



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ  
Εθνικόν και Καποδιστριακόν  
Πανεπιστήμιον Αθηνών

# Χημεία Περιβάλλοντος

Ενότητα 2: Ρύπανση Υδάτων

Εμμανουήλ Δασενάκης

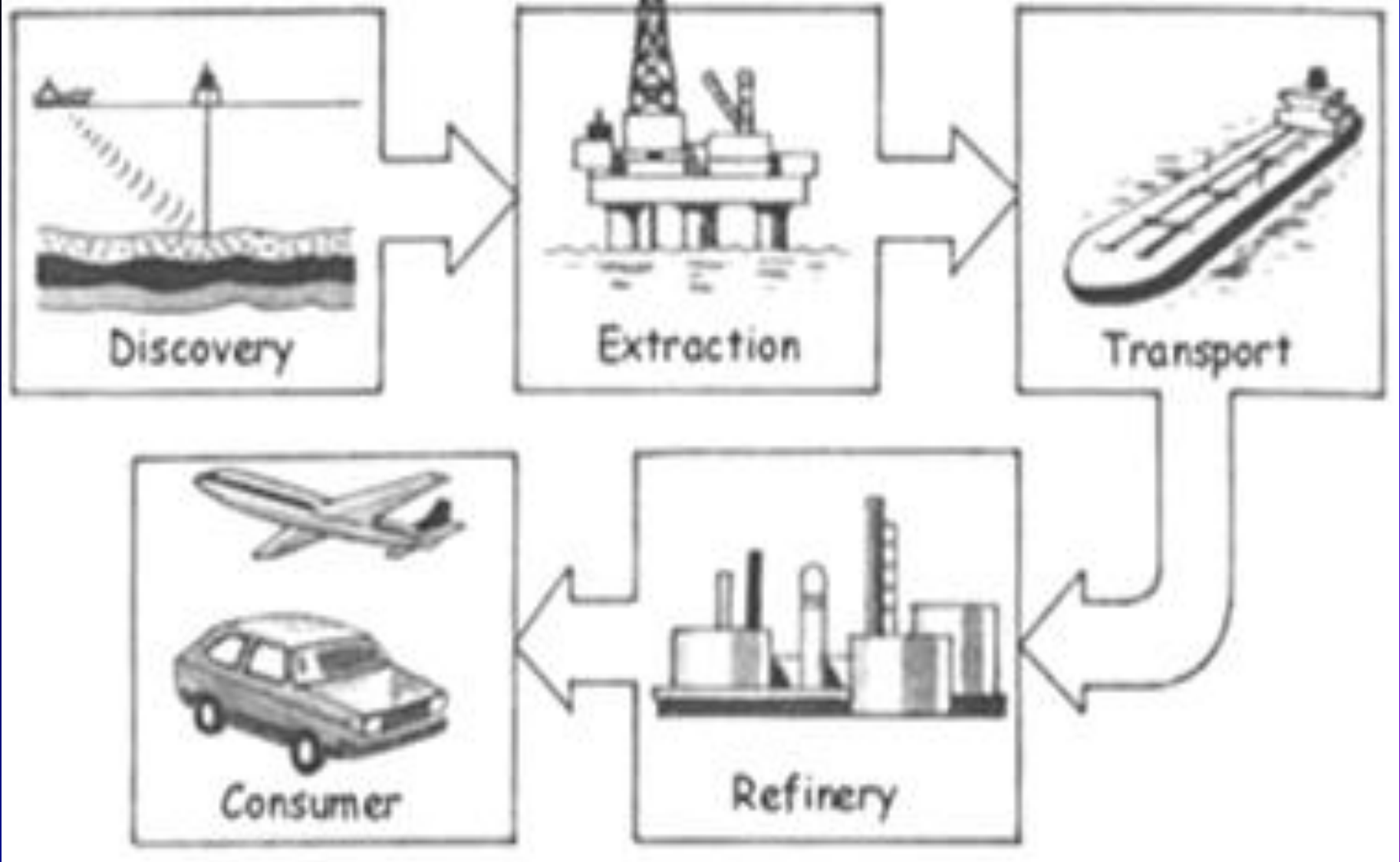
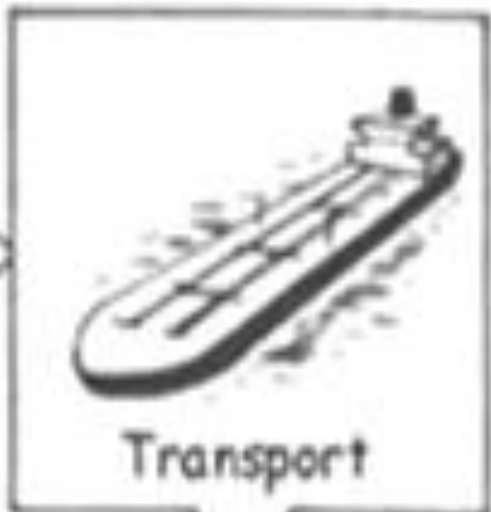
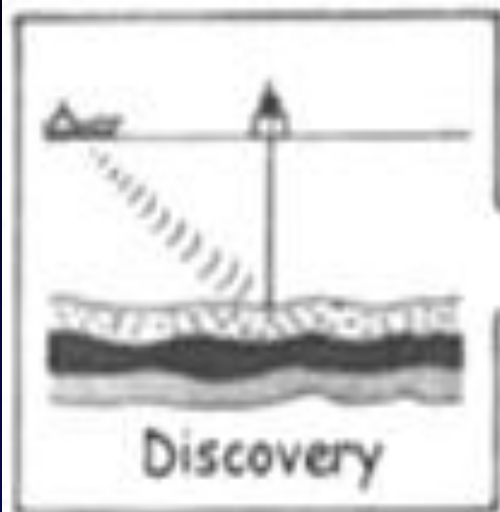
Σχολή Θετικών Επιστημών

Τμήμα Χημείας

Εργαστήριο Χημείας Περιβάλλοντος

# ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ





### **Levels (proved reserves) during 2005-2007**

- **Coal: 905 billion metric tonnes, 4,416 billion barrels of oil equivalent**
- **Oil: 1,119-1,317 billion barrels (178-209 billion kilolitres)**
- **Natural gas: 175-181 trillion cubic metres 1,161 billion barrels of oil equivalent**

### **Flows (daily production) during 2006**

- **Coal: 16,761,260 metric tonnes, 52 million barrels of oil equivalent per day**
- **Oil: 84 million barrels per day (13 million kilolitres)**
- **Natural gas: 2,960 billion cubic metres, 19 million barrels of oil equivalent per day**

### **Years of production left in the ground**

**with the current proved reserves and flows above**

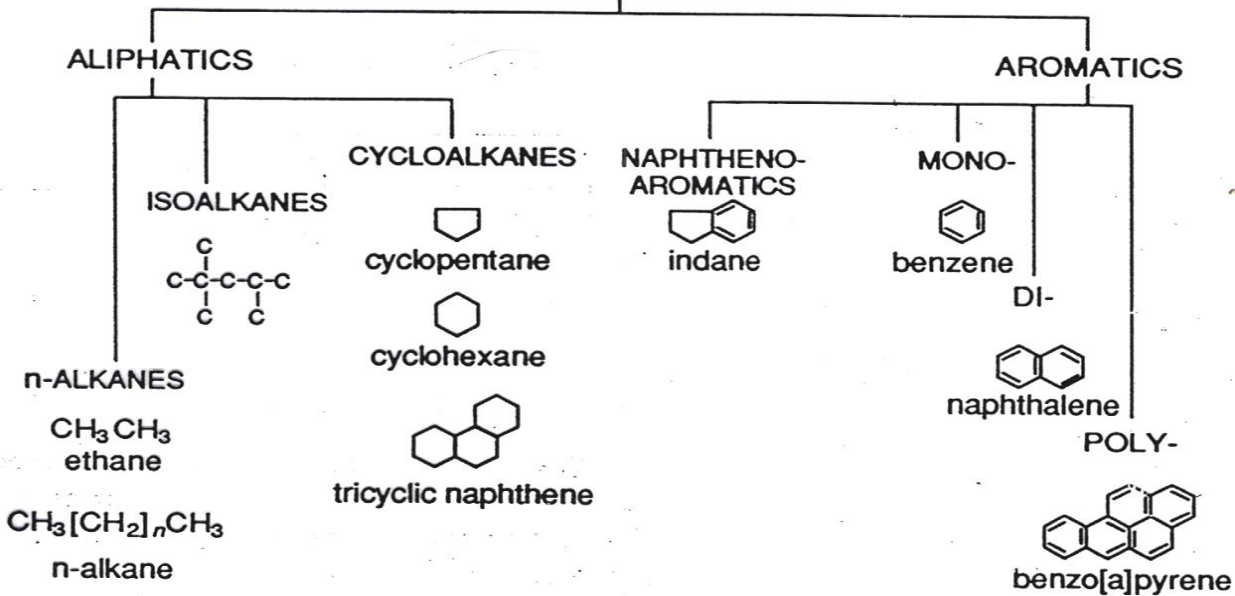
**Coal: 148 years \_ Oil: 43 years \_ Natural gas: 61 years**

### **Years of production left in the ground**

**with the most optimistic proved reserve estimates**

**Coal: 417 years - Oil: 43 years – Natural gas: 167 years**

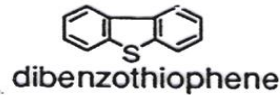
# HYDROCARBONS



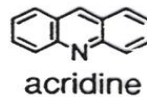
# ΣΥΣΤΑΣΗ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ

## NON-HYDROCARBONS

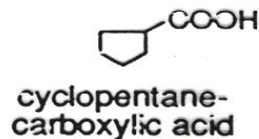
### SULPHUR COMPOUNDS



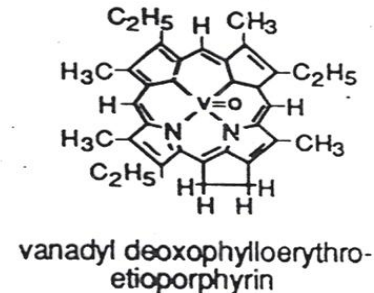
### NITROGEN COMPOUNDS



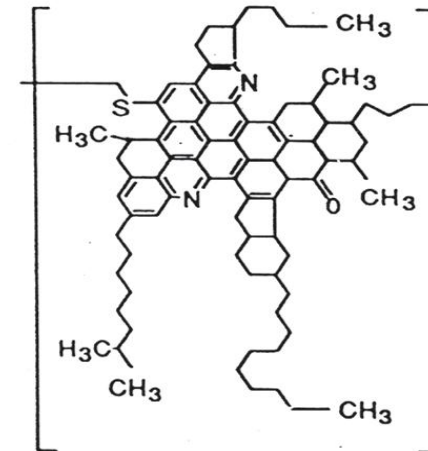
### OXYGEN COMPOUNDS



### METALLO-PORPHYRINS



### ASPHALTENES



$(\text{C}_{79}\text{H}_{92}\text{N}_2\text{S}_2\text{O})_3$   
 mol. wt. 3449  
 hypothetical structure



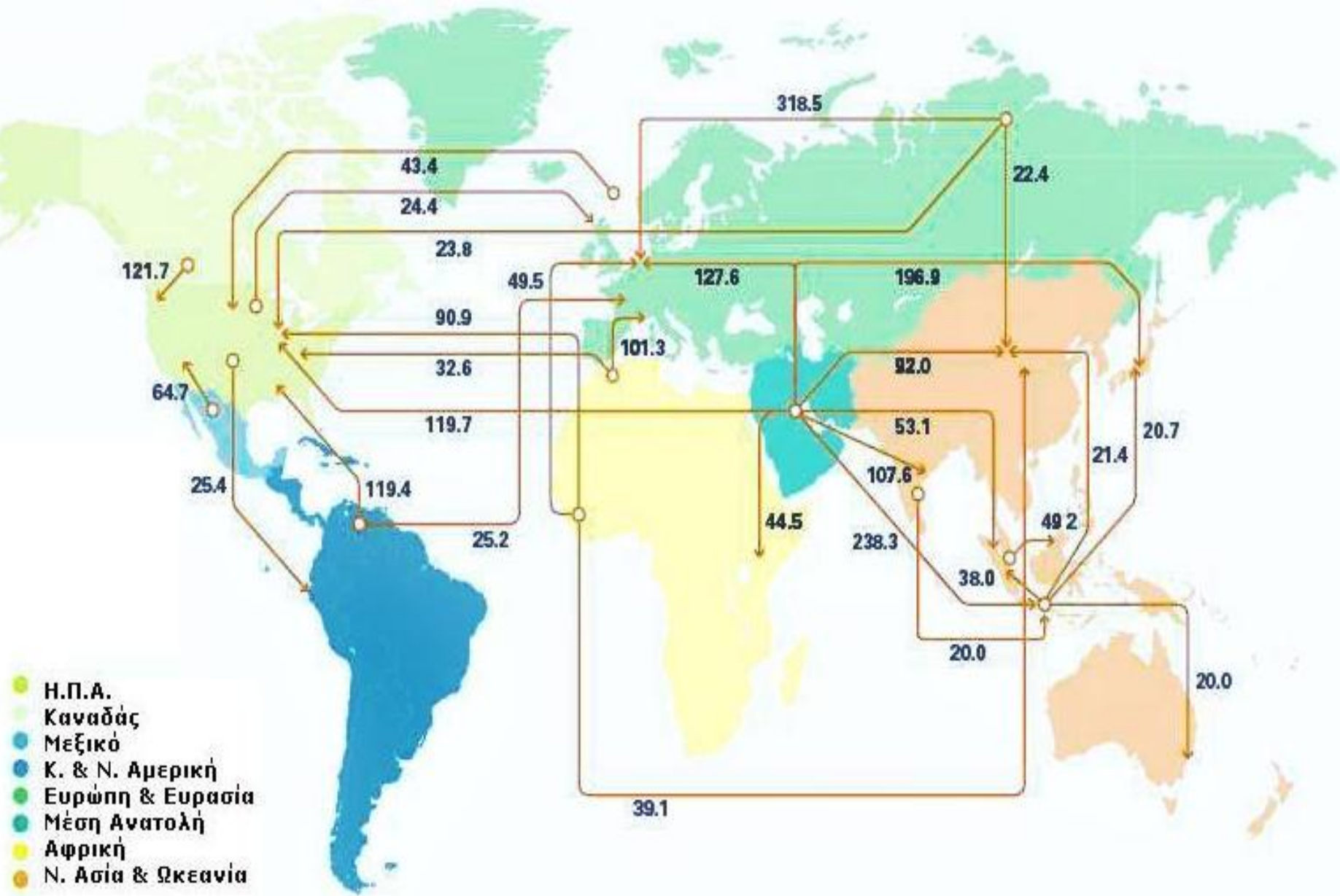


## Refinery 'cuts' of crude oil

	Boiling range (°C)	Molecular size (Number of carbon atoms)
Petroleum gases	30	3–4
Light gasoline, benzine	30–140	4–6
Naphtha	120–175	7–10
Kerosene	165–200	10–14
Gas oil (diesel)	175–365	15–20
Fuel oil and residues	350	20+

**Συνολική κατανάλωση  
πετρελαίου ανά χώρα  
σε εκατ. τόνους για τα  
έτη 2000, 2004, 2008  
(BP, 2009)**





	2000	2004	2008
Αίγυπτος	27.2	26.8	32.6
Αυστραλία	37.7	38.8	42.5
Βραζιλία	91.6	88.4	105.3
Γαλλία	94.9	94.0	92.2
Γερμανία	129.8	124.0	118.3
Ελλάδα	19.9	21.4	21.4
Ηνωμένο Βασίλειο	78.6	81.7	78.7
Η.Π.Α.	897.6	948.8	884.5
Ιαπωνία	255.5	241.1	221.8
Ινδία	106.1	120.2	135.0
Ιράν	62.5	73.7	83.3
Ισπανία	70.0	77.6	77.1
Ιταλία	93.5	89.7	80.9
Καναδάς	88.1	100.6	102.0
Κίνα	223.6	318.9	375.7
Νότιος Αφρική	22.5	24.8	26.3
Ολλανδία	41.7	46.2	46.5
Πολωνία	20.0	21.1	24.9
Πορτογαλία	15.5	15.4	13.7
Ρωσία	123.5	123.3	130.4
Σαουδική Αραβία	68.1	79.5	104.2
Σουηδία	15.2	15.3	14.5
Τουρκία	31.1	31.0	32.3
Τσεχία	7.9	9.5	9.9









**Οι δρόμοι του εμπορίου του πετρελαίου παγκοσμίως (σε εκατ. τόνους) για το 2008**









# EU Oil Maritime Transport and Consumption

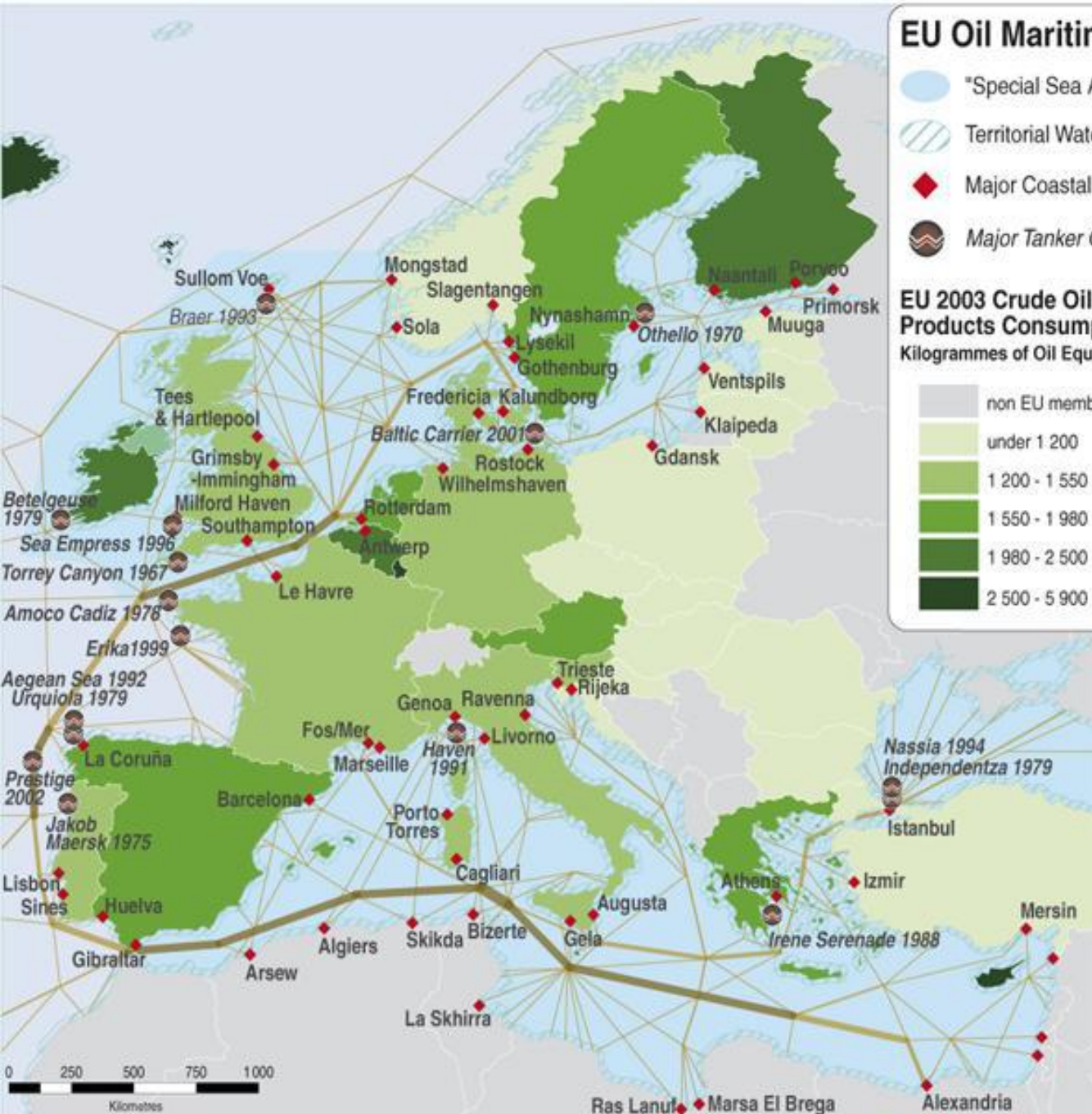
-  "Special Sea Area" Status Under MARPOL
-  Territorial Waters
-  Major Coastal Petrochemical Complex
-  Major Tanker Oil Spill 1967-2004

**EU 2003 Crude Oil & Petroleum Products Consumption per Capita**  
Kilogrammes of Oil Equivalent per Year

	non EU members
	under 1 200
	1 200 - 1 550
	1 550 - 1 980
	1 980 - 2 500
	2 500 - 5 900

**Tanker Traffic**  
Oil Transported in 2004  
in Million Tonnes

	< 35
	35 - 70
	70 - 105
	105 - 140
	140 - 210
	210 - 800

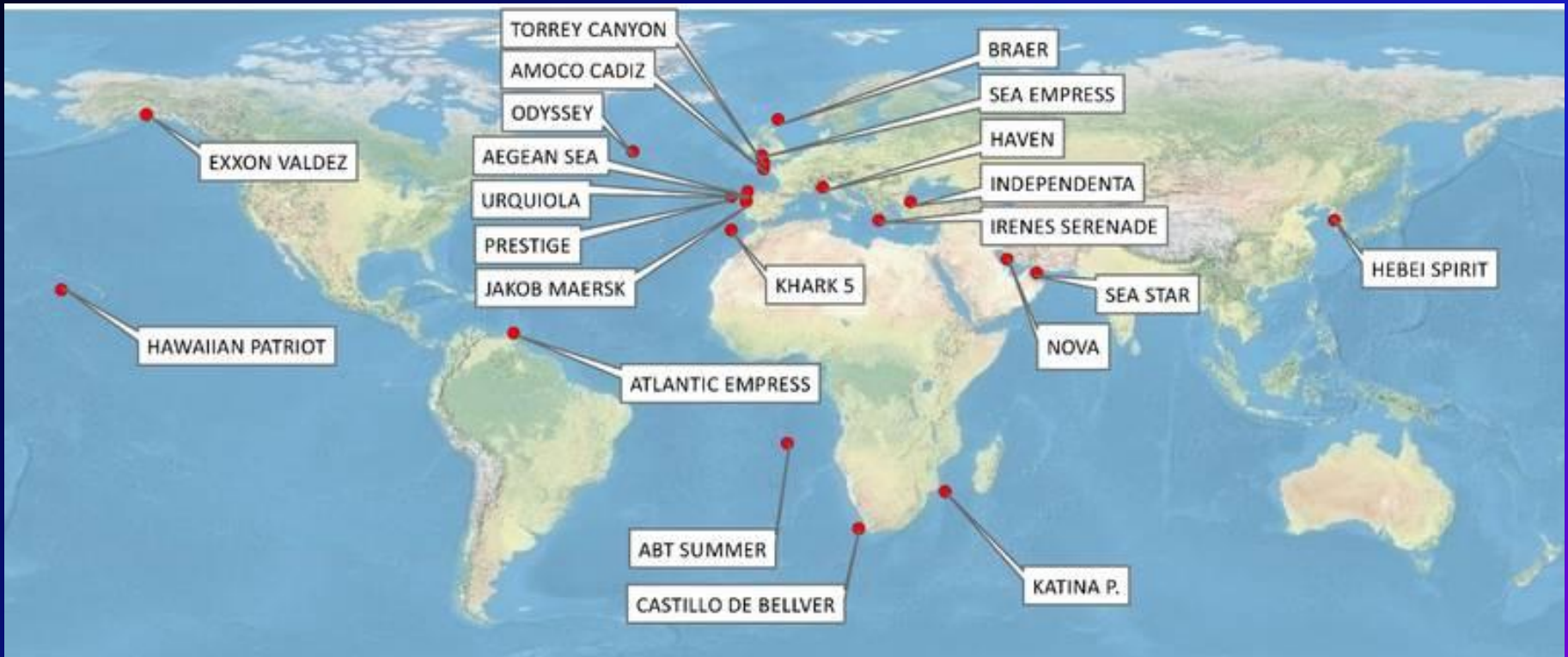


The Mediterranean has extensive marine traffic giving access to the Middle East (and the Suez Canal), the Black Sea and Southern Europe; much of this traffic is oil tankers. The result of such traffic is a high risk of pollution and even ecological disaster, worsened by the fact that it is a near-closed sea.

It is estimated that minor to major illegal hydrocarbon releases may occur as many as 10000 times a year in the Baltic Sea. The North Sea and the Baltic Sea are subject to regular aerial surveillance.



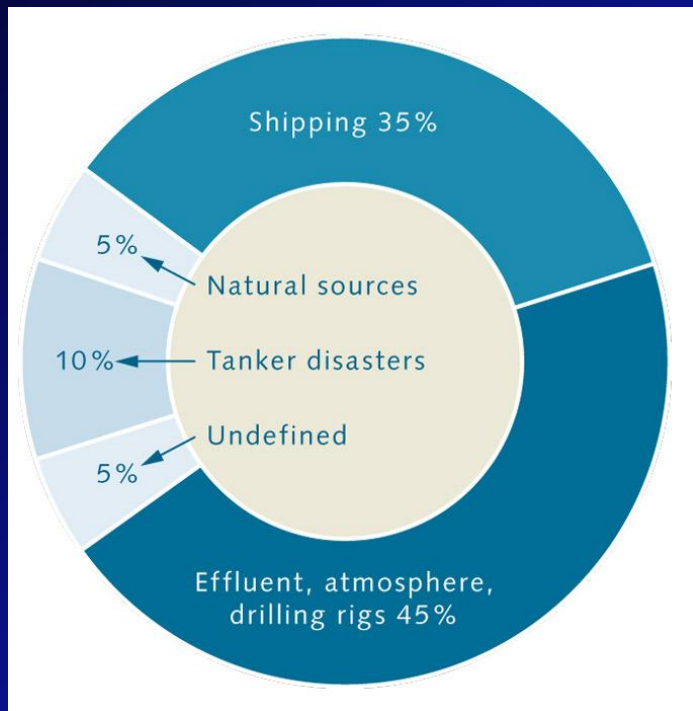
Sources: European Commission JRC, EuroStat, ITOPIF, UN Population Division, UN Geographic Information Working Group  
Cartography: UNEP/DEWA/GRID-Europe, March 2007  
The boundaries and names shown and the designations used on maps and graphics do not imply official endorsement or acceptance by the United Nations.



**ΑΤΥΧΗΜΑΤΑ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΦΟΡΩΝ**

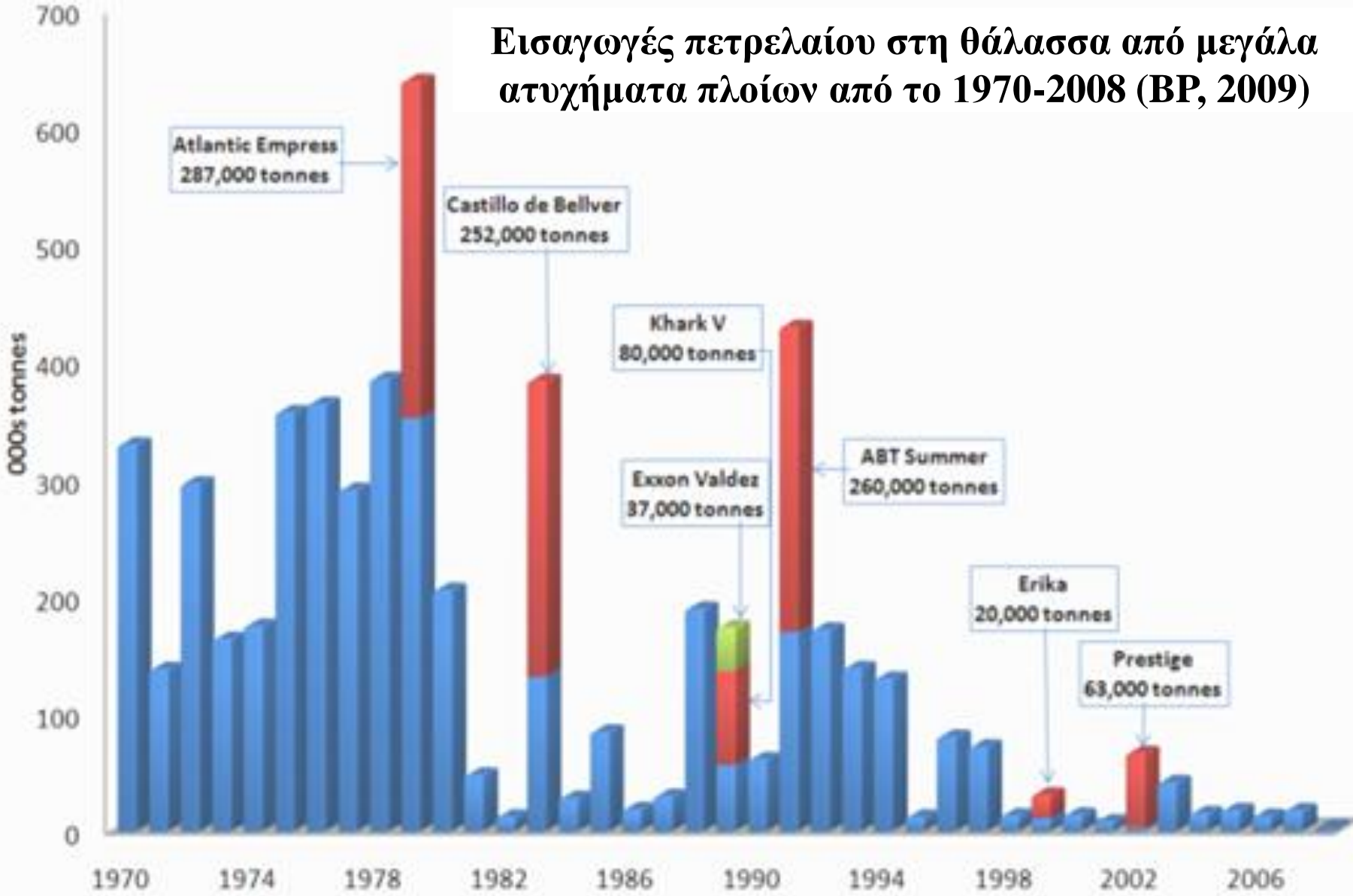


Κατά προσέγγιση εισροή πετρελαϊκών υδρογονανθράκων στο θαλάσσιο περιβάλλον από διάφορες πηγές (10<sup>6</sup> τόννοι/έτος)

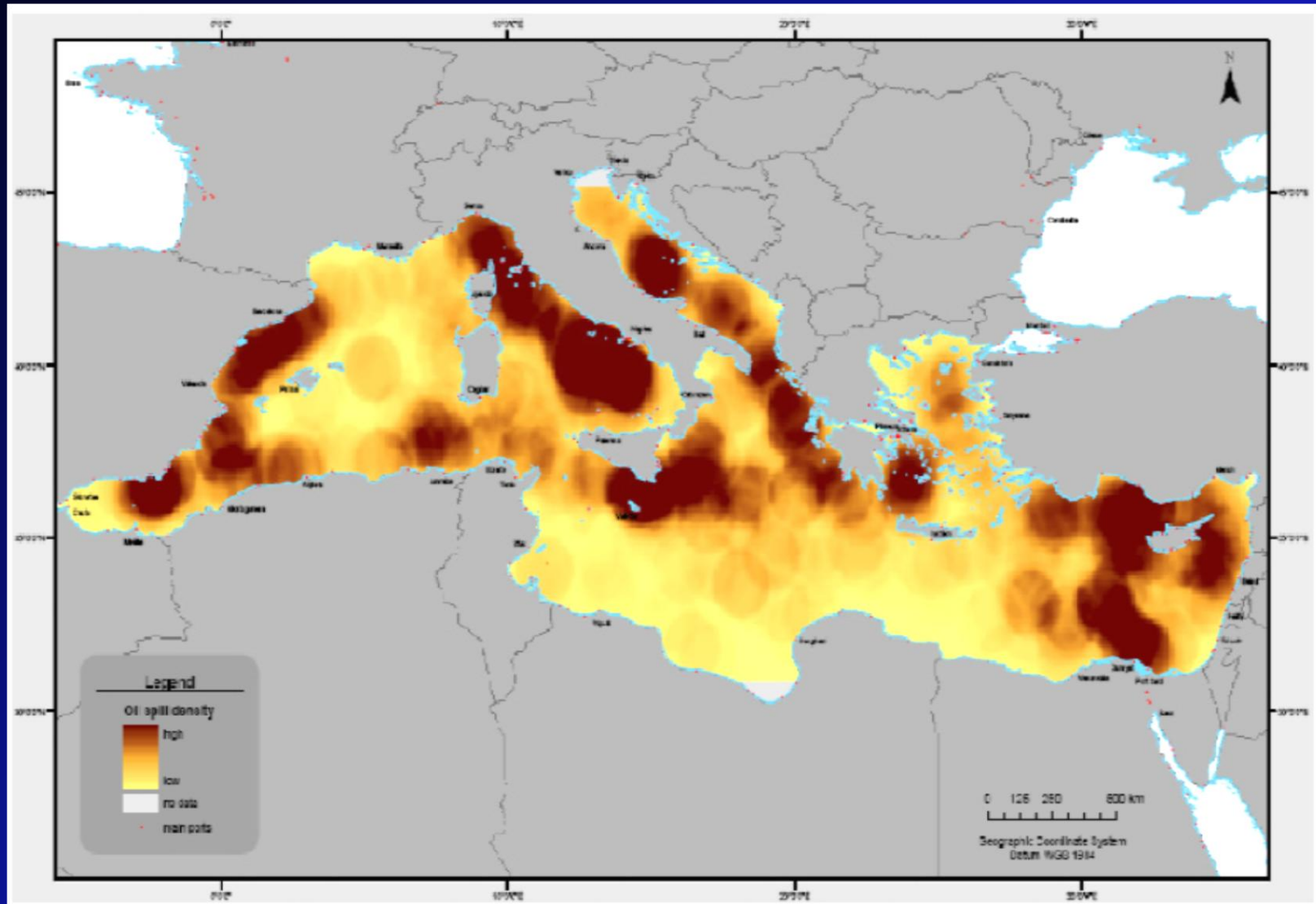


Πηγή	Πιθανά όρια	Μέση εκτίμηση
<b>Φυσικές πηγές</b>		
Εισροές στην παράκτια ζώνη	0.02-2.0	0.2
Διάβρωση ιζημάτων	0.005-0.5	0.05
<b>Σύνολο από φυσικές πηγές</b>	<b>0.025-2.5</b>	<b>0.25</b>
Θαλάσσιες πλατφόρμες γεώτρησης	0.04-0.06	0.05
<b>Μετακινήσεις</b>		
Δραστηριότητες τάνκερ	0.4-1.5	0.7
Δεξαμενές ναυπηγείων	0.02-0.05	0.03
Μαρίνες	0.01-0.03	0.02
Σεντινόερα και καύσιμα	0.2-0.6	0.3
<b>Ατυχήματα από τάνκερ</b>	<b>0.3-0.4</b>	<b>0.4</b>
Άλλα ατυχήματα	0.02-0.04	0.02
<b>Σύνολο από μετακινήσεις</b>	<b>0.95-2.62</b>	<b>1.47</b>
Ατμόσφαιρα	0.05-0.5	0.3
<b>Αστικά και βιομηχανικά απόβλητα</b>		
Αστικά απόβλητα	0.4-1.5	0.7
Δωλίστήρια	0.06-0.6	0.1
Άλλα βιομηχανικά απόβλητα	0.1-0.3	0.2
Αστικές απορροές	0.01-0.2	0.12
Ποτάμιες απορροές	0.01-0.5	0.04
Απορρίψεις στους ωκεανούς	0.005-0.02	0.02
<b>Σύνολο από απόβλητα και απορροές</b>	<b>0.585-3.12</b>	<b>1.18</b>
<b>ΟΛΙΚΟ ΣΥΝΟΛΟ</b>	<b>1.7-8.8</b>	<b>3.2</b>

# Εισαγωγές πετρελαίου στη θάλασσα από μεγάλα ατυχήματα πλοίων από το 1970-2008 (BP, 2009)



# Πυκνότητα πετρελαιοκηλίδων (Oil Spill Density) στην περιοχή της Μεσογείου για το 2004. (Πηγή: European Commission Joint Research Centre)

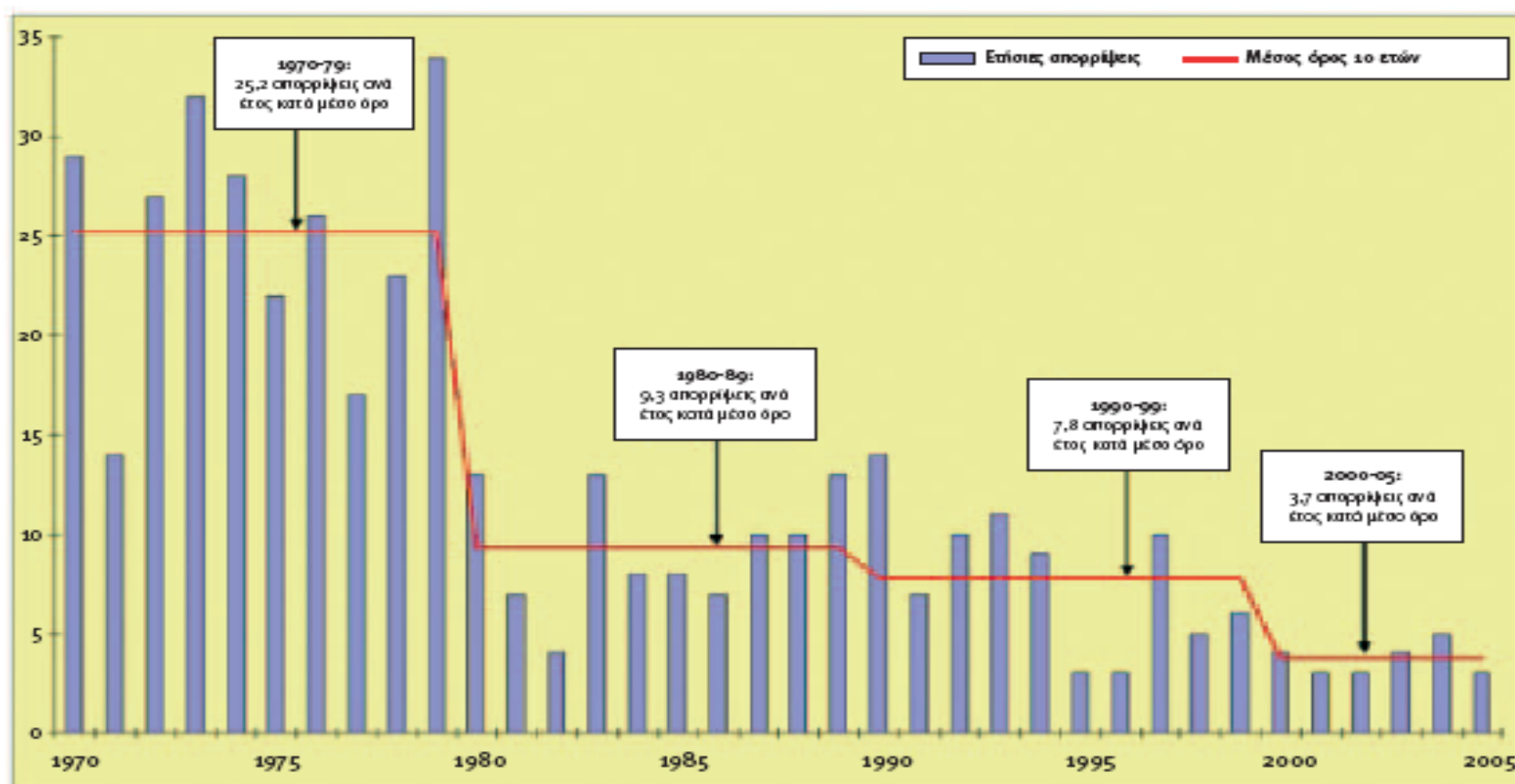


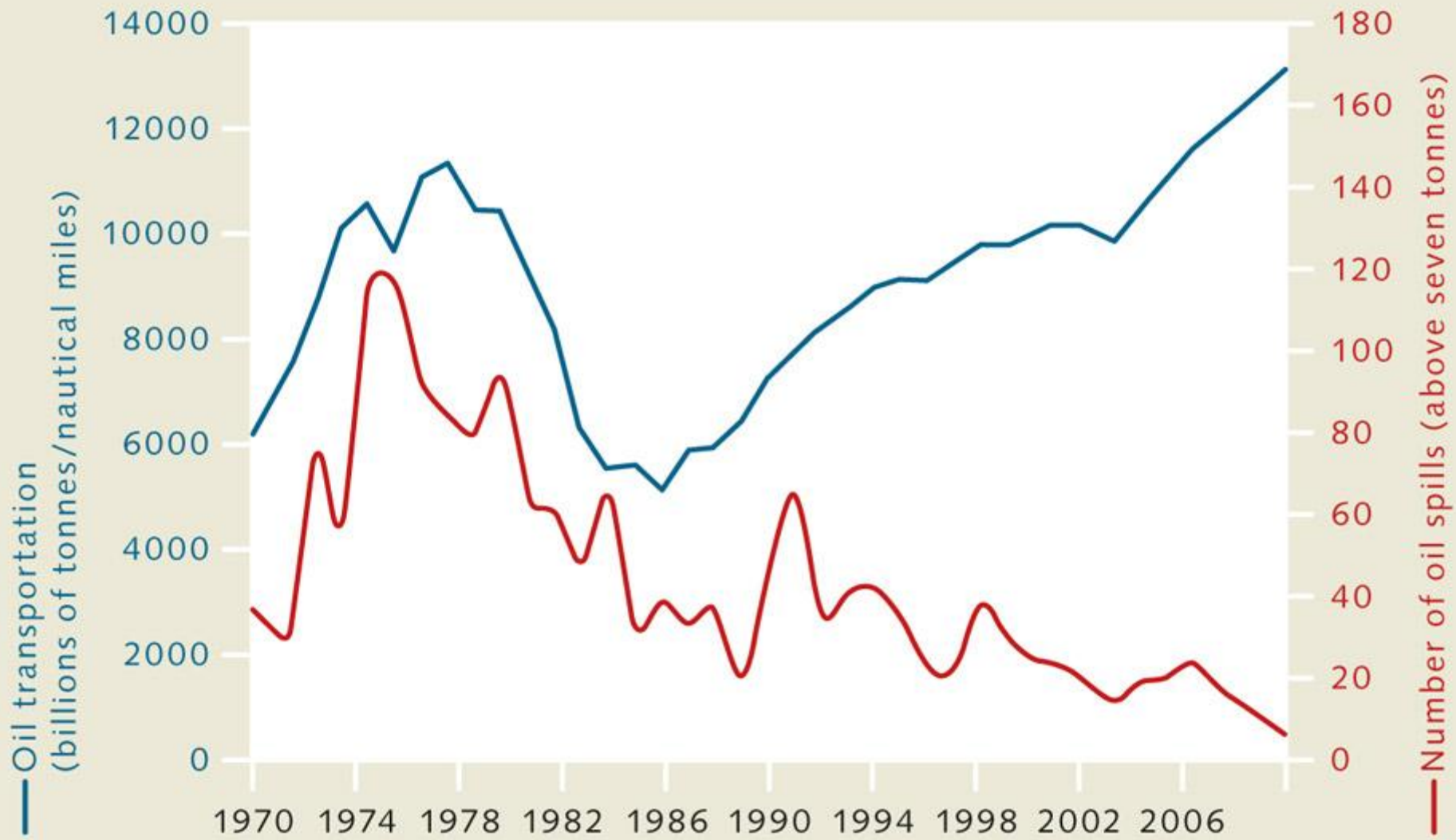


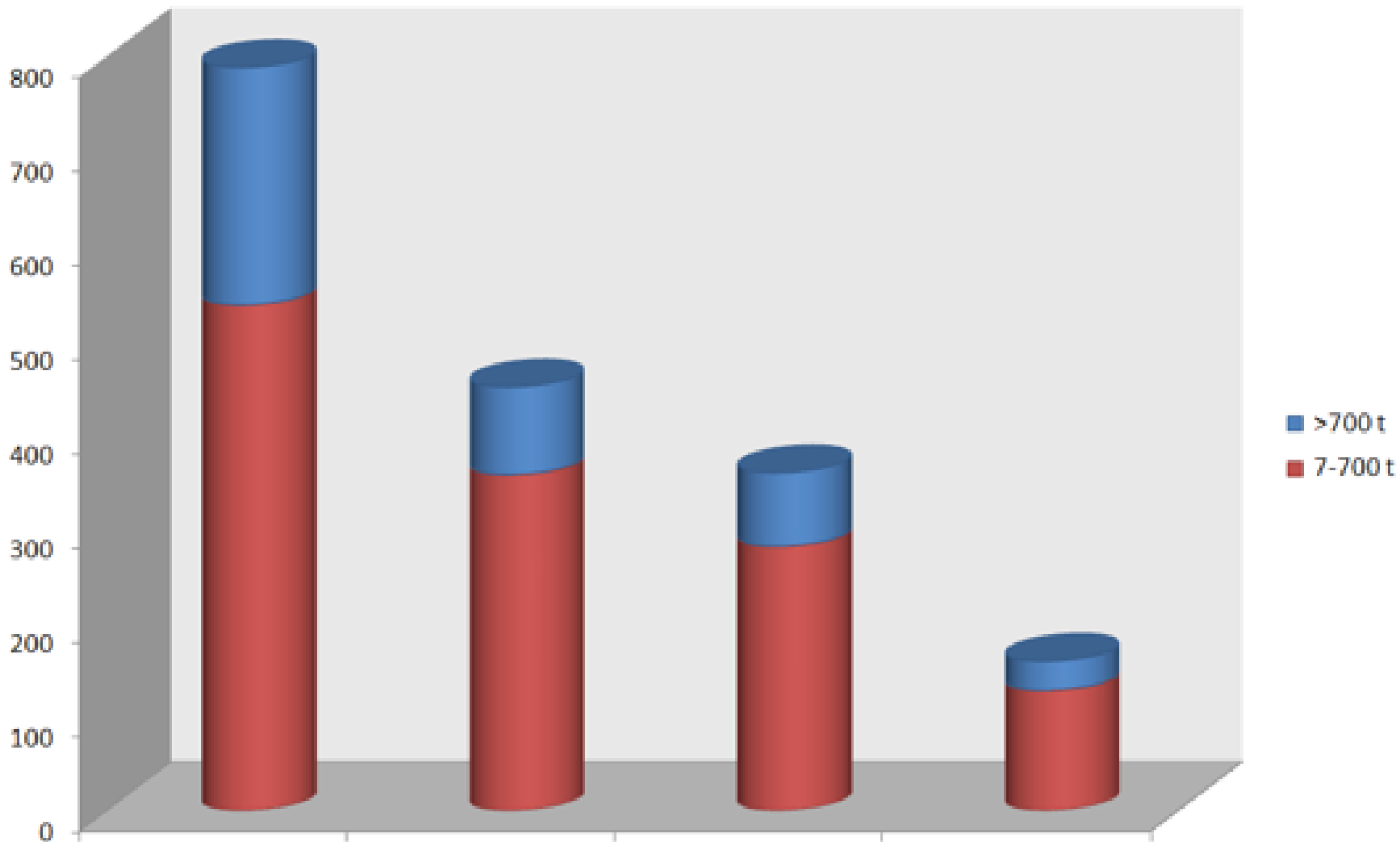
## Η εξέλιξη των απορρίψεων υδρογονανθράκων

Οι απορρίψεις υδρογονανθράκων μειώνονται, παρά το γεγονός ότι η ναυτιλία έχει αυξηθεί σημαντικά, από όγκο λίγο μικρότερο των 20.000 δισ. τονομιλίων το 1994 στα 27.500 δισ. τονομίλια το 2004, εκ των οποίων το 45 % είναι πετρέλαιο.

Πηγή: ITOPF







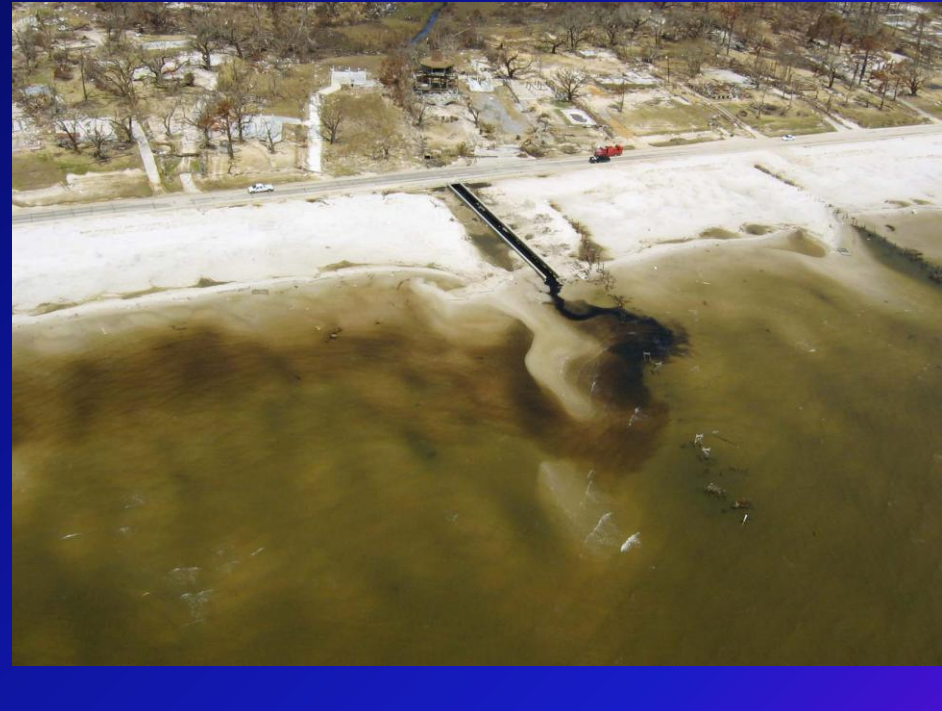
**Η συνολική ποσότητα πετρελαίου παγκοσμίως που εισάγεται στη θάλασσα ανά δεκαετία από το 1970-2008 (BP, 2009)**

# Αλληλουχία των γεγονότων ενός ατυχήματος

Σχήμα 4







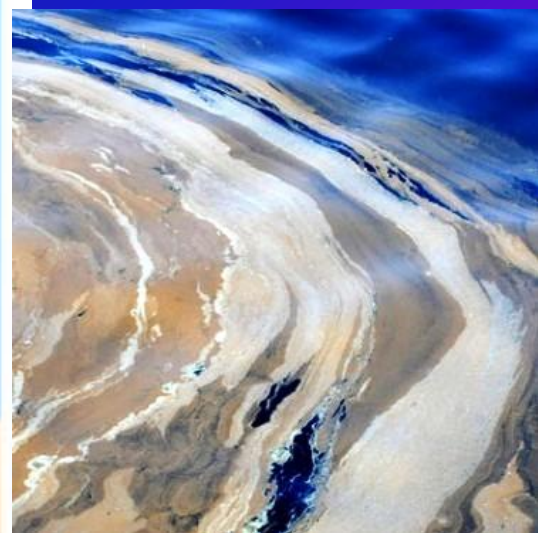
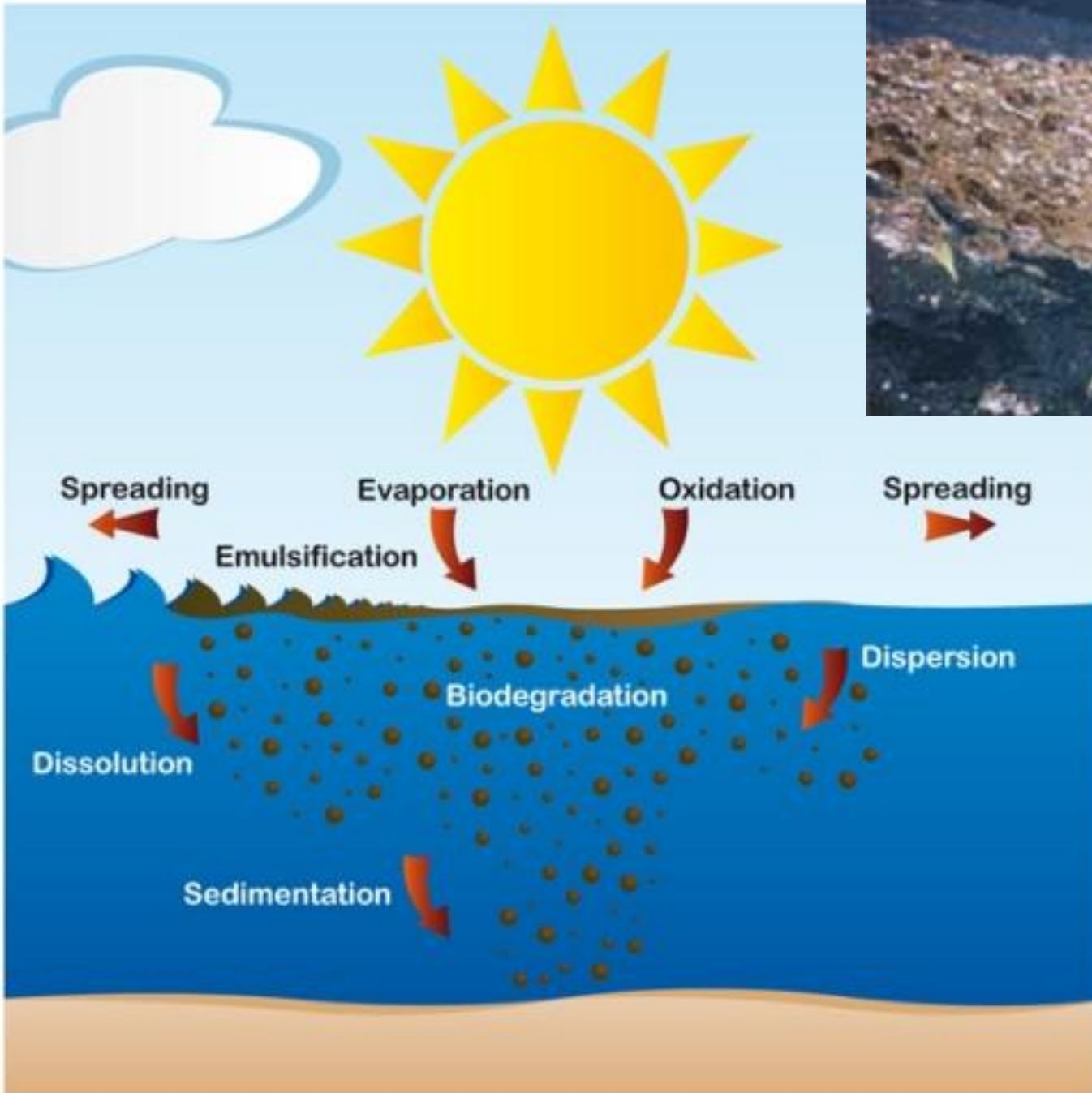


## Η συμπεριφορά του πετρελαίου στο θαλάσσιο περιβάλλον

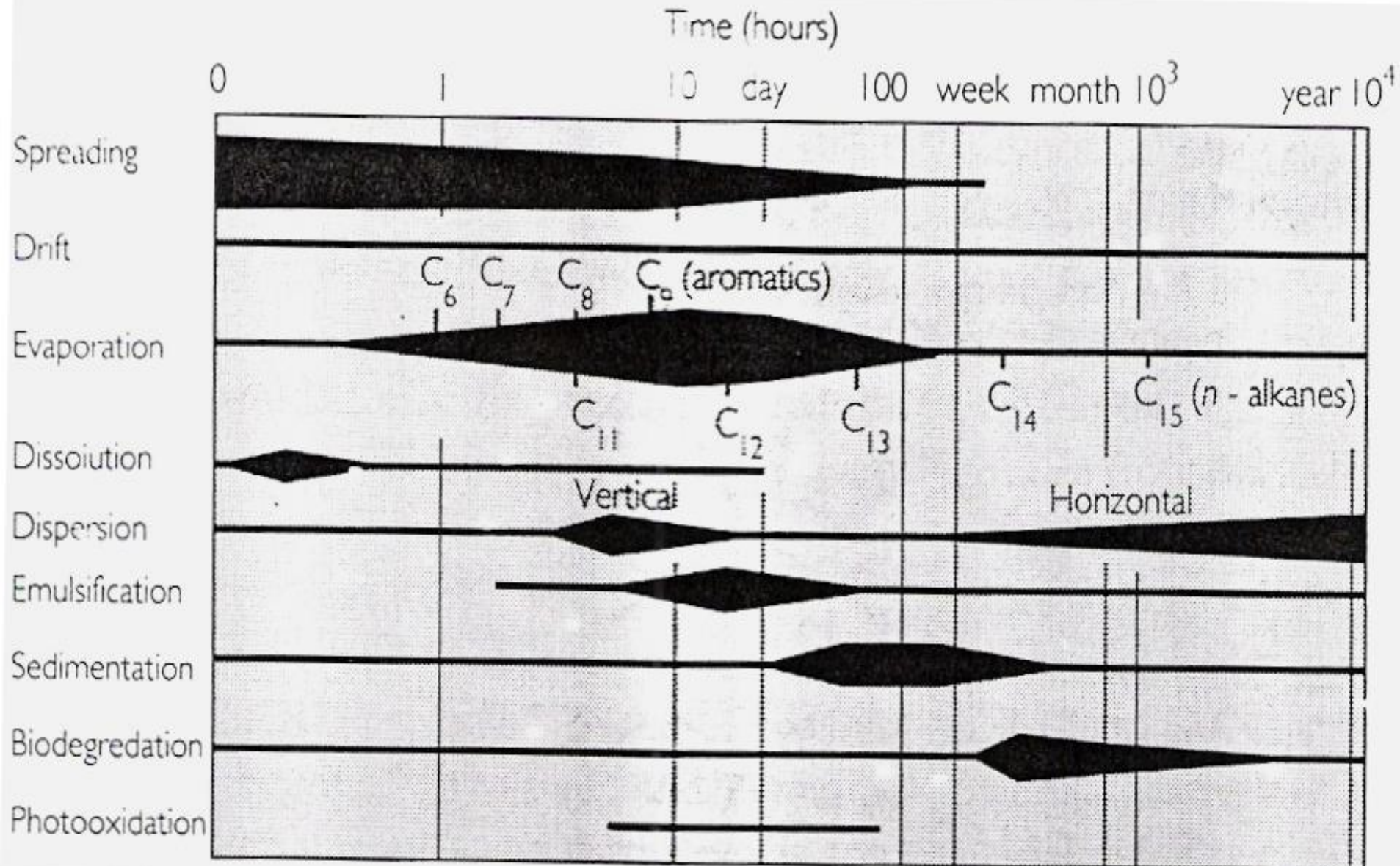
Το πετρέλαιο με την είσοδό του στη θάλασσα μεταφέρεται με του ανέμους, τα θαλάσσια ρεύματα, τα κύματα και τις παλίρροιες.

Ταυτόχρονα, ξεκινά μια σειρά φυσικοχημικών και βιολογικών διεργασιών, που συνολικά προκαλούν την “γήρανση” (weathering) του πετρελαίου. Αυτές είναι:

- Εξάπλωση
- Εξάτμιση (απομάκρυνση των πτητικών συστατικών)
- Διάλυση (απομάκρυνση των διαλυτών συστατικών)
- Φωτοχημική οξείδωση
- Γαλακτωματοποίηση
- Σχηματισμός σωματιδίων πίσσας
- Προσρόφηση σε αιωρούμενα σωματίδια
- Ιζηματοποίηση (μεταφορά στο ίζημα)
- Αποικοδόμηση από τους μικροοργανισμούς
- Βιοσυσσώρευση στους θαλάσσιους οργανισμούς



# The fate of oil on sea surface



## **Τοξικότητα των πετρελαϊκών υδρογονανθράκων**

**Το μη διαλυτό κλάσμα του πετρελαίου μπορεί να καλύψει εξωτερικά τους οργανισμούς και να προκαλέσει ασφυξία, ενώ το διαλυτό κλάσμα είναι υπεύθυνο για την τοξικότητα του πετρελαίου. Η τοξικότητα ακολουθεί τη σειρά:**

**αλκάνια < κυκλοαλκάνια και κυκλοαλκένια  
< αλκένια < αρωματικές ενώσεις**







Αριθμός ατόμων C	Συντακτικός τύπος	Ονομασία κατά IUPAC
13	$C_{13}H_{28}$	n-Tridecane
14	$C_{14}H_{30}$	n-Tetradecane
15	$C_{15}H_{32}$	n-Pentadecane
16	$C_{16}H_{34}$	n-Hexadecane
17	$C_{17}H_{36}$	n-Heptadecane
18	$C_{18}H_{38}$	n-Octadecane
19	$C_{19}H_{40}$	n-Nonadecane
20	$C_{20}H_{42}$	n-Eicosane
21	$C_{21}H_{44}$	n-Heneicosane
22	$C_{22}H_{46}$	n-Docosane
23	$C_{23}H_{48}$	n-Tricosane
24	$C_{24}H_{50}$	n-Tetracosane
25	$C_{25}H_{52}$	n-Pentacosane
26	$C_{26}H_{54}$	n-Hexacosane
27	$C_{27}H_{56}$	n-Heptacosane
28	$C_{28}H_{58}$	n-Octacosane
29	$C_{29}H_{60}$	n-Nonacosane
30	$C_{30}H_{62}$	n-Triacontane
31	$C_{31}H_{64}$	n-Hentriacontane
32	$C_{32}H_{66}$	n-Dotriacontane
33	$C_{33}H_{68}$	n-Tritriacontane
34	$C_{34}H_{70}$	n-Tetratriacontane
35	$C_{35}H_{72}$	n-Pentatriacontane
36	$C_{36}H_{74}$	n-Hexatriacontane
37	$C_{37}H_{76}$	n-Heptatriacontane
38	$C_{38}H_{78}$	n-Octatriacontane
39	$C_{39}H_{80}$	n-Nonatriacontane
40	$C_{40}H_{82}$	n-Tetracontane
41	$C_{41}H_{84}$	n-Pentacotriacontane
42	$C_{42}H_{86}$	n-Hexacotriacontane
43	$C_{43}H_{88}$	n-Heptacotriacontane
44	$C_{44}H_{90}$	n-Octacotriacontane
45	$C_{45}H_{92}$	n-Nonacotriacontane
46	$C_{46}H_{94}$	n-Tetracontane
47	$C_{47}H_{96}$	n-Pentacotriacontane
48	$C_{48}H_{98}$	n-Hexacotriacontane
49	$C_{49}H_{100}$	n-Heptacotriacontane
50	$C_{50}H_{102}$	n-Octacotriacontane
51	$C_{51}H_{104}$	n-Nonacotriacontane
52	$C_{52}H_{106}$	n-Tetracontane
53	$C_{53}H_{108}$	n-Pentacotriacontane
54	$C_{54}H_{110}$	n-Hexacotriacontane
55	$C_{55}H_{112}$	n-Heptacotriacontane
56	$C_{56}H_{114}$	n-Octacotriacontane
57	$C_{57}H_{116}$	n-Nonacotriacontane
58	$C_{58}H_{118}$	n-Tetracontane
59	$C_{59}H_{120}$	n-Pentacotriacontane
60	$C_{60}H_{122}$	n-Hexacotriacontane
61	$C_{61}H_{124}$	n-Heptacotriacontane
62	$C_{62}H_{126}$	n-Octacotriacontane
63	$C_{63}H_{128}$	n-Nonacotriacontane
64	$C_{64}H_{130}$	n-Tetracontane
65	$C_{65}H_{132}$	n-Pentacotriacontane
66	$C_{66}H_{134}$	n-Hexacotriacontane
67	$C_{67}H_{136}$	n-Heptacotriacontane
68	$C_{68}H_{138}$	n-Octacotriacontane
69	$C_{69}H_{140}$	n-Nonacotriacontane
70	$C_{70}H_{142}$	n-Tetracontane
71	$C_{71}H_{144}$	n-Pentacotriacontane
72	$C_{72}H_{146}$	n-Hexacotriacontane
73	$C_{73}H_{148}$	n-Heptacotriacontane
74	$C_{74}H_{150}$	n-Octacotriacontane
75	$C_{75}H_{152}$	n-Nonacotriacontane
76	$C_{76}H_{154}$	n-Tetracontane
77	$C_{77}H_{156}$	n-Pentacotriacontane
78	$C_{78}H_{158}$	n-Hexacotriacontane
79	$C_{79}H_{160}$	n-Heptacotriacontane
80	$C_{80}H_{162}$	n-Octacotriacontane
81	$C_{81}H_{164}$	n-Nonacotriacontane
82	$C_{82}H_{166}$	n-Tetracontane
83	$C_{83}H_{168}$	n-Pentacotriacontane
84	$C_{84}H_{170}$	n-Hexacotriacontane
85	$C_{85}H_{172}$	n-Heptacotriacontane
86	$C_{86}H_{174}$	n-Octacotriacontane
87	$C_{87}H_{176}$	n-Nonacotriacontane
88	$C_{88}H_{178}$	n-Tetracontane
89	$C_{89}H_{180}$	n-Pentacotriacontane
90	$C_{90}H_{182}$	n-Hexacotriacontane
91	$C_{91}H_{184}$	n-Heptacotriacontane
92	$C_{92}H_{186}$	n-Octacotriacontane
93	$C_{93}H_{188}$	n-Nonacotriacontane
94	$C_{94}H_{190}$	n-Tetracontane
95	$C_{95}H_{192}$	n-Pentacotriacontane
96	$C_{96}H_{194}$	n-Hexacotriacontane
97	$C_{97}H_{196}$	n-Heptacotriacontane
98	$C_{98}H_{198}$	n-Octacotriacontane
99	$C_{99}H_{200}$	n-Nonacotriacontane
100	$C_{100}H_{202}$	n-Tetracontane

Πολλοί ερευνητές συχνά προσδιορίζουν το «Carbon Preference Index» (CPI), το οποίο είναι η αναλογία ανάμεσα στα κ-αλκάνια μονού αριθμού ατόμων C ως προς τα κ-αλκάνια ζυγού αριθμού ατόμων C και αρχικά υπολογίστηκε από τους Bray & Evans (1961). Το CPI για τα κ-αλκάνια που προέρχονται από το ακατέργαστο πετρέλαιο και τις ανθρωπογενείς δραστηριότητες, όπως εκπομπές οχημάτων και καύση ορυκτών καυσίμων και βιομάζας προσεγγίζουν την τιμή 1 (Seki *et al.*, 2006). Υψηλότερες τιμές του CPI υποδεικνύουν μεγαλύτερη βιογενή συνεισφορά (Rielley *et al.*, 1991).

Έχει προταθεί το «Natural n-Alkanes Ratio» (NAR) για να υπολογίσει κατά προσέγγιση τα ποσοστά των φυσικών και πετρελαϊκών κ-αλκανίων και ορίζεται ως:

$$\text{NAR} = [\sum \text{n-alk}(C_{19-32}) - 2 \sum \text{ζυγά n-alk}(C_{20-32})] / [\sum \text{n-alk}(C_{19-32})]$$

Αυτή η αναλογία είναι κοντά στο 0 για τους πετρελαϊκούς υδρογονάνθρακες, ενώ περίπου 1 για τα ανώτερα χερσαία φυτά ή θαλάσσια φυτά όπως η ποσειδωνία (Mille *et al.*,

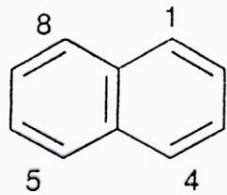
Τα υπολείμματα των ανώτερων χερσαίων φυτών στα ιζήματα της ηπειρωτικής κατωφέρειας παρουσιάζουν μεγάλες συγκεντρώσεις των κ-αλκανίων C27, C29 και C31 (Douglas & Eglinton, 1966/Eglinton & Hamilton, 1967/Giger & Schaffner, 1975/Rielley *et al.*, 1991). Η αναλογία του αθροίσματος των συγκεντρώσεων των κ-αλκανίων με μεγάλες αλυσίδες ατόμων C (C27+C29+C31) προς το άθροισμα των συγκεντρώσεων των κ-αλκανίων με μικρές αλυσίδες ατόμων C (C15+C17+C19) ονομάζεται «Terrigenous/Aquatic Ratio» (TAR) και εξηγεί τη σημασία της αναλογίας χερσαίων εισροών προς υδάτινων εισροών κ-αλκανίων (Bourbonniere & Meyers, 1996). Αναλυτικά:

$$TAR=(C27+C29+C31)/(C15+C17+C19)$$

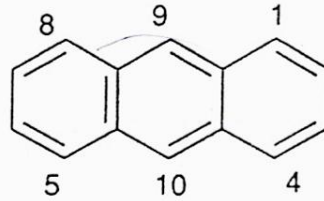
Ο λόγος του αθροίσματος Σ(κ-αλκάνια)/κ-C16 μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως δείκτης για την ύπαρξη πετρελαϊκής ρύπανσης. Στα ιζήματα, οι τιμές <30 υποδεικνύουν ρύπανση με ακατέργαστο πετρέλαιο, ενώ τιμές >50 είναι ενδεικτικές της ύπαρξης βιογενών αλκανίων (Colombo *et al.*, 1989).

Επίσης, ο λόγος κ-αλκανίων C31/C19 μπορεί να αποτελέσει ένδειξη για τις σχετικές αναλογίες εισροών αλλόχθονων και αυτόχθονων υδρογονανθράκων. Ο λόγος αυτός είναι χαμηλός σε όλα τα είδη των θαλασσιών ιζημάτων, ενώ τιμές >0.4 είναι μάλλον ενδεικτικές μη θαλασσιών πηγών (Moldowan *et al.*, 1985).

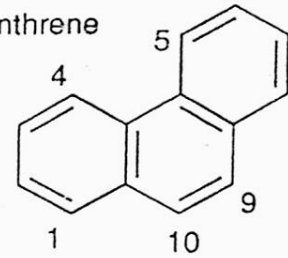
naphthalene



anthracene

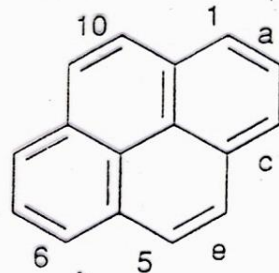


phenanthrene



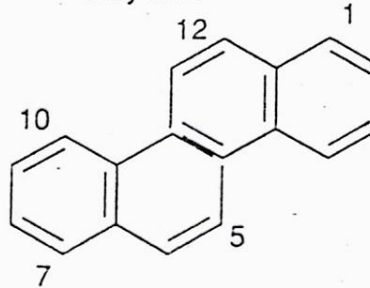
# ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΟΙ

pyrene



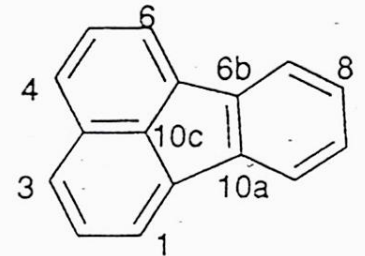
INACTIVE

chrysene



WEAKLY ACTIVE

fluoranthene



INACTIVE

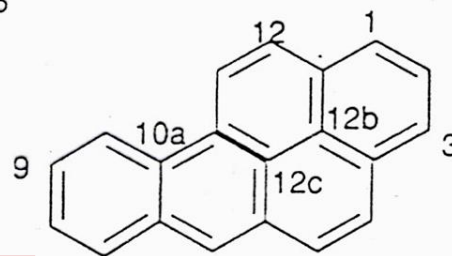
# ΠΟΛΥΑΡΩΜΑΤΙΚΟΙ

perylene



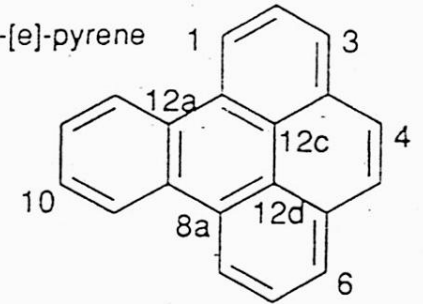
INACTIVE

benzo-[a]-pyrene



STRONGLY ACTIVE

benzo-[e]-pyrene



WEAKLY ACTIVE

# ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ

# Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες (ΠΑΥ)

Οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs) είναι σημαντική κατηγορία ρύπων οι οποίοι προκαλούν καρκίνους και μεταλλάξεις.

Οι PAHs σχηματίζουν μια μεγάλη και ετερογενή ομάδα. Τα πιο τοξικά μέλη αυτής της οικογένειας είναι οι PAHs που περιέχουν τέσσερις έως επτά δακτύλιους.

Οι διαφορετικές φυσικοχημικές ιδιότητες των PAHs καθορίζουν και τον τρόπο εισόδου, μεταφοράς και μετασχηματισμού τους στο θαλάσσιο περιβάλλον.

- Σταθερά οργανικά μόρια
- Αποτελούνται από άνθρακα και υδρογόνο.
- 16 από τους ΠΑΥ συμπεριλαμβάνονται στους 129 κυριότερους ρύπους (EPA).
- 5 από αυτούς ανήκουν και στις 25 ενώσεις που αποτελούν βασική απειλή για την ανθρώπινη υγεία (WHO)

- ✓ *Διαλυτότητα στο νερό:* υδροφοβικές ενώσεις με χαμηλή διαλυτότητα στο νερό σε περιβαλλοντικές συνθήκες.
- ✓ *Τάση ατμών:* πολύ χαμηλές τιμές σε κανονικές συνθήκες περιβάλλοντος.
- ✓ *Συντελεστής κατανομής n-οκτανόλη/νερό ( $\log k_{ow}$ ):* συγγένεια προς την οργανική φάση πολύ μεγαλύτερη από αυτή προς την υδατική.
- ✓ *Συντελεστής κατανομής οργανικού άνθρακα / νερό ( $\log k_{oc}$ ):* υψηλές τιμές



# Πηγές

## ΦΥΣΙΚΕΣ

- Τύρφη
- Λιγνίτης
- Κάρβουνο
- Ακατέργαστο πετρέλαιο
- Ηφαίστεια
- Δασικές πυρκαγιές

## ΑΝΘΡΩΠΟΓΕΝΕΙΣ

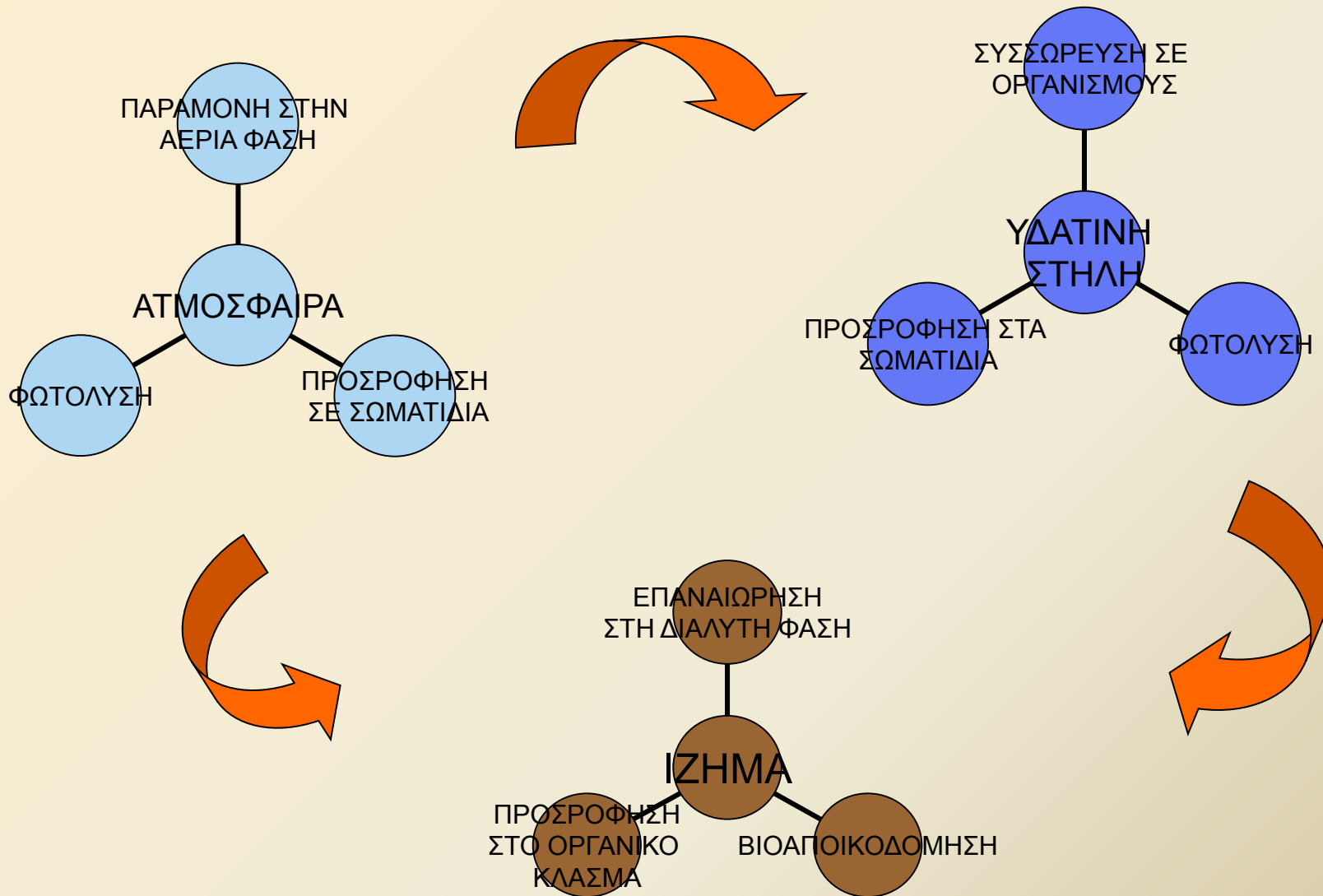
- Επεξεργασία ορυκτού άνθρακα, ακατέργαστου πετρελαίου και φυσικού αερίου
- Ατελής καύση
- Μηχανοκίνητα οχήματα
- Τριβή της ασφάλτου

## Ανθρωπογενείς πηγές των ΡΑΗs στη θάλασσα

- Η διύλιση και οι θαλάσσιες μεταφορές πετρελαίου.
- Η βιομηχανική παραγωγή του αλουμινίου, σιδήρου και χάλυβα, των ελαστικών αυτοκινήτων και χρωστικών.
- Οι διεργασίες στα χυτήρια, τις εγκαταστάσεις παραγωγής ενέργειας και τους αποτεφρωτήρες.
- Οι απορροές από τους δρόμους.
- Η χρήση κορεσμένων πετρελαίων στη συντήρηση ξύλου.
- Τα απόβλητα από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας αστικών αποβλήτων.

- Δεκαέξι PAHs είναι στον κατάλογο προτεραιότητας της US-EPA (Environmental Protection Agency). Αυτοί είναι το Ακεναφθένιο, Ακεναφθυλένιο, Ανθρακένιο, Βενζο[α]ανθρακένιο, Βενζο[α]πυρένιο, Βενζο[β]φθορανθένιο, Βενζο[ζ,η,θ]περυλένιο, Βενζο[κ]φθορανθένιο, Διβενζ[α,η]ανθρακένιο, ΙνδENO[1,2,3-γδ]πυρένιο, Ναφθαλένιο, Πυρένιο, Φαινανθρένιο, Φθορανθένιο, Φθορένιο και Χρυσένιο.
  - Οκτώ PAHs είναι στον κατάλογο προτεραιότητας της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Αυτοί είναι το Ανθρακένιο, Βενζο[α]πυρένιο, Βενζο[β]φθορανθένιο, Βενζο[ζ,η,θ]περυλένιο, Βενζο[κ]φθορανθένιο, ΙνδENO[1,2,3-γδ]πυρένιο, Ναφθαλένιο και Φθορανθένιο.
- Οι PAHs με το χαμηλότερο M.B. (2-3 δακτύλιους) βρίσκονται κυρίως διαλυμένοι στο νερό, ενώ οι PAHs με το μεγαλύτερο M.B. (περισσότερους από 4 δακτύλιους) είναι σχεδόν αποκλειστικά συνδεδεμένοι στην αιωρούμενη σωματιδιακή ύλη και καταλήγουν τελικά στα θαλάσσια ιζήματα.**
- Η εξάτμιση των PAHs από την επιφάνεια της θάλασσας προς την ατμόσφαιρα, εξαρτάται άμεσα από τις μετεωρολογικές συνθήκες.
  - Η συγγένεια των PAHs για τα οργανικά κλάσματα στο ίζημα και το βιόκοσμο είναι υψηλή και οι PAHs συσσωρεύονται έτσι στους οργανισμούς της υδάτινης στήλης και των ιζημάτων, αλλά και στην τροφή τους.

# Μεταφορά και Διασπορά των ΠΑΥ





Οι παρακάτω PAHs έχουν προταθεί ως δείκτες προέλευσης :

- ✓ Το χρυσένιο και βενζο[κ]φθορανθένιο είναι δείκτες της καύσης του λιθάνθρακα.
- ✓ Το βενζο[ζ,η,θ]περυλένιο και το φαινανθρένιο είναι δείκτες ύπαρξης εκπομπών από μηχανοκίνητα οχήματα.
- ✓ Το φαινανθρένιο, φθορανθένιο και πυρένιο είναι δείκτες ύπαρξης απόπλυσης των δρόμων.
- ✓ Το πυρένιο και φθορανθένιο είναι επίσης δείκτες της καύσης οργανικών υλών.
- ✓ Η καύση του πετρελαίου συνδέεται με υψηλές συγκεντρώσεις των πιο πτητικών PAHs, όπως το φθορένιο, φθορανθένιο και πυρένιο, αλλά και με μέτριες συγκεντρώσεις των PAHs με μεγάλα μοριακά βάρη, όπως το βενζο[β]φθορανθένιο και ινδενο[1,2,3-γδ]πυρένιο

Χρησιμοποιούνται συχνά οι λόγοι Φαινανθρένιο/Ανθρακένιο (Phe/Ant) και Φθορανθένιο/Πυρένιο (Fla/Pyr) στον προσδιορισμό προέλευσης των PAHs.

Ο λόγος Phe/Ant, σύμφωνα με θερμοδυναμικούς υπολογισμούς, εξαρτάται από τη θερμοκρασία. Σε υψηλής θερμοκρασίας διεργασίες (περίπου 500-800°C) ο λόγος (Phe/Ant) είναι χαμηλός (4-10). Οι τιμές (Phe/Ant)>10 χαρακτηρίζουν τους PAHs πετρογενούς προέλευσης (φόρτωση/εκφόρτωση του πετρελαίου και των προϊόντων του), ενώ οι τιμές (Phe/Ant)<10 υποδηλώνουν πυρολυτική προέλευση (καύση των ορυκτών καυσίμων). Έχουν αναφερθεί τιμές από 4-10 για τη βενζίνη και τιμές κοντά στο 14 για το ακατέργαστο πετρέλαιο (Budzinski *et al.*, 1997/Baumard *et al.*, 1998).

Οι τιμές (Fla/Pyr)<1 χαρακτηρίζουν τους PAHs πετρογενούς προέλευσης, ενώ οι τιμές (Fla/Pyr)>1 υποδηλώνουν πυρολυτική προέλευση (Motelay-Massei *et al.*, 2007).

Επιπλέον έχει χρησιμοποιηθεί η αναλογία Phe/Ant συναρτήσει της αναλογίας Fla/Pyr για τη διάκριση μεταξύ πετρογενούς και πυρογενούς προέλευσης, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.1 (Mille *et al.*, 2007).

Κατάταξη σε κατηγορίες σύμφωνα με τους χρόνους ημιζωής των PAHs (Mackay *et al.*, 1992)

Κατηγορία	Χρόνος ημιζωής (ώρες)	
	Μέσος όρος	Περιοχή τιμών
1	17	10-30
2	55	30-100
3	170	100-300
4	550	300-1000
5	1700	1000-3000
6	5500	3000-10000
7	17000	10000-30000
8	55000	>30000

Προτεινόμενες κατηγορίες χρόνων ημιζωής των PAHs στα νερά και τα ιζήματα (Mackay *et al.*, 1992)

Ένωση	Νερά	Ιζήματα
Ακεναφθυλένιο	4	7
Ανθρακένιο	4	7
Βενζο[α]ανθρακένιο	5	8
Βενζο[α]πυρένιο	5	8
Βενζο[κ]φλουορανθένιο	5	8
Διβενζ[α,η]ανθρακένιο	5	8
Ναφθαλένιο	3	6
Περυλένιο	5	8
Πυρένιο	5	8
Φαινανθρένιο	4	7
Φλουορανθένιο	5	8
Φλουορένιο	4	7
Χρυσένιο	5	8

		Ιζήματα			Υδάτινη Στήλη		
Μέταλλα	µg/g dw	Ανώτερο Όριο ΚΠΚ	Τιμή Αναφοράς	µg/l	Ανώτερο Όριο ΚΠΚ	Τιμή Αναφοράς	
	Cu	40	10	Cu	10	0.5	
	Zn	150	40	Zn	100	1	
	Cd	1.2	0.1	Cd	1	0.1	
	Hg	0.15	0.01	Hg	1	0.1	
	Pb	50	10	Pb	10	0.5	
PAHs total PAH	Ανώτερο Όριο ΚΠΚ		Τιμή Αναφοράς	Ανώτερο Όριο ΚΠΚ	Τιμή Αναφοράς		
	3.0 µg/g dw		0.2 µg/g dw	5 µg/l	0.1 µg/l		
PCBs total PCB	Ανώτερο Όριο ΚΠΚ		Τιμή Αναφοράς	Ανώτερο Όριο ΚΠΚ	Τιμή Αναφοράς		
	0.02 µg/g dw		0 µg/g dw	0.1 µg/l	0		
Ζιζανιοκτόνα	-			Ανώτερο Όριο ΚΠΚ	Τιμή Αναφοράς		
				0.1 µg/l	0		
<sup>137</sup> Cs	-			Ανώτερο Όριο ΚΠΚ	BC		
				20 Bq/m <sup>3</sup>	1.5		

Ψάρια			Μύδια			
Μέταλλα µg/kg ww		Τιμή Αναφοράς	Ανώτερο Όριο ΚΠΚ		Τιμή Αναφοράς	Ανώτερο Όριο ΚΠΚ
	Hg	35	500	Hg	10	500
	Cd	25	1000	Cd	120	1000
	Pb	25	1500	Pb	160	1500
PAHs µg/kg ww	-		Τιμή Αναφοράς		Ανώτερο Όριο ΚΠΚ	
			0		700	
PCBs µg/kg ww	Τιμή Αναφοράς	Ανώτερο Όριο ΚΠΚ	Τιμή Αναφοράς	Ανώτερο Όριο ΚΠΚ		
	0	450	0	30		
<sup>137</sup> Cs	1250 Bq/kg					



# ΣΥΓΚΡΙΣΕΙΣ ΡΑΗς ΣΤΟ ΘΑΛΑΣΣΙΝΟ ΝΕΡΟ

Περιοχή/Αναφορές	Ενώσεις που ανιχνεύτηκαν	Επίπεδα συγκεντρώσεων
ΒΔ Σαρωνικός (παρούσα εργασία), διαλυτά	PAHs (16)	4-68.2 ng/L
ΒΔ Σαρωνικός (παρούσα εργασία), σωματιδιακά	PAHs (16)	0.6-27.3 ng/L
Ίσθμια-Κεγχρεές (Δήμα, 2000)	(ΣΡΑΗs)	1-2320 μg/L (1997-8)
Σαρωνικός (Δ.Ε.Π.Π.Π.Ε.Θ., 2006)	(ΣΡΑΗs)	100-1560 ng/L (2004)
Σαρωνικός (Δ.Ε.Π.Π.Π.Ε.Θ., 2006)	(ΣΡΑΗs)	70-3010 ng/L (2005)
Κόλπος Ελευσίνας, Σαλαμίνα (Valavanidis <i>et al.</i> , 2008)	PAHs (17)	425-459 ng/L
Κόλπος Ελευσίνας (Ανδρούτσος, 2003)	PAHs (17)	22-187 ng/L ανά PAH (2002)
Αίγινα (Valavanidis <i>et al.</i> , 2008)	PAHs (17)	103-124 ng/L
Ανάβυσσος (Ντίλη, 2006)	PAHs (16)	16-22 ng/L (2005)
Λιμάνι Σητείας (Ντίλη, 2006)	PAHs (16)	6-78 ng/L (2005-6)
Πατραϊκός* (Mimikos <i>et al.</i> , 1984)	(ΣΡΑΗs)	3000-9900 ng/L (1982)
Ευβοϊκός (Τριανταφυλλάκη, 2005)	PAHs (17)	12-224 ng/L (2003-4)
Μαλιακός (Τριανταφυλλάκη, 2005)	PAHs (17)	12-214 ng/L (2003-4)
Βόρειο Αιγαίο (Hatzianestis & Sklivagou, 2002), διαλυτά	PAHs 2-6 αρωμ. δακτυλίων	1.6-33.0 ng/L (1997-9)
Βόρειο Αιγαίο (Hatzianestis & Sklivagou, 2002), σωματιδιακά	PAHs 2-6 αρωμ. δακτυλίων	0.04-10.2 ng/L (1997-9)

# ΥΔΡΟΓΟ- ΝΑΝΘΡΑΚΕΣ ΣΕ ΙΖΗΜΑΤΑ

Περιοχή/Αναφορές	Ενώσεις που ανιχνεύτηκαν	Επίπεδα συγκεντρώσεων
ΒΔ Σαρωνικός (παρούσα εργασία)	PAHs (16)	72.2-184.9 ng/g
ΒΔ Σαρωνικός παράκτιοι (παρούσα εργασία)	κ-αλκάνια	1073.5-1940.6 ng/g
Σαρωνικός (Δ.Ε.Π.Π.Π.Ε.Θ., 2006)	Ολικοί PAHs	108.5-8416.9 μg/g (2004)
Δ Σαρωνικός (Botsou & Hatzianestis, 2012)	PAHs (21)	109-224 ng/g (2005-2008)
Κόλπος Ελευσίνας (Δ.Ε.Π.Π.Π.Ε.Θ., 2006)	Ολικοί PAHs	1615.6-3569.3 ng/g
Ανοικτός Σαρωνικός & Ελευσίνα (Hatzianestis <i>et al.</i> , 2003)	n-αλκάνια	2000-13000 ng/g
Σαρωνικός (Δ.Ε.Π.Π.Π.Ε.Θ., 2006)	Αλειφατικοί υδρογονάνθρακες	21.5-1768 μg/g (2004-5)
Κορινθιακός (Δ.Ε.Π.Π.Π.Ε.Θ., 2006)	Ολικοί PAHs	283-4248 ng/g (2004)
Παγασητικός (Δ.Ε.Π.Π.Π.Ε.Θ., 2006)	Ολικοί PAHs	10.,3-5158 ng/g (2004)
Κόλπος Θεσσαλονίκης (Botsou & Hatzianestis, 2012)	PAHs (21)	145-943 ng/g (2005-2008)
Κορινθιακός Κόλπος (Botsou & Hatzianestis, 2012)	PAHs (21)	207-26632 ng/g (2005-2008)
Β Ευβοϊκός Κόλπος (Botsou & Hatzianestis, 2012)	PAHs (21)	133-6776 ng/g (2005-2008)
Λιμάνι Σητείας (Ντίλη, 2006)	PAHs (16)	316 ng/g (2005-2006)
Κόλπος Σμύρνης, Θάλασσα του Μαρμαρά (Tolun <i>et al.</i> , 2006)	Ολικοί PAHs	240-11 400 ng/g

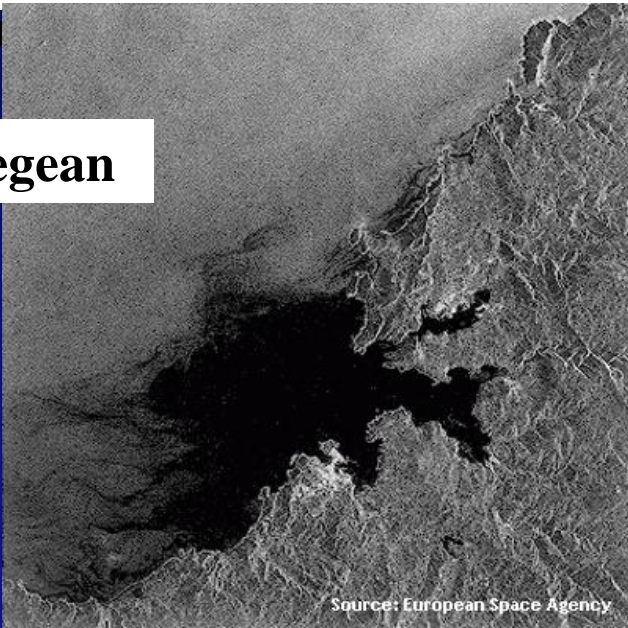
Super Tanker Sea Empress, Wales 1996,



## Remote sensing control of oil spills

- Μπορούμε να ανιχνεύσουμε την θέση της πετρελαιοκηλίδας, το μέγεθος και την κατεύθυνση της κίνησής της.
- Δεν μπορούμε, για την ώρα, να ξέρουμε το πάχος της κηλίδας και τον τύπο του

Αegean

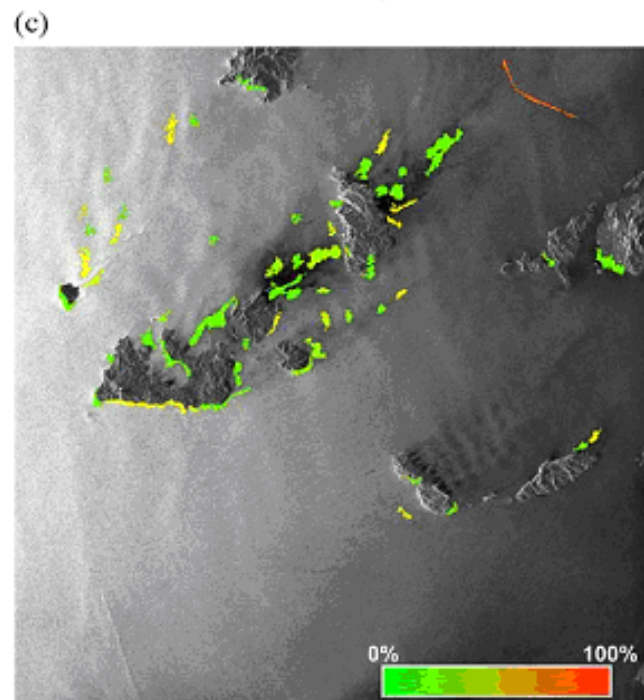
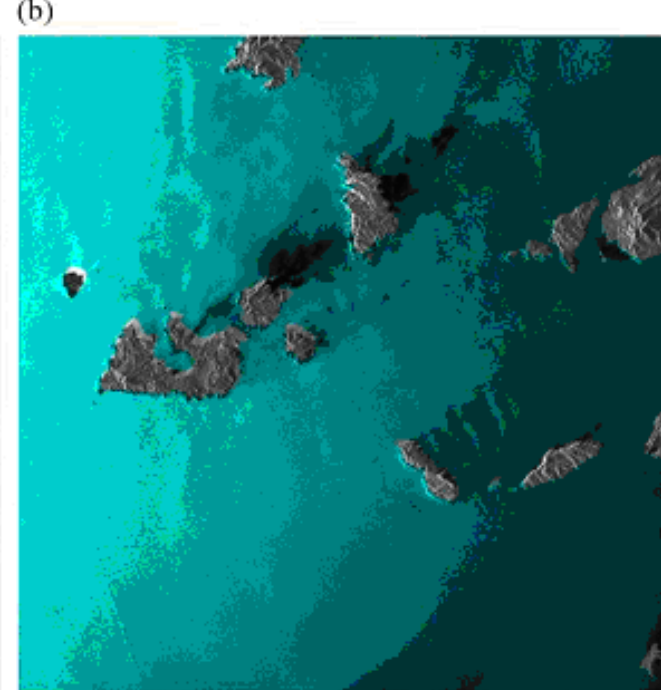
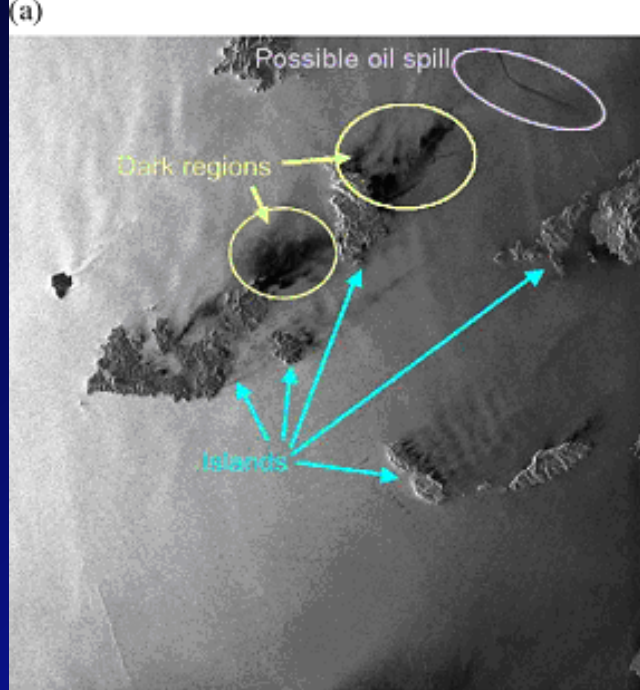


Source: European Space Agency

Λουιζιάνα 2010



Οι πετρελαιο-  
κηλίδες καταγρά-  
φονται ως σκούρες  
κηλίδες χαρακτη-  
ριστικού σχήματος.  
Υπάρχει σημαντική  
πιθανότητα ψευδο-  
συναγερμών από  
κηλίδες που δεν  
είναι πετρέλαιο.  
Έιδικό λογισμικό  
αναπτύχθηκε για να  
αντιμετωπίσει το  
πρόβλημα  
Εφαρμογή σε  
Σέριφο –Σίφνο-  
Μήλο

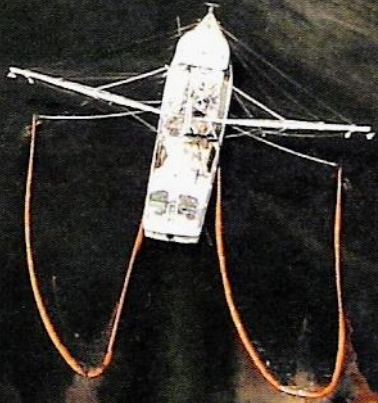






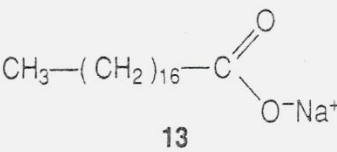
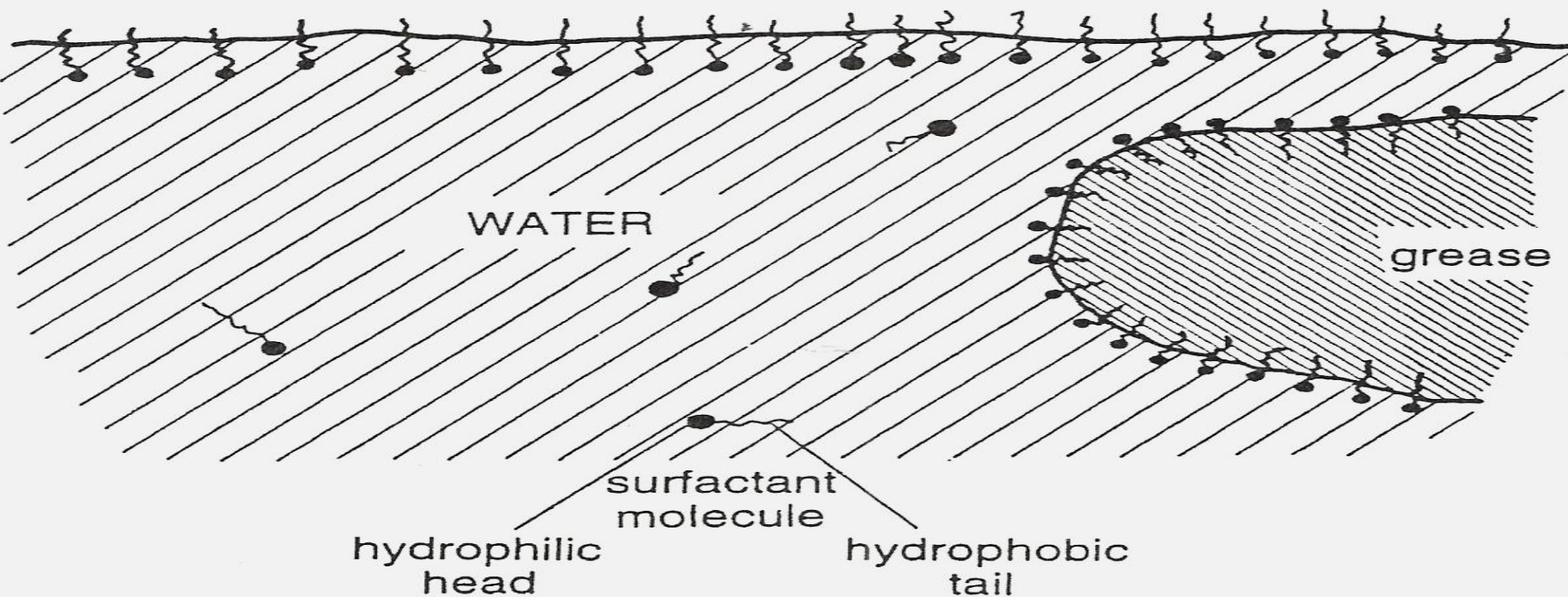


Γαριδάδικα έχουν  
ριχτεί στη μάχη του  
περιορισμού της  
πετρελαιοκηλίδας,  
μαζεύοντας το  
πετρέλαιο με ελαστικά  
φράγματα.

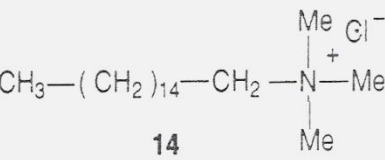




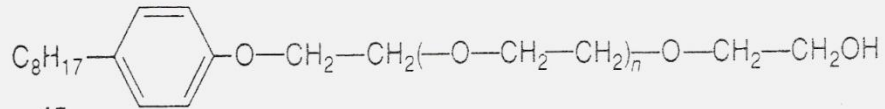
AIR



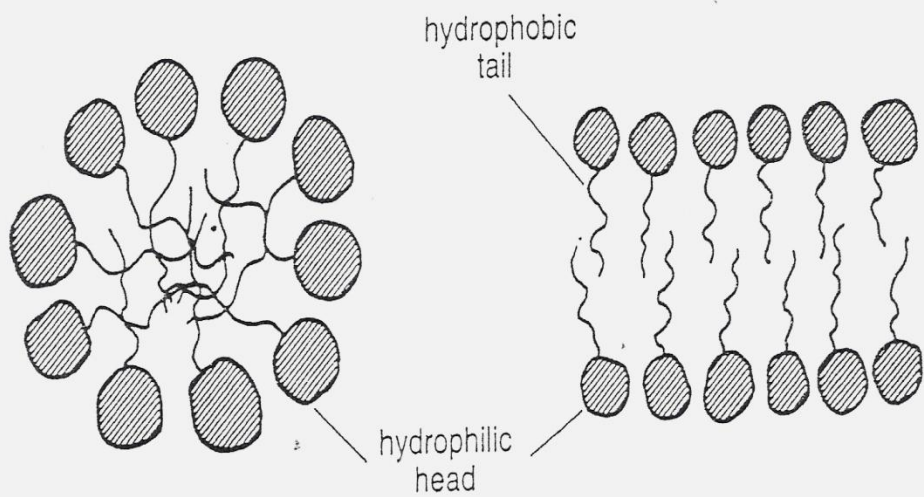
A soap - sodium stearate

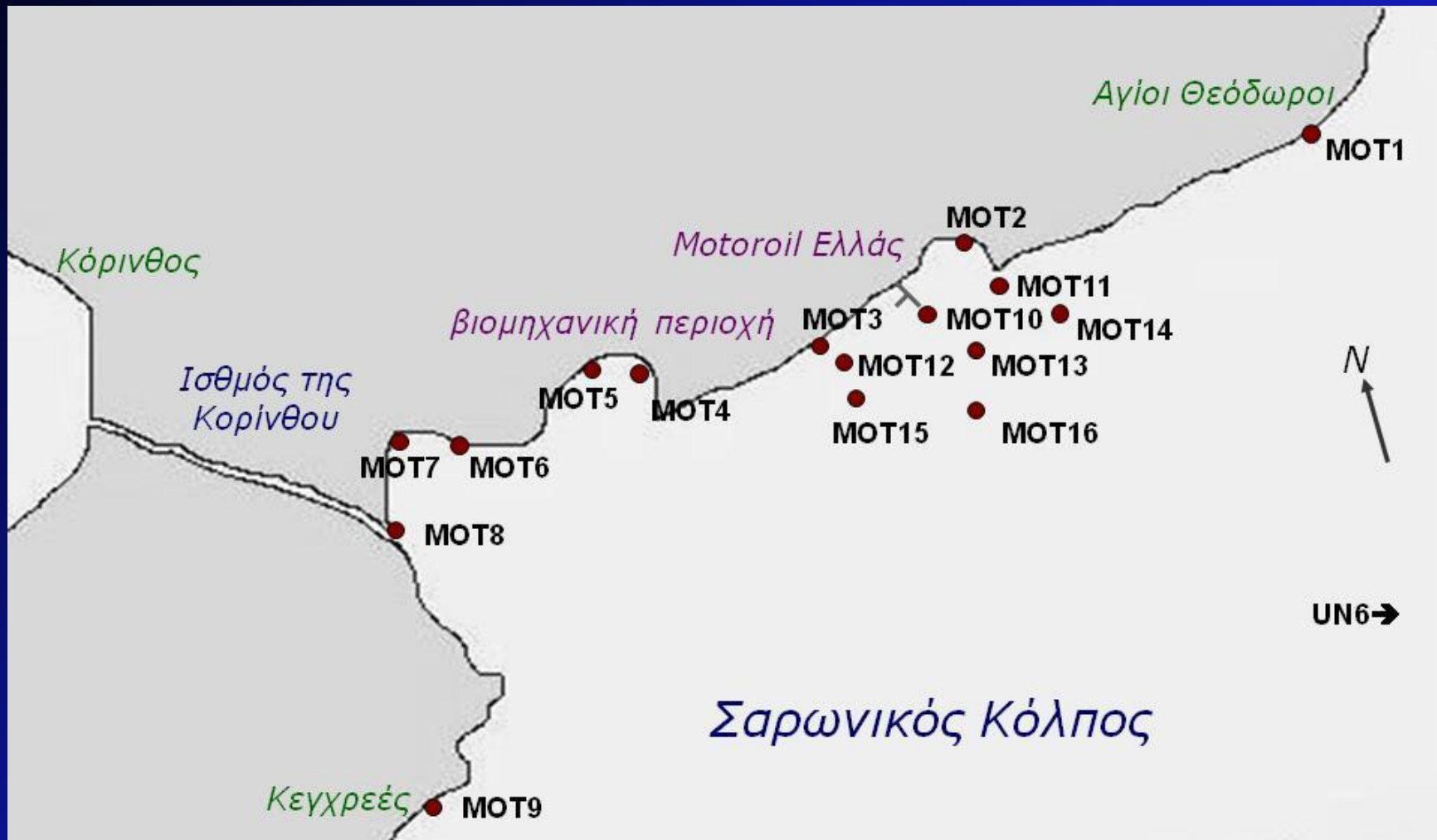


Hexadecyl trimethylammonium chloride used for home laundry and fabric conditioning



hexaethoxyethylene glycol monoether of *p*-octyl phenol (when  $n=4$ )

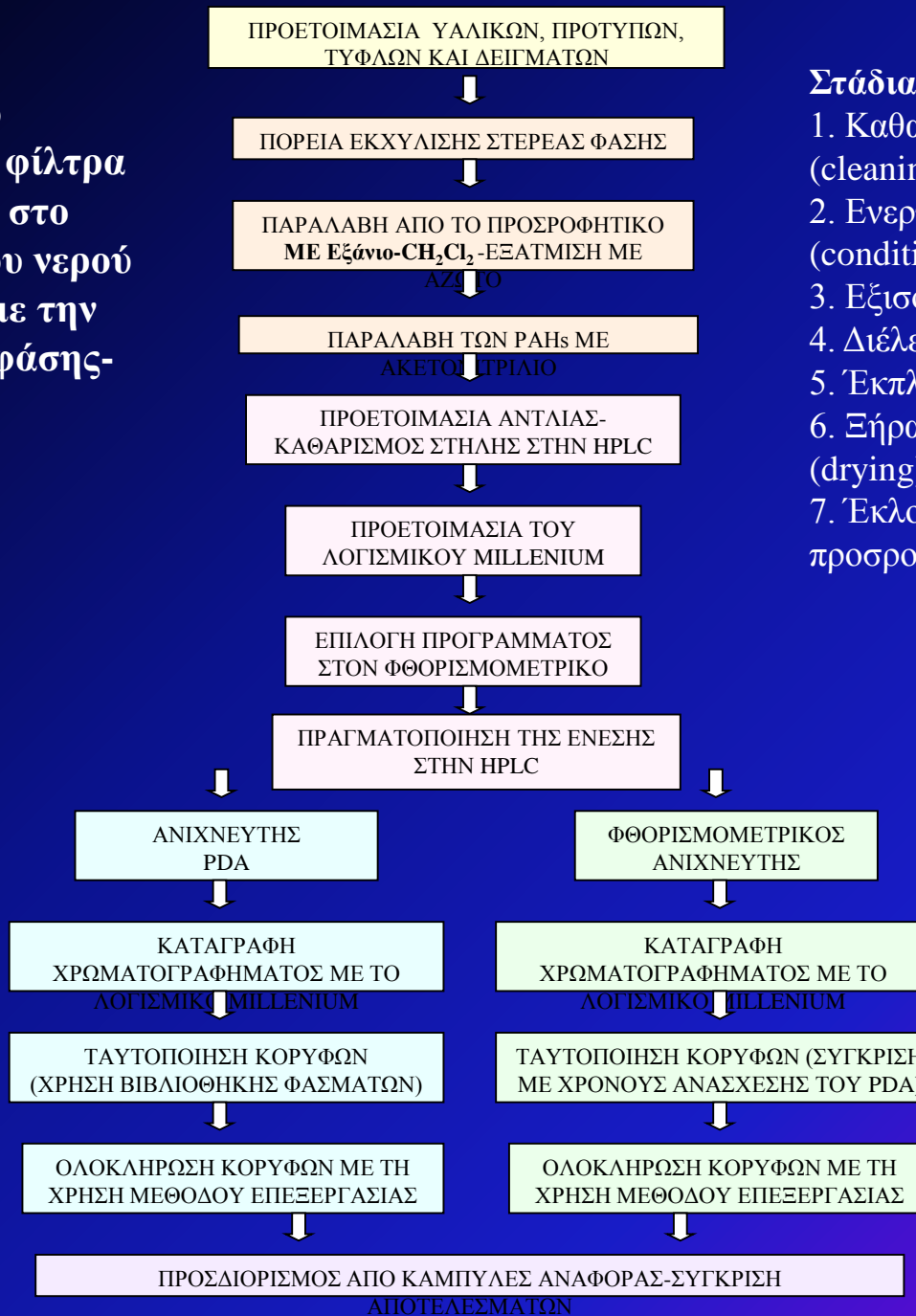






Έγινε διήθηση στο θαλασσινό νερό με φίλτρα υάλου και οι PAHs στο διαλυτό κλάσμα του νερού προσδιορίστηκαν με την εκχύλιση στερεάς φάσης-SPE (A).

Για τους PAHs στο σωματιδιακό κλάσμα (φίλτρα υάλου) του νερού εφαρμόστηκε πρώτα η μέθοδος εκχύλισης με υπερήχους και στη συνέχεια έγινε ο καθαρισμός του εκχυλίσματος με την SPE (B).



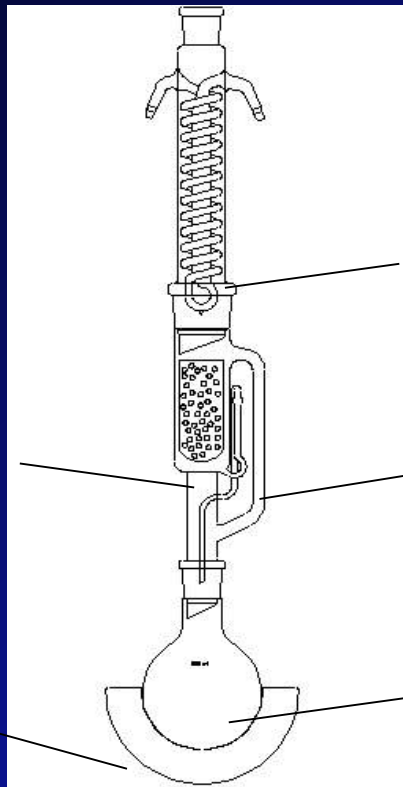
### Στάδια SPE

1. Καθαρισμός προσροφητικού (cleaning).
2. Ενεργοποίηση προσροφητικού (conditioning).
3. Εξισορρόπηση (equilibration).
4. Διέλευση δείγματος (sample loading).
5. Έκπλυση της στήλης (washing).
6. Ξήρανση του προσροφητικού (drying).
7. Έκλυση επιθυμητών ουσιών από το προσροφητικό (elution).

Ένωση	LOD (A) (ng/L)	LOD (B) (ng/L)
Ναφθαλένιο	18.1	19.5
Ακεναφθουλένιο	11.2	12.0
Ακεναφθένιο	1.0	1.0
φλουορένιο	0.4	0.6
Φαιανθρένιο	0.9	0.9
Ανθρακένιο	0.6	0.7
φλουορανθένιο	0.9	0.9
Πυρένιο	0.5	0.6
Βενζο[α]ανθρακένιο	0.8	0.9
Χρυσένιο	1.3	2.0
Βενζο[β]φλουορανθένιο	1.1	4.9
Βενζο[κ]φλουορανθένιο	2.6	3.0
Βενζο[α]πυρένιο	2.5	5.8
Διβενζ[α,η]ανθρακένιο	1.9	7.9
Βενζο[ζ,η,θ]περυλένιο	2.2	3.6
Ινδενο[1,2,3-γδ]πυρένιο	4.2	9.1

# ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ-ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ ΡΑΗ's

Στα ιζήματα προσδιορίστηκαν οι ΡΑΗs και τα κ-αλκάνια μέσω της μεθόδου εκχύλισης Soxhlet



Φύσιγγα  
κυτταρίνης  
με δείγμα

Ψυκτήρας  
Dimroth

Εκχυλιστήρας  
Soxhlet

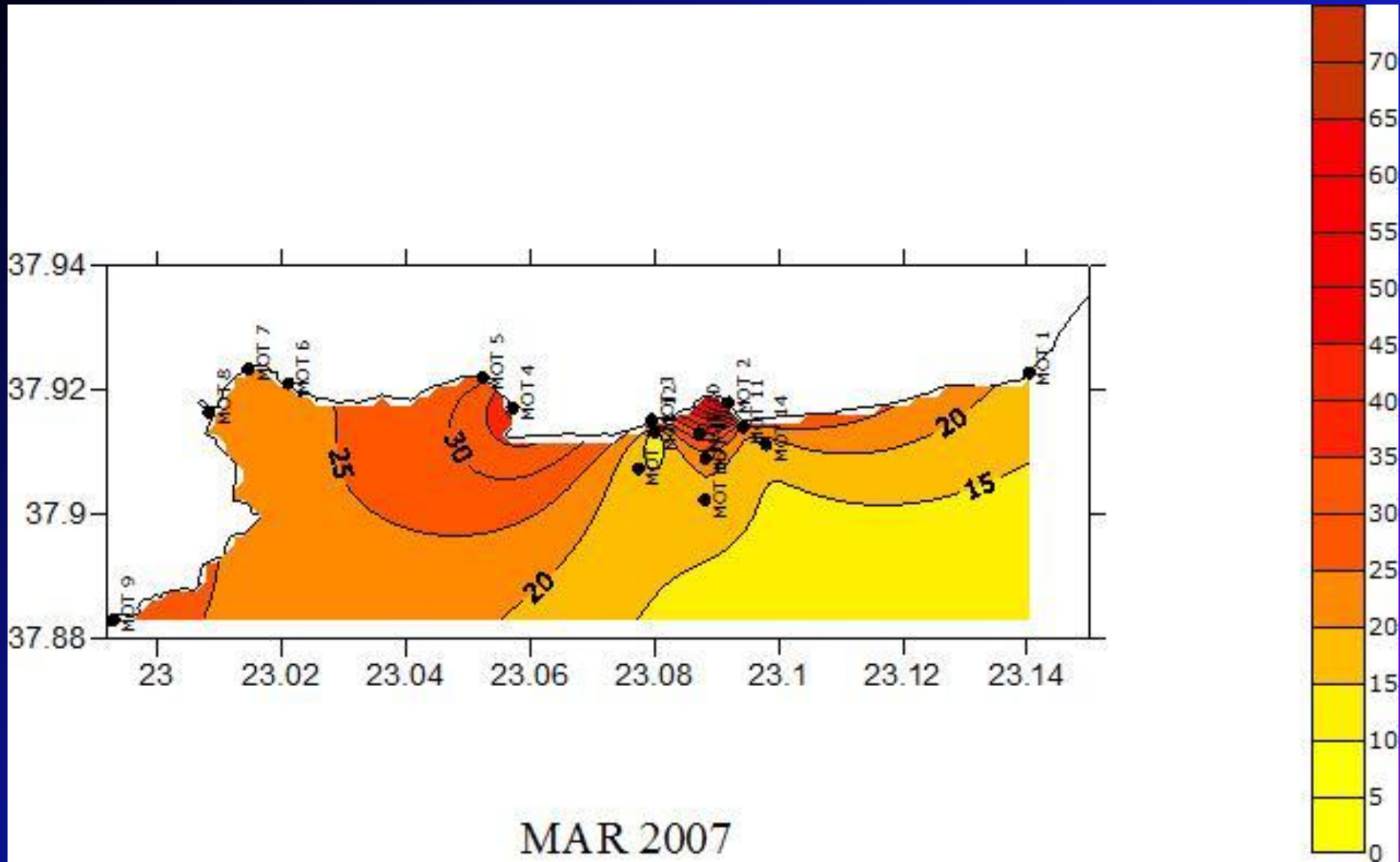
Σφαιρική  
φιάλη  
με διαλύτη/ες

Ένωση	LOD (ng/g)	Ένωση	LOD (ng/g)
Ναφθαλένιο	2.9	Βενζο[α]ανθρακένιο	0.9
Ακεναφθυλένιο	0.4	Χρυσένιο	0.8
Ακεναφθένιο	0.4	Βενζο[β]φλουορανθένιο	0.7
φλουορένιο	0.7	Βενζο[κ]φλουορανθένιο	0.9
Φαινανθρένιο	0.9	Βενζο[α]πυρένιο	0.7
Ανθρακένιο	0.4	Διβενζ[α,η]ανθρακένιο	0.4
φλουορανθένιο	1.8	Βενζο[ζ,η,θ]περυλένιο	0.4
Πυρένιο	0.6	Ινδανο[1,2,3-γδ]πυρένιο	2.5

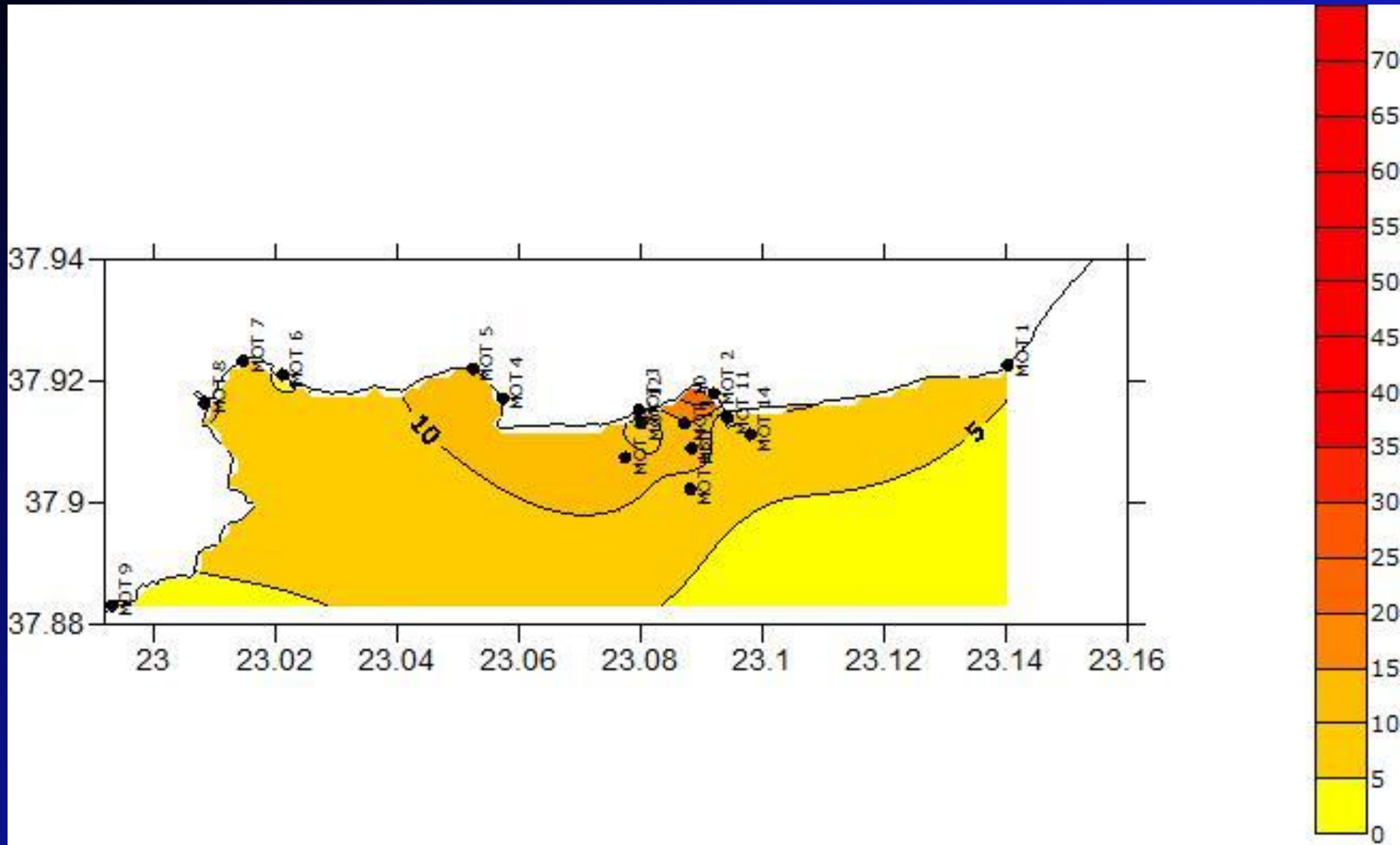
- Το εκχύλισμα από τη συσκευή Soxhlet διαχωρίστηκε σε 2 κλάσματα μέσω χρωματογραφίας στήλης με Silica gel.
- Το κλάσμα 1 συλλέχθηκε με κ-εξάνιο για τον προσδιορισμό των κ-αλκανίων.
- Το κλάσμα 2 συλλέχθηκε με διχλωρομεθάνιο:κ-εξάνιο 1:1 (v/v) για τον προσδιορισμό των ΡΑΗs.

Ο τελικός προσδιορισμός έγινε με την HPLC (ΡΑΗs) και GC-MS (κ-αλκάνια)

# Επιφανειακή κατανομή συγκεντρώσεων των συνολικών διαλυτών PAHs στην περιοχή μελέτης



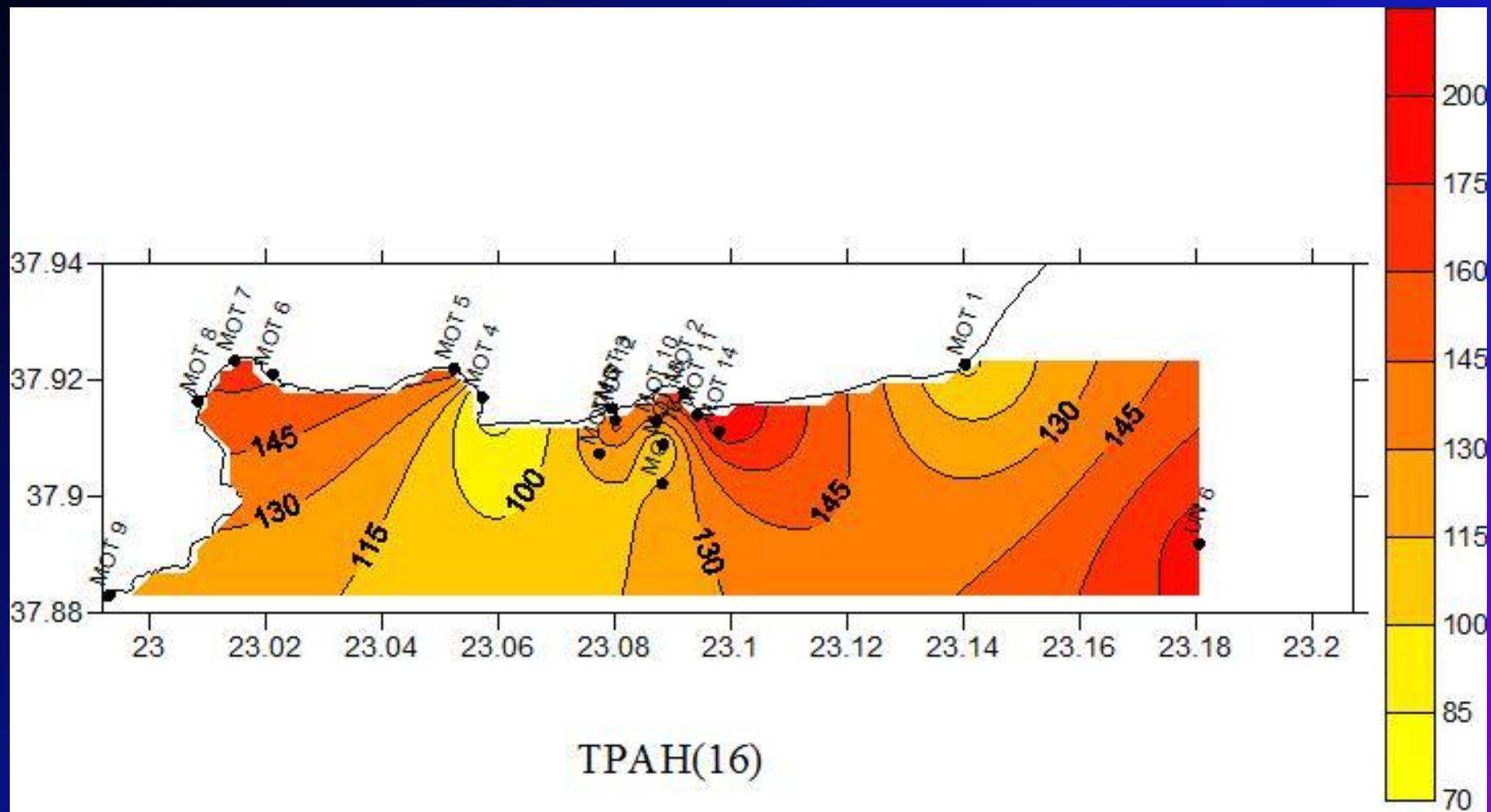
# Επιφανειακή κατανομή συγκεντρώσεων των συνολικών σωματιδιακών ΡΑΗs στην περιοχή μελέτης



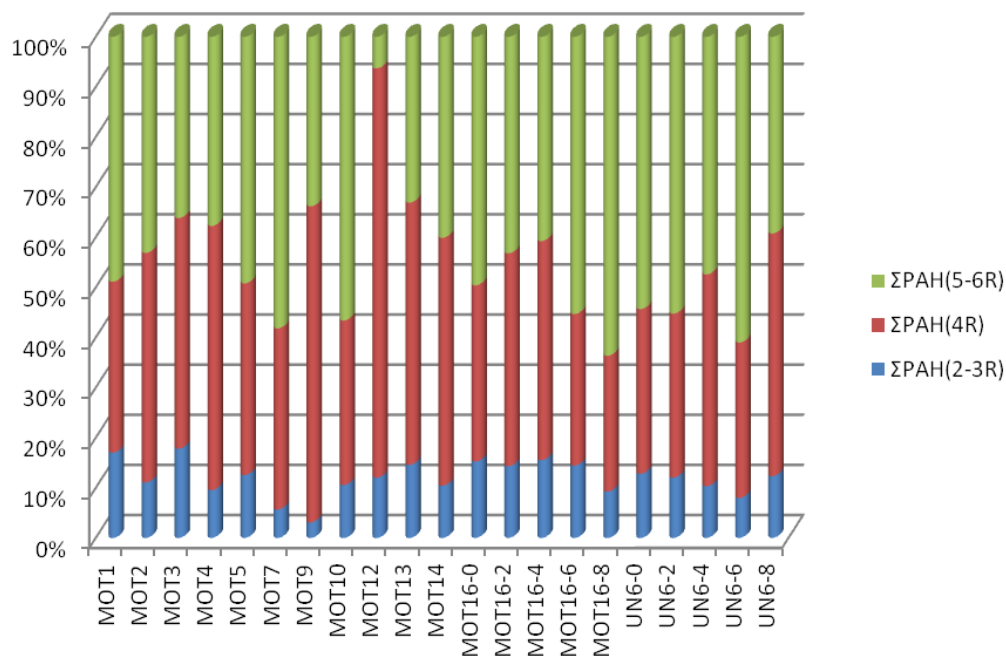
MAR 2007



# ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΡΑΗΣ ιζήματα



# ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΡΑΗs ιζήματα

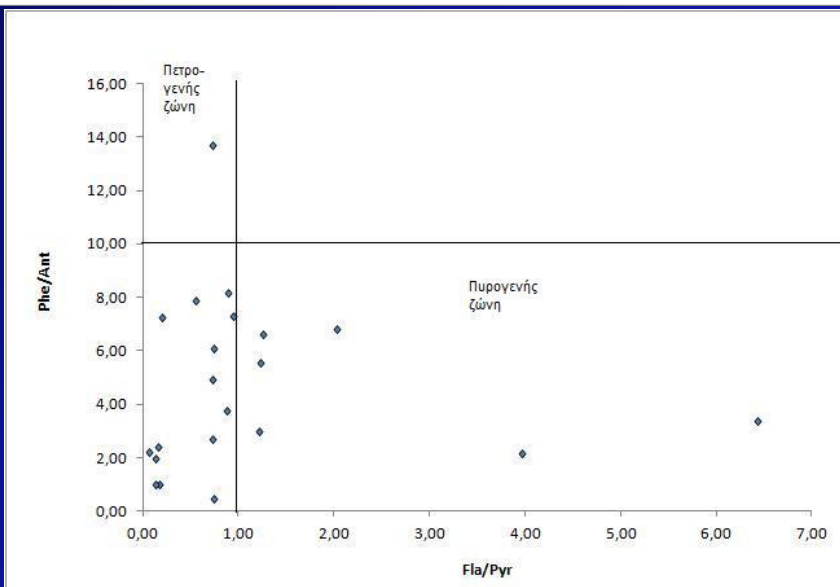


Ποσοστιαία κατανομή των συγκεντρώσεων των ΡΑΗs με 2-3, 4 και 5-6 αρωματικούς δακτυλίους στα ιζήματα

□ Οι δείκτες προέλευσης που εξηγούν την προέλευση των ΡΑΗs συνηγορούν στο συμπέρασμα μικτής παρουσίας πετρογενούς και πυρογενούς κατάστασης.

□ Προφανώς, σε περιοχές προδήλως επιβαρυνμένες από πετρελαϊκή ρύπανση μπορούν να υπάρχουν και ενδείξεις ΡΑΗ πυρολυτικής προέλευσης.

□ Στο διάγραμμα Phe/Ant συναρτήσει της αναλογίας Fla/Pyr φαίνεται ότι οι περισσότεροι σταθμοί παρουσιάζουν τιμές που υποδηλώνουν συνδυασμό πετρογενούς και πυρολυτικής προέλευσης.





BloggingBeirut.com

BloggingBeirut.com



BloggingBeirut.com

BloggingBeirut.com







Τέλος Ενότητας

# Χρηματοδότηση

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό έχει αναπτυχθεί στο πλαίσιο του εκπαιδευτικού έργου του διδάσκοντα.
- Το έργο «**Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα στο Πανεπιστήμιο Αθηνών**» έχει χρηματοδοτήσει μόνο την αναδιαμόρφωση του εκπαιδευτικού υλικού.
- Το έργο υλοποιείται στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «**Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση**» και συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και από εθνικούς πόρους.



**ΣΗΜΕΙΩΜΑΤΑ**

# Σημείωμα Ιστορικού Εκδόσεων Έργου

Το παρόν έργο αποτελεί την έκδοση 1.0.

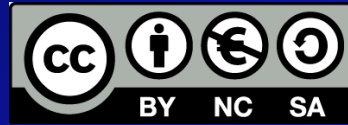


# Σημείωμα Αναφοράς

Copyright Εθνικών και Καποδιστριακών Πανεπιστημίων Αθηνών,  
Εμμανουήλ Δασενάκης 2015. Εμμανουήλ Δασενάκης. «Χημεία  
Περιβάλλοντος. Πετρελαϊκοί υδρογονάνθρακες». Έκδοση: 1.0. Αθήνα  
2015. Διαθέσιμο από τη δικτυακή διεύθυνση:  
<http://opencourses.uoa.gr/courses/CHEM3> .

# Σημείωμα Αδειοδότησης

Το παρόν υλικό διατίθεται με τους όρους της άδειας χρήσης Creative Commons Αναφορά, Μη Εμπορική Χρήση Παρόμοια Διανομή 4.0 [1] ή μεταγενέστερη, Διεθνής Έκδοση. Εξαιρούνται τα αυτοτελή έργα τρίτων π.χ. φωτογραφίες, διαγράμματα κ.λ.π., τα οποία εμπεριέχονται σε αυτό και τα οποία αναφέρονται μαζί με τους όρους χρήσης τους στο «Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων».



[1] <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

Ως Μη Εμπορική ορίζεται η χρήση:

- που δεν περιλαμβάνει άμεσο ή έμμεσο οικονομικό όφελος από την χρήση του έργου, για το διανομέα του έργου και αδειοδόχο
- που δεν περιλαμβάνει οικονομική συναλλαγή ως προϋπόθεση για τη χρήση ή πρόσβαση στο έργο
- που δεν προσπορίζει στο διανομέα του έργου και αδειοδόχο έμμεσο οικονομικό όφελος (π.χ. διαφημίσεις) από την προβολή του έργου σε διαδικτυακό τόπο

Ο δικαιούχος μπορεί να παρέχει στον αδειοδόχο ξεχωριστή άδεια να χρησιμοποιεί το έργο για εμπορική χρήση, εφόσον αυτό του ζητηθεί.

# Διατήρηση Σημειωμάτων

Οποιαδήποτε αναπαραγωγή ή διασκευή του υλικού θα πρέπει να συμπεριλαμβάνει:

- το Σημείωμα Αναφοράς
- το Σημείωμα Αδειοδότησης
- τη δήλωση Διατήρησης Σημειωμάτων
- το Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (εφόσον υπάρχει)

μαζί με τους συνοδευόμενους υπερσυνδέσμους.

# Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (1/9)

Το Έργο αυτό κάνει χρήση των ακόλουθων έργων:

## Εικόνες/Σχήματα/Διαγράμματα/Φωτογραφίες

Εικόνα 1: [διαφάνεια 2] Πετρελαιοί υδρογονάνθρακες. Copyrighted. Σύνδεσμος: <http://www.istockphoto.com/vector/oil-world-861517> . Πηγή: [www.istockphoto.com](http://www.istockphoto.com).

Εικόνα 2: [διαφάνεια 3] Oil discovery, extraction, transport, refinery and consumer. Copyrighted.

Εικόνα 3: [διαφάνεια 5 άνω αριστερά] Hydrocarbons. Copyrighted.

Εικόνα 4: [διαφάνεια 5 κάτω δεξιά] Non-Hydrocarbons. Copyrighted.

Εικόνα 5: [διαφάνεια 6] Refinery. Copyrighted.

Εικόνα 6: [διαφάνεια 8] Οι δρόμοι του εμπορίου του πετρελαίου παγκοσμίως (σε εκατ. τόνους) για το 2008. Copyrighted. Σύνδεσμος:

<http://www.scdigest.com/assets/newsviews/09-06-26-2.php?cid=2538>. Πηγή: BP Statistical Review of World Energy 2009.



# Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (2/9)

Εικόνα 7: [διαφάνεια 9] EU Oil Maritime Transport and Consumption. Copyrighted. Πηγή: European Commission JRC, Eurostat, iTOPF, UN Population Division, UN Geographic Information Working Group.

Εικόνα 8: [διαφάνεια 10] Ατυχήματα πετρελαιοφόρων. Copyright ITPF Major Oil-Spills 20014. Σύνδεσμος: <http://www.green4sea.com/new-5-year-low-tanker-oil-spills/> . Πηγή: [www.green4sea.com](http://www.green4sea.com).

Εικόνα 9: [διαφάνεια 11] Κατά προσέγγιση εισροή πετρελαϊκών υδρογονανθράκων στο θαλάσσιο περιβάλλον από διάφορες πηγές (106 τόννοι/έτος). CC BY-NC-SA. Σύνδεσμος:

[http://worldoceanreview.com/en/files/2010/10/k4\\_d\\_oel\\_schiffahrtbetrieb\\_en.jpg](http://worldoceanreview.com/en/files/2010/10/k4_d_oel_schiffahrtbetrieb_en.jpg). Πηγή: [geowiki.ucdavis.edu](http://geowiki.ucdavis.edu).

Εικόνα 10: [διαφάνεια 12] Εισαγωγές πετρελαίου στη θάλασσα από μεγάλα ατυχήματα πλοίων από το 1970-2008 (BP, 2009). Copyright ITOPF. Σύνδεσμος: <http://www.crimesagainstclio.com/2010/05/how-big-is-big-bad-oil-spill.html>. Πηγή: [www.crimesagainstclio.com](http://www.crimesagainstclio.com).

# Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (3/9)

Εικόνα 11: [διαφάνεια 13] Πυκνότητα πετρελαιοκηλίδων (Oil Spill Density) στην περιοχή της Μεσογείου για το 2004. Copyrighted. Πηγή: European Commission Joint Research Centre.

Εικόνα 12: [διαφάνεια 14] Εξέλιξη των απορρίψεων υδρογονανθράκων. Copyrighted.

Εικόνα 13: [διαφάνεια 15] Copyrighted. Σύνδεσμος: [http://worldoceanreview.com/en/files/2010/10/k4\\_d\\_oelmenge-transport\\_e\\_en.jpg](http://worldoceanreview.com/en/files/2010/10/k4_d_oelmenge-transport_e_en.jpg). Πηγή: [project-green-shield.blogspot.gr](http://project-green-shield.blogspot.gr).

Εικόνα 14: [διαφάνεια 16] Copyrighted.

Εικόνα 15: [διαφάνεια 18 αριστερά] Gulf Offshore Platform. CC-BY 2.0. Σύνδεσμος: [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Gulf\\_Offshore\\_Platform.jpg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Gulf_Offshore_Platform.jpg). Πηγή: [commons.wikimedia.org](https://commons.wikimedia.org).

Εικόνα 16: [διαφάνεια 18 άνω δεξιά] Destroyed homes and ecological damage along Waveland beachfront. Copyrighted. Σύνδεσμος: <http://www.photolib.noaa.gov/htmls/wea02495.htm>. Πηγή: [www.photolib.noaa.gov](http://www.photolib.noaa.gov).

# Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (4/9)

Εικόνα 17: [διαφάνεια 18 κάτω δεξιά] Copyrighted.

Εικόνα 18: [διαφάνεια 20 αριστερά] Processes influencing weathering of oil in the sea. Copyrighted. Σύνδεσμος: <http://oceanworld.tamu.edu/resources/oceanography-book/oilspills.htm>. Πηγή: [oceanworld.tamu.edu](http://oceanworld.tamu.edu).

Εικόνα 19: [διαφάνεια 20 άνω δεξιά] Oil whipped up with water forms a chocolate mousse effect as shown above at the Poor Knights Islands. Copyrighted. Σύνδεσμος: <http://www.nrc.govt.nz/For-Schools/School-information-packs/Oil-Pollution/>. Πηγή: [www.nrc.govt.nz](http://www.nrc.govt.nz).

Εικόνα 20: [διαφάνεια κάτω δεξιά] Copyrighted. Σύνδεσμος: <http://www.theguardian.com/environment/gallery/2009/oct/23/timor-sea-oil-spill#img-9>. Πηγή: [www.theguardian.com](http://www.theguardian.com), Photograph: Debra Glasgow/WWF.

Εικόνα 21: [διαφάνεια 21] The fate of oil on sea surface. Copyrighted.

Εικόνα 22: [διαφάνεια 23 άνω αριστερά] A bird smothered in oil in Brazil. Copyrighted. Σύνδεσμος: <http://www.theguardian.com/pictures/image/0,8543,-10504491510,00.html> . Πηγή: [www.theguardian.com](http://www.theguardian.com).



# Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (5/9)

Εικόνα 23: [διαφάνεια 23 άνω δεξιά] A duck covered with oil floats near the beach of Vilar in Riveira, northwestern Spain, Wednesday, Dec. 4, 2002. Copyrighted, AP Photo/EFE, X. Rey. Σύνδεσμος:

[http://www.deisidro.com/photopress/prestige/foto\\_29.htm](http://www.deisidro.com/photopress/prestige/foto_29.htm). Πηγή:  
[www.deisidro.com](http://www.deisidro.com).

Εικόνα 24: [διαφάνεια 23 κάτω] Copyrighted. Σύνδεσμος:

<http://response.restoration.noaa.gov/oil-and-chemical-spills/significant-incidents/exxon-valdez-oil-spill/it-took-more-exxon-valdez-oil-s>. Πηγή:  
[www.noaa.gov](http://www.noaa.gov).

Εικόνα 25: [διαφάνεια 38 άνω αριστερά] Super Tanker Sea Empress, Whales 1996. Copyrighted. Σύνδεσμος: <http://www.nrcan.gc.ca/earth-sciences/geomatics/satellite-imagery-air-photos/satellite-imagery-products/educational-resources/9323>. Πηγή:  
<http://www.nrcan.gc.ca/home>.

# Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (6/9)

Εικόνα 26: [διαφάνεια 38 άνω δεξιά] Copyrighted. Σύνδεσμος: <http://web.mit.edu/jhawk/tmp/gpstalk.pdf>. Πηγή: [web.mit.edu](http://web.mit.edu).

Εικόνα 27: [διαφάνεια 38 κάτω αριστερά] Satellite image shows, in black, a very polluted sea after the Greek oil tanker Aegean Sea ran aground near the Spanish coast, December 1992. Copyrighted. Σύνδεσμος: [http://www.esa.int/SPECIALS/Eduspace\\_GR/SEM5M8WO1FG\\_1.html#subhead4](http://www.esa.int/SPECIALS/Eduspace_GR/SEM5M8WO1FG_1.html#subhead4). Πηγή: European Space Agency, [www.esa.int](http://www.esa.int)

Εικόνα 28: [διαφάνεια 38 κάτω δεξιά] Louisiana, 2010. Copyrighted. Σύνδεσμος: <http://news.nationalgeographic.com/news/2010/05/photogalleries/100504-gulf-of-mexico-oil-spill-environment-nation-pictures/>. Πηγή: [news.nationalgeographic.com](http://news.nationalgeographic.com).

Εικόνα 29: [διαφάνεια 39] “Automatic identification of oil spills on satellite images”, Iphigenia Keramitsogloua, Constantinos Cartalisa, Chris T. Kiranoudisb. Copyrighted. Σύνδεσμος: <http://perso.telecom-paristech.fr/~bloch/P6Image/articles/Keramitsoglou-EMS06.pdf>. Πηγή: [www.telecom-paristech.fr](http://www.telecom-paristech.fr).

# Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (7/9)

Εικόνα 30: [διαφάνεια 40 άνω αριστερά] Copyrighted.

Εικόνα 31: [διαφάνεια 40 άνω δεξιά] Copyrighted.

Εικόνα 32: [διαφάνεια 40 κάτω] Copyrighted.

Εικόνα 33: [διαφάνεια 41] Shrimp boats collect oil with booms near Chandeleur Sound, La. Copyrighted, AP Photo/Eric Gay, 2010. Σύνδεσμος:

<http://www.dailymail.co.uk/wires/ap/article-3046001/Behind-lens-5-iconic-AP-photos-BP-oil-spill.html>. Πηγή: [www.dailymail.co.uk](http://www.dailymail.co.uk).

Εικόνα 34: [διαφάνεια 42] Copyrighted.

Εικόνα 35: [διαφάνεια 43] Copyrighted.

Εικόνα 36: [διαφάνεια 45] Copyrighted.

Εικόνα 37: [διαφάνεια 46] Copyrighted.

Εικόνα 38: [διαφάνεια 47] Copyrighted.

Εικόνα 39: [διαφάνεια 48] Copyrighted.



# Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (8/9)

Εικόνα 40: [διαφάνεια 49] Copyrighted.

Εικόνα 41: [διαφάνεια 50] Copyrighted, BloggingBeirut.com. Σύνδεσμος:  
<http://www.nauticalnewstoday.com/el-mediterraneo-necesita-nuestra-ayuda/>. Πηγή:  
[www.nauticalnewstoday.com](http://www.nauticalnewstoday.com).

Εικόνα 42: [διαφάνεια 51] Copyrighted.

# Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (9/9)

Το Έργο αυτό κάνει χρήση των ακόλουθων έργων:

## Πίνακες

Πίνακας 1: [διαφάνεια 34 άνω] Κατάταξη σε κατηγορίες σύμφωνα με τους χρόνους ημιζωής των PAHs. Copyrighted. Πηγή: Mackay et al., 1992.

Πίνακας 2: [διαφάνεια 34 κάτω] Προτεινόμενες κατηγορίες χρόνων ημιζωής των PAHs στα νερά και τα ιζήματα. Copyrighted. Πηγή: Mackay et al., 1992.