



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΠΟΛΙΤΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΓΕΩΤΕΧΝΙΚΗΣ

**Φυσική εξασθένηση πετρελαιοειδών: Αποτίμηση της
μεθόδου αποκατάστασης σε χώρους ρυπασμένους με
κάύσιμα διαφορετικής σύστασης**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

της

ΜΑΡΓΑΡΙΤΑΣ ΧΡΥΣΑΝΘΟΠΟΥΛΟΥ

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ:

Μαρίνα Πανταζίδου

Αν. Καθηγήτρια ΕΜΠ

Αθήνα, Οκτώβριος 2016



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΠΟΛΙΤΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΓΕΩΤΕΧΝΙΚΗΣ

**Φυσική εξασθένηση πετρελαιοειδών: Αποτίμηση της
μεθόδου αποκατάστασης σε χώρους ρυπασμένους με
καύσιμα διαφορετικής σύστασης**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

της

ΜΑΡΓΑΡΙΤΑΣ ΧΡΥΣΑΝΘΟΠΟΥΛΟΥ

ΑΜ: 01108084

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

1. Μαρίνα Πανταζίδου

Αναπληρώτρια Καθηγήτρια, Τομέας Γεωτεχνικής, Σχολή Πολιτικών Μηχανικών ΕΜΠ
(επιβλέπουσα)

2. Δανιήλ Μαμάης

Αναπληρωτής Καθηγητής, Τομέας Υδατικών Πόρων και Περιβάλλοντος, Σχολή
Πολιτικών Μηχανικών, ΕΜΠ

3. Αχιλλέας Παπαδημητρίου,

Επίκουρος Καθηγητής, Τομέας Γεωτεχνικής, Σχολή Πολιτικών Μηχανικών ΕΜΠ

Αθήνα, Οκτώβριος 2016

Ευχαριστίες

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω την κ. Μαρίνα Πανταζίδου, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια της Σχολής Πολιτικών Μηχανικών ΕΜΠ, τόσο για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με το συγκεκριμένο αντικείμενο, όσο και για την επίβλεψη, το ενδιαφέρον και το χρόνο που αφιέρωσε παρέχοντας μου την καθοδήγηση που χρειαζόμουν.

Στη συνέχεια θα ήθελα να ευχαριστήσω τη φίλη και συμφοιτήριά μου Λιζέτα Ρόντου για τη βοήθεια και την αμέριστη υποστήριξή της σαν φίλη αλλά και σαν συνεργάτης, καθώς κάποιες ενότητες τις δουλέψαμε από κοινού.

Τέλος, οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένειά μου, που τόσα χρόνια στέκεται δίπλα μου, καθώς και στις φίλες και στους φίλους μου για την υποστήριξη και την υπομονή τους.

Περίληψη

Η ρύπανση των υπογείων υδάτων με πετρελαιοειδή αποτελεί ένα διαδεδομένο περιβαλλοντικό πρόβλημα. Η φυσική εξασθένηση με παρακολούθηση είναι μία αναγνωρισμένη μέθοδος για την αποκατάσταση των υπογείων υδάτων έπειτα από διαρροή πετρελαιοειδών στο υπέδαφος. Οι κύριοι ρύποι που απασχολούν με βάση τη βιβλιογραφία είναι οι μονοαρωματικοί υδρογονάνθρακες ΒΤΕΧ (βενζόλιο, τολουόλιο, αιθυλοβενζόλιο, ξυλόλιο), ενώ συχνά απαντάται και η πολυκυκλική αρωματική ένωση ναφθαλίνη. Ωστόσο, τα καύσιμα που προέρχονται από το πετρέλαιο έχουν διαφορετική σύσταση και δεν υπάρχει σαφής εικόνα σε σχέση με τη διαφορετική συμπεριφορά τους όταν διαρρέουν στο υπέδαφος. Στόχος ήταν η αποτίμηση της φυσικής εξασθένησης των πετρελαιοειδών σε χώρους που έχουν ρυπανθεί με καύσιμα διαφορετικής σύστασης. Τα κύρια ερωτήματα αφορούν τη μέγιστη εξάπλωση των πετρελαιοειδών στο υπόγειο νερό, αν αυτή επηρεάζεται από το είδος του καυσίμου που διαρρέει, καθώς και το αν θα πρέπει να συνεξετάζεται η ναφθαλίνη με τις ενώσεις ΒΤΕΧ έπειτα από διαρροή πετρελαιοειδών στο υπέδαφος.

Για την απάντηση των ερωτημάτων, προσομοιώθηκαν με το λογισμικό φυσικής εξασθένησης NAS (Natural Attenuation Software) συγκεκριμένα περιστατικά. Τα εν λόγω περιστατικά προέκυψαν έπειτα από εκτεταμένη βιβλιογραφική αναζήτηση σε ερευνητικές μελέτες, επιστημονικά περιοδικά, καθώς και σε ηλεκτρονικές βάσεις δεδομένων περιβαλλοντικών υπηρεσιών και στρατιωτικών οργανισμών των ΗΠΑ. Τα κύρια κριτήρια επιλογής των περιστατικών ήταν η διαρροή διαφορετικών ειδών καυσίμων, καθώς και η ανίχνευση στο πεδίο των ενώσεων ΒΤΕΧ και ναφθαλίνης. Επιπλέον, θα έπρεπε να υπάρχουν οι απαραίτητες πληροφορίες για την εισαγωγή των δεδομένων και την ανάλυση με το λογισμικό. Τέλος, ήταν επιθυμητό να υπάρχει αντιπροσωπευτικότητα ως προς τις υδρογεωλογικές συνθήκες και την ποσότητα διαρροής. Τελικά, τα επιλεχθέντα περιστατικά περιελάμβαναν κυρίως χώρους στις ΗΠΑ, όπως, τη διαρροή αργού πετρελαίου από αγωγό μεταφοράς του στη Λίμνη Κας, τη διαρροή καυσίμου JP-4 έπειτα από συντριβή αεροσκάφους στην αεροπορική βάση Γουόρτσμιθ, δύο διαρροές αγωγών μεταφοράς καυσίμων JP-5 και JP-8 σε στρατιωτικές βάσεις, τη διαρροή ντίζελ από υπόγεια δεξαμενή στη στρατιωτική βάση Πέντλετον, τη διαρροή βενζίνης, ντίζελ και καυσίμου JP-4 από

υπόγεια δεξαμενή στην αεροπορική βάση Σέιμουρ Τζόνσον καθώς και τη διαρροή βενζίνης στο Περθ της Αυστραλίας από υπόγεια δεξαμενή αποθήκευσης σε πρατήριο καυσίμων.

Τα συμπεράσματα που προέκυψαν από την προσομοίωση των περιστατικών είναι τα εξής. Η φυσική εξασθένηση λειτουργεί και καταφέρνει να σταθεροποιεί την εξάπλωση της ρύπανσης έπειτα από τη διαρροή πετρελαιοειδών. Ωστόσο, υποδεικνύεται η εξάρτηση από τα χαρακτηριστικά του εκάστοτε χώρου. Επιπλέον, η μέγιστη εξάπλωση της ρύπανσης προκύπτει ότι μάλλον επηρεάζεται από τη σύσταση του καυσίμου. Συγκεκριμένα, υπολογίζεται ότι στα περιστατικά διαρροής βενζίνης, στο Περθ και στο Σέιμουρ Τζόνσον (διαρροή βενζίνης, ντίζελ και JP-4), που έχουν το μεγαλύτερο ποσοστό βενζολίου στο καύσιμο, οι διαλυμένοι ρύποι συνεχίζουν να εξαπλώνονται πολύ περισσότερο συγκριτικά με τα υπόλοιπα περιστατικά σε σχέση με τις μετρήσεις τους στο πεδίο. Έτσι υποδεικνύεται ότι όσον αφορά την επέκταση της ρύπανσης στο υπόγειο νερό, είναι πιθανό να προβληματίσει περισσότερο η διαρροή καυσίμου που περιέχει σε μεγαλύτερο ποσοστό τις ενώσεις BTEX και κυρίως το βενζόλιο. Από τις αναλύσεις με το λογισμικό επιβεβαιώνεται ότι το βενζόλιο αποτελεί τον κύριο ρύπο ενδιαφέροντος έπειτα από διαρροή πετρελαιοειδών, λόγω της κινητικότητάς του στο υπόγειο νερό, καθώς επεκτείνεται περισσότερο σε έξι από τα επτά περιστατικά. Η ναφθαλίνη χρειάζεται περισσότερο χρόνο για να διαλυθεί από την παραμένουσα μάζα πετρελαιοειδών, που δρα ως μόνιμη πηγή ρύπανσης. Επιπλέον, στους χώρους που έχει διαρρεύσει καύσιμο στο οποίο βρίσκεται σε μεγαλύτερο ποσοστό από το βενζόλιο, υπολογίζεται ότι πλησιάζει την επέκταση του βενζολίου. Έτσι προκύπτει ότι η ναφθαλίνη πρέπει να συνεξετάζεται ως ρύπος μαζί με τις ενώσεις BTEX, ειδικά για διαρροή καυσίμου όπου το ποσοστό της είναι μεγαλύτερο από το βενζόλιο, καθώς και όταν υπάρχει μη υδατική φάση, καθώς μπορεί να τροφοδοτεί τη ρύπανση του υπόγειου νερού για περισσότερο χρόνο σε σχέση με τις ενώσεις BTEX.

Λέξεις Κλειδιά: Φυσική εξασθένηση, πετρελαιοειδή, καύσιμα

Title: Evaluation of natural attenuation of petroleum hydrocarbons as remediation technique at sites contaminated by fuels of different composition

Abstract

Contamination of groundwater by petroleum products is a widespread environmental problem. Monitored natural attenuation is a recognized method for groundwater remediation. The main contaminants of concern based on the literature are the monoaromatic hydrocarbons BTEX (benzene, toluene, ethylbenzene, xylene), but often naphthalene is also included. However, fuels that come from crude oil have different composition and it is not clear whether they have different fate when released in the subsurface. The objective of the thesis was to evaluate the natural attenuation of selected petroleum constituents at sites contaminated with fuels of different composition. The main questions concern the maximum extent of those constituents in groundwater, whether the extent is influenced by the fuel that is spilled and if naphthalene should be considered along with the BTEX compounds after releases of petroleum products in the subsurface.

In order to answer these questions, selected case studies were simulated with the Natural Attenuation Software (NAS). These case studies resulted from extensive literature search in scientific reports, journals and online databases by environmental consulting companies and military organizations in USA. The main criteria for the selection of the case studies were the releases of different types of fuel and the detection of the BTEX compounds and naphthalene. Furthermore, the main report should provide information for the data needed in order to proceed with the analysis with the software. Finally, for the better representation of the problem, case studies with different hydrogeologic conditions and amount of release were sought. The chosen case studies were mainly from USA, such as the crude oil spill from oil pipeline in Cass Lake, the spill from fuel JP-4 after crash of an aircraft in Wurtsmith air force base, two spills due to pipeline releases from JP-5 and JP-8 fuels in military bases, one diesel release from underground storage tank in military base in Pendleton, release of gasoline, diesel and JP-4 from underground storage tank in Seymour Johnson air force base and gasoline release at Perth in Australia from underground storage tank in a gas station.

The conclusions from the simulation of the case studies are the following. Natural attenuation manages to stabilize the extent of the contamination from the releases of petroleum mixtures. The simulations also confirmed the dependence of the outcome on the characteristics of each site. Furthermore, the maximum extent of contamination seems to be affected by the composition of the fuel. It is calculated that in the case studies from gasoline release, in Perth and Seymour Johnson (leak from gasoline, diesel and JP-4) that had the highest fraction of benzene, the dissolved contaminants continued to extend more than the other case studies, in comparison to the concentrations measured in the field. Thus, it is indicated that regarding the extent of contamination in groundwater, spills of fuels with high fraction in BTEX, and especially benzene, are likely to be of highest concern. From the analysis with the software, it is confirmed that benzene is the main contaminant of concern after petroleum releases, due to its mobility in groundwater systems: in six of the seven case studies, benzene traveled further than the other compounds. Naphthalene needs more time to dissolve from a source zone. What is more, when naphthalene has higher fraction in the fuels spilled, it is calculated that it extends almost as far as benzene. Thus, naphthalene should be considered along with BTEX compounds as a potential contaminant of concern, especially when it has higher fraction than benzene in the fuels spilled and when there is Non Aqueous Phase Liquid in the subsurface, because in the long term groundwater may be enriched by naphthalene.

Keywords: Natural attenuation, petroleum constituents, fuels

Πίνακας περιεχομένων

Κεφάλαιο 1	Εισαγωγή	1
1.1	Στόχος διπλωματικής.....	2
1.2	Οργάνωση κειμένου	2
Κεφάλαιο 2	Θεωρητικό Υπόβαθρο	4
2.1	Η σύσταση των πετρελαιοειδών	4
2.1.1	Σύσταση αργού πετρελαίου	4
2.1.2	Προϊόντα επεξεργασίας αργού πετρελαίου	5
2.1.2.1	Αντικροτικά πρόσθετα στη βενζίνη	7
2.2	Τα πετρελαιοειδή ως ρύποι στο υπέδαφος.....	8
2.2.1	Ρύποι πιθανού ενδιαφέροντος έπειτα από διαρροές πετρελαιοειδών	9
2.3	Η φυσική εξασθένηση με παρακολούθηση ως μέθοδος αποκατάστασης	12
2.3.1	Φυσική εξασθένηση πετρελαιοειδών.....	14
Κεφάλαιο 3	Το λογισμικό φυσικής εξασθένησης NAS	17
3.1	Λειτουργία και μαθηματικό υπόβαθρο λογισμικού	18
Κεφάλαιο 4	Μεθοδολογία αναζήτησης- επιλογής περιστατικών ..	26
4.1	Βιβλιογραφική έρευνα- πηγές	26
4.2	Κριτήρια επιλογής περιστατικών	28
4.3	Επιλεχθέντα περιστατικά	28
Κεφάλαιο 5	Εφαρμογή λογισμικού στα επιλεχθέντα περιστατικά ρύπανσης με πετρελαιοειδή.....	31
5.1	Περιστατικό ρύπανσης υπεδάφους με αργό πετρέλαιο: Σταθμός άντλησης αργού πετρελαίου, Λίμνη Κας, Μινεσότα, ΗΠΑ	32
5.1.1	Προσομοίωση με το λογισμικό φυσικής εξασθένησης	37

5.1.2	Αποτελέσματα- Συμπεράσματα.....	40
5.2	Περιστατικό ρύπανσης υπεδάφους με βενζίνη: Πρατήριο καυσίμων στο Περθ, Αυστραλία.....	42
5.2.1	Προσομοίωση με το λογισμικό φυσικής εξασθένησης	45
5.2.2	Αποτελέσματα- Συμπεράσματα.....	47
5.3	Περιστατικό ρύπανσης υπεδάφους με καύσιμο JP-4: Αεροπορική Βάση Γουόρτσμιθ, Χώρος συντριβής αεροσκάφους KC-135 (KC-135 Site) στο Μίσιγκαν	49
5.3.1	Προσομοίωση με το λογισμικό φυσικής εξασθένησης	52
5.3.2	Αποτελέσματα- Συμπεράσματα.....	55
5.4	Περιστατικό ρύπανσης υπεδάφους με καύσιμο JP-5: Αεροδρόμιο Σώματος Πεζοναυτών, Δεξαμενή C, Μποφόρ, Νότια Καρολίνα	57
5.4.1	Προσομοίωση με το λογισμικό φυσικής εξασθένησης	58
	Δεδομένα εισόδου- υπολογισμένα από το λογισμικό.....	61
5.4.2	Αποτελέσματα- Συμπεράσματα.....	61
5.5	Περιστατικό ρύπανσης υπεδάφους με καύσιμο JP-8: Αεροπορική Βάση Σέιμουρ Τζόνσον, Βόρεια Καρολίνα.....	63
5.5.1	Προσομοίωση με το λογισμικό φυσικής εξασθένησης	65
5.5.2	Αποτελέσματα-Συμπεράσματα.....	68
5.6	Περιστατικό ρύπανσης υπεδάφους με Βενζίνη, JP-4 και Ντίζελ: εγκατάσταση ανεφοδιασμού καυσίμων (AGE fueling facility), Αεροπορική Βάση Σέιμουρ Τζόνσον, Βόρεια Καρολίνα.....	70
5.6.1	Προσομοίωση με το λογισμικό φυσικής εξασθένησης	74
5.6.2	Αποτελέσματα λογισμικού.....	76
5.7	Περιστατικό ρύπανσης υπεδάφους με Ντίζελ: Στρατιωτική Βάση Σώματος Πεζοναυτών Πέντλετον, Περιοχή 14, Χώρος 1441, Καλιφόρνια, ΗΠΑ	77
5.7.1	Προσομοίωση με το λογισμικό φυσικής εξασθένησης	80
5.7.2	Αποτελέσματα λογισμικού- προσομοίωση της εξάπλωσης των ρύπων δυτικά (MW2 - MW4), Πέντλετον.....	83
5.7.3	Αποτελέσματα λογισμικού- προσομοίωση της εξάπλωσης των ρύπων ανατολικά (MW5 - MW9).....	86
5.8	Σύνοψη αποτελεσμάτων- Συμπερασματικά Σχόλια	87
Κεφάλαιο 6 Συμπεράσματα.....		92

Βιβλιογραφία	94
---------------------------	-----------

Παράρτημα Α: Μη επιλεχθέντα περιστατικά.....	101
---	------------

Λίστα Πινάκων

Πίνακας 2.1 Η κατά βάρος σύσταση αργού πετρελαίου (Simanzhenkon and Idem, 2003)	5
Πίνακας 2.2 Η κατά βάρος σύσταση κοινών καυσίμων.....	7
Πίνακας 2.3 Ιδιότητες των ΒΤΕΧ και της ναφθαλίνης.....	11
Πίνακας 2.4 Ποσοστά κατά βάρος των ενώσεων ΒΤΕΧ και της ναφθαλίνης στα πετρελαιοειδή (Gustafson et al. 1997, α. Parsons 2003).....	12
Πίνακας 2.5 Χρόνοι ημιζωής των ενώσεων ΒΤΕΧ και ναφθαλίνης (Πίνακας 4.2-4.6, Noble and Morgan, 2002)	16
Πίνακας 3.1 Δεδομένα εισόδου λογισμικού	24
Πίνακας 3.2 Δεδομένα εισόδου- υπολογισμένα από λογισμικό	24
Πίνακας 3.3 Δεδομένα εξόδου λογισμικού.....	25
Πίνακας 4.1 Κατάλογος βιβλιογραφικών πηγών	27
Πίνακας 4.2 Επιλεχθέντα περιστατικά για εφαρμογή με λογισμικό	29
Πίνακας 5.1 Παρουσίαση περιστατικού Λίμνη Κας (Drennan et al., 2010).....	33
Πίνακας 5.2 Δεδομένα εισόδου για το λογισμικό φυσικής εξασθένησης , Λίμνη Κας	38
Πίνακας 5.3 Συγκεντρώσεις των ρύπων στα φρέατα παρακολούθησης κατάντη της πηγής το 2009 , Λίμνη Κας (Πίνακας 2 και 3, Aecom 2014)	38
Πίνακας 5.4 Δεδομένα εισόδου- υπολογισμένα από το λογισμικό, Λίμνη Κας	39
Πίνακας 5.5 Οξειδοαναγωγικές συνθήκες- υπολογισμένες από το λογισμικό, Λίμνη Κας	40
Πίνακας 5.6 Αποτελέσματα λογισμικού, Λίμνη Κας	41
Πίνακας 5.7 Παρουσίαση περιστατικού, Περθ (Davis et al. 1999)	42
Πίνακας 5.8 Δεδομένα εισόδου στο λογισμικό, Περθ (Davis et al. 1999, α.Prommer et al. 1999, β. Gustafson et al. 1997)	45
Πίνακας 5.9 Συγκεντρώσεις των ρύπων στα φρέατα παρακολούθησης κατάντη της πηγής το 1991-1992, Περθ (Πίνακας 1, Davis et al. 1999)	46
Πίνακας 5.10 Δεδομένα εισόδου- υπολογισμένα από το λογισμικό, Περθ	47
Πίνακας 5.11 Οξειδοαναγωγικές συνθήκες- υπολογισμένες από το λογισμικό, Περθ	47
Πίνακας 5.12 Αποτελέσματα λογισμικού, Περθ	49
Πίνακας 5.13 Παρουσίαση περιστατικού, Γουόρτσμιθ (Parsons, 1996a)	50

Πίνακας 5.14 Δεδομένα εισόδου στο λογισμικό, Γουόρτσμιθ (Parsons 1996a, α. Gustafson et al. 1997).....	53
Πίνακας 5.15 Συγκεντρώσεις των ρύπων στα φρέατα παρακολούθησης κατάντη της πηγής το 1994, Γουόρτσμιθ (Πίνακας Β.5-Β.6-Β7, Parsons 1996a)	53
Πίνακας 5.16 Δεδομένα εισόδου- υπολογισμένα από το λογισμικό, Γουόρτσμιθ	54
Πίνακας 5.17 Οξειδοαναγωγικές συνθήκες- υπολογισμένες από το λογισμικό, Γουόρτσμιθ	54
Πίνακας 5.18 Αποτελέσματα λογισμικού, Γουόρτσμιθ.....	56
Πίνακας 5.19 Παρουσίαση περιστατικού, Μποφόρ (Chapelle et al. 1996).....	57
Πίνακας 5.20 Δεδομένα εισόδου για το λογισμικό φυσικής εξασθένησης, Μποφόρ (Chapelle et al. 1996, α. Πίνακας 5.3, Parsons 2003).....	60
Πίνακας 5.21 Συγκεντρώσεις των ρύπων στα φρέατα παρακολούθησης κατάντη της πηγής το 1994, Μποφόρ (Πίνακας 1, Chapelle et al. 1996).....	61
Πίνακας 5.22 Δεδομένα εισόδου- υπολογισμένα από το λογισμικό, Μποφόρ	61
Πίνακας 5.23 Αποτελέσματα λογισμικού, Μποφόρ	63
Πίνακας 5.24 Παρουσίαση περιστατικού, Σέιμουρ Τζόνσον-JP-8 (Parsons 1999a)	64
Πίνακας 5.25 Δεδομένα εισόδου στο λογισμικό, Σέιμουρ Τζόνσον-JP-8 (α. Parsons 1999a, β. Parsons 2003)	67
Πίνακας 5.26 Συγκεντρώσεις των ρύπων στα φρέατα παρακολούθησης κατάντη της πηγής, Σέιμουρ Τζόνσον-JP-8 (Πίνακας 5.3, Parsons 1999a).....	67
Πίνακας 5.27 Δεδομένα εισόδου- υπολογισμένα από το λογισμικό, Σέιμουρ Τζόνσον-JP-8	68
Πίνακας 5.28 Αποτελέσματα λογισμικού, Σέιμουρ Τζόνσον-JP-8	69
Πίνακας 5.29 Παρουσίαση περιστατικού Σέιμουρ Τζόνσον- βενζίνη, ντίτζελ, JP-4 (Parsons 2001).....	71
Πίνακας 5.30 Δεδομένα εισόδου στο λογισμικό, Σέιμουρ Τζόνσον- βενζίνη, ντίτζελ, JP-4 (Parsons 2001).....	75
Πίνακας 5.31 Συγκεντρώσεις των ρύπων στα φρέατα παρακολούθησης κατάντη της πηγής το 1994, Σέιμουρ Τζόνσον- βενζίνη, ντίτζελ, JP-4 (Πίνακες 3 και 4, Parsons 2001)	75
Πίνακας 5.32 Δεδομένα εισόδου- υπολογισμένα από το λογισμικό, Σέιμουρ Τζόνσον- βενζίνη, ντίτζελ, JP-4.....	76
Πίνακας 5.33 Αποτελέσματα λογισμικού, Σέιμουρ Τζόνσον- βενζίνη, ντίτζελ, JP-4	77
Πίνακας 5.34 Παρουσίαση περιστατικού Πέντλετον (NAVFAC 2009).....	78
Πίνακας 5.35 Δεδομένα εισόδου στο λογισμικό, Πέντλετον (α. NAVFAC 2009, β. Gustafson et al. 1997).....	81

Πίνακας 5.36 Συγκεντρώσεις των ρύπων στα φρέατα παρακολούθησης- προσομοίωση της εξάπλωσης των ρύπων δυτικά (MW2 - MW4) το 1998, Πέντλετον (Πίνακας 2.1, NAVFAC 2009).....	82
Πίνακας 5.37 Δεδομένα εισόδου- υπολογισμένα από το λογισμικό- προσομοίωση της εξάπλωσης των ρύπων δυτικά (MW2 - MW4), Πέντλετον	83
Πίνακας 5.38 Αποτελέσματα λογισμικού- προσομοίωση της εξάπλωσης των ρύπων δυτικά (MW2 - MW4), Πέντλετον	84
Πίνακας 5.39 Συγκεντρώσεις των ρύπων στα φρέατα παρακολούθησης- προσομοίωση της εξάπλωσης των ρύπων ανατολικά (MW5 - MW9) το 2009 (Πίνακας 2.1, NAVFAC 2009)	85
Πίνακας 5.40 Δεδομένα εισόδου- υπολογισμένα από το λογισμικό- προσομοίωση της εξάπλωσης των ρύπων ανατολικά (MW5 - MW9).....	85
Πίνακας 5.41 Αποτελέσματα λογισμικού- προσομοίωση της εξάπλωσης των ρύπων ανατολικά (MW5 - MW9).....	87
Πίνακας 5.42 Συγκριτική παρουσίαση αποτελεσμάτων	90
Πίνακας 5.43 Εύρος τιμών των αποτελεσμάτων από την ανάλυση με το λογισμικό και από την βιβλιογραφία για τις ενώσεις ΒΤΕΧ και Ναφθαλίνη	91
Πίνακας 5.44 Ρύποι με τα δυσμενέστερα αποτελέσματα στα περιστατικά	91
Πίνακας Α. 1 Παρουσίαση των περιστατικών που συγκεντρώθηκαν και πληρούν ορισμένα από τα κριτήρια επιλογής για την προσομοίωση με το λογισμικό.....	101

Λίστα Σχημάτων

Σχήμα 2.1 Η δράση των μηχανισμών της φυσικής εξασθένησης στο υπέδαφος σε περιστατικό διαρροής καυσίμου (U.S. EPA, 1999- τροποποιημένη).....	16
Σχήμα 3.1 Διάγραμμα ροής καθορισμού οξειδοαναγωγικών ζωνών (Παράρτημα C, Kram et al., 2008).....	20
Σχήμα 5.1 Φωτογραφία του ρυπασμένου χώρου, Λίμνη Κας (Σχήμα 17, Drennan et al. 2010- τροποποιημένη)	35
Σχήμα 5.2 Θέσεις δειγματοληψίας και επέκταση βενζολίου, Λίμνη Κας (Σχήμα 8.A, Drennan et al. 2010- τροποποιημένη)	36
Σχήμα 5.3 Απεικόνιση οξειδοαναγωγικών ζωνών του ρυπασμένου χώρου, Λίμνη Κας (Σχήμα 15, Drennan et al. 2010- τροποποιημένη)	36

Σχήμα 5.4 Περιοχή του ρυπασμένου χώρου, Περθ (Σχήμα 1(a), Thierrin 1993-τροποποιημένη)	44
Σχήμα 5.5 Θέσεις φρεάτων παρακολούθησης- εξάπλωση βενζολίου και τολουολίου το 1991, Περθ (Σχήμα 1(a), (b), Davis et al. 1999-τροποποιημένη)	44
Σχήμα 5.6 Φωτογραφία του ρυπασμένου χώρου, Γουόρτσμιθ (Google maps – τροποποιημένη)	51
Σχήμα 5.7 Θέσεις φρεάτων παρακολούθησης, καμπύλες ίσων συγκεντρώσεων βενζολίου και θέση μη υδατικής φάσης- μετρήσεις 1994, Γουόρτσμιθ (Σχήμα 4.1, Parsons 1996a)....	52
Σχήμα 5.8 Εξάπλωση βενζολίου το 1996: 61m, Γουόρτσμιθ (Σχήμα 4.2, Parsons, 1996a)	56
Σχήμα 5.9 Θέσεις φρεάτων παρακολούθησης, επέκταση μη υδατικής φάσης και διαλυμένων ρύπων, Μποφόρ (Σχήμα 1, Chapelle et al. 1996).	58
Σχήμα 5.10 Θέσεις φρεάτων παρακολούθησης- Εξάπλωση βενζολίου (1μg/L) και μη υδατικής φάσης, Σέιμουρ Τζόνσον-JP-8 (Σχήμα 5.1, Parsons 1999a).....	65
Σχήμα 5.11 Αεροπορική Βάση Σέιμουρ Τζόνσον και θέσεις των περιστατικών διαρροής JP-8 και βενζίνης-ντίζελ-JP-4 (Σχήμα 1.1, Parsons 1996b).....	71
Σχήμα 5.12 Φρέατα παρακολούθησης και εξάπλωση BTEX (10μg/L)το 2001, Σέιμουρ Τζόνσον- βενζίνη, ντίζελ, JP-4 (Σχήμα 3- Parsons 2001, τροποποιημένη)	73
Σχήμα 5.13 Έκταση μη υδατικής φάσης το 2001, Σέιμουρ Τζόνσον- βενζίνη, ντίζελ, JP-4 (Σχήμα 2- Parsons 2001, τροποποιημένη)	73
Σχήμα 5.14 Θέσεις φρεάτων παρακολούθησης, Πέντλετον (Σχήμα 2-4, NAVFAC 2009).....	79

Κεφάλαιο 1

Εισαγωγή

Η ρύπανση των υπογείων υδάτων από διαρροές πετρελαιοειδών αποτελεί ένα μείζον περιβαλλοντικό πρόβλημα παγκοσμίως και έχει απασχολήσει την επιστημονική κοινότητα από τις αρχές της δεκαετίας του 1970 (Chapelle, 1999). Για την εξυγίανση των υπογείων υδάτων εφαρμόζονται διάφορες μέθοδοι αποκατάστασης οι οποίες διαφέρουν ανάλογα με το βαθμό επέμβασής τους στο ρυπασμένο μέσο, καθώς και από το εάν η επεξεργασία του γίνεται επί τόπου (in situ treatment) ή στην επιφάνεια του εδάφους ή σε άλλο χώρο (ex situ treatment). Η επιλογή της κατάλληλης μεθόδου αποκατάστασης στηρίζεται άμεσα στην γνώση των υδρογεωλογικών και φυσικοχημικών ιδιοτήτων του υπεδάφους και προκύπτει ύστερα από εκτεταμένη επιτόπου έρευνα στο ρυπασμένο χώρο.

Η μέθοδος αποκατάστασης με την οποία θα ασχοληθούμε στην παρούσα διπλωματική είναι η φυσική εξασθένηση. Η εν λόγω μέθοδος βασίζεται σε φυσικοχημικές και βιολογικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στο υπέδαφος, χωρίς την ανθρώπινη παρέμβαση, που έχουν σαν αποτέλεσμα την μείωση των συγκεντρώσεων και της μάζας του ρύπου, καθώς και τον μετασχηματισμό του σε πιο απλές ενώσεις. Αν και οι μηχανισμοί της φυσικής εξασθένησης δρουν σε κάθε ρυπασμένο χώρο, η εφαρμογή της μεθόδου ως τεχνολογίας αποκατάστασης προϋποθέτει ένα εκτεταμένο πρόγραμμα παρακολούθησης, κατά το οποίο θα πρέπει να επιβεβαιώνεται ότι οι μηχανισμοί δρουν στον επιθυμητό βαθμό για την επίτευξη των στόχων αποκατάστασης.

Όσον αφορά τα πετρελαιοειδή, η φυσική εξασθένηση έχει καθιερωθεί ως μέθοδος αποκατάστασής τους και εφαρμόζεται από τη δεκαετία του 1990 (Rivett and Thorton, 2008). Ήδη από τις αρχές του 1980 παρατηρήθηκε ότι ενδογενείς μηχανισμοί είχαν την ικανότητα να περιορίζουν σημαντικά την επέκταση της ρύπανσης στο υπέδαφος. Συγκεκριμένα, η αρχική εικόνα ως προς την εξάπλωση των πετρελαιοειδών στο υπόγειο νερό ήταν ότι αυτά σταματούν να επεκτείνονται και σταθεροποιούνται περίπου στα 150 m κατάντη της πηγής (Chapelle, 1999). Εξ άλλου, η συνθετική μελέτη των Connor et al. (2015), η οποία προέκυψε έπειτα από τη στατιστική επεξεργασία αποτελεσμάτων από πολλά περιστατικά διαρροής πετρελαιοειδών από υπόγειες δεξαμενές και κυρίως από πρατήρια καυσίμων, επιβεβαίωσε ότι σπάνια ξεπερνιέται το προαναφερθέν όριο για τις ποσότητες διαρροής που αναμένονται από υπόγειες δεξαμενές.

Το αργό πετρέλαιο και τα καύσιμα τα οποία παράγονται από αυτό αποτελούνται από εκατοντάδες έως χιλιάδες υδρογονάνθρακες, κάποιοι από τους οποίους συνδέονται με αρνητικές επιπτώσεις στην υγεία του ανθρώπου και στο περιβάλλον. Οι ενώσεις που απασχολούν κυρίως έπειτα από διαρροή πετρελαιοειδών στο υπέδαφος είναι οι αρωματικές ενώσεις BTEX (βενζόλιο, τολουόλιο, αιθυλοβενζόλιο, ξυλόλιο), λόγω της τοξικότητας και της κινητικότητας τους στο περιβάλλον σε σύγκριση με τους υπόλοιπους πετρελαϊκούς υδρογονάνθρακες (Weidemeier, 1999).

1.1 Στόχος διπλωματικής

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής είναι η αποτίμηση της φυσικής εξασθένησης των πετρελαιοειδών σε χώρους που έχουν διαρρεύσει καύσιμα διαφορετικής σύστασης. Τα κύρια ερωτήματα που τίθενται είναι δύο. Το πρώτο ερώτημα αφορά την απόσταση στην οποία αναμένεται να επεκταθούν τα πετρελαιοειδή κατάντη της πηγής και εάν αυτή επηρεάζεται από το είδος του πετρελαιοειδούς που διαρρέει, λόγω της διαφορετικής σύστασής τους. Το δεύτερο ερώτημα αφορά τους ρύπους που θα πρέπει να απασχολήσουν έπειτα από διαρροή πετρελαιοειδών στο υπέδαφος. Το ερώτημα τίθεται συγκεκριμένα για την ένωση ναφθαλίνιο (ναφθαλίνη), που είναι ένας πολυκυκλικός αρωματικός υδρογονάνθρακας, καθώς παρατηρείται ότι ανιχνεύεται συχνά σε περιστατικά διαρροής πετρελαιοειδών. Συνεπώς, δεύτερος στόχος είναι να διερευνηθεί το κατά πόσο η ναφθαλίνη θα πρέπει να συνεξετάζεται μαζί με τις ενώσεις BTEX σε περιστατικά διαρροής πετρελαιοειδών και υπό ποιές συνθήκες.

1.2 Οργάνωση κειμένου

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Παρουσιάζεται το αντικείμενο και οι στόχοι της διπλωματικής εργασίας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Σε αυτό το κεφάλαιο παρατίθεται το απαραίτητο θεωρητικό υπόβαθρο προκειμένου ο αναγνώστης να κατανοήσει το περιεχόμενο της εργασίας. Αρχικά παρουσιάζεται η σύσταση του αργού πετρελαίου και τα προϊόντα επεξεργασίας του, τα οποία αποτελούν τα κυριότερα καύσιμα που χρησιμοποιούνται τις τελευταίες δεκαετίες. Ακόμη γίνεται αναφορά στα αντικροτικά πρόσθετα που χρησιμοποιούνται στη βενζίνη, καθώς κάποια από αυτά έχουν απασχολήσει σε περιστατικά διαρροής στο υπέδαφος. Στη συνέχεια, γίνεται αναφορά στους ρύπους πιθανού ενδιαφέροντος έπειτα από διαρροή πετρελαιοειδών στο υπέδαφος και στα χαρακτηριστικά τους. Έπειτα, παρουσιάζεται η φυσική εξασθένηση με παρακολούθηση ως τεχνολογία αποκατάστασης. Περιγράφονται οι μηχανισμοί στους οποίους βασίζεται η μέθοδος, τα πλεονεκτήματα και η αποτελεσματικότητα της μεθόδου. Στη συνέχεια παρουσιάζεται η φυσική εξασθένηση των πετρελαιοειδών και το απαραίτητο θεωρητικό υπόβαθρο για την κατανόηση της συμπεριφοράς τους στο υπέδαφος.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Παρουσιάζεται το λογισμικό αξιολόγησης της φυσικής εξασθένησης NAS (Natural Attenuation Software) και περιγράφεται το μαθηματικό μοντέλο στο οποίο στηρίζεται. Ακόμη παρατίθενται τα δεδομένα εισόδου που απαιτούνται για την εφαρμογή του λογισμικού και τα αποτελέσματα που εξάγονται από αυτό.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζεται η μεθοδολογία αναζήτησης για τον εντοπισμό των περιστατικών που θα προσομοιωθούν με το λογισμικό φυσικής εξασθένησης. Αναφέρονται οι κύριες βιβλιογραφικές πηγές και στη συνέχεια τα κριτήρια με βάση τα οποία έγινε η επιλογή των περιστατικών. Τέλος παρατίθενται τα περιστατικά που προέκυψαν με βάση την διαδικασία που αναφέρθηκε.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: Στο κεφάλαιο αυτό αναλύονται με το λογισμικό της φυσικής εξασθένησης τα περιστατικά διαρροής πετρελαιοειδών που επιλέχθηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο. Παρουσιάζονται τα βασικά χαρακτηριστικά των υπό εξέταση ρυπασμένων χώρων καθώς και η διαδικασία της προσομοίωσης με το λογισμικό. Ακόμη σχολιάζονται τα αποτελέσματα του λογισμικού στο κάθε περιστατικό και γίνεται σύγκριση των αποτελεσμάτων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: Συνοψίζονται τα συμπεράσματα της παρούσας διπλωματικής, τα οποία προέκυψαν από τη σύγκριση των αποτελεσμάτων της προσομοίωσης που πραγματοποιήθηκε με το λογισμικό. Με βάση αυτά, γίνεται προσπάθεια να απαντηθούν τα ερωτήματα της παρούσας διπλωματικής.

Κεφάλαιο 2

Θεωρητικό Υπόβαθρο

2.1 Η σύσταση των πετρελαιοειδών

2.1.1 Σύσταση αργού πετρελαίου

Το αργό πετρέλαιο είναι ένα σύνθετο, υγρό μείγμα που αποτελείται κυρίως από υδρογονάνθρακες, δηλαδή ενώσεις με μοναδικά στοιχεία τον άνθρακα και το υδρογόνο. Οι υδρογονάνθρακες που περιέχονται στο αργό πετρέλαιο παρουσιάζουν μεγάλο εύρος σε σχέση με το μοριακό τους βάρος, καθώς κυμαίνονται από ενώσεις όπως το μεθάνιο, με μοριακό βάρος 16, μέχρι βαριά στερεά μόρια με περισσότερα από 80 άτομα άνθρακα στο μόριο (Καρώνης κ.α., 2014). Επιπλέον, εκτός από τους υδρογονάνθρακες, περιέχονται σε πολύ μικρά ποσοστά ενώσεις οξυγόνου, θείου, αζώτου και μετάλλων (Testa and Winegardner, 2000).

Οι υδρογονάνθρακες που περιέχονται στο αργό πετρέλαιο διακρίνονται σε κορεσμένους και αρωματικούς υδρογονάνθρακες. Οι κορεσμένοι αποτελούνται από τα αλκάνια (παραφίνες) και τα κυκλοαλκάνια (ναφθένια). Χαρακτηριστικά παραδείγματα για τα αλκάνια είναι το μεθάνιο και το πεντάνιο, ενώ για τα κυκλοαλκάνια, το κυκλοεξάνιο και το μεθυλοκυκλοεξάνιο. Οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες αποτελούν μία σημαντική κατηγορία υδρογονανθράκων του πετρελαίου ως προς τις περιβαλλοντικές συνέπειες έπειτα από διαρροή πετρελαιοειδών στο υπόγειο νερό. Η δομή τους βασίζεται στο βενζολικό δακτύλιο, που αποτελείται από έξι άτομα άνθρακα. Ο αριθμός των βενζολικών δακτυλίων τους διαχωρίζει σε μονοπυρηνικούς, όταν έχουν έναν βενζολικό δακτύλιο και σε πολυπυρηνικούς (πολυκυκλικοί αρωματικοί), όταν έχουν δύο ή περισσότερους δακτυλίους. Χαρακτηριστικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες είναι οι ενώσεις βενζόλιο, τολουόλιο, αιθυλοβενζόλιο και τα ισομερή του ξυλολίου. Για τις πολυκυκλικές αρωματικές ενώσεις, ενδεικτικές είναι οι ενώσεις ναφθαλίνιο (ναφθαλίνη) και φαιναθρένιο. Επιπλέον, αναφέρονται τα αλκένια (ολεφίνες), που είναι ακόρεστοι υδρογονάνθρακες, αλλά δεν περιλαμβάνονται στο αργό πετρέλαιο παρά μόνο στα προϊόντα διύλισής του (Testa and Winegardner, 2000, Spreight and Arjoon, 2012).

Η σύσταση ενός αργού πετρελαίου εξαρτάται από την περιοχή άντλησης, τις συνθήκες δημιουργίας και την ηλικία του (Testa and Winegardner, 2000), με συνέπεια να μην είναι ποτέ ίδια με κάποιο άλλο πετρέλαιο (Cozzarelli et al., 2014). Ωστόσο, παρά τη διαφορετική σύσταση που μπορεί να έχουν, κατατάσσονται σε τρεις κατηγορίες με βάση την περιεκτικότητά τους σε παραφινικές και ασφαλτικές ενώσεις. Πιο συγκεκριμένα, το αργό πετρέλαιο κατατάσσεται σε παραφινικής βάσης, όταν έχει μικρή πυκνότητα και περιέχει κυρίως παραφινικούς υδρογονάνθρακες. Αντίθετα, όταν έχει μεγάλη πυκνότητα και αποτελείται κυρίως από ναφθενικούς υδρογονάνθρακες, ονομάζεται ναφθενικής βάσης. Ακόμα, υπάρχει το αργό πετρέλαιο μικτής βάσης, το οποίο συγκεντρώνει ενδιάμεσες ιδιότητες σε σχέση με τις δύο προηγούμενες (Καρώνης κ.α., 2014, Simanzhenkon and Idem, 2003). Στον Πίνακα 2.1 παρουσιάζεται το εύρος της κατά βάρος περιεκτικότητας σε παραφίνες, ναφθένια και αρωματικούς υδρογονάνθρακες για τις κατηγορίες πετρελαίου που αναφέρθηκαν, καθώς και μία ενδεικτική μέση σύσταση του αργού πετρελαίου.

Πίνακας 2.1 Η κατά βάρος σύσταση αργού πετρελαίου (Simanzhenkon and Idem, 2003)

Σύσταση	Κατηγορία πετρελαίου			Μέση σύσταση αργού πετρελαίου *
	Παραφινικής Βάσης	Ασφαλτικής Βάσης	Μικτής Βάσης	
Παραφίνες (αλκάνια)	46-61	15-26	42-45	33.3
Ναφθενικές ενώσεις (κυκλοαλκάνια)	22-32	61-76	38-39	31.9
Αρωματικές ενώσεις	12-25	8-13	16-20	34.5

* (Cozzarelli et al., 2014).

2.1.2 Προϊόντα επεξεργασίας αργού πετρελαίου

Το αργό πετρέλαιο στη φυσική του μορφή έχει περιορισμένη χρήση (Energy Information Administration, 1999). Έτσι, παρά το γεγονός ότι είναι καύσιμο, δεν χρησιμοποιείται ως έχει, διότι η σύστασή του ποικίλλει, ενώ οι σύγχρονοι κινητήρες απαιτούν καθορισμένες ιδιότητες για την ομαλή λειτουργία τους (Καρώνης, 2014). Επομένως, απαιτείται περαιτέρω επεξεργασία του για δημιουργηθούν τα καύσιμα που

χρησιμοποιούνται σήμερα. Αυτό επιτυγχάνεται μέσω της διύλισης, κατά την οποία το αργό πετρέλαιο θερμαίνεται και μέσω της απόσταξης διαχωρίζεται σε κλάσματα ανάλογα το σημείο ζέσης τους. Η πτητικότητα των υδρογονανθράκων συναρτάται με τον αριθμό των ατόμων του άνθρακα που έχουν στην ένωσή τους, καθώς όσο αυξάνεται ο αριθμός αυτός σε μία ένωση, συνήθως αυξάνεται αντίστοιχα και το σημείο ζέσης τους. Τα τελικά προϊόντα προκύπτουν έπειτα από επεξεργασία των κλασμάτων με διαδικασίες εξευγενισμού και ανάμειξης, με στόχο να πληρούν συγκεκριμένες προδιαγραφές (Testa and Winegardner, 2000). Τα κυριότερα προϊόντα των διεργασιών του διυλιστηρίου είναι η βενζίνη, τα καύσιμα αεροπλάνων και πλοίων, το ντίζελ κίνησης, το πετρέλαιο θέρμανσης, το μαζούτ ή πετρέλαιο εξωτερικής καύσης κ.ά. (Καρώνης κ.α., 2014).

Το κύριο καύσιμο που παράγεται παγκοσμίως είναι η βενζίνη (Energy Information Administration, 1999). Αποτελεί μείγμα πτητικών υδρογονανθράκων, με μικρό αριθμό ατόμων άνθρακα και έχει όρια απόσταξης στην περιοχή 30 έως 210 °C (Καρώνης, 2014). Επιπλέον, ιδιαίτερα διαδεδομένη χρήση έχει το καύσιμο ντίζελ. Χρησιμοποιείται ευρέως τόσο ως καύσιμο σε οχήματα με κινητήρες ντίζελ, όπως φορτηγά, λεωφορεία και αμαξοστοιχίες, όσο και ως καύσιμο σε εγκαταστάσεις κεντρικής θέρμανσης (Energy Information Administration, 1999). Αποτελείται από πιο βαριά κλάσματα του πετρελαίου σε σχέση με τη βενζίνη και έχει σημείο ζέσης από 250-380 °C (Simanzhenkon and Idem 2003). Σημαντικό ποσοστό στην κατανάλωση καυσίμων καταλαμβάνουν και τα καύσιμα των αεροσκαφών (Energy Information Administration, 1999), τα οποία έχουν διάφορους τύπους ανάλογα με τις συγκεκριμένες ιδιότητες και χρήσεις για τις οποίες προορίζονται. Πιο συγκεκριμένα, υπάρχουν οι αεροπορικές βενζίνες (aviation gasoline), όπου χρησιμοποιούνται σε ελικοφόρα αεροσκάφη, τα καύσιμα για αεροστροβίλους (turbine ή jet fuels) και τα καύσιμα για αεροπορικά βλήματα (missile fuels). Στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής θα ασχοληθούμε με καύσιμα αεροστροβίλων και συγκεκριμένα με τα καύσιμα JP-4 (Jet Propellant), JP-5 και JP-8. Το καύσιμο JP-4 είναι μείγμα κηροζίνης και βενζίνης με σημείο ζέσης από 100-250 °C (Simanzhenkon and Idem 2003). Χρησιμοποιήθηκε ως κύριο καύσιμο της πολεμικής αεροπορίας των χωρών του NATO, αλλά αντικαταστάθηκε από το καύσιμο JP-8, λόγω της υψηλής πτητικότητάς του που το καθιστούσε θερμικά ασταθές (IARC 1989, Καρώνης, 2014). Όσον αφορά τα καύσιμα JP-5 και JP-8, η σύστασή τους βασίζεται στην κηροζίνη, αποτελούνται από λιγότερο πτητικούς υδρογονάνθρακες και έχουν μεγαλύτερο σημείο ζέσης σε σχέση με το καύσιμο JP-4 (Simanzhenkon and Idem 2003). Στον Πίνακα 2.2 παρουσιάζεται η κατά βάρος σύσταση των καυσίμων με τα οποία θα ασχοληθεί η παρούσα διπλωματική, λόγω της συχνής χρήσης τους.

Πίνακας 2.2 Η κατά βάρος σύσταση κοινών καυσίμων

Είδος καυσίμου	Κατηγορίες υδρογονανθράκων				
	Αλκάνια	Ισοαλκάνια	Κυκλοαλκάνια	Αλκένια	Αρωματικοί υδρογονάνθρακες
Βενζίνη ^α	4-8	25-40	3-7	2-5	20-50
Ντίζελ ^α	41.3		34	-	24.7
JP-4 ^α	63		16	-	21
JP-5 ^β	30.8		52.8	0.5	15.9
JP-8 ^γ	33-61		10-45	0.5-5	12-22

α. Todd et. al. (1999)

β. IARC (1989)

γ. NRC (2003)

2.1.2.1 Αντικροτικά πρόσθετα στη βενζίνη

Τα περισσότερα από τα καύσιμα που παράγονται από το αργό πετρέλαιο έχουν ελαττώματα, τα οποία βελτιώνονται με την χρήση τεχνητών πρόσθετων. Στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής αναφέρονται τα τεχνητά πρόσθετα στην βενζίνη, καθώς είναι αυτά που έχουν απασχολήσει ιδιαίτερα στη ρύπανση των υπογείων υδάτων. Έτσι, όσον αφορά την βενζίνη είναι αναγκαία η χρήση πρόσθετων για την αύξηση της αντικροτικής της ικανότητας, η οποία σχετίζεται με την ομαλή και αποδοτική λειτουργία του κινητήρα. Για την αξιολόγηση της αντικροτικής ικανότητας χρησιμοποιείται η μέτρηση του αριθμού των οκτανίων της βενζίνης. Πιο αναλυτικά, στο ισοοκτάνιο έχει δοθεί η τιμή 100, καθώς έχει πολύ καλή αντικροτική συμπεριφορά και στο κ-επτάνιο η τιμή 0, λόγω της άσχημης συμπεριφοράς που παρουσιάζει. Τελικά, ο αριθμός οκτανίου ενός καυσίμου προκύπτει από την αντιστοιχία του με μείγμα ισοοκτανίου και κ-επτανίου που παρουσιάζει την ίδια συμπεριφορά κατά τη δοκιμή σε πρότυπο κινητήρα (Καρώνης, 2014).

Ο απαιτούμενος αριθμός οκτανίων στη βενζίνη εξασφαλίζεται με την προσθήκη διάφορων ενώσεων. Από τις αρχές του 1920 ξεκίνησε η χρήση αλκυλοενώσεων του μολύβδου για την απαραίτητη αντικροτική ικανότητα του καυσίμου. Ωστόσο, στις αρχές του 1970, οι εκπομπές ρύπων στην ατμόσφαιρα από μηχανοκίνητα οχήματα, οδήγησαν στην χρήση καταλυτικών μετατροπέων στα αυτοκίνητα, η λειτουργία των οποίων ήταν ασύμβατη με το μόλυβδο (Καρώνης, 2014). Έτσι, σε συνδυασμό με την τοξικότητά του, η Υπηρεσία Περιβαλλοντικής Προστασίας των ΗΠΑ (USEPA) άρχισε τη ρύθμιση για το ποσοστό του μολύβδου στη βενζίνη. Στη συνέχεια, από το 1990 με την τροποποιητική πράξη περί

καθαρού αέρα (Clean Air Act Amendment- CAAA) προέκυψε η απαίτηση σε κάποιες πολιτείες της Αμερικής να υπάρχει συγκεκριμένο ποσοστό οξυγόνου στη βενζίνη με σκοπό τη μείωση των εκπομπών του μονοξειδίου του άνθρακα (Cozzarelli et al., 2014). Οι ενώσεις που χρησιμοποιούνται ως οξυγονούχα πρόσθετα στη βενζίνη είναι είτε αιθέρες, όπως ο μεθυλοτριτοταγής βουτυλαιθέρας (methyl tert-butyl ether, MTBE), βουτυλαιθέρας (ethyl tert-butyl ether, ETBE), ο τριτοταγής άμυλο μεθυλαιθέρας (tert-amylmethyl ether, TAME) και ο διισοπροπυλαιθέρας (diisopropylether, DIPE), είτε αλκοόλες, όπως η τριτοταγής βουτυλική αλκόολη (tert-butyl alcohol, TBA), η αιθανόλη (EtOH), η μεθανόλη (MeOH) και η ισοπροπανόλη (IPA) (Καρώνης, 2014).

Η ένωση MTBE αποτελεί το οξυγονούχο πρόσθετο που χρησιμοποιήθηκε περισσότερο μέχρι το 2004 στις ΗΠΑ. Η χρήση του στις ΗΠΑ μειώθηκε από το 2000, καθώς η Υπηρεσία Περιβαλλοντικής Προστασίας των ΗΠΑ (U.S EPA) συμπεριέλαβε την ένωση στη λίστα των υποψήφιων ρύπων, έπειτα από μελέτες που έδειχναν ότι ανιχνεύεται συχνά ως ρύπος στο υπόγειο νερό (Hirsch, 2001). Απόρροια αυτού, ήταν η αισθητή μείωση της χρήσης της ένωσης MTBE και η ανάμιξη των καυσίμων με την αιθανόλη (Cozzarelli et al., 2014). Στον ελλαδικό χώρο μέχρι και σήμερα χρησιμοποιούνται οι ενώσεις MTBE και TAME (Καρώνης 2015, προσωπική επικοινωνία).

2.2 Τα πετρελαιοειδή ως ρύποι στο υπέδαφος

Το αργό πετρέλαιο και τα καύσιμα που προέρχονται από αυτό, μπορεί να διαφύγουν στο υπέδαφος σε κάθε στάδιο της παραγωγής, της μεταφοράς, της επεξεργασίας, της αποθήκευσης, της χρήσης και της απόρριψής τους (Cozzarelli 2014). Η κύρια πηγή ρύπανσης των υπογείων υδάτων από πετρελαιοειδή προέρχεται από τη διαρροή υπόγειων δεξαμενών αποθήκευσης καυσίμων, οι οποίες χρησιμοποιούνται είτε σε πρατήρια καυσίμων είτε για άλλες εμπορικές ή οικιστικές χρήσεις (Nadim 2000). Συγκεκριμένα, σύμφωνα με την Περιβαλλοντική Υπηρεσία της πολεμικής αεροπορίας των ΗΠΑ (NRC 2000), υπήρχαν συνολικά περισσότερες από 3 εκατομμύρια υπόγειες δεξαμενές στις ΗΠΑ, από τις οποίες περίπου 500 000 είχαν διαφυγές στο υπέδαφος. Ακόμη, σύμφωνα με τους Essaid et al. (2015) εκτός από τις διαρροές από υπόγειες δεξαμενές και αγωγούς μεταφοράς καυσίμων, θα πρέπει να συνεκτιμηθούν και οι διαρροές από γεωτρήσεις εξόρυξης πετρελαίου, καθώς θεωρούνται πολυάριθμες και πιθανώς να ρυπαίνουν εξίσου με τις υπόγειες δεξαμενές.

2.2.1 *Ρύποι πιθανού ενδιαφέροντος έπειτα από διαρροές πετρελαιοειδών*

Τα πετρελαιοειδή αποτελούνται από εκατοντάδες χημικές ενώσεις, όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενη ενότητα. Ωστόσο, κατά τη διαρροή τους στο υπέδαφος φαίνεται ότι απασχολούν μόνο ορισμένες από αυτές, καθώς είναι αυτές που θέτουν σε κίνδυνο την ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον. Συνήθως αυτές τίθενται ως δείκτες της εξέλιξης της ρύπανσης, διότι θεωρείται ότι συγκεντρώνουν τις δυσμενέστερες ιδιότητες συγκριτικά με τις υπόλοιπες ενώσεις, λόγω της τοξικότητας και της κινητικότητάς τους στο υπόγειο νερό. Οι ενώσεις αυτές αποτελούν τους ρύπους ενδιαφέροντος (Contaminants of Concern-COC) σε έναν ρυπασμένο χώρο. Έτσι η αποκατάσταση καθορίζεται βάσει της απαίτησης για μείωση των συγκεντρώσεων αυτών των ρύπων στα αποδεκτά όρια σύμφωνα με τους κανονισμούς.

Η πρώτη παράμετρος που λαμβάνεται υπόψη ώστε να θεωρηθεί ένας ρύπος ότι είναι πιθανού ενδιαφέροντος, είναι η τοξικότητά του. Στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής, ως έμμεση ένδειξη της τοξικότητας ενός ρύπου, αναφέρεται το μέγιστο επιτρεπτό όριο στο πόσιμο νερό (Maximum Contaminant Level-MCL), το οποίο έχει θεσπιστεί από την Περιβαλλοντική Υπηρεσία των ΗΠΑ (U.S. EPA, 2012). Η δεύτερη παράμετρος αφορά την κινητικότητα ενός ρύπου στο υπόγειο νερό, δηλαδή κατά πόσο ο διαλυμένος ρύπος θα μεταφερθεί στη στερεά φάση του εδάφους και εκφράζεται από τον συντελεστή διαχωρισμού στερεάς και υγρής φάσης K_p . Για τα πετρελαιοειδή, που είναι υδροφοβικοί οργανικοί ρύποι, υπολογίζεται από το γινόμενο του συντελεστή διαχωρισμού μεταξύ της υδατικής φάσης και του οργανικού κλάσματος της στερεάς φάσης K_{oc} , ο οποίος αποτελεί ιδιότητα του ρύπου, επί το κλάσμα του οργανικού άνθρακα στο έδαφος f_{oc} .

Επιπλέον, εκτός από την τοξικότητα και την κινητικότητα μίας ένωσης, σημαντική ιδιότητα που επηρεάζει τη συμπεριφορά των ρύπων είναι η διαλυτότητά τους. Αυτό διότι, όσο πιο πολύ διαλύεται ένας ρύπος από τη μη υδατική φάση (βλέπε ενότητα 2.3.1) που έχει διαρρεύσει τόσο πιο πολύ διαθέσιμος θεωρείται για τη μεταφορά του στο υπόγειο νερό. Το πόσο θα διαλυθεί ένας ρύπος στο υπόγειο νερό εξαρτάται τόσο από τη διαλυτότητά του, που αποτελεί ιδιότητα της ένωσης, όσο και από το μοριακό του κλάσμα στο μη υδατικό υγρό μείγμα. Μεγάλο ποσοστό των ενώσεων που περιέχονται στα πετρελαιοειδή, έχουν πολύ μικρή διαλυτότητα στο νερό, με αποτέλεσμα να παραμένουν αδιάλυτες στη μη υδατική φάση για μεγάλο χρονικό διάστημα (Chapelle, 2001). Για παράδειγμα, τα αλκάνια, παρά το γεγονός ότι αποτελούν το μεγαλύτερο μέρος της μάζας των περισσότερων καυσίμων, όπως φαίνεται στον Πίνακα 2.2 της προηγούμενης ενότητας: η συνεισφορά τους στη ρύπανση του υπόγειου νερού είναι συγκριτικά ασήμαντη σε σχέση με άλλες ενώσεις,

λόγω της μικρής διαλυτότητάς τους. Το ίδιο ισχύει για τα αλκένια και τα κυκλοαλκάνια (Cozzarelli 2014). Η σημασία της διαφορετικής διαλυτότητας των ενώσεων φαίνεται χαρακτηριστικά από το πείραμα των Coleman et al. (1984). Το συγκεκριμένο πείραμα περιελάμβανε την ανάλυση της σύστασης τριών διαφορετικών καυσίμων και των αντίστοιχων υδατικών διαλυμάτων τους, όπως προέκυψαν από την προσθήκη των καυσίμων σε πόσιμο νερό. Το κύριο αποτέλεσμα του συγκεκριμένου πειράματος ήταν ότι οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες ενώ βρίσκονταν σε ποσοστό 50% και λιγότερο στα καύσιμα, στο υδατικό διάλυμα το ποσοστό αυτό ήταν μεγαλύτερο από 93%. Αντιθέτως τα αλκάνια και τα κυκλοαλκάνια παρέμειναν πρακτικά αδιάλυτα στη διάρκεια του πειράματος.

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία (Brauner et al. 2004, Chapelle 2001, Cline et al. 1991, Wiedemeier et al. 1999), οι ρύποι που φαίνεται να απασχολούν κυρίως έπειτα από διαρροές πετρελαιοειδών, ανεξαρτήτως του καυσίμου που διέρρευσε, είναι οι αρωματικές ενώσεις και συγκεκριμένα οι μονοαρωματικοί υδρογονάνθρακες βενζόλιο, τολουόλιο, αιθυλοβενζόλιο και τα ισομερή του ξυλολίου, που είναι γνωστοί ως BTEX (benzene, toluene, ethylbenzene, xylene). Οι ενώσεις αυτές είναι ιδιαίτερα τοξικές, κινητικές και έχουν αρκετά σημαντική διαλυτότητα σε σύγκριση με τους υπόλοιπους υδρογονάνθρακες του πετρελαίου. Συγκεκριμένα, το βενζόλιο φαίνεται να είναι ο κύριος ρύπος που απασχολεί, καθώς εκτός από τις ιδιότητές του που τον κάνουν τον πιο κινητικό, είναι αποδεδειγμένα καρκινογόνος ουσία για τον άνθρωπο.

Επιπλέον, εκτός από τις ενώσεις BTEX, κατά την αποκατάσταση ενός ρυπασμένου χώρου από διαρροή πετρελαιοειδών, απασχολούν και οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons- PAHs). Οι ενώσεις αυτές, αν και τοξικές, δεν απασχολούν στον ίδιο βαθμό όσο οι ενώσεις BTEX, καθώς είναι λιγότερο κινητικές από αυτές και έχουν μικρότερες διαλυτότητες στο νερό (Brauner et al. 2004). Όμως, σύμφωνα με τους Wiedemeier et al. (1999) κατά τη διαρροή καυσίμου ντίζελ και πετρελαίου θέρμανσης, το πλούσιο των διαλυμένων ρύπων αποτελείται κυρίως από πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες σε αντίθεση με της βενζίνης και του καυσίμου JP-4 που αποτελείται από τις ενώσεις BTEX. Από τις ενώσεις αυτές, η ναφθαλίνη είναι εκείνη που είναι πιο πιθανό να ανιχνευθεί στο υπόγειο νερό, λόγω της μεγαλύτερης διαλυτότητάς της συγκριτικά με τους υπόλοιπους πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες (Brauner et al. 2004). Ακόμη, ρύποι με μικρότερη διαλυτότητα και κινητικότητα από τις ενώσεις BTEX, όπως είναι η ναφθαλίνη, είναι πιθανό να απασχολήσουν σε μεταγενέστερο χρόνο από τη διαρροή ενός καυσίμου στο υπέδαφος, καθώς μπορεί να συνεχίσουν να διαλύονται με αργό ρυθμό στο υπόγειο νερό, αφότου οι

ενώσεις BTEX έχουν διαλυθεί και αποδομηθεί στην πηγή της ρύπανσης και κατάντη αυτής. Αυτό παρατηρήθηκε σε μία μελέτη που έγινε στο Ουισκόνσιν των ΗΠΑ, όπου πραγματοποιήθηκε διερεύνηση της συμβολής της φυσικής εξασθένησης σε χώρους διαρροής υπόγειων δεξαμενών αποθήκευσης καυσίμων πέντε έως οκτώ χρόνια μετά την αρχική έρευνα. Τα αποτελέσματα της μελέτης έδειξαν ότι στα οκτώ από τα δέκα περιστατικά, η ναφθαλίνη είχε επεκταθεί περισσότερο από το βενζόλιο (Evanson et al., 2009).

Στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας θα ασχοληθούμε με τις ενώσεις BTEX και τη ναφθαλίνη. Στον Πίνακα 2.3 παρουσιάζονται οι ιδιότητες των ρύπων και τα μέγιστα επιτρεπτά όριά τους στο πόσιμο νερό. Ακόμη στον Πίνακα 2.4 παρουσιάζονται τα ποσοστά κατά βάρος των ενώσεων στο αργό πετρέλαιο και στα καύσιμα που θα ασχοληθούμε στην παρούσα εργασία.

Πίνακας 2.3 Ιδιότητες των BTEX και της ναφθαλίνης

Ρύποι	Διαλυτότητα (mg/L) ^α	K _{oc} (L/kg) ^α	Μέγιστη επιτρεπτή συγκέντρωση στο πόσιμο νερό (μg/L) ^β
βενζόλιο	1780	81.2	5
τολουόλιο	515	234	1000
αιθυλοβενζόλιο	152	537	700
ο-ξυλόλιο	220	557	10 000
m- ξυλόλιο	160	612	
p- ξυλόλιο	215	590	
ναφθαλίνη	31	844	100

α. (Gustafson et al. 1997)

β. U.S. EPA (2012)

Πίνακας 2.4 Ποσοστά κατά βάρος των ενώσεων BTEX και της ναφθαλίνης στα πετρελαιοειδή (Gustafson et al. 1997, α. Parsons 2003)

Καύσιμα	Ρύποι						ναφθαλίνη
	βενζόλιο	τολουόλιο	αιθυλοβενζόλιο	ο-ξυλόλιο	m-ξυλόλιο	p-ξυλόλιο	
Ποσοστό κατά βάρος στο αργό πετρέλαιο (%)	0.04 - 0.4	0.09 - 2.5	0.09 - 0.31	0.03 - 0.68	0.08 - 2	0.09 - 0.68	0.02 - 0.09
Ποσοστό κατά βάρος στη βενζίνη (%)	0.12 - 3.5	2.73 - 21.8	0.36 - 2.89	0.68 - 2.86	1.77 - 3.87	0.77 - 1.58	0.09 - 0.49
Ποσοστό κατά βάρος στο ντίζελ (%)	0.003 - 0.1	0.007 - 0.7	0.007 - 0.2	0.001 - 0.085	0.018 - 0.512	0.018 - 0.512	0.01 - 0.8
Ποσοστό κατά βάρος στο JP-4 (%)	0.5	1.33	0.37	1.01	0.96	0.35	0.5
Ποσοστό κατά βάρος στο JP-5 (%)	0.0002	0.005	0.042	0.239			0.12
Ποσοστό κατά βάρος στο JP-8 (%) ^α	0.03	0.21	0.15	1.13			0.25

2.3 Η φυσική εξασθένηση με παρακολούθηση ως μέθοδος αποκατάστασης

Η φυσική εξασθένηση αναφέρεται στο σύνολο των φυσικών, χημικών και βιολογικών διεργασιών που δρουν στο υπέδαφος χωρίς την ανθρώπινη παρέμβαση. Αποτέλεσμα αυτών των διεργασιών είναι η μείωση της μάζας, της τοξικότητας, της κινητικότητας, του όγκου ή της συγκέντρωσης του ρύπου στο έδαφος και το υπόγειο νερό (U.S. EPA, 1999). Η εφαρμογή της φυσικής εξασθένησης ως μεθόδου αποκατάστασης απαιτεί διεξοδική και εμπειριστατωμένη αξιολόγηση και παρακολούθηση του εκάστοτε

ρυπασμένου χώρου (Noble & Morgan, 2002). Η εν λόγω μέθοδος καλείται φυσική εξασθένηση με παρακολούθηση (Monitored Natural Attenuation- MNA) και θα πρέπει να διακρίνεται από τις διεργασίες στις οποίες βασίζεται, καθώς αυτές συντελούνται σε κάθε ρυπασμένο χώρο ανεξάρτητα από τη μέθοδο αποκατάστασης που εφαρμόζεται (U.S. EPA, 1999).

Η δράση των μηχανισμών της φυσικής εξασθένησης ήταν γνωστή στους ερευνητές για πολλά χρόνια, όμως η ανάπτυξη της φυσικής εξασθένησης με παρακολούθηση και η καθιέρωσή της ως μεθόδου αποκατάστασης του υπεδάφους παρατηρείται από τις αρχές του 1990, κυρίως στις ΗΠΑ (Rivett & Thornton, 2008). Σύμφωνα με το Εθνικό Συμβούλιο Έρευνας των ΗΠΑ (National Research Council- NRC, 2000), είναι η πιο συχνή μέθοδος εξυγίανσης του υπόγειου νερού σε χώρους που έχουν ρυπανθεί μετά από διαρροές υπόγειων δεξαμενών αποθήκευσης καυσίμων και είχε εφαρμοσθεί μέχρι το 1997 σε περισσότερα από 15 000 περιστατικά. Πλέον η φυσική εξασθένηση με παρακολούθηση είναι αναγνωρισμένη μέθοδος αποκατάστασης τόσο στις ΗΠΑ όσο και σε ευρωπαϊκές χώρες (Declercq et al. 2012).

Η φυσική εξασθένηση με παρακολούθηση δεν θα πρέπει να θεωρείται ως μία παθητική τεχνολογία αποκατάστασης, καθώς απαιτεί τη συνεχή επίβλεψη του ρυπασμένου χώρου και την επιβεβαίωση ότι οι μηχανισμοί της φυσικής εξασθένησης δρουν αποτελεσματικά προς την επίτευξη των στόχων εξυγίανσης (Rivett & Thornton, 2008). Για τον λόγο αυτό έχουν συνταχθεί πολυάριθμα πρωτόκολλα και τεχνικοί κανονισμοί για την αξιολόγηση και τον καθορισμό των απαραίτητων ενεργειών κατά την εφαρμογή της μεθόδου σε ένα περιστατικό. Έτσι, οι κύριες ενέργειες περιλαμβάνουν: (1) την τεκμηριωμένη απώλεια μάζας και/ή συγκέντρωσης του ρύπου στο πεδίο, (2) τη συλλογή υδρογεωλογικών και γεωχημικών δεδομένων από τον ρυπασμένο χώρο, που να αποδεικνύουν τη δράση των μηχανισμών της φυσικής εξασθένησης και τον ρυθμό που αυτοί μειώνουν στον επιθυμητό βαθμό τις συγκεντρώσεις των ρύπων και (3) δεδομένα που να αποδεικνύουν την ύπαρξη κατάλληλων μικροοργανισμών, οι οποίοι μπορούν να αποδομήσουν τους ρύπους ενδιαφέροντος (Brauner et al. 2004).

Όσον αφορά τα πλεονεκτήματα της μεθόδου, πρέπει αρχικά να τονισθεί ότι αποτελεί μία μη επεμβατική μέθοδο εξυγίανσης και δεν παρεμποδίζει τη χρήση του χώρου που έχει ρυπανθεί με επιπλέον εξοπλισμό αποκατάστασης. Επιπλέον, παράγονται λιγότερα απόβλητα, μειώνεται η πιθανότητα επαφής με το ρύπο και έχει χαμηλότερο κόστος. Ωστόσο, είναι πιθανό να χρειαστεί περισσότερος χρόνος για την επίτευξη των στόχων αποκατάστασης και ο χαρακτηρισμός του ρυπασμένου χώρου να επιφέρει δυσκολίες λόγω

ανομοιογένειας του εδάφους ή αλλαγές που μπορεί να υπάρξουν στις υδρογεωλογικές συνθήκες (Rivett & Thornton, 2008).

2.3.1 Φυσική εξασθένηση πετρελαιοειδών

Τα πετρελαιοειδή συνήθως διαρρέουν στο υπέδαφος σε μη υδατική φάση και επειδή έχουν μικρότερη πυκνότητα από το νερό, αναφέρονται ως ελαφρότερα από το νερό μη υδατικά υγρά (Light Non Aqueous Phase Liquids-LNAPLs). Αφού διαρρεύσει το πετρελαιοειδές, θα κινηθεί διαμέσου της ακόρεστης ζώνης προς τα κάτω και αν η ποσότητά του είναι επαρκής, θα φτάσει στην επιφάνεια του υδροφόρου ορίζοντα. Εκεί, αφού είναι ελαφρότερο από το νερό, θα σχηματίσει επιπλέουσα κηλίδα και θα αρχίσει να εξαπλώνεται οριζόντια και να διαλύεται στο υπόγειο νερό. Στο Σχήμα 2.1, απεικονίζονται οι μηχανισμοί της φυσικής εξασθένησης, καθώς το πετρελαιοειδές κινείται διαμέσου του υπεδάφους. Οι μηχανισμοί αυτοί διακρίνονται σε αυτούς που μειώνουν τη συγκέντρωση του ρύπου και σε εκείνους που διασπούν το ρύπο, μειώνοντας τη μάζα του. Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν οι μηχανισμοί που αφορούν τη μεταφορά του ρύπου κατάντη της πηγής μέσω της μεταγωγής, της διασποράς και της διάχυσης, καθώς και τις διεργασίες της εισρόφησης και της εξάτμισης που αναφέρονται στη μεταφορά του ρύπου σε άλλο μέσο. Στην δεύτερη κατηγορία ανήκει η βιοαποδόμηση των πετρελαιοειδών.

Η βιοαποδόμηση αποτελεί τον πιο σημαντικό μηχανισμό της φυσικής εξασθένησης για τα πετρελαιοειδή, διότι κατά τη δράση της διασπώνται οι ρύποι και μετατρέπονται σε αβλαβείς ουσίες (U.S. EPA, 1999). Η διαδικασία αυτή πραγματοποιείται με τη δράση μικροοργανισμών, οι οποίοι χρησιμοποιούν τους υδρογονάνθρακες του πετρελαίου ως πηγή άνθρακα και ενέργειας για την ανάπτυξη και την αναπαραγωγή τους. Πιο συγκεκριμένα, αυτό συντελείται μέσω της οξειδωσης του ρύπου, κατά την οποία οι οργανικές ενώσεις δρουν ως δότες ηλεκτρονίων και οξειδώνονται από κάποιον δέκτη ηλεκτρονίων, ο οποίος ανάγεται. Οι πιο συνηθισμένοι αποδέκτες ηλεκτρονίων κατά τις αντιδράσεις οξειδοαναγωγής είναι το οξυγόνο, τα νιτρικά ιόντα, τα ιόντα μαγγανίου, τα ιόντα σιδήρου, τα θειικά ιόντα και το διοξείδιο του άνθρακα (Wiedemeier et al. 1999). Το οξυγόνο αποτελεί τον πιο επιθυμητό δέκτη ηλεκτρονίων από τους μικροοργανισμούς, λόγω της υψηλής ενέργειας που παράγεται (Cozzarelli et al., 2014) και έτσι συντελείται αερόβια βιοαποδόμηση των ρύπων. Όμως το οξυγόνο καταναλώνεται συνήθως γρήγορα στους υδροφορείς με την ύπαρξη των υδρογονανθράκων του πετρελαίου και έτσι αναπτύσσονται αναερόβιες συνθήκες, με αποδέκτες ηλεκτρονίων τους υπόλοιπους που ήδη αναφέρθηκαν. Τα τελικά προϊόντα της βιοαποδόμησης των πετρελαιοειδών περιλαμβάνουν το νερό, το διοξείδιο του άνθρακα και το μεθάνιο (Wiedemeier et al. 1999).

Πολυάριθμες μελέτες στο εργαστήριο και στο πεδίο έχουν αποδείξει την ύπαρξη μικροοργανισμών στο υπέδαφος που συντελούν στην αποδόμηση των οργανικών ενώσεων του πετρελαίου υπό αερόβιες και αναερόβιες συνθήκες και την μετατροπή τους σε λιγότερο επιβλαβείς ουσίες. Η δομή και οι ιδιότητες των υδρογονανθράκων του πετρελαίου επηρεάζουν την ικανότητα βιοαποδόμησής τους από τους μικροοργανισμούς. Συγκεκριμένα οι ενώσεις που είναι πιο κινητικές και έχουν μεγαλύτερη διαλυτότητα θεωρούνται πιο εύκολα βιοαποδομήσιμες (U.S. EPA, 1999), όπως είναι οι ενώσεις BTEX. Επιπλέον, φαίνεται ότι επηρεάζει και ο βαθμός των διακλαδώσεων και των δεσμών στις ενώσεις τους (Malone *et al.* 1993). Έτσι, υπό ιδανικές συνθήκες οι ρυθμοί βιοαποδόμησης μπορεί να είναι αρκετά υψηλοί για υδρογονάνθρακες μικρού έως μεσαίου μοριακού βάρους, όπως είναι οι αρωματικοί, οι αλικυκλικοί και οι αλιφατικοί υδρογονάνθρακες. Σύμφωνα με τους Das and Chandran (2011) η σειρά βιοποδόμησης των ενώσεων των πετρελαιοειδών μπορεί να ταξινομηθεί ως εξής από τα πιο εύκολα βιοαποδομήσιμα: γραμμικά αλκάνια > διακλαδισμένα αλκάνια > αρωματικοί μικρού μοριακού βάρους > κυκλοαλκάνια.

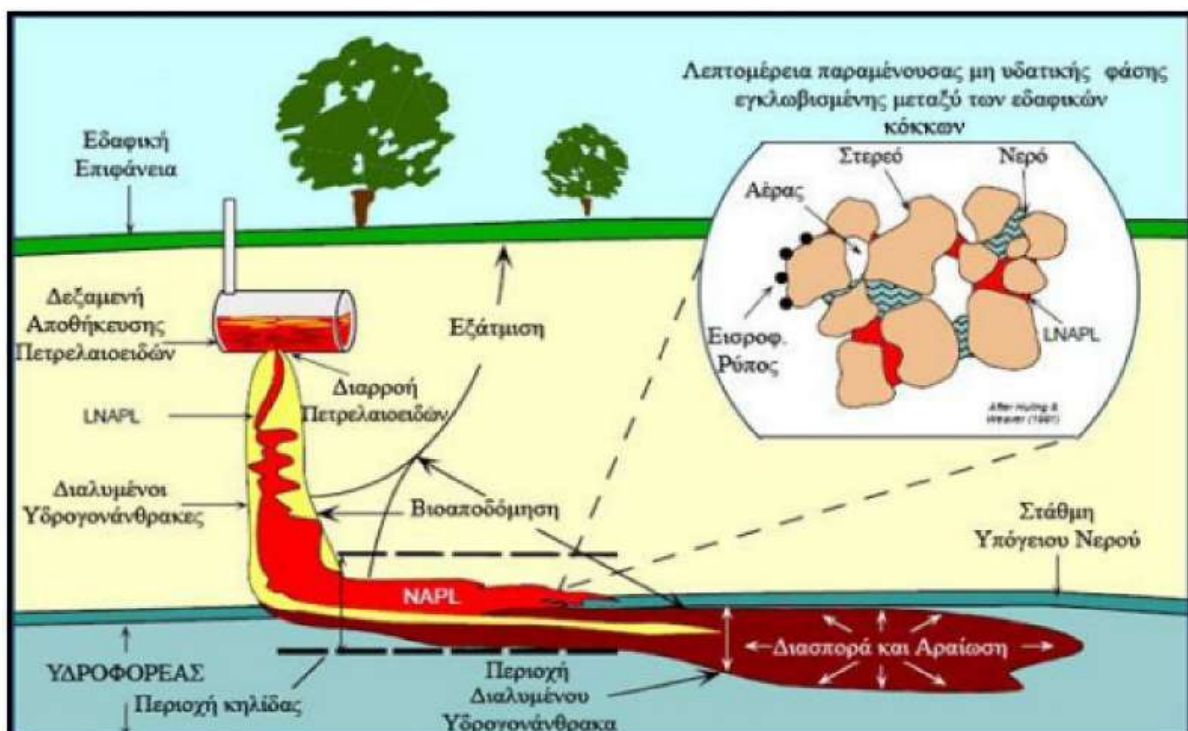
Καθώς η βιοποδόμηση αποτελεί καθοριστικό μηχανισμό για τη φυσική εξασθένηση των πετρελαιοειδών, δημιουργείται η ανάγκη ποσοτικοποίησης της δράσης της. Ο ρυθμός βιοαποδόμησης ενός ρύπου μπορεί να καθορισθεί από διάφορες μεθόδους, όπως είναι οι εργαστηριακές μελέτες, οι επιτόπου μετρήσεις ή ακόμα και εκτιμήσεις από την βιβλιογραφία (Wiedemeier *et al.* 1999). Μία συνηθισμένη μέθοδος αξιολόγησης της βιοαποδόμησης ενός ρύπου, που θα χρησιμοποιηθεί και στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής, είναι μέσω του χρόνου ημιζωής του, δηλαδή του χρόνου που απαιτείται για να υποδιπλασιαστεί η μάζα του. Στον Πίνακα 2.5 αναφέρεται το εύρος των χρόνων ημιζωής για τους ρύπους που επιλέχθηκαν σύμφωνα με τους Noble and Morgan (2002), που προέκυψαν από τιμές στο πεδίο υπό αερόβιες και αναερόβιες συνθήκες σε ρηχούς υδροφορείς με αμμοχάλικο.

Τέλος, πρέπει να αναφερθεί ότι η χρήση της φυσικής εξασθένησης με παρακολούθηση προβλέπεται για την αποκατάσταση των διαλυμένων ρύπων και όχι της μη υδατικής φάσης (U.S. EPA, 1999). Αυτό συμβαίνει διότι στην περιοχή της μη υδατικής φάσης δεν υπάρχουν οι κατάλληλες συνθήκες για τη δράση των μικροοργανισμών και συνεπώς η βιοαποδόμηση που είναι ο κύριος μηχανισμός διάσπασης των ρύπων δεν επιφέρει ιδιαίτερα αποτελέσματα. Έτσι όταν υπάρχει μη υδατική φάση συνιστάται η αφαίρεσή της. Ωστόσο, σύμφωνα με τους Brauner *et al.* (2004), σε χώρους όπου είναι αποδεκτό το μεγαλύτερο χρονικό πλαίσιο αποκατάστασης ή όταν δεν είναι εφικτή η

αφαίρεσή της, είναι δυνατόν οι μηχανισμοί της φυσικής εξασθένησης και κυρίως η διάλυση να επιφέρουν εξυγίανσή της.

Πίνακας 2.5 Χρόνοι ημιζωής των ενώσεων BTEX και ναφθαλίνης (Πίνακας 4.2-4.6, Noble and Morgan, 2002)

Οξειδοαναγωγικές συνθήκες	Ρύποι				
	βενζόλιο	τολουόλιο	αιθυλοβενζόλιο	ξυλόλιο	ναφθαλίνη
	Χρόνοι ημιζωής				
Αερόβιες	50-350	20-200	50-200	50-200	100-300
Αναερόβιες	100-500	50-300	200-800	100-500	200-1000



Σχήμα 2.1 Η δράση των μηχανισμών της φυσικής εξασθένησης στο υπέδαφος σε περιστατικό διαρροής καυσίμου (U.S. EPA, 1999- τροποποιημένη)

Κεφάλαιο 3

Το λογισμικό φυσικής εξασθένησης NAS

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζεται το λογισμικό φυσικής εξασθένησης NAS (Natural Attenuation Software) (διαθέσιμο στην ιστοσελίδα <http://www.nas.cee.vt.edu/index.php>) (Mendez, 2008) που χρησιμοποιήθηκε στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής για την προσομοίωση των ρυπασμένων χώρων και την εξαγωγή συμπερασμάτων. Το εν λόγω λογισμικό αναπτύχθηκε το 2002, έπειτα από την συνεργασία των Ναυτικών Εγκαταστάσεων Τεχνολογικής Διοίκησης (NAVFAC- Naval Facilities Engineering Command), της Γεωλογικής Υπηρεσίας των ΗΠΑ (USGS- United States Geological Survey) και του Πανεπιστημίου Virginia Tech. Δημιουργήθηκε με σκοπό να αποτελέσει εργαλείο για την αξιολόγηση της φυσικής εξασθένησης ως μέθοδο αποκατάστασης στους υπόγειους υδροφορείς.

Το λογισμικό NAS έχει σχεδιαστεί για εδάφη σχετικά ομοιογενή και κορεσμένα και υποθέτει ότι η ροή του υπόγειου νερού είναι ομοιόμορφη και μονοδιάστατη. Βασίζεται σε αναλυτικές και αριθμητικές μεθόδους επίλυσης. Ακόμη, εφαρμόζεται κυρίως σε χώρους ρυπασμένους με πετρελαιοειδή και με χλωροαιθένια, αλλά δίνεται στον χρήστη η δυνατότητα προσομοίωσης οποιουδήποτε ρύπου με την εισαγωγή των αντίστοιχων ιδιοτήτων.

Το λογισμικό NAS προσφέρει αρκετά πλεονεκτήματα κατά την εφαρμογή του σε σχέση με άλλα μοντέλα. Αρχικά είναι εύχρηστο και απαιτεί λιγότερο χρόνο σε σύγκριση με άλλα μοντέλα μεταφοράς ρύπων στο υπόγειο νερό. Ακόμη έχει εφαρμοσθεί σε αρκετά περιστατικά ρύπανσης του υπόγειου νερού και ανεξάρτητα από τα χαρακτηριστικά τους, έχει αποδειχθεί ότι μπορεί να προσομοιώσει με επιτυχία μεγάλο εύρος ρυπασμένων χώρων (Mendez, 2008). Ωστόσο, η λειτουργία του λογισμικού βασίζεται σε αρκετές παραδοχές και απλοποιήσεις, οι οποίες μπορεί να εισάγουν σημαντικά λάθη κατά την προσομοίωση χώρων που έχουν πολύπλοκη υδρογεωλογία και ανομοιόμορφη ροή.

3.1 Λειτουργία και μαθηματικό υπόβαθρο λογισμικού

Στην ενότητα αυτή, θα παρουσιασθούν οι λειτουργίες του λογισμικού και το μαθηματικό υπόβαθρο στο οποίο βασίζονται. Συγκεκριμένα, πέρα από τις βασικές σχέσεις που χρησιμοποιούνται, αναφέρονται αναλυτικά τα δεδομένα εισόδου και εξόδου από αυτό, τα οποία καταγράφονται στους Πίνακες 3.1 έως 3.3.

Αρχικά, γίνεται χρήση των αναλυτικών μεθόδων επίλυσης. Στο στάδιο αυτό εισάγονται τα υδρογεωλογικά δεδομένα του ρυπασμένου χώρου και συγκεκριμένα η υδραυλική αγωγιμότητα, η υδραυλική κλίση και το πορώδες. Ακόμη εισάγονται τα δεδομένα που σχετίζονται με την εισρόφηση, όπως το κλάσμα του οργανικού άνθρακα στο έδαφος και ο συντελεστής διαχωρισμού για τον κάθε ρύπο που έχει επιλεγεί στην προσομοίωση με το λογισμικό. Επιπλέον, για τις αναλυτικές επιλύσεις, το λογισμικό χρειάζεται το πλάτος της πηγής της ρύπανσης. Η εισαγωγή αυτών των δεδομένων οδηγεί στον υπολογισμό της ταχύτητας μεταγωγής και του συντελεστή υστέρησης σύμφωνα με τις εξισώσεις (1)-(3).

Ταχύτητα μεταγωγής

$$v_x = \frac{k \times i}{n_e} \quad (1)$$

k = υδραυλική αγωγιμότητα

i = υδραυλική κλίση

n_e = ενεργό πορώδες

Συντελεστής υστέρησης

$$R = 1 + \frac{\rho_b \times K_d}{n} \quad (2) \quad ,$$

ρ_b = ξηρή πυκνότητα του εδάφους

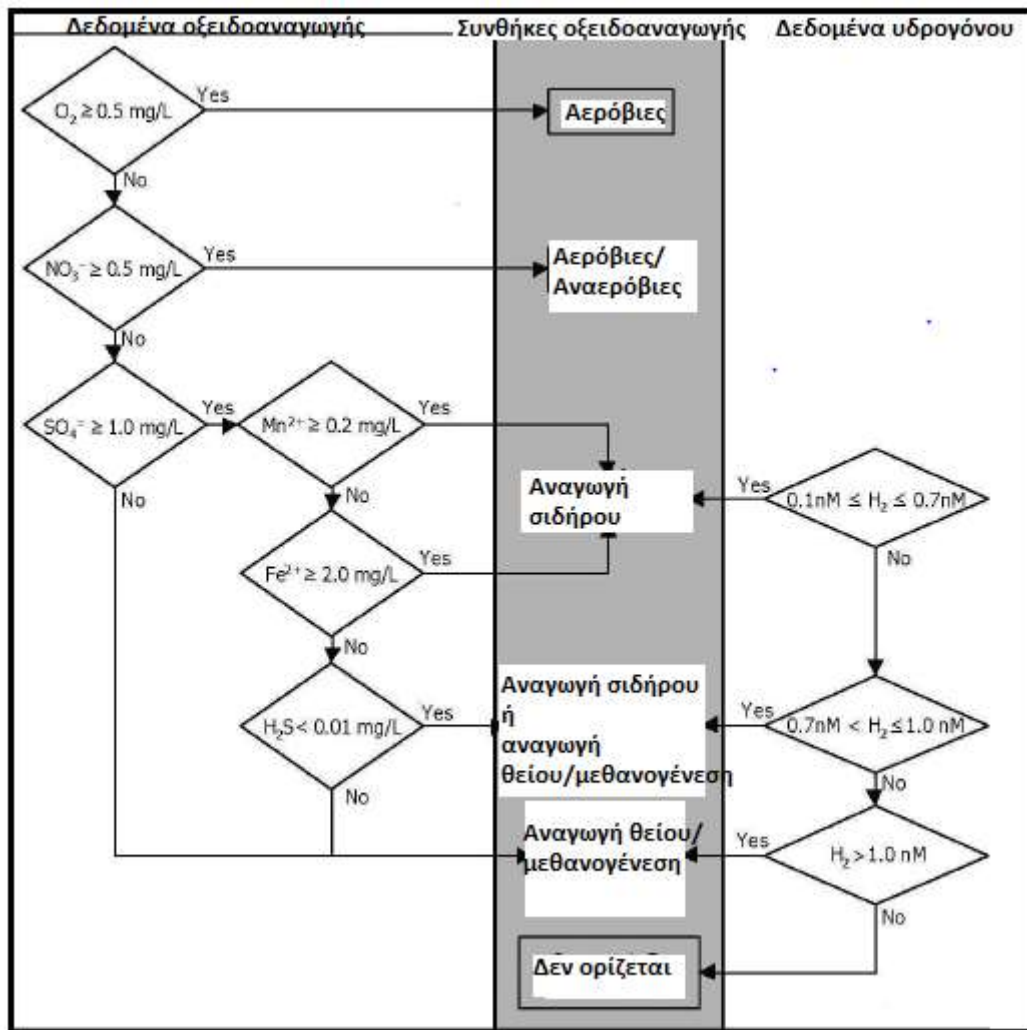
K_d = συντελεστής διαχωρισμού στερεάς και υδατικής φάσης

$$K_d = K_{oc} \times f_{oc} \quad (3)$$

K_{oc} = συντελεστής διαχωρισμού υδατικής φάσης και οργανικού κλάσματος

f_{oc} = κλάσμα οργανικού άνθρακα στο έδαφος

Στη συνέχεια απαιτούνται οι συγκεντρώσεις των ρύπων στα φρέατα παρακολούθησης κατάντη της πηγής, καθώς και οι αποστάσεις μεταξύ των φρεάτων. Έπειτα, το λογισμικό δίνει τη δυνατότητα να καθορισθούν οι ζώνες οξειδοαναγωγής που επικρατούν στο χώρο που προσομοιώνεται. Συγκεκριμένα, το λογισμικό απαιτεί τις συγκεντρώσεις των δεκτών ηλεκτρονίων, όπως προκύπτουν από τις μετρήσεις στα φρέατα παρακολούθησης. Συγκεκριμένα είναι δυνατόν να εισαχθούν οι συγκεντρώσεις των: O_2 , Fe^{2+} , SO_4^{2-} , NO_3^- , CH_4 , H_2 , MN_2 , H_2S , S^{2-} . Τα φρέατα μπορούν να είναι ίδια ή και διαφορετικά από αυτά που αναφέρονται για τις συγκεντρώσεις των ρύπων. Έτσι μπορούν να καθορισθούν μέχρι τέσσερις ζώνες οξειδοαναγωγής σε κάθε χώρο. Στην περίπτωση που ο χρήστης δεν γνωρίζει τις συγκεντρώσεις των δεκτών ηλεκτρονίων, μπορεί να καθορίσει χειροκίνητα τις οξειδοαναγωγικές ζώνες που επικρατούν. Στο Σχήμα 3.1 παρουσιάζεται το διάγραμμα ροής με βάση το οποίο καθορίζει το λογισμικό τις ζώνες οξειδοαναγωγής, οι οποίες είναι οι εξής: (1) αερόβιες, (2) αερόβιες/ αναερόβιες, (3) αναγωγή σιδήρου, (4) αναγωγή σιδήρου ή αναγωγή θείου/μεθανογένεση και (4) αναγωγή θείου/ μεθανογένεση.



Σχήμα 3.1 Διάγραμμα ροής καθορισμού οξειδοαναγωγικών ζωνών (Παράρτημα C, Kram et al., 2008)

Έπειτα το λογισμικό υπολογίζει την δυναμικότητα της φυσικής εξασθένησης NAC (Natural Attenuation Capacity), που εκφράζει την ικανότητα μείωσης της συγκέντρωσης των ρύπων κατά την κατεύθυνση της ροής σε έναν υδροφόρα, προσεγγίζοντας γραμμικά το διάγραμμα συγκεντρώσεων και απόστασης ($\ln C - x$) για κάθε ζώνη οξειδοαναγωγής, σύμφωνα με την εξίσωση (4). Έπειτα ο συντελεστής NAC χρησιμοποιείται στον υπολογισμό της μέγιστης απόστασης της ρύπανσης (L_p), μέσω της οποίας υπολογίζονται οι συντελεστές διαμήκους και εγκάρσιας διαφοράς, σύμφωνα με τις εξισώσεις (5) (Xu and Eckstein, 1995) και (6) και οι συντελεστές διασποράς αγνοώντας τη διάχυση με τις εξισώσεις (7) και (8).

$$NAC = -\frac{\Delta \ln(C)}{\Delta x} \quad (4)$$

$$\alpha_x = 0.83[\log(L_p)]^{2.414} \quad (5)$$

$$\alpha_y = \frac{\alpha_x}{20} \quad (6)$$

$$D_x = \alpha_x \times v_x \quad (7)$$

$$D_y = \alpha_y \times v_y \quad (8)$$

Σε αυτό το μέρος του λογισμικού, η μεταφορά των ρύπων βασίζεται στην αναλυτική λύση Domenico (1987) της διαφορικής εξίσωσης μεταφοράς διαλυμένου ρύπου (9), που προσομοιώνει μονοδιάστατη μεταγωγή, διδιάστατη μηχανική διασπορά, εισρόφηση και απώλεια μάζας λόγω βιοαποδόμησης. Για την επίλυση της εξίσωσης γίνονται ορισμένες παραδοχές. Η διάχυση θεωρείται αμελητέα σε σχέση με τη μηχανική διασπορά και έχουμε ομοιόμορφη και σταθερή ροή.

$$D_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + D_y \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} - v_x \frac{\partial C}{\partial x} - \lambda C = R \frac{\partial C}{\partial t} \quad (9)$$

Όταν η ρύπανση σταθεροποιείται ($\frac{\partial C}{\partial t} = 0$), δίνεται η αναλυτική λύση (10), η οποία μπορεί να γραφτεί ως προς τον συντελεστή (NAC), με τη μορφή της (11), αν πολλαπλασιάσουμε και διαιρέσουμε με την ταχύτητα v_x , ώστε να εμφανιστεί ο συντελεστής διασποράς D_x

$$C(x, 0) = C_0 \exp \left\{ \left(\frac{x}{2\alpha_x} \right) \left[1 - \left(1 + \frac{4\lambda\alpha_x}{v_x} \right)^{0.5} \right] \right\} \left\{ \operatorname{erf} \left[\frac{Y}{4(\alpha_y x)^{0.5}} \right] \right\} \quad (10)$$

$$C(x, 0) = C_0 \exp \{ -(NAC)x \} \left\{ \operatorname{erf} \left[\frac{Y}{4(\alpha_y x)^{0.5}} \right] \right\} \quad (11)$$

$$NAC = \frac{-v_x + \sqrt{v_x^2 + 4D_x\lambda}}{2D_x} \quad (12)$$

Στη συνέχεια υπολογίζεται ο συντελεστής βιοαποδόμησης (λ) από την εξίσωση (12) για κάθε ζώνη οξειδοαναγωγής ξεχωριστά, αλλά και ένας που υπολογίζεται θεωρώντας ενιαία ζώνη οξειδοαναγωγής.

Για τον υπολογισμό του χρόνου σταθεροποίησης απαιτείται η εύρεση της απαιτούμενης συγκέντρωσης στην πηγή (TSC- Target Source Concentration), που αποτελεί τη μέγιστη συγκέντρωση που επιτρέπεται στην πηγή, έτσι ώστε μέσω της φυσικής εξασθένησης να επιτευχθεί η συγκέντρωση συμμόρφωσης (RCC- Regulatory Compliance

Concentration) στο σημείο συμμόρφωσης (POC- Point of Compliance). Υπολογίζεται από την εξίσωση (13), η οποία προκύπτει αν στην εξίσωση (10) τεθεί $x=L$, όπου L είναι το POC και $C(L,0) = RCC$.

$$TSC = C_0 - \Delta C_0 \quad (13)$$

όπου:

$$\Delta C_0 = C_0 \left(1 - \frac{RCC}{C_L^{ss}} \right) \quad (14)$$

και C_L^{ss} : Είναι η συγκέντρωση ισορροπίας στο σημείο συμμόρφωσης πριν από τη μεταβολή στη συγκέντρωση της πηγής.

Ο χρόνος σταθεροποίησης (TOS- Time of Stabilization) προκύπτει από τις σχέσεις (15)-(20). Εξαρτάται από τη συγκέντρωση συμμόρφωσης και την απόσταση συμμόρφωσης και προκύπτει έπειτα από τον καθορισμό ενός εκ των δύο αυτών παραμέτρων. Έτσι υπολογίζεται και η δεύτερη παράμετρος.

$$T_s = \frac{(2\beta_1 + Z^2\beta_2^2) + \sqrt{(2\beta_1 + Z^2\beta_2^2)^2 - 4\beta_1^2}}{2\beta_1^2} \quad (15)$$

$$Z = \frac{1 - T_s \sqrt{1 + \frac{4\lambda\tau\alpha_x}{R} \frac{1}{L}}}{\sqrt{4T_s \frac{\alpha_x}{L}}} \quad (16)$$

$$\tau = \frac{L}{v_c} \quad (17)$$

$$\beta_1 = \sqrt{1 + \frac{4\lambda\tau\alpha_x}{R} \frac{1}{L}} \quad (18)$$

$$\beta_2 = \sqrt{4 \frac{\alpha_x}{L}} \quad (19)$$

$$TOS = T_s \tau = T_s \left(\frac{L}{v_c} \right) \quad (20)$$

Για την εξυγίανση της πηγής, το λογισμικό χρησιμοποιεί αριθμητικές μεθόδους, λαμβάνοντας υπόψη συγκεκριμένη μάζα μη υδατικής φάσης. Σκοπός είναι να υπολογισθεί ο χρόνος που απαιτείται για τον κάθε ρύπο, ώστε να διαλυθεί η μάζα που έχει στη μη υδατική φάση και να επιτευχθεί η επιθυμητή συγκέντρωση στην περιοχή της πηγής. Πιο

συγκεκριμένα, κατά την προσομοίωση με το λογισμικό, η περιοχή της πηγής θεωρείται το φρέαρ παρακολούθησης που τοποθετείται πρώτο κατάντη της πηγής. Στο στάδιο αυτό, εκτός από τα δεδομένα που έχουν ήδη εισαχθεί, απαιτούνται η μάζα της μη υδατικής φάσης, οι διαστάσεις της μη υδατικής φάσης, το πάχος του υδροφορέα, οι φυσικοχημικές ιδιότητες των ρύπων και το ποσοστό των συστατικών στο μείγμα.

Για τον υπολογισμό του χρόνου εξυγίανσης της πηγής (TOR- Time of Remediation), το λογισμικό NAS χρησιμοποιεί τον κώδικα SEAM3D (Sequential Electron Acceptor Model 3D) (Waddill and Widdowson, 1998) για την επίλυση της εξίσωσης μεταφοράς του διαλύματος (21), σε συνδυασμό με τον κώδικα υπόγειας ροής MODFLOW (Modular Three-Dimensional Finite-Difference Groundwater Flow Mode).

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} - \frac{\rho_b K_d}{n} \frac{\partial C}{\partial t} - R^{bio} + R^{NAPL} \quad (21)$$

C= συγκέντρωση διαλυμένου ρύπου (μg/L)

t= χρόνος (T)

x= απόσταση

D= συντελεστής υδροδυναμικής διασποράς

v= μέση ταχύτητα μεταγωγής

ρ_b = ξηρή πυκνότητα εδάφους

K_d = συντελεστής διαχωρισμού

n= πορώδες

R^{bio} = όρος που εκφράζει τη μείωση του ρύπου λόγω βιοαποδόμησης

R^{NAPL} = όρος που εκφράζει την προσθήκη του ρύπου λόγω διάλυσης από τη μη υδατική φάση

Πίνακας 3.1 Δεδομένα εισόδου λογισμικού

Είδος δεδομένων εισόδου	Παράμετρος	Σύμβολο	Μονάδες
Υδρογεωλογικά δεδομένα	Υδραυλική αγωγιμότητα	k	m/ημέρα
	Υδραυλική κλίση	i	-
	Πορώδες	n	-
	Ενεργό πορώδες	n_e	-
Δεδομένα εισρόφησης	Ποσοστό οργανικού άνθρακα	f_{oc}	-
	Συντελεστής διαχωρισμού υδατικής φάσης και οργανικού κλάσματος	K_{oc}	mL/g
Διαστάσεις πηγής	Μήκος	SX	m
	Πλάτος	SY	m
	Πάχος ρυπασμένου υδροφορέα	SZ	m
Ρυπασμένη περιοχή	Συγκεντρώσεις ρύπων κατάντη της πηγής	-	μg/L
	Αποστάσεις φρεάτων παρακολούθησης από το πρώτο φρέαρ	-	m
Δέκτες ηλεκτρονίων	Συγκεντρώσεις των δεκτών ηλεκτρονίων στα φρέατα παρακολούθησης	-	g/L
Δεδομένα ρύπων	Ποσοστό κατά βάρος στη μάζα της μη υδατικής φάσης	-	-
	Διαλυτότητα	S	mg/L
	Μοριακό βάρος	M_w	g/mol
Δεδομένα μη υδατικής φάσης	Μάζα μη υδατικής φάσης	-	kg

Πίνακας 3.2 Δεδομένα εισόδου- υπολογισμένα από λογισμικό

Παράμετρος	Σύμβολο	Μονάδες
Ταχύτητα υπόγειου νερού	v	m/ ημέρα
Συντελεστής υστέρησης	R	-
Συντελεστής διαμήκους διασποράς	α_x	m
Συντελεστής εγκάρσιας διασποράς	α_y	m

Πίνακας 3.3 Δεδομένα εξόδου λογισμικού

Αρχικά	Αγγλικός όρος	Απόδοση όρου στα Ελληνικά	Επεξήγηση	Μονάδες
NAC	Natural Attenuation Capacity	Δυναμικότητα Φυσικής Εξασθένησης	Η ικανότητα μείωσης της συγκέντρωσης των ρύπων κατά την κατεύθυνση της ροής σε έναν υδροφορέα	1/m
POC	Point of Compliance	Σημείο Συμμόρφωσης	Σημείο κατάντη της πηγής όπου η συγκέντρωση πρέπει να είναι η απαιτούμενη (RCC-Regulatory Compliance Concentration)	m
TOS	Time of Stabilization	Χρόνος Σταθεροποίησης	Το χρονικό διάστημα πέρα από το οποίο παύει να εξαπλώνεται ο διαλυμένος ρύπος στο υπόγειο νερό	γ
TOR	Time of Remediation	Χρόνος Αποκατάστασης	Το χρονικό διάστημα που απαιτείται για να διαλυθεί ο ρύπος από τη μη υδατική φάση και να φτάσει στην απαιτούμενη συγκέντρωση στο πρώτο φρέαρ κατάντη της πηγής	γ

Κεφάλαιο 4

Μεθοδολογία αναζήτησης- επιλογής περιστατικών

4.1 Βιβλιογραφική έρευνα- πηγές

Στην ακόλουθη ενότητα περιγράφεται η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε για τον εντοπισμό των περιστατικών που θα προσομοιωθούν με το λογισμικό φυσικής εξασθένησης. Η επιλογή των περιστατικών προέκυψε κατόπιν εκτεταμένης βιβλιογραφικής έρευνας σε ξενόγλωσσες επιστημονικές πηγές στο διαδίκτυο και παρουσιάζεται στον Πίνακα 4.1.

Αρχικά έγινε αναζήτηση στις ιστοσελίδες έγκριτων επιστημονικών περιοδικών που το περιεχόμενο τους αφορά τη ρύπανση του υπεδάφους και τις τεχνολογίες αποκατάστασης αυτού. Η αναζήτηση πραγματοποιήθηκε με λέξεις-κλειδιά όπως: “natural attenuation petroleum hydrocarbons”, “intrinsic bioremediation”, “BTEX bioremediation”, “naphthalene natural attenuation”, “natural attenuation gasoline”, “natural attenuation JP-4”, “natural attenuation JP-8”, “intrinsic bioremediation diesel”. Έπειτα, έγινε αναζήτηση στις ηλεκτρονικές βάσεις δεδομένων των κυριότερων περιβαλλοντικών και στρατιωτικών υπηρεσιών των ΗΠΑ, οι οποίες προσφέρουν ένα μεγάλο πλήθος πληροφοριών. Από εκεί συγκεντρώθηκε ένας αξιόλογος αριθμός επιστημονικών κειμένων, μελετών και αναφορών επίδοσης και κόστους, τόσο για την αξιολόγηση της φυσικής εξασθένησης σε χώρους ρυπασμένους με πετρελαιοειδή, όσο και για περιστατικά εφαρμογής της μεθόδου. Ακόμη αξίζει να σημειωθεί ότι έγινε αναζήτηση σε ηλεκτρονικές βάσεις δεδομένων περιβαλλοντικών υπηρεσιών και της Ευρώπης, χωρίς όμως να υπάρχει ο αντίστοιχος πλούτος με αυτόν που προσφέρεται από τις υπηρεσίες των ΗΠΑ.

Πίνακας 4.1 Κατάλογος βιβλιογραφικών πηγών

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΑ ΣΥΓΓΡΑΜΜΑΤΑ ΚΑΙ ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΕΣ ΜΕΛΕΤΕΣ-ΑΝΑΦΟΡΕΣ	Συνολικός αριθμός ρυπασμένων χώρων	Αριθμός χώρων ρυπασμένων μόνο με πετρελαιοειδή στο υπόγειο νερό
Parsons Engineering Science, (1999). Natural Attenuation of Fuel Hydrocarbons Performance and Cost results from Multiple Air Force Demonstration Sites, Technology Demonstration Technical Summary Report, Prepared for AFCEE.	42	29
Parsons Engineering Science, (2003). Final Light Nonaqueous-Phase Liquid Weathering at Various Fuel release Sites, 2003 Update. Prepared for AFCEE.	13	8
UK Environment Agency, (2002). The Effects of Contaminant Concentration on the Potential for Natural Attenuation	-	-
Wiedemeier, T. H. (1999). Natural attenuation of fuels and chlorinated solvents in the subsurface. John Wiley & Sons.	-	-
ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΕΣ ΒΑΣΕΙΣ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ		
U.S. EPA Clu-In http://www.clu-in.org	393	35
U.S. EPA Superfund sites (Κριτήρια: Ρύπανση υπόγειου νερού από πετρελαϊκούς υδρογονάνθρακες) https://cumulis.epa.gov/supercpad/cursites/srchslst.cfm?start=1&CFID=24518146&CFTOKEN=10236762	-	59
Eugris: portal for soil and water management in Europe http://www.eugris.info/	-	-
Contaminated Land: Applications in Real Environments http://www.claire.co.uk/	-	-
Defense Technical Information Center (DTIC) http://www.dtic.mil/dtic/	-	-
Federal Remediation Technologies Roundtable (FRTR) http://www.frtr.gov/costperf.htm	-	-
State Water Resources Control Board California Government Geotracker http://geotracker.waterboards.ca.gov/	881	16*
Strategic Environmental Research and Development Program (SERDP)- Environmental Security Technology Certification Program (ESTCP) http://serdp-estcp.org/	-	-
U.S. Air Force Civil Engineer Center: Base Realignment and Closure (BRAC) http://www.afcec.af.mil/brac/	-	-
U.S. Geological Survey https://www.usgs.gov/	-	-
ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΑ ΠΕΡΙΟΔΙΚΑ		
Environmental Science and Technology		
Groundwater		
Groundwater Monitoring and Remediation		

Πίνακας 4.1 Κατάλογος βιβλιογραφικών πηγών (συνέχεια)

Journal of Contaminant Hydrology
Remediation Journal
Water Research
ΠΡΑΚΤΙΚΑ ΣΥΝΕΔΡΙΩΝ
U.S. EPA (1994). Symposium on Natural Attenuation of Ground Water. Washington, DC 20460

*έχει εφαρμοσθεί η φυσική εξασθένηση και η ναφθαλίνη έχει συγκέντρωση στο υπόγειο νερό >100μg/l

4.2 Κριτήρια επιλογής περιστατικών

Η χρήση της μεθόδου της φυσικής εξασθένησης στην αποκατάσταση χώρων ρυπασμένων με πετρελαιοειδή, όπως έχει ήδη αναφερθεί, έχει μελετηθεί εκτενώς από την επιστημονική κοινότητα και έχει εφαρμοσθεί αρκετές φορές στο πεδίο. Ως εκ τούτου έπρεπε να διαμορφωθούν συγκεκριμένα κριτήρια με βάση τα οποία θα επιλεγούν τα περιστατικά που θα αναλυθούν με το λογισμικό. Η διαμόρφωση των κριτηρίων προκύπτει από την ανάγκη να απαντηθούν τα ερωτήματα που έχει θέσει η παρούσα διπλωματική.

Έτσι τα περιστατικά που θα μελετηθούν με το λογισμικό επιλέχθηκαν σύμφωνα με τα παρακάτω κριτήρια:

1. Να υπάρχει ποικιλία ως προς το είδος του καυσίμου διαρροής στο υπέδαφος (αργό πετρέλαιο, βενζίνη, JP-4, JP-5, JP-8, ντίζελ).
2. Το υπόγειο νερό να έχει ρυπανθεί από πετρελαιοειδή και να υπάρχουν οι συγκεντρώσεις των ρύπων που έχουν επιλεγεί ως επίφοβοι (βενζόλιο, τολουόλιο, αιθυλοβενζόλιο, ξυλόλιο και ναφθαλίνη).
3. Να υπάρχουν οι απαραίτητες πληροφορίες για την εισαγωγή των δεδομένων και την ανάλυση με το λογισμικό.
4. Τα πετρελαιοειδή να είναι μόνοι ρύποι στο υπέδαφος, έτσι ώστε να αποφευχθεί τυχόν επίδραση άλλων ρύπων στην βιοαποδόμησή τους στο υπόγειο νερό.
5. Να υπάρχει όσο το δυνατόν μεγαλύτερη ποικιλία ως προς τις υδρογεωλογικές συνθήκες (ταχύτητα μεταγωγής), την έκταση της ρύπανσης και την ποσότητα διαρροής.
6. Να έχει εφαρμοσθεί η μέθοδος της φυσικής εξασθένησης στην αποκατάσταση του υπόγειου νερού.

4.3 Επιλεγθέντα περιστατικά

Τα περιστατικά που θα μελετηθούν με το λογισμικό φυσικής εξασθένησης επιλέχθηκαν σύμφωνα με τα κριτήρια που αναφέρθηκαν στην προηγούμενη ενότητα και παρουσιάζονται στο Πίνακα 4.2.

Πίνακας 4.2 Επιλεχθέντα περιστατικά για εφαρμογή με λογισμικό

Περιστατικό	Καύσιμο	Ρυπογόνος δραστηριότητα	Ποσότητα διαρροής (m ³)	Ταχύτητα υπόγειου νερού (m/έτος)	Έκταση ρύπανσης (m)	Τεχνολογίες αποκατάστασης	Πηγή
Λίμνη Κας, Μινεσότα, ΗΠΑ	Αργό πετρέλαιο	Διαρροή αγωγού μεταφοράς καυσίμου	182	27	240	Άντληση μη υδατικής φάσης, Εκσκαφή ρυπασμένου εδάφους, Φυσική εξασθένηση	[1], [2], [3]
Πρατήριο καυσίμων, Περθ, Αυστραλία	Βενζίνη	Διαρροή υπόγειας δεξαμενής αποθήκευσης καυσίμου	-	130	420	Όχι	[4], [5]
Αεροπορική Βάση Γουόρτσμιθ, Χώρος συντριβής KC-135, Οσκόντα, Μίσιγκαν	JP-4	Διαρροή καυσίμου έπειτα από συντριβή αεροπλάνου	11.4	61.3	178	Όχι	[6]
Αεροδρόμιο Σώματος Πεζοναυτών, Δεξαμενή C, Μποφόρ, Νότια Καρολίνα	JP-5	Διαρροή αγωγού μεταφοράς καυσίμου	40.125	5.1	35	Όχι	[7]

[1] Aecom (2014). [2] Drennan et al. (2010), [3] Natural Resources Engineering Company (2004), [4] Davis et al. (1999), [5] Prommer (1999), [6] Parsons ES (1996a), [7] Chapelle et al. (1996)

Πίνακας 4.2 Επιλεχθέντα περιστατικά για εφαρμογή με λογισμικό (συνέχεια)

Περιστατικό	Καύσιμο	Ρυπογόνος δραστηριότητα	Ποσότητα διαρροής (m ³)	Ταχύτητα υπόγειου νερού (m/έτος)	Έκταση ρύπανσης (m)	Τεχνολογίες αποκατάστασης	Πηγή
Αεροπορική Βάση Σέιμουρ, κτίριο 4522, Γκόλντσμπορο, Βόρεια Καρολίνα	JP-8	Διαρροή αγωγού μεταφοράς καυσίμου	10.224	26.3	163	Άντληση 8700L καυσίμου από τάφρο	[8]
Αεροπορική Βάση Σέιμουρ, πρώην εγκατάσταση καυσίμων AGE, Γκόλντσμπορο, Βόρεια Καρολίνα	JP-4, Βενζίνη, Ντίζελ	Διαρροή υπόγειων δεξαμενών αποθήκευσης καυσίμων	ΔΑ	55	85	Άντληση μη υδατικής φάσης	[9], [10]
Στρατιωτική Βάση Σώματος Πεζοναυτών Πέντλετον, Περιοχή 14, Χώρος 1441, ΗΠΑ	Ντίζελ	Διαρροή υπόγειας δεξαμενής	ΔΑ	175	<12	Εκσκαφή ρυπασμένου εδάφους	[11]

[8] Parsons ES (1999a), [9] Parsons ES (1996b), [10] Parsons ES (2001), [11] NAVFAC (2009)

Κεφάλαιο 5

Εφαρμογή λογισμικού στα επιλεγθέντα περιστατικά ρύπανσης με πετρελαιοειδή

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται τα περιστατικά που επιλέχθηκαν σύμφωνα με τα κριτήρια που διατυπώθηκαν στην προηγούμενη ενότητα, καθώς και τα αποτελέσματα από την προσομοίωσή τους με το λογισμικό NAS. Αρχικά παρουσιάζεται το περιστατικό στη Λίμνη Κας, όπου υπήρξε διαρροή αργού πετρελαίου από αγωγό μεταφοράς του, η οποία είχε διαρκέσει πολλά χρόνια, όπως προέκυψε από την ανάλυση της μη υδατικής φάσης. Το συγκεκριμένο περιστατικό επιλέχθηκε από τα περιστατικά που έχει μελετήσει η Γεωλογική Υπηρεσία των ΗΠΑ (United States Geological Survey- USGS) και θεωρείται αντίστοιχου μεγέθους και παρόμοιων χαρακτηριστικών με αυτό στο Μπεμίτζι, που έχει μελετηθεί εκτενώς ως περιστατικό διαρροής πετρελαίου (Essaid et al. 2011). Στη συνέχεια, παρουσιάζεται το περιστατικό στο Περθ της Αυστραλίας, που πρόκειται για διαρροή βενζίνης από υπόγεια δεξαμενή σε πρατήριο καυσίμων. Οι πληροφορίες για το συγκεκριμένο περιστατικό αντλήθηκαν κυρίως από το σχετικό άρθρο στο περιοδικό Journal of Contaminant Hydrology και επιλέχθηκε λόγω του ότι αντιπροσωπεύει περιστατικά μεγάλης εξάπλωσης. Το επόμενο περιστατικό προέρχεται από ηλεκτρονική βάση δεδομένων στρατιωτικής υπηρεσίας των ΗΠΑ (Defense Technical Information Center-DTIC) και πρόκειται για διαρροή καυσίμου JP-4 έπειτα από συντριβή αεροσκάφους στη Στρατιωτική βάση Γουόρτσμιθ. Τα δύο επόμενα περιστατικά επιλέχθηκαν από τη μελέτη των Parsons (2003) και τις επιμέρους μελέτες τους και αφορούν διαρροή καυσίμων JP-5 και JP-8. Συγκεκριμένα, το περιστατικό διαρροής JP-5, βρίσκεται στο Αεροδρόμιο του σώματος πεζοναυτών στο Μποφόρ και επιλέχθηκε λόγω του ότι είναι αντιπροσωπευτικό για περιστατικά ρύπανσης μικρής κλίμακας. Το περιστατικό διαρροής JP-8 βρίσκεται στην αεροπορική βάση Σέιμουρ Τζόνσον και πρόκειται για διαρροή καυσίμου από αγωγό μεταφοράς του. Από την ίδια αεροπορική βάση παρουσιάζεται και άλλο περιστατικό. Το περιστατικό αυτό πρόκειται για διαρροή βενζίνης, ντίζελ και JP-4 και επιλέχθηκε ως ενδεικτικό μεικτής ρύπανσης. Τέλος, παρουσιάζεται το περιστατικό διαρροής ντίζελ, για το οποίο οι πληροφορίες αντλήθηκαν από τη βάση της περιβαλλοντικής υπηρεσίας της

Καλιφόρνια Geotracker και πρόκειται για διαρροή υπόγειας δεξαμενής. Περισσότερες λεπτομέρειες ακολουθούν στις επόμενες ενότητες.

5.1 Περιστατικό ρύπανσης υπεδάφους με αργό πετρέλαιο: Σταθμός άντλησης αργού πετρελαίου, Λίμνη Κας, Μινεσότα, ΗΠΑ

Ο ρυπασμένος χώρος αφορά τον σταθμό άντλησης αργού πετρελαίου (South Cass Lake Pumping Station) που βρίσκεται 2.25 km δυτικά της Λίμνης Κας στην Πολιτεία Μινεσότα (Σχήμα 5.1). Το 2001 ανιχνεύθηκε αργό πετρέλαιο στο υπόγειο νερό, που προήλθε έπειτα από διαρροή αγωγού που το μετέφερε. Η διάρκεια της διαρροής είναι άγνωστη, αν και υπολογίζεται ότι είχε ξεκινήσει πριν από κάποιες δεκαετίες. Το συμπέρασμα αυτό, προκύπτει από μετρήσεις της σύστασης της μη υδατικής φάσης, η οποία αποτελεί συνεχή πηγή ρύπανσης. Η ποσότητα της διαρροής είναι και αυτή άγνωστη, ωστόσο το 2005 εκτιμήθηκε ότι η ποσότητα της μη υδατικής φάσης που επέπλεε στον υδροφόρα ήταν 182 m³. Οι ρύποι που ανιχνεύθηκαν στο υπόγειο νερό είναι οι ενώσεις ΒΤΕΧ. Από αυτές το βενζόλιο αποτελεί τον κύριο ρύπο ενδιαφέροντος στο περιστατικό, καθώς φαίνεται ότι το 2007-2008 έφτανε 240m κατάντη της πηγής. Οι μηχανισμοί της φυσικής εξασθένησης φαίνεται ότι λειτουργούν αποτελεσματικά στο συγκεκριμένο χώρο, όμως απαιτείται η συνεχής παρακολούθηση της ρύπανσης για την επιβεβαίωση των ανωτέρω συμπερασμάτων.

Οι γενικές πληροφορίες που παρατίθενται για το περιστατικό έχουν ληφθεί από τη μελέτη της Γεωλογικής Υπηρεσίας των ΗΠΑ (United States Geological Survey– USGS) (Drennan et al., 2010) και παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.1.

Πίνακας 5.1 Παρουσίαση περιστατικού Λίμνη Κας (Drennan et al., 2010)

Ο χώρος
<p style="text-align: center;">Κατηγορία χώρου</p> <p>Ο σταθμός άντλησης αργού πετρελαίου (South Cass Lake Pumping Station) βρίσκεται 2.25 km δυτικά της Λίμνης Κας στην Πολιτεία Μινεσότα. Ανήκει στην εταιρεία Enbridge Energy Limited Partnership, η οποία μεταφέρει και διανέμει αργό πετρέλαιο μέσω ενός εκτεταμένου δικτύου αγωγών στις ΗΠΑ και τον Καναδά. Ο σταθμός ολοκληρώθηκε το 1971 και ξεκίνησε την λειτουργία του την ίδια χρονιά. Η ευρύτερη περιοχή του ρυπασμένου χώρου φαίνεται στο Σχήμα 5.1.</p>
<p style="text-align: center;">Χρήσεις γης</p> <p>Τα πιο κοντινά συστήματα επιφανειακών υδάτων είναι η Λίμνη Σπάικ στα νοτιοδυτικά σε απόσταση 1 km και ένας υγρότοπος στο ρυάκι Fox που απέχει 250m νότια. Επιπλέον, σε απόσταση 1 km βορειοδυτικά και βορειοανατολικά του ρυπασμένου χώρου υπάρχουν αρκετές κατοικίες και μικρές επιχειρήσεις.</p>
Αίτια ρύπανσης και τύπος ρύπου
<p style="text-align: center;">Ρυπογόνος δραστηριότητα</p> <p>Η ρύπανση του υπόγειου νερού από αργό πετρέλαιο ανιχνεύθηκε για πρώτη φορά το 2001, έπειτα από πρωτοβουλία της εταιρείας Enbridge να αξιολογήσει την ποιότητα του υδροφορέα, να γίνει έλεγχος για τυχόν ρύπανσή του και να εγκαταστήσουν σύστημα ανίχνευσης διαρροής. Το 2002 βρέθηκε το σημείο της διαρροής που βρισκόταν μεταξύ δύο αγωγών, χωρίς να είναι γνωστό το πότε ξεκίνησε η διαρροή. Η ποσότητα που διέρρευσε είναι άγνωστη και η διαρροή θεωρείται ότι διήρκησε αρκετά χρόνια, ωστόσο το 2005 εκτιμήθηκε ότι η ποσότητα της μη υδατικής φάσης που επέπλεε στον υδροφορέα ήταν 182 m³.</p>
<p style="text-align: center;">Ρύποι</p> <p>Οι ρύποι που αναζητήθηκαν στο υπόγειο νερό είναι οι ενώσεις BTEX (βενζόλιο, τολουόλιο, αιθυλοβενζόλιο, ξυλόλιο). Στη μη υδατική φάση ανιχνεύθηκαν μη πτητικοί (n- αλκάνια με αριθμό ατόμων άνθρακα από C13- C31) και πτητικοί υδρογονάνθρακες (BTEX, ναφθαλίνη, κυκλοεξάνιο, κ. α.)</p>
Χαρακτηριστικά υπεδάφους
<p style="text-align: center;">Υδροφόρος ορίζοντας- Υδραυλική κλίση</p> <p>Η στάθμη του υδροφόρου ορίζοντα βρίσκεται 8-9 m κάτω από την επιφάνεια του εδάφους. Η κατεύθυνση της ροής του υπόγειου νερού με βάση τις μετρήσεις είναι ανατολική-νοτιοανατολική. Ακόμη η υδραυλική κλίση που μετρήθηκε είναι $i = 0.00057$.</p>
<p style="text-align: center;">Στρωματογραφία- Υδραυλική αγωγιμότητα</p> <p>Ο υδροφορέας έχει μέσο πάχος 3.5 m στην περιοχή της ρύπανσης και αποτελείται κυρίως από χονδρόκοκκη άμμο. Όσον αφορά την υδραυλική αγωγιμότητα του υδροφορέα, αυτή κυμαίνεται σύμφωνα με τις μετρήσεις από 5.78×10^{-5} m/s έως 2.5×10^{-3} m/s, με γεωμετρικό διάμεσο 5.4×10^{-4} m/s.</p>
Έκταση ρύπανσης
<p style="text-align: center;">Πηγή των ρύπων</p> <p>Η έκταση της μη υδατικής φάσης μετρήθηκε γραφικά και βρέθηκε να έχει μήκος 64 m και πλάτος 54 m, σύμφωνα με τις μετρήσεις του 2007-2008 (Σχήμα 5.2).</p>
<p style="text-align: center;">Κατανομή των ρύπων</p> <p>Η εξάπλωση των διαλυμένων ρύπων μετρήθηκε και αυτή γραφικά. Συγκεκριμένα μετρήθηκε η εξάπλωση του βενζολίου, η οποία έφτανε 240 m κατάντη της εστίας της ρύπανσης το 2007-2008 (Σχήμα 5.2).</p>

Πίνακας 5.1 Παρουσίαση περιστατικού Λίμνη Κας (Drennan et al., 2010) (συνέχεια)

Οξειδοαναγωγικές συνθήκες
Στη ρυπασμένη περιοχή από τους διαλυμένους ρύπους έχουν εντοπισθεί τέσσερις γεωχημικές ζώνες. Η πρώτη βρίσκεται ανάντη της μη υδατικής φάσης και χαρακτηρίζεται από αερόβιες συνθήκες, καθώς καθαρό νερό ρέει προς τα κατάντη τροφοδοτώντας με οξυγόνο την ρυπασμένη περιοχή. Η δεύτερη ζώνη είναι αυτή που περιλαμβάνει την περιοχή που βρίσκεται η μη υδατική φάση και κατάντη αυτής. Στην περιοχή αυτή επικρατούν αναερόβιες συνθήκες και οι κύριες οξειδοαναγωγικές συνθήκες είναι η αναγωγή σιδήρου και η μεθανογένεση. Τέλος, στην τρίτη και τέταρτη ζώνη επικρατούν πάλι αερόβιες συνθήκες. Οι ζώνες απεικονίζονται στο Σχήμα 5.3.
Έργα αποκατάστασης
Τα έργα αποκατάστασης περιλαμβάνουν την εκσκαφή 278 m ³ ρυπασμένου εδάφους που έγινε το 2002. Στη συνέχεια εφαρμόζεται φυσική εξασθένηση με παρακολούθηση μαζί με περιοδική άντληση της μη υδατικής φάσης. Συγκεκριμένα προτείνεται η παρακολούθηση του φρέατος USGS-4 για να διασφαλιστεί ότι οι μηχανισμοί της βιοαποδόμησης συνεχίζουν να περιορίζουν την εξάπλωση της ρύπανσης.

Μη υδατική φάση

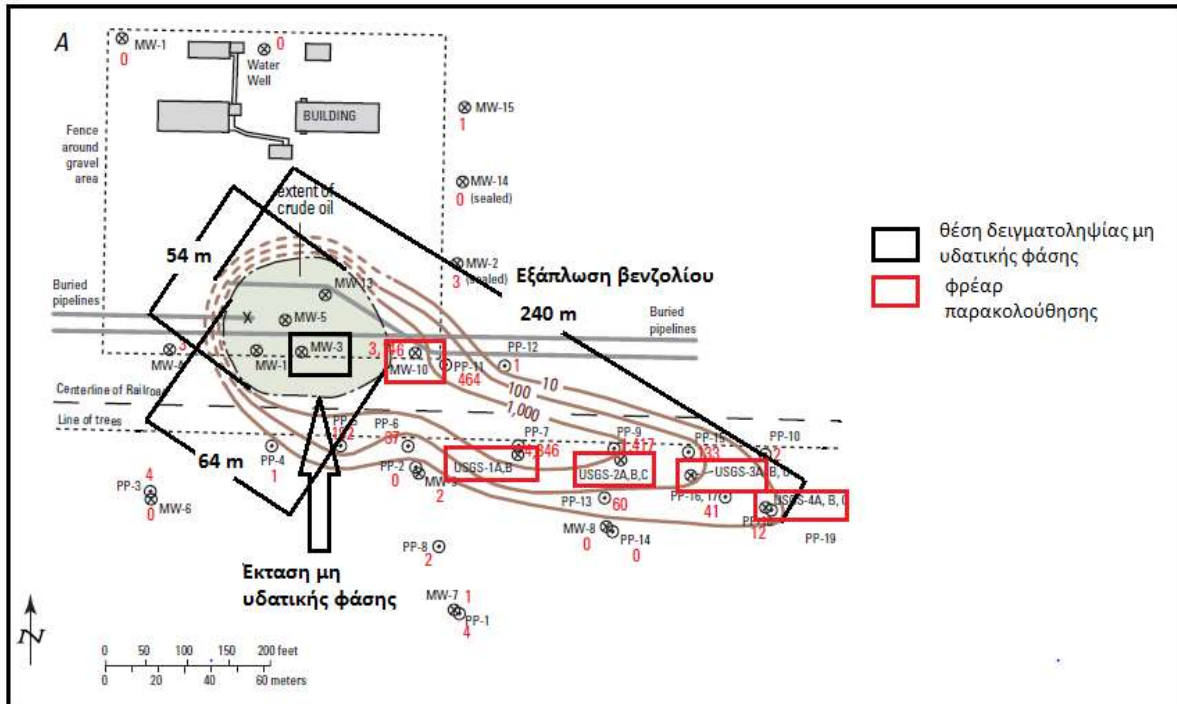
Στο πλαίσιο της μελέτης των Drennan et al. (2010), έγινε ανάλυση της σύστασης της μη υδατικής φάσης. Σκοπός ήταν να βρεθεί η αλλαγή της σύστασης σε αυτή και μέσω αυτού να εκτιμηθεί η διάρκεια της διαρροής. Πιο αναλυτικά, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις της μη υδατικής φάσης στο υπόγειο νερό και σε εδαφικό υλικό. Επιπλέον, αναλύθηκε δείγμα αργού πετρελαίου από αγωγό μεταφοράς του. Συγκεκριμένα, το 2007 συλλέχθηκε δείγμα από το φρέαρ παρακολούθησης του υπόγειου νερού MW-3 (Σχήμα 5.2), ενώ το 2008 συλλέχθηκε ίζημα στη θέση δειγματοληψίας C0811 και αργό πετρέλαιο από τον αγωγό. Σε αυτά τα δείγματα έγιναν μετρήσεις για τις πτητικές και μη πτητικές ενώσεις του πετρελαίου. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων για τους μη πτητικούς υδρογονάνθρακες έδειξαν ότι υπάρχει αλλαγή στη σύσταση του πετρελαίου και ότι τα n-αλκάνια έχουν αποδομηθεί σε μεγάλο ποσοστό σε σχέση με την αρχική συγκέντρωσή τους. Αυτό, όπως αναφέρεται από τους Drennan et al. (2010), δείχνει ότι η μη υδατική φάση είναι πολύ αποδομημένη. Όσον αφορά τους πτητικούς υδρογονάνθρακες, διακρίνονται τρεις κατηγορίες με βάση την δομή και την εξασθένησή τους.

Η πρώτη περιλαμβάνει τις ενώσεις BTEX και τα κυκλοεξάνια. Πιο αναλυτικά, το βενζόλιο φαίνεται ότι έχει διαλυθεί σε ποσοστό 90% στο φρέαρ παρακολούθησης MW-3 σε σχέση με την αρχική συγκέντρωση στο αργό πετρέλαιο. Οι ενώσεις τολουόλιο και ο-ξυλόλιο ήταν κάτω από το όριο ανίχνευσης, ενώ οι ενώσεις m, p- ξυλόλιο δεν παρουσιάζουν σημαντικές διαφοροποιήσεις. Η εξασθένηση των ενώσεων BTEX στη μη υδατική φάση φαίνεται πως οφείλεται κυρίως στη βιοαποδόμηση των ρύπων από μικροοργανισμούς, καθώς ακολουθούν τη σειρά βιοαποδόμησης που έχει παρατηρηθεί σε αυτές τις ενώσεις σε άλλους ρυπασμένους χώρους (τολουόλιο > ο- ξυλόλιο > βενζόλιο > αιθυλοβενζόλιο > p και

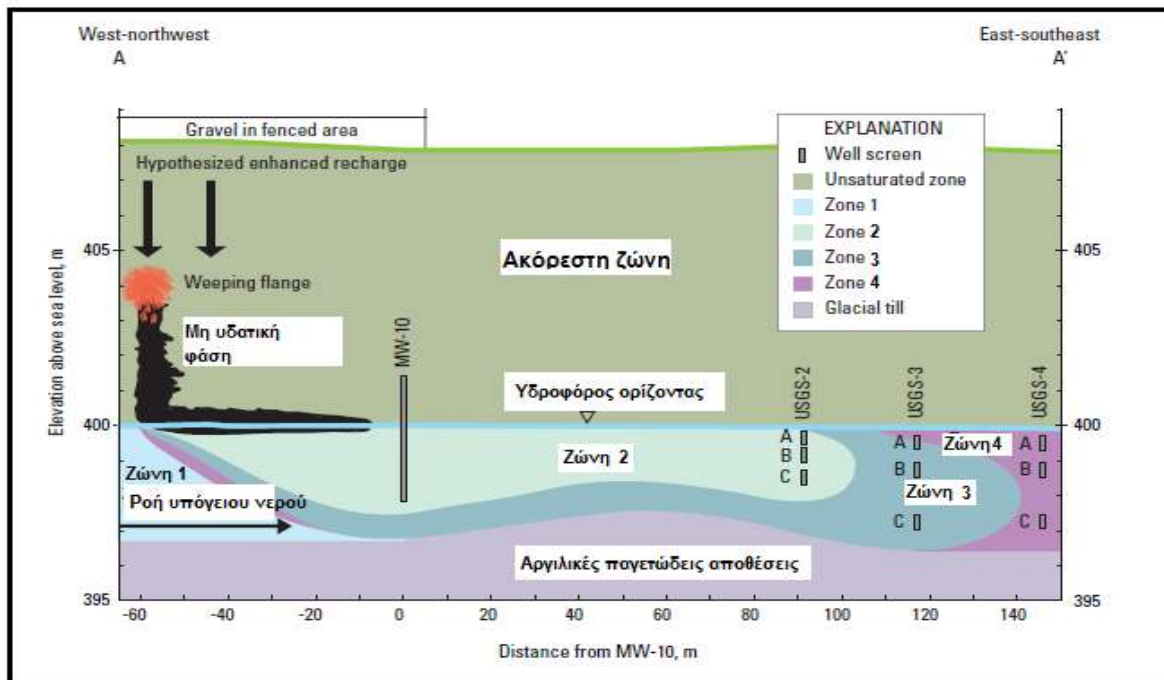
m- ξυλόλιο). Ακόμη ένδειξη βιοαποδόμησης αποτελεί η εξαφάνιση του ο- ξυλόλιου σε σχέση με τα υπόλοιπα ισομερή του, καθώς παρά το γεγονός ότι έχουν παρόμοιες φυσικοχημικές ιδιότητες, παρουσιάζουν διαφορετική συμπεριφορά στη μη υδατική φάση. Στη συνέχεια, η δεύτερη κατηγορία περιλαμβάνει τις ενώσεις των αλκυλοβενζολίων, τη ναφθαλίνη και τις μεθυλοναφθαλίνες. Η σύσταση αυτών των ενώσεων φαίνεται να μην έχει μεταβληθεί σημαντικά, ενώ κάποιες παρουσίασαν και αύξηση στο ποσοστό τους. Για παράδειγμα, όσον αφορά τη ναφθαλίνη φαίνεται να έχει διαλυθεί μόνο το 5%, καθώς η αρχική συγκέντρωσή της στο αργό πετρέλαιο ήταν 0.36 mg/g, ενώ στο φρέαρ παρακολούθησης MW-3 ήταν 0.342 mg/g. Η τρίτη κατηγορία περιλαμβάνει τα αλκάνια με μικρό αριθμό άνθρακα στην ένωση. Στην κατηγορία αυτή δεν ανιχνεύθηκαν οι ενώσεις στη μη υδατική φάση και φαίνεται να έχουν διαλυθεί από αυτή. Σύμφωνα με την ανάλυση της σύστασης της μη υδατικής φάσης και την αλλαγή που φαίνεται να έχει επέλθει στο αργό πετρέλαιο, φαίνεται ότι η διαρροή είχε διάρκεια κάποιες δεκαετίες.



Σχήμα 5.1 Φωτογραφία του ρυπασμένου χώρου, Λίμνη Κας (Σχήμα 17, Drennan et al. 2010- τροποποιημένη)



Σχήμα 5.2 Θέσεις δειγματοληψίας και επέκταση βενζολίου, Λίμνη Κας (Σχήμα 8.A, Drennan et al. 2010- τροποποιημένη)



Σχήμα 5.3 Απεικόνιση οξειδοαναγωγικών ζωνών του ρυπασμένου χώρου, Λίμνη Κας (Σχήμα 15, Drennan et al. 2010- τροποποιημένη)

5.1.1 Προσομοίωση με το λογισμικό φυσικής εξασθένησης

Δεδομένα εισόδου- από στοιχεία περιστατικού

Τα δεδομένα που απαιτούνται για την προσομοίωση με το λογισμικό παρουσιάζονται στους Πίνακες 5.2 και 5.3. Στον Πίνακα 5.2 παρουσιάζονται τα υδρογεωλογικά χαρακτηριστικά του υδροφορέα καθώς και οι διαστάσεις και η μάζα της μη υδατικής φάσης. Οι τιμές των παραμέτρων αυτών προκύπτουν από τις μελέτες που αναφέρονται, εκτός από τις διαστάσεις της πηγής και τη μάζα της μη υδατικής φάσης. Αρχικά οι διαστάσεις της μη υδατικής φάσης μετρήθηκαν γραφικά και βρέθηκε ότι το μήκος της είναι 64 m και το πλάτος της 54 m (Σχήμα 5.2). Η μάζα της μη υδατικής φάσης υπολογίστηκε από τον όγκο της μη υδατικής φάσης και την πυκνότητα του αργού πετρελαίου που αναφέρονται στους Drennan et al. (2010). Συγκεκριμένα ο όγκος της μη υδατικής φάσης, όπως έχει ήδη αναφερθεί, εκτιμάται ίσο με 182 m³. Η πυκνότητα σύμφωνα με μετρήσεις στα φρέατα παρακολούθησης κυμαίνεται από 850 kg/m³ (MW-13) έως 938 kg/m³ (MW-5). Συνεπώς η μάζα της μη υδατικής φάσης υπολογίστηκε σύμφωνα με τη μέση τιμή της πυκνότητας (894 kg/m³) και βρέθηκε 16 2708 kg. Στη συνέχεια ο Πίνακας 5.2 περιλαμβάνει το ποσοστό των ενώσεων στο αργό πετρέλαιο και στη μη υδατική φάση (Πίνακας 6, Drennan et al. 2010), όπως προέκυψε από τις μετρήσεις που αναφέρθηκαν στην προηγούμενη παράγραφο. Πιο συγκεκριμένα, ο υπολογισμός του χρόνου διάλυσης της πηγής (TOR) έχει γίνει αρχικά με το ποσοστό των ρύπων στην αρχική σύσταση του αργού πετρελαίου, όπως αυτή προκύπτει από τις μετρήσεις του αργού πετρελαίου από αγωγό μεταφοράς του. Στη συνέχεια η σύσταση των ρύπων λαμβάνεται ίση με το ποσοστό που έχουν στη μη υδατική φάση, σύμφωνα με τις μετρήσεις του 2007 από το φρέαρ παρακολούθησης MW-3. Τέλος ο Πίνακας 5.3 περιλαμβάνει τις συγκεντρώσεις των ρύπων και των γεωχημικών συστατικών του υδροφορέα που προέκυψαν από μετρήσεις του 2009 σε φρέατα κατάντη της πηγής.

Πίνακας 5.2 Δεδομένα εισόδου για το λογισμικό φυσικής εξασθένησης , Λίμνη Κας (Drennan et al. 2010, α. Natural Resources Engineering Company 2004)

Παράμετρος	Τιμή	Ρύποι	Ποσοστό κατά βάρος στο αργό πετρέλαιο (%)	Ποσοστό κατά βάρος στη μη υδατική φάση το 2007 (%)
Υδραυλική αγωγιμότητα (m/ημέρα)	47			
Υδραυλική κλίση (m/m)	0.00057	βενζόλιο	0.1186	0.0132
Ποσοστό οργανικού άνθρακα (%) ^α	0.09	τολουόλιο	0.4025	ΔΒ
Πορώδες (= Ενεργό πορώδες)	0.38	αιθυλοβενζόλιο	0.2182	0.0514
Μήκος πηγής (m)	64	m, p-ξυλόλιο	0.2826	0.2197
Πλάτος πηγής (m)	54			
Πάχος υδροφορέα (m)	3.5			
Μάζα μη υδατικής φάσης (kg)	16 2708			

ΔΑ= Δεν Βρέθηκε

Πίνακας 5.3 Συγκεντρώσεις των ρύπων στα φρέατα παρακολούθησης κατόπιν της πηγής το 2009 , Λίμνη Κας (Πίνακας 2 και 3, Aecom 2014)

Ρύποι	Φρέατα Παρακολούθησης				
	MW10	USGS1	USGS-2	USGS-3	USGS-4
	Απόσταση από την πηγή(m)				
	0	56	88	115	148
Συγκεντρώσεις (μg/L)					
βενζόλιο	159	776	705	147	13.8
τολουόλιο	0.36	1.8	1.6	0.36	0.36
αιθυλοβενζόλιο	5.6	142	2	0.74	0.4
m, p-ξυλόλιο	3	3.7	3.7	1.5	0.74
ναφθαλίνη	ΔΑ				
Συγκεντρώσεις δεκτών ηλεκτρονίων (mg/L)					
O ₂	2.5	1.53	171	3.72	13.54
Fe ²⁺	1.3	<όριο ανίχνευσης	<όριο ανίχνευσης	<όριο ανίχνευσης	<όριο ανίχνευσης
SO ₄	2.9	2.1	2.5	2.3	4.2
CH ₄	5100	11 700	5480	3240	665

* Με έντονη γραφή απεικονίζονται οι μέγιστες συγκεντρώσεις των διαλυμένων ρύπων

ΔΑ= Δεν Αναζητήθηκε

Δεδομένα εισόδου- υπολογισμένα από το λογισμικό

Από την εισαγωγή των δεδομένων στο λογισμικό προκύπτουν κάποια ενδιάμεσα αποτελέσματα, τα οποία χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό των τελικών αποτελεσμάτων. Τα δεδομένα αυτά παρουσιάζονται στους Πίνακες 5.4 και 5.5. Στον Πίνακα 5.5 παρουσιάζονται οι ζώνες οξειδοαναγωγής, όπως προέκυψαν από τις συγκεντρώσεις των γεωχημικών συστατικών του υδροφορέα. Σύμφωνα με το Σχήμα 5.3 και όσα αναφέρθηκαν στον Πίνακα 5.1 στο χώρο επικρατούν και αναερόβιες συνθήκες, ωστόσο το λογισμικό υπολόγισε μία ενιαία αερόβια ζώνη οξειδοαναγωγής, λόγω των αυξημένων συγκεντρώσεων οξυγόνου την περίοδο των μετρήσεων. Ακόμη, η ταχύτητα του υπόγειου νερού υπολογίστηκε 27 m/ έτος. Όσον αφορά τους συντελεστές υστέρησης, προέκυψαν από τη σχέση $R= 1+ \rho_d K_d/n$, όπου ρ_d = ξηρή πυκνότητα του εδάφους και K_d = συντελεστής διαχωρισμού. Ο συντελεστής K_d , όπως έχει ήδη αναφερθεί στο Κεφάλαιο 3, προσδιορίζεται μέσω της σχέσης: $K_d = K_{oc} \times f_{oc}$, όπου K_{oc} = συντελεστής διαχωρισμού μεταξύ της υδατικής φάσης και του οργανικού κλάσματος της στερεάς φάσης και f_{oc} = κλάσμα οργανικού άνθρακα. Η ξηρή πυκνότητα υπολογίζεται από τη σχέση $\rho_d = \rho_s - n \rho_s$, όπως προέκυψε από την επίλυση των τύπων $\rho_d = \rho_s [1/(1+e)]$ και $e=[n/(1-n)]$ (Καββαδάς, 2009), όπου e = δείκτης πόρων και $\rho_s = 2.65 \text{ g/cm}^3$ που είναι η πυκνότητα των στερεών κόκκων που χρησιμοποιείται από το λογισμικό. Έτσι η ξηρή πυκνότητα του εδάφους υπολογίστηκε ίση με $\rho_d = 1.643 \text{ g/cm}^3$.

Πίνακας 5.4 Δεδομένα εισόδου- υπολογισμένα από το λογισμικό, Λίμνη Κας

Ταχύτητα μεταγωγής v (m/ημέρα)	Συντελεστής διαμήκους μηχανικής διασποράς α_x (m)	Συντελεστής εγκάρσιας μηχανικής διασποράς α_y (m)	Ρύπος	Συντελεστής υστέρησης $R(-)$
0.074	6.10	0.31	βενζόλιο τολουόλιο αιθυλοβενζόλιο m,p-ξυλόλιο	1.32 1.91 3.09 3.3

Πίνακας 5.5 Οξειδοαναγωγικές συνθήκες- υπολογισμένες από το λογισμικό, Λίμνη Κας

Φρέατα Παρακολούθησης				
MW10	USGS1	USGS-2	USGS-3	USGS-4
Απόσταση από την πηγή (m)				
0	56	88	115	148
Οξειδοαναγωγικές συνθήκες				
Αερόβιες				

5.1.2 Αποτελέσματα- Συμπεράσματα

Τα αποτελέσματα του λογισμικού παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.6, όπως προέκυψαν από τα δεδομένα εισαγωγής. Αρχικά, πρέπει να σημειωθεί ότι εκτός από το βενζόλιο, οι συγκεντρώσεις των υπόλοιπων ρύπων βρίσκονται κάτω από το όριό τους στο πόσιμο νερό. Έτσι οι χρόνοι ημιζωής τους είναι πιθανό να μην αντιπροσωπεύουν την πραγματικότητα ως προς τη βιοαποδόμησή τους. Για παράδειγμα, το τολουόλιο εμφανίζει μεγαλύτερο χρόνο ημιζωής από το βενζόλιο, όμως όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, έχει ήδη βιοαποδομηθεί σε πολύ μεγάλο βαθμό. Όσον αφορά το βενζόλιο, ο χρόνος ημιζωής του υπολογίστηκε 161 ημέρες και φαίνεται ότι βιοαποδομείται σχετικά γρήγορα, που είναι σύμφωνα με τη μελέτη των Drennan et al. (2010).

Στη συνέχεια, παρατηρείται ότι σύμφωνα με το λογισμικό η μέγιστη εξάπλωση του βενζολίου δεν θα ξεπεράσει τα 168m από το φρέαρ παρακολούθησης MW10 και θα σταθεροποιηθεί σε 6.8 χρόνια. Η συνολική εξάπλωση του βενζολίου αναμένεται να είναι 248 m, αν υπολογίσουμε από την εστία της ρύπανσης. Η εξάπλωση αυτή είναι σύμφωνη με την αναφερόμενη στους Drennan et al. (2010), όπου σύμφωνα με τις μετρήσεις του 2007 το βενζόλιο εκτείνεται 240 m από την πηγή (Σχήμα 5.2). Για το τολουόλιο και τα m,p- ξυλόλια δεν έχει υπολογιστεί η μέγιστη επέκταση και ο χρόνος σταθεροποίησης τους ακόμα και στο όριο των 5 $\mu\text{g/L}$, διότι είχαν πολύ μικρές συγκεντρώσεις, το οποίο οφείλεται σε μεγάλο βαθμό στην βιοαποδόμησή τους. Όσον αφορά το αιθυλοβενζόλιο, με μέγιστη επιτρεπτή συγκέντρωση τα 5 $\mu\text{g/L}$, φαίνεται να επεκτείνεται μέχρι τα 110 m και να σταθεροποιείται σε αυτή την απόσταση σε 8.4 χρόνια.

Ο χρόνος εξυγίανσης της πηγής (TOR), όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, έχει υπολογιστεί για δύο συστάσεις του αργού πετρελαίου. Η προσομοίωση με το λογισμικό για την αρχική σύστασή του, έδειξε ότι το βενζόλιο θα εξυγιανθεί στην πηγή σε 43.2 χρόνια, το τολουόλιο σε 43.4 χρόνια, ενώ οι υπόλοιπες ενώσεις για το όριό τους στο πόσιμο νερό έχουν ήδη εξυγιανθεί. Η δεύτερη ανάλυση έγινε με τα ποσοστά στη μη υδατική φάση από

μετρήσεις του 2007. Με την εισαγωγή αυτών των δεδομένων το βενζόλιο φαίνεται ότι θα εξυγιανθεί μετά από 30.3 χρόνια, ενώ οι υπόλοιποι ρύποι παρουσιάζουν την ίδια συμπεριφορά με τα αρχικά ποσοστά, με εξαίρεση το τολουόλιο το οποίο έχει ήδη εξυγιανθεί πλήρως στην πηγή. Ο χρόνος εξυγίανσης που υπολογίστηκε με βάση τη σύσταση στη μη υδατική φάση, φαίνεται ότι μειώθηκε κατά περίπου 13 χρόνια. Αν και μικρότερος από την προηγούμενη ανάλυση, παραμένει υψηλός, αλλά θα πρέπει να συνυπολογιστεί η μεγάλη ποσότητα διαρροής. Συμπερασματικά, έπειτα από την ανάλυση του συγκεκριμένου περιστατικού, προκύπτει ότι η φυσική εξασθένηση λειτουργεί αποτελεσματικά και σταθεροποιεί τους ρύπους σε σχετικά εύλογη απόσταση και χρονικό διάστημα, σε σχέση με τη μεγάλη ποσότητα της διαρροής.

Πίνακας 5.6 Αποτελέσματα λογισμικού, Λίμνη Κας

Ρύποι	NAC (1/m)	T _{1/2} (ημέρες)	POC (m)	TOS (έτη)	TOR (έτη) (Αρχικά ποσοστά)		TOR (έτη) (Ποσοστά στη μη υδατική φάση)	
					MCL	5μg/L	MCL	5μg/L
βενζόλιο	0.045	161	168	6.8	43.2		30.3	
τολουόλιο	0.03	258	-	-	43.4	>100	0	
αιθυλοβενζόλιο	0.0614	108	110	8.4	0	>100	0	>100
m, p-ξυλόλιο	0.0057	1732	-	-	0	>100	0	>100

Συγκέντρωση Συμμόρφωσης 5μg/L

MCL= Maximum Contaminant Level- Μέγιστο επιτρεπτό όριο στο πόσιμο νερό,

NAC= Natural Attenuation Capacity- Ικανότητα φυσικής εξασθένησης του υδροφορέα,

T_{1/2}=Χρόνος ημιζωής,

POC= Point of Compliance- Μέγιστη εξάπλωση της ρύπανσης,

TOS= Time of Stabilization- Χρόνος σταθεροποίησης της ρύπανσης,

TOR= Time of Remediation- Χρόνος εξυγίανσης της πηγής

5.2 Περιστατικό ρύπανσης υπεδάφους με βενζίνη: Πρατήριο καυσίμων στο Περθ, Αυστραλία

Πρόκειται για πρατήριο καυσίμων που βρίσκεται στο Περθ της Αυστραλίας (Σχήμα 5.4). Η ρύπανση ήταν αποτέλεσμα διαρροής βενζίνης από υπόγεια δεξαμενή αποθήκευσης, η οποία δεν χρησιμοποιήθηκε έπειτα από τον εντοπισμό της διαρροής της το 1990. Η διάρκεια της διαρροής είναι άγνωστη. Οι ρύποι που ανιχνεύθηκαν στο υπόγειο νερό ήταν το βενζόλιο, το τολουόλιο, το αιθυλοβενζόλιο, τα ισομερή του ξυλολίου, η ναφθαλίνη και το τριμεθυλοβενζόλιο. Σύμφωνα με τις μετρήσεις που έγιναν το 1991, υποδεικνύεται η ύπαρξη μη υδατικής φάσης, καθώς οι συγκεντρώσεις του βενζολίου και του τολουολίου που ανιχνεύθηκαν στο υπόγειο νερό ήταν παρόμοιες με τις ενεργές διαλυτότητές τους. Η εξάπλωση των διαλυμένων ρύπων και συγκεκριμένα του βενζολίου, έφτασε 420m κατάντη της πηγής, σύμφωνα με τις μετρήσεις του 1991 (Σχήμα 5.5). Η σημαντική εξάπλωση του βενζολίου σε συνδυασμό με τους ρυθμούς αποδόμησης που αναφέρονται από τους Davis et al. (1999) δείχνουν ότι μάλλον το βενζόλιο δεν βιοαποδομείται στο χώρο αυτό. Ακόμη το πλούμιο της ρύπανσης παρατηρήθηκε ότι έχει σημαντικά μικρό πλάτος σε σχέση με το μήκος του. Αυτό θεωρείται ότι οφείλεται στις αερόβιες συνθήκες οξειδοαναγωγής που επικρατούν πλευρικά του πλουμίου και ευνοούν τη βιοαποδόμηση των ρύπων, καθώς μη ρυπασμένο νερό έρχεται σε επαφή με τον υδροφορέα και τον τροφοδοτεί με οξυγόνο.

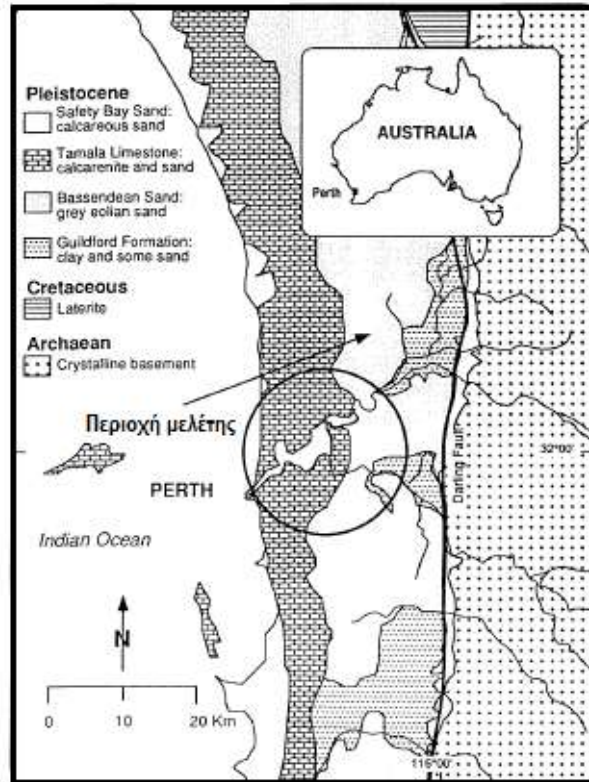
Οι γενικές πληροφορίες που παρατίθενται για το περιστατικό έχουν ληφθεί από την μελέτη των Davis et al. (1999) και παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.7.

Πίνακας 5.7 Παρουσίαση περιστατικού, Περθ (Davis et al. 1999)

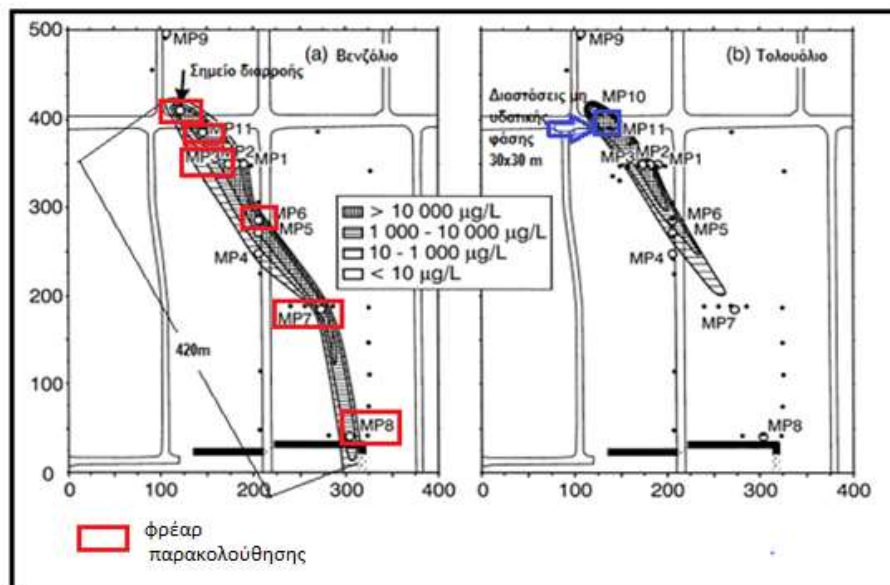
Ο χώρος
Κατηγορία χώρου
Το περιστατικό αφορά την ρύπανση του υπόγειου νερού σε πρατήριο καυσίμων στο Περθ της Αυστραλίας. Η περιοχή φαίνεται στο Σχήμα 5.4.
Χρήσεις γης
Ο υδροφορέας στην περιοχή της ρύπανσης χρησιμοποιείται για τις ανάγκες ύδρευσης του Περθ.
Αίτια ρύπανσης και τύπος ρύπου
Ρυπογόνος δραστηριότητα
Η ρύπανση ήταν αποτέλεσμα διαρροής βενζίνης από υπόγεια δεξαμενή αποθήκευσης του καυσίμου. Η δεξαμενή δεν χρησιμοποιήθηκε έπειτα από τον εντοπισμό της διαρροής της το 1990. Η διάρκεια της διαρροής είναι άγνωστη.
Ρύποι
Οι ρύποι που αναζητήθηκαν στο πεδίο ήταν οι ενώσεις ΒΤΕΧ (βενζόλιο, τολουόλιο, αιθυλοβενζόλιο, ισομερή του ξυλολίου), η ναφθαλίνη και το τριμεθυλοβενζόλιο.

Πίνακας 5.7 Παρουσίαση περιστατικού, Περθ (Davis et al. 1999) (συνέχεια)

Χαρακτηριστικά υπεδάφους
<p style="text-align: center;">Υδροφόρος ορίζοντας- Υδραυλική κλίση</p> <p>Η κατεύθυνση της ροής του υπόγειου νερού είναι νοτιοανατολική και η υδραυλική κλίση κυμαίνεται από 0.003 έως 0.005.</p>
<p style="text-align: center;">Στρωματογραφία- Υδραυλική αγωγιμότητα</p> <p>Ο υδροφορέας έχει πάχος 6m, αποτελείται από παράκτια άμμο και υπέρκειται αργιλικού σχηματισμού. Η υδραυλική αγωγιμότητα κυμαίνεται από 10^{-4} έως 3.3×10^{-4} m/s.</p>
Έκταση ρύπανσης
<p style="text-align: center;">Πηγή των ρύπων</p> <p>Σύμφωνα με τις μετρήσεις που έγιναν το 1991, υποδεικνύεται η ύπαρξη μη υδατικής φάσης, καθώς οι συγκεντρώσεις του βενζολίου και του τολουολίου που ανιχνεύθηκαν στο υπόγειο νερό ήταν παρόμοιες με τις ενεργές διαλυτότητές τους. Η μη υδατική φάση παρέμενε ως πηγή ρύπανσης και κατά τις μετρήσεις του 1995 και 1996, όπου φαίνεται να έχει μεταφερθεί 30 m κατάντη της πηγής. Ακόμα, στις μετρήσεις αυτές, το βενζόλιο παρατηρήθηκε ότι έχει διαλυθεί σε μεγάλο βαθμό, δηλαδή η συγκέντρωση μειώθηκε περίπου κατά δύο τάξεις μεγέθους, ενώ οι υπόλοιποι ρύποι είχαν μεγάλες συγκεντρώσεις.</p>
<p style="text-align: center;">Κατανομή των ρύπων</p> <p>Η εξάπλωση των διαλυμένων ρύπων και συγκεκριμένα του βενζολίου, έφτασε 420m κατάντη της πηγής, σύμφωνα με μετρήσεις του 1991 (Σχήμα 5.5). Το πλάτος της ρύπανσης παρουσιάζεται σημαντικά μικρότερο σε σύγκριση με το μήκος του και κυμαίνεται από 20 έως 50 m. Επιπλέον, έπειτα από τη σύγκριση των πλουμίων κατά τις μετρήσεις του 1991, 1994 και 1996, φαίνεται ότι η εξάπλωση του τολουολίου και του ο-ξυλολίου έχει σταθεροποιηθεί, ενώ για το βενζόλιο δεν μπορούν να εξαχθούν παρόμοια συμπεράσματα.</p>
<p style="text-align: center;">Βιοαποδόμηση- Οξειδοαναγωγικές συνθήκες</p> <p>Η σημαντική εξάπλωση του βενζολίου σε συνδυασμό με τους ρυθμούς αποδόμησης που αναφέρονται από τους Davis et al. (1999) δείχνουν ότι το μάλλον το βενζόλιο δεν βιοαποδομείται στο χώρο αυτό. Επιπλέον, το πλούμιο της ρύπανσης παρατηρήθηκε ότι έχει σημαντικά μικρό πλάτος σε σχέση με το μήκος του Αυτό θεωρείται ότι οφείλεται στις αερόβιες συνθήκες οξειδοαναγωγής που επικρατούν πλευρικά του πλουμίου και ευνοούν τη βιοαποδόμηση των ρύπων, καθώς μη ρυπασμένο νερό έρχεται σε επαφή με τον υδροφορέα και τον τροφοδοτεί με οξυγόνο.</p>
Έργα αποκατάστασης
<p>Τα έργα αποκατάστασης που αναφέρονται στη μελέτη των Davis et al. (1999) περιλαμβάνουν την αφαίρεση της υπόγειας δεξαμενής.</p>



Σχήμα 5.4 Περιοχή του ρυπασμένου χώρου, Περθ (Σχήμα 1(a), Thierrin 1993- τροποποιημένη)



Σχήμα 5.5 Θέσεις φρεάτων παρακολούθησης- εξάπλωση βενζολίου και τολουόλιου το 1991, Περθ (Σχήμα 1(a), (b), Davis et al. 1999- τροποποιημένη)

5.2.1 Προσομοίωση με το λογισμικό φυσικής εξασθένησης

Δεδομένα εισόδου- από στοιχεία περιστατικού

Τα δεδομένα που απαιτούνται για την προσομοίωση με το λογισμικό παρουσιάζονται στους Πίνακες 5.8 και 5.9. Στον Πίνακα 5.8 παρουσιάζονται τα υδρογεωλογικά χαρακτηριστικά του υδροφορέα, οι διαστάσεις και η μάζα της μη υδατικής φάσης. Οι τιμές των παραμέτρων αυτών προκύπτουν κυρίως από την μελέτη των Davis et al. (1999), εκτός από τις διαστάσεις της πηγής και τη μάζα της μη υδατικής φάσης. Αρχικά οι διαστάσεις της μη υδατικής φάσης θεωρήθηκαν 30 x 30 m. Συγκεκριμένα, το μήκος της αναφέρεται ότι είναι 30 m από τους Davis et al. (1999), έτσι έγινε υπόθεση μόνο για το πλάτος που θεωρήθηκε ίσο με το μήκος. Όσον αφορά τη ποσότητα διαρροής, υπάρχουν αντικρουόμενα δεδομένα. Οι Davis et al. (1999), αναφέρουν ότι η ποσότητα που διέρρευσε είναι άγνωστη, ενώ οι Prommer et al. (1999) αναφέρουν ότι διέρρευσαν 0.5 m³ βενζίνης. Για την καλύτερη εκτίμηση του χρόνου εξυγίανσης έγινε αρχικά η υπόθεση διαρροής 0.5 m³ βενζίνης σύμφωνα με τους Prommer et al. (1999), όπου με βάση την πυκνότητα της βενζίνης ίση με 750 kg/ m³ (Καρώνης, 2014), υπολογίστηκε ότι είναι 375kg. Στη συνέχεια η μάζα της μη υδατικής φάσης αυξήθηκε από δύο έως εκατό φορές. Στα αποτελέσματα παρουσιάζεται ο χρόνος εξυγίανσης που προκύπτει από ποσότητα διαρροής 37 500 kg.

Πίνακας 5.8 Δεδομένα εισόδου στο λογισμικό, Περθ (Davis et al. 1999, α.Prommer et al. 1999, β. Gustafson et al. 1997)

Παράμετρος	Τιμή	Ρύποι	Ποσοστό κατά βάρος στην βενζίνη (%) ^β
Υδραυλική αγωγιμότητα (m/ημέρα)	25		
Υδραυλική κλίση (m/m)	0.004	βενζόλιο	1.9
Ποσοστό οργανικού άνθρακα (%)	0.1	τολουόλιο	10
Ενεργό Πορώδες (=Πορώδες)	0.28	αιθυλοβενζόλιο	1.7
Μήκος πηγής (m)	30	m, p- ξυλόλιο	4
Πλάτος πηγής (m)	30	ναφθαλίνη	0.3
Πάχος υδροφορέα (m)	6		
Μάζα μη-υδατικής φάσης (kg)	375 ^α , 37 500		

Πίνακας 5.9 Συγκεντρώσεις των ρύπων στα φρέατα παρακολούθησης κατάντη της πηγής το 1991-1992, Περθ (Πίνακας 1, Davis et al. 1999)

Ρύποι	Φρέατα Παρακολούθησης					
	MP10	MP11	MP3	MP6	MP7	MP8
	Απόσταση από την πηγή(m)					
	0	30	80	150	260	420
	Συγκεντρώσεις (μg/L)					
βενζόλιο	36000	38200	19800	10600	8800	8000
τολουόλιο	75000	67000	18500	2600	1000	0
αιθυλοβενζόλιο	8200	3900	1800	900	490	260
m, p- ξυλόλιο	38700	19200	4900	2800	1300	460
ναφθαλίνη	1100	380	140	65	40	0
	Συγκεντρώσεις δεκτών ηλεκτρονίων (mg/L)					
O ₂	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16
NO ₃	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
Fe ²⁺	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
SO ₄	10.8	10.8	10.8	10.8	10.8	10.8

* Με έντονη γραφή απεικονίζονται οι μέγιστες συγκεντρώσεις των διαλυμένων ρύπων

Δεδομένα εισόδου- υπολογισμένα από το λογισμικό

Από την εισαγωγή των δεδομένων στο λογισμικό προκύπτουν κάποια ενδιάμεσα αποτελέσματα, τα οποία χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό των τελικών αποτελεσμάτων. Τα δεδομένα αυτά παρουσιάζονται στους Πίνακες 5.10 και 5.11. Από τον Πίνακα 5.10 παρατηρούμε την ταχύτητα του υπόγειου νερού, η οποία υπολογίζεται 130 m/έτος και είναι αρκετά μεγάλη σε σύγκριση με τις ταχύτητες των υπόλοιπων περιστατικών της παρούσας διπλωματικής. Επιπλέον, σε σύγκριση με το προηγούμενο περιστατικό στη λίμνη Κας, οι ρύποι αναμένονται να καθυστερήσουν περισσότερο λόγω του μηχανισμού της εισρόφησης. Αυτό διότι οι συντελεστές υστέρησης παρουσιάζονται αυξημένοι συγκριτικά με αυτούς που υπολογίστηκαν στο προηγούμενο περιστατικό, καθώς στο Πέρθ θεωρήθηκε μικρότερο πορώδες και μεγαλύτερο ποσοστό οργανικού άνθρακα.

Στον Πίνακα 5.11 παρουσιάζονται οι ζώνες οξειδοαναγωγής, όπως προέκυψαν από τις συγκεντρώσεις των γεωχημικών συστατικών του υδροφορέα και φαίνεται να είναι σύμφωνες με τους Davis et al. (1999).

Πίνακας 5.10 Δεδομένα εισόδου- υπολογισμένα από το λογισμικό, Περθ

Ταχύτητα μεταγωγής v (m/ημέρα)	Συντελεστής διαμήκους μηχανικής διασποράς α_x (m)	Συντελεστής εγκάρσιας μηχανικής διασποράς α_y (m)	Ρύπος	Συντελεστής υστέρησης R (-)
0.357	16.55	0.83	βενζόλιο	1.55
			τολουόλιο	2.59
			αιθυλοβενζόλιο	4.66
			m, p- ξυλόλιο	5.09
			ναφθαλίνη	6.75

Πίνακας 5.11 Οξειδοαναγωγικές συνθήκες- υπολογισμένες από το λογισμικό, Περθ

Φρέατα Παρακολούθησης					
MP10	MP11	MP3	MP6	MP7	MP8
Απόσταση από την πηγή(m)					
0	30	80	150	260	420
Οξειδοαναγωγικές συνθήκες					
Αναγωγή θείου/μεθανογένεση					

5.2.2 Αποτελέσματα- Συμπεράσματα

Τα αποτελέσματα του λογισμικού παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.12. Αρχικά, εκτός από τους χρόνους ημιζωής που υπολογίζονται από το λογισμικό παρατίθενται και οι χρόνοι που αναφέρονται στην μελέτη των Thierrin et al. (1993), έπειτα από μετρήσεις που έγιναν το 1991, δηλαδή το ίδιο έτος μετρήσεων με τα δεδομένα που έχουν ληφθεί για την προσομοίωση με το λογισμικό. Οι χρόνοι ημιζωής που προκύπτουν από το λογισμικό και τη μελέτη φαίνεται να είναι παρόμοιοι και παρουσιάζεται η ίδια σειρά βιοαποδόμησης στους ρύπους (από το πιο βιοαποδομήσιμο): τολουόλιο, ναφθαλίνη, ξυλόλιο, αιθυλοβενζόλιο και βενζόλιο. Πιο αναλυτικά, το βενζόλιο, όπως αναφέρεται και στη μελέτη των Davis et al. (1999), δεν φαίνεται να βιοαποδομείται ή βιοαποδομείται με πολύ αργούς ρυθμούς. Αυτό αποτυπώνεται και από τους χρόνους ημιζωής του, οι οποίοι είναι σημαντικά μεγαλύτεροι

από την βιβλιογραφία, καθώς και από την πολύ μεγάλη εξάπλωσή του. Συγκεκριμένα το βενζόλιο φαίνεται ότι θα σταματήσει να επεκτείνεται σε απόσταση σχεδόν 4.5 km σε 62.4 χρόνια. Η επέκταση του βενζολίου που υπολογίζεται από το λογισμικό κρίνεται ιδιαίτερα μεγάλη και οφείλεται στους πολύ υψηλούς χρόνους ημιζωής του. Αντίθετα το τολουόλιο φαίνεται να σταθεροποιείται στα 238 m σε 6.6 χρόνια για το όριό του στο πόσιμο νερό. Το αποτέλεσμα αυτό επιβεβαιώνεται από την μελέτη των Davis et al. (1999), καθώς το τολουόλιο φαίνεται να σταματά να επεκτείνεται σε λιγότερο από 250 m, όπως προκύπτει από τις μετρήσεις του 1994 και 1996. Η συμπεριφορά του τολουολίου είναι αποτέλεσμα της αυξημένης βιοαποδόμησής του, που σε αντίθεση με το βενζόλιο, σταθεροποιείται πιο γρήγορα και περιορίζεται πιο κοντά στην πηγή. Όσον αφορά τη ναφθαλίνη, υπολογίζεται ότι σταματά να επεκτείνεται στα 198 m και σε χρόνο 18.8 χρόνια. Ο υψηλός χρόνος σταθεροποίησής της οφείλεται στο μεγαλύτερο συντελεστή υστέρησής της σε σχέση με τους υπόλοιπους ρύπους και η εξάπλωσή της προκύπτει αρκετά μικρή, λόγω του συγκριτικά μικρού χρόνου ημιζωής της, που δείχνει ότι βιοαποδομείται. Αντίστοιχα και για τους άλλους ρύπους τα αποτελέσματα επηρεάζονται αρκετά από τις ιδιότητές τους και το χρόνο ημιζωής τους. Ακόμα, για τη σύγκριση της συμπεριφοράς των ρύπων, όπως αυτή προκύπτει από τα αποτελέσματα του λογισμικού, θα πρέπει να ληφθεί υπόψη και το όριο στο πόσιμο νερό, το οποίο τέθηκε ως συγκέντρωση συμμόρφωσης κατά την προσομοίωση με το λογισμικό και είναι διαφορετικό για κάθε ρύπο.

Ο χρόνος εξυγίανσης, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, υπολογίστηκε για μάζα 375 και 37 500 kg. Σύμφωνα με τη θεώρηση των 375 kg ο χρόνος εξυγίανσης των ρύπων θα είναι αρκετά μικρός, με το βενζόλιο να φτάνει την απαιτούμενη συγκέντρωση σε λιγότερο από 2 χρόνια. Το αποτέλεσμα αυτό δεν συμφωνεί με τα συμπεράσματα της μελέτης των Davis et al. (1999), όπου το βενζόλιο σύμφωνα με μετρήσεις στη μη υδατική φάση, αν και διαλύεται πιο γρήγορα σε σύγκριση με τους υπόλοιπους ρύπους, εκτιμάται ότι χρειάζεται σχεδόν 10 χρόνια ώστε να διαλυθεί από την πηγή. Έτσι η μάζα των 37500kg φαίνεται να προσεγγίζει τον χρόνο που αναφέρεται στη μελέτη, καθώς το βενζόλιο φαίνεται να διαλύεται σε 10 περίπου χρόνια. Παρόλα αυτά, ο χρόνος ακόμα και για αυτή την ποσότητα παραμένει σχετικά μικρός για την εξυγίανση της πηγής από το βενζόλιο, που στη βενζίνη έχει το μεγαλύτερο ποσοστό του σε σχέση με τα υπόλοιπα καύσιμα. Αυτό οφείλεται στη μεγάλη ταχύτητα του υπόγειου νερού, καθώς και στη μεγάλη διαλυτότητα του βενζολίου σε σχέση με τους υπόλοιπους ρύπους. Όσον αφορά τους υπόλοιπους ρύπους, φαίνεται ότι για το όριο των 5μg/L παραμένουν περισσότερο χρόνο στη μη υδατική φάση.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του λογισμικού συμπεραίνεται ότι σε αυτό το περιστατικό οι μηχανισμοί της φυσικής εξασθένησης δεν καταφέρνουν να περιορίσουν δραστικά την εξάπλωση των ρύπων και κυρίως του βενζολίου. Βέβαια, η πολύ μεγάλη εξάπλωση που υπολογίστηκε για το βενζόλιο δεν θεωρείται ιδιαίτερα αξιόπιστη, καθώς το αποτέλεσμα βασίζεται στις μετρήσεις που αναφέρονται από τους Davis et al. (1999), που δεν οριοθετούν σωστά τη ρυπασμένη έκταση του βενζολίου.

Πίνακας 5.12 Αποτελέσματα λογισμικού, Περθ

Ρύποι	NAC (1/m)	T _{1/2} (ημέρες) NAS	T _{1/2} (ημέρες)- Thierrin et al. 1993	POC (m)	TOS (έτη)	TOR (έτη) 375kg		TOR (έτη) 37 500 kg	
						MCL	5μg/L	MCL	5μg/L
βενζόλιο	0.0016	1155	>800	4482	62.4	1.9		10.3	
τολουόλιο	0.0156	99	120	238	6.6	1.3	2.7	14.5	28.3
αιθυλοβενζόλιο	0.0056	315	230	311	19.7	1.8	4.5	27.5	78.5
m, p- ξυλόλιο	0.0078	216	170	127	11.9	1.1	5.5	0.2	76.4
ναφθαλίνη	0.0094	177	160	198	18.8	2.9	5.2	0.3	>100

Συγκέντρωση συμμόρφωσης: MCL= Maximum Contaminant Level- Μέγιστο επιτρεπτό όριο στο πόσιμο νερό

NAC= Natural Attenuation Capacity- Ικανότητα φυσικής εξασθένησης του υδροφορέα,

T_{1/2}=Χρόνος ημιζωής,

POC= Point of Compliance- Μέγιστη εξάπλωση της ρύπανσης,

TOS= Time of Stabilization- Χρόνος σταθεροποίησης της ρύπανσης,

TOR= Time of Remediation- Χρόνος εξυγίανσης της πηγής

5.3 Περιστατικό ρύπανσης υπεδάφους με καύσιμο JP-4: Αεροπορική Βάση Γουόρτσμιθ, Χώρος συντριβής αεροσκάφους KC-135 (KC-135 Site) στο Μίσιγκαν

Ο ρυπασμένος χώρος αφορά την αεροπορική βάση Γουόρτσμιθ που βρίσκεται 3.2 km δυτικά της πόλης Οσκόντα στην Πολιτεία Μίσιγκαν (Σχήμα 5.6). Η ρύπανση του υπόγειου νερού προήλθε έπειτα από τη συντριβή του αεροσκάφους KC-135, κατά την προσπάθεια προσγείωσής του, τον Οκτώβριο του 1988. Το αεροσκάφος περιείχε 11.4 m³

JP-4 την στιγμή της συντριβής. Άγνωστη ποσότητα καταναλώθηκε στην επακόλουθη φωτιά, ενώ η εναπομείνασα διηθήθηκε στο υπέδαφος και έφτασε τον υδροφόρο ορίζοντα. Οι ρύποι πιθανού ενδιαφέροντος του περιστατικού περιλαμβάνουν το βενζόλιο, το τολουόλιο, το αιθυλοβενζόλιο, τα ισομερή του ξυλολίου, την ναφθαλίνη και τα ισομερή του τριμεθυλοβενζολίου. Με βάση τις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν το 1994, οι διαλυμένοι ρύποι εκτείνονταν 178 m κατάντη της πηγής (Σχήμα 5.7), ενώ δεν είχε βρεθεί μη υδατική φάση μετά το 1991.

Οι γενικές πληροφορίες που παρουσιάζονται για το περιστατικό έχουν ληφθεί από τη μελέτη των Parsons ES (1996a) και παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.13.

Πίνακας 5.13 Παρουσίαση περιστατικού, Γουόρτσμιθ (Parsons, 1996a)

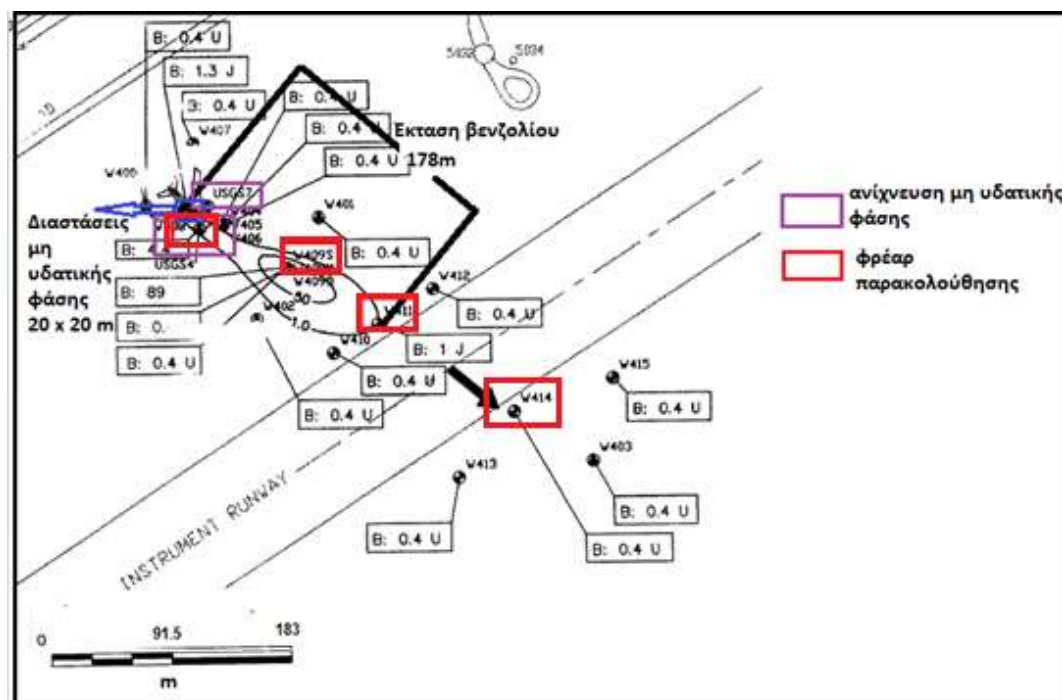
Ο χώρος
Κατηγορία χώρου
Η αεροπορική βάση Γουόρτσμιθ βρίσκεται 3.2 km δυτικά της πόλης Οσκόντα στην Πολιτεία Μίσιγκαν (Σχήμα 5.6). Εντάχθηκε στη λίστα αποκατάστασης των αεροπορικών βάσεων του Υπουργείου Άμυνας των ΗΠΑ το 1991. Η αεροπορική βάση σταμάτησε επίσημα τη λειτουργία της το 1993.
Χρήσεις γης
Ο χώρος της συντριβής έχει διατηρηθεί ως αεροδρόμιο. Η περιοχή του αεροδρομίου περιβάλλεται από τον Εθνικό Δρυμό Χάρον, όπου χρησιμοποιείται ως χώρος αναψυχής. Η αεροπορική βάση κάλυπτε τις ανάγκες υδροδότησής της από επτά φρέατα που βρίσκονταν στη βάση, ωστόσο σύμφωνα με το προτεινόμενο σχέδιο επαναχρησιμοποίησης του χώρου, η βάση εφοδιάζεται πλέον με πόσιμο νερό από το τοπικό σύστημα υδροδότησης.
Αίτια ρύπανσης και τύπος ρύπου
Ρυπογόνος δραστηριότητα
Η ρύπανση του υπόγειου νερού προήλθε έπειτα από τη συντριβή του αεροσκάφος KC- 135, κατά την προσπάθεια προσγείωσής του, τον Οκτώβριο του 1988. Το αεροσκάφος περιείχε 11.4 m ³ JP-4 την στιγμή της συντριβής. Άγνωστη ποσότητα καταναλώθηκε στην επακόλουθη φωτιά, ενώ η εναπομείνασα διηθήθηκε στο υπέδαφος και έφτασε τον υδροφόρο ορίζοντα.
Ρύποι
Οι ρύποι που ανιχνεύθηκαν στο υπόγειο νερό και θεωρήθηκαν πιθανού ενδιαφέροντος είναι το βενζόλιο, το τολουόλιο, το αιθυλοβενζόλιο, τα ισομερή του ξυλολίου, η ναφθαλίνη και ισομερή του τριμεθυλοβενζολίου. Στην προσομοίωση με το λογισμικό αναλύθηκαν οι ενώσεις BTEX και ναφθαλίνη.
Χαρακτηριστικά υπεδάφους
Τα υδρογεωλογικά δεδομένα του ρυπασμένου χώρου που παρατίθενται παρακάτω, προκύπτουν από μετρήσεις το 1993 και 1994 από τις εταιρείες WW Engineering & Science και την Parsons ES
Υδροφόρος ορίζοντας- Υδραυλική κλίση
Η στάθμη του υδροφόρου ορίζοντα, από τις μετρήσεις του 1994, βρίσκεται στα 3m κάτω από την επιφάνεια του εδάφους. Η κατεύθυνση της ροής είναι νοτιοανατολική και η υδραυλική κλίση που βρέθηκε ήταν ίση με $i = 0.0024$.

Πίνακας 5.13 Παρουσίαση περιστατικού, Γουόρτσμιθ (Parsons, 1996a) (συνέχεια)

<p>Στρωματογραφία- Υδραυλική αγωγιμότητα</p> <p>Ο επιφανειακός υδροφόρας έχει πάχος 18.2 m, αποτελείται από αμμοχάλικο και χονδρόκοκκη άμμο και υπέρκειται εδαφικού στρώματος από ιλυώδη άργιλο. Η υδραυλική αγωγιμότητα που προέκυψε ως μέσος όρος έπειτα από τις μετρήσεις ήταν 2.4×10^{-4} m/s.</p>
<p>Έκταση ρύπανσης</p> <p>Πηγή των ρύπων</p> <p>Η μη υδατική φάση μετρήθηκε σε δύο φρέατα παρακολούθησης (USGS 4,USGS 7) από το 1989 μέχρι το 1991 με πάχος που κυμαινόταν έως 0.5m, ενώ δεν ανιχνεύθηκε κατά τις μετρήσεις των επόμενων ετών (Σχήμα 5.7)</p>
<p>Κατανομή των ρύπων</p> <p>Η έκταση της ρύπανσης των διαλυμένων ρύπων και συγκεκριμένα του βενζολίου έφτασε μέχρι τα 178 m σύμφωνα με τις μετρήσεις του 1994 (1μg/L), όπου φαίνεται να έχει σταθεροποιηθεί (Σχήμα 5.7).</p>
<p>Έργα αποκατάστασης</p> <p>Το σχέδιο αποκατάστασης της αεροπορικής βάσης περιλαμβάνει φυσική εξασθένηση με παρακολούθηση των ρύπων, αντικατάσταση του συστήματος παροχής νερού της αεροπορικής βάσης από το τοπικό δίκτυο ύδρευσης και περιορισμό στις χρήσεις γης (διατήρηση του αεροδρομίου).</p>



Σχήμα 5.6 Φωτογραφία του ρυπασμένου χώρου, Γουόρτσμιθ (Google maps – τροποποιημένη)



Σχήμα 5.7 Θέσεις φρεάτων παρακολούθησης, καμπύλες ίσων συγκεντρώσεων βενζολίου και θέση μη υδατικής φάσης- μετρήσεις 1994, Γουόρτσμθ (Σχήμα 4.1, Parsons 1996a)

5.3.1 Προσομοίωση με το λογισμικό φυσικής εξασθένησης

Δεδομένα εισόδου- από στοιχεία περιστατικού

Τα δεδομένα που χρειάζονται για την προσομοίωση με το λογισμικό παρουσιάζονται στους Πίνακες 5.14 και 5.15. Οι πληροφορίες αυτές προκύπτουν κυρίως από την μελέτη των Parsons ES (1996a), καθώς και από ορισμένες υποθέσεις. Πιο συγκεκριμένα, θεωρήθηκε ύπαρξη μη υδατικής φάσης με διαστάσεις 20 x 20 m, οι οποίες μετρήθηκαν γραφικά (Σχήμα 5.7) και σύμφωνα με το ότι είχε ανιχνευθεί στα φρέατα παρακολούθησης USGS-4, USGS-7 την χρονική περίοδο 1989-1991. Η υπόθεση αυτή δεν είναι σύμφωνη με τις μετρήσεις τα επόμενα έτη, καθώς μετά το 1991, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, δεν είχε ανιχνευθεί μη υδατική φάση. Ωστόσο, συντηρητικά θα γίνει η προσομοίωση με το λογισμικό με την ύπαρξη της μη υδατικής φάσης. Επιπλέον, η μάζα της μη υδατικής φάσης υπολογίστηκε από τον όγκο της ποσότητας που διέρρευσε (11.356 m^3) και από την πυκνότητα 770 kg/m^3 (IARC, 1989). Στη συνέχεια στον Πίνακα 5.15, οι συγκεντρώσεις των ρύπων και των δεκτών ηλεκτρονίων που παρουσιάζονται προκύπτουν από τις μετρήσεις του 1994.

Πίνακας 5.14 Δεδομένα εισόδου στο λογισμικό, Γουόρτσμιθ (Parsons 1996a, α. Gustafson et al. 1997)

Παράμετρος	Τιμή	Ρύποι	Ποσοστό κατά βάρος στο καύσιμο JP-4 (%) ^α
Υδραυλική αγωγιμότητα (m/ημέρα)	21		
Υδραυλική κλίση (m/m)	0.0024	βενζόλιο	0.5
Ποσοστό οργανικού άνθρακα (%)	0.05	τολουόλιο	1.33
Ενεργό Πορώδες (=Πορώδες)	0.3	αιθυλοβενζόλιο	0.37
Μήκος πηγής (m)	20	ξυλόλιο	2.32
Πλάτος πηγής (m)	20	ναφθαλίνη	0.5
Πάχος υδροφορέα (m)	18.2		
Μάζα μη-υδατικής φάσης (kg)	8744		

Πίνακας 5.15 Συγκεντρώσεις των ρύπων στα φρέατα παρακολούθησης κατάντη της πηγής το 1994, Γουόρτσμιθ (Πίνακας B.5-B.6-B7, Parsons 1996a)

Ρύποι	Φρέαρ παρακολούθησης			
	USGS4	W409S	W411	W414
	Απόσταση από την πηγή(m)			
	0	76	160	280
	Συγκεντρώσεις (μg/L)			
βενζόλιο	4.4	89	<1	<0.4
τολουόλιο	2100	770	<4	<4
αιθυλοβενζόλιο	520	140	<4	<4
ξυλόλιο	2500	370	<4	<4
ναφθαλίνη	100	16	<10	<10
	Συγκεντρώσεις δεκτών ηλεκτρονίων (mg/L)			
O ₂	<0.5	0.75	8.69	7.38
Fe ²⁺	1.3	0.12	0.01	0.02
SO ₄	1.44	0.67	0.48	ΔΑ
CH ₄	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001

ΔΑ: Δεν Αναζητήθηκε

* Με έντονη γραφή απεικονίζονται οι μέγιστες συγκεντρώσεις των διαλυμένων ρύπων

Δεδομένα εισόδου- υπολογισμένα από το λογισμικό

Από την εισαγωγή των δεδομένων στο λογισμικό προκύπτουν κάποια ενδιάμεσα αποτελέσματα, τα οποία χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό των τελικών αποτελεσμάτων. Τα δεδομένα αυτά παρουσιάζονται στους Πίνακες 5.16. Από τον Πίνακα 5.16 παρατηρούμε την ταχύτητα του υπόγειου νερού, η οποία υπολογίζεται 61.32 m/έτος και είναι σχετικά μεγάλη σε σύγκριση με τις ταχύτητες άλλων περιστατικών της παρούσας διπλωματικής. Όσον αφορά τους συντελεστές υστέρησης, είναι μικρότεροι συγκριτικά με τα προηγούμενα περιστατικά, συνεπώς, ο μηχανισμός της εισρόφησης δεν αναμένεται να καθυστερήσει στον ίδιο βαθμό την εξάπλωση των ρύπων. Ακόμα από την εισαγωγή των συγκεντρώσεων των δεκτών ηλεκτρονίων υπολογίστηκαν από το λογισμικό δύο ζώνες οξειδοαναγωγής, μία αναγωγής σιδήρου και μία αερόβια.

Πίνακας 5.16 Δεδομένα εισόδου- υπολογισμένα από το λογισμικό, Γουόρτσμιθ

Ταχύτητα μεταγωγής v (m/ημέρα)	Συντελεστής διαμήκους μηχανικής διασποράς α_x (m)	Συντελεστής εγκάρσιας μηχανικής διασποράς α_y (m)	Ρύπος	Συντελεστής υστέρησης R (-)
0.168	6.74	0.34	βενζόλιο	1.25
			τολουόλιο	1.72
			αιθυλοβενζόλιο	2.66
			ξυλόλιο	2.79
			ναφθαλίνη	3.61

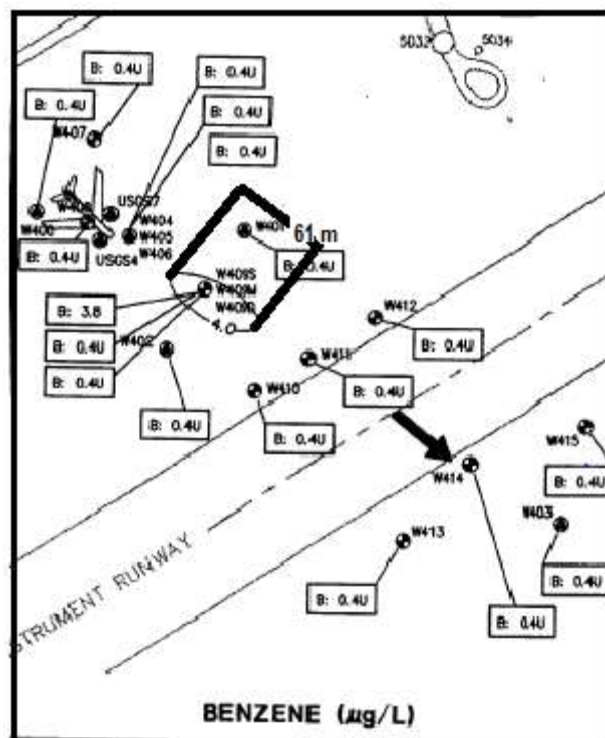
Πίνακας 5.17 Οξειδοαναγωγικές συνθήκες- υπολογισμένες από το λογισμικό, Γουόρτσμιθ

Φρέαρ παρακολούθησης			
USGS4	W409S	W411	W414
Απόσταση από την πηγή(m)			
0	76	160	280
Οξειδοαναγωγικές συνθήκες			
Αναγωγή σιδήρου	Αερόβιες		

5.3.2 Αποτελέσματα- Συμπεράσματα

Στον Πίνακα 5.18 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του λογισμικού, όπως προέκυψαν από τα δεδομένα εισαγωγής. Αρχικά οι χρόνοι ημιζωής υπολογίστηκαν και για μία ενιαία ζώνη οξειδοαναγωγής, αλλά και για την αερόβια ζώνη. Στις συνθήκες αναγωγής σιδήρου δεν έγιναν υπολογισμοί από το λογισμικό λόγω έλλειψης δεδομένων. Παρατηρείται ότι οι χρόνοι είναι μέσα στα όρια της βιβλιογραφίας και φαίνεται ότι οι ρύποι βιοαποδομούνται. Ακόμα, οι χρόνοι που έχουν υπολογιστεί για την αερόβια ζώνη είναι λίγο μικρότεροι από της ενιαίας ζώνης, κάτι που είναι αναμενόμενο καθώς το οξυγόνο είναι ο πλέον επιθυμητός αποδέκτης ηλεκτρονίων κατά τη διαδικασία της βιοαποδόμησης των πετρελαιοειδών. Όσον αφορά την εξάπλωση της ρύπανσης, παρατηρείται ότι το βενζόλιο προβλέπεται να επεκταθεί 126 m κατάντη του φρέατος USGS4 και να σταθεροποιηθεί σε 1.5 χρόνο. Αυτό σημαίνει ότι μειώνεται το μήκος εξάπλωσής του από τα 178m που μετρήθηκε το 1994. Το αποτέλεσμα αυτό είναι συντηρητικό, καθώς σύμφωνα με την μελέτη των Parsons (1996a), οι μετρήσεις του 1996 δείχνουν ότι το πλούμιο του βενζολίου όχι μόνο έχει σταθεροποιηθεί, αλλά έχει περιοριστεί κοντά στο φρέαρ W409S και εκτείνεται 61 m γύρω από αυτό, ενώ έχει εξυγιανθεί στην πηγή (Σχήμα 5.8). Οι υπόλοιποι ρύποι, για το όριο στο πόσιμο νερό τους, φαίνεται ότι περιορίζονται κοντά στην πηγή. Η προσομοίωση με το λογισμικό έγινε και για συγκέντρωση συμμόρφωσης στα 5μg/L, όπου φαίνεται ότι η ναφθαλίνη θα φτάσει στα 150 m κατάντη της πηγής και θα σταθεροποιηθεί στην απόσταση αυτή σε 14.1 χρόνια. Στο όριο των 5μg/L το ξυλόλιο φαίνεται ότι θα σταθεροποιηθεί σε μεγαλύτερη απόσταση από το βενζόλιο, όμως καθώς το όριό του στο πόσιμο νερό είναι αρκετές τάξεις μεγέθους μεγαλύτερο, δεν αποτελεί τον κύριο ρύπο.

Στη συνέχεια, ο χρόνος εξυγίανσης στη πηγή φαίνεται να είναι για το βενζόλιο 3.9 χρόνια, ενώ για τη ναφθαλίνη 26.4 χρόνια για το όριο τους στο πόσιμο νερό. Η ναφθαλίνη φαίνεται να παραμένει στην πηγή περισσότερο σε σχέση με το βενζόλιο, κάτι που είναι αναμενόμενο σύμφωνα με τις ιδιότητες της και συγκεκριμένα την διαλυτότητά της, η οποία είναι πολύ μικρότερη από αυτή του βενζολίου. Όσον αφορά τις μετρήσεις της στο πεδίο, το 1996 βρέθηκε ότι είναι περιορισμένη κοντά στην πηγή, αλλά είχε συγκέντρωση μεγαλύτερη από αυτή του 1994 (140 μg/L). Τέλος αναφέρεται ότι τα αποτελέσματα του χρόνου εξυγίανσης αποτελούν μία υπόθεση, καθώς, δεν είχε βρεθεί μη υδατική φάση το έτος των μετρήσεων που χρησιμοποιήθηκαν για την προσομοίωση.



Σχήμα 5.8 Εξάπλωση βενζολίου το 1996: 61m, Γουόρτσμιθ (Σχήμα 4.2, Parsons, 1996a)

Πίνακας 5.18 Αποτελέσματα λογισμικού, Γουόρτσμιθ

Ρύποι	NAC (1/m)	T _{1/2} (ημέρες)		POC (m)		TOS (έτη)		TOR (έτη)	
		Ενιαία ζώνη	Αερόβιες	MCL	5 µg/L	MCL	5 µg/L	MCL	5 µg/L
βενζόλιο	0.0301	113		126		1.5		3.9	
τολουόλιο	0.0357	92	79	54	176	4.1	6.2	3.7	10.2
αιθυλοβενζόλιο	0.0295	115	101	-	166	-	10	0	22.4
ξυλόλιο	0.0354	94	88	-	191	-	10.9	0	26.1
ναφθαλίνη	0.0212	169	150	-	150	-	14.1	26.4	69.6

MCL= Maximum Contaminant Level- Μέγιστο επιτρεπτό όριο στο πόσιμο νερό,

NAC= Natural Attenuation Capacity- Ικανότητα φυσικής εξασθένησης του υδροφορέα,

T_{1/2}=Χρόνος ημιζωής,

POC= Point of Compliance- Μέγιστη εξάπλωση της ρύπανσης,

TOS= Time of Stabilization- Χρόνος σταθεροποίησης της ρύπανσης,

TOR= Time of Remediation- Χρόνος εξυγίανσης της πηγής

5.4 Περιστατικό ρύπανσης υπεδάφους με καύσιμο JP-5: Αεροδρόμιο Σώματος Πεζοναυτών, Δεξαμενή C, Μποφόρ, Νότια Καρολίνα

Ο ρυπασμένος χώρος βρίσκεται στο αεροδρόμιο του Σώματος Πεζοναυτών στο Μποφόρ που βρίσκεται στη Νότια Καρολίνα. Τον Ιούνιο του 1990 διέρρευσαν περίπου 40m³ καύσιμου JP-5 κατά τη μεταφορά του καυσίμου σε δεξαμενή αποθήκευσής του (Tank Farm C). Η Γεωλογική Υπηρεσία των ΗΠΑ (USGS-United States Geological Survey) σε συνεργασία με την αρμόδια υπηρεσία του Αμερικανικού Ναυτικού και το αεροδρόμιο του σώματος πεζοναυτών του Μποφόρ, διεξήγαγαν έρευνα με σκοπό να διαμορφωθεί ένα πλαίσιο για την αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας της ενδογενούς βιοαποκατάστασης (intrinsic bioremediation) στο χώρο. Σε αυτή την κατεύθυνση, πραγματοποίησαν μετρήσεις το 1994, αναζητώντας ως πιθανούς ρύπους τις ενώσεις BTEX και τη ναφθαλίνη. Από τις επιτόπου έρευνες προέκυψε ότι η ταχύτητα του υπόγειου νερού είναι περίπου 5m/έτος και οι διαλυμένοι ρύποι εκτείνονται σε μήκος 35m (Σχήμα 5.9). Το συμπέρασμα της μελέτης των Charelle et al. (1996) ήταν ότι η ενδογενής βιοαποκατάσταση κρίνεται ως πιθανή μέθοδος για την αποκατάσταση του χώρου, καθώς προκύπτει ότι μπορεί να περιορίσει δραστικά την εξάπλωση των ρύπων. Περισσότερες πληροφορίες δίνονται στον Πίνακα 5.19.

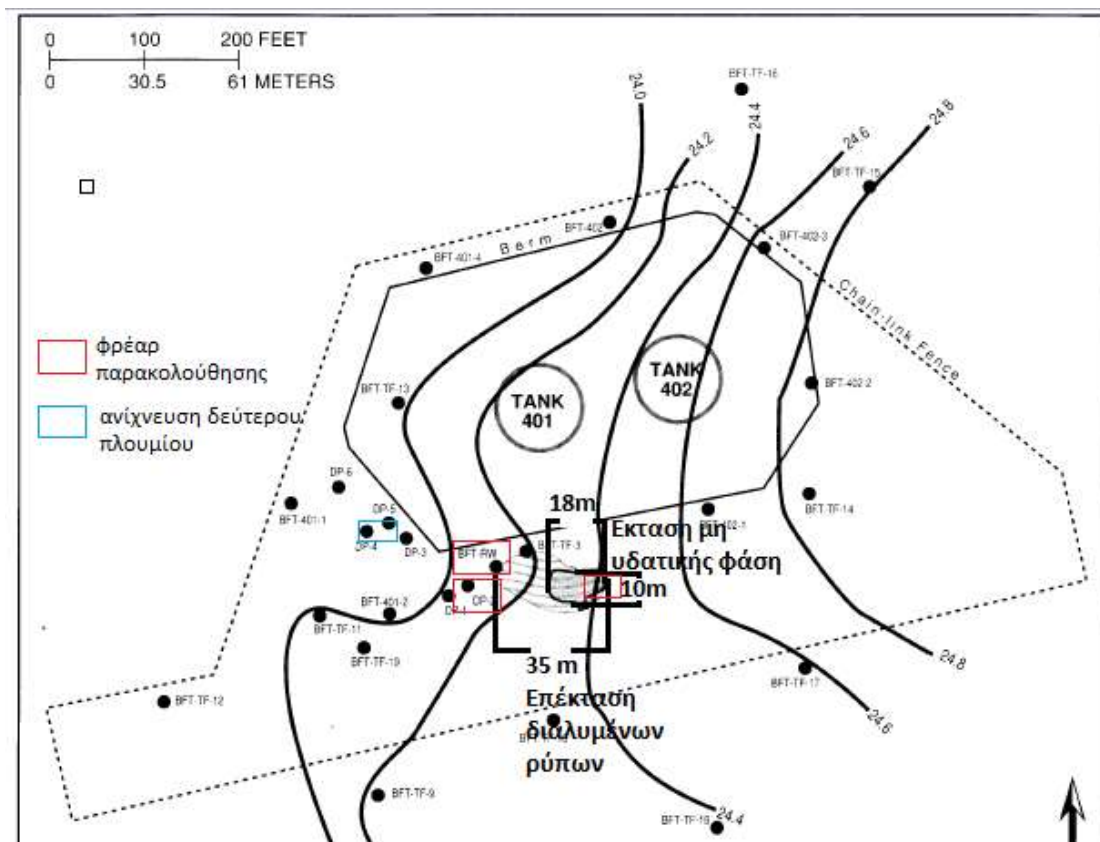
Πίνακας 5.19 Παρουσίαση περιστατικού, Μποφόρ (Chapelle et al. 1996)

Ο χώρος
Κατηγορία χώρου
Το περιστατικό αφορά τον χώρο της δεξαμενής αποθήκευσης καυσίμων C (Tank Farm C) που βρίσκεται στο αεροδρόμιο Μποφόρ του σώματος πεζοναυτών (Marine Corps Air Station) στην Πολιτεία της Νότιας Καρολίνα.
Αίτια ρύπανσης και τύπος ρύπου
Ρυπογόνος δραστηριότητα
Η διαρροή έγινε το 1990 από έναν διαβρωμένο αγωγό, κατά τη μεταφορά του καυσίμου στην δεξαμενή αποθήκευσης Tank Farm C. Ο αγωγός βρισκόταν περίπου 1 m κάτω από το έδαφος και τελικά διέρρευσαν 40.125 m ³ JP-5.
Ρύποι
Οι ρύποι που αναζητήθηκαν είναι οι ενώσεις BTEX (βενζόλιο, τολουόλιο, αιθυλοβενζόλιο, ξυλόλιο) και η ναφθαλίνη.
Χαρακτηριστικά υπεδάφους
Υδροφόρος Ορίζοντας- Υδραυλική κλίση
Η υδραυλική κλίση έχει τιμή 0.004 και η κατεύθυνση της ροής του υπόγειου νερού είναι προς τα δυτικά.

Πίνακας 5. 19 Παρουσίαση περιστατικού, Μποφόρ (Chapelle et al. 1996) (συνέχεια)

<p>Στρωματογραφία - Υδραυλική αγωγιμότητα</p> <p>Σύμφωνα με τις μετρήσεις του 1994, η υδραυλική αγωγιμότητα είχε μέση τιμή 1.62×10^{-5} m/s. Το έδαφος έχει υψηλή περιεκτικότητα σε οργανική ύλη και αποτελείται από ιλυώδη άμμο.</p>
<p>Έκταση ρύπανσης</p> <p>Πηγή των ρύπων</p> <p>Η μη υδατική φάση έχει διαστάσεις 18 x 10 m, όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.9.</p>
<p>Κατανομή των ρύπων</p> <p>Σύμφωνα με τη μελέτη των (Chapelle et al. 1996), υπάρχουν δύο ξεχωριστά πλούμια. Το μεγαλύτερο πλούμιο, το οποίο συνδέεται με την αρχική διαρροή εκτείνεται σε απόσταση 35 m κατάντη της πηγής της ρύπανσης. Το δεύτερο οριοθετείται από τα φρέατα παρακολούθησης DP-4 και DP-5 (Σχήμα 5.9) και πιθανώς οφείλεται στη μεταφορά του καυσίμου σε τάφρο αποστράγγισης και στη συνέχεια στη διήθησή του στο υπόγειο νερό.</p>
<p>Έργα αποκατάστασης</p> <p>Οι Chapelle et al. (1996) διερεύνησαν την εφαρμογή της φυσικής εξασθένησης στο ρυπασμένο χώρο και συμπέραναν ότι μπορεί να εφαρμοσθεί αποτελεσματικά για την αποκατάσταση του χώρου.</p>

5.4.1 Προσομοίωση με το λογισμικό φυσικής εξασθένησης



Σχήμα 5.9 Θέσεις φρεάτων παρακολούθησης, επέκταση μη υδατικής φάσης και διαλυμένων ρύπων, Μποφόρ (Σχήμα 1, Chapelle et al. 1996).

Δεδομένα εισόδου- από στοιχεία περιστατικού

Τα δεδομένα που απαιτούνται από το λογισμικό προκειμένου να προσομοιωθεί ο χώρος και να εξαχθούν τα αποτελέσματα, παρουσιάζονται στους Πίνακες 5.20 και 5.21. Αρχικά η υδραυλική αγωγιμότητα και η υδραυλική κλίση προέκυψαν έπειτα από επιτόπου

μετρήσεις. Το ποσοστό του οργανικού άνθρακα θεωρήθηκε 0.1%, ενώ το πορώδες αναφέρεται από τους Chapelle et al. (1996) να έχει τιμή $n=0.4$. Οι διαστάσεις της πηγής μετρήθηκαν γραφικά και προκύπτουν 18×10 m, όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.9. Η τιμή που χρησιμοποιήθηκε για το πάχος του υδροφορέα δεν αναφέρεται στη μελέτη των Chapelle et al. (1996) και λήφθηκε από άλλο ρυπασμένο χώρο στο Μποφόρ με τιμή 9m (Waddill et al. 1998). Όσον αφορά τη μάζα της μη υδατικής φάσης, υπολογίστηκε από τον όγκο του καυσίμου που διέρρευσε (40.125 m^3) και την μέση πυκνότητά του από τους Bowden et al. (Πίνακας 8, 1988), με τιμή 819 kg/m^3 και βρέθηκε ίση με 32 860 kg.

Επιπλέον, στον Πίνακα 5.20 παρουσιάζονται τα κατά βάρος ποσοστά των ρύπων, τα οποία λήφθηκαν από την μελέτη των Parsons (2003). Συγκεκριμένα, στον Πίνακα 5.20 παρουσιάζονται τα αρχικά ποσοστά των ενώσεων στο καύσιμο, όπως προέκυψαν από δείγμα που λήφθηκε από το καύσιμο JP-5 που διέρρευσε. Ακόμη, στη δεξιά στήλη του Πίνακα 5.20 παρουσιάζονται τα ποσοστά στη μη υδατική φάση που προέκυψαν από την ανάλυση δειγμάτων της που λήφθηκε το 1997, δηλαδή 7 χρόνια μετά τη διαρροή. Αρχικά για το βενζόλιο δεν υπάρχουν δεδομένα για το ποσοστό στη μη υδατική φάση. Για τις υπόλοιπες ενώσεις παρατηρείται ότι τα ποσοστά είναι αρκετά μικρά σε σχέση με τα υπόλοιπα καύσιμα και η μεταβολή στο ποσοστό τους ακολουθεί την εξής σειρά (από αυτό που διαλύεται πιο γρήγορα): ξυλόλιο (68%) > αιθυλοβενζόλιο (67%) > τολουόλιο (60%) > ναφθαλίνη (52.5%). Από αυτή τη σειρά παρατηρείται ότι το ξυλόλιο διαλύεται πιο γρήγορα σε σχέση με τις υπόλοιπες ενώσεις. Παρά το ότι έχει μικρότερη διαλυτότητα από το τολουόλιο, η συγκέντρωσή του στο καύσιμο είναι μεγαλύτερη, με συνέπεια να διαλύεται πιο γρήγορα. Το ίδιο ισχύει και για το αιθυλοβενζόλιο. Ωστόσο, ενώ η ναφθαλίνη έχει το δεύτερο μεγαλύτερο ποσοστό στο καύσιμο από αυτές τις ενώσεις, παρουσιάζει τη μικρότερη ποσοστιαία διάλυση, καθώς η διαλυτότητά της είναι αρκετά μικρότερη από τις υπόλοιπες, όπως έχει αναφερθεί στο Κεφάλαιο 2.

Στη συνέχεια στον Πίνακα 5.21 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των ρύπων κατάντη της πηγής, από μετρήσεις του 1994. Παρατηρείται ότι εκτός από το βενζόλιο και τη ναφθαλίνη, οι υπόλοιποι ρύποι βρίσκονται σε συγκεντρώσεις κάτω από το όριό τους στο πόσιμο νερό (MCL-Maximum Contaminant Level), τα οποία αναφέρονται στο κεφάλαιο 2.

Όσον αφορά τις οξειδοαναγωγικές συνθήκες, με την εισαγωγή των συγκεντρώσεων των δεκτών ηλεκτρονίων καθορίστηκαν δύο γεωχημικές ζώνες, όμως λόγω του περιορισμένου αριθμού των φρεάτων παρακολούθησης που χρησιμοποιήθηκε, έγινε η παραδοχή ότι επικρατούν ενιαίες συνθήκες αναγωγής θείου/ μεθανογένεσης, για τη βέλτιστη προσέγγιση του ρυθμού εξασθένησης από την κατανομή των συγκεντρώσεων κατάντη της πηγής.

Πίνακας 5.20 Δεδομένα εισόδου για το λογισμικό φυσικής εξασθένησης, Μποφόρ (Chapelle et al. 1996, α. Πίνακας 5.3, Parsons 2003)

Παράμετρος	Τιμή	Ρύποι	Ποσοστό κατά βάρος στο JP-5 (%) ^α	Ποσοστό κατά βάρος στη μη υδατική φάση το 1997 (7 χρόνια μετά τη διαρροή) (%) ^α
Υδραυλική αγωγιμότητα (m/ημέρα)	1.4			
Υδραυλική κλίση (m/m)	0.004	βενζόλιο	0.0002	-
Ποσοστό οργανικού άνθρακα (%)	0.10	τολουόλιο	0.005	0.002
Πορώδες (= Ενεργό Πορώδες)	0.4	αιθυλοβενζόλιο	0.042	0.014
Μήκος πηγής (m)	18	ξυλόλιο	0.239	0.076
Πλάτος πηγής (m)	10	ναφθαλίνη	0.12	0.057
Πάχος υδροφορέα (m)	9			
Μάζα μη υδατικής φάσης (kg)	32 860			

Πίνακας 5.21 Συγκεντρώσεις των ρύπων στα φρέατα παρακολούθησης κατάντη της πηγής το 1994, Μποφόρ (Πίνακας 1, Chapelle et al. 1996)

Ρύποι	Γεώτρηση		
	BFT-401-3	BFT-RW	DP-2
	Απόσταση από την πηγή(m)		
	0	35	44
	Συγκεντρώσεις (μg/L)		
βενζόλιο	107	37.6	4
τολουόλιο	31	29.7	4
αιθυλοβενζόλιο	141	108	4
ξυλόλιο	372	340	9
ναφθαλίνη	212	161	9

* Με έντονη γραφή απεικονίζονται οι μέγιστες συγκεντρώσεις των διαλυμένων ρύπων

Δεδομένα εισόδου- υπολογισμένα από το λογισμικό

Στον Πίνακα 5.22 παρουσιάζονται τα ενδιάμεσα αποτελέσματα από το λογισμικό που χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό των τελικών μεγεθών. Εδώ παρατηρείται κυρίως η μικρή ταχύτητα του υπόγειου νερού, η οποία είναι μόλις 5 m/ έτος και μάλιστα είναι η μικρότερη μεταξύ των περιστατικών που αναλύθηκαν στην παρούσα διπλωματική.

Πίνακας 5.22 Δεδομένα εισόδου- υπολογισμένα από το λογισμικό, Μποφόρ

Ταχύτητα μεταγωγής v (m/ημέρα)	Συντελεστής διαμήκους μηχανικής διασποράς α_x (m)	Συντελεστής εγκάρσιας μηχανικής διασποράς α_y (m)	Ρύπος	Συντελεστής υστέρησης R (-)
0.014	4.79	0.24	βενζόλιο	1.32
			τολουόλιο	1.93
			αιθυλοβενζόλιο	3.13
			ξυλόλιο	3.39
			ναφθαλίνη	4.35

5.4.2 Αποτελέσματα- Συμπεράσματα

Στον Πίνακα 5.23 παρουσιάζονται τα τελικά αποτελέσματα που προέκυψαν από την προσομοίωση του περιστατικού με το λογισμικό NAS. Αρχικά, όσον αφορά τους χρόνους

ημιζωής, θα γίνει η σύγκριση μόνο για το βενζόλιο και τη ναφθαλίνη, γιατί όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, το τολουόλιο, το αιθυλοβενζόλιο και το ξυλόλιο έχουν συγκεντρώσεις κάτω από το όριό τους στο πόσιμο νερό και συνεπώς οι χρόνοι ημιζωής που παρουσιάζονται μπορεί να μην ανταποκρίνονται στη βιοαποδόμηση των ρύπων. Έτσι παρατηρείται ότι το βενζόλιο έχει χρόνο ημιζωής 693 ημέρες, ενώ η ναφθαλίνη έχει 866 ημέρες. Οι τιμές αυτές ανταποκρίνονται στη βιβλιογραφία, που έχει παρουσιασθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο. Στη συνέχεια, η μέγιστη εξάπλωση των ρύπων παρουσιάζεται σχετικά μικρή συγκριτικά με τα υπόλοιπα περιστατικά που προσομοιώθηκαν, το οποίο πιθανώς οφείλεται στην αρκετά χαμηλή ταχύτητα του υπόγειου νερού, που όπως αναφέρθηκε υπολογίζεται 5 m/ έτος. Συγκεκριμένα υπολογίστηκε από το λογισμικό ότι το βενζόλιο θα σταθεροποιηθεί στα 49m, ενώ η ναφθαλίνη στα 14 m, σύμφωνα με τα όριά τους στο πόσιμο νερό. Όσον αφορά τη σύγκριση στα 5 μg/L, που είναι το όριο του βενζολίου, το ξυλόλιο φαίνεται ότι επεκτείνεται περισσότερο και σταθεροποιείται στα 70m κατάντη της πηγής, ενώ ακολουθεί η ναφθαλίνη που σταθεροποιείται στα 69 m. Ακόμη, η ναφθαλίνη σταθεροποιείται σε περισσότερο χρόνο από τους υπόλοιπους ρύπους, είτε μετά από 40.1 χρόνια για το όριο της στο πόσιμο νερό, είτε σε 87.8 χρόνια στο όριο των 5μg/L. Το αποτέλεσμα αυτό θεωρείται εύλογο λόγω του μεγαλύτερου συντελεστή υστέρησης που παρουσιάζει, όπως φαίνεται στον Πίνακα 5.22. Τέλος, παρατηρείται ότι για το όριο στο πόσιμο νερό, το βενζόλιο είναι αυτό που θα καθυστερήσει περισσότερο να διαλυθεί στην πηγή. Έτσι, ενώ το βενζόλιο έχει πολύ μικρό ποσοστό στο καύσιμο και η διαλυτότητά του είναι τουλάχιστον μία τάξη μεγέθους μεγαλύτερη από των υπόλοιπων ενώσεων, λόγω της τοξικότητάς του, που υποδεικνύεται από το όριο των 5μg/L στο πόσιμο νερό, αποτελεί τον κύριο ρύπο στο συγκεκριμένο περιστατικό. Τέλος, ως γενικότερο συμπέρασμα, προκύπτει ότι η φυσική εξασθένηση λειτουργεί αποτελεσματικά στο συγκεκριμένο χώρο, καθώς οι ρύποι περιορίζονται σε μικρή απόσταση από την εστία της ρύπανσης παρά το ότι χρειάζονται σχετικά αρκετό χρόνο για να σταθεροποιηθούν.

Πίνακας 5.23 Αποτελέσματα λογισμικού, Μποφόρ

Ρύποι	NAC (1/m)	T _{1/2} (ημέρες)	POC (m)		TOS (έτη)		TOR ^α (έτη)		TOR ^β (έτη)	
			MCL	5μg/L	MCL	5μg/L	MCL	5μg/L	MCL	5μg/L
βενζόλιο	0.0548	693	49		20.1		11.2		-	
τολουόλιο	0.0265	1733	-	53	-	40.5	0	>100	0	1.7
αιθυλοβενζόλιο	0.0531	770	-	55	-	51.8	0	>100	0	>100
ξυλόλιο	0.0543	693	-	70	-	64.4	0	>100	0	>100
ναφθαλίνη	0.0466	866	14	69	40.1	87.8	1.3	>100	1.1	>100

MCL= Maximum Contaminant Level- Μέγιστο επιτρεπτό όριο στο πόσιμο νερό,

NAC= Natural Attenuation Capacity- Ικανότητα φυσικής εξασθένησης του υδροφορέα,

T_{1/2}=Χρόνος ημιζωής,

POC= Point of Compliance- Μέγιστη εξάπλωση της ρύπανσης,

TOS= Time of Stabilization- Χρόνος σταθεροποίησης της ρύπανσης,

TOR= Time of Remediation- Χρόνος εξυγίανσης της πηγής

α. Χρόνος εξυγίανσης της μη υδατικής φάσης που υπολογίστηκε με τα αρχικά ποσοστά στο καύσιμο

β. Χρόνος εξυγίανσης της μη υδατικής φάσης που υπολογίστηκε με τα ποσοστά που μετρήθηκαν το 1997 (7 χρόνια μετά τη διαρροή)

5.5 Περιστατικό ρύπανσης υπεδάφους με καύσιμο JP-8:

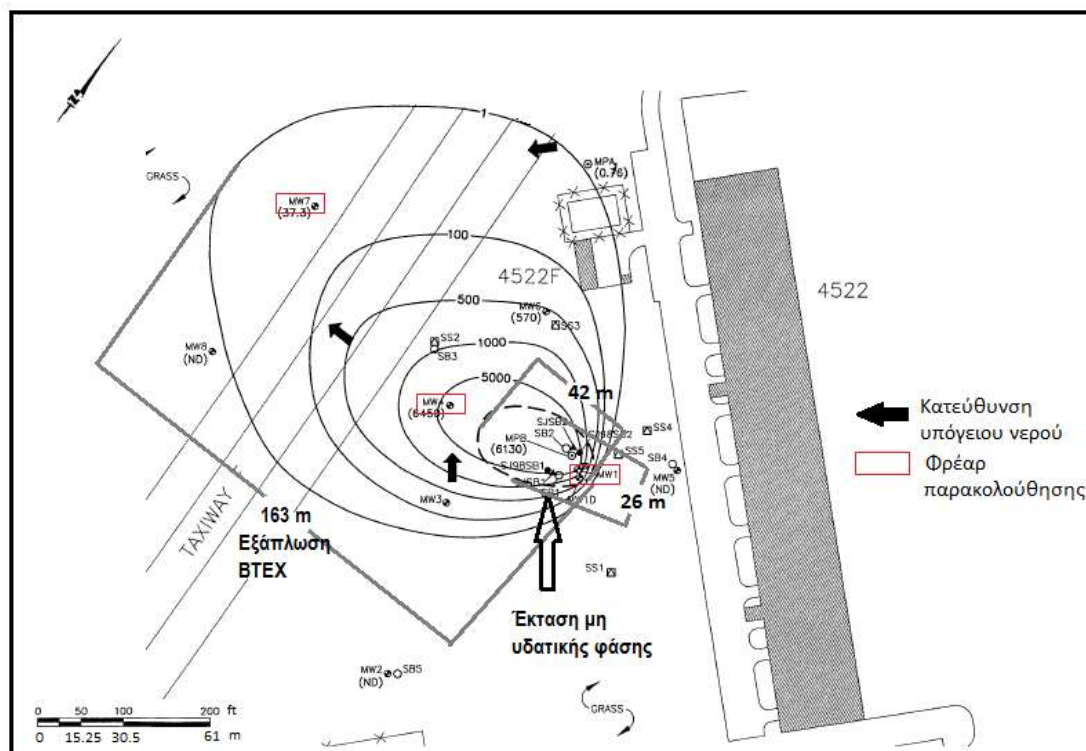
Αεροπορική Βάση Σέιμουρ Τζόνσον, Βόρεια Καρολίνα

Ο ρυπασμένος χώρος αφορά την αεροπορική βάση Σέιμουρ Τζόνσον που βρίσκεται στην Πολιτεία Βόρεια Καρολίνα των ΗΠΑ. Το Δεκέμβριο του 1995 διέρρευσε καύσιμο JP-8 στην περιοχή του αεροδρομίου και συγκεκριμένα μεταξύ ενός τροχοδρόμου και του κτιρίου 4522. Η ποσότητα της διαρροής αναφέρεται από τους Parsons (2003) ότι ήταν 18.93 m³. Στη συνέχεια έγιναν προσπάθειες για την αποκατάσταση της περιοχής και αντλήθηκαν συνολικά 8.706 m³. Το 1996 και 1998 η εταιρεία Parsons ES πραγματοποίησε έρευνες για να εξετάσει την πορεία της ρύπανσης. Το 1998 η μέγιστη εξάπλωση των BTEX ήταν 163m κατάντη της εστίας της ρύπανσης (Σχήμα 5.10). Στα πλαίσια της μελέτης που εξεδόθη το 1998, παρουσιάζονται και αποτελέσματα από τη προσομοίωση του χώρου με το αναλυτικό μοντέλο BIOSCREEN, που πραγματοποιήθηκε με σκοπό την πρόβλεψη της πορείας της ρύπανσης. Τα αποτελέσματα που εξήγαγε το συγκεκριμένο μοντέλο προέβλεπαν ότι η μέγιστη εξάπλωση του βενζολίου θα φτάσει περίπου 200m κατάντη της πηγής και θα σταθεροποιηθεί σε αυτή την απόσταση μετά από 6 χρόνια. Ακόμη, τα γεωχημικά δεδομένα που συλλέχθηκαν υποδηλώνουν κυρίως αναερόβιες συνθήκες με τελικό αποδέκτη το

σίδηρο και μεθανογένεση. Σύμφωνα με τους Parsons (1999a), ο χώρος μπορεί να θεωρηθεί χαμηλής επικινδυνότητας εφόσον πραγματοποιηθεί η αφαίρεση της μη υδατικής φάσης. Περισσότερες λεπτομέρειες δίνονται στον Πίνακα 5.24.

Πίνακας 5.24 Παρουσίαση περιστατικού, Σέιμουρ Τζόνσον-JP-8 (Parsons 1999a)

Ο χώρος
<p style="text-align: center;">Κατηγορία χώρου</p> <p>Η Αεροπορική Βάση Σέιμουρ Τζόνσον βρίσκεται κοντά στην πόλη Γκόλτσμπορο, στην Πολιτεία Βόρεια Καρολίνα. Η λειτουργία της ξεκίνησε το 1942 και παραμένει μέχρι και σήμερα στην ιδιοκτησία του Υπουργείου Άμυνας των ΗΠΑ, εκτός από το διάστημα 1950-1953 όπου μεταφέρθηκε στο δήμο του Γκόλτσμπορο και χρησιμοποιήθηκε από την αεροπορική εταιρεία Piedmont ως εμπορικό αεροδρόμιο.</p>
<p style="text-align: center;">Χρήσεις γης</p> <p>Η περιοχή της αεροπορικής βάσης χρησιμοποιείται για βιομηχανικούς και εμπορικούς σκοπούς. Ο επιφανειακός υδροφορέας στην αεροπορική βάση δεν χρησιμοποιείται για τις ανάγκες ύδρευσης της βάσης και της ευρύτερης περιοχής. Οι ανάγκες υδροδότησης καλύπτονται από το σύστημα ύδρευσης της πόλης Γκόλτσμπορο.</p>
Αίτια ρύπανσης και τύπος ρύπου
<p style="text-align: center;">Ρυπογόνος δραστηριότητα</p> <p>Η ρύπανση του υπόγειου νερού ανιχνεύθηκε το 1995, καθώς εντοπίστηκε διαρροή από αγωγό μεταφοράς καυσίμου JP-8 μεταξύ ενός τροχοδρόμου και του κτιρίου 4522. Σύμφωνα με τους Parsons (2003) η ποσότητα που διέρρευσε ήταν 18.93 m^3.</p>
<p style="text-align: center;">Ρύποι</p> <p>Οι πιθανοί ρύποι ενδιαφέροντος που προκύπτουν από τους Parsons (1999a) είναι οι ενώσεις βενζόλιο, τολουόλιο και ξυλόλιο. Η προσομοίωση του περιστατικού με το λογισμικό θα γίνει και για τις ενώσεις αιθυλοβενζόλιο και ναφθαλίνη που ανιχνεύθηκαν και αυτές στο υπόγειο νερό.</p>
Χαρακτηριστικά υπεδάφους
<p style="text-align: center;">Υδροφόρος ορίζοντας- Υδραυλική κλίση</p> <p>Σύμφωνα με τις μετρήσεις του 1998, ο υδροφόρος ορίζοντας βρίσκεται σε βάθος 1.2- 3 m κάτω από την επιφάνεια του εδάφους. Η κατεύθυνση της ροής του υπόγειου νερού είναι δυτική και η μέση υδραυλική κλίση είναι 0.003.</p>
<p style="text-align: center;">Στρωματογραφία- Υδραυλική αγωγιμότητα</p> <p>Ο επιφανειακός υδροφορέας έχει πάχος 2.5 m και αποτελείται από λεπτή έως μέτρια άμμο και ιλυώδη άμμο. Αυτού του στρώματος υπόκεινται διαδοχικοί εδαφικοί σχηματισμοί αργίλου και άμμου. Η υδραυλική αγωγιμότητα του υδροφορέα μετρήθηκε το 1992 και το 1998 και η μέση τιμή που προκύπτει είναι $4.17 \times 10^{-5} \text{ m/s}$.</p>
Έκταση ρύπανσης
<p style="text-align: center;">Πηγή των ρύπων</p> <p>Το 1996, η μη υδατική φάση είχε πάχος 0.85 m (Parsons, 2003) και σύμφωνα με τις μετρήσεις του 1998, φαίνεται να έχει μήκος 42 m και πλάτος 26 m (Σχήμα 5.10).</p>
<p style="text-align: center;">Κατανομή των ρύπων</p> <p>Το 1998, η ρύπανση του υπόγειου νερού από τις διαλυμένες ενώσεις BTEX, εκτείνεται στα 163 m κατάντη της πηγής και σε συγκέντρωση $1 \mu\text{g/L}$ (Σχήμα 5.10).</p>
Έργα αποκατάστασης
<p>Πραγματοποιήθηκε άντληση 8.706 m^3 μη υδατικής φάσης. Προτείνεται από τους Parsons (1999a) η συνολική αφαίρεσή της, ώστε ο χώρος να χαρακτηριστεί ως χαμηλής επικινδυνότητας.</p>



Σχήμα 5.10 Θέσεις φρεάτων παρακολούθησης- Εξάπλωση βενζολίου (1μg/L) και μη υδατικής φάσης, Σέιμουρ Τζόνσον-JP-8 (Σχήμα 5.1, Parsons 1999a)

5.5.1 Προσομοίωση με το λογισμικό φυσικής εξασθένησης

Δεδομένα εισόδου- από στοιχεία περιστατικού

Τα δεδομένα που απαιτούνται από το λογισμικό προκειμένου να προσομοιωθεί ο χώρος και να εξαχθούν τα αποτελέσματα, παρουσιάζονται στους Πίνακες 5.25 και 5.26 και προέρχονται κυρίως από τη μελέτη των Parsons (1999a). Έτσι η υδραυλική αγωγιμότητα που αναφέρεται, προκύπτει ως η μέση τιμή από μετρήσεις του 1992 και του 1998 ίση με 3.6 m/ημέρα. Ακόμη αναφέρονται οι εκτιμώμενες τιμές για την υδραυλική κλίση και το ενεργό πορώδες ίσες με $i = 0.003$ και $n_e = 0.15$ αντίστοιχα. Το πορώδες θεωρήθηκε ίσο με το ενεργό πορώδες, αν και η τιμή του είναι πολύ μικρή, καθώς από την προσομοίωση με μεγαλύτερες τιμές για το πορώδες, παρατηρήθηκε ότι δεν επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό στο συγκεκριμένο περιστατικό. Το ποσοστό του οργανικού άνθρακα στο έδαφος προέκυψε ως η μέση τιμή των μετρήσεων από εδαφικές δοκιμές ίσο με $f_{oc} = 0.13\%$. Όσον αφορά τις διαστάσεις της πηγής, μετρήθηκαν γραφικά και φαίνονται στο Σχήμα 5.10. Στη συνέχεια, οι πληροφορίες

για τη μάζα της μη υδατικής φάσης αντλήθηκαν από τους Parsons (1999a) και (2003). Πιο αναλυτικά, στη μελέτη των Parsons (2003) αναφέρεται η ποσότητα διαρροής ίση με 18.93m^3 , ενώ στους Parsons(1999a) αναφέρεται ότι αντλήθηκαν συνολικά 8.706m^3 καυσίμου. Έτσι ο όγκος υπολογίστηκε ως η διαφορά των προηγούμενων ίσος με 10.224m^3 . Η μάζα υπολογίστηκε 8169kg , με πυκνότητα που αναφέρεται στους Bowden et al. (Πίνακας 3, 1988) ίση με $799\text{kg}/\text{m}^3$. Ακόμη στον Πίνακα 5.25 αναφέρονται τα ποσοστά των ενώσεων στο καύσιμο και στη μη υδατική φάση. Συγκεκριμένα, τα ποσοστά των ενώσεων στο καύσιμο και τα ποσοστά στη μη υδατική φάση το 1998 λήφθηκαν από τη μελέτη των Parsons (2003). Παρατηρείται ότι το αιθυλοβενζόλιο έχει διαλυθεί πιο αργά από τις υπόλοιπες ενώσεις ΒΤΕΧ, ενώ η ναφθαλίνη φαίνεται ότι αυξάνεται, κάτι που μπορεί να οφείλεται στη σχετικά πιο σημαντική διάλυση των υπολοίπων ενώσεων από τη μη υδατική φάση.

Στον Πίνακα 5.26 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις κατάντη της πηγής. Όσον αφορά τις οξειδοαναγωγικές συνθήκες, με την εισαγωγή των συγκεντρώσεων των δεκτών ηλεκτρονίων καθορίστηκαν τρεις γεωχημικές ζώνες, αερόβια, αναγωγή σιδήρου και αερόβια, όμως λόγω του περιορισμένου αριθμού των φρεάτων παρακολούθησης που χρησιμοποιήθηκε, έγινε η παραδοχή ότι επικρατούν ενιαίες συνθήκες αναγωγής σιδήρου, όπως αναφέρεται και από τους Parsons (1999a) ότι είναι οι κύριες συνθήκες που επικρατούν, για τη βέλτιστη προσέγγιση του ρυθμού εξασθένησης από την κατανομή των συγκεντρώσεων κατάντη της πηγής.

Πίνακας 5.25 Δεδομένα εισόδου στο λογισμικό, Σέιμουρ Τζόνσον-JP-8 (α. Parsons 1999a, β. Parsons 2003)

Παράμετρος	Τιμή ^α	Ρύποι	Ποσοστό κατά βάρος στο JP-8 (%) ^β	Ποσοστό κατά βάρος στη μη υδατική φάση το 1998 (2.3 χρόνια μετά τη διαρροή) ^β
Υδραυλική αγωγιμότητα (m/ημέρα)	3.6			
Υδραυλική κλίση (m/m)	0.003	βενζόλιο	0.03	0.015
Ποσοστό οργανικού άνθρακα (%)	0.13	τολουόλιο	0.21	0.104
Ενεργό Πορώδες (=Πορώδες)	0.15	αιθυλοβενζόλιο	0.15	0.126
Μήκος πηγής (m)	42	ξυλόλιο	1.13	0.575
Πλάτος πηγής (m)	26	ναφθαλίνη	0.25	0.315
Πάχος υδροφορέα (m)	2.5			
Μάζα μη-υδατικής φάσης (kg)	8169 ^{α,β}			

Πίνακας 5.26 Συγκεντρώσεις των ρύπων στα φρέατα παρακολούθησης κατόπιν της πηγής, Σέιμουρ Τζόνσον-JP-8 (Πίνακας 5.3, Parsons 1999a)

Ρύποι	Φρέατα παρακολούθησης		
	MPB	MW4	MW7
	Απόσταση από την πηγή(m)		
	0	45	128
Συγκεντρώσεις (μg/L)			
βενζόλιο	980	1300	5.8
τολουόλιο	2900	2200	5
αιθυλοβενζόλιο	450	650	2.5
ξυλόλιο	1800	2300	24
ναφθαλίνη	190	210	0.5

* Με έντονη γραφή απεικονίζονται οι μέγιστες συγκεντρώσεις των διαλυμένων ρύπων

Δεδομένα εισόδου- υπολογισμένα από το λογισμικό

Από την εισαγωγή των δεδομένων στο λογισμικό προκύπτουν κάποια ενδιάμεσα αποτελέσματα, τα οποία χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό των τελικών αποτελεσμάτων. Τα δεδομένα αυτά παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.27. Από τον Πίνακα 5.27 παρατηρείται η ταχύτητα του υπόγειου νερού, η οποία υπολογίζεται 26.3 m/έτος, η δεύτερη μικρότερη από τα περιστατικά που προσομοιώνονται στην παρούσα διπλωματική. Όσον αφορά τους συντελεστές υστέρησης, είναι σχετικά υψηλοί, λόγω του αυξημένου ποσοστού οργανικού άνθρακα και λόγω της μικρής τιμής που έχει το πορώδες που λήφθηκε ίσο. Με βάση την τιμή που εισάγεται για το πορώδες, η ξηρή πυκνότητα του εδάφους υπολογίζεται ίση με 2.25 g/cm^3 , που είναι αρκετά μεγαλύτερη από προηγούμενα περιστατικά. Συνεπώς οι συντελεστές υστέρησης των ρύπων στο συγκεκριμένο περιστατικό υποδεικνύουν τη συνεισφορά του μηχανισμού της εισρόφησης στην καθυστέρηση της εξάπλωσής τους.

Πίνακας 5.27 Δεδομένα εισόδου- υπολογισμένα από το λογισμικό, Σέιμουρ Τζόνσον-JP-8

Ταχύτητα μεταγωγής v (m/ημέρα)	Συντελεστής διαμήκους μηχανικής διασποράς α_x (m)	Συντελεστής εγκάρσιας μηχανικής διασποράς α_y (m)	Ρύπος	Συντελεστής υστέρησης R (-)
0.072	6.01	0.30	βενζόλιο	2.59
			τολουόλιο	5.57
			αιθυλοβενζόλιο	11.48
			ξυλόλιο	12.44
			ναφθαλίνη	17.48

5.5.2 Αποτελέσματα-Συμπεράσματα

Στον Πίνακα 5.28 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του λογισμικού. Αρχικά παρατηρείται ότι οι χρόνοι ημιζωής είναι σχετικά μικροί και φαίνεται ότι όλοι οι ρύποι βιοαποδομούνται σχετικά γρήγορα και η ναφθαλίνη είναι αυτή που φαίνεται να βιοαποδομείται πιο γρήγορα. Όσον αφορά την εξάπλωση, το βενζόλιο φαίνεται να

επεκτείνεται περισσότερο, για το όριο στο πόσιμο νερό, φτάνοντας τα 131 m κατάντη της πηγής και σταθεροποιείται σε αυτή την απόσταση μετά από 9.7 χρόνια. Το αποτέλεσμα αυτό δείχνει ότι μειώνεται το μήκος εξάπλωσης του βενζολίου σε σύγκριση με τις μετρήσεις του 1998, όμως αυτές αναφέρονταν στο όριο των 1μg/L. Για το όριο αυτό, το λογισμικό υπολόγισε ότι το βενζόλιο θα επεκταθεί στα 155 m που προσεγγίζει την επέκτασή του το 1998. Επιπλέον, σε σύγκριση με τα αποτελέσματα από το αναλυτικό μοντέλο BIOSCREEN, τα αποτελέσματα του NAS, δείχνουν να είναι πιο αισιόδοξα ως προς τη μέγιστη επέκταση που την υπολογίζουν 50m μικρότερη, ενώ για το χρόνο σταθεροποίησης είναι πιο συντηρητικό, καθώς υπολογίζει ότι χρειάζεται για να σταθεροποιηθεί τρία χρόνια περισσότερο. Ακόμα, πέρα από τη ναφθαλίνη, οι υπόλοιποι ρύποι φαίνεται ήδη να έχουν σταθεροποιηθεί για το όριό τους στο πόσιμο νερό. Τέλος, οι υπολογισμοί του χρόνου εξυγίανσης των ρύπων δείχνουν ότι το βενζόλιο χρειάζεται τον περισσότερο χρόνο για να διαλυθεί και να φτάσει το επιθυμητό όριο στο πόσιμο νερό.

Πίνακας 5.28 Αποτελέσματα λογισμικού, Σέιμουρ Τζόνσον-JP-8

Ρύποι	NAC (1/m)	T _{1/2} (ημέρες)	POC (m)		TOS (έτη)		TOR (έτη)		TOR (έτη) 1998	
			MCL	5μg/L	MCL	5μg/L	MCL	5μg/L	MCL	5μg/L
βενζόλιο	0.0636	110	131		9.7		16.7		16.1	
τολουόλιο	0.0514	144	-	121	-	29.5	5.9	75.7	1.3	70.7
αιθυλοβενζόλιο	0.0654	105	-	118	-	38	0	>100	0	>100
ξυλόλιο	0.0533	136	-	157	-	61.4	0	>100	0	>100
ναφθαλίνη	0.0711	95	55	97	21.6	44.5	1.3	>100	1.9	>100

MCL= Maximum Contaminant Level- Μέγιστο επιτρεπτό όριο στο πόσιμο νερό,

NAC= Natural Attenuation Capacity- Ικανότητα φυσικής εξασθένησης του υδροφορέα,

T_{1/2}=Χρόνος ημιζωής,

POC= Point of Compliance- Μέγιστη εξάπλωση της ρύπανσης,

TOS= Time of Stabilization- Χρόνος σταθεροποίησης της ρύπανσης,

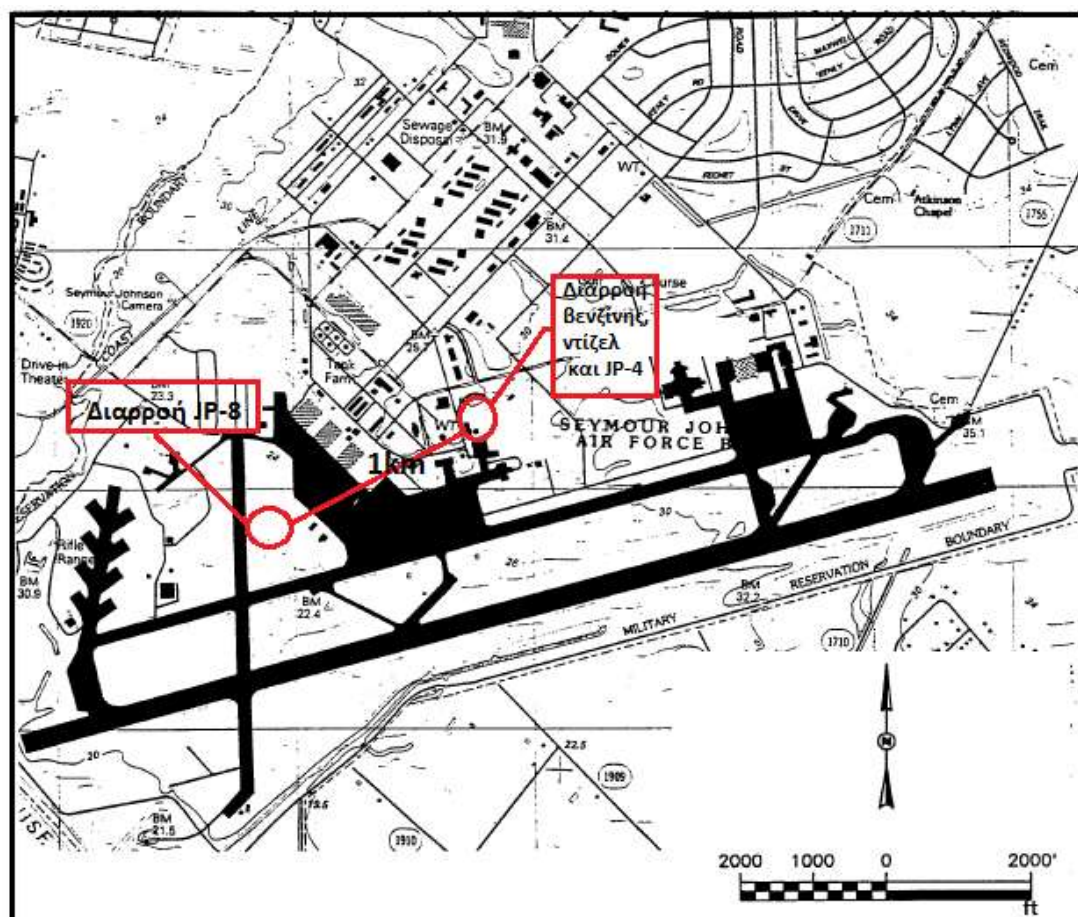
TOR= Time of Remediation- Χρόνος εξυγίανσης της πηγής

5.6 Περιστατικό ρύπανσης υπεδάφους με Βενζίνη, JP-4 και Ντίζελ: εγκατάσταση ανεφοδιασμού καυσίμων (AGE fueling facility), Αεροπορική Βάση Σέιμουρ Τζόνσον, Βόρεια Καρολίνα

Το επόμενο περιστατικό βρίσκεται και αυτό στην αεροπορική βάση Σέιμουρ Τζόνσον στη Βόρεια Καρολίνα των ΗΠΑ. Έτσι αρχικά θα αναφερθούν οι ομοιότητες και οι διαφορές των δύο χώρων. Τα δύο περιστατικά απέχουν περίπου 1 km, όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.11. Ακόμη από τους Πίνακες 5.25, 5.30, παρατηρείται ότι εκτός από την υδραυλική αγωγιμότητα, οι υπόλοιπες παράμετροι διαφέρουν αρκετά. Αρχικά, το γεγονός αυτό ίσως οφείλεται στο ότι οι μετρήσεις των συγκεκριμένων μεγεθών πραγματοποιήθηκαν σε διαφορετικό χρόνο. Επίσης, όπως αναφέρεται στους Πίνακες 5.24 και 5.29, διαφέρουν ορισμένα χαρακτηριστικά που επηρεάζουν τα μεγέθη αυτά. Συγκεκριμένα, ο υδροφορέας δεν αποτελείται ακριβώς από το ίδιο εδαφικό υλικό και η κατεύθυνση της ροής του υπόγειου νερού είναι δυτική για τον χώρο διαρροής JP-8 και νοτιοανατολική για το χώρο διαρροής βενζίνης, ντίζελ και JP-4, υποδεικνύοντας ότι τα δύο περιστατικά είναι λογικό να έχουν διαφορετικές υδρογεωλογικά χαρακτηριστικά.

Το παρόν περιστατικό πρόκειται για μία εγκατάσταση ανεφοδιασμού καυσίμων. Το 1994 η εγκατάσταση σταμάτησε τη λειτουργία της και κατά τη διαδικασία αυτή αφαιρέθηκαν οι υπόγειες δεξαμενές αποθήκευσης καυσίμων που είχε στο χώρο της, καθώς και το σύστημα διανομής τους. Η ποσότητα της διαρροής καθώς και η έναρξή της είναι άγνωστες, όμως πηγή ρύπανσης αποτελούσαν οι υπόγειες δεξαμενές αποθήκευσης βενζίνης, ντίζελ και καυσίμου JP-4 χωρητικότητας 7.6 m³ η καθεμία, καθώς και οι αγωγοί μεταφοράς τους. Το 1995 πραγματοποιήθηκαν επιτόπου μετρήσεις για την αξιολόγηση της ρύπανσης. Κύρια ευρήματα αποτελούσαν η ύπαρξη μη υδατικής φάσης που εκτεινόταν στα φρέατα παρακολούθησης MW-13 και MW-4 (Σχήμα 5.13) και η ανίχνευση κυρίως των ενώσεων ΒΤΕΧ στο υπόγειο νερό, οι οποίοι εκτείνονταν 79 m κατάντη της πηγής, στην κύρια κατεύθυνση του υπόγειου νερού. Το 1995 αποφασίστηκε να εφαρμοσθεί άντληση της μη υδατικής φάσης σε συνδυασμό με παρακολουθούμενη φυσική εξασθένηση και περιορισμό στις χρήσεις του χώρου. Όμως το διάστημα 1996 μέχρι το 2000 τα έργα αποκατάστασης αναστάληκαν, λόγω απόφασης του νομοθετικού σώματος της Βόρειας Καρολίνα. Έτσι πραγματοποιήθηκε εκ νέου έρευνα στο χώρο, όπου βρέθηκε ότι η μη υδατική έχει μετακινηθεί προς το φρέαρ παρακολούθησης MW-4 και ότι η έκταση των διαλυμένων

ρύπων φτάνει τα 85m κατάντη της πηγής (Σχήμα 5.12) και φαίνεται να έχει σχεδόν σταθεροποιηθεί. Τέλος, σύμφωνα με τους Parsons (2001) προτείνεται η ετήσια παρακολούθηση του χώρου για την αξιολόγηση της εξέλιξης της ρύπανσης. Περισσότερες λεπτομέρειες για το περιστατικό περιέχονται στον Πίνακα 5.29.



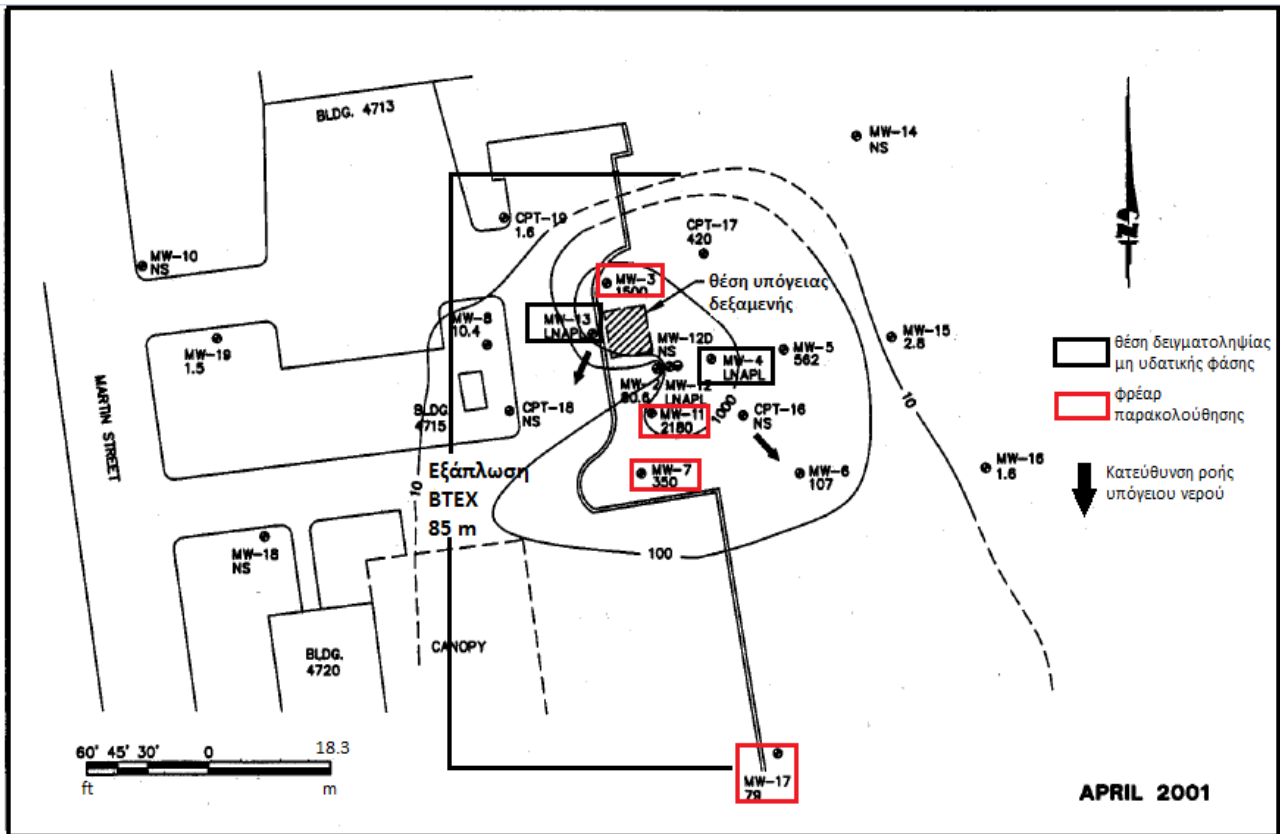
Σχήμα 5.11 Αεροπορική Βάση Σέιμουρ Τζόνσον και θέσεις των περιστατικών διαρροής JP-8 και βενζίνης-ντίζελ-JP-4 (Σχήμα 1.1, Parsons 1996b)

Πίνακας 5.29 Παρουσίαση περιστατικού Σέιμουρ Τζόνσον- βενζίνη, ντίζελ, JP-4 (Parsons 2001)

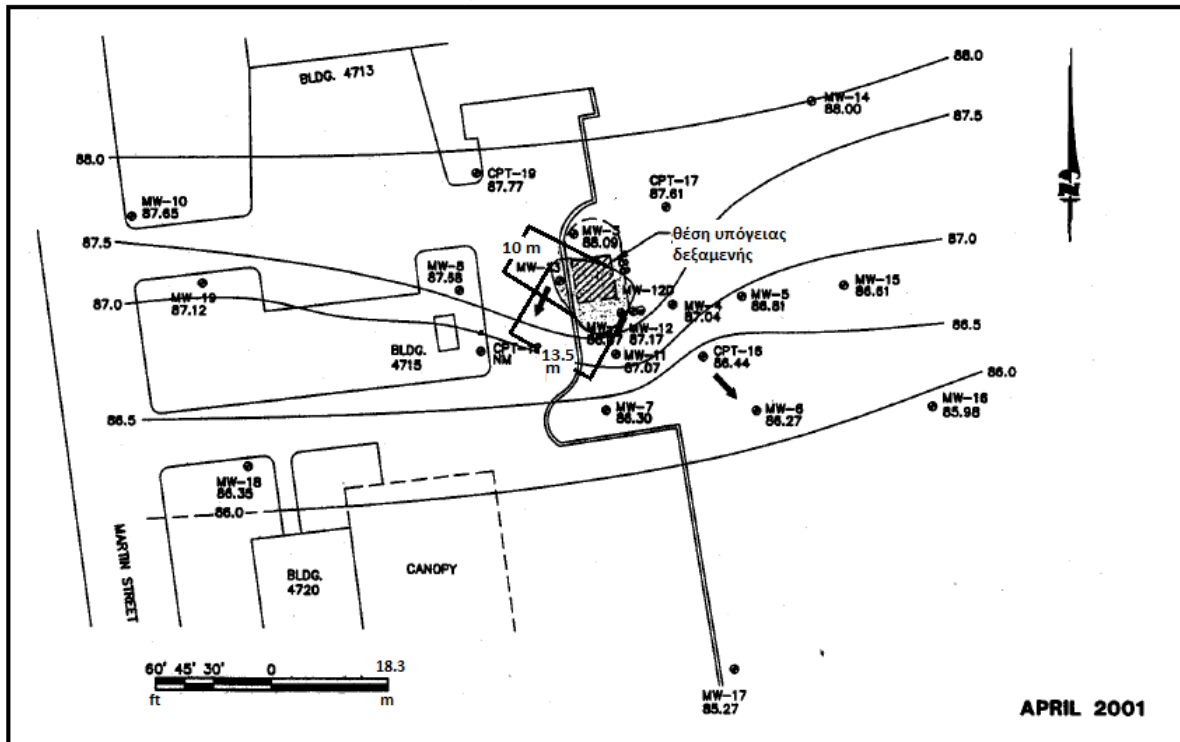
Ο χώρος
Κατηγορία χώρου
Εγκατάσταση ανεφοδιασμού καυσίμων στην αεροπορική βάση Σέιμουρ Τζόνσον κοντά στην πόλη Γκόλτσμπορο, στη Πολιτεία Βόρεια Καρολίνα.
Χρήσεις γης
Ο επιφανειακός υδροφορέας στην αεροπορική βάση δεν χρησιμοποιείται για τις ανάγκες ύδρευσης της βάσης και της ευρύτερης περιοχής. Οι ανάγκες υδροδότησης καλύπτονται από το σύστημα ύδρευσης της πόλης Γκόλτσμπορο.

Πίνακας 5.29 Παρουσίαση περιστατικού Σέιμουρ Τζόνσον- βενζίνη, ντίζελ, JP-4 (Parsons 2001) (συνέχεια)

Αίτια ρύπανσης και τύπος ρύπου
<p style="text-align: center;">Ρυπογόνος δραστηριότητα</p> <p>Η ρύπανση του υπόγειου νερού οφείλεται σε διαρροή καυσίμων από υπόγειες δεξαμενές και αγωγούς μεταφοράς. Συγκεκριμένα ο χώρος περιλάμβανε τρεις υπόγειες δεξαμενές για την αποθήκευση βενζίνης, JP-4 και ντίζελ με χωρητικότητα 7.6m³ η καθεμία. Η ρύπανση εντοπίστηκε πρώτη φορά το 1994 κατά την αφαίρεση των δεξαμενών και των αγωγών μεταφοράς.</p>
<p style="text-align: center;">Ρύποι</p> <p>Κατά τις μετρήσεις του 1995 και του 2001, ανιχνεύθηκαν στο υπόγειο νερό κυρίως οι ενώσεις ΒΤΕΧ (βενζόλιο, τολουόλιο, αιθυλοβενζόλιο, ξυλόλιο). Ακόμη ανιχνεύθηκαν η ναφθαλίνη και ισομερή του τριμεθυλοβενζολίου.</p>
Χαρακτηριστικά υπεδάφους
<p style="text-align: center;">Στρωματογραφία- Υδραυλική αγωγιμότητα</p> <p>Η στρωματογραφία του χώρου της ρύπανσης διακρίνεται αρχικά στο επιφανειακό εδαφικό στρώμα που αποτελείται από λυώδη άμμο και έχει πάχος λιγότερο από 1.5 m. Στη συνέχεια βρίσκεται εδαφικός σχηματισμός από λυώδη έως αμμώδη άργιλο πάχους 1.5-3 m. Ο υδροφορέας υπόκειται των στρωμάτων αυτών, έχει πάχος 1.5-2.5 m και αποτελείται από άμμο. Κάτω από τον υδροφορέα υπάρχει αργιλώδης στεγανός σχηματισμός. Η υδραυλική αγωγιμότητα προκύπτει 5x10⁻⁵ m/s, ως μέση τιμή από μετρήσεις που έχουν πραγματοποιηθεί στην αεροπορική βάση.</p>
<p style="text-align: center;">Υδροφόρος ορίζοντας- Υδραυλική κλίση</p> <p>Η στάθμη του υδροφόρου ορίζοντα βρίσκεται σε βάθος 3-4m κάτω από την επιφάνεια του εδάφους. Η υδραυλική κλίση είχε τιμή 0.01 το 2001 και η κατεύθυνση της ροής του υπόγειου νερού ήταν νοτιοανατολική.</p>
Έκταση ρύπανσης
<p style="text-align: center;">Πηγή των ρύπων</p> <p>Σύμφωνα με τις μετρήσεις του 2001, η μη υδατική φάση είχε διαστάσεις 13.5 x 10m, όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.13. Ακόμη, σε σύγκριση με το 1995, φαίνεται ότι έχει μετακινηθεί από το MW-13 προς το MW-4.</p>
<p style="text-align: center;">Κατανομή ρύπων</p> <p>Η έκταση των διαλυμένων ρύπων το 2001 εκτείνεται πάνω από 85 m (Σχήμα 5.12) με όριο συγκέντρωσης τα 10μg/L. Σε σύγκριση με τις μετρήσεις του 1995, παρατηρείται ότι η εξάπλωση της ρύπανσης φαίνεται να έχει σχεδόν σταθεροποιηθεί, αν και οι συγκεντρώσεις των ενώσεων ΒΤΕΧ στα φρέατα παρακολούθησης που βρίσκονται στα όρια της ρύπανσης φαίνεται να αυξάνονται με αργούς ρυθμούς.</p>
Έργα αποκατάστασης
<p>Τα έργα αποκατάστασης που αποφασίστηκαν το 1996 να εφαρμοσθούν από την Πολεμική αεροπορία των ΗΠΑ, σύμφωνα με την μελέτη των Parsons (1996b), ήταν η άντληση της μη υδατικής φάσης σε συνδυασμό με παρακολουθούμενη φυσική εξασθένηση και περιορισμό στις χρήσεις του χώρου. Έπειτα από τις μετρήσεις του 2001, προτείνεται από τους Parsons (2001) η ετήσια παρακολούθηση του χώρου για την αξιολόγηση της εξέλιξης της ρύπανσης.</p>



Σχήμα 5.12 Φρέατα παρακολούθησης και εξάπλωση ΒΤΕΧ (10μg/L)το 2001, Σέιμουρ Τζόνσον- βενζίνη, ντίζελ, JP-4 (Σχήμα 3- Parsons 2001, τροποποιημένη)



Σχήμα 5.13 Έκταση μη υδατικής φάσης το 2001, Σέιμουρ Τζόνσον- βενζίνη, ντίζελ, JP-4 (Σχήμα 2- Parsons 2001, τροποποιημένη)

5.6.1 Προσομοίωση με το λογισμικό φυσικής εξασθένησης

Δεδομένα εισόδου- από στοιχεία περιστατικού

Τα δεδομένα που απαιτούνται για την προσομοίωση με το λογισμικό παρουσιάζονται στους Πίνακες 5.30 και 5.31. Όσον αφορά τον Πίνακα 5.30, οι τιμές του προκύπτουν κυρίως από τις μελέτες των Parsons (1996b) και Parsons (2001). Συγκεκριμένα η υδραυλική αγωγιμότητα που χρησιμοποιήθηκε αναφέρεται ως η μέση τιμή από μετρήσεις που έχουν πραγματοποιηθεί γενικότερα στην αεροπορική βάση. Η υδραυλική κλίση προκύπτει από τις μετρήσεις του 2001, ενώ για το ποσοστό του οργανικού άνθρακα και το πορώδες χρησιμοποιούνται τιμές που εκτιμήθηκαν από τους Parsons (1996b, 2001). Στη συνέχεια, η μη υδατική φάση μετρήθηκε γραφικά και βρέθηκε 13.5 x 10 m. Το πάχος του υδροφορέα θεωρείται 2 m, καθώς αναφέρεται ότι κυμαίνεται από 1.5-2.5 m. Ακόμη, η μάζα της μη υδατικής φάσης ήταν άγνωστη, συνεπώς χρειάστηκε να υπολογιστεί. Αρχικά, το πάχος της θεωρήθηκε 0.208m, από τον μέσο όρο των μετρήσεων στα φρέατα παρακολούθησης MW-4 και MW-13 (Parsons, 2001). Ο βαθμός κορεσμού της θεωρήθηκε ίσος με 32.5%, ως η μέση τιμή από το εύρος που αναφέρεται στους Newell et al. (1995) στην κορεσμένη ζώνη. Έτσι υπολογίστηκε η μάζα της μη υδατικής φάσης από τις διαστάσεις της, το πορώδες, τον βαθμό κορεσμού και με πυκνότητα 773 kg/m³, που προέκυψε ως μέσος όρος της πυκνότητας της βενζίνης, του ντίζελ και του καυσίμου JP-4 (Gustafson et al. 1997). Ακόμη, στον Πίνακα 5.31 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των ρύπων κατάντη της πηγής στα φρέατα παρακολούθησης MW-3, MW-11, MW-7 και MW-17 από τις μετρήσεις του 2001. Η επιλογή των συγκεκριμένων φρεάτων για την προσομοίωση με το λογισμικό θεωρήθηκε η βέλτιστη, διότι το φρέαρ παρακολούθησης M-17 παρουσίασε αυξητική τάση στις συγκεντρώσεις των ρύπων από το 1995 έως το 2001 και είναι το πιο απομακρυσμένο από την πηγή στην κατεύθυνση της ροής του υπόγειου νερού. Όσον αφορά τις οξειδοαναγωγικές συνθήκες, με την εισαγωγή των συγκεντρώσεων των δεκτών ηλεκτρονίων καθορίστηκαν δύο γεωχημικές ζώνες (αναγωγή σιδήρου και αερόβια), όμως έγινε η παραδοχή ότι επικρατούν ενιαίες συνθήκες αναγωγής σιδήρου, για τη βέλτιστη προσέγγιση του ρυθμού εξασθένησης από την κατανομή των συγκεντρώσεων κατάντη της πηγής.

Πίνακας 5.30 Δεδομένα εισόδου στο λογισμικό, Σέιμουρ Τζόνσον- βενζίνη, ντίζελ, JP-4 (Parsons 2001)

Παράμετρος	Τιμή	Ρύποι	Ποσοστό κατά βάρος στα καύσιμα (%) ^α
Υδραυλική αγωγιμότητα (m/ημέρα)	4.5	βενζόλιο τολουόλιο αιθυλοβενζόλιο ξυλόλιο ναφθαλίνη	0.82 3.9 0.72 2.3 0.43
Υδραυλική κλίση (m/m)	0.01		
Ποσοστό οργανικού άνθρακα (%)	0.22		
Ενεργό Πορώδες (=Πορώδες)	0.3		
Μήκος πηγής (m)	13.5		
Πλάτος πηγής (m)	10		
Πάχος υδροφορέα (m)	2		
Μάζα μη-υδατικής φάσης (kg)	2116		

α. Μέσος όρος από τα ποσοστά της βενζίνης, ντίζελ και καυσίμου JP-4 (Gustafson et al. 1997)

Πίνακας 5.31 Συγκεντρώσεις των ρύπων στα φρέατα παρακολούθησης κατάντη της πηγής το 1994, Σέιμουρ Τζόνσον- βενζίνη, ντίζελ, JP-4 (Πίνακες 3 και 4, Parsons 2001)

Ρύποι	Φρέατα παρακολούθησης			
	MW-3	MW-11	MW-7	MW-17
	Απόσταση από την πηγή(m)			
	0	21	32	81
Συγκεντρώσεις (µg/L)				
βενζόλιο	217	993	349	77.5
τολουόλιο	73.1	633	<1	1.3
αιθυλοβενζόλιο	355	108	<0.5	<0.5
ξυλόλιο	852	450	1.2	<0.5
ναφθαλίνη	117	<1	43.2	3.3

* Με έντονη γραφή απεικονίζονται οι μέγιστες συγκεντρώσεις των διαλυμένων ρύπων

Δεδομένα εισόδου- υπολογισμένα από το λογισμικό

Από την εισαγωγή των δεδομένων στο λογισμικό προκύπτουν κάποια ενδιάμεσα αποτελέσματα, τα οποία χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό των τελικών αποτελεσμάτων. Τα δεδομένα αυτά παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.32. Αρχικά η ταχύτητα του υπόγειου νερού υπολογίστηκε περίπου 55m/ έτος. Επίσης, σύμφωνα με τους

συντελεστές υστέρησης, υποδεικνύεται ότι ο μηχανισμός της εισρόφησης συνεισφέρει σημαντικά στην καθυστέρηση των ρύπων στο συγκεκριμένο χώρο.

Πίνακας 5.32 Δεδομένα εισόδου- υπολογισμένα από το λογισμικό, Σέιμουρ Τζόνσον-βενζίνη, ντίζελ, JP-4

Ταχύτητα μεταγωγής v (m/ημέρα)	Συντελεστής διαμήκους μηχανικής διασποράς α_x (m)	Συντελεστής εγκάρσιας μηχανικής διασποράς α_y (m)	Ρύπος	Συντελεστής υστέρησης R (-)
0.15	6.08	0.30	βενζόλιο	2.1
			τολουόλιο	4.18
			αιθυλοβενζόλιο	8.3
			ξυλόλιο	8.99
			ναφθαλίνη	12.48

5.6.2 Αποτελέσματα λογισμικού

Τα αποτελέσματα του λογισμικού παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.33. Αρχικά, πρέπει να αναφερθεί ότι εκτός από το βενζόλιο και τη ναφθαλίνη, οι υπόλοιπες ενώσεις έχουν συγκεντρώσεις μικρότερες από το όριο τους στο πόσιμο νερό. Έτσι η προσομοίωση έγινε με συγκέντρωση συμμόρφωσης 5 $\mu\text{g/L}$, που είναι το όριο του βενζολίου. Όσον αφορά τη μέγιστη εξάπλωση των διαλυμένων ρύπων, προκύπτει ότι το βενζόλιο θα επεκταθεί περισσότερο και θα φτάσει 161 m κατάντη της πηγής μέχρι να σταθεροποιηθεί μετά από 7 περίπου χρόνια. Στη συνέχεια, η ναφθαλίνη χρειάζεται σχεδόν 40 χρόνια, δηλαδή πάνω από τέσσερις φορές το χρόνο του βενζολίου, για να σταθεροποιηθεί. Βέβαια, η μέγιστη επέκτασή της δεν φαίνεται να ξεπερνά τα 105m για το όριο των 5 $\mu\text{g/L}$. Οι υπόλοιποι ρύποι επεκτείνονται λιγότερο από 100m και σταθεροποιούνται σε πιο σύντομο χρονικό διάστημα από τη ναφθαλίνη. Επιπλέον, για τη μάζα της μη υδατικής φάσης που θεωρήθηκε ότι διέρρευσε, η ναφθαλίνη φαίνεται να χρειάζεται τον περισσότερο χρόνο για να εξυγιανθεί από την πηγή. Το αποτέλεσμα αυτό είναι αναμενόμενο λόγω της μικρότερης διαλυτότητας που έχει συγκριτικά με τους υπόλοιπους ρύπους.

Πίνακας 5.33 Αποτελέσματα λογισμικού, Σέιμουρ Τζόνσον- βενζίνη, ντίζελ, JP-4

Ρύποι	NAC (1/m)	T _{1/2} (ημέρες)	POC (m)	TOS (έτη)	TOR (έτη)	
					MCL	5μg/L
Βενζόλιο	0.0313	124	161	7.3	10.2	
Τολουόλιο	0.0625	54	89	6.5	11.5	27.4
Αιθυλοβενζόλιο	0.0732	44	51	9.8	5.5	59
Ξυλόλιο	0.087	35	53	9.7	0	56.6
Ναφθαλίνη	0.0227	178	105	39.7	62.1	>100

Σημείωση: Συγκέντρωση Συμμόρφωση= 5 μg/L

MCL= Maximum Contaminant Level- Μέγιστο επιτρεπτό όριο στο πόσιμο νερό,

NAC= Natural Attenuation Capacity- Ικανότητα φυσικής εξασθένησης του υδροφορέα,

T_{1/2} =Χρόνος ημιζωής,

POC= Point of Compliance- Μέγιστη εξάπλωση της ρύπανσης,

TOS= Time of Stabilization- Χρόνος σταθεροποίησης της ρύπανσης,

TOR= Time of Remediation- Χρόνος εξυγίανσης της πηγής

5.7 Περιστατικό ρύπανσης υπεδάφους με Ντίζελ:

Στρατιωτική Βάση Σώματος Πεζοναυτών Πέντλετον, Περιοχή 14, Χώρος 1441, Καλιφόρνια, ΗΠΑ

Το παρόν περιστατικό αφορά την στρατιωτική βάση του σώματος πεζοναυτών Πέντλετον στην Καλιφόρνια. Το 1997 εντοπίστηκε διαρροή ντίζελ από υπόγεια δεξαμενή χωρητικότητας 3.8m³ και αφαιρέθηκε από τη θέση της. Η αξιολόγηση του χώρου ξεκίνησε το 1998, όπου πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις σε εδαφικά δείγματα και σε φρέατα παρακολούθησης του υπόγειου νερού για το σύνολο των υδρογονανθράκων του πετρελαίου της κατηγορίας ντίζελ (Total Petroleum Hydrocarbons- diesel, TPH-d), για πτητικούς υδρογονάνθρακες (Volatile Organic Compounds, VOCs), όπου περιλαμβάνονται οι ενώσεις BTEX και για πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες (PAHs), όπου περιλαμβάνεται η ναφθαλίνη. Μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν και τα επόμενα έτη. Γεωλογικά η περιοχή αποτελείται από ένα ρηχό στρώμα άμμου του οποίου υπόκειται γρανιτικό βραχώδες υπόβαθρο. Ακόμα έπειτα από μετρήσεις βρέθηκε ότι στη θέση του φρέατος παρακολούθησης MW2 (Σχήμα 5.14) υπάρχει ανάστροφο ρήγμα, το οποίο επηρέασε τη ροή του υπόγειου νερού και συνεπώς και των διαλυμένων ρύπων. Για την αποκατάσταση της περιοχής, το 2006 πραγματοποιήθηκε εκσκαφή 123 m³ ρυπασμένου

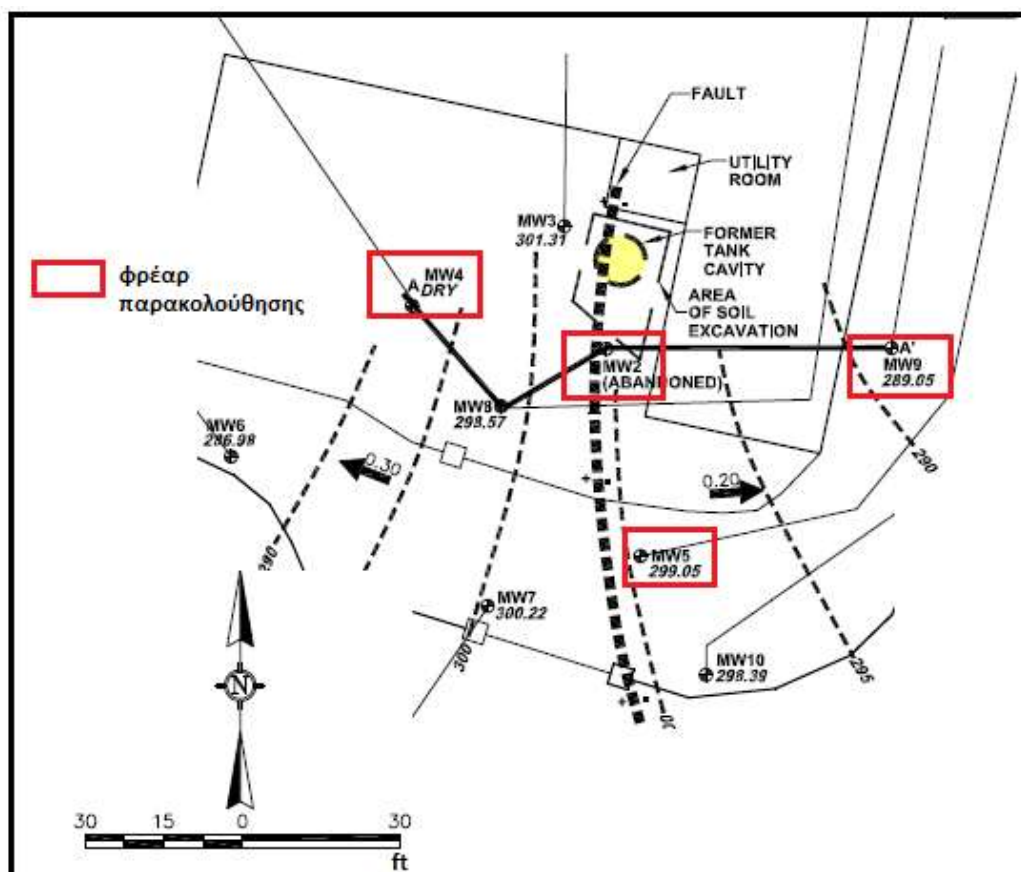
εδάφους και το 2007 τοποθετήθηκε στο φρέαρ παρακολούθησης MW5 απορροφητικό υλικό για την αφαίρεση της μη υδατικής φάσης. Σύμφωνα με την μελέτη που πραγματοποιήθηκε για την τεχνική υπηρεσία του Πολεμικού Ναυτικού των ΗΠΑ (Naval Facilities Engineering Command- NAVFAC, 2009), αποφασίστηκε να σταματήσει η αποκατάσταση και η παρακολούθηση του χώρου, καθώς σύμφωνα με τις μετρήσεις σε αυτόν, προέκυψε ότι είχε πραγματοποιηθεί επαρκής αφαίρεση της πηγής της ρύπανσης και ότι η μάζα των ρύπων μειώνεται στον επιθυμητό βαθμό από τους μηχανισμούς της φυσικής εξασθένησης. Περισσότερες λεπτομέρειες παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.34.

Πίνακας 5.34 Παρουσίαση περιστατικού Πέντλετον (NAVFAC 2009)

Ο χώρος
<p style="text-align: center;">Κατηγορία χώρου</p> <p>Ο χώρος 1441 (Site 1441) βρίσκεται στην στρατιωτική βάση του Σώματος Πεζοναυτών Πέντλετον, στην Καλιφόρνια. Στο συγκεκριμένο χώρο βρίσκεται το κτίριο 1441 το οποίο στεγάζει γραφεία.</p>
<p style="text-align: center;">Χρήσεις γης</p> <p>Το πιο κοντινό σημείο ύδρευσης βρίσκεται 3.4km βορειοδυτικά της ρυπασμένης περιοχής. Επιπλέον, ο χώρος βρίσκεται σε απόσταση 131m δυτικά από το ρυάκι Πίλγκριμ, το οποίο χρησιμοποιείται για άρδευση και σε διάφορους βιομηχανικούς σκοπούς.</p>
Αίτια ρύπανσης και τύπος ρύπου
<p style="text-align: center;">Ρυπογόνος δραστηριότητα</p> <p>Η ρύπανση του υπόγειου νερού ανιχνεύθηκε το 1997 και προήλθε από τη διαρροή υπόγειας δεξαμενής αποθήκευσης ντίζελ χωρητικότητας 3.8m³.</p>
<p style="text-align: center;">Ρύποι</p> <p>Το υπόγειο νερό αναλύθηκε για το σύνολο των υδρογονανθράκων του πετρελαίου της κατηγορίας ντίζελ (Total Petroleum Hydrocarbons- diesel, TPH-d), για πτητικούς υδρογονάνθρακες (Volatile Organic Compounds, VOCs), όπου περιλαμβάνονται οι ενώσεις BTEX και για πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες (PAHs), όπου περιλαμβάνεται η ναφθαλίνη.</p>
Χαρακτηριστικά υπεδάφους
<p style="text-align: center;">Στρωματογραφία</p> <p>Κάτω από την περιοχή που βρίσκεται το κτίριο 1441, υπάρχει αμμώδες εδαφικό στρώμα με πάχος που κυμαίνεται από 1.5 έως 3 m. Ο υδροφορέας υπόκειται αυτού και αποτελείται από γρανιτικό βραχώδες υλικό. Σύμφωνα με τις επιτόπου μετρήσεις που έγιναν στον χώρο διαπιστώθηκε η ύπαρξη αναστροφικού ρήγματος το οποίο βρίσκεται στην περιοχή του φρέατος παρακολούθησης MW2 (Σχήμα 5.14).</p>
<p style="text-align: center;">Υδροφόρος ορίζοντας-Υδραυλική κλίση</p> <p>Λόγω του ρήγματος που υπάρχει, όπως ήδη αναφέρθηκε, το υπόγειο νερό ρέει δυτικά και ανατολικά με υδραυλικές κλίσεις 0.3 και 0.2 αντίστοιχα. Η στάθμη του υδροφόρου ορίζοντα στην περιοχή που ήταν η υπόγεια δεξαμενή, βρίσκεται 2.4 m κάτω από την επιφάνεια του εδάφους, ενώ κατόντη δυτικά και ανατολικά βρίσκεται σε βάθος 9 m.</p>

Πίνακας 5.34 Παρουσίαση περιστατικού Πέντλετον (NAVFAC 2009) (συνέχεια)

Έκταση ρύπανσης
<p style="text-align: center;">Πηγή των ρύπων</p> <p>Σύμφωνα με τη μελέτη, είχε ανιχνευθεί μη υδατική φάση κυρίως στο φρέαρ παρακολούθησης MW5 μέχρι το 2007, όπου είχε πάχος 0.015 m. Η θέση αυτή όπως φαίνεται από το Σχήμα βρίσκεται νότια της περιοχής που υπήρχε η υπόγεια δεξαμενή και πιθανώς σχετίζεται με το ρήγμα, το οποίο φαίνεται να επηρέασε την κατεύθυνση της ροής του ρύπου.</p>
<p style="text-align: center;">Κατανομή των ρύπων</p> <p>Οι συγκεντρώσεις των διαλυμένων ρύπων το 2009 δεν ξεπερνούν τα 18m δυτικά και 12m ανατολικά, σύμφωνα με το δευτερεύον όριο για θέματα γεύσης και οσμής που έχει τεθεί από την πολιτεία της Καλιφόρνια για το σύνολο των υδρογονανθράκων του πετρελαίου της κατηγορίας ντίζελ (0.1mg/L). Η έκταση των διαλυμένων ρύπων το 2009 φαίνεται αρκετά περιορισμένη και οι συγκεντρώσεις των ενώσεων ΒΤΕΧ και της ναφθαλίνης είναι κάτω από το όριο στο πόσιμο νερό.</p>
Έργα αποκατάστασης
<p>Το 1997 αφαιρέθηκε η υπόγεια δεξαμενή και το 2006 πραγματοποιήθηκε εκσκαφή 123 m³ ρυπασμένου εδάφους, από την περιοχή όπου βρισκόταν η υπόγεια δεξαμενή (Σχήμα 5.14). Ακόμα, το 2007 χρησιμοποιήθηκε απορροφητικό υλικό για την αφαίρεση της μη υδατικής φάσης από το φρέαρ παρακολούθησης MW-5.</p>



Σχήμα 5.14 Θέσεις φρεάτων παρακολούθησης, Πέντλετον (Σχήμα 2-4, NAVFAC 2009)

5.7.1 Προσομοίωση με το λογισμικό φυσικής εξασθένησης

Αρχικά πρέπει να αναφερθεί, ότι στα πλαίσια της NAVFAC (2009), περιλαμβάνεται η προσομοίωση του περιστατικού με το αναλυτικό μοντέλο BIOSCREEN, καθώς και τα αποτελέσματα που εξήχθησαν από αυτό. Η προσομοίωση αυτή έγινε για την αξιολόγηση της φυσικής εξασθένησης των ρύπων προκειμένου να επιβεβαιωθεί ότι θα αποφευχθεί στο μέλλον η επαφή με τους αποδέκτες που βρίσκονται πιο κοντά. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι για την κίνηση των ρύπων ανατολικά της υπόγειας δεξαμενής, που φαίνεται ότι έχει μετακινηθεί και το μεγαλύτερο ποσοστό τους, οι ρύποι δεν θα επεκταθούν πάνω από 40 m κατάντη του φρέατος MW5 και θα έχουν φτάσει σε επιτρεπτά όρια μέσα σε 10 χρόνια. Τα αποτελέσματα αυτά σε συνδυασμό με τα συμπεράσματα από τις επιτόπου μετρήσεις, έδειξαν ότι η φυσική εξασθένηση λειτουργεί αποτελεσματικά στον συγκεκριμένο χώρο και συνεισέφεραν στην ολοκλήρωση της αποκατάστασης του περιστατικού.

Στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής, η μεταφορά των διαλυμένων ρύπων στο γρανιτικό βραχώδες υπόβαθρο που βρίσκεται ο υδροφορέας, προσομοιώθηκε και για τις δύο κατευθύνσεις της ροής του υπόγειου νερού λόγω του ρήγματος. Έτσι η προσομοίωση έγινε με βάση τα φρέατα παρακολούθησης που βρίσκονται κατάντη δυτικά και ανατολικά της θέσης όπου βρισκόταν η υπόγεια δεξαμενή (MW2-MW4, MW5-MW9). Τα δεδομένα που απαιτούνται και για τις δύο προσομοιώσεις παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.35. Τα συγκεκριμένα δεδομένα προκύπτουν έπειτα από τις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν και αναφέρονται στη μελέτη είτε από τις θεωρήσεις που έγιναν για την προσομοίωση με το αναλυτικό μοντέλο BIOSCREEN, είτε από θεωρήσεις της παρούσας εργασίας.

Πιο αναλυτικά, οι τιμές της υδραυλικής αγωγιμότητας, του ποσοστού του οργανικού άνθρακα και για το ενεργό πορώδες ελήφθησαν ίδιες από αυτές που χρησιμοποιήθηκαν κατά την μοντελοποίηση του υδροφορέα στη μελέτη της NAVFAC (2009) για την προσομοίωση του με το BIOSCREEN. Η υδραυλική κλίση προκύπτει από τις μετρήσεις της στάθμης του υπόγειου νερού, ίση με $i = 0.2$ και 0.3 για την ανατολική και δυτική κατεύθυνση της ροής του υπόγειου νερού. Οι διαστάσεις της πηγής μετρήθηκαν γραφικά και θεωρήθηκαν ίσες με τις διαστάσεις της εκσκαφής του ρυπασμένου εδάφους που πραγματοποιήθηκε το 2006 (Σχήμα 5.14). Όσον αφορά τη μάζα της μη υδατικής φάσης υπολογίστηκε με συνδυασμό μετρήσεων και παραδοχών και βρέθηκε ίση με 491.4 kg. Αρχικά, για τον υπολογισμό της χρησιμοποιήθηκε η τιμή 0.18 m ως πάχος της μη υδατικής φάσης, που προέκυψε από το μέσο όρο των μετρήσεων στα φρέατα MW1, MW2, MW5, στα οποία είχε ανιχνευθεί η μη υδατική φάση και η πυκνότητα θεωρήθηκε ίση με 840 kg/

m³ (Πίνακας 3.1, NAVFAC 2009). Έτσι υπολογίστηκε από τις διαστάσεις της πηγής που αναφέρθηκαν, το πορώδες, την πυκνότητα και με βαθμό κορεσμού ίσο με 32.5%, ο οποίος θεωρήθηκε ως η μέση τιμή από το εύρος που αναφέρεται στους Newell et al. (1995) στην κορεσμένη ζώνη. Ακόμα, στον Πίνακα 5.35 παρουσιάζονται τα ποσοστά κατά βάρος στο ντίζελ.

Πίνακας 5.35 Δεδομένα εισόδου στο λογισμικό, Πέντλετον (α. NAVFAC 2009, β. Gustafson et al. 1997)

Παράμετρος	Τιμή ^α	Ρύποι	Ποσοστό κατά βάρος στο ντίζελ (%) ^β
Υδραυλική αγωγιμότητα (m/ημέρα)	0.16		
Υδραυλική κλίση (m/m)	0.3 (δυτικά)/ 0.2(ανατολικά)	βενζόλιο	0.05
Ποσοστό οργανικού άνθρακα (%)	0.13	τολουόλιο	0.353
Ενεργό Πορώδες (=Πορώδες)	0.1	αιθυλοβενζόλιο	0.1
Μήκος πηγής (m)	5	ξυλόλιο	0.6
Πλάτος πηγής (m)	20	ναφθαλίνη	0.405
Πάχος υδροφορέα (m)	5		
Μάζα μη-υδατικής φάσης (kg)	491		

➤ Προσομοίωση της εξάπλωσης των ρύπων δυτικά (MW2 - MW4)

Στον Πίνακα 5.36 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των ρύπων το 1998 στα φρέατα παρακολούθησης MW2 και MW4 για την προσομοίωση με το λογισμικό. Τα συγκεκριμένα φρέατα επιλέχθηκαν λόγω του ότι βρίσκονται στην κατεύθυνση της ροής του υπόγειου νερού, ενώ η χρονολογία δειγματοληψίας επιλέχθηκε βάσει των μέγιστων συγκεντρώσεων στα φρέατα παρακολούθησης. Τέλος για την προσομοίωση επιλέχθηκε συγκέντρωση συμμόρφωσης των ρύπων το 1 µg/L και θεωρήθηκε ενιαία ζώνη αναγωγής θείου.

Πίνακας 5.36 Συγκεντρώσεις των ρύπων στα φρέατα παρακολούθησης- προσομοίωση της εξάπλωσης των ρύπων δυτικά (MW2 - MW4) το 1998, Πέντλετον (Πίνακας 2.1, NAVFAC 2009)

Ρύποι	Φρέατα παρακολούθησης	
	MW2	MW4
	Απόσταση από την πηγή(m)	
	0	12
	Συγκεντρώσεις (µg/L)	
Βενζόλιο	22	0.75
Τολουόλιο	1.9	<O. A (0.1)
Αιθυλοβενζόλιο	9.8	<O. A (0.1)
Ξυλόλιο	44.7	1.81
Ναφθαλίνη	120	<O. A (0.1)

O.A.= Όριο Ανίχνευσης

* Με έντονη γραφή απεικονίζονται οι μέγιστες συγκεντρώσεις των διαλυμένων ρύπων
Στην παρένθεση σημειώνεται η τιμή που προσομοιώθηκε με το λογισμικό

Δεδομένα εισόδου- υπολογισμένα από το λογισμικό

Στον Πίνακα 5.37 παρουσιάζονται τα ενδιάμεσα αποτελέσματα από το λογισμικό που υπολογίστηκαν από τις δύο επιλύσεις και χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό των τελικών μεγεθών. Εδώ παρατηρείται ότι η ταχύτητα του υπόγειου νερού υπολογίστηκε 175m/ έτος, που την καθιστά τη μεγαλύτερη σε σύγκριση με τις ταχύτητες των υπόλοιπων περιστατικών της παρούσας εργασίας. Ακόμη ο συντελεστής υστέρησης είναι αρκετά μεγάλος για όλους τους ρύπους, λόγω του κλάσματος του οργανικού άνθρακα, του πορώδους και της τιμής της ξηρής πυκνότητας του εδάφους που υπολογίζεται από το πορώδες ίσο με 2.385g/cm³.

Πίνακας 5.37 Δεδομένα εισόδου- υπολογισμένα από το λογισμικό- προσομοίωση της εξάπλωσης των ρύπων δυτικά (MW2 - MW4), Πέντλετον

Ταχύτητα μεταγωγής v (m/ημέρα)	Συντελεστής διαμήκους μηχανικής διασποράς α_x (m)	Συντελεστής εγκάρσιας μηχανικής διασποράς α_y (m)	Ρύπος	Συντελεστής υστέρησης R (-)
0.48	1.27	0.06	βενζόλιο	3.52
			τολουόλιο	8.26
			αιθυλοβενζόλιο	17.65
			ξυλόλιο	19.2
			ναφθαλίνη	27.17

5.7.2 Αποτελέσματα λογισμικού- προσομοίωση της εξάπλωσης των ρύπων δυτικά (MW2 - MW4), Πέντλετον

Αρχικά πρέπει να αναφερθεί, ότι τα δεδομένα ως προς τις συγκεντρώσεις ήταν αρκετά περιορισμένα, καθώς μόνο δύο φρέατα παρακολούθησης θεωρήθηκαν αξιόπιστα λόγω του ότι βρίσκονταν στην κατεύθυνση της ροής. Πραγματοποιήθηκε προσομοίωση και με άλλους συνδυασμούς φρεάτων, όπως του MW1- MW3 και MW2- MW3- MW4 για τη διερεύνηση τυχόν διαφορών, ωστόσο το εύρος των τιμών των αποτελεσμάτων τους ήταν περίπου το ίδιο.

Στον Πίνακα 5.38 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του λογισμικού από την προσομοίωση με τα δεδομένα του 1998. Όσον αφορά τους χρόνους ημιζωής, παρατηρείται ότι είναι πολύ μικροί τόσο συγκριτικά με τις τιμές που προέκυψαν από τα υπόλοιπα περιστατικά της παρούσας εργασίας, όσο και με τις τιμές της βιβλιογραφίας. Το ίδιο συμβαίνει και με τη μέγιστη εξάπλωση των ρύπων, οι οποίοι φαίνεται να φτάνουν μόλις τα 14 m κατάντη της πηγής. Συγκεκριμένα, με όριο συμμόρφωσης το 1μg/L φαίνεται ότι το ξυλόλιο επεκτείνεται περισσότερο και φτάνει τα 14 m, ενώ το βενζόλιο και η ναφθαλίνη επεκτείνονται 10m και 8m αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα αυτά είναι σύμφωνα με τις μετρήσεις των επόμενων ετών, καθώς δεν βρέθηκαν ανιχνεύσιμες συγκεντρώσεις των ρύπων στα πιο απομακρυσμένα από την πηγή φρέατα παρακολούθησης MW4 και MW6, υποδεικνύοντας ότι η εξάπλωση όντως περιορίστηκε κοντά στην πηγή. Επιπλέον φαίνεται ότι σταθεροποιήθηκε σε αυτή την απόσταση σε σύντομο χρονικό διάστημα, κάτι που φαίνεται και από τα αποτελέσματα του λογισμικού, όπου το ξυλόλιο χρειάζεται 2 χρόνια

για να σταθεροποιηθεί, η ναφθαλίνη 1.2 χρόνια και οι υπόλοιποι κάτω από έναν χρόνο. Τέλος, για την ποσότητα διαρροής των 491 kg, οι χρόνοι εξυγίανσης των ρύπων από την πηγή ποικίλλουν και είναι ανάλογες της διαλυτότητας και του ποσοστού τους στο καύσιμο. Έτσι χαρακτηριστικά η ναφθαλίνη, που έχει τη μικρότερη διαλυτότητα, χρειάζεται σχεδόν 30 χρόνια για να διαλυθεί από τη μη υδατική φάση, ενώ το βενζόλιο μόλις 1.1 χρόνια.

Πίνακας 5.38 Αποτελέσματα λογισμικού- προσομοίωση της εξάπλωσης των ρύπων δυτικά (MW2 - MW4), Πέντλετον

Ρύποι	NAC (1/m)	T _{1/2} (ημέρες)	POC (m)	TOS (έτη)	TOR (έτη)
βενζόλιο	0.2816	3.8	10	0.3	1.1
τολουόλιο	0.2454	4.5	2	0.4	5.1
αιθυλοβενζόλιο	0.3821	2.5	5	0.9	8.9
ξυλόλιο	0.2672	4	14	2.1	14.1
ναφθαλίνη	0.5908	1.4	8	1.2	29.1

Σημείωση: Συγκέντρωση Συμμόρφωση= 1μg/L

NAC= Natural Attenuation Capacity- Ικανότητα φυσικής εξασθένησης του υδροφορέα,

T_{1/2}=Χρόνος ημιζωής,

POC= Point of Compliance- Μέγιστη εξάπλωση της ρύπανσης,

TOS= Time of Stabilization- Χρόνος σταθεροποίησης της ρύπανσης,

TOR= Time of Remediation- Χρόνος εξυγίανσης της πηγής

➤ Προσομοίωση της εξάπλωσης των ρύπων ανατολικά (MW5 - MW9)

Στον Πίνακα 5.39 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των ρύπων το 2009 στα φρέατα παρακολούθησης MW5 και MW9 για την προσομοίωση με το λογισμικό. Αρχικά, τα συγκεκριμένα φρέατα επιλέχθηκαν λόγω του ότι βρίσκονται στην κατεύθυνση της ροής του υπόγειου νερού. Επίσης, η χρονολογία δειγματοληψίας επιλέχθηκε βάσει της ύπαρξης δεδομένων, διότι δεν υπήρχαν προηγούμενες μετρήσεις στο φρέαρ MW9 εκτός από το 2008, όπου οι τιμές των συγκεντρώσεων ήταν μικρότερες, άρα του 2009 θεωρήθηκαν δυσμενέστερες. Ακόμα, προσομοιώθηκαν μόνο το ξυλόλιο και η ναφθαλίνη. Αυτό έγινε διότι, το βενζόλιο και το αιθυλοβενζόλιο παρουσίαζαν αύξηση των συγκεντρώσεών τους

(από 0.35μg/L σε 2.6 μg/L για το βενζόλιο, από 0.33 μg/L σε 1.8 μg/L για το αιθυλοβενζόλιο), με αποτέλεσμα να μην μπορούν να προσομοιωθούν από το λογισμικό, ενώ για το τολουόλιο δεν υπήρχαν καταγεγραμμένες συγκεντρώσεις. Τέλος για την προσομοίωση επιλέχθηκε ως συγκέντρωση συμμόρφωσης των ρύπων το 1 μg/L και θεωρήθηκε ενιαία ζώνη αναγωγής θείου.

Πίνακας 5.39 Συγκεντρώσεις των ρύπων στα φρέατα παρακολούθησης- προσομοίωση της εξάπλωσης των ρύπων ανατολικά (MW5 - MW9) το 2009 (Πίνακας 2.1, NAVFAC 2009)

Ρύποι	Φρέατα παρακολούθησης	
	MW5	MW9
	Απόσταση από την πηγή(m)	
	0	18.3
	Συγκεντρώσεις (μg/L)	
ξυλόλιο	2.71	1.14
ναφθαλίνη	2.1	1.8

* Με έντονη γραφή απεικονίζονται οι μέγιστες συγκεντρώσεις των διαλυμένων ρύπων

Δεδομένα εισόδου- υπολογισμένα από το λογισμικό

Στον Πίνακα 5.40 παρουσιάζονται τα ενδιάμεσα αποτελέσματα που υπολογίστηκαν από το λογισμικό και χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό των τελικών μεγεθών. Εδώ παρατηρείται ότι η ταχύτητα του υπόγειου νερού βρέθηκε 117m/έτος, που αν και μικρότερη συγκριτικά με την ταχύτητα που υπολογίστηκε για την δυτική κατεύθυνση του υπόγειου νερού, παραμένει αρκετά μεγάλη σε σύγκριση με τις ταχύτητες των υπόλοιπων περιστατικών της παρούσας εργασίας. Όσον αφορά τον συντελεστή υστέρησης είναι ίδιος και σχολιάστηκε παραπάνω.

Πίνακας 5.40 Δεδομένα εισόδου- υπολογισμένα από το λογισμικό- προσομοίωση της εξάπλωσης των ρύπων ανατολικά (MW5 - MW9)

Ταχύτητα μεταγωγής v (m/ημέρα)	Συντελεστής διαμήκους μηχανικής διασποράς α_x (m)	Συντελεστής εγκάρσιας μηχανικής διασποράς α_y (m)	Ρύπος	Συντελεστής υστέρησης R (-)
0.32	2.98	0.15	ξυλόλιο ναφθαλίνη	19.2 27.17

5.7.3 Αποτελέσματα λογισμικού- προσομοίωση της εξάπλωσης των ρύπων ανατολικά (MW5 - MW9)

Στον Πίνακα 5.41 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του λογισμικού από την προσομοίωση με τα δεδομένα για το 2009. Προτού σχολιαστούν τα αποτελέσματα του λογισμικού, πρέπει να αναφερθεί ότι οι τιμές των συγκεντρώσεων, τόσο για το ξυλόλιο και τη ναφθαλίνη, όσο και για τους υπόλοιπους ρύπους που δεν προσομοιώθηκαν με το λογισμικό, είναι κάτω από το όριό τους στο πόσιμο νερό. Αρχικά, οι χρόνοι ημιζωής αν και δεν αφορούν συγκεντρώσεις των ρύπων πάνω από το όριό τους στο πόσιμο νερό, είναι πιο κοντά στις αναφερόμενες τιμές από τη βιβλιογραφία. Στη συνέχεια, για συγκέντρωση συμμόρφωσης ίση με $1\mu\text{g/L}$, φαίνεται ότι η ναφθαλίνη επεκτείνεται περισσότερο από το ξυλόλιο και σταθεροποιείται στα 49m έπειτα από 24 σχεδόν χρόνια, ενώ το ξυλόλιο σταματά να επεκτείνεται στα 21 m κατάντη του MW5 σε 8.5 χρόνια. Το αποτέλεσμα του λογισμικού φαίνεται να είναι σύμφωνο αν και πιο συντηρητικό ως προς τη μέγιστη εξάπλωση που υπολογίστηκε με το αναλυτικό μοντέλο BIOSCREEN, που βρήκε ότι τα πετρελαιοειδή στο ρυπασμένο χώρο θα επεκταθούν 40m κατάντη του MW5. Όσον αφορά το χρόνο σταθεροποίησης, με βάση το αποτέλεσμα της ναφθαλίνης, το λογισμικό NAS υπολόγισε πάνω από το διπλάσιο χρόνο σε σχέση με το BIOSCREEN, που όπως έχει ήδη αναφερθεί βρήκε ότι οι ρύποι θα σταματήσουν να επεκτείνονται μετά από 10 χρόνια. Η προσομοίωση για την ανατολική κατεύθυνση της ροής έγινε με δεδομένα που αφορούν μετρήσεις 11 χρόνια μετά την προσομοίωση για την δυτική κατεύθυνση. Όμως, λόγω της μικρότερης ταχύτητας του υπόγειου νερού οι ρύποι χρειάζονται περισσότερο χρόνο για να διαλυθούν από τη μη υδατική φάση. Έτσι παρά τη μικρότερη συγκέντρωση της ναφθαλίνης στην περιοχή της πηγής 11 χρόνια μετά, υπολογίστηκε ότι χρειάζεται 34.7 χρόνια για να διαλυθεί από τη μη υδατική φάση στο φρέαρ παρακολούθησης MW5.

Συμπερασματικά, από τις δύο προσομοιώσεις που έγιναν φαίνεται ότι οι ρύποι θα εξαπλωθούν περισσότερο στα ανατολικά. Βέβαια και στις δύο διευθύνσεις διαπιστώνεται ότι θα παραμείνουν κοντά στην πηγή και θα εξαπλωθούν πολύ λιγότερο από τη μέση αναμενόμενη εξάπλωση των 150m, που έχει αναφερθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο. Σε αυτό το συμπέρασμα θα πρέπει να συνυπολογιστεί και το γεγονός ότι η προσομοίωση πραγματοποιήθηκε για το όριο του $1\mu\text{g/L}$, δηλαδή πολύ χαμηλότερο από το όριο των ρύπων στο πόσιμο νερό, αλλά και από το όριο των $5\mu\text{g/L}$ που έχει χρησιμοποιηθεί κατά την προσομοίωση των περιστατικών στη παρούσα εργασία.

Πίνακας 5.41 Αποτελέσματα λογισμικού- προσομοίωση της εξάπλωσης των ρύπων ανατολικά (MW5 - MW9)

Ρύποι	NAC (1/m)	T _{1/2} (ημέρες)	POC (m)	TOS (έτη)	TOR (έτη)
Ξυλόλιο	0.0454	42	21	8.5	11.6
Ναφθαλίνη	0.0149	139	49	23.9	34.7

Σημείωση: Συγκέντρωση Συμμόρφωση= 1μg/L

NAC= Natural Attenuation Capacity- Ικανότητα φυσικής εξασθένησης του υδροφορέα,

T_{1/2} =Χρόνος ημιζωής,

POC= Point of Compliance- Μέγιστη εξάπλωση της ρύπανσης,

TOS= Time of Stabilization- Χρόνος σταθεροποίησης της ρύπανσης,

TOR= Time of Remediation- Χρόνος εξυγίανσης της πηγής

5.8 Σύνοψη αποτελεσμάτων- Συμπερασματικά Σχόλια

Η ενότητα αυτή περιλαμβάνει μία σύνοψη των αποτελεσμάτων των προσομοιώσεων με το λογισμικό φυσικής εξασθένησης NAS, καθώς και σύγκριση των επιμέρους αποτελεσμάτων των περιστατικών με στόχο την εξαγωγή συμπερασμάτων. Στους Πίνακες 5.42 έως 5.44 παρουσιάζονται τα κύρια αποτελέσματα που προέκυψαν από την ανάλυση με το λογισμικό και βάσει αυτών θα εξαχθούν τα συμπεράσματα.

Στον Πίνακα 5.42 παρατίθενται τα βασικά χαρακτηριστικά κάθε περιστατικού, καθώς και η πρόβλεψη του λογισμικού για την εξέλιξη της ρύπανσης. Τα αποτελέσματα αφορούν τη μέγιστη εξάπλωση και το χρόνο σταθεροποίησης κυρίως του βενζολίου, λόγω του ότι αποτελεί τον κύριο ρύπο ενδιαφέροντος. Αρχικά παρατηρείται ότι στα πέντε από τα επτά περιστατικά η εξάπλωση των ρύπων είναι κοντά ή κάτω από τα 150 m, που αναφέρεται από τον Chapelle (1999) ως μέση τιμή της εξάπλωσης των πετρελαιοειδών. Βέβαια, δεν συμβαίνει το ίδιο για τους υπόλοιπους δύο χώρους, τη διαρροή στη Λίμνη Κας και το Περθ. Ιδιαίτερα στο Περθ η εξάπλωση του βενζολίου φαίνεται ότι μπορεί να φτάσει πάνω από 4km. Το αποτέλεσμα αυτό ξεπερνά κατά πολύ ακόμα και τη μέγιστη εξάπλωση των 520m που αναφέρεται στη συνθετική μελέτη των Connor et al. (2015), αν και όπως αναφέρθηκε και στην ενότητα 5.2.2, η εξάπλωση που υπολογίστηκε στο Περθ δεν

θεωρείται αξιόπιστη, λόγω του ότι η ρυπασμένη έκταση δεν έχει οριοθετηθεί. Ωστόσο, διαπιστώνεται η σημασία των επιτόπου συνθηκών που καθορίζουν το βαθμό που οι μηχανισμοί της φυσικής εξασθένησης δρουν κάθε φορά σε έναν χώρο, όπως ενδεικτικά στο Περθ που επικρατούσαν δυσμενείς συνθήκες όσον αφορά τη βιοαποδόμηση του βενζολίου, με αποτέλεσμα το μέτωπο της ρύπανσης να ξεπερνάει σίγουρα τα 420m, αν όχι τα 4km.

Για μεγαλύτερη ευχέρεια στην επισκόπηση των αποτελεσμάτων, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, θα πραγματοποιηθεί σύγκριση των περιστατικών. Αρχικά, για να τονισθεί η συμβολή της ποσότητας που διέρρευσε στην εξέλιξη της ρύπανσης, συγκρίνεται το περιστατικό διαρροής αργού πετρελαίου στη Λίμνη Κας, με τη μέγιστη ποσότητα διαρροής, και το περιστατικό διαρροής JP-8 στην αεροπορική βάση Σέιμουρ Τζόνσον. Τα δύο περιστατικά επιλέχθηκαν προς σύγκριση διότι, όπως φαίνεται από τον Πίνακα 5.42, έχουν σχεδόν ίδιες ταχύτητες μεταγωγής. Η ποσότητα της διαρροής στα δύο περιστατικά διαφέρει κατά μία τάξη μεγέθους, ενώ η μέγιστη επέκταση του βενζολίου είναι σχεδόν διπλάσια στη Λίμνη Κας. Η διαφορά αυτή κρίνεται εύλογη, διότι όσο περισσότερη μη υδατική φάση υπάρχει σε έναν χώρο, τόσο περισσότερο θα τροφοδοτεί τη ρύπανση του υπόγειου νερού, με αποτέλεσμα ακόμα και αν οι μηχανισμοί της φυσικής εξασθένησης μειώνουν τη συγκέντρωση των διαλυμένων ρύπων, η μη υδατική φάση συνεχίζει να διοχετεύει επιπλέον μάζα ρύπου στο υπόγειο νερό. Στη συνέχεια πραγματοποιείται σύγκριση των περιστατικών διαρροής JP-4 στην αεροπορική βάση Γουόρτσμιθ και της διαρροής JP-8 στη στρατιωτική βάση Σέιμουρ Τζόνσον. Τα συγκεκριμένα περιστατικά επιλέχθηκαν προς σύγκριση για να φανεί η συμβολή της ταχύτητας του υπόγειου νερού. Συγκεκριμένα, στα δύο περιστατικά το βενζόλιο επεκτείνεται περίπου το ίδιο, όμως ο χρόνος στον οποίο σταθεροποιείται διαφέρει σχεδόν κατά μία δεκαετία. Η διαφορά αυτή οφείλεται στη μεγαλύτερη ταχύτητα που έχει το υπόγειο νερό στο Γουόρτσμιθ, επειδή, για συγκρίσιμη εξάπλωση ρύπανσης, όσο μεγαλύτερη είναι η ταχύτητα του υπόγειου νερού σε έναν χώρο, τόσο πιο γρήγορα θα σταθεροποιηθεί και η εξάπλωση των ρύπων. Μία τελευταία παρατήρηση προκύπτει από τη σύγκριση των περιστατικών που έχει διαρρεύσει βενζίνη, το Περθ και το Σέιμουρ Τζόνσον (διαρροή βενζίνης, ντίζελ και JP-4), σε σχέση με τα υπόλοιπα περιστατικά. Αρχικά όπως παρατηρείται στον Πίνακα 5.42, τα περισσότερα περιστατικά έχουν παρόμοια ιστορία ρύπανσης (3-7 χρόνια), με εξαίρεση το Πέντλετον που οι μετρήσεις έχουν πραγματοποιηθεί ένα χρόνο μετά τον εντοπισμό της διαρροής. Ωστόσο, στα περιστατικά διαρροής βενζίνης φαίνεται ότι η ρύπανση συνεχίζει να εξαπλώνεται πολύ περισσότερο σε σχέση με τις μετρήσεις σε σύγκριση με την εξάπλωση που υπολογίζεται στα υπόλοιπα περιστατικά. Το αποτέλεσμα αυτό πιθανώς σχετίζεται με το αρκετά μεγαλύτερο ποσοστό βενζολίου στο

καύσιμο, που είναι η πιο κινητική ένωση από τις υπόλοιπες ΒΤΕΧ και τη ναφθαλίνη, καθώς στη βενζίνη το ποσοστό του είναι από μία έως και τέσσερις τάξεις μεγέθους μεγαλύτερο από τα υπόλοιπα καύσιμα.

Στη συνέχεια παρατίθεται ο Πίνακας 5.43 που συγκεντρώνει το εύρος των αποτελεσμάτων που προέκυψαν για τον κάθε ρύπο όσον αφορά τη μέγιστη επέκταση, τους χρόνους ημιζωής και το χρόνο σταθεροποίησης. Ακόμα παρατίθενται το εύρος των τιμών για τους χρόνους ημιζωής από τη βιβλιογραφία καθώς και η διάμεση τιμή της επέκτασης του βενζολίου όπως έχει προκύψει έπειτα από παρακολούθηση 165 ρυπασμένων χώρων με πετρελαιοειδή.

Τέλος, στον Πίνακα 5.44 παρουσιάζονται οι ρύποι που είχαν τα δυσμενέστερα αποτελέσματα σε κάθε περιστατικό. Τα κύρια συμπεράσματα από αυτόν είναι τα εξής: (1) το βενζόλιο επεκτείνεται περισσότερο στα έξι από τα επτά περιστατικά που προσομοιώθηκαν, χωρίς να υπάρχουν σαφή στοιχεία για το έβδομο, (2) σε τέσσερα από τα επτά περιστατικά η ναφθαλίνη χρειάζεται περισσότερο χρόνο από το βενζόλιο για να σταθεροποιηθεί η εξάπλωσή της και (3) η ναφθαλίνη χρειάζεται περισσότερο χρόνο για να διαλυθεί από τη μη υδατική φάση, που είναι εύλογο λόγω των ιδιοτήτων της.

Πίνακας 5.42 Συγκριτική παρουσίαση αποτελεσμάτων

Περιστατικό	Καύσιμο	Έναρξη διαρροής	Ποσότητα διαρροής (m ³)	Ταχύτητα Μεταγωγής (m/ έτος)	Μέτρηση στο πεδίο	Πρόβλεψη με το λογισμικό
					Έκταση ρύπανσης (m)	Μέγιστη έκταση ρύπανσης (m)
Σταθμός άντλησης αργού πετρελαίου, λίμνη Κας	Αργό πετρέλαιο	2001*	182	27	2007: 240	2016: 248
Πρατήριο καυσίμων, Περθ	Βενζίνη	1990*	-	130	1996: 420	2053: 4482
Αεροπορική βάση Γουόρτσμιθ, χώρος συντριβής αεροσκάφους	JP-4	1988	11.4	61.3	1994: 178	1996: 126
Αεροδρόμιο Σώματος Πεζοναυτών, δεξαμενή αποθήκευσης καυσίμων C, Μποφόρ	JP-5	1990	40.125	5.1	1994:35	2014: 49
Αεροπορική Βάση Σέιμουρ Τζόνσον, κτίριο 4522	JP-8	1995	10.224	26.3	1998: 163	2008: 131
Αεροπορική Βάση Σέιμουρ Τζόνσον, εγκατάσταση ανεφοδιασμού καυσίμων	Βενζίνη, JP-4, Ντίζελ,	1994*	-	55	2001: 85	2008: 161
Στρατιωτική Βάση, Πέντλετον, Χώρος 1441	Ντίζελ	1997*	-	175	1998: <12	1998(+4 μήνες): 10

*Χρόνος έναρξης διαρροής άγνωστος, αναφέρεται ο εντοπισμός της διαρροής.

Πίνακας 5.43 Εύρος τιμών των αποτελεσμάτων από την ανάλυση με το λογισμικό και από την βιβλιογραφία για τις ενώσεις ΒΤΕΧ και Ναφθαλίνη

Ρύπος	Παράμετρος				
	Έκταση ρύπανσης (m)- λογισμικό NAS	Έκταση ρύπανσης (m)- Connor et al. (2015) ^β	Χρόνος σταθεροποίησης (έτη)	Χρόνος ημιζωής- λογισμικό NAS (ημέρες)	Χρόνος ημιζωής (ημέρες)- Noble and Morgan(2002) ^α
Βενζόλιο	10-4482	55(130)	0.3-62.4	3.8-1155	50-500
Τολουόλιο	2-238	-	0.4-40.5	4.5-1733	20-300
Αιθυλοβενζόλιο	5-311	-	0.9-51.8	2.5-770	50-800
Ξυλόλιο	14-191	-	2.1-64.4	4-1732	50-500
Ναφθαλίνη	8-198	-	1.2-87.8	1.4-866	100-1000

α. Χρόνοι ημιζωής από το πεδίο υπό αερόβιες και αναερόβιες συνθήκες σε ρηχούς υδροφορείς με αμμοχάλικο.

β. Παρουσιάζεται η διάμεση τιμή της επέκτασης του βενζολίου από μετρήσεις σε 136 χώρους αντίστοιχα με όριο συγκέντρωσης του ρύπου 5μg/L. Στην παρένθεση παρουσιάζεται η τιμή κάτω από την οποία βρίσκεται το 90% των περιστατικών.

Πίνακας 5.44 Ρύποι με τα δυσμενέστερα αποτελέσματα στα περιστατικά

Καύσιμο	Μέγιστη απόσταση από την πηγή POC	Χρόνος σταθεροποίησης TOS	Χρόνος εξυγίανσης TOR
Αργό πετρέλαιο	B	B (A)	B
Βενζίνη	B	B	A (N)
JP-4	B, (Ξ)	T (N)	N
JP-5	B (Ξ)	N	B (T, A, Ξ, N)
JP-8	B (Ξ)	N (Ξ)	B (A, Ξ, N)
Βενζίνη, JP-4, Ντίζελ	B	(N)	N
Ντίζελ	(N)	(N)	(N)

B= βενζόλιο, T= τολουόλιο, A = αιθυλοβενζόλιο, Ξ= ξυλόλιο, N= ναφθαλίνη

()= Ρύπος που είχε το δυσμενέστερο αποτέλεσμα, όχι στο όριο του στο πόσιμο νερό

Κεφάλαιο 6

Συμπεράσματα

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα κύρια συμπεράσματα της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Τα εν λόγω συμπεράσματα βασίζονται στη σύγκριση των αποτελεσμάτων που προέκυψαν έπειτα από την ανάλυση των επιλεγμένων περιστατικών διαρροής καυσίμων με το λογισμικό της φυσικής εξασθένησης.

Το πρώτο συμπέρασμα αφορά την αποτελεσματικότητα της φυσικής εξασθένησης στην αποκατάσταση των ρυπασμένων χώρων από πετρελαιοειδή. Γενικότερα, φαίνεται ότι η φυσική εξασθένηση καταφέρει να σταθεροποιεί την επέκταση της ρύπανσης, όμως η απόσταση και ο χρόνος στον οποίο επιτυγχάνεται αυτό, εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τα εκάστοτε χαρακτηριστικά του χώρου. Βάσει των περιστατικών που αναλύθηκαν, σε πέντε από τους επτά χώρους, η εξάπλωση των πετρελαιοειδών κυμαίνεται κοντά ή κάτω από το όριο των 150 m που αναφέρεται στην βιβλιογραφία ως η μέση τιμή της εξάπλωσης της ρύπανσης (Chapelle 1999, Connor et al. 2015), Ωστόσο, αυτό δεν συμβαίνει στους υπόλοιπους δύο χώρους, στη Λίμνη Κας και το Περθ και κυρίως στο Περθ, όπου η ρύπανση φαίνεται να σταθεροποιείται σχεδόν 4.5 km κατάντη της πηγής. Έτσι, υποδεικνύεται η σημασία των επιτόπου συνθηκών που επικρατούν σε έναν ρυπασμένο χώρο καθώς και των χαρακτηριστικών της διαρροής. Συγκεκριμένα, σημαντικές παράμετροι που πρέπει να λαμβάνονται υπόψη κατά τη μελέτη ενός ρυπασμένου χώρου, είναι η ταχύτητα μεταγωγής, η ποσότητα της διαρροής καθώς και ο ρυθμός βιοαποδόμησης των ρύπων στο υπέδαφος.

Όσον αφορά την επίδραση της διαφορετικής σύστασης των καυσίμων στην εξέλιξη της ρύπανσης, διακρίνεται μια τάση ως προς τη μέγιστη εξάπλωση των ρύπων. Συγκεκριμένα, από την ανάλυση με το λογισμικό, παρατηρήθηκε ότι τα περιστατικά διαρροής βενζίνης στο Περθ και στο Σέιμουρ Τζόνσον (διαρροής βενζίνης, ντίζελ και JP-4), οι διαλυμένοι ρύποι συνεχίζουν να εξαπλώνονται σε σχέση με τις μετρήσεις πολύ περισσότερο συγκριτικά με τα υπόλοιπα περιστατικά. Κοινό χαρακτηριστικό των δύο χώρων σε σχέση με τους υπόλοιπους είναι το μεγαλύτερο ποσοστό του βενζολίου στο καύσιμο, που αποτελεί τον πιο προβληματικό ρύπο λόγω της τοξικότητας και της κινητικότητάς του, όπως έχει αναφερθεί στο Κεφάλαιο 2. Σαφώς, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, η τελική εξάπλωση των πετρελαιοειδών επηρεάζεται και από άλλες παραμέτρους, με συνέπεια να μην

μπορούμε να προβλέψουμε την εξέλιξη της ρύπανσης μόνο από τη σύσταση του καυσίμου που διέρρευσε. Ωστόσο, είναι πιθανό, κατά την αποκατάσταση ενός ρυπασμένου χώρου, να προβληματίσει περισσότερο η διαρροή καυσίμου που περιέχει σε μεγαλύτερο ποσοστό τις ενώσεις BTEX και κυρίως του βενζολίου.

Τέλος, αναφέρονται τα συμπεράσματα που προκύπτουν ως προς τους ρύπους που θα πρέπει να απασχολούν έπειτα από διαρροή πετρελαιοειδών. Αρχικά, σύμφωνα με την ανάλυση των περιστατικών από το λογισμικό, επιβεβαιώνεται ότι το βενζόλιο αποτελεί τον κύριο ρύπο ενδιαφέροντος. Πιο αναλυτικά, για το όριο των ρύπων στο πόσιμο νερό, υπολογίστηκε ότι στα έξι από τα επτά περιστατικά το βενζόλιο επεκτείνεται περισσότερο από τους υπόλοιπους ρύπους, ενώ στο περιστατικό στη στρατιωτική βάση Πέντλετον δεν υπήρχαν σαφή στοιχεία για την εξάπλωσή του. Όσον αφορά τη ναφθαλίνη, το κύριο συμπέρασμα είναι ότι χρειάζεται περισσότερο χρόνο από το βενζόλιο για να διαλυθεί από τη μη υδατική φάση και, συνεπώς, για την εξυγίανση της πηγής, όπως περιμέναμε λόγω της μικρότερης διαλυτότητάς της. Ακόμη, σύμφωνα με τα αποτελέσματα από την προσομοίωση των περιστατικών, φαίνεται ότι η επέκταση της ναφθαλίνης στους χώρους που έχει διαρρεύσει ντίζελ και καύσιμο JP-5, στα οποία βρίσκεται σε μεγαλύτερο ποσοστό από το βενζόλιο (βλέπε Ενότητα 2.2.1), πλησιάζει την επέκταση του βενζολίου, χωρίς όμως να καθορίζει τα όρια της εξάπλωσης της ρύπανσης. Έτσι, με βάση τα ανωτέρω, κρίνεται ότι η ναφθαλίνη θα πρέπει να συνεξετάζεται ως ρύπος μαζί με τις ενώσεις BTEX. Αυτό ισχύει ιδιαίτερα για καύσιμα όπου το ποσοστό της ναφθαλίνης είναι μεγαλύτερο από του βενζολίου, καθώς και όταν υπάρχει μη υδατική φάση, διότι μπορεί να τροφοδοτεί την ρύπανση του υπόγειου νερού για περισσότερο χρόνο σε σχέση με τις ενώσεις BTEX.

Βιβλιογραφία

- Καρώνης, Δ., Ζαννίκος, Φ., Λόης, Ε. (2014). *Τεχνολογία Καυσίμων και Λιπαντικών*. Εκδόσεις Ε.Μ.Π. Αθήνα.
- Aecom (2014). 2014 Annual Monitoring and Operations and Maintenance Report South Cass Lake Pumping Station. Prepared for Enbridge Energy Superior, Wisconsin. Project 60316885. Ανακτήθηκε 10 Σεπτεμβρίου, 2016, από <http://www.enbridgecasslake.com/~media/Casslake/Details/140415-SCL-Annual-Report-2013-final-old.pdf?la=en>
- Bolliger, C., Höhener, P., Hunkeler, D., Häberli, K., & Zeyer, J. (1999). Intrinsic bioremediation of a petroleum hydrocarbon-contaminated aquifer and assessment of mineralization based on stable carbon isotopes. *Biodegradation*, 10(3), 201-217.
- Borden RC, Hunt MJ, Shafer MB, Barlaz MA. (1997) Anaerobic biodegradation of BTEX in aquifer material. EPA/600/S-97/00. Ανακτήθηκε 30 Οκτωβρίου, 2016, από <https://clu-in.org/download/toolkit/epa600s97003.pdf>
- Bowden, J. N., Westbrook, S. R., & LePera, M. E. (1988). *A survey of JP-8 and JP-5 properties* (No. BFLRF-253). SOUTHWEST RESEARCH INST SAN ANTONIO TXBELVOIR FUELS AND LUBRICANTS RESEARCHFACILITY.
- Brauner, J. S., Downey, D. C., Hicks, J. R., Henry, B. M., & Hansen, J. E. (2004). *Implementing Monitored Natural Attenuation and Expediting Closure at Fuel-release Sites*. PARSONS DENVER CO. pp. 247.
- Burbery, L., Cassiani, G., Andreotti, G., Ricchiuto, T., & Semple, K. T. (2004). Single-well reactive tracer test and stable isotope analysis for determination of microbial activity in a fast hydrocarbon-contaminated aquifer. *Environmental Pollution*, 129(2), 321-330.
- Chapelle, F., Landmeyer, J. E., & Bradley, P. M. (1996). *Assessment of intrinsic bioremediation of jet fuel contamination in a shallow aquifer, Beaufort, South Carolina*. US Department of the Interior, US Geological Survey. Water-Resources Investigations Report 95-4262. Ανακτήθηκε 30 Σεπτεμβρίου, 2016, από <http://pubs.usgs.gov/wri/1995/4262/report.pdf>
- Chapelle, F. H. (1999). Bioremediation of petroleum hydrocarbon-contaminated ground water: the perspectives of history and hydrology. *Ground water*, 37(1), 122-132.
- Chapelle, F. (2001). *Ground-water microbiology and geochemistry*. John Wiley & Sons.

- Cline, P.V., Delfino, J.J., Rao, P.S.C. (1991). *Partitioning of aromatic constituents into water from gasoline and other complex solvent mixtures*. *Environmental Science & Technology*, Vol. 25, 914–920.
- Coleman, W. E., Munch, J. W., Streicher, R. P., Ringhand, H. P., & Kopfler, F. C. (1984). The identification and measurement of components in gasoline, kerosene, and no. 2 fuel oil that partition into the aqueous phase after mixing. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 13(2), 171-178.
- Connor, J. A., Kamath, R., Walker, K. L., & McHugh, T. E. (2015). Review of quantitative surveys of the length and stability of MTBE, TBA, and benzene plumes in groundwater at UST sites. *Groundwater*, 53(2), 195-206.
- Cozzarelli I.M., Mckelvie J.R. and Baehr A.L. (2014) *Volatile Hydrocarbons and Fuel Oxygenates*. In: Holland H.D. and Turekian K.K. (eds.) *Treatise on Geochemistry*, Second Edition, vol. 11, pp. 439-480. Oxford: Elsevier.
- Cross, K.M. (2002). *Natural attenuation at Upstream Oil and Gas Sites in Western Canada* (Master of science dissertation). Ανακτήθηκε 20 Ιουλίου, 2016, από <https://era.library.ualberta.ca/downloads/z316q4180>.
- Davis, G. B., Barber, C., Power, T. R., Thierrin, J., Patterson, B. M., Rayner, J. L., & Wu, Q. (1999). The variability and intrinsic remediation of a BTEX plume in anaerobic sulphate-rich groundwater. *Journal of Contaminant Hydrology*, 36(3), 265-290. doi:10.1016/S0169-7722(98)00148-X
- Das, N., & Chandran, P. (2011). *Microbial degradation of petroleum hydrocarbon contaminants: an overview*. *Biotechnology Research International*, Volume 2011 (2011), Article ID 941810, 13 pages.
- Declercq, I., Cappuyns, V., & Duclos, Y. (2012). Monitored natural attenuation (MNA) of contaminated soils: state of the art in Europe—a critical evaluation. *Science of the Total Environment*, 426, 393-405.
- Domenico, P. A. (1987). An analytical model for multidimensional transport of a decaying contaminant species. *Journal of Hydrology*, 91(1), 49-58.
- Drennan, D. M., Bekins, B. A., Warren, E., Cozzarelli, I. M., Baedeker, M. J., Herkelrath, W. N., & Campbell, P. L. (2010). *Fate and transport of petroleum hydrocarbons in the subsurface near Cass Lake, Minnesota*. Ανακτήθηκε 28 Οκτωβρίου, 2016, από <http://pubs.usgs.gov/sir/2010/5085/sir2010-5085.pdf>
- Energy Information Administration (1999). *Petroleum: An Energy Profile 1999* DOE/E1A-0545(99), pp. 1–79. Washington, DC: Department of Energy. Ανακτήθηκε 28 Οκτωβρίου, 2016, από http://www.eia.gov/pub/oil_gas/petroleum/analysis_publications/petroleum_profile_1999/profile99v8.pdf

- Evanson T, Pelayo A, and Bahr J. (2009). Wisconsin closure protocol study. A retrospective study of LUST site closures between 1999 and 2000, April 2009. PUBRR-805, Wisconsin Department of Natural Resources.
- Essaid, H. I., Bekins, B. A., Herkelrath, W. N., & Delin, G. N. (2011). Crude oil at the Bemidji site: 25 years of monitoring, modeling, and understanding. *Ground Water*, 49(5), 706-726.
- Essaid, H. I., Bekins, B. A., & Cozzarelli, I. M. (2015). Organic contaminant transport and fate in the subsurface: Evolution of knowledge and understanding. *Water Resources Research*, 51(7), 4861-4902.
- Güler, C. (2009). Site characterization and monitoring of natural attenuation indicator parameters in a fuel contaminated coastal aquifer: Karaduvar (Mersin, SE Turkey). *Environmental Earth Sciences*, 59(3), 631-643.
- Gustafson, J. B., Tell, J. G., & Orem, D. (1997). *Selection of representative TPH fractions based on fate and transport considerations* (Vol. 3). Amherst, MA: Amherst Scientific Publishers. pp. 109.
- International Agency for research on cancer (IARC).(1989).Monographs on the evaluation of Carcinogenic Risk to Humans.Vol.45.
- Hirsch, R.M. (2001). Statement before the United States House of Representatives, Committee on Energy and Commerce, Subcommittee on Oversight and Investigations. Associate Director for Water, USGS. Ανακτήθηκε 15 Σεπτεμβρίου, 2016, από. http://sd.water.usgs.gov/nawqa/vocns/USGS_MTBE_testimony.html
- Höhener, P., Hunkeler, D., Hess, A., Bregnard, T., & Zeyer, J. (1998). Methodology for the evaluation of engineered in situ bioremediation: lessons from a case study. *Journal of microbiological methods*, 32(2), 179-192.
- Hunkeler, D., Höhener, P., Bernasconi, S., & Zeyer, J. (1999). Engineered in situ bioremediation of a petroleum hydrocarbon-contaminated aquifer: assessment of mineralization based on alkalinity, inorganic carbon and stable carbon isotope balances. *Journal of Contaminant Hydrology*, 37(3), 201-223.
- Kao, C. M., & Prosser, J. (2001). Evaluation of natural attenuation rate at a gasoline spill site. *Journal of hazardous materials*, 82(3), 275-289.
- Kao, C. M., & Wang, Y. S. (2001). Field investigation of the natural attenuation and intrinsic biodegradation rates at an underground storage tank site. *Environmental Geology*, 40(4-5), 622-631.
- Klinchuch, L. A., & Waldron, J. M. (1995). Fate and transport modeling with American Petroleum Institute decision support system applied in a site assessment for residual crude oil in

- unconsolidated sediments: Case study in Kern County, California. *Environmental Geosciences*, 2(2), 85-94.
- Klinchuch, L. A., & Waldron, J. M. (1997). Fate and transport modeling of BTEX from residual crude oil, validated by monitoring, supports remediation by natural attenuation (RNA): An update of a case study in Kern County, California. In *SPE Western Regional Meeting*. Society of Petroleum Engineers.
- Kram, M., Widdowson, M., Chapelle, F., & Casey, C. (2008). *Estimating Cleanup Times Associated with Combining Source-Area Remediation with Monitored Natural Attenuation*. NAVAL FACILITIES ENGINEERING COMMAND PORT HUENEME CA ENGINEERING SERVICE CENTER.
- Mendez III, E. (2008). Natural Attenuation Software (NAS): Assessing Remedial Strategies and Estimating Timeframes. Ανακτήθηκε 24 Σεπτεμβρίου, 2016, από <https://vtechworks.lib.vt.edu/bitstream/handle/10919/27679/emendezPhD.pdf?sequence=1>
- Malone, D.R., C.M. Kao, and R.C. Borden. (1993). *Dissolution and bioremediation of nonaqueous phase hydrocarbons: Model development and laboratory evaluation*: Water Resources Research 29(7), 2203-2213.
- Nadim, F., Hoag, G. E., Liu, S., Carley, R. J., & Zack, P. (2000). Detection and remediation of soil and aquifer systems contaminated with petroleum products: an overview. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 26(1), 169-178.
- Naidu, R., Nandy, S., Megharaj, M., Kumar, R. P., Chadalavada, S., Chen, Z., & Bowman, M. (2012). Monitored natural attenuation of a long-term petroleum hydrocarbon contaminated sites: a case study. *Biodegradation*, 23(6), 881-895.
- Naval Facilities Engineering Command. (2009). *Final Quarterly Groundwater Monitoring And Request for Closure Report UST 1441, Revision 2. Marine Corps Base Camp Pendleton, California*. Ανακτήθηκε 30 Οκτωβρίου, 2016, από http://geotracker.waterboards.ca.gov/esi/uploads/geo_report/1295480191/T0607302186.PDF
- Natural Resources Engineering Company (2004). South Cass Lake Pumping Station remedial investigation report (MPCA Spill # 54827): Cass Lake, Minnesota, status report May 21, 2004, 13 p. Ανακτήθηκε 10 Σεπτεμβρίου, 2016, από <http://www.llojibwe.org/drm/environmental/content/enbridge2004Report.pdf>
- Newell, C.J., S.D. Acree, R.R. Ross, and S.G. Huling, (1995). *Light Nonaqueous Phase Liquids*, U.S.Environmental Protection Agency Ground Water Issue Paper, R.S. Kerr Environmental ResearchLaboratory, Ada OK. EPA/540/S-95/500, July 1995.

- Noble, P., Morgan, P., (2002). The Effects of Contaminant Concentration on the Potential for Natural Attenuation. Environment Agency, R&D Technical Report P2-228/TR.
- NRC (2000). *Natural Attenuation for Groundwater Remediation [eBook version]*. Washington, DC: National Academy Press.
- NRC (2003). Toxicologic Assessment of Jet-Propulsion Fuel 8. Washington, DC: National Academy Press. DOI: [10.17226/10578](https://doi.org/10.17226/10578)
- Odermatt, J. R. (1994). Natural chromatographic separation of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes (BTEX compounds) in a gasoline contaminated ground water aquifer. *Organic Geochemistry*, 21(10), 1141-1150.
- Parsons ES (1996a). *Remedial Action Plan for the Risk-Based Remediation of the KC-135 Crash Site, Wurtsmith Air Force Base, Michigan*. Prepared For Air Force Center for Environmental Excellence Technology Transfer Division Brooks Air Force Base San Antonio, Texas and Wurtsmith Air Force Base, Michigan.
- Parsons ES (1996b). *Draft Intrinsic Remediation Engineering Evaluation/Cost Analysis for the Former AGE Fueling Facility Seymour Johnson Air Force Base, North Carolina*. Prepared For Air Force Center for Environmental Excellence Technology Transfer Division Brooks Air Force Base San Antonio, Texas and Seymour Johnson Air Force Base, North Carolina.
- Parsons ES (1996c). *Final Remedial Action Plan For the Risk-Based Remediation of Area D, Ellsworth Air Force Base, South Dakota*. Prepared For Air Force Center for Environmental Excellence Brooks Air Force Base San Antonio, Texas and Ellsworth Air Force Base, South Dakota.
- Parsons ES (1999a). *Final Corrective Action Plan for the Risk-Based Closure of Building 4522, Seymour Johnson Air Force Base, North Carolina*. Prepared For Air Force Center for Environmental Excellence Technology Transfer Division Brooks Air Force Base San Antonio, Texas and Seymour Johnson Air Force Base, North Carolina. Ανακτήθηκε 12 Οκτωβρίου, 2016, από <http://www.dtic.mil/docs/citations/ADA381345>
- Parsons ES (1999b). *Final Corrective Action Plan For The Risk-Based Remediation of the Seventh Street Service Station Eglin Air Force Base, Florida*. Prepared For Air Force Center for Environmental Excellence Technology Transfer Division Brooks Air Force Base, Texas and AFDTCE/EMR Eglin Air Force Base, Florida.
- Parsons ES (1999c). *Final Remediation by Natural Attenuation Treatability Study for Site SS-04, Langley Air Force Base, Virginia*. Prepared For Air Force Center for Environmental Excellence Technology Transfer Division Brooks Air Force Base San Antonio, Texas and 1 CES/CEVR Langley Air Force Virginia.
- Parsons ES (2001). Final Addendum to the Intrinsic Remediation Engineering Evaluation/Cost Analysis (EE/CA) for the Former AGE Fueling Facility Site, Seymour Johnson Air Force Base,

- Goldsboro, North Carolina. Prepared For Air Force Center for Environmental Excellence Technology Transfer Division Brooks Air Force Base San Antonio, Texas and Seymour Johnson Air Force Base, North Carolina. Ανακτήθηκε 20 Αυγούστου, 2016, από <http://www.dtic.mil/docs/citations/ADA407700>
- Parsons ES (2003). *Final Light Nonaqueous-Phase Liquid Weathering at Various Fuel release Sites, 2003 Update*. Prepared For Air Force Center for Environmental Excellence Technology Transfer Division Brooks Air Force Base San Antonio, Texas.
- Ponsin, V. (2014). *Natural attenuation of crude oil in the La Crau aquifer* (Doctoral dissertation, Aix-Marseille).
- Prommer, H., Davis, G. B., & Barry, D. A. (1999). Geochemical changes during biodegradation of petroleum hydrocarbons: field investigations and biogeochemical modelling. *Organic Geochemistry*, 30(6), 423-435.
- Rivett, M.O., Thornton, S.F. (2008). Monitored natural attenuation of organic contaminants in groundwater: principles and application. *Water Manage. J.* 161, 381–392.
- Schroth, M. H., Istok, J. D., Conner, G. T., Hyman, M. R., Haggerty, R., & O'Reilly, K. T. (1998). Spatial Variability in In Situ Aerobic Respiration and Denitrification Rates in a Petroleum-Contaminated Aquifer. *Ground Water*, 36(6), 924-937.
- Simanzhenkov, V., & Idem, R. (2003). *Crude oil chemistry*. CRC Press. pp.410
- Speight, J. G., & Arjoon, K. K. (2012). *Bioremediation of petroleum and petroleum products*. John Wiley & Sons.
- Testa, S. M., Winegardner, D. L., & Testa, S. M. (2000). *Restoration of contaminated aquifers: Petroleum hydrocarbons and organic compounds*. Boca Raton: Lewis.
- Thierrin, J., Davis, G. B., Barber, C., Patterson, B. M., Pribac, F., Power, T. R., & Lambert, M. (1993). Natural degradation rates of BTEX compound and naphthalene in a sulphate reducing environment. *Hydrological Sciences Journal (United Kingdom)*.
- Todd, G. D., Chessin, R. L., & Colman, J. (1999). *Toxicological profile for total petroleum hydrocarbons (TPH)*. US Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
- Vasudevan, M., Nambi, I. M., & Kumar, G. S. (2016). Scenario-based modelling of mass transfer mechanisms at a petroleum contaminated field site-numerical implications. *Journal of environmental management*, 175, 9-19.
- U.S. EPA (1999). *Monitored Natural Attenuation of Petroleum Hydrocarbons*, U.S. EPA Remedial Technology Fact Sheet. National Risk Management Research Laboratory Ada, OK 74820. EPA/600/F-98/021.

- U.S. EPA (2012) . *2012 Edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories* . EPA 822-S-12-001. Office of Water. US Environmental Protection Agency. Washington, DC. April .
- Waddill, D.W. and M.A. Widdowson. 1998. Three-Dimensional Model for Subsurface Transport and Biodegradation. *ASCE J. of Environmental Engineering*.124(4).
- Wiedemeier, T. H., Rifai H. S., Newell C. J., & Wilson J.T. (1999). *Natural attenuation of fuels and chlorinated solvents in the subsurface*. New York: John Wiley & Sons.
- Xu, M., and Y. Eckstein, 1995. Use of weighted least-squares method in evaluation of the relationship between dispersivity and field scale, *Ground Water* 33, no. 6: 905-908.

Παράρτημα Α: Μη επιλεχθέντα περιστατικά

Πίνακας Α. 1 Παρουσίαση των περιστατικών που συγκεντρώθηκαν και πληρούν ορισμένα από τα κριτήρια επιλογής για την προσομοίωση με το λογισμικό

Περιστατικό	Είδος καυσίμου	Ρυπογόνος δραστηριότητα	Ποσότητα διαρροής (m ³)	Ταχύτητα υπόγειου νερού (m/y)	Έκταση ρύπανσης (m)	Ύπαρξη υδρογεωλογικών δεδομένων εισαγωγής για το λογισμικό	Ρύποι ενδιαφέροντος- ύπαρξη δεδομένων για τις συγκεντρώσεις κατάντη της πηγής ρύπανσης	Μέθοδος αποκατάστασης	Πηγή
1. Κομητεία Κέρν, Καλιφόρνια, ΗΠΑ	Αργό πετρέλαιο	Διαρροή αγωγού	334	135	ΔΑ	ΝΑΙ	BTEX-OXI	Παρακολουθούμενη φυσική εξασθένηση	Klinchuch and Waldron (1995), Klinchuch and Waldron (1997)
2. Πεδιάδα Λα Κρό Γαλλία	Αργό πετρέλαιο	Θραύση αγωγού μεταφοράς πετρελαίου	5100	117	325	ΝΑΙ	OXI	Άντληση μη υδατικής φάσης, Εκσκαφή ρυπασμένου εδάφους	Ponsin (2014)
3. Τρεκάτε, Ιταλία	Αργό πετρέλαιο	Έκρηξη σε φρέαρ εξόρυξης πετρελαίου	15 000	155	96 000 m ²	ΝΑΙ	TPH-OXI	Άντληση μη υδατικής φάσης, τεχνικές αγροκαλλιέργειας, Βιοαερισμός, Φυσική εξασθένηση, Φυτοαποκατάσταση	Burbery et al. (2004)

BTEX=Βενζόλιο, Τολουόλιο, Αιθυλοβενζόλιο, Ξυλόλιο, Total Petroleum Hydrocarbons=Υδρογονάνθρακες του πετρελαίου, ΔΑ= Δεν Αναφέρεται

Παράρτημα Α: Μη επιλεχθέντα περιστατικά

Πίνακας Α. 1 Παρουσίαση των περιστατικών που συγκεντρώθηκαν και πληρούν ορισμένα από τα κριτήρια επιλογής για την προσομοίωση με το λογισμικό (συνέχεια)

Περιστατικό	Είδος καυσίμου	Ρυπογόνος δραστηριότητα	Ποσότητα διαρροής (m ³)	Ταχύτητα υπόγειου νερού (m/y)	Έκταση ρύπανσης (m)	Υπαρξη υδρογεωλογικών δεδομένων εισαγωγής για το λογισμικό	Ρύποι ενδιαφέροντος- ύπαρξη δεδομένων για τις συγκεντρώσεις κατάντη της πηγής ρύπανσης	Μέθοδος αποκατάστασης	Πηγή
4. Βάγκραμ, βόρεια Καρολίνα, ΗΠΑ	Βενζίνη	Διαρροή υπόγειας δεξαμενής	ΔΑ	6.2	115	NAI	BTEX-NAI	Παρακολουθούμενη φυσική εξασθένηση	Kao and Prosser (2001)
5. Γκάρισμπεργκ, Βόρεια Καρολίνα, ΗΠΑ	Βενζίνη	Διαρροή υπόγειας δεξαμενής	ΔΑ	33	113	NAI	BTEX-NAI	Διερεύνηση πιθανότητας φυσικής εξασθένησης	Kao and Wang (2001)
6. Ρόκι Πόιντ, Βόρεια Καρολίνα, ΗΠΑ	Βενζίνη	Διαρροή δύο υπόγειων δεξαμενών	ΔΑ	30	300	NAI	BTEX-NAI	Διερεύνηση πιθανότητας φυσικής εξασθένησης	Borden et al. (1997)
7. Πρατήριο καυσίμων 7 ^{ου} δρόμου, Αεροπορική Βάση Έγκλιν, Φλόριντα, ΗΠΑ	Βενζίνη	Διαρροή υπόγειας δεξαμενής	13.63	37.5	94	NAI	BTEX και ναφθαλίνη-NAI	Άντληση μη υδατικής φάσης, επεξεργασία υπόγειου νερού, Βιοαερισμός, Άντληση εδαφικού αέρα, Φυσική εξασθένηση	Parsons ES (1999b)

BTEX=Βενζόλιο, Τολουόλιο, Αιθυλοβενζόλιο, Ξυλόλιο, Total Petroleum Hydrocarbons=Υδρογονάνθρακες του πετρελαίου, ΔΑ= Δεν Αναφέρεται

Παράρτημα Α: Μη επιλεχθέντα περιστατικά

Πίνακας Α. 1 Παρουσίαση των περιστατικών που συγκεντρώθηκαν και πληρούν ορισμένα από τα κριτήρια επιλογής για την προσομοίωση με το λογισμικό (συνέχεια)

Περιστατικό	Είδος καυσίμου	Ρυπογόνος δραστηριότητα	Ποσότητα διαρροής (m ³)	Ταχύτητα υπόγειου νερού (m/y)	Έκταση ρύπανσης (m)	Ύπαρξη δεδομένων εισαγωγής για το λογισμικό	Ρύποι ενδιαφέροντος- ύπαρξη συγκεντρώσεων κατάντη της πηγής ρύπανσης	Μέθοδος αποκατάστασης	Πηγή
8. Πρατήριο καυσίμων, Σαν Ντιέγκο, Καλιφόρνια, ΗΠΑ	Βενζίνη	Διαρροή υπόγειων δεξαμενών	ΔΑ	ΔΑ	ΔΑ	ΟΧΙ	BTEX-NAI	ΔΑ	Odermatt (1994)
9 .Αεροπορική Βάση Έλσγουορθ, Περιοχή D, Βόρεια Ντακότα, ΗΠΑ	JP-4	Διαρροή υπόγειας δεξαμενής ή διαρροή από αγωγό μεταφοράς καυσίμου	ΔΑ	44.5	162	NAI	BTEX και ναφθαλίνη- NAI	Άντληση μη υδατικής φάσης και Βιοαερισμός στην περιοχή της πηγής, Παρακολουθούμενη φυσική εξασθένηση	Parsons ES (1996c)
10. Αεροπορική Βάση Λάνγκλεϊ , Χώρος IRP SS-04 Βιρτζίνια, ΗΠΑ	JP-4	Διαρροές υπόγειων δεξαμενών ή/και διαρροές αγωγών μεταφοράς του καυσίμου	ΔΑ	13.4	250	NAI	BTEX- NAI	Άντληση μη υδατικής φάσης, Παρακολουθούμενη φυσική εξασθένηση	Parsons ES (1999c)

BTEX=Βενζόλιο, Τολουόλιο, Αιθυλοβενζόλιο, Ξυλόλιο, Total Petroleum Hydrocarbons=Υδρογονάνθρακες του πετρελαίου, ΔΑ= Δεν Αναφέρεται

Παράρτημα Α: Μη επιλεγθέντα περιστατικά

Πίνακας Α. 1 Παρουσίαση των περιστατικών που συγκεντρώθηκαν και πληρούν ορισμένα από τα κριτήρια επιλογής για την προσομοίωση με το λογισμικό (συνέχεια)

Περιστατικό	Είδος καυσίμου	Ρυπογόνος δραστηριότητα	Ποσότητα διαρροής (m ³)	Ταχύτητα υπόγειου νερού (m/y)	Έκταση ρύπανσης (m)	Ύπαρξη δεδομένων εισαγωγής για το λογισμικό	Ρύποι ενδιαφέροντος- ύπαρξη συγκεντρώσεων κατάντη της πηγής ρύπανσης	Μέθοδος αποκατάστασης	Πηγή
11. Βασιλική Αεροπορική Βάση Γουιλιαμτάουν, Αυστραλία	Καύσιμο αεροπλάνου	Διαρροή υπέργειων και υπόγειων δεξαμενών	ΔΑ	105	170	ΝΑΙ	TPH, BTEX και ναφθαλίνη-ΝΑΙ	Παρακολουθούμενη φυσική εξασθένηση	Naidu (2012)
12 .Στούντεν , Ελβετία	Πετρέλαιο θέρμανσης	ΔΑ	ΔΑ (>34)	110	ΔΑ	ΝΑΙ	BTEX-ΝΑΙ	Άντληση μη υδατικής φάσης, Παρακολουθούμενη φυσική εξασθένηση	Bolliger (1999)
13. Αλμπέρτα, Καναδάς	Ντίζελ	Διαφυγή Ιλύος γεώτρησης με βάση το ντίζελ από φρεάτιο άντλησης	ΔΑ	<250	700	ΟΧΙ	BTEX, TPH - ΝΑΙ	Εκσκαφή ρυπασμένου εδάφους, Μελέτη φυσικής εξασθένησης	Cross (2002)
14. Πρατήριο καυσίμων, Μέντζικεν, Ελβετία	Ντίζελ	Διαρροή δεξαμενής αποθήκευσης καυσίμου	10-12	1825	ΔΑ	ΝΑΙ	TPH-ΟΧΙ	Άντληση μη υδατικής φάσης, Εκσκαφή ρυπασμένου εδάφους, Μηχανική επιτόπου βιοαποκατάσταση	Höhener , (1998) Hunkeler (1999)

BTEX=Βενζόλιο, Τολουόλιο, Αιθυλοβενζόλιο, Ξυλόλιο, Total Petroleum Hydrocarbons=Υδρογονάνθρακες του πετρελαίου, ΔΑ= Δεν Αναφέρεται

Παράρτημα Α: Μη επιλεχθέντα περιστατικά

Πίνακας Α. 1 Παρουσίαση των περιστατικών που συγκεντρώθηκαν και πληρούν ορισμένα από τα κριτήρια επιλογής για την προσομοίωση με το λογισμικό (συνέχεια)

Περιστατικό	Είδος καυσίμου	Ρυπογόνος δραστηριότητα	Ποσότητα διαρροής (m ³)	Ταχύτητα υπόγειου νερού (m/y)	Έκταση ρύπανσης (m)	Ύπαρξη δεδομένων εισαγωγής για το λογισμικό	Ρύποι ενδιαφέροντος- ύπαρξη συγκεντρώσεων κατάντη της πηγής ρύπανσης	Μέθοδος αποκατάστασης	Πηγή
15. Καραντουβάρ, Τουρκία	Βενζίνη, Ντίζελ	Τυχαίες διαρροές	ΔΑ	14.2	1500	ΝΑΙ	BTEX- ΝΑΙ	Διερεύνηση πιθανότητας φυσικής εξασθένησης	Güler (2009)
16. Σταθμός διανομής καυσίμων Νιούμπεργκ, Όρεγκον, ΗΠΑ	Βενζίνη, Ντίζελ	Διαρροές δεξαμενών	ΔΑ	0.365	ΔΑ	ΝΑΙ	TPH, BTEX- ΝΑΙ	Αφαίρεση δεξαμενών	Schroth (1998)
17. Τόντιαρπετ, Περιοχή Τσενάι, Ταμίλ Ναντού, Ινδία	Βενζίνη, Ντίζελ	Διαρροή έπειτα από θραύση αγωγού μεταφοράς καυσίμου	ΔΑ	27.4	7141m ²	ΝΑΙ	BTEX, ναφθαλίνη- ΝΑΙ	ΔΑ	Vasudevan et al. (2016)

BTEX=Βενζόλιο, Τολουόλιο, Αιθυλοβενζόλιο, Ξυλόλιο, Total Petroleum Hydrocarbons=Υδρογονάνθρακες του πετρελαίου, ΔΑ= Δεν Αναφέρεται