εγκαταστάσεις είναι μια άλλη πιθανή πηγή ακτινοβολίας στο περιβάλλον. Σοβαρά ατυχήματα με απελευθέρωση σημαντικών ποσοτήτων ραδιενέργειας κατεγράφησαν στο Sellafield (Windscale) στη Βρετανία το 1957, στο Chelyabinsk της τ. ΕΣΣΔ το 1957, στο Three-Mile Island στις ΗΠΑ το 1979 και στο Chernobyl της τ. ΕΣΣΔ το 1986. Βέβαια οι εκτιμώμενες ποσότητες ραδιενεργών ουσιών που καταλήγουν στη θάλασσα δεν έχουν καταγραφεί με ακρίβεια και δεν έχουν αναφερθεί συστηματικές επιδράσεις από τα ατυχήματα αυτά σε θαλάσσιους οργανισμούς.

Επίσης στο παρελθόν μερικά "χαμηλού" (νόμιμα) αλλά και "υψηλού" (παράνομα) επιπέδου ραδιενεργά απόβλητα διοχετεύθηκαν στη θάλασσα σε συσκευασμένη μορφή, κυρίως σε περιοχές του Ειρηνικού και του Ατλαντικού Ωκεανού με μεγάλο βάθος. Τα αποτελέσματα της ανεξέλεγκτης διάθεσης πυρηνικών αποβλήτων σε θαλάσσιους αποδέκτες δεν είναι ακόμα γνωστά, δεδομένου ότι δεν είναι δυνατή η πρόβλεψη της συμπεριφοράς των υλικών Συσκευασίας (χάλυβας, τσιμέντο κ.λπ.) μετά από μακροχρόνια παραμονή στο διαβρωτικό περιβάλλον και στις υψηλές υδροστατικές πιέσεις των βυθών των ωκεανών.

Σήμερα, οι σπουδαιότερες καταγεγραμμένες ανθρωπογενείς εισροές ραδιενεργών υλικών στη θάλασσα προέρχονται από πυρηνικούς αντιδραστήρες και εργοστάσια επανεπεξεργασίας ραδιενεργού υλικού, όπως επίσης και από απόρριψη χαμηλού περιεχομένου ραδιενεργών υλικών από διάφορες πηγές, συμπεριλαμβανομένης και της έρευνας και της ιατρικής. Βέβαια όλες αυτές οι απορρίψεις τελούν κατά τεκμήριο υπό διεθνή έλεγχο και συνεπώς υπόκεινται σε επίμονη και λεπτομερή παρακολούθηση (Μακρή, 2003).

1.1.5 Θαλάσσια Επιβάρυνση από Πετρελαιοειδή

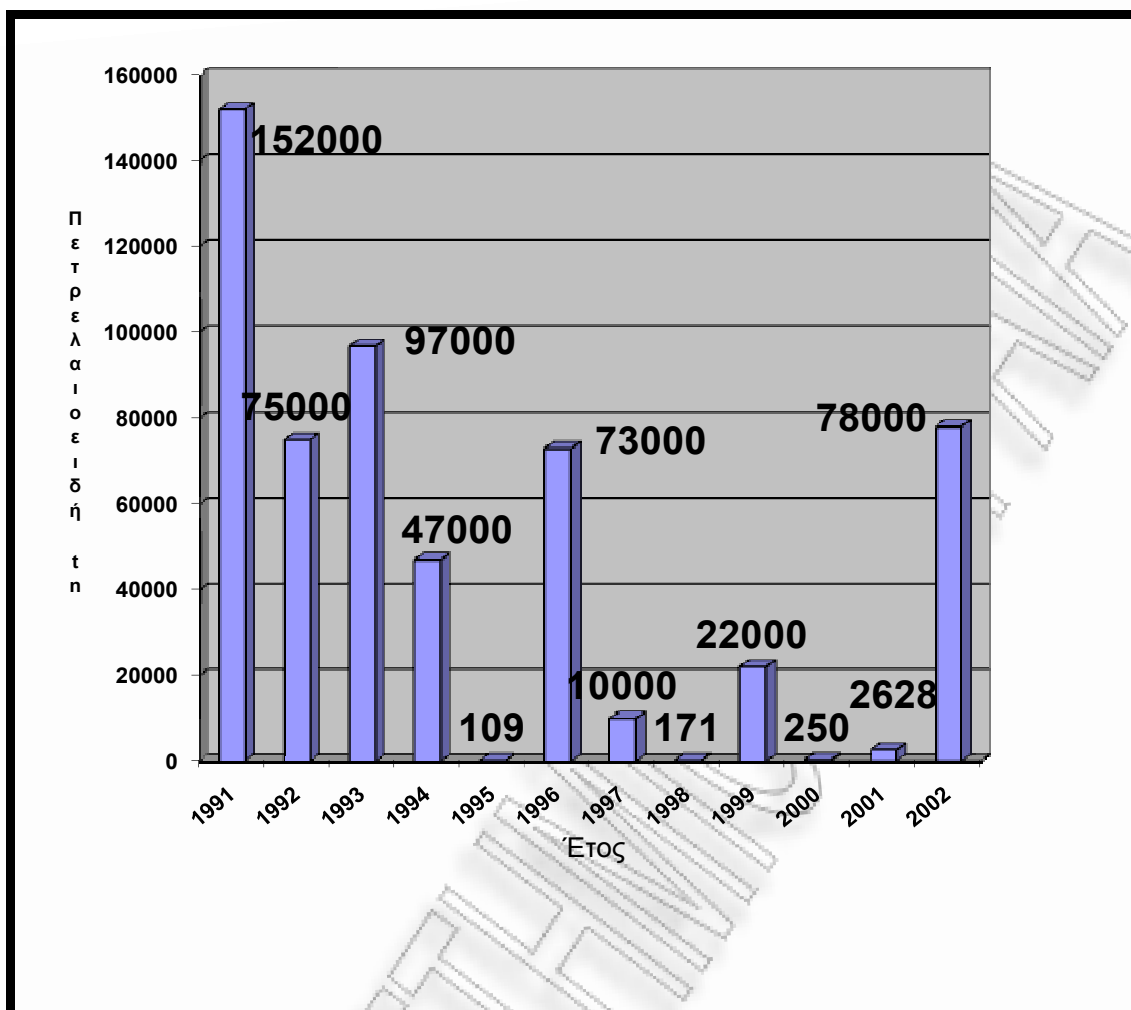
Πετρελαϊκό ρυπαντικό περιστατικό θεωρείται ένα συμβάν ή μια ακολουθία συμβάντων που έχουν την ίδια αρχή, τα οποία μπορούν να οδηγήσουν σε εκροή πετρελαίου και πιθανώς αποτελεί ή μπορεί να αποτελέσει απειλή για το θαλάσσιο περιβάλλον, τις ακτές

και τα πιθανά συσχετιζόμενα συμφέροντα ενός η πολλών χωρών και απαιτεί άμεση κινητοποίηση ή οποιαδήποτε άλλη επείγουσα αντίδραση. Οι κινητοποιήσεις αυτές μπορεί να είναι μικρής κλίμακας είτε οργανωμένες γιγάντιες επιχειρήσεις διάσωσης και αποκατάστασης της ζημιάς.

Όπως αναφέραμε, η πετρελαϊκή ρύπανση από τα εμπορικά πλοία οφείλεται στις εξής βασικές αιτίες, οι οποίες είναι : α) Τα Ναυτικά Ατυχήματα και β) Οι Λειτουργικές Διαδικασίες (Τριανταφύλλου και Βεργέτης, 2004).

Σύμφωνα με τα διαθέσιμα στοιχεία καθημερινά διακινούνται περίπου 160,000,000 βαρέλια πετρελαίου από τα κύρια κέντρα παραγωγής (δηλαδή τις χώρες της τ. Σοβιετικής Ένωσης, τη Λατινική Αμερική και τη Μέση Ανατολή) προς τα σημαντικότερα βιομηχανικά κέντρα (δηλαδή τη Β. Αμερική, την Ευρώπη και την Ιαπωνία). Ένα σημαντικό ποσοστό του διακινούμενου πετρελαίου καταλήγει με διάφορους τρόπους (αφερματισμός, ατυχήματα, ναυάγια, πολεμικές επιχειρήσεις) στις θάλασσες και τους ωκεανούς, επιβαρύνοντας τα τοπικά οικοσυστήματα.

Τα τελευταία είκοσι έτη έχουν καταγραφεί τουλάχιστον εβδομήντα μείζονα θαλάσσια ατυχήματα (ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ). Είναι ενδιαφέρον τα επισημανθεί στο σημείο αυτό, ότι παρά τη διαρκή αύξηση της κατανάλωσης πετρελαιοειδών, αναφέρεται μια αξιόλογη μείωση στον καταγεγραμμένο αριθμό σημαντικών πετρελαιοκηλίδων (με απόρριψη περισσότερων από 7tn πετρελαίου) στο σύνολο του πλανήτη, καθώς, ενώ τη δεκαετία 1970-79 ο μέσος ετήσιος ρυθμός ήταν 24.1 απορρίψεις ανά έτος, τη δεκαετία 1980-89 μειώθηκε στο 8.8, ενώ τη δεκαετία 1990-99 σε 7.3 ατυχήματα ανά έτος, όπως φαίνεται και στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 1.1: Χρονική Εξέλιξη Διαρροής Πετρελαιοειδών στο Θαλάσσιο Περιβάλλον.

Τέλος, για την περίοδο 2000-2001, που αποτελούν και τα πλέον πρόσφατα έτη με επικυρωμένα αντίστοιχα στοιχεία, αναφέρεται μια μόνο διαρροή στη Γερμανία (250tn) για το 2000 και τρεις ανάλογες διαρροές το 2001, με συνολική έγχυση 2628tn πετρελαίου στη θάλασσα, εκ των οποίων η μεγαλύτερη εντοπίζεται στη Δανία (2400tn). Το 2002 καθοριστικές είναι οι επιπτώσεις που επιφέρει το ναύαγιο του Prestige.

Αντίστοιχα, από στοιχεία της UNEP για τη Μεσόγειο, εκτιμάται ότι περίπου 700,000 τόνοι πετρελαιοειδών απορρίπτονται ετησίως, εκ των οποίων ένα ποσοστό 10%÷20% καταλήγει στις ελληνικές θάλασσες (κυρίως στο Αιγαίο), λόγω της κομβικής θέσης της χώρας μας. Πιο συγκεκριμένα, στο χώρο του Αιγαίου διακινείται ετησίως ποσότητα αργού πετρελαίου μεγαλύτερη από 65 εκατομμύρια τόνους (κυρίως από τη Μαύρη Θάλασσα), η

οποία επιβαρύνει σε ποσοστό $0.01 \div 0.06\%$ τα θαλάσσια οικοσυστήματα. Παράλληλα, το Αιγαίο επιβαρύνεται από 10,000 τόνους ετησίως από αστικές απορροές, 3,000 τόνους από βιομηχανικές δραστηριότητες και 2,000 έως 4,000 τόνους από ατυχήματα και καθημερινές απορρίψεις πλοίων. Στον παρακάτω **Πίνακα 1.3** παρουσιάζονται τα κυριότερα ναυτικά ατυχήματα στις ελληνικές θάλασσες, που οδήγησαν σε διαρροή πετρελαιοειδών την περίοδο 1978÷2000.

Πίνακας 1.3: Κυριότερα Ναυτικά Ατυχήματα στις Ελληνικές Θάλασσες.

Ημερομηνία	Όνομα Πλοίου	Ποσότητα	Ημερομηνία	Όνομα Πλοίου	Ποσότητα
2/3/1979	Messiniaki Frontis	10000	4/5/1992	Cheroi Chernomorva	12000
23/2/1980	Irenes Serenade	35000	9/10/1993	Iliad	3500
4/5/1987	Rabigh Bay III	8500	1/10/1994	La Guardia	6500
21/10/1988	Jupiter	9000	1/9/2000	Eurobulker X	250

Με βάση πρόσφατες μετρήσεις διεθνών οργανισμών, οι συγκεντρώσεις πετρελαιοειδών σε ορισμένες ελληνικές θάλασσες εκτιμώνται σε $5 \div 10 \mu\text{g/l}$, ενώ επιλεγμένες περιοχές του Αιγαίου κοντά σε βιομηχανικά και αστικά κέντρα (π.χ. Ελευσίνα, Καβάλα, Θερμαϊκός) κατατάσσονται ανάμεσα στις πλέον περιβαλλοντικά υποβαθμισμένες περιοχές του κόσμου. Αξίζει να σημειωθεί ότι συγκεντρώσεις πετρελαιοειδών του επιπέδου των $0.2 \mu\text{g/l}$ στη θάλασσα προκαλούν βλάβες στους ευαίσθητους θαλάσσιους οργανισμούς, ενώ συγκεντρώσεις της τάξεως των 0.1g/l καταστρέφουν τους βενθικούς οργανισμούς (το σύνολο των ζωικών ή φυτικών οργανισμών που ζουν προσκολλημένοι ή έρποντες στο βυθό της θάλασσας).

Συμπερασματικά, μπορούμε να πούμε ότι η ρύπανση από πετρελαιοειδή στις ελληνικές θάλασσες βρίσκεται σε οριακό σημείο, ενώ ο κίνδυνος διατάραξης της ισορροπίας των θαλάσσιων οικοσυστημάτων είναι υπαρκτός. Παράλληλα δεν πρέπει να λησμονηθεί ότι η επιβάρυνση των θαλασσών με πετρελαιοειδή είναι ένα φαινόμενο των τελευταίων

δεκαετιών, καθώς ποτέ στο παρελθόν τα θαλάσσια οικοσυστήματα δεν δέχθηκαν ανάλογες ποσότητες πετρελαίου.

1.1.6 Κυριότερα Θαλάσσια Ατυχήματα από Πετρελαιοειδή

Η ρύπανση από την εκμετάλλευση του πετρελαίου στην ανοικτή θάλασσα μπορεί να ταξινομηθεί σε τρεις κατηγορίες, τις διαρροές, τις λειτουργικές αποβολές και τις επεμβάσεις. Οι διαρροές και τα ατυχήματα στις εγκαταστάσεις είναι ένα συνεχές πρόβλημα, με πιο σοβαρή περίπτωση τη ρύπανση που συνοδεύει την έκρηξη των πετρελαιοπηγών. Ευτυχώς τα προβλήματα αυτά δεν είναι συχνά και οι μεγαλύτερες εκρήξεις χρονολογούνται στις αρχές της δεκαετίας του '90. Στα πλέον χαρακτηριστικά ατυχήματα περιλαμβάνονται το συμβάν στη Βόρεια Θάλασσα το 1977 (30,000tn πετρελαίου), η έκρηξη του γεωτρύπανου IXTOC στον κόλπο του Μεξικού το 1979 (530.000tn πετρελαίου) και αυτή στο γεωτρύπανο FUNIWA 5 έξω από την ακτή της Νιγηρίας το 1980. Την περίοδο 1980-1991 καταγράφηκαν επίσης σημαντικές διαρροές πετρελαίου στη θάλασσα, κυρίως λόγω των εχθροπραξιών στον Περσικό κόλπο μεταξύ Ιράκ και Ιράν (π.χ. η καταστροφή της Πλατφόρμας 3 το Φεβρουάριο του 1983 στις ακτές του Ιράν, 80εκ. γαλ. πετρελαίου) ή Ιράκ και Κουβέιτ (π.χ. η καταστροφή των πετρελαϊκών εγκαταστάσεων του Κουβέιτ και της Σαουδικής Αραβίας τον Ιανουάριο του 1991, 240εκ γαλ. πετρελαίου), κάποια από αυτά φαίνονται και στον παρακάτω **Πίνακα 1.4**. Δεν πρέπει βέβαια να παραληφθούν σημαντικά επίσης ατυχήματα όπως του "Exxon Valdez" στην Αλάσκα, του "Aegean Sea" ανοικτά της Λα Κορούνια στην Ισπανία και του "Sea Empress" στη Μεγάλη Βρετανία το 1996. Αντίστοιχα, η Ε.Ε. εκτιμά ότι από το 1990 καταγράφεται κάθε δύο περίπου χρόνια ένα μείζον θαλάσσιο ατύχημα, το οποίο συνεπάγεται τη διαρροή στη θάλασσα περισσότερων από 10,000 τόνων πετρελαίου (ITOPF).

Πίνακας 1.4: Κυριότερα Θαλάσσια Ατυχήματα από Πετρελαιοειδή.

α/α	Ημερομηνία Ατυχήματος	Ποσότητα (Εκατ. gal)	Περιοχή Ατυχήματος	Είδος Ατυχήματος
1	26/01/1991	240,0	Κουβέιτ-Σαουδική Αραβία	Πετρελαϊκές Εγκαταστάσεις
2	4/2/1983	80,0	Περσικός-Ιράν	Πλατφόρμα Νο 3
3	6/8/1983	78,5	Ν. Αφρική, 110km ΝΔ Cape Town	Τάνκερ "Castillo de Bellver"
4	10/11/1988	43,1	Καναδάς, Β. Ατλαντικός	Τάνκερ "Odyssey"
5	23/2/1980	36,6	Ελλάς, Πύλος	"Irenes Serenade"
6	3/12/1992	21,9	Ισπανία, Λα Κορούνια	"Aegean Sea"
7	6/12/1985	21,4	Περσικός-Ιράν	Τάνκερ "Nova"
8	15/2/1996	21,3	Μεγάλη Βρετανία	"Sea Empress"
9	19/12/1989	20,0	Μαρόκο, Ατλαντικός	Τάνκερ "Khark 5"
10	17/4/1992	16,0	Μοζαμβίκη	"Katina P."
11	7/1/1983	15,8	Ομάν	Τάνκερ "Assimi"
12	28/5/1991	15,0	Αγκόλα	"ABT Summer"
13	9/12/1983	14,0	Κατάρ-Περσικός	Τάνκερ "Pericles"
14	21/10/1994	10,9	Χονγκ Κονγκ	"Thanassis"
15	24/3/1989	10,8	Αλάσκα	"Exxon Naldez"

Στα σχετικά πρόσφατα θαλάσσια ατυχήματα περιλαμβάνονται:

- Το Δεκέμβριο του 1999, το πλοίο Erika ρυπαίνει με 20000 tn αργού πετρελαίου τις ακτές της Βρετάνης στη βόρεια Γαλλία. Η κηλίδα που δημιουργήθηκε κάλυψε έκταση 125 τετραγωνικών χιλιομέτρων.
- Αντίστοιχα, τον Ιανουάριο του 2001 περίπου 160 χιλιάδες γαλόνια diesel και 60 χιλιάδες γαλόνια αργού πετρελαίου διαρρέουν από το πλοίο Jessica στις ακτές των νησιών Γκαλαπάγκος. Η κηλίδα, λόγω των αντίξοων καιρικών συνθηκών διασκορπίζεται και ρυπαίνει τα γύρω νησιωτικά συμπλέγματα σε απόσταση 600km.
- Τέλος το Νοέμβριο του 2002, το πλοίο Prestige ελληνικών συμφερόντων αλλά με σημαία (ευκαιρίας) Λιβερίας βυθίστηκε στον Ατλαντικό ωκεανό (στα ανοικτά των

βορειοδυτικών ακτών της Ισπανίας) απορρίπτοντας στη θάλασσα 77000 τόνους αργού πετρελαίου. Οι ακτές της Γαλικίας υπέστησαν σημαντική καταστροφή σε έκταση μεγαλύτερη των 100km, ενώ η έκταση της κηλίδας ήταν διπλάσια από αυτήν που είχε προκαλέσει το Exxon Valdez.

(ITOPF).

Οι αποβολές πετρελαίου στη θάλασσα από τη λειτουργία διαφόρων εγκαταστάσεων είναι ένα διαφορετικό θέμα, αφού κανονικά υπόκεινται σε κανονισμούς ελέγχου. Στη Βόρεια Θάλασσα για παράδειγμα η συγκέντρωση του αποβαλλόμενου πετρελαίου στο νερό περιορίζεται από αντίστοιχους κανονισμούς στα 40ppm, λαμβάνοντας έτσι υπόψη και την προστασία του περιβάλλοντος. Παράλληλα, τα μολυσμένα υπολείμματα των γεωτρήσεων επιφέρουν συνέπειες πολύ εντοπισμένες συνήθως σε μια περιοχή 3km γύρω από κάθε εξέδρα γεώτρησης. Σε κάθε περίπτωση βέβαια είναι απαραίτητη η αυστηρή τήρηση της νομοθεσίας, δεδομένου και του πλήθους των πιθανών πηγών ρύπανσης.

Ιδιαίτερη ίσως σημασία παρουσιάζει το πρόβλημα της μακροπρόθεσμης τύχης των εγκαταστάσεων ανοικτής θάλασσας, δεδομένου ότι σε διάφορα μέρη του κόσμου οι εξέδρες παραγωγής έχουν ήδη εξαντλήσει τον ωφέλιμο χρόνο ζωής τους και έχει ξεκινήσει ή σχεδιάζεται η διακοπή λειτουργίας τους. Σε ορισμένες περιοχές, όπως η νοτιοανατολική ακτή των ΗΠΑ, οι μικρές συνήθως εξέδρες άντλησης σχεδιάζεται να χρησιμοποιηθούν ως τεχνητοί σκόπελοι και ως βάσεις ψαρέματος.

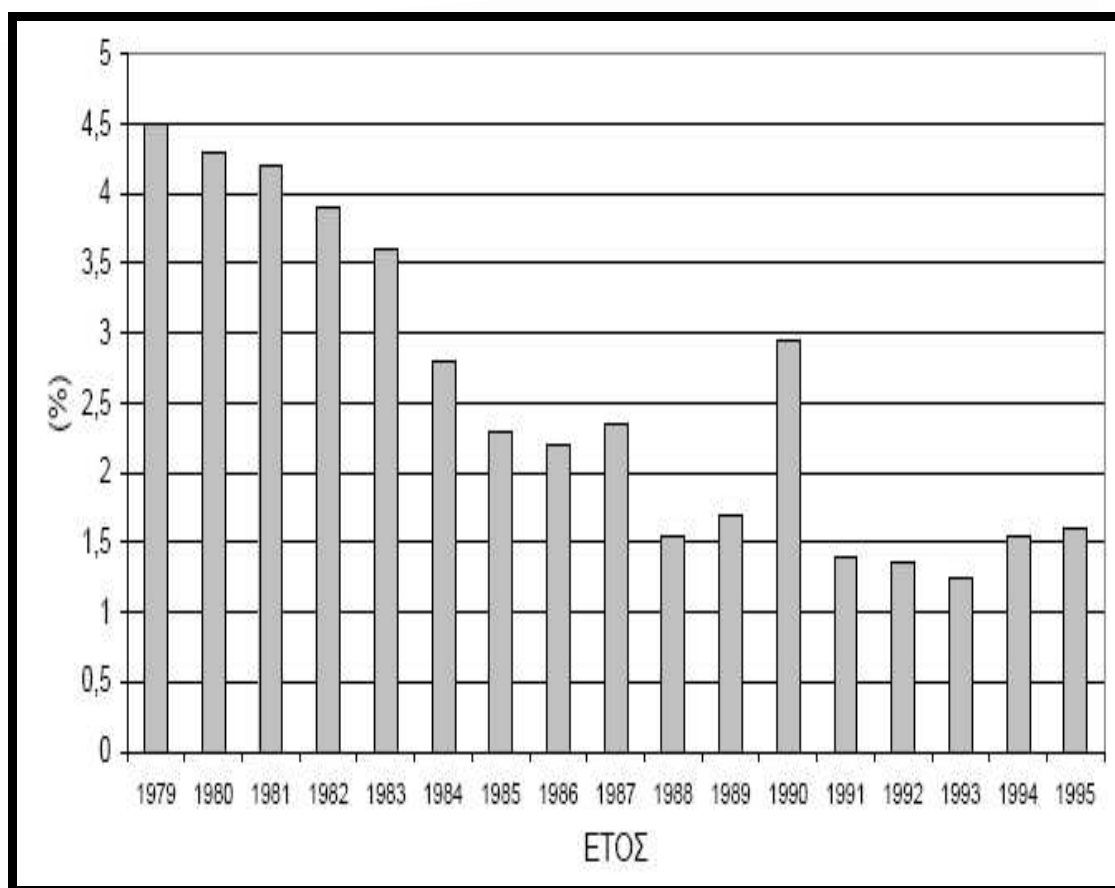
Αντίθετα στη Βόρεια Θάλασσα η κατάσταση είναι διαφορετική. Οι μεγάλες εξέδρες δεν είναι τοποθετημένες ώστε να είναι δυνατόν να λειτουργήσουν σαν σκόπελοι, και η βιομηχανία πετρελαίου προτείνει να τις γκρεμίσει επιτόπου, κάτι που οι ψαράδες δεν αποδέχονται βλέποντας τις γκρεμισμένες εξέδρες σαν πηγή πιθανών ανωμαλιών για πολλά χρόνια.

Ολοκληρώνοντας, είναι δυνατόν να ισχυρισθεί κάποιος ότι η εκμετάλλευση u964 του ορυκτού πλούτου της θάλασσας, με τα σημερινά δεδομένα, αλλοιώνει σε σημαντικό πλέον

βαθμό το θαλάσσιο περιβάλλον, έστω και αν ο κύριος όγκος των επιπτώσεων περιορίζεται στον τόπο και το χρόνο λειτουργίας της εγκατάστασης εκμετάλλευσης. Δεδομένης της σταδιακής όξυνσης του προβλήματος και της αναγκαστικής στροφής του ανθρώπου προς την αξιοποίηση των θαλασσών, είναι απαραίτητη η περαιτέρω μείωση των επερχόμενων επιπτώσεων με προσεκτικό σχεδιασμό.

1.1.7 Θαλάσσια Ατυχήματα από Πετρελαιοειδή στον Ελλαδικό Χώρο

Για την απόκτηση πληρέστερης εικόνας σχετικά με την επιβάρυνση των ελληνικών θαλασσών από πετρελαιοειδή επιχειρείται να συγκεντρωθούν και να καταγραφούν τα κυριότερα ναυτικά ατυχήματα στα οποία εμπλέκονται ελληνικά πλοία και ιδιαίτερα εκείνα τα ατυχήματα που οδήγησαν σε επιβάρυνση του θαλάσσιου οικοσυστήματος της ανατολικής Μεσογείου τα τελευταία χρόνια. Από τα διαθέσιμα στοιχεία, *Σχήμα 1.2*, μέχρι τα μέσα της προηγούμενης δεκαετίας ο αριθμός των ναυτικών ατυχημάτων των ελληνικών πλοίων μειώνεται σημαντικά, ιδιαίτερα μετά το 1984, φθάνοντας το 1995 μόλις στο 25% του αριθμού των ατυχημάτων του 1980. Βέβαια, παράλληλα, συρρικνώνεται και ο ελληνικός στόλος υπέρ είτε του Ιαπωνικού είτε άλλων σημαίων ευκαιρίας. Όμως, δεδομένης της κατά 45% μόνο συρρίκνωσης του ελληνικού στόλου την τελευταία δεκαπενταετία, μειώνεται σημαντικά το ποσοστό των ναυτικών ατυχημάτων σε σχέση με το σύνολο των πλοίων ελληνικής σημαίας. Από το σύνολο των ελληνικών ατυχημάτων, το 18% συνδέεται άμεσα με τη διακίνηση του πετρελαίου (καθώς αναφέρεται σε ναυτικά ατυχήματα δεξαμενόπλοιων), ενώ το 70% συνδέεται έμμεσα με τη ρύπανση της θάλασσας με πετρελαιοειδή (αναφέρεται σε φορτηγά πλοία) (Παναγιωτίδης, 2009-B).

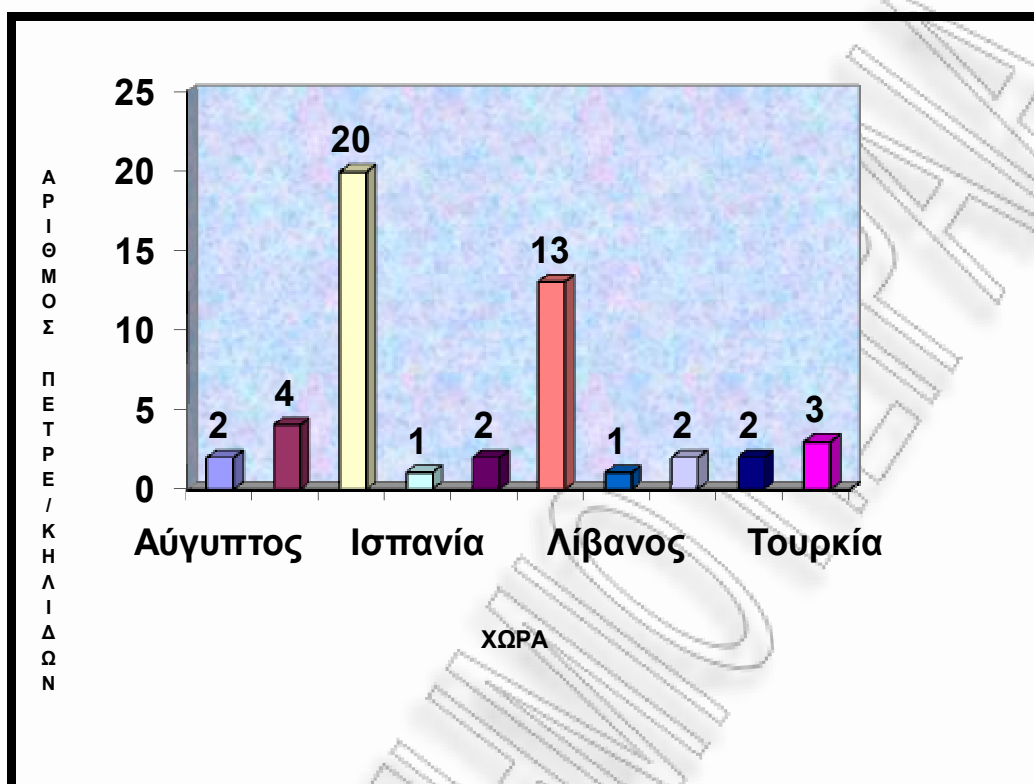


Σχήμα 1.2: Θαλάσσια ατυχήματα σαν ποσοστό του μεγέθους του Ελληνικού στόλου.

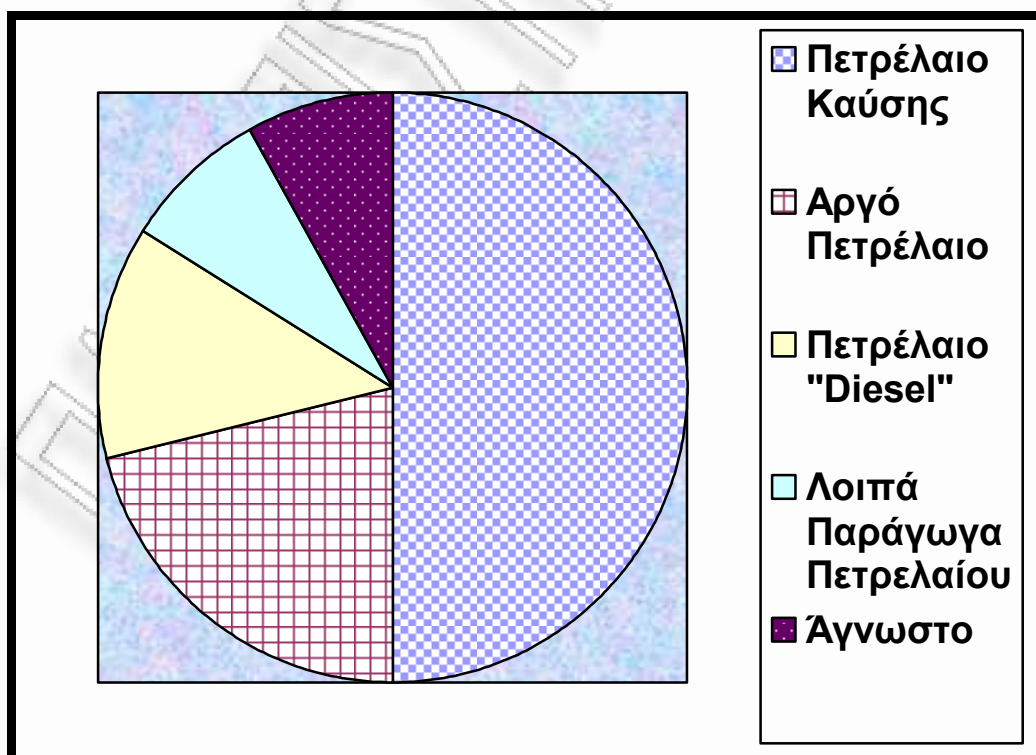
Πηγή: Καλδέλλης και Κονδύλη, 2005.

Αναλύοντας ενδεικτικά σχετικά πρόσφατα στοιχεία (1993-1995) που αφορούν τη ΝΑ Μεσόγειο παρατηρούμε ότι στις θάλασσες της χώρας μας εμφανίζεται ο σημαντικότερος αριθμός πετρελαιοκηλίδων, είκοσι (20) καταγεγραμμένες σε σύνολο πενήντα (50), βλέπε και **Σχήμα 1.3**. Το γεγονός αυτό δικαιολογείται κυρίως λόγω της δεσπόζουσας θέσης της χώρας μας στο μηχανισμό θαλάσσιας διακίνησης πετρελαίου (από Μαύρη Θάλασσα και Μέση Ανατολή). Οι κύριες καταγεγραμμένες αιτίες δημιουργίας πετρελαιοκηλίδων είναι κατά σειρά οι λειτουργικές διαδικασίες, η προσάραξη, η πυρκαγιά-έκρηξη και η σύγκρουση. Τέλος, το 50% των παραγώγων του πετρελαίου που διέρρευσε, όπως φαίνεται και στο **Σχήμα 1.4**, την περίοδο 1993-95 στη Μεσόγειο ήταν πετρέλαιο καύσης, το 21% αργό πετρέλαιο, ενώ το 13% κατατάσσεται στην κατηγορία πετρελαίου για μηχανές τύπου Diesel,

πιστοποιώντας με τον τρόπο αυτό την έμμεση αλλά σοβαρή περιβαλλοντική επιβάρυνση της διαδικασίας παραγωγής ενέργειας από το πετρέλαιο.



Σχήμα 1.3: Κατανομή Πετρελαιοκηλίδων στη Μεσόγειο, 1993-1995.



Σχήμα 1.4: Ανάλυση Τύπων Διαρρέοντος Πετρελαίου , 1993-1995.

Από τα ανωτέρω είναι προφανής ο κίνδυνος που υφίστανται οι ελληνικές θάλασσες από τη διακίνηση πετρελαιοειδών, γεγονός που καθιστά επιβεβλημένη την παρουσίαση των κυριότερων μεθόδων αντιμετώπισης της θαλάσσιας ρύπανσης από πετρελαιοειδή. Στη συνέχεια παρουσιάζεται εν συντομία το ιστορικό επιλεγμένων μεγάλης έκτασης ναυτικών ατυχημάτων με επιπτώσεις σε ελληνικά συμφέροντα, τα οποία συνδέονται με τη διακίνηση πετρελαιοειδών στην ευρύτερη περιοχή της Μεσογείου.

Καλοί Λιμένες Ηρακλείου, Μάρτιος 1979

Στις 2/3/1979 το δεξαμενόπλοιο "Μεσσηνιακή Φροντίς", με σημαία Λιβερίας προερχόμενο από τη Λιβύη και κατευθυνόμενο στη Ρουμανία, προσέκρουσε με την πλώρη στο νησάκι Άγιος Παύλος κοντά στον όρμο Καλών Λιμένων του νομού Ηρακλείου και προσάραξε, με αποτέλεσμα να δημιουργηθούν ρήγματα στα ύφαλα του πλοίου και να διαρρεύσουν σε ένα οκτάωρο 16000 τόνοι πετρελαίου, οι οποίοι και εξαπλώθηκαν στις νότιες ακτές της Κρήτης σε μήκος πλέον των επτά μιλίων. Η μέθοδος καταπολέμησης της ρύπανσης που χρησιμοποιήθηκε βασίστηκε στον ψεκάσμο χημικών διασκορπιστικών στην επιφάνεια της πετρελαιοκηλίδας.

Πύλος 1980 και 1993

Με πολλά ερωτηματικά και με έκδηλη την ανησυχία και την αγανάκτηση οι κάτοικοι της Πύλου είδαν στις 9/10/1993 τη θάλασσα να "μαυρίζει" και να "αργοπεθαίνει" από μια μεγάλη πετρελαιοκηλίδα που έπληξε την περιοχή. Το πετρέλαιο αυτή τη φορά διέρρευσε από το ελληνικής σημαίας δεξαμενόπλοιο ΙΛΙΑΔ που προσέκρουσε σε ύφαλο ανατολικά της νήσου Σφακτηρίας, στο ίδιο ακριβώς σημείο που πριν από δεκατρία περίπου Χρόνια από το δεξαμενόπλοιο Irenes Serenade διέρρευσαν στα ανοικτά της Πύλου 40000 τόνοι πετρελαίου.

Τη φορά αυτή σημαντικό ποσοστό των 82000 τόνων που μετέφερε το ΙΛΙΑΔ κατέληξε στις ακτές του όρμου του Ναβαρίνου, καθώς και στις γύρω περιοχές. Χιλιάδες ψάρια βρέθηκαν νεκρά και οι υπεύθυνοι των ιχθυοκαλλιεργειών αναφέρθηκαν σε οικονομικές ζημιές της τάξεως των 1.5 δισεκατομμυρίων δραχμών. Η αλιεία στην περιοχή

σταμάτησε για ακαθόριστο χρονικό διάστημα ενώ αντίστοιχα μηδενίσθηκε η τουριστική κίνηση.

Μετά από έρευνα της Greenpeace αποκαλύφθηκε ότι το δεξαμενόπλοιο ILIAD ήταν ήδη 18 ετών, χωρίς διπλά τοιχώματα, τα οποία θα μπορούσαν να αποτρέψουν την καταστροφή. Μετά τα διαδοχικά ατυχήματα, επεβλήθη απαγόρευση εισόδου των δεξαμενόπλοιων στον όρμο του Ναβαρίνου για ανεφοδιασμό, ο οποίος μπορεί να γίνεται και ανοικτά της περιοχής χωρίς σημαντική επιβάρυνση της οικονομίας της περιοχής.

Το Ατύχημα του Ελληνικού Δεξαμενόπλοιου Aegean Sea

Τα χαράματα της 3/12/1992 το ελληνικό δεξαμενόπλοιο "Aegean Sea", προσπαθώντας να μπει σε λιμάνι της Ισπανίας, προσέκρουσε στα βράχια λόγω δυσμενών καιρικών συνθηκών. Χιλιάδες τόνοι αργού πετρελαίου διέρρευσαν, ενώ λίγες μέρες αργότερα φλόγες τύλιξαν το πλοίο. Ακολούθησε αριθμός εκρήξεων, ενώ το τοξικό σύννεφο καπνού σκέπασε για αρκετές ημέρες το λιμάνι της Λα Κορούνια και ανάγκασε τους κατοίκους να εγκαταλείψουν τα σπίτια τους για περίπου μια εβδομάδα. Το ατύχημα χαρακτηρίστηκε διπλάσιου μεγέθους από το οριακό για τον κλάδο διακίνησης πετρελαίου ατύχημα του Exxon Valdez στην Αλάσκα.

Τα πλωτά φράγματα που δημιουργήθηκαν για να περισώσουν την κατάσταση ήταν λίγα, και έσπασαν λόγω αντίξοων καιρικών συνθηκών. Παράλληλα, τα χημικά διασκορπιστικά αποδείχθηκαν αναποτελεσματικά, ενώ τα θαλάσσια οικοσυστήματα της περιοχής επλήγησαν ανεπανόρθωτα.

Οι τοπικές αρχές εκτιμούν τις ζημιές μόνο στις ιχθυοκαλλιέργειες στα 300 εκατομμύρια δολάρια το χρόνο, ενώ η ίδια περιοχή έχει υποστεί πλήθος σοβαρών ατυχημάτων από το 1970 και μετά. Συνοψίζοντας, βλέπουμε ότι τα θαλάσσια ατυχήματα στην περιοχή της Μεσογείου είναι και αρκετά και σημαντικά, ενώ δεν πρέπει να αγνοηθούν και τα σαφώς περισσότερα μικρότερης κλίμακας ατυχήματα, περιλαμβανομένων και των

(ημι) βυθισμένων πλοίων (μόνο στο Σαρωνικό υπάρχουν 24 πλοία), τα οποία ρυπαίνουν διαρκώς το θαλάσσιο χώρο (Καλδέλλης και Κονδύλη, 2005).

1.1.8 Πηγές Υδρογονανθράκων στις Ελληνικές Θάλασσες

Αν και αναφέρεται ένας σημαντικός αριθμός επιστημονικών εργασιών που τα τελευταία χρόνια διαπραγματεύονται τη ρύπανση των Ελληνικών θαλασσών από πετρελαιοειδή, οι διαφορετικές αναλυτικές μέθοδοι και οι διαφορετικής φιλοσοφίας και στόχου δειγματοληψίες δεν επιτρέπουν εύκολες συγκρίσεις.

Επιπλέον οι συνθήκες των Ελληνικών θαλασσών παρουσιάζουν ιδιαιτερότητες λόγω της τοπογραφίας τους, αλλά και της υφιστάμενης υποδομής. Πιο συγκεκριμένα το τεράστιο ανάπτυγμα των ακτών μας (16000 km περίπου) και ο μεγάλος αριθμός των νησιών (3000 περίπου), οι πολλές θαλάσσιες δίοδοι με μεγάλη συχνότητα διέλευσης πλοίων, καθώς και η έντονη τουριστική δραστηριότητα, που ασκείται στις περισσότερες παράκτιες περιοχές της επικράτειας, αποτελούν βασικούς παράγοντες διαφοροποίησης. Τέλος για την αξιολόγηση της υφιστάμενης κατάστασης πρέπει να συνυπολογιστούν παράγοντες όπως:

- i. Οι περιορισμένες δυνατότητες ανανέωσης των υδάτων, πρόβλημα που επηρεάζει την ποιότητα του θαλάσσιου περιβάλλοντος όλης της Μεσογείου.
- ii. Η έλλειψη κατάλληλης υποδομής στα λιμάνια και στις μαρίνες για την παραλαβή των κάθε είδους μιγμάτων πετρελαιοειδών, απορριμμάτων και λυμάτων των πλοίων.
- iii. Το γεγονός ότι, παρά το μεγάλο αριθμό μονάδων επεξεργασίας λυμάτων που έχουν κατασκευαστεί τα τελευταία χρόνια στην Ελλάδα, ακόμη και σήμερα αρκετές αποχετεύσεις λυμάτων καταλήγουν στη θάλασσα χωρίς επεξεργασία, μέσω των δημοτικών-κοινοτικών αποχετευτικών δικτύων.
- iv. Μεγάλος αριθμός βιομηχανιών εξακολουθεί να εκβάλλει τα απόβλητα του χωρίς νόμιμη άδεια και πρακτικά χωρίς επεξεργασία.

v. Σε πολλές περιοχές δεν έχουν ακόμα εκδοθεί από τις αρμόδιες αρχές αποφάσεις καθορισμού προτύπων ποιότητας (standards) των απορριπτόμενων στη θάλασσα και στους άλλους υδάτινους αποδέκτες λυμάτων και αποβλήτων.

vi. Δεν διενεργείται συστηματικός προληπτικός έλεγχος της ποιότητας των αποβλήτων και των λυμάτων των εγκαταστάσεων ξηράς στη πηγή και δεν είναι βέβαιο αν και σε πιο βαθμό λειτουργούν σωστά και αποτελεσματικά οι μονάδες επεξεργασίας λυμάτων και αποβλήτων που έχουν κατασκευαστεί.

vii. Δεν υπάρχει κεντρικός σχεδιασμός και έλεγχος της διαχείρισης και διάθεσης των απορριμμάτων, των λυμάτων και των αποβλήτων.

viii. Δεν έχουν καταγραφεί μέχρι σήμερα οι μόνιμες και εποχιακές χερσαίες πηγές ρύπανσης και ιδιαίτερα εκείνες που βρίσκονται εντός των πόλεων και στην ενδοχώρα, και οι οποίες απορρίπτουν ανενόχλητα και χωρίς καμία ποινική και διοικητική κύρωση τα βεβαρημένα απόβλητά τους στη θάλασσα.

Αποτέλεσμα των παραπάνω ελλείψεων και αδυναμιών είναι η έντονη υποβάθμιση των κλειστών θαλάσσιων περιοχών, καθώς και αυτών που γειτνιάζουν με τα μεγάλα αστικά κέντρα της χώρας. Επιπλέον του προβλήματος των λυμάτων, η μόλυνση των ελληνικών θαλασσών επιβαρύνεται από τα πλοία μεταφοράς και από τις εγκαταστάσεις πετρελαιοειδών. Πιο συγκεκριμένα, τα πλοία εσωτερικής μεταφοράς των πετρελαιοειδών είναι κατά κανόνα μικρά δεξαμενόπλοια χωρητικότητας 1200 έως 3000tn και έχουν κατασκευασθεί από το 1950 έως το 1975. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν και αυτοκινούμενες "μασίνες" που μεταφέρουν καύσιμα σε μεγαλύτερα πλοία, καθώς και τα μικρά δεξαμενόπλοια που μεταφέρουν μαζούτ στις νησιωτικές εγκαταστάσεις της ΔΕΗ.

Ο συνήθης τόπος φόρτωσης είναι τα τρία διωλιστήρια στην Αττική (των ΕΛΔΑ-Πετρόλα και Motor-Oil) και η νησίδα της ΕΚΟ στη Θεσσαλονίκη. Ο κύριος τόπος εκφόρτωσης είναι οι εγκαταστάσεις των πολυεθνικών εταιρειών πετρελαιοειδών (Mobil, BP,

Shell, Texaco) των μικρότερων ιδιωτικών εταιρειών εμπορίας πετρελαιοειδών και της ΕΚΟ σε όλη την Ελλάδα.

Τα μέτρα ασφαλείας των προαναφερομένων δεξαμενόπλοιων είναι ελλιπή, καθώς απουσιάζουν συνήθως συστήματα χημικού αφρού και αυτόματης πυρόσβεσης. Η κατάσταση των δεξαμενόπλοιων εσωτερικής μεταφοράς, με βάση στοιχεία της διεθνούς οργάνωσης "Greenpeace", είναι απογοητευτική, καθώς αναφέρονται ονομαστικά περιπτώσεις πλοίων με ρηγματώσεις στις δεξαμενές και τις σωληνώσεις μεταφοράς, με προβλήματα διάβρωσης στον πυθμένα και στα πλευρικά τοιχώματα, με διαρροές στο αντλιοστάσιο κ.λπ.

Τα προβλήματα αυτά επιτείνονται σε περιπτώσεις όπου επιβάλλεται από τις πλοιοκτήτριες εταιρείες ο απόπλους των μικρών αυτών δεξαμενόπλοιων για την κάλυψη των δρομολογίων τους με καιρικές συνθήκες που θα επέβαλαν την απαγόρευσή του (8-9 μποφόρ και άνω). Παράλληλα, σημαντική θαλάσσια ρύπανση προκαλείται κατά τις φάσεις του ερματισμού και αφερματισμού των πλοίων αυτών. Πράγματι, όταν ένα μικρό δεξαμενόπλοιο είναι άδειο, δεν μπορεί για λόγους ευστάθειας να ταξιδέψει με καιρικές συνθήκες άνω των 4-5 μποφόρ, οπότε αναγκάζεται να γεμίσει μερικές δεξαμενές του με θαλασσινό νερό. Αναγκαστικά κατά τη φάση της φορτώσεως το βρώμικο από τα υπόλοιπα των πετρελαιοειδών μίγμα αποβάλλεται στη θάλασσα χωρίς την απαραίτητη επεξεργασία, ρυπαίνοντας συστηματικά το Αιγαίο.

Η διαδικασία αφερματισμού στη θάλασσα γίνεται αφενός για τη μη καταβολή από τους πλοιοκτήτες (σε συνάλλαγμα) του απαραίτητου ποσού σε διυλιστήρια και σε κατάλληλες εγκαταστάσεις, αφετέρου λόγω της μη ύπαρξης των ευκολιών υποδοχής έρματος και καταλοίπων. Πρόχειρες εκτιμήσεις για την απόρριψη πετρελαίου στη θάλασσα κατά τον αφερματισμό δίνουν 3600m³ καυσίμων ετησίως, καθώς και 270 τόνων στερεοποιημένων καταλοίπων και σκουριάς, μόνο από τα περίπου 70 μικρά δεξαμενόπλοια εσωτερικής διακίνησης u960 πετρελαιοειδών.

Στη συνέχεια θα πρέπει να αναφερθεί ότι τα κεντρικά διυλιστήρια των ΕΛΔΑ-Πετρόλα, Motor-Oil και ΕΚΟ εφαρμόζουν τα απαιτούμενα μέτρα ασφάλειας, ενώ υπάρχει και η απαραίτητη υποβοήθηση κατά τους χειρισμούς από ρυμουλκά και άλλα πλωτά μέσα. Μάλιστα σε ορισμένες περιπτώσεις απαγορεύεται η προσέγγιση των δεξαμενόπλοιων όταν επικρατούν ισχυροί άνεμοι ή όταν υπάρχει ήδη άλλο πλοίο που μεταφέρει χημικά.

Αντίθετα, εκτεθειμένες σε καιρικές συνθήκες (και με έντονη την ύπαρξη βράχων πλησίον των ακτών) είναι αρκετές επαρχιακές περιοχές εκφόρτωσης πετρελαιοειδών, όπως η Αλεξανδρούπολη, τα Πάμφιλα Λέσβου, η Ρόδος, η Κως, η Μύκονος, η Σαντορίνη, τα Χανιά, τα Λινοπεράσματα Ηρακλείου, η Αμφιλοχία και η Κέρκυρα.

Συμπερασματικά μπορούμε να πούμε ότι οι συνολικές ποσότητες πετρελαίου που διαρρέουν στις θάλασσες που περιβάλλουν τη χώρα μας είναι κατά προσέγγιση περίπου 25000-60000 τόνοι ετησίως στο Αιγαίο, 10000-30000 τόνοι ετησίως στο Ιόνιο και 35000 περίπου τόνοι στο Κρητικό-Λιβυκό. Από τα παραπάνω στοιχεία προκύπτει ότι το 10% έως και το 20% του συνολικού πετρελαίου που απορρίπτεται στη Μεσόγειο αντιστοιχεί στις Ελληνικές θάλασσες. Τα στοιχεία αυτά ενισχύονται και από μελέτες διεθνών οργανισμών, οι οποίοι εκτιμούν τις συνολικές ποσότητες πετρελαιοειδών που απορρίπτονται στις ελληνικές θάλασσες στους 45000-55000 τόνους ετησίως (*Παναγιωτίδης, 2009-B*).

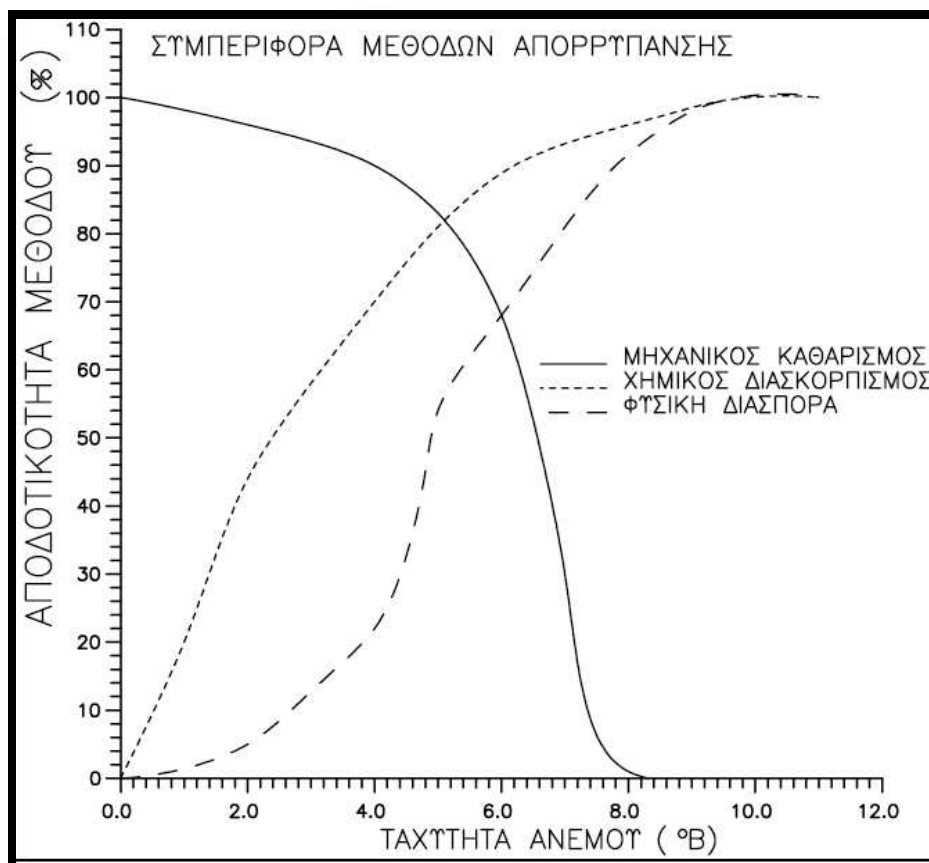
1.1.9 Συμπεριφορά και Επιπτώσεις Πετρελαιοκηλίδων

Καθώς το πετρέλαιο διαρρέει στη θάλασσα λαμβάνει χώρα μια σειρά διεργασιών, που προκαλούν φυσικές και χημικές μεταβολές στο πετρέλαιο (π.χ. εξάτμιση, οξείδωση, γαλακτωματοποίηση, διάλυση) και οι οποίες επιδρούν άμεσα στην τοξικότητά του. Πιο συγκεκριμένα, όταν το πετρέλαιο διαρρέει στη θάλασσα έχει την τάση να εξαπλώνεται οριζόντια κάτω από τις δυνάμεις επιφανειακής τάσης και συνεκτικότητας, ενώ καθοριστικό ρόλο παίζουν επίσης οι δυνάμεις βαρύτητας. Ταυτόχρονα, και εφόσον οι συνθήκες θερμοκρασίας και έντασης του ανέμου το επιτρέπουν, ένα σημαντικό ποσοστό (έως και 40%)

των ελαφρών κλασμάτων του πετρελαίου εξατμίζεται κατά τη διάρκεια των δύο πρώτων ημερών.

Λόγω των παραπάνω διεργασιών, τα περισσότερα είδη του πετρελαίου εξαπλώνονται υπό την επίδραση των δυνάμεων επιφανειακής τάσης, σχηματίζοντας στρώματα πάχους της τάξεως των 0.3mm. Με τον τρόπο αυτό οι πετρελαιοκηλίδες καταλαμβάνουν συχνά τεράστιες διαστάσεις, καθώς ένα λίτρο πετρελαίου καλύπτει επιφάνεια περίπου 1000τ.μ. Μετά την πάροδο ορισμένων ημερών, το σχηματισθέν στρώμα (φιλμ) πετρελαίου λεπταίνει ακόμα περισσότερο φθάνοντας το πάχος των 0.5μm, αποκτώντας ένα χαρακτηριστικό "ασημί" χρώμα, ενώ διευκολύνεται και η ταχεία διάσπασή του με την προϋπόθεση της ελαφριάς έστω αναταραχής της θαλάσσιας επιφάνειας, όπως φαίνεται και στο *Σχήμα 1.5*. Στο εν λόγω σχήμα παρατηρείται ότι η αποδοτικότητα της φυσικής διασποράς γίνεται ανταγωνιστική των τεχνητών μεθόδων απορρύπανσης για ταχύτητα ανέμου μεγαλύτερη των 4 Μποφόρ. Οι επιπτώσεις των πετρελαιοκηλίδων στα επιφανειακά ύδατα είναι πολλές και μάλιστα δεν έχουν όλες καταγραφεί και κατανοηθεί πλήρως.

Αναφορικά με τις επιπτώσεις των πετρελαιοκηλίδων στα τοπικά οικοσυστήματα, πρέπει να τονισθεί ότι η δημιουργία πετρελαιοκηλίδων στην επιφάνεια της θάλασσας μεταξύ άλλων εμποδίζει σε σημαντικό βαθμό την ανταλλαγή αερίων μεταξύ της ατμόσφαιρας και της επιφάνειας της θάλασσας. Με τον τρόπο αυτό περιορίζεται η ποσότητα του διαλυμένου οξυγόνου στο νερό, προκαλώντας συνέπειες στους ζωντανούς οργανισμούς. Η ελάττωση αυτή με την ταυτόχρονη αύξηση της θερμοκρασίας της θάλασσας βοηθά στην περαιτέρω ανάπτυξη μικροοργανισμών, οι οποίοι καταναλώνουν το εναπομείναν οξυγόνο, επηρεάζοντας σημαντικά την ισορροπία του τοπικού οικοσυστήματος. Ταυτόχρονα, η παρουσία πετρελαίου παρεμποδίζει τη διείσδυση των ακτινών του ήλιου στη θάλασσα με άμεσο αποτέλεσμα τη μείωση της φωτοσυνθετικής ικανότητας των υδρόβιων φυτών, οδηγώντας στη μείωση της υπάρχουσας χλωροφύλλης και την αναστολή της φωτοσύνθεσης των υποθαλάσσιων φυτών.



Σχήμα 1.5: Επίδραση του ανέμου στη διαδικασία απορρύπανσης.

Πηγή: Καλδέλλης και Κονδύλη, 2005.

Μετά από πάροδο ορισμένων ημερών ξεκινά μια μακρόχρονη διαδικασία βιοαποικοδόμησης του πετρελαίου, εξαρτώμενη από τη θερμοκρασία (25°C η ευνοϊκότερη τιμή), τη διαθεσιμότητα θρεπτικών ουσιών και οξυγόνου (για την ανάπτυξη βακτηριδίων) και τον τύπο του πετρελαίου. Τέλος, πολλά σταγονίδια του πετρελαίου καταλήγουν στα θαλάσσια ιζήματα με αποτέλεσμα τη διατάραξη των βενθικών βιοκοινωνιών καθώς και της υγείας των ψαριών. Για τους παραπάνω λόγους, εκτός από περιπτώσεις ειδικών καιρικών συνθηκών, είναι απαραίτητη η λήψη άμεσων και αποτελεσματικών μέτρων για την προστασία των θαλάσσιων οικοσυστημάτων από τις αρνητικές επιδράσεις που συνοδεύουν τη διαρροή του πετρελαίου (Καλδέλλης και Κονδύλη, 2005).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΑΠΟΡΡΥΠΑΝΣΗΣ ΘΑΛΑΣΣΩΝ ΑΠΟ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΕΙΔΗ

2.1 Εισαγωγή

Τα τελευταία τριάντα χρόνια η τεχνολογία αντιμετώπισης της θαλάσσιας ρύπανσης από τα προϊόντα του πετρελαίου έχει παρουσιάσει σημαντική πρόοδο, τόσο σε αποδοτικότητα όσο και στη συμπίεση του κόστους. Οι κυριότερες εν χρήσει μέθοδοι είναι:

- α. ο Μηχανικός Καθαρισμός (περισυλλογή)
- β. ο Χημικός Καθαρισμός
- γ. η Επιτόπια Καύση

(Pasila, 2004).

2.1.1 Μηχανικός Καθαρισμός

Πρόκειται για την πλέον γνωστή αλλά και πολύπλοκη μέθοδο. Πρακτικά είναι ο μηχανικός διαχωρισμός του μίγματος ύδωρ-πετρέλαιο από την επιφάνεια με απομάκρυνση του ύδατος και επαναχρησιμοποίηση του πετρελαίου. Περιλαμβάνει τις περισσότερες δυνατότητες επέμβασης σ' ένα παρόμοιο περιστατικό, δίνοντας -υπό προϋποθέσεις- τις καλύτερες λύσεις. Η διαδικασία επέμβασης συνίσταται στον περιορισμό της πετρελαιοκηλίδας με κατάλληλα πλωτά φράγματα και στην επεξεργασία του επιφανειακού θαλάσσιου νερού, με σκοπό το διαχωρισμό του πετρελαίου από αυτό. Συχνά τα χρησιμοποιούμενα φράγματα έχουν την ικανότητα απορρόφησης σημαντικών ποσοτήτων πετρελαίου, συντελώντας στον περαιτέρω καθαρισμό της περιοχής.

Αν και η εν λόγω μέθοδος θεωρείται η καθαρότερη και πλέον περιβαλλοντικά φιλική, ωστόσο απαιτεί σημαντικό κόστος εξοπλισμού, σοβαρή και έμπειρη διαχείριση, καθώς και χώρο αποθήκευσης και πρόσθετης επεξεργασίας του αντλούμενου πετρελαίου. Επιπλέον η μέθοδος αυτή επηρεάζεται σημαντικά από τις καιρικές συνθήκες (βλέπε Σχήμα 11.6), παρουσιάζοντας περιορισμένη αποδοτικότητα για ανέμους εντάσεως μεγαλύτερης των 4°B,

καθώς και για περιπτώσεις λεπτών πετρελαιοκηλίδων. Βέβαια η εφαρμογή της μεθόδου μπορεί να γίνει ακόμα και αν το πετρέλαιο έχει υποστεί μερική γήρανση, όμως σοβαρό μειονέκτημα είναι ο σημαντικός χρόνος που μεσολαβεί για την οργάνωση και προσέγγιση της ομάδος δράσης στο σημείο του ατυχήματος (Τριανταφύλλου και Βεργέτης, 2004).

2.1.2 Χημικά Διασκορπιστικά

Ο διασκορπισμός του πετρελαίου είναι μια φυσική διαδικασία που ακολουθεί την είσοδό του στο θαλασσίνο νερό. Το γεγονός αυτό έδωσε την πρώτη ιδέα για τη δημιουργία ουσιών που θα επιτάχυναν τη φυσική διαδικασία του διασκορπισμού του πετρελαίου, δηλαδή τα χημικά

διασκορπιστικά. Τα διασκορπιστικά είναι μίγματα από οργανικούς διαλύτες, που δρουν μεταξύ νερού και πετρελαιοειδών και μειώνουν τη μεταξύ τους επιφανειακή τάση.

Τα πρώτα χημικά διασκορπιστικά που χρησιμοποιήθηκαν τη δεκαετία του '60 αποτελούνταν από αρωματικούς υδρογονάνθρακες, οι οποίοι ήταν ιδιαίτερα τοξικοί, προκαλώντας επικίνδυνες επιπτώσεις στο θαλάσσιο οικοσύστημα. Μάλιστα η επικινδυνότητά τους ανάγκασε τις αρχές να θεσπίσουν κατάλληλο νομικό πλαίσιο, με το οποίο απέκλειαν ευαίσθητες περιοχές από τη χρήση χημικών διασκορπιστικών. Βέβαια τα σημερινά χημικά διασκορπιστικά αποκαλούμενα "τρίτης γενιάς" δεν είναι τόσο τοξικά, εφαρμόζονται δε τόσο από πλωτά μέσα όσο και από αεροσκάφη.

Επιπλέον, η απόδοσή τους ευνοείται από τον κυματισμό της θάλασσας, δηλαδή εμφανίζουν αυξημένη αποδοτικότητα εκεί που οι υπόλοιπες μέθοδοι αδυνατούν να αντεπεξέλθουν. Παράλληλα, εφόσον υπάρχει το απαραίτητο νομικό πλαίσιο, αποτελούν την ταχύτερη μέθοδο απορρύπανσης. Εντούτοις, τα χημικά διασκορπιστικά δεν καταστρέφουν το πετρέλαιο με αποτέλεσμα, μετά από κάποιο χρονικό διάστημα, να επανεμφανίζονται τμήματα της κηλίδας, ενώ επιβαρύνουν και τα ίδια με την παρουσία τους το τοπικό οικοσύστημα. Επιπλέον η δραστηκότητά τους μειώνεται με την πάροδο του χρόνου

παραμονής (π.χ. μετά από δύο ημέρες) του πετρελαίου στη θάλασσα (γήρανση), ενώ καθίστανται αδρανή σε χαμηλές θερμοκρασίες κάτω από 5°C) και για παχύρρευστα κλάσματα του πετρελαίου με ιξώδες μεγαλύτερο των 2000 cSt.

Ειδική κατηγορία των διασκορπιστικών αποτελούν τα βιογενή επιφανειακά διασκορπιστικά, τα οποία βρίσκονται βέβαια σε πειραματικό στάδιο. Η αρχή δράσης τους βασίζεται στην τροφοδοσία των σαπροφυτικών και ετεροτροφικών βακτηριδίων, τα οποία υλοποιούν τη βιοαποικοδόμηση του πετρελαίου, με ρίζες φωσφορικών αλάτων και οξυγόνο ώστε να επιταχύνεται ο πολλαπλασιασμός τους και να ενισχύεται η δραστηριότητά τους (Τριανταφύλλου και Βεργέτης, 2004).

2.1.3 Επί Τόπου Καύση

Η επί τόπου καύση των πετρελαιοκηλίδων είναι η πιο σύγχρονη μέθοδος αντιμετώπισης των εκτεταμένων κυρίως περιστατικών ρύπανσης. Σημαντικό στοιχείο για την επιτυχία της μεθόδου είναι η ύπαρξη πυρίμαχων φραγμάτων, ώστε να περιορίζεται η έκταση του ρυπαντή και να αυξάνεται το πάχος της κηλίδας, που δεν πρέπει να είναι μικρότερο από μερικά χιλιοστά. Παράλληλα, η μέθοδος είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική (έως και 99%) στην πρώτη φάση του ατυχήματος, προτού δηλαδή εξατμισθούν τα εύφλεκτα συστατικά του πετρελαίου ή εξελιχθεί το φαινόμενο της γήρανσης της κηλίδας.

Άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν την αποδοτικότητα της μεθόδου είναι οι καιρικές συνθήκες, καθώς οι πολύ χαμηλές θερμοκρασίες και οι ισχυροί άνεμοι καθιστούν αδύνατη τη διαδικασία εξωτερικής ανάφλεξης. Αντίθετα, εάν η καύση αρχίσει, οι καιρικές συνθήκες δεν επηρεάζουν σημαντικά την εξέλιξή της. Τέλος, απαιτείται άριστος συντονισμός της επιχείρησης με ισχυρά και κατάλληλα εξοπλισμένα σκάφη, ενώ η καύση του πετρελαίου επιβαρύνει την ατμόσφαιρα με αέριους ρυπαντές. Η όλη διαδικασία ολοκληρώνεται με τη μηχανική περισυλλογή των καταλοίπων της καύσης (Τριανταφύλλου και Βεργέτης, 2004).

2.2 Σύγχρονες Μέθοδοι-το Πρόγραμμα "CLEANMAG"

Στην προσπάθεια ανάπτυξης σύγχρονων, οικονομικών και περιβαλλοντικά συμβατών μεθόδων απορρύπανσης της θάλασσας από πετρελαιοκηλίδες εντάσσεται το CLEANMAG (Cleaning Magnetically), ένα νέο μαγνητικό υλικό απορρόφησης του πετρελαίου, με τις ακόλουθες ιδιότητες:

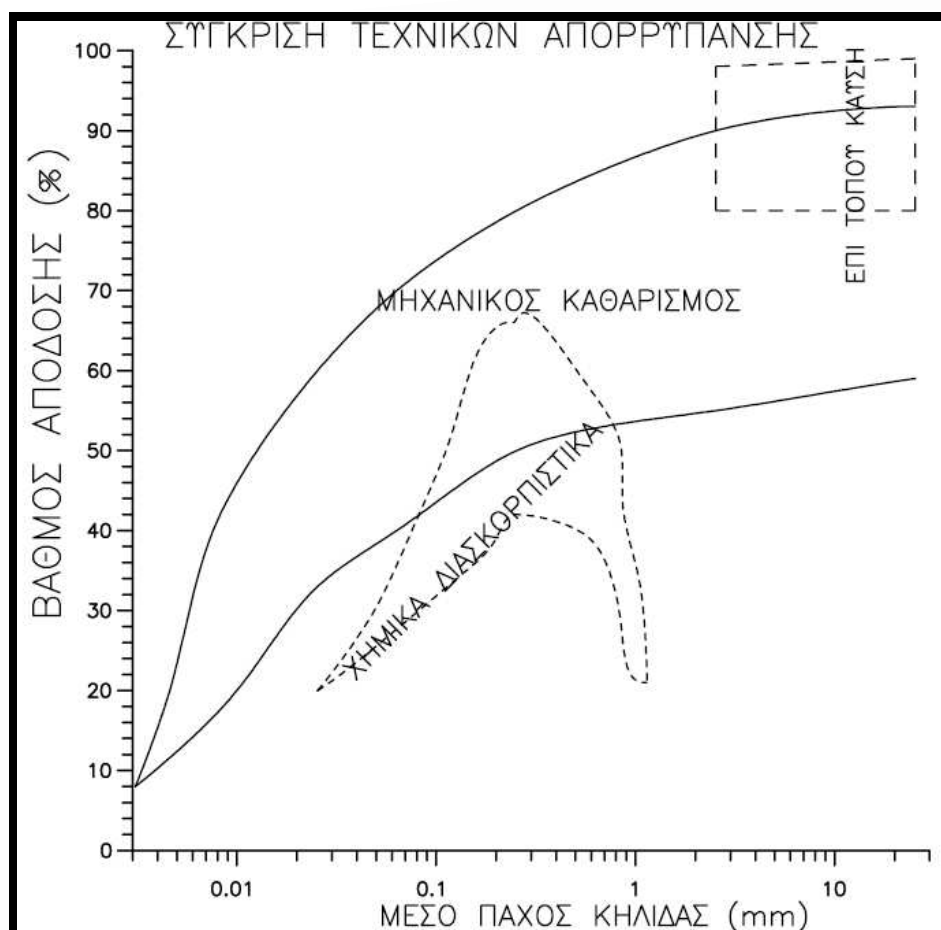
- είναι κοκκώδες και πλαστικό
- είναι λιποφιλικό και υδροφοβικό (απορροφά μόνο το πετρέλαιο, όχι το νερό)
- είναι μαγνητικό και μπορεί να συλλεχθεί χρησιμοποιώντας μόνιμα μαγνητισμένους μεταφορικούς ιμάντες
- είναι ανακυκλώσιμο
- απορροφά 100% το πετρέλαιο από το νερό
- μειώνει το κόστος των διεργασιών καθαρισμού και τον κίνδυνο περαιτέρω ρύπανσης των ακτών.

Η κηλίδα "ψεκάζεται" με το πορώδες υλικό σε μορφή κόκκων. Αμέσως μόλις το υλικό του "CleanMag" έλθει σε επαφή με το πετρέλαιο, το πετρέλαιο απορροφάται σε αναλογία μέχρι και 6 κιλών πετρελαίου ανά κιλό υλικού. Το υλικό, μαζί με το πετρέλαιο που έχει απορροφήσει, συλλέγεται τελικά με μαγνήτες. Το πετρέλαιο μπορεί μετά να διαχωριστεί από το υλικό, το οποίο -σύμφωνα με την ερευνητική ομάδα που έχει αναπτύξει τη μέθοδο- είναι έτοιμο να επαναχρησιμοποιηθεί. Εναλλακτικά, το υλικό που έχει απορροφήσει το πετρέλαιο μπορεί να γίνει στερεό βιομηχανικό καύσιμο. Η έρευνα συνεχίζεται στη προσπάθεια διαμόρφωσης μιας τεχνολογικά εφαρμόσιμης σε μεγάλη κλίμακα μεθόδου απορρύπανσης (CLEANMAG).

2.3 Οικονομικοτεχνική Αξιολόγηση Τεχνικών Απορρύπανσης

Ο ορισμός της αποδοτικότητας μιας τεχνικής απορρύπανσης, όσο και οι εκάστοτε επικρατούσες συνθήκες, δεν επιτρέπουν αυστηρό καθορισμό του βαθμού απόδοσης μιας χρησιμοποιούμενης μεθοδολογίας. Μετά από ανάλυση αρκετών δεδομένων της βιβλιογραφίας παρουσιάζεται στο Σχήμα 6 η αποδοτικότητα των κυριότερων μεθόδων απορρύπανσης (όπως φαίνεται και στο *Σχήμα 2.1*) συναρτήσει του πάχους της πετρελαιοκηλίδας. Όπως είναι λογικό τα αποτελέσματα δίνονται σε ζώνες μεταβολής με αξιόλογο εύρος τιμών, εξαρτώμενο από τις χρησιμοποιούμενες επιμέρους τεχνικές, το διαθέσιμο εξοπλισμό, το είδος του πετρελαίου, αλλά και την ένταση των φυσικών φαινομένων. Σε κάθε περίπτωση τα χημικά διασκορπιστικά εμφανίζουν τη χειρότερη αποδοτικότητα ([70%) σε αντίθεση με την επί τόπου καύση ((80%). Η απόδοση του μηχανικού καθαρισμού αυξάνεται με το πάχος της πετρελαιοκηλίδας, και παραμένει αξιόλογη για όλο το εύρος τιμών του πάχους μιας πετρελαιοκηλίδας.

Παράλληλα με την αποδοτικότητα μιας μεθόδου απορρύπανσης, σημαντικό ρόλο για την επιλογή της ή όχι παίζει το κόστος της επέμβασης (αναγόμενο π.χ. σε €/βαρέλι ανακτώμενου πετρελαίου ή €/bbl), η απαιτούμενη ποικιλία και η διαθεσιμότητα του αναγκαίου εξοπλισμού, καθώς και οι απαιτήσεις οργάνωσης και συντονισμού. Επιπροσθέτως, τα τελευταία χρόνια καθοριστική βαρύτητα στην επιλογή ή μη μιας τεχνικής απορρύπανσης άρχισε να αποκτά και η φιλικότητα ως προς το περιβάλλον της υιοθετούμενης μεθοδολογίας (*Dagmar Schmidt Etkin*).



Σχήμα 2.1: Σύγκριση αποδοτικότητας τεχνικών απορρύπανσης.

Πηγή: Καλδέλλης και Κονδύλη, 2005.

Από τα συγκεντρωθέντα στοιχεία η μηχανική συλλογή έχει το υψηλότερο κόστος, το οποίο κυμαίνεται μεταξύ των 80 και 750€/bbl. Το κόστος της μεθόδου αυξάνεται όσο επιδιώκεται μεγαλύτερη καθαρότητα του θαλάσσιου αποδέκτη και απαιτείται σημαντική ποικιλία μηχανημάτων. Επειδή η μέθοδος του μηχανικού καθαρισμού είναι η παλαιότερη, υφίσταται πλήρης διαθεσιμότητα του απαραίτητου εξοπλισμού. Αντίστοιχα, το κόστος των χημικών διασκορπιστικών ανέρχεται σε μόλις 30 έως 80€/bbl και εξαρτάται άμεσα από τον επιτυγχανόμενο ρυθμό ανάμειξης διασκορπιστικού-πετρελαίου. Το κυριότερο πλεονέκτημα της μεθόδου είναι ο σύντομος χρόνος εφαρμογής, οπότε συμπίεζεται σημαντικά το λειτουργικό της κόστος. Τέλος, το κόστος της επί τόπου καύσης θεωρείται ως το χαμηλότερο (περίπου 40€/bbl), αν και η μέθοδος είναι η νεότερη όλων. Φυσικά, η εν λόγω μέθοδος είναι

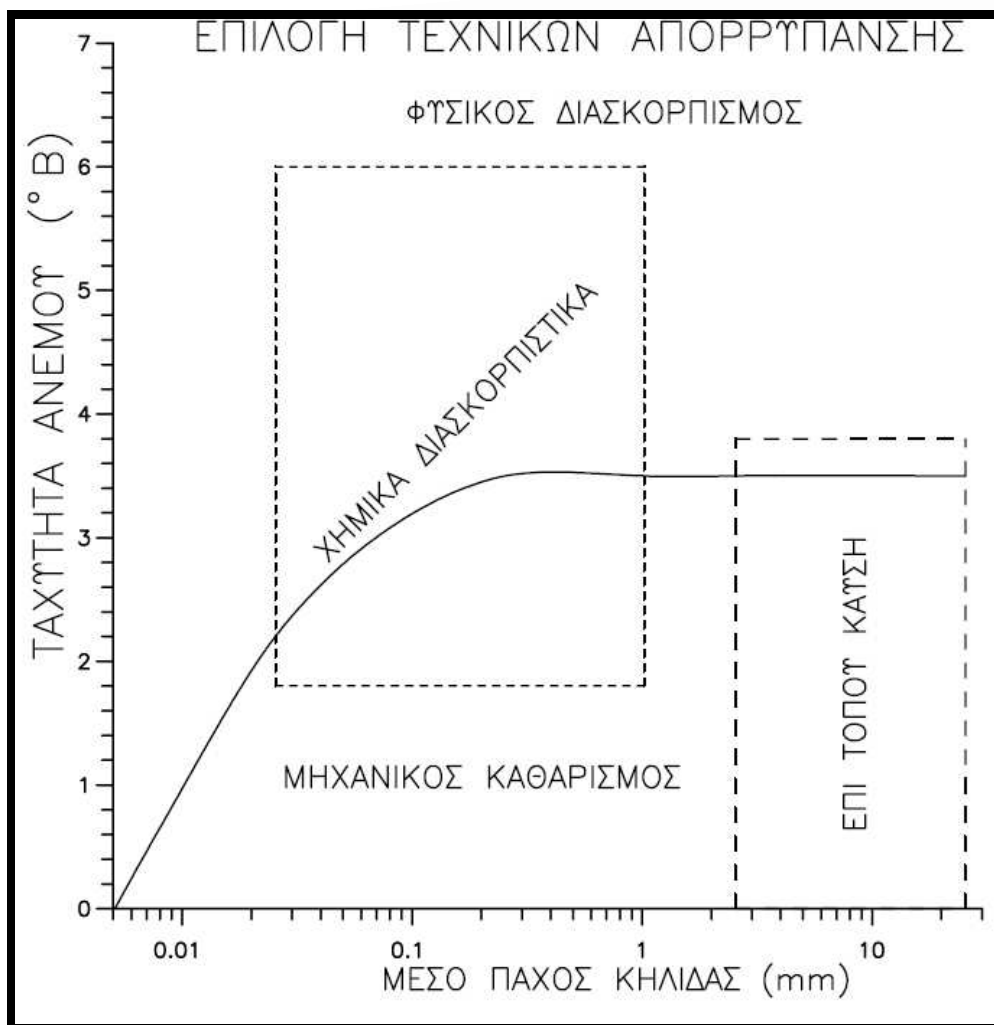
αποδοτική σε ένα μικρό αριθμό περιστατικών, λόγω των προϋποθέσεων που απαιτεί, περιορίζοντας σημαντικά την εφαρμοσιμότητά της. Πιθανότατα στο μέλλον η εξέλιξη της τεχνολογίας και η ένταση του ανταγωνισμού να συρρικνώσουν περαιτέρω το κόστος των υπό εξέταση μεθόδων απορρύπανσης (Καλδέλλης και Κονδύλη, 2005).

2.4 Τεχνικές Απορρύπανσης και Περιβάλλον

Όπως είναι κατανοητό, η μέθοδος της μηχανικής περισυλλογής αποτελεί την πλέον περιβαλλοντικά φιλική μέθοδο, δεδομένου ότι είναι η μόνη μέθοδος η οποία δεν επιβαρύνει σημαντικά το περιβάλλον, ενώ απομακρύνει σημαντικές ποσότητες πετρελαιοειδών από τους θαλάσσιους αποδέκτες. Παρόλα αυτά το υψηλό κόστος της μεθόδου, η ποικιλία του απαιτούμενου εξοπλισμού αλλά και η ευαισθησία της στις υφιστάμενες καιρικές συνθήκες, εμποδίζουν την καθολική της χρήση.

Αντίθετα, η μέθοδος των χημικών διασκορπιστικών επιβαρύνει σημαντικά το περιβάλλον, τόσο γιατί δεν εξαφανίζει το πετρέλαιο από τα θαλάσσια οικοσυστήματα όσο και λόγω της τοξικότητας (έστω και μικρής) των χρησιμοποιούμενων ουσιών. Παρ' όλα αυτά η μέθοδος είναι σαφώς φθηνότερη του μηχανικού καθαρισμού, απαιτεί μικρότερο χρόνο εφαρμογής και το κυριότερο είναι αποδοτική ακόμα και υπό αντίξοες καιρικές συνθήκες, όπως φαίνεται και στο παρακάτω σχήμα.

Τέλος, η μέθοδος της επί τόπου καύσης έχει μεν υψηλό βαθμό απόδοσης, εάν χρησιμοποιηθεί έγκαιρα, εμφανίζει περιορισμένο κόστος, απαιτεί όμως αποδεκτές καιρικές συνθήκες και μεγάλο πάχος πετρελαιοκηλίδας (παραπάνω σχήμα) προϋπόθεση που απαιτεί έγκαιρη διάγνωση και άμεση εφαρμογή της μεθόδου υπό ελεγχόμενες καιρικές συνθήκες. Ταυτόχρονα βέβαια επιβαρύνει το περιβάλλον με την παραγωγή των καυσαερίων.



Σχήμα 2.2: Περιοχές εφαρμογής τεχνικών απορρύπανσης.

Πηγή: Καλδέλλης και Κονδύλη, 2005.

Στον **Πίνακα 2.1** αναφέρονται συγκεντρωτικά τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των κυριότερων μεθόδων αντιμετώπισης πετρελαιοκηλίδων. Συνεπώς, σε κάθε περίπτωση, η αντιμετώπιση της θαλάσσιας ρύπανσης από πετρελαιοειδή επιβαρύνει το περιβάλλον τόσο από τη δράση του ίδιου του πετρελαίου όσο και από τα αποτελέσματα των μεθόδων απορρύπανσης. Επικρατέστερη, με καθαρά περιβαλλοντικά κριτήρια, είναι η μέθοδος του μηχανικού καθαρισμού, η οποία όμως παρουσιάζει σημαντικούς περιορισμούς στην εφαρμοσιμότητά της. Τέλος, ελπίδες για μείωση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων εναποτίθενται και στην εξέλιξη των βιογενών επιφανειακών διασκορπιστικών.

Πίνακας 2.1: Χαρακτηριστικά κυριότερων μεθόδων αντιμετώπισης πετρελαιοκηλίδων.

ΜΕΘΟΔΟΣ	ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ	ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ
Μηχανικός διαχωρισμός	<ul style="list-style-type: none"> • Περιβαλλοντική φιλική • Υψηλή απόδοση 	<ul style="list-style-type: none"> • Υψηλό κόστος • Σύνθετος εξοπλισμός • Ευαισθησία στις καιρικές συνθήκες
Χημικά διασκορπιστικά	<ul style="list-style-type: none"> • Μικρός χρόνος εφαρμογής • Περιορισμένο κόστος • Αποδοτική σε οποιοσδήποτε καιρικές συνθήκες 	<ul style="list-style-type: none"> • Τοξικότητα των χρησιμοποιούμενων υλικών • Δεν εξαφανίζει το πετρέλαιο
Επιτόπια καύση	<ul style="list-style-type: none"> • Υψηλός βαθμός απόδοσης • Περιορισμένο κόστος 	<ul style="list-style-type: none"> • Περιορισμένη εφαρμοσιμότητα (απαιτεί μεγάλο πάχος πετρελαιοκηλίδων και ελεγχόμενες καιρικές συνθήκες) • Απαιτεί άμεση εφαρμογή • Προκαλεί καυσαέρια

Τα συμπεράσματα που προκύπτουν υποστηρίζουν ότι δεν υπάρχει δυνατότητα πλήρους αποκατάστασης του περιβάλλοντος μετά από ένα σημαντικό ατύχημα με διαρροή πετρελαίου, ενώ οι οικονομικές επιπτώσεις είναι υπερβολικά μεγάλες. Για το λόγο αυτό είναι απαραίτητη η λήψη μέτρων πρόληψης αντίστοιχων καταστροφών, ιδιαίτερα όταν είναι

γνωστό ότι το 46% των επεισοδίων θαλάσσιας ρύπανσης οφείλονται σε ανθρώπινα λάθη και το 34% σε αστοχία του χρησιμοποιούμενου εξοπλισμού. Η σημασία του προβλήματος αυτού γίνεται εντονότερη για τη χώρα μας, τόσο λόγω της γεωγραφικά κομβικής της θέσης, όσο και λόγω της αυξανόμενης σημασίας των θαλάσσιων οδών μεταφοράς του πετρελαίου.

Ανάμεσα στα προτεινόμενα μέτρα, και πέρα από την εφαρμογή των οδηγιών της διεθνούς συμβάσεως "MARPOL", είναι η αυστηρή τήρηση των κανόνων ασφαλείας των δεξαμενόπλοιων (π.χ. περιορισμός ηλικίας των πλοίων, χρησιμοποίηση δεξαμενόπλοιων με διπλά τοιχώματα), η καλύτερη εκπαίδευση του προσωπικού, ο καθορισμός περιοχών ασφαλούς αλλά και απαγορευμένης διέλευσης επικίνδυνων φορτίων, καθώς και η δημιουργία ενός συστήματος ελέγχου και παρακολούθησης της θαλάσσιας κυκλοφορίας στις ελληνικές θάλασσες. Τέλος, σε περιπτώσεις ατυχήματος απαιτείται η εκ των προτέρων σημαντική οργάνωση και ο κατάλληλος εξοπλισμός των μηχανισμών αντιμετώπισης θαλάσσιων ατυχημάτων ρύπανσης, καθώς και η έγκαιρη σύνταξη επιχειρησιακών σχεδίων δράσης (Pasila, 2004).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΑ ΜΕΣΑ ΑΠΟ ΑΠΟΡΡΙΠΤΟΜΕΝΗ ΒΙΟΜΑΖΑ

3.1 Εισαγωγή – Ορισμοί

Προσρόφηση είναι η διαδικασία της συσσώρευσης ουσιών, οι οποίες βρίσκονται μέσα σε ένα διάλυμα, πάνω σε κατάλληλη επιφάνεια. Η προσρόφηση είναι μια διεργασία μεταφοράς μάζας κατά την οποία ένα συστατικό της υγρής φάσης μεταφέρεται στη στερεή. Ο ρύπος που αφαιρείται από την υγρή φάση και προσροφάται αποκαλείται adsorbate (προσροφούμενη ουσία) και η στερεά φάση πάνω στην οποία συγκεντρώνεται ο ρύπος αποκαλείται adsorbent (προσροφητής). Η διεργασία της προσρόφησης δεν χρησιμοποιείται εντατικά για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων, όμως η ανάγκη βελτίωσης της ποιότητας των υγρών αποβλήτων και μείωσης της τοξικότητας αυτών οδήγησε στην εφαρμογή της διεργασίας της προσρόφησης. (Metcalf and Eddy, 2003).

Το φαινόμενο της προσρόφησης παρατηρήθηκε αρχικά στις επιφάνειες στερεών ουσιών, οι οποίες είναι πηγές ελκτικών δυνάμεων, γιατί τα άτομά τους συνορεύουν μονόπλευρα με τα ομοειδή άτομα του πλέγματος του στερεού. Κατά αυτό τον τρόπο όμως δημιουργούνται ελεύθερες μονάδες συγγένειας στην επιφάνεια του στερεού, η οποία μπορεί να συγκρατεί ξένα μόρια ή άτομα πολύ ισχυρά. Αργότερα το φαινόμενο της προσρόφησης παρατηρήθηκε και σε υγρές επιφάνειες, οι οποίες όμως συγκρατούν ξένες ουσίες με λιγότερη δύναμη από ότι οι στερεές.

Το φαινόμενο της προσρόφησης συχνά συγχέεται με αυτό της απορρόφησης, οπότε θα ήταν σκόπιμο να διευκρινίσουμε τη διαφορά μεταξύ των δύο φαινομένων.

- Απορρόφηση λέγεται το φαινόμενο κατά το οποίο τα μόρια της ξένης ουσίας εισέρχονται (διεισδύουν) ανάμεσα στα μόρια του απορροφητικού μέσου.
- Η προσρόφηση αντιθέτως είναι ένα επιφανειακό φαινόμενο, αφού η προσροφούμενη ουσία συσσωρεύεται στην επιφάνεια του προσροφητικού μέσου.

Στην πραγματικότητα το φαινόμενο της προσρόφησης δε συμβαίνει αυτούσιο, αλλά πάντα συνοδεύεται και από το φαινόμενο της απορρόφησης σε μικρά επίπεδα.

Το φαινόμενο της προσρόφησης είναι γενικό και παρατηρείται σε πάρα πολλές περιπτώσεις, κυριότερες από τις οποίες είναι οι εξής:

- Προσρόφηση ατμών και αερίων από στερεά: Η συστηματική μελέτη του φαινομένου αυτού οδήγησε στην ανακάλυψη του ενεργού άνθρακα ως απορροφητικού μέσου μεγάλης ικανότητας και τη χρησιμοποίησή του στις αντιασφυξιγόνες μάσκες.
- Προσρόφηση ουσιών σε διαλύματα από στερεά: Η προσρόφηση αυτή διακρίνεται σε τρεις υποενότητες και συγκεκριμένα τη θετική, την αρνητική και την ουδέτερη προσρόφηση.
- Προσρόφηση ουσιών από υγρά: Το παραπάνω φαινόμενο δεν είναι τόσο διαδεδομένο (τουλάχιστον στη βιομηχανία) όσο αυτό της προσρόφησης ουσιών από στερεά, αφού όπως έχει προαναφερθεί στην προσρόφηση ουσιών από στερεά αναπτύσσονται σαφέστερα μεγαλύτερες δυνάμεις.

Όταν ένα διάλυμα έρχεται σε επαφή με ένα στερεό προσροφητικό μέσο, μόρια της προσροφούμενης ουσίας μεταφέρονται από το υγρό στο στερεό, μέχρι που η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα να έρθει σε ισορροπία με την προσροφούμενη ουσία στο στερεό. Η στοιχειώδης ισορροπία, σε μια δοσμένη θερμοκρασία, συνήθως αντιπροσωπεύεται από μία ισόθερμη προσρόφηση η οποία είναι η σχέση ανάμεσα στην προσροφούμενη ποσότητα ανά μονάδα μάζας στερεού και στην συγκέντρωση του προσροφητικού μέσου στο διάλυμα. Επειδή δεν έχει βρεθεί μέχρι τώρα μία εξίσωση για την περιγραφή όλων των μηχανισμών και των σχημάτων της ισόθερμης προσρόφησης, έχουν αναπτυχθεί διάφορα μοντέλα περιγραφής του φαινομένου τα οποία είναι τα εξής:

- Η ισόθερμη του Langmuir για την προσρόφηση ενός προσροφητικού μέσου από υγρό διάλυμα.

- Η εξίσωση των Brunauer-Emmett-Teller (BET) που χρησιμοποιείται για να περιγράψει την διαστρωματική προσρόφηση.
- Η εμπειρική εξίσωση του Freundlich για τα αραιά διαλύματα σε μικρές συγκεντρώσεις, που συνήθως περιγράφει την προσρόφηση ξένων σωμάτων σε υγρό διάλυμα από ενεργό άνθρακα.

Οι εφαρμογές της προσρόφησης είναι σημαντικότερες. Παρακάτω περιγράφονται ορισμένες από τις πιο διαδεδομένες:

- Χρησιμοποιώντας το φαινόμενο της προσρόφησης μπορούμε να επιτύχουμε υψηλό κενό σε περιπτώσεις χαμηλής θερμοκρασίας κατά τις οποίες η προσρόφηση αερίων από στερεά είναι έντονη. Αναφορικά, το κενό που μπορούμε να επιτύχουμε είναι της τάξης των 10^{-7} mmHg.
- Μια επίσης πολύ σημαντική εφαρμογή της προσρόφησης είναι ο διαχωρισμός μείγματος αερίων από ορισμένη προσροφητική ουσία, που παρουσιάζει ξεχωριστή ικανότητα προσρόφησης για κάθε αέριο. Με αυτόν τον τρόπο είναι δυνατόν να διαχωρίσουμε τα ευγενή αέρια, τη γκαζολίνη και τα εξάνια από το πετρέλαιο.
- Μια από τις κυριότερες εφαρμογές της προσρόφησης είναι και η χρωματογραφία.
- Τέλος, άλλη μια εφαρμογή είναι ο καθαρισμός του νερού χρησιμοποιώντας ως προσροφητικό μέσο τον ενεργό άνθρακα καθώς και η χρησιμοποίησή του στις αντιασφυξιογόνες μάσκες, για την προστασία από τοξικά αέρια.

Η λειτουργία της προσρόφησης είναι ευρύτατα διαδεδομένη στη βιομηχανία. Μετά την διαδικασία της προσρόφησης το προσροφητικό μέσο είναι δυνατόν να πεταχτεί ύστερα από μία χρήση. Πρακτικά, όμως, τα οικονομικά της διαδικασίας κάνουν απαραίτητη την αναγέννηση του προσροφητικού μέσου με απώτερο σκοπό την επαναχρησιμοποίησή του. Στη βιομηχανία, ως προσροφητικό μέσο χρησιμοποιείται κατά κανόνα ο ενεργός άνθρακας ο οποίος μπορεί να αναγεννηθεί είτε χημικά είτε θερμικά.

(α) Στη χημική αναγέννηση, ο ενεργός άνθρακας έρχεται σε επαφή με χημικά που αποσυνθέτουν ή οξειδώνουν τα ξένα σώματα που προσροφήθηκαν. Η χημική αναγέννηση είναι μόνο μερικώς δραστική στο να ξαναδίνει την ικανότητα της προσρόφησης στον ενεργό άνθρακα και επομένως χρησιμοποιείται ελάχιστα.

(β) Η θερμική διαδικασία αναγέννησης του ενεργού άνθρακα έχει κυρίως τρία καίρια βήματα:

- Την εξάτμιση του νερού κοντά στους 100°C.
- Το ψήσιμο του ενεργού άνθρακα σε θερμοκρασίες έως 800°C.
- Την ενεργοποίηση του μεταξύ 800°C και 950°C.

Οι απώλειες του άνθρακα, κατά τη διάρκεια της θερμικής αναγέννησής του κυμαίνονται συνήθως από 5-10% της ποσότητάς του. Επομένως με αυτή τη μέθοδο επιτυγχάνεται μείωση των εξόδων της διαδικασίας της προσρόφησης (Μπάτζιας Φ., 2006).

3.2 Προσροφητικά Μέσα

Κάποιες από τις ουσίες που χρησιμοποιούνται ευρέως στη βιομηχανία είναι ο ενεργός άνθρακας, η αλουμίνα, το silica gel και τα μοριακά κόσκινα. Στον παρακάτω **Πίνακα 3.1** παρουσιάζονται οι φυσικές ιδιότητες των ουσιών αυτών. Μετά τη διαδικασία της προσρόφησης το προσροφητικό μέσο είναι δυνατόν να απορροφηθεί ύστερα από μία χρήση, πρακτικά όμως τα οικονομικά της διαδικασίας καθιστούν απαραίτητη την αναγέννηση του προσροφητικού με απώτερο σκοπό την επαναχρησιμοποίηση αυτού. Ο ενεργός άνθρακας, που χρησιμοποιείται κατά κανόνα, μπορεί να αναγεννηθεί είτε χημικά είτε θερμικά.

Πίνακας 3.1: Φυσικές ιδιότητες τυπικών προσροφητικών υλικών.

Τύπος	mesh	ρ_b	d	E	α
Ενεργός Άνθρακας	4/6''	480	3,9	0,34	1000
	6/8		2,8	0,34	1500
	8/10		1,9	0,34	2150
Silica gel	3/8''	720	3,9	0,35	800
	6/16		1,8	0,35	2400
Αλουμίνα	4/8''	830	3,9	0,25	1200
	8/14		1,8	0,25	1600
	14/28		0,8	0,30	3200
Μοριακά Κόσκινα	1/16''	720	1,8	0,34	2150
	1/8		3,1	0,34	1300
	8/12		2,0	0,37	1900

Όπου: ρ_b = φαινόμενη πυκνότητα, kg/m^3

d = φαινόμενη διάμετρος, mm

ε = πορώδες κλίνης

α = ειδική εσωτερική επιφάνεια m^2/m^3

Ειδική θερμότητα $C_p = 0.22 - 0.25 \text{ kcal/kg}^\circ\text{C}$

Θερμοκρασία αναγέννησης: $100-500^\circ\text{C}$

(α) Στη χημική αναγέννηση, ο ενεργός άνθρακας έρχεται σε επαφή με χημικά που αποσυνθέτουν ή οξειδώνουν τα ξένα σώματα που προσροφήθηκαν. Η χημική αναγέννηση είναι μόνο μερικώς δραστική στο να ξαναδίνει την ικανότητα της προσρόφησης στον ενεργό άνθρακα και επομένως χρησιμοποιείται ελάχιστα.

(β) Η θερμική διαδικασία αναγέννησης του ενεργού άνθρακα έχει τρία κύρια βήματα:

- Την εξάτμιση του νερού στους 100°C
- Το ψήσιμο του ενεργού άνθρακα σε θερμοκρασίες έως 800°C
- Την ενεργοποίησή του μεταξύ 800°C και 950°C .

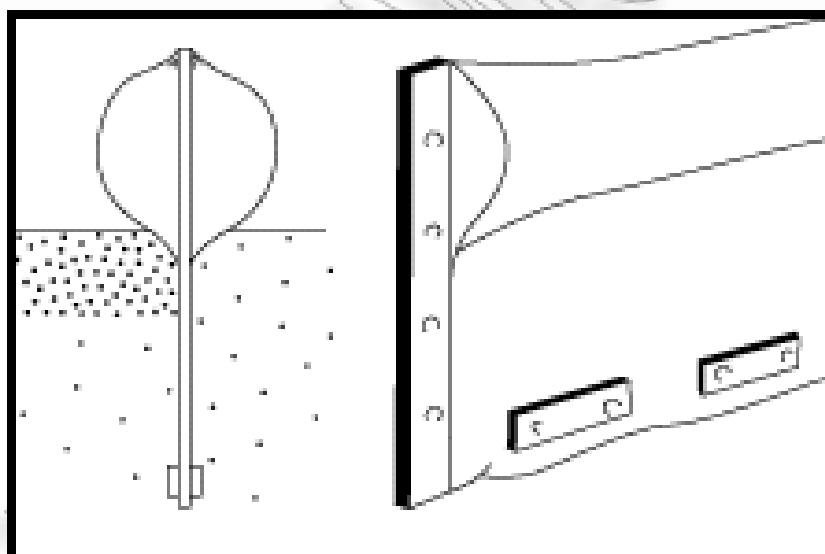
Οι απώλειες του άνθρακα κατά τη διάρκεια της θερμικής αναγέννησης κυμαίνονται συνήθως μεταξύ 5-10% της ποσότητάς του. Επομένως με τη μέθοδο αυτή επιτυγχάνεται μείωση των εξόδων της διαδικασίας προσρόφησης (Μπάτζιας Φ., 2006).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΑΝΤΙΜΕΤΩΠΙΣΗ ΘΑΛΑΣΣΙΑΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ ΜΕ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΑ ΜΕΣΑ

4.1 Γενικά

Οι συνέπειες της ρύπανσης από πετρελαιοειδή και κυρίως αυτές που σχετίζονται με μεγάλες διαρροές έκαναν επιτακτική την ανάγκη ανάπτυξης μιας αντιρρυπαντικής τεχνολογίας που να τις αντιμετωπίζει.

Στα περισσότερα μεγάλα λιμάνια υπάρχουν ειδικοί σταθμοί υποδοχής των σεντινόνερων, πλωτά φράγματα (*Σχήμα 4.1*), τα σύγχρονα δεξαμενόπλοια κατασκευάζονται με ειδικές προδιαγραφές (σύστημα load-on-top, διπλά τοιχώματα) ενώ μια σειρά από ειδικά υλικά διατίθενται στη αγορά για την περισυλλογή του πετρελαίου που έχει ήδη χυθεί στη θάλασσα όπως πλωτά φράγματα, υλικά προσρόφησης και διασκορπιστικά υλικά.



Σχήμα 4.1: Πλωτό φράγμα.

Τα τελευταία είναι χημικές ενώσεις που διαλύουν το πετρέλαιο στο νερό μετατρέποντάς το σε γαλάκτωμα συνήθως όμως είναι ενώσεις εξαιρετικά τοξικές και παρόλη την βελτίωσή τους παραμένουν πολύ πιο τοξικά από το ίδιο το πετρέλαιο. Η χρήση τους συνιστάται μόνο στην ανοιχτή θάλασσα έτσι ώστε να αποφευχθεί η μεταφορά του πετρελαίου στην ακτή όπου η αντιμετώπισή του είναι πολύ δυσκολότερη και δαπανηρότερη.

Επομένως, τα προσροφητικά υλικά ίσως είναι η απάντηση της ρύπανσης από πετρελαιοειδή. Μερικά από τα προσροφητικά μέσα οργανικά και συνθετικά που χρησιμοποιούνται σε πειραματικό κυρίως στάδιο για τέτοιες περιπτώσεις διακρίνονται στον παρακάτω **Πίνακα 4.1**.

Πίνακας 4.1: Οργανικά και Συνθετικά Προσροφητικά Μέσα.

Οργανικά	Συνθετικά
Alfob	Alsorb II
CCD Wood Chips	Eco Oil Sorbent
Άργιλος	E100 (Ergon)
Φελλός	Foam "X"
Oclansorb	Graboil
Πριονίδι	Hazorb
Wool	Matasorb
Αχυρο	Pig Skimmer
	Slikwik (Anderson S100)

Για να ελέγξουμε την ικανότητα των Προσροφητικών Μέσων να μαζέψουν το πετρελαιοειδές αρκεί να υπολογίσουμε και να συγκρίνουμε την προσροφητική ικανότητα των μέσων. Αυτό θα το επιτύχουμε μέσω της Υδροφιλικότητας και της Λιποφιλικότητας.

4.2 Υδροφιλικότητα

Υδροφιλικό λέμε ένα μόριο ή ένα τμήμα του μορίου που έλκει μόρια ύδατος για το σχηματισμό για παράδειγμα δεσμών υδρογόνου. (Μπάτζιας, 2006).

4.3 Λιποφιλικότητα

Με τον όρο Λιποφιλικότητα εννοούμε το μέτρο της συγγένειας μιας ουσίας ή μιας χαρακτηριστικής ομάδας με ένα λιποφιλικό περιβάλλον. Μετρείται συνήθως ως συντελεστής κατανομής σε ένα διφασικό σύστημα (όπως π.χ. στο σύστημα n-οκτανόλης: ύδατος) ή ως δείκτης κατακράτησης σε σύστημα HPLC αντίστροφης φάσης (reverse phase liquid chromatography) (Μπάτζιας, 2006).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ**5.1 Εξοπλισμός - Υλικά**

- 1 Ποτήρι Ζέσεως 2L
- 1 Ποτήρι Ζέσεως 1L
- 1 Ποτήρι Ζέσεως 250 ml
- 1 Ποτήρι Ζέσεως 50 ml
- 1 Κωνική Φιάλη 1L
- 1 Ηθμός Gooch
- 1 κόσκινο
- 1 κουβάς μικρός
- 1 Ζυγαριά Ακριβείας
- 1 Γυάλινος Αναδευτήρας
- Προσροφητικό Μέσο (1 ή 2g αναλόγως)
- Πετρελαιοειδές (Diesel Κίνησης ή Λάδι Μηχανής)/ Νερό Βρύσης (600 ή 300ml)



Σχήμα 5.1: Κατά την Πειραματική Διαδικασία στο Εργαστήριο.

5.2 Περιγραφή Πειραματικής Διαδικασίας

Παρακάτω θα περιγράψουμε την πειραματική διαδικασία που ακολουθήσαμε καθώς και τα υλικά που χρησιμοποιήσαμε, την προκατεργασία και τροποποίησή τους.

Τα προσροφητικά υλικά που χρησιμοποιήσαμε είχαν προκατεργαστεί /τροποποιηθεί με διάφορα υλικά όπως το θειικό οξύ αλλά και με αυτοϋδρόλυση. Η διαδικασία αυτή γίνεται με τη χρήση του Αυτόκλειστου.

Πιο συγκεκριμένα με τον όρο Αυτοϋδρόλυση εννοούμε την επεξεργασία του υλικού στο Αυτόκλειστο με υδρόλυση χωρίς τη χρήση κάποιου άλλου μέσου.

Τα τελευταία εκατό χρόνια πολυάριθμοι ερευνητές ασχολήθηκαν με την χημεία και την τεχνολογική χρησιμοποίηση της υδρόλυσης (hydrolysis). Σε πολλές τεχνολογικές εφαρμογές των κυτταρινούχων λαμβάνει χώρα όξινη υδρόλυση. Η ετερογενής σύσταση των λιγνοκυτταρινούχων , που αποτελούνται από κυτταρίνη, με πρωτοταγή, δευτεροταγή και τριτοταγή υδροξύλια, ημικυτταρίνες με ακεταλικές και εστερικές ομάδες, και λιγνίνη, με φαινολικές, αλκοολικές και ψευδο-όξινες ομάδες, οι γέφυρες υδρογόνου μεταξύ των δραστικών ομάδων, και την μερικώς κρυσταλλική και μερικώς άμορφη δομή της κυτταρίνης, επιτρέπουν αναρίθμητες πιθανότητες αντίδρασης.

Στην περίπτωση της αυτοϋδρόλυσης, δεν υπάρχει οξύ και το υλικό υδρολύεται μόνο με την παρουσία νερού. Σε αντίθεση με την όξινη υδρόλυση, όπου το οξύ εισάγεται εξ αρχής, στην αυτοϋδρόλυση παρατηρείται χαμηλή παραγωγή οξέος κατά την διάρκεια της αντίδρασης.

Έχουν σχεδιαστεί διεργασίες που χρησιμοποιούν 0,5-1,5% θειικό οξύ σε υψηλές θερμοκρασίες, 180-240 °C. Σε αυλάτους αντιδραστήρες, η διάρκεια της αντίδρασης κυμαίνεται από λίγα λεπτά μέχρι λίγα δευτερόλεπτα, ανάλογα με τις συνθήκες αντίδρασης. Όταν η αντίδραση γίνεται σε ένα στάδιο και σε υψηλή θερμοκρασία, τότε τα σάκχαρα από τις πεντοζάνες μετατρέπονται σε φουρφοουράλη. Η απόδοση σε γλυκόζη δεν ξεπερνά το 55%,

και σχηματίζονται μεγάλα ποσά από προϊόντα καταστροφής, ανεπιθύμητα για την βιομετατροπή σε αιθανόλη. Οι διεργασίες αυτές έχουν το πλεονέκτημα ότι κατεργάζονται υψηλές συγκεντρώσεις λιγνοκυτταρινούχων και παράγουν υδρολύματα με υψηλές συγκεντρώσεις γλυκόζης, αν και λόγω υγρού προς στερεό κάτω από 5:1 δημιουργούν τεχνικά προβλήματα. Για να διασωθεί η ξυλόζη (από τις πεντοζάνες) για παραπέρα μετατροπή της, απαιτείται να διαιρεθεί η διεργασία σε δύο στάδια. Το πρώτο στάδιο είναι η προϋδρόλυση των ημικυτταρινών με αραιό θειικό οξύ ή υδροχλωρικό ή οξικό οξύ σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες. Το δεύτερο στάδιο, σε υψηλές θερμοκρασίες για την υδρόλυση της κυτταρίνης μπορεί να λάβει χώρα σε αυλωτό αντιδραστήρα εμβολικής ροής.

Η υδρόλυση των πεντοζανών μπορεί να γίνει σε πολύ χαμηλό λόγο υγρού προς βιομάζα (2,5-15 ml/g), με καταλυτή θειικό οξύ, στην περιοχή 125-155ο C. Η μεταφορά θερμότητας μπορεί να διευκολυνθεί με ανάμειξη αδιάλυτου λαδιού στο σύστημα αντίδρασης. Βρέθηκε ότι ακόμα και σε υψηλές συγκεντρώσεις σε πολύ το ελέγχον στάδιο (rate-controlling step) είναι η χημική αντίδραση (chemical reaction), και όχι η μεταφορά μάζας. Στις συνθήκες αυτές έχει σημασία η ποσότητα οξέος ανά μονάδα βιομάζας. Είναι επίσης απαραίτητη μια ποσότητα οξέος για να υπερκαλύψει την ικανότητα εξουδετέρωσης (neutralizing property) της βιομάζας.

Η υδρόλυση των ημικυτταρινών μπορεί να γίνει και με στερεό υπεροξύ (solid sureacid), όπως το Nafion (ρητίνη υπερφθοριωμένου σουλφονικού οξέος). Το βασικό πλεονέκτημα εδώ είναι το ότι το υδρόλυμα δεν περιέχει προϊόντα καταστροφής (decomposition products) των παραγόμενων μονοσακχαριτών. Η κινητική υδρόλυσης των ημικυτταρινών δεν διαφέρει από την αντίστοιχη των συνηθισμένων αραιών οξέων. Στους 130 οC αρχίζουν να εμφανίζονται προβλήματα διάχυσης.

Κατεργασία Άχυρου σιταριού (wheat straw) με τριφθοροοξικό οξύ (TFA) δίνει απόδοση σε ξυλόζη 80% επί της ξυλόζης των ημικυτταρινών του άχυρου σιταριού. Η

κυτταρίνη είναι σχεδόν απρόσβλητη στις ίδιες συνθήκες, όπως φαίνεται από τις αποδόσεις σε γλυκόζη. Η αποικοδόμηση της ξυλόζης είναι ασήμαντη σε σχέση με αυτήν που αντιστοιχεί στην ίδια κανονικότητα υδροχλωρικού οξέος. Το 10% της λιγνίνης μετατρέπεται σε υδατοδιαλυτά κλάσματα. Η ζύμωση έδειξε ότι η παραγόμενη κατά την υδρόλυση φουρφουράλη και τα τοξικά παραπροϊόντα της λιγνίνης δεν είναι σε ποσά ικανά να παρεμποδίσουν την παραγωγή αιθανόλης. Και κατά την υδρόλυση των βολβών του αρτόδενδρου της Ιερουσαλήμ (Jerusalem artichoke) με θειικό οξύ σε pH 3 με 4, και θερμοκρασία 120-150 C, με αποδόσεις πάνω από 95% σε σάκχαρα, ο σχηματισμός της 5-υδροξυμεθυλοφουρφουράλης (5-HMF) λόγω καταστροφής στα υδρολύματα δεν ξεπέρασε τα όρια τοξικότητας (1g. kg) για παραπέρα ζύμωση. Από τα υδρολύματα κυτταρινούχων αιωρημάτων με αραιό θειικό οξύ είναι δυνατή και η παραγωγή μικροβιακής μάζας.

Είναι δυνατή η παραγωγή των φυτικών υδατανθράκων κατά την υδρόλυση των αγροτικών παραπροϊόντων με αραιό θειικό οξύ και χαμηλή σχέση υγρό προς στερεό, στους 140-160 0C. Η υδρόλυση μπορεί να γίνει σε υδρολυτήρες (hydrolyzers) διαλείποντος έργου (batch process) ή συνεχούς έργου (continuous process), ακόμη και σε χαμηλής δυναμικότητας εγκαταστάσεις, που λειτουργούν είτε σε ατμοσφαιρική είτε σε υψηλή πίεση.

Το Άχυρο των δημητριακών, αν και χρησιμεύει σαν τροφή των βοοειδών κλπ, μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην βιομηχανική παραγωγή. Βέβαια η βιομηχανική του χρήση παρουσιάζει προβλήματα: υπάρχει εποχιακά, συλλέγεται δύσκολα, έχει μεγάλη υγρασία, αποθηκεύεται και μεταφέρεται δύσκολα λόγω του μεγάλου όγκου του, έχει μικρή πυκνότητα στον υδρολυτήρα, και φιλτράρεται δύσκολα. Κατά την θέρμανση της φυτικής ύλης στους υδρολυτήρες (διαλείποντος ή συνεχούς έργου), η μεταφορά θερμότητας δημιουργεί αρκετά προβλήματα. Η μοντελοποίηση της δυναμικής συμπεριφοράς της θέρμανσης, επιτρέπει τον προσδιορισμό της κατανομής της θερμοκρασίας στον υδρολυτήρα και προσδιορίζει την

διακύμανση της θερμοκρασίας μεταξύ στερεάς και υγρής φάσης, βοηθώντας έτσι στην επίλυση των προβλημάτων.

Έχουν εντοπιστεί στους υδρολυτήρες πολλά τεχνολογικά προβλήματα, όπως η διάβρωση λόγω της παρουσίας οξέος σε υψηλές θερμοκρασίες, η τροφοδοσία και η διακίνηση των στερεών και η ομοιόμορφη κατανομή τους. Το σημαντικότερο, όμως, είναι η επίδραση του τύπου του αντιδραστήρα στην παραγωγή ζυμώσιμων εξοζών, δηλαδή στην συγκέντρωσή τους στο υδρόλυμα, στην ποιότητα αυτού, και στο ενεργειακό και οικονομικό κόστος. Ο αντιδραστήρας τύπου percolator (κλίνη διαβροχής ημιδιαλείποντος έργου ομοροής ή αντιροής), φαίνεται να έχει κάποια πλεονεκτήματα.

Κατά την λειτουργία του percolator, προϊόντα της σύστασης του φυτού (οξικό και ουρανικό οξύ, φορμαλδεύδη, κλάσμα υδατοδιαλυτής λιγνίνης) περνούν στο διάλυμα, μαζί με τα σάκχαρα, καθώς και τα προϊόντα καταστροφής των σακχάρων (φουρφουράλη, υδροξυμεθυλοφουρφουράλη, φορμικό, και λεβουλινικό οξύ). Τα πρώτα εξαρτώνται από την σύσταση του κυτταρινούχου υλικού, ενώ τα τελευταία, τα προϊόντα καταστροφής, εξαρτώνται από τις παραμέτρους της διεργασίας: τις σταθερές υδρόλυσης, το χρόνο διάβασης του στερεού μέσω του υγρού (percolation time), την θερμοκρασία. Η δυναμική σχηματισμού αυτών των ουσιών έχει μεγάλη σημασία, γιατί επιδρά αρνητικά στην ποιότητα του υδρολύματος.

Αντίστοιχη διαδικασία ακολουθήθηκε και για την επεξεργασία του προσροφητικού υλικού με H_2SO_4 .

Προσδιορισμός Υδροφιλικότητας-Λιποφιλικότητας Προσροφητικού Μέσου

A. Μέτρηση Υδροφιλικότητας με χρήση Ηθμού Gooch

Αρχικά ζυγίζουμε 1g από το προσροφητικό μέσο και σημειώνουμε την ακριβή μάζα. Έπειτα στο ποτήρι ζέσεως του 1L βάζω 600ml ή 8cm νερού. Ανακατεύω με τον γυάλινο αναδευτήρα και αφήνω για 15 λεπτά. Κατά τη διάρκεια αυτή ζυγίζω τον ηθμό Gooch,

σημειώνω την ακριβή μάζα του και τον προσαρμόζω στην κωνική φιάλη του 1L. Μετά το πέρας των 15 λεπτών, αδειάζω σιγά σιγά το διάλυμά μου από το ποτήρι ζέσεως στον ηθμό Gooch. Αν υπάρχουν υπολείμματα προσροφητικού μέσου στο ποτήρι ζέσεως ρίχνω λίγο νερό ακόμη και το αδειάζω στον ηθμό και αυτό. Αφήνω για 5 λεπτά τον ηθμό πάνω στην κωνική φιάλη. Σε περίπτωση που δεν μπορεί να περάσει το διάλυμα από τον ηθμό τότε προσαρμόζω στην φιάλη το λάστιχο που είναι συνδεδεμένο με τη βρύση και ανοίγω τη ροή. Στο τέλος τοποθετώ τον ύαλο ωρολογίου στην ζυγαριά ακριβείας και παίρνω το απόβαρο, έπειτα ζυγίζω τον ηθμό με το προσροφητικό μέσο και σημειώνω την ακριβή μάζα. Επαναλαμβάνω την διαδικασία άλλες δύο φορές.

B. Μέτρηση Υδροφιλικότητας με χρήση Κόσκινου

Αρχικά ζυγίζουμε 2g από το προσροφητικό μέσο και σημειώνουμε την ακριβή μάζα. Έπειτα στο ποτήρι ζέσεως των 2L βάζω 300ml νερού. Ανακατεύω με τον γυάλινο αναδευτήρα και αφήνω για 15 λεπτά. Κατά τη διάρκεια αυτή ζυγίζω το κόσκινο, σημειώνω την ακριβή μάζα του και το προσαρμόζω στον κουβά. Μετά το πέρας των 15 λεπτών, αδειάζω σιγά σιγά το διάλυμά μου από το ποτήρι ζέσεως στο κόσκινο. Αν υπάρχουν υπολείμματα προσροφητικού μέσου στο ποτήρι ζέσεως ρίχνω λίγο νερό ακόμη και το αδειάζω στο κόσκινο και αυτό. Αφήνω για 5 λεπτά το κόσκινο πάνω στον κουβά. Στο τέλος ζυγίζω το κόσκινο με το προσροφητικό μέσο και σημειώνω την ακριβή μάζα. Επαναλαμβάνω την διαδικασία άλλες δύο φορές.

Γ. Μέτρηση Λιποφιλικότητας με χρήση Ηθμού Gooch

Αρχικά ζυγίζουμε 1g από το προσροφητικό μέσο και σημειώνουμε την ακριβή μάζα. Έπειτα στο ποτήρι ζέσεως του 1L βάζω 600ml ή 8cm πετρελαιοειδούς (λάδι μηχανής ή diesel κίνησης). Ανακατεύω με τον γυάλινο αναδευτήρα και αφήνω για 15 λεπτά. Κατά τη διάρκεια αυτή ζυγίζω τον ηθμό Gooch, σημειώνω την ακριβή μάζα του και τον προσαρμόζω στην κωνική φιάλη του 1L. Μετά το πέρας των 15 λεπτών, αδειάζω σιγά σιγά το διάλυμά

μου από το ποτήρι ζέσεως στον ηθμό Gooch. Αν υπάρχουν υπολείμματα προσροφητικού μέσου στο ποτήρι ζέσεως ρίχνω λίγο πετρελαιοειδές ακόμη και το αδειάζω στον ηθμό και αυτό. Αφήνω για 5 λεπτά τον ηθμό πάνω στην κωνική φιάλη. Σε περίπτωση που δεν μπορεί να περάσει το διάλυμα από τον ηθμό τότε προσαρμόζω στην φιάλη το λάστιχο που είναι συνδεδεμένο με τη βρύση και ανοίγω τη ροή. Στο τέλος τοποθετώ τον ύαλο ωρολογίου στην ζυγαριά ακριβείας και παίρνω το απόβαρο, έπειτα ζυγίζω τον ηθμό με το προσροφητικό μέσο και σημειώνω την ακριβή μάζα. Επαναλαμβάνω την διαδικασία άλλες δύο φορές.

Δ. Μέτρηση Λιποφιλικότητας με χρήση Κόσκινου

Αρχικά ζυγίζουμε 2g από το προσροφητικό μέσο και σημειώνουμε την ακριβή μάζα. Έπειτα στο ποτήρι ζέσεως των 2L βάζω 300ml πετρελαιοειδούς (λάδι μηχανής ή diesel κίνησης). Ανακατεύω με τον γυάλινο αναδευτήρα και αφήνω για 15 λεπτά. Κατά τη διάρκεια αυτή ζυγίζω το κόσκινο, σημειώνω την ακριβή μάζα του και το προσαρμόζω στον κουβά. Μετά το πέρας των 15 λεπτών, αδειάζω σιγά σιγά το διάλυμά μου από το ποτήρι ζέσεως στο κόσκινο. Αν υπάρχουν υπολείμματα προσροφητικού μέσου στο ποτήρι ζέσεως ρίχνω λίγο πετρελαιοειδές ακόμη και το αδειάζω στο κόσκινο και αυτό. Αφήνω για 5 λεπτά το κόσκινο πάνω στον κουβά. Στο τέλος ζυγίζω το κόσκινο με το προσροφητικό μέσο και σημειώνω την ακριβή μάζα. Επαναλαμβάνω την διαδικασία άλλες δύο φορές.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ**6.1. Πειράματα Προσδιορισμού Υδροφιλικότητας με τη χρήση Ηθμού Gooch****6.1.1 Πριονίδι Ελάτου + MgCl₂ 10% 180° C (0, 10, 20, 30, 40, 50 min χρόνος προθερμμανσης)**

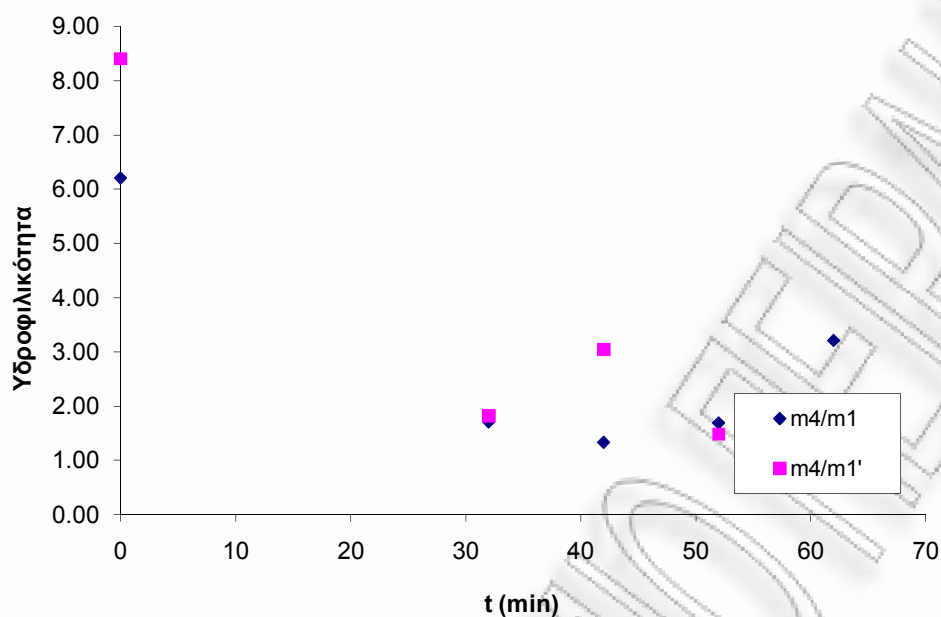
Πίνακας Πειραμάτων 1: Πριονίδι Ελάτου + MgCl₂ 10% 180° C -Καταγραφή και Υπολογισμός Αριθμητικών Στοιχείων.

ΥΓΡΟ	ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΟ ΜΕΣΟ	t pretreatment (min)	m1 g	ΗΘΜΟΣ: m2 g	ΗΘΜΟΣ + ΥΓΡΟ ΠΡΙΟΝΙΔΙ: m3 g	m4= m3 - m2 - m1	Υδροφιλικότητα m4 / m1	Υδροφιλικότητα Μέσος Όρος
ΠΟΤΗΡΙ ΖΗΣΕΩΣ 1L, 600mL, ή 8cm ύψος ΝΕΡΟ ΒΡΥΣΗΣ	πριονίδι πεύκου 7/2009 απροκατεργαστο	0	1,0004	41,9181	49,1281	6,2096	6,2071	7,3045
			1,0009	43,217	52,6274	8,4095	8,4019	
	πριονίδι Ελάτου + MgCl ₂ 10% 180° C (14/5/2008)	0	1,0034	44,0012	46,7141	1,7095	1,7037	1,7589
			1,0011	43,4415	46,2586	1,816	1,8140	
	10	1,0012	43,8783	46,2094	1,3299	1,3283	2,1883	
		1,0011	43,6135	47,6663	3,0517	3,0483		
	20	1,0022	42,9336	45,627	1,6912	1,6875	1,5840	
		1,0013	43,8283	46,312	1,4824	1,4805		
	30	1,0021	43,6183	47,8349	3,2145	3,2078	2,5142	
		1,0024	43,256	46,0835	1,8251	1,8207		

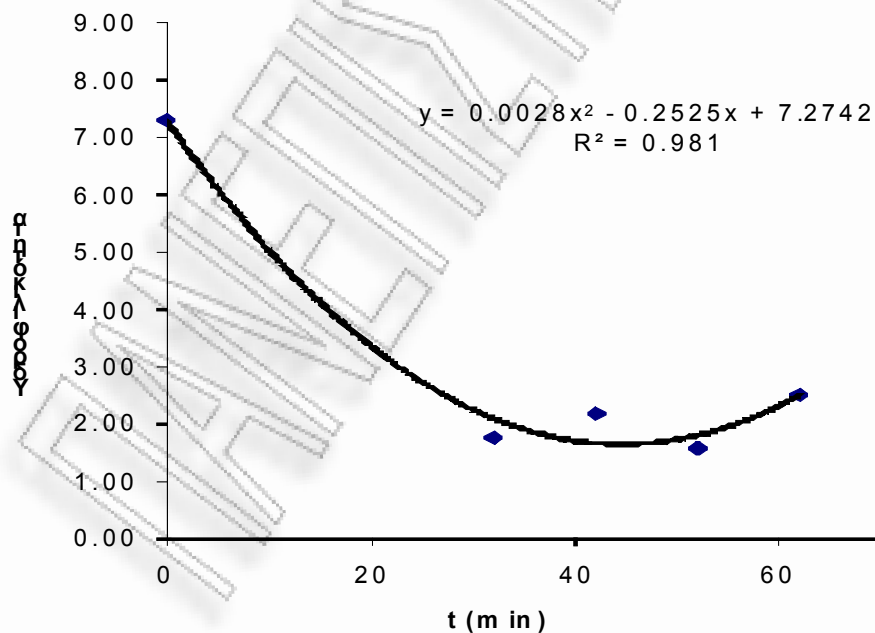
Πίνακας Περιεχομένων 2: Πριονίδι Ελάτου + MgCl₂ 10% 180° C - Υπολογισμός Υδροφιλικότητας.

ΥΓΡΟ		ΠΟΤΗΡΙ ΖΕΣΕΩΣ 1L, 600mL, ή 8cm ύψος ΝΕΡΟ ΒΡΥΣΗΣ			
ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΟ ΜΕΣΟ		πριονίδι πεύκου 7/2009 απροκατεργαστο			
πριονίδι Ελάτου + MgCl ₂ 10% 180° C (14/5/2008)					
t	m4/ml	m4/ml'	Υδροφιλικότητα m4/ml average	t	t preheating
0	6,2071	8,4019	7,304527704		
32	1,7037	1,8140	1,758855995	0	
42	1,3283	3,0483	2,188326426	10	32
52	1,6875	1,4805	1,583981455	20	
62	3,2078	1,8207	2,514246972	30	

Πίνακας Πειραμάτων 3: Πριονίδι Ελάτου + $MgCl_2$ 10% 180° C -Γραφική Απεικόνιση Υδροφιλικότητας ως προς το χρόνο προκατεργασίας του υλικού.



Πίνακας Πειραμάτων 4: Πριονίδι Ελάτου + $MgCl_2$ 10% 180° C -Γραφική Απεικόνιση Μέσου όρου Υδροφιλικότητας ως προς το χρόνο προκατεργασίας του Υλικού.



6.1.2 Πριονίδι Οξιάς 0,045N H₂SO₄ 50% βουτανόλη + 50% νερό 140° C

Πίνακας Περιεχομένων 5: Πριονίδι Οξιάς 0,045N H₂SO₄ 50% βουτανόλη + 50% νερό 140° C-Καταγραφή και Υπολογισμός Αριθμητικών Στοιχείων.

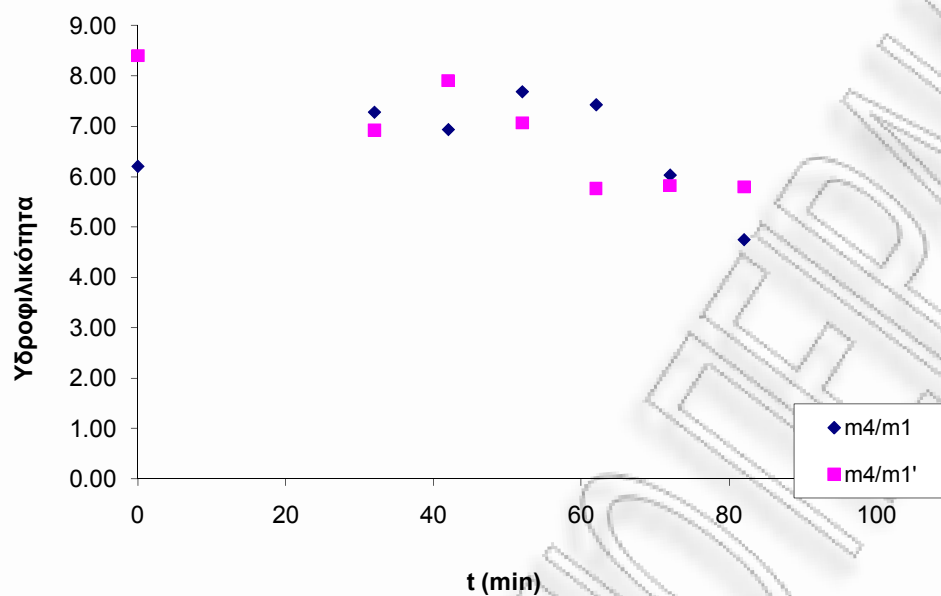
ΥΓΡΟ	ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΟ ΜΕΣΟ	t pretreatment (min)	m1 g	ΗΘΜΟΣ: m2 g	ΗΘΜΟΣ + ΥΓΡΟ ΠΡΙΟΝΙΑΙ: m3 g	m4= m3 - m2 - ml	Υδροφιλικότητα m4 / ml	Υδροφιλικότητα Μέσος Όρος	
ΠΟΤΗΡΙ ΖΕΣΕΩΣ ΠΛ., 600mL, ή 8cm ύψος ΝΕΡΟ ΒΡΥΣΗΣ	πριονίδι πέδιλου 7/2009	0	1,0004	41,9181	49,1281	6,2096	6,2071	7,3045	
	απροκατεργαστο		1,0009	43,217	52,6274	8,4095	8,4019		
			1,0008	41,912	50,2012	7,2884	7,2826		
			10	1,0011	42,3488	50,2755	6,9256	6,9180	7,1003
		1,0008		42,717	50,6614	6,9436	6,9380		
		1,0012		42,9062	51,8227	7,9153	7,9058		
		πριονίδι Οξιάς 0,045N H ₂ SO ₄ 50%	20	1,0003	42,562	51,2526	7,6903	7,6880	7,3777
		1,0008		42,4607	50,5346	7,0731	7,0674		
		1,0003		42,952	51,3842	7,4319	7,4297		
		βουτανόλη + 50% νερό 140° C	30	1,0002	44,2272	50,9987	5,7713	5,7701	6,5999
		1,0002		44,0763	51,1112	6,0347	6,0335		
		1,0009		43,745	50,5744	5,8285	5,8233		
		50	1,0009	43,0706	48,8277	4,7562	4,7519	5,9284	
	1,0009		43,327	50,1323	5,8044	5,7992			

Πίνακας Περιεχομένων 6: Πριονίδι Οξιάς 0,045N H₂SO₄ 50% βουτανόλη + 50% νερό 140° C-Υπολογισμός Υδροφιλικότητας.

ΥΓΡΟ		ΠΟΤΗΡΙ ΖΕΣΣΕΩΣ 1L, 600mL, ή 8cm ύψος ΝΕΡΟ ΒΡΥΣΗΣ				
ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΟ ΜΕΣΟ		πριονίδι πεύκου 7/2009 απροκατεργαστο				
πριονίδι Οξιάς 0,045N H ₂ SO ₄ 50% βουτανόλη + 50% νερό 140° C						
t	m4/ml	m4/ml'	Υδροφιλικότητα m4/ml average	t	t preheating	
0	6,2071	8,4019	7,304527704			
32	7,2826	6,9180	7,100282076	0		
42	6,9380	7,9058	7,421931292	10		
52	7,6880	7,0674	7,377719823	20	32	
62	7,4297	5,7701	6,599908535	30		
72	6,0335	5,8233	5,928376184	40		
82	4,7519	5,7992	5,275552003	50		

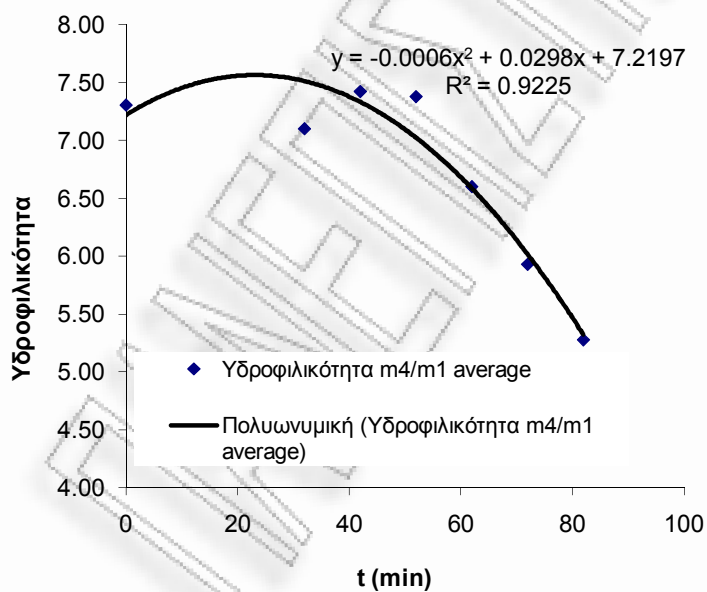
Πίνακας Πειραμάτων 7: Πριονίδι Οξιάς 0,045N H₂SO₄ 50% βουτανόλη + 50% νερό 140° C-Γραφική

Απεικόνιση Υδροφιλικότητας ως προς το χρόνο προκατεργασίας του υλικού.



Πίνακας Πειραμάτων 8: Πριονίδι Οξιάς 0,045N H₂SO₄ 50% βουτανόλη + 50% νερό 140° C-Γραφική

Απεικόνιση Μέσου όρου Υδροφιλικότητας ως προς το χρόνο προκατεργασίας του Υλικού.



6.2. Πειράματα Προσδιορισμού Υδροφιλικότητας με τη χρήση Κόσκινου

6.2.1 Άχυρο σιταριού τροποποιημένο με Αυτοδρόλυση εντός αυτόκλειστου στους 160° C για χρόνο ισοθερμοκρασιακής αντίδρασης 0, 10, 20, 30,40, 50 min (t preheating=50 επιδρά κατ 25%)

Πίνακας Πειραμάτων 9: Άχυρο σιταριού τροποποιημένο με Αυτοδρόλυση εντός αυτόκλειστου στους 160° C για χρόνο ισοθερμοκρασιακής αντίδρασης 0, 10, 20, 30,40, 50 min (t preheating=50 επιδρά κατ 25%)-Καταγραφή και Υπολογισμός Αριθμητικών Στοιχείων.

ΥΓΡΟ	ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΟ ΜΕΣΟ	t pretreatment (min)	m1 g	ΚΟΣΚΙΝΟ: m2 g	ΚΟΣΚΙΝΟ + ΥΓΡΟ ΑΧΥΡΟ: m3 g	m4= m3 - m2 - m1	Υδροφιλικότητα / ml
ΠΟΤΗΡΙ ΖΕΣΣΩΣ 2L, 1L ΝΕΡΟ ΒΡΥΣΗΣ	Άχυρο σιταριού απροκατέργαστο		2,0025	158,30	167,80	7,4975	3,7441
			2,0044	158,25	169,50	9,2456	4,6127
		2,0072	158,69	167,70	7,0028	3,4888	
	0	2,0065	139,45	152,34	10,8835	5,4241	
		2,0027	140,86	154,20	11,3373	5,6610	
		2,0036	140,45	154,30	11,8464	5,9126	
	10	2,0022	140,16	152,64	10,4778	5,2331	
		2,0011	139,87	154,10	12,2289	6,1111	
		2,0086	140,47	154,97	12,4914	6,2190	
		2,0045	140,03	155,30	13,2655	6,6179	
	2,0055	140,92	152,76	9,8345	4,9038		
	2,0025	140,69	150,54	7,8475	3,9189		
	2,0031	140,25	153,29	11,0369	5,5099		
	2,0030	139,99	150,84	8,8470	4,4169		
	2,0049	140,6	158,16	15,5551	7,7585		

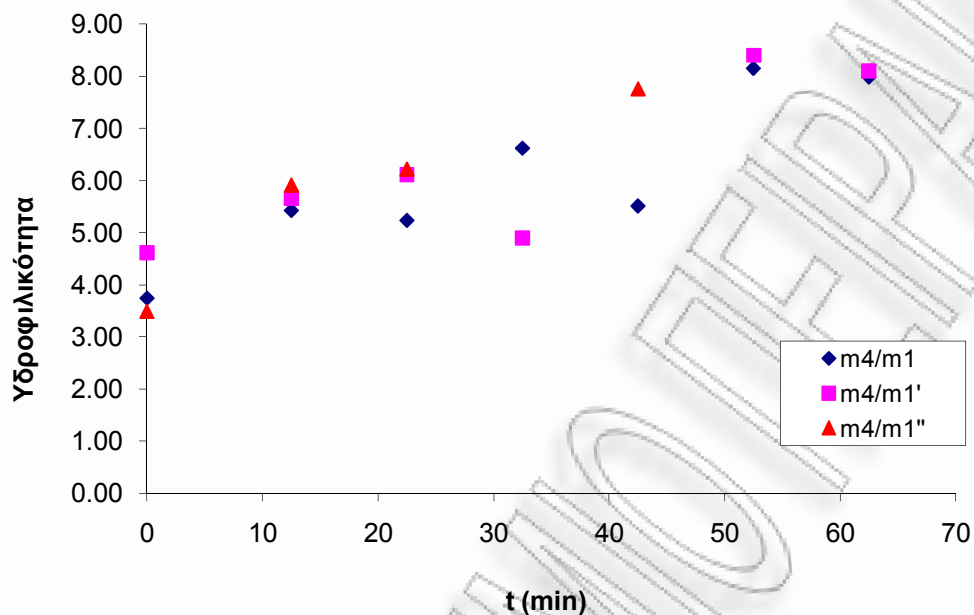
				40	2,0023	140,99	159,31	16,3177	8,1495
					2,0062	140,58	159,44	16,8538	8,4009
					2,0079	140,8	154,42	11,6121	5,7832
			50		2,0060	140,69	158,71	16,0140	7,9831
					2,0033	141,1	159,34	16,2367	8,1050
					2,0027	140,68	153,03	10,3473	5,1667

Πίνακας Πειραμάτων 10: Άχρρο-σταριού τροποποιημένο με Αυτούδρόλυση εντός αυτόκλειστου στους 160° C για χρόνο ισοθερμοκρασιακής αντίδρασης 0, 10, 20, 30, 40, 50 min (t preheating=50 επδρά κατ 25%)·Υπολογισμός Υδροφιλικότητας,

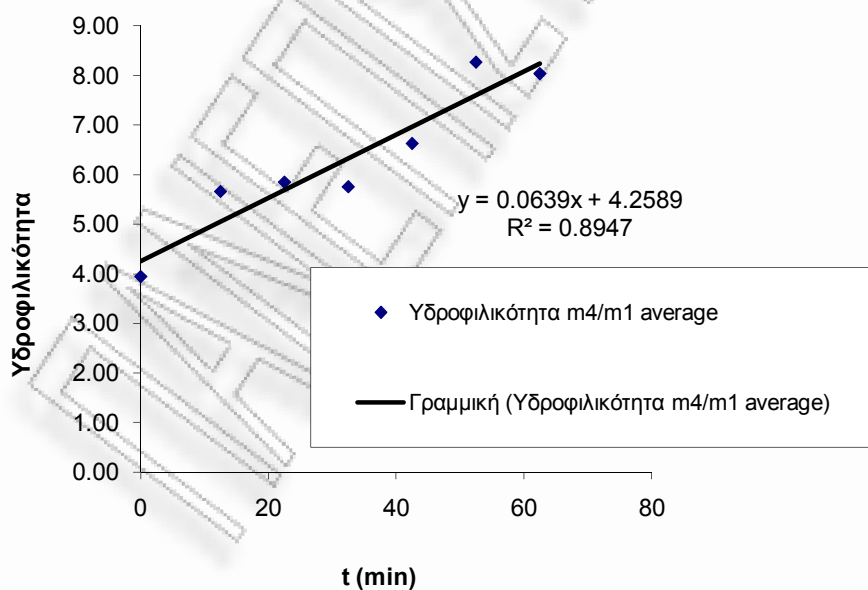
ΥΓΡΟ		ΠΟΤΗΡΙ ΖΕΣΣΕΩΣ 1L, 600mL, ή 8cm ύψους ΝΕΡΟ ΒΡΥΣΗΣ								
ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΟ ΜΕΣΟ		πριονίδι πεύκου 7/2009 απροκατεργαστο								
		πριονίδι Οξιάς 0,045N H ₂ SO ₄ 50% βοστανόλη + 50% νερό 140° C								
T (μν)	m4/ml	m4/ml'	m4/ml''	Υδροφιλικότητα m4/ml average				stdv	stdv %	t
0*	3,74	4,61	3,49	3,95				0,5891421	15%	
12,5	5,42	5,66	5,91	5,67				0,2442546	4%	0
22,5	5,23	6,11	6,22	5,85				0,5407179	9%	10
32,5	6,62	4,90		5,76				1,2120483	21%	20
42,5	5,51		7,76	6,63				1,5900229	24%	30
52,5	8,15	8,40		8,28				0,177752	2%	40
62,5	7,98	8,10		8,04				0,0862147	1%	50

*Άχρρο σταριού απροκατεργαστο

Πίνακας Πειραμάτων 11: Άχυρο σιταριού τροποποιημένο με Αυτοϋδρόλυση εντός αυτόκλειστου στους 160° C για χρόνο ισοθερμοκρασιακής αντίδρασης 0, 10, 20, 30,40, 50 min (t preheating=50 επιδρά κατ 25%)-
Γραφική Απεικόνιση Υδροφιλικότητας ως προς το χρόνο προκατεργασίας του Υλικού.



Πίνακας Πειραμάτων 12: Άχυρο σιταριού τροποποιημένο με Αυτοϋδρόλυση εντός αυτόκλειστου στους 160° C για χρόνο ισοθερμοκρασιακής αντίδρασης 0, 10, 20, 30,40, 50 min (t preheating=50 επιδρά κατ 25%)-
Γραφική Απεικόνιση Μέσου όρου Υδροφιλικότητας ως προς το χρόνο προκατεργασίας του



6.2.2 Άχυρο σιταριού τροποποιημένο με Αυτοϋδρόλυση εντός αντόκλειστου στους 180° C για χρόνο ισοθερμοκρασιακής αντίδρασης 0, 10, 20, 30,40, 50 min (t preheating=50 επιδρά κατ 25%)-Καταγραφή και Υπολογισμός Αριθμητικών Στοιχείων.

Πίνακας Πειραμάτων 13: Άχυρο σιταριού τροποποιημένο με Αυτοϋδρόλυση εντός αντόκλειστου στους 180° C για χρόνο ισοθερμοκρασιακής αντίδρασης 0, 10, 20, 30,40, 50 min (t preheating=50 επιδρά κατ 25%)-Καταγραφή και Υπολογισμός Αριθμητικών Στοιχείων.

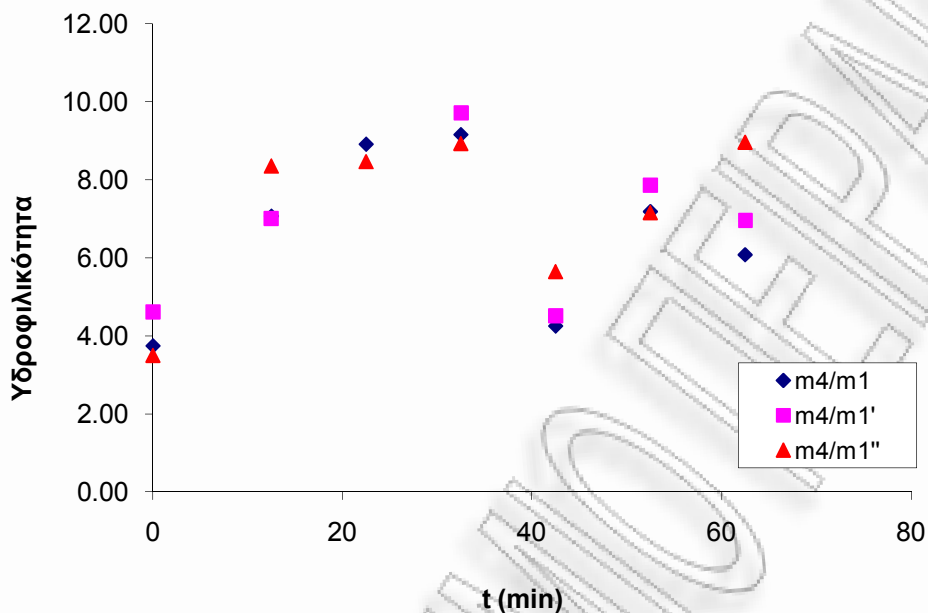
ΥΓΡΟ	ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΟ ΜΕΣΟ	t pretreatment (min)	m1 g	ΚΟΣΚΙΝΟ: m2 g	ΚΟΣΚΙΝΟ + ΥΓΡΟ ΑΧΥΡΟ: m3 g	m4= m3 - m2 - m1	Υδροφιλικότητα m4 / m1	
ΠΟΤΗΡΙ ΖΕΣΤΩΣ 2L, 1L ΝΕΡΟ ΒΡΥΣΗΣ	Άχυρο σιταριού απροκατεργαστο	0	2,0025	158,30	167,80	7,4975	3,7441	
			2,0044	158,25	169,50	9,2456	4,6127	
			2,0072	158,69	167,70	7,0028	3,4888	
			20	2,0176	139,48	155,75	14,2524	7,0640
				2,0080	140,01	156,07	14,0520	6,9980
			10	2,0056	140,10	158,85	16,7444	8,3488
				2,0045	139,54	159,39	17,8455	8,9027
				2,0007	139,98	154,09	12,1093	6,0525
				2,0018	139,83	158,77	16,9382	8,4615
			20	2,0024	139,76	160,08	18,3176	9,1478
				2,0091	140,04	161,56	19,5109	9,7113
			30	2,0530	140,06	160,44	18,3270	8,9269
			2,0019	139,42	149,93	8,5081	4,2500	
			2,0010	140,21	151,25	9,0390	4,5172	
			2,0075	140,24	153,57	11,3225	5,6401	
		40	2,0002	139,44	155,80	14,3598	7,1792	

				2,0088	140,38	158,16	15,7712	7,8511
				2,0093	140,26	156,64	14,3707	7,1521
	50			2,0018	139,79	153,95	12,1582	6,0736
				2,0008	140,38	156,31	13,9292	6,9618
				2,0023	141,16	161,10	17,9377	8,9585

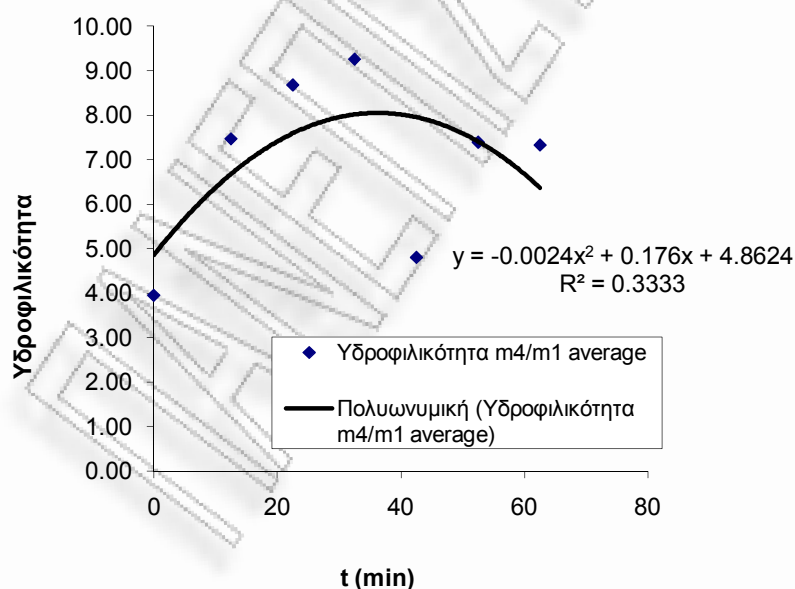
Πίνακας Περιεχομένων 14: Άχυρο σιταριού τροποποιημένο με Αυτούδρόλυση εντός αυτόκλειστου στους 180° C για χρόνο ισοθερμοκρασιακής αντίδρασης 0, 10, 20, 30, 40, 50 min (t preheating=50 επιδρά κατ 25%) -Υπολογισμός Υδροφιλικότητας.

ΠΟΤΗΡΙ ΖΕΣΕΩΣ 2L, 1L ΝΕΡΟ ΒΡΥΣΗΣ									
Άχυρο σιταριού απροκατέργαστο									
Άχυρο σιταριού Αυτούδρόλυση 180° C									
t	m4/ml	m4/ml'	m4/ml''	Υδροφιλικότητα m4/ml average	stdv	stdv %	t	t preheating	
0	3,74	4,61	3,49	3,95	0,5891421	15%		50	
12,5	7,06	7,00	8,35	7,47	0,7615487	10%	0	25%	
22,5	8,90		8,46	8,68	0,3119997	4%	10		
32,5	9,15	9,71	8,93	9,26	0,4044392	4%	20		
42,5	4,25	4,52	5,64	4,80	0,7376273	15%	30		
52,5	7,18	7,85	7,15	7,39	0,395958	5%	40		
62,5	6,07	6,96	8,96	7,33	1,4775281	20%	50		

Πίνακας Πειραμάτων 15: Άχυρο σιταριού τροποποιημένο με Αυτοϋδρόλυση εντός αυτόκλειστου στους 180° C για χρόνο ισοθερμοκρασιακής αντίδρασης 0, 10, 20, 30,40, 50 min (t preheating=50 επιδρά κατ 25%)-
Γραφική Απεικόνιση Υδροφιλικότητας ως προς το χρόνο προκατεργασίας του Υλικού.



Πίνακας Πειραμάτων 16: Άχυρο σιταριού τροποποιημένο με Αυτοϋδρόλυση εντός αυτόκλειστου στους 180° C για χρόνο ισοθερμοκρασιακής αντίδρασης 0, 10, 20, 30,40, 50 min (t preheating=50 επιδρά κατ 25%)-
Γραφική Απεικόνιση Μέσου όρου Υδροφιλικότητας ως προς το χρόνο προκατεργασίας του



6.2.3 Άχυρο σιταριού τροποποιημένο με 0,045N H₂SO₄ εντός αντόκλειστου στους 160° C + 24h φούρνους στους 110° C για χρόνο ισοθερμοκρασιακής αντίδρασης 0, 10, 20, 30,40, 50 min.

Πίνακας Πειραμάτων 17: Άχυρο σιταριού τροποποιημένο με 0,045N H₂SO₄ εντός αντόκλειστου στους 160° C + 24h φούρνους στους 110° C για χρόνο ισοθερμοκρασιακής αντίδρασης 0, 10, 20, 30,40, 50 min.-Καταγραφή και Υπολογισμός Αριθμητικών Στοιχείων.

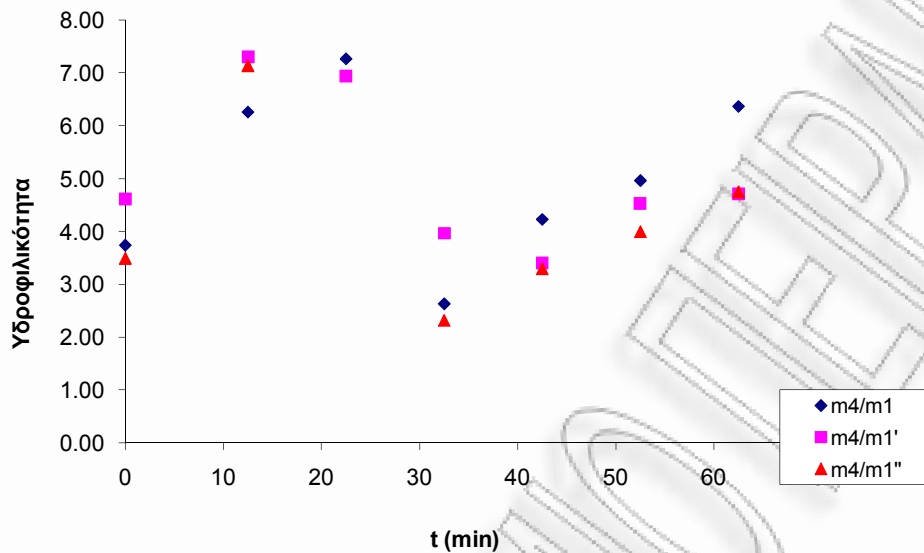
ΥΓΡΟ	ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΟ ΜΕΣΟ	t pretreatment (min)	m1 g	ΚΟΣΚΙΝΟ: m2 g	ΚΟΣΚΙΝΟ + ΥΓΡΟ ΑΧΥΡΟ: m3 g	m4= m3 - m2 - ml	Υδροφιλικότητα m4 / ml	
ΠΟΤΗΡΙ ΖΕΣΕΩΣ 2L, 1L ΝΕΡΟ ΒΡΥΣΗΣ	Άχυρο σιταριού απροκατεργαστο	0	2,0025	158,30	167,80	7,4975	3,7441	
			2,0044	158,25	169,50	9,2456	4,6127	
			2,0072	158,69	167,70	7,0028	3,4888	
			10	2,0052	158,15	172,71	12,5548	6,2611
				2,0180	159,20	175,95	14,7320	7,3003
				2,0030	159,47	175,75	14,2770	7,1278
			20	2,0074	140,75	157,35	14,5926	7,2694
				2,0082	140,72	156,66	13,9318	6,9375
				2,0040	141,4	152,95	9,5460	4,7635
			30	2,0025	158,56	165,84	5,2775	2,6355
				2,0092	158,12	168,1	7,9708	3,9672
				2,0099	158,19	164,86	4,6601	2,3186
		40	2,0068	139,96	150,46	8,4932	4,2322	
			2,0042	141,46	150,28	6,8158	3,4008	
			2,0079	142,9	151,52	6,6121	3,2930	
			2,0011	140,35	152,29	9,9389	4,9667	

				2,0016	141,76	152,83	9,0684	4,5306
				2,0040	142,44	152,45	8,0060	3,9950
	50			2,0043	139,31	154,08	12,7657	6,3692
				2,0003	142,23	153,65	9,4197	4,7091
				2,0009	141,55	153,05	9,4991	4,7474

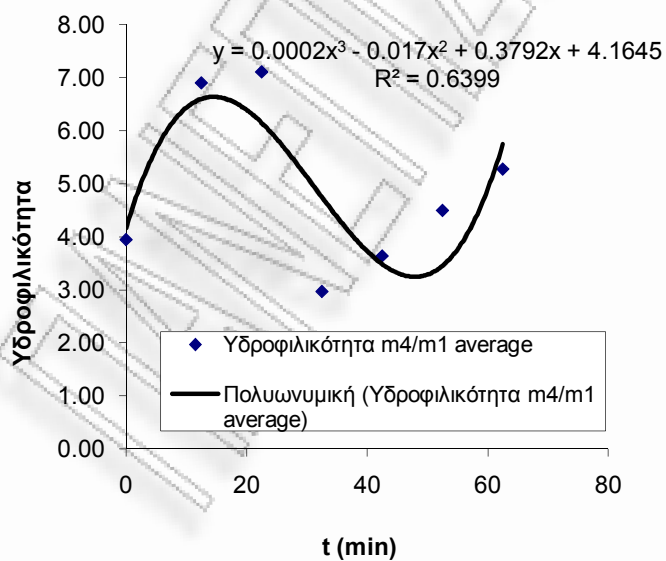
Πίνακας Περιαιμάτων 18: Άχυρο σιταριού τροποποιημένο με 0,045N H₂SO₄ εντός αυτόκλειστου στους 160° C + 24h φούρνους στους 110° C για χρόνο ισοθερμοκρασιακής αντιδράσης 0, 10, 20, 30, 40, 50 min.-Υπολογισμός Υδροφιλικότητας.

ΠΟΤΗΡΙ ΖΕΞΕΩΣ 2L, 1L ΝΕΡΟ ΒΡΥΣΗΣ									
ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΟ ΜΕΣΟ									
Άχυρο σιταριού απροκατέργαστο									
Άχυρο σιταριού 0,045N H ₂ SO ₄ , 160° C + 24h φούρνους στους 110° C									
t	m4/ml	m4/ml'	m4/ml''	Υδροφιλικότητα m4/ml average	stdv	stdv %	t	t preheating	
0	3,74	4,61	3,49	3,95	0,5891421	15%		50	
12,5	6,26	7,30	7,13	6,90	0,5568941	8%	0	25%	
22,5	7,27	6,94		7,10	0,2347218	3%	10		
32,5	2,64	3,97	2,32	2,97	0,8747987	29%	20		
42,5	4,23	3,40	3,29	3,64	0,5139637	14%	30		
52,5	4,97	4,53	4,00	4,50	0,4867011	11%	40		
62,5	6,37	4,71	4,75	5,28	0,9475544	18%	50		

Πίνακας Πειραμάτων 19: Άχυρο σιταριού τροποποιημένο με 0,045N H₂SO₄ εντός αυτόκλειστου στους 160° C + 24h φούρνος στους 110° C για χρόνο ισοθερμοκρασιακής αντίδρασης 0, 10, 20, 30,40, 50 min.- Γραφική Απεικόνιση Υδροφιλικότητας ως προς το χρόνο προκατεργασίας του Υλικού.



Πίνακας Πειραμάτων 20: Άχυρο σιταριού τροποποιημένο με 0,045N H₂SO₄ εντός αυτόκλειστου στους 160° C + 24h φούρνος στους 110° C για χρόνο ισοθερμοκρασιακής αντίδρασης 0, 10, 20, 30,40, 50 min.-Γραφική Απεικόνιση Μέσου όρου Υδροφιλικότητας ως προς το χρόνο προκατεργασίας του



6.2.4 Άχυρο σιταριού τροποποιημένο με 0,045N H₂SO₄ εντός αυτόκλειστου στους 180° C για χρόνο ισοθερμοκρασιακής αντίδρασης 0, 10, 20, 30,40, 50 min.- Καταγραφή και Υπολογισμός Αριθμητικών Στοιχείων.

Πίνακας Πειραμάτων 21: Άχυρο σιταριού τροποποιημένο με 0,045N H₂SO₄ εντός αυτόκλειστου στους 180° C για χρόνο ισοθερμοκρασιακής αντίδρασης 0, 10, 20, 30,40, 50 min.- Καταγραφή και Υπολογισμός Αριθμητικών Στοιχείων.

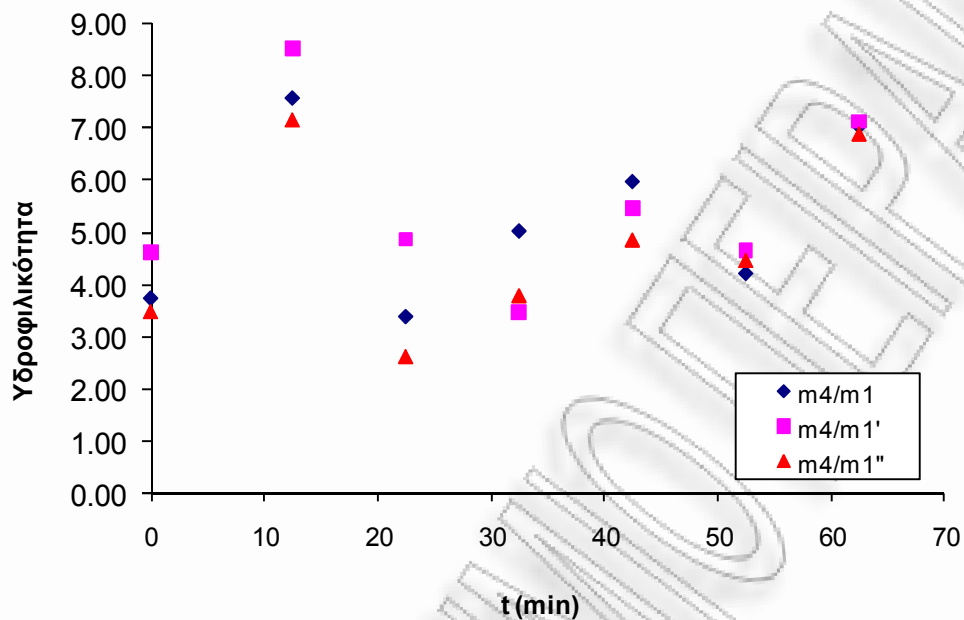
ΥΓΡΟ	ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΟ ΜΕΣΟ	t pretreatment (min)	m1 g	ΚΟΣΚΙΝΟ: m2 g	ΚΟΣΚΙΝΟ + ΥΓΡΟ ΑΧΥΡΟ: m3 g	m4= m3 - m2 - m1	Υδροφιλικότητα m4 / ml
ΠΟΤΗΡΙ ΖΕΞΕΩΣ 2L, 1L ΝΕΡΟ ΒΡΥΣΗΣ Άχυρο σιταριού 0,045N H ₂ SO ₄ , 180° C	Άχυρο σιταριού απροκατέργαστο	0	2,0025	158,30	167,80	7,4975	3,7441
			2,0044	158,25	169,50	9,2456	4,6127
	0	0	2,0072	158,69	167,70	7,0028	3,4888
			2,0000	140,45	157,58	15,1300	7,5650
			2,0077	140,56	159,70	17,1323	8,5333
			2,0061	141,20	157,59	14,3839	7,1701
	10	10	2,0000	141,28	150,07	6,7900	3,3950
			2,0010	141,06	152,79	9,7290	4,8621
			2,0016	140,94	148,20	5,2584	2,6271
			2,0093	140,47	152,58	10,1007	5,0270
	20	20	2,0078	141,38	150,36	6,9722	3,4726
			2,0007	140,50	150,09	7,5893	3,7933
			2,0990	140,34	154,97	12,3310	5,9700
			2,0052	140,73	153,69	10,9548	5,4632
	30	30	2,0059	141,04	152,80	9,7541	4,8627
			2,0069	141,34	151,81	8,4631	4,2170
2,0069			141,34	151,81	8,4631	4,2170	
2,0069			141,34	151,81	8,4631	4,2170	

		2,0029	140,89	152,20	9,3071	4,6468			
		2,0076	141,20	152,19	8,9824	4,4742			
	50	2,0056	140,70	156,80	14,0944	7,0275			
		2,0005	140,56	156,82	14,2595	7,1280			
		2,0043	140,60	156,43	13,8257	6,8980			

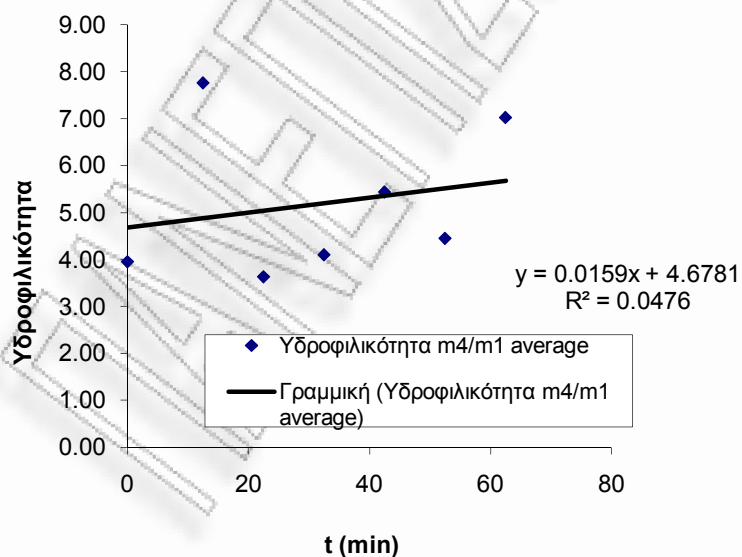
Πίνακας Περιαιμάτων 22: Άχρω σιτάριου προποτημένο με 0,045N H₂SO₄ εντός αυτόκλειστου στους 180° C για χρόνο ισοθερμοκρασιακής αντίδρασης 0, 10, 20, 30,40, 50 min.- Υπολογισμός Υδροφιλικότητας.

ΥΓΡΟ		ΠΟΤΗΡΙ ΖΕΞΕΩΣ 2L, 1L ΝΕΡΟ ΒΡΥΣΗΣ							
ΠΡΟΣΦΟΦΗΤΙΚΟ ΜΕΣΟ		Άχρω σιτάριου απροκατεργαστο							
		Άχρω σιτάριου 0,045N H ₂ SO ₄ , 180° C							
t	m4/ml	m4/ml'	m4/ml''	Υδροφιλικότητα average	stdv	stdv %	t	t preheating	
0	3,74	4,61	3,49	3,95	0,5891421	15%		50	
12,5	7,57	8,53	7,17	7,76	0,7014172	9%	0	25%	
22,5	3,40	4,86	2,63	3,63	1,1355658	31%	10		
32,5	5,03	3,47	3,79	4,10	0,8206707	20%	20		
42,5	5,97	5,46	4,86	5,43	0,5543007	10%	30		
52,5	4,22	4,65	4,47	4,45	0,216288	5%	40		
62,5	7,03	7,13	6,90	7,02	0,11528	2%	50		

Πίνακας Πειραμάτων 23: Άχυρο σιταριού τροποποιημένο με 0,045N H₂SO₄ εντός αυτόκλειστου στους 180° C για χρόνο ισοθερμοκρασιακής αντίδρασης 0, 10, 20, 30,40, 50 min.- Γραφική Απεικόνιση Υδροφιλικότητας ως προς το χρόνο προκατεργασίας του Υλικού.



Πίνακας Πειραμάτων 24: Άχυρο σιταριού τροποποιημένο με 0,045N H₂SO₄ εντός αυτόκλειστου στους 180° C για χρόνο ισοθερμοκρασιακής αντίδρασης 0, 10, 20, 30,40, 50 min.-Γραφική Απεικόνιση Μέσου όρου Υδροφιλικότητας ως προς το χρόνο προκατεργασίας του.



6.3 Πειράματα Προσδιορισμού Λιποφιλικότητας με τη χρήση Ηθμού Gooch

6.3.1 Πριονίδι Οξιάς 0,045N H₂SO₄ 50% βουτανόλη + 50% νερό στους 140°C για χρόνο ισοθερμοκρασιακής αντίδρασης 0, 10, 20, 30,40, 50 min.- 50 min.-DIESEL ΚΙΝΗΣΗΣ

Πίνακας Πειραμάτων 25: Πριονίδι Οξιάς 0,045N H₂SO₄ 50% βουτανόλη + 50% νερό στους 140°C για χρόνο ισοθερμοκρασιακής αντίδρασης 0, 10, 20, 30,40, 50 min.- Καταγραφή και Υπολογισμός Αριθμητικών Στοιχείων.

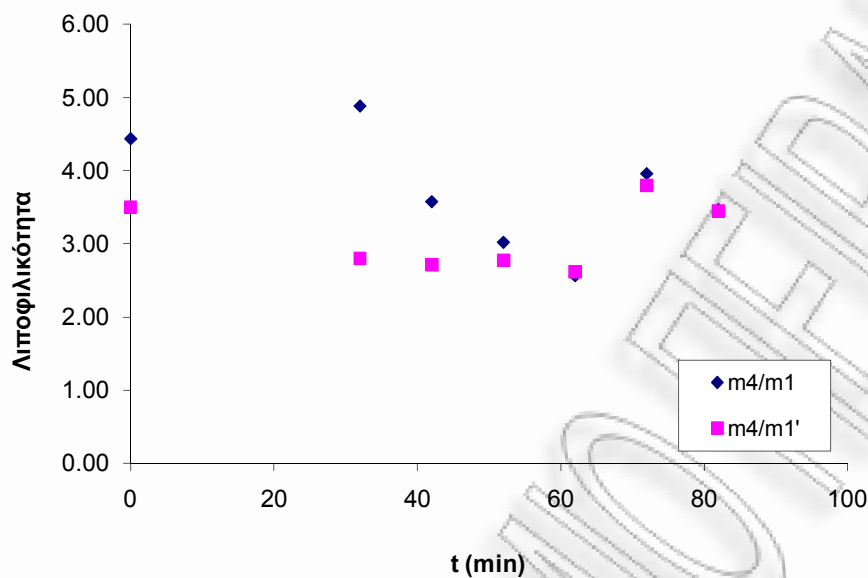
ΥΓΡΟ	ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΟ ΜΕΣΟ	t pretreatment (min)	m1 g	ΗΘΜΟΣ: m2 g	ΗΘΜΟΣ + ΥΓΡΟ ΠΡΙΟΝΙΑΙ: m3 g	m4= m3 - m2 - m1	Λιποφιλικότητα m4 / m1	Λιποφιλικότητα Μέσος Όρος
ΠΟΤΗΡΙ ΖΕΣΕΩΣ 250ml., 100ml., DIESEL Κίνησης	πριονίδι πέυκου 7/2009	0	1,0015	43,6678	49,1126	4,4433	4,4366	3,9676
	απροκατεργαστο		1,0015	44,1016	48,6069	3,5038	3,4986	
	πριονίδι Οξιάς 0,045N H ₂ SO ₄ 50% βουτανόλη + 50% νερό 140° C	10	1,0021	43,8004	49,698	4,8955	4,8852	3,8432
			1,0024	44,1146	47,9248	2,8078	2,8011	
		20	1,0005	43,3581	47,936	3,5774	3,5756	3,1463
			1,0022	43,2728	46,998	2,723	2,7170	
		30	1,0012	43,949	47,973	3,0228	3,0192	2,8968
			1,0016	43,0395	46,8199	2,7788	2,7744	
		40	1,0006	44,084	47,6474	2,5628	2,5613	2,5890
			1,0003	43,483	47,1009	2,6176	2,6168	
		50	1,0009	43,1985	48,162	3,9626	3,9590	3,8795
			1,0004	43,679	48,4809	3,8015	3,8000	
			1,0017	43,6848	48,1613	3,4748	3,4689	3,4579
			1,0016	43,853	48,307	3,4524	3,4469	

Πίνακας Πειραμάτων 26: Πριονίδι Οξιάς 0,045N H₂SO₄ 50% βουτανόλη + 50% νερό στους 140°C για χρόνο ισοθερμοκρασιακής αντίδρασης 0, 10, 20, 30,40, 50 min.-

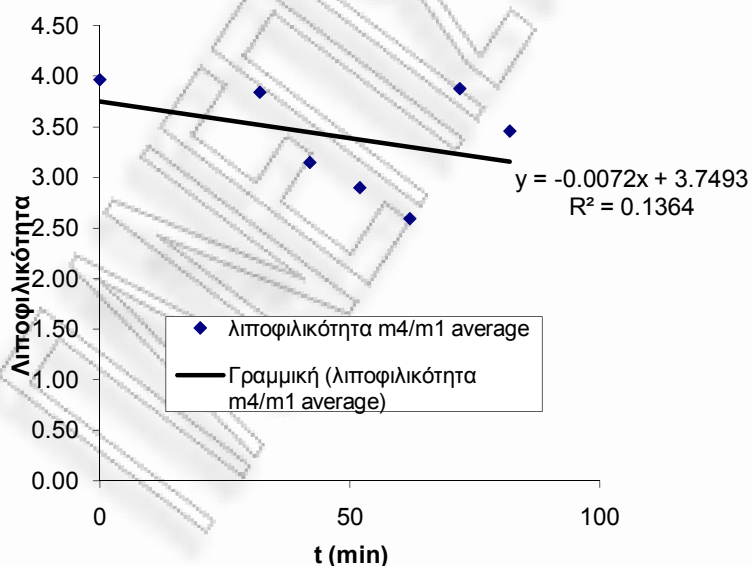
Υπολογισμός Λιποφιλικότητας.

ΥΓΡΟ		ΠΟΤΗΡΙ ΖΕΞΕΩΣ 250mL, 100mL, DIESEL Κίνησης					
ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΟ ΜΕΣΟ		πριονίδι πύκνου 7/2009 απροκατεργαστο					
		πριονίδι Οξιάς 0,045N H ₂ SO ₄ 50% βουτανόλη + 50% νερό 140° C					
t	m4/ml	m4/ml'	average	t	t preheating		
0	4,4366	3,4986	3,967598602				32
32	4,8852	2,8011	3,843159204	0			
42	3,5756	2,7170	3,146317372	10			
52	3,0192	2,7744	2,896769005	20			
62	2,5613	2,6168	2,589039099	30			
72	3,9590	3,8000	3,879508437	40			
82	3,4689	3,4469	3,457893925	50			

Πίνακας Πειραμάτων 27: Πριονίδι Οξιάς 0,045N H₂SO₄ 50% βουτανόλη + 50% νερό στους 140°C για χρόνο ισοθερμοκρασιακής αντίδρασης 0, 10, 20, 30,40, 50 min.- Γραφική Απεικόνιση Λιποφιλικότητας ως προς το χρόνο προκατεργασίας του Υλικού.



Πίνακας Πειραμάτων 28: Πριονίδι Οξιάς 0,045N H₂SO₄ 50% βουτανόλη + 50% νερό στους 140°C για χρόνο ισοθερμοκρασιακής αντίδρασης 0, 10, 20, 30,40, 50 min.-Γραφική Απεικόνιση Μέσου όρου Λιποφιλικότητας ως προς το χρόνο προκατεργασίας του.



6.3.2 Πριονίδι Οξιάς 0,045N H₂SO₄ 50% βουτανόλη + 50% νερό στους 140°C για χρόνο ισοθερμοκρασιακής αντίδρασης 0, 10, 20, 30,40, 50 min.- ΛΑΔΙ ΜΗΧΑΝΗΣ BP ENERGOL HD Motor Oil SAE 30.

Πίνακας Πειραμάτων 29: Πριονίδι Οξιάς 0,045N H₂SO₄ 50% βουτανόλη + 50% νερό στους 140°C για χρόνο ισοθερμοκρασιακής αντίδρασης 0, 10, 20, 30,40, 50 min.-

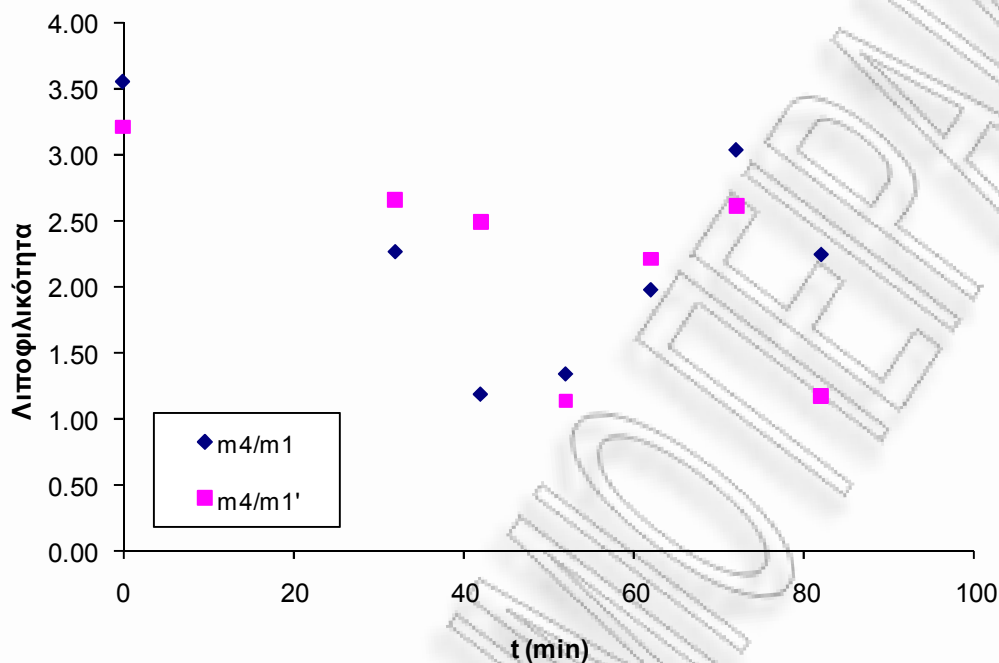
Καταγραφή και Υπολογισμός Αριθμητικών Στοιχείων.

ΥΓΡΟ	ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΟ ΜΕΣΟ	t pretreatment (min)	m1 g	ΗΘΜΟΣ: m2 g	ΗΘΜΟΣ + ΥΓΡΟ ΠΡΙΟΝΙΔΙ: m3 g	m4= m3 - m2 - m1	Απορρόφηση m4 / ml	Απορρόφηση Μέσος Όρος	
ΠΟΤΗΡΙ ΖΕΣΕΩΣ 250mL, 100mL, BP ENERGOL HD Motor Oil SAE 30	πριονίδι πεύκου 7/2009 απροκατεργαστο	0	1,0008	43,1374	47,6859	3,5477	3,5449	3,3739	
			1,0008	42,3436	46,5499	3,2055	3,2029		
	10		1,0003	42,4581	45,7157	2,2573	2,2566	2,4540	
			1,0006	41,9137	45,5672	2,6529	2,6513		
			1,0005	43,7175	45,8966	1,1786	1,1780		
	20		1,0012	42,564	46,0536	2,4884	2,4854	1,8317	
			1,0014	43,5229	45,8573	1,333	1,3311		
			1,0012	44,208	46,3377	1,1285	1,1271		
	30	πριονίδι Οξιάς 0,045N H ₂ SO ₄ 50% βουτανόλη + 50% νερό 140° C		1,0020	43,7952	46,7693	1,9721	1,9682	2,0872
				1,0009	43,0136	46,2228	2,2083	2,2063	
				1,0011	42,148	46,1807	3,0316	3,0283	
	40			1,0013	42,9241	46,5316	2,6062	2,6028	2,8155
1,0000				44,0785	47,3148	2,2363	2,2363		
1,0008				43,8545	46,0193	1,164	1,1631		
50								1,6997	

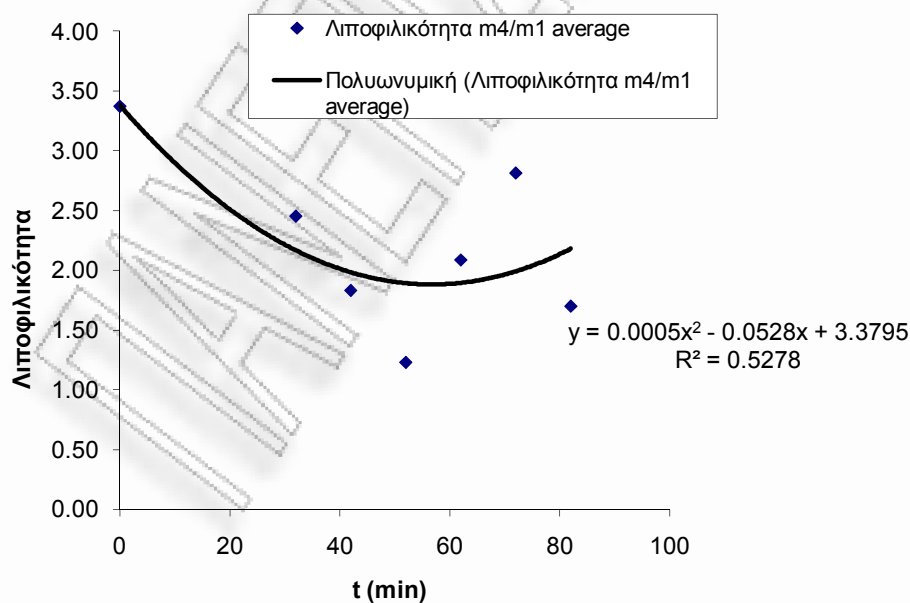
Πίνακας Πειραμάτων 30: Πριονίδι Οξιάς 0,045N H₂SO₄ 50% βουτανόλη + 50% νερό στους 140°C για χρόνο ισοθερμοκρασιακής αντίδρασης 0, 10, 20, 30,40, 50 min.-
Υπολογισμός Λιποφιλικότητας.

ΠΟΤΗΡΙ ΖΕΞΕΩΣ 250mL, 100mL, BP ENERGOIL HD Motor Oil SAE 30						
πριονίδι πεύκου 7/2009 απροκατεργαστο						
πριονίδι Οξιάς 0,045N H ₂ SO ₄ 50% βουτανόλη + 50% νερό 140° C						
t	m4/ml	m4/ml'	Λιποφιλικότητα m4/ml average	t	t preheating	
0	3,5449	3,2029	3,373900879		32	
32	2,2566	2,6513	2,453966114	0		
42	1,1780	2,4854	1,831714247	10		
52	1,3311	1,1271	1,229141916	20		
62	1,9682	2,2063	2,087238995	30		
72	3,0283	2,6028	2,815542621	40		
82	2,2363	1,1631	1,699684772	50		

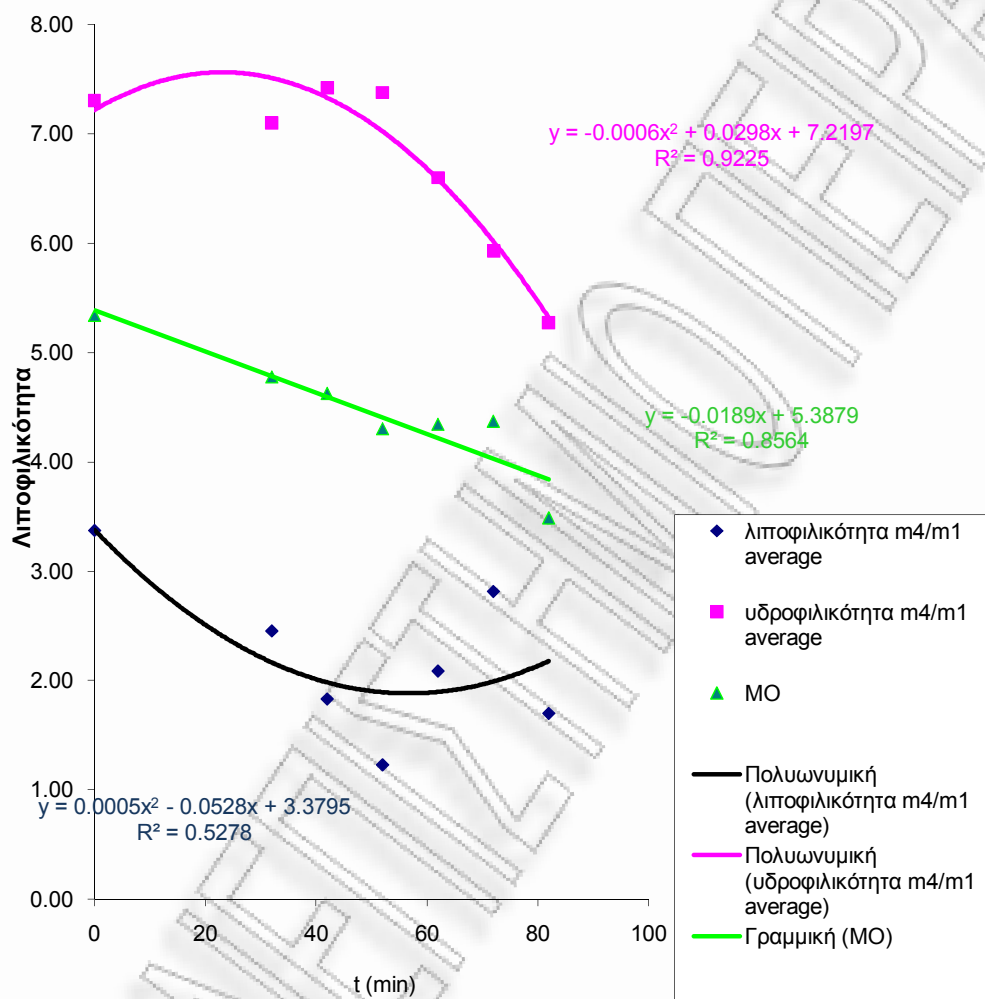
Πίνακας Πειραμάτων 31: Πριονίδι Οξιάς 0,045N H₂SO₄ 50% βουτανόλη + 50% νερό στους 140°C για χρόνο ισοθερμοκρασιακής αντίδρασης 0, 10, 20, 30,40, 50 min.- Γραφική Απεικόνιση Λιποφιλικότητας ως προς το χρόνο προκατεργασίας του Υλικού.



Πίνακας Πειραμάτων 32: Πριονίδι Οξιάς 0,045N H₂SO₄ 50% βουτανόλη + 50% νερό στους 140°C για χρόνο ισοθερμοκρασιακής αντίδρασης 0, 10, 20, 30,40, 50 min.-Γραφική Απεικόνιση Μέσου όρου Λιποφιλικότητας ως προς το χρόνο προκατεργασίας του.



Πίνακας Πειραμάτων 33: Πριονίδι Οξιάς Τροποποιημένο με 0,045N H₂SO₄ 50% βουτανόλη+ 50% νερό, εντός αυτόκλειστου στους 140 ° C για χρόνο ισοθερμοκρασιακής αντίδρασης 0, 10, 20, 30,40, 50 min.- Γραφική Απεικόνιση Σύγκρισης των Μέσων όρων Λιποφιλικότητας – Υδροφιλικότητας ως προς το χρόνο, αλλά και της Συνολικής Προσροφητικότητας του υλικού.



6.3.3 Πριονίδι Οξιάς 0,045N H₂SO₄ 50% βουτανόλη + 50% νερό στους 140°C για χρόνο ισοθερμοκρασιακής αντίδρασης 0, 10, 20, 30,40, 50 min.- ΛΑΔΙ ΜΗΧΑΝΗΣ BP ENERGOL HD Motor Oil SAE 30 ΕΠΑΝΑΛΛΗΨΗ.

Πίνακας Πειραμάτων 34: Πριονίδι Οξιάς 0,045N H₂SO₄ 50% βουτανόλη + 50% νερό στους 140°C για χρόνο ισοθερμοκρασιακής αντίδρασης 0, 10, 20, 30,40, 50 min.- Καταγραφή και Υπολογισμός Αριθμητικών Στοιχείων.

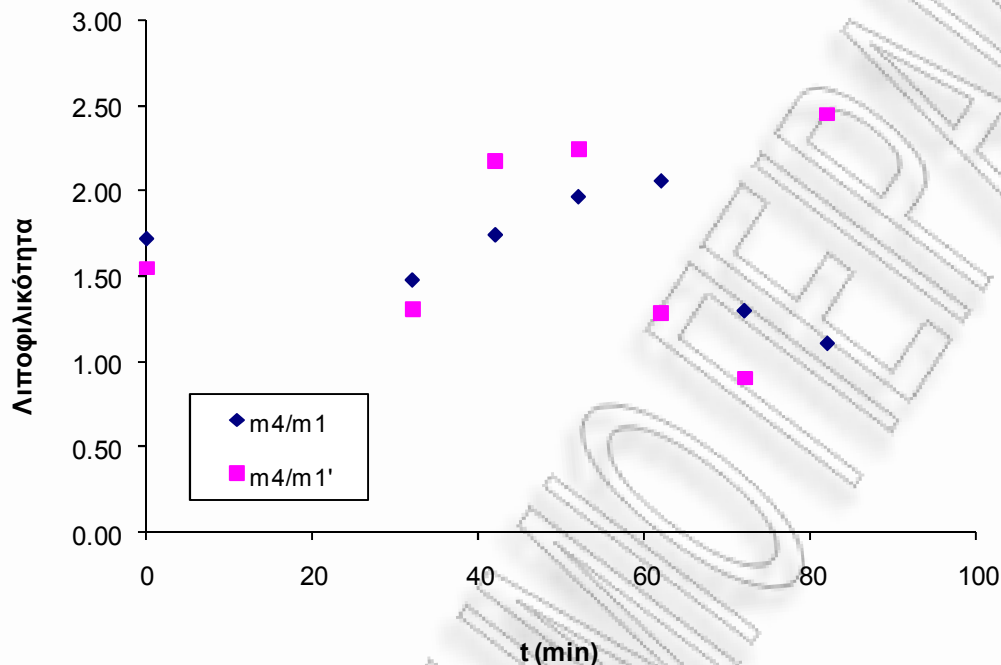
ΥΓΡΟ	ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΟ ΜΕΣΟ	t pretreatment (min)	m1 g	ΗΘΜΟΣ: m2 g	ΗΘΜΟΣ + ΥΓΡΟ ΠΡΙΟΝΙΑΙ: m3 g	m4= m3 - m2 - m1	Λιποφιλκότητα m4 / ml	Λιποφιλκότητα Μέσος Όρος
ΠΟΤΗΡΙ ΖΕΞΕΩΣ 250ml, 100ml, BP	πριονίδι πέυκου 7/2009	0	1,0015	44,0184	46,7421	1,7222	1,7196	1,6332
	απροκατεργαστο		1,0007	43,8069	46,3554	1,5478	1,5467	
ENERGOL HD Motor Oil SAE 30, ανακυκλωμένο, επανάληψη	πριονίδι Οξιάς 0,045N H ₂ SO ₄ 50% βουτανόλη + 50% νερό 140° C	10	1,0005	43,3557	45,8363	1,4801	1,4794	1,3944
			1,0010	43,9945	46,3062	1,3107	1,3094	
		20	1,0007	43,7913	46,5353	1,7433	1,7421	1,9571
			1,0016	43,6798	46,8569	2,1755	2,1720	
		30	1,0020	43,3659	46,3351	1,9672	1,9633	2,1041
			1,0023	43,0426	46,2949	2,25	2,2448	
		40	1,0010	44,2533	47,3117	2,0574	2,0553	1,6689
			1,0008	44,1594	46,4437	1,2835	1,2825	
		50	1,0022	44,0387	46,3448	1,3039	1,3010	1,1027
			1,0018	43,5294	45,4372	0,906	0,9044	
			1,0011	44,3009	46,4146	1,1126	1,1114	1,7803
			1,0017	44,1056	47,5606	2,4533	2,4491	

Πίνακας Πειραμάτων 35: Πριονίδι Οξιάς 0,045N H₂SO₄ 50% βουτανόλη + 50% νερό στους 140°C για χρόνο ισοθερμοκρασιακής αντίδρασης 0, 10, 20, 30,40, 50 min.-

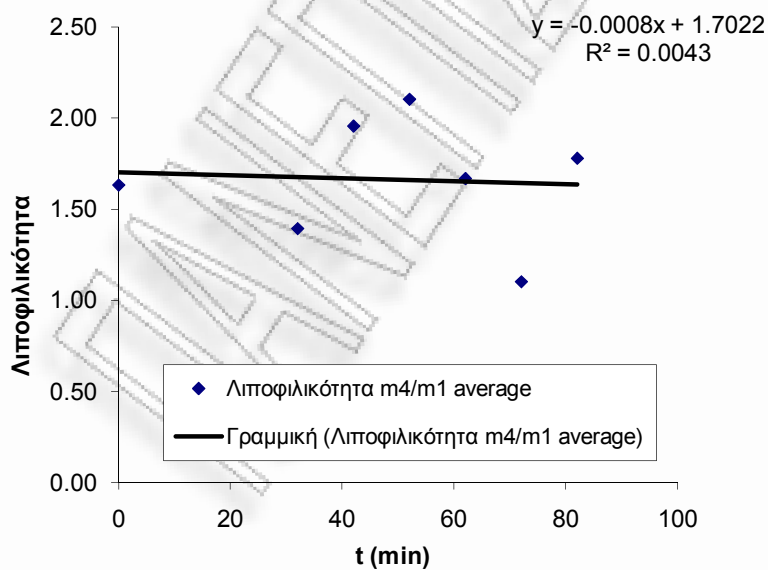
Υπολογισμός Λιποφιλικότητας.

ΥΓΡΟ		ΠΟΤΗΡΙ ΖΕΞΕΩΣ 250ml, 100ml, BP ENERGOL HD Motor Oil SAE 30, ανακυκλωμένο, επανάληψη					
ΠΡΟΣΦΡΟΝΗΤΙΚΟ ΜΕΣΟ		πριονίδι πεύκου 7/2009 απροκατεργαστο					
		πριονίδι Οξιάς 0,045N H₂SO₄ 50% βουτανόλη + 50% νερό 140° C					
t	m4/ml	m4/ml'	Λιποφιλικότητα m4/ml average	t	t preheating		
0	1,7196	1,5467	1,633168934				
32	1,4794	1,3094	1,394375465	0			
42	1,7421	2,1720	1,957052652	10			
52	1,9633	2,2448	2,104055164	20		32	
62	2,0553	1,2825	1,668909338	30			
72	1,3010	0,9044	1,102704924	40			
82	1,1114	2,4491	1,780256976	50			

Πίνακας Πειραμάτων 36: Πριονίδι Οξιάς 0,045N H₂SO₄ 50% βουτανόλη + 50% νερό στους 140°C για χρόνο ισοθερμοκρασιακής αντίδρασης 0, 10, 20, 30,40, 50 min.- Γραφική Απεικόνιση Λιποφιλικότητας ως προς το χρόνο προκατεργασίας του Υλικού.

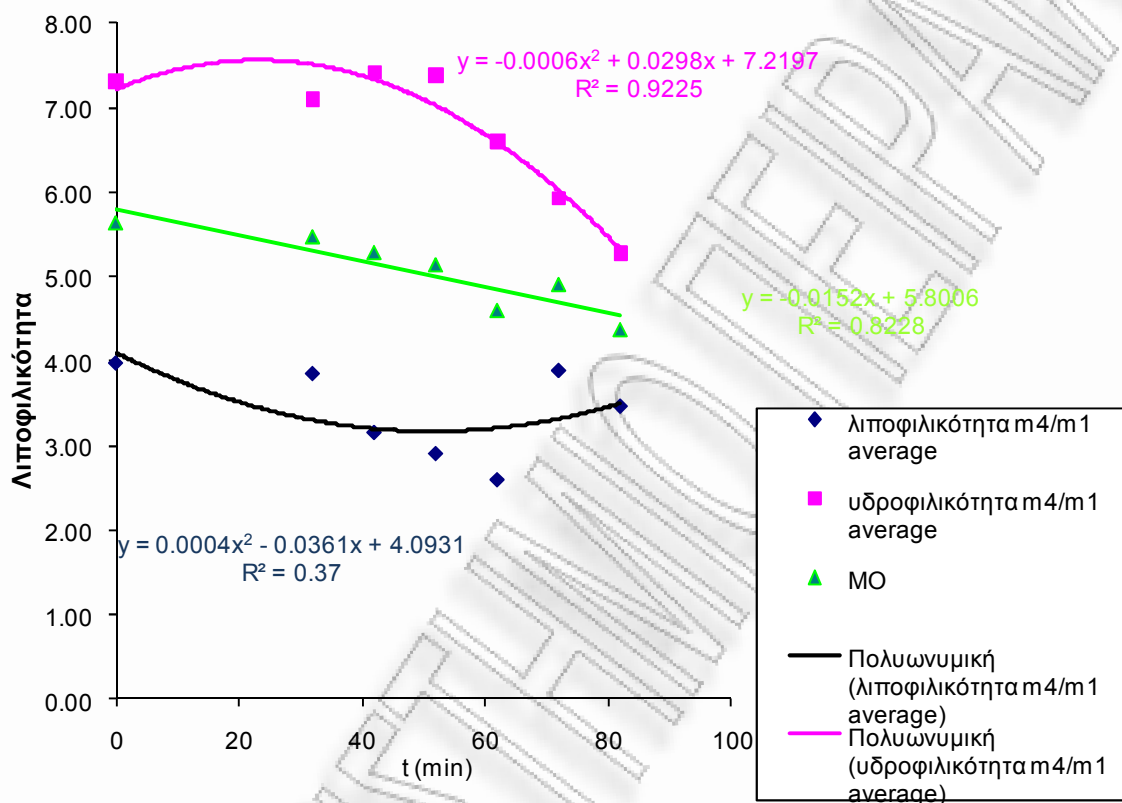


Πίνακας Πειραμάτων 37: Πριονίδι Οξιάς 0,045N H₂SO₄ 50% βουτανόλη + 50% νερό στους 140°C για χρόνο ισοθερμοκρασιακής αντίδρασης 0, 10, 20, 30,40, 50 min.-Γραφική Απεικόνιση Μέσου όρου Λιποφιλικότητας ως προς το χρόνο προκατεργασίας του.



Πίνακας Πειραμάτων 38: Πριονίδι Οξιάς Τροποποιημένο με 0,045N H₂SO₄ 50% βουτανόλη+ 50% νερό, εντός αυτόκλειστου στους 140 ° C για χρόνο ισοθερμοκρασιακής αντίδρασης 0, 10, 20, 30,40, 50 min.-

Γραφική Απεικόνιση Σύγκρισης των Μέσων όρων Λιποφιλικότητας – Υδροφιλικότητας ως προς το χρόνο, αλλά και της Συνολικής Προσροφητικότητας του υλικού.



6.3.4 Πριονίδι Ελάτου 200 g + MgCl₂ 427 g στους 180° C (14/5/2008)για χρόνο ισοθερμοκρασιακής αντίδρασης 0, 10, 20, 30,40, 50 min.-

DIESEL ΚΙΝΗΣΗΣ.

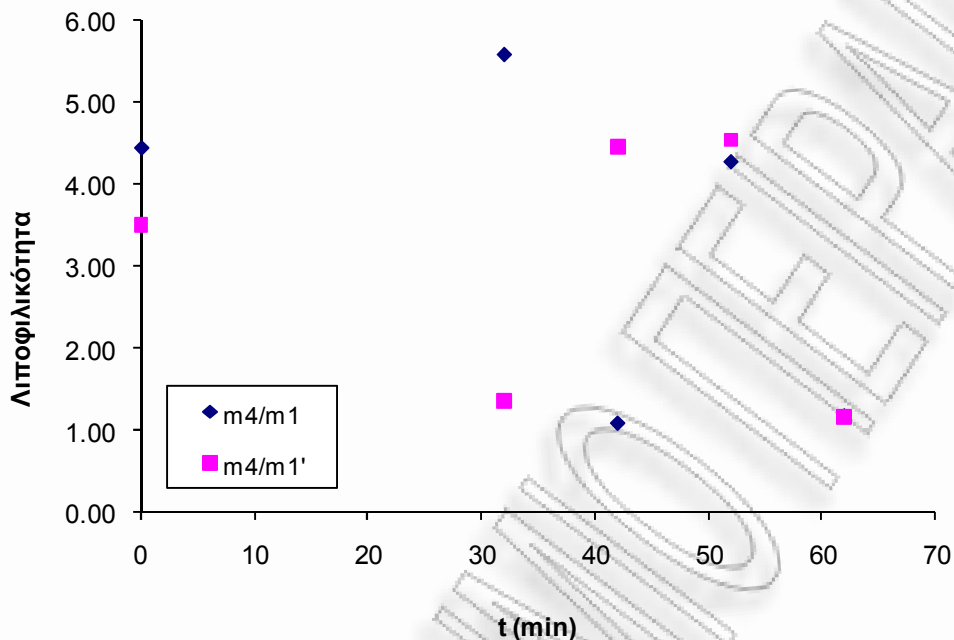
Πίνακας Πειραμάτων 39: Πριονίδι Ελάτου 200 g + MgCl₂ 427 g στους 180° C (14/5/2008)για χρόνο ισοθερμοκρασιακής αντίδρασης 0, 10, 20, 30,40, 50 min.-Καταγραφή και Υπολογισμός Αριθμητικών Στοιχείων .

ΥΓΡΟ	ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΟ ΜΕΣΟ	t pretreatment (min)	m1 g	ΗΘΜΟΣ: m2 g	ΗΘΜΟΣ + ΥΓΡΟ ΠΡΙΟΝΙΔΙ: m3 g	m4- m3 - m2 - m1	Διφορλικότητα m4 / m1	Διφορλικότητα Μέσος Όρος	
ΠΟΤΗΡΙ ΖΕΣΣΕΩΣ 250mL, 100mL, DIESEL Κίνησης	πριονίδι πεύκου 7/2009 απροκατεργαστο		1,0015	43,6678	49,1126	4,4433	4,4366	3,9676	
			1,0015	44,1016	48,6069	3,5038	3,4986		
	0		1,0017	44,1081	50,6972	5,5874	5,5779	3,4625	
			1,0004	43,8296	46,1776	1,3476	1,3471		
	10		1,0016	44,3714	46,4471	1,0741	1,0724	2,7665	
			1,0027	43,8287	49,3041	4,4727	4,4607		
	20	πριονίδι Ελάτου 200 g + MgCl ₂ 427 g 180° C (14/5/2008)		1,0013	44,364	49,6378	4,2725	4,2670	4,4014
				1,0026	43,1373	48,6876	4,5477	4,5359	
	30			1,0030	43,6447	45,8138	1,1661	1,1626	1,1594
				1,0003	43,5058	45,6626	1,1565	1,1562	
	40			-	-	-	-	-	-
				-	-	-	-	-	
50			-	-	-	-	-	-	
			-	-	-	-	-		

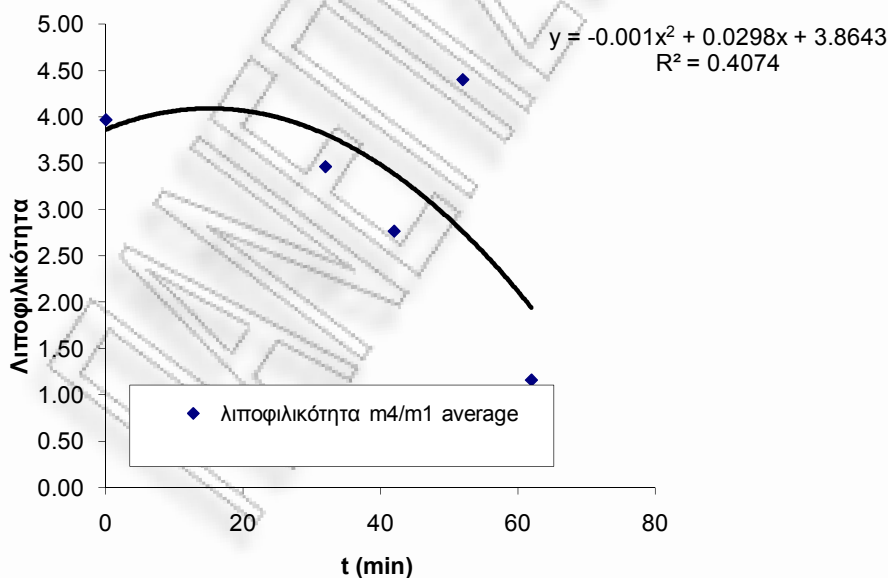
Πίνακας Πειραμάτων 40: Πριονίδι Ελάτου 200 g + MgCl₂ 427 g στους 180° C (14/5/2008) για χρόνο ισοθερμοκρασιακής αντίδρασης 0, 10, 20, 30, 40, 50 min - Υπολογισμός Λιποφιλικότητας.

ΥΓΡΟ		ΠΙΟΤΗΡΙ ΖΕΞΕΩΣ 250mL, 100mL, DIESEL Κίνησης					
ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΟ ΜΕΣΟ		πριονίδι πεύκου 7/2009 απροκατεργαστο					
		πριονίδι Ελάτου 200 g + MgCl ₂ 427 g 180° C (14/5/2008)					
t	m4/ml	m4/ml'	Λιποφιλικότητα m4/ml average		t	t preheating	
0	4,4366	3,4986	3,967598602			32	
32	5,5779	1,3471	3,462489358		0		
42	1,0724	4,4607	2,766520207		10		
52	4,2670	4,5359	4,401429802		20		
62	1,1626	1,1562	1,159382659		30		
72	-	-	-		40		
82	-	-	-		50		

Πίνακας Πειραμάτων 41: Πριονίδι Ελάτου 200 g + MgCl₂ 427 g στους 180° C (14/5/2008) για χρόνο ισοθερμοκρασιακής αντίδρασης 0, 10, 20, 30, 40, 50 min.- Γραφική Απεικόνιση Λιποφιλικότητας ως προς το χρόνο προκατεργασίας του Υλικού.



Πίνακας Πειραμάτων 42: Πριονίδι Ελάτου 200 g + MgCl₂ 427 g στους 180° C (14/5/2008) για χρόνο ισοθερμοκρασιακής αντίδρασης 0, 10, 20, 30, 40, 50 min.- Γραφική Απεικόνιση Μέσου όρου Λιποφιλικότητας ως προς το χρόνο προκατεργασίας του.



6.3.5 Πριονίδι Ελάτου 200 g + MgCl₂ 427 g στους 180° C (14/5/2008)για χρόνο ισοθερμοκρασιακής αντίδρασης 0, 10, 20, 30,40, 50 min.-**ΛΑΛΙ ΜΗΧΑΝΗΣ BP ENERGOL HD Motor Oil SAE 30.**

Πίνακας Πειραμάτων 43: Πριονίδι Ελάτου 200 g + MgCl₂ 427 g στους 180° C (14/5/2008)για χρόνο ισοθερμοκρασιακής αντίδρασης 0, 10, 20, 30,40, 50 min.-Καταγραφή και Υπολογισμός Αριθμητικών Στοιχείων.

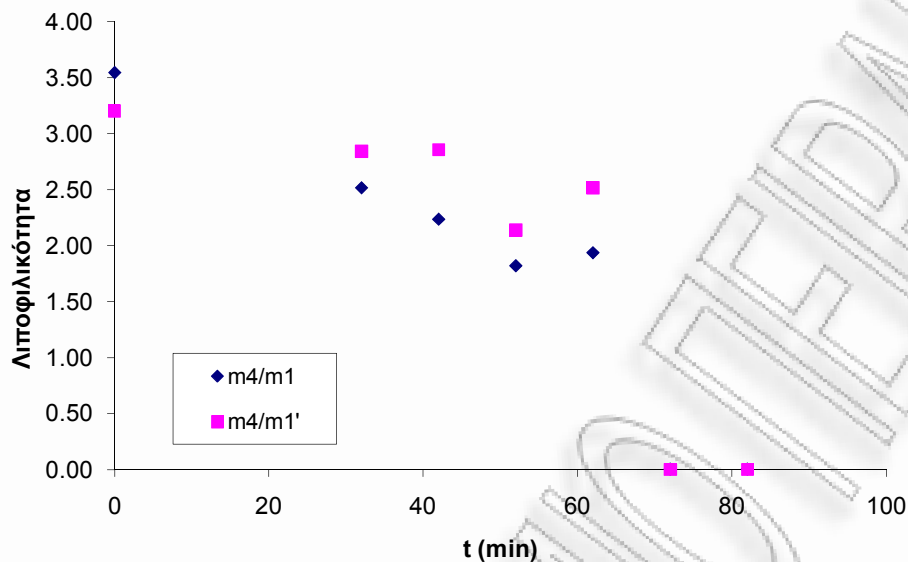
ΥΓΡΟ	ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΟ ΜΕΣΟ	t pretreatment (min)	m1 g	ΗΘΜΟΣ: m2 g	ΗΘΜΟΣ + ΥΓΡΟ ΠΡΙΟΝΙΔΙ: m3 g	m4= m3 - m2 - ml	Λιποφιλκότητα m4 / ml	Λιποφιλκότητα Μέσος Όρος
ΠΟΤΗΡΙ ΖΕΣΕΩΣ 250mL, 100mL,	πριονίδι πεύκου	0	1,0008	43,1374	47,6859	3,5477	3,5449	3,3739
	7/2009 απροκατεργαστο		1,0008	42,3436	46,5499	3,2055	3,2029	
BP ENERGOL HD Motor Oil	πριονίδι Ελάτου 200 g + MgCl ₂ 427 g 180° C	10	1,0004	44,1268	47,362	2,2348	2,2339	2,5454
			1,0019	43,3458	47,2101	2,8624	2,8570	
SAE 30	(14/5/2008)	20	1,0006	44,564	47,384	1,8194	1,8183	1,9789
			1,0011	43,8499	46,9929	2,1419	2,1395	
		30	1,0022	43,5905	46,5317	1,939	1,9347	2,2265
			1,0014	44,3564	47,8795	2,5217	2,5182	

Πίνακας Περιεχομένων 44: Πριονίδι Οξιάς 0,045N H₂SO₄ 50% βουτανόλη + 50% νερό στους 140°C για χρόνο ισοθερμοκρασιακής αντίδρασης 0, 10, 20, 30,40, 50 min.-

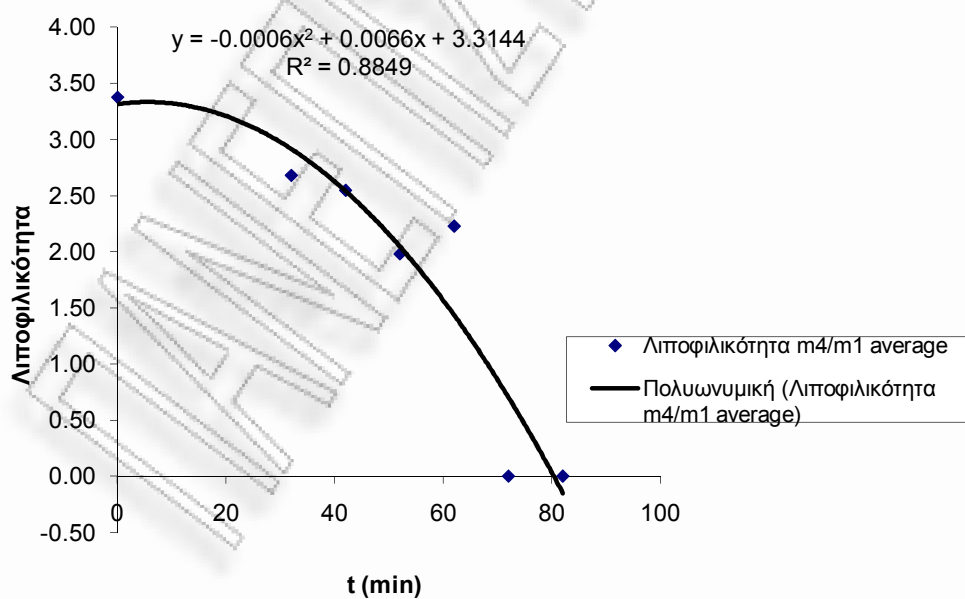
Υπολογισμός Λιποφιλικότητας.

ΥΓΡΟ		ΠΟΤΗΡΙ ΖΕΞΕΣΣ 250mL, 100mL, BP ENERCOL HD Motor Oil SAE 30				
ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΟ ΜΕΣΟ		πριονίδι πεύκου 7/2009 απροκατεργαστο				
		πριονίδι Ελάτου 200 g + MgCl ₂ 427 g 180° C (14/5/2008)				
t	m4/ml	m4/ml'	Λιποφιλικότητα m4/ml average	t	t preheating	
0	3,5449	3,2029	3,373900879	0		
32	2,5147	2,8425	2,678607114	10		
42	2,2339	2,8570	2,545439096	20	32	
52	1,8183	2,1395	1,978927757	30		
62	1,9347	2,5182	2,22645906	40		
72	-	-	-	50		
82	-	-	-			

Πίνακας Πειραμάτων 45: Πριονίδι Ελάτου 200 g + MgCl₂ 427 g στους 180° C (14/5/2008) για χρόνο ισοθερμοκρασιακής αντίδρασης 0, 10, 20, 30, 40, 50 min.- Γραφική Απεικόνιση Λιποφιλικότητας ως προς το χρόνο προκατεργασίας του Υλικού.



Πίνακας Πειραμάτων 46: Πριονίδι Ελάτου 200 g + MgCl₂ 427 g στους 180° C (14/5/2008) για χρόνο ισοθερμοκρασιακής αντίδρασης 0, 10, 20, 30, 40, 50 min.- Γραφική Απεικόνιση Μέσου όρου Λιποφιλικότητας ως προς το χρόνο προκατεργασίας του.



6.4 Πειράματα Προσδιορισμού Διποφιλικότητας με τη χρήση Κόσκινου

6.4.1 Άχυρο σιταριού τροποποιημένο με Αυτοϋδρόλυση εντός αυτόκλειστου στους 160° C για χρόνο ισοθερμοκρασιακής αντίδρασης 0, 10, 20, 30,40, 50 min - DIESEL.

Πίνακας Πειραμάτων 47: Άχυρο σιταριού τροποποιημένο με Αυτοϋδρόλυση εντός αυτόκλειστου στους 160° C για χρόνο ισοθερμοκρασιακής αντίδρασης 0, 10, 20, 30,40, 50 min.-Καταγραφή και Υπολογισμός Αριθμητικών Στοιχείων.

ΥΓΡΟ	ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΟ ΜΕΣΟ	t pretreatment (min)	m1 g	ΚΟΣΚΙΝΟ: m2 g	ΚΟΣΚΙΝΟ + ΥΓΡΟ ΑΧΥΡΟ: m3 g	m4= m3 - m2 - m1	Διποφιλικότητα m4 / m1	
ΠΟΤΗΡΙ ΖΕΞΕΩΣ 2L, 300 mL Diesel Κίνησης	Άχυρο σιταριού απροκατέργαστο		2,0010	159,00	165,78	4,779	2,3883	
	* το απροκατέργαστο Άχυρο σιταριού διαλύθηκε σε 1L Diesel Κίνησης*		2,0031	158,26	166,66	6,3969	3,1935	
			2,0034	158,30	167,42	7,1166	3,5523	
			2,0050	140,17	146,35	4,175	2,0823	
			2,0000	140,73	148,97	6,24	3,1200	
			2,0097	140,86	149,56	6,6903	3,3290	
			2,0041	140,13	152,74	10,6059	5,2921	
			2,0065	140,2	151,25	9,0435	4,5071	
		Άχυρο σιταριού Αυτοϋδρόλυση 160° C		2,0020	141,14	150,32	7,178	3,5854
			20	2,0018	139,8	146,3	4,4982	2,2471
			2,0076	139,87	148	6,1224	3,0496	
			2,0057	139,78	146,71	4,9243	2,4552	
		30	2,0060	141,41	147,46	4,044	2,0160	

				2,0046	140,26	148,22	5,9554	2,9709
				2,0029	140,18	146,62	4,4371	2,2153
	40			2,0046	140,93	148,93	5,9954	2,9908
				2,0037	140,31	148,49	6,1763	3,0824
				2,0009	140,05	147,5	5,4491	2,7233
	50			2,0093	140,09	148,89	6,7907	3,3796
				2,0017	140,12	149,37	7,2483	3,6211
				2,0068	140,2	149,35	7,1432	3,5595

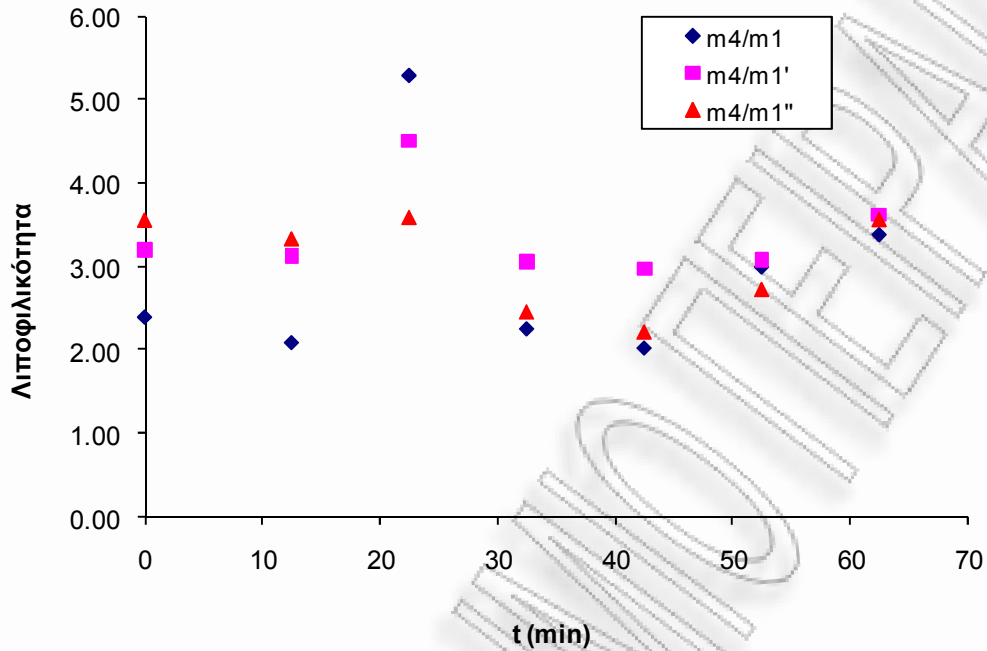
Πίνακας Περιπτώσεων 48: Άχρο σιταριού τροποποιημένο με Αυτούδρόλυση εντός αυτόκλειστου στους 160° C για χρόνο ισοθερμοκρασιακής αντίδρασης 0, 10, 20, 30, 40,

50 min.- Υπολογισμός Λιποφιλικότητας.

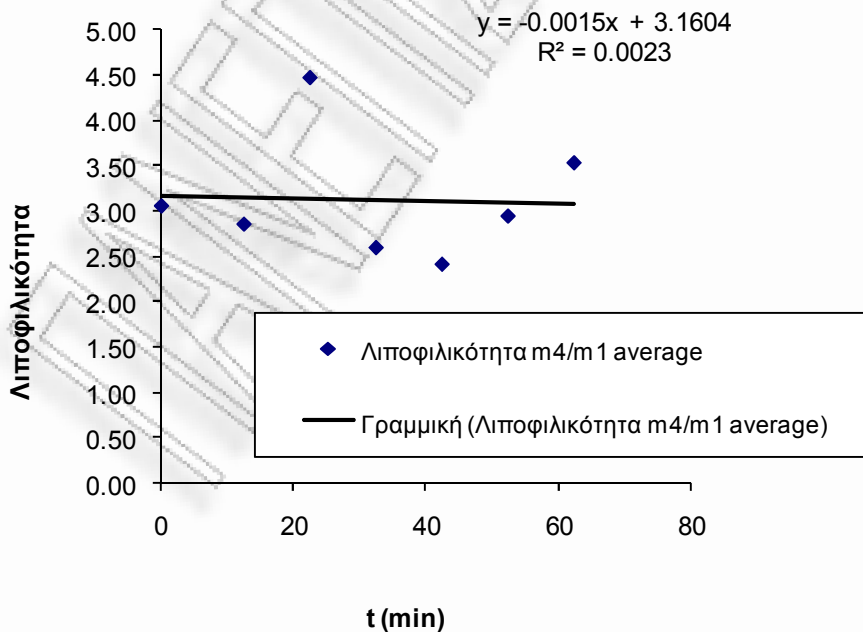
ΥΓΡΟ		ΠΟΤΗΡΙ ΖΗΣΣΩΣ 2L, 300 mL Diesel Κίνησης							
ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΟ ΜΕΣΟ		Άχρο σιταριού απροκατέργαστο * το απροκατέργαστο Άχρο σιταριού διαλύθηκε σε 1L Diesel Κίνησης*							
Άχρο σιταριού απροκατέργαστο * το απροκατέργαστο Άχρο σιταριού διαλύθηκε σε 1L Diesel Κίνησης*		Άχρο σιταριού απροκατέργαστο * το απροκατέργαστο Άχρο σιταριού διαλύθηκε σε 1L Diesel Κίνησης*							
t	m4/ml	m4/ml'	m4/ml''	Λιποφιλικότητα m4/ml average	stdv	stdv %	t	t preheating	
0	2,3883	3,1935	3,5523	3,0447	0,5960759	20%		50	
12,5	2,0823	3,1200	3,3290	2,8438	0,6676828	23%	0	25%	
22,5	5,2921	4,5071	3,5854	4,4615	0,8542551	19%	10		
32,5	2,2471	3,0496	2,4552	2,5839	0,4164807	16%	20		
42,5	2,0160	2,9709	2,2153	2,4007	0,5037264	21%	30		
52,5	2,9908	3,0824	2,7233	2,9322	0,1866008	6%	40		
62,5	3,3796	3,6211	3,5595	3,5201	0,1254553	4%	50		

t	Υδροφιλικότητα m4/ml average	Λιποφιλικότητα m4/ml average	υδρο%	λιπο%			
0	3,948520751	3,0447	0%	0%			
12,5	5,665895547	2,8437662	43%	-7%			
22,5	5,854396974	4,4615392	48%	47%			
32,5	5,760812231	2,5839473	46%	-15%			
42,5	6,634225607	2,400719	68%	-21%			
52,5	8,275167721	2,9321977	110%	-4%			
62,5	8,044013818	3,5200682	104%	16%			

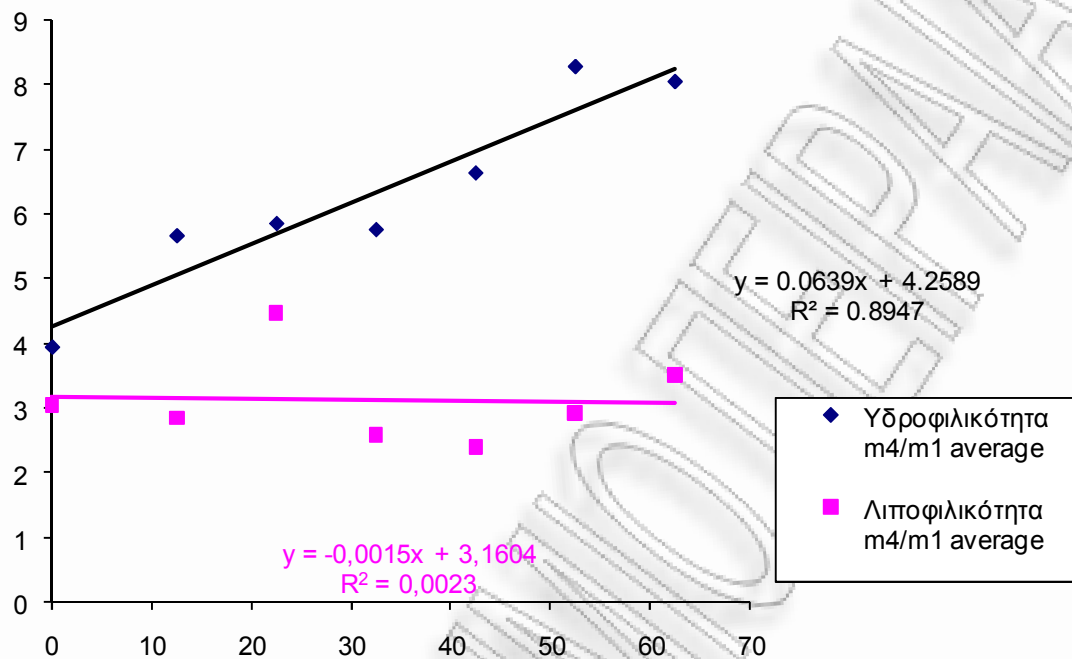
Πίνακας Πειραμάτων 49: Άχυρο σιταριού τροποποιημένο με Αυτοϋδρόλυση εντός αυτόκλειστου στους 160° C για χρόνο ισοθερμοκρασιακής αντίδρασης 0, 10, 20, 30,40, 50 min.- Γραφική Απεικόνιση Λιποφιλικότητας ως προς το χρόνο προκατεργασίας του Υλικού



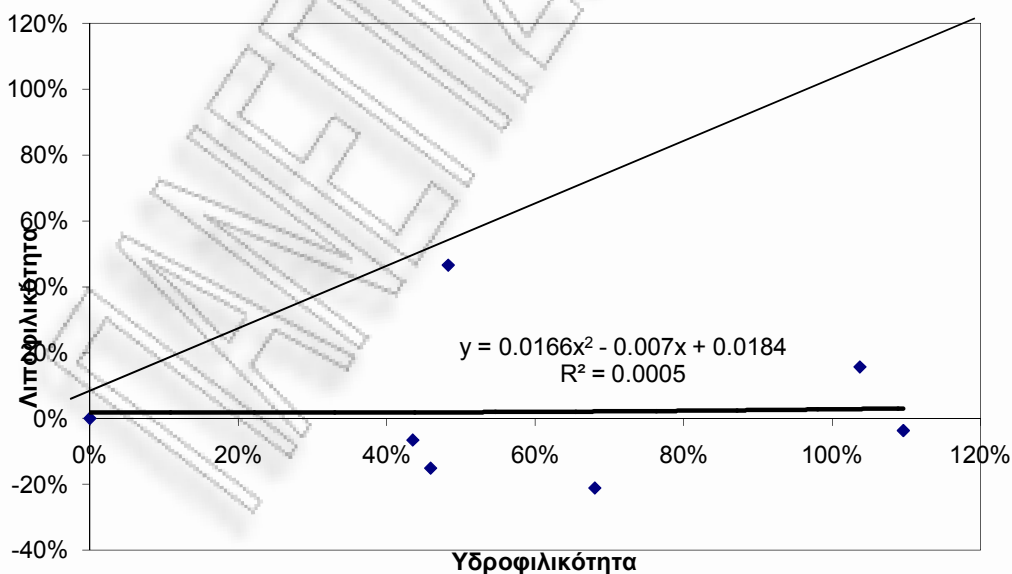
Πίνακας Πειραμάτων 50: Άχυρο σιταριού τροποποιημένο με Αυτοϋδρόλυση εντός αυτόκλειστου στους 160° C για χρόνο ισοθερμοκρασιακής αντίδρασης 0, 10, 20, 30,40, 50 min.-Γραφική Απεικόνιση Μέσου όρου Λιποφιλικότητας ως προς το χρόνο προκατεργασίας του.



Πίνακας Πειραμάτων 51: Άχυρο σιταριού τροποποιημένο με Αυτοϋδρόλυση εντός αυτόκλειστου στους 160° C για χρόνο ισοθερμοκρασιακής αντίδρασης 0, 10, 20, 30,40, 50 min.-Γραφική Απεικόνιση Σύγκρισης Υδροφιλικότητας- Λιποφιλικότητας των Μέσων όρων ως προς το χρόνο προκατεργασίας του.



Πίνακας Πειραμάτων 52: Άχυρο σιταριού τροποποιημένο με Αυτοϋδρόλυση εντός αυτόκλειστου στους 160° C για χρόνο ισοθερμοκρασιακής αντίδρασης 0, 10, 20, 30,40, 50 min.-Γραφική Απεικόνιση Σύγκρισης των Μέσων όρων Λιποφιλικότητας ως προς την Υδροφιλικότητα.



6.4.2 Άχυρο σιταριού τροποποιημένο με Αυτοδρόλυση εντός αυτόκλειστου στους 180° C για χρόνο ισοθερμοκρασιακής αντίδρασης 0, 10, 20, 30,40, 50 min – DIESEL.

Πίνακας Περιεχομένων 53: Άχυρο σιταριού τροποποιημένο με Αυτοδρόλυση εντός αυτόκλειστου στους 180° C για χρόνο ισοθερμοκρασιακής αντίδρασης 0, 10, 20, 30,40, 50 min.-Καταγραφή και Υπολογισμός Αριθμητικών Στοιχείων.

ΥΓΡΟ	ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΟ ΜΕΣΟ	t pretreatment (min)	ml g	ΚΟΣΚΙΝΟ: m2 g	ΚΟΣΚΙΝΟ + ΥΓΡΟ ΑΧΥΡΟ: m3 g	m4= m3 - m2 - m1	Αποφιλκότητα m4 / ml	
ΠΟΤΗΡΙΖΕΣΕΣ 2L, 300 mL Diesel Κίνησης	Άχυρο σιταριού απροκατέργαστο * το απροκατέργαστο Άχυρο σιταριού διαλύθηκε σε ΗL Diesel Κίνησης*		2,0010	159,00	165,78	4,779	2,3883	
			2,0031	158,26	166,66	6,3969	3,1935	
	Άχυρο σιταριού Αυτοδρόλυση 180° C		0	2,0034	158,30	167,42	7,1166	3,5523
				2,0062	140,07	148,15	6,0738	3,0275
				2,0036	140,82	148,56	5,7364	2,8630
				2,0081	140,55	147,24	4,6819	2,3315
				2,0038	140,21	151,57	9,3562	4,6692
				2,0072	141,02	152,38	9,3528	4,6596
				2,0077	140,71	152,27	9,5523	4,7578
				2,0057	140,2	152,46	10,2543	5,1126
		20	2,0013	140,66	152,59	9,9287	4,9611	
			2,0041	141,58	154,71	11,1259	5,5516	
			2,0078	140,11	149,55	7,4322	3,7017	
			2,0023	140,46	150,94	8,4777	4,2340	

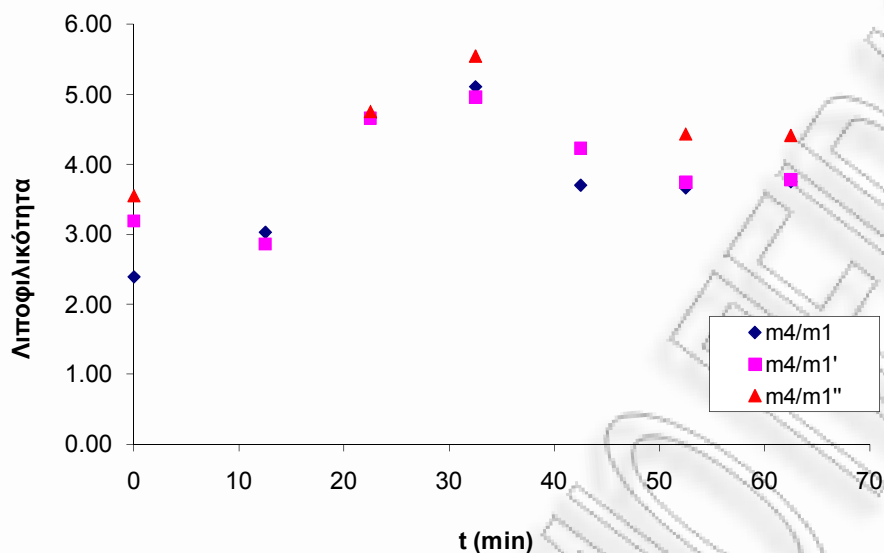
		2,0087	140,39	149,06	6,6613	3,3162
40		2,0033	140,29	149,63	7,3367	3,6623
		2,0072	140,48	150,01	7,5228	3,7479
		2,0090	141,29	152,21	8,911	4,4355
50		2,0081	141,95	151,49	7,5319	3,7508
		2,0025	141,21	150,79	7,5775	3,7840
		2,0077	140,72	151,59	8,8623	4,4142

Πίνακας Πειραμάτων 54: Άχρωο σιταριού τροποποιημένο με Αυτοδρόλυση εντός αυτόκλειστου στους 180° C για χρόνο ισοθερμοκρασιακής αντίδρασης 0, 10, 20, 30,40, 50 min.- Υπολογισμός Λιποφιλικότητας.

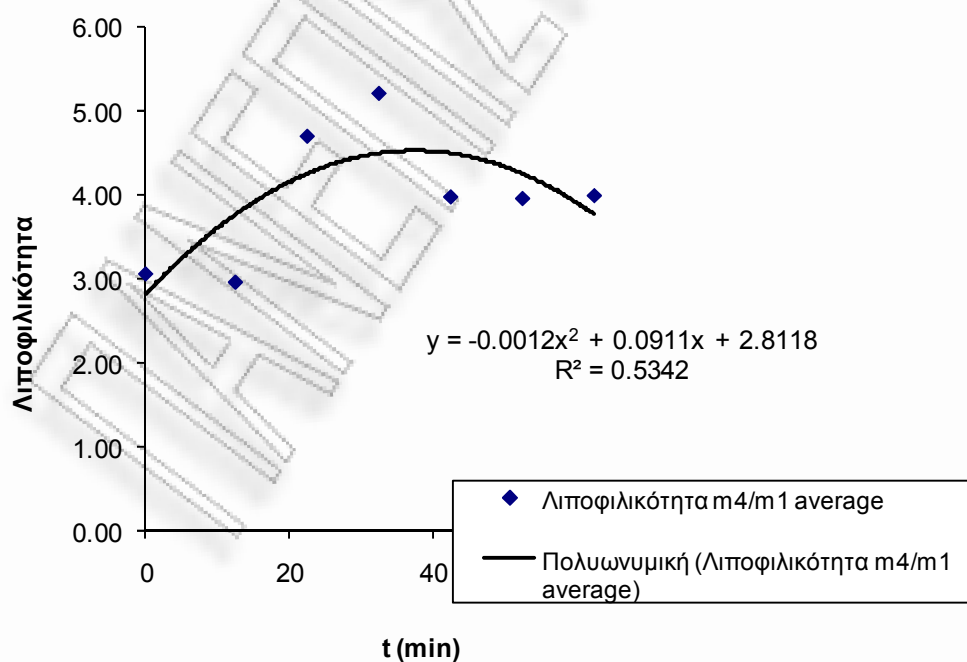
ΥΓΡΟ		ΠΟΤΗΡΙ ΖΕΣΣΩΣ 2L, 300 mL Diesel Κίνησης						
ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΟ ΜΕΣΟ		Άχρωο σιταριού απροκατέργαστο * το απροκατέργαστο Άχρωο σιταριού διαλύθηκε σε 1L Diesel Κίνησης*						
		Άχρωο σιταριού απροκατέργαστο * το απροκατέργαστο Άχρωο σιταριού διαλύθηκε σε 1L Diesel Κίνησης*						
t	m4/ml	m4/ml'	m4/ml''	Λιποφιλικότητα m4/ml average	stdv	stdv %	t	t preheating
0	2,3883	3,1935	3,5523	3,0447	0,5960759	20%		50
12,5	3,0275	2,8630		2,9453	0,1162966	4%	0	25%
22,5	4,6692	4,6596	4,7578	4,6956	0,054141	1%	10	
32,5	5,1126	4,9611	5,5516	5,2084	0,3066689	6%	20	
42,5	3,7017	4,2340		3,9678	0,3764053	9%	30	
52,5	3,6623	3,7479	4,4355	3,9486	0,4238819	11%	40	
62,5	3,7508	3,7840	4,4142	3,9830	0,3737806	9%	50	
t	Υδροφιλικότητα	Λιποφιλικότητα	υδρο%	λιπο%				

	m4/ml average	m4/ml average								
0	3,948520751	3,0447	0%							
12,5	7,470289247	2,94528061								
22,5	8,682101773	4,695562053	120%							
32,5	9,262007518	5,208424567	135%							
42,5	4,802451165	3,967822217	22%							
52,5	7,394110069	3,948584932	87%							
62,5	7,331332225	3,9829783	86%							

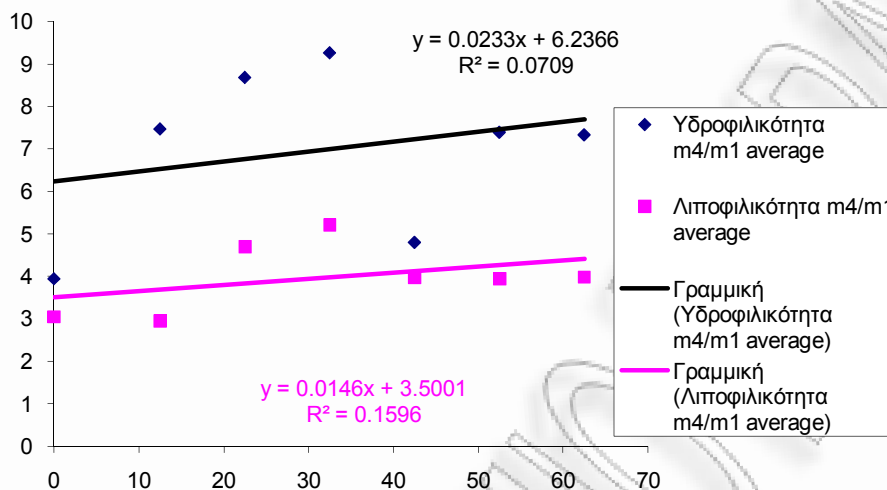
Πίνακας Πειραμάτων 55: Άχυρο σιταριού τροποποιημένο με Αυτοϋδρόλυση εντός αυτόκλειστου στους 180° C για χρόνο ισοθερμοκρασιακής αντίδρασης 0, 10, 20, 30,40, 50 min.- Γραφική Απεικόνιση Λιποφιλικότητας ως προς το χρόνο προκατεργασίας του Υλικού



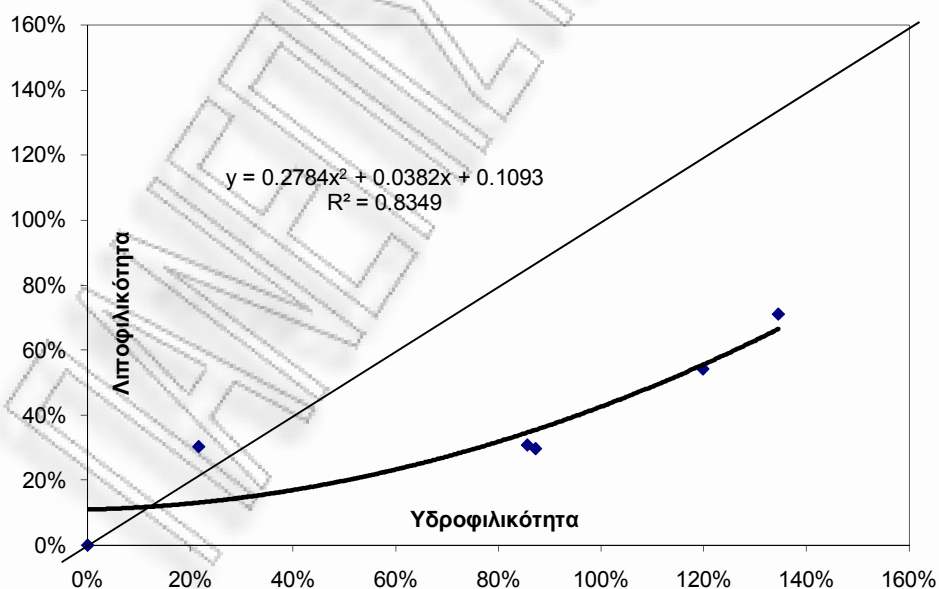
Πίνακας Πειραμάτων 56: Άχυρο σιταριού τροποποιημένο με Αυτοϋδρόλυση εντός αυτόκλειστου στους 180° C για χρόνο ισοθερμοκρασιακής αντίδρασης 0, 10, 20, 30,40, 50 min.-Γραφική Απεικόνιση Μέσου όρου Λιποφιλικότητας ως προς το χρόνο προκατεργασίας του.



Πίνακας Πειραμάτων 57: Άχυρο σιταριού τροποποιημένο με Αυτοϋδρόλυση εντός αυτόκλειστου στους 180° C για χρόνο ισοθερμοκρασιακής αντίδρασης 0, 10, 20, 30,40, 50 min.-Γραφική Απεικόνιση Σύγκρισης Υδροφιλικότητας- Λιποφιλικότητας των Μέσων όρων ως προς το χρόνο προκατεργασίας του.



Πίνακας Πειραμάτων 58: Άχυρο σιταριού τροποποιημένο με Αυτοϋδρόλυση εντός αυτόκλειστου στους 180° C για χρόνο ισοθερμοκρασιακής αντίδρασης 0, 10, 20, 30,40, 50 min.-Γραφική Απεικόνιση Σύγκρισης των Μέσων όρων Λιποφιλικότητας ως προς την Υδροφιλικότητα



6.4.3 Άχυρο σιταριού τροποποιημένο με 0,045N H₂SO₄ εντός αυτόκλειστου στους 160° C + 24h φούρνους στους 110° C για χρόνο ισοθερμοκρασιακής αντίδρασης 0, 10, 20, 30,40, 50 min – DIESEL.

Πίνακας Πειραμάτων 59: Άχυρο σιταριού τροποποιημένο με 0,045N H₂SO₄ εντός αυτόκλειστου στους 160° C + 24h φούρνους στους 110° C για χρόνο ισοθερμοκρασιακής αντίδρασης 0, 10, 20, 30,40, 50 min.-Καταγραφή και Υπολογισμός Αριθμητικών Στοιχείων.

ΥΓΡΟ	ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΟ ΜΕΣΟ	t pretreatment (min)	m1 g	ΚΟΣΚΙΝΟ: m2 g	ΚΟΣΚΙΝΟ + ΥΓΡΟ ΑΧΥΡΟ: m3 g	m4= m3 - m2 - m1	Λιποφιλικότητα m4 / ml
ΠΟΤΗΡΙ ΖΕΣΣΕΩΣ 2L, 300 mL Diesel Κίνησης	Άχυρο σιταριού απροκατέργαστο * το απροκατέργαστο Άχυρο σιταριού διαλύθηκε σε 1L Diesel Κίνησης*	0	2,0010	159,00	165,78	4,779	2,3883
			2,0031	158,26	166,66	6,3969	3,1935
			2,0034	158,30	167,42	7,1166	3,5523
			2,0013	159,10	168,43	7,3287	3,6620
			2,0000	158,53	169,34	8,81	4,4050
			2,0055	159,08	168,85	7,7645	3,8716
			2,0126	140,45	150,78	8,3174	4,1327
			2,0040	140,76	149,10	6,336	3,1617
			2,0029	142,64	151,35	6,7071	3,3487
			2,0092	158,74	171,82	11,0708	5,5101
		2,0068	158,07	170,27	10,1932	5,0793	
		2,0005	158,60	170,52	9,9195	4,9585	
		2,0079	139,43	148,84	7,4021	3,6865	

			2,0041	141,67	150,08	6,4059	3,1964
			2,0061	140,40	149,75	7,3439	3,6608
	40		2,0041	140,27	148,81	6,5359	3,2613
			2,0018	140,30	151,79	9,4882	4,7398
			2,0059	140,00	150,53	8,5241	4,2495
	50		2,0016	139,86	150,71	8,8484	4,4207
			2,0022	141,70	151,99	8,2878	4,1393
			2,0059	140,83	150,94	8,1041	4,0401

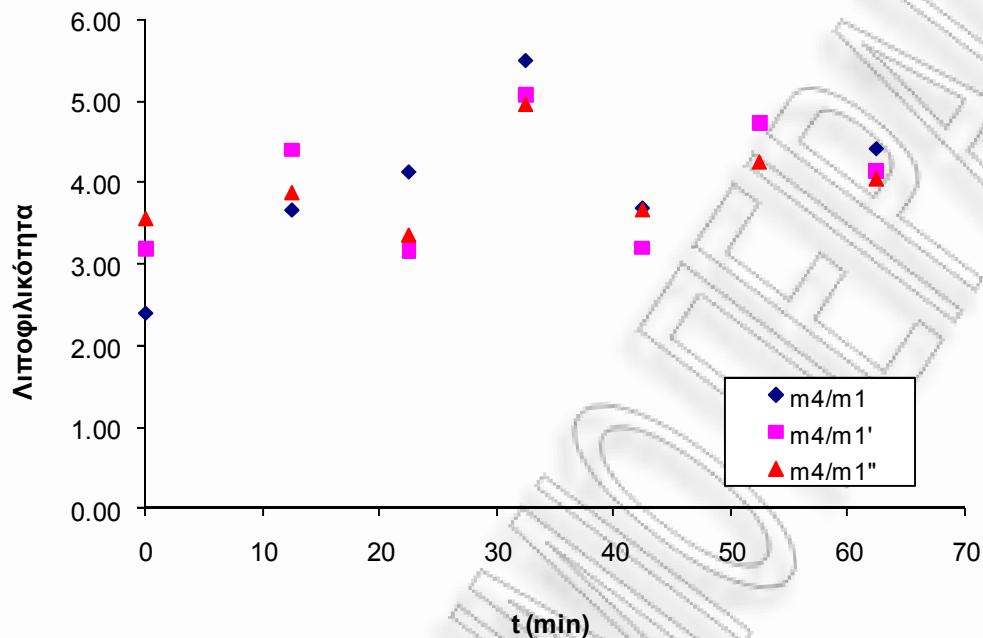
Πίνακας Πειραμάτων 60: Άχυρο σιταριού τροποποιημένο με 0,045N H₂SO₄ εντός απόκλειστου στους 160° C + 24h φούρνους στους 110° C για χρόνο ισοθερμοκρασιακής αντίδρασης 0, 10, 20, 30, 40, 50 min.-Υπολογισμός Λιποφιλικότητας.

ΠΟΤΗΡΙ ΖΗΣΕΩΣ 2L, 300 mL Diesel Κίνησης							
Άχυρο σιταριού απροκατέργαστο * το απροκατέργαστο Άχυρο σιταριού διαλύθηκε σε 1L Diesel Κίνησης*							
Άχυρο σιταριού απροκατέργαστο * το απροκατέργαστο Άχυρο σιταριού διαλύθηκε σε 1L Diesel Κίνησης*							
t	m4/ml	m4/ml'	m4/ml''	Λιποφιλικότητα m4/ml average	stdv	stdv %	t t preheating
0	2,3883	3,1935	3,5523	3,0447	0,5960759	20%	50
12,5	3,6620	4,4050	3,8716	3,9795	0,383091	10%	0
22,5	4,1327	3,1617	3,3487	3,5477	0,5151701	15%	10
32,5	5,5101	5,0793	4,9585	5,1826	0,2899196	6%	20
42,5	3,6865	3,1964	3,6608	3,5146	0,2758337	8%	30

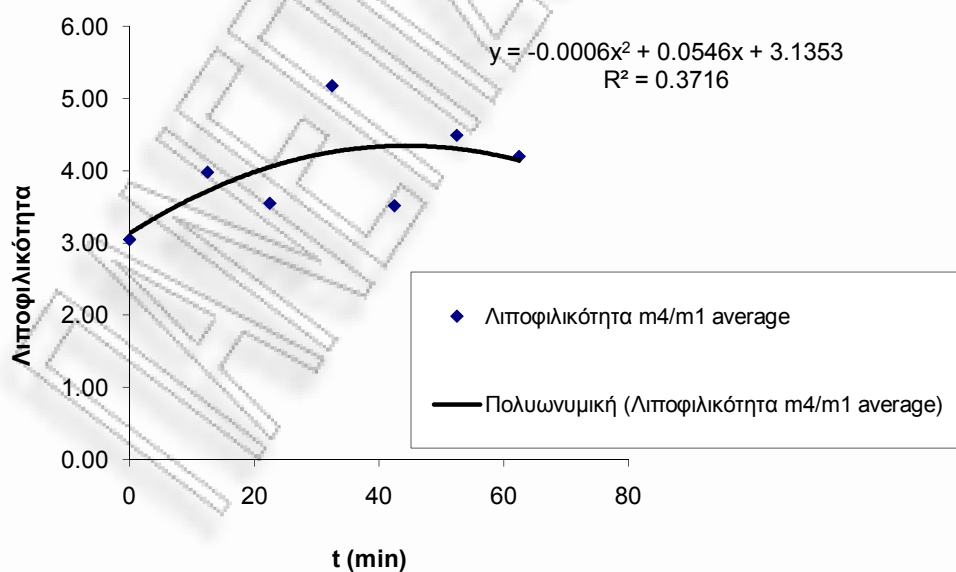
52,5		4,7398	4,2495	4,4947	0,3467087	8%	40
62,5	4,4207	4,1393	4,0401	4,2000	0,1973944	5%	50

t	Υδροφιλικότητα m4/ml average	Λιποφιλικότητα m4/ml average	οδρο%	λιπο%			
0	3,948520751	3,0447	0%	0%			
12,5	6,896408899	3,9795	75%	31%			
22,5	7,103429818	3,5477	80%	17%			
32,5	2,973726616	5,1826					
42,5	3,642003791	3,5146					
52,5	4,497434608	4,4947	14%	48%			
62,5	5,275237869	4,2000	34%	38%			

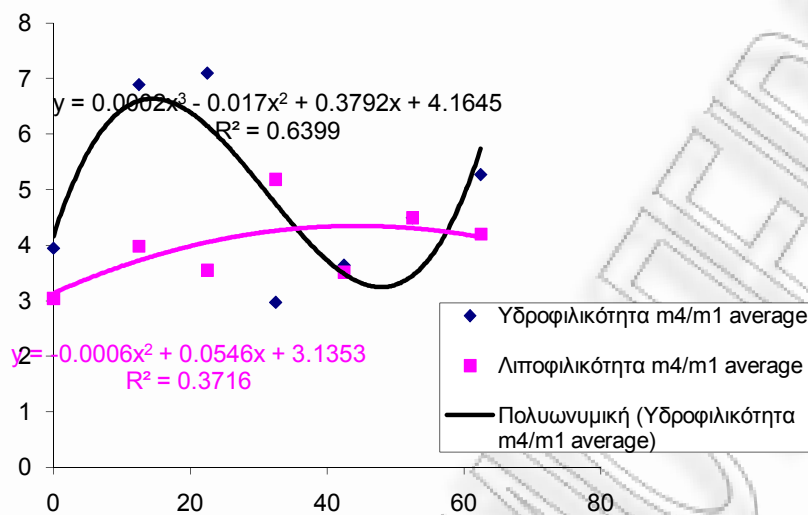
Πίνακας Πειραμάτων 61: Άχυρο σιταριού τροποποιημένο με 0,045N H₂SO₄ εντός αυτόκλειστου στους 160° C + 24h φούρνος στους 110° C για χρόνο ισοθερμοκρασιακής αντίδρασης 0, 10, 20, 30,40, 50 min.- Γραφική Απεικόνιση Λιποφιλικότητας ως προς το χρόνο προκατεργασίας του Υλικού



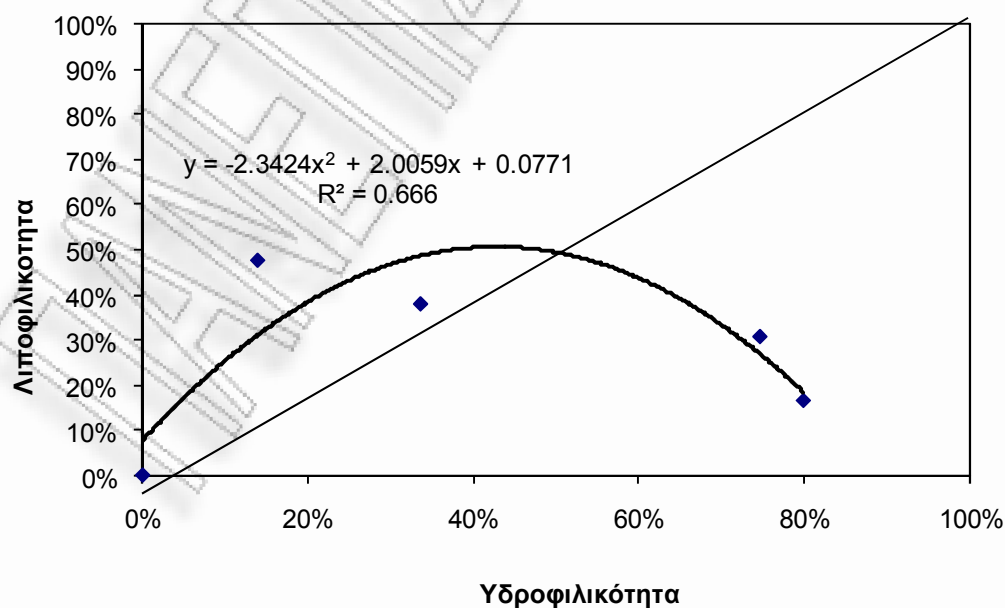
Πίνακας Πειραμάτων 62: Άχυρο σιταριού τροποποιημένο με 0,045N H₂SO₄ εντός αυτόκλειστου στους 160° C + 24h φούρνος στους 110° C για χρόνο ισοθερμοκρασιακής αντίδρασης 0, 10, 20, 30,40, 50 min.-Γραφική Απεικόνιση Μέσου όρου Λιποφιλικότητας ως προς το χρόνο προκατεργασίας του.



Πίνακας Πειραμάτων 63: Άχυρο σιταριού τροποποιημένο με 0,045N H₂SO₄ εντός αυτόκλειστου στους 160° C + 24h φούρνος στους 110° C για χρόνο ισοθερμοκρασιακής αντίδρασης 0, 10, 20, 30,40, 50 min.-Γραφική Απεικόνιση Σύγκρισης Υδροφιλικότητας- Λιποφιλικότητας των Μέσων όρων ως προς το χρόνο προκατεργασίας του.



Πίνακας Πειραμάτων 64: Άχυρο σιταριού τροποποιημένο με 0,045N H₂SO₄ εντός αυτόκλειστου στους 160° C + 24h φούρνος στους 110° C για χρόνο ισοθερμοκρασιακής αντίδρασης 0, 10, 20, 30,40, 50 min.-Γραφική Απεικόνιση Σύγκρισης των Μέσων όρων Λιποφιλικότητας ως προς την Υδροφιλικότητα



6.4.4 Άχυρο σιταριού τροποποιημένο με 0,045N H₂SO₄ εντός αυτόκλειστου στους 180° C + 24h φούρνους στους 110° C για χρόνο ισοθερμοκρασιακής αντίδρασης 0, 10, 20, 30,40, 50 min – DIESEL.

Πίνακας Πειραμάτων 65: Άχυρο σιταριού τροποποιημένο με 0,045N H₂SO₄ εντός αυτόκλειστου στους 180° C + 24h φούρνους στους 110° C για χρόνο ισοθερμοκρασιακής αντίδρασης 0, 10, 20, 30,40, 50 min.-Καταγραφή και Υπολογισμός Αριθμητικών Στοιχείων.

ΥΓΡΟ	ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΟ ΜΕΣΟ	t pretreatment (min)	m1 g	ΚΟΣΚΙΝΟ: m2 g	ΚΟΣΚΙΝΟ + ΥΓΡΟ ΑΧΥΡΟ: m3 g	m4= m3 - m2 - ml	Διφοσλικότητα m4 / ml
ΠΟΤΗΡΙ ΖΕΣΣΕΩΣ 2L, 300 mL Diesel Κίνησης	Άχυρο σιταριού απροκατέργαστο * το απροκατέργαστο Άχυρο σιταριού διαλύθηκε σε 1L Diesel Κίνησης*	0	2,0010	159,00	165,78	4,7790	2,3883
			2,0031	158,26	166,66	6,3969	3,1935
			2,0034	158,30	167,42	7,1166	3,5523
			2,0017	140,29	151,01	8,7183	4,3554
			2,0115	140,06	151,80	9,7285	4,8364
			2,0009	140,40	151,93	9,5291	4,7624
			2,0028	140,30	150,53	8,2272	4,1078
			2,0099	140,53	151,27	8,7301	4,3435
			2,0054	140,60	152,26	9,6546	4,8143
			2,0069	140,28	150,13	7,8431	3,9081
		2,0050	140,50	151,06	8,5550	4,2668	
		2,0058	140,80	149,92	7,1142	3,5468	
		2,0074	139,85	149,20	7,3426	3,6578	
		2,0020	139,75	151,04	9,2880	4,6394	

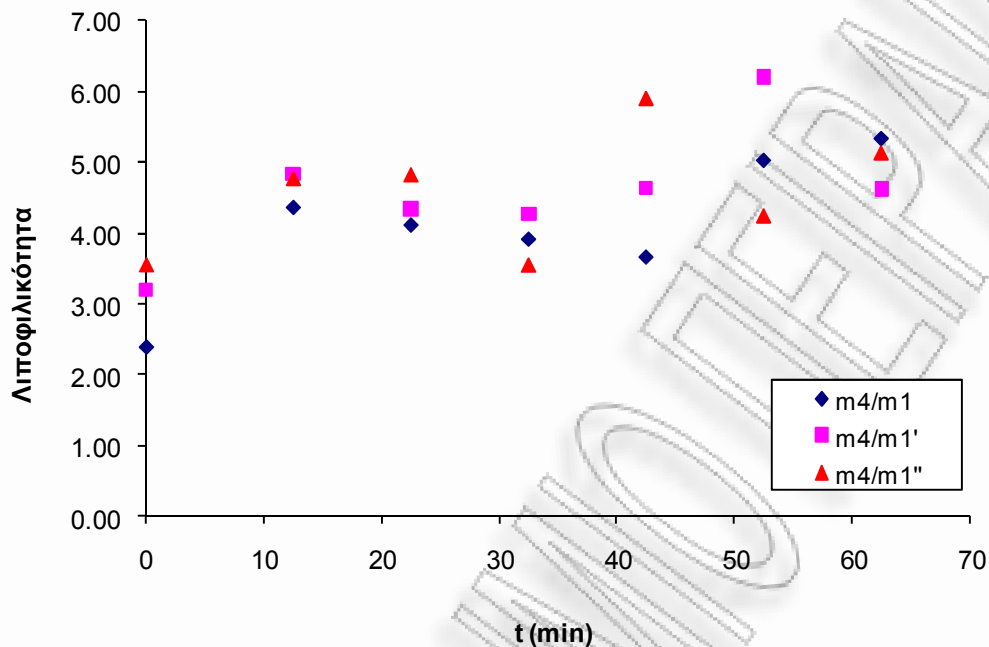
	40	2,0042	137,58	151,38	11,7958	5,8855							
		2,0088	140,55	152,64	10,0812	5,0185							
		2,0036	140,53	154,97	12,4364	6,2070							
		2,0069	139,99	150,50	8,5031	4,2369							
	50	2,0056	140,71	153,40	10,6844	5,3273							
		2,0005	140,80	152,05	9,2495	4,6236							
		2,0043	140,79	153,06	10,2657	5,1218							

Πίνακας Περιαιμάτων 66: Άχυρο σιταριού τροποποιημένο με 0,045N H₂SO₄ εντός αυτόκλειστου στους 180° C + 24h φούρνου στους 110° C για χρόνο ισοθερμοκρασιακής αντίδρασης 0, 10, 20, 30, 40, 50 min.-Υπολογισμός Λιποφιλικότητας.

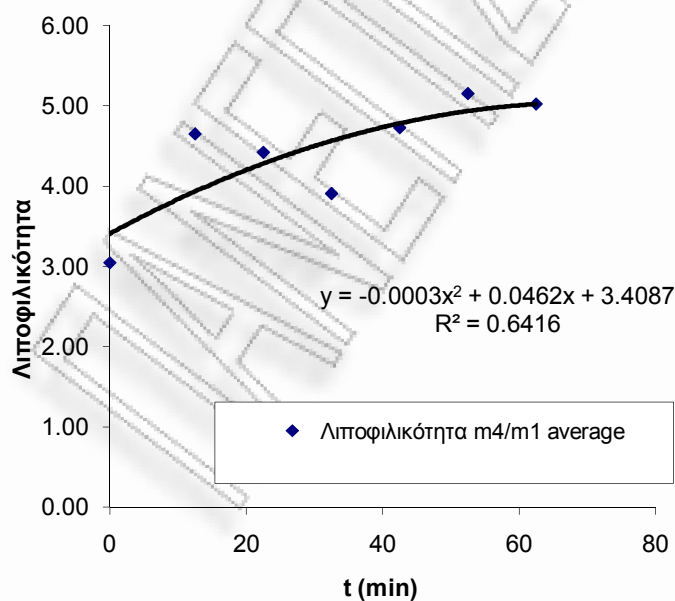
ΠΟΤΗΡΙ ΖΕΣΕΩΣ 2L, 300 mL Diesel Κίνησης									
Άχυρο σιταριού απροκατέργαστο * το απροκατέργαστο Άχυρο σιταριού διαλύθηκε σε 1L Diesel Κίνησης*									
Άχυρο σιταριού απροκατέργαστο * το απροκατέργαστο Άχυρο σιταριού διαλύθηκε σε 1L Diesel Κίνησης*									
t	m4/ml	m4/ml'	m4/ml average	stdv	stdv %	t	t preheating		
0	2,3883	3,1935	3,0447	0,596075949	20%		50		
12,5	4,3554	4,8364	4,6514	0,258988582	6%	0	25%		
22,5	4,1078	4,3435	4,4219	0,359684364	8%	10			
32,5	3,9081	4,2668	3,9072	0,360010055	9%	20			
42,5	3,6578	4,6394	4,7276	1,11650264	24%	30			
52,5	5,0185	6,2070	5,1542	0,992026815	19%	40			

62,5	5,3273	4,6236	5,1218	5,0242	0,361854903	7%	50
t	Υδροφιλικότητα m4/ml average	Λιποφιλικότητα m4/ml average	υδρο%	λιπο%			
0	3,948520751	3,0447	0%	0%			
12,5	7,75612602	4,651431751	96%	53%			
22,5	3,628055762	4,421899943					
32,5	4,097617978	3,907238108	4%	28%			
42,5	5,43196214	4,727555756	38%	55%			
52,5	4,446003838	5,154159484	13%	69%			
62,5	7,017836734	5,024238585	78%	65%			
t	Υδροφιλικότητα m4/ml average	Λιποφιλικότητα m4/ml average	Υδροφιλικότητα m4/ml average	Λιποφιλικότητα m4/ml average	λιπο/υδρο		
0	180 oC	180 oC	160 oC	160 oC	180 oC	160 oC	
0	3,95	3,04	3,95	3,04	0,771096119	0,771096119	
12,5	7,76	4,65	6,90	3,98	0,599710698	0,57704297	
22,5	3,63	4,42	7,10	3,55	1,21880705	0,499431755	
32,5	4,10	3,91	2,97	5,18	0,953538892	1,742806968	
42,5	5,43	4,73	3,64	3,51	0,870321927	0,965006351	
52,5	4,45	5,15	4,50	4,49	1,159279135	0,999386191	
62,5	7,02	5,02	5,28	4,20	0,71592412	0,796181589	

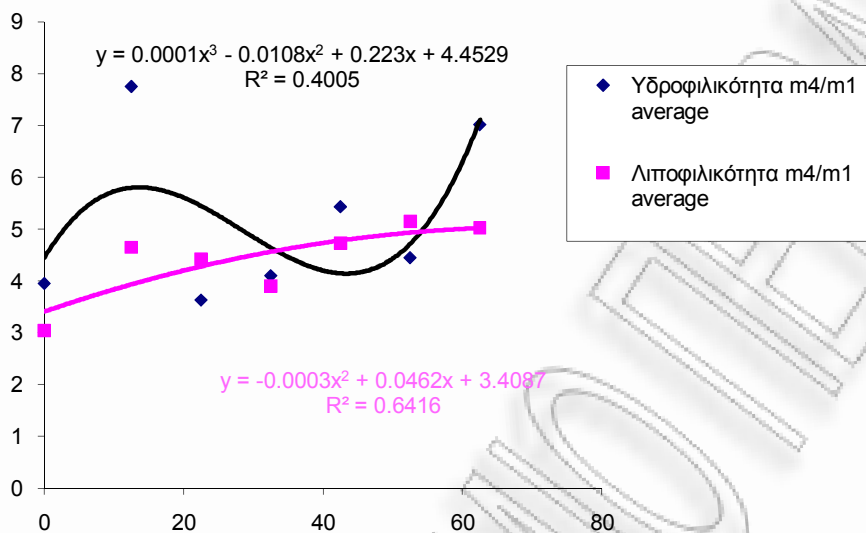
Πίνακας Πειραμάτων 67: Άχυρο σιταριού τροποποιημένο με 0,045N H₂SO₄ εντός αυτόκλειστου στους 180° C + 24h φούρνος στους 110° C για χρόνο ισοθερμοκρασιακής αντίδρασης 0, 10, 20, 30,40, 50 min.- Γραφική Απεικόνιση Λιποφιλικότητας ως προς το χρόνο προκατεργασίας του Υλικού



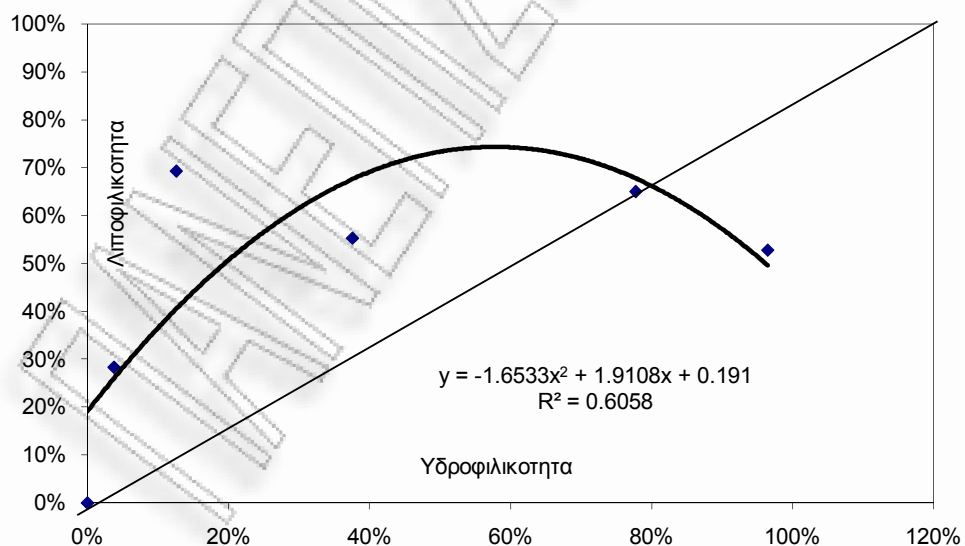
Πίνακας Πειραμάτων 68: Άχυρο σιταριού τροποποιημένο με 0,045N H₂SO₄ εντός αυτόκλειστου στους 180° C + 24h φούρνος στους 110° C για χρόνο ισοθερμοκρασιακής αντίδρασης 0, 10, 20, 30,40, 50 min.-Γραφική Απεικόνιση Μέσου όρου Λιποφιλικότητας ως προς το χρόνο προκατεργασίας του.



Πίνακας Πειραμάτων 69: Άχυρο σιταριού τροποποιημένο με 0,045N H₂SO₄ εντός αυτόκλειστου στους 180° C + 24h φούρνος στους 110° C για χρόνο ισοθερμοκρασιακής αντίδρασης 0, 10, 20, 30,40, 50 min.-Γραφική Απεικόνιση Σύγκρισης Υδροφιλικότητας- Λιποφιλικότητας των Μέσων όρων ως προς το χρόνο προκατεργασίας του.



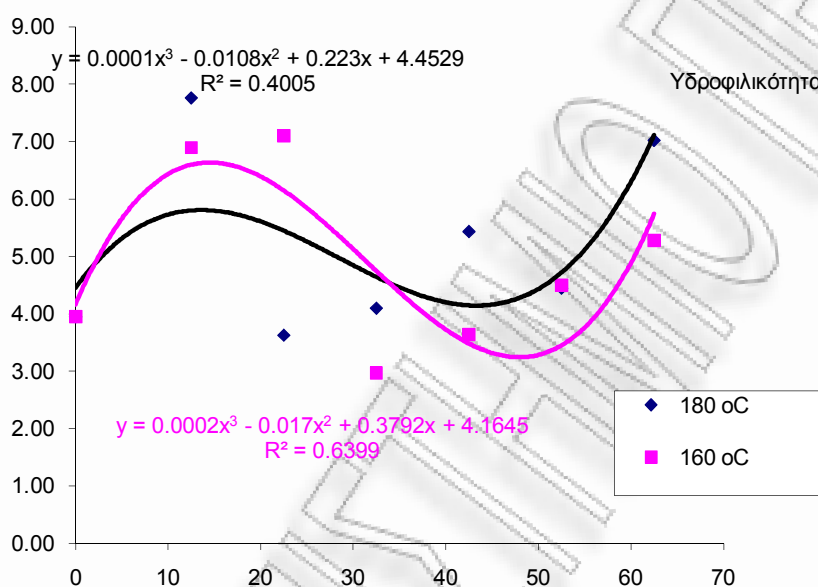
Πίνακας Πειραμάτων 70: Άχυρο σιταριού τροποποιημένο με 0,045N H₂SO₄ εντός αυτόκλειστου στους 180° C + 24h φούρνος στους 110° C για χρόνο ισοθερμοκρασιακής αντίδρασης 0, 10, 20, 30,40, 50 min.-Γραφική Απεικόνιση Σύγκρισης των Μέσων όρων Λιποφιλικότητας ως προς την Υδροφιλικότητα



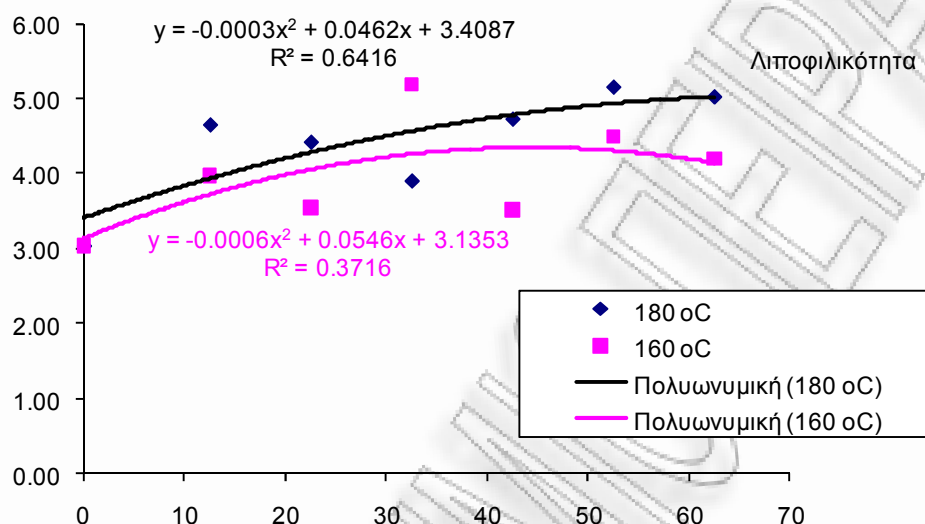
6.5 Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα – Συζήτηση

Στους παρακάτω πίνακες μπορούμε να δούμε τα συγκεντρωτικά συγκριτικά αποτελέσματα των δύο αυτών επεξεργασιών.

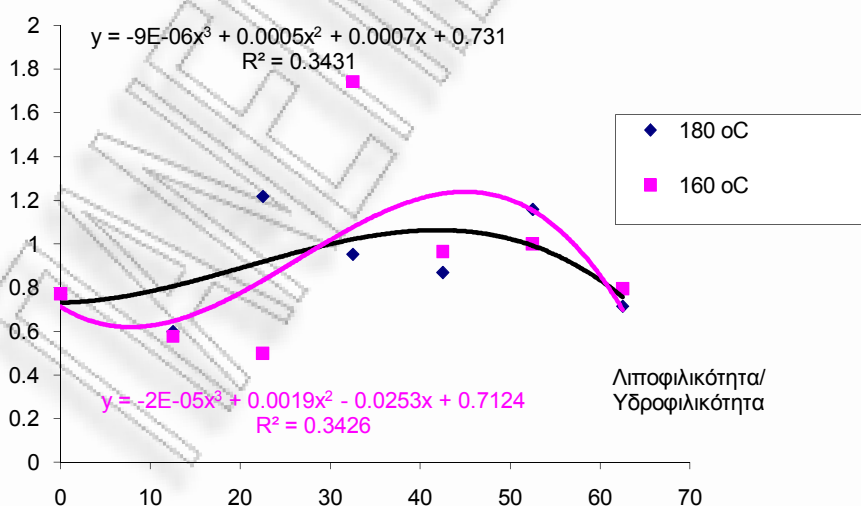
Πίνακας Πειραμάτων 71: Γραφική Απεικόνιση Σύγκρισης Υδροφιλικότητας ως προς το χρόνο για τα Τροποποιημένο Άχυρα Σιταριού με 0,045N H₂SO₄ εντός αυτόκλειστου στους 160 και 180° C + 24h φούρνος στους 110° C για χρόνο ισοθερμοκρασιακής αντίδρασης 0, 10, 20, 30,40, 50 min.



Πίνακας Πειραμάτων 72: Γραφική Απεικόνιση Σύγκρισης Λιποφιλικότητας ως προς το χρόνο για τα Τροποποιημένο Άχυρα Σιταριού με 0,045N H₂SO₄ εντός αυτόκλειστου στους 160 και 180° C + 24h φούρνους στους 110° C για χρόνο ισοθερμοκρασιακής αντίδρασης 0, 10, 20, 30,40, 50 min.



Πίνακας Πειραμάτων 73: Γραφική Απεικόνιση Σύγκρισης (Λιποφιλικότητας/Υδροφιλικότητας) ως προς το χρόνο για τα Τροποποιημένο Άχυρα Σιταριού με 0,045N H₂SO₄ εντός αυτόκλειστου στους 160 και 180° C + 24h φούρνους στους 110° C για χρόνο ισοθερμοκρασιακής αντίδρασης 0, 10, 20, 30,40, 50 min.



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η χρήση τροποποιημένης απορριπτόμενης βιομάζας ως νέο προσροφητικό μέσο για την αντιμετώπιση της θαλάσσιας ρύπανσης. Τα προσροφητικά μέσα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν πριονίδι και Άχυρο σιταριού και πιο συγκεκριμένα:

- Άχυρο σιταριού τροποποιημένο με 0,045N H₂SO₄ εντός αυτόκλειστου στους 160 και 180° C + 24h φούρνος στους 110° C για χρόνο ισοθερμοκρασιακής αντίδρασης (0 έως 50 min χρόνος προκατεργασίας).
- Άχυρο σιταριού τροποποιημένο με Αυτοϋδρόλυση εντός αυτόκλειστου στους 160 και 180° C για χρόνο ισοθερμοκρασιακής αντίδρασης (0 έως 50 min χρόνος προκατεργασίας).
- Πριονίδι Ελάτου + MgCl₂ 10% 180° C (0 έως 50 min χρόνος προκατεργασίας).
- Πριονίδι Οξιάς 0,045N H₂SO₄ 50% βουτανόλη + 50% νερό 140° C (0 έως 50 min χρόνος προκατεργασίας).

Για αυτά τα προσροφητικά μέσα προσδιορίστηκε η Υδροφιλικότητα και η Λιποφιλικότητα τους, χρησιμοποιώντας

- Νερό
- Λάδι Μηχανής
- Diesel Κίνησης.

Τα συμπεράσματα που προέκυψαν για το τροποποιημένο άχυρο σιταριού με 0,045N H₂SO₄ εντός αυτοκλείστου στους 160 και 180° C + 24h φούρνος στους 110° C για χρόνο ισοθερμοκρασιακής αντίδρασης 0, 10, 20, 30,40, 50 min. είναι:

- Η υδροφιλικότητα του τροποποιημένου άχυρου σιταριού είναι περίπου ίδια και για τις δύο περιπτώσεις.

- Το τροποποιημένο άχυρο σιταριού έχει μεγαλύτερη λιποφιλικότητα από το απροκατέργαστο.
- Το τροποποιημένο άχυρο σιταριού στους 180° C έχει μεγαλύτερη λιποφιλικότητα από αυτό στους 160° C.
- Το τροποποιημένο άχυρο σιταριού στους 180° C στα 50 και 60 min προκατεργασίας παρουσιάζει την μεγαλύτερη λιποφιλικότητα.
- Η καλύτερη σχέση (λιποφιλικότητας/υδροφιλικότητας) παρουσιάζεται στο τροποποιημένο άχυρο σιταριού στους 160° C στα 30 min και στους 180° C στα 20 min.

Σημειώνεται ότι η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε για τις μετρήσεις υδρο/λιποφιλικότητας δεν στηρίχτηκε στο κατάλληλο πρότυπο ASTM, και ως εκ τούτου, το σφάλμα των μετρήσεων ήταν υψηλό, καθιστώντας την επεξεργασία των δεδομένων για την εξαγωγή συμπερασμάτων αδύνατη. Πέραν αυτών, όμως, εμφανής είναι η τάση αύξησης της λιποφιλικότητας των προσροφητικών μέσων με την προκατεργασία. Για την περαιτέρω μελέτη του συγκεκριμένου θέματος προτείνεται η συνέχιση των πειραματικών δοκιμών του άχυρου σιταριού σε διάφορα πετρελαιοειδή, είτε με άλλη μέθοδο προκατεργασίας, είτε σε μεγαλύτερη ποσότητα.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ*Ξενογλώσση Βιβλιογραφία*

- Abd El-Aziz Said, Adriane G. Ludwick, and Heshmat A. Aglan. Usefulness of raw bagasse for oil absorption: A comparison of raw and acylated bagasse and their components. *Bioresource Technology* 100 (7):2219-2222, 2009.
- Alka Shukla, Yu Hui Zhang, P. Dubey, J. L. Margrave, and Shyam S. Shukla. The role of sawdust in the removal of unwanted materials from water. *Journal of Hazardous Materials* 95 (1-2):137-152, 2002.
- Annunciado T. R., T. H. D. Sydenstricker, and S. C. Amico. Experimental investigation of various vegetable fibers as sorbent materials for oil spills. *Marine Pollution Bulletin* 50 (11):1340-1346, 2005.
- Antti Pasila. A biological oil adsorption filter. *Marine Pollution Bulletin* 49 (11-12):1006-1012, 2004.
- Asha Srinivasan and Thiruvengkatachari Viraraghavan. Removal of oil by walnut shell media. *Bioresource Technology* 99 (17):8217-8220, 2008.
- Bastani D., A. A. Safekordi, A. Alihosseini, and V. Taghikhani. Study of oil sorption by expanded perlite at 298.15K. *Separation and Purification Technology* 52 (2):295-300, 2006.
- Beata Tryba, Antoni W. Morawski, Ryszard J. Kalenczuk, and Michio Inagaki. Exfoliated Graphite as a New Sorbent for Removal of Engine Oils from Wastewater. *Spill Science & Technology Bulletin* 8 (5-6):569-571, 2003.
- Ch Teas, S. Kalligeros, F. Zankos, S. Stournas, E. Lois, and G. Anastopoulos. Investigation of the effectiveness of absorbent materials in oil spills clean up. *Desalination* 140 (3):259-264, 2001.
- Chitsan Lin, Chun Lan Huang, and Chien Chuan Shern. Recycling waste tire powder for the recovery of oil spills. *Resources, Conservation and Recycling* 52 (10):1162-1166, 2008.

- Dagmar Schmidt Etkin, "Cleanup costs for oil spills in Ports".
- Daling Per S. and Tove Str+m. Weathering of Oils at Sea: Model/Field Data Comparisons. *Spill Science & Technology Bulletin* 5 (1):63-74, 1999.
- Delaune R. D., Lindau C. W., and Jugsujinda A., Effectiveness of "Nochar" Solidifier Polymer in Removing Oil from Open Water in Coastal Wetlands. *Spill Science & Technology Bulletin* 5 (5-6):357-359, 1999.
- Eakalak Khan, Wanpen Virojnagud, and Thunyalux Ratpukdi. Use of biomass sorbents for oil removal from gas station runoff. *Chemosphere* 57 (7):681-689, 2004.
- Edyta Witka-Jezewska, Jan Hupka, and Piotr Pieniazek. Investigation of Oleophilic Nature of Straw Sorbent Conditioned in Water. *Spill Science & Technology Bulletin* 8 (5-6):561-564, 2003.
- Environment Canada, Report EPS 3-SP-3, "Selection criteria and laboratory evaluation of oil spill sorbent: up data IV" , Ottawa, 1991.
- Hiroshi Moriwaki, Shiori Kitajima, Masahiro Kurashima, Ayaka Hagiwara, Kazuma Haraguchi, Koji Shirai, Rensuke Kanekatsu, and Kenji Kiguchi. Utilization of silkworm cocoon waste as a sorbent for the removal of oil from water. *Journal of Hazardous Materials* In Press, Corrected Proof, 2009.
- Hussein M., A. A. Amer, and I. I. Sawsan. Oil spill sorption using carbonized pith bagasse: 1. Preparation and characterization of carbonized pith bagasse. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 82 (2):205-211, 2008.
- Inagaki Michio, Kawahara Akihiro, and Hidetaka Konno. Sorption and recovery of heavy oils using carbonized fir fibers and recycling. *Carbon* 40 (1):105-111, 2002.
- Inagaki Michio, Kawahara Akihiro, Yoko Nishi, and Norio Iwashita. Heavy oil sorption and recovery by using carbon fiber felts. *Carbon* 40 (9):1487-1492, 2002.
- Jean Croquette and C. Bocard. The use of absorbents at sea. *Oil and Petrochemical Pollution* 1 (4):261-267, 1983.

- Maja Radetic, Vesna Ilic, Darinka Radojevic, Robert Miladinovic, Dragan Jovic, and Petar Jovancic. Efficiency of recycled wool-based nonwoven material for the removal of oils from water. *Chemosphere* 70 (3):525-530, 2008.
- Martun-Lara M. A., F. Pagnanelli, S. Mainelli, M. Calero, and L. Toro. Chemical treatment of olive pomace: Effect on acid-basic properties and metal biosorption capacity. *Journal of Hazardous Materials* 156 (1-3):448-457, 2008.
- Masahiro Toyoda and Michio Inagaki. Sorption and Recovery of Heavy Oils by Using Exfoliated Graphite. *Spill Science & Technology Bulletin* 8 (5-6):467-474, 2003.
- Onuma Carmody, Ray Frost, Yunfei Xi, and Serge Kokot. Surface characterisation of selected sorbent materials for common hydrocarbon fuels. *Surface Science* 601 (9):2066-2076, 2007.
- Podorozhko Elena A., Vladimir I. Lozinsky, Irena B. Ivshina, Maria S. Kuyukina, Anastasiya B. Krivorutchko, Jim C. Philp, and Colin J. Cunningham. Hydrophobised sawdust as a carrier for immobilisation of the hydrocarbon-oxidizing bacterium *Rhodococcus ruber*. *Bioresource Technology* 99 (6):2001-2008, 2008.
- Qin X. S., G. H. Huang, and L. He. Simulation and optimization technologies for petroleum waste management and remediation process control. *Journal of Environmental Management* 90 (1):54-76, 2009.
- Rajakovic V., G. Aleksic, M. Radetic, and Lj Rajakovic. Efficiency of oil removal from real wastewater with different sorbent materials. *Journal of Hazardous Materials* 143 (1-2):494-499, 2007.
- Rethmeier J rg and Andreas Jonas. Lignite Based Oil Binder Mats: A New Absorbent Strategy and Technology. *Spill Science & Technology Bulletin* 8 (5-6):565-567, 2003.
- Ribeiro Tania H., Jorge Rubio, and Ross W. Smith. A Dried Hydrophobic Aquaphyte as an Oil Filter for Oil/Water Emulsions. *Spill Science & Technology Bulletin* 8 (5-6):483-489, 2003.

- Ross S.L., Environmental Research Limited, “ Selection criteria and laboratory evaluation of oil spill sorbents: Update IV”, Emergencies Engineering Division Environment Canada, Report EPS 3/SP/3, June 1991.
- Sayed S. A. and Zayed A. M., Investigation of the effectiveness of some adsorbent materials in oil spill clean-ups. *Desalination* 194 (1-3):90-100, 2006.
- Seiji Kumagai, Yosuke Noguchi, Yasuji Kurimoto, and Koichi Takeda. Oil adsorbent produced by the carbonization of rice husks. *Waste Management* 27 (4):554-561, 2007.
- Shashwat S. Banerjee, Milind V. Joshi, and Radha V. Jayaram. Treatment of oil spills using organo-fly ash. *Desalination* 195 (1-3):32-39, 2006.
- Shashwat S. Banerjee, Milind V. Joshi, and Radha V. Jayaram. Treatment of oil spill by sorption technique using fatty acid grafted sawdust. *Chemosphere* 64 (6):1026-1031, 2006.
- Su Hsia Lin and Ruey Shin Juang. Adsorption of phenol and its derivatives from water using synthetic resins and low-cost natural adsorbents: A review. *Journal of Environmental Management* 90 (3):1336-1349, 2009.
- Sun X. F., R. C. Sun, and J. X. Sun. Acetylation of sugarcane bagasse using NBS as a catalyst under mild reaction conditions for the production of oil sorption-active materials. *Bioresource Technology* 95 (3):343-350, 2004.
- Suni S., A. L. Kosunen, M. Hautala, A. Pasila, and M. Romantschuk. Use of a by-product of peat excavation, cotton grass fibre, as a sorbent for oil-spills. *Marine Pollution Bulletin* 49 (11-12):916-921, 2004.
- Teik Thye Lim and Xiaofeng Huang. Evaluation of hydrophobicity/oleophilicity of kapok and its performance in oily water filtration: Comparison of raw and solvent-treated fibers. *Industrial Crops and Products* 26 (2):125-134, 2007.
- Teik Thye Lim and Xiaofeng Huang. Evaluation of kapok (*Ceiba pentandra* (L.) Gaertn.) as a natural hollow hydrophobic-oleophilic fibrous sorbent for oil spill cleanup. *Chemosphere* 66 (5):955-963, 2007.

- Teik Thye Lim and Xiaofeng Huang. In situ oil/water separation using hydrophobic-oleophilic fibrous wall: A lab-scale feasibility study for groundwater cleanup. *Journal of Hazardous Materials* 137 (2):820-826, 2006.
- Viraraghavan T. and G. N. Mathavan. Treatment of oil-in-water emulsions using peat. *Oil and Chemical Pollution* 4 (4):261-280, 1988.
- Walter J. Weber Jr, Paul M. McGinley, and Lynn E. Katz. Sorption phenomena in subsurface systems: Concepts, models and effects on contaminant fate and transport. *Water Research* 25 (5):499-528, 1991.
- Wei Q. F., Mather R. R., and Fotheringham A. F., Oil removal from used sorbents using a biosurfactant. *Bioresource Technology* 96 (3):331-334, 2005.
- Wei Q. F., Mather R. R., Fotheringham A. F., and Yang R. D., Evaluation of nonwoven polypropylene oil sorbents in marine oil-spill recovery. *Marine Pollution Bulletin* 46 (6):780-783, 2003.
- Yoko Nishi, Norio Iwashita, Yoshihiro Sawada, and Michio Inagaki. Sorption kinetics of heavy oil into porous carbons. *Water Research* 36 (20):5029-5036, 2002.
- Young J.L. & G. Spycher, "Water- dispersible soil organic- mineral particles 1. carbon and nitrogen distribution Soil", *Sci. Soc. Am. J.*, 43, p.324- 328, 1979.
- Yuting Liang, Xu Zhang, Dongjuan Dai, and Guanghe Li. Porous biocarrier-enhanced biodegradation of crude oil contaminated soil. *International Biodeterioration & Biodegradation* 63 (1):80-87, 2009.

Ελληνική Βιβλιογραφία

- Αλεξόπουλος. Β. Α., Διεθνές θαλάσσιο περιβαλλοντικό δίκαιο. Πανεπιστήμιο Αιγαίου. Τμήμα Θαλάσσιων Επιστημών, 2004.
- Ανδρεαδάκης, Α., Βάρφη Α Ζ., Γιαννακούρου Γ., Κοϊμτζόγλου Ι., Νικολάου Κ., Χριστούλας Δ., «Εισαγωγή στο Φυσικό και Ανθρωπογενές Περιβάλλον», Τόμος Β2, Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο, 1999.

- Αποστόλου Ευαnthία: Εκπαιδευτής, «ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΟΣ ΓΡΑΜΜΑΤΙΣΜΟΣ- Ρύπανση του Θαλάσσιου Περιβάλλοντος», Σ.Δ.Ε. ΒΟΛΟΥ (ΣΚΙΑΘΟΣ), Σκιάθος 2008-9.
- Γεντεκάκης Ι., «Φυσικές Διεργασίες», Πάτρα, 1998.
- Δεληγιάννη Ε.– Β. Μπελεσιώτης, 1995, “ Μέθοδοι και Συστήματα Αφαλάτωσης ”, Αθήνα 1995.
- Καλδέλλης Ι., Κονδύλη Αιμ., “Περιβάλλον και Βιομηχανική Ανάπτυξη”, Τόμος Β’, Εκδόσεις Σταμούλη, Αθήνα 2005, ISBN: 960-351-601-5.
- Μακρή Ζωή, Μεταπτυχιακή Διατριβή “Η μελέτη των περιβαλλοντικών παραμέτρων του υδατικού αποδέκτη (Πατραϊκού Κόλπου) των επεξεργασμένων αστικών λυμάτων της πόλης των Πατρών.”, Πανεπιστήμιο Πατρών, Σχολή Θετικών Επιστημών, Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών στις Περιβαλλοντικές Επιστήμες. 2003.
- Μανασσής Μήτρακας, Ποιοτικά Χαρακτηριστικά και Επεξεργασία Νερού, 2η Έκδοση, Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη, 2001.
- Μπατζιάς Φ., Σχεδιασμός Συστημάτων Προστασίας Περιβάλλοντος, Σημειώσεις, Πανεπιστήμιο Πειραιώς, 2006.
- Μπελιμπασάκης Κ.Α., Χατζηκωνσταντής Γ., “Ανάπτυξη μοντέλων πρόβλεψης κυματισμών στο θαλάσσιο και παράκτιο περιβάλλον και αξιοποίηση σε θέματα βελτιστοποίησης της ναυπηγικής τεχνολογίας για την αντιμετώπιση προβλημάτων ρύπανσης”, Τμήμα Ναυπηγικής, ΤΕΙ Αθηνών.
- Παναγιωτίδης Παναγιώτης / Δρ., Δ/ντης Ερευνών Ελληνικό Κέντρο Θαλασσιών Ερευνών, “Υδατικά οικοσυστήματα: Παράκτια & Μεταβατικά ύδατα”, 2009-A.
- Παναγιωτίδης Παναγιώτης / Δρ., Ελληνικό Κέντρο Θαλασσιών Ερευνών, “Διαχείριση Υδατικών Οικοσυστημάτων Παράκτια & Μεταβατικά ύδατα: Η ακτή”, 2009-B.
- Τριανταφύλλου Γ., Βεργέτης Μ., “Ενότητα: Πετρελαιοκηλίδες”, Τμήμα Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα 2004.

Διαδικτυακοί Τόποι:

- CLEANING MAGNETICALLY – CLEANMAG (www.cleanmag.gr)
- INTERNATIONAL ENVIRONMENTAL AGENCY (www.iea.org)
- ΙΤΟΡΡ (www.itopf.com)
- JOINT GROUP OF EXPERTS ON THE SCIENTIFIC ASPECTS OF MARINE ENVIRONMENTAL PROTECTION – GESAMP (<http://gesamp.net/>)
- WIKIPEDIA (www.wikipedia.gr)
- ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ (www.ntua.gr)
- ΤΕΧΝΙΚΟ ΕΠΙΜΕΛΗΤΗΡΙΟ ΕΛΛΑΔΟΣ (www.tee.gr)

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

ΠΙΝΑΚΑΣ	Σελ.
Πίνακας 1.1: Κυριότερες αιτίες ρύπανσης της θάλασσας.	8
Πίνακας 1.2: Παραθαλάσσιες Μεγαλουπόλεις (πληθυσμό ≥ 3 εκ. κάτοικοι).	13
Πίνακας 1.3: Κυριότερα Ναυτικά Ατυχήματα στις Ελληνικές Θάλασσες.	24
Πίνακας 1.4: Κυριότερα Θαλάσσια Ατυχήματα από Πετρελαιοειδή.	26
Πίνακας 2.1: Χαρακτηριστικά κυριότερων μεθόδων αντιμετώπισης πετρελαιοκηλίδων.	47
Πίνακας 3.1: Φυσικές ιδιότητες τυπικών προσροφητικών υλικών.	53
Πίνακας 4.1: Οργανικά και Συνθετικά Προσροφητικά Μέσα.	56

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

ΣΧΗΜΑ	Σελ.
Σχήμα 1.1: Χρονική Εξέλιξη Διαρροής Πετρελαιοειδών στο Θαλάσσιο Περιβάλλον.	23
Σχήμα 1.2: Θαλάσσια ατυχήματα σαν ποσοστό του μεγέθους του Ελληνικού στόλου.	29
Σχήμα 1.3: Κατανομή Πετρελαιοκηλίδων στη Μεσόγειο, 1993-1995.	30
Σχήμα 1.4: Ανάλυση Τύπων Διαρρέοντος Πετρελαίου , 1993-1995.	30
Σχήμα 1.5: Επίδραση του ανέμου στη διαδικασία απορρύπανσης.	38
Σχήμα 2.1: Σύγκριση αποδοτικότητας τεχνικών απορρύπανσης.	44
Σχήμα 2.2: Περιοχές εφαρμογής τεχνικών απορρύπανσης.	46
Σχήμα 4.1: Πλωτό φράγμα.	55
Εικόνα 5.1: Κατά την Πειραματική Διαδικασία στο Εργαστήριο	59

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

LIST OF OIL SPILL ACCIDENTS					
Date and time	Name of accident	Place of accident	Nationality of ship/Class of ship	Outflow	Outline of accident
At 07:10 on May 23, 1965 (40th year of Showa Era)	Collision of the Heim Vard against a quay	Within the port of Muroran	Norway. Tanker. 35,355 gross tons		The ship loaded with 27,283KL of crude oil entered the port, and collided against a quay by an error in ship maneuvering while it was advancing toward the shore. The crude oil caught fire and exploded immediately after it flowed out from the ship. It went on burning for as many as 28 days.
At 08:30 on March 18, 1967 (42nd year of Showa Era)	Stranding of the Torry Canyon	Off the coast of Landsend (England)	Liberia. Tanker. 118,285 DWT		En route to England from the Persian Gulf, the ship was stranded by an error in ship maneuvering. About 93,000KL of crude oil loaded on the ship flowed out, and contaminated a total area of about 300km along the southwestern coastline of England and along the northwestern coastline of France. The ship was destroyed by the Royal Air

					Force in order to stop the outflow of the remaining oil.
At 16:50 on November 30, 1971 (46th year of Showa Era)	Stranding of the Juliana	Outside of the port of Niigata	Liberia. Tanker. 11,684 gross tons	7,200KL of Oman crude oil	While anchoring in the stormy weather, the ship was stranded after being driven by the wind and waves. The body was crushed into two, and the crude oil loaded on it flowed out.
November 9, 1974 (49th year of Showa Era)	Collision of the Yuyo Maru No10	North entrance of the Senoguchi Route in the Uraga Channel	Japan. Tanker. 43,723 gross tons		En route to Kawasaki, the ship collided against the Pacific Alice (Liberian freighter, 10,874 tons) which was en route to Muroran from Kimitsu, and was burnt down.
December 18, 1974 (49th year of Showa Era)	Oil spill accident at Mizushima Oil Refinery, Mitsubishi Oil Co., Ltd.	The port of Mizushima		7,500 - - ,500KL of heavy oil	The bottom plate of the heavy oil storage tank cracked, and heavy oil flowed out into the sea. It diffused all the way to the southern area of the Sea of Bisanseto and the Sea of Harima.
1978 (53rd year of Showa Era)	Stranding of the Amoco Cadi	Off the coast of Brittany (France)	Liberia. Tanker. 228,513 DWT		En route to England from the Arabian Gulf, the ship loaded with about 260,000KL of crude oil was wrecked on a reef, and stranded after being adrift for about 12 hours by a trouble with a helm. The ship

					was broken into three parts in the stormy weather. All crude oil loaded in the ship flowed out, and contaminated a total area of 400km along the coast. It took about two months to collect the drifting mousse- shaped oil, and it took another six months to remove, treat, and dispose of the drift oil.
June 12, 1978 (53rd year of Showa Era)	Oil spill accident at Sendai Oil Refinery, Tohoku Oil Co., Ltd.	The port of Shiogama			Two heavy oil storage tanks and one light oil storage tank were cracked by the "Earthquake off the coast of Miyagi prefecture (M 7.4)" that occurred at 17:15 p.m. About 2,900KL of oil flowed out into the sea, the total quantity of which was almost successfully collected.
At 11:51 on March 24, 1989 (1st year of Heisei Era)	Stranding of the Exxon Valdez	Brailey (U.S.) off the port of Bardies in the state of Alaska	U.S. Tanker. 214,861DWT		En route to Long Beach, California, the ship loaded with about 200,000KL of North Slope crude oil was wrecked on the Bly Reef in the Straits of Prince Wales located 22 miles to the southwest of the port of Bardies, and was stranded by an error in ship maneuvering. Eight out of eleven tanks were damaged, and

					41,000KL (about 20%) of the entire crude oil in the ship flowed out in five hours. The oil from the ship contaminated a total area of 1,100 miles along the coast of Alaska, which ended up in the greatest oil spill accident in U.S.
Around 17:50 on January 26, 1990 (2nd year of Heisei Era)	Stranding of the Maritime Gardenia	Near Kyoga Promontory, Kyoto prefecture	Liberia. Freighter. 2,027 gross tons.	916KL of heavy oil	En route to Kasedo, Yamaguchi prefecture, the ship with an empty cargo was drifted by a westerly seasonal wind, and contacted a reef. A rudder dropped, and the ship started to be filled with water. It got stranded on the shore after it was no longer navigable. The ship was split into two, and most of the fuel oil flowed out. A foam treatment agent was thrown into the sea from the ships, and the zigzagging course was taken by the ship to deal with the oil spill. The strategy of throwing waves of men into action was taken to collect the spill oil by the fishermen from the fisherman's association of both Kyoto prefecture and Fukui prefecture. The oil

					collected was viscous foam, and contaminated the area from Amino-cho, Kyoto prefecture all the way to Mikata-cho, Fukui prefecture.
January 19, 1991 (3rd year of Heisei Era)	Persian Gulf crude oil spill accident	Persian Gulf			With the start of the Gulf War between Iraq forces and multi-nationality forces on January 17, 1991, the oil facilities in Kuwait were destroyed and the Iraqi tankers were destroyed and thrown into the sea by the Iraq forces. As soon as January 19, the crude oil started to flow out of Kuwait into the sea. The spillage oil contaminated the whole coastal area of about 200km in a straight line from near the Abual Island to the north of Jubei all the way to Kafuji (eastern coast of Saudi Arabia). (Exact quantity of oil spilt is unknown. Reasonable guess is 150 million barrels - 400 million barrels?)
September 20, 1992 (4th year of Heisei Era)	Collision of the Nagasaki Spirit	The Straits of Malacca	Liberia (Nationality of ship). Tanker (Class	13,000 tons of crude oil	En route to Australia from Brunei, the Nagasaki Spirit exploded and was destroyed by fire, and the crude oil

			of ship). 95,987DWT		flowed out after it collided against the Ocean Blessing (Panama. Container ship. 22,600DWT). However, the damage was minor because the oil was the light oil which evaporated, diffused, and disappeared rapidly in the tropical climate.
At 04:15 on December 3, 1992 (4th year of Heisei Era)	Stranding of the Aegean Sea	At the entrance of the Bay of La Cornia on the northwest cost of Spain	Greek. Tanker. 114,036DWT	73,000 tons of crude oil	The Aegean Sea that was entering the port of La Cornia was stranded at the entrance of the Bay by an error in ship maneuvering in the stormy weather; then, lightning struck the ship, and it exploded and was destroyed by fire. A great deal of oil flowed out into the sea. The oil contamination extended over the area of 100km on the beach and 20km along the shore. However, the damage was relatively minor because most of the spill oil was burned up, diffused, and evaporated.
January 5, 1993 (5th year of Heisei Era)	Stranding of the Braer	Off southwest of the coast of Shetland Island (England)	Liberia. Tanker. 89,730DWT	8,500 tons of crude oil	En route to Canada from Norway, the main engine failed, and the ship was wrecked on a reef by a strong wind. The crude oil loaded on the ship flowed out. The work

					to remove the oil was tough in the stormy weather, and the spill oil drifted in width of 50m from the scene all the way to the area 14 miles to the west and 6 miles to the east. However, the stormy weather helped to diffuse the oil, and the damage was relatively minor.
At 20:06 on January 15, 1993 (5th year of Heisei Era)	Outflow of asphalt from the Showa Shell asphalt storage tank	The port of Kushiro		246KL of asphalt	The asphalt storage tank installed on the landside was cracked by the earthquake off the coast of Kushiro, and the asphalt flowed out. Part of the spill asphalt flowed into the drain hole, and flowed out into the sea. The asphalt floating on the sea was smashed into pieces by the crane ship, and was collected by the working ship. The asphalt fallen on the bottom of the sea was collected with the fishing gear (hasshaku). Thus, the spill asphalt collected totaled about 200 tons.
January 21, 1993 (5th year of Heisei)	Collision of the Maersk Navigator	The Sea of West Andaman to the northwest of	Singapore. Tanker. 255,312DWT	25,000 tons of crude oil	The Sanko Honour (Singapore. Tanker. The ship with an empty cargo. 96,545DWT) collided with the Maersk Navigator in the

		Sumatra			center of the port side. It caused a fire, and the ship drifted while the crude oil flowed out of it.
At 06:10 on May 31, 1993 (5th year of Heisei)	Collision of the Shinko- maru	4.6km to the southeast of the Shioyazaki lighthouse in Fukushima prefecture	Tanker. 699 gross tons.	521KL of Heavy Fuel Oil C	En route to Ishinomaki, the ship collided with the Daisan Kensho-maru (freighter, 499 gross tons), and the heavy oil loaded on the ship flowed out of the damaged hole of the right side of the ship. On the early morning of June 3, the ship was adrift about 20km north and south centering on the port of Onahama, and was washed up on the shore. The oil floating on the sea was disposed of by the treatment agent scattered on the sea from the working ship and the helicopter arranged for by the ship owner. The strategy of throwing waves of men into action was taken to collect the drifting oil by the fishermen from the fisherman's association of both Fukushima prefecture and Ibaragi prefecture. Besides, the heavy equipment was used collect the drifting oil.
March 13, 1994	Collision of	Turkey, The		30,000KL of	

(6th year of Heisei)	the Nassia	Bosporus		Arabian oil	
Around 02:00 on March 31, 1994 (6th year of Heisei Era)	Collision of the Seki	15km off the coast of Fujai on the Arabian Peninsular (UAE)	Panama. Tanker. 293,238M/T	About 15,000 tons	The Vinuna (nationality of ship: UAE. Tanker. 57,000M/T) collided with the Seki at anchor, which caused a hole in the No. 1 tank on the port side. The crude oil on the ship flowed out. The Seki was en route to Japan from Kerg Island in Iran, carrying a full cargo of crude oil.
Around 01:45 on October 17, 1994 (6th year of Heisei Era)	Collision of the Toyotaka Maru	1.6 nautical miles to the west of the north breakwater lighthouse at the port of Kainan in Wakayama prefecture	Tanker. 2,960 gross tons	570KL of RABIBLEND crude oil	The Daigo Shoshitsu-maru (tanker) collided with the Hoko-maru at anchor, and the crude oil on the ship flowed out of the damaged hole of the tank on the right side of the ship. The oil fence was stretched on the sea at an early stage, and the spill oil inside of the fence was bucketed out by the crane ship. Moreover, the strategy of throwing waves of men into action was taken by the self-defense personnel, and almost the entire spill oil was collected in six days.
Around 17:05 on November 26, 1994 (6th year of	Heavy Fuel Oil C spill at Sodegaura				While Heavy Fuel Oil C was being loaded into the tanker moored to the 120,000 tonnage pier of Fuji Oil Co.,

Heisei Era)	in Chiba prefecture				Ltd., Heary Fuel Oil C gushed out from three connecting parts of the loading pipe, part of which flowed out into the sea. 2KL out of 9KL of gushed out oil flowed out into the sea. All the spill oil was collected, and no damage to the fishing industry has been reported.
At 15:58 on July 23, 1995 (7th year of Heisei Era)	Stranding of the Sea Prince	Southeast shore of Shori Island off the port of Reisui (Korea)	Cyprus. Tanker. 275,469DWT. Ship and cargo owner: Honamu Oil Co., Ltd.	96,000KL of Arabian oil	The Typhoon No. 3 was approaching, and the Sea Prince stopped unloading the crude oil at the refinery of the port of Reisui to take refuge outside of the port of Reisui. It was drifted to Shori Island, and was stranded. Later, a fire broke out in the engine room, which was followed by an explosion and the damage in the cargo tank. As the result, the fuel oil and the crude oil flowed out. The spill oil arrived near the area 50 miles away from the scene of accident in seven days after the accident, which caused serious damage to the fishing industry.
February 15, 1996 (8th year of	Stranding of the Sea Empress	At the entrance of Milford	Liberia. Tanker. 133,855DWT	50,000 - 70,000 tons of crude oil	En route to TEXACO terminal in Milford Heaven, the ship got stranded. Later,

Heisei Era)		Heaven (Wales, England)			the ship left a reef and got stranded again and again in the stormy weather and the tide. It is assumed that 50,000 - 70,000 tons of cargo oil flowed out into the sea.
November 28, 1996 (8th year of Heisei Era)	Stranding of freighter "The Tonyo"	Several hundred meters off the southeast coast of Cape Gunrai on Okujiri Island	China. Freighter. 3,905 total tons	100KL of Heary Fuel Oil C	The Chinese freighter "Tonyo" left the port of Tomakomai with an empty cargo for Nakhodka around 13:00 on November 26. It started to be adrift because of the engine trouble soon after it left the Straits of Tsugaru. A patrol boat captured the ship with a rope temporarily, but the rope was cut off in the stormy weather. Then, the ship was stranded off the coast of Cape Gunrai in Okujiri Island on November 28, and the fuel oil loaded on the ship continued to flow out into the sea. The oil (130KL of Heary Fuel Oil C, 18KL of A-grade oil, and 4KL of lubricating oil) that had flowed out into the sea was washed ashore along Cape Gunrai, and spread over the area of 500m along the coast.

At 02:51 on January 2, 1997 (9th year of Heisei Era)	Oil spill accident of the Russian tanker "Nakhodka"	Near the point 106km to the north- northeast of Iki Island in Shimane prefecture	Russia. Tanker. Built in 1970 (ship age: 27). 19,684DWT	About 6,240KL of Heavy Fuel Oil C	En route to Petropavlovsk from Shanghai, the ship loaded with 1,900KL of Heavy Fuel Oil C was on a voyage in the Sea of Japan, when the bow was broken and the stern sank. The bow was drifted by the tide and the wind, and was wrecked on a reef near Ando Promontory at Mikuni-cho in Fukui prefecture at 14:00 on January 7. (Weather/Maritime weather at that time: Northwest wind 20m/s, waves 6m, and swell 4m or more)
At 21:00 on April 3, 1997 (9th year of Heisei Era)	Sinking of the Korean tanker "OSUNG NO. 3"	About 65km to the west off the coast of Tsushima (within South Korean territorial waters)	Korea. Tanker. 786GT		En route to Pusan from Ulsang, the Korean tanker loaded with 1,700KL of grade-C heavy oil was stranded about 65km to the west off the coast of Tsushima (within South Korean territorial waters), and sank around 23:25 on the same day. Oil flowed out of a tank (186KL). (Nine crew members were all rescued.) The maritime weather on the scene was the northwest - southwest wind of 16 - 18m, and the waves of 3 - 4m). The

					<p>actions taken by the Korean Maritime Police Agency were soon suspended due to the stormy weather. It was confirmed that oil was washed ashore on the beach of Komonohama in the western part of Tsushima around noon on April 9. The black oil clot intermingled with the seaweed and the garbage was washed ashore in waves over the area of 300m in length (about 1/2 of the beach). The size of the oil clot was about half of that of a grain of rice, and it was relatively soft. It is scattered rather densely. On April 14, the Maritime Safety Agency canceled the request for cooperation made to various relevant quarters.</p>
<p>Around 10:20 on July 2, 1997 (9th year of Heisei Era)</p>	<p>Oil spill accident of the Diamond Grace</p>	<p>Near the Nakanose Route about 6km away from the Honmaki Quay, Naka-ward, Yokohama city</p>	<p>Panama. Tanker. 258,000DWT</p>	<p>1,550KL of Umushaifu crude oil</p>	<p>En route to Kawasaki plant of Mitsubishi Oil Co., Ltd. from UAE, the bottom of the "Diamond Grace" operated by Nihon Yusen K.K. (Built in August of 1994. Cargo was 305,000KL of crude oil. The cargo owner was Mitsubishi Oil Co., Ltd.) and loaded with crude oil was wrecked on a</p>

					reef; then, oil flowed out.
At 22:00 Japanese time (21:00 local time) on October 15, 1997 (9th year of Heisei Era)	Oil spill caused by the collision of tankers in the Straits of Singapore	In international waters about 5km to the south of Sevarock Island off the coast of Singapore		28,463 tons of HSC heavy oil	At 21:00 local time on October 15, the following two tankers collided with each other in the Straits of Singapore. Three tanks of the EVOIKOS were damaged, and oil started to flow out. In the morning of October 16, the Maritime and Port Authority of Singapore (MPA) announced that the oil spill amounted to 3,000 - 4,000 tons. At 18:30 on the same day, it announced that the oil spill amounted to 25,000 tons. (1) The ORAPIN GLOBAL (129,000GT and registered in Thailand) was on voyage from east to west with an empty cargo. (2) The EVOIKOS (75,428GT and registered in Cyprus) was en route to Singapore from UAE, loaded with 120,000 tons of HSC heavy oil. On November 16, the Singapore government announced that the operations

					to prevent oil spill was over
In the evening on January 6, 1998 (10th year of Heisei Era)	Oil spill accident in the United Arab Emirates (UAE)	About nine kilometers off the coast of the border between the Ajuman Emirate territorial waters and the Sharuja Emirate territorial waters	Officially, neither nationality of the ship nor cargo owner is unknown. Barge. 10,000DWT	About 4,000 tons of heavy oil	In the evening of January 6, the barge (nationality of ship, ship owner, and cargo owner not identified) filled with water sank about 9km off the coast of Ajuman, UAE. The barge was loaded with about 10,000 tons of intermediate fuel oil and gasoline. The oil spill is estimated to be 3,000 tons or more at least. More than half of the cargo is still left behind in the barge, and oil continues to spill at the rate of about one ton per hour. Only the treatment agent is being sprayed, and no operation to prevent and remove the spilt oil has, apparently, been started in earnest. As of January 9, oil contaminates the area of about 18km along the coast of Ajuman and Sharuja.