



ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ
ΤΟΜΕΑΣ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑΣ-ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΑΣ-ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑΣ

ΟΡΓΑΝΙΚΟΙ ΡΥΠΑΝΤΕΣ ΣΕ ΠΕΡΙΟΧΕΣ
ΤΟΥ ΝΟΜΟΥ ΚΑΒΑΛΑΣ

ANNA Π. ΓΡΗΓΟΡΙΑΔΟΥ
Γεωλόγος



ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών Γεωλογίας
Ειδίκευση: Ορυκτοί Πόροι – Περιβάλλον

Θεσσαλονίκη 2003

Η παρούσα διατριβή ειδίκευσης στον κλάδο «Ορυκτοί Πόροι-Περιβάλλον» του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών Γεωλογίας, εξετάσθηκε από τριμελή επιτροπή (Αναπλ. Καθηγητή Ανδρέα Γεωργακόπουλο (επιβλέπων), καθηγήτρια Άννα Κασώλη-Φουρναράκη και καθηγητή Ανέστη Φιλιππίδη στις 30 Ιουνίου 2003 και βαθμολογήθηκε με άριστα δέκα (10).

*Αφιερώνεται στους γονείς μου
Παναγιώτη και Αναστασία
Και στην αδερφή μου Ελπίδα*

*Μάθαινε άνθρωπε στο άσυλο!
Μάθαινε άνθρωπε στη φυλακή!
Μάθαινε γυναίκα στην κουζίνα!
Μάθαινε εξηντάχρονα!
Εσύ να πάρεις πρέπει την εξουσία.
Ψάξε για σχολείο, άστεγε!
Προμηθεύσου γνώση, παγωμένε!
Πεινασμένε, άρπαξε το βιβλίο:
Είναι ένα όπλο.
Εσύ να πάρεις πρέπει την εξουσία.*

Μπ. Μπρεχτ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Σελ.

1. ΠΡΟΛΟΓΟΣ	1
2. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	2
2.1. Οργανικοί ρυπαντές	2
3. ΠΕΡΙΟΧΗ ΜΕΛΕΤΗΣ	6
4. ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ	10
4.1. Δειγματοληψία και περιγραφή των δειγμάτων	10
4.2. Προετοιμασία των δειγμάτων	13
4.2.1. Καθαρισμός των δοχείων	14
4.2.2. Εκχύλιση	15
4.2.3. Κλασματοποίηση	17
4.2.4. Σχηματισμός παράγωγων ενώσεων	18
4.3. Αναλυτικές τεχνικές	18
4.3.1. Αέρια χρωματογραφία	19
4.3.2. Φασματομετρία μαζών	20
4.3.3. Αναγνώριση των οργανικών ρυπαντών	20
5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	22
5.1. Ποιοτικά αποτελέσματα και συζήτηση	22
5.1.1. Αλογονούχες ενώσεις	25
5.1.2. Τεχνητά πρόσθετα και προϊόντα μεταβολισμού	27
5.1.3. Φωσφίτες	30
5.1.4. Βενζοθειαζόλες	32
5.1.5. Εστέρες	34
5.1.6. Αλκόολες, φαινόλες και αιθέρες	36
5.1.7. Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονανθρακες	37
5.1.8. Φθαλικά	38
5.2. Ποσοτικά αποτελέσματα και συζήτηση	40
6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	42
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	44
SUMMARY	47
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	49

1. ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διατριβή ειδίκευσης έγινε στα πλαίσια του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών Γεωλογίας στον κλάδο «Ορυκτοί Πόροι - Περιβάλλον» και πραγματοποιήθηκε στον Τομέα Ορυκτολογίας–Πετρολογίας–Κοιτασματολογίας, του Τμήματος Γεωλογίας, της Σχολής Θετικών Επιστημών του Αριστοτέλειου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης.

Επιβλέπων της διατριβής ειδίκευσης ήταν ο Αναπλ. Καθηγητής, κ. Ανδρέας Γεωργακόπουλος, τον οποίο ευχαριστώ θερμά για την άριστη συνεργασία μας, καθώς επίσης και για την ηθική στήριξη. Ευχαριστώ, επίσης τον καθηγητή κ. Ανέστη Φιλιππίδη, την καθηγήτρια κ. Άννα Κασώλη – Φουρναράκη, και τον κτηνίατρο κ. Χριστόφορο Στυλίδη για τη συμβολή τους στην ολοκλήρωση της διατριβής.

Οι χημικές αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν στο Πολυτεχνείο του Aachen της Γερμανίας (Rheinische, Westfälische Technische Hochschule Aachen, RWTH), στο Ινστιτούτο Lehrstuhl für Geologie, Geochemie und Lagerstätten des Erdöls und der Kohle στο εργαστήριο Labor für Organisch – Geochemische Analytik.

Θέλω να ευχαριστήσω θερμά για την πολύτιμη βοήθεια τους κάτωθι:

- Prof. Dr. Ralf Littke, Καθηγητή του Ινστιτούτου και επιστημονικό υπεύθυνο της εργασίας μου στη Γερμανία (Lehrstuhl für Geologie, Geochemie und Lagerstätten des Erdöls und der Kohle).
- Dr. Jan Schwarzbauer, υπεύθυνο του εργαστηρίου Labor für Organisch – Geochemische Analytik και πολύτιμο σύμβουλο για την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων.
- Dipl. Geol. Sabine Heim και
- Dipl. Geol. Alexander Kronimus
- κα. Yvonne Esser, υπεύθυνη του εργαστηρίου χημείας όπου πραγματοποιήθηκαν όλες οι προπαρασκευαστικές εργασίες,
- Όπως επίσης και το Ίδρυμα Κρατικών Υποτροφιών για την οικονομική στήριξη που παρείχε κατά τη διάρκεια των μεταπτυχιακών σπουδών μου.

Θεσσαλονίκη 30-6-2003

Άννα Γρηγοριάδου

2. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Σκοπός της παρούσης διατριβής ειδίκευσης είναι η μελέτη της οργανικής ρύπανσης στην περιοχή της βιομηχανικής ζώνης ανατολικά της Καβάλας και συγκεκριμένα στους χώρους των εγκαταστάσεων πετρελαίου της εταιρείας Kavala Oil. Για την εκτίμηση της οργανικής ρύπανσης πραγματοποιήθηκαν χημικές αναλύσεις τόσο σε δείγματα νερών όσο και σε δείγματα θαλάσσιων και ποτάμιων ιζημάτων.

Στην παρούσα μελέτη πραγματοποιήθηκε αφενός η αναγνώριση όλων των οργανικών ενώσεων που υπάρχουν στο οικοσύστημα της περιοχής, ανεξαρτήτως προελεύσεως και αφετέρου ο προσδιορισμός των οργανικών εκείνων ρυπαντών που προέρχονται αποκλειστικά από τις δραστηριότητες της Kavala Oil.

2.1. Οργανικοί ρυπαντές

Οι πετρελαϊκές βιομηχανίες παρέχουν στην κοινωνία ενεργειακές πρώτες ύλες και οργανικά χημικά προϊόντα, οι δραστηριότητες τους όμως ενέχουν και υψηλό περιβαλλοντικό κίνδυνο, όχι μόνο από τις γνωστές διαρροές πετρελαίου στη θάλασσα λόγω ατυχημάτων κατά τη διάρκεια της μεταφοράς, αλλά και από τις εργασίες των εγκαταστάσεων παραγωγής και επεξεργασίας των υδρογονανθράκων (Shell, 1983; Reis, 1996).

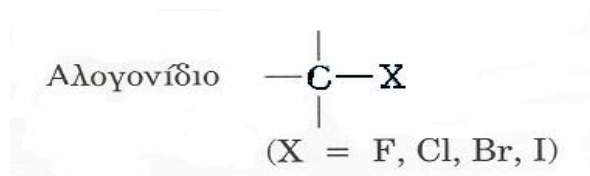
Οι ανθρωπογενείς οργανικοί ρυπαντές χωρίζονται σε δυο διαφορετικές κατηγορίες:

1. τα φυσικά οργανικά προϊόντα των ανθρώπων (κόπρανα και ακαθαρσίες), τον τρόπο αποκομιδής τους και τους χώρους απόθεσής τους,
2. τα σύνθετα βιομηχανικά προϊόντα.

Παρακάτω δίνονται οι γενικές κατηγορίες των οργανικών ενώσεων, φυσικών και ανθρωπογενών καθώς και τα βασικά χαρακτηριστικά τους.

Αλογονίδια

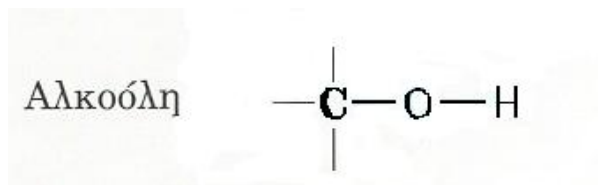
Τα αλογονίδια είναι ενώσεις που περιέχουν στο μόριο τους ένα τουλάχιστον αλογόνο που έχει αντικαταστήσει άτομο υδρογόνου, με γενικό μοριακό τύπο $R - X$ (όπου X ένα αλογόνο Br, Cl, F, I κλπ) (Σχήμα 2.1.).



Σχήμα 2.1. Απεικόνιση της δομής της ομάδας των αλογονιδίων.

Αλκοόλες

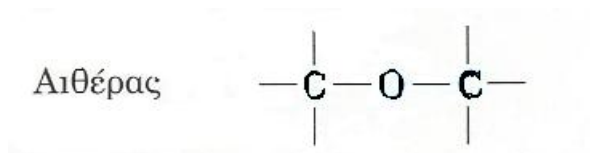
Οι αλκοόλες έχουν τον γενικό μοριακό τύπο ROH και ανάλογα με τον αριθμό των υδρογόνων που έχει ο άνθρακας που ενώνεται με το υδροξύλιο διακρίνονται σε πρωτοταγείς, με δύο H στο άτομο C που φέρει το υδροξύλιο, σε δευτεροταγείς με ένα H και σε τριτοταγείς χωρίς κανένα H. Τα κατώτερα μέρη της σειράς είναι υγρά με σχετικά ευχάριστη οσμή που αναμιγνύονται με το νερό. Τα μεσαία μέλη είναι επίσης υγρά, αλλά ελαιώδη, με μάλλον δυσάρεστη οσμή και δυσδιάλυτα στο νερό ενώ τα ανώτερα μέλη στερεά (Σχήμα 2.2.).



Σχήμα 2.2. Απεικόνιση της δομής της ομάδας των αλκοολών.

Αιθέρες

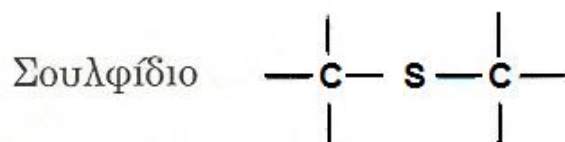
Οι αιθέρες είναι οργανικές ενώσεις που μπορεί να θεωρηθεί ότι προέρχονται από το μόριο του νερού, με αντικατάσταση και των δύο ατόμων υδρογόνου. Η σειρά των αιθέρων είναι ομόλογη με αυτή των αλκοολών με γενικό μοριακό τύπο R – O – R' (Σχήμα 2.3.). Τα R, R' συμβολίζουν γενικά ανθρακικούς υποκαταστάτες και μπορεί να είναι αλκύλια, αρύλια (αρωματικοί αιθέρες) κλπ. Μπορεί επίσης να είναι κρίκοι ενός κυκλικού συστήματος, οπότε προκύπτουν οι κυκλικοί αιθέρες.



Σχήμα 2.3. Απεικόνιση της δομής της ομάδας των αιθέρων.

Σουλφίδια

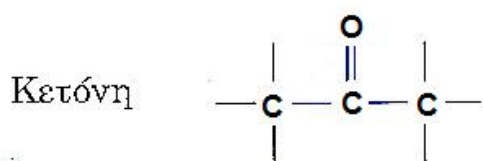
Τα σουλφίδια (θειαιθέρες), R – S – R', είναι τα θειούχα ανάλογα των αιθέρων. Ονοματίζονται ακολουθώντας τους κανόνες των αιθέρων χρησιμοποιώντας τη λέξη σουλφίδιο στη θέση της λέξης αιθέρας (Σχήμα 2.4.).



Σχήμα 2.4. Απεικόνιση της δομής της ομάδας των σουλφιδίων.

Κετόνες

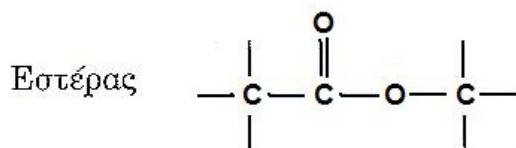
Οι κετόνες ανήκουν στις καρβονυλικές ενώσεις οι οποίες έχουν το καρβονύλιο (C=O) απευθείας ενωμένο με δυο αλκύλια. Ο γενικός μοριακός τους τύπος είναι RR'C=O. Τα αλκύλια μπορεί να διαφέρουν μεταξύ τους. Οι κετόνες είναι ισομερείς με τις αλδεύδες και είναι υγρά, με χαρακτηριστική οσμή (Σχήμα 2.5.).



Σχήμα 2.5. Απεικόνιση της δομής της ομάδας των κετονών.

Εστέρες

Οι εστέρες είναι παράγωγα τόσο των ανόργανων όσο και των οργανικών οξέων. Ο γενικός μοριακός τύπος των οργανικών οξέων είναι RCOOR'. Μπορεί να θεωρηθεί ότι προέρχονται από τα οξέα με αντικατάσταση ενός ή περισσότερων όξινων ατόμων υδρογόνου τους από αλκύλια ή από τις αλκοόλες με αντικατάσταση του υδροξυλίου τους από το ανιόν των οξέων (Σχήμα 2.6.).



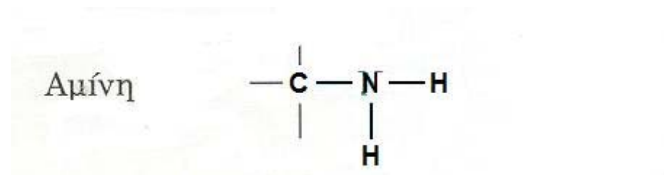
Σχήμα 2.6. Απεικόνιση της δομής της ομάδας των εστέρων.

Φθαλικά, συνηθέστερα, εννοούνται οι εστέρες του φθαλικού οξέος. Τα φθαλικά χρησιμοποιούνται ευρύτατα στη βιομηχανία των πλαστικών. Ο γενικός μοριακός τύπος των φθαλικών είναι R - C₆H₄(COO)₂. Οι φωσφίτες (εστέρες φωσφορικού οξέος) είναι ακόμα μια ομάδα που ανήκει στην κατηγορία των εστέρων.

Αμίνες

Οι αμίνες είναι οι οργανικές ενώσεις που μπορεί να θεωρηθεί ότι προέρχονται από την αμμωνία (NH₃), με αντικατάσταση ενός, δυο ή τριών ατόμων υδρογόνου από

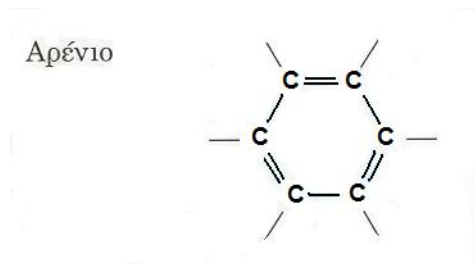
αλκύλια. Οι αμίνες δηλαδή περιέχουν στο μόριο τους άτομο αζώτου απ' ευθείας ενωμένο με άτομο άνθρακα (Σχήμα 2.7.).



Σχήμα 2.7. Απεικόνιση της δομής της ομάδας των αμινών.

Αρωματικές ενώσεις

Οι αρωματικές ενώσεις ανήκουν στις κυκλικές οργανικές ενώσεις. Αυτές χαρακτηρίζονται από το γεγονός ότι περιλαμβάνουν στο μόριο τους ένα ή περισσότερους δακτυλίους με έξι άτομα άνθρακα, τα οποία συνδέονται μεταξύ τους με τρεις διπλούς δεσμούς, που εναλλάσσονται με τρεις απλούς. Απλούστερη αρωματική ένωση είναι το βενζόλιο (C_6H_6) (Σχήμα 2.8.).



Σχήμα 2.8. Απεικόνιση της δομής των αρωματικών ενώσεων.

Παράγωγα αρωματικών ενώσεων

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν όλες οι ενώσεις που προκύπτουν από την αντικατάσταση ενός υδρογόνου με κάποια άλλη χαρακτηριστική ομάδα. Τέτοια παραδείγματα είναι η νίτρωση, η σουλφόνωση, η αλκυλίωση κλπ. Οι φαινόλες αποτελούν ομάδα από τα παράγωγα των αρωματικών ενώσεων. Στην πραγματικότητα αποτελούν παράγωγα των αρωματικών ενώσεων με αντικατάσταση ενός ή περισσότερων ατόμων υδρογόνου του αρωματικού δακτυλίου με υδροξύλια.

Σουλφοξειδία – Σουλφόνες

Στα σουλφοξειδία και στις σουλφόνες οι δεσμοί θείου οξυγόνου έχουν χαρακτήρα διπλού και ημιπολικού δεσμού. Τα σουλφοξειδία έχουν γενικό μοριακό τύπο RSOR' και οι σουλφόνες RSOOR' (Σχήμα 2.9.).



Σχήμα 2.9. Απεικόνιση της δομής της ομάδας των σουλφοξειδίων και των σουλφονών.

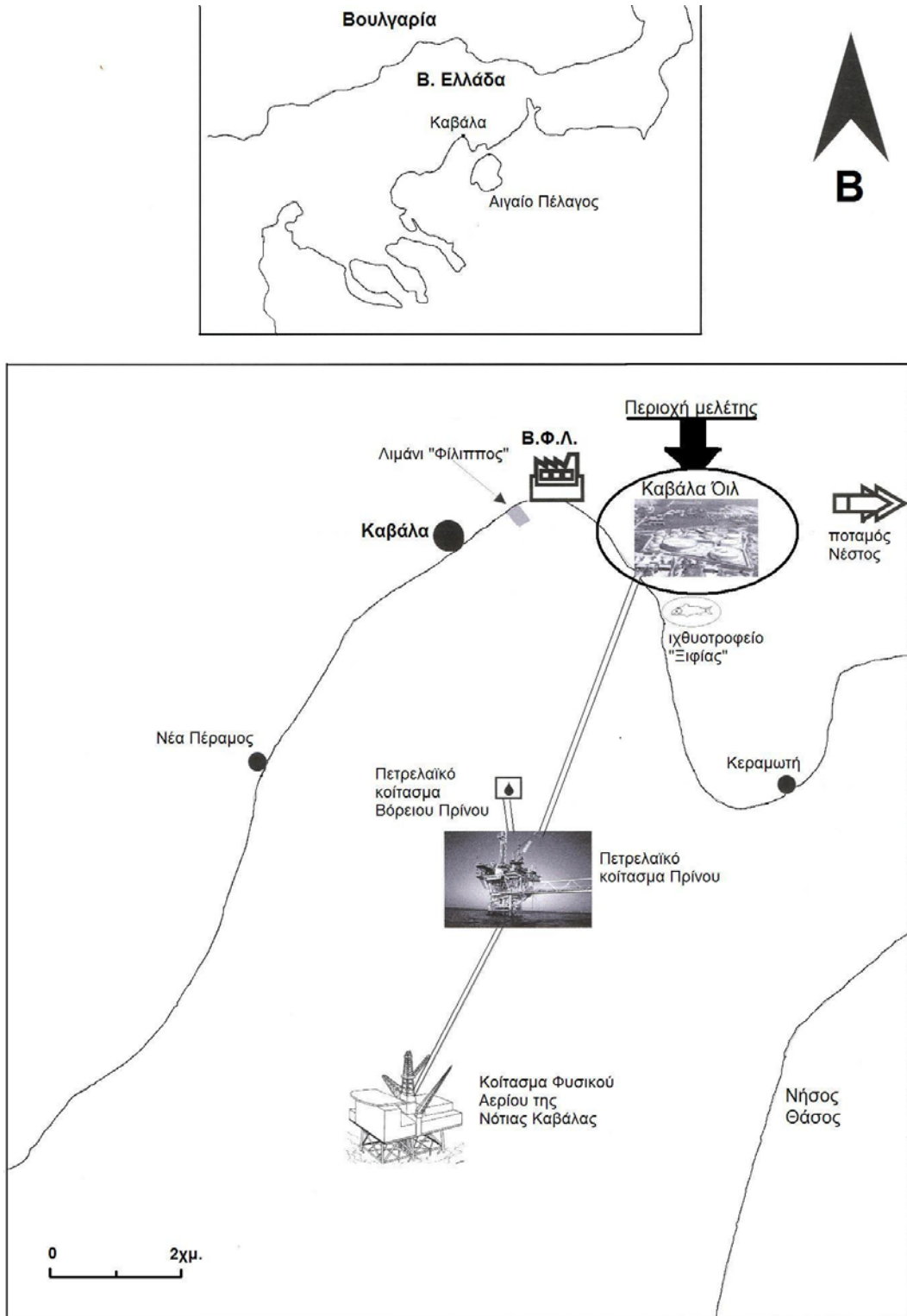
3. ΠΕΡΙΟΧΗ ΜΕΛΕΤΗΣ

Ο Νομός της Καβάλας βρίσκεται στη Βορειοανατολική Ελλάδα και ανήκει στην περιφέρεια Ανατολικής Μακεδονίας – Θράκης. Η έκταση της παράκτιας ζώνης του Νομού Καβάλας είναι περίπου 180χλμ. Στο νομό υπάρχουν 11 δήμοι από τους οποίους οι 6 είναι παραλιακοί με συνολικό πληθυσμό 150.000 κατοίκους. Η οικονομία της περιοχής στηρίζεται σε αγροτικές δραστηριότητες, ιχθυοκαλλιέργειες, λατομεία μαρμάρου, παραγωγή πετρελαίου και διύλιση, στο εμπόριο και στον τουρισμό. Η περιοχή παρουσιάζει και έντονη ναυτιλιακή δραστηριότητα.

Η ιζηματογενής λεκάνη Πρίνου – Καβάλας, που τοποθετείται στο βόρειο τόξο του Αιγαίου Πελάγους, είναι μέχρι τώρα η πιο σημαντική περιοχή εκμετάλλευσης υδρογονανθράκων στην Ελλάδα (Georgakopoulos et al., 1995). Στην περιοχή μεταξύ της πόλης της Καβάλας και της νήσου Θάσου στο Βόρειο Αιγαίο, υπάρχουν τρία σημαντικά κοιτάσματα υδρογονανθράκων, το πετρελαϊκό κοιτάσμα του Πρίνου (Prinos Oil Field), το κοιτάσμα «Βόρειος Πρίνος» (Prinos North Oil Field) και το κοιτάσμα φυσικού αερίου της Νότιας Καβάλας (South Kavala Gas Field) (Σχήμα 3.1).

Το κοιτάσμα του Πρίνου βρίσκεται σε βάθος θαλάσσης 35 μ., 5 μίλια δυτικά από την άκρη της μικρής χερσονήσου του Πρίνου στη νήσο Θάσο και 12 μίλια Νοτιοανατολικά της πόλης της Καβάλας. Το κοιτάσμα του Βόρειου Πρίνου βρίσκεται περίπου 1,8 χλμ. βόρεια του κοιτάσματος του Πρίνου. Από τα δύο αυτά κοιτάσματα παράγεται μέσης πυκνότητας και υψηλής περιεκτικότητας σε θείο (sour oil) αργό πετρέλαιο. Το κοιτάσμα φυσικού αερίου της Νότιας Καβάλας βρίσκεται 7 μίλια νότια του κυρίως πετρελαϊκού κοιτάσματος του Πρίνου σε βάθος 58μ. Πάνω από τα στρώματα εντός των οποίων βρίσκονται παγιδευμένα πετρέλαιο και αέριο υπάρχουν 7 εβαποριτικοί ορίζοντες με συνολικό πάχος το οποίο υπερβαίνει τα 350μ σε μερικές περιοχές (Speel, 1982; Georgakopoulos, 1992). Οι εβαπορίτες αυτοί αποτελούν το πέτρωμα-κάλυμμα (cap-rock) των υποκείμενων παγίδων υδρογονανθράκων αποτρέποντας τη διαφυγή αυτών προς τα ανώτερα στρώματα. Οι εγκαταστάσεις για παραγωγή, διαχωρισμό φάσεων, μεταφορά μέσω αγωγών, επεξεργασία, αποθείωση, αποθήκευση και μεταφορά των υδρογονανθράκων βρίσκονται εντός του κόλπου της Καβάλας. Οι κύριες εγκαταστάσεις είναι οι θαλάσσιες πλατφόρμες και ο υποθαλάσσιος εξοπλισμός τους για την εκμετάλλευση του κοιτάσματος του Πρίνου, του Βόρειου Πρίνου και της Νότιας Καβάλας, οι χερσαίες εγκαταστάσεις στην περιοχή ανατολικά

της Καβάλας (περιοχή Νέας Καρβάλης-13χλμ. ανατολικά της Καβάλας) και οι αγωγοί ROW (right-of-way) μεταφοράς του πετρελαίου μεταξύ των διαφόρων σημείων (Spreel, 1982). Στην περιοχή της Νέας Καρβάλης οι χερσαίες εγκαταστάσεις καλύπτουν έκταση περίπου 26 εκτάρια.



Σχήμα 3.1. Χάρτης της περιοχής μελέτης και του κόλπου της Καβάλας.
(Β.Φ.Λ.: Βιομηχανία Φωσφορικών Λιπασμάτων)

Το πετρελαϊκό κοίτασμα του Πρίνου, στην υποθαλάσσια περιοχή μεταξύ της Καβάλας και της Θάσου, παρήγαγε μέχρι σήμερα πάνω από 100 εκατομμύρια βαρέλια αργού πετρελαίου, ενισχύοντας σημαντικά τόσο την τοπική όσο και την Εθνική Οικονομία. Η αρχική πρόβλεψη ήταν 30 και κατόπιν 39 εκατομ. βαρέλια αργού πετρελαίου, πρόβλεψη η οποία ξεπεράστηκε κατά πολύ. Στην ίδια περιοχή το κοίτασμα Φυσικού Αερίου της Νότιας Καβάλας παρήγαγε μέχρι σήμερα 800.000.000 κυβικά μέτρα Φυσικού Αερίου έχοντας παράγει περίπου το 80% του αποθέματος του. Η εκμετάλλευση των υδρογονανθράκων στην περιοχή γίνεται από την Ελληνικών συμφερόντων Εταιρία «ΚΑΒΑΛΑ ΟΙΛ». Το πετρέλαιο παράγεται από το κυρίως κοίτασμα του Πρίνου (Prinos Oil Field) και από το μικρότερης δυναμικότητας κοίτασμα του Βόρειου Πρίνου (Prinos North), από το οποίο το πετρέλαιο αντλείται με οριζόντια γεώτρηση (horizontal drilling), η οποία είναι η μεγαλύτερη στη Μεσόγειο, μήκους περίπου 2χλμ (Georgakopoulos et al., 1995).

Η υποθαλάσσια περιοχή μεταξύ της Καβάλας και της Θάσου, η οποία είναι μια κλειστή ιζηματογενής λεκάνη εντός της οποίας δημιουργήθηκαν και παγιδεύτηκαν οι υδρογονάνθρακες, παρουσιάζει μεγάλες πετρελαϊκές προοπτικές.

Στην περιοχή λειτουργούν οι εγκαταστάσεις επεξεργασίας αργού πετρελαίου, εγκαταστάσεις αποθείωσης και αποθήκευσης αυτών. Οι εγκαταστάσεις αυτές συνδέονται με τις εξέδρες παραγωγής του πετρελαίου με υποθαλάσσιους αγωγούς καθώς και με μία συμβατικού τύπου προβλήτα φόρτωσης των υδρογονανθράκων σε δεξαμενόπλοια (tankers). Η προβλήτα φόρτωσης βρίσκεται μπροστά στις εγκαταστάσεις της Kavala Oil σε βάθος νερού περίπου 20m. Στις χερσαίες αυτές εγκαταστάσεις κοντά στην Καβάλα γίνεται η επεξεργασία του αργού πετρελαίου και των αερίων αμέσως μετά την εξόρυξη τους από τα υποθαλάσσια κοιτάσματα της περιοχής του Πρίνου, σε υγρούς υδρογονάνθρακες, στοιχειακό θείο και φυσικό αέριο ώστε να πληρούνται οι προδιαγραφές πώλησης στην αγορά.

4. ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

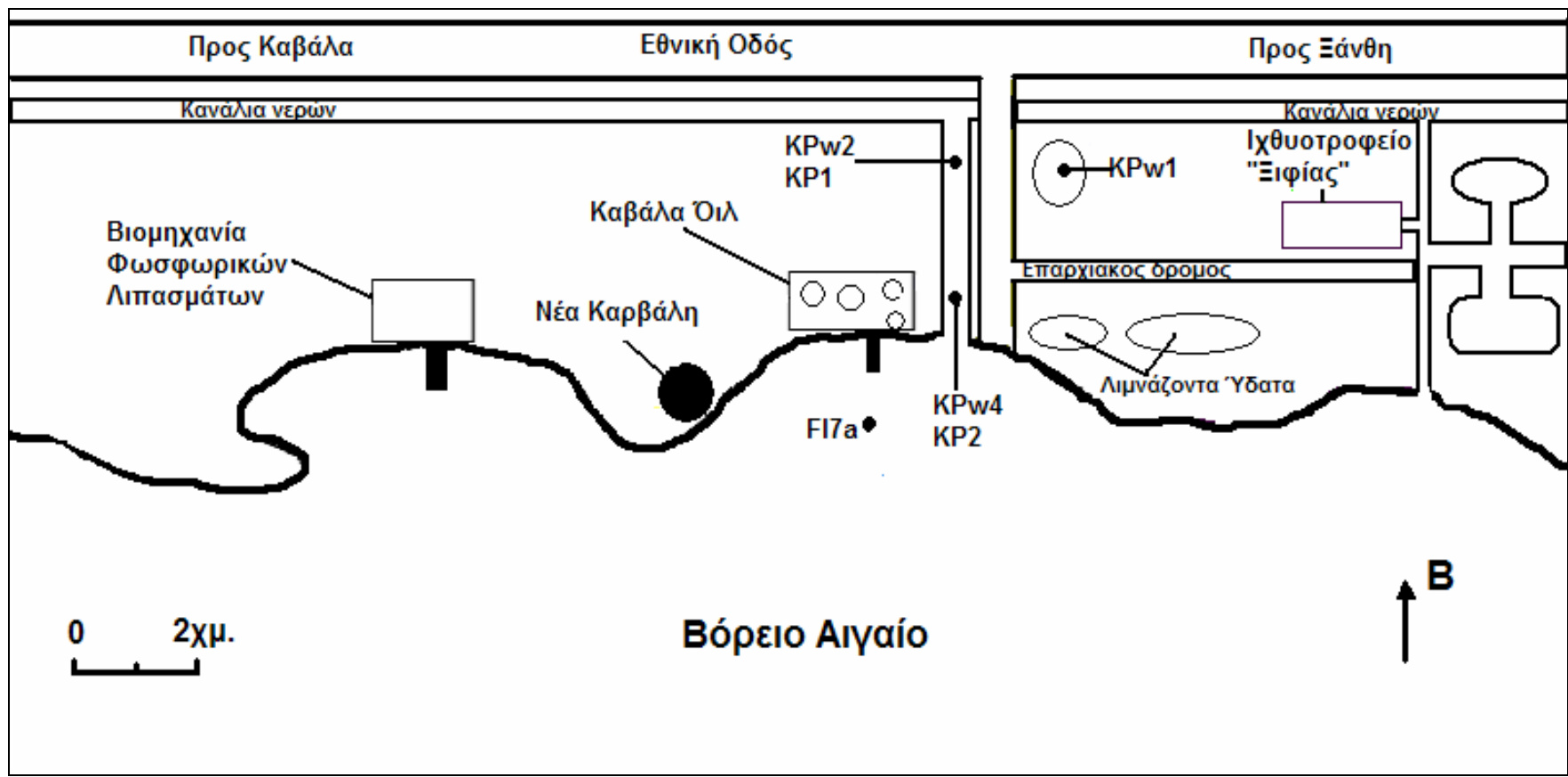
4.1. Δειγματοληψία και περιγραφή των δειγμάτων

Λόγω της πτητικότητας και της πιθανότητας απώλειας των οργανικών ενώσεων, η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε 10 μόλις ημέρες πριν την έναρξη των αναλύσεων. Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε στην περιοχή γύρω από τις χερσαίες εγκαταστάσεις της εταιρείας Kavala Oil. Πάρθηκαν δείγματα επιφανειακών, στάσιμων ή με μικρή ροή υδάτων από κανάλια ή μικρές συσσωρεύσεις λιμναζόντων υδάτων (γούβες), καθώς και δείγματα ιζημάτων από τις ίδιες θέσεις. Ελήφθη επίσης δείγμα από τον πυθμένα της θάλασσας μπροστά από τις εγκαταστάσεις της Kavala Oil. Όλα τα δείγματα φέρουν τα αρχικά KP (Kavala Petroleum) εκτός του δείγματος από τον πυθμένα της θάλασσας που φέρει τον χαρακτηρισμό FI_{7α} (N 40° 57' 19,2'', E 24° 32' 20,9''). Τα δείγματα που επιπλέον φέρουν το χαρακτηρισμό "w" είναι τα δείγματα των υδάτων, ενώ χωρίς χαρακτηρισμό είναι τα ιζήματα. Τα δείγματα που πάρθηκαν παρουσιάζονται στο σχήμα 4.1 και είναι: KP_{w1}(N 40° 57' 48,3'', E 24° 32' 54,4''), KP_{w2}(N 40° 57' 48,5'', E 24° 32' 53,1'') και KP_{w4}(N 40° 57' 26,4'', E 24° 32' 50,5'') και τα δείγματα ιζημάτων τα KP₁(N 40° 57' 48,5'', E 24° 32' 53,1'') και KP₂(N 40° 57' 26,4'', E 24° 32' 50,5'').

Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια ειδικών δειγματοληπτών νερού και ιζημάτων. Οι δειγματολήπτες-ιζημάτων και νερού-πριν από τη χρήση τους πλύθηκαν με ακετόνη και απιονισμένο νερό. Επιπρόσθετα, ο δειγματολήπτης νερού πριν από κάθε δειγματοληψία ξεπλενόταν με τα νερά της θέσης στην οποία γινόταν η δειγματοληψία ώστε να αποφεύγεται ο πιθανός επηρεασμός από την προηγούμενη δειγματοληψία.

Όλα τα συλλεχθέντα δείγματα τοποθετήθηκαν σε γυάλινα δοχεία. Τα δείγματα νερού συλλέχθηκαν σε δοχεία χωρητικότητας 1 λίτρου ενώ το βάρος των ιζημάτων κυμάνθηκε από 0,5 έως 1 κιλό. Όλα τα δοχεία πλύθηκαν πριν από τη δειγματοληψία αρχικά με κοινό απορρυπαντικό, στη συνέχεια με απιονισμένο νερό και τέλος με ακετόνη. Προς αποφυγή επιπρόσθετων μολύνσεων των δειγμάτων και/ή φωτοχημικών αντιδράσεων και οξειδώσεων, τα δοχεία δειγματοληψίας νερού ήταν σκουρόχρωμα ενώ εκείνα των ιζημάτων καλύπτονταν με αλουμινόχαρτο αμέσως μετά τη λήψη του δείγματος. Η διατήρηση των δειγμάτων μέχρι την ανάλυση τους έγινε στους 4°C.

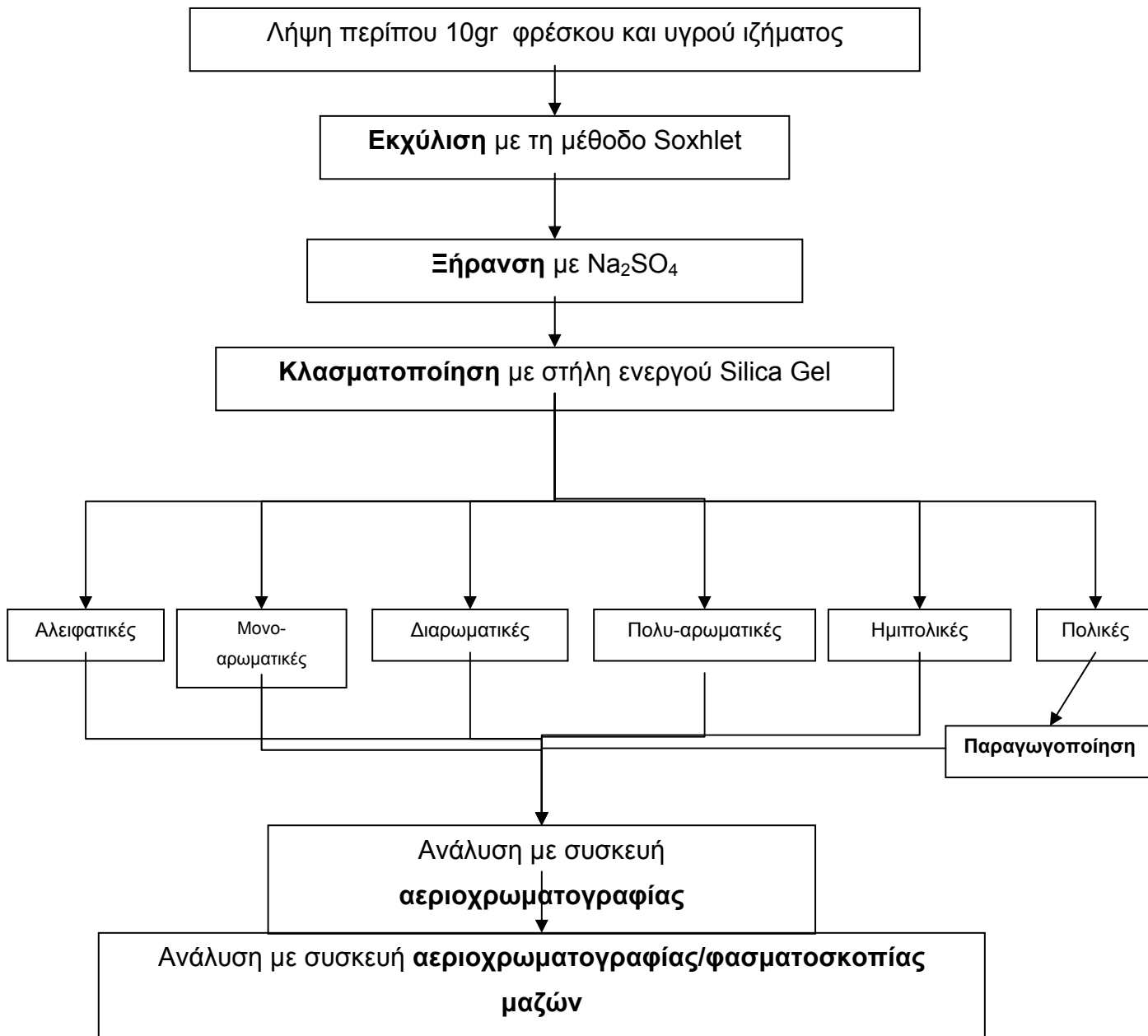
Ο όγκος των νερών που χρησιμοποιήθηκαν για τις αναλύσεις υπολογίστηκαν με βάση την αποδοχή ότι η πυκνότητα τους είναι ίση με 1. Τα δείγματα μαζί με τα δοχεία δειγματοληψίας ζυγίστηκαν σε ζυγό ακριβείας και στη συνέχεια τα δοχεία μόνα τους. Η αφαίρεση των δυο προηγούμενων ποσών δίνει το βάρος του καθαρού δείγματος νερού που χρησιμοποιήθηκε για τις αναλύσεις. Έτσι το καθαρό βάρος για το KP_{w1} ήταν 1068,55γρ., για το KP_{w2} 1074,38γρ. και για το KP_{w4} 1122,96γρ. Για τον ακριβή υπολογισμό του βάρους των ιζημάτων που αναλύθηκαν τα δείγματα ζυγίζονταν πριν από τις αναλύσεις και με το τέλος των αναλύσεων τα δείγματα ξηραίνονταν σε θερμοκρασία δωματίου και ζυγίζονταν. Η διαδικασία αυτή δίνει το καθαρό ξηρό βάρος των ιζημάτων, αφαιρούμενης δηλαδή της υγρασίας. Έτσι το βάρος του ξηρού δείγματος ήταν για το KP_1 5,06γρ., για το KP_2 3,15γρ. και για το FI_{7a} 11γρ.



Σχήμα 4.1. Σχεδιάγραμμα της περιοχής δειγματοληψίας.

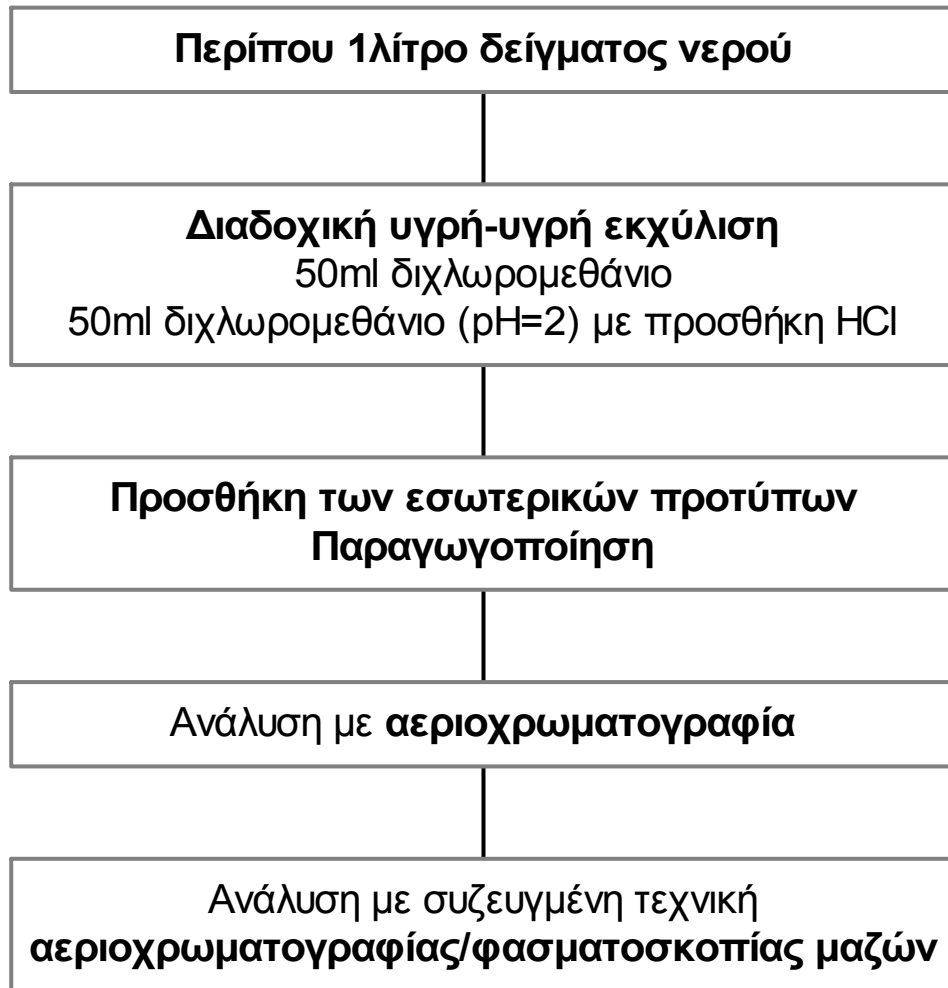
4.2. Προετοιμασία των δειγμάτων

Το διάγραμμα ροής των εργασιών που ακολουθήθηκε για την προετοιμασία και ανάλυση των ιζημάτων φαίνεται στο σχήμα 4.2.



Σχήμα 4.2. Διάγραμμα ροής εργασιών που ακολουθήθηκαν για τα ιζήματα.

Για την επεξεργασία και ανάλυση των δειγμάτων νερού ακολουθήθηκαν οι παρακάτω διαδικασίες (Σχήμα 4.3.).



Σχήμα 4.3. Διάγραμμα ροής εργασιών που ακολουθήθηκαν για τα νερά.

4.2.1. Καθαρισμός των δοχείων

Για την αποφυγή της επιπρόσθετης οργανικής μόλυνσης των δειγμάτων κατά την επεξεργασία τους στα εργαστήρια, χρησιμοποιήθηκαν δοχεία και υλικά από γυαλί, τεφλόν και αλουμίνιο.

Τα διάφορα δοχεία που χρησιμοποιήθηκαν ήταν γυάλινα και μετά από κάθε χρήση τους τοποθετούνταν σε λουτρό υπερήχων όπου παρέμεναν για 24ώρες με προσθήκη ειδικού απορρυπαντικού και στη συνέχεια πλένονταν με ζεστό νερό βρύσης και με απιονισμένο νερό. Στη συνέχεια τα δοχεία τοποθετούνταν σε φούρνο στους 105°C μέχρι την ξήρανση τους.

Πριν από την χρήση σε οποιαδήποτε διαδικασία τα δοχεία καθαρίζονταν αρχικά με ποσότητα ακετόνης και στη συνέχεια με ποσότητα εξανίου χρησιμοποιώντας ειδικά σιφώνια. Οι ποσότητες αυτές ήταν ανάλογες του μεγέθους των δοχείων. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβανόταν σε καθημερινή βάση πριν τη διεξαγωγή οποιασδήποτε ανάλυσης.

4.2.2. Εκχύλιση

Υγρή – Υγρή εκχύλιση

Η μεθοδολογία εκχύλισης που ακολουθήθηκε για τα υγρά δείγματα της παρούσης διατριβής είναι αυτή της υγρής – υγρής εκχύλισης. Σε περίπου 1 λίτρο δείγματος προστέθηκαν 50ml διχλωρομεθάνιο. Ακολούθησε ανακίνηση επί 5 λεπτά και στη συνέχεια 30 λεπτά σε κατάσταση ηρεμίας. Το περιεχόμενο του διαλύτη έχει πλέον εμπλουτιστεί με τις αλειφατικές, μονοαρωματικές, διαρωματικές, πολυαρωματικές και ημιπολικές ενώσεις. Στη συνέχεια το εκχύλισμα διοχετεύτηκε σε ειδική φιάλη.

Η διαδικασία επαναλήφθηκε με τον ίδιο ακριβώς τρόπο, σε συνθήκες pH=2. Οι συνθήκες αυτές επιτυχήθηκαν με προσθήκη (περίπου) 2ml HCl και έλεγχο του pH με πεχαμετρικό χαρτί.

Τα εκχυλίσματα, ονομάστηκαν αντίστοιχα F_{1+2} και F_3 , και τοποθετήθηκαν σε ειδικές φιάλες με προσθήκη άνυδρου θειικού νατρίου (Na_2SO_4). Η προσθήκη του άνυδρου θειικού νατρίου (Na_2SO_4) πραγματοποιείται για την απομάκρυνση του υπολειμματικού μοριακού νερού. Οι ποσότητες του άνυδρου Na_2SO_4 που προστέθηκαν ήταν ανάλογες με την συγκέντρωση του μοριακού νερού σε κάθε δείγμα και κυμάνθηκαν από 1 έως 3gr.

Στη συνέχεια είναι απαραίτητη η απομάκρυνση του οργανικού διαλύτη (organic solvent) και η λήψη του «καθαρού» εκχυλίσματος (extract). Η απομάκρυνση ενός πτητικού διαλύτη από ένα μίγμα μπορεί να γίνει με τη χρήση του περιστρεφόμενου εξατμιστή .

Συγκεκριμένα οι συνθήκες εξάτμισης για το διχλωρομεθάνιο ήταν τα 400mb (mbar). Τα δείγματα εξατμίστηκαν μέχρι τα 5ml και στη συνέχεια τοποθετήθηκαν σε γυάλινα δοχεία των 8ml και αφέθηκαν σε συνθήκες δωματίου μέχρι εξατίσεως στα 2ml. Στη συνέχεια τοποθετήθηκαν σε ακόμα μικρότερα δοχεία (των 2ml) με πώμα από τεφλόν και παρέμειναν μέχρι την τελική εξάτμιση τους στα 50μl. Η ποσότητα των 50μl

είναι και η επιθυμητή για την εισαγωγή ενός μικρού μέρους από αυτήν την ποσότητα (1μl) στις αναλυτικές συσκευές (GC, GC/MS).

Η διαδικασία αλλαγής των δοχείων συνοδεύεται πάντα με πλύσιμο τους με μικρές ποσότητες διχλωρομεθανίου για την παραλαβή των υπολειμματικών ποσοτήτων των οργανικών ρυπαντών από τα τοιχώματα των δοχείων.

Στο τέλος της διαδικασίας και πριν την τελική εξάτμιση (στον όγκο ανάλυσης) πραγματοποιήθηκε η εισαγωγή των εσωτερικών προτύπων. Τα πρότυπα αυτά περιέχουν γνωστές ποσότητες ενώσεων με τη βοήθεια των οποίων γίνονται οι ποσοτικές και ποιοτικές εκτιμήσεις των αποτελεσμάτων.

Τα πρότυπα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν δυο. Το πρώτο περιείχε 200μl χρυζενίου με πυκνότητα 4,7ng/μl, 200μl ανθρακένιου με πυκνότητα 5,08ng/μl, 200μl κανονικού εξαδεκανίου με πυκνότητα 6ng/μl και 150μl φλουρορακετοφενόνης με πυκνότητα 5,82ng/μl, σε 10ml εξανίου. Από το πρότυπο αυτό διοχετεύονταν 50μl στο πρώτο κλάσμα των νερών. Το δεύτερο πρότυπο περιείχε 150ml φλουρορακετοφενόνης με πυκνότητα 5,82ng/μl και 200μl διφλουροφαινυλικού οξέος με πυκνότητα 4,992 ng/μl, σε 10ml μεθανόλης. Από το δεύτερο πρότυπο διοχετεύονταν ποσότητα 200 μl στο δεύτερο κλάσμα των νερών.

Εκχύλιση Soxhlet

10gr περίπου φρέσκου, υγρού δείγματος τοποθετήθηκαν στους ειδικούς πορώδεις γυάλινους υποδοχείς και στη συνέχεια σε εξαρτήματα της συσκευής Soxhlet. Το κάθε δείγμα τοποθετήθηκε για λόγους ασφαλείας ανάμεσα σε περίπου 0,6gr χαλαζιακού γυαλιού. Το χαλαζιακό γυαλί είχε προηγουμένως υποβληθεί σε εκχύλιση και έλεγχο του εκχυλίσματος σε αεριοχρωματογράφο και αεριοχρωματογράφο - φασματογράφο μαζών, για την αποφυγή επιπρόσθετων ρυπάνσεων.

Το κάθε δείγμα τοποθετήθηκε στη συσκευή Soxhlet με 60ml (περίπου) ακετόνης (ελεγχμένης) για 24ώρες. Η θερμοκρασία που εφαρμόστηκε προκειμένου να φτάσει η ακετόνη σε σημείο βρασμού ήταν περίπου 60°C. Στη συνέχεια ο διαλύτης εμπλουτισμένος πλέον απομακρυνόταν και στη θέση τοποθετούνταν εξάνιο επίσης ελεγχμένο. Το εκχύλισμα της ακετόνης μετά από ψύξη σε θερμοκρασία δωματίου τοποθετούνταν σε ψυγείο στους 4°C αφού είχε σφραγιστεί με ειδική ταινία για την αποφυγή εξατμίσεων. Η εκχύλιση συνεχιζόταν για 24ώρες. Η θερμοκρασία που εφαρμόστηκε για να φτάσει το εξάνιο σε σημείο βρασμού είναι περίπου 70°C.

Τα δύο εκχυλίσματα ενώθηκαν και τοποθετήθηκαν στον περιστροφικό εξατμιστή μέχρι εξατίσεως στα 5ml. Αρχικά υπό πίεση 300mb προς εξάτμιση της ακετόνης και στη συνέχεια σε περίπου 100 έως 200mb προς εξάτμιση του εξανίου. Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας γινόταν συνεχώς έλεγχος και απομάκρυνση της υδάτινης φάσης. Η υδάτινη φάση συλλέχθηκε σε ειδικά δοχεία των 40ml και τοποθετήθηκε σε ψυγείο στους 4°C.

Στη συνέχεια το δείγμα διοχετεύτηκε σε στήλη που περιέχει περίπου 1gr άνυδρο θειικό νάτριο (Na_2SO_4) για την κατακράτηση του μοριακού νερού. Το δείγμα τοποθετήθηκε ξανά στον περιστροφικό εξατμιστή για συμπύκνωση του μέχρι τα 2ml.

Μετά την συμπύκνωση του στον επιθυμητό όγκο προστέθηκε ενεργός χαλκός σε μορφή σκόνης με σκοπό την κατακράτηση του ελεύθερου θείου. Η ενεργοποίηση του χαλκού έγινε με προσθήκη HCl και πλύσιμο του με απιονισμένο νερό μέχρι την επιθυμητή τιμή του pH=5. Στη συνέχεια η σκόνη του ενεργού χαλκού πλύθηκε με ακετόνη και εξάνιο. Το δείγμα με τον ενεργό χαλκό τοποθετήθηκε σε λουτρό υπερήχων για 15λεπτά και στη συνέχεια στους 4°C για τουλάχιστον 7ώρες. Η παραμονή αυτή είναι απαραίτητη για την κατακράτηση όλης της ποσότητας του θείου.

4.2.3. Κλασματοποίηση

Η μέθοδος κλασματοποίησης που χρησιμοποιήθηκε για τα δείγματα των ιζημάτων είναι αυτή της χρωματογραφίας στήλης. Ως υλικό πλήρωσης της στήλης χρησιμοποιήθηκε «πυριτική πηκτή», Silica Gel (Baker, διάμετρος μορίων 40μm και διάμετρος πόρων 60Å). Τα εκχυλίσματα με αυτή τη μέθοδο χωρίστηκαν σε 6 κλάσματα.

Τα εκχυλίσματα (αποθειωμένα και αποξηραμένα) μεταφέρθηκαν σε ειδικό γυάλινο σωλήνα – μορφής σύριγγας - (Bakerbond SPE) που περιείχε ακριβώς 2gr ενεργοποιημένης πυριτικής πηκτής (silica gel), η οποία προηγουμένως έχει πλυθεί με 5ml πεντανίου και στη συνέχεια έχει ξηραθεί σε συνθήκες δωματίου. Η έκλουση έγινε διαδοχικά με 6 διαφορετικούς διαλύτες και μείγματα διαλυτών αυξανόμενης πολικότητας (Frank et al., 1995).

Αρχικά, με χρήση 5ml πεντανίου για την κατακράτηση των αλειφατικών ενώσεων διαχωρίστηκε το κλάσμα Fr_1 από το εκχύλισμα και τοποθετήθηκε σε δοχείο των 8ml. Ο δεύτερος διαχωρισμός κλάσματος έγινε με 8,5ml διάλυμα πεντανίου και διχλωρομεθανίου με αναλογία όγκων 95 προς 5 (95:5 νν). Στο κλάσμα αυτό Fr_2

συγκρατήθηκαν οι μονο-αρωματικές ενώσεις. Το τρίτο κλάσμα διαχωρίστηκε με 5ml διαλύματος πεντανίου και διχλωρομεθανίου με αναλογία όγκων 90 προς 10 (95:10 νν). Στο κλάσμα αυτό (Fr₃) συγκρατήθηκαν οι διαρωματικές ενώσεις. Στη συνέχεια έγινε διαχωρισμός με 5ml διαλύματος πεντανίου και διχλωρομεθανίου με αναλογία όγκων 40 προς 60 (40:60 νν). Στο κλάσμα αυτό (Fr₄) συγκρατήθηκαν οι πολυαρωματικές ενώσεις. Ο πέμπτος διαχωρισμός έγινε με 5ml διχλωρομεθανίου και στο κλάσμα αυτό (Fr₅) συγκρατήθηκαν οι ημιπολικές ενώσεις. Τέλος για την συγκράτηση των πολικών ενώσεων έγινε διαχωρισμός με 5ml μεθανόλης και ελήφθη το τελευταίο κλάσμα Fr₆.

Όπως και στην περίπτωση των κλασμάτων νερού έτσι και στα κλάσματα των ιζημάτων έγινε προσθήκη εσωτερικών προτύπων. Στα πρώτα 5 κλάσματα προστέθηκε ποσότητα 50μl από το εσωτερικό πρότυπο 1 (βλέπε κεφ. 4.2.2.) και στο κλάσμα 6 ποσότητα 200μl από το εσωτερικό πρότυπο 2. Η προσθήκη αυτή έγινε με ειδικά σιφώνια για μικρές ποσότητες.

4.2.4. Σχηματισμός παράγωγων ενώσεων

Ο σχηματισμός παράγωγων ενώσεων των ουσιών του τρίτου κλάσματος για τα δείγματα νερού και του έκτου κλάσματος για τα δείγματα ιζήματος πραγματοποιήθηκε με διαζομεθάνιο. Γι' αυτό το σκοπό αναμείχθηκαν σε ένα ειδικό μηχάνημα απιονισμού (NMMG Diazomethane-generation apparatus, Aldrich) 0.5 g 1-μεθυλ-3-νιτρογκουανιδίνη σε μορφή σταγόνων με διάλυμα (40%) καυστικού νατρίου, μέχρι την παύση της παραγωγής αερίων. Το κατ' αυτόν τον τρόπο παραγόμενο διαζομεθάνιο συμπυκνώθηκε στη συνέχεια στους -78°C μέσα σε ένα δείγμα μεθανόλης με χρήση ξηρού πάγου. Το διάλυμα διαζομεθανίου αναμείχθηκε με ένα γνωστό σε ποσότητα μέρος του κατεψυγμένου εκχυλίσματος και μετά την πάροδο 30 λεπτών (χρόνος αντίδρασης) συμπυκνώθηκε στον περιστρεφόμενο εξατμιστή στον όγκο ανάλυσης των 50 μl. Τα δείγματα στη συνέχεια αναλύθηκαν με συσκευή αεριοχρωματογραφίας και τέλος με συσκευή συζευγμένης τεχνικής αεριοχρωματογραφίας-φασματοσκοπίας μαζών.

4.3. Αναλυτικές τεχνικές

Οι οργανικές ενώσεις βρίσκονται σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις στο περιβάλλον. Για το λόγο αυτό απαιτούνται αναλυτικές τεχνικές με μεγάλη ακρίβεια και

ευαισθησία και χαμηλό όριο ανίχνευσης. Για τον προσδιορισμό των οργανικών ενώσεων συνήθως χρησιμοποιείται Αέρια Χρωματογραφία και συνδυασμός αυτής με διάφορες τεχνικές με κατάλληλους ανιχνευτές (Penalver et al., 1999).

4.3.1. Αέρια χρωματογραφία (Gas Chromatography – GC)

Με αεριοχρωματογραφία αναλύθηκαν τα κλάσματα των νερών και το πέμπτο κλάσμα (Fr_3) των ιζημάτων, ο διαχωρισμός των οποίων έχει ήδη περιγραφεί στα κεφάλαια 4.2.2. και στο 4.2.3 αντίστοιχα. Χρησιμοποιήθηκε συσκευή Carlo Erba GC 6000 (Vega Series 2) και η αναλυτική διεργασία που ακολουθήθηκε περιγράφεται παραπάνω. Με ειδική σύριγγα, εγχύθηκε 1 μ l εκχυλίσματος στο θάλαμο εξαερώσεως. Το σύστημα έκχυσης που χρησιμοποιήθηκε ήταν SSL, ο χρόνος διαμερισμού (splitless time) του κάθε δείγματος ήταν τα 60sec και η θερμοκρασία του 60°C. Η τριχοειδής στήλη του αεριοχρωματογράφου ήταν τύπου DB1 και είχε μήκος 30m, εσωτερική διάμετρο (internal diameter – i.d.) 0,25mm και το πάχος του ειδικού υμενίου (στατική φάση) με το οποίο ήταν επικαλυμμένα τα εσωτερικά τοιχώματα της στήλης (film thickness) ήταν 0,25 μ m. Ως φέρον αέριο χρησιμοποιήθηκε το υδρογόνο με παροχή 0,5 kg/cm², ενώ η παροχή του αέρα ήταν 1,1 kg/cm². Ακολουθήθηκε προγραμματισμένη μεταβολή της θερμοκρασίας της στήλης, ως εξής: παραμονή στους 60°C για 3min και στη συνέχεια σταδιακή αύξηση έως τους 300°C με ρυθμό 3°C/min, παραμονή στους 300°C για 20min και σταδιακή μείωση της θερμοκρασίας έως τους 60°C (περίπου 20min). Ο ανιχνευτής που χρησιμοποιήθηκε ήταν ανιχνευτής φλογοϊονισμού (flame ionization detector) με φέρον αέριο άζωτο και ανιχνευτής σύλληψης ηλεκτρονίων (electron capture detector). Η συνολική διάρκεια της κάθε μέτρησης ήταν 100min.

Για τεχνικούς λόγους ήταν απαραίτητη η αντικατάσταση της τριχοειδούς στήλης από DB1 σε SE 54 με χαρακτηριστικά: 25m μήκος, εσωτερική διάμετρο 0,25mm και πάχος του ειδικού υμενίου 0,25 μ m. Επίσης, λόγω της έλλειψης χρόνου οι προγραμματισμένες μεταβολές της θερμοκρασίας είχαν ως εξής: παραμονή στους 80°C για 3min και στη συνέχεια σταδιακή αύξηση έως τους 300°C με ρυθμό 5°C/min, παραμονή στους 300°C για 20min και σταδιακή μείωση της θερμοκρασίας έως τους 80°C. Μετά την αντικατάσταση του τριχοειδούς σωλήνα και τις αλλαγές στις προγραμματισμένες μεταβολές της θερμοκρασίας αναλύθηκαν τα κλάσματα Fr_3 των νερών.

4.3.2. Φασματομετρία μαζών

Η αναγνώριση των οργανικών ενώσεων στην παρούσα μελέτη πραγματοποιήθηκε με τη συζευγμένη τεχνική αεριοχρωματογραφίας - φασματομετρίας μαζών (GC-MS), όπως αυτή περιγράφεται παραπάνω.

Ο φασματογράφος μάζας που χρησιμοποιήθηκε για τις αναλύσεις ήταν τύπου Finnigan Trace MS, Thermo Quest συνδεδεμένος με συσκευή αεριο-χρωματογραφίας τύπου Carlo Erba, HRGC 5160. Ο φασματογράφος μάζας που χρησιμοποιήθηκε είχε τις εξής παραμέτρους: μέθοδος ιονισμού με δέσμη ηλεκτρονίων (EI), ενέργεια ηλεκτρονίων 70eV, διαχωριστική ικανότητα (resolution) ίση με 1000, χρόνος σάρωσης 1sec ανά δέκα μονάδες ατομικής μάζας (1s/decade), θερμοκρασία πηγής 200°C και εύρος σάρωσης 35-500 amu (ατομικές μονάδες μάζας). Τα χαρακτηριστικά του αεριοχρωματογράφου που χρησιμοποιήθηκε ήταν: μήκος τριχοειδούς στήλης 25m, εσωτερική διάμετρο 0,22mm και πάχος εσωτερικού υμενίου 0,25 μ m. Η προγραμματισμένη μεταβολή θερμοκρασίας είχε ως εξής: παραμονή στους 60°C για 3min και στη συνέχεια σταδιακή αύξηση έως τους 300°C με ρυθμό 3°C/min, παραμονή στους 300°C για 20min και σταδιακή μείωση της θερμοκρασίας έως τους 60°C (περίπου 20min). Το σύστημα έκχυσης που χρησιμοποιήθηκε ήταν SSL, ο χρόνος διαμερισμού (splitless time) του κάθε δείγματος ήταν τα 60sec και η θερμοκρασία διαμερισμού 270°C. Το φέρον αέριο ήταν το ήλιο (He) με παροχή 2ml/min. Τα κλάσματα που αναλύθηκαν με τη συζευγμένη τεχνική αεριοχρωματογραφίας – φασματοσκοπίας μαζών ήταν αυτά των νερών και το πέμπτο κλάσμα (Fr₃) των ιζημάτων.

4.3.3. Αναγνώριση των οργανικών ρυπαντών

Η αναγνώριση των οργανικών ρυπαντών βασίστηκε στα αποτελέσματα της ανάγνωσης με GC-MS. Συγκεκριμένα, βασίστηκε στη σύγκριση της δέσμης ηλεκτρονίων – φασμάτων μάζας των άγνωστων ρυπαντών με τη δέσμη ηλεκτρονίων – φασμάτων μάζας ρυπαντών αναφοράς. Οι ενώσεις αυτές, με τα χαρακτηριστικά τους, σε ηλεκτρονική μορφή (ως βιβλιοθήκες) ήταν αποθηκευμένες στη μνήμη του ηλεκτρονικού υπολογιστή (NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library NIST98, Wiley/NBS Registry of Mass Spectral Data, 4th Edition).

Επίσης η αναγνώριση τους επιβεβαιωνόταν με βάση τους χρόνους κατακράτησης (retention time) και τους δείκτες κατακράτησης (retention indices)

(Vasilaros et al., 1982; Rostad and Pareira, 1986; Ballschmitter et al., 1987; Bundt et al., 1991; Paschke et al., 1992; Peters and Moldowan, 1993; Wang et al., 1994).

Προκειμένου να πραγματοποιηθεί η διόρθωση των σφαλμάτων στο χρόνο έκχυσης χρησιμοποιήθηκαν τα εσωτερικά πρότυπα.

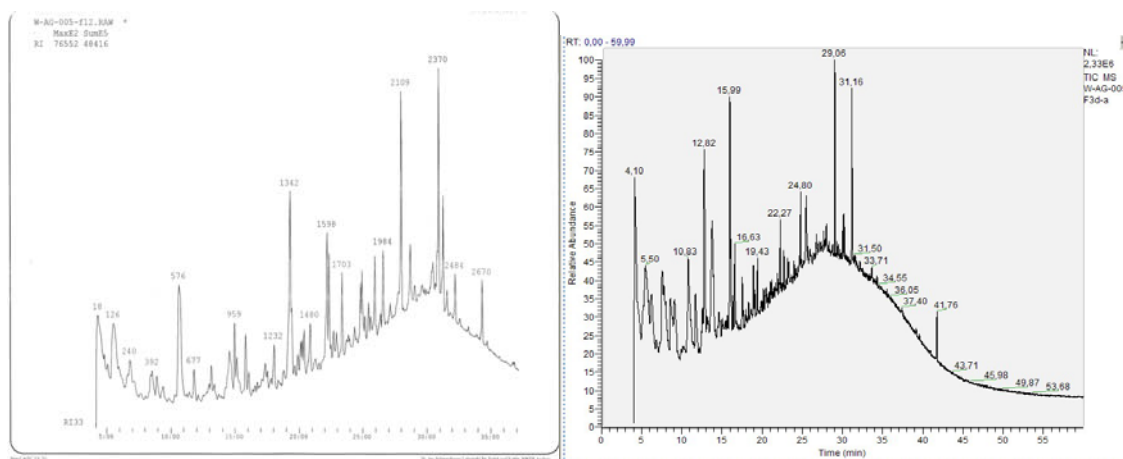
Η ποσοτική εκτίμηση των οργανικών ρυπαντών βασίστηκε στην μαθηματική ολοκλήρωση συγκεκριμένων ιόντων με τη βοήθεια του ηλεκτρονικού προγράμματος Xcalibur. Συγκεκριμένα, δημιουργήθηκαν μείγματα με ρυπαντές αναφοράς που αναλύθηκαν σε GC-MS. Οι αρχικές ποσότητες των ρυπαντών αναφοράς ήταν γνωστές. Τα αποτελέσματα επεξεργάστηκαν με το πρόγραμμα και επιτεύχθηκε βαθμονόμηση τεσσάρων σημείων. Το όριο ανιχνευσιμότητας ήταν γύρω στα 50ng/l (νανογραμμάρια/λίτρο). Τα σφάλματα του όγκου του δείγματος που εκχύθηκε και του αρχικού όγκου του δείγματος, που πιθανώς προέκυψαν, διορθώθηκαν με τη χρήση ανθρακένιου (d_{10} -anthracene, $m/z=188$).

Τέλος, για τη διόρθωση της πιθανής ρύπανσης των δειγμάτων από τη διαδικασία ανάλυσης, κατασκευάστηκαν, τόσο για τα δείγματα νερού όσο και για τα δείγματα ιζημάτων, δείγματα μάρτυρες σε τυφλό πείραμα (blank).

5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

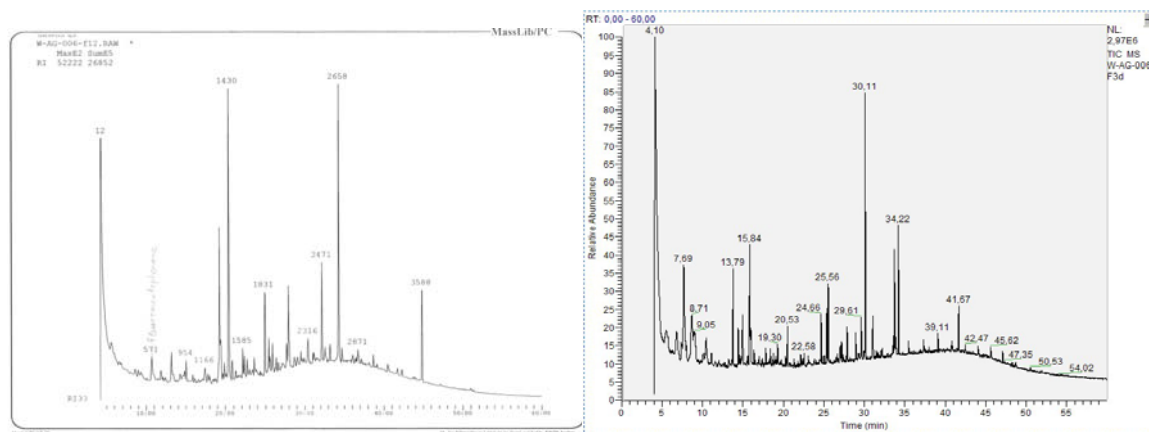
5.1. Ποιοτικά αποτελέσματα και συζήτηση

Τα αποτελέσματα των αναλύσεων φαίνονται συνοπτικά στον Πίνακα 5.1., ενώ τα χρωματοδιαγράμματα των δειγμάτων παρατίθενται ως εξής: χρωματογράφημα των δυο κλασμάτων του δείγματος KP_{w1} (Σχ. 5.1.).



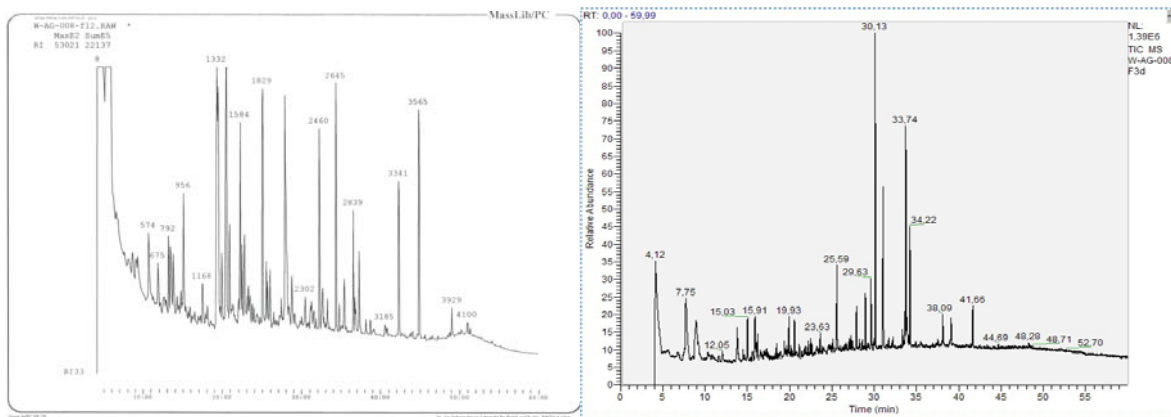
Σχήμα 5.1. Χρωματογράφημα του KP_{w1} του κλάσματος F_{r1+2} και F_{r3} .

Χρωματογράφημα των δυο κλασμάτων του δείγματος KP_{w2} (Σχ. 5.2.).



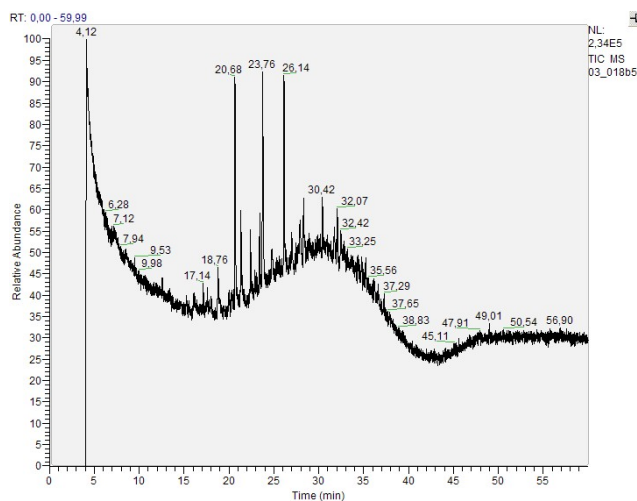
Σχήμα 5.2. Χρωματογράφημα του KP_{w2} του κλάσματος F_{r1+2} και του F_{r3} .

Χρωματογράφημα των δυο κλασμάτων του δείγματος KP_{w4} (Σχ. 5.3.).



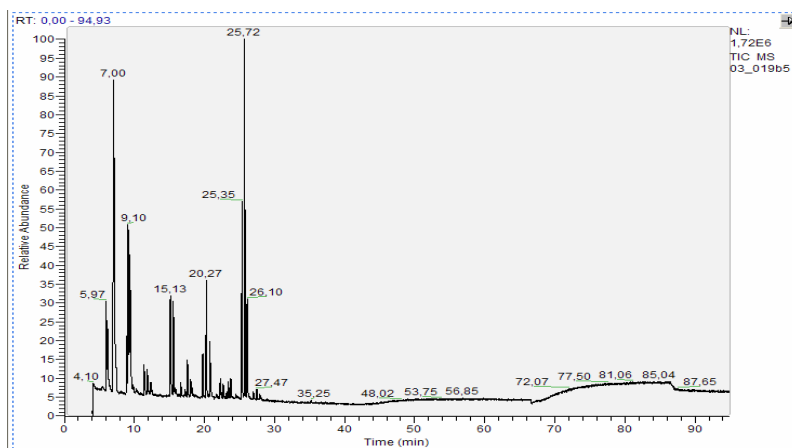
Σχήμα 5.3. Χρωματογράφημα του KP_{w4} του κλάσματος Fr_{1+2} και Fr_3 .

Χρωματογράφημα του κλάσματος Fr_5 του δείγματος KP_1 (Σχ. 5.4.).



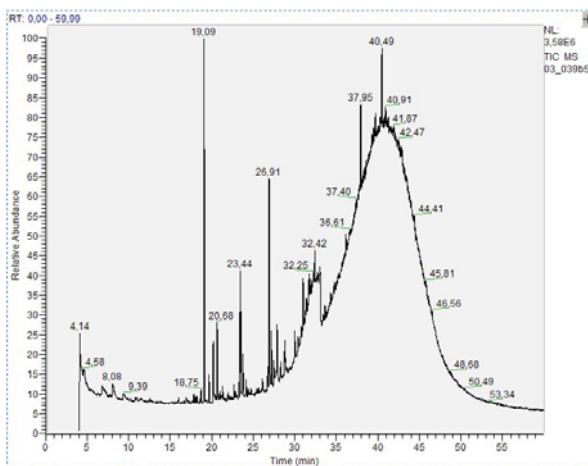
Σχήμα 5.4. Χρωματογράφημα του KP_1 του κλάσματος Fr_5 .

Χρωματογράφημα του κλάσματος Fr_5 του δείγματος KP_2 (Σχ. 5.5.).



Σχήμα 5.5. Χρωματογράφημα του KP_2 του κλάσματος Fr_5 .

Χρωματογράφημα του κλάσματος Fr₅ του δείγματος FI_{7a} (Σχ. 5.6.).



Σχήμα 5.6. Χρωματογράφημα του FI_{7a} του κλάσματος Fr₅.

Πίνακας 5.1. Ποιοτικά αποτελέσματα των αναλύσεων (0: μικρές ποσότητες, + : ποσότητες σχετικά μεγάλες, ++: ποσότητες ιδιαίτερα μεγάλες).

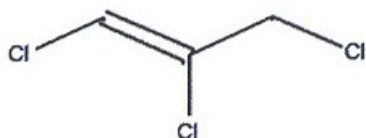
ΕΝΩΣΕΙΣ ΚΑΙ ΟΜΑΔΕΣ	KP _{W1}	KP _{W2}	KP _{W4}	KP ₁	KP ₂	FI _{7A}
<i>Αλογονούχες ενώσεις</i>						
1,2,3-Τριχλωροπροπένιο	+					
Τριβρωμομεθάνιο			++			
Τεχνητά πρόσθετα/προϊόντα μεταβολισμού						
Μεθυλ-διαιθυλδιθειοκαρβαμίδιο	+	++	++			
Μεθυλ-διμεθυλδιθειοκαρβαμίδιο		+	0			
1-Υδροξυ-κυκλοεξυλ-φαινυλ-κετόνη	+	0	+			
2,4,7,9-Τετραμεθυλ-5-δεκιν-4,7-διόλη	+	0	0			
2,6,6-Τριμεθυλ-2-κυκλοεξεν-1,4-διόνη	+	0	+		0	
Φωσφίτες						
Τρις(2-χλωροαιθυλ)φωσφίτης	+					
Τρις(χλωροπροπυλ)φωσφίτης	+					
Τρις(2-χλωροισοπροπυλ)φωσφίτης	+					
Τρι-n-βουτυλφωσφίτης	0	+	0			

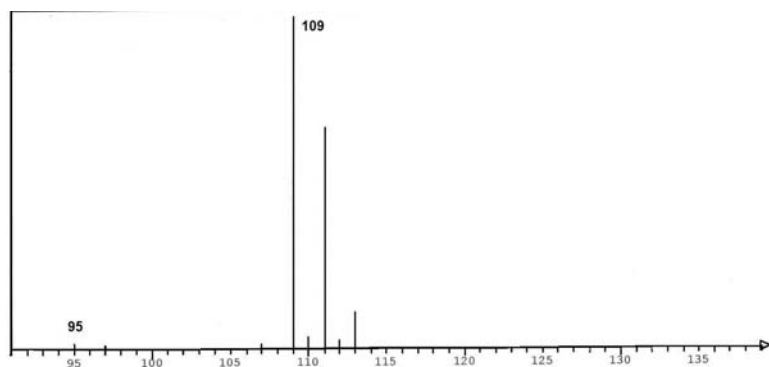
Πίνακας 5.1. Συνέχεια.

ΕΝΩΣΕΙΣ ΚΑΙ ΟΜΑΔΕΣ	KP_{w1}	KP_{w2}	KP_{w4}	KP₁	KP₂	FI_{7A}
<i>Βενζοθειαζόλες</i>						
Βενζοθειαζόλη	+	0				
2-(Μεθυλθειο)βενζοθειαζόλη	+					
2(3H)-Βενζοθειαζόνη	+					
<i>Εστέρες</i>						
Αδιπικό οξύ δι-ισο-βουτυλικός εστέρας	++	++	++			
Εξανοδιικό οξύ δι(2-αιθυλεξυλ) εστέρας			++			+
2-αιθυλεξανοικό οξύ-2-υδροξυπροπυλικός εστέρας	++	++	++	0		
2,2,4-Τριμεθυλπενταν-1,3-διολδι-ισο-βουτυράτε	+	++	+	0	0	
Ισοπροπυλικός εστέρας τριδεκανοϊκό οξύ		0	0			0
<i>Κετόνες</i>						
2,6-Δι-τερτ-βουτυλ-4-υδροξυ-4-μεθυλ-2,5-κυκλεξαδιεν-1-όνη	++	+	++			
<i>Αλκοόλες, φαινόλες και αιθέρες</i>						
2,4-Δι-τερτ-βουτυλφαινόλη		+	0			
3-Τερτ-βουτυλ-4-υδροξυανισόλη	++	+	++			
<i>Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες</i>						
Ναφθαλένιο		0	0			
<i>Φθαλικά</i>						
Δι-ισο-βουτυλφθαλικό	+	+	+			
Δι-n-βουτυλφθαλικό	+	++	++			

5.1.1. Αλογονούχες ενώσεις

1,2,3-Τριχλωροπροπένιο (C₃H₃Cl₃)



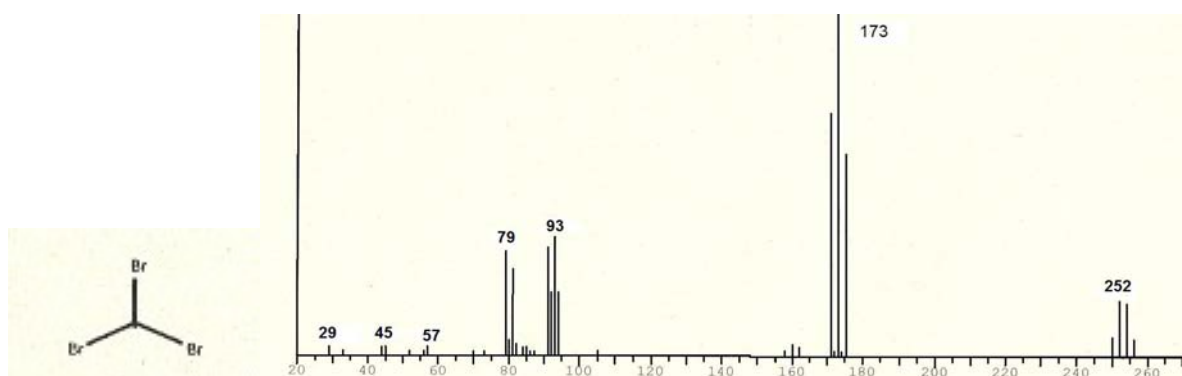


Σχήμα 5.7. Η δομή και το φάσμα της ένωσης 1,2,3-Τριχλωροπροπένιο

Η ένωση αυτή, όπως φαίνεται και από το Σχήμα 5.7., έχει στη δομή της τρία χλώρια και έναν διπλό δεσμό. Το μοριακό βάρος της είναι 145,42. Είναι ένωση που μπορεί να προκαλέσει διαβρώσεις και είναι εύφλεκτη. Επίσης έχει ιδιότητες δακρυγόνου (Sigma-Aldrich, 2003). Θεωρείται μη καρκινογόνο συστατικό.

Αναφέρεται στη βιβλιογραφία ως παραπροϊόν στην παραγωγή της επιχλωρυδρίνης (3-χλωρο-1,2-εποξυπροπάνιο). Η επιχλωρυδρίνη χρησιμοποιείται για την παραγωγή γλυκερίνης, πλαστικών, απορρυπαντικών, βαφικών υλών, φαρμακευτικών προϊόντων και λιπαντικών (Strizhakova et al., 2000). Το φάσμα του 1,2,3-τριχλωροπροπενίου από το δείγμα KP_{w1} φαίνεται στο Σχήμα 5.7.

Τριβρωμομεθάνιο ($CHBr_3$)



Σχήμα 5.8. Η δομή και το φάσμα της ένωσης τριβρωμομεθάνιο.

Η ένωση αυτή περιέχει στη δομή της τρία βρώμια (Σχ.5.8.). Το μοριακό της βάρος είναι 252,7 και η εμπειρική της ονομασία είναι βρωμοφόρμιο (bromoform). Είναι υγρή ένωση με ευχάριστη οσμή, άχρωμη και μη εύφλεκτη. Το φάσμα του τριβρωμομεθανίου από το δείγμα KP_{w4} φαίνεται στο Σχήμα 5.8.

Μικρές ποσότητες της ένωσης παράγονται από τα φυτά στους ωκεανούς. Παλιότερα χρησιμοποιούνταν ως διαλύτης και ως επιβραδυντικό μέσο κατά της φωτιάς ενώ σήμερα χρησιμοποιείται μόνο ως χημικό αντιδραστήριο. Μεγάλες ποσότητες

τριβρωμομεθανίου παράγονται σήμερα από τον καθαρισμό του πόσιμου νερού. Υψηλά ποσά του τριβρωμομεθανίου μπορούν να βλάψουν το ήπαρ και τα νεφρά καθώς επίσης να επηρεάσουν τις λειτουργίες του εγκεφάλου. Στο νερό, το τριβρωμομεθάνιο υπόκειται σε αποικοδόμηση από τη δράση βακτηριδίων.

Τέλος το τριβρωμομεθάνιο αναφέρεται ως ρύπος από τα απόβλητα των εγκαταστάσεων επεξεργασίας πετρελαίου (N.P.D.E.S., 2003).

Η Αμερικανική Υπηρεσία Περιβαλλοντικής Προστασίας (Environmental Protection Agency-EPA) έχει θέσει ως μέγιστο όριο ρυπαντή (Maximum Contaminant Level-MCL) το 0,1 ppm (parts per million) στο πόσιμο νερό για το τριβρωμομεθάνιο (ATSDR, 1990).

5.1.2. Τεχνητά πρόσθετα και προϊόντα μεταβολισμού

Θειοπεροξυδικαρβονική διαμίδα

Η ένωση αυτή δεν συγκαταλέγεται στους ρύπους που αναγνωρίστηκαν στην περιοχή έρευνας. Ο λόγος που αναφέρεται στην εργασία είναι η πιθανή συσχέτιση του με την μέθυλ-δισουλφιδιοκαρβαμιδικό.

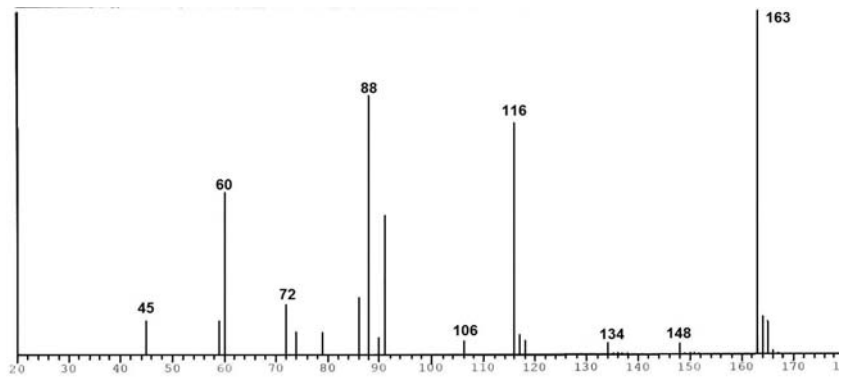
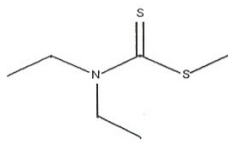
Η εμπειρική ονομασία της ένωσης είναι Disulfiram και το μοριακό της βάρος είναι 296,54. Η ένωση περιέχει δυο διπλούς δεσμούς και δυο απλούς δεσμούς θείου και δυο απλούς δεσμούς αζώτου. Η ένωση αυτή περιλαμβάνεται στις καταστάσεις της Toxic Substances Control Act (TSCA) (S.F.S., 2001).

Από την Ευρωπαϊκή Ένωση θεωρείται ως πιθανώς τοξικό και επικίνδυνο κατά την επαφή του με τα μάτια και το δέρμα του ανθρώπου. Χρησιμοποιείται ως συστατικό σε λιπάσματα, ως παρασιτοκτόνο και μυκητοκτόνο. Επίσης αποτελεί το κύριο συστατικό στις φαρμακοβιομηχανίες για την παραγωγή φαρμάκων κατά του αλκοολισμού.

Μεθυλ-δισουλφιδιοκαρβαμιδικό (C₆H₁₃NS₂)

Η ένωση αυτή έχει μοριακό βάρος 163,31 και η δομή της φαίνεται στο Σχήμα 5.9. Στη δομή της περιέχει ένα διπλό και ένα απλό δεσμό με θείο. Το φάσμα της ένωσης από το δείγμα KP_{w1} φαίνεται στο Σχήμα 5.9.

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία η ένωση αυτή προέρχεται από την γρήγορη διάσπαση του Disulfiram (Glauser et al., 1993).



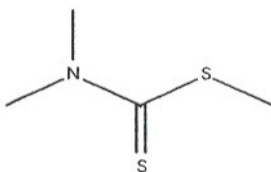
Σχήμα 5.9. Η δομή και το φάσμα της ένωσης Μέθυλ-δαιθυλδιθειοκαρβαμιδικό.

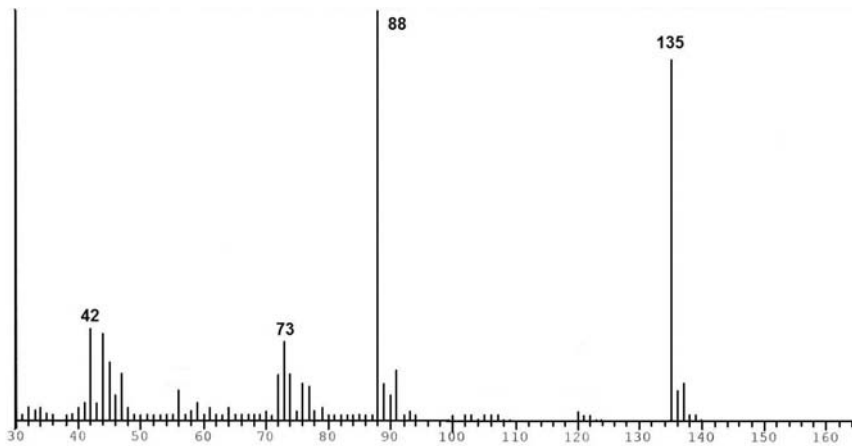
Μεθυλ-διμεθυλδιθειοκαρβαμιδικό (C₄H₉NS₂)

Η ένωση αυτή είναι παρόμοια με την παραπάνω, με τη διαφορά ότι το άζωτο ενώνεται με δυο μεθύλια (Σχ.5.10.). Το φάσμα της ένωσης από το δείγμα KP_{w2} φαίνεται στο Σχήμα 5.10. Το μοριακό της βάρος είναι ίσο με 135,25.

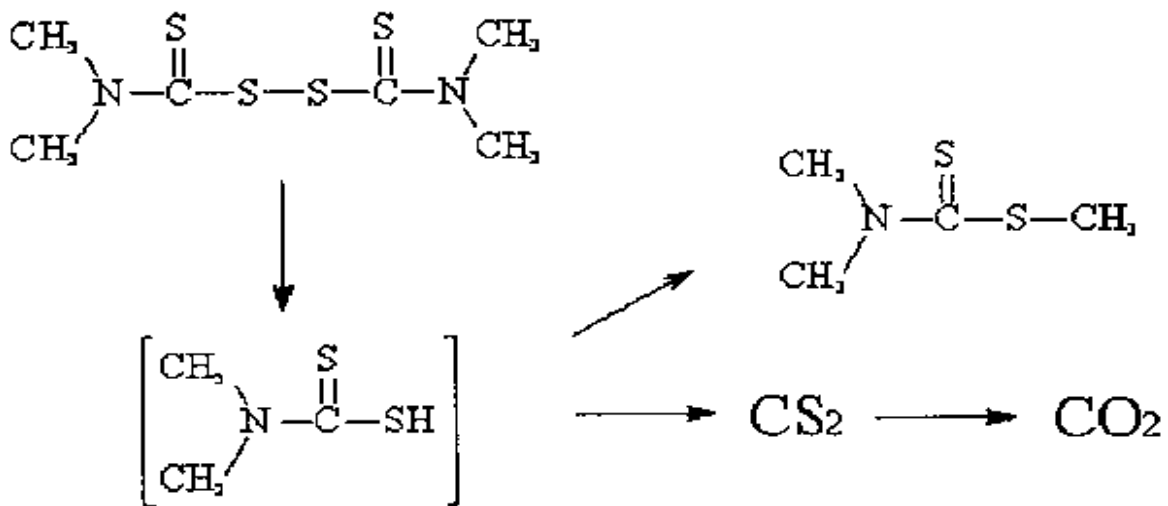
Η ένωση αναφέρεται ως ρύπος σε αντίστοιχη έρευνα στην Καταλωνία της Ισπανίας (Teixido et al., 2001). Προέρχεται από την αποικοδόμηση της ένωσης Thiram (Σχ.5.11.). Η ένωση αυτή συγκαταλέγεται από την Ευρωπαϊκή Ένωση στις λίστες των πιθανά τοξικών και επικίνδυνων στοιχείων για τον άνθρωπο. Χρησιμοποιείται ως συστατικό σε λιπάσματα, ως παρασιτοκτόνο και μυκητοκτόνο (F.A.O., 2003).

Τέλος, η ένωση αυτή περιλαμβάνεται στις καταστάσεις της Toxic Substances Control Act (TSCA) (S.F.S., 2001).





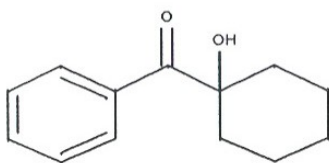
Σχήμα 5.10. Η δομή και το φάσμα της ένωσης Μέθυλ-διμεθυλδιθειοκαρβαμιδικό.

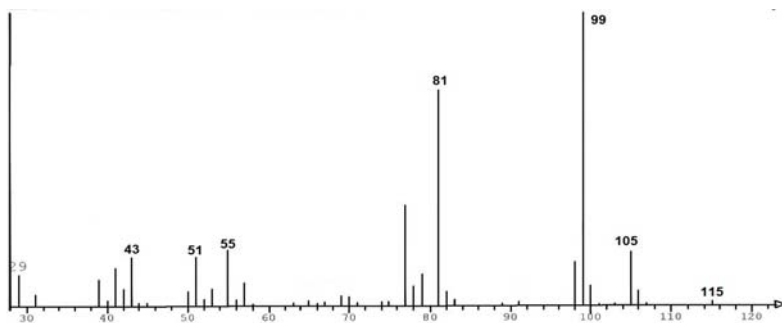


Σχήμα 5.11. Αποικοδόμηση της ένωσης Thiram.

1-Υδροξυκυκλοεξυλ-φαινυλ-κετόνη (C₁₃H₁₆O₂)

Η εμπειρική ονομασία της ένωσης είναι Irgacure 184. Η ένωση αυτή έχει μοριακό βάρος 204,26 και η δομή της φαίνεται στο Σχήμα 5.12. Η ένωση περιέχει στη δομή της έναν αρωματικό δακτύλιο, ένα υδροξύλιο και έναν διπλό δεσμό οξυγόνου. Το φάσμα της ένωσης από το δείγμα KP_{w1} φαίνεται στο Σχήμα 5.12.



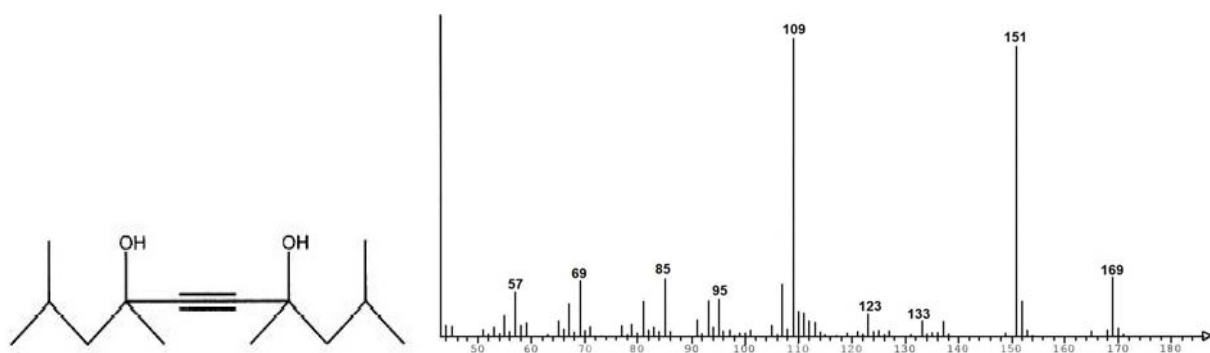


Σχήμα 5.12. Δομή της ένωσης 1-Υδροξυκυκλοεξυλ-φαινυλ-κετόνη.

Η κύρια χρήση του είναι ως φωτοχημικός καταλύτης. Χρησιμοποιείται δηλαδή, ως συστατικό σε χημικές αντιδράσεις με σκοπό την απορρόφηση και μετατροπή της φωτεινής ενέργειας (υπεριώδους και ορατού φωτός) σε χημική ενέργεια, μέσω της οποίας ξεκινά η διαδικασία του πολυμερισμού. Η ένωση αυτή περιλαμβάνεται στις καταστάσεις της Toxic Substances Control Act (TSCA) (S.F.S., 2001).

2,4,7,9-Τετραμεθυλ-5-δεκιν-4,7-διόλη (C₁₄H₂₆O₂)

Η εμπειρική ονομασία της ένωσης είναι Surfinol 104 και η δομή της φαίνεται στο Σχήμα 5.13. Το μοριακό της βάρος είναι 226,36. Η ένωση περιέχει στη δομή της έναν τριπλό δεσμό και δύο υδροξύλια. Το φάσμα της από το δείγμα KP_{w1} φαίνεται στο Σχήμα 5.13.



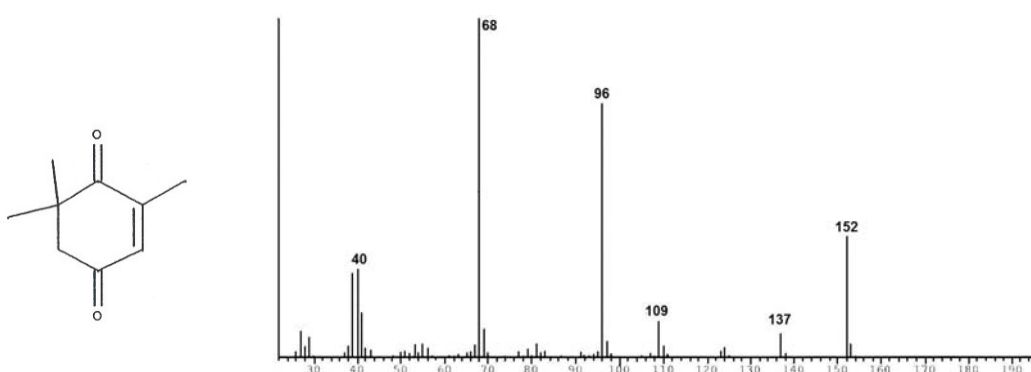
Σχήμα 5.13. Η δομή και το φάσμα της ένωσης 2,4,7,9-Τετραμεθυλ-5-δεκιν-4,7-διόλη.

Η ένωση αυτή προέρχεται από το ακετυλένιο και από την κετόνη και χρησιμοποιείται ως συστατικό στα απορρυπαντικά, ως αφαιρετικό αφρού καθώς επίσης και ως συστατικό των χρωμάτων. Σήμερα χρησιμοποιείται και στη βιομηχανία καλλυντικών. Στις σχετικές καταστάσεις της Υ.Π.Π. συγκαταλέγεται στους ρύπους, χωρίς όμως να είναι γνωστή η τοξικότητα της (S.F.S., 2001).

2,6,6-Τριμεθυλ-2-κυκλοεξεν-1,4-διόνη (C₉H₁₂O₂)

Η εμπειρική ονομασία της ένωσης είναι 4-Οχοισοφορον. Η ένωση περιέχει δύο διπλούς δεσμούς οξυγόνου και το μοριακό της βάρος είναι 152,2. Η δομή και το φάσμα της ένωσης, από το δείγμα KP_{w4}, φαίνονται στο Σχήμα 5.14.

Η ένωση αυτή παράγεται με οξείδωση της ισοφορόνης, η οποία αναφέρεται ως ρύπος από τα απόβλητα των εγκαταστάσεων επεξεργασίας πετρελαίου (N.P.D.E.S., 2003). Χρησιμοποιείται ως συνθετικό στη βιομηχανία αρωμάτων και καλλυντικών. Επίσης, από την Ευρωπαϊκή Ένωση αναφέρεται και ως προσθετικό αρωματικό σε τροφές. Η ένωση αυτή περιλαμβάνεται στις καταστάσεις της Toxic Substances Control Act (TSCA) (S.F.S., 2001).



Σχήμα 5.14. Η δομή και το φάσμα της ένωσης 2,6,6-Τριμεθυλ-2-κυκλοεξεν-1,4-διόνη.

5.1.3. Φωσφίτες

Οι φωσφίτες είναι μια οικογένεια ενώσεων που περιέχουν ένα κεντρικό πεντασθενές άτομο φωσφόρου.

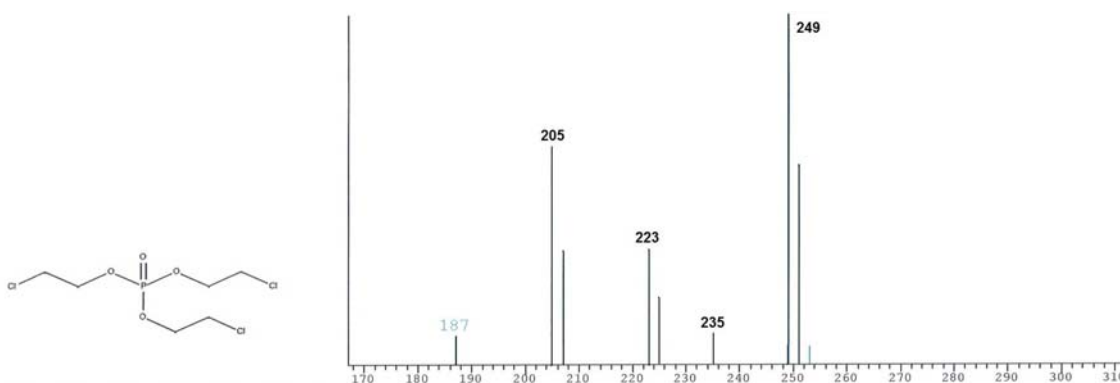
Οι φωσφίτες εισάγονται στα νερά μέσω των ανθρώπινων και ζωικών αποβλήτων και μέσω γεωργικών λιπασμάτων. Γενικά είναι ακίνδυνοι για τον άνθρωπο εκτός αν βρίσκονται σε υψηλές ποσότητες. Προκαλούν φαινόμενα ευτροφισμού, που δημιουργούν συνθήκες έλλειψης οξυγόνου με αποτέλεσμα το θάνατο οποιοδήποτε ζωντανού οργανισμού. Κάποιοι από τους φωσφίτες χρησιμοποιούνται και ως πλαστικά, πρόσθετα χρωμάτων και επιβραδυντές φωτιάς ενώ κατά κύριο λόγο χρησιμοποιούνται στα λιπάσματα.

Το προτεινόμενο όριο φωσφιτών σε ποτάμια και λίμνες είναι τα 0,1mg/L (Seachem, 2003).

Τρις(2-χλωρο-αιθυλ)φωσφίτης ($C_6H_{12}Cl_3O_4P$)

Ο φωσφίτης αυτός (Σχ. 5.15.) έχει μοριακό βάρος 285,49 και στη δομή του περιέχει τρία χλώρια ενωμένα με –αιθοξύ ομάδες. Το φάσμα της ένωσης από το δείγμα KP_{w1} φαίνεται στο Σχήμα 5.15.

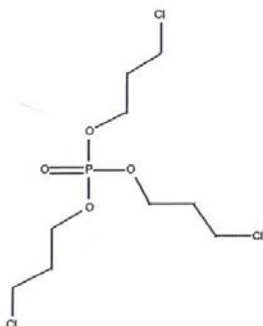
Η ένωση συγκαταλέγεται στις καταστάσεις των ρύπων δευτερεύουσας προτεραιότητας από την Ευρωπαϊκή Ένωση (S.F.S., 2001).

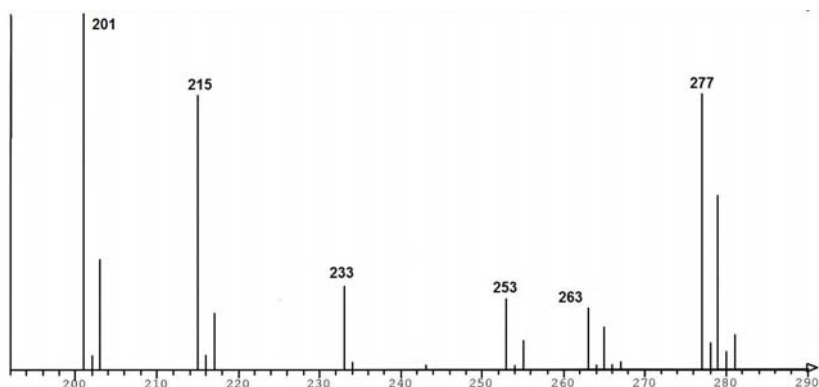


Σχήμα 5.15. Η δομή και το φάσμα της ένωσης Τρις(2-χλωρο-αιθυλ)φωσφίτης.

Τρις(2-χλωρο-προπυλ)φωσφίτης ($C_9H_{18}Cl_3O_4P$)

Ο φωσφίτης αυτός (Σχ. 5.16.) έχει μοριακό βάρος 327,57 και στη δομή του τρία χλώρια ενωμένα με -προπυλοξύ ομάδες. Το φάσμα της ένωσης από το δείγμα KP_{w1} φαίνεται στο Σχήμα 5.16. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία δεν έχουν γίνει έρευνες για την εισαγωγή του σε ρύπους άμεσης ή όχι προτεραιότητας (S.F.S., 2001).

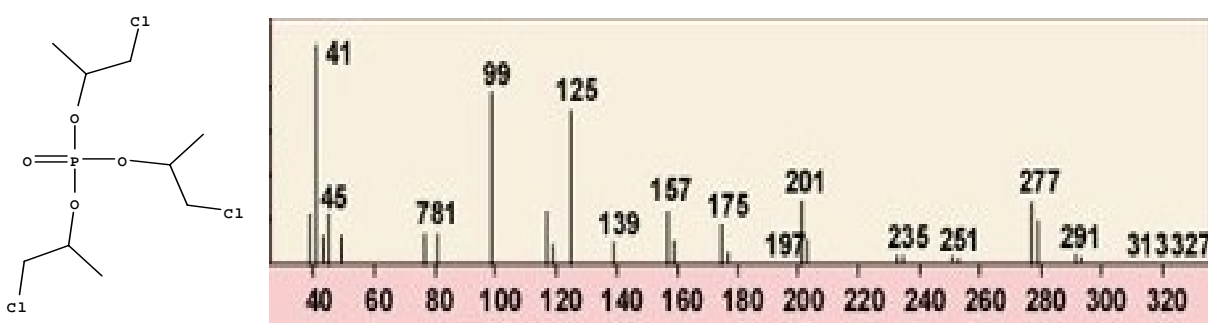




Σχήμα 5.16. Η δομή και το φάσμα της ένωσης Τρις(2-χλωρο-προπυλ)φωσφίτης.

Τρις(2-χλωροισοπροπυλ)φωσφίτης ($C_9H_{18}Cl_3O_4P$)

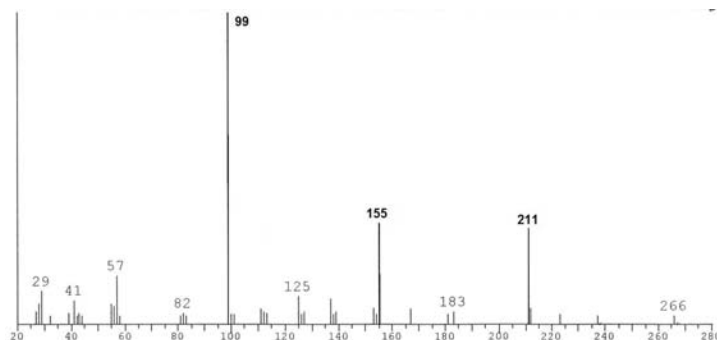
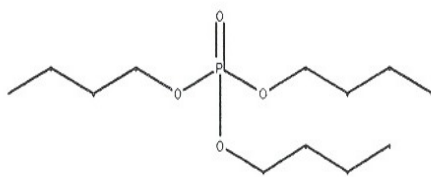
Η ένωση (Σχ. 5.17.) έχει μοριακό βάρος 327,57 και στη δομή του τρία χλώρια που είναι ενωμένα με μια -ισοπροπυλοξύ ομάδα. Το φάσμα της ένωσης από το δείγμα KP_{w1} φαίνεται στο Σχήμα 5.17. ενώ η εμπειρική της ονομασία είναι PCF. Η ένωση συγκαταλέγεται στις καταστάσεις των ρύπων δευτερεύουσας προτεραιότητας από την Ευρωπαϊκή Ένωση και οι έρευνες συνεχίζονται από ειδικούς επιστήμονες (S.F.S., 2001).



Σχήμα 5.17. Η δομή και το φάσμα της ένωσης Τρις(2-χλωροισοπροπυλ)φωσφίτης.

Τρι-η-βουτυλφωσφίτης($C_{12}H_{27}O_4P$)

Η ένωση (Σχ. 5.18.) έχει μοριακό βάρος 266,31. Η δομή της είναι από τις σχετικά απλές των φωσφιτών και αποτελείται από απλές ομάδες -βουτυλοξύ. Η εμπειρική ονομασία της ένωσης είναι TBP. Το φάσμα της ένωσης από το δείγμα KP_{w2} φαίνεται στο Σχήμα 5.18. Η ένωση αυτή περιλαμβάνεται στις καταστάσεις της Toxic Substances Control Act (TSCA) (S.F.S., 2001).



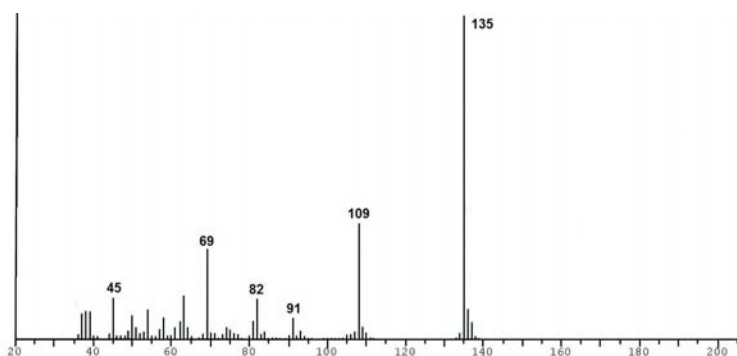
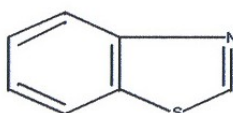
Σχήμα 5.18. Η δομή και το φάσμα της ένωσης Τρι-*n*-βουτυλφωσφίτης.

5.1.4. Βενζοθειαζόλες

Βενζοθειαζόλη (C₇H₅NS)

Η ένωση αυτή (Σχ. 5.19.) έχει μοριακό βάρος 135,19. Στη δομή της περιέχει άζωτο και θείο. Το φάσμα της από το δείγμα KP_{w1} φαίνεται στο Σχήμα 5.19.

Η βενζοθειαζόλη χρησιμοποιείται ως υλικό της ασφάλτου. Έχει ερεθιστική μυρωδιά και μπορεί να γίνει τοξική με την κατάποση (Niosh, 2003). Η ένωση αυτή περιλαμβάνεται στις καταστάσεις της Toxic Substances Control Act (TSCA) (S.F.S., 2001).

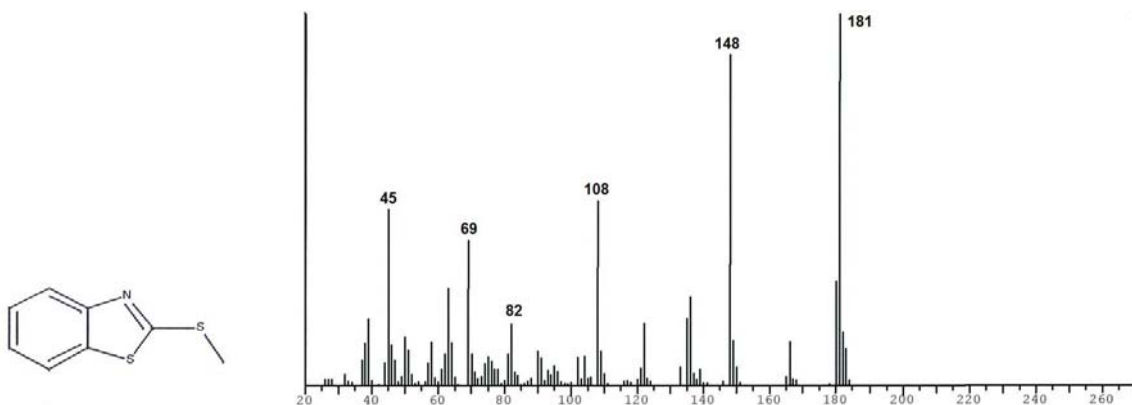


Σχήμα 5.19. Η δομή και το φάσμα της ένωσης βενζοθειαζόλη.

2-(Μεθυλθειο)-βενζοθειαζόλη(C₈H₇NS₂)

Η ένωση (Σχ. 5.20.) αυτή ανήκει στην ομάδα των βενζοθειαζολών με μοριακό βάρος 181,28. Το φάσμα της από το δείγμα KP_{w1} φαίνεται στο Σχήμα 5.20. και περιλαμβάνεται στις καταστάσεις της Toxic Substances Control Act (TSCA) (S.F.S., 2001).

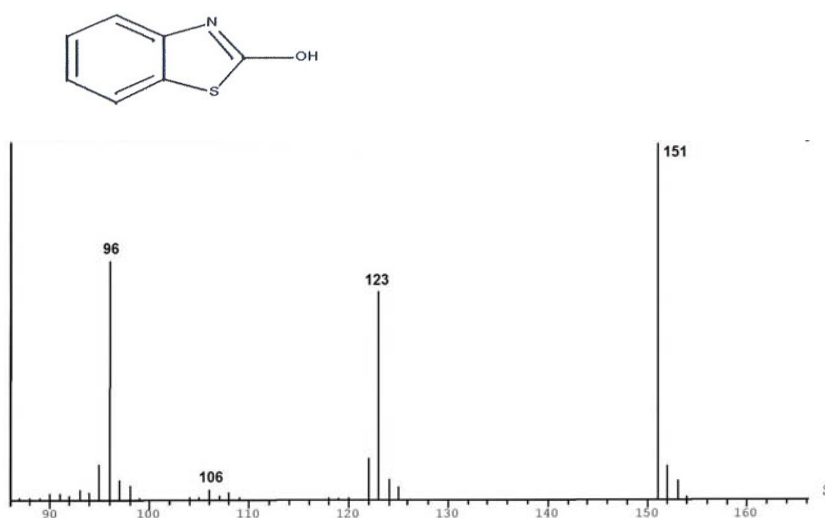
Ο τρόπος σχηματισμού της ένωσης είναι είτε από τον βιομετασχηματισμό του μυκητοκτόνου TCMTB είτε από το μεταβολισμό των ελαστικών (Kind et al., 2000).



Σχήμα 5.20. Η δομή και το φάσμα της ένωσης 2-(Μεθυλθειο)-βενζοθειαζόλη.

2(3H)Βενζοθειαζόνη (C₈H₅NOS)

Δεν αναφέρονται πουθενά πληροφορίες για την ένωση αυτή. Το φάσμα της από το δείγμα KP_{w1} και η πιθανή δομή της φαίνονται στο Σχήμα 5.21.

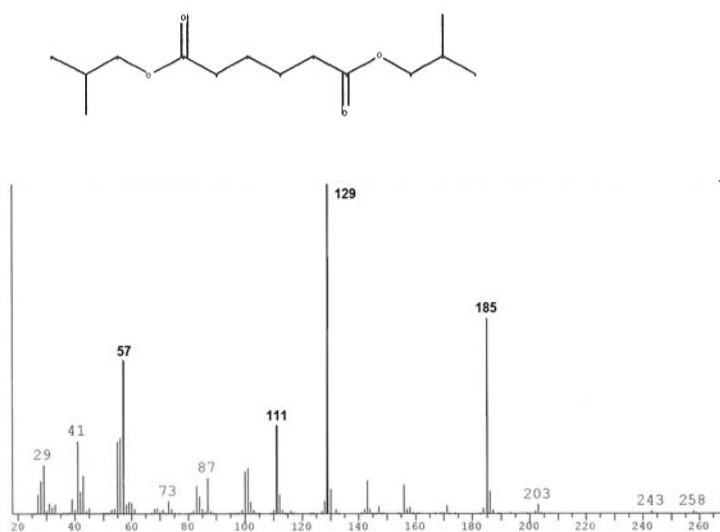


Σχήμα 5.21. Η δομή και το φάσμα της ένωσης 2(3H)βενζοθειαζόνη.

5.1.5. Εστέρες

Αδιπικό οξύ δι-ισο-βουτυλικός εστέρας (C₁₄H₂₆O₄)

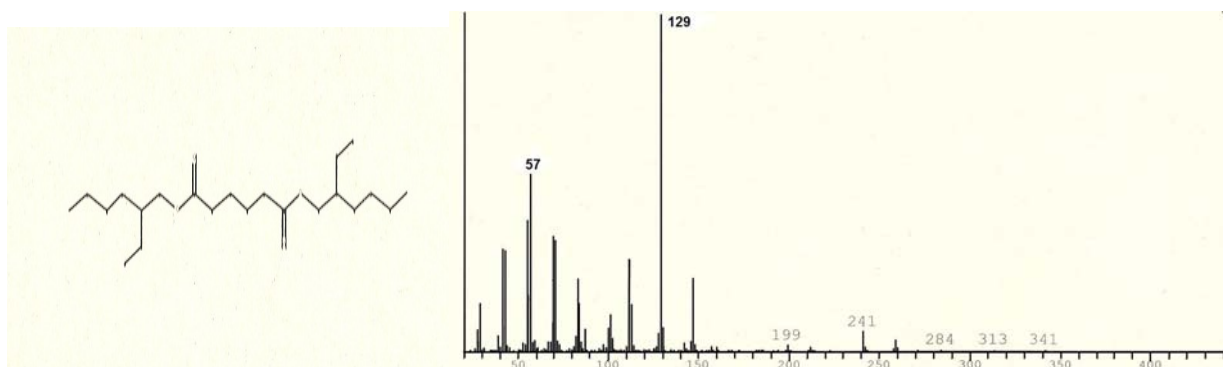
Η ένωση αυτή ανήκει στην ομάδα των εστέρων. Η δομή της και το φάσμα της από το δείγμα KP_{w4} φαίνονται στο Σχήμα 5.22. ενώ το μοριακό της βάρος είναι 258,4. Αποτελεί συστατικό των εντομοκτόνων. Σύμφωνα με την Υ.Π.Π. η ένωση αυτή χρήζει περαιτέρω έρευνας ώστε να καθορισθεί η τοξικότητά της (S.F.S., 2001).



Σχήμα 5.22. Η δομή και το φάσμα της ένωσης αδιπικό οξύ δι-ισο-βουτυλικός εστέρας.

Εξανοδιικό οξύ δι(2-αιθυλεξυλ) εστέρας (C₂₂H₄₂O₄)

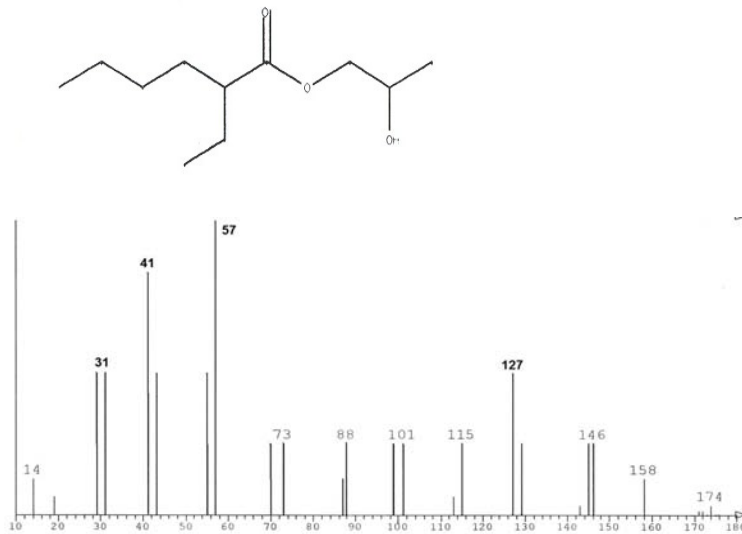
Η ένωση (Σχ. 5.23.) αυτή έχει μοριακό βάρος 370,6. Το φάσμα της ένωσης από το δείγμα KP_{w4} φαίνεται στο Σχήμα 5.23. Αποτελεί πρόσμειξη των κοινών πλαστικών και των λιπαντικών. Από την Υ.Π.Π. θεωρείται ως καρκινογόνος και ότι προκαλεί προβλήματα στην αναπαραγωγή. Δεν υπάρχουν όρια σύμφωνα με τη βιβλιογραφία αλλά χρήζει περαιτέρω έρευνας που βρίσκεται σε εξέλιξη (Spectrum, 2003).



Σχήμα 5.23. Η δομή και το φάσμα της ένωσης εξανοδιικό οξύ δι(2-αιθυλεξυλ) εστέρας.

2-αιθυλεξανοϊκό οξύ 2-υδροξυπροπυλικός εστέρας (C₁₁H₂₂O₃)

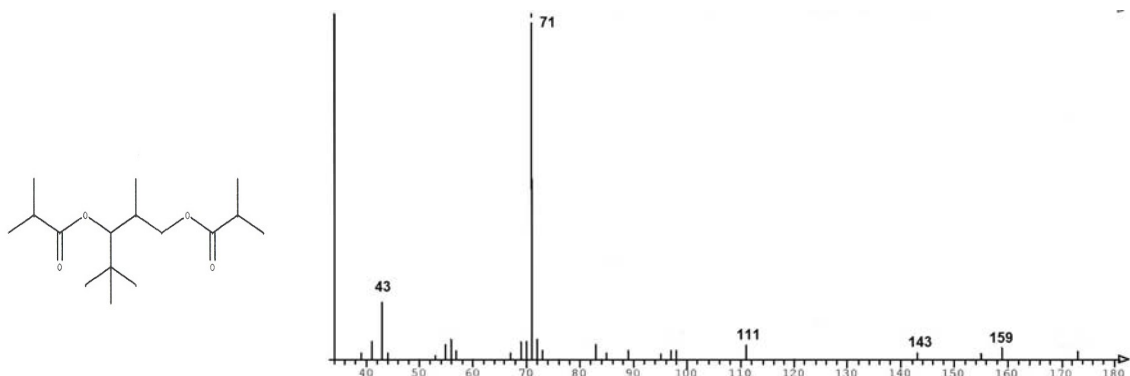
Η δομή της ένωσης και το φάσμα της από το δείγμα KP_{w2} φαίνονται στο Σχήμα 5.24. Το μοριακό βάρος της ένωσης είναι 202,29. Η ένωση αυτή περιλαμβάνεται στις καταστάσεις της Toxic Substances Control Act (TSCA) (S.F.S., 2001).



Σχήμα 5.24. Η δομή και το φάσμα της ένωσης 2-αιθυλεξανοϊκό οξύ 2-υδροξυπροπυλικός εστέρας.

2,2,4-Τριμεθυλπενταν-1,3-διολδου-ισο-βουτυράτε (C₁₆H₃₀O₄)

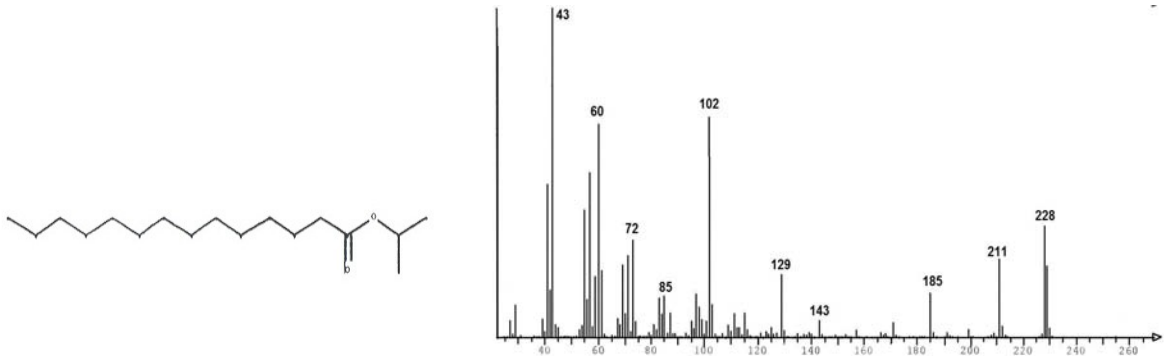
Η ένωση και το φάσμα της, από το δείγμα KP_{w2}, φαίνονται στο Σχήμα 5.25. ενώ το μοριακό της βάρος είναι 286,41. Η ένωση αυτή περιλαμβάνεται στις καταστάσεις της Toxic Substances Control Act (TSCA) (S.F.S., 2001).



Σχήμα 5.25. Η δομή και το φάσμα της ένωσης 2,2,4-Τριμεθυλπενταν-1,3-διολδου-ισο-βουτυράτε.

Ισοπροπυλικός εστέρας-τριδεκανοϊκό οξύ (C₁₇H₃₄O₂)

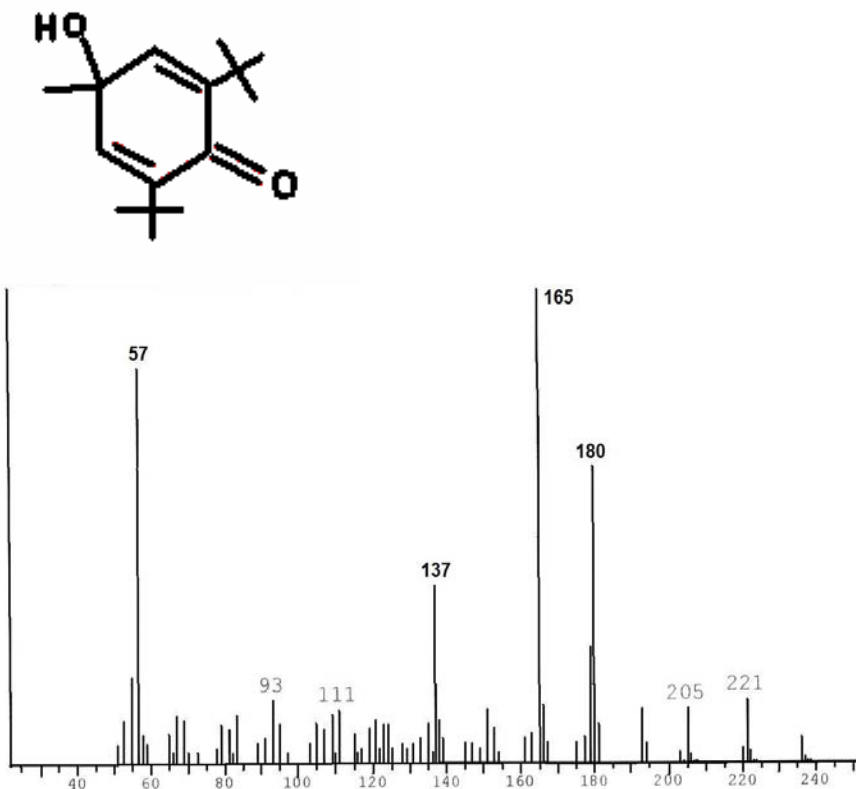
Η ένωση (Σχ. 5.26.) έχει μοριακό βάρος 256,42 και το φάσμα της, από το δείγμα FI_{7a}, φαίνεται στο Σχήμα 5.26. Η ένωση δεν αναφέρεται βιβλιογραφικά.



Σχήμα 5.26. Η δομή και το φάσμα της ένωσης ισοπροπυλικός εστέρας-τριδεκανοϊκό οξύ.

2,6-Δι-τερτ-βουτυλ-4-υδροξυ-4-μεθυλ-2,5-κυκλεξαδιενόνη (C₁₅H₂₄O₂)

Η ένωση και το φάσμα της, από το δείγμα KP_{w1}, φαίνονται στο Σχήμα 5.27. Έχει μοριακό βάρος 236,35. Η ένωση δεν αναφέρεται βιβλιογραφικά.

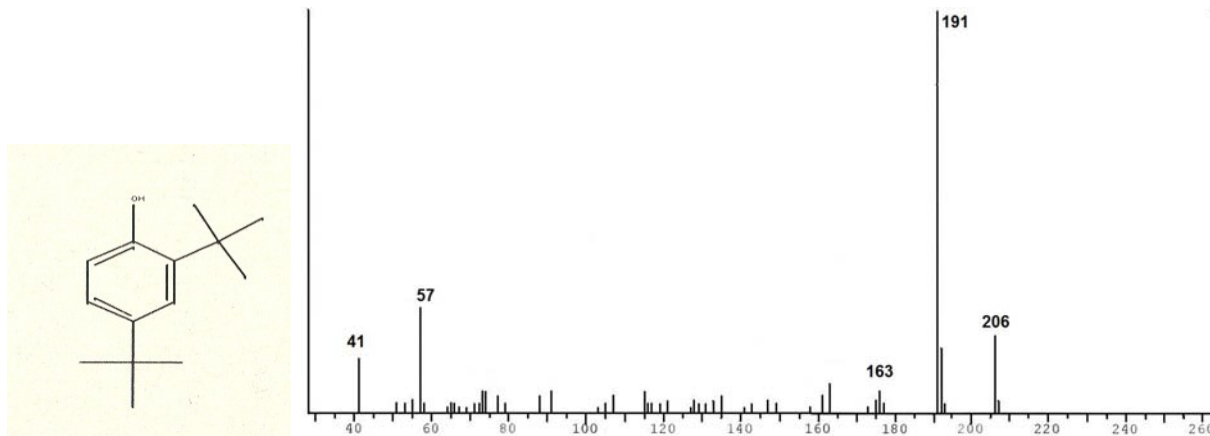


Σχήμα 5.27. Η δομή και το φάσμα της ένωσης 2,6-Δι-τερτ-βουτυλ-4-υδροξυ-4-μεθυλ-2,5-κυκλεξαδιενόνη.

5.1.6. Αλκοόλες, φαινόλες και αιθέρες

2,4-Δι-τερτ-βουτυλφαινόλη (C₁₄H₂₂O)

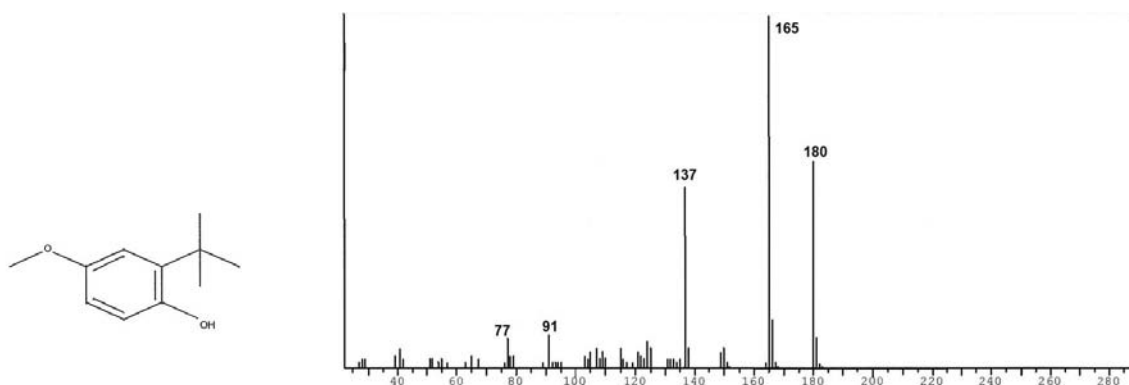
Η ένωση και το φάσμα, από το δείγμα KP_{w2}, της φαίνονται στο Σχήμα 5.28. Το μοριακό της βάρος είναι 206,3. Η ένωση αυτή περιλαμβάνεται στις καταστάσεις της Toxic Substances Control Act (TSCA) (S.F.S., 2001).



Σχήμα 5.28. Η δομή και το φάσμα της ένωσης 2,4-Δι-τερτ-βουτυλφαινόλη.

3-Τερτ-βουτυλ-4-υδροξυανισόλη (C₁₁H₁₆O₂)

Η ένωση και το φάσμα της, από το δείγμα KP_{w1}, φαίνονται στο Σχήμα 5.29. Το μοριακό της βάρος είναι 180,24. Χρησιμοποιείται στη βιομηχανία καλλυντικών και περιλαμβάνεται στις καταστάσεις της Toxic Substances Control Act (TSCA) (S.F.S., 2001).



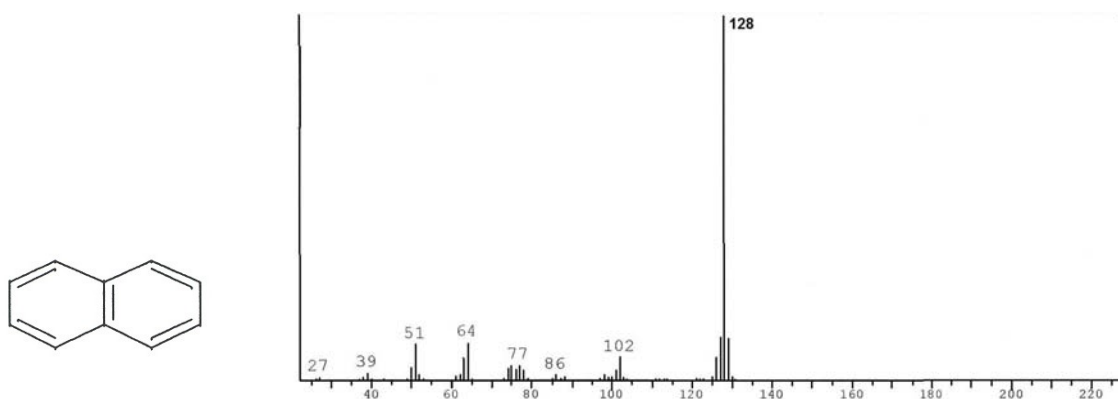
Σχήμα 5.29. Η δομή και το φάσμα της ένωσης 3-Τερτ-βουτυλ-4-υδροξυανισόλη.

5.1.7. Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες

Ναφθαλένιο (C₁₀H₈)

Η ένωση και το φάσμα της, από το δείγμα KP_{w4}, φαίνονται στο Σχήμα 5.30. Το μοριακό της βάρος είναι 128,7. Αποτελεί γνωστό οργανικό ρυπαντή. Τόσο η Ευρωπαϊκή Ένωση όσο και η Υπηρεσία Περιβαλλοντικής Προστασίας (Υ.Π.Π.). συγκαταλέγουν το ναφθαλένιο στις ιδιαίτερα επικίνδυνες ουσίες για τον άνθρωπο. Συγκαταλέγεται επίσης στις καταστάσεις των ρυπαντών άμεσης προτεραιότητας για περαιτέρω έρευνα, ιδιαίτερα της τοξικότητας του και για τη θέσπιση ορίων. Η ένωση είναι ιδιαίτερα τοξική για τους υδρόβιους οργανισμούς (E.C.L., 1996).

Το ναφθαλένιο χρησιμοποιείται ως συστατικό στα χρώματα και στην παρασκευή λιθανθρακόπισσας και υποπροϊόντων αυτής και τέλος η ένωση αναφέρεται ως ρύπος από τα απόβλητα των εγκαταστάσεων επεξεργασίας πετρελαίου (N.P.D.E.S., 2003).



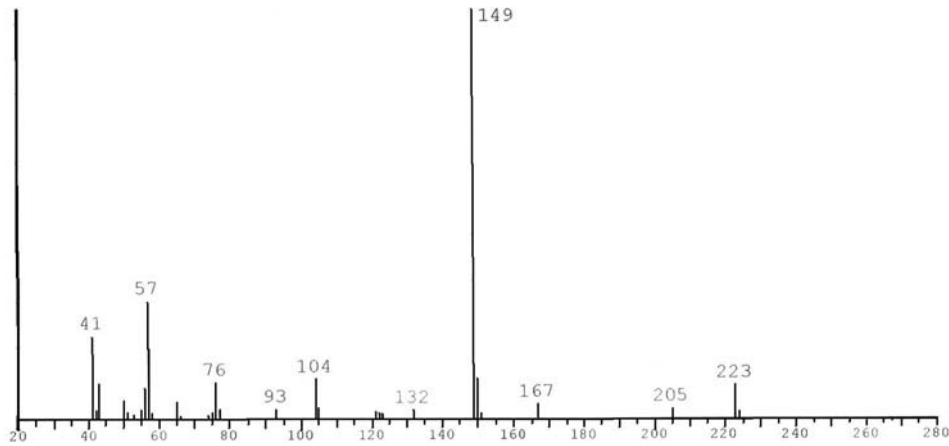
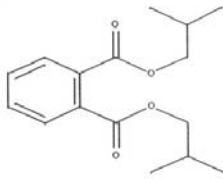
Σχήμα 5.30. Η δομή και το φάσμα της ένωσης ναφθαλένιο.

5.1.8. Φθαλικά

Τα φθαλικά είναι μια οικογένεια χημικών ενώσεων που έχουν εμφανιστεί τα τελευταία 50 χρόνια και αποτελούν τους γνωστούς σε όλους μας πλαστικοποιητές. Είναι γενικά επικίνδυνες τοξικές ουσίες που προκαλούν βλάβες στο ήπαρ, στα νεφρά και το αναπαραγωγικό σύστημα ενώ μελετάται τα τελευταία χρόνια και η πιθανότητα συσχέτισης τους με κάποια είδη καρκίνων (P.I.C., 2003).

Δι-ισο-βουτυλφθαλικό (C₁₆H₂₂O₄)

Η ένωση και το φάσμα της, από το δείγμα KP_{w2}, φαίνονται στο Σχήμα 5.31. Το μοριακό της βάρος είναι 278,34. Η ένωση αυτή περιλαμβάνεται στις καταστάσεις της Toxic Substances Control Act (TSCA) (S.F.S., 2001).

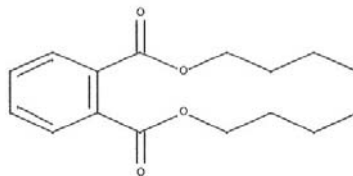


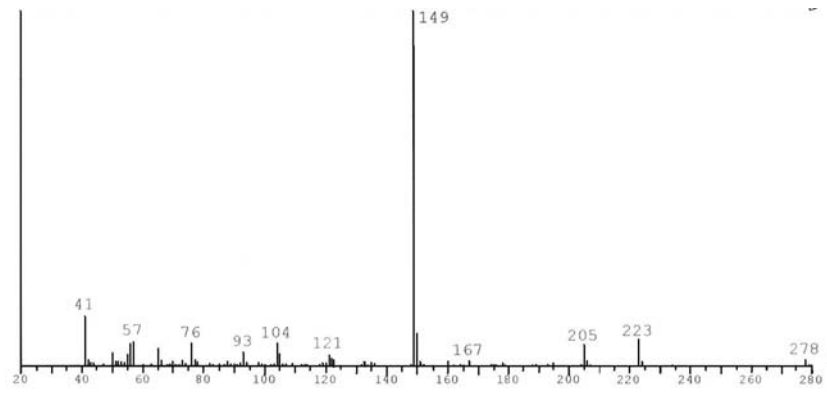
Σχήμα 5.31. Η δομή και το φάσμα της ένωσης Δι-ισο-βουτυλφθαλικό.

Δι-n-βουτυλφθαλικό (C₁₆H₂₂O₄)

Η ένωση αυτή έχει το ίδιο μοριακό βάρος με την προηγούμενη. Η δομή και το φάσμα της, από το δείγμα KP_{w4}, φαίνονται στο Σχήμα 5.32. Η ένωση αυτή περιλαμβάνεται στις καταστάσεις της Toxic Substances Control Act (TSCA) (S.F.S., 2001).

Τέλος, αυτή η ένωση αναφέρεται και ως ρύπος από τα απόβλητα των εγκαταστάσεων επεξεργασίας πετρελαίου (N.P.D.E.S., 2003).





Σχήμα 5.32. Η δομή και το φάσμα της ένωσης Δι-n-βουτυλφθαλικό.

5.2. Ποσοτικά αποτελέσματα και συζήτηση

Οι ποσοτικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε ορισμένα μόνο στοιχεία και φαίνονται στον Πίνακα 5.2.2. Τα αποτελέσματα δίνονται σε ng/L για τα δείγματα νερών και σε ng/gr για τα δείγματα των ιζημάτων. Οι τιμές που δίνονται είναι στρογγυλοποιημένες (λόγω της ακρίβειας των μηχανημάτων) και διορθωμένες με βάση τις τιμές των τυφλών πειραμάτων.

Πίνακας 5.2. Ποσοτικές μετρήσεις επιλεγμένων στοιχείων.

ΕΝΩΣΕΙΣ ΚΑΙ ΟΜΑΔΕΣ	KP _{w1} (ng/L)	KP _{w2} (ng/L)	KP _{w4} (ng/L)	KP ₁ (ng/g)	KP ₂ (ng/g)	FI _{7A} (ng/g)
Αλογονούχες ενώσεις						
Τριβρωμομεθάνιο			118600			
Τεχνητά πρόσθετα/προϊόντα μεταβολισμού						
2,4,7,9-Τετραμεθυλ-5-δεκιν-4,7-διόλη	630	130	200			
Φωσφίτες						
Τρις(2-χλωροισοπροπυλ)φωσφίτης	4200					
Τρι-η-βουτυλφωσφίτης	40	210	20			
Βενζοθειαζόλες						
Βενζοθειαζόλη	530	75				
Εστέρες						
Εξανοδικό οξύ δι(2-αιθυλεξυλ) εστέρας			820			230
Ισοπροπυλικός εστέρας-τριδεκανοϊκό οξύ		55	45			65
Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες						
Ναφθαλένιο		20	20			
Φθαλικά						
Δι-ισο-βουτυλφθαλικό	570	900	720			25
Δι-η-βουτυλφθαλικό	670	2200	1650			70

Από τον πίνακα φαίνεται καθαρά η παρουσία κάποιων ουσιών σε ιδιαίτερα μεγάλες ποσότητες.

Το τριβρωμομεθάνιο παρουσιάζεται σε ποσότητες της τάξης των $\mu\text{g/L}$ (118,6 $\mu\text{g/L}$). Η ποσότητα αυτή συγκριτικά και με το όριο της Υ.Π.Π. είναι ιδιαίτερα μεγάλη.

Ιδιαίτερα μεγάλες ποσότητες παρουσιάζει και η ένωση τρις(2-χλώροισοπροπυλ)φωσφίτης η οποία παρουσιάζεται μόνο στο δείγμα KP_{w1} . Σε υψηλές ποσότητες φαίνονται να υπάρχουν και τα φθαλικά, με ιδιαίτερα έντονη την παρουσία της ένωσης δι-n-βουτυλφθαλικό.

6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από τα παραπάνω αποτελέσματα καθίσταται εμφανής η επιβάρυνση του περιβάλλοντος στην περιοχή μελέτης από τις ανθρωπογενείς δραστηριότητες, όπως η απόρριψη υγρών αποβλήτων από την Kavala Oil καθώς και από την ανεξέλεγκτη απόρριψη στερεών απορριμμάτων στην ευρύτερη περιοχή.

Σύμφωνα με τα παραπάνω, η παρουσία του τριβρωμομεθανίου (μόνο στο δείγμα KP_{w4}), της ένωσης 4-οξοισοφορόνης, του ναφθαλενίου, του εξανοδικό οξύ-δι(2-αιθυλεξυλ) εστέρα και του δι-η-βουτυλφθαλικού, μπορεί πιθανόν να οφείλεται στην απόρριψη υγρών αποβλήτων από την Kavala Oil στο σημείο δειγματοληψίας.

Η παρουσία της ένωσης 1,2,3-τριχλωροπροπένιου στο δείγμα KP_{w1}, πιθανόν να οφείλεται στην απόρριψη σκουπιδιών στο χώρο δειγματοληψίας και ειδικότερα πλαστικών και συνθετικών ουσιών.

Στο δείγμα KP_{w1} και μόνο σε αυτό, ανιχνεύθηκαν οι παρακάτω ενώσεις-ρυπαντές:

- τρις(2-χλωροαιθυλ)φωσφίτης,
- τρις(χλωροπροπυλ)φωσφίτης,
- τρις(2-χλωροϊσοπροπυλ)φωσφίτης,
- τρι-η-βουτυλφωσφίτης,
- 2-(Μεθυλθιο)βενζοθειαζόλη,
- 2(3H)-Βενζοθειαζόνη,
- βενζοθειαζόλη.

Η παρουσία των ρυπαντών της ομάδας της βενζοθειαζόλης πιθανόν να οφείλεται στην παρακείμενη Εθνική Οδό Καβάλας–Ξάνθης.

Ιδιαίτερα έντονη φαίνεται να είναι και η παρουσία της ομάδας των φωσφιτών. Η ομάδα αυτή, όπως έχει ήδη ειπωθεί, αποτελεί συστατικό των λιπασμάτων. Είναι επίσης πιθανό η περιοχή να αποτελεί λεκάνη απορροής των γύρω αγροτικών περιοχών.

Οι ενώσεις μεθυλ-δισουλφιδιοκαρβαμίδικό, μεθυλ-διμεθυλδισουλφιδιοκαρβαμίδικό, αδιπικό οξύ δι-ισο-βουτυλικός εστέρας, ανιχνεύθηκαν και στα τρία δείγματα νερών KP_{w1}, KP_{w2} και KP_{w4}. Οι ενώσεις αυτές είναι ουσίες παρασιτοκτόνων, μυκητοκτόνων

και εντομοκτόνων και πιθανόν να αποτελούν υλικά απορροής από τις γύρω γεωργικές περιοχές.

Οι ενώσεις δι-ισο-βουτυλφθαλικό και δι-η-βουτυλφθαλικό παρουσιάζονται και αυτές σε όλα τα δείγματα νερών. Οι ενώσεις αυτές, που βρίσκονται και σε μεγάλες ποσότητες, πιθανώς να προέρχονται από τα ανεξέλεγκτα στερεά απορρίμματα της ευρύτερης περιοχής.

Τέλος, σε όλα τα δείγματα νερών ανιχνεύθηκαν και οι ενώσεις

- 1-Υδροξυ-κυκλοεξυλ-φαινυλ-κετόνη,
- 2,4,7,9-Τετραμεθυλ-5-δεκιν-4,7-διόλη,
- 2,6,6-Τριμεθυλ-2-κυκλοεξεν-1,4-διόνη,
- 3-Τερτ-βουτύλ-4-υδροξυανισόλη,

που πιθανώς να σχετίζονται με τις ανεξέλεγκτες χωματερές της ευρύτερης περιοχής. Υπενθυμίζεται ότι οι ενώσεις αυτές είναι προϊόντα βιομηχανιών καλλυντικών και αρωμάτων.

Τα δείγματα των ιζημάτων, από τα οποία αναλύθηκε μόνο το κλάσμα Fr₅, φαίνεται να μην παρουσιάζουν ιδιαίτερα προβλήματα ρύπανσης.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η μελέτη των οργανικών ρυπαντών αποτελεί πεδίο έρευνας τα τελευταία μόλις χρόνια. Γενικά οι οργανικοί ρυπαντές είναι ένα ζήτημα που απασχολεί τις Περιβαλλοντικές Επιστήμες και η δυσκολία της μελέτης τέτοιου είδους ρυπαντών έγκειται στο γεγονός της πολυπλοκότητας τους. Μια επιπρόσθετη δυσκολία στη μελέτη τέτοιου είδους ρύπανσης είναι η μη θέσπιση ορίων από παγκόσμιους και ευρωπαϊκούς οργανισμούς.

Σκοπός της παρούσης διατριβής ειδίκευσης είναι η μελέτη της οργανικής ρύπανσης στην περιοχή της βιομηχανικής ζώνης ανατολικά της Καβάλας και συγκεκριμένα στους χώρους των εγκαταστάσεων πετρελαίου της εταιρείας Kavala Oil. Για την εκτίμηση της οργανικής ρύπανσης πραγματοποιήθηκαν χημικές αναλύσεις τόσο σε δείγματα νερών όσο και σε δείγματα θαλάσσιων και ποτάμιων ιζημάτων. Η δειγματοληψία θεωρείται αντιπροσωπευτική και επιτρέπει την όσο το δυνατόν ορθότερη εκτίμηση της οργανικής ρύπανσης της περιοχής.

Η μελέτη των δειγμάτων περιελάμβανε:

1. Εκχύλιση (extraction)
2. Κλασματοποίηση (fractionation)
3. Παραγωγωποίηση (derivatization)
4. Ανάλυση σε αέριο-χρωματογράφο (gas chromatography)
5. Ανάλυση με την τεχνική συζευγμένης αεριο-χρωματογραφίας /φασματοσκοπίας-μαζών (gas chromatography – mass spectrometry).

Η αξιολόγηση των αποτελεσμάτων των παραπάνω γεωχημικών αναλύσεων συνέβαλε:

1. στον ακριβή προσδιορισμό των οργανικών ρυπαντών της περιοχής γύρω από τις εγκαταστάσεις της Kavala Oil,
2. στη μελέτη της κατανομής των στο χώρο,
3. στην ποσοτική εκτίμηση ορισμένων εκ των οργανικών ρυπαντών,
4. στην εκτίμηση της επικινδυνότητας και της επίδρασης στο περιβάλλον

Τα αποτελέσματα έδειξαν την επιβάρυνση του περιβάλλοντος στην περιοχή μελέτης από τις ανθρωπογενείς δραστηριότητες, όπως η απόρριψη υγρών αποβλήτων από την Kavala Oil, καθώς και από την ανεξέλεγκτη απόρριψη στερεών απορριμμάτων στην ευρύτερη περιοχή.

Σύμφωνα με τα παραπάνω, η παρουσία του τριβρωμομεθανίου (μόνο στο δείγμα KP_{w4}), της ένωσης 4-οξοισοφορόνης, του ναφθαλενίου, του εξανοδικό οξύ-δι(2-αιθυλεξυλ) εστέρα και του δι-*n*-βουτυλφθαλικού, πιθανόν να οφείλεται στην απόρριψη υγρών αποβλήτων από την Kavala Oil στο σημείο δειγματοληψίας.

Η παρουσία της ένωσης 1,2,3-τριχλωροπροπενίου στο δείγμα KP_{w1} , πιθανόν να οφείλεται στην ανεξέλεγκτη απόρριψη σκουπιδιών στην ευρύτερη περιοχή και ειδικότερα πλαστικών και συνθετικών ουσιών.

Στο δείγμα KP_{w1} και μόνο σε αυτό, ανιχνεύθηκαν οι παρακάτω ενώσεις-ρυπαντές:

- τρις(2-χλωροαιθυλ)φωσφίτης,
- τρις(χλωροπροπυλ)φωσφίτης,
- τρις(2-χλωροϊσοπροπυλ)φωσφίτης,
- τρι-*n*-βουτυλφωσφίτης,
- 2-(Μεθυλθειο)βενζοθειαζόλη,
- 2(3H)-Βενζοθειαζόνη,
- βενζοθειαζόλη.

Η παρουσία των ρυπαντών της ομάδας της βενζοθειαζόλης πιθανόν να οφείλεται στην παρακείμενη Εθνική Οδό Καβάλας–Ξάνθης.

Ιδιαίτερα έντονη φαίνεται να είναι και η παρουσία της ομάδας των φωσφιτών. Η ομάδα αυτή, όπως έχει ήδη ειπωθεί, αποτελεί συστατικό των λιπασμάτων. Είναι επίσης πιθανό η περιοχή να αποτελεί λεκάνη απορροής των γύρω αγροτικών περιοχών.

Οι ενώσεις μεθυλ-δισουλφιδιοκαρβαμίδικό, μεθυλ-διμεθυλδισουλφιοκαρβαμίδικό, αδιπικό οξύ δι-ισο-βουτυλικός εστέρας, ανιχνεύθηκαν και στα τρία δείγματα νερών KP_{w1} , KP_{w2} και KP_{w4} . Οι ενώσεις αυτές είναι ουσίες παρασιτοκτόνων, μυκητοκτόνων και εντομοκτόνων και πιθανόν να αποτελούν υλικά απορροής από τις γύρω γεωργικές περιοχές.

Οι ενώσεις δι-ισο-βουτυλφθαλικό και δι-*n*-βουτυλφθαλικό παρουσιάζονται και αυτές σε όλα τα δείγματα νερών. Οι ενώσεις αυτές, που βρίσκονται και σε μεγάλες ποσότητες, πιθανώς να προέρχονται από τα ανεξέλεγκτα στερεά απορρίμματα της ευρύτερης περιοχής.

Τέλος, σε όλα τα δείγματα νερών ανιχνεύθηκαν και οι ενώσεις

- 1-Υδροξυ-κυκλοεξυλ-φαινυλ-κετόνη,

- 2,4,7,9-Τετραμεθυλ-5-δεκιν-4,7-διόλη,
- 2,6,6-Τριμεθυλ-2-κυκλοεξεν-1,4-διόνη,
- 3-Τερτ-βουτύλ-4-υδροξυανισόλη,

Οι ενώσεις αυτές είναι προϊόντα βιομηχανιών καλλυντικών και αρωμάτων, πιθανώς να προέρχονται από τα ανεξέλεγκτα στερεά απορρίμματα της ευρύτερης περιοχής.

ORGANIC POLLUTANTS IN THE INDUSTRIAL AREA EAST OF KAVALA, NORTHERN GREECE.

By Anna Grigoriadou

Master Thesis in Mineral wealth-Environment

**Department of Mineralogy-Petrology-Economic Geology, School of Geology,
Faculty of Sciences, Aristotle University of Thessaloniki, 2003.**

Generally, organic pollutants are a matter that occupies environmental sciences. The difficulty of studying this kind of pollutants is their complexity and the non-existence of limitations from World and European organizations.

The purpose of this Master Thesis is to investigate the organic pollution in the industrial area east of Kavala, and specifically in the areas where the company Kavala Oil has its oil facilities. For the evaluation of the organic pollution, chemical analyses were performed in surface water samples, as well as in sea and river sediment samples.

The investigation of the samples included:

1. Extraction,
2. Fractionation,
3. Derivatization,
4. Gas chromatography,
5. Gas chromatography – mass spectrometry.

The evaluation of the analytical results contributed to:

1. The exact determination of the organic pollutants in the area around the Kavala Oil facilities,
2. the study of their distribution in the area,
3. the quantitative evaluation of some of the organic pollutants,
4. their risk assessment and the evaluation of their environmental effect.

The results showed the deterioration of the environment in the study area deriving from human activities. Kavala Oil's operations and the discarding of liquid wastes as well as from the uncontrolled discarding of solid waste.

The presence of Tribromomethane (only in water sample KP_{w4}), of the compound 4-Oxoisophoron, Naphthalene, Hexanedioic acid bis(2-ethylhexyl) ester and

of the Di-n-butylphthalate is probably due to the discarding of liquid waste from Kavala Oil.

The presence of the compound in 1,2,3-Trichloropropene the water sample KP_{w1} , is possibly due to the uncontrolled discarding of solid wastes, specifically plastic and synthetic compounds.

In the water sample KP_{w1} , the following pollutants – compounds were detected:

- Tris(2-chloroethyl)phosphate,
- Tris(chloropropyl)phosphate,
- Tris(2-chloroisopropyl)phosphate,
- Tris-n-butylphosphate,
- 2-(Methylthio)benzothiazole,
- 2(3H)-Benzothiazone,
- Benzothiazole.

The presence of pollutants belonging in the group of benzothiazole is possibly caused by the nearby highway of Kavala-Xanthi.

The presence of the phosphate group also seems to be especially pronounced. This group is a component of fertilizers. It seems that the sampling area constitutes the drainage area of the surrounding agricultural areas.

The compounds methyl-diethyldithiocaramodithioic, methyl-dimethyldithiocaramodithioic, adipic acid di-iso-butylic ester, were detected in all three water samples KP_{w1} , KP_{w2} and KP_{w4} . These compounds are components of fungicides, parasiticides and insecticides, and possibly they constitute drainage material from the surrounding agricultural areas.

The compounds Di-iso-butylphthalate and Di-n-butylphthalate are also present in all water samples. These compounds, which are found in large quantities, are probably derived from the uncontrolled solid wastes of the area.

In all water samples the following compounds were also detected:

- (1-Hydroxycyclohexyl)phenylketone,
- 2,4,7,9-Tetramethyl-5-decine-4,7-diol,
- 2,6,6-Trimethyl-2-cyclohexen-1,4-dion,
- 3-*tert*-Butyl-4-hydroxyanisole,

These compounds are products of perfume and cosmetics industries, and probably are connected to the uncontrolled discarding of solid wastes in the surrounding areas.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- A.T.S.D.R. (1990). Agency for Toxic Substances and Disease Registry (A.T.S.D.R.). Toxicological Profile for Bromoform. U.S. Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA. 1990. Internet link: <http://www.cla.sc.edu/geog/hrl/sctrap/toxfaqs/chlorodi.htm>. [Search: 5/2003].
- Bundt, J., Herbel, H., Steinhart, H., Franke, S., Francke, W. (1991). Structure-type separation of diesel fuels by solid phase extraction and identification of the two- and three-ring aromatics by capillary GC±mass spectrometry. *Journal of High Resolution Chromatography*, 14, 91-98.
- Ballschmitter, K., Schäfer, W., Buchert, H. (1987). Isomer-specific identification of PCB congeners in technical mixtures and environmental samples by HRGC-ECD and HRGC-MSD. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 326, 253-257.
- E.C.L. (1996). European Community Legislation Official Journal of the European Communities, No L 275 (28 Oct 1996). Publication of Annexes A and B to Council Directive 94/55/EC of 21 November 1994.
- F.A.O. (Food and Agriculture Organization) (2003). Internet link: <http://www.fao.org/docrep/W5897E/w5897e5e.htm>. [Search: 5/2003]
- Frank, S., Hildebrandt, S., Schwarzbauer, J., Link, M., France, W. (1995). Organic compounds as contaminants of the Elbe river and its tributaries. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 353, 39-49.
- Georgakopoulos, A. (1992). History, status and future considerations of hydrocarbon exploration in Greece. *First Break*, 10(11), 413-416.
- Georgakopoulos, A., Papaconstantinou, C., Papaioannou, Ch. (1995). Natural gas storage in the South Kavala Field: geological and seismological characteristics. *Petroleum Geoscience*, 1(2), 129-133.
- Glauser, Todd A., Nelson, Albert N., Zembower, David E., Lipsky, James J., Weinshilboum, Richard M. (1993). Dep. Pharmacol., Mayo Clin., Rochester, MN, USA. *Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics*, Diethyldithiocarbamate S-methylation: Evidence for catalysis by human liver thio methyltransferase and thiopurine methyltransferase. 266(1), 23-32.
- Kind, T., Vrana, B., Brack, W., Schurmann, G. (2000). Fractionation and chemical analysis of watercourse SPMD extracts. UFG Center for Environmental Research, Brighton. Internet link: <http://www.amdis.net/setac2000-Tobias-Kind.pdf>. [Search: 5/2003]

- Niosh, V. (2003). Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition BENZOTHAZOLE IN ASPHALT. Internet link: <http://www.cdc.gov/niosh/nmam/pdfs/2550.pdf>. [Search: 5/2003].
- N.P.D.E.S., 2003. The National Pollutant Discharge Elimination System (North Carolina's Division of Water Quality). Internet link: <http://h2o.enr.state.nc.us/N.P.D.E.S./N.P.D.E.S.web.html>. [Search: 5/2003]
- Paschke, A., Herbel, W., Steinhart, H., Franke, S., Francke, W. (1992). Determination of mono- to tetracyclic aromatic hydrocarbons in lubricating oil. *Journal of High Resolution Chromatography*, 15, 827-833.
- Penalver, A., Pocurull, E., Borrull, F., Marce, R.M. (1999). Trends in solid – phase microextraction for determining organic pollutants in environmental samples. *Trends Anal. Chem.*, 18 (8), 557 – 567.
- Peters, K.E., Moldowan, J.M. (1993). *The Biomarker Guide : Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments*, Prentice Hall, Englewood Clies, NJ.
- P.I.C. (Phthalate Information Center) (2003). Internet link: <http://www.phthalates.org/>. [Search: 5/2003]
- Reis, J.C. (1996). *Environmental Control in Petroleum Engineering*. Gulf Publishing Company, Houston, 274 pp.
- Rostad CE, Pereira J. (1986). Retention indices determined by gas chromatography/mass spectrometry for organic compounds of environmental interest. *J High Res Chrom.*, 9,328–34.
- Seachem (2003). Internet link: http://www.seachem.com/en_support/kit_pdfs/0992.042-Reef_Special.pdf. [Search: 5/2003].
- S.F.S. (2001). Internet link: <http://www.cas.org/SCIFINDER/SCHOLAR/index.html>. [Search: 5/2003].
- Shell Group of Companies, (1983). *The Petroleum Handbook*. Elsevier, AE Amsterdam, The Netherlands, 710 pp.
- Sigma-Aldrich (2003). Internet link: <http://www.sigmaaldrich.com>. [Search :5/2003].
- Spectrum (2003). Internet link: <http://www.speclab.com/compound/c103231.htm>. [Search :5/2003].
- Speel, L. (1982). Development of the Oil and Gas Fields Prinos and South Kavala. *Oil-Gas Europ. Magaz.* 8(2): 6-12.
- Strizhakova, Yu. A., Levanova, S. V., Sokolov, A. B., Pechatnikov, M. G., Saed, A. (2000). Liquid-phase chlorination of saturated hydrocarbons in the presence of olefins and

- initiating systems based thereon. Samara State Technical University, Russian Journal of Organic Chemistry (Translation of Zhurnal Organicheskoi Khimi) 36(5), 645-649.
- Teixido, Elisabeth, Olivella, Lourdes, Figueras, M., Ginebreda, Antoni, Tauler, Roma. Departament de Laboratori, Agència Catalana de l'Aigua, Barcelona, (2001). International Journal of Environmental Analytical Chemistry Multivariate exploratory data analysis of the organic micropollutants found in the Llobregat River, 81(4), 295-313.
- Vassilaros DL, Kong RC, Later DW, Lee ML. (1982). Linear retention index system for polycyclic aromatic compounds. Critical evaluation and additional indices. J Chrom., 252:1–20.
- Wang, Z., Fingas, M., Li, K. (1994). Fractionation of a light crude oil and identification and quantification of aliphatic, aromatic and biomarker compounds by GC±FID and GC±MS, Part 2. Journal of Chromatographic Science, 32, 367-382.