



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΠΟΛΙΤΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΓΕΩΤΕΧΝΙΚΗΣ

**Αντικροτικό πρόσθετο βενζίνης μεθυλοτριτοταγής
βουτυλαιθέρας (MTBE): Η προοπτική φυσικής
εξασθένησης στο υπόγειο νερό**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

της

ΛΙΖΕΤΑΣ ΠΟΝΤΟΥ

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ:

Μαρίνα Πανταζίδου

Αν. Καθηγήτρια ΕΜΠ

Αθήνα, Ιούλιος 2016



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΠΟΛΙΤΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΓΕΩΤΕΧΝΙΚΗΣ

Αντικροτικό πρόσθετο βενζίνης μεθυλοτριτοταγής βουτυλαιθέρας (MTBE): Η προοπτική φυσικής εξασθένησης στο υπόγειο νερό

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

της

ΛΙΖΕΤΑΣ ΠΟΝΤΟΥ
ΑΜ: 01108051

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, Ιούλιος 2016

ΛΙΖΕΤΑ ΠΟΝΤΟΥ
© 2016 – All rights reserved

Ευχαριστίες

Εν πρώτοις θα ήθελα να ευχαριστήσω την κ. Μαρίνα Πανταζίδου, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια της Σχολής Πολιτικών Μηχανικών ΕΜΠ, για τη συνεχή καθοδήγηση που μου παρείχε καθ'όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής εργασίας, γιατί με βοήθησε να αναπτύξω οργανωτικές ικανότητες, καθώς και γιατί μου έδωσε την ευκαιρία να ασχοληθώ με ένα ενδιαφέρον αντικείμενο.

Στη συνέχεια θα ήθελα να ευχαριστήσω τη Μαργαρίτα Χρυσανθοπούλου, διότι στέκεται δίπλα μου τόσο ως φίλη, όσο και ως συνεργάτης, ακόμα και στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής, αφού κάποιες ενότητες τις δουλέψαμε από κοινού.

Τέλος, δε θα μπορούσα να μην ευχαριστήσω τους γονείς μου, την αδερφή μου Νίκη, και τις φίλες μου Χριστίνα και Σοφία για τη συνεχή υποστήριξη που μου παρέχουν.

Περίληψη

Ο συχνός εντοπισμός του μεθυλοτριτοταγούς βουτυλαιθέρα (MTBE), που αποτελεί πρόσθετο της βενζίνης, στο υπόγειο νερό οδήγησε στην εκ νέου αξιολόγηση των μεθόδων απορρύπανσης υδροφορέων που έχουν ρυπανθεί με βενζίνη που περιέχει το συγκεκριμένο πρόσθετο. Εδώ και 20 χρόνια, η φυσική εξασθένηση με παρακολούθηση έχει κερδίσει έδαφος στην απορρύπανση χώρων ρύπασμένων με πετρελαιοειδή. Η αποτελεσματικότητα της εν λόγω μεθόδου σε διαρροές που περιέχουν την ένωση MTBE αρχικά είχε τεθεί υπό αμφισβήτηση επειδή οι ιδιότητες της ένωσης την καθιστούν κινητική στο υπέδαφος και οι πρώτες μελέτες είχαν δείξει ότι δε βιοαποδομείται. Αυτό θα μπορούσε να οδηγήσει σε μεγαλύτερη εξάπλωση της ένωσης σε σχέση με την εξάπλωση του βενζολίου, που αποτελεί την πιο κινητική και τοξική ένωση από αυτές που ενδιαφέρουν έπειτα από διαρροή βενζίνης και γι' αυτόν τον λόγο έχει μελετηθεί εκτενώς.

Προκειμένου να αποσαφηνιστούν τα χαρακτηριστικά της βιοαποδόμησης της ένωσης, σε πρώτο στάδιο συνοψίστηκαν τα ευρήματα εργαστηριακών μελετών, όπως αυτά αναφέρονται στην επιστημονική βιβλιογραφία. Εν συνεχεία συλλέχθηκαν είκοσι πραγματικά περιστατικά ρύπανσης και μια επιτόπου δοκιμή εισπίεσης MTBE και πετρελαιοειδών στον χώρο Μπόρντεν, στα οποία έχει διερευνηθεί η προοπτική βιοαποδόμησης της ένωσης MTBE στο πεδίο. Τα περιστατικά που εντοπίστηκαν αποτελούν προϊόν εκτεταμένης βιβλιογραφικής αναζήτησης σε επιστημονικά περιοδικά, πρακτικά συνεδρίων, μελέτες περιβαλλοντικών εταιρειών και οργανισμών των ΗΠΑ και σε ηλεκτρονικές βάσεις δεδομένων περιβαλλοντικών και στρατιωτικών οργανισμών των ΗΠΑ και κάποιων ευρωπαϊκών χωρών. Για τα περιστατικά αυτά πινακοποιήθηκαν συγκεκριμένα στοιχεία που θεωρήθηκαν σημαντικά, όπως: η εκτιμώμενη χρονολογία της διαρροής, η μέγιστη μετρηθείσα συγκέντρωση MTBE, η ταχύτητα του υπόγειου νερού, οι οξειδοαναγωγικές συνθήκες, η εξάπλωση των ενώσεων MTBE και βενζόλιο, ο χρόνος ημιζωής της ένωσης MTBE, καθώς και πληροφορία για το αν εντοπίστηκε και αν αποδομήθηκε το προϊόν βιοαποδόμησης της ένωσης, η τριτοταγής βουτυλική αλκοόλη (TBA). Επιπλέον των περιστατικών, αναζητήθηκαν μελέτες που να δίνουν στοιχεία σχετικά με την εξάπλωση των ενώσεων MTBE και βενζόλιο. Εντοπίστηκε μια σύνθεση 13 μελετών η κάθε μια εκ των οποίων αναφέρεται σε πολλούς χώρους που έχουν ρυπανθεί από διαρροή υπόγειων δεξαμενών αποθήκευσης βενζίνης. Οι δέκα από τις δεκατρείς μελέτες δίνουν

δεδομένα για την εξάπλωση του βενζολίου και της ένωσης MTBE και οι υπόλοιπες τρεις περιλαμβάνουν και την ένωση TBA.

Τα συμπεράσματα που προκύπτουν από τις εργαστηριακές μελέτες είναι ότι μπορεί α) η εκκίνηση της δράσης των μικροοργανισμών που βιοαποδομούν την ένωση MTBE να καθυστερήσει, β) η ένωση να μη βιοαποδομηθεί σε αναερόβιες συνθήκες, αφού τα αποτελέσματα των μελετών είναι αντικρουόμενα, γ) κατά τη βιοαποδόμηση της ένωσης MTBE σε αναερόβιες και δη σε μεθανογόνες συνθήκες, να συσσωρευθεί το θυγατρικό προϊόν της ένωσης, η TBA. Τα αποτελέσματα των περιστατικών συμφωνούν σε ικανοποιητικό βαθμό με τις εργαστηριακές μελέτες. Στη δοκιμή εισπίεσης στο Μπόρντεν η ένωση καθυστέρησε να βιοαποδομηθεί. Σε όλους τους αερόβιους υδροφορείς η ένωση βιοαποδομήθηκε, ενώ σε αναερόβιες συνθήκες τα αποτελέσματα ήταν αντικρουόμενα. Σε συνθήκες αναγωγής σιδήρου και μεθανογένεσης η ένωση βιοαποδομήθηκε, αλλά συσσωρεύτηκε TBA, ενώ σε μεθανογόνες συνθήκες, σε μια εκ των τριών μελετών, βιοαποδομήθηκε η ένωση TBA. Στα εντοπισθέντα περιστατικά, η ένωση MTBE εξαπλώνεται περισσότερο από το βενζόλιο, σε αντίθεση με τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη σύνθεση των μελετών, που υποδεικνύει ότι η μέγιστη επέκταση του βενζολίου ήταν μεγαλύτερη από εκείνη της ένωσης MTBE. Στη σύνθεση των μελετών όμως δεν έχουν συμπεριληφθεί κάποιες κηλίδες της ένωσης MTBE, το μήκος των οποίων ξεπερνά τα 600 m.

Λέξεις Κλειδιά: MTBE, βιοαποδόμηση, φυσική εξασθένηση με παρακολούθηση

Title: Antiknocking agent methyl tertiary-butyl ether (MTBE): The potential for natural attenuation in groundwater

Abstract

The frequent occurrence of methyl-tertiary butyl ether (MTBE), a gasoline additive, in ground water has led to the reevaluation of the remediation strategies at aquifers where MTBE-containing gasoline has been released. Over the last 20 years, monitored natural attenuation has been gaining attention for the remediation of petroleum hydrocarbon-impacted sites. The efficacy of this remediation method for releases containing MTBE has been questioned initially, because of its inherent properties that make it mobile in the subsurface environment, and the fact that the early studies have demonstrated that it is resistant to biodegradation. These characteristics could lead to greater extent of the MTBE plumes in comparison with the benzene plumes. Benzene constitutes the most mobile and most toxic of the common compounds of concern after a gasoline release and, hence, has been studied extensively.

In order to determine the characteristics of MTBE biodegradation, the findings of laboratory studies were summarized from peer reviewed papers. Moreover, 20 case studies and one field experiment of MTBE and BTEX injection at the Borden test site were compiled, in which the potential for MTBE in situ biodegradation was investigated. For these case studies specific data that were considered important were identified and tabulated, such as: time of release, maximum MTBE concentration, groundwater seepage velocity, extent of MTBE and benzene plumes, the half-life of MTBE and information concerning the detection and the biodegradation of Tertiary-butyl alcohol (TBA), the byproduct of MTBE biodegradation. The case studies resulted from extensive literature search, in journals, conference proceedings, reports by environmental consulting companies, organizations and online databases in USA, and some European environmental and military organizations. Lastly, a study that gives information for the length of MTBE and benzene plumes was consulted. This study is a compilation of 13 studies, each of which refers to many sites that are

contaminated by gasoline release from underground storage tanks. Ten out of the thirteen studies give information for the extent of MTBE and benzene plumes and the remaining three have addressed also TBA plumes.

The conclusions from the laboratory studies indicate that a) it may take long time for the microorganisms that biodegrade MTBE to start the process, b) the compound may not be biodegraded under anaerobic conditions, since the studies demonstrate contradictory results, c) during MTBE biodegradation under anaerobic conditions and, especially under methanogenic conditions, the daughter product TBA may accumulate. The results of the case studies, in some way, converge to the laboratory studies. At the Borden field experiment the biodegradation of the compound begun after a long time. At all aerobic aquifers, the compound biodegraded, but at anaerobic studies the results were contradictory. Under iron-reducing and methanogenic conditions, MTBE was biodegraded, but TBA accumulation was observed. Under methanogenic conditions, TBA was biodegraded at one of the three sites. At these case studies the extent of MTBE plumes was greater than the extent of benzene plumes in contrast with the results of the compilation of the case studies, according to which benzene maximum extent was greater than MTBE maximum extent. However, in the compilation, plumes of MTBE greater than 600 m have not been included.

Keywords: MTBE, biodegradation, monitored natural attenuation

Πίνακας περιεχομένων

Κεφάλαιο 1	Εισαγωγή.....	1
1.1	Η ιστορία χρήσης της ένωσης MTBE	2
1.2	Δομή εργασίας.....	5
Κεφάλαιο 2	Θεωρητικό Υπόβαθρο	7
2.1	Φυσική εξασθένηση με παρακολούθηση	7
2.1.1	Ορισμός	7
2.1.2	Μηχανισμοί στους οποίους βασίζεται η μέθοδος.....	8
2.1.3	Πλεονεκτήματα και περιορισμοί	11
2.2	Η σύσταση των πετρελαιοειδών.....	12
2.2.1	Η σύσταση του αργού πετρελαίου.....	12
2.2.2	Παράγωγα επεξεργασίας του αργού πετρελαίου.....	13
2.2.2.1	Αντικροτικά πρόσθετα βενζίνης	14
Κεφάλαιο 3	Ιδιότητες και μεταφορά της ένωσης MTBE και άλλων συστατικών της βενζίνης στο υπέδαφος	16
3.1	Πηγές που οδηγούν την ένωση MTBE στο υπέδαφος	16
3.2	Ρύποι ενδιαφέροντος διαρροών καυσίμων	17
3.3	Πηγές που οδηγούν την ένωση TBA στο υπέδαφος.....	21
3.4	Φυσικοχημικοί μηχανισμοί που επηρεάζουν τη μεταφορά και τη φυσική εξασθένηση της ένωσης MTBE και άλλων ενώσεων της βενζίνης.....	21
3.4.1	Κινητικότητα	21
3.4.2	Βιοαποδόμηση.....	23
3.5	Ευρήματα από μελέτες στο πεδίο για τις ενώσεις MTBE, TBA και βενζόλιο	25
3.5.1	Εξάπλωση και τάσεις συγκεντρώσεων.....	25
3.5.2	Χρόνοι υποδιπλασιασμού μέγιστης συγκέντρωσης	27
Κεφάλαιο 4	Διερεύνηση της βιοαποδομησιμότητας της ένωσης MTBE στο πεδίο .	29
4.1	Βιβλιογραφική έρευνα-πηγές	29
4.2	Παρουσίαση περιστατικών	31
4.2.1	Επιτόπου δοκιμή βιοαποδόμησης MTBE στη στρατιωτική βάση Μπόρντεν, Οντάριο, Καναδάς	36
4.2.1.1	Περιγραφή της δοκιμής.....	36
4.2.1.2	Ο χώρος.....	36
4.2.1.3	Εισπνεσθείσες ουσίες	38
4.2.1.4	Χαρακτηριστικά Υπεδάφους	38

4.2.1.5	Έκταση ρύπανσης	39
4.2.2	Δεξαμενή βενζίνης στη Βόρεια Καρολίνα	41
4.2.2.1	Ο χώρος.....	42
4.2.2.2	Αιτία ρύπανσης και τύπος ρύπου	42
4.2.2.3	Χαρακτηριστικά Υπεδάφους	42
4.2.2.4	Έκταση ρύπανσης	42
4.2.2.5	Έργα αποκατάστασης	45
4.2.3	Δεξαμενή βενζίνης, ακτή Λώρελ, Νότια Καρολίνα	45
4.2.3.1	Ο χώρος.....	45
4.2.3.2	Αιτία ρύπανσης και τύπος ρύπου	45
4.2.3.3	Χαρακτηριστικά Υπεδάφους	45
4.2.3.4	Έκταση ρύπανσης	45
4.2.3.5	Έργα αποκατάστασης	48
4.2.4	Δεξαμενή βενζίνης, Ντίερ Παρκ, Λόνγκ Άιλαντ, Νέα Υόρκη	48
4.2.4.1	Ο χώρος.....	49
4.2.4.2	Αιτία ρύπανσης και τύπος ρύπου	49
4.2.4.3	Χαρακτηριστικά Υπεδάφους	50
4.2.4.4	Έκταση ρύπανσης	50
4.2.4.5	Έργα αποκατάστασης	51
4.2.5	Διαρροή αγωγού στην Ταϊβάν	51
4.2.5.1	Ο χώρος.....	52
4.2.5.2	Αιτία ρύπανσης και τύπος ρύπου	52
4.2.5.3	Χαρακτηριστικά Υπεδάφους	52
4.2.5.4	Έκταση ρύπανσης	52
4.2.6	Διυλιστήριο στην Ταϊβάν	54
4.2.6.1	Ο χώρος.....	54
4.2.6.2	Αιτία ρύπανσης και τύπος ρύπου	54
4.2.6.3	Χαρακτηριστικά Υπεδάφους	54
4.2.6.4	Έκταση ρύπανσης	54
4.2.7	Δεξαμενή JP-4 Ελίζαμπεθ Σίτι, Βόρεια Καρολίνα	55
4.2.7.1	Ο χώρος.....	56
4.2.7.2	Αιτία ρύπανσης και τύπος ρύπου	56
4.2.7.3	Χαρακτηριστικά Υπεδάφους	57
4.2.7.4	Έκταση ρύπανσης	57
4.2.7.5	Έργα αποκατάστασης	59
4.2.8	Πρατήριο καυσίμων Παρσίπανι, Νιού Τζέρσευ	59
4.2.8.1	Ο χώρος.....	59
4.2.8.2	Αιτία ρύπανσης και τύπος ρύπου	60
4.2.8.3	Χαρακτηριστικά Υπεδάφους	60
4.2.8.4	Έκταση ρύπανσης	60

4.3	Συμπερασματικά σχόλια.....	61
Κεφάλαιο 5	Συμπεράσματα	64
5.1	Πρόταση για μελλοντική έρευνα.....	65
	Βιβλιογραφία.....	66
Παράρτημα Α:	Τοξικότητα	74
Παράρτημα Β:	Συντελεστές υποβάθμισης 1^{ης} τάξης-υπολογισμός των χρόνων ημιζωής MTBE, TBA με τη μέθοδο Buscheck and Alcantar (1995)	77

Λίστα σχημάτων

Σχήμα 1.1	Η χημική δομή της ένωσης MTBE	1
Σχήμα 2.1	Απεικόνιση των μηχανισμών της φυσικής εξασθένησης περιστατικό διαρροής πετρελαιοειδών από υπόγεια δεξαμενή αποθήκευσης (USEPA 1999-τροποποιημένο).....	9
Σχήμα 4.1	Τομή A-A' που δείχνει τη γεωλογική τομή στο χώρο δοκιμών στο Μπόρντεν. Το ορθογώνιο δείχνει την περιοχή στην οποία εισπιάστηκαν τα διαλύματα (Mackay et al. 1986-τροποποιημένο)	37
Σχήμα 4.2	Η τοποθεσία της στρατιωτικής βάσης Μπόρντεν, Οντάριο, Καναδάς (Google Maps).....	37
Σχήμα 4.3	Κάτοψη του χώρου διεξαγωγής του πειράματος (ορθογώνιο) στην οποία φαίνεται η επέκταση της ρύπανσης που προήλθε από το ΧΥΤΑ το 1979 (Mackay et al. 1986-τροποποιημένο)	38
Σχήμα 4.4	Η επέκταση του βενζολίου στο Μπόρντεν έπειτα από 16 μήνες στο διάλυμα που περιείχε MTBE (άνω πλούμιο), και στο διάλυμα που δεν περιείχε MTBE (κάτω πλούμιο) (Hubbard et al. 1994). Οι συγκεντρώσεις είναι σε mg/L.	39
Σχήμα 4.5	Η επέκταση της ένωσης MTBE στο Μπόρντεν έπειτα από 16 μήνες (Hubbard et al. 1994). Οι συγκεντρώσεις είναι σε mg/L.....	40
Σχήμα 4.6	Κάτοψη και τομή των πλουμίων των ενώσεων MTBE και βενζόλιο, όπως αυτά ήταν το 1995 στο περιστατικό διαρροής βενζίνης στη Βόρεια Καρολίνα (Borden et al. 1997a)	43
Σχήμα 4.7	Οι γραμμές μετρήσεων (1, 2, 3, 4) και τα πηγάδια μετρήσεων στο περιστατικό διαρροής βενζίνης στη Βόρεια Καρολίνα. Κάθε κουκίδα αναφέρεται σε 3 πηγάδια που έχουν τοποθετηθεί να ελέγχουν διαφορετικό βάθος (Borden et al. 1997b).....	43
Σχήμα 4.8	Επέκταση των ενώσεων MTBE και βενζόλιο το 1998 στο περιστατικό διαρροής βενζίνης στην Ακτή Λώρελ της Νότιας Καρολίνα (Landmeyer et al. 1998).....	46
Σχήμα 4.9	Τομή των πλουμίων των ενώσεων MTBE (γκρι) και βενζόλιο (μαύρο) το 1998, στο περιστατικό διαρροής βενζίνης στην Ακτή Λώρελ Landmeyer et al. 1998).....	47

Σχήμα 4.10 Οι θέσεις δειγματοληψίας και η επέκταση της ένωσης MTBE το 1994 στο περιστατικό στην Ακτή Λώρελ, Νότια Καρολίνα (Landmeyer et al. 1996)	47
Σχήμα 4.11 Η τοποθεσία του ρυπασμένου χώρου στο Ντίερ Παρκ και της λίμνης Belmont (Google maps)	49
Σχήμα 4.12 Εξάπλωση της ένωσης MTBE στο Ντίερ Πάρκ το 2001 (αριστερά), και το 2009 (δεξιά) (McDade et al. 2015).....	50
Σχήμα 4.13 Η επέκταση της ένωσης MTBE και οι θέσεις των μετρήσεων στο περιστατικό διαρροής αγωγού στην Ταϊβάν (Chen et al. 2005)	53
Σχήμα 4.14 Η επέκταση της ένωσης MTBE και οι θέσεις των μετρήσεων στο διυλιστήριο στην Ταϊβάν (Chen et al. 2005).....	55
Σχήμα 4.15 Η θέση της διαρροής και η θέση του ποταμού στο περιστατικό διαρροής JP-4 στην πόλη Ελίζαμπεθ Σίτι. Με γκρι σκούρο χρώμα διαφαίνεται η περιοχή της πηγής, ενώ με γκρι ανοικτό η περιοχή που έχει σημαντικές συγκεντρώσεις σιδήρου και μεθανίου (Wilson et al. 2000).....	56
Σχήμα 4.16 Η εξάπλωση του βενζολίου στο περιστατικό διαρροής JP-4 στην πόλη Ελίζαμπεθ Σίτι το 2000 (Koenisberg et al. 2003).....	57
Σχήμα 4.17 Η εξάπλωση της ένωσης MTBE στο περιστατικό διαρροής JP-4 στην πόλη Ελίζαμπεθ Σίτι το 2000 (Koenisberg et al. 2003).....	58
Σχήμα 4.18 Οι θέσεις δειγματοληψίας στο περιστατικό διαρροής στο Παρσίπανι. Με γκρι χρώμα φαίνονται οι θέσεις που επηρεάζονται από την ύπαρξη μη υδατικής φάσης (Wilson et al. 2005b).....	60
Σχήμα Β.1 Διάγραμμα που απεικονίζει το νεπέριο λογάριθμο της συγκέντρωσης συναρτήσει της απόστασης από την πηγή στο περιστατικό διαρροής αγωγού στην Ταϊβάν	79

Λίστα πινάκων

Πίνακας 1.1 Ορόσημα στη χρήση οξυγονούχων πρόσθετων στις Η.Π.Α. και στον ελλαδικό χώρο (Moyer 2003)	4
Πίνακας 2.1 Κατηγορίες πετρελαίων ανάλογα με τη χημική τους σύσταση (Simanzhenkov and Idem 2003).....	13
Πίνακας 2.2 Η κατ' όγκο σύσταση κοινών καυσίμων	14
Πίνακας 2.3 Η σύσταση της αμόλυβδης βενζίνης στην Ελλάδα με βάση το πρότυπο EN 228 (Καρώνης κ.α. 2014).....	15
Πίνακας 3.1 Οι ενώσεις ενδιαφέροντος έπειτα από διαρροή βενζίνης, ντήζελ και JP-4, τα ποσοστά τους στη μάζα του καυσίμου, οι χημικές ιδιότητές τους, και μέγιστη επιτρεπτή συγκέντρωσή τους στο πόσιμο νερό (Gustafson et al. 1997).....	19
Πίνακας 3.2 Ιδιότητες των ενώσεων BTEX, MTBE, TBA.....	22

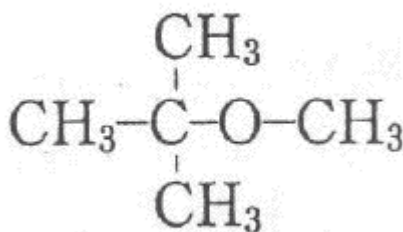
Πίνακας 3.3 Οι αντιδράσεις οξείδωσης των ενώσεων MTBE και TBA (Schmidt et al. 2004)	25
Πίνακας 3.4 Αποτελέσματα για την επέκταση των ενώσεων MTBE, TBA, βενζόλιο από σύνθεση μελετών (Connor et al. 2015)	26
Πίνακας 3.5 Οι χρόνοι ημιζωής των ενώσεων βενζόλιο, MTBE, TBA στην πηγή, που υπολογίστηκαν με δεδομένα από χιλιάδες χώρους στην Καλιφόρνια (McHugh et al. 2014).	28
Πίνακας 3.6 Χρόνοι ημιζωής των ενώσεων βενζόλιο, MTBE, TBA στην πηγή για τη διάμεση τιμή των μέγιστων συγκεντρώσεων που μετρήθηκαν σε 48 χώρους (Kamath et al. 2012) ...	28
Πίνακας 3.7 Εύρος αναμενόμενου χρόνου επίτευξης της επιθυμητής συγκέντρωσης στην περιοχή της πηγής για τις ενώσεις βενζόλιο (5 µg/L), MTBE (10 µg/L) και TBA (12 µg/L) (Kamath et al. 2012).....	28
Πίνακας 4.1 Κατάλογος ηλεκτρονικών και βιβλιογραφικών πηγών.....	30
Πίνακας 4.2 Περιστατικά όπου η ένωση MTBE βιοαποδομήθηκε στο πεδίο	32
Πίνακας 4.3 Περιστατικά στα οποία η ένωση MTBE δε βιοαποδομήθηκε ή υπήρχαν άλλοι ρύποι ή δε δίνονται οι οξειδοαναγωγικές συνθήκες.....	35
Πίνακας 4.4 Αρχικές συγκεντρώσεις των ενώσεων Cl-, MTBE, BTEX στο Μπόρντεν (Hubbard et al. 1994).....	41
Πίνακας 4.5 Χρόνοι ημιζωής (ημέρες) των ενώσεων BTEX και MTBE στο Μπόρντεν (Hubbard et al.1994). Ο χρόνος ημιζωής της MTBE υπολογίστηκε λαμβάνοντας υπόψη τη μάζα που είχε απομείνει στο πεδίο μετά από 7 χρόνια από την έναρξη της δοκιμής.....	41
Πίνακας 4.6 Μέγιστες μέσες συγκεντρώσεις σε mg/L, στον κεντρικό άξονα της ρυπασμένης έκτασης στο περιστατικό διαρροής βενζίνης στη Βόρεια Καρολίνα κατά το έτος 1994-1995 (Borden et al. 1997b).....	44
Πίνακας 4.7 Χρόνοι ημιζωής των ρύπων μεταξύ των γραμμών μετρήσεων 1-2, 2-3, 3-4 στο περιστατικό διαρροής βενζίνης στη Βόρεια Καρολίνα (Borden et al. 1997a)	44
Πίνακας 4.8 Οι συγκεντρώσεις των ενώσεων BTEX και MTBE το 1994 στο περιστατικό διαρροής βενζίνης στην Ακτή Λώρελ στη Νότια Καρολίνα (Landmeyer et al. 1996)	48
Πίνακας 4.9 Συγκεντρώσεις σε mg/L το 1997 κατά μήκος της κηλίδας των BTEX στο Ντίερ Παρκ (Baltec 1997)	51
Πίνακας 4.10 Μέσες συγκεντρώσεις των BTEX, MTBE, TBA που μετρήθηκαν κατά μήκος της ρυπασμένης έκτασης κατά τη διάρκεια της διετούς παρακολούθησης στο περιστατικό διαρροής αγωγού στην Ταϊβάν (Chen et al. 2005)	53
Πίνακας 4.11 Μέσες συγκεντρώσεις των BTEX, MTBE, TBA που μετρήθηκαν κατά μήκος της ρυπασμένης έκτασης κατά τη διάρκεια της διετούς παρακολούθησης στο περιστατικό στο δωλιστήριο στην Ταϊβάν (Chen et al. 2005)	55
Πίνακας 4.12 Οι μετρηθείσες συγκεντρώσεις τη χρονολογία που μετρήθηκαν στο περιστατικό διαρροής JP-4 στην πόλη Ελίζαμπεθ Σίτι, στις θέσεις δειγματοληψίας που φαίνονται στο Σχήμα 4.15 (Wilson et al. 2000).....	58

Πίνακας 4.13 Οι συγκεντρώσεις των ενώσεων MTBE και Βενζόλιο πριν και μετά από την εισπίαση υπεροξειδίου του μαγνησίου (Koenigsberg et al. 2003).....	59
Πίνακας 4.14 Οι συγκεντρώσεις των ενώσεων MTBE, BTEX, TBA, ανά χρονολογία που μετρήθηκαν στο περιστατικό διαρροής βενζίνης στο Παρσίπανι (Berniacki 2004)	61
Πίνακας 4.15 Αριθμός μελετών ανά συνθήκη οξειδοαναγωγής, αριθμός των μελετών στις οποίες βιοαποδομήθηκε η ένωση MTBE και αριθμός μελετών στις οποίες εμφανίστηκε TBA	62
Πίνακας 4.16 Σύγκριση της μέσης τιμή των χρόνων ημιζωής της ένωσης MTBE που βρέθηκαν στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας με τη μέση τιμή των χρόνων ημιζωής του βενζολίου από τη βιβλιογραφία.....	62
Πίνακας 4.17 Η εξάπλωση των ενώσεων MTBE και βενζόλιο στα περιστατικά που μελετήθηκαν στην παρούσα διπλωματική σε σύγκριση με τα αποτελέσματα της συνθετικής μελέτης των Connor et al. (2015).....	63
Πίνακας 4.18 Χρόνοι ημιζωής της ένωσης TBA	63
Πίνακας B.1 Συγκεντρώσεις της ένωσης TBA κατά μήκος της ρυπασμένης έκτασης, νεπέριος λογάριθμος των συγκεντρώσεων στο περιστατικό διαρροής αγωγού στην Ταϊβάν.....	79
Πίνακας B.2 Τιμές των παραμέτρων που υπεισέρχονται στο υπολογισμό του χρόνου ημιζωής της ένωσης TBA με τη μέθοδο Buscheck and Alcantar (1995), για το περιστατικό διαρροής αγωγού στην Ταϊβάν.....	80
Πίνακας B.3 Συγκεντρώσεις της ένωσης TBA κατά μήκος της ρυπασμένης έκτασης, νεπέριος λογάριθμος των συγκεντρώσεων, στο περιστατικό διαρροής βενζίνης στην πόλη Ντάνα Πόιντ στην Καλιφόρνια	80
Πίνακας B.4 Τιμές των παραμέτρων που υπεισέρχονται στο υπολογισμό του χρόνου ημιζωής της ένωσης TBA με τη μέθοδο Buscheck and Alcantar (1995), για το περιστατικό διαρροής στην πόλη Ντάνα Πόιντ, Καλιφόρνια	80
Πίνακας B.5 Συγκεντρώσεις της ένωσης TBA κατά μήκος της ρυπασμένης έκτασης, νεπέριος λογάριθμος των συγκεντρώσεων στο περιστατικό διαρροής βενζίνης στην πόλη Λώρενς στη Νότια Καρολίνα	81
Πίνακας B.6 Τιμές των παραμέτρων που υπεισέρχονται στο υπολογισμό του χρόνου ημιζωής της ένωσης TBA με τη μέθοδο Buscheck and Alcantar (1995), για το περιστατικό διαρροής στην πόλη Λώρενς, Νότια Καρολίνα	81
Πίνακας B.7 Τιμές των παραμέτρων που υπεισέρχονται στο υπολογισμό του χρόνου ημιζωής της ένωσης MTBE με τη μέθοδο Buscheck and Alcantar (1995), για το περιστατικό διαρροής MTBE στη Γερμανία.....	81
Πίνακας B.8 Τιμές των παραμέτρων που υπεισέρχονται στο υπολογισμό του χρόνου ημιζωής της ένωσης MTBE με τη μέθοδο Buscheck and Alcantar (1995), για το περιστατικό διαρροής βενζίνης στην πόλη Σέντ Άλμπανς στην Αγγλία.....	82

Κεφάλαιο 1

Εισαγωγή

Ο μεθυλοτριτοταγής βουτυλαιθέρας (MTBE) (Σχήμα 1.1) αποτελεί μια συνθετική ένωση που χρησιμοποιήθηκε για την αύξηση του αριθμού των οκτανίων της βενζίνης, καθώς και για τη μείωση του εκπεμπόμενου στον αέρα ρυπαντικού φορτίου από τα βενζινοκίνητα οχήματα. Η απαίτηση της Τροποποιητικής Πράξης περί Καθαρού Αέρα (Clean Air Act Amendement) για προσθήκη οξυγονούχων ενώσεων στο μείγμα της βενζίνης οδήγησε στην ευρεία χρήση της ένωσης MTBE, ο αντίκτυπος της οποίας δεν άργησε να φανεί στο υπόγειο νερό. Συγκεκριμένα, σύμφωνα με έρευνα της Αμερικανικής Υπηρεσίας Γεωλογικών Ερευνών (United States Geological Survey–USGS), ήταν ο τρίτος συχνότερα απαντώμενος υδρογονάνθρακας στο υπόγειο νερό των Η.Π.Α (Zogorski et al. 2006), ενώ αντίστοιχα δεδομένα φαίνεται να ισχύουν και στον ευρωπαϊκό χώρο (Schmidt et al. 2004). Η ύπαρξη της ένωσης MTBE στο πόσιμο νερό δημιουργεί προβλήματα γεύσης και οσμής, ενώ, όσον αφορά τις επιπτώσεις στην υγεία, η Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος των Η.Π.Α. (USEPA) την κατάτασσει ως ουσία με ενδεχόμενες καρκινικές επιπτώσεις για τον άνθρωπο.



Σχήμα 1.1 Η χημική δομή της ένωσης MTBE

Προτού αρχίσει να εντοπίζεται η ένωση MTBE ως ρύπος στο υπόγειο νερό, η επιλογή της τεχνολογίας αποκατάστασης των υδροφορέων που είχαν ρυπανθεί από διαρροές υπόγειων δεξαμενών αποθήκευσης καυσίμων βασιζόταν κυρίως στις συγκεντρώσεις των ενώσεων βενζόλιο, τολουόλιο, αιθυλοβενζόλιο, ξυλόλιο (Reisinger and Reid 2001). Αρχικά οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνταν για την επίτευξη των στόχων εξυγίανσης του υπόγειου νερού ήταν μηχανικής ή διεργασιακής επέμβασης (Wiedemeier et al. 1999). Στη συνέχεια όμως η έρευνα σε πολλούς ρυπασμένους χώρους έδειξε ότι φυσικοί μηχανισμοί όπως η βιοαποδόμηση, η εισρόφηση, η εξάτμιση, η διασπορά και η διάχυση μπορούν να συνεισφέρουν στη μείωση

των συγκεντρώσεων των εν λόγω ρύπων. Συγκεκριμένα, το 1995 η έρευνα σε πολλούς ρυπασμένους χώρους με βενζίνη έδειξε ότι το 90% των πλουμίων των ενώσεων αυτών σταθεροποιούνταν σε απόσταση έως 80 m από την πηγή της ρύπανσης, χάρη στους προαναφερθέντες μηχανισμούς (Rice et al. 1995), και κυρίως χάρη στη βιοαποδόμηση (Wiedemeier et al. 1999). Η συνειδητοποίηση αυτή οδήγησε στο συμπέρασμα ότι η φυσική εξασθένηση με παρακολούθηση θα μπορούσε να είναι αποτελεσματική στην επίτευξη των στόχων εξυγίανσης υδροφορέων ρυπασμένων με καύσιμα.

Ωστόσο, η ένωση MTBE αφενός έχει διαφορετικές ιδιότητες από αυτούς τους αρωματικούς υδρογονάνθρακες, και αφετέρου χρησιμοποιήθηκε σε μεγαλύτερη αναλογία στη βενζίνη. Είναι πιο κινητική ένωση, εξατμίζεται λιγότερο από την υδατική φάση και, ως αιθέρας έχει πιο σταθερή χημική δομή, γεγονός που είχε οδηγήσει στην υπόθεση ότι δε βιοαποδομείται (Squillace et al. 1997). Απόρροια των ιδιοτήτων αυτών θα ήταν το να επεκτείνεται πολύ περισσότερο από τις ενώσεις BTEX άπαξ και διέρρει στο υπέδαφος. Ωστόσο, μια πρόσφατη σύνθεση μελετών από πολλούς ρυπασμένους χώρους έδειξε ότι οι επεκτάσεις των ενώσεων MTBE και βενζόλιο δε διαφέρουν κατά τάξη μεγέθους (Connor et al. 2015), με εξαίρεση λίγες περιπτώσεις.

Σε αυτή τη διπλωματική γίνεται μια προσπάθεια να προσδιοριστούν τα χαρακτηριστικά της βιοαποδόμησης της ένωσης MTBE μέσα από τις μελέτες της επιστημονικής βιβλιογραφίας, να διερευνηθεί αν αυτά ισχύουν και στο πεδίο, και να συγκριθεί η εξάπλωση της ένωσης με εκείνη του βενζολίου που αποτελεί τον πιο κινητικό και τοξικό ρύπο από τις ενώσεις BTEX.

1.1 Η ιστορία χρήσης της ένωσης MTBE

Η ένωση MTBE χρησιμοποιήθηκε για πάνω από 20 χρόνια με στόχο να κάνει την καύση της βενζίνης πιο ομαλή στους κινητήρες των αυτοκινήτων καθώς και για να μειώσει τις εκπομπές του μονοξειδίου του άνθρακα και του όζοντος. Το κύριο πρόσθετο που χρησιμοποιούταν για την αύξηση του αριθμού των οκτανίων της βενζίνης από το 1923 ήταν ο μόλυβδος (Καρώνης κ.α. 2014). Η έρευνα για την προσθήκη αιθέρων στη βενζίνη είχε ξεκινήσει από το 1920, ενώ αλκοόλες, όπως είναι η αιθανόλη είχαν ξεκινήσει να προστίθενται από τη δεκαετία του 1930 για την αύξηση του αριθμού οκτανίων της βενζίνης (Καρώνης κ.α. 2014). Η ένωση MTBE χρησιμοποιήθηκε πρώτη φορά ως πρόσθετο της βενζίνης στην Ιταλία το 1973 (Moyer 2003). Το 1979 εγκρίθηκε η χρήση της ως αντικροτικό πρόσθετο στις Ηνωμένες Πολιτείες με σκοπό να αντικαταστήσει τον τετρααιθυλο-μόλυβδο που αφενός είναι πιο τοξική ένωση και αφετέρου δεν ήταν κατάλληλη για τα νέα αυτοκίνητα που ήταν εφοδιασμένα με καταλυτικούς μετατροπείς.

Από το 1990 προέκυψε η απαίτηση από την Τροποποιητική Πράξη περί Καθαρού Αέρα (Clean Air Act Amendement), σε κάποιες πολιτείες της Αμερικής, να υπάρχει συγκεκριμένο

ποσοστό οξυγόνου στη βενζίνη για να μειωθεί το εκπεμπόμενο ρυπαντικό φορτίο στην ατμόσφαιρα. Έτσι το 1992 δημιουργήθηκε το Oxyfuel Program, σύμφωνα με το οποίο η βενζίνη έπρεπε να περιέχει 2,7% w/w οξυγόνο για να μειθούν οι εκπομπές μονοξειδίου του άνθρακα σε κάποιες περιοχές. Το 1995 δημιουργήθηκε το πρότυπο βενζίνης τροποποιημένης σύστασης (Reformulated Gasoline), σύμφωνα με το οποίο η βενζίνη έπρεπε να περιέχει 2% w/w οξυγόνο, και αφορούσε τις περιοχές όπου οι εκπομπές όζοντος ήταν μεγαλύτερες από το όριο των σχετικών προδιαγραφών (Parsons 1999). Οι ενώσεις που μπορούσαν να προστεθούν για να ικανοποιηθούν οι παραπάνω προϋποθέσεις ήταν είτε αιθέρες, όπως ο μεθυλοτριτοταγής βουτυλαιθέρας (methyl tert-butyl ether, MTBE), ο αιθυλοτριτοταγής βουτυλαιθέρας (ethyl tert-butyl ether, ETBE), ο τριτοταγής άμυλο μεθυλαιθέρας (tert-amyl methyl 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). Εντούτοις, η συνηθέστερα χρησιμοποιούμενη ένωση ήταν ο μεθυλοτριτοταγής βουτυλαιθέρας (MTBE) λόγω της μεγάλης αύξησης του αριθμού των οκτανίων που προσφέρει, του χαμηλού κόστους παραγωγής του, της εύκολης ανάμειξής του με τη βενζίνη, και της εύκολης μεταφοράς του (Deeb et al. 2003).

Η πορεία χρήσης του μεθυλοτριτοταγούς βουτυλαιθέρα ήταν αύξουσα μέχρι το 2003 στις ΗΠΑ, αφού αρχικά χρησιμοποιήθηκε σε ποσοστό 1% έως 8% w/v βενζίνης το 1979 στην Αμερική για να αντικαταστήσει το μόλυβδο (USEPA 1998), και από το 1992, σε ποσοστό που έφτανε το 15% w/v καυσίμου (Moyer 2003). Αντίστοιχα στην Ευρώπη, συμπεριλαμβανομένης και της Ελλάδας, η αναλογία των αιθέρων στα καύσιμα, με βάση το πρότυπο EN 228 για 2,7% w/w οξυγόνο, ήταν μέχρι και 15% w/v. Πιο συγκεκριμένα, στην Ελλάδα η ένωση χρησιμοποιείται από το 1991 σε ποσοστό 2-15% (κατά μέσο όρο 6%) (Bakeas et al. 2003). Η Moyer (2003) αναφέρει ότι η ετήσια κατανάλωση της ένωσης MTBE ξεπερνούσε τα 24 δισεκατομμύρια λίτρα σε παγκόσμιο επίπεδο. Μια χημική ένωση που παράγεται σε τόσο μεγάλες ποσότητες και χρησιμοποιείται ευρέως έχει σημαντικές πιθανότητες να αποτελέσει ρύπο του περιβάλλοντος (Moran et al. 2005).

Από το 2003 και μετά η χρήση της ένωσης MTBE είχε αρχίσει να περιορίζεται ή να απαγορεύεται σε πολλές πολιτείες της Αμερικής, επειδή εντοπιζόταν πολύ συχνά ως ρύπος στο υπόγειο νερό (Deeb et al. 2003). Το 2005 καταργήθηκε η οδηγία των Η.Π.Α. που υποδείκνυε τη χρήση οξυγονούχων ενώσεων στη βενζίνη (USEPA 2013) και παράλληλα εισήχθη το πρότυπο ανανεώσιμων καυσίμων που είχε ως αποτέλεσμα την ανάμειξη των καυσίμων με την αιθανόλη. Αντίστοιχα στην Ευρώπη, η βενζίνη ξεκίνησε να αναμειγνύεται είτε με αιθανόλη είτε με ETBE και TAME (Häggbloom 2007). Στον ελλαδικό χώρο χρησιμοποιούνται οι ενώσεις MTBE και TAME μέχρι σήμερα (Καρώνης 2015, προσωπική επικοινωνία). Στον Πίνακα 1.1 παρουσιάζονται με χρονολογική σειρά τα βασικά γεγονότα

που αφορούν την προσθήκη οξυγονούχων ενώσεων στη βενζίνη στις Η.Π.Α. και τον ελλαδικό χώρο.

Τέλος, η ένωση MTBE μπορεί να έχει και άλλες χρήσεις. Μικρές ποσότητες από αυτές που παράγονταν έχουν χρησιμοποιηθεί στην ιατρική για τη διάλυση των χολόλιθων, αλλά και για την παραγωγή τριτοταγούς βουτυλικής αλκοόλης (Moyer 2003). Επίσης η ένωση έχει χρησιμοποιηθεί ως διαλύτης σε εργαστήρια (ATSDR 1996).

Πίνακας 1.1 Ορόσημα στη χρήση οξυγονούχων πρόσθετων στις Η.Π.Α. και στον ελλαδικό χώρο (Moyer 2003)

Χρονολογία	Συμβάν
1920-1930	Έρευνα για την προσθήκη ενώσεων που αυξάνουν τον αριθμό οκτανίων
1930-1940	Προσθήκη αλκοολών για την αύξηση του αριθμού οκτανίων
1930/1940	Χρήση της αιθανόλης ως προσθέτου
1950-1960	Διερεύνηση για την προσθήκη MTBE στη βενζίνη από το Αμερικανικό Ινστιτούτο Πετρελαίου
1969	Προσθήκη τριτοταγούς βουτυλικής αλκοόλης (TBA) στη βενζίνη
1978	Πρόγραμμα Gasohol που υποδείκνυε την προσθήκη αιθανόλης σε ποσοστό 10% w/v
1979	Προσθήκη MTBE σε ποσοστό 1% w/v έως 8% w/v
1980-1990	Αύξηση της χρήσης των αιθέρων
1990	Τροποποιητική Πράξη περί Καθαρού Αέρα (Clean Air Act Amendment) για τη χρήση οξυγονούχων ενώσεων
1991	Έναρξη χρήσης MTBE στην Ελλάδα σε ποσοστό 2%-15% ¹
1992	Εφαρμογή του Oxyfuel Program που υποδείκνυε 2,7% w/w οξυγόνο στη βενζίνη (αντιστοιχεί σε 15% w/v MTBE ή σε 7,3% w/v αιθανόλη)
1995	Εφαρμογή του προτύπου βενζίνης τροποποιημένης σύστασης (Reformulated gasoline) που όριζε περιεκτικότητα σε οξυγόνο 2% w/w (αντιστοιχεί σε 11% w/v MTBE ή σε 5,4% w/v αιθανόλη)
2005	Energy Policy Act- εισαγωγή του προτύπου ανανεώσιμων καυσίμων
2015	Οι ενώσεις MTBE και TAME εξακολουθούν να χρησιμοποιούνται ως πρόσθετα στην Ελλάδα ²

1. Bakeas et al. (2003)

2. Καρώνης 2015, προσωπική επικοινωνία

1.2 Δομή εργασίας

Η παρούσα διπλωματική διαρθρώνεται σε πέντε κεφάλαια. Παρακάτω θα γίνει συνοπτική παρουσίαση του περιεχομένου του κάθε κεφαλαίου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΡΩΤΟ: Περιγράφεται η ιστορία χρήσης της ένωσης MTBE και άλλων οξυγονούχων πρόσθετων της βενζίνης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΥΤΕΡΟ: Εδώ γίνεται εισαγωγή στην φυσική εξασθένηση με παρακολούθηση ως μέθοδο αποκατάστασης. Παρουσιάζονται οι μηχανισμοί στους οποίους βασίζεται η μέθοδος, το πώς αξιολογείται η αποτελεσματικότητα της μεθόδου, τα πλεονεκτήματα καθώς και οι περιορισμοί που μπορεί να προκύψουν από την εφαρμογή της. Στη συνέχεια παρουσιάζεται η σύσταση του αργού πετρελαίου, που αποτελεί τη βάση για την παραγωγή των καυσίμων. Παρουσιάζεται η κατά βάρος σύσταση κοινών καυσίμων, και αναλύονται οι λόγοι που είναι αναγκαία η χρήση πρόσθετων στη βενζίνη.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΡΙΤΟ: Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφονται οι πηγές που οδηγούν την ένωση MTBE στο υπέδαφος. Έπειτα δίνεται ο κατάλογος των ενώσεων που συνήθως απασχολούν έπειτα από διαρροή καυσίμου που περιέχει την ένωση MTBE, οι οποίες έχουν επιλεχθεί βάσει κριτηρίων τοξικότητας και κινητικότητας. Εν συνεχεία παρουσιάζονται οι πηγές που σχετίζονται με την εμφάνιση της TBA στο υπέδαφος, που αποτελεί το βασικό προϊόν βιοαποδόμησης της ένωσης MTBE. Εξετάζονται οι μηχανισμοί φυσικής εξασθένησης της ένωσης MTBE σε σύγκριση με το βενζόλιο. Ακολούθως παρουσιάζεται μια συνθεση μελετών, οι οποίες δίνουν δεδομένα για την εξαπλωση και τις τάσεις των συγκεντρώσεων των ενώσεων MTBE, βενζόλιο και TBA σε πολλούς ρυπασμένους χώρους. Δίνονται οι χρόνοι ημιζωής στο πηγάδι με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση, για τις ενώσεις MTBE, TBA και βενζόλιο, όπως αυτές προέκυψαν από δεδομένα δύο μελετών. Τέλος, δίνεται το εύρος του αναμενόμενου χρόνου αποκατάστασης της πηγής για τις εν λόγω ενώσεις με βάση μια μελέτη σε 48 χώρους στις ΗΠΑ.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΕΤΑΡΤΟ: Εδώ παρουσιάζονται σε μορφή πίνακα 20 περιστατικά και μια επιτόπου δοκιμή εισπίεσης MTBE και πετρελαιοειδών στα οποία μελετήθηκε η προοπτική βιοαποδόμησης της ένωσης MTBE. Από τα 20 περιστατικά όπου η ένωση MTBE βιοαποδομήθηκε, αναλύονται περαιτέρω τα επτά καλύτερα μελετημένα περιστατικά και η επιτόπου δοκιμή εισπίεσης. Δίνεται έμφαση στο αν συσσωρεύεται τριτοταγής βουτυλική αλκοόλη και συγκρίνεται η εξάπλωση των ενώσεων MTBE και βενζόλιο. Τέλος, πινακοποιούνται τα κύρια αποτελέσματα για να διευκολυνθεί η εξαγωγή συμπερασμάτων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΕΜΠΤΟ: Εδώ συνοψίζονται τα συμπεράσματα που προέκυψαν από τη βιβλιογραφική έρευνα και τα περιστατικά στα οποία διερευνήθηκε η βιοαποδομησιμότητα της ένωσης MTBE. Επίσης, προτείνεται περαιτέρω διερεύνηση της υποβάθμισης δύο

ενώσεων που χρησιμοποιούνταν πριν από την ένωση MTBE μαζί με το μόλυβδο, χρησιμοποιούνται σήμερα στη βενζίνη των αεροπλάνων, και φαίνεται να είναι επίμονες σε κάποιους υδροφορείς.

Τέλος, μετά από το πέμπτο κεφάλαιο, υπάρχουν τα Παραρτήματα Α και Β. Στο Παράρτημα Α υπάρχουν τα τοξικολογικά προφίλ των ενώσεων που συνήθως απασχολούν έπειτα από διαρροή βενζίνης, ντήζελ, καυσίμων αεροπλάνων και πετρελαίου θέρμανσης. Στο Παράρτημα Β, παρουσιάζονται οι τρεις συντελεστές υποβάθμισης 1^{ης} τάξης, αναφέρεται που χρησιμεύει και πως υπολογίζεται ο καθένας από αυτούς. Παρουσιάζεται η μέθοδος Buscheck and Alcantar (1995), που αποτελεί έναν από τους τρόπους υπολογισμού του συντελεστή βιοαποδόμησης, και με βάση αυτή υπολογίζονται οι χρόνοι ημιζωής των ενώσεων MTBE και TBA σε περιστατικά όπου αυτό ήταν εφικτό.

Κεφάλαιο 2

Θεωρητικό Υπόβαθρο

2.1 Φυσική εξασθένηση με παρακολούθηση

2.1.1 Ορισμός

Η ανάγκη για μια αποδοτική, μη επεμβατική μέθοδο απορρύπανσης των υδροφορέων οδήγησε στην αξιολόγηση της φυσικής εξασθένησης έναντι άλλων μεθόδων από το 1990 και μετά (Wiedemeier et al. 1999). Πλέον, αναγνωρίζεται επίσημα ως μια από τις ενδεχόμενες μεθόδους αποκατάστασης ρυπασμένων χώρων τόσο στις Η.Π.Α, όσο και στον ευρωπαϊκό χώρο (Declercq et al. 2012).

Ο όρος φυσική εξασθένηση αναφέρεται στη μείωση της μάζας, της ρυπασμένης περιοχής, της τοξικότητας, της κινητικότητας ή της συγκέντρωσης των ρύπων που βρίσκονται στο υπόγειο νερό. Η εξασθένηση των ρύπων συμβαίνει μέσω ενός συνόλου φυσικών, χημικών και βιολογικών διεργασιών που δρουν χωρίς την ανθρώπινη παρέμβαση (USEPA 1999). Οι μηχανισμοί της φυσικής εξασθένησης λειτουργούν σε κάθε ρυπασμένο χώρο, ανεξάρτητα από το αν έχει επιλεγεί ως μέθοδος απορρύπανσης. Εντούτοις, η αποτελεσματικότητά τους διαφέρει από χώρο σε χώρο, αφού εξαρτάται από το είδος του ρύπου (USEPA 2012) και τις επιτόπου βιολογικές, γεωχημικές και υδρολογικές συνθήκες (Chapelle et al. 2000).

Η αξιοποίηση της φυσικής εξασθένησης ήρθε στο προσκήνιο λόγω της συνειδητοποίησης ότι οι φυσικές διεργασίες μπορούν να ακινητοποιήσουν ή να υποβαθμίσουν τους ρύπους (ή τα προϊόντα βιοαποδόμησης αυτών) μέσα σε ένα εύλογο χρονικό διάστημα, ούτως ώστε να προληφθεί η έκθεση σε αυτούς. Η φυσική εξασθένηση ως μέθοδος αποκατάστασης πρέπει να περιλαμβάνει ένα πρόγραμμα παρακολούθησης και αξιολόγησης που να επιβεβαιώνει τα ανωτέρω. Για το λόγο αυτό η μέθοδος καλείται φυσική εξασθένηση με παρακολούθηση (Monitored Natural Attenuation-MNA) (Rittmann 2004).

Τα συνηθέστερα εξεταζόμενα δεδομένα κατά την αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας της φυσικής εξασθένησης όσον αφορά την υποβάθμιση των διαλυμένων ρύπων περιλαμβάνουν: 1) ιστορικά τεκμηριωμένη απώλεια μάζας των ρύπων στο πεδίο, 2) δεδομένα που να δείχνουν ότι οι ρύποι βιοαποδομούνται, όπως είναι η εμφάνιση των προϊόντων αποδόμησης μιας ένωσης και αύξηση της συγκέντρωσής τους, μείωση της

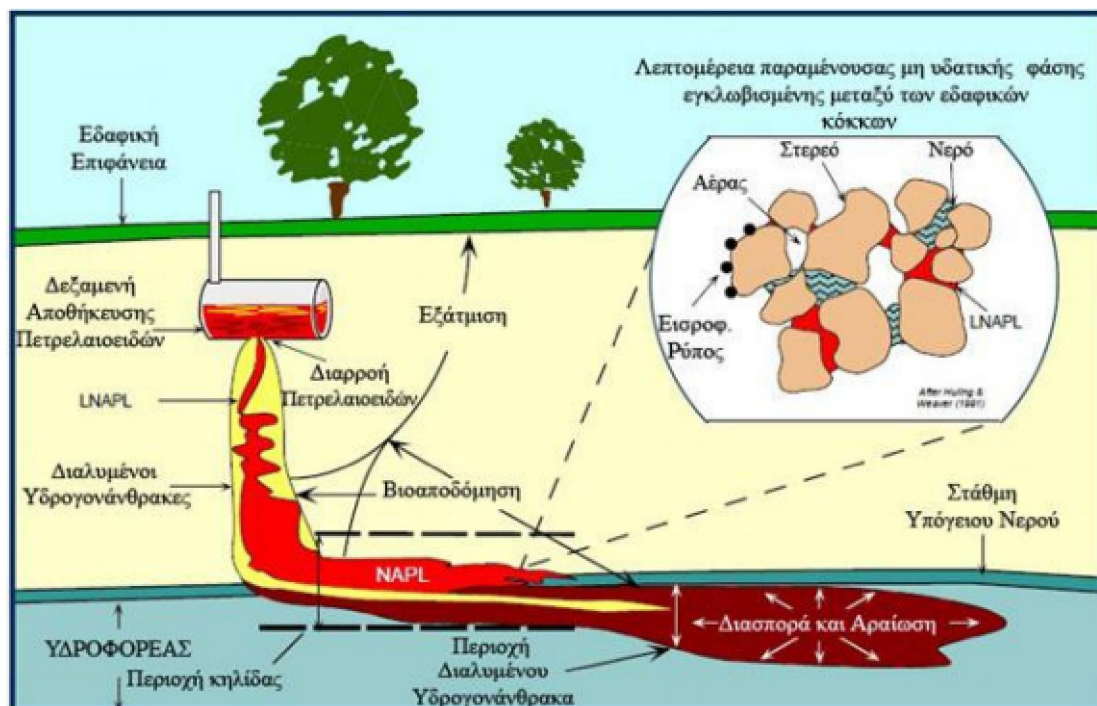
συγκέντρωσης του ρύπου, εξάντληση των δεκτών ηλεκτρονίων, και, 3) διερεύνηση της ύπαρξης των κατάλληλων μικροοργανισμών ώστε να επιβεβαιωθεί ότι οι ρύποι βιοαποδομούνται (Wiedemeier et al. 1999).

Μια από τις κύριες αιτίες ρύπανσης του υπόγειου νερού είναι οι διαρροές υπόγειων δεξαμενών (Underground Storage Tanks-USTs) (Todd et al. 1999). Η φυσική εξασθένηση με παρακολούθηση εφαρμόζεται πολύ συχνά στην αποκατάσταση υδροφορέων που έχουν ρυπανθεί από αυτήν την αιτία στις Η.Π.Α (McDonald 2000). Πιο συγκεκριμένα, σύμφωνα με έρευνα του πανεπιστημίου της Μασαχουσέτης που αφορούσε τις μεθόδους αποκατάστασης υδροφορέων που έχουν ρυπανθεί από διαρροές υπόγειων δεξαμενών, στο 49 % των περιστατικών επιλέχθηκε η φυσική εξασθένηση με παρακολούθηση κατά το έτος 1995, και στο 67 % των περιστατικών το 2001. Η εφαρμογή της μεθόδου άντλησης και επεξεργασίας (pump and treat), τουναντίον, είχε φθίνουσα πορεία (McDonald 2000).

Τα πετρελαιοειδή, τα οποία αφορούν την παρούσα διπλωματική, συνήθως διαρρέουν στο υπέδαφος ως μη υδατική φάση που έχει μικρότερη πυκνότητα από το νερό (Light Non Aqueous Phase Liquid-LNAPL), εξού και δημιουργούν επιπλέουσες κηλίδες όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.1. Ένα μέρος της μάζας αυτής διαλύεται στο νερό. Η φυσική εξασθένηση με παρακολούθηση αναμένεται να αποκαταστήσει τους διαλυμένους ρύπους κάτω από κατάλληλες συνθήκες (USEPA 1999), ενώ συνιστάται άντληση της μη υδατικής φάσης (Wiedemeier et al. 1995).

2.1.2 Μηχανισμοί στους οποίους βασίζεται η μέθοδος

Οι διεργασίες που εμπλέκονται στη φυσική εξασθένηση των ρύπων μπορούν να διαχωριστούν σε καταστρεπτικές και μη καταστρεπτικές (USEPA 2012). Απόρροια των πρώτων είναι η μείωση της μάζας των ρύπων στο υπόγειο νερό, ενώ των δεύτερων η μείωση της συγκέντρωσης. Η μείωση της μάζας του ρύπου συνδέεται με τον μετασχηματισμό του σε άλλες ενώσεις και μπορεί να πραγματοποιηθεί με (βιοαποδόμηση) ή χωρίς την παρέμβαση μικροοργανισμών. Η μείωση της συγκέντρωσης μπορεί να συμβεί μέσω της διάχυσης, της διασποράς, της εισρόφησης και της εξάτμισης. Οι μηχανισμοί φαίνονται στο Σχήμα 2.1.



Σχήμα 2.1 Απεικόνιση των μηχανισμών της φυσικής εξασθένησης περιστατικό διαρροής πετρελαιοειδών από υπόγεια δεξαμενή αποθήκευσης (USEPA 1999-τροποποιημένο)

Η μεταγωγή είναι η μεταφορά των ρύπων με τη μέση ταχύτητα του υπόγειου νερού, συμβαίνει λόγω της υδραυλικής κλίσης, όμως δε συμβάλλει στη μείωση της μάζας ή της συγκέντρωσής τους (Wiedemeier et al. 1999). Η ταχύτητα του υπόγειου νερού μπορεί να αποκλίνει από τη μέση τιμή, λόγω της ύπαρξης των εδαφικών κόκκων, γεγονός που οδηγεί σε περαιτέρω ανάμειξη των ρύπων με το υπόγειο νερό. Αυτό το φαινόμενο είναι γνωστό με το όνομα μηχανική διασπορά. Επίσης πραγματοποιείται μεταφορά των ρύπων λόγω της κλίσης συγκέντρωσης, δηλαδή από περιοχές υψηλής συγκέντρωσης προς περιοχές χαμηλής συγκέντρωσης μέχρι αυτές να εξισωθούν. Αυτό είναι το φαινόμενο της διάχυσης, το οποίο μπορεί να πραγματοποιηθεί ακόμα και αντίθετα στη ροή των υπόγειων υδάτων. Επειδή μακροσκοπικά η διασπορά και η διάχυση έχουν το ίδιο αποτέλεσμα, κατά τη μοντελοποίηση των υδροφορέων χρησιμοποιείται ο όρος υδροδυναμική διασπορά για να εκφραστεί η συμβολή και των δύο.

Η εισρόφηση περιγράφει την αλληλεπίδραση των ρύπων με τη στερεά εδαφική φάση. Διακρίνεται στους μηχανισμούς της προσρόφησης, που συμβαίνει όταν ο ρύπος προσκολλάται στην επιφάνεια της στερεάς φάσης, και της απορρόφησης. Για τα πετρελαιοειδή πιο σημαντική είναι η απορρόφηση και συγκεκριμένα η δέσμευσή τους στο οργανικό κλάσμα του εδάφους. Σε αυτή την περίπτωση η συγκέντρωση του ρύπου στη στερεά φάση εξαρτάται από το ποσοστό του οργανικού κλάσματος (f_{oc}) και το συντελεστή διαχωρισμού μεταξύ υδατικής φάσης και του οργανικού κλάσματος της στερεάς φάσης (K_{oc}) του εκάστοτε ρύπου, που προκύπτει από πειραματικά δεδομένα.

Ένας άλλος μηχανισμός εξασθένησης των ρύπων είναι η εξατμική, που περιγράφει την αλληλεπίδραση των ενώσεων της μη υδατικής φάσης ή των διαλυμένων ενώσεων με την αέρια φάση. Το κατά πόσο μια μεμονωμένη ένωση τείνει να εξατμιστεί από τη μη υδατική φάση είναι ανάλογο της τάσης ατμών της σε κάθε θερμοκρασία. Ενώ το κατά πόσο τείνει να εξατμιστεί μια ένωση που είναι διαλυμένη στο νερό είναι ανάλογο της σταθεράς Henry σε μια ορισμένη θερμοκρασία. Οι Squillace et al. (1997) αναφέρουν ότι αν η αδιάστατη σταθερά Henry μιας ένωσης είναι μεγαλύτερη από 0,05 τότε η ένωση θεωρείται πτητική.

Από όλους αυτούς τους μηχανισμούς, η βιοαποδόμηση είναι αυτή που συχνά θεωρείται ο κύριος μηχανισμός εξασθένησης για τα πετρελαιοειδή (USEPA 1999, Declercq 2012). Ο βιομετασχηματισμός των πετρελαιοειδών συμβαίνει διότι οι υπάρχοντες στο υπέδαφος μικροοργανισμοί μπορούν να επωφεληθούν από αυτά για να αναπτυχθούν και να αναπαραχθούν (NRC 1993). Πιο συγκεκριμένα, τα πετρελαιοειδή προσφέρουν δύο πράγματα στους μικροοργανισμούς: 1) άνθρακα, που αποτελεί τη βάση για τη δημιουργία των κυτταρικών τους συστατικών, και 2) ενέργεια.

Για τα πετρελαιοειδή ο βιομετασχηματισμός πραγματοποιείται μέσω αντιδράσεων οξειδοαναγωγής, μέσω δηλαδή, της μεταφοράς ηλεκτρονίων από το ρύπο (οξειδώνεται) σε κάποιο δέκτη (ανάγεται). Πολλοί μικροοργανισμοί αναπτύσσονται χρησιμοποιώντας οξυγόνο όπως οι άνθρωποι, σε αυτή την περίπτωση, η διεργασία αποσύνθεσης του ρύπου ονομάζεται αερόβια αναπνοή. Υπάρχουν όμως και μικροοργανισμοί που επιβιώνουν απουσία οξυγόνου, χρησιμοποιώντας μια διεργασία που λέγεται αναερόβια αναπνοή. Τότε, δέκτες ηλεκτρονίων μπορεί να είναι τα νιτρικά ιόντα, τα θειικά ιόντα, το διοξείδιο του άνθρακα, αλλά και τα μέταλλα σίδηρος και μαγγάνιο. Οι αερόβιες συνθήκες είναι εκείνες που οδηγούν ταχύτερα στην ανοργανοποίηση (μετατροπή σε CO₂) του ρύπου στην περίπτωση των πετρελαιοειδών (Das and Chandran 2010). Αφότου καταναλωθούν οι υπόλοιποι δέκτες ηλεκτρονίων, οι ρύποι μπορούν να βιοαποδομηθούν σε μεθανογόνες συνθήκες. Στις τελευταίες οι ρύποι βιομετασχηματίζονται σε δύο στάδια: 1) τη ζύμωση, κατά την οποία λειτουργούν ταυτόχρονα ως δότες και δέκτες ηλεκτρονίων, μετατρέπονται σε οξέα, διοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο, και 2) τη μετατροπή σε μεθάνιο (CH₄), που πραγματοποιείται με την παρέμβαση διαφορετικών μικροοργανισμών από αυτούς που εμπλέκονται στη ζύμωση (Maurer and Rittman 2004).

Υπάρχει όμως και η περίπτωση τα πετρελαιοειδή να αποδομηθούν και οι μικροοργανισμοί να αντλούν μικρό ή μηδαμινό απόθεμα άνθρακα και ενέργειας από αυτά. Αυτή η διαδικασία λέγεται συμμεταβολισμός και πραγματοποιείται μέσω ενζύμων που παράγονται κατά τη βιοαποδόμηση κάποιας άλλης ένωσης (USEPA 2013).

Η δυνατότητα βιοαποδόμησης των πετρελαιοειδών στο υπόγειο νερό εξαρτάται από πληθώρα παραγόντων. Εν πρώτοις, η σύσταση του καυσίμου και η βιοαποδομησιμότητα των επιμέρους συστατικών αποτελούν βασική παράμετρο (Das and Chandran 2010). Επίσης, η

συγκέντρωση των ενώσεων στο νερό παίζει σημαντικό ρόλο, αφού οι μικροοργανισμοί δύνανται να αποδομήσουν μικρές ή μέσες συγκεντρώσεις (USEPA 1999). Για να δράσουν οι μικροοργανισμοί θα πρέπει να υπάρχει διαθεσιμότητα δεκτών ηλεκτρονίων (UK Environment Agency 2002), αλλά και θρεπτικών συστατικών όπως είναι τα νιτρικά, ο φώσφορος και σε κάποιες περιπτώσεις ο σίδηρος (April et al. 2000). Τέλος, τα πετρελαιοειδή βιοαποδομούνται συνήθως σε συγκεκριμένα εύρη θερμοκρασίας και pH του υπόγειου νερού (Das and Chandran 2010).

Ένας άλλος τρόπος μείωσης της μάζας των ενώσεων είναι μέσω χημικών αντιδράσεων που πραγματοποιούνται στο υπέδαφος χωρίς την παρέμβαση μικροοργανισμών, όπως είναι λόγω χάρη η υδρόλυση (Mulligan and Yong 2004). Εντούτοις, ο μετασχηματισμός των ρύπων μέσω χημικών αντιδράσεων δεν αποτελεί σημαντικό μηχανισμό εξασθένησης για τους ρύπους ενδιαφέροντος έπειτα από διαρροή πετρελαιοειδών (USEPA 1999).

2.1.3 Πλεονεκτήματα και περιορισμοί

Η φυσική εξασθένηση με παρακολούθηση, ιδιαίτερα στην περίπτωση που βιοαποδομούνται οι ρύποι, παρουσιάζει αρκετά πλεονεκτήματα σε σχέση με τις επεμβατικές μεθόδους αποκατάστασης (Wiedemeier et al. 1999). Η βιοαποδόμηση μετατρέπει τις τοξικές ενώσεις σε αβλαβείς, όπως είναι το διοξείδιο του άνθρακα και το νερό, χωρίς να σχετίζεται με δημιουργία ή εναπόθεση αποβλήτων σε κάποιον άλλο χώρο. Καθώς η μέθοδος δεν είναι επεμβατική, δεν αναστέλλεται η χρήση των κατασκευών που υπάρχουν στο ρυπασμένο χώρο, ούτε περιορίζεται η εφαρμογή της από απαιτήσεις που σχετίζονται με τη χρήση εξοπλισμού. Συχνά, το κόστος εφαρμογής της είναι μακροπρόθεσμα χαμηλότερο από εκείνο των άλλων μεθόδων.

Ωστόσο, ο χρόνος για την πλήρη εξυγίανση του ρυπασμένου χώρου μπορεί να είναι πολύ μεγάλος. Επιπλέον, η αποτελεσματικότητα της μεθόδου επηρεάζεται από ενδεχόμενες αλλαγές των υδρογεωλογικών και γεωχημικών συνθηκών, που σημαίνει αλλαγή της ταχύτητας, της διεύθυνσης της ροής, των δεκτών ηλεκτρονίων, της μάζας των ρύπων που θα διαλυθεί. Πέρα όμως από την επιρροή στην αποτελεσματικότητα της μεθόδου, οι αλλαγές των εν λόγω συνθηκών μπορεί να οδηγήσουν στην κινητοποίηση ρύπων που είχαν σταθεροποιηθεί κατά το παρελθόν (όπως λόγω χάρη το αρσενικό ή το μαγγάνιο) (USEPA 1999). Επιπρόσθετα, το γεγονός ότι οι υδροφορείς δεν είναι ομοιογενείς δυσχεραίνει τη μοντελοποίηση (δημιουργία ενός μοντέλου προσομοίωσης) τους, και κατ' επέκταση, την αξιολόγηση της μεθόδου. Τέλος υπάρχει η περίπτωση τα παραγόμενα προϊόντα από τη βιοαποδόμηση να είναι πιο τοξικά από τους αρχικούς ρύπους.

2.2 Η σύσταση των πετρελαιοειδών

2.2.1 Η σύσταση του αργού πετρελαίου

Το αργό πετρέλαιο είναι ένα πολύπλοκο, υγρό μείγμα το οποίο περιέχει πάνω από 1000 ενώσεις. Αποτελείται κυρίως από υδρογονάνθρακες (Cozzarelli et al. 2014), των οποίων τα άτομα άνθρακα και υδρογόνου είναι σε διαφορετική αναλογία. Πέρα από τους υδρογονάνθρακες μπορεί να περιέχει θείο, νάτριο και οξυγόνο σε ποσοστό 3% του συνολικού όγκου, και, φώσφορο και βαρέα μέταλλα, όπως είναι το βανάδιο και το νικέλιο, σε ποσοστό 1% του συνολικού όγκου (Testa and Winergardner 2000).

Οι υδρογονάνθρακες του πετρελαίου χωρίζονται σε τρεις βασικές κατηγορίες: 1) τους κορεσμένους, των οποίων τα άτομα άνθρακα έχουν απλούς δεσμούς μεταξύ τους, 2) τους ακόρεστους, των οποίων τα άτομα άνθρακα έχουν διπλούς ή τριπλούς δεσμούς, και 3) τους αρωματικούς, που είναι ακόρεστοι υδρογονάνθρακες που περιλαμβάνουν τουλάχιστον ένα δακτύλιο βενζολίου. Οι υδρογονάνθρακες που ανήκουν στην πρώτη κατηγορία είναι γνωστοί ως αλκάνια ή παραφίνες, αν είναι άκυκλοι, και ως ναφθένια ή κυκλοαλκάνια, αν είναι κυκλικοί. Η πιο απλή ένωση των αλκανίων είναι το μεθάνιο, ενώ ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα κυκλοαλκανίων είναι το κυκλοεξάνιο. Οι υδρογονάνθρακες που ανήκουν στη δεύτερη κατηγορία ονομάζονται ολεφίνες, και χωρίζονται σε αυτούς που έχουν διπλούς δεσμούς μεταξύ των ατόμων άνθρακα, που λέγονται αλκένια, και σε αυτούς που έχουν τριπλούς δεσμούς μεταξύ των ατόμων άνθρακα που λέγονται αλκίνια (Fahim et al. 2010). Τέλος, χαρακτηριστικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες της τρίτης κατηγορίας είναι το βενζόλιο, το τολουόλιο, τα ισομερή του ξυλολίου, και το αιθυλοβενζόλιο.

Οι κατηγορίες πετρελαίων που προκύπτουν με βάση την περιεκτικότητα στις τρεις βασικές κατηγορίες είναι επίσης τρεις: 1) παραφινικής βάσης, 2) ασφαλικής ή υβριδικής βάσης, και 3) μεικτής βάσης (Simanzhenkov and Idem 2003). Τα πετρέλαια παραφινικής βάσης περιέχουν κυρίως παραφινικούς υδρογονάνθρακες με μικρή αναλογία ναφθενικών και αρωματικών υδρογονανθράκων. Τα πετρέλαια ασφαλικής βάσης αποτελούνται κυρίως από ναφθενικούς υδρογονάνθρακες, αρκετούς αρωματικούς και λίγους παραφινικούς (Καρώνης κ.α. 2014). Τα πετρέλαια μεικτής βάσης έχουν ενδιάμεσες ιδιότητες και περιέχουν ναφθένια και παραφίνη. Ενδεικτικά, στον Πίνακα 2.1 παρουσιάζεται ένα εύρος της περιεκτικότητας κατ' όγκο σε παραφίνες, ναφθένια και αρωματικούς υδρογονάνθρακες των διαφόρων κατηγοριών του πετρελαίου.

Πίνακας 2.1 Κατηγορίες πετρελαίων ανάλογα με τη χημική τους σύσταση (Simanzhenkov and Idem 2003)

Κατηγορία Πετρελαίου	Παραφίνες % κατ' όγκο	Ναφθενικές ενώσεις % κατ' όγκο	Αρωματικές ενώσεις % κατ' όγκο	Κερί % κατ' όγκο
Παραφινικής Βάσης	46-61	22-32	12-25	1,5-10
Ασφαλτικής Βάσης	15-26	61-76	8-13	-
Μικτής Βάσης	42-45	38-39	16-20	1-6

2.2.2 Παράγωγα επεξεργασίας του αργού πετρελαίου

Η διύλιση μετατρέπει σε χρήσιμα προϊόντα το αργό πετρέλαιο και άλλους υδρογονάνθρακες που λειτουργούν ως πρώτες ύλες. Η διαδικασία της διύλισης περιλαμβάνει το διαχωρισμό του αργού πετρελαίου σε προϊόντα με φυσικές διεργασίες και την ανάμειξη τους, τον εξευγενισμό, και την αύξηση της ποιότητας των επιθυμητών τελικών προϊόντων (Καρώνης κ.α. 2014). Ο διαχωρισμός του αργού πετρελαίου βασίζεται στην απόσταξη του σε κλάσματα συγκεκριμένων θερμοκρασιακών περιοχών (Todd et al. 1999). Τα κυριότερα τελικά προϊόντα των διεργασιών του διυλιστηρίου είναι η βενζίνη, η κηροζίνη, τα καύσιμα αεροπλάνων και πλοίων, τα υγραέρια, η νάφθα, τα λιπαντικά έλαια κ.α. (Testa and Winergardner 2000). Η σύσταση του εκάστοτε καυσίμου εξαρτάται από τη σύσταση του αργού πετρελαίου από το οποίο προέρχεται, από τις διεργασίες της διύλισης, από το αν αναμειγνύεται με πρόσθετα, και από τα σχετικά πρότυπα (Bowers and Smith 2014).

Η βενζίνη αποτελεί ένα μείγμα 150, περίπου, υδρογοναθράκων που είναι κατάλληλο για μηχανές εσωτερικής καύσης (Todd et al. 1999). Αποτελεί ένα από τα ελαφριά κλάσματα του πετρελαίου (Cozzarelli et al. 2014). Η βενζίνη περιέχει κυρίως αλκάνια, κυκλοαλκάνια και αρωματικούς υδρογονάνθρακες (Todd et al. 1999) των οποίων το σημείο ζέσης κυμαίνεται από 30°C έως 180°C (Simanzhenkov and Idem 2003). Τα καύσιμα των αεροπλάνων (JP-4, JP-5, JP-6, JP-7 και JP-8) είναι ελαφριά κλάσματα του πετρελαίου που αποτελούνται κυρίως από αλκάνια και κυκλοαλκάνια (Todd et al. 1999). Ενδεικτικά, το σημείο ζέσης του JP-4 είναι μεταξύ 100°C και 250°C (Simanzhenkov and Idem 2003). Το καύσιμο ντήζελ αποτελείται από υδρογονάνθρακες που έχουν μεγαλύτερο αριθμό ατόμων άνθρακα σε σχέση με εκείνους τη βενζίνης και των καυσίμων αεροπλάνων, εξού και το σημείο ζέσης τους είναι σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες (250°C-380 °C). Στον Πίνακα 2.2 παρουσιάζεται μια τυπική κατ' όγκο σύσταση της βενζίνης, του καυσίμου JP-4, του ντήζελ και του πετρελαίου θέρμανσης.

Πίνακας 2.2 Η κατ' όγκο σύσταση κοινών καυσίμων

Κατηγορίες υδρογονανθράκων	Καύσιμο			
	Βενζίνη ^α	JP-4 ^α	Ντίζελ ^β	Πετρέλαιο Θέρμανσης ^β
Αλκάνια ή παραφίνες	4-8%	63%	50,5%	41,3%
Κυκλοαλκάνια ή ναφθένια	3-7%	16%	30,9%	34%
Αλκένια	2-5%	-	-	-
Αρωματικοί υδρογονάνθρακες	20-50%	21%	18,6%	24,7%

α. Todd et al. (1999)

β. IARC

2.2.2.1 Αντικροτικά πρόσθετα βενζίνης

Οι παράμετροι οι οποίες καθορίζουν την ποιότητα της βενζίνης είναι ο αριθμός των οκτανίων, ο διαχωρισμός, η ανάμειξη, το περιεχόμενο σε θείο, οι τιμές της τάσης ατμών (Testa and Winergardner 2000). Για την αποφυγή της απώλειας ισχύος και φθορών στον κινητήρα του αυτοκινήτου είναι επιθυμητό η καύση του μείγματος της βενζίνης να γίνεται με ομαλό τρόπο. Αυτό σημαίνει ότι το μείγμα θα πρέπει να παρουσιάζει ανοχή στην αύξηση της πίεσης και της θερμοκρασίας, που προκαλείται από τη μετάδοση της φλόγας από το σπινθηριστή, και να μην αυταναφλέγεται. Τούτο διότι η αυτανάφλεξη παράγει το χαρακτηριστικό χτύπημα στον κινητήρα (knock), που συνοδεύεται από έναν κρότο, και μπορεί να οδηγήσει σε φθορά ή καταστροφή του κινητήρα (Καρώνης κ.α. 2014). Η αξιολόγηση του μείγματος ως προς την ανοχή στην αύξηση πίεσης και θερμοκρασίας, γίνεται με την κλίμακα του αριθμού οκτανίων. Στο ισοοκτάνιο που έχει πολύ καλή αντικροτική συμπεριφορά δόθηκε ο αριθμός 100 ενώ στο κ-επτάνιο ο αριθμός 0. Έτσι, ο αριθμός οκτανίου της βενζίνης είναι το επί τοις εκατό κατ' όγκο ποσοστό ισοοκτανίου σε μείγμα με κ-επτάνιο που παρουσιάζει ίδια συμπεριφορά με το υπό εξέταση καύσιμο σε πρότυπο κινητήρα (Καρώνης κ.α. 2014).

Για την εξασφάλιση της ομαλότητας της καύσης προστίθενται στη βενζίνη αντικροτικές ενώσεις (antiknocking agents) οι οποίες μπορεί να είναι οξυγονούχες ή μη. Όπως αναφέρθηκε στην Ενότητα 1.1 το πρώτο πρόσθετο που χρησιμοποιήθηκε για αυτόν το σκοπό ήταν ο μόλυβδος. Η χρήση των αλκυλίων του μολύβδου στη βενζίνη συνδυαζόταν με την προσθήκη 1,2 διχλωροαιθανίου (1,2-DCA) που αλλιώς ονομάζεται αιθυλενοδιχλωρίδιο (EDC) και 1,2 διβρωμοαιθανίου που αλλιώς ονομάζεται διβρωμιούχο αιθυλένιο (EDB), για την αποφυγή της εναπόθεσης του μολύβδου που θα οδηγούσε σε βλάβη των μηχανών εσωτερικής καύσης (USEPA 2006). Τα νέα αυτοκίνητα που ήταν εφοδιασμένα με καταλυτικούς μετατροπείς και η απαίτηση για συγκεκριμένο ποσοστό οξυγόνου στη βενζίνη,

για να αποφευχθούν οι εκπομπές του μονοξειδίου του άνθρακα και του όζοντος κατά την καύση της, οδήγησαν στη χρήση οξυγονούχων ενώσεων όπως είναι οι αιθέρες και οι αλκοόλες.

Η σύσταση της αμόλυβδης βενζίνης στην Ελλάδα προδιαγράφεται από το πρότυπο EN 228 (Καρώνης κ.α. 2014). Με την τελευταία αναθεώρηση του προτύπου EN 228, επιτρέπονται δύο κατηγορίες βενζινών: μία που περιέχει οξυγόνο 2,7% w/w και αντιστοιχεί σε ποσοστό αιθέρων 15% w/v και μία που επιτρέπει μέγιστη περιεκτικότητα σε οξυγόνο 3,7% w/w και αντιστοιχεί σε μέγιστο ποσοστό αιθέρων 22% w/v (Καρώνης κ.α. 2014). Στον Πίνακα 2.3 παρουσιάζεται το πρότυπο βενζίνης EN 228:2014, για ποσοστό οξυγόνου 2,7% w/w. Όπως αναφέρθηκε στην Ενότητα 1.1, οι ενώσεις που κυρίως χρησιμοποιούνται στην Ελλάδα μέχρι και σήμερα είναι οι ενώσεις MTBE και TAME, με την MTBE να χρησιμοποιείται σε αναλογία 2-15% (κατά μέσο όρο 6%).

Πίνακας 2.3 Η σύσταση της αμόλυβδης βενζίνης στην Ελλάδα με βάση το πρότυπο EN 228 (Καρώνης κ.α. 2014)

Συστατικό	Περιεκτικότητα
Ολεφίνες	18% v/v
Αρωματικοί	35% v/v
Βενζόλιο	1% v/v
Οξυγονούχες ενώσεις	
Μεθανόλη	3% v/v
Αιθανόλη	5% v/v
Ισοπροπυλική αλκοόλη	Τόσο ώστε η μέγιστη περιεκτικότητα σε οξυγόνο να μην είναι κάτω από 2,7 % w/w
Τριτοταγής Βουτυλική Αλκοόλη	
Ισοβουτυλική αλκοόλη	
Αιθέρες	
Άλλες οξυγονούχες ενώσεις	

Κεφάλαιο 3

Ιδιότητες και μεταφορά της ένωσης MTBE και άλλων συστατικών της βενζίνης στο υπέδαφος

3.1 Πηγές που οδηγούν την ένωση MTBE στο υπέδαφος

Το μεγαλύτερο μέρος της παραγόμενης ποσότητας MTBE χρησιμοποιούνταν στη βενζίνη (Moran et al. 2005). Ως εκ τούτου, η ένωση MTBE, όπως η βενζίνη, μπορεί να βρεθεί στο υπέδαφος σε όλα τα στάδια χρήσης της, κατά την παραγωγή, τη μεταφορά, τη χρήση, την αποθήκευση και την εναπόθεσή της (Cozzarelli et al. 2014). Οι πηγές που οδηγούν την ένωση στο υπέδαφος χωρίζονται σε σημειακές και μη σημειακές. Οι σημειακές πηγές περιλαμβάνουν τη διαρροή υπόγειας δεξαμενής ή αγωγού, τις διαρροές σε βιομηχανικές εγκαταστάσεις και εγκαταστάσεις ανεφοδιασμού καυσίμων, ή διαρροές που μπορούν να συμβούν κατά τη μεταφορά της ένωσης (Deeb et al. 2003). Επίσης οι Robbins et al. (2000) έχουν αναφέρει τον εντοπισμό της ένωσης MTBE σε διαρροές πετρελαίου θέρμανσης ή ντήζελ ενώ οι Parsons et al. (1999) σε διαρροές καυσίμων αεροπλάνων, γεγονός που μπορεί να συμβεί λόγω της μεταφοράς της βενζίνης και των εν λόγω καυσίμων από τους ίδιους αγωγούς ή μέσα. Οι μη σημειακές πηγές περιλαμβάνουν διαρροές ατμών από δεξαμενές ή αγωγούς, ή την διήθηση του νερού στο υπέδαφος έπειτα από κατακρήμνιση, κυρίως σε αστικές περιοχές (αφού η MTBE, ως υδροφιλική ένωση θα περάσει από την αέρια φάση στην υγρή φάση των σταγόνων) (Moran et al. 2005).

Ένα από τα πρώτα και χαρακτηριστικά περιστατικά ρύπανσης με MTBE έλαβε χώρα στην περιοχή της Σάντα Μόνικα, στην Καλιφόρνια. Η υδροδότηση της Σάντα Μόνικα βασιζόταν στο υπόγειο νερό των περιοχών Τσάρνοκ και Αρκέντια. Το 1995 εντοπίστηκε MTBE στο πόσιμο νερό από το Τσάρνοκ. Το 1996 η συγκέντρωση του ρύπου έφτασε τα 610 $\mu\text{g/L}$ στο Τσάρνοκ και τα 50 $\mu\text{g/L}$ στην Αρκέντια (USEPA 2013). Στη ρύπανση στο Τσάρνοκ βρέθηκε αργότερα ότι είχαν συμβάλει 25 υπόγειες δεξαμενές αποθήκευσης καυσίμων, ενώ στην Αρκέντια η ρύπανση προκλήθηκε από ένα πρατήριο καυσίμων (USEPA 2000). Αυτά τα γεγονότα οδήγησαν στην παύση της υδροδότησης της περιοχής της Σάντα Μόνικα από τις εν λόγω περιοχές.

3.2 Ρύποι ενδιαφέροντος διαρροών καυσίμων

Παρά το γεγονός ότι τα καύσιμα αποτελούνται από εκατοντάδες ενώσεις, μερικές μόνο από αυτές συνδέονται με αρνητικές επιπτώσεις στην υγεία του ανθρώπου και στο περιβάλλον. Έτσι, μεμονωμένα συστατικά των καυσίμων που έχουν διαρρεύσει στο υπέδαφος θεωρούνται οι ρύποι ενδιαφέροντος (contaminants of concern-COC) βάσει της τοξικότητας και της κινητικότητάς τους στο περιβάλλον. Οι παράμετροι οι οποίες καθορίζουν την τοξικότητα μιας ένωσης, το κατά πόσο δηλαδή αυτή είναι επιβλαβής για τον ανθρώπινο οργανισμό, αναλύονται στο παράρτημα Α. Στο ίδιο παράρτημα παρουσιάζεται και πίνακας που δίνει τις τιμές των παραμέτρων τοξικότητας για τις ενώσεις που παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.1. Η κινητικότητα μιας ένωσης εξαρτάται από το συντελεστή διαχωρισμού στερεάς-υγρής φάσης K_p , ο οποίος στην περίπτωση των πετρελαιοειδών υπολογίζεται ως το γινόμενο του K_{oc} επί το ποσοστό οργανικού κλάσματος του εδάφους f_{oc} (αν το οργανικό κλάσμα του εδάφους είναι μεγαλύτερο από 0,1%).

Όπως ειπώθηκε στην Ενότητα 3.1 η ένωση MTBE μπορεί να βρεθεί στο υπέδαφος από διαρροές βενζίνης κατά κύριο λόγο, αλλά υπάρχει και το ενδεχόμενο να βρεθεί σε διαρροές ντίζελ, καυσίμων αεροπλάνων ή πετρελαίου θέρμανσης. Οι ενώσεις που συνήθως απασχολούν στην περίπτωση που διαρρεύσουν αυτά τα καύσιμα είναι οι μονοαρωματικοί υδρογονάνθρακες βενζόλιο, τολουόλιο, αιθυλοβενζόλιο, ξυλόλιο, που είναι γνωστοί ως BTEX, το πρόσθετο MTBE, και κάποιοι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (polycyclic aromatic hydrocarbons-PAHs) (Brauner et al. 2004). Στον Πίνακα 3.1 παρουσιάζονται οι ενώσεις που απασχολούν συνήθως έπειτα από διαρροή των προαναφερθέντων καυσίμων (Joy and VanCantfort 1999, DNREC 2000, NDEC 2009, ADEM 2001, SCSDLE 1999), η κατά βάρος περιεκτικότητα των καυσίμων σε αυτές, επιλεγμένες χημικές ιδιότητες, και όρια στο πόσιμο νερό.

Για πολλά από αυτά τα συστατικά έχει θεσπιστεί μέγιστο επιτρεπτό όριο στο πόσιμο νερό (Maximum Contaminant Level- MCL) από την Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος των Η.Π.Α. (USEPA) ή/και από τις εκάστοτε πολιτείες. Όσον αφορά την ένωση MTBE η Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος των Η.Π.Α. δεν έχει ορίσει μέγιστο επιτρεπτό όριο στο πόσιμο νερό, παρά έχει προτείνει ένα εύρος επιθυμητών τιμών (20-40 $\mu\text{g/L}$) προς αποφυγή δυσμενών επιπτώσεων (USEPA 2000). Στην πολιτεία της Καλιφόρνια, υπάρχει προδιαγραφή για το πρωτεύον μέγιστο επιτρεπτό όριο στο πόσιμο νερό που είναι τα 13 $\mu\text{g/L}$. Στην ίδια πολιτεία έχει οριστεί και δευτερεύον μέγιστο επιτρεπτό όριο που αφορά τα θέματα γένυσης και οσμής του πόσιμου νερού και ισούται με 5 $\mu\text{g/L}$ (California SWRCB 2010).

Με βάση τον Πίνακα 3.1 παρατηρείται ότι η ένωση MTBE έχει το μικρότερο συντελεστή K_{oc} και άρα είναι η πιο κινητική. Όσον αφορά τις επιπτώσεις στην υγεία η ένωση μπορεί να μην είναι καρκινογόνος όπως είναι το βενζόλιο, δεν παύει όμως να είναι μια ένωση

με ενδεχόμενες καρκινικές επιπτώσεις για τον άνθρωπο, όπως φαίνεται στον Πίνακα Α.1. Επίσης η ύπαρξη της ένωσης MTBE στο πόσιμο νερό δημιουργεί προβλήματα γεύσης και οσμής.

Υπάρχει και μια άλλη ένωση που σχετίζεται άμεσα με διαρροές βενζίνης τροποποιημένης σύστασης όπως θα αναφερθεί στην Ενότητα 3.3, η οποία περιλαμβάνεται στη λίστα των ενώσεων ενδιαφέροντος σε λίγες μόνο πολιτείες. Αυτή είναι η τριτοταγής βουτυλική αλκοόλη (TBA), η οποία αποτελεί κινητικό ρύπο, αφού ο συντελεστής διαχωρισμού οργανικού κλάσματος-νερού K_{oc} ισούται με 37 ml/g (Zogorski et al. 1997). Η εν λόγω ένωση έχει αποδειχτεί καρκινογόνος για τα ζώα (NTP 1995), ενώ το όριο που έχει τεθεί από την πολιτεία της Καλιφόρνια στο πόσιμο νερό είναι τα 12 µg/L (California EPA 2004). Για αυτούς τους λόγους θεωρείται σκόπιμη η ενασχόληση και με αυτήν.

Πίνακας 3.1 Οι ενώσεις ενδιαφέροντος έπειτα από διαρροή βενζίνης, ντήζελ και JP-4, τα ποσοστά τους στη μάζα του καυσίμου, οι χημικές ιδιότητές τους, και μέγιστη επιτρεπτή συγκέντρωσή τους στο πόσιμο νερό (Gustafson et al. 1997)

Ρύπος ενδιαφέροντος	Ποσοστό στη βενζίνη (%)	Ποσοστό στα καύσιμα αεροπλάνων (JP-4) (%)	Ποσοστό στο ντήζελ (%)	Ποσοστό στο πετρέλαιο θέρμανσης (%)	K _{oc} (ml/g)	Διαλυτότητα (mg/L)	Μέγιστη επιτρεπτή συγκέντρωση στο πόσιμο νερό (μg/L) ^β
Μονοαρωματικοί							
Βενζόλιο	0,12-3,5	0,5	0,003-0,1	0,125	81,2	1.780	5
Τολουόλιο	2,73-21,8	1,33	0,007-0,7	7,58	234	515	1000
Αιθυλοβενζόλιο	0,36-2,86	0,37	0,007-0,2	0,028-0,04	53,7	152	700
ο-Ξυλόλιο	0,68-2,86	1,01	0,001-0,085	Δ/Π	557	220	10.000
m-Ξυλόλιο	1,77-3,87	0,96	0,018-0,512	Δ/Π	612	160	
p-Ξυλόλιο	0,77-1,58	0,35	0,018-0,512	Δ/Π	590	215	
Ισοπροπυλοβενζόλιο (κουμόλιο)	0,01-0,23	0,3	<0,01	Δ/Π	1.380	50	-
Πρόσθετα							
MTBE	15,44 ^α	Δ/Π	Δ/Π	Δ/Π	11	50.000	20-40*

* Είναι προτεινόμενη τιμή για την αποφυγή δυσμενών επιπτώσεων (USEPA 2000)

α. Cozzarelli et al. 2014

β. USEPA 2009

Δ/Π: Δεν προβλέπεται

Πίνακας 3.1: Οι ενώσεις ενδιαφέροντος έπειτα από διαρροή βενζίνης, ντήζελ και JP-4, τα ποσοστά τους στη μάζα του καυσίμου, οι χημικές ιδιότητές τους, και μέγιστη επιτρεπτή συγκέντρωσή τους στο πόσιμο νερό (Gustafson et al. 1997) (συνέχεια)

Ρύπος ενδιαφέροντος	Ποσοστό στη βενζίνη (%)	Ποσοστό στα καύσιμα αεροπλάνων (JP-4) (%)	Ποσοστό στο ντήζελ (%)	Ποσοστό στο πετρέλαιο θέρμανσης (%)	K _{oc} (ml/g)	Διαλυτότητα (mg/L)	Μέγιστη επιτρεπτή συγκέντρωση στο πόσιμο νερό (μg/L) ^β
Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες							
Ανθρακένιο	Δ/Π	Δ/Π	0,00003-0,02	0,00010 – 0,011	7.690	0,045	-
Βενζο(b)φλουορανθένιο	Δ/Π	Δ/Π	0,0000003-0,000194	0,0024	83.000	0,0015	0,2
Βενζο(k)φλουορανθένιο	Δ/Π	Δ/Π	0,0000003-0,000195	0,00006	121.000	0,0008	0,2
ΙνδENO[1,2,3-c,d]πυρένιο	Δ/Π	Δ/Π	0,000001-0,000097	0,0012	800.000	0,062	0,4
Ναφθαλίνη	0,09-0,49	0,5	0,01-0,8	0,009-0,4	844	31	-
Πυρένιο	Δ/Π	Δ/Π	0,000018-0,015	0,00 – 0,012	25.700	0,132	-
Φλουορανθένιο	Δ/Π	Δ/Π	0,000027-0,3	0,000047 – 0,00037	27.800	0,26	-
Φλουορένιο	Δ/Π	Δ/Π	0,034-0,15	0,04-0,45	3.900	1,9	-
Χρυσένιο	Δ/Π	Δ/Π	0,000045	0,000037 – 0,00039	81.400	0,0015	0,2

* Είναι προτεινόμενη τιμή για την αποφυγή δυσμενών επιπτώσεων (USEPA 2000)

α. Cozzarelli et al. 2014

β. USEPA 2009

Δ/Π: Δεν προβλέπεται

3.3 Πηγές που οδηγούν την ένωση TBA στο υπέδαφος

Η τριτοταγής βουτυλική αλκοόλη είναι ένας από τους συχνότερα απαντώμενους ρύπους στο υπόγειο νερό των Η.Π.Α (Wilson and Adair 2007). Οι πηγές που την οδηγούν στο υπέδαφος συχνά σχετίζονται με τις διαρροές βενζίνης, αφού αποτελεί βασικό προϊόν βιοαποδόμησης των αιθέρων MTBE και ETBE (αιθυλοτριτοταγής βουτυλαιθέρας) (Schmidt et al. 2004). Εκτός αυτού, είχε αποτελέσει και η ίδια συστατικό της βενζίνης, τόσο για την αύξηση του αριθμού των οκτανίων όσο και την αύξηση της περιεκτικότητας της βενζίνης σε οξυγόνο, σε συνδυασμό με μεθανόλη, από το 1969 (Moyer 2003). Επιπρόσθετα, η ένωση MTBE παράγεται από την αντίδραση του ισοβουτυλενίου, του οποίου η πρώτη ύλη είναι η ένωση TBA, με τη μεθανόλη. Ως εκ τούτου, μπορεί να υπάρχει TBA σε ποσοστό 5% έως 10% στο μείγμα MTBE που παράγεται στο διυλιστήριο (Wilson et al. 2003). Τέλος, υπάρχει περίπτωση να δημιουργηθεί TBA στο εργαστήριο χωρίς να υπάρχει a priori στο υπέδαφος. Αυτό συμβαίνει διότι κατά τη μεταφορά δειγμάτων που έχουν ληφθεί από κάποιον υδροφορέα, για να εμποδιστεί η δράση των μικροοργανισμών, ούτως ώστε να μην εξαχθούν αλλοιωμένα συμπεράσματα για την αποτελεσματικότητα της βιοαποδόμησης, χρησιμοποιούνται οξέα, τα οποία στην περίπτωση της ένωσης MTBE μπορεί να οδηγήσουν σε παραγωγή TBA (Pirkle and McLoughlin 2003).

Υπάρχουν όμως και πηγές που οδηγούν την εν λόγω ένωση στο υπέδαφος που δε σχετίζονται με τις διαρροές βενζίνης. Η ένωση TBA μπορεί να παραχθεί κατά τη βιοαποδόμηση του τριτοταγούς οξικού βουτυλεστέρα που χρησιμοποιείται ως διαλύτης (API 2012), τη χημική αποσύνθεση του τριτοταγούς βουτυλικού υπεροξειδίου, ή κατά τη σύνθεση του οξειδίου του προπυλενίου. Επίσης, οι μικροοργανισμοί που αποδομούν το ισοβουτάνιο, παράγουν TBA (API 2012). Τέλος, η ένωση TBA χρησιμοποιείται ευρέως στην αρωματοποίηση (NTP 1995).

3.4 Φυσικοχημικοί μηχανισμοί που επηρεάζουν τη μεταφορά και τη φυσική εξασθένηση της ένωσης MTBE και άλλων ενώσεων της βενζίνης

3.4.1 Κινητικότητα

Προτού αρχίσει να εντοπίζεται η ένωση MTBE ως ρύπος στο υπόγειο νερό, η επιλογή της μεθόδου αποκατάστασης σε έναν υδροφορέα που ήταν ρυπασμένος με βενζίνη βασιζόταν στις συγκεντρώσεις των ενώσεων BTEX. Η έρευνα σε πολλούς ρυπασμένους χώρους έδειξε ότι η φυσική εξασθένηση ήταν μια από τις μεθόδους που θα μπορούσε να συμβάλλει στην υποβάθμιση των εν λόγω ρύπων (Reid and Reisinger 2001). Όμως, η ένωση MTBE έχει

διαφορετικές φυσικοχημικές ιδιότητες από αυτές τις ενώσεις, όπως φαίνεται στον Πίνακα 3.2, χρησιμοποιήθηκε σε μεγαλύτερο ποσοστό στη βενζίνη, και οι πρώτες μελέτες είχαν δείξει ότι δε βιοαποδομείται (Suflita and Mormile 1993).

Η διαλυτότητα της ένωσης MTBE σε καθαρή φάση είναι περίπου 28 φορές πολλαπλάσια εκείνης του βενζολίου, που έχει τη μεγαλύτερη διαλυτότητα από τους μονοαρωματικούς υδρογονάνθρακες. Βάσει της τιμής αυτής, αν διαρρεύσει βενζίνη που περιέχει MTBE σε ποσοστό 15% w/v, η αναμενόμενη συγκέντρωση MTBE που προκύπτει από την ισορροπία μεταξύ μη υδατικής φάσης-νερού στην περιοχή της πηγής είναι της τάξης των χιλιάδων mg/L, ενώ οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις των BTEX είναι της τάξης των δεκάδων mg/L (Cozzarelli et al. 2014). Η ένωση έχει μεγαλύτερη τάση ατμών από τις υπόλοιπες ενώσεις, γεγονός που σημαίνει ότι είναι περισσότερο πτητική στη μη υδατική φάση. Αντίθετα, η εξάτμιση από την υδατική φάση δε φαίνεται να αποτελεί μηχανισμό εξασθένησης για την ένωση MTBE αφού η αδιάστατη σταθερά Henry της ένωσης είναι μικρότερη από 0,05, γεγονός που αποτελεί ένδειξη ότι η ένωση τείνει να μείνει στο νερό ή να μεταφερθεί σε αυτό κατά την επαφή του με αέρα ρυπασμένο με MTBE. Τέλος, ούτε η εισρόφηση αποτελεί σημαντικό μηχανισμό εξασθένησης για την ένωση MTBE (Squillace et al. 1997).

Πίνακας 3.2 Ιδιότητες των ενώσεων BTEX, MTBE, TBA

Ένωση	Διαλυτότητα ^α (mg/L)	Τάση Ατμών ^α mmHg (25°C)	Σταθερά Henry ^α (atm·m ³)/ (g·mol)	Αδιάστατη σταθερά Henry ^α	Koc ^β (ml/g)
Βενζόλιο	1.780	76	5,43E-03	2,19E-01	81,2
Τολουόλιο	515	28,4	5,94E-03	2,42E-01	234
Αιθυλο- βενζόλιο	152	9,53	3,41E-01	3,41E-01	53,7
m-Ξυλόλιο	215	8,3	7,68E-03	3,139E-01	612
p-Ξυλόλιο	160	8,7	7,68E-03	3,139E-01	590
o-Ξυλόλιο	220	6,6	5,1E-03	2,084E-01	590
MTBE	50.000	250	5,87 E-04 1,1 E-03 1,4 E-03 3 E-03	2,239E-02 4,496E-02 5,722E-02 2,6E-02	11 ^α
TBA	100.000	40,7	1,18 E-05 1,19 E-05 1,04 E-05 1,47 E-05	4,803E-04 4,864E-04 4,251E-04 5,927E-04	37 ^α

α. Zogorski et al. 1997

β. Gustafson et al. 1997

Εν κατακλείδι, οι ιδιότητες της ένωσης δείχνουν ότι άπαξ και βρεθεί στο υπέδαφος, μεγάλο μέρος της μάζας της ένωσης θα διαλυθεί και θα μεταφερθεί, δημιουργώντας κηλίδες μεγαλύτερου μήκους από εκείνες των BTEX. Από όλους τους μηχανισμούς εξασθένησης, η προοπτική βιοαποδόμησης της ένωσης θα καθορίσει αν η φυσική εξασθένηση θα ήταν κατάλληλη μέθοδος αποκατάστασης σε χώρους ρυπασμένους με MTBE.

3.4.2 Βιοαποδόμηση

Είναι γενικά γνωστό ότι η βιοαποδόμηση μπορεί να παίζει σημαντικό ρόλο στη μείωση της μάζας των ενώσεων BTEX, σε όλους σχεδόν τους ρυπασμένους υδροφορείς (Seagren and Becker 2002). Παρότι η αποδόμηση σε αερόβιες συνθήκες είναι αποτελεσματική και ταχεία (Das and Chadran 2011), οι αναερόβιες διεργασίες μπορούν επίσης να συνεισφέρουν σημαντικά στη μείωση της μάζας αυτών των ρύπων (με πιθανή εξαίρεση το βενζόλιο σε ορισμένους χώρους) (Seagren and Becker 2002).

Αντιθέτως, τα τελευταία 25 χρόνια, η βιοαποδομησιμότητα της ένωσης MTBE αποτελεί αντικείμενο εντατικής διερεύνησης. Το πρόβλημα εντοπίζεται σε δύο σημεία, το ένα είναι η δυσκολία στην εκκίνηση της δράσης των μικροοργανισμών που αναπτύσσονται χρησιμοποιώντας την ένωση MTBE, και το δεύτερο, η πιθανότητα να μην αποδομείται το ενδιαμέσο προϊόν βιοαποδόμησης MTBE, η ένωση TBA. Σε μελέτες που έχουν γίνει σε ιζήματα, έχει παρατηρηθεί μείωση μάζας των ενώσεων MTBE και TBA, σε όλες σχεδόν τις συνθήκες οξειδοαναγωγής. Παρά ταύτα, τα αποτελέσματα των σχετικών μελετών σε αναερόβιες συνθήκες είναι αντικρουόμενα, ενώ στις μεθανογόνες συνθήκες η αναπτυσσόμενη TBA δε βιοαποδομείται (Schmidt et al. 2004, Bradley et al. 2002).

Οι αιθέρεις θεωρούνταν επίμονοι ρύποι (Squillace et al. 1997) και αυτό αποδίδεται στην δυσκολία ρήξης των δεσμών του άνθρακα με το οξυγόνο που εμπεριέχονται στο μόριο αυτών των ενώσεων, και στο ότι το τριτοταγές βουτύλιο ((CH₃)₃C) αποτελεί δομή που δεν αποδομείται από πολλούς μικροοργανισμούς (Davis and Erickson 2004). Πλέον, έχουν εντοπιστεί μικροοργανισμοί που χρησιμοποιούν την MTBE ως μοναδική πηγή άνθρακα και ενέργειας (Schmidt et al. 2004), αλλά αφενός αναπτύσσονται με αργούς ρυθμούς (Wilson et al. 2005), και αφετέρου μπορεί να μην ενεργοποιηθούν παρουσία των αρωματικών υδρογονανθράκων (Zeeb et al. 2007). Η UK Environment Agency (2002) αναφέρει ότι αν στο υπόγειο νερό υπάρχουν συγκεντρώσεις BTEX μεγαλύτερες από 10 mg/L, η MTBE δε βιοαποδομείται. Επίσης, υπάρχουν μικροοργανισμοί που αντλούν άνθρακα και ενέργεια είτε από κάποιον/κάποιους από τους BTEX, είτε από την ένωση MTBE· σε αυτή την περίπτωση είναι πιθανό η μείωση της μάζας της ένωσης MTBE να μην ξεκινήσει, προτού η μάζα των εν λόγω αρωματικών εξαντληθεί (Wilson et al. 2005).

Σε αερόβιες συνθήκες η πλειονότητα των μελετών υποδεικνύει ότι η ένωση MTBE βιοαποδομείται όταν οι μικροοργανισμοί τη χρησιμοποιούν ως μοναδική πηγή άνθρακα και ενέργειας (Borden et al. 1997, Kane et al. 2001, Bradley et al. 2001a, Bradley et al. 1999). Όσον αφορά την ένωση TBA, οι μελέτες δείχνουν ότι βιοαποδομείται στις ίδιες συνθήκες (Bradley et al. 2002, Schirmer et al. 2003), με τελικά προϊόντα CO₂ και νερό, είτε από τους ίδιους μικροοργανισμούς που βιομετασχηματίζουν την ένωση MTBE, είτε από άλλους αερόβιους μικροοργανισμούς (API 2012).

Έχει προταθεί το αερόβιο μονοπάτι αποδόμησης της ένωσης MTBE, σύμφωνα με το οποίο τα κύρια σταθερά προϊόντα είναι η TBA συνοδευόμενη από τη φορμαλδεΰδη ή το μεθανικό οξύ (formic acid). Επίσης μπορεί να εμφανιστεί ο τριτοταγής μεθανικός βουτυλεστέρας (TBF), που μέσω υδρόλυσης (χωρίς την παρέμβαση μικροοργανισμών) παράγει TBA. Η φορμαλδεΰδη και το μεθανικό οξύ αποδομούνται ταχέως με τελικά προϊόντα CO₂ και νερό (Wilson et al. 2005).

Υπάρχει όμως και η περίπτωση, η ένωση MTBE να βιοαποδομηθεί από αερόβιους μικροοργανισμούς μέσω συμμαβολισμού, κατά την αποδόμηση μιας άλλης ένωσης, λόγω χάρη ενός αλκανίου ή κυκλοαλκανίου (Hyman et al. 2013). Ωστόσο, οι μικροοργανισμοί που είναι υπεύθυνοι για τη διεργασία είτε δεν αποδομούν την ένωση TBA, είτε αναπτύσσονται με πολύ αργούς ρυθμούς (Hyman et al. 2013). Εντούτοις, επειδή υπάρχουν αρκετοί αερόβιοι μικροοργανισμοί που χρησιμοποιούν την ένωση TBA ως πηγή άνθρακα και ενέργειας, οι αυξανόμενες συγκεντρώσεις της ενδέχεται να κινητοποιήσουν τη δράση τους (API 2012).

Σε αναερόβιες συνθήκες υπάρχουν αναφορές από μελέτες που έγιναν σε ιζήματα, που υποδεικνύουν ότι η ένωση MTBE βιομετασχηματίστηκε σε TBA, η τελευταία όμως μπορεί να μην αποδομηθεί (API 2012). Σε συνθήκες αναγωγής νιτρικών οι Bradley et al. (2001a, 2001b) ανέφεραν την βιοαποδόμηση της ένωσης MTBE χωρίς να προηγηθεί συσσώρευση της ένωσης TBA, ενώ άλλες μελέτες βρήκαν ότι η ένωση MTBE δε βιομετασχηματίστηκε στις ίδιες συνθήκες (Borden et al. 1997, Somsamak et al. 2001). Σε συνθήκες αναγωγής θεικών οι Bradley et al. (2001a) βρήκαν ότι σημαντικό ποσοστό των ενώσεων MTBE και TBA μετατράπηκε σε CO₂, ενώ στις ίδιες συνθήκες οι Somsamak et al. (2001) παρατήρησαν ότι συσσωρεύτηκε TBA, γεγονός που αποτέλεσε τροχοπέδη στην ανοργανοποίηση της ένωσης MTBE. Σε συνθήκες αναγωγής σιδήρου οι Bradley et al. (2001a) αναφέρουν ότι η ένωση MTBE μετατράπηκε μερικώς σε CO₂, οι Finneran and Lovley (2001) ότι μετατράπηκε πλήρως σε CO₂, σε αντίθεση με τη μελέτη των Somsamak et al. (2001), όπου η ένωση δε βιοαποδομήθηκε. Σε μεθανογόνες συνθήκες, η ένωση βιομετασχηματίστηκε σε TBA, σε μελέτες που έγιναν σε ιζήματα υδροφορέα (Wilson et al. 2000) και υδατορευμάτων (Bradley et al. 2001a, 2002), όμως η ένωση TBA δε βιοαποδομήθηκε. Τέλος, οι Bradley et al. (2002) μελέτησαν την προοπτική βιοαποδόμησης της ένωσης TBA και βρήκαν ότι βιομετασχηματίστηκε πλήρως σε CO₂, πέρα από τις αερόβιες συνθήκες, σε συνθήκες

αναγωγής νιτρικών, μαγγανίου και θειικών. Στον Πίνακα 3.3 παρουσιάζονται οι αντιδράσεις οξειδωσης των ενώσεων MTBE και TBA, για διάφορους δέκτες ηλεκτρονίων.

Πίνακας 3.3 Οι αντιδράσεις οξειδωσης των ενώσεων MTBE και TBA (Schmidt et al. 2004)

Ένωση	Δέκτης ηλεκτρονίων	Αντιδρώντα	Προϊόντα
MTBE	οξυγόνο	$C_5H_{12}O$ (MTBE) + 7,5 O_2	5 HCO_3^- + H_2O + H^+
MTBE	νιτρικά	$C_5H_{12}O$ + 6 NO_3^- + H^+	5 HCO_3^- + 3 N_2
MTBE	σίδηρος	$C_5H_{12}O$ + 30 $Fe(OH)_3$ + 55 H^+	5 HCO_3^- + 30 Fe^{2+} + 76 H_2O
MTBE	θειικά	$C_5H_{12}O$ + 3,75 SO_4^{2-} + 2,5 H^+	5 HCO_3^- + 3,75 H_2S + H_2O
MTBE	μεθανογένεση	$C_5H_{12}O$ + 2,75 H_2O	3,75 CH_4 + 1,25 HCO_3^- + 1,25 H^+
TBA	οξυγόνο	$C_4H_{10}O$ (TBA) + 6 O_2	4 HCO_3^- + H_2O + H^+
TBA	νιτρικά	$C_4H_{10}O$ + 4,8 NO_3^- + 0,8 H^+	4 HCO_3^- + 2,4 N_2 + 3,4 H_2O
TBA	σίδηρος	$C_4H_{10}O$ + 24 $Fe(OH)_3$ + 44 H^+	4 HCO_3^- + 24 Fe^{2+} + 61 H_2O
TBA	θειικά	$C_4H_{10}O$ + 3 SO_4^{2-} + 2 H^+	HCO_3^- + 3 H_2S + 2 H^+
TBA	μεθανογένεση	$C_4H_{10}O$ + 2 H_2O	3 CH_4 + HCO_3^- + H^+

Με βάση τα παραπάνω, φαίνεται ότι ο βιομετασχηματισμός της ένωσης MTBE σε TBA δεν είναι αρκετός. Η βιοαποδομησιμότητα της αναπτυσσόμενης TBA αποτελεί εξίσου σημαντική παράμετρο, διότι αν δε μειωθεί η μάζα της, βρισκόμαστε αντιμέτωποι με έναν άλλο ρύπο, που είναι κινητικός και τοξικός. Οι μελέτες δίνουν μια εικόνα για τη συμπεριφορά της τελευταίας, η οποία αναμένεται να συσσωρευθεί σε αναερόβιες συνθήκες και σε συνθήκες συμμεταβολισμού της ένωσης MTBE, αλλά στο πεδίο το φαινόμενο ενδέχεται να είναι παροδικό (API 2012). Σε μεθανογόνες συνθήκες, συσσώρευση της TBA ίσως είναι το κύριο πρόβλημα διαρροής MTBE.

3.5 Ευρήματα από μελέτες στο πεδίο για τις ενώσεις MTBE, TBA και βενζόλιο

3.5.1 Εξάπλωση και τάσεις συγκεντρώσεων

Οι Connor et al. (2015) συνέθεσαν δεδομένα από 13 μελέτες, η κάθε μια από τις οποίες δίνει ποσοτική πληροφορία για την χωρική επέκταση των πλουμιών των ρύπων MTBE, TBA και βενζόλιο σε πολλούς χώρους. Επίσης, στις μελέτες εξετάζεται αν οι συγκεντρώσεις των ενώσεων μειώνονται. Οι 10 από τις 13 μελέτες αναφέρονται σε κηλίδες βενζολίου ή/και MTBE και οι υπόλοιπες τρεις σε κηλίδες και των τριών ενώσεων. Οι μελέτες περιλαμβάνουν περιστατικά διαρροών υπόγειων δεξαμενών, των οποίων περιστατικών η διάρκεια παρακολούθησης είναι κατ' ελάχιστο ένα έτος και ο αριθμός των φρεάτων παρακολούθησης

είναι από 4 έως 17. Για να δοθεί μια εικόνα στον αναγνώστη, η μέση ποσότητα διαρροής από υπόγειες δεξαμενές είναι 2.650 L (USEPA 1987).

Από τη στατιστική επεξεργασία των επεκτάσεων των ενώσεων σε χιλιάδες χώρους, προέκυψαν τα αποτελέσματα που φαίνονται στον Πίνακα 3.4. Σε ποσοστό μεγαλύτερο του 90% των χώρων, οι συγκεντρώσεις και τα μήκη των κηλίδων των ενώσεων MTBE και βενζόλιο έδειξαν να μην αυξάνονται. Όσον αφορά την ένωση TBA, χαμηλότερο ποσοστό κηλίδων (68%), έδειξε να έχει σταθεροποιηθεί, ενώ οι συγκεντρώσεις της, με βάση δεδομένα από 4000 χώρους που μελετήθηκαν από το 2001 έως το 2011, είχαν την τάση να αυξάνονται έως το 2005, ενώ μετά μειώνονταν (McHugh et al. 2014). Το 2011 η διάμεση τιμή των μέγιστων συγκεντρώσεων της ένωσης TBA που μετρήθηκαν σε 816 χώρους ήταν περίπου 600 µg/L. Η μη σταθεροποίηση των πλουμιών της ένωσης TBA οφείλεται στο βιομετασχηματισμό της ένωσης MTBE σε TBA (McHugh et al. 2014) και μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα οι συγκεντρώσεις της τελευταίας στο υπόγειο νερό να είναι σημαντικές (πάνω από το όριο των 12 µg/L που έχει τεθεί από την πολιτεία της Καλιφόρνια) μέχρι και σήμερα.

Πίνακας 3.4 Αποτελέσματα για την επέκταση των ενώσεων MTBE, TBA, βενζόλιο από σύνθεση μελετών (Connor et al. 2015)

Συγκεντρώσεις μεγαλύτερες ή ίσες των	MTBE		Βενζόλιο		TBA	
	Στο 90% των χώρων επεκτάθηκε έως	Μέγιστη	Στο 90% των χώρων επεκτάθηκε έως	Μέγιστη	Στο 90% των χώρων επεκτάθηκε έως	Μέγιστη
10 µg/L	336 χώροι	302 χώροι	772 χώροι	537 χώροι	108 χώροι	108 χώροι
	122 m	503 m	105 m	523 m	128 m	213 m
5 µg/L	96 χώροι	96 χώροι	165 χώροι	165 χώροι	-	-
	162 m	317 m	130 m	506 m		

Η διαφορά στον αριθμό των χώρων στον Πίνακα 3.4, οφείλεται στο γεγονός ότι κάποιες εκ των μελετών έδιναν το μήκος μέχρι το οποίο επεκτεινόταν το 90% των κηλίδων, αλλά μπορεί να μην έδιναν τη μέγιστη επέκταση, οπότε δε λήφθηκαν υπόψη στον υπολογισμό της μέγιστης επέκτασης.

Ο Πίνακας 3.4 δείχνει ότι η TBA τείνει να εξαπλώνεται περισσότερο, στη συνέχεια η MTBE και λιγότερο το βενζόλιο. Μάλιστα η διαφορά μεταξύ MTBE-βενζολίου αυξάνεται αν το σύνορο του πλουμίου τεθεί σε μικρότερη συγκέντρωση (5µg/L αντί για 10 µg/L). Παρά τις διαφορές, όμως, η εξάπλωση των τριών ενώσεων είναι της ίδιας τάξης μεγέθους.

Να σημειωθεί ότι στη στατιστική επεξεργασία των δεδομένων δεν έχουν συμπεριληφθεί κάποιες κηλίδες της ένωσης MTBE ιδιαίτερα μεγάλου μήκους που μπορεί να επεκτεινόταν μέχρι τα 3.200 m, όπως έγινε στο Ντηρ Παρκ, στο Λονγκ Άιλαντ της Νέας Υόρκης (Mc Dade et al. 2015). Αυτές οι εννιά κηλίδες, που μελέτησαν οι McDade et al. (2015), κρίθηκε ότι

επεκτάθηκαν τόσο διότι η ποσότητα διαρροής ήταν πολλαπλάσια της μέσης ποσότητας που αναφέρθηκε παραπάνω (2.650 L), αλλά και γιατί η ταχύτητα του υπόγειου νερού ήταν σημαντική (ξεπερνούσε τα 60 m/y). Επεκτάσεις τέτοιου μήκους απαντήθηκαν σε ποσοστό μικρότερο του 1% των χώρων που βρέθηκαν κατά τη σύνθεση των μελετών από τους Connor et al. (2015).

Τα αποτελέσματα της σύγκρισης της εξάπλωσης BTEX-MTBE είναι αρκετά διαφορετικά στην μελέτη των McDade et al. (2015), ιδίως όταν η σύγκριση εστιάζεται στην ιστορικά μέγιστη εξάπλωση των ρύπων και όχι στην πιο πρόσφατη, σημαντικά μειωμένη έκταση της ρυπασμένης περιοχής. Για επτά από τα εννιά περιστατικά που δίνονται στοιχεία, η μέγιστη εξάπλωση των ενώσεων BTEX ήταν κατά μέσο όρο 30% της αντίστοιχης εξάπλωσης της ένωσης MTBE. Μάλιστα σε δύο περιστατικά που περιλαμβάνονται στο επόμενο κεφάλαιο, η εξάπλωση των BTEX ήταν μόνο 3% (Πορτ Χουενίμι, Καλιφόρνια) και 12% (Ντίερ Παρκ, Λονγκ Άιλαντ) της εξάπλωσης της MTBE. Η ανάλυση αυτών των περιστατικών υποδεικνύει ότι στα πρώιμα στάδια της διαρροής βενζίνης που περιέχει MTBE είναι πιθανό η MTBE να εξαπλώνεται σε σημαντικά μεγαλύτερη έκταση συγκριτικά με τις ενώσεις BTEX, ιδιαίτερα σε υδροφορείς με μεγάλη ταχύτητα κίνησης του υπόγειου νερού.

3.5.2 Χρόνοι υποδιπλασιασμού μέγιστης συγκέντρωσης

Σύμφωνα με τους Newell et al. (2002) υπάρχουν τριών ειδών συντελεστές υποβάθμισης 1^{ης} τάξης. Οι συντελεστές αναλύονται στο Παράρτημα Β. Ένας εξ' αυτών των συντελεστών είναι ο ρυθμός μείωσης της συγκέντρωσης με το χρόνο (k_{point}), ο οποίος δείχνει με τι ρυθμό φθίνουν οι τιμές των συγκεντρώσεων σε ένα πηγάδι. Έχει νόημα και συνήθως υπολογίζεται για τις τιμές των συγκεντρώσεων που μετρήθηκαν στο πηγάδι στο οποίο ιστορικά μετρήθηκε η μεγαλύτερη συγκέντρωση (στην περιοχή της πηγής). Ο συντελεστής k_{point} , δεν είναι ρυθμός βιοαποδόμησης, παρά εκφράζει το πόσο γρήγορα μειώνονται οι συγκεντρώσεις στην πηγή υπό την επίδραση των μηχανισμών φυσικής εξασθένησης.

Οι McHugh et al. (2014) επεργάστηκαν δεδομένα συγκεντρώσεων από το 2001 έως το 2011, από χιλιάδες χώρους που έχουν ρυπανθεί από διαρροή υπόγειας δεξαμενής αποθήκευσης βενζίνης στην πολιτεία της Καλιφόρνια. Υπολόγισαν τη διάμεση τιμή του χρόνου ημιζωής των ενώσεων βενζόλιο, MTBE, TBA, με βάση το συντελεστή υποβάθμισης k_{point} για τους χώρους που υπήρχαν δεδομένα συγκεντρώσεων τουλάχιστον 5 ετών. Στον Πίνακα 3.5 παρουσιάζονται οι χρόνοι ημιζωής των ενώσεων και ο αριθμός των χώρων.

Πίνακας 3.5 Οι χρόνοι ημιζωής των ενώσεων βενζόλιο, MTBE, TBA στην πηγή, που υπολογίστηκαν με δεδομένα από χιλιάδες χώρους στην Καλιφόρνια (McHugh et al. 2014)

Ένωση	Αριθμός χώρων	Διάμεση τιμή συντελεστή k_{point} (yr^{-1})	Διάμεση τιμή χρόνου ημιζωής (yr)
Βενζόλιο	4.765	0,18	3,9
MTBE	4.284	0,36	1,9
TBA	-	0,20	3,5

Αντίστοιχα, οι Kamath et al. (2012) επεξεργάστηκαν δεδομένα συγκεντρώσεων τουλάχιστον 8 ετών από 48 ρυπασμένους χώρους με βενζίνη και υπολόγισαν τους ρυθμούς εξασθένησης k_{point} των ενώσεων βενζόλιο, MTBE, TBA για τη διάμεση τιμή των μέγιστων συγκεντρώσεων. Οι τιμές φαίνονται στον Πίνακα 3.6.

Πίνακας 3.6 Χρόνοι ημιζωής των ενώσεων βενζόλιο, MTBE, TBA στην πηγή για τη διάμεση τιμή των μέγιστων συγκεντρώσεων που μετρήθηκαν σε 48 χώρους (Kamath et al. 2012)

Ένωση	Διάμεση τιμή συντελεστή k_{point} (yr^{-1})	Διάμεση τιμή χρόνου ημιζωής (yr)
Βενζόλιο	0,2	3,5
MTBE	0,43	1,6
TBA	0,29	2,4

Τα αποτελέσματα από την επεξεργασία των μέγιστων συγκεντρώσεων από τους McHugh et al. (2014), Kamath et al. (2012) που είναι παρεμφερή, δίνουν μια εικόνα του προβλήματος, αφού σε πολλά από αυτά τα περιστατικά έχουν εφαρμοστεί και ενεργητικές τεχνολογίες αποκατάστασης. Ωστόσο ο χρόνος ημιζωής της ένωσης MTBE στην πηγή είναι μικρότερος από εκείνον του βενζολίου και της TBA. Η διαφορά με το βενζόλιο μπορεί να οφείλεται: 1) στο γεγονός ότι η MTBE έχει μεγάλη διαλυτότητα, επομένως μειώνεται ταχύτερα το κλάσμα μάζας της στη μη υδατική φάση, και άρα μειώνονται ταχύτερα οι συγκεντρώσεις στην περιοχή της πηγής ή/και 2) στο ότι η ένωση MTBE, σε αντίθεση με το βενζόλιο, δε χρησιμοποιείται από το 2005, άρα δεν υπάρχει πιθανότητα να έχει διαρρεύσει εκ νέου στο υπέδαφος (Kamath et al. 2012). Η επιμονή της ένωσης TBA οφείλεται στο βιομετασχηματισμό της ένωσης MTBE σε TBA (McHugh et al. 2014). Εν κατακλείδι όμως, η επίτευξη των επιθυμητών συγκεντρώσεων (5 $\mu\text{g/L}$ για το βενζόλιο, 10 $\mu\text{g/L}$ για την MTBE, 12 $\mu\text{g/L}$) αναμένεται να απαιτήσει αρκετά χρόνια στην περιοχή της πηγής και για τις τρεις ενώσεις, όπως υπολογίστηκε στη μελέτη των Kamath et al. (2012) (Πίνακας 3.7).

Πίνακας 3.7 Εύρος αναμενόμενου χρόνου επίτευξης της επιθυμητής συγκέντρωσης στην περιοχή της πηγής για τις ενώσεις βενζόλιο (5 $\mu\text{g/L}$), MTBE (10 $\mu\text{g/L}$) και TBA (12 $\mu\text{g/L}$) (Kamath et al. 2012)

Ένωση	Συνολικός χρόνος για την αποκατάσταση (χρόνια)
Βενζόλιο	12-52
MTBE	7-41
TBA	9-29

Κεφάλαιο 4

Διερεύνηση της βιοαποδομησιμότητας της ένωσης MTBE στο πεδίο

4.1 Βιβλιογραφική έρευνα-πηγές

Η βιοαποδομησιμότητα της ένωσης MTBE είναι εν τέλει αυτή που θα καθορίσει αν η φυσική εξασθένηση είναι κατάλληλη μέθοδος απορρύπανσης σε χώρους ρυπασμένους με καύσιμα που την περιέχουν. Προκειμένου να δοθεί μια εικόνα για τα χαρακτηριστικά της βιοαποδόμησης της ένωσης στο πεδίο, αναζητήθηκαν περιστατικά στα οποία αυτή έχει μελετηθεί.

Η διαδικασία αναζήτησης περιστατικών ξεκίνησε στις ιστοσελίδες έγκριτων επιστημονικών περιοδικών (peer-reviewed), των οποίων το περιεχόμενο αφορά τη ρύπανση του υπεδάφους και τις τεχνολογίες αποκατάστασης αυτού, με λέξεις-κλειδιά όπως: "methyl tertiary-butyl ether", "groundwater contamination", "in situ degradation", "intrinsic bioremediation", "monitored natural attenuation", "natural attenuation", "case studies of oxygenated gasoline contamination".

Κατόπιν έγινε εκτεταμένη αναζήτηση στις ιστοσελίδες περιβαλλοντικών και στρατιωτικών υπηρεσιών των ΗΠΑ, καθώς και στις ιστοσελίδες περιβαλλοντικών υπηρεσιών κάποιων ευρωπαϊκών χωρών. Επίσης, έγινε επιλεκτική αναζήτηση στις ιστοσελίδες περιβαλλοντικών υπηρεσιών ορισμένων πολιτειών. Έτσι, συγκεντρώθηκαν είκοσι περιστατικά και μια επιτόπου δοκιμή εισπίεσης MTBE και πετρελαιοειδών, στα οποία εξετάστηκε η προοπτική βιοαποδόμησης της ένωσης MTBE στο πεδίο. Ο κατάλογος των ηλεκτρονικών βάσεων δεδομένων και των πηγών παρουσιάζεται στον Πίνακα 4.1.

Πίνακας 4.1 Κατάλογος ηλεκτρονικών και βιβλιογραφικών πηγών

ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΕΣ ΒΑΣΕΙΣ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ	
Περιστατικά που διαγράφηκαν από τη λίστα χώρων προτεραιότητας των Η.Π.Α. (Deleted National Priorities List Sites) http://www.epa.gov/superfund/sites/query/queryhtm/npldel.htm	
Network for Industrial Contaminated Land in Europe http://www.nicole.org/	
Contaminated Land: Applications in Real Environments http://www.claire.co.uk/	
U.S. EPA Clu-in: MTBE Treatment Profiles https://clu-in.org/products/mtbe/usersearch/mtbe_search.cfm	
Federal Remediation Technologies Roundtable (FRTR) http://www.frtr.gov/costperf.htm	
Air Force Center for Engineering and Environment (AFCEE) http://www.afcee.af.mil/	
Environmental Security Technology Certification Program (ESTCP) http://www.estcp.org/	
RTDF: Remediation Technologies Development Forum http://www.rtdf.org/	
Arizona Department of environmental quality http://www.azdeq.gov/	
Department of environmental quality Oregon Government http://www.oregon.gov/DEQ/pages/index.aspx	
Indiana Department of Environmental Management http://www.in.gov	
Minnesota Pollution Control Agency http://www.pca.state.mn.us/	
New York State Department of Environmental Conservation http://www.dec.ny.gov/	
ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΑ ΠΕΡΙΟΔΙΚΑ	
Groundwater	Τόμος 54, Τεύχος 1, 2006-Τόμος 33, Τεύχος 1, 2016
Groundwater Monitoring and Remediation	Τόμος 26, Τεύχος 1, 2006-Τόμος 36, Τεύχος 1, 2016
Journal of Contaminant Hydrology	Τόμος 82, Τεύχος 3, 2006-Τόμος 189, 2016
Journal of Hazardous Materials	Τόμος 128, Τεύχος 1, 2006-Τόμος 314, 2016
Remediation Journal	Τόμος 16, Τεύχος 2, 2006-Τόμος 26, Τεύχος 2, 2016
Water Research	Τόμος 40, Τεύχος 1, 2006- Τόμος 98, 2016
ΒΙΒΛΙΑ	
Moyer E.E. and Kosteci P.T., 2003: MTBE Remediation Handbook	
National Academies Press, 2000: Natural attenuation for groundwater remediation	
Parsons 1999 : Methyl-tertiary-butyl-ether: Its Movement and Fate in the Environment and Potential for Natural Attenuation	
Wiedemeier, T. H., Newell, C. J., Rifai, H. S., Wilson, J. T., 1999. Natural Attenuation of Fuels and Chlorinated Solvents in the Subsurface	

4.2 Παρουσίαση περιστατικών

Στον Πίνακα 4.2 παρουσιάζονται τα περιστατικά και η επιτόπου δοκιμή εισπίεσης, στα οποία η ένωση MTBE βιοαποδομήθηκε. Από το σύνολο των πληροφοριών επιλέχθηκε να αναλυθούν συγκεκριμένα περιστατικά που θεωρείται ότι είναι πλήρως μελετημένα, με βάση τα παρακάτω κριτήρια:

- Να βιοαποδομείται η ένωση MTBE, και να δίνεται ο χρόνος ημιζωής.
- Να δίνονται στοιχεία αναφορικά με τις οξειδοαναγωγικές συνθήκες.
- Να μην υπάρχει μεικτή ρύπανση διότι δε γνωρίζουμε αν οι δέκτες ηλεκτρονίων θα δεσμεύονταν από τους άλλους ρύπους, ή αν θα υπήρχε περαιτέρω καθυστέρηση της εκκίνησης της δράσης των μικροοργανισμών που αποδομούν την ένωση MTBE.

Εξαιρέση αποτελούν τα περιστατικά Νο. 9 και Νο. 10 που αναφέρονται στις περιοχές Ελίζαμπεθ Σίτι (πυροσβεστικός σταθμός) και Ιστ Πατσόγκ, που πληρούν τα κριτήρια αλλά δε συνοδεύονταν από πολλές πληροφορίες.

Στον Πίνακα 4.3 παρουσιάζονται τα περιστατικά στα οποία είτε υπήρχαν και άλλοι ρύποι, είτε δε δίνονταν στοιχεία για τις οξειδοαναγωγικές συνθήκες, είτε δε βιοαποδομήθηκε η ένωση. Και στους δύο πίνακες παρουσιάζονται πληροφορίες που θεωρούνται βασικές για το κάθε περιστατικό, όπως είναι η χρονολογία εντοπισμού της διαρροής, η μέγιστη μετρηθείσα συγκέντρωση MTBE, η μέση ταχύτητα του υπόγειου νερού, το αν διερευνήθηκε η παρουσία της ένωσης TBA και, αν ναι, αν τελικά ανιχνεύθηκε, και η εξάπλωση των ενώσεων MTBE και βενζόλιο. Να σημειωθεί ότι σε πολλά περιστατικά δίνονταν δεδομένα για τη μέγιστη εξάπλωση των ενώσεων BTEX και όχι του βενζολίου. Θεωρήθηκε όμως ότι είναι πολύ πιθανό η τιμή αυτή να εκφράζει τη μέγιστη εξάπλωση του βενζολίου, αφού η τελευταία είναι η πιο κινητική από αυτές τις ενώσεις.

Κεφάλαιο 4: Διερεύνηση της βιοαποδομησιμότητας της ένωσης MTBE στο πεδίο

Πίνακας 4.2 Περιστατικά όπου η ένωση MTBE βιοαποδομήθηκε στο πεδίο

	Ρυπασμένος χώρος	Εκτιμώμενη χρονολογία διαρροής	Συνθήκες οξειδοαναγωγής	Μέση ταχύτητα του υπογείου νερού (m/y)	MTBE		Επέκταση MTBE/Βενζολίου	Διερευνήθηκε η ύπαρξη TBA;/ Εντοπίστηκε;/ Τάση αποδόμησης	Αναφορά
					Μέγιστη συγκέντρωση (mg/L)	Χρόνος ημιζωής (ημέρες)			
Αερόβια	1. Επιτόπου δοκιμή βιοαποδόμησης στη Στρατιωτική Βάση Μπόρντεν, Οντάριο, Καναδάς (4.2.1)	1988	O ₂	33	289	578	240 m/ Δ/Α	Ναι/Όχι	Schirmer et al. (1999)
	2. Δεξαμενή βενζίνης, Βόρεια Καρολίνα (4.2.2)	1986-1987	O ₂	12	10	693	213-243 ^γ m/Δ/Α	Όχι/Όχι	Borden et al. (1997)
Αναγωγή νιτρικών	2α. Δεξαμενή βενζίνης, Βόρεια Καρολίνα (4.2.2)	1986-1987	NO ₃	12	10	867-άπειρο	213-243 ^γ m/Δ/Α	Όχι/Όχι	Borden et al. (1997)
Αναγωγή σιδήρου	3. Δεξαμενή βενζίνης, ακτή Λώρελ, Νότια Καρολίνα (4.2.3)	1991	Fe	21 (κοντά στην πηγή) 153 (κατάντη)	251	6323	244 m/244 m	Υπήρχε στη βενζίνη που διέρρευσε/ Δ/Α	Landmeyer et al. (1998)
	4. Δεξαμενή βενζίνης, Ντίερ Παρκ Λόνγκ Άιλαντ, Νέα Υόρκη** (4.2.4)	1990	CH ₄ ^β	150	280	49 ^β	3200 ^α m /370 m ^{α*}	Ναι/Ναι/ Βιοαποδομείται	Antea group (2013)
	5. Αγωγός στην Ταϊβάν (4.2.5)	-	CH ₄	11	0,265	144	280 m/ Δ/Α	Ναι/Ναι/Δ/Α	Chen et al. (2005)

α. McDade et al. (2015)

δ. Wilson et al. (2003)

β. Kolhatkar et al. (2000)

ε. Parsons 1999

γ. Odencrantz (1998)

Δ/Α: Δεν αναφέρεται

* BTEX

** Πρόκειται για περιστατικό ιδιαίτερα μεγάλης επέκτασης που δε συμπεριλήφθηκε στη μελέτη των Connor et al. (2015)

Κεφάλαιο 4: Διερεύνηση της βιοαποδομησιμότητας της ένωσης MTBE στο πεδίο

Πίνακας 4.2 Περιστατικά όπου η ένωση MTBE βιοαποδομήθηκε στο πεδίο (συνέχεια)

	Ρυπασμένος χώρος	Εκτιμώμενη χρονολογία διαρροής	Συνθήκες οξειδαναγωγής	Μέση ταχύτητα του υπόγειου νερού (m/y)	MTBE		Επέκταση MTBE/Βενζολίου	Διερευνήθηκε η ύπαρξη ΤΒΑ;/ Εντοπίστηκε;/Τάση αποδόμησης	Αναφορά
					Μέγιστη συγκέντρωση (mg/L)	Χρόνος ημιζωής (ημέρες)			
Μεθανογένεση	6. Διυλιστήριο στην Ταϊβάν (4.2.6)	-	CH ₄	73-511	145	330	640 m/Δ/Α	Ναι/Ναι/Δ/Α	<i>Chen et al. (2005)</i>
Μεθανογένεση/ Αναγωγή σιδήρου	7. Δεξαμενή JP-4 Ελιζαμπεθ Σίτι, Β. Καρολίνα (4.2.7)	1990	CH ₄	82	1,8	94	200 m ^δ /Δ/Α	Ναι/Ναι/Δε βιοαποδομείται	<i>Wilson et al. (2000)</i>
	8. Πρατήριο καυσίμων Παρσίπανι, Νιού Τζέρσευ (4.2.8)	1990 ^ε	CH ₄	10-44	2,2	216	Διάμετρος ~40 m/ Δ/Α	Ναι/Ναι/Δε βιοαποδομείται	<i>Wilson et al. (2005a)</i>
Αναγωγή θεικών	9. Ελιζαμπεθ σίτι (πυροσβεστικός σταθμός), Β. Καρολίνα	1990	SO ₄	-	-	538	-	Όχι /Όχι	<i>USEPA (1998b)</i>
Αερόβια	10. Ίστ Πατσόγκ, Νέα Υόρκη**	1988	O ₂	175	9,6	231	1270m ^α /1590 m ^{α*}	Όχι ^ε /Όχι	<i>USEPA (1998b)</i>
	11. Σέντ Αλμπανς, Αγγλία	1999	O ₂	35-40	4,2	Δ/Α	220 m/125 m*	Υπήρχε στη βενζίνη που διέρρευσε/Δ/Α	<i>Spence et al. (2005)</i>

α. McDade et al. (2015)

β. Kolhatkar et al. (2000)

γ. Odencrantz (1998)

δ. Wilson et al. (2003)

ε. Parsons (1999)

* BTEX

** Πρόκειται για περιστατικό ιδιαίτερα μεγάλης επέκτασης που δε συμπεριλήφθηκε στη μελέτη των Connor et al. (2015)

Δ/Α: Δεν αναφέρεται

Κεφάλαιο 4: Διερεύνηση της βιοαποδομησιμότητας της ένωσης MTBE στο πεδίο

Πίνακας 4.2 Περιστατικά όπου η ένωση MTBE βιοαποδομήθηκε στο πεδίο (συνέχεια)

	Ρυπασμένος χώρος	Εκτιμώμενη χρονολογία διαρροής	Συνθήκες οξειδαναγωγής	Μέση ταχύτητα του υπόγειου νερού (m/y)	MTBE		Επέκταση MTBE/ Βενζολίου	Διερευνήθηκε η ύπαρξη TBA;/ Εντοπίστηκε;/Τάση αποδόμησης	Αναφορά
					Μέγιστη συγκέντρωση (mg/L)	Χρόνος ημιζωής (ημέρες)			
Αερόβια	12. Λώρενς, Νότια Καρολίνα	1991	O ₂	4,50	64,2	Δ/Α	100 m/ 88 m	Ναι/Ναι/Ναι*	<i>Chapelle et al. (2000)</i>
	13. Νοβάτο, Καλιφόρνια	1990	O ₂	Δ/Α	200	Δ/Α	880 m/ Δ/Α	Όχι/Όχι	<i>Gibbs et al. (2002)</i>
Αερόβια/ Αναγωγή σιδήρου	14. Τσάρλεστον, Νότια Καρολίνα	1991	Fe/O ₂	33	0,16	Δ/Α	Δ/Α	Ναι/Ναι/Ναι*	<i>Chapelle et al. (2000)</i>

α. McDade et al. (2015)

β. Kolhatkar et al. (2000)

γ. Odencrantz (1998)

δ. Wilson et al. (2003)

ε. Parsons 1999

Δ/Α: Δεν αναφέρεται

*Ναι στα ιζήματα των υδροφορέων (Bradley et al. 1999)

Κεφάλαιο 4: Διερεύνηση της βιοαποδομησιμότητας της ένωσης MTBE στο πεδίο

Πίνακας 4.3 Περιστατικά στα οποία η ένωση MTBE δε βιοαποδομήθηκε ή υπήρχαν άλλοι ρύποι ή δε δίνονται οι οξειδοαναγωγικές συνθήκες

	Ρυπασμένος χώρος	Εκτιμώμενη χρονολογία διαρροής	Μέση ταχύτητα του υπόγειου νερού (m/y)	Μικτή ρύπανση (συγκέντρωση)	MTBE		Επέκταση MTBE/Βενζολίου	Διερευνήθηκε η ύπαρξη TBA;/ Εντοπίστηκε;/Τάση αποδόμησης	Αναφορά
					Μέγιστη συγκέντρωση (mg/L)	Χρόνος ημιζωής (ημέρες)			
Αερόβια	1. Διωλιστήριο, Λεούνα Γερμανία	Δ/Α	110-365	NH ₃ (100 mg/L)	130	190	1.700 m/300 m*	Ναι/Ναι/Δ/Α	<i>Martienssen et al. (2006)</i>
Αερόβια/ Αναγωγή σιδήρου	2. Χάμτον Μπέις, Λόνγκ Άιλαντ**	1997 ^a	55-73	Όχι	54	Δεν αποδομήθηκε	820 m ^a /610 m ^{a*}	Ναι/Ναι/Δ/Α	<i>McKelvie et al. (2007)</i>
Αναγωγή θεικών	3. Πόρτ Χουενίμι, Καλιφόρνια**	1984-1985 ^a	109	Όχι	145,5	Δεν αποδομήθηκε	1460 m ^a /50 m ^{a*}	Όχι/Όχι	<i>Amerson and Johnson (2003)</i>
	4. Αεροπορική Βάση Βάντεμπεργκ	1994	168	Όχι	4,4	Δεν αποδομήθηκε	520 m/ 30 m*	Όχι/Όχι	<i>Mackay et al. (1998), Rasa et al. (2011)</i>
Αναγωγή νιτρικών, σιδήρου και μεθανογόνες	5. Ντένβερ, Κολοράντο	1980-1985	Όχι	Δ/Α	6	Δεν αποδομήθηκε	Δ/Α	Όχι	<i>McMahon and Bruce (1997)</i>
Δ/Α	6. Ντάνα Πόιντ, Καλιφόρνια	Δ/Α	Όχι	37	26	23-άπειρο	~ 30 m/ Δ/Α	Ναι/Ναι/Δ/Α	<i>Wilson et al. (2005)</i>
	7. Τελ Αβίβ, Ισραήλ	2000	Όχι	Δ/Α	43,1	Δεν αποδομήθηκε	Δ/Α	Όχι	<i>Gelman and Binstock (2008)</i>

* Επέκταση BTEX

** Πρόκειται για περιστατικό ιδιαίτερα μεγάλης επέκτασης που δε συμπεριλήφθηκε στη μελέτη των Connor et al. (2015)

a. McDade et al. (2015)

Δ/Α: Δεν αναφέρεται

4.2.1 Επιτόπου δοκιμή βιοαποδόμησης MTBE στη στρατιωτική βάση Μπόρντεν, Οντάριο, Καναδάς

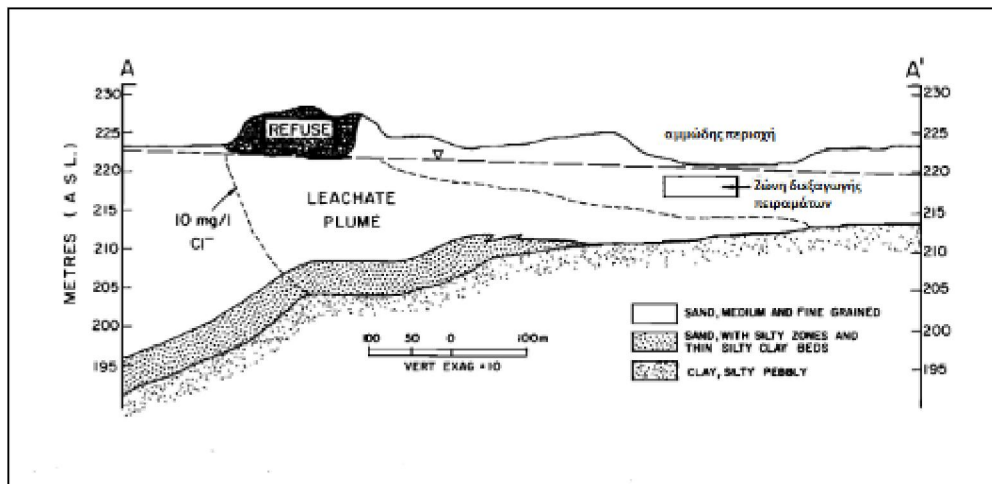
Οι γενικές πληροφορίες του πειράματος έχουν ληφθεί από τη μελέτη του πανεπιστημίου του Waterloo που έχει γραφτεί από τους Hubbard et al. (1994). Το πείραμα παρατίθεται αρχικά γιατί διεξήχθη σε έναν καλά μελετημένο χώρο αλλά και γιατί καθυστέρησε η εκκίνηση της βιοαποδόμησης της ένωσης MTBE

4.2.1.1 Περιγραφή της δοκιμής

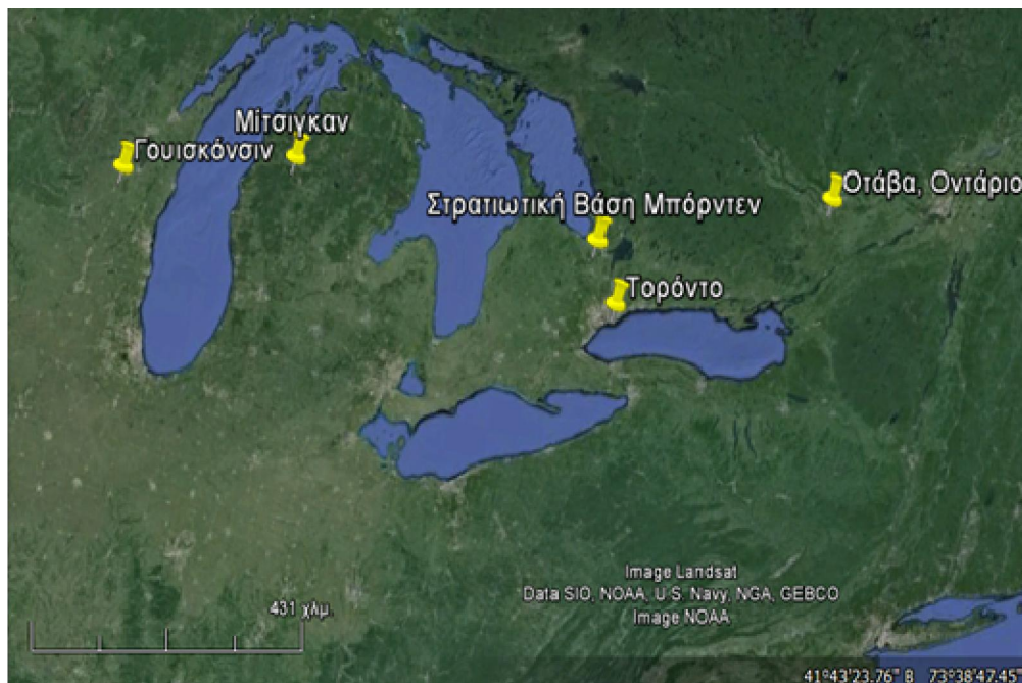
Το 1988 ερευνητές από το πανεπιστήμιο του Waterloo διεξήγαγαν επί τόπου δοκιμή υπό ελεγχόμενες συνθήκες στο ρηχό αερόβιο υδροφόρο στρώμα του Μπόρντεν. Σκοπός της δοκιμής ήταν η σύγκριση τη συμπεριφοράς των διαλυμένων αρωματικών υδρογοναθράκων με εκείνη της ένωσης MTBE. Συγκεκριμένα μελετήθηκε η μεταφορά συστατικών πετρελαιοειδών, έπειτα από ελεγχόμενη εισπίεση δύο τύπων καυσίμων: α) βενζίνης, β) βενζίνης που περιέχει το πρόσθετο MTBE σε ποσοστό 10% κατ' όγκο. Εισπίεσαν, λοιπόν, σε δύο σημεία που απείχαν μεταξύ τους 4 m και σε βάθος 1,5 m κάτω από τη στάθμη του υδροφόρου ορίζοντα (Σχήμα 4.1): α) 2.835 L υδατικού διαλύματος που περιείχε βενζίνη και ιόντα χλωρίου (ως ιχνηθέτη), και β) 2.835 L υδατικού διαλύματος που περιείχε 90% βενζίνη, 10% MTBE και ιόντα χλωρίου. Έτσι δημιουργήθηκαν δύο ανεξάρτητες κηλίδες, συγκρίσιμου μεγέθους, οι οποίες παρακολούθηθηκαν συστηματικά για 16 μήνες. .

4.2.1.2 Ο χώρος

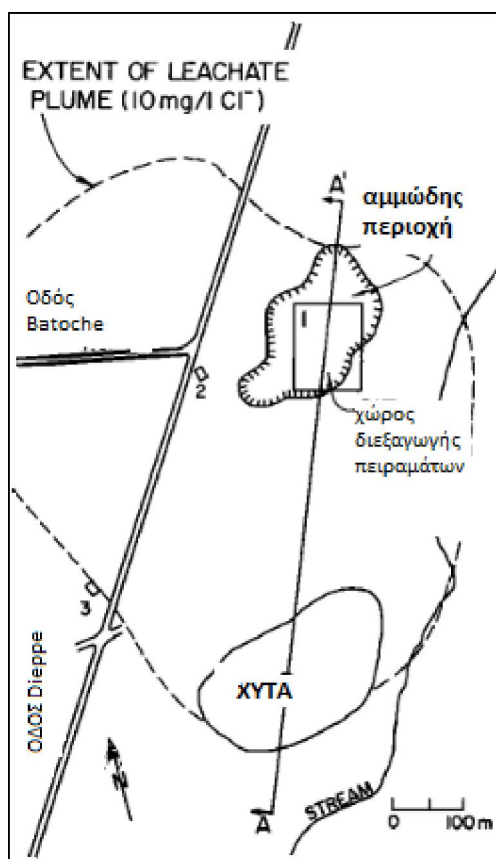
Κατηγορία χώρου. Η στρατιωτική βάση Μπόρντεν, βρίσκεται 80 km βορειοδυτικά του Τορόντο, στην περιοχή του Οντάριο στον Καναδά (Σχήμα 4.2). Η έρευνα στο χώρο της στρατιωτικής βάσης στο Μπόρντεν ξεκίνησε από τη μελέτη της ρύπανσης του υπόγειου νερού με το στράγγισμα ενός ανεξέλεγκτου χώρου ταφής απορριμάτων, που λειτουργούσε κατά τα έτη 1940-1976. Έκτοτε στο χώρο έχουν διεξαχθεί πολλά πειράματα σε έναν εγκαταλελειμμένο δανειοθάλαμο άμμου που βρίσκεται 350 m βόρεια του χώρου ταφής απορριμάτων (Σχήμα 4.3). Σε τομή η περιοχή της δοκιμής βρίσκεται πάνω από τη ρυπασμένη περιοχή σε ανεπηρέαστο τμήμα του υδροφορέα (Σχήμα 4.1).



Σχήμα 4.1 Τομή A-A' που δείχνει τη γεωλογική τομή στο χώρο δοκιμών στο Μπόρντεν. Το ορθογώνιο δείχνει την περιοχή στην οποία εισπιάστηκαν τα διαλύματα (Mackay et al. 1986-τροποποιημένο)



Σχήμα 4.2 Η τοποθεσία της στρατιωτικής βάσης Μπόρντεν, Οντάριο, Καναδάς (Google Maps)



Σχήμα 4.3 Κάτοψη του χώρου διεξαγωγής του πειράματος (ορθογώνιο) στην οποία φαίνεται η επέκταση της ρύπανσης που προήλθε από το ΧΥΤΑ το 1979 (Mackay et al. 1986-τροποποιημένο)

4.2.1.3 Εισπνεσθείσες ουσίες

Ενώσεις ενδιαφέροντος. Οι ενώσεις ενδιαφέροντος είναι οι: βενζόλιο, τολουόλιο, αιθυλοβενζόλιο, ξυλόλιο, μεθυλοτριτοταγής βουτυλαιθέρας και το χλώριο που χρησιμοποιήθηκε ως ιχνηθέτης.

4.2.1.4 Χαρακτηριστικά Υπεδάφους

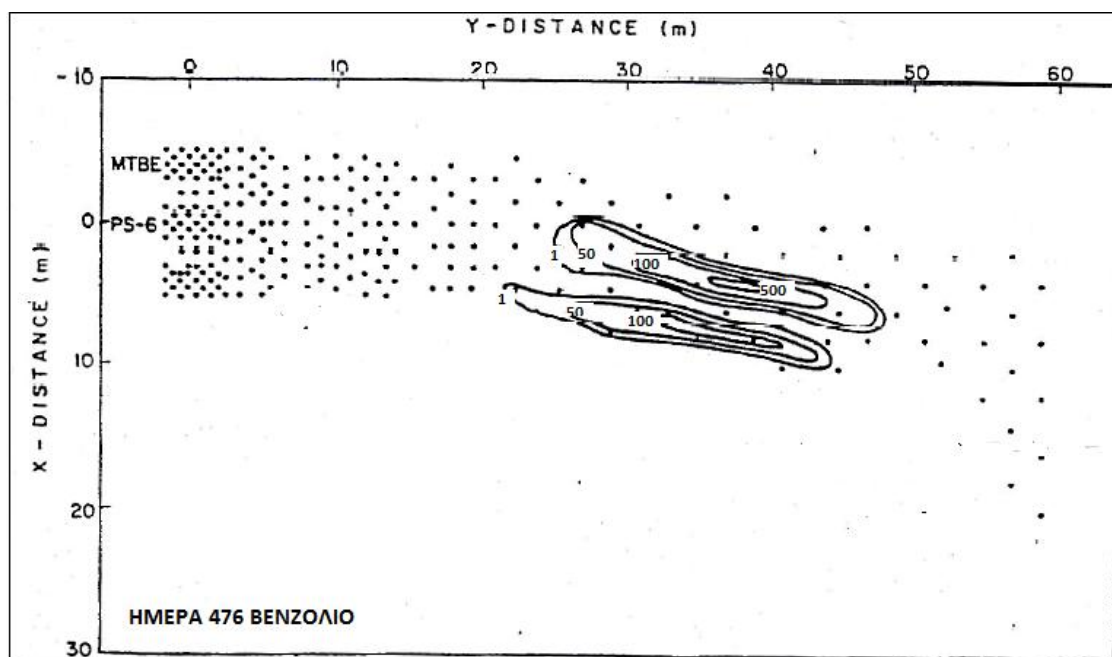
Υδροφόρος ορίζοντας – υδραυλική κλίση. Η στάθμη του υδροφόρου ορίζοντα βρίσκεται 0,5-1,5 m κάτω από την επιφάνεια του εδάφους. Η υδραυλική κλίση κυμαίνεται από 0,0035 έως 0,0054, λαμβάνει μέση τιμή 0,0043 και έχει διεύθυνση προς τα βορειανατολικά.

Στρωματογραφία – υδραυλική αγωγιμότητα. Ο υδροφορέας έχει πάχος 9 m και αποτελείται από παγετώδεις αποθέσεις με αλληπάλληλα οριζόντια στρώματα λεπτόκοκκης και μεσαίου κόκκου άμμου. Επίσης υπάρχουν και φακοί χονδρόκοκκης και ιλυώδους άμμου. Η υδραυλική αγωγιμότητα ήταν ίση με $6,94 \times 10^{-5}$ m/s. Η ταχύτητα του υπόγειου νερού υπολογίστηκε ότι ήταν 33 m/y. Ο υδροφορέας υπέρκειται αργιλώδους και ιλυώδους στρώματος περιορισμένης υδροφορίας που έχει μέση υδραυλική αγωγιμότητα $9,45 \times 10^{-10}$ m/s.

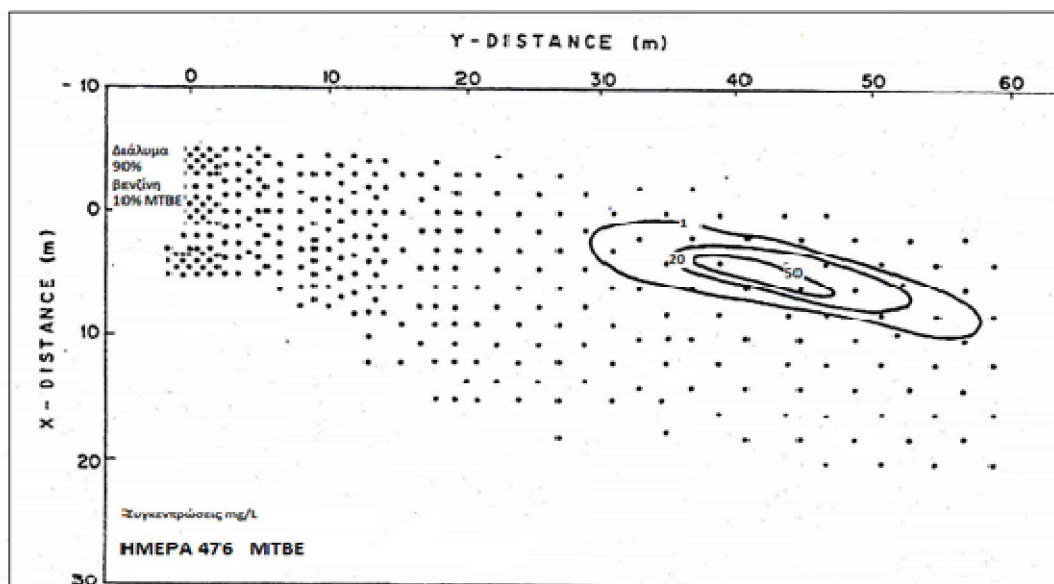
4.2.1.5 Έκταση ρύπανσης

Κατανομή ρύπων. Στα χαμηλότερα 3-4 m του υδροφορέα υπήρχαν οι ρύποι που είχαν προέλθει από τον χώρο ανεξέλεγκτης ταφής. Οι εισπνευσθείσες ουσίες εντοπίζονταν σε βάθος έως 5 m. Έπειτα από 16 μήνες το βενζόλιο, το οποίο επεκτάθηκε περισσότερο από τους αρωματικούς, είχε φτάσει στα 35 m από το σημείο εισπνοής στο διάλυμα που περιείχε 100% βενζίνη και στα 37 m από το σημείο εισπνοής, στο διάλυμα που περιείχε MTBE (Σχήμα 4.4). Η ένωση MTBE είχε διανύσει 43 m (Σχήμα 4.5). Στα τέλη του έτους 1995, η ένωση MTBE είχε επεκταθεί βόρεια του σημείου εισπνοής και σε απόσταση έως και 240 m (Schirmer and Barker 1998) και εντοπιζόταν σε βάθος 8 m, στα όρια δηλαδή μεταξύ του περατού και σχεδόν αδιαπέρατου αργιλώδους στρώματος. Αντίθετα επειδή η μάζα του βενζολίου είχε σχεδόν εξαντληθεί στους πρώτους 16 μήνες που διεξήχθη η δοκιμή (Schirmer and Barker 1998), το 1995 πιθανώς να μην υπήρχε στο χώρο.

Τιμές συγκεντρώσεων. Επειδή σκοπός της δοκιμής ήταν να προσομοιωθεί η μεταφορά των ρύπων αφότου έχουν απομακρυνθεί από την πηγή, οι συγκεντρώσεις που ήθελαν να πετύχουν στο υπόγειο νερό δεν ήταν ίσες με την ενεργή διαλυτότητα των ενώσεων, αλλά υποπολλαπλασιάσιές της. Οι συγκεντρώσεις που επιτεύχθηκαν φαίνονται στον Πίνακα 4.4.



Σχήμα 4.4 Η επέκταση του βενζολίου στο Μπόρντεν έπειτα από 16 μήνες στο διάλυμα που περιείχε MTBE (άνω πλούμιο), και στο διάλυμα που δεν περιείχε MTBE (κάτω πλούμιο) (Hubbard et al. 1994). Οι συγκεντρώσεις είναι σε $\mu\text{g/L}$.



Σχήμα 4.5 Η επέκταση της ένωσης MTBE στο Μπόρντεν έπειτα από 16 μήνες (Hubbard et al. 1994). Οι συγκεντρώσεις είναι σε mg/L.

Βιομετασχηματισμός των ρύπων. Η μάζα των αρωματικών υδρογοναθράκων είχε μειωθεί μέσα στους 16 μήνες, γεγονός που αποδόθηκε σε αερόβια βιοαποδόμηση, σε αντίθεση με τη μάζα του μεθυλοτριτοταγούς βουτυλαιθέρα, η οποία παρέμενε σταθερή. Έπειτα από 7 έτη, το 1995, έγινε πρόσθετη δειγματοληψία για να υπολογιστεί η εναπομείνουσα μάζα του μεθυλοτριτοταγούς βουτυλαιθέρα, καθώς και για να διερευνηθεί αν υπάρχουν στο πεδίο τα προϊόντα βιοαποδόμησης της ένωσης MTBE, δηλαδή η τριτοταγής βουτυλική αλκοόλη (TBA) και ο μεθανικός τριτοταγής βουτυλεστέρας (TBF). Το αποτέλεσμα ήταν ότι μόνο το 3% της αρχικής μάζας είχε απομείνει και η μείωση μάζας αποδόθηκε από τους Schirmer et al. (2003) στην αερόβια αποδόμηση της ένωσης μέσω συμμεταβολισμού. Τα θυγατρικά προϊόντα της ένωσης MTBE, η τριτοταγής βουτυλική αλκοόλη και ο μεθανικός τριτοταγής βουτυλεστέρας, δεν εντοπίστηκαν στο πεδίο (Schirmer et al. 1999). Το γεγονός ότι η ένωση MTBE δε βιοποδομήθηκε κατά τους πρώτους 16 μήνες παρακολούθησης, μάλλον οφείλεται είτε στο γεγονός ότι οι γηγενείς μικροοργανισμοί χρειάζονται χρόνο για να προσαρμοστούν για να είναι σε θέση να αποδομήσουν την ένωση, είτε στο ότι η ένωση δεν αποδομείται παρουσία των BTEX. Στον Πίνακα 4.5 παρουσιάζονται οι χρόνοι ημιζωής των ενώσεων BTEX και MTBE.

Πίνακας 4.4 Αρχικές συγκεντρώσεις των ενώσεων Cl-, MTBE, BTEX στο Μπόρντεν (Hubbard et al. 1994)

Διαλυμένες ουσίες	Συγκέντρωση στο διάλυμα 100 % βενζίνη (mg/L)	Συγκέντρωση στο διάλυμα 90% βενζίνη 10% MTBE (mg/L)	
Ιχνηθέτης			
Χλώριο	479	515	
Οργανικοί ρύποι			Ενεργή Διαλυτότητα (mg/L)
Μεθυλοτριτοταγής βουτυλαιθέρας	-	289	~3600
Βενζόλιο	7,2	7,67	34,2
Τολουόλιο	4,95	5,35	42,3
Αιθυλοβενζόλιο	0,8	0,96	14,9
p-Ξυλόλιο	0,81	0,96	
m-Ξυλόλιο	2,03	2,46	14,4
o-Ξυλόλιο	1,18	1,38	
BTEX	16,98	18,43	105,8

Πίνακας 4.5 Χρόνοι ημιζωής (ημέρες) των ενώσεων BTEX και MTBE στο Μπόρντεν (Hubbard et al.1994). Ο χρόνος ημιζωής της MTBE υπολογίστηκε λαμβάνοντας υπόψη τη μάζα που είχε απομείνει στο πεδίο μετά από 7 χρόνια από την έναρξη της δοκιμής

Ένωση	Χρόνος ημιζωής (ημέρες) στο διάλυμα 100% βενζίνη	Χρόνος ημιζωής (ημέρες) στο διάλυμα 10% MTBE
Μεθυλοτριτοταγής βουτυλαιθέρας	-	578 ¹
Βενζόλιο	173	231
Τολουόλιο	53	77
Αιθυλοβενζόλιο	87	99
p-Ξυλόλιο	99	116
m-Ξυλόλιο	69	50
o-Ξυλόλιο	116	139

1. Schirmer et al. 1999

4.2.2 Δεξαμενή βενζίνης στη Βόρεια Καρολίνα

Τα γενικά δεδομένα που παρατίθενται για το περιστατικό έχουν ληφθεί από την αναφορά των Borden et al. (1997b) και το άρθρο των Borden et al. (1997a). Το περιστατικό παρατίθεται διότι η ένωση MTBE βιοαποδομείται στο αερόβιο τμήμα του υδροφορέα.

4.2.2.1 Ο χώρος

Κατηγορία χώρου. Ο ρυπασμένος χώρος ήταν 15 km βορειοδυτικά της πόλης Κλίντον, στην κομητεία Σάμσον που βρίσκεται στη Βόρεια Καρολίνα των Ηνωμένων Πολιτειών. Στο χώρο υπήρχαν δύο υπόγειες δεξαμενές που εξυπηρετούσαν τις ανάγκες ιδιωτών· η μία χρησιμοποιούνταν για την αποθήκευση βενζίνης και είχε χωρητικότητα 946 L, ενώ η δεύτερη χρησιμοποιούνταν για την αποθήκευση ντήζελ και είχε χωρητικότητα 1.892 L.

4.2.2.2 Αιτία ρύπανσης και τύπος ρύπου

Ρυπογόνος δραστηριότητα. Το 1986-1987 εντοπίστηκε διαρροή βενζίνης. Το 1990, κατά την αφαίρεση των δεξαμενών διέρρευσαν επιπλέον 56 L βενζίνης.

Κύριοι ρύποι. Οι ρύποι ενδιαφέροντος είναι οι ενώσεις βενζόλιο, τολουόλιο, αιθυλοβενζόλιο, ξυλόλιο, και ο μεθυλοτριτοταγής βουτυλαιθέρας. Η ένωση TBA δεν αναζητήθηκε στο πεδίο.

4.2.2.3 Χαρακτηριστικά Υπεδάφους

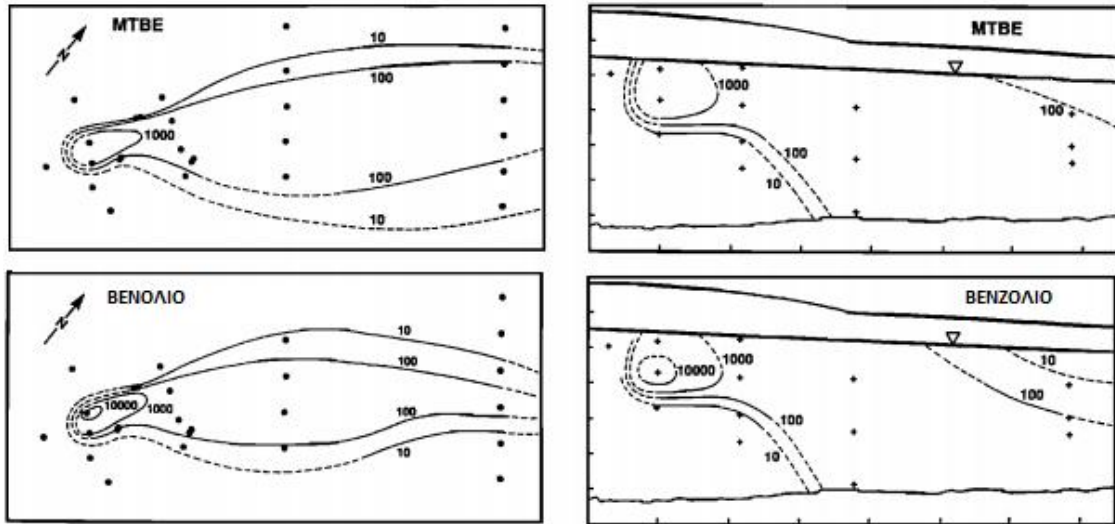
Υδροφόρος ορίζοντας – υδραυλική κλίση. Η στάθμη του υδροφόρου ορίζοντα βρίσκεται 1 m κάτω από την επιφάνεια του εδάφους, η υδραυλική κλίση ήταν 0,004.

Στρωματογραφία – υδραυλική αγωγιμότητα. Ο υδροφορέας αποτελείται από αργιλώδη άμμο σε βάθος 1-3 m, χαλαζιακή άμμο και ιλύ με παρεμβalλόμενους φακούς αργίλου σε βάθος 3-5 m, ενώ σε βάθος 8,5 m έως 10 m υπάρχει λιγνιτική άργιλος. Η υδραυλική αγωγιμότητα έπαιρνε τιμές από $3,47 \times 10^{-6}$ m/s έως $1,27 \times 10^{-5}$ m/s. Η μέση ταχύτητα του υπόγειου νερού ήταν 12 m/y.

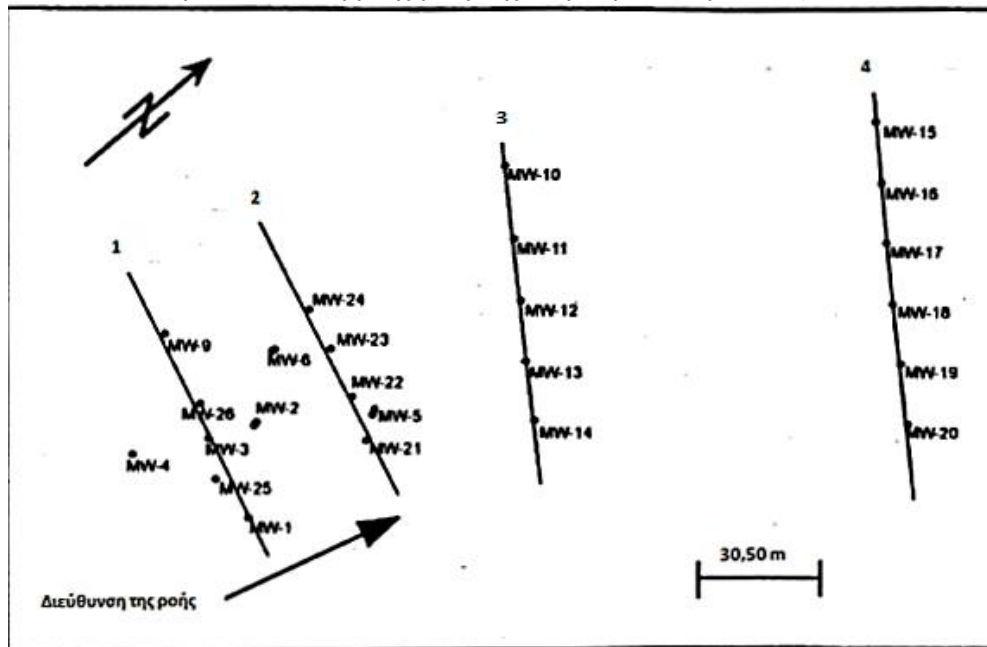
4.2.2.4 Έκταση ρύπανσης

Κατανομή ρύπων. Στο υπόγειο νερό, συγκεντρώσεις των ενώσεων MTBE και βενζόλιο μεγαλύτερες ή ίσες των 100 µg/L εντοπίστηκαν σε βάθος 8,5-10 m από τη στάθμη του υδροφόρου ορίζοντα, ενώ οι ενώσεις m-p ξυλόλιο, αιθυλοβενζόλιο και τολουόλιο έφτασαν σε βάθος έως 4,20 m. Η κατά μήκος επέκταση της ρύπανσης ήταν 213-243 m (Odenratz 1998). Στο Σχήμα 4.6 φαίνεται η κατά μήκος και βάθος επέκταση των ενώσεων MTBE και βενζόλιο.

Τιμές συγκεντρώσεων. Ο ρυπασμένος χώρος παρακολουθήθηκε κατά τα έτη 1993-1995. Οι μέσες μέγιστες συγκεντρώσεις κατά το έτος 1994-1995 που μετρήθηκαν κατά μήκος του κεντρικού άξονα της κηλίδας, στις γραμμές μετρήσεων που φαίνονται στο Σχήμα 4.7, παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.6.



Σχήμα 4.6 Κάτοψη και τομή των πλουμίων των ενώσεων MTBE και βενζόλιο, όπως αυτά ήταν το 1995 στο περιστατικό διαρροής βενζίνης στη Βόρεια Καρολίνα (Borden et al. 1997a)



Σχήμα 4.7 Οι γραμμές μετρήσεων (1, 2, 3, 4) και τα πηγάδια μετρήσεων στο περιστατικό διαρροής βενζίνης στη Βόρεια Καρολίνα. Κάθε κουκίδα αναφέρεται σε 3 πηγάδια που έχουν τοποθετηθεί να ελέγχουν διαφορετικό βάθος (Borden et al. 1997b)

Πίνακας 4.6 Μέγιστες μέσες συγκεντρώσεις σε mg/L, στον κεντρικό άξονα της ρυπασμένης έκτασης στο περιστατικό διαρροής βενζίνης στη Βόρεια Καρολίνα κατά το έτος 1994-1995 (Borden et al. 1997b)

Πηγάδι	Γραμμή μετρήσεων (Απόσταση από την πηγή)	Βενζόλιο	Τολουόλιο	Αιθυλοβενζόλιο	m, p-Ξυλόλιο	o-Ξυλόλιο	MTBE
MW-26	1 (0 m)	17,2	40,1	4,3	12,2	5,86	10
MW-23	2 (36 m)	1,2	0,114	0,012	0,365	0,462	0,7
MW-12	3 (88m)	4,9	0,012	0,002	0,046	0,136	0,3
MW-17	4 (177m)	0,17	0,004	0	0,002	0,039	0,245

Βιομετασχηματισμός ρύπων. Ο ρυπασμένος χώρος παρακολούθηθηκε κατά τα έτη 1993-1995. Οι χρόνοι ημιζωής που παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.7 υπολογίστηκαν αφού σταθεροποιήθηκε η κηλίδα, γεγονός που συνέβη μετά το Φεβρουάριο του 1994. Οι συνθήκες οξειδοαναγωγής ήταν αερόβιες στην περιοχή κοντά στην πηγή (δηλαδή στις γραμμές μετρήσεων 1-2 του Σχήματος 4.7), ενώ από τη γραμμή μετρήσεων 2 έως και τη γραμμή 4 ανάγονταν τα νιτρικά. Η ένωση MTBE βιοαποδομήθηκε με βάση τις μετρήσεις στο πεδίο στις περιοχές των γραμμών μετρήσεων 1-2, 2-3. Υπολογίστηκε ο χρόνος ημιζωής της ένωσης (Πίνακας 4.7). Στον Πίνακα 4.7 επίσης παρουσιάζονται οι χρόνοι ημιζωής των BTEX. Δεν αναφέρεται αν στο πεδίο αναζήτησαν την ένωση TBA.

Σε πειράματα που έγιναν στο εργαστήριο με ιζήματα από την περιοχή 1-2, η ένωση MTBE αποδομήθηκε, χωρίς να συσσωρευθεί TBA. Αντίθετα, στα ιζήματα που λήφθηκαν από την περιοχή 2-3 η ένωση MTBE δεν αποδομήθηκε.

Πίνακας 4.7 Χρόνοι ημιζωής των ρύπων μεταξύ των γραμμών μετρήσεων 1-2, 2-3, 3-4 στο περιστατικό διαρροής βενζίνης στη Βόρεια Καρολίνα (Borden et al. 1997a)

Χρόνοι ημιζωής (ημέρες)			
Ρύπος	Γραμμή μετρήσεων		
	1-2 (0-36m)	2-3 (36-88m)	3-4 (88-177m)
Βενζόλιο	495	770	1.155
Τολουόλιο	110	347	1.386
Αιθυλοβενζόλιο	119	365	866
M,p-Ξυλόλιο	198	315	578
o-Ξυλόλιο	408	693	990
MTBE	693	866	άπειρο

4.2.2.5 Έργα αποκατάστασης

Τύπος – πρόοδος έργων

Υπέδαφος. Το 1990 έγινε εκσκαφή που αφαίρεσε 90 m³ εδάφους. Η εκσκαφή περιορίστηκε από την ύπαρξη κατοικιών, έχοντας ως αποτέλεσμα να μην αφαιρεθεί όλη η μη υδατική φάση.

4.2.3 Δεξαμενή βενζίνης, ακτή Λώρελ, Νότια Καρολίνα

Οι γενικές πληροφορίες για το περιστατικό έχουν ληφθεί από το άρθρο των Landmeyer et al. (1998) και τη μελέτη των Landmeyer et al. (1996). Το περιστατικό παρατίθεται διότι η ένωση MTBE αποδομείται στο πεδίο σε συνθήκες αναγωγής σιδήρου.

4.2.3.1 Ο χώρος

Κατηγορία χώρου. Πρόκειται για πρατήριο καυσίμων το οποίο είναι εν λειτουργία στον αεροπορικό σταθμό Marine Corps Beaufort, στην ακτή Λώρελ της Νότιας Καρολίνας.

4.2.3.2 Αιτία ρύπανσης και τύπος ρύπου

Ρυπογόνος δραστηριότητα. Το Σεπτέμβριο του 1991 εντοπίστηκε βενζίνη στο υπέδαφος έπειτα από διαρροή υπόγειας δεξαμενής. Η διαρροή φαίνεται να έγινε στα τέλη της δεκαετίας του 1980 και ο εκτιμώμενος όγκος της είναι 5700 L (Buxton et al. 1997)

Κύριοι ρύποι. Οι ρύποι ενδιαφέροντος είναι ενώσεις βενζόλιο, τολουόλιο, αιθυλοβενζόλιο, ξυλόλιο, μεθυλοτριτοταγής βουτυλαιθέρας. Βρέθηκε και η ένωση TBA, η οποία ήταν συστατικό της βενζίνης που διέρρευσε, αφού εντοπίστηκε σε δείγματα που λήφθηκαν στην περιοχή της πηγής της ρύπανσης.

4.2.3.3 Χαρακτηριστικά Υπεδάφους

Υδροφόρος ορίζοντας – υδραυλική κλίση. Η στάθμη του υδροφόρου ορίζοντα βρίσκεται σε βάθος 0,6-2,7 m κάτω από την επιφάνεια του εδάφους. Η υδραυλική κλίση είναι 0,004.

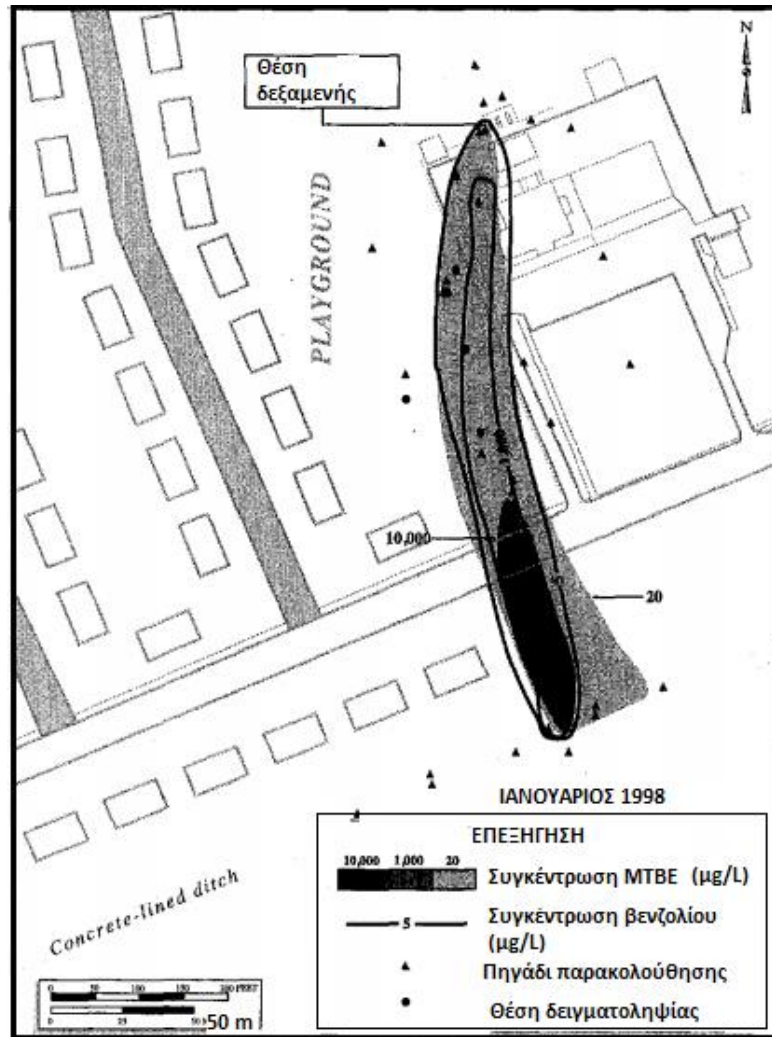
Στρωματογραφία – υδραυλική αγωγιμότητα. Ο υδροφορέας που έχει πάχος 13,7 m αποτελείται από καλά διαβαθμισμένη ιλυώδη άμμο. Η υδραυλική αγωγιμότητα ήταν $3,9 \times 10^{-5}$ m/s. Η μέση ταχύτητα του υπόγειου νερού ήταν 21 m/y, ενώ στα 215 m από την πηγή ήταν 153 m/y (άλλαζε η υδραυλική κλίση).

4.2.3.4 Έκταση ρύπανσης

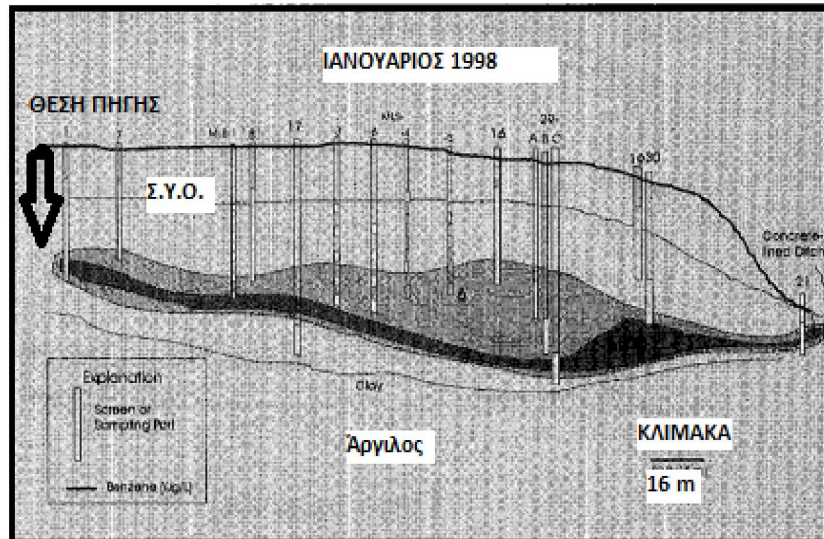
Κατανομή ρύπων. Οι συγκεντρώσεις της ένωσης MTBE που ήταν μεγαλύτερες ή ίσες των 20 µg/L έφτασαν στα 244 m από την πηγή το 1998, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.8. Το ίδιο συνέβη και για συγκεντρώσεις του βενζολίου που ήταν μεγαλύτερες ή ίσες των 5 µg/L. Το πλάτος της ρυπασμένης έκτασης μειώθηκε σημαντικά από το 1994 έως το 1998 (Σχήμα

4.10 και Σχήμα 4.8 αντίστοιχα). Η κατανομή των δύο ενώσεων με το βάθος φαίνεται στο Σχήμα 4.9.

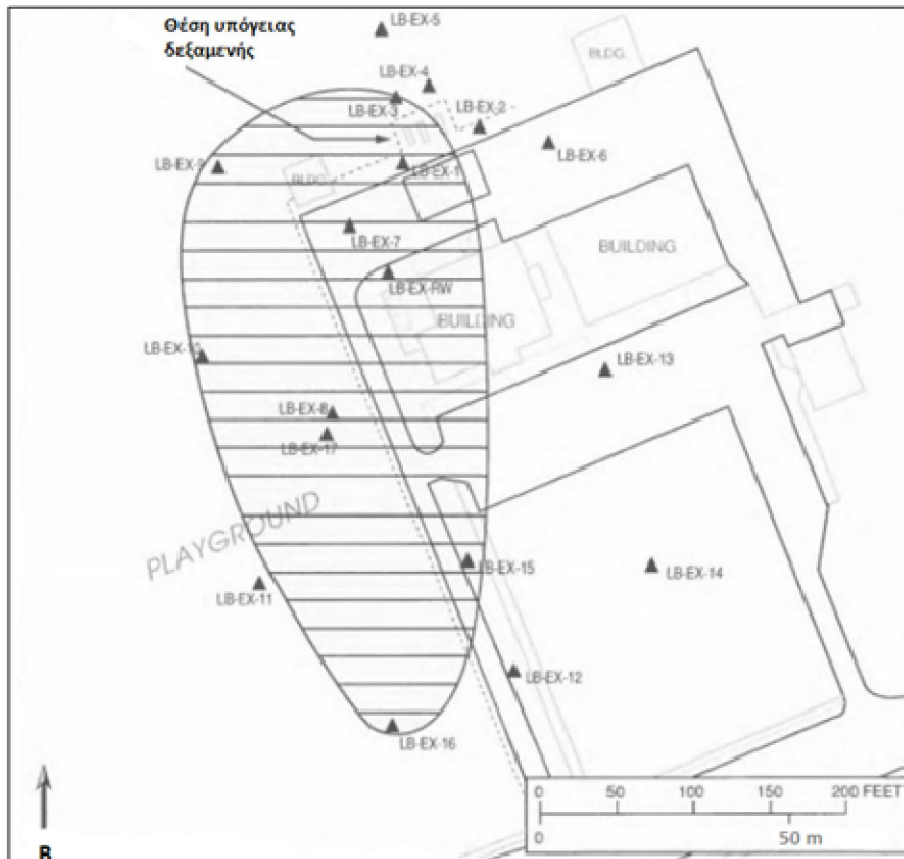
Τιμές συγκεντρώσεων. Στον Πίνακα 4.8 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των ενώσεων MTBE και BTEX το 1994, στις θέσεις δειγματοληψίας που φαίνονται στο Σχήμα 4.10.



Σχήμα 4.8 Επέκταση των ενώσεων MTBE και βενζόλιο το 1998 στο περιστατικό διαρροής βενζίνης στην Ακτή Λώρελ της Νότιας Καρολίνα (Landmeyer et al. 1998)



Σχήμα 4.9 Τομή των πλουμίων των ενώσεων ΜΤΒΕ (γκρι) και βενζόλιο (μαύρο) το 1998, στο περιστατικό διαρροής βενζίνης στην Ακτή Λώρελ Landmeyer et al. 1998)



Σχήμα 4.10 Οι θέσεις δειγματοληψίας και η επέκταση της ένωσης ΜΤΒΕ το 1994 στο περιστατικό στην Ακτή Λώρελ, Νότια Καρολίνα (Landmeyer et al. 1996)

Πίνακας 4.8 Οι συγκεντρώσεις των ενώσεων BTEX και MTBE το 1994 στο περιστατικό διαρροής βενζίνης στην Ακτή Λώρελ στη Νότια Καρολίνα (Landmeyer et al. 1996)

Θέση δειγματοληψίας	Βενζόλιο (mg/L)	Τολουόλιο (mg/L)	Αιθυλοβενζόλιο (mg/L)	Ξυλόλια (mg/L)	MTBE (mg/L)
LB-EX-1	8,5	20,6	<5	13,85	15,4
LB-EX-3	0,061	0,022	<5	0,258	0,022
LB-EX-4	Δ/Ε	Δ/Ε	Δ/Ε	Δ/Ε	Δ/Ε
LB-EX-5	Δ/Ε	Δ/Ε	Δ/Ε	Δ/Ε	Δ/Ε
LB-EX-7	9,5	22,3	3,1	15,1	251
LB-EX-8	9,2	22,5	2,4	19,4	26,7
LB-EX-9	0,036	0,132	0,012	0,06	0,054
LB-EX-10	Δ/Ε	Δ/Ε	Δ/Ε	Δ/Ε	Δ/Ε
LB-EX-11	Δ/Ε	Δ/Ε	Δ/Ε	Δ/Ε	Δ/Ε
LB-EX-12	Δ/Ε	Δ/Ε	Δ/Ε	Δ/Ε	Δ/Ε
LB-EX-13	Δ/Ε	Δ/Ε	Δ/Ε	Δ/Ε	Δ/Ε
LB-EX-14	Δ/Ε	Δ/Ε	Δ/Ε	Δ/Ε	Δ/Ε
LB-EX-15	0,007	0,006	0,006	0,011	Δ/Ε
LB-EX-16	0,007	Δ/Ε	Δ/Ε	Δ/Ε	0,8
LB-EX-RW	8,7	16,1	Δ/Ε	7,9	70

Δ/Ε: Δεν εντοπίστηκε

Βιομετασχηματισμός των ρύπων. Στο χώρο ανάγονταν ο σίδηρος. Η ένωση MTBE βιοαποδομήθηκε με χαμηλό ρυθμό. Ο χρόνος ημιζωής της ένωσης ήταν 6323 ημέρες (Wilson et al. 2005 b). Η ένωση TBA εντοπίστηκε στο πεδίο, αλλά όπως ειπώθηκε παραπάνω δεν προήλθε από τη βιοαποδόμηση της ένωσης MTBE.

4.2.3.5 Έργα αποκατάστασης

Τύπος – πρόοδος έργων. Το 1993 έγινε αφαίρεση της υπόγειας δεξαμενής και περιβάλλοντος εδάφους.

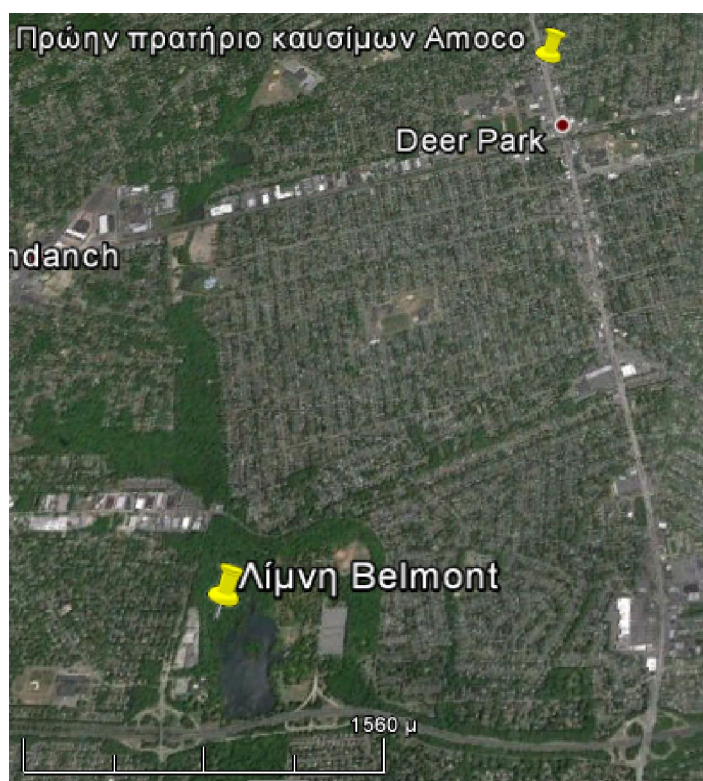
4.2.4 Δεξαμενή βενζίνης, Ντίερ Παρκ, Λόνγκ Άιλαντ, Νέα Υόρκη

Οι γενικές πληροφορίες για το περιστατικό έχουν ληφθεί από τις τεχνικές αναφορές των Baltec (1997), Antea Group (2013). Το περιστατικό παρατίθεται γιατί η ένωση MTBE βιοαποδομήθηκε σε μεθανογόνες συνθήκες στο πεδίο, και δίνεται ο χρόνος ημιζωής της ένωσης TBA. Υπενθυμίζεται ότι πρόκειται για περιστατικό ιδιαίτερα μεγάλης εξάπλωσης της MTBE που δεν συμπεριλήφθηκε στη συνθετική μελέτη των Connor et al. (2015). Η μέγιστη επέκταση της ένωσης MTBE ήταν 3.200 m, ενώ 9 χρόνια αργότερα ήταν 2.780 m.

4.2.4.1 Ο χώρος

Κατηγορία χώρου. Πρόκειται για το πρατήριο καυσίμων No. 05106 που ανήκε στην εταιρεία Amoco, το οποίο βρίσκεται στην πόλη Ντίερ Παρκ, στην κομητεία Σάφολκ, στο Λόνγκ Άιλαντ της Νέας Υόρκης. Στο χώρο υπήρχαν 4 υπόγειες δεξαμενές αποθήκευσης καυσίμων χωρητικότητας 30.000 L. Σε απόσταση 3,2 km νοτιοδυτικά από την περιοχή που έγινε η διαρροή, υπάρχει η λίμνη Belmont (Σχήμα 4.11). Με άλλα λόγια, η μέγιστη εξάπλωση της ρύπανσης αντιστοιχεί στην απόσταση της πηγής της ρύπανσης από τη λίμνη.

Χρήσεις γης. Η περιοχή χρησιμοποιείται για οικιστικούς κι εμπορικούς σκοπούς. Η λίμνη χρησιμοποιείται για ψυχαγωγικούς σκοπούς.



Σχήμα 4.11 Η τοποθεσία του ρυπασμένου χώρου στο Ντίερ Παρκ και της λίμνης Belmont (Google maps)

4.2.4.2 Αιτία ρύπανσης και τύπος ρύπου

Ρυπογόνος δραστηριότητα. Το 1990, κατά την αφαίρεση μιας δεξαμενής έγινε αντιληπτό ότι είχε γίνει διαρροή βενζίνης. Η ποσότητα διαρροής ήταν 75.700 L (McDade et al. 2015).

Κύριοι ρύποι. Οι ρύποι ενδιαφέροντος είναι οι ενώσεις βενζόλιο, τολουόλιο, αιθυλοβενζόλιο, ξυλόλιο, μεθυλοτριτοταγής βουτυλαιθέρας. Εντοπίστηκε και η ένωση TBA στο πεδίο.

4.2.4.3 Χαρακτηριστικά Υπεδάφους

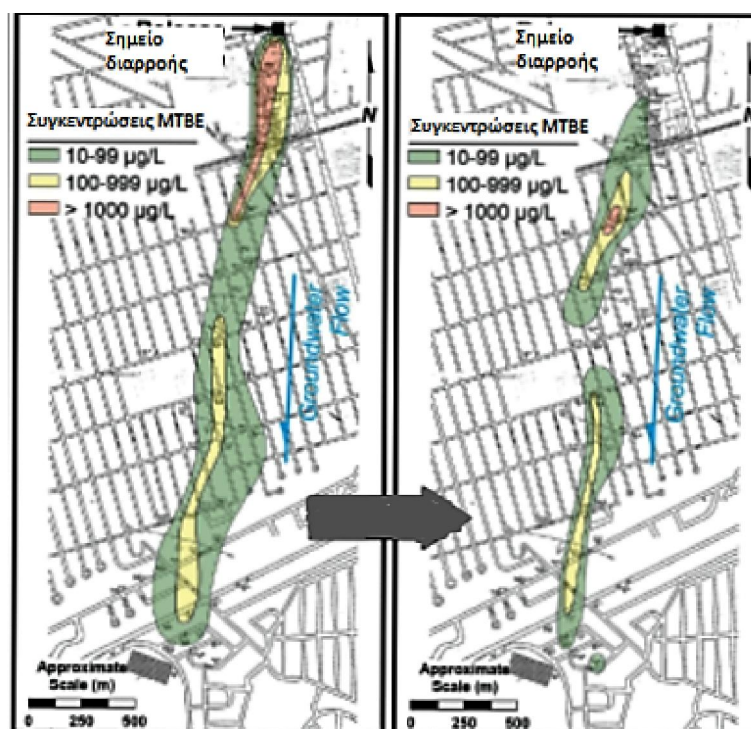
Υδροφόρος ορίζοντας – υδραυλική κλίση. Η στάθμη του υδροφόρου ορίζοντα βρίσκεται σε βάθος 6 m. Η υδραυλική κλίση ήταν 0,05.

Στρωματογραφία – υδραυλική αγωγιμότητα. Ο υδροφορέας που αποτελείται από λεπτόκοκκη και μεσόκοκκη άμμο με ίχνη χαλικιών, υπέρκειται αργιλώδους σχηματισμού που εντοπίζεται σε βάθος 25-32 m. Η υδραυλική αγωγιμότητα του υδροφόρου στρώματος υπολογίστηκε ότι είναι $1,9 \times 10^{-3}$ m/s. Η ταχύτητα του υπόγειου νερού ήταν 153 m/y. Η υδραυλική αγωγιμότητα του αργιλώδους στρώματος είναι 10^{-10} m/s.

4.2.4.4 Έκταση ρύπανσης

Κατανομή ρύπων. Μεγάλες συγκεντρώσεις MTBE, έως 280 mg/L εντοπίστηκαν μέχρι και σε βάθος 30 m από την επιφάνεια του εδάφους. Το 2001 συγκεντρώσεις MTBE μεγαλύτερες ή ίσες των 10 µg/L μετρήθηκαν σε απόσταση 3.200 m από την πηγή (McDade et al. 2015), όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.12.

Τιμές συγκεντρώσεων. Οι μέγιστες συγκεντρώσεις των BTEX που μετρήθηκαν σε πηγάδι κοντά στην πηγή ήταν 63 mg/L κατά το έτος 1996, ενώ η μέγιστη συγκέντρωση MTBE ήταν 280 mg/L και μετρήθηκε το 1995 σε απόσταση 60 m από την πηγή. Στον Πίνακα 4.9 φαίνονται οι συγκεντρώσεις των ενώσεων BTEX και MTBE το έτος 1997. Το 2014 η μέγιστη συγκέντρωση MTBE ήταν 1,3 mg/L.



Σχήμα 4.12 Εξάπλωση της ένωσης MTBE στο Ντιέρ Πάρκ το 2001 (αριστερά), και το 2009 (δεξιά) (McDade et al. 2015)

Πίνακας 4.9 Συγκεντρώσεις σε mg/L το 1997 κατά μήκος της κηλίδας των BTEX στο Ντίερ Παρκ (Baltec 1997)

Πηγάδι	Απόσταση από την πηγή	Βενζόλιο	Τολουόλιο	Αιθυλοβενζόλιο	Ξυλόλια	MTBE
MW-7	0 m	0,44	42	2,9	21	11
MW-14	35 m	0,14	12	1,3	7,5	14
MW-30	40 m	0,001	0,06	0,002	0,14	0,11
MW-24	88 m	0,03	0,82	0,23	0,98	<1
MW-28	94 m	0,009	0,006	<0,5	0,002	0,11

Βιομετασχηματισμός των ρύπων. Το 2001 έγινε μελέτη των γεωχημικών συνθηκών και προσπάθεια συσχέτισής τους με τη βιοαποδόμηση MTBE. Πράγματι, σε μια ρηχή ζώνη που περιείχε υψηλές συγκεντρώσεις μεθανίου οι συγκεντρώσεις MTBE ήταν μειούμενες. Υπολογίστηκε, λοιπόν, ο χρόνος ημιζωής της ένωσης που ήταν 49 ημέρες (Wilson et al. 2003). Στο πεδίο εντοπίστηκε TBA, υπολογίστηκε ο χρόνος ημιζωής της ένωσης που ήταν 29 ημέρες (Kolhatkar et al. 2000). Οι χρόνοι ημιζωής και των δύο ενώσεων κρίνονται χαμηλοί για μεθανογόνες συνθήκες. Για την ένωση TBA αυτό ίσως να οφείλεται στο ότι υπήρχε και διαλυμένο θείο (Kolhatkar et al. 2000).

4.2.4.5 Έργα αποκατάστασης

Τύπος – πρόοδος έργων.

Υπόγειο νερό. Από το 1995 και έπειτα δεν εντοπίστηκε μη υδατική φάση στο υπόγειο νερό. Η φυσική εξασθένηση είχε προταθεί ως μέθοδος αποκατάστασης ήδη από το 2001, όμως το 2013 έγινε αποδεκτή όταν φάνηκε ότι δεν απειλείται κάποιος αποδέκτης.

Υπέδαφος. Το 1990-1996 εφαρμόστηκε άντληση εδαφικού αέρα στην ακόρεστη ζώνη. Το 1997-2000 η άντληση εδαφικού αέρα (soil vapor extraction) σε συνδυάστηκε με τη μέθοδο του αεροδιασκορπισμού (air sparging), δηλαδή, πρώτα γινόταν εισπίαση αέρα στην κορεσμένη ζώνη και ύστερα αντλούσαν τους ατμούς από την ακόρεστη ζώνη. Το 2000, κατά την ανακατασκευή του πρατηρίου καυσίμων έγινε εκσκαφή 8 tn ρυπασμένου εδάφους. Μετά την ανακατασκευή του πρατηρίου εφαρμόστηκε ξανά το σύστημα άντλησης εδαφικού αέρα μαζί με τη μέθοδο του αεροδιασκορπισμού, μέχρι το 2002 όποτε και εγκαταλείφθηκε, λόγω χαμηλής ανάκτησης ρύπων.

4.2.5 Διαρροή αγωγού στην Ταϊβάν

Οι γενικές πληροφορίες έχουν ληφθεί από το άρθρο των Chen et al. (2005). Το περιστατικό παρατίθεται γιατί επιβεβαιώνει ότι κατά την αποδόμηση της ένωσης MTBE σε αναερόβιες συνθήκες έχουμε συσσώρευση TBA (API 2012), ενώ στο κομμάτι του υδροφορέα που επικρατούν αερόβιες συνθήκες, οι συγκεντρώσεις TBA μειώνονται.

4.2.5.1 Ο χώρος

Κατηγορία χώρου. Στο χώρο υπήρχαν δεξαμενές αποθήκευσης κηροζίνης, βενζίνης και καυσίμων αεροπλάνων.

4.2.5.2 Αιτία ρύπανσης και τύπος ρύπου

Ρυπογόνος δραστηριότητα. Διέρρευσε αγωγός που οδήγησε στη ρύπανση του υπόγειου νερού.

Κύριοι ρύποι. Οι ρύποι ενδιαφέροντος είναι οι ενώσεις βενζόλιο, τολουόλιο, αιθυλοβενζόλιο, ξυλόλιο, μεθυλοτριτοταγής βουτυλαιθέρας, τριτοταγής βουτυλική αλκοόλη.

4.2.5.3 Χαρακτηριστικά Υπεδάφους

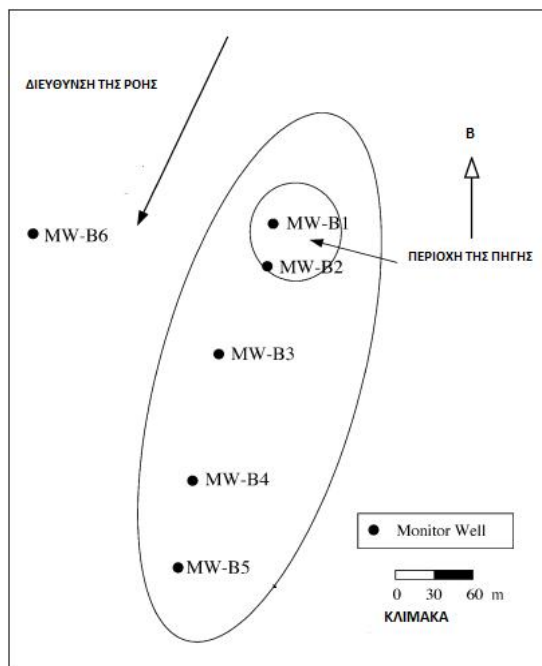
Υδροφόρος ορίζοντας – υδραυλική κλίση. Η υδραυλική κλίση ήταν 0,0038 m/m.

Στρωματογραφία – υδραυλική αγωγιμότητα. Ο υδροφορέας αποτελείται από ιλυώδη άμμο και άργιλο. Η υδραυλική αγωγιμότητα ήταν 3×10^{-5} m/s. Η ταχύτητα του υπόγειου νερού ήταν 11 m/y.

4.2.5.4 Έκταση ρύπανσης

Κατανομή ρύπων. Η ρύπανση επεκτάθηκε μέχρι τα 280 m, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.13.

Τιμές συγκεντρώσεων. Η μέγιστη συγκέντρωση MTBE που βρέθηκε ήταν 0,265 mg/L, ενώ η μέγιστη συγκέντρωση BTEX ήταν 1,2 mg/L. Στον Πίνακα 4.9 παρουσιάζονται οι μέσες συγκεντρώσεις των ενώσεων MTBE, BTEX, TBA που μετρήθηκαν στις θέσεις δειγματοληψίας κατά μήκος της ρυπασμένης έκτασης, κατά την διετή παρακολούθηση του υπόγειου νερού. Οι θέσεις των μετρήσεων φαίνονται στο Σχήμα 4.13.



Σχήμα 4.13 Η επέκταση της ένωσης MTBE και οι θέσεις των μετρήσεων στο περιστατικό διαρροής αγωγού στην Ταϊβάν (Chen et al. 2005)

Πίνακας 4.10 Μέσες συγκεντρώσεις των BTEX, MTBE, TBA που μετρήθηκαν κατά μήκος της ρυπασμένης έκτασης κατά τη διάρκεια της διετούς παρακολούθησης στο περιστατικό διαρροής αγωγού στην Ταϊβάν (Chen et al. 2005)

Πηγάδι	Απόστα- ση από την πηγή (m)	MTBE (mg/L)	TBA (mg/L)	Βενζόλιο (mg/L)	Τολουόλιο (mg/L)	Αιθυλοβε- νζόλιο (mg/L)	Ξυλόλια (mg/L)
MW-B1	0	0,110	0,387	0,0001	0,00017	0,00011	0,00024
MW-B2	30	0,265	1,020	0,0003	0,0002	0,00079	0,00029
MW-B3	100	0,004	0,152	0,00004	0,000002	0,000009	0,000002
MW-B4	210	0,004	0	0,000001	0	0	0
MW-B5	280	0,003	0	0	0	0	0

Βιομετασχηματισμός των ρύπων. Στην περιοχή της πηγής, όπου υπήρχαν υψηλές συγκεντρώσεις μεθανίου αναπτύχθηκε TBA, ενώ από τη θέση δειγματοληψίας MW-B3 και μετά, όπου επικρατούσαν οι αερόβιες συνθήκες, η συγκέντρωση της ένωσης TBA μηδενίστηκε. Ο χρόνος ημιζωής της ένωσης MTBE ήταν 144 ημέρες, ενώ οι χρόνοι ημιζωής των BTEX ήταν 20 ημέρες. Οι Chen et al. (2005) λένε ότι χάρη στη βιοαποδόμηση η μάζα της ένωσης MTBE μειώθηκε από 1,7 kg σε 0,7 kg. Οι συγκέντρωσεις των BTEX είχαν τιμές κάτω από τα μέγιστα επιτρεπτά όρια στο πόσιμο νερό σε όλη την έκταση της ρυπασμένης περιοχής.

Ο χρόνος ημιζωής για την TBA υπολογίστηκε με βάση τη μεθοδολογία Buscheck and Alcantar (1995) ότι ήταν 173 ημέρες μεταξύ των θέσεων δειματοληψίας B2 και B4.

4.2.6 Διυλιστήριο στην Ταϊβάν

Τα γενικά δεδομένα για το περιστατικό λαμβάνονται από τη μελέτη των Chen et al. (2005).

4.2.6.1 Ο χώρος

Κατηγορία χώρου. Πρόκειται για ένα διυλιστήριο στο οποίο παραγόταν βενζίνη, ντήζελ, καύσιμα πολεμικών αεροπλάνων, κηροζίνη και λιπαντικά έλαια.

4.2.6.2 Αιτία ρύπανσης και τύπος ρύπου

Κύριοι ρύποι. Οι ρύποι ενδιαφέροντος είναι οι ενώσεις βενζόλιο, τολουόλιο, αιθυλοβενζόλιο, ξυλόλιο, μεθυλοτριτοταγής βουτυλαιθέρας, τριτοταγής βουτυλική αλκοόλη.

4.2.6.3 Χαρακτηριστικά Υπεδάφους

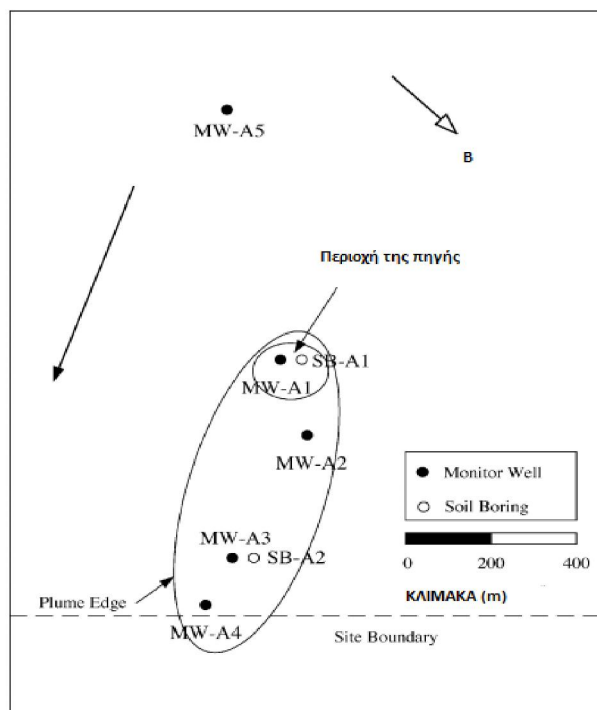
Υδροφόρος ορίζοντας – υδραυλική κλίση. Η υδραυλική κλίση ήταν 0,0025 m/m.

Στρωματογραφία – υδραυλική αγωγιμότητα. Ο υδροφορέας αποτελείται από ιλύδη άμμο και άργιλο. Η υδραυλική αγωγιμότητα ήταν 3×10^{-5} m/s. Η ταχύτητα του υπόγειου νερού ήταν από 73-511m/y.

4.2.6.4 Έκταση ρύπανσης

Κατανομή ρύπων. Η ρύπανση επεκτάθηκε μέχρι τα 640 m, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.14.

Τιμές συγκεντρώσεων. Η μέγιστη συγκέντρωση MTBE που μετρήθηκε ήταν 145 mg/L, ενώ η μέγιστη συγκέντρωση BTEX ήταν 200 mg/L. Στον Πίνακα 4.11 παρουσιάζονται οι μέσες συγκεντρώσεις των ενώσεων MTBE, BTEX, TBA που μετρήθηκαν στις θέσεις δειματοληψίας κατά μήκος της ρυπασμένης έκτασης, κατά την διετή παρακολούθηση του υπόγειου νερού. Οι θέσεις των μετρήσεων φαίνονται στο Σχήμα 4.14.



Σχήμα 4.14 Η επέκταση της ένωσης MTBE και οι θέσεις των μετρήσεων στο δυλιστήριο στην Ταϊβάν (Chen et al. 2005)

Πίνακας 4.11 Μέσες συγκεντρώσεις των BTEX, MTBE, TBA που μετρήθηκαν κατά μήκος της ρυπασμένης έκτασης κατά τη διάρκεια της διετούς παρακολούθησης στο περιστατικό στο δυλιστήριο στην Ταϊβάν (Chen et al. 2005)

Θέση δειγματοληψίας	Απόσταση από την πηγή (m)						
	MTBE (mg/L)	TBA (mg/L)	Βενζόλιο (mg/L)	Τολουόλιο (mg/L)	Αιθυλοβενζόλιο (mg/L)	Ξυλόλια (mg/L)	
MW-A1	0	0,207	0,923	58,4	28,9	8,6	10,4
MW-A2	200	0,095	0	9,5	0,0007	0,00007	0,0008
MW-A3	530	0,029	0,010	0,003	0,0002	0,00006	0,0002
MW-A4	640	0,051	0,124	0,0002	0	0	0,0001
MW-A5	0	0	0	0	0	0	0

Βιομετασχηματισμός των ρύπων. Στην περιοχή της πηγής, όπου υπήρχαν υψηλές συγκεντρώσεις μεθανίου αναπτύχθηκε TBA. Ο χρόνος ημιζωής της ένωσης MTBE ήταν 330 ημέρες ενώ οι χρόνοι ημιζωής των BTEX ήταν 80 ημέρες.

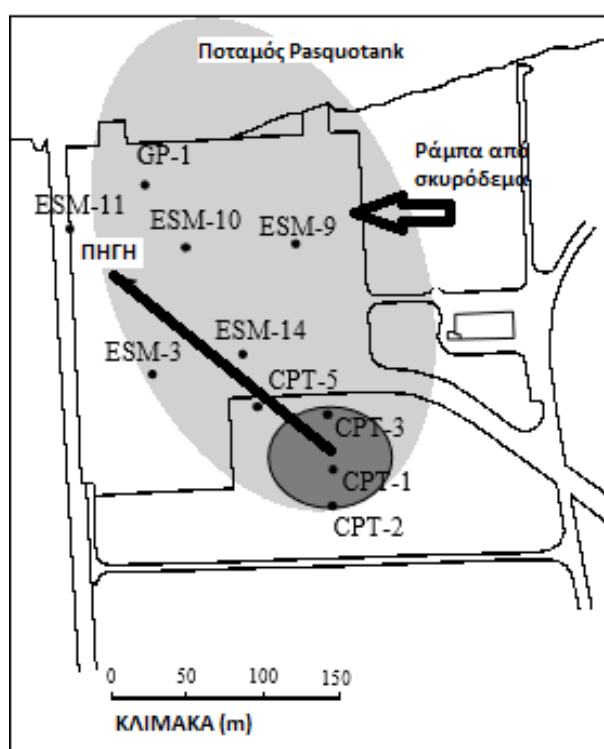
4.2.7 Δεξαμενή JP-4 Ελίζαμπεθ Σίτι, Βόρεια Καρολίνα

Οι γενικές πληροφορίες για το περιστατικό έχουν ληφθεί από τη μελέτη των Wilson et al. (2000). Το περιστατικό υποδεικνύει ότι η ένωση MTBE είναι βιοαποδομήσιμη σε συνθήκες

αναγωγής σιδήρου και μεθανογόνες συνθήκες στο πεδίο, όμως συσσωρεύεται TBA, η οποία δε βιοαποδομείται.

4.2.7.1 Ο χώρος

Κατηγορία χώρου. Το κέντρο στήριξης ακτοφυλακής (coast guard support center) βρίσκεται στη νότια όχθη του ποταμού Pasquotank (Σχήμα 4.15), στην πόλη Ελίζαμπεθ που βρίσκεται στη Βόρεια Καρολίνα των Ηνωμένων Πολιτειών. Στο χώρο υπήρχαν τρεις υπόγειες δεξαμενές αποθήκευσης καυσίμων από το 1942, στο σημείο που τοποθετήθηκε το πηγάδι CPT-1 που φαίνεται στο Σχήμα 4.13. Η μία δεξαμενή είχε χωρητικότητα 189,3 m³, ενώ οι άλλες δύο είχαν χωρητικότητα 45,4 m³. Οι δύο τελευταίες δεξαμενές αντικαταστάθηκαν στα μέσα της δεκαετίας του 1980 από δύο υπέργειες δεξαμενές χωρητικότητας 189,3 m³.



Σχήμα 4.15 Η θέση της διαρροής και η θέση του ποταμού στο περιστατικό διαρροής JP-4 στην πόλη Ελίζαμπεθ Σίτι. Με γκρι σκούρο χρώμα διαφαίνεται η περιοχή της πηγής, ενώ με γκρι ανοικτό η περιοχή που έχει σημαντικές συγκεντρώσεις σιδήρου και μεθανίου (Wilson et al. 2000)

4.2.7.2 Αιτία ρύπανσης και τύπος ρύπου

Ρυπογόνος δραστηριότητα. Το 1990 εντοπίστηκε διάβρωση των αγωγών των δεξαμενών που οδήγησε σε διαρροή καυσίμου JP-4. Όπως έχει ειπωθεί στην Ενότητα 3.1 η ένωση MTBE μπορεί να βρεθεί και σε διαρροές άλλων καυσίμων πέραν της βενζίνης, στην περίπτωση που η τελευταία και αυτά διέλθουν από τους ίδους αγωγούς ή μέσα.

Κύριοι ρύποι. Οι ρύποι ενδιαφέροντος είναι οι ενώσεις βενζόλιο, τολουόλιο, αιθυλοβενζόλιο, ξυλόλιο, μεθυλοτριτοταγής βουτυλαιθέρας. Στο πεδίο εντοπίστηκε και η ένωση TBA.

4.2.7.3 Χαρακτηριστικά Υπεδάφους

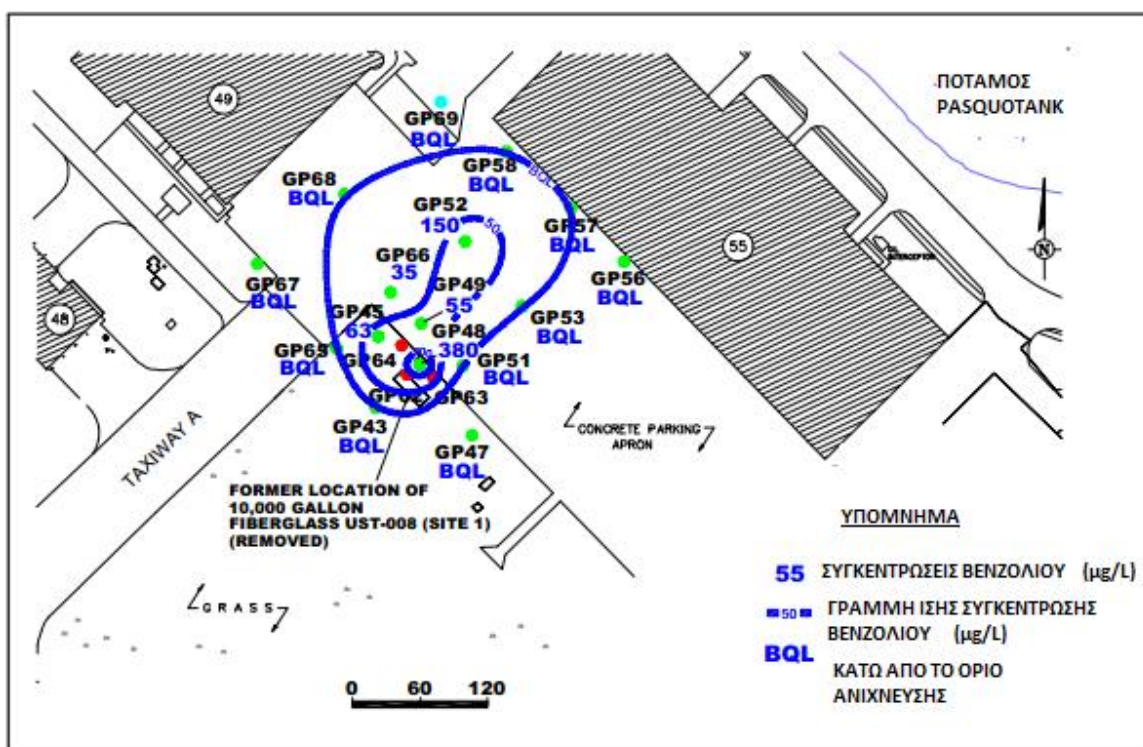
Υδροφόρος ορίζοντας – υδραυλική κλίση. Η στάθμη του υδροφόρου ορίζοντα ήταν σε βάθος 2,1 m από την επιφάνεια του εδάφους. Η υδραυλική κλίση ήταν 0,0029.

Στρωματογραφία – υδραυλική αγωγιμότητα. Ο υδροφορέας είχε πάχος 4,6 m και αποτελούνταν από λεπτόκοκκη άμμο. Η υδραυλική αγωγιμότητα ήταν μεταξύ $3,6 \times 10^{-4}$ m/s και 2×10^{-4} m/s. Η μέση ταχύτητα του υπόγειου νερού ήταν 82 m/y. Κάτω και πάνω από το υδροφόρο στρώμα βρίσκεται ιλυώδης άργιλος υδραυλικής αγωγιμότητας 1×10^{-6} m/s έως $7,7 \times 10^{-5}$ m/s.

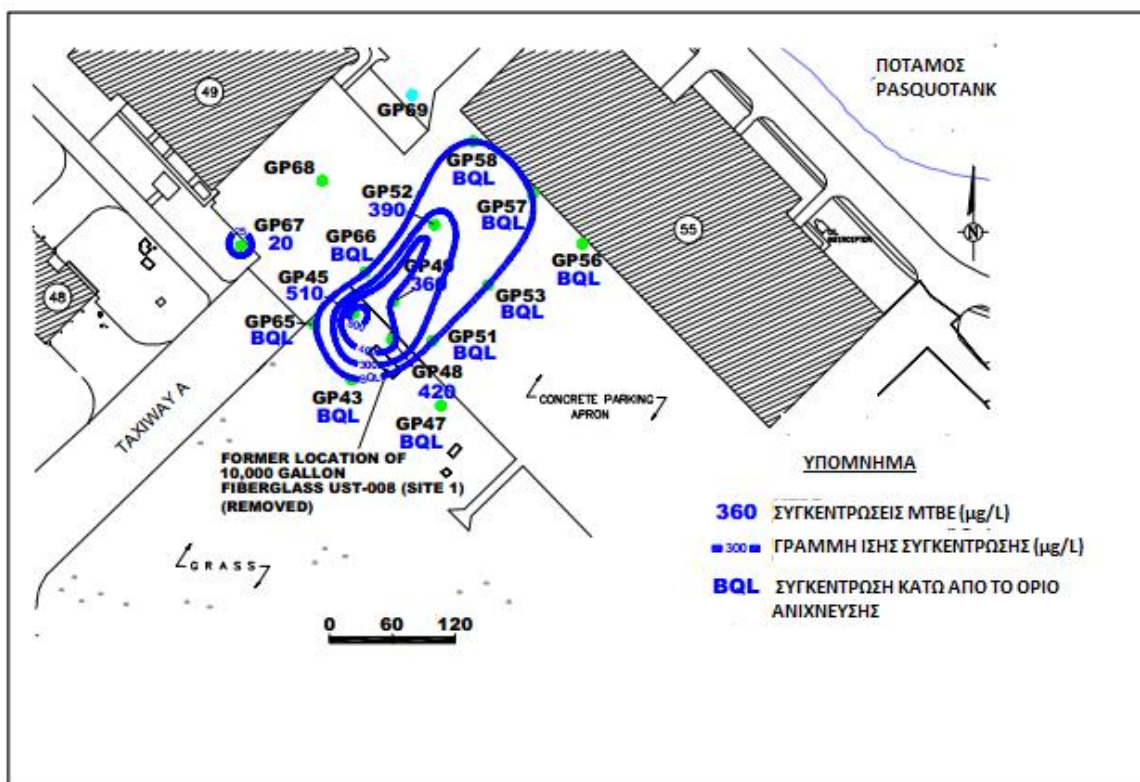
4.2.7.4 Έκταση ρύπανσης

Κατανομή ρύπων. Η μέγιστη επέκταση της ένωσης MTBE είχε μήκος περίπου 200 m (Wilson et al. 2003), πλάτος 107 m. Συγκεντρώσεις MTBE μεγαλύτερες ή ίσες με 30 $\mu\text{g/L}$ έφταναν σε βάθος 8-9 m από την επιφάνεια του εδάφους. Στο ίδιο βάθος έφταναν και συγκεντρώσεις BTEX μεγαλύτερες ή ίσες από 30 $\mu\text{g/L}$ (Wilson et al. 2000). Στα Σχήματα 4.16 και 4.17 φαίνονται οι επεκτάσεις των ενώσεων βενζόλιο και MTBE το έτος 2000.

Τιμές συγκεντρώσεων. Η μέγιστη συγκέντρωση MTBE που μετρήθηκε ήταν 1,8 mg/L, ενώ η μέγιστη συγκέντρωση BTEX ήταν 2,5 mg/L. Στον Πίνακα 4.12 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις της ένωσης MTBE στις θέσεις δειγματοληψίας που φαίνονται στο Σχήμα 4.15 και η χρονολογία που αυτές πραγματοποιήθηκαν.



Σχήμα 4.16 Η εξάπλωση του βενζολίου στο περιστατικό διαρροής JP-4 στην πόλη Ελίζαμπεθ Σίτι το 2000 (Koenisberg et al. 2003)



Σχήμα 4.17 Η εξάπλωση της ένωσης ΜΤΒΕ στο περιστατικό διαρροής JP-4 στην πόλη Ελίζαμπεθ Σίτι το 2000 (Koenisberg et al. 2003)

Πίνακας 4.12 Οι μετρηθείσες συγκεντρώσεις τη χρονολογία που μετρήθηκαν στο περιστατικό διαρροής JP-4 στην πόλη Ελίζαμπεθ Σίτι, στις θέσεις δειγματοληψίας που φαίνονται στο Σχήμα 4.15 (Wilson et al. 2000)

Θέση δειγματοληψίας	Απόσταση από την πηγή (m)	Χρονολογία μέτρησης	ΜΤΒΕ (mg/L)
CPT-1	0	1996	1,740
CPT-3	40	1996	0,823
CPT-5	70	1996	0,672
ESM-14	104	1996	0,383
ESM-3	134	1999	0,319
ESM-9	180	1996	<0,001
ESM-10	195	1996	0,0097
ESM-11	238	1999	0,0135
GP-1	250	1996	<0,001

Βιομετασχηματισμός των ρύπων. Η κηλίδα της ένωσης MTBE συνυπήρχε με μια κηλίδα μεθανίου. Στο χώρο υπήρχαν και σημαντικές συγκεντρώσεις σιδήρου. Η ένωση MTBE βιοαποδομήθηκε με χρόνο ημιζωής 94 ημέρες. Διερευνήθηκε αν υπάρχει TBA στο χώρο και εντοπίστηκε σε συγκεντρώσεις έως και 1.780 µg/L (που μετρήθηκε κοντά στη θέση δειγματοληψίας CPT-1). Σε μελέτη που έγινε σε εδαφικό δείγμα από τον εν λόγω υδροφορέα η ένωση TBA δε βιοαποδομήθηκε (Wilson et al. 2005).

4.2.7.5 Έργα αποκατάστασης

Τύπος – πρόοδος έργων.

Εδαφος. Το 1990-1992 έγινε άντληση της μη υδατικής φάσης. Υπολογίστηκε ότι αντλήθηκαν 299.000 L (79.000 gallons) υδρογονανθράκων (Wilson et al. 2000).

Υπόγειο νερό. Το Μάιο του 2000 έγινε εισπίεση υπεροξειδίου του μαγνησίου (Oxygen Release Compound-ORC) το οποίο αντιδρά με το νερό και ελευθερώνει οξυγόνο, με σκοπό να κινητοποιηθούν οι αερόβιοι μικροοργανισμοί (Koenigsberg et al. 2003). Τα επιτεύγματα της εν λόγω μεθόδου όσον αφορά τη μείωση των συγκεντρώσεων των ενώσεων MTBE και βενζόλιο φαίνονται στον Πίνακα 4.13.

Πίνακας 4.13 Οι συγκεντρώσεις των ενώσεων MTBE και Βενζόλιο πριν και μετά από την εισπίεση υπεροξειδίου του μαγνησίου (Koenigsberg et al. 2003)

Συγκεντρώσεις (µg/L)	Βενζόλιο	MTBE
Πριν από την εισπίεση	Πηγή: 380 κηλίδα: 150	Πηγή: 510 κηλίδα: 390
Μετά από την εισπίεση	Πηγή: 6,8 κηλίδα: 78	Πηγή: Δ/Ε κηλίδα: Δ/Ε

Δ/Ε : Δεν εντοπίστηκε

4.2.8 Πρατήριο καυσίμων Παρσίπανι, Νιού Τζέρσευ

Τα δεδομένα του περιστατικού έχουν ληφθεί από το άρθρο των Wilson et al. (2005b). Το περιστατικό παρατίθεται διότι ενώ η ένωση MTBE βιοαποδομήθηκε σε αναερόβιες συνθήκες, η ένωση TBA συσσωρεύτηκε στο πεδίο.

4.2.8.1 Ο χώρος

Κατηγορία χώρου. Πρόκειται για πρατήριο καυσίμων που δεν είναι πλέον σε λειτουργία, στην περιοχή Parsippany στην πολιτεία Νιού Τζέρσευ, των Η.Π.Α.

4.2.8.2 Αιτία ρύπανσης και τύπος ρύπου

Ρυπογόνος δραστηριότητα. Το 1990 εντοπίστηκε διαρροή βενζίνης από υπόγεια δεξαμενή αποθήκευσης καυσίμων.

Κύριοι ρύποι. Οι ρύποι ενδιαφέροντος είναι οι ενώσεις βενζόλιο, τολουόλιο, αιθυλοβενζόλιο, ξυλόλιο, μεθυλοτριτοταγής βουτυλαιθέρας, τριτοταγής βουτυλική αλκοόλη.

4.2.8.3 Χαρακτηριστικά Υπεδάφους

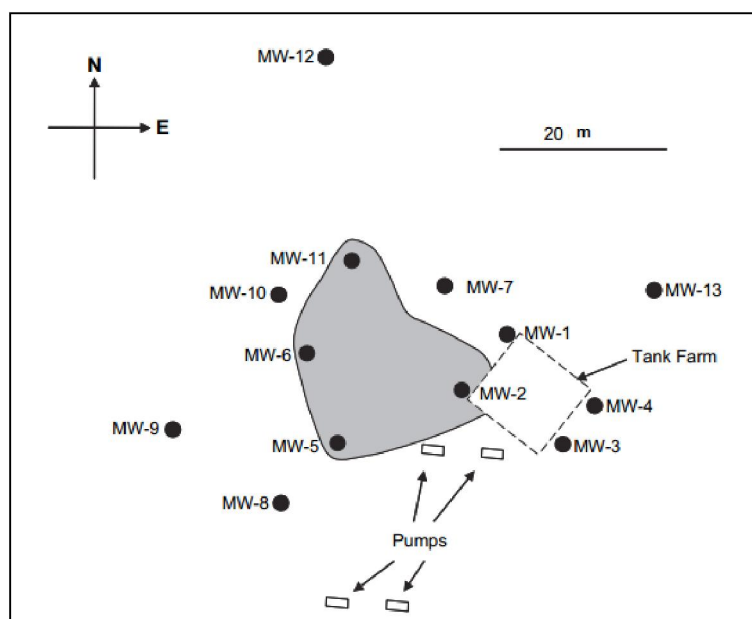
Υδροφόρος ορίζοντας – υδραυλική κλίση. Η στάθμη του υδροφορου ορίζοντα ήταν 0,3-1,22 m κάτω από την επιφάνεια του εδάφους. Η υδραυλική κλίση ήταν 0,026.

Στρωματογραφία – υδραυλική αγωγιμότητα. Το έδαφος αποτελείται από μεσόκοκκη και χονδρόκοκκη άμμο μέχρι τα 0,9 m, από ιλυώδη άργιλο με ίχνη χονδρόκοκκης άμμου (από 0,9 m έως τα 2,1 m), χονδρόκοκκη άμμο στα 2,1 m έως 3,3 m και ένα αργιλώδες στρώμα το οποίο εκτείνεται από τα 3,3 m έως τα 4,6 m (Kolhatkar et al. 2002). Η υδραυλική αγωγιμότητα ήταν μεταξύ $4,2 \times 10^{-6}$ m/s έως $1,05 \times 10^{-5}$ m/s. Η ταχύτητα του υπόγειου νερού έπαιρνε τιμές μεταξύ 10 m/y και 44 m/y.

4.2.8.4 Έκταση ρύπανσης

Κατανομή ρύπων. Η ρύπανση είχε διάμετρο περίπου 40 m.

Τιμές συγκεντρώσεων. Η μέγιστη συγκέντρωση MTBE που βρέθηκε ήταν 2,2 mg/L, ενώ η μέγιστη συγκέντρωση BTEX ήταν 49,3 mg/L (Berniacki 2004). Στον Πίνακα 4.14 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των ενώσεων MTBE, BTEX, TBA, ανά χρονολογία που μετρήθηκαν, στις θέσεις δειγματοληψίας που φαίνονται στο Σχήμα 4.15



Σχήμα 4.18 Οι θέσεις δειγματοληψίας στο περιστατικό διαρροής στο Παρσίπανι. Με γκρι χρώμα φαίνονται οι θέσεις που επηρεάζονται από την ύπαρξη μη υδατικής φάσης (Wilson et al. 2005b)

Πίνακας 4.14 Οι συγκεντρώσεις των ενώσεων MTBE, BTEX, TBA, ανά χρονολογία που μετρήθηκαν στο περιστατικό διαρροής βενζίνης στο Παρσίπανι (Berniacki 2004)

Πηγάδι	Ημερομηνία	MTBE (mg/L)	TBA (mg/L)	Βενζόλιο (mg/L)	Τολουόλιο (mg/L)	Αιθυλοβενζόλιο (mg/L)	Ξυλόλια (mg/L)
MW-5	3/1/1999	0,700	1,040	5,110	5,490	1,620	6,180
MW-5	22/6/2000	0,537	2,280	7,800	13,600	1,680	7,090
MW-5	27/6/2001	0,314	0,436	4,580	7,970	0,932	3,290
MW-6	3/1/1999	0,0422	0,185	0,239	0,852	0,183	0,632
MW-6	2/9/2000	0,036	0,229	0,254	0,418	0,103	0,281
MW-6	7/9/2001	0,0347	0,136	0,184	0,155	0,0435	0,200
MW-10	7/9/1999	0,0186	0,269	Δ/Ε	Δ/Ε	Δ/Ε	Δ/Ε
MW-10	2/9/2000	0,0189	0,152	Δ/Ε	0,0011	Δ/Ε	Δ/Ε
MW-10	7/9/2001	0,0128	0,160	Δ/Ε	Δ/Ε	Δ/Ε	Δ/Ε

Βιομετασχηματισμός των ρύπων. Οι Kolhatkar et al. (2000) υπολόγισαν το χρόνο ημιζωής της ένωσης MTBE που πήρε τιμή 216 ημέρες, χρησιμοποιώντας το μεθάνιο ως ιχνηθέτη. Εικάζεται ότι στο πεδίο οι σύνθηκες μπορεί να είναι αναγωγής σιδήρου ή μεθανογόνες (Wilson et al. 2005b). Στη ρυπασμένη περιοχή υπήρχαν σημαντικές συγκεντρώσεις μεθανίου, οι οποίες συνυπήρχαν με μεγάλες συγκεντρώσεις TBA στο πεδίο. Η ένωση TBA δε βιοαποδομήθηκε (Kolhatkar et al. 2000, Wilson et al. 2005a).

4.3 Συμπερασματικά σχόλια

Η ένωση MTBE βιοαποδομήθηκε σε όλες τις μελέτες που έγιναν σε αερόβιους υδροφορείς. Στον αερόβιο υδροφορέα στο Μπόρντεν η εκκίνηση μείωσης της μάζας της απαιτήσε είτε χρόνο για να εγκλιματιστούν οι μικροοργανισμοί, είτε εξάντληση της μάζας των ενώσεων BTEX. Αναζητήθηκε η TBA, αλλά δεν εντοπίστηκε. Σε συνθήκες αναγωγής νιτρικών στο περιστατικό στη Βόρεια Καρολίνα, η ένωση φάνηκε να αποδομείται στο πεδίο σε μία ζώνη του υδροφορέα, και να μη βιοαποδομείται σε μια άλλη. Σε αυτό το περιστατικό δεν αναζητήθηκε η ένωση TBA. Σε συνθήκες αναγωγής σιδήρου, στο περιστατικό στην Ακτή Λώρελ που βρίσκεται στη Νότια Καρολίνα, η ένωση βιοαποδομούνταν, αλλά με πολύ χαμηλό ρυθμό. Σε μεθανογόνες συνθήκες στα περιστατικά Ντίερ Πάρκ, Ταϊβάν (Ενότητες 4.2.5 και 4.2.6) η ένωση MTBE βιοαποδομήθηκε, αλλά συσσωρεύτηκε TBA. Σε μια εκ των περιπτώσεων βιοαποδομήθηκε η TBA. Σε συνθήκες αναγωγής σιδήρου και μεθανογένεσης, στα περιστατικά στις πόλεις Ελίζαμπεθ Σίτι και Παρσίπανι, η ένωση αποδομήθηκε, ωστόσο συσσωρεύτηκε TBA, γεγονός που συμπίπτει με τα συμπεράσματα των Bradley et al. (2002) που παρουσιάστηκαν στην Ενότητα 3.4.2.

Στον Πίνακα 4.15 παρουσιάζεται ο αριθμός των μελετών που εξετάστηκαν ανά συνθήκη οξειδοαναγωγής, ο αριθμός των μελετών στις οποίες βιοαποδομήθηκε η ένωση

MTBE και ο αριθμός των μελετών στις οποίες εντοπίστηκε η ένωση TBA. Για 2 μελέτες δε γνωρίζουμε τις οξειδοαναγωγικές συνθήκες, όπως φάνηκε στον Πίνακα 4.3.

Πίνακας 4.15 Αριθμός μελετών ανά συνθήκη οξειδοαναγωγής, αριθμός των μελετών στις οποίες βιοαποδομήθηκε η ένωση MTBE και αριθμός μελετών στις οποίες εμφανίστηκε TBA

Συνθήκες Οξειδοαναγωγής	Αριθμός μελετών			
	Εξετάστηκαν	Βιοαποδομήθηκε η ένωση MTBE	Αναζητήθηκε η TBA	Βρέθηκε η TBA
Αερόβια	8	8	3	2
Αερόβια/Αναγωγή σιδήρου	2	1	2	2
Αναγωγή νιτρικών	1	1	0	0
Αναγωγή θεικών	3	1	0	0
Αναγωγή σιδήρου	1	1	1	1
Μεθανογένεση	3	3	3	3
Μεθανογένεση/ Αναγωγή σιδήρου	2	2	2	2
Μεθανογένεση/ Αναγωγή σιδήρου/Αναγωγή νιτρικών	1	0	0	0

Στον Πίνακα 4.16 παρουσιάζεται η μέση τιμή των χρόνων ημιζωής της ένωσης MTBE που παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.2. Στη δεύτερη στήλη MTBE έχουν συμπεριληφθεί και οι χρόνοι που υπολογίστηκαν στο Παράρτημα Β.

Πίνακας 4.16 Σύγκριση της μέσης τιμή των χρόνων ημιζωής της ένωσης MTBE που βρέθηκαν στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας με τη μέση τιμή των χρόνων ημιζωής του βενζολίου από τη βιβλιογραφία

	Βενζόλιο	MTBE	MTBE
Αριθμός μετρήσεων	45	11	13
Μέση τιμή (ημέρες)	231	845	740
Αναφορά	Suarez and Rifai (1999)	Παρούσα εργασία	Παρούσα εργασία

Βάσει της σύνθεσης μελετών που είχαν γίνει σε χώρους που έχουν ρυπανθεί από διαρροές υπόγειων δεξαμενών, η μέγιστη επέκταση του βενζολίου ήταν μεγαλύτερη από εκείνη της ένωσης MTBE, χωρίς όμως στα συμπεράσματα να έχουν συμπεριληφθεί κάποιες κηλίδες πολύ μεγάλου μήκους της ένωσης MTBE. Στα περιστατικά που μελετήθηκαν στην

παρούσα διπλωματική συμπεριλαμβάνονται και κάποιες κηλίδες πολύ μεγάλου μήκους της ένωσης MTBE (μήκους άνω των 600 m). Πλην μίας περίπτωσης, η ένωση MTBE επεκτεινόταν περισσότερο από το βενζόλιο. Στον Πίνακα 5.3 παρουσιάζεται το εύρος και η μέση τιμή της εξάπλωσης των ενώσεων.

Πίνακας 4.17 Η εξάπλωση των ενώσεων MTBE και βενζόλιο στα περιστατικά που μελετήθηκαν στην παρούσα διπλωματική σε σύγκριση με τα αποτελέσματα της συνθετικής μελέτης των Connor et al. (2015)

Εξάπλωση	MTBE	MTBE	Βενζόλιο	Βενζόλιο
Εύρος τιμών (m)	40- 3200	0-503	30-1590	0-523
Μέση τιμή (m)	670 (ν=18)	-	379 (ν=9)	-
Πηγή	Παρούσα εργασία	Connor et al. (2015)	Παρούσα εργασία	Connor et al. (2015)

Στα περιστατικά που εξετάστηκαν βρέθηκε μόνο ένας χρόνος ημιζωής της ένωσης TBA, που είχε υπολογιστεί από τους Kolhatkar et al. (2000). Υπολογίστηκαν οι χρόνοι ημιζωής της ένωσης TBA στα περιστατικά που φαίνονται στον Πίνακα 4.18.

Πίνακας 4.18 Χρόνοι ημιζωής της ένωσης TBA

Περιστατικό (πηγάδια)	Χρόνος ημιζωής (ημέρες)	Αναφορά
Δεξαμενή βενζίνης, Ντίερ Παρκ, Λονγκ Άιλαντ, Νέα Υόρκη	29	Kolhatkar et al. (2000)
Αγωγός στην Ταϊβάν (B1-B2-B3)	1955	Παρούσα εργασία
Ντάνα Πόιντ, Καλιφόρνια	31	Παρούσα εργασία
Λώρενς, Νότια Καρολίνα	297	Παρούσα εργασία

Κεφάλαιο 5

Συμπεράσματα

Το κύριο συμπέρασμα αυτής της διπλωματικής είναι ότι κατά την αξιολόγηση της φυσικής εξασθένησης της ένωσης MTBE, θα πρέπει να παρακολουθείται και να αξιολογείται και η συμπεριφορά της ένωσης TBA. Αυτό διότι είτε ως συστατικό της βενζίνης που διέρρευσε, είτε ως θυγατρικό προϊόν της ένωσης MTBE, η ένωση TBA εντοπίζεται στο πεδίο. Η εν λόγω ένωση φάνηκε να είναι περισσότερο επίμονη από την MTBE στην περιοχή της πηγής της ρύπανσης. Δεν αρκεί λοιπόν να επιβεβαιωθεί ότι η ένωση MTBE βιοαποδομείται, διότι αυτό σε αναερόβιες συνθήκες μπορεί να σημαίνει αύξηση των συγκεντρώσεων της ένωσης TBA, που είναι κινητική και τοξική ένωση.

Τόσο στο εργαστήριο, όσο στις μελέτες που έγιναν στο πεδίο, η ένωση MTBE βιοαποδομείται σε αερόβιες συνθήκες. Σε αναερόβιες συνθήκες η βιοαποδομησιμότητα της ένωσης μάλλον εξαρτάται από τις επιτόπου συνθήκες, αφού τα αποτελέσματα των σχετικών μελετών τόσο εργαστήριο όσο και στο πεδίο είναι αντικρουόμενα.

Η φυσική εξασθένηση με παρακολούθηση αναμένεται να είναι χρονοβόρα όσον αφορά την επίτευξη των στόχων εξυγίανσης σε χώρους ρυπασμένους με βενζίνη που περιέχει το πρόσθετο MTBE. Τούτο διότι αφενός μπορεί καθυστερήσει η εκκίνηση της δράσης των μικροοργανισμών που βιοαποδομούν την MTBE, και αφετέρου διότι οι χρόνοι ημιζώης της ένωσης στα περιστατικά που βρέθηκαν στην παρούσα εργασία δείχνουν ότι η ένωση MTBE βιοαποδομείται πιο αργά από το βενζόλιο, όπως παρουσιάστηκε στον Πίνακα 4.16. Στην περιοχή της πηγής ο ρυθμός μείωσης των μέγιστων συγκεντρώσεων της ένωσης MTBE είναι μεγαλύτερος από εκείνον του βενζολίου, όπως προέκυψε από την επεξεργασία δεδομένων περίπου 4.000 χώρων. Ανεξάρτητα από αυτό όμως, με βάση τη διάμεση τιμή του χρόνου ημιζώης που υπολόγισαν οι McHugh et al. (2014) και οι Kamath et al. (2012) αναμένεται η επίτευξη των επιθυμητών συγκεντρώσεων στην περιοχή της πηγής να απαιτήσει αρκετά χρόνια και για τις δύο ενώσεις.

Βάσει της σύνθεσης μελετών που είχαν γίνει σε χώρους που έχουν ρυπανθεί από διαρροές υπόγειων δεξαμενών, το 90% των πλουμίων της ένωσης MTBE επεκτεινόταν περισσότερο από τα αντίστοιχα πλούμια βενζολίου, ενώ η μέγιστη επέκταση του βενζολίου ήταν μεγαλύτερη από εκείνη της ένωσης MTBE, χωρίς όμως στα συμπεράσματα να έχουν συμπεριληφθεί κάποιες κηλίδες πολύ μεγάλου μήκους της ένωσης MTBE. Στα περιστατικά που μελετήθηκαν στην παρούσα διπλωματική συμπεριλαμβάνονται και τέσσερις από τις

κηλίδες πολύ μεγάλου μήκους της ένωσης MTBE (μήκους άνω των 600 m) που μελετήθηκαν από τους McDade et al. (2015). Πλην μίας περίπτωσης, η ένωση MTBE επεκτεινόταν περισσότερο από το βενζόλιο.

Μια απόπειρα να μεταφερθεί στην Ελλάδα η εμπειρία σε σχέση με την εξάπλωση της MTBE που έχει μαζευτεί στην διεθνή βιβλιογραφία πρέπει να συναξιολογήσει τα εξής δύο δεδομένα: (1) τα περισσότερα περιστατικά που έχουν μελετηθεί είναι στις ΗΠΑ και (2) η χρήση της MTBE στις ΗΠΑ πρακτικά σταματάει το 2005. Ως αποτέλεσμα, η εικόνα της μείωσης της εξάπλωσης της MTBE και της συγκρίσιμης εξάπλωσης BTEX-MTBE, όπως αυτή παρουσιάζεται σε δημοσιεύσεις του 2015, αντανακλά την εξέλιξη ενός φαινομένου ρύπανσης που, για τις ΗΠΑ, ανήκει στο παρελθόν. Αντίθετα για την Ελλάδα, όπου η MTBE χρησιμοποιείται ακόμη, είναι αναμενόμενο για πιο πρόσφατα περιστατικά η εξάπλωση της MTBE να είναι σημαντικά μεγαλύτερη από την εξάπλωση των ενώσεων BTEX, όπως παρατηρήθηκε στην ελεγχόμενη εισπίεση στον χώρο Μπόρντεν. Για τέτοια περιστατικά, είναι πιθανό η εξάπλωση των ενώσεων BTEX να υποεκτιμά τις επιπτώσεις της διαρροής βενζίνης, ιδιαίτερα αν έχει επηρεαστεί υδροφορέας με σημαντική ταχύτητα κίνησης του υπόγειου νερού.

5.1 Πρόταση για μελλοντική έρευνα

Στο Κεφάλαιο 2 αναφέρθηκαν οι ενώσεις EDB (διβρωμοαιθάνιο) και EDC (αιθυλενοδιχλωρίδιο), οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν μαζί με το μόλυβδο για να εμποδίσουν την εναπόθεσή του στις μηχανές εσωτερικής καύσης. Οι ενώσεις αυτές χρησιμοποιούνται μέχρι σήμερα στη βενζίνη αεροπορίας (aviation gasoline). Πρόκειται για ενώσεις πιθανώς καρκινογόνες για τον άνθρωπο (κατηγορία Β). Το όριο της ένωσης EDC πόσιμο νερό είναι 5 μg/L και της ένωσης EDB είναι 0,05 μg/L.

Παρά το γεγονός η χρήση του μολύβδου έχει απαγορευτεί από το 1996 στις ΗΠΑ, οι ενώσεις αυτές (ιδιαίτερα η EDB) φαίνεται να είναι επίμονες σε κάποιους υπόγειους υδροφορείς που έχουν ρυπανθεί από διαρροές υπόγειων δεξαμενών αποθήκευσης καυσίμων, όπως έδειξε η μελέτη του 2006 της Υπηρεσίας Περιβάλλοντος των ΗΠΑ με κύριο θέμα την πιθανή μακροχρόνια παρουσία και συμπεριφορά αυτών των ενώσεων στο υπέδαφος. Θα είχε ενδιαφέρον λοιπόν να διερευνηθεί η προοπτική φυσικής εξασθένησής τους στο υπόγειο νερό.

Βιβλιογραφία

- Καρώνης, Δ., Ζαννίκος, Φ., Λόης, Ε. (2014). *Τεχνολογία Καυσίμων και Λιπαντικών*. Εκδόσεις Ε.Μ.Π. Αθήνα
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). (1996). *Toxicological Profile for Methyl t-Butyl Ether*. Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services. Atlanta, GA.
- Alabama Department of Environmental Management (ADEM). (2001). ARBCA: Alabama Risk-Based Corrective Action For Underground Storage Tanks Guidance Manual. Revision 1.0. Ανακτήθηκε 6 Ιουλίου, 2016, από <http://www.adem.state.al.us/programs/water/waterforms/ARBCA-corraction.pdf>
- American Petroleum Institute (API). (2012). Tertiary Butyl Alcohol (TBA) Biodegradation Some Frequently Asked Questions, Ανακτήθηκε 6 Ιουλίου, 2016, από http://www.api.org/~media/Files/EHS/Clean_Water/Bulletins/26_Bull.pdf
- Amerson, I., Johnson, R. L. (2003). *Natural Gradient Tracer Test to Evaluate Natural Attenuation of MTBE Under Anaerobic Conditions*. Groundwater Monitoring & Remediation, Vol.23, 54–61.
- Antea group (2013). Remedial action summary report, Former Amoco Service Station No.05106 1970 Deer Park Avenue, Deer Park NY, Antea Group Project No. 05106EA121.
- April, T. M., Foght, J. M., & Currah, R. S. (1999). *Hydrocarbon-degrading filamentous fungi isolated from flare pit soils in northern and western Canada*. Canadian Journal of Microbiology, 46(1), 38-49.
- Bakeas, E. B., Argyris, D. I., & Siskos, P. A. (2003). *Carbonyl compounds in the urban environment of Athens, Greece*. Chemosphere, 52(5), 805-813.
- Biernacki, A. E. (2004), "Identifying the Signature of the Natural Attenuation of MTBE in Groundwater using Molecular Methods and "Bug Traps". Master's Thesis, University of Tennessee. Ανακτήθηκε 6 Ιουλίου, 2016, από http://trace.tennessee.edu/utk_gradthes/1871
- Borden, R. C., Daniel, R. A., LeBrun IV, L. E., Davis, C. W. (1997a). *Intrinsic biodegradation of MTBE and BTEX in a gasoline-contaminated aquifer*. Water Resources Research, Vol.33, No.5, p.: 1105–1115.
- Borden, R. C., Daniel, R. A., LeBrun IV, L. E., Davis, C. W. (1997b). *Field studies of BTEX and MTBE Intrinsic Bioremediation*, Washington, D.C., Health and Sciences Department, American Petroleum Institute Publication No. 4654, 241 p.
- Bowers, R. L., & Smith, J. W. (2014). *Constituents of potential concern for human health risk assessment of petroleum fuel releases*. Quarterly Journal of Engineering Geology and Hydrogeology, 47(4), 363-372.
- Bradley, P. M., Landmeyer, J. E., & Chapelle, F. H. (1999). *Aerobic mineralization of MTBE and tert-butyl alcohol by stream-bed sediment microorganisms*. Environmental Science & Technology, 33(11), 1877-1879.
- Bradley, P. M., Chapelle, F. H., Landmeyer, J. E. (2001a). *Effect of redox conditions on MTBE biodegradation in surface water sediments*. Environmental Science & Technology, 35(23), 4643-4647.
- Bradley, P. M., Chapelle, F. H., Landmeyer, J. E. (2001b). *Methyl t-butyl ether mineralization in surface-water sediment microcosms under denitrifying conditions*. Applied and Environmental Microbiology, 67(4), 1975-1978.

- Bradley, P. M., Landmeyer, J. E., Chapelle, F. H. (2002). *TBA biodegradation in surface-water sediments under aerobic and anaerobic conditions*. Environmental Science & Technology, 36(19), 4087-4090.
- 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.
- Buxton, H. T., Landmeyer, J. E., Baehr, A. L., Church, C. D., & Tratnyek, P. G. (1997). *Interdisciplinary investigation of subsurface contaminant transport and fate at point-source releases of gasoline containing MTBE*. In Proceedings of the Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water: Prevention, Detection, and Remediation Conference (p. 15).
- California Environmental Protection Agency. (2004). *Beneficial Use-Protective Water Quality Limits For Components Of Petroleum-Based Fuels*. Ανακτήθηκε 6 Ιουλίου, 2016, από http://www.swrcb.ca.gov/water_issues/programs/water_quality_goals/docs/wq_limits_for_fuel_s.pdf
- California State Water Resources Control Board. (2010). *Groundwater information sheet: Methyl tertiary-butyl ether*. Division of water quality. GAMA program. Ανακτήθηκε 6 Ιουλίου, 2016, από <https://clu-in.org/download/contaminantfocus/mtbe/MTBE-CAfs.pdf>
- Chapelle, F. H., Robertson, J. F., Landmeyer, J. E., and Bradley, P. M., (2000). *Methodology for applying monitored natural attenuation to petroleum hydrocarbon-contaminated groundwater systems with examples from South Carolina*: Water-Resources Investigations Report 00-4161. Ανακτήθηκε 6 Ιουλίου, 2016, από <http://pubs.usgs.gov/wri/2000/4161/report.pdf>
- Chen, K., Kao, F., Wang, C. M., Chen, J. Y., Chien, C.C. (2005). *Natural attenuation of MTBE at two petroleum-hydrocarbon spill sites*. Journal of Hazardous Materials. Vol.125, 10–16.
- 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.
- Das, N., & Chandran, P. (2011). *Microbial degradation of petroleum hydrocarbon contaminants: an overview*. Biotechnology Research International, Volume 2011 (2011), Article ID 941810, 13 pages. Ανακτήθηκε 6 Ιουλίου, 2016, από <http://dx.doi.org/10.4061/2011/941810>
- Davis, L. C., Erickson, L. E. (2004). *A review of bioremediation and natural attenuation of MTBE*. Environmental progress, 23(3), 243-252
- 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.
- Deeb, R. A., Chu, K. H., Shih, T., Linder, S., Suffet, I., Kavanaugh, M. C., & Alvarez-Cohen, L. (2003). *MTBE and other oxygenates: environmental sources, analysis, occurrence, and treatment*. Environmental Engineering Science, 20(5), 433-447.
- Delaware Department of Natural Resources and Environmental Control (DNREC). (2000). *Delaware Risk-Based Corrective Action Program. Guide for Underground Storage Tank Sites (UST)*. Delaware Document No. 40-09/99/10/01. Ανακτήθηκε 6 Ιουλίου, 2016, από <http://www.dnrec.delaware.gov/tanks/Documents/LUST/DERBCAP%20GUIDE.pdf>
- Fahim, M. A., Al-Sahhaf, T. A., & Elkilani, A. (2010). *Fundamentals of petroleum refining*. Elsevier.
- Finneran, K. T., & Lovley, D. R. (2001). *Anaerobic degradation of methyl tert-butyl ether (MTBE) and tert-butyl alcohol (TBA)*. Environmental Science & Technology, 35(9), 1785-1790.

- 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.
- Gelman, F., & Binstock, R. (2008). *Natural attenuation of MTBE and BTEX compounds in a petroleum contaminated shallow coastal aquifer*. *Environmental Chemistry Letters*, 6(4), 259-262.
- Gibbs, J. T., Williamson, T. K., Naber, S. J., & Macchiarella, T. L. (2002). *Multiple methods for determining stability of attenuating MTBE groundwater plume*. *Journal of Environmental Engineering*, 128(9), 891-901.
- Häggbloom, M. M., Youngster, L. K., Somsamak, P., Richnow, H. H. (2007). *Anaerobic Biodegradation of Methyl tert Butyl Ether (MTBE) and Related Fuel Oxygenates*. *Advances in Applied Microbiology*, 62, 1-20.
- Hazardous Substances Databank HSDB (US National Library of Medicine). *Peer-reviewed toxicology data for over 5,000 hazardous chemicals*. <https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB>
- Hubbard, C. E., Barker, J. F., Vandegriendt, M., 1994, *Transport and fate of dissolved methanol, methyl-tertiary-butyl-ether and monoaromatic hydrocarbons in a shallow sand aquifer*. American Petroleum Institute, Pub. No. 4601.
- Hyman, M. (2013). *Biodegradation of gasoline ether oxygenates*. *Current opinion in biotechnology*, 24(3), 443-450.
- International Agency for research on cancer (IARC).(1989). Fuel oils (heating oils). Monographs on the evaluation of Carcinogenic Risk to Humans.Vol.45. 239-270. Ανακτήθηκε 6 Ιουλίου, 2016, από <https://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol45/mono45-11.pdf>
- Joy, T., VanCantfort, C. (1999). *User Guide for Risk Assessment of Petroleum Releases*. West Virginia Division of Environmental Protection Office of Environmental Remediation. Ανακτήθηκε 6 Ιουλίου, 2016, από <http://www.dep.wv.gov/dlr/oer/voluntarymain/Documents/Risk%20Assessment%20Guide%20for%20Petroleum.pdf>
- Kamath, R., Connor, J. A., McHugh, T. E., Nemir, A., Le, M. P., & Ryan, A. J. (2012). *Use of long-term monitoring data to evaluate benzene, MTBE, and TBA plume behavior in groundwater at retail gasoline sites*. *Journal of Environmental Engineering*, 138(4), 458-469.
- Kane, S. R., Beller, H. R., Legler, T. C., Koester, C. J., Pinkart, H. C., Halden, R. U., & Happel, A. M. (2001). *Aerobic biodegradation of methyl tert-butyl ether by aquifer bacteria from leaking underground storage tank sites*. *Applied and Environmental Microbiology*, 67(12), 5824-5829.
- Kao, C. M., & Prosser, J. (2001). *Evaluation of natural attenuation rate at a gasoline spill site*. *Journal of Hazardous Materials*, 82(3), 275-289.
- Koenigsberg, S. S., Willett, A., & Pasrich, G. (2003, June). *Accelerated natural attenuation of MTBE with oxygen release compound (ORC®)*. In *Proceedings of The Annual Conference on Soils, Sediments and Water*. Amherst, MA, USA: University of Massachusetts.
- Kolhatkar, R., Kuder, T., Philp, P., Allen, J., & Wilson, J. T. (2002). *Use of compound-specific stable carbon isotope analyses to demonstrate anaerobic biodegradation of MTBE in groundwater at a gasoline release site*. *Environmental Science & Technology*, 36(23), 5139-5146.
- Kolhatkar, R., Wilson, J., & Dunlap, L. E. (2000). *Evaluating natural biodegradation of MTBE at multiple UST sites*. In *Proceedings of the Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water: Prevention, Detection, and Remediation Conference*, API, NGWA, STEP Conference and Exposition, Anaheim, CA (pp. 32-49).

- Landmeyer, J. E., Chapelle, F., & Bradley, P. M. (1996). *Assessment of intrinsic bioremediation of gasoline contamination in the shallow aquifer, Laurel Bay Exchange, Marine Corps Air Station Beaufort, South Carolina*. US Department of the Interior, US Geological Survey. Water-Resources Investigations Report 96-4026.
- Landmeyer, J. E., Chapelle, F. H., Bradley, P. M., Pankow, J. F., Church, C. D., & Tratnyek, P. G. (1998). *Fate of MTBE Relative to Benzene in a Gasoline-Contaminated Aquifer (1993–98)*. *Groundwater Monitoring & Remediation*, 18(4), 93-102.
- Mackay, D. M., Einarson, M. D., Wilson, R. D., Schirmer, M. (1998). *Summary of findings from Site Characterization Activities at Site 60 GSA Service Station Vandenberg Air Force Base*. Ανακτήθηκε 6 Ιουλίου, 2016, από http://geotracker.waterboards.ca.gov/profile_report.asp?global_id=T0608300368
- Mackay, D. M., D. L. Freyberg, P. V. Roberts, and J. A. Cherry (1986). *A natural gradient experiment on solute transport in a sand aquifer: Approach and overview of plume movement*. *Water Resources Research*, Vol. 22, No.13, p.: 2017–2029.
- Martienssen, M., Fabritius, H., Kukla, S., Balcke, G. U., Hasselwander, E., & Schirmer, M. (2006). *Determination of naturally occurring MTBE biodegradation by analysing metabolites and biodegradation by-products*. *Journal of Contaminant Hydrology*, 87(1), 37-53.
- Maurer, M., & Rittmann, B. E. (2004). *Modeling intrinsic bioremediation for interpret observable biogeochemical footprints of BTEX biodegradation: the need for fermentation and abiotic chemical processes*. *Biodegradation*, 15(6), 405-417.
- McDade, J. M., Connor, J. A., Paquette, S. M., & Small, J. M. (2015). *Exceptionally Long MTBE Plumes of the Past Have Greatly Diminished*. *Groundwater*, 53(4), 515-524.
- McDonald, J. A. (2000). *Evaluating natural attenuation for groundwater cleanup*. *Environmental Science and Technology*, 34(15)
- McHugh, T. E., Kulkarni, P. R., Newell, C. J., Connor, J. A., & Garg, S. (2014). *Progress in remediation of groundwater at petroleum sites in California*. *Groundwater*, 52(6), 898-907.
- McKelvie, J. R., Hirschorn, S. K., Lacrampe-Couloume, G., Lindstrom, J., Braddock, J., Finneran, K., & Lollar, B. S. (2007). *Evaluation of TCE and MTBE in situ biodegradation: Integrating stable isotope, metabolic intermediate, and microbial lines of evidence*. *Groundwater Monitoring & Remediation*, 27(4), 63-73.
- McMahon, P. B., & Bruce, B. W. (1997). *Distribution of terminal electron-accepting processes in an aquifer having multiple contaminant sources*. *Applied Geochemistry*, 12(4), 507-516.
- McNab, W. W., & Doohar, B. P. (1998). *A Critique of a Steady-State Analytical Method for Estimating Contaminant Degradation Rates*. *Groundwater*, 36(6), 983-987.
- Newell, C. J., Rifai, H. S., Wilson, J. T., Connor, J. A., Aziz, J. A., & Suarez, M. P. (2002). *Calculation and use of first-order rate constants for monitored natural attenuation studies*. United States Environmental Protection Agency, National Risk Management Research Laboratory. Ανακτήθηκε 6 Ιουλίου, 2016 από, https://clu.in.org/download/contaminantfocus/dnapl/Treatment_Technologies/GW_issue_calculation_first_order_nepis.pdf
- Moran, M. J., Zogorski, J. S., & Squillace, P. J. (2005). *MTBE and gasoline hydrocarbons in ground water of the United States*. *Ground water*, 43(4), 615-627.
- Moyer, E. (2003). *MTBE remediation handbook*. Amherst Scientific Publishers, Amherst, MA (Chapter 1).
- Mulligan, C. N., & Yong, R. N. (2004). *Natural attenuation of contaminated soils*. *Environment International*, 30(4), 587-601.

- National Research Council (NRC) (1993). *In situ bioremediation: when does it work?* / Water Science and Technology Board, Commission on Engineering and Technical Systems, National Research Council
- National Toxicology Program. (1995). *NTP Toxicology and Carcinogenesis Studies of t-Butyl Alcohol (CAS No. 75-65-0) in F344/N Rats and B6C3F1 Mice (Drinking Water Studies)*. National Toxicology Program technical report series, 436, 1.
- Nebraska Department of Environmental Quality (NDEQ). (2009). *Risk-Based Corrective Action (RBCA) at petroleum release sites: tier 1/tier 2 Assessments & Reports*. Nebraska Department of Environmental Quality, Petroleum Remediation Section. Ανακτήθηκε 6 Ιουλίου, 2016, από <http://www.deq.state.ne.us/Publica.nsf/780613fa1854e3b906256ab60068778a/66fdec793aefc4b286256a93005b8db8?OpenDocument>
- Parsons ES (1999). *Methyl-tertiary butyl ether (MTBE): Its Movement and Fate in the environment and the Potential for Natural Attenuation*. Prepared for the Air Force Center for Environmental Excellence, Technology Transfer Division, Brooks Air Force Base, San Antonio, Texas.
- Pirkle, R. J., & McLoughlin, P. W. (2003). *Laboratory analysis of oxygenated gasoline constituents*. In MTBE Remediation Handbook. Springer Science & Business Media. pp. 686
- Rasa, E., Chapman, S., Bekins, B., Fogg, G., Scow, K., Mackay, D. (2011). *Role of back diffusion and biogeochemical reactions in sustaining an MTBE/TBA plume in alluvial media*. Journal of Contaminant Hydrology. 126(3), 235-247.
- Rice, D. W., Grose, R. D., Michaelsen, J. C., Dooher, B. P., MacQueen, D. H., Cullen, S. J., & Marino, M. A. (1995). California leaking underground fuel tank (LUFT) historical case analyses. *California State Water Resources Control Board*.
- Reisinger, H. J., & Reid, J. B. (2001). *Methyl-tertiary butyl ether natural attenuation case studies*. Soil and Sediment Contamination, 10(1), 21-43.
- Robbins, G. A., Henebry, B. J., Schmitt, B. M., Bartolomeo, F. B., Green, A., & Zack, P. (1999). *Evidence for MTBE in heating oil*. Groundwater Monitoring & Remediation, 19(2), 65-69.
- Rittmann, B. E. (2004). *Definition, objectives, and evaluation of natural attenuation*. Biodegradation, 15(6), 349-357.
- Schirmer, M., Butler, B. J., Barker, J. F., Church, C. D., & Schirmer, K. (1999). *Evaluation of biodegradation and dispersion as natural attenuation processes of MTBE and benzene at the Borden field site*. Physics and Chemistry of the Earth, Part B: Hydrology, Oceans and Atmosphere, 24(6), 557-560.
- Schirmer, M., Butler, B. J., Church, C. D., Barker, J. F., & Nadarajah, N. (2003). *Laboratory evidence of MTBE biodegradation in Borden aquifer material*. Journal of Contaminant Hydrology, 60(3), 229-249.
- Schmidt, T. C., Schirmer, M., Weiß, H., & Haderlein, S. B. (2004). *Microbial degradation of methyl tert-butyl ether and tert-butyl alcohol in the subsurface*. Journal of Contaminant Hydrology, 70(3), 173-203.
- Seagren, E. A., & Becker, J. G. (2002). *Review of natural attenuation of BTEX and MTBE in groundwater*. Practice periodical of hazardous, toxic, and radioactive waste management, 6(3), 156-172.
- Simanzhenkov, V., & Idem, R. (2003). *Crude oil chemistry*. CRC Press. pp.410
- Somsamak, P., Cowan, R. M., & Häggblom, M. M. (2001). *Anaerobic biotransformation of fuel oxygenates under sulfate-reducing conditions*. FEMS Microbiology Ecology, 37(3), 259-264.
- Spence, M. J., Bottrell, S. H., Thornton, S. F., Richnow, H. H., & Spence, K. H. (2005). *Hydrochemical and isotopic effects associated with petroleum fuel biodegradation pathways in a chalk aquifer*. Journal of Contaminant Hydrology, 79(1), 67-88.

- State of Colorado department of labor and employment. (SCDLE). (1999). *Petroleum Storage Tank Owner Operator Guidance Document*. Ανακτήθηκε 6 Ιουλίου, 2016, από <https://www.colorado.gov/pacific/sites/default/files/OOGuide%20Jan%2022%202007.pdf>
- Squillace, P. J., Pankow, J., Korte, N. E., and Zogorski, J. S. (1997). *Review of the behavior and fate of methyl tert-butyl ether*. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 16, 1836–1844.
- Suarez, M. P., & Rifai, H. S. (1999). *Biodegradation rates for fuel hydrocarbons and chlorinated solvents in groundwater*. *Bioremediation Journal*, 3(4), 337-362.
- Suflita, J. M., & Mormile, M. R. (1993). *Anaerobic biodegradation of known and potential gasoline oxygenates in the terrestrial subsurface*. *Environmental Science & Technology*, 27(5), 976-978.
- Testa, S. M., Winegardner, D. L., & Testa, S. M. (2000). *Restoration of contaminated aquifers: Petroleum hydrocarbons and organic compounds*. CRC Press LLC.
- 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.
- United Kingdom Environment Agency (2002). *Natural Attenuation of petroleum hydrocarbons and chlorinated solvents in groundwater*. Ανακτήθηκε 6 Ιουλίου, 2016, από https://www.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/290584/str-p305-e-e.pdf
- UK Environment Agency (2002). *The Effect of Contaminant Concentration on the Potential for Natural Attenuation*. ISBN 1857055993 Ανακτήθηκε 6 Ιουλίου, 2016 από https://www.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/290398/sp2-228-tr-e-e.pdf
- United States Environmental Protection Agency (1987). *Causes of release from UST Systems*. EPA 510-R-92-702. United States Environmental Protection Agency, Solid Waste and Emergency Response. Ανακτήθηκε 6 Ιουλίου, 2016, από <http://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi/100007PL.PDF?Dockey=100007PL.PDF>
- United States Environmental Protection Agency (USEPA). (1998a). *MTBE Fact Sheet #1 – Overview*. USEPA Office of Underground Storage Tanks. Washington, D.C. EPA-510-F-97-014. 5 pp. January. Ανακτήθηκε 6 Ιουλίου, 2016, από <http://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi/100006MB.PDF?Dockey=100006MB.PDF>
- United States Environmental Protection Agency. (1998b). *Seminars: Monitored Natural Attenuation for Ground Water*. Office of Research and Development, Washington, DC. EPA/625/K-98/001. Ανακτήθηκε 6 Ιουλίου 2016 από <http://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi/30004G5N.PDF?Dockey=30004G5N.PDF>
- United States Environmental Protection Agency (USEPA). (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. Ανακτήθηκε 6 Ιουλίου, 2016, από <http://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi/30002379.PDF?Dockey=30002379.PDF>
- United States Environmental Protection Agency (USEPA). (2000). *Methyl Tertiary Butyl Ether (MTBE): Advance Notice of Intent To Initiate Rulemaking Under the Toxic Substances Control Act To Eliminate or Limit the Use of MTBE as a Fuel Additive in Gasoline*. Federal Register. Vol. 65, No. 58, 1609316109. Ανακτήθηκε 6 Ιουλίου, 2016, από <https://www.gpo.gov/fdsys/pkg/FR-2000-03-24/pdf/00-7323.pdf>
- United States Environmental Protection Agency (USEPA). (2006). *Phase 1: Lead Scavengers Compendium: Overview of Properties, Occurrence, and Remedial Technologies-May 2006*.

- Ανακτήθηκε 6 Ιουλίου, 2016, <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-03/documents/compendium-0506.pdf>
- United States Environmental Protection Agency (USEPA). (2009). National Drinking Water MCL Booklet. https://www.epa.gov/sites/production/files/201511/documents/howeparegulates_mcl_0.pdf
Τελευταία πρόσβαση 6 Ιουλίου, 2016
- United States Environmental Protection Agency (US EPA). (2012). *A citizen's guide to monitored natural attenuation*. Washington DC: United States Environmental Protection Agency (US EPA). Office of Solid Waste and Emergency Response. EPA 542-F-12-014. Ανακτήθηκε 6 Ιουλίου, 2016, από https://clu-in.org/download/Citizens/a_citizens_guide_to_monitored_natural_attenuation.pdf
- United States Environmental Protection Agency (USEPA). (2013). <https://archive.epa.gov/mtbe/web/html/gas.html>
- United States Environmental Protection Agency (USEPA). (2013). *Introduction to in situ bioremediation of groundwater*. Office of Solid Waste and Emergency Response. EPA 542-R-13-018. Ανακτήθηκε 6 Ιουλίου, 2016, από https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-04/documents/introductiontoinsitubioremediationofgroundwater_dec2013.pdf
- United States Environmental Protection Agency, Integrated Risk Information System (IRIS) <https://www.epa.gov/iris>
- Wiedemeier, T.H., Newell, C.J., Rifai, H.S., Wilson, J.T. (1999). *Natural Attenuation of Fuels and Chlorinated Solvents in the Subsurface*, John Wiley and Sons, New York. pp. 625.
- Wiedemeier, T.H., J.T. Wilson, D.H. Kampbell, R.N. Miller, and J.E. Hansen (1995). *Technical Protocol for Implementing Intrinsic Remediation with Long-Term Monitoring for Natural Attenuation of Fuel Contamination Dissolved in Groundwater* (Revision 0), Air Force Center for Environmental Excellence, Brooks AFB, TX, November 1995. pp. 343.
- Wilson, J. T. (2003). *Fate and transport of MTBE and other gasoline components*. In MTBE remediation handbook. Springer Science & Business Media. pp.686.
- Wilson, J. T. & Adair, C. J. (2007). *Monitored Natural Attenuation of Tertiary Butyl Alcohol (TBA) in Ground Water at Gasoline Spill Sites*. National Risk Management Research Laboratory Office of Research and Development U.S. Environmental Protection Agency Cincinnati, Ohio 45268. EPA/600/R-07/100. Ανακτήθηκε 6 Ιουλίου, 2016, από <http://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi/60000K3R.PDF?Dockey=60000K3R.PDF>
- Wilson, J. T., Cho, J. S., Wilson, B. H., Vardy, J. (2000). *Natural attenuation of MTBE in the subsurface under methanogenic conditions*. National Risk Management Research Laboratory, Office of Research and Development U.S. Environmental Protection Agency Cincinnati, OH 45268. EPA/600/R-00/006. Ανακτήθηκε 6 Ιουλίου, 2016, από <http://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi/P1000O9U.PDF?Dockey=P1000O9U.PDF>
- Wilson, J. T., Kaiser, P. M., Adair, C. (2005a). *Monitored natural attenuation of MTBE as a risk management option at leaking underground storage tank sites*. National Risk Management Research Laboratory, Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH. EPA/600/R-04/179. Ανακτήθηκε 6 Ιουλίου, 2016, από <http://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi/20017I6R.PDF?Dockey=20017I6R.PDF>
- Wilson, J. T., Adair, C., Kaiser, P. M., & Kolhatkar, R. (2005b). *Anaerobic biodegradation of MTBE at a gasoline spill site*. *Groundwater Monitoring & Remediation*, 25(3), 103-115.
- Zeeb, P., Wiedemeier, T.H. (2007). *Technical Protocol for Evaluating the Natural Attenuation of MtBE*. Regulatory and Scientific Affairs Department, API PUBLICATION 4761, 1-186.

Βιβλιογραφία

Zogorski, J., Morduchowitz, A., Baehr, A., Bauman, B., Conrad, D., Drew, R., Korte, N., Lapham, W., Pankow, J., Washington, E. (1997). *Fuel Oxygenates and Water Quality*. Office of Science and Technology Policy, Executive Office of the President, Washington DC,1-80.

Παράρτημα Α: Τοξικότητα

Ένα από τα χαρακτηριστικά των πετρελαιοειδών που απασχολούν έπειτα από διαρροή αυτών στο υπέδαφος, είναι οι επιπτώσεις που μπορεί να έχουν τα συστατικά τους στην ανθρώπινη υγεία. Αυτές, αρχικά διακρίνονται σε καρκινικές και μη καρκινικές. Για τις μη καρκινικές, χρόνιες επιπτώσεις υπάρχουν οι δείκτες NOAEL (no observed adverse effect level) και LOAEL (Lowest Observed Effect Level), που δείχνουν την ανώτερη δόση για την οποία δεν εμφανίζονται αρνητικές επιπτώσεις και την κατώτερη δόση για την οποία πρωτοεμφανίζονται αρνητικές επιπτώσεις αντίστοιχα. Επιπλέον, υπάρχει το μέτρο της δόσης αναφοράς (RfD-Reference Dose) το οποίο αναφέρεται στην ημερήσια δόση που δε συνδέεται με αρνητικές επιπτώσεις.

Για τις καρκινικές επιπτώσεις υπάρχει ο συντελεστής κλίσης (SF-Slope Factor) που δείχνει την πιθανότητα απόκρισης καθόλη τη διάρκεια της ζωής σε μοναδιαία δόση. Με βάση τις κατηγορίες που εκδόθηκαν από την Αμερικανική Υπηρεσία Προστασία Περιβάλλοντος το 1986, οι ουσίες χαρακτηρίζονται ως Α: καρκινογόνο για τον άνθρωπο, Β: ουσία με πιθανές καρκινικές επιπτώσεις για τον άνθρωπο, C: ουσία με ενδεχόμενες καρκινικές επιπτώσεις στον άνθρωπο, D: ουσία για την οποία δεν υπάρχουν επαρκείς πληροφορίες για το χαρακτηρισμό των καρκινικών της επιπτώσεων και Ε: ουσία για την οποία δεν υπάρχουν ενδείξεις καρκινογένεσης.

Τέλος, όσον αφορά την οξεία έκθεση, η μέση θανατηφόρος δόση (median lethal dose-LD50) δείχνει με πόσα mg ή ml ουσίας ανά κιλό σωματικού βάρους του οργανισμού, το 50% των πειραματόζωων αποβιώνει (συνήθως αναφέρεται σε τρωκτικά και σπανιότερα σε λαγούς ή χοίρους). Στον Πίνακα Α.1 παρουσιάζονται οι τοξικολογικές παράμετροι, στην περίπτωση έκθεσης μέσω κατάποσης, για τις ενώσεις ενδιαφέροντος χώρων ρυπασμένων με καύσιμα, όπου ενδέχεται να εντοπιστεί η ένωση MTBE.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α: Τοξικότητα

Πίνακας Α.1 Τοξικολογικές παράμετροι των ενώσεων ενδιαφέροντος έπειτα από διαρροή βενζίνης, ντήζελ, καυσίμων αεροπλάνων και πετρελαίου θέρμανσης

Ρύπος ενδιαφέροντος	RFD ^α (mg/kg/ημέρα)	LD50 ^β (αρουραίος) (mg/kg)	LD50 ^β (ποντίκι) (mg/kg)	USEPA ^β	SF ^α (mg/kg/ημέρα)	LOAEL ^α (mg/kg/ημέρα)	NOAEL ^α (mg/kg/ημέρα)
Μονοαρωματικοί υδρογονάνθρακες							
Βενζόλιο	0,004	3.306	4700	A	0,015-0,055	8,7 mg/m ³	-
Τολουόλιο	0,08	2.600-7.500	1.150	D	-	446	223
Αιθυλοβενζόλιο	0,1	5.460	2.272	D	-	408	136
ο-Ξυλόλιο	0,2	-	-	D	-	500	250
m-Ξυλόλιο		-	-	D	-		
p-Ξυλόλιο		-	-	D	-		
Ισοπροπυλοβενζόλιο (κουμόλιο)	0,1	1400	-	D	-	462	154
Πρόσθετα							
MTBE	-	4000	-	C	-	-	100

α. Integrated Risk Information System (IRIS)

β. Hazardous Substances Databank HSDB (US National Library of Medicine)

Πίνακας Α.1 Τοξικολογικές παράμετροι των ενώσεων ενδιαφέροντος έπειτα από διαρροή βενζίνης, ντήζελ, καυσίμων αεροπλάνων και πετρελαίου θέρμανσης

Ρύπος ενδιαφέροντος	RFD ^α (mg/kg/ημέρα)	LD50 ^β (αρουραίος) (mg/kg)	LD50 ^β (ποντίκι) (mg/kg)	USEPA ^β	SF ^α (mg/kg/ημέρα)	LOAEL ^α (mg/kg/ημέρα)	NOAEL ^α (mg/kg/ημέρα)
Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες							
Ανθρακένιο	0,3	-	17.000	D	-	-	1000
Βενζο(b)φλουορανθένιο	-	-	-	B	-	-	-
Βενζο(k)φλουορανθένιο	-	-	-	B	-	-	-
Ινδενο[1,2,3-c,d]πυρένιο	-	-	-	B	-	-	-
Ναφθαλίνιο	0,02	490	533	D	-	100	200
Πυρένιο	0,03	2.700	800	D	-	-	75
Φλουορανθένιο	0,04	-	-	D	-	-	125
Φλουορένιο	-	-	-	D	-	250	125
Χρυσένιο	-	-	-	B	-	-	-

α. Integrated Risk Information System (IRIS)

β. Hazardous Substances Databank HSDB (US National Library of Medicine)

Παράρτημα Β: Συντελεστές υποβάθμισης 1^{ης} τάξης-υπολογισμός των χρόνων ημιζωής MTBE, TBA με τη μέθοδο Buscheck and Alcantar (1995)

Σύμφωνα με τους Newell et al. (2002) υπάρχουν τριών ειδών συντελεστές υποβάθμισης 1^{ης} τάξης. Οι συντελεστές αυτοί είναι:

1) Ο ρυθμός μείωσης της συγκέντρωσης με το χρόνο (k_{point}), ο οποίος αναφέρεται σε ένα μεμονωμένο πηγάδι, και υπολογίζεται συνήθως για το πηγάδι με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση (στην πηγή). Εκφράζει το πόσο γρήγορα μειώνονται οι συγκεντρώσεις στην πηγή λόγω της συμβολής όλων των μηχανισμών της φυσικής εξασθένησης.

Υπολογίζεται ως η κλίση της ευθείας που προκύπτει από τη γραμμική παλινδρόμηση του διαγράμματος του νεπέριου λογαρίθμου της συγκέντρωσης συναρτήσει του χρόνου.

Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό του χρόνου που χρειάζεται για να φτάσει η συγκέντρωση στην πηγή σε μια επιθυμητή τιμή, όπως είναι λόγου χάρη το μέγιστο επιτρεπτό όριο στο πόσιμο νερό, με βάση τη Σχέση:

$$t = \frac{-\left(\ln\left(\frac{C_{goal}}{C_o}\right)\right)}{k_{point}} \quad (B.1)$$

Όπου:

C_{goal} = επιθυμητή συγκέντρωση

C_o = αρχική συγκέντρωση του ρύπου

Για να δοθεί ένα παράδειγμα στον αναγνώστη, με βάση τη διάμεση τιμή του k_{point} (0,36 yr^{-1}) που υπολογίστηκε από τους McHugh et al. (2014) για την MTBE, θα υπολογίσουμε το χρόνο που θα χρειαστεί για να φτάσει η συγκέντρωση στα 20 $\mu g/L$ (το κατώτερο προτεινόμενο όριο MTBE στο πόσιμο νερό από τη USEPA) στην περιοχή της πηγής στο περιστατικό που αναλύθηκε στην ενότητα 4.2.7. Η συγκέντρωση MTBE στην περιοχή της πηγής στο περιστατικό διαρροής JP-4 στην πόλη Ελίζαμπεθ Σίτι ήταν: 1.740 $\mu g/L$. Άρα με βάση τη Σχέση B.1, $t = 12,4$ yr.

2) Ο ρυθμός μείωσης της συγκέντρωσης με την απόσταση (k), ο οποίος εκφράζει τη μείωση των συγκεντρώσεων κατά μήκος της ρυπασμένης έκτασης, που συμβαίνει λόγω τη συμβολής της εισρόφησης, της μηχανικής διασποράς και της βιοαποδόμησης.

Χρησιμοποιείται για την πρόβλεψη της επέκτασης της ρύπανσης. Για να υπολογιστεί, αρχικά βρίσκεται η κλίση της ευθείας που προκύπτει από τη γραμμική παλινδρόμηση του

διαγράμματος του νεπέριου λογάριθμου της συγκέντρωσης συναρτήσει της απόστασης από την πηγή, κατά μήκος της ρυπασμένης έκτασης. Στη συνέχεια πολλαπλασιάζεται η κλίση με την ταχύτητα του ρύπου (v_c) που υπολογίζεται ως εξής :

$$v_c = \frac{v_s}{R} \quad (\text{B.2})$$

Όπου:

v_s =είναι η ταχύτητα του υπόγειου νερού

R= ο συντελεστής υστέρησης

3) Ο ρυθμός βιοαποδόμησης (λ) μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να αποφανθεί αν το πλούμιο επεκτείνεται ή αν οι συνθήκες είναι μόνιμης μεταφοράς.

Ένας τρόπος υπολογισμού του ρυθμού βιοαποδόμησης, είναι με τη χρήση ιχνηθέτη. Ο αναγνώστης μπορεί να δει ένα τέτοιο παράδειγμα στο άρθρο των Kao and Prosser (2001). Επίσης μπορεί να υπολογιστεί με τη χρήση μοντέλων μεταφοράς διαλυμένων ρύπων.

Τέλος, μπορεί να υπολογιστεί με τη μέθοδο των Buscheck and Alcantar (1995), οι οποίοι πρότειναν ότι οι συγκεντρώσεις των ρύπων που μετρώνται σε φρέατα κατάντη μιας πηγής σταθερής έντασης μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον υπολογισμό των συντελεστών βιομετασχηματισμού. Αυτό μπορεί να γίνει με την προϋπόθεση ότι οι συνθήκες είναι μόνιμης μεταφοράς και ότι τα φρέατα βρίσκονται κατά μήκος του άξονα συμμετρίας της ρυπασμένης έκτασης. Με τη θεώρηση ότι ο συντελεστής βιομετασχηματισμού του ρύπου αντιπροσωπεύεται από έναν συντελεστή υποβάθμισης 1^{ης} τάξης, έδειξαν ότι ο ρυθμός βιοαποδόμησης υπολογίζεται από τη Σχέση:

$$\lambda = \frac{v_s}{4Ra_x} \left(\left[1 + 2a_x \cdot \left(\frac{k}{v_s} \right) \right]^2 - 1 \right) \quad (\text{B.3})$$

Όπου:

v_s = ταχύτητα μεταγωγής του υπόγειου νερού

R= συντελεστής υστέρησης

a_x = διαμήκης διασπορά (m)

k/v_s = η κλίση της ευθείας που προκύπτει από τη γραμμική παλινδρόμηση του διαγράμματος του νεπέριου λογάριθμου της συγκέντρωσης συναρτήσει της απόστασης από την πηγή

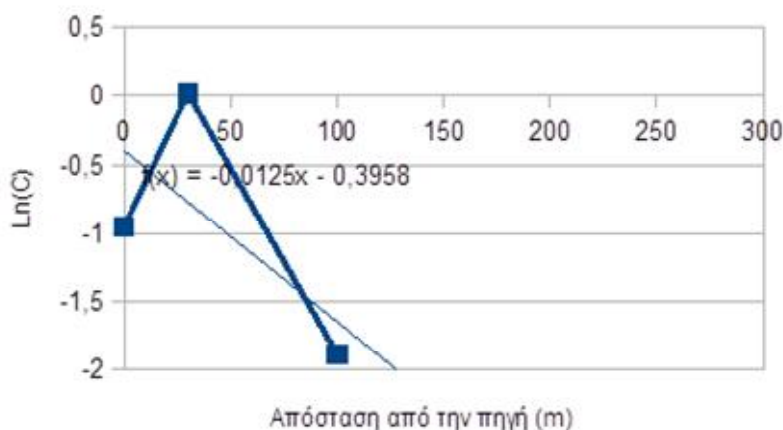
Οι πληροφορίες ελήφθησαν από το άρθρο των McNab & Doohar (1998).

Έγινε μια προσπάθεια υπολογισμού των χρόνων ημιζωής MTBE και TBA, στα περιστατικά στα οποία υπήρχαν φθίνουσες συγκεντρώσεις κατά μήκος της ρυπασμένης έκτασης. Η διαμήκης διασπορά θα ληφθεί ως το 10% του μήκους της ρυπασμένης έκτασης ενώ ο συντελεστής υστέρησης θεωρήθηκε ίσος με τη μονάδα και για τις δύο ενώσεις.

Στο περιστατικό στην Ταϊβάν (Ενότητα 4.2.5) οι συγκεντρώσεις της ένωσης TBA κατά μήκος της ρυπασμένης έκτασης είναι:

Πίνακας Β.1 Συγκεντρώσεις της ένωσης TBA κατά μήκος της ρυπασμένης έκτασης, νεπέριος λογάριθμος των συγκεντρώσεων στο περιστατικό διαρροής αγωγού στην Ταϊβάν

Απόσταση από την πηγή (m)	Συγκέντρωση TBA (C) (mg/L)	Ln(C)
0	0,387	-0,94933
30	1,02	0,0198
100	0,152	-1,8838
210	0	Δεν ορίζεται
280	0	Δεν ορίζεται



Σχήμα Β.1 Διάγραμμα που απεικονίζει το νεπέριο λογάριθμο της συγκέντρωσης συναρτήσει της απόστασης από την πηγή στο περιστατικό διαρροής αγωγού στην Ταϊβάν

Από το Σχήμα Β.1 λαμβάνουμε $k/v_s=0,0125 \text{ m}^{-1}$.

Πίνακας Β.2 Τιμές των παραμέτρων που υπεισέρχονται στο υπολογισμό του χρόνου ημιζωής της ένωσης TBA με τη μέθοδο Buscheck and Alcantar (1995), για το περιστατικό διαρροής αγωγού στην Ταϊβάν

Παράμετρος	Τιμή
v_s (ταχύτητα υπόγειου νερού)	11 m/y
Διαμήκης διασπορά ax	2,8 m
k/v_s	0,0125 m^{-1}
λ	0,211 yr^{-1}
Χρόνος ημιζωής TBA	1955 ημέρες

Παρατηρείται δηλαδή ότι στην περιοχή κοντά στην πηγή, έχουμε συσσώρευση TBA στο περιστατικό διαρροής αγωγού στην Ταϊβάν.

Για το περιστατικό στη Ντάνα Πόιντ, Καλιφόρνια έχουμε:

Πίνακας Β.3 Συγκεντρώσεις της ένωσης TBA κατά μήκος της ρυπασμένης έκτασης, νεπέριος λογάριθμος των συγκεντρώσεων, στο περιστατικό διαρροής βενζίνης στην πόλη Ντάνα Πόιντ στην Καλιφόρνια

Απόσταση από την πηγή (m)	Συγκέντρωση TBA (C) (mg/L)	Ln(C)
0	107	4,6728
10	32	3,4657
23	1,22	0,1989
46	0,135	-2,0024

Πίνακας Β.4 Τιμές των παραμέτρων που υπεισέρχονται στο υπολογισμό του χρόνου ημιζωής της ένωσης TBA με τη μέθοδο Buscheck and Alcantar (1995), για το περιστατικό διαρροής στην πόλη Ντάνα Πόιντ, Καλιφόρνια

Παράμετρος	Τιμή
v_s (ταχύτητα υπόγειου νερού)	37 m/y
Διαμήκης διασπορά ax	3 m
k/v_s	0,15 m^{-1}
λ	8,05 yr^{-1}
Χρόνος ημιζωής TBA	31 ημέρες

Η τιμή του χρόνου ημιζωής της ένωσης TBA κρίνεται ως χαμηλή, αλλά δε γνωρίζουμε τις οξειδοαναγωγικές συνθήκες για να κάνουμε κάποιο σχόλιο.

Για το περιστατικό στο Λώρενς στη Νότια Καρολίνα έχουμε:

Πίνακας Β.5 Συγκεντρώσεις της ένωσης TBA κατά μήκος της ρυπασμένης έκτασης, νεπέριος λογάριθμος των συγκεντρώσεων στο περιστατικό διαρροής βενζίνης στην πόλη Λώρενς στη Νότια Καρολίνα

Απόσταση από την πηγή (m)	Συγκέντρωση TBA (C) (mg/L)	Ln(C)
0	0,979	4,6728
29	0,0596	3,4657

Πίνακας Β.6 Τιμές των παραμέτρων που υπεισέρχονται στο υπολογισμό του χρόνου ημιζωής της ένωσης TBA με τη μέθοδο Buscheck and Alcantar (1995), για το περιστατικό διαρροής στην πόλη Λώρενς, Νότια Καρολίνα

Παράμετρος	Τιμή
v_s (ταχύτητα υπόγειου νερού)	4,5 m/y
Διαμήκης διασπορά a_x	10 m
k/v_s	0,0965m ⁻¹
λ	0,853 yr ⁻¹
Χρόνος ημιζωής TBA	297 ημέρες

Με τον ίδιο τρόπο υπολογίστηκαν οι χρόνοι ημιζωής της ένωσης MTBE στα περιστατικά στη Γερμανία και στην περιοχή Σέντ Άλμπανς στην Αγγλία.

Πίνακας Β.7 Τιμές των παραμέτρων που υπεισέρχονται στο υπολογισμό του χρόνου ημιζωής της ένωσης MTBE με τη μέθοδο Buscheck and Alcantar (1995), για το περιστατικό διαρροής MTBE στη Γερμανία

Περιστατικό	Δυλιστήριο στη Γερμανία
Παράμετρος	Τιμή
v_s (ταχύτητα υπόγειου νερού)	110 m/y
Διαμήκης διασπορά a_x	170 m
k/v_s	0,006 m ⁻¹
λ	1,33 yr ⁻¹
Χρόνος ημιζωής MTBE	190 ημέρες

Πίνακας Β.8 Τιμές των παραμέτρων που υπεισέρχονται στο υπολογισμό του χρόνου ημιζωής της ένωσης MTBE με τη μέθοδο Buscheck and Alcantar (1995), για το περιστατικό διαρροής βενζίνης στην πόλη Σέντ Άλμπανς στην Αγγλία

Περιστατικό	Σέντ Άλμπανς, Αγγλία
Παράμετρος	Τιμή
v_s (ταχύτητα υπόγειου νερού)	35 m/y
Διαμήκης διασπορά a_x	22 m
k/v_s	0,04 m ⁻¹
λ	2,6 yr ⁻¹
Χρόνος ημιζωής MTBE	97 ημέρες

