

*«Γκρίζα άγρια αρκούδα κατά μήκος αγωγού μεταφοράς πετρελαίου στην
οροσειρά του Brooks στην Αλάσκα»*

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Στο σημείο αυτό αισθάνομαι την ανάγκη να ευχαριστήσω όλους τους ανθρώπους που συνέβαλαν στην παρούσα εργασία και με υποστήριξαν να τη φέρω εις πέρας.

Καταρχήν θα ήθελα να ευχαριστήσω τον αναπληρωτή καθηγητή του τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος κ.Γιδαράκο Ευάγγελο για την πρόταση του θέματος, την επίβλεψη της εργασίας και την άριστη συνεργασία του.Ευχαριστώ επίσης το λέκτορα καθηγητή του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων κ.Πασαδάκη Νικόλαο για τη συνεχή και πολύτιμη βοήθειά του κατά τη διάρκεια των χημικών αναλύσεων που διεξήχθησαν στο εργαστήριο, καθώς και τον καθηγητή του τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος κ.Καλογεράκη Νικόλαο για τη συμμετοχή του στην τριμελή επιτροπή εξέτασης.Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την κ.Χαμηλάκη Ελένη, Χημικό και την κ.Κανελλοπούλου Γεωργία, Μηχανικό Ορυκτών Πόρων, για την τεχνογνωσία που μου προσέφεραν και τη συνεργασία που αναπτύξαμε στο εργαστήριο κατά τη διεξαγωγή των πειραματικών μετρήσεων.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Από υδρογεωλογικές έρευνες στο υπέδαφος περιοχής εγκατάστασης διυλιστηρίου πετρελαίου έχουν προκύψει εδώ και αρκετά έτη υψηλές συγκεντρώσεις TPH, BTEX και PAH συστατικών, τόσο στην κορεσμένη όσο και στην ακόρεστη ζώνη.

Η παρουσία αυτών των ενώσεων αποδίδεται στα υπάρχοντα πετρελαϊκά προϊόντα, τα οποία διαρρέουν από τις ρωγμές των αποθηκευτικών δεξαμενών και των σωληνώσεων. Για την αποκατάσταση του ρυπασμένου υπεδάφους έχει αναπτυχθεί στην περιοχή των διυλιστηρίων του Ασπροπύργου και εφαρμόσθει πλήρως από το εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων του Πολυτεχνείου Κρήτης μια καινοτόμος τεχνολογία βιοεξυγίανσης, ονομαζόμενη bioslurping.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετώνται λεπτομερώς σε μια ορισμένη περιοχή του διυλιστηρίου και για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα:

- ✚ Η προέλευση των κλασμάτων υδρογονανθράκων πετρελαίου της ελεύθερης ελαιώδους φάσης, που επιπλέει στον υδροφόρο ορίζοντα, με τη χρήση της τεχνικής του fingerprinting και πραγματοποιείται συσχέτισή της με τα προϊόντα του διυλιστηρίου.
- ✚ Η ανάλυση σε ελαφρύ και βαρύ κλάσμα πετρελαίου της σύστασης της ελεύθερης ελαιώδους φάσης και η μεταβολή της χωροχρονικά.
- ✚ Η επιβάρυνση του υπογείου νερού από ολικούς υδρογονάνθρακες πετρελαίου (TPH) καθώς και από τοξικά συστατικά, όπως η πτητική ομάδα των βενζολίου, τολουολίου, αιθύλ-βενζολίου και ξυλολίων (BTEX).

Τα αποτελέσματα που εξάγονται δίνουν μια σαφή εικόνα για την υπάρχουσα κατάσταση ρύπανσης του υπόγειου υδροφορέα, τη συσχέτιση των μεταβολών της ελαιώδους φάσης και του υπογείου νερού, την πιθανότητα διασποράς των επικρατούντων ρυπαντών του υπόγειου υδροφορέα εκτός των ορίων των διυλιστηρίων και την αποτελεσματικότητα του προγράμματος αποκατάστασης.

ABSTRACT

Hydro-geological surveys in the subsoil of an oil refinery found that high concentrations of Total Petroleum Hydrocarbons (TPH), BTEX and PAH compounds have released both in the vadose and the saturated zone.

The presence of these compounds is attributed in existing refining products leaking from the cracks of stocking reservoirs and pipings. An innovative bioremediation technology, called bioslurping, has been developed at the Aspropyrgos Refinery Area and applied completely from the Laboratory of Waste Management of Technical University of Crete in order to re-establish the polluted subsoil.

In the present work the following matters are studied in detail in a certain region of refinery and for concrete time interval:

- ✚ the origin of fractions of oil hydrocarbons that floats on the table of groundwater using the fingerprinting technique for correlating each of the sample with specific streams of the refinery.
- ✚ the analysis in light and heavy fraction of oil constitution of free phase and it change with time and space.
- ✚ the extent of contamination of groundwater with concentration measurements of Total Petroleum Hydrocarbons (TPH) and toxic components, such as BTEX.

The results exported give an explicit picture for the existing situation of pollution of the underground aquifer, the cross-correlation of changes of free phase and underground water, the probability of the predominant groundwater pollutants to disperse away from the refinery's boundaries and for the effectiveness of re-establishment programme.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	6
1.1 ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ ΤΟΥ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΟΣ ΔΙΑΡΡΟΩΝ ΣΤΟ ΥΠΕΔΑΦΟΣ ΤΟΥ ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΟΥ	6
1.2 ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΟΥ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΟΣ ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΣΤΟ ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΟ	8
1.3 ΓΕΩΛΟΓΙΚΑ ΚΑΙ ΥΔΡΟΓΕΩΛΟΓΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ.....	9
1.4 ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ.....	11
1.5 ΕΡΓΑΣΙΕΣ ΣΥΛΛΟΓΗΣ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΣΤΟ ΠΕΔΙΟ.....	12
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΡΥΠΑΝΣΗ ΥΠΕΔΑΦΟΥΣ ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΟΥ	16
2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	16
2.2 ΧΗΜΕΙΑ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ	16
2.3 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΣΕ ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΟ	19
2.4 ΠΑΡΑΓΟΜΕΝΟΙ ΡΥΠΑΝΤΕΣ ΑΠΟ ΤΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΟΥ	22
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΤΥΧΗ ΚΑΙ ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΤΩΝ ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΩΝ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ ΣΤΟ ΥΠΕΔΑΦΟΣ	24
3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	24
3.2 ΥΠΟΓΕΙΑ ΡΟΗ	26
3.3 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΩΝ LNAPLS.....	27
3.4 ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΤΩΝ LNAPLS ΣΤΟ ΥΠΕΔΑΦΟΣ.....	29
3.4.1 Παράμετροι του υπεδάφους	30
3.4.2 Παράμετροι του ελεύθερου προϊόντος	36
3.5. ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΤΩΝ LNAPLS.....	36
3.5.1 Εισαγωγή.....	36
3.5.2 Μοριακή διάχυση.....	37
3.5.3 Συμμεταφορά.....	38
3.5.4 Διασπορά.....	39
3.6 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΗΣ ΤΩΝ LNAPLS	42
3.6.1 Εισαγωγή.....	42
3.6.2 Διάλυση στο νερό.....	43
3.6.2.1 Διαλυτότητα στο νερό.....	44
3.6.2.2 Συντελεστές κατανομής καυσίμου/νερού	46
3.6.3 Εξάτμιση στην ακόρεστη ζώνη.....	46
3.6.3.1 Τάση ατμών και νόμος του Henry	47
3.6.4 Ρόφηση στο έδαφος	47
3.6.4.1 Συντελεστής κατανομής οκτανόλης-νερού (K_{ow}).....	49
3.6.4.2 Συντελεστής προσρόφησης (K_d).....	49
3.6.4.3 Ισόθερμες προσρόφησης.....	50
3.6.5 Βιοαποικοδόμηση	51
3.6.6 Χημικές αντιδράσεις	55
3.7 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΜΕΤΑΚΙΝΗΣΗΣ ΤΩΝ LNAPLS ΣΤΟ ΥΠΕΔΑΦΟΣ	57
3.7.1 ΜΕΤΑΚΙΝΗΣΗ ΣΤΗΝ ΑΚΟΡΕΣΤΗ ΖΩΝΗ.....	58
3.7.2 ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΣΤΗΝ ΚΟΡΕΣΜΕΝΗ ΖΩΝΗ	59

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΑΝΤΛΗΣΗ LNAPLS ΚΑΙ ΕΞΥΓΙΑΝΣΗ ΥΠΕΛΛΑΦΟΥΣ	60
4.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	60
4.2 ΑΝΑΦΟΡΑ ΣΤΙΣ ΣΥΜΒΑΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ.....	61
4.2.1 <i>Skimming</i>	61
4.2.2 <i>Pump drawdown</i>	62
4.3 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΟΥ BIOSLURPING	64
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΑΝΑΛΥΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΡΥΠΑΝΤΩΝ ΥΠΟΓΕΙΟΥ ΝΕΡΟΥ.....	71
5.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	71
5.2 ΑΝΑΛΥΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΡΗ.....	71
5.2.1 <i>Εισαγωγή</i>	71
5.2.2 <i>Φασματοσκοπία υπέρυθρης ακτινοβολίας</i>	72
5.2.3 <i>Πειραματική διαδικασία</i>	73
5.2.4 <i>Ποσοτικός προσδιορισμός</i>	74
5.2.5 <i>Καμπύλη βαθμονόμησης</i>	77
5.3 ΑΝΑΛΥΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΒΤΕΧ.....	79
5.3.1 <i>Ρύπανση εδάφους και υπογείου νερού από ΒΤΕΧ</i>	79
5.3.1.1 <i>Εισαγωγή</i>	79
5.3.1.2 <i>Σύνθεση βενζίνης</i>	80
5.3.1.3 <i>Τύχη και Μεταφορά</i>	82
5.3.1.4 <i>Χαρακτηριστικά ρυπαντών</i>	84
5.3.1.5 <i>Αποτίμηση κινδύνου</i>	85
5.3.1.6 <i>Το MTBE</i>	88
5.3.2 <i>Εισαγωγή στις αναλυτικές μεθόδους προσδιορισμού</i>	90
5.3.3 <i>Πειραματική διαδικασία της μεθόδου SPME</i>	92
5.3.3.1 <i>Περιγραφή της συσκευής SPME</i>	92
5.3.3.2 <i>Συνθήκες του πειράματος</i>	94
5.3.3.3 <i>Καμπύλη βαθμονόμησης</i>	95
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΑΝΑΛΥΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΕΛΕΥΘΕΡΗΣ ΕΛΑΙΩΔΟΥΣ ΦΑΣΗΣ.....	98
6.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	98
6.2 ΧΗΜΙΚΟ ΑΠΟΤΥΠΩΜΑ- FINGERPRINTING	99
6.2.1 <i>Εισαγωγή</i>	99
6.2.2 <i>Fingerprinting Υδρογονανθράκων Πετρελαίου</i>	100
6.2.3 <i>Ανάλυση δειγμάτων ελεύθερης φάσης με αέρια χρωματογραφία για την παραγωγή του χημικού αποτυπώματος (GC-fingerprinting)</i>	104
6.3 ΑΝΑΛΥΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ VOCS	107
6.3.1 <i>Εισαγωγή</i>	107
6.3.2 <i>Αέρια χρωματογραφική ανάλυση πετρελαιοειδών με δειγματοληψία θερμικής εκρόφησης</i>	107
6.3.3 <i>Πειραματική διαδικασία</i>	110
6.4 ΑΝΑΛΥΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ PAHS.....	111
6.4.1 <i>Περιγραφή των PAHs</i>	111
6.4.2 <i>PAHs και Fingerprinting</i>	113
6.4.3 <i>Περιγραφή της αναλυτικής μεθόδου</i>	114
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ ΥΠΟΓΕΙΟΥ ΝΕΡΟΥ	118
7.1 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ ΤΡΗ.....	118

7.2 ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΤΡΗ	120
7.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ ΒΤΕΧ	122
7.4 ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΒΤΕΧ	124
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ ΕΛΕΥΘΕΡΗΣ	
ΕΛΑΙΩΔΟΥΣ ΦΑΣΗΣ.....	132
8.1 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΤΑΥΤΟΠΟΙΗΣΗΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΕΛΑΙΩΔΟΥΣ ΦΑΣΗΣ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ GC-FINGERPRINTING	132
8.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΤΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ VOCs	133
8.3 ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΜΕΤΡΗΣΗΣ VOCs.....	136
8.4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΑΠΟ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ VOCs	139
8.5 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΤΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΡΑΗs	142
8.6 ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΡΑΗs	143
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	145
9.1 ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΗΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΤΟΥ ΥΠΟΓΕΙΟΥ ΝΕΡΟΥ ΚΑΙ ΣΥΣΧΕΤΙΣΗ ΜΕ ΤΗΝ ΕΛΕΥΘΕΡΗ ΕΛΑΙΩΔΗ ΦΑΣΗ	145
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	148
 ΠΙΝΑΚΑΣ ΕΙΚΟΝΩΝ	
ΕΙΚΟΝΑ 1.1: ΠΑΝΟΡΑΜΙΚΗ ΑΠΟΨΗ ΤΟΥ ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΟΥ ΤΩΝ ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ ΠΕΤΡΕΛΑΙΩΝ ΣΤΟΝ ΑΣΠΡΟΠΥΡΓΟ	6
ΧΑΡΤΗΣ 1.2: ΠΕΡΙΟΧΗ ΤΩΝ ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΕΩΝ ΤΟΥ ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΟΥ	9
ΧΑΡΤΗΣ 1.3: ΙΣΟΨΕΙΣ ΓΡΑΜΜΕΣ ΤΟΥ ΎΨΟΥΣ ΤΟΥ ΥΔΡΟΦΟΡΟΥ ΟΡΙΖΟΝΤΑ ΤΟΥ ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΟΥ	11
ΕΙΚΟΝΑ 1.4 : ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΠΤΗΣ ΤΥΠΟΥ BAILER ΤΥΠΟΥ BAILER ΜΕ ΝΕΡΟ	ΕΙΚΟΝΑ 1.5 : ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΠΤΗΣ ΜΕ ΕΛΕΥΘΕΡΗ ΦΑΣΗ ΠΑΝΩ ΣΤΟ ΝΕΡΟ
	14
ΕΙΚΟΝΑ 1.6 : ΔΟΧΕΙΟ (AMBER GLASS) ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗΣ ΚΑΙ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΕΛΑΙΩΔΟΥΣ ΦΑΣΗΣ ΚΑΙ ΥΠΟΓΕΙΟΥ ΝΕΡΟΥ	15
ΕΙΚΟΝΑ 2.1 ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΛΚΑΝΙΩΝ	17
ΕΙΚΟΝΑ 2.2: ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ.....	18
ΣΧΗΜΑ 2.3: ΚΥΡΙΟΤΕΡΑ ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ (Σ.Β.= ΣΗΜΕΙΟ ΒΡΑΣΜΟΥ).....	19
ΕΙΚΟΝΑ 2.4: ΚΛΑΣΜΑΤΙΚΗ ΣΤΗΛΗ ΚΑΙ ΠΡΟΪΟΝΤΑ.....	20
ΕΙΚΟΝΑ 2.5: ΜΟΝΑΔΑ ΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗΣ ΤΗΣ ΝΑΦΘΑΣ ΚΑΙ ΠΡΟΪΟΝΤΑ.....	21
ΕΙΚΟΝΑ 2.6: ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΑΠΟ ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΟ ΚΑΙ ΤΩΝ ΑΝΘΡΩΠΟΓΕΝΩΝ ΧΡΗΣΕΩΝ ΤΟΥΣ	22
ΕΙΚΟΝΑ 3.1: ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΤΟΥ ΑΕΡΑ, ΤΩΝ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ ΚΑΙ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ ΣΕ ΈΝΑ ΠΟΡΩΔΕΣ ΜΕΣΟ	25
ΕΙΚΟΝΑ 3.2: ΠΡΟΦΙΛ ΥΠΕΔΑΦΟΥΣ.....	26
ΠΙΝΑΚΑΣ 3.3: ΑΝΤΙΠΡΟΣΩΠΕΥΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΕΠΙΛΕΓΜΕΝΩΝ LNAPLs, ΝΕΡΟΥ ΚΑΙ ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ	29
ΕΙΚΟΝΑ 3.4 : ΕΔΑΦΗ ΜΕ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΟ ΠΟΡΩΔΕΣ Α) ΥΨΗΛΟ ΟΛΙΚΟ ΠΟΡΩΔΕΣ ΑΛΛΑ ΧΑΜΗΛΟ ΕΝΕΡΓΟ ΠΟΡΩΔΕΣ Β) ΕΝΕΡΓΟ ΠΟΡΩΔΕΣ ΠΕΤΡΩΜΑΤΟΣ ΣΧΗΜΑΤΙΖΟΜΕΝΟ ΑΠΟ ΤΗ ΔΙΑΛΥΣΗ ΤΟΥ Γ) ΕΝΕΡΓΟ ΠΟΡΩΔΕΣ ΠΕΤΡΩΜΑΤΟΣ ΣΧΗΜΑΤΙΖΟΜΕΝΟ ΑΠΟ ΘΡΑΥΣΗ	31

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.5: ΔΙΑΦΟΡΑ ΜΕΤΑΞΥ ΟΛΙΚΟΥ ΚΑΙ ΕΝΕΡΓΟΥ ΠΟΡΩΔΟΥΣ	31
34	
ΕΙΚΟΝΑ 3.6: ΥΠΟΘΕΤΙΚΕΣ ΚΑΜΠΥΛΕΣ ΣΧΕΤΙΚΗΣ ΔΙΑΠΕΡΑΤΟΤΗΤΑΣ ΓΙΑ ΝΕΡΟ ΚΑΙ LNAPL.....	34
ΣΧΗΜΑ 3.7: ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΠΡΟΚΑΛΟΥΝ ΔΙΑΜΗΚΗ ΔΙΑΣΠΟΡΑ ΣΕ ΜΕΜΟΝΩΜΕΝΟΥΣ ΠΟΡΟΥΣ.....	39
ΣΧΗΜΑ 3.8: ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΜΕΤΑΔΟΣΗ ΤΟΥ ΠΛΟΥΜΙΟΥ ΡΥΠΑΝΣΗΣ ΜΙΑΣ ΣΥΝΕΧΟΥΣ ΠΗΓΗΣ ΣΕ 2 ΠΕΡΙΠΤΩΣΕΙΣ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΩΝ ΤΑΧΥΤΗΤΩΝ ΡΟΗΣ (1Η ΤΑΧΥΤΗΤΑ=1,5FT/DAY, 2Η ΤΑΧΥΤΗΤΑ=0,5FT/DAY)	41
ΕΙΚΟΝΑ 3.9 : ΑΝΑΠΑΡΑΣΤΑΣΗ ΤΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ ΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΗΣ ΤΩΝ LNAPLS ΜΕΤΑ ΑΠΟ ΜΙΑ ΔΙΑΡΡΟΗ ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΟΥ ΠΡΟΪΟΝΤΟΣ	43
ΠΙΝΑΚΑΣ 3.10 : ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΔΙΑΛΥΜΕΝΩΝ ΑΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ ΣΕ ΚΑΥΣΙΜΑ	45
ΕΙΚΟΝΑ 3.11: ΜΕΤΑΒΟΛΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΠΕΤΡΕΛΑΪΟΥ ΑΠΟ ΜΙΚΡΟΟΡΓΑΝΙΣΜΟΥΣ	53
ΕΙΚΟΝΑ 3.12: ΑΝΑΠΑΡΑΣΤΑΣΗ ΤΗΣ ΜΕΤΑΚΙΝΗΣΗΣ ΤΩΝ LNAPLS Α) ΟΤΑΝ Η ΑΠΕΛΕΥΘΕΡΩΣΗ ΞΕΚΙΝΑ, Β) ΟΤΑΝ Η ΑΠΕΛΕΥΘΕΡΩΣΗ ΣΥΝΕΧΙΖΕΙ ΚΑΙ Γ) ΟΤΑΝ Η ΠΗΓΗ ΤΗΣ ΑΠΕΛΕΥΘΕΡΩΣΗΣ ΈΧΕΙ ΠΕΡΙΟΡΙΣΤΕΙ.	57
ΕΙΚΟΝΑ 4.1: ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ DUAL-PUMP, SKIMMING & BIOSLURPING ΓΙΑ ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΤΟΥ ΕΛΕΥΘΕΡΟΥ ΠΡΟΪΟΝΤΟΣ	64
ΕΙΚΟΝΑ 4.2: ΤΥΠΙΚΟ ΒΙΟΑΝΑΡΡΟΦΗΤΙΚΟ ΠΗΓΑΔΙ.....	66
ΣΧΗΜΑ 4.3: ΚΙΝΗΣΗ ΤΗΣ ΕΛΕΥΘΕΡΗΣ ΦΑΣΗΣ ΣΕ ΠΗΓΑΔΙ ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΛΟΓΩ ΑΝΤΛΗΣΗΣ	68
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.4 : ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΕΞΑΡΤΗΣΗΣ ΤΟΥ ΡΥΘΜΟΥ ΕΞΑΓΩΓΗΣ Q ΤΩΝ LNAPLS ΑΠΟ ΤΑ ΠΗΓΑΔΙΑ ΤΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ BIOSLURPING	69
ΣΧΗΜΑ 5.1: ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΟΥ.....	75
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ 5.2 ΚΑΙ 5.3: ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΜΗΚΟΥΣ ΚΕΛΙΟΥ ΚΑΙ % ΔΙΑΠΕΡΑΤΟΤΗΤΑ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΜΗΚΟΥΣ ΚΕΛΙΟΥ.....	75
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.4 ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ	76
ΠΙΝΑΚΑΣ 5.5: ΜΕΓΙΣΤΟ ΎψΟΣ ΣΤΑ 2926CM ⁻¹	78
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.6: ΜΕΓΙΣΤΟ ΎψΟΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΤΩΝ ΔΙΑΦΟΡΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ (ΚΑΜΠΥΛΗ ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗΣ)	78
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.7: ΦΑΣΜΑΤΑ FTIR ΠΡΟΤΥΠΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ	79
ΓΡΑΦΗΜΑ 5.8 : ΠΟΣΟΣΤΑ ΣΥΜΜΕΤΟΧΗΣ ΤΩΝ BTEX ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΣΤΗ BENZINΗ.....	81
ΓΡΑΦΗΜΑ 5.9: ΠΟΣΟΣΤΟ ΣΥΜΜΕΤΟΧΗΣ ΤΟΥ ΣΥΝΟΛΟΥ ΤΩΝ BTEX ΣΤΗ BENZINΗ.....	81
ΕΙΚΟΝΑ 5.10 : ΤΥΧΗ ΚΑΙ ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΤΗΣ BENZINΗΣ ΣΤΟ ΥΠΕΔΑΦΟΣ ΑΠΟ ΔΙΑΡΡΟΗ.....	84
ΠΙΝΑΚΑΣ 5.11: ΕΠΙΛΕΓΜΕΝΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΩΝ BTEX	85
ΕΙΚΟΝΑ 5.12 : ΤΡΟΠΟΙ ΠΡΟΣΛΗΨΗΣ ΤΩΝ BTEX ΑΠΟ ΤΟΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΟ ΟΡΓΑΝΙΣΜΟ	86
ΕΙΚΟΝΑ 5.13: ΟΡΓΑΝΙΚΟΣ ΑΝΑΛΥΤΗΣ ΣΕ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΜΕΤΑΞΥ ΤΗΣ ΑΕΡΙΑΣ ΦΑΣΗΣ ΚΑΙ ΤΗΣ ΦΑΣΗΣ ΤΟΥ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ.....	91
ΕΙΚΟΝΑ 5.14: ΔΙΑΘΕΣΙΜΗ ΣΥΣΚΕΥΗ SPME ΑΠΟ ΤΗ SUPELCO.....	93
ΠΙΝΑΚΑΣ 5.15: ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΚΑΜΠΥΛΗΣ ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗΣ ΓΙΑ ΤΟΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΤΩΝ BTEX ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ	95
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.16: ΚΑΜΠΥΛΗ ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗΣ ΤΩΝ BTEX ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ.....	96
ΠΙΝΑΚΑΣ 5.17: ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ ΚΑΙ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΕΣ ΣΥΣΧΕΤΙΣΗΣ ΓΙΑ ΚΑΘΕ BTEX ΣΥΣΤΑΤΙΚΟ	96
ΕΙΚΟΝΑ 6.1: ΕΝΔΕΙΚΤΙΚΟ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΗΜΑ ΠΕΤΡΕΛΑΪΟΥ ΜΕ ΤΟ ΕΥΡΟΣ ΕΜΦΑΝΙΣΗΣ ΤΩΝ ΞΕΧΩΡΙΣΤΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ.....	102
ΕΙΚΟΝΑ 6.2: ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ ΤΗΣ ΑΕΡΙΑΣ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑΣ	104
ΕΙΚΟΝΑ 6.3 : ΑΝΙΧΝΕΥΤΗΣ ΙΟΝΙΣΜΟΥ ΦΛΟΓΑΣ (FID)	106

ΕΙΚΟΝΑ 6.4: ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΡΓΟΥ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ ΜΕ ΑΜΕΣΗ ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΟΝ	
ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΟ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΣΥΡΙΓΓΑΣ	108
ΕΙΚΟΝΑ 6.5: ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΡΓΟΥ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ ΜΕ ΘΕΡΜΙΚΗ ΕΚΡΟΦΗΣΗ	109
ΕΙΚΟΝΑ 6.6 : ΣΥΝΤΑΚΤΙΚΗ ΔΟΜΗ ΤΩΝ 16 ΕΠΙΛΕΓΜΕΝΩΝ ΡΑΗs ΤΗΣ ΕΡΑ PRIORITY	
LIST	113
ΠΙΝΑΚΑΣ 6.7: ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΡΑΗ ΠΡΟΤΥΠΟΥ ΜΙΓΜΑΤΟΣ (ΡΑΗ MIX) ΚΑΙ ΕΣΩΤΕΡΙΚΟΥ	
ΠΡΟΤΥΠΟΥ (INTERNAL STANDARD MIX).....	115
ΕΙΚΟΝΑ 6.8: ΕΝΔΕΙΚΤΙΚΟ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΗΜΑ ΤΩΝ ΠΟΛΥΑΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ	
ΤΗΣ ΕΡΑ PRIORITY LIST ΚΑΙ ΤΟΥ ΕΣΩΤΕΡΙΚΟΥ ΠΡΟΤΥΠΟΥ	116
ΠΙΝΑΚΑΣ 7.1: ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΟΛΙΚΩΝ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ ΣΤΑ	
ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΥΠΟΓΕΙΟΥ ΝΕΡΟΥ ΠΟΥ ΕΛΗΦΘΗΣΑΝ ΑΠΟ ΤΙΣ 3 ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΕΣ	118
ΧΑΡΤΗΣ 7.3: ΙΣΟΨΕΙΣ ΓΡΑΜΜΕΣ ΤΟΥ ΎΦΟΥΣ ΤΟΥ ΥΔΡΟΦΟΡΟΥ ΟΡΙΖΟΝΤΑ ΤΟΥ	
ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΟΥ	120
ΠΙΝΑΚΑΣ 7.4: ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΠΗΤΙΚΩΝ ΣΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΝΕΡΟΥ ΑΠΟ 2	
ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΕΣ	123
ΠΙΝΑΚΑΣ 7.5: ΑΝΑΛΟΓΙΕΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΒΤΕΧ ΑΠΟ ΚΑΘΕ ΔΕΙΓΜΑ	125
ΠΙΝΑΚΑΣ 8.1 & 8.2: ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΣΕ PPM ΤΩΝ ΤΑΥΤΟΠΟΙΗΜΕΝΩΝ ΠΗΤΙΚΩΝ	
ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ ΜΕΧΡΙ ΚΑΙ ΤΟ ΚΑΝΟΝΙΚΟ ΕΝΝΙΑΝΙΟ ΠΟΥ	
ΑΝΙΧΝΕΥΤΗΚΑΝ ΣΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΕΛΑΙΩΔΟΥΣ ΦΑΣΗΣ	135
ΠΙΝΑΚΑΣ 8.3: ΜΕΤΡΟΥΜΕΝΟ ΠΑΧΟΣ ΕΛΑΙΩΔΟΥΣ ΦΑΣΗΣ ΣΤΑ ΠΗΓΑΔΙΑ	
ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ	136
ΠΙΝΑΚΑΣ 8.4: ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ 16 ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΤΩΝ ΠΟΛΥΚΥΚΛΙΚΩΝ ΑΡΩΜΑΤΙΚΩΝ	
ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ ΣΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΕΛΑΙΩΔΟΥΣ ΦΑΣΗΣ ΠΟΥ ΕΛΗΦΘΗΣΑΝ ΑΠΟ 2	
ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΕΣ	143

Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή

1.1 Ανασκόπηση του προβλήματος διαρροών στο υπέδαφος του διυλιστηρίου

Τα διυλιστήρια πετρελαίου συχνά προκαλούν ρύπανση του εδάφους και του υπογείου νερού, εξαιτίας πιθανών διαρροών πετρελαϊκών προϊόντων από αποθηκευτικές δεξαμενές και σωληνώσεις μεταφοράς σε διάφορα στάδια της επεξεργασίας του πετρελαίου. Στην περιοχή μελέτης των Βιομηχανικών Εγκαταστάσεων Ασπροπύργου (ΒΕΑ) της εταιρίας ΕΛΛΗΝΙΚΑ ΠΕΤΡΕΛΑΙΑ Α.Ε, έχει παρατηρηθεί τα τελευταία 15 έτη εκτεταμένη ρύπανση του υπεδάφους. Οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs), τα πτητικά αρωματικά (BTEX) και άλλα υγρά μη υδατικής φύσης (LNAPLs) αποτελούν την πρωταρχική πηγή ρύπανσης του εδάφους και του υπογείου νερού.



Εικόνα 1.1: Πανοραμική άποψη του διυλιστηρίου των Ελληνικών Πετρελαίων στον Ασπρόπυργο

Το διυλιστήριο του Ασπροπύργου (εικόνα 1.1) βρίσκεται σε μια βιομηχανική παράκτια περιοχή στον κόλπο του Σαρωνικού, δυτικά της πόλης των Αθηνών. Ξεκίνησε τη λειτουργία του το έτος 1958, ενώ τα πρώτα σημάδια ρύπανσης του υπεδάφους από πετρελαϊκά προϊόντα ανιχνεύτηκαν το 1989. Σαν αποτέλεσμα, η

διοίκηση ζήτησε από το Ινστιτούτο Γεωλογικών και Μεταλλευτικών Ερευνών (ΙΓΜΕ) να πραγματοποιήσει μελέτες για τον προσδιορισμό της έκτασης και της σπουδαιότητας της ρύπανσης και την πρόταση σαφών μεθόδων αποκατάστασης.

Η πρώτη μελέτη του ΙΓΜΕ που ολοκληρώθηκε το 1992 αποκάλυψε την παρουσία 3 πλουμίων υδρογονανθράκων στον πορώδη υδροφορέα, τα μικρότερα εκ των οποίων να κείτονται επί του κεντρικού και νοτιότερου τμήματος της περιοχής. Ο μεγαλύτερος προβληματισμός ανέκυψε από το γεγονός ότι το μεγαλύτερο πλούμιο ήταν υπεύθυνο για την απόθεση πετρελαϊκών προϊόντων στην παρακείμενη του διυλιστηρίου λίμνη Κουμουνδούρου, η οποία χαρακτηρίζεται ως υδροβιότοπος φυσικής ομορφιάς και περιοχή αρχαιολογικού ενδιαφέροντος.

Η αναγνώριση του προβλήματος οδήγησε στη εφαρμογή προγράμματος αποκατάστασης. Έτσι, το 1994 ξεκίνησε η συστηματική άντληση της ελεύθερης ελαιώδους φάσης που επέπλεε στον υδροφόρο ορίζοντα και πέτυχε την απομάκρυνση μεγαλύτερων όγκων απ'ότι αναμενόταν. Εν τούτοις, η ποσότητα της εναπομένουσας ελαιώδους φάσης έφερε στο προσκήνιο την πιθανότητα εμπλουτισμού του πλουμίου ρύπανσης από εξωτερικές πηγές, ανεξάρτητες του διυλιστηρίου, η οποία όμως δεν επαληθεύτηκε μετά από εκτεταμένη έρευνα. (Gidarakos, E., MacCarthy, K., Uhler, A., Naymik, T., 1997: "Identification of Subsurface Hydrocarbon Products at the Aspropyrgos Refinery", Batelle Report)

Επιπρόσθετες μελέτες που διεξήχθησαν το 1996 σχετικά με την ύπαρξη μη ταυτοποιημένων διαρροών και την ενδεχόμενη επέκταση του συστήματος αποκατάστασης διαπίστωσαν ότι ελάχιστες πλέον ποσότητες υδρογονανθράκων μεταφέρονται στη λίμνη, ότι το σύστημα άντλησης είναι καλό αλλά νέες γεωτρήσεις μπορούν να ανοιχτούν.

Στα πλαίσια μελέτης το 1997, δείγματα ελεύθερης φάσης, προϊόντων του διυλιστηρίου και υπογείου νερού συλλέχθηκαν από παλιές και νέες γεωτρήσεις καθώς και από τη λίμνη Κουμουνδούρου και αναλύθηκαν χρησιμοποιώντας εργαστηριακές μεθόδους ειδικά σχεδιασμένες για την παραγωγή χημικού αποτυπώματος του πετρελαίου. Τα αποτελέσματα επαλήθευσαν την παρουσία 3 τουλάχιστον ικανών σε μέγεθος πλουμίων ελεύθερου προϊόντος και διαφόρων hot spots (επικίνδυνων

σημείων για έκρηξη).Σαν αποτέλεσμα, η διοίκηση ανέθεσε στο Batelle να μειώσει τον υπόγειο όγκο της ελεύθερης φάσης σε ένα αποδεκτό επίπεδο με την εφαρμογή μιας καινοτόμου τεχνολογίας βιοαποικοδόμησης, του bioslurping (Gidarakos, E., 2000 : “Plan and Technical Protocol for Bioventing and Bioslurping”, Batelle Report).

1.2 Εφαρμογή του προγράμματος αποκατάστασης στο διυλιστήριο

Το πρόγραμμα το οποίο τελικά υιοθετήθηκε και υλοποιείται από το Εργαστήριο Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων του Πολυτεχνείου Κρήτης αποτελείται από 2 κύρια στάδια:

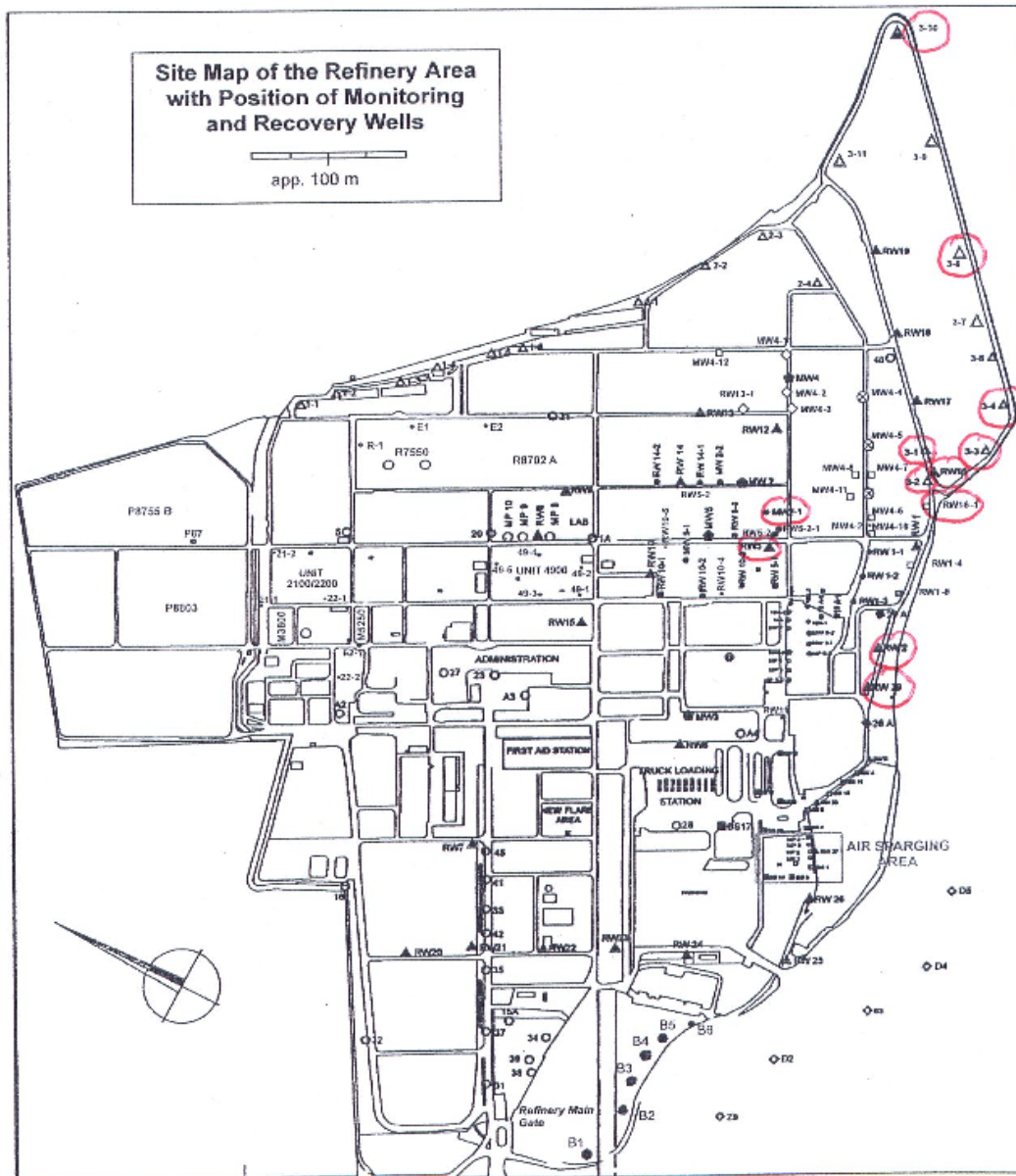
- Στάδιο 1: **Παρακολούθηση (monitoring)**, το οποίο περιλαμβάνει μια λεπτομερή μελέτη και περιγραφή της υπάρχουσας ρύπανσης (συμπεριλαμβανομένου της έκτασης και της κινητικότητας του πλουμίου, τον τύπο και τις χημικές ιδιότητες των ρυπαντών, τον προσδιορισμό των πιθανών σημείων διαρροής και των συγκεντρώσεων των ρυπαντών στο έδαφος, το υπόγειο νερό και τον εδαφικό αέρα).
- Στάδιο 2: **Αποκατάσταση (remediation)**, το οποίο περιλαμβάνει τον προσδιορισμό και την υλοποίηση κατάλληλων και αποτελεσματικών μεθόδων, οι οποίες είναι ικανές να εξαλείψουν ή μειώσουν στο ελάχιστο την πετρελαϊκή ρύπανση στην περιοχή (bioslurping, bioventing air sparging), (Gidarakos, E., Aivalioti, M., 2004).

Η υλοποίηση του 1ου σταδίου πραγματοποιείται μέσα από μια σειρά μετρήσεων του πάχους της ελεύθερης φάσης από διάφορα πηγάδια, τη διεξαγωγή bail down tests για τον έλεγχο του ρυθμού ανατροφοδότησης της ελεύθερης φάσης, τη δειγματοληψία και ανάλυση υπογείου νερού, εδάφους και εδαφικού αέρα με σκοπό την παραγωγή του χημικού αποτυπώματος των διαρροών και τον υπολογισμό των συγκεντρώσεων των ρυπαντών σε αυτά τα μέσα.Τα αποτελέσματα δίνουν μια ακριβή εκτίμηση των επιπέδων ρύπανσης και της κατανομής των ρυπαντών στο υπέδαφος.

Το συγκεκριμένο πρόγραμμα αποκατάστασης λειτουργεί από τον Ιανουάριο του 1998.Με 4 συστήματα αποκατάστασης σε 5 περιοχές αποκατάστασης και με ένα σύνολο 52 ενεργών πηγαδιών αποκατάστασης, ο συνδυασμός του συστήματος

bioslurping και bioventing έχει αποδειχθεί να είναι ένα από τα πιο παραγωγικά που έχουν εγκατασταθεί.

Στο χάρτη 1.2, που ακολουθεί, φαίνονται οι εγκαταστάσεις του διυλιστηρίου των ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ ΠΕΤΡΕΛΑΙΩΝ στον Ασπρόπυργο, ενώ έχουν σημειωθεί με κόκκινο χρώμα τα πηγάδια από τα οποία έγιναν οι δειγματοληψίες για τη συγκεκριμένη εργασία.



Χάρτης 1.2: Περιοχή των εγκαταστάσεων του διυλιστηρίου

1.3 Γεωλογικά και υδρογεωλογικά χαρακτηριστικά της περιοχής

Σύμφωνα με τις διαγραφίες που έχουν χρησιμοποιηθεί κατά τη διάνοιξη των πηγαδιών παρακολούθησης και άντλησης της ελεύθερης φάσης στα πλαίσια του

προγράμματος αποκατάστασης, το έδαφος στην περιοχή του διυλιστηρίου αποτελείται από αμμώδες και ιλυώδες άργιλο (sand-silty clay) με τη συμμετοχή χαλικιών και χονδρόκοκκων υλικών. Το πάχος των υλικών αυτών κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 1,5 και 6m. Η χημική και ορυκτολογική σύσταση του εδαφικού υλικού σχετίζεται με αυτήν του υποστρώματος, το οποίο αποτελείται από ασβεστόλιθο και δολομίτη στους λόφους και αλουβιακές αποθέσεις στα χαμηλότερα επίπεδα. Το ενεργό πορώδες του ασβεστόλιθου είναι μεταξύ των τιμών 0,1-5%, το οποίο αποτελεί μια ενδιάμεση τιμή πορώδους σε σχέση με άλλα πετρώματα, η οποία βέβαια ευνοεί τη γρήγορη μετακίνηση των ρυπαντών. Το νερό της βροχής προκαλεί έντονη διάβρωση στο εδαφικό υπόστρωμα με αποτέλεσμα στην περιοχή να έχουν εντοπιστεί έγκοιλα σε διάφορα μεγέθη (Gidarakos E. *et al.*, 1999).

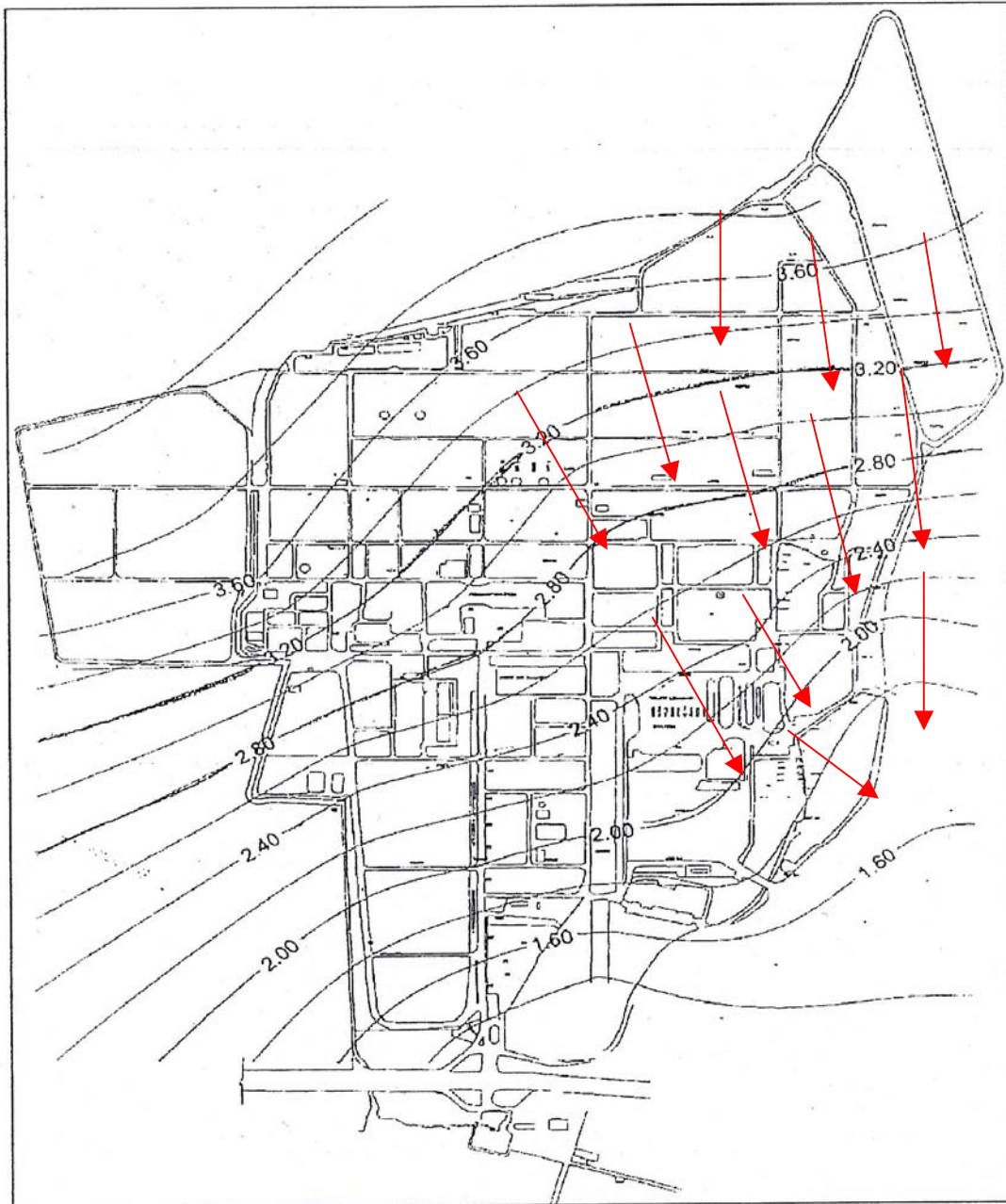
Το νερό που μεταφέρεται υπογείως δημιουργεί ένα πολύπλοκο υπόγειο σύστημα καναλιών, το οποίο κατά τόπους γίνεται επιφανειακό, και καταλήγει σε πηγές ή στη θάλασσα. Τα ρήγματα που υφίστανται στην περιοχή διακόπτουν ή αλλάζουν την πορεία της υπόγειας ροής και είναι υπεύθυνα για τις αλλαγές στη λιθολογία αλλά και την ύπαρξη λόφων. Η ροή του υπόγειου νερού καθορίζεται από αυτές τις αλλαγές και το υδραυλικό ύψος κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 1 και 9m. Επίσης η παρουσία εγκοίλων, τα οποία αποθηκεύουν ποσότητες νερού, οδηγεί σε μη προβλέψιμες κατευθύνσεις την υπόγεια απορροή (Gidarakos E. *et al.*, 1999).

Σε μια προσπάθεια να γίνει μια εκτίμηση της ταχύτητας ροής του υπογείου νερού χρησιμοποιήθηκε ο νόμος του Darcy, έχοντας ως δεδομένα το πορώδες και την υδραυλική αγωγιμότητα του εδάφους από τη βιβλιογραφία και τα στοιχεία του ύψους του υδροφόρου ορίζοντα και των αποστάσεων των πηγαδιών. (Αϊβαλιώτη, Μ., 2005).

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν έδωσαν πολύ μικρή ταχύτητα υπόγειας ροής ίση με 1 cm/ημέρα ή 0,01m/ημέρα, γεγονός που υποδεικνύει ότι η απομάκρυνση του ρυπαντή μέσω συμμεταφοράς αλλά και γενικότερα η εξάπλωσή του δεν ευνοείται από τις υδρογεωλογικές συνθήκες που επικρατούν στην περιοχή (Αϊβαλιώτη, Μ., 2005).

Στο χάρτη 1.3 που ακολουθεί φαίνονται οι ισοϋψείς γραμμές του υδροφόρου ορίζοντα του διυλιστηρίου, όπως έχουν προκύψει από παλαιότερες μελέτες της υδρογεωλογίας της περιοχής. Γνωρίζοντας τις γραμμές αυτές είναι δυνατόν να

σχεδιάσουμε την κατεύθυνση της υπόγειας ροής (κάθετη στις ισοϋψείς). Συγκεκριμένα, έχουμε σχεδιάσει με κόκκινα βέλη την κατεύθυνση της ροής του υπογείου νερού για την περιοχή που μας ενδιαφέρει.



Χάρτης 1.3: Ισοϋψείς γραμμές του ύψους του υδροφόρου ορίζοντα του διυλιστηρίου

1.4 Σκοπός της εργασίας

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η ρύπανση της κορεσμένης και ακόρεστης ζώνης της περιοχής των BEA με πετρελαϊκούς υδρογονάνθρακες, που έχουν προέλθει από διαρροές αποθηκευτικών δεξαμενών και σωλήνων γραμμών μεταφοράς, είναι πλέον

δεδομένη. Οι δραστηριότητες του προγράμματος εξυγίανσης που έχουν λάβει χώρα μέχρι στιγμής έχουν οδηγήσει σε σημαντική μείωση του πάχους της ελεύθερης ελαιώδους φάσης που παρατηρείται στην επιφάνεια του υδροφόρου ορίζοντα, προσφέροντας ταυτόχρονα σημαντικές ανακτώμενες ποσότητες ελαιωδών.

Παρόλα αυτά, από την υπάρχουσα κατάσταση ρύπανσης σε ορισμένα σημεία μπορεί να επέλθουν αξιόλογες περιβαλλοντικές επιπτώσεις, οι οποίες περιλαμβάνουν:

- Ρύπανση του υδροφορέα από την εναπομένουσα ελαιώδη φάση, η οποία περιέχει TPH, BTEX και μερικώς PAH.
- Σημαντική ρύπανση του υδροφορέα, η οποία δεν μπορεί να αντιμετωπιστεί μόνο με την άντληση ελαιωδών, μιας και με αυτό τον τρόπο δεν εξυγιαίνεται άμεσα ολόκληρος ο υδροφόρος ορίζοντας
- Τάση επανεμφάνισης της ελαιώδους φάσης, αν και το πάχος της μειώνεται από την άντλησή της.
- Μετακίνηση τυχόν μεμονωμένων πλουμίων ρύπανσης με υψηλή κινητικότητα, εκτός των χώρων του διυλιστηρίου.

Στοχεύοντας στην εξέταση των παραπάνω περιβαλλοντικών επιπτώσεων σε συγκεκριμένη περιοχή του διυλιστηρίου και για καθορισμένο χρονικό διάστημα, εκπονείται η παρούσα διπλωματική εργασία.

1.5 Εργασίες συλλογής δεδομένων στο πεδίο

Αρχικά επιλέχθηκε η προς μελέτη περιοχή, η οποία βρίσκεται στο νοτιοανατολικό κομμάτι του διυλιστηρίου, όπως φαίνεται και στο χάρτη του παραρτήματος Α. Η επιλογή αυτής της περιοχής έγινε με βάση δύο κριτήρια: α) έχει σύνορα με τη λίμνη Κουμουνδούρου και β) σημειώθηκε διαρροή πετρελαϊκού προϊόντος στα τέλη του 2003.

Στη συνέχεια, καθορίστηκε και εκπονήθηκε ένα πρόγραμμα 3 δειγματοληψιών για τη συλλογή δειγμάτων υπογείου νερού και ελεύθερης ελαιώδους φάσης από πηγάδια που υπάρχουν στην περιοχή. Η συχνότητα των δειγματοληψιών ήταν κάθε 50 ημέρες. Η πρώτη δειγματοληψία διεξήχθη στις 28/6/04, η δεύτερη στις 17/8/04 και η τρίτη στις 4/11/04.

Η δειγματοληψία υπόγειου νερού πραγματοποιήθηκε σε αυτά τα πηγάδια μόνον, τα οποία δεν παρουσίασαν προϊόν ελαιώδους φάσης να επιπλέει στον υδροφόρο ορίζοντα. Εάν στρώμα ελεύθερης φάσης ανιχνευόταν, τότε μια σημαντική μόλυνση του υπόγειου νερού με ευδιάλυτες ουσίες ελεύθερης φάσης θα μπορούσε να προβλεφθεί. Έτσι, δείγματα νερού ελήφθησαν από τα πηγάδια: **RW-16, RW16-1, 3-1, 3-2, 3-3, 3-8 και 3-10**.

Σε κάθε δειγματοληψία ελήφθησαν δείγματα από τις ίδιες γεωτρήσεις ώστε να γίνει σύγκριση των αποτελεσμάτων με την πάροδο του χρόνου, εκτός από την τελευταία στην οποία συμπεριλήφθηκαν 2 επιπλέον πηγάδια (3-8 και 3-10) στην περιφέρεια του διυλιστηρίου, με σκοπό να μελετήσουμε την πιθανότητα διασποράς των ρυπαντών εκτός των ανατολικών συνόρων του διυλιστηρίου. Τα ευρήματα θα δείξουν εάν υπάρχει ρύπανση του υπογείου νερού, η οποία να μεταφέρεται στην κατεύθυνση του ρεύματος του υπόγειου νερού.

Τα δείγματα συλλέχθηκαν με δειγματολήπτη από Teflon με βαλβίδα, όπως φαίνεται στην εικόνα 1.4. Μετά από κάθε δειγματοληψία ο δειγματολήπτης καθαρίζεται για την αποφυγή μεταφοράς της ρύπανσης στο επόμενο πηγάδι. Η πλήρωση του δειγματολήπτη με νερό γίνεται μόνο μία φορά και με το νερό αυτό πληρώνονται μία σκουρόχρωμη φιάλη του 1 λίτρου για τις αναλύσεις TPH και ένα φιαλίδιο των 40 ml για τις αναλύσεις των BTEX αντίστοιχα. Τα δείγματα αποθηκεύονται προσωρινά και ψύχονται σε φορητό ψυγείο μέχρι τη μεταφορά τους στο εργαστήριο, όπου διατηρούνται στους 4 °C για τις αναλύσεις.

Ταυτόχρονα, συλλέχθηκαν και δείγματα ελαιώδους φάσης από πηγάδια άντλησης, τα οποία εμφάνιζαν επιπλέον φάση στο νερό. Τα πηγάδια για την δειγματοληψία ελεύθερης φάσης είναι τα εξής: **RW29, RW2, RW5, MW2-1, 19A-4 και 3-4**.

Δεδομένου ότι το πλούσιο της ρύπανσης με ελαιώδη επιπλέον φάση εντοπίζεται στην κεντρική περιοχή του διυλιστηρίου, τα δείγματα συλλέχθηκαν κατά κύριο λόγο από περιφερειακές γεωτρήσεις που ανοίχτηκαν στο νοτιοανατολικό τμήμα του

διωλιστηρίου. Τα ευρήματα θα δείξουν τη σύσταση της ελεύθερης ελαιώδους φάσης και τη συμπεριφορά της στο χρόνο.

Η δειγματοληψία έγινε με ιδίου τύπου δειγματολήπτη με του υπογείου νερού, ο οποίος φαίνεται στην εικόνα 1.5. Το δείγμα μεταφέρεται σε γυάλινο δοχείο 40ml (εικόνα 1.6) και αποθηκεύεται σε θερμοκρασία 4°C.



Εικόνα 1.4 : Δειγματολήπτης τύπου bailer με νερό



Εικόνα 1.5 : Δειγματολήπτης τύπου bailer με ελεύθερη φάση πάνω στο νερό

[Πηγή: 'Transport of NAPLs in Vadose Zone', Hsin-yu Shan, National Chiao Tung University]



Εικόνα 1.6 : Δοχείο (amber glass) αποθήκευσης και μεταφοράς δειγμάτων ελαιώδους φάσης και υπογείου νερού [Πηγή: ‘Transport of NAPLs in Vadose Zone’, Hsin-yu Shan, National Chiao Tung University]

Όλα τα δείγματα μεταφέρθηκαν και αποθηκεύτηκαν στο εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων του Πολυτεχνείου Κρήτης για την πραγματοποίηση των απαραίτητων αναλύσεων.

Οι αναλύσεις που θα γίνουν στα δείγματα του υπογείου νερού θα είναι: α) ανάλυση TPH (ολική συγκέντρωση υδρογονανθράκων), β) ανάλυση πτητικών συστατικών BTEX (βενζόλιο, τολουόλιο, αιθυλβενζόλιο, ξυλόλιο) και MTBE.

Οι αναλύσεις που θα γίνουν στα δείγματα ελεύθερης φάσης θα είναι α) ανάλυση με αέρια χρωματογραφία (GC) για τον προσδιορισμό της σύστασης και του χημικού αποτυπώματος (fingerprinting), β) ανάλυση με αέριο χρωματογράφο-φασματογράφο μάζας (GC-MS) για τον προσδιορισμό των πολυαρωματικών συστατικών.

Κεφάλαιο 2: Ρύπανση υπεδάφους διυλιστηρίου

2.1 Εισαγωγή

Στην προσπάθεια να μελετήσουμε και να προσδιορίσουμε τη ρύπανση που προκαλείται στο υπέδαφος ενός διυλιστηρίου από τις διαρροές των υδρογονανθράκων πετρελαίου, κρίνεται σκόπιμο να περιγράψουμε τη χημεία του πετρελαίου, τον τρόπο επεξεργασίας του σε ένα τυπικό διυλιστήριο και τους παραγόμενους ρυπαντές.

2.2 Χημεία Υδρογονανθράκων Πετρελαίου

Γενικά, τρεις κύριοι τύποι υδρογονανθράκων συναντώνται στο περιβάλλον:

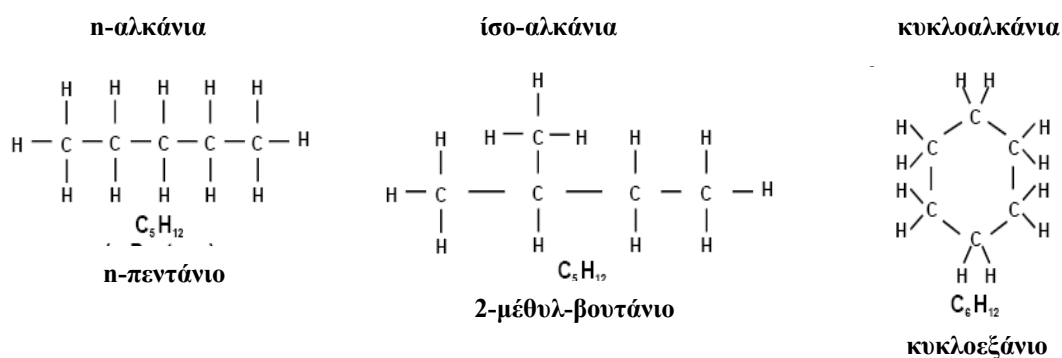
1. Πετρελαιογενετικοί, όπως το αργό πετρέλαιο και τα προϊόντα διύλισης του
2. Βιογενετικοί, όπως υδρογονάνθρακες που δημιουργούνται από βιολογικές διεργασίες ή στα πρώιμα στάδια διαγένεσης στα θαλάσσια ιζήματα
3. Πυρογενετικοί, όπως ενώσεις οι οποίες δημιουργούνται σε διεργασίες καύσης

Από τις κατηγορίες αυτές στην παρούσα μελέτη μας ενδιαφέρουν οι πετρελαιογενετικοί υδρογονάνθρακες που παράγονται σε ένα διυλιστήριο.

Το ακατέργαστο αργό πετρέλαιο είναι γνωστό ότι περιέχει ένα ευρύ φάσμα υδρογονανθράκων, από ελαφριά αέρια έως και βαριά υπολείμματα. Στα διυλιστήρια το ακατέργαστο πετρέλαιο χωρίζεται μέσω της απόσταξης σε τρία κύρια προϊόντα: νάφθα, μέσο απόσταγμα και ένα υπόλοιπο μέρος. Πρέπει ακόμη να σημειωθεί ότι τα χαρακτηριστικά του πετρελαίου και τα προϊόντα διύλισης θα αλλάξουν λόγω της διάβρωσης/αλλοίωσής τους στο περιβάλλον.

Οι υδρογονάνθρακες πετρελαίου αποτελούνται από έναν πολύ μεγάλο αριθμό ενώσεων που, εξ' ορισμού, βρίσκονται στο ακατέργαστο πετρέλαιο καθώς επίσης και σε άλλες πηγές πετρελαίου όπως το φυσικό αέριο, ο άνθρακας και η τύρφη. Τους υδρογονάνθρακες πετρελαίου συνιστούν τρεις σημαντικές ομάδες ενώσεων, οι οποίες είναι τα αλκάνια (alkanes, παραφίνες), τα αλκένια (alkenes, ολεφίνες) και οι αρωματικές ουσίες.

Οι παραφίνες είναι ένα από τα σημαντικότερα συστατικά του ακατέργαστου πετρελαίου και απαντώνται στα διυλισμένα προϊόντα όπως η βενζίνη, η κηροζίνη, τα καύσιμα diesel, το πετρέλαιο θέρμανσης, κ.λ.π. Υπάρχουν τρεις σημαντικές κατηγορίες παραφινών : τα γραμμικά αλκάνια, τα διακλαδισμένα αλκάνια και τα κύκλοαλκάνια. Τα γραμμικά αλκάνια ή n-αλκάνια έχουν τακτοποιημένα τα άτομα άνθρακα σε μια γραμμή και υπάρχουν μόνο δύο άκρες σε αυτά τα μόρια. Τα διακλαδισμένα αλκάνια έχουν τακτοποιημένα τα άτομα άνθρακα κατά παρόμοιο τρόπο με τα n-αλκάνια, εντούτοις όμως, μερικά από τα άτομα άνθρακα διακλαδίζονται, δημιουργώντας κατά συνέπεια πολλές διαφορετικές διαμορφώσεις. Τα κυκλοαλκάνια είναι μόρια στα οποία τα άτομα άνθρακα τακτοποιούνται σε έναν ή περισσότερους δακτυλίους.

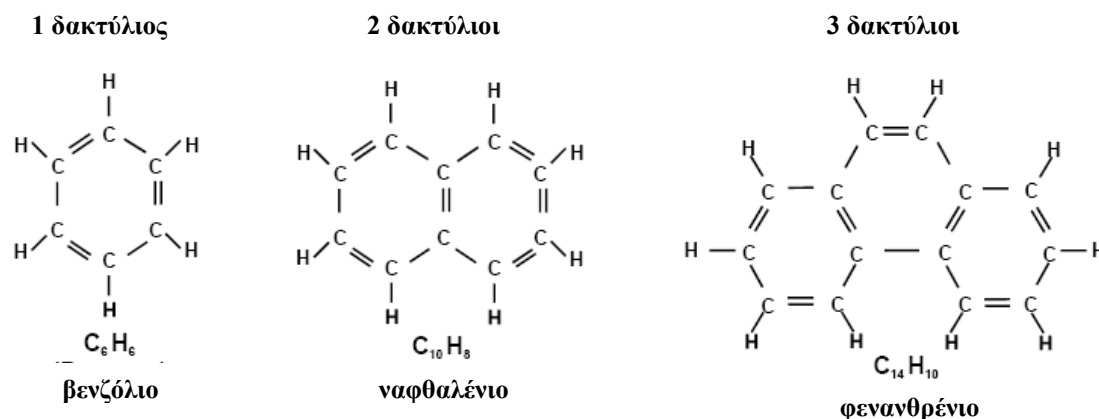


Εικόνα 2.1 Παραδείγματα αλκανίων [Πηγή: Parsons.E.S., 1996]

Οι ολεφίνες έχουν στο μόριό τους ένα διπλό δεσμό μεταξύ ατόμων του άνθρακα και δύο λιγότερα άτομα υδρογόνου από τα αντίστοιχα αλκάνιά τους. Η ύπαρξη διπλού δεσμού κάνει τα αλκένια περισσότερο δραστικά από τα αλκάνια που συζητήσαμε προηγουμένως.

Τέλος, οι αρωματικές ενώσεις περιέχουν έναν ή περισσότερους δακτυλίους των 6 ατόμων άνθρακα, με τους τρεις από τους άνθρακες να περιέχουν διπλούς δεσμούς. Παραδείγματα αρωματικών ενός δακτυλίου (ή μονοπυρηνικά) είναι το βενζόλιο, το τολουόλιο, το αιθύλ-βενζόλιο και τα ξυλόλια (γνωστές ως BTEX). Οι αρωματικές ουσίες με πολλούς δακτυλίους (ή polynuclear) είναι ενώσεις με

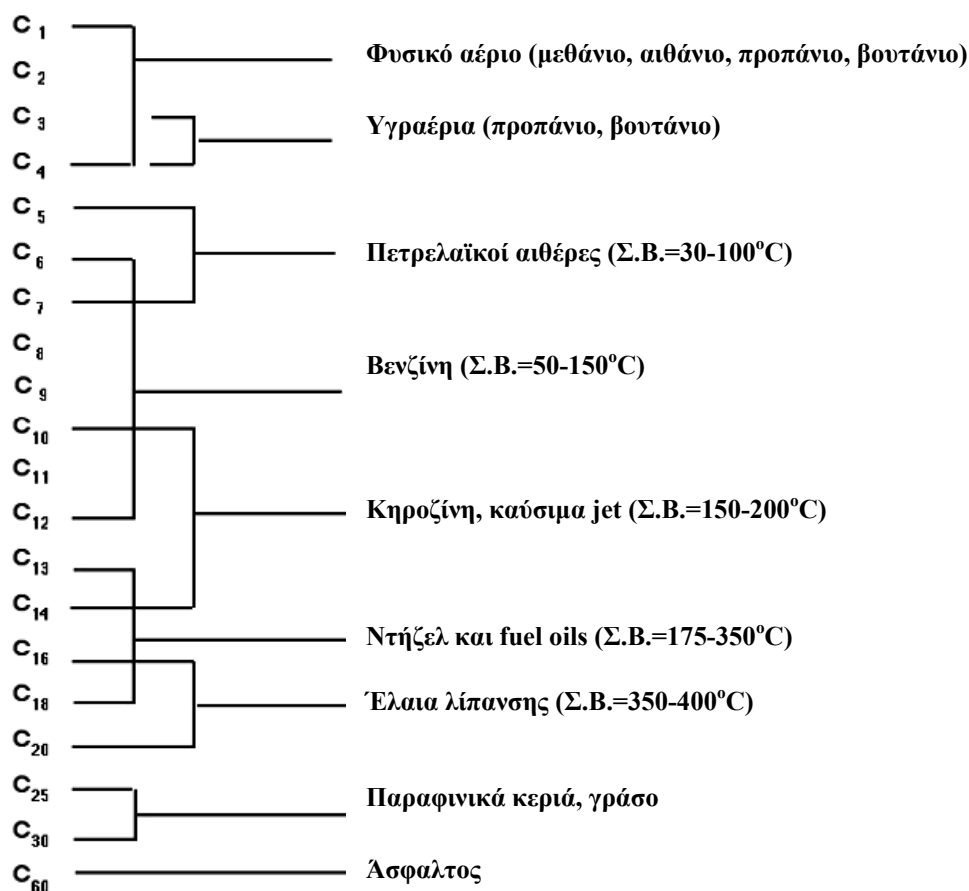
περισσότερους δακτυλίους των 6 ατόμων άνθρακα. Τέτοια παραδείγματα είναι το ναφθαλένιο (naphthalene), το ανθρακένιο (anthracene) και το πυρένιο (pyrene).



Εικόνα 2.2: Παραδείγματα αρωματικών υδρογονανθράκων [Πηγή: Parsons.E.S., 1996]

Τα προϊόντα τα οποία αποτελούνται από υδρογονάνθρακες όπως η βενζίνη, τα καύσιμα diesel και η άσφαλτος, δημιουργούνται από το ακατέργαστο πετρέλαιο με ποικίλες διαδικασίες καθαρισμού, διύλισης και απόσταξης. Κάθε προϊόν παράγεται από το συνδυασμό πολλαπλών μεμονωμένων ενώσεων υδρογονανθράκων που έχουν ελαφρώς διαφορετικές θερμοκρασίες εξάτμισης. Για παράδειγμα, η βενζίνη είναι ο συνδυασμός πολλών ενώσεων με χαμηλότερα σημεία ζέσεως συμπεριλαμβανομένων των αλκανίων $C_4 - C_{12}$, των αλκενίων $C_4 - C_7$, και των αρωματικών ουσιών BTEX. Η υψηλή περιεκτικότητα των αρωματικών υδρογονανθράκων είναι επιθυμητή λόγω του υψηλού αριθμού οκτανίων που εξασφαλίζουν. Οι ενώσεις με μεσαίο σημείο ζέσεως χρησιμοποιούνται στη διαφοροποίηση ή διάκριση των αναλογιών για να προκύψουν προϊόντα όπως η κηροζίνη, το diesel και το πετρέλαιο θέρμανσης. Αυτά τα προϊόντα περιέχουν κυρίως τα αλκάνια $C_{10} - C_{24}$ και τις αρωματικές ενώσεις με λίγες ή και καθόλου ολεφίνες. (Testa and Winegardner, 1991).

Τα κυριότερα εμπορικά προϊόντα της πετρελαϊκής βιομηχανίας παρουσιάζονται στο σχήμα 2.3 παρακάτω:



Σχήμα 2.3: Κυριότερα πετρελαϊκά προϊόντα (Σ.Β.= Σημείο Βρασμού)

2.3 Παραγωγή πετρελαϊκών προϊόντων σε διυλιστήριο

Τα διυλιστήρια πετρελαίου είναι εργοστάσια που σχεδιάζονται για να επεξεργάζονται ένα ευρύ φάσμα πρώτων υλών, όπως το αργό πετρέλαιο, και να τις μετατρέπουν σε νέα προϊόντα διαδικασία διύλισης λαμβάνει χώρα μέσα σε σωληνώσεις μεγάλου μήκους και πλήθος δεξαμενών και παρουσιάζει τρία βασικά βήματα:

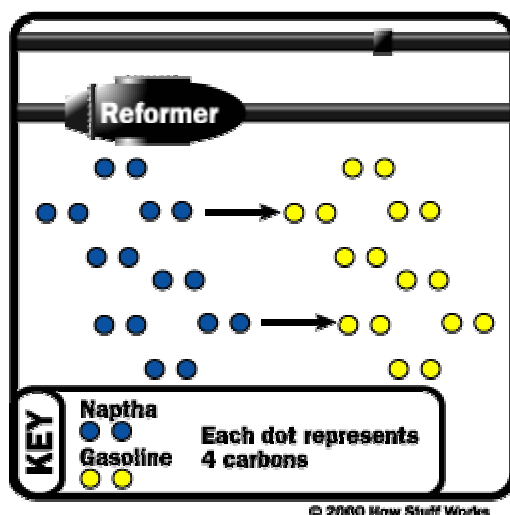
1. Κλασματική απόσταξη: Επειδή τα ποικίλα συστατικά του αργού πετρελαίου έχουν διαφορετικό μέγεθος μορίων, βάρος και σημείο βρασμού, η πρώτη και βασική διαδικασία διύλισης σκοπεύει στο διαχωρισμό του στα λεγόμενα 'κλάσματα', δηλαδή τις γενικές κατηγορίες των συστατικών των υδρογονανθράκων, σε μια στήλη διαχωρισμού, την κλασματική στήλη (εικόνα 2.4)



Εικόνα 2.4: Κλασματική στήλη και προϊόντα [Πηγή:
<http://www.moorlandschool.co.uk/earth/oilrefinery.htm>]

2. Μετατροπή: Στο στάδιο αυτό επιτυγχάνεται η μετατροπή των βαρέων κλασμάτων της απόσταξης σε υψηλής αξίας προϊόντα με τις μεθόδους του cracking (εφαρμογή υψηλών θερμοκρασιών και πιέσεων και χρήση καταλύτη), της αλκυλίωσης (δημιουργία βενζίνης από τα αέρια παραπροϊόντα του cracking) και του reforming (αναμόρφωση του κλάσματος της νάφθας για την παραγωγή βενζίνης υψηλού αριθμού οκτανίων).

Η εικόνα 2.5 δείχνει τη διαδικασία του reforming με τα συστατικά που συμμετέχουν και παράγονται.

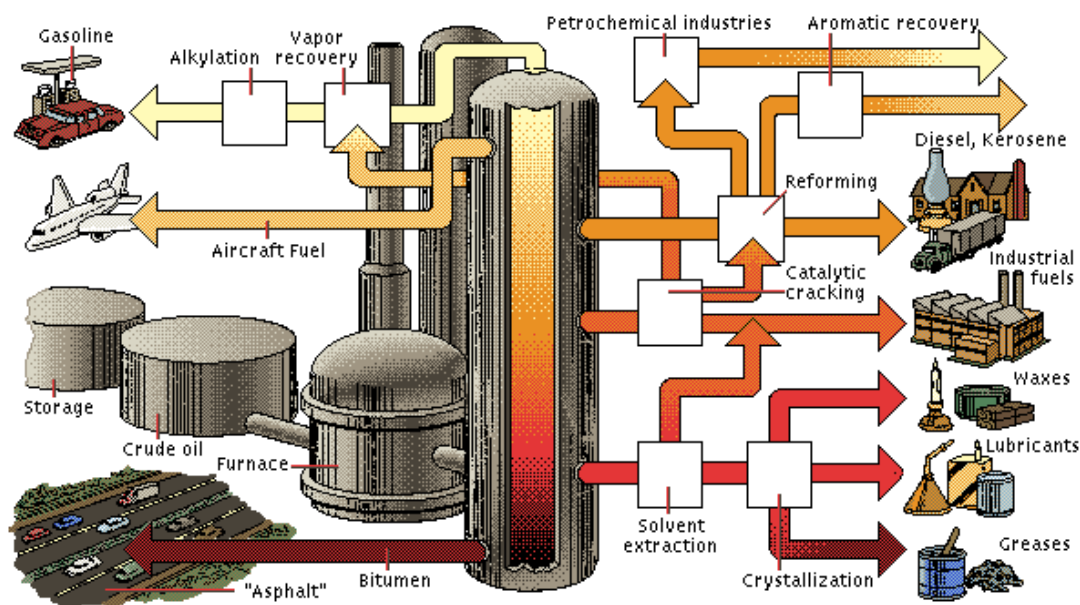


Εικόνα 2.5: Μονάδα αναμόρφωσης της νάφθας και προϊόντα [Πηγή:
<http://science.howstuffworks.com/oil-refining5.htm>]

3. Τελική Επεξεργασία: Τα απεσταγμένα και χημικά κατεργασμένα κλάσματα επεξεργάζονται για να απομακρυνθούν από τη σύστασή τους ακατάλληλα οργανικά μόρια που περιέχουν θείο, άζωτο, οξυγόνο, νερό και διαλυμένα ανόργανα άλατα. Μετά την επεξεργασία αυτή, τα κλάσματα ψύχονται και αναμιγνύονται για να κάνουν διάφορα προϊόντα, όπως :

- ⇒ Βενζίνη διαφόρων βαθμών, με ή χωρίς πρόσθετα
- ⇒ Λιπαντικά λάδια διαφόρων ποικίλου βάρους και βαθμού
- ⇒ Κηροζίνη
- ⇒ Jet fuel
- ⇒ Diesel καύσιμο
- ⇒ Πετρέλαιο θέρμανσης
- ⇒ Χημικά διαφόρων βαθμών για την παραγωγή πλαστικών και άλλων πολυμερών προϊόντων

Η εικόνα 2.6 παρουσιάζει τις διαδικασίες διύλισης με τα βιομηχανικά προϊόντα που λαμβάνονται σε κάθε βήμα και τη χρήση τους από τον άνθρωπο.



Εικόνα 2.6: Απεικόνιση της παραγωγής προϊόντων από διυλιστήριο και των ανθρωπογενών χρήσεών τους

[Πηγή:http://encarta.msn.com/media_461531189/Oil_Refining_and_Fractional_Distillation.htm]

2.4 Παραγόμενοι ρυπαντές από τη λειτουργία διυλιστηρίου

Η λειτουργία μιας εγκατάστασης διύλισης πετρελαίου δεν περιλαμβάνει μόνον το στάδιο της επεξεργασίας, όπως περιγράφει παραπάνω, αλλά επίσης τη μεταφορά των πρώτων υλών στο εργοστάσιο συνήθως από τη θάλασσα με μεγάλα δεξαμενόπλοια (tankers), την αποθήκευση των πρώτων υλών και των προϊόντων σε υπέργειες και υπόγειες δεξαμενές και τη κατανομή τους με ποικίλα μέσα μεταφοράς στην αγορά.

Μια από τις μεγαλύτερες ανησυχίες όσον αφορά το υπόγειο περιβάλλον είναι οι διαρροές από τις αποθηκευτικές δεξαμενές. Οι δεξαμενές αυτές μπορεί να παρουσιάσουν διαρροές με αποτέλεσμα οι ουσίες που περιέχουν να απελευθερωθούν στο έδαφος και το υπόγειο νερό. Σε μια πρόσφατη έρευνα που πραγματοποίησε η Αμερικάνικη Εταιρία Προστασίας του Περιβάλλοντος USEPA, ανακάλυψε ότι το 35% του συνόλου των 800.000 εγκατεστημένων υπόγειων δεξαμενών στις Η.Π.Α. παρουσιάζουν διαρροές. Οι βασικότερες αιτίες των διαρροών είναι οι εξής:

- Εσωτερική ή εξωτερική διάβρωση του υλικού κατασκευής
- Αποτυχημένη εγκατάσταση, όπως η μη καλή επαφή των σωλήνων
- Υπερχείλιση λόγω φραξίματος των διόδων
- Αστοχία των υπόγειων σωληνώσεων λόγω του επιφανειακού φορτίου ή των κινήσεων της γης (USEPA, 1988)

Από τη στιγμή που μια τέτοια διαρροή θα συμβεί είναι δυνατή η ρύπανση του εδάφους και του υπογείου νερού της περιοχής του διυλιστηρίου από πετρελαϊκούς υδρογονάνθρακες κατά πολύπλοκο τρόπο, λόγω της φύσης του πετρελαίου και των σχέσεων που θα δημιουργήσει με το έδαφος και το νερό. Ακόμη και μια μικρή διαρροή βενζίνης, της τάξης της μιας σταγόνας ανά δευτερόλεπτο, μπορεί να επιφέρει την απελευθέρωση 1500 λίτρων στο υπόγειο νερό.

Οι ουσίες που θα απελευθερωθούν στο υπέδαφος προκαλούν πολύ σοβαρό πρόβλημα υποβάθμισης της ποιότητας του ιδίου αλλά και του γειτνιάζοντος περιβάλλοντος. Είναι δυνατό να μολύνουν υδροφορείς και ανοιχτούς ταμιευτήρες ύδατος (π.χ θάλασσες, λίμνες, ποτάμια, αρδευτικά κανάλια και γεωτρήσεις άντλησης νερού) αρκετά μακριά από την πηγή, με σοβαρές επιπτώσεις στον άνθρωπο και το περιβάλλον.

Στόχος όλων των προγραμμάτων που εκπονούνται και αφορούν στην αποκατάσταση του ρυπασμένου πλουμίου οφείλει να είναι η αναγνώριση των πηγών ρύπανσης, η εφαρμογή της κατάλληλης για την περιοχή και το πρόβλημα τεχνολογίας εξυγίανσης αλλά και η λήψη των απαραίτητων αποφάσεων και μέτρων για την έγκαιρη πρόληψη και αποφυγή παρόμοιων καταστάσεων.

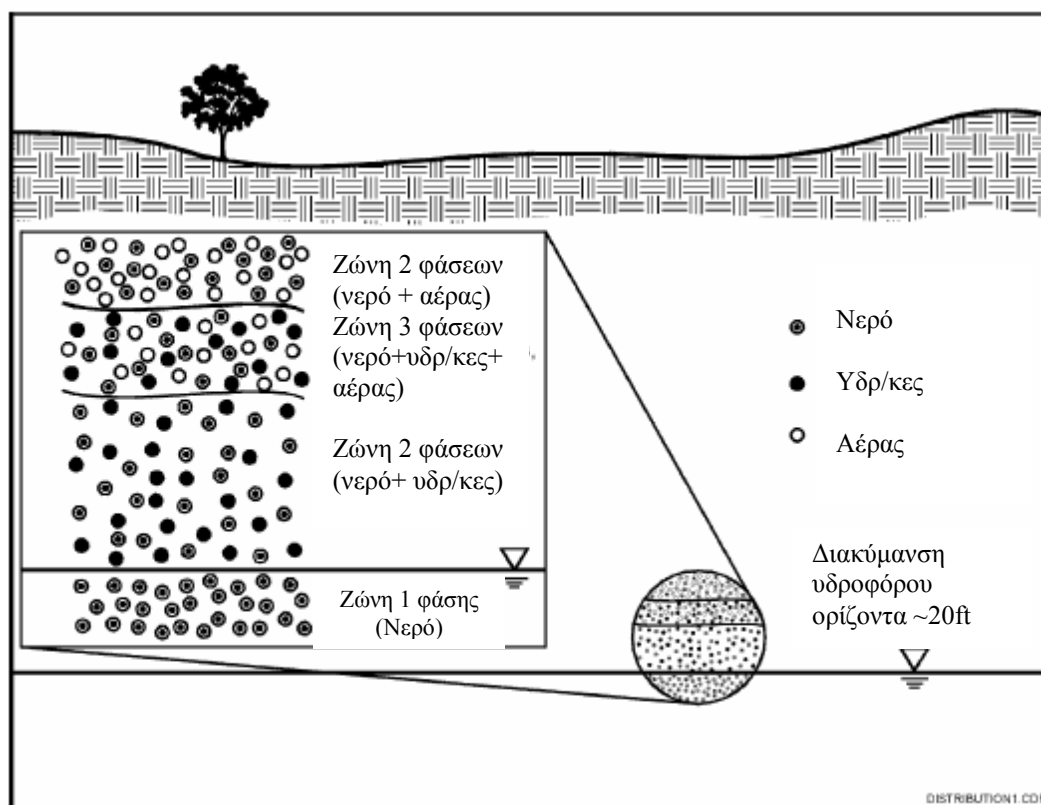
Κεφάλαιο 3: Τύχη και μεταφορά των πετρελαϊκών υδρογονανθράκων στο υπέδαφος

3.1 Εισαγωγή

Στην προσπάθεια να καθορίσουμε τον κίνδυνο που ελλοχεύει από τη ρύπανση με πετρελαϊκούς υδρογονάνθρακες σε μια τοποθεσία είναι απαραίτητο να έχουμε καλή κατανόηση της φύσης και της κατανομής αυτών των ρυπαντών στο υπέδαφος, καθώς και του τρόπου με τον οποίο θα συμπεριφερθούν στο σύστημα υπεδάφους-υπόγειου νερού που θα εισέλθουν.

Όταν λαμβάνει χώρα απελευθέρωση καυσίμου, οι ρυπαντές παρουσιάζονται σε κάποιες ή όλες τις τέσσερις φάσεις του γεωλογικού μέσου:

- Προσροφούνται στο έδαφος στην ακόρεστη ζώνη
- Βρίσκονται στην αέρια φάση στην ακόρεστη ζώνη
- Επιπλέουν στο νερό ως ελεύθερη φάση ή ως υπόλοιπο κορεσμού στην ακόρεστη ζώνη
- Στην υδατική φάση διαλύονται στο νερό στην ακόρεστη ζώνη ή διαλύονται στο υπόγειο νερό



Εικόνα 3.1: Κατανομή του αέρα, των υδρογονανθράκων και του νερού σε ένα πορώδες μέσο
 [Πηγή: Naval Facilities Engineering Service Center, "Application Guide for Bioslurping"
 ,Vol.II,October 1998]

Από τις τέσσερις φάσεις, οι διαλυμένοι πετρελαϊκοί ρυπαντές στο υπόγειο νερό έχουν το μεγαλύτερο ενδιαφέρον εξαιτίας του κινδύνου στην ανθρώπινη υγεία μέσω της πόσης νερού. Ωστόσο, οι υδρογονάνθρακες σε ελεύθερη φάση και οι υδρογονάνθρακες που προσροφούνται επιδρούν ως πρώτη ύλη για τη ρύπανση του υπογείου νερού. Έτσι, κάθε τεχνολογία αποκατάστασης με σκοπό τη μείωση της ρύπανσης του υπόγειου νερού πρέπει να επικεντρώνεται σε αυτές τις πηγές ρύπανσης.

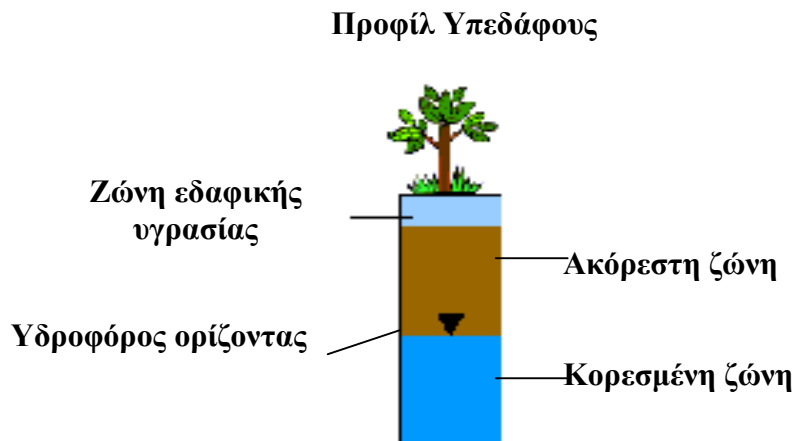
Σε πολλές ρυπασμένες περιοχές, η πετρελαϊκή ρύπανση είναι παρούσα ως ελεύθερο προϊόν και στην ακόρεστη ζώνη και στη ζώνη τριχοειδών φαινομένων. Ρυθμιστικοί οδηγοί γενικά απαιτούν ότι η ανάκτηση του ελεύθερου προϊόντος έχει προτεραιότητα έναντι των άλλων τεχνολογιών εξυγίανσης. Ένα αξιοσημείωτο σημείο είναι ότι το προϊόν συχνά είναι μη αποικοδομήσιμο, ιδιαίτερα όταν χρησιμοποιούνται συμβατικές τεχνολογίες αποκατάστασης.

3.2 Υπόγεια ροή

Πολλοί άνθρωποι είναι οικείοι με την έννοια του υδρολογικού κύκλου, ο οποίος περιγράφει την κατανομή του νερού μέσα στη βιόσφαιρα. Το νερό εξατμίζεται από τις πηγές, όπως οι λίμνες και οι ωκεανοί, και πέφτει ξανά στη γη ως βροχή. Η πτώση της βροχής κατανέμεται μεταξύ της επιφανειακής απορροής, της εξάτμισης και της διήθησης. Κάποια ποσότητα νερού που διηθείται μεταφέρεται υπό τη βαρύτητα διαμέσου πορωδών κενών στο υπόγειο μέσο και τελικά φτάνει στον υδροφόρο ορίζοντα.

Ο βαθμός της αλληλοσυνεκτικότητας των κενών αναφέρεται ως αγωγιμότητα. Όσο μεγαλύτερη είναι η αγωγιμότητα τόσο μεγαλύτερος όγκος νερού μπορεί να διηθηθεί από το γεωλογικό υλικό και να μεταφερθεί σε δεδομένο χρόνο.

Στην τομή του υπεδάφους που ακολουθεί φαίνονται οι ζώνες που δημιουργούνται εξαιτίας του διηθούμενου όγκου νερού και μας απασχολούν σε οποιαδήποτε μελέτη ροής υπογείων υδάτων και μεταφοράς ρυπαντών, όπως οι πετρελαϊκοί.



Εικόνα 3.2: Προφίλ υπεδάφους

Ο υδροφόρος ορίζοντας κατέχει τη θέση της διεπιφάνειας μεταξύ της υπερκείμενης ακόρεστης ζώνης και της υποκείμενης κορεσμένης ζώνης.

Η ακόρεστη ζώνη χαρακτηρίζεται από πορώδη κενά, τα οποία είναι μερικώς πληρωμένα με νερό. Το νερό συγκρατείται με τριχοειδείς δυνάμεις από τα μόρια του εδάφους ή πετρώματος και βρίσκεται υπό αρνητική πίεση. Αυτό το νερό δεν έχει τη δυνατότητα να ρέει κάτω από την επίδραση της βαρύτητας.

Στην κορεσμένη ζώνη, όπου τα κενά των πόρων είναι πλήρως γεμισμένα με νερό, το νερό βρίσκεται υπό θετική πίεση και δύναται να ρέει υπό την επίδραση της βαρύτητας και σε αντίδραση προς τις φυσικές διαφορές στις πιέσεις των υγρών.

Υπάρχει μια στενή ζώνη μεταξύ της ακόρεστης και της κορεσμένης ζώνης, η οποία ονομάζεται ζώνη τριχοειδών φαινομένων και στην οποία τα κενά των πόρων είναι πλήρως κορεσμένα σε νερό αλλά η πίεση του νερού είναι αρνητική εξαιτίας των τριχοειδών δυνάμεων που ασκούνται.

3.3 Περιγραφή των LNAPLs

Τα περισσότερα οργανικά συστατικά είναι υδροφοβικά, καθώς αποτελούνται από μεγάλα μόρια περιορισμένης πολικότητας με χαμηλό δυναμικό δεσμών υδρογόνου. Τα περισσότερα οργανικά υγρά είναι τόσο υδρόφοβα και μη-αναμίξιμα με το νερό, με αποτέλεσμα να δημιουργείται μια οριακή φάση μεταξύ της οργανικής και της υδατικής, που συχνά αποκαλείται υγρό μη-υδατικής φάσης (NAPL).

Όταν ένα ξεχωριστό οργανικό NAPL υφίσταται είναι σημαντικό να συγκρίνουμε την πυκνότητά του με αυτή του νερού, καθώς το γεγονός αυτό ελέγχει εάν η φάση του NAPL θα είναι ψηλότερα ή χαμηλότερα από την υδατική φάση. Τα περισσότερα οργανικά υγρά με βάση τους υδρογονάνθρακες έχουν πυκνότητα μικρότερη από 1gr/ml, π.χ το βενζόλιο έχει 0,88gr/ml και το πεντάνιο 0,63gr/ml, και έτσι όταν έλθουν σε επαφή με το νερό θα αποτελούν την ανώτερη φάση και θα επιπλέουν στο νερό. Τέτοια οργανικά συστατικά αναφέρονται γενικά ως LNAPLs (ελαφριά υγρά μη-υδατικής φάσης). Οι πετρελαϊκοί υδρογονάνθρακες, που εξετάζουμε στην παρούσα εργασία, είναι χαρακτηριστικό παράδειγμα LNAPLs, γι' αυτό και γίνεται ιδιαίτερη μνεία στις ιδιότητες και τη συμπεριφορά τους.

Σε αντίθεση με τα LNAPLs, άλλα υδροφοβικά οργανικά έχουν υψηλότερη πυκνότητα από το νερό, όπως οι χλωριωμένοι διαλύτες, λόγω της ενσωμάτωσης του ατόμου του χλωρίου (ή άλλου αλογόνου) στη δομή τους. Οργανικές φάσεις με τέτοιες πυκνότητες θα αποτελούν τη χαμηλότερη φάση και θα βυθίζονται κάτω από την υδατική. Αυτά τα συστατικά είναι γνωστά ως DNAPLs και δεν θα μας απασχολήσουν στην παρούσα εργασία.

Παρά το γεγονός ότι είναι υδροφοβικά, τα LNAPLs οργανικά διατηρούν την πιθανότητα ορισμένα από τα μόριά τους να διαλυθούν σε παρακείμενες υδατικές φάσεις. Τα αμιγή αυτά υγρά εκδηλώνουν διαφορετική συμπεριφορά και ιδιότητες στο υπόγειο περιβάλλον από ότι άλλα διαλυμένα ρυπασμένα πλούμια. Ενώ τα συστατικά των διαλυμένων στα πλούμια ρυπαντών είναι αόρατα με γυμνό μάτι και ταξιδεύουν με τη ροή του υπογείου νερού, τα LNAPLs σχηματίζουν στην υποεπιφάνεια μια ξεχωριστή ελαιώδη φάση, της οποίας η μετανάστευση καθορίζεται από ποικίλους μηχανισμούς και φυσικοχημικές ιδιότητες που αναλύονται σε επόμενη παράγραφο.

Η ύπαρξη των LNAPLs στο περιβάλλον συνδέεται πρωταρχικά με την παραγωγή, διύλιση, κατανομή και αποθήκευση των πετρελαϊκών προϊόντων. Τα LNAPLs εισέρχονται γενικά στους υπόγειους υδροφορείς από διαρροές σε δεξαμενές αποθήκευσης καυσίμων ή σε γραμμές μεταφοράς καυσίμων. Περιστασιακά, θα εισέλθουν στο περιβάλλον από επιφανειακές υπερχειλίσσεις, οι οποίες όμως δεν είναι αρκετά μεγάλες για να δημιουργήσουν ευρείας κλίμακας πλούμια ρύπανσης του υπόγειου νερού.

Στον πίνακα 3.3 που ακολουθεί συγκρίνονται ορισμένες ιδιότητες επιλεγμένων LNAPLs, του νερού και μερικών πετρελαϊκών προϊόντων.

Χημικό	Πυκνότητα (gr/cm ³)	Δυναμικό ιξώδες (cp)	Διαλυτότητα στο νερό (mg/l)
Μέθυλ-αιθυλ- κετόνη	0,805	0,4	2,68*10 ⁵
Βενζόλιο	0,8765	0,64	1,78*10 ³
Τολουόλιο	0,8669	0,58	5,15*10 ²
Αιθύλ-βενζόλιο	0,867	0,68	1,52*10 ²
m-ξυλόλιο	0,8642	0,61	2,0*10 ²
o-ξυλόλιο	0,880	0,80	1,7*10 ²
p-ξυλόλιο	0,8610	0,64	1,98*10 ²
Νερό	0,998	1,14	-
Πετρελαϊκά προϊόντα			
Βενζίνη	0,72-0,76	0,36-0,49	-
#2 fuel oil	0,87-0,95	1,15-1,97	-
#6 fuel oil	0,87-0,95	14,5-493,5	-
JP-4	~0,75	~0,83	
Πετρελαϊκά πρόσθετα			
MTBE	0,740	-	4,8*10 ³
αιθανόλη	0,789	-	1,36*10 ²⁰

Πίνακας 3.3: Αντιπροσωπευτικές ιδιότητες επιλεγμένων LNAPLs, νερού και πετρελαϊκών προϊόντων [Πηγή: Newel et al., 1995]

3.4 Κατανομή των LNAPLs στο υπέδαφος

Ο χαρακτηρισμός περιοχών με απελευθερώσεις καυσίμων, όπου τα LNAPLs συστατικά είναι παρόντα στο υπέδαφος, είναι συχνά δύσκολος εξαιτίας των περίπλοκων παραμέτρων και μηχανισμών που διέπουν την τύχη και μεταφορά τους. Η μετανάστευση στο υπέδαφος και η κατανομή τους καθορίζεται από παράγοντες σχετικούς με την απελευθέρωση πετρελαϊκών προϊόντων, τις ιδιότητες του εδαφικού

υλικού και του υδροφορέα καθώς και τα χαρακτηριστικά των LNAPLs (Mercer and Cohen, 1990; Pfannkuch, 1984).

3.4.1 Παράμετροι του υπεδάφους

Οι ιδιότητες του υπεδάφους περιλαμβάνουν, αλλά δεν περιορίζονται, το πορώδες, την επιφανειακή τάση, τη διαβρεξιμότητα του πορώδους μέσου, την τριχοειδή πίεση, την εδαφική διαπερατότητα και τις διακυμάνσεις του υδροφόρου ορίζοντα. Οι παράμετροι αυτοί αναλύονται παρακάτω:

i. Το πορώδες

Τα κενά που απαντώνται μεταξύ των εδαφικών σωματιδίων ή που υπάρχουν στη δομή των πετρωμάτων καλούνται πόροι. Το ολικό πορώδες ορίζεται ως η αναλογία του όγκου των πόρων αυτών προς τον όγκο του σχηματισμού.

$$n = \frac{V_v}{V_o} \quad (\text{εξίσωση 3-1}),$$

όπου: V_v = όγκος των κενών

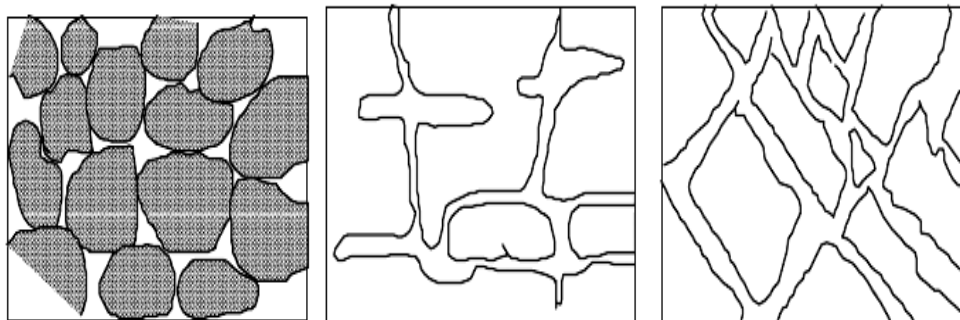
V_o = συνολικός όγκος σχηματισμού

Το ενεργό πορώδες αφορά μόνο τους κόκκους που συνδέονται μεταξύ τους και σε αυτούς θα πραγματοποιηθεί η ροή (εικόνα 3.4). Ένα ποσοστό των πόρων δεν επικοινωνούν μεταξύ τους.

$$n_e = \frac{V_y}{V_o} \quad (\text{εξίσωση 3-2}),$$

όπου: V_y = ο όγκος του νερού που μπορεί να στραγγιστεί κάτω από την επίδραση της βαρύτητας, δηλαδή ο όγκος του νερού που περιέχεται εντός των ενεργών πόρων

V_o = ο συνολικός όγκος του σχηματισμού



Εικόνα 3.4 : Εδάφη με διαφορετικό πορώδες α) Υψηλό ολικό πορώδες αλλά χαμηλό ενεργό πορώδες β) Ενεργό πορώδες πετρώματος σχηματιζόμενο από τη διάλυσή του γ) Ενεργό πορώδες πετρώματος σχηματιζόμενο από θραύση [Πηγή: Γ.Μιγκίρος, 1996]

Τα περισσότερα πετρώματα έχουν υψηλή τιμή ολικού πορώδους αλλά οι περισσότεροι από τους πόρους τους δεν συνδέονται μεταξύ των. Μερικά παραδείγματα υλικών που παρουσιάζουν διαφορετική τιμή ολικού πορώδους και ενεργού πορώδους παρουσιάζονται στον πίνακα 3.5.

Υλικό	Ολικό πορώδες (%)	Ενεργό πορώδες (%)
Άργιλος	34-60	1-18
Ασβεστόλιθος	0-20	0,1-5
Ψαμμίτης	5-30	0,5-10
Σχιστόλιθος	0-10	0,5-5
Γρανίτης	0,1	0,0005

Πίνακας 3.5: Διαφορά μεταξύ ολικού και ενεργού πορώδους [Πηγή: Γ.Μιγκίρος, 1996]

ii. Επιφανειακή τάση

Είναι το ποσό του έργου που απαιτείται για να διαχωριστεί μια ενιαία φάση μιας ουσίας από μια άλλης ουσίας. Συνδέεται άμεσα με την τριχοειδή πίεση κατά μήκος μιας διεπιφάνειας LNAPL-νερού και είναι ένας παράγων που ελέγχει τη διαβρεξιμότητα. Η επιφανειακή τάση μειώνεται καθώς η θερμοκρασία αυξάνει και επηρεάζεται από την παρουσία απολυμαντικών, το pH και τα διαλυμένα αέρια.

iii. Διαβρεξιμότητα

Η διαβρεξιμότητα αναφέρεται στη σχετική έλξη μιας μήτρας εδάφους για ένα υγρό. Το διαβρέχον υγρό θα έχει την τάση να καλύψει την επιφάνεια των κόκκων και να καταλάβει τα μικρότερα διάκενα του πορώδους μέσου, και το μη διαβρέχον υγρό θα τείνει να τοποθετηθεί στα μεγαλύτερα πορώδη κενά. Για υδροφορείς, το νερό είναι γενικά το διαβρέχον υγρό. (Fetter, 1993).

iv. Τριχοειδής πίεση

$$\text{Τριχοειδής πίεση } P_c = P_n - P_w = \frac{2\sigma \cos \theta}{r} \quad (\text{εξίσωση 3-3}),$$

όπου: P_c = η διαφορική πίεση κατά μήκος της διεπιφάνειας που ορίζουν τα διαβρέχοντα (w) και τα μη-διαβρέχοντα (n) υγρά.

P_n = η πίεση της μη-υδατικής φάσης

P_w = η πίεση της υδατικής φάσης

σ = η επιφανειακή τάση

θ = η γωνία επαφής

r = η μέση ακτίνα της καμπύλωσης

Η διαφορική πίεση καθορίζει το μέγεθος των πόρων που μπορεί να περιέχουν τη διεπιφάνεια. Με την παρουσία νερού, τα LNAPLs μπορούν να εισέλθουν σε ένα πορώδες μέσο μόνο όταν η τριχοειδής πίεση του μεγαλύτερου πόρου έχει υπερβληθεί. Η τριχοειδής πίεση αυξάνει με τη μείωση του μεγέθους των πόρων, τη μείωση της περιεχόμενης υγρασίας και την αύξηση της επιφανειακής τάσης. Συνεπάγεται ότι υψηλότερες τριχοειδείς πιέσεις απαιτούνται για να εισχωρήσει η μη-υδατική φάση σε λεπτόκοκκα υλικά. Σαν αποτέλεσμα, η μετακίνηση των NAPLs κάτω από τον υδροφόρο ορίζοντα τυπικά περιορίζεται σε χονδρόκοκκους φακούς και πολυστρωματικά υλικά (Kueper *et al.*, 1989).

v. Σχετική διαπερατότητα και νόμος του Darcy

Η αγωγιμότητα ενός γεωλογικού μέσου στη ροή κάποιου ρευστού αναφέρεται ως διαπερατότητα. Ο όρος αυτός γίνεται κατανοητός και ως η αντίσταση που παρουσιάζει το μέσο στη ροή του ρευστού. Λεπτόκοκκα υλικά παρουσιάζουν χαμηλότερες διαπερατότητες από ότι τα χονδρόκοκκα υλικά. Η διαπερατότητα είναι μια συνάρτηση μόνο του μέσου και όχι του ρευστού που βρίσκεται σε αυτό.

Για ένα μέσο κορεσμένο σε νερό είναι σύνηθες να προσδιορίζεται ο όρος υδραυλική αγωγιμότητα. Σε αντίθεση με τη διαπερατότητα, η υδραυλική αγωγιμότητα λαμβάνει υπόψη και το ρευστό που βρίσκεται στο μέσο.

Σε ένα ισοτροπικό μέσο, η υδραυλική αγωγιμότητα ορίζεται ως:

$$K = \frac{k\rho g}{\mu} \quad (\text{εξίσωση 3-4}),$$

όπου: K = η υδραυλική αγωγιμότητα

k = η διαπερατότητα του μέσου

ρ = η πυκνότητα του ρευστού

g = η επιτάχυνση της βαρύτητας

μ = το ιξώδες του ρευστού

Γίνεται σαφές από την παραπάνω εξίσωση ότι η έννοια της υδραυλικής αγωγιμότητας εμπλέκει τις ιδιότητες τόσο του ρευστού όσο και του γεωλογικού μέσου.

Γενικά ένα υλικό του οποίου η υδραυλική αγωγιμότητα είναι $1 \cdot 10^{-9}$ m/sec ή λιγότερο θεωρείται ότι διαθέτει χαμηλή διαπερατότητα και επομένως ένας ρυπαντής θα κινηθεί δύσκολα διαμέσου αυτού του σχηματισμού. Υλικά χαμηλής διαπερατότητας είναι οι άργιλοι, οι σχιστόλιθοι και συμπαγή πυριγενή και μεταμορφωμένα πετρώματα. Υψηλές τιμές υδραυλικής αγωγιμότητας συναντώνται στα εδάφη που αποτελούνται από χαλίκια ($3 \cdot 10^{-4}$ - $3 \cdot 10^{-2}$ m/sec) και σε καρστικοποιημένους (διαλυτοποιημένους) ασβεστόλιθους ($1 \cdot 10^{-6}$ - $2 \cdot 10^{-2}$ m/sec).

Όταν τα κενά των πόρων ενός μέσου κατέχονται από δύο ή περισσότερα υγρά (π.χ από νερό και LNAPL), η διαπερατότητα του μέσου σε οποιοδήποτε από αυτά τα υγρά μειώνεται. Η παρουσία του επιπρόσθετου υγρού μειώνει τον αριθμό των πόρων και τα ανοίγματά τους που είναι διαθέσιμα για ροή, ενώ αυξάνει τη στρεβλότητα των μονοπατιών ροής.

Για τον υπολογισμό της μείωσης της διαπερατότητας λόγω της παρουσίας επιπλέον υγρών, εισάγεται ο όρος σχετική διαπερατότητα, ο οποίος προσδιορίζεται ως εξής:

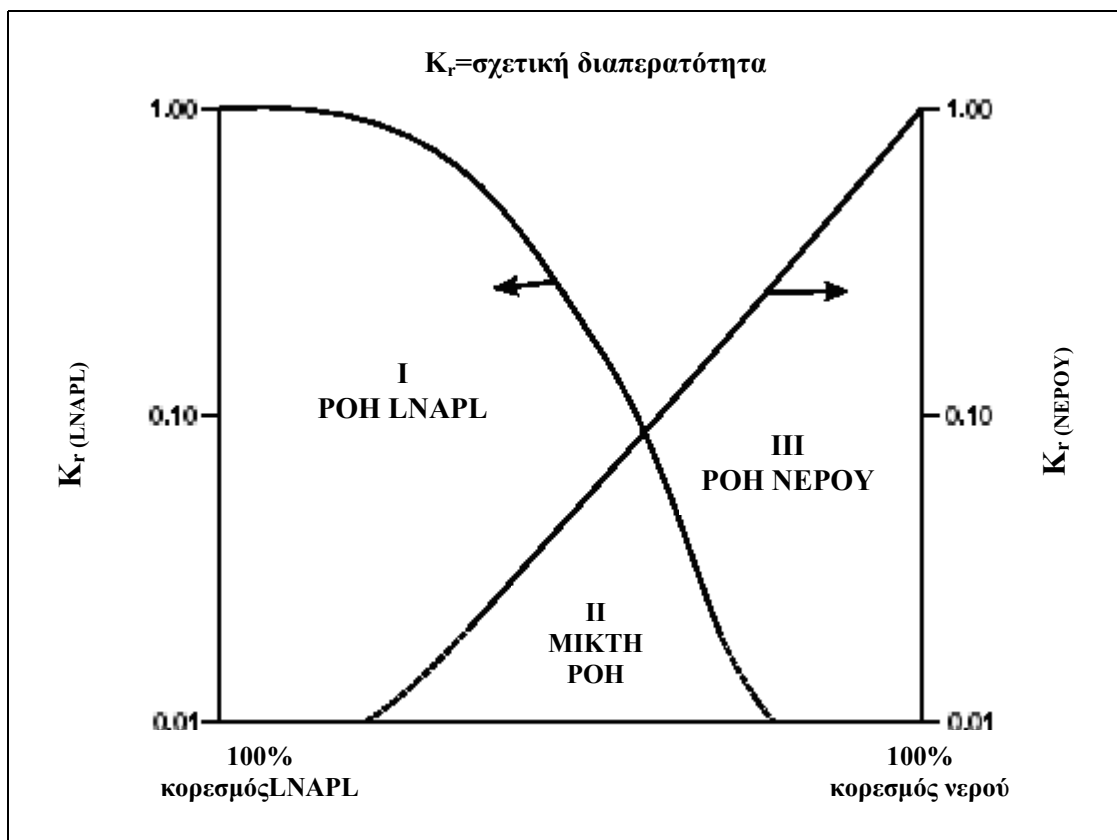
$$K_r = \frac{K_{eff}}{k} \quad (\text{εξίσωση 3-5}),$$

όπου: K_r = η σχετική διαπερατότητα του υγρού που μας ενδιαφέρει

K_{eff} = η ενεργός διαπερατότητα του υγρού που μας ενδιαφέρει

Εάν ένα μόνο υγρό καταλαμβάνει το μέσο, η ενεργός διαπερατότητα θα είναι ίση με τη σχετική διαπερατότητα και η τελευταία θα έχει την τιμή 1. Καθώς αυξάνονται ο αριθμός των ρευστών που καταλαμβάνουν κι αυτά το γεωλογικό μέσο, η σχετική διαπερατότητα προς το αρχικό υγρό θα μειωθεί.

Το σχήμα 3.6 στην επόμενη σελίδα παρουσιάζει τις καμπύλες σχετικής διαπερατότητας δύο φάσεων τόσο για διαβρέχοντα όσο και για μη-διαβρέχοντα υγρά.



Εικόνα 3.6: Υποθετικές καμπύλες σχετικής διαπερατότητας για νερό και LNAPL [Πηγή: USEPA, 1998]

Για ένα σύστημα μίας φάσης ο νόμος του Darcy μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό της ροής της μάζας ως εξής:

$$q_i = -\frac{K_{i,j}}{\mu} \left(\frac{\partial P}{\partial x_j} + \rho g \frac{\partial z}{\partial x_j} \right), \quad i,j=x,y,z \quad (\text{εξίσωση 3-6}),$$

όπου: q_i = η ροή στην κατεύθυνση i

$K_{i,j}$ = η διαπερατότητα

P = η πίεση του υγρού

Για ένα σύστημα όπου περισσότερα από ένα υγρά είναι παρόντα η παραπάνω εξίσωση γράφεται για κάθε φάση χωριστά και τροποποιείται συμπεριλαμβάνοντας τη σχετική διαπερατότητα, δηλαδή:

$$q_{a,i} = -\frac{K_r^a K_{i,j}^a}{\mu} \left(\frac{\partial P_a}{\partial x_j} + \rho_a g \frac{\partial z}{\partial x_j} \right) \quad i,j=x,y,z \quad (\text{εξίσωση 3-7}),$$

όπου a = αέρας, νερό, LNAPL

K_r^a = η σχετική διαπερατότητα της φάσης a

Στην πράξη, η ακόλουθη έκφραση του νόμου του Darcy χρησιμοποιείται συχνά για να υπολογίσουμε τη ροή του υπογείου νερού σε σταθερές συνθήκες και σε σύστημα μίας φάσης :

$$q_i = -K_{i,j} \nabla h, \quad (\text{εξίσωση 3-7.1})$$

όπου: ∇h = η υδραυλική κλίση

3.4.2 Παράμετροι του ελεύθερου προϊόντος

Τα χαρακτηριστικά του ιδίου του LNAPL, όπως η πυκνότητα και το ιξώδες επηρεάζουν επίσης την υποεπιφανειακή μετανάστευση (Newell et al., 1995).

i. Πυκνότητα

Η πυκνότητα ενός υγρού ορίζεται ως η μάζα του ανά μονάδα όγκου. Η πυκνότητα του νερού είναι 1000kg/m^3 στους 4°C ενώ τα περισσότερα συστατικά των LNAPLs που μας ενδιαφέρουν έχουν πυκνότητες από $700\text{-}900\text{kg/m}^3$.

ii. Ιξώδες

Το ιξώδες ενός υγρού είναι το μέτρο της αντίστασής του στη ροή του υγρού. Το ιξώδες του νερού κυμαίνεται από $0,0015\text{Pa.s}$ στους 5°C έως $0,0010\text{Pa.s}$ στους 20°C (Streeter and Wylie, 1981). Κάποια NAPLs, όπως οι χλωριωμένοι διαλύτες που ανήκουν στην κατηγορία των DNAPLs, χαρακτηρίζονται από τιμές ιξώδους μικρότερες του νερού, υποδεικνύοντας ότι είναι πολύ κινητικά στο υπόγειο περιβάλλον. Άλλα NAPLs, όπως τα LNAPLs που είναι ελαφρύτερα από το νερό είναι σημαντικά πιο ιξώδη από το νερό.

Το ιξώδες είναι μια σημαντική παράμετρος που πρέπει να μετρηθεί όταν αντλείται και πρόκειται να υπάρξει μετακίνηση του NAPL. Γενικά γρηγορότεροι ρυθμοί αποκατάστασης αναμένονται από NAPLs με χαμηλότερο παρότι από NAPLs με υψηλότερο ιξώδες.

3.5. Μηχανισμοί μεταφοράς των LNAPLs

3.5.1 Εισαγωγή

Περίληπτικά, τα συστατικά με LNAPL μπορούν να διαμεριστούν από ένα NAPL μέσα σε αέριες και υδατικές φάσεις. Το ποσό των NAPLs που βρίσκεται σε μια δεδομένη υγρή φάση είναι μια συνάρτηση της τάσης των ατμών και της διαλυτότητας. Συνήθως στις αέριες και υδατικές φάσεις τα NAPLs μπορούν να μεταναστεύσουν διαμέσου του υπεδάφους ως απάντηση στις διαδικασίες της συμμεταφοράς και της διάχυσης. Τα συστατικά μπορούν επίσης να μεταναστεύσουν στο υπέδαφος σαν ένα NAPL από συμμεταφορά.

Η κατανομή των NAPLs στα κενά των πόρων ενός πορώδους μέσου είναι μία συνάρτηση των διαφορών στις αέριες, υδατικές και NAPL πιέσεις, π.χ οι τριχοειδείς πιέσεις. Για πορώδη μέσα που περιέχουν αέρα, NAPL και νερό, το NAPL θα καταλάβει μεγαλύτερα μεγέθη πόρων από ότι το νερό, αλλά μικρότερα από αυτά που περιέχουν αέρα. Για πορώδη μέσα που περιέχουν μόνο NAPL και νερό, το NAPL θα καταλάβει τα μεγαλύτερα διάκενα των πόρων.

Η υποεπιφανειακή τύχη των NAPLs είναι πολύ περίπλοκη και εξαρτάται από πολλούς περιβαλλοντικούς παράγοντες.

3.5.2 Μοριακή διάχυση

Η μοριακή διάχυση είναι η ανάμιξη των διαλυμένων ρύπων εξαιτίας της τυχαίας κίνησης των μορίων μέσα στο ρευστό. Προκαλείται από τις κινητικές ενέργειες της μοριακής κίνησης μετατόπισης, περιστροφής και δόνησης. Στην ουσία, η μοριακή διάχυση αντιπροσωπεύει μια αύξηση εντροπίας, όπου οι διαλυμένες ουσίες κινούνται από περιοχές υψηλής συγκέντρωσης σε αντίστοιχες χαμηλής συγκέντρωσης. Διάχυση μπορεί να συμβεί ακόμη και όταν το υγρό δεν κινείται, αρκεί να υπάρχει μεταβολή συγκέντρωσης.

Η μάζα του υγρού που διαχύεται είναι ανάλογη της διαφοράς (κλίσης) των συγκεντρώσεων και μπορεί να εκφραστεί από τον πρώτο νόμο του Fick ως εξής:

$$F = -D_d \frac{dC}{dx} \quad (\text{εξίσωση 3-8}),$$

όπου: F = ροή μάζας της διαλυμένης ουσίας ανά μονάδα επιφάνειας και ανά μονάδα χρόνου

D_d = συντελεστής μοριακής διάχυσης

dC/dx = μεταβολή της συγκέντρωσης του ρυπαντή

Το αρνητικό πρόσημο δηλώνει ότι η κίνηση είναι από περιοχές μεγάλης συγκέντρωσης προς περιοχές μικρής συγκέντρωσης του ρυπαντή.

Ο συντελεστής μοριακής διάχυσης είναι θεμελιώδης ιδιότητα του συστατικού (ρύπος-LNAPL) και του διαλύτη (νερού). Όντας της τάξης του $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ οι συντελεστές υποδεικνύουν μια πολύ βραδεία κίνηση μάζας. Στη φύση μοριακή διάχυση συμβαίνει στη μεταφορά ρύπων σε οριακά στρώματα (λεπτά υμένα) στρωτής ροής, σε διεπιφάνειες όπως αέρα-νερού, εναποθέσεων-νερού, σωματιδίων-νερού ή σε πορώδη μέσα όπου το νερό βρίσκεται σε κατάσταση ηρεμίας μέσα στους πόρους.

Ο δεύτερος νόμος του Fick προκύπτει από τον αντίστοιχο πρώτο σε μεταβατικές συνθήκες, δηλαδή μη μόνιμες. Χρειάζεται για να επιτρέψει πρόβλεψη της συγκέντρωσης σε μια δεδομένη χρονική στιγμή σε οποιοδήποτε σημείο του χώρου και μαθηματικά περιγράφεται από την ακόλουθη σχέση:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_d \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (\text{εξίσωση 3-9}),$$

όπου: $\partial C / \partial t$ = αλλαγή της συγκέντρωσης με το χρόνο

3.5.3 Συμμεταφορά

Η μεταφορά με το μηχανισμό της συμμεταφοράς είναι η κίνηση της μάζας που έχει ενσωματωθεί (παγιδευτεί) σε ένα ρεύμα και κινείται από ένα σημείο σε ένα άλλο. Η ποσότητα της ουσίας που μεταφέρεται είναι συνάρτηση της συγκέντρωσής της στα υπόγεια ύδατα και της ποσότητας του νερού της υπόγειας ροής. Για μονοδιάστατη ροή σε μία κατά πλάτος τομή του πορώδους υλικού, η ποσότητα του νερού της υπόγειας ροής είναι ίση με τη μέση γραμμική ταχύτητα πολλαπλασιασμένη με το ενεργό πορώδες.

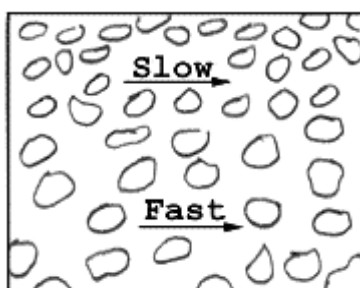
Μέση γραμμική ταχύτητα V_x είναι η τιμή της ροής του νερού σε κατά πλάτος τομή ενός πορώδους υλικού. Δεν είναι η μέση τιμή της ταχύτητας στην οποία τα μόρια του νερού κινούνται κατά μήκος των γραμμών ροής. Το ενεργό πορώδες n_e είναι το πορώδες δια μέσου του οποίου υφίσταται ροή.

3.5.4 Διασπορά

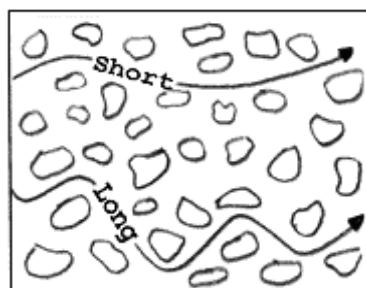
Τα υπόγεια ύδατα κινούνται με ταχύτητες που μπορεί να είναι είτε μικρότερες είτε μεγαλύτερες από τη μέση γραμμική ταχύτητα. Σε μακροσκοπική κλίμακα υπάρχουν τρεις βασικές αιτίες για αυτό το φαινόμενο:

- 1) Όπως το υγρό κινείται δια μέσου των πόρων, η ταχύτητα είναι μεγαλύτερη στο μέσο των πόρων απ'ότι κατά μήκος των πλευρών (σχήμα 3.7.α)
- 2) Μερικά από τα μόρια του υγρού ταξιδεύουν στο πορώδες υλικό κατά μήκος μεγαλύτερων διαδρομών απ'ότι άλλα μόρια που εκτελούν την ίδια γραμμική απόσταση (σχήμα 3.7.β)
- 3) Μερικοί πόροι είναι μεγαλύτεροι από άλλους και έτσι επιτρέπουν στο υγρό να κινείται γρηγορότερα (σχήμα 3.7.γ)

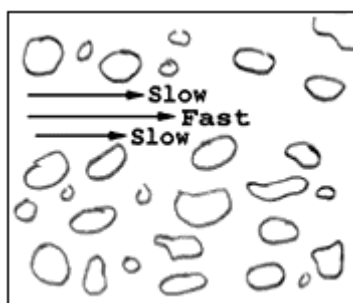
Οι παραπάνω παράγοντες διασαφηνίζονται στο σχήμα 3.7 που ακολουθεί.



α) μέγεθος πόρων



β) μήκος γραμμής
ροής



γ) τριβή στους πόρους

Σχήμα 3.7: Παράγοντες που προκαλούν διαμήκη διασπορά σε μεμονωμένους πόρους

[Πηγή: Γ.Καρατζάς, 2003]

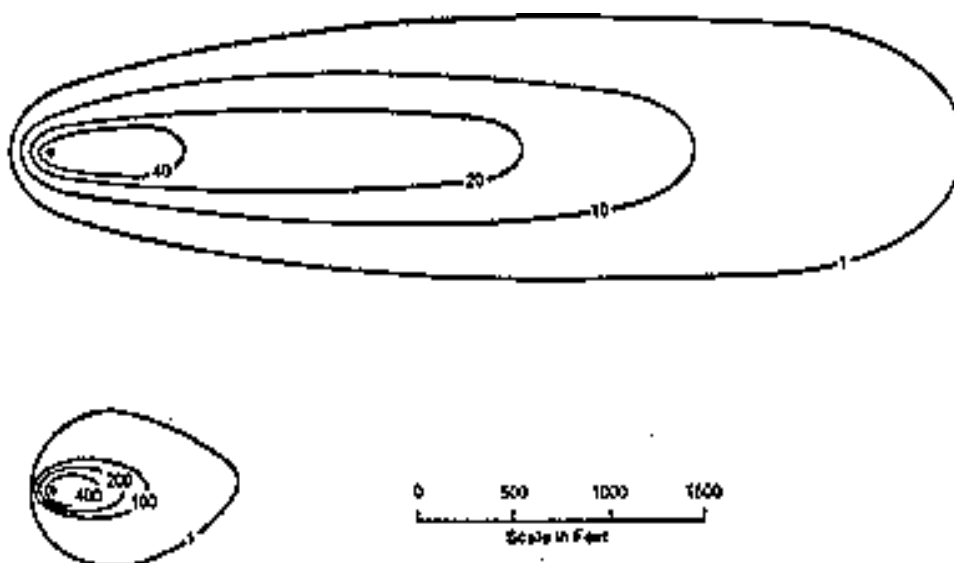
Εάν όλα τα υπόγεια ύδατα που περιέχουν διαλυμένες ουσίες ρυπαντών (π.χ LNAPLs) επρόκειτο να ταξιδεύουν με ακριβώς την ίδια τιμή, θα μπορούσε να αντικατασταθεί το νερό που δεν περιέχει διαλυμένη ουσία και να δημιουργηθεί μία ασυνεχής διαχωριστική επιφάνεια μεταξύ των δύο φάσεων. Εν τούτοις, εξαιτίας των ουσιών που εισέρχονται και αναμιγνύονται στα μονοπάτια της ροής, το νερό δεν ταξιδεύει με την ίδια ταχύτητα. Η ανάμιξη αυτή ονομάζεται μηχανική διασπορά και έχει ως αποτέλεσμα τη διάλυση των ρυπαντικών ουσιών στη ροή.

Η ανάμιξη που συμβαίνει κατά μήκος των διαδρομών της ροής καλείται διαμήκης διασπορά.

Ένα μέτωπο διαλυμένης ουσίας τείνει να απλώνεται σε διευθύνσεις κάθετες με την κατεύθυνση της ροής, διότι στους πόρους τα μονοπάτια ροής αποκλίνουν. Το αποτέλεσμα αυτού είναι να αναμιγνύονται σε διευθύνσεις κάθετες στη ροή και καλείται εγκάρσια διασπορά.

Το σχήμα 3.8 δείχνει τη διασπορά που μπορεί να προκύψει τόσο στην επιμήκη οριζόντια κατεύθυνση (ίδια με την κατεύθυνση της υπόγειας ροής) όσο και στην κατακόρυφη, προκαλώντας τη δημιουργία ενός ωοειδούς πλουμίου ρύπανσης στην κατεύθυνση του ρεύματος μιας συνεχούς πηγής ρύπανσης (USEPA, 1985).

Η συγκέντρωση των ρυπαντών είναι μικρότερη στα όρια του πλουμίου ενώ αυξάνει προς την πηγή. Το πλούμιο θα αυξηθεί σε μέγεθος όταν έχουμε πιο γρήγορη ροή μέσα σε μια χρονική περίοδο, επειδή η διασπορά σχετίζεται άμεσα με την ταχύτητα ροής του υπογείου νερού.



Σχήμα 3.8: Σχηματισμός και μετάδοση του πλουμίου ρύπανσης μιας συνεχούς πηγής σε 2 περιπτώσεις διαφορετικών ταχυτήτων ροής (1ή ταχύτητα=1,5ft/day, 2ή ταχύτητα=0,5ft/day)
 [Πηγή:[http:// www.cepis.ops-oms.org/muwwww/fulltext/repind46/transport/transport.html](http://www.cepis.ops-oms.org/muwwww/fulltext/repind46/transport/transport.html)]

Εάν υποθέσουμε ότι η μηχανική διασπορά μπορεί να περιγραφεί από το νόμο της διάχυσης του Fick και ότι η ποσότητα της μηχανικής διασποράς είναι συνάρτηση της μέσης γραμμικής ταχύτητας, τότε μπορούμε να εισάγουμε μια σταθερά. Αυτή είναι μια ιδιότητα του υλικού που ονομάζεται **συντελεστής δυναμικής διασποράς, α** , πολλαπλασιασμένη με τη μέση γραμμική ταχύτητα. Εάν i είναι η κύρια κατεύθυνση ροής, ισχύουν οι παρακάτω ορισμοί:

$$\star \text{ Συντελεστής επιμήκους μηχανικής διασποράς} = \alpha_i \cdot v_i$$

όπου: v_i = μέση γραμμική ταχύτητα στην i κατεύθυνση

α_i = συντελεστής δυναμικής διασποράς στην i κατεύθυνση

$$\star \text{ Συντελεστής εγκάρσιας μηχανικής διασποράς} = \alpha_j \cdot v_i$$

όπου : v_i = μέση γραμμική ταχύτητα στην i κατεύθυνση

α_j = συντελεστής δυναμικής διασποράς στην j κατεύθυνση

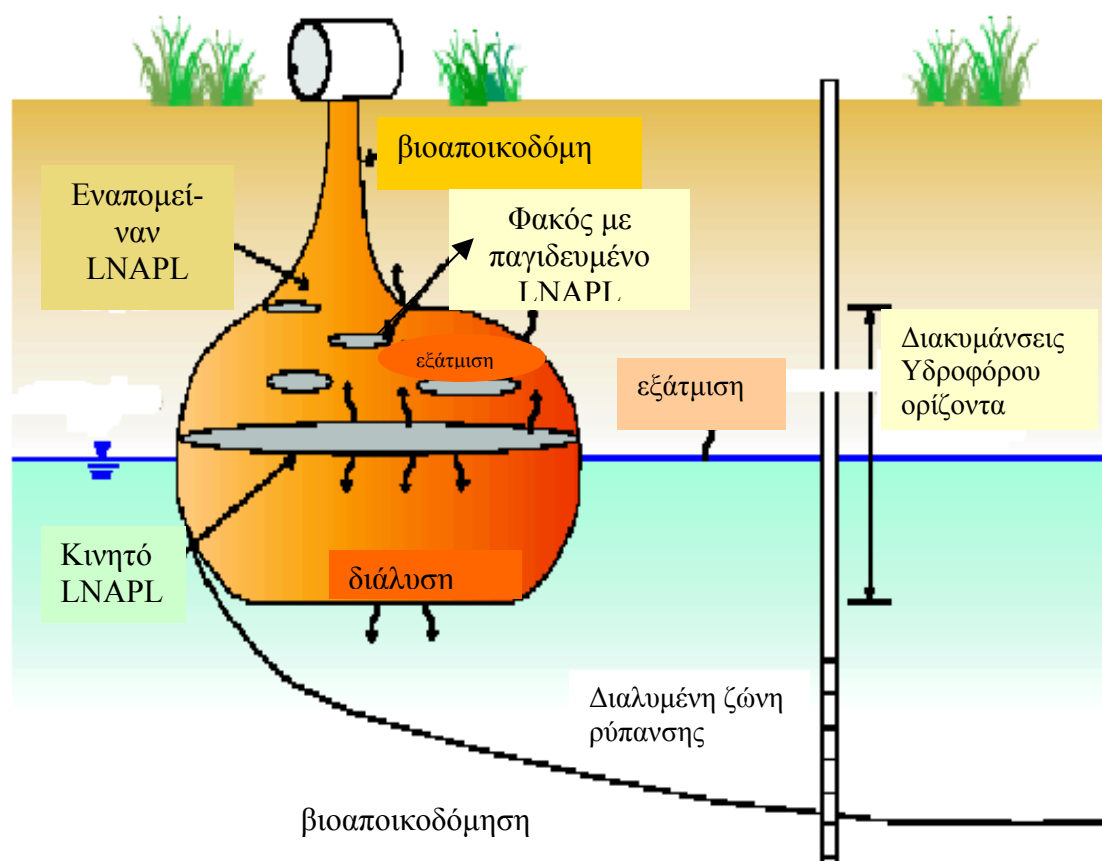
3.6 Μηχανισμοί αποικοδόμησης των LNAPLs

3.6.1 Εισαγωγή

Ο όρος αποικοδόμηση ή εξασθένιση αναφέρεται σε συνδυαζόμενες επιδράσεις φυσικά καταστροφικών και μη διαδικασιών με σκοπό να μειώσουν την παραμονή, την κινητικότητα, τη μάζα και την τοξικότητα των πετρελαϊκών ρυπαντών στο περιβάλλον. Η πλειονότητα των πληροφοριών που είναι διαθέσιμες μέχρι προσφάτως και αφορούν την υπόγεια ρύπανση εξετάζουν τις επιδράσεις ειδικών μηχανισμών φυσικής αποικοδόμησης, όπως αυτοί εφαρμόζονται στην εδαφική και υδατική ρύπανση. Ενώ η βιβλιογραφία έχει επικεντρωθεί σε αυτούς τους μηχανισμούς, καθώς βρίσκουν εφαρμογή στην αποικοδόμηση χημικών ροφούμενων στο έδαφος και διαλυμένων στο υπόγειο νερό, η αποικοδόμηση του κινητού LNAPL είναι επίσης συνάρτηση αυτών των διαδικασιών.

Οι πρωταρχικοί μηχανισμοί που δρουν για να μειώσουν τη δύναμη μιας απελευθέρωσης LNAPL είναι η διάλυση, η εξάτμιση, η βιοαποικοδόμηση και οι χημικές αντιδράσεις που υφίστανται τα LNAPLs στο περιβάλλον που θα εισέλθουν. Οι μηχανισμοί αυτοί, που περιγράφονται λεπτομερώς παρακάτω, επηρεάζονται από φυσικές και χημικές ιδιότητες των χημικών συστατικών στο προϊόν της πηγής, καθώς και από φυσικές, χημικές και βιολογικές ιδιότητες του συστήματος εδάφους και υπογείου νερού.

Μια αναπαράσταση αυτών των διαδικασιών δίνεται στο σχήμα 3.9 που ακολουθεί.



Εικόνα 3.9 : Αναπαράσταση των διαδικασιών αποικοδόμησης των LNAPLs μετά από μια διαρροή πετρελαϊκού προϊόντος [Πηγή: LNAPL Weathering Study, September 1999, Parsons Engineering Science.Inc]

3.6.2 Διάλυση στο νερό

Ο όρος διάλυση αναφέρεται στη διαδικασία της διάλυσης χημικών ουσιών από ένα εναπομείναν ή κινητό NAPL στο διεισδυούμενο νερό της βροχής και/ή στο υπόγειο νερό. Σε περιοχές όπου έχει απελευθερωθεί πετρελαϊκό προϊόν, η διάλυση ή ο διαχωρισμός των BTEX συστατικών από τη φάση του LNAPL στο υπόγειο νερό αντιπροσωπεύει την πιο σημαντική πηγή υπόγειας ρύπανσης και πιθανώς τον πιο σημαντικό μηχανισμό απομάκρυνσης των BTEX από τα LNAPLs (Huntley and Beckett, 1997).

Η διάλυση των LNAPLs κυβερνάται από τα χαρακτηριστικά του σώματος του υδροφορέα (συμπεριλαμβανομένου του ενεργού πορώδους και της ταχύτητας ροής του υπόγειου νερού), τις φυσικές ιδιότητες των LNAPLs (π.χ την επιφάνεια επαφής

των LNAPLs με το υπόγειο νερό) και τα χαρακτηριστικά της συγκεκριμένης μόλυνσης από LNAPL (π.χ ενεργή διαλυτότητα) (Wiedemeier et al., 1995).

3.6.2.1 Διαλυτότητα στο νερό

Η διαλυτότητα μιας ουσίας στο νερό καθορίζεται από τη μάζα της ουσίας η οποία θα διαλυθεί σε μια μονάδα όγκου νερού (τυπικά εκφρασμένη σε mg/L). Σύμφωνα με τον Montgomery (1996), η διαλυτότητα στο νερό ενός συστατικού είναι ο πιο σημαντικός παράγοντας στον προσδιορισμό της τύχης και μεταφοράς του οργανικού συστατικού στο υπέδαφος.

Τα αρωματικά συστατικά είναι ανάμεσα στα πιο κινητά συστατικά των διαλυμένων πετρελαιοειδών ρυπαντών σε περιοχές που έχει απελευθερωθεί βενζίνη και jet-fuel, εξαιτίας των πολύ υψηλών τιμών διαλυτότητάς του στο νερό. Τα μονοκυκλικά συστατικά BTEX είναι σε μεγαλύτερο βαθμό διαλυτά στο νερό από ότι το ναφθαλένιο με 2 δακτυλίους, όπως φαίνεται στον πίνακα που ακολουθεί.

Συστατικό	Διαλυτότητα στο νερό καθαρής φάσης (mg/L)	Συγκεντρώσεις στο νερό σε επαφή με καύσιμο (ενεργές διαλυτότητες)		MCL (mg/L)
		JP-4 (mg/L)	Βενζίνη (mg/L)	
Βενζόλιο	1,750	9,82	58,7	0,005
Τολουόλιο	524	8,49	33,4	1,0
Αιθύλ-βενζόλιο	187	0,67	4,3	0,7
Ο-ξυλόλιο	167	1,21	6,9	NA
Μ-ξυλόλιο	157	2,01	11,0	NA
Π-ξυλόλιο	180	0,41	4,4	NA
Ξυλόλια	168	3,63	22,3	10
3-μεθυλβενζόλιο	97,7	0,87	1,1	NA
Ναφθαλένιο	22	0,39	-	0,02

Μεθυλ- ναφθαλένιο	25,4	0,24	-	NA
----------------------	------	------	---	----

MCL = μέγιστο επίπεδο ρυπαντή (USEPA, 1996)

NA = μη εφαρμόσιμο

- : μη διαθέσιμο

Πίνακας 3.10 : Συγκεντρώσεις διαλυμένων αρωματικών υδρογονανθράκων σε καύσιμα
[Πηγή:LNAPL Weathering Study, September 1999, Parsons Engineering Science.Inc]

Με βάση τα δεδομένα αυτού του πίνακα το βενζόλιο είναι το πιο ευδιάλυτο συστατικό και ακολουθούν το τολουόλιο, το αιθύλ-βενζόλιο και τα ξυλόλια. Σε διάφορα πειράματα που διεξήχθησαν με εδαφική στήλη έκπλυσης νερού (Borden and Kao, 1992; Rixey et al., 1992; Vourdias et al., 1994), τα BTEX ξεπλύθηκαν από τις εδαφικές στήλες με σκοπό τη μείωση της διαλυτότητας. Με αυξημένη διαλυτότητα συστατικού υπάρχει αυξημένη δρώσα δύναμη διάλυσης, γεγονός που υποδεικνύει ότι η αποικοδόμηση ενός συστατικού σε ένα καύσιμο LNAPL θα είναι πιο ταχεία για τα πιο ευδιάλυτα συστατικά, όπως το βενζόλιο.

Η δρώσα δύναμη της διάλυσης των συστατικών των LNAPLs καυσίμων επηρεάζεται και από τη συγκέντρωση των συστατικών στο LNAPL. Όπως φαίνεται και στον πίνακα, οι πραγματικές συγκεντρώσεις των αρωματικών συστατικών στο νερό που προέρχονται από την επαφή καυσίμου/νερού είναι 1 με 2 φορές μικρότερες από ότι οι αντιπροσωπευτικές διαλυτότητες στο νερό της καθαρής φάσης. Έτσι, τα BTEX είναι περισσότερο διαλυτά στο καύσιμο από ότι στο νερό και τείνουν να παραμείνουν σε αυτό.

Η μείωση αυτή στη δρώσα δύναμη διάλυσης προκύπτει από μια σχέση ισορροπίας μεταξύ της υδατικής φάσης και της φάσης LNAPL και έχει περιγραφεί από το νόμο του Raoult.

Ο νόμος του Raoult βασίζεται σε μια θερμοδυναμική θεωρία για διαλύματα πολυσυστατικών και είναι έγκυρος για συστατικά τα οποία είναι παρόντα σε χαμηλές συγκεντρώσεις στο διάλυμα. Όταν το ελεύθερο προϊόν έλθει σε επαφή με το υπόγειο

νερό, εκχυλίζει τους ρυπαντές στο υπόγειο νερό ή οι ρυπαντές διαλύονται στο καθαρό νερό στην ακόρεστη ζώνη, ανάλογα με τη διαλυτότητα των συγκεκριμένων συστατικών. Η σχέση ισορροπίας μεταξύ της υδατικής και της φάσης του LNAPL είναι:

$$C_i = x_i \cdot S_i \quad (\text{εξίσωση 3-10}),$$

όπου: C_i = ογκομετρική συγκέντρωση ρυπαντή στην υδατική φάση

x_i = κλάσμα του mole του συστατικού στη φάση του LNAPL

S_i = διαλυτότητα του ρυπαντή στο νερό

3.6.2.2 Συντελεστές κατανομής καυσίμου/νερού

Οι συντελεστές κατανομής καυσίμου/νερού προσφέρουν άλλη μια μέθοδο προσδιορισμού της διάλυσης της πετρελαϊκής ρύπανσης από τα LNAPLs στο νερό. Ο συντελεστής k_{fw} είναι αδιάστατη σταθερά και ορίζεται ως η αναλογία ενός συστατικού στο καύσιμο C_f προς τη συγκέντρωση του συστατικού σε ισορροπία με το νερό C_w , δηλαδή:

$$k_{fw} = C_f / C_w \quad (\text{εξίσωση 3-11})$$

Οι συντελεστές εκφράζουν τη σχέση μεταξύ της διαλυτότητας στο νερό ενός συστατικού και της επάρκειας αυτού στο καύσιμο.

3.6.3 Εξάτμιση στην ακόρεστη ζώνη

Η εξάτμιση είναι η μετάβαση χημικών ουσιών από μια υγρή ή στερεή κατάσταση σε μια αέρια κατάσταση. Αποτελεί σημαντικό μηχανισμό για τη διαφυγή των επικίνδυνων ενώσεων από τα υγρά LNAPLs. Με την εξάτμιση μειώνεται η συγκέντρωση της φάσης των LNAPL σε ένα πεδίο, ωστόσο, λόγω του νόμου διατήρησης της μάζας, οι ατμοί των LNAPLs θα βρεθούν στην ατμόσφαιρα ως επικίνδυνες αέριες εκπομπές (HAPs), οι οποίες μπορεί να έχουν βραχυπρόθεσμες ή μακροπρόθεσμες επιδράσεις στην υγεία.

Στην περίπτωση των διαρροών πετρελαϊκών προϊόντων στο υπέδαφος, η θερμοκρασία και η τάση ατμών των χημικών ουσιών είναι σημαντικές, αλλά η εξάτμισή τους απαιτεί τη διάχυση διαμέσου ενός πορώδους μέσου. Η διάχυση ελέγχει τη εξάτμιση των ρυπαντών κάτω από την επιφάνεια. Κατά συνέπεια, ο ρυθμός της είναι μιας τάξης χαμηλότερος από την εξάτμιση των ρυπαντών στην επιφάνεια.

3.6.3.1 Τάση ατμών και νόμος του Henry

Η εξάτμιση μιας χημικής ουσίας είναι συνάρτηση της τάσης των ατμών.

Τάση ατμών ενός υγρού ή στερεού σώματος σε μια ορισμένη θερμοκρασία ονομάζεται η πίεση των ατμών του υγρού ή του στερεού σώματος όταν ο ατμός και το υγρό ή το στερεό βρίσκονται σε ισορροπία. Ενώσεις με υψηλότερη τάση ατμών ασκούν μεγαλύτερη πίεση στην ατμόσφαιρα, με αποτέλεσμα να έχουν μεγάλη πτητικότητα, δηλαδή αυξανόμενη τάση για εξάτμιση. Η τάση ατμών των οργανικών ενώσεων κυμαίνεται από 10^{-10} mm Hg έως 760 mm Hg στους 20°C .

Η σχετική ικανότητα εξάτμισης των συστατικών σε συνθήκες ισορροπίας μπορεί να υπολογιστεί από το συντελεστή κατανομής αέρα/νερού γνωστό ως σταθερά του νόμου του Henry (H).

Ο νόμος του Henry δηλώνει ότι υπό συνθήκες ισορροπίας, η μερική πίεση ενός αερίου χημικού P_g πάνω από την επιφάνεια του υγρού στο οποίο είναι διαλυμένη είναι ανάλογη της συγκέντρωσής της στο διάλυμα C_L , δηλαδή:

$$P_g = H \cdot C_L \quad (\text{εξίσωση 3-12})$$

Όπως και στη διάλυση, η εξάτμιση ενός συστατικού από τη φάση του LNAPL επηρεάζεται από τη συγκέντρωσή του στο LNAPL.

3.6.4 Ρόφηση στο έδαφος

Η προσρόφηση είναι μια φυσική ή/και χημική διεργασία, με την οποία μια ουσία συσσωρεύεται σε μια διεπιφάνεια. Οι διεπιφάνειες που ενδιαφέρουν σε προβλήματα

εξυγίανσης εδαφών και υπογείων υδάτων είναι η διεπιφάνεια στερεού-υγρού, η διεπιφάνεια στερεού-αερίου, η διεπιφάνεια υγρού-αερίου και η διεπιφάνεια υγρού-υγρού. Η ουσία που συσσωρεύεται καλείται προσρόφημα ενώ η στερεά φάση στην επιφάνεια της οποίας λαμβάνει χώρα η προσρόφηση καλείται προσροφητής. Σε προβλήματα ρύπανσης από πετρελαϊκούς υδρογονάνθρακες ο κατεξοχήν προσροφητής είναι το έδαφος και τα γεωλογικά υλικά των υδροφορέων.

Ενώ η προσρόφηση είναι ένα επιφανειακό φαινόμενο, η απορρόφηση είναι η διεργασία κατά την οποία μια ουσία συσσωρεύεται μέσα σε μια άλλη φάση και συνεπώς δεν αποτελεί επιφανειακό φαινόμενο.

Ο όρος ρόφηση χρησιμοποιείται όταν δεν είναι επακριβώς γνωστό ποιο από τα δύο ή όταν και τα δύο φαινόμενα επικρατούν. Η ρόφηση δρα σαν ένα εργαλείο ελέγχου στη μεταφορά των παραγόμενων από τον άνθρωπο οργανικών ρύπων, όπως τα πετρελαϊκά προϊόντα.

Είναι μια συνάρτηση των ιδιοτήτων τόσο της διαλυμένης ύλης των LNAPLs όσο και του γεωλογικού υλικού του υδροφορέα. Ο σημαντικότερος μηχανισμός μέσω του οποίου χωρεί η ρόφηση για υδρόφοβους οργανικούς ρύπους είναι η υδροφοβική αλληλεπίδραση μεταξύ προσροφητή και προσροφήματος. Οι υδροφοβικοί οργανικοί ρυπαντές απορροφούνται επιλεκτικά στα χαμηλής πολικότητας συστατικά των γεωλογικών υλικών. Η ρόφηση είναι αντιστρόφως ανάλογη της διαλυτότητας των οργανικών συστατικών των ρυπαντών· όσο πιο υδροφοβική και λιγότερο διαλυτή είναι η διαλυμένη οργανική ουσία τόσο πιο μεγάλη είναι η εγγενής πιθανότητα για ρόφηση σε οποιοδήποτε τμήμα του οργανικού υλικού του γεωλογικού μέσου του υδροφορέα. Για παράδειγμα, οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs), οι οποίοι είναι υδρόφοβα οργανικά μόρια με μεγάλο μοριακό βάρος και χαμηλή διαλυτότητα, παρουσιάζουν υψηλή ρόφηση.

3.6.4.1 Συντελεστής κατανομής οκτανόλης-νερού (K_{ow})

Ένα μέτρο της υδροφοβικότητας των οργανικών συστατικών, που συχνά χρησιμοποιείται στη μελέτη της ρόφησης, παρέχει ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης-νερού, K_{ow} .

Πρόκειται για μια αδιάστατη σταθερά που προσδιορίζει την τάση κατανομής της διαλυμένης οργανικής ουσίας μεταξύ της φάσης της οργανικής οκτανόλης και της υδατικής. Υπολογίζεται από τη σχέση:

$$K_{ow} = \frac{\text{συγκέντρωση στη νοκτανόλη (mg/l)}}{\text{συγκέντρωση στο νερό (mg/l)}} \quad (\text{εξίσωση 3-13})$$

3.6.4.2 Συντελεστής προσρόφησης (K_d)

Ο βαθμός της προσρόφησης ελέγχεται επίσης και από το δυναμικό προσρόφησης του προσροφήματος στο γεωλογικό υλικό του υδροφορέα. Μπορεί να προσδιοριστεί πειραματικά, να εκτιμηθεί από βιβλιογραφικές πηγές ή να υπολογιστεί μαθηματικά από τον τύπο:

$$K_d = K_{oc} * f_{oc} \quad (\text{εξίσωση 3-14}),$$

όπου: K_{oc} = συντελεστής κατανομής οργανικού άνθρακα του προσροφήματος

f_{oc} = κλάσμα οργανικού άνθρακα του εδάφους

Η σχέση αυτή προϋποθέτει γραμμική ισόθερμο, η οποία συνεχώς υπάρχει εάν $f_{oc} > 1\%$ w/w του εδάφους και $C < \min(10^5 M, S/2)$.

Όσο μεγαλύτερο είναι το f_{oc} του υδροφορέα, π.χ υψηλές τιμές απαντώνται συχνά σε ρηχά εδάφη ή πρόσφατες ποτάμιες αποθέσεις, και όσο πιο μεγάλη η τιμή του K_{oc} , η οποία αυξάνει με την υδροφοβικότητα της διαλυμένης οργανικής ουσίας, τόσο πιο μεγάλη η τιμή του K_d και επομένως και η προσρόφηση.

3.6.4.3 Ισόθερμες προσρόφησης

Η μαθηματική σχέση μεταξύ της συγκέντρωσης του προσροφήματος στο διάλυμα και της συγκέντρωσής του στον προσροφητή σε σταθερή θερμοκρασία και σε συνθήκες ισορροπίας λέγεται ισόθερμη προσρόφησης

Η ισόθερμη προσρόφησης έχει τη μορφή της ισόθερμης Langmuir, της ισόθερμης Freundlich ή είναι γραμμική (Gidarakos, 2004).

✓ Ισόθερμη Langmuir

Το πρώτο τμήμα της ισόθερμης Langmuir είναι γραμμικό. Η προσροφημένη συγκέντρωση αυξάνεται γραμμικά με την αύξηση του προσροφητή, ενώ έπειτα, αφού συμπληρωθούν οι διαθέσιμες θέσεις προσρόφησης, προσεγγίζει μια οριακή τιμή. Η ισόθερμη Langmuir περιγράφει ικανοποιητικά την προσρόφηση στην πηγή ή κοντά στην πηγή ρύπανσης, στην οποία οι συγκεντρώσεις του ρυπαντή είναι υψηλές.

Η εξίσωση που περιγράφει το μοντέλο Langmuir είναι:

$$q_e = \frac{Q * b * C}{1 + b * C} \quad (\text{εξίσωση 3-15}),$$

όπου: q_e = συγκέντρωση προσροφήματος στην επιφάνεια του προσροφητή, σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας

C = συγκέντρωση προσροφήματος στο διάλυμα, σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας

Q, b = παράμετροι της ισόθερμου Langmuir

✓ Ισόθερμη Freundlich

Στην ισόθερμη Freundlich θεωρείται μεγάλος ο αριθμός των διαθέσιμων θέσεων προσρόφησης και επομένως περιγράφει ικανοποιητικά την προσρόφηση σε απόσταση από την πηγή, όπου η συγκέντρωση του ρυπαντή είναι μειωμένη.

Η εξίσωση που περιγράφει το μοντέλο Freundlich είναι:

$$q_e = K \cdot C^{1/n} \quad (\text{εξίσωση 3-16}),$$

όπου: q_e = η συγκέντρωση προσροφήματος στην επιφάνεια του προσροφητή, σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας

C = η συγκέντρωση προσροφήματος στο διάλυμα σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας

K = παράμετρος της ισόθερμης Freundlich, ένδειξη της μέγιστης ποσότητας που δύναται να προσροφηθεί

$1/n$ = αδιάστατη παράμετρος της ισόθερμης Freundlich, ένδειξη της ενέργειας προσρόφησης

✓ Γραμμική ισόθερμη

Η γραμμική ισόθερμη είναι σχετικά απλή και ισχύει για ενώσεις διαλυμένες σε συγκέντρωση μικρότερη από τη μισό της διαλυτότητάς τους.

Η μαθηματική έκφραση για τη γραμμική ισόθερμη είναι:

$$q_e = K_d \cdot C \quad (\text{εξίσωση 3-17}),$$

όπου: q_e = συγκέντρωση προσροφήματος στην επιφάνεια του προσροφητή σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας

K_d = γραμμικός συντελεστής προσρόφησης

3.6.5 Βιοαποικοδόμηση

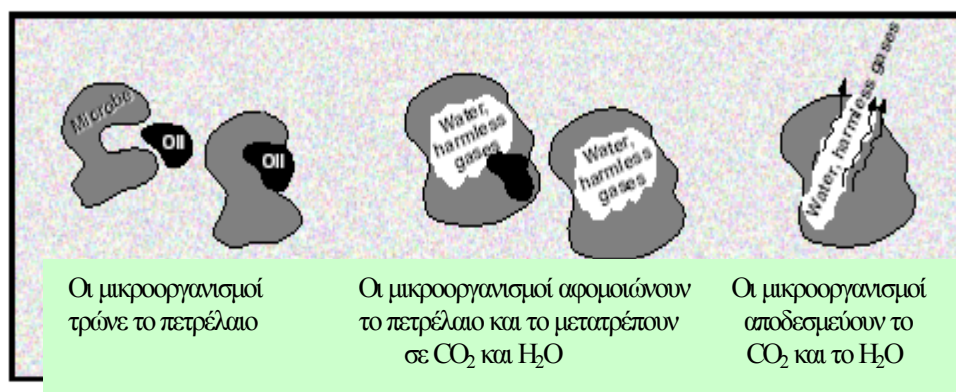
Η βιοαποικοδόμηση είναι μια διαδικασία όπου λαμβάνουν χώρα βιοχημικές αντιδράσεις με τη μεσολάβηση μικροοργανισμών. Σε γενικές γραμμές, κατά τη διαδικασία της βιοαποικοδόμησης μία οργανική ουσία οξειδώνεται (χάνει ηλεκτρόνια) από κάποιο δέκτη ηλεκτρονίων, ο οποίος και ουσιαστικά ανάγεται δηλ. κερδίζει ηλεκτρόνια.

Οι υδρογονάνθρακες πετρελαίου σαν ομάδα είναι γενικά βιοδιασπάσιμοι. Τα ελαφρότερα πτητικά μέλη βιοδιασπώνται γρήγορα και σε χαμηλότερα υπολειμματικά

επίπεδα σε σχέση με τα βαρύτερα, λιγότερα διαλυτά μέλη. Έτσι, οι αρωματικές ενώσεις με ένα βενζοϊκό δακτύλιο, όπως η ομάδα των BTEX, αποικοδομούνται πιο γρήγορα απ' ό τι οι ενώσεις με δύο δακτυλίους, όπως το ναφθαλένιο, που με τη σειρά τους είναι ευκολότερα διασπάσιμες απ' ό τι οι ενώσεις με τρεις, τέσσερις και πέντε δακτυλίους. Επιπρόσθετα, οι πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες που απαντώνται σε μίγματα βαρύτερων υδρογονανθράκων πετρελαίου, έχουν περιορισμένη διαλυτότητα στο νερό, ροφούνται ισχυρά στα εδάφη και αποικοδομούνται πολύ πιο αργά απ' ό τι οι αρωματικοί με ένα δακτύλιο.

Για παράδειγμα, αλειφατικοί υδρογονάνθρακες σε ορυκτά καύσιμα μπορούν να εξυπηρετήσουν ως υποστρώματα για μια ποικιλία μικροοργανισμών και μπορεί να μεταλλαχθούν χημικά τόσο από αερόβια όσο και από αναερόβια βακτήρια. Όταν το οξυγόνο είναι παρόν, αλκάνια με μεγαλύτερες αλυσίδες αποδομούνται μετατρέποντας τα σε λιπαρά οξέα με αλυσίδες μεγάλου μήκους, τα οποία στη συνέχεια αποδομούνται. Το μονοπάτι για την αναερόβια βιοαποικοδόμηση των αλειφατικών υδρογονανθράκων, όμως, δεν έχει διασαφηνιστεί τόσο καλά όσο για την αερόβια βιοαποικοδόμηση. Πολλοί μικροοργανισμοί επίσης έχουν αναπτύξει μονοπάτια βιοχημικής αποικοδόμησης για την αποικοδόμηση των αρωματικών υδρογονανθράκων. Οι δακτύλιοι του βενζολίου μπορούν να μετατραπούν αερόβια σε οργανικά οξέα τα οποία μπορούν περαιτέρω να αποδομηθούν σε διοξείδιο του άνθρακα. Η μικροβιολογική αποικοδόμηση μιγμάτων με BTEX έχει μελετηθεί ευρέως και συγκεκριμένα βιοχημικά μονοπάτια έχουν καλώς χαρακτηριστεί. Οι δακτύλιοι του βενζολίου μπορούν να αποδομηθούν και από αναερόβια βακτήρια, αλλά τα μονοπάτια δεν έχουν μελετηθεί τόσο καλά όσο τα αερόβια.

Στην εικόνα 3.11 που ακολουθεί απεικονίζεται χαρακτηριστικά η διαδικασία κατά την οποία οι μικροοργανισμοί μεταβολίζουν πολλά από τα συστατικά του καυσίμου σε διοξείδιο του άνθρακα και ενέργεια.



Εικόνα 3.11: Μεταβολισμός του πετρελαίου από μικροοργανισμούς [Πηγή: Testa and Winegardna, 1991]

Κάτω από αερόβιες ή οξυγονικές περιβαλλοντικές συνθήκες, το οξυγόνο συνήθως ενεργεί σαν δέκτης ηλεκτρονίων, όπου είναι παρόν.

Όταν το οξυγόνο δεν είναι παρόν, οι μικροοργανισμοί μπορούν να χρησιμοποιούν οργανικά χημικά ή ανόργανα ανιόντα σαν εναλλακτικούς δέκτες ηλεκτρονίων κάτω από αναερόβιες συνθήκες.

Οι μικροοργανισμοί υπεύθυνοι για τη βιοαποικοδόμηση μπορούν να χωριστούν σε δύο κατηγορίες με βάση την ικανότητά τους να δραστηριοποιούνται κάτω από διαφορετικές συνθήκες:

- ⇒ Ολιγότροφοι: οργανισμοί που ενεργοποιούνται με την παρουσία χαμηλών συγκεντρώσεων οργανικού άνθρακα, μία συνθήκη πολύ κοινή στα υπόγεια νερά
- ⇒ Εύτροφοι: οργανισμοί που ενεργοποιούνται κάτω από συνθήκες υψηλών συγκεντρώσεων οργανικού άνθρακα και δεν ενεργούν σε χαμηλές συγκεντρώσεις οργανικών ρυπαντών.

Η βιοαποικοδόμηση εξαρτάται από αρκετούς παράγοντες που επηρεάζουν την βιολογική ανάπτυξη:

- ⇒ Συνθήκες δέκτη ηλεκτρονίων: ο τύπος και η διαθεσιμότητα των δεκτών ηλεκτρονίων είναι από τους πιο σημαντικούς παράγοντες που επηρεάζουν τη

βιοαποικοδόμηση μιας ένωσης.Τυπικοί δέκτες είναι: O_2 , NO_3^- , SO_4^{2-} και CO_2 .Το οξυγόνο έχει βρεθεί ότι είναι ο σημαντικότερος παράγοντας για την επιτυχή βιοαποικοδόμηση των πετρελαϊκών υδρογονανθράκων.

- ⇒ Περιεχόμενη υγρασία: η περιεχόμενη υγρασία του εδάφους επιδρά στη διαδικασία, επηρεάζοντας τους μικροοργανισμούς ή τη διαπερατότητα του αέρα στο έδαφος.Οι μικροοργανισμοί χρειάζονται την υγρασία για τις μεταβολικές τους διαδικασίες, για την αύξηση της διαλυτότητας και για την προμήθεια θρεπτικών.Αντίστροφα, η περιεχόμενη υγρασία επηρεάζει τη διαπερατότητα του αέρα στο έδαφος, με την υψηλή περιεχόμενη υγρασία να καταλήγει σε φτωχή κατανομή οξυγόνου.
- ⇒ pH εδάφους: οι μικροοργανισμοί απαιτούν ένα συγκεκριμένο εύρος pH για να επιζήσουν.Τα περισσότερα βακτήρια λειτουργούν καλύτερα σε ένα εύρος pH μεταξύ 5 και 9, με το βέλτιστο να είναι πάνω από 7.
- ⇒ Θερμοκρασία εδάφους: μικροβιακή δραστηριότητα έχει παρουσιαστεί σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται από -12 έως $100\text{ }^{\circ}C$.Ωστόσο, το βέλτιστο εύρος για βιοαποικοδόμηση των περισσότερων ρυπαντών είναι πολύ στενότερο και ποικίλει ανάλογα με το είδος.Γενικότερα, έχει παρατηρηθεί ότι οι ρυθμοί βιοαποικοδόμησης διπλασιάζονται για κάθε αύξηση θερμοκρασίας $10\text{ }^{\circ}C$, έως κάποια ανασταλτική θερμοκρασία.Η εξίσωση Van't Hoff-Arrhenius περιγράφει αυτή τη σχέση ποσοτικά ως:

$$K_T = K_O e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (\text{εξίσωση 3-18}),$$

όπου: K_T = ρυθμός βιοαποικοδόμησης σε θερμοκρασία T

K_O = ρυθμός βιοαποικοδόμησης σε θερμοκρασία αναφοράς σταθερού ρυθμού

E = ενέργεια ενεργοποίησης

T = απόλυτη θερμοκρασία

⇒ Διαθεσιμότητα θρεπτικών: με σκοπό να διατηρηθεί η μικροβιακή ανάπτυξη, πρέπει κάποια θρεπτικά να είναι διαθέσιμα σε ελάχιστα επίπεδα. Τέτοια θρεπτικά είναι τα : ασβέστιο, κοβάλτιο, χαλκός, σίδηρος, μαγνήσιο, μαγγάνιο, μολυβδαίνιο, άζωτο, φώσφορος, κάλιο, νάτριο, θείο και ψευδάργυρος. Τα άζωτο και φώσφορος απαιτούνται σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις. Τα θρεπτικά γενικά απαιτούνται ως συστατικά της μικροβιακής μάζας. Η ανάγκη γι' αυτά τα συστατικά είναι πολύ διαφορετική από την ανάγκη για άνθρακα και οξυγόνο. Τα θρεπτικά δεν καταστρέφονται, ανακυκλώνονται από το οικοσύστημα. Μια προσέγγιση υπολογισμού της απαίτησης σε θρεπτικά, μπορεί να γίνει με βάση τις μικροβιακές κινητικές:

$$\frac{dX}{dt} = K_B Y - K_d X, \quad (\text{εξίσωση 3-19}),$$

όπου: X = βιομάζα

K_B = ρυθμός βιοαποικοδόμησης

Y = συντελεστής κυτταρικής απόδοσης

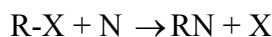
K_d = συντελεστής ενδογενούς αναπνοής

⇒ Συγκέντρωση ρυπαντή: Η συγκέντρωση του ρυπαντή επηρεάζει από μόνη της τη βιοαποικοδόμησή του. Υπερβολικές ποσότητες του ρυπαντή μειώνουν το ρυθμό βιοαποικοδόμησης λόγω επίδρασης της τοξικότητας. Αντίστροφα, οι πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις μειώνουν επίσης τους συνολικούς ρυθμούς αποικοδόμησης, επειδή η επαφή μεταξύ των ρυπαντών και των μικροοργανισμών είναι περιορισμένη και η συγκέντρωση του υποστρώματος είναι κάτω από την ελάχιστη που απαιτείται (Gidarakos, 2004)

3.6.6 Χημικές αντιδράσεις

Οι χημικές αντιδράσεις των οργανικών ενώσεων είναι αβιοτικές διαδικασίες αποικοδόμησης, σε αντίθεση με τις βιολογικές, διότι δε συμμετέχουν οι μικροοργανισμοί στις αντιδράσεις. Χαρακτηριστικά παραδείγματα τέτοιων αντιδράσεων αποτελούν η χημική υδρόλυση και οξείδωση.

Στη χημική υδρόλυση μια οργανική ένωση αντιδρά με το νερό. Συγκεκριμένα, ένα πηρυνόφιλο (υδροξείδιο, νερό ή ιόντα υδρονίου), N, αντικαθιστά μια απερχόμενη ομάδα X, όπως φαίνεται στην παρακάτω αντίδραση:

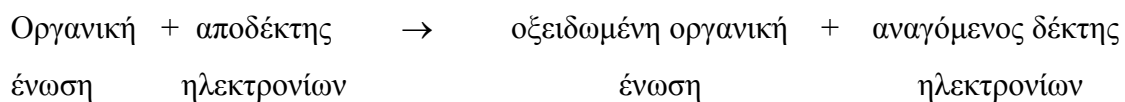


Συχνά, η έκφραση της ταχύτητας της αντίδρασης της υδρόλυσης απλοποιείται σε έκφραση μιας αντίδρασης ψευδοπρώτης τάξεως σε δεδομένο pH και θερμοκρασία:

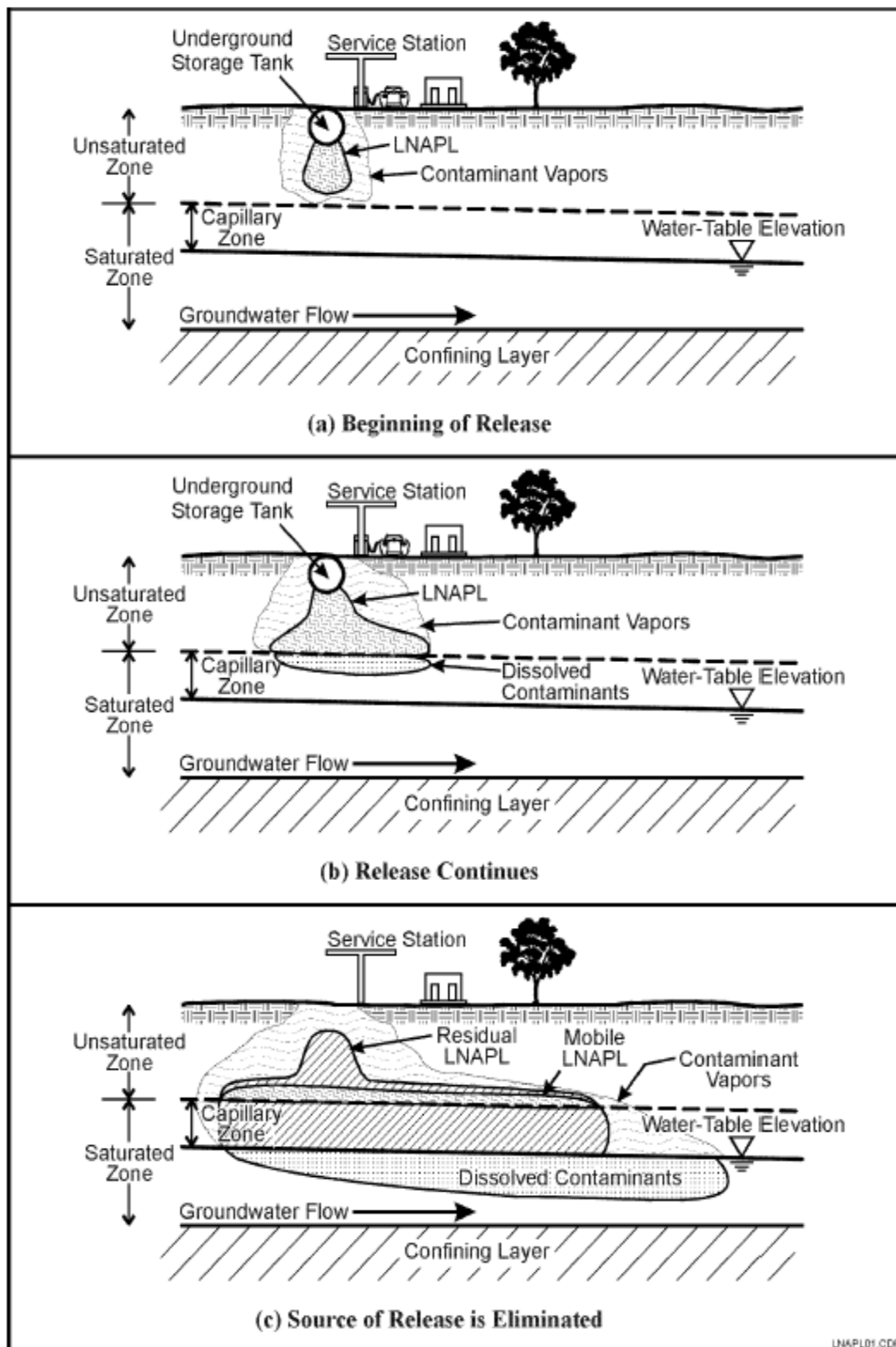
$$\frac{dC}{dt} = -K * C \quad (\text{εξίσωση 3-20})$$

Η υδρόλυση είναι γενικά σημαντική για οργανικά μόρια που περιέχουν ένα προσκολλημένο άτομο αλογόνου, άνθρακα, αζώτου ή φωσφόρου, για το οποίο η αντικατάσταση από ιόν υδροξυλίου είναι ενεργητικά ευνοϊκή. Επειδή τα κυριότερα συστατικά των πετρελαϊκών προϊόντων δεν περιέχουν αυτά τα άτομα, η υδρόλυση δεν αποτελεί σημαντική διαδικασία αποικοδόμησης των LNAPLs.

Οι αντιδράσεις οξείδωσης των τοξικών οργανικών ενώσεων είναι ιδιαίτερα σημαντικές στα ιζήματα και τα υπόγεια νερά, όπου οι συνθήκες μπορεί να είναι αερόβιες ή ανοξικές. Οι δέκτες ηλεκτρονίων, όπως είναι το οξυγόνο, η νιτρική και η θειική ρίζα, μπορούν να αναχθούν στα φυσικά νερά οξειδώνοντας τους οργανικούς ρυπαντές. Το γενικό σχήμα των αντιδράσεων οξειδοαναγωγής έχει τη μορφή:



3.7 Περιγραφή της μετακίνησης των LNAPLs στο υπέδαφος



Εικόνα 3.12: Αναπαράσταση της μετακίνησης των LNAPLs α) όταν η απελευθέρωση ξεκινά, β) όταν η απελευθέρωση συνεχίζει και γ) όταν η πηγή της απελευθέρωσης έχει περιοριστεί. [Πηγή: Naval Facilities Engineering Service Center, "Application Guide for Bioslurping", Vol.II, October 1998]

3.7.1 Μετακίνηση στην ακόρεστη ζώνη

Όταν μια διαρροή καυσίμου λάβει χώρα, το ελεύθερο προϊόν θα κινηθεί υπό την επίδραση της βαρύτητας κατακόρυφα στο υπόγειο περιβάλλον διαμέσου της ακόρεστης ζώνης και με κατεύθυνση προς τον υδροφόρο ορίζοντα. Κατά τη διείσδυση στην ακόρεστη ζώνη, μετακινείται από πόρο σε πόρο αντικαθιστώντας τον εδαφικό αέρα και το νερό των πόρων, τα οποία δεν είναι σφιχτά συγκρατημένα στους κόκκους του γεωλογικού μέσου από τις επιφανειακές τάσεις.

Η κατακόρυφη κίνηση του LNAPL προκύπτει μόνον εάν υπάρχει επαρκής όγκος αυτού, ώστε να ξεπεράσει τις ασκούμενες επιφανειακές τάσεις. Κατά την κίνηση αυτή, η ποσότητα της κινούμενης ρύπανσης σταδιακά μειώνεται επειδή μέρος των LNAPLs παγιδεύεται σε κάθε πόρο και παραμένει εκεί ως υπολειμματικός κορεσμός. Λόγω αυτού του φαινομένου η ποσότητα του ελεύθερου προϊόντος που φτάνει στον υδροφόρο ορίζοντα είναι μικρότερη από αυτή που διέρρευσε αρχικά.

Εάν η έκχυση είναι σχετικά μικρή, η κατακόρυφη διείσδυση στην ακόρεστη ζώνη θα σταματήσει όταν ο ολικός όγκος των LNAPLs γίνει υπολειμματικός κορεσμός. Καθώς τα LNAPLs κινούνται κατακόρυφα διαμέσου της ακόρεστης ζώνης, το πλούμιό τους δύναται να εξαπλωθεί οριζόντια λόγω των τριχοειδών πιέσεων και της παρουσίας στρωμάτων διαφορετικής υδραυλικής αγωγιμότητας. Επειδή το LNAPL στην υπολειμματική μορφή δύναται να παραμείνει παγιδευμένο στην ακόρεστη ζώνη για απροσδιόριστο χρονικό διάστημα, από δεκαετίες μέχρι και αιώνες (Hunt *et al.*, 1993), αναπαριστά έτσι μια μακροπρόθεσμη πηγή ρύπανσης, η οποία δύναται να μεταφερθεί στον υδροφόρο ορίζοντα με τη διάλυσή της στο διηθούμενο νερό της βροχής και με την ανύψωση του υδροφόρου ορίζοντα (Abriola and Pinder, 1985; Seagren *et al.*, 1993).

Τα LNAPLs μέσα στην ακόρεστη ζώνη μπορούν να διαχωριστούν στη φάση των ατμών και στη διαλυτή φάση. Ο βαθμός της συμμετοχής σε καθεμία από αυτές τις φάσεις θα εξαρτηθεί από τη σχετική τάση εξάτμισης του υλικού και τη διαλυτότητά του στο υπόγειο νερό.

Όταν μια επαρκής ποσότητα ελεύθερου προϊόντος εκχυθεί και η ακόρεστη ζώνη κορεστεί, το LNAPL θα φτάσει την κορυφή της ζώνης των τριχοειδών φαινομένων και θα συσσωρευτεί επάνω σε αυτή. Το γεγονός αυτό καταπιέζει την τριχοειδή ανύψωση, αντικαθιστά το νερό και δημιουργεί πλούμιο του ελεύθερου προϊόντος. Η γραμμική εξάπλωση του πλουμίου κοντά στην κορυφή της ζώνης των τριχοειδών φαινομένων μπορεί να συμβεί πολύ πιο γρήγορα από την κίνηση του υπογείου νερού, επειδή η μεταφορά επηρεάζεται από την υδροστατική πίεση του ελεύθερου προϊόντος και όχι του υπογείου νερού.

3.7.2 Μεταφορά στην κορεσμένη ζώνη

Κατά την επαφή του LNAPL με τον υδροφόρο ορίζοντα, τα διαλυτά συστατικά του ελεύθερου προϊόντος θα διαλυθούν στο υπόγειο νερό και θα κινηθούν από το σημείο της εισροής κατά μήκος της υπόγειας ροής.

Οι διαδικασίες της συμεταφοράς, της διασποράς και της διάχυσης που έχουν περιγραφεί σε προηγούμενη παράγραφο ελέγχουν την κίνηση της διαλυμένης φάσης των LNAPLs.

Η επίδραση της διασποράς και της διάχυσης είναι να αραιώσει τις συγκεντρώσεις των ρυπαντών στο πλούμιο. Η μηχανική ανάδευση είναι ο κύριος μηχανισμός διασποράς, ενώ η χημική διάχυση έχει ελάχιστη επιρροή εκτός από περιπτώσεις μικρής υδραυλικής αγωγιμότητας ή μικρών ταχυτήτων ροής. Η διασπορά αυξάνεται σε ετερογενή υλικά λόγω της αλλαγής των ταχυτήτων, οι οποίες καταλήγουν σε μεγαλύτερη ανάμιξη.

Κεφάλαιο 4: Άντληση LNAPLs και εξυγίανση υπεδάφους

4.1 Εισαγωγή

Ένα από τα πρωταρχικά βήματα στην αποκατάσταση περιοχών ρυπασμένων με πετρελαϊκούς υδρογονάνθρακες είναι η απομάκρυνση της πηγής μόλυνσης. Για παράδειγμα, η Κατευθυντήρια Οδηγία της Αρχής Προστασίας Περιβάλλοντος των ΗΠΑ (USEPA) για την ελεγχόμενη φυσική αποικοδόμηση (USEPA, 1997) απαιτεί την επίτευξη απομάκρυνσης της πηγής πριν από την αποκατάσταση της περιοχής με φυσική αποικοδόμηση. Η απομάκρυνση της πηγής πραγματοποιείται πριν από την απομάκρυνση των LNAPLs από το υπέδαφος.

Η αποτελεσματική εφαρμογή οποιασδήποτε τεχνολογίας αποκατάστασης σε περιοχές ρυπασμένες με πετρελαϊκούς υδρογονάνθρακες μπορεί να εμποδιστεί σημαντικά εάν το ελεύθερο προϊόν δεν απομακρυνθεί εμπρόθεσμα. Για παράδειγμα: 1 γαλόνι εναπομένουσας βενζίνης με περιεκτικότητα 3,2% σε βενζόλιο πιθανώς να ρυπάνει μέχρι και 24 γαλόνια υπογείου νερού, μη υπολογίζοντας τις ποσότητες ρύπανσης που θα προκύψουν λόγω εξάτμισης, προσρόφησης και βιοαποικοδόμησης. Γίνεται έτσι κατανοητό, ότι η απομάκρυνση του ελεύθερου προϊόντος στο μέγιστο πρακτικά βαθμό και όσο το δυνατόν γρηγορότερα οφείλει να είναι ο πρωταρχικός σκοπός της απομάκρυνσης της πηγής. Η προηγούμενη εμπειρία από περιοχές μολυσμένες με LNAPLs υποδεικνύει ότι η τεχνολογία της άντλησης με αυξημένο κενό γενικά είναι πιο αποτελεσματική στην επίτευξη μέγιστης απομάκρυνσης ελεύθερου προϊόντος σε σύγκριση με τις συμβατικές τεχνολογίες αποκατάστασης (Leeson *et al.*, 1995; Parker, 1996; Reisinger *et al.*, 1993).

4.2 Αναφορά στις συμβατικές τεχνολογίες αποκατάστασης

Υπάρχουν δύο βασικά συστήματα συλλογής για αποκατάσταση των LNAPLs :

1. χαντάκια και αυλάκια αναχαίτισης
2. πηγάδια αποκατάστασης

Τα συστήματα συλλογής με πηγάδια αποκατάστασης είναι εφαρμόσιμα σε ένα μεγαλύτερο εύρος συνθηκών της ρυπασμένης περιοχής. Αποτελούνται από ένα κάθετα τοποθετημένο πηγάδι, ή δίκτυο πηγαδιών, στο πλούμιο του LNAPL.

Υπάρχουν δύο τύποι τεχνολογιών αποκατάστασης των LNAPLs:

1. παθητικές τεχνολογίες (skimmer systems), οι οποίες βασίζονται στην παθητική κίνηση του LNAPL στο σύστημα συλλογής και
2. ενεργητικές τεχνολογίες (pump drawdown & vacuum-enhanced systems), οι οποίες ενεργητικά, φυσικά επιφέρουν ροή LNAPLs στο σύστημα συλλογής.

4.2.1 Skimming

Τα συστήματα αποκατάστασης skimming χρησιμοποιούν εξειδικευμένες συσκευές συλλογής (skimmers) για να συλλέξουν τα επιπλέοντα LNAPLs από τον υδροφόρο ορίζοντα. Ένα από τα ευρέως χρησιμοποιούμενα skimmers είναι τα συστήματα απομάκρυνσης ανεπιθύμητης ύλης που περιέχουν ένα επιπλέον φίλτρο (ένα ελαιοφιλικό/υδροφοβικό μέσο με υψηλή έλξη προς τους μη-πολικούς υδρογονάνθρακες) πάνω στο στρώμα του LNAPL. Ο σκοπός τους είναι να επιτρέψουν το πέρασμα των LNAPLs και να αποθήσουν τα πολικά μόρια, όπως το νερό, να εισέλθουν στο μέσο. Τα LNAPLs ρέουν προς ένα σημείο συλλογής και απομακρύνονται περιοδικά με πίεση αέρα σε μια κεντρική δεξαμενή αποθήκευσης στην επιφάνεια.

Τα συστήματα skimming απομακρύνουν λίγο ή καθόλου νερό και προκαλούν μερική ή καθόλου υποβίβαση του υδροφόρου ορίζοντα, έχοντας έτσι περιορισμένο μέτωπο πίεσης για να κινήσουν τα LNAPLs κατευθείαν στο πηγάδι αποκατάστασης. Η παθητική κίνηση καταλήγει σε μια σχετικά μικρή ακτίνα επιρροής από το σημείο αποκατάστασης. Επιπλέον, ο ρυθμός της αποκατάστασης είναι χαμηλός επειδή τα συστήματα αυτά βασίζονται στην παθητική κίνηση του LNAPL στο πηγάδι.

Παρά το χαμηλό ρυθμό εξυγίανσης, τα συστήματα skimming είναι δημοφιλή επειδή:

- ✓ αντλούν πολύ λίγο υπόγειο νερό, με αποτέλεσμα να μειώνουν το κόστος λειτουργίας και εγκατάστασης
- ✓ εξυγιαίνουν τα LNAPLs ακόμη κι όταν το πάχος του επιπλέοντος ελεύθερου προϊόντος είναι πολύ λεπτό για να επιτρέψει αποτελεσματική αποκατάσταση με τη χρήση αντλίας
- ✓ είναι δυνατά, μηχανικά απλά, εγκαθίστανται και λειτουργούν απλά.

4.2.2 Pump drawdown

Τα pump drawdown συστήματα αποκατάστασης των LNAPLs είναι σχεδιασμένα να αντλούν LNAPL και υπόγειο νερό από πηγάδια αποκατάστασης ή αυλάκια. Η άντληση απομακρύνει υπόγειο νερό, δημιουργώντας ένα κώνο πτώσης πίεσης δίπλα στη περιοχή εξαγωγής. Το χαμηλότερο υπόγειο νερό στη γειτονιά του πηγαδιού παράγει μια δύναμη βαρύτητας που παρακινεί την ροή του LNAPL κατευθείαν προς το πηγάδι και αυξάνει το πάχος του στρώματος του LNAPL σε αυτό. Στις περισσότερες των περιπτώσεων, ο κώνος της πτώσης θα αυξήσει τους ρυθμούς αποκατάστασης των LNAPLs.

Η άντληση μπορεί να επιτευχθεί με μία ή δύο αντλίες. Στο σχηματισμό της μονής αντλίας, μία αντλία απομακρύνει και LNAPLs και υπόγειο νερό. Ο σχηματισμός της διπλής αντλίας χρησιμοποιεί μία αντλία τοποθετημένη κάτω από τον υδροφόρο ορίζοντα για να απομακρύνει το υπόγειο νερό και μια δεύτερη αντλία τοποθετημένη στο στρώμα του LNAPL για να απομακρυνθεί το LNAPL. Το σύστημα της μονής αντλίας μειώνει τα έξοδα κεφαλαίου και λειτουργίας και επιτρέπει απλούστερο έλεγχο και λειτουργία. Το σύστημα, όμως, παράγει ένα ρεύμα μίγματος νερού και LNAPL το οποίο πρέπει να διαχωριστεί. Ένα σύστημα διπλής αντλίας αφαιρεί μεγαλύτερη ποσότητα νερού, η οποία χρειάζεται να επεξεργαστεί προτού διατεθεί.

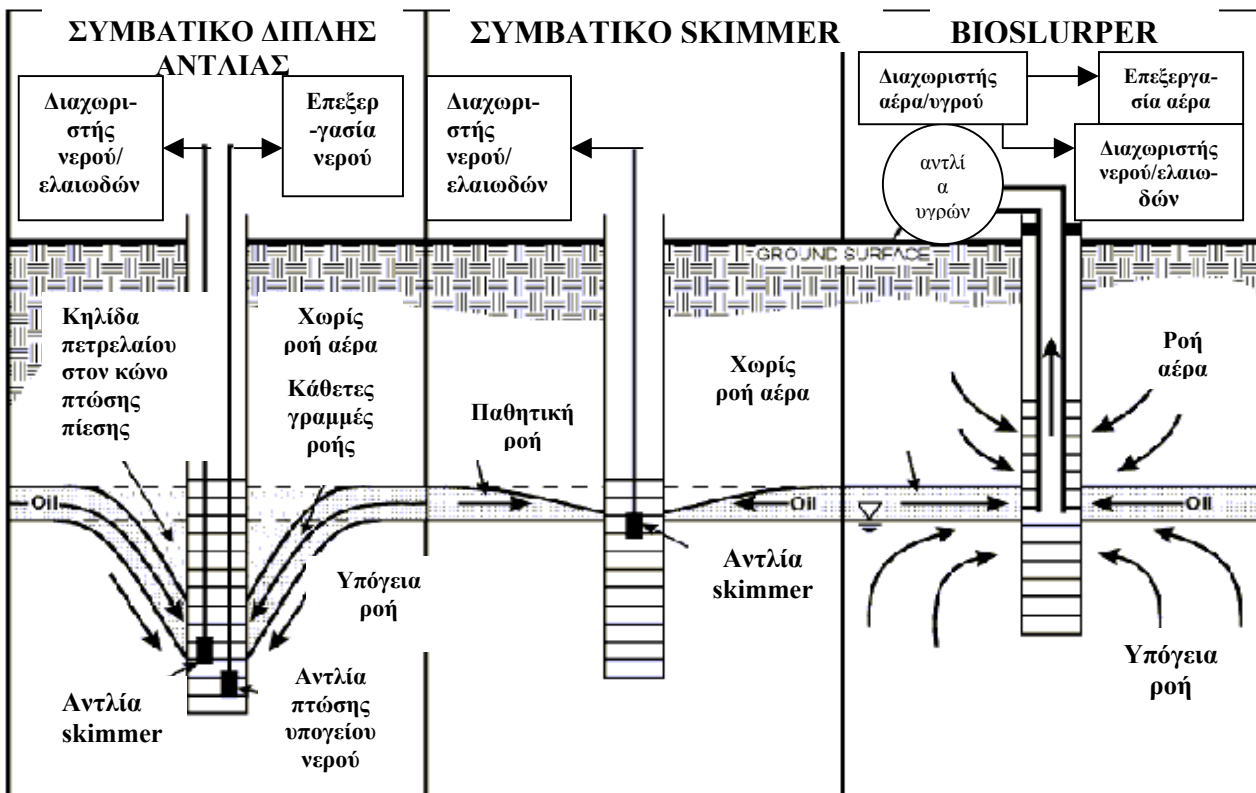
Το drawdown pumping είναι αποτελεσματικό για την αποκατάσταση των LNAPLs όταν ο υδροφορέας παρουσιάζει υψηλή υδραυλική αγωγιμότητα και το πάχος του στρώματος του ελεύθερου προϊόντος είναι μεγάλο. Ένας τέτοιος υδροφορέας παρουσιάζει λιγότερη αντίσταση στη ροή των LNAPLs στο πηγάδι. Ένα παχύ στρώμα

LNAPLs επιτρέπει το σύστημα άντλησης να συλλέγει μια υψηλή αναλογία LNAPL σε σχέση με την ποσότητα του νερού που επίσης συλλέγεται.

Τα μειονεκτήματα αυτών των συστημάτων οφείλονται στο γεγονός ότι μεγάλες ποσότητες υπογείου νερού εξάγονται για να επιτύχουμε κώνο πτώσης πίεσης, με αποτέλεσμα την αύξηση του κόστους διάθεσης του εξαγόμενου υπόγειου νερού. Επίσης, ο κώνος πτώσης πίεσης δημιουργεί μια ζώνη ρύπανσης κάτω από το αρχικό επίπεδο του υδροφόρου ορίζοντα, η οποία είναι δύσκολο να εξυγιανθεί.

Η τεχνολογία του bioslurping έχει πλεονεκτήματα τα οποία υπερνικούν πολλά από τα μειονεκτήματα των συμβατικών τεχνολογιών που αναφέραμε παραπάνω. Βρίσκει εφαρμογή σε πολλές περιπτώσεις και περιγράφεται αναλυτικά στην επόμενη παράγραφο.

Το σχήμα 4.1 συγκρίνει τις ροές του υπογείου νερού και των LNAPLs χρησιμοποιώντας μια συμβατική διπλή αντλία σε σχέση με ένα συμβατικό skimmer και με ένα σύστημα bioslurping.



Εικόνα 4.1: Σύγκριση των μεθόδων Dual-Pump, Skimming & Bioslurping για αποκατάσταση του ελεύθερου προϊόντος [Πηγή: Naval Facilities Engineering Service Center, "Application Guide for Bioslurping", Vol.II, October 1998]

4.3 Περιγραφή της τεχνολογίας του bioslurping

Το bioslurping είναι η προσαρμογή και εφαρμογή της τεχνολογίας άντλησης ελεύθερης φάσης πετρελαιωδών με αυξημένο κενό, με σκοπό τη θεραπευτική διαχείριση περιοχών ρυπασμένων με πετρελαϊκά προϊόντα. Συνδυάζει δύο προσεγγίσεις εξυγίανσης, τη βιοφυσητική και τη θεραπεία ελεύθερου προϊόντος με τη μέθοδο άντλησης με αυξημένο κενό.

Το bioventing (βιοφυσητική) είναι η μέθοδος του αερισμού εδαφών κάτω από την επιφάνεια με σκοπό τη διέγερση της επί τόπου βιοαποικοδόμησης. Η βιοφυσητική μέθοδος στοχεύει στη μεγιστοποίηση της βιοαποικοδόμησης οποιουδήποτε μίγματος βιοαποικοδομήσιμου αερόβια, ανεξαρτήτου μοριακού βάρους.

Πετρελαϊκά αποστάγματα υδρογονανθράκων, όπως JP-4, είναι γενικά βιοαποικοδομήσιμα παρουσία μικροοργανισμών ικανών να παράξουν μια επαρκή παροχή οξυγόνου και βασικών θρεπτικών (Atlas, 1986). Η διαδικασία της ελεύθερης βιοδιάσπασης συμβαίνει σε πολλές περιοχές και τελικά μπορεί να ουδετεροποιήσει την περισσότερη πετρελαϊκή ρύπανση. Εν τούτοις, η διαδικασία εξαρτάται από τους ρυθμούς διάχυσης του οξυγόνου και σαν αποτέλεσμα είναι συνήθως πολύ αργοί για να εμποδίσουν την εξάπλωση της ρύπανσης.

Τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά της βιοφουσητικής τεχνολογίας είναι τα ακόλουθα:

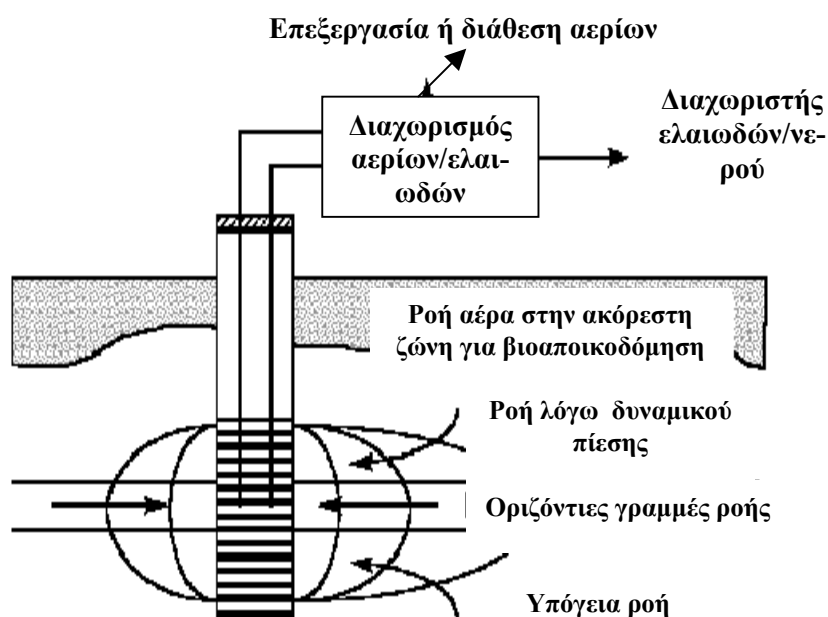
- Εξιδανίκευση της παροχής αέρα για ελαχιστοποίηση της εξάτμισης, διατηρώντας παράλληλα αερόβιες συνθήκες για βιοαποικοδόμηση
- Συστηματική παρακολούθηση των συνθηκών της αέριας φάσης στο υπέδαφος για να διασφαλίσουμε ότι οι αερόβιες συνθήκες επικρατούν (όχι μόνον παρακολούθηση της συγκέντρωσης του αέρα)
- Διεξαγωγή επί τόπου των respiration tests (τεστ αναπνοής), τα οποία παρέχουν αποτελεσματική μέτρηση του ρυθμού βιοδιασπάσεων των μολυσματικών ουσιών
- Επιδέξια διαχείριση του υδροφόρου ορίζοντα όπως απαιτείται για την επαφή του αέρα με τον ρυπαντή

Η τεχνολογία αποκατάστασης με αυξημένο κενό είναι μία γενική μέθοδος με ευρεία εφαρμογή σε διεργασίες άντλησης νερού. Η μέθοδος αυτή συνίσταται στην εφαρμογή μιας υποπίεσης στο σημείο άντλησης του πηγαδιού, αυξάνοντας έτσι το ρυθμό ροής των υπόγειων υδάτων και των αερίων μαζών του υπεδάφους προς τις γεωτρήσεις.

Σε αντίθεση με άλλες τεχνολογίες αποκατάστασης LNAPL, το σύστημα bioslurping θεραπεύει δύο διαφορετικά γεωλογικά μέσα ταυτόχρονα. Οι αντλίες του bioslurping είναι σχεδιασμένες για να εξάγουν το προϊόν της ελεύθερης φάσης από τον υδροφόρο ορίζοντα και να αερίζουν τα εδάφη της ακόρεστης ζώνης μέσω της εξαγωγής ατμών του εδαφικού αέρα. Τα συστήματα μπορούν επίσης να σχεδιαστούν για να επιτύχουν υδραυλικό έλεγχο, όπως γίνεται με τη συμβατική τεχνολογία άντλησης και επεξεργασίας.

Το σύστημα bioslurping απομακρύνει υπόγειο νερό, ελεύθερο προϊόν και εδαφικό αέρα στο ίδιο ρεύμα πορείας, χρησιμοποιώντας μία μοναδική αντλία. Το υπόγειο νερό διαχωρίζεται από το ελεύθερο προϊόν, επεξεργάζεται (όταν απαιτείται) και αποβάλλεται. Το ελεύθερο προϊόν αποκαθίσταται και μπορεί να ανακυκλωθεί. Οι ατμοί του εδαφικού αέρα επεξεργάζονται (όταν απαιτείται) και αποβάλλονται.

Η εικόνα 4.2 αναπαριστά ένα τέτοιο τυπικό σύστημα.



Εικόνα 4.2: Τυπικό βιοαναρροφητικό πηγάδι [Πηγή: Naval Facilities Engineering Service Center, "Application Guide for Bioslurping", Vol.II, October 1998]

Η τεχνολογία του bioslurping είναι μοναδική διότι χρησιμοποιεί στοιχεία από δύο διαφορετικές θεραπευτικές τεχνολογίες-τη βιοφυσική και την αποκατάσταση ελεύθερου προϊόντος- για να διευθύνει δύο διαφορετικά ρυπασμένα μέσα.

Το bioslurping μπορεί να βελτιώσει τη δραστηριότητα του ελεύθερου προϊόντος χωρίς να απαιτεί την εξαγωγή μεγάλων ποσοτήτων υπογείου νερού. Το σύστημα του bioslurping ωθεί ένα κενό στο πηγάδι αποκατάστασης, για να δημιουργήσει μία υδραυλική κλίση και να εξαναγκάσει την κίνηση του καυσίμου προς το πηγάδι. Το σύστημα λειτουργεί για να προκαλέσει πολύ μικρή πτώση στον υδροφόρα,

μειώνοντας με αυτόν τον τρόπο το πρόβλημα της παγίδευσης του ελεύθερου προϊόντος.

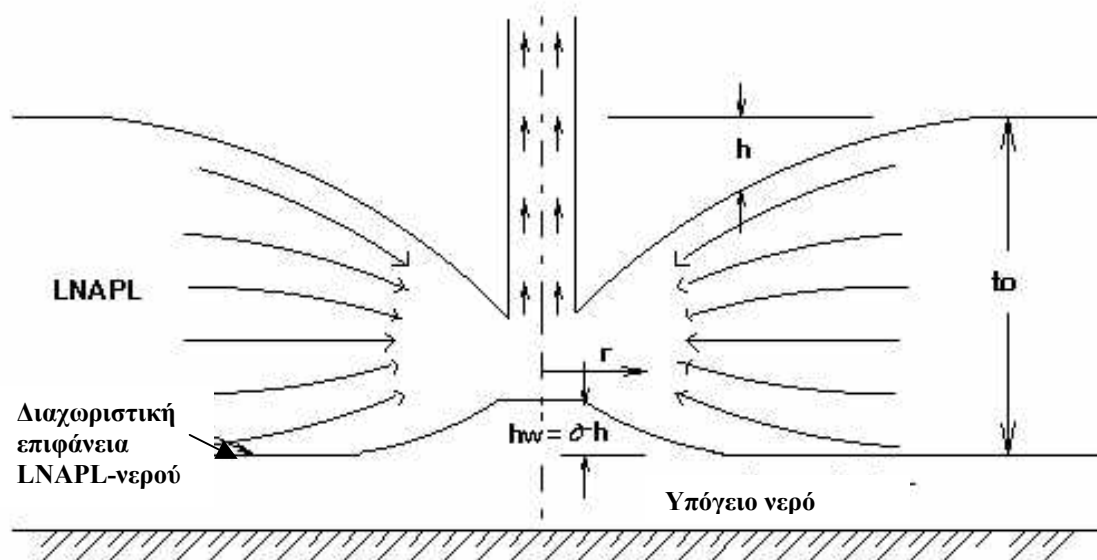
Η βιοφυσητική των εδαφών της ακόρεστης ζώνης επιτυγχάνεται με την απομάκρυνση εδαφικού αέρα από το πηγάδι αποκατάστασης. Η ροφητική δράση του συστήματος bioslurping επαναλαμβάνεται κατά κύκλους μεταξύ του ανακτημένου υγρού (ελεύθερο προϊόν και/ή υπόγειο νερό) και του εδαφικού αέρα. Ο ρυθμός εξαγωγής του εδαφικού αέρα εξαρτάται από το ρυθμό αποκατάστασης του υγρού μέσα στο πηγάδι. Όταν οι δραστηριότητες απομάκρυνσης του ελεύθερου προϊόντος ολοκληρωθούν, το σύστημα bioslurping μετατρέπεται εύκολα σε ένα συμβατικό βιοφυσητικό σύστημα για να ολοκληρώσει τη θεραπεία των εδαφών της ακόρεστης ζώνης.

Τα συστήματα bioslurping σχεδιάζονται για να ελαχιστοποιούν τις περιβαλλοντικές εκροές υπογείου νερού και εδαφικού αέρα. Όπως γίνεται και στη βιοφυσητική διαδικασία, τα συστήματα αυτά εξάγουν εδαφικό αέρα με ένα χαμηλό ρυθμό για να ελαττώσουν την εξάτμιση των ρυπαντικών ουσιών. Σε μερικές περιπτώσεις, αποθέσεις πτητικών μπορούν να διατηρηθούν κάτω από τα επίπεδα της θεραπευτικής ενέργειας. Η ροφητική δράση του συστήματος bioslurping μειώνει σε μεγάλο βαθμό τον όγκο του υπογείου νερού ο οποίος πρέπει να εξαχθεί, σε σύγκριση με τα συμβατικά συστήματα αποκατάστασης των LNAPLs, μειώνοντας έτσι κατά πολύ τα έξοδα διαχείρισης του υπόγειου νερού.

Ένα αξιοσημείωτο χαρακτηριστικό της ροφητικής διαδικασίας είναι η προκαλούμενη ροή αέρα, η οποία διαδοχικά επιφέρει τη ροή της ελεύθερης φάσης κατευθείαν προς το πηγάδι. Η κλίση πίεσης που δημιουργείται στην αέρια φάση καταλήγει σε μία δρώσα δύναμη στην ελεύθερη φάση, η οποία είναι σημαντικά μεγαλύτερη από αυτή που μπορεί να προκληθεί από την άντληση της ελεύθερης φάσης χωρίς ροή αέρα. Επίσης, μεγάλης σημασίας είναι και το γεγονός ότι η ροή του αέρα που δημιουργείται από το κενό πραγματικά ενισχύει το περιεχόμενο της ελεύθερης φάσης γύρω από το πηγάδι. Σ' αυτό οφείλεται το ότι η ελεύθερη φάση τείνει να συσσωρεύεται. Η συσσώρευση γύρω από το πηγάδι εξασφαλίζει ότι ο έλεγχος της διαπερατότητας και της συνεκτικότητας της ελεύθερης φάσης είναι μέγιστος. Γι' αυτούς τους λόγους, η ρόφηση έχει τη δυνατότητα απομάκρυνσης περισσότερης

ποσότητας ελεύθερης φάσης και σε μεγαλύτερους ρυθμούς από ότι κάνουν άλλοι μηχανισμοί άντλησης.

Το σχήμα 4.3 απεικονίζει την κίνηση των LNAPLs προς το πηγάδι αποκατάστασης.



Σχήμα 4.3: Κίνηση της ελεύθερης φάσης σε πηγάδι αποκατάστασης λόγω άντλησης [Πηγή : Naval Facilities Engineering Service Center, "Application Guide for Bioslurping", Vol.II, October 1998]

Καθώς το επίπεδο του LNAPL πέφτει πλησιάζοντας το σωλήνα εξαγωγής του πηγαδιού, η πίεση στην επιφάνεια του νερού μειώνεται και το επίπεδο της διεπιφάνειας LNAPL-νερού αυξάνει κατά μια ποσότητα $h_w = \sigma h$

Ο ρυθμός εξαγωγής των ελαιωδών Q θα εξαρτάται από την αλληλεπίδραση των παραμέτρων που παρατίθενται στον πίνακα 4.4 που ακολουθεί:

Κατηγορίες	Παράμετροι πεδίου	Σχόλια
Ιδιότητες του ρυπαντή	Πυκνότητα, ιξώδες, τάση ατμών, διαλυτότητα, επιφανειακή τάση	Κανένα
Συνθήκες του υποστρώματος και του εδάφους	Διαπερατότητα, περιεχόμενο υγρασίας, πορώδες, τριχοειδής πίεση, πάχος στρώματος LNAPL	Η τριχοειδής πίεση και η διαπερατότητα επηρεάζουν κυρίως την υδραυλική κλίση
Παράμετροι σχεδιασμού και λειτουργίας	Διάμετρος σωλήνα εξαγωγής, απόσταση πηγαδιών, εφαρμόσιμο κενό, ρυθμός ροής, βάθος σωλήνα εξαγωγής, κώνος πτώσης πίεσης	Το βάθος των πηγαδιών περιορίζεται συνήθως στα 40ft

Πίνακας 4.4 : Παράμετροι εξάρτησης του ρυθμού εξαγωγής Q των LNAPLs από τα πηγάδια του συστήματος bioslurping [Πηγή: Naval Facilities Engineering Service Center, "Application Guide for Bioslurping", Vol.II, October 1998]

Πολλοί είναι οι παράγοντες που καθιστούν το bioslurping μια οικονομικά αποτελεσματική προσέγγιση για την εξυγίανση περιοχών με ελεύθερο προϊόν, όπως:

- ✕ Αυξάνει την ικανότητα αποκατάστασης των LNAPLs, επιταχύνοντας έτσι την εξυγίανση
- ✕ Μπορεί να εξάγει λιγότερο υπόγειο νερό, μειώνοντας το κόστος διαχείρισης και επεξεργασίας του νερού
- ✕ Το κόστος κεφαλαίου για το bioslurping είναι ανταγωνιστικό και πολλές φορές λιγότερο από αυτό των συμβατικών συστημάτων
- ✕ Αυξάνει τη φυσική επιτόπια βιοαποικοδόμηση της ακόρεστης ζώνης
- ✕ Τέλος, το σύστημα αυτό μπορεί να μετατραπεί σε συμβατικό σύστημα βιοφουσητικής όταν οι διαδικασίες άντλησης ολοκληρωθούν.

Από την άλλη πλευρά οι παράγοντες που μπορεί να περιορίσουν το εφαρμόσιμο και την αποτελεσματικότητα της διαδικασίας του bioslurping συνοψίζονται στους εξής:

- ✕ Είναι λιγότερο αποτελεσματικό σε εδάφη χαμηλής διαπερατότητας
- ✕ Το χαμηλό περιεχόμενο υγρασίας σε ένα έδαφος περιορίζει τη βιοαποικοδόμηση και την αποτελεσματικότητα της βιοφυσικής μεθόδου, γεγονός το οποίο τείνει να αποξηράνει τα εδάφη
- ✕ Οι χαμηλές θερμοκρασίες επιβραδύνουν τη βιοαποικοδόμηση
- ✕ Συχνά, τα αέρια του συστήματος bioslurping απαιτούν ειδική επεξεργασία πριν διατεθούν.
- ✕ Σε μερικές περιοχές, το σύστημα μπορεί να εξάγει μεγάλες ποσότητες νερού, οι οποίες χρειάζεται να επεξεργαστούν πριν διατεθούν ανάλογα με τη συγκέντρωση των ρυπαντών στο νερό
- ✕ Επειδή τα καύσιμα, το νερό και τα αέρια απομακρύνονται από το υπέδαφος σε ένα κοινό ρεύμα, λαμβάνει χώρα ανάμιξη αυτών των φάσεων. Αυτό το μίγμα απαιτεί ειδικούς διαχωριστές πετρελαίου/νερού ή κατάλληλη επεξεργασία πριν το νερό διατεθεί.

Κεφάλαιο 5: Αναλυτικός προσδιορισμός ρυπαντών υπογείου νερού

5.1 Εισαγωγή

Οι αναλύσεις των δειγμάτων υπογείου νερού πραγματοποιήθηκαν με στόχο τη διερεύνηση της επιβάρυνσης του υπόγειου υδροφορέα από τη δραστηριότητα του διυλιστηρίου και τη συσχέτιση των υδρογονανθράκων-ρύπων στο νερό με την ελεύθερη ελαιώδη φάση που συναντούμε στο υπέδαφος. Πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο μετρήσεις της συνολικής ποσότητας των περιεχομένων υδρογονανθράκων (TPH) και των πτητικών αρωματικών υδρογονανθράκων (BTEX) στο υπόγειο νερό.

Στα υποκεφάλαια που ακολουθούν περιγράφονται με λεπτομέρεια οι αναλυτικές τεχνικές και η οργανολογία που απαιτήθηκε.

5.2 Αναλυτικός προσδιορισμός TPH

5.2.1 Εισαγωγή

Ο προσδιορισμός TPH αφορά τη συνολική συγκέντρωση υδρογονανθράκων που εκχειλίζονται και μετρούνται από μια συγκεκριμένη μέθοδο.

Τα δεδομένα TPH δεν γίνεται να χρησιμοποιηθούν μόνα τους για την εκτίμηση του κινδύνου που διατρέχει ο άνθρωπος σε ένα ρυπασμένο περιβάλλον. Ο προσδιορισμός TPH αποτελεί μια ευρεία χρησιμοποιούμενη μέθοδο αρχικής εκτίμησης. Είναι ένα φτηνό εργαλείο που χρησιμοποιείται για τους εξής λόγους:

- ✓ καθορίζει την ύπαρξη του προβλήματος
- ✓ αποτιμά τη σοβαρότητα της ρύπανσης
- ✓ ακολουθεί την εξέλιξη μιας εργασίας αποκατάστασης

Όταν τα δεδομένα TPH υποδείξουν μια ρύπανση, άλλες αναλυτικές μέθοδοι θα χρησιμοποιηθούν για την ποσοτικοποίηση των συγκεντρώσεών τους.

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της φασματοσκοπίας υπέρυθρης ακτινοβολίας για τον προσδιορισμό TPH στα δείγματα υπογείου νερού.

5.2.2 Φασματοσκοπία υπέρυθρης ακτινοβολίας

Η φασματοσκοπία υπέρυθρης ακτινοβολίας παρέχει μια πλεονεκτική, αξιόπιστη, εγκεκριμένη από την EPA μέθοδο για την παρακολούθηση του πετρελαϊκού και του ελαιώδους περιεχομένου στο εκρέον νερό από διυλιστήρια πετρελαίου, γεωτρήσεις και άλλες δραστηριότητες, η οποία πρέπει να συμβαδίζει με τη μέτρηση που επιτρέπει το Εθνικό Σύστημα Ελάττωσης της Απόθεσης Ρυπαντών (NPDE).

Στις μεθόδους φασματοσκοπίας υπέρυθρου η ποσότητα TPH προσδιορίζεται από το εκχύλισμα. Το όριο ανίχνευσης μιας τέτοιας μεθόδου είναι περίπου 1mg/L σε υδατικά διαλύματα. Δεν ταυτοποιούν συστατικά, οπότε δεν δίνουν πληροφορίες για την παρουσία τοξικών ή μη ουσιών και δεν καθορίζουν τον κίνδυνο που απορρέει από τη ρύπανση. Βασίζονται στην απορρόφηση ενέργειας από τους αλειφατικούς C-H δεσμούς σε μια συγκεκριμένη συχνότητα (2930cm^{-1}). Τα διαφορετικά συστατικά έχουν και διαφορετική απόκριση στην υπέρυθρη ακτινοβολία. Όταν χρησιμοποιείται μια συγκεκριμένη συχνότητα μέτρησης απορρόφησης, στον προσδιορισμό TPH συνεισφέρουν σε πρώτο βαθμό οι ευθείες αλυσίδες των παραφινών και τα κυκλοαλκάνια και με μειωμένη απόκριση τα αλκένια, τα αρωματικά, οι αιθέρες, οι αλκοόλες και τα PAHs αν διαθέτουν αλκυλομάδες. Το βενζόλιο και το ναφθαλένιο, όταν χρησιμοποιείται η συχνότητα 2930cm^{-1} για την μέτρηση της απορρόφησης, δεν προσδιορίζονται επαρκώς εφόσον περιέχουν αρωματικούς δεσμούς.

Τα όργανα που χρησιμοποιούνται καταγράφουν το φάσμα απορρόφησης μιας ουσίας που δέχεται υπέρυθρη ακτινοβολία καθώς και το μήκος κύματος ή την συχνότητα που έγινε η απορρόφηση. Το φάσμα αυτό χρησιμοποιείται για τον χαρακτηρισμό της μοριακής δομής του δείγματος (ποιοτική ανάλυση) αλλά και για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης (ποσοτική ανάλυση).

Το όργανο που χρησιμοποιείται είναι φασματοφωτόμετρο υπερύθρου Fourier Transform της Perkin-Elmer Model 1000, και το κελί (κυψελίδα μεταβαλλόμενης οπτικής διαδρομής) της Specac model 7009 με ZnSe παράθυρα (part No. 7096). Τα δεδομένα επεξεργάζονται με το πρόγραμμα Spectrum 1000.

Η εκλογή του διαλύτη εξαρτάται από την περιοχή του φάσματος που μας ενδιαφέρει. Όλοι οι διαλύτες έχουν μερικές απορροφήσεις στην περιοχή 4000 με 650 cm^{-1} . Χρησιμοποιώντας «παράθυρα περιοχών», δηλαδή διαφανείς στην ακτινοβολία περιοχές του διαλύτη, όλο το φάσμα μπορεί να καλυφθεί. Για παράδειγμα η πιο κοινή χρήση του CCl_4 είναι από 4000 μέχρι 1300 cm^{-1} και του CS_2 από 1300 μέχρι 660 cm^{-1} . Το νερό δεν είναι κατάλληλος διαλύτης λόγω του έντονου φάσματος απορρόφησης που έχει σε όλη την υπέρυθρη περιοχή.

5.2.3 Πειραματική διαδικασία

Ένας αντιπροσωπευτικός όγκος δείγματος περίπου του ενός λίτρου λαμβάνεται σε γυάλινο μπουκάλι. Εάν η ανάλυση πρόκειται να καθυστερήσει για περισσότερο από μερικές ώρες, το δείγμα πρέπει να διατηρηθεί με την προσθήκη 5ml διαλύματος υδροχλωρικού οξέος. Τα βήματα της εργαστηριακής ανάλυσης περιγράφονται συνοπτικά παρακάτω:

1. Αναδεύουμε καλά το μπουκάλι με το δείγμα και το μεταγγίζουμε σε ογκομετρικό κύλινδρο. Σημειώνουμε τον όγκο, μετράμε το pH με ευαίσθητο πεχαμετρικό χαρτί και παρατηρούμε το χρώμα, τη διαύγεια και την οσμή του.
2. Χύνουμε το δείγμα σε μια διαχωριστική χοάνη. Εάν το δείγμα δεν έχει οξιnistεί κατά τη στιγμή της συλλογής του, προστίθενται 5ml διαλύματος υδροχλωρικού οξέος σε αυτό ώστε να αποκτήσει pH περίπου 2.
3. Κατόπιν προσθέτουμε 15ml τετραχλωράνθρακα (CCl_4) στον ογκομετρικό κύλινδρο που είχαμε το δείγμα, περιστρέφοντας τον κύλινδρο για να ξεπλύνουμε τα τοιχώματα. Μεταφέρουμε το διαλύτη στη διαχωριστική χοάνη.
4. Εκχυλίζουμε κουνώντας γρήγορα για 2-3 λεπτά και αφήνουμε να ηρεμήσει το μίγμα, μέχρις ότου διαχωριστούν οι στοιβάδες του διαλύτη και του νερού.
5. Φιλτράρουμε τη στοιβάδα του διαλύτη σε ογκομετρική φιάλη των 50ml διαμέσου ενός χωνιού που περιέχει διηθητικό χαρτί διαβρεγμένο με το διαλύτη.

6. Επαναλαμβάνουμε τα βήματα 3, 4, 5 δύο φορές. Τελικά θα έχουν χρησιμοποιηθεί 45ml CCL₄ για την εκχύλιση.
7. Ξεπλένουμε την άκρη της διαχωριστικής χοάνης, το διηθητικό χαρτί και το χωνί με όχι περισσότερο από 5ml CCL₄ και το συλλέγουμε στην ογκομετρική φιάλη μαζί με το εκχύλισμα.
8. Αραιώνουμε το εκχύλισμα σε 50ml χρησιμοποιώντας επιπλέον CCL₄, πωματίζουμε τη φιάλη και ανακατεύουμε καλά.
9. Ξεπλένουμε και γεμίζουμε το κελί με CCL₄.
10. Τοποθετούμε το κελί στον αναλυτή
11. Προσαρμόζουμε το όργανο έτσι ώστε μόλις πάρουμε το φάσμα του CCL₄ να διαβάξει απορρόφηση 0. Με την απορρόφηση του 'blank' ρυθμισμένη στο 0, η καθαρή απορρόφηση οφειλόμενη στο πετρελαιοκίμιο μπορεί να διαβαστεί απευθείας από την κλίμακα απορρόφησης.
12. Αδειάζουμε και στεγνώνουμε το κελί και κατόπιν το γεμίζουμε με το εκχύλισμα που ετοιμάσαμε προηγουμένως
13. Τοποθετούμε το κελί στον αναλυτή και διαβάζουμε την απορρόφηση

5.2.4 Ποσοτικός προσδιορισμός

Η συγκέντρωση των υδρογονανθράκων υπολογίζεται με τον νόμο του Beer-Lambert:

$$A = k l C \quad (\text{εξίσωση 5-1})$$

όπου: A = απορρόφηση

C = συγκέντρωση του δείγματος

l = μήκος κελιού

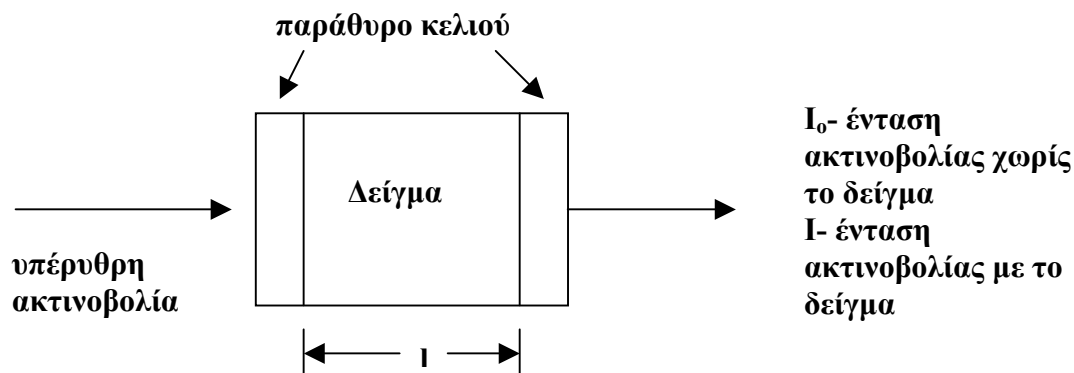
k = συντελεστής μετατροπής

Η ποσότητα που μετρείται απευθείας από τον ανιχνευτή είναι το I₀ και I αντίστοιχα,

όπου:

I = ένταση ακτινοβολίας με το δείγμα στο κελί

I₀ = ένταση ακτινοβολίας χωρίς το δείγμα στο κελί



Σχήμα 5.1: Σχηματική διάταξη μέτρησης φασματοφωτόμετρου

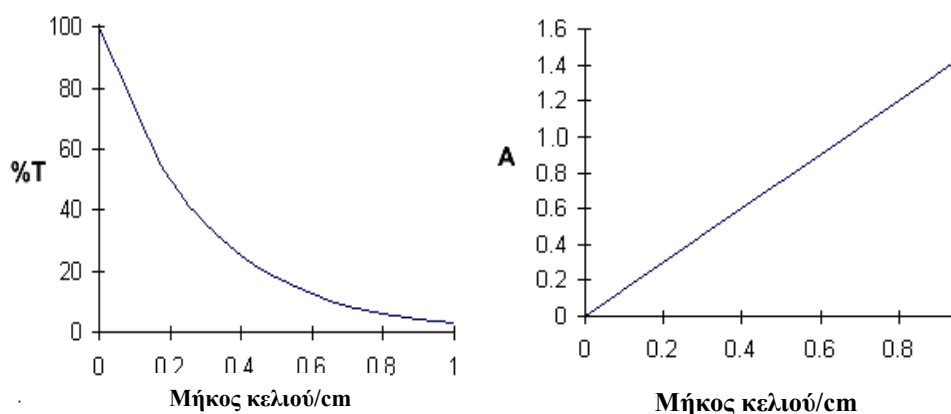
Η διαπερατότητα %T του δείγματος ορίζεται ως:

$$\%T = 100I/I_0 = e^{-klC} \quad (\text{εξίσωση 5-2})$$

Η απορρόφηση συνδέεται με την διαπερατότητα ως εξής:

$$A = \log(I_0/I) = \log(1/T) = \log(100/\%T) \quad (\text{εξίσωση 5-3})$$

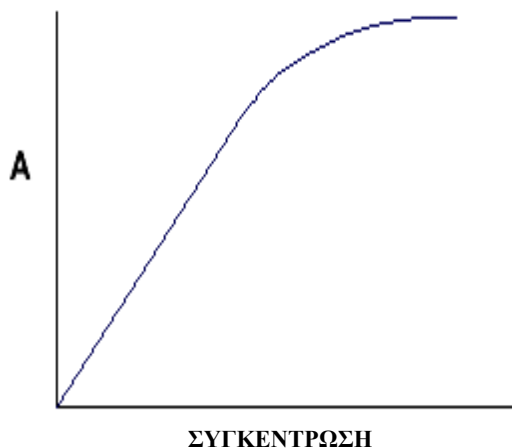
Παρατηρώντας τις εξισώσεις 5-1 και 5-2 καθώς και τα διαγράμματα 5.2 και 5.3, αναδεικνύεται ο λόγος χρήσης της απορρόφησης (A) και όχι της %διαπερατότητας (%T) στις μετρήσεις. Παρατηρείται ότι η απορρόφηση είναι ανάλογη του μήκους του κελιού ενώ η % διαπερατότητα ακολουθεί εκθετική συνάρτηση.



Διαγράμματα 5.2 και 5.3: Απορρόφηση συναρτήσει μήκους κελιού και % διαπερατότητα συναρτήσει μήκους κελιού

[Πηγή: <http://www.shu.ac.uk/schools/sci/chem/tutorials/molspec/beers1.htm>]

Επίσης πρέπει να αναφερθεί ότι ο νόμος του Beer-Lambert (εξίσωση 5-1) δεν είναι γραμμικός για μεγάλες συγκεντρώσεις, όπως παρουσιάζεται στο διάγραμμα 5.4 παρακάτω:



Διάγραμμα 5.4 Απορρόφηση συναρτήσει συγκέντρωσης

[Πηγή: <http://www.shu.ac.uk/schools/sci/chem/tutorials/molspec/beers1.htm>]

Όταν χρησιμοποιείται το ίδιο κελί και με το ίδιο μήκος διαδρομής τότε τα φάσματα των προτύπων και των αγνώστων διαλυμάτων ικανοποιούν την παρακάτω αναλογία:

$$A_a/A_\pi = C_a/C_\pi \quad (\text{εξίσωση 5-4})$$

όπου: A_a = η απορρόφηση του άγνωστου διαλύματος

A_π = η απορρόφηση του προτύπου

C_a = η συγκέντρωση του αγνώστου

C_π = η συγκέντρωση του προτύπου

Η συγκέντρωση του αγνώστου διαλύματος υπολογίζεται από την σχέση:

$$C_a = C_\pi A_a / A_\pi \quad (\text{εξίσωση 5-5})$$

5.2.5 Καμπύλη βαθμονόμησης

Το πρότυπο διάλυμα για την καμπύλη βαθμονόμησης που προτείνεται από την μέθοδο 418.1 της EPA αποτελείται από 15:15:10-δεκαεξάνιο:ισοοκτάνιο:χλωροβενζόλιο. Το μίγμα αυτό θα δώσει υψηλότερα αποτελέσματα για ένα ντίζελ (αλοιφατικό κλάσμα) και χαμηλότερα για μια βενζίνη (πάνω από 50% αρωματικά συστατικά). Επειδή η μέτρηση TPH πραγματοποιείται θεωρώντας ότι τα αρωματικά συστατικά στο δείγμα παρουσιάζονται με την ίδια αναλογία στο πρότυπο διάλυμα για τη βαθμονόμηση της μεθόδου, η ακρίβεια βασίζεται στην παρασκευή διαλυμάτων βαθμονόμησης κοντινής σύστασης με τον ρυπαντή που πρόκειται να προσδιοριστεί.

Στην συγκεκριμένη μελέτη χρησιμοποιήθηκε ντίζελ για την παρασκευή των πρότυπων διαλυμάτων βαθμονόμησης. Αυτό έγινε εφόσον στην περίπτωση διαρροής πετρελαϊκών υδρογονανθράκων, όπως στη συγκεκριμένη μελέτη, ο ρυπαντής αποτελεί μίξη προϊόντων χωρίς να είναι εύκολο να προσεγγιστεί σε κάθε περιοχή η ακριβής του σύσταση.

Παρασκευάστηκαν διαλύματα diesel σε CCl_4 σε διάφορες συγκεντρώσεις μεταξύ των τιμών 657ppm και 8,7ppm. Έγινε χρήση Carbon tetrachloride CHROMASOLV for high-performance liquid chromatography Riedel-de Haen. Τα διαλύματα πριν οδηγηθούν στο κελί φιλτράρονταν με φίλτρο τύπου CR 13mm Syringe Filter with 0.45 μm PTFE Membrane. Το πάχος του κελιού που πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις ήταν το μέγιστο (1cm) και ο όγκος που απαιτούσε για να γεμίσει ήταν 4.5ml. Πριν την ανάλυση του φάσματος κάποιου διαλύματος πραγματοποιούνταν μια ανάλυση του φάσματος του διαλύτη σαν φάσμα αναφοράς. Η συλλογή του τελικού φάσματος γινόταν ύστερα από 24 σαρώσεις και με ανάλυση 4 cm^{-1} . Η περιοχή συχνοτήτων καταγραφής φάσματος ήταν γύρω από την τιμή των 2900 cm^{-1} . Για την ποσοτικοποίηση των μετρήσεων υπολογίστηκε το μέγιστο ύψος στα 2926 cm^{-1} .

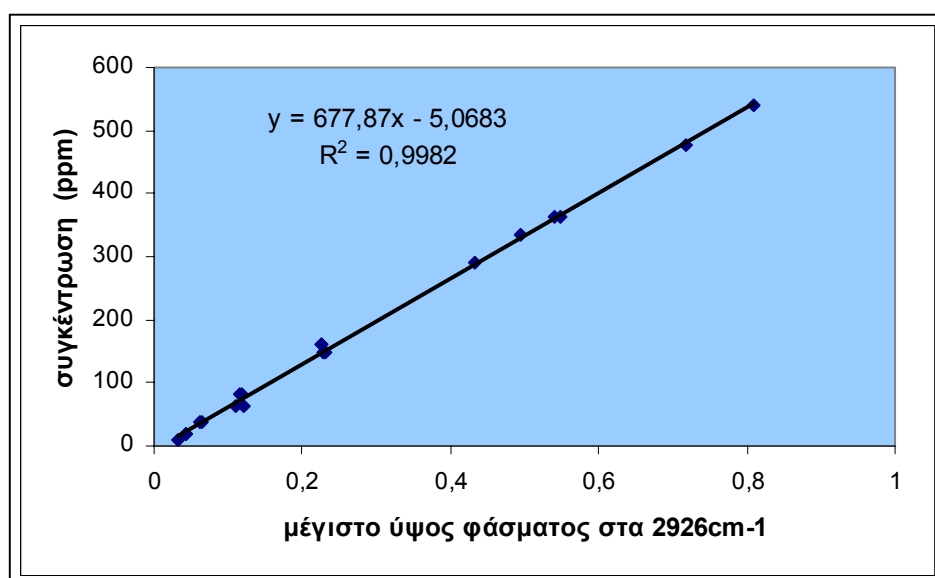
Οι μετρήσεις παρουσιάζονται στον πίνακα 5.5 παρακάτω:

Ύψος	συγκέντρωση (ppm)
1.062	657
0.8081	540
0.7178	476

0.5396	362
0.5474	362
0.4945	336
0.4324	290
0.2252	162.5
0.2264	162.5
0.2288	148
0.2303	148
0.2284	148
0.1178	81
0.1168	81
0.1108	64
0.1198	64
0.0657	39
0.0628	39
0.0424	20
0.0417	20
0.0323	8.7

Πίνακας 5.5: Μέγιστο ύψος στα 2926cm⁻¹

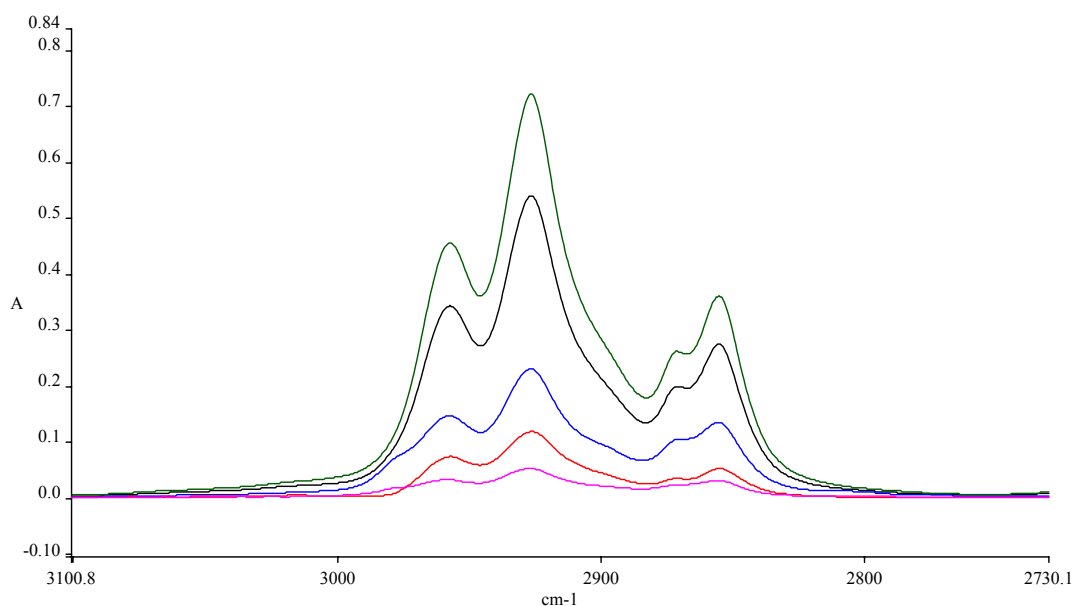
Με βάση τα δεδομένα του πίνακα 5.5 κατασκευάστηκε η καμπύλη βαθμονόμησης όπως φαίνεται στο διάγραμμα 5.6 που ακολουθεί.



Διάγραμμα 5.6: Ύψος φάσματος συναρτήσει της συγκέντρωσης των διάφορων διαλυμάτων (καμπύλη βαθμονόμησης)

Οι συγκεντρώσεις TPH των δειγμάτων προσδιορίστηκαν με βάση την παραπάνω καμπύλη βαθμονόμησης και το όριο ανίχνευσης της μεθόδου προσδιορίστηκε ίσο με 1 ppm ντίζελ στο νερό.

Μερικά φάσματα FTIR των πρότυπων διαλυμάτων diesel σε CCl₄ παρουσιάζονται στο διάγραμμα 5.7 παρακάτω:



Διάγραμμα 5.7: Φάσματα FTIR πρότυπων διαλυμάτων

5.3 Αναλυτικός προσδιορισμός BTEX

5.3.1 Ρύπανση εδάφους και υπογείου νερού από BTEX

5.3.1.1 Εισαγωγή

Οι πτητικές οργανικές ενώσεις, τα λεγόμενα BTEX, αποτελούν μια από τις κύριες ομάδες διαλυτών οργανικών ενώσεων που απαντώνται στο έδαφος και το υπόγειο νερό. Μία από τις πιο συνηθείς πηγές ρύπανσης του εδάφους και του υπογείου νερού με BTEX είναι διαρροές που σχετίζονται με την απελευθέρωση προϊόντων πετρελαίου όπως βενζίνη, καύσιμο ντίζελ και πετρέλαιο κίνησης και θέρμανσης από δεξαμενές. Εξαιτίας της πολικότητας και των πολύ διαλυτών χαρακτηριστικών τους, τα BTEX των πετρελαϊκών προϊόντων θα είναι ικανά να εισέλθουν στο σύστημα του εδάφους και του υπογείου νερού και να προκαλέσουν σοβαρά προβλήματα ρύπανσης.

Η ρυπογόνος ομάδα των BTEX αποτελείται από το βενζόλιο, το αιθυλβενζόλιο, το toλουόλιο και δύο ισομερή του ξυλολίου, το πάρα-ξυλόλιο και το όρθο-ξυλόλιο. Αυτά τα οργανικά χημικά αποτελούν ένα αξιοσημείωτο ποσοστό των προϊόντων πετρελαίου. Η αιτία για την οποία τα BTEX, που εισέρχονται στο έδαφος και το υπόγειο νερό, θεωρούνται ένα τόσο σοβαρό πρόβλημα είναι το γεγονός ότι όλα έχουν κάποιες έντονες και μακροπρόθεσμες τοξικές επιπτώσεις. Επιπροσθέτως με την τοξικότητα, το βενζόλιο είναι επίσης γνωστό για την καρκινογενή του δράση.

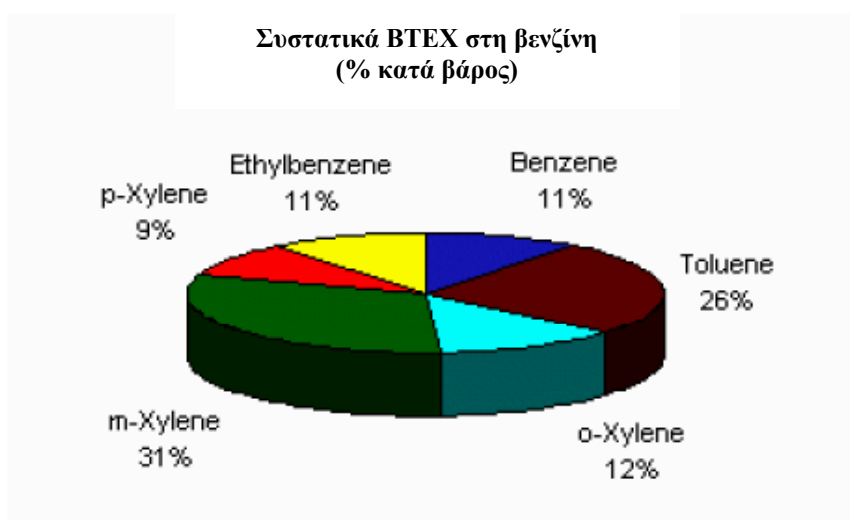
Σκοπός αυτής της ενότητας είναι να παράσχει πληροφορίες και μια εποπτική κατανόηση των ρυπαντών που ονομάζονται BTEX, καθώς και των χαρακτηριστικών τους. Συγκεκριμένα παρέχονται πληροφορίες για το τι είναι τα BTEX, πώς τα χαρακτηριστικά τους καθορίζουν την ικανότητά τους να κινούνται διαμέσου των υπογείων συστημάτων νερού, για ποιο λόγο αποτελούν κίνδυνο για τους ανθρώπους και πώς μπορούν να απομακρυνθούν από το υπόγειο νερό που έχουν μολύνει.

5.3.1.2 Σύνθεση βενζίνης

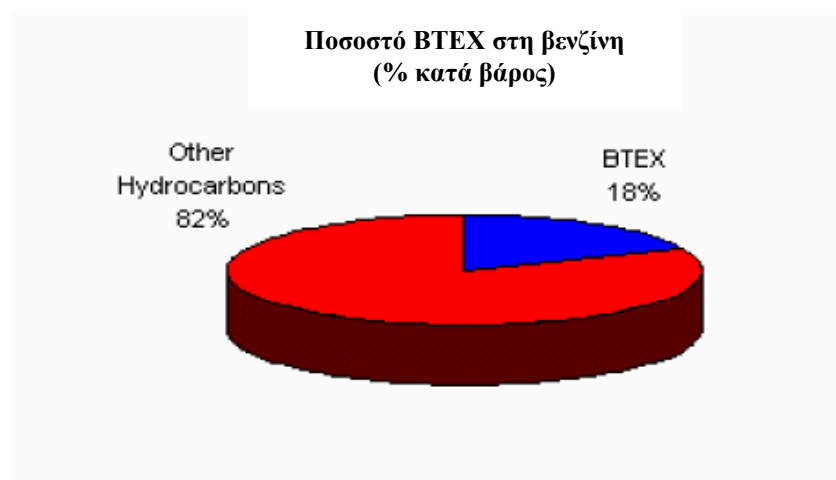
Για να περιγράψουμε τη σύνθεση ενός πετρελαϊκού προϊόντος θα προτιμήσουμε να χρησιμοποιήσουμε τη βενζίνη σαν ένα αντιπροσωπευτικό προϊόν. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η βενζίνη είναι ένα από τους πιο συχνά εμφανιζόμενους παράγοντες στη ρύπανση με BTEX. Τυπικά, η βενζίνη αποτελείται από ποικίλους υδρογονάνθρακες-τα κύρια συστατικά είναι αλκάνια, μονοκυκλοαλκάνια, δικυκλοαλκάνια, ακυλβενζόλια, indanes, tetralines, ναφθαλένια και μερικά οξυγονωμένα πρόσθετα αλκοολών.

Όπως φαίνεται στο γράφημα 5.8, τα BTEX αποτελούν το 18% κατά βάρος σε ένα τυπικό μείγμα βενζίνης. Όταν δηλώνουμε αυτό είναι μεγάλης σημασίας να αναφέρουμε ότι η σύνθεση της βενζίνης μπορεί να ποικίλει κατά πολύ, γεγονός που εξαρτάται από τον κατασκευαστή, τη διαδικασία διύλισης και το χρόνο παραγωγής. Από τα διαφορετικά συστατικά που συνθέτουν τη βενζίνη, τα BTEX είναι η μεγαλύτερη ομάδα η οποία σχετίζεται με οποιεσδήποτε επιδράσεις στην ανθρώπινη υγεία. Τα ναφθαλένια, τα οποία είναι επίσης συστατικά που ενδιαφέρουν την υγεία, αποτελούν μόνο το 1% κατά βάρος της βενζίνης. Εξετάζοντας τα BTEX στη βενζίνη

αυτό το κλάσμα μπορεί να διασπαστεί στα επιμέρους κλάσματα, τα οποία φαίνονται στο γράφημα 5.9.



Γράφημα 5.8 : Ποσοστά συμμετοχής των BTEX συστατικών στη βενζίνη [Πηγή: Jesper Steen Christensen and Jason Elton, ‘Soil and Groundwater pollution from BTEX’, 1996]



Γράφημα 5.9: Ποσοστό συμμετοχής του συνόλου των BTEX στη βενζίνη [Πηγή: Jesper Steen Christensen and Jason Elton, ‘Soil and Groundwater pollution from BTEX’, 1996]

5.3.1.3 .Τύχη και Μεταφορά

Η απελευθέρωση των BTEX στο περιβάλλον επηρεάζεται από τους μηχανισμούς μεταφοράς τους. Η εμφάνιση των BTEX στο έδαφος και το υπόγειο νερό καθώς και η ικανότητά τους να εξυγιαίνονται επηρεάζονται από την εξάτμιση, τη διάλυση, τη ρόφηση και την αποικοδόμηση από μικροοργανισμούς.

Η εξάτμιση θα επηρεάσει την πραγματική συγκέντρωση των BTEX. Κατά την ανάλυση μιας περιοχής ρυπασμένης με βενζίνη το πρώτο πράγμα που θα συμβεί είναι κάποιο μέρος της βενζίνης να εξατμιστεί εξαιτίας της υψηλής διαλυτότητας, του σχετικά μικρού μοριακού βάρους και της υψηλής τάσης ατμών. Εξετάζοντας τα χαρακτηριστικά για τα διάφορα συστατικά, το βενζόλιο είναι αυτό που θα εξατμιστεί πιο εύκολα.

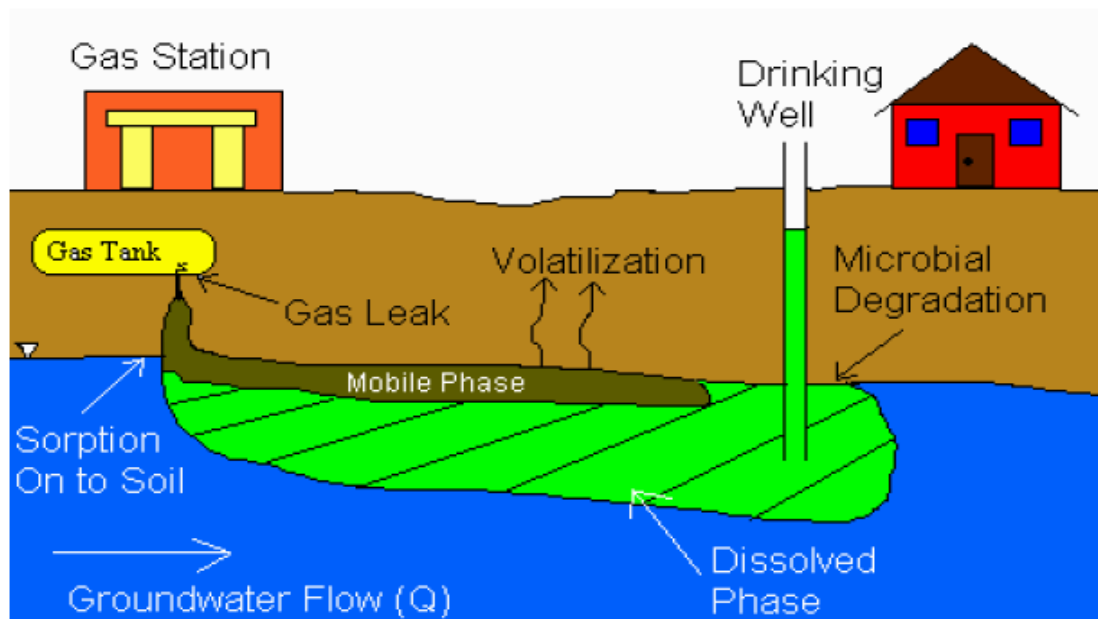
Παράλληλα με την εξάτμιση, η βενζίνη θα αρχίσει να διαλύεται στο υπόγειο νερό. Συγκρινόμενα με τις άλλες κύριες ομάδες συστατικών της βενζίνης, όπως οι αλκοφατικές, τα BTEX είναι πολύ διαλυτά και η διαλυτότητα των διαφορετικών συστατικών των BTEX θα έχει μεγάλη επίδραση στις συγκεντρώσεις οι οποίες μπορεί να εμφανιστούν στο υπόγειο νερό. Όταν η βενζίνη διαλύεται σε μια υδατική φάση, θα είναι ικανή να μετακινηθεί μαζί με το υπόγειο νερό.

Σε αντίθεση με τη διάλυση, η ρόφηση μπορεί να λάβει χώρα μεταξύ των οργανικών και των σωματιδίων του εδάφους. Τα BTEX δεν προσροφούνται στην εδαφική μήτρα τόσο ισχυρά όσο τα αλκοφατικά συστατικά (τα διαφορετικά αλκάνια) και είναι πιθανόν να μολύνουν μεγαλύτερους όγκους νερού. Η ρόφηση θα είναι ένας παράγοντας για τον προσδιορισμό της κίνησης των ρυπαντών μαζί με τη ροή του υπογείου νερού. Εάν κάποιος διαχειρίζεται μια ελαφρώς ρυπασμένη με βενζίνη περιοχή, η ρόφηση μπορεί να είναι ευνοϊκή για την παγίδευση του ρυπαντή με σκοπό την εξυγίανση και με αυτό τον τρόπο την αποφυγή της εξάπλωσης του ρυπαντή. Σε αυτή την περίπτωση θα είναι αρκετά εύκολο να σκάψουμε και να απομακρύνουμε το ρυπασμένο έδαφος. Από την άλλη πλευρά, εάν κάποιος διαχειρίζεται μια περιοχή όπου η βενζίνη έχει διαλυθεί και τώρα είναι παρούσα σε μια μεγάλη έκταση, η ρόφηση δεν θα είναι ευνοϊκή επειδή θα είναι πιο δύσκολο να σκάψουμε μια τόσο

μεγάλη ποσότητα εδάφους και κάποιος θα προτιμήσει να διαχειριστεί ένα μη ροφούμενο συστατικό, το οποίο είναι εύκολα διαθέσιμο για τεχνικές αποικοδόμησης.

Η αποικοδόμηση των BTEX είναι ένα άλλο θέμα που επηρεάζει τη συγκέντρωσή τους στο έδαφος και το υπόγειο νερό. Η φυσική βακτηριδιακή χλωρίδα στο έδαφος έχει μια ικανότητα να αποδομεί αερόβια τα BTEX. Αυτή η αποικοδόμηση θα μειώσει τη συγκέντρωσή τους στο έδαφος και το υπόγειο νερό. Οι τεχνικές βιοαποικοδόμησης προτείνονται μερικές φορές σαν ένα φυσικό μέσο εξυγίανσης (εγγενής βιοαποικοδόμηση). Με την προσθήκη θρεπτικών και οξυγόνου είναι δυνατόν να ενισχυθεί η διαδικασία της αποικοδόμησης. Η αναερόβια αποικοδόμηση έχει επανειλημμένως εφαρμοστεί όταν διαχειριζόμαστε το τολουόλιο, καθώς επίσης θα μπορούσε να αναφερθεί η πιθανότητα της αναερόβιας αποικοδόμησης και για τα ξυλένια.

Εν κατακλείδι, οι μηχανισμοί της τύχης και μεταφοράς επηρεάζονται από τα χαρακτηριστικά του ρυπαντή, τα οποία ποικίλουν ανάλογα με τα διαφορετικά συστατικά των BTEX. Γενικά, η διαδικασία της εξάτμισης, της διάλυσης και της αποικοδόμησης καθορίζει τη συγκέντρωση των BTEX ενώ η ρόφηση και η διάλυση καθορίζουν τη μεταφορά τους στα συστήματα του εδάφους και του υπογείου νερού. Στην εικόνα 5.11 που ακολουθεί αναπαρίστανται οι διαδικασίες για ένα παράδειγμα διαρροής βενζίνης από υπόγεια αποθηκευτική δεξαμενή.



Εικόνα 5.10 : Τύχη και μεταφορά της βενζίνης στο υπέδαφος από διαρροή

5.3.1.4 Χαρακτηριστικά ρυπαντών

Στον παρακάτω πίνακα 5.11 συνοψίζονται τα χαρακτηριστικά των πέντε συστατικών της ομάδας των BTEX.

	Βενζόλιο	Τολουόλιο	ο- ξυλόλιο	π- ξυλόλιο	Αιθύλ- βενζόλιο
Χημικός τύπος	C_6H_6	C_7H_8	C_8H_{10}	C_8H_{10}	C_8H_{10}
Μοριακό βάρος(g/mole)	78	92	106	106	106
Διαλυτότητα στο νερό (mg/l)	1700	515	175	198	152
Τάση ατμών(20°C) [mm Hg]	95,2	28,4	6,6	-	9,5
Ειδική πυκνότητα (20°C)	0,8787	0,8669	0,8802	0,8610	0,8670

Συντελεστής οκτανόλης-νερού (20°C) [log k_{ow}]	2,13	2,69	2,77	3,15	3,15
Σταθερά νόμου Henry (25°C) [kPa*m ³ /mole]	0,55	0,67	0,50	0,71	0,80
Πολικότητα	Μη-πολικό	Μη-πολικό	Μη- πολικό	Μη- πολικό	Μη- πολικό
Βιοαποικοδο- μησιμότητα	Αερόβια	Αερόβια/Α ναερόβια	Αερόβια	Αερόβια	Αερόβια
Μέγιστο επίπεδο ρυπαντή MCL (mg/l)	0,005	1	10*	10*	0,7

Πίνακας 5.11: Επιλεγμένα χαρακτηριστικά των BTEX [Πηγή: Jesper Steen Christensen and Jason Elton, 'Soil and Groundwater pollution from BTEX', 1996]

5.3.1.5 Αποτίμηση κινδύνου

Αυτό που κάνει τα BTEX θέμα ανησυχίας είναι οι τοξικές επιδράσεις που έχουν στην ανθρώπινη υγεία. Όλα τα συστατικά της ομάδας είναι εντόνως τοξικά και παρουσιάζουν αξιοσημείωτες επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία σε υψηλές συγκεντρώσεις. Η έκθεση σε αυτά τα συστατικά από το υπόγειο νερό είναι συνήθως ελάχιστη αλλά οι εκθέσεις μπορεί να παραμείνουν για μεγάλη χρονική περίοδο (μακροπρόθεσμες επιπτώσεις). Για αυτό το λόγο πρέπει οι μακροπρόθεσμες επιπτώσεις από την έκθεση και πρόσληψη των BTEX να μελετώνται πιο προσεκτικά.



Εικόνα 5.12 : Τρόποι πρόσληψης των BTEX από τον ανθρώπινο οργανισμό

Τα συστατικά των BTEX μπορούν να εισέλθουν στο σώμα (όπως απεικονίζεται χαρακτηριστικά στην εικόνα 5.12) διαμέσου της απορρόφησης ρυπασμένων σοδειών, της αναπνοής ατμών του εδάφους, της πρόσληψης μολυσμένου πόσιμου νερού και της έκθεσης της επιδερμίδας. Η πόση και η πλύση με νερό ρυπασμένο με οργανικά συστατικά μπορεί να θέσει κάποιον υπό τον κίνδυνο της έκθεσης. Επειδή τα BTEX θα εξατμιστούν από το νερό κάποιος μπορεί να εκτεθεί αναπνέοντας τους ατμούς οι οποίοι αναδύονται από το πόσιμο νερό.

Οι περισσότερες μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί για το βενζόλιο, το οποίο είναι το μοναδικό που έχει αποδειχθεί ως καρκινογενές. Το βενζόλιο θεωρείται ότι συνδέεται με τη λευχαιμία, η οποία είναι μια αρρώστια του κυκλοφορικού συστήματός μας στο αίμα. Δυνατές αποδείξεις έχουν βρεθεί μεταξύ της σχέσης της μακροχρόνιας έκθεσης σε βενζόλιο και της λευχαιμίας. Έτσι, για να μελετηθεί η σχέση επικινδυνότητας μεταξύ του βενζολίου και του καρκίνου, η Υπηρεσία Ασφάλειας και Υγείας Εργαζομένων (OSHA) επέλεξε ένα απλό μαθηματικό πρότυπο μιας εξίσωσης. Αυτό το αρκετά απλό μοντέλο ποσοτικής ανάλυσης επικινδυνότητας εκφράζει τον πρόσθετο κίνδυνο εμφάνισης καρκίνου (P_d) ως συνάρτηση της χημικής δόσης (d), σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση (Gidarakos, 2003):

$$P_d = 1 - e^{-Bd} \quad (\text{εξίσωση 5-6}),$$

όπου: B= εμπειρική σταθερά

Αυτό το μοντέλο υποθέτει ότι μια και μόνο δόση καρκινογόνου ουσίας μπορεί να οδηγήσει στον καρκίνο. Δεν υπάρχει κατώφλι ή βιοσυσσώρευση της χημικής ουσίας για τον άνθρωπο ή το όργανο-στόχος που εκτίθεται. Όταν υπάρχει κίνδυνος εμφάνισης καρκίνου λόγω ιστορικού (P_o) με ανύπαρκτη έκθεση σε δόση βενζολίου, ο πρόσθετος κίνδυνος εμφάνισης καρκίνου και η συνολική πιθανότητα συσχετίζονται με την ακόλουθη εξίσωση:

$$P_d = \frac{P_t - P_o}{1 - P_o} \quad (\text{εξίσωση 5-7})$$

Ο πρόσθετος κίνδυνος εμφάνισης λευχαιμίας επαναπροσδιορίζεται έπειτα από τα εξής:

$$P_d^1 = [1 - e^{-Bd}] * (1 - P_o) \quad (\text{εξίσωση 5-8})$$

Ο συνολικός κίνδυνος λευχαιμίας τελικά είναι:

$$P_t = P_o + [1 - e^{-Bd}] * (1 - P_o) \quad (\text{εξίσωση 5-9})$$

Ο πρότυπος λόγος θνησιμότητας (SMR) είναι η αναλογία των παρατηρημένων θανάτων λευχαιμίας προς των αναμενόμενων θανάτων λευχαιμίας από την έκθεση στο βενζόλιο:

$$SMR = \frac{P_t}{P_o} * (100) \quad (\text{εξίσωση 5-10})$$

Και

$$P_t = \frac{SMR}{100} * (P_o) \quad (\text{εξίσωση 5-11})$$

Το P_o καθορίζεται από την πιθανότητα επαρκούς διάρκειας ζωής (working lifetime) των θανάτων λευχαιμίας ανεξάρτητα από την έκθεση σε βενζόλιο, από τους πρότυπους πίνακες ζωής.

Η σταθερά B μπορεί να ληφθεί από τις τιμές SMR και τις εκτιμήσεις δόσης, χρησιμοποιώντας την ακόλουθη εξίσωση:

$$B = -\ln \left[\frac{\frac{(1 - SMR * P_o)}{100}}{1 - P_o} \right] \quad (\text{εξίσωση 5-12})$$

Μετά την έκθεση, το βενζόλιο θα κινηθεί με τη ροή του αίματος και θα εισέλθει στο λιπώδη ιστό. Εκεί μπορεί να υποβληθεί σε αντιδράσεις που παράγουν φαινόλη, η οποία είναι μια ουσία περισσότερο καρκινογόνα από ότι το βενζόλιο (Gidakos, 2003).

Η αναπνοή ατμών τολουολίου και ξυλολίων σε συγκεντρώσεις των 0,4mg/l προκαλεί πονοκεφάλους και ζαλάδες. Σε υψηλότερες συγκεντρώσεις το τολουόλιο και τα ξυλόλια μπορεί να οδηγήσουν σε μειωμένη ικανότητα συνεργασίας. Η μακροχρόνια έκθεση στα προαναφερθέντα συστατικά των BTEX έχει αποδειχθεί ότι προκαλεί καταστροφή του εγκεφάλου, αλλά κανένα από αυτά δεν είναι καρκινογόνο.

5.3.1.6 Το MTBE

Ταυτόχρονα με τα BTEX, οι αναλύσεις του υπογείου νερού περιλαμβάνουν και την ανίχνευση του MTBE, ενός συστατικού βασικού στην παραγωγή της βενζίνης.

Το χημικό MTBE (μέθυλ-τρίτ-βουτυλ-αιθέρας) είναι το πιο συχνά χρησιμοποιούμενο οξυγονούχο στην παραγωγή της βενζίνης. Ενδεικτικά αναφέρουμε ότι περισσότερα από 10 δις kg MTBE χρησιμοποιήθηκαν στην παραγωγή βενζίνης στις Η.Π.Α. το 1996 (EPA, 1998). Οι βενζίνες περιέχουν σήμερα μεταξύ 1 με 8% MTBE (κατά βάρος), ενώ το μέγιστο που μπορεί να περιέχουν φτάνει το 15% MTBE.

Η πρωταρχική χρήση του MTBE στα προϊόντα της βενζίνης είναι να μειώσει τα επίπεδα του μονοξειδίου του άνθρακα, ιδιαίτερα τις κρύες περιόδους του έτους, να μειώσει τις εκπομπές των πρόδρομων προϊόντων αζώτου καθώς και βασικών τοξικών αέριων οργανικών ρυπαντών.

Το 1998 η Λίστα Υποψήφιων Ρυπαντών της EPA (CCL) αναγνώρισε το MTBE σαν ένα ρυπαντή για τον οποίο όμως υπάρχουν ελλιπή δεδομένα όσον αφορά την επίδραση στην ανθρώπινη υγεία από την έκθεση σε συγκεντρώσεις του στο περιβάλλον. Αυτά τα κενά στα δεδομένα πρέπει να πληρωθούν ώστε να δημιουργηθεί από την EPA ένας επιστημονικά πληροφορημένος οδηγός για το αν οι συγκεντρώσεις του MTBE στο υπόγειο νερό πρέπει ή όχι να πληρούν τα κριτήρια ποιότητας του πόσιμου νερού. Σήμερα, το όριο που προτείνει η EPA για το MTBE στο πόσιμο νερό κυμαίνεται από 20-40 $\mu\text{g/L}$.

Η μεταφορά του MTBE και άλλων οξυγονωτικών διαμέσου των υδροφορέων αναμένεται να συμβαίνει με σχεδόν την ίδια ταχύτητα με το υπόγειο νερό. Το MTBE είναι πιο διαλυτό στο νερό και λιγότερο προσροφούμενο στα εδάφη απ'ότι άλλα κύρια οργανικά συστατικά της βενζίνης, όπως η ομάδα των BTEX. Το MTBE αναμένεται να βρίσκεται στο ηγούμενο άκρο του πλουμίου ρύπανσης των LNAPLs, ή στην εξαιρετική περίπτωση της μακροχρόνιας εξάπλωσης, μπορεί να διαχωριστεί πλήρως από το υπόλοιπο του πλουμίου, εάν η αρχική του πηγή έχει περιοριστεί.

Όσον αφορά τη βιοαποικοδόμηση του MTBE, η επίδρασή της στη μετακίνηση του πλουμίου ρύπανσης δεν έχει πλήρως μελετηθεί και κατανοηθεί. Κάποιες μελέτες που πραγματοποιήθηκαν σε μια τυχαία διαρροή βενζίνης στη Νότια Καρολίνα των Η.Π.Α για μια περίοδο πάνω από 5 χρόνια έδειξαν ότι η διασπορά και η διάχυση υπήρξαν πρωταρχικά οι υπεύθυνοι μηχανισμοί για τη μείωση της συγκέντρωσης του MTBE, με τη βιοαποικοδόμηση να παίζει μικρό ρόλο στο φαινόμενο (Landmeyer et al., 1998).

Οι απελευθερώσεις του MTBE και άλλων οξυγονωτικών προσθέτων της βενζίνης συμβαίνουν κατά τη διάρκεια της παραγωγής, κατανομής, αποθήκευσης και χρήσης,

ιδιαίτερα από σημειακές πηγές, όπως οι υπόγειες αποθηκευτικές δεξαμενές και οι σωληνώσεις μεταφοράς.

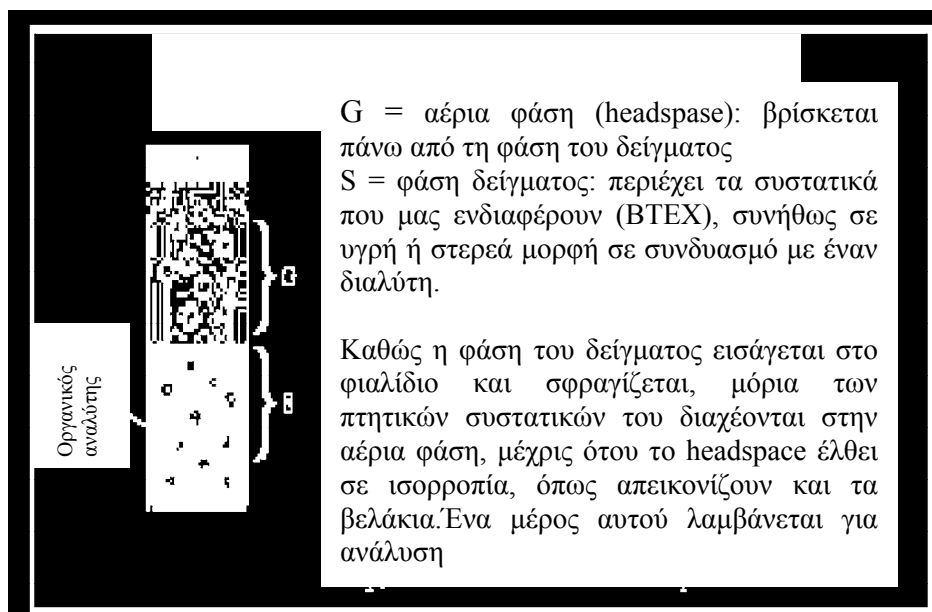
Ο πιθανότερος αντικαταστάτης του MTBE στη βενζίνη θεωρείται η αιθανόλη, η οποία είναι ακριβότερη από το MTBE αλλά δεν περικλείει τον κίνδυνο καρκινογένεσης.

5.3.2 Εισαγωγή στις αναλυτικές μεθόδους προσδιορισμού

Ο προσδιορισμός των πτητικών οργανικών συστατικών σε υδατικά δείγματα πραγματοποιείται με αέρια χρωματογραφία με χρήση ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (GC-FID). Το βήμα της εκχύλισης τους από το υδατικό δείγμα συχνά πραγματοποιείται με εκχύλιση υγρού-υγρού με έναν κατάλληλο οργανικό διαλύτη. Εφόσον τα μικροσυστατικά εκχειλίζονται, οι οργανικοί διαλύτες που θα χρησιμοποιηθούν πρέπει να είναι υψηλής καθαρότητας άρα και ιδιαίτερου κόστους. Πολλοί από αυτούς είναι τοξικοί και ίσως και καρκινογενείς. Τα μειονεκτήματα της συμβατικής τεχνικής της εκχύλισης υγρού-υγρού είναι σήμερα πλήρως καταγεγραμμένα και έχουν οδηγήσει στην ανάπτυξη εναλλακτικών μεθόδων εκχύλισης με σκοπό τη μείωση των απαιτούμενων όγκων οργανικών διαλυτών. Οι μέθοδοι αυτοί είναι οι: Static Headspace (HS), Solid Phase Microextraction (SPME) και (HS SPME).

⇒ static headspace (HS)

Η static headspace (HS) είναι μια κατάλληλη τεχνική για τον προσδιορισμό των πτητικών συστατικών με GC. Στην (HS) το δείγμα συνήθως τοποθετείται σε ένα σφραγισμένο φιαλίδιο και θερμαίνεται σε φούρνο μέχρις ότου τα πτητικά συστατικά έρθουν σε ισορροπία με την αέρια φάση, όπως φαίνεται στην εικόνα 5.13 που ακολουθεί.



Εικόνα 5.13: Οργανικός αναλυτής σε ισορροπία μεταξύ της αέριας φάσης και της φάσης του δείγματος [Πηγή:[http:// www.restekcorp.com/59887A.pdf](http://www.restekcorp.com/59887A.pdf)]

Οι σχετικές συγκεντρώσεις ενός συγκεκριμένου αναλυτή στις δύο φάσεις προσδιορίζονται από το συντελεστή κατανομής, ο οποίος ορίζεται ως η αναλογία της συγκέντρωσης του αναλυτή στην αέρια φάση προς αυτή στην υγρή φάση. Ένα μέρος της αέριας φάσης τελικά αναλύεται από την αέρια χρωματογραφία.

Τα πλεονεκτήματα που προσφέρει αυτή η μέθοδος την έχουν κατατάξει στη λίστα με τις προτεινόμενες μεθόδους της EPA για ανάλυση BTEX και διαφόρων VOCs και συνοψίζονται στα εξής: δεν είναι ακριβή, δεν απαιτεί πολύπλοκη οργανολογία καθώς και χρήση οργανικών διαλυτών. Ωστόσο, η ευαισθησία των αναλύσεων των BTEX μπορεί να μην είναι ικανοποιητική όταν πρόκειται για δείγματα που αναμένεται να έχουν χαμηλές συγκεντρώσεις σε BTEX, γεγονός που την καθιστά κατάλληλη για την ανάλυση δειγμάτων με υψηλό περιεχόμενο σε πτητικά συστατικά (π.χ υγρά απόβλητα).

⇒ solid phase microextraction (SPME)

Η μέθοδος της μικροεκχύλισης στερεής φάσης αποτελεί μια σαφή πρόοδο στην ανάλυση οργανικών συστατικών. Σε αυτή την απαλλαγμένη από τη χρήση διαλύτη τεχνική, η οποία αναπτύχθηκε από τους Arthur και Pawliszyn, οι αναλυτές απορροφώνται απευθείας από το δείγμα πάνω σε ένα τηγμένου διοξειδίου του

πυριτίου επικαλυμμένη με ένα πολυμερές υλικό. Κατόπιν η ίνα απομακρύνεται από το διάλυμα του δείγματος και οι αναλυτές οδηγούνται στη διάταξη θερμικής εκρόφησης του αέριου χρωματογράφου.

Αυτή η τεχνική είναι πολύ απλή, γρήγορη, ευέλικτη και σχετικά φθηνή. Η (SPME) έχει εφαρμοστεί για τον προσδιορισμό ποικίλων ρυπαντών, όπως τα BTEX, τα παράγωγα του βενζολίου, οι χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες, οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs) και PCBs, τα μικροβιοκτόνα, οι φαινόλες και ανόργανα και οργανομεταλλικά συστατικά.

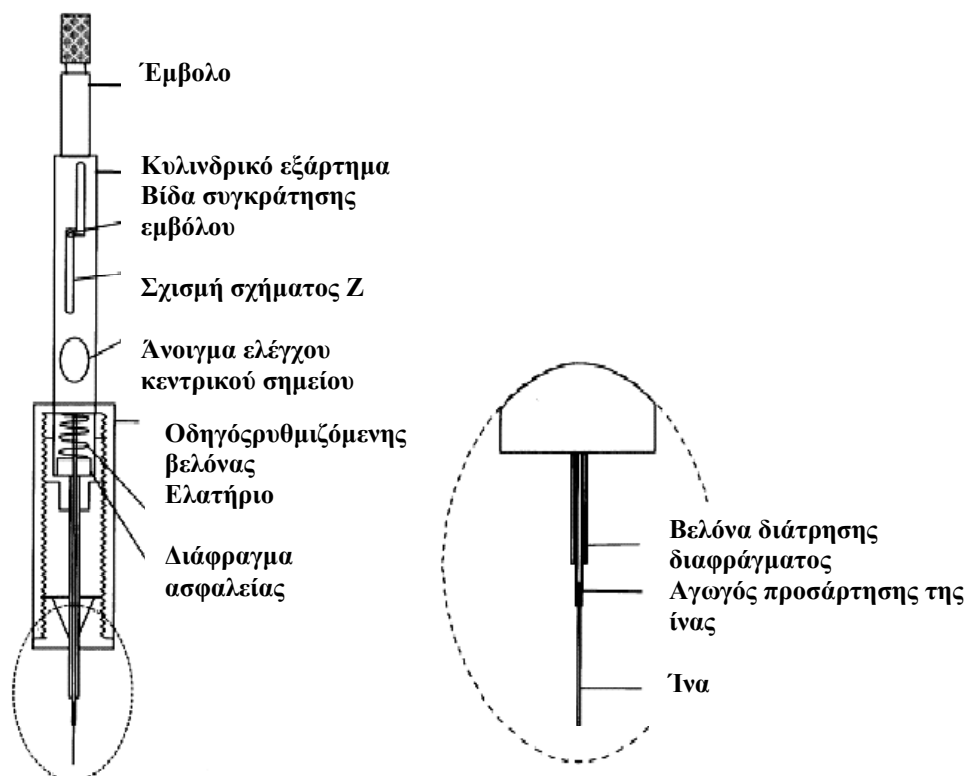
Η απευθείας λήψη του δείγματος, κατά την οποία τοποθετείται η ίνα μέσα στο δείγμα με σκοπό να εκχυλίσει τα οργανικά συστατικά, συνιστάται για σχετικά καθαρά υδατικά δείγματα. Ωστόσο, όταν πρόκειται για ανάλυση επιβαρυμένων δειγμάτων, όπως υγρά απόβλητα ή υδατικά δείγματα που περιέχουν πετρελαιοειδή προϊόντα, μια τέτοια τεχνική δε συνιστάται, παρά εφαρμόζεται ως πλέον κατάλληλη η λήψη των αναλυτών από την υπερκείμενη της μήτρας του δείγματος αέρια φάση. Έτσι, πολλά προβλήματα ανάμιξης ελαχιστοποιούνται επειδή η ίνα δεν έρχεται απευθείας σε επαφή με το δείγμα.

Η μέθοδος HS-SPME είναι ιδιαίτερος χρήσιμη στην περίπτωση πολύ πτητικών αναλυτών, ενώ για ημιπτητικά συστατικά η χαμηλή τους πτητικότητα και το σχετικά υψηλό τους μοριακό βάρος μπορεί να καθυστερήσει τη μεταφορά της μάζας από το δείγμα στην υπερκείμενη ζώνη, καταλήγοντας έτσι σε μεγάλο χρόνο εκχύλισης.

5.3.3 Πειραματική διαδικασία της μεθόδου SPME

5.3.3.1 Περιγραφή της συσκευής SPME

Η συσκευή SPME που είναι διαθέσιμη στο εμπόριο από τη Supelco (Bellefonte, PA) παρουσιάζεται στην εικόνα 5.14 παρακάτω:



Εικόνα 5.14: Διαθέσιμη συσκευή SPME από τη Supelco

Μια μικρής διαμέτρου ίνα τηγμένου SiO_2 επικαλυμμένη με τη φάση εκχύλισης είναι τοποθετημένη σε μια συσκευή που μοιάζει με σύριγγα για προστασία και ευκολία στη χρήση. Η βελόνα εξυπηρετεί στη σωστή διατήρηση του διαφράγματος κατά τη διάρκεια της εκχύλισης του δείγματος, αλλά και κατά τη διάρκεια της διαδικασίας εκρόφησης. Με τη χρήση του μηχανισμού σύριγγας η ίνα μπορεί να εξαχθεί από τη βελόνα ώστε να εκτεθεί η φάση της εκχύλισης στην υπερκείμενη αέρια φάση του δείγματος ή μέσα σε αυτό. Μετά την δειγματοληψία με τη χρήση του ίδιου μηχανισμού η ίνα αποσύρεται από το δείγμα και εισάγεται στο εσωτερικό της βελόνας. Η ίνα παραμένει έξω από τη βελόνα μόνο κατά τη διάρκεια της εκχύλισης και της εκρόφησης. Κατά τη διάρκεια μεταφοράς της συσκευής SPME στη διάταξη εκρόφησης το πολυμερές υλικό της ίνας βρίσκεται μέσα στη βελόνα (Mester et al., 2001).

5.3.3.2 Συνθήκες του πειράματος

Τα χαρακτηριστικά της ίνας που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα αυτής της μελέτης είναι τα παρακάτω:

- Μήκος 10mm
- Διάμετρος 100μm
- Επικάλυψη με στρώμα πολυ-διμεθυλ-σιλοξάνης (PDMS) πάχους 100μm

Όταν η ίνα είναι καινούρια προσαρμόζεται στο περιβάλλον τοποθετώντας την για 1 ώρα στον εισαγωγέα του αέριου χρωματογράφου στους 250 °C πριν από την ανάλυση.

Η μεταφορά των προς ανάλυση συστατικών από το δείγμα στο μέσο εκχύλισης ξεκινάει από τη στιγμή που η ίνα εκτεθεί σε αυτό. Στις περισσότερες περιπτώσεις η εκχύλιση θεωρείται ότι ολοκληρώνεται όταν η συγκέντρωση των προς ανάλυση συστατικών έχει φτάσει σε δυναμική ισορροπία μεταξύ του περιβάλλοντος του δείγματος και της επικαλυμμένης ίνας. Πρακτικά αποκατάσταση της ισορροπίας σημαίνει ότι η ποσότητα που εκχειλίζεται είναι σταθερή, μέσα στα όρια του πειραματικού λάθους, και ανεξάρτητη του περαιτέρω χρόνου εκχύλισης.

Η ανάλυση των δειγμάτων έγινε σε αέριο χρωματογράφο Perkin Elmer 8700 με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (FID) σε splitless mode. Χρησιμοποιήθηκε χρωματογραφική στήλη RTX-1, 30m x 0.25mm x 25μm από την Restek.

Οι συνθήκες ανάλυσης ήταν:

Θερμοκρασία εισαγωγέα:	250°C
Θερμοκρασία ανιχνευτή:	300°C
Αρχική θερμοκρασία:	35°C
Χρόνος παραμονής:	5min
Ρυθμός ανόδου:	6°C/min
Τελική θερμοκρασία:	300°C
Χρόνος παραμονής:	10 min

5.3.3.3 Καμπύλη βαθμονόμησης

Για την ποσοτικοποίηση της μεθόδου δημιουργήθηκαν διαλύματα BTX+MTBE in H₂O συγκεντρώσεων από 3,5 ppm μέχρι 13,2 ppb με ογκομέτρηση καθαρών διαλυμάτων των απαιτούμενων συστατικών. Για το αιθύλ-βενζόλιο, λόγω απουσίας καθαρού διαλύματος του, χρησιμοποιήθηκε η καμπύλη βαθμονόμησης που είχε δημιουργηθεί σε παλαιότερες αναλύσεις του εργαστηρίου. Από αυτά τα πρότυπα διαλύματα γνωστών συγκεντρώσεων ελήφθησαν 4ml από το καθένα και εκχειλίστηκαν με την παραπάνω τεχνική, αφού προστέθηκαν 0.2g NaCl στο καθένα. Ο χρόνος εκχύλισης ήταν 5 λεπτά με ανάδευση και σε θερμοκρασία 18°C και η εκρόφιση των BTEX συστατικών πραγματοποιήθηκε στους 250 °C για 5 λεπτά.

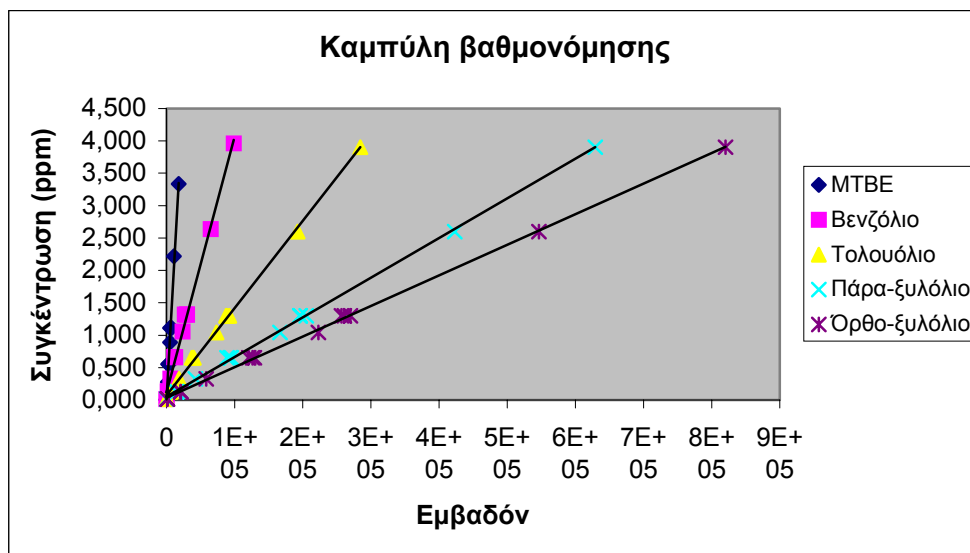
Το εμβαδόν των χρωματογραφημάτων των πρότυπων διαλυμάτων που έδωσε η ανάλυση υπολογίστηκε με χρήση του λογισμικού Millennium και παρουσιάζεται στον πίνακα 5.15 παρακάτω:

Συστατικά	3,5 ppm	2,5 ppm	1 ppm	0,6 ppm	0,33 ppm	132 ppb	13,2 ppb
MTBE	3,333	2,22	1,11	0,555	0,278	0,111	0,011
	17772	10790	5377	3123	1783	681	200
Βενζόλιο	3,96	2,64	1,32	0,66	0,33	0,132	0,0132
	98541	64666	26672	11891	5492	1874	152
Τολουόλιο	3,9	2,6	1,3	0,65	0,325	0,13	0,013
	284633	192332	87242	39240	18312	5928	440
Πάρα-ξυλόλιο	3,9	2,6	1,3	0,65	0,325	0,13	0,013
	628987	422896	195718	94862	42205	14782	635
Όρθο-ξυλόλιο	3,9	2,6	1,3	0,65	0,325	0,13	0,013
	820224	546278	256605	129269	58162	20658	817

Πίνακας 5.15: Δεδομένα καμπύλης βαθμονόμησης για τον προσδιορισμό των BTEX συστατικών

Παρατήρηση: Στον πίνακα 5.16 σημειώνονται με κόκκινο χρώμα οι συγκεντρώσεις σε ppm του κάθε συστατικού στα πρότυπα διαλύματα που παρασκευάσαμε, ενώ με μπλε χρώμα τα εμβαδά που υπολογίσαμε από τα χρωματογραφήματα της ανάλυσης για αυτές τις συγκεντρώσεις.

Από τα δεδομένα του πίνακα αυτού προκύπτει η καμπύλη βαθμονόμησης για κάθε συστατικό, όπως φαίνεται στα παρακάτω διαγράμματα



Διάγραμμα 5.16: Καμπύλη βαθμονόμησης των BTEX συστατικών

Οι εξισώσεις που προκύπτουν από τις καμπύλες αυτές για κάθε ένα συστατικό μαζί με τους συντελεστές συσχέτισης παρουσιάζονται στον πίνακα 5.17 που ακολουθεί:

Συστατικό	Εξίσωση	Συντελεστής συσχέτισης
MTBE	$y = 0,0002x - 0,0266$	0.9864
Βενζόλιο	$y = 4 \cdot 10^{-5} x + 0,1128$	0,9953
Τολουόλιο	$y = 10^{-5} x + 0,0723$	0.9982
Αιθύλ-βενζόλιο	$y = 2,2(-13,5514 \cdot 10^{-11} x^2 + 21,516212 \cdot 10^{-6} x)$	-
Πάρα-ξυλόλιο	$y = 6 \cdot 10^{-6} x + 0,0529$	0,999
Όρθο-ξυλόλιο	$y = 5 \cdot 10^{-6} x + 0,0378$	0.9993

Πίνακας 5.17: Εξισώσεις και συντελεστές συσχέτισης για κάθε BTEX συστατικό

Το όριο ποσοτικοποίησης προσδιορίστηκε ίσο με 0.01ppm.

Κεφάλαιο 6: Αναλυτικός προσδιορισμός ελεύθερης ελαιώδους φάσης

6.1 Εισαγωγή

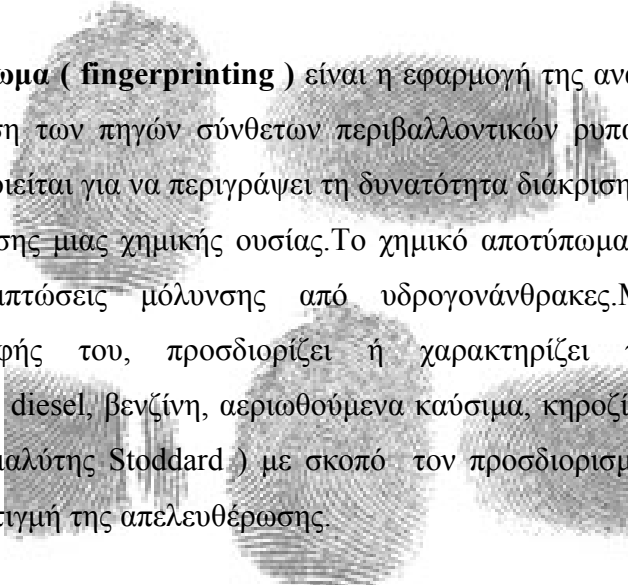
Τα ακατέργαστα πετρέλαια και τα κλάσματα του πετρελαίου αποτελούν υπερβολικά περίπλοκα μίγματα υδρογονανθράκων και άλλων συστατικών. Η παρουσία αναρίθμητων ισομερών με παρόμοιες φυσικοχημικές ιδιότητες καθιστά την ανάλυσή τους ένα δύσκολο έργο. Η ανάλυση του πετρελαίου είναι ακόμη πιο απαιτητική σε σύγκριση με την ανάλυση άλλων περίπλοκων μιγμάτων, όπου συνήθως μόνο λίγα συγκεκριμένα συστατικά πρέπει να διαχωριστούν από τη μήτρα του μίγματος, σε αντίθεση με τα πετρελαϊκά μίγματα όπου τα συστατικά που συνθέτουν τη μήτρα πρέπει να διαχωριστούν και να αναλυθούν.

Παρά τις δυσκολίες της ανάλυσης, ο λεπτομερής χαρακτηρισμός του ακατέργαστου πετρελαίου και των κλασμάτων του είναι μεγάλης πρακτικής σημασίας. Ακριβή και συγκροτημένα δεδομένα είναι κατάλληλα ως εισαγωγική πληροφορία για την ανάπτυξη εξισώσεων της κατάστασης ή άλλων μοντέλων με σκοπό να περιγράψουν την ογκομετρική συμπεριφορά του πετρελαίου στις δεξαμενές. Τα λεπτομερή δεδομένα, ειδικά αυτά που αναφέρονται στα ελαφρά κλάσματα, είναι ένα σημαντικό τμήμα των χημικών αναλύσεων των πρώτων υλών και μια σταθερή εισαγωγική πληροφορία που απαιτείται στις πετρελαϊκές γεωχημικές μελέτες.

6.2 Χημικό αποτύπωμα- Fingerprinting

6.2.1 Εισαγωγή

Σε περιπτώσεις που οι μολυσματικοί παράγοντες σε ένα περιβάλλον μελέτης είναι πολύπλοκης συνθετικής ιδιομορφίας απαιτούνται πάντα εξελιγμένες μέθοδοι ταυτοποίησης. Οι πρότυπες μέθοδοι της EPA δεν επαρκούν πάντα και δεν εκπληρώνουν όλες τις προϋποθέσεις, δεν παρέχουν τις απαραίτητες πληροφορίες και δεν εμφανίζουν την απαραίτητη ευαισθησία. Σε αυτές τις περιπτώσεις, τη λύση έρχεται να δώσει η εφαρμογή και χρήση των μεθόδων του fingerprinting. Τα ζητήματα που αφορούν στον προσδιορισμό, τη διαφοροποίηση, τη διάκριση και την κατανομή της πηγής αποτελούν στοιχεία του fingerprinting.



Το **χημικό αποτύπωμα (fingerprinting)** είναι η εφαρμογή της αναλυτικής χημείας για την ταυτοποίηση των πηγών σύνθετων περιβαλλοντικών ρυπαντών. Είναι ένας όρος που χρησιμοποιείται για να περιγράψει τη δυνατότητα διάκρισης της ηλικίας και συχνά της προέλευσης μιας χημικής ουσίας. Το χημικό αποτύπωμα χρησιμοποιείται συνήθως σε περιπτώσεις μόλυνσης από υδρογονάνθρακες. Με χρήση της απλούστερης μορφής του, προσδιορίζει ή χαρακτηρίζει τον τύπο των υδρογονανθράκων (diesel, βενζίνη, αεριοθούμενα καύσιμα, κηροζίνη και οργανικοί διαλύτες, όπως ο διαλύτης Stoddard) με σκοπό τον προσδιορισμό της πηγής και συχνά τη χρονική στιγμή της απελευθέρωσης.

Οι περιπτώσεις που περιλαμβάνουν υδρογονάνθρακες πετρελαίου και όπου το χημικό αποτύπωμα μπορεί να διαδραματίσει σημαντικό ρόλο είναι: διαρροές πετρελαίου, διαρροές αερίου, διαρροές σωληνώσεων και άγνωστες πηγές αερίου.

6.2.2 Fingerprinting Υδρογονανθράκων Πετρελαίου

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, το αργό πετρέλαιο και τα προϊόντα διύλισής του αποτελούν την πιο κοινή κατηγορία χημικής μόλυνσης σε χερσαία, επίγεια (έδαφος και υπόγειο νερό) και υδάτινα περιβάλλοντα. Στις μελέτες περιβαλλοντικών καταστροφών των μολυσμένων με πετρέλαιο περιοχών και στις προσπάθειες καθαρισμού και αποκατάστασης αυτών, το πρόβλημα είναι η αναγνώριση των αρμόδιων συμβαλλόμενων μερών για τις απελευθερώσεις που προκάλεσαν την μόλυνση. Ο καθορισμός των υπευθύνων για μια μολυσμένη περιοχή είναι εξαιρετικά δύσκολος όταν πολλαπλές τυχαίες ή ανεξέλεγκτες απελευθερώσεις παρόμοιων προϊόντων έχουν εμφανιστεί ή έχουν παραμείνει στο περιβάλλον για μεγάλα χρονικά διαστήματα. Συχνά η αναγνώριση και η διάκριση των μολυσματικών παραγόντων του πετρελαίου δίνουν συγκεχυμένα αποτελέσματα λόγω των διαδικασιών αλλοίωσης και διάβρωσης που δρουν στο πετρέλαιο και αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να καταλήγουν σε υπολείμματα προϊόντων διαφορετικής σύνθεσης και εμφάνισης από τα αρχικά υλικά της πηγής. Ο προσδιορισμός των πηγών των πετρελαίων που διέρρευσαν γίνεται ολοένα και περισσότερο δύσκολος με την πάροδο του χρόνου, εξαιτίας αλλαγών στη σύνθεση του πετρελαίου προκαλούμενων από έκθεση στο φως, από τον αέρα, το νερό και μικροοργανισμούς.

Στις περισσότερες περιπτώσεις μόλυνσης από πετρέλαιο, η παρουσία του πετρελαίου καθορίζεται σύμφωνα με τις αναγνωρισμένες, πρότυπες μεθόδους της U.S. EPA, όπως η μέθοδος 418.1 για τον προσδιορισμό της παρουσίας των ολικών υδρογονανθράκων πετρελαίου, ή η μέθοδος 8015 για τον προσδιορισμό της παρουσίας πετρελαίου στο εύρος του ντίζελ ή της βενζίνης. Ενώ αυτές οι μέθοδοι είναι γενικά ικανοποιητικές για την εξαγωγή συμπερασμάτων όσον αφορά την παρουσία και τις συγκεντρώσεις του πετρελαίου στο έδαφος και το υπόγειο νερό σε μια περιοχή, δεν κρίνονται κατάλληλες για την αναγνώριση των τύπων και των πηγών του πετρελαίου σε περίπλοκες, σύνθετες περιπτώσεις μόλυνσης. Αυτές οι standard μέθοδοι EPA δεν στόχευαν και δεν προορίστηκαν ποτέ για την ταυτοποίηση των προϊόντων του πετρελαίου. Με άλλα λόγια, δεν είναι προσαρμοσμένες για την ανάλυση των χαρακτηριστικών, διαγνωστικών χημικών ενώσεων οι οποίες συνθέτουν το πετρέλαιο και δεν παρέχουν επαρκή στοιχεία-δεδομένα ώστε να πραγματοποιηθεί βάσιμη ανάλυση για την ταυτοποίηση των πηγών και τη διάκριση των προϊόντων.

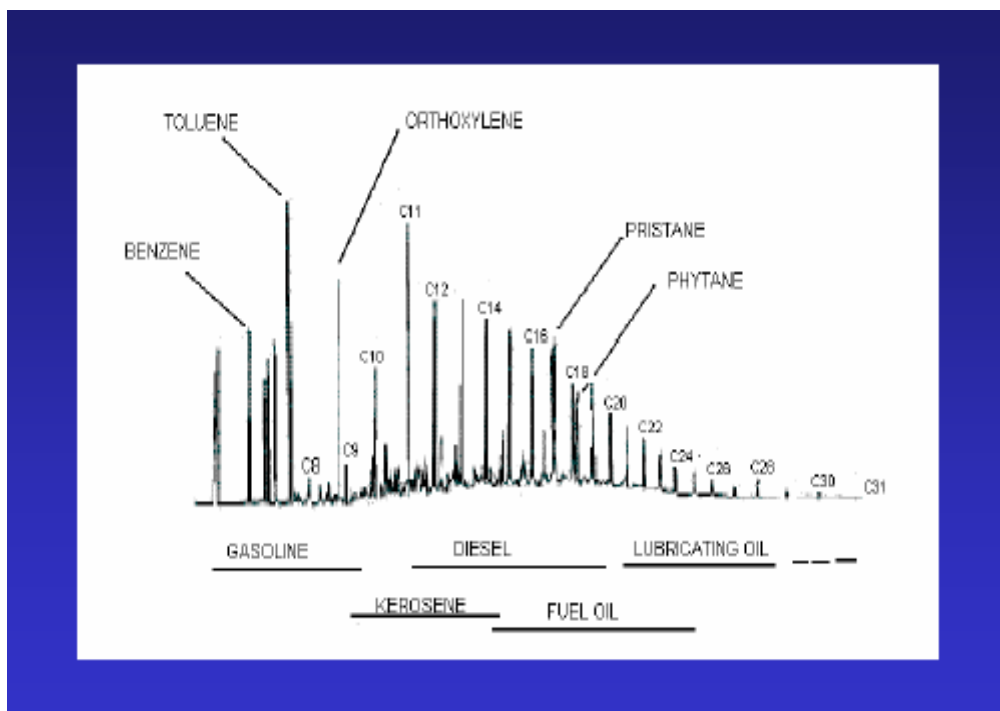
Μια ακριβής, σωστή και βάσιμη αποτίμηση και απόδοση των ευθυνών όσον αφορά μια μολυσμένη από πετρέλαιο περιοχή απαιτεί απαντήσεις σε τρεις θεμελιώδεις ερωτήσεις:

- ✓ Ποιοι είναι οι τύποι των προϊόντων που εμφανίζονται στη μολυσμένη-ρυπασμένη περιοχή;
- ✓ Ποιές είναι οι πιθανές, ενδεχόμενες πηγές του πετρελαίου στην περιοχή αυτή;
- ✓ Μπορούν αυτές οι πιθανές πηγές να συνδεθούν με τους τύπους των προϊόντων στη μολυσμένη περιοχή;

Οι απαντήσεις σε αυτά τα κρίσιμα ερωτήματα απαιτούν τη χρήση εξελιγμένων, σύνθετων και συγκεκριμένων μεθόδων της χημικής ανάλυσης σε συνδυασμό σε πολλές περιπτώσεις με προηγμένες τεχνικές απεικόνισης και ανάλυσης πληροφοριών. Τέτοιες μέθοδοι, οι οποίες όμως δεν είναι ευρέως διαθέσιμες και διαδεδομένες, έχουν αναπτυχθεί τα τελευταία πέντε χρόνια μέσα από εντατική έρευνα και συστηματική ανάπτυξη ύστερα από την αποτίμηση των καταστροφών στη διαρροή στο Exxon Valdez.

Αυτές οι σύγχρονες τεχνικές της περιβαλλοντικής επιχειρηματολογίας, που αποτελούν το fingerprinting του πετρελαίου, χρησιμοποιούνται για την αποδοτική αναγνώριση και ταυτοποίηση των πηγών των προϊόντων του πετρελαίου σε μολυσμένες περιοχές, καθώς και για τον προσδιορισμό ενός εύρους από ημερομηνίες και χρονικές στιγμές, όπου τα προϊόντα αυτά θα μπορούσαν να έχουν απελευθερωθεί.

Αυτές οι τεχνικές έχουν αρχίσει να χρησιμοποιούνται πάνω από δύο δεκαετίες. Το χημικό αποτύπωμα του πετρελαίου έχει αναπτυχθεί και εξελιχθεί πλέον σε μια επιστήμη, όπου οι αρχικές πηγές των πολύπλοκων χημικών μιγμάτων (π.χ πετρέλαιο) μπορούν να προσδιοριστούν από την ύπαρξη συγκεκριμένων ενώσεων (π.χ υδρογονάνθρακες) που σχηματίζουν συγκεκριμένο χαρακτηριστικό διάγραμμα (γράφημα), από τους λόγους-αναλογίες συγκεκριμένων συστατικών ή και από ταυτοποίηση πηγών συγκεκριμένων ενώσεων ή δεικτών στα προς ανάλυση υλικά.



Εικόνα 6.1: Ενδεικτικό χρωματογράφημα πετρελαίου με το εύρος εμφάνισης των ξεχωριστών προϊόντων υδρογονανθράκων [Πηγή: Faust and Montroy, 1998]

Για τους επιστήμονες που ασχολούνται με το περιβάλλον, το χημικό αποτύπωμα είναι ένα πολύ σημαντικό εργαλείο στη φάση των ερευνών για τη διαφυγή πετρελαιοκηλίδων, την αξιολόγηση και αποτίμηση του χώρου και συχνά για την υποστήριξη της απόδοσης των ευθυνών και του προσδιορισμού των υπευθύνων για τη μόλυνση. Καθώς οι νομοθεσίες για την μόλυνση του περιβάλλοντος από διάφορες αιτίες αλλά και από τη διαφυγή του πετρελαίου γίνονται ολοένα και πιο αυστηρές, τόσο πιο αναγκαίο είναι να διασφαλιστεί η δυνατότητα του πιο συγκεκριμένου και σαφή προσδιορισμού των υπευθύνων, ώστε να αποδοθούν οι ανάλογες ευθύνες και να επιβληθούν οι κατάλληλες κυρώσεις (κυρίως χρηματικές), αλλά και για εξυγίανση του χώρου και επαναφορά αυτού στην αρχική του κατάσταση.

Με την αυξημένη επιβολή προστίμων λόγω διαρροών πετρελαίου και άλλους νόμους σχετικούς με τη ρύπανση, κρίνεται απαραίτητη η ανάπτυξη αποδοτικών και σαφών αναλυτικών μεθόδων για το χαρακτηρισμό αυτών των εκχύσεων και τον προσδιορισμό των κύριων πηγών. Τέτοιες μέθοδοι είναι ακόμη πρωταρχικής σημασίας στην παροχή καλύτερης ανταπόκρισης στις διαρροές, αφού θα μπορούσαν να ελέγχουν τους απελευθερωμένους υδρογονάνθρακες και να ποσοτικοποιήσουν το βαθμό αλλοίωσης και αποικοδόμησης των διαρροών του πετρελαίου.

Μέρος από αυτή την ανάγκη προκύπτει και από το γεγονός ότι ένα μέρος από τα συστατικά που αποτελούν το αποτύπωμα προέρχονται από παράγοντες ανεξάρτητους από τη μόλυνση. Πιο συγκεκριμένα, οι υδρογονάνθρακες είναι παρόντες στη φύση σχεδόν σε όλο το εύρος τους από βιογενή, ανθρωπογενή και φυσική καύση, καθώς επίσης και από πηγές ορυκτού καυσίμου.

Τα τελευταία χρόνια, έχουν υπάρξει πολλές μελέτες που έχουν σχέση με το αποτύπωμα των υδρογονανθράκων που μολύνουν τα υδρόβια περιβάλλοντα και κυρίως το θαλάσσιο περιβάλλον. Η ανάπτυξη μεθόδων fingerprinting των υδρογονανθράκων πετρελαίου για τον προσδιορισμό των πηγών τυχαίας ή σκόπιμης διαρροής πετρελαίου, είναι ένα πρόβλημα μεγάλης σημασίας στις τελευταίες δύο δεκαετίες. Περίπου 3,2 εκατομμύρια τόνοι του πετρελαίου προερχόμενοι από φυσικές και ανθρώπινες πηγές φθάνουν στο θαλάσσιο περιβάλλον παγκοσμίως κάθε έτος. Η ανάγκη για την ανάπτυξη των μεθόδων του ποσοτικού fingerprinting των υδρογονανθράκων μετά από μια διαρροή στη θάλασσα είναι σημαντική για να αξιολογήσει τη μοίρα και τις επιπτώσεις του πετρελαίου.

Συγκεκριμένα, οι μέθοδοι του fingerprinting χρησιμοποιούνται για τους ακόλουθους κύριους στόχους, όσον αφορά διαρροές πετρελαίου και μόλυνση υδάτινων περιβαλλόντων:

- (α) για τον προσδιορισμό της πηγής ή των πηγών και για το σωστό προσδιορισμό των εισροών, συμπεριλαμβανομένων και των ήδη υπαρχόντων διαρροών στο υπόβαθρο και από τις φυσικές και από τις ανθρωπογενείς πηγές,
- (β) για την αξιολόγηση του αρχικού αντίκτυπου στο περιβάλλον και
- (γ) για τον υπολογισμό των λόγων/ρυθμών απομάκρυνσης έτσι ώστε ο πιθανός μακροπρόθεσμος αντίκτυπος να μπορέσει να αξιολογηθεί.

Επιπλέον, οι αποδοτικές και σαφείς αναλυτικές μέθοδοι για το χαρακτηρισμό αυτών των διαρροών απαιτούνται από τη σκοπιά της επιβολής των νόμων για τον έλεγχο της ρύπανσης.

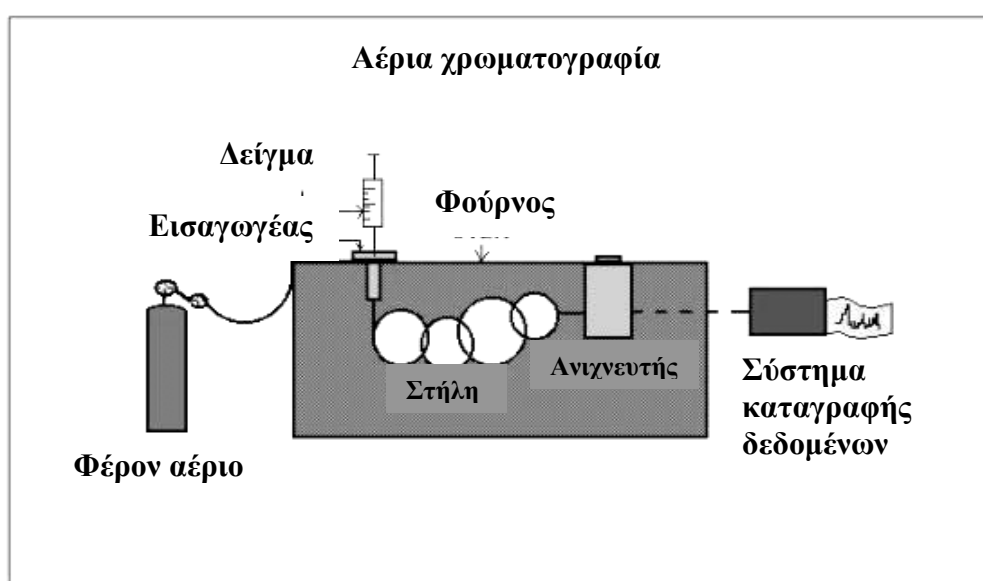
Οι κύριες απαιτήσεις που πρέπει να ικανοποιηθούν από αυτές τις παραμέτρους του αποτυπώματος είναι ότι πρέπει να δίνουν πηγή συγκεκριμένη και τα εμπλεκόμενα

μόρια των συστατικών του πετρελαίου να είναι αρκετά ανθεκτικά, έτσι ώστε κατά τη διάρκεια του χρονικού διαστήματος της συγκεκριμένης διαρροής να μην αποικοδομούνται πλήρως. Η διαφορετική αποικοδόμηση μερικών ενώσεων χρησιμοποιείται συχνά για να διακρίνει πιο πρόσφατες διαρροές από παλιότερες με διαφορετικά αλλά παρόμοια στη σύνθεση πετρέλαια και για να αξιολογήσει τα ποσοστά της αποικοδόμησης.

6.2.3 Ανάλυση δειγμάτων ελεύθερης φάσης με αέρια χρωματογραφία για την παραγωγή του χημικού αποτυπώματος (GC-fingerprinting)

Η χρωματογραφία αποτελεί την πλέον διαδεδομένη τεχνική για τον διαχωρισμό μιγμάτων και την ταυτοποίηση των συστατικών τους. Στην αέρια χρωματογραφία το μίγμα εισάγεται εντός της χρωματογραφικής στήλης, η οποία είναι πληρωμένη με μια στατική φάση, εξεαerώνεται στιγμιαία στο σύστημα εισαγωγής και κινείται κατά μήκος της σε αέρια φάση. Η διαφορετική κινητικότητα των συστατικών του μίγματος εντός της στήλης οδηγεί στον διαχωρισμό τους. Τα συστατικά όπως εξέρχονται από τη στήλη παρακολουθούνται από τον ανιχνευτή. Τέλος, το σήμα από τον ανιχνευτή καταγράφεται ηλεκτρονικά και λαμβάνεται το χρωματογράφημα.

Η σχηματική διάταξη της αέριας χρωματογραφίας παρουσιάζεται στην εικόνα 6.2 παρακάτω:



Εικόνα 6.2: Σχηματική διάταξη της αέριας χρωματογραφίας

Η ανάλυση της ελεύθερης ελαιώδους φάσης έγινε με στόχο την αποτύπωση (fingerprinting) των δειγμάτων που ελήφθησαν από τη νοτιοανατολική πλευρά του διυλιστηρίου, με σκοπό την παρακολούθηση της μεταβολής της ποιότητας των υδρογονανθράκων-ρύπων με το χρόνο.

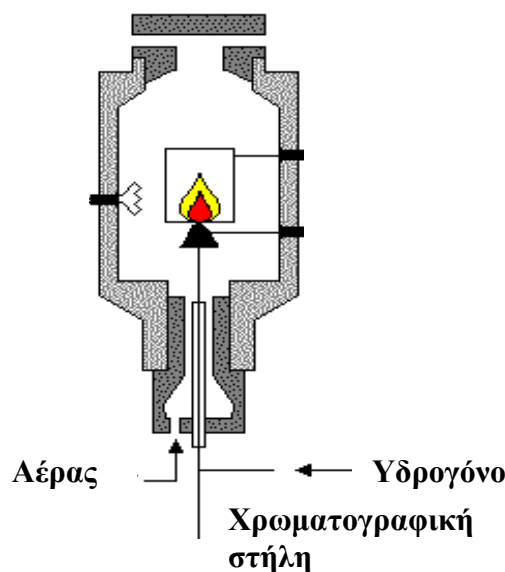
Επιπλέον αναλύθηκαν και συγκεκριμένα προϊόντα του διυλιστηρίου για τον ποιοτικό χαρακτηρισμό των δειγμάτων ελαιώδους φάσης και τον εντοπισμό των διαρροών συγκεκριμένων κλασμάτων.

Η ανάλυση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε σε αέριο χρωματογράφο Perkin Elmer 8700 με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (Flame Ionization Detector, εικόνα 6.3). Η εισαγωγή έγινε χωρίς επιπλέον προκατεργασία του δείγματος, σε ποσότητα 1μl και σε split mode (1/100). Χρησιμοποιήθηκε χρωματογραφική στήλη RTX-1, 30m x 0.25mm x 25μm (Restek).

Οι συνθήκες ανάλυσης είχαν ως ακολούθως:

Θερμοκρασία εισαγωγέα:	250 ^o C
Θερμοκρασία ανιχνευτή:	300 ^o C
Αρχική θερμοκρασία:	35 ^o C
Χρόνος παραμονής:	5min
Ρυθμός ανόδου:	6 ^o C/min
Τελική θερμοκρασία:	300 ^o C
Χρόνος παραμονής:	10 min

(Varotsis and Pasadakis, 1995).



Εικόνα 6.3 : Ανιχνευτής ιονισμού φλόγας (FID)

Η λειτουργία του ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (FID) στηρίζεται στη μέτρηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας μιας φλόγας υδρογόνου, στην οποία καίγονται τα συστατικά του μίγματος κατά την έξοδό τους από τη στήλη. Με την είσοδο στη φλόγα οργανικών μορίων, τα οποία ιονίζονται κατά την καύση, δημιουργούνται ιόντα και ελεύθερα ηλεκτρόνια. Έτσι, η αγωγιμότητα της φλόγας αυξάνει. Το ρεύμα που δημιουργείται ενισχύεται και καταγράφεται.

Όταν καίγεται μόνο H_2 το ρεύμα που δημιουργείται αποτελεί τη γραμμή βάσης (baseline). Με την εμφάνιση κάποιου συστατικού το σήμα του ανιχνευτή αλλάζει και δημιουργείται μια κορυφή (peak). Η καμπύλη αυτή αποτελεί το προφίλ έκλουσης του συστατικού και στην ιδανική χρωματογραφική ανάλυση έχει μορφή κανονικής Gaussian κατανομής, δεδομένου ότι είναι ανάλογης μορφής και η κατανομή του πληθυσμού των μορίων στο μέτωπο κίνησης μέσα στη στήλη. Το διάγραμμα του προφίλ έκλουσης των συστατικών ενός μίγματος συναρτήσει του χρόνου ονομάζεται χρωματογράφημα.

Τα χρωματογραφήματα των δειγμάτων και των προϊόντων του διωλιστηρίου παρουσιάζονται στο παράρτημα Γ.

6.3 Αναλυτικός προσδιορισμός VOCs

6.3.1 Εισαγωγή

Το βασικό μειονέκτημα των μεθόδων GC είναι ότι το βαρύ μέρος του πετρελαίου, το οποίο περιέχει συστατικά υψηλού μοριακού βάρους, δεν μπορεί να αναλυθεί ικανοποιητικά. Τα μίγματα ελαφρών υδρογονανθράκων, όπως τα συμπυκνώματα αερίων, μπορούν να εκχυθούν απευθείας σε ένα συμβατικό σύστημα GC, σε αντίθεση με τα πετρελαϊκά δείγματα που περιέχουν βαριά συστατικά, ακόμη και σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Τα βαριά συστατικά του πετρελαίου παρουσιάζουν πολύ μεγάλους χρόνους παραμονής και τα περισσότερα από αυτά δεν μπορούν να εξαχθούν πλήρως από τις στήλες της αέριας χρωματογραφίας, όπου τείνουν να κατακρημνιστούν ακόμη και σε υψηλές θερμοκρασίες φούρνου, οδηγώντας έτσι σε σοβαρό πρόβλημα μόλυνσης της στήλης. Τα τμήματα του συστήματος GC για την έγχυση και την ανίχνευση μολύνονται επίσης και απαιτούν συχνό καθάρισμα.

Για να αντιμετωπιστεί αυτό το πρόβλημα, πολλές τεχνικές προεπεξεργασίας έχουν προταθεί. Σκοπός τους είναι να διαχωρίσουν το πετρελαϊκό δείγμα σε ένα ελαφρύ κλάσμα, το οποίο να περιέχει τα συστατικά που μας ενδιαφέρουν και σε ένα βαρύ άκρο, το οποίο προσδιορίζεται μόνο ποσοτικά. Η απόσταξη του πετρελαίου πριν από την ανάλυση στο GC, οι 'back flush' τεχνικές που επιτρέπουν την απομάκρυνση του βαριού κλάσματος και οι τεχνικές 'purge and trap' είναι οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενες πειραματικές προσεγγίσεις της ανάλυσης του πετρελαίου.

6.3.2 Αέρια χρωματογραφική ανάλυση πετρελαιοειδών με δειγματοληψία θερμικής εκρόφησης

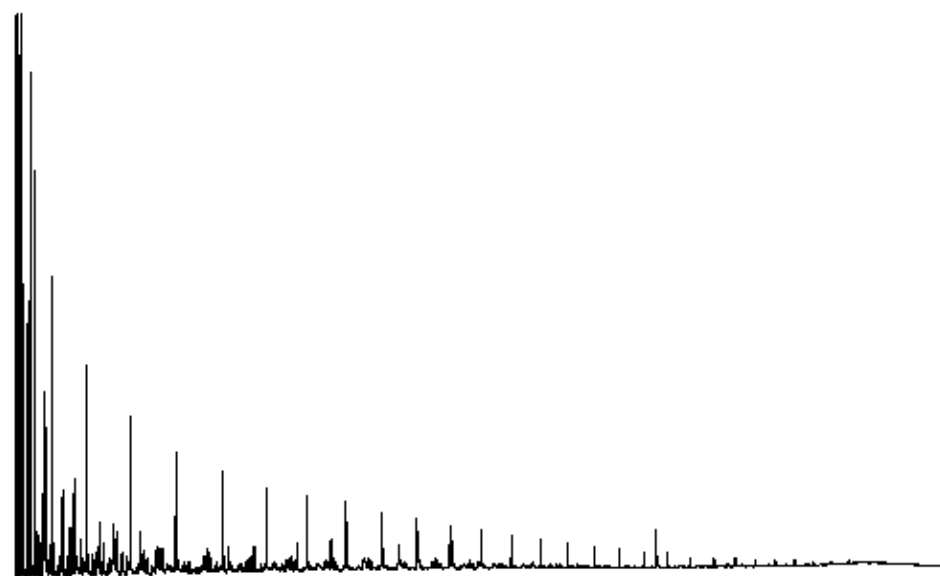
Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήσαμε μια καινούρια πειραματική τεχνική για τη χρωματογραφική ανάλυση των δειγμάτων, η οποία επιτυχώς ξεπερνά τις δυσκολίες και τους περιορισμούς των παραπάνω αναφερθέντων μεθόδων. Πρόκειται για την τεχνική της θερμικής εκρόφησης σε συνδυασμό με αέρια χρωματογραφία.

Η θερμική εκρόφηση είναι η διαδικασία κατά την οποία τα πτητικά συστατικά ενός στερεού, ημι-στερεού ή υγρού δείγματος εξατμίζονται. Στην περίπτωση ανάλυσης πετρελαϊκών δειγμάτων δεν απαιτείται προκατεργασία και χρήση διαλυτών και σε

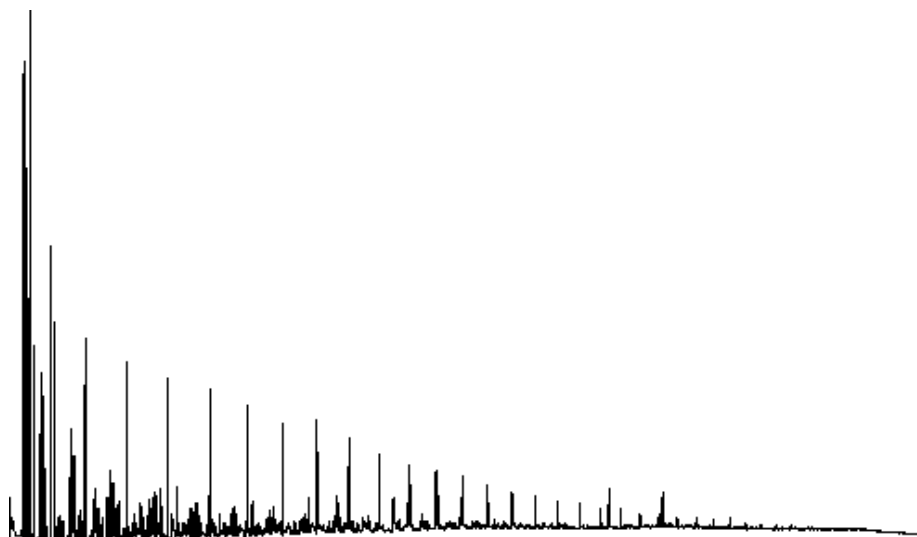
δείγματα κατάλληλα αποθηκευμένα είναι δυνατός ο προσδιορισμός πτητικών συστατικών έως και το C₄. Στις εικόνες 6.4 και 6.5 παρουσιάζεται μια ανάλυση αργού πετρελαίου με άμεση εισαγωγή στον χρωματογράφο με χρήση σύριγγας και μια ανάλυση με τις ίδιες συνθήκες με θερμική εκρόφηση.

Ο προσδιορισμός των πτητικών συστατικών στην ελαιώδη φάση του υπεδάφους έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον διότι δίδει πληροφορίες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την συσχέτιση των δειγμάτων της ελεύθερης φάσης με συγκεκριμένα προϊόντα του διυλιστηρίου, αλλά και λόγω της περιβαλλοντικής σημασίας των συστατικών αυτών.

Στην παρούσα μελέτη τα πτητικά συστατικά (VOCs) προσδιορίστηκαν ποιοτικά και ποσοτικά με χρήση αέριας χρωματογραφίας με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (GC-FID).



Εικόνα 6.4: Ανάλυση αργού πετρελαίου με άμεση εισαγωγή στον χρωματογράφο με χρήση σύριγγας [Πηγή: <http://www.humble-inc.com/tepi.htm>]



Εικόνα 6.5: Ανάλυση αργού πετρελαίου με θερμική εκρόφιση [Πηγή: <http://www.humble-inc.com/tepi.htm>]

Η έγχυση του δείγματος ελεύθερης φάσης επιτυγχάνεται χρησιμοποιώντας μια συσκευή θερμικής εκρόφισης (Pyroprobe 1000, CDS Analytical Inc.) απευθείας συνδεδεμένη με έναν αέριο χρωματογράφο GC, εφοδιασμένο με μια μόνο τριχοειδή στήλη. Τα συστατικά του πετρελαϊκού δείγματος απορροφούνται αρχικά στην επιφάνεια ενός κατάλληλου υλικού και ακολούθως εισάγονται στη μονάδα Pyroprobe και θερμαίνονται σε μια προεπιλεγμένη θερμοκρασία. Τα ελαφρά συστατικά του πετρελαίου εκχειλίζονται θερμικά από τη μήτρα του απορροφητή και οδηγούνται στον αέριο χρωματογράφο για ανάλυση, ενώ το βαρύ κλάσμα του δείγματος παραμένει στο απορροφητικό υλικό. Η ποσοτικοποίηση του μη-εξαγόμενου κλάσματος χρησιμοποιεί τη μεθοδολογία του εσωτερικού προτύπου.

Η προτεινόμενη τεχνική είναι εύκολη να εφαρμοστεί, ακριβής και δεν απαιτεί καμία προεπεξεργασία των δειγμάτων. Είναι επίσης ευμετάβλη στην επιλογή διαφορετικών τύπων υδρογονανθράκων που πρόκειται να αναλυθούν με την τροποποίηση του υλικού απορρόφησης, του χρόνου και της θερμοκρασίας δειγματοληψίας, διατηρώντας ταυτόχρονα το σύστημα GC απαλλαγμένο από μόλυνση.

6.3.3 Πειραματική διαδικασία

Τα δείγματα της ελεύθερης φάσης αναλύθηκαν χωρίς προκατεργασία, πέραν της διατήρησής τους στους 4°C. Η θερμική συσκευή που χρησιμοποιήθηκε ήταν το Pyroprobe 1000 της CDS Analytical. Η συσκευή αποτελείται από έναν θερμαινόμενο υποδοχέα δειγμάτων, όπου βρίσκεται μια ανθεκτική στη θερμότητα νηματοειδής σπείρα στην οποία τοποθετείται μια κυψελίδα με το δείγμα.

Λαμβάνεται ποσότητα 1μl του δείγματος με μικροσύριγγα και εμποτίζεται σε μικρή ποσότητα διοξειδίου του αργίλου μέσα στην κυψελίδα. Η θέρμανση της σπείρας στους 300°C και για χρόνο 100sec προκαλεί την εκρόφηση και εξάτμιση των ελαφρών υδρογονανθράκων του δείγματος, οι ατμοί των οποίων εισάγονται απευθείας στον αέριο χρωματογράφο και οδηγούνται από το φέρον αέριο.

Οι αναλύσεις αέριας χρωματογραφίας πραγματοποιήθηκαν σε έναν Perkin-Elmer 8700 GC με ανιχνευτή FID στους 300°C. Το ήλιο ήταν το φέρον αέριο σε πίεση 206kPa. Ο υποδοχέας της συσκευής Pyroprobe συνδέθηκε απευθείας στον εισαγωγέα του GC σε θερμοκρασία 250°C και σε split mode 1/90. Ο χρωματογραφικός διαχωρισμός διεξήχθη σε μια στήλη SPB Octyl της Supelco (60mx0,25mmx1,0μm) με αρχική θερμοκρασία 35°C για 15min και ρυθμό ανόδου 3°C έως τους 280°C.

Υπό τις παραπάνω συνθήκες και χρησιμοποιώντας διαφορετικά πετρελαϊκά κλάσματα, προσδιορίστηκε ότι υφίστανται ποσοτικά θερμική εκρόφηση και αναλύονται οι υδρογονάνθρακες έως το εννιάνιο (C₉). Η ταυτοποίηση των συστατικών έγινε με χρήση πρότυπου δείγματος reformate από την Supelco, ενώ σαν εσωτερικό πρότυπο για την ποσοτικοποίηση των VOCs χρησιμοποιήθηκε κανονικό επτάνιο (n-C₇).

Τα αποτελέσματα των αναλύσεων παρουσιάζονται στο κεφάλαιο 8.

6.4 Αναλυτικός προσδιορισμός PAHs

6.4.1 Περιγραφή των PAHs

Η συντομογραφία PAHs αναφέρεται στους πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες, γνωστούς επίσης και ως πολυαρωματικούς υδρογονάνθρακες ή πολυαρωματικά. Τα PAHs είναι μια ομάδα περισσότερων από 100 διαφορετικών χημικών και συντίθενται από 2 ή περισσότερους αρωματικούς (βενζοϊκούς) δακτυλίους. Γενικά κατατάσσονται σε 2 κατηγορίες, ανάλογα με τις φυσικές και χημικές τους ιδιότητες: στα χαμηλού μοριακού βάρους PAHs, που περιέχουν 3 ή λιγότερους αρωματικούς δακτυλίους και στα υψηλού μοριακού βάρους PAHs, τα οποία περιέχουν περισσότερους από 3 δακτυλίους στο μόριό τους.

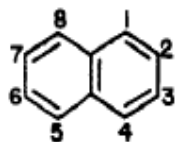
Οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες είναι μια ομάδα συστατικών παρόντων στο πετρέλαιο, οι οποίοι είναι ιδιαίτερα χρήσιμοι για την αναγνώριση της πηγής (ή πηγών) μιας διαρροής. Είναι ανθεκτικοί στη βιοαποικοδόμηση και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να καθορίσουν ένα μοναδικό fingerprint, χαρακτηριστικό ενός δεδομένου πετρελαϊκού μίγματος. Αυτό το fingerprint μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να συσχετίσει ένα βιοαποικοδομήσιμο πετρέλαιο με ένα δείγμα ενός μη αποικοδομήσιμου ισοδύναμου του και ακόμη παραπέρα να ταυτοποιήσει την πηγή μιας πετρελαϊκής απελευθέρωσης (Burns, 1997; Stout *et al.*, 2000, 2001).

Πειράματα σε ζώα έχουν δείξει ότι η έκθεση σε PAHs μπορεί να προκαλέσει βλαβερές επιδράσεις στο δέρμα, την κυκλοφορία του αίματος και το ανοσοποιητικό σύστημα.

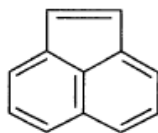
Μερικά PAHs επιλέχθηκαν από την US EPA να αναλύονται στο περιβάλλον (νερό, έδαφος, αέρας, τροφή) επειδή περισσότερες πληροφορίες είναι διαθέσιμες γι' αυτά από ότι για τα υπόλοιπα, υποπτεύεται ότι είναι περισσότερο επιβλαβή, εκδηλώνουν καταστροφικές επιπτώσεις στην υγεία και το περιβάλλον αντιπροσωπευτικές του συνόλου των PAHs, υπάρχει μεγαλύτερη πιθανότητα για έκθεση σε αυτά και τέλος διότι ανιχνεύονται σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στα επικίνδυνα απόβλητα.

Η λίστα αυτή της EPA περιλαμβάνει 16 PAHs και δίνεται στην εικόνα 6.6 που ακολουθεί μαζί με το όνομα, το χημικό και συντακτικό τύπο αυτών.

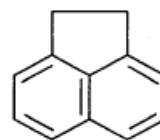
naphthalene



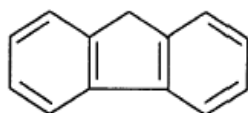
acenaphthylene



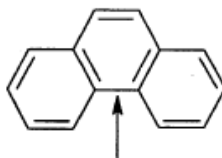
acenaphthene



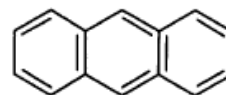
fluorine



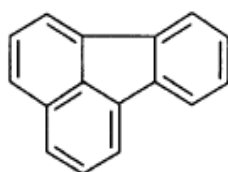
phenanthrene



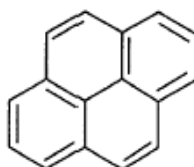
anthracene



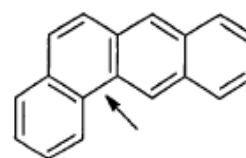
fluoranthene



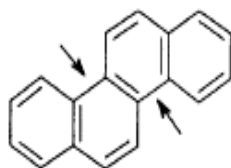
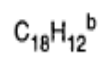
pyrene



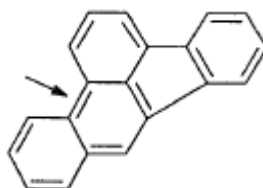
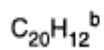
benzo(a)anthracen



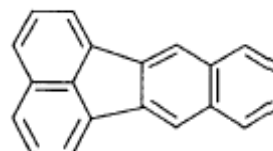
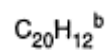
chrysene

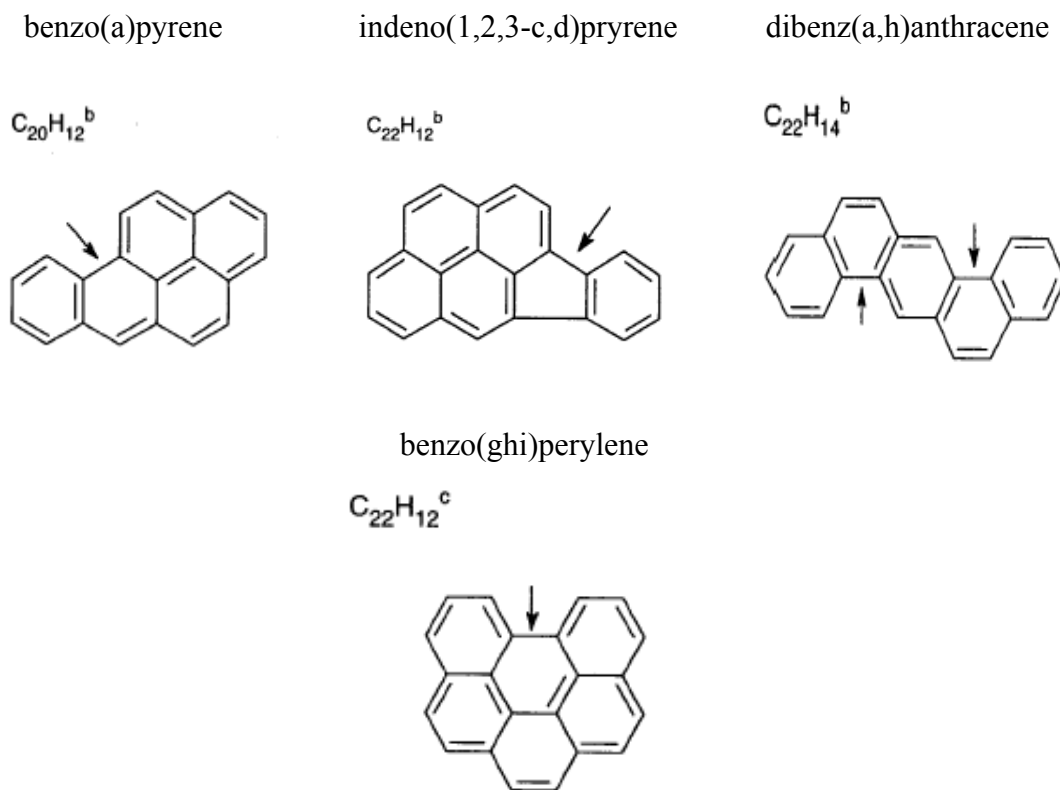


benzo(b)fluoranthene



benzo(k)fluoranthene





Εικόνα 6.6 : Συντακτική δομή των 16 επιλεγμένων PAHs της EPA Priority List

6.4.2 PAHs και Fingerprinting

Όπως έχουμε ήδη αναφέρει, η μέθοδος του fingerprinting βασισόμενη στις σχετικές συγκεντρώσεις των ξεχωριστών PAH συστατικών χρησιμοποιείται ευρέως για την ταυτοποίηση των πηγών των υδρογονανθράκων στο περιβάλλον και δύναται να αποτελέσει ένα σημαντικό εργαλείο στη διάκριση μεταξύ των διαφόρων πηγών προέλευσης των PAHs (Kennicutt and Comet, 1992; Page *et al.*, 1995, 1999; Bence *et al.*, 1996; Boehm *et al.*, 1997).

Διακρίνονται τρεις τύποι PAHs, οι οποίοι διαφέρουν ως προς τη γένεσή τους: πετρογενείς, βιογενείς και πυρογενείς.

Οι PAHs με πετρογενετική προέλευση σχετίζονται με το πετρέλαιο, συμπεριλαμβανομένου του αργού πετρελαίου και των διυλισμένων προϊόντων του. Η παρουσία του ναφθαλενίου και των ομόλογων αλκυλιωμένων υποκατάστατων του στα δείγματα είναι χαρακτηριστική των μη-βιοαποικοδομημένων πετρελαίων (Robertson, 1998). Η αναλογία naphthalene/phenanthrene μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ανίχνευση της παρουσίας φρέσκου, μη αποδομημένου πετρελαίου. Αυτή η

αναλογία είναι πολύ μεγαλύτερη του 1 για τους περισσότερους τύπους πετρελαίου. Επιπρόσθετα, οι PAHs με πετρογενετική προέλευση χαρακτηρίζονται από ομόλογες ομάδες συσχετιζόμενων PAH συστατικών (naphthalenes, phenanthrenes and dibenzothiophenes), όπου το κύριο PAH κάθε ομόλογης ομάδας είναι λιγότερο επαρκές απ'ότι τα αλκυλιωμένα ομόλογά του (Page et al., 1999).

Από την άλλη πλευρά, οι PAHs με βιογενή προέλευση παράγονται από βιολογικές διεργασίες ή στα πρώιμα στάδια διαγένεσης θαλάσσιων ιζημάτων (π.χ perylene) (Venkatesan, 1998).

Τέλος, οι PAHs με 4-6 βενζοικούς δακτυλίους είναι γενικά πυρογενούς προέλευσης και παράγονται ως επί το πλείστον από την καύση ορυκτών καυσίμων και οργανικών υλικών. Η σχετική επάρκεια αυτού του τύπου των PAHs στα πολυαρωματικά με 2-3 βενζοικούς δακτυλίους μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως κριτήριο αναγνώρισης των πετρογενετικών και πυρολυτικών πηγών (Robertson, 1998). Επιπλέον, η καύση ευνοεί τα λιγότερα σταθερά ισομερή του ίδιου μοριακού βάρους. Για παράδειγμα, οι αναλογίες phenanthrene/anthracene (PHE/ANT) και fluoranthene/pyrene (FLT/PYR) θα χρησιμοποιηθούν ευρέως για να διακρίνουν τα PAHs ποικίλων πηγών (Gschwend and Hites, 1981; Sicre et al., 1987; Colombo et al., 1989; Budzinsky et al., 1997). Η ταυτόχρονη μελέτη αυτών των δύο αναλογιών μπορεί να επιτρέψει τον καθορισμό δύο διαφορετικών πηγών προέλευσης με βάση τα ακόλουθα:

- ⇒ Όταν ισχύει $(PHE/ANT > 10)$ και $(FLT/PYR > 1)$ τότε έχουμε πετρογενετική χαρακτηρισμό των PAHs του δείγματος
- ⇒ Όταν ισχύει $(PHE/ANT < 10)$ και $(FLT/PYR < 1)$ τότε έχουμε πυρογενή χαρακτηρισμό των PAHs του δείγματος (Budzinsky et al., 1997).

6.4.3 Περιγραφή της αναλυτικής μεθόδου

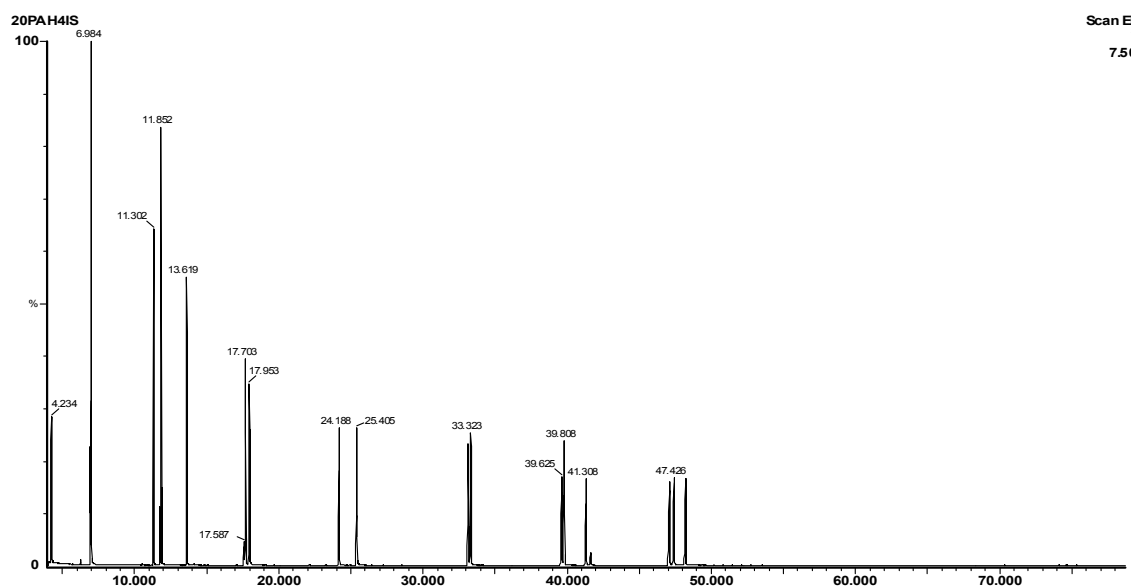
Η αναλυτική μέθοδος που χρησιμοποιήσαμε για τον προσδιορισμό των PAHs στα δείγματα της ελεύθερης φάσης είναι η 8270C της EPA με χρήση αέριου χρωματογράφου-φασματογράφου μάζας GC-MS (GC-MS της Fison MD-800)

Η βαθμονόμηση της μεθόδου (4 σημεία) έγινε με χρήση πρότυπων μιγμάτων PAH (TCL Polynuclear Aromatic Hydrocarbons Mix 2000ppm in CH₂Cl₂:C₆H₆ της Supelco) με προσθήκη εσωτερικού προτύπου μίγματος 5 συστατικών (Semivolatile Internal Standard Mix 2000ppm in methylene chloride της Supelco) για την περιοχή των συγκεντρώσεων 8 ppm έως 400 ppb. Τα συστατικά των δύο προτύπων παρουσιάζονται στον πίνακα 6.7 παρακάτω καθώς και σε ένα ενδεικτικό χρωματογράφημα στην εικόνα 6.8.

	Πρωτεύον ión	Δευτερεύοντα iónτα
PAH mix		
Naphthalene	128	129,127
Acenaphthylene	152	151,153
Acenaphthene	154	153,152
Fluorene	166	165,167
Phenanthrene	178	179,176
Anthracene	178	176,179
Fluoranthene	202	101,203
Pyrene	202	200,203
Benzo(a)anthracene	228	229,226
Chrysene	228	226,229
Benzo(b)fluoranthene	252	253,125
Benzo(k)fluoranthene	252	253,125
Benzo(a)pyrene	252	253,125
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	276	138,227
Dibenz(a,h) anthracene	278	139,279
Benzo(ghi)perylene	276	138,277
Internal Standard mix		
Naphthalene-D8	136	68
Acenaphthene –D10	164	162,160
Phenanthrene-D10	188	94,80
Chrysene -D12	240	120,236
Perylene-D12	264	260,265

Πίνακας 6.7: Συστατικά PAH πρότυπου μίγματος (PAH mix) και εσωτερικού προτύπου (Internal Standard mix)

Σημείωση: Το κοινό χρώμα των συστατικών του εσωτερικού προτύπου (Internal Standard) και των 16 PAH συστατικών υποδεικνύει το συστατικό του εσωτερικού προτύπου που θα χρησιμοποιηθεί για την ποσοτικοποίηση του όμοιου χρώματος συστατικού PAH.



Εικόνα 6.8: Ενδεικτικό χρωματογράφημα των πολυαρωματικών συστατικών της EPA priority list και του εσωτερικού προτύπου

Παρασκευάστηκαν 4 διαλύματα βαθμονόμησης συγκεντρώσεων 8ppm, 4ppm, 2ppm και 0.4ppm PAH συστατικών σε διχλωρομεθάνιο με 16, 8, 4 και 1 ppm εσωτερικό πρότυπο αντίστοιχα σε καθένα από αυτά. Ποσότητα ίση με 1μL από το κάθε διάλυμα οδηγήθηκε με την βοήθεια σύριγγας μικρολίτρων στο GC-MS για ανάλυση. Η εισαγωγή έγινε σε εισαγωγέα τύπου on-column απευθείας στην χρωματογραφική στήλη.

Οι συνθήκες ανάλυσης περιγράφονται στη συνέχεια:

Θερμοκρασία εισαγωγέα:	250°C
Αρχική θερμοκρασία:	35°C
Χρόνος παραμονής:	5 λεπτά
Ρυθμός ανόδου:	6°C/min
Τελική θερμοκρασία:	300°C
Χρόνος παραμονής:	10 min
Θερμοκρασία transfer line:	300°C

Θερμοκρασία πηγής MS: 250°C
Σάρωση: 50-500amu
Χρωματογραφική στήλη: J&W Scientific DB-5 MS, 30m x 0.32mm x 25μm.

Η ποσοτικοποίηση των επιμέρους συστατικών έγινε με την μέθοδο του εσωτερικού προτύπου χρησιμοποιώντας συντελεστές απόκρισης (RF) για κάθε συστατικό του PAH προτύπου. Ο υπολογισμός των συντελεστών απόκρισης δίνεται από τη σχέση (EPA method 8270C):

$$RF=(A_s*C_{is})/(A_{is}*C_s) \quad (\text{εξίσωση 6-1}),$$

όπου: A_s =το εμβαδόν ή το ύψος της κορυφής της πρότυπης ουσίας

A_{is} = το εμβαδόν ή το ύψος της κορυφής του εσωτερικού προτύπου

C_{is} = η συγκέντρωση (ppm ή ppb) του εσωτερικού προτύπου

C_s = η συγκέντρωση (ppm ή ppb) της πρότυπης ουσίας

Κεφάλαιο 7: Αποτελέσματα αναλύσεων υπογείου νερού

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται υπό μορφή πινάκων και διαγραμμάτων τα αριθμητικά αποτελέσματα των πειραματικών διαδικασιών που έλαβαν χώρα στο εργαστήριο για τα δείγματα του υπογείου νερού και γίνεται ερμηνεία αυτών. Όπως αναφέραμε και στην ενότητα 1.4 της δειγματοληψίας, οι γεωτρήσεις από τις οποίες λάβαμε τα δείγματα υπογείου νερού είναι πηγάδια παρατήρησης μόνον και δεν αντλούνται.

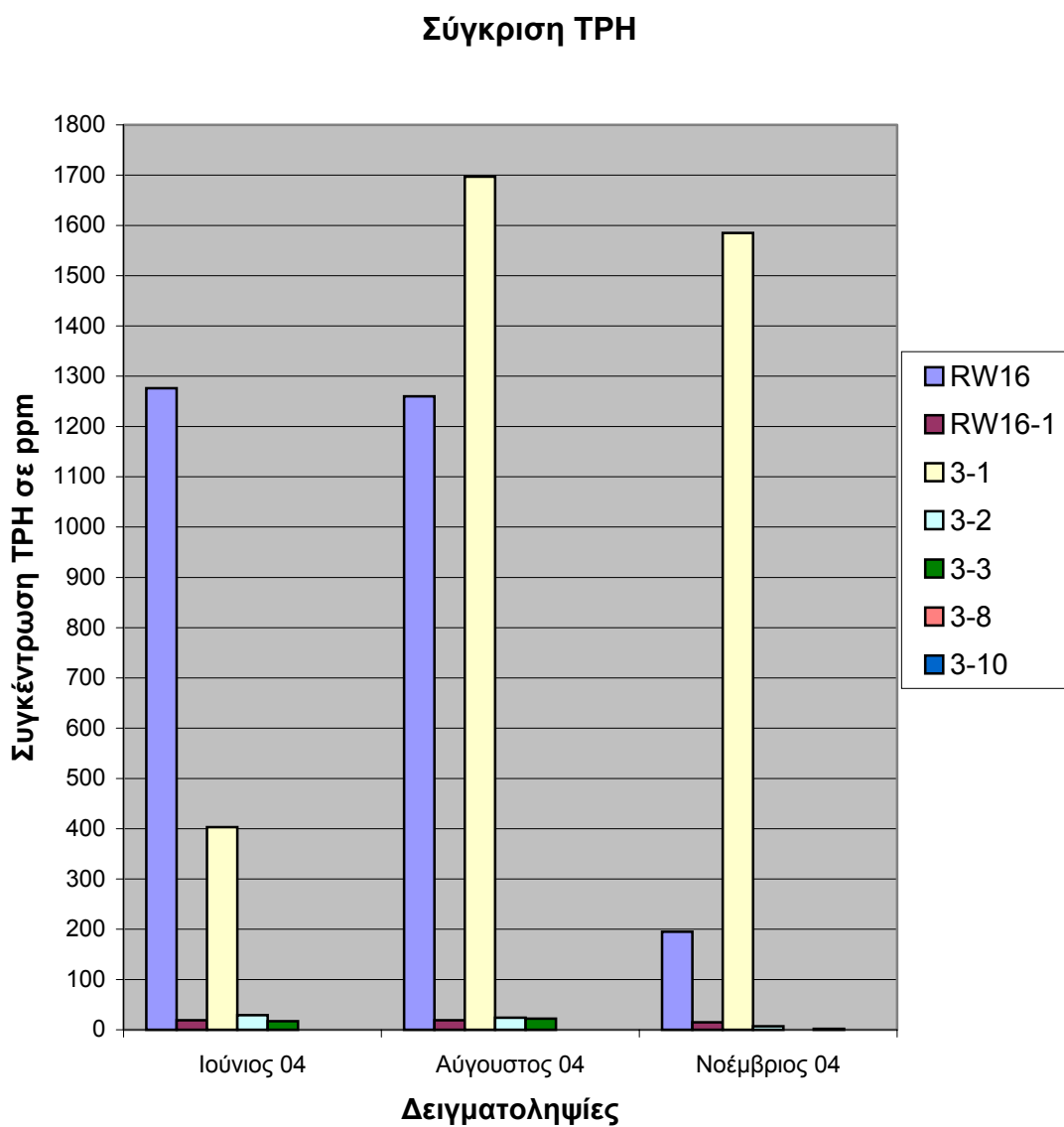
7.1 Αποτελέσματα αναλύσεων TPH

Οι συγκεντρώσεις TPH που μετρήθηκαν με την πειραματική διαδικασία της εκχύλισης των δειγμάτων νερού και την ανάλυσή τους με τη χρήση της φασματοσκοπίας υπερύθρου παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα και αναφέρονται σε ppm ή mg TPH ανά 1lt νερού.

Συγκέντρωση TPH στο νερό σε ppm			
ΠΗΓΑΔΙΑ	Ιούνιος 2004	Αύγουστος 2004	Νοέμβριος 2004
RW 16	1276	1260	195
RW 16-1	19	19	15
3-1	403	1697	1585
3-2	29	24	7
3-3	17	22	Δεν μετρήθηκε
3-8	Δεν μετρήθηκε	Δεν μετρήθηκε	2
3-10	Δεν μετρήθηκε	Δεν μετρήθηκε	0

Πίνακας 7.1: Συγκεντρώσεις ολικών υδρογονανθράκων πετρελαίου στα δείγματα υπογείου νερού που ελήφθησαν από τις 3 δειγματοληψίες

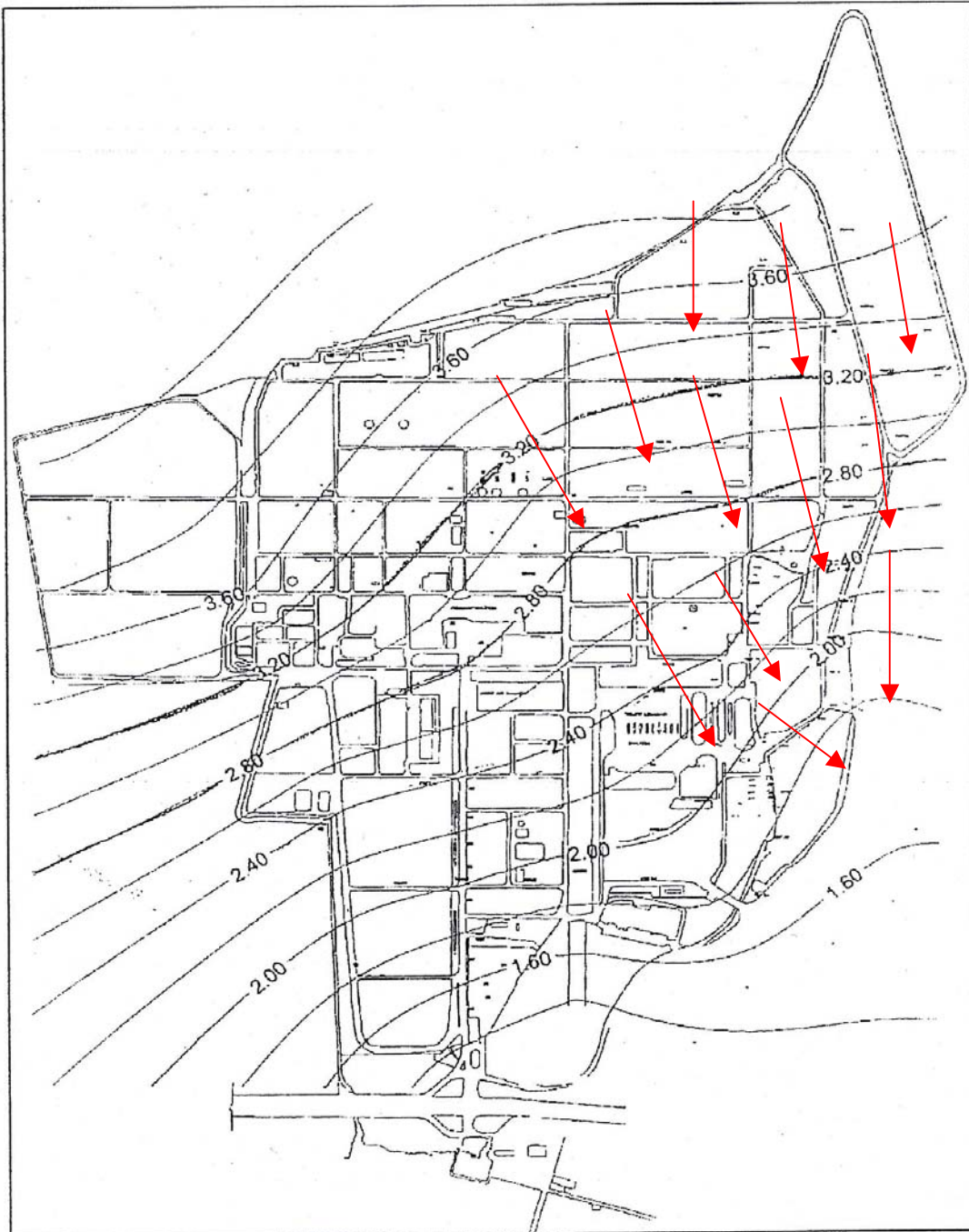
Επιπρόσθετα, στο γράφημα 7.2 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις του πίνακα 7.1 σε κάθε δειγματοληψία, ώστε να μελετηθεί η μεταβολή τους με την πάροδο του χρόνου για κάθε πηγάδι χωριστά.



Γράφημα 7.2: Γραφική απεικόνιση των συγκεντρώσεων ΤΡΗ για κάθε πηγάδι στις 3 δειγματοληψίες υπογείου νερού

7.2 Ανάλυση αποτελεσμάτων μέτρησης ΤΡΗ

Πολύτιμο εργαλείο στην ανάλυση των αριθμητικών αποτελεσμάτων εκτός από τα ίδια τα αποτελέσματα, θα αποτελέσει και ο χάρτης 1.3 της παραγράφου 1.3 με την κατεύθυνση της υπόγειας ροής στην περιοχή μελέτης μας, ο οποίος παρουσιάζεται παρακάτω:



Χάρτης 7.3: Ισοϋψείς γραμμές του ύψους του υδροφόρου ορίζοντα του διλιστηριού

Οι συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν είναι γενικά σημαντικές με τιμές μεγαλύτερες των 10 ppm. Στα περισσότερα πηγάδια οι συγκεντρώσεις δεν υπερβαίνουν πολύ το όριο αυτό, ενώ με την πάροδο του χρόνου παρουσιάζουν ελάχιστες διακυμάνσεις.

Οι μέγιστες τιμές μετρήθηκαν στη γεώτρηση RW-16 με 1276 ppm κατά την 1ή δειγματοληψία και στη γεώτρηση 3-1 με 1697 ppm και 1585 ppm στην 2ή και 3ή δειγματοληψία αντίστοιχα. Αυτά τα πηγάδια παρουσίασαν εμφανή σημάδια ρύπανσης κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας, αφού κατά τη συλλογή τους το νερό ήταν έντονα χρωματισμένο, είχε δυνατή δυσάρεστη οσμή και παρουσίασε επιπλέον στρώμα ελαιώδους φάσης, όπως περιγράφεται αναλυτικά στον πίνακα 1 του παραρτήματος Β για κάθε δείγμα.

Ειδικότερα, εάν συγκρίνουμε τις τιμές των συγκεντρώσεων από τις 3 δειγματοληψίες για κάθε πηγάδι, καταλήγουμε στα εξής συμπεράσματα:

- RW-16 : Στο πηγάδι RW-16, το οποίο αρχικά ήταν αρκετά επιβαρυνμένο, τελικά μειώθηκαν σημαντικά τα επίπεδα των ολικών υδρογονανθράκων στο νερό από 1276 ppm σε 195 ppm. Το γεγονός αυτό σημαίνει ότι δεν δέχεται νέα ρυπαντικά φορτία η γεώτρηση. Οι υπάρχουσες συγκεντρώσεις των διαλυμένων υδρογονανθράκων έχουν αραιωθεί σημαντικά εξαιτίας της διασποράς που πιθανώς ευνοήθηκε στην περιοχή από τις διακυμάνσεις του υδροφόρου ορίζοντα (αλλαγή στην ταχύτητα κίνησης του υπογείου νερού ή στη χημική του σύσταση).
- RW 16-1 : Από τις τιμές του πίνακα προκύπτει ότι είναι ένα ελαφρώς ρυπασμένο πηγάδι που διατηρεί σταθερές τις χαμηλές συγκεντρώσεις TPH.
- 3-1 : Πρόκειται για ένα ρυπασμένο πηγάδι που με την πάροδο του χρόνου μολύνεται ακόμη περισσότερο, αφού ανεβάζει τη συγκέντρωση TPH από 403 ppm τον Ιούνιο του 2004 σε 1697 ppm τον Αύγουστο του 2004 και τη διατηρεί σε αυτό το επίπεδο. Το γεγονός αυτό ίσως να οφείλεται σε μεταφορά των ρύπων από τη γειτονική γεώτρηση RW-16 ή σε νέα διαρροή. Δεδομένου της μικρής ταχύτητας κίνησης του υπογείου νερού, επικρατεί το σενάριο της

επιμόλυνσης του νερού του από κάποιο άλλο πλούμιο ρύπανσης (προϋπάρχον ή καινούριο).

- 3-2 : Το πηγάδι αυτό είναι ελαφρώς ρυπασμένο, με την πάροδο όμως του χρόνου φαίνεται ότι μπορεί να μειώσει κι άλλο τα επίπεδα TPH. Το αξιοσημείωτο με αυτήν την περίπτωση είναι ότι ενώ γειτνιάζει με το 3-1 που είναι αρκετά επιβαρυνμένο και δέχεται την υπόγεια ροή από αυτό, δε φαίνεται να επηρεάζεται, γεγονός που επιβεβαιώνει το συμπέρασμα της μικρής υπαιτιότητας της συμμεταφοράς στην εξάπλωση των ρυπαντών.
- 3-3 : Πρόκειται για ένα ελαφρώς ρυπασμένο πηγάδι με μικρές διακυμάνσεις στις συγκεντρώσεις των ολικών υδρογονανθράκων πετρελαίου στο νερό. Η παρατήρηση αυτή είναι σημαντική για τη μελέτη της διασποράς των ρύπων εκτός της περιοχής και στην παρακείμενη λίμνη Κουμουνδούρου, αφού όπως φαίνεται και στο χάρτη του παραρτήματος Α, βρίσκεται επί των νοτιοανατολικών συνόρων του διυλιστηρίου.
- 3-8 : Από το πηγάδι 3-8 συλλέχθηκε ένα μόνο δείγμα νερού στην τρίτη δειγματοληψία το Νοέμβριο του 2004 και η ανάλυση έδωσε πολύ χαμηλή συγκέντρωση TPH (2 ppm), γεγονός που υποδεικνύει ότι δεν έχουμε μεταφορά της ρύπανσης εκτός των ανατολικών ορίων του διυλιστηρίου.
- 3-10 : Για το πηγάδι αυτό ισχύουν όσα αναφέρθηκαν και για το 3-8, με τη διαφορά ότι τα επίπεδα TPH που μετρήθηκαν ήταν κάτω από το όριο ανίχνευσης, γι' αυτό και η συγκέντρωση έλαβε την τιμή 0 ppm.

7.3 Αποτελέσματα αναλύσεων BTEX

Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των πτητικών αρωματικών υδρογονανθράκων της σειράς BTEX καθώς και του MTBE αποτελεί ένα χρήσιμο εργαλείο στην ποιοτική και ποσοτική ανάλυση της ρύπανσης του υδροφορέα από πετρελαϊκούς υδρογονάνθρακες.

Οι συγκεντρώσεις των επιμέρους αρωματικών συστατικών (MTBE, βενζόλιο, τολουόλιο, αιθύλ-βενζόλιο, ξυλόλια) και το άθροισμά τους (ΣBTEX) (χωρίς το MTBE) για τις 2 δειγματοληψίες παρουσιάζονται στον πίνακα 7.3 και αναφέρονται σε mg/l.

Συγκεντρώσεις πτητικών σε ppm									
Πηγάδια	Δειγματοληψία	MTBE	Βενζόλιο	Τολουόλιο	Αιθύλ-βενζόλιο	Πάρα-ξυλόλιο	Όρθο-ξυλόλιο	ΣBTEX	TPH
RW 16	Αύγουστος 04	12	6	1	8	7	3	25	1260
	Νοέμβριος 04	32	12	4	19	21	9	65	195
RW 16-1	Αύγουστος 04	5	3	1	0	2	0	6	19
	Νοέμβριος 04	6	5	1	0	3	1	8	15
3-1	Αύγουστος 04	9	4	2	6	11	5	28	1697
	Νοέμβριος 04	9	9	8	18	45	13	93	1585
3-2	Αύγουστος 04	22	6	1	2	3	1	13	24
	Νοέμβριος 04	9	3	0	1	2	1	8	7
3-3	Αύγουστος 04	26	1	1	0	2	0	4	22
	Νοέμβριος 04	27	5	1	5	3	0	14	-
3-8	Αύγουστος 04	-	-	-	-	-	-	-	-
	Νοέμβριος 04	0,1	0,2	0,1	0	0,1	0,1	0,5	2
3-10	Αύγουστος 04	-	-	-	-	-	-	-	-
	Νοέμβριος 04	0	0	0	0	0,1	0	0,1	0

Πίνακας 7.4: Συγκεντρώσεις πτητικών στα δείγματα νερού από 2 δειγματοληψίες

Επιπρόσθετα στα γραφήματα του παραρτήματος Β παρουσιάζονται υπό μορφή ράβδων οι τιμές του παραπάνω πίνακα, δηλαδή οι συγκεντρώσεις του κάθε συστατικού της ομάδας των BTEX για κάθε πηγάδι στη δεύτερη και τρίτη δειγματοληψία αντίστοιχα.

7.4 Ανάλυση αποτελεσμάτων μέτρησης BTEX

Τα αποτελέσματα που λάβαμε και συγκεντρώσαμε στον παραπάνω πίνακα μπορούμε να τα επεξεργαστούμε τόσο για να συγκρίνουμε το επίπεδο της ρύπανσης με BTEX για κάθε πηγάδι χρονικά όσο και να μελετήσουμε τη συμπεριφορά του κάθε συστατικού της ομάδας σε κάθε πηγάδι,

Αναφορικά με το άθροισμα ΣBTEX, εάν συγκρίνουμε τις συγκεντρώσεις που λάβαμε κατά την εργαστηριακή ανάλυση και από τις 2 δειγματοληψίες, καταλήγουμε στα εξής συμπεράσματα:

Τα αρωματικά συστατικά της ομάδας των BTEX ανιχνεύθηκαν σε μεγάλες συγκεντρώσεις μόνον σε 2 από τα 7 πηγάδια παρατήρησης. Οι μέγιστες τιμές παρατηρήθηκαν στο 3-1 με 28 ppm και 93 ppm τον Αύγουστο και το Νοέμβριο αντίστοιχα, καθώς και στο RW-16 με 65 ppm το Νοέμβριο. Το γεγονός αυτό συμβαδίζει με τα υψηλά επίπεδα TPH που ανιχνεύθηκαν στα πηγάδια αυτά το ίδιο χρονικό διάστημα. Σύμφωνα δε με την παρατηρούμενη στοιβάδα ελαιώδους φάσης στο νερό που συλλέχθηκε από αυτά τα πηγάδια, οι υψηλές συγκεντρώσεις TPH και BTEX οφείλονται στην ύπαρξη αυτού του τοπικού ελεύθερου προϊόντος. Στα υπόλοιπα εξεταζόμενα πηγάδια οι συγκεντρώσεις των BTEX είναι γενικά χαμηλές και δεν ξεπερνούν το όριο των 10 ppm, ενώ στα πηγάδια 3-8 και 3-10 που βρίσκονται ακριβώς στην περιφέρεια του διυλιστηρίου είναι κοντά στο μηδέν.

Επιπρόσθετα, είναι δυνατόν να δημιουργήσουμε αναλογίες των BTEX συστατικών για κάθε δείγμα για να εκτιμήσουμε τη σχετική κατάσταση της αποικοδόμησης τους.

Γενικά, τα αποτελέσματα των BTEX προσφέρουν ένα έξοχο μέσο για την αποτίμηση της μετατροπής των πετρελαϊκών προϊόντων με υψηλές συγκεντρώσεις σε BTEX (π.χ βενζίνη) λόγω των μηχανισμών διάλυσης και εξάτμισης. Προτείνεται ο υπολογισμός της αναλογίας των συγκεντρώσεων βενζολίου και τολουολίου προς τις αντίστοιχες του αιθύλ-βενζολίου και των ξυλολίων, δηλαδή $(B+T/E+X)$, μια χρήσιμη παραμετρική αναλογία για την εκτίμηση της συμμετοχής κλάσματος βενζίνης στη ρύπανση του υπογείου νερού (Kaplan et al., 1996).

Από πειραματικές μελέτες βρέθηκε ότι όταν η αναλογία $(B+T/E+X)$ σε δείγματα υπογείου νερού παίρνει τιμές μεταξύ του 1 και του 5, τότε το νερό βρίσκεται σε επαφή με φρέσκια βενζίνη. Δηλαδή, σε περιοχές με απελευθερώσεις καυσίμων, όπου τα δείγματα του υπογείου νερού έχουν συλλεχθεί κοντά στην πηγή, όταν η παραπάνω αναλογία ισχύει τότε είναι ενδεικτική μιας πρόσφατης απελευθέρωσης, χωρίς να έχει υποστεί αποικοδόμηση. Σε περιοχές, όπου οι απελευθερώσεις βενζίνης είναι μεγαλύτερες των 10 ετών, η αναλογία αυτή είναι μικρότερη του 0,5, ενώ αναλογίες μεγαλύτερες του 5 απαντώνται σε περιοχές όπου τα δείγματα υπογείου νερού συλλέγονται σε απόσταση από την πηγή και οι συγκεντρώσεις των βενζολίου και τολουολίου είναι σχετικά υψηλότερες των αιθύλ-βενζολίου και ξυλολίων λόγω της επίδρασης της διάλυσης (Kaplan et al., 1996).

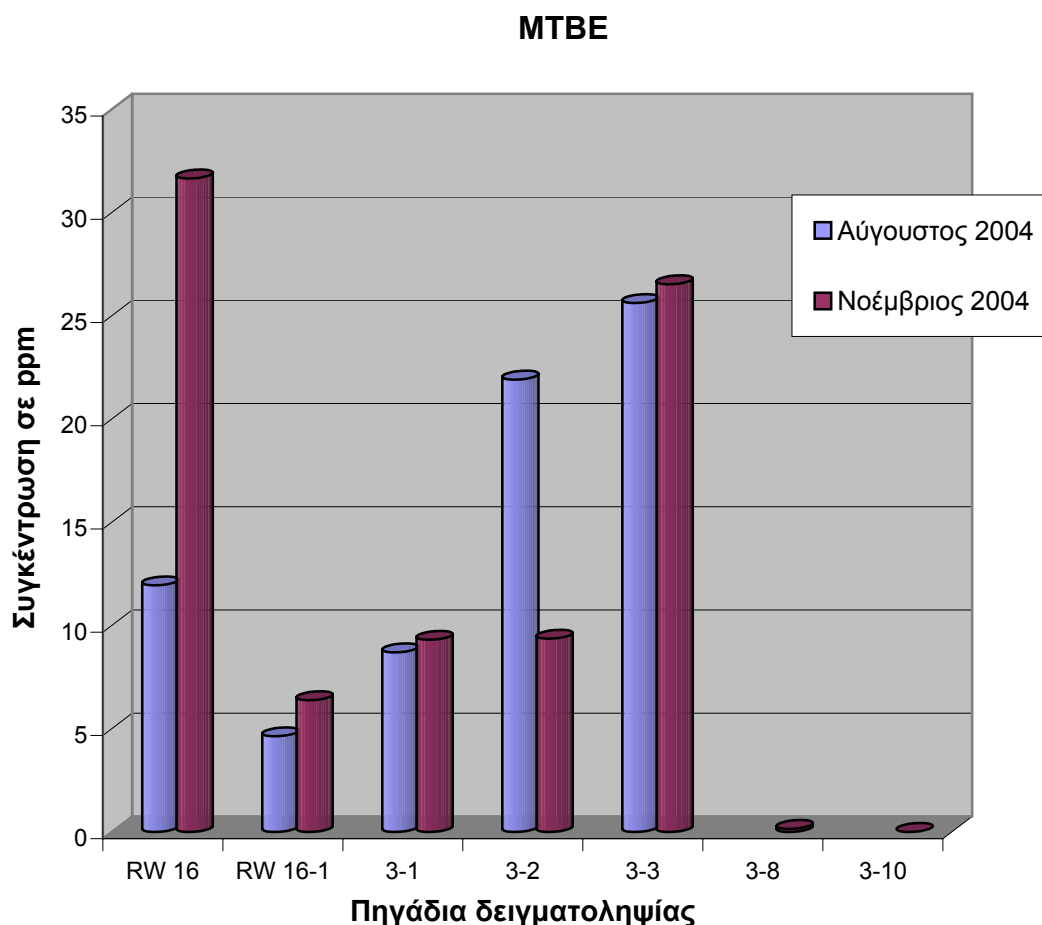
Στην προσπάθεια να εκτιμήσουμε το βαθμό αποικοδόμησης του πετρελαϊκού προϊόντος που επιβαρύνει τα πηγάδια με BTEX, δημιουργήσαμε τους απαραίτητους λόγους συγκεντρώσεων $(B+T)/(E+X)$ για κάθε δείγμα υπογείου νερού και από τις 2 δειγματοληψίες, όπως φαίνεται στον πίνακα 7.4 που ακολουθεί.

Αναλογίες BTEX	RW-16	RW16-1	3-1	3-2	3-3	3-8	3-10
Αύγουστος 2004	0,40	1,96	0,31	1,19	0,64	-	-
Νοέμβριος 2004	0,35	1,64	0,22	0,82	0,69	1,40	0

Πίνακας 7.5: Αναλογίες συγκεντρώσεων BTEX από κάθε δείγμα

Παρατηρούμε ότι στις γεωτρήσεις RW-16 και 3-1 η αναλογία είναι μικρότερη του 0,5, γεγονός που υποδεικνύει ότι το νερό τους επιβαρύνεται από ένα παλιό σε ηλικία πλούμιο βενζίνης. Η RW16-1 περιέχει νερό που βρίσκεται σε επαφή με φρέσκο, μη αποδομημένο κλάσμα βενζίνης, ενώ στις υπόλοιπες έχει υποστεί ελαφριά αποικοδόμηση.

Επιπλέον, από τις εξαγόμενες συγκεντρώσεις για κάθε συστατικό του πίνακα 7.4 δημιουργήσαμε γραφήματα που απεικονίζουν τη μεταβολή της συγκέντρωσής του σε κάθε πηγάδι και για τις 2 δειγματοληψίες.



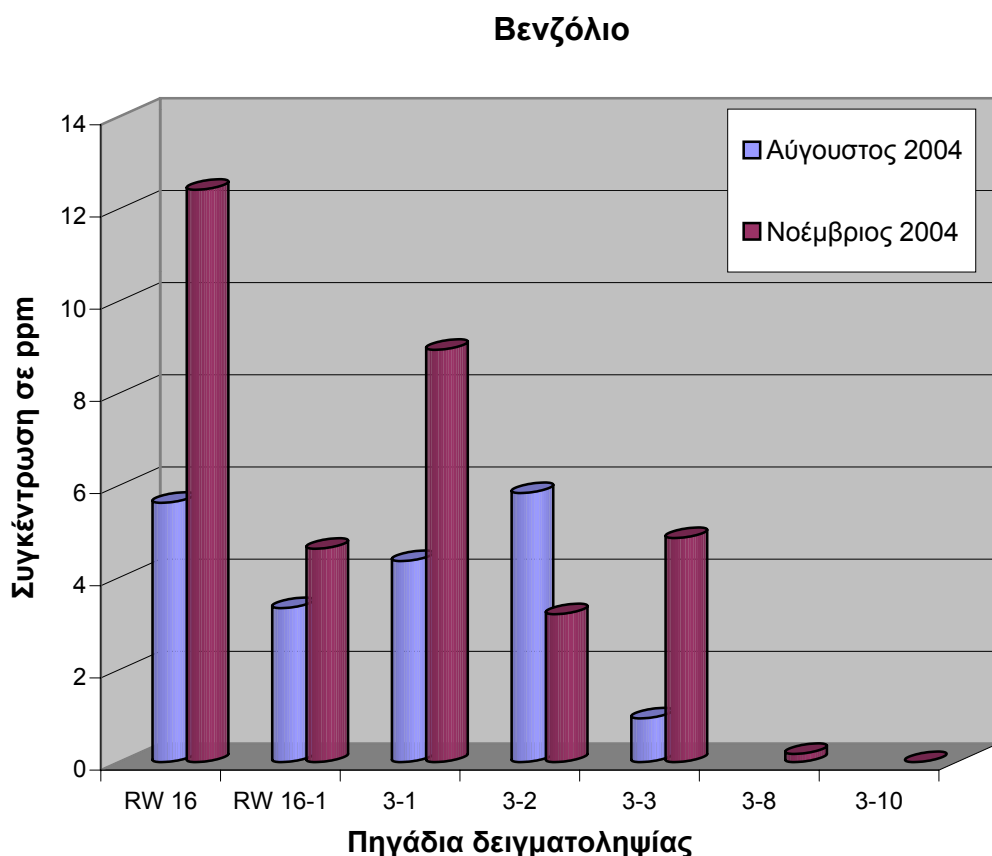
Γράφημα 7.6: Γραφική απεικόνιση της συγκέντρωσης MTBE στα πηγάδια για τις 2 δειγματοληψίες

Γενικά οι συγκεντρώσεις του MTBE είναι αξιοσημείωτες και αρκετά υψηλότερες από αυτές των άλλων πτητικών συστατικών που εξετάζουμε. Σε μερικές μάλιστα

γεωτρήσεις η συγκέντρωσή του ξεπερνά το άθροισμά τους, που εμφανίζεται στον πίνακα ως ΣΒΤΕΧ, όπως για παράδειγμα στην 3-2 και στην 3-3.

Οι μέγιστες τιμές απαντώνται στο RW-16 με 33 mg/l το Νοέμβριο και μάλιστα με τριπλάσια συγκέντρωση από ότι τον Αύγουστο, καθώς και στο 3-3 με τιμές 26 και 27 mg/l για τον Αύγουστο και το Νοέμβριο αντίστοιχα.

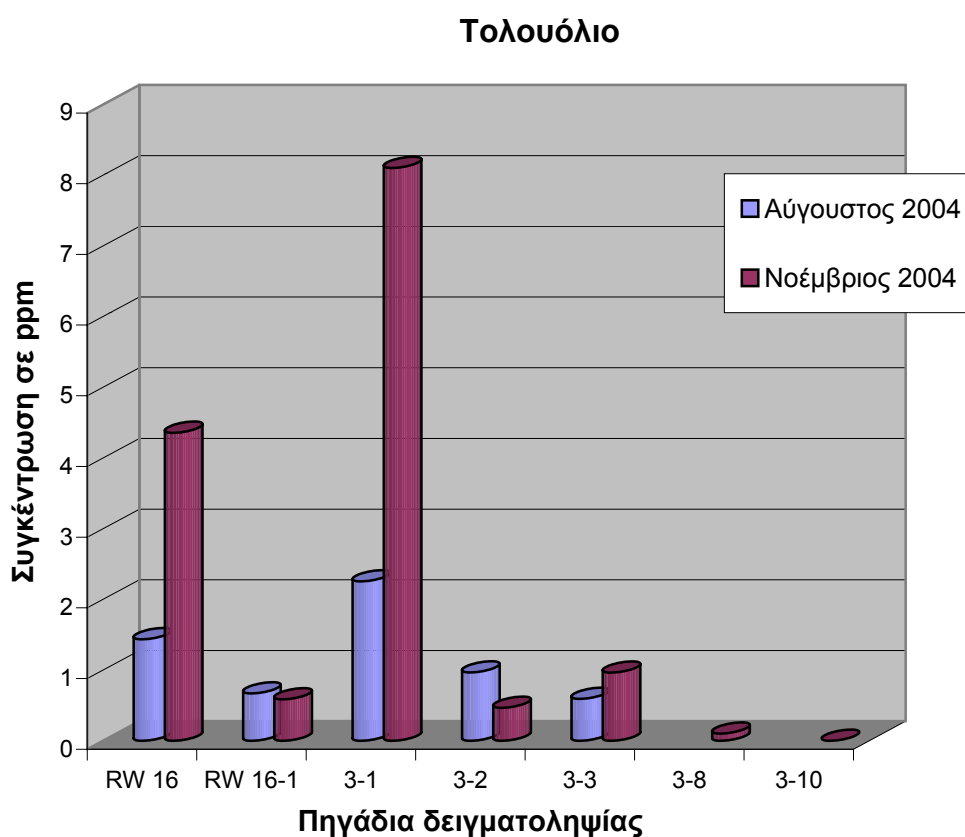
Η παρουσία του MTBE στα δείγματα καθιστά τη διαρροή βενζίνης ως μια από τις πηγές ρύπανσης του υπογείου νερού και μάλιστα η αύξηση των επιπέδων του στην επαναληπτική δειγματοληψία αιτιολογεί μια νέα διαρροή βενζίνης να επηρεάζει την περιοχή ή τη διασπορά από άλλη περιοχή ενός προϋπάρχοντος πλουμίου βενζίνης.



Γράφημα 7.7: Γραφική απεικόνιση της συγκέντρωσης βενζολίου στα πηγάδια για τις 2 δειγματοληψίες

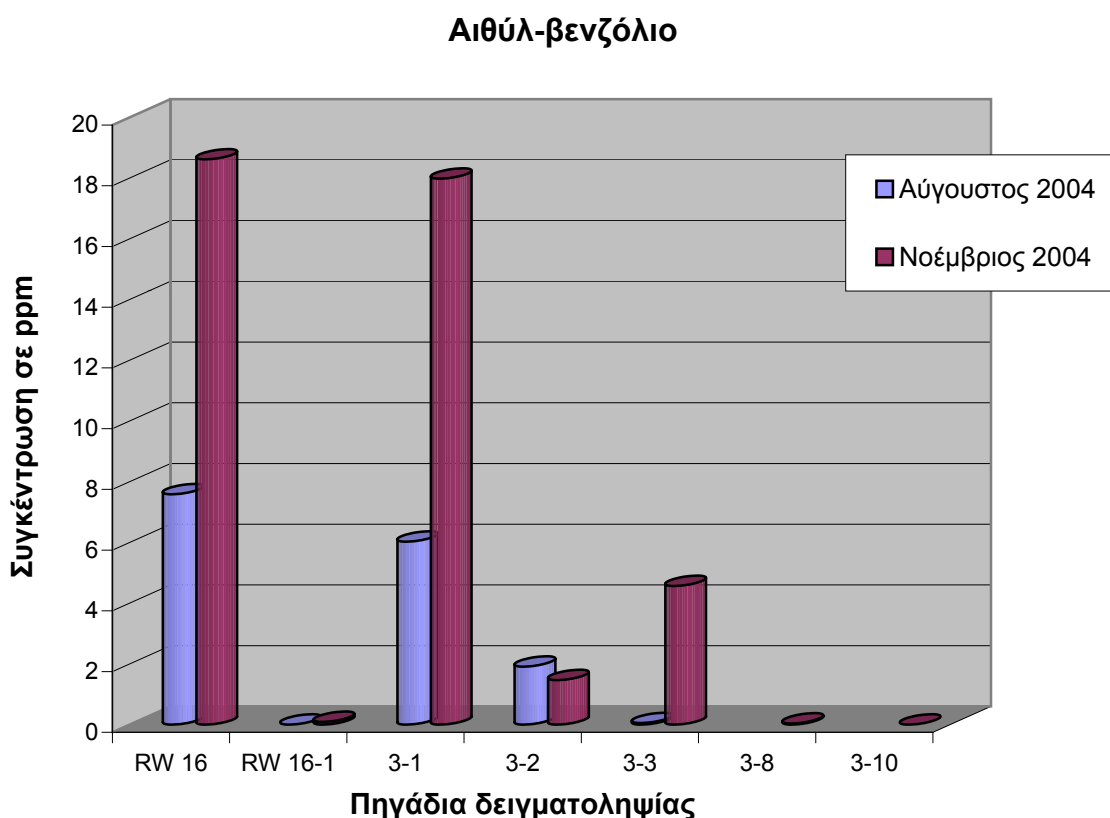
Γενικά παρατηρούμε ότι οι συγκεντρώσεις του βενζολίου είναι σημαντικές σε ορισμένες γεωτρήσεις, όπως η RW-16, η 3-1 και η 3-2 με τιμές όμως κοντά στα 10 mg/l.

Είναι φανερό ότι ενώ στη δειγματοληψία του Αυγούστου είχαμε περιορισμένες συγκεντρώσεις βενζολίου που δεν ξεπερνούσαν τα 6 mg/L, στη δειγματοληψία του Νοεμβρίου τα επίπεδά του αυξήθηκαν και μάλιστα διπλασιάστηκαν στις περισσότερες. Εξαιρέση αποτελούν το πηγάδι 3-2 που μείωσε περίπου στο μισό την περιεκτικότητα του βενζολίου στο νερό, καθώς και τα πηγάδια 3-8 και 3-10, τα οποία δεν είχαν μετρηθεί σε προηγούμενη δειγματοληψία αλλά και εμφάνισαν μηδαμινή επιβάρυνση με βενζόλιο.



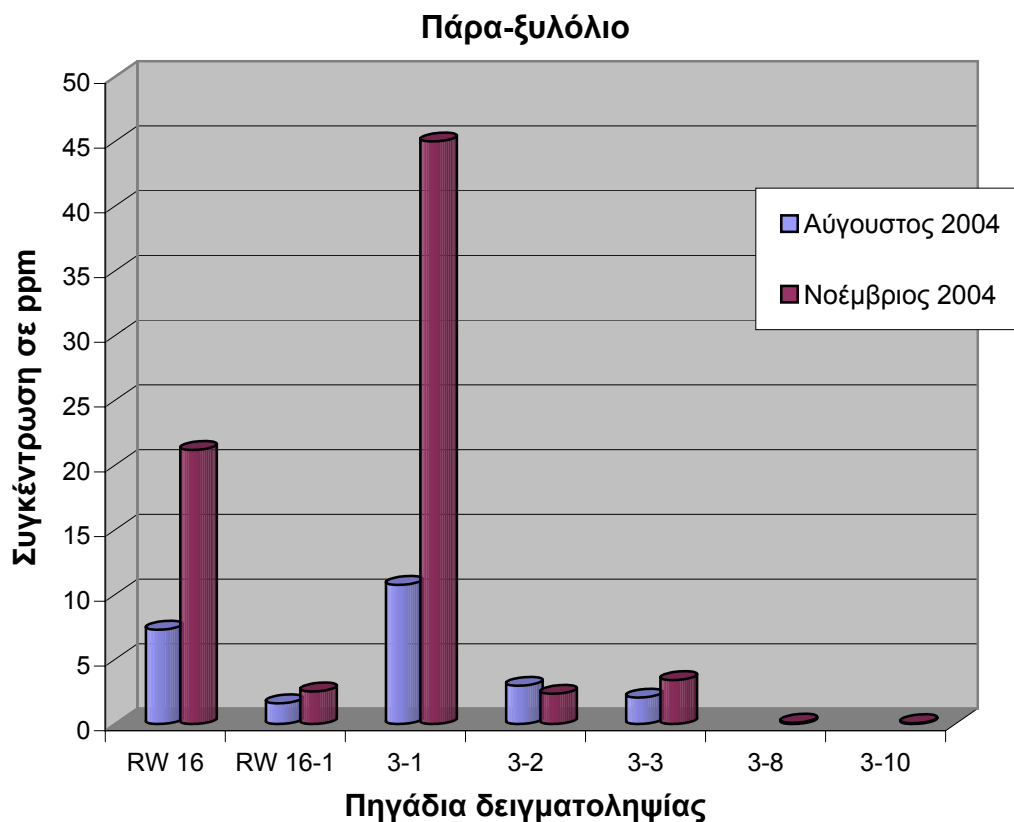
Γράφημα 7.8: Γραφική απεικόνιση της συγκέντρωσης τολουολίου στα πηγάδια για τις 2 δειγματοληψίες

Όσον αφορά το τολουόλιο, οι συγκεντρώσεις με τις οποίες εμφανίζεται δεν είναι υψηλές ενώ απαντάται σε όλα τα πηγάδια. Η μεγαλύτερη συγκέντρωση καταγράφεται στο πηγάδι 3-1 το Νοέμβριο με 8mg/l. Αξιοσημείωτη μεταβολή και μάλιστα αύξηση εμφανίζεται στα πηγάδια RW-16 και 3-1 από τον Αύγουστο στο Νοέμβρη, τα οποία σημειωτέων έχουν και τις υψηλότερες τιμές ΤΡΗ. Η μεταβολή αυτή δεν παρατηρείται σε άλλο εξεταζόμενο πηγάδι, γεγονός που μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι δεν είναι η ίδια πηγή ρύπανσης υπεύθυνη για την παρουσία του τολουολίου στα πηγάδια μας.



Γράφημα 7.9: Γραφική απεικόνιση της συγκέντρωσης αιθύλ-βενζολίου στα πηγάδια για τις 2 δειγματοληψίες

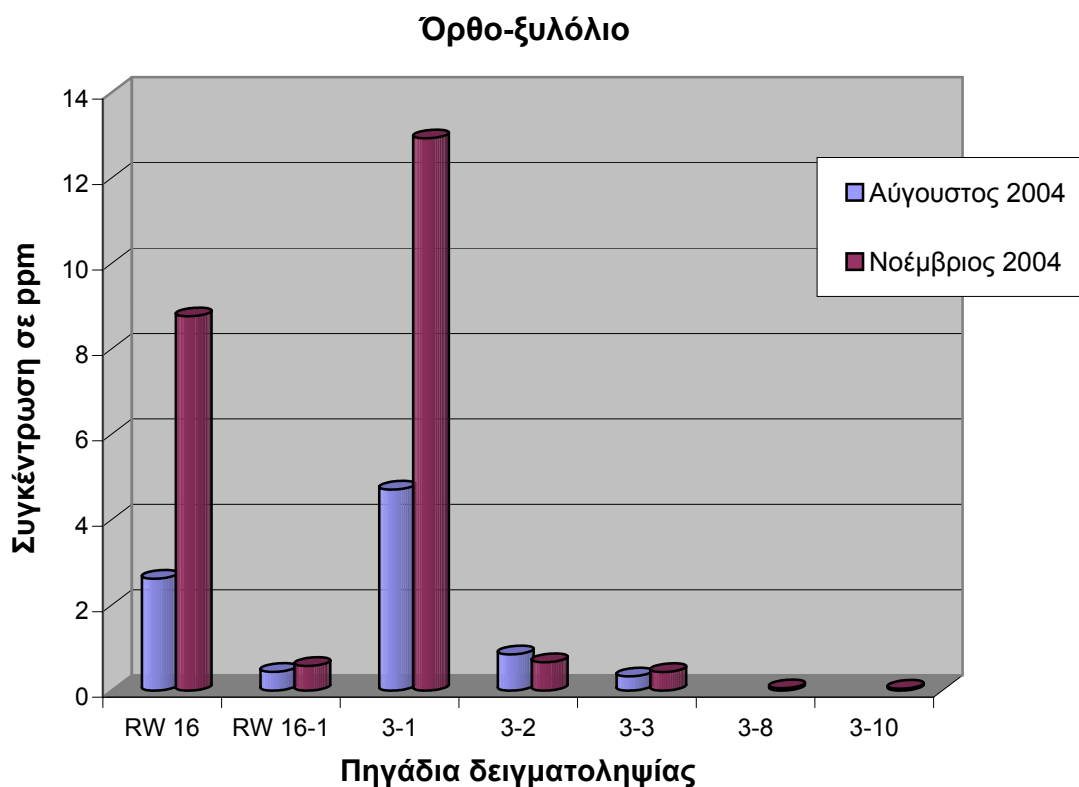
Όπως απεικονίζεται και στο παραπάνω γράφημα, το αιθύλ-βενζόλιο δεν απαντάται στο νερό όλων των γεωτρήσεων, ενώ σε αυτές που υπάρχει η μέγιστη συγκέντρωση καταγράφεται στην RW-16 με 19 ppm και στην 3-1 με 18 ppm. Αξίζει να σημειωθεί ότι παρατηρείται μια σημαντική άνοδος της συγκέντρωσής του το Νοέμβριο σε σχέση με τον Αύγουστο μόνο σε 3 από τα 4 επιβάρυνα πηγάδια, γεγονός που φανερώνει ότι δεν έχουν όλα την ίδια σημειακή πηγή ρύπανσης με αιθύλ-βενζόλιο.



Γράφημα 7.10: Γραφική απεικόνιση της συγκέντρωσης πάρα-ξυλόλιου στα πηγάδια για τις 2 δειγματοληψίες

Το πάρα-ξυλόλιο εμφανίζεται γενικά με χαμηλές συγκεντρώσεις. Εξαιρέση σε αυτό αποτελούν τα πηγάδια που εμφάνισαν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις σε ΤΡΗ, δηλαδή τα περισσότερα επιβαρυμένα με πετρελαϊκούς υδρογονάνθρακες. Έχει τη μεγαλύτερη συγκέντρωση στο 3-1 με 45 ppm και στο RW-16 με 21 ppm το Νοέμβριο του 2004.

Επιπροσθέτως, παρατηρείται ότι μερικά πηγάδια παρουσιάζουν αύξηση και κάποια άλλα μείωση των συγκεντρώσεων του πάρα-ξυλόλιου στην επαναληπτική δειγματοληψία, γεγονός που ενθαρρύνει την άποψη ότι δεν ρυπαίνονται όλα τα υπό μελέτη πηγάδια από την ίδια πηγή.



Γράφημα 7.11: Γραφική απεικόνιση της συγκέντρωσης όρθο-ξυλολίου στα πηγάδια για τις 2 δειγματοληψίες

Ομοίως με το πάρα-ξυλόλιο, το όρθο-ξυλόλιο εμφανίζεται κι αυτό στα πιο επιβαρυνμένα πηγάδια, όπως προέκυψε από τον προσδιορισμό του ΤΡΗ, αλλά με χαμηλότερες γενικά συγκεντρώσεις και όχι πολύ πάνω από τα 10 mg/L. Πρέπει να τονιστεί ότι οι συγκεντρώσεις σε όλα τα πηγάδια μεταξύ των 2 δειγματοληψιών παρουσιάζουν ανάλογη διακύμανση (αύξηση ή μείωση) με αυτή των συγκεντρώσεων του όρθο-ξυλολίου, όπως περιγράφει παραπάνω.

Κεφάλαιο 8: Αποτελέσματα αναλύσεων ελεύθερης ελαιώδους φάσης

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται υπό μορφή πινάκων και διαγραμμάτων τα αριθμητικά αποτελέσματα των πειραματικών διαδικασιών που έλαβαν χώρα στο εργαστήριο για τα δείγματα της ελεύθερης ελαιώδους φάσης και γίνεται ερμηνεία αυτών.

8.1 Αποτελέσματα ταυτοποίησης δειγμάτων ελαιώδους φάσης με τη μέθοδο GC-Fingerprinting

Η προσέγγιση του προβλήματος με χρήση GC/FID χρησιμοποιείται ως μια γρήγορη εξέταση για το χαρακτηρισμό των δειγμάτων πετρελαίου. Το χρωματογράφημα μας δίνει μια περιγραφική εικόνα της κατανομής των επικρατούντων υδρογονανθράκων σε ένα δείγμα. Επίσης, παρέχει καλές πληροφορίες για την έκταση της βιοαποικοδόμησης του απελευθερούμενου πετρελαίου, καθώς και αν κάποια χαρακτηριστικά στοιχεία πιθανών ρυπαντικών ουσιών είναι παρόντα.

Τα χρωματογραφήματα που προέκυψαν κατά την ανάλυση των δειγμάτων της ελεύθερης φάσης και των προϊόντων του διυλιστηρίου με τη χρήση του GC-FID παρατίθενται στο παράρτημα Γ της παρούσης εργασίας. Σημειώνεται ότι για να εξαχθούν ακριβέστερα συμπεράσματα σχετικά με τη ταυτοποίηση του κάθε δείγματος συγκρίθηκαν τα χρωματογραφήματα των δειγμάτων με αυτά των προϊόντων του διυλιστηρίου (επισυνάπτονται κι αυτά στο ίδιο παράρτημα).

Με βάση λοιπόν τη σύγκριση αυτή εξάγουμε τα ακόλουθα αποτελέσματα :

✓ **RW 5** (3 χρωματογραφήματα)

Πρόκειται για ένα μίγμα βενζίνης με diesel, στο οποίο με την πάροδο του χρόνου είτε μειώνεται η βενζίνη είτε προστίθεται συνεχώς καινούρια ποσότητα diesel. Παρατηρούμε ότι η αναλογία των βαριών προς τα ελαφριά συστατικά δεν μεταβάλλεται.

✓ **RW 29** (3 χρωματογραφήματα)

Παρατηρούμε ότι και στα 3 χρωματογραφήματα που αντιστοιχούν σε δειγματοληψίες 3 διαφορετικών χρονικών διαστημάτων, η σύσταση των υδρογονανθράκων παραμένει αμετάβλητη. Η ταυτοποίηση με το fingerprinting και η σύγκριση με τα προϊόντα του διυλιστηρίου μας οδήγησε στο συμπέρασμα ότι πρόκειται για βενζίνη S-Plus με πιθανή επιμόλυνση.

✓ **RW 2** (2 χρωματογραφήματα)

Η σύσταση αυτών των 2 δειγμάτων είναι παρόμοια με αυτή από το πηγάδι RW 29, δηλαδή περιέχουν βενζίνη με κάποια επιμόλυνση.

✓ **MW2-1** (2 χρωματογραφήματα)

Πρόκειται για κλάσμα βενζίνης με diesel. Από τη σύγκριση των 2 χρωματογραφημάτων προκύπτει ότι στην πιο πρόσφατη δειγματοληψία (Αύγουστος 2004) έχει αυξηθεί η ποσότητα του diesel.

✓ **3-4** (1 χρωματογράφημα)

Το χρωματογράφημά του φανερώνει ότι το δείγμα αυτό αποτελεί μίγμα ενός ελαφρού αποδομημένου κλάσματος (πιθανότατα βενζίνης) με diesel.

8.2 Αποτελέσματα της ανάλυσης VOCs

Η ανάλυση των δειγμάτων της ελεύθερης φάσης πραγματοποιήθηκε από δείγματα που ελήφθησαν σε 3 διαφορετικά χρονικά διαστήματα και τα αποτελέσματα που λάβαμε χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της θερμικής εκρόφησης, που περιγράφηκε στο κεφάλαιο 6, συνοψίζονται στον πίνακα που ακολουθεί. Επιπρόσθετα από την ανάλυση αυτή προέκυψαν και χρωματογραφήματα των VOCs, τα οποία επισυνάπτονται στο παράρτημα Γ για κάθε δείγμα και κάθε δειγματοληψία.

Στον πίνακα αυτό παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις σε ppm των ταυτοποιημένων πτητικών οργανικών υδρογονανθράκων μέχρι και το κανονικό εννιάνιο που ανιχνεύτηκαν, ενώ στο παράρτημα Β απεικονίζονται γραφικά.

Δείγματα	3-4	19 A-4	MW 2-1		RW 2	
Συστατικά	Ιούνιος 2004	Νοέμβριος 2004	Αύγουστος 2004	Νοέμβριος 2004	Αύγουστος 2004	Νοέμβριος 2004
iso-Pentane	833	33676	3011	16189	31347	51233
n-Pentane	490	11875	3060	13332	16741	21686
2,2-dimethylbutane	491	6667	865	2926	6905	9360
2,3-dimethylbutane	1006	8131	1248	4246	6853	9946
2-methylpentane	6274	34145	7806	19258	36465	45032
3-methylpentane	5528	25521	5596	12905	27187	31863
n-Hexane	3118	18176	6647	13557	22203	25592
2,2-dimethylpentane	823	629	0	269	3053	300
Methylcyclopentane	2860	1764	0	0	769	3227
2,4-dimethylpentane	0	0	1204	1903	1967	751
2,2,3-trimethylbutane	366	12215	0	6254	201	14519
Benzene	0	3081	0	728	2885	3009
3,3-dimethylpentane	5913	6561	3651	4932	12223	10926
2-methylhexane	1955	22108	0	10037	1025	704
3-methylhexane	7321	3996	6218	3210	27239	851
2,3-dimethylpentane	1052	15672	2338	5744	20275	25118
3-ethylpentane	3099	3055	15029	0	3214	17548
n-Heptane	0	13565	3608	4417	18929	15720
2,2-dimethylhexane	1084	1197	0	224	88	720
Ethylcyclopentane	1980	202	0	619	304	1934
2,5-dimethylhexane	841	1904	2267	1321	2298	1072
2,4-dimethylhexane	3241	3846	1380	1947	1407	4937
3,3-dimethylhexane	4580	2155	0	407	2948	2376
Toluene	781	1414	90736	49001	155773	107263
2-methylheptane	529	95221	1141	3273	3545	2455
4-methylheptane	277	7957	4862	885	10318	8510
3-methylheptane	849	601	3621	2358	9481	6876
n-Octane	2744	371	772	523	2019	1389
Ethylbenzene	1306	26165	26791	11560	39651	26228
p-Xylene	942	64969	73685	29872	99548	65182
o-Xylene		40781	52424	22055	60944	40786
n-Nonane		598	657	252	836	268
Ποσοστό C₉/C_{TOT}	12%	61%	48%	35%	82%	70%

Δείγματα	RW 5			RW 29		
Συστατικά	Ιούνιος 2004	Αύγουστος 2004	Νοέμβριος 2004	Ιούνιος 2004	Αύγουστος 2004	Νοέμβριος 2004
iso-Pentane	1471	9366	132	13279	19494	51735
n-Pentane	72	657	301	441	1502	29341
2,2-dimethylbutane	396	3205	1317	16	4681	8910
2,3-dimethylbutane	5222	3346	778	224	1720	10963
2-methylpentane	497	19650	77	3593	7742	46906
3-methylpentane	2749	14836	12027	22488	28061	33511
n-Hexane	2121	10875	8996	17740	31494	32337
2,2-dimethylpentane	252	1352	0	2348	0	687
Methylcyclopentane	73	0	919	397	577	0
2,4-dimethylpentane	180	792	214	10200	2026	2162
2,2,3-trimethylbutane	1135	0	537	132	0	16642
Benzene	238	1058	0	8062	3020	3577
3,3-dimethylpentane	2139	6569	744	382	8362	6672
2-methylhexane	73	0	834	21802	1213	23149
3-methylhexane	3912	14938	258	4096	26947	4761
2,3-dimethylpentane	594	2081	9422	266	5195	17860
3-ethylpentane	188	864	5927	1147	4440	0
n-Heptane	2670	7321	5018	21146	24758	18901
2,2-dimethylhexane	62	362	161	87	1119	1368
Ethylcyclopentane	75	976	0	345	0	199
2,5-dimethylhexane	439	511	389	2759	3068	1417
2,4-dimethylhexane	968	2265	636	2766	1676	7831
3,3-dimethylhexane	510	683	753	2892	4174	3325
Toluene	54958	69430	25685	128778	101641	64756
2-methylheptane	1099	1130	0	5508	4452	9128
4-methylheptane	3538	4634	3395	16980	14552	1511
3-methylheptane	3539	3593	2621	1882	16912	11578
n-Octane	739	749	668	3568	2979	481
Ethylbenzene	24875	19896	11609	39084	28133	17773
p-Xylene	68402	53152	29303	96804	71274	63726
o-Xylene	48988	35374	13736	70269	52175	21168
n-Nonane	2993	329	273	3836	1151	1135
Ποσοστό C₉/C_{TOT}	31%	38%	23%	80%	75%	68%

Πίνακας 8.1 & 8.2: Συγκεντρώσεις σε ppm των ταυτοποιημένων πτητικών οργανικών υδρογονανθράκων μέχρι και το κανονικό εννιάνιο που ανιχνεύθηκαν στα δείγματα ελαιώδους φάσης

Επιπρόσθετα, στον πίνακα 8.3 που ακολουθεί παρατίθεται το μετρούμενο πάχος της επιπλέουσας ελαιώδους φάσης στα πηγάδια που πήραμε τα δείγματα για τις τρεις δειγματοληψίες.

Πηγάδια δειγματοληψίας	Ιούνιος 2004	Αύγουστος 2004	Νοέμβριος 2004
3-4	0,02m	0,01m	0,01m
19A-4	0m	0m	0,40m
MW2-1	0,33m	0,32m	0,32m
RW5	0,01m	0,03m	0,1m
RW2	0,12m	0,3m	0,21m
RW29	0,14m	0,27m	0,27m

Πίνακας 8.3: Μετρούμενο πάχος ελαιώδους φάσης στα πηγάδια δειγματοληψίας

Παρατηρούμε μια τάση σταθεροποίησης του πάχους της ελαιώδους στοιβάδας στο υπόγειο νερό για το χρονικό διάστημα μεταξύ των δειγματοληψιών. Εξαιρέση αποτελούν τα πηγάδια 19A-4 και RW5, τα οποία βρίσκονται στην ίδια περοχή και στην τρίτη δειγματοληψία αύξησαν απότομα και σε μεγάλο βαθμό το πάχος, εξαιτίας της αναστολής του προγράμματος άντλησης κατά τη διάρκεια του γενικού shutdown του διυλιστηρίου. Είναι μάλιστα αξιοσημείωτο το ότι τα υπόλοιπα πηγάδια την ίδια περίοδο δε φαίνεται να επηρεάζονται, ιδιαίτερα το 3-4 που είναι περιφερειακό πηγάδι παρατήρησης και μας ενδιαφέρει να διατηρεί χαμηλές συγκεντρώσεις κλασμάτων υδρογονανθράκων πετρελαίου.

8.3 Ανάλυση αποτελεσμάτων μέτρησης VOCs

Από τους πίνακες 8.1 και 8.2 της προηγούμενης σελίδας προκύπτουν τα παρακάτω συμπεράσματα:

✖ Δείγμα 3-4 (Ιούνιος 2004)

Ποσοστό $C_9/C_{TOT} = 12\%$. Αυτό σημαίνει ότι η συμμετοχή των ελαφρών πτητικών είναι μικρή (αποτελεί μόνον το 12% επί του συνόλου των πτητικών του δείγματος) και ότι είναι αρκετά επιβαρημένο με βαριά συστατικά. Επί τούτου συνηγορεί και η

ανάλυση του fingerprinting του δείγματος, η οποία έδειξε ότι στο μίγμα αυτό τα ελαφριά συστατικά (βενζίνη) έχουν αποδομηθεί και κυριαρχεί το βαρύτερο κλάσμα του diesel.

Όσον αφορά τις συγκεντρώσεις των ελαφριών συστατικών που ποσοτικοποιήθηκαν, η μεγαλύτερη που καταγράφεται είναι 7321 ppm για το 2,3-διμεθυλ-πεντάνιο και 6274 ppm για το 2-μεθυλ-πεντάνιο. Οι υπόλοιπες είναι χαμηλές.

✖ Δείγμα 19 A-4 (Νοέμβριος 2004)

Ποσοστό $C_9/C_{TOT} = 61\%$. Αυτό σημαίνει ότι τα ελαφριά συστατικά συμμετέχουν περισσότερο στο σύνολο των VOCs της ελεύθερης φάσης. Παρατηρούνται αρκετά μεγάλες συγκεντρώσεις, ιδιαίτερα για 2-μεθυλ-επτάνιο με τιμή 95221 ppm, τα ξυλόλια με τιμές 64969 ppm και 40781 ppm αντίστοιχα, το 2-μεθυλ-πεντάνιο με 34145 ppm και το ισοπεντάνιο με 33676 ppm.

✖ Δείγμα MW2-1 (Αύγουστος & Νοέμβριος 2004)

Αύγουστος : ποσοστό $C_9/C_{TOT} = 48\%$. Αυτό σημαίνει ότι μοιράζεται η συνδρομή των ελαφριών και των βαριών συστατικών στα συνολικά πτητικά που ανιχνεύουμε, γεγονός που επιβεβαιώνεται και από το fingerprinting. Οι μέγιστες τιμές ανήκουν κυρίως στην ομάδα των BTEX με το τολουόλιο να συγκεντρώνει 90736 ppm, το αιθυλ-βενζόλιο 26791 ppm, το παρα-ξυλόλιο 73685 ppm, το ορθοξυλόλιο 52424 ppm ενώ το βενζόλιο δεν ανιχνεύεται. Τα υπόλοιπα συστατικά διατηρούν σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις σε σχέση με αυτές, γεγονός που φανερώνει τη συνεισφορά των BTEX στη διαμόρφωση της αναλογίας συμμετοχής των ελαφριών συστατικών.

Νοέμβριος : ποσοστό $C_9/C_{TOT} = 35\%$. Σε σχέση με την προηγούμενη δειγματοληψία παρατηρούμε ότι μειώθηκε το ποσοστό συμμετοχής των ελαφριών υδρογονανθράκων. Ίσως να άλλαξαν κάποιες συνθήκες και να ευνοήθηκε η εξάτμιση τους ή να προστέθηκε επιπλέον ποσότητα βαρύτερου κλάσματος πετρελαίου. Την απάντηση στο ερώτημα αυτό θα τη δώσει η ανάλυση του fingerprinting, το οποίο επιβεβαιώνει την άποψη ότι προστέθηκε βαρύ κλάσμα πετρελαίου (diesel) στο πηγάδι και μειώθηκε το ποσοστό. Τα συστατικά που εμφάνισαν προηγουμένως μέγιστες συγκεντρώσεις μείωσαν τώρα τις τιμές τους, γεγονός που φανερώνει ότι πιθανόν η εξάτμιση των BTEX να ευθύνεται για τη μείωση του ελαφριού κλάσματος των πτητικών.

✖ Δείγμα RW 2 (Αύγουστος & Νοέμβριος 2004)

Αύγουστος : ποσοστό $C_9/C_{TOT} = 82\%$. Η εύρεση ενός τόσο μεγάλου ποσοστού υποδεικνύει ότι η ελεύθερη φάση αποτελείται κατά κύριο λόγο από ελαφριά VOCs, συμπεράσμα στο οποίο οδηγούμαστε και από την ανάλυση του fingerprinting. Μέγιστη συγκέντρωση παρουσιάζει το τολουόλιο με 155773 ppm και το παρα-ξυλόλιο με 99548 ppm. Γενικά παρατηρούνται υψηλές συγκεντρώσεις μέχρι και το n-εννιάνιο.

Νοέμβριος : Το ποσοστό $C_9/C_{TOT} = 70\%$ που βρίσκουμε σε αυτή την επαναληπτική δειγματοληψία ερμηνεύεται με δύο τρόπους: αφενός μειώθηκε λίγο η αναλογία των ελαφριών συστατικών στο σύνολο των πτητικών, αφετέρου όμως εξακολουθούν να κυριαρχούν στη σύνθεση αυτού του συνόλου με ποσοστό 70%. Παρατηρώντας τις συγκεντρώσεις του πίνακα για τα επιμέρους ελαφριά συστατικά είναι κι εδώ υψηλές. Σε σύγκριση με τον Αύγουστο αξίζει να σημειωθεί ότι μειώθηκαν σε κάποιο βαθμό τα BTEX (χωρίς το βενζόλιο) που κυριαρχούσαν, αλλά αυξήθηκαν τα πιο πτητικά συστατικά (αυτά που βγαίνουν πρώτα στο χρωματογράφημα), δηλαδή από το ισο-πεντάνιο μέχρι το κανονικό εξάνιο.

✖ Δείγμα RW 5 (Ιούνιος, Αύγουστος, Νοέμβριος 2004)

Ιούνιος : ποσοστό $C_9/C_{TOT} = 31\%$

Αύγουστος : ποσοστό $C_9/C_{TOT} = 38\%$

Νοέμβριος : ποσοστό $C_9/C_{TOT} = 23\%$

Τα ποσοστά που προέκυψαν από την ανάλυση των VOCs και στις τρεις δειγματοληψίες μαρτυρούν ότι πρόκειται για ένα μίγμα στο οποίο κυριαρχούν τα βαριά πτητικά συστατικά. Στη διαμόρφωση του ποσοστού συμμετοχής των ελαφριών, το σημαντικότερο ρόλο παίζουν τα συστατικά της ομάδας των BTEX (χωρίς το βενζόλιο) με αρκετά υψηλές παρατηρούμενες συγκεντρώσεις και στις τρεις δειγματοληψίες λόγω του γεγονότος ότι όπως έδειξε και το fingerprinting στο μίγμα υπάρχει βενζίνη. Η διακύμανση των συγκεντρώσεων των BTEX από τη δεύτερη στην τρίτη δειγματοληψία ακολουθεί τη διακύμανση και των αντίστοιχων ποσοστών C_9/C_{TOT} , γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η μείωση της αναλογίας των ελαφριών πτητικών οφείλεται στην αποδόμηση τους. Αντιθέτως, δε συμβαίνει αυτό από την πρώτη στη δεύτερη δειγματοληψία, με την αύξηση των ελαφριών να

οφείλεται κυρίως στην απότομη αύξηση ορισμένων παραγώγων συστατικών του πεντανίου.

✖ Δείγμα RW 29 (Ιούνιος, Αύγουστος, Νοέμβριος 2004)

Ιούνιος : ποσοστό $C_9/C_{TOT} = 80\%$

Αύγουστος : ποσοστό $C_9/C_{TOT} = 75\%$

Νοέμβριος : ποσοστό $C_9/C_{TOT} = 68\%$

Το γεγονός ότι τα ποσοστά που μετρήθηκαν έδωσαν τιμές από 70-80% και στις τρεις δειγματοληψίες που διεξήχθησαν μας υποδεικνύει να χαρακτηρίσουμε τα πτητικά της ελεύθερης φάση ως ελαφριά. Την άποψη αυτή επιβεβαιώνει και η ανάλυση του fingerprinting, η οποία ταυτοποίησε το δείγμα ως βενζίνη με κάποια επιμόλυνση, δηλαδή ως ελαφρύ κλάσμα πετρελαίου. Όσον αφορά τη χρονική εξέλιξη αυτών των ποσοστών παρατηρείται μια σταδιακή μείωση, γεγονός που συνάδει με τη μείωση των ελαφριών συστατικών του κλάσματος των VOCs. Κι εδώ καταγράφονται υψηλές συγκεντρώσεις των BTEX, του n-επτανίου, του ισο-πεντανίου και του 3-μεθυλ-πεντανίου. Αυτό που αξίζει να σημειωθεί είναι ότι με την πάροδο του χρόνου μειώνονται σημαντικά οι συγκεντρώσεις των BTEX, ενώ αντίθετα με τη μεταβολή του ποσοστού αυξάνονται κατά πολύ οι συγκεντρώσεις των πιο πτητικών συστατικών, δηλαδή από το ισο-πεντάνιο μέχρι και το n-εξάνιο. Αυτός είναι και ο λόγος που μειώνεται λίγο το ποσοστό συμμετοχής των ελαφριών VOCs στο σύνολο.

8.4 Συμπεράσματα από αποτελέσματα VOCs

Η συζήτηση των παραπάνω αποτελεσμάτων που έδωσε η αναλυτική μέθοδος προσδιορισμού των πτητικών υδρογονανθράκων για κάθε ένα δείγμα ελαιώδους φάσης μπορεί να επεκταθεί και να οδηγήσει σε κάποια γενικά συμπεράσματα για τη σύσταση των VOCs και για τη χωροχρονική μεταβολή τους. Παρατηρήσαμε τα κάτωθι:

⊕ Με τη μέθοδο headspace SPME που εφαρμόσαμε έχουμε τη δυνατότητα να προσδιορίσουμε επακριβώς τις συγκεντρώσεις ορισμένων μόνων πτητικών υδρογονανθράκων του πετρελαίου και ειδικότερα αυτών που περιλαμβάνονται στο φάσμα από το ισοπεντάνιο μέχρι και το κανονικό εννιάνιο. Στο φάσμα αυτό

κατατάσσονται 32 συστατικά τα οποία όπως είδαμε προηγουμένως ανιχνεύονται και ταυτοποιούνται πλήρως από το χρωματογράφημα, ενώ συνηθίζεται να αποκαλούνται και ως το ελαφρύ κλάσμα των πτητικών. Τα υπόλοιπα συστατικά των VOCs που θεωρητικά ανήκουν στο μεσαίο και βαρύ κλάσμα δεν ποσοτικοποιούνται επακριβώς αλλά είναι δυνατόν να ερμηνευτεί ποιοτικά και μόνον η συμμετοχή τους στη σύσταση των VOCs. Εκτός από τις συγκεντρώσεις όλων των συστατικών του ελαφριού κλάσματος, η εφαρμοζόμενη μέθοδος μας δίνει και το ποσοστό συμμετοχής του ελαφριού κλάσματος στο σύνολο των VOCs που ανιχνεύονται σε κάθε δείγμα ελεύθερης φάσης, από το οποίο υπολογίζουμε βεβαίως και τη συμμετοχή του βαριού κλάσματος. Το γεγονός αυτό αποτελεί ένα καλό κριτήριο κατάταξης των δειγμάτων.

✚ Συγκρίνοντας όλα τα δείγματα από όλες τις δειγματοληψίες παρατηρούμε ότι τα περισσότερο επιβαρημένα με βαριά πτητικά συστατικά υδρογονανθράκων εντοπίζονται στις γεωτρήσεις 3-4 και RW5. Η γεώτρηση 3-4 είναι περιφερειακή και βρίσκεται στο εξεταζόμενο νοτιοανατολικό τμήμα του διυλιστηρίου. Αποτελεί πηγάδι παρατήρησης σε αντίθεση με τα λοιπά πηγάδια ελεύθερης φάσης, τα οποία όλα συνδέονται με το σύστημα άντλησης. Στις 3 δειγματοληψίες που πραγματοποιήθηκαν μόνον μία φορά (τον Ιούνιο του 2004) το πάχος της ελεύθερης φάσης ήταν αρκετό στο πηγάδι αυτό για την πραγματοποίηση δειγματοληψίας (0,02m), ενώ στις επόμενες ήταν ουσιαστικά μη μετρήσιμο. Με βάση λοιπόν αυτά τα δεδομένα μπορούμε να πούμε ότι αφενός είναι ενθαρρυντικό το γεγονός ότι το πηγάδι 3-4 δεν παρουσίασε επιπλέον ελαιώδη φάση τον Αύγουστο και μάλιστα και το Νοέμβριο (όπου όπως έχει ήδη αναφερθεί το διυλιστήριο και επομένως και το σύστημα βιοεξυγίανσης δε λειτουργούσαν), δηλαδή καθάρισε με την πάροδο του χρόνου, αφετέρου όμως είναι ανησυχητικό να εμφανίζεται έστω και περιστασιακά βαρύ πετρελαϊκό κλάσμα στην περιφέρεια του διυλιστηρίου, γεγονός που επιβάλλει τη συνεχή παρακολούθηση της περιοχής για τυχόν διασπορά των ρύπων εκτός των συνόρων του.

Όσον αφορά τις υπόλοιπες γεωτρήσεις οι οποίες είναι συνδεδεμένες με το σύστημα άντλησης των ελαιωδών, η RW5 παρουσιάζει το μεγαλύτερο ποσοστό συμμετοχής των βαριών πτητικών στο σύνολο των VOCs. Αυτό άλλωστε διαπιστώθηκε και από την ανάλυση του fingerprinting, από την οποία χαρακτηρίστηκε ως ένα μίγμα βενζίνης με diesel με σταθερή αναλογία ελαφριών προς βαριά συστατικά, με εξαίρεση το διάστημα που το διυλιστήριο βρίσκεται σε shutdown, όπου η αναλογία αυτή μικραίνει ακόμη περισσότερο.

⊕ Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, τον Οκτώβριο και το Νοέμβριο του 2004 το διυλιστήριο βρισκόταν σε γενικό shutdown, με αποτέλεσμα να μην είναι δυνατή η εφαρμογή του συστήματος αποκατάστασης και κατ'επέκταση τα πηγάδια, από τα οποία ελήφθησαν δείγματα το Νοέμβριο και είναι συνδεδεμένα με το σύστημα άντλησης, να μην αντλούνται. Αυτό σημαίνει ότι αναμένεται να είναι αυξημένο το πάχος της επιπλέουσας ελεύθερης φάσης σε σχέση με τις προηγούμενες δειγματοληψίες, γεγονός που όμως δεν παρατηρήθηκε σε όλες τις αναλύσεις. Λόγω της σημαντικής αύξησης στην ποσότητα της επιπλέουσας ελαιώδους φάσης παρατηρήθηκε και ανάλογη αύξηση στις συγκεντρώσεις των συνολικών πτητικών. Εν τούτοις, οποιαδήποτε μεταβολή στην ποιότητα της σύστασης της ελαιώδους φάσης δεν συνδέεται με την παύση της λειτουργίας του συστήματος άντλησης αλλά με μια νέα πιθανή διαρροή ή κάποια μεταβολή στις συνθήκες που επηρεάζουν το σύστημα υπέδαφος-ελεύθερη ελαιώδη φάση.

⊕ Γενικά σε όλα τα πηγάδια που μελετήσαμε τη σύσταση των VOCs παρατηρήσαμε υψηλές συγκεντρώσεις της ομάδας των αρωματικών BTEX, δηλαδή για τα συστατικά τολουόλιο, αιθυλβενζόλιο και τα ξυλόλια χωρίς όμως το βενζόλιο. Όπως έχει ήδη τονιστεί και προηγουμένως στη λεπτομερή περιγραφή κάθε δείγματος, τα BTEX συμβάλλουν κατά πολύ στη διαμόρφωση υψηλού κλάσματος πτητικών C₅-C₉ στα συνολικά VOCs. Επίσης σε αρκετές περιπτώσεις η διακύμανση των συγκεντρώσεων BTEX καθόρισε και τη διακύμανση αυτού του ποσοστού. Από την άλλη μεριά, και στα πηγάδια που κυριαρχούσε στο σύνολο των πτητικών υδρογονανθράκων το βαρύτερο κλάσμα >C₉, η παρουσία των BTEX (χωρίς το βενζόλιο) ήταν ιδιαίτερα αισθητή. Οι παραπάνω παρατηρήσεις επιβεβαιώνουν τη σπουδαιότητα της μελέτης της παρουσίας των BTEX όχι μόνον στο υπόγειο νερό αλλά και στην επιπλέουσα ελαιώδη φάση και επιβάλλουν τη συνεχή παρακολούθηση και χημική ανάλυσή τους, καθότι είναι δυνατή η μεταφορά τους από την ελεύθερη φάση στο σώμα του νερού λόγω της μεγάλης διαλυτότητάς τους.

8.5 Αποτελέσματα της ανάλυσης PAHs

Τα δείγματα της ελαιώδους φάσης αναλύθηκαν για πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες κατά τη διεξαγωγή 2 δειγματοληψιών (Ιούνιος και Αύγουστος 2004). Τα αποτελέσματα της μεθόδου έδωσαν χρωματογραφήματα για κάθε συστατικό PAH που ταυτοποιήσαμε (παράρτημα Γ) καθώς και τις συγκεντρώσεις σε ppm των 16 PAH συστατικών της ERA Priority List από κάθε δειγματοληψία.

Τα εμβαδά των διαφόρων συστατικών από τα προκύπτοντα χρωματογραφήματα υπολογίστηκαν με τη χρήση του λογισμικού Masslab και οι συγκεντρώσεις που προέκυψαν από την ποσοτικοποίηση παρουσιάζονται στον πίνακα 8.3 που ακολουθεί. Επιπλέον, δημιουργήθηκαν διαγράμματα με την κατανομή αυτών των συστατικών σε κάθε δειγματοληψία, τα οποία βρίσκονται στο παράρτημα Β.

	3-4	MW2-1	RW 2	RW 5		RW 29	
Συστατικά PAHs	Ιούνιος 2004	Αύγουστος 2004	Αύγουστος 2004	Ιούνιος 2004	Αύγουστος 2004	I Ιούνιος 2004	Αύγουστος 2004
Naphthalene	324	816	1496	1567	1332	1369	1751
Acenaphthylene	0	0	0	0	0	0	0
Acenaphthene	16	10	6	21	72	0	0
Fluorene	81	37	13	68	192	10	11
Phenanthrene	121	76	29	154	134	20	25
Anthracene	8	0	12	0	0	0	8
Fluoranthene	0	0	0	0	0	0	0
Pyrene	16	32	11	40	44	0	0
Benzo(a)anthracene	0	0	0	0	0	0	0
Chrysene	0	0	0	0	0	0	0
Benzo(b)fluoranthene	0	0	0	0	0	0	0
Benzo(k)fluoranthene	0	0	0	0	0	0	0
Benzo(a)pyrene	0	0	0	0	0	0	0
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	0	0	0	0	0	0	0
Dibenzo(a,h)anthracene	0	0	0	0	0	0	0
Benzo(ghi)perylene	0	0	0	0	0	0	0
Total PAH	566	971	1567	1850	1774	1399	1795
Total carcinogenic	0	0	0	0	0	0	0

PAH*							
Λόγος NAP/PHE	2,7	10,7	51,6	10,2	9,9	68,4	70
Λόγος PHE/ANT	15,1	-	2,4	-	-	-	3,1
Λόγος FLT/PYR	0	0	0	0	0	0	0

* Άθροισμα των (Benzo(a)anthracene, Benzo(a)pyrene, Benzo(b)fluoranthene, Benzo(k)fluoranthene, Indeno(1,2,3-cd)pyrene, Dibenzo(a,h) anthracene)

Πίνακας 8.4: Συγκεντρώσεις 16 συστατικών των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων στα δείγματα ελαιώδους φάσης που ελήφθησαν από 2 δειγματοληψίες

8.6 Ανάλυση αποτελεσμάτων μέτρησης PAHs

Μελετώντας τις τιμές αυτές συμπεραίνουμε τα εξής:

- ❖ Χαρακτηριστικό και των δύο δειγματοληψιών και όλων των δειγμάτων είναι ότι από τη λίστα της EPA εμφανίζονται συστατικά μέχρι και το πυρένιο. Τα υπόλοιπα αρωματικά από το βενζο(α)ανθρακένιο μέχρι και το βένζο(ghi)περυλένιο δεν ανιχνεύονται πουθενά. Αυτός είναι και ο λόγος που σε όλα τα δείγματα το άθροισμα των καρκινογενών PAH είναι 0.
- ❖ Όσον αφορά τις μετρούμενες συγκεντρώσεις σε ppm των ανιχνευθέντων πολυαρωματικών, παρατηρούμε ότι όλα τα δείγματα ακολουθούν μια ομοιόμορφη κατανομή. Η μεγαλύτερη συνεισφορά στα εξαγόμενα αποτελέσματα αποδίδεται στην παρουσία των χαμηλού μοριακού βάρους PAHs, δηλαδή αυτών που έχουν 2-3 αρωματικούς δακτυλίους και ιδιαίτερα του ναφθαλενίου.
- ❖ Το γεγονός ότι σε όλα τα δείγματα κυριαρχούν σε μεγάλο βαθμό τα πολυαρωματικά με 2-3 δακτυλίους έναντι εκείνων με 4-6 στα μόριά τους είναι ενδεικτικό της πετρογενούς προέλευσής. Στην αντίθετη περίπτωση, θα ερμηνευόταν ως πυρογενής η αιτία γένεσής τους στο υπέδαφος, πιθανώς από κάποια πηγή καύσης ορυκτών καυσίμων στην περιοχή.
- ❖ Όπως αναφέραμε και στην παράγραφο 7.4, η αναλογία naphthalene/phenanthrene (NAP/PHE) > 1 μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ανίχνευση της παρουσίας φρέσκου, μη αποδομημένου πετρελαίου. Σε όλα τα δείγματά μας η τιμή αυτή είναι μεγαλύτερη του 1, ιδιαίτερα μάλιστα για τα RW29 και RW2, ενώ φαίνεται πως είναι ελαφρά αποδομημένο το 3-4(

γεγονός που επιβεβαιώνεται και από την ανάλυση του fingerprinting στην παράγραφο 8.1).

- ❖ Οι λόγοι PHE/ANT και FLT/PYR δεν κρίνονται ικανοί να μας δώσουν κάποιο αξιόπιστο συμπέρασμα για την προέλευση της πηγής ρύπανσης των PAHs, αφού δεν είναι εφικτό να υπολογιστούν σε όλα τα δείγματα ή δεν πληρούνται οι προϋποθέσεις που αναφέραμε στην παράγραφο 6.4.2.

Κεφάλαιο 9: Συμπεράσματα

9.1 Αξιολόγηση της κατάστασης του υπογείου νερού και συσχέτιση με την ελεύθερη ελαιώδη φάση

Τα αποτελέσματα που συγκεντρώσαμε από τις χημικές αναλύσεις των δειγμάτων υπογείου νερού και ελεύθερης φάσης, είναι ικανά να δώσουν μια σαφή εικόνα της υφιστάμενης κατάστασης στην υπό μελέτη περιοχή για το χρονικό διάστημα που έγιναν οι δειγματοληψίες.

Η ανάλυση που πραγματοποιήθηκε στα προηγούμενα κεφάλαια βοηθά στην αποτύπωση, την προέλευση και τη δυνατότητα μετακίνησης του υφιστάμενου πλουμίου ρύπανσης, ώστε να καταγραφούν οι πηγές ρύπανσης της νοτιοανατολικής πλευράς του διυλιστηρίου, να μελετηθεί η τάση εξάπλωσής της στη γειτνιάζουσα λίμνη Κουμουνδούρου και να αξιολογηθεί η επιρροή του προγράμματος άντλησης των ελαιωδών.

Τα συμπεράσματα που προέκυψαν είναι αρκετά ενδιαφέροντα και έχουν ως εξής:

- Καταρχήν, από τις μετρήσεις του πάχους της ελεύθερης φάσης γίνεται σαφές ότι στον υδροφόρο ορίζοντα του εξεταζόμενου τμήματος του διυλιστηρίου επιπλέει στρώμα ελαιώδους φάσης. Το πάχος του δεν είναι ομοιόμορφο σε όλα τα πηγάδια λόγω της διαφορετικής μορφολογίας που συναντούμε, είναι όμως σχετικά μικρό, γεγονός στο οποίο συμβάλλει η άντληση των ελαιωδών.
- Με τη μέθοδο του fingerprinting κατορθώσαμε να ταυτοποιήσουμε το ελεύθερο προϊόν και να συμπεράνουμε ότι αποτελεί κλάσμα ελαφρών υδρογονανθράκων με τη σύστασή του να παραπέμπει σε μίγματα βενζίνης. Το κλάσμα αυτό επιμολύνεται τοπικά από βαρύτερα συστατικά (diesel ή jet fuel).
- Η ελεύθερη φάση αποτελείται κυρίως από ελαφριά πτητικά συστατικά και παρουσιάζει υψηλές συγκεντρώσεις BTEX και πολυαρωματικών

υδρογονανθράκων χαμηλού μοριακού βάρους (π.χ ναθφαλενίου), ενώσεις αρκετά τοξικές με μεγάλη ικανότητα διάλυσης στο υπόγειο νερό. Τα περισσότερα δείγματα αποτελούνται από φρέσκο, μη αποδομημένο κλάσμα βενζίνης, γεγονός που υποδεικνύει επιβάρυνσή τους από πρόσφατη διαρροή βενζίνης.

- Στην προσπάθεια να ταυτοποιήσουμε όσο το δυνατόν καλύτερα και ακριβέστερα την ελαιώδη φάση που επιπλέει στο νερό, κρίνεται σκόπιμο να χαρτογραφηθούν οι αποθηκευτικές δεξαμενές με τα προϊόντα που περιέχουν, ώστε να επιβεβαιωθούν οι πληροφορίες των αναλύσεων σχετικά με την προέλευση της πηγής.
- Εάν τούτο γίνεται σε συνδυασμό με έναν συχνά ανανεωμένο χάρτη με τις ισοδυναμικές γραμμές της υπόγειας ροής, τότε θα είναι πιθανή η ερμηνεία της κίνησης των ρυπαντών στο υπέδαφος και η αξιολόγηση της μεταβολής της χωρικά και χρονικά.
- Ο υπόγειος υδροφορέας, τουλάχιστον στις γεωτρήσεις της περιοχής μελέτης, που δεν εμφανίζουν ελεύθερη φάση, παρουσιάζει σημαντικό βαθμό μόλυνσης με πετρελαϊκά προϊόντα. Αν και οι μετρήσεις του TPH, όπως αναφέραμε, δεν δίνουν στοιχεία για τη σύσταση αυτών των προϊόντων, εν τούτοις αποτελούν ένα χρήσιμο εργαλείο για μια πρώτη εκτίμηση των επιπέδων ρύπανσης. Στην περίπτωση μας, καταγράφηκαν αρκετά πηγάδια παρατήρησης με συγκεντρώσεις TPH μεγαλύτερες των 10ppm.
- Το νερό των πηγαδιών είναι αρκετά επιβαρυνμένο με τα πτητικά συστατικά της ομάδας των BTEX. Η προέλευση αυτών των συστατικών μπορεί να αποδοθεί στα περισσότερα πηγάδια σε φρέσκο ή ελαφρώς αποδομημένο κλάσμα βενζίνης, ενώ στην περίπτωση των πηγαδιών RW-16 και 3-1 ευθύνεται πηγή μεγάλης ηλικίας (>10 ετών). Έτσι, γίνεται σαφές, η επίδραση του πλουμίου της ελεύθερης φάσης στη διαμόρφωση της κατάστασης του υπογείου νερού.
- Η διακύμανση της σύστασης της ελεύθερης φάσης επηρεάζει ανάλογα και την ποιοτική και ποσοτική σύσταση του υπογείου νερού, τουλάχιστον στα πηγάδια που μετρήσαμε, αν και μια τέτοια προσέγγιση οφείλει να γίνεται λεπτομερέστερα, από μόνη της και σε βάθος χρόνου.

- Τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων του υπογείου νερού έδειξαν ότι σε 2 πηγάδια (RW-16 και 3-1) το νερό είναι πολύ επιβαρυνμένο με BTEX συστατικά από τους ρυπαντές της περιοχής. Η παρουσία μεγάλων συγκεντρώσεων πτητικών σε ένα πηγάδι δεν είναι επιθυμητή αφού δύναται να δημιουργηθούν προϋποθέσεις εξάτμισης και πιθανής έκρηξης.
- Επίσης, η παρουσία αξιοσημείωτων επιπέδων ρύπανσης του νερού στα πηγάδια αυτά με δεδομένο ότι τα πτητικά είναι ευδιάλυτα στο νερό και ότι η διάλυση αποτελεί τον κύριο μηχανισμό μεταφοράς τους, είναι ανησυχητική για τυχόν μεταφορά τους εκτός των ορίων της περιοχής του διυλιστηρίου και μάλιστα στην παρακείμενη λίμνη Κουμουνδούρου και την ακτογραμμή του κόλπου του Σαρωνικού.
- Όσον αφορά το ερώτημα της μεταφοράς των ρύπων από τα πηγάδια της νοτιοανατολικής περιοχής εκτός των ορίων του διυλιστηρίου με την κίνηση του υπογείου νερού, διαπιστώσαμε ότι οι πιθανότητες να παρατηρηθεί αυτό είναι λίγες, εξαιτίας της πολύ μικρής ταχύτητας της υπόγειας ροής (1cm/ημέρα). Εν τούτοις, η παρατήρηση αυτή δεν είναι καθησυχαστική αφού ή ακόμη και αν δεν υπάρχει κίνηση υπογείου νερού, οι ρυπαντές με αξιοσημείωτη συγκέντρωση δύναται να μεταφερθούν λόγω του φαινομένου της διάχυσης.
- Εν κατακλείδι, με δεδομένη την προηγούμενη παρατήρηση, τα πηγάδια που βρίσκονται στην περιφέρεια του διυλιστηρίου πρέπει να παρακολουθούνται μέσω επαναλαμβανόμενων δειγματοληψιών, ώστε να ελέγχεται η κατάσταση ρύπανσης και οποιαδήποτε αλλαγή να αντιμετωπιστεί έγκαιρα.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΕΛΛΗΝΙΚΗ :

Αϊβαλιώτη, Μ., 2005, *Πιλοτική εφαρμογή της μεθόδου air sparging για την εξυγίανση υδροφόρου ορίζοντα σε διυλιστήριο πετρελαίου*, Μεταπτυχιακή διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά

Γιδαράκος, Ε., 2003, *Τεχνολογίες εξυγίανσης εδαφών και υπογείων νερών*, Πανεπιστημιακές παραδόσεις, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά

Γιδαράκος, Ε., 2004, *Διάθεση και επεξεργασία τοξικών και επικίνδυνων αποβλήτων*, Πανεπιστημιακές παραδόσεις, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά

Γκέκας, Β., Φραντζεσκάκη, Ν., Κατσίβελα, Ε., 2002, *Τεχνολογίες επεξεργασίας τοξικών-επικίνδυνων αποβλήτων*, Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη

Κανελλοπούλου, Γ., 2004, *Προσδιορισμός και αξιολόγηση ρύπανσης υπεδάφους σε διυλιστήριο πετρελαίου με χρήση τεχνικών fingerprinting και πολυπαραμετρικής ανάλυσης*, Μεταπτυχιακή διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά

Καρατζάς, Γ.Π., 2003, *Ροή υπογείων υδάτων και μεταφορά ρύπων*, Πανεπιστημιακές παραδόσεις, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά

Μιγκίρος, Γ.Π., 1996, *Βασικές αρχές και έννοια στη γεωλογία*, Αθήνα

Οικονομόπουλος, Α.Π., 2000, *Επιλεγμένες βιομηχανικές διεργασίες με σημαντικές αέριες εκπομπές*, Πανεπιστημιακές παραδόσεις, Πολυτεχνείο Κρήτης, Κρήτη

EENH:

Air Force Center for Environmental Excellence (AFCEE), 1998, *Handbook for remediation of petroleum-contaminated sites*

Barker, J.F., Patrick, G.C. and Major, D., 1987, *Natural attenuation of aromatic hydrocarbons in a shallow sand aquifer*, Groundwater Monitoring Review, 7, Winter: 64-71

Batelle, 1994, *Test plan and technical protocol for bioslurping*

Boshof, G. and Kalin, M.R., *Non-aqueous phase liquid behavior*, Questor & Environmental Engineering Research Centre, School of Civil Engineering, The Queen's University of Belfast

Christensen, J.S. and Elton J., 1996, *Soil and groundwater pollution from BTEX*

Dahle, S., Savinov, V.M., Matishov, G.G., Evenset, A., Kristoffer, N., 2002, *Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in bottom sediments of the Kara Sea shelf, Gulf of Ob and Yenisei Bay*, Elsevier

Daling, P.S., Farkness, L.G., Asger, B. Hansen and Scott, A. Stout, *Improved and standardized methology for oil spill fingerprinting*

EPA Office of Emergency and Remedial response, *The behavior and effects of oil spills in aquatic environments*

Faust, C.R. and Montroy, M.O., 1996, *How to effectively recover free product at leaking underground storage tanks sites: A guide for state regulators*, EPA/510/R/96/001, USEPA, Office of Underground Storage Tanks, OSWER, National Risk Management Research Laboratory, ORD

Gidakos, E., Aivalioti, 2004, *Application of a monitoring & remediation program on the polluted aquifer of an oil refinery site*, Protection and Restoration of the Environment VII, Mykonos 2004

Gidarakos, E., Thomas, J., Gaglias, I., Lambrinoudis, D., *Bioslurping treatment for subsurface contamination*, Hellenic Petroleum Aspropyrgos Refinery

Gidarakos, E., MacCarthy, K., Uhler, A., Naymik, T., 1997, *Identification of Subsurface Hydrocarbon Products at the Aspropyrgos Refinery*, Batelle Report

Golder Associater Inc., 1999, *Groundwater protection issues and risks within the cross-valley sole source aquifer area from proposed pipeleine*, Rednom, Washington
Hsin-yu Shan, *Transport of NAPLs in vadose zone*, National Chiao Tung University

Hunt, J.R., Sitar, N. and Udelli, K.S., 1988, *Non aqueous phase liquid transport and cleanup, I Analysis of mechanisms*: Water Resources Research, v.24, no 8, p 1247-1258

Landmeyer, J.E., Chapelle, F.H., Bradley, P.M., Pankow, J.F., Church, C.D. and Tratnyek, P.G., 1998, *Fate of MTBE relative to benzene in agasoline-contaminated aquifer*, Growndwater Monit. Rem., pp 113-122

Menendez, J.C., Sanchez, M.L., Uria, J.E., Martinez, E., Sanz-Medel, A., 2000, *Static headspace, solid-phase microextraction and headspace solid-phase microextraction for BTEX determination in aqueous samles by gas chromatography*

Murata Akihiro, Shibata Shozo, Saito Mika, 2001, *Continuous analyzer for volatile organic compounds in air and water*, Yokohama Technical Report, English edition, No 31

Naval Facilities Engineering Center, 1998, *Application guide for bioslurping*, vol I,II, Technical Memorandum, TM-2301-ENV

Newell, C.J., Acree, S.D., Ross, R.R. and Huling, S.G., 1995, *Light non aqueous phase liquids*, U.S Environmental Protection Agency, Ada, Oklahoma

Newell, C.J., Connor, J.A., 1998, *Characteristics of dissolved hydrocarbon plumes: Results from four studies*, API technical transfer bulletin, American Petroleum Institute, Washington DC, 8pp

Parsons, E.S., 1996, *Draft work plan for determining LNAPL weathering at various fuel release sites*, for the Air Force for Environmental Excellence, Brooks Air Force Base, San Antonio, Texas Denver, October

Pasadakis, N., Xekoukoulotakis, N., *Gas chromatography analysis of crude oils with thermal extraction sampling*

Wang, Z., Fingas, M. and Page, D.S., 1999, *Oil spill identification*: Journal of Chromatography, v.A 842, p. 369-341

Wang, Z., Fingas, M.F., 2003, *Marine Pollution Bulletin*, p. 423-452

Wigger, W.W., Torkelson, B.E., *Petroleum hydrocarbon fingerprinting- Numerical interpretation developments*, Tulsa, Oklahoma

ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ:

<http://www.moorlandschool.co.uk/earth/oilrefinery.htm>]

<http://science.howstuffworks.com/oil-refining5.htm>

http://encarta.msn.com/media_461531189/Oil_Refining_and_Fractional_Distillation.htm

<http://www.cepis.ops-oms.org/muwww/fulltext/repind46/transport/transport.html>

<http://www.shu.ac.uk/schools/sci/chem/tutorials/molspec/beers1.htm>

<http://www.restekcorp.com/59887A.pdf>]

<http://www.humble-inc.com/tepi.htm>]

<http://www.sd.cr.usgs.gov/nawqa/vocns.htm>

<http://oiltracers.com/casestudy.html>

<http://oiltracers.com/enviro.html>

http://www.accustandard.com/asi/pdfs/epa_methods.htm

<http://www.twdb.state.tx.us/publications/reports/GroundWaterrEPORTS/R360AERC/Ch11.pdf>

http://www.mfe.govt.nz/publications/hazardous/gas_guide_aug97/gas_1_aug97.pgf

http://www.kustbevakningen.se/ra/retjanst/sampling_course/pgf/4lab.pdf

<http://www.lehigh.edu/~dgb3/CE381-478/Coleman.ppt>

<http://www.uscg.mil/hq/g-m/nmc/response/stats/summary.htm>

<http://www.epa.gov/oilspill/pdfs/chap1.pdf>

<http://www.apppsci.com/publications/pdfs/SpauldingBlowout.pdf>

<http://www.epa.gov/superfund/sites/bioremediation.pdf>

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α

Στο παράρτημα αυτό επισυνάπτονται οι χάρτες με την κάτοψη του διυλιστηρίου, στην οποία απεικονίζονται τα πηγάδια που έχουν ανοιχτεί κατά τη διάρκεια του προγράμματος άντλησης.

Με κόκκινο χρώμα είναι μαρκαρισμένα τα πηγάδια από τα οποία συλλέξαμε δείγματα υπογείου νερού (**RW-16, RW16-1, 3-1, 3-2, 3-3, 3-8, 3-10**), ενώ με πράσινο χρώμα τα πηγάδια δειγματοληψίας ελεύθερης ελαιώδους φάσης (**3-4, 19A-4, MW2-1, RW5, RW2, RW29**)

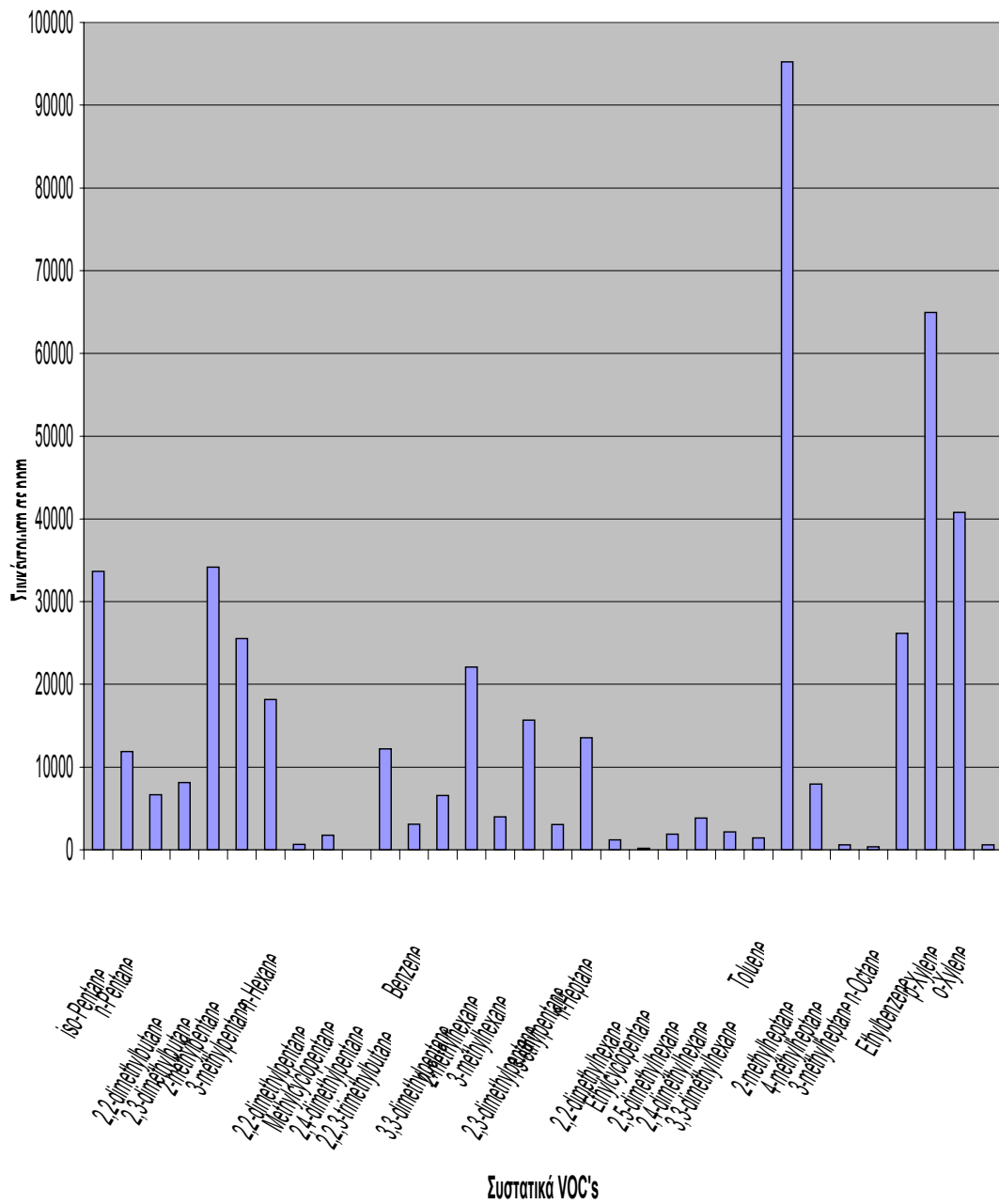
Τα πηγάδια αυτά οριοθετούν την περιοχή μελέτης, η οποία βρίσκεται στο νοτιοανατολικό τμήμα του διυλιστηρίου.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β

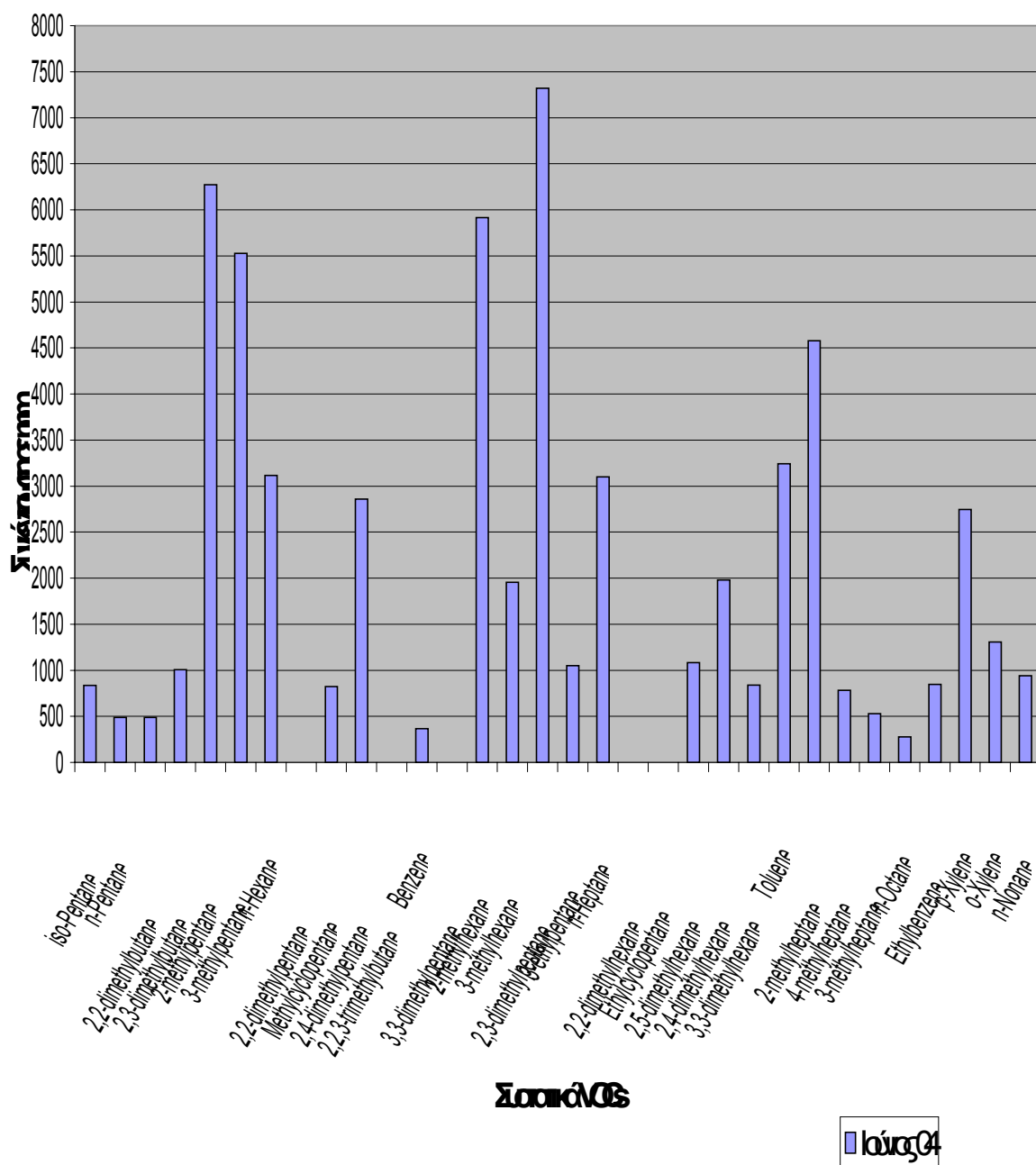
Στο παράρτημα αυτό επισυνάπτονται οι πίνακες και τα διαγράμματα που προέκυψαν από την επεξεργασία των χημικών αναλύσεων των δειγμάτων στο εργαστήριο

Δείγμα υπογείου νερού	Μακροσκοπική περιγραφή
RW 16	Χρωματισμένο κίτρινο, θολό, με δυσάρεστη οσμή πετρελαίου και λεπτό ελαιώδες φιλμ να επιπλέει
RW 16-1	Ελαφρώς χρωματισμένο κίτρινο, διαυγές και χωρίς αιωρήματα αλλά με έντονη οσμή
3-1	Κίτρινο χρώμα, έντονη οσμή, θολό, με αιωρήματα και λεπτό ελαιώδες φιλμ που επιπλέει
3-2	Χρώμα ωχρό, λίγο θολό και με έντονη πετρελαιοκή οσμή
3-3	Χρωματισμένο ελαφρώς κίτρινο, σχετικά διυγές και με έντονη οσμή
3-8	Χρώμα ωχρό, διαυγές χωρίς αιωρήματα και με ελαφριά οσμή
3-10	Άχρωμο, διαυγές, χωρίς ιδιαίτερα αισθητή τη μυρωδιά του πετρελαίου

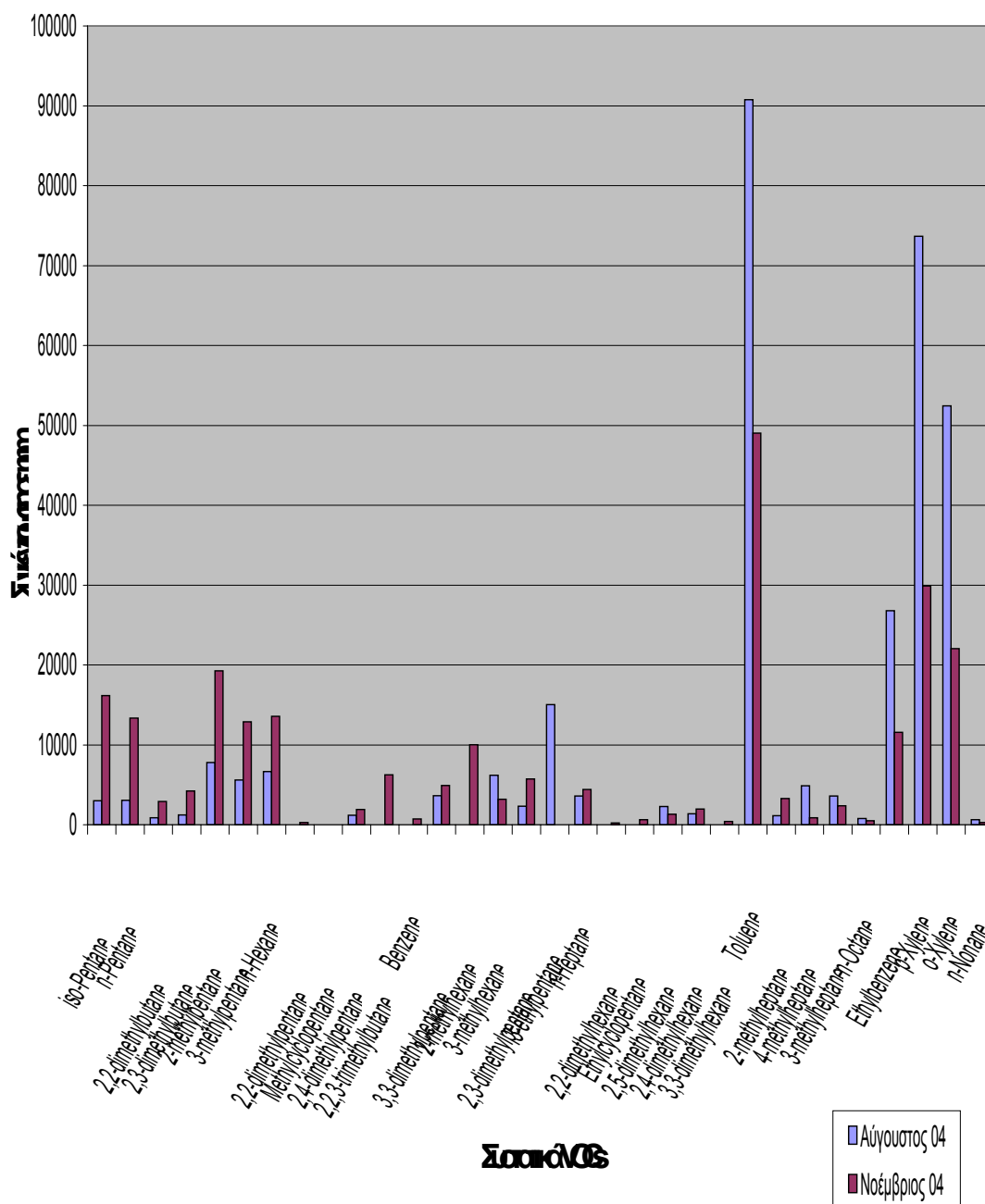
Πηγάδι 19Α-4



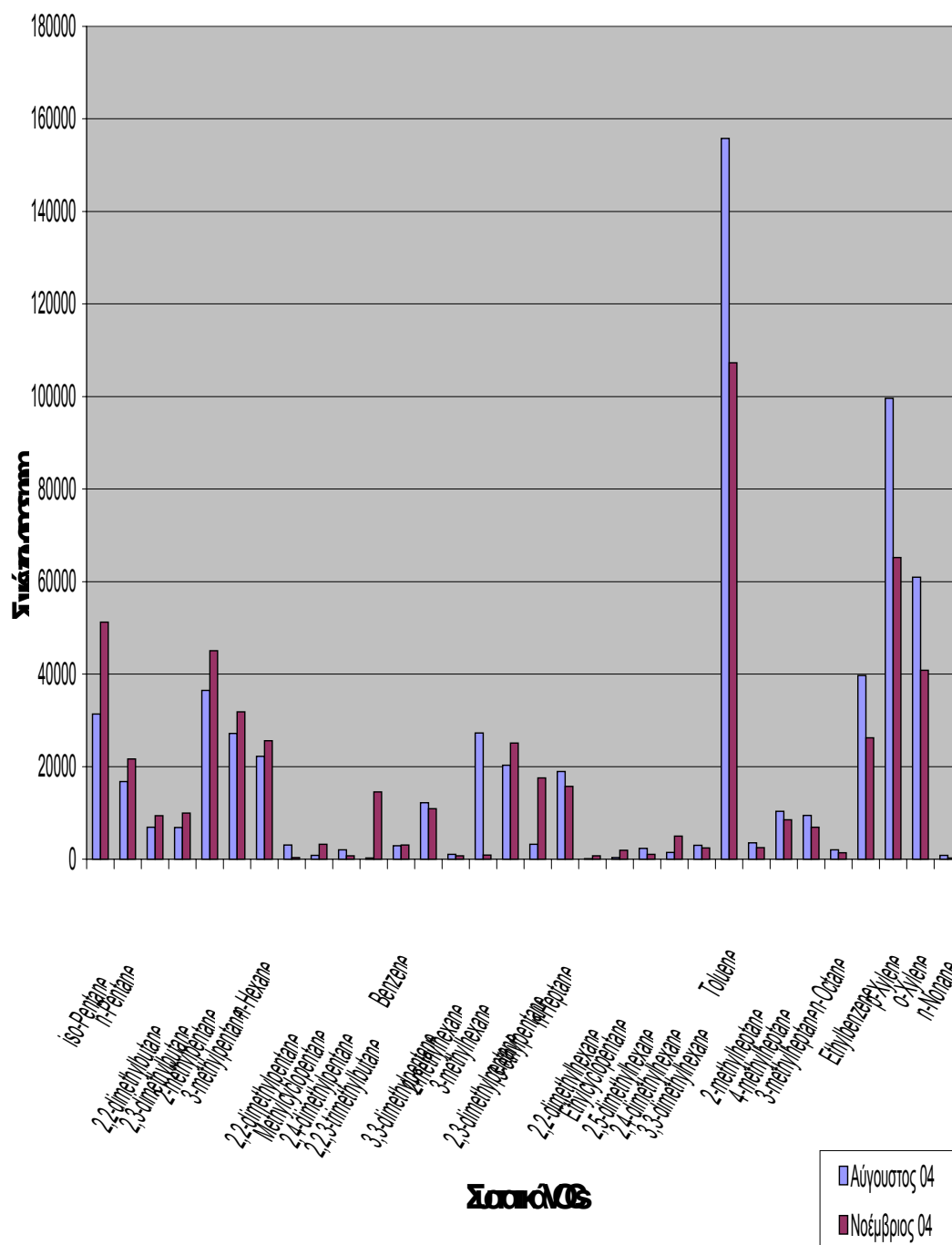
Πηλ34



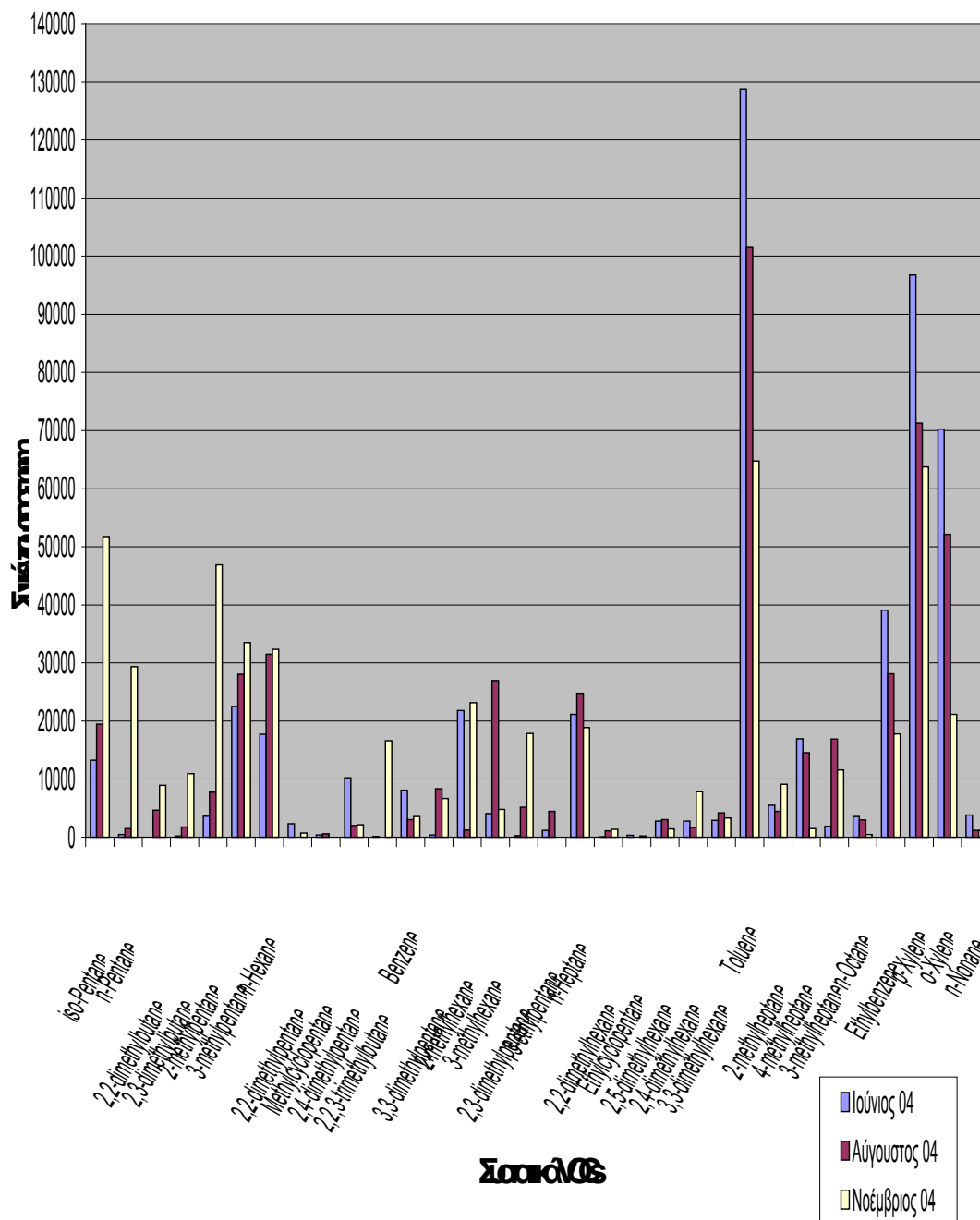
Πηγάδι MW2-1



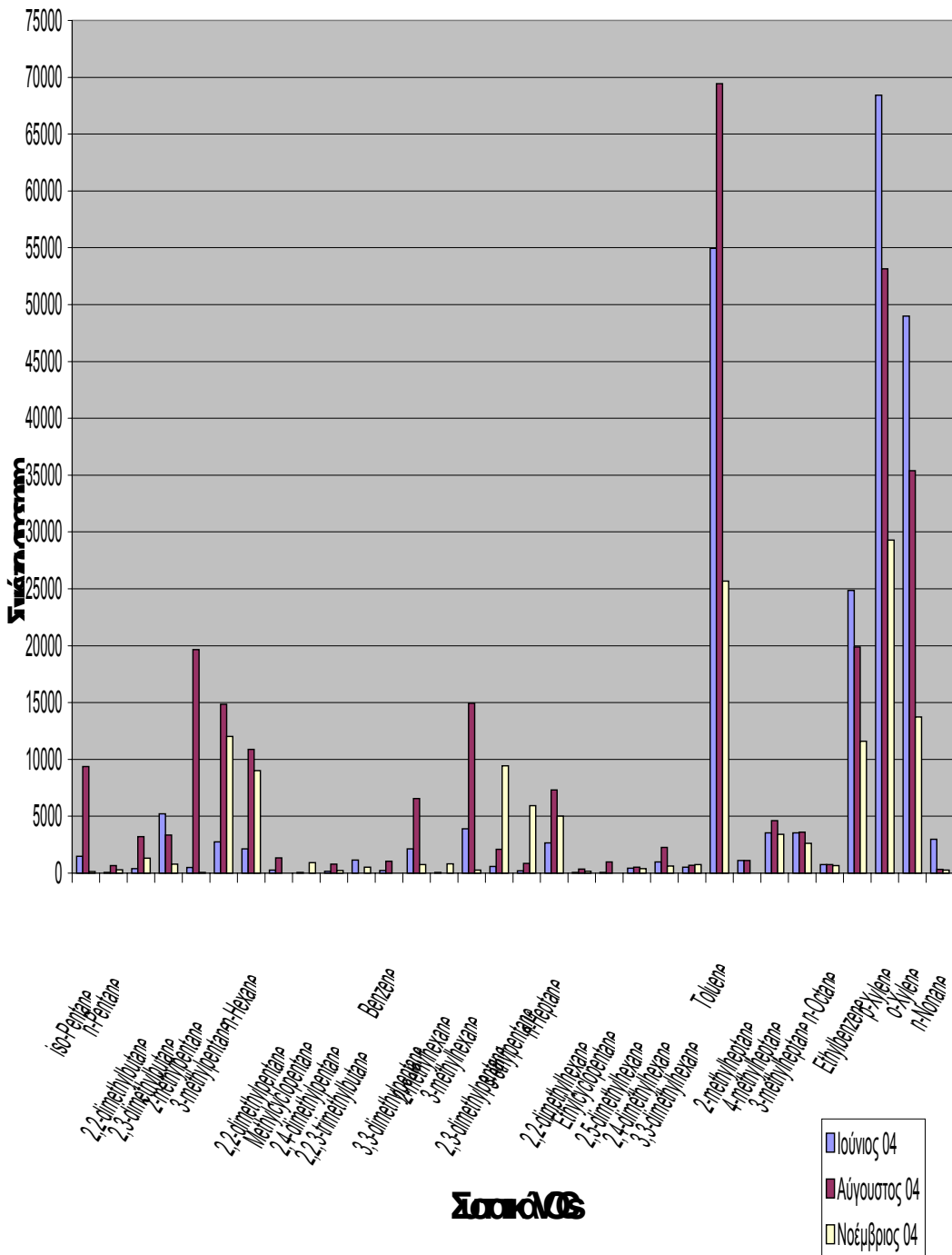
Πηγάδι RW2



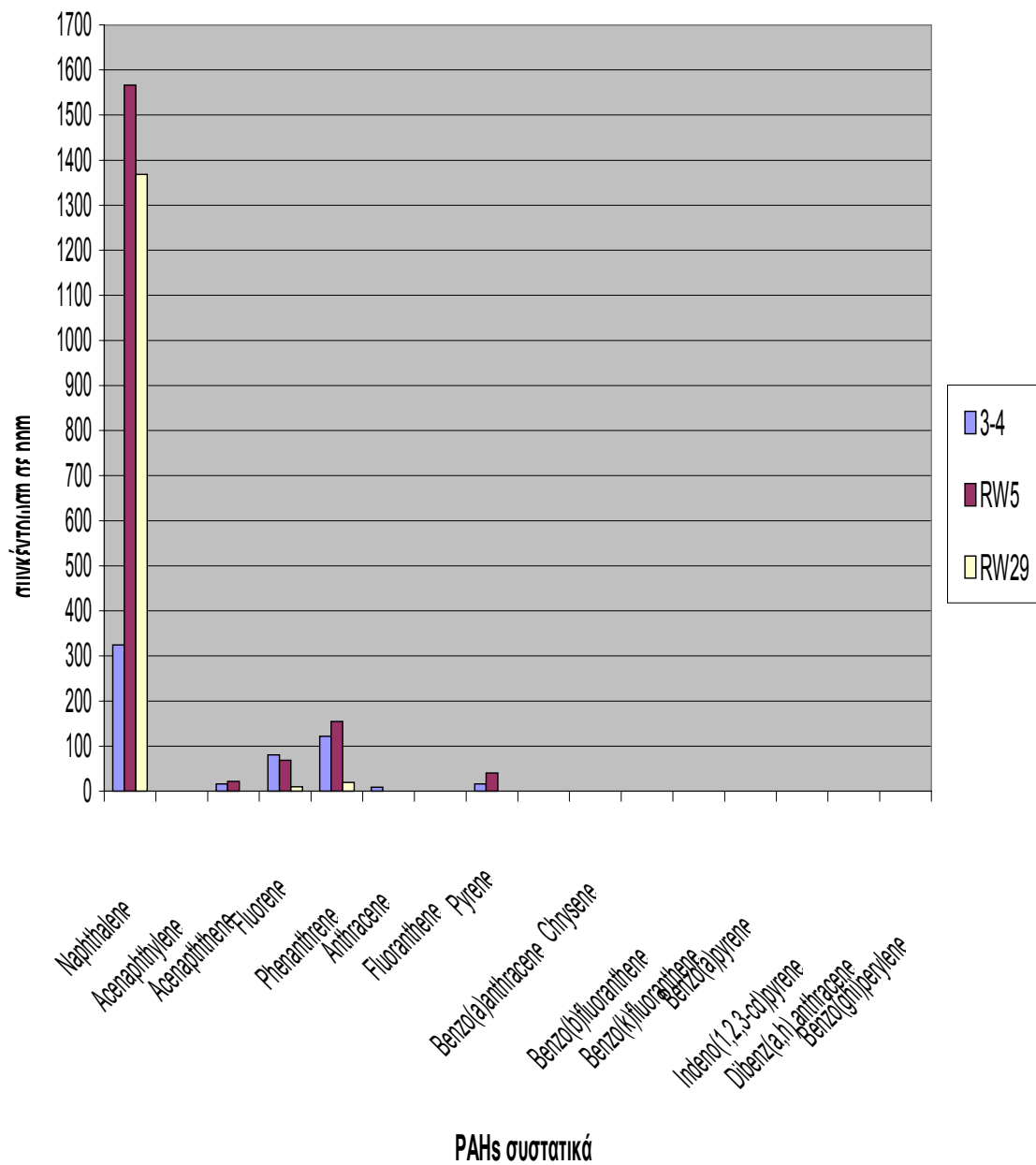
Πηγάδι RW29



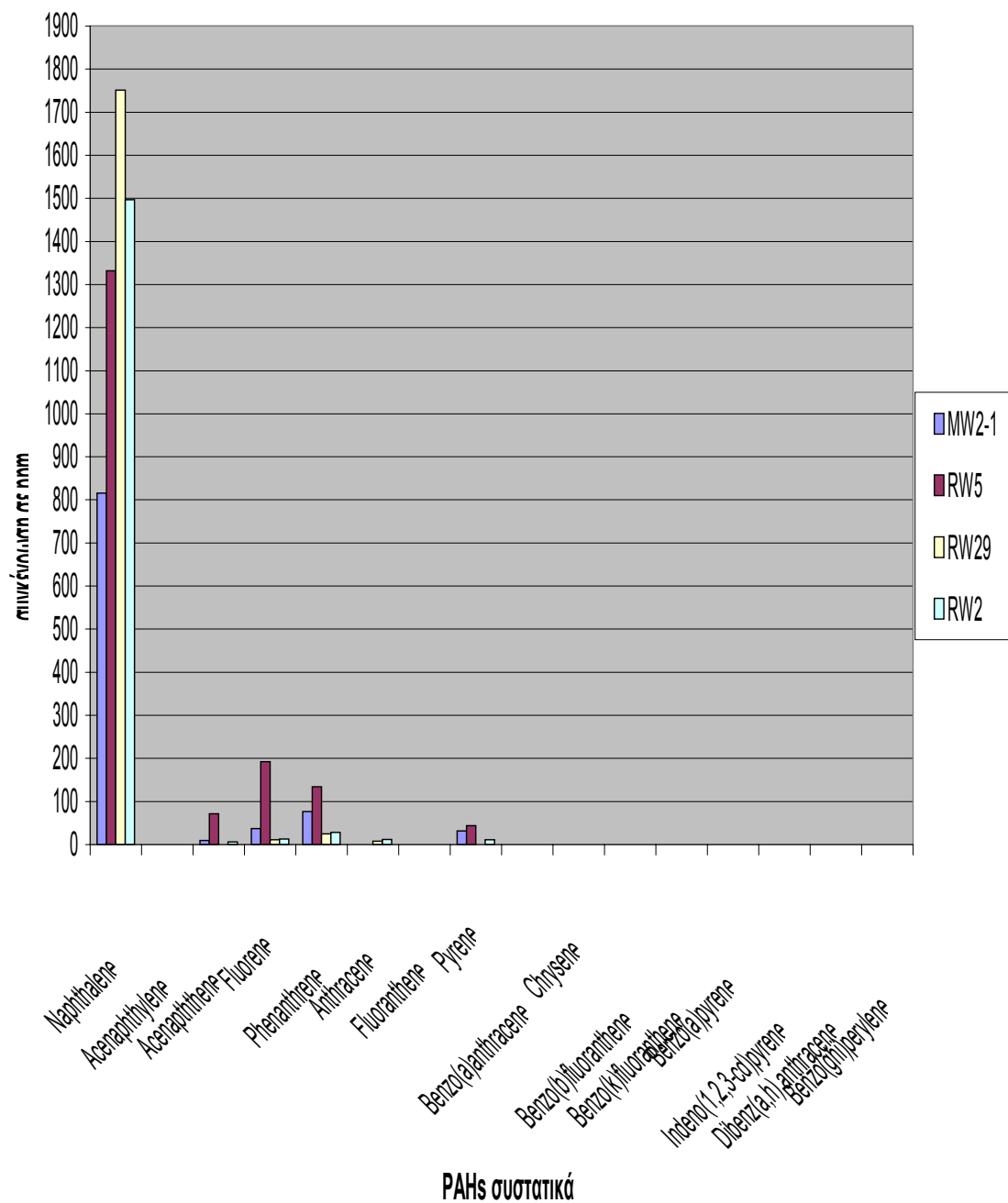
Πηγάδι RW5



Κατανομή PAHs 1ής δειγματοληψίας



Κατάβαση PAHs



ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ

Στο παράρτημα αυτό επισυνάπτονται τα χρωματογραφήματα που προέκυψαν από τις χημικές αναλύσεις των δειγμάτων.

Ειδικότερα, παρατίθενται:

- Τα χρωματογραφήματα 12 προϊόντων του διυλιστηρίου,
- Τα χρωματογραφήματα από την ανάλυση fingerprinting στα δείγματα ελεύθερης ελαιώδους φάσης. Επιπρόσθετα με τα χρωματογραφήματα των δειγμάτων από τις δειγματοληψίες του Ιουνίου και του Αυγούστου 2004, χρησιμοποιήθηκαν και παρουσιάζονται και τα χρωματογραφήματα των αντίστοιχων δειγμάτων από μια παλαιότερη δειγματοληψία του Σεπτεμβρίου 2003, εκτός του πλαισίου της παρούσας εργασίας. Τούτο αποσκοπεί στη σαφέστερη ταυτοποίηση της ελαιώδους φάσης
- Τα χρωματογραφήματα των αναλύσεων των VOCs της ελεύθερης φάσης με τη μέθοδο της θερμικής εξαγωγής για τις 3 δειγματοληψίες (Ιούνιος 2004, Αυγούστος 2004, Νοέμβριος 2004)
- Τα χρωματογραφήματα των αναλύσεων των PAHs της ελεύθερης φάσης με τη χρήση GC-MS για τις 2 δειγματοληψίες (Ιούνιο 2004, Νοέμβριος 2004)

