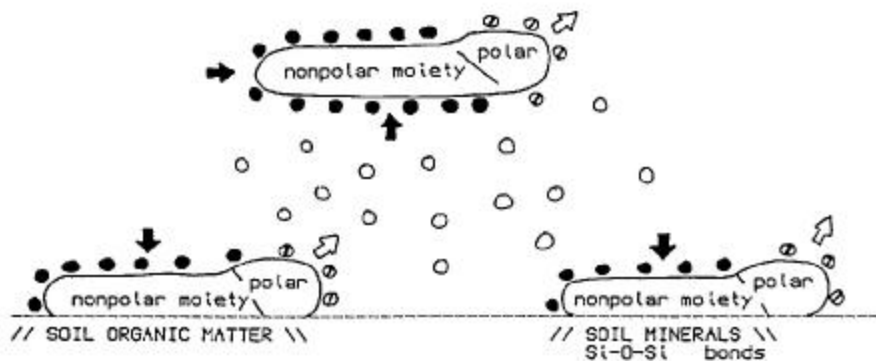


Α.Τ.Ε.Ι. ΠΑΤΡΑΣ
ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΙΑΣ

**ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΜΕ ΘΕΜΑ :**

**ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΔΙΑΔΟΣΗΣ
ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ ΣΤΟ ΥΠΕΛΑΦΟΣ**



ΥΠΕΥΘΥΝΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ :
ΘΕΟΔΩΡΟΠΟΥΛΟΥ ΜΑΡΙΑ

ΟΙ ΣΠΟΥΔΑΣΤΕΣ :
ΔΗΜΑΚΟΠΟΥΛΟΥ ΕΛΕΝΗ
ΣΤΑΥΡΟΠΟΥΛΟΥ ΒΙΚΤΩΡΙΑ
ΤΣΑΓΚΑΡΗΣ ΜΙΧΑΗΛ

ΠΑΤΡΑ-ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ 2004

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

<i>Πρόλογος</i>	3
<i>Κεφάλαιο 1^ο</i>	4
<i>Κεφάλαιο 2^ο</i>	38
<i>Κεφάλαιο 3^ο</i>	63
<i>Κεφάλαιο 4^ο</i>	71
<i>Κεφάλαιο 5^ο</i>	107
<i>Κεφάλαιο 6^ο</i>	152
<i>Κεφάλαιο 7^ο</i>	205
<i>Κεφάλαιο 8^ο</i>	230
<i>Κεφάλαιο 9^ο</i>	276
<i>Κεφάλαιο 10^ο</i>	301
<i>Κεφάλαιο 11^ο</i>	322

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η πτυχιακή εργασία αυτή αποτελεί μια πλήρη αναφορά των μηχανισμών διάδοσης φυτοφαρμάκων στο υπέδαφος. Θα αναφερθούν διαδικασίες μεταφορών που περιλαμβάνουν οργανικές χημικές ουσίες καθώς και τα χαρακτηριστικά διαχωρισμού διαφόρων υδατοδιαλυτών συστημάτων. Στην προσπάθειά μας αυτή, εκτός των άλλων, ερευνώνται η συμβολή των ορυκτών επιφανειών στην υδροφοβική προσρόφηση και παράλληλα η προσρόφηση μη ιοντικών οργανικών ενώσεων στα χώματα- ιζήματα. Τέλος, λαμβάνοντας υπ' όψιν τη χημική ανάλυση των ουσιών και τις παραμέτρους που επηρεάζουν τη συμπεριφορά τους αναπτύσσουμε τις θεωρητικές εκτιμήσεις.

Ευχαριστούμε ιδιαίτερα τους αθρόατους που συνέβαλαν στην ολοκλήρωση αυτής της πτυχιακής εργασίας και την αφιερώουμε στις οικογένειές μας για την ηθική τους υποστήριξη.

Πάτρα, Σεπτέμβριος 2004

*Δημακοπούλου Ελένη
Σταυροπούλου Βικτωρία
Τσάγκαρης Μιχαήλ*

1 Θεωρητικές εκτιμήσεις της λήψης χωρισμάτων των μη ιονικών οργανικών ενώσεων από την εδαφολογική οργανική ουσία

Cary T. Chiou

Αμερικανική Γεωλογική έρευνα Ντένβερ, Κολοράντο

Η έκταση της προσρόφησης από το χώμα (ίζημα) είναι επακόλουθη στη δραστηριότητα και την καταστροφή των οργανικών ρύπων και των φυτοφαρμάκων στο περιβάλλον. Ενώ οι έρευνες για τους παράγοντες που ελέγχουν την λήψη των οργανικών ενώσεων από τα χώματα έχουν αποκαλύψει μερικά σημαντικά γεγονότα μεταξύ της δεκαετίας του '50 και του '70, εν τω μεταξύ υπήρξε μια αυξανόμενη χρήση των φυτοφαρμάκων, καμία γενική συμφωνία δεν επιτεύχθηκε σχετικά με τον μηχανισμό. Από την δεκαετία του '70, αυτός ο τομέας της έρευνας έχει γίνει πιο σημαντικός λόγω της δημόσιας ανησυχίας σχετικά με την πιθανότητα της περιβαλλοντικής μόλυνσης από μια ευρεία ποικιλία των οργανικών μολυσματικών παραγόντων. Ως αποτέλεσμα αυτής της συνεχόμενης προσπάθειας, αυτός ο τομέας της έρευνας παρέχει τώρα μια παγιωμένη άποψη της προσροφητικής αλληλεπίδρασης μεταξύ των οργανικών ενώσεων και των χωμάτων.

Προκειμένου να εκτιμηθεί πλήρως η ευρεία ποικιλία των φαινομένων προσρόφησης για τις οργανικές ενώσεις στο χώμα, είναι σημαντικό να αναγνωρίζεται η ετερογενής φύση του χώματος (δηλ., τη σύνθεση της οργανικής ουσίας και του ορυκτού θέματος στις διάφορες αναλογίες) σε απάντηση στους μεταβλητούς όρους συστημάτων. Είναι γνωστό από τις προηγούμενες μελέτες ότι η προσρόφηση των μη ιονικών οργανικών ενώσεων από το χώμα στα υδάτινα συστήματα ελέγχεται κυρίως από το περιεχόμενο οργανικής ουσίας του χώματος (Sherburne & Freed, 1954 Bailey & White, 1964; Goring, 1967; Lambert, 1968;

Hamaker & Thompson, 1972; Saltzman και λοιποί, 1972; Savage & Wauchope, 1974; Filonow και λοιποί, 1976; Browman & Chesters, 1977; Felset & Dahm, 1979; Chiou και λοιποί, 1979, 1983; Karickhoff και λοιποί, 1979; Karickhoff, 1981; Kenaga & Goring, 1980; Means και λοιποί, 1982). Σε αντίθεση, η προσρόφηση από ξηρά και σχεδόν κορεσμένα χώματα από τους μη πολικούς οργανικούς διαλύτες (Hance, 1965; Mills & Biggar, 1969 Yaron & Saltzman, 1972 Chiou και λοιποί, 1985) και από την εξάτμιση (Stark, 1948; Jurinak, 1957a, b; Call, 1957; Chiou & Shoup, 1985) καθορίζεται κυρίως από τον ορυκτό τύπο και το περιεχόμενό τους. Το επίκεντρο του προβλήματος βρίσκεται, επομένως, στον χαρακτηρισμό των μηχανικών λειτουργιών της εδαφολογικής οργανικής ουσίας και της ουσίας του ορυκτού στη λήψη του οργανικού μίγματος υπό τις διάφορες συνθήκες συστημάτων.

Στο ακόλουθο κείμενο που πραγματεύεται την μηχανική λειτουργία της εδαφολογικής οργανικής ουσίας και των μεταλλευμάτων, μερικοί συγκεκριμένοι όροι αναφέρονται συχνά στις σχετικές περιπτώσεις. Ο όρος απορρόφηση χρησιμοποιείται για να δείξει τη λήψη μιας διαλυτής ουσίας από το χώμα (ή από ένα συστατικό του χώματος) χωρίς αναφορά σε έναν συγκεκριμένο μηχανισμό. Ο όρος προσρόφηση αναφέρεται στη συμπύκνωση των ατμών ή των διαλυτών ουσιών (και τα δύο αναφέρονται ως προσροφούμενες ουσίες) στις επιφάνειες ή τους εσωτερικούς πόρους ενός στερεού (προσροφητικό) από τις φυσικές ή χημικές συνδεόμενες δυνάμεις. Σε αντίθεση με την προσρόφηση, ο όρος διαχωρισμός ή χωρισμός χρησιμοποιείται για να δείξει μια λήψη στην οποία η απορροφούμενη οργανική χημική ουσία διαπερνά το δίκτυο ενός οργανικού μέσου από δυνάμεις κοινές με τη λύση (π.χ., από δυνάμεις Van Der Waals). Ο διαχωρισμός είναι ανάλογος με την εξαγωγή μιας οργανικής ένωσης από το νερό σε μια οργανική φάση. Όταν η οργανική φάση είναι ένα στερεό (π.χ., εδαφολογική οργανική ουσία), ο

διαχωρισμός διακρίνεται για την προσρόφηση από την ομοιογενή διανομή του απορροφημένου υλικού μέσω του ολικού όγκου της στερεάς φάσης.

Στις προηγούμενες μελέτες της προσρόφησης των φυτοφαρμάκων ή των ρύπων από το χώμα, το χώμα θεωρήθηκε συχνά ως ενιαίο προσροφητικό, ή μικτό προσροφητικό, σε αναλογία με μερικά σαφώς καθορισμένα προσροφητικά. Παρ' όλο που αυτή η άποψη αφορά ένα μεγάλο μέρος των στοιχείων προσρόφησης (των μη ιονικών φυτοφαρμάκων με ξηρά (ή σχεδόν κορεσμένα) χώματα, συναντά δυσκολία στην προσπάθεια να ερμηνευθούν τα αποτελέσματα με τα διαποτισμένα με νερό χώματα (σημειώστε εδώ ότι η περιεκτικότητα του κορεσμένου χώματος σε νερό δεν καθορίζεται με βάση τη χωρητικότητα του εδάφους, αλλά από την περιεκτικότητά του σε υγρασία σε ισορροπία με τους υδρατμούς στην 100% σχετική υγρασία). Ο προσροφητικός χαρακτήρας του χώματος αναγνωρίστηκε αναμφίβολα, παραδείγματος χάριν, από μη-γραμμικούς ισόθερμους, και καταστολή από το νερό, στη λήψη ατμού του μεθυλικού βρωμιδίου (Chisholm & Koblitsky, 1943), chloropicrin (Stark, 1948), διβρωμοδιαιθυλενίου (Hanson & Nex, 1953 Wade, 1954), και βενζόλιο και μονοχλωροβενζόλια (Chiou & Shoup, 1985) από τα ξηρά χώματα και τους αργίλους. Ομοίως, η λήψη παραθείου και λιντανίου (εντομοκτόνο) από το εξάνιο των χωμάτων αποδείχτηκε ότι επηρεάζεται από την υγρασία του εδάφους (Yaron & Saltzman, 1972; Chiou και λοιποί, 1985). Αυτά τα αποτελέσματα είναι χαρακτηριστικά της επιφάνειας προσρόφησης.

Τα στοιχεία προσρόφησης στο υδάτινο σύνολο συστημάτων (ή για τα διαποτισμένα με νερό χώματα) επιδεικνύουν μοναδικά χαρακτηριστικά γνωρίσματα. Ειδικότερα, όπως δηλώνεται, η λήψη ποσότητας του χώματος για τις δεδομένες ενώσεις συσχετίζεται πολύ με το περιεχόμενο οργανικής ουσίας του χώματος. Η λήψη των οργανικών

ατμών από τα υγρά χώματα παρουσιάζει παρόμοια αποτελέσματα (Wade, 1954 Leistra, 1970). Οι ισόθερμες ισορροπίας προσρόφησης του μίγματος στα ενυδατωμένα χώματα είναι όλες ουσιαστικά γραμμικές (Wade, 1954 Swoboda & Thomas, 1968 Leistra, 1970 Yaron & Saltzman, 1972 Chiou και λοιποί, 1979 ..1983 ..1985 Karickhoff και λοιποί, 1979), και δεν εξαρτώνται άμεσα από τη θερμοκρασία, δίνοντας μόνο τη σχετικά μικρή εξωθερμική θερμότητα (Mills & Biggar, 1969 ιστίο & Cliath, 1970 Yaron & Saltzman, 1972 Hamaker & Thompson, 1972 Pierce και λοιποί, 1974 Chiou και λοιποί, 1979, 1985). Επιπλέον, η εδαφολογική λήψη των δυαδικών οργανικών διαλυτών ουσιών από το νερό δεν παρουσιάζει κανέναν προφανή ανταγωνισμό μεταξύ της διαλυμένης ύλης σε αντίθεση με τα ισχυρά ανταγωνιστικά αποτελέσματα που αναγνωρίζονται από τη λήψη χώματος στη φάση της εξαέρωσης ή από οργανικούς διαλύτες.

Σύμφωνα με τα χαρακτηριστικά προσρόφησης όπως περιγράφονται, είναι σαφές ότι το χώμα συμπεριφέρεται διαφορετικά στα ξηρές και υγρές περιοχές, στις οποίες τα εδαφολογικά ορυκτά και οργανικά συστατικά παρουσιάζουν διαφορετικά αποτελέσματα στην εδαφολογική λήψη. Ενώ τα στοιχεία προσρόφησης με ξηρά και σχεδόν κορεσμένα χώματα είναι αναμφισβήτητα σε συμφωνία με την προσροφητική φύση της ορυκτής ουσίας, τα στοιχεία στα υδάτινα συστήματα (δηλ., για τα ενυδατωμένα χώματα) δεν είναι συμβατά με τα κριτήρια μιας διαδικασίας προσρόφησης.

Ο Chiou και λοιποί (1979,1981,1983,1984) έλαβαν υπόψη τα στοιχεία προσρόφησης στα υδάτινα συστήματα και παρουσίασαν τα στοιχεία για τον θεωρούμενο χωρισμό (αύξηση διαλυτότητας) των μη ιονικών οργανικών ενώσεων στην οργανική ουσία του χώματος ως σημαντικότερη διαδικασία της εδαφολογικής λήψης από το νερό. Εκτός από την αναγνωρισμένη εξάρτηση της εδαφολογικής προσρόφησης στο

περιεχόμενο της οργανικής ουσίας, παρατηρήθηκε ότι οι ισόθερμες ισορροπίας στο νερό είναι ουσιαστικά γραμμικές μέχρι τις υψηλές σχετικές συγκεντρώσεις (αναλογίες των συγκεντρώσεων ισορροπίας στις διαλυτότητες της διαλυτής ουσίας)· επιπλέον, οι θερμότητες ισορροπίας της προσρόφησης για τις διαλυτές ουσίες είναι λιγότερο εξωθερμικές από τις θερμότητες της συμπύκνωσης διαλυτής ουσίας από το νερό (δηλ., η αντίστροφη θερμότητα της λύσης), και το σύστημα παρουσιάζει μια έλλειψη ανταγωνισμού διαλυτής ουσίας. Η ανικανότητα του εδαφολογικού ορυκτού μέρους να προσροφηθούν οι μη ιονικές οργανικές ενώσεις από το νερό αποδίδεται στη ισχυρή αλληλεπίδραση διπόλων των ορυκτών με το νερό, το οποίο αποκλείει τις οργανικές ενώσεις από αυτήν την μερίδα του χώματος. Σύμφωνα με την υπόθεση της διαλυτής ουσίας που χωρίζεται σε οργανική ουσία ως κυρίαρχος μηχανισμός της εδαφολογικής λήψης, οι διαλυτές ουσίες με τις χαμηλότερες διαλυτότητες σε νερό ως υγρά ή ως υπερψυγμένα υγρά παρουσιάζουν τους υψηλότερους συντελεστές ισορροπίας προσρόφησης (K_{om}) αλλά χαμηλότερες περιοριστικές ικανότητες προσρόφησης. Με την εφαρμογή του προτύπου Flory- Huggins για να αποτελέσουν τη διαλυτότητα της διαλυτής ουσίας (άμορφη) εδαφολογική οργανική φάση, Chiu et al (1983), καθιέρωσαν μια εξίσωση χωρισμάτων για να αποτελέσουν τα μεγέθη των παρατηρηθέντων συντελεστών προσρόφησης. Αυτή η ανάλυση οδήγησε στην αναγνώριση ότι ο αρχικός παράγοντας που έχει επιπτώσεις στους συντελεστές προσρόφησης των ελαφρώς υδροδιαλυτών οργανικών ενώσεων είναι η διαλυτότητα του μίγματος (ως υγρά ή υπερψυγμένα υγρά) στο νερό. Ο συχνά παρατηρηθείς εμπειρικός συσχετισμός μεταξύ του συντελεστή προσρόφησης (K_{om}) και του συντελεστή χωρισμάτων οκτανόλης - ύδατος (K_{ow}) αναγνωρίστηκε για να είναι μόνο μια συνέπεια του γεγονότος ότι η

διαλυτότητα του νερού είναι ο σημαντικότερος καθοριστικός παράγοντας των τιμών K_{om} και K_{ow} (Chίου και λοιποί, 1982 , 1983).

Τα διαφορετικά χαρακτηριστικά προσρόφησης με ξηρό και υγρό χώμα μπορούν έτσι να συμφιλιωθούν με το γεγονός ότι το χώμα συμπεριφέρεται ως διπλό απορροφητικό υλικό, στο οποίο η ορυκτή ουσία λειτουργεί ως συμβατικό προσροφητικό στερεό και η οργανική ουσία ως μέσο χωρισμάτων (Chίου & Shour, 1985 Chίου και λοιποί, 1985). Στο υδατικό διάλυμα, η προσρόφηση των οργανικών ενώσεων από τα ορυκτά εμποδίζεται από το νερό και ως εκ τούτου η εδαφολογική λήψη αποτελείται κυρίως από το διαχωρισμό της διαλυτής ουσίας στην εδαφολογική οργανική ουσία. Η ισχυρή προσρόφηση ατμού από το ξηρό χώμα και τη διαδοχική καταστολή από την υγρασία αποδίδεται στην ορυκτή προσρόφηση που υπερισχύει της ταυτόχρονης λήψης με το χωρισμό στην εδαφολογική οργανική ουσία.

Με τον προηγούμενο συνοπτικό απολογισμό των λειτουργιών της εδαφολογικής οργανικής ουσίας και των ορυκτών και την επίδραση του ύδατος στην εδαφολογική λήψη, προτείνεται να σκιαγραφηθεί το θεωρητικό έδαφος για την λήψη χωρισμάτων των οργανικών ενώσεων από την εδαφολογική οργανική ουσία. Δεν θα κάνουμε καμία προσπάθεια να συζητήσουμε την προσροφητική επίδραση των εδαφολογικών ορυκτών όπως σε ξηρά και σχεδόν κορεσμένα χώματα, έχοντας κατανοήσει ότι αυτή η επίδραση ελαχιστοποιείται στο διάλυμα ύδατος για τους λόγους που παρατίθενται παρακάτω. Ανάλυση της ορυκτής προσρόφησης και του αντίκτυπού της στην κινητικότητα και τη δραστηριότητα των οργανικών ενώσεων σε ξηρά και σχεδόν κορεσμένα χώματα δίνεται αλλού (Chίου, 1989). Για να κρατήσουμε την πραγμάτευση του θέματος σε λογικά πλαίσια, θα θεωρήσουμε αρχικά τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά των οργανικών ενώσεων σαν συνηθισμένα υδατοδιαλυτά μίγματα. Στη συνέχεια, θα θεωρήσουμε το διαχωρισμό

ισορροπίας μεταξύ ενός μακρομοριακού οργανικού μέσου και του νερού, ένα σύστημα που παρέχει σε πλησιέστερη αναλογία τη λήψη διαχωρισμού από την οργανική ουσία του χώματος. Τελικά, για να επιβεβαιωθεί περαιτέρω η λήψη διαχωρισμού από την εδαφολογική οργανική ουσία, θα συζητήσουμε την λήψη ατμού μερικών οργανικών ενώσεων από τα καθαρά εδαφολογικά χουμικά οξέα σε σύγκριση με τη λήψη από την εδαφολογική οργανική ουσία όπως συνάγεται από το σύστημα χώματος – νερού.

1-1 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ ΣΤΑ ΥΔΑΤΟΔΙΑΛΥΤΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

Ο συντελεστής χωρισμάτων μιας ελαφρώς υδροδιαλυτής οργανικής ένωσης σε ένα υδατοδιαλυτό μίγμα, στο οποίο ο διαλύτης έχει μια μικρή διαλυτότητα στο νερό, μπορεί να εξαχθεί από την αναφορά στη συμβατική θεωρία λύσης για διφασικό μίγμα { Chiu και λοιποί, 1982), δίνοντας το αποτέλεσμα:

$$\log K = -\log S_w - \log \bar{V}_o^* - \log \gamma_o^* - \log (\gamma_w / \gamma_w^*)$$

όπου το K είναι ο συντελεστής χωρισμάτων διαλυτής ουσίας (δηλ., η αναλογία της συγκέντρωσης της διαλυτής ουσίας στην οργανική φάση σε αυτή στο νερό), το S_w είναι η μοριακή διαλυτότητα ύδατος της διαλυτής ουσίας ως υγρό ή υπερψυγμένο υγρό στη θερμοκρασία συστήματος (mol/L), το \bar{V}_o^* είναι ο μοριακός όγκος της διαποτισμένης με νερό οργανικής φάσης (L/mol), γ_o^* ο συντελεστής δραστηριότητας διαλυτής ουσίας (σύμβαση νόμου του Raoult) μέσα σε διαποτισμένη με νερό διαλυτική ουσία, γ_w είναι ο συντελεστής δραστηριότητας διαλυτής ουσίας στο νερό και γ_w^* είναι ο συντελεστής δραστηριότητας της

διαλυμένης ύλης στο κορεσμένο με διαλυτική ουσία νερό. Για μια διαλυτή ουσία που είναι ελάχιστα διαλυτή στο νερό, όλοι οι όροι των συντελεστών δραστηριότητας είναι σχεδόν σταθεροί. Επιπλέον, ο μοριακός όρος όγκου (\bar{V}_o^*) είναι σταθερός, κάτι το οποίο καθορίζεται από τον μοριακό όγκο του καθαρού διαλύτη διορθωμένου για τη δυνατότητα ανάμιξης ύδατος. Ο όρος $\log(\gamma_w / \gamma_w^*)$ διορθώνει για την αλλαγή (αύξηση) της διαλυτότητας στο νερό λόγω του κορεσμού του διαλύτη, ο οποίος είναι σχετικά ασήμαντος για τις διαλυτές ουσίες που έχουν την υψηλή υδατοδιαλυτότητα σε συστήματα στα οποία ο διαλύτης έχει τη μικρή διαλυτότητα στο νερό. Η χρήση υπερψυγμένης υγρής διαλυτότητας αντί για στερεή διαλυτότητα για τις στερεές διαλυτές ουσίες στην εξίσωση [1] είναι να διορθώσει το σημείο τήξης που επηρεάζει μόνο τη διαλυτότητα της διαλυμένης ύλης, αλλά όχι τον συντελεστή χωρισμάτων επειδή αυτό το φαινόμενο ακυρώνεται σε δύο διαλυτικές φάσεις (Mackay, 1977 Chίου και λοιποί, 1982).

Οι σχετικά μη υδατοδιαλυτές οργανικές διαλυτές ουσίες, μερικά σημαντικά σημεία δεν αξίζουν τίποτα. Κατ' αρχάς, τα μεγέθη του K για τις οργανικές διαλυτές ουσίες είναι καθορισμένα σε μεγάλο βαθμό από τα αμοιβαία των τιμών του S_w , παρά από τις διαλυτότητες στον οργανικό διαλύτη (δηλ., τα μεγέθη του γ_o^*). Η επίδραση του γ_o^* στο K είναι γενικά αρκετά μικρή σχετικά με αυτήν του S_w για οργανικές διαλυτές ουσίες εξ' αιτίας του υψηλού βαθμού αναμιξιμότητάς τους με τον οργανικό διαλύτη, όπως βρίσκεται συνήθως στις μη ιονικές οργανικές ενώσεις στα συστήματα οκτανόλης - νερού. Ως αποτέλεσμα, υπάρχει μια γραμμική αντίστροφη σχέση μεταξύ του $\log K_{ow}$ (οκτανόλη - νερό) και του $\log S_w$ για ένα ευρύ φάσμα χημικών κατηγοριών (Chίου και λοιποί, 1977, 1982; Mackay και λοιποί., 1980; Miller και λοιποί, 1985). Ένας κατάλογος των τιμών των $\log K_{ow}$ και $\log S_w$ για μερικές αρωματικές διαλυτές

ουσίες παρατίθεται στον πίνακα 1-1. Στο σχήμα 1-1, μια γραφική παράσταση των παρατηρηθεισών τιμών του $\log K_{ow}$ συναρτήσει των αντίστοιχων του $\log S_w$ παρουσιάζεται σε σύγκριση με την «ιδανική γραμμή», η οποία ορίζεται ως $\log K_{ow}^0 = -\log S_w - \log \bar{V}_o^*$, με το $\log \bar{V}_o^* = -0,92$ για οκτανόλη κορεσμένη σε νερό. Η διαφορά μεταξύ του $\log K_{ow}^0$ και του $\log K_{ow}$ δίνει ένα μέτρο του $\log \gamma_0^* + \log (\gamma_w / \gamma_w^*)$, ή ουσιαστικά του $\log \gamma_0^*$ εφ' όσον το $\log (\gamma_w / \gamma_w^*)$ είναι σημαντικό μόνο για εκείνες τις διαλυτές ουσίες που είναι εξαιρετικά αδιάλυτες στο νερό [όπως το DDT (διχλωρο διφαινυλικό τριχλωροαιθάνιο)].

Δεύτερον, ο συντελεστής χωρισμάτων (K) μιας ελαφρώς υδροδιαλυτής ουσίας σε ένα υδροδιαλυτό μίγμα είναι κατά ένα μεγάλο μέρος ανεξάρτητος από την συγκέντρωση της διαλυτής ουσίας. Αυτή η αλήθεια αποδίδεται στο γεγονός ότι ο συντελεστής δραστηριότητας της διαλυτής ουσίας στο διάλυμα ύδατος (που συσχετίζεται αντιστρόφως με το S_w) παραμένει σχεδόν σταθερός εάν η διαλυτότητα είναι μικρή και ότι η αξία του γ_0^* είναι γενικά μικρή και ανεπηρέαστη από τη συγκέντρωση της διαλυτής ουσίας στην οργανική φάση (λόγω της υψηλής συμβατότητας μεταξύ της διαλυτής ουσίας και του διαλύτη) (Chiou, 1981). Μπορεί έτσι να είναι αναμενόμενο ένας γραμμικός ισόθερμος, δηλ., μια γραμμική σχέση μεταξύ της συγκέντρωσης της διαλυτής ουσίας στην οργανική φάση και αυτής στην υγρή φάση, πρέπει να υπάρξει πέρα από ένα ευρύ φάσμα της συγκέντρωσης διαλυτής ουσίας σχετικά με την διαλυτότητα της διαλυτής ουσίας. Αυτό το χαρακτηριστικό γνώρισμα παρέχει μια χρήσιμη βάση για μια ισορροπία χωρισμάτων από μια ισορροπία προσρόφησης.

Table 1-1. Octanol-water partition coefficients and liquid and supercooled liquid solubilities of aromatic compounds. Reproduced from data of Chiou et al., (1982).

Compound	$\log S_w$ (mol/L)†	$\log K_{ow}$
Aniline	-0.405	0.90
<i>o</i> -Toluidine	-0.817	1.29
<i>m</i> -Toluidine	-0.853	1.40
<i>N</i> -Methylaniline	-1.28	1.66
<i>N,N</i> -Dimethylaniline	-2.04	2.31
<i>o</i> -Chloroaniline	-1.53	1.90
<i>m</i> -Chloroaniline	-1.37	1.88
Benzene	-1.64	2.13
Toluene	-2.25	2.69
Ethylbenzene	-2.84	3.15
Propylbenzene	-3.30	3.68
Isopropylbenzene	-3.38	3.66
1,3,5-Trimethylbenzene	-3.09	3.42
<i>t</i> -Butylbenzene	-3.60	4.11
Fluorobenzene	-1.80	2.27
Chlorobenzene	-2.36	2.84
Bromobenzene	-2.55	2.99
Iodobenzene	-2.78	3.25
<i>o</i> -Xylene	-2.72	2.77
<i>m</i> -Xylene	-2.73	3.20
<i>p</i> -Xylene	-2.73	3.15
Diphenylmethane	-4.07	4.14
<i>o</i> -Dichlorobenzene	-2.98	3.38
<i>m</i> -Dichlorobenzene	-3.04	3.38
<i>p</i> -Dichlorobenzene	(-3.03)	3.39
1,2,4-Trichlorobenzene	-3.57	4.02
Biphenyl	(-3.88)	4.09
2-Chlorobiphenyl	(-4.57)	4.54
3-Chlorobiphenyl	-5.16	4.95
Naphthalene	(-3.08)	3.36
2-Methylnaphthalene	(-3.69)	4.11
Phenanthrene	(-4.48)	4.57
Anthracene	(-4.63)	4.54
Pyrene	(-5.24)	5.18
Hexachlorobenzene	(-5.57)	5.50
<i>p,p'</i> -DDT	(-6.74)	6.36

† Solubilities are the 20 to 25 °C values. Numbers enclosed with parentheses are supercooled liquid solubilities, calculated based on their solid solubilities with correction of the melting point (Chiou et al., 1982).

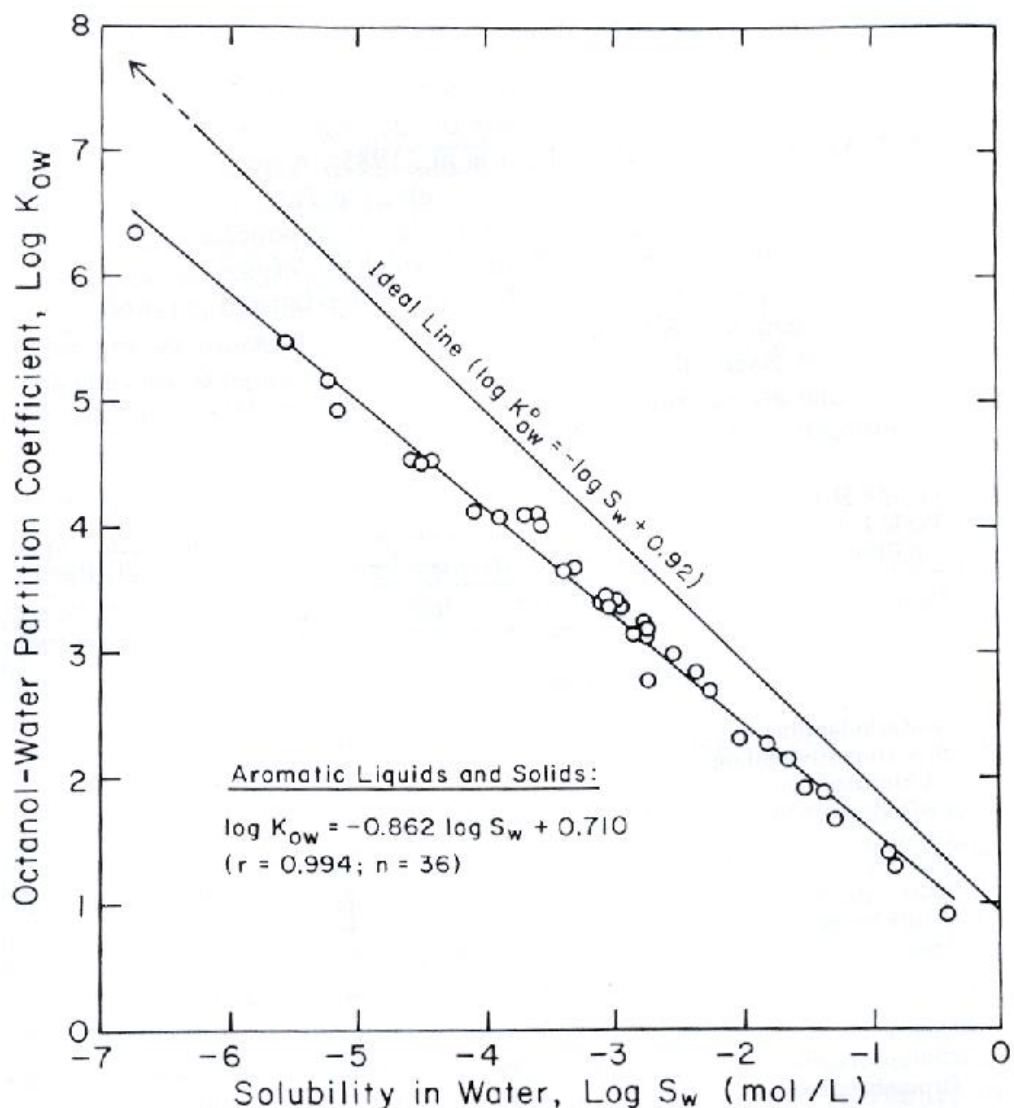


Fig. 1-1. Correlation of octanol-water partition coefficient and water solubility of aromatic liquids and solids from Table 1-1. Reproduced from Chiou et al. (1982) with permission from the American Chemical Society.

Το τρίτο ευδιάκριτο χαρακτηριστικό γνώρισμα στις ισορροπίες χωρισμάτων είναι η σχετική ανεξαρτησία των μεμονωμένων σταθερών χωρισμάτων διαλυτής ουσίας στα δυαδικά ή πολλαπλάσια συστήματα διαλυτής ουσίας, η οποία είναι γενικά παρατηρούμενη στην εξαγωγή διαλυτής ουσίας πολλαπλάσιων τμημάτων. Το χώρισμα σταθερό μιας διαλυτής ουσίας θα ήταν επηρεασμένο σημαντικά από την παρουσία άλλων διαλυτών ουσιών μόνο όταν η διαλυτότητα των διαλυτικών μέσων

επηρεάζεται σημαντικά από τις υψηλές συγκεντρώσεις των άλλων διαλυτών ουσιών. Τέτοιες περιπτώσεις είναι, εντούτοις, σχετικά σπάνιες. Σε κανονική συγκέντρωση παραδείγματος χάριν, έχει αποδειχθεί ότι οι μεμονωμένοι συντελεστές χωρισμάτων διαλυτής ουσίας στα συστήματα οκτανόλης-νερού καθορισμένη από ένα συνδυασμό διαλυτών ουσιών είναι ουσιαστικά οι ίδιοι όπως όταν καθορίζονται μεμονωμένα (Schellenberg και λοιποί, 1984). Στην προσρόφηση, ο ανταγωνισμός μεταξύ των διαλυτών ουσιών για τις επιφάνειες προσροφητικών ή για συγκεκριμένες περιοχές του προσροφητικού οδηγεί στη μείωση της ικανότητας προσρόφησης των μεμονωμένων διαλυτών ουσιών σε ένα σύστημα πολυ-διαλυτής ουσίας σχετικά με τις ικανότητές τους ως ενιαίες διαλυτές ουσίες (Manes, 1980; Everett, 1983).

Ένα άλλο μοναδικό χαρακτηριστικό που συνδέεται με τον χωρισμό των οργανικών ενώσεων σε μια οργανική φάση είναι η παρατήρηση ότι η περιοριστική ικανότητα απορρόφησης (χώρισμα) για τέτοια συστήματα τείνει να είναι μικρότερη για τις ενώσεις εκθέτοντας τους υψηλότερους συντελεστές χωρισμάτων (ή τις κλίσεις ισόθερμου). Για τις μη ιονικές διαλυτές ουσίες οι σταθερές υψηλών χωρισμάτων (και χαμηλές υδατοδιαλυτότες) τείνουν να συσχετιστούν έντονα με το μοριακό βάρος: επομένως, διαλυτές ουσίες με μεγάλα μοριακά βάρη τείνουν να έχουν μικρότερη περιοριστική ικανότητα προσρόφησης (αν και η επίδραση είναι αρκετά λιγότερο από άμεσα ανάλογη). Η αντίστροφη σχέση μεταξύ του περιορισμού της ικανότητας (στον κορεσμό ύδατος) και του μοριακού βάρους είναι αντίθετη από αυτό που θα αναμέναμε για την προσρόφηση σε ένα στερεό, όπου θα περιμέναμε είτε μια σταθερά που περιορίζει την ικανότητα προσρόφησης (για την πλήρωση πόρων, όπως σε ενεργοποιημένο C) είτε μια αύξηση στην ικανότητα προσρόφησης (για τις ανοικτές επιφάνειες). Σε αντίθεση, η μείωση της διαλυτότητας στην οργανική φάση με το αυξανόμενο

μοριακό βάρος της διαλυτής ουσίας (που ενισχύει οποιαδήποτε ασυμβατότητα μεταξύ της διαλυτής ουσίας και του οργανικού διαλύτη) είναι ότι ακριβώς θα ανέμενε κάποιος για μια διαδικασία χωρισμάτων. Αυτό το σημείο διευκρινίζεται από μια σύγκριση των διαλυτοτήτων και των συντελεστών χωρισμάτων οκτανόλης-νερού του DDT και του βενζολίου. Η τιμή του K_{ow} του DDT είναι περίπου τέσσερις φορές μεγαλύτερη από αυτήν του βενζολίου, ενώ το S_w του DDT ως υπερψυγμένο υγρό είναι περίπου πέντε φορές μικρότερο από αυτό του βενζολίου. Ενώ το DDT έχει κάποια διαλυτότητα στην υδατοδιαποτισμένη οκτανόλη περίπου 32 g/L (ή 0,090 mol/L) ως στερεό στους 24°C (η κατ' εκτίμηση διαλυτότητα του υπερψυγμένου είναι περίπου 10 φορές μεγαλύτερη), το βενζόλιο είναι εντελώς ικανό για ανάμιξη με τον διαλύτη (Chίου και λοιποί, 1982).

Τελικά, είναι χρήσιμο να εξεταστεί η ισορροπία θερμότητας που συνδέεται με τον χωρισμό μιας διαλυτής ουσίας. Η μοριακή θερμότητα μεταφοράς ($\Delta \bar{H}$) μιας διαλυτής ουσίας από το νερό σε μια οργανική φάση με το χωρισμό είναι απλά ίση με την διαφορά των θερμοτήτων της λύσης της διαλυτής ουσίας στις δύο διαλυτικές φάσεις (Chίου και λοιποί, 1979 Chίου, 1981). Αυτή είναι:

$$\Delta \bar{H} = \Delta \bar{H}_0 - \Delta \bar{H}_w$$

όπου $\Delta \bar{H}_0$ είναι η θερμότητα της λύσης στην οργανική φάση και $\Delta \bar{H}_w$ είναι η θερμότητα της λύσης στο νερό, και τα δύο όντας είναι συνήθως θετικά. Οι χαμηλές διαλυτότητες των οργανικών ενώσεων στο νερό (δηλ., φτωχές συμβατότητες με το νερό) είναι κοινά συνδεδεμένες με μεγάλες τιμές $\Delta \bar{H}_w$. Οι αντίστοιχοι όροι $\Delta \bar{H}_0$ είναι συνήθως πολύ μικρότεροι για τις οργανικές ενώσεις λόγω των ενισχυμένων συμβατοτήτων τους με τους οργανικούς διαλύτες. Η εξίσωση [2] ισχύει και για τις στερεές και υγρές ενώσεις. Για τα στερεά, τα $\Delta \bar{H}_0$ και $\Delta \bar{H}_w$

περιλαμβάνουν τις θερμότητες της τήξης ($\Delta \bar{H}_f$) ως μέρος των θερμοτήτων της λύσης, το οποίο είναι σταθερό για τις δεδομένες στερεές ουσίες. Επομένως, το $\Delta \bar{H}$ απεικονίζει μόνο την διαφορά των θερμοτήτων του ασυμβιβάστου της διαλυμένης υγρής ή υπερψυγμένης υγρής διαλυτής ουσίας στα διαλυτικά μέσα. Σύμφωνα με την εξίσωση [2], η θερμότητα του χωρίσματος μιας οργανικής διαλυτής ουσίας θα ήταν σχετικά μικρή και λιγότερο εξωθερμική από τη θερμότητα συμύκνωσης του από το νερό ($-\Delta \bar{H}_w$). Αυτή η προσδοκία είναι σύμφωνη με το γεγονός ότι οι συντελεστές χωρισμάτων των οργανικών ενώσεων στα συστήματα οκτανόλης-ύδατος (και άλλων υδατοδιαλυτικών συστημάτων) παρουσιάζουν σχετικά μικρή αντίστροφη εξάρτηση στη θερμοκρασία (Chiou, 1981). Σε αντίθεση, προσρόφηση μιας διαλυτής ουσίας από αραιό διάλυμα σε ένα απορροφητικό υλικό εκθέτει μια υψηλότερη εξωθερμική θερμότητα, που προκύπτει τόσο από τη συμύκνωση της διαλυτής ουσίας στη επιφάνεια όσο και από (την εξωθερμική) αλληλεπίδραση της διαλυτής ουσίας με την επιφάνεια. Επομένως, το $\Delta \bar{H}$ για την προσρόφηση πρέπει να είναι πιο εξωθερμικό από την αντίστοιχη θερμότητα της συμύκνωσης διαλυτής ουσίας από το διάλυμα (δηλ., η αντίστροφη θερμότητα του διαλύματος), εκτός αν η προσρόφηση είναι εξαιρετικά αδύνατη. Η διαφορά στη θερμότητα ισορροπίας μεταξύ του χωρίσματος και της προσρόφησης αναμένεται για να είναι ιδιαίτερα αξιοπρόσεκτη για τις στερεές ενώσεις που έχουν μεγάλες τιμές του $\Delta \bar{H}_f$, επειδή το $\Delta \bar{H}_f$ προσθέτει στη θερμότητα της λύσης, που γίνεται μέρος της θερμότητας προσρόφησης, αλλά δεν έχει καμία επίδραση στον χωρισμό (όπως το $\Delta \bar{H}_f$ ακυρώνεται στις ισορροπίες χωρισμάτων). Σε ένα πιο πρόσφατο τμήμα, θα ερευνήσουμε την επίδραση θερμότητας που συνδέεται με την προσρόφηση του DDT

(που έχει ένα μεγάλο $\Delta \bar{H}_f$) και άλλες διαλυτές ουσίες από το νερό με ίζημα χόματος ως βάση για το χωρισμό από την προσρόφηση.

Έχουμε ως τώρα εξετάσει πολλά χαρακτηριστικά χωρισμάτων των μη ιονικών οργανικών ενώσεων σε ένα υδατοδιαλυτό σύστημα. Ενώ αυτά τα χαρακτηριστικά γνωρίσματα είναι συνήθη στα οργανικά-ύδατος μίγματα, πρέπει να σημειώσουμε, εντούτοις, ότι η εξίσωση [1] δίνει μια σωστή έκφραση του μεγέθους της σταθεράς χωρισμάτων (K) μόνο για τα συστήματα στα οποία η διαφορά μεγέθους μεταξύ της διαλυτής ουσίας και του διαλύτη είναι σχετικά μικρή. Η εξίσωση [1] γίνεται ανακριβής όταν η διαφορά μεγέθους μεταξύ της διαλυτής ουσίας και του διαλύτη είναι αρκετά μεγάλη. Αυτό το σημείο μπορεί να συναχθεί από την ανάρμοστη επίπτωσή του ότι το χόρισμα σταθερό μιας διαλυτής ουσίας πρέπει να μειωθεί πολύ με μια μεγάλη αύξηση του διαλυτικού μοριακού όγκου (ή του μοριακού βάρους), κάτι που δε συμφωνεί με τις υψηλές διαλυτότητες των μικρών οργανικών μορίων στις (άμορφες) πολυμερείς ουσίες (Flory, 1942, 1953; Huggins, 1942). Επακόλουθα, η εξίσωση [1] πρέπει να διορθωθεί λαμβάνοντας υπ' όψη την επίδραση της διαφοράς μεγέθους στη διαλυτότητα μιας διαλυτής ουσίας σε ένα διαλύτη για τη διαλυτή ουσία που χωρίζει σε μια μακρομοριακή οργανική φάση (όπως η εδαφολογική οργανική ουσία). Η τροποποιημένη εξίσωση χωρίσματος έχει αναπτυχθεί από τον Chiu και άλλους (1983) με την εφαρμογή της θεωρίας των Flory και Huggins για την διαλυτότητα της διαλυτής ουσίας σε άμορφο πολυμερές. Με την υπόθεση ότι ο μοριακός όγκος της διαλυτής ουσίας είναι αμελητέα μικρός συγκριτικά με αυτόν του πολυμερούς, παίρνουμε:

$$\log K = -\log S_w \bar{V} - \log \rho - (1 + \chi)/2.303 - \log (\gamma_w / \gamma_w^*) \quad [3]$$

όπου \bar{V} είναι ο μοριακός όγκος της διαλυτής ουσίας (L/mol.), ρ είναι η πυκνότητα της οργανικής φάσης που εισάγεται για να εκφράσει την συγκέντρωση της διαλυμένης ύλης στην οργανική φάση με βάση τη μάζα εφ' όσον ο όγκος του άμορφου υλικού είναι συχνά δυσκολότερο να καθοριστεί, και χ είναι η παράμετρος αλληλεπίδρασης των Flory και Huggins (αδιάστατη), δηλαδή το ποσό της υπερβολικής ενθαλπίας (χ_H) και της υπερβολικής εντροπίας (χ_s) συνεισφέρουσες στο ασυμβίβαστο της διαλυτής ουσίας σε ένα πολυμερές σώμα. Η τιμή του χ_s εξαρτάται πιθανώς από τα χαρακτηριστικά του πολυμερούς δικτύου που έχουν επιπτώσεις στη δυνατότητα πρόσβασης και την ευελιξία του πολυμερούς τμήματος, και καθορίζεται συνήθως εμπειρικά. Ο Scott (1949) εκτίμησε ότι $\chi_s \cong 0,25$ για τα υψηλά πολυμερή και αυτή η τιμή υιοθετήθηκε από τον Chiou και άλλους (1983) για την εδαφολογική οργανική ουσία. Ο όρος $\chi_H / 2.303$ (εξίσωση [3]), ισοδύναμος με τον όρο $\log \gamma_o^*$ (εξίσωση [1]), εκφράζει την έκταση του ασυμβιβάστου διαλυτής ουσίας με την μακρομοριακή φάση. Ο όρος $\log (\gamma_w / \gamma_w^*)$, όπως καθορίστηκε προηγουμένως, εκφράζει το μέγεθος της αύξησης της διαλυτότητας της διαλυτής ουσίας στο νερό που προκύπτει από την αύξηση της διαλυτότητας ενός μέρους της μακρομοριακής οργανικής ουσίας. Όπως προηγουμένως, μια ιδανική γραμμή μπορεί να καθιερωθεί αφήνοντας το $\log K^0 = -\log S_w \bar{V} - \log \rho - (1 + \chi_s) / 2.303$ και η διαφορά μεταξύ του $\log K^0$ και του $\log K$ δίνει το μέτρο της επίδρασης του $\chi_H / 2.303 + \log (\gamma_w / \gamma_w^*)$, σχετικά με το $-\log S_w \bar{V}$, στο $\log K$. Σε περιπτώσεις στις οποίες η αναλογία μοριακού όγκου μεταξύ της διαλυτής ουσίας και του διαλύτη (\bar{V} / \bar{V}_o^*) δεν είναι αμελητέα, μια γενικότερη εξίσωση χωρισμάτων πρέπει να χρησιμοποιηθεί αντί αυτών (Chiou, 1985).

1-2 ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΑΠΟ ΤΟ ΧΩΜΑ ΣΤΑ ΥΔΑΤΙΝΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

1-2.1 Μορφή ισόθερμου χόματος - νερού

Στη λύση ύδατος, οι ισόθερμες ισορροπίας για την προσρόφηση των μη ιοντικών οργανικών ενώσεων στα χόματα-ιζήματα είναι συνήθως ουσιαστικά γραμμικές, όπως έχει αποδειχθεί σε διάφορες μελέτες (βλ., π.χ., Swoboda & Thomas, 1968; Lambert, 1968; Miles & Biggar, 1969; Hamaker & Thompson, 1972; Yaron & Saltzman, 1972; Pierce και λοιποί, 1974; Chiou και λοιποί, 1979, 1983; Karickhoff και λοιποί, 1979; Means και λοιποί, 1980, 1982; Mingelgrin & Gerstl, 1983; Chiou & Shoup, 1985). Παρόμοια γραμμικότητα ισόθερμων έχει βρεθεί στην εδαφολογική λήψη των φυτοφαρμάκων από την φάση ατμού στα υγρά (διαποτισμένα με νερό) χόματα (Leistra, 1970 ιστίο & Cliath, 1970). Σε μερικές μελέτες όπου παρουσιάστηκαν μικρές κυρτότητες ισόθερμων (βλ., π.χ., Saltzman και λοιποί, 1972; Mingelgrin & Gerstl, 1983), η έκταση της αναφερόμενης μη γραμμικότητας της ισόθερμης (είτε με κοίλα άνω είτε με κοίλα κάτω) εμφανίζεται να είναι μέσα στην κανονική σειρά της διασποράς στοιχείων την οποία δεν είμαστε σε θέση να διακρίνουμε από μια γραφική παράσταση. Αυτό ισχύει ιδιαίτερα με τα εδαφολογικά δείγματα που περιέχουν σχετικά μικρό ποσοστό οργανικού περιεχομένου.

$$C_e(T_1)/S_w(T_1) > C_e(T_2)/S_w(T_2) \quad [5]$$

ή

$$S_w(T_2)/S_w(T_1) > C_e(T_2)/C_e(T_1) \quad [6]$$

Το οποίο μπορεί να γραφτεί:

$$(d \ln S_w)/dT > (d \ln C_e)/dT \quad [7]$$

Εφ' όσον:

$$(d \ln S_w)/dT = (\Delta \bar{H}_w/RT^2) \quad [8]$$

και

$$(d \ln C_e) / dT = \Delta \bar{H}_d / RT^2 = - \Delta \bar{H} / RT^2 \quad [9]$$

με το $\Delta \bar{H}_d$ να δηλώνει τη θερμότητα εκρόφησης (π.χ. $\Delta \bar{H}_d = - \Delta \bar{H}$), κι έτσι παίρνουμε:

$$\Delta \bar{H} > - \Delta \bar{H}_w \quad [10]$$

Αυτό σημαίνει ότι η θερμότητα που ελευθερώνεται στην εδαφολογική προσρόφηση της διαλυτής ουσίας είναι μικρότερη από την αντίστροφη θερμότητα λύσης της στο νερό, σε συμφωνία με τα συμπεράσματα για το DDT (Pierce και λοιποί, 1974), το λιντάνιο και το β-BHC (Mills και Biggar, 1969) το παραθείο (Yaron και Saltzman, 1973) και το 1,1,1-τριχλωροαιθάνιο (Chiou και λοιποί, 1979). Στην περίπτωση του DDT, που έχει ένα μεγάλο $\Delta \bar{H}_f$, περίπου 6 kcal/mol, (Plato και Glasgow, 1969), το πειραματικό $\Delta \bar{H}_w$ είναι περίπου 9,3 kcal/mol. (C. T. Chiou, 1987, αδημοσίευτα στοιχεία), ενώ το παρατηρηθέν $\Delta \bar{H}$ με τα χώματα και τα ιζήματα είναι περίπου -2 έως -4 kcal/mol. (Pierce και al, 1974).

Η εξίσωση [10] είναι σύμφωνη με την προσδοκία για μια διαδικασία χωρισμάτων που παρουσιάζεται στην εξίσωση [2]. Δεδομένου ότι οι θερμότητες της λύσης των οργανικών ενώσεων σε μια οργανική φάση ($\Delta \bar{H}_o$) είναι γενικά μικρές εξ' αιτίας των βελτιωμένων τους συμβατοτήτων, το $\Delta \bar{H}$ θα είναι μικρό για ενώσεις με χαμηλές τιμές

$\Delta \bar{H}_w$ και μπορεί ακόμα να γίνει και θετικό (ενδοθερμικό) για τις ενώσεις με μη ομαλές (αρνητικές) τιμές του $\Delta \bar{H}_w$. Ο T, C. Chiu και άλλοι (1979) απέδειξαν, παραδείγματος χάριν, ότι το $\Delta \bar{H}$ για την προσρόφηση του 1,2-διχλωροβενζολίου από το χώμα με νερό είναι σχεδόν μηδέν λόγω χαμηλού $\Delta \bar{H}_w$ και το $\Delta \bar{H}$ για το 1,1,1-τριχλωροαιθάνιο είναι θετικό λόγω του αρνητικού του $\Delta \bar{H}_w$ στη σειρά θερμοκρασιών από 3,5 έως 20 °C. Έτσι, μπορεί κανείς να συμπεράνει από αυτές τις παρατηρήσεις ότι για τα συστήματα στα οποία οι τιμές του $\Delta \bar{H}$ είναι αρνητικές, τέτοιες εξωθερμικές θερμότητες προκύπτουν πρώτιστα από τη συμπύκνωση των διαλυτών ουσιών από το νερό ($-\Delta \bar{H}_w$) και ότι, με το $\Delta \bar{H}_o$ να είναι κανονικά θετικό, οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ της εδαφολογικής οργανικής ουσίας και της διαλυτής ουσίας ($\Delta \bar{H}_o$) είναι κανονικά ενδοθερμικές παρά εξωθερμικές στη φύση. Παίρνουμε μικρές και σχεδόν σταθερές εξωθερμικές θερμότητες για τις μη ιονικές οργανικές διαλυτές ουσίες ως αποτέλεσμα της διαφοράς μεταξύ των $\Delta \bar{H}_o$ και $\Delta \bar{H}_w$.

1-2.3 Διαλυτότητα οργανικών ενώσεων σε εδαφολογική οργανική ουσία

Η ευθύνη του προτύπου χωρισμάτων για την εδαφολογική οργανική ουσία στα υδάτινα συστήματα μπορεί να ελεγχθεί περαιτέρω από την άποψη της υπολογισμένης σπουδαιότητας της διαλυτότητας της διαλυτής ουσίας στην οργανική ουσία. Δεδομένου ότι η ισόθερμη είναι σχεδόν γραμμική, η διαλυτότητα μιας διαλυτής ουσίας στη οργανική ουσία μπορεί να καθοριστεί από:

$$S_{om} = K_{om} S_w \quad [11]$$

όπου το S_{om} είναι η διαλυτότητα σε οργανική ουσία και S_w η διαλυτότητα στο νερό. Για το στερεό DDT με $S_w = 5,5 \text{ } \mu\text{g/L}$ (Weil και λοιποί, 1974) και $K_{om} \cong 1,5 \times 10^5$ (Shin και λοιποί, 1970; Pierce και λοιποί, 1974) σε $25 \text{ } ^\circ\text{C}$, παίρνουμε $S_{om} \cong 830 \text{ mg/kg}$, ή $0,83 \text{ g/kg}$. Από τη σύγκριση, η διαλυτότητα του DDT στην καθαρή οκτανόλη είναι περίπου 42 g/L (Chίου και λοιποί, 1982), το οποίο είναι περίπου 50 φορές η διαλυτότητά του σε εδαφολογική οργανική ουσία. Η σχετικά χαμηλή κατ' εκτίμηση διαλυτότητα του DDT σε εδαφολογική οργανική ουσία πρόκειται να είναι για μια μη πολική στερεά ένωση ενός άμορφου στερεού υλικού με πολικό μοριακό βάρος. Είναι εμφανές από αυτά τα στοιχεία ότι ο υψηλός συντελεστής προσρόφησης (χώρισμα) του DDT είναι αποτέλεσμα της εξαιρετικά χαμηλής διαλυτότητάς του στο νερό. Πράγματι, εάν κάποιος βρίσκει το S_{om} να είναι μεγαλύτερο από ή σχεδόν ίσο, η διαλυτότητα της διαλυτής ουσίας σε έναν καλό διαλύτη (όπως η οκτανόλη), η ισχύς του υποτιθέμενου χωρισμού με την εδαφολογική οργανική ουσία τότε θα πρέπει να αμφισβητηθεί σοβαρά. Λόγω του διαχωρισμού, αναμένεται οι οργανικές ενώσεις με την υψηλότερη διαλυτότητα στο νερό να δώσουν χαμηλότερες τιμές K_{om} αλλά υψηλότερες τιμές S_{om} επειδή αυτές οι ενώσεις είναι συνήθως επίσης περισσότερο συμβατές με τους οργανικούς διαλύτες. Για παράδειγμα, το βενζόλιο που έχει $S_w = 1780 \text{ mg/L}$ δίνει $K_{om} \cong 18$ (Chίου και λοιποί, 1983), και η αξία S_{om} που υπολογίζεται από την εξίσωση [11] είναι περίπου 32 g/kg , το οποίο είναι περίπου 40 φορές μεγαλύτερο απ' ό,τι για το DDT (οφειλόμενο εν μέρει στο γεγονός ότι το βενζόλιο είναι υγρό και το DDT είναι στερεό) και είναι διευθετήσιμο με την παρατήρηση ότι το βενζόλιο είναι απολύτως αναμίξιμο με την οκτανόλη και τους περισσότερους οργανικούς διαλύτες. Κατά συνέπεια, αν και οι τιμές του S_{om} για τις δεδομένες διαλυτές ουσίες θα ποικίλλαν κάπως μεταξύ των διάφορων δειγμάτων οργανικών θεμάτων χώματος-ίζημάτων λόγω των συνθετικών διαφορών τους, τα μεγέθη των τιμών S_{om}

είναι στη σειρά που αναμένεται για τις οργανικές ενώσεις άμορφου υλικού με υψηλό μοριακό βάρος. Στις προσπάθειές τους να οργανώσουν ορθολογικά τις διαφορές στη λήψη χόματος οργανικών ενώσεων από το νερό, οι Mingelgrin και Gerstl (1983) πρότειναν ότι όσο λιγότερο πολική η ένωση τόσο περισσότερο θα τείνει να απορροφά σε μια "υδροφοβική" επιφάνεια (οργανική ουσία) από έναν πολικό διαλύτη (νερό), αφαιρώντας τα διαλυτικά μόρια από εκείνη την επιφάνεια. Αυτή η άποψη για την προσρόφηση είναι σε προφανή αντίφαση με τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται παραπάνω, δηλαδή ότι η περιοριστική ικανότητα του DDT σε εδαφολογική οργανική ουσία είναι πολύ μικρότερη από αυτήν του βενζολίου, ή εκείνων των σχετικά πολικών φαινολών όπως αναφέρεται από τον Boyd (1982).

Η έλλειψη ανταγωνισμού στην προσρόφηση των δυαδικών διαλυτών ουσιών από το χώμα παρέχει έναν άλλο τρόπο να διακρίνουμε το χωρισμό από την προσρόφηση. Στη μελέτη τους για την ταυτόχρονη προσρόφηση πυρενίου και φενανθρίνης από διάλυμα ύδατος από τα ιζήματα, ο Karickhoff και λοιποί (1979) υποστήριξαν ότι δεν υπήρξε ευδιάκριτη προσροφητική παρέμβαση μεταξύ των δύο ενώσεων (αν και οι συντάκτες δεν παρουσίασαν τα στοιχεία των ισόθερμων). Ο Chiu και άλλοι (198, 1985) εξέθεσαν την απουσία προσροφητικού ανταγωνισμού μεταξύ του μ-διχλωροβενζολίου και του 1,2,4-τριχλωροβενζολίου και μεταξύ του παραθείου και του λιντανίου στην εδαφολογική προσρόφηση των δυαδικών διαλυτών ουσιών από το νερό.

Όπως αναφέρθηκε νωρίτερα, το γεγονός ότι το χώμα δεν επιδεικνύει σημαντική προσρόφηση των μη ιονικών οργανικών ενώσεων στα υδάτινα συστήματα οφείλεται πιθανώς στον ισχυρό προσροφητικό ανταγωνισμό του ύδατος για τα εδαφολογικά μεταλλεύματα, ο οποίος οδηγεί στη μετατόπιση των οργανικών ενώσεων. Αφ' ετέρου, οι χαμηλές διαλυτότητες (δηλ., φτωχές συμβατότητες) των οργανικών ενώσεων στο

νερό ενισχύουν τη διαλυτή ουσία που χωρίζει (αύξηση της διαλυτότητας) στη φάση εδαφολογικού οργανικού θέματος, η οποία αποτελεί ουσιαστικά την μεγάλη διαφορά μεταξύ του συντελεστή προσρόφησης του DDT και του βενζολίου όπως αναφέρθηκε προηγουμένως. Η αναποτελεσματικότητα των μεταλλευμάτων στην προσρόφηση των οργανικών ενώσεων από το νερό είναι τεκμηριωθεί, παραδείγματος χάριν, από την ασήμαντη λήψη της φαινόλης στο οξειδίο του σιδήρου (Yost & Anderson, 1984), 2,4-D (2,4-διχλωροφαιενοξύ-οξικό οξύ) στο ορυκτό montmorillonite (Haque & Sexton, 1968), λιντάνιο (ισομερές γάμα 1,2,3,4,5,6-εξαχλωροκυκλοεξάνιο) και dieldrin [(IR, 4S, 5S, 8R)-1,2,3,4,10,10-εξάχλωρο-1,4,4a,5,8,8a-οκτάυδρο-6,7-εποξυ-1,4:5,8,-διμεθανοφθαλένιο] στην άμμο (Boucher & Lee, 1972), λιντάνιο σε ασβέστιο-βεντονίτη (Chiou και λοιποί, 1984), παραθείο (O, O-διέθυλο O-4-νιτροφένιλο φωσφορικό άλας) στον άργιλο (Saltzman και λοιποί, 1972), και DDT σε ορυκτό montmorillonite (Pierce και λοιποί, 1974). Προφανώς, δεδομένου ότι ένα μικρό ποσό οργανικής ουσίας στα μη καθαρά μεταλλεύματα αργίλου θα ασκούσε σημαντική επίδραση στη λήψη μεταλλευμάτων από το υδάτινο διάλυμα, η παραμέληση ενός μικρού οργανικού περιεχομένου στους αργίλους σε τέτοιες μελέτες θα μπορούσε να οδηγήσει στις ανάρμοστες ερμηνείες των αποτελεσμάτων.

1-2.4 Συντελεστής προσρόφησης και υδατοδιαλυτότητας

Εξετάζουμε τώρα λεπτομερέστερα την επίδραση της διαλυτότητας του νερού (S_w) στο συντελεστή προσρόφησης (χώρισμα) με την οργανική ουσία (K_{om}) σε σχέση με το πρότυπο της εξίσωσης [3] και τη σχέση μεταξύ K_{om} και του διαλύτη (οκτανόλη) - συντελεστής χωρισμάτων ύδατος. Ο πίνακας 1-2 παρουσιάζει έναν κατάλογο των τιμών $\log K_{om}$ 12 αρωματικών ενώσεων με το χόμα Woodburn (λεπτό, λασπώδες, μικτό,

με μέση υγρασία aquatic argixerol (1,9% οργανική ουσία), οι αντίστοιχες τιμές $\log S_w$, μοριακοί όγκοι (\bar{V}), και τιμές $\log K_{ow}$ των μιγμάτων, όπως αναφέρεται από τον Chiou κ.α. (1983).

Table 1-2. Water solubilities (S_w), molar volumes (\bar{V}), octanol-water partition coefficients (K_{ow}) and soil organic matter-water distribution coefficients (K_{om}) of selected organic solutes. Reproduced from Chiou et al. (1983) data.

Compound	$\log S_w$ (mol/L)†	\bar{V} (L/mol)	$\log S_w \bar{V}$	$\log K_{om}$	$\log K_{ow}$
Benzene	-1.64	0.0894	-2.69	1.26	2.13
Anisole	-1.85	0.109	-2.82	1.30	2.11
Chlorobenzene	-2.36	0.102	-3.35	1.68	2.84
Ethylbenzene	-2.84	0.123	-3.75	1.98	3.15
1,2-Dichlorobenzene	-2.98	0.113	-3.98	2.27	3.98
1,3-Dichlorobenzene	-3.04	0.114	-3.98	2.23	3.38
1,4-Dichlorobenzene	(-3.03)	0.118	-3.96	2.20	3.30
1,2,4-Trichlorobenzene	-3.57	0.125	-4.47	2.70	4.02
2-PCB	(-4.57)	0.174	-5.33	3.23	4.51
2,2'-PCB	(-5.08)	0.189	-5.57	3.68	4.80
2,4'-PCB	(-5.28)	0.189	-5.97	3.89	5.10
2,4,4'-PCB	(-5.98)	0.204	-6.67	4.38	5.62

† The listed solubilities are the 20 to 25°C values. The numbers in parentheses are the super cooled liquid solute solubilities estimated according to the method described in Chiou et al. (1982).

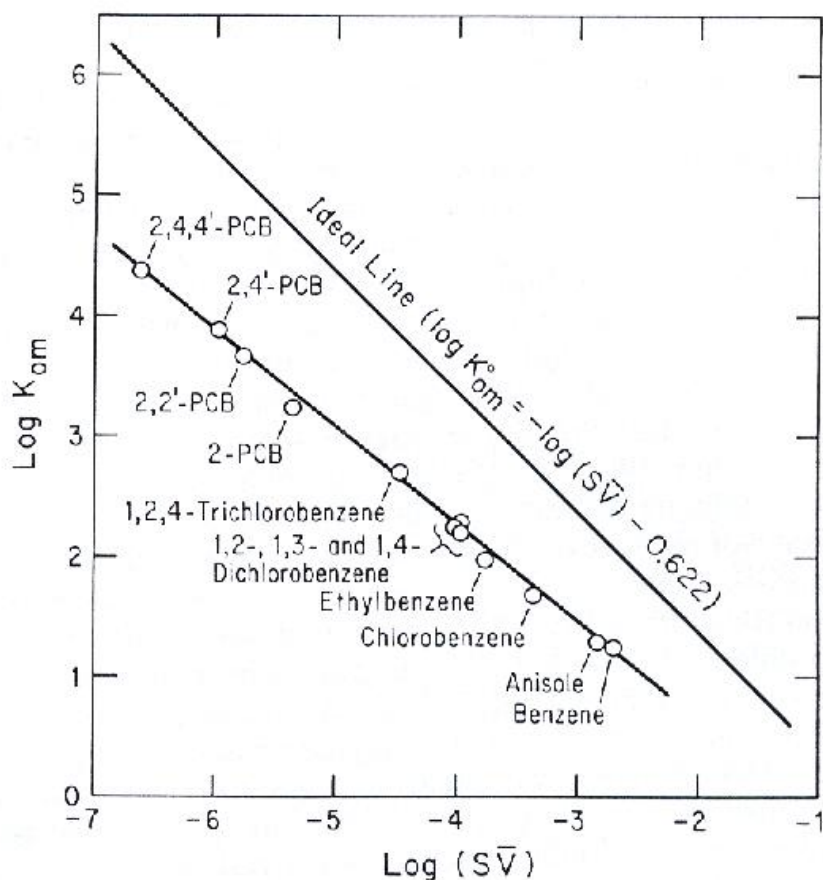


Fig. 1-5. Plot of $\log K_{om}$ vs. $\log S_w \bar{V}$ for selected organic compounds from Table 1-3. Reproduced from Chiou et al. (1983) with permission from the American Chemical Society, Washington, DC.

Μια γραφική παράσταση του $\log K_{om}$ συναρτήσει του $\log S_w \bar{V}$ παρουσιάζεται στο σχήμα 1-5, σε σύγκριση με την υποθετική «ιδανική γραμμή», που δημιουργήθηκε υποθέτοντας ότι $\rho=1,2$ και $\chi_s=0,25$ για οργανική ουσία και ότι $\log (\gamma_w / \gamma_w^*)= 0$. Με δεδομένο το $\log S_w \bar{V}$ μιας ένωσης, η διαφορά μεταξύ του $\log K_{om}^o$ από την ιδανική γραμμή και του πειραματικού $\log K_{om}$ καθορίζει το μέγεθος του $\chi_H/2.303 + \log (\gamma_w/\gamma_w^*)$. Το μέγεθος του $\log (\gamma_w / \gamma_w^*)$ είναι σχετικά μικρό για τις ενώσεις με το $\log K_{om} < 3$, υποθέτοντας ότι το ποσό οργανικής ουσίας που απελευθερώνεται από το χρώμα στο νερό μετά την ισορρόπηση χρώματος-νερού είναι < 100 mg/L στο νερό (Chiou και λοιποί, 1984; Gschwend & Wu, 1985) (το πραγματικό ποσό ποικίλλει με το εδαφολογικό δείγμα και τους πειραματικούς όρους). Σαν προσέγγιση, υποθέτουμε το $\log (K_{om}^o / K_{om}) \cong \chi_H/2.303$ στην παρούσα ανάλυση.

Η σύγκριση του μεγέθους $-\log (S_w \bar{V})$ με το $\log (K_{om}^o / K_{om})$ δείχνει ότι το $-\log (S_w \bar{V})$ είναι ο σημαντικότερος καθοριστικός παράγοντας του $\log K_{om}$ για τις οργανικές ενώσεις, που οδηγεί σε έναν ιδιαίτερα γραμμικό συσχετισμό του $\log K_{om}$ με το $\log (S_w \bar{V})$ όπως φαίνεται στο σχήμα 1-5. Για τις 12 ενώσεις, η εξίσωση παλινδρόμησης δίνει:

$$\text{Log } K_{om} = -0.813 \log (S_w \bar{V}) - 0.993 \quad [12]$$

με $r^2=0.995$, όπου για τις στερεές διαλυτές ουσίες οι τιμές S_w (mol/L) που χρησιμοποιούνται είναι οι κατ' εκτίμηση διαλυτότητες του υπερψυγμένου υγρού για λόγους που δηλώνονται στο προηγούμενο τμήμα. Δεδομένου ότι η παραλλαγή του \bar{V} ανάμεσα στις διαλυτές ουσίες είναι αρκετά μικρή σε σχέση με αυτές του S_w , μια γραμμική σχέση πρέπει επίσης να υπάρξει μεταξύ του $\log K_{om}$ και του $\log S_w$, όπως έχει

αναγνωριστεί ευρέως (Chiou και λοιποί, 1979, 1983; Karickhoff και λοιποί, 1979; Kenaga & Goring, 1980; Means και λοιποί, 1980, Karickhoff, 1981; Hassett και λοιποί, 1981; Briggs, 1981; Boyd, 1982). Χρησιμοποιώντας τα στοιχεία στον πίνακα 1-2, η εξίσωση συσχετισμού είναι:

$$\log K_{om} = -0.729 \log S_w + 0.001 \quad [13]$$

με $r^2=0.996$. Ενώ οι τιμές κλίσεων και παρεμπόδισης στις εξισώσεις [12] και [13] μπορούν να ποικίλουν κάπως ανάλογα με τον τύπο της οργανικής ουσίας στο χώμα ή το ίζημα, ο αριθμός σημείων στοιχείων και η σειρά του $\log K_{om}$ που καλύπτεται σε μια μελέτη συσχετισμού θα είχε επιπτώσεις επίσης στις τιμές κλίσεων και παρεμπόδισης. Συνεπώς, η εξαγωγή συμπερασματική του $\log K_{om}$ βασισμένη σε μια εξίσωση συσχετισμού από ένα δεδομένο σύνολο στοιχείων στις περιοχές αρκετά πέρα από τα πειραματικά στοιχεία θα μπορούσε να οδηγήσει σε λανθασμένα αποτελέσματα, και πρέπει επομένως να αποφευχθεί.

Ότι η αδιαλυτότητα του νερού είναι ο σημαντικότερος καθοριστικός παράγοντας του K_{om} είναι ένα αναμενόμενο αποτέλεσμα στις ισορροπίες χωρισμάτων των οργανικών ενώσεων μεταξύ μιας οργανικών φάσης και του ύδατος, παρά το γεγονός ότι η εδαφολογική οργανική ουσία δεν είναι τόσο καλή ως μέσο χωρισμάτων όσο οι συνηθισμένοι οργανικοί διαλύτες όπως η οκτανόλη (και επομένως το $\log K_{om}$ πρέπει να είναι πολύ μικρότερο από το $\log K_{ow}$). Για αυτόν το λόγο, η αξία του $\log K_{om}$ αφορά γραμμικά το $\log K_{ow}$, όπως διευκρινίζεται για τις διάφορες οργανικές ενώσεις και τα φυτοφάρμακα με τα διαφορετικά χώματα και τα ιζήματα (Briggs, 1973, 1981; Hamaker & Thompson, 1972; Karickhoff και λοιποί, 1979; Means και λοιποί, 1980, 1982; Chiou,

1981; Kenaga & Goring, 1980; Karickhoff, 1981; Hassett και λοιποί, 1981; Chiou και λοιποί, 1983; McCall και λοιποί, 1983; Dzombak & Luthy, 1984). Τα στοιχεία στον πίνακα 1-2 δίνουν:

$$\log K_{om} = 0.904 \log K_{ow} - 0.779 \quad [14]$$

με $n=12$ και $r^2=0.989$. Για τις ενώσεις με $\log K_{om}=2-5$, οι τιμές του K_{om} είναι περίπου ένα μέγεθος χαμηλότερο από τις αντίστοιχες τιμές του K_{ow} . Όταν ο συντελεστής προσρόφησης εκφράζεται με όρους του οργανικού C του χώματος (K_{oc}), ισοδύναμες εξισώσεις συσχετισμού μπορούν να ληφθούν με $K_{oc}=1.72 K_{om}$, δηλαδή με το να υποτεθεί ότι η οργανική ουσία περιέχει περίπου 58% C (Hamaker & Thomson, 1972).

1-2.5 Επίδραση της διαλυμένης οργανικής ουσίας στον συντελεστή προσρόφησης

Για πολλές ιδιαίτερα μη υδατοδιαλυτές ενώσεις, ο όρος $\log (\gamma_w / \gamma_w^*)$ φαίνεται να έχει μια σημαντικότερη επίδραση στο $\log K_{om}$ στα συστήματα χώματος-ύδατος (εξίσωση [3]) απ' ό,τι, για παράδειγμα, στο $\log K_{ow}$ στα συστήματα οκτανόλης-ύδατος (εξίσωση [1]). Στην εδαφολογική προσρόφηση, αυτός ο όρος εκφράζει την αύξηση του προφανούς διαλυτότητας του ύδατος μιας ένωσης από ένα μέρος της οργανικής ουσίας που διασκορπίζεται στο νερό. Η παρουσία χουμικού υλικού μεγάλου μοριακού βάρους στο νερό ακόμη και σε ελάχιστες ποσότητες μπορεί να ενισχύσει σημαντικά την προφανή διαλυτότητα του νερού μερικών -σε διαφορετική περίπτωση- εξαιρετικά αδιάλυτων

οργανικών ενώσεων από επιδράσεις με το μικροσκοπικό οργανικό περιβάλλον του διαλυμένου χουμικού υλικού (Chiu και λοιποί, 1984, 1986; Gschwend & Wu, 1985). Ένας διαλυμένος μικρού μοριακού βάρους διαλύτης (π.χ., οκτανόλη) δεν μπορεί να λειτουργήσει αποτελεσματικά ως μικροσκοπικό μέσο χωρισμάτων λόγω του περιορισμένου του μεγέθους του (Chiu και λοιποί, 1986). Κατά συνέπεια, η προφανής συγκέντρωση (ή διαλυτότητα) μιας διαλυτής ουσίας στο νερό που περιέχει την μικρού μοριακού βάρους οργανική ουσία (το C_e^*) μπορεί να είναι μεγαλύτερη από αυτήν στο καθαρό νερό (C_e), η οποία μπορεί να εκφραστεί από τη σχέση:

$$C_e^* = C_e + XK_{\text{dom}} C_e \quad [15]$$

όπου X είναι η συνολική μάζα της διαλυμένης και συνδεδεμένης οργανικής ουσίας ανά μονάδα όγκου του ύδατος (πια απλά, το X καλείται συλλογικά ως η συγκέντρωση της διαλυμένης οργανικής ουσίας) και K_{dom} είναι ο συντελεστής χωρισμάτων διαλυτής ουσίας μεταξύ της διαλυμένης οργανικής ουσίας (DOM) και του νερού, που είναι μια λειτουργία του τύπου διαλυτής ουσίας και της σύνθεσης των σχετικών DOM.

Ο Wershaw και οι συνεργάτες του (1969) έδειξαν ότι η προφανής διαλυτότητα του DDT στη λύση εδαφολογικού νατρίου 0.5% είναι από 200 φορές και πλέον μεγαλύτερη από αυτήν στο καθαρό νερό (5.5 $\mu\text{g/L}$ για το τελευταίο), δίνοντας $\log K_{\text{dom}} > 4.30$. Οι τιμές του $\log K_{\text{dom}}$ του DDT με μερικά διαλυμένα χουμικά οξέα χώματος-ιζημάτων ως DOM βρίσκονται στη σειρά 4.8 έως 5.1 σε σχέση με το $\log K_{\text{om}}$ (περίπου $5.2 \pm 0,1$ με τη μαζική εδαφολογική οργανική ουσία) (Carter & Suffet, 1982;

Chίου και λοιποί, 1986). Έτσι φαίνεται ότι τα διαλυμένα χουμικά οξέα χρώματος-ιζημάτων είναι περίπου κατά το ήμισυ αποτελεσματικά σε σχέση με τη μαζική οργανική ουσία χρώματος-ιζημάτων στο να συγκεντρώνει οργανικές ενώσεις σε μια βάση μονάδων βάρους. Επομένως, στα συστήματα που περιέχουν, για παράδειγμα, $X = 30 \text{ mg/L}$ του χουμικού οξέος χρώματος ή ιζημάτων στο νερό και με $\log K_{\text{dom}} = 4.8$, η προφανής αξία του K_{om}^* του DDT που υπολογίζεται με βάση τη μη διορθωμένη υδάτινη συγκέντρωση (το C_e^*) θα ήταν περίπου τρεις φορές χαμηλότερο από το πραγματικό K_{om} . Οι Gschwend και Wu (1985) ερεύνησαν τους προφανείς συντελεστές προσρόφησης (χώρισμα) δύο ιδιαίτερα αδιάλυτων ισομερών PCB με τα δείγματα ιζημάτων σε σχέση με τον συνολικό οργανικό άνθρακα των μη τακτοποιημένων μορίων των ιζημάτων στο υδατικό διάλυμα. Δείχνουν ότι, όταν λαμβάνονται οι προφυλάξεις είτε για να εξαλειφθούν είτε για να υπολογιστούν τα μη τακτοποιημένα μικρομόρια στο νερό, οι υπολογισμένες αληθινές τιμές του $\log K_{\text{oc}}$ (ή του $\log K_{\text{om}}$) παραμένουν σταθερές και για τις δύο ενώσεις για ένα ευρύ φάσμα των αναλογιών ιζήματος-λύσης (ενώ οι προφανείς τιμές των $\log K_{\text{oc}}^*$ ποικίλλουν αρκετά). Έτσι θα φαινόταν ότι η σχετικά μεγάλη παραλλαγή των τιμών του $\log K_{\text{om}}$ όπως συνήθως παρατηρείται για ιδιαίτερα μη υδατοδιαλυτές οργανικές ενώσεις με τα διαφορετικά χρώματα και τα ιζήματα (Means και λοιποί, 1982; Karickhoff, 1984) θα μπορούσε να σχετίζεται εν μέρει με τη διαφορετική έκταση της αύξησης της υδατοδιαλυτότητάς τους από τη διαλυμένη και ανασταλμένη οργανική ουσία. Επίσης θα φαινόταν ότι η σημαντική αύξηση της προφανούς αξίας του K_{om} του DDT με τα χρώματα μετά από την εξαγωγή αιθέρα και οιοπνεύματος των χρωμάτων όπως ανέφερε ο Shin (1970) θα μπορούσε να εξηγηθεί πιο εύλογα από την μείωση του διαλυτού μέρους της εδαφολογικής οργανικής ουσίας που έχει επιπτώσεις στη διαλυτότητα του DDT, παρά από την υπόθεση ότι οι διαλύτες αφαιρούν

τα λιπίδια από την οργανική ουσία και ως εκ τούτου ενισχύουν την δυνατότητα πρόσβασης του DDT στην οργανική ουσία. Προφανώς, αυτή η επίδραση της αύξησης της διαλυτότητας από τα DOM (και ως εκ τούτου το αποτέλεσμα στο K_{om} ή στο K_{oc}) θα μίκραινε με μια αύξηση της υδατοδιαλυτότητας της διαλυτής ουσίας λόγω της αντίστοιχης μείωσης σε K_{dom} , όπως σημειώνεται με το λιντάνιο και το 1,2,3-τροχλωροβενζόλιο, σχετικό με την επίδραση του DDT και κάποιου PCBs (Chίου και λοιποί, 1986). Ο Chίου και άλλοι (1986) έχουν κάνει μια πιο λεπτομερή ανάλυση της λειτουργικής σχέσης του K_{dom} με την υδατοδιαλυτότητα οργανικών ενώσεων και με την πηγή και τη σύνθεση του χουμικού υλικού (χουμικά και φουλβικά οξέα που προέρχονται από το χώμα και από υδρόβιες ρίζες).

1-3 ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΤΟΥ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥ ΑΤΜΟΥ ΑΠΟ ΤΟ ΕΔΑΦΟΛΟΓΙΚΟ ΧΟΥΜΙΚΟ ΟΞΥ

1-3.1 Μορφή ισόθερμου προσρόφησης ατμού

Ενώ η υπεροχή της εδαφολογικής λήψης με το χωρισμό στην εδαφολογική οργανική ουσία στα υδάτινα συστήματα υποστηρίζεται από διάφορα ευδιάκριτα χαρακτηριστικά, μελέτες του ισόθερμου προσρόφησης των οργανικών ενώσεων σε ελεύθερα από ορυκτά εδαφολογικά οργανικά υλικά, θα πρέπει να υποστούν περαιτέρω δοκιμές του προτύπου. Ο Chίου και λοιποί (1988) πραγματοποίησε την προσρόφηση ατμού του ύδατος, της αιθανόλης, του βενζολίου, του εξανίου, του τετραχλωράνθρακα, του 1,1,1-τριχλωροαιθανίου, του τριχλωροαιθυλενίου, του τετραχλωροαιθυλενίου και του 1,2-διβρωμοαιθανίου σε ένα επιφανειακό εδαφολογικό χουμικό οξύ σε

θερμοκρασία δωματίου. Το χουμικό οξύ προήλθε από επιφανειακό χώμα (Sanhedron) του οποίου η πυρηνική μαγνητική αντήχηση (NMR) και οι υπέρυθρες (IR) φασματοσκοπικές ιδιότητες ήταν χαρακτηριστικές πολλών επιφανειακών χωμάτων που βρίσκονται στις ΗΠΑ (Malcolm και MacCarthy, 1986). Η υψηλή αγνότητα του χουμικού-όξινου δείγματος (περιεκτικότητα σε τέφρα, 1,2%) παρακάμπτει τις πιθανές περιπλοκές των στοιχείων προσρόφησης από την ταυτόχρονη προσρόφηση στα ορυκτά συστατικά του λιγότερο καθαρού χουμικού υλικού. Ο πίνακας 1-3 παρουσιάζει την πίεση του ατμού (P^o) και την υδατοδιαλυτότητα (S_w) των επιλεγμένων οργανικών υγρών που χρησιμοποιούνται σε αυτήν την μελέτη.

Table 1-3. Vapor pressures (P^o) and water solubilities (S_w) of selected organic liquids used in vapor sorption by soil humic acid. Reproduced from Chiou et al. (1988) data.

Compound	P^o (mm Hg)†	S_w (mg/L)‡
Ethanol	53.3	(miscible)
Benzene	87.5	1780
Hexane	138	9.5
Trichloroethylene	71.0	1100
1,1,1-Trichloroethane	115	720
Carbon tetrachloride	103	800
Tetrachloroethylene	17.7	200
1,2-Dibromoethane	13.3	3520

† Values at 24 °C from Weast (1972).

‡ Values at 20 to 25 °C from the following sources: benzene and hexane from McAuliffe (1966); trichloroethylene, 1,1,1,-trichloroethane, and carbon tetrachloride from Mackay and Shiu (1981); tetrachloroethylene and 1,2,-dibromoethane from Chiou et al. (1979).

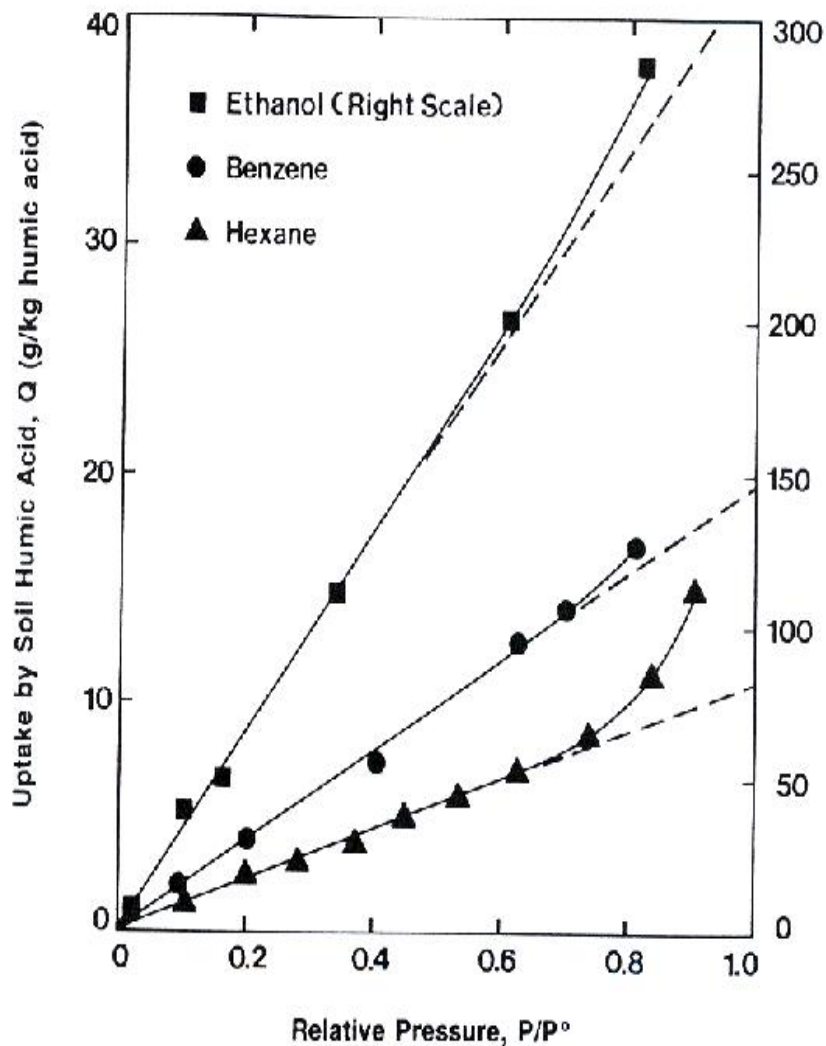


Fig. 1-6. Sorption of ethanol, benzene, and hexane by Sanhedron soil humic acid at $23 \pm 1^\circ\text{C}$.

1-3.3 Εκτίμηση του συντελεστή προσρόφησης χώματος-ύδατος

Δεδομένου ότι η περιοριστική ικανότητα προσρόφησης (χώρισμα) Q_{ha}° στον όγκο ανά μονάδα βάρους του χουμικού οξέος είναι σχεδόν σταθερή (το μέσο Q_{ha}° είναι 18 mL/kg χουμικού οξέος) για τα σχετικά μη πολικά οργανικά υγρά και ότι ο λόγος $Q_{\text{om}}^{\circ}/Q_{\text{ha}}^{\circ}$ είναι περίπου 2, μπορούμε τώρα να προβλέψουμε τις κατά προσέγγιση τιμές του K_{om} για άλλες σχετικά μη πολικές ενώσεις υποθέτοντας αυτά τα αποτελέσματα

και την εξίσωση [16]. Για τα οργανικά υγρά, ο υπολογισμός πραγματοποιείται πρώτα με να την υπόθεση ότι $Q_{om}^{\circ} = 2 Q_{ha}^{\circ}$ (σε mL/kg), με Q_{ha}° να είναι 18 (mL/kg), και έπειτα με τη μετατροπή του Q_{om}° (mL/kg) σε Q_{om}° (g/kg) με χρήση της υγρής πυκνότητας της ένωσης. Η ίδια διαδικασία ισχύει για τα στερεά εκτός του ότι η αξία του Q_{ha}° (mL/kg) πρέπει να διορθωθεί για την επίδραση του σημείου τήξης στη στερεά διαλυτότητα δηλαδή, το Q_{ha}° (mL/kg) πρέπει να πολλαπλασιαστεί με την δραστηριότητα του στερεού (σε αναφορά με το υπερψυγμένο υγρό του) στη θερμοκρασία του συστήματος, με την στερεά δραστηριότητα που ορίζεται ως:

$$\ln a = - (\Delta \bar{H}_f / R) [(T_m - T) / (T T_m)] \quad [17]$$

όπου a είναι η στερεά δραστηριότητα στη θερμοκρασία T_a του συστήματος, $\Delta \bar{H}_f$ είναι η θερμότητα της τήξης του στερεού, R είναι η σταθερά αερίου και T_m είναι το σημείο τήξης. Το Q_{om}° (g/kg) έτσι που υπολογίζεται διαιρείται έπειτα με S_w για να δώσει το κατ' εκτίμηση K_{om} μέσω της εξίσωσης [16].

Ο πίνακας 1-6 παρουσιάζει έναν κατάλογο του S_w , του κατ' εκτίμηση $\log K_{om}$, και του παρατηρηθέντος $\log K_{om}$ για διάφορα σχετικά μη πολικά οργανικά υγρά και στερεά. Ενώ τα χόματα που χρησιμοποιούνται σε αυτές τις μελέτες είναι από περιορισμένες πηγές, μια καλή συμφωνία βρίσκεται μεταξύ των κατ' εκτίμηση και των παρατηρηθεισών τιμών του $\log K_{om}$, η οποία καλύπτει περίπου πέντε μεγέθη σε S_w και τέσσερα μεγέθη σε K_{om} . Εκτός του DDT, οι κατ' εκτίμηση τιμές του K_{om} για τις περισσότερες ενώσεις είναι μόνο ελάχιστα μεγαλύτερες (το λιγότερο κατά 2) από τις παρατηρηθείσες τιμές. Αυτή η διαφορά πιθανά προκύπτει από τις παραλλαγές της

σύνθεσης οργανικού θέματος μεταξύ των χωμάτων (δηλ., το Q_{om}^o/Q_{ha}^o παρεκκλίνει από την υποτιθέμενη αξία 2 μεταξύ των χωμάτων), επί προσθέτως στις αβεβαιότητες από άλλες πηγές (όπως ο προσδιορισμός των μικρών ποσοτήτων εδαφολογικής οργανικής ουσίας και η επίδραση της υδατοδιαλυτότητας στην ικανότητα χωρίσματος της οργανικής ουσίας). Το κατ' εκτίμηση K_{om} για το DDT είναι περίπου τέσσερις φορές μεγαλύτερο από το παρατηρηθέν, που σημαίνει ότι θα μπορούσε να υπάρξει μια σημαντική μείωση της διαλυτότητας, εκτός από την επίδραση του σημείου τήξης, σε (μακρομοριακή) οργανική ουσία καθώς το μέγεθος της οργανικής ένωσης αυξάνεται. Είναι δυνατόν το χαμηλότερο παρατηρηθέν K_{om} για το DDT να προκύπτει εν μέρει από την αύξηση της υδατοδιαλυτότητας του DDT από διαλυμένη και αιωρούμενη οργανική ουσία, όπως προαναφέρθηκε. Τέλος, όταν γίνεται ένας παρόμοιος υπολογισμός για το παραθείο, ένα πιο πολικό υγρό με $S_w=12$ mg/L (Chiou και λοιποί, 1985), ο κατ' εκτίμηση $\log K_{om}$ (3.58) είναι εκπληκτικά κοντά στη «μέση» μετρημένη αξία (3.45) που αναφέρθηκε από τους Kenaga και Goring (1980), αν και οι πολύ χαμηλότερες τιμές του $\log K_{om}$ έχουν τεκμηριωθεί επίσης για το παραθείο (Mingelgrin & Gerstl, 1983). Το γεγονός ότι το μέγεθος K_{om} ελέγχεται πρώτιστα από τον αμοιβαίο συντελεστή S_w και ότι το Q_{om}^o είναι μικρό και σχεδόν σταθερό για τα σχετικά μη πολικά υγρά και τα υπερψυγμένα υγρά αποτελεί απόδειξη ότι η διαλυτή ουσία που χωρίζει στην εδαφολογική οργανική ουσία ως κυρίαρχη επίδραση στην εδαφολογική λήψη από το νερό.

1-4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑ

Στο διάλυμα ύδατος, η λήψη μη ιοντικών οργανικών ενώσεων και φυτοφαρμάκων από το χώμα επηρεάζεται κυρίως από το χημικό χώρισμα

στην εδαφολογική οργανική ουσία. Η βάση για τέτοια λήψη χωρισμάτων αποδεικνύεται από τα χαρακτηριστικά παρόμοια με εκείνα που βρίσκονται στα μίγματα διαλύτη-νερού. Αυτά τα χαρακτηριστικά περιλαμβάνουν (α) την υψηλή γραμμικότητα του ισόθερμου λήψης, (β) την αντίστροφη γραμμική σχέση μεταξύ του συντελεστή προσρόφησης (χώρισμα) (K_{om} ή K_{ow}) και της υδατοδιαλυτότητας της διαλυτής ουσίας (S_w), (γ) την γενικά χαμηλή εξωθερμική θερμότητα για τις διαλυτές ουσίες στις ισορροπίες διαλύτη-νερού και χόματος-νερού και (δ) την απουσία ανταγωνισμού προσρόφησης μεταξύ των διαλυτών ουσιών. Η ανικανότητα των εδαφολογικών μεταλλευμάτων που προσροφούν μη ιοντικές οργανικές ενώσεις στα υδάτινα συστήματα μπορεί να αποδοθεί στις ισχυρές αλληλεπιδράσεις των διπόλων του νερού με τα πολικά μεταλλεύματα, που μετατοπίζουν το μη ιοντικό οργανικό μίγμα από αυτήν την μερίδα του χόματος. Η επίδραση χωρισμάτων με την εδαφολογική οργανική ουσία επιβεβαιώνεται περαιτέρω από την γραμμική λήψη ατμού των οργανικών υγρών από το καθαρισμένο εδαφολογικό χουμικό οξύ, το οποίο επεκτείνεται πέρα από ένα ευρύ φάσμα της σχετικής πίεσης (P/P_o). Το πολικό οργανικό έκθεμα υγρών χαρακτήρισε τη λήψη χωρισμάτων από το εδαφολογικό χουμικό οξύ, ενώ τα μη πολικά υγρά παρουσιάζουν πολύ μειωμένη και σχεδόν στάσιμη λήψη βάσει του απορροφημένου υγρού όγκου ανά μονάδα βάρους του χουμικού οξέος. Τέτοια συμπεράσματα είναι σύμφωνα με την πολική φύση του εδαφολογικού χουμικού οξέος ως μέσο χωρισμάτων. Το εδαφολογικό χουμικό οξύ είναι περίπου κατά το ήμισυ αποτελεσματικό σε σχέση με την εδαφολογική οργανική ουσία όσον αφορά τη λήψη χωρισμάτων των σχετικά μη πολικών οργανικών ενώσεων. Η σχεδόν σταθερή περιοριστική ικανότητα χωρισμάτων για τα μη πολικά οργανικά υγρά στο εδαφολογικό χουμικό οξύ σε μια βάση όγκου-βάρους και η αποδοτικότητά της στην προσρόφηση σχετικά με την εδαφολογική

οργανική ουσία μας επιτρέπει να κάνουμε λογικές προβλέψεις για τις τιμές του K_{om} για παρόμοιες ενώσεις σύμφωνα με την υδατοδιαλυτότητά τους.

2 Η προσρόφηση των μη πολικών οργανικών ουσιών από τα χώματα και τα ιζήματα

John J. Hassett and Wayne L. Banwart

*University of Illinois
Urbana, Illinois*

Η προσρόφηση περιγράφει την διαδικασία όπου τα συστατικά συγκεντρώνονται στη κοινή επιφάνεια δύο φάσεων, είτε στο όριο στερεού-υγρού, υγρού-υγρού, αερίου-υγρού, είτε αερίου-στερεού. Η απορρόφηση περιγράφει την διαδικασία όταν μεταφέρεται ένα συστατικό από την μαζική κατάσταση μιας φάσης στη μαζική κατάσταση της άλλης φάσης. Η προσρόφηση είναι ο όρος που χρησιμοποιείται για να περιγράψει την προσρόφηση ή/και την απορρόφηση όταν ένας ανεξάρτητος προσδιορισμός της φύσης της διαδικασίας, δηλαδή εάν είναι προσρόφηση ή απορρόφηση, δεν είναι δυνατός.

Τα χώματα και τα παρόμοια γήινα υλικά όπως τα ιζήματα γλυκού νερού μπορούν να θεωρηθούν ως πολλών συστατικών, πολλών φάσεων, χρωματογραφικά συστήματα σε επαφή με μια ιδιαίτερα πολική κινητή φάση, το νερό. Η προσρόφηση των διαλυτών συστατικών μπορεί να περιλάβει τις συγκεκριμένες αλληλεπιδράσεις μεταξύ των πολικών ή φορτισμένων περιοχών και των πολικών ή φορτισμένων ενώσεων ή μη συγκεκριμένες αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μη πολικών περιοχών και των μη πολικών ενώσεων ή συνδυασμοί των δύο διαδικασιών.

Η προσρόφηση εμφανίζεται όταν η ελεύθερη ενέργεια της αντίδρασης προσρόφησης είναι αρνητική: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Η ελεύθερη ενέργεια μιας αντίδρασης προσρόφησης μπορεί να είναι αρνητική λόγω του όρου της ενθαλπίας ή λόγω του όρου της εντροπίας ή λόγω της συνεισφοράς των δύο. Ο όρος ενθαλπία είναι πρώτιστα μια λειτουργία της διαφοράς στη σύνδεση μεταξύ της επιφάνειας προσρόφησης και του απορροφηθέντος υλικού (διαλυτή ουσία) και σύνδεση μεταξύ του διαλύτη (νερό) και της διαλυτής ουσίας. Ο όρος εντροπία συσχετίζεται με την αύξηση ή τη μείωση της τάξεως του συστήματος επάνω κατά την προσρόφηση.

Για μια χημική αντίδραση στην ισορροπία, η ελεύθερη ενέργεια (ΔG) μπορεί να υπολογιστεί από την σταθερά ισορροπίας (K), η αλλαγή της ενθαλπίας (ΔH) μπορεί να υπολογιστεί από την παραλλαγή του K με τη θερμοκρασία και το ΔS υπολογίζεται ως η διαφορά: $\Delta S = (\Delta H - \Delta G) / T$.

2-1 ΔΥΝΑΜΕΙΣ ΣΥΝΔΕΣΗΣ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ

Η διαδικασία προσρόφησης μπορεί να οδηγηθεί από ποικίλες δυνάμεις ή/και μηχανισμούς (Mortland, 1970) που έχουν επιπτώσεις στη σχετική σύνδεση (ΔH) του απορροφηθέντος και του απορροφητικού υλικού εναντίον του διαλύτη και της διαλυτής ουσίας και από τους παράγοντες που έχουν επιπτώσεις στο γενικό τυχαίο (ΔS) ή τη διαταγή του συστήματος.

2-1.1 Σχετικές με την ενθαλπία δυνάμεις προσρόφησης

2-1.1.1 Λονδίνο -Van der Waals

Αυτές είναι ελκτικές δυνάμεις που προκύπτουν από στιγμιαία δίπολα για τα άτομα ή τα μόρια προκαλούμενα από τις μικρές διαταραχές των ηλεκτρονικών κινήσεων. Αυτά τα δίπολα προκαλούν τα μικρά δίπολα στα γειτονικά άτομα του αντίθετου προσήμου. Αν και τα στιγμιαία δίπολα και τα προκληθέντα δίπολα αλλάζουν συνεχώς θέση και σημείο, το καθαρό αποτέλεσμα είναι μια αδύνατη έλξη (1-2 kcal/mol. για τα μικρά μόρια και άτομα). Αυτές οι δυνάμεις αποδίδονται γενικά στην εξήγηση της μη-ιδανικής συμπεριφοράς στα αέρια.

2-1.1.2 Ηλεκτροστατικές δυνάμεις Coulomb

Μια ηλεκτροστατική δύναμη ως αποτέλεσμα των φορτισμένων επιφανειών ισόμορφης αντικατάστασης στο ορυκτό δικτυωτό πλέγμα ή της πρόσθεσης πρωτονίου ή του διαχωρισμού των ομάδων O_2 και OH της επιφάνειας. Αυτή η δύναμη οδηγεί στη έλξη των αντίθετα φορτισμένων ειδών για να διατηρήσει την ηλεκτρική ουδετερότητα.

2-1.1.3 Μεταφορά φορτίων

Σχηματισμός ενός συμπλέγματος δότη-αποδέκτη μεταξύ ενός μορίου δότη ηλεκτρονίων και ενός μορίου αποδέκτη. Η μεταφορά φορτίου περιλαμβάνει τη μερική επικάλυψη των αντίστοιχων μοριακών τροχιών τους και μια μερική ανταλλαγή πυκνοτήτων ηλεκτρονίων.

2-1.1.3.1 Δεσμοί π.

Αυτοί οι δεσμοί εμφανίζονται λόγω της επικάλυψης της σύνδεσης των τροχιών που είναι κάθετες στα αρωματικά δαχτυλίδια, η εμφάνιση αυτών των δεσμών έχει χρησιμοποιηθεί για να εξηγήσει μερικώς την σύνδεση των αλκενίων, των αλκινίων και των αρωματικών ενώσεων στην εδαφολογική οργανική ουσία.

2-1.1.3.2 Δεσμοί υδρογόνου.

Αυτός ο τύπος αλληλεπίδρασης απορρέει όταν ένα άτομα H με δύο ή περισσότερα άλλα άτομα με ένα δεσμό ο οποίος γενικά κατανοείται ως φαινόμενο προκληθέντος διπόλου. Δεν υπάρχει καθολική συμφωνία για την καλύτερη περιγραφή του δεσμού H, αλλά θεωρείται ως ασύμμετρη ηλεκτρονική διανομή του 1^{ου} ηλεκτρονίου του ατόμου του H από τα πολύ ηλεκτροαρνητικά άτομα (όπως F, O, S, Cl κα.). Υπάρχουν στοιχεία που προτείνουν ότι περισσότερα περιλαμβάνονται σε έναν δεσμό H από απλά μια υπερβάλλουσα αλληλεπίδραση διπόλου-διπόλου ή ιόντος-διπόλου. Οι αρχές διπόλου-διπόλου ή ιόντος-διπόλου αποτυγχάνουν να εξηγήσουν τη γεωμετρία σε ορισμένες περιπτώσεις δεσμών H. Οι δεσμοί υδρογόνου δεν μπορούν να είναι ομοιοπολικοί, όπως π.χ. δεσμοί αντήχησης ή δεσμοί πολλαπλού-κέντρου. Η ενέργεια αυτής της έλξης κυμαίνεται από 2 έως 10 kcal/mol.

2-1.1.4 Ανταλλαγή ligand

Η προσρόφηση με ανταλλαγή ligand περιλαμβάνει την αντικατάσταση από ένα ή περισσότερα ligands από τα είδη προσρόφησης. Για να πραγματοποιηθεί αυτό, είναι απαραίτητο τα είδη απορρόφησης να είναι ισχυρότερα μέσα από τα αντικατεστημένα ligands. Η ανταλλαγή Ligand μπορεί να είναι σημαντικότερη για τα πολικά οργανικά είδη δεδομένου ότι η παρουσία λειτουργικών ομάδων ικανών να συνθέτουν συγκεκριμένα ligands θα έτεινε επίσης να αυξήσει την υδατοδιαλυτότητα.

2-1.1.5 Δίπολο-δίπολο ή ενέργεια προσανατολισμού

Αυτό προκύπτει από την έλξη ενός μόνιμου διπόλου για ένα άλλο μόνιμο δίπολο. Η προκύπτουσα ενέργεια της έλξης είναι $< 2 \text{ kcal/mol}$.

2-1.1.6 Επαγωγή ή δίπολο προκληθέν-δίπολο

Αυτό προκύπτει από την έλξη ενός προκληθέντος διπόλου που επέρχεται είτε από ένα μόνιμο δίπολο είτε μια φορτισμένη περιοχή ή είδος. Η ενέργεια της έλξης είναι $< 2 \text{ kcal/mol}$. Η επαγωγή προσθέτει συχνά πρόσθετη δύναμη στις αλληλεπιδράσεις Coulomb και έχει χρησιμοποιηθεί για να εξηγήσει τις διαφορές στην ανταλλαξιμότητα των ανόργανων κατιόντων.

2-1.1.7 Συγκράτηση με χημικό δεσμό

Σε αυτήν την κατάσταση, ένας πραγματικός χημικός δεσμός, συνήθως ομοιοπολικός, διαμορφώνεται μεταξύ του μορίου και των ατόμων της επιφάνειας. Ένα μόριο που υποβάλλεται σε συγκράτηση με χημικό δεσμό μπορεί να χάσει την ταυτότητά του καθώς τα άτομα ρυθμίζονται εκ νέου, ο σχηματίζοντας νέες ενώσεις κατ' απαίτηση των μη ικανοποιημένων σθενών των ατόμων της επιφάνειας. Η ενθαλπία της συγκράτησης με χημικό δεσμό ($\Delta H > 7 \text{ kcal/mol}$) είναι πολύ μεγαλύτερη από τη φυσική προσρόφηση. Η βάση πολλής καταλυτικής δραστηριότητας στις επιφάνειες είναι ότι η συγκράτηση με χημικό δεσμό μπορεί να οργανώσει τα μόρια στις μορφές που εύκολα υποβάλλονται στις αντιδράσεις. Είναι συχνά δύσκολο να διακρίνουμε μεταξύ της συγκράτησης με χημικό δεσμό και της φυσικής προσρόφησης επειδή ένα στρώμα συγκρατημένο με χημικό δεσμό μπορεί να έχει ένα φυσικά απορροφημένο στρώμα επάνω του.

Οι δυνάμεις προσρόφησης που περιγράφονται στις παραγράφους της 2-1.1.1 έως 2-1.1.7 είναι όλες αποτέλεσμα της προσρόφησης λόγω μιας ισχυρής συγκεκριμένης αλληλεπίδρασης μεταξύ του απορροφητικού και του απορροφηθέντος υλικού. Αυτή η συγκεκριμένη έλξη του απορροφηθέντος για το απορροφητικό υλικό υπερνικά ακόμη και τις αρκετά ισχυρές αλληλεπιδράσεις διαλύτη-διαλυτής ουσίας, οι οποίες τείνουν να κρατήσουν τα είδη απορρόφησης στο διάλυμα. Η ελεύθερη ενέργεια της προσρόφησης τείνει να είναι αρνητική εξ' αιτίας της συμβολής του όρου της αρνητικής ενθαλπίας. Πρέπει να σημειωθεί ότι η αλλαγή στην ενθαλπία, συχνά του μεγέθους μερικών kcal/mol, είναι η διαφορά μεταξύ δύο αρκετά μεγάλων ενθαλπιών που συνδέονται με την απορροφητικότητα των ειδών απορρόφησης και τη σύνδεση των ειδών απορρόφησης με το απορροφητικό υλικό. Στις περισσότερες

περιπτώσεις, ο όρος της εντροπίας τείνει να αντισταθεί στην προσρόφηση των ειδών σε μια επιφάνεια, καθώς αυτό αντιπροσωπεύει μια αύξηση της τάξεως του συστήματος.

2-1.2 Δυνάμεις προσρόφησης σχετικές με την εντροπία

Η δύναμη προσρόφησης που προσδιορίζεται ως υδροφοβική προσρόφηση διαφέρει από τις δυνάμεις που περιγράφονται στις παραγράφους της 2-1.1.1 έως 2-1.1.7 στο ότι η υδροφοβική προσρόφηση τείνει να είναι μια διαδικασία που καθοδηγείται από την εντροπία. Ο όρος της ενθαλπίας μπορεί και δεν μπορεί να συμβάλει σε μια αρνητική ελεύθερη ενέργεια, αλλά η σημαντικότερη συμβολή στην προσρόφηση είναι ο όρος της εντροπίας.

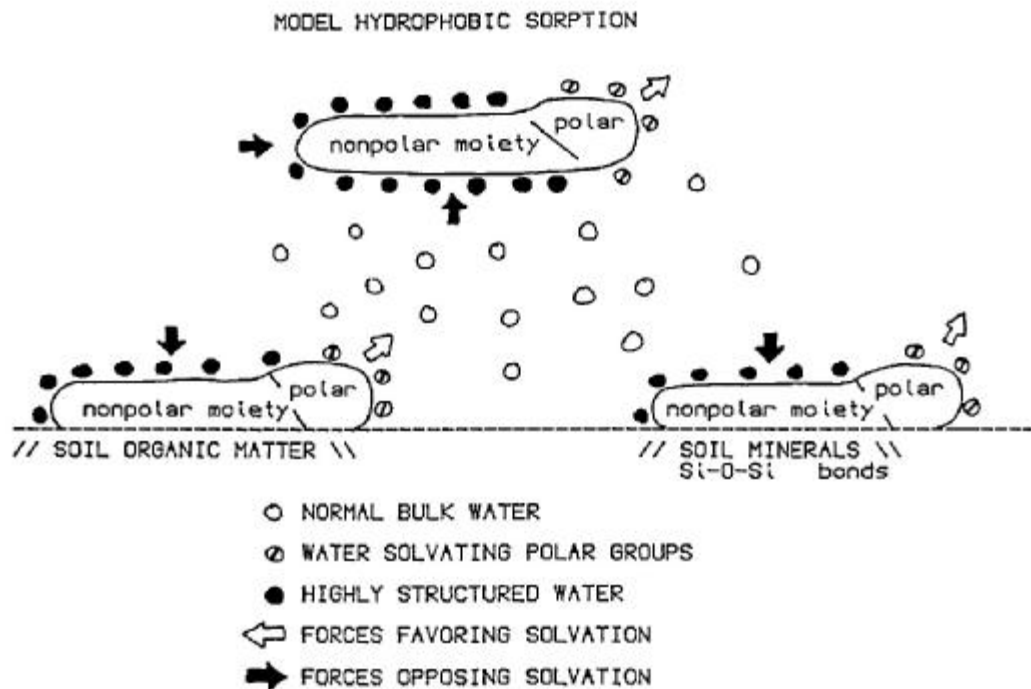


Fig. 2-1. Diagrammatic model of forces contributing to the sorption of nonpolar (hydrophobic) organics. Adapted from Horvath and Melander (1978).

2-1.2.1 Υδροφοβική προσρόφηση

Η υδροφοβική προσρόφηση είναι ο χωρισμός των μη πολικών οργανικών ουσιών από την πολική υδάτινη φάση επάνω σε υδροφοβικές επιφάνειες στο χώμα. Οι υδροφοβικές επιφάνειες οφείλονται πρώτιστα στην εδαφολογική οργανική ουσία, αλλά μπορούν επίσης να περιλαμβάνουν δεσμούς -Si-O-Si- στις ορυκτές επιφάνειες. Το σημαντικότερο χαρακτηριστικό γνώρισμα της υδροφοβικής προσρόφησης είναι η αδύναμη αλληλεπίδραση μεταξύ της διαλυτής ουσίας και του διαλύτη. Η αρχική δύναμη στην υδροφοβική προσρόφηση εμφανίζεται να είναι η μεγάλη αλλαγή της εντροπίας που προκύπτει από την αφαίρεση της διαλυτής ουσίας από το διάλυμα. Η αλλαγή της εντροπίας οφείλεται κατά ένα μεγάλο μέρος στην καταστροφή της κατειλημμένης από την διαλυτή ουσία κοιλότητας στο διαλύτη και στην καταστροφή του δομημένου υδάτινου κελύφους που περικλείει την ιοντική οργανική ουσία (σχήμα 2-1). Τα άρθρα στη χημική βιβλιογραφία (Horvath & Melander, 1978) αναλύουν σε βάθος τις δυνάμεις που εμπλέκονται στην υδροφοβική προσρόφηση των οργανικών ενώσεων στην αντίστροφη φάση χρωματογραφία. Αυτές οι έννοιες και διαδικασίες μπορούν να επεκταθούν στα χώματα για να βοηθήσουν στην εξήγηση της προσρόφησης των μη πολικών οργανικών ουσιών από τα χώματα.

2-2 ΙΣΟΘΕΡΜΕΣ, ΣΧΕΣΕΙΣ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑΣ *K_{oc}K_{ow}*

Η προσρόφηση πολλών εάν όχι των περισσότερων μη πολικών οργανικών ουσιών στα χώματα και στα ιζήματα παράγει τις γραμμικές ισόθερμες (σχήμα 2-2) μέχρι από 60% σε 80% των υδάτινων

συγκεντρώσεων της υδατοδιαλυτότητας των απορροφητικών ειδών (Chiou και λοιποί, 1979; Hassett και λοιποί, 1980; Karickhoffet και λοιποί, 1979; McCall και άλλοι, 1980). Στις υδάτινες συγκεντρώσεις με περίπου 60% έως 80% της υδατοδιαλυτότητας του απορροφηθέντος υλικού το ποσό που προφανώς απορροφήθηκε αυξάνεται γρήγορα, ενώ η συγκέντρωση ισορροπίας των ειδών απορρόφησης δεν αυξάνεται ή αυξάνεται αργά. Αυτό αναγκάζει τις ισόθερμες να εμφανιστούν γρήγορα και έχει εξηγηθεί είτε από το σχηματισμό μιας ιδιαίτερης οργανικής φάσης, είτε λόγω των ανεπαρκών τεχνικών που χρησιμοποιήθηκαν για να μετρηθεί η προσρόφηση.

Η γραμμική μερίδα των ισόθερμων έχει περιγραφεί με την εξίσωση του Freundlich όταν ο εκθετικός όρος ($1/n$) είναι ίσος με την ενότητα: $C_s = K_f C_w^{1/n}$. Όπου C_s είναι το ποσό που προσροφάται, C_w είναι η συγκέντρωση ισορροπίας του απορροφηθέντος υλικού, και K_f και $1/n$ είναι εμπειρικές σταθερές. Όταν το $1/n$ είναι ίσο με την ενότητα, όπως είναι με τα περισσότερα μη πολικά είδη, η σταθερά του Freundlich K_f γίνεται μια σταθερά χωρισμάτων και μια λειτουργία της αναλογίας των C_s και C_w : $K_f = C_s / C_w$.

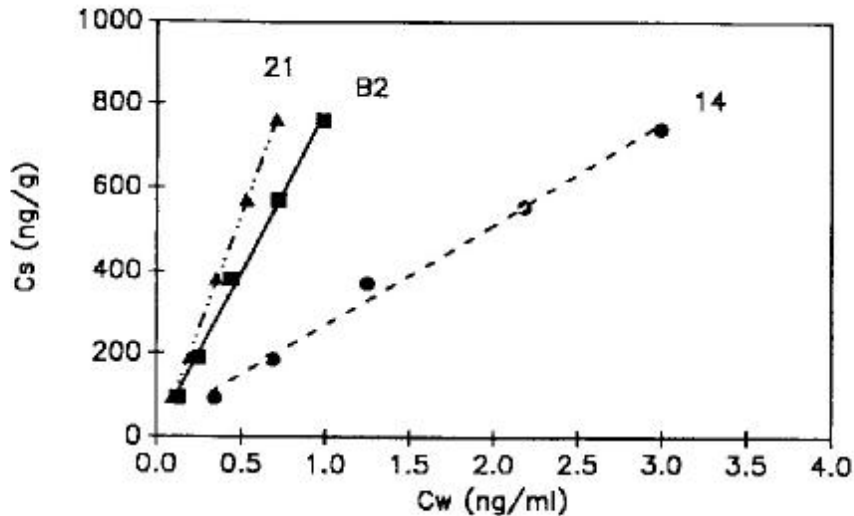


Fig. 2-2. Example of linear isotherms for the adsorption of pyrene on soils and sediments. See Means et al. (1980) for a detailed description of soil and sediment properties. C_s is the amount sorbed (nanogram of compound per g soil or sediment), C_w is the equilibrium concentration of the sorbing compound (nanogram of compound per milliliter of solution).

Η προσρόφηση μη πολικών οργανικών ουσιών έχει αποδειχθεί ότι είναι ανεξάρτητη της θερμοκρασίας (Chiou και λοιποί, 1979, Hassett και λοιποί, 1980), δηλαδή, οι ίδιες ισόθερμες και σταθερές παράγονται στους 15°C, στους 25 °C και στους 35 °C για αυτήν την κατηγορία ενώσεων. Εάν η προσρόφηση ή η σταθερά χωρίσματος K_f αντιμετωπίζεται ως σταθερά ισορροπίας, η έλλειψη παραλλαγής του K_f με τη θερμοκρασία σημαίνει ότι μικρές εξωθερμικές και ακόμα και ενδοθερμικές ενθαλπίες (ΔH) περιλαμβάνονται στη διαδικασία προσρόφησης. Οι μικρές αλλαγές της ενθαλπίας έχουν εξηγηθεί ως οφειλόμενες στις παρόμοιες ενθαλπίες της διάλυσης των ενώσεων στις υδάτινες και οργανικές φάσεις (Chiou και λοιποί, 1979) και, ως εκ τούτου, είναι ενθαρρυντικές για την έννοια του χωρισμού μεταξύ της μαζικής υδάτινης φάσης και της μαζικής οργανικής φάσης (φυτόχωμα). Η έννοια του χωρισμού παρουσιάζει την

θεωρία ότι οι μη πολικές οργανικές ουσίες διαλύονται στην εδαφολογική οργανική ουσία.

Οι μικρές αλλαγές της ενθαλπίας μπορούν επίσης να εξηγηθούν (Hassett και λοιποί, 1983) ως οφειλόμενες στην έλλειψη ισχυρού σχηματισμού δεσμών μεταξύ των ειδών απορρόφησης και του απορροφητικού υλικού (φυτόχωμα). Οι μη πολικές οργανικές ουσίες διαμορφώνουν αδύναμους δεσμούς Van der Waal με το διαλύτη (νερό) καθώς επίσης και με το απορροφητικό υλικό (φυτόχωμα) και, ως εκ τούτου, η διαφορά μεταξύ του μεγέθους αυτών των δεσμών (ΔH) είναι μικρή κατά την απορρόφηση. Σε κάθε περίπτωση, εφ' όσον ο όρος της ενθαλπίας στην εξίσωση της ελεύθερης ενέργειας ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$) είναι μικρός, η κατευθυντήρια δύναμη στη διαδικασία πρέπει να είναι ο όρος της εντροπίας, δηλαδή, υδροφοβικές δυνάμεις σχετικές με την αυξανόμενη εντροπία του συστήματος κατά την καταστροφή των κοιλοτήτων και των διαφορετικά δομημένων κελυφών νερού στην υδάτινη φάση.

Η προσρόφηση μη πολικών οργανικών ενώσεων από τα χώματα έχει αποδειχθεί ότι είναι ιδιαίτερα συνδεδεμένη με το περιεχόμενο εδαφολογικής οργανικής ουσίας (φυτόχωμα) (Chiou και λοιποί, 1979; Hassett και λοιποί, 1980; Karickhoff και λοιποί, 1979; McCall και λοιποί, 1980). Άλλες εδαφολογικές ιδιότητες όπως ο τύπος και το ποσό αργίλου, το pH του χώματος, η περιεκτικότητα σε ένυδρα οξείδια κα. έχουν μικρή επίδραση στη διαδικασία προσρόφησης εκτός από τα χαμηλά συστήματα οργανικής ουσίας.

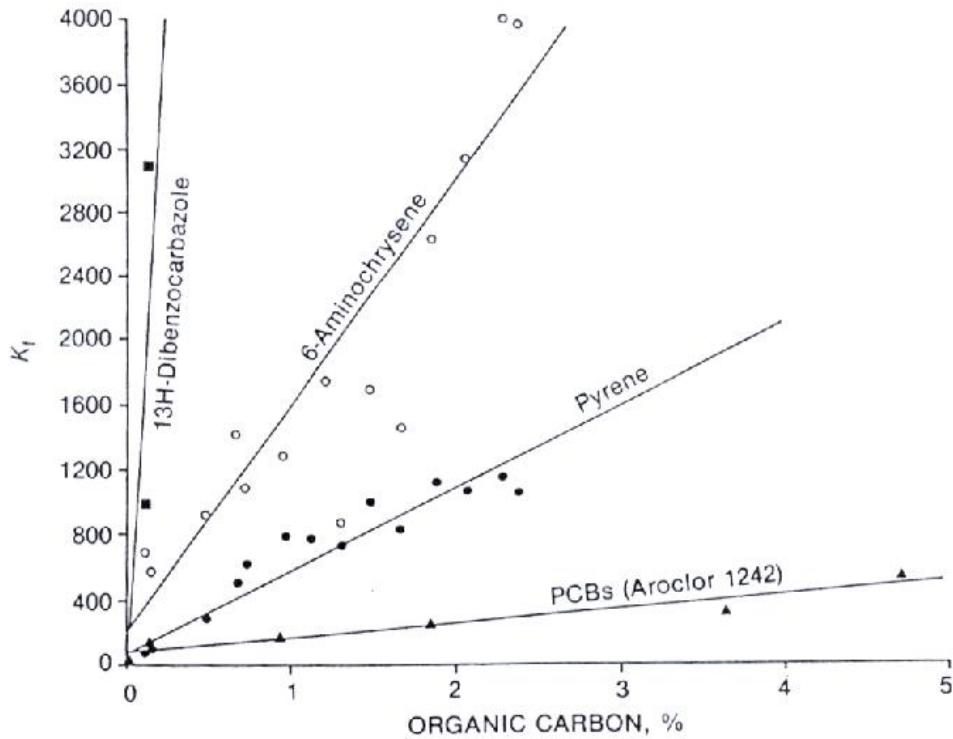


Fig. 2-3. Correlation of linear Freundlich isotherms for nonpolar compounds ($1/n = 1$) with soil humus content (Hassett et al., 1983).

Το σχήμα 2-3 καταδεικνύει την γραμμική εξάρτηση του K_f στο οργανικό περιεχόμενο C του χώματος. Κάθε σημείο στο σχήμα 2-3 είναι μία τιμή του K_f αποκτηθείσα από μία ισόθερμη προσρόφησης για τις ενώσεις στα χώματα με διαφορετικό περιεχόμενο οργανικής ουσίας. Η κλίση της σχέσης μεταξύ του K_f και του % οργανικού C είναι το ποσό προσρόφησης σε μια μονάδα με βάση το C (K_{oc}). Το K_{oc} μπορεί επίσης να καθοριστεί από μεμονωμένες ισόθερμες από την ακόλουθη σχέση: $K_{oc} = K_f / \% \text{ οργανικού C}$, αλλά η συνιστώμενη μέθοδος είναι από την εμπειρική σχέση των μεταβλητών K_f και του οργανικού C, όπως φαίνεται στο σχήμα 2-3. Οι τιμές του K_{oc} από τις μεμονωμένες ισόθερμες προσρόφησης μπορούν να είναι λανθασμένες δεδομένου ότι η προσρόφηση μιας ένωσης σε ένα ιδιαίτερο χόμα μπορεί να περιλάβει

διάφορους διαφορετικές δυνάμεις ή μηχανισμούς. Το K_{oc} ερμηνεύεται συχνά ως μέτρο της συμβολής των υδροφοβικών δυνάμεων στην προσρόφηση. Ενώ αυτό θα ήταν ακριβές για τις ιδιαίτερα μη πολικές ενώσεις, μπορεί και δεν μπορεί να μην είναι ακριβές για τα πολικά είδη. Η προσρόφηση του μίγματος όπου περιλαμβάνεται μια συγκεκριμένη αλληλεπίδραση μεταξύ των λειτουργικών ομάδων θα μπορούσε να δείξει ακόμα ότι υπάρχει ένας ισχυρός θετικός γραμμικός συσχετισμός με την εδαφολογική οργανική ουσία.

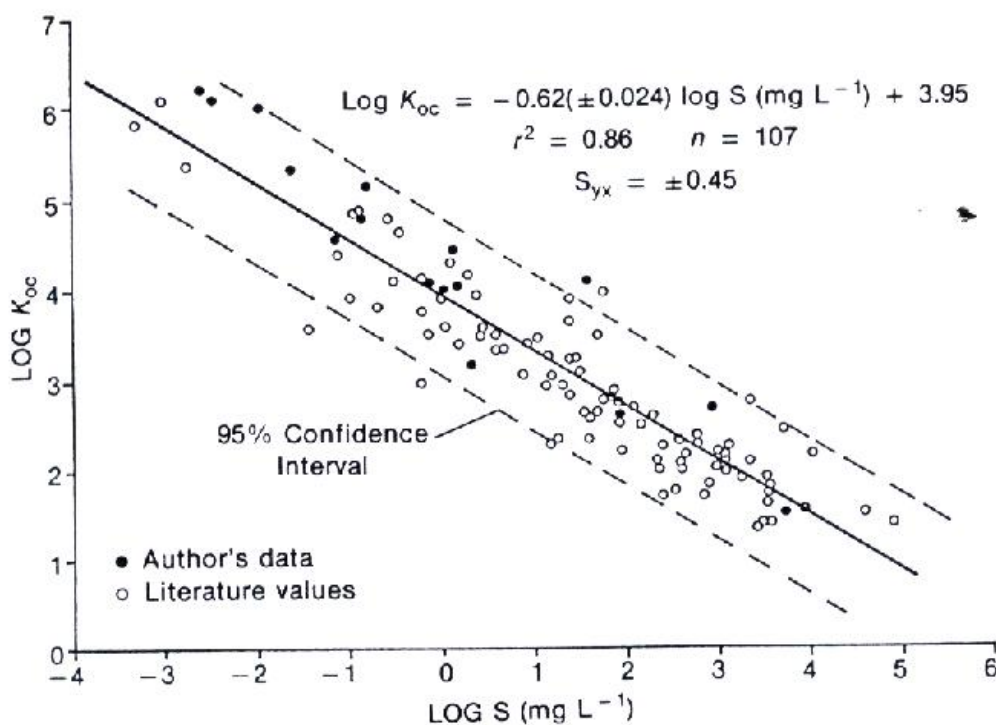


Fig. 2-4. Log K_{oc} -log (solubility) relationship. (Hassett et al., 1983).

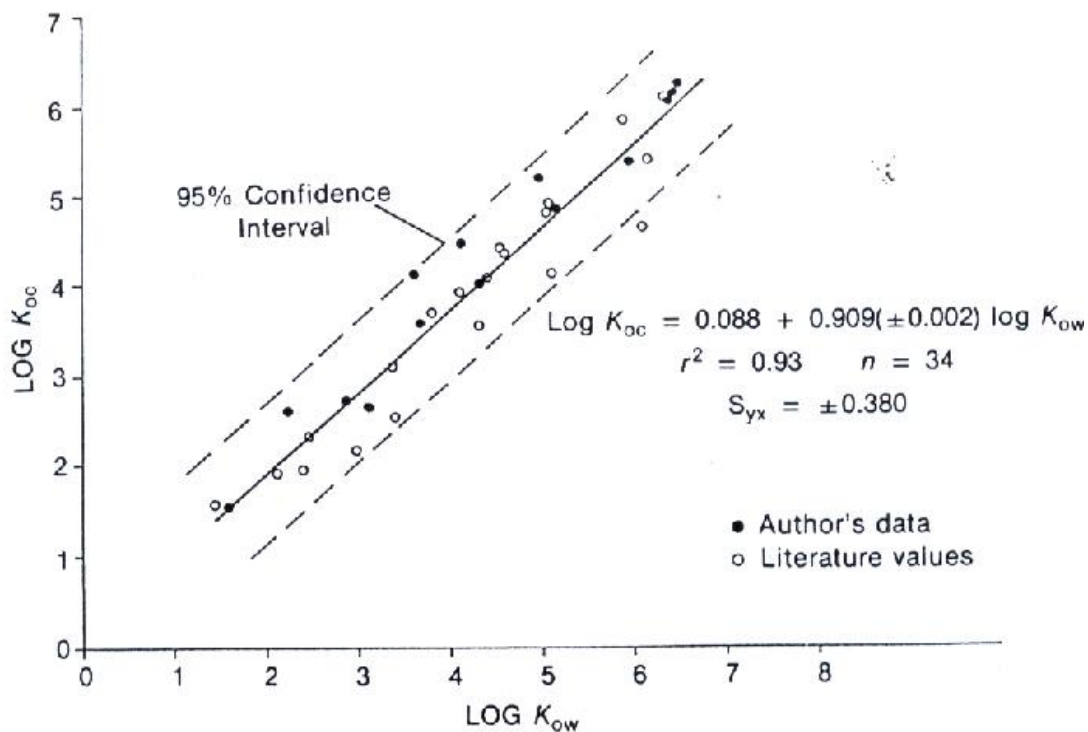


Fig. 2-5. Log K_{oc} -log K_{ow} relationship (Hassett et al., 1983).

Για τις μη πολικές οργανικές ουσίες, το K_{oc} μπορεί να θεωρηθεί ως σύνθετη ιδιοκτησία. Το K_{oc} μπορεί να προβλεφθεί από άλλες σύνθετες ιδιότητες όπως η διαλυτότητα του νερού ή ο συντελεστής χωρισμάτων οκτανόλης-ύδατος (K_{ow}) και από τη μοριακή δομή της ένωσης. Το K_{ow} είναι ένας πειραματικά καθορισμένος συντελεστής χωρισμάτων για τον χωρισμό της ένωσης μεταξύ του αποσταγμένου νερού και n-οκτανόλης. Τα σχήματα 2-4 και 2-5 παρουσιάζουν τις γραμμικές σχέσεις μεταξύ του K_{oc} και της υδατοδιαλυτότητας και του K_{oc} και του K_{ow} .

Το σχήμα 2-4 διευκρινίζει ότι καθώς η υδατοδιαλυτότητα μιας ένωσης μειώνεται, δηλαδή όσο η ένωση γίνεται όλο και περισσότερο μη πολική, η προσρόφηση αυξάνεται. Το σχήμα 2-5 επεξηγεί μια παρόμοια σχέση, εκτός του ότι, καθώς η ένωση γίνεται όλο και περισσότερη μη πολική, η συγγένεια της ένωσης για τη n-οκτανόλη αυξάνεται ώστε να υπάρχει μια θετική σχέση μεταξύ των αυξανόμενων τιμών των K_{ow} και

K_{oc} . Και οι δύο αυτές σχέσεις έχουν σημαντική προφητική αξία. Εάν είναι γνωστή η υδατοδιαλυτότητα ενός μίγματος ή το χώρισμα οκτανόλης-ύδατός του, το K_{oc} μπορεί να προβλεφθεί. Εάν η περιεκτικότητα σε φυτόχωμα είναι γνωστή και εκφρασμένη ως % ποσοστό του οργανικού C, οι μεμονωμένες τιμές του K_f μπορούν να προβλεφθούν.

Πρέπει να σημειωθεί ότι και οι δύο σχέσεις είναι λογαριθμικές και ότι το διάστημα εμπιστοσύνης του 95% είναι περίπου μια μονάδα λογαρίθμου. Ως εκ τούτου, αυτές οι σχέσεις επιτρέπουν τον προσδιορισμό του K_{oc} μιας ένωσης μεταξύ ενός παράγοντα από 2 έως 10 στην καλύτερη περίπτωση. Αυτές οι σχέσεις πρέπει να χρησιμοποιηθούν μόνο ως μια πρώτη πρόβλεψη της προσρόφησης ενός μίγματος και οι προβλεφθείσες τιμές των K_{oc} και K_f θα πρέπει να ελεγχθούν και να καθαριστούν πειραματικά.

2-3 ΠΕΡΙΟΡΙΣΜΟΙ ΤΟΥ K_{oc} – ΣΧΕΣΕΙΣ ΜΕΤΑΞΥ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ ΚΑΙ K_{ow}

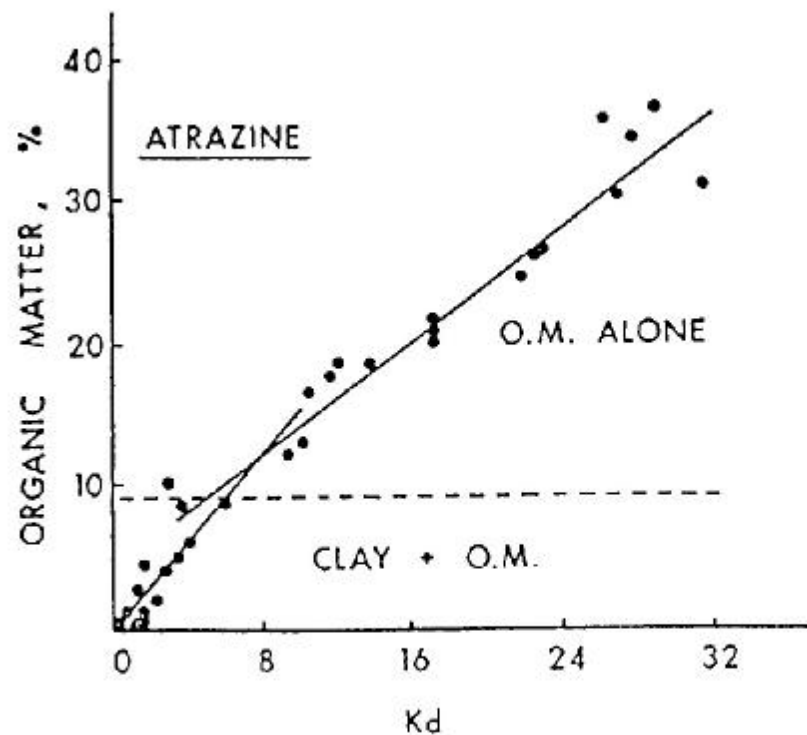
2-3.1 Συμβολή των ορυκτών επιφανειών στην υδροφοβική προσρόφηση

Ένας σημαντικός περιορισμός στη χρήση των σχέσεων διαλυτότητας K_{oc} - K_{ow} ή K_{oc} είναι ότι αυτές οι σχέσεις δεν περιλαμβάνουν την πιθανή συμβολή των εδαφολογικών μεταλλευμάτων στην προσρόφηση, ιδιαίτερα στα χώματα με χαμηλό οργανικό περιεχόμενο και υψηλή ποσότητα αργίλου (Hassett και άλλοι, το 1981; Khan και

άλλοι, 1979). Το σχήμα 2-6 επεξηγεί την επίδραση του αργίλου και της οργανικής ουσίας στην προσρόφηση της ατραζίνης (2-χλωρο-4-εθυλαμινο-6-ισοπροπυλο-αμινο-S-τριαζίνη) από χώματα με ένα ευρύ φάσμα του περιεχομένου της οργανικής τους ουσίας. Όταν το περιεχόμενο οργανικής ουσίας ήταν κάτω από 6% έως 8%, το μέγεθος της σταθεράς προσρόφησης K_d συσχετίστηκε σημαντικά τόσο με τον άργιλο όσο και με την οργανική ουσία. Το K_d ήταν μια μοναδική λειτουργία της εδαφολογικής οργανικής ουσίας για χώματα με περισσότερο από 6%-8% οργανική ουσία. Μια παρόμοια επίδραση του αργίλου στην προσρόφηση βρέθηκε κατά την προσρόφηση α-ναφθόλης από χώματα και ιζήματα με διαφορετικό % οργανικό C σε αναλογία του ορυκτού montmorillonite. Οι τιμές του K_{oc} που υπολογίστηκαν από τις σταθερές προσρόφησης συμφωνούσαν με την προβλεφθείσα αξία του K_{oc} (ορμούμενη γραμμή) όταν υπήρχε επαρκής οργανική ουσία για να καλύψει την επίδραση του αργίλου. Αλλά όταν η επί τοις εκατό αναλογία οργανικού C σε montmorillonite ήταν $< 0,1$ υπήρχαν μεγαλύτερα ποσά προσρόφησης από τα προβλεφθέντα από την υδατοδιαλυτότητα ή από το K_{ow} της α-ναφθόλης και ως εκ τούτου, οι μετρημένες τιμές του K_{oc} ήταν από τρεις έως έξι φορές μεγαλύτερες από τις προβλεφθείσες τιμές (σχέδιο 2 7).

Η έρευνα για τη σχετική δυνατότητα των ζεωλιτών να προσροφούν το νερό και τα έλαια των υδρογονανθράκων έχει δείξει ότι οι δεσμοί -Si-O-Si- είναι υδροφοβικής φύσης (Chen, 1976) και ως εκ τούτου πιθανές περιοχές για την προσρόφηση μη πολικών ενώσεων. Το νερό προσροφάται μόνο σε μέρη όπου υπάρχει μια διάσπαση της σύνδεσης δημιουργώντας περιοχές -SiOH και σε μέρη όπου τα κατιόντα κρατιούνται για να ισορροπήσουν την αρνητική φόρτιση του μεταλλεύματος που δημιουργείται από την ισόμορφη αντικατάσταση.

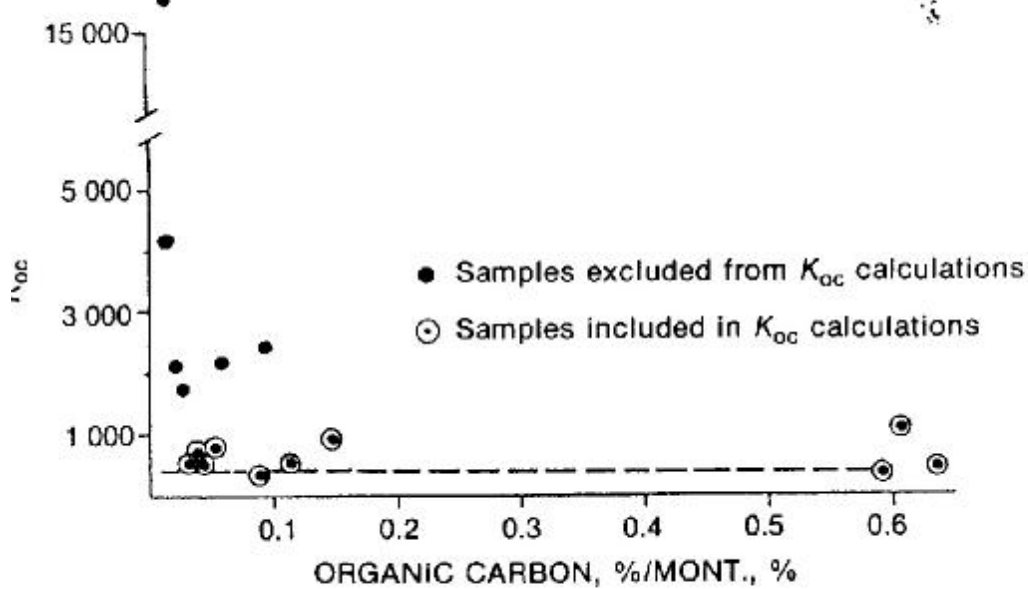
Αυτή η έρευνα κατέδειξε ότι η προσρόφηση του ύδατος σχετικά με τα έλαια των υδρογονανθράκων αυξήθηκε με την αυξανόμενη ισόμορφη αντικατάσταση και μειώθηκε με μειωμένα ποσά ισόμορφης αντικατάστασης.



2-6. Effect of clay and organic matter on sorption of atrazine. Data of Walker and Crawford as presented in Stevenson (1976).

Η έρευνα για τη σχετική δυνατότητα των ζεωλιτών να προσροφούν το νερό και τα έλαια των υδρογονανθράκων έχει δείξει ότι οι δεσμοί $-Si-O-Si-$ είναι υδροφοβικής φύσης (Chen, 1976) και ως εκ τούτου πιθανές περιοχές για την προσρόφηση μη πολικών ενώσεων. Το νερό προσροφάται μόνο σε μέρη όπου υπάρχει μια διάσπαση της σύνδεσης δημιουργώντας περιοχές $-SiOH$ και σε μέρη όπου τα κατιόντα κρατιούνται για να ισορροπήσουν την αρνητική φόρτιση του μεταλλεύματος που δημιουργείται από την ισόμορφη αντικατάσταση.

Αυτή η έρευνα κατέδειξε ότι η προσρόφηση του ύδατος σχετικά με τα έλαια των υδρογονανθράκων αυξήθηκε με την αυξανόμενη ισόμορφη αντικατάσταση και μειώθηκε με μειωμένα ποσά ισόμορφης αντικατάστασης.



2-7. Effect of organic matter to clay ratio on sorption and K_{oc} of α -naphthol (Hassett et al. 1981)

Στα χώματα χαμηλής οργανικής ουσίας και στα γήινα υλικά, οι υδροφοβικές περιοχές που συνδέονται με ορυκτές επιφάνειες δεν καλύπτονται από τα φυσικά υλικά του φυτοχώματος και ως εκ τούτου συμβάλλουν στη προσρόφηση των μη πολικών ενώσεων (Stevenson, 1976; Walker και Crawford, 1968). Δεδομένου ότι αυτές οι περιοχές δεν αντιδρούν για τον προσδιορισμό του K_{oc} , οι προβλεπόμενες σχέσεις με της υδατοδιαλυτότητας και του K_{ow} δεν μπορούν να προσδιορίσουν το ποσό της προσρόφησης.

2-3.2 Επίδραση της τροποποίησης της πολικότητας του διαλύτη

Η χρωματογραφία χόματος για λεπτό στρώμα (Helling, 1971; Helling και Turner, 1968) χρησιμοποιήθηκε για να επεξηγήσει την επίδραση της σύνθεσης των διαλυτών και της πολικότητας στην προσρόφηση και τη μετακίνηση τριών ενώσεων. Τα λεπτά στρώματα χόματος εντοπίστηκαν με τη χρήση δικάμβια (2-μεθοξυ-3,6-δichλωροβενζοϊκό οξύ) (ιδιαίτερα πολικό), α-ναφθόλη (συγκρατημένα πολική) και 3-μεθυκολανθρίνη (ιδιαίτερα μη πολική), και αναπτύχθηκαν σε διαλυτικά συστήματα που κυμαίνονται από 100% αποσταγμένο νερό έως 100% αιθανόλη (Hassett και άλλοι, 1981). Η τιμή του R_f στο σχήμα 2-8 είναι ένα μέτρο της μετακίνησης της ένωσης σχετικά με το διαλυτικό μέτωπο. Μία τιμή του R_f κοντά στο 1 δείχνει ότι η ένωση απορροφάται αδύναμα και ως εκ τούτου κινείται με το διαλυτικό μέτωπο, ενώ μια τιμή του R_f κοντά στο 0 δείχνει ότι η ένωση απορροφάται έντονα και δεν υπόκειται μετακίνηση. Στο καθαρό σύστημα ύδατος, το ιδιαίτερα πολικό δικάμβια δεν προσροφάται και έχει μια τιμή του R_f κοντά στο 1, ενώ οι λιγότερο πολικές ενώσεις α-ναφθόλη και 3-μεθυκολανθρίνη παρουσίασαν ελάχιστη ή καμία μετακίνηση.

Καθώς προστέθηκε αιθανόλη στην κινητή φάση, η μετακίνηση των λιγότερο πολικών ενώσεων αυξήθηκε όπως θα αναμενόταν από την αυξανόμενη διαλυτότητά τους στον τροποποιημένο διαλύτη. Η μετακίνηση του δόκαμβια μειώθηκε καθώς προστέθηκε αιθανόλη όπως επίσης προβλέπεται από τη μειωμένη διαλυτότητά της στον τροποποιημένο διαλύτη. Αυτή η μελέτη είναι ενθαρρυντική για την διαλυτοφοβική αρχή ότι οι μη δημιουργικοί διαλυτές χωρίζουν και εκτός της λύσης επάνω στις ομοειδείς επιφανειακές περιοχές αναλογικά προς

τη διαλυτότητά τους στον διαλύτη. Δηλαδή, καθώς η κινητή φάση γίνεται ένας καλύτερος διαλύτης για την προσρόφηση ειδών μειώνεται και η κινητικότητα αυξάνεται· αντιθέτως, καθώς ο διαλύτης γίνεται φτωχότερος για την προσρόφηση ειδών αυξάνεται και η ένωση αποκλείεται από την κινητή φάση στις περιοχές στερεάς φάσης με παρόμοια πολικότητα.

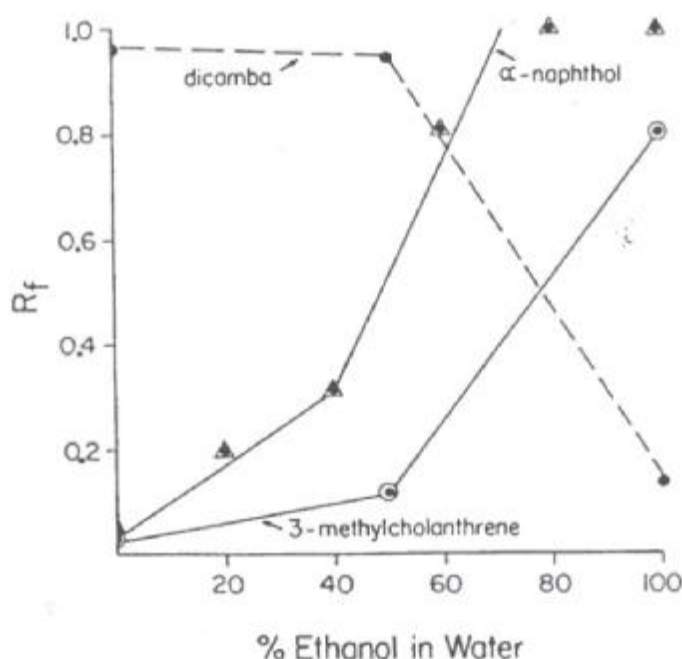


Fig. 2-8. Soil thin-layer study of the effect of solvent composition on sorption and movement of compounds with different polarities (Hassett et al., 1981.)

2-3.3 Επίδραση των απορροπαντικών και άλλων διαλυμένων μακρομορίων στην προσρόφηση

Το σχήμα 2-9 παρουσιάζει την κινητικότητα ενός PCB μέσω μιας στήλης της πηλώδους άμμου Bloomfield (αμμώδες, μικτό, μέσο σε απαιτήσεις υγρασίας ψευικό Harludalf) ως λειτουργία της συγκέντρωσης του θεικού άλατος νατρίου (SLS) (Griffin και λοιποί, 1987, αδημοσίευτα στοιχεία). Όταν η συγκέντρωση SLS ήταν κάτω από την

κρίσιμη συγκέντρωση κολλωδών σωματιδίων υπήρχε μικρή αυξανόμενη κινητικότητα του PCB μέσω της στήλης, αλλά όταν η εισρέουσα συγκέντρωση SLS ήταν μεγαλύτερη από την κρίσιμη μετακίνηση κολλωδών σωματιδίων η κινητικότητα αυξήθηκε πολύ. Άλλα παραδείγματα της διευκολυνμένης μεταφοράς των μη πολικών ενώσεων έχουν καταδειχθεί με τα φυσικά χουμικά και φουλβικά υλικά. Γενικά, η επίδραση των μέσων επιπολής και του χουμικού υλικού στην κινητικότητα θα είναι η μέγιστη για τις πιο υδροφοβικές (μη πολικές) ενώσεις δεδομένου ότι παρουσιάζουν την μέγιστη προσρόφηση και, ως εκ τούτου, λιγότερη μετακίνηση ελλείψει των διαλυμένων μακρομορίων (Chiu και λοιποί, 1987).

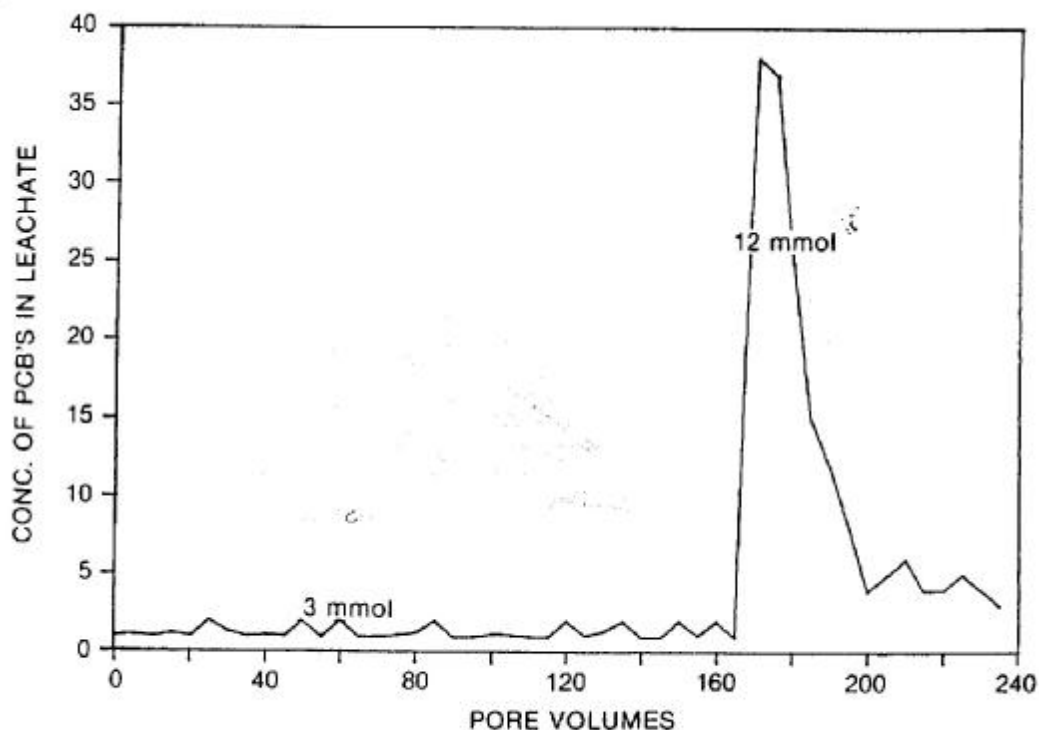


Fig. 2-9. Effect of concentration of surfactant on the mobility of PCB's (Griffin et al., 1987, unpublished data).

2-3.4 Επίδραση των δυνάμεων πολλαπλών-δεσμών ή/και μηχανισμών

Για πολλές ενώσεις η προσρόφηση μπορεί να οφείλεται στην πρόσθετη επίδραση διάφορων δυνάμεων προσρόφησης. Μια μελέτη από τον Boyd (1982) επεξηγεί την επίδραση ενός συνδυασμού δυνάμεων στην προσρόφηση. Στη μελέτη του μετρήθηκε η προσρόφηση μιας σειράς αντικατασταθεισών όρθο-, μέτα- και πάρα- φαινολών (σχήμα 2-10). Γενικά, καθώς ότι η υδατοδιαλυτότητα των αντικατασταθεισών φαινολών μειωνόταν, υπήρχε μια αύξηση στην προσρόφηση. Εντούτοις, η προσρόφηση ήταν μεγαλύτερη από την προβλεφθείσα από τις υδατοδιαλυτότητες με εξαίρεση την ο-νιτροφαινόλη. Αυτή η αυξανόμενη προσρόφηση μπορεί να εξηγηθεί ως οφειλόμενη στη σύνδεση H μεταξύ των αντικατασταθεισών φαινολών και του χώματος. Η στερεά γραμμή στο σχήμα 2-10 είναι το ποσό προσρόφησης λόγω των υδροφοβικών δυνάμεων ενώ η διαφορά μεταξύ της στερεάς και της διακεκομμένης γραμμής (συνολική προσρόφηση) μπορεί να θεωρηθεί ως η συμβολή της σύνδεσης H στη συνολική προσρόφηση. Η εξέταση του σχήματος 2-10 δείχνει ότι δύο μίγματα, η ο-υδροξυφαινόλη και η ο-νιτροφαινόλη, δίνουν παρόμοια ποσά προσρόφησης ενώ και τα δύο τείνουν να παρεκκλίνουν από τη γενική τάση των άλλων αντικατασταθεισών φαινολών. Η ο-υδροξυφαινόλη, που έχει τις παρακείμενες ομάδες υδροξυλίου, έχει την δυνατότητα της διαμόρφωσης των πολλαπλάσιων δεσμών H με τις περιοχές της επιφάνειας, εξηγώντας έτσι την αυξανόμενη προσρόφησης της. Η μειωμένη προσρόφηση της ο-νιτροφαινόλης, που έχει μια νιτρο-ομάδα δίπλα στο φαινολικό -OH, μπορεί να εξηγηθεί λόγω του σχηματισμού ενός ενδομοριακού δεσμού H που αποτρέπει το μίγμα να δημιουργήσει δεσμούς H με τις περιοχές της επιφάνειας. Ως εκ τούτου, η προσρόφηση της ο-νιτροφαινόλης είναι αυστηρά μια λειτουργία της διαλυτότητάς της (της πολικότητάς της) και

προβλέπεται από τη σχέση διαλυτότητας - K_{oc} . Ο ενδομοριακός δεσμός Η που διαμορφώνεται μεταξύ των παρακείμενων φαινολικών και νιτροομάδων οδηγεί επίσης στην αδύναμη σύνδεση μεταξύ των παρακείμενων μορίων στο στερεό και οδηγεί την ο-νιτροφαινόλη να έχει ένα πολύ χαμηλότερο σημείο τήξης από τις άλλες αντικατασταθείσες φαινόλες.

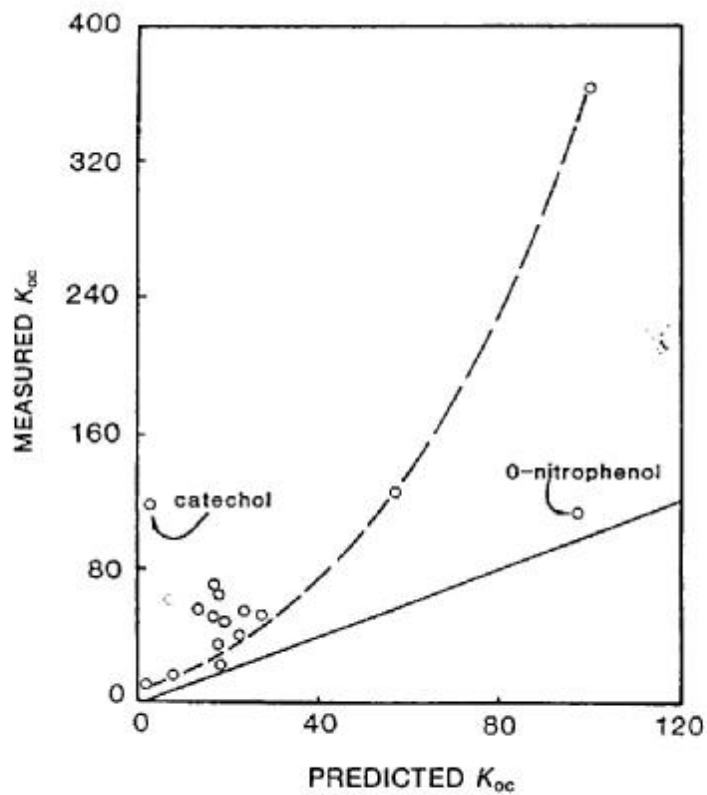


Fig. 2-10. Contribution of hydrogen bonding and hydrophobic forces to the sorption of substituted phenols (Boyd, 1982).

2-4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑ

Οι διαδικασίες προσρόφησης μπορούν να οδηγηθούν από τις δυνάμεις ή τους συνδυασμούς δυνάμεων είτε σχετικών με την σύνδεση των ειδών απορρόφησης στις επιφάνειες (δυνάμεις σχετικές με την ενθαλπία) είτε με την έλλειψη διάλυσης των ειδών απορρόφησης στο διαλύτη (δυνάμεις σχετικές με την εντροπία). Η προσρόφηση των μη πολικών οργανικών ουσιών εμφανίζεται να είναι κυρίως μια λειτουργία των σχετικών με την εντροπία δυνάμεων και ως εκ τούτου προβλέψιμη από τις σχέσεις K_{oc} - K_{ow} και K_{oc} -διαλυτότητας. Είναι η άποψη των συντακτών ότι η υδροφοβική συμβολή στην προσρόφηση πρέπει να προβλεφθεί από πιο περιοριστικές σχέσεις όπως παρουσιάστηκαν στο σχήμα 2-11 για την προσρόφηση μιας σειράς αρωματικών ενώσεων παρά από τις γενικές σχέσεις που παρουσιάζονται στα σχήματα 2-4 και 2-5 όπου, για μερικά μίγματα, δυνάμεις πέρα των υδροφοβικών συμβάλλουν ίσως στην προσρόφηση.

Επίσης φαίνεται ότι οι σχέσεις K_{oc} - K_{ow} και K_{oc} -διαλυτότητας δεν είναι επαρκείς να προβλέψουν τη συμβολή των υδροφοβικών περιοχών που συνδέεται με τα εδαφολογικά μεταλλεύματα στα χαμηλά περιβάλλοντα οργανικής ουσίας όπως θα βρισκόταν με πολλά υδροφόρα στρώματα.

Πρέπει να υπογραμμιστεί ότι για οποιοδήποτε δεδομένο συνδυασμό χωμάτων και ενώσεων, ποικίλες δυνάμεις προσρόφησης και συνδυασμοί είναι δυνατοί. Οι σχέσεις K_{oc} - K_{ow} και K_{oc} -διαλυτότητας είναι προφητικές μόνο για την υδροφοβική συμβολή στην προσρόφηση. Εάν άλλες δυνάμεις είναι ενεργές, τότε αυτές οι σχέσεις δεν θα παράσχουν τις ακριβείς σταθερές προσρόφησης. Επιπλέον, υλικά, όπως οι αναμίξιμοι διαλύτες, τα μέσα επιπολής, ή άλλα μακρομόρια που αλλάζουν την υδάτινη χημεία των ειδών απορρόφησης, θα οδηγήσουν

σε ανακριβείς προβλέψεις που προέρχονται από τις σχέσεις K_{oc} - K_{ow} και K_{oc} -διαλυτότητας.

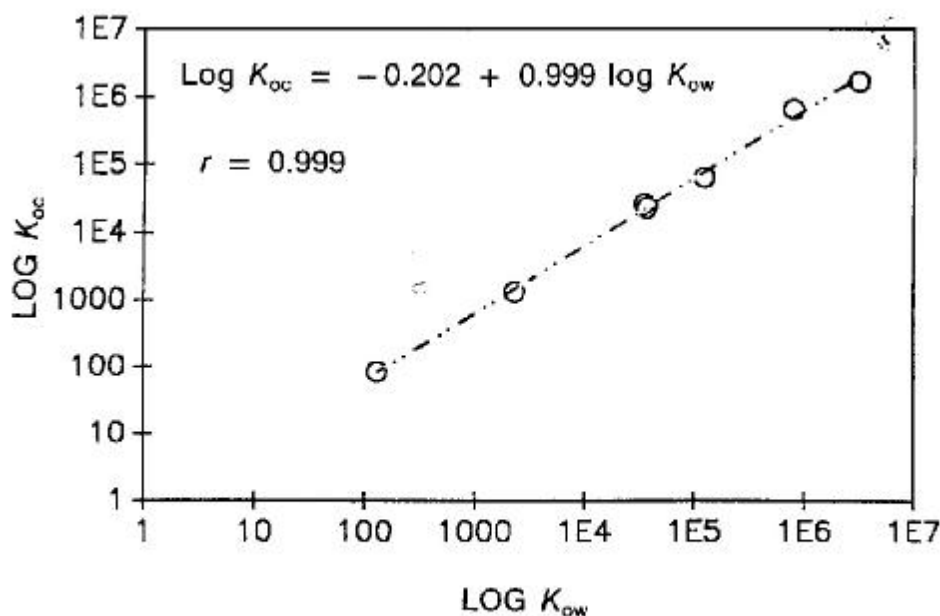


Fig. 2-11. Log K_{oc} - K_{ow} regression for a family of hydrophobically sorbed compounds (Hassett et al., 1980).

Τέλος, μια βασική κατανόηση της υδάτινης, οργανικής και εδαφολογικής χημείας είναι ακόμα κυρίαρχη στην ανάλυση και την κατανόηση των μηχανισμών και των διαδικασιών προσρόφησης. Ενώ οι σχέσεις K_{oc} - K_{ow} και K_{oc} -διαλυτότητας παρέχουν τις γενικές τιμές που έχουν αποδειχθεί επαρκείς για πολλές χρήσεις, αυτές οι σχέσεις δεν είναι αρκετά ακριβείς ούτε καλύπτουν αρκετή χημεία ώστε να χρησιμοποιούνται αδιακρίτως.

3 Απαλογόνωση των φυτοφαρμάκων από τους αναερόβιους μικροοργανισμούς στα χώματα και τα υπόγεια νερά

3-1 ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΑ ΩΣ ΡΥΠΟΥΣ ΣΤΑ ΥΠΟΓΕΙΑ ΝΕΡΑ

Η κατάποση του πόσιμου νερού που μολύνεται με τα φυτοφάρμακα μπορεί να είναι επικίνδυνο στην ανθρώπινη υγεία (NAS, 1977). Αυτή η πραγματικότητα προέτρεψε τους Αμερικανούς ανώτερους υπαλλήλους να ελέγξουν για έξι φυτοφάρμακα στις αστικές παροχές νερού από τότε 1975. Όλες οι ενώσεις ελεγχόμενες έτσι είναι αλογονημένες χημικές ουσίες και περιλαμβάνουν: 2,4-D; 2,4,5-T; Ενδρίνη; Λιντάνιο; Μεθοξυχλωράλη και ταξαφέν (βλ. το παράρτημα για τα χημικά ονόματα των φυτοφαρμάκων που αναφέρονται σε αυτό το κεφάλαιο). Τα τελευταία χρόνια, τουλάχιστον 17 φυτοφάρμακα έχουν βρεί στα υπόγεια νερά από 23 κράτη. Ο πίνακας 6-1 παρουσιάζει τις χαρακτηριστικά παρατηρηθείσες συγκεντρώσεις για αυτούς τους ρύπους και τον αριθμό κρατών στους οποίους ανιχνεύθηκαν. Ένδεκα από τα 17 έχουν τουλάχιστον ένα αλόγονο ως τμήμα της χημικής δομής τους. Τα αρωματικά φυτοφάρμακα είναι αλογονημένα είτε στο αρωματικό είτε αλειφατικό τμήμα τους. Οι τέσσερις όχι αρωματικές αλογονούχες ενώσεις είναι απλά μικρής αλυσίδας αλκάνια που αντικαθίστανται με μέχρι τρία αλόγονα. Τα προτιμημένα αλόγονα για μικροβιοκτονική χρήση περιλαμβάνουν το χλώριο και το βρώμιο, αλλά μερικές χημικές ουσίες περιέχουν το φθόριο (τριφθοριούχα) ή το ιώδιο (ioxynil). Όπως ήταν αναμενόμενο, η είσοδος των φυτοφαρμάκων στα υπόγεια νερά συνδέεται με τη χρήση τους σε ποικίλες γεωργικές πρακτικές. Όταν οι πηγές quasi-point κοντά στους αγροτικούς χημικούς αντιπροσώπους

εξετάζονται, 55 έως 60 πρόσθετα φυτοφάρμακα μπορούν επίσης να βρεθούν στα υπόγεια ύδατα (Holden, 1986). Τα φυτοφάρμακα μπορούν επίσης να εισαχθούν στα υπόγεια νερά με τα προϊόντα διήθησης από την απιχλωμάτωση σκουπιδιών ή από τη διήθηση των υδροφόρων στρωμάτων με τα μολυσμένα ύδατα επιφάνειας.

Ο Hallberg (1986) πρόσφατα έχει δείξει ότι οι παρούσες εκτιμήσεις του βαθμού μόλυνσης υπόγειων νερών με τα φυτοφάρμακα μπορούν να είναι συντηρητικές. Δηλαδή ο αριθμός φυτοφαρμάκων που ανιχνεύεται στην αύξηση υπόγειων νερών γενικά με την αυξανόμενη επαγρύπνηση ελέγχου. Μια περιορισμένη προσπάθεια ελέγχου δείχνει ότι μέχρι σήμερα περισσότερο από 25% του πληθυσμού Iowa καταναλώνει τακτικά το νερό μολυσμένο με τα φυτοφάρμακα (Hallberg, 1986). Στις περισσότερες περιπτώσεις, οι συγκεντρώσεις αυτών των μολυσματικών παραγόντων είναι χαμηλές. Εντούτοις, σε άλλες περιπτώσεις, η συγκέντρωση πλησιάζει το σύνολο ορίων ανοχής για τα τρόφιμα (Hallberg, 1986). Η ίδια προσπάθεια ελέγχου επίσης δείχνει ότι το ποσοστό των φρεατίων με τα ανιχνεύσιμα ποσά φυτοφαρμάκων έχει αυξηθεί τα τελευταία χρόνια (alachlor, cyanazine, metalochlor, και metribuzin) ή έχει μείνει σταθερό (dieldrin).

Οι χημικές και φυσικές ιδιότητες και του φυτοφαρμάκου και του χώματος επηρεάζει την συμπεριφορά μεταφορών τέτοιων ρύπων στα υδροφόρα στρώματα. Ιδιαίτερη σπουδαιότητα έχει η περιεκτικότητα σε άργιλο και οργανικής ουσίας των χωμάτων. Τα τελευταία μπορούν να ποικίλουν από < 1% σε > 50% στα βαριά σε άργιλο χώματα ή στην τύρφη, αντίστοιχα (McEwen & Stephenson, 1979). Τα φυτοφάρμακα μπορούν να απορροφήσουν στις αρνητικά φορτισμένες περιοχές του αργίλου και της οργανικής ουσίας από την έλξη δίπολου-διπόλου, σύνδεση H, ή από το ακριβής ιοντική σύνδεση Al. Οι ιονιζόμενες ενώσεις μπορούν να απορροφήσουν στις επιφάνειες μορίων, αλλά είναι

γενικά ευκολότερες να μεταφέρουν στα βαθύτερα εδαφολογικά στρώματα από περισσότερες υδροφοβικές χημικές ουσίες. Με τη μέτρηση του συντελεστή διαίρεσης οκτανόλη-ύδατος (K_{ow}) ενός

Table 6-1. Pesticides found as pollutants in U.S. groundwaters and some of their characteristics.

	Halogen	Aryl halide	Hetero-cycle	Water solubility† mg L ⁻¹	K_{ow} ‡	No. of states with known pollution§	Typical conc.§ µg L ⁻¹
Aromatic compounds							
Alachlor	+	--	--	240	434	4	0.1-10
Atrazine	+	+	+	33	212	5	0.3-3
Bromacil	+	+	+	815		1	300
Carbofuran	--	--	--	700	207	3	1-50
Cyanazine	+	+	+			2	0.1-1.0
Dinoseb	--	--	--			1	1-5
Dyfonate	--	--	--			1	0.1
Metolachlor	+	--	--	530		2	0.1-0.4
Metribuzin	--	--	+	1200		2	1.0-4.3
Simazine	+	+	+	3.5	324	3	0.2-3.0
Dacthal and acids (DCPA)	+	+	--			1	50-700
Nonaromatic compounds							
1,2-Dibromo-3-chloropropane (DBCP)†	+			1000		5	0.02-20
1,2,3-Trichloropropane (TCP)†	+					2	0.1-5.0
1,2-Dichloropropane (1,2 D)†	+			2700	190	4	1-50
1,2-Dibromoethane (EDB)	+			4300		8	0.05-20
Oxamyl	--			10000		2	5-65
Aldicarb (sulfoxide and sulfone)	--			6000	5	15	1-50

† Impurity in pesticide product/synthetic by-product of the active ingredient.

‡ Holden (1986); Rainert & Rodgers (1987).

§ Cohen et al. (1986).

φυτοφαρμάκου και του οργανικού περιεχομένου C των ιζημάτων χώματος ή υδροφόρων στρωμάτων, μία πρόβλεψη μπορεί να αποτελεσθεί από τον παράγοντα διατήρησης (ταχύτητα μεταφορών σχετικά με το ύδωρ) που συνδέεται με μια υδροφοβική ένωση (Schwarzenbach & Westall, 1981; Schwarzenbach et Al, 1983). Όσο υψηλότερο το K_{ow} και το οργανικό περιεχόμενο C, τόσο πιά αργό ένα φυτοφάρμακο κινείται μέσω ενός περιβλήματος χώματος ή ιζημάτων. Παραδείγματος χάριν, τα φυτοφάρμακα όπως το DDT, την ενδρίνη, mirex, ή ταξαφέν συχνά έντονα απορροφούνται στα χώματα επιφάνειας. Εντούτοις, τέτοιες ενώσεις φθάνουν στο επίγειο κάτω από την επιφάνεια του χώματος όταν εμφανίζεται η τυχαία έκχυση, όταν ο γεωλογικός σχηματισμός έχει βαθιά κανάλια ή έχει τις ιδιότητες karst, ή όταν απορροφούν τέτοιους ρύπους τα κολλοειδή που κινούνται γρήγορα μέσω

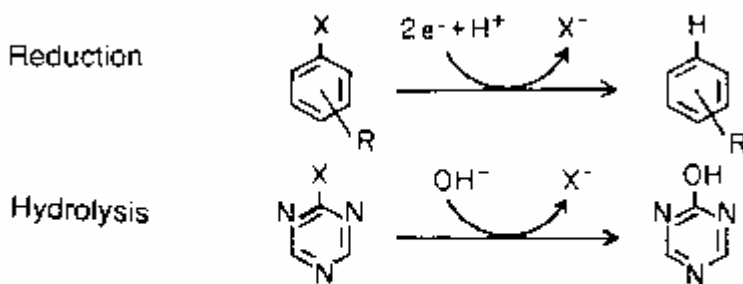
της υποεπιφάνειας σε αυτό που έχει κληθεί *διευκολυνόμενη μεταφορά* (Enfield & Bouchard, 1987).

Άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν επίσης τη συμπεριφορά μεταφορών των φυτοφαρμάκων μέσω των χωμάτων στα υδροφόρα στρώματα, όπως το ποσό και η σειρά των βροχοπτώσεων και το βάθος της ζώνης vadose. Ο Creeger (1986) θεωρεί ένα φυτοφάρμακο ως πιθανή απειλή στα υπόγεια νερά εάν η χημική ουσία κατέχει ένα ή περισσότερα από τα ακολουθούμενα κριτήρια:

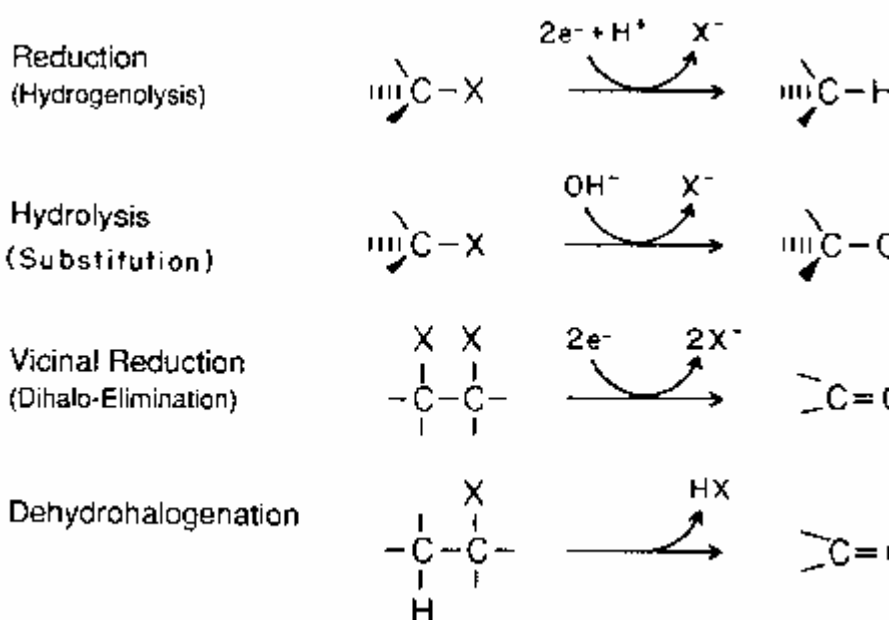
- 1. Διαλυτότητα ύδατος > 30 mg L⁻¹**
- 2. Συντελεστής χωρισμάτων < 5.**
- 3. Ημιζωή υδρόλυσης > 25 wk.**
- 4. Εδαφολογική ημιζωή > 2 έως 3 wk.**

Στη σύγχρονη γεωργία, τα πιο πολικά και λιγότερο τοξικά φυτοφάρμακα έχουν τείνει να αντικαταστήσουν κάποια υδροφοβικά, λαμβάνοντας υπόψη το περιβαλλοντικό ενδιαφέρον σε συνδυασμό με το biomagnification των τελευταίων στους Ιστούς τροφίμων. Η διαλυτότητα ύδατος των πιο πολικών ενώσεων είναι συχνά >30 mg L⁻¹. Κατά συνέπεια, πολλά φυτοφάρμακα μπορούν να ικανοποιήσουν τα ανωτέρω κριτήρια συμπεριλαμβανομένων εκείνων που ήταν γνωστών ήδη για να μολύνουν το υπόγεια νερά (πίνακας 6-1). Εντούτοις, η αυξανόμενη διαλυτότητα ύδατος αυτών των φυτοφαρμάκων τείνει να τα καταστήσει πιο υποκείμενα στη βιοδιάσπαση δεδομένου ότι απορροφούνται ευκολότερα από τους μικροοργανισμούς.

Aromatic Compounds:



Nonaromatic Compounds:



Μόλις μολυνθεί ένα υδροφόρο στρώμα, οι χημικές και βιολογικές διαδικασίες μπορούν να ενεργήσουν για να μετασχηματίσουν ένα φυτοφάρμακο και να τροποποιήσουν τη συμπεριφορά μεταφορών του. Οι χημικές διαδικασίες συνήθως δεν οδηγούν στη συνολική καταστροφή

του φυτοφαρμάκου C σκετελοειδές ή στο αποτέλεσμα μετατροπής του στα αβλαβή τελικά προϊόντα. Αντίθετα, μικροβιακές ενδιάμεσες αντιδράσεις μπορούν εντελώς να μεταλλοποιήσουν μερικά φυτοφάρμακα. Εντούτοις, τέτοιες διαδικασίες μεταλλοποίησης απαιτούν συχνά τη δράση διάφορων μικροοργανισμών και μια σειρά βημάτων αντίδρασης που μεταβολίζουν τελικά σε μολύνοντα προϊόντα. Συχνά, το αρχικό ή το γεγονός της αρχικής βιοδιάσπασης είναι ποσοστό που περιορίζει για ολόκληρη την μεταβολική ακολουθία. Όπως ήταν αναμενόμενο, τα διαφορετικά αρχικά γεγονότα βιοδιάσπασης εμφανίζονται όταν αναερόβια εναντίον των αεροβικών καταστάσεων επικρατούν στα φυσικό περιβάλλον.

Αυτή η αναθεώρηση επικεντρώνεται στην αρχική βιοδιάσπαση αντιδράσεων σε συνδυασμό με τα αλογονημένα φυτοφάρμακα στα ανοξικά χώματα και στα υπόγεια νερά. Το σχήμα 6-1 εισάγει τους διάφορους μηχανισμούς αντίδρασης που καθιερώνονται αυτήν την περίοδο για τις αλογονημένες αρωματικές και όχι αρωματικές χημικές ουσίες. Πολλά τέτοια φυτοφάρμακα φαίνονται να είναι πίο υπόλογα στις αναερόβιες διαδικασίες βιολογικής μεταβολής. Κατά συνέπεια, αυτή η αναθεώρηση είναι μια περίληψη των διάφορων μηχανισμών που συνδέονται με την αναερόβια αποαλογόνωση των αρωματικών και αλειφατικών φυτοφαρμάκων.

Η πρώτη πειστική αναφορά μιας αναερόβιας αντίδρασης αποαλογόνωσης ενός φυτοφαρμάκου εμφανίστηκε το 1955 (Allan, 1955). Το εντομοκτόνο βυθίζει για τον έλεγχο των κροτώνων περιλαμβανόμενο hexachlorocyclohexane βοοειδών (*Bos taurus*) (HCH). Λόγω του υψηλού κόστους του φυτοφαρμάκου, οι εμβυθίσεις χρησιμοποιήθηκαν συχνά για 2 έτη ή περισσότερο και έτσι με το χρόνο, οι εμβυθίσεις έγιναν λιγότερο αποτελεσματικές ως διαδικαστικό έλεγχο κροτώνων. Το Readdition του φυτοφαρμάκου στις ίδιες εμβυθίσεις οδήγησε σε μια ομαλή απώλεια

εντομοκτόνου δραστηριότητας. Τα ίδια φαινόμενα θα μπορούσαν επίσης να παρατηρηθούν υπό τις ελεγχόμενες συνθήκες στο εργαστήριο. Κατά τη διάρκεια αυτών των επωάσεων, χλωράλη απελευθερώθηκε και το γ-ισομερές HCH εξαφανίστηκε. Περίπου πέντε έως έξι άτομα του χλωρίου απελευθερώθηκαν ανά μόριο του γ- HCH. Κατά τη διάρκεια της αύξησης των καθαρών βακτηριακών πιέσεων υπό τους αναερόβιους όρους, η ουσιαστική καταστροφή του γ-HCH καταδείχθηκε και τα ίχνη βενζολίου διαμορφώθηκαν. Το χλωρικό άλας εμπόδισε τη αποχλωριώτική αντίδραση που προτείνει ότι η διαδικασία ήταν μικροβιακά ενδιάμεση. Οι συντάκτες πρότειναν ότι το μικροβιακό προϊόν H₂ ήταν συμπεριλαμβανόμενο στη διαδικασία αποαλογόνωσης. Από αυτές τις αρχές, ουσιαστική πρόοδος στην κατανόηση των μηχανισμών της αλωαλειφατικής αποσύνθεσης υποστρωμάτων στα αναερόβια περιβάλλοντα σημειώθηκε στη δεκαετία του '70 και συνεχίζεται ακόμα σήμερα. Ενδεχομένως, αυτή η αύξηση των πληροφοριών θα είναι στη δεκαετία του '80 για τις πιο πρόσφατα ανακαλυμμένες αναερόβιες αντιδράσεις aryl-dehalogenation.

3-2 ΑΡΥΛΙΚΕΣ ΑΝΑΓΩΓΙΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΑΠΟΑΛΟΓΟΝΩΣΗΣ

Οι αλογονημένες καρβοξυλιοβενζένιο ενώσεις εισάγονται στο περιβάλλον με ποικίλους τρόπους. Αρκετες, όπως amiben(3-αμινο-2,5-διχλωροβενζοϊκό οξύ), dicamba(2-methoxy-3,6-διχλωροβενζοϊκό οξύ), και 2,3,6-τριχλωροβενζοϊκό οξύ χρησιμοποιούνται άμεσα για φυτοφάρμακα. Άλλοι είναι τα βιολογικά και/ή χημικά προϊόντα υποβάθμισης των φυτοφαρμάκων όπως dacthal (το διμεθυλικό τετραχλωροφθαλικός εστέρας) και το DDT, καθώς επίσης και όχι μικροβιοκτόνοι ρύποι όπως πολυχλωριομένα διφαινύλια (Chatterjee &

Chakrabarty, 1981). Τα πιο σύνθετα φυτοφάρμακα μπορούν να κατέχουν ένα αλογονημένο μέρος βενζοϊκού οξέως ως τμήμα της χημικής δομής τους(π.χ., techlofthalam).

Η έκθεση μιας νέας αντίδρασης για την αναερόβια βιολογική μεταβολή αλογονημένου βενζοϊκού οξέως εμφανίστηκε το 1982 (Suflita et Al, 1982). Το αρχικό γεγονός διάσπασης για διάφορα υποστρώματα περιέλαβε την αντικατάσταση ενός αρυλικού αλογονιδίου με ένα άτομο Η. Η αντίδραση εκφράζει την περιοριστική αποαλογόνωση (πίνακας 6-2). Ο Gibson και Suflita (1986) στη συνέχεια έχουν δείξει ότι αυτή η αντίδραση θα μπορούσε να εμφανιστεί σε ποικίλα μεθανογενετικά περιβάλλοντα συμπεριλαμβανομένου ενός ρηχού απεριόριστου υδροφόρου στρώματος που μολύνθηκε από την αλυσίδα από δημοτική επιχωμάτωση. Παραδείγματος χάριν, 3,4-διχλωροβενζοϊκό οξύ ήταν αναγωγικό είτε στο *meta* είτε στο *para* σκοπός του να διαμορφώσει 4 – χλωροβενζοϊκό οξύ(97%) είτε 3-χλωροβενζοϊκό οξύ(3%), αντίστοιχα στους αναερόβιους πηλούς υδροφόρων στρωμάτων (σχέδιο 6-2). Οι χρόνοι καθυστερήσεων πριν από την αρχή της αποαλογόνωσης είναι χαρακτηριστικά κατάλληλο από εβδομάδες σε μήνες που πολλά υποστρώματα σε διάφορα διαφορετικά περιβάλλοντα.

4 ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΕΣ ΜΕΤΑΦΟΡΩΝ ΠΟΥ

ΠΕΡΙΛΑΜΒΑΝΟΥΝ ΤΙΣ ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΧΗΜΙΚΕΣ

ΟΥΣΙΕΣ

Δεδομένου ότι το άνθρωπος έχει επιδιώξει συνεχώς να βελτιώνει το περιβάλλον του, οι προσπάθειές του έχουν εξελιχθεί στη σύνθεση των οργανικών ενώσεων που χρησιμοποιούνται στη μυριάδα των προϊόντων απαραίτητα στη ζωή απ'ότι ξέρουμε. Δεν υπάρχει καμία επιστροφή πίσω σε έναν παράξενο, απλοϊκό ρυθμό ενός παγκοσμίως καθαρού περιβάλλοντος. Σήμερα πρέπει να πάρουμε τις δύσκολες αποφάσεις στις περιβαλλοντικές ερωτήσεις: ποιες ενώσεις είναι ασφαλείς, τι είναι ένα αποδεκτό επίπεδο κινδύνου, πότε είναι ένα όφελος αξία του κόστους; Για να απαντήσουμε σε αυτές τις ερωτήσεις έξυπνα, πρέπει να έχουμε μια κατανόηση της μοίρας των προκαλούμενων από τον άνθρωπο οργανικών ενώσεων στο περιβάλλον.

Η κατανόηση της οργανικής χημικής μεταφοράς μέσω του χώματος και τη διάθεση του κάτω από την επιφάνεια γεωλογικού υλικού είναι απαραίτητη για τη λήψη των ευφυών αποφάσεων σχετικά με τα επιβλαβή απόβλητα και σχετικά με τα διορθωτικά μέτρα απαραίτητα όταν διατίθενται τα επιβλαβή απόβλητα εσφαλμένα. Η χρήση υπόγειων νερών στις ΗΠΑ διπλασιάστηκε περισσότερο μεταξύ 1950 και 1975 (Burmester & Harris, 1982). Επιπλέον, περισσότερο από 40% του πληθυσμού των ΗΠΑ χρησιμοποιεί τα υπόγεια νερά ως πηγή πόσιμου νερού, και 25% όλης της του φρέσκου νερού χρήσης στις ΗΠΑ είναι υπόγεια νερά (McCarty et Al, 1981). Αυτοί οι αριθμοί, που συνδέονται με το τεράστιο κόστος των θεραπευτικών υπογείων νερών, υπογραμμίζει τη σημασία

όλα τα φαινόμενα που μπορούν να έχουν επιπτώσεις στην οργανική χημική μεταφορά μέσω του χώματος και άλλου γεωλογικού υλικού στα υπόγεια νερά.

Η μεταφορά των οργανικών χημικών ουσιών μέσω του γεωλογικού υλικού κατευθύνεται με πολλές φυσικές, χημικές, και βιολογικές διαδικασίες. Η μεταφορά των ουδέτερων οργανικών ενώσεων (NOCs) έχει περιγραφεί συνήθως χρησιμοποιώντας τις θεωρίες και τις συλλήψεις που αναπτύσσονται για την υγρή χρωματογραφία. Σε αυτά τα πρότυπα, υποτίθεται ότι η συγκέντρωση μιας χημικής ουσίας στη διάλυση είναι χαμηλή σχετικά με τη διαλυτότητά της, η οποίες χημικές ουσίες στην πράξη διάλυσης ανεξάρτητες η μία από την άλλη, και που η προσρόφηση οδηγείται από την ευνοϊκή θερμοδυναμική της αφαίρεσης διαλυτής ουσίας από τη διάλυση μέσω της απορρόφησης σε στάσιμη και αμετάβλητη υδροφοβική φάση (Horvath et Al, 1976). Δείτε Rao και Jessup (1983), και Boesten και Leistra (1983) για τις αναθεωρήσεις των μαθηματικών προτύπων που χρησιμοποιούνται για να περιγράψουν τα αποτελέσματα της μετατόπισης, της διασποράς, της προσρόφησης, και του μετασχηματισμού στη διαλυτή ουσία μεταφερόμενη μέσω του γεωλογικού υλικού. Ο βαθμός οργανικής χημικής προσρόφησης, και επομένως η καθυστέρηση σχετικά με τη μετακίνηση του ύδατος, είναι μία αντίδραση υδροφοβικότητας της διαλυτής ουσίας και του ποσού υδροφοβικής φάσης ροφητήρων. Ιδιότητες που απεικονίζουν το χημική υδροφοβικότητα, όπως η υδάτινη διαλυτότητα, συντελεστής χωρισμάτων οκτανόλη-ύδατος (K_{ow}), και χρωματογράφος αντίστροφης φάσης χρόνου διατήρησης ολοκληρωμένου κυκλώματος, έχει χρησιμοποιηθεί επιτυχώς για να προβλέψει την προσρόφηση (Carlson et Al, 1975 Kenaga & Goring, 1980 Karickhoff, 1981 Brown & Flagg, 1981 Weber et Al, 1986 Chin et Al, 1986). Επιπλέον, η σημασία του χώματος οργανικού C ως

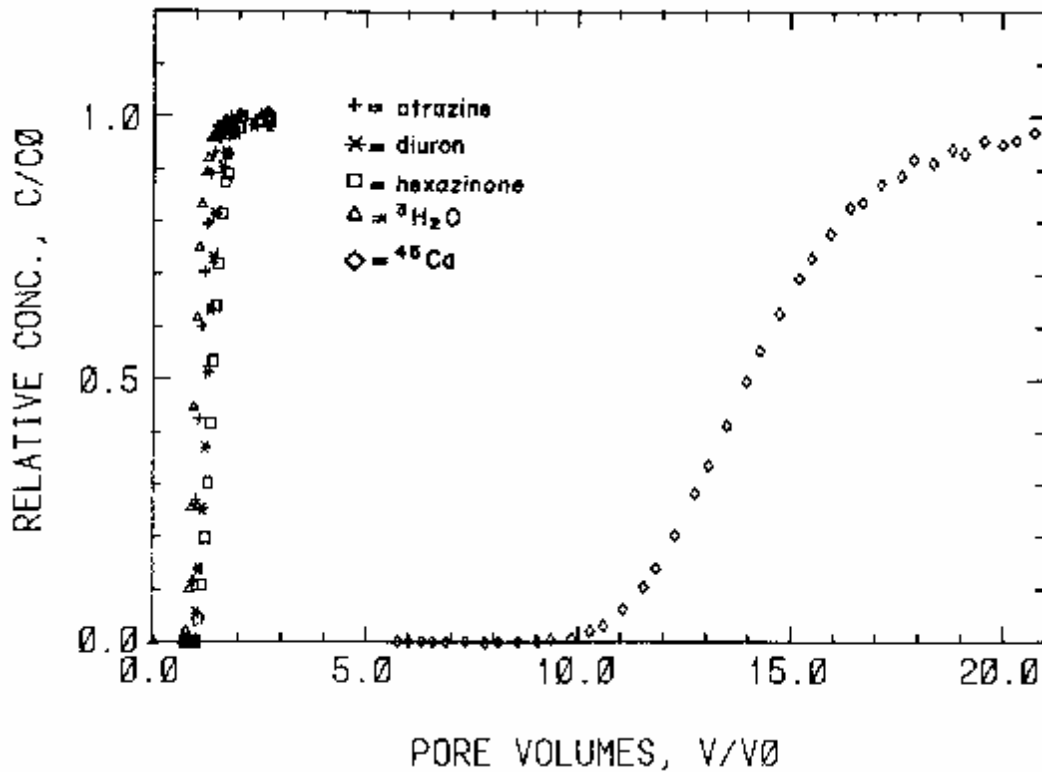
υδροφοβική επιφάνεια απορρόφησης έχει καταδειχθεί επανειλημμένα (Karickhoff et Al, 1979 Chiou et Al, 1983).

Λαμβάνοντας υπόψη τη σημασία των υδροφοβικών αλληλεπιδράσεων στον καθορισμό της μεταφοράς NOCs στο περιβάλλον, είναι προφανές ότι οποιαδήποτε διαταραχή του ποσού υδροφοβικής φάσης παρόντος σε ένα σύστημα έχει επιπτώσεις εντυπωσιακά στη μεταφορά NOCs. Εάν η υδροφοβική φάση εξεταζόμενη είναι στάσιμη, όπως συμβαίνει για το φυσικό οργανικό C που συνδέεται με το γεωλογικό υλικό, κατόπιν μια αύξηση στο οργανικό περιεχόμενο C του γεωλογικού υλικού θα οδηγήσει στην αυξανόμενη προσρόφηση NOCs σε εκείνο το υλικό. Το πρώτο θέμα της συζήτησης περιγράφει πώς τα κατιονικά απορυπαντικά μπορούν αποτελεσματικά να αυξήσουν το περιεχόμενο σε οργανικό C, και έτσι την απορροφητικότητα για NOCs του γεωλογικού υλικού. Αντιθέτως, εάν μια κινητή υδροφοβική φάση είναι παρούσα, όπως τα κολλοειδή ταξινομημένα οργανικά διασκορπισμένα στην υδάτινη φάση, μεταφορά NOCs μπορεί να είναι πολύ διευκόλυνση μέσω της προσρόφησης σε αυτήν την κινητή οργανική φάση. Αυτό είναι το δεύτερο θέμα της συζήτησης.

Το τρίτο και τελικό θέμα της συζήτησης είναι η οργανική φάση, αποκαλούμενη συνήθως υπόλοιπο υπό κορεσμό, που παραμένει πίσω μετά από το ύδωρ ως άμεικτο ρευστό, όπως η βενζίνη, έχει περάσει μέσω του γεωλογικού υλικού. Το κορεσμένο υπόλοιπο του υδρογονάνθρακα ρευστού μπορεί να αντιληφθεί ως στάσιμη οργανική φάση C που γίνεται συνεχώς πιο υδροφοβική και ανθεκτική στη μεταφορά υδάτινης φάσης όπως τα πτητικά και υδροδιαλυτά συστατικά ξεπερνιούνται από τη φάση. Οι πτυχές του υπόλοιπου κορεσμού ως ακίνητη υδροφοβική φάση που αυξάνει αποτελεσματικά την απορροφητικότητα του γεωλογικού υλικού για NOCs συζητούνται.

4-1 ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΤΙΟΝΤΩΝ ΣΤΗ ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΚΑΙ ΤΩΝ ΟΥΔΕΤΕΡΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

Για να καταλάβεις τα οργανικά αποτελέσματα κατιόντων στην απορροφητικότητα ροφητήρων, είναι πρώτα απαραίτητο να γίνει κατανοητή η αλληλεπίδραση μεταξύ των οργανικών κατιόντων και γεωλογικού υλικού ολοκληρωμένου κυκλώματος. Η συνοχή NOCs εξαρτάται πρώτιστα από την διαλυτότητα NOCs και από το οργανικό περιεχόμενο C του ροφητήρα. Η συνοχή των κατιοντικών οργανικών ενώσεων, αφ' ετέρου, εξαρτάται από τη διαλυτότητα της διαλυτής ουσίας και την ικανότητα του απορροφητικού υλικού για ανταλλαγή κατιόντων (CEC) εκτός από το οργανικό C του ροφητήρα. Ακόμα κι αν η οργανική C περιεκτικότητα σε ροφητήρες επηρεάζει άμεσα την CEC, τα κάτω από την επιφάνεια υλικά κατώτερα στο οργανικό C μπορούν ακόμα να κατέχουν τη σημαντική CEC εμφανιζόμενη από τις περιοχές μόνιμης και ανταλλαγής pH εξαρτώμενες στα μεταλλεύματα αργίλου.



Τα κατιόντα Alkylammonium και τα μεταλλεύματα αργίλου ήταν τα περισσότερα ευρέως χρησιμοποιημένα υλικά για τη διευκρίνιση των οργανικών κατιόν-γεωλογικών υλικών αλληλεπιδράσεων (McBride & Mortland, 1975 McBride et Al, 1977 Stul et Al, 1979 Stul & De Bock, 1985). Αυτές οι μελέτες έχουν δείξει ότι τα οργανικά κατιόντα διατηρούνται έντονα στα μεταλλεύματα αργίλου. Η όρος *προσρόφηση* εφαρμόζεται κατάλληλα στον οργανικό μηχανισμό συνοχής κατιόντων επειδή οργανική συνοχή κατιόντων στο επαγωγικό γεωλογικό υλικό είναι και λόγω των συγκεκριμένων ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων(προσρόφηση) και των μη συγκεκριμένων υδροφοβικών αποτελεσμάτων λόγω της μικρής διαλυτότητας τμήματος υδρογονανθράκων στο νερό(χωρισμός ή απορρόφηση). Δεδομένου ότι το οργανικό τμήμα κατιόντων υδρογονανθράκων αυξάνεται στο μέγεθος, τα υδροφοβικά αποτελέσματα αυξάνονται σε σπουδαιότητα. Στοιχεία για τα υδροφοβικά αποτελέσματα στην οργανική προσρόφηση κατιόντων είναι ότι τα οργανικά κατιόντα μπορούν να απορροφηθούν παραπάνω από την

CEC ροφητήρων (Malik et Al, 1972 Wolfe et Al, 1985), και ότι η οργανική προσρόφηση κατιόντων στο ορυκτό montmorillonite μέσα αυξάνεται με το μέγεθος του οργανικού τμήματος υδρογονανθράκων κατιόντων (Malik et Al, 1972 Sarkar & DAS Kanungo, 1983).

Δεδομένου ότι τα μεγάλα οργανικά κατιόντα απορροφούνται και λόγω των ηλεκτροστατικών και υδροφοβικών αποτελεσμάτων, τα οργανικά κατιόντα θα είναι λιγότερο κινητά στο γεωλογικό υλικό από ότι προβλεπόταν βάσει ηλεκτροστατικής ή υδροφοβικής συνοχής στους μηχανισμούς μόνο. Για τα μεγάλα οργανικά κατιόντα η προσρόφηση είναι ισχυρή και απαραίτητα αμετάκλητη. Δύο σημαντικές συνέπειες των υψηλών οργανικών κατιόντων προσρόφησης είναι η αυξανόμενη κινητικότητα μετάλλων καθώς τα οργανικά κατιόντα αντικαθιστούν τα μέταλλα κατά την σύνθετη ανταλλαγή του γεωλογικού υλικού, και η πλήρη αλλαγή της απορροφητικότητας των γεωλογικών υλικών για NOCs μετά από το οργανικό κατιόν απορρόφησης. Η εστίαση αυτής της συζήτησης είναι στο πιο πρόσφατο φαινόμενο, οι επιδιώξεις της πληρότητας μιας συνοπτικής συζήτησης των οργανικών αποτελεσμάτων κατιόντων στη μεταφορά ακολουθεί.

Η προσρόφηση των οργανικών κατιόντων με τα μεγάλα τμήματα υδρογονανθράκων έχει παρατηρηθεί για να συνοδευθεί από μια κοντινή ισομοριακή εκρόφηση των μετάλλων από την σύνθετη ανταλλαγή των γεωλογικών υλικών (Bouchard et Al, 1988). Ο Sarkar και ο Das Kanungo (1983) παρατήρησαν ότι το αντικαταστημένο οργανικό κατιόντων από μέταλλο αυξήθηκε όπως η οργανική διαλυτότητα κατιόντων μειώθηκε λόγω των αυξήσεων στην αλυσίδα αλκυλικού μήκους. Δεδομένου ότι τα μεγάλα οργανικά κατιόντα έχουν τις ιδιότητες μέσω απορρυπαντικού, είναι απαραίτητο για να συγκρίνει τα αποτελέσματα αυτών των οργανικών κατιόντων στη μεταφορά μετάλλων με τα επιδράσεις των ανιονικών και μη ιονικών απορρυπαντικών. Γενικά, τα μη ιονικά

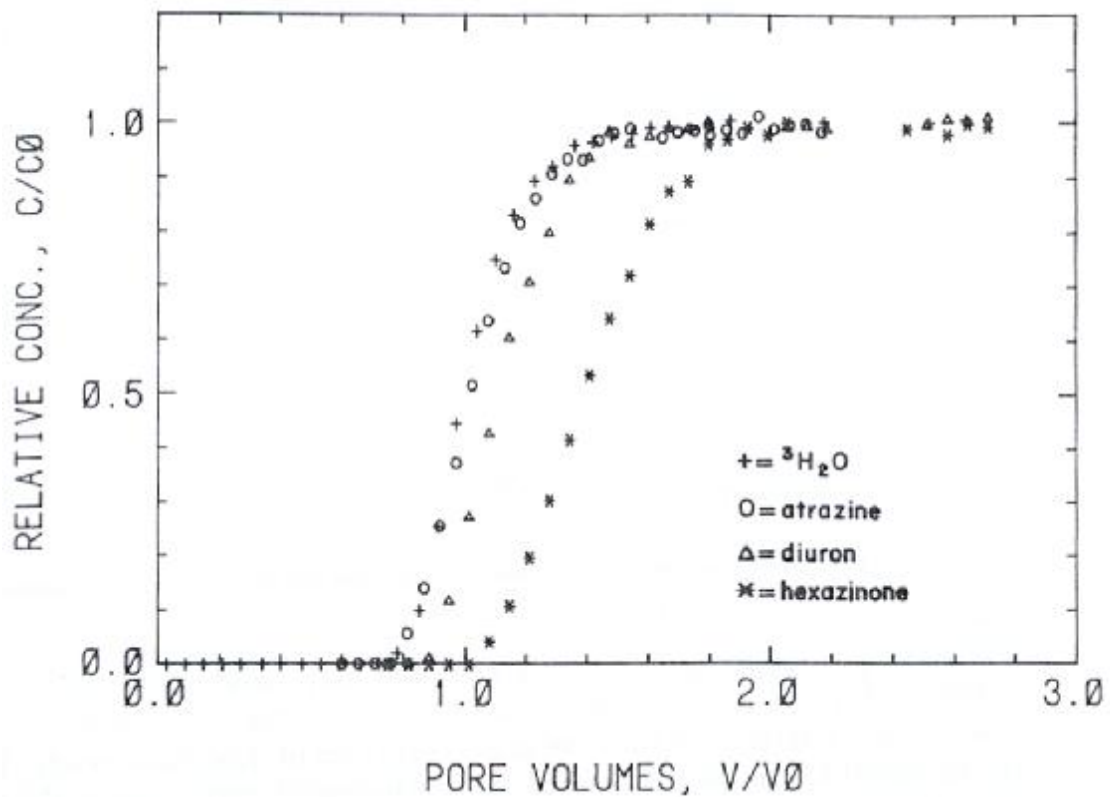
απορρυπαντικά έχει λίγη επίδραση στη μεταφορά μετάλλων. Ανιονικά απορρυπαντικά, εντούτοις: μπορούν να αυξήσουν ή να μειώσουν την κινητικότητα μετάλλων ανάλογα με το οργανικό ανιόν -μεταλλο σύνθετο με την υδάτινη διαλυτότητα μετάλλων (Beveridge & Pickering, 1983).

Οι οργανικές επιδράσεις κατιόντων στο γεωλογικό υλικό απορρόφησης είναι σημαντικές γιατί το οργανικό περιεχόμενο C του περισσότερου κάτω από την επιφάνεια γεωλογικού υλικού είναι πολύ λιγότερες από αυτό του χώματος επιφάνειας, και κατά συνέπεια η απορροφητικότητα του κάτω από την επιφάνεια υλικού από το vadose και τη διαποτισμένη ζώνη για NOCs είναι μικρή (Schwarzenbach & Westall, 1981 Banerjee et Al, 1985 Bouchard et Al, 1983). Το σχήμα 14-2 παρουσιάζει το BTCs για $^3\text{H}_2\text{O}$ και τρία ζιζανιοκτόνα μέσω του διαποτισμένου υλικού ζώνης με ένα οργανικό περιεχόμενο C $0,3\text{g kg}^{-1}$. Η μικρή απορροφητικότητα του κάτω από την επιφάνεια υλικού απεικονίζεται στους παράγοντες καθυστέρησης $< 1,5$ για τα τρία ζιζανιοκτόνα.

Κάποια όχι ανθρακούχα βασιστηκάν στην προσρόφηση πολικού NOCs τα οποία παρατηρηθήκάν στα πολύ κατώτερα οργανικά γεωλογικά υλικά C (γενικά $< 1,0\text{g kg}^{-1}$) (Hassett et Al, 1980 Banerjee et Al, 1985 Bouchard & Wood, 1988). Σε αυτές τις μελέτες, οι αυξήσεις στον ομαλοποιημένο C συντελεστή προσρόφησης (K_{oc}) παρατηρήθηκαν με τις μειώσεις στην οργανική C περιεκτικότητα σε ροφητήρες, δείχνοντας ότι οι όχι ανθρακούχες, ή οι ορυκτές επιφάνειες, που συνεισφέρουν στην απορριφτικότητα ήταν μετρήσιμες στο μικρό οργανικό περιεχόμενο C. Τα στοιχεία για τα όχι ανθρακούχα βασίζονται στην προσρόφηση που περιλαμβάνεται στο σχέδιο 14-2 όπου το hexazinone ζιζανιοκτόνου επιβραδύνθηκε πίο πολύ από δύο άλλα ζιζανιοκτόνα με διαλυτότητες ύδατος τρία μεγέθη χαμηλότερα. Για τα μείγματα, όπως το hexazinone, που περιέχουν τις πολικές ικανές λειτουργίες της περιοχής

συγκεκριμένων αλληλεπιδράσεων(προσρόφηση) μπορούν κάποια όχι ανθρακούχα βασισμένα στην προσρόφηση να υπάρχουν.Γενικά, εντούτοις, μπορεί να αναμένεται ότι όλα αλλά το ίδιο το υδροφοβικό NOCs θα είναι πολύ χαμηλά οργανικά C γεωλογικά υλικά ελαφρώς απορροφητικά.

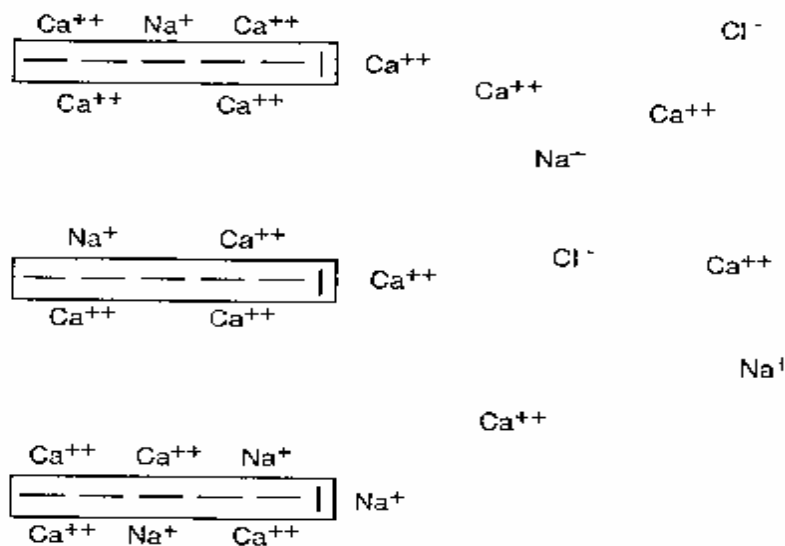
Η χαμηλή προσρόφηση NOCs στο διαποτισμένο υλικό ζώνης είναι επιθυμητή από τη σκοπιά της επανόρθωσης των υπόγειων νερών με την αφαίρεση διαλυτής ουσίας με την άντληση στην επιφάνεια διευκολύνεται. Εντούτοις, τα προβλήματα του ελέγχου της μετανάστευσης των απορρυπαντικών επιδεινώνεται όταν ουσιαστικά η κίνηση μολυσματικών παραγόντων γίνεται όχι απορροφητικά σε μια ταχύτητα πλησίον αυτό του ύδατος. Ο έλεγχος μετανάστευσης μολυσματικών παραγόντων γίνεται έπειτα με μια λειτουργία του υδρολογικού ελέγχου και επηρεάζεται συνήθως με τα καλύμματα αργίλου και τις γραμμές αργίλου της χαμηλής υδραυλικής αγωγιμότητας.



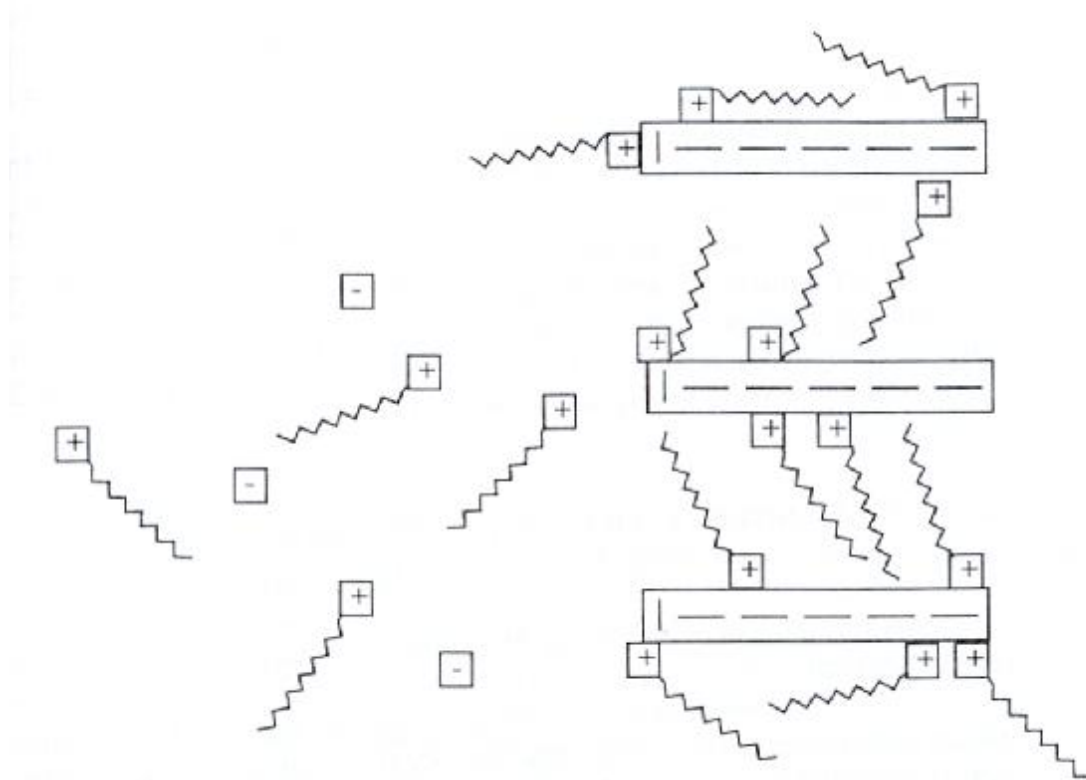
Τα μεταλλεύματα αργίλου χωρίς σχετικό οργανικό C επιδεικνύουν την χαμηλή απορροφητικότητα για πολλούς οργανικούς μολυσματικούς παράγοντες, έτσι η διαπερατότητα στο νερό μέσω ενός εμποδίου αργίλου μπορεί, επίσης, να οδηγήσει στη διαπερατότητα στους μολυσματικούς παράγοντες. Επιπλέον, ο έλεγχος μετανάστευσης μολυσματικών παραγόντων μέσω της μείωσης της διαπερατότητας περιοχών δεν είναι συμβατός με τις χημικές και βιολογικές κανονικές τεχνολογίες επανόρθωσης που στηρίζονται επάνω στη μεταφορά αντιδραστηρίων στην υδάτινη φάση στις μολυσμένες ζώνες. Για αυτές τις τεχνολογίες, είναι απαραίτητο να κρατηθούν οι μολυσματικοί παράγοντες μέσα στη ζώνη επεξεργασίας αρκετά μακριά στον επιτυχή μετασχηματισμό επίδρασης στα αβλαβή προϊόντα. Για τα εμπόδια αργίλου και για την

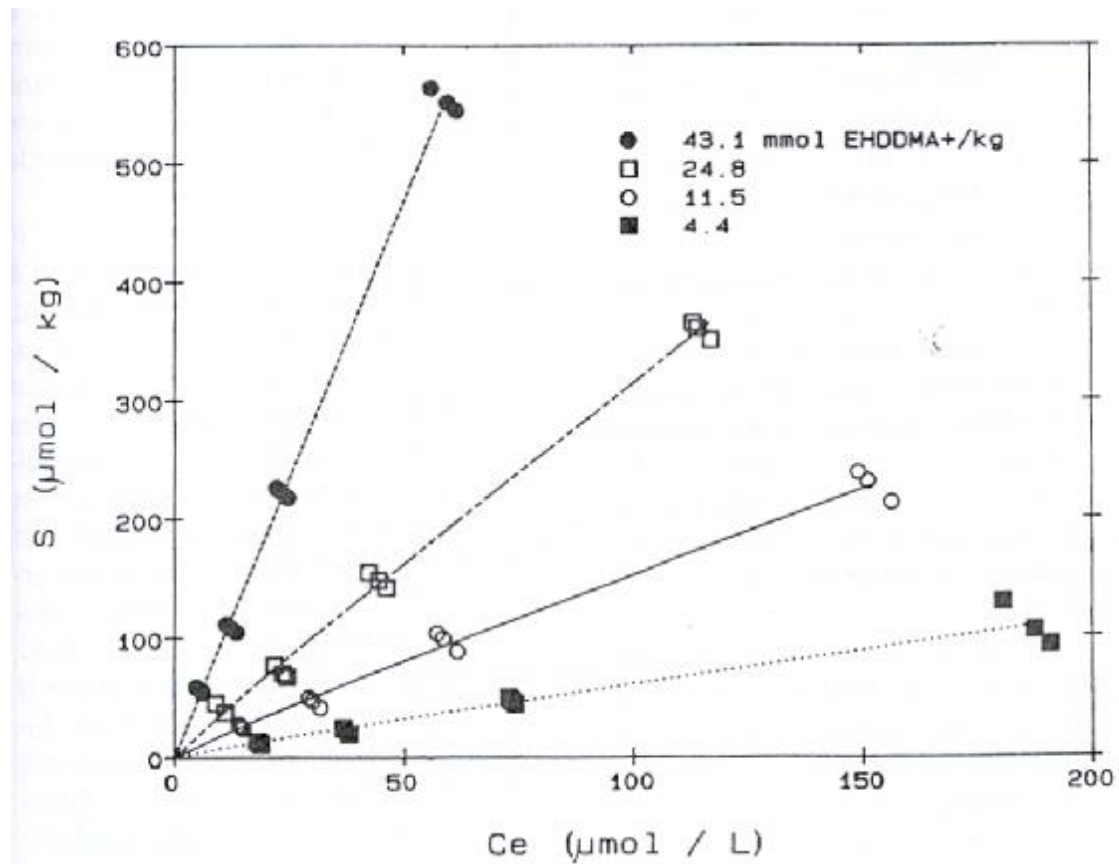
κανονική επανόρθωση, ένας τρόπος να επιβραδυνθεί ο μολυσματικός παράγοντας μεταφοράς είναι να αυξήσει την προσρόφηση μολυσματικών παραγόντων στο γεωλογικό υλικό. Τα αποτελέσματα των οργανικών κατιόντων στην απορροφητικότητα του γεωλογικού υλικού, πρώτιστα για το ορυκτό montmorillonite, έχουν μελετηθεί για τα προηγούμενα 40 έτη (Jordan, 1949 Barrer & MacLeod, 1955). Πρόσφατα υπήρχε μια αναζοπύρωση του ενδιαφέροντος στη χρήση των οργανικών κατιόντων ως απορροφητικούς ανυψωτές του γεωλογικού υλικού στον έλεγχο μετανάστευσης διαλυτής ουσίας επίδρασης και μετριάζουν τη διασπορά μολυσματικών παραγόντων στο περιβάλλον (Wolfe et Al, 1985 Mortland et al., 1986 Bouchard et Al, 1988).

Το σχήμα 14-3 είναι μια σχηματική αντιπροσώπευση μιας ορυκτής επιφάνειας αργίλου και επεξηγεί γιατί η προσρόφηση NOCs στις ορυκτές επιφάνειες αργίλου είναι ελάχιστη. Λόγος πρώτιστα στα χαμηλότερα σθεναρά μέταλλα αντικατάστασης στο δικτυωτό πλέγμα κρυστάλλου, μερικά μεταλλεύματα αργίλου κατέχουν μια καθαρή αρνητική δαπάνη που υπάρχει σε συνδυασμό με μια ακολουθία των αντίθετων μετάλλων για να διατηρήσει τη γενική ουδετερότητα δαπανών.



Το αποτέλεσμα είναι μια πολύ υδρόφιλη επιφάνεια όπου μη πολικά και αδύναμα πολικά NOCs είναι ανίκανα να μεταποτίσουν τα μέταλλα ή τις σφαίρες υδάτωσής τους λόγω της σχετικής αδυναμίας των αλληλεπιδράσεών τους με την ορυκτή επιφάνεια ή τα προσροφημένα μέταλλα. Ο συντονισμός NOCs με τα προσροφημένα μέταλλα μετάβασης μπορεί να εμφανιστεί στην ελλειψη του νερού (Doner & Mortland, 1969 Mortland & Pinnavaia, 1971) αλλά η συνοχή από αυτόν τον μηχανισμό είναι πιθανώς ασήμαντη σε έναν υδάτινο περιβάλλον. Όταν τα οργανικά κατιόντα αντικαθιστούν τα μέταλλα στην ορυκτή σύθετη ανταλλαγή επιφάνειας (σχέδιο 14-4), η ορυκτή επιφάνεια μετασχηματίζεται από υδρόφιλο σε υδροφοβικό από την παρουσία του τμήματος υδρογονανθράκων των απορροφημένων οργανικών κατιόντων (Jordan, 1949 Lagaly, 1984). Το αποτέλεσμα μπορεί να είναι μία μεγάλη αύξηση στο ορυκτό επιφάνειας στην απορροφητικότητα για NOCs.





Στο σχήμα 14-5 παρουσιάζει την αύξηση στην προσρόφηση τολουολίου σε ένα χαμηλό οργανικό διαποτισμένο C υλικό ζώνης ως αποτέλεσμα της προσρόφησης του οργανικού ethylhexadecyldimethylammonium κατιόντων (EHDDMA +). Ο Mortland et al.(1986) παρατηρεί ότι η προσρόφηση διαλυτής ουσίας σε οργανικό κατιόν-σμηκτικό σε έναν σύνθετο που αυξάνεται με την υδροφοβικότητα διαλυτής ουσίας για τις χλωριωμένες φαινόλες, οι οποίες έδειξαν την ύπαρξη μιας υδροφοβικής επιφάνειας. Τα οργανικά κατιόντα με τα μεγάλα υδροφοβικά τμήματα, όπως EHDDMA +, είναι καλύτεροι ανυψωτές προσρόφησης από τα μικρά οργανικά κατιόντα καθώς τα μεγάλα οργανικά κατιόντα απορροφούνται εντονότερα μόνα

τους και παρέχουν περισσότερη υδροφοβική επιφάνεια ανά γραμμομόριο όταν απορροφείται στο γεωλογικό υλικό.

Το οργανικό C του EHDDMA + αλκυλικό τμήμα ήταν αποδοτικότερο από το φυσικό οργανικό C του διαποτισμένου υλικού ζώνης στην απορρόφηση του τολουολίου από το διάλυμα ύδατος. Ο Boyd et Al.(1987) επίσης βρήκε οργανικό κατιόν-σμηκτικό συγκρότημα για να είναι ένα μέγεθος αποδοτικότερο από το φυσικό οργανικό C στην απορρόφηση του βενζολίου και της πενταχλωροφαινόλης από το διάλυμα ύδατος. Η υψηλή απορροφητικότητα των οργανικών κατιόν-ορυκτών συγκροτημάτων μπορεί να εξηγηθεί από τη φύση του οργανικού C των απορροφημένων οργανικών κατιόντων. Με τις όχι πολικές λειτουργικές ομάδες να μετριάζουν την υδροφοβικότητα, οι αλκυλικές αλυσίδες των απορροφητικών οργανικών κατιόντων αποτελούν ένα περισσότερο υδροφοβικό περιβάλλον από το φυσικό οργανικό C. Ο Garbarini και ο Lion (1986) παρατηρούν ότι τα υδροφοβικά fats-waxes-resins αποστάγματα της απορρόφησης του χρώματος συντελεστές 50 φορές μεγαλύτερους από όλο το χρώμα.

Συμπερασματικά, η απορρόφηση σε NOCs μπορεί να έχει μεγάλη αύξηση άμεσα με την μεγάλη εκρόφηση, τύπος απορρυπαντικού οργανικού κατιόντων. Η επίπτωση της αυξημένης απορρόφησης είναι, βεβαίως, η μείωση της κινητικότητας NOCs. Τα διαλύματα με χαμηλά οργανικά κατιόντα, η προστιθέμενη απορροφητικότητα στα χρώματα και στα υψηλά γεωλογικά υλικά σε φυσικό οργανικό C μπορεί να είναι ασήμαντα. Εντούτοις, σε πολύ χαμηλά σε οργανικό C απορροφητικά υλικά, όπως πολλά κάτω από την επιφάνεια γεωλογικά υλικά, μικρές αυξήσεις σε απορροφητικότητα θα είναι πολύ σημαντικές και οργανικά κατιόντα θα έχουν μεγάλη επίδραση κατά την μεταφορά ουδέτερων οργανικών μειγμάτων.

4-2 ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΔΙΑΛΥΤΗΣ ΟΥΣΙΑΣ ΣΕ ΣΥΝΔΥΑΣΜΟ ΜΕ ΤΟ ΔΙΑΣΚΟΡΠΙΣΜΕΝΟ ΚΟΛΛΟΕΙΔΕΣ ΥΛΙΚΟ

Σε ένα απλό σύστημα που αποτελείται από μια διαλυτή ουσία και ένα στάσιμο γεωλογικό υλικό ως ροφητήρας, η μεταφορά διαλυτής ουσίας θα κατευθυνθεί από την προσρόφηση διαλυτής ουσίας στο οργανικό C ή την ορυκτή φάση του γεωλογικού υλικού και τον εκ μεταφοράς - διασποράς διαδικασίες που έχουν επιπτώσεις στη μεταφορά υδάτινης φάσης. Σε αυτό το σύστημα, η διαλυτή ουσία μπορεί να υπάρξει σε δύο φάσεις, διάλυση (κινητή) και απορροφημένη (ακίνητη). Λόγω του υψηλού βαθμού προσρόφησης τους στο γεωλογικό υλικό, οι διαλυτές ουσίες όπως πολλά ραδιονουκλείδια και οι χαμηλές οργανικές ενώσεις διαλυτότητας θεωρούνται ακίνητες στο περιβάλλον και επομένως μη πιθανοί μολυσματικοί παράγοντες των υπόγειων νερών. Εντούτοις, τα απλά συστήματα αντιμετωπίζονται σπάνια στη φύση, και η ακόλουθη έκθεση εξετάζει τα πιο σύνθετα συστήματα όπου το κολλοειδές υλικό είναι διασκορπισμένο στην υδάτινη φάση.

Όταν το κολλοειδές υλικό είναι παρόν στην υδάτινη φάση ως αποτέλεσμα των άστατων εδαφολογικών μορίων μετά από την αναταραχή (Voice et Al, 1983 Gschwend & Wu, 1985), ή ως κολλοειδές οργανικό υλικό (Wershaw et Al, 1969 Ballard, 1971 Poirrier et Al, 1972 Boehm & Quinn, 1973), ένα σύστημα τριών φάσεων υπάρχει όπου η διαλυτή ουσία μπορεί να απορροφηθεί στο στάσιμο γεωλογικό υλικό ή στο διασκορπισμένο κολλοειδές υλικό, ή να είναι στη διάλυση. Η μεταφορά διαλυτής ουσίας κατευθύνεται έπειτα από την ταχύτητα και την απορροφητικότητα της κινητής κολλοειδούς φάσης εκτός από την ταχύτητα των πόρων του νερού και της προσρόφησης στο γεωλογικό υλικό. Εάν οι επικίνδυνες χημικές ουσίες απορροφούνται στα κολλοειδή

υλικά, τρέχοντα πρότυπα μεταφορών διαλυτής ουσίας που υποθέτουν το χωρισμό μεταξύ μιας κινητής υδάτινης φάσης και ενός στάσιμου οργανικού C ή της ορυκτής φάσης μπορεί σημαντικά να υποτιμήσουν την κινητικότητα μολυσματικών παραγόντων, και να οδηγήσουν στην υποτίμηση της περιβαλλοντικής έκθεσης και του κινδύνου.

Η προσρόφηση διαλυτής ουσίας στο κολλοειδές υλικό που διασκορπίζεται στην υδάτινη φάση είναι μια λειτουργία και των χαρακτηριστικών της διαλυτής ουσίας και των κολλοειδών, και οδηγεί στην αύξηση της προφανής διαλυτότητας της διαλυτής ουσίας. Η μεταφορά του είδους κολλοειδές-διαλυτής ουσίας στο περιβάλλον θα εξαρτηθεί από την εκ μεταφοράς μεταφορά της υδάτινης φάσης και το βαθμό ένωσης κολλοειδών με το στάσιμο γεωλογικό υλικό.

Ένα μεγάλο μέρος της έρευνας για την ένωση των ανόργανων διαλυτών ουσιών με το κολλοειδές υλικό είναι μελέτες στη διανομή ραδιονουκλεϊδίου μεταξύ των υδάτινων και στερεών φάσεων. Η προφανής διαλυτότητα πολλών ραδιονουκλεϊδίων ενισχύεται μέσω σύνθεσης με τα εμφανιζόμενα φυσικά χουμικά και φουλβικά οξέα, ή μέσω της ηλεκτροστατικής σύνδεσης στον κολλοειδή άργιλο, τα μεταλλικά οξείδια, ή άλλα ανόργανα κολλοειδή. Η σημασία του κολλοειδούς οργανικού C (COC) στον καθορισμό της διανομής των στοιχείων ακτινίδων σε διάφορες βορειοαμερικανικές λίμνες έχει τεκμηριωθεί (Nelson et Al, 1985). Ο Means et to Al (1978) διαπίστωσαν ότι 30% του U και μέχρι 10% του ^{60}CO στα υπόγεια νερά κοντά σε μια περιοχή διάθεσης ραδιενεργών αποβλήτων συνδέθηκαν με COC. Ενώ η διανομή μετάλλων έχει συσχετιστεί συχνά με COC, η πολυηλεκτρολυτική φύση COC έχει εμποδίσει την ανάπτυξη μιας γενικής σύνθεσης προτύπου για τα μέταλλα και COC (Perdue & Lytle, 1983).

Τα ανόργανα κολλοειδή είναι επίσης σημαντικά στη διανομή ραδιονουκλεϊδίου. Τα στοιχεία ακτινιδών μπορούν να συνδεθούν με τα κολλοειδή οξείδια Fe (Nakayama et Al, 1986) ή άλλα ανόργανα κολλοειδή στα υπόγεια νερά (Kim et Al, 1984). Ο Buddemeier (1986) ανέφερε ότι τα περισσότερα από τα ραδιονουκλεΐδια που ανιχνεύθηκαν έξω από μια ζώνη πυρηνικής δοκιμής συνδέθηκαν με τα κολλοειδή > 0,6 nm στη διάμετρο και ότι αυτό το κολλοειδές μέρος περιείχε τα μεταλλεύματα αργίλου. Εκτός από το ανόργανο κολλοειδές υλικό που προέρχεται από τα φυσικά γεωλογικά υλικά, ανόργανα κολλοειδή μπορεί να διαμορφωθούν επί τόπου ως αποτέλεσμα της εισαγωγής των ανθρωπογενών χημικών ουσιών. Τα κολλοειδή σιδηρούχα μόρια φωσφορικού άλατος διαμορφώθηκαν επί τόπου σε ένα Fe-πλούσιο υδροφόρο στρώμα στο Cape Cod ως αποτέλεσμα της παρουσίας φωσφορικού άλατος που περιέχει τα απορρυπαντικά.(Gschwend & Reynolds, 1987).

Για το περισσότερο NOCs, η υδροφοβική προσρόφηση στα οργανικά κολλοειδή είναι μια σημαντικότερη διαδικασία διαλυτοποίησης από NOCs που συνδέεται με τα ανόργανα κολλοειδή. Αυτό οφείλεται στις βασικές διαφορές στην απορροφητικότητα για NOCs των οργανικών και ορυκτών επιφανειών. Τα οργανικά κολλοειδή, είτε στη διάλυση ή προσφερόμενα ως επιστρώματα στα ορυκτά μόρια, παρέχουν υδροφοβικό μικροπεριβάλλον όχι προσφερόμενο στις υδρόφιλες ορυκτές επιφάνειες που επιτρέπει NOCs χωρίζοντας από την υδάτινη φάση.

Η πηγή του COC μπορεί να είναι ανθρωπογενής όπως στα απόβλητα αποχέτευσης ή στα προϊόντα από τις βιομηχανικές διαδικασίες ή φυσικά εμφανιζόμενες όπως τα χουμικά και φουλβικά οξέα. Το διάστημα συγκέντρωσης COC στα υπόγεια νερά ως αποτέλεσμα των ανθρώπινων δραστηριοτήτων περιορίζεται μόνο από τη συγκέντρωση πηγής και την οργανική υδάτινη διαλυτότητα C. Κοινά επίπεδα του

εμφανιζόμενος φυσικά COC στο έδαφος - ύδατα κυμαίνεται από 0.5-0.7 mg L⁻¹ σε πύρινο, άμμος, ή υδροφόρα στρώματα αμμοχάλικου, σε 3-10 mg L⁻¹ στους σχιστόλιθους πετρελαίου και τα χουμικά χρωματισμένα υπόγεια νερά (Thurman, 1985).

Η προσρόφηση NOCs σε COC και μια αύξηση στην προφανή συγκέντρωση διάλυσης NOCs έχει παρατηρηθεί στις πολυάριθμες μελέτες (Carter & Suffet, 1982 Hassett & Anderson, 1982 Perdue & Lytle, 1983 Carlson et Al, 1985 McCarthy & Jimenez, 1985 Caron et Al, 1985). Ο Enfield et Al (1982) πρότεινε την προσρόφηση NOCs και τη μεταφορά σε COC ως εξήγηση γιατί οι υδροφοβικές ενώσεις, όπως το DDT φυτοφαρμάκων (dichlorodiphenyl trichloroethane), έχουν παρατηρηθεί να είναι πιο κινητές στο περιβάλλον από προβλεπόμενα πρότυπα με μια απλή σύσταση συστημάτων δύο φάσεων από μια υδάτινη (κινητή) και μια απορροφημένη (ακίνητη) φάση. Πιο πρόσφατα, ακόμα η εργασία έχει προτείνει ότι τα μακρομόρια ή οι αδύναμες φάσεις ύδατος που μεταφέρονται στην υδάτινη φάση μπορούν να διευκολύνουν τη μεταφορά NOCs (Enfield, 1985).

Τα αποτελέσματα COC στην προφανή διαλυτότητα NOCs είναι τα σημαντικότερα για τη χαμηλή διαλυτότητα, που απορροφείται ιδιαίτερα, στις διαλυτές ουσίες. Είναι για αυτά τα υδροφοβικά NOCs ότι οι σχετικές αυξήσεις στη διαλυτότητα λόγω της προσρόφησης στο κολλοειδές υλικό είναι οι μέγιστες. Επίσης, δεδομένου ότι η προφανής διαλυτότητα NOCs εξαρτάται από την υδροφοβική προσρόφηση σε COC, η προφανής διαλυτότητα NOCs θα αυξηθεί με τη συγκέντρωση COC. Ο Bengtsson et το Al (1987) παρατήρησαν μια αύξηση εξαχλωροβενζενίου στην προφανή διαλυτότητα με την αυξανόμενη οργανική συγκέντρωση κολλοειδών. Ο Chiou et το Al (1986) παρατήρησαν ότι η προφανής διαλυτότητα του DDT και των

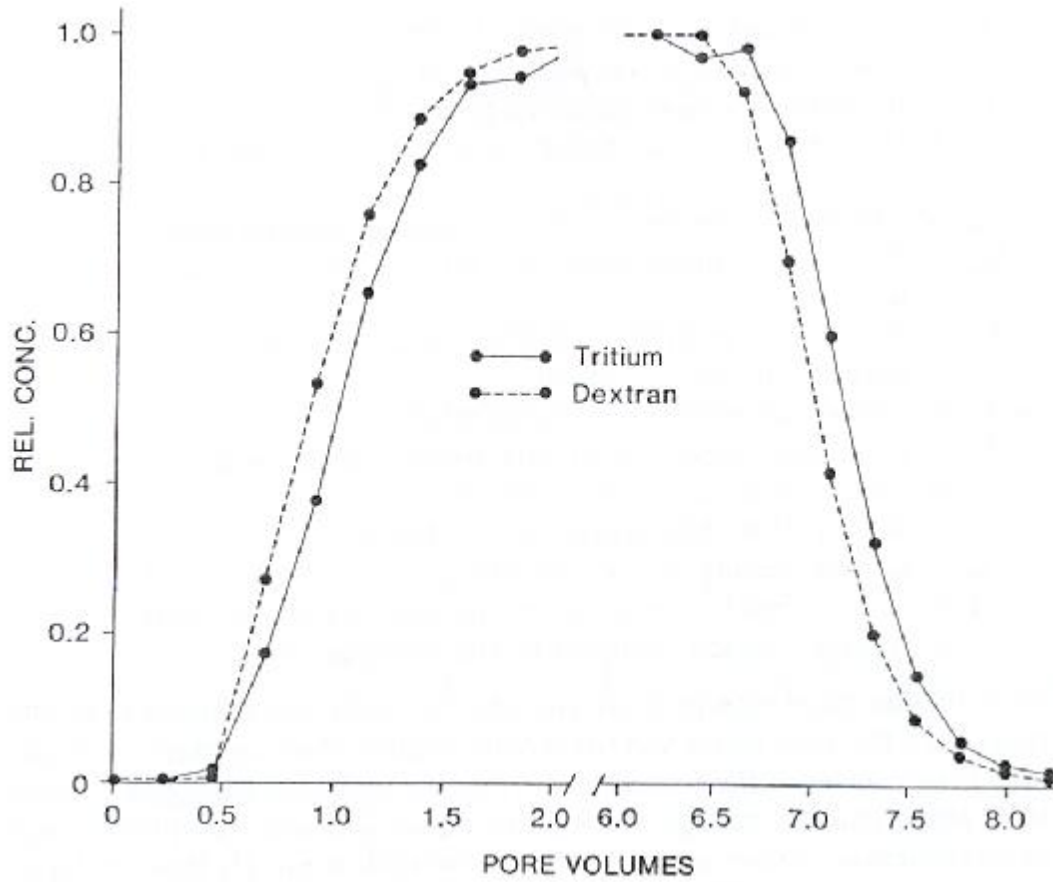
πολυχλωριωμένων διφαινυλίων (PCBs) αυξήθηκε γραμμικά με την συγκέντρωση του ργανικού κολλοειδές.

Έχει παρατηρηθεί ότι η συγκέντρωση και η χημική σύνθεση COC μπορούν να ποικίλουν αρκετά στα φυσικά ύδατα από τις διαφορετικές γεωγραφικές θέσεις, και ότι οι δομικές διαφορές σε παρόμοια μακρομόρια μπορούν να οδηγήσουν στο μέγεθος ή τις μεγαλύτερες διαφορές στην απορροφητικότητα για NOCs (Landrum et Al, 1984 Whitehouse, 1985 Gauthier et Al, 1987). Μικρά, πολικά, τα μόρια μπορούν να μην παρέχουν ένα επαρκές υδροφοβικό περιβάλλον για να επιτρέψουν NOCs χωρίζοντας τα από την υδάτινη φάση. Εντούτοις, μεγάλα μακρομόρια με μη-πολικά τμήματα θα παρείχαν απαραίτητο υδροφοβικό μικροπεριβάλλον για να επιτρέψουν NOCs χωρίζοντας από τη διάλυση. Η έρευνα έχει δείξει ότι COC διαφέρει στη δυνατότητά του να απορροφήσει NOCs, και ότι η απορροφητικότητα του COC αυξάνεται με το μέγεθος COC και την υδροφοβικότητα. (Chiou et Al, 1986). Επίσης, τα χουμικά και φουλβικά οξέα περιλαμβάνουν από 20% σε 60% των υπόγειων νερών COC (Thurman, 1985 Collins et Al, 1986), και τον υψηλότερο άνθρακα στην αναλογία οξυγόνου (C/O) του εδάφους – νερού από το χουμικό υλικό ύδατος επιφάνειας (Thurman, 1985) προτείνει μία μεγαλύτερη υδροφοβικότητα και επομένως μεγαλύτερη απορροφητικότητα για NOCs από το χουμικό υλικό υπόγειων νερών.

Μόλις έχει αυξηθεί η συγκέντρωση NOCs στην υδάτινη φάση μέσω της προσρόφησης σε COC, το ίδιο το COC πρέπει να είναι κινητό στα υπόγεια νερά για να διευκολύνει τη μεταφορά NOCs. Ο Robertson et Al (1984) παρατήρησε ότι τα απόβλητα COC από την δημιουργία εγγράφου ήταν τόσο κινητά όσο τα ιόντα Na σε ένα αμμώδες υδροφόρο στρώμα. Επίσης, ο Nightengale και Bianchi (1977) παρατήρησαν την μεταφορά κολλοειδής αργίλου από τα χώματα επιφάνειας στα φρεάτια

μετρώντας από τη ζώνη επαναφορτίσεων. Τα ανιονικά μέσα επιπολής έχουν κινηθεί ως συντηρητικοί ανιχνευτές στα υπόγεια νερά (Thurman, 1985). Ο Enfield και Bengtsson (1988) ανέφεραν ότι μπλε δεξτράνη μακρομορίων μεταφέρθηκε γρηγορότερα από $^3\text{H}_2\text{O}$ μέσω μιας εδαφολογικής στήλης (σχέδιο 14-6). Οι συντάκτες εξήγησαν τη γρήγορη μεταφορά δεξτράνης ως αναλογία για να ταξινομήσουν τη χρωματογραφία αποκλεισμού όπου το μεγάλο μόριο δεξτράνης ήταν αποκλεισμένο από τους μικρούς πόρους που ήταν προσιτοί στο νερό. Αυτές οι παρατηρήσεις της υψηλής κινητικότητας κολλοειδών που συνδέεται με την υδροφοβική προσρόφηση NOCs σε COC δείχνουν την πιθανή σημασία COC ως κινητή οργανική φάση C που μπορεί να διευκολύνει τη μεταφορά υδροφοβικού NOCs που θα ήταν πολύ ακίνητο σε ένα σύστημα δύο φάσεων.

Ο Enfield και ο Bengtsson (1988) είχαν προτείνει περιγράφοντας την εύκολη κολλοειδή μεταφορά που συζητήθηκε προηγουμένως από την διαίρεση ποσότητας χαρακτηριστικών στοιχείων του συστήματος του χώματος μέσα σε τρεις φάσεις: η υγρή ή η υδάτινη φάση, η στερεή φάση, το χώμα, και η κινητή οργανική φάση, τα μακρομόρια. Οι εξισώσεις που ακολουθούν γράφτηκαν για να περιγράψουν τις ανεξάρτητες φάσεις.



$$K_{ao}qr_a C_a = K_{oa}fr_o C_o \frac{\partial(qr_a C_a)}{\partial t} = D \frac{\partial^2(qr_a C_a)}{\partial x^2} - V_a \frac{\partial(qr_a C_a)}{\partial x} \quad [1]$$

$$K_p = \frac{K_{ao}qr_a}{K_{oa}fr_o} = \frac{C_o}{C_a} \frac{-K_{ao}qr_a C_a + K_{oa}fr_o C_o - K_{as}qr_a C_a + K_{sa}(1-n)r_s C_s}{-K_{ao}qr_a C_a + K_{oa}fr_o C_o - K_{as}qr_a C_a + K_{sa}(1-n)r_s C_s}$$

$$\frac{\partial[(1-n)r_s C_s]}{\partial t} = -K_{sa}(1-n)r_s C_s + K_{as}qr_a C_a \quad [2]$$

$$\frac{\partial(fr_o C_o)}{\partial t} = D_o \frac{\partial^2(fr_o C_o)}{\partial x^2} - V_o \frac{\partial(fr_o C_o)}{\partial x} \quad [3]$$

$$-K_{oa}fr_o C_o + K_{ao}qr_a C_a$$

όπου

C_a = συγκέντρωση στην υδάτινη φάση, kg kg^{-1}

C_o = συγκέντρωση στην κινητή οργανική φάση, kg kg^{-1} ,

C_s = συγκέντρωση στη στερεά φάση, kg kg^{-1}

D_a = διασπορά στην υδάτινη φάση, $\text{m}^2 \text{d}^{-1}$

D_o = Διασπορά στην κινητή οργανική φάση, $\text{m}^2 \text{d}^{-1}$

K_{ao} = αρχικά διατάζει το συντελεστή μεταφοράς υδάτινο στην κινητή οργανική φάση, d^{-1}

K_{as} = αρχικά διατάζει το συντελεστή μεταφοράς υδάτινο στη στερεά φάση, d^{-1}

K_{oa} = αρχικά διατάζει κινητό οργανικό συντελεστή μεταφοράς στην υδάτινη φάση, d^{-1}

K_{sa} = αρχικά διατάζει το στερεό συντελεστή μεταφοράς στην υδάτινη φάση, d^{-1}

n = πορώδες του χώματος, $\text{m}^3 \text{m}^{-3}$

V_a = διάμεση ταχύτητα της υδάτινης φάσης, m d^{-1}

V_o = διάμεση ταχύτητα της κινητής οργανικής φάσης, m d^{-1}

ρ_a = πυκνότητα της υδάτινης φάσης, Mg m^{-3}

ρ_o = πυκνότητα της κινητής οργανικής φάσης, Mg m^{-3}

ρ_s = πυκνότητα μορίων του χώματος, Mg m^{-3}

φ = μέρος όγκου που καταλαμβάνεται από την κινητή οργανική φάση

θ = μέρος όγκου που καταλαμβάνεται από την υδάτινη φάση

Γραφοντάς τις προηγούμενες εξισώσεις, η υδάτινη φάση αναφέρεται στην ολική κάλυψη και της στερεάς φάσης και της κινητής οργανικής φάσης ή της μακρομοριακής όπως η μεταφορά των μέσων επιπολής από την κινητή οργανική φάση στην στερεή φάση αναγκάζοντας την δίοδο μέσω της υδάτινης φάσης. Η ολική αλλαγή στην ποσότητα των στοιχείων μπορεί να γραφεί ως το άθροισμα της εξ.(1) μέσω της (3) ή

$$\begin{aligned} & \frac{\partial(\theta\rho_a C_a)}{\partial t} + \frac{\partial(\phi\rho_o C_o)}{\partial t} + \frac{\partial[(1-n)\rho_s C_s]}{\partial t} \\ &= D_a \frac{\partial^2(\theta\rho_a C_a)}{\partial x^2} + D_o \frac{\partial^2(\phi\rho_o C_o)}{\partial x^2} - V_a \frac{\partial(\theta\rho_a C_a)}{\partial x} - V_o \frac{\partial(\phi\rho_o C_o)}{\partial x}. \end{aligned} \quad [4]$$

Όταν η τοπική ισοροπία υπάρχει

$$K_{ao} q r_a C_a = K_{oa} f r_o C_o$$

ή

$$\begin{aligned} & K_{as} q r_a C_a = K_{sa} (1-n) r_s C_s \quad [5] \\ & K_d = \frac{K_{as} q r_a}{K_{sa} (1-n) r_s} = \frac{C_s}{C_a} \end{aligned}$$

Και

$$K_{as} q r_a C_a = K_{sa} (1-n) r_s C_s$$

ή

$$K_d = \frac{K_{as} q r_a}{K_{sa} (1-n) r_s} = \frac{C_s}{C_a} \quad [6]$$

Σαφές η νέα μεταβλητή C^* ως ολική μαζική συγκέντρωση των κινητών μολύνονταν υλικών πέρα από όλες τις φάσεις

$$C^* = q r_a C_a + f r_o C_o \quad [7]$$

μετά η ολική αλλαγή της ποσότητας των στοιχείων μπορεί να δείξει η εξίσωση που ακολουθεί

$$\left(1 + \frac{K_{ao}}{K_{oa}} + \frac{K_{as}}{K_{sa}}\right) \frac{\partial C^*}{\partial t} \quad [8]$$

Από τις γνωστές μεταβλητές

$$R^* = 1 + \frac{K_{ao}}{K_{oa}} + \frac{K_{as}}{K_{sa}} \quad [9]$$

$$D^* = D_a + \frac{K_{ao}}{K_{oa}} D_o \quad [10]$$

και

$$V^* = V_a + \frac{k_{ao}}{k_{oa}} V_o \quad [11]$$

$$\left(1 + \frac{K_{ao}}{K_{oa}} + \frac{K_{as}}{K_{sa}}\right) \frac{\partial C_a}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 C_a}{\partial x^2} - V_a \frac{\partial C_a}{\partial x}$$

Η εξίσωση (8) γίνεται

$$R^* \frac{\partial C^*}{\partial t} = D^* \frac{\partial^2 C^*}{\partial x^2} - V^* \frac{\partial C^*}{\partial x} \quad [12]$$

Η εξίσωση (12) έχει λυθεί για ποικιλία συνθηκών. Αρκετές διαλύσεις έχουνε διακριθεί από τον Genuchten και τον Alves (1982).

Δύο θεωρητικά σχήματα ανακαλύφθηκαν από τον Enfield και τον Bengtsson (1988) για να αποδείξουν την σπουδαιότητα της παρουσίας των μακρομορίων και τις διαφορετικές μέσα σε διάκενο ταχύτητες ανάμεσα σε υγρές φάσεις για την μεταφορά μικροποσοτήτων οργανικών μολυντικών ουσιών. Αρκετά απλοποιημένες υποθέσεις φτιάχτηκαν με την ανακάλυψη των σχημάτων περιλαμβάνοντας: (i) διασπορά στην εξ. (12) που αγνοείται, η οποία παράγει

$$R^* \frac{\partial C^*}{\partial t} = -V^* \frac{\partial C^*}{\partial x} \quad [13]$$

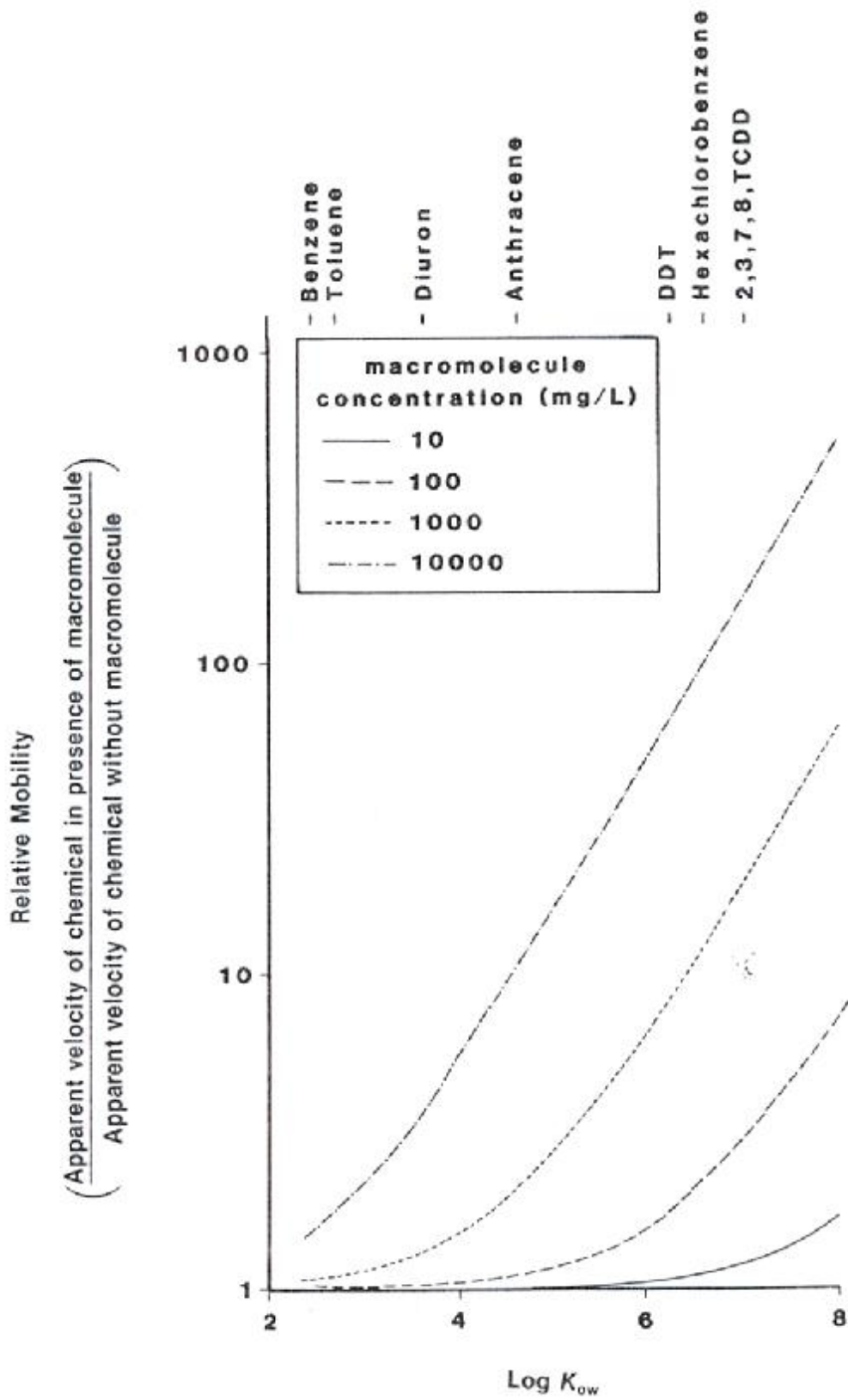
(ii) η πυκνότητα του μακρομορίου είναι ίση με την πυκνότητα του ύδατος, (iii) ο συντελεστής χωρισμάτων στο οργανικό C του μακρομορίου είναι ο ίδιος με το συντελεστή χωρισμάτων στο εδαφολογικό οργανικό C (K_{oc}), $K_p = K_{oc}$ φορές που το μέρος βάρους του άνθρακα καταλαμβάνεται από τα μακρομόρια (iv) το μέρος βάρους που καταλαμβάνεται από το οργανικό C (F) είναι 0,02; (v) ο συντελεστής εδαφολογικών χωρισμάτων μπορεί να περιγραφεί από την εξίσωση $K_d = 4,47 F K_{ow}^{0,52}$ (Briggs, 1981); (vi) το συνολικό πορώδες (n) του χώματος είναι 0,5; και (vii) η πυκνότητα μορίων του χώματος είναι 2.65.

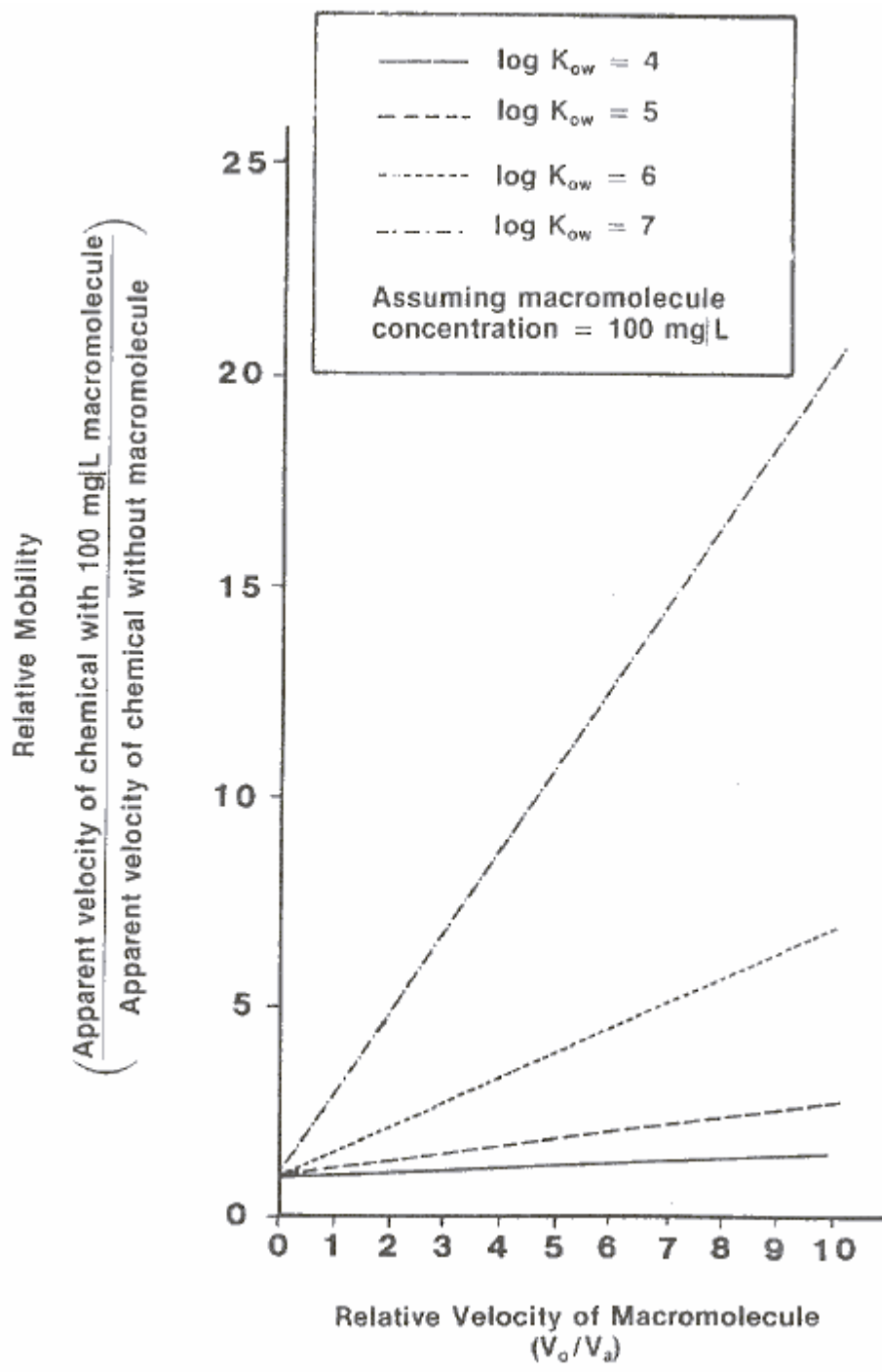
Η σημασία του μακρομορίου στην κινητικότητα των υδροφοβικών ενώσεων υπολογίζεται στο σχέδιο 14- 7. Εάν η διάμεση ταχύτητα του μακρομορίου και του νερού είναι τα ίδια ($V_a=V_o$), ο συντελεστής χωρισμάτων οκτανόλη-ύδατος εναντίον της σχετικής χημικής κινητικότητας (κινητικότητα του υδροφοβικού μείγματος με το μακρομόριο/κινητικότητα χωρίς μακρομόριο) μπορεί να παρουσιαστεί. Μια ομάδα χημικών ουσιών με διαφορετικό K_{ow} παρουσιάζεται στο σχήμα για λόγους αναφοράς μόνο. Σχήμα 14- 7 φαίνεται η αλλαγή στην κινητικότητα μιας υδροφοβικής χημικής ουσίας λόγω των μακρομορίων. Τα μακρομόρια στην κινητή φάση μπορούν σημαντικά να αλλάξουν τη σχετική κινητικότητα των εξαιρετικά υδροφοβικών ενώσεων ακόμα και όταν είναι το ποσό μακρομορίου στις χαρακτηριστικές συγκεντρώσεις των υπόγειων νερών ή της γεωργικής εδαφολογικής διάλυσης. Η σπουδαιότητα του μακρομορίου μικραίνει γρήγορα ως συντελεστής χωρισμάτων οκτανόλη-ύδατος των υδροφοβικών χημικών μειώσεων. Στους τόπους δημοτικών ή βιομηχανικών αποβλήτων όπου οι σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις των μακρομορίων ίσως υπάρχουν, η σημασία του μακρομορίου στη χημική κινητικότητα θα μπορούσε να είναι σημαντική ακόμη και για τις χημικές ουσίες με το $\log K_{ow}$ από 3 ή λιγότερα. Υδρόφιλα μακρομόρια παρόμοια με την δεξτράνη στις συγκεντρώσεις C από 100 έως 500 mg L^{-1} μπορούν να αλλάξουν τη σχετική κινητικότητα των υδροφοβικών ενώσεων από μια ποσότητα στα αδύναμα C χώματα.

Η σημασία των διαφορών στις διάμεσες ταχύτητες των δύο κινητών φάσεων παρουσιάζεται στο σχέδιο 14-8. Φαίνεται, στο σχέδιο 14-8, ότι η συγκέντρωση C του μακρομορίου ήταν 100 mg L^{-1} . Είναι δυνατό να σχεδιαστεί η σχετική κινητικότητα του μακρομορίου (V_o / V_a) της σχετικής κινητικότητας της μικροποσότητας ένωσης για τις διαφορετικές διάμεσες ταχύτητες των κινητών φάσεων. Η αυξανόμενη ταχύτητα του ίδιου του μακρομορίου μπορεί να αυξήσει την

κινητικότητα των υδροφοβικών μικροποσοτήτων ενώσεων από έναν παράγοντα 5 ή 10. Μπορεί να φανεί από το σχήμα ότι εάν η ταχύτητα του μακρομορίου μειώνεται σε 10% της ταχύτητας ύδατος, η σπουδαιότητα του μακρομορίου στην επιτάχυνση μεταφοράς προσεγγίζοντας το μηδέν. Επομένως, η χημική μεταφορά θα διευκολυνθεί μόνο από τα μακρομόρια που είναι πολύ κινητά. Ο Bengtsson et al (1987) κατέδειξε αυτό το φαινόμενο μεταφορών πειραματικά υπό τους εργαστηριακούς όρους.

Για να συνοψίσει και να επαναλάβει τα κύρια σημεία της προηγούμενης συζήτησης, διευκολύντας τη μεταφορά από COC σε NOCs θα εξαρτηθεί πρώτιστα από τα εξής: (i) Η προσρόφηση NOCs στο COC - είναι μέγιστη για τη χαμηλή διαλυτότητα NOCs και υδροφοβικού COC ; (ii) το ποσό του COC που είναι παρόν στην υδάτινη φάση – η φυσιολογική συγκέντρωση COC που παρατηρείται στη φύση (5-10 mg L⁻¹) η εύκολη μεταφορά COC από πολύ μικρή διαλυτότητα NOCs όπως οι διοξίνες και PCBs πρέπει να είναι μετρήσιμες; και (iii) κινητικότητα COC – μεταφορά κολλοειδή μέσω χόματος έχει τεκμηριωθεί επανειλημμένα από περιοχές και εργαστηριακές στήλες χόματός.





4-3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΥΠΟΛΟΙΠΩΝ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ ΚΑΤΑ ΤΗ ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΑΠΟ ΟΥΔΕΤΕΡΕΣ ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ

Νερό άμεικτο με υγρό είναι συχνά απαλλαγή στο περιβάλλον ως επακόλουθο διαρροής διαλυτικής ουσίας ή καύσιμο δεξαμενών, διαρροή κατά την διαδικασία μεταφοράς, και ανάρμοστη διάθεση των ελαιούχων αποβλήτων. Το μέγεθος του προβλήματος μπορεί να τεθεί στην προοπτική με το να θεωρήσει ότι όλες οι δεξαμενές αποθήκευσης βενζίνης στους σταθμούς πλήρωσης βενζίνης είναι πιθανές πηγές μόλυνσης υπόγειων νερών. Λαμβάνοντας υπόψη το υπερμέγεθος αυτής της πιθανής πηγής μόλυνσης υπόγειων νερών, είναι επιτακτικό ότι η μεταφορά άμεικτων ρευστών και το αναμενόμενο αποτέλεσμα γίνονται κατανοητές καλά.

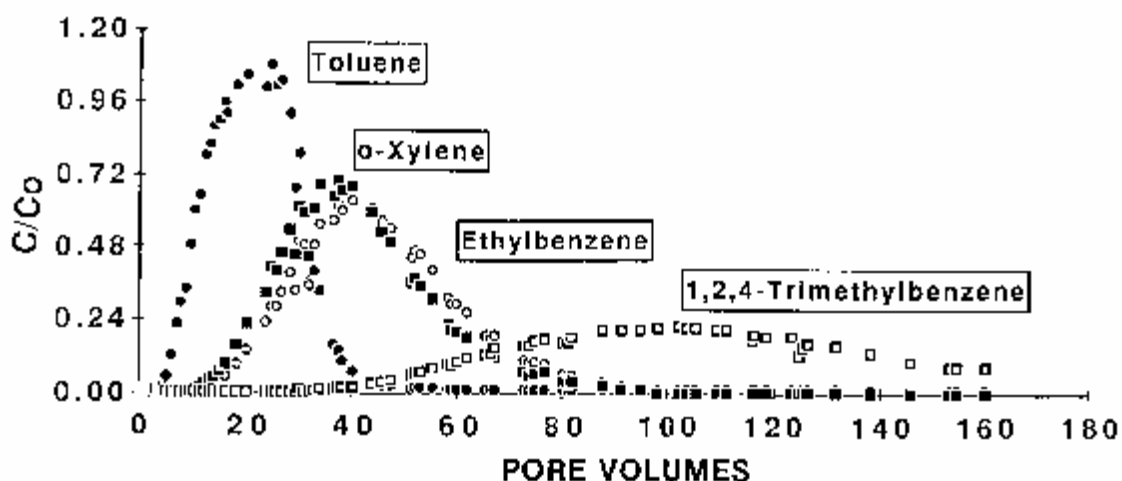
Η περιγραφή της μεταφοράς άμεικτης φάσης και της μεταφοράς διαλυτής ουσίας σε μια άμεικτη φάση είναι ένα σύνθετο φαινόμενο εξαρτώμενο από τη διαλυτή ουσία, την άμεικτη φάση, και τα πορώδη χαρακτηριστικά μέσα. Δεδομένου ότι ένα άμεικτο ρευστό μεταναστεύει μέσω της ακόρεστης ζώνης, ένα μέρος του ρευστού, που καλείται τον υπόλοιπο κορεσμό, παραμένει πίσω ως επιστρώμα γεωλογικό στο υλικό ή ως μικροσταγονίτσες που παγιδεύονται στα διαστήματα πόρων από την ενδιάμεση τεντωμένη επιφάνεια. Η μορφή του υπόλοιπου κορεσμού θα εξαρτηθεί από το πιο ρευστό είναι το χώμα βρεγμένο με ρευστό. Εάν ο όγκος του άμεικτου ρευστού είναι αρκετά μεγάλος, το ρευστό θα φθάσει τελικά στα υπόγεια νερά όπου είτε θα επιπλεύσει πάνω από το νερό είτε θα μεταναστεύσει προς τα κάτω σε μια στεγανή ζώνη ανάλογα με την πυκνότητά του. Δεδομένου ότι το άμεικτο ρευστό μεταναστεύει μέσω της διαποτισμένης ζώνης θα μετατοπίσει το νερό από μερικούς πόρους

και στη συνέχεια ένας υπόλοιπος κορεσμός θα υπάρξει επίσης στη διαποτισμένη ζώνη. Μεταξύ 15 και 50% της διαποτισμένης ζώνης ο χώρος πόρων μπορεί να καταληφθεί από τον υπόλοιπο κορεσμό (Felsenthal, 1979 Morrow & Chatzis, 1982).

Είτε παρόν ως μαζικό ρευστό στη διαποτισμένη ζώνη, είτε ακινητοποιημένος ως υπόλοιπος κορεσμός, το άμεικτο ρευστό χρησιμεύει ως ένας συνεχής όρος πηγής απελευθερώνοντας τα υδροδιαλυτά και πτητικά (στην ακόρεστη ζώνη) συστατικά του στις υδάτινες και αέριες φάσεις. Ο έλεγχος της μαζικής ρευστής πηγής μπορεί να επιτευχθεί μέσω της αφαίρεσης, με την άντληση, εάν καλώς η τοποθέτηση είναι αρκετά στενή και επιτρέπει την επαρκή παρεμπόδιση του άμεικτου ρευστού. Εντούτοις, το μέρος του άμεικτου ρευστού που αποτελεί τον υπόλοιπο κορεσμό είναι πολύ δύσκολο να αφαιρεθεί. Οι προσπάθειες να αφαιρεθεί ο υπόλοιπος κορεσμός μέσω της άντλησης υδάτινης φάσης αφήνουν συχνά μια σημαντική ποσότητα άμεικτου ρευστού πίσω (Wilson & Conrad, 1984). Ο δαπανηρός, αλλά συχνά μόνο, επιλογή επανόρθωσης περιοχών είναι ανασκαφή περιοχών του γεωλογικού υλικού και ο σχετικός υπόλοιπος κορεσμός.

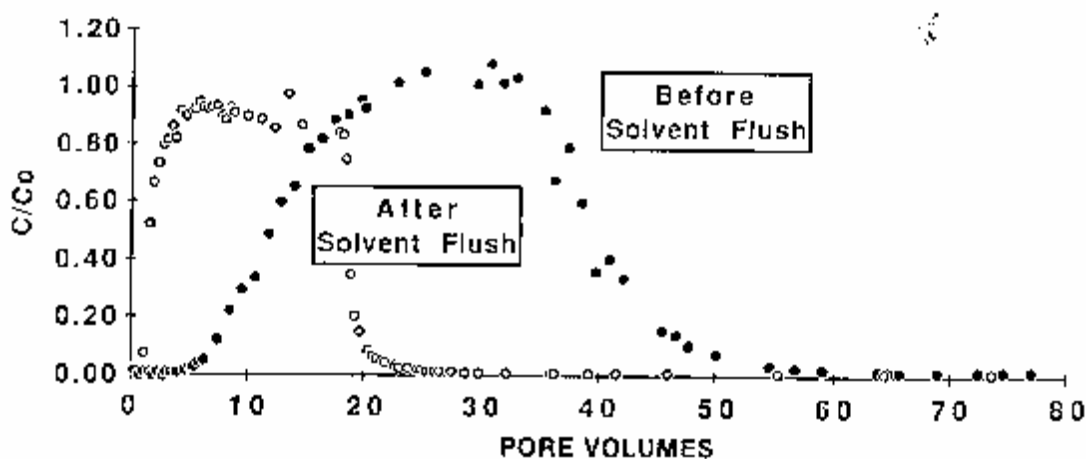
Δεδομένου ότι ο υπόλοιπος κορεσμός ενός ρευστού υδρογονανθράκων ξεπερνά, το ελαφρύτερο μοριακό βάρος και οι πολικές ενώσεις εξατμίζουν και διαλύουν από το ρευστό αφήνοντας πίσω μια υδροφοβική φάση ακόμα ανθεκτικότερη στην αφαίρεση από το αρχικό ρευστό. Εκτός από την ύπαρξη δύσκολο να αφαιρέσουν, αυτοί οι υπόλοιποι υδρογονάνθρακες μπορούν να ενεργήσουν ως στάσιμη οργανική φάση C που μπορεί να απορροφήσει NOCs από τη διάλυση. Η ακόλουθη αναφορά περιγράφει μια περιπτωσιολογική μελέτη όπου οι υπόλοιποι υδρογονάνθρακες παρατηρήθηκαν για να αυξήσουν την καθυστέρηση NOCs στο γεωλογικό υλικό.

Η έκχυση του αερίου αεροπορίας στην εγκατάσταση της U.S Coast Guard στην Traverse City , MI το 1969 οδήγησε στη μόλυνση υπόγειων νερών. Η ανάλυση του υλικού πυρήνων έδειξε επίσης την παρουσία υπόλοιπου κορεσμού αερίου αεροπορίας στη διαποτισμένη και ακόρεστη ζώνη. Το διαποτισμένο υλικό ζώνης που συλλέχθηκε επί του τόπου χρησιμοποιήθηκε στις εδαφολογικές στήλες για τις μελέτες μεταφορών διαλυτής ουσίας. Η συλλογή του αμμώδους διαποτισμένου υλικού ζώνης και η τοποθέτηση στις εδαφολογικές στήλες θα είχαν κινητοποιήσει μερικές από τον υπόλοιπο κορεσμό με το χωρισμό της δομής πόρων γεωλογικό υλικό εντούτοις, ένα μέρος του υπόλοιπου κορεσμού θα παρέμενε.

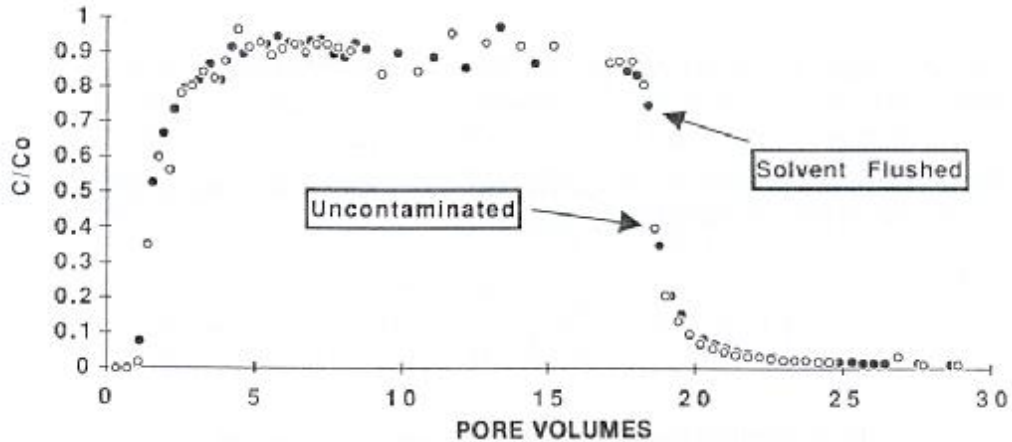


Το σχήμα 14-9 παρουσιάζει τους σφυγμούς τεσσάρων NOCs μέσω ενός δείγματος του διαποτισμένου υλικού ζώνης που μολύνεται με τους υπόλοιπους υδρογονάνθρακες του αερίου αεροπορίας. Το μολυσμένο υλικό ήταν αρκετά προσροφητικό σχετικά με πολλά κάτω από την επιφάνεια γεωλογικά υλικά που παράγουν τις τιμές καθυστέρησης περίπου 20 για το τολουόλιο. Το σχήμα 14-10, εντούτοις, παρέχει τα

στοιχεία ότι ένα μεγάλο μέρος της απορροφητικότητας οφειλόταν στους υπόλοιπους υδρογονάνθρακες.



Το σχήμα 14-10 παρουσιάζει την καθυστέρηση ενός σφυγμού τολουολίου μέσω του διαποτισμένου υλικού ζώνης που μολύνεται με τους υπόλοιπους υδρογονάνθρακες (πριν από τη διαλυτική εκροή), και την καθυστέρηση ενός σφυγμού τολουολίου μέσω του ίδιου υλικού αφότου έχουν αφαιρεθεί οι υπόλοιποι υδρογονάνθρακες (μετά από τη διαλυτική εκροή) από την εξαγωγή με τους οργανικούς διαλύτες. Είναι σαφές ότι ο σφυγμός τολουολίου καθυστερήθηκε πίο ιδιαίτερα στο υλικό που μολύνθηκε με τους υπόλοιπους υδρογονάνθρακες, που δείχνουν ότι αυτοί οι υδρογονάνθρακες παρείχαν ένα υδροφοβικό περιβάλλον συμβάλλον στην προσρόφηση του τολουολίου από τη διάλυση.



Για να μετρήσει οποιαδήποτε πιθανά αποτελέσματα της διαδικασίας διαλυτικής εξαγωγής στην φυσική απορροφητικότητα δηλ., στο φυσικό οργανικό C, της διαποτισμένης υλικής ζώνης, η καθυστέρηση του τολουολίου στο διαλυτικό καταβρεγμένο ήταν συγκρίσιμη με το υλικό που συλλέχθηκε από μια μη μολυσμένη περιοχή στη διαποτισμένη ζώνη στην Traverse City. Στο σχήμα 14-11 δείχνει ότι οι σφυγμοί τολουολίου που διαχωρίστηκαν με εκχύλιση και μέσω των δύο υλικών καθυστερήθηκαν εξίσου, δείχνοντας ότι οι αλλαγές στην απορροφητικότητα της μολυσμένης διαποτισμένης υλικής ζώνης μετά από τη διαλυτική εξαγωγή οφείλονταν στην υπόλοιπη αφαίρεση υδρογονανθράκων.

Μια μαθηματική περιγραφή της διαδικασίας είναι παρόμοια με τη αναφορά που παρουσιάζεται για τη μεταφορά NOCs που διευκολύνεται από COC εκτός αν υποτίθεται ότι το COC είναι ακίνητο. Η εκ μεταφοράς διασπορά αναπτύσσεται στις ακόλουθες εξισώσεις

$$\frac{\partial(qr_a C_a)}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2(qr_a C_a)}{\partial x^2} - V_a \frac{\partial(qr_a C_a)}{\partial x}$$

[14]

$$-K_{ao}qr_a C_a + K_{oa}fr_o C_o - K_{as}qr_a C_a + K_{sa}(1-n)r_s C_s$$

$$\frac{\partial[(1-n)r_s C_s]}{\partial t} = -K_{as}(1-n)r_s C_s + K_{as}qr_a C_a$$

[15]

$$\frac{\partial(fr_o C_o)}{\partial t} = -K_{oa}fr_o C_o + K_{ao}fr_a C_a$$

[16]

Γράφοντας τις προηγούμενες εξισώσεις, η υδάτινη φάση υποτίθεται ότι κάλυψε συνολικά και τη στερεά φάση και την υπόλοιπη οργανική φάση (δηλ., το νερό είναι το βρεγμένο ρευστό) έτσι ώστε η μεταφορά του μολυσματικού παράγοντα από την υπόλοιπη οργανική φάση στη στερεά φάση απαιτεί τη μετάβαση μέσω της υδάτινης φάσης. Η συνολική αλλαγή σε έναν στοιχειώδη όγκο μπορεί να γραφτεί ως άθροισμα Εξ. (14) με (16) ή

$$\frac{\partial(qr_a C_a)}{\partial t} + \frac{\partial(fr_o C_o)}{\partial t} + \frac{\partial[(1-n)r_s C_s]}{\partial t}$$

[17]

$$= D_a \frac{\partial^2(qr_a C_a)}{\partial x^2} - V_a \frac{\partial(qr_a C_a)}{\partial x}$$

Όταν η τοπική ισορροπία υπάρχει, η Εξ. (17) μπορεί να γραφτεί από την άποψη της συγκέντρωσης στην υδάτινη φάση ως

$$\left(1 + \frac{K_{ao}}{K_{oa}} + \frac{K_{as}}{K_{sa}}\right) \frac{\partial C_a}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 C_a}{\partial x^2} - V_a \frac{\partial C_a}{\partial x} \quad [18]$$

Με το να υποθέσει την πυκνότητα του υλικού που διατηρείται από το χώμα ως υπόλοιπος κορεσμός για να είναι ίση με την πυκνότητα του νερού, και τον υπολογισμό του μέρους όγκου που καταλαμβάνεται από τον υπόλοιπο κορεσμό βασισμένο σε μια χρωματογραφική ανάλυση αερίου των ενώσεων που θα μπορούσαν να εξαχθούν από το χώμα που παραπέμφθηκε στα γονικά καύσιμα που χάθηκαν στην υπερχειλίση, είναι δυνατό να υπολογιστεί ο συντελεστής χωρισμάτων στο χώμα και η υπόλοιπη οργανική φάση από NOCs' BTCs. Μια ανάλυση αυτού του τύπου στοιχείων οδήγησε στους συντελεστές χωρισμάτων για το τολουόλιο, το αιθυλικό βενζόλιο, οξυλένιο, και τριμεθυλενιοβενζένιο. Το χώμα, υπόλοιπες οργανικές ουσίες, και συντελεστές χωρισμάτων Jet Fuel no.4 (JP-4) δίνονται στον πίνακα 14-1. Οι συντελεστές εδαφολογικών χωρισμάτων μαζί με το τυποποιημένο λάθος των εκτιμήσεων είναι βασισμένοι στο μετρημένο BTCs για τις στήλες αφότου ήταν το υπόλοιπο οργανικό υλικό που είχε αφαιρεθεί από τη διαλυτική εξαγωγή. Οι συντελεστές χωρισμάτων στις υπόλοιπες οργανικές ουσίες υπολογίστηκαν υποθέτοντας τις μετρήσεις του μέρους όγκου του χώματος που καταλήφθηκε από τις υπόλοιπες οργανικές ουσίες και οι συντελεστές χωρισμάτων χώμα-ύδατος ήταν σωστοί, και βασίστηκαν στο επικρατών BTCs προτού να αφαιρεθεί το υπόλοιπο οργανικό υλικό. Οι βιβλιογραφικές τιμές για JP-4 δίνονται μόνο για λόγους αναφοράς που

δείχνουν ότι το μέγεθος είναι παρόμοιο με τις τιμές που λαμβάνονται σε αυτό το πείραμα.

Ο μεγάλος συντελεστής χωρισμάτων στο υπόλοιπο οργανικό υλικό και το ενδεχομένως μεγάλο ποσό υπόλοιπου υλικού που θα μπορούσε να διατηρηθεί στα χώματα και το γεωλογικό υλικό προτείνουν μια εξήγηση για την αποτυχία πολλών στρατηγικών καθαρισμού. Το αντλώντας νερό και η μεταχείριση των μολυσματικών παραγόντων στην επιφάνεια θα κάνουν ελάχιστα για να περιορίσουν το μέγεθος ενός προβλήματος μόλυνσης υπόγειων νερών όταν ένα υπόλοιπο οργανικό υλικό είναι παρόν.

Table 14-1. Soil and residual organic partition coefficients.

Compound	Soil K_d	Residual organic C	JP-4†
Toluene	0.20 ± 0.02	3 000	2 750
Ethyl benzene	0.30 ± 0.04	13 000	4 780
O-xylene	0.25 ± 0.04	11 000	7 080
Trimethylbenzene	0.54 ± 0.06	42 000	8 910

4-4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑ

Οι αναφορές που προηγήθηκαν τονίζουν την σπουδαιότητα του οργανικού C διανέμοντας ως καθοριστική μεταφορά διαλυμένης ουσίας στο περιβάλλον. Ακίνητο οργανικό C από την απορρόφηση κατιόντων μέσω επιπολής, ή από την ύπαρξη υπόλοιπων υδρογονανθράκων, θα εξασφαλίσουν ένα υδροφοβικό περιβάλλον το οποίο θα εμπλουτίσει NOCs απορρόφηση από διάλυση. Το αποτέλεσμα είναι ότι ελαττώνεται η κινητικότητα NOCs στο περιβάλλον. Αντίστροφα, η κινητή οργανική φάση C, όπως διανομή COC στα υπόγεια νερά, μπορεί δρώντας ως φορέας του υδροφοβικού NOCs να αυξήσει πολύ την κινητικότητά της.

5 Μετακίνηση των πτητικών οργανικών χημικών ουσιών στα χώματα.

*N. J. Hutzler and J. S. Gierke
Μίτσιγκαν τεχνολογικό πανεπιστημιακό Houghton, Μίτσιγκαν
A. G. Krause
Donahue και συνεργάτες Sheboygan, Wisconsin*

Πολλά υπόγεια νερά και χώματα έχουν μολυνθεί με τις πτητικές, ελαφρώς υδροφοβικές, ελαφρώς διασπάσιμες, τοξικές οργανικές χημικές ουσίες (VOCs) όπως οι βιομηχανικοί διαλύτες (MacKay et al, 1985, USEPA, 1984). Πολλοί από αυτούς τους ρύπους δημιουργήθηκαν από τις εσφαλμένα σχεδιασμένες εγκαταστάσεις διάθεσης αποβλήτων, τυχαίες χημικές εκχύσεις, ή δεξαμενές αποθήκευσης με διαρροή. Διάφοροι μηχανισμοί, όπως η μετατόπιση, η διασπορά, η διάχυση, η αεριοποίηση, και η προσρόφιση, επηρεάζουν τη μετακίνηση των οργανικών χημικών ουσιών με τη διαποτισμένη και ακόρεστη εδαφολογική ροή του νερού, και είναι απαραίτητο να μελετηθούν αυτοί οι μηχανισμοί χωριστά καθώς επίσης και σε συνδυασμό για να προβλεφθεί επαρκώς η μετακίνηση των οργανικών χημικών ουσιών στα χώματα.

Η ανάπτυξη των μαθηματικών προτύπων που περιγράφουν τη μεταφορά και τη μείωση αυτών των ρύπων στο χώμα μπορεί πολύ να βοηθήσει στον κατάλληλο διαχειρισμό των προμηθειών υπόγειων νερών. Εννοιολογικά σωστά και προβλεπτικά μοντέλα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να υπολογίσουν το χρόνο που απαιτείται για έναν ρύπο να ταξιδέψει μέσω της vadose ζώνης και των υπόγειων νερών και τη διάλυση που υποβάλλεται καθ'οδόν. Οι επαγγελματίες υπόγειων νερών πρέπει να αξιολογήσουν την ανάλογη σημασία κάθε μηχανισμού που μεταφέρει τις τοξικές οργανικές χημικές ουσίες μέσω του χώματος προκειμένου να προβλεφθεί η έκταση της ρύπανσης, να σχεδιαστούν τα

συστήματα καθαρισμού υπόγειων νερών , και να τοποθετηθούν κατάλληλα οι συσκευές προστασίας υπόγειων νερών.

Είναι δύσκολο να διαμορφωθούν τα κάτω από την επιφάνεια συστήματα και ακόμα δυσκολότερο να ελεγχθούν τα πρότυπα μόλις αναπτυχθούν. Είναι σημαντικό, εντούτοις, να συνδυαστεί η πρότυπη ανάπτυξη και η πειραματική επαλήθευση για να μελετήσει αποτελεσματικά τα κάτω από την επιφάνεια περιβάλλοντα (Abriola & Weber, 1986). Αναμίξιμα πειράματα μετατοπίσεων έχουν χρησιμοποιηθεί από διάφορους ερευνητές και αντιπροσωπεύουν ένα πρώτο βήμα προς την κατανόηση των μηχανισμών της χημικής μεταφοράς. Ενώ μια στήλη εργαστηριακού χώματος είναι απλή συγκρινόμενη με καταστάσεις αγρού , είναι ακόμα απαραίτητο να περιληφθούν διάφοροι μηχανισμοί σε ένα πρότυπο προκειμένου να περιγραφεί ακριβώς η μετανάστευση μολυσματικών παραγόντων. Μόλις αναπτυχθεί ένα κατάλληλο πρότυπο και βαθμολογηθεί για τις απλουστευμένες καταστάσεις όπως οι στήλες εργαστηριακού χώματος, μπορεί να είναι δυνατό να προσαρμοστεί στο σχέδιο των μελετών τομέων. Επιπλέον, οι ίδιες τεχνικές που χρησιμοποιούνται για τις απλές περιπτώσεις μπορούν να εφαρμοστούν στην παραγωγή και τη βαθμολόγηση των προτύπων για τα πιο σύνθετα συστήματα που βρίσκονται στον τομέα.

Η εφαρμογή των σύνθετων προτύπων μειώνει την ανάγκη για απλουστευμένες υποθέσεις, αλλά η εκτίμηση των παραμέτρων πρότυπων γίνονται δυσκολότερες και ο χρόνος υπολογισμού αυξάνεται. Σε αυτήν την μελέτη, πρότυπα της ποικίλης πολυπλοκότητας εφαρμόζονται στα πειραματικά στοιχεία για να καθορίσουν την ανάλογη σημασία των διαφορετικών φυσικών και χημικών μηχανισμών που έχουν επιπτώσεις στη μεταφορά μη διασπάσιμων VOCs στα ακόρεστα χώματα.

Ο Gierke (1986) παρουσιάζει μια ανάπτυξη των προτύπων εδαφολογικών στηλών ενσωματώνοντας τους μηχανισμούς του μετατοπισμένου αέρα και της ροής του νερού, αξονική διασπορά, ενδιάμεση μαζική μεταφορά, διάχυση στο ακίνητο υγρό, και τοπική ισορροπία προσρόφησης. Η ανάπτυξή του ακολουθεί στενά με αυτή των Crittenden και al (1986) για τις διαποτισμένες εδαφολογικές στήλες. Αυτό το κεφάλαιο εξετάζει τη δυνατότητα μερικών από αυτών των πρότυπων λύσεων για να περιγράψει τα αναμίξιμα στοιχεία μετατοπίσεων για το BR - και τριχλωροαιθάνιο (TCE) στις στήλες που συσκευάζονται με τα πορώδη μέσα. Τα αποτελέσματα της ποικίλης ταχύτητας, του βαθμού κορεσμού, και της συσκευασίας στηλών μελετώνται και ερμηνεύονται σχετικά με τα πρότυπα θεμέλια.

5-1 ΠΡΟΤΥΠΑ ΕΔΑΦΟΛΟΓΙΚΩΝ ΣΤΗΛΩΝ

Μαθηματικά πρότυπα που περιγράφουν τη μεταφορά μη διασπάσιμων, VOCs στις διαποτισμένες συσκευασμένες στήλες αναπτύχθηκαν από, μεταξύ των άλλων, τους Crittenden και al (1986). Ο Gierke (1986) επέκτεινε αυτήν την εργασία στις ακόρεστες στήλες. Οι μηχανισμοί που υποτίθεται ότι είχαν επιπτώσεις στη μεταφορά στα ακόρεστα συστήματα περιλαμβάνουν τη μετατόπιση με τον αέρα και το νερό, τη διασπορά στον αέρα και το νερό, τη διάχυση στο ακίνητο νερό, τις αντιστάσεις μαζικής μεταφοράς στο σύστημα αέρας-νερό και κινούμενες - ακίνητες διεπαφές ύδατος, και την προσρόφηση. Τα ακόλουθα συνοψίζουν την ανάπτυξη των προτύπων όσον αφορά την περιγραφή του συστήματος, απλουστευμένες υποθέσεις, και των πρότυπων εξισώσεων.

5-1.1 Σύστημα εδαφολογικών στηλών

Ένα χαρακτηριστικό ακόρεστο εδαφολογικό σύστημα μπορεί να διαιρεθεί σε τέσσερις φάσεις: χώμα με την οργανική ουσία, το κινούμενο νερό, το ακίνητο νερό, και τον αέρα. Λόγω της πολυπλοκότητας ενός τέτοιου συστήματος, διάφορες υποθέσεις πρέπει να γίνουν προκειμένου να απλοποιηθεί ο στόχος της διαμόρφωσης. Οι Crittenden και το al (1986) και ο Gierke (1986) δίνουν τις εννοιολογικές απόψεις μιας εδαφολογικής στήλης στην οποία μια χημική λύση εφαρμόζεται σε μια σταθερή ροή. Στη μακροσκοπική κλίμακα, η στήλη υποτίθεται ότι περιέχει ένα ομοιογενές, ιστροπικό υλικό, και η περιεκτικότητα σε υγρασία υποτίθεται ότι είναι ομοιόμορφη. Σε μια μικροσκοπική κλίμακα, εντούτοις, τα ανομοιόμορφα εδαφολογικά μέρη μπορούν να διαμορφώσουν τα σύνολα που περιέχουν το ακίνητο ρευστό γύρω από το οποίο ένα μεγάλο μέρος της ροής εδαφολογικών ύδατος και αέρα, και στην οποία οι οργανικές χημικές ουσίες μπορούν να διασκορπιστούν και να προσροφηθούν. Οι αρχικοί μηχανισμοί μεταφορών στην κινούμενη φάση είναι η μετατόπιση και η διασπορά. Το σύνολο διαμορφώνεται ως πορώδης σφαίρα με τη μαζική μεταφορά πέρα από μια υγρή διάχυση στρώματος και πόρων ορίου στο ακίνητο ρευστό. Περαιτέρω υποτίθεται ότι η ισορροπία υπάρχει μεταξύ των εσωτερικών επιφανειών μορίων ύδατος πόρων και χώματος, και ότι η προσρόφηση είναι γρήγορη και αντιστρέψιμη. Το ακόρεστο σύστημα έχει επίσης μια συνεχή φάση αέρα μέσω της οποίας VOCs μπορεί να διαχυθούν ή να μετατοπιστούν. Η αεριοποίηση και η διάλυση εμφανίζονται μεταξύ φάσεις υγρού και αερίου.

5-1.2 Απλουστευμένες υποθέσεις.

Τα πρότυπα που αναπτύσσονται υποθέτουν ότι η στήλη έχει μια σταθερή διατομική περιοχή. Τα ποσοστά ροής ύδατος και αέρα εφαρμόζονται στα ποσοστά σταθερής ροής και στην ίδια κατεύθυνση. Επιπλέον, υποτίθεται ότι οι λύσεις μολυσματικών παραγόντων είναι αρκετά αραιές ότι οι διαφορές πυκνότητας είναι αμελητέες. Διάφοροι μηχανισμοί που μπορούν να έχουν επιπτώσεις στη μοίρα κάποιων VOCs στα χώματα, όπως ο βιολογικός μετασχηματισμός, ιονική ανταλλαγή, υδρόλυση, και χημική σύνθεση, δεν συμπεριλαμβάνονται σε αυτά τα πρότυπα. Επιπλέον, οι περιβαλλοντικές συνθήκες όπως η θερμοκρασία, το pH, και η ατμοσφαιρική πίεση υποτίθεται ότι είναι σταθερές.

Ο Gierke (1986) ανέπτυξε μια Ταυτόχρονη, Διασκορπισμένη Ροή, Διάχυση στο Πρότυπο Συνόλων (SDFDAM) για να μιμηθεί τη μετακίνηση μη διασπάσιμων VOCs με τον αέρα και τη ροή του νερού μέσω των στηλών εργαστηριακού χώματος. Η ανάπτυξη βασίστηκε σε μαζικές ισορροπίες κινούμενης – και στάσιμης- φάσης, μαζικές μεταφορικές αρχές, και κατάλληλοι αρχικοί και όροι ορίου. Οι ακόλουθες αδιάστατες εξισώσεις αποτελούν τις μετατοπισμένες και διασκορπισμένες ροές των χημικών στον αέρα και νερό, αντιστάσεις μαζικής μεταφοράς στο σύστημα αέρας- νερό και κινούμενες - ακίνητες διεπαφές ύδατος, διάχυση της χημικής ουσίας στο ακίνητο νερό, και προσρόφιση (αναφερθείτε στο παράρτημα για τον καθορισμό σημείωσης) .

$$[- Ar \theta c_v(Z, T) / \theta Z] + [(1/Pe_v) \theta^2 c_v(Z, T) / \theta Z^2] - \{ 3St_v [c_v(Z, T) - c_b(Z, T)] \} = Dg_v [1 + Ar] / [1 + Dg] [\theta c_v(Z, T) / \theta T] \quad [1]$$

$$[-\theta c_b(Z, T)/\theta Z] + [(1/Pe_b) \theta^2 c_b(Z, T)/\theta Z^2] + \{3St_v [c_v(Z, T) - c_b(Z, T)] + 3St_b [c_p(R=1, Z, T) - c_b(Z, T)]\} = [1 + Ar] / [1 + Dg] [\theta c_b(Z, T)/\theta T] \quad [2]$$

$$\{Ed_p [1 + Dg] / [Dg_p + Dg_s] [1 + Ar] R^2\} \{\theta [R^2 \theta c_p(R, Z, T)/\theta R] / \theta R\} = \theta y(R, Z, T) / \theta T \quad [3]$$

$$y(R, Z, T) = [Dg_p c_p(R, Z, T) + Dg_s c_p(R, Z, T)^{1/n}] / Dg_p + Dg_s \quad [4]$$

Αν $1/n$ είναι ίσο με 1, $y(R, Z, T) = c_p(R, Z, T)$.

$$c_v(0 \leq Z \leq 1, T=0) = c_b(0 \leq Z \leq 1, T=0) = c_p(0 \leq R \leq 1, 0 \leq Z \leq 1, T=0) = c_{bl} \quad [5]$$

$$[\theta^2 c_v(Z=1, T) / \theta Z \theta T] = 0 \quad [6a]$$

$$[\theta c_v(0 \leq Z \leq 1, T=0) / \theta Z] = 0 \quad [6b]$$

$$c_{v0}(T) - c_v(Z=1, T) = \{Dg_v [1 + Ar] / Ar [1 + Dg_v]\} [\theta \int_0^1 c_v(Z, T) \theta Z / \theta T] - \int_0^1 3St_v [c_b(Z, T) - c_v(Z, T)] \theta Z / Ar \quad [7]$$

$$\theta^2 c_b(Z=1, T) / \theta Z \theta T = 0 \quad [8a]$$

$$\theta c_b(0 \leq Z \leq 1, T=0) / \theta Z = 0 \quad [8b]$$

$$\begin{aligned}
c_{b0}(T) - c_b(Z, T) = & \{ [1 + Ar]/[1 + Dg] \} \theta \int_0^1 \{ c_b(Z, T) + 3[Dg_p \\
& + Dg_s] \int_0^1 y(R, Z, T)R^2dR \} \theta Z \\
& + \int_0^1 3St_v[c_b(Z, T) - c_v(Z, T)]\theta Z
\end{aligned} \tag{9}$$

$$\theta c_p(R = 0, 0 \leq Z \leq 1, T) / \theta R = 0 \tag{10}$$

$$\begin{aligned}
& St_b[c_b(Z, T) - c_p(R = 1, Z, T)] \\
= & [Dg_p + Dg_s] [1 + Ar]/[1 + Dg] \theta \int_0^1 y(R, Z, T)R^2dR
\end{aligned} \tag{11}$$

Η εξίσωση [1] είναι μια μαζική ισορροπία στη φάση αέρα. Οι διαφορετικοί όροι αποτελούν, με τη σειρά : μετατόπιση, διασπορά, αντίσταση μαζικής μεταφοράς αέρας-ύδατος (αεριοποίηση-διάλυση), και συσσώρευση. Η εξίσωση [2] είναι μια μαζική ισορροπία στο κινούμενο νερό. Όπως στην Εξ. [1], οι όροι αποτελούν τη μετατόπιση, τη διασπορά, την αεριοποίηση-διάλυση, την κινούμενη-ακίνητη αντίσταση μαζικής μεταφοράς ύδατος (μεταφορά ταινιών), και τη συσσώρευση. Η εξίσωση [3] είναι μια μαζική ισορροπία στη στάσιμη ζώνη (σύνολο) που αποτελείται από το χώμα και το στάσιμο νερό που περιλαμβάνεται στους πόρους που είναι πάρα πολύ μικροί για να διευθύνουν τη ροή. Η αριστερή πλευρά της Εξ. [3] είναι απολογισμός για το ποσοστό μοριακής διάχυσης στο ακίνητο νερό (διάχυση πόρων) και η δεξιά πλευρά είναι η συσσώρευση της χημικής ουσίας στο ακίνητο νερό και στις επιφάνειες εδαφολογικών μορίων. Η εξίσωση [4] περιγράφει την ισορροπία μεταξύ της ακίνητης συγκέντρωσης ύδατος και της προσροφούμενης συγκέντρωσης υποθέτοντας έναν ισόθερμο Freundlich. Ο αρχικός όρος για να λύθει οι Εξ. [1], [2], και [3] είναι η Εξ. [5].

Οι εξισώσεις [6] και [7] , [8] και [9] , και [10] και [11] είναι οι όροι ορίου για τις Εξ. [1] , [2] , και [3] , αντίστοιχα.

Σημαντικές προβλέψεις εδαφολογικών στηλών από την άποψη της σχετικής συγκέντρωσης ως λειτουργία του αδιάστατου χρόνου (ρυθμοαπόδοση) μπορεί να χαρακτηριστεί από την ανεξάρτητη αδιάστατη ομάδα που καθορίζεται στον πίνακα 15-1. Αυτές οι ομάδες αντιπροσωπεύουν τους μηχανισμούς μεταφοράς ισορροπίας και μάζας. Τα μεγέθη των ομάδων μαζικής μεταφοράς (P_{eb} , P_{ey} , Ed_p , St_b και St_y) δείχνουν το βαθμό διάδοσης που εκτίθεται από μια σημαντική καμπύλη. Μια αύξηση στην αξία μιας συγκεκριμένης ομάδας οδηγεί σε μια μείωση στο ποσό διάδοσης που προκαλείται από το μηχανισμό που εκείνη η ομάδα αντιπροσωπεύει. Παραδείγματος χάριν, μια μεγάλη αξία P_{eb} σε σύγκριση με τις άλλες παραμέτρους δείχνει ότι η διασπόρα του υγρού είναι αργή και μη σημαντική. Ή, εάν St_b είναι μεγάλη, κατόπιν η μεταφορά ταινιών είναι γρήγορη και μπορεί να αγνοηθεί. Μια αύξηση στο Ar έχει την ίδια επίδραση με την αύξηση της P_{eb} και P_{ey} , και μείωση των St_b , St_y και Ed_p . Οι ομάδες ισορροπίας (Dg_y , Dg_s , Dg_p και l/n) μπορεί να προσκρούσουν στη διάδοση, ανάλογα με το μέγεθός τους, και όλες εκτός από την Dg_p έχει επιπτώσεις στο ποσό καθυστέρησης (Rd) (Gierke, 1986).

Το SDFDAM λύνεται αριθμητικά. Οι εξισώσεις [1] , [2] , [3] , και [6] μέσω της [11] μετατρέπονται στις συνηθισμένες διαφορικές εξισώσεις χρησιμοποιώντας την ορθογώνια παράθεση. Το προκύπτον σύνολο συνηθισμένων διαφορικών εξισώσεων μαζί με την Εξ. [4] λύνεται με μια Διεθνής Μαθηματική και Επιστημονική Βιβλιοθήκη (IMSL) αποκαλούμενη ΕΡΓΑΛΕΙΟ. Για τους διαποτισμένους όρους [S = 1] το SDFDAM μειώνεται σε Διασκορπισμένη Ροή, Πόρο και Πρότυπο Διάχυσης Επιφάνειας (DFPSDM) (Crittenden et Al, 1986) όταν η διάχυση επιφάνειας είναι αμελητέα. Ο πίνακας 15-1 επίσης

απαριθμεί τους ορισμούς των αδιάστατων ομάδων για τους διαποτισμένους όρους.

Το SDFDAM μπορεί να απλοποιηθεί για να διευκολύνει τις γρηγορότερες λύσεις και να μειώσει τον αριθμό παραμέτρων που πρέπει να καθοριστεί. Κάθε απλοποίηση λαμβάνεται με την παραγωγή μιας ή περισσότερων υποθέσεων για το ποσοστό στο οποίο τα χημικά μεταφέρονται μεταξύ των ζωνών και διαχέονται μέσω του ακίνητου ύδατος.

Dimensionless Group	Definition	SDFDAM	DFFSDM ($S = 1$)	Equations
	Rate of advection in air	$\frac{v}{Dg_0}$	NA†	
	Rate of advection in mobile water	$\frac{D_p D g_p L}{v R_a^2}$	$\frac{D_p D g_p L}{v R_a^2}$	
	Rate of diffusion into immobile water	$\frac{v R_a^2}{v L}$	$\frac{v R_a^2}{v L}$	
	Rate of advection in mobile water	$\frac{v L}{E_z}$	$\frac{v L}{E_z}$	
	Rate of axial dispersion in mobile water	$\frac{v L}{E_z}$	$\frac{v L}{E_z}$	
	Rate of advection in mobile water	$\frac{v L}{E_z}$	$\frac{v L}{E_z}$	
	Rate of axial dispersion in air	$\frac{E_z D g_0}{v L}$	NA	
	Total advective flux in air and in water	$\frac{E_z D g_0}{v L} + A r P e_0 P e_v$	$\frac{E_z D g_0}{v L} + A r P e_0 P e_v$	
	Total dispersive flux in air and in water	$\frac{P e_0 + P e_v}{g_p a_s L}$	$\frac{P e_0 + P e_v}{g_p a_s L}$	
	Rate of transport across mobile-immobile water interface	$\frac{3 v \epsilon (S - S_i)}{K_f a_s L}$	$\frac{3 v \epsilon (S - S_i)}{K_f a_s L}$	
	Rate of advection in mobile water	$\frac{K_f a_s L}{3 v \epsilon (S - S_i)}$	NA	
	Rate of transport across air-mobile water interface	$\frac{S_i}{3 v \epsilon (S - S_i)}$	$\frac{S_i}{3 v \epsilon (S - S_i)}$	
	Rate of advection in mobile water	$\frac{S_i}{3 v \epsilon (S - S_i)}$	$\frac{S_i}{3 v \epsilon (S - S_i)}$	
	Mass of chemical in immobile water	$\frac{S - S_i}{\rho_f (1 - \epsilon) K C_{so}^{1/m} - 1}$	$\frac{\epsilon_m}{\rho_f K C_{so}^{1/m} - 1}$	
	Mass of chemical in mobile water	$\frac{\epsilon (S - S_i)}{(1 - S) H}$	$\frac{\epsilon_m}{\epsilon_m}$	
	Mass of chemical in air	$\frac{S - S_i}{S - S_i}$	NA	
	Mass of chemical in mobile water	$\frac{D g_p + D g_s + D \kappa_0}{(1 + D g) (1 + A r)}$	$\frac{D g_p + D g_s}{(1 + D g) (1 + A r)}$	
	Mass of chemical in air, in immobile water, and on soil	$\frac{D g_p + D g_s + D \kappa_0}{(1 + A r)}$	$\frac{D g_p + D g_s}{(1 + A r)}$	
	Mass of chemical in mobile water	$\frac{D g_p + D g_s + D \kappa_0}{(1 + A r)}$	$\frac{D g_p + D g_s}{(1 + A r)}$	
	Velocity of chemical front	$\frac{D g_p + D g_s + D \kappa_0}{(1 + A r)}$	$\frac{D g_p + D g_s}{(1 + A r)}$	
	Velocity of water	$\frac{D g_p + D g_s + D \kappa_0}{(1 + A r)}$	$\frac{D g_p + D g_s}{(1 + A r)}$	
	Isotherm intensity	$\frac{D g_p + D g_s + D \kappa_0}{(1 + A r)}$	$\frac{D g_p + D g_s}{(1 + A r)}$	

† evaluated at equilibrium with C_{so} ‡ NA - Not applicable.

5-1.3 Συνδυασμένη, Διασκορπισμένη Ροή, Διάχυση σε Πρότυπα Συνόλων

Το SDFDAM μπορεί να μειωθεί σε μια μορφή ισοδύναμη με το DFPSDM χωρίς διάχυση επιφάνειας με την προϋπόθεση ο αέρας και το κινούμενο νερό να είναι σε ισορροπία. Αυτή η υπόθεση θα ισχύσει όταν ο ρυθμός της αεριοποίησης-διάλυσης είναι γρήγορος, το οποίο υποδεικνύεται από τις μεγάλες τιμές της Sty . Όταν η Sty είναι μεγάλη, ο αέρας και η ροή νερού διασποράς μπορούν να προστεθούν για να πάρουν μια συνολική ροή διασποράς αντιπροσωπευόμενη από

$$Pe = (1 + Ar) / (1/ Pe_v + 1/ Pe_b) \quad [12]$$

Οι αναλύσεις ευαισθησίας παραμέτρου που εκτελούνται από τον Gierke (1986) και οι πειραματικές μετρήσεις από τον Krause (1987) δείχνουν ότι ο ρυθμός αεριοποίησης - διάλυσης TCE στις εδαφολογικές στήλες είναι πράγματι γρήγορος και μπορεί να υποτεθεί ότι υπάρχει ισορροπία.

Η Συνδυασμένη, Διασκορπισμένη Ροή, Διάχυση σε Πρότυπα Συνόλων (CDFDAM) λαμβάνεται με την προσθήκη των Εξ. [1], [2], [6] [8], και [7] [9], και αφήνοντας $Cv = Cb$

$$[- \theta c_b(Z, T)/ \theta Z] + (1/Pe) [\theta^2 c_b(Z, T)/ \theta Z^2] + (3St_b/ [1+Ar]) [c_p(R=1, Z, T) - c_b(Z, T)] = [1+Dg_v] \theta c_b(Z, T)/[1+Dg] \theta t \quad [13]$$

$$\theta^2 c_b(Z=1, T)/ \theta Z \theta T \quad [14a]$$

$$\theta c_b(0 \leq Z \leq 1, T=0)/ \theta Z \quad [14b]$$

$$c_{b0}(T) - c_b(Z, T) = (1/[1+Dg]) \quad [15]$$

$$\int_0^1 \left\{ [1 + Dg_v] c_b(Z, T) + \frac{3[Dg_p + Dg_s]}{[1 + Ar]} \int_0^1 y(R, Z, T) R^2 dR \right\} \partial Z \quad \text{O}$$

αρχικός όρος για το CDFDAM είναι η Εξ. [5]. Η δια-συνόλου μαζική ισορροπία στο SDFDAM, Εξ. [3], και οι όροι ορίου του, Εξ. [10] και [11], και η σχέση ισορροπίας προσρόφησης, Εξ. [4], παραμένει η ίδια στο CDFDAM. Το CDFDAM λύνεται με τον ίδιο τρόπο με το SDFDAM. Οι αριθμητικές αστάθειες προκύπτουν στην επίλυση του SDFDAM για τους βαθμούς κορεσμού του ενός. Εντούτοις, το CDFDAM μπορεί να υπολογίσει τη VOC μετακίνηση για όλο το S.

5-1.4 Διασκορπισμένη Ροή, Τοπικό Πρότυπο Ισορροπίας.

Το CDFDAM μπορεί να απλοποιηθεί περαιτέρω με το να υποθέσει ότι τα ποσοστά μεταφοράς ταινιών και διάχυσης πόρων είναι γρήγορα ή ότι οι τιμές για St_b και Ed_p είναι και οι δύο μεγάλες. Όταν St_v , St_b και Ed_p όλα πλησιάζουν μεγάλες τιμές, η ισορροπία καθιερώνεται σε κάθε διατομή εδαφολογικών στηλών (τοπική ισορροπία), και η μεταφορά είναι το αποτέλεσμα του μετατόπισης και της διασποράς στον αέρα και το νερό. Η Διασκορπισμένη Ροή, Τοπικό Πρότυπο Ισορροπίας (DFLEM) προέρχεται από μια μαζική ισορροπία σε όλες τις φάσεις σε μια εδαφολογική στήλη υποθέτοντας την τοπική ισορροπία

$$\frac{-\partial c_b(Z, T)}{\partial Z} + \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 c_b(Z, T)}{\partial Z^2} = \left\{ 1 + Dg_v + Dg_p + Dg_s \left(\frac{1}{n} \right) c_b(Z, T)^{\frac{1}{n}-1} \right\} \frac{1}{[1 + Dg]} \frac{\partial c_b(Z, T)}{\partial T}$$

Ο αρχικός όρος για το DFLEM είναι η Εξ. [5] και οι όροι ορίου είναι

$$c_{b0}(T) - c_b(Z = 0^+, T) = -\frac{1}{Pe} \frac{\partial c_b(Z = 0^+, T)}{\partial Z} \quad [17]$$

$$\frac{\partial c_b(Z = 1, T)}{\partial Z} = 0$$

[18]

Οι εξισώσεις [17] και [18] είναι ισοδύναμες με τους όρους ορίου για το SDFDAM (Gierke, 1986), το CDFDAM, και το DFPSDM Crittenden et to al, 1986).

Ο Hasimoto και al (1964) έλυσαν το DFLEM για $l/n = 1$, μια μηδενική αρχική συγκέντρωση, και μια σταθερή εισρέουσα συγκέντρωση. Για $Pe > 40$ δίνουν την ακόλουθη ασυμπτωτική λύση

[19]

$$c_b(Z = 1, T) = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left[\frac{Pe^{0.5}[1-T]}{2T^{0.5}} \right]$$

Η λύση τους για όλες τις τιμές του Pe είναι

$$\begin{aligned} c_b(Z = 1, T) = & \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left[\frac{Pe^{1/2}(1-T)}{2T^{1/2}} \right] \\ & - \frac{1}{2} \exp(Pe) \operatorname{erfc} \left[\frac{Pe^{1/2}(1-T)}{2T^{1/2}} \right] + 3(PeT)^{1/2} \exp(Pe) i \operatorname{erfc} \left[\frac{Pe^{1/2}(1-T)}{2T^{1/2}} \right] \\ & - 2(PeT) \exp(Pe) i^2 \operatorname{erfc} \left[\frac{Pe^{1/2}(1-T)}{2T^{1/2}} \right] + 4(PeT)^{1/2} \exp(3Pe/2) i \operatorname{erfc} \left[\frac{Pe^{1/2}(1-T)}{2T^{1/2}} \right] \\ & - 16(PeT) \exp(3Pe/2) i^2 \operatorname{erfc} \left[\frac{Pe^{1/2}(1-T)}{2T^{1/2}} \right] + 20(PeT)^{3/2} \exp(3Pe/2) i^3 \operatorname{erfc} \left[\frac{Pe^{1/2}(1-T)}{2T^{1/2}} \right] \\ & - 8(PeT)^2 \exp(3Pe/2) i^4 \operatorname{erfc} \left[\frac{Pe^{1/2}(1-T)}{2T^{1/2}} \right] + K \end{aligned}$$

[20]

Για το $Pe < 2$, η στήλη μπορεί να αντιπροσωπευθεί ως εντελώς μικτός αντιδραστήρας και η λύση μειώνεται σε $c_b(0 \leq Z \leq 1, T) = 1 - \exp[-T]$

[21]

Οι Crittenden και *al.*(1986) παρουσιάζουν λύσεις για το DFLEM για άλλους όρους ορίου. Χρησιμοποίησαν μια λύση για τη μεταφορά διασποράς στις άπειρες στήλες από Danckwerts (1953), και μια λύση του DFPSDM για την ταινία μεταφορά αντίστασης και διάχυσης στα σφαιρικά μόρια που αναπτύχθηκαν από Rosen (1954) για να παράγουν τις σχέσεις για να εξισώσουν τη διάδοση διαλυτής ουσίας που προκλήθηκε από τους διάφορους μηχανισμούς μαζικών μεταφορών. Αυτή η ίδια διαδικασία χρησιμοποιείται για να παράγει αυτό τη σχέση για την ισοδύναμη διάδοση με την ακόρεστη ροή

$$Pe = 15Ed_p(1 + 1/Dg)^2 / (1 + Ar) = 3St_b(1 + 1/Dg)^2 / (1 + Ar) \quad [22]$$

Όταν η Εξ. [22] ικανοποιείτε, η διασπορά, η διάχυση πόρων, και η μεταφορά ταινιών προκαλούν ίσα ποσά διάδοσης. Παραδείγματος χάριν, εάν $Ar = 0$, $Pe = 90$, και ηDg , το Ed_p , St_b , και Sty είναι μεγάλα, κατόπιν το CDFDAM θα υπολόγιζε τα ίδια αποτελέσματα για αυτήν την περίπτωση και μια όπου $Ed_p = 6$ και οι άλλες ομάδες είναι πολύ μεγάλες, ή την περίπτωση όπου $St_b = 30$ και οι άλλες ομάδες είναι μεγάλες.

Η εξίσωση [22] είναι χρήσιμη δεδομένου ότι, για μια δεδομένη κατάσταση, οι σημαντικοί μηχανισμοί μπορούν να προσδιοριστούν εύκολα με τη σύγκριση των σχετικών μεγεθών των αδιάστατων ομάδων.

5-1.5 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

Τα πειράματα και οι διαδικασίες στηλών αναπτύχθηκαν για να δείξουν ότι τα πρότυπα που περιγράφονται στην παράγραφο 15-1 είναι σε θέση να προβλέψουν τη σημαντική ανακάλυψη και την εκλεκτική προσρόφηση VOCs και των χημικών ανιχνευτών από τις ακόρεστες, συσκευασμένες στήλες υπό τις ελεγχόμενες συνθήκες. Αυτά τα πειράματα είχαν ως σκοπό να δείξουν ότι τα πρότυπα είναι αρκετά ευπροσάρμοστα να μιμηθούν τη χημική μετακίνηση στους διαφορετικούς τύπους πορωδών μέσων καθώς επίσης και υπό τους διαφορετικούς όρους στηλών. Επιπλέον, τα πειράματα είχαν ως σκοπό να καθορίσουν ποιοι μηχανισμοί μεταφορών ήταν σημαντικοί για το ποικίλο περιεχόμενο υγρασίας και τους όρους ροής.

5-2 ΜΕΣΑ

Η άμμος της Οττάβας (Οττάβα, IL) και τα SCR Veri- Iite (Mapleton Development, Minerva, OH) επιλέχθηκαν ως υλικά συσκευασίας για το πρότυπα επικυρωμένα πειράματα. Η άμμος της Οττάβας είναι μια ομοιόμορφη, άμμος πυριτίου που περιέχει ελάχιστο ή κανένα οργανικό υλικό και, επομένως, είναι μη προσροφήσιμο για τις περισσότερες οργανικές ενώσεις στο διάλυμα ύδατος. Η άμμος της Οττάβας είναι μη πορώδης . Επομένως, υποτίθεται ότι δεν υπάρχει κανένα ακίνητο νερό παρόν στη στήλη. Το SCR Veri- Iite (Verilite) είναι ένας ελαφρύς, βαλμένος φωτιά άργιλος που χρησιμοποιείται συνήθως στη βιομηχανία ως μονωτής για τις κουτάλες χάλυβα και σιδήρου. Τα μόρια δεν είναι πορώδη και όχι τόσο σφαιρικά όσο η άμμος

της Οττάβας. Το Verilite επιλέχτηκε λόγω της διαθεσιμότητας και του χαμηλότερου κόστους του. Δεν περιέχει κανένα οργανικό υλικό, και δεν παρουσίασε καμία προσρόφηση TCE σε ένα πείραμα ισόθερμου.

Τα δύο μέσα κοσκινίστηκαν, και το μέρος πλέγματος που περιλαμβάνεται μεταξύ 0,85- και 0.55mm (πρότυπα των Η.Π.Α. 20 και 30) διατηρήθηκε για συσκευασία. Το μέγεθος μορίων γεωμετρικού μέσου όρου, έπειτα, ήταν 0,07 εκατ.. Τα μέσα ξεπλύθηκαν για να αφαιρέσουν όλο το λεπτό υλικό. Έπειτα ξηράθηκαν σε 105 °C, και αποθηκεύθηκαν σε μπουκάλια γυαλιού. Τα μόρια Verilite έπρεπε να διαποτιστούν με το νερό λόγω της χαμηλής πυκνότητας ξηρού Verilite ($\rho_a = 0,75 \text{ g/cm}^3$). Δύο μέθοδοι χρησιμοποιήθηκαν για να διαποτίσουν το Verilite. Με την πρώτη μέθοδο, ένα κενό εφαρμόστηκε σε μια φιάλη που περιέχει νερό και Verilite για να τραβήξει τον αέρα από τα μόρια. Μια γρηγορότερη μέθοδος συμπεριλάμβανε την προσθήκη Verilite σε νερό που βράζει, επιτρέποντας στο μίγμα να γίνει χλιαρό. Μετά από αυτό, όσα μόρια έμειναν να επιπλέουν ξαφρίστηκαν μακριά και απορρίφθηκαν. Το παραμένον Verilite ξεπλύθηκε έως ότου το νερό του έγινε καθαρό.

Δύο στήλες συσκευάστηκαν με τα καθαρά μέσα. Μια στήλη 30cm συσκευάστηκε με την ξηρά άμμο σε στρώματα 5mm και συμπιέστηκε χρησιμοποιώντας μια ράβδο μετάλλων. Μια στήλη 20cm συσκευάστηκε με το διαποτισμένο Verilite σε στρώματα 5mm και συμπιέστηκε με ένα βούλωμα 25mm. Καμία στρωματοποίηση δεν παρατηρήθηκε σε καθεμία στήλη.

Table 15-2. Packed media properties.

Property	Media	
	Ottawa sand	Verilite
Bulk density, ρ_b (g/cm ³)	1.78†	0.45†
Solid density, ρ_s (g/cm ³)	2.65‡	1.51‡
Particle density, ρ_p (g/cm ³)	2.65‡	0.75‡
Total porosity, ϵ	0.33†	0.70†
Macroporosity, ϵ_m	0.33‡	0.40‡
Microporosity, ϵ_a	0§	0.50†
Immobile saturation, S_i	0‡	0.12‡
Particle radius, R_p (cm)	0.035¶	0.035¶

† Measured according to Black et al. (1965).

‡ Calculated from definition.

§ Assumed.

¶ Half of geometric mean particle size.

Ο πίνακας 15-2 συνοψίζει τα χαρακτηριστικά κάθε υλικού όπως συσκευάζονται στις στήλες. Το συνολικό πορώδες (E) και το φαινόμενο ειδικό βάρος (P_b) μετρήθηκαν βαρομετρικά (Black et al, 1965). Το μικροπορώδες (E_a) μετρήθηκε στεγνώνοντας τις επιφάνειες των διαποτισμένων μέσων μορίων με χαρτοπετσέτες και εκτελώντας βαρυμετρική ανάλυση στα διαποτισμένα μόρια. Η στερεά πυκνότητα (P_s) υπολογίστηκε από το φαινόμενο ειδικό βάρος και το συνολικό πορώδες, και την πυκνότητα μορίων (P_a) υπολογίστηκε από τη στερεά πυκνότητα και το μικροπορώδες. Το μακροπορώδες (E_m) υπολογίστηκε

από τα μικρο - και συνολικά πορώδες. Τα πειράματα συσκευασίας που εκτελέστηκαν στην άμμο έδειξαν ότι θα μπορούσε να συσκευαστεί αναπαραγωγικά σε ένα μέσο πορώδες 0,33 (+- 0.012), και το Verilite συσκευάστηκαν σε ένα μέσο συνολικό πορώδες 0,70 (+-. 0.014). Το μέσο μικροπορώδες του Verilite καθορίστηκε να είναι 0,50 (+- 0.013).

5-2.1 Νερό

Το νερό που χρησιμοποιήθηκε για όλη την εργασία απιονίστηκε , αποστάχτηκε, και πέρασε μέσω ενός Milli-Q συστήματος φίλτρων (Millipore, Bedford, MA). Οποιοδήποτε υπόλοιπη οργανική μόλυνση αφαιρέθηκε, όπου χρειάστηκε , αμέσως πριν από τη χρήση από εξαγνισμό με υψηλή-καθαρότητα He.

5-2.2 Χημικές ουσίες.

Δύο χημικές ουσίες χρησιμοποιήθηκαν στην πειραματική εργασία, το TCE και το BR⁻. Το TCE επιλέχτηκε ως VOC επειδή είναι κοινός μολυσματικός παράγοντας υπόγειων νερών. Το βρωμίδιο επιλέχτηκε ως ανιχνευτής επειδή είναι μη προσροφητικό, μη - πτητικό, και μπορεί να μετρηθεί στις συγκεντρώσεις ιχνών. Χημικές ιδιότητες TCE και του BR⁻ παρατίθεται στον πίνακα 15-3.

Οι λύσεις βρωμιδίων έγιναν από τον υπέρυθρο βαθμό KBr διάλυσης (Fisher Scientific Co., Fair Lawn, NJ) στο νερό. Οι λύσεις αναμίχθηκαν και αποθηκεύτηκαν στις φιάλες γυαλιού. Το νερό εκλεκτικής προσρόφησης για αυτά τα πειράματα αποθηκεύτηκε επίσης στις φιάλες.

Ο βαθμός αντιδραστηρίων TCE λήφθηκε από Burdick και το Jackson Laboratories (Muskegon, MI). Οι λύσεις αποθεμάτων που έχουν τις συγκεντρώσεις που πλησιάζουν τη διαλυτότητα ύδατος

προετοιμάστηκαν στο νερό σε έναν σφραγισμένο δέκτη δοκιμής υγρασίας (Ace Glass, Vineland, NJ) με τον κορεσμό του κενού επάνω από το νερό με τον ατμό TCE. Οι εισρέουσες λύσεις που κυμαίνονται στη συγκέντρωση από 0 έως 1000 $\mu\text{g} / \text{L}$ προετοιμάστηκαν και αποθηκεύτηκαν σε tedlar τσάντες (SKC, Eighty Four, PA) για να αποφύγουν τη μόλυνση από τον εργαστηριακό αέρα και να αποτρέψουν την αεριοποίηση του TCE. Μετά την εξουδετέρωση με τη λύση αποθεμάτων, η λύση τροφών αναμίχθηκε για 3 ή 4 d για να διατηρήσει μια ομοιόμορφη συγκέντρωση TCE. Το νερό εκλεκτικής προσρόφησης αποθηκεύτηκε σε τσάντες που δεν εισχωρεί η μόλυνση για να αποφευχθεί η επαφή με τις οργανικές ενώσεις στον εργαστηριακό αέρα. Οι εισρέουσες λύσεις διατήρησαν μια σταθερή συγκέντρωση για πάνω από 2 wk, και το νερό εκλεκτικής προσρόφησης παρέμεινε χωρίς μολυσματικούς παράγοντες.

5-2.3 Χημική Ανάλυση

Όλα τα δείγματα TCE αναλύθηκαν από την άμεση υδάτινη έγχυση (DAI) (Supelco, 1986) σε έναν χρωματογράφο αερίου 5840 Hewlett-Packard (GC) (Hewlett-Packard Co., Mt. View, CA) που εξοπλίζεται με έναν ανιχνευτή σύλληψης ηλεκτρονίων. Όταν η μέθοδος DAI χρησιμοποιείται, τα δείγματα μπορούν να εγχυθούν άμεσα στην GC, επομένως, εξαλείφοντας την ανάγκη για την υγρή-υγρή εξαγωγή. Τα δείγματα τοποθετήθηκαν είτε σε 1,8- είτε τα φιαλίδια 0.5-mL, καλύφθηκαν με τα τεφλόν-ευθυγραμμισμένα καλύμματα διαφραγμάτων, και αναλύθηκαν αμέσως. Τα δείγματα που καταψύχθηκαν και αναλύθηκαν αργότερα βρέθηκαν να χάνουν TCE λόγω της αεριοποίησης. Το όριο ανίχνευσης για αυτήν την ανάλυση είναι για το 1 $\mu\text{g}/\text{L}$, και η ακρίβεια είναι $\pm 5\%$. Αυτό είναι συγκρίσιμο με την ευαισθησία και την

ακρίβεια της υγρής- υγρής εξαγωγής σε ισοοκτάνιο. Η μέθοδος DAI έχει ένα πλεονέκτημα δεδομένου ότι το βήμα εξαγωγής δεν είναι απαραίτητο. Ένα μειονέκτημα της DAI, εντούτοις, είναι ότι τα δείγματα δεν μπορούν να αποθηκευτούν για περαιτέρω ανάλυση.

Τα δείγματα αναλύθηκαν για το BR^- που χρησιμοποιεί έναν έλεγχο βρωμίδιων Corning (Corning Science Products, Medfield, MA) και το ηλεκτρόδιο αναφοράς (Double Junction, Model 90-02, Orion Ionalyzer, Cambridge, MA) από κοινού με ένα Orion ένα 701-a pH/ iometer, $\pm 0,1 \mu\text{V}$ ακρίβεια (Orion Research, Cambridge, MA). Ένα χιλιοστόλιτρο από τα δείγματα ήταν αραιωμένα 1:1 με διαλυτή ουσία 1 M KNO_3 (Fisher Scientific Co., Fair Lawn, NJ), που ενεργεί ως διαγραμμιστής ιοντικής δύναμης (ISA), καλύπτοντας τις αλλαγές στην ιοντική δύναμη λόγω της μεταβαλλόμενης συγκέντρωσης BR^- . Οι όγκοι του δείγματος και ISA μετρήθηκαν χρησιμοποιώντας βαθμολογημένο σωλήνα. Το όριο ανίχνευσης της ανάλυσης είναι 400 $\mu\text{g/L}$ και η ακρίβεια είναι περίπου $\pm 2\%$.

5-2.4 Συσκευές Στηλών

Το σχήμα 15-1 είναι μια σχηματική αναπαράσταση των στηλών που χρησιμοποιούνται για όλα τα πειράματα. Τα διαποτισμένα τρεξίματα στηλών είχαν ροή προς τα πάνω, ενώ τα ακόρεστα προς τα κάτω όπως παρουσιάζονται. Οι στήλες κατασκευάστηκαν από Plexiglas (Midland Plastics, Green Bay, WI) με μια διάμετρο 10.8cm, και των μηκών 30- και 20- cm. Μια διάμετρος 10.8cm επιλέχτηκε για να ελαχιστοποιήσει τα αποτελέσματα ακρών και να παρέχει μια μεγάλη διατομική περιοχή έτσι ώστε τα υψηλότερα ποσοστά ροής να μπορούν να χρησιμοποιηθούν ενώ διατηρούνται οι σχετικά χαμηλές διάμεσες ταχύτητες. Τα καλύμματα τελών στηλών φτιάχθηκαν από Plexiglas, και είχαν μια σειρά

δαχτυλιδιών χαραγμένη έτσι ώστε να διανείμουν και να συλλέξουν τη ροή. Τις πορώδεις πέτρες (Soilmoisture Equipment Co., Santa Barbara, CA) εναρμονίστηκαν στα καλύμματα για να διανείμουν και να συλλέξουν τη ροή ομοιόμορφα. Στα ακόρεστα πειράματα, η κατώτατη πέτρα χρησιμοποιήθηκε για να τραβήξει μια αναρρόφηση στις στήλες προκειμένου να διατηρήσει όσο το δυνατόν λιγότερο σχεδόν ομοιόμορφη περιεκτικότητα σε υγρασία. Ο κοιλίσκος, η έξοδος, και οι όγκοι στις στήλες κυμάνθηκαν μεταξύ 8 και 11% του συνολικού όγκου πόρων.

Οι μετρητές έντασης χρησιμοποιήθηκαν για να μετρήσουν την αναρρόφηση στα βάθη ενός τετάρτου, το μισό, και τριών τετάρτων κατά μήκος των στηλών. Οι μετρητές έντασης δημιουργήθηκαν από τα πορώδη φλιτζάνια διαμέτρου 3.2mm (Soilmoisture Equipment Co.) συνημμένη τεφλόν σωλήνωση διαμέτρου 3.2mm. Το τέλος καθενός από τα πορώδη φλιτζάνια επεκτείνεται στο αξονικό κέντρο των στηλών. Όταν τρεις μετρητές μέτρησαν όλοι περίπου το ίδιο ποσό αναρρόφησης, ένας ομοιόμορφος βαθμός κορεσμού (S) υποτέθηκε.

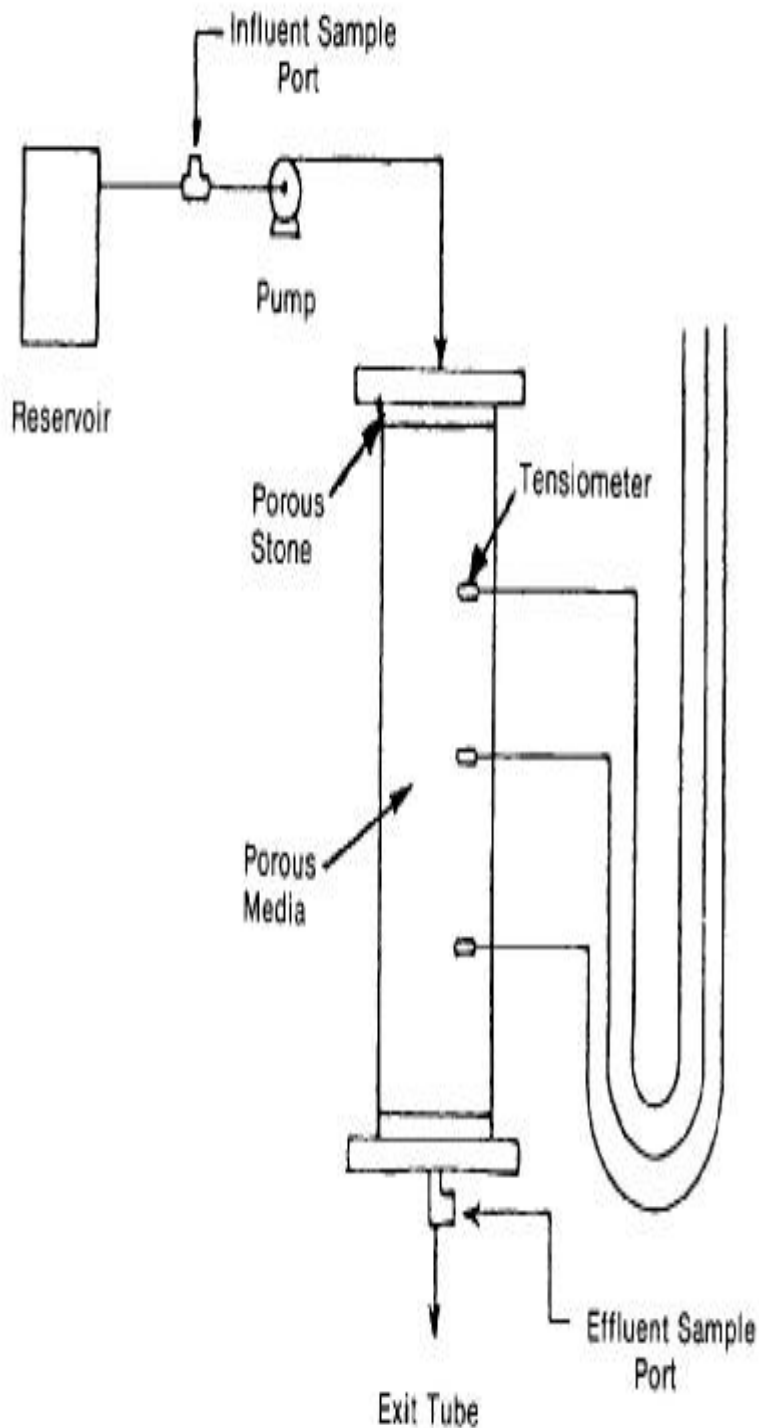


Fig. 15-1. Column apparatus used for saturated (upflow) and unsaturated (downflow) experiments.

Μετά

από ένα τρέξιμο στηλών, σταμάτησαν τη ροή του ύδατος μέσα και έξω από τη στήλη και η στήλη ζυγίστηκε. Το ποσό ύδατος λήφθηκε έπειτα με την αφαίρεση του ξηρού βάρους της συσκευασμένης στήλης. Ο

συνολικός κενός όγκος μετρήθηκε χρησιμοποιώντας την ίδια διαδικασία κατά τη διάρκεια των διαποτισμένων τρεξιμάτων. Η αξία του S είναι ίση με την αναλογία του νερού όγκος / κενός όγκος. Ένας μέσος βαθμός κορεσμού 0.30, που εμφανίζεται σε μια αναρρόφηση 14 εκατ. του ύδατος, χρησιμοποιήθηκε για τα ακόρεστα πειράματα άμμου της Οττάβας. Ακόρεστο Verilite πειράματα διευθύνθηκαν στο $S = 0,64$ ή σε μια μέση αναρρόφηση των 30 εκατ..

Προτού να εκτελεστούν τα ακόρεστα πειράματα στηλών, κάθε στήλη ήταν εντελώς διαποτισμένη και ζυγισμένη. Αναμίξιμα πειράματα μετατόπισης διευθύνθηκαν και στις δύο διαποτισμένες στήλες. Η διασπορά που παρατηρήθηκε για το BR⁻ ανιχνευτή θα μπορούσε να προβλεφθεί από τους συσχετισμούς λογοτεχνίας, έτσι υποτέθηκε ότι η διασπορά που προκλήθηκε από τις συσκευές ήταν αμελητέα.

Διάφορες μέθοδοι προσπαθήθηκαν για να επιτύχουν τον κορεσμό, αλλά στις περισσότερες περιπτώσεις τα κενά αέρα ήταν ακόμα ορατά κατά μήκος των πλευρών στηλών. Ο κορεσμός επιτεύχθηκε τελικά με το ξέπλυμα της στήλης με ένα μίγμα αερίου αργού/μεθανίου 95,5%, που αντλεί το καυτό νερό επάνω μέσω της στήλης, επιτρέποντας στη στήλη νερού να δροσίσει, και έπειτα αντλώντας θερμοκρασία δωματίου επάνω μέσω της στήλης σε ένα υψηλό ποσοστό ροής. Αφότου ελέγχθηκε βαρομετρικά ο κορεσμός, η στήλη συνδέθηκε με μια θετική αντλία μετατοπίσεων (Fluid Metering, Oyster Bay, NY) και το επιθυμητό σύνολο ποσοστού ροής. Εάν το πείραμα επρόκειτο να οργανωθεί στον κορεσμό, η αντλία θα συνδεόταν με το κατώτατο σημείο της στήλης. Διαφορετικά, η αντλία θα συνδεόταν με την κορυφή.

Για τα ακόρεστα τρεξίματα, η στήλη ήταν αποκορεσμένη επιτρέποντάς του να στραγγίξει ελεύθερα με το σωλήνα εξόδων που καθορίστηκε 3 εκατ. κάτω από το κατώτατο σημείο της στήλης. Το επιθυμητό ποσοστό ροής για το πείραμα τέθηκε, και ήρθε ο καιρός για

τους μετρητές έντασης να ισορροπήσουν. Το ύψος του σωλήνα εξόδων ρυθμίστηκε έπειτα έως ότου οι μετρητές έντασης μέτρησαν περίπου το ίδιο ποσό αναρρόφησης σε όλα τα βάθη της στήλης. Μετά από την πλήρη σημαντική ανακάλυψη και την εκλεκτική προσρόφηση μιας χημικής ουσίας, η ροή σταμάτησε, και η στήλη ζυγίστηκε βαρομετρικά για να καθορίσει το βαθμό κορεσμού. Αυτή η μέθοδος έδωσε αναπαραγώγιμες μετρήσεις των βαθμών κορεσμού μέσα σε 2%.

Τα εισρέοντα δείγματα για όλα τα πειράματα στηλών λήφθηκαν στο λιμένα δειγμάτων από την πλευρά αναρρόφησης της αντλίας. Ο λιμένας αποτελέστηκε από 5mm γράμμα T με ένα τεφλόν-ευθυγραμμισμένο διάφραγμα ενεργώντας ως σφραγίδα. Τα δείγματα συλλέχθηκαν χρησιμοποιώντας 5 mL σύριγγας. Τα δείγματα αποβλήτων αποχέτευσης συλλέχθηκαν στο τέλος αποβλήτων αποχέτευσης της στήλης χρησιμοποιώντας έναν λιμένα παρόμοιο με τον εισρέοντα λιμένα δειγμάτων. Τα δείγματα TCE συλλέχθηκαν χρησιμοποιώντας τη σύριγγα 500- μ L. Τα δείγματα βρωμίδιων λήφθηκαν από το σωλήνα εξόδων χρησιμοποιώντας είτε την 5- mL σύριγγα είτε ένα φιαλίδιο.

5-2.5 Πειραματικοί Όροι

Το πρώτο τρέξιμο στηλών, ένα διαποτισμένο πείραμα με το BR⁻ και η άμμος της Οττάβας, εκτελέστηκε σε μια σταθερή θερμοκρασία 13 °C. Τα παραμένοντα πειράματα εκτελέστηκαν σε 22 °C. Ο πίνακας 15-4 απαριθμεί τους όρους στηλών για κάθε πείραμα .

Εκτός από τη στήλη και τους μετρητές έντασης, όλα τα άλλα μέρη ήταν φτιαγμένα από γυαλί, τεφλόν, και ανοξείδωτο χάλυβα για να ελαχιστοποιηθεί η προσρόφηση των οργανικών ουσιών. Όλος ο εξοπλισμός πλύθηκε με το απορρυπαντικό και ξεπλύθηκε με νερό βρυσών, το αποσταγμένο-απιονισμένο νερό, και τη μεθανόλη για να

αφαιρέσει την πιθανή οργανική μόλυνση. Οποιοσδήποτε υπόλοιπες οργανικές ουσίες στον εξοπλισμό γυαλιού και χάλυβα αφαιρέθηκαν από ολονύκτιο ψήσιμο σε 230 °C.

5-3 ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΥ

Οι τιμές παραμέτρου για τα πρότυπα μεταφορών μπορούν να ληφθούν από την άμεση μέτρηση, συσχετισμοί λογοτεχνίας, εργαστηριακά πειράματα, και με την εγκατάσταση των πρότυπων λύσεων στα στοιχεία συγκέντρωσης που λαμβάνονται από μια εδαφολογική στήλη. Για να είναι ένα μαθηματικό πρότυπο προφητικό, οι παράμετροι πρέπει να καθορίζονται ανεξάρτητα από τη διαμόρφωση του συστήματος και όχι με την εγκατάσταση των λύσεων στα στοιχεία. Συνεπώς, οι πρότυπες παράμετροι πρέπει να βασιστούν στις φυσικές και χημικές ιδιότητες του χώματος που μελετήθηκαν. Οι πίνακες 15-2, 15-3, και 15-4 απαριθμούν τις τιμές παραμέτρου που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτήν την μελέτη. Οι υπόλοιπες πρότυπες παράμετροι υπολογίστηκαν για τους όρους στηλών που απαριθμήθηκαν στις παραμέτρους πινάκων 15-4. όπως το ποσοστό ροής, ο βαθμός κορεσμού, το μήκος στηλών και η διάμετρος, εισρέουσες συγκεντρώσεις, και η θερμοκρασία μετρήθηκε άμεσα από τη στήλη. Ο πίνακας 15-5 συνοψίζει τους συσχετισμούς ή τις εξισώσεις που χρησιμοποιήθηκαν για να υπολογίσουν τις υπόλοιπες πρότυπες παραμέτρους.

Table 15-3. Air, water, and chemical properties.

	13°C	22°C
<u>Air, 1 atm. pressure</u>		
Viscosity, μ_g [g/(cm s)]	NN†	0.000 184‡
Density, ρ_g (g/cm ³)	NN	0.001 300‡
<u>Water, 1 atm. pressure</u>		
Viscosity, μ_l [g/(cm s)]	0.001 20‡	0.000 955†
Density, ρ_l (g/cm ³)	0.999‡	0.998‡
<u>Trichloroethene (TCE, C₂HCl₃)</u>		
Molecular weight, M_A (g/mol)	131.3‡	
Molar volume, V_A (cm ³ /mol)	98.1‡	
Boiling point, T_b (K)	360‡	
Bromide (Br ⁻ , made from KBr)	Br ⁻	K ⁺
Valence, n^- , n^+	1	1
Limiting ionic condition, λ^- , λ^+	78.3¶	73.5¶

† NN = Not needed.

‡ LeBas (1915).

‡ Weast (1981).

¶ Treybal (1980), temperature correction = $T_e/(334 \mu_l)$.

Table 15-4. Experimental conditions.

Experi- ment no.†	Chemical	Influent concentration	Q_L	S	Suction	Break- through time	Total time
		$\mu\text{g/L}$				cm^3/s	cm
1	Br ⁻	50 000	0.083	1.0	NA‡	4.2	8.3
2	TCE	600	0.082	1.0	NA	4.2	8.6
3	Br ⁻	50 000	0.0020	0.30	14	67.4	133
4	TCE	600	0.0025	0.30	14	347	696
5	Br ⁻	50 000	0.050	1.0	NA	12.2	23.1
6	Br ⁻	50 000	0.083	0.64	30	9.6	18.3
7	TCE	600	0.083	0.64	30	12.0	22.3

† Exp. 1-4; Ottawa sand, $L = 29.9$ cm; Exp. 5-7; Verilite, $L = 20.1$ cm; Exp. 1-7: $A = 91.6$ cm², temperature = 22°C (except Exp. 1, $T_e = 13^\circ\text{C}$).

‡ NA = Not applicable.

Τα ποσοστά μαζικής μεταφοράς πέρα από το αέρας-ύδωρ και οι κινούμενες-ακίνητες διεπαφές ύδατος ήταν δύσκολο να υπολογιστούν

επειδή έχει υπάρξει πολύ λίγη εργασία μελετώντας αυτούς τους μηχανισμούς μαζικής μεταφοράς στα ακόρεστα χώματα. Η ενδιάμεση περιοχή αέρας-ύδατος υποτίθεται ότι ήταν ίση με τη συνολική περιοχή επιφάνειας (Gierke, 1986).

5-4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Τρία διαποτισμένα και τέσσερα ακόρεστα αναμίξιμα πειράματα μετατοπίσεων εκτελέστηκαν προκειμένου να επικυρωθούν τα πρότυπα που περιγράφηκαν στην παράγραφο 15-1 και να καθορίσουν ποιοι μηχανισμοί είναι κυρίαρχοι στους χαμηλούς βαθμούς κορεσμού στις ομοιόμορφες άμμους και στους υψηλότερους βαθμούς κορεσμού στα δομημένα ή αθροισμένα χώματα. Ο πίνακας 15-4 συνοψίζει τους όρους στηλών για κάθε έναν που οργανώνεται. Ο πίνακας 15-6 συνοψίζει τα αποτελέσματα κάθε πειράματος από την άποψη των παραμέτρων που υπολογίζονται για ή της τακτοποίησης στα στοιχεία που συλλέγονται από κάθε ένα που οργανώνεται. Πίνακας 15- 7 κατάλογοι τα μεγέθη των αντίστοιχων αδιάστατων ομάδων.

Table 15-5. Equations for estimating parameter values for models calculations.

Parameter	Formula†	Limitation	Reference
u	$Q_G/[A\epsilon(1 - S)]$		
v	$Q_L/[A\epsilon(S - S_i)]$		
a_a	$3[1 - \epsilon(1 - S_i)]/R_a$		
a_v	a_a	Spherical aggregates	Gierke, 1986
k_f	$1.09v[2R_a v\epsilon(S - S_i)/D_i]^{-2/3}$	$S_i < S < 0.940$	Gierke, 1986
k_t	$12.6D_i R_e^{0.45} S_c^{0.5}/R_a$	$0.0026 < [2R_a v\epsilon(S - S_i)\rho_l/\mu_l] < 55$	Wilson & Geankoplis, 1966
k_g	$0.598D_G[1 - \epsilon(1 - S)]^{0.36} R_e^{0.64} S_c^{0.33}$	$0.027 < v\rho_l < 4.3 \text{ g/(cm}^2 \text{ s)}$	Shulman et al., 1955
K_L	$1/(1/k_t + 1/[HK_g])$	$0.004 < u\rho_g < 0.18 \text{ g/(cm}^2 \text{ s)}$	Shulman et al., 1955
D_t	$6.96(10^{-7})\mu_l^{-1.74} V_A^{-0.589}$	Dilute solutions	Treybal, 1980
D_i	$8.931(10^{-10})T_e(1/n^+ + 1/n^-)/(1/\lambda^+ + 1/\lambda^-)$	Nonelectrolytes	Hayduk & Laudie, 1974
D_p	D_i/τ_p	Electrolytes	Reid et al., 1977
D_G	$\{4.336 - [0.0345 + 1/M_A]^{0.5}\}T_e^{1.5}[0.0345 + 1/M_A]^{0.5}$ $P_i(0.118V_A^{0.33} + 0.560)^2/0.1025T_e/T_e^{0.5}$	Diffusion of nonpolar molecules in air $f[\lambda]$ is a collision function	Wilke & Lee, 1955 Treybal, 1980
τ_e	$\{[\epsilon(1 - S) - \gamma]/(1 - \gamma)]^{0.5}/\epsilon(1 - S)\}^{-0.5}$	For $\gamma = 0.0$ and $\sigma = 1.4$, sandy soils $0.10 < [\epsilon(1 - S)] < 0.45$	Troeh et al., 1982
E_v	D_G/τ_a	$4u\epsilon(1 - S)R_a\{3[1 - \epsilon(1 - S)]D_G\} < 10$	Miyauchi & Kikuchi, 1975
E_z	$1.39(10^{-5}) + 0.021v$		Krupp & Elrick, 1968
E_z	$5994v^{1.09}$		Klotz et al., 1980
E_z	$E_z'(v/v')^{0.3}[\mu_l \rho_l^{0.3}(\epsilon_m/\epsilon_m)']^{-0.3}$	Other condition	Klotz & Moser, 1974

† All units are cgs except for P_i , which is in atmospheres (assumed = 1 atm), temperatures are in °K.

5-4.1 Διαποτισμένα πειράματα στηλών στην άμμο της Οττάβας

Δύο διαποτισμένα πειράματα εκτελέσθηκαν με το BR^- και TCE στην άμμο της Οττάβας που συσκευάζεται σε μια στήλη 30cm. Οι ιστορίες συγκέντρωσης αποβλήτων αποχέτευσης μιμήθηκαν χρησιμοποιώντας το DFLEM, το οποίο είναι κατάλληλο για τις συσκευασμένες στήλες που δεν περιέχουν κανένα ακίνητο ύδωρ. Αυτό το πρότυπο περιέχει τους μηχανισμούς μαζικών μεταφορών της μετατόπισης, της διασποράς, και της προσρόφησης.

Μια λύση του BR^- σε μια κατά προσέγγιση συγκέντρωση 50.000 $\mu\text{g/L}$ (600 $\mu\text{mol/L}$) τροφοδοτήθηκε στη διαποτισμένη στήλη της άμμου της Οττάβας σε ένα ποσοστό 5,0 mL/min για 4,2 h σε 13 °C. Αφότου τροφοδοτήθηκε η συγκέντρωση BR^- στη στήλη τα απόβλητα αποχέτευσης ήταν ίσα με τον παραπόταμο, μια λύση χωρίς BR^- στα ίδια δείγματα ροής θερμοκρασίας. Δείγματα αποβλήτων αποχέτευσης αναλύθηκαν για τη συγκέντρωση BR^- . Η μετρούμενη σχετικά με την εισρέουσα συγκέντρωση του BR^- σχεδιάζεται εναντίον των συνολικών όγκων πόρων της τροφοδοσίας λύσης [$t_{QLI}(ALE)$] στο σχέδιο 15-2.

Τα στοιχεία που παρουσιάζονται στο σχέδιο 15-2 συγκρίνονται με τρία DFLEM πρότυπους υπολογισμούς. Η διαστιγμένη γραμμή ($Pe = 1156$) υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας μια υγρή διασπορά (E_z) $7,2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2$ είναι από έναν συσχετισμό από Krupp και Elrick (1968). Η ορμούμενη γραμμή ($Pe = 194$) υπολογίστηκε με $E_z = 4,3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ (Klotz et Al, 1980). Άλλοι συσχετισμοί για E_z πρόβλεψαν τις καμπύλες μεταξύ αυτών των δύο. Μια ρουτίνα χρησιμοποιήθηκε για να εγκαταστήσει το Pe και το συντελεστή καθυστέρησης (R_d) στα σημαντικά στοιχεία με την ελαχιστοποίηση του ποσού των τετραγώνων των υπολοίπων μεταξύ των στοιχείων και των υπολογισμών DFLEM.

Ένα Pe των 222 και Rd του 1 εγκαταστάθηκαν. Ένα Ez $3,3 \times 10^{-4}$ cm^2/s ήταν από το εγκατεστημένο Pe .

Table 15-6. Estimated model parameters from equations in Table 15-5 using information in Tables 15-2, 15-3, and 15-4.

Parameter	Experiment no.†						
	1	2	3	4	5	6	7
H	NA	NN	NA	0.36	NA	NA	1.0
K (cm^3/kg)	0	0	0	0	0	0	0
u (cm/s)	0	0	0	0	0	0	0
v (cm/s)	0.002 8	0.002 7	0.000 22	0.000 28	0.000 14	0.006 1	0.006 1
a_a, a_v (l/cm)	NA	NA	NA	57.1	57.1	57.1	57.1
k_f (cm/s)	NA	NA	NA	NA	0.003 0	0.000 95	0.001 8
k_l (cm/s)	NA	NA	NA	0.002 6	NA	NA	0.013
k_g (cm/s)	NA	NA	NA	VF	NA	NA	VF
K_L (cm/s)	NA	NA	NA	0.002 6	NA	Na	0.013
D_I (cm^2/s)	1.37E-05	NN	NN	NN	1.99E-05	1.99E-05	9.38E-06
τ_p	NN	NN	NN	NN	1.4	109	109
D_p (cm^2/s)	NN	NN	NN	NN	1.4E-05	1.8E-07	8.6E-08
D_G (cm^2/s)	NA	NN	NA	0.086 5	NA	NA	0.086 5
τ_a	NA	NN	NA	1.3	NA	NA	1.3
E_v (cm^2/s)	NA	NN	NA	0.065	NA	NA	0.064
E_z (cm^2/s)‡	7.2E-05	7.0E-05	1.8E-05	2.0E-05	4.3E-05	1.4E-04	1.4E-04
E_z (cm^2/s)§	4.3E-04	4.1E-04	2.7E-05	3.5E-05	2.0E-04	1.0E-03	1.0E-03
E_z (cm^2/s)¶	NA	3.0E-04	9.1E-05	1.2E-05	8.5E-05	7.0E-04	7.0E-04
<u>Best fit</u>							
H	NA	NN	NA	1.0	NA	NA	NN
τ_p	NA	NA	NA	NA	109	NN	NN
E_z (cm^2/s)	3.3E-04	NN	4.7E-04	NN	NN	0.025	0.025

† NA = Not applicable, NN = not needed, VF = very fast—ignored.

‡ Krupp & Elrick (1968).

§ Klotz et al. (1980).

¶ Klotz & Moser (1974).

Το TCE έπειτα τροφοδοτήθηκε στη στήλη για να παρατηρήσει τη διάδοσή του και προσροφητική συμπεριφορά. Η θερμοκρασία κατά τη διάρκεια αυτού του πειράματος κρατήθηκε σταθερή σε 22 °C, το ποσοστό ροής ήταν 4,9 mL/min, και η σημαντική μερίδα του πειράματος διάρκεσε για 4,2 h. Ένας συντελεστής διασποράς για αυτό το πείραμα υπολογίστηκε με τη ρύθμιση του Ez κατάλληλου στο BR στοιχείο σύμφωνα με τις σχέσεις μεταξύ της διασποράς, της ταχύτητας, και του ιξώδους που παρουσιάστηκε από Klotz και Moser (1974). Η μείωση στο

ποσοστό θερμοκρασίας και ροής από το BR⁻ που οργανώνεται οδηγημένος σε μια μείωση σε *Ez*. Αυτή η μείωση στη διασπορά αντιστάθμισε τη μείωση στη ρευστή ταχύτητα έτσι ώστε οι καμπύλες σημαντικής ανακάλυψης και εκλεκτικής προσρόφησης να ακονιστούν. Το σχήμα 15-3 είναι μια πλοκή της ιστορίας αποβλήτων αποχέτευσης TCE που ομαλοποιείται από μια εισρέουσα συγκέντρωση περίπου 600 $\mu\text{g/L}$ ($5 \mu\text{mol L}^{-1}$) και μιας πρόβλεψης DFLEM που χρησιμοποιούν το ρυθμισμένο Ez $3,0 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$. Το πρότυπο προβλέπει το TCE στοιχεία, και, επειδή $Rd = 1$, δεν υπάρχει καμία προσρόφηση TCE επάνω στην άμμο ή το Plexiglas. Εάν υπήρξε προσρόφηση, η σημαντική καμπύλη δεν θα είχε τεθεί σε έναν συνολικό όγκο πόρων.

Table 15-7. Magnitudes of the dimensionless groups.

Dimensionless group	Experiment no.†							
	1	2	3	4	5	6	7	
Dg_s	0	0	0	0	0	0	0	
Dg_p	0	0	0	0	0.73	1.9	1.9	
Dg_v	0	0	0	0.84	0	0	1.6	
Dg	0	0	0	0.84	0.73	1.9	3.5	
R_d	1	1	1	1.8	1	1	1.6	
Ar	0	0	0	0	0	0	0	
Ed_p	NA	NA	NA	NA	115	0.91	0.44	
St_b	NA	NA	NA	NA	2 020	387	733	
St_v	NA	NA	NA	53 000	NA	NA	5 290	
Pe_b	194	272	270	7.0	327	16.2	4.7	
Pe_v	NA	NA	NA	0.15	NA	NA	1.2	
Pe	194	272	270	0.15	327	16.2	0.96	
				Best fit				
Dg_v	NA	NA	NA	2.3	NA	NA	NN	
Ed_p	NA	NA	NA	NA	1.5	NN	NN	
Pe_b	222	NN	13.5	NN	NN	4.7	NN	
Pe_v	NA	NA	NA	NN	NA	NA	>11	
Pe	194	272	13.5	NN	NN	4.7	4.7	

† NA = Not applicable, NN = not needed.

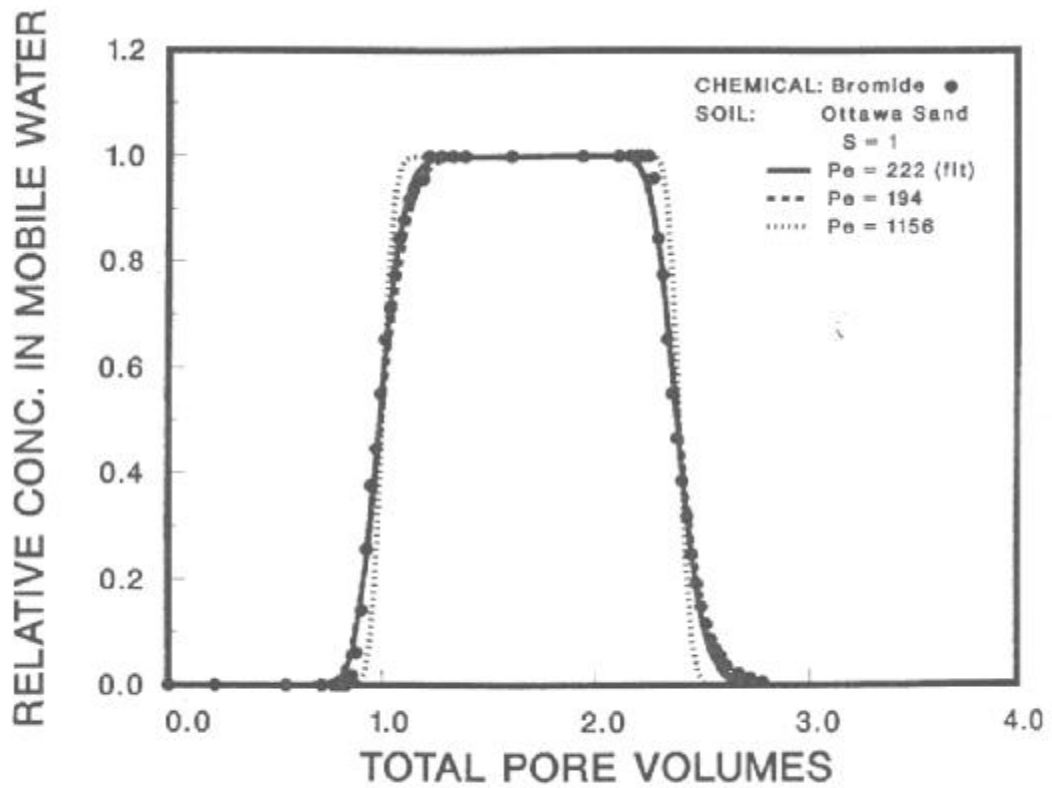


Fig. 15-2. Breakthrough and elution of Br^- in a saturated column packed with Ottawa sand. Dashed and dotted lines are DFLEM predictions using literature correlations. Solid line is a DFLEM fit of E_z .

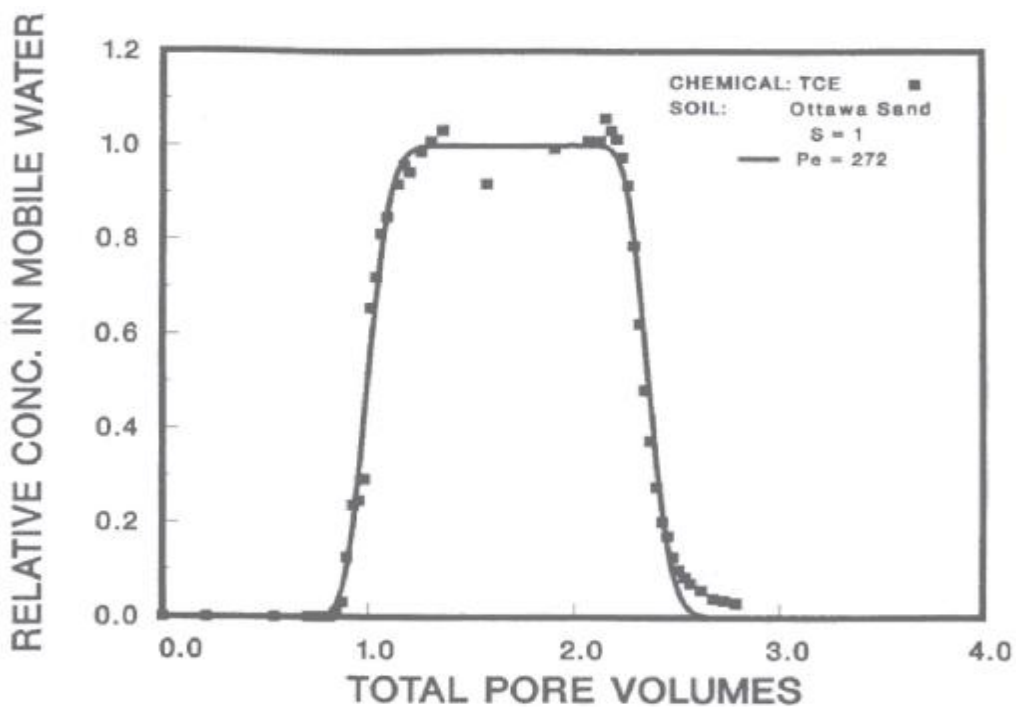


Fig. 15-3. Breakthrough and elution of TCE in a saturated column packed with Ottawa sand. Solid line is a DFLEM prediction using E_z fit in Exp. 1 corrected for temperature and velocity.

5-4.2 Ακόρεστα πειράματα στηλών στην άμμο της Οττάβας

Τα πειράματα οργανώθηκαν στην ίδια στήλη σε έναν βαθμό κορεσμού 0,30. Μια λύση BR^- τροφοδοτήθηκε στη στήλη σε ένα ποσοστό 0,12 mL/min για 67,4 h. Το καθαρό νερό εφαρμόστηκε έπειτα με τον ίδιο ρυθμό για να διαχωριστεί με εκχύλιση BR^- από τη στήλη.

Το σχήμα 15-4 παρουσιάζει αποτελέσματα αυτού του πειράματος εμπρός με δύο υπολογισμούς DFLEM. Τα πειραματικά στοιχεία είναι περισσότερο διαδεδομένα απ'ό,τι στη διαποτισμένη περίπτωση επειδή οι πορείες ροής μέσω των ακόρεστων μέσων είναι πιο στρυφνές από εκείνες σε ένα διαποτισμένο σύστημα. Το κέντρο της μάζας των σημαντικών καμπυλών για ενώσεις στα ακόρεστα χρώματα εμφανίζονται στους συνολικούς όγκους πόρων του S ή, σε αυτήν την περίπτωση, 0,3, καθυστερημένες ενώσεις θα είναι χρόνοι R_d πιο αργοί. Για αυτούς τους υπολογισμούς, υποτίθεται ότι ακόμα κι αν ο βαθμός κορεσμού <1 , το ποσό του ακίνητου ύδατος θα ήταν αμελητέο έναντι του ποσοστού του κινούμενου ύδατος. Η ορμούμενη γραμμή είναι μια πρόβλεψη DFLEM που χρησιμοποιεί το Ez που ταιριάζει στο διαποτισμένο πείραμα Br^- που διορθώνεται για τη θερμοκρασία και την ταχύτητα ($Ez = 2.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$). [Αυτή η αξία είναι πολύ κοντά σε αυτήν που υπολογίζεται από Krupp και Elrick (1968) ($El = 1.8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$)]. Όπως αναμένεται, αυτή η πρόβλεψη δεν παρουσιάζει τη διάδοση που φαίνεται στα στοιχεία. Η στερεά καμπύλη ήταν κατάλληλη στα στοιχεία με τη ρύθμιση Pe , με συνέπεια ένα παρατηρηθέν Ez $4,7 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$, ή μια αξία για 19 φορές μεγαλύτερο από την προβλεφθείσα αξία. Οι DeSmedt και Wierenga (1984) παρατήρησαν ότι οι ακόρεστοι συντελεστές διασποράς είναι περίπου 20 φορές μεγαλύτεροι από τις διαποτισμένες τιμές υπό τους όρους παρόμοιους με αυτό το πείραμα.

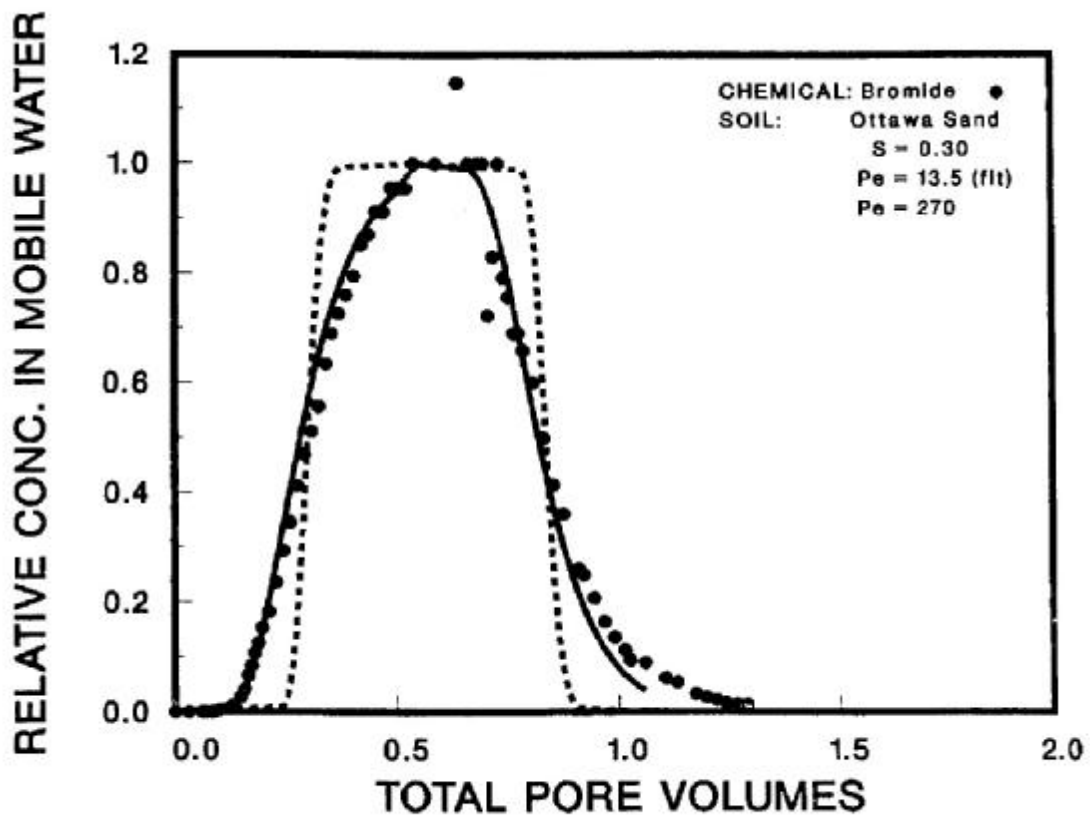


Fig. 15-4. Breakthrough and elution of Br^- in an unsaturated column packed with Ottawa sand. Dashed line is a DFLEM prediction using E_z fit in Exp. 1 corrected for temperature, velocity, and degree of saturation. Solid line is a DFLEM fit of E_z .

Το TCE τροφοδοτήθηκε στη στήλη άμμου στον ίδιο βαθμό κορεσμού όπως BR^- (0.30) για μία περίοδο 14,4 d. Η διάμεση ταχύτητα ήταν ελαφρώς υψηλότερη ($2,8 \times 10^{-4} \text{ cm/s}$). Το σχήμα 15-5 παρουσιάζει μια σύγκριση των στοιχείων TCE στους υπολογισμούς DFLEM. Το TCE αρχίζει να σπάει μέσω της στήλης βασισμένης σχεδόν αμέσως στους όγκους πόρων που τροφοδοτούνται, και τα στοιχεία είναι πολύ περισσότερο διαδεδομένα σε σύγκριση με το ακόρεστο στοιχείο BR^- . Η πρόωρη σημαντική ανακάλυψη TCE προκαλείται από τη διάχυση αερίου. Αυτό είναι εμφανές με τη σύγκριση P_{eb} (13.3) και P_{ey} (0.16) με το συνολικό αριθμό Peclet (0,15). Στους βαθμούς κορεσμού λιγότερο από την πίεση βρασίματος ενός χώματος (περίπου 90%), ο αέρας που αποβάλλεται στα μέσα είναι συνεχής. Καθώς το TCE εισάγει τη στήλη

με το νερό, εξατμίζεται, και η ισορροπία μεταξύ του υγρού και των φάσεων αερίου επιτυγχάνεται γρήγορα ($S_{ly} = 53\ 000$). Η χημική ουσία διασκορπίζεται μέσω του αέρα στηλών σε ένα ποσοστό πολύ γρηγορότερα από αυτό λόγω του υγρών μετατόπισης και της διασποράς. Επομένως, το TCE θα αρχίσει να βγαίνει από τη στήλη πολύ νωρίτερα από ένα μη οργανικό χημικό και θα συνεχίσει να βγαίνει για μεγαλύτερο χρόνο.

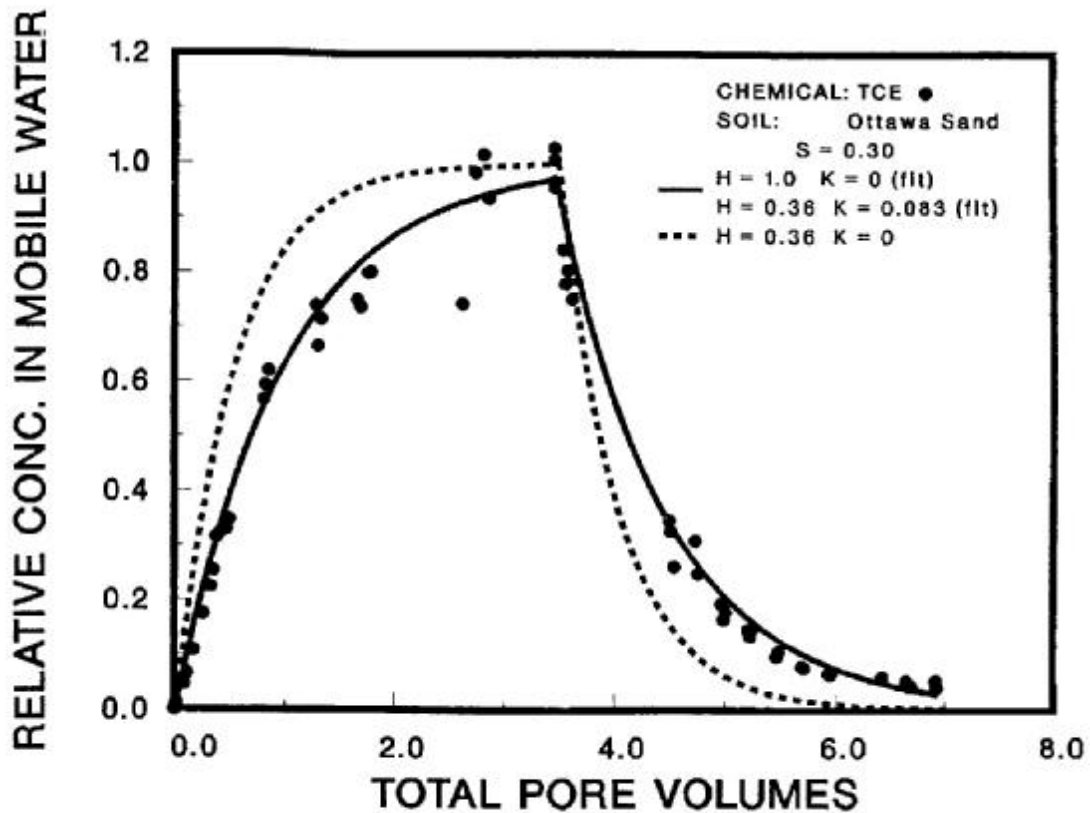


Fig. 15-5. Breakthrough and elution of TCE in an unsaturated column packed with Ottawa sand. Dashed line is a perfect mixing model prediction with a literature Henry's constant. Solid line is perfect mixing model fits of H and K .

Το κέντρο της σημαντικής καμπύλης εμφανίζεται να είναι σε περίπου έναν συνολικό όγκο πόρων, ο οποίος αντιστοιχεί σε ένα R_d 3,3. Η ορμούμενη γραμμή είναι μια πρόβλεψη που χρησιμοποιεί έναν υγρό συντελεστή διασποράς που υπολογίζεται από τα ακόρεστα BR^- που οργανώνονται διορθωμένα για την ταχύτητα, ένας συντελεστής διασποράς αερίου (Ev), $K = 0$, και η σταθερά ενός Henry ($H = 0.36$) μετρημένος από τους Munz και Roberts (1987). Χρησιμοποιώντας αυτές τις τιμές, ένα R_d 1,8 προβλέπεται. Το προβλεφθέν Pe ήταν 0,15. Επειδή αυτός ο αριθμός είναι < 2 , η πλήρης μίξη μέσα στη στήλη μπορεί να υποτεθεί, και οι τιμές των παραμέτρων μαζικής μεταφοράς είναι ασήμαντες. Οι μόνοι ισορροπημένοι παράμετροι είναι σημαντικές κατά την υπολογισμό της πλήρους λύσης μίξης (Eq. [21]).

Από τις παραμέτρους που απαιτήθηκαν για να περιγράψουν τα ακόρεστα στοιχεία TCE ($Q_L, A, L, e, S, K, H, \rho_s$) μόνο το K και το H δεν μετρήθηκαν. Η αξία K βρέθηκε να είναι μηδέν στο διαποτισμένο πείραμα, αλλά, επειδή η ικανότητα προσρόφησης των χωμάτων είναι μεγαλύτερη όταν το χώμα είναι ξηρό (Chiou & Shoup, 1985), είναι πιθανό το TCE να έχει προσροφήθει στην άμμο ή το Plexiglas στην ακόρεστη στήλη. Εντούτοις, οι Chiou και Shoup (1985) αναφέρουν ότι η προσρόφηση αέριας φάση είναι πανομοιότυπη με αυτή στην υδάτινη φάση για τις σχετικές υγρασίες $> 0,9$. Πολλή εργασία έχει γίνει στη μέτρηση H για το TCE (Howe et al, 1987), το οποίο επιβεβαιώνει ότι $H = 0,36$ που αναφέρεται από Munz και Roberts (1987). Ακόμα κι αν η καλύτερη εκτίμηση R_d είναι 1,8, χρησιμοποιώντας μια αξία λογοτεχνίας του H και τη μετρημένη αξία του K σε ένα διαποτισμένο πείραμα, τα στοιχεία μπορεί να περιγραφούν καλύτερα από τη στερεά γραμμή του σχεδίου 15-5, η οποία είναι μια πλήρης λύση μίξης όταν R_d είναι 3,3. Μια αξία $R_d = 3,3$ θα μπορούσε να ληφθεί με τους διάφορους συνδυασμούς των μεγεθών του H και του K . Παραδείγματος χάριν, ένα

$H = 1,0$ απαιτείται εάν προβλεφθείς $K = 0$ χρησιμοποιείται, ή ένα $K = 0,083 \text{ cm}^3/\text{g}$ απαιτείται εάν προβλεφθείς $H = 0,36$ χρησιμοποιείται. Η απόκλιση μεταξύ της τακτοποίησης και της πρόβλεψης δεν μπορεί να εξηγηθεί αυτή τη στιγμή.

5-4.3 Διαποτισμένα πειράματα στηλών σε Verilite

Τα περισσότερα φυσικά χρώματα δεν είναι τόσο ομοιόμορφα όσο η άμμος της Οττάβα. Αντ' αυτού, εκθέτουν κάποια δομή και διανομή μεγέθους πόρων. Για να μιμηθεί ένα δομημένο ή αθροισμένο σύστημα, το ομοιόμορφα ταξινομημένο Verilite επιλέχθηκε. Το μέγεθος μορίων και το μακροπορώδες Verilite και της άμμου της Οττάβας έγιναν για να είναι παρόμοια, και τα πειράματα ισόθερμου με TCE έδειξαν ότι δεν υπήρξε καμία προσρόφηση TCE επάνω στο Verilite. Τα μόρια Verilite, εντούτοις, περιέχουν έναν μικρο- ή εσωτερικό πορώδες στο οποίο η ροή υποτίθεται ότι είναι αμελητέα σε σύγκριση με τη ροή γύρω από τα μόρια.

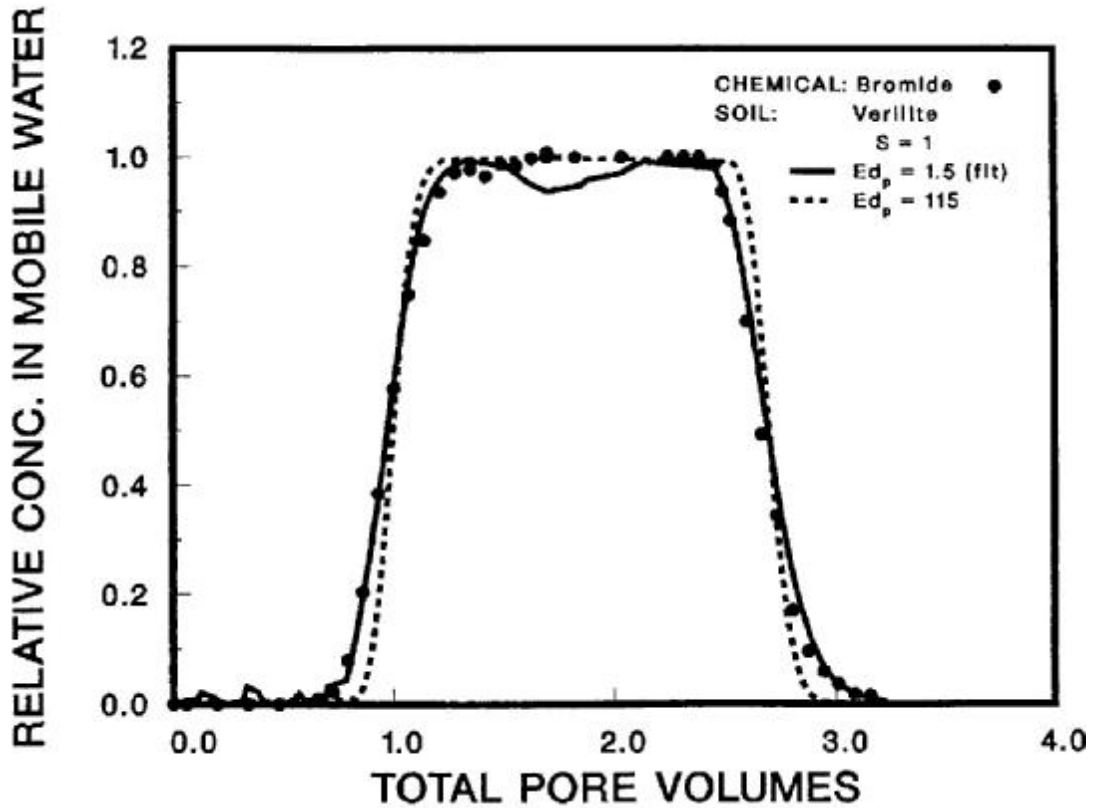
Επειδή το Verilite και η άμμος είναι παρόμοια σε σχέση με τον μακροπορώδες όγκο και μέγεθος, υποτίθεται ότι η αξονική διασπορά σε Verilite θα μπορούσε να υπολογιστεί από την άμμο χρησιμοποιώντας τις σχέσεις από Klotz και Moser (1974). Η άγνωστη παράμετρος στο σύστημα Verilite είναι tortuosity των μικροπόρων (τ_p). Αυτό το tortuosity χρησιμοποιείται στον προσδιορισμό ενός συντελεστή διάχυσης πόρων ($D_p = D_i / \tau_p$). Συνεπώς, ένα διαποτισμένο BR⁻ πείραμα διεξήχθη με 20cm στήλη που συσκευάστηκε με τα μόρια Verilite. Ένα ποσοστό ροής 3,0 mL/ min χρησιμοποιήθηκε, και η θερμοκρασία ήταν 22 °C. Η λύση τροφοδοτήθηκε για 12,2 h, και μετά το BR⁻ η λύση μετατοπίστηκε με το καθαρό ύδωρ. Η ιστορία αποβλήτων αποχέτευσης παρουσιάζεται στο σχέδιο 15-6.

Λόγω της δομής μορίων, το DFLEM είναι μη κατάλληλο για τη διαμόρφωση των αποτελεσμάτων που παρουσιάζονται στο σχέδιο 15-6.

Το CDFDAM, πρέπει να χρησιμοποιείται αντί αυτού. Υπό τους διαποτισμένους όρους, το CDFDAM δίνει τα ίδια αποτελέσματα με το DFPSDM που αναπτύσσεται από Crittenden et Al (1986). Χρησιμοποιώντας tortuosity για τις μέσες αποστάσεις πορειών περίπου σφαιρικά μόρια 1,4 (Crittenden et Al, 1986), το CDFDAM πρόβλεψε την ορμούμενη γραμμή στο σχέδιο 15-6. Ο προβλεφθείς συντελεστής διάχυσης πόρων (*EDP*) ήταν 115 και το *Pe* ήταν 327. Η εξίσωση [22] δείχνει ότι η αξονική διασπορά είναι ο κυρίαρχος μηχανισμός για αυτόν τον όρο. Εντούτοις, η πρόβλεψη δεν περιγράφει τα στοιχεία.

Μια ρουτίνα συναρμολογήσεων για το CDFDAM δεν υπάρχει προς το παρόν. Η ρουτίνα συναρμολογήσεων για το DFLEM χρησιμοποιήθηκε για να καθορίσει ένα παρατηρηθέν *Pe*, και η ισοδυναμία από την εξ. [22] χρησιμοποιήθηκε για να υπολογίσει το *E_{DP}*. Το κατάλληλο *Pe* μπορεί να σχετίζεται με το προβλεφθέν *Pe* και το *EDP* ως εξής

$$\frac{1}{Pe_{fit}} = \frac{1}{Pe_b} + \frac{1}{15Ed_p(1 + \frac{1}{Dg})^2} \quad [23]$$



Ένα $Pe = 88$ ήταν κατάλληλο στα σημαντικά στοιχεία του σχεδίου 15-6. Χρησιμοποιώντας $Pe_b = 327$, $A_R = 0$, $Dg = Dg_p = 0,72$, και εξ. [23], μια καλύτερη κατάλληλη αξία του $E_{DP} = 1,5$ λήφθηκε. Αυτό αντιστοιχεί σε μια tortuosity αξίας 109. Ο υπολογισμός CDFDAM για αυτόν τον όρο παρουσιάζεται ως στερεά καμπύλη στο σχέδιο 15-6. Μια αξία του $\tau_\pi = 109$ είναι για ένα μέγεθος μεγαλύτερο από τα tortuosities των μορίων καταλυτών. Το Verilite κατασκευάζεται, εντούτοις, από τη συσσώρευση των λεπτών μορίων αργίλου. Λόγω της platy φύσης του αργίλου, μπορεί να είναι δυνατό οι πόροι μεταξύ των μορίων αργίλου να είναι πιο στριφνοί από άλλα υλικά που είναι πιο σφαιρικά. Πρέπει να σημειωθεί ότι ο υγρός συντελεστής διασποράς υπολογίστηκε από το E_z που μετρήθηκε στο διαποτισμένο πείραμα άμμου της Οττάβας, επομένως, μέρος της διάδοσης που αποδόθηκε στη διάχυση πόρων να οφειλόταν στην αξονική διασπορά εάν η διασπορά

ήταν μεγαλύτερη στο Verilite. Ιδανικά, το D_p πρέπει να μετρηθεί σε μια μελέτη ομάδας ποσοστού.

5-4.4 Ακόρεστα πειράματα στηλών σε Verilite

Η στήλη έπειτα στραγγίχτηκε και χρησιμοποιήθηκε για να μελετήσει ένα ακόρεστο σύστημα των πορωδών μορίων. Το βρωμίδιο τροφοδοτήθηκε στη στήλη Verilite για να μετρήσει την αλλαγή σε E_z με το S. Για να επιτύχει έναν βαθμό κορεσμού 0,64, μια ροή 5 mL/min. διατηρήθηκε. Αυτή η ροή είναι περίπου 40 φορές μεγαλύτερη από τη ροή στην ακόρεστη άμμο της Οττάβας. Το μέρος του μακροπορώδες που γέμισαν με το νερό ήταν 0,38, όπου στην άμμο ήταν 0,30. Μια BR - λύση τροφοδοτήθηκε στη στήλη για 9,6 h και διαχωρίστηκε με εκχύλιση έπειτα.

Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο σχέδιο 15- 7. Η καμπύλη σημαντικής ανακάλυψης κεντροθετημένη σε 0,64 όπου αναμένεται. Η πρόβλεψη CDFDAM φαίνεται ως ορμούμενη γραμμή ($Fe = 16.2$). Η υγρή διασπορά ($E_z = 7.0 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$) υπολογίστηκε από το διαποτισμένο BR - που οργανώθηκε στην άμμο της Οττάβας διόρθωσε για τη θερμοκρασία, ταχύτητα, και διαπότισε το μακροπορώδες , και πολλαπλασιάστηκε με 19 για να αντιστοιχεί με το καλύτερο κατάλληλο E_z για την ακόρεστη άμμο της Οττάβας. Αν και η πρόβλεψη περιγράφει το πρόωρο μέρος της σημαντικής ανακάλυψης και της εκλεκτικής προσρόφησης, το στοιχείο περιγράφεται καλύτερα με την αύξηση E_z έως $0.025 \text{ cm}^2/\text{s}$ ($Fe = 4.7$). Η αξία D_p δεν ρυθμίστηκε επειδή δεν πρέπει να ποικίλει με το S.

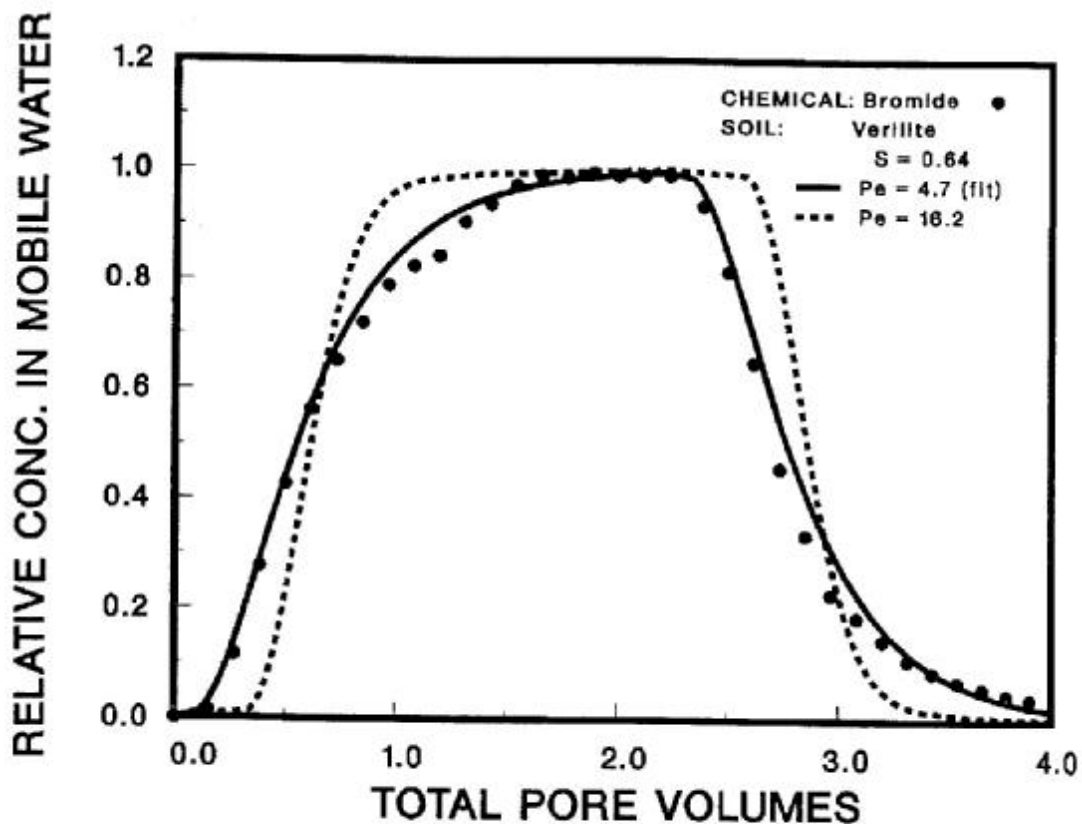


Fig. 15-7. Breakthrough and elution of Br^- in an unsaturated column packed with Verillite. Dashed line is a CDFDAM prediction using E_z fit in Exp. 1 corrected for temperature, velocity, and porosity, and $\tau_p = 109$, which was fit in Exp. 5. Solid line is a CDFDAM simulation with E_z adjusted until curve fit well.

Η αξονική διασπορά είναι σε αυτήν την περίπτωση σχεδόν 70 φορές μεγαλύτερη από ότι οι Klotz and Moser (1974) θα προέβλεπαν για τα διαποτισμένα πορώδη μέσα. Οι DeSmedt και Wierenga (1984) εκτιμούν τιμές περίπου 20 φορές μεγαλύτερες. Είναι δυνατό ότι η υπόθεση του ακίνητου μικροπορώδους ρευστού είναι άκυρη. Οι πόροι αυτοί μπορούν να διευθύνουν τη ροή, ειδικά καθώς βαθμοί κορεσμού μειώνονται. Εάν συνέβαινε κάτι τέτοιο, το D_p από το διαποτισμένο τρέξιμο θα ήταν εξαρτημένο από την ταχύτητα και το βαθμό κορεσμού. Δεδομένου ότι η ταχύτητα αυξήθηκε και το S μειώθηκε, περισσότερη ροή μπορεί να έχει εμφανιστεί μέσω των ίδιων των μορίων.

Εάν συνέβαινε κάτι τέτοιο, το CDFDAM θα ήταν ακατάλληλο για την πρόβλεψη της μετακίνησης των χημικών ουσιών σε Verilite. Μια άλλη εξήγηση για την ανικανότητα του CDFDAM να προβλεφθούν τα στοιχεία είναι ότι η διάμεση ταχύτητα του ύδατος στο πείραμα Verilite ήταν πάνω από δύο φορές μεγαλύτερη από την ταχύτητα στο διαποτισμένο πείραμα άμμου και ότι ο συντελεστής διασποράς σε Verilite υπό αυτούς τους όρους είναι σε ένα διαφορετικό καθεστώς ροής.

Μια λύση TCE τροφοδοτήθηκε στη στήλη που περιγράφηκε ανωτέρω υπό τους ίδιους όρους, εκτός από το ότι η λύση τροφοδοτήθηκε για 12 h. Τα στοιχεία αποβλήτων αποχέτευσης σχεδιάζονται στο σχέδιο 15-8. Τα σημαντικά στοιχεία κεντροθέτησαν περίπου έναν συνολικό όγκο πόρων, δείχνοντας ένα $R_d = 1,6$, το οποίο προβλέπεται από το H στο ακόρεστο πείραμα άμμου TCE -Οττάβα αλλά όχι από τη σταθερά Henry λογοτεχνίας και το υποτιθέμενο K μηδενός. Η στερεά καμπύλη είναι μια CDFDAM πρόβλεψη χρησιμοποιώντας την υγρή διασπορά $0,025$ του cm^2/s στο ακόρεστο BR⁻ πείραμα, interparticle tortuosity 109 στο διαποτισμένο πείραμα, και η σταθερά του Henry 1,0 στην ακόρεστη μελέτη TCE στην άμμο της Οττάβας, και αδιαφορώντας για τη διάχυση αερίου. Η πρόβλεψη είναι καλή. Χρήση του CDFDAM δείχνει ότι το ποσοστό αεριοποίησης TCE είναι πράγματι γρήγορο και μπορεί να αγνοηθεί σε αυτές τις προσομοιώσεις. Το πρότυπο CDFDAM διαφέρει από το SDFDAM δεδομένου ότι υποθέτει τον αέρα και το νερό για να είναι στην ισορροπία σε όλη τη στήλη.

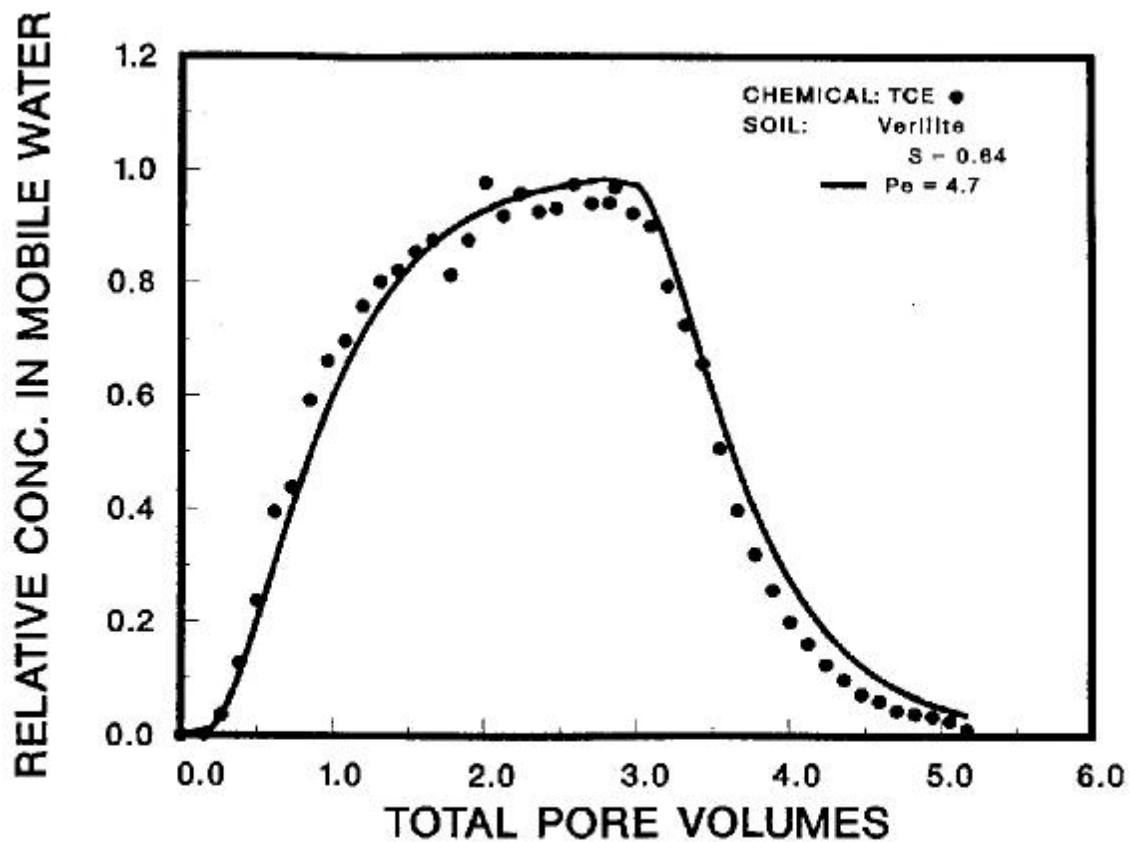


Fig. 15-8. Breakthrough and elution of TCE in an unsaturated column packed with Verilite. Solid line is a CDFDAM prediction using E_z fit in Exp. 6, τ_p fit in Exp. 5, H fit in Exp. 4, and ignoring gas diffusion.

Τα αποτελέσματα αυτού του πειράματος προσθέτουν την ισχύ στα αποτελέσματα του ακόρεστου BR⁻ που οργανώνεται. Εάν η ροή μέσω των μορίων ήταν η αιτία της ανικανότητας για να προβλέψει την υγρή διασπορά του BR⁻ σε Verilite, η πρόβλεψη TCE δεν θα ήταν τόσο καλή. Η υγρή διάχυση TCE σε 22 °C είναι για 50% του BR⁻ και, επομένως, ο συντελεστής διάχυσης πόρων TCE είναι 50% λιγότερο. Αν και η διάχυση πόρων δεν υπερισχύει σε αυτό το πείραμα, είναι ένας σημαντικός διαδεδομένος μηχανισμός.

Ο ρόλος της διάχυσης αερίου σε αυτό το πείραμα δεν είναι τόσο μεγάλος όπως αναμένεται. Οι διατομικές περιοχές διαθέσιμες για τη διάχυση αερίου και στα δύο ακόρεστα πειράματα TCE ήταν για την ένα τέταρτο της συνολικής περιοχής. Εάν η διασπορά αερίου

συμπεριλήφθηκε όπως προβλέπεται από τους Troeh et al (1982), το CDFDAM θα εκτιμούσε τη διάδοση. Για να μιμηθεί τα στοιχεία, το E_v θα έπρεπε να είναι περίπου 10 φορές χαμηλότερο από αυτό που θα υπολογιζόταν από τον πίνακα 15-5. Αυτή η απόκλιση δεν θα είχε επιπτώσεις στα αποτελέσματα του ακόρεστου TCE που οργανώνεται στην άμμο επειδή Pe θα μπορούσε να αυξηθεί από έναν παράγοντα 13 και να παραμείνει ακόμα στην τέλεια μίξη.

5-5 Συμπέρασμα

Διάφορα συμπεράσματα μπορούν να προέλθουν από αυτήν την διαμόρφωση και πειραματική άσκηση για τη μετακίνηση των χημικών ουσιών στα χώματα. Στα διαποτισμένα ομοιόμορφα χώματα με πολύ λίγο ακίνητο νερό, η μετατόπιση και η διασπορά είναι οι κυρίαρχοι χημικοί μηχανισμοί μεταφορών. Η διάδοση της καμπύλης σημαντικής ανακάλυψης στα δομημένα ή αθροισμένα χώματα προκαλείται πρώτιστα από την υγρή διάχυση μικροπόρων. Σαν αγωγούς ύδατος από το χώμα, η πρόσθετη διάδοση ενός μη οργανικού-χημικού μετώπου εμφανίζεται λόγω μιας αύξησης tortuosity στα μακροπορώδη εντούτοις, η πρόωρη σημαντική ανακάλυψη VOCs είναι μερικές φορές το αποτέλεσμα της διάχυσης αερίου. Η σημαντική ανακάλυψη VOCs στα ακόρεστα χώματα που περιέχει λίγο ακίνητο ύδωρ μπορεί να μιμηθεί από ένα πρότυπο που λογαριάζει μόνο για την αξονική διασπορά και υποθέτει την τοπική ισορροπία. Εάν η ροή αέρα είναι χαμηλή ή η στήλη είναι κοντή, κατόπιν ένα τέλειο πρότυπο μίξης μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να προβλέψει την οργανική χημική συμπεριφορά. Εάν το χώμα αθροίζεται, τότε ο συνδυασμός διασποράς στο ακίνητο ύδωρ και η αύξηση στην υγρή διασπορά λόγω της μείωσης στο S θα ελέγξει τη χημική διάδοση, και η

διάχυση αερίου μπορεί να είναι μηδαμινή. Εντούτοις, η καθυστέρηση λόγω της αεριοποίησης/διάλυσης πρέπει ακόμα να εξεταστεί. Λόγω της σημασίας της υγρής διασποράς στα ακόρεστα χώματα και της έλλειψης συσχετισμών που προβλέπουν ακριβώς τη διασπορά, περισσότερη εργασία απαιτείται στην ανάπτυξη των προφητικών εξισώσεων. Δεδομένου ότι φαίνεται ότι το ποσοστό αεριοποίησης/διάλυσης VOCs στα χώματα είναι γρήγορο, λίγη προσπάθεια πρέπει να χρησιμοποιηθεί στην ποσότητα αυτής της διαδικασίας. Περισσότερη εργασία απαιτείται για να ελέγξει την επίδραση του εδαφολογικού τύπου, του πορώδους, και της περιεκτικότητας σε υγρασία στη διάχυση αερίου. Επιπλέον, μπορεί να είναι σημαντικό να μετρηθούν οι σταθερές Henry και οι ικανότητες προσρόφησης στα ακόρεστα χώματα. Τέλος, το CDFDAM εμφανίζεται να είναι σε θέση να μιμηθεί και να προβλέψει μερικές φορές τη χημική μετακίνηση στα ομοιόμορφα, αθροισμένα χώματα για μια μικρή σειρά των βαθμών κορεσμού, ροής, και θερμοκρασίας. Περισσότερη εργασία είναι απαραίτητη για να καθορίσει τα όριά της.

5-6 ΑΝΑΓΝΩΡΙΣΗ

Αυτό το υλικό είναι βασισμένο στην εργασία που υποστηρίζεται από το National Science Foundation under Grant CEE-8501395, the Environmental Protection Agency under Grant R809464-01-0, και από το Water and Waste Management Program of the Biosource Institute, Michigan Technological University. Οποιοσδήποτε απόψεις, διαπιστώσεις, και συμπεράσματα ή συστάσεις που εκφράζονται σε αυτήν την δημοσίευση είναι εκείνες των συντακτών και δεν απεικονίζουν απαραίτητως τις απόψεις του National Science Foundation, the Environmental Protection Agency, or Michigan Technological University. Οι συντάκτες επίσης με ευγνωμοσύνη αναγνωρίζουν τις

συμβουλές των Dr. John C. Crittenden, καθηγητής της αστικής και περιβαλλοντικής εφαρμοσμένης μηχανικής, Michigan Technological University.

6 Μη Ισορροπημένη Μεταφορά Οργανικών Μολυσματικών Παραγόντων σε Υπόγεια Νερά

Πανεπιστήμιο Στάνφορντ

Στάνφορντ, Καλιφόρνια

Ένα σημαντικό πρόβλημα στο περιβάλλον περιλαμβάνει την παρείσφρηση των οργανικών μολυσματικών παραγόντων στις προμήθειες υπόγειων νερών. Προκειμένου να διορθωθεί τέτοια μόλυνση, πρότυπα μεταφορών διαλυτής ουσίας που μπορούν να προβλέψουν τη συμπεριφορά αυτών των χημικών ουσιών σε ένα φυσικό σύστημα υπόγειων νερών πρέπει να αναπτυχθούν. Αυτά τα πρότυπα πρέπει ακριβώς να ενσωματώσουν τους μηχανισμούς που περιγράφουν την προσρόφηση και την εκρόφηση των οργανικών μολυσματικών παραγόντων σε και από τη στερεά μήτρα.

Αν και υπάρχει μια αυξανόμενη συνειδητοποίηση ότι η κινητική της προσρόφησης και της εκρόφησης μπορούν συχνά να παίζουν μεγάλο ρόλο στις μεταφορές μολυσματικών παραγόντων, τα πρότυπα που υποθέτουν έναν χωρισμό ισορροπίας είναι λιγότερο σύνθετα, απαιτούν λιγότερες παραμέτρους για να υπολογιστούν, και οι λύσεις τους λαμβάνονται ευκολότερα. Σε ορισμένες περιπτώσεις, εντούτοις, ένα πρότυπο μεταφορών ισορροπίας μπορεί να θυσιάσει σημαντική ακρίβεια σχετικά με ένα πιο κατάλληλο πρότυπο μη ισορροπίας.

Αυτό το κεφάλαιο θεωρείτε ως αναθεώρηση πολλών πρόσφατων ευρημάτων σε διαμόρφωση οργανικών μεταφορών όσον αφορά τις διαδικασίες προσρόφησης. Περιλαμβάνει μια περιγραφή των προτύπων ισορροπίας και μη ισορροπίας, καθώς επίσης και τις μεθόδους για τις αποκλίσεις των αντίστοιχων αποτελεσμάτων τους. Οι επιπτώσεις των

μελετών που συζητούνται μέσα στο κεφάλαιο είναι ότι η προσρόφηση μπορεί να χαρακτηριστεί, σε πολλές περιπτώσεις, από ένα μέρος των περιοχών προσρόφησης που κυβερνάται από τις γρήγορες κινητικές καθώς επίσης και μια που κυβερνώνται με τις διαδικασίες ποσοστού που είναι μεγέθη πιο αργά. Όπως μερικές από τις μελέτες έδειξαν, μπορεί συχνά να είναι αρμόζον να περιγράψει τη λήψη και απελευθέρωση από αυτό το πιο αργό μέρος από έναν διαχυτικό μηχανισμό. Κάποια πρόσφατη εργασία έδειξε ότι η διάχυση μπορεί να είναι σημαντική όχι μόνο για συνάθροιση εδαφολογικών μορίων, αλλά και στο επίπεδο αρχικών εδαφολογικών σιταριών που εμφανίζεται ως τεμάχια βράχου ή άλλες μικροπορώδη δομές. Η χρήση αυτού που έχει γίνει γνωστό ως τοπική υπόθεση ισορροπίας (LEA) έχει τεκμηριωθεί καλά πρόσφατα από τους Valocchi (1985), Bahr και Rubin (1987), τους Grove και Stollenwerk (1987), και άλλους. Αναθεωρείται εδώ, εντούτοις, ως βάση για μια καλύτερη κατανόηση της συζήτησης μη - ισορροπημένης μεταφοράς στα ακόλουθα τμήματα.

Ο Valocchi (1985) περιέγραψε το LEA στα πλαίσια ενός μολυσμένου συστήματος υπόγειων νερών που διαμορφώθηκε ως συνεχές πορώδες μέσο, σημειώνοντας ότι μια ακριβέστερη περιγραφή των διαδικασιών προσρόφησης σε ένα τέτοιο σύστημα σχετικά απαιτεί εκτίμηση δεσμίδων χαρτιού στο μικροσκοπικό επίπεδο. Αν και μια λεπτομερής μικροσκοπική περιγραφή ενός φυσικού συστήματος υπόγειων νερών δεν είναι δυνατή, είναι ακόμα σημαντικό ότι όλες οι ενδεχομένως σχετικές μικροσκοπικές διαδικασίες εξετάζονται και, εάν σημαντικές στη μεταφορά τομέα- κλίμακα, διαμορφώνονται κατάλληλα. Κάτω από το LEA, η ισορροπία υποτίθεται ότι υπήρξε σε κάθε σημείο στο διάστημα μεταξύ διαλυμένης διαλυτής ουσίας, που συνδέονται με την υγρή φάση, και διαλυτή ουσία που συνδέεται, μέσω της προσρόφησης, με τις στερεές φάσεις του μέσου. Αυτή η υπόθεση μπορεί

να είναι κατάλληλη εάν οι μικροσκοπικές διαδικασίες προχωρούν γρήγορα όσον αφορά το μαζικό ρευστό ποσοστό ροής. Τα κριτήρια για την παραγωγή τέτοιων συγκρίσεων ποσοστού για να αξιολογήσουν την ισχύ του LEA εξετάζονται στα εξής τμήματα. Κατ' αρχάς, είναι σημαντικό για να κερδίσει μια κατανόηση των διαφορετικών τύπων ισορροπημένων σχέσεων που συνήθως επικαλούνται.

Οι σχέσεις ισορροπίας που χρησιμοποιούνται συνήθως για να διαμορφώσουν την προσρόφηση σε μεταφορά διαλυτής ουσίας αποτελείται από μια αλγεβρική έκφραση που αφορά την απορροφημένη φάση συγκέντρωσης στη διαλυμένη φάση συγκέντρωσης. Αυτή η έκφραση περιγράφει τον ισόθερμο προσρόφησης της διαλυτής ουσίας με τη στερεά μήτρα. Η τεχνική για ένα πρόβλημα μεταφορών διαλυτής ουσίας με το LEA είναι απλή, όπως παρουσιάζεται εδώ με γενικευμένη μορφή για ένα πρόβλημα που περιλαμβάνει μια ενιαία διαλυτή ουσία, C (M/L^3), και η απορροφημένη φάση του, S (M/M). Η εξίσωση μεταφοράς που χρησιμοποιείτε συνήθως είναι μια εξίσωση μετατόπισης-διασποράς που, ως τμήμα της γενικής μαζικής ισορροπίας, περιλαμβάνει μια έκφραση για να αποτελέσει τις αλλαγές στην απορροφημένη φάση (S).

Σε μια διάσταση

$$q \frac{\partial C}{\partial t} = -v \frac{\partial C}{\partial x} + D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - r_b \frac{\partial S}{\partial t} \quad [1]$$

Εδώ, v είναι η μέση ταχύτητα του υγρού, (L/T). D είναι ο διαμήκης συντελεστής υδροδυναμικής διασποράς, (L^2/T). r_b είναι το φαινόμενο ειδικό βάρος των πορώδων μέσων (M/L^3). Και θ είναι το πορώδες ή η περιεκτικότητα σε νερό, (-). Αυτή η εξίσωση είναι συνδεδεμένη με τη γενικευμένη αλγεβρική έκφραση ισορροπίας

$$S=f(C). \quad [2]$$

Υιοθετώντας τον κανόνα αλυσίδων και συνδυάζοντας την εξ.[1] και την διαφοροποιημένη μορφή της εξ.[2], η τελική μορφή της εξίσωσης μεταφοράς ισορροπίας λαμβάνεται

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = -v \frac{\partial C}{\partial x} + D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad [3]$$

Στην εξ.[3], R είναι ο παραγοντας καθυστέρησης, ο οποίος ορίζεται ως

$$R = 1 + \frac{r_b}{q} \frac{\partial S}{\partial C} \quad [4]$$

Για τις μη πολικές οργανικές διαλυτές ουσίες, η συνηθέστερα χρησιμοποιούμενη συνθήκη ισορροπίας περιγράφεται από έναν γραμμικό ισόθερμο προσρόφησης. Σε αυτόν τον όρο, η απορροφημένη φάση συγκέντρωσης είναι ομοιόμορφα ανάλογη προς τη φάση συγκέντρωσης ρευστού. Η σταθερά αναλογικότητας αναφέρεται ως διανομή ή συντελεστής χωρισμού (K_d) όπου

$$S = K_d C \quad [5]$$

$$\frac{\partial S}{\partial C} = K_d \quad [6]$$

Ο συντελεστής χωρισμού μπορεί να αφορά τις ιδιότητες ενός δεδομένου συστήματος ουσίας-ροφητήρων. Συσχετίζεται συνήθως με το μέρος του οργανικού C, f_{oc} , της εδαφολογικής μήτρας, και του

συντελεστή χωρισμάτων οκτανόλης-ύδατος, K_{ow} , της οργανικής διαλυτής ουσίας. Οι λεπτομέρειες της θεωρίας του χωρισμού αντιμετωπίζονται εκτενώς στα κεφάλαια 1 (Chiou) και 2 (Hassett & Banwart) σε αυτό το βιβλίο, και δεν θα αναθεωρηθούν εδώ.

Η εφαρμογή του γραμμικού συντελεστή χωρισμού στη διαμόρφωση ισορροπίας οδηγεί σε έναν σταθερό παράγοντα καθυστέρησης. Άλλες εκφράσεις, όπως εκείνες που περιγράφουν οι ισόθερμες των Freundlich και Langmuir, έχουν χρησιμοποιηθεί στην εξ. 5. Αυτές οι ισόθερμες είναι μη γραμμικές και έχουν χρησιμοποιηθεί πρώτιστα ως εμπειρικά μέσα των στοιχείων προσρόφησης που δεν περιγράφονται με το γραμμικό χωρισμό (δηλ., από έναν ισορροπημένο συντελεστή διανομής που είναι σταθερός, ανεξάρτητα από τη διαλυμένη συγκέντρωση).

6-2 ΜΗ ΙΣΟΡΡΟΠΗΜΕΝΑ ΠΡΟΤΥΠΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ

Υπάρχουν περιπτώσεις στις οποίες η ισορροπία δεν επιτυγχάνεται αρκετά γρήγορα όσον αφορά την μεταφορά μετατόπισης για να επιτρέψει τη χρήση του LEA. Σε τέτοιες περιπτώσεις, η προσρόφηση δείχνει να περιορίζεται από κάποιο χημικό ποσοστό αντίδρασης ή φυσική αντίσταση μαζικής μεταφοράς. Η χημική μη ισορροπία χαρακτηρίζεται γενικά ως αντιστρέψιμη και διατεταγμένη στην αρχή, αν και δεν υπάρχει καμία αποφασιστική τεκμηρίωση των πραγματικών χημικών μηχανισμών που περιλαμβάνονται στις περισσότερες κάτω από την επιφάνεια καταστάσεις. Οι περιορισμοί ποσοστού λόγω των σχετικά αργών ποσοστών μαζικής μεταφοράς μπορούν να είναι άλλη πηγή μεταφοράς μη ισορροπίας, και υπάρχει ένα αυξανόμενο σώμα πειραματικών στοιχείων που προτείνουν ότι διαχυτικοί περιορισμοί της

μαζικής μεταφοράς μπορεί συχνά να είναι σημαντικοί. Αυτά τα στοιχεία συζητούνται εν συντομία σε ένα πιο πρόσφατο τμήμα αυτού του κεφαλαίου. Μια συνοπτική αναθεώρηση του χημικού και φυσικού μη ισορροπημένου πρότυπου δοχείων παρέχονται στα επόμενα τμήματα.

6-2.1 Χημικά πρότυπα μη ισορροπίας

Τα εμπειρικά αρχικά διατεταγμένα πρότυπα ποσοστού έχουν συζητηθεί από διάφορους συντάκτες (Lapidus & Amundson, 1952 Oddson et Al, 1970 Lindstrom et Al, 1971 Lindstrom & Narasimhan, 1973 Davidson & McDougal, 1973 Selim et Al, 1977 Cameron & Klute, 1977 Valocchi, 1985). Αν και οι σχέσεις της υψηλότερης διάταξης είναι δυνατές, συνήθως το απλό αρχικά διατεταγμένο πρότυπο ποσοστού χρησιμοποιείται. Αυτό αποφεύγει την περιττή περιπλοκή των προβλημάτων στην οποία, χαρακτηριστικά, λίγα είναι γνωστά για τις πραγματικές κινητικές.

Σε ένα αρχικό πρότυπο αντίδρασης το ποσοστό προσρόφησης ($\partial S/\partial T$) στη γενική εξίσωση (εξ. [1]) μεταφοράς περιγράφεται από μια γραμμική πρώτη έκφραση

$$\frac{\partial S}{\partial t} = K_{F'} \frac{q}{r_b} C - K_{r'} S \quad [7]$$

όπου $K_{F'}$ και $K_{r'}$ είναι ο μπροστινός και αντίστοχος συντελεστής ποσοστού (T^{-1}) της αντίδρασης προσρόφησης. Σημειώστε ότι, στην περίπτωση της γραμμικής προσρόφησης οι $K_{F'}$ και $K_{r'}$ συνδέονται με την σχέση

$$K_d = \frac{K_{F'}}{K_{r'}} \quad [8]$$

Το χημικό αρικά διατεταγμένο πρότυπο ποσοστού έχει λάβει σχετικά λίγη προσοχή μεταξύ των εναλλακτικών προτύπων μη ισορροπίας. Ο Cameron και Klute (1977) εξέτασαν τα αποτελέσματα του να συνδυάσουν ένα πρότυπο ισορροπίας με μη - ισορροπημένο πρότυπο. Αυτό το προκύπτον πρότυπο βρέθηκε για να είναι ικανό να περιγράψει την παρατηρηθείσα συμπεριφορά, αλλά διατήρησε τρεις εμπειρικούς παραμέτρους συναρμολογήσεων (δηλ., οι μπροστινοί και αντίστροφοι συντελεστές ποσοστού, και ο συντελεστής ισορροπίας). Χωρίς την υπόθεση ενός μηχανισμού, αυτές οι παράμετροι δεν θα μπορούσαν να είναι ανεξάρτητα υπολογισμένες.

Διάφοροι συντάκτες έχουν επεκτείνει το αρχικά διατεταγμένο πρότυπο, κατά τρόπο παρόμοιο με αυτόν του Cameron και Klute, για να περιλάβουν ένα μέρος των περιοχών προσρόφησης που εξισορροπούν γρηγορότερα (Rao et al, 1979, Nkedi- Kizza et al, 1984). Το προκύπτον πρότυπο ποσοστού αναφέρεται συχνά ως πρότυπο δύο-περιοχών. Σε αυτό το πρότυπο, η προσρόφηση περιγράφεται στον έναν από τους δύο τύπους. Τύπος 1 η προσρόφηση εμφανίζεται επί των τόπων που κυβερνώνται από όλη την έκφραση ισορροπίας, ενώ ο τύπος 2 η προσρόφηση εμφανίζεται επί των τόπων που κυβερνώνται από μια αρχικά διατεταγμένη έκφραση ποσοστού. Συχνά, μια γραμμική έκφραση ισορροπίας χρησιμοποιείται για να περιγράψει τις περιοχές τύπου 1. Σε αυτήν την περίπτωση, η ανάπτυξη του προτύπου αρχίζει με δύο εκφράσεις ισορροπίας περιγράφοντας τους δύο τύπους προσρόφησης, τους S1 και S2

$$S_1 = f K_d C \quad [9]$$

Και

$$S_2 = (1-f) K_d C$$

Όπου f είναι το μέρος όλων των περιοχών που είναι Τύπου 1. Αφού οι περιοχές Τύπου 1 υποθέτεται ότι είναι σε ισορροπία, έχουμε ότι

$$\frac{\partial S_1}{\partial t} = fK_d \frac{\partial C}{\partial t} \quad [10]$$

Οι περιοχές Τύπου 2 περιγράφονται από την αρχική γραμμική έκφραση

$$\frac{\partial S_2}{\partial t} = a[(1-f)K_d C - S_2] \quad [11]$$

Για την προσρόφηση 2 περιοχών με γραμμική ισορροπία και αρχικά διατεταγμένη κινητική, η εξίσωση μεταφοράς γίνεται

$$R_1 \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} - \frac{r_b}{q} \frac{\partial S_2}{\partial t} \quad [12]$$

όπου $\frac{\partial S_2}{\partial t}$ δίνεται από την εξ. [11] και R_1 είναι ο παράγοντας καθυστέρησης που εξαρτάται από την ισορροπημένη έκφραση προσρόφησης για περιοχές Τύπου 1. Αυτό είναι

$$R_1 = 1 + \frac{fr_b K_d}{q} \quad [13]$$

Διάφοροι συντάκτες έχουν εξετάσει την εφαρμογή των χημικών κινητικών προτύπων σε περιπτώσεις όπου η προσρόφηση ισορροπίας περιγράφεται από τους ισόθερμους των Freundlich, και για την

περίπτωση μιας περιοχής (π.χ., Davidson & McDougal, 1973) και για την περίπτωση δύο-περιοχών (π.χ., Rao et Al, 1979).

6-2.2 Φυσικά μη ισορροπημένα πρότυπα

Με την υπόθεση ενός ποσοστό-περιοριστικού μηχανισμού της φυσικής μάζας μεταφοράς, τα προκύπτοντα πρότυπα μπορούν είτε να είναι αρκετά παρόμοια με προηγουμένως συζητημένα (εάν η αρχικά διατεταγμένη μαζική μεταφορά υποτίθεται), ή αρκετά πιά σύνθετα (εάν η διάχυση στις ακίνητες περιοχές της υποτιθέμενης γεωμετρίας πρόκειται να διαμορφωθούν). Τα περισσότερα από αυτά τα πρότυπα είναι βασισμένα σε μια περιγραφή δύο-ζωνών ενός πορώδους μέσου, με τη μεταφορά στην κινητή ζώνη που κυβερνάται από την εξίσωση μετατόπισης-διασποράς (Eq. [3]) με τον παράγοντα καθυστέρησης που ρυθμίζεται (όπως σε Eq. [13]) να υπολογισθεί μόνο για την κινητή προσρόφηση ζώνης. Ο τρόπος στον οποίο το ποσοστό μεταφοράς εξετάζεται στην ακίνητη ζώνη καθορίζει την πολυπλοκότητα του προτύπου. Η πιο σύνθετη προσέγγιση είναι μια που θεωρεί τη μεταφορά της διαλυτής ουσίας μέσα στην ακίνητη περιοχή διάχυσης, και στην οποία η γεωμετρία της ακίνητης ζώνης πρέπει να εξεταστεί. Μια δεύτερη διατύπωση προσεγγίζει η ακίνητη περιοχή ως εντελώς μικτή ζώνη, και η μαζική μεταφορά πέρα από την κινητή-ακίνητη διεπαφή περιγράφονται από μια αρχικά διατεταγμένη έκφραση. Και οι δύο παραλλαγές, η αρχικά διατεταγμένη μαζική μεταφορά και τα πρότυπα διάχυσης, έχουν λάβει την προσοχή στην πρόσφατη εργασία και θα αναθεωρηθούν εδώ.

Είναι επίσης δυνατό να θεωρηθούν ένας αρχικά διατεταγμένος μηχανισμός (που συνδέονται με τη μαζική μεταφορά μέσω ενός στρώματος ορίου που περιβάλλει την ακίνητη ζώνη) και ένας

μηχανισμός διάχυσης (εσωτερικός στην ακίνητη ζώνη) ως αντιστάσεις στη σειρά. Διάφοροι συντάκτες έχουν εξετάσει αυτόν τον τύπο προτύπου (Crittenden et Al, 1986 Miller & Weber. 1986). και εξετάζεται περαιτέρω στην παράγραφο 16-3.3.

6-2.3 Πρότυπα διάχυσης

Η προσομοίωση μεταφορών που χρησιμοποιεί το πρότυπο διάχυσης συνδέει το δεύτερο νόμο του Fick της διάχυσης, μια δεύτερα διατεταγμένη διαφορική εξίσωση, με την εξίσωση μετατόπισης - διασποράς. Όπως προηγουμένως σημειώνεται, η λύση του προβλήματος πρέπει να προσαρμοστεί στη γεωμετρία της ακίνητης περιοχής.

Τα διάχυτα-βασισμένα μη ισορροπημένα πρότυπα μπορούν επίσης να θεωρηθούν ως πρότυπα δύο -περιοχών με την προσρόφηση ισορροπίας που υποτίθεται ότι κυβέρνησαν τη συμπεριφορά της διαλυτής ουσίας στις περιοχές όπου οι στερεές περιοχές προσρόφησης έρχονται σε επαφή με το κινητό νερό. Η εξίσωση που περιγράφει την μετατόπιση-διασπορά με μια απορροφημένη διαλυτή ουσία, Eq. [3], ισχύει επομένως ακόμα για την κινητή ζώνη, αλλά μια αλλαγή της σημείωσης είναι απαραίτητη για να προσαρμόσει τη μαζική μεταφορά σε μια ακίνητη φάση. Κατά τρόπο παρόμοιο με αυτόν που χρησιμοποιείται με το χημικό πρότυπο δύο-περιοχών (βλ. Eq. [12]), οι μεταβλητές πρέπει να διευκρινιστούν όπως εφαρμόζονται είτε στην κινητή (m) είτε την ακίνητη ζώνη (im). Με τη γραμμική προσρόφηση, η μέση απορροφημένη συγκέντρωση στην ακίνητη ζώνη μπορεί να αφορά τη μέση ακίνητη υδάτινη συγκέντρωση, C_{IM} μέσω ενός ακίνητου παράγοντα καθυστέρησης περιοχών, R_{im} , που καθορίζεται αργότερα. Με αυτή την προσθήκη και με τη νέα σημείωση η εξίσωση μεταφορών για μια

απορροφούμενη διαλυτή ουσία σε ένα πορώδες μέσο που αποτελείται από δύο ζώνες γίνεται

$$q_m R_m \frac{\partial C_m}{\partial t} + q_{im} R_{im} \frac{\partial C_{im}}{\partial t} = q_m D \frac{\partial^2 C_m}{\partial x^2} - q_m \frac{\partial C_m}{\partial x} \quad [14]$$

Στην εξίσωση 14, το D αντιπροσωπεύει το συντελεστή κινητής ζώνης διαμήκης διασποράς (L^2T^{-1}). τα R_m και R_{im} αντιπροσωπεύουν τον κινητό και ακίνητο παράγοντα καθυστέρησης περιοχών που έχουν οριστεί (π.χ. Genuchten & Wierenga) ως

$$R_m = 1 + \frac{f r K_d}{q_m}$$

$$R_{im} = 1 + \frac{(1-f) r K_d}{q_{im}}$$

όπου f είναι το μέρος της προσρόφησης στις περιοχές δίπλα στο κινητό νερό.

Η εξίσωση [14] πρέπει να συνδεθεί με το δεύτερο νόμο του Fick της διάχυσης για να ολοκληρώσει το πρότυπο. Είναι σ' αυτό το στάδιο της πρότυπης διατύπωσης ότι η υπόθεση της συγκεκριμένης γεωμετρίας γίνεται απαραίτητη. Υποθέτοντας σφαιρικές ακίνητες ζώνες ακτίνας β , το C_{IM} μπορεί να οριστεί ως μια υπολογισμένη κατ' όγκο συγκέντρωση

$$C_{im}(x, t) = \frac{3}{b^3} \int_0^b r^2 C_a(r, x, t) dr \quad [17]$$

όπου το C_a περιγράφει τη συγκέντρωση σε ένα σημείο μέσα στην ακίνητη ζώνη σε ένα δεδομένο σημείο στο πορώδες μέσο, σε μία δεδομένη στιγμή. Η εξίσωση που κυβερνά τη μεταφορά μέσα στην ακίνητη ζώνη είναι νόμος του Fick μέσα σε μια σφαίρα (παράγραφος 16-4.1), που γράφεται από την άποψη του C_a .

$$R_{im} \frac{\partial C_a}{\partial t} = \frac{D_p}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_a}{\partial r} \right) \quad 0 \leq r \leq b \quad [18]$$

όπου D_p είναι ο αποτελεσματικός συντελεστής διάχυσης πόρων στο ακίνητη υδάτινη φάση (παράγραφος 16-4.1), $[L^2T^{-1}]$. Η αξία D_p εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά και της διαλυτής ουσίας και της ακίνητης ζώνης, και μερικές φορές περαιτέρω καθορίζεται από την άποψη του μαζικού υγρού συντελεστή διάχυσης της διαλυτής ουσίας, και των παραγόντων για να αποτελέσει το στερικά εμπόδιο, tortuosity, και τη διανομή πόρου-μεγέθους. Η παράγραφος 16-4.1 παρέχει την περαιτέρω λεπτομέρεια σχετικά με τις παραμέτρους και την ονοματολογία που έχουν αναπτυχθεί για να περιγράψουν τη διαμοριακή διάχυση.

Οι εξισώσεις [14], [17], και [18] πρέπει να λυθούν ταυτόχρονα με τους κατάλληλους αρχικούς και όρους ορίου. Μονοδιάστατες αναλυτικές λύσεις του προτύπου διάχυσης έχουν προέλθει από έναν περιορισμένο αριθμό όρων, όπως σφαιρικός, ορθογώνιος, και κυλινδρικός υποτιθέμενες γεωμετρικές δοκιμές της ακίνητης ζώνης. Μια περίληψη των λύσεων στη μονοδιάστατη μεταφορά για αυτή την διαφορετική ακίνητη γεωμετρία φάσης παρέχεται από τον Genuchten (1985). Ο Goltz (1986) παρουσίασε μια τρισδιάστατη λύση στη μεταφορά κλίμακα πεδίου με τη διαχυτική μη ισορροπία για διάφορες γεωμετρίες. Η μεθοδολογία και οι λύσεις για τους διάφορους όρους ορίου είναι μάλλον περιλαμβανόμενη και μη χρησιμοποιούμενοι εδώ.

Μια υπόθεση της αρχικά διατεταγμένης φυσικής μαζικής μεταφοράς μπορεί να χρησιμοποιηθεί για απλούστευση του πρότυπου διάχυσης. Αυτό το αρχικά διατεταγμένο πρότυπο συζητείται παρακάτω.

6-2.4 Αρχικά διατεταγμένο πρότυπο ποσοστού

Το αρχικά διατεταγμένο πρότυπο ποσοστού περιγράφει ένα πορώδες μέσο δύο-ζωνών στο οποίο η πλήρης μίξη υπάρχει μέσα στην ακίνητη περιοχή. Ένα αρχικά διατεταγμένο ποσοστό έκφρασης κάνει απολογισμό για τη διαχυτική μεταφορά της διαλυτής ουσίας από την κινητή στην ακίνητη ζώνη. Η γραμμική προσέγγιση κατευθυντήριας δύναμης, όπως καλείται συχνά η υπόθεση, απλοποιεί πολύ τη λύση του προτύπου. Η αρχικά διατεταγμένη έκφραση ποσοστού δίνεται από τους Genuchten και Wierenga (1976a, b)

$$q_{im} R_{im} \frac{\partial C_{im}}{\partial t} = a(C - C_{im}) \quad [19]$$

όπου το a είναι ένας εμπειρικός συντελεστής μαζικής μεταφοράς, (T^{-1}), ο οποίος εξαρτάται με κάποιο τρόπο από το συντελεστή διάχυσης και τη γεωμετρία της ακίνητης ζώνης. Αυτή η έκφραση, που συνδέεται με την Εξ. [14], διευκολύνει την κατάλληλη λύση της εξίσωσης μεταφορών, αλλά εις βάρος της θυσίας της ακαμψίας της ακριβούς αντιπροσώπευσης και της γεωμετρικής ιδιομορφίας. Διάφοροι συντάκτες έχουν δείξει ότι το αρχικά διατεταγμένο πρότυπο μπορεί, σε ορισμένες περιπτώσεις, να

προσεγγίσει πολύ μια αυστηρότερη λύση βασισμένη στη διάχυση (π.χ., Rao et Al, 1980a, β, Genuchten, 1985 Goltz, 1986). Στην περίπτωση ενός γραμμικού ισόθερμου προσρόφησης, το αρχικά διατεταγμένο πρότυπο μαζικής μεταφοράς είναι από μαθηματική άποψη ισοδύναμο με ένα αρχικά διατεταγμένο αντιστρέψιμο κινητικό πρότυπο. Nkedi-Kizza και λοιποί (1984) επεξήγησαν αυτό το σημείο μέσω πανομοιότυπων καμπυλών τακτοποιήσεων των πειραματικών σημαντικών καμπυλών.

6-3 ΚΑΘΙΕΡΩΣΗ ΤΗΣ ΔΥΝΑΤΟΤΗΤΑΣ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ ΤΗΣ ΤΟΠΙΚΗΣ ΥΠΟΘΕΣΗΣ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ

6-3.1 Η μέθοδος SKIT

Παρουσιασμένος από τους Bahr και Rubin (1987), ο χωρισμός των κινητικά επηρεασμένων όρων, ή η μέθοδος SKIT, περιλαμβάνει μια άμεση σύγκριση των ισορροπημένων και μη ισορροπημένων προτύπων μεταφοράς. Οι μη ισορροπημένοι όροι είναι απομονωμένοι ως κρίσιμοι σχηματισμοί ομάδας των αδιάστατων παραμέτρων που ελέγχουν κατά ένα μεγάλο μέρος την προσέγγιση ενός μη ισορροπημένου προτύπου στη συμπεριφορά LEA-τύπων. Ο αλγόριθμος της μεθόδου SKIT περιγράφεται καλύτερα με ένα παράδειγμα, για το οποίο η περίπτωση ενός αρχικά διατεταγμένου αντιστρέψιμου προτύπου προσρόφησης, όπως οι Bahr και Rubin (1987) παρουσίασαν, επιλέγεται.

Η διατύπωση LEA για τη σύγκριση σε αυτήν την άσκηση είναι ίδια με αυτήν που περιγράφεται στο προηγούμενο τμήμα προτύπων ισορροπίας. Η απορροφημένη συγκέντρωση υποτίθεται ότι περιγράφηκε από έναν γραμμικό ισόθερμο, και αυτή η ισορροπημένη σχέση διαφοροποιείται και αντικαθίσταται στην εξίσωση μαζικής ισορροπίας. Με τον κατάλληλο καθορισμό του παράγοντα καθυστέρησης, η εξίσωση είναι ίδια με την Εξ.[3].

Το πρότυπο μη ισορροπίας είναι το αρχικά διατεταγμένο πρότυπο αντίδρασης που περιγράφεται προηγουμένως, και αποτελείται από τις δύο εξισώσεις μαζικής ισορροπίας

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} - \frac{K_f}{q} C + \frac{K_r}{q} S \quad [20]$$

και

$$r_b \frac{\partial S}{\partial t} = K_f C - K_r S \quad [21]$$

Σημειώστε ότι, μετά από τους Bahr και Rubin (1987), οι ακόλουθοι μετασχηματισμοί των συντελεστών ποσοστού έχουν γίνει

$$K_f [T^{-1}] = \frac{K_f [T^{-1}]}{q} \quad [22]$$

$$K_f [T^{-1}] = \frac{K_f [T^{-1}]}{r_b} \quad [23]$$

Σαν πρώτο βήμα της μεθόδου SKIT, μια ρητή έκφραση για την απορροφημένη συγκέντρωση S λαμβάνεται με την εκ νέου ρύθμιση της Εξ. [20]

$$S = \frac{q}{K_r} \left(\frac{\partial C}{\partial t} - D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + v \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \frac{K_f}{K_r} C \quad [24]$$

Αυτή η έκφραση για το S διαφοροποιείται έπειτα όσον αφορά το χρόνο και αντικαθίσταται στη γενική εξίσωση της μετατόπισης-διασποράς με την απορρόφηση της διαλυτής ουσίας, Εξ. 1. Η προκύπτουσα εξίσωση

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D}{R} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{v}{R} \frac{\partial C}{\partial x} - \frac{1}{\frac{K_f}{q} + \frac{K_r}{r_b}} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial C}{\partial t} - D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + v \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad [25]$$

αναφέρεται ως διατύπωση μεταφορών SKIT του προτύπου. Με την εκ νέου ρύθμιση και μη διαστασιοποίηση, οι Bahr και Rubin παράγουν την ακόλουθη μορφή για την εξίσωση μεταφορών

$$\frac{\partial C^*}{\partial T} = \frac{1}{P_e} \frac{\partial^2 C^*}{\partial X^2} - \frac{\partial C^*}{\partial X} - \frac{1}{Da1 + Da2} \left(\frac{1}{1 + \frac{Da1}{Da2}} \frac{\partial C^*}{\partial T} - \frac{1}{P_e} \frac{\partial^2 C^*}{\partial X^2} + \frac{\partial C^*}{\partial X} \right) \quad [26]$$

όπου το Pe είναι ο αριθμός Peclet, το $Pe = L v / D$, και $Da1$ και $Da2$ είναι ότι οι Bahr και Rubin αναφέρουν ως τον αριθμό Damkohler 2, $Da1 = k_f L$, και αριθμός Damkohler II, $Da2 = k_r L / v$, αντίστοιχα.

Η εξίσωση [26] είναι ίδια με την αδιάστατη διατύπωση LEA, εκτός για έναν προστιθέμενο όρο (ο τρίτος όρος στο δικαίωμα), ο οποίος υποδεικνύεται ως "κινητικά επηρεασμένος όρος." Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι οι αριθμοί Damkohler είναι, εξ ορισμού, οι αναλογίες των σταθερών ποσοστού αντίδρασης στη μετατοπισμένη ταχύτητα. Αυτοί οι αριθμοί Damkohler εμφανίζονται μόνο ως αναλογία στο "διαφορικό παράγοντα," σε παρένθεση στη δεξιά πλευρά. Λόγω αυτού, ο διαφορικός

παράγοντας είναι μια λειτουργία μόνο των όρων ισορροπίας, και όχι οι σταθερές ποσοστού σχετικά με την ταχύτητα. Ο πρόσθετος παράγοντας στον κινητικά επηρεασμένο όρο είναι $1/P_D$, όπου P_D , το "πρόθεμα" ο παρονομαστής, είναι ίσος με $Da_1 + Da_2$. Αυτός ο παρονομαστής προθέματος ενσωματώνει τις πληροφορίες ποσοστού προσρόφησης που οι Bahr και Rubin πρότειναν ως γενικό κριτήριο για την ποσολόγηση της συμπεριφοράς του προτύπου όσον αφορά το LEA πρότυπο.

Προκειμένου να καθοριστούν η δυνατότητα εφαρμογής του LEA, ή η χρησιμότητα ενός προτύπου μη ισορροπίας, κάποιο μέτρο της αναχώρησης από την τοπική ισορροπία είναι απαραίτητη. Οι Bahr και Rubin επέλεξαν την αναλογία της απορροφημένης συγκέντρωσης που προβλέφθηκε από το πρότυπο μη ισορροπίας σε αυτή που θα ήταν παρούσα εάν η απορροφημένη διαλυτή ουσία ήταν στην τοπική ισορροπία με τη ρευστή συγκέντρωση φάσης. Αυτή η αναλογία που υπολογίζεται για έναν αυθαίρετα επιλεγμένο χρόνο, t , αναφέρεται ως

$$\epsilon_x(t) = \frac{S}{S_{eq}} = \frac{S}{K_d C} \quad [27]$$

έτσι ώστε, εξ ορισμού, $\epsilon_x(t)|_{EA} = 1$, και οι αναχωρήσεις από το LEA οδηγούν σε πρώην $(\tau) < 1$ για τις καταστάσεις προσρόφησης.

Το παράδειγμα από τους Bahr και Rubin αφορά τον όρο μιας συνεχούς εισαγωγής. Για αυτήν την περίπτωση, η αναλογία $\epsilon_x(t)$ παρέχει τις χρήσιμες πληροφορίες μέσα στη χρονική έκταση που αντιστοιχεί στην αυξανόμενη μερίδα της σημαντικής καμπύλης. Ένας κατάλληλος χρόνος για να αξιολογηθεί η $\epsilon_x(t)$ είναι εκείνος ο χρόνος που ανταποκρίνεται στο μέσο της σημαντικής καμπύλης, δηλαδή ο

χρόνος όταν $C(XT) = C(O, T)/2$, όπου $C(O, T)$ είναι η συγκέντρωση κοιλίσκων. Αυτή η αναλογία, $ex(7)$, καθορίζεται ως ex , το οποίο χρησιμοποιείται έπειτα για να ποσολογήσει τις αναχωρήσεις από το ένα σημείο στην περιοχή προβλήματος.

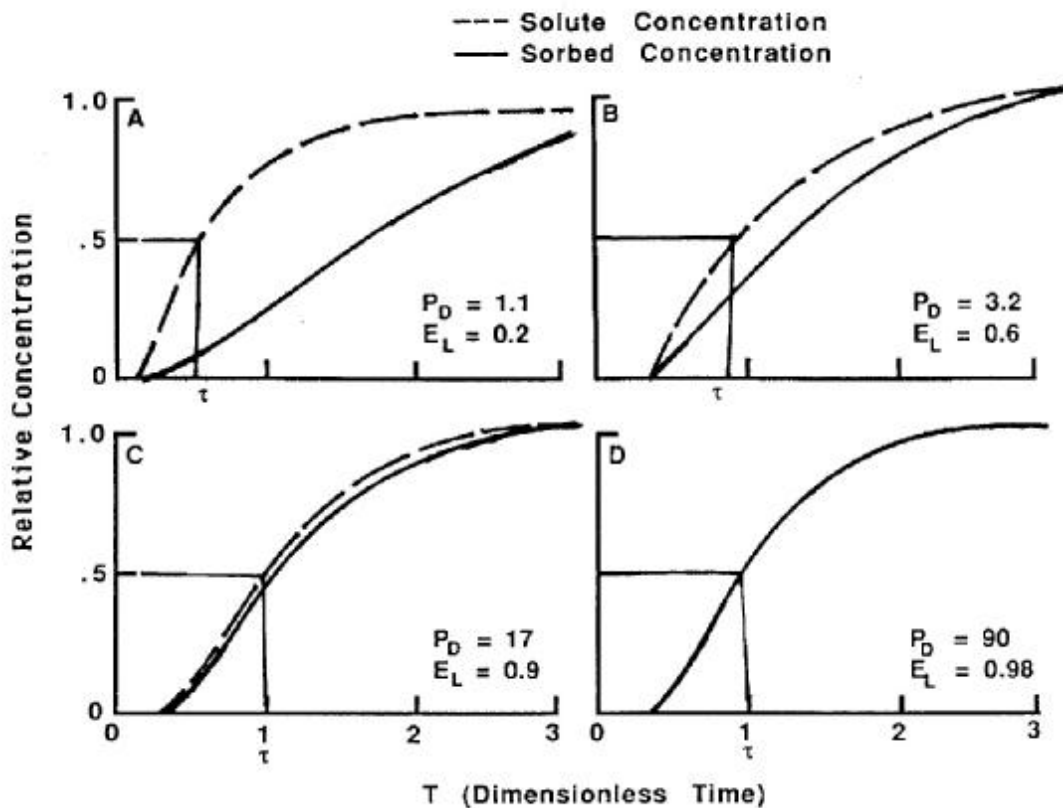
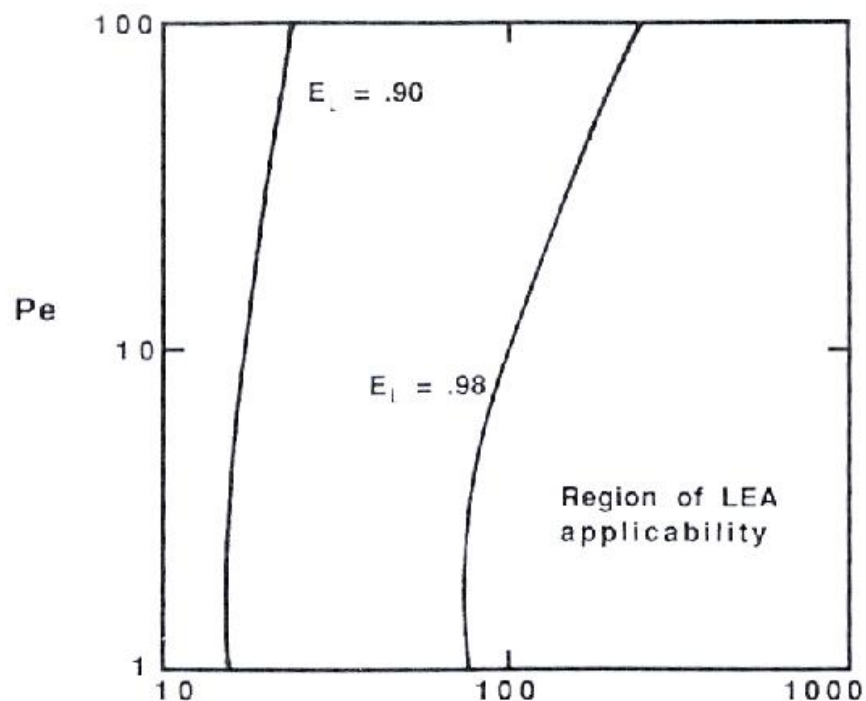


Fig. 16-1. Measure of E_L as an indicator of departure from local equilibrium of simulations with first-order reversible sorption model incorporating $Pe = 10$, $R = 2$, and the indicated values of P_D shown. Adapted from Bahr and Rubin (1987).

Το Σχήμα 16-1, προσαρμοσμένο από τους Bah, και Rubin (1987), επεξηγεί τις ιστορίες των συγκεντρώσεων στην στερεά και υγρή φάση σε ένα συγκεκριμένο σημείο, για διάφορους συνδυασμούς παραμέτρων. Επειδή οι συγκεντρώσεις είναι αδιάστατες, οι ιστορίες των απορροφημένων και διαλυμένων συστατικών πρέπει να συμπίπτουν πάντα, εάν η τοπική ισορροπία ισχύει. Όπως το σχέδιο 16-1 παρουσιάζει,

εντούτοις, κάποιοι συνδυασμοί των παραμέτρων μεταφορών οδηγούν στις σημαντικές αναχωρήσεις από την τοπική ισορροπία. Οι τιμές της E_L (δηλ., πρώην $X = L$) παρουσιάζει σειρές από 0,2 έως 0,98. Οι αναχωρήσεις είναι εμφανείς από τα διαγράμματα όπως η αδιάστατη απορροφημένη σημαντική καμπύλη καθυστερεί πίσω από αυτό των διαλυμένων ειδών σε ένα φαινόμενο συχνά καλούμενο η παρακολούθηση. Στην περίπτωση $E_L = 0,98$, αυτό φαίνεται ότι το LEA ισχύει, και ακόμη και στην περίπτωση $E_L = 0,90$, το LEA είναι μια λογική προσέγγιση.

Για το σχέδιο 16-1, η E_L υπολογίστηκε σαν P_D ($P_D = Da_1 + Da_2$) ήταν ποικίλη για το σταθερό αριθμό Peclet και καθόρισε τον παράγοντα καθυστέρησης ή το συντελεστή διανομής (αναλογία Da_1 / Da_2). Το pe και το ρ (δηλ., συντελεστής διασποράς και συντελεστής διανομής) διέφεραν επίσης από τους Bahr και Rubin, με συνέπεια την κατανόηση της E_L ως λειτουργία των τριών παραμέτρων ρ , του pe , και του ρ . Το σχήμα 16-2 επιδεικνύει ισοπληθή για $E_L = 0,98$ και $E_L = 0,90$ σε μια log-log πλοκή του αριθμού Peclet εναντίον του παράγοντα προθέματος, $P_D = Da_1 + Da_2$. Η τρίτη παράμετρος, ρ , αναφέρθηκε σαν να μην έχει επίδραση σε αυτά τα ισοπληθή για το ρ που κυμαίνεται από



1,2 έως 201. Η γραφική αντιπροσώπευση παρέχει κατάλληλα μέσα για τα αποτελέσματα των διάφορων παραμέτρων στη συμπεριφορά ενός προτύπου μη ισορροπίας όσον αφορά τη διατύπωση LEA.

Οι Bahr και Rubin έχουν εφαρμόσει τη SKIT διαδικασία σε μια ποικιλία μη ισορροπημένων μοντέλων. Ο πίνακας 16-1 αναπαράγεται εδώ για να δώσει τα παραδείγματα της κατηγορίας εκφράσεων ποσοστού για την οποία η διατύπωση SKIT ισχύει. Ουσιαστικά, μια διατύπωση SKIT μπορεί να παραχθεί για ένα πρόβλημα μεταφορών για το οποίο η εξίσωση μαζικής ισορροπίας μπορεί να παρουσιαστεί στη μορφή

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} - f(C) + g(C)e^* + e^* \quad [28]$$

όπου το e^* είναι μια αντίστροφη λειτουργία του s , η απορροφημένη συγκέντρωση, που ορίζεται ως $to e^* = h^{-1}(S)$. Επιπλέον, οι λειτουργίες f , g , και h πρέπει να είναι γνωστές και συνεχείς.

Στον πίνακα 16-1, οι αδιάστατοι νόμοι ποσοστού, μαζί με τις λειτουργίες παραμέτρου τους, τις λειτουργίες καθυστέρησης, και τους παρονομαστές προθέματος παρουσιάζονται. Ο αρχικά διατεταγμένος κινητικός νόμος ποσοστού συζητήθηκε προηγουμένως ως αρχικά διατεταγμένο χημικό πρότυπο μη ισορροπίας. Η διάχυση με το γραμμικό πρότυπο ισόθερμου αναφέρθηκε επίσης προηγουμένως μέσα στο πλαίσιο της συζήτησης του αρχικά διατεταγμένου προσεγγισμένου προτύπου διάχυσης, οι άλλοι νόμοι ποσοστού που παρουσιάζονται είναι παραλλαγές αυτών των δύο τύπων. Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι η προηγουμένως συζητημένη έκφραση ποσοστού βασισμένη στο νόμο Fick είναι απύσα από τον πίνακα. Αυτό το περισσότερο περίπλοκη έκφραση δεν μπορεί να αναλυθεί χρησιμοποιώντας τη μέθοδο SKIT.

Η διατύπωση SKIT είναι μια χρήσιμη μέθοδος για τα σημεία της αναχώρησης για ορισμένα πρότυπα από τη συμπεριφορά ισορροπίας. Είναι σχετικά απλή μέθοδος που ισχύει, αν και οι σημαντικοί αριθμοί υπολογισμών χρειάζονται για να ληφθεί μια πλοκή όπως αυτή που παρουσιάστηκε στο σχέδιο 16-2, που προσαρμόστηκε από τους Bahr και Rubin (1987). Μόλις τέτοιοι αριθμοί είναι διαθέσιμοι, εντούτοις, προσφέρουν κατάλληλα μέσα για την αξιολόγηση ενός προτύπου μη ισορροπίας όσον αφορά τους όρους του LEA. Η μέθοδος είναι περιορισμένη σε μερικές σημαντικές πτυχές, εντούτοις: (i) μπορεί να εφαρμοστεί μόνο στην κατηγορία προτύπων που κυβερνώνται από αρχικά διατεταγμένους, και ορισμένους μη γραμμικούς, νόμους ποσοστού, και (ii) επειδή η επαρκής γνώση μηχανισμών ποσοστού-ελέγχου δεν είναι συνήθως διαθέσιμη, η πρόβλεψη είναι συχνά απραγματοποίητη. Αυτός ο τελευταίος περιορισμός δεν είναι, εντούτοις, αποκλειστικά ένα χαρακτηριστικό της μεθόδου SKIT. Στην πραγματικότητα, είναι ένας περιορισμός των προτύπων μη ισορροπίας γενικά.

Table 16-1. Dimensionless parameters, retardation functions, and prefix denominators from the SKIT formulation (Bahr & Rubin, 1987).

Rate law	Dimensionless parameters	R_f	P_D
First-order kinetics	$Da1 = \frac{k_f L}{\theta V}$ $Da2 = \frac{k_r L}{\rho V}$	$1 + \frac{Da1}{Da2}$	$Da1 + Da2$
Langmuir kinetics	$Da1 = \frac{k_f \bar{c}_T L}{\theta V}$ $Da2 = \frac{k_r L}{\rho V}$ $S = \frac{\theta c_{ref}}{\rho \bar{c}_T}$	$1 + \frac{Da1}{Da2} \left[\frac{1}{1 + \frac{Da1}{Da2} SC} \right]^2$	$Da1 \left[\frac{1}{1 + \frac{Da1}{Da2} SC} \right] + Da2 \left[1 + \frac{Da1}{Da2} SC \right]$
Nonlinear kinetics	$Da1 = \frac{k_f n c_{ref}^{n-1} L}{\theta V}$ $Da2 = \frac{k_r L}{\rho V}$	$1 + \frac{Da1}{Da2} C^{n-1}$	$Da1 C^{n-1} + Da2$
Diffusion with linear isotherm	$Da = \frac{k_{mt} L}{V}$ $P_f = \frac{\rho}{\theta} K_L \bar{c}_T$	$1 + P_f$	$Da \left[1 + \frac{1}{P_f} \right]$
Diffusion with Langmuir isotherm	$Da = \frac{k_{mt} L}{V}$ $P_f = \frac{\rho}{\theta} K_L \bar{c}_T$ $S = \frac{\theta c_{ref}}{\rho \bar{c}_T}$	$1 + P_f \left[\frac{1}{1 + P_f SC} \right]^2$	$Da \left[1 + \frac{(1 + P_f SC)^2}{P_f} \right]$
Diffusion with Freundlich isotherm	$Da = \frac{k_{mt} L}{V}$ $P_f = \frac{\rho}{\theta} K_F n c_{ref}^{n-1}$	$1 + P_f C^{n-1}$	$Da \left[1 + \frac{1}{P_f C^{n-1}} \right]$

6-3.2 Ανάλυση στιγμής

Ένα άλλο κατάλληλο μέσο ποσοστοποίησης της συμπεριφορά μιας διαλυτής ουσίας σε ένα πρότυπο μεταφορών είναι να εξετάσουν τις στιγμές στο χρόνο και στο χώρο των μιμούμενων διανομών του προτύπου. Το Aris (1958) αρχικά περιέγραψε μια μέθοδο για να παραγάγει τις εκφράσεις για τις χρονικές στιγμές των σημαντικών καμπυλών συγκέντρωσης. Αυτές οι χρονικές στιγμές παρέχουν τις χρήσιμες περιγραφές της σημαντικής ανακάλυψης, και θα συζητηθούν κατωτέρω. Ένα χρήσιμο ανάλογο στη μέθοδο Aris των χρονικών στιγμών είναι μια μέθοδος χωρικών στιγμών. Αυτή η μέθοδος θα περιγραφεί επίσης.

6-3.2 Χρονικές και χωρικές στιγμές

Η ανάλυση χρονικής στιγμής έχει γίνει πρόσφατα μια κοινή διαδικασία στη μελέτη των λύσεων στα προβλήματα μεταφορών υπόγειων νερών (Valocchi, 1985 Goltz & Roberts, 1987). Επιπλέον, η πρόσφατη προσαρμογή αυτής της μεθόδου στην ανάλυση των χωρικών στιγμών έχει προσθέσει στη χρησιμότητά της. Πριν περιγραφούν οι εφαρμογές, ιδιαίτερα αυτή της ανάλυσης των προτύπων μη ισορροπίας σχετικά με την ισορροπία, είναι σημαντικό να κερδίσουν κάποια κατανόηση της μεθόδου και του κινήτρου για να εφαρμοστεί.

Η διανομή συγκέντρωσης που προβλέπεται από ένα πρότυπο μεταφορών μπορεί να περιγραφεί μέχρι τις απόλυτες στιγμές της που ορίζονται ως

$$m_n = \int_0^{\infty} T^n C(X, T) dT \quad [29]$$

στους αδιάστατους όρους. [Σημειώστε ότι οι αδιάστατοι όροι καθορίζονται κάπως διαφορετικά απ'ό,τι στους Bahr & Rubin (1987). Ο αναγνώστης αναφέρεται στις αρχικές αναφορές για τις λεπτομέρειες.] Στην Εξ. [29] η διαταγή της στιγμής δίνεται από το ν . Οι πρώτες τρεις στιγμές είναι ιδιαίτερα χρήσιμες. Αντιστοιχούν στο μέσο σημαντικό χρόνο, το βαθμό διάδοσης, και το βαθμό ασυμμετρίας της σημαντικής καμπύλης, αντίστοιχα. Αυτοί παρέχουν ένα χρήσιμο μέσο για να συγκριθούν οι λύσεις από τις διαφορετικές προσομοιώσεις. Η δύναμη της μεθόδου προέρχεται τη γενική σχέση που αναπτύσσεται από την Aris (1958)

$$m_n = (-1)^n \lim_{s \rightarrow 0} \left(\frac{\partial^n \bar{C}(X, s)}{\partial s^n} \right) \quad [30]$$

όπου το $C(X, s)$ είναι η μετατροπή Laplace του $C(X, T)$. Αυτή η σχέση δηλώνει ότι αυτές οι χρονικές στιγμές μπορούν να υπολογιστούν από τη διανομή συγκέντρωσης στην περιοχή Laplace. Σε πολλές περιπτώσεις, η λύση Laplace είναι ευκολότερη να ληφθεί από την πραγματική λύση.

Εξίσου απλός και ισχυρός είναι η μέθοδος χωρικών στιγμών. Οι Goltz και Roberts (1987) έχουν εφαρμόσει τη μέθοδο χρησιμοποιώντας ορισμούς ανάλογους σε εκείνους των χρονικών στιγμών. Η *ένατη* χωρική στιγμή από τη συγκέντρωση διανομής, $C(X, T)$, δίνεται από

$$m_n = \int_{-\infty}^{\infty} X^n c(X, T) dX \quad [31]$$

Η μετατροπή είναι σε αυτήν την περίπτωση ο μετασχηματισμός κατά Φουριέ. Καθορίζεται από την ακόλουθη

$$F[C(X, T)] = \hat{C}(p, T) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ipX} C(X, T) dX \quad [32]$$

Μια κοινή ιδιοκτησία του μετασχηματισμού κατά Φουριέ (Spiegel, 1968) δηλώνει ότι

$$F[X^n C(X, T)] = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ipX} X^n C(X, T) dX = i^n \frac{d^n \hat{C}_m(p, T)}{dp^n} \quad [33]$$

Παίρνοντας το όριο, σαν p τείνει στο 0, αποτελέσματα στο χωρικό ανάλογο στη μέθοδο Aris στιγμών στην εξ. 30

$$m_n = i^n \lim_{p \rightarrow 0} \left(\frac{\partial^n \hat{C}(p, T)}{\partial p^n} \right) \quad [34]$$

Ενώ αυτή η ιδιοκτησία του μετασχηματισμού κατά Φουριέ έχει χρησιμοποιηθεί προηγουμένως, η εφαρμογή της προς τη λήψη των στιγμών των χωρικών διανομών συγκέντρωσης για τα πρότυπα μεταφορών υπόγειων νερών είναι νέα. Η εξίσωση [34] επιτρέπει τον υπολογισμό των στιγμών από μια χωρική λύση συγκέντρωσης στην περιοχή Fourier. Όπως στην περιοχή Laplace, αυτές οι λύσεις είναι συχνά ευκολότερες να ληφθούν, και η σύνθετη αντιστροφή της λύσης δεν είναι απαραίτητη.

Ο Valocchi (1985) παρουσίασε ένα παράδειγμα της εφαρμογής των χρονικών στιγμών. Η μέθοδος χρησιμοποιήθηκε για να συγκρίνει

την αρχικά διατεταγμένη χημική, αρχικά διατεταγμένη προσεγγισμένη διάχυση, και τα σφαιρικά πρότυπα διάχυσης όσον αφορά την ισορροπία. Αυτά τα πρότυπα εφαρμόστηκαν σε ένα πρόβλημα που περιλαμβάνει την εισαγωγή ενός σφυγμού Dirac σε μια μονοδιάστατη ημίαιρη εδαφολογική στήλη.

Οι πρώτες τρεις χρονικές στιγμές για τα τρία πρότυπα μη ισορροπίας, καθώς επίσης και για ένα τοπικό πρότυπο ισορροπίας βασισμένο σε έναν γραμμικό ισόθερμο προσρόφησης, δίνονται στον πίνακα 16-2. Στον πίνακα τα μ_1 , μ_2 και μ_3 αντιπροσωπεύουν τον πρώτο ομαλοποιημένο απόλυτο, τον δεύτερο κεντρικό, και την τρίτη κεντρική χρονική στιγμή, αντίστοιχα. Ο Valocchi (1985) καθορίζει την *ένατη* ομαλοποιημένη απόλυτη στιγμή σαν

$$m_n = \frac{m_n}{m_0} = \frac{\int_0^{\infty} T^n C(X, T) dT}{\int_0^{\infty} C(X, T) dT} \quad [35]$$

και η *ένατη* κεντρική στιγμή όπως

$$m_n = \frac{\int_0^{\infty} (T - m_1)^n C(X, T) dT}{\int_0^{\infty} C(X, T) dT} \quad [36]$$

Table 16-2. Time moment formulas for equilibrium and nonequilibrium models (Dirac impulse input) (Valocchi, 1985).

Moment	Local equilibrium	Physical nonequilibrium			Chemical nonequilibrium, linear
		Diffusion	First order		
μ_1'	XR	XR	XR	XR	
μ_2	$\frac{2XR^2}{P}$	$\frac{2SR^2}{P} + \frac{2}{15} \frac{X(1-\beta)^2 R^2}{\gamma}$	$\frac{2XR^2}{P} + \frac{2X(1-\beta)^2 R^2}{\omega}$	$\frac{2XR^2}{P} + \frac{2X(R-1)}{F}$	
μ_3	$\frac{12XR^3}{P^2}$	$\frac{12XR^3}{P^2} + \frac{4}{5} \frac{X(1-\beta)^2 R^3}{P\gamma} + \frac{4}{105} \frac{X(1-\beta)^3 R^3}{\gamma^2}$	$\frac{12XR^3}{P^2} + \frac{12X(1-\beta)^2 R^3}{P\omega} + \frac{6X(1-\beta)^3 R^3}{\omega^2}$	$\frac{12XR^3}{P^3} + \frac{12XR(R-1)}{PF} + \frac{6X(R-1)}{F^2}$	

Άλλες παράμετροι που χρησιμοποιούνται στον πίνακα 16-2 είναι ο αδιάστατος συντελεστής χωρισμού, Y , που ορίζεται ως $\theta mR/\theta^*R$, όπου το R είναι ο συνολικός παράγοντας καθυστέρησης που καθορίζεται από $\theta R = \theta Rm + \theta imRim$ ο αδιάστατος συντελεστής διάχυσης, που ορίζεται ως $\tau = DA L\theta im / a^2 \nu\theta m$ ο αδιάστατος συντελεστής μαζικής μεταφοράς, $UJ = aL/\nu\theta m$ και ο αδιάστατος χημικός συντελεστής ποσοστού, $F = krL/\nu$.

Οι χρονικές στιγμές του πίνακα 16-2, όπως αναφέρεται προηγουμένως, περιγράφουν το μέσο σημαντικό χρόνο, το βαθμό διάδοσης, και το βαθμό ασυμμετρίας της σημαντικής καμπύλης συγκέντρωσης. Οι σχέσεις για τις δεύτερες και τρίτες στιγμές που παρουσιάζονται στον πίνακα 16-2 καταδεικνύουν ότι η παρακολούθηση και η ασυμμετρία της σημαντικής ανακάλυψης προέρχεται μερικώς από τον περιορισμό ποσοστού προσρόφησης. Οι εξισώσεις για την πρώτη στιγμή για αυτά τα πρότυπα δείχνουν ότι οι διαδικασίες μη ισορροπίας δεν έχουν επιπτώσεις στο μέσο σημαντικό χρόνο της εισαγωγής σφυγμού. Σε περιπτώσεις εξαιρετικά αργών ποσοστών σχετικά με τη μεταφορά, εντούτοις, μια εξαιρετικά μακριά και μικρή ουρά εκλεκτικής προσρόφησης θα προκαλέσει το κέντρο της μάζας (όπως μετρήθηκε οπτικά, ή πειραματικά με το διαφορετικό από το μηδέν όριο αντίχενωσης) για να εμφανιστεί προφανώς νωρίτερα, ακόμα κι αν οι χρονικές στιγμές υπολογίζονται σωστά το θεωρητικό κέντρο της μάζας για να είναι οι ίδιες (βλ., π.χ., Maloszewski & Zuber, το 1985).

Ο Valocchi σύγκρινε τη συμπεριφορά των μη ισορροπημένων προτύπων στον πίνακα 16-2 με αυτήν του τοπικού προτύπου ισορροπίας. Οι στιγμές στον πίνακα 16-2 δείχνουν ότι το πρότυπο μη ισορροπίας θα πλησιάσει εκείνο του προτύπου ισορροπίας ως αδιάστατες παραμέτρους ποσοστού, Y , ω , και F , αυξάνουν ικανοποιητικά. Όταν και οι τρεις στιγμές είναι ίσες, οι λύσεις των προτύπων μη ισορροπίας και

ισορροπίας συμπίπτουν. Το σχήμα 16-3, που προσαρμόζεται από τον Valocchi (1985), επεξηγεί αυτό για τη χημική περίπτωση μη ισορροπίας. Η πλοκή λαμβάνεται από τις αριθμητικές λύσεις της μη ισορροπίας και των τοπικών προτύπων ισορροπίας. Δείχνει ότι για την υψηλότερη αξία του αδιάστατου χημικού ποσοστού συγκέντρωσης, F , οι δύο λύσεις είναι όμοιες. Αυτό είναι σύμφωνο με τις απαιτήσεις βασισμένες στην εξέταση των δεύτερων και τρίτων χρονικών στιγμών. Οι τιμές αυτών των στιγμών, που απαριθμούνται στο σχέδιο 16-3, είναι σχεδόν ίδιες για την ισορροπία και τις υψηλά-εκτιμημένες F περιπτώσεις μη ισορροπίας. Τα κριτήρια που επιλέγονται από τον Valocchi για να ποσολογήσει την αναχώρηση της συμπεριφοράς ενός προτύπου από την ισορροπία δίνεται από

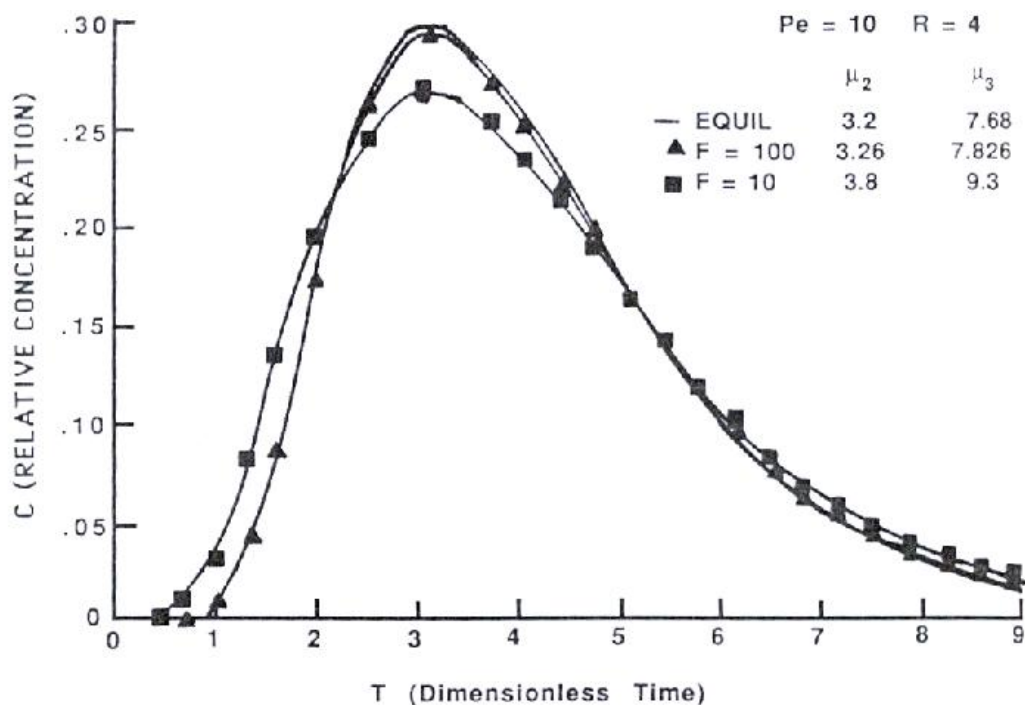


Fig. 16-3. Comparison of equilibrium and first-order reversible sorption breakthrough curves at $X = 1$, $Pe = 10$, and $R = 4$ (Dirac impulse input). Adapted from Valocchi (1985).

$$\epsilon_n = \frac{m_n^K - m_n^E}{m_n^E} [37]$$

όπου τα K και E αναφέρονται σε κινητικό (μη ισορροπημένο) και ισορροπημένο, αντίστοιχα. Χρησιμοποιώντας την εξ. [37], οι τιμές του ϵ_2 μπορούν να υπολογιστούν ως 0,19 για $F = 10$ και 0,02 για $F = 100$, Οι τιμές για ϵ_3 είναι 0,21 για $F = 10$ και 0,02 για $F = 100$.

Ο Goltz (1986) παρέχει έναν εκτενή κατάλογο και της χρονικής και χωρικής στιγμής για διάφορα πρότυπα. Περιλαμβάνονται οι στιγμές για τη διανομή της διαλυτής ουσίας στις κινητές καθώς επίσης και ακίνητες ζώνες. Αυτές οι στιγμές έχουν αποδειχθεί χρήσιμες στην περιγραφή της μεταφοράς μη ισορροπίας μέσω ορισμένων "αποτελεσματικών" ή "προφανών" ταχυτήτων και συντελεστών διασποράς για τη συμβατική εξίσωση μετατόπιση-διασποράς. Αυτές οι αποτελεσματικές παράμετροι συμπεριφέρονται με διαφορετικούς και πληροφοριακούς τρόπους όσον αφορά τον πρότυπο τύπο, και όσον αφορά τον τύπο στιγμής από τον οποίο προέρχονται.

6-3.3 Κριτήρια για την ερμηνεία της διάδοσης των φαινομένων

Ο Crittender και άλλοι, (1986), πρότειναν ένα μη ισορροπημένο πρότυπο μεταφοράς, τα οποία αναπτύχθηκαν από σταθερά πρότυπα μεταφοράς από στήλες κοκκώδους ενεργοποιημένου άνθρακα, που κάνουν απολογισμό για τη μεταφορά και καθυστέρηση οργανικών διαλυτών σε ένα παρόμοιο, και όμως ελαφρώς διαφορετικό τρόπο από τα πρότυπα που συζητήθηκαν προηγουμένως. Σε αυτό το πρότυπο, όλες οι περιοχές προσρόφησης θεωρούνται να είναι εσωτερικές στα εδαφολογικά σύνολα, και έναν αρχικά διατεταγμένο μηχανισμό

μεταφοράς ταινιών χρησιμοποιείται για να συνδέσει το κινητό νερό με την εξωτερική επιφάνεια της ακίνητης περιοχής. Μέσα στην ακίνητη ζώνη, που αντιπροσωπεύεται από σφαιρικά μόρια, το πρότυπο επιτρέπει την προσρόφηση ισορροπίας, καθώς επίσης και την εσωτερική μαζική μεταφορά. Η εσωτερική μαζική μεταφορά αντιμετωπίζεται ως ποσό της διάχυτης μεταφοράς στο εσωτερικό ρευστό πόρων και κατά μήκος της επιφάνειας των εσωτερικών τοίχων πόρων. Με βάση μια σύγκριση των αναλυτικών λύσεων για τον περιορισμό των περιπτώσεων, ο Crittenden και άλλοι (1986), πρότειναν κριτήρια με τα οποία να χαρακτηρίσουν τη διάδοση που σχετίζεται με μια σημαντική καμπύλη συγκέντρωσης.

Ο Roberts και άλλοι (1987) εξέτασαν την επιρροή των περιορισμών μεταφοράς διασποράς και μάζας στη διάδοση των μετώπων συγκέντρωσης διαλυτής ουσίας, χρησιμοποίησαν των αδιάστατων διαδιδόμενων παραμέτρων όπως εκείνα των Crittenden et Al (1986) που προσδιορίστηκαν. Μια τέτοια παράμετρος αντιπροσωπεύει τη διαδεδομένη συμβολή της διαμήκης υδροδυναμικής διασποράς. Γράφεται ως αντίστροφο του αριθμού Peclet

$$S_{HD} = \frac{1}{P_e} \quad [38]$$

υπενθυμίζοντας ότι ο αριθμός Peclet είναι η αναλογία από μετατοπισμένη σε διασπορά μεταφοράς. Μια άλλη διαδεδομένη παράμετρος

$$S_{EMT} = \left[3 \left(1 + \frac{1}{D_G} \right)^2 St \right]^{-1} \quad [39]$$

αντιπροσωπεύει τη συμβολή της εξωτερικής αντίστασης μαζικής μεταφοράς που διαδίδεται. Στο SEMT, το D_G είναι η αναλογία διανομής διαλυτής ουσίας που αντιστοιχεί στην αναλογία της μάζας της διαλυτής ουσίας μέσα στα συνολικά σιτάρια (συμπεριλαμβανομένης της απορροφημένης διαλυτής ουσίας καθώς επίσης και αυτής στο ακίνητο ρευστό πόρων) στη μάζα στην κινητή λύση. Η αξία D_G αξιολογείται στην ισορροπία με την εισρέουσα συγκέντρωση. Γράφεται όπως

$$D_G = \frac{(1-\epsilon_B)(\epsilon_A C_0 + r_A S_E)}{\epsilon_B C_0} \quad [40]$$

όπου ϵ_B είναι το μέρος του κρεβατιού που αποτελείται από τους διασυνολικούς, ή κινητούς, πόρους, (L^3 / L^3) Το P_A είναι η προφανής συνολική πυκνότητα, (M/L^3) , ϵ_A είναι το συνολικό πορώδες, (L^3 / L^3) και το S_E είναι η μάζα που απορροφάται ανά μάζα μονάδων του χώματος, (M/M) , σε ισορροπία με την επηρεασμένη συγκέντρωση, C_0 , (M/L^3) .

Το St στην Εξ. [39] είναι ο αδιάστατος αριθμός Stanton. Αντιπροσωπεύοντας την αναλογία του ποσοστού εξωτερικής μαζικής μεταφοράς στο ποσοστό μετατοπισμένης ροής μέσω του πορώδους μέσου, ορίζεται ως

$$St = \frac{(1-\epsilon_B)k_{EMT}L}{\epsilon_B \nu a_A} \quad [41]$$

όπου k_{EMT} είναι ο εξωτερικός συντελεστής μαζικής μεταφοράς στρώματος ορίου, (L/T) , και a_A είναι η συνολική ακτίνα σιταριού, (L) .

Η τελική διαδιδόμενη παράμετρος αποτελεί τη συμβολή της διασυνολικής διαχυτικής αντίστασης, και γράφεται όπως

$$S_{IMT} = \frac{1}{15 \left(1 + \frac{1}{D_G} \right)^2 E_{IMT}} \quad [42]$$

όπου το E_{IMT} , ο διασυνολικός συντελεστής διάχυσης, είναι η αναλογία του ποσοστού διαχυτικής μαζικής μεταφοράς μέσα στο σύνολο στο ποσοστό μετατόπισης στους κινητούς πόρους

$$E_{IMT} = \frac{LD_P D_G}{\nu a_A^2} \quad [43]$$

υπενθυμίζοντας εδώ ότι το D_P είναι ο διασυνολικός συντελεστής διάχυσης πόρων, (L^2/T).

Ο Crittenden και άλλοι (1986) ανέλυσαν τις ασυμπτωτικές λύσεις που αντιστοιχούν στα αιχμηρά μέτωπα ($pe > 40$) για να λάβουν αυτά τα είδη εκφράσεων για περιγραφή της συμβολής στη διάδοση. Τα συμπεράσματα είναι σύμφωνα με μια γενικότερη ανάλυση της διάδοσης, βασισμένα στη δεύτερη χρονική στιγμή.

Ο Roberts και άλλοι (1987) σημείωσαν την ομοιότητα μεταξύ της διασκορπισμένης ροής, της μεταφοράς ταινιών, του πόρου και του προτύπου διάχυσης επιφάνειας (DFPSDM) του Crittenden (1986) και του αρχικά διατεταγμένου φυσικού προτύπου μη ισορροπίας όπως ο Valocchi (1985) παρουσίασε. Από την εξέταση του πίνακα 16-2 ο Valocchi (1985), είναι πιθανό για να δείξει ότι, εάν οι κατάλληλοι όροι είναι τέτοιοι που S_{HD} και S_{EMT} είναι ίσα, κάθε μηχανισμός έχει μια ίση

συμβολή στη στιγμή δεύτερης φοράς. Γενικότερα, αυτό σημαίνει ότι για τις ίσες τιμές της διάδοσης των παραμέτρων, κάθε ένας από τους τρεις μηχανισμούς συμβάλλει εξίσου στη δεύτερη στιγμή της ιστορίας συγκέντρωσης αποβλήτων αποχέτευσης.

Οι Parker και Valocchi (1986) επίσης χρησιμοποίησαν την ανάλυση στιγμής για να λάβουν τις ισοδύναμες πρότυπες παραμέτρους, όπως ο αποτελεσματικός υδροδυναμικός συντελεστής διασποράς. Αυτή η έννοια ενός ισοδύναμου αποτελεσματικού συντελεστή διασποράς έχει εξερευνηθεί και από άλλους (π.χ., Passioura, 1971 Rao et Al, 1980b Goltz, 1986). Τα κριτήρια Parker και Valocchi αποκτηθέντα είναι άμεσα ανάλογα στα κριτήρια του Crittenden (1986), με εκείνα που προτάθηκαν προηγουμένως (Roberts et Al, 1987). Τα αποτελέσματα προτείνουν ότι τα διαδιδόμενα αποτελέσματα των περιορισμών μαζικής μεταφοράς μπορούν μερικές φορές να μιμηθούν μέσω των αλλαγών στη διάδοση των παραμέτρων από άλλες πηγές (δηλ., μέσω ενός προφανούς συντελεστή διασποράς).

Υπάρχουν, εντούτοις, περιπτώσεις στις οποίες η γενικότερη χρήση των προφανών συντελεστών διασποράς που προέρχονται από την ανάλυση στιγμής όχι κατάλληλα μιμούμενοι περιορισμοί μαζικής μεταφοράς. Το σχήμα 16-4 που προσαρμόζεται από τον Roberts (1987), επεξηγεί μια υποθετική περίπτωση στην οποία η χρήση της διαδιδόμενης παραμέτρου κατάλληλης για τον πραγματικό μηχανισμό της διασποράς θα συστηνόταν, και η υποτιθέμενη ισοδυναμία που βασίζεται στη δεύτερη στιγμή μόνο θα ήταν ακατάλληλη.

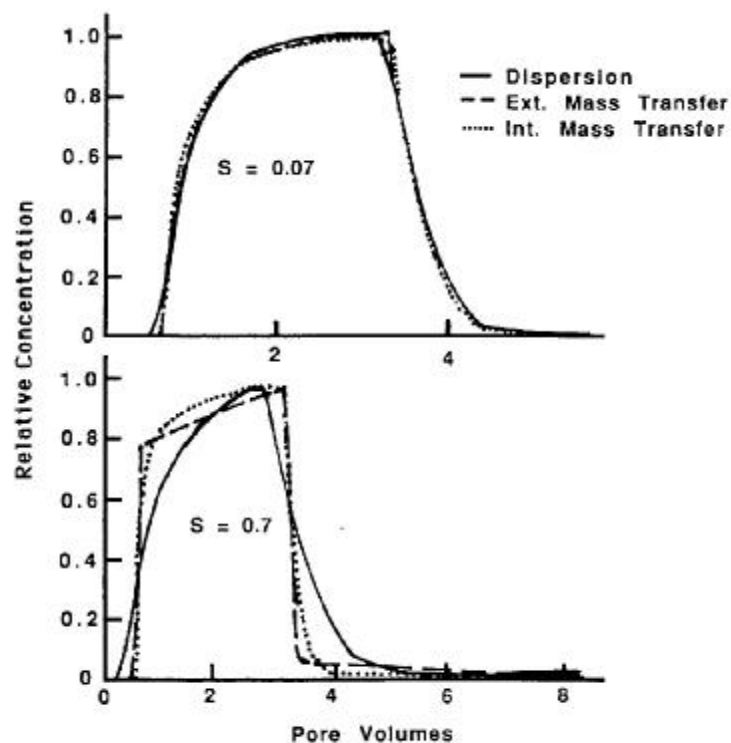


Fig. 16-4. The influence of spreading caused by longitudinal dispersion, external mass transfer limitation, or internal diffusion limitation on the effluent concentration response to a broad pulse input (S = spreading parameter). Adapted from Roberts et al. (1987).

Οι δύο γραφικές παραστάσεις του σχεδίου 16-4 αντιστοιχούν στις διαφορετικές διαδιδόμενες τιμές κριτηρίων, $s = 0,07$ και $s = 0,7$. Κάθε περίπτωση παρουσιάζει τρεις καμπύλες που υπολογίζονται με εξέταση μόνο ενός από τους τρεις διαδιδόμενους μηχανισμούς. Αυτό επιτρέπει τη σύγκριση της μορφής των απαντήσεων συγκέντρωσης αποβλήτων αποχέτευσης όπως εξουσιαζονται από κάθε έναν από τους μηχανισμούς. Οι μορφές των καμπυλών είναι αρκετά παρόμοιες για τη μικρότερη αξία της διάδοσης, $s = 0,07$, αλλά στην περίπτωση $s = 0,7$, υπάρχουν σημαντικές διαφορές μεταξύ των τριών καμπυλών. Φαίνεται ότι για αυτήν την μεγαλύτερη αξία του s , ο έλεγχος από την υδροδυναμική διασπορά οδηγεί σε μεγαλύτερη διάδοση στην οδηγούμενη άκρη της απάντησης, ενώ ο έλεγχος από τον εσωτερικό περιορισμό διάχυσης οδηγεί στην εκτεταμένη παρακολούθηση. Έλεγχος από το εξωτερικό περιορισμό μαζικής μεταφοράς οδηγεί σε μια απάντηση που είναι ενδιάμεση μεταξύ αυτών των άκρων. Ο Roberts και άλλοι (1987)

σημειώνουν ότι οι ποιοτικές διαφορές που τονίζονται εδώ θα εμφανίζονταν σχετικά εντονότερες εάν ένα στενότερο πλάτος σφυγμού ήταν επιλεγμένο, παρά τον ευρύ σφυγμό που αναλύεται σε αυτήν την άσκηση.

Σε μερικές περιπτώσεις, με έναν αρκετά υψηλό αριθμό Peclet, είναι δύσκολο να προσδιοριστεί ο μηχανισμός που ελέγχει τη διάδοση βάσει της μορφής καμπυλών μόνο. Η μίμηση των αποτελεσμάτων των περιορισμών μαζικής μεταφοράς με τη βοήθεια μιας προφανής υδροδυναμικής διασποράς μπορεί να είναι λογική σε τέτοιες περιπτώσεις. Αυτή η συσσώρευση των αποτελεσμάτων είναι πιθανόν καλύτερα να αποφεύγεται, εάν είναι δυνατόν, δεδομένου ότι μπορεί να οδηγήσει στις αυστηρές διαστρεβλώσεις της απάντησης συγκέντρωσης στην περίπτωση των μικρότερων αριθμών Peclet.

6-4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΑΝΑΠΤΥΞΗ

6-4.1 Πλαίσιο για τη διαχυτική ερμηνεία

Το χρονικό διάστημα οποιασδήποτε διάχυτης διαδικασίας μαζικής μεταφοράς ελέγχεται από το χαρακτηριστικό μήκος για τη διάχυση καθώς επίσης και προφανή διάχυση της διαλυτής ουσίας μέσω της μήτρας. Στην περίπτωση του ακτινωτού προτύπου διάχυσης, παραδείγματος χάριν, το κατά προσέγγιση χαρακτηριστικό μήκος είναι η ακτίνα του εδαφολογικού μορίου ή του συνόλου. Στα πλαίσια της αργής λήψης και της απελευθέρωσης του οργανικού διαλύτη σε μερικές εδαφολογικές μήτρες, οι μικρές κλίμακες μήκους μπορούν να περιληφθούν παρά την αργή παρατηρηθείσα λήψη. Η επίπτωση είναι ότι

οι συντελεστές δαμοριακής διάχυσης μπορούν να είναι εξαιρετικά μικροί. Αυτό το τμήμα θα παράσχει κάποιο πλαίσιο για την υπόθεση ενός αργού μηχανισμού διάχυσης με το να ερευνήσει μια σειρά των προφανών συντελεστών διάχυσης που έχουν παρατηρηθεί στα χώματα και αφορούν συστήματα στην εργαστηριακή κλίμακα.

Οι διαδικασίες διάχυσης κυβερνώνται από τον πρώτο νόμο της επιλογής, με τη ροή διαλυτής ουσίας ανάλογη προς την τοπική κλίση συγκέντρωσης και ένα κατάλληλο συντελεστή διασποράς. Για τη διάχυση υδάτινης φάσης, σε μια διάσταση, αυτό δηλώνεται σαν

$$F = D_0 A \frac{dC}{dx} \quad [44]$$

όπου, το F είναι το ποσοστό μεταφοράς διαλυτής ουσίας, (M/T), D_0 είναι ο μαζικός υδάτινος συντελεστής διασποράς φάσης, (L^2/T). Η αξία A είναι η διατομική περιοχή του ύδατος μέσω του οποίου η διάχυτη ροή εμφανίζεται, και το C είναι η συγκέντρωση της διαλυτής ουσίας. Για μια απορροφούμενη διαλυτή ουσία, είναι χρήσιμο να οριστεί ένας πρόσθετος διαχυτικός συντελεστής, D_A , ο προφανής συντελεστής διάχυσης που μπορεί να υπολογιστεί άμεσα από τις μετρήσεις της παροδικής λήψης από τη λύση με την εφαρμογή του δεύτερου νόμου Fick (βλ. αργότερα). Η D_A έχει αναφερθεί από μερικούς συντάκτες (π.χ., Wu & Gschwend, 1986) ως αποτελεσματικός συντελεστής διάχυσης. Όπως σημειώνεται αργότερα, εντούτοις, η αποτελεσματική διάχυση μπορεί να έχει άλλες έννοιες επίσης, έτσι συντελεστής διάχυσης του όρου "" ο προφανής "υιοθετείται εδώ.

Για τους παροδικούς όρους, εκτιμήσεις μαζικής ισορροπίας πέρα από ένα ρευστό στοιχείο οδηγεί στο δεύτερο νόμο Fick (π.χ., Crank, 1975). Για τη μονοδιάστατη διασπορά σε ένα καρτεσιανό ισότιμο σύστημα, αυτό γράφεται σαν

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad [45]$$

Εάν η διάχυση εμφανίζεται μόνο στην υδάτινη φάση (καμία διάχυση στερεών ή επιφάνειας), ο προφανής συντελεστής διάχυσης μπορεί να καθοριστεί ως εξής

$$D_a = \frac{\epsilon_g D_p}{\epsilon_g + r_g K_D} = \frac{D_p}{1 + R_g} \quad [46]$$

Σε Eq. [46], το D_p είναι ο συντελεστής διάχυσης πόρων (Bradbury, 1985), και αναφέρεται επίσης ως αποτελεσματικός συντελεστής διάχυσης (Roberts & York, 1967 Moore & Katzer, 1972 Satterfield et Al, 1973 Prasher & μΑ, 1977) eg είναι το πορώδες σιταριού (το L^3 / L^3), και το P_G είναι η προφανής πυκνότητα σιταριού, (M / L^3). Η αξία K_D είναι ο συντελεστής χωρισμού, (L^3 / M), το οποίο καθυστερεί τη διάχυση στην ακίνητη ζώνη. Η παράμετρος R_g ($R_g = PbKD/p.h.$) είναι ένας αδιάστατος όρος που μπορεί να θεωρηθεί ως ενδοκοκκιώδης χωρισμένη παράμετρος μεταξύ της απορροφημένης και υδάτινης φάσης. Η εξίσωση [46] παράγεται με την εξέταση της μαζικής ισορροπίας για τη διάχυση σε ένα μόριο, για το οποίο η στερεά φάση δοκιμάζει την

τοπική γραμμική προσρόφηση ισορροπίας μέσα στο πορώδες ρευστό. Αυτή η μαζική ισορροπία γράφεται σαν

$$\epsilon_s \frac{\partial C}{\partial t} + r_s K_d \frac{\partial C}{\partial t} = D_s \epsilon_s \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad [47]$$

Με τη σύγκριση Eq. [47] με Eq. [45], η σχέση μεταξύ της D_A και D_P , Eq. [46], λαμβάνεται. Σημειώστε ότι ο παρονομαστής στη σωστή πλευρά Eq. [46] αντιστοιχεί σε έναν παράγοντα καθυστέρησης για την εσωτερική διάχυση.

Το D_P μπορεί να αφορά το συντελεστή διάχυσης στο μαζικό υγρό . Προσωρινά υιοθετώντας την ονοματολογία του Brakel και Heertjes (1974)

$$D_p = \frac{D_0 \partial}{t^2} \quad [48]$$

Η εξίσωση [48] είναι μια πιο συγκεκριμένη επεξεργασία του αποτελεσματικού συντελεστή διάχυσης από ότι είναι δυνατό στα πρότυπα μεταφορών. Είναι δυνατό να καθοριστεί το D_P με αυτόν τον τρόπο στα συστήματα που είναι καθορισμένα με σαφήνεια σχετικά με τις φυσικές μήτρες. Σε Eq. [48], το a αντιπροσωπεύει τον παράγοντα συστολής. r_2 χρησιμοποιείται ως tortuosity παράγοντας για την περίπτωση ενός ομοιογενούς μέσου χωρίς αδιέξοδους πόρους. το ρ αντιπροσωπεύει το ίδιο tortuosity) όποιος καθορίζεται από την αναλογία του πραγματικού μήκους πορειών διάχυσης στο κανονικό μήκος στη διάχυση. Στη γενικότερη περίπτωση, ο tortuosity παράγοντας πρέπει

επίσης να αποτελέσει τους αδιέξοδους πόρους και για τα αποτελέσματα λόγω της μεταβλητότητας του μεγέθους πόρων (βλ. Burganos & Sotirchos, το 1987). Σε κάποια εργασία, όπως αυτή του Satterfield (1973), το ρ χρησιμοποιείται ως tortuosity παράγοντας και η παράμετρος προορίζεται να καλύψει όλα τα προηγούμενα αναφερθέντα αποτελέσματα. Εδώ, το X θα χρησιμοποιηθεί για να αντιπροσωπεύσει έναν τέτοιο tortuosity παράγοντα και δεν περιλαμβάνει τα αποτελέσματα του παράγοντα συστολής ο οποίος εκφράζεται επίσης ως K_R . Κατά συνέπεια, το D_p , στη συνεπή ονοματολογία, γίνεται

$$D_p = \frac{D_0}{c} K_r \quad [49]$$

Κατά τη μέτρηση της διάχυσης από μια μαζική λύση σε άλλη μέσω μιας πορώδους πλάκας ή μιας μεμβράνης, οι ερευνητές εκθέτουν συχνά έναν συντελεστή διάχυσης βασισμένο στο συνολικό τμηματικό τομέα της μεμβράνης (βλ., π.χ., bradbury & Green, το 1985). Ο συντελεστής διάχυσης που μετριέται σε αυτόν τον σταθερή κατάσταση - περίπτωση είναι πραγματικά το προϊόν του D_p και του προφανούς πορώδους σιταριού. Στην ονοματολογία bradbury και των συναδέλφων, αυτό το προϊόν (EgD_p) αναφέρεται ως εγγενής συντελεστής διάχυσης, το D_J . Σε άλλες περιπτώσεις, τον όρο "αποτελεσματικός" συντελεστής διάχυσης έχει χρησιμοποιηθεί (Brakel & Heertjes, το 1974 Chan - tong & Massoth, το 1983 Skagius & Neretnieks, το 1986). Σχετικά με τη μετρήσιμη ποσότητα, D_J , προφανή διασπορά για την παροδική λήψη batch μπορεί να επαναπροσδιοριστεί σαν

$$D_a = \frac{D_i}{\epsilon_g + r_b K_d} \quad [50]$$

όπου $D_i = \epsilon_g D_p$. Σε κάποια εργασία με δείγματα βράχου (π.χ. Bradbury and Green, 1985; Skagius & Neretnieks, 1986), η ποσότητα $\epsilon_g + r_b K_d$ έχει αναφερθεί ως «παράγοντας ικανότητας βράχου». Οι σειρές των εξισώσεων 44 ως 50 παρέχουν ένα συνεπές πλαίσιο και μια ονοματολογία στα οποία μια σύγκριση των πειραματικών στοιχείων ποσοστού από διάφορες πηγές μπορεί να γίνει.

6-4.2 Μελέτες ποσοστού προσρόφησης

Τα πειράματα προσρόφησης με τα καλώς αναμεμιγμένα εδαφολογικά δείγματα έχουν παρουσιάσει μεγάλο βαθμό μεταβλητότητας όσον αφορά τους αναφερόμενους χρόνους ισορρόπησης. Για πολλά από τα πειράματα, δεν καταδεικνύεται αποφασιστικά ότι η ισορροπία επιτυγχάνεται. Ο Karickhoff (1984) βεβαιώνει ότι "(α) η μεγάλη διαπραγματεύση της σύγκυσης υπάρχει στη λογοτεχνία προσρόφησης σχετικά με την ταχύτητα της επίτευξης της ισορροπίας προσρόφησης." Η πρόσφατη εργασία έχει αποκαλύψει ότι ενώ ένα σημαντικό ποσό προσρόφησης εμφανίζεται στις αρχές των χρόνων, η συνεχής προσρόφηση μπορεί να εμφανιστεί σε ένα χρονικό διάστημα σε παραγγελία των ωρών, των ημερών, ή των μηνών.

Ο Karickhoff (1980) πραγματοποίησε τα πειράματα batch για να παρατηρήσει τα ποσοστά προσρόφησης και εκρόφησης διάφορων διαφορετικών οργανικών ενώσεων στα ιζήματα ποταμών. Και στα πειράματα προσρόφησης και εκρόφησης, η προσέγγιση στην ισορροπία περιγράφηκε από ένα γρήγορο συστατικό και ένα πολύ πιο αργό

συστατικό. Αν και τα στοιχεία ποσοστού για οποιοδήποτε συγκεκριμένο συνδυασμό χόμα-διαλυτής ουσίας ήταν περιορισμένα, τα γενικά αποτελέσματα αποκάλυψαν μια αμοιβαία παραλλαγή του αργού ποσοστού σταθερού με το συντελεστή χωρισμάτων και για μια δεδομένη χημική ουσία στα διαφορετικά ιζήματα, καθώς επίσης και για τις διαφορετικές χημικές ουσίες σε ένα δεδομένο ίζημα. Με αυτό τη σχέση, υποτέθηκε ότι η πιο αργή διαδικασία μπορεί να αντιμετωπισθεί ως διάχυτη μεταφορά στις περιοχές προσρόφησης απρόσιτες στο μαζικό ύδωρ. Συγκρίνοντας τις αργές σταθερές ποσοστού που λαμβάνονται από την προσρόφηση και την εκρόφηση πειραμάτων, ο Karickhoff (1980) δεν βρήκε καμία σημαντική διαφορά. Ο Di toro και Horzempa (1982 ..1983) παρατήρησαν μια εκρόφηση και ένα ανθεκτικό μέρος του εξαχλωροβιφενίλιο και άλλων πολυχλωροβιφενιλίων (PCBs). Ανέφεραν ότι το ανθεκτικό συστατικό αυξάνεται με το χρόνο επώασης και πρότειναν ότι οι αντιστρέψιμες περιοχές μετατρέπονται στις "ισχυρές περιοχές συνδέσεων" με το χρόνο. Στην εργασία με την εκρόφηση του diuron [3-(3,4-διχλωρο - φενίλιο)-λ, λ- dimethylurea], οι Rao και Kizza (1984) παρατήρησαν την προφανή υστέρηση ενδεικτική της αντίστασης στην εκρόφηση. Σημείωσαν ότι αυτή η επίδραση παρατηρήθηκε μόνο για τα μεγαλύτερα μέρη μεγέθους. Οι McCall και (1985) Agin έκαναν πειράματα προσρόφησης-εκρόφησης με picloram (4-αμινο-3.5.6-τρι - chloropicolinic οξύ) και επτά χόματα. Πρότειναν επίσης έναν μηχανισμό δύο-περιοχών με τις εξωτερικές και εσωτερικές περιοχές προσρόφησης. Τα στοιχεία τους παρουσιάζουν επίσης αυξανόμενη αντίσταση στην εκρόφηση με τον πιο μακροχρόνιο χρόνο επώασης. Ο Steinberg και άλλοι(1987) επίσης συζητούν αυτήν την εμμονή των οργανικών ουσιών στο χόμα, και προτείνουν διάχυση μορίων ως ελεγχόμενο μηχανισμό. Η πρόσθετη συζήτηση της εμμονής των οργανικών ουσιών στα χόματα μπορεί να βρεθεί στο κεφάλαιο 3 αυτού του βιβλίου.

Πρόσφατη εργασία προτείνει ότι τα πρότυπα διάχυσης μπορούν συχνά να είναι κατάλληλα να περιγράψουν τη λήψη των οργανικών ουσιών από τα ιζήματα και τα χώματα. Οι Karickhoff και Morris (1985) μελέτησαν την προσρόφηση και την εκρόφηση pyrene, του πεντε - μονοχλωροβενζόλιο, και hexachlorobenzene σε και από οκτώ ιζήματα. Ήταν σε θέση να εγκαταστήσουν ένα διάχυτο πρότυπο μεταφορών στα πρόωρα στοιχεία λήψης καθώς επίσης και στα στοιχεία που χαρακτηρίζουν την αρχική απελευθέρωση εκρόφησης. Μακροπρόθεσμο πρότυπο εκρόφησης διευθύνθηκε με ένα πρότυπο δύο-περιοχών χρησιμοποιώντας αρχικά διατεταγμένη μαζική μεταφορά για το ανθεκτικό συστατικό. Η επίδραση μεγέθους μορίων δεν μελετήθηκε, αλλά η συνάθροιση θεωρήθηκε υπεύθυνη για την επιβράδυνση της απελευθέρωσης του μολυσματικού παράγοντα από τα συνεκτικά χώματα στις υψηλές συγκεντρώσεις ιζημάτων.

Οι Wu και Gschwend (1986) εξέτασαν το ποσοστό προσρόφησης για τα congeners μονοχλωροβενζολίου στα φυσικά ιζήματα και τα χώματα χρησιμοποιώντας μια apparatus κλειστού-βρόχου συσκευή. Τα 16-5 και 16-6 προσαρμόστηκαν από Wu και Gschwend (1986) παρουσιάζουν μερικά από τα αποτελέσματα από την εργασία τους. Στο σχέδιο 16-5, η λήψη του οργανικού σχεδιάζεται ως λειτουργία του χρόνου για τα πειράματα που πραγματοποιούνται σε τρεις θερμοκρασίες. Η εμφανής έλλειψη εξάρτησης θερμοκρασίας ερμηνεύθηκε από τους Wu και Gschwend ως στοιχεία ότι μια φυσική, και όχι μια χημική ουσία, διαδικασία φανερωνόταν. Το σχήμα 16-6 παρουσιάζει τη λήψη της οργανικής πλοκής διαλυτής ουσίας ως λειτουργία του χρόνου για τα διαφορετικά μεγέθη μορίων. Το μειωμένο ποσοστό προσρόφησης με τα αυξανόμενα μεγέθη μορίων, καθώς οι Wu και Gschwend συζητούν, είναι συνεπή με έναν διάχυτο μηχανισμό. Ένα διάχυτο πρότυπο, ισοδύναμο με αυτό που περιγράφηκε στην παράγραφο 16-4.1, εφαρμόστηκε στα στοιχεία τους.

Τα διαμορφωμένα χώματα περιείχαν μια διανομή των μεγεθών μορίων, και αυτή η διανομή αποτελέσθηκε από το αριθμητικό πρότυπο. Οι προφανείς συντελεστές διάχυσης για τις διάφορες ενώσεις στα διαφορετικά ιζήματα που κυμαίνονται από 8×10^{-16} ως $1 \times 10^{-13} \text{m}^2/\text{s}$. Χρησιμοποιώντας τους μαζικούς συντελεστές διάχυσης και τους μετρημένους συντελεστές χωρίσματος, και υποθέτοντας ότι η διασυνολική tortuosity ήταν αντιστρόφως ανάλογη προς το διασυνολικό πορώδες, οι συντάκτες προτείνουν ότι ένα μέσο εδαφολογικό πορώδες 0,13 θα μπορούσε να εγκαταστήσει όλα τα αποτελέσματα εύλογα καλά. Αν και οι συντάκτες πρότειναν μια ευρεία δυνατότητα εφαρμογής για αυτήν την αξία, επίσης αναγνώρισαν τους πιθανούς περιορισμούς των αποτελεσμάτων. Ειδικότερα, η υποτιθέμενη αξία πορώδους δεν μετρήθηκε ανεξάρτητα και η χρήση της σαν παράμετρος συναρμολογήσεων ήταν μόνο επικυρωμένη με έναν επίλεκτο αριθμό υψηλού οργανικού χώματος και αθροισμένων ιζημάτων ποταμών.

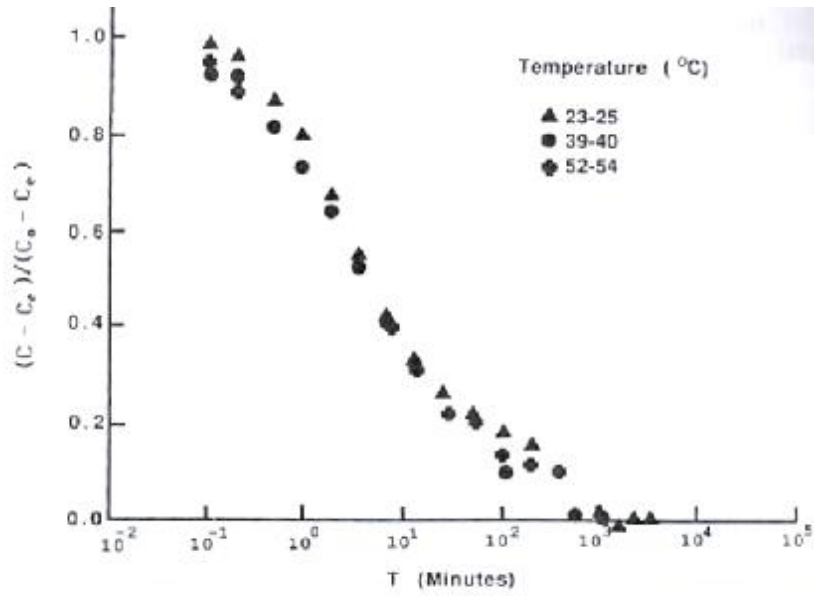


Fig. 16-5. Comparison of sorption kinetics experimental results for tetrachlorobenzene on river sediments at three temperatures. Adapted from Wu and Gschwend (1986).

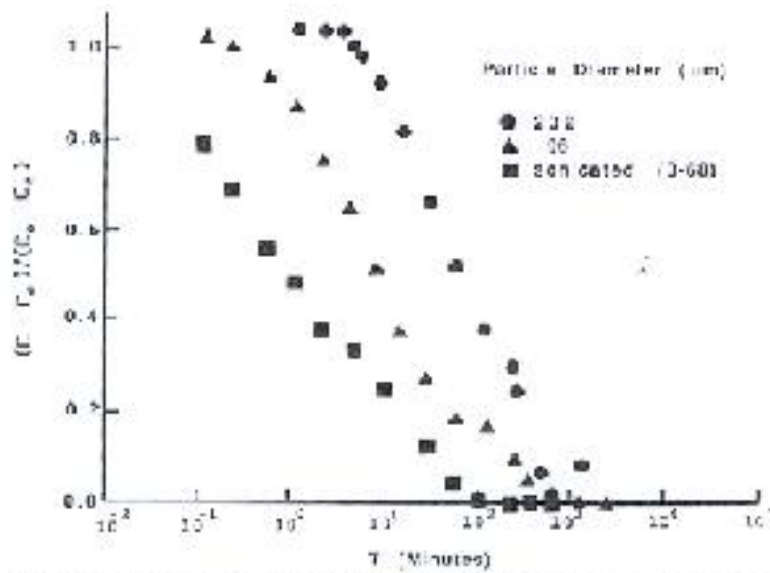


Fig. 16-6. Sorption kinetics experimental results for tetrachlorobenzene on river sediments with two particle sizes and the same sediments disaggregated by centrifugation. Adapted from Wu and Gschwend (1986).

Η πρόσφατη εργασία στο πανεπιστήμιο του Στάνφορντ (Curtis, 1984 Curtis & Roberts, 1985, Roberts, 1985 ..1987) εξετάζει την προσρόφηση των χαμηλών αλογονημένων οργανικών ουσιών μοριακού βάρους σε μια χοντροκομμένη άμμο του χαμηλού πορώδους (π.χ. = 0.01) και χαμηλή οργανική περιεκτικότητα σε άνθρακα ($f_{oc} = 0.0002$). Αυτές οι μελέτες έχουν ερμηνευθεί με ένα διαμοριακό πρότυπο διάχυσης, και παρουσιάζουν σχετικά μακροχρόνιους χρόνους στην ισορροπία. Τα αργά προφανή ποσοστά διάχυσης απεικονίζουν το χαμηλό πορώδες μορίων και σχετικοί υψηλοί tortuosity παράγοντες. Αυτά τα πειράματα συζητούνται λεπτομερέστερα στο τμήμα που ακολουθεί.

6-4.3 Πειράματα με το αμμόδες υλικό υδροφόρων στρωμάτων

Ως τμήμα μιας μελέτης σχετικά με μια έρευνα για μεταφορά οργανικών μολυσματικών παραγόντων σε ένα υδροφόρο στρώμα άμμου (Mackay et Al, 1986 Roberts et Al, 1986 Curtis et Al, 1986), ποσοστά λήψης προσρόφησης μετρήθηκαν για να καθιερώσουν τον απαραίτητο χρόνο ισορρόπησης. Τα πειράματα ποσοστού πραγματοποιήθηκαν με τα αντιπροσωπευτικά δείγματα του υλικού υδροφόρων στρωμάτων Bordell (Mackay et Al, 1986) χρησιμοποιώντας τις ενώσεις ^{14}C - labeled: τετραχλωρίδιο άνθρακα, CCl_4 1,2-dichloroben - zene, $C_6H_4C_{12}$ hexachloroethane, C_2C_{16} και tetrachloroethylene, C_2C_{14} , το οποίο επιλέχτηκε για να προσαρμοστεί στον κατάλογο ενώσεων που χρησιμοποιήθηκαν στο πείραμα μεταφοράς.

Η μεθοδολογία για τα πειράματα προσρόφησης αναφερόμενα εδώ έχει περιγραφεί αλλού (Curtis, 1984 Curtis & Roberts, 1985 Curtis et Al, 1986), και τα στοιχεία συνοψίζονται από τους Curtis και Roberts (1985). Τα φιαλίδια που περιέχουν μια γνωστή ποσότητα των στερεών υδροφόρων στρωμάτων γέμισαν με τη λύση που καρφώθηκε με μια από

τις ενώσεις ^{14}O -labeled, σφράγισαν με μια τεφλον-αντιμέτωπη λαστιχένια κεφαλή κοχλίου σφραγίδων και ανοιχτών-τρυπών, που τινάχτηκε για μια περίοδο που κυμαίνεται από 2 έως 200 h, και η υπόλοιπη υδάτινη συγκέντρωση μετρήθηκε από την υγρή αρίθμηση σπινθηροβολήματος του υπερκείμενου νερού μετά από τη φυγοκεντρικότητα (800.9 για το μύλο 20). Πειράματα ελέγχου χωρίς υδροφόρο στρώμα στερεών διευθύνθηκαν για να διορθώσουν τις απώλειες, όπως η μεταφορά μέσω των διαφραγμάτων ή η προσρόφηση στους τοίχους εμπορευματοκιβωτίων. Επειδή, οι απώλειες μέσω των διαφραγμάτων ήταν αξιόλογες χρησιμοποιώντας αυτό το πρωτόκολλο, δεν ήταν εφικτό για να συνεχίσει τα πειράματα προσρόφησης πέρα από περίπου 5 d, όταν είχε μειωθεί το ποσοστό πτώσης συγκέντρωσης στα πειράματα συνήθως στη σειρά των ποσοστών μείωσης συγκέντρωσης που παρατηρήθηκαν στους ελέγχους. Επιπλέον εργασία είναι εν εξελίξει η χρησιμοποίηση των σφραγισμένων φιαλιδίων γυαλιού και της βακτηριολογικής παρεμπόδισης προκειμένου να αξιολογηθεί η λήψη κατά τη διάρκεια των μακρύτερων χρονικών διαστημάτων.

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων με screw-cap φιαλίδια συνοψίζονται στο σχέδιο 16- 7, προσαρμοσμένα από τον Curtis και Roberts (1985), για τη μεμονωμένη ένωση. Παρουσιάζεται για κάθε ένωση η προσομοίωση που αντιστοιχεί στο πρότυπο διάχυσης στη σφαιρική γεωμετρία για την περίπτωση της λήψης από έναν πεπερασμένο όγκο λύσης στα σφαιρικά σιτάρια ροφητήρων με το ισορροπημένο γραμμικό προσρόφησης. Το πρότυπο κυβερνάται από το δεύτερο νόμο του Fick, τώρα σε ένα ακτινωτό συντεταγμένο σύστημα

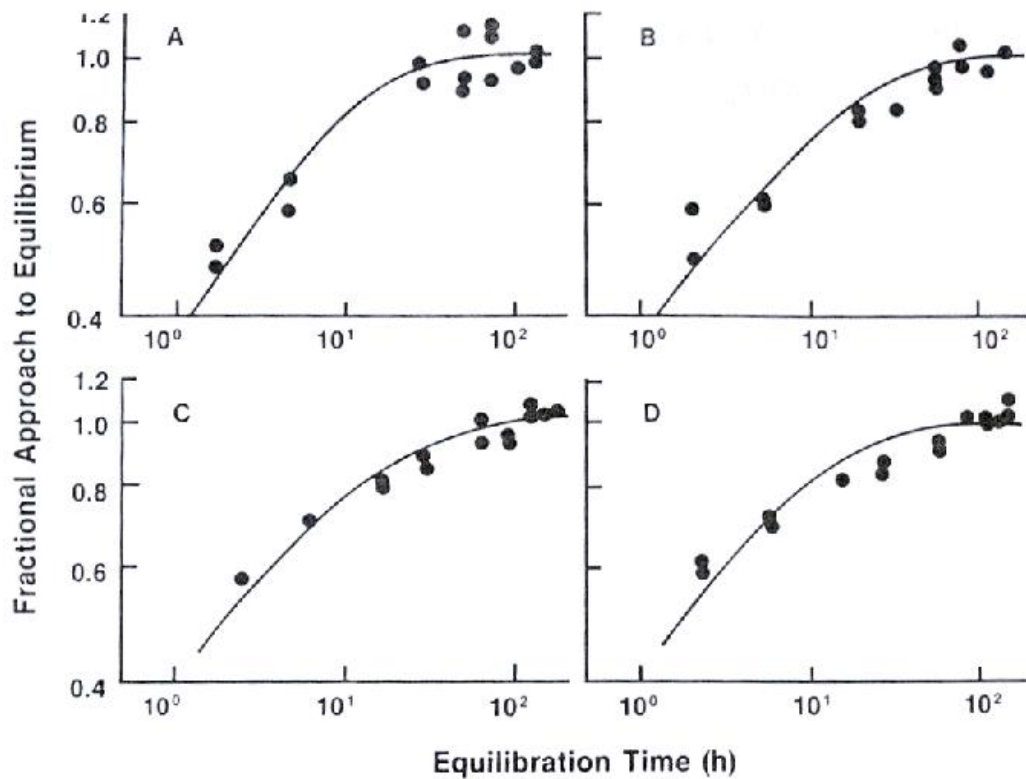


Fig. 16-7. Matching of the intragranular diffusion model to the observed uptake of aliphatic compounds by Borden aquifer material: (A) CCl₄, (B) C₂Cl₄, (C) C₆H₂Cl₂, (D) C₂Cl₆. Adapted from Curtis and Roberts (1985).

Σχέδιο 16-7: ταίριασμα του ενδοκοκκιώδους προτύπου διάχυσης την παρατηρηθείσα λήψη αλειφατικών ενώσεων από Borden το υλικό υδροφόρων στρωμάτων: (A) CCl₄, (B) C₂Cl₄, (C) C₆H₂Cl₂, (D) C₂Cl₆. Curtis και Roberts (1985).

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D_p}{1 + R_g} \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad [51]$$

όπου $R_g = PbKd/leg$ είναι η ενδοκοκκιώδης παράμετρος χωρισμού (βλ. Eq. [46]). Ο πίνακας 16-3 συνοψίζει τις παραμέτρους υπολογισμένους από το ταίριασμα των στοιχείων στο πρότυπο διάχυσης χρησιμοποιώντας least-squares κατάλληλος τη ρουτίνα. Η προφανής σταθερά ποσοστού διάχυσης, D_A / A^2 λαμβάνεται από τη διαδικασία ταιριάσματος. Ο

αποτελεσματικός συντελεστής διάχυσης πόρων, D_p , αξιολογείται από τη D_A/A^2 αφού πρώτα αντικαταστήσει τη μεσαία ακτίνα σιταριού για το υλικό υδροφόρων στρωμάτων, άργυρος = 0,1 χιλ. (Mackay et Al, 1986) για να λάβει τη D_A , και έπειτα να λύσει την Eq. [46] για το D_p και αντικατάσταση των πειραματικά καθορισμένων τιμών για το πορώδες σιταριού (π.χ. = 0,01, Mackay et Al, 1986), την πυκνότητα σιταριού ($\rho_g = 2,7 \times 10^6 \text{ glm}^3$, Mackay et Al, 1986), και το συντελεστή διανομής προσρόφησης (Curtis & Roberts, 1985) για την ιδιαίτερη διαλυτή ουσία.

Οι πειραματικά καθορισμένες τιμές του αποτελεσματικού συντελεστή διάχυσης πόρων, D_p , μπορούν να συγκριθούν με γνωστά μοριακές διασπορές αυτών των ενώσεων στο διάλυμα ύδατος με τη διαμόρφωση της αναλογίας D_0/D_p , η οποία σύμφωνα με το εμποδισμένο πρότυπο διάχυσης που χρησιμοποιείτε εδώ (Eq. [49]) μπορεί να είναι συσχετισμένα με το πηλίκο ενός tortuosity παράγοντα, του X , και ενός περιοριστικού παράγοντα, K_R .

Table 16-3. Diffusion interpretation of sorption uptake rate data for Borden sand [equilibrium (R_g) and rate data are at 2°C, and the estimated value of D_0 reflects this temperature as well]. †

Solute	Diffusion rate parameters for Borden sand				
	D_0 $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$	D_a/a_g^2 s^{-1}	R_g —	D_p $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$	D_0/D_p —
CCl_4	5.2×10^{-10}	2.7×10^{-6}	25	0.6×10^{-12}	800
C_2Cl_4	4.8×10^{-10}	1.1×10^{-6}	150	1.5×10^{-12}	300
$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$	4.2×10^{-10}	0.2×10^{-6}	280	0.6×10^{-12}	700
C_2Cl_6	4.0×10^{-10}	1.5×10^{-6}	130	1.8×10^{-12}	200

† Data from Curtis and Roberts (1985).

Ερμηνεία διάχυσης πινάκων 16-3. των στοιχείων ποσοστού λήψης προσρόφησης για την άμμο Borden [η ισορροπία (R_g) και τα στοιχεία ποσοστού είναι σε 2°C, και η κατ' εκτίμηση αξία D_0 απεικονίζει αυτήν την θερμοκρασία επίσης].

$$\frac{D_0}{D_p} = \frac{c}{K_r} \quad [52]$$

Οι τιμές αυτής της αναλογίας, στην τελευταία στήλη του πίνακα 16-3, προτείνουν ότι, εάν η διάχυση πόρων είναι αληθινή η διαδικασία που κυβερνά τη μεταφορά στις περιοχές προσρόφησης μέσα στα σιτάρια άμμου Borden, η διάχυτη μεταφορά εμποδίζεται έντονα. Οι πειραματικά κατ' εκτίμηση αποτελεσματικοί συντελεστές διάχυσης πόρων είναι μεταξύ δύο και τριών μεγεθών μικρότερων από τις υδάτινες διασπορές. Θεωρώντας αυτήν την αναλογία ως εκδήλωση της εμποδισμένης διάχυσης, το μέγεθος της επίδρασης είναι σαφώς σημαντικό, αλλά μη μεγαλύτερο από το αναμενόμενο για έναν πορώδη ροφητήρα του χαμηλού πορώδους. Σύμφωνα με το θεωρητικό πρότυπο των Wakao και Smith (1962), που μετασχηματίζεται στους όρους και την ονοματολογία αυτού του κεφαλαίου

$$\frac{D_0}{D_p} = \frac{1}{\epsilon_g} \quad [53]$$

όπου, για το $f_g = 0,01$, δίνει $D_0/D_p = 100$, μικρότερος από τις πειραματικές τιμές από τους παράγοντες μεταξύ 2 έως 8 για τις διάφορες ενώσεις.

Για διάφορους λόγους, τα αποτελέσματα αυτής της σύγκρισης μπορούν να ληφθούν υπόψη για να αποτελέσουν τη δίκαιη συμφωνία παρά το γεγονός ότι οι παρατηρηθείσες τιμές της αναλογίας είναι μεγαλύτερες από τις προβλεφθείσες: η σχέση των Wakao και Smith

παρεκτείνεται πέρα από το χαμηλότερο όριο της σειράς πέρα από την οποία έχει ελεγχθεί πειραματικά τα σιτάρια άμμου Borden δεν είναι ομοιογενή, αλλά μάλλον αντιπροσωπεύουν μια διανομή των μεγεθών σιταριού, της ορυκτολογικής σύνθεσης, και του εσωτερικού πορώδους δεν είναι γνωστό εάν οι περιοχές προσρόφησης διανέμονται ομοιόμορφα μέσα στα σιτάρια όπως απαιτείται από το πρότυπο διάχυσης η εσωτερική μέτρηση πορώδους υπόκειται προκαταρκτική και σε κάποιο λάθος και το πειραματικό πρωτόκολλο δεν ήταν πλήρως επαρκές για την ποσοτική ερμηνεία των στοιχείων ποσοστού. Παρά αυτούς τους περιορισμούς, αυτή η προκαταρκτική ανάλυση μπορεί να αναλυθεί ως στοιχεία ότι οι αργές διαδικασίες διάχυσης μπορούν να παίζουν ένα σημαντικό ρόλο επηρεάζοντας τη δυναμική συμπεριφορά απορροφημένων διαλυτών σε υλικό υδροφόρου στρώματος στην κλίμακα μεμονωμένου σιταριού. Όπως παρατηρήθηκε πριν, η πειραματική έρευνα για την αργή προσρόφηση από το υλικό υδροφόρων στρωμάτων Borden συνεχίζεται, με τη βελτιωμένη μεθοδολογία (ειδικά όσον αφορά τον έλεγχο των απωλειών από το σύστημα) και την έμφαση στη συμπεριφορά εφ' όσον 300 d (Roberts, 1985 ,1987). Οι μακροπρόθεσμοι συντελεστές διανομής είναι σημαντικά υψηλότερα από εκείνους που βρίσκονται στις τρισδιάστατες μελέτες, αν και ποσοστά λήψεων (από την άποψη των συντελεστών διάχυσης πόρων) είναι σε γενική συμφωνία με τα αποτελέσματα αναφερόμενα προηγουμένως. Τα διάφορα μέρη μεγέθους της άμμου Borden έχουν μελετηθεί, και τα πιο πρόσφατα στοιχεία καταδεικνύουν μια χαρακτηρισμένη επίδραση του μεγέθους σιταριού, υπέρ του προτύπου για τη διαμοριακή διάχυση. Αυτά τα στοιχεία προετοιμάζονται για τη μελλοντική δημοσίευση.

Άλλα στοιχεία ότι η πολύ αργή διάχυση εμφανίζεται στα ιδιαίτερα συσφιγμένα δίκτυα πόρων μπορούν να σταχυολογηθούν από τη zeolite ερευνητική λογοτεχνία, όπου αποτελεσματικές διασπορές σε παραγγελία

10-15 έως 10-16 m²/s παρατηρούνται για υδρογονάνθρακες στο aluminosilicate και silicalite τα προσροφητικά (Nelson & WALKER, 1961 Roberts & Yόρκη, 1967 Satterfield & Katzer, 1971 Wu et Al, 1983), όπου το μέγεθος πόρων είναι ελαφρώς μικρότερο από το μέγεθος των μορίων διάχυσης. Αποτελεσματικές διασπορές που υπολογίζονται εδώ για το υλικό υδροφόρων στρωμάτων Borden, σε παραγγελία 10 -12 μ²/s, αν και αρκετά μικρό έναντι διασπορών στη μαζική λύση, είναι εν τούτοις τρία έως τέσσερα μεγέθη μεγαλύτερα από αποτελεσματικές διασπορές που αναφέρονται προηγουμένως για zeolites. Αυτό προτείνει ότι οι διασπορές πόρων στα υλικά υδροφόρων στρωμάτων και άλλα κάτω από την επιφάνεια υλικά όπως ο σπασμένος βράχος μπορούν να εκταθούν σε ένα εξαιρετικά ευρύ φάσμα τιμών, από αυτό των μοριακών διασπορών (= 10⁻⁹ m²/s) για τη μεταφορά στους μεγάλους πόρους, με λίγο tortuosity, σε αυτό που αντιστοιχεί στη διάχυση στους πόρους των μοριακών διαστάσεων (=10⁻¹⁶ m²/s), και ενδεχομένως ακόμα μικρότερος (τόσο χαμηλός όπως 10⁻²⁴ m²/s) για τη διάχυση στις μήτρες και τις ατέλειες κρυστάλλου.

6-5 ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα πρότυπα που υποθέτουν την τοπική ισορροπία παρέχουν, σε μερικές περιπτώσεις, μια ανακριβή περιγραφή της προσρόφησης των οργανικών μολυσματικών παραγόντων στη μεταφορά υπόγειων νερών. Σε τέτοιες περιπτώσεις, η χρήση ενός μη ισορροπημένου πρότυπου μπορεί να είναι περισσότερο κατάλληλο. Οι μέθοδοι που περιγράφουν τη συμπεριφορά μη ισορροπημένου προτύπου έχουν αναλυθεί όσον αφορά τα πρότυπα ισορροπίας, και οι μέθοδοι ποσοτικής σύγκρισης έχουν αναπτυχθεί προκειμένου να παρασχεθούν τα κριτήρια για την επιλογή μεταξύ των προτύπων. Εντούτοις, αυτές οι μέθοδοι, όπως τα

πρότυπα μη ισορροπίας στα οποία είναι βασισμένες, έχουν λίγη προφητική ικανότητα χωρίς την εμπιστοσύνη στον υποτιθέμενο μηχανισμό ποσοστού και τις κατάλληλα καθορισμένες παραμέτρους, κατά προτίμηση μέσω των ανεξάρτητα πραγματοποιημένων πειραμάτων.

Οι πρόσφατες μελέτες προτείνουν ότι η προσρόφηση μη ισορροπίας χαρακτηρίζεται από την αργή λήψη και την απελευθέρωση καθώς επίσης και μια γρηγορότερη αλληλεπίδραση με ένα μέρος των περιοχών προσρόφησης. Υπάρχει ένα αυξανόμενο σώμα των στοιχείων που προτείνουν ότι τα ποσοστά προσρόφησης- εκρόφησης στο αργό μέρος ελέγχονται από τους μηχανισμούς της διαχυτικής μαζικής μεταφοράς. Είναι σημαντικό, εντούτοις, ότι κατάλληλα πειράματα αναπτύσσονται και διευθύνονται για να ελέγξουν τους σχετικούς μηχανισμούς της προσρόφησης μη ισορροπίας.

7 Μοίρα επτά φυτοφαρμάκων σε ένα αερόβιο υδροφόρο στρώμα που μελετάται στα πειράματα στηλών

Περίληψη

Η μοίρα των επιλεγμένων φυτοφαρμάκων (bentazone, isoproturon, DNOC, MCPP, dichlorprop και 2,4-D) και ενός προϊόντος μεταβολισμού (2,6-dichlorobenzamide(BAM)) ερευνήθηκε υπό τους αερόβιους όρους στα πειράματα στηλών χρησιμοποιώντας τις υλικές και χαμηλές συγκεντρώσεις υδροφόρων στρωμάτων των φυτοφαρμάκων (περίπου 25 μg/l). Μια πρότυπη μεταφορά διαλυτής ουσίας υπολογίζεται από την κινητική προσρόφηση και την υποβάθμιση που χρησιμοποιήθηκε για να υπολογίσει τις παραμέτρους προσρόφησης και υποβάθμισης. Το Isoproturon και DNOC επιβραδύνθηκαν σημαντικά από την προσρόφηση, ενώ η επιβράδυνση των phenoxy οξέων (MCPP, 2,4-D και dichlorprop), του BAM και του bentazone ήταν πολύ χαμηλή. Μετά από τις περιόδους επιβραδύνσεων 16-33 ημερών για τα phenoxy οξέα και 80 ημερών για DNOC, αυτά τα φυτοφάρμακα υποβιβάστηκαν γρήγορα με 0. σταθερές ποσοστού από 1.3-2.6 μg/l/day. Κανένα από τα πιθανότερα υποβαθμισμένα προϊόντα δεν ανιχνεύθηκαν @ το 2000 Elsevier Science Ltd. Όλα τα δικαιώματα που διατηρούνται.

7-1 Εισαγωγή

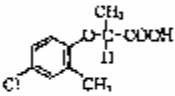
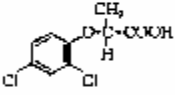
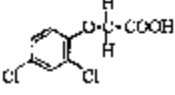
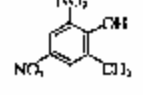
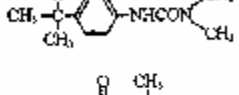
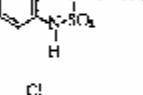
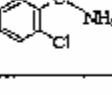
Η ανίχνευση των φυτοφαρμάκων στα υπόγεια νερά στα πρόσφατα έτη δείχνει ότι η εφαρμογή των φυτοφαρμάκων έχει αναγκάσει αυτές τις ουσίες να εξαπλωθούν στο περιβάλλον (Barbash και Resek, 1996). Στη Δανία τα φυτοφάρμακα βρέθηκαν σε ποσοστό 17% από 4209 φρεάτια πόσιμου νερού που αναλύθηκαν κατά τη διάρκεια της περιόδου 1989-1997 (GEUS, 1998). Περισσότερο από 99% του πόσιμου νερού στη Δανία λαμβάνεται από τα υπόγεια νερά που υποβάλλονται μόνο στην απλή επεξεργασία, όπως ο αερισμός και η διήθηση. Συνεπώς τα πολυάριθμα ευρήματα των φυτοφαρμάκων στα υπόγεια νερά αποτελούν μια αυστηρή απειλή στη παροχή πόσιμου ύδατος στη Δανία .

Η τρέχουσα έρευνα εστιάζει σε επτά φυτοφάρμακα, τα οποία είναι μερικά από τα πολύ συχνά φυτοφάρμακα στα δανικά υπόγεια νερά. Τα επιλεγμένα φυτοφάρμακα είναι όλα τα ζιζανιοκτόνα και είναι συγκρατημένα διαλυτά και περιλαμβάνουν και τις μη πολικές ενώσεις και τις διαχωριστές ενώσεις (Πίνακας 1).

Οι περισσότερες από τις αναφερόμενες έρευνες για το υποβαθμισμένο φυτοφάρμακο και η προσρόφηση έχουν διευθυνθεί χρησιμοποιώντας topsoil και συγκεντρώσεις mg/l-περιοχή. Περιορισμένη γνώση διαθέτουμε σχετικά με την μοίρα των φυτοφαρμάκων στα υδροφόρα στρώματα, που χαρακτηρίζεται από το χαμηλό περιεχόμενο του οργανικού άνθρακα, τη χαμηλή πυκνότητα των μικροοργανισμών και τις χαμηλές συγκεντρώσεις (μg/l) των φυτοφαρμάκων. Εντούτοις, μερικές έρευνες σχετικά με τα phenoxy οξέα έχουν αναφερθεί (Agertved et Al, 1992 Heron και Christensen, 1992 Klint et Al, 1993) οι οποίοι παρατήρησαν τα σχετικά υψηλά ποσοστά υποβάθμισης (2-6 μg/l/day) για MCPP κάτω από το αερόβιες συνθήκες στα αμμώδη υδροφόρα στρώματα μετά από καθυστέρηση περιόδου περίπου 50 ημερών. Επίσης

το 2,4-D έχει υποβιβαστεί υπό τους αερόβιους όρους χρησιμοποιώντας το υλικό υδροφόρων στρωμάτων στα πειράματα εργαστηριακών ομάδων (Kuhlmann et Al, 1995). Αυτές οι μελέτες αποκάλυψαν ότι η προσρόφηση των phenoxy οξέων ήταν πολύ περιορισμένη στο αμμώδες υλικό υδροφόρων στρωμάτων. Η αεροβική υποβάθμιση και μία μικρή, αλλά σημαντική, προσρόφηση της ισοπροτερενόλης βρέθηκε στα πειράματα εργαστηριακών ομάδων με τα υλικά υδροφόρων στρωμάτων κιμωλίας (Johnson et Al, 1998).

Table 1
Physical and chemical properties of the pesticides

Chemical name	Formula and molecular weight (g/mol)	Structure formula	Solubility (μg/l)	log K_{ow}	p <i>K_a</i>
MCPP ^a - 2-(4-chloro-2-methylphenoxy) propanoic acid	C ₁₂ H ₁₁ ClO ₂ 214.6		734 (25°C)	1.26	3.78
Dichloroprop ^a (±)-2-(2,4-dichlorophenoxy) propanoic acid	C ₁₄ H ₉ Cl ₂ O ₂ 235.1		350 (20°C)	1.77	3.00
Σ4-o ^a 4-(4-chlorophenoxy) acetic acid	C ₁₄ H ₉ Cl ₂ O ₂ 221.0		311 (25°C, pH 1)	2.6-2.8	2.64
DNOC ^a - 2-methyl-4,6-dinitrophenol	C ₇ H ₅ N ₂ O ₅ 198.1		130 (15°C)	2.12 ^b	4.31 ^b
Terbufos ^a N,N-dimethyl-N'-[4-(1-methylethyl)phenyl]urea	C ₁₂ H ₁₄ N ₂ O 206.3		65 (22°C)	2.5	-
Bentazone - 5-[(1-methylethyl)-1H-2,1,3-benzoxadiazin-4(3H)-one-2,2-dioxide	C ₁₆ H ₁₂ N ₂ O ₃ S 240.3		570 (22°C)	0.77 (pH 5) -0.46 (pH 7)	3.3
BAM ^d - 2,6-dichlorobenzamide	C ₇ H ₄ Cl ₂ NO 201.0		n ^e	1.34	-

^a Tomlin (1994).

^b Schwarzenbach et al. (1988).

^c Not relevant.

^d Verschueren (1996).

^e n^e: Not found.

Η βιβλιογραφία είναι πολύ αραιή σχετικά με την μοίρα του DNOC, του BAM και του bentazone στα υπόγεια νερά και άλλα περιβάλλοντα. Οι ενώσεις Nitro aromatic (συμπεριλαμβανομένου

DNOC) μπορούν να απορροφήσουν έντονα σε μερικά συγκεκριμένα μεταλλεύματα αργίλου που δείχνουν ότι η προσρόφηση DNOC θα μπορούσε να είναι σημαντική ακόμη και στα υδροφόρα στρώματα με το χαμηλό οργανικό περιεχόμενο άνθρακα (Haderlein et Al, 1996 Weismahr et Al, 1997). Η υποβάθμιση του bentazone βρέθηκε στο χώμα με μια υψηλή οργανική περιεκτικότητα σε άνθρακα (Wagner et Al, 1996), αλλά από ό,τι ξέρουμε καμία έρευνα για αυτές τις ενώσεις που χρησιμοποιούνται τα υλικά υδροφόρων στρωμάτων δεν έχει αναφερθεί.

Τα περισσότερα από τα προαναφερθέντα αποτελέσματα έχουν επιτευχθεί από τις μελέτες εργαστηριακών ομάδων όπου οι ιδιότητες υποβάθμισης και προσρόφησης ερευνώνται χωριστά. Οι πρόσφατες έρευνες δείχνουν ότι το πείραμα ομάδας μπορεί να μην είναι κατάλληλο όταν τα καθοριστικά ποσοστά υποβάθμισης από τα ποσοστά υποβάθμισης μπορούν να εξαρτηθούν από την ταχύτητα ύδατος πόρων (Langner et Al, 1998). Ένα πείραμα εργαστηριακών στηλών είναι πιθανό να είναι καλύτερη προσέγγιση επειδή είναι μία ροή-κατευθείαν στο σύστημα που μιμείται την αλληλεπίδραση μεταξύ της προσρόφησης και της υποβάθμισης υπό όρους συγκρίσιμους με τα πραγματικά υδροφόρα στρώματα περιβάλλοντος π.χ. ρεαλιστικές αναλογίες στερεών/ύδατος. (Kookana et al., 1993; Langner et al., 1998).

Ο σκοπός της τρέχουσας μελέτης ήταν: (α) να ερευνήσει ταυτόχρονα την προσρόφηση και την υποβάθμιση των επιλεγμένων φυτοφαρμάκων υπό τους "φυσικούς" αερόβιους, ολιγοτροφικούς όρους στις στήλες που χρησιμοποιούν τους διάφορους συνδυασμούς bentazone, isoproturon, του DNOC, του MCPP, dichlorprop, του 2.4-δ και ZAMΠION (β) για να ερευνήσει τις διαφορές στη συμπεριφορά φυτοφαρμάκων μεταξύ δύο ιζημάτων και (γ) για να ερευνήσει τις διαφορές στις ιδιότητες υποβάθμισης μεταξύ συνδυασμών φυτοφαρμάκων. Μια αντιδραστική πρότυπη μεταφορά διαλυτής ουσίας υπολογίζεται από την κινητική

προσρόφηση και την υποβάθμιση που χρησιμοποιήθηκε για να ερμηνεύσει τα επιτευχθέντα αποτελέσματα (παραδείγματος χάριν ποσοστά υποβάθμισης, περίοδοι καθυστερήσεων και K_d - τιμές).

7-2 Υλικά και μέθοδοι

7-2.1 Το Vejen υδροφόρο στρώμα

Τα υπόγεια νερά και το ίζημα για τις μελέτες στηλών λήφθηκαν από ένα ρηχό, εκτός ορίων, αερόβιο υδροφόρο στρώμα τοποθετημένο κοντά σε Vejen, Δανία. Το ανώτερο υδροφόρο στρώμα είναι ένα glaciofluvial υδροφόρο στρώμα άμμου και αμμοχάλικου (Weichselian, Περίοδος τεσσάρων καταστάσεων). Το πάχος του ανώτερου υδροφόρου στρώματος είναι περίπου 10 μ και η στάθμη νερού βρίσκεται 4-5 μ κάτω από την επίγεια επιφάνεια. Η γεωλογία, η υδρογεωλογία και η χημεία υπόγειων νερών αυτού του υδροφόρου στρώματος περιγράφονται λεπτομερώς από Bjerg et al (1992), Bjerg και Christensen (1992) και Pedersen et al (1991). Το ίζημα που είναι ένα μέσο στη χονδροειδή κοκκιώδη άμμο, συλλέχθηκε 1 μ κάτω από τον πίνακα υπόγειων νερών σε δύο διαφορετικές θέσεις (η θέση I και II) εντόπισε 30 μ χώρια. Τα υπόγεια νερά συλλέχθηκαν κοντά στη θέση II από το ίδιο βάθος με το ίζημα. Η οργανική περιεκτικότητα σε άνθρακα των ιζημάτων ήταν χαμηλή (0,02%) και το ίζημα II είχε ένα ελαφρώς υψηλότερο περιεχόμενο του βούρκου και της λάσπης από το ίζημα I (πίνακας 2).

7-2.2 Τα φυτοφάρμακα

Τα πειράματα διευθύνθηκαν χρησιμοποιώντας τρία διαφορετικά διαλύματα ύδατος των φυτοφαρμάκων: διάλυμα A που περιλαμβάνει 2.4-D (98,5% καθαρό από το Δρ Ehrenstorfer GmbH) και MCPP (99%

καθαρό από Ridel-de-Haen), διάλυμα Β που περιέχει το ΒΑΜ (97% καθαρό από Aldrich), το bentazone (98% καθαρό από Ridel-de-Haen), DNOC (99% καθαρό), MCPP, dichlorprop (99% καθαρό από Ridel-de-Haen) και isoproturon (99% καθαρό από Ridel-de-Haen), διάλυμα Γ που περιέχει isoproturon μόνο. Το βρωμίδιο (ως NaBr) προστέθηκε ως συντηρητικός ανιχνευτής σε όλα τα διαλύματα. Οι συγκεντρώσεις κολπίσκων ήταν περίπου 25 µg/l για κάθε φυτοφάρμακο. Η συγκέντρωση κολπίσκων βρωμίδιων ήταν περίπου 60 mg/l και δεν επηρέασε σημαντικά την ιοντική δύναμη των υπόγειων νερών.

7-2.3 Πειραματική στήλη

Η πειραματική οργάνωση αποτελέστηκε από έξι στήλες ανοξείδωτου χάλυβα κάθε μια με ένα ύψος 105 εκατ. και διαμέτρου 10 εκατ. (σχέδιο I) που συσκευάζεται με το ίζημα υπό τους διαποτισμένους όρους. Ένα κάλυμμα ανοξείδωτου χάλυβα και ένα παχύ στρώμα 2,5 εκατ. του ξηραμένου στο φούρνο, όξινο-πλυμένου αμμοχάλικου συσκευάστηκαν και στον κολπίσκο και στην έξοδο των στηλών για να εξασφαλίσουν μια μονοδιάστατη ροή και για να αποτρέψουν την απόφραξη στη έξοδο. Μια περισταλτική αντλία εξασφάλισε μια συνεχή ανοδική ροή των διαλυμένων φυτοφαρμάκων, διατηρώντας κατά συνέπεια τους εντελώς διαποτισμένους όρους σε όλο το πείραμα. Οι στήλες κρατήθηκαν σε 1°C αντίστοιχος στη μέση θερμοκρασία υπόγειων νερών στη Δανία και τα διαλύματα φυτοφαρμάκων τοποθετήθηκαν στα ψυγεία σε 0- 4°C για να ελαχιστοποιήσουν τον κίνδυνο υποβάθμισης στα διαλύματα τροφών. Δύο διαφορετικά ιζήματα χρησιμοποιήθηκαν (I και II) με τρεις διαφορετικές λύσεις φυτοφαρμάκων (το Α, το Β και Γ) έτσι συνολικά έξι πειράματα στηλών διευθύνθηκαν (αναφερόμενος ως AI, AII, BI, BII, CI και CII).

Τα δείγματα αποβλήτων αποχέτευσης συλλέχθηκαν στα μπουκάλια PE 100ml από έναν χρονομετρημένο δείγμα-συλλέκτη κατά τη διάρκεια της πειραματικής περιόδου 140 ημερών. Τα δείγματα φιλτραρίστηκαν μέσω ενός 45 μm φίλτρου πολυπροπυλενίου GMF και παγωμένος έπειτα στην πιθανή προσρόφηση -18°C. Τα μπουκάλια εξετάστηκαν και από το εναλλασσόμενο δείγμα που συλλέγει στα μπουκάλια γυαλιού και στα μπουκάλια PE για μία περίοδο τεσσάρων ημερών. Η μονόπλευρη ανάλυση διαφοράς έδειξε ότι σε 99% σημαντικό επίπεδο δεν υπήρξε καμία διαφορά μεταξύ των συγκεντρώσεων φυτοφαρμάκων στους δύο τύπους μπουκαλιών.

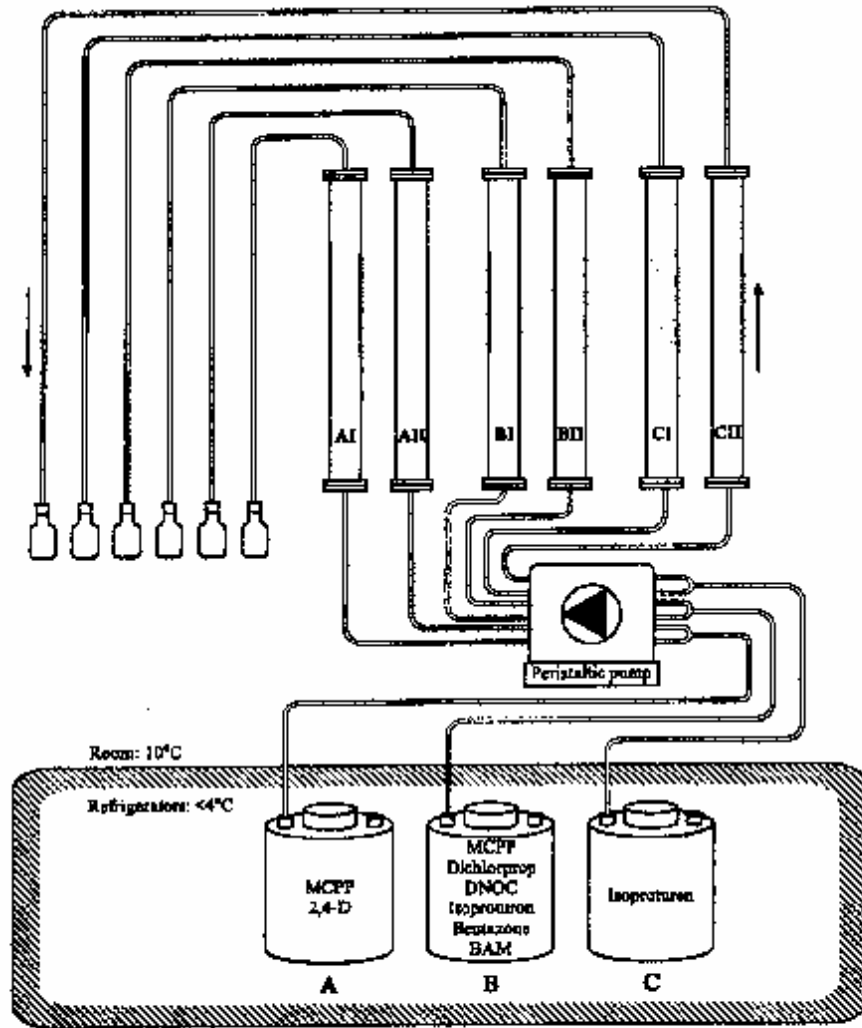


Fig. 1. A schematic representation of the experimental set-up used for the column experiments.

Τα υπόγεια νερά χωρίς φυτοφάρμακα διανεμήθηκαν εκ νέου μέσω των στηλών για τέσσερις εβδομάδες πριν από το πείραμα για να καθιερώσουν την ισορροπία μεταξύ του ύδατος και του ιζήματος. Ο σκοπός αυτής της διαδικασίας ήταν να αποτραπεί οποιαδήποτε παρέμβαση από τις γεωχημικές αντιδράσεις που δεν έχουν καμία σχετικότητα στη παρούσα μελέτη. Οι φυσικές και χημικές καταστάσεις (π.χ. ποσοστό ροής, συγκέντρωση pH, O₂ και φυτοφαρμάκων) ελέγχθηκαν τέσσερις φορές κατά τη διάρκεια του πειράματος.

7-2.4 Αναλυτικές διαδικασίες

Τα φυτοφάρμακα αναλύθηκαν από το HPLC σε μία Perkin-Elmer LC 235 δυαδική αντλία με Perkin-Elmer LC ανιχνευτών σειράς διόδων στα μήκη κύματος 205 και 220 NM. Ένα μίγμα οργανικό και υδάτινο eluent χρησιμοποιήθηκε. Τα όρια ανίχνευσης ήταν ανάλυση 2-3μg/1. Η ανάλυση για πιθανά προϊόντα μεταβολισμού έγιναν χρησιμοποιώντας μια GG-MS (Hewlet-Packard GC 6890 που συνδέεται με ένα MS 5973) με ένα Restek 15m X 0,25mm την τριχοειδή στήλη Stabilwax-DA. Τα δείγματα αποστάχθηκαν με μια ίνα εξαγωγής μικροϋπολογιστών στερεάς φάσης (SPME) ακολουθούμενη από μια εκρόφηση σε 270°C άμεσα σε GC-εγχύσεων.

1. Το βρωμίδιο, το θειικό άλας και το χλωρίδιο αναλύθηκαν σε έναν Dionex ιονικό χρωματογράφο DX120. Ένα ιονικό Pac AS14 τη στήλη 4 χιλ. (10-32) (P/N 46124) χρησιμοποιήθηκε σε συνδυασμό με έναν καταπιεστή ανιόντων (ASRII 4 χιλ., μόνη αναπαραγωγή) **2.** Τα κατιόντα μετρήθηκαν από ένα Perkin-Elmer 5000 spectrophotometer ατομικής απορρόφησης χρησιμοποιώντας τους τυποποιημένους όρους. **3.** το διαλυμένο οξυγόνο μετρήθηκε με την μέθοδο τιτλοδότησης Winkler στους μικρούς τόμους (5 ml) **4.** το pH μετρήθηκε σε ένα μικρό flow-cell με ένα Metrohm 691 μετρητή του pH **5.** τριτωμένο ύδωρ ($^3\text{H}_2\text{O}$) αναλύθηκε με υγρά βασισμένα σπινθηροβολήματος σε ένα Packard TriCarb 2000 με το υγρό σπινθηροβολήματος HiSafe 3. Το έγγραφο καθορίστηκε σε έναν O.I Μοντέλο TOC-αναλυτής και σε ένα ίζημα άνθρακα προσδιορίζοντας το στο LECO-oven μετά από την αφαίρεση του ανόργανου άνθρακα από την επεξεργασία με 6% H_2SO_4 .

7-2.5 Διαμόρφωση

Ένα κλασσικό πρότυπο διασποράς μετατόπισης που συνδυάζεται με τους όρους πηγή-δεξαμενής για να αποτελέσει τις διαδικασίες προσρόφησης και υποβάθμισης χρησιμοποιήθηκε για να ποσολογήσει τα επιτευχθέντα αποτελέσματα (Parker και van Genuchten, 1984 Toride et Al, 1995 Bjerg et Al, 1996). Η μονοδιάστατη έκδοση της εξίσωσης διασποράς μετατόπισης μπορεί να γραφτεί όπως

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - u_p \frac{\partial C}{\partial x} - \frac{r_b}{q} \frac{\partial S}{\partial t} - E, \quad (1)$$

όπου το C είναι η συγκέντρωση του φυτοφαρμάκου [M L⁻³], x η απόσταση από τον κολπίσκο [L], t ο χρόνος [T]. και U_p είναι η ταχύτητα ύδατος-πόρων [LT⁻¹]. D_L είναι το ποσό των διαμηκών διασποράς και της διάχυσης [L² T⁻¹]. D_L = a_Lu_p + D*, όπου a_L είναι το διάμηκες διασποράς [L] και D* είναι ο μοριακός συντελεστής διάχυσης [L² T⁻¹]. Εδώ το ρ_b δείχνει το ειδικό βάρος [M L⁻³] και θ το πορώδες [-]. E είναι η πηγή-δεξαμενή λόγω της υποβάθμισης που μπορεί είτε να είναι 0 η 1. Η προσρόφηση διαμορφώνεται χρησιμοποιώντας μια κινητική προσέγγιση προσρόφησης bicontinuum, που περιγράφεται ως

$$\frac{\partial S_1}{\partial t} = FK_d \frac{\partial C}{\partial t}, \quad (2)$$

$$\frac{\partial S_2}{\partial t} = a[(1-F)K_d C - S_2]$$

όπου S_1 είναι η απορροφημένη συγκέντρωση στη στιγμιαία ελεγχόμενη περιοχή [MM^{-1} υλικό υδροφόρου στρώματος] και S_2 η απορροφημένη συγκέντρωση στη kinetically ελεγχόμενη περιοχή [MM^{-1} υλικό υδροφόρου στρώματος]. F είναι το μέρος του ροφητήρα για το οποίο η προσρόφηση είναι στιγμιαία [-], K_d η σταθερά διανομής ισορροπίας [L^3M^{-1}] και a είναι η σταθερά ποσοστού προσρόφησης [T^{-1}]. Η συγκέντρωση του συνολικού ποσού απορροφημένου φυτοφαρμάκου δίνεται κοντά

$$S=S_1+S_2 \quad (3)$$

Ένας συνδυασμός δύο προγραμμάτων υπολογιστών χρησιμοποιήθηκε: CXTFIT2 (Toride et Al, 1995) και FLOW(Bjerg et Al, 1996). Και τα δύο προγράμματα έχουν την δυνατότητα για τη διαμόρφωση της κινητικής προσρόφησης, αλλά ενώ το FLOW περιλαμβάνει τρεις τύπους κινητικών υποβάθμισης (Monod, 0, - και 1.order), CXTFIT2 μπορεί μόνο να διαμορφώσει τις κινητικές 1. Προσθετικά το FLOW περιλαμβάνει μια περίοδο επιβραδύνσεων στη προσέγγιση.

7-3 Αποτελέσματα και συζήτηση

7-3.1 Φυσικοχημικοί όροι κατά τη διάρκεια του πειράματος

Τα πειράματα ανιχνευτών με το τριτιωμένο ύδωρ, που διευθύνονται σε όλες τις στήλες πριν από τα πειράματα φυτοφαρμάκων

δεν άρχισαν, δεν παρουσίασαν σημαντική φυσική διαδικασία μη-ισορροπίας σε οποιοσδήποτε από τις στήλες. Το ποσοστό ροής ήταν σταθερό κατά τη διάρκεια του πειράματος με συνέπεια τις συγκεκριμένες ταχύτητες ύδατος πόρων για κάθε στήλη μεταξύ 5,4 και 6,1 cm/day. Αυτές οι ταχύτητες οδήγησαν στους χρόνους κατοικιών στις στήλες περίπου 20 ημερών για τις μη-καθυστερημένες ενώσεις. Τα πορώδη κυμάνθηκαν μεταξύ 0,31 και 0,34 και τα διανέμοντας κυμάνθηκαν μεταξύ 3,1 και 8,5 εκατ.. Γενικά, υπήρξε ένα πολύ καλό πρότυπο κατάλληλο για τις καμπύλες σημαντικής ανακάλυψης ανιχνευτών με $r^2 > 0,995$ για όλες τις στήλες.

Τα υπόγεια νερά είχαν μια περιεκτικότητα σε οξυγόνο 11,5 mg/\$l\$, μια περιεκτικότητα σε νιτρικά άλατα 4 mg/\$l\$, μια οργανική περιεκτικότητα σε άνθρακα 2,1 mg/l και μια αλκαλικότητα 0,4 meq/l (πίνακας 3). Αυτή η σύνθεση κολπίσκων παρέμεινε σταθερή κατά τη διάρκεια του πειράματος. Το pH αυξήθηκε από περίπου 0,5 μονάδες pH, πιθανώς που οφείλονται στη προοδευτική εισαγωγή του ατμοσφαιρικού αέρα στις δεξαμενές διαλύματος φυτοφαρμάκων που αντισταθμίζει την απώλεια διαλυτής ουσίας. Επίσης επιβεβαιώθηκε ότι καμία υποβάθμιση των φυτοφαρμάκων δεν πραγματοποιήθηκε στα διαλύματα τροφών για να μετρήσει τις συγκεντρώσεις φυτοφαρμάκων αρκετές φορές κατά τη διάρκεια του πειράματος.

Table 3
Properties of the groundwater in the inlet^a

Parameter	Groundwater
pH	6.4
Total alkalinity	0.4
O ₂	11.5
Cl ⁻	18.9
SO ₄ ²⁻	10.9
NO ₃ ⁻ -N	4.0
Ca ²⁺	26.8
Mg ²⁺	2.0
Na ⁺	9.7
K ⁺	4.0
Total organic carbon	2.1
Microbial density (AODC) ^b	102 (29)

^a All units in mg/l, except TAL (meq/l) and AODC (10³ cells/ml).

^b The brackets contain the 95% confidence interval.

Οι περισσότερες από τις χημικές ιδιότητες παρέμειναν σταθερές σε όλες τις στήλες, αλλά η συγκέντρωση του O₂ μειώθηκε από περίπου 2 mg/l και το TOC αυξήθηκε από περίπου 1,5 mg/l. Η πλέον πιθανή εξήγηση είναι ότι κάποιο οργανικό υλικό απελευθερώθηκε κατά τη διάρκεια της συλλογής και του χειρισμού του ιζήματος και ότι μέρος αυτού υποβιβάστηκε στη συνέχεια στις στήλες.

Παρά την αύξηση του pH κατά τη διάρκεια του χρόνου στον κολπίσκο, η έξοδος pH ήταν σταθερή, αν και σημαντικά χαμηλότερη απ'ό,τι στον κολπίσκο (pH 5,3 κατά μέσον όρο στις στήλες με το ίζημα I και ένα pH 5,8 κατά μέσον όρο στις στήλες με το ίζημα II). Επειδή η συνολική αλκαλικότητα ήταν χαμηλή (0,4 meq/l), το εξουσιάζοντας αποθηκεύοντας σύστημα στο ίζημα υποτίθεται ότι ήταν ανταλλαγή κατιόντων. Αυτό υποστηρίχθηκε από μια παράλληλη μείωση της

συγκέντρωσης Ca^{2+} πέρα από τις στήλες που αντιστοιχούν στη παρατηρηθείς μείωση pH (η αύξηση H^+).

7-3.2 Καμπύλες σημαντικής ανακάλυψης

Οι παράμετροι προσρόφησης και υποβάθμισης υπολογίστηκαν με τη σύγκριση της καμπύλης σημαντικής ανακάλυψης κάθε φυτοφαρμάκου σε κάθε στήλη με την αντίστοιχη καμπύλη σημαντικής ανακάλυψης βρωμίδιων. Το BAM, το bentazone και το isoproturon ήταν όλα απείθαρχα κατά τη διάρκεια του πειράματος και ενώ ούτε το BAM ούτε το bentazone δεν απορροφήθηκε, το isoproturon απορροφήθηκε σημαντικά (σχέδιο 2). Η σημαντική ανακάλυψη του isoproturon εμφανίστηκε σχεδόν ταυτόχρονα με το βρωμίδιο στη έξοδο, αλλά κατά τη διάρκεια του χρόνου το isoproturon καθυστερήθηκε σχετικά με το βρωμίδιο ως αποτέλεσμα μιας χρονικά εξαρτημένης (κινητικής) προσρόφησης. Όλα τα phenoxy οξέα (MCP, 2,4-D και dichlorprop) απορροφήθηκαν μόνο ελαφρώς (σχέδιο 3) αλλά υποβιβασμένα μετά από τις περιόδους καθυστερήσεων 20-30 ημερών. Το περιστατικό μιας περιόδου καθυστερήσεων υπονοεί ότι η υποβάθμιση ήταν μικροβιακή. Η υποβάθμιση αναφέρεται στην εξαφάνιση της ένωσης μητέρων, όχι απαραίτητα στην πλήρη μεταλλοποίηση των φυτοφαρμάκων στο CO_2 και στο ύδωρ. Η καμπύλη σημαντικής ανακάλυψης DNOC (το σχέδιο 4) είναι πιο σύνθετη. Κατά τη διάρκεια καθυστερεί την περίοδο 80 ημερών που η καμπύλη σημαντικής ανακάλυψης απεικονίζει μόνο τη μεταφορά και την κινητική προσρόφηση αλλά αφότου αρχίζει η υποβάθμιση, τρεις διαδικασίες περιλαμβάνονται: μεταφορά, προσρόφηση και υποβάθμιση. Η χρήση ενός αντιδραστικού προτύπου διαλυτής ουσίας είναι έπειτα απαραίτητη προκειμένου να χωριστούν και να ποσολογηθούν οι διαδικασίες.

7-3.3 Προσρόφηση

Ένα πλήρως κινητικό πρότυπο προσρόφησης μιας-περιοχής ($F = 0$) χρησιμοποιήθηκε για να μιμηθεί την προσρόφηση για όλα τα φυτοφάρμακα. Ο πίνακας 4 απαριθμεί τις προκύπτουσες παραμέτρους προσρόφησης για όλα τα φυτοφάρμακα. Οι σταθερές α ποσοστού προσρόφησης, που κυμαίνονται μεταξύ 0,13 και 0,78 ημερών που είναι στο ίδιο μέγεθος με άλλες α -αξίες που καθορίζονται στις παρόμοιες ταχύτητες ύδατος πόρων (Brusseau et Al, 1991 Kookana et Al, 1993). Ο Dahmkohler αριθμός W , εκφράζει την αναλογία του υδροδυναμικού χρόνου κατοικιών στον χρόνο αντίδρασης προσρόφησης και έτσι, μπορεί να περιγράψει τον βαθμό προσρόφησης μη - ισορροπίας σε ένα σύστημα ροής. Στη τρέχουσα έρευνα τα κατ' εκτίμηση W που κυμαίνονται μεταξύ 1,2 και 4,5 που προτείνουν, ότι η χρήση των προτύπων μη ισορροπίας ήταν λογική κατά την υπολογισμό K_d (Brusseau et Al, 1991). Όπως ένα παράδειγμα το K_d στο DNOC στη στήλη BII (αυτό με το υψηλότερο W) υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας και ένα πρότυπο ισορροπίας και ένα κινητικό πρότυπο προσρόφησης. Η κατάληξη K_d ήταν πολύ παρόμοια και μόνο παρέκκλινε περίπου 5%. Εντούτοις, είναι προφανές από το σχέδιο 4 ότι η καλύτερη πρότυπη τακτοποίηση λήφθηκε με το κινητικό πρότυπο. Για τις προσομοιώσεις με τις χαμηλότερες ω -αξίες η διαφορά σε K_d μεταξύ της ισορροπίας και των προτύπων προσρόφησης ήταν μέχρι 20%.

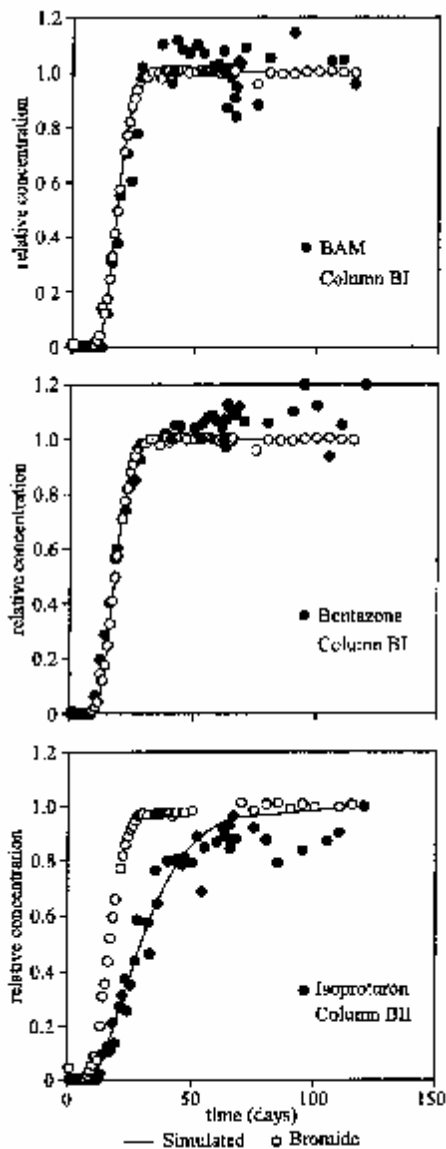


Fig. 2. Observed and simulated breakthrough curves for BAM, bentazone and isoproturon.

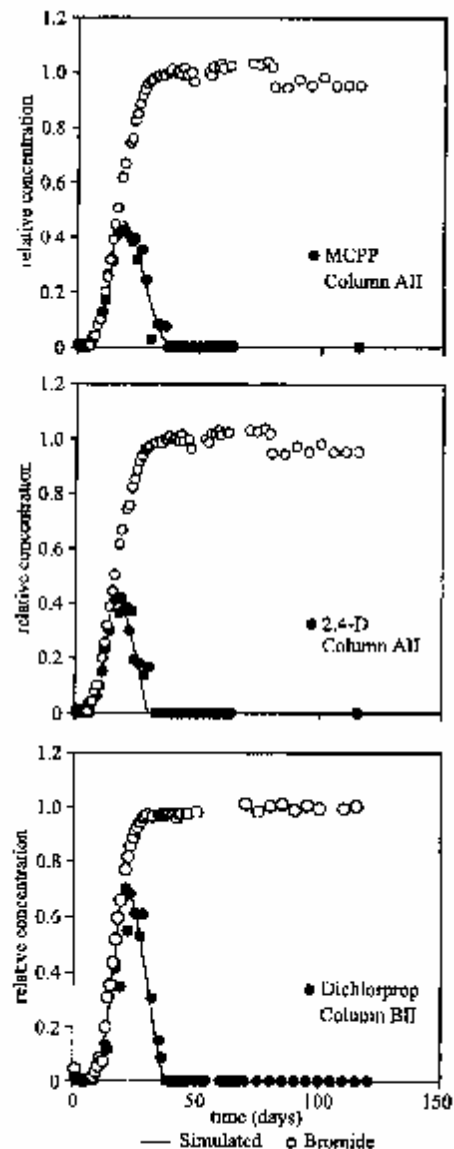


Fig. 3. Observed and simulated breakthrough curves for MCPP, 2,4-D and Dichlorprop.

Η προσρόφηση, αντιπροσωπευόμενη από το πρότυπο προσρόφησης μη ισορροπίας, ήταν απαραίτητη προκειμένου να ληφθεί μια καλή προσομοίωση των καμπυλών σημαντικής ανακάλυψης των φυτοφαρμάκων. Αυτό παρατηρείται σε πολλές άλλες μελέτες στηλών με τις παρόμοιες ενώσεις και τα ποσοστά ροής. (Sabatini και Austin, 1990; Kookana et al., 1993; Selim and Ma, 1995; Fortin et al., 1997).

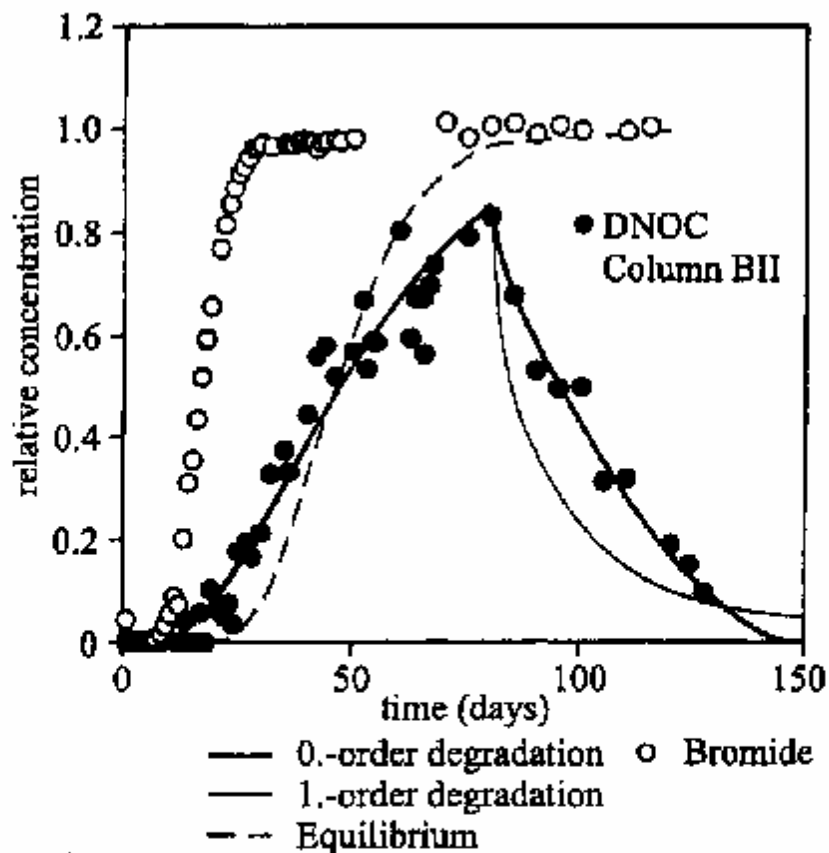


Fig. 4. DNOC – observed and simulated breakthrough curves. Simulated curves obtained with 0.-order or 1.-order degradation models. The equilibrium curve is obtained with equilibrium sorption and no degradation.

7-3.4 Εκτίμηση της προσρόφησης

Στα υδροφόρα στρώματα ήταν η οργανική περιεκτικότητα σε άνθρακα χαμηλή, η προσρόφηση στις ορυκτές επιφάνειες μπορεί να είναι εξίσου σημαντική ως προσρόφηση στο οργανικό υλικό. Διάφορες σχέσεις για την πρόβλεψη των K_d -αξιών βασισμένων σε K_{ow} ή στη διαλυτότητα έχουν προταθεί στη βιβλιογραφία. Μία σχέση που είναι ιδιαίτερα ταιριαστή για τα υδροφόρα στρώματα με $f_{oc} < 0,1\%$ και $\log K_{ow} < 3,7$ έχουν προταθεί από Piwoni και Banerjee (1989)

$$\log K_d = 1.01 \log K_{ow} - 3.46. \quad [4]$$

Η K_d -αξίες που προλέχθηκε (Εξ. {4}) συγκρίνεται με την K_d -αξίες παρατηρώντας την στήλη πειράματος στον Πίνακα 5. Το BAM είναι μια ένωση με έναν χαμηλό $\log K_{ow}$ -αξία ως εκ τούτου αυτό δεν αναμένεται για να απορροφήσει σημαντικά και η προλεχθείς K_d -αξία είναι στην καλή συμφωνία με την παρατηρηθείς K_d .

Table 4
Sorption and degradation results for the pesticides obtained by column studies in the aquifer material from Vejen, Denmark^a

Sediment	Partitioning coefficients, K_d (l/kg)		Sorption rate constant, α (days ⁻¹)		Modelling lag period (days)		0-order degradation rate constant, k_0 (μg/l/day)	
	I	II	I	II	I	II	I	II
MCPP (A)	0	0	0	0	33	16	1.3	1.5
MCPP (B)	0.04	0.04	0.14	0.41	31	24	1.6	2.6
Dichlorprop (B)	0.04	0	0.78	0	31	21	1.6	2.0
2,4-D (A)	0.11	0	0.24	0	28	15	2.0	1.6
DNOC (B)	- ^b	0.32	-	0.13	-	60	-	2.1
Isoproturon (B)	0.06	0.15	0.43	0.15	nd ^c	nd	nd	nd
Isoproturon (C)	0.08	0.13	0.29	0.23	nd	nd	nd	nd
Bentazone (B)	0	0	0	0	nd	nd	nd	nd
BAM (B)	0	0.08	0	0.18	nd	nd	nd	nd

^a A, B and C refer to the pesticide solutions.

^b No results obtained.

^c No degradation observed.

Table 5
Observed and predicted K_d -values (using Eq. (4)) for the aquifer material (Vejen, Denmark) obtained by column studies

Sediment	Observed K_d (l/kg)		Predicted K_d (l/kg)
	I	II	
BAM	0.00	0.08	0.01
Bentazone	0.00	0.00	~0.00
MCPP	0.00–0.04	0.00–0.04	~0.00
Dichlorprop	0.04	0.00	~0.00
2,4-D	0.11	0.00	~0.00
Isoproturon	0.06–0.08	0.13–0.15	0.11
DNOC	- ^a	0.32	0.001

^a No result obtained.

Το Bentazone και τα phenoxy οξέα είναι ασθενή οξέα και στις πραγματικές pH-αξίες στις στήλες μόνο ένα πολύ μικρό μέρος (<1%) αυτών των ενώσεων είναι στη ουδέτερη μορφή. Σύμφωνα με την γενική προσδοκία που η ανιονική μορφή μιας ακοινώνητης ένωσης δεν απορροφά, καμία προσρόφηση αυτών των ενώσεων δεν παρατηρήθηκε.

Το Isoproturon είναι μια μη πολική ένωση. Του isoproturon η προσρόφηση ήταν μεγαλύτερη στο ίζημα II απ'ό,τι στο ίζημα και η προλεχθείς αξία αντιστοιχούσε της παρατηρηθείς. Οι μελέτες Batch της προσρόφησης του isoproturon στα υδροφόρα στρώματα κιμωλίας έδωσαν τις K_d -αξίες στη σειρά 0.02-0.5 l/kg (Johnson et Al, 1998). Αυτές οι υψηλότερες τιμές θα μπορούσαν να είναι εξαιτίας του γεγονότος ότι το ίζημα χρησιμοποιούμενο είχε μία υψηλότερη οργανική περιεκτικότητα σε άνθρακα ($f_{oc} = 0,1- 0.4\%$) ή λόγω των διαφορών στην πειραματική προσέγγιση. Στα πειράματα batch η φυσική επαφή μεταξύ του ιζήματος και των υπόγειων νερών είναι πιο εκτενής και αυτό μπορεί να οδηγήσει σε μια υπερεκτίμηση της δυνατότητας προσρόφησης στο υδροφόρο στρώμα (Kookana et al., 1993).

Η υψηλή προσρόφηση DNOC ήταν απροσδόκητη δεδομένου ότι DNOC είναι ένα ασθενές οξύ. Στο τρέχον pH (6.0) μόνο 2% της ένωσης είναι παρόν στη μη-χωρισμένη μορφή του. Η εντούτοις, συγκεκριμένη και ισχυρή προσρόφηση του DNOC και άλλα νιτροαρωματικά μείγματα στον πηλό μη ανόργανου καολινίτη, illite και μεταλλευμάτων αργίλου έχει παρατηρηθεί όταν ενυδατώνονται αδύναμα τα ανταλλάξιμα κατιόντα που συνδέονται με τα μεταλλεύματα αργίλου (K^+ , NH_4^+ κ.λπ.) (Haderlein et Al, 1996 Weismahr et Al, 1997). Κατά συνέπεια, η παρουσία καολινίτη και illite (Madsen et Al, 1999) μπορεί να προκαλέσει τη συγκεκριμένη προσρόφηση DNOC, η οποία θα μπορούσε να εξηγήσει την εξαιρετικά υψηλή απόκλιση μεταξύ της υπολογισμένης K_d -αξίας και των παρατηρηθεισών K_d -αξιών (παράγοντας του 300).

Γενικά η σχέση K_{ow} πρόβλεψε τις πραγματικές K_d -αξίες καλά, αλλά για τις ενώσεις όπως DNOC που επηρεάζονται από έναν πολύ συγκεκριμένο μηχανισμό προσρόφησης οι εξισώσεις εκτίμησης μπορούν να προκαλέσουν τα πολύ παραπλανητικά αποτελέσματα.

7-3.5 Υποβάθμιση

Σαν προηγούμενος αναφερθέν BAM, το bentazone και isoproturon ήταν απείθαρχες κατά τη διάρκεια της πειραματικής περιόδου 140 ημερών και μόνο το DNOC και τα phenoxy οξέων υποβιβάστηκαν (αριθμοί 2-4). Τα επιλεγμένα δείγματα εξετάστηκαν από μια χρωματογραφία για τα πιθανότερα προϊόντα υποβάθμισης: οι αντίστοιχες χλωροφαινόλες από τα phenoxy οξέα (2,4-dichlorophenol και 4-χλωρο-2-methylphenol) και οι αντίστοιχες κρεσόλες από DNOC (2-μεθυλικός-4-νιτροφαινόλη, 2-μεθυλικός-6-νιτροφαινόλη και 2-μεθυλοφαινόλη). Εντούτοις, κανένα από αυτό τα υποβιβασμένα προϊόντα δεν βρέθηκαν επάνω από το επίπεδο ακαθαρσιών ($< 0,5 \mu\text{g/l}$) από το προϊόν μητέρων.

Τα αποτελέσματα BAM και bentazone δεν ήταν εκπληκτικά δεδομένου ότι τέτοιες υποβαθμίσεις δεν έχουν αναφερθεί στη λογοτεχνία. Η απείθαρχη συμπεριφορά του isoproturon ήταν αντίθετη προς τα συμπεράσματα Johnson et του Al (1998) ο οποίος διαπίστωσε ότι isoproturon μπορεί να υποβιβαστεί υπό τους αερόβιους όρους σε ένα υδροφόρο στρώμα κιμωλίας.

Η διαμόρφωση χρησιμοποιήθηκε για να υπολογίσει τις πραγματικά περιόδους καθυστέρησης και τα ποσοστά υποβάθμισης των υποβιβασμένων φυτοφαρμάκων επειδή η μεταφορά και οι παράμετροι προσρόφησης μπορούν έπειτα να αποκλειστούν. Στο πρότυπο, μια περίοδος καθυστέρησης ορίζεται ως ο χρόνος από την αρχή του πειράματος έως στον χρόνο όπου η συγκέντρωση στη έξοδο αρχίζει να

μειώνεται. Στη παρούσα μελέτη ο χρόνος κατοικιών στις στήλες ήταν περίπου 20 ημέρες. Συνεπώς υπάρχει μια διαφορά στη περίοδο επαφής μεταξύ του ιζήματος και των φυτοφαρμάκων κατά την εξέταση το ίζημα κοντά στον κολπίσκο ή την έξοδο των στηλών. Η "αληθινή" περιβαλλοντική περίοδος καθυστέρησης είναι επομένως κάπου μεταξύ της πρότυπης περιόδου καθυστέρησης και της πρότυπης περιόδου καθυστέρησης μείον τον χρόνο κατοικιών.

Η καμπύλη σημαντικής ανακάλυψης DNOC διαμορφώθηκε χρησιμοποιώντας και μια 0.-Διαταγή και ένα πρότυπο υποβάθμισης 1.-Διαταγής (σχέδιο 4). Το πρότυπο 0.-Διαταγής μιμήθηκε τις παρατηρήσεις καλύτερα από το πρότυπο 1.-διαταγής, για όλα τα υποβιβασμένα φυτοφάρμακα. Μετά από μια πρότυπη περίοδο καθυστέρησης 80 ημερών τα υποβιβασμένα DNOC αρχίζουν με ένα ποσοστό υποβάθμισης 0.-Διαταγής αεροβικής υποβάθμισης 2,1 $\mu\text{g}/\text{l}/\text{day}$. Η αερόβια υποβάθμιση των DNOC δεν έχει αναφερθεί προηγουμένως για στα υδροφόρα στρώματα, αλλά άλλες νιτροφαινόλες με τις παρόμοιες μοριακές δομές όπως ο- και την p-νιτροφαινόλη έχουν παρατηρηθεί για να υποβιβαστούν υπό τους αερόβιους όρους (Nielsen et Al, 1996).

Οι πρότυπες περίοδοι καθυστέρησης για τα phenoxy οξέα κυμάνθηκαν μεταξύ 16 και 33 ημέρες και ποσοστά υποβάθμισης 0.-Διαταγής 1.3-2.6 $\mu\text{g}/\text{l}/\text{day}$ βρέθηκαν (πίνακας 4). Η λογοτεχνία επίσης προτείνει ότι η υποβάθμιση των phenoxy οξέων είναι πιθανό να εμφανιστεί μετά από τις περιόδους καθυστέρησης σημαντικών αλλά ποικίλων μηκών και με τα ποσοστά στο ίδιο μέγεθος (Agertved et Al, 1992 Heron και Christensen, 1992 Klint et Al, 1993 Kuhlmann et Al, 1995).

Τα ποσοστά υποβάθμισης του DNOC και τα phenoxy οξέα υπολογίστηκαν υποθέτοντας ότι υποβάθμιση συμβαίνει από το ολόκληρο

μήκος των στηλών. Αυτό δεν ήταν, εντούτοις, η περίπτωση σε όλο το πείραμα. Μετά από μια πειραματική περίοδο 116 ημερών (πολύ αφότου έχει ανιχνευθεί οποιοδήποτε από τα διασπασίμα φυτοφάρμακα στη έξοδο) οι δειγματοληψίες ύδατος λήφθηκαν κάθε 10 εκατ. στις στήλες που η λαμβανόμενη ανάλυση 2.4-D και MCP. Η ανάλυση αυτών των δειγμάτων έδειξε ότι τα φυτοφάρμακα ήταν εντελώς υποβιβασμένα μέσα στα πρώτα 5 εκατ. από τις στήλες. Πιθανώς η υποβάθμιση εμφανίστηκε πέρα από το ολόκληρο μήκος των στηλών στην αρχή του πειράματος και κατά τη διάρκεια του χρόνου που το φυτοφάρμακο αντιμετωπίζει στις στήλες υποχώρηση. Αυτό δείχνει ότι τα κατ' εκτίμηση ποσοστά υποβάθμισης πιθανότερα αντιπροσωπεύουν τα ελάχιστα ποσοστά υποβάθμισης σε αυτές τις στήλες.

Τα κατ' εκτίμηση ποσοστά υποβάθμισης να μην είναι οι αληθινές τιμές για το περιβάλλον λόγω της πολυπλοκότητας της μικροβιακής υποβάθμισης και της έλλειψης αναλυτικών πληροφοριών π.χ. των τύπων και διανομής των μικροοργανισμών. Εντούτοις, οι ποσοστό-εκτιμήσεις αποκτηθείσες είναι χρήσιμα χαρακτηριστικά του περιβάλλοντος ειδικά όταν συγκρίνεται με άλλα περιβάλλοντα όπως το κορυφαίο χώμα, όπου τα ποσοστά είναι πολύ υψηλότερα. Επιπλέον αυτά τα ποσοστά μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να ταξινομήσουν τη διασπασιμότητα των φυτοφαρμάκων υπό τους σχετικούς όρους.

Η μέθοδος HPLC είχε ένα όριο ανίχνευσης 2-3 $\mu\text{g/l}$ και δεν ήταν επομένως δυνατό να δηλωθεί εάν η υποβάθμιση προχώρησε έως ότου ήταν οι συγκεντρώσεις κάτω από τα πρότυπα πόσιμου νερού της EU 0,1 $\mu\text{g/l}$. υποθέτοντας ότι το πρότυπο υποβάθμισης 0.-Διαταγής ισχύει πέρα από το ολόκληρο διάστημα συγκέντρωσης (25-0.1 $\mu\text{g/l}$) υποβάθμιση στο παρόν πείραμα πιθανώς θα είχε συνεχιστεί έως ότου ήταν οι συγκεντρώσεις φυτοφαρμάκων κάτω από τα πρότυπα της EU. Εντούτοις, διάφορες έρευνες έχουν δείξει ότι η κινητική υποβάθμιση

εξαρτάται από το επίπεδο συγκέντρωσης υποστρωμάτων (Simkins και Alexander, 1984 Schmidt et Al, 1985).

Ενώ τα ποσοστά υποβάθμισης για τα υποβιβασμένα φυτοφάρμακα ήταν πολύ παρόμοια, υπήρξε μια διαφορά στις περιόδους καθυστέρησης. Τα πειράματα διευθύνθηκαν χρησιμοποιώντας τα οξυγόνο-διαποτισμένα υπόγεια νερά (11,5 mg/l) και έναντι της φυσικής περιεκτικότητας σε οξυγόνο 3-8 mg/l στο υδροφόρο στρώμα αυτό μπορεί να είχε ενισχύσει την υποβάθμιση ποσοστών. Οι καθυστερημένες περίοδοι στις στήλες με το ίζημα I που ήταν γενικά κοντύτερες έναντι των στηλών με το ίζημα II, που δείχνει ότι το ίζημα II είχε μια υψηλότερη αρχική δυνατότητα υποβάθμισης. Καμία σχέση δεν παρατηρήθηκε σχετικά με τα δύο ιζήματα και τα ποσοστά υποβάθμισης.

Το MCPP ήταν παρόν σε τέσσερις στήλες: δύο στήλες με τη λύση Α φυτοφαρμάκων που περιέχει μόνο το 2,4-D και το MCPP, και δύο στήλες με τη λύση Β φυτοφαρμάκων που περιέχει έξι φυτοφάρμακα. Τα αποτελέσματα από τα δύο ζευγάρια των στηλών ήταν πολύ παρόμοια δείχνοντας ότι η παρουσία άλλων φυτοφαρμάκων δεν έχει επιπτώσεις στο ποσοστό υποβάθμισης MCPP σε ένα χαμηλό επίπεδο συγκέντρωσης. Αυτό προτείνει ότι μπορεί να είναι δυνατό να ερευνηθούν διάφορα φυτοφάρμακα συγχρόνως.

7-4 Συμπεράσματα

Τα πειράματα στηλών διευθύνθηκαν επιτυχώς για μία περίοδο 140 ημερών για να ερευνηθούν τη μεταφορά, την προσρόφηση και την υποβάθμιση επτά φυτοφαρμάκων στο αερόβιο υλικό υδροφόρων στρωμάτων. Τα φυτοφάρμακα μπορούν να διαιρεθούν σε τέσσερις ομάδες όσον αφορά την ικανότητα προσρόφησης τους: (1)στο MCPP,

στο dichlorprop, στο 2.4-D και στο bentazone που είναι όλα ασθενή οξέα που απορρόφησαν σε έναν περιορισμένο βαθμό, ή καθόλου με τις K_d -αξίες από 0-0,04 l/kg (0,11 l/kg για το 2.4-D σε μια στήλη) (2) στο DNOC, επίσης ένα ασθενές οξύ, που παρουσίασε συγκεκριμένη και σχετικά ισχυρή προσρόφηση, πιθανώς καολινήτα μεταλλευμάτων αργίλου και illite με K_d -αξία 0,32 l/kg (3) στο isoproturon που μια μη πολική ένωση που απορρόφησε και στη οργανική περιεκτικότητα σε άνθρακα του ιζήματος και στις ορυκτές επιφάνειες (K_d -αξίες που κυμαίνονται από 0,06 έως 0.17 l/kg), και (4) στο BAM μια πιο πολική ένωση, που απορρόφησε πολύ ελάχιστα ή καθόλου. Η προσρόφηση του isoproturon και του DNOC διαμορφώθηκε επιτυχώς με ένα κινητικό πρότυπο προσρόφησης μίας-περιοχής.

Ούτε το bentazone, το isoproturon ούτε το BAM δεν ήταν υποβιβάσιμα κατά τη διάρκεια της πειραματικής περιόδου. Αντίθετα, όλα τα phenoxy οξέα και το DNOC υποβιβάστηκαν μετά από τις περιόδους καθυστέρησης 16-33 ημερών για τα phenoxy οξέα και 80 ημερών για το DNOC. Μετά από τις περιόδους καθυστέρησης, οι υποβαθμίσεις συνέχισαν γρήγορα με τα ποσοστά υποβάθμισης 0.-Διαταγής 1.3-2.6 $\mu\text{g/l/day}$. Οι χρονικές περίοδοι καθυστέρησης ήταν οι μικρότερες στο ίζημα I, αλλά δεν υπήρξε καμία διαφορά στα παρατηρηθέντα ποσοστά στα δύο ιζήματα. Η παρουσία άλλων φυτοφαρμάκων στα διαλύματα δεν είχε καμία επίδραση στη συμπεριφορά υποβάθμισης MCPP. Κανένα από τα πιθανότερα προϊόντα υποβάθμισης δεν βρέθηκε στη έξοδο στηλών.

Η εφαρμογή ενός αντιδραστικού προτύπου μεταφορών διαλυτής ουσίας σε μία ροή-κατευθείαν στο σύστημα παρέχει μια ευκαιρία να χωριστούν οι διαδικασίες σχετικές και να ποσολογηθούν οι σχετικές παράμετροι όπως η ταχύτητα ύδατοσπόρων, η dispersivity, και K_d -τιμές και σταθερές ποσοστού υποβάθμισης.

7-5 Αναγνωρίσεις

Αυτή η μελέτη χρηματοδοτήθηκε από το Δανικό περιβαλλοντικό ερευνητικό πρόγραμμα και το τεχνικό πανεπιστήμιο της Δανίας και είναι μέρος ενός ερευνητικού προγράμματος που εστιάζει στα φυτοφάρμακα στα υπόγεια νερά. Ο Bent Skov, ο Jens Schaarup Sorensen, η Mona Refstrup και η Anja Foverskov όλοι συμβάλλουν στις τεχνικές πτυχές αυτού του προγράμματος και της εργασίας τους που ευγνώμονα αναγνωρίζεται.

8 Πρότυπα για τη διύλιση των φυτοφαρμάκων στα χώματα και τα υπόγεια νερά

8-1 Περίληψη

Τα πρότυπα αναπτύσσονται για να περιγράψουν τη διύλιση των φυτοφαρμάκων στη ζώνη ρίζας και την ενδιάμεση ζώνη vadose, και το ξέπλυμα της υπόλοιπης μάζας διαλυτής ουσίας στο υδροφόρο στρώμα. Οι διαβάσεις απώλειας των ρύπων στο χώμα, όπως η αεριοποίηση, η λήψη συγκομιδών, και η βιοχημική αποσύνθεση, τονίζονται ιδιαίτερα, και η επίδραση της τοπικής μεταφοράς διασποράς και μη ισορροπίας στις κινητές-ακίνητες φάσεις αναλύεται. Αποδεικνύεται ότι η επίδραση της διάχυτης μεταφοράς στα διυλισμένα μαζικά μέρη εξαρτάται από το μέρος όγκου της ακίνητης φάσης, από την προσρόφηση, από τον προφανή συντελεστή ποσοστού μάζα μεταφοράς και από την πρώτη κατηγορία ποσοστού αποσύνθεσης στη ακίνητη ζώνη. Η ανάλυση λάθους δείχνει ότι η πλήρης μίξη των προτύπων μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να μιμηθεί τη διύλιση των μερών του ρύπου όταν ο αριθμός Peclet, Pr , είναι μεγαλύτερος από τη μονάδα. Εντούτοις, αγνοώντας την επίδραση της διασποράς μπορεί να υποτιμήσει να διυλίσει σημαντικά όταν $Pr < 1$, όπως για τις πτητικές ενώσεις. Η πιθανή εφαρμογή των προτύπων στο σχέδιο των ζωνών προστασίας υπόγειων νερών ερευνάται, τα αποτελέσματα ανάλυσης και εφαρμογής καταδεικνύουν την εξάρτηση του μεγέθους του προστατευτικού απομονωτή στις πιθανές διαβάσεις απώλειας στο εδαφολογικό περιβάλλον, του μεγέθους της περιοχής πηγής, και των γεωμετρικών, υδραυλικών και βιοχημικών ιδιοτήτων υδροφόρων στρωμάτων. Η πιθανή χρήση των προτύπων για την διαχείριση των φυτοφαρμάκων ερευνάται επίσης με την επίπτωση επιβλαβών αποβλήτων στην επεξεργασία του εδέφους.

8-2 Εισαγωγή

Τα φυτοφάρμακα που χρησιμοποιούνται στην crop παραγωγή είναι μια σημαντική πηγή ρύπων για την μόλυνση των nonpoint πηγή στο υπόγειο νερό, και η αποβολή του εθνικού επιφανειακού νερού μπορεί να είναι ένας συμβάλλοντας παράγοντας προς την πτώση των πόρων διαβίωσης και την επιδείνωση των οικοσυστημάτων. Μια πρόσφατη έρευνα από το αμερικανικό US EPA (USEPA, 1993) βρήκε φυτοφαρμάκα ανιχνεύοντας 16606 φρεάτια σε 45 κράτη, συγκεντρώνοντας 10.000 αυτά που υπερβαίνουν τα συμβουλευτικά όρια υγείας. Τα οικονομικώς αποδοτικά εργαλεία αξιολόγησης χρησιμοποιούνται για να ρυθμίσουν την χρήση των γεωργικών χημικών ουσιών, να προσδιορίσουν τις περιοχές που είναι ενδεχομένως τρωτές στη ρύπανση nonpoint-πηγής, και στοχεύουν στην αποκατάσταση οικοσυστήματος υποστήριξης με τη βελτίωση της ποιότητας νερού nation. Τα φυσικά βασισμένα περιβαλλοντικά πρότυπα προσομοίωσης μπορούν να είναι οικονομικώς αποδοτικά εργαλεία για τους resources managers ως εναλλακτική λύση στις δαπανηρές και παρατεταμένες στρατηγικές ελέγχου τομέων. Τα περιβαλλοντικά πρότυπα προσομοίωσης fate και μεταφορών ποικίλλουν στη συνθεσή τους και τους σκοπούς τους, από τις απλές συσσωρευμένες παραμέτρους στις διανεμημένες παραμέτρους. Τα τελευταία είναι περιεκτικότερα στο επίπεδο detail και αποτελούν την ετερογένεια του διαμορφωμένου περιβάλλοντος. Η χρήση τους στην πράξη, εντούτοις, μπορεί να εμποδισθεί από την έλλειψη ικανοποιητικών στοιχείων που δικαιολογούν την πολυπλοκότητά τους.

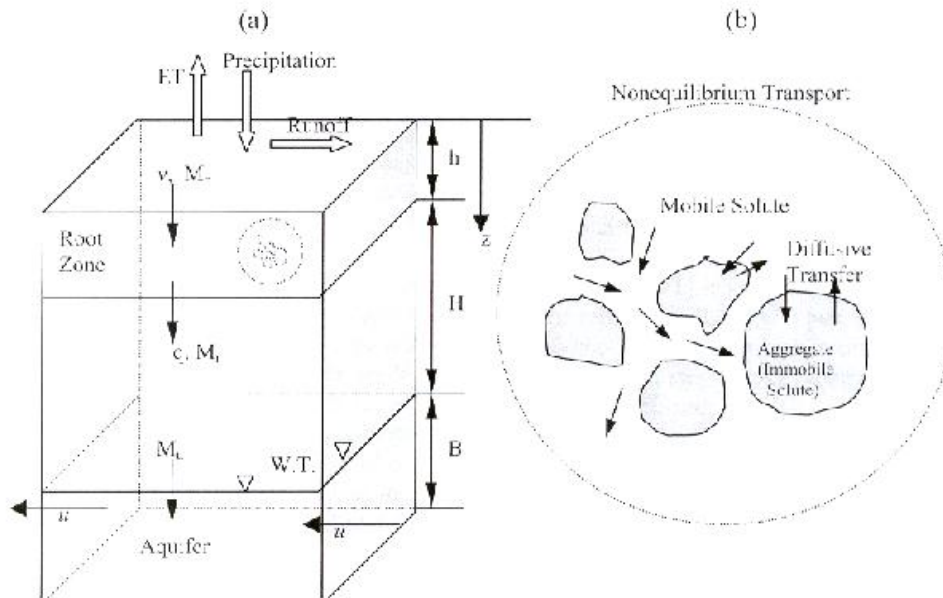


Fig. 1. Schematic representation of (a) Soil profile and aquifer; and (b) solute transport in mobile-immobile phases.

Με την εφαρμογή του forward μετασχηματισμού Laplace σε ένα διφασικό πρότυπο μεταφορών διαλυτής ουσίας, αναπτύσσουμε τις σχέσεις μαζικού μέρους, οι οποίες περιγράφουν τη διύλιση και τη fate των φυτοφαρμάκων στο χώμα και τα υπόγεια νερά. Οι σχέσεις βελτιώνονται επάνω στην υπάρχουσα ευπάθεια-αξιολόγηση των πρότυπων δεικτών του ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ και VOLAT από Laskowski et al (1982), του χρόνου ταξιδιού από την κριτική επιτροπή et al (1984), του παράγοντα μείωσης (AF) και του παράγοντα καθυστέρησης (RF) by Rao et al (1985), δείκτης κινητικότητας και υποβάθμισης (MDI) από Mahmood και Sims (1986), διυλίζοντας τον πιθανό δείκτη (I_{pi}) από Meeks και το Dean (1990), και τα πρότυπα μάζα μέρους by van der Zee και Boesten (1991) και Beltman et al (1995). Τα πρότυπα δεικτών ενσωματώνουν την

επίδραση της διαφορετικής fate και μεταφέρουν τις διαδικασίες στις συσσωρευμένες παραμέτρους, και υπόκεινται εγγενώς στις απλοποιήσεις, οι οποίες περιορίζουν τη χρήση τους για τις προβλέψεις σε πραγματικό χρόνο. Αν και χρησιμοποιούνται ευρέως για τη σχετική ταξινόμηση των επικίνδυνων χημικών ουσιών, αυτά σε συνδυασμό με τα γεωγραφικά συστήματα πληροφοριών(GIS), έχουν δυνατότητα χρήσης για την προκαταρκτική αξιολόγηση της περιφερειακής κλίμακας της ευπάθειας υπόγειων νερών στους ρύπους nonpoint-πηγής (Khan και Liang, 1989; Hoogeweg και Hornsby, 1995). Loage et al. (1995) πρότεινε την χρήση των δεικτών κινητικότητας ως φυσικούς παράγοντες σε μια περιφερειακή ολοκληρωμένη προσέγγιση αξιολόγησης (RIA) χρησιμοποιώντας το GIS. Kleveno et al. (1992) σύγκρινε τα AF με μια αυστηρή προσομοίωση πρότυπο ρίζα-ζώνης φυτοφαρμάκων PRZM (Carsel et Al, 1984). Έδειξαν ότι τα AF σύγκριναν καλά με PRZM στην ταξινόμηση της σχετικής κινητικότητας μιας επιλογής των φυτοφαρμάκων, στο ετερογενές χώμα και υπό τους όρους της μεταβλητής επαναφόρτισης.

Αυτό το έγγραφο αποτελείται από δύο μέρη. Κατ' αρχάς, τα υπόλοιπα πρότυπα μαζικού μέρους που αναπτύσσονται για τη διύλιση και το μετασχηματισμό των φυτοφαρμάκων στη ζώνη ρίζας και την ενδιάμεση ζώνη vadose. Τα πρότυπα αυτά είναι υπεύθυνα για τις διαδικασίες όπως η διάχυτη μαζική μεταφορά(κινητή - ακίνητη φάση), η βιοχημική υποβάθμιση, η λήψη συγκομιδών, η αεριοποίηση, η γραμμική προσρόφηση ισορροπίας, και η αποξήρανση βαρύτητας. Αφετέρου, αναπτύσει μια αναλυτική άποψη που περιγράφει το ξέπλυμα των υπολειμμάτων διαλυτής ουσίας στο υδροφόρο στρώμα που προέρχεται από μια ορθογώνια περιοχή πηγής, και τονίζεται η τοποθέτηση της στο σχέδιο των προστατευτικών απομονωτών υπόγειου νερού. Η κριτική επιτροπή et al (1989) και Beltman et al (1995) κατέδειξαν θεωρητικά ότι

η διύλιση ενισχύεται (δηλ. μεγαλύτερες υπόλοιπες μαζικές εκπομπές) όταν λαμβάνεται υπόψη η ετερογένεια του χώματος. Το πεδίο του αντίκτυπου στο υπόγειο νερό της διάχυσης στις ακίνητες περιοχές εδαφολογικού ύδατος λόγω της των εκπομπών ρύπων στο υπόγειο νερό δεν είναι πλήρως κατάνοητές. Τα πρότυπα που παρουσιάζονται σε αυτό το έγγραφο είναι βασισμένα στις υποθέσεις των ομοιογενών ιδιοτήτων σε κάθε εδαφολογικό διαμέρισμα, στην βαρύτητα της κατάστασης αποξήρανσης και στο τοπικά ομοιογενές υδροφόρο στρώμα.

Loge et al (1995) τόνισε την ανάγκη για τη μεταβλητότητα παραγωγής των προτύπων δεικτών απαντώντας αβέβαια στα δεδομένα εισόδου, ειδικά όταν στοχεύουν οι αξιόπιστες διοικητικές αποφάσεις στη περιφερειακή κλίμακα. Αυτό το έγγραφο εστιάζει μόνο στις εφαρμογές τοπικής κλίμακας; στον αντίκτυπο της αβεβαιότητας για τις χημικές ουσίες, οι περιβαλλοντικές, και εδαφολογικές παραμέτρους.

Τα πλεονεκτήματα των προτύπων που αναπτύσσονται σε αυτό το έγγραφο είναι: (1) έχουν την δυνατότητα της χρήσης στη διαχείριση φυτοφάρμακων στη γεωργία και το σχέδιο και τη διαχείριση των οργανικών επιβλαβών αποβλήτων από την επεξεργασία εδάφους και (2) ο δείκτης υπόγειου νερού μπορεί να χρησιμοποιηθεί στη σκιαγράφηση των ζωνών προστασίας για τα φρεάτια και τα ρεύματα πόσιμου νερού. Λίγες προσπάθειες ως εδώ έχουν εστιάσει στη φυσική μείωση των ρύπων στο υπόγειο νερό (π.χ. Beltman et Al, 1995), και ο αντίκτυπός του στη διαχείριση και τον κανονισμό των γεωργικών χημικών ουσιών δεν χρησιμοποιείται πλήρως.

8-3 ΔΙΥΛΙΣΗ ΤΩΝ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ ΣΤΑ ΧΩΜΑΤΑ

8-3.1 Ζώνη ρίζας

Σε αυτό το τμήμα, αναπτύσσουμε τις γενικές εκφράσεις που περιγράφουν τη διύλιση ως λειτουργία της διασποράς στο χώμα και αποτελούν την αντίδραση στη ακίνητη φάση ύδατος. Το σχέδιο 1 επεξηγεί το εννοιολογικό σύστημα χώμα-επίγειου ύδατος υπό εξέταση. Η μονοδιάστατη μεταφορά και η fate μιας διαλυτής ουσίας στη διαλυτή φάση μπορούν να δοθούν από

$$\Theta_r R_r \frac{\partial C_r}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} (\Theta_r D_r \frac{\partial C_r}{\partial z}) - \bar{n} \frac{\partial C_r}{\partial z} - k^* C_r \quad (1)$$

όπου $C_r(t)$ είναι η εδρεύουσα συγκέντρωση στη ζώνη ρίζας [ML⁻³]; D_r είναι ο αποτελεσματικός συντελεστής διάχυσης υγρής φάσης [L²/T] που δίνεται από

$$D_r = (k_r / \Theta_r) K_H D_g^s + D_z \quad (2)$$

όπου D_g είναι ο συντελεστής διάχυσης εδαφολογικού αερίου [L²/T] που δίνεται από το πρότυπο Millington Quirk (Millington and Quirk, 1961):

$$D_g^s = \frac{k_r^{10/3}}{q_s^2} D_g^a \quad (3)$$

Το DZ είναι η διασπορά κατά μήκος της κατεύθυνσης z στο χώμα [L^2/T]; $v = (v + v^*)/2$ είναι η μέση ροή ανά περιοχή μονάδων στη ζώνη ρίζας [L/T]; $v = v^* + ET$ είναι η καθαρή διήθηση στη εδαφολογική επιφάνεια [L/T]; v^* είναι διείσδυση κάτω από την ζώνη ρίζας ζώνης ρίζας [L/T], η οποία είναι ίση με την πτώση συν το ποσοστό άρδευσης μείον το εξάτμιση μέσω πόρων (ET) και την απορροή επιφάνειας και

$$k^* = \Theta_r R_r k_r + FS + \sigma / h = \ln(2)(\Theta_r R_r / I_r)(1 + m) \quad (4)$$

Στο οποίο $\mu = (FS + \sigma / h) [\ln(2)R_r \theta_r]$ εξηγώντας τις απώλειες από την αεριοποίηση και τη λήψη συγκομιδών (Hantush και Marino, 1996); $\sigma = K_r K_h D_g^a / d$; $R_r = 1 + (p_b K_d + K_r K_H) / q_r$ είναι η ζώνη ρίζας RF; J_r είναι η μέση ογκομετρική περιεκτικότητα σε νερό στη ζώνη ρίζας; το h είναι βάθος της ζώνης ρίζας; το ρ_b είναι εδαφολογικό φαινόμενο με ειδικό βάρος [M/L^3]; $k_r = \ln(2) / I_r$ είναι ο συντελεστής ποσοστού αποσύνθεσης στη ζώνη ρίζας [T^{-1}]; I_r είναι ημιζωή φυτοφαρμάκων [T]; Το K_d είναι ο συντελεστής διανομής [L^3/M]; Το k_r είναι ογκομετρική περιεκτικότητα σε αέρα στο χώμα ρίζας; K_H είναι αδιάστατη σταθερά Henry; Το S είναι ποσοστό εφίδρωσης [T^{-1}]; Το F είναι παράγοντας συγκέντρωσης εφίδρωση-ρευμάτων. D_g^a είναι ο δυαδικός αεριώδης συντελεστής διάχυσης [L^2/T]; και το d είναι πάχος του στρώματος ορίου αέρα στην εδαφολογική επιφάνεια. Jury et al (1983) πρότειναν μια αξία 0,5 εκατ. για το d , το οποίο γενικά ποικίλλει και με το ποσοστό εξάτμισης και με τη σχετική υγρασία.

Ο τρίτος όρος στη δεξιά μεριά της εξίσωσης (4), που αποτελεί την αεριοποίηση από την εδαφολογική επιφάνεια, είναι μια τροποποίηση στη αποτελεσματική πρώτου βαθμού απώλεια συντελεστή ποσοστού (Hantush και Marino, 1996). Στις εξισώσεις (2)-(4), υποθέσαμε ότι η

πραγματική διάχυτη ροή ατμού πέρα από το λεπτό οριακό στρώμα αέρα ,d , μπορεί να αντιπροσωπευθεί ισοδύναμα από ένα πρώτου βαθμού ποσοστό απώλειας στην ελεγχόμενη εξίσωση μεταφορών. Πράγματι, αυτή η υπόθεση ισχύει προοριζόμενη για την απλούστευση της ανάλυσης και μόνο για τα σχετικά λεπτά στρώματα.

Χρησιμοποίηση εξισώσεων (1)-(4) ως αφετηρία, καμία ισοροπία (κινητός-ακίνητη φάση) με μεταφορά διαλυτής ουσίας σε ένα διπλό-πορώδες μέσο (σχέδιο 1(b)) μπορεί να δοθεί από τις ακόλουθες εξισώσεις του van Genuchten και Wierenga (1976) τροποποιημένου για τα αντιδραστικά συστατικά από Hantush και Marino (1998)

$$\frac{\partial C_r^m}{\partial t} + b \frac{\partial C_r^{im}}{\partial t} + bk_r^{im} C_r^{im} = \frac{D_r^m}{R_r^m} \frac{\partial^2 C_r^m}{\partial z^2} - (\bar{n} / \Theta_r^m R_r^m) \frac{\partial C_r^m}{\partial z} - k_r^m (1 + m) C_r^m \quad (5)$$

$$b \frac{\partial C_r^{im}}{\partial t} + bk_r^{im} C_r^{im} = a(C_r^m - C_r^{im}) \quad (6)$$

όπου $b = q_r^{im} R_r^{im} / q_r^m R_r^m$ μπορούν να αναφέρονται ως αναλογία ικανότητας; $k_r^m = \ln(2) / I_r^{im}$ είναι τα ποσοστά υποβάθμισης στις κινητές και ακίνητες φάσεις, αντίστοιχα [T⁻¹] ; q_r^{im} είναι το ογκομετρική περιεκτικότητα σε νερό σε ακίνητη φάση; q_r^m είναι η ογκομετρική περιεκτικότητα σε νερό σε κινητή φάση; το a είναι προφανής συντελεστής μαζικής μεταφοράς [T⁻¹] (δηλ. συντελεστής μαζικής μεταφοράς που διαιρείται από το R_r^m). R_r^m και το R_r^{im} είναι τα RFs στις κινητές και ακίνητες περιοχές ύδατος, αντίστοιχα C_r^m και το C_r^{im} είναι ο αποτελεσματικός (πολυφασικός) συντελεστής διασποράς στη κινητή περιοχή και δίνεται από Eq.(2); και C_r^m και C_r^{im} είναι οι εδρεύουσες συγκεντρώσεις διαλυτής ουσίας στη κινητή και ακίνητη φάση, αντίστοιχα [M/L³]. Ο προφανής συντελεστής a μαζικής μεταφοράς είναι

μια λειτουργία της ταχύτητας του πόρου-ύδατος και γεωμετρικές, υδροδυναμικές, και βιοχημικές ιδιότητες του πορώδους μέσου και της διαλυτής ουσίας. Για την συγκεκριμένη περίπτωση $R_r^m = 1$, Parker και Valocchi (1986), van Genuchten and Dalton(1986), Goltz and Roberts(1987), and Hantush and Marino(1998) παρέχει ξεχωριστή μορφή έκφρασης για το α Eqs.(5) και (6) αγνοώντας τις διάχυτες απώλειες ατμού από την ακίνητη φάση. Χωρισμός στη φάση ατμού στη ακίνητη ζώνη , εντούτοις, αποτελείται από την ακίνητη φάση RF $R_r^{im} = 1 + (f_{im}\rho_b K_d + k_r^{im} K_H) / J_r^{im}$, στα οποία f_{im} και k_r^{im} είναι το μέρος του εδαφολογικού φαινομένου ειδικού βάρους και ογκομετρικού περιεχομένου αέρα σε επαφή με τις ακίνητες περιοχές ύδατος , αντίστοιχα. Και $R_r^m = 1 + (f_m r_b K_d + k_r^m K_H) / J_r^m$,στα οποία f_m και k_r^m είναι το μέρος του εδαφολογικού φαινομένου ειδικού βάρους και ογκομετρική περιεκτικότητα σε αέρα σε επαφή με την κινητή φάση, αντίστοιχα.

Εξετάζουμε τους ακόλουθους αρχικούς και όρους ορίου:

$$C_r^m(z,0) = 0 \quad (7a)$$

$$C_r^{im}(z,0) = 0 \quad (7b)$$

$$F_r^m(0,t) = M_0\delta(t) \quad (7c)$$

$$C_r^m(z,t) = 0 \quad (7d)$$

$$C_r^{\text{im}}(z, t) = 0 \quad (7e)$$

Όπου

$$F_r^m(z, t) = -q_r^m D_r^m \frac{\partial C_r^m}{\partial z} + \bar{n} C_r^m \quad (8)$$

Στο οποίο M_0 είναι η αρχική μάζα ανά περιοχή μονάδων [M/L²] και το $\delta(t)$ είναι η λειτουργία Dirac-delta. Έχουμε παραλήψει τον όρο ροής ατμού από την εδαφολογική επιφάνεια δεδομένου ότι αποτελείται από έναν ισοδύναμο πρώτου βαθμού όρο ποσοστού απώλειας. Αυτό, όπως αναφέραμε νωρίτερα, μπορεί να ισχύσει σε μια σχετικά λεπτή ζώνη ρίζας όπου το ποσοστό διείσδυσης είναι πολύ μεγαλύτερο από το ανοδικό ποσοστό ροής ατμού πέρα από την εδαφολογική επιφάνεια όπως μετριέται από την παράμετρο σ . Πρέπει να υπογραμμιστεί ότι ο όρος ορίου ροής (7c) είναι μία μαθηματική απεικόνιση των: (1) διύλιση του M_0 από ένα λεπτό στρώμα που αντιστοιχεί στο βάθος της ενσωμάτωσης και (2) εφαρμογή του φυτοφαρμάκου στη επιφάνεια σε ένα σταθερό ποσοστό (π.χ. ο εναέριος ψεκασμός ή ψεκάζει κοντά την άρδευση) για μια σχετικά μικρή χρονική περίοδο (δηλ. συγκεκριμένες ώρες). Σε κάθε τρόπο εφαρμογής, το χρονικό διάστημα που απαιτείται για το M_0 που εισάγεται εξ' ολοκλήρου στη ζώνη ρίζας, που είναι συγκεκριμένων ωρών, είναι πολύ μικρότερο από το χρονικό διάστημα ενδιαφέροντος. Το τελευταίο είναι ο χρόνος που απαιτείται για να διαλύσει εντελώς τα υπολείμματα του M_0 από την ζώνη vadose στη στάθμη νερού, και μπορεί να ποικίλει από ημέρες σε μήνες.

Οποιαδήποτε στιγμή t , διύλιση της διαλυτής ουσίας κάτω από το βάθος z σε μια εδαφολογική στήλη της περιοχής μονάδων, $M_r(z,t)$, μπορεί να ληφθεί με το να ενσωματώσει την κινητή ροή διαλυτής ουσίας (8) εγκαίρως.

$$M_r(z,t) = \int_0^t F_r^m(z,t) dt \quad (9)$$

Η συνολική υπόλοιπη μάζα της διαλυτής ουσίας μετά από το βάθος z , $M_r(z)$, με αυτόν τον τρόπο, δίνεται από Εξ.(9) αξιολογημένος κατά $t = \infty$, $M_r(z) \equiv M_r(z, \infty)$. Είναι γνωστό από την θεωρία του μετασχηματισμού Laplace ότι

$$M_r(z) = \lim_{p \rightarrow 0} p M_r(z, p) \quad (10)$$

όπου ο $M_r(z, p) = \int_0^{\infty} M_r(z, t) e^{-pt} dt$ είναι η μετατροπή Laplace, το οποίο καθορίζεται από το ακόλουθο ολοκλήρωμα (για οποιοδήποτε ολοκληρώσιμη λειτουργία $f(z,t)$):

$$f(z, p) = \int_0^{\infty} f(z,t) e^{-pt} dt \quad (11)$$

Με την εφαρμογή του χειριστή Laplace στην Εξ.(11) στη δεξιά πλευρά της Εξ.(9), ένα επικρατεί

$$M_r(z, p) = (1/p) F_r^m(z,p) \quad (12)$$

η οποία με αντικατάσταση στην Εξ.(10), παράγει την ακόλουθη εξίσωση διύλισης:

$$M_r(z) = \lim F_r^m(z,p) \quad (13)$$

Η Εξ.(13) μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως γενική ταυτότητα για την παραγωγή της διύλισης ή τον καθαρισμό των διαλυτών ουσιών σε υδρόβια περιβαλλοντικά συστήματα, και δεν απαιτούν την αντιστροφή της μετατροπής Laplace.

Στο παράρτημα 1 εφαρμόζουμε την μετατροπή Laplace στο συνδεδεμένο σύστημα των Εξ.(5) και (6) και οι αρχικοί και οι όροι ορίου στην Εξ.(7) να λάβουν $F_r^m(z;p)$,

$$F_r^m(z;p) = M_O \exp \left\{ \frac{1}{2} \frac{\bar{n}}{q_r^m D_r^m} - \frac{1}{2} \sqrt{\left(\frac{\bar{n}}{q_r^m D_r^m} \right)^2 + 4 \frac{R_r^m}{D_r^m} \left[p + k_r^m (1+m) + \frac{ba(p+k_r^{im})}{b(p+k_r^{im})+a} \right]} \right\} z \quad (14)$$

Η οποία σε αντικατάσταση με την Eq. (13) και παίρνοντας το όριο

$$M_r(z) = M_O \exp \left(-\frac{P_r}{2} \left[\sqrt{1 + 4 \frac{T_r \ln(2)}{P_r I_r^m} (1+m+f_r)} - 1 \right] \frac{z}{h} \right) \quad (15)$$

όπου

$$f_r = \frac{ba}{a + bk_r^{im}} \frac{k_r^{im}}{k_r^m} \quad (16)$$

$$m = \frac{(FS + s/h)I_r^m}{\ln(2)R_r^m q_r^m} \quad (17)$$

και $P_r = h(\bar{n}/q_r^m)/D_r^m$ είναι ο αριθμός Peclet της εδαφολογικής ρίζα-ζώνης και $T_r = hR_r^m/(\bar{n}/q_r^m)$ είναι ένας μέσος προφανής χρόνος παραμονής στο χώμα ρίζας [T]. Eq. (15) επεκτείνει την έκφραση διωλίση μέρους van der Zee και Boesten (1991) για να αποτελέσει την επίδραση της λήψης συγκομιδών, αεριοποίηση, και η καθόλου μεταφορά της διαλυτής ουσίας. Eq(14) μπορεί επίσης να είναι σε ένα σύστημα πολυστρωματικό όπου η ροή διαλυτής ουσίας από ένα ανώτερο στρώμα αποτελεί μια ροή εισαγωγής στο κατώτατο στρώμα. Εντούτοις η χρήση Eqs. (15) και (19) είναι αμφισβητήσιμο στα στρώματα με ιδιαίτερα ανθεκτικά στρώματα, όπως ο άργιλος, οπότε σ'αυτή την περίπτωση μια πεπερασμένη λύση περιοχών σε Eqs. (5) και (6) μπορεί να απαιτηθεί.

Όσον αφορά στις τιμές q_r και q_u , Rao et al (1985) και Meeks και ο Dean (1990) υπέθεσαν ότι τα πρώτα για να είναι στην ικανότητα τομέων και τα τελευταία θα υπολογιστούν εδώ από την υποθήση της ισοδύναμης ροής βαρύτητας αποξηράνσεων (Mahmood και Sims, 1986): $v^* = K(\theta)$, όπου $K(\theta)$ είναι η ακόρεστη υδραυλική αγωγιμότητα [L/T] (θ στάσεις για q_r και q_u), η οποία μπορεί να περιγραφεί χρησιμοποιώντας την σχέση $K(\theta)$ (Campbell, 1974). Κατά συνέπεια, κάτω από την αποξήρανση βαρύτητας

$$q = q_s \left(n^* / k_s \right)^{1/(2b+3)} \quad (18)$$

όπου K_s , είναι η κορεσμένη εδαφολογική υδραυλική αγωγιμότητα [L/T]; q_s είναι η περιεκτικότητα σε κορεσμένο εδαφολογικό νερό και το b είναι μια εμπειρική παράμετρος. Clapp and Hornberger(1978) παρέχουν έναν πίνακα από τις παραμέτρους k_s , q_s , και b για διαφορετικά χρώματα.

8-3.2 Ενδιάμεση ζώνη vadose

Η μεταφορά στη ενδιάμεση ζώνη vadose μπορεί να περιγραφεί από ένα οριακής σημασίας πρόβλημα παρόμοιο με αυτό της ζώνης ρίζας Eq(5)-(7), εκτός από το ότι οι απώλειες μπορεί να περιοριστούν στη χημική υποβάθμιση. Κατά συνέπεια, και προκειμένου να αποφευχθεί η επανάληψη των παραγωγών, μπορεί να συναχθεί στη βάση των Eqs.(13) και (14) και η χρήση του όρου ορίου, $F_u^m(h,t) = F_r^m(h,t)$, που εδιύλισε το μαζικό μέρος στη ενδιάμεση ζώνη vadose, για $h \leq z \leq h+H$, που δίνεται από

$$M_u(z) = M_r(h) \exp \left(-\frac{P_u}{2} \left\{ \sqrt{1 + 4 \frac{T_u \ln(2)}{P_u I_u^m} (1 + f_u)} - 1 \right\} \frac{z-h}{H} \right) \quad (19)$$

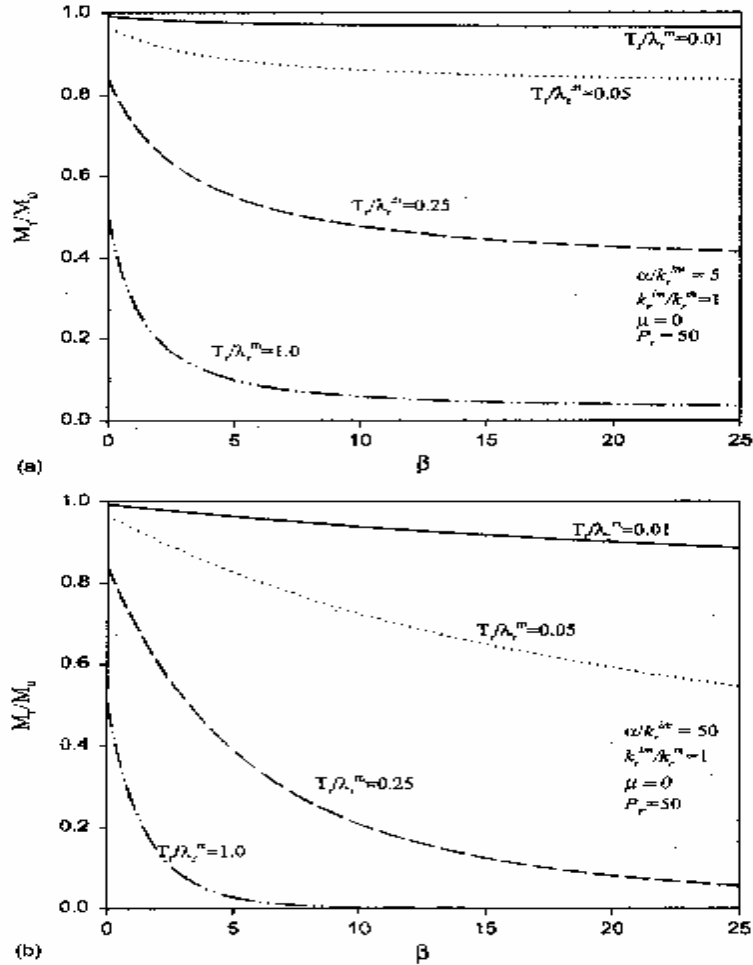
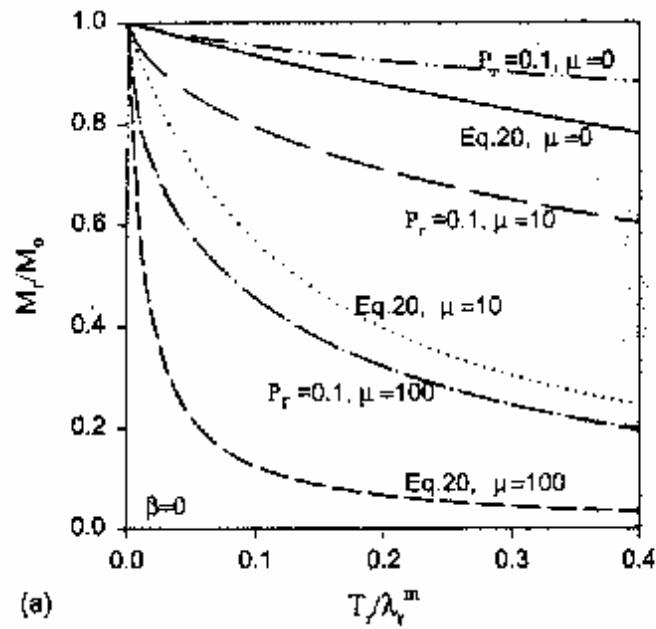


Fig. 2. Leached fraction in the root zone (M_r/M_0) versus $\beta = \theta_r^m R_r^{1-\mu} / \theta_r^m R_r^m$ for $T_r/\lambda_r^m = 0.01, 0.05, 0.25$, and 1.0 : (a) $\omega/k_r^m = 5$; and (b) $\omega/k_r^m = 50$.

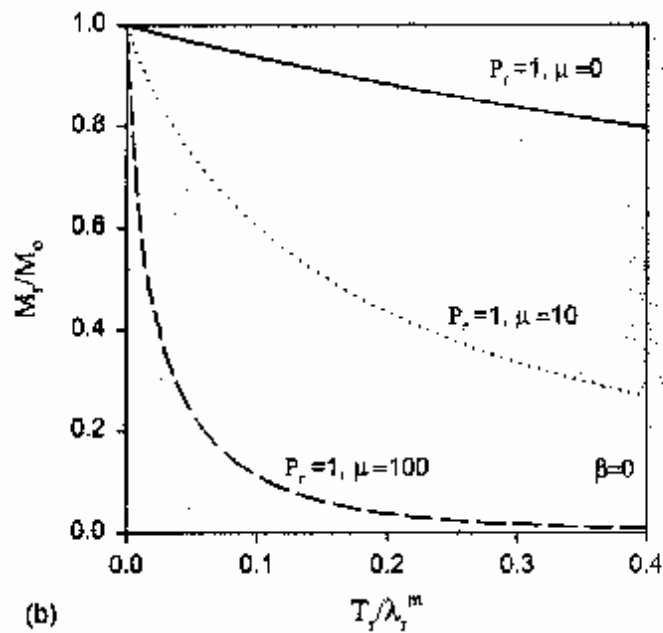
Όπου f_u δίνεται από Eq. (16) με τις σχετικές παραμέτρους που καθορίζονται στη ενδιάμεση ζώνη vadose $P_u = H(n^*/q_u^m)/D_u^m$ είναι ένας αριθμός Peclet στο ενδιάμεσα χόμα vadose και $D_u^m = (k_u^m/q_u^m)K_H D_g^s + D_z$ είναι ο αποτελεσματικός συντελεστής διάχυσης υγρής φάσης στη ενδιάμεση ζώνη vadose [L^2/T].

Ενδιαφέρον είναι ότι οι παράμετροι ημιζωής λ_r^m και λ_r^{im} δείχνουν την διακοπή ενός φυτοφαρμάκου ως αποτέλεσμα των χημικών και μικροβιολογικών αντιδράσεων στα χόματα. Η εκτίμηση της αποτελεσματικής ημιζωής ($\lambda_{eff} = \lambda_r^m / [1 + \mu + \phi_r]$) βάσει των τιμών του λ_r^m

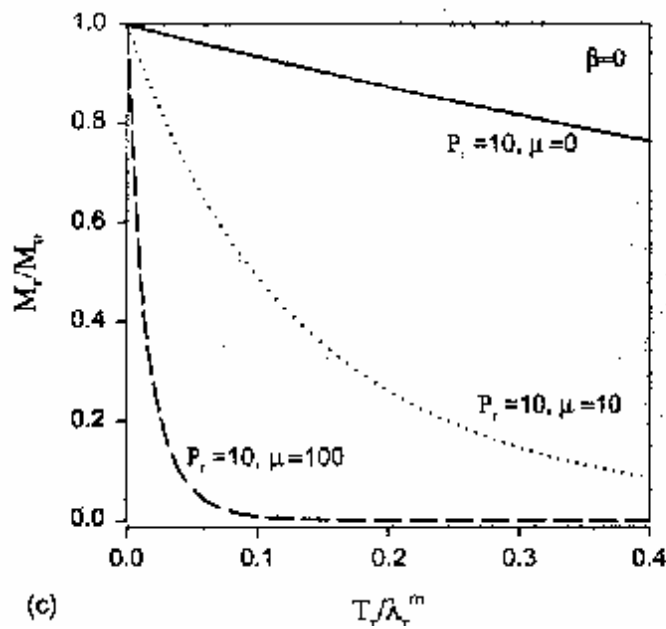
αναφερόμενων στη βιβλιογραφία υπόκειται αβέβαια, επειδή είναι συχνά η περίπτωση ότι αυτές οι τιμές αναφέρονται χωρίς σαφή ένδειξη των όρων κάτω από τους οποίους υπολογίστηκαν. Οι προκύψαντες περιοχές τιμών του λ_r^m μπορούν να οδηγήσουν στις ακαθάριστες υπερεκτιμήσεις του λ_{eff} , δεδομένου ότι ενσωματώνουν ήδη την επίδραση όλων των πιθανών διαβάσεων απώλειας.



(a)



(b)



(c)

Επίσης, ποικίλλουν με τους περιβαλλοντικούς παράγοντες, όπως το περιεχόμενο εδαφολογικής θερμοκρασίας και εδαφολογικής υγρασίας (Boesten και van der Linden, 1991). Αυτό μπορεί να εξηγήσει το ευρύ φάσμα των αναφερόμενων τιμών ημιζωής στη βιβλιογραφία. Επειδή οι τιμές για την ημιζωή υποβάθμισης φυτοφαρμάκων στα υπεδάφη και το υπόγειο νερό είναι λιγιστές (Rao και Hornsby, 1991), και λόγω της αβεβαιότητας στις αναφερόμενες τιμές, η λογική προσέγγιση είναι να θεωρηθεί το λ_{eff} ως τυχαίο μεταβλητό και να εφαρμοστεί ένα τυχαίο πλαίσιο εργασίας άντ' αυτού.

Ενώ οι μικροβιακές δραστηριότητες μπορούν να οδηγήσουν στην πλήρη διακοπή πολλών φυτοφαρμάκων, μερικά μόνο μερικώς υποβιβάζονται για να παραγάγουν τις ενδιάμεσες ουσίες αποκαλούμενες μεταβολίτες (Rao και Hornsby, 1991). Τα πρότυπα που αναπτύσσονται εδώ αφορούν μόνο τα συστατικά γονέων και επομένως δεν είναι κατάλληλα για την μοίρα των μεταβολιτών στο περιβάλλον.

8-3.3 Η επίδραση ή η ακίνητος-κινητή μεταφορά διαλυτής ουσίας

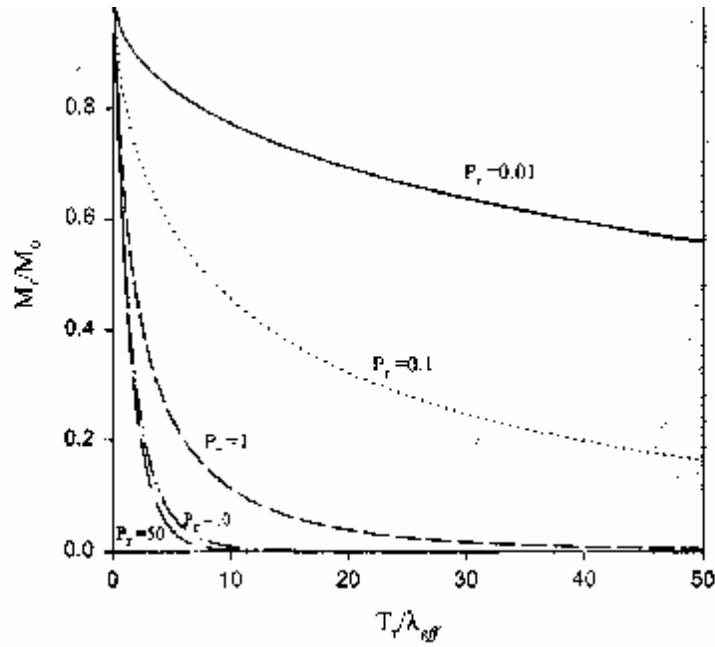
Μπορεί να είναι ενδιαφέρον να σημειωθεί ότι η μη ισορροπημένη μεταφορά λόγω της διάχυσης στις περιοχές ακίνητου-ύδατος ασκεί επίδραση στην ενσωματωμένη ροή διαλυτής ουσίας, $M_r(z)$ και $M_u(z)$, μόνο όταν οι περιβαλλοντικές συνθήκες είναι συμβάλλουσες στη βιοδιάσπαση στη ακίνητη φάση $\phi_r \longrightarrow 0$ ως $\lambda_r^{\text{im}} \longrightarrow \infty$ ($k_r^{\text{im}} \longrightarrow 0$), και $\phi_r \longrightarrow a/k_r^{\text{m}}$, ως ($k_r^{\text{im}} \longrightarrow \infty$). Ελλείψει της υποβάθμισης στη κινητή φάση (π.χ. αδιέξοδοι πόροι, διααθροιστικοί πόροι, και λεπτές μεμβράνες ύδατος που περιβάλλουν τα εδαφολογικά μόρια), το μέρος της διαλυτής ουσίας που μεταφέρεται στη ακίνητη φάση από τη διάχυση είναι αναγκασμένο για να διασκορπίσει πίσω και

να κατακλυθεί τελικά της κινητής περιοχής από τη μεταφορά και τη διασπορά. Ο βαθμός στον οποίο η μη ισοροπημένη μεταφορά έχει επιπτώσεις στη συνολική μάζα διαθέσιμη για τη διύλιση εξαρτάται από την αναλογία του (προφανούς) συντελεστή α ποσοστού μαζικής μεταφοράς στο ποσοστό αποσύνθεσης σταθερό στη ακίνητη ζώνη k_r^{im} , όπως η Εξ. (16) δείχνει.

Τα στοιχεία υπάρχουν στην βιβλιογραφία της εδαφολογικής επιστήμης που υποστηρίζει ένα μικρότερο ποσοστό αποσύνθεσης στο ενδιάμεσο χώμα vadose, όπου η πιθανότητα της βιοδιάσπασης είναι μικρή (Hillel, 1982 Rao και Hornsby, 1991): $\phi_u \rightarrow 0$ και η Εξ.(19) μειώνει στο $M_u(z) = M_r(h)$. Σε αυτήν την περίπτωση, οι φυσικές και βιοχημικές διαδικασίες στη ζώνη ρίζας είναι κυρίως αρμόδιες για τις μαζικές εκπομπές μολύνσεων στα υπόγεια νερά. Το σχήμα 2(α) δείχνει την σχέση ανάμεσα M_r/M_0 και β για διαφορετικές τιμές του T_r / λ_r^m για την περίπτωση $\alpha/k_r^{im} = 50$, $k_r^{im} / k_r^m = 1$, $\mu = 0$ και $P_r = 50$. Το M_r/M_0 ελαττώνεται πολύ γρήγορα με το β για μεγάλες τιμές του T_r / λ_r^m ($\geq 0,25$). Αυτό είναι επειδή ο μεγαλύτερος χρόνος διατήρησης είναι διαθέσιμος για το φυτοφάρμακο στη διάχυση στην ακίνητη ζώνη και υποβάλλεται στη βιοχημική υποβάθμιση (π.χ. διααθροιστικός), με αυτόν τον τρόπο μειώνοντας την μάζα διαλυτής ουσίας διαθέσιμη για το διαχωρισμό των μεταλλικών ενώσεων κάτω από την ζώνη ρίζας. Μικρότερη αξία του α/k_r^{im} ($\alpha/k_r^{im} = 5$ στο σχήμα 2(α)) αποτελέσματος στην πιο αργή πτώση του M_r/M_0 με β , ειδικά για μικρότερες τιμές του T_r / λ_r^m , αλλά μεγαλύτερη δυνατότητα για τη διύλιση, ως σύγκριση μεταξύ Σχ.2(α) and (β) φαίνεται. Ένα μικρότερο α υπονοεί εκείνη την μάζα που εμφανίζεται η μεταφορά σε ένα σχετικά αργό ποσοστό για την υποβάθμιση στη ακίνητη φάση για να ασκήσει οποιαδήποτε σημαντική επίδραση, κατά συνέπεια μια μεγαλύτερη μάζα διαλυτής ουσίας διαθέσιμη για τη διύλιση.

8-3.4 Η επίδραση της διασποράς

Στο Σχήμα 3(α)-(γ) αναφέρετε M_r/M_0 της Εξ.(15) ($z = h$) στο T_r / λ_r^m για διαφορετικές τιμές της παραμέτρου μ και υποθέσεις $\varphi_r = 0$. Δεδομένου ότι μ παίρνει μεγαλύτερο, το διυλισμένο μέρος κάτω από την ζώνη ρίζας μειώνεται γρηγορότερα με τις αυξανόμενες τιμές του T_r / λ_r^m . Αυτό υπονοεί ότι ένας πολύ μικρός χρόνος διατήρησης σχετικά με την ημιζωή, $T_r / \lambda_r^m \ll 1$, απαιτείται για τη σημαντική διύλιση των ιδιαίτερα πτητικών ενώσεων. Τέτοια συμπεριφορά ακόμη και περισσότερη δηλώνεται για τις μεγαλύτερες τιμές του P_r όπως η σύγκριση μεταξύ των τριών αριθμών δείχνει, όπου ακόμη και ένα πολύ μικρότερο T_r / λ_r^m απαιτείται για οποιοσδήποτε αξιόλογη διύλιση από την ζώνη ρίζας. Προφανώς, η επίτευξη του ίδιου επιπέδου διύλισης για την αύξηση της αξίας του μ θα απαιτούσε το μικρότερο προφανή χρόνο παραμονής (ή διατήρησης) στη ζώνη ρίζας προκειμένου να αντισταθμιστεί η αντιτιθέμενη επίδραση των μειωμένων διυλισμένων μαζικών μερών από την αεριοποίηση και τη λήψη συγκομιδών. Υπό τους μιμούμενους όρους η εφαρμογή της παραγράφου 4, η βρομακίλη μπορεί να έχει $\mu \approx 1$ σε ένα χαρακτηριστικό αμμώδες παχύ χώμα, το οποίο αποδίδεται κυρίως στη λήψη συγκομιδών δεδομένης της αμετάβλητης φύσης του, και για μια σταθερή αξία του T_r / λ_r^m , η επίδραση της λήψης συγκομιδών πρόκειται να μειώσει τη διύλιση βρομακίλης ως αυξήσεις του P_r . Αυτό είναι επειδή περισσότερη μάζα είναι διαθέσιμη για τη λήψη όπως η διασπορά διύλιση μειώνεται με τις αυξανόμενες τιμές του P_r .



Υπό τις μιμούμενες κλιματολογικές και περιβαλλοντικές συνθήκες (παράγραφος 4), $\mu \approx 52$ και $P_r = \nu h / [(k_r^{13/3} / \theta_s^2) K_H D_g^a + \alpha_{LV}] \approx 0,06$ για επταχλωρίδιο σε ένα χαρακτηριστικό αμμώδες παχύ χώμα. Παρά την ιδιαίτερα πτητική φύση του επταχλωριδίου, σχέδιο 3 (α) δείχνει ότι η δύλιση μπορεί ακόμα να είναι σημαντική λόγω του σχετικά μικρού αριθμού Peclet, $P_r \leq 0,1$.

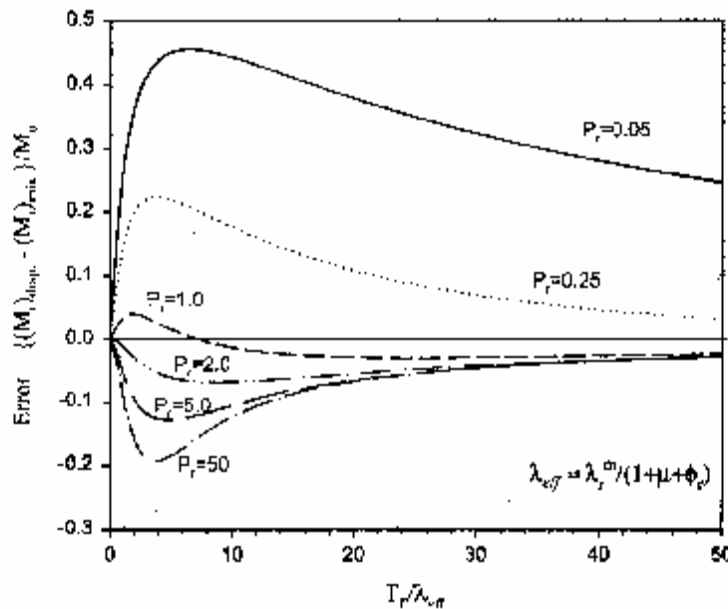


Fig. 5. Error in using mixing models versus T_r/λ_{eff} for $P_r = 0.05, 0.25, 1.0, 2.0, 5.0,$ and 50 .

Το σχέδιο 4 αφορά M_r/M_0 σε $T_r / \lambda_{\text{eff}}$ για μια σειρά των τιμών P_r και δείχνει ότι η διύλιση μπορεί να είναι μεγαλύτερη από 40% πέρα από ένα ευρύ φάσμα του $T_r / \lambda_{\text{eff}}$ (0-50) για $P_r < 0,1$. Θεωρητικά, η δυνατότητα για το φυτοφάρμακο που διυλίζει κάτω από την ζώνη ρίζας αυξάνεται σημαντικά με τις μειωμένες τιμές του Peclet αριθμού P_r λόγω της μεγαλύτερης διασποράς. Το σχέδιο 4 δείχνει ότι για $P_r > 50$, ένα φυτοφάρμακο με μια αποτελεσματική ημιζωή μεγαλύτερη από το 1/8 του χρόνου διατήρησης ($T_r / \lambda_{\text{eff}} < 8$) έχει την δυνατότητα να μολύνει το υπόγειο νερό ($M_r/M_0 = 0.01$) εάν αυτό περνά καμία περαιτέρω βιοδιάσπαση στη ενδιάμεση ζώνη vadose. Αν και για τις αμετάβλητες ενώσεις η τοπική κλίμακα P_r αναμένεται για να είναι μεγαλύτερη από 1, η κλίμακα διασποράς αναμένεται για να ασκήσει μεγαλύτερη επίδραση στα διυλισμένα μαζικά μέρη κάτω από την ζώνη ρίζας (van der Zee και Boesten, 1991 Beltman et Al 1995). Van derZee και Boesten (1991) πρότειναν την χρήση της Εξ.(15), $z = h$, με τον field-scale αριθμό Peclet ίσο με $2/Cv^2$, στο οποίο το Cv είναι ο συντελεστής παραλλαγής της ταχύτητας διήθησης. Είναι σαφές από το σχέδιο 4 που τα διυλισμένα μαζικά μέρη αυξάνουν κατά περίπου 10% για $5 \leq T_r / \lambda_{\text{eff}} \leq 10$ ως μειώσεις του P_r από 10 σε 1. Κατά συνέπεια, για το $Cv \geq \sqrt{2} \approx 1,4$, που αντιστοιχεί σε ένα field-scale $P_r \leq 1$, field-scale διασπορά αναμένονται για να ασκήσουν σημαντική επίδραση στη διύλιση. Για ελάχιστο του 0,01 διυλισμένου μέρους κλάσματος, έχουμε για $P_r = 1,0$, το $T_r / \lambda_{\text{eff}}$ είναι κατά προσέγγιση < 40 (σχέδιο 4). Αυτό είναι, τα υπόλοιπα επίπεδα φυτοφαρμάκων με την αποτελεσματική ημιζωή μεγαλύτερη από το 1/40 του σχετικού χρόνου παραμονής στη ζώνη ρίζας μπορούν να είναι αξιόλογα εάν το field-scale Cv είναι μεγαλύτερο από 1,4, υποθέτοντας το $M_r/M_0 = 0.01$ είναι ένα σημαντικό όριο ανίχνευσης.

8-3.5 Στη ισχύ της μίξης των προτύπων (ανάλυση λάθους)

Επειδή η υπόθεση των τέλεια μικτών συγκεντρώσεων χρησιμοποιείται ευρέως στην περιβαλλοντική διαμόρφωση ποιότητας νερού, αξίζει τους περιορισμούς κάτω από τους οποίους η πλήρης μίξη ισχύει (δηλ. οι όροι κάτω από τους οποίους η Εξ. (20) κάτω από την (18) του Beltman et του Al (1995) ισχύει). Εξετάστε την περίπτωση του κινητός-ακίνητου εδαφολογικού ύδατος φάσης. Μετά από την επαναδιατύπωση της Εξ.(15) για $z = h$, έχουμε

$$M_r/M_0 = e^{P_r/2} / e^{\sqrt{P_r^2 + aP_r/2}}$$

Όπου $a = 4\ln(2)(1 + \mu + \phi_r) T_r / \lambda_r^m$, και μετά από να επεκτείνει τον παρονομαστή σε μια Taylor σειρά με $a=0$ γίνεται

$$M_r/M_0 = e^{P_r/2} / (e^{P_r/2} + (1/4)e^{P_r/2}a + e^{P_r/2}0 \left[\left(T_r / I_r^m \right)^2 (1+m+f_r)^2 P_r^{-1} (P_r-2) \right]) \approx 1/(1+a/4),$$

$$\text{Αν } T_r / \lambda_{\text{eff}} < 1 \text{ και } P_r > 1 \quad (20)$$

όπου $\lambda_{\text{eff}} = \lambda_r^m (1 + \mu + \phi_r)$. Η Εξ.(20) μειώνει το (18) του Beltman et του Al (1995) για την συγκεκριμένη περίπτωση $\phi_r = 0$. Ένας απαραίτητος όρος για μια ομοιόμορφα έγκυρη προσέγγιση στην Εξ.(20) (δηλ. μικρότερο λάθος αποκοπής) είναι η απαίτηση του $| 1 - (2/ P_r) | < 1$, η οποία παράγει τον περιορισμό $P_r > 1$. Στο σχέδιο 5 δείχνει ότι το λάθος σε M_r/M_0 (Εξ. (15) για $z = h$ μείον την Εξ.(20)) μπορεί να είναι σημαντικά μεγαλύτερος από 10% (από M_0) πέρα από ένα ευρύτερο φάσμα του $T_r / \lambda_{\text{eff}}$ για το P_r όλο και περισσότερο μικρότερη από το ένα,

εντούτοις, λιγότερο από 10% του M_0 για $T_r / \lambda_{\text{eff}} < 1$ για όλες τις τιμές του P_r . Το λάθος εμφανίζεται να είναι περίπου λιγότερο από 5% όταν M_0 για $T_r / \lambda_{\text{eff}} > 20$ όταν $P_r > 1$. Για πτητικό μείγμα όπως το επταχλωρίδιο, δείχνουμε ότι $P_r \approx 0,06$ σε αμμώδη παχιά χώματα, και το σφάλμα έχει σχέση με την χρησιμοποίηση του συμπληρωμένου μοντέλου μίξη μπορεί να είναι σε κλίμακα 20 – 40% βασισμένο στο Σχήμα 5. Συνεπώς, όταν $P_r < 1$, διάχυτες ροές δεν μπορούν πλέον να αγνοηθούν, ειδικά για το $T_r / \lambda_{\text{eff}} > 1$. Αν και δεν παρουσιάζεται στο σχέδιο 5, η καμπύλη λάθους για $P_r = 50$ είναι περίπου ίση με τις καμπύλες λάθους για $P_r > 50$. Το σχέδιο 3 (α) συγκρίνει τη μίξη του προτύπου (20) με (15) για τις διαφορετικές τιμές του M όπου οι αποκλίσεις μεταξύ των δύο προτύπων όπως παρουσιάζονται μπορούν να είναι σημαντικές.

Στη περίπτωση όταν εξουσιάζεται η διασπορά με τη μηχανική μίξη, έχουμε $P_r \approx h/a_L$ (a_L είμαστε το κάθετο διανέμων στο ακόρεστο χώμα [L]), και $P_r > 1$ είναι πιθανό να ικανοποιηθεί (για τις αμετάβλητες ενώσεις) κάτω από τα φυσικά βάθη της ρίζας όποτε $a_L < 1$ m. Αυτός ο τελευταίος όρος δεν είναι ασυνήθιστος στα ακόρεστα χώματα, δεδομένου ότι μια χαρακτηριστική αξία για a_L στο ακόρεστο χώμα είναι 0,01 m (Gelhar, 1993), το οποίο οδηγεί $P_r = h/a_L = 100$. Κατά συνέπεια, για τις αμετάβλητες ενώσεις οι διυλισμένες εκτιμήσεις μαζικού μέρους βασισμένες στη πλήρη υπόθεση μίξης μπορούν να ισχύσουν τοπικά και με τα λάθη που δεν υπερβαίνουν 20% του M_0 (σχέδιο 5).

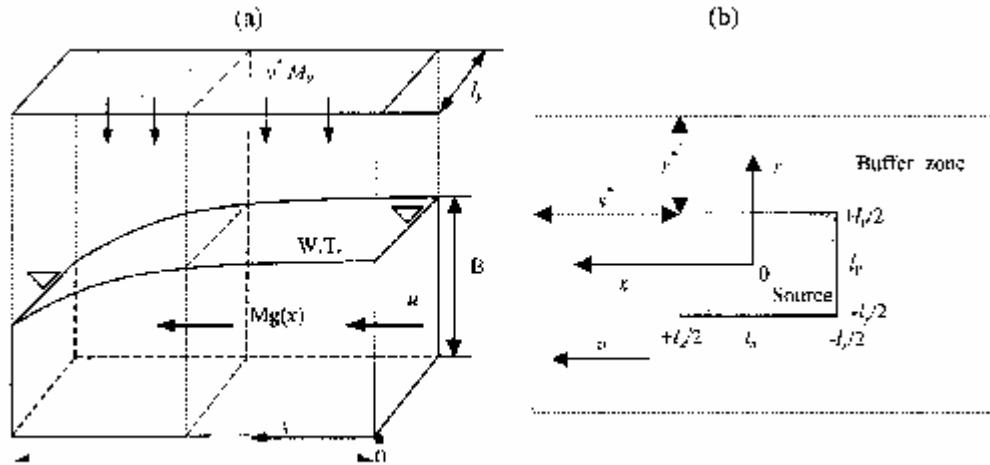


Fig. 6 Illustration of (a) mass fraction emissions to ground water and flushing in aquifer; and (b) groundwater/surface water protection buffer.

Μία ενδιαφέρων σχέση μπορεί να αποκτηθεί για το μεγάλο αριθμό Peclet παίρνοντας το όριο: $\lim_{Pr \rightarrow 0} M_r(z) = M_0 \exp[\lim_{Pr \rightarrow 0} \ln(M_r(z)/M_0)]$, η οποία εύκολα δείχνει ότι είναι, για $0 \leq z \leq h$,

$$M_r(z) = M_0 \exp\left(-\ln(2) \frac{T_r}{I_r^m} (1+m+f_r) \frac{z}{h}\right) \quad (21)$$

Αυτή η εξίσωση είναι της μορφής που παρουσιάζεται από τον van der Zee and Boston (1991), η οποία είναι ακριβής για μεταφορά θερμότητας. Επέκταση της ενδιάμεσης ζώνης vadose είναι μάλλον απλή, με τη λήψη του ορίου της (19) ως

$$P_u \rightarrow \infty, \text{ για } h \leq z \leq h+H \quad h \leq z \leq h+H, \rightarrow \infty$$

$$M_u(z) = M_0 \exp\left(-\ln(2) \left\{ \frac{T_r}{I_r^m} (1+m+f_r) + \frac{T_u}{I_u^m} (1+f_u) \right\} \frac{z-h}{H}\right) \quad (22)$$

η οποία εάν αξιολογείται $z = H$ είναι μια παραλλαγή των AF (παράγοντας μείωσης) προτεινόμενων από Rao et Al (1985). Αποκλίσεις της Εξ.(21) από (15) ακολουθούν πολύ στενά την καμπύλη λάθους που αντιστοιχεί $P_r = 50$ στο σχέδιο 5.

8-4 ΞΕΠΛΥΜΑ ΣΤΑ ΥΔΡΟΦΟΡΑ ΣΤΡΩΜΑΤΑ

8-4.1 Υπολείμματα φυτοφαρμάκων στα υπόγεια νερά

Σε αυτό το κεφάλαιο αναπτύσσουμε μια έκφραση για το ξέπλυμα της υπόλοιπης μάζας διαλυτής ουσίας μετά από ένα τμήμα υδροφόρων στρωμάτων. Το μέρος της συνολικής μάζας ίσχυσε πέρα από ένα l_x από την περιοχή πηγής της l_y , $M_0 l_x l_y$, που στραγγίζει τελικά μετά από μια υποθετική πεδιάδα στο υδροφόρο στρώμα, κανονικός για την κατεύθυνση ροής (δηλ. ο άξονας X στο σχέδιο 6 (α), σε μια απόσταση X, μπορεί να ληφθεί από την ολοκλήρωση του μέσου βάθους συγκέντρωσης διαλυτής ουσίας στο υδροφόρο στρώμα $C(x, y, t)$ Εξ.(B1),

$$M_g(x) = nB \int_0^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \left(-\frac{D_x}{R} \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{u}{R} C \right) dy dt \quad (23)$$

στο οποίο x , η απόσταση μέτρησε από το κέντρο της πλοκής και του παραλλήλου στην ταχύτητα υπόγειων νερών (σχέδιο 6(β)); n , πορώδες υδροφόρων στρωμάτων; B , πάχος υδροφόρων στρωμάτων [L]; D_x , διαμήκης παράμετρος διασποράς [L^2/T] ; u , μέσο υδροφόρου στρώματος ταχύτητας πόρος-ύδατος κατά μήκος του άξονα x [L/T]; και R , υδροφόρο στρώμα RF. Το ολοκλήρωμα στην Εξ.(23) αξιολογείται στο

παράρτημα Β για μία δισδιάστατη διανέμων κίνηση αέριας μάζας και την αντιδραστική λύση μεταφορών για $x \leq l_x/2$

$$M_g(x)/(M_u l_x l_y) = \frac{1}{P^* \sqrt{g}} \left\{ \frac{\sqrt{g}+1}{\sqrt{g}-1} \times \left[1 - \exp\left(-\frac{\sqrt{g}-1}{2} P^* (x/l_x + 1/2)\right) \right] + \left[1 - \exp\left(-\frac{\sqrt{g}-1}{2} P^* (x/l_x - 1/2)\right) \right] \right\} \quad (24)$$

και $x \geq l_x/2$

$$M_g(x)/(M_0 l_x l_y) = \frac{M_u \sqrt{g} + 1}{M_0} \frac{\sinh r}{2\sqrt{g}} \frac{1}{r} e^{-2rx/l_x} \quad (25)$$

όπου $\gamma = 1 + 4T_g k/P^*$, $\rho = [(\gamma^{1/2} - 1)/4] P^*$; $P^* = u l_x / D_x$ είναι ο αριθμός Peclet; $T_g = l_x R/u$ είναι ο χρόνος της φαινομενικής παραμονής των υπογείων νερών [T]; και k είναι ο συντελεστής αναλογίας φθοράς στο υδροφόρο στρώμα. [T⁻¹]. Το ολικό φυτοφάρμακο μαζικά του μέρη καθαρίζονται από ένα τεράστιο φυσιολογικό τμήμα του υδροφόρου στρώματος στον άξονα y (δηλ. παράλληλο με την κατεύθυνση ροής), $M_g(y)$, μπορεί να υπάρξει από την συμμετρία από το αντικαταστημένο μηδέν για u και l_x με l_y στην Εξ.(15),

$$M_g(x)/(M_0 l_x l_y) = (l_x/2r) \ln \left\{ \frac{M_u \sqrt{g} + 1}{nBC^*} \frac{\sinh r}{2\sqrt{g}} \frac{1}{r} \right\} \frac{M_u \sinh r^*}{M_0 r^*} \frac{1}{2} e^{-2r^*y/l_y}, \quad |y| \geq \frac{l_y}{2} \quad (26)$$

όπου $\rho^* = \sqrt{Rk/D_y} (l_y/2)$, και D_y , είναι το υδροφόρο στρώμα κάθετος-πλευρικός συντελεστής διασποράς [L²/T]. Για την υποθετική περίπτωση

$D_y = 00$, έχουμε το $M_g (\pm y) = (1/2)M_u I_x I_y$; έτσι, σχεδόν όλη η μάζα μολυσματικών παραγόντων θα κατακλύδταν μιας απείρως μακροχρόνιας λουρίδας υδροφόρων στρωμάτων του πλάτους I_y από την πλευρική διασπορά.

Αναμενόμενη συγκέντρωση διαλυτής ουσίας στο υδροφόρο στρώμα στην διάσταση x μπορεί να υπολογιστεί όπως

$$C(x) \approx M_g(x)/(nBI_x I_y) \quad (27)$$

όπου το B , είναι το πάχος λοφίων στο υδροφόρο στρώμα [L] . Οι εκτιμήσεις του C βασισμένες στη μίξη πέρα από το ολόκληρο πάχος υδροφόρων στρωμάτων μπορούν συνολικά να υποτιμήσουν αναμενόμενο μεγάλο μεγέθους συγκέντρωση στο υπόγειο νερό στον αρχικό χρόνο, και μια ρεαλιστικότερη εκτίμηση του B μπορούν να είναι $B(x) = (Dz t)^{1/2} \approx (\alpha_z x)^{1/2}$ (βλ., π. χ. Domenico και Palciauskas , το 1982), όπως Dz , εγκάρσιος-κάθετος συντελεστής διασποράς [L^2/T], και α_z , εγκάρσιος-κάθετο διανέμων [L]. Αυτή η σχέση είναι βασισμένη στον καθορισμό ενός χαρακτηριστικού χρόνου διάχυσης που απαιτείται για ένα εκτόπισμα του μεγέθους B (π.χ. Carslaw και Jaeger, 1959), και εκείνη η διασπορά εξουσιάζεται με τη μηχανική μίξη. Στη ακόλουθη εφαρμογή, το x επιλέγεται για να είναι I_x και, επομένως, $B = (\alpha_z I_x)^{1/2}$.

8-4.2 Μελέτη των προστατευτικών απομονωτών

Ενώ τα μαζικά μέρη των χημικών ουσιών στη υποεπιφάνεια μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να υπολογίσουν τα πιθανά όρια ανίχνευσης, τα USEPA-ενισχυμένα MCLs εντούτοις συσχετίζονται περισσότερο με τον κίνδυνο υγείας. Ένα όριο ποιότητας νερού του

τύπου $C^* = f \times \text{MCL}$, $0 < f < 1$, μπορεί να εφαρμοστεί στο οποίο το f μπορεί να θεωρηθεί ως παράγοντας ασφάλειας για να βεβαιώσει τις αναμενόμενες συγκεντρώσεις λιγότερο από το MCL μέσα σε μια απόσταση από την πηγή. Ο στόχος στον σχεδιασμό μιας ζώνης προστασίας είναι να προσδιοριστεί μια απόσταση απομονωτών, x^* , πέρα από το οποίο το C^* δεν μπορεί να ξεπεραστεί.

Table 1
Chemical properties

Chemical	Solubility (Kg/m ³)	K_{ow} (m ³ /Kg)	K_d	P_0 (Pa)	λ (days)	MCL (ppb)
Alachlor	24×10^{-2}	0.19	1.3×10^{-6}	2.9×10^{-1}	15	2
Atrazin	32×10^{-2}	0.16	2.5×10^{-7}	4.0×10^{-2}	71	3
Bromacil	82×10^{-2}	0.072	3.7×10^{-4}	3.3×10^{-2}	350	90 ^a
Heptachlor	56×10^{-8}	24.0	1.45×10^{-1}	5.7×10^{-2}	2000	0.4
Metolachlor	53×10^{-2}	0.20	5.84×10^{-10}	4.18×10^{-3}	90	100 ^a

^a HAL values (to the authors' knowledge MCL values are not available).

¹ Estimated from $k_H = 2.44 \times 10^{-3}$ Pa m³/mol and $K_H = k_H/RT$, k_H is Henry's constant [Pa m³/mol], $R = 8.314$ Pa m³/molK, and $T = 25^\circ\text{C}$; k_d is obtained from an internet source provided by the ARS and the Natural Resources Conservation Service, currently available at the following web site address: <http://www.arsusda.gov/ranl/ps07b2.html>.

Η λογική που υιοθετούμε στην ανάπτυξη του προβλήματος σχεδίου είναι εκείνη η αναμενόμενη μέγιστη συγκέντρωση μέσα στο υπόγειο νερό (που μπορεί να εμμείνει κατά μια σύντομη διάρκεια αλλά σε σταθερό ετήσιο επίπεδο) μπορεί να είναι κατ' εκτίμηση βάση της ενσωματωμένης μαζικής ροής στο υδροφόρο στρώμα. Εάν αντικαταστήσουμε στην Εξ.(25) για το M_g στην Εξ.(27), και χρησιμοποιήσουμε το κριτήριο $C \geq f \times \text{MCL}$, κατόπιν μπορεί να αποδειχθεί ότι για το x : $I_x/2 \leq x \leq x^*$,

$$x^* = (I_x/2r) \ln \left\{ \frac{M_u}{nBC^*} \frac{\sqrt{g} + 1 \sinh r}{2\sqrt{g} r} \right\},$$

αν $M_g/(nB I_x I_y) \geq C^* \geq \text{στο } x = I_x/2$

όπου x^* , η απόσταση απομονωτών (σχέδιο 6(β)) πέρα από την οποία το C^* δεν αναμένεται για να ξεπεραστεί. Εάν το $Mg/(nbI_xI_y) < C^*$ για $x = I_x/2$, ένα πιθανό πρόβλημα ρύπανσης θεωρείται για να περιοριστεί μέσα στη γεωργική πλοκή, $x < I_x/2$.

Table 2
Soil properties

Parameter	Sandy loam	Silty loam
b	4.9	5.3
K_s (m/day)	3.0	0.62
θ_s	0.44	0.49
θ	0.25 ^a	0.32 ^a
ρ_b (kg/m ³)	1700	1200
f_{oc}	0.003 ^b	0.02 ^b
ν^* (m/day)	0.003 ^c	0.002 ^c

^a Values are estimated using Eq. (18).

^b Assumed values for the organic carbon fraction.

^c These values are obtained by subtracting surface runoff, estimated using SCS method, from monthly precipitation (30-yr average climate data, 1955–1994, March–July, Site: Chestertown MD). ET is estimated for crop corn using the method of Thornthwaite and Mather (1957), and it is found that ET demand exceeded precipitation throughout months of May–July. Therefore, we assumed that estimated ET demand is met by irrigation throughout the entire period of March–July. The maximum ET_p value using the Thornthwaite and Mather method (Thornthwaite and Mather (1957)) was estimated to be 5 mm during the month of July, whereas an estimate of peak value of 5.8 mm was obtained using the Blaney Criddle method. It is assumed that soils are well watered and that actual ET is equal to ET_p . The low average ET_p value above is the result of low estimates of monthly-averaged values during March (1.57 cm) and April (5.1 cm).

8-5 ΕΦΑΡΜΟΓΗ

Ο Πίνακας 1 έχει σε λίστα τις χημικές ιδιότητες πέντε φυτοφαρμάκων (που προσαρμόζονται συνήθως από τον Rao et al,1985). Κατά την γνώση μας, τα MCLs του Bromacil και Metolachlor δεν είναι διαθέσιμα, και το Συμβουλευτικό Επίπεδο Υγείας Διάρκειας Ζωής, HAL, χρησιμοποιεί αντ' αυτού περιβαλλοντικά πρότυπα ποιότητας νερού. Το HAL όπως καθορίζεται από το USEPA είναι η συγκέντρωση μιας χημικής ουσίας στο πόσιμο νερό που δεν αναμένεται για να προκαλέσει τις δυσμενείς επιπτώσεις στην υγεία κατά τη διάρκεια των ετών μιας διάρκειας ζωής έκθεσης 70 ετών, με ένα περιθώριο ασφαλείας. Σημειώνουμε ότι, μεταξύ των ανωτέρω δύο κριτηρίων, το MCL επιβάλλεται από το USEPA.

Το κλίμα, το χώμα, και γεωυδρολογικά στοιχεία που παρουσιάζονται κατωτέρω μιμούνται τους όρους που είναι χαρακτηριστικοί στον νομό του Kent County, Maryland. Μέχρι 90% του εδάφους χρησιμοποιείται στην περιοχή για να αυξηθεί το καλαμπόκι και η σόγια. Το πηλώδες χώμα εξουσιάζει το τοπίο σε εκείνη την περιοχή. Το επιφανειακό υδροφόρο στρώμα του Locust Grove υπάρχει σε άμμο και αμμοχάλικο ποταμίσιας προέλευσης. Μεταξύ της ομάδας φυτοφαρμάκων στον πίνακα 1, το alachlor, η ατραζίνη και το simazine χρησιμοποιούνται εντατικά στη ανάπτυξη του καλαμποκιού και της σόγιας στην χερσόνησο Delmarva, και τα τελευταία δύο ήταν τα συνηθέστερα ανιχνευμένα φυτοφάρμακα στα ρηχά βάθη (Koterba et al,1993; Johnson et al,1994). Οι χαρακτηριστικές εδαφολογικές παράμετροι παρουσιάζονται στον πίνακα 2 για δύο τύπους χωμάτων, πηλώδη άμμο και πηλώδη λάσπη. Το βάθος της ζώνης ρίζας $h = 1\text{m}$ είναι χαρακτηριστικό στο καλαμπόκι συγκομιδών. Το βάθος στη στάθμη νερού υποτίθεται ότι ήταν 3m ; δηλ. $H = 2\text{m}$. v^* υπολογίζεται να είναι 0,3

εκατ./ημέρα στη πηλώδη άμμο και 0,2 εκατ./ημέρα για την πηλώδη λάσπη για τους μήνες Μαρτίου - Ιουλίου (καταφύγετε στον πίνακα 2 για τις λεπτομέρειες στη εκτίμηση της επαναφόρτισης). Αυτές οι τιμές για τη βαθιά διείσδυση μπορούν να είναι υποτιμημένες επειδή ο παράγοντας διύλισης υποτίθεται ότι ήταν μηδέν, ο οποίος στην πραγματικότητα δεν είναι λόγος καθώς περισσότερη άρδευση εφαρμόζεται από ET απαιτήσεις. Το χώμα στη περιοχή είναι κυρίως πηλώδη λάσπη και πηλώδη άμμο. Το ποσοστό εφίδρωσης, S , υπολογίζεται να είναι 0.0011m/ημέρα από την σχέση $S = (\delta/h)ET_p(1 - e^{-0.6I})$ (Boesten και van der Linden, 1991), στο οποίο δ είναι ο παράγοντας μείωσης που υποτίθεται ότι ήταν 0,5; ET_p , είναι η δυνατότητα ET υπολογισμένη για να είναι 0.0029m/ημέρα βασισμένη στις μηνιαίες εκτιμήσεις από το Μάρτιο μέχρι τον Ιούλιο που χρησιμοποιεί η μέθοδος Thornthwaite και Mather (Thornthwaite και Mather (1957)); και το I , είναι ο δείκτης περιοχής φύλλων που υποτίθεται ότι ήταν 2,4, υπολογισμένος κατά μέσο όρο κατά τη διάρκεια της αυξανόμενης εποχής (Boesten και van der Linden, 1991). Οι ακόλουθες παράμετροι υπόγειου νερού εξετάζονται: $u = 0,274\text{m/ημέρα}$, $n = 0,3$, $\rho_b = 1855 \text{ kg/m}^3$ (ειδικό βάρος υδροφόρων στρωμάτων), $D_x = 0,04 \text{ m}^2/\text{day}$, $\alpha_z = 0,015\text{m}$, και $f_{oc} = 0.0006$. Λόγω της ρηχής φύσης της στάθμης νερού στη περιοχή, το ξέπλυμα των φυτοφαρμάκων στο υπόγειο νερό υποτίθεται ότι εμφανίστηκε κατά τη διάρκεια της μιμούμενης περιόδου πέντε-μηνών, και των τιμών για την πτώση, τις αφαιρέσεις, το ET, το S , το I , το v , το v^* , που χρησιμοποιείται στις Εξ.(20), (24) και (25), επομένως υπολογίζονται κατά μέσο όρο κατά τη διάρκεια της μιμούμενης περιόδου. Αυτά τα πρότυπα απαιτούν εγγενώς τις ομοιόμορφες μεταβλητές εισαγωγής και δεν αποτελούν τις καθημερινές ή μηνιαίες παραλλαγές στις μετεωρολογικές και υδρολογικές μεταβλητές. Αποτελούν μόνο την ενσωματωμένη επίδραση των μεταβλητών εισαγωγής εγκαίρως στα πιθανά εποχιακά ή ετήσια

σταθερά επίπεδα υπολειμμάτων στο υπόγειο νερό. Ο αντίκτυπος των χρονικών διακυμάνσεων των μεταβλητών εισαγωγής στα διυλισμένα μαζικά μέρη παραμένει να φανεί.

Προκειμένου να διευκρινιστεί η δυνατότητα εφαρμογής της Εξ.(28), εξετάζουμε μια ενιαία εφαρμογή του $M_0 = 3\text{kg/ha}$, του I_x , του $I_y = 100\text{m}$, και του $C^* = 0,5 \text{ MCL}$. Υπό τις προηγουμένως μιμούμενες υδρολογικές και περιβαλλοντικές συνθήκες, έχουμε το $x^* = 0\text{m}$ για το alachlor, heptachlor, και το metolachlor. Σημειώστε ότι heptachlor είναι πτητικό και ιδιαίτερα ακίνητο, ενώ το alachlor και το metolachlor είναι σχετικά βραχύβια και σχετικά ακίνητα. Η ατραζίνη απαίτησε το $x^* = 62\text{m}$ (Εξ.(28)) σε ένα χαρακτηριστικό πηλώδες αμμόχωμα ενώ $x^* = 0\text{m}$ σε ένα λασπώδες αμμόχωμα (δηλ. MCL μπορεί να ξεπεραστεί μόνο κάτω από τον τομέα). Να αποτελέσει την πιθανή λήψη συγκομιδών που απαίτησε το $x^* = 180\text{m}$ για το bromacil σε αντιδιαστολή με 208m όταν η λήψη δεν είναι μιμούμενη για μια μείωση 28m στην απόσταση απομονωτών. Αν και ο bromacil είναι σχετικά εμμένοντας και κινητός, τα χαρακτηριστικά του, εντούτοις, ευνοούν τη μέγιστη αφαίρεση από τις συγκομιδές που είναι ιδιαίτερα απαιτητικές στο νερό, όπως το καλαμπόκι. Ο αντίκτυπος της λήψης συγκομιδών στα αποτελέσματα μπορεί καλώς να ήταν υποτιμητικά εδώ επειδή το κατ' εκτίμηση ποσοστό εφίδρωσης ήταν $1,2\text{mm d}^{-1}$. Αυτή η αξία είναι μικρότερη από τη μέση ζήτηση από το καλαμπόκι με 3mm d^{-1} , το οποίο υπολογίζεται από τον van der Zee και Boesten (1991), πιθανώς λόγω του μεγάλου παράγοντα $\delta = 0,5$ ή υποτιμημένες evapotranspirative απώλειες σε αυτό το έγγραφο. Η επίδραση της αεριοποίησης καταδεικνύεται ομοίως. Αγνοώντας τη ροή ατμού από την εδαφολογική επιφάνεια για ιδιαίτερα πτητικό heptachlor, που οδηγείται στο $x^* = 45\text{m}$ σε αντιδιαστολή με το σενάριο κανένας απομονωτής.

Τα αποτελέσματα ανωτέρω είναι τα πίο ελάχιστα συντηρητικά επειδή βασίστηκαν στις ομοιόμορφες τιμές ημιζωής για το χώμα και το υδροφόρο στρώμα, και η βιοδιάσπαση είναι πιθανό να είναι πολύ λιγότερο σημαντική κάτω από την ζώνη ρίζας όπου η πιθανότητα της κατοχής μιας βιοτικής υποβάθμισης είναι μικρή (Hillel, 1982 Rao και Hornsby, 1991).

8-6 ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΤΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ

Μια στρατηγική για την διαχείριση των οργανικών ενώσεων μπορεί να εφαρμοστεί με την επιβολή ενός ανώτερου ορίου F^* στο δυλισμένο μέρος για τον διαχωρισμό των φυτοφαρμάκων που έχουν την υψηλότερη δυνατότητα για τη μόλυνση υπόγειου νερού:

$$M_r \leq F^* M_0 \quad (29)$$

το οποίο F^* μπορεί να αναφέρεται στο MCL, HAL, ή σε κάποιο ορισμένο όριο ανίχνευσης των υπολειμμάτων στο κάτω από την επιφάνεια περιβάλλον. Η αντικατάσταση της δεξιάς πλευράς της Εξ.(20) για M_r στην Εξ.(29) και λύνοντας για T_r / λ_r^m αποδίδει

$$\frac{T_r}{I_r^m} \geq 1,44 \left(\frac{1-F^*}{F^*} \right) \frac{1}{1+m+f_r} \quad (30)$$

Αυτή η σχέση προξενεί ένα ανώτερο όριο για την ημιζωή για τον λόγο ότι βεβαιώνει ότι το αποδεκτό υπολοιπόμενο επίπεδο δεν θα το υπεβαίνει. Η ισοδύναμα, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να προσδιοριστεί το μικρότερο βάθος της βιολογικά ενεργής ζώνη ρίζας, το οποίο

αναγκάζεται να ικανοποιήσει το F^* για να δώσει την ημιζωή. Εάν θεωρούσαμε το αποτέλεσμα της διασποράς, μετά η αντικατάσταση του δεξιού μέλους της Εξ.(15), έχοντας $z = h$, για M_r στην Εξ.(29) και έχοντας τον φυσικό λογάριθμο ακολουθούμενο από την ύψωση στο τετράγωνο και των δυο μελών, εμείς έχουμε

$$\frac{T_r}{I_r^m} \geq 0,36 \frac{(P_r - 2 \ln(F^*))^2 - P_r^2}{P_r} \frac{1}{(1+m+f_r)} \quad (31)$$

αν $P_r \rightarrow \infty$, εμείς έχουμε (ή άμεσα από την Εξισ (21) για $z=h$)

$$\frac{T_r}{I_r^m} \geq 1,44 \ln\left(\frac{1}{F^*}\right) \frac{1}{(1+m+f_r)} \quad (32)$$

Οι ανισότητες (30) και (32) πρέπει να παράγουν τα παρόμοια αποτελέσματα για το $F^* \geq 1/2$, που μπορεί να παρουσιαστεί με το να επεκτείνει την λειτουργία του $\ln(1/F^*)$ σε μια Taylor σειρά για $1/F^* = 1$: $\ln(1/F^*) = (1/F^* - 1) - (1/2) \times (1/F^* - 1)^2 + \dots \approx = 1/F^* - 1$, υπό τον όρο ότι $1/F^* - 1 \leq 1$. Το τελευταίο είναι ισοδύναμο στις $1/2 \leq F^* \leq 1$. Η Εξ.(32) είναι μια καλή προσέγγιση για τη διαλογή των σχετικά αμετάβλητων φυτοφαρμάκων όταν είναι το βάθος ρίζας μεγέθους του $1m$, όπου κάτω από τη σημαντική εκ μεταφοράς μεταφορά $P_r > 50$ μπορούν να είναι χαρακτηριστικά στα χώματα.

Σαν απεικόνιση, υποθέστε την εφαρμογή ότι μη - πτητικά φυτοφάρμακα, και με σκοπό την απεικόνιση, αγνοούν τη λήψη συγκομιδών και την ύπαρξη της ακίνητης φάσης ($\phi_r = 0$). Για την αποδεκτή αποδοτικότητα διύλισης του 10% ($F^* = 0.1$) και ρίζας βάθος $h = 1m$, παραγωγές ανισότητας (30) αποδίδουν $T_r / \lambda_r^m \geq 13$. Η

αντικατάσταση 0,1 για F^* και 100 για P_r της Εξ(31) θα απαιτούσε το $T_r / \lambda_r^m \geq 3$, και αν $P_r = 1$, $T_r / \lambda_r^m \geq 11$. Κατά συνέπεια, η επίπτωση της αυξανόμενης διασποράς είναι να μειωθεί η ομάδα των περιβαλλοντικά αποδεκτών φυτοφαρμάκων με τον αποκλεισμό περισσότερου σχετικά εμμένοντα, ο οποίος δεν είναι εκπληκτικός δεδομένου ότι η διασπορά ενισχύει τη διύλιση κάτω από την ζώνη ρίζας. Επεξηγώντας την αθροισμένη εξαέρωση και τη λήψη από τις φυσικές φυτικές επιστρώσεις, εξετάζει η προηγούμενη περίπτωση για $\mu = 1$ και 52, για το bromacil και heptachlor, αντίστοιχα. Η αντικατάσταση των ανωτέρω τιμών για μ , $P_r = 100$ για το bromacil, και $P_r = 0,06$ για heptachlor, στην Εξ.(31) αποδίδοντας $T_r \geq 2\lambda_r^m$ και $T_r \geq 2.4\lambda_r^m$, αντίστοιχα. Να βάλουν αυτό στην προοπτική, που αγνοεί τις απώλειες αεριοποίησης (δηλ. $\mu = 0$) που θα είχε οδηγήσει στο $T_r \geq 131\lambda_r^m$ για heptachlor, και η αδιαφορία της επίδρασης της φάσης ατμού που χωρίζει στην αποτελεσματική διασπορά (δηλ. $P_r = 100$) θα είχε παραγάγει το $T_r \geq 0.06\lambda_r^m$. Έτσι, ένας πιθανός κίνδυνος ρύπανσης μπορεί να είναι καθένας που υπερεκτιμάται με την αδιαφορία της αεριοποίησης, ή υποτιμημένος με να μην αποτελέσει την επίδραση της φάσης ατμού στη διασπορά διαλυτής ουσίας. Απώλειες από το αεριοποίηση από το χώμα η επιφάνεια μπορεί να αντισταθμιστεί από την διαίρεση στη φάση ατμού και την ενισχυμένη διασπορά της διαλυτής φάσης, που οδηγεί στη συνέχεια σε μια μεγαλύτερη διύλιση των πτητικών ενώσεων, όπως heptachlor. Ο αντίκτυπος της λήψης συγκομιδών εμφανίζεται να είναι μέτριος για το μιμούμενο ποσοστό εφίδρωσης 1,2 mm/d (συγκρίνετε $\mu = 0$ και $T_r \geq 3\lambda_r^m$ με $\mu = 1$ και $T_r \geq 2\lambda_r^m$). Αυτό το παράδειγμα επεξηγεί τον πιθανό αντίκτυπο προσανατολισμένων προς των προτύπων διαλογής, που αποτελούν τις σημαντικές διαβάσεις απώλειας, στην οικονομικώς αποδοτική διαχείριση των ευρέως χρησιμοποιημένων φυτοφαρμάκων.

Οι ανωτέρω ανισότητες μπορούν να είναι χρήσιμες επίσης στο σχέδιο των συστημάτων διαθέσιμων εδαφών οργανικών αποβλήτων (π.χ., Mahmood και Sims, 1986). Τα παρουσιασμένα πρότυπα αποτελούν τις απώλειες από την εδαφολογική επιφάνεια από την αεριοποίηση και χρησιμοποιούν τις φυτικές επιστρώσεις και τις πιθανές απώλειες στην ακίνητη φάση (π.χ., αθροισμένα χόματα) ως φυσικά φίλτρα, τα οποία μπορούν να εξεταστούν στο σχέδιο των συστημάτων επεξεργασίας εδάφους. Επειδή οι οργανικές ενώσεις μπορούν να υπόκεινται στην περαιτέρω υποβάθμιση από τις χημικές αντιδράσεις κάτω από την ζώνη ρίζας, κατόπιν η εκτίμηση για τις πρόσθετες απώλειες στο σχέδιο επεξεργασίας διαθέσιμου εδάφους μπορεί να μειώσει την ανάγκη για την περαιτέρω χημική επεξεργασία.

8-7 ΠΕΡΙΛΗΨΗ ΚΑΙ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα απλά αναλυτικά πρότυπα αναπτύχθηκαν, και περιγράφουν τα διυλισμένα μαζικά μέρη των οργανικών ενώσεων, όπως τα φυτοφάρμακα, στα χόματα και στο ξέπλυμα των υπολειμμάτων τους στα υδροφόρα στρώματα. Οι απώλειες φυτοφαρμάκων από την αεριοποίηση και τη λήψη συγκομιδών εξετάστηκαν, και η επίδραση της μεταφοράς διασποράς και μη ισορροπίας, συμπεριλαμβανομένης της βιοδιάσπασης και της στιγμιαίας προσρόφησης στις κινητές και ακίνητες φάσεις, υπογραμμίστηκε. Το ξέπλυμα των υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων στα υπόγεια νερά αποδείχθηκε ότι εξαρτάται από το μέγεθος των γεωμετρικών, υδραυλικών, και βιοχημικών ιδιοτήτων περιοχής πηγής καθώς επίσης και υδροφόρων στρωμάτων. Αποδείχθηκε ότι η διάχυτη μαζική μεταφορά μεταξύ των ακίνητων και κινητών φάσεων μειώνει τη δύλιση για τις μεγαλύτερες τιμές του α (προφανές ποσοστό μαζικής μεταφοράς). Επίσης αποδείχθηκε ότι η δύλιση μειώνεται με το

αυξανόμενο μέρος των περιοχών ακίνητης φάσης, αν και συγκρατημένα για τις μικρότερες αναλογίες του σχετικού χρόνου παραμονής στη ημιζωή, το $T_r / \lambda_m < 0,25$, περαιτέρω ανάλυση αποκάλυψε ότι πλήρης ανάμιξη προτύπων είναι αποτελεσματικές προσεγγίσεις όταν ο αριθμός Peclet είναι μεγαλύτερος από το ένα και, επομένως, μπορεί να είναι κατάλληλος για την αξιολόγηση ενός ευρέος φάσματος των φυτοφαρμάκων. Εντούτοις, θα μπορούσαν σοβαρά να υποτιμήσουν τη διύλιση των μερών για τους μικρότερους αριθμούς Peclet, $P_r < 1$. Για την περίπτωση του heptachlor παρουσιάστηκε βάσει του σχεδίου 5 ότι τα πρότυπα πλήρης-μίξης μπορούν να υποτιμήσουν να διυλίσουν κατά τουλάχιστον 40%.

Η εφαρμογή των προτύπων στο σχέδιο των προστατευτικών απομονωτών υπόγειου νερού τονίστηκε και τα αποτελέσματα εφαρμογής επεξήγησαν την εξάρτηση του μεγέθους του προστατευτικού απομονωτή στις πιθανές διαβάσεις απώλειας και το εδαφολογικό περιβάλλον.

Προσανατολισμένα προς τα την διαδικασία πρότυπα διαλογής για την διαχείριση των φυτοφαρμάκων και των οργανικών χημικών ουσιών παρουσιάζονται επίσης. Η απόδοση των προτύπων διαλογής αποδεικνύεται για να εξαρτηθεί πρώτιστα από τη διασπορά και τις πιθανές απώλειες από την αεριοποίηση και, σε μια μικρότερη έκταση, από τη λήψη συγκομιδών.

8-8 ΑΝΑΓΝΩΡΙΣΕΙΣ

Η Εταιρεία Προστασίας του Αμερικανικού περιβάλλοντος μέσω του γραφείου της έρευνας και ανάπτυξης χρηματοδότησε και διαχειρίστηκε την έρευνα που περιγράφεται εδώ στο πλαίσιο της σύμβασης DW 1493794. Δεν υπόκειται στην αναθεώρηση εταιρείας και επομένως δεν απεικονίζει απαραίτητως τις απόψεις της αντιπροσωπείας,

και καμία επίσημη επικύρωση δεν πρέπει να προκύψει. Είμαστε ευγνώμονες στον Δρ G. Vachaud και το Δρ V. Marnik για τα πολύτιμα σχόλιά τους στη βελτίωση και του περιεχομένου και της παρουσίασης του κάθε υλικού. Η επέκταση του πρωτότυπου εγγράφου περιλαμβάνει την επίδραση της μη ισοροπημένης μεταφοράς στη διαδικασία διύλισης εμπνευσμένοι από τα σχόλια του Δρ.Marnik.

Παράρτημα Α

Η Laplace μετασχηματίζοντας την Εξίς (5) γίνεται

$$p\bar{C}_r^m - C_r^m(z,0) + b p\bar{C}_r^{im} - b\bar{C}_r^{im}(z,0) + b k_r^{im} \bar{C}_r^{im} = \frac{D_r^m}{R_r^m} \frac{d^2 \bar{C}_r^m}{dz^2} - \frac{\bar{n}}{q_r^m R_r^m} \frac{d\bar{C}_r^m}{dz} - k_r^m (1+m) \bar{C}_r^m$$

(A1)

όπου οι επιμέρους παράγωγοι αντικαθίστανται από τους συνολικούς παράγωγους μετά τον μετασχηματισμό Laplace. Ο μετασχηματισμός Laplace στην Εξίς (6) γίνεται

$$b p\bar{C}_r^{im} - b\bar{C}_r^{im}(z,0) + b k_r^{im} \bar{C}_r^{im} = a (\bar{C}_r^m - \bar{C}_r^{im})$$

$$(A2) \frac{\partial S_2}{\partial t} = a [(1-F) K_d C - S_2]$$

Μετά την χρησιμοποίηση των αρχικών συνθηκών (7b) στην (A2) και επιλύοντας για \bar{C}_r^{im} , έχουμε

$$\tilde{C}_r^{im}(z; p) = \frac{a}{b(p+k_r^{im})+a} \tilde{C}_r^m(z; p) \quad (\text{A3})$$

Η αντικατάσταση της δεξιάς μεριάς της Εξίς (A3) στην (A1) και η χρησιμοποίηση των αρχικών συνθηκών (7a) αποδίδει την ακόλουθη συνήθως διαφορετική εξίσωση

$$\frac{d^2 C_r^m}{dz^2} - \frac{\bar{n}}{q_r^m D_r^m} \frac{dC_r^m}{dz} - \frac{R_r^m}{D_r^m} \times \left\{ p + k_r^m (1+m) + \frac{ba(p+k_r^{im})}{ba(p+k_r^{im})+a} \right\} C_r^m = 0 \quad (\text{A4})$$

όπου η λύση είναι σίγουρα σωστή και δίνεται από

$$\tilde{C}_r^m(z; p) = c_1 e^{m_1(p)z} + c_2 e^{m_2(p)z} \quad (\text{A5})$$

όπου

$$m_1(p) = \frac{1}{2} \frac{\bar{n}}{q_r^m D_r^m} - \frac{1}{2} \sqrt{\left(\frac{\bar{n}}{q_r^m D_r^m} \right)^2 + 4 \frac{R_r^m}{D_r^m} \left\{ p + k_r^m (1+m) + \frac{ba(p+k_r^{im})}{b(p+k_r^{im})+a} \right\}} \quad (\text{A6})$$

$$m_2(p) = \frac{1}{2} \frac{\bar{n}}{q_r^m D_r^m} + \frac{1}{2} \sqrt{\left(\frac{\bar{n}}{q_r^m D_r^m} \right)^2 + 4 \frac{R_r^m}{D_r^m} \left[p + k_r^m (1+m) + \frac{ba(p+k_r^{im})}{b(p+k_r^{im})+a} \right]}$$

(A7)

στο οποίο c_1 και c_2 είναι σταθερά για να ορίσουν χρησιμοποιώντας το μετασχηματισμό Laplace για συγκεκριμένες οριακές συνθήκες (7c) και (7d),

$$\bar{F}_r^m(0; p) = M_o \quad (\text{A8})$$

$$\bar{C}_r^m(\infty; p) = 0 \quad (\text{A9})$$

Βρίσκοντας την τιμή του μετασχηματισμού Laplace της Εξίς (7c), χρησιμοποιούμε

$$\wp\{d(t)\} = \int_0^{\infty} e^{-pt} M_o d(t) dt = M_o \quad (\text{A10})$$

Η Εξίς (A9) απαιτεί το $c_2=0$ για την Εξίς.(A5) ώστε να έχουμε μία τελική λύση. Έτσι,

$$\bar{C}_r^m(z; p) = c_1 e^{m_1(p)z} \quad (\text{A11})$$

Σημειώνοντας ότι

$$\bar{F}_r^m(z; p) = -q_r^m D_r^m \frac{d\bar{C}_r^m}{dz} + \bar{n} \bar{C}_r^m \quad (\text{A12})$$

η οποία ακολουθείτε από την εφαρμογή του μετασχηματισμού Laplace στην Εξισ (8), μετά η αντικατάσταση της Εξισ (A11) στην Εξισ (A12), και η χρησιμοποίηση της Εξισ (A8) δίνει

$$c_1(p) = \frac{M_0}{n - q_r^m D_r^m m_1(p)} \quad (\text{A13})$$

Η αντικατάσταση της δεξιάς μεριάς της Εξισ (13) για c_1 στην Εξισ (A11), και η αποτελεσματική έκφραση στην Εξισ (A12) δίνει το μετασχηματισμό Laplace της ροής,

$$\bar{F}_r^m(z; p) = M_0 e^{m_1(p)z} \quad (\text{A14})$$

Παράρτημα Β

Για την ορθογώνιο προέλευση της περιοχής του $l_x \times l_y$, το μέσο βάθος διαλύει την συγκέντρωση στο υδροφόρο στρώμα που μπορεί να περιγραφεί από τον ακέραιο τύπο (Hantush και Marino, 1996),

$$C(x, y, t) = \int_0^l \int_{-l_y/2}^{l_y/2} \int_{-l_x/2}^{l_x/2} \frac{F_u(H, t)}{4pBn\sqrt{(D_x/R)(D_y/R)(t-t)}} \exp \left\{ -\frac{(x-x-(u/R)(t-t))^2}{4D_x/R(t-t)} - \frac{(y-h)^2}{4D_y/R(t-t)} - k \right. \\ (\text{B1})$$

Αυτή η λύση προέκυψε από την εφαρμογή από την κύρια θέση στο χώρο και στο χρόνο του Bear's (1972) στο άπειρο πεδίο λύσης της ακόλουθης επιμέρους διαφορικής εξίσωσης

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = D_x \frac{\partial^2 C}{\partial t^2} + D_y \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} - u \frac{\partial C}{\partial x} \quad (\text{B2})$$

Hantush και Marino (1996) θεωρώντας την περίπτωση $F_u(H,t) = n^* C_u(t)$ και την πρώτη τάξη αποσύνθεσης. Η αντικατάσταση της Εξισ (B1) στην Εξισ (23) δίνει

$$M_g(x) = M_u(D_x/R) l_y \int_{-l_x/2}^{l_x/2} \int_0^\infty \frac{x-x-u/Rt}{4\sqrt{p}(D_x/Rt)^{3/2}} \exp\left\{-\frac{(x-x-(u/R)t)^2}{4D_x/Rt} - kt\right\} dt dx +$$

$$M_u(u/R) l_y \int_{-l_x/2}^{l_x/2} \int_0^\infty \frac{1}{2\sqrt{p}(D_x/R)t} \exp\left\{-\frac{(x-x-(u/R)t)^2}{4D_x/Rt} - kt\right\} dt dx \quad (\text{B3})$$

Φθάνοντας στην Εξισ(B3), αρχικά, η ακόλουθη ακέραια έχει υπολογιστεί

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-l_y/2}^{l_y/2} \exp\left\{-\frac{(y-h)^2}{4D_y/R(t-t)}\right\} dh dy = 2\sqrt{D_y/R(t-t)} l_y$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-l_y/2}^{l_y/2} \exp\left\{-\frac{(y-h)^2}{4D_y/R(t-t)}\right\} dh dy = 2\sqrt{D_y/R(t-t)} l_y \quad (\text{B4})$$

Δεύτερον, η σειρά της ολοκλήρωσης στο χώρο είναι αντίστροφη, $\int_0^l \int_0^l dt dt = \int_0^{\infty} \int_t^{\infty} dt dt$, και τρίτον, χρησιμοποιώντας τον γραμμικό μετασχηματισμό $h = t - t$, σημειώνεται ότι

$$\int_0^{\infty} n^* (t-t) C_u (t-t) dt = \int_0^{\infty} n^* (h) C_u (h) dh = M_u \quad (\text{B5})$$

Μετά το ανάπτυγμα των τετραγώνων στην εκθετική λειτουργία της Εξίσ.(B3), και χρησιμοποιώντας την ακέραια ταυτότητα (Gradshteyn και Ryzhik, 1994).

$$\int_0^{\infty} t^{n-1} \exp\left(-\frac{y}{t} - \lambda t\right) dt = 2 \left(\frac{y}{t}\right)^{n/2} K_n [2\sqrt{y\lambda}]$$

$$\psi > 0, \lambda > 0 \quad (\text{B6})$$

μπορεί να δείξει μετά από πολλή προσπάθεια ότι

$$M_g(x) = M_u l_y \int_{-l_x/2}^{l_x/2} \frac{e\left(\frac{u}{2D_x}(x-x)\right)}{2\sqrt{pD_x}}$$

$$(\text{B7})$$

$$\left\{ \frac{x-x}{\sqrt{|x-x|}} u^{1/2} g^{1/4} + \frac{u^{1/2} \sqrt{|x-x|}}{g^{1/4}} \right\} K_{1/2} \left[(\sqrt{g}u/2D_x)|x-x| \right] dx$$

όπου $\gamma=1+4D_x Rk/u^2$, και $K_n(x)$ = Bessel λειτουργία του δεύτερου είδους της τάξης n . Στην Εξίς (B6), χρησιμοποιούμε την ταυτότητα $K_{1/2}(x) = K_{-1/2}(x)$. Για να αποκτηθεί μια οριστική μορφή λύσης της Εξίς (B7), θεωρούμε τις ακόλουθες δύο περιπτώσεις.

Για $x \geq l_x/2$

Εδώ, $|x-x| = x-x$ στην ολοκλήρωση και η Εξίς (B7) είναι ισοδύναμη με

$$M_g(x) = M_u l_y \int_{-l_x/2}^{l_x/2} \frac{\exp\left(\frac{1-\sqrt{g}}{2D_x} u(x-x)\right)}{2g^{1/4}} \times \left(g^{1/4} + \frac{1}{g^{1/4}}\right) dx \quad (B8)$$

όπου χρησιμοποιούμε τις γνωστές ταυτότητες (Gradshteyn και Ryzhik, 1994)

$$K_{1/2}(z) = \frac{p}{2} \frac{I_{-1/2}(z) - I_{1/2}(z)}{\sin(p/2)}, \quad (B9)$$

$$I_{1/2}(z) = \sqrt{\frac{2}{pz}} \sinh z, I_{-1/2}(z) = \sqrt{\frac{2}{pz}} \cosh$$

από το οποίο συμπεραίνουμε ότι

$$M_g(x) = \frac{1}{2} M_u l_y \left(1 + \frac{1}{\sqrt{g}} \right) \times \left\{ \int_{-l_x/2}^x \exp\left(\frac{1-\sqrt{g}}{2D_x} u(x-x) \right) dx + \int_x^{l_x/2} \exp\left(\frac{1+\sqrt{g}}{2D_x} u(x-x) \right) dx \right\}$$

$$K_{1/2}(z) = \sqrt{\frac{p}{2z}} e^{-z} \quad (\text{B10})$$

Η Εξίς (25) μπορεί να γίνει άμεσα από απευθείας υπολογισμό του ακεραίου της Εξίς (B8).

Για $x \leq l_x/2$

$|x-x| = x-x$ για $-l_x/2 \leq x \leq x$, και $|x-x| = x-x$ όταν $x \leq x \leq l_x/2$, και με την χρησιμοποίηση της Εξίς (B10), έχουμε απλά

$$M_g(x) = \frac{1}{2} M_u l_y \left(1 + \frac{1}{\sqrt{g}} \right) \times \left\{ \int_{-l_x/2}^x \exp\left(\frac{1-\sqrt{g}}{2D_x} u(x-x) \right) dx + \int_x^{l_x/2} \exp\left(\frac{1+\sqrt{g}}{2D_x} u(x-x) \right) dx \right\}$$

(B11)

Ο υπολογισμός των ακεραίων της Εξίς (B11) γίνεται απευθείας, το οποίο παράγει την Εξίς (24).

9 Σύγκριση και αξιολόγηση οκτώ δεικτών περιβαλλοντικού κινδύνου φυτοφαρμάκων που αναπτύσσονται στην Ευρώπη και συστάσεις για μελλοντική χρήση

9-1 Περίληψη

Οι πληροφορίες για τους δείκτες κινδύνου φυτοφαρμάκων που χρησιμοποιούνται στην Ευρώπη χρειάζονται προκειμένου να βελτιστοποιηθεί η χρήση τους και να μειωθεί η περιβαλλοντική επίδραση των φυτοφαρμάκων. Η παρούσα μελέτη διεξήχθη για να συγκρίνει και να αξιολογήσει οκτώ δείκτες κινδύνου φυτοφαρμάκων που αναπτύσσονται στην Ευρώπη και για να δοθούν συστάσεις για την περαιτέρω χρήση και την εναρμόνιση αυτών των δεικτών κινδύνου. Αυτό το έγγραφο είναι βασισμένο στα αποτελέσματα του προγράμματος CAPER (συντονισμένες ενέργειες στους δείκτες κινδύνου φυτοφαρμάκων). Καταρχάς οι δείκτες και οι μεθοδολογίες τους χαρακτηρίστηκαν. Οι οκτώ δείκτες διέφεραν όσον αφορά τα τμήματα, τα αποτελέσματα και τις μεθόδους που χρησιμοποιήθηκαν για να υπολογίσουμε τον αντίκτυπο σε περιβαλλοντικά θέματα. Στη συνέχεια, αποτιμήθηκε ο περιβαλλοντικός κίνδυνος 15 μεμονωμένων εφαρμογών φυτοφαρμάκων και συγκρίθηκε με τους οκτώ δείκτες. Η ταξινόμηση των 15 εφαρμογών σύμφωνα με τους δείκτες διέφερε όταν επρόκειτο για τα συνολικά αποτελέσματα στο περιβάλλον. Αυτό προκλήθηκε από την μεγάλη ποικιλία στα περιβαλλοντικά τμήματα που λήφθηκαν υπόψη από τους δείκτες. Εντούτοις, για το μεμονωμένο επιφανειακό νερό, για το νερό του υπεδάφους και για το χώμα, οι δείκτες έδωσαν παρόμοιες ταξινομήσεις των 15 εφαρμογών φυτοφαρμάκων. Η ταξινόμηση, βασισμένη στο δείκτη «χιλιόγραμμα ενεργού συστατικού» δεν συσχέτισε τις περισσότερες από τις ταξινομήσεις με τους δείκτες κινδύνου. Οι δείκτες

θεωρούνται ως χρήσιμα εργαλεία για την μείωση της περιβαλλοντικής επίδρασης των φυτοφαρμάκων. Η ανάπτυξη ενός επιστημονικού πλαισίου για τους δείκτες στα αγροτικά όργανα αποφάσεων είναι απαραίτητη για να εναρμονίσει και να αυξήσει την χρήση των δεικτών κινδύνου των φυτοφαρμάκων στην Ευρωπαϊκή Ένωση.

9-2 Εισαγωγή

Υπάρχει μια αυξανόμενη ανάγκη μεταξύ των χρηστών των φυτοφαρμάκων, των καταναλωτών και των φορέων χάραξης πολιτικής να πληροφορηθούν για τον κίνδυνο των φυτοφαρμάκων για την ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον. Υπάρχει επίσης ανάγκη για πληροφόρηση ως προς το πώς μετρούνται τα αποτελέσματα των μέτρων για τη μείωση αυτών των κινδύνων. Για αυτόν το λόγο έχουν αναπτυχθεί διάφοροι δείκτες οι οποίοι είναι σε θέση να περιγράψουν τον περιβαλλοντικό κίνδυνο που απορρέει από τα φυτοφάρμακα. Προφανώς, η δειγματοληψία και ο έλεγχος μπορούν να συμβάλουν στην αξιολόγηση της περιβαλλοντικής επίδρασης των φυτοφαρμάκων, αλλά αυτό είναι πολύ δαπανηρό. Επομένως έχουν αναπτυχθεί μεθοδολογίες που προβλέπουν την περιβαλλοντική επίδραση των φυτοφαρμάκων.

Ένα από τα πρώτα συστήματα προτάθηκε από τους Higley και Wintersteen (1992) που επέκτεινε την έννοια σε επίπεδο οικονομικών ζημιών. Ο Hornsby (1992) παρουσίασε μια διαδικασία διαλογής για να ελαχιστοποιήσει τον κίνδυνο ρύπανσης των υδάτων από τα φυτοφάρμακα. Ο Kovach κ.α. (1992) ανέπτυξαν ένα βαθμονομημένο σύστημα για τη γεωργική χρήση των φυτοφαρμάκων, γνωστό ως πηλίκιο περιβαλλοντικής επίδρασης (EIQ), που μελέτησε μια σειρά επιδράσεων

σε αγρότες, καταναλωτές και στο περιβάλλον. Οι Reus και Pak (1993) παρουσίασαν το "Περιβαλλοντικό Κριτήριο για τα Φυτοφάρμακα". Αυτή η προσέγγιση ορίζει σημεία περιβαλλοντικών επιδράσεων στα φυτοφάρμακα σύμφωνα με τη δυνατότητά τους να μολύνουν τα υπόγεια νερά και τις οικοτοξικολογικές τους επιδράσεις στους υδρόβιους και τους εδαφολογικούς οργανισμούς.

Η διαφορετική εκτίμηση των μεθόδων περιβαλλοντικής επίδρασης που έχουν αναπτυχθεί συχνά διαφέρουν στο σκοπό, στα περιβαλλοντικά τμήματα και αποτελέσματα και στη μεθοδολογία. Αρκετοί δείκτες κινδύνου φυτοφαρμάκων έχουν πολιτικές εφαρμογές. Αυτοί οι δείκτες στοχεύουν στο να βοηθήσουν τις κυβερνήσεις να περιγράψουν τις τάσεις κινδύνου κατά τη διάρκεια του χρόνου και να περιγράψουν την υγεία του εθνικού οικοσυστήματος. Παραδείγματος χάριν, στη Γερμανία, το Biologische Bundesanstalt χρησιμοποιεί το δείκτη SYNOPS (Gutsche, 1995) για να υπολογίσει τις πιθανότητες κινδύνου προκειμένου να προσδιοριστούν τα φυτοφάρμακα που ενέχουν υπερβολικά υψηλό περιβαλλοντικό κίνδυνο. Ο Trevisan και λοιποί (1993) περιγράφουν μια μέθοδο αποτίμησης του κινδύνου μόλυνσης των υπόγειων υδάτων από τα φυτοφάρμακα εξετάζοντας την ευπάθεια του υδροφόρου στρώματος. Νέες εξελίξεις προκύπτουν επίσης από τις εργασίες του φόρουμ φυτοφαρμάκων του ΟΟΣΑ που στοχεύει στην ανάπτυξη των δεικτών κινδύνου τόσο για το περιβάλλον όσο και για την ανθρώπινη υγεία σε πολιτικό επίπεδο (ΟΟΣΑ, 1998). Οι δείκτες διαφέρουν επίσης όσον αφορά τα τμήματα και τα αποτελέσματα που λαμβάνονται υπόψη. Η διαδικασία διαλογής ώστε να ελαχιστοποιηθεί ο κίνδυνος ρύπανσης των υδάτων από τα φυτοφάρμακα του Homsby (1992) εξετάζει συγκεκριμένα το επιφανειακό τμήμα του νερού, ενώ το περιβαλλοντικό κριτήριο εξετάζει τα επιφανειακά τμήματα του νερού, τα υπόγεια νερά και το χρώμα της επιφάνειας (Reus και Pak, 1993 - Reus και Leendertse, 2000).

Είναι προφανές ότι οι ενδείξεις του κινδύνου που δίνονται από τον δείκτη εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τα εξεταζόμενα τμήματα και από τα αποτελέσματα.

Παρόλο που η αναλογία προσέγγισης του κινδύνου ευνοείται από πολλούς ερευνητές, έχουν χρησιμοποιηθεί διαφορετικές μεθοδολογίες. Παραδείγματος χάριν, οι Werf και Zimmer (1998) ανέπτυξαν ένα ειδικό σύστημα που χρησιμοποιεί τη συγκεχυμένη λογική (fuzzy logic) για να αποτιμήσει την περιβαλλοντική επίδραση μιας συγκεκριμένης εφαρμογής φυτοφαρμάκου προκειμένου να ταξινομηθούν οι διάφορες εναλλακτικές λύσεις. Οι Lewis και Tzilivakis (1998) ανέπτυξαν μία προσέγγιση σε ένα ολόκληρο αγρόκτημα το περιβαλλοντικό διοικητικό μέρος του οποίου αφιερώνεται στην αξιολόγηση της γεωργικής χρήσης φυτοφαρμάκων χρησιμοποιώντας τεχνικές βαθμολόγησης και ταξινόμησης ώστε να αξιολογηθεί η ρυθμιστική συμμόρφωση καθώς επίσης και η περιβαλλοντική απόδοση.

Οι Werf (1996), Levitan (1997), Hart (1997) και Falconer (1998) δίνουν επισκοπήσεις δεικτών κινδύνου από τα φυτοφάρμακα γνωστούς από τη βιβλιογραφία. Δίνουν μια σύντομη περιγραφή κάθε δείκτη, συμπεριλαμβανομένης μιας περίληψης της μεθοδολογίας πίσω από κάθε δείκτη και τον τρόπο με τον οποίο χρησιμοποιούνται οι δείκτες στην πράξη. Από αυτές τις πηγές της βιβλιογραφίας είναι συχνά δύσκολο να γίνουν πλήρως κατανοητές οι υποθέσεις πίσω από τους δείκτες και εκτός αυτού, δεν είναι δυνατό να συγκρίνει κανείς τις εκβάσεις όταν αξιολογείται ένα σύνολο φυτοφαρμάκων ή ένα σενάριο προστασίας της συγκομιδής.

Επομένως, έχουν γίνει πολλά βήματα όσον αφορά την κοινώς αποδεκτή δράση των δεικτών κινδύνου των φυτοφαρμάκων (CAPER). Στα CAPER οι δείκτες περιγράφονται πλήρως ενώ συμπεριλαμβάνονται πληροφορίες για τη μεθοδολογία πίσω από κάθε δείκτη και οι υποθέσεις έγιναν.

Επιπλέον, έγινε μια αναλυτική σύγκριση των δεικτών χρησιμοποιώντας ένα τυποποιημένο σύνολο στοιχείων. Αυτό έδωσε πρόσθετες πληροφορίες για τις δυνάμεις και τις αδυναμίες κάθε δείκτη και παρείχε πληροφορίες για τις διαφορές στην έκβαση μεταξύ των δεικτών.

Στα CAPER, συγκρίθηκαν οκτώ δείκτες οι οποίοι αναπτύχθηκαν καθ' ολοκληρίαν στην Ευρωπαϊκή Ένωση, συμπεριλαμβανομένων εκείνων με πολιτικές εφαρμογές και εκείνων που προορίζονταν για γεωργική χρήση. Ο κύριο στόχος ήταν να αξιολογηθούν οι διάφορες μεθοδολογίες και να προσδιοριστούν οι δυνάμεις και οι αδυναμίες των δεικτών. Αυτό το έγγραφο δίνει μια περίληψη της μελέτης.

9-3. Μέθοδοι

9-3.1 Χαρακτηρισμός των οκτώ δεικτών

Σε αυτήν την μελέτη συγκρίθηκαν ο σκοπός, τα περιβαλλοντικά τμήματα και αποτελέσματα, η μεθοδολογία (συμπεριλαμβανομένων υπολογισμών, προτύπων κ.α.), πηγές στοιχείων και στάδια ανάπτυξης οκτώ δεικτών κινδύνου (Πίνακας 1). Οι οκτώ δείκτες κινδύνου φυτοφαρμάκων διέφεραν αρκετά όσον αφορά το σκοπό, τα τμήματα και τα αποτελέσματα που λήφθηκαν υπόψη, τη μεθοδολογία που χρησιμοποιήθηκε και την παρουσίαση. Τα αρκτικόλεξα των χρησιμοποιούμενων δεικτών αυτού του εγγράφου εξηγούνται στον πίνακα 1.

a/a	Δείκτης κινδύνου	Αρκτικόλεξο	Χώρα
1	Περιβαλλοντικό κριτήριο	EYP	Ολλανδία
2	HD	HD	Δανία
3	SYNOPS_2	SYNOPS_2	Γερμανία
4	Περιβαλλοντικός δείκτης απόδοσης για τα φυτοφάρμακα	p-EMA	Η. Βασίλειο
5	Δείκτης περιβαλλοντικής επίδρασης φυτοφαρμάκων	Ipest	Γαλλία
6	Ενδεχόμενος περιβαλλοντικός δείκτης κινδύνου φυτοφαρμάκων	EPRIP	Ιταλία
7	Σύστημα πρόβλεψης του αντίκτυπου των φυτοφαρμάκων στο περιβάλλον	SyPEP	Βέλγιο
8	Δείκτης περιβαλλοντικού κινδύνου φυτοφαρμάκων	PERI	Σουηδία

Πίνακας 1

Οι δείκτες κινδύνου φυτοφαρμάκων που αξιολογούνται στα CAPER συμπεριλαμβανομένων των αρκτικόλεξων των χρησιμοποιούμενων δεικτών και της χώρας στην οποία ο δείκτης αναπτύχθηκε

9-3.2 Σκοπός, κλίμακα και στάδιο ανάπτυξης των δεικτών

Ο σκοπός, η κλίμακα και το στάδιο ανάπτυξης των δεικτών διαφέρουν. Οι περισσότεροι δείκτες έχουν αναπτυχθεί σαν εργαλείο για τους αγρότες και τους συμβούλους για να επιλέξουν τα φυτοφάρμακα με τη λιγότερη περιβαλλοντική επίδραση (Πίνακας 2). Ένας δείκτης (διάγραμμα Hasse, HD) αναπτύχθηκε για επιστημονικούς λόγους. Δύο δείκτες (SYNOPS και SyPEP) αναπτύχθηκαν για να συμβουλέψουν τους φορείς χάραξης πολιτικής για τους σχετικούς κινδύνους της χρήσης φυτοφαρμάκων σε μια ορισμένη περιοχή ή σε ορισμένη συγκομιδή (αξιολόγηση μετά από τη χρήση). Η κλίμακα ποικίλλει από φυτοφάρμακο σε εθνικό επίπεδο. Οι περισσότεροι δείκτες αναπτύσσονται για τη συγκομιδή ή για επίπεδα γεωργικής εκμετάλλευσης (Πίνακας 2). Τρεις από τους οκτώ δείκτες χρησιμοποιούνται ήδη στην πράξη.

Δείκτης	EYP	HD	SYNOPS	p-EMA	Ipest	EPRIP	SyPEP	PERI
<i>Σκοπός:</i>								
Συμβουλή στους αγρότες	*			*	*	*		*
Συμβουλές για επέκταση	*		(*)	*	*	*	(*)	*
Φορείς χάραξης πολιτικής	(*)	*	*			(*)	*	
Εταιρίες τροφίμων, καταναλ.	(*)							*
Εταιρίες ύδρευσης	(*)				(*)		*	
<i>Κλίμακα:</i>								
Επίπεδο φυτοφαρμάκων	*	*		(*)	*	*		(*)
Επίπεδο συγκομιδής	*	*	(*)	*	*	*		*
Επίπεδο γεωργικής εκμετάλλευσης	*	*	(*)	*	*	(*)	(*)	*
Επίπεδο περιοχής	(*)		*				*	
Εθνικό επίπεδο	(*)		*				*	
<i>Στάδιο ανάπτυξης:</i>								
Υπό ανάπτυξη						*		*
Πιλοτικό / δοκιμαστικό		*			*	*	*	
Χρησιμοποιούμενο στην πράξη	*		*	*				

Πίνακας 2

Το σύμβολο * σημαίνει ότι ο δείκτης αναπτύχθηκε και το σκοπό και την κλίμακα που επισημαίνεται. Το σύμβολο (*) σημαίνει ότι ο δείκτης δεν αναπτύχθηκε γι' αυτό το σκοπό και την κλίμακα, στην πράξη όμως χρησιμοποιούνται απ' αυτής της απόψεως

9-3.3 Τμήματα και αποτελέσματα που λήφθηκαν υπόψη στους οκτώ δείκτες

Όλοι οι δείκτες εμπεριέχουν κίνδυνο για τους οργανισμούς του νερού (Πίνακας 3). Επτά δείκτες λαμβάνουν υπόψη τον κίνδυνο από τη μόλυνση υπόγειων υδάτων. Πέντε δίνουν πληροφορίες για τον κίνδυνο για τους εδαφολογικούς οργανισμούς (κυρίως γαιοσκώληκες). Μόνο τρία περιλαμβάνουν τον κίνδυνο των φυτοφαρμάκων για την ανθρώπινη υγεία. Η εκπομπή στον αέρα λαμβάνεται υπόψη από τρεις δείκτες. Η βιοσυσσώρευση και τα αποτελέσματα στις μέλισσες συμπεριλαμβάνονται σε δύο δείκτες. Ο κίνδυνος για τα πουλιά, οι

φυσικοί εχθροί και τα έμμεσα αποτελέσματα στο οικοσύστημα (βιοποικιλότητα) δεν περιλαμβάνονται σε κανέναν από τους δείκτες.

Δείκτης	EYP	HD	SYNOPS	p-EMA	Ipest	EPRIP	SyPEP	PERI
<i>Τμήματα:</i>								
Υπόγεια ύδατα	*	*		*	*	*	*	*
Επιφανειακά ύδατα	*	*	*	*	*	*	*	
Χώμα	*	*	*	(*)		*		*
Αέρας			(*)	(*)	*	*		*
<i>Συνέπειες:</i>								
Ανθρώπινη υγεία	(*)			*	*	*	(*)	
Οργανισμοί του νερού	*	*	*	*	*	*	*	* _α
Οργανισμοί του εδάφους	*	*	*			*		* _α
Βιοποικιλότητα				*				* _α
Μέλισσες				*				* _α

Πίνακας 3

Το σύμβολο * σημαίνει ότι σημαίνει ότι το τμήμα / συνέπεια λαμβάνεται υπόψη. Το σύμβολο (*) σημαίνει ότι το τμήμα / συνέπεια λαμβάνεται μερικώς ή στοιχειωδώς υπόψη.

α Ο δείκτης PERI λαμβάνει υπόψη τα αποτελέσματα στους οργανισμούς που δεν αποτελούν στόχο γενικά, όχι τον κίνδυνο για τις συγκεκριμένες ομάδες οργανισμών.

9-3.4 Μεθοδολογίες των οκτώ δεικτών

Οι δείκτες διαφέρουν όσον αφορά τις χημικές ιδιότητες των φυτοφαρμάκων που λαμβάνονται υπόψη, τους παράγοντες εφαρμογής που συμπεριλαμβάνονται και τις περιβαλλοντικές συνθήκες που επηρεάζουν τις εκβάσεις των υπολογισμών. Η εμμόνη στο χώμα (DT₅₀), η κινητικότητα στο έδαφος (που εκφράζεται σε K_{oc} ή K_{om}) και η τοξικότητα στο νερό και τους εδαφολογικούς οργανισμούς (LC₅₀ και NOEC) χρησιμοποιούνται στους περισσότερους δείκτες.

Μερικοί από τους δείκτες χρησιμοποιούν περίπλοκα υπολογιστικά πρότυπα για να εκτιμήσουν τους κινδύνους, άλλοι χρησιμοποιούν απλούστερους αλγορίθμους (Πίνακας 4). Τέσσερις δείκτες (EYP, SYNOPS, SyPEP και EPRIP) χρησιμοποιούν μια κατ' αναλογία προσέγγιση κινδύνου, δηλ. την αναλογία μεταξύ της έκθεσης (συνήθως η

συγκέντρωση σε ένα ορισμένο περιβαλλοντικό τμήμα) και την τοξικότητα για τους σχετικούς οργανισμούς. Οι συγκεντρώσεις καθορίζονται συνήθως από (υπολογιστικά) πρότυπα, τα οποία λαμβάνουν υπόψη τις διαφορές στις περιβαλλοντικές συνθήκες και τους παράγοντες εφαρμογής (λεπτομερείς περιγραφές δίνονται από τον Reus κ.α., 1999 και επίσης τους Reus και Pak, 1993, τους Bernaerts και Pussemier, 1997, τον Trevisan κ.α., 1993). Δύο δείκτες (p-EMA και PERI) χρησιμοποιούν έναν πίνακα βαθμονόμησης και παράγουν ένα συνολικό αποτέλεσμα για τον περιβαλλοντικό κίνδυνο. Τα φυτοφάρμακα είναι ταξινομημένα σύμφωνα με ορισμένες χημικές ιδιότητες. Τα αποτελέσματα για κάθε ιδιοκτησία συνδυάζονται σε έναν πίνακα βαθμονόμησης ή σε έναν αλγόριθμο για να αξιολογήσουν τη σχετική γενική περιβαλλοντική επίδραση των φυτοφαρμάκων (Lewis και Tzilivakis, 1998). Ένας δείκτης (Ipest) κάνει τη χρήση μιας ενδιάμεσης προσέγγισης. Το αποτέλεσμα ενός φυτοφαρμάκου βασίζεται στις χημικές ιδιότητες, τις περιβαλλοντικές συνθήκες, τους παράγοντες εφαρμογής και σε ένα σύνολο κανόνων απόφασης με χρήση ενός ειδικού συγκεχυμένου συστήματος (van der Werf και Zimmer, 1998). Ένας δείκτης (HD) παράγει μια σχετική ταξινόμηση των φυτοφαρμάκων σύμφωνα με διαφορετικές πτυχές, όπως οι χημικές ιδιότητες (π.χ. ημιζωή (DT₅₀) και προσρόφηση (K_{oc})) και το ποσοστό εφαρμογής (βλ. Bruggeman και Halfon, 1995).

Χρησιμοποιούμενη μεθοδολογία	EYP	HD	SYNOPS	p-EMA	Ipest	EPRIP	SyPEP	PERI
Αναφορικοί πίνακες βαθμονόμησης				*				*
Σχετική βαθμολόγηση		*						
Ειδικό συγκεχυμένο σύστημα					*			
Αναλογίες κινδύνου	*		*			*	*	

Πίνακας 4

Το σύμβολο * επισημαίνει τη γενική μεθοδολογία που χρησιμοποιήθηκε στο δείκτη

9-3.5 Παρουσίαση της έκβασης

Όλοι οι δείκτες παράγουν ένα αποτέλεσμα για να απεικονίσουν τον περιβαλλοντικό κίνδυνο ή την απόδοση. Για δύο δείκτες (EYP και SYNOPS) η βαθμολόγηση είναι άμεσα βασισμένη στις συγκεντρώσεις ενός φυτοφαρμάκου στο περιβάλλον ή στην αναλογία μεταξύ της συγκέντρωσης και της τοξικότητας. Αυτό σημαίνει ότι οι βαθμολογήσεις ποικίλλουν με έναν παράγοντα 1000 ή περισσότερο. Για τους περισσότερους δείκτες τα αποτελέσματα βρίσκονται μεταξύ δύο άκρων, π.χ., μεταξύ 0 και 1, ή μεταξύ 1 και 5, παραδείγματος χάριν με το λογαριθμικό μετασχηματισμό των αναλογιών μεταξύ της συγκέντρωσης και της τοξικότητας.

Ένας δείκτης (p-EMA) παίρνει αρνητική βαθμολογία που δείχνει τα καταστρεπτικά αποτελέσματα στο περιβάλλον (το φυτοφάρμακο με τον υψηλότερο κίνδυνο παίρνει την πιο αρνητική βαθμολογία), ενώ όλοι οι άλλοι δείκτες παίρνουν θετική βαθμολογία (το φυτοφάρμακο με τον υψηλότερο κίνδυνο παίρνει την υψηλότερη βαθμολογία).

Δύο δείκτες (p-EMA και PERI) δίνουν μόνο ένα συνολικό αποτέλεσμα του περιβαλλοντικού κινδύνου ή της απόδοσης. Τρεις δείκτες (HD, Ipest και EPRIP) δίνουν χωριστά αποτελέσματα για τα διαφορετικά περιβαλλοντικά τμήματα που συνδυάζονται επίσης σε ένα

συνολικό αποτέλεσμα. Τρεις δείκτες (EYP, SYNOPS και SyPEP) παράγουν μόνο τα χωριστά αποτελέσματα για τα περιβαλλοντικά διαμερίσματα.

9-3.6 Πειραματική μεθοδολογία που χρησιμοποιείται για την ανάλυση των δεικτών

Οι οκτώ δείκτες συγκρίθηκαν κάνοντας χρήση της αποτίμησης του περιβαλλοντικού κινδύνου 15 μεμονωμένων εφαρμογών φυτοφαρμάκων. Αξιολογήθηκε ακόμα η επιρροή των περιβαλλοντικών όρων στα αποτελέσματα. Σε αυτό το έγγραφο παρουσιάζονται οι κύριες μέθοδοι και αποτελέσματα. Περισσότερες πληροφορίες παρουσιάζονται από το Reus και τους συνεργάτες του (1999).

Για την αξιολόγηση της περιβαλλοντικής επίδρασης των μεμονωμένων εφαρμογών φυτοφαρμάκων, προσδιορίστηκαν 15 ενεργά συστατικά (Πίνακας 5). Τα φυτοφάρμακα ανήκουν σε διάφορες χημικές ομάδες και περιλαμβάνουν μερικά παλαιότερα φυτοφάρμακα και μερικά νέα προϊόντα. Για κάθε φυτοφάρμακο καθορίστηκαν το ποσοστό εφαρμογής (σύμφωνα με τις συστάσεις στις ετικέτες και τη συγκομιδή), η ημερομηνία και η μέθοδος εφαρμογής. Ο τύπος συγκομιδής και η μέθοδος εφαρμογής καθόρισαν το ποσοστό της κλίσης ψεκασμού στο επιφανειακό νερό και την παρεμπόδιση του φυτοφαρμάκου από την συγκομιδή, δηλ., το ποσοστό που δεν φθάνει στη εδαφολογική επιφάνεια.

Επιπλέον, καθιερώθηκε μια συγκεκριμένη βάση δεδομένων για τα 15 φυτοφάρμακα προκειμένου να αποφευχθεί περαιτέρω μεταβλητότητα στη διαδικασία της σύγκρισης. Δόθηκε προτεραιότητα στα ρυθμιστικά στοιχεία. Η βάση δεδομένων παρουσιάζεται από το Reus και τους συνεργάτες του (1999).

Στη συνέχεια, υπολογίστηκαν τα αποτελέσματα για τις μεμονωμένες εφαρμογές φυτοφαρμάκων με κάθε δείκτη να χρησιμοποιεί τη βάση δεδομένων. Το διάγραμμα Hasse (HD) δεν περιλήφθηκε στη λεπτομερή αξιολόγηση των μεμονωμένων εφαρμογών των φυτοφαρμάκων, δεδομένου ότι ο αριθμός των φυτοφαρμάκων ήταν επίσης μικρός για να γίνει μια λογική ταξινόμηση. Τα αποτελέσματα των άλλων επτά δεικτών συγκρίθηκαν το ένα με το άλλο δοκιμάζοντας το επιπέδου συσχετισμού τους χρησιμοποιώντας τη δοκιμή συσχετισμού του Spearman. Για αυτό και μόνο το λόγο συγκρίθηκαν οι ταξινομήσεις των εφαρμογών των φυτοφαρμάκων (από το χαμηλό στον υψηλό κίνδυνο) από κάθε δείκτη δεδομένου ότι οι μεγάλες διαφορές στο σχήμα των τιμών παραγωγής απέτρεψαν μια άμεση σύγκριση των αποτελεσμάτων. Τέσσερις διαφορετικές πτυχές λήφθηκαν υπόψη: ο κίνδυνος για το περιβάλλον συνολικά, ο κίνδυνος για τους οργανισμούς του ύδατος, ο κίνδυνος για τα υπόγεια νερά και ο κίνδυνος για τους εδαφολογικούς οργανισμούς.

Τέλος, για κάθε μια από τις εφαρμογές φυτοφαρμάκων και για κάθε δείκτη, τα αποτελέσματα υπολογίστηκαν υπό διαφορετικές περιβαλλοντικές συνθήκες, όπως η απόσταση από το επιφανειακό νερό, ο εδαφολογικός τύπος και ο καιρός. Οι πλήρεις πληροφορίες για αυτούς τους όρους παρουσιάζονται από το Reus (1999).

Ενεργό συστατικό	Τύπος φυτοφαρμάκου	Καρπός	Ποσοστό εφαρμογής (g ενεργού συστατικού/ha)	Ποσοστό κλίσης ψεκασμού (τυποποιημένη κατάσταση) (%)	Παραμπόδιση από τη συγκομιδή (%)
Chlorothalonil	μυκητοκτόνο	πατάτα	1500	0,7	50
Diflubenzuron	εντομοκτόνο	μήλο	100	10,1	80
Dimethoate	εντομοκτόνο	πατάτα	200	0,7	50
Epoxiconazole	μυκητοκτόνο	χειμερινός σίτος	125	0,7	70
Esfenvalerate	εντομοκτόνο	χειμερινός σίτος	5	0,7	80
Glyphosate	ζιζανιοκτόνο	μήλο	2200	0,7	20
Imidacloprid	εντομοκτόνο	μήλο	60	10,1	80
Isoproturon	ζιζανιοκτόνο	χειμερινός σίτος	1500	0,5	2
Kresoxim-methyl	μυκητοκτόνο	χειμερινός σίτος	125	0,7	70
Mancozeb	μυκητοκτόνο	πατάτα	1500	0,7	50
MCPA	ζιζανιοκτόνο	χειμερινός σίτος	800	0,5	30
Metribuzin	ζιζανιοκτόνο	πατάτα	750	0,5	10
Pirimicarb	εντομοκτόνο	μήλο	400	10,1	80
Rimsulfuron	ζιζανιοκτόνο	πατάτα	12.5	0,5	10
Tolylfluanid	μυκητοκτόνο	μήλο	750	10,1	80

Πίνακας 5

Η πατάτα ανήκει στην ποικιλία Solanum Tuberosum, το σιτάρι στην Triticum spp. και το μήλο στην Malus spp.

9-4 Αποτελέσματα

Σύγκριση των δεικτών βασισμένη στην ταξινόμηση των μεμονωμένων εφαρμογών των φυτοφαρμάκων

9-4.1 Συνολικός περιβαλλοντικός κίνδυνος

Ο συνολικός περιβαλλοντικός κίνδυνος υπολογίστηκε από τους δείκτες p-EMA, Ipest, EPRIP, PERI, EYP, SYNOPS και SyPEP. Για τους τρεις τελευταίους δείκτες το συνολικό αποτέλεσμα υπολογίστηκε μόνο για το πρόγραμμα CAPER ώστε να επιτραπεί μια σύγκριση μεταξύ όλων των δεικτών.

Τα αποτελέσματα των 15 εφαρμογών των φυτοφαρμάκων όπως υπολογίστηκαν από τους δείκτες έδειξαν σαφώς ότι το σχήμα και το μέγεθος των τιμών παραγωγής διέφεραν σημαντικά (Πίνακας 6). Για τους EYP και SYNOPS οι διαφορές μεταξύ των αποτελεσμάτων ήταν μεγάλες (ένας παράγοντας αρκετών χιλιάδων). Για τους άλλους δείκτες οι διαφορές ήταν λιγότερο ακραίες.

Ενεργό συστατικό	EYP	SYNOPS	p-EMA	Ipest	EPRIP	SyPEP	PERI
Chlorothalonil	812	1,60480	-39	0,5715	6	6	2,9
Diflubenzuron	918	0,73791	-14	0,4503	6	3	4,2
Dimethoate	17	0,00615	-39	0,3384	12	3	4,3
Epoxiconazole	16	0,03772	-15	0,2570	3	5	4,8
Esfenvalerate	66	0,90443	-27	0,2800	3	5	3,9
Glyphosate	4	0,02210	-29	0,4567	2	3	1,1
Imidacloprid	45	0,10731	-10	0,3263	2	2	5,3
Isoproturon	7474	6,77248	-45	0,7152	135	10	5,3
Kresoxim-methyl	22	0,27244	-13	0,2750	6	5	2,8
Mancozeb	193	0,00504	-40	0,4774	49	4	4,8
MPCA	343	0,03545	-38	0,5328	49	2	5,3
Metribuzin	5419	0,74610	-40	0,6001	135	9	5,3
Pirimicarb	1,96	2,81476	-30	0,5942	9	9	4,3
Rimsulfuron	338	0,00026	-9	0,3109	2	3	5,2
Tolylfluanid	606	0,21487	-36	0,6674	9	4	2,6

Πίνακας 6

Αποτελέσματα για τον συνολικό περιβαλλοντικό κίνδυνο 15 εφαρμογών φυτοφαρμάκων όπως υποδεικνύεται από επτά δείκτες. Όσο υψηλότερη η τιμή (ή όσο αρνητικότερη στην περίπτωση του p-EMA), τόσο υψηλότερος ο κίνδυνος για το περιβάλλον

Το επίπεδο συσχετισμού μεταξύ των ταξινομήσεων των 15 εφαρμογών φυτοφαρμάκων διέφερε (Πίνακας 7). Η πλειοψηφία του συσχετισμού είχε ένα επίπεδο σπουδαιότητας μεγαλύτερο του 95%. Υπήρξαν, εντούτοις, μερικές εξαιρέσεις. Η ταξινόμηση κατά PERI παρέκκλινε από τις ταξινομήσεις από όλους τους άλλους δείκτες λόγω της σημασίας της δυνατότητας διύλισης των φυτοφαρμάκων σε αυτόν τον δείκτη. Οι άλλες διαφορές μπορούν να εξηγηθούν από το γεγονός ότι οι δείκτες λαμβάνουν υπόψη τα διαφορετικά περιβαλλοντικά τμήματα (π.χ. ο επαγγελματικός κίνδυνος συμπεριλαμβάνεται στον p-EMA αλλά όχι στους περισσότερους άλλους δείκτες· ο SYNOPS δε λογαριάζει τον κίνδυνο μόλυνσης των υπόγειων υδάτων κ.λ.π.). Μια άλλη εξήγηση είναι ότι μερικοί δείκτες υπολογίζουν τις περιβαλλοντικές επιδράσεις των μεταβολιτών (π.χ. SyPEP), ενώ άλλοι όχι (π.χ. EPRIP). Οι ταξινομήσεις από τους δείκτες συγκρίθηκαν επίσης με την ταξινόμηση από το ποσοστό των εφαρμογών. Φάνηκε ότι η ταξινόμηση των φυτοφαρμάκων από το ποσοστό εφαρμογής συσχετίστηκε με τις ταξινομήσεις του p-EMA, του Ipest και του EPRIP. Δεν υπήρξε κάποιος συσχετισμός μεταξύ των ταξινομήσεων από τους άλλους τέσσερις δείκτες (Πίνακας 7).

	EYP	SYNOPS	p-EMA	Ipest	EPRIP	SyPEP	PERI	Ποσοστό εφαρμογής (kg)
EYP	1,00							
SYNOPS	0,66**	1,00						
p-EMA	0,49*	0,30	1,00					
Ipest	0,76**	0,46*	0,76**	1,00				
EPRIP	0,60*	0,29	0,87**	0,68**	1,00			
SyPEP	0,51*	0,73**	0,45*	0,38	0,42	1,00		
PERI	0,34	-0,04	0,17	0,15	0,38	-0,01	1,00	
Ποσοστό εφαρμογής (kg)	0,20	0,08	0,74**	0,68**	0,50*	0,25	-0,08	1,00

Πίνακας 7

Συσχετισμός μεταξύ των ταξινομήσεων των 15 εφαρμογών φυτοφαρμάκων για το συνολικό περιβαλλοντικό κίνδυνο από επτά δείκτες (δοκιμή συσχετισμού Spearman)

^α Ο δείκτης HD δεν περιλήφθηκε σε αυτήν την αξιολόγηση, δεδομένου ότι ο αριθμός των φυτοφαρμάκων ήταν πολύ χαμηλός για να γίνει μια λογική ταξινόμηση τμημάτων / επιδράσεων και να ληφθούν υπόψη.

^β Το ποσοστό εφαρμογής περιλήφθηκε στην ανάλυση για να δείξει πώς οι δείκτες συσχετίζονται με αυτήν την παράμετρο

* P<0.05

**P<0.01

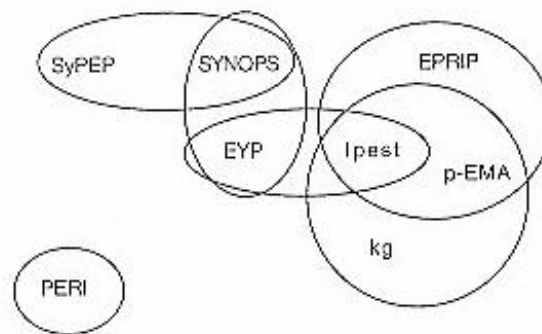
Στο σχήμα 1 δίνεται μια γραφική παρουσίαση του συσχετισμού με ένα επίπεδο σπουδαιότητας περισσότερο από 99%. Αυτή η γραφική παράσταση δείχνει ότι, αφ' ενός, οι ταξινομήσεις με βάση τους SyPEP, SYNOPS και EYP συσχετίστηκαν αρκετά και, αφ' ετέρου, οι ταξινομήσεις με βάση τους EPRIP, Ipest και p-EMA ήταν αρκετά παρόμοιες. Ο Ipest επίσης συσχετίστηκε σε μεγάλο βαθμό με τον EYP και φάνηκε να χτίζει μια γέφυρα μεταξύ των δύο ομάδων. Αν και η ταξινόμηση των φυτοφαρμάκων από τους δείκτες δε συσχετιζόταν πάντα, μερικά φυτοφάρμακα μεταξύ των 15 ενεργών συστατικών είχαν μία ιδιαίτερος προβλεφθείσα επίδραση στο περιβάλλον με όλους τους δείκτες.

9-4.2 Επιφανειακά ύδατα

Ο περιβαλλοντικός κίνδυνος για τα επιφανειακά ύδατα περιγράφηκε από τους δείκτες EYP, SYNOPS, Ipest, EPRIP και SyPEP. Και για τους πέντε δείκτες οι ταξινομήσεις των 15 εφαρμογών των φυτοφαρμάκων συσχετίστηκαν αρκετά με το επιφανειακό νερό (Πίνακας 8). Και για τους πέντε δείκτες, η ταξινόμηση των εφαρμογών των φυτοφαρμάκων ήταν βασισμένη στο ποσοστό των εφαρμογών και όχι στις στα αποτελέσματα των επιφανειακών υδάτων. Αυτό οφειλόταν στις μεγάλες διαφορές στην τοξικότητα μεταξύ των φυτοφαρμάκων (δηλ. τοξικότητα στα άλγη, τη δάφνια και τα ψάρια), όπως

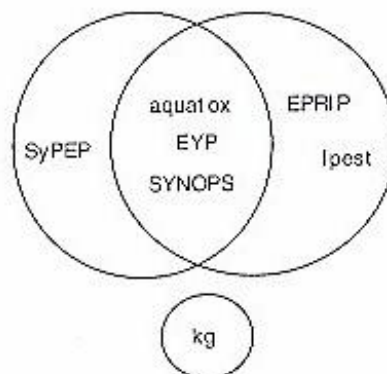
παρουσιάστηκε από τον υψηλό συσχετισμό με την ταξινόμηση βασισμένη μόνο στην τοξικότητα.

Το σχήμα 2 παρουσιάζει γραφικά το συσχετισμό με επίπεδο σημασίας μεγαλύτερο του 99%. Παρόμοιες ταξινομήσεις βρέθηκαν για τους SyPEP, EYP και SYNOPSIS που δίνονται και για τους EYP, SYNOPSIS, EPRIP και Ipest.



Σχήμα 1

Γραφική παρουσίαση του συσχετισμού μεταξύ των ταξινομήσεων 15 εφαρμογών φυτοφαρμάκων για συνολικό περιβαλλοντικό κίνδυνο (οι δείκτες μέσα σε έλλειψη ή σε κύκλο παρουσιάζουν ένα συσχετισμό με ένα επίπεδο σπουδαιότητας 99%, τα χρησιμοποιούμενα αρκτικόλεξα εξηγούνται στον Πίνακα 1).



Σχήμα 2

Γραφική παρουσίαση του συσχετισμού μεταξύ των ταξινομήσεων 15 εφαρμογών φυτοφαρμάκων για τον κίνδυνο για επιφανειακά ύδατα (οι δείκτες μέσα σε έλλειψη ή σε κύκλο παρουσιάζουν ένα συσχετισμό με ένα επίπεδο σπουδαιότητας 99%, τα χρησιμοποιούμενα αρκτικόλεξα εξηγούνται στον Πίνακα 1).

9-4.3 Άλλα τμήματα

Για τα υπόγεια νερά οι ταξινομήσεις των 15 εφαρμογών των φυτοφαρμάκων συσχετίστηκαν σημαντικά, εκτός από τις ταξινομήσεις των δεικτών EPRIP και SyPEP. Μια εξήγηση είναι η ανάλογη σημασία των μεταβολιτών στον SyPEP, ενώ ο EPRIP δεν περιλαμβάνει μεταβολίτες. Η ταξινόμηση από το ποσοστό εφαρμογής δεν συσχετίζεται με την ταξινόμηση από τους δείκτες. Αυτό οφείλεται στις μεγάλες διαφορές στη δυνατότητα διύλισης μεταξύ των διαφορετικών φυτοφαρμάκων. Υπήρξε ένας μέτριος έως υψηλός συσχετισμός με την ταξινόμηση βασισμένη στο δείκτη GUS.

Για το χώμα, οι ταξινομήσεις των 15 εφαρμογών των φυτοφαρμάκων με βάση το SYNOPS συσχετίστηκαν σημαντικά με τις ταξινομήσεις με βάση τους EPRIP και EYP. Οι ταξινομήσεις με βάση τους EYP και EPRIP δεν συσχετίστηκαν. Αυτό μπορεί να οφείλεται στον συνυπολογισμό της χρόνιας έκθεσης του EYP, βασισμένο στα στοιχεία τοξικότητας που παρεκτείνονται από τα αυτά για τους οργανισμούς του νερού. Λόγω των μικρών διαφορών μεταξύ των εδαφολογικών αποτελεσμάτων των διάφορων φυτοφαρμάκων, η σύμπτωση μπορεί επίσης να διαδραματίσει ένα σημαντικό ρόλο. Η ταξινόμηση των φυτοφαρμάκων σύμφωνα με το ποσοστό εφαρμογής δε συσχετίζεται με τις ταξινομήσεις από τους δείκτες, εκτός από τον EPRIP. Αυτό οφείλεται στις διαφορές στην υποβάθμιση και την τοξικότητα μεταξύ των διαφορετικών φυτοφαρμάκων.

	EYP	SYNOPS	Ipest	EPRIP	SyPEP	Ποσοστό Εφαρμογής (kg)	Τοξικότητα νερού
EYP	1,00						
SYNOPS	0,80**	1,00					
Ipest	0,85**	0,78**	1,00				
EPRIP	0,84**	0,64**	0,64**	1,00			
SyPEP	0,66**	0,84**	0,60*	0,60*	1,00		
Ποσοστό Εφαρμογής (kg)	0,18	0,11	-0,23	0,30	0,12	1,00	
Τοξικότητα νερού	0,76**	0,77**	0,77**	0,73**	0,78**	-0,18	1,00

Πίνακας 8

^a Το ποσοστό εφαρμογής και η τοξικότητα του νερού περιελήφθησαν σε αυτήν την ανάλυση για να δείξουν πώς συσχετίζονται οι δείκτες με αυτές τις παραμέτρους.

* P<0.05

**P<0.01

9-4.4 Αντίδραση των δεικτών σε διαφορετικές περιβαλλοντικές συνθήκες

Οι δείκτες που αξιολογούνται στα CAPER διέφεραν ως προς την αντίδρασή τους στις περιβαλλοντικές συνθήκες. Η ταξινόμηση των 15 εφαρμογών φυτοφαρμάκων ήταν μόλις επηρεασμένη από τις διαφορετικές περιβαλλοντικές συνθήκες. Μόνο οι διαφορετικές αποστάσεις στο επιφανειακό νερό άλλαξαν ουσιαστικά την ταξινόμηση των φυτοφαρμάκων για δύο δείκτες. Αυτό θα μπορούσε να εξηγηθεί από τη μετατόπιση σε ανάλογη σημασία προς την κλίση (σημαντική για μικρές αποστάσεις). στην απορροή (σχετικά σημαντικότερη για μεγάλες αποστάσεις).

Τα αποτελέσματα των περισσότερων δεικτών επηρεάστηκαν από διαφορετικές περιβαλλοντικές συνθήκες. Όπως ήταν αναμενόμενο, οι μικρότερες αποστάσεις στο επιφανειακό νερό αύξησαν το αποτέλεσμα για κίνδυνο για τους οργανισμούς του ύδατος, ενώ το υψηλότερο οργανικό περιεχόμενο άνθρακα στο χώμα μείωσε τον κίνδυνο μόλυνσης των υπόγειων νερών. Οι υψηλότερες θερμοκρασίες μείωσαν τον κίνδυνο

για τους εδαφολογικούς οργανισμούς, καθώς η υποβάθμιση των φυτοφαρμάκων αυξήθηκε.

9-5 Συζήτηση

9-5.1 Σύγκριση των δεικτών

Οι διαφορές μεταξύ των δεικτών (δηλ. ο σκοπός, τα τμήματα, η μεθοδολογία, και η παρουσίαση των αποτελεσμάτων τους) μερικές φορές οδήγησαν σε διαφορές στην ταξινόμηση των 15 μεμονωμένων εφαρμογών φυτοφαρμάκων που αξιολογήθηκαν. Ακόμα, υπήρξε ένας ορισμένος βαθμός συμφωνίας σε αυτήν την ταξινόμηση. Ειδικά, η ταξινόμηση των εφαρμογών για χωριστά τμήματα και αποτελέσματα συσχετίστηκε καλά. Ο Edward-Jones κ.α. (1998) έφθασαν σε παρόμοια συμπεράσματα στη μελέτη τους για τους δείκτες. Αυτό δείχνει ότι οι διαφορετικές μεθοδολογίες που χρησιμοποιούνται για να ταξινομήσουν τις εφαρμογές των φυτοφαρμάκων δεν οδηγούν σε μεγάλες διαφορές. Το ότι δεν υπήρχε κανένας σημαντικός συσχετισμός σε μερικές περιπτώσεις μπορεί να εξηγηθεί από το γεγονός ότι μερικοί δείκτες δε λαμβάνουν υπόψη τη δυνατότητα διύλισης των μεταβολιτών ή από το γεγονός ότι μερικοί δείκτες περιλαμβάνουν δύο διαδρομές εκπομπής στο επιφανειακό νερό (κλίση ψεκασμού, απορροή), ενώ άλλες εξετάζουν μόνο την κλίση ψεκασμού.

Μερικοί από τους δείκτες, όπως ο EPRIP, χρησιμοποιούν σύνθετα υπολογιστικά πρότυπα για να εκτιμήσουν τους κινδύνους ενώ άλλοι, όπως PERI, χρησιμοποιούν απλούστερους αλγορίθμους. Πιο συγκεκριμένα, υπάρχει μια σαφής διαφορά μεταξύ των δεικτών που χρησιμοποιούν μια "αναλογία προσέγγισης κινδύνου" και των δεικτών που συναθροίζουν δεδομένα με ένα διαφορετικό τρόπο, π.χ., σε έναν

πίνακα σημειώσεων. Η πρώτη ομάδα υπολογίζει την έκθεση (συχνά εκφρασμένη ως συγκέντρωση σε ένα ορισμένο τμήμα) και συσχετίζει την έκθεση με (τα εργαστηριακά) στοιχεία όσον αφορά την τοξικότητα. Αυτή η προσέγγιση είναι σύμφωνη με τις διαδικασίες αξιολόγησης κινδύνου που χρησιμοποιούνται για την έγκριση των φυτοφαρμάκων (Reus και Leendertse, 2000). Ο υπολογισμός της έκθεσης είναι συχνά σύνθετος, δεδομένου ότι απαιτεί υπολογιστικά πρότυπα και λεπτομερή έρευνα. Η δεύτερη ομάδα δεικτών έχει το πλεονέκτημα ότι τα δεδομένα εισόδου, όσον αφορά τις ιδιότητες των φυτοφαρμάκων, μπορούν να συνδυαστούν με βάση την κρίση των ειδικών. Πάντως, τα αποτελέσματα είναι πιο υποκειμενικά.

Για τη σύγκριση στα CAPER, κατασκευάστηκε μια κοινή βάση δεδομένων για να αποφευχθούν διαφορές στην απόδοση λόγω τυχόν διαφορών στα δεδομένα εισόδου. Αυτή η άσκηση αποκάλυψε ότι έλειπαν πολλά στοιχεία που αφορούν τις χημικές ιδιότητες των φυτοφαρμάκων ή παρουσίασαν μεγάλες διαφορές. Κι άλλοι έχουν προσδιορίσει το ίδιο πρόβλημα. Ειδικά, τα στοιχεία που αφορούν τις ιδιότητες των διατυπωμένων προϊόντων και των μεταβολιτών είναι ελάχιστα διαθέσιμα. Επομένως απαιτείται η δημιουργία μιας βάσης δεδομένων της Ε.Ε. που να χρησιμοποιεί πληροφορίες από τους φακέλους εγγραφής. Είναι ουσιώδες τα στοιχεία αυτά να ελέγχονται από μια ανεξάρτητη οργάνωση εφόσον το μεγαλύτερο μέρος τους προέρχεται άμεσα από τη βιομηχανία φυτοφαρμάκων.

9-5.2 Απαιτήσεις των δεικτών

Μια διάσκεψη για τα αποτελέσματα της CAPER κατάστησε σαφές ότι οι δείκτες θεωρούνται από πολλούς σε όλη την Ευρωπαϊκή Ένωση ως σημαντικά εργαλεία για να μειώσουν την περιβαλλοντική επίδραση των φυτοφαρμάκων (Reus κ.α., 1999). Στη διάσκεψη συζητήθηκαν διάφορες

απόψεις για τις απαιτήσεις που πρέπει να καλύπτουν οι δείκτες κινδύνου των φυτοφαρμάκων.

Ο ιδανικός δείκτης θα πρέπει να εξετάζει τους πραγματικούς κινδύνους της εφαρμογής των φυτοφαρμάκων αντί να «στοιχηματίζει» και να περιλαμβάνει το ποσοστό εφαρμογής, τους παράγοντες εφαρμογής και τις περιβαλλοντικές συνθήκες. Ωστόσο, η συμπερίληψη όλων αυτών των μεταβλητών θα καθιστούσε τον δείκτη σύνθετο στη χρήση. Επιπλέον, λείπουν τα στοιχεία για τα περισσότερα φυτοφάρμακα όσον αφορά τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις υπό διαφορετικές συνθήκες. Γι' αυτό, ένας δείκτης θα πρέπει να κρατά ισορροπία μεταξύ της πληρότητας και της δυνατότητας εφαρμογής και να είναι αρκετά εύκαμπτος ώστε να περιλαμβάνει στοιχεία εάν αυτά είναι διαθέσιμα.

Ένας δείκτης θα πρέπει να δίνει ξεχωριστά αποτελέσματα για διαφορετικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις (συμπεριλαμβανομένης της ανθρώπινης υγείας), παρά να παράγει ένα γενικό αποτέλεσμα για τον περιβαλλοντικό κίνδυνο. Αφ' ετέρου, τα μεμονωμένα αποτελέσματα σε μεγάλο αριθμό διαφορετικών αποτελεσμάτων θα προκαλούσαν σύγχυση στους χρήστες. Επομένως, ένας δείκτης πρέπει να παρέχει οδηγίες στους χρήστες ως προς τον τρόπο με τον οποίο μπορούν να ερμηνεύσουν τα αποτελέσματα για τις διαφορετικές επιδράσεις, παραδείγματος χάριν με την ενσωμάτωση του δείκτη σε ένα σύστημα υποστήριξης της απόφασης.

Η κρίση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων μιας μεμονωμένης εφαρμογής φυτοφαρμάκων από ένα δείκτη θα πρέπει να είναι σύμφωνη με την κρίση από τις αρχές καταχώρησης προκειμένου να αποφευχθεί η σύγχυση μεταξύ των χρηστών.

This consistency is best guaranteed if the indicator follows the risk assessment methodologies of the registration procedure. On the other hand, not all possible environmental effects are yet included in the registration procedures. One example is the emission of pesticides to air (Boland and Leendertse, 1999) or the effects on non-target beneficial arthropods. Indicators could be used to fill this gap.

Οι δείκτες πρέπει να παραγάγουν τις αξιόπιστες πληροφορίες. Αυτό καθιστά απαραίτητη την επικύρωση. Οι δείκτες μπορούν να επικυρωθούν με τη σύγκριση των εκβάσεων με τα αποτελέσματα του κάθε τομέα, αλλά αυτό το είδος επικύρωσης είναι εξαιρετικά περίπλοκο και μπορεί να πραγματοποιηθεί μόνο εάν οι δείκτες δώσουν απόδοση που μπορεί να μετρηθεί στον τομέα, όπως είναι η συγκέντρωση στο επιφανειακό ή στο υπόγειο νερό. Ένας άλλος τρόπος να επικυρωθεί ένας δείκτης και να αυξηθεί αξιοπιστία του είναι να γίνουν οι υπολογισμοί πίσω από ένα δείκτη διαφανή και υποκείμενο στην κρίση των ειδικών υπό ισότιμη αναθεώρηση (Reus κ.α., 1999).

Οι δείκτες πρέπει να είναι εύκαμπτοι στην απόδοση που παραδίδουν, π.χ. θα πρέπει να είναι δυνατή η συνάθροιση και η ανάλυση

των πληροφοριών, παραδείγματος χάριν για έναν καρπό, σε περιφερειακό και εθνικό επίπεδο. Αυτό καθιστά δυνατό τον προσδιορισμό προβληματικών περιοχών.

Για τη χρήση τους ως οι αγροτικά εργαλεία, οι δείκτες ενσωματώνονται κατά προτίμηση σε ένα σύστημα υποστήριξης αποφάσεων που δίνει πληροφορίες για τις περιβαλλοντικές συνέπειες της αγροτικής διαχείρισης στο σύνολο και που οδηγεί τους χρήστες όσον αφορά τα μέτρα που μπορούν να πάρουν για να ελαχιστοποιήσουν τον περιβαλλοντικό κίνδυνο.

9-5.3 Συστάσεις για τη χρήση των δεικτών

Συστήνεται να αναπτυχθεί στην ΕΕ ένα εναρμονισμένο επιστημονικό πλαίσιο για τους δείκτες των φυτοφαρμάκων. Με ένα τέτοιο πλαίσιο, ο έλεγχος και η αξιολόγηση των πολιτικών που αφορούν τα φυτοφάρμακα μπορούν να εναρμονιστούν, ενώ και τα εργαλεία απόφασης των αγροτών μπορούν να βασιστούν στις ίδιες αρχές. Εφόσον τα αποτελέσματα των παρόντων δεικτών για τα μεμονωμένα τμήματα και τις συνέπειες συμφωνούν σε μεγάλο βαθμό, οι παρούσες μεθοδολογίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως βάση που συνδυάζεται με την πλέον πρόσφατη βιβλιογραφία και τη διαδικασία καταχώρησης. Μια αρθρωτή δομή αφήνει το περιθώριο στους μελετητές των δεικτών να επιλέξουν τις περιβαλλοντικές συνέπειες που θέλουν να εξετάσουν, να λάβουν υπόψη τους συγκεκριμένους καταστάσεις σε εθνικό ή περιφερειακό επίπεδο και να επιλέξουν τον πιο κατάλληλο δείκτη (απλό ή σύνθετο).

Συνιστάται επίσης να δημιουργηθεί ένα εγχειρίδιο που να περιγράφει τα βήματα για να οργανώσει κανείς ένα δείκτη κινδύνου φυτοφαρμάκων. Δεδομένου ότι ο ΟΟΣΑ αναπτύσσει ήδη δείκτες για πολιτική αξιολόγηση, αυτό το εγχειρίδιο πρέπει να εστιάσει στους δείκτες σε επίπεδο γεωργικής εκμετάλλευσης. Το εγχειρίδιο πρέπει να περιγράφει πώς μπορεί να αναπτυχθεί ένας δείκτης χρησιμοποιώντας τις

διάφορες περιβαλλοντικές ενότητες και να δίνει στους υπεύθυνους για την ανάπτυξη των δεικτών πληροφορίες ως προς την παρουσίαση των αποτελεσμάτων στους αγρότες, π.χ. με την ενσωμάτωση των πληροφοριών σε ένα σύστημα στήριξης αποφάσεων με την παρουσίαση των αποτελεσμάτων με απλά σχήματα.

9-6 Συμπεράσματα

1. Οι ταξινομήσεις των 15 εφαρμογών των φυτοφαρμάκων με βάση τους δείκτες διαφέρουν όσον αφορά το αποτέλεσμα για το περιβάλλον συνολικά. Αυτό προκαλείται από τις μεγάλες διαφορές στα περιβαλλοντικά τμήματα που λαμβάνονται υπόψη. Εντούτοις, μερικά φυτοφάρμακα μεταξύ των 15 ενεργών συστατικών, που έχουν αξιολογηθεί, έχουν μια υψηλή ταξινόμηση (υψηλότερο αντίκτυπο στο περιβάλλον) με όλους τους δείκτες.

2. Γενικά, οι δείκτες κινδύνου των φυτοφαρμάκων δίνουν παρόμοιες ταξινομήσεις για τις 15 εφαρμογές των φυτοφαρμάκων για το μεμονωμένο νερό, το υπόγειο νερό και το επιφανειακό χρώμα των τμημάτων.

3. Η ταξινόμηση βασισμένη στον δείκτη "χιλιόγραμμα ενεργού συστατικού" δεν συσχετίστηκε με τις περισσότερες από τις ταξινομήσεις με βάση τους δείκτες κινδύνου των φυτοφαρμάκων. Τα αποτελέσματα για το επιφανειακό νερό καθορίστηκαν σε μεγάλο βαθμό από την τοξικότητα στους υδατικούς οργανισμούς. Τα αποτελέσματα για τα υπόγεια νερά καθορίστηκαν σε μεγάλο βαθμό από τα DT₅₀ και K_{OC}. Εξαιρέση αποτελούν τα τοξικά ή κινητά φυτοφάρμακα, τα οποία

χρησιμοποιούνται σε εξαιρετικά χαμηλά ποσοστά. Σε εκείνες τις περιπτώσεις το ποσοστό εφαρμογής έχει μεγάλη επιρροή.

4. Οι δείκτες που αξιολογούνται στην CAPER διαφέρουν ανάλογα με τον τρόπο που αντιδρούν στις διαφορές στις περιβαλλοντικές συνθήκες. Τα αποτελέσματα των περισσότερων δεικτών επηρεάστηκαν από τις διαφορετικές περιβαλλοντικές συνθήκες, αλλά αυτοί οι όροι λίγο επηρέασαν τις ταξινομήσεις των φυτοφαρμάκων.

9-7 Αναγνωρίσεις

Η συντονισμένη ενέργεια CAPER υποστηρίχθηκε οικονομικά από την Επιτροπή των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων στα πλαίσια του προγράμματος FAIR. Το επίσημο όνομα είναι: «Αξιολόγηση των μεθόδων της ταξινόμησης και της σύγκρισης των φυτοφαρμάκων σύμφωνα με την περιβαλλοντική επίδρασή τους». Το πρόγραμμα δεν απεικονίζει απαραίτητως τις απόψεις της Επιτροπής και σε καμία περίπτωση δε φανερώνει τη μελλοντική πολιτική της Επιτροπής σε αυτό το πεδίο.

Το κέντρο για τη γεωργία και το περιβάλλον έχει συντονίσει τις ενέργειες, αλλά το μεγαλύτερο μέρος της δουλειάς έγινε στα εργαστήρια και με τη συμβολή των άλλων συμμετεχουσών οργανώσεων.

10 Σύζευξη προσομοιώσεων Monte-Carlo μίας διάστασης και γεωστατιστικές για την αποτίμηση της ευπάθειας των υπόγειων νερών στη μόλυνση από τα φυτοφάρμακα σε μια τοπική κλίμακα.

10-1 Περίληψη

Μια μέθοδος για την πρόβλεψη της ευπάθειας των υπόγειων νερών στη μόλυνση εξ' αιτίας των φυτοφαρμάκων, σε μια τοπική κλίμακα έχει αναπτυχθεί και έχει εφαρμοστεί σε ένα μέρος της ανώτερης κοιλάδας του ποταμού Ροδανού στη δυτική Ελβετία. Η στοχαστική εφαρμογή μοντέλων που διυλίζουν τα φυτοφάρμακα (Monte-Carlo), μαζί με τις γεωστατιστικές τεχνικές παρεμβολής, χρησιμοποιήθηκαν για να χαρτογραφήσουν τόσο τα επίπεδα ευπάθειας όσο και τις αβεβαιότητες. Τα διάφορα δοκιμασμένα μοντέλα διήθησης (αριθμητικές και αναλυτικές λύσεις της εξίσωσης μεταφοράς θερμότητας και διασποράς, χωρητικό μοντέλο) οδηγούν σε παρόμοιες εκβάσεις. Οι χάρτες που προκύπτουν δείχνουν πολύ υψηλά επίπεδα ευπάθειας. Εντούτοις, οι αβεβαιότητες είναι μεγάλες, κυμαινόμενες από 20-30% για τους δείκτες ευπάθειας μεταξύ 0 και 1. Οι παραλλαγές στις ιδιότητες των φυτοφαρμάκων (40-50%), το βάθος της υπόγειας στάθμης των νερών (30-40%) και η περιεκτικότητα σε οργανικό άνθρακα (20%) εξηγούν σχεδόν όλες τις αβεβαιότητες στα προβλεπόμενα επίπεδα μόλυνσης.

10.2 Εισαγωγή

Η μόλυνση μη-σημειακών πηγών των υπόγειων νερών από τα διάφορα γεωργικά υποπροϊόντα αποτελεί ένα σημαντικό περιβαλλοντικό πρόβλημα, δεδομένου ότι η βαθμιαία μείωση της ποιότητας νερού μπορεί

να βλάψει, μακροπρόθεσμα, την παροχή του πόσιμου ύδατος. Η διάχυτη και προοδευτική φύση της συσσώρευσης φυτοφαρμάκων κάνει τον έλεγχο ή τη διαχείριση αυτού του είδους ρύπανσης δύσκολο. Στις περισσότερες περιπτώσεις, αποδείξεις της ρύπανσης ή τα οφέλη που προκύπτουν από τον έλεγχο των παρασίτων χρειάζονται αρκετά έτη για να γίνουν αντιληπτά. Οι εθνικές και οι τοπικές αξιολογήσεις της ευπάθειας των υπόγειων νερών θα μπορούσαν, επομένως, να βοηθήσουν τις σχετικά προσαρμοσμένες προληπτικές ενέργειες και να γίνουν ένα αποδοτικό εργαλείο για τη διαχείριση των φυσικών πόρων.

Ο προσδιορισμός των ιδιαίτερα ευπαθών περιοχών απαιτεί μια συστηματική αξιολόγηση systematic του μολυσμένου δυναμικού σε μια ευρεία περιοχή. Μια τέτοια προσέγγιση συσχετίζεται, επομένως, με το γενικότερο ζήτημα της σύζευξης ή της ολοκλήρωσης των γεωγραφικών συστημάτων πληροφοριών (GIS), των περιβαλλοντικών βάσεων δεδομένων, και μοντέλων προσομοίωσης, τα οποία στοχεύουν όχι μόνο στην ανάπτυξη εργαλείων πρόβλεψης για σκοπούς διαχείρισης αλλά και στην επίτευξη μιας καλύτερης κατανόησης των σχετικών διαδικασιών.

Η ευπάθεια των μη-σημειακών πηγών των υπόγειων νερών έχει αποτελέσει αντικείμενο ιδιαίτερης προσοχής την προηγούμενη δεκαετία, με τις προσπάθειες στις τοπικές αξιολογήσεις από τους Aller (1987), Khan και Liang (1989), Meeks και Dean (1990), Loague (1989), Loague (1991, 1994), Petach (1991), Bleeker (1995), για να αναφέρουμε μόνο μερικούς. Το ζήτημα της σύζευξης έχει προκύψει πιο πρόσφατα και αναθεωρήθηκε από τους Corwin και Wagenet (1996).

Η εφαρμογή των μοντέλων προσομοίωσης μακροκλίμακας για την εξαγωγή αποτελεσμάτων για τις μεγαλύτερης κλίμακας διαδικασίες, ειδικά όταν οι τελευταίες περιλαμβάνουν μεταφορά σε ένα ακόρεστο χώμα, αντιμετωπίζει τρία σημαντικά προβλήματα (Jensen και Mantoglou, το 1992): (i) ισχύς των μερικών παραγώγων που

περιγράφουν τις διαδικασίες μακροκλίμακας (π.χ., εξίσωση Richards ή η εξίσωση μεταφοράς-διασποράς) όταν εφαρμόζονται για να περιγράψουν την ολική συμπεριφορά, (ii) ο καθορισμός των παραμέτρων του "μέσου", που χρησιμοποιούνται από αυτές τις εξισώσεις και ο προσδιορισμός των "αντιπροσωπευτικών" τιμών και (iii) η ποιότητα των αποτελεσμάτων, δηλ., αβεβαιότητες.

Η προσέγγιση που παρουσιάζεται σε αυτό το άρθρο συνδυάζει τις τοπικές προσομοιώσεις της διήθησης του φυτοφαρμάκου στα υπόγεια νερά με την συνεπακόλουθη παρεμβολή στα τοπικά επίπεδα ευπάθειας. Επομένως, υπερνικά τα πρώτα δύο προαναφερθέντα προβλήματα, εφόσον τα μοντέλα μακροκλίμακας εφαρμόζονται στις διαδικασίες μακροκλίμακας με μετρήσιμες παραμέτρους μακροκλίμακας. Εντούτοις, είναι απαραίτητο να λάβει κανείς υπόψη τις αβεβαιότητες εάν οι χάρτες ευπάθειας που σχεδιάστηκαν πρόκειται να χρησιμοποιηθούν ως εργαλεία γεωργικής διαχείρισης. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί είτε (i) με στοχαστική μοντελοποίηση, (ii) από μια στοχαστική εφαρμογή των αιτιοκρατικών μοντέλων (Μόντε Κάρλο), είτε (iii) με τις μεθόδους διάδοσης λάθους στην περίπτωση αναλυτικών λύσεων. Η διαθεσιμότητα και η διαδεδομένη χρήση των αιτιοκρατικών μοντέλων υπαγόρευσε την επιλογή μας της μεθόδου του Μόντε Κάρλο. Η βασική αρχή της αποτελείται από την επανειλημμένη επιλογή ενός $Y = f(X_1, \dots, X_n)$ για τα διάφορα σύνολα (X_1, \dots, X_n) , που παράγονται τυχαία σύμφωνα με τις συναρτήσεις πυκνότητας πιθανότητας που καθορίζουν τις μεταβλητές X_1, \dots, X_n .

Όταν εφαρμόζεται διαδοχικά σε διάφορους τύπους χώματος, αυτή η μέθοδος παράγει τοπικές κατανομές πιθανότητας για ένα δείκτη ευπάθειας (αναλογία μάζας του ποσού φυτοφαρμάκου που φθάνει τη στάθμη του νερού προς το ποσό φυτοφαρμάκου που εφαρμόζεται στην

επιφάνεια). Η παρεμβολή αυτών των τοπικών κατανομών από τα γεωστατιστικά εργαλεία (στοχαστική απεικόνιση) παρέχει μια κατ'εκτίμηση κατανομή του δείκτη ευπάθειας των υπόγειων νερών σε ολόκληρη την περιοχή.

Η έρευνα που αναφέρεται στο παρόν άρθρο σκόπευε (i) να αξιολογήσει το δυναμικό και τους περιορισμούς της προσέγγισης που επιλέξαμε, (ii) να αξιολογήσει τις σχετικές και αντίστοιχες συνέπειες των διάφορων αβεβαιοτήτων στα τελικά αποτελέσματα και, ως υποπροϊόν, να καθορίσει τις βασικές μεταβλητές στις οποίες η συλλογή δεδομένων πρέπει να εστιάσει, και (iii) να συγκρίνει τα διάφορα μοντέλα διήθησης για να εξακριβώσει πώς η απλοποίηση στην περιγραφή της διαδικασίας επηρεάζει την προβλεφθείσα μόλυνση (Soutter, 1996 Soutter και Pannatier, 1996).

10-3 Μοντέλα προσομοίωσης

Οι κύριες διαδικασίες που περιλαμβάνονται στη συμπεριφορά των φυτοφαρμάκων στα χώματα είναι (i) βιολογική υποβάθμιση, (ii) χημική υποβάθμιση, (iii) προσρόφηση από τα οργανικά και ορυκτά συστατικά του στερεού υλικού, (iv) απορρόφηση από τις ρίζες των φυτών, (v) αεριοποίηση και (vi) διάχυση σχετική με διαδικασίες ροής, διασποράς και μεταφοράς (Musy και Soutter, 1991), και περιγράφονται με μαθηματική μορφή από μια τυποποιημένη εξίσωση μεταφοράς-διασποράς:

$$\frac{\partial C_L}{\partial t}(q + rK_{oc}f_{oc} + eK_H) = \frac{\partial}{\partial z} + \left[qD(q, q) \frac{\partial C_L}{\partial z} + C_L \left(K(q) \left(\frac{\partial h(q)}{\partial z} + 1 \right) \right) + D_a t(e)K_H \frac{\partial C_L}{\partial z} \right] \pm Q$$

όπου C_L είναι η συγκέντρωση φυτοφαρμάκων στη υγρή φάση [kg/m^3], θ η αναλογία του νερού [m^3/m^3], ρ η πυκνότητα [kg/m^3], K_{oc} ο συντελεστής διαχωρισμού του φυτοφαρμάκου [m^3/kg], f_{oc} η περιεκτικότητα του χώματος σε οργανικό άνθρακα [kg/kg], K_H η τροποποιημένη σταθερά του Henry για το φυτοφάρμακο [-], δηλ., η αναλογία της πυκνότητας πίεσης ατμού προς τη διαλυτότητα, ε το έλλειμμα κορεσμού [m^3/m^3], $D(q, q)$ ο συντελεστής διάχυσης- διασποράς [m^2/s], $K(q)$ η υδραυλική αγωγιμότητα του χώματος [m/s], $t(q)$ ο παράγοντας στροφής του εδάφους [-] και Q ένας όρος καταβόθρα για τις διαδικασίες υποβάθμισης, πιο συχνά σχετικός με κινηματική πρώτης τάξης.

Η συμπεριφορά των φυτοφαρμάκων μπορεί να προσομοιωθεί χρησιμοποιώντας κάποια απλουστευμένα πρότυπα. Η αριθμητική επίλυση της ανωτέρω εξίσωσης μεταφοράς-διασποράς που χρησιμοποιεί, π.χ., τον κώδικα υπολογιστών LEACHM (Hutson και Wagenet, 1992), αντιπροσωπεύει την πιο προηγμένη εναλλακτική λύση, ενώ λύνοντας αναλυτικά μια απλουστευμένη εκδοχή εκείνης της εξίσωσης θα ήταν το πιο βασικό (παράγοντας μείωσης Rao κ.α., 1985). Στην τελευταία περίπτωση, η απλοποίηση προκύπτει από τις υποθέσεις της σταθερής ροής στην περιοχή μαζί με μια πλήρως αγωγήμη διαδικασία μεταφοράς και μια στιγμιαία φάση ισορροπίας. Ο παράγοντας μείωσης AF μπορεί να εκφραστεί για ένα στρωματοποιημένο χώμα ως εξής (Soutter, 1996):

$$AF = \frac{C_n}{C_0} = \exp \left[-\frac{1}{q} \sum_{i=1}^n (r_i d_i RF_i(q_{fc})_i) \right]$$

όπου C_0 και C_n είναι η μάζα του φυτοφαρμάκου που εφαρμόζεται στην επιφάνεια του εδάφους και περνάει στα υπόγεια νερά αντίστοιχα [kg], q

είναι το ποσοστό επαναφοράς του δικτύου (συνήθως σε ετήσια βάση) $[m/d]$, και, για τα διάφορα εδαφολογικά στρώματα i , το r δείχνει το ποσοστό υποβάθμισης $[d^{-1}]$, το d το πάχος $[m]$, q_{fc} η χωρητικότητα της περιοχής $[m^3/m^3]$ και RF ένας παράγοντας καθυστέρησης $[-]$ που εκφράζει την ειδική κινητικότητα του φυτοφαρμάκου στο χώμα (q_s είναι η αναλογία σε κορεσμένο νερό),

$$RF_i = 1 + \frac{r_i(f_{oc})_i K_{oc}}{(q_{fc})_i} + \frac{[(q_s)_i - (q_{fc})_i] K_H}{(q_{fc})_i}$$

Το χωρητικό μοντέλο (LEACHA Addiscott, 1977) αντιπροσωπεύει μια ενδιάμεση επιλογή στην οποία οι διαδικασίες μεταφοράς αποτελούνται από διαδοχικές δεξαμενές (ή κύτταρα, ή λεπτά στρώμα εδάφους) με ειδικούς κανόνες για την απαλλαγή παρά από τους μηχανισμούς μεταφοράς-διασποράς: οι ροές ύδατος μεταξύ δύο παρακείμενων κυττάρων καθορίζονται για να επιτύχουν την υδραυλική πιθανή ισορροπία ενώ οι ροές διαλυτής ουσίας υπολογίζονται σύμφωνα με τις ροές ύδατος και τις διαθέσιμες συγκεντρώσεις διαλυτής ουσίας.

10-4 Επεξεργασία δεδομένων

Η χρήση αυτών των προτύπων προσομοίωσης σε μια διαδικασία Monte-Carlo απαιτεί τον προκαταρκτικό προσδιορισμό των συναρτήσεων πυκνότητας πιθανότητας που περιγράφουν τις διάφορες σχετικές παραμέτρους, δηλ., τις εδαφολογικές ιδιότητες, τις ιδιότητες φυτοφαρμάκων, το βάθος της στάθμης του νερού και τα κλιματολογικά χαρακτηριστικά.

Η περιοχή μελέτης εύρους 2 km και μήκους 10 km που επιλέχθηκε για την παρούσα έρευνα βρίσκεται στη ανώτερη κοιλάδα του ποταμού Ροδανού, μεταξύ των πόλεων Martigny και Sion, στη νοτιοδυτική Ελβετία, περίπου 460 m επάνω από το επίπεδο θαλάσσης. Τα στοιχεία όσον αφορά το χώμα και τα υπόγεια νερά συλλέχθηκαν στα πλαίσια της προβλεπόμενης κατασκευής δέκα υδροδυναμικών σταθμών (πρόγραμμα HYDRO-RHONE) κατά μήκος του ποταμού Ροδανού, ο οποίος ρέει από τα βορειοανατολικά στα νοτιοδυτικά (Σχ.1).

10-5 Εδαφολογικές ιδιότητες

Τα εδαφολογικά στοιχεία για την περιοχή μελέτης αποτελούνται από 196 περιγραφές κατατομής εδάφους (Σχ.1) σε ένα βάθος ενός έως δύο μέτρων συμπεριλαμβανομένου του πάχους, του χρώματος και της κατηγορίας της υφής (που καθορίζονται με το χέρι) για κάθε εδαφολογικό στρώμα και άλλα χαρακτηριστικά γνωρίσματα όπως τα ίχνη σιδήρου ή οργανικής ουσίας και η παρουσία αμμοχάλικου ή πετρών. Τα χώματα είναι συνήθως αμμώδη έως λασπώδη με μια χαμηλή περιεκτικότητα σε άργιλο.

Τα εδαφολογικά χαρακτηριστικά καθορίζονται, σύμφωνα με την κατηγορία της υφής και το βάθος, από τις συναρτήσεις πυκνότητας πιθανότητας που προήλθαν από μια στατιστική ανάλυση (ανάλυση της τυπικής απόκλισης, προσαρμογή των πολυδιάστατων κατανομών) που γίνεται στις παραμέτρους (κατανομή του μεγέθους των σωματιδίων, περιεκτικότητα σε οργανική ουσία, pH, CEC, κ.λπ....) μετρημένες σε 511 εδαφολογικά δείγματα που συλλέχθηκαν σε όλη την κοιλάδα (Soutter, 1996).

Οι υδραυλικές ιδιότητες κάθε εδαφολογικού στρώματος και για κάθε εφαρμογή της μεθόδου Monte-Carlo λαμβάνονται με την εφαρμογή

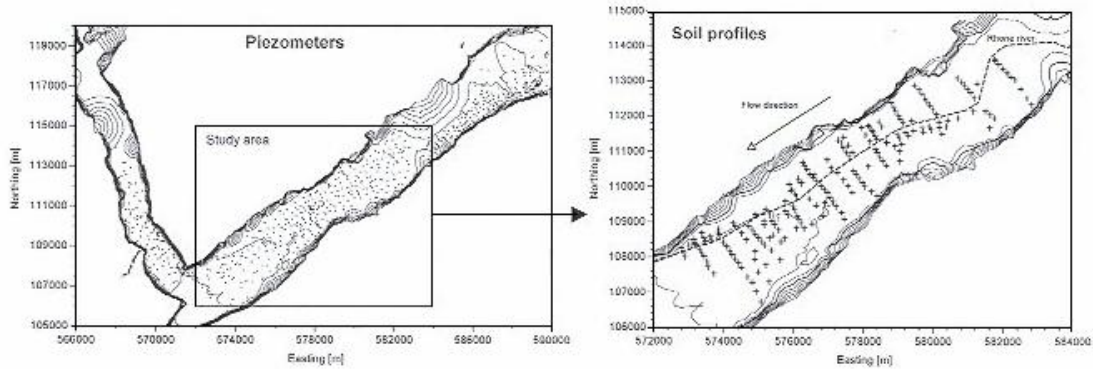
είτε των συναρτήσεων εδαφομεταφοράς του Cosby κ.α. (1984) είτε εκείνων των Rawls και Brakensiek (1988, 1985) στα τυχαία παραγόμενα εδαφολογικά χαρακτηριστικά (Σχ.2). Η χρήση τέτοιων φθινουσών σχέσεων, που βασίστηκαν σε πολύ μεγάλα σύνολα εδαφολογικών δειγμάτων αλλά χωρίς οποιαδήποτε συγκεκριμένη σύνδεση με την περιοχή υπό εξέταση, είναι αμφισβητήσιμη. Αν και ένα αρκετά μεγάλο μέγεθος εδαφολογικών στοιχείων ήταν διαθέσιμο, υπήρξαν πολύ λίγα στοιχεία για να δικαιολογηθεί (ή να απορριφθεί) η χρήση τους: συγκρίνοντας τις κατανομές από τα προβλεπόμενα με τις μετρημένες στο έδαφος κορεσμένες υδραυλικές αγωγιμότητες (Σχ.3), παρατηρούμε ότι υπάρχει μάλλον καλή συμφωνία (μια μείωση μεγέθους μεταξύ των μετρήσεων στο έδαφος και στο εργαστήριο δεν είναι ασυνήθιστη). Οι συναρτήσεις εδαφομεταφοράς των Rawls και Brakensiek φαίνονται να αναπαραγάγουν καλύτερα την γενική μεταβλητότητα της κορεσμένης υδραυλικής αγωγιμότητας και επομένως προτιμήθηκαν.

Εντούτοις, υποθέτοντας ότι η εδαφολογική δειγματοληψία δεν είχε πραγματοποιηθεί, δηλ., εάν οι εμπειρικές συναρτήσεις πυκνότητας πιθανότητας χρησιμοποιήθηκαν για να περιγράψουν τα εδαφολογικά χαρακτηριστικά, οι προβλεφθείσες υδραυλικές ιδιότητες θα παρέμεναν ρεαλιστικές μόνο με τις συναρτήσεις εδαφομεταφοράς του Cosby.

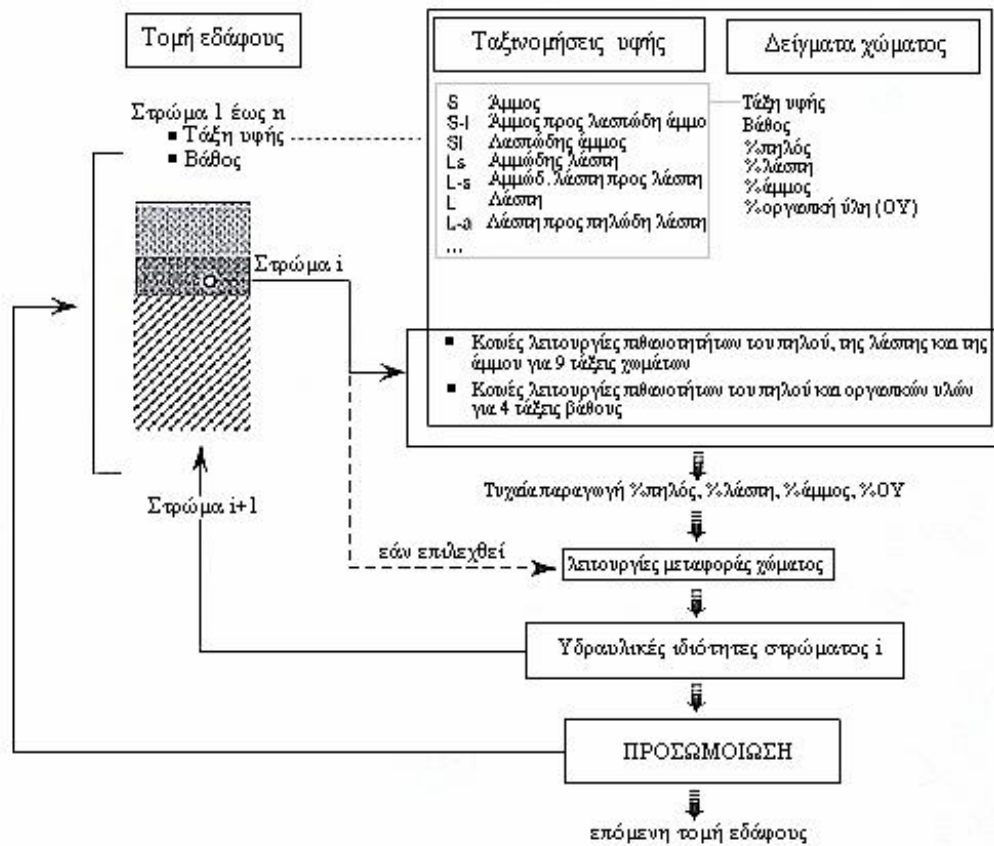
Η πλήρης αξιολόγηση της ευπάθειας υπόγειων νερών εκτελέστηκε και για τις δύο περιπτώσεις (δηλ., προσαρμοσμένα και εμπειρικά pdf, αντίστοιχα, μαζί με τις συναρτήσεις εδαφομεταφοράς του Rawls και του Cosby) για την περαιτέρω αξιολόγηση της γενικής επιρροής της εδαφολογικής δειγματοληψίας.

Εκτός από την κατανομή (ομοιόμορφη κατανομή πιθανότητας που κυμαίνεται μεταξύ 1-100mm), όλες οι εδαφολογικές ιδιότητες οι σχετικές με διάχυση-διασπορά που δεν μπορούν να προβλεφθούν

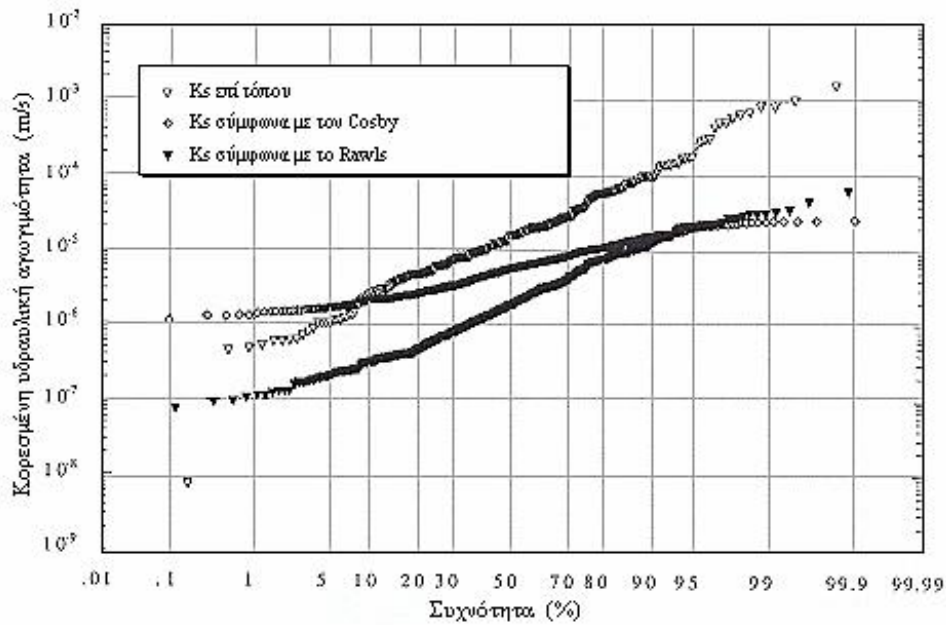
χρησιμοποιώντας συναρτήσεις εδαφομεταφοράς κρατήθηκαν σταθερές σε μια μέση τιμή (βλ. ανάλυση ευαισθησίας, παρ. 4).



Σχήμα 1
Περιοχή μελέτης μαζί με τις θέσεις πιεζόμετρων και τις εδαφοτομής



Σχήμα 2
Τυχία παραγωγή των υδροδυναμικών ιδιοτήτων του εδάφους



Σχήμα 3

Συσσωρευτικές λειτουργίες πυκνότητας πιθανοτήτων της διαποτισμένης υδραυλικής αγωγιμότητας όπως υπολογίζονται για τα δείγματα του χώματος και μετρώνται στην ύπαιθρο

10-6 Υπόγεια νερά

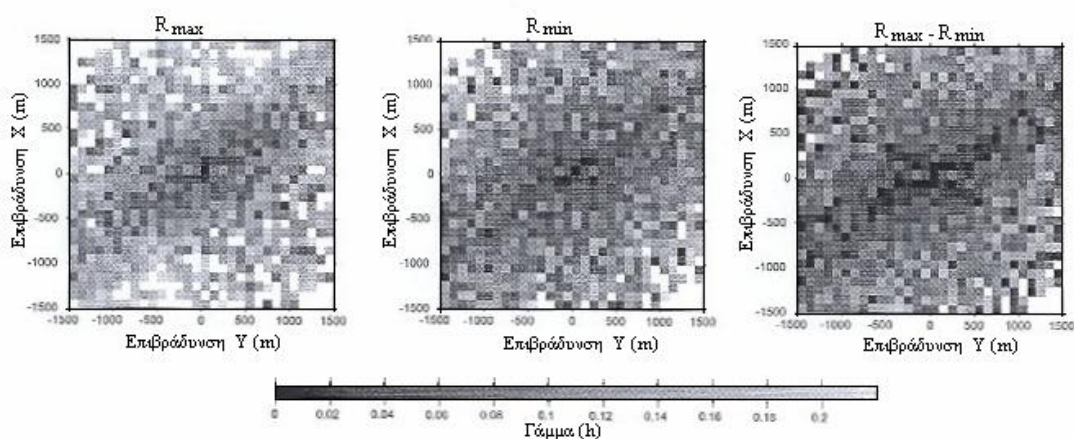
Τα δεδομένα από τα υπόγεια νερά περιλαμβάνουν 17.046 παρατηρήσεις των υψών της στάθμης του νερού σε 743 πιεσόμετρα μεταξύ του καλοκαιριού του 1983 και της άνοιξης του 1986 (Σχ.1). Οι διακυμάνσεις στη στάθμη του νερού παραμένουν στις περισσότερες περιπτώσεις μικρότερες από 1.0 m, με μέσα βάθη 1.1 m το καλοκαίρι (Ιούλιος), όταν το λιώσιμο του χιονιού έχει αυξήσει τη στάθμη του ύδατος, και 1.7 m το χειμώνα (Ιανουάριος). Η συμπεριφορά της στάθμης του νερού επηρεάζεται κυρίως από τις παραλλαγές της στάθμης ύδατος στον ποταμό (1-2 m πάνω από το επίπεδο στάθμης του νερού), αν και οι βαριές βροχοπτώσεις (> 20 mm/ημέρα) μπορούν να οδηγήσουν σε σημαντικές αλλά ακανόνιστες ανόδους της στάθμης. Τα υπόγεια νερά ρέουν παράλληλα στον ποταμό (κλίση 1‰), εκτός από μερικά σημεία κατά μήκος του χείλους της κοιλάδας.

Το να υποθέσουμε ημιτονοειδείς διακυμάνσεις μεταξύ των ελάχιστων και μέγιστων υψών της στάθμης του νερού φαίνεται αρκετά λογικό. Εντούτοις, τέτοια συμπεριφορά μπορεί να ληφθεί υπόψη μόνο εάν λύσουμε την εξίσωση μεταφοράς-διασποράς αριθμητικά. Για τα άλλα δύο μοντέλα, το επίπεδο στάθμης του νερού θεωρήθηκε ότι παρέμεινε σταθερό καθ' όλη τη διάρκεια του έτους, σε ένα βάθος που επιλέχθηκε τυχαία σύμφωνα με μια ομοιόμορφη κατανομή πιθανότητας μεταξύ των ελάχιστων και μέγιστων τιμών.

Δεδομένου ότι δεν υπάρχει κανένα πιεζομετρικό δεδομένο διαθέσιμο στις περισσότερες κατατομές εδάφους, τα ελάχιστα και μέγιστα ύψη της στάθμης του νερού έπρεπε να ληφθούν από γειτονικά πιεζομετρικά δεδομένα. Αυτό επιτεύχθηκε σε τρία βήματα: (i) αφαιρώντας την τάση λόγω της κλίσης με την προσαρμογή μιας επιφανειακής τάσης στα μέσα ύψη της στάθμης του νερού, (ii) υπολογίζοντας τα υπόλοιπα των ελάχιστων και μέγιστων υψών της στάθμης του νερού και (iii) μετασχηματίζοντας τα κατ' εκτίμηση υπόλοιπα στα ύψη της στάθμης του νερού χρησιμοποιώντας την εξίσωση επιφανειακής τάσης. Όπως φαίνεται στο Σχ.4, η χωρική συνέχεια των υπολοίπων R είναι ιδιαίτερα ανισοτροπική με τον κύριο άξονα ανισοτροπίας παράλληλο στην κατεύθυνση της κοιλάδας. Η τυχαία αντίδραση της στάθμης του νερού στις βαριές βροχοπτώσεις μπορεί να διακριθεί από τα μέγιστα ύψη της στάθμης του νερού στον λιγότερο έντονο χωρικό συσχετισμό που παρουσιάζεται. Ο πίνακας 1 δείχνει τις παραμέτρους του γραμμικού μοντέλου του διαχωρισμού σε περιφέρειες (Joumel και Huijbregts, 1978) που εφαρμόστηκε σε αυτές τις ποικιλόμορφες επιφάνειες. Ένα τυπικό λάθος παρέμεινε γενικά κάτω από $0.05\ m$ έτσι ώστε τα ύψη της στάθμης του νερού θεωρήθηκαν ακριβή.

Μεταβλητή	Πρότυπο	Κλίση (m ²)	Ακτίνα / Ισχύς (m)	Κατεύθυνση (N=0) ^ο	Αναλογία
R _{max}	Βόλος	0.038	-	-	-
	Σφαιρικό	0.038	1200	330	1.6
	Γραμμικό	4.8e-05	1	330	6.8
R _{min}	Βόλος	0.018	-	-	-
	Σφαιρικό	0.066	1200	330	1.6
	Γραμμικό	3.45 ^e -05	1	330	6.8
R _{max} - R _{min}	Βόλος	0.0045	-	-	-
	Σφαιρικό	0.045	1200	330	1.6
	Γραμμικό	3.3 ^e -05	1	330	6.8

Πίνακας 1
Παράμετροι του γραμμικού προτύπου των διαφόρων περιοχών



Σχήμα 4

Πειραματικό ποικίλο διάγραμμα και διασταυρωμένο ποικίλο διάγραμμα επιφανειών για την παραμένουσα ανύψωση του πίνακα ύδατος

10-7 Κλίμα

Τα κλιματολογικά δεδομένα παρέχονται σε καθημερινή βάση από τέσσερις σταθμούς: Martigny-ville, Martigny-Batiaz, Sion και αεροδρόμιο Sion σύμφωνα με τον πίνακα 2. Υπάρχουν σημαντικές διαφορές στο κλίμα μεταξύ των πόλεων Martigny και Sion, που απέχουν 25 km: μια ισχυρή μείωση των ετήσιων και μηνιαίων βροχοπτώσεων (-20% κατά μέσον όρο) και μια αύξηση 30-40% στη δυναμική εξάτμιση μέσω πόρων (ETP). Κατά συνέπεια, η θετική ετήσια ισορροπία ύδατος στο Martigny γίνεται ελαφρώς αρνητική στη Sion.

Το χρονικό διάστημα του 1960-1969 επιλέχτηκε δεδομένου ότι τα δεδομένα των βροχοπτώσεων και των εξατμίσεων είναι διαθέσιμα και για το Martigny και για τη Sion. Αυτή η περίοδος είναι χαρακτηριστική των μέσων κλιματολογικών συνθηκών. Στην περίπτωση των μοντέλων καθημερινού βήματος (LEACHA και LEACHM), η χωρική μεταβλητότητα του κλίματος λήφθηκε υπόψη με την εξισορρόπηση των δεδομένων των καθημερινών βροχοπτώσεων και ETP σύμφωνα με την απόσταση μεταξύ των σταθμών και της διατομής του εδάφους υπό εξέταση. Χρησιμοποιώντας τον παράγοντα μείωσης, εκείνα τα βάρη εφαρμόστηκαν στις παραμέτρους των (κανονικών) συναρτήσεων πυκνότητας πιθανότητας που εγκαταστάθηκαν στα ετήσια καθαρά ποσοστά επαναφορτίσεων δικτύου κάθε σταθμού.

Σταθμός	Βροχόπτωση	Μεταφορά ατμών
Martigny-ville	10/1900 - 12/1997	-
Martigny-Batiaz	1/1960 - 12/1969	1/1960 - 12/1969 455mm/έτος
	9/1989 - 12/1994	
Sion	10/1990 - 12/1977	1/1901 - 12/1997 650mm/έτος
Αεροδρόμιο Sion	1/1969 - 12/1994	1/1978 - 12/1994

Πίνακας 2
Διαθεσιμότητα κλιματολογικών στοιχείων σε καθημερινή βάση

	Φυτοφάρμακο 1		Φυτοφάρμακο 2		Φυτοφάρμακο 3	
	min	max	min	max	min	max
Ποσοστό υποβάθμισης	0.0001	0.001	0.0001	0.001	0.001	0.01
Συντελεστής χωρισμάτων	10	100	100	200	10	100

Πίνακας 3
Παράμετροι της ομοιόμορφης κατανομής (λογαριθμικής) με περιγραφή των ιδιοτήτων των φυτοφαρμάκων

10-8 Ιδιότητες των φυτοφαρμάκων

Οι ιδιότητες των φυτοφαρμάκων που αναγνωρίζονται μεταξύ των αρχικών καθοριστικών παραγόντων της μόλυνσης του νερού είναι το ποσοστό υποβάθμισης και ο συντελεστής διαχωρισμού (βλ. παράγραφο 5, ανάλυση ευαισθησίας). Τρία "γενικευμένα" φυτοφάρμακα, επομένως,

επιλέχτηκαν για λόγους προσομοίωσης. Το φυτοφάρμακο 1 μπορεί να θεωρηθεί ως πολύ επίμονο και πολύ κινητικό, αν και οι ιδιότητές του (ο πίνακας 3) απεικονίζουν αρκετά καλά την ποικιλομορφία των παρατηρηθεισών τιμών για τα συνήθως χρησιμοποιούμενα φυτοφάρμακα όπως η ατραζίνη και σιμαζίνη (Rao και Davidson, 1980). Τα φυτοφάρμακα 2 και 3 είναι, αντίστοιχα, λιγότερο επίμονες και λιγότερο κινητικές παραλλαγές του φυτοφαρμάκου 1. Όλες οι άλλες ιδιότητες φυτοφαρμάκων κρατήθηκαν σταθερές σε μια μέση αξία εκτός από το ότι η διαλυτότητα επιτράπηκε για να ποικίλει μεταξύ 50-5000 mg/l (λογαριθμικές ομοιόμορφες κατανομές).

Στην περίπτωση των μοντέλων LEACHM και LEACHA, τα φυτοφάρμακα εφαρμόστηκαν σε ένα ποσοστό 2 kg / εκτάριο στις 15 Απριλίου κάθε έτους στην επιφάνεια ενός γυμνού χώματος. Τα ποσοστά υποβάθμισης φυτοφαρμάκων, που μειώνονται γραμμικά από έναν παράγοντα 10 από την εδαφολογική επιφάνεια σε ένα μέσο βάθος στάθμης νερού, εφαρμόστηκαν μόνο στη φάση της διάλυσης.

10-9 Εκλεκτική δειγματοληψία, ανάλυση ευαισθησίας και διαδικασία Monte-Carlo

Ο προσδιορισμός των βασικών μεταβλητών ενός μοντέλου προσομοίωσης από την ανάλυση ευαισθησίας είναι ιδιαίτερου ενδιαφέροντος δεδομένου ότι βοηθά στη συλλογή δεδομένων με έναν αποδοτικότερο τρόπο (σχετικά με το χρόνο ή και το κόστος) και να μειώσουν τις αβεβαιότητες για τα αποτελέσματα παίρνοντας ακριβέστερες πληροφορίες για τις ουσιαστικές μεταβλητές. Η ανάλυση ευαισθησίας αποτελείται συνήθως από την παρατήρηση της ευαισθησίας της μεταβλητής Y αλλάζοντας μία μεταβλητή X ενώ οι άλλες κρατιούνται σταθερές. Εντούτοις, τα όρια αυτής της τεχνικής επιτυγχάνονται αρκετά γρήγορα μόλις ο αριθμός των μεταβλητών γίνεται μεγάλος (εκθέτης της

συνάρτησης δύναμης που καθορίζει το ζητούμενο αριθμό προσομοιώσεων). Ο συνδυασμός μιας εκλεκτικής τεχνικής δειγματοληψίας, όπως η δειγματοληψία Latin hypercube (McKay et Al, 1979), και τεχνικών σταδιακής οπισθοδρόμησης υπερνικά αυτό το πρόβλημα.

Η αρχή της δειγματοληψίας Latin hypercube συνίσταται στο διαχωρισμό της συνάρτησης πυκνότητας πιθανότητας κάθε μεταβλητής που περιλαμβάνεται στο μοντέλο σε k ισοπίθανα διαστήματα και έπειτα στην τυχαία επιλογή μιας τιμής σε καθένα από εκείνα τα διαστήματα. Κατά συνέπεια, η διαδικασία δειγματοληψίας εξασφαλίζει ότι η πλήρης έκταση κάθε μεταβλητής αντιπροσωπεύεται και ότι στις πιθανότερες υπο-εκτάσεις δίνεται περισσότερο βάρος.

Τα διαταγμένα δείγματα κάθε μεταβλητής μεταλλάσσονται τυχαία, με συνδυασμό όλων των i -οστών τιμών για να τη διαμόρφωση ενός διανύσματος δεδομένων στο μοντέλο. Η σταδιακή μπροστινή οπισθοδρόμηση εφαρμόζεται έπειτα στην τάξη της μεταβλητής Y ως συνάρτηση των τάξεων των μεταβλητών X_i . Αυτό οδηγεί στις ταξινομήσεις των μεταβλητών αυτών σύμφωνα με τον βαθμό μονοτονίας της εξάρτησής τους με το Y , ή, με άλλα λόγια, στην ταξινόμηση σύμφωνα με την τάση που αποδεικνύεται από μια αύξηση της μεταβλητής X για να προκαλέσει συστηματικά μια αύξηση (ή τη μείωση) του Y .

Η εφαρμογή αυτής της τεχνικής ανάλυσης ευαισθησίας στα μοντέλα διήθησης που περιγράφονται στην παράγραφο 2 έδειξε ότι οι συσσωρευμένες ροές φυτοφαρμάκων εξαρτήθηκαν κυρίως από το ποσοστό υποβάθμισης των φυτοφαρμάκων, τη στάθμη του νερού, το συντελεστή διαχωρισμού των φυτοφαρμάκων και την περιεκτικότητα σε οργανικό άνθρακα του χώματος (πίνακας 4). Απροσδόκητα, οι άλλες σχετικές μεταβλητές, ειδικά τα υδροδυναμικά χαρακτηριστικά της

διαλυτότητας των χωμάτων και των φυτοφαρμάκων, σε σύγκριση, είχαν μόνο μια πολύ οριακή επίδραση στη μακροπρόθεσμη (10 έτη) συγκέντρωση φυτοφαρμάκων (Soutter και Musy, 1997).

Η δειγματοληψία Latin hypercube αποδείχθηκε επίσης πολύ αποδοτική στη μείωση του αριθμού προσομοιώσεων που απαιτούνται σε μια διαδικασία Monte-Carlo για να ληφθούν οι κατανομές που προκύπτουν σχετικά σταθεροποιημένες (από 300-500 έως 50 προσομοιώσεις στην περίπτωση των μοντέλων LEACH).

	AF		Διήθηση M (≈ Διήθηση A)	
	% αθροιστικό	% σχετικό	% αθροιστικό	% σχετικό
Βαθμός υποβάθμισης	67,30	67,30	44,70	44,70
Βάθος πίνακα νερού	69,90	9,60	62,45	17,75
Συντελεστής χωρίσματος	82,80	5,90	74,56	12,11
Περιεχόμενο οργ. άνθρακα	89,20	6,40	81,97	7,41
Καθαρό ετήσιο ποσοστό επαναφορτίσεων	92,50	3,30		

Πίνακας 4

Ανάλυση ευαισθησίας: % της παραλλαγής στην παραγωγή εξηγείται από τις παραλλαγές στις εισαγωγές

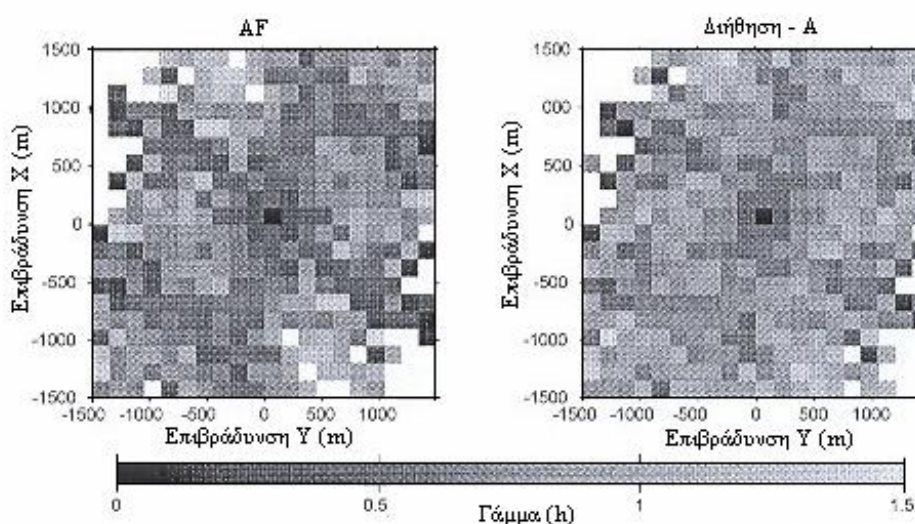
10-10 Παρεμβολή των τοπικών κατανομών

Οι τοπικές κατανομές της ευπάθειας των υπόγειων νερών για τις διάφορες συνθήκες προσομοίωσης (πίνακας 5) είναι εξαπλωμένες γενικά σε ένα ευρύ φάσμα τιμών. Ειδικά για τα υψηλά επίπεδα μόλυνσης (φυτοφάρμακο 1), η διάδοση μειώνεται και οι κατανομές παρουσιάζουν αρνητική εκτροπή (χρησιμοποιώντας τις μέσες τιμές σε έναν ενιαίο υπολογισμό, επομένως, θα οδηγούσε στην υποτίμηση της μέσης ευπάθειας).

Η χωρική συνέχεια των διάφορων τμημάτων εκείνων των κατανομών παρουσιάζει την εικόνα του Σχ.5 λόγω του σχεδίου δειγματοληψίας, δεδομένου ότι τα περισσότερα πορτραίτα εδάφους βρίσκονται κατά μήκος των διατομών (Σχ.1). Σε κάθε ένα από τα προαναφερθέντα σενάρια προσομοίωσης, διάφορα τμήματα των τοπικών κατανομών παρουσιάζουν εγγενή ομο-περιφερειακή αποκέντρωση. Κατά συνέπεια, η κατανομή του δείκτη ευπάθειας σε ένα δεδομένο σημείο της περιοχής μελέτης μπορεί να καθιερωθεί αντιμετωπίζοντας ανεξάρτητα τα διάφορα τμήματα των τοπικών κατανομών (Joumel και Huijbregts, 1978).

Περίπτωση	Φυτοφάρμακα	Πίνακας νερού	Εδάφη	Κλίμα	Πρότυπα
1	Μεταβλητά	Μεταβλητός	Πειραματικά pdf και Rawl	Παρεμβολή	ΑF, Διήθηση-Α, Διήθηση-Μ
2	Αμετάβλητα	Μεταβλητός	Πειραματικά pdf και Rawl	Παρεμβολή	ΑF, Διήθηση-Α
3	Αμετάβλητα	Αμετάβλητος	Πειραματικά pdf και Rawl	Παρεμβολή	ΑF, Διήθηση-Α
4	Αμετάβλητα	Αμετάβλητος	Πειραματικά pdf και Cosby	Παρεμβολή	ΑF, Διήθηση-Α
5	Αμετάβλητα	Αμετάβλητος	Πειραματικά pdf και Rawl	Σταθερό	ΑF, Διήθηση-Α

Πίνακας 5
Χαρακτηριστικά των επιλεγμένων σεναρίων προσομοίωσης



Σχήμα 5
Ποικίλο διάγραμμα επιφανειών για τις διάμεσους των τοπικών διανομών

Στην περίπτωση του παράγοντα μείωσης, η προεξέχουσα επίδραση του ποσοστού υποβάθμισης φυτοφαρμάκων μαζί με τα περιστασιακά ελλείμματα υγρασίας προκαλεί τόσο πολλή μεταβλητότητα μεταξύ των τοπικών κατανομών που οποιαδήποτε ανάλυση της χωρικής συνέχειας των χαμηλότερων τμημάτων είναι εξασθετισμένη. Με παρόμοιο τρόπο, προσομοιώνοντας τη συμπεριφορά των λιγότερο μολυσματικών φυτοφαρμάκων οδηγούμαστε συχνά σε κατανομές μεγαλύτερης διασποράς για τους δείκτες ευπάθειας των υπόγειων νερών. Κατά συνέπεια, οι στατιστικές που κρύβονται κάτω από την προτυποποίηση της χωρικής συνέχειας γίνονται λιγότερο σημαντικές. Τελικά, η ερμηνεία της χωρικής αβεβαιότητας με μια διαδικασία παρεμβολής Monte-Carlo (η στοχαστική απεικόνιση 5) φαίνεται να είναι πολύ χρονοβόρα και πολύ εντατική για τον υπολογιστή. Αυτό οφείλεται σε μεγάλο ποσοστό στην έλλειψη γνώσης σχετικά με τους ελάχιστους αριθμούς τμημάτων και επαναλήψεων που θα απαιτούνταν για να ληφθούν σημαντικά αποτελέσματα. Εντούτοις, η ελάχιστη μεταβλητότητα των εδαφολογικών ιδιοτήτων και η μικρή επίδρασή τους στους προσομοιωμένους δείκτες ευπάθειας μας οδηγεί να θεωρήσουμε τη χωρική αβεβαιότητα ως δευτερεύουσα συμβολή στη σφαιρική αβεβαιότητα.

10-11 Αποτελέσματα και συμπεράσματα

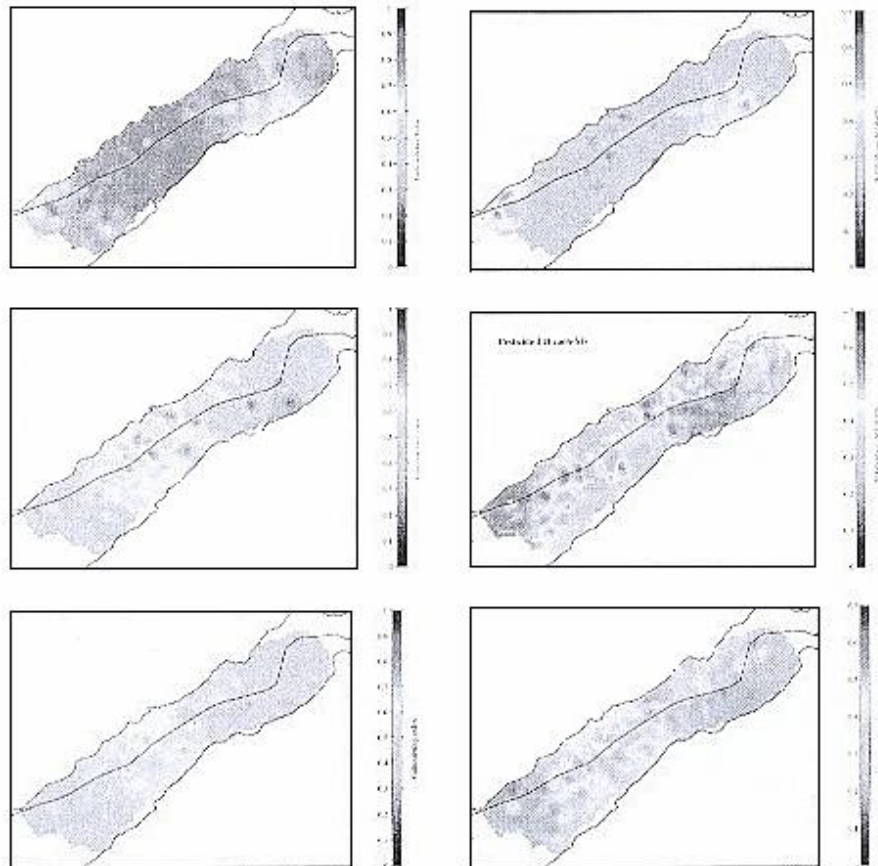
Οι δείκτες ευπάθειας των υπόγειων νερών που προβλέφθηκαν χρησιμοποιώντας τρία διαφορετικά είδη μοντέλων διήθησης ήταν παρόμοιοι, με την αξιοπρόσεχτη εξαίρεση του παράγοντα μείωσης στην περίπτωση του λιγότερο μολυσματικού φυτοφαρμάκου (φυτοφάρμακο 3). Η μαθηματική μορφή και η ανάλυση ευαισθησίας του παράγοντα μείωσης (πίνακας 4) δείχνουν ότι το ποσοστό υποβάθμισης των

φυτοφαρμάκων είναι μια βασική μεταβλητή. Κατά συνέπεια, μια μικρή μείωση στην επιμονή μειώνει δραστικά το δείκτη ευπάθειας για το μοντέλο του παράγοντα μείωσης σε σύγκριση με τα άλλα μοντέλα.

Οι απεικονίσεις των μεσαίων δεικτών ευπάθειας παρουσιάζουν πολύ υψηλά επίπεδα μόλυνσης (Fig.6), με 60-90% του εφαρμοσμένου φυτοφαρμάκου να εισέρχεται στα υπόγεια νερά στην περίπτωση του φυτοφαρμάκου 1. Τα πιο υψηλά επίπεδα ευπάθειας μπορούν να βρεθούν στη κεντρική ζώνη της περιοχής μελέτης όπου τα επίπεδα της στάθμης του νερού δεν είναι τόσο βαθιά. Εντούτοις, οι αβεβαιότητες στις προβλεφθείσες μέσες τιμές είναι επίσης πολύ υψηλές, φθάνοντας τιμές μέχρι $\pm 0.2-0.3$ για τιμές ευπάθειας που κυμαίνονται μεταξύ 0-1. Επιπλέον, οι μικρότερες αβεβαιότητες αφορούν τις τοποθεσίες όπου οι συσσωρευτικές ροές φυτοφαρμάκων φθάνουν στις πιο ακραίες τιμές. Η σύγκριση των απεικονίσεων που σχεδιάστηκαν για τα φυτοφάρμακα 2 και 3, που είναι, αντίστοιχα, λιγότερο κινητικά και λιγότερο επίμονα από το φυτοφάρμακο 1, δείχνει ότι αυτές οι δύο πτυχές έχουν μια παρόμοια επίδραση στις μέσες τιμές, ενώ η διασπορά των τοπικών κατανομών (δηλ., αβεβαιότητες) είναι πιο ευαίσθητη στο βάθος της στάθμης του νερού στην πρώτη περίπτωση από ότι στη δεύτερη.

Διατηρώντας τις ιδιότητες των φυτοφαρμάκων και τη στάθμη του νερού σταθερά δεν καταλήγει σε καμία σχεδόν αλλαγή στις απεικονίσεις των μέσων τιμών. Οι σχετικές απεικονίσεις αβεβαιότητας δείχνουν ότι περίπου 40-50% των σφαιρικών αβεβαιοτήτων αποτελείται από τις αβεβαιότητες στις ιδιότητες φυτοφαρμάκων, 30-40% από τις αβεβαιότητες στη θέση των σταθμών του νερού και το υπόλοιπο 20% από τις αβεβαιότητες στα εδαφολογικά χαρακτηριστικά (ουσιαστικά περιεκτικότητα σε οργανικό άνθρακα, όπως παρουσιάζεται από τα αποτελέσματα ενός ανιχνευτή).

Τα υψηλά επίπεδα ευπάθειας που προκύπτουν είναι κάπως περίπλοκα, δεδομένου ότι, από όσο ξέρουμε, κανένα στοιχείο μόλυνσης των υπόγειων νερών δεν έχει αναφερθεί ποτέ σε εκείνη την περιοχή. Τρία στοιχεία φαίνονται να εξηγούν, τουλάχιστον ως ένα ορισμένο βαθμό, αυτό το προφανές παράδοξο: (i) ανεπάρκειες του μοντέλου (π.χ., παραμέληση των διαδικασιών που έχουν επιπτώσεις στο πεπρωμένο των φυτοφαρμάκων στην εδαφολογική επιφάνεια), (ii) έλλειψη γνώσης σχετικά με τις διαδικασίες υποβάθμισης στις φυσικές συνθήκες (οι τιμές που αναφέρονται για το ίδιο φυτοφάρμακο μπορούν να ποικίλουν σε διάφορα μεγέθη μεταξύ του εργαστηρίου και των υπαίθριων δοκιμών, βλ. Rao και Davidson, 1980), και (iii) τεράστιος όγκος του υδροφόρου στρώματος (πάνω από 500 m εκτιμώμενο βάθος) που υπονοεί την ενδεχομένως σημαντική διάλυση.



Σ χ ή μ α 6
Χάρτες ευπάθειας για τρία "γενικά" φυτοφάρμακα μαζί με τους χάρτες αβεβαιότητάς τους

Πέρα από το ζήτημα συνέπειας, η ερμηνεία εκείνων των αξιολογήσεων της ευπάθειας δημιουργεί το ερώτημα των αποδεκτών ροών φυτοφαρμάκων στα υπόγεια νερά: Πρέπει να εξετάσουμε όλες εκτός της μηδενικής ροής ως πιθανή απειλή στις παροχές πόσιμου ύδατος ή το σύστημα έχει κάποια φυσική ικανότητα αυτο-καθαρισμού; Για να καθορίσουμε την κρίσιμη ροή φυτοφαρμάκων, μια σύνδεση με ένα μοντέλο υπόγειων νερών θα απαιτούταν προφανώς.

11 Δυναμική διαμόρφωσης φυτοφαρμάκων τεσσάρων διαφορετικών περιοχών με χρήση του πρότυπου συστήματος SIMULAT

11-1 Περίληψη

Αυτή η μελέτη στόχευε να αξιολογήσει την ακρίβεια του SIMULAT, ενός υπολογιστικού πρότυπου που σχεδιάστηκε αρχικά για να προβλέπει τα αποτελέσματα των φυτοφαρμάκων στο χώμα. Η αξιολόγηση πραγματοποιήθηκε με τη σύγκριση των εικονικών αποτελεσμάτων στην υποβάθμιση των ζιζανιοκτόνου με τα επιτευχθέντα αποτελέσματα στον τομέα. Για την πρότυπη επικύρωση ήταν διαθέσιμα τέσσερα διαφορετικά σύνολα στοιχείων. Τα σύνολα στοιχείων περιέλαβαν τον τομέα και τα εργαστηριακά πειράματα από τη Γερμανία (Weiherbach), τις Κάτω Χώρες (Vredepeel), τη Μεγάλη Βρετανία (Brimstone), και την Ιταλία (Tor Mancina). Τα εφαρμοσμένα ζιζανιοκτόνα και οι καθορισμένες παράμετροι για το χώμα και το νερό ποίκιλαν σημαντικά μεταξύ των τεσσάρων εμπειρικών συνόλων στοιχείων που χρησιμοποιήθηκαν στην πρότυπη αξιολόγηση.

Σε πρώτη φάση, οι προσομοιώσεις οργανώθηκαν με το πρότυπο να μην έχει ακόμα ρυθμιστεί. Κατόπιν πραγματοποιήθηκε μια βαθμονόμηση των υδραυλικών παραμέτρων χρησιμοποιώντας το μετρημένο περιεχόμενο νερό και βρωμίδα του χώματος (Weiherbach, Vredepeel και Brimstone) ή την αλισίβα (Tor Mancina). Σε αντίθεση με τις υδραυλικές παραμέτρους, οι παράμετροι προσρόφησης και υποβάθμισης δεν ήταν βαθμονομημένες. Οι προσομοιώσεις οργανώθηκαν με το βαθμονομημένο πρότυπο και τα αποτελέσματα συγκρίθηκαν με εκείνα από τις μετρήσεις των τομέων.

Ένα ευρύ φάσμα εφαρμοσμένων όρων ορίου όπως τα λυσίμετρα, η ελεύθερη αποξήρανση ή ο κυμαινόμενος πίνακας υπόγειων υδάτων επέτρεψε την εφαρμογή του SIMULAT και στα τέσσερα σύνολα στοιχείων. Εντούτοις, η χρήση των παραμέτρων που αποκτήθηκαν στα εργαστηριακά πειράματα δεν έδωσε καμία ικανοποιήσιμη προσομοίωση της υποβάθμισης των ζιζανιοκτόνων. Σε αντίθεση με το παχύ και με μεγάλους πόρους χώμα στην Tor Mancina, η μεταφορά ύδατος και βρωμίδιων προσομοιώθηκε με ακρίβεια στο χώμα από την εναπόθεση του ανέμου (Weiherbach) και στο αμμώδες χώμα (Vredepeel). Σοβαρά προβλήματα εμφανίστηκαν κατά την προσομοίωση της κυμαινόμενης ροής των υπόγειων υδάτων και των αγωγών στο χώμα αργίλου του Brimstone.

11-2 Εισαγωγή

Οποιοδήποτε πρότυπο πρόκειται να χρησιμοποιηθεί για λόγους πρόβλεψης πρέπει να ελέγχεται και να επικυρώνεται χρησιμοποιώντας τα ανεξάρτητα σύνολα στοιχείων. Η επικύρωση απαιτεί τα στοιχεία από τα πειράματα τομέων και εργαστηρίων που συχνά δεν είναι διαθέσιμα. Φαίνεται ευκολότερο να αναπτυχθούν εντελώς νέα πρότυπα παρά να ελεγχθούν ή να επικυρωθούν τα υπάρχοντα (Diekkruger κ.α., 1995), λόγω της έλλειψης δημόσιων στοιχείων. Για αυτόν το λόγο, πραγματοποιήθηκαν τρία εργαστήρια με τίτλο "Σύγκριση και αξιολόγηση προτύπων διύλισης φυτοφαρμάκων". Ήταν μέρος του προγράμματος COST Action 66 της Ε.Ε., "Φυτοφάρμακα στο εδαφολογικό περιβάλλον". Δόθηκαν τέσσερα σύνολα στοιχείων ώστε να επικυρωθούν τα υπάρχοντα πρότυπα.

Τα πρότυπα που χρησιμοποιούνται για την προσομοίωση της μεταφοράς και της υποβάθμισης των φυτοφαρμάκων είναι συχνά

σύνθετα. Εξαιτίας αυτού είναι χρήσιμη μια επικύρωση πολλαπλών βημάτων που περιγράφεται από τον Armstrong και τους συνεργάτες του (1996). Εξετάζουν πέντε στάδια: (1) παραμετροποίηση του προτύπου χρησιμοποιώντας ανεξάρτητες μετρήσεις, (2) υδρολογική επικύρωση, (3) επικύρωση μετακίνησης διαλυτής ουσίας, (4) αναμενόμενα αποτελέσματα των φυτοφαρμάκων στο χώμα και (5) επικύρωση διύλισης φυτοφαρμάκων. Μια οδηγία για την πρότυπη επικύρωση δημοσιεύθηκε από τον Vanclouster (2000) που είναι παρόμοια με την προαναφερθείσα διαδικασία.

11-3 Υλικά και μέθοδοι

11-3.1 Το πρότυπο

Το πρόγραμμα SIMULAT 2,3 (Diekkruiger, 1996, Diekkruiger και Richter, 1996) αναπτύχθηκε στο τεχνικό πανεπιστήμιο του Braunschweig στη Γερμανία, στα πλαίσια του Συνεργάσιμου Ερευνητικού Προγράμματος 179 με τίτλο "Δυναμική του ύδατος και της ύλης στα αγροοικοσυστήματα". Το SIMULAT επιτρέπει τον υπολογισμό της μεταφοράς και του μετασχηματισμού των βιοδιασπάσιμων ουσιών σε άζωτο, θείο και φυτοφάρμακα στην ακόρεστη / διαποτισμένη ζώνη του χώματος. Είναι ένα μονοδιάστατο πρότυπο που αποτελείται από τα υποπρότυπα για τον υπολογισμό της μακροπορικής ροής, τη διήθηση, την απορροή, την ανάπτυξη των φυτών, την παρεμπόδιση και τη ροή θερμότητας στο χώμα. Τα υποπρότυπα μπορούν να ενεργοποιούνται και να απενεργοποιούνται από το χρήστη.

Η μεταφορά ύδατος και ύλης στο εδαφολογικό περίβλημα υπολογίζεται από την εξίσωση του Richards και την εξίσωση μεταφοράς-διασποράς αντίστοιχα. Η προνομιακή ροή στο χώμα μπορεί να

εξομοιωθεί από ένα μακροποριακό πρότυπο. Η διήθηση στους μακροπόρους εμφανίζεται όταν ξεπερνιέται η ικανότητα διήθησης των μητρικών πόρων. Η ικανότητα διήθησης υπολογίζεται ως η αριθμητική λύση της εξίσωσης του Richards. Η ροή του νερού στους μακροπόρους είναι καθαρά θέμα βαρύτητας. Η μεταφορά διαλυτής ουσίας στους μακροπόρους αγνοεί τη διασπορά. Σύμφωνα με το σχετικό χρονοδιάγραμμα υποτίθεται ότι η προσρόφηση και η υποβάθμιση μπορούν να παραμεληθούν στους μακροπόρους. Η πλευρική αλληλεπίδραση μεταξύ της μήτρας και του συστήματος των μακροπόρων υπολογίζεται σύμφωνα με τη ροή υπόθεσης νόμων του Darcy στους μακροπόρους. Για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης διαλυτής ουσίας στο ανώτερο όριο των συστημάτων των μακροπόρων υποτίθεται ότι η συγκέντρωση της εισαγωγής είναι σε ισορροπία με τη συγκέντρωση του ανώτερου αριθμητικού στρώματος του εδαφολογικού περιβλήματος.

Για τις πληροφορίες της εξίσωσης του Richards σχετικά με τη διατήρηση και την αγωγιμότητα απαιτείται καμπύλη. Το SIMULAT μπορεί είτε να χρησιμοποιήσει μια παραμετροποίηση του van Genuchten/Mualem (van Genuchten, 1980) είτε των Brooks και Corey/Burdine (Brooks και Corey, 1964). Αυτές οι παράμετροι μπορούν να υπολογιστούν από τις μετρήσεις ή να προέλθουν από την εδαφολογική σύσταση χρησιμοποιώντας μια λειτουργία μεταφοράς εδάφους των Rawls και Brakensiek (1985).

Η πιθανή διαπίδυση μέσω των πόρων υπολογίζεται σύμφωνα με την εξίσωση των Penman - Monteith. Παρ' όλα αυτά, τα πιθανά στοιχεία μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν άμεσα ως εισαγωγή. Η πραγματική εξάτμιση υπολογίζεται σύμφωνα με το Ritchie (1972). Η προσέγγιση του Feddes κ.α. (1978) χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της πραγματικής εφίδρωσης, στην οποία η εδαφολογική αναρρόφηση καθορίζει τη λήψη ύδατος από τις ρίζες. Για μια εκτίμηση της πραγματικής εφίδρωσης

χρησιμοποιήθηκε ένα απλό πρότυπο - φυτό που υπολογίζει, π.χ., το βάθος και την πυκνότητα της ρίζας των δεικτών καθώς επίσης και την περιοχή των φύλλων των φυτών. Οι συμπληρωματικές πληροφορίες σχετικά με την μεταφορά ύδατος δίνονται από τους Diekkrieger και Arning (1995).

Η προσρόφηση των φυτοφαρμάκων μπορεί να περιγραφεί από μια ισορροπία ή μια κινητική μορφή μιας γραμμικής ισόθερμης Freundlich ή Langmuir. Μπορούν να εξεταστούν οι τρεις μέγιστες διαφορετικές περιοχές συνδέσεων.

Το ποσοστό υποβάθμισης των φυτοφαρμάκων $k(T, \theta)$ (ανά ημέρα) επηρεάζεται από την εδαφολογικό περιεκτικότητα σε νερό θ και από την εδαφολογική θερμοκρασία T . Η γνωστή προσέγγιση του Walker (Walker και Allen, 1984) δίνεται στην εξίσωση (1). Για πολλά φυτοφάρμακα η υποβάθμιση μειώνεται για περιεκτικότητα σε νερό κοντά στον κορεσμό. Αυτή η συμπεριφορά μπορεί να περιγραφεί από μια βέλτιστη καμπύλη που δίνεται στην εξίσωση (2) (Richter κ.α., 1996). Οι παράμετροι A και β είναι παράμετροι προσαρμογής και η παράμετρος θ_{crit} περιγράφει την περιεκτικότητα ύδατος στην οποία το ποσοστό υποβάθμισης είναι μέγιστο.

$$k(\theta) = A\theta^\beta \quad (1)$$

$$k(\theta) = \left[\frac{q}{q_{crit}} \right]^\beta \exp \left[1 - \left(\frac{q}{q_{crit}} \right)^\beta \right] \quad (2)$$

Επιπλέον, ο χρήστης έχει την επιλογή μεταξύ δύο λειτουργιών ανταπόκρισης θερμοκρασιών. Μία είναι η γνωστή λειτουργία του

Arrhenius (εξίσωση (3), με την ενέργεια ενεργοποίησης E_a (J.mol⁻¹), το ποσοστό υποβάθμισης k_0 (T-1) και την σταθερά αερίου R (J.K⁻¹.mol⁻¹).

$$k(T) = k_0 \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3)$$

Η άλλη είναι η βέλτιστη καμπύλη του O'Neill (Richter κ.α., 1996) που δίνεται στην εξίσωση (4). Η τιμή h δείχνει μια λειτουργία βημάτων, η οποία παίρνει την τιμή 1 για $T_{max} > T \geq 0^\circ\text{C}$, διαφορετικά είναι μηδέν. Το μέγιστο ποσοστό υποβάθμισης r_{max} (T-1) επιτυγχάνεται στη βέλτιστη θερμοκρασία T_{opt} ($^\circ\text{C}$). Η T_{max} είναι η μέγιστη θερμοκρασία ($^\circ\text{C}$) και η τιμή του Q_{10} περιγράφει την κλίση της καμπύλης.

$$k(T) = hr_{max} \left[\frac{T_{max} - T}{T_{max} - T_{opt}} \right]^X \exp\left[\frac{X(T - T_{opt})}{T_{max} - T_{opt}} \right] \quad (1.1)$$

$$\text{όπου } X = \frac{1}{400} W^2 \left[1 + \left(1 + \frac{40}{W}\right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad \text{και} \quad X = \frac{1}{400} W^2 \left[1 + \left(1 + \frac{40}{W}\right)^{\frac{1}{2}} \right]$$

$$W = (Q_{10} - 1)(T_{max} - T_{opt}) \quad (4)$$

Το συνολικό ποσοστό υποβάθμισης $k(T, \theta)$ είναι ένα προϊόν της λειτουργίας αντίδρασης της θερμοκρασίας $k(T)$ και της λειτουργίας αντίδρασης της υγρασίας $k(\theta)$. Κανονικά, το $k(T, \theta)$ χρησιμοποιείται για την πρωταρχική κινηματική. Εκτός από την εκθετική υποβάθμιση, το SIMULAT προσφέρει κι άλλες προσεγγίσεις για την περιγραφή της

υποβάθμισης των φυτοφαρμάκων, π.χ. κινητική των Michaelis- Menten, μεταβολική ή ομο-μεταβολική υποβάθμιση. Για την τελευταία προσέγγιση είναι απαραίτητο να διαμορφωθεί ρητά η δυναμική της μικροβιακής δραστηριότητας.

Η προβλεπόμενο αποτέλεσμα των μεταβολιτών μπορεί να εξομοιωθεί με το SIMULAT ενώ η αεριοποίηση και η λήψη φυτεμάτων δεν εξετάζονται στην τρέχουσα έκδοση.

Το SIMULAT περιλαμβάνει διαφορετικούς χαμηλότερους οριακούς όρους που εγγυώνται μια υψηλή σειρά δυνατοτήτων εφαρμογής όπως τα λυσίμετρα, την ορισμένη περιεκτικότητα σε νερό, την εδαφολογική αναρρόφηση, τη ροή ύδατος ή την κλίση της εδαφολογικής αναρρόφησης. Οι τιμές του οριακού όρου μπορούν να ποικίλουν με το χρόνο, π.χ. προκειμένου να εξεταστεί ο κυμαινόμενος πίνακας υπόγειων υδάτων. Για τις καταστάσεις στις οποίες ο πίνακας υπόγειων υδάτων επηρεάζει την δυναμική στη ζώνη της ρίζας, η ροή των βάσεων μπορεί να υπολογιστεί σύμφωνα με την υπόθεση των Dupuit-Forchheimer ανάλογη προς το πάχος της διαποτισμένης ζώνης (van Schilfgaarde, 1970).

Προκειμένου να είναι σε θέση να υπολογίσει το σύνολο στοιχείων του Brimstone, το SIMULAT ολοκληρώθηκε από ένα πρότυπο αγωγών κεραμιδιών σύμφωνα με την εξίσωση του Hooghoudt (Hooghoudt, 1940, Eggelsmann, 1981).

Το εξομοιωμένο χώμα μπορεί να υποδιαιρεθεί σε διαφορετικούς εδαφολογικούς ορίζοντες και πολυάριθμα υπολογιστικά στρώματα. Ο χρήστης είναι σε θέση να επιλέξει το χωρικό και το χρονικό διαχωρισμό του αριθμητικού προτύπου. Η καθημερινή ή ωριαία πρότυπη εισαγωγή κλιματολογικών στοιχείων (θερμοκρασία αέρα, βροχοπτώσεις και σφαιρική ακτινοβολία ή) είναι απαραίτητη.

11-3.2 Περιγραφή των συνόλων των στοιχείων

Τα τέσσερα σύνολα στοιχείων ονομάστηκαν Weiherbach (Γερμανία), Vredepeel (Κάτω Χώρες), Brimstone (Μεγάλη Βρετανία) και Tor Mancina (Ιταλία) στο κείμενο. Ο πίνακας 1 παρουσιάζει τα κυριότερα χαρακτηριστικά αυτών των συνόλων στοιχείων. Το ακόλουθο κεφάλαιο περιγράφει τα ειδικά χαρακτηριστικά κάθε συνόλου στοιχείων που δεν παρατίθενται στον πίνακα.

Η συγκέντρωση ζιζανιοκτόνου και βρωμίδιων και η περιεκτικότητα του χώματος σε νερό μετρήθηκαν σε σχέση με όλες τις πλοκές των τομέων (εκτός από το βρωμίδιο στο θειάφι). Επειδή μια μελέτη λυσιμέτρων εγκαταστάθηκε στην Tor Mancina, η συγκέντρωση ζιζανιοκτόνου και βρωμίδιων στο χώμα δεν θα μπορούσε να μετρηθεί κατά τη διάρκεια του πειράματος. Αντί αυτού, παρατηρήθηκαν ο διηθημένος όγκος ύδατος, η συγκέντρωση του βρωμίδιου και προϊόν διήθησης.

Έγιναν μετρήσεις των υδραυλικών παραμέτρων για κάθε χώμα, αλλά ο αριθμός των μετρήσεων και των μεθόδων ήταν διαφορετικός. Οι παράμετροι της καμπύλης διατήρησης των Genuchten/Mualem δημοσιεύθηκαν για το χώμα Weiherbach ενώ για το αμμώδες χώμα Vredepeel ήταν διαθέσιμες πολλές μετρήσεις της καμπύλης διατήρησης και αγωγιμότητας. Τα σύνολα των στοιχείων της Tor Mancina και του Brimstone περιέλαβαν μόνο μερικές μετρήσεις της σχέσης μεταξύ της περιεκτικότητας σε νερό και της εδαφολογικής αναρρόφησης. Αλλά για το χώμα του Brimstone, οι υδραυλικές ιδιότητες αναφέρθηκαν λεπτομερώς.

Όλα τα σύνολα των στοιχείων περιέλαβαν εργαστηριακά πειράματα για την εκτίμηση των παραμέτρων προσρόφησης και υποβάθμισης. Τα αρχικά στοιχεία από τις μελέτες υποβάθμισης και προσρόφησης δημοσιεύθηκαν για το χώμα Vredepeel και Weiherbach (μόνο περιορισμένες πληροφορίες σχετικά με την πεντομεθάλη). Ενώ οι τιμές ημιζωής και οι συντελεστές προσρόφησης αναφέρθηκαν για τα ζιζανιοκτόνα που εφαρμόζονται στο χώμα στην Tor Mancina και το Brimstone (Nicholls et Al, 1993).

	Weiherbach	Vredepeel	Brimstone	Tor Mancina
Χώμα	από εναπόθεση ανέμου	άμμος	λάσπη	υγρός πηλός
Κλίμακα	αγρός	αγρός	αγρός	λυσίμετρο
Φυτοφάρμακα, βαθμός εφαρμ (kg ha ⁻¹)	Isoproturon, 3.0 Pentimethalin, 3.2	Bentazone, 0.8 Ethoprophos, 3.4	Isoproturon, 2.5 Mecoprop, 2.4	Metolachlor, 1.2
Αρ. εφαρμογών	2	1	1	2
Ανιχνευτής	Βρωμίδιο	Βρωμίδιο	-	Βρωμίδιο
Αρ. εφαρμογών	2	1	-	3
Βάθος δείγματος (m)	0.95	Έως 2	1	Μετρήθηκε το προϊόν διήθησης
Υπόγεια ύδατα	χωρίς επιρροή	επηρεασμένο	επηρεασμένο	-
Άρδευση	ναι	όχι	όχι	ναι

Πίνακας 1

Χαρακτηριστικά των συνόλων των στοιχείων

Για κάθε σύνολο στοιχείων δόθηκαν στοιχεία και για το κλίμα. Αναφέρθηκαν οι καθημερινές βροχοπτώσεις, η σφαιρική ακτινοβολία, η ελάχιστη και η μέγιστη θερμοκρασία και η υγρασία του αέρα. Επιπλέον, η εδαφολογική θερμοκρασία και η ογκομετρική περιεκτικότητα σε νερό μετρούνταν καθημερινά επί στο Weiherbach.

Δύο διαφορετικές μέθοδοι άρδευσης μεταβιβάστηκαν στην Tor Mancina. Δύο λυσίμετρα ποτίστηκαν με έναν συνολικό όγκο 452 mm. (άρδευση 1) και δύο άλλα με 602 mm. (άρδευση 2) κατά τη διάρκεια ολόκληρου του πειράματος.

Τα πειράματα μπορούν να διαφοροποιηθούν από το χρόνο και τον αριθμό των εφαρμογών (βλ. τον πίνακα 1). Παραδείγματος χάριν, κατά τη διάρκεια μιας μικρής χρονικής περιόδου, ο πίνακας υπόγειων νερών και η ροή μετρούνταν ανά μία ώρα στο αγρόκτημα Brimstone. Αυτά τα στοιχεία θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για τη δοκιμή της δυνατότητας των προτύπων να προβλέπουν γρήγορες διαδικασίες. Σε αντίθεση με αυτόν τα πειράματα, τα πειράματα στην Tor Mancina θα μπορούσαν να εξετάσουν την μακροπρόθεσμη συμπεριφορά των προτύπων. Η μοίρα και η μεταφορά του metolachlor παρατηρήθηκαν κατά τη διάρκεια σχεδόν 1000 ημερών. Τρεις εφαρμογές ζιζανιοκτόνου και δύο ανιχνευτών επέτρεψαν ένα χώρισμα του συνόλου στοιχείων σε ένα μέρος βαθμολόγησης (πρώτα δύο έτη) και ένα μέρος επικύρωσης (τρίτο έτος). Με τον ίδιο τρόπο θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν τα πειράματα στην περιοχή Weiherbach. Τα πειράματα στα έτη 1993/1994 χρησιμοποιήθηκαν για τη βαθμολόγηση και τα αποτελέσματα και αυτά του 1995 για την πρότυπη επικύρωση. Για να επιτευχθεί μια πραγματική επικύρωση του προτύπου υπολογιστών μόνο τα αποτελέσματα του μέρους βαθμολόγησης ήταν διαθέσιμα στον πρότυπο χρήστη. Οι υπόλοιπες μετρήσεις της περιόδου επικύρωσης ήταν διαθέσιμες για τους πρότυπους χρήστες μετά το πέρας όλων των προσομοιώσεων στους υπολογιστές.

11-3.3 Εφαρμογή του SIMULAT

Αρχικά δίνεται μια γενική περιγραφή για το πως προήλθαν οι πρότυπες παράμετροι από τα σύνολα στοιχείων. Κατόπιν αναφέρονται περισσότερες λεπτομέρειες της διαδικασίας εκτίμησης των παραμέτρων για κάθε σύνολο στοιχείων. Επιπλέον, παρέχονται οι τιμές για τις υδραυλικές, παραμέτρους προσρόφησης και υποβάθμισης που χρησιμοποιούνται στο πρότυπο.

Οι αρχικές υδραυλικές παράμετροι προήλθαν από τις μετρήσεις της διατήρησης του ύδατος και της υδραυλικής αγωγιμότητας ή υπολογίστηκαν από την εδαφολογική σύσταση χρησιμοποιώντας μια λειτουργία μεταφοράς του εδάφους. Οι παράμετροι προσρόφησης και υποβάθμισης υπολογίστηκαν από τα εργαστηριακά πειράματα χρησιμοποιώντας το πακέτο λογισμικού ModelMaker 2.0, ή, εάν δεν ήταν διαθέσιμες, από τη βιβλιογραφία. Με αυτές τις παραμέτρους εκτελέστηκε μία προσομοίωση. Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης με χρήση του προτύπου αποτέλεσαν το πρώτο μέρος της διαδικασίας επικύρωσης (Vanclooster et Al, 2000).

Κατόπιν, ακολούθησε μια διαδικασία βαθμολόγησης των υδραυλικών παραμέτρων. Οι μετρήσεις της περιεκτικότητας του χώματος σε νερό, οι όγκοι διύλισης των μελετών και οι μετρήσεις της συγκέντρωσης των βρωμιδίων στο χώμα ή την αλισίβα χρησιμοποιήθηκαν για τη βαθμολόγηση των παραμέτρων μεταφοράς του ύδατος. Μια μέθοδος δοκιμής και λάθους χρησιμοποιήθηκε επειδή ένα εργαλείο βελτιστοποίησης δεν ήταν διαθέσιμο. Οι μετρήσεις των συγκεντρώσεων των φυτοφαρμάκων στο χώμα ή στην αλισίβα δεν χρησιμοποιήθηκαν για τη βαθμολόγηση σύμφωνα με την προτεινόμενη διαδικασία (Vanclooster et Al, 2000).

Παρακάτω δίνονται αναλυτικές πληροφορίες για τις πρότυπες παραμέτρους που χρησιμοποιούνται για την προσομοίωση κάθε συνόλου στοιχείων. Μια επισκόπηση της προσρόφησης και της υποβάθμισης (υπό)μοντέλων που χρησιμοποιήθηκαν στο SIMULAT παρατίθεται στον πίνακα 2. Επιπλέον, στον πίνακα δίνονται οι όροι του ορίου, οι συντελεστές προσρόφησης και οι τιμές της ημιζωής για το χώμα. Οι πίνακες 3 έως 6 παρουσιάζουν υδραυλικές παραμέτρους που χρησιμοποιήθηκαν στο πρότυπο πριν από τη βαθμολόγηση.

11-3.4 Weiherbach

Επειδή μετρήθηκε μια εμφανώς καθυστερημένη φάση στα εργαστηριακά πειράματα με το isoproturon επιλέχτηκε ένα μεταβολικό πρότυπο υποβάθμισης στο SIMULAT. Η αξία ημιζωής, αποκτηθείσα από αυτό το πρότυπο υποβάθμισης, δε θα μπορούσε να συγκριθεί με τις τιμές ημιζωής για την αρχική κινηματική. Λόγω αυτού, δεν δίνεται καμία ημιζωή για το isoproturon στον πίνακα 2. Σε αντίθεση με το isoproturon, η υποβάθμιση του pendimethalin υπολογίστηκε με τη χρησιμοποίηση της αρχικής κινηματικής. Εκτός από τις μελέτες υποβάθμισης με το pendimethalin, που περιγράφονται στο σύνολο στοιχείων, οι συμπληρωματικές πληροφορίες λήφθηκαν από το Gottesburen (1991). Η παράμετρος προσρόφησης του pendimethalin λήφθηκε από τη βιβλιογραφία (Perkow, 1994).

Το SIMULAT ήταν βαθμονομήθηκε χρησιμοποιώντας την περιεκτικότητα σε εδαφολογικό νερό και τη συγκέντρωση των βρωμίδιων από τα πειράματα. Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας βαθμολόγησης η διαποτισμένη αγωγιμότητα αυξήθηκε στο ανώτερο χώμα από 12 έως 72 εκατ. ανά ημέρα και από 6 έως 96 εκατ. ανά ημέρα για τα βαθύτερα στρώματα, και οι παράμετροι του van Genuchten ήταν

ποικίλες. Επιπλέον, εξετάστηκε μία κινητή-ακίνητη προσέγγιση ύδατος με μια ακίνητη περιεκτικότητα σε νερό της τάξης του % 7.

11-3.5 Vrededeel

Οι κύριες πληροφορίες για τις παραμέτρους προσομοίωσης του πειράματος στο Vrededeel παρατίθενται στον πίνακα 2. Κατά τη διάρκεια της βαθμολόγησης, μερικές από τις παραμέτρους της καμπύλης διατήρησης του van Genuchten τροποποιήθηκαν και η διαποτισμένη αγωγιμότητα αυξήθηκε σε 76 εκατ. ανά ημέρα σε ολόκληρη εδαφολογική στήλη.

11-3.6 Brimstone

Τα πειράματα στο Brimstone παρουσιάζουν μια ευδιάκριτη ροή παράκαμψης. Λόγω αυτού, ενεργοποιήθηκε το πρότυπο μακροπόρων που συμπεριλαμβάνεται στο SIMULAT. Οι παράμετροι για το πρότυπο μακροπόρων προήλθαν από τις μετρήσεις. Επιπλέον, ήταν απαραίτητο να χρησιμοποιηθεί το πρότυπο των κεραμικών αγωγών σύμφωνα με το Hooghoudt (1940). Η βαθμολόγηση του προτύπου εκτελέστηκε με τη σύγκριση του μετρημένου και προβλεφθέντος επιπέδου υπόγειων νερών και της ροής των αγωγών. Έγιναν μόνο οι δευτερεύουσες τροποποιήσεις των παραμέτρων του van Genuchten, αλλά η πλευρική ροή από την εδαφολογική μήτρα στους μακροπόρους αυξήθηκε. Επιπλέον, η διαποτισμένη αγωγιμότητα των πρώτων 0,1m μειώθηκε σε 1 εκατ. ανά ημέρα για να λάβει την υψηλότερη ροή μακροπόρων.

11-3.7 Tor Mancina

Το πρότυπο μακροπόρων επιλέχτηκε για να υπολογίσει τη μεταφορά ροής του νερού και της ύλης στον υγρό πηλό. Μόνο λίγες μετρήσεις της διατήρησης του ύδατος στο χώμα ήταν διαθέσιμες. Γι' αυτό το λόγο, οι υδραυλικές παράμετροι (βλ. πίνακα 6) υπολογίστηκαν από την εδαφολογική σύσταση χρησιμοποιώντας μια λειτουργία μεταφοράς του εδάφους. Μια βαθμονόμηση αυτών των παραμέτρων έγινε με τη χρησιμοποίηση των μετρήσεων του διηθημένων όγκου ύδατος και της συγκέντρωσης των βρωμίδιων στην αλυσίδα στα δύο πρώτα έτη. Στο τέλος, η διαποτισμένη αγωγιμότητα K_s αυξήθηκε στο πρώτο 0,1m (από 1 έως 1,9 εκατ. ανά ημέρα) και μειώθηκε στα βαθύτερα στρώματα (από 6 έως 4,5 εκατ. ανά ημέρα). Η πλευρική ροή μεταξύ της εδαφολογικής μήτρας και των μακροπόρων έχει σβηστεί. Λήφθηκε ένα μήκος διασποράς 10 εκατ., επειδή οι μετρήσεις της περιεκτικότητας σε εδαφολογικά βρωμίδια δεν ήταν διαθέσιμες για τη βαθμολόγηση.

	Weierbach	Vredepeel	Brimstone	Tor Mancina
Χαμηλότερος όρος ορίου	Ελεύθερη αποξήρανση	Εισαγωγή = πίνακας μετρημένων υπόγειων νερών	Dupuit – Forchheimer	Lysimeter
Πρότυπο προσρόφησης	Γραμμικό (ισορροπία)	Freundlich	Γραμμικό (ισορροπία)	Γραμμικό (ισορροπία)
Τιμή K_F ή K_d (kg^{-1}) και συντελεστής Freundlich (n)	Isoproturon, K_d : 4 Pendimethalin, K_d : 20	Bentazone KF:0,1, n:1,1 Ethoprophos KF:3,7, n:0,8	Isoproturon, K_d : 2,9 Mecoprop K_d : 0,61	Metolachlor K_d : 2.1
Πρότυπο υποβάθμισης	Αρχικό, μεταβολικό (isoproturon)	Αρχικό	Αρχικό	Αρχικό
Καμπύλη ανταπόκρισης θερμοκρασίας	O 'Neill	O 'Neill	O 'Neill	Arrhenius
Καμπύλη ανταπόκρισης υγρασίας	Βέλτιστη καμπύλη	Χωρίς επίδραση (0 – 0,5m)	Βέλτιστη καμπύλη	Walker
Ημιζωή (ημέρες) σε ($^{\circ}C$ ανά ογκομετρική περιεκτικότητα σε νερό)	Isoproturon, 65 Pendimethalin 65	Bentazone 97 Ethoprophos 102	Isoproturon 60 Mecoprop 7.5	Metolachlor 19
Εκτίμηση υδραυλικών παραμέτρων	Δοσμένες παράμετροι van Genuchten	Από μετρήσεις διατήρησης και αγωγιμότητας	Από τη σχέση περιεκτικότητας σε νερό	Από τη σχέση περιεκτικότητας σε νερό
Μήκος διασποράς (cm)	2.5	2,5 / 3	10	5

Πίνακας 2

Παράμετροι και πρότυπα προσομοίωσης που χρησιμοποιούνται στο SIMULAT για την προσομοίωση των συνόλων στοιχείων (οι συντελεστές και οι ημιζωές προσρόφησης δίνονται μόνο για το ανώτερο στρώμα του χώματος).

Βάθος (m)	θ_s (cm ³ cm ⁻³)	θ_r (cm ³ cm ⁻³)	K_s (cm ανά ημέρα)	α (h Pa ⁻¹)	n (-)
3 – 0.3	0,46	0,03	12	0,0015	1,30
> 3	0,45	0,08	6	0,005	2,25

Πίνακας 3

Υδραυλικές παράμετροι van Genuchten που χρησιμοποιούνται για την προσομοίωση του συνόλου στοιχείων στο Weiherbach

Βάθος (m)	θ_s (cm ³ cm ⁻³)	θ_r (cm ³ cm ⁻³)	K_s (cm ανά ημέρα)	α (h Pa ⁻¹)	n (-)
0,0 – 0,3	0,42	0,05	7	0,023	2,16
0,3 – 0,5	0,44	0,05	14	0,026	1,91
0,5 – 2,0	0,32	0	0,076	0,026	2,58

Πίνακας 4

Υδραυλικές παράμετροι van Genuchten που χρησιμοποιούνται για την προσομοίωση του συνόλου στοιχείων στο Vredepeel

Βάθος (m)	θ_s (cm ³ cm ⁻³)	θ_r (cm ³ cm ⁻³)	K_s (cm ανά ημέρα)	α (h Pa ⁻¹)	n (-)	Θ_{Ma} (cm ³ cm ⁻³)
0,0 – 0,2	0,50	0,20	10	0,000,	1,90	0.05
0,2 – 0,4	0,53	0,20	10	0,00001	1,92	0.02
0,4 – 0,6	0,54	0,29	10	0,0204	1,26	0.01
0,6 – 2,0	0,49	0,23	10	0,0143	1,24	0.01

Πίνακας 5

Υδραυλικές παράμετροι van Genuchten και οι όγκοι μακροπόρων που χρησιμοποιήθηκαν για την προσομοίωση των στοιχείων συνόλου στο Brimstone

Βάθος (m)	θ_s (cm ³ cm ⁻³)	θ_r (cm ³ cm ⁻³)	K_s (cm ανά ημέρα)	α (h Pa ⁻¹)	n (-)	Θ_{Ma} (cm ³ cm ⁻³)
0,0 – 1.5	0,38	0.18	6	0,007	1.3	0.05

Πίνακας 6

Υδραυλικές παράμετροι van Genuchten και οι όγκοι μακροπόρων που χρησιμοποιήθηκαν για την προσομοίωση των στοιχείων συνόλου στην Tor Mancina

11-4 Αποτελέσματα και συζήτηση

Τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων δίνονται από τα σχήματα 1 έως 9 και περιγράφονται ποιοτικά. Οι πρόσθετες πληροφορίες για τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων δίνονται στη συνοδεία των εγγράφων. Σε αυτά τα έγγραφα οι προσομοιώσεις αποκτηθείσες από το SIMULAT συγκρίθηκαν επίσης με άλλα πρότυπα. Για αυτήν την σύγκριση, αναφέρθηκαν οι κατάλληλες στατιστικές για το Weiherbach (Gottesburen κ.α., 2000) και για το σύνολο των στοιχείων της Tor Mancina (Francaviglia κ.α., 2000). Τα αποτελέσματα προσομοίωσης του συνόλου στοιχείων του Vredepeel (Vanclooster και Boesten, 2000 Tiktak, 2000) και του Brimstone συγκρίθηκαν με την παρουσίαση αριθμών και τη συζήτηση των παραμέτρων εισαγωγής.

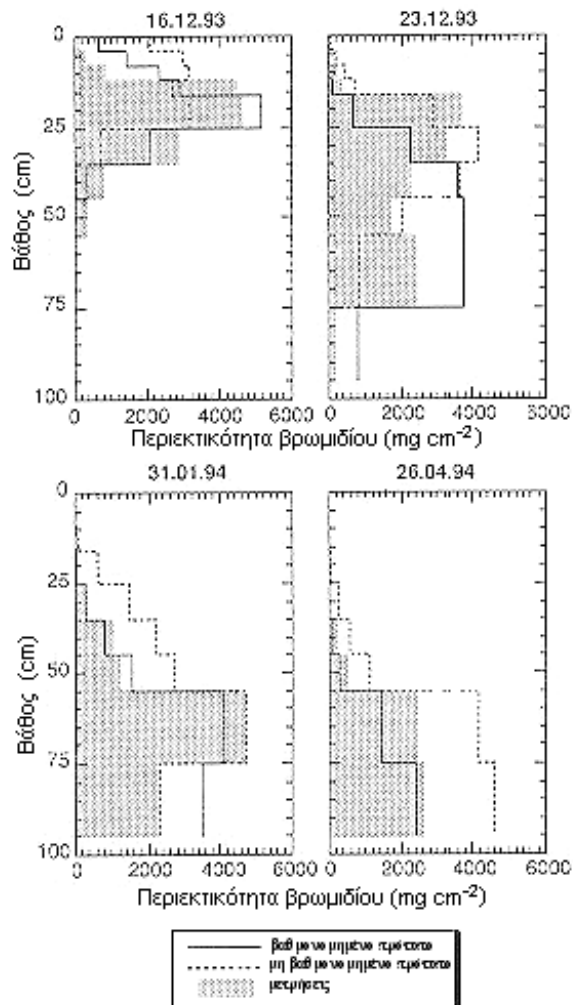
11-4.1 Weiherbach

Ο υπολογισμός της περιεκτικότητας σε νερό και βρωμίδια στο χώμα περιγράφεται μόνο ποιοτικά. Με τον ίδιο τρόπο αναφέρθηκαν και τα αποτελέσματα προσομοίωσης του isoproturon. Οι μετρημένες και μιμούμενες εδαφολογικές συγκεντρώσεις του βρωμίδιου και του pendimethalin δίνονται στα σχήματα 1 και 2.

Η περιεκτικότητα του νερού στο χώμα υπερεκτιμήθηκε στα πρώτα 0,25 m και υποτιμήθηκε στα βαθύτερα στρώματα πριν από τη βαθμολόγηση. Εμφανίστηκαν οι διαφορές μεταξύ της μετρημένης και της μιμούμενης περιεκτικότητας σε νερό μέχρι $0,08 \text{ kg kg}^{-1}$. Μετά από τη βαθμονόμηση, το SIMULAT παρουσίασε καλή πρόβλεψη της περιεκτικότητας σε νερό στο χώμα για την περίοδο βαθμονόμησης καθώς επίσης και για την περίοδο επικύρωσης. Οι αποκλίσεις μεταξύ της

παρατηρηθείσας και της προβλεφθείσας περιεκτικότητας σε νερό ήταν πάντα μικρότερες από $0,04 \text{ kg kg}^{-1}$.

Το μη βαθμονομημένο πρότυπο παρουσίασε μια αποδεκτή πρόβλεψη της μεταφοράς βρωμιδίων ενώ το βαθμολογημένο πρότυπο έδωσε μια καλή πρόβλεψη της μεταφοράς τους (σχήμα 1). Αυτά τα αποτελέσματα δεν προκαλούν έκπληξη επειδή για τη βαθμονόμηση χρησιμοποιήθηκαν μετρήσεις του 1993/1994. Σε αντίθεση με το 1993/1994, η μεταφορά βρωμιδίων το έτος 1995 ήταν πολύ γρήγορη. Το βρωμίδιο διυλίστηκε σχεδόν εντελώς έξω (κάτω από 0,9 m) κατά τη διάρκεια των τεσσάρων εβδομάδων μετά από την εφαρμογή ενώ το πρότυπο πρόβλεψε μια μέγιστη αιχμή σε ένα βάθος 0,4 m. Η παρατηρηθείσα γρήγορα δύλιση του βρωμιδίου θα μπορούσε να εξηγηθεί μόνο από τη μεταφορά μέσω των μακροπόρων. Επειδή οι μετρήσεις του 1993/1994 δεν έδωσαν καμία ένδειξη για μακροπόρους, εξετάστηκε μόνο η μεταφορά στην εδαφολογική μήτρα.



σ χ ή μ α 1

Περιεκτικότητα βρωμιδίων του χώματος που μετρείται σε τέσσερις ημερομηνίες δειγματοληψίας στην περιοχή Weiherbach

Εκτός από το βρωμίδιο εφαρμόστηκαν δύο τα ζιζανιοκτόνα. Το Isoproturon εξαφανίστηκε εντελώς κατά τη διάρκεια της περιόδου βαθμολόγησης 1993/1994. Σε αντίθεση με τις μετρήσεις, η προσομοίωση παρουσιάζει υπολείμματα ζιζανιοκτόνου στο χώμα στο τέλος των πειραμάτων. Η υπόλοιπη μάζα ήταν για το ένα τρίτο του εφαρμοσμένου ποσού. Η μεταφορά και η υποβάθμιση του ζιζανιοκτόνου υποτιμήθηκαν. Παρόμοια αποτελέσματα θα μπορούσαν να παρατηρηθούν για την περίοδο επικύρωσης 1995. Το Isoproturon μετρήθηκε μέχρι το βάθος των 0,5 m και μετά από έναν μήνα κανένα φυτοφάρμακο δε θα μπορούσε να ανιχνευθεί. Σε αντίθεση με τις μετρήσεις, το SIMULAT πρόβλεψε το ένα

τρίτο του αρχικού περιεχομένου στο τέλος των πειραμάτων στα ανώτερα 0,3 m. Η υποτίμηση της μεταφοράς του isoproturon μπορεί να εξηγηθεί από την επιλογή των παραμέτρων προσρόφησης. Μια τιμή του K_d – από τα 41 kg^{-1} - λήφθηκε από τα μακροπρόθεσμα πειράματα εκρόφησης, τα οποία αναφέρθηκαν στο σύνολο στοιχείων. Θα ήταν καλύτερη επιλογή να εξεταστούν τα αποτελέσματα των πειραμάτων ανά ομάδες, όπου μετρήθηκε μια τιμή 21 kg^{-1} για τα ανώτερα στρώματα του χώματος. Η υποβάθμιση του isoproturon υποτιμήθηκε από το πρότυπο. Ο Gottesbiiren και λοιποί (2000) έδειξαν ότι οι αποκτηθείσες από τα εργαστηριακά πειράματα ημιζωές ήταν επίσης υψηλές. Λόγω αυτού, πρότειναν να χρησιμοποιηθούν ημιζωές που ήταν κατά 50% χαμηλότερες από τις μετρημένες.

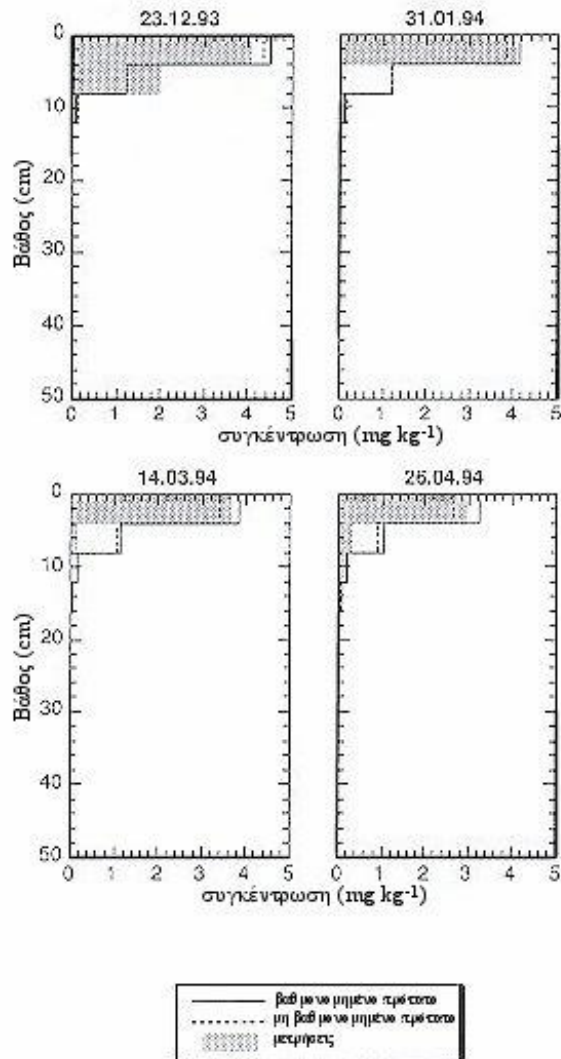
Τα αποτελέσματα προσομοίωσης του pendimethalin παρουσιάζονται στο σχήμα 2. Υπήρξε μια αποδεκτή ομοιότητα μεταξύ της παρατηρηθείσας και της προβλεφθείσας συγκέντρωσης του pendimethalin στο χώμα. Η υψηλή προσρόφηση του ζιζανιοκτόνου στο ανώτερο εδαφολογικό στρώμα εξομοιώθηκε από το πρότυπο, χρησιμοποιώντας μια υψηλή τιμή για το K_d της τάξης των 20.1 kg^{-1} .

Η απόφαση για μια πρότυπη βαθμολόγηση σύμφωνα με τις οδηγίες του εργαστηρίου δαπανών, που αγνοεί την γρήγορη μεταφορά του βρωμίδιου το 1995, ήταν λανθασμένη. Φαίνεται ότι οι μετρήσεις της μεταφοράς του βρωμίδιου το 1993 δεν είναι αντιπροσωπευτικές για την υδραυλική συμπεριφορά του χώματος. Τα καλύτερα αποτελέσματα προσομοίωσης θα μπορούσαν να επιτευχθούν χρησιμοποιώντας το πρότυπο μακροπόρων του SIMULAT.

11-4.2 Vredepeel

Τα αποτελέσματα προσομοίωσης της περιεκτικότητας του χώματος σε νερό περιγράφηκαν μόνο ποιοτικά ενώ οι μετρήσεις και οι προβλέψεις του βρωμιδίου, του bentazone και του ethoprophos παρουσιάζονται στα διαγράμματα.

Το πρότυπο δεν ήταν ικανό να υπολογίσει την περιεκτικότητα σε νερό σε ικανοποιητικό τρόπο για βάθη μεγαλύτερα των 0,3 m πριν από τη βαθμονόμηση. Παρατηρήθηκαν διαφορές μεταξύ των μετρημένων και των υπολογισμένων τιμών μέχρι και 20% για μερικά στρώματα κάτω από 0,5 m. Μετά τη βαθμονόμηση των υδραυλικών παραμέτρων η περιεκτικότητα σε νερό θα μπορούσε να εξομοιωθεί καλά για ολόκληρη την εδαφολογική στήλη. Σχεδόν όλες οι προβλεφθείσες τιμές ήταν στη σειρά των μετρήσεων \pm τις σταθερές αποκλίσεις. Η επιρροή της βαθμονόμησης στα αποτελέσματα προσομοίωσης του βρωμιδίου δίνεται στο σχήμα 3, αν και το SIMULAT υπολόγισε μόνο τις μικρές διαφορές μεταξύ της υπολογισμένης συγκέντρωσης βρωμιδίων πριν και μετά τη βαθμονόμηση. Το βάθος του μέγιστου άκρου περιγράφηκε καλύτερα με το βαθμολογημένο πρότυπο, αλλά η μετρημένη διατήρηση του βρωμιδίου στο ανώτερο στρώμα χώματος δε θα μπορούσε να υπολογιστεί καθόλου. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί από την πρότυπη υπόθεση ότι το βρωμίδιο ενέργησε ως ιδανικός ανιχνευτής χωρίς προσρόφηση. Επιπλέον, η λήψη ρίζας του βρωμιδίου παραμελήθηκε. Η τελευταία διαδικασία θα μπορούσε να εξηγήσει την διατήρηση του βρωμιδίου στο ανώτερο χώμα.



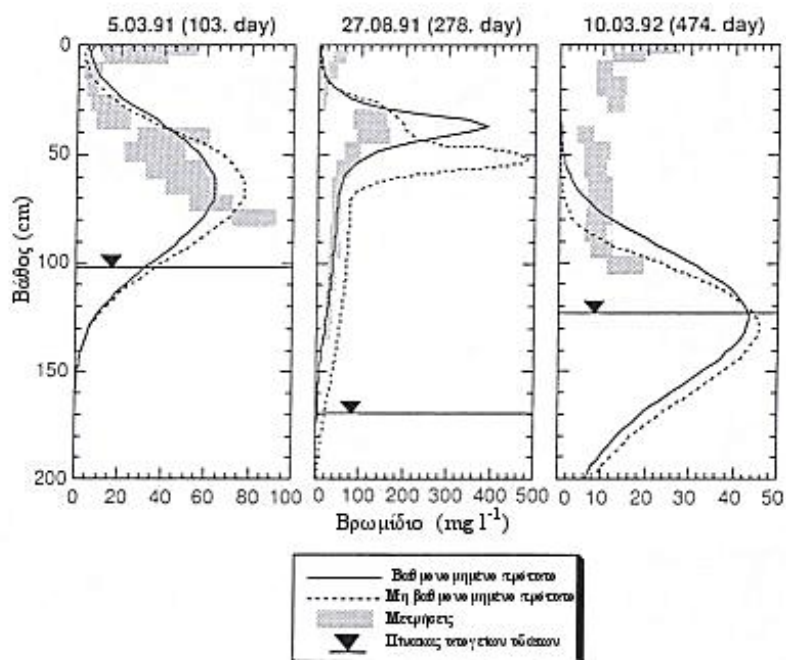
Σχήμα 2

Συγκέντρωση του Pendimethalin στο χώμα κατά τη διάρκεια της πειραματικής περιόδου 1993/1994 στο Weiherbach

Προκειμένου να παρουσιαστούν τόσο οι χαμηλές όσο και οι υψηλές συγκεντρώσεις, τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στα διαγράμματα χρησιμοποιώντας μια λογαριθμική κλίμακα. Η υποβάθμιση αυτού του ζιζανιοκτόνου υποεκτιμήθηκε, αλλά η μεταφορά του υπερεκτιμήθηκε από το SIMULAT (σχήμα 4). Ο συντελεστής προσρόφησης που προέρχεται από τα εργαστηριακά πειράματα φάνηκε να είναι υψηλός για αυτό το αμμώδες χώμα. Η εκτίμηση των

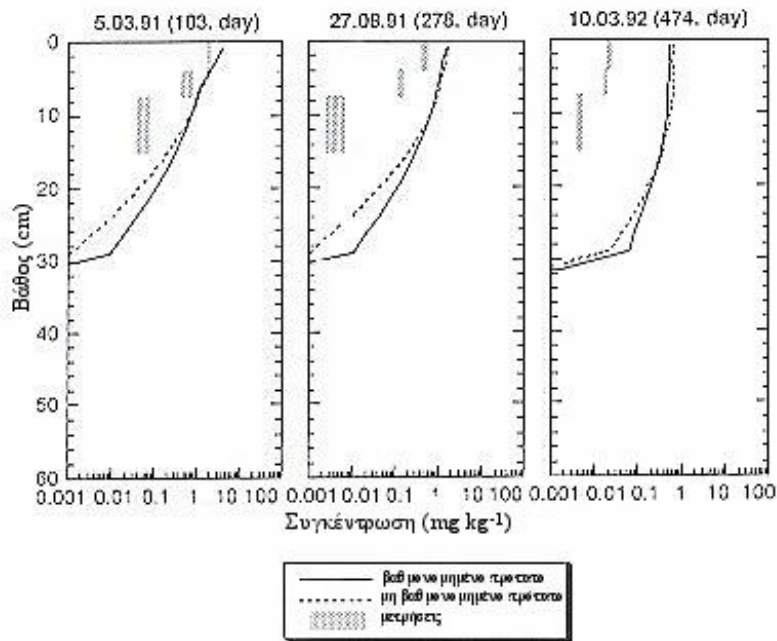
παραμέτρων υποβάθμισης βασίζεται μόνο σε μερικές μελέτες επώασης. Μόνο δύο θερμοκρασίες και μια περιεκτικότητα σε εδαφολογική υγρασία εξετάστηκαν στα πειράματα υποβάθμισης με το ανώτερο χώμα.

Η μεταφορά του bentazone μόνο εν μέρει αναπαρήχθη από το πρότυπο. Εντούτοις, οι διαφορές μεταξύ της βαθμονομημένης και της μη βαθμονομημένης έκδοσης ήταν μικρές (σχήμα 5). Επομένως, η χειρότερη πρόβλεψη για το αποτέλεσμα του bentazone οφείλεται στην προσρόφηση και την υποβάθμιση και όχι στη μεταφορά.



Σ χ ή μ α 3

Εξομοιωμένη και μετρημένη συγκέντρωση βρωμιδίων του χώματος στο Vredepeel. Η γκριζα περιοχή δείχνει τις μετρημένες τιμές ± τη σταθερή απόκλιση



Σ χ ή μ α 4

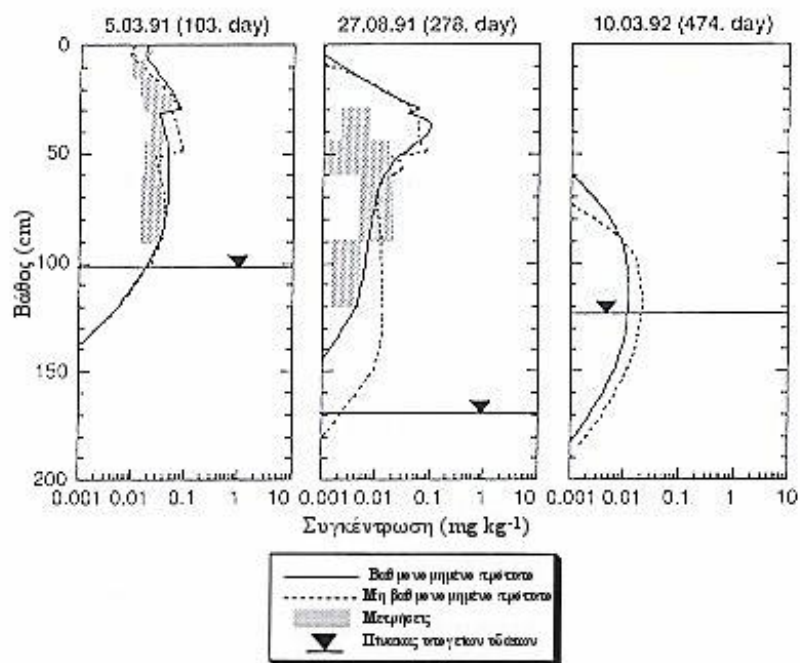
Μετρημένη και προβλεφθείσα συγκέντρωση του ethoprophos στο χώμα στην περιοχή Vredepeel (λογαριθμική κλίμακα). Η γκριζα περιοχή δείχνει τις μετρημένες τιμές ± τη σταθερή απόκλιση

11-4.3 *Brimstone*

Οι μεταβλητές παραγωγής που έπρεπε να εξομοιωθούν για το χώμα του Brimstone διαφέρουν από όλα τα άλλα πειράματα: πρέπει να υπολογιστούν ο πίνακας υπόγειων νερών και η συγκέντρωση των ζιζανιοκτόνων στον αγωγό ροής. Το πρότυπο πρόβλεψε το επίπεδο υπόγειων νερών με ικανοποιητικό τρόπο. Επιπλέον, το πρότυπο ήταν σε θέση να περιγράψει τη ροή, αλλά το χρονικό σχέδιο διαφέρει σημαντικά έναντι των μετρήσεων. Αυτό προκαλείται από την υποτιθέμενη υψηλή υδραυλική αγωγιμότητα (10cm ανά ημέρα), η οποία επέτρεψε μια γρήγορη αλληλεπίδραση μεταξύ της στάθμης του νερού και της ροής των αγωγών.

Η συγκέντρωση isoproturon κατά τη ροή υποτιμήθηκε έντονα από έναν παράγοντα 10-50 επειδή το πρότυπο μακροπόρων δεν ήταν συνδεδεμένο με το πρότυπο των αγωγών κεραμιδιών. Επομένως, το νερό

από τους μακροπόρους δε θα μπορούσε να ρεύσει άμεσα στο σύστημα αποξηράνσεων. Κατ' αρχάς, το νερό πρέπει να διεισδύσει από τους μακροπόρους στην εδαφολογική μήτρα προτού μπορέσει να φθάσει στο σύστημα αποξηράνσεων. Λόγω αυτού, η υψηλή συγκέντρωση των φυτοφαρμάκων, χαρακτηριστική για τα ραγισμένα χώματα, δε θα μπορούσε να εξομοιωθεί. Το SIMULAT υποτίμησε την αποσύνθεση του isoproturon και υπερεκτίμησε την υποβάθμιση του mecoprop στο χώμα όπως φαίνεται στα σχήματα 6 και 7. Οι πληροφορίες σχετικά με την αποκτηθείσα στο εργαστήριο υποβάθμιση φάνηκαν να είναι ανεπαρκείς για τον υπολογισμό των παραμέτρων προσρόφησης και υποβάθμισης.

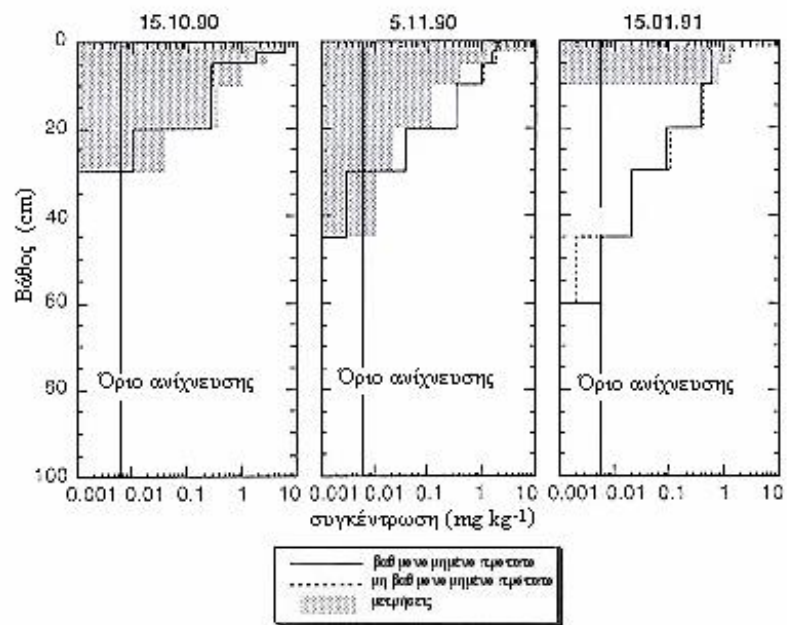


Μετρημένη και προβλεφθείσα συγκέντρωση του bentazone στο χώμα του Vredepeel (λογαριθμική κλίμακα).

Η γκριζα περιοχή δείχνει τις μετρημένες τιμές ± τη σταθερή απόκλιση.

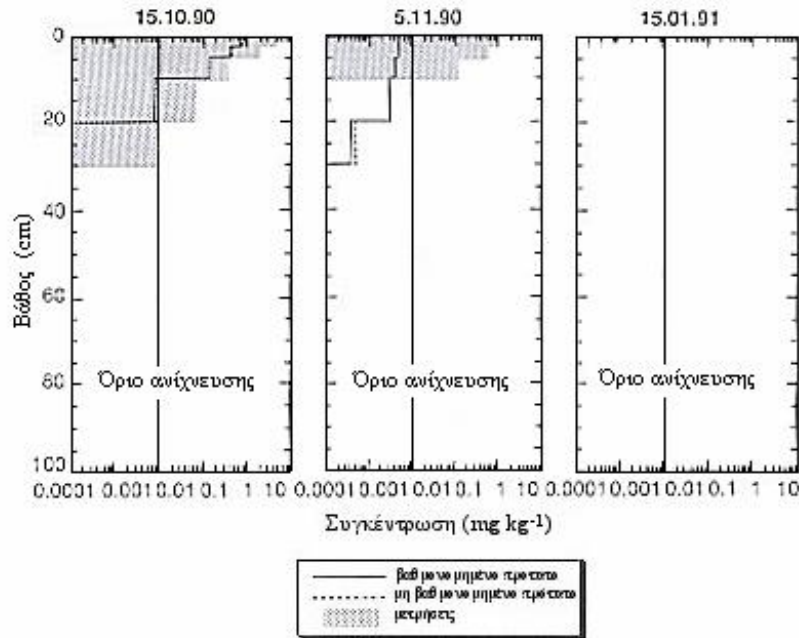
11-4.4 *Tor Mancina*

Εδώ συζητούνται μόνο τα αποτελέσματα της προσομοίωσης του συστήματος άρδευσης lysimeter 1. Μια λεπτομερής περιγραφή των αποτελεσμάτων προσομοίωσης και των συστημάτων άρδευσης δίνεται από το Francaviglia και τους συνεργάτες του (2000).



Σ χ ή μ α 6

Συγκέντρωση του isoproturon στο χώμα όπως μετρήθηκε στο Brimstone σε σύγκριση με την πρόβλεψη (λογαριθμική κλίμακα).



Σχήμα 7

Μετρημένη και προβλεφθείσα συγκέντρωση του mecorpor στο χώμα του Brimstone, παρουσιασμένη σε λογαριθμική κλίμακα.

Η δυναμική ύδατος και διαλυτής ουσίας των λυσίμετρων δεν περιγράφηκε καλά από το πρότυπο. Ο όγκος ύδατος διήθησης και η μάζα του βρωμιδίου υποτιμήθηκαν στα δύο πρώτα έτη και υπερεκτιμήθηκαν έντονα στον τελευταίο χρόνο. Τα σχήματα 8 και 9 παρουσιάζουν τις μετρήσεις και τις προσομοιώσεις για μία περίοδο τριών ετών. Η ανακριβής πρόβλεψη του διυλισμένου όγκου ύδατος απεικονίστηκε άμεσα στη φτωχή προσομοίωση της συγκέντρωσης βρωμιδίων στην αλίσίβα.

Το πρότυπο θα μπορούσε να προβλέψει την εμφάνιση του metolachlor στη διήθηση. Οι προσομοιωμένες συγκεντρώσεις ήταν μέσα στη σειρά των μετρήσεων εκτός από την αρχή όπου το SIMULAT υπερεκτίμησε τη συγκέντρωση. Επιπλέον, ο πρότυπος υπολογισμός δεν παρουσίασε το ίδιο χρονικό σχέδιο των συγκεντρώσεων metolachlor στην αλίσίβα. Ένας από τους λόγους για τους οποίους το SIMULAT

απέτυχε για να εξομοιώσει σωστά αυτό το πείραμα μπορεί να είναι το ότι οι εδαφολογικές ιδιότητες αλλάζουν με το χρόνο μέσα στα λυσίμετρα. Ενώ στην αρχή του πειράματος φαίνεται ότι εμφανίστηκε προνομιακή ροή, αυτό δεν μπορούσε να παρατηρηθεί στο τέλος. Τα αποτελέσματα προσομοίωσης απεικονίζουν την έλλειψη πληροφοριών σχετικά με τη ροή του νερού και τις αρχικές συνθήκες στα λυσίμετρα. Καμία αρχική περιεκτικότητα σε νερό και μόνο λίγες μετρήσεις της διατήρησης και της αγωγιμότητας ύδατος ήταν διαθέσιμες. Δεν ήταν δυνατό να βαθμονομηθεί ικανοποιητικά το SIMULAT χωρίς συμπληρωματικές πληροφορίες.

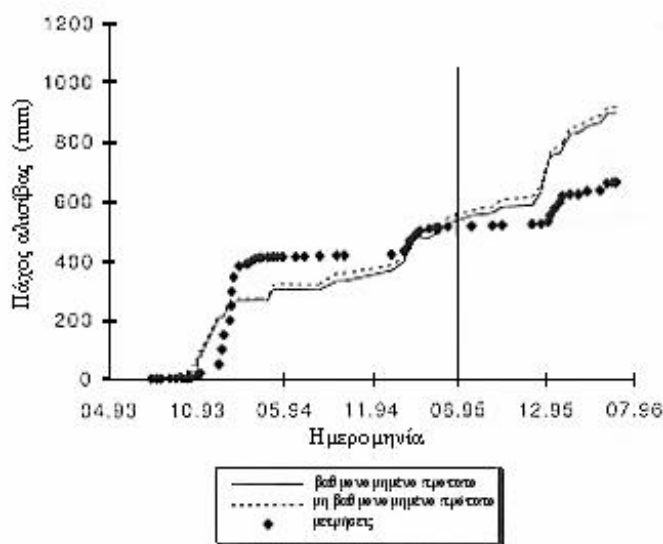
Ήταν δυνατό να χρησιμοποιηθεί το SIMULAT για την προσομοίωση και των τεσσάρων συνόλων στοιχείων. Η επιλογή χαμηλότερων όρων και υποπροτύπων, π.χ. μακροπόρων ή ροής αγωγών επέτρεψαν την εξομοίωση ενός ευρέως φάσματος καταστάσεων εργαστηρίου και τομέων.

Τα αποτελέσματα προσομοίωσης της περιεκτικότητας σε νερό και βρωμίδα μετά τη βαθμονόμηση (Weiherbach, Vredepeel) έδειξαν ότι το πρότυπο μεταφοράς ύδατος στο SIMULAT ήταν σε θέση να αναπαραγάγει την υδραυλική συμπεριφορά στα χώματα. Τα προβλήματα εμφανίστηκαν κατά την πρόβλεψη της μεταφοράς ύδατος στα ραγισμένα χώματα στο Brimstone και την Tor Mancina. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το SIMULAT δεν αναπτύχθηκε για τέτοια χώματα.

Τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων έδειξαν ότι δεν ήταν δυνατό να προβλεφθεί η δυναμική των φυτοφαρμάκων σε όλες τις περιπτώσεις. Αλλά πρέπει να λαμβάνουμε υπόψη ότι, σύμφωνα με την προτεινόμενη διαδικασία, οι παράμετροι προσρόφησης καθώς επίσης και υποβάθμισης δεν βαθμονομήθηκαν σε αυτήν την μελέτη.

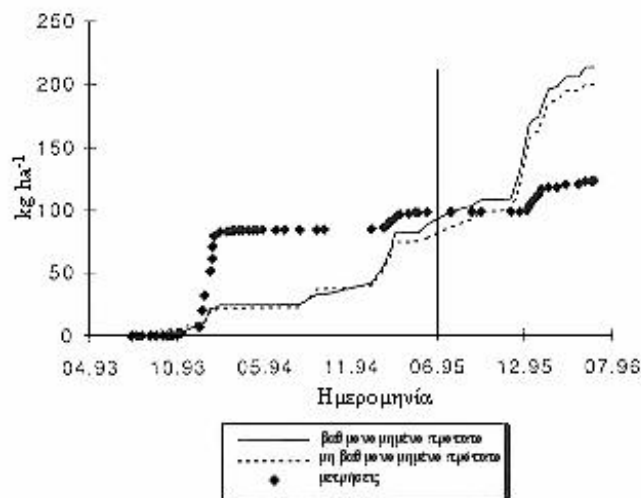
Το γεγονός ότι τα αποτελέσματα προσομοίωσης παρέκκλιναν από τις μετρήσεις ζιζανιοκτόνου θα μπορούσε να έχει τους ακόλουθους

λόγους. Η άμεση μεταφορά των παραμέτρων που αποκτήθηκαν από τα πειράματα επώασης και προσρόφησης στο εργαστήριο ή σε υπαίθριους χώρους είναι συχνά δύσκολη (Rao κ.α., 1993). Επιπλέον, η βάση δεδομένων για την εκτίμηση των παραμέτρων υποβάθμισης ήταν επίσης μικρή σε μερικές περιπτώσεις για τη λήψη αξιόπιστων παραμέτρων. Ένα άλλο γεγονός θα μπορούσε να έχει μεγάλη επιρροή στην ποιότητα του αποτελέσματος προσομοίωσης: η εμπειρία των χρηστών (Botterweg, 1995). Ο χειρισμός ενός τέτοιου σύνθετου προτύπου όπως το SIMULAT χρειάζεται μεγάλη κατάρτιση λόγω των πολλών διαθέσιμων παραμέτρων και υποπροτύπων. Έτσι δεν είναι συχνά δυνατό να διακρίνει κανείς μεταξύ της πρότυπων ποιότητας και της εμπειρίας των χρηστών.



Σ χ ή μ α 8

Αθροιστική αλίσβια από ένα λυσίμετρο στην Tor Mancina. Η όλη περίοδος διαιρείται σε μια φάση βαθμονόμησης και μια φάση επικύρωσης που χωρίζονται από μια κάθετη γραμμή.



Σ χ ή μ α 9

Άθροισμα διηθημένου σε σχέση με το προβλεπόμενο βρωμίδιο. Η όλη περίοδος διαιρείται σε μια φάση βαθμονόμησης και μια φάση επικύρωσης που χωρίζονται από μια κάθετη γραμμή.

11-5 Συμπεράσματα

Το SIMULAT ήταν ένα κατάλληλο εργαλείο για την πρόβλεψη της μεταφοράς του ύδατος και της διαλυτής ουσίας στα χώματα. Με τη χρήση αξιόπιστων παραμέτρων προσρόφησης και υποβάθμισης είναι επίσης δυνατό να εξομοιωθεί η συμπεριφορά των φυτοφαρμάκων στα περισσότερα χώματα.

Προκειμένου να συγκριθούν διαφορετικά πρότυπα προσομοίωσης είναι χρήσιμες ακριβώς καθορισμένες παράμετροι εισαγωγής (Gottesburen κ.α., 2000). Διαφορετικά η επίδραση της μεμονωμένης επιρροής του χρήστη στα αποτελέσματα προσομοίωσης θα μπορούσε να είναι μεγάλη, με συνέπεια να γίνονται λάθη ή παρερμηνείες κατά τη διάρκεια της διαδικασίας εκτίμησης.

Η μεταφορά των πληροφοριών αποκτηθείσα από τις εργαστηριακές μελέτες σε συνθήκες της υπαίθρου πρέπει να βελτιωθεί. Μια προσέγγιση θα μπορούσε να είναι ένα νέο σχέδιο εργαστηριακών μελετών, π.χ. η χρήση μικρών λυσιμέτρων ή μελετών επώασης υπό μεταβλητή θερμοκρασία και εδαφολογική υγρασία.