

ΑΝΩΤΑΤΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΠΑΤΡΑΣ
ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΙΑΣ

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

“ΜΕΘΟΔΟΙ ΒΙΟΛΟΓΙΚΗΣ ΑΠΟΘΕΡΑΠΕΙΑΣ ΚΑΙ
ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΜΟΛΥΣΜΕΝΩΝ ΕΔΑΦΩΝ ΑΠΟ
ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ”



ΑΡΓΥΡΗΣ Α. ΚΑΡΒΟΥΝΤΖΗΣ

ΕΙΣΗΓΗΤΡΙΑ: ΔΡ ΠΑΓΩΝΑ ΜΑΡΙΑ ΘΕΟΔΩΡΟΠΟΥΛΟΥ

ΠΑΤΡΑ 2005



ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Εισαγωγή.....	σελ. 3
1. Γενικές έννοιες.....	σελ. 5
2. Ενισχυμένη βιοδιάσπαση μολυσμένου χώματος με τη χρήση φρεατίων εξαγωγής ατμού.....	σελ. 10
3. Ενισχυμένη βιοδιάσπαση του βαρέως πετρελαίου μηχανών στο χώμα από το μηχανοστάσιο συντήρησης σιδηροδρόμου: επείδηξη σε πραγματικές συνθήκες...σελ.	23
4. Βιοθεραπεία του μολυσμένου χώματος από καύσιμα πετρελαίου σε έναν πρώην σιδηροδρομικό σταθμό ανεφοδιασμού καυσίμων.....σελ.	41
5. Βιοθεραπεία μολυσμένου χώματος και τούντρας από καύσιμα πετρελαίου σε ένα αρκτικό περιβάλλον.....σελ.	55
Παράρτημα.....	σελ. 79
Αναφορές.....	σελ. 97

Εισαγωγή

Για τα πρώτα εκατό χρόνια της ύπαρξής της, η βιομηχανία του σιδηροδρόμου χρησιμοποιούσε ως κινητήρια δύναμη της την ατμομηχανή. Η αρχική πηγή ενέργειας για αυτές τις ατμομηχανές ήταν το ξύλο. Ωστόσο, το ξύλο αντικαταστάθηκε γρήγορα από τον άνθρακα λόγω της υψηλότερης θερμικής αποδοτικότητας του, που οδήγησε σε μεγαλύτερη ισχύ και οικονομία. Ο άνθρακας τροφοδότησε την ατμομηχανή μέχρι την δεκαετία του '40, όταν η τεχνολογία diesel αποδείχθηκε να είναι μια αποδοτικότερη μορφή ενέργειας. Το πόσο αποδοτικότερη ήταν, μπορεί να κριθεί από την ταχύτητα με την οποία οι αμερικανικοί σιδηρόδρομοι έκαναν αυτή τη μετάβαση. Από το 1945 έως το 1955, το ποσοστό των τραινών που χρησιμοποιούσε diesel αυξήθηκε από 10% σε 70%, και μέχρι το τέλος της δεκαετίας κανένας σημαντικός αμερικανικός σιδηρόδρομος δεν είχε τις ατμομηχανές σε κανονική υπηρεσία. Παράλληλα, οι εγκαταστάσεις που απαιτήθηκαν για την χρήση των diesels ήταν απόλυτα διαφορετικές από αυτές για τον ατμό, έτσι έπρεπε και αυτές να αντικατασταθούν. Από τότε, η αναζήτηση για αποδοτικότερες μηχανές έχει συνεχίσει αδιάπτωτα δεδομένου ότι οι σύγχρονες μηχανές diesel εξελίσσονται ιδιαίτερα και είναι αρκετά αποδοτικότερες από την άποψη της κατανάλωσης καυσίμων και της παραγωγής.

Αυτή η μετάβαση από τον ατμό στο diesel δεν ήταν χωρίς περιβαλλοντικές συνέπειες. Αφ' ενός το diesel παράγει λιγότερες αερομεταφερόμενες ουσίες από τις ατμομηχανές. Αφ' ετέρου, τα κύρια υλικά που χρησιμοποιούνται για τις ατμομηχανές είναι άνθρακας και νερό, και κανένα από αυτά τα δύο δεν δημιουργεί περιβαλλοντικό πρόβλημα. Αν και το diesel δεν περιέχει υψηλές συγκεντρώσεις τοξικών ή υδροδιαλυτών ουσιών, ωστόσο είναι ένα υγρό και επομένως δυσκολότερο στο να αποθηκευτεί και να καθαριστεί σε σχέση με τον άνθρακα. Έτσι, την προηγούμενη δεκαετία οι περιβαλλοντικές συνέπειες άρχισαν να γίνονται όλο και πιο εμφανείς. Κατά τη διάρκεια των περασμένων ετών, αρκετές εγκαταστάσεις σιδηροδρόμου είχαν ήδη μολυνθεί με διάφορες ποσότητες καυσίμων diesel.

Η βιομηχανία σιδηροδρόμου αναγνωρίζει ότι εάν αυτές οι διαρροές θέτουν σε κίνδυνο την ανθρώπινη ή περιβαλλοντική υγεία, τότε οι προσπάθειες πρέπει να κατευθυνθούν προς την ελαχιστοποίηση αυτού του αντίκτυπου. Στο παρελθόν, το μεγαλύτερο μέρος της προσοχής της ακαδημαϊκής κοινότητας για την εδαφολογική επανόρθωση έχει επικεντρωθεί στη βενζίνη, λόγω του πιο διαδεδομένου αντίκτυπού της. Λόγω της διαφορετικής σύνθεσής του, το diesel θα θέσει

γενικά έναν χαμηλότερο κίνδυνο. Επιπλέον, οι προσεγγίσεις στην επανόρθωση, τον έλεγχο, και την ανάλυση των μολυσμένων περιοχών θα διαφέρουν επίσης. Επειδή η εργασία που έχουν δημοσιευθεί σχετικά με την μόλυνση από καύσιμα πετρελαίου και την εδαφολογική αποκατάσταση είναι σαφώς λιγότερες, αυτές οι διαφορές είναι συχνά δυσκατανόητες. Συνεπώς, οι κανονισμοί και οι προδιαγραφές καθαρισμού των μολυσμένων περιοχών απαιτούν συχνά τη χρήση ορισμένων προσεγγίσεων για τη διαδικασία αποκατάστασης

Η εργασία που ακολουθεί παρέχει πληροφορίες για την ανάπτυξη λύσεων στα ζητήματα που αφορούν καύσιμα πετρελαίου, όπως τη χρήση διάφορων διαδικασιών για τον προσδιορισμό των μολυσματικών παραγόντων, την λειτουργία της βιοθεραπείας ή έναν συνδυασμό φυσικής και βιολογικής επεξεργασίας για τα μολυσμένα χώματα, και τα προβλήματα και λύσεις αποκατάστασης που εμφανίζονται σε δύσκολες περιοχές. Η έρευνα πρέπει να συνεχίσει να επεκτείνει και να βελτιώνει την κατανόησή μας για το μέγεθος του κινδύνου που συνδέεται με τις διαρροές καυσίμων diesel, έτσι ώστε να μπορούμε να διαθέσουμε τους πόρους αποτελεσματικότερα για να ελαχιστοποιήσουμε τον κίνδυνο λόγω των διαρροών καυσίμων diesel στο περιβάλλον.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Γενικές έννοιες

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η μόλυνση χώματος και υπόγειων νερών προκύπτει συνήθως από τις διαρροές ή τις απορρίψεις των χημικών ουσιών επάνω στην επιφάνεια της γης ή από τις υπόγειες διαρροές δεξαμενών αποθήκευσης. Οι πιο κοινές χημικές ουσίες που περιλαμβάνονται σε τέτοιες διαρροές είναι προϊόντα καυσίμων πετρελαίου. Υπό κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης, αυτά τα προϊόντα εμφανίζονται ως υγρά (υγρή φάση). Επειδή οι ενώσεις σε αυτά τα καύσιμα έχουν χαμηλά σημεία βρασμού, μπορούν επίσης να εμφανιστούν ως ατμοί (αέρια φάση). Επειδή πολλές οργανικές ενώσεις που περιλαμβάνονται στα προϊόντα καυσίμων υδρογονανθράκων είναι διαλυτές στο νερό, μπορούν επίσης να εμφανιστούν σε υδατοδιαλυτή κατάσταση (υδατική φάση). Εντούτοις, η διαλυτότητα αυτών των ενώσεων είναι περιορισμένη. Εάν ένα σημαντικό ποσό υδρογονάνθρακα έρθει σε επαφή με το νερό, θα διαλυθεί μόνο ένα μέρος. Το υπόλοιπο θα παραμείνει ως ξεχωριστό υγρό, σε επαφή με το νερό αλλά όχι αναμεμειγμένο με αυτό. Το χωριστό αυτό υγρό αναφέρεται ως NAPL. Εάν το NAPL έχει μια υψηλότερη πυκνότητα από το νερό (π.χ., οι περισσότεροι χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες), αναφέρεται κι αυτό ως πυκνό DNAPL. Ομοίως, LNAPL όπως η βενζίνη, το diesel, τα καύσιμα αεριωθούμενων κ.λπ., συνίστανται από ενώσεις ελαφρύτερες από το νερό.

Η απομάκρυνση των καυσίμων υδρογονανθράκων που επιπλέουν στη επιφάνεια του νερού ή που διατηρούνται στην ακόρεστη ζώνη (ζώνη vadose) επάνω από την επιφάνεια του νερού, έχει πραγματοποιηθεί με ποικίλες μεθόδους

ΥΔΡΟΛΟΓΙΚΕΣ ΖΩΝΕΣ ΤΗΣ ΥΠΟ-ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ

Το υπέδαφος μπορεί να χαρακτηριστεί από δύο κύριες υδρολογικές ζώνες: την ακόρεστη ζώνη (επίσης αποκαλούμενη ως ζώνη vadose), και την κεκορεσμένη ζώνη. Η ακόρεστη ζώνη αναφέρεται στην περιοχή μέσα και κάτω από την επιφάνεια της γης, όπου τα κενά διαστήματα

μεταξύ των εδαφολογικών κόκκων ή των ρωγμών των πετρωμάτων δεν γεμίζουν εξ ολοκλήρου με νερό. Η ακόρεστη ζώνη είναι σπάνια απολύτως ξηρά, επειδή το νερό βρίσκεται σχεδόν πάντα υπό μορφή σταγονιδίων υγρασίας και υδάτινων φιλμ στα κενά (πόρους) που βρίσκονται στο χώμα και τους βράχους. Παρόλο που αυτά τα κενά δεν γεμίζουν εξ ολοκλήρου με νερό (το υπόλοιπο του διαστήματος γεμίζει με τον αέρα), ένα φρέαρ εγκατεστημένο στην ακόρεστη ζώνη δεν θα παρήγαγε νερό. Στην πραγματικότητα, η υγρασία στην ακόρεστη ζώνη παραμένει παγιδευμένη στο χώμα ή το βράχο με τον ίδιο τρόπο που μια στήλη ύδατος που τοποθετείται στην επιφάνεια ενός πορώδους υλικού, απορροφάται από αυτήν. Η "προσρόφηση" ή "η αναρρόφηση" είναι το αποτέλεσμα της τριχοειδούς δράσης.

Σε αντίθεση με την ακόρεστη ζώνη, η κεκορεσμένη ζώνη είναι η περιοχή κάτω από την επίγεια επιφάνεια όπου τα κενά διαστήματα μεταξύ των εδαφολογικών μορίων ή οι ρωγμές των πετρωμάτων είναι διαποτισμένα ή εξ ολοκλήρου γεμισμένα με νερό. Το ανώτερο μέρος της κεκορεσμένης ζώνης, καλούμενο ως ζώνη τριχοειδών, είναι μια λεπτή ζώνη όπου τα κενά είναι διαποτισμένα με το ύδωρ που παγιδεύεται από την τριχοειδή δύναμη. Το πάχος αυτής της ζώνης εξαρτάται από την κατανομή του μεγέθους των πόρων και κόκκων του εδάφους στο δίκτυο των υδροφόρων στρωμάτων. Το αμμοχάλικο και ο ρωγματώδης βράχος έχουν γενικά μικρές έως ανύπαρκτες ζώνες τριχοειδών, η άμμος έχει μέχρι αρκετές ίντσες πάχους, και οι άργιλοι έχουν τη ζώνη τριχοειδών πολύ παχύτερη. Κάτω από τη ζώνη τριχοειδών, το νερό στο κενό διάστημα είναι ελεύθερο να ρεύσει. Επομένως, εάν εγκατασταθεί ένα πηγάδι στη κεκορεσμένη ζώνη, το ύδωρ θα ρεύσει σε αυτό από κάτω από το τριχοειδές περιθώριο. Η κορυφή της υδάτινης στήλης σε έναν τέτοιο υποθετικό φρέαρ αναφέρεται ως στάθμη νερού και θεωρείται συνήθως ότι αντιπροσωπεύει την κορυφή της ζώνης. Εντούτοις, η κορυφή της διαποτισμένης ζώνης αντιστοιχεί πραγματικά στην κορυφή του τριχοειδούς περιθωρίου που βρίσκεται επάνω από τη στάθμη νερού.

ΒΑΣΙΚΕΣ ΕΝΝΟΙΕΣ ΤΗΣ ΜΕΤΑΝΑΣΤΕΥΣΗΣ ΜΟΛΥΣΜΑΤΙΚΩΝ ΠΑΡΑΓΟΝΤΩΝ

Για τα χαρακτηριστικά προϊόντα υδρογονανθράκων, η μετανάστευση μετά από μία διαρροή μπορεί να χαρακτηριστεί από τρεις διαδοχικές διαδικασίες: (1) διήθηση μέσω της ακόρεστης

ζώνης, (2) παρείσφρηση και διάδοση επάνω στη διαποτισμένη ζώνη, και (3) τη διάλυση στη διαποτισμένη ζώνη.

Ανάλογα με το βάθος της στάθμης νερού κάτω από την περιοχή διαρροής, τον όγκο διαρροής, τη φύση των κάτω από την επιφάνεια υλικών, και το ιξώδες του προϊόντος υδρογονανθράκων, η μόλυνση μπορεί γρήγορα να φθάσει στη διαποτισμένη ζώνη. Εάν η στάθμη νερού εμφανίζεται σε μεγάλο βάθος κάτω από την περιοχή διαρροής ή/ και ο όγκος διαρροής είναι χαμηλός, οι υδρογονάνθρακες μπορούν να παγιδευτούν στην ακόρεστη ζώνη πριν φθάσουν στη στάθμη νερού.

Table 1.1. Residual Hydrocarbon Concentrations (gallons of hydrocarbons per cubic foot of soil)

Soil Type	Hydrocarbons		
	Gasoline	Middle Distillates	Fuel Oils
Gravel	0.02	0.04	0.07
Coarse Sand	0.06	0.10	0.22
Fine Sand/Silt	0.15	0.30	0.60

Source: American Petroleum Institute.¹

ΜΟΛΥΝΣΗ ΤΗΣ ΑΚΟΡΕΣΤΗΣ ΖΩΝΗΣ

Ένα οργανικό υγρό που απελευθερώνεται στην ακόρεστη ζώνη σε επαρκή ποσότητα για να διαποτίσει το χώμα (για να γεμίσει όλους τους ανοιχτούς χώρους μεταξύ των εδαφολογικών μορίων) τείνει να βυθιστεί προς τη στάθμη νερού από τη βαρύτητα, ανεξάρτητα από την πυκνότητά του. Το υγρό ακολουθεί τις ζώνες της υψηλότερης διαπερατότητας και τείνει να διαδοθεί πλευρικά επάνω από τα λιγότερο-διαπερατά στρώματα. Δεδομένου ότι το υγρό μεταναστεύει μέσω της ακόρεστης ζώνης, κάποια ποσότητα από αυτά παγιδεύεται από την τριχοειδή δύναμη στους εδαφολογικούς πόρους. Το ποσό υγρού που παραμένει αναφέρεται ως κορεσμένο ίζημα και εκφράζεται γενικά ως ποσοστό επί τοις εκατό του κενού μέρους του χώματος που καταλαμβάνεται από το υγρό. Το κορεσμένο ίζημα αυξάνεται γενικά όσο μειώνεται το μέγεθος της μάζας πετρωμάτων και πόρων. Ο πίνακας 1.1 απαριθμεί το μέσο ποσό διάφορων υδρογονανθράκων που μπορούν να κατακρατηθούν από τους διαφορετικούς τύπους ιζημάτων.

Δεδομένου ότι το προϊόν υδρογονανθράκων μεταναστεύει προς τα κάτω μέσω της ακόρεστης

ζώνης, μερική ποσότητα από αυτό μπορεί να εξατμιστεί και να διαμορφώσει έναν ατμό γύρω από τον υγρό πυρήνα. Εάν όλα τα υγρά υπολείμματα παγιδεύονται στο χώμα ως μάζα κορεσμού και δεν φθάνουν στη στάθμη νερού (όπως είναι κοινό με μια μικρή διαρροή), οι ατμοί μπορούν να συνεχίσουν να μεταναστεύουν και να διαλύονται στα υπόγεια νερά, μολύνοντας τα. Επιπλέον, η επανατροφοδότηση μπορεί να διαλύσει τις υπόλοιπες οργανικές ουσίες και να διηθηθεί στη στάθμη νερού.

Η μακροχρόνια διάρκεια καθαρισμού πολλών προγραμμάτων επανόρθωσης και επεξεργασίας υπόγειων νερών έχει χρεωθεί, εν μέρει, την αποτυχία να αφαιρέσει τους υπολειμματικά διαποτισμένους υδρογονάνθρακες από τη ζώνη vadose. Τα συχνά διορθωτικά μέτρα για τα μολυσμένα χώματα περιλαμβάνουν την ανασκαφή και εξωτερική εναπόθεση, την ανασκαφή και επί-τόπου επανόρθωση, και τις κανονικές προσεγγίσεις όπως την εξαγωγή ατμού. Η ανασκαφή και η εξωτερική εναπόθεση είναι μια 'αγαπημένη' τεχνική όταν η μόλυνση είναι 'ρηχή' και αποτελείται από diesel ή καύσιμα αεριοθούμενων. Οι πιο πρόσφατες έρευνες έχουν τεκμηριώσει τη δυνατότητα των φρεατίων διεξόδων ατμού να υποβιβάσουν βιολογικά αυτά τα προϊόντα καυσίμων χαμηλής αστάθειας.

ΜΑΖΑ Η ΟΓΚΟΣ ΤΩΝ ΚΑΥΣΙΜΩΝ ΠΡΟΣ ΘΕΡΑΠΕΙΑ

Ένας σημαντικός παράγοντας στον καθορισμό του κόστους και της αποδοτικότητας της επανόρθωσης των υδρογονανθράκων είναι η μάζα των οργανικών ενώσεων του υπεδάφους. Ο στόχος της αρχικής έρευνας των περιοχών πρέπει να είναι το να καθοριστεί η μάζα των μολυσματικών παραγόντων που προσροφόνται στο χώμα στη ζώνη vadose και η μάζα του μολυσματικού παράγοντα που επιπλέει στην επιφάνεια του νερού. Τα εδαφολογικά δείγματα πρέπει να συλλέγονται έτσι ώστε να προσδιορίζουν ικανοποιητικά τα στοιχεία από τα οποία μπορούν να γίνουν οι κατάλληλοι υπολογισμοί. Η συνολική μάζα των υδρογονανθράκων στο υπέδαφος είναι αναγκαία για να υπολογισθεί η αποδοτικότητα και η διάρκεια ενός καθαρισμού και για να καθορίσει τον τύπο και το μέγεθος του εξοπλισμού που απαιτείται για την επεξεργασία του ατμού.

Για να υπολογιστεί η μάζα των υδρογονανθράκων στο χώμα, απαιτείται η γνώση της συγκέντρωσης των μολυσματικών παραγόντων και η πυκνότητα του χώματος. Υπάρχουν

αρκετές εικασίες για τις πηγές λάθους στον υπολογισμό της μάζας των μολυσματικών παραγόντων. Μια κοινή πηγή λάθους προκύπτει από τη δυσκολία παρατήρησης ενός αντιπροσωπευτικού εδαφολογικού δείγματος και την έλλειψη δυνατότητας αναπαραγωγής της οργανικής ανάλυσης των χωμάτων. Διάφοροι ερευνητές έχουν χρησιμοποιήσει τους χάρτες περιγράμματος της συγκέντρωσης μολυσματικών παραγόντων για να υπολογίσουν τη μάζα του μολυσματικού παράγοντα στο χώμα. Η περιοχή μεταξύ των διαδοχικών περιγραμμάτων υποτίθεται ότι αντιπροσωπεύει την περιοχή του υλικού σε μια συγκέντρωση ίση με το μέσο όρο των διαδοχικών περιγραμμάτων. Η ακόλουθη εξίσωση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να υπολογίσει τη μάζα μολυσματικών παραγόντων:

$$M_t = Y_s \sum_{i=1}^L A_i B C_i \times 0,000006$$

όπου:

A_i = περιοχή μεταξύ των περιγραμμάτων συγκέντρωσης

B = επιλεγμένο βάθος

C_i = μέσος όρος της οριοθέτησης των περιγραμμάτων συγκέντρωσης για την περιοχή i (mg/kg)

Y_s = βάρος μονάδων του χώματος

L = αριθμός τμημάτων περιοχής που αθροίζονται

M_t = συνολική μάζα σε όλα τα τμήματα (lb)

0.000006 = παράγοντας μετατροπής.

Εφόσον γίνει γνωστή η μάζα των υδρογονανθράκων, μπορούν να αναπτυχθούν εναλλακτικές στρατηγικές επανόρθωσης και μπορούν να υπολογιστούν οι δαπάνες και οι γενικές χρονικές απαιτήσεις για τον καθαρισμό.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

Ενισχυμένη βιοδιάσπαση μολυσμένου χώματος με τη χρήση φρεατίων εξαγωγής ατμού

ΑΠΟΘΕΡΑΠΕΙΑ ΤΟΥ ΥΠΕΔΑΦΟΥΣ

Αρχικά, η επιστήμη της επανόρθωσης του υπεδάφους δεν προχωρούσε γρήγορα λόγω νομικών αγκυλώσεων στα διάφορα κράτη. Οι καθαρισμοί ήταν σπάνιοι και γίνονταν μόνο όταν τα πετρελαιοειδή εμφανίζονταν στα επιφανειακά ύδατα ή επηρεάζονταν υπόγειες εγκαταστάσεις. Οι περισσότερες διαδικασίες καθαρισμού περιελάμβαναν τα φρεάτια, τις τάφρους κτλ και γίνονταν με κάποιο σύστημα άντλησης. Τα συστήματα επανόρθωσης εξελίχθηκαν τελικά έτσι ώστε η άντληση έγινε μια απλή κοινή τεχνική. Οι νέες τεχνικές επανόρθωσης έχουν πολλαπλασιαστεί τα τελευταία χρόνια και έχουν αναπτυχθεί πολλοί νέοι τύποι αντλιών. Στο παρελθόν, η επανόρθωση συνεχιζόταν κανονικά έως ότου δεν ήταν πλέον δυνατή η άντληση των ελεύθερης-φάσης υδρογονανθράκων. Λίγη προσοχή δόθηκε στη διαλυμένη φάση στα υπόγεια νερά ή στους υπόλοιπους υδρογονάνθρακες που κρατήθηκαν σαν κορεσμένο ιζήμα στην ακόρεστη ζώνη vadose. Στις αρχές της δεκαετίας του '80, διάφορες επιχειρήσεις άρχισαν την αποκατάσταση αυτού του κορεσμένου ιζήματος χρησιμοποιώντας τα συστήματα εξαγωγής ατμού. Αυτή η τεχνική έγινε δημοφιλής και είναι μια βάση στην επανόρθωση υδρογονανθράκων από τα μέσα της δεκαετίας του '80. Οι πρώτες προσπάθειες προς την κατεύθυνση αυτή ήταν καθαρά εμπειρικές. Τα φρεάτια εξαγωγής ατμού εγκαταστάθηκαν, και οι ατμοί εξήχθησαν και διοχετεύτηκαν άμεσα στην ατμόσφαιρα. Δεδομένου ότι η εξαγωγή ατμού έγινε δημοφιλέστερη, διάφορες αντιπροσωπείες άρχισαν να εξετάζουν την απαλλαγή των υδρογονανθράκων στην ατμόσφαιρα και άρχισαν την επεξεργασία των ατμών. Την πιο κοινή επεξεργασία αποτέλεσε η προσρόφηση άνθρακα. Τα τελευταία έτη, οι ατμοί έχουν επίσης αντιμετωπιστεί μέσω της αποτέφρωσης καπνών, της καταλυτικής αποτέφρωσης, ή της εσωτερικής καύσης.

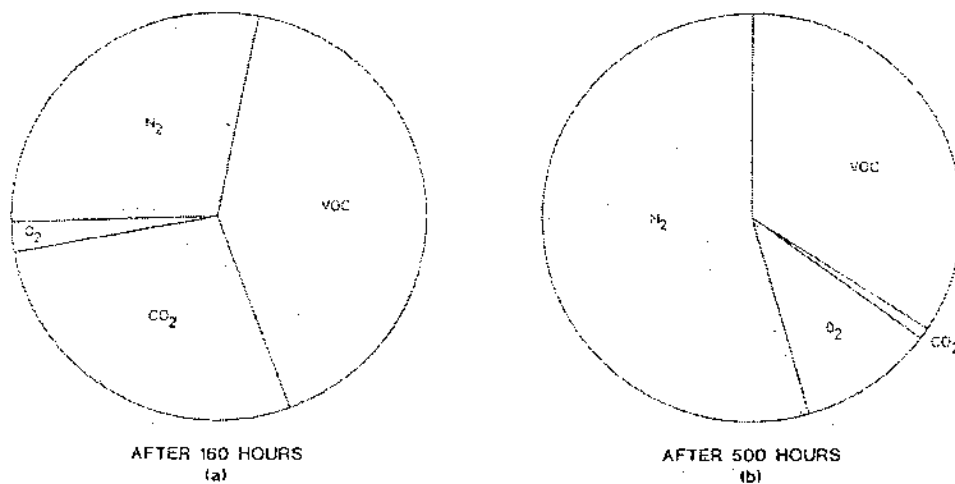


Figure 2.1 Composition of soil vapor extraction emissions.

Αργότερα, δεδομένου ότι η τεχνική εξαγωγής ατμού απέκτησε ευρέως διαδεδομένη χρήση, περισσότερη προσοχή δόθηκε στις θεωρητικές πτυχές της μεθόδου. Οι μέθοδοι αναπτύχθηκαν για να προβλέψουν και την ακτίνα της επιρροής των φρεατίων εξαγωγής ατμού και τη συγκέντρωση των υδρογονανθράκων στο αέριο. Διάφορα εργαστήρια δουλεύουν ανεξάρτητα αναπτύσσοντας προγράμματα υπολογιστών για τον καθορισμό της διάρκειας καθαρισμού. Επιπλέον, σχετικά σεμινάρια έχουν παρουσιαστεί σε ολόκληρη τη χώρα. Εφόσον οι τεχνικές αναπτύχθηκαν, όλο και περισσότερα αναλυτικά στοιχεία συλλέχθηκαν στα λειτουργούντα συστήματα εξαγωγής εδαφολογικού ατμού. Στα μέσα της δεκαετίας του '80, διάφοροι ερευνητές παρατήρησαν ότι η σύνθεση του εξαγόμενου εδαφολογικού ατμού καθόρισε τη σύνθεση των αερίων μετά από αρκετές ώρες ως αρκετές ημέρες λειτουργίας. Το εδαφολογικό αέριο που παραγόταν κατά τη διάρκεια των πρώτων αρκετών ωρών είχε υψηλές συγκεντρώσεις CO₂ ωστόσο αργότερα, το εδαφολογικό αέριο θα είχε τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις του CO₂ και τις υψηλότερες συγκεντρώσεις O₂. Η μετατόπιση στη συγκέντρωση αποδόθηκε στο ότι το εδαφολογικό αέριο που ήταν εμπλουτισμένο με CO₂ εξ αιτίας της βακτηριολογικής διάσπασης των υδρογονανθράκων. Τα σχήματα 2.1 α και 2.1 β δείχνουν την αλλαγή στη σύνθεση του εδαφολογικού αερίου από μια πειραματική δοκιμή εξαγωγής ατμού, που πραγματοποιήθηκε το 1987 επί ενός τόπου που μολύνεται με καύσιμα diesel και ακατέργαστο πετρέλαιο. Τα δείγματα συλλέγονταν για πάνω από 500 ώρες σε μια δοκιμή από 40 έως 100 πόδια κάτω από την επιφάνεια της γης.

Η τεχνολογία εξαγωγής εδαφολογικού ατμού (SVE) είναι βασισμένη στην αρχή ότι οι πτητικές οργανικές ενώσεις ατμοποιούνται σε μια κατάσταση ισορροπίας στα διάκενα που περιβάλλουν τα εδαφολογικά μόρια. Εάν ο αέρας μέσα στους πόρους δεν αντικαθίσταται, αυτές οι ενώσεις παραμένουν παγιδευμένες μέχρι διάλυσης από το νερό ή μέχρι τη φυσική διάχυση ή άλλα φαινόμενα μεταφοράς που λαμβάνουν χώρα. Η διαδικασία SVE δημιουργεί μια μετακίνηση του αέρα μέσω του δικτύου πόρων του εδάφους. Η μετακίνηση αέρα παράγεται από ένα κενό σύστημα που συνδέεται με μια σειρά κάθετων ή οριζόντιων φρεατίων που ολοκληρώνονται στη ζώνη vadose

Η διαδικασία SVE έχει τεκμηριωθεί καλά στα πολυάριθμα προγράμματα. Εντούτοις, η SVE είναι κατάλληλη μόνο όταν ο οργανικός μολυσματικός παράγοντας έχει ένα χαμηλό σημείο βρασμού. Οι μολυσματικοί παράγοντες όπως η βενζίνη και το τριχλωροαιθυλένιο (TCE) είναι καλοί υποψήφιοι για SVE. Πολλά καύσιμα όμως όπως το diesel και τα καύσιμα αεροπλάνων περιέχουν ενώσεις με υψηλότερα σημεία βρασμού, καθιστούν την SVE μόνο μερικώς αποτελεσματική

Η βιολογική διάσπαση έχει αντεπεξέλθει στα τυποποιημένα συστήματα SVE αλλά δεν έχει ακόμη αξιολογηθεί στη γενική αποτελεσματικότητα της επανόρθωσης. Εντούτοις, όπως διευκρινίζεται στο σχήμα 2.2, διάφοροι ερευνητές έχουν καταδείξει ότι το επί τοις εκατό της επανόρθωσης που μπορεί να αποδοθεί στη βιολογική διάσπαση αυξάνεται καθώς ο υδρογονάνθρακας γίνεται όλο και περισσότερο βαρύτες.

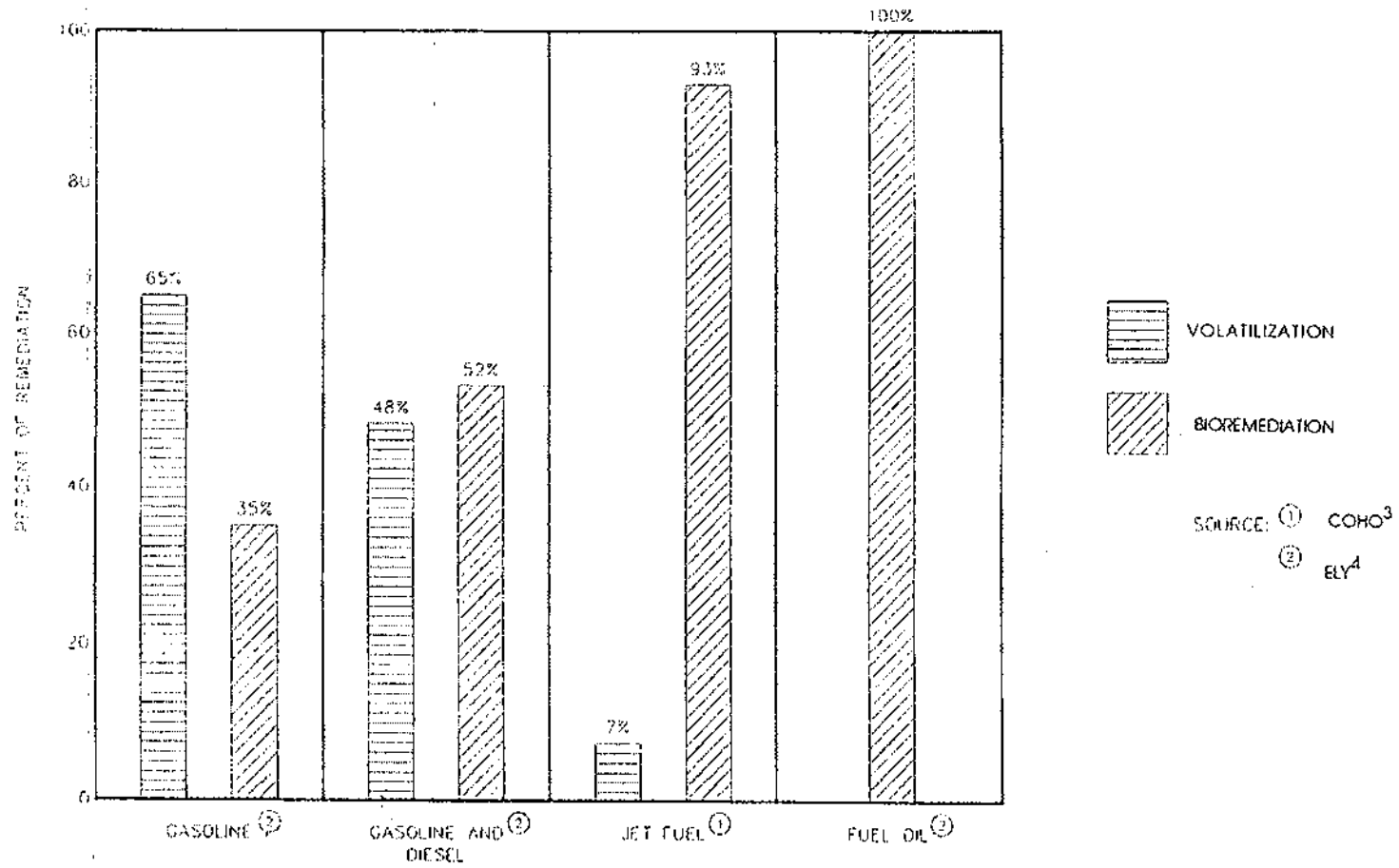


Figure 2.2 Relative percent of total remediation attributed to volatilization and bioremediation.

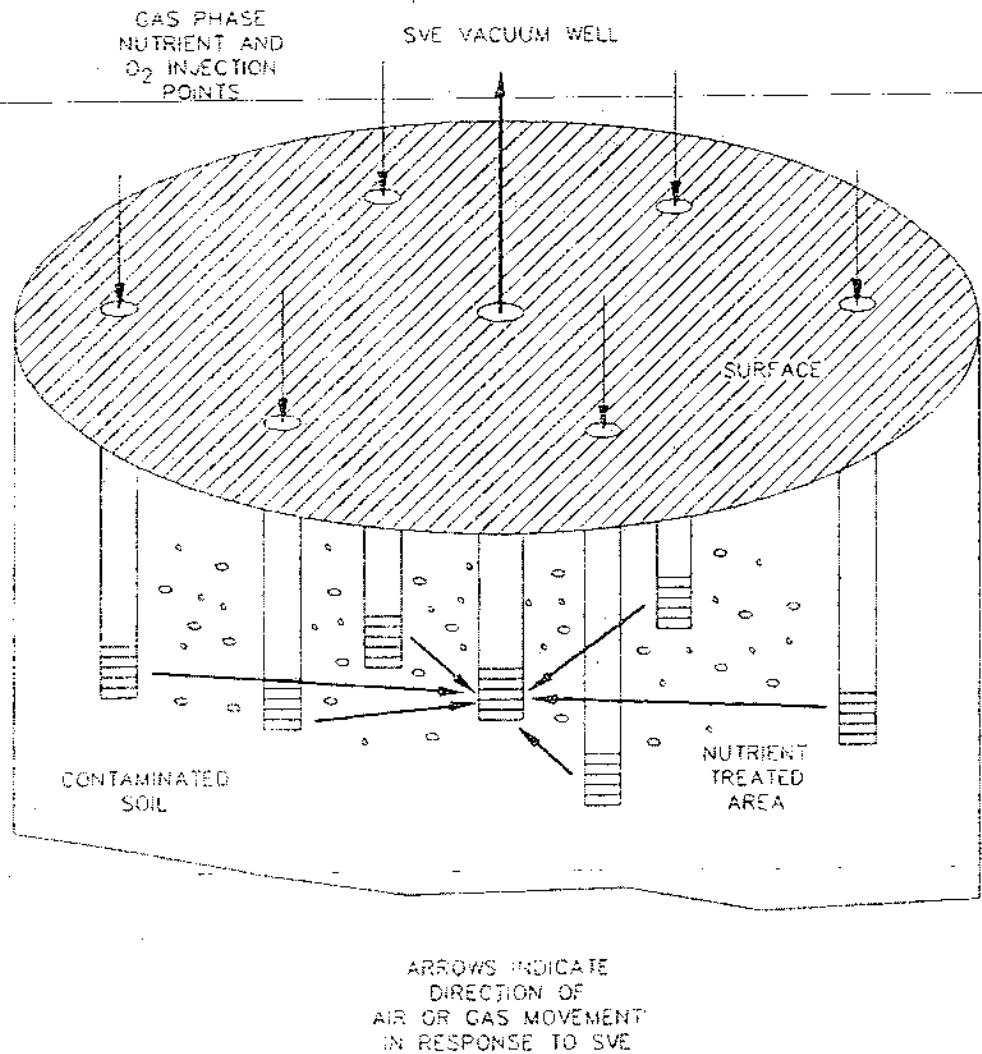


Figure 2.3 Gas injection system for nutrient and O₂ delivery.

Table 2.2 Soil Gas Composition for a Site in Lamb County, Texas

Date	Depth	Percent Volume			
		N ₂	O ₂	Ar	CO ₂
Aug 1981	0.1 m	78.4	19.0	0.93	0.22
Aug 1981	6.1 m	79.5	18.4	0.99	0.29
Aug 1981	24.4 m	80.6	16.8	0.96	0.94
Aug 1981	36.6 m	80.8	17.1	0.94	0.53

Source: Woods and Petraitis.⁵

Η μέθοδος SVE παρέχει αποδοτικά και ευέλικτα μέσα φυσικής επανόρθωσης του χώματος ακόρεστης ζώνης που έχει μολυνθεί με πτητικές ενώσεις, αν και δεν είναι αποτελεσματική στο να αφαιρέσει φυσικά τις αδρανής ενώσεις από το χώμα. Η διαδικασία εξαγωγής ατμού αντικαθιστά το μολυσμένο εδαφολογικό αέριο με φρέσκο. Στις ρηχές εφαρμογές, το αέριο αντικατάστασης είναι αέρας από την ατμόσφαιρα. Στις βαθιές εφαρμογές, το αέριο αντικατάστασης θεωρείται ότι θα προέλθει από το μη μολυσμένο χώμα που οριοθετεί τη μολυσμένη περιοχή. Σε καθεμία περίπτωση, ένας ανεφοδιασμός φρέσκου οξυγόνου παρέχεται στη μολυσμένη περιοχή.

Η μεταφορά του οξυγόνου είναι το πρώτο βήμα στην αύξηση της βιολογικής διάσπασης των υδρογονανθράκων. Απλή εφαρμογή οξυγόνου στο μολυσμένο χώμα της ζώνης vadose έχει αποδειχθεί να επηρεάζει την επανόρθωση του χώματος σημαντικά. Εντούτοις, ο υπολογισμός της ποσότητας των υδρογονανθράκων που αποικοδομούνται από τη βιολογική δραστηριότητα υπολογίζεται έμμεσα. Επιπλέον, το οξυγόνο δεν είναι ο μόνος παράγοντας που μπορεί να περιορίσει τη βιοθεραπεία. Οι ανόργανες θρεπτικές ουσίες (αμμωνία και φωσφορικό άλας) και η υγρασία πρέπει να είναι μετρήσιμες, και το pH πρέπει να είναι περίπου 6 έως 8. Το να ελεγχθούν αυτές οι παράμετροι σε μια 'ανεόχλητη' ζώνη vadose είναι πρόκληση, αλλά η ανάπτυξη των τεχνολογιών ελέγχου για την περιεκτικότητα σε οξυγόνο, υγρασία, θρεπτική συγκέντρωση, και pH των χωμάτων της ζώνης vadose θα επιτρέψει την επεξεργασία του χώματος που δεν μπορεί εύκολα να ανασκαφθεί ή αποκατασταθεί χρησιμοποιώντας άλλες τεχνολογίες.

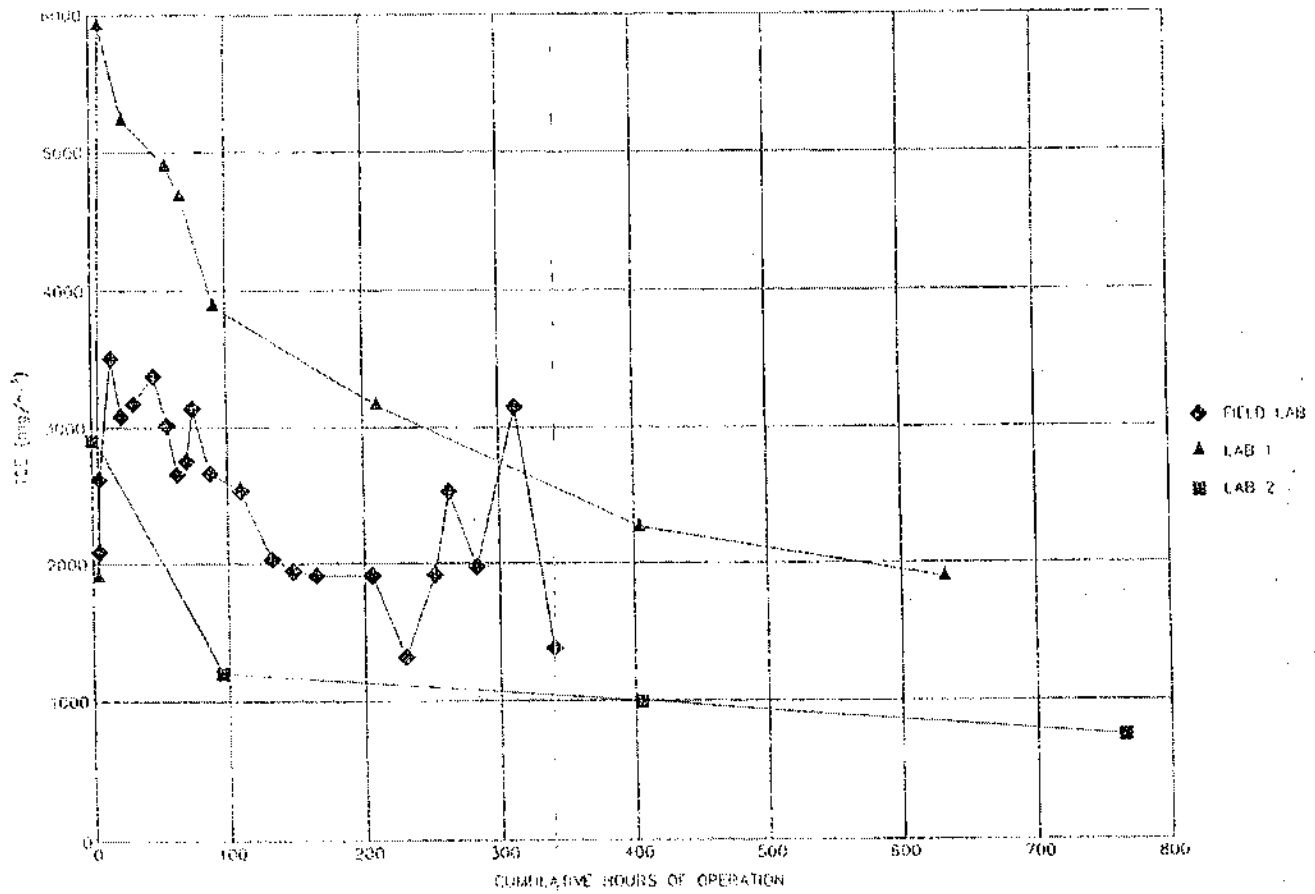


Figure 2.4 Variability of laboratory analyses of SVE emissions.

Ανάπτυξη της ανοσολογικής ανάλυσης μονοκλωνικών αντισωμάτων για την ανίχνευση των καυσίμων βενζίνης και diesel στο περιβάλλον

Τα διυλισμένα πετρελαιοειδή είναι ευρύτατα χρησιμοποιημένα προϊόντα υπεύθυνα για περιβαλλοντική μόλυνση. Η μόλυνση του χώματος και των υπόγειων υδάτων από τα διυλισμένα πετρελαιοειδή εμφανίζεται συχνά κατά τη διάρκεια της μεταφοράς, της επεξεργασίας, και της αποθήκευσής τους. Μια έρευνα του GAO (General Accounting Office) προσδιόρισε σαν μια από τις κυρίαρχες πηγές μόλυνσης υπόγειων νερών την διαρροή υπόγειων δεξαμενών αποθήκευσης. Στην προσπάθεια της να εξακριβώσει το μέγεθος του προβλήματος, μια πρόσφατα δημοσιευμένη μελέτη από την EPA υπολόγισε ότι οι Ηνωμένες Πολιτείες περιέχουν περίπου 1,4 εκατομμύρια υπόγειες δεξαμενές αποθήκευσης και περίπου 438.000 αυτών των δεξαμενών μπορεί να διαρρέουν.

Οι τρέχουσες μέθοδοι για την αναγνώριση μολυσμένων περιοχών περιλαμβάνουν την ανάλυση για το βενζόλιο, το τολουόλιο, το ξυλόλιο, και το αιθυλικό βενζόλιο (BTX&E) και την ανάλυση για τους συνολικούς υδρογονάνθρακες πετρελαίου (TPH). Και οι δύο μέθοδοι απαιτούν την εργαστηριακή ανάλυση της χρωματογραφίας αερίου και μακριές χρονικές περιόδους παρακολούθησης. Συσκευές ανάλυσης ατμού υδρογονανθράκων έχουν χρησιμοποιηθεί για να καθορίσουν εάν ένα εδαφολογικό δείγμα πρέπει να ληφθεί για την εργαστηριακή ανάλυση, αλλά τα αποτελέσματα έχουν αποδειχθεί να συσχετίζονται ελάχιστα με τα εργαστηριακώς παραγόμενα αποτελέσματα. Μερικοί από τους παράγοντες που επιδρούν στη μεταβλητότητα των αποτελεσμάτων αφορούν το χρόνο απόκρισης οργάνων, την ευαισθησία, τις διαδικασίες βαθμολόγησης, τις περιβαλλοντικές συνθήκες, και την επιρροή της ηλικίας του δείγματος. Για αυτόν τον λόγο, οι συσκευές ανάλυσης ατμού δεν συστήνονται για χρήση στην επιβεβαίωση της απουσίας εδαφολογικής μόλυνσης. Επιπλέον, οι συσκευές ανάλυσης ατμού υδρογονανθράκων δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν με το diesel, λόγω των σχετικά χαμηλών ποσών περιεχόμενων αρωματικών υδρογονανθράκων. Έτσι η εισαγωγή και χρήση της ανοσολογικής δοκιμής για την ανάλυση μολυσμένων από πετρέλαιο δειγμάτων ύδατος και χώματος κρίνεται χρήσιμη. Αν και μέθοδοι όπως η χρωματογραφία αερίου θα παραμείνουν ένα κρίσιμο εργαλείο για τα δείγματα που μολύνονται με τα πετρελαιοειδή, οι ανοσολογικές αναλύσεις έχουν μοναδικές ιδιότητες που

πρέπει να χρησιμοποιηθούν για την περιβαλλοντική δοκιμή. Προσφέρουν επίσης την διακριτικότητα και ευαισθησία γρήγορα και σχετικά ανέξοδα. Επιπλέον, μπορούν να εκτελεσθούν χωρίς πολύπλοκες προετοιμασίες των δειγμάτων και είναι εύκολα προσαρμόσιμες στις επί τόπου δοκιμές.

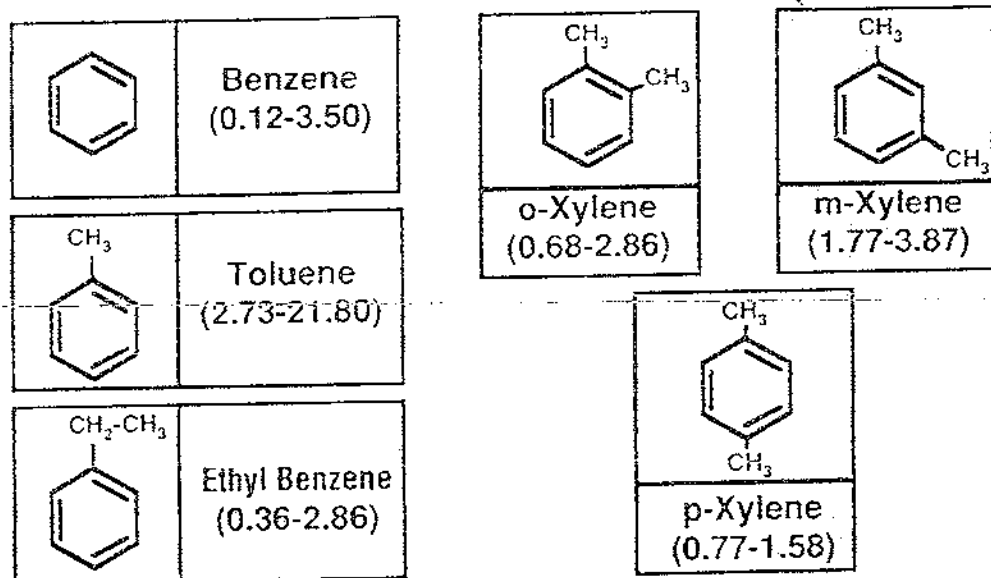


Figure 2.1 Shown are structures of benzene, toluene, xylenes, and ethylbenzene (BTX&E) and their weight percent in gasoline. Analogs of xylene and toluene were used for developing reagents for the production of monoclonal antibodies.

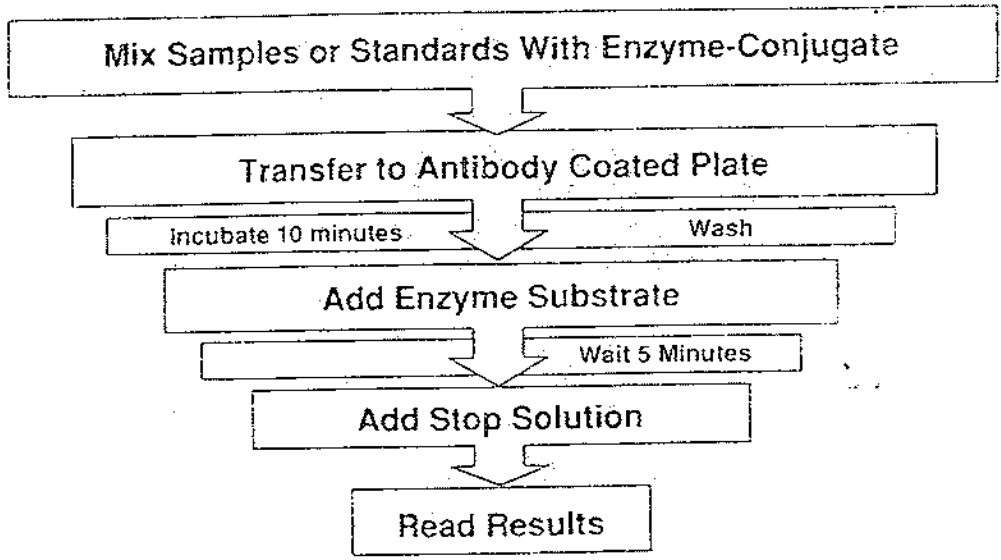


Figure 2.2' Flow chart for the competition EIA of petroleum products.

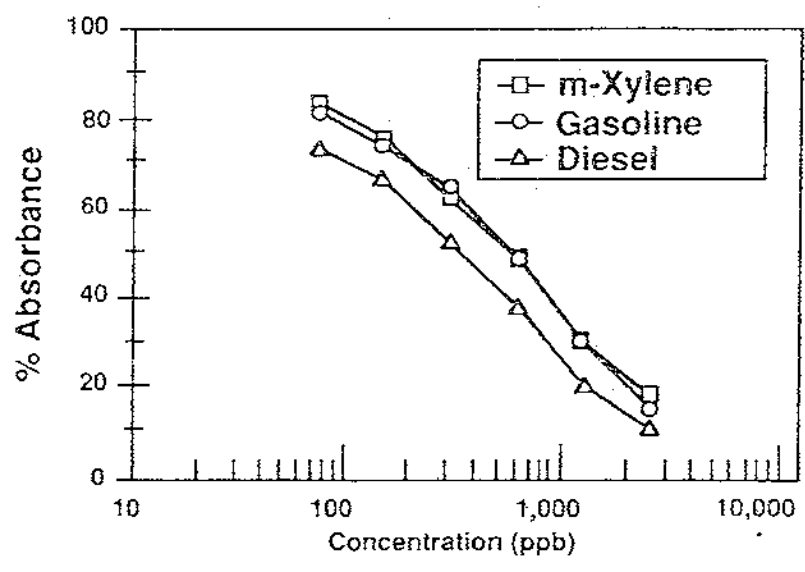


Figure 2.3' Characteristic dose response curves for m-xylene, gasoline, and diesel.

Table 2.1 EIA Sensitivity for m-Xylene, Gasoline and Diesel

Compound	ED ₅₀ (ppb)	LDD (ppb)
m-Xylene	551.1	32.6
Gasoline	429.5	28.4
Diesel	269.8	27.9

Table 2.2 Coefficient of Variation for Concentrations of m-Xylene and Gasoline

Concentration (ppb)	Coefficient of Variation (%)	
	m-Xylene	Gasoline
0	4.23	4.11
100	2.46	2.16
500	3.32	3.79
1000	3.96	3.63

Data from 20 replicate analysis of m-xylene and gasoline.
Coefficient of variation is an expression of the standard deviation d by the mean and reported as relative percent.

Table 2.3 Cross-Reactivity of Compounds

Compound	ED ₅₀ (ppb)	% Cross-Reactivity
m-Xylene	483	100
o-Xylene	178	271
p-Xylene	1,255	38
Ethylbenzene	176	275
Toluene	2,210	22
Benzene	Negative	<1
Acenaphthene	9	5,378
Naphthalene	11	4,390
Phenanthrene	57	848
Methylnaphthalene	62	780
n-Heptane	1,569	30
n-Octane	4,589	11
n-Nonane	Negative	<1
n-Undecane	Negative	<1
n-Tridecane	Negative	<1
n-Tetradecane	Negative	<1
2-Methylpentane	851	57
2-Methylhexane	1,113	43
2,2,4-Trimethylpentane	Negative	<1
Cyclohexane	6,636	7
PCB	Negative	<1
Humic Acid	Negative	<1
Kerosene	481	100

The ED₅₀ value was calculated from a dose response curve.
Percent Cross-Reactivity = ((m-Xylene ED₅₀/Compound ED₅₀) × 100).

τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η ΕΑΑ ήταν ευαίσθητη στη βενζίνη και το diesel, απαιτήσε ελάχιστο χρονικό διάστημα να εκτελεστεί, και ήταν συμβατή με τα πρωτόκολλα εδαφολογικής δειγματοληψίας.

Οι αρχικές ενώσεις στόχοι για την ανάπτυξη αντισωμάτων ήταν παράγωγα του ξυλολίου και του τολουολίου. Εντούτοις, το MAb και η ένζυμο-σύζευξη που επιλέχθηκαν για τη χρήση στην ΕΑΑ αναγνώρισαν ποικίλες ενώσεις συμπεριλαμβανομένων των επιλεγμένων αρωματικών υδρογονανθράκων, PAHs, ευθειών και διακλαδισμένων αλυσίδων αλκανίων. Η δοκιμή ήταν πιο ευαίσθητη στις αρωματικές και πολύ-πυρηνικές αρωματικές ενώσεις. Η αναγνώριση μιας συλλογής ενώσεων επέτρεψε στην ΕΑΑ να ανιχνεύσει ποικίλα πετρελαιοειδή και να ενισχύσει την ευαισθησία δοκιμής.

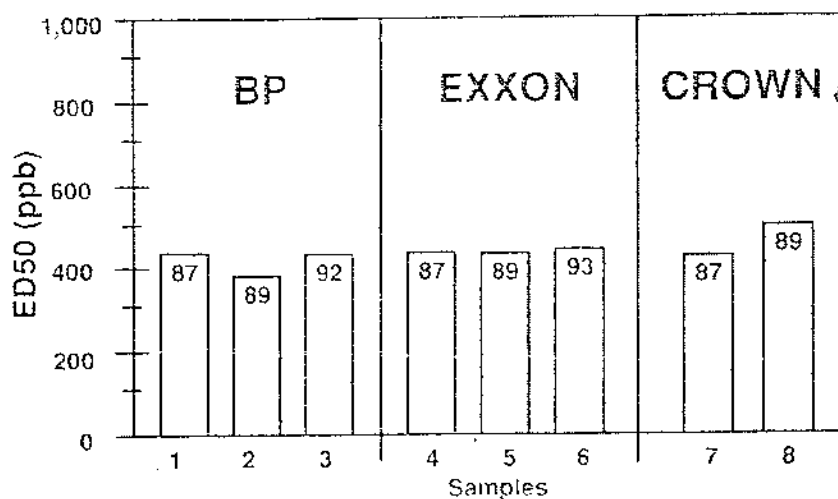


Figure 2.4' Relative sensitivity of petroleum products with EIA. The concentrations of each dose giving half maximum inhibition was calculated from multi-point dose response curves. (1, 2 and 3) British Petroleum, octane levels of 87, 89 and 92, respectively; (4, 5 and 6) Exxon Corp., octane levels of 87, 89 and 93, respectively; (7 and 8) Crown Corp., octane levels of 87 and 89, respectively.

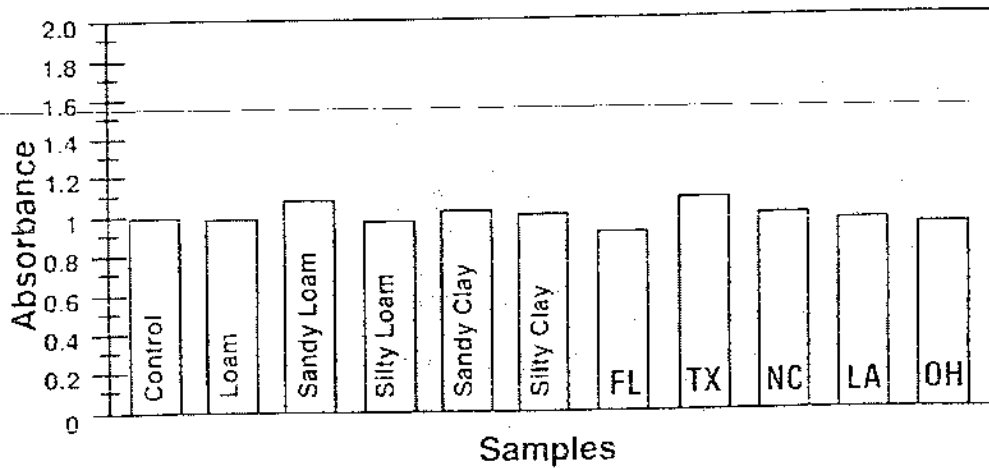


Figure 2.5' Relative interference of soil sample extracts with EIA. The assay was conducted by comparing B_0 values for (C) control sample containing only methanol and soil samples extracted with 100% methanol as described in the methods section. Soil samples consisted of loam, sandy loam, silty loam, sandy clay, and silty clay, and samples from FL (Florida), TX (Texas), NC (North Carolina), LA (Louisiana), and OH (Ohio).

σχεδιάζονται περαιτέρω μελέτες από διάφορα ερευνητικά εργαστήρια για να καθορίσουν το συσχετισμό των αποτελεσμάτων ΕΑΑ με τις εργαστηριακές μεθόδους που χρησιμοποιούνται συνήθως για την καταγραφή μόλυνσης βενζίνης και diesel. Αν και η δοκιμή ανιχνεύει ποικίλες ενώσεις, τα αποτελέσματα ΕΑΑ ήταν συνεπή μεταξύ των δειγμάτων βενζίνης από διαφορετικούς κατασκευαστές και με διαφορετικά επίπεδα οκτανίου. Η παρέμβαση από τους ανόμοιους εδαφολογικούς τύπους ήταν επίσης ελάχιστη, δείχνοντας ότι η δοκιμή θα είναι χρήσιμη για τον καθορισμό της μόλυνσης βενζίνης και diesel κάτω από ποικίλες περιστάσεις.

Η ανάπτυξη μίας απλής ΕΑΑ για τη βενζίνη εφαρμόστηκε για να αυξήσει την αποδοτικότητα και να ελαχιστοποιήσει το κόστος που συνδέθηκε με τη καταγραφή, τον έλεγχο και τη θεραπεία των μολυσμένων περιοχών. Το σχήμα της ανοσολογικής ανάλυσης που περιγράφεται ανωτέρω επιτρέπει την ανάλυση ενός μεγάλου αριθμού δειγμάτων σε μια σχετικά μικρή χρονική περίοδο και είναι προσαρμόσιμο στην αυτοματοποίηση. Η ΕΑΑ θα ήταν ένα πολύτιμο εργαλείο για τα δείγματα προεπιλογής, για την εργαστηριακή ανάλυση με την εξάλειψη των αρνητικών δειγμάτων και με τον καθορισμό της κατάλληλης διάλυσης για την ανάλυση της αέριας χρωματογραφίας GC.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

Ενισχυμένη βιοδιάσπαση του βαρέως πετρελαίου μηχανών στο χώμα από το μηχανοστάσιο συντήρησης σιδηροδρόμου: επίδειξη σε πραγματικές συνθήκες

Στις αρχές του 1988 η Southern Pacific Transportation Company (SP) ανέθεσε στην TreaTek Inc. να αναπτύξει και να σχεδιάσει μια οικονομικώς αποδοτική βιολογική λύση επεξεργασίας, για τα χώματα που περιέχουν υδρογονάνθρακες πετρελαίου από τα μηχανοστάσια συντήρησης τρένων. Το πρόγραμμα είχε μια συγκεκριμένη έμφαση στην άμμο και το χώμα που περιέχουν βαριά προϊόντα πετρελαίου κινητήριων μηχανών. Η TreaTek πρότεινε ένα διφασικό πρόγραμμα εργαστηριακής επεξεργασίας και επίδειξης επί του σημείου εφαρμογής χρησιμοποιώντας τα πραγματικά πετρελαιούχα εδαφολογικά δείγματα από το μηχανοστάσιο συντήρησης του νότιου Ειρηνικού στο Roseville, Καλιφόρνια. Η φάση I κάλυψε τη γενική τεχνική δυνατότητα διάσπασης προϊόντων υδρογονανθράκων που επικρατούσαν στο Roseville και άλλους παρόμοιους τόπους. Η ανησυχία στράφηκε στο κυρίαρχο βαρύ μέρος πετρελαίου της μόλυνσης. Η φάση I περιέλαβε επίσης τη βελτιστοποίηση επεξεργασίας και την εφαρμογή μιας μικροβιακής συσκευασίας που μπορεί να επιδειχθεί σε συνθήκες πεδίου. Η φάση II είναι η πραγματική εφαρμογή του πειραματικού προγράμματος και αποτελεί το αντικείμενο αυτού του κεφαλαίου. Κάτω από τις οδηγίες του προγράμματος επιχορήγησης για τη μείωση των επιβλαβών αποβλήτων της Καλιφόρνια, όπως αντιμετωπίζονται από το εναλλακτικό τμήμα τεχνολογίας του υπουργείου υγειονομικών υπηρεσιών, η μερική υποστήριξη κρατικής χρηματοδότησης λήφθηκε και για τις δύο φάσεις αυτού του βιολογικού προγράμματος θεραπείας.

Η φάση I ολοκληρώθηκε το 1989. Τα αποτελέσματα συνοψίστηκαν σε μια έκθεση με τίτλο: *'ενισχυμένη βιολογική θεραπεία των υδρογονανθράκων στο χώμα, στα μηχανοστάσια συντήρησης τρένων'* και είναι στο αρχείο, στο τμήμα εναλλακτικής τεχνολογίας-υπουργείο υγείας California.

Table 3.1. Traditional Package

t = 0	t = 15 weeks	TPH Removed	% Removed
4,600 ppm	2,350 ppm	2,250 ppm	49%
25,000 ppm	13,700 ppm	11,300 ppm	45%
60,000 ppm	42,000 ppm	18,000 ppm	30%

Μια περίληψη των αποτελεσμάτων της φάσης I παρουσιάστηκε στην τέταρτη ετήσια διάσκεψη για το μολυσμένο από υδρογονάνθρακες έδαφος, στο πανεπιστήμιο της Μασαχουσέτης κατά τη διάρκεια του Σεπτεμβρίου του 1989. Αυτό το κεφάλαιο περιγράφει τη συνέχεια αυτού του βιολογικού προγράμματος επεξεργασίας και καλύπτει τα αποτελέσματα από τη φάση II της επίδειξης.

ΦΑΣΗ I ΠΕΡΙΛΗΨΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Η φάση I της εργαστηριακής επεξεργασίας διεξήχθη στα εδαφολογικά δείγματα που περιείχαν πετρέλαιο και λήφθηκαν στις αρχές του 1988 από το σταθμό συντήρησης Roseville. Τα βασικά αποτελέσματα από αυτές τις δύο αρχικές φάσεις ήταν τα ακόλουθα:

- Τα εδαφολογικά δείγματα περιείχαν μια ευρεία παραλλαγή των συγκεντρώσεων πετρελαίου, που κυμαίνονταν από έναν χαμηλό 4.600 PPM ως ένα μέγιστο 60.000 PPM (συνολικός υδρογονάνθρακας πετρελαίου-TPH με τη μέθοδο EPA 418.1).

Η χρωματογραφική ανίχνευση αερίου του εξαγόμενου πετρελαίου παρουσίασε ένα κυρίαρχο προφίλ από ενώσεις με αλυσίδες 12 μέχρι 22 άνθρακες, με ένα μεγαλύτερο ποσοστό ενώσεων αλυσίδας 30 ανθράκων. Η πλειοψηφία του πετρελαίου είχε ένα σημείο βρασμού παραπάνω από 200°C.

- Δύο φυσικοί μικροοργανισμοί απομονώθηκαν από την περιοχή Roseville - ERB085 και ERB086. Παρουσίασαν συγκεκριμένη συγγένεια με το πετρέλαιο μηχανών ψηλού μοριακού βάρους.

- Τα εργαστηριακά βιολογικά πειράματα πραγματοποιήθηκαν με χρησιμοποίηση της παραδοσιακής συσκευασίας επεξεργασίας (που είναι συνήθως ανόργανη θρεπτική προσθήκη) εναντίον μιας βελτιστοποιημένης προσέγγισης επεξεργασίας λαδιού μεγάλου μοριακού και ειδικού βάρους (που περιέλαβε τον εμβολιασμό με ERB085 και ERB086 και την οργανική θρεπτική προσθήκη). Τα αποτελέσματα παρουσίασαν σημαντική

βελτίωση στην απόδοση της διάσπασης για αυτά τα τελευταία (βλ. τον πίνακα 3.1).

Αυτό το κλάσμα ψηλού μοριακού βάρους αποδείχθηκε να είναι υποκείμενο στη βιοδιάσπαση (βλ. τον πίνακα 3.2).

Table 3.2 Roseville Specific Package

t = 0	t = 15 weeks	TPH Removed	% Removed
6,900 ppm	400 ppm	6,500 ppm	94%
12,400 ppm	4,500 ppm	7,900 ppm	64%
34,200 ppm	17,600 ppm	16,600 ppm	48%

- Η μηχανική μίξη του χώματος (για τη μεταφορά οξυγόνου) σε μια δευτερεύουσα επεξεργασία έδειξε μια μικρότερης κλίμακας αεριοποίηση του προϊόντος πετρελαίου. Αυτό είναι σύμφωνο με τα χαρακτηριστικά των ιδιοτήτων βαρέου πετρελαίου μηχανών.

- Το δοκιμαστικής κλίμακας βιολογικό σχέδιο θεραπείας εδάφους και οι λειτουργούσες οδηγίες αναπτύχθηκαν και εγκρίθηκαν από το τμήμα υγειονομικών υπηρεσιών.

Το μηχανοστάσιο τρένων Roseville της Καλιφόρνια επιλέχτηκε ως η περιοχή που θα εντοπίσει το πειραματικό βιολογικό σύστημα επεξεργασίας. Μια περιοχή περίπου 4.000 τετραγωνικά πόδια στο μέγεθος τέθηκε δίπλα στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας απόβλητων υδάτων του μηχανοστασίου για την κατασκευή του συστήματος (σχήμα 3.1). Το κύτταρο επεξεργασίας είναι μια 144 FT X 27 FT ορθογώνια διατομή και εσωκλείεται εντελώς από μια θερμοκηπιακή δομή. Τα σχήματα 3.2 και 3.3 είναι οι προδιαγραφές κατασκευής για το κύτταρο επεξεργασίας. Το κύτταρο σχεδιάστηκε για να περιέχει τουλάχιστον 200 τόνους του χώματος για την επίδειξη επεξεργασίας και η συγκεκριμένη δομή μελετήθηκε ώστε να παρέχει την προστασία του περιβάλλοντος ενάντια στη διασπορά μολυσματικών παραγόντων μέσω του αέρα και της υγρής διάβασης. Η κατασκευή του κυττάρου επεξεργασίας άρχισε τον Αύγουστο του 1989 είχε ολοκληρωθεί από την TreaTek στις αρχές Νοεμβρίου του 1989.

Πριν από την έναρξη του πειραματικού προγράμματος τομέων, προετοιμάστηκε ένα πλάνο

εργασίας αντιμετωπίζοντας τα λειτουργικά ζητήματα καθώς επίσης και τα στοιχεία εξασφάλισης υγείας ,ασφάλειας (H&S) και ποιότητας/ ποιοτικού ελέγχου (QA/QC). Το σχέδιο H&S παρέχει μια στρατηγική ασφάλειας και έκτακτης ανάγκης για όλους τους εργαζομένους και τους επισκέπτες των σχετικών περιοχών. Παρέχει επίσης μια διαδικασία για την απολύμανση εργαζομένων. Η διαδικασία εδαφολογικής δειγματοληψίας, η αποστολή, και οι αναλυτικές μέθοδοι προσδιορίστηκαν και περιγράφηκαν σαφώς για τη συμμόρφωση όλων και σε όλη τη λειτουργία του προγράμματος.

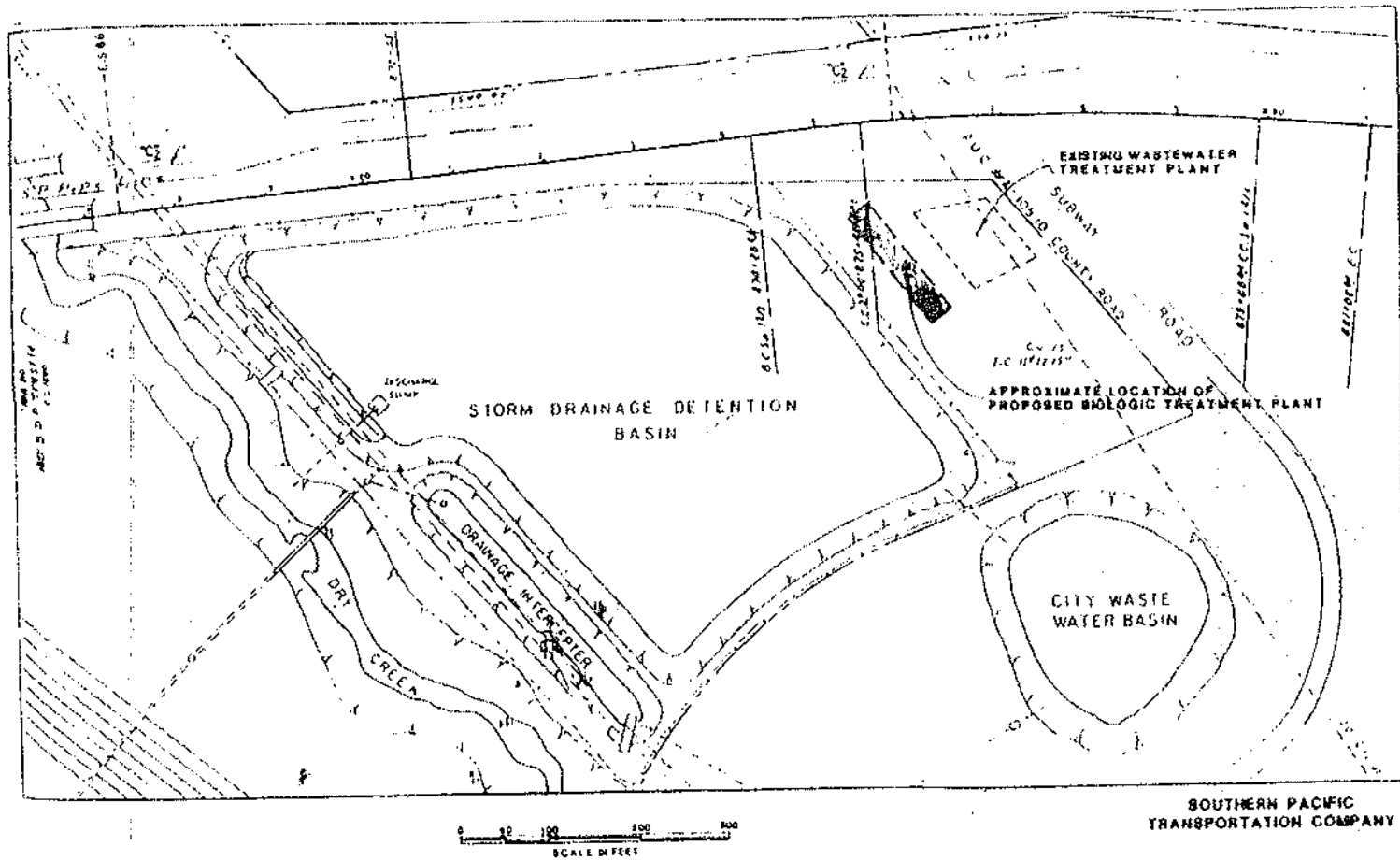


Figure 3.1. Approximate biologic treatment plant location.

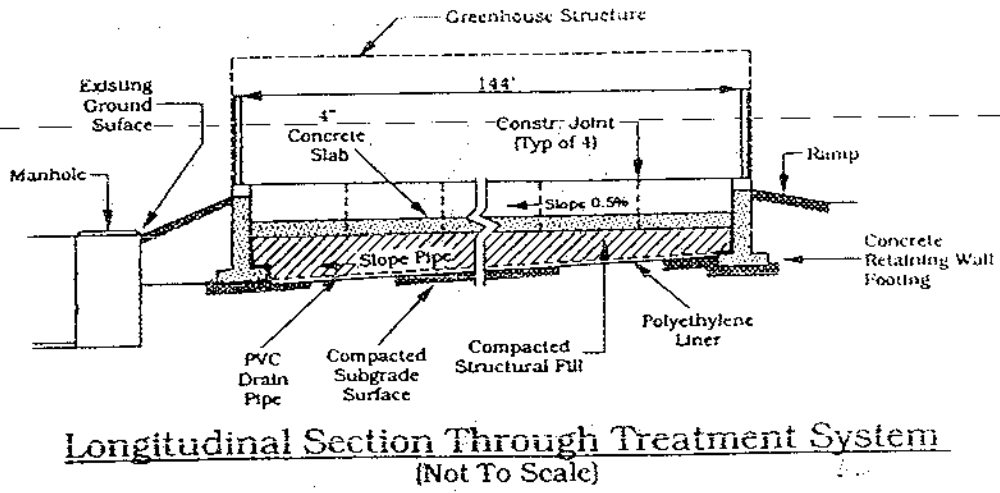


Figure 3.2 Treatment system schematic. Typical profile through system.

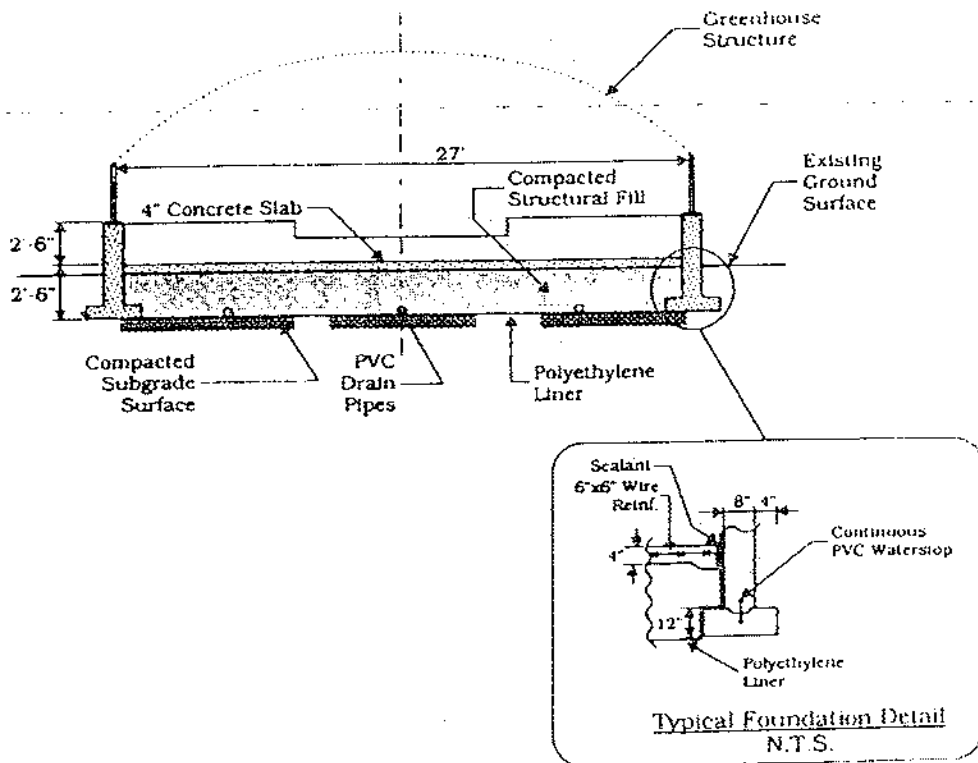


Figure 3.3 Treatment system schematic. Typical cross section.

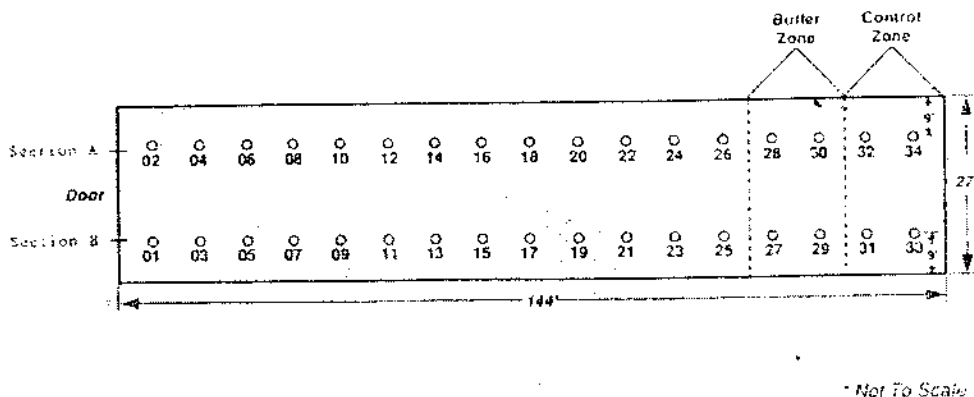


Figure 3.4 Sample grid biotreatment demonstration cell. SPTC Roseville Yard, Roseville, California.

Κατά τη διάρκεια της πρώτης εβδομάδας τον Δεκεμβρίου του 1989, περίπου 200 τόνοι του πετρελαίου που περιέχουν την άμμο/ χόμα λήφθηκαν από την περιοχή διαδρομής συντήρησης Roseville και κατατέθηκαν στο κύτταρο επεξεργασίας. Το χόμα αποτυπώθηκε μηχανικά σε ένα βάθος περίπου 12 ιντσών. Ένα πλέγμα δειγματοληψίας αναπτύχθηκε μέσα στο κύτταρο, που το χώριζε σε ένα τμήμα Α επεξεργασίας, ένα τμήμα Β επεξεργασίας, μια ουδέτερη ζώνη, και μια ζώνη ελέγχου. Το πλέγμα δειγματοληψίας παρουσιάζεται στο σχήμα 3.4. Διανύοντας το σχηματισμό της ζώνης επεξεργασίας, το χόμα δεχόταν δειγματοληψίες για την αρχική συνολική συγκέντρωση υδρογονανθράκων πετρελαίου (TPH) με τη μέθοδο EPA 418.1. Τα αποτελέσματα, όπως παρουσιάζονται στον πίνακα 3.3, αποκάλυψαν μια πολύ υψηλή συγκέντρωση της περιεκτικότητας σε πετρέλαιο. Η συγκέντρωση κυμαινόταν από έναν χαμηλό 69.000 PPM ως ένα μέγιστο 170.000 PPM. Ο στατιστικός μέσος όρος ήταν 101.000 PPM με μια σταθερή απόκλιση 20.000 PPM. Ακόμα κι αν αυτή η συγκέντρωση πετρελαίου ήταν περισσότερο από διπλάσια της συγκέντρωσης που αντιμετωπίστηκε κατά τη διάρκεια της εργαστηριακής επεξεργασίας, η απόφαση που λήφθηκε ήταν να συνεχιστεί η πειραματική επίδειξη με αυτές τις ασυνήθιστα υψηλές συγκεντρώσεις πετρελαίου. Σε μια προσπάθεια να δημιουργηθεί μια ευδιάκριτη διαφορά στην αρχική συγκέντρωση TPH μεταξύ του τμήματος Α και του τμήματος Β (προδιαγραφές σχεδίων εργασίας), περίπου 20 κυβικές γάρδες καθαρής άμμου προστέθηκαν στο τμήμα Β για να χαμηλώσουν την αρχική συγκέντρωση πετρελαίου σε περίπου 70.000 PPM. Ολόκληρο το κύτταρο επεξεργασίας έλαβε δείγμα εκ νέου στις 12/14/89, πριν από την έναρξη επεξεργασίας, για να καταγράψει την $t = 0$ συγκέντρωση TPH.

Τα αποτελέσματα ήταν όπως παρουσιάζονται κατωτέρω:

Table 3.3 Initial Analytical Results After Treatment Bed Formation (Method EPA 418.1)

Sample Grid #	Oil (ppm)	Sample Grid #	Oil (ppm)
01	69,000	02	73,000
03	76,000	04	82,000
05	82,000	06	99,000
07	74,000	08	79,000
09	117,000	10	119,000
11	108,000	12	103,000
13	101,000	14	94,000
15	97,000	16	107,000
17	102,000	18	118,000
19	120,000	20	170,000
21	130,000	22	101,000
23	111,000	24	84,000
25	102,000	26	113,000
27	131,000	28	105,000
29	102,000	30	102,000
31	107,000	32	85,000
33	104,000	34	80,000

Table 3.4 Nutrient Addition Schedule Roseville Treatment Demonstration

Addition #	Inorganic-Nutrients	Organic-Nutrients
1	12/14/89	3/2/90
2	1/23/90	3/20/90
3	3/7/90	5/9/90
4	5/22/90	6/29/90
5	7/24/90	7/4/90
6	11/9/90	7/16/90
7		7/26/90
8		8/24/90

Section A	103,000 ppm	±	25,000 ppm
Section B	70,000 ppm	±	19,000 ppm
Control/Buffer	94,000 ppm	±	15,000 ppm

Ανόργανες θρεπτικές ουσίες υπό μορφή αμμωνίας-αζώτου και φωσφόρου προστέθηκαν περιοδικά στα τμήματα επεξεργασίας που άρχισαν στις 12/14/89. Μια συμπληρωματική πηγή οργανικής θρεπτικής ουσίας προστέθηκε επίσης, ως μορφή αργής θρεπτικής πηγής απελευθέρωσης. Οι παράμετροι προγράμματος και ελέγχου προσθηκών ακολούθησαν τις οδηγίες που καθορίστηκαν κατά τη διάρκεια της μελέτης. Ο πίνακας 3.4 είναι το πρόγραμμα προσθηκών

κατά τη διάρκεια της επίδειξης επεξεργασίας.

Όλες οι θρεπτικές ουσίες προστέθηκαν σε μια υγρή μορφή με τη χρήση ενός γεωργικού ψεκαστήρα. Ακόμα κι αν εφαρμόστηκε μεγάλη προσοχή για να ελαχιστοποιήσει τη διαγώνια μόλυνση στο τμήμα απομόνωσης/ ελέγχου, τα επίπεδα αζώτου και φωσφόρου στο τμήμα ελέγχου αποκάλυψαν κάποια αύξηση κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας.

Η εξαιρετικά υψηλή αρχική συγκέντρωση ΤΡΗ στο χώμα είχε καταστήσει τη μικροβιακή συμπλήρωση ακόμα κρισιμότερη για τη γρήγορη βιοδιάσπαση. Για να μεταλλοποιηθεί μια τέτοια υψηλή συγκέντρωση του πετρελαίου, διατηρήθηκε ένας ενεργός μικροβιακός πληθυσμός του συγκεκριμένου υδρογονάνθρακα. Δύο φυσικοί μικροοργανισμοί από την περιοχή Roseville καλλιεργήθηκαν σε υψηλή πυκνότητα στην εγκατάσταση ζύμωσης της TreaTek και εφαρμόστηκαν στη ζώνη επεξεργασίας Roseville.

Σε μια προσπάθεια να ελεγχθεί ο μικροβιακός πληθυσμός μέσα στη ζώνη και τον έλεγχο επεξεργασίας, εκτελέστηκαν περιοδικές αριθμήσεις πληθυσμών στα χώματα που λήφθηκαν από το κύτταρο επεξεργασίας. Τα αποτελέσματα, όπως παρουσιάζονται στον πίνακα 3.5, έδειξαν μια 'υγιή' μικροβιακή τιμή καθ' όλη τη διάρκεια της περιόδου επεξεργασίας.

Μια άλλη περιβαλλοντική συνθήκη που βρέθηκε να είναι σημαντική κατά τη διάρκεια του βήματος 2 ήταν η διατήρηση της περιεκτικότητας σε εδαφολογική υγρασία κατά τη διάρκεια της βιολογικής επεξεργασίας. Ο τιμή – στόχος της υγρασίας που καθιερώθηκε κατά τη διάρκεια της εργαστηριακής μελέτης ήταν περίπου 20070, αλλά δεδομένου ότι αυτός ο στόχος καθορίστηκε για το χώμα που περιέχει μόνο μέχρι 20.000 PPM πετρελαίου, μια αναθεώρηση κρίθηκε απαραίτητη δεδομένου ότι οι τιμές είναι τώρα μέχρι και 100.000 PPM πετρελαίου. Μετά από κάποιο συνοπτικό πειραματισμό στο εργαστήριο, διαπιστώθηκε ότι η μέγιστη ικανότητα παρακράτησης υγρασίας (WHC) του υψηλής συγκέντρωσης σε πετρέλαιο χώματος είναι μόνο 18%. Δεδομένου ότι η συγκέντρωση πετρελαίου μειώθηκε κατά τη διάρκεια της επίδειξης επεξεργασίας, η λειτουργική περιεκτικότητα σε υγρασία στο χώμα αυξήθηκε αναλόγως. Η υγρασία διατηρήθηκε στη ζώνη επεξεργασίας μέσω ενός ψεκαστικού συστήματος νερού, και μετριοτάαν τρεις φορές εβδομαδιαίως. Η μηνιαία περιεκτικότητα σε υγρασία παρουσιάζεται στον πίνακα 3.6.

Η μέθοδος περίφραξης σηράγγων που εφαρμόστηκε πάνω από το κύτταρο επεξεργασίας πέτυχε την καλή θερμοκρασιακή μόνωση κατά τη διάρκεια των πιο κρύων μηνών της επίδειξης επεξεργασίας. Η εδαφολογική θερμοκρασία μετρήθηκε τακτικά και ο μηνιαίος μέσος όρος

παρουσιάζεται στον πίνακα 3.7. Συνολικά, η εδαφολογική θερμοκρασία διατηρήθηκε σε μια τιμή κατάλληλη για μικροβιακή δραστηριότητα.

Η υψηλή συγκέντρωση πετρελαίου στο χώμα έκανε την αποσύνθεση και τον αερισμό του χώματος έναν από τους σημαντικότερους στόχους κατά τη διάρκεια της επίδειξης επεξεργασίας. Η απαίτηση σε ενεργό οξυγόνο κυμάνθηκε από: 70.000 έως 100.000 PPM, και υπολογίζεται να είναι περισσότερο από 35 τόνους οξυγόνου. Ένα ελάχιστο πρόγραμμα 18 ωρών την εβδομάδα μηχανικής εδαφολογικής αποσύνθεσης διατηρήθηκε καθ' όλη τη διάρκεια των πρώτων έξι μηνών της λειτουργίας επεξεργασίας. Η οπτική εξέταση του επεξεργασμένου χώματος κατά τη διάρκεια των αρχικών μηνών αποκάλυψε μια αξιοπρόσεχτη αναερόβιο κατάσταση στο χώμα. Αυτό ήταν μια σαφής ένδειξη της γρήγορης βιολογικής δραστηριότητας, που δημιουργήθηκε από τη θρεπτική και μικροβιακή προσθήκη, αλλά που περιορίστηκε από τη μεταφορά του διαθέσιμου οξυγόνου. Δεδομένου ότι η τιμή TRH μειώθηκε στην επόμενη φάση της επεξεργασίας, αυτές οι αναερόβιες συνθήκες εξαφανίστηκαν.

Table 3.5 Microbial Population Monitoring Roseville Treatment Demonstration

Sample Date	Colony Forming Units (CFU/gm)	
2/8/90	Treatment A	3.2×10^6
	Treatment B	1.9×10^6
	Control	2.1×10^4
4/5/90	Treatment A	2.9×10^6
	Treatment B	1.1×10^7
	Control	8.2×10^3
6/28/90	Treatment A	8.1×10^6
	Treatment B	5.2×10^6
	Control	5.7×10^5
8/31/90	Treatment A	4.2×10^6
	Treatment B	3.2×10^6
	Control	1.7×10^4
10/11/90	Treatment A	2.5×10^6
	Treatment B	1.3×10^7
	Control	4×10^5
11/28/90	Treatment A	1.1×10^5
	Treatment B	8.4×10^4
	Control	9.0×10^2
1/3/90	Treatment A	1.4×10^5
	Treatment B	8.8×10^4
	Control	1.2×10^3

Table 3.6 Average Monthly Moisture Content Roseville Treatment Demonstration

Month	Average Moisture (%)
1/90	9
2/90	7
3/90	9
4/90	11
5/90	11
6/90	11
7/90	12
8/90	12
9/90	12
10/90	13
11/90	13
12/90	13
1/91	13

Table 3.7 Average Soil Temperature Roseville Treatment Demonstration

Month	Temperature °F
1/90	58°
2/90	65°
3/90	73°
4/90	70°
5/90	78°
6/90	83°
7/90	83°
8/90	85°
9/90	80°
10/90	75°
11/90	60°
12/90	55°
1/91	50°

Σύμφωνα με τις συνθήκες της επεξεργασίας, εξετάστηκε η πιθανή αφαίρεση υδρογονανθράκων μέσω της διαδρομής αεριοποίησης. Ο έλεγχος αέρα έγινε στις 12/6/89 και τις 12/7/89 κατά τη διάρκεια του αρχικού σχηματισμού του φορτίου επεξεργασίας. Με τη συγκέντρωση υδρογονανθράκων ακόμα "φρέσκια" και στην αιχμή της, αυτό το σημείο ελέγχου έπρεπε να καταγράψει τον υψηλότερο πιθανό κίνδυνο έκθεσης. Τα δείγματα αέρα λήφθηκαν από την TreaTek και ανάλυθηκαν από ένα επικυρωμένο ανεξάρτητο εργαστήριο ελέγχου αέρα. Τα αποτελέσματα ήταν όπως φαίνεται στον πίνακα 3.8.

Ένας πρόσθετος κύκλος ελέγχου αέρα λήφθηκε στις 4/24/90. Τα αποτελέσματα για τις ενώσεις BTEX ήταν παρόμοια με εκείνα της 12/6/89 και της 12/7/89.

Αυτά τα αποτελέσματα ήταν σύμφωνα με τις παρατηρήσεις από τη φάση I που έδειξε πολύ λίγη αεριοποίηση λόγω του μοριακού ψηλού βάρους (και του σημείου βραδμίου) του πετρελαίου μηχανών στο χώμα.

Ένα μηνιαίο πρόγραμμα εδαφολογικής δειγματοληψίας καταρτίστηκε πριν από την έναρξη της επεξεργασίας. Το πρόγραμμα κάλυψε αρχικά οκτώ μήνες επεξεργασίας ανά σχέδιο εργασίας προγράμματος. Δεδομένου ότι η αρχική συγκέντρωση πετρελαίου στο χώμα ήταν πολύ υψηλότερη από το αναμενόμενο, το πρόγραμμα επεκτάθηκε σε 13 μήνες. Ο πίνακας 4.9 είναι το τελικό πρόγραμμα εδαφολογικής δειγματοληψίας.

Σύμφωνα με το αρχικό σχέδιο εργασίας του προγράμματος και τα αποτελέσματα από τη φάση I, η αναλυτική μέθοδος TPH που επιλέχτηκε για αυτήν την επίδειξη ήταν η μέθοδος EPA 418.1. Αυτή είναι μια υπέρυθρη μέθοδος φασματοσκοπίας (IR) για τον καθορισμό των TPH βασισμένη στον προσδιορισμό της ποσότητας των δεσμών υδρογόνου-άνθρακα παρόντων στο χώμα. Αυτή η μέθοδος βρέθηκε να είναι επαρκής κατά τη διάρκεια της φάσης I και κατά τη διάρκεια των πρώων φάσεων της επεξεργασίας, αλλά καθώς το πρόγραμμα προχώρησε πέρα από 28 εβδομάδες, αυτή η μέθοδος IR άρχισε να αποτυγχάνει κάτω από τις χαρακτηριστικές οδηγίες

Table 3.8 Results of Air Sample Analysis

	12/6/89	12/7/89
Benzene	< 0.02 ppm	< 0.02 ppm
Toluene	< 1 ppm	< 1 ppm
Xylene	< 1 ppm	< 1 ppm

Table 3.9 Soil Sampling Schedule for TPH Analysis Roseville Demonstration Unit

Date	Weeks from Initial Treatment
12/14/89	—
1/11/90	4
2/8/90	8
3/8/90	12
4/5/90	16
5/3/90	20
6/4/90	25
6/28/90	28
7/26/90	32
8/31/90	37
10/8/90	42
10/31/90	45
11/28/90	49
1/3/91	54
1/31/91	58

QA/QC και η δυνατότητα αναπαραγωγής έγινε πολύ ασυμβίβαστη.

Αν και οι υπέρυθρες φασματοσκοπικές τεχνικές είναι ευαίσθητες και υιοθετούνται συνήθως για τον αρχικό χαρακτηρισμό του χώματος που περιέχει υδρογονάνθρακες πετρελαίου, οι υπέρυθρες τεχνικές προσδιορισμού της ποσότητας μπορούν να παραγάγουν ασυμβίβαστα αποτελέσματα σε χαμηλά επίπεδα και επίσης κατά την εξέταση χωμάτων που έχουν αντιμετωπιστεί με βιολογικούς παράγοντες για μια παρατεταμένη περίοδο. Ο περιορισμός της μεθόδου 418.1 βρίσκεται στο βήμα καθαρισμού των δειγμάτων της. Η μέθοδος χρησιμοποιεί πηκτώματα πυριτίου για να αφαιρέσει τις πολικές ενώσεις και άλλα συστατικά μη-υδρογονανθράκων που μπορούν να παρεμποδίσουν την απορροφητικότητα. Με τα χώματα που έχουν περάσει από μια μεγάλη περίοδο βιολογικής επεξεργασίας, η συσσώρευση των υγρών υλικών και σχετικών με τη βιομάζα ενώσεων όπως φθαλικού εστέρα απαιτεί πιο ενισχυμένο καθαρισμό πηκτωμάτων πυριτίου. Δεδομένου ότι το ποσό επεξεργασίας πηκτωμάτων πυριτίου είναι μεταβλητό, η προκύπτουσα ανάγνωση IR δεν είναι ιδιαίτερα αξιόπιστη. Αυτό το φαινόμενο παρατηρήθηκε ειδικά κατά τη διάρκεια της τελευταίας φάσης της επεξεργασίας. Η απόφαση που λήφθηκε ήταν να βελτιωθεί μια εναλλακτική μέθοδος GC πάνω στα ίδια πρότυπα αλλά με χρήση ενός προγράμματος υψηλότερης θερμοκρασίας και πετρελαίου Roseville ως στάνταρ. Τα αποτελέσματα ήταν καλύτερα και πιο συμβατά.

Table 3.10. Soil Analysis During Demonstration, Total Petroleum Hydrocarbon by EPA 418.1 Method (ppm). Roseville Demonstration Unit

t	Sample Date	Treatment		Control/Buffer
		A	B	
0	12/14/89	103,000 ± 25,000	70,000 ± 19,000	94,000 ± 15,000
4 weeks	1/11/90	70,000 ± 9,000	50,000 ± 8,000	72,000 ± 9,000
8 weeks	2/8/90	61,000 ± 15,000	38,000 ± 4,000	79,000 ± 2,000
12 weeks	3/8/90	51,000 ± 4,000	36,500 ± 3,000	83,000 ± 7,000
16 weeks	4/5/90	34,000 ± 3,000	25,000 ± 1,000	64,000 ± 4,000
20 weeks	5/3/90	31,000 ± 2,000	24,000 ± 1,000	69,000 ± 6,000
25 weeks	6/4/90	23,000 ± 3,000	19,000 ± 2,000	59,000 ± 15,000
28 weeks	6/28/90	12,000 ± 4,000	13,500 ± 2,000	55,000 ± 18,000
32 weeks	7/26/90	9,000 ± 2,000	12,000 ± 4,000	54,000 ± 18,000
37 weeks	8/31/90	13,600 ± 500	12,200 ± 1,000	48,500 ± 500
42 weeks	10/8/90	11,600 ± 1,000	8,300 ± 1,000	50,200 ± 13,000
45 weeks	10/31/90	14,000 ± 1,000	13,200 ± 1,000	38,700 ± 1,000
58 weeks	1/31/91	11,000 ± 500	9,000 ± 1,000	46,700 ± 20,600
58 weeks	1/31/91	7,600 ± 900 ^a	5,900 ± 1,600 ^a	

^aBy GC/FID Method.

Το in-situ πείραμα επεξεργασίας πραγματοποιήθηκε επιτυχώς πέραν του αναμενόμενου και παρά την αρχική συγκέντρωση TPH που ήταν πάνω από 100.000 PPM. Περισσότερο από το 80% του TPH αφαιρέθηκε από το χώμα στις πρώτες 28 εβδομάδες της επεξεργασίας. Μετά από εκείνη την αρχική ενεργό περίοδο, η επόμενη μείωση TPH ήταν πολύ αργή. Ο πίνακας 3.10 είναι μια περίληψη της ανάλυσης TPH με EPA μέθοδο 418,1 για ολόκληρη την περίοδο επεξεργασίας των 58 εβδομάδων. Η επαλήθευση των τελικών δειγμάτων με την μέθοδο GC/FID επίσης συμπεριλαμβάνεται.

Η αντίδραση αποσύνθεσης υδρογονανθράκων πετρελαίου στο χώμα χαρακτηρίζεται γενικά σαν αντίδραση πρώτης τάξης. Τα σχήματα 3.5 και 3.6 είναι γραφικές παρουσιάσεις της βιολογικής διαδικασίας επεξεργασίας στα τμήματα A και B αντίστοιχα. Η διάσπαση είναι σαφώς μια πρώτης τάξης αντίδραση, με μικρότερη τιμή διάρκειας την $t = 28$ εβδομάδες. Η πτώση στη βιολογική δραστηριότητα πέρα από αυτές τις αρχικές 28 εβδομάδες οφείλεται κυρίως στην σύνθεση των υδρογονανθράκων του πετρελαίου μηχανών. Όπως αποκαλύπτεται κατά τη διάρκεια της φάσης I – μελέτης δυνατότητας επεξεργασίας, το πετρέλαιο των μηχανών του Roseville είναι ένα μίγμα N-αλκανίων και διακλαδισμένων αλκανίων με μήκος αλυσίδας άνθρακα από C-12 έως C-36+. Υπάρχει ένα σημαντικό 5 με 8% σύμπλεγμα μέσα σε αυτό το πετρέλαιο που χαρακτηρίζεται σαν υψηλού βρασμού (παραπάνω από 350°C) και πολύ απείθαρχο στη βιολογική διαδικασία. Κατά την εργασία με το χώμα που περιέχει μεταξύ 10.000 έως 30.000 PPM πετρελαίου (όπως συνέβη κατά τη διάρκεια της φάσης I), το να επιτευχθεί συγκέντρωση λιγότερο από 1.000 PPM με βιολογική επεξεργασία θεωρείται εφικτό. Αλλά με μια αρχική συγκέντρωση 70.000 έως 100.000 PPM πετρελαίου, το υπόλοιπο 'απείθαρχο' μέρος είναι πολύ μεγάλο για να επιτευχθεί πλήρης βιολογική αποικοδόμηση.

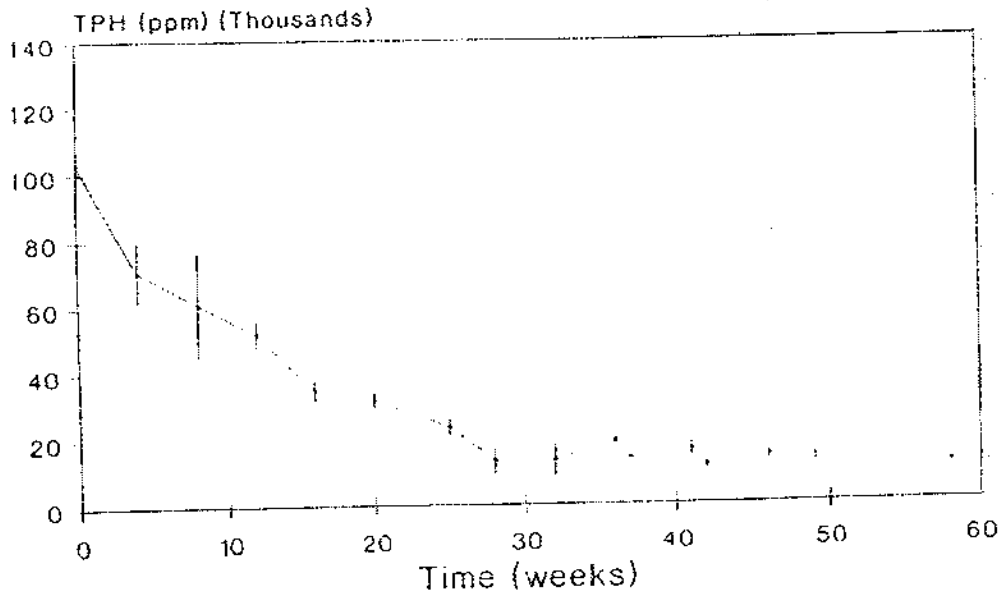


Figure 3.5 TPH analysis (Section A) IR Method 418.1, Roseville, CA.

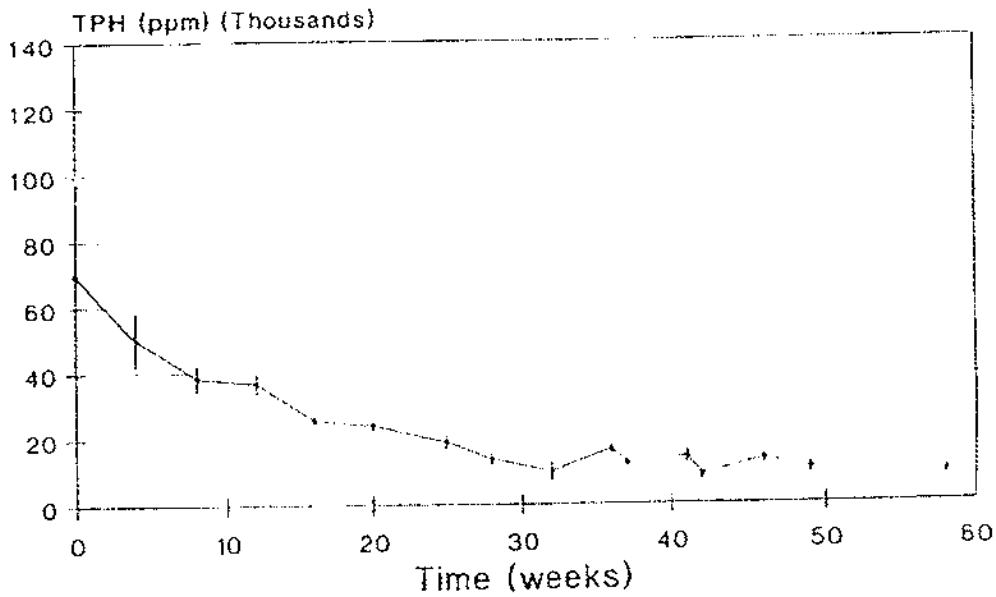


Figure 3.6 TPH analysis (Section B) IR Method 418.1, Roseville, CA.

Για την περαιτέρω επιβεβαίωση αυτού του απείθαρχου μέρους, εκτελέστηκαν λεπτομερείς χρωματογραφικές ανιχνεύσεις αερίου υψηλής θερμοκρασίας του χώματος από το κύτταρο επεξεργασίας. Οι ανιχνεύσεις επανεγκρίνουν τα προηγούμενα αποτελέσματα που αναπτύσσονται κατά τη διάρκεια της φάσης 1. Τα σχήματα 3.7 και 3.8 είναι ανιχνεύσεις των υδρογονανθράκων

διαφορετικού μήκους αλυσίδας άνθρακα συγκρίσιμες με το πετρελαίου στο δείγμα ελέγχου του Roseville. Το σχήμα 3.9 είναι μια ανίχνευση του επεξεργασμένου δείγματος από το τμήμα του κυττάρου επεξεργασίας Β, που δείχνει ότι το υπόλοιπο μέρος ΤΡΗ στο επεξεργασμένο δείγμα είναι κυρίως σειράς C32+. Αυτό είναι ένα επίμονο μοριακό υπόλοιπο που αναμένεται να παραμείνει μετά από τη βιολογική επεξεργασία. Με βάση αυτήν την παρατήρηση, η υπόλοιπη συγκέντρωση του μετά-βιοεπεξεργασμένου χώματος που περιέχει το βαρύ πετρέλαιο μηχανών θα είναι 5% με 10% της αρχικής συγκέντρωσής του.

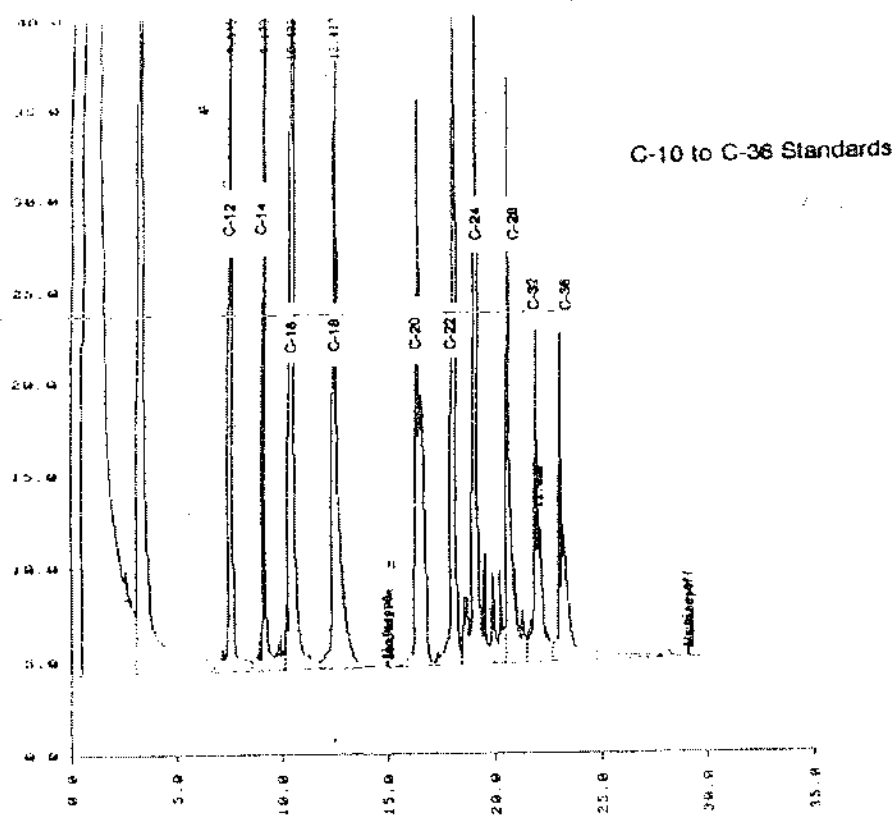


Figure 3.7 GC/FID scan of hydrocarbon standard.

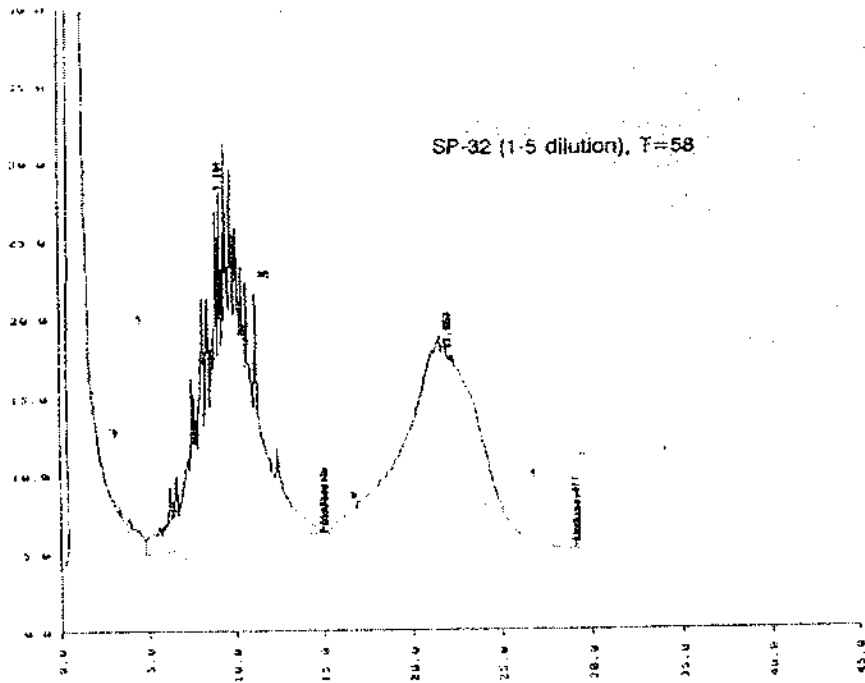


Figure 3.8 GC/FID scan of control samples at t = 58 weeks (at a 1-5 dilution).

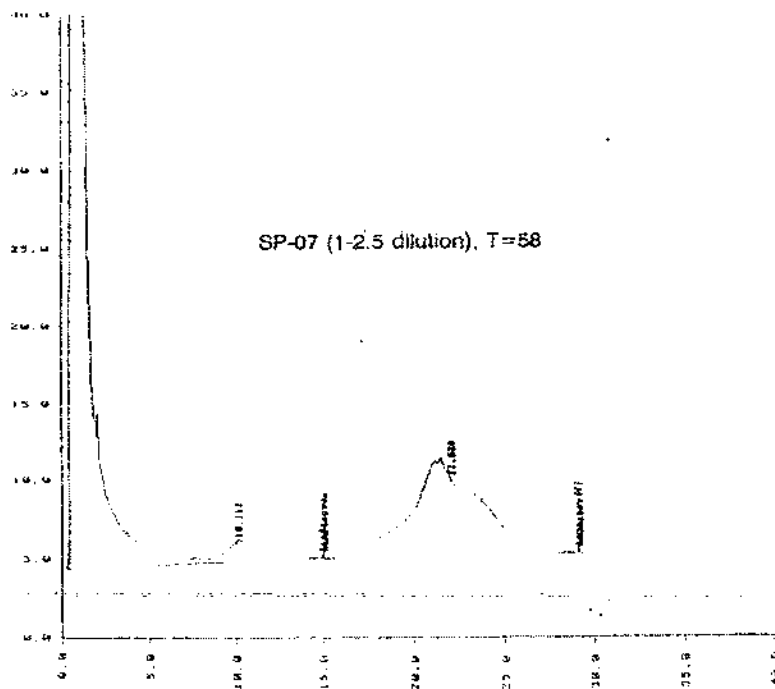


Figure 3.9 GC/FID scan of treated samples at t = 58 weeks (at a 1-2.5 dilution).

Τελικά, η φάση II του προγράμματος πεδίου επέδειξε επιτυχώς την αφαίρεση μιας σημαντικής ποσότητας βαριού πετρελαίου μηχανών από το χώμα μέσω της βιοδιάσπασης. Πάνω από 20 τόνοι πετρελαίου αποσυντέθηκαν σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό από τις ενισχυμένες μικροβιακές δραστηριότητες σε αυτήν την επεξεργασία.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

Βιοθεραπεία του μολυσμένου χώματος από καύσιμα πετρελαίου σε έναν πρώην σιδηροδρομικό σταθμό ανεφοδιασμού καυσίμων

Η περιοχή στην οποία πραγματοποιήθηκε το πείραμα καταλαμβάνει μια έκταση περίπου 17 στρέμματα σχετικά οριζόντια στο ανώμαλο έδαφος της Πενσυλβάνια. Η περιοχή είναι οροθετημένη στα βορειοανατολικά από τις διάφορες βιομηχανίες και από έναν κύριο αυτοκινητόδρομο στα νοτιοδυτικά.. Μια μερίδα αυτής της περιοχής ήταν στο παρελθόν σε χρήση ως τόπος ανεφοδιασμού μηχανών, και αυτήν την περίοδο είναι σε περιορισμένη χρήση ως σταθμός συντήρησης σιδηροδρόμου.

Το αρχικό σχέδιο-πλάνο φαίνεται στο σχήμα 4.1. Μια αξιολόγηση των περιοχών διευθετήθηκε από την εταιρία υπηρεσιών επανόρθωσης OHM, για να σκιαγραφήσει την έκταση της μόλυνσης επί τόπου.

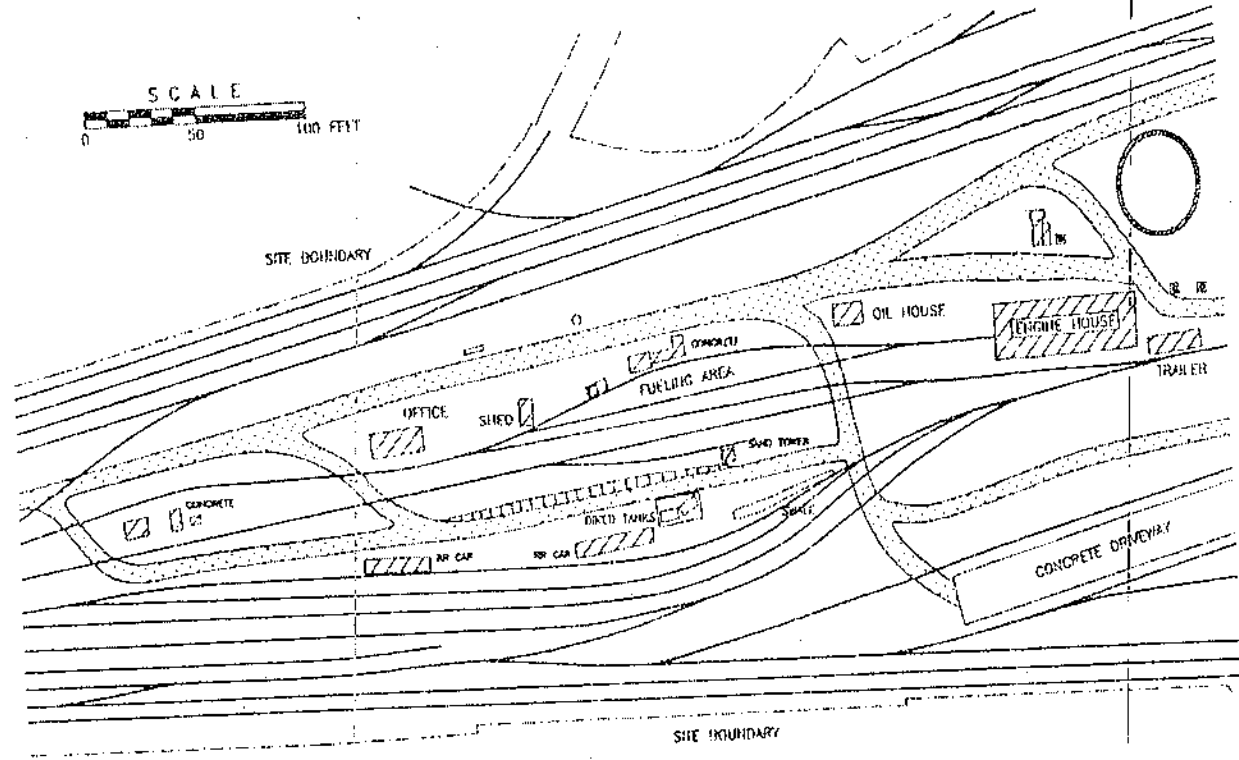


Figure 4.1. Original site plan.

17

Table 4.1 Analytical Results of Test Pit Samples

<u>Diked Storage Area</u>		
TPH-IR:		781–2,410 ppm
BNA:		0.79–16,120 ppb
VOA:		< 0.2–55.77 ppm
<u>Engine Fueling Station Area</u>		
TPH-IR:		< 50–633 ppm
BNA:		< 671–8,100 ppb
VOA:		< 0.2–0.201 ppm
<u>Oil House Area</u>		
TPH-IR:		< 50–522 ppm
BNA:		< 634–1,932 ppb
VOA:		< 0.2 ppm for all sample locations

Ως αποτέλεσμα εκείνης της έρευνας, η μόλυνση στην περιοχή τροφοδοσίας, το κεντρικό κτήριο και τις δεξαμενές αποθήκευσης συστήθηκαν για τη βιοθεραπεία. Κατά τη διάρκεια της έρευνας των περιοχών, τα δείγματα αναλύθηκαν για τους συνολικούς υδρογονάνθρακες πετρελαίου (TPH-IR) από την υπέρυθρη φασματοσκόπια με τη μέθοδο EPA 418.1 (που τροποποιείται για το χώμα), τις βασικές, ουδέτερες και όξινες αποσπασίμες οργανικές ουσίες (BNA) με τη μέθοδο EPA 8270, και τους πτητικούς ρύπους (VOA) με τη μέθοδο EPA 8240. Το εύρος των συγκεντρώσεων των αναλυτικών αποτελεσμάτων παρουσιάζεται στον πίνακα 4.1.

Μετά από την κατεδάφιση των υπάρχοντων οικοδομών και την αφαίρεση των διαδρόμων και των δεξαμενών, περίπου 3.500 κυβικές γάρδες του χώματος ανασκάφθηκαν από τις επιλεγμένες περιοχές. Αυτό το χώμα συγκεντρώθηκε σε ένα συνθετικό φορείο ενώ η περιοχή επεξεργασίας κατασκευάστηκε μέσα στις ίδιες περιοχές. Τα χώματα στις ανασκαμμένες περιοχές αποτελούνται από γκρι / μαύρη τέφρα, σκουριές, και συντριμμένη πέτρα αναμεμιγμένη με το χώμα και τον άργιλο. Τα μολυσμένα χώματα ανασκάφθηκαν σε όλες τις περιοχές που περιγράφηκαν έως ότου δεν υπήρξε κανένα σημάδι της μόλυνσης, αναγνωρίσιμο από τη μυρωδιά, την εμφάνιση, και έναν ανιχνευτή φωτοϊονισμού (PID). Η περιοχή επεξεργασίας είναι εμφανής στο σχήμα 4.2.

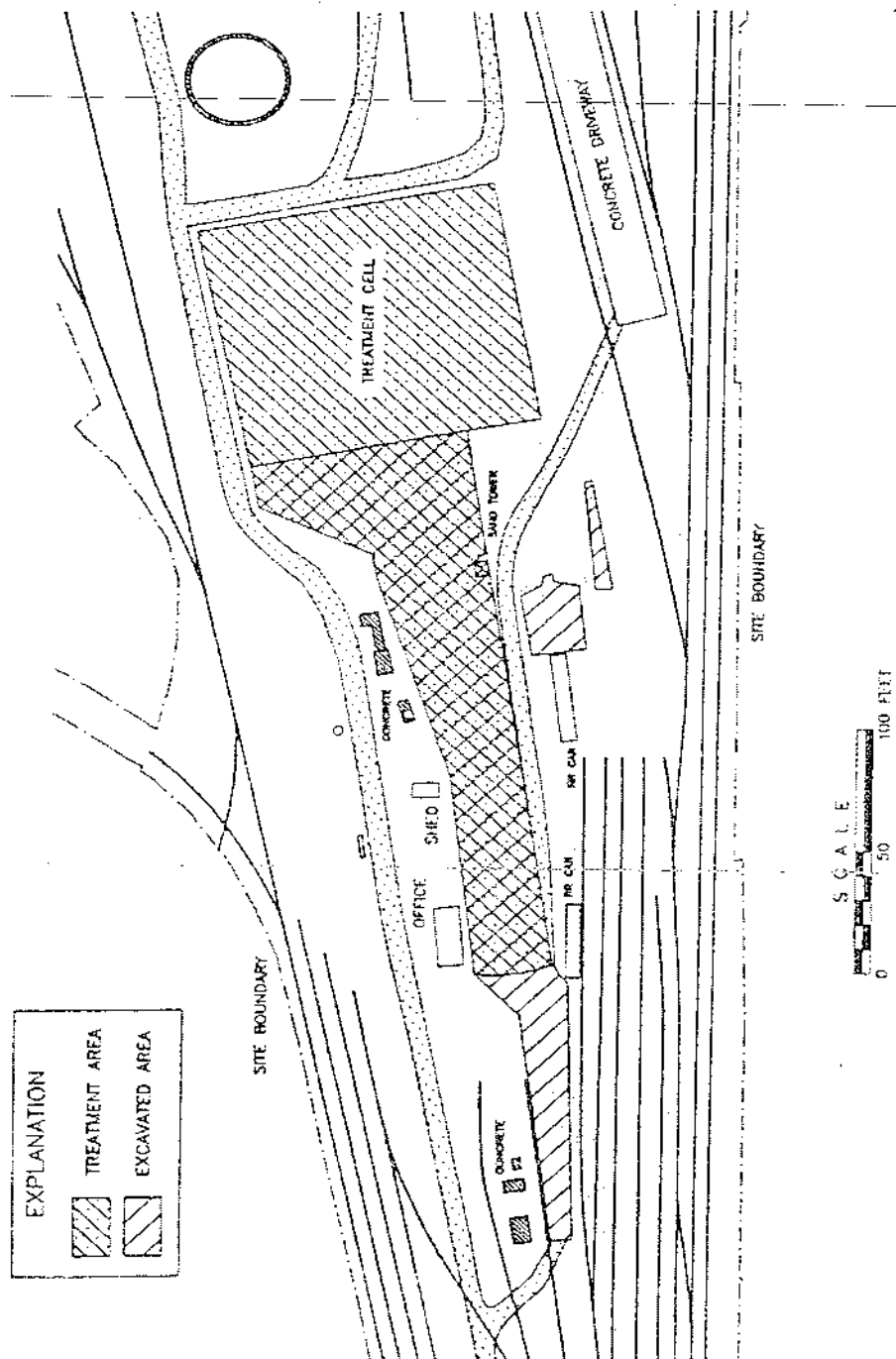


Figure 4.2 Treatment area site plan.

Προτού να αρχίσουν την κατασκευή του κυττάρου επεξεργασίας, μια σειρά συνεδριάσεων πραγματοποιήθηκε μεταξύ των αντιπροσώπων του πελάτη, του ΟΗΜ, και του τμήματος διατήρησης του περιβάλλοντος της Πενσυλβανίας, για να αναθεωρήσουν το προτεινόμενο

σχέδιο κυττάρων επεξεργασίας. Τα συνθετικά φορεία απαιτούνται συχνά όταν υπάρχει ο κίνδυνος να προσβληθούν τα τοπικά υπόγεια νερά. Λόγω της φύσης της υδρολογίας της περιοχής (χαμηλή στάθμη νερού), της γεωλογίας της περιοχής (στρώμα αργίλου που κρύβεται κάτω από την προτεινόμενη περιοχή επεξεργασίας) και βασιζόμενοι στην εμπειρία του ΟΗΜ σε μια άλλη βιολογική αγροτική επεξεργασία όπου καμία κάθετη μετανάστευση μολυσματικών παραγόντων δεν παρατηρήθηκε, συμφωνήθηκε ότι ένα συνθετικό φορείο γραμμής δεν θα ήταν απαραίτητο για αυτήν την περιοχή επεξεργασίας. Επομένως, αντί του συνθετικού φορείου, εγκαταστάθηκαν ειδικές συσκευές και ειδικότερα λυσίμετρα σε τρεις θέσεις στο κύτταρο επεξεργασίας, για να ελέγξουν την πιθανή κάθετη μετανάστευση των μολυσματικών παραγόντων. Το μολυσμένο χώμα τοποθετήθηκε έπειτα στην ισοπεδωμένη περιοχή σε ένα ομοιόμορφο βάθος 18 ιντσών. Μια σχηματική αναπαράσταση του ολοκληρωμένου κυττάρου επεξεργασίας επιδεικνύεται στο σχήμα 4.3.

Μετά από την τοποθέτηση και την ισοπέδωση των μολυσμένων χωμάτων μέσα στο χώρο επεξεργασίας, οι θρεπτικές ουσίες προστέθηκαν στο χώμα και το pH του ρυθμίστηκε. Το νερό προστέθηκε στο χώμα έτσι ώστε η περιεκτικότητα σε εδαφολογική υγρασία να είναι μεταξύ 60% και 80% της απαιτούμενης για το πείραμα.

ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΤΟΥ ΚΥΤΤΑΡΟΥ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ

Η μεταφορά οξυγόνου στο χώμα είναι ο περιοριστικός παράγοντας στην αεροβική βιολογική επεξεργασία εδάφους των μολυσμένων χωμάτων. Για να ενισχυθεί η μεταφορά οξυγόνου στα χώματα στο κύτταρο επεξεργασίας, το χώμα οργώνεται. Το εδαφολογικό όργωμα εκτελείται δύο φορές το μήνα κατά τη διάρκεια της ενεργού λειτουργίας. Το συχνότερο όργωμα εκτελείται μετά από δυνατή βροχή, άρδευση, ή μετά από τη θρεπτική προσθήκη ή τη ρύθμιση PH.

Η βέλτιστη περιεκτικότητα σε υγρασία που διατηρείται στο χώμα είναι περίπου 10% με 20%. Οποιαδήποτε πλεονάζουσα ποσότητα νερού βγαίνει από το κύτταρο επεξεργασίας μέσω του συστήματος αποξηράνσεων. Το νερό εισάγεται στο κύτταρο επεξεργασίας με ένα σύστημα ψεκαστήρων κατά τη διάρκεια των περιόδων χαμηλής περιεκτικότητας σε εδαφολογική υγρασία. Οι θρεπτικές απαιτήσεις καλύπτονται με την προσθήκη του αζώτου και του φωσφόρου στο μολυσμένο χώμα.

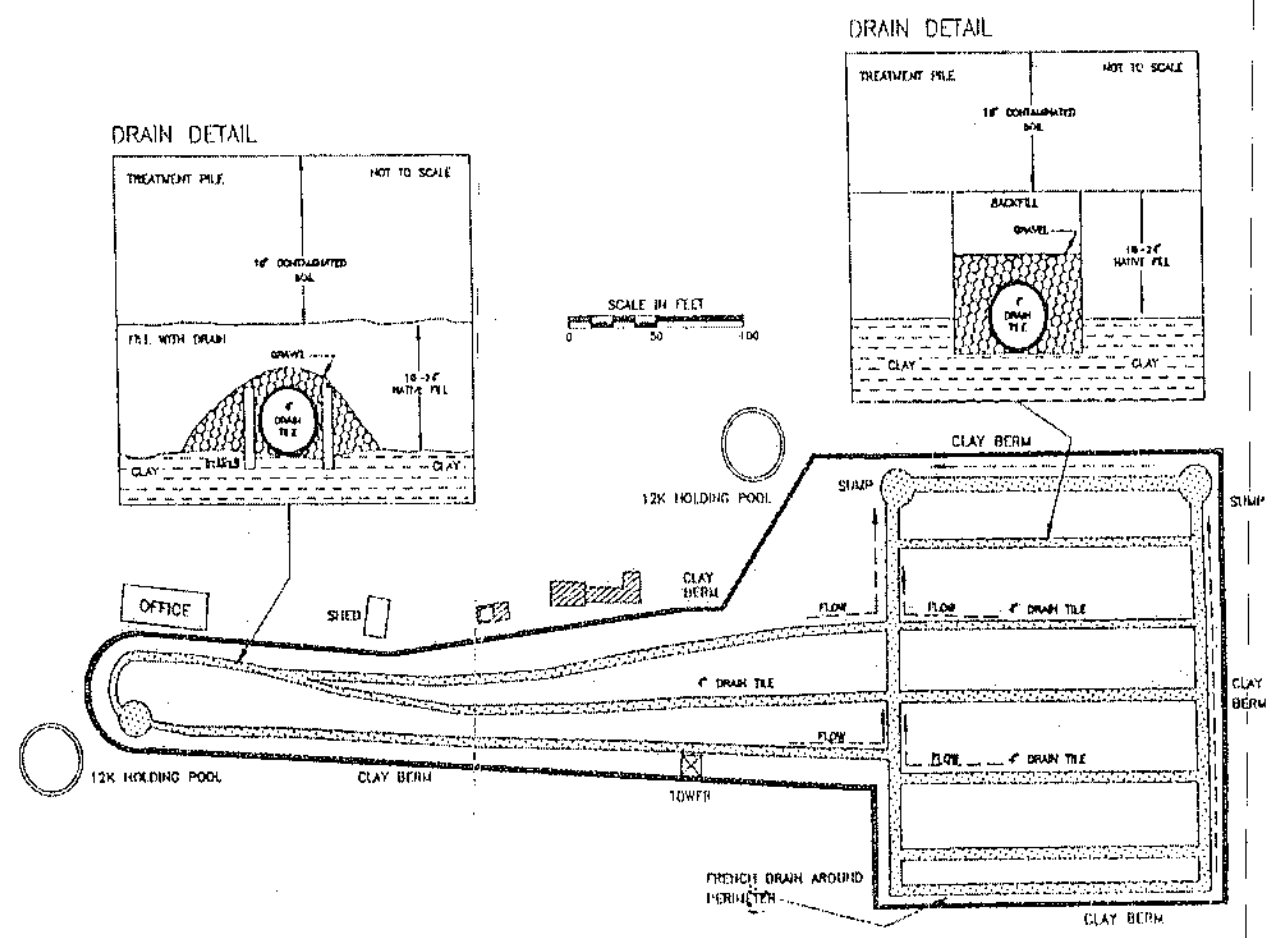


Figure 4.3 Treatment cell plan.

Οι δειγματοληψίες και οι έλεγχοι εκτελούνται σε ένα κανονικό πρόγραμμα για να αξιολογήσουν την πρόοδο της επεξεργασίας και να ρυθμίσουν την υλοποίηση του σχεδίου όπως απαιτείται. Αυτές οι παράμετροι δειγματοληψίας παρατίθενται στον πίνακα 4.2.

Τα εδαφολογικά δείγματα συλλέγονται για τις απαραίτητες αναλύσεις με 5 δείγματα από τα βάθη 0 έως 18 ιντσών για να παραγάγουν 1 σύνθετο δείγμα από κάθε ένα από τα 17 πλέγματα. Τα πλέγματα δειγμάτων απεικονίζονται στο σχήμα 4.4.

Για να εξασφαλίσουν ότι η βιολογική επεξεργασία είναι κατάλληλη για την εξαφάνιση των μολυσματικών παραγόντων στη ζώνη επεξεργασίας, τρία λυσιμέτρα έχουν εγκατασταθεί κατά μήκος της περιμέτρου της περιοχής επεξεργασίας στις θέσεις που υποδεικνύονται στο σχήμα 4.4.

Table 4.2 Operational Soil Sample Parameters^a

Parameter
Ammonia–Nitrogen
Phosphate–Phosphorus
pH
Moisture Content
Heterotrophic Bacterial Count
Total Petroleum Hydrocarbons (TPH-GC)

^aSampling not performed during the months of December, January, March, and April.

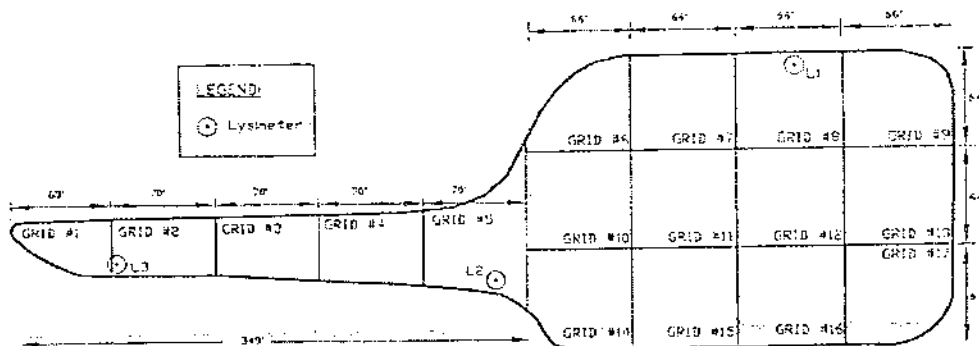


Figure 4.4 Treatment area sampling zones.

Πρώτη λειτουργική περίοδος: Αύγουστος-Νοέμβριος 1990

Η κατασκευή του συστήματος επεξεργασίας εδάφους ολοκληρώθηκε στα μέσα Αυγούστου του 1990. Εκείνη την περίοδο το σύστημα επεξεργασίας βιοθεραπείας θεωρήθηκε πλήρως λειτουργικό. Η πρώτη δειγματοληψία εκτελέστηκε κατά τη διάρκεια του Αυγούστου και τα δείγματα που συλλέχθηκαν αναλύθηκαν για τις παραμέτρους που απαριθμήθηκαν στον πίνακα 4.2. Η δεύτερη δειγματοληψία εκτελέστηκε τον Νοέμβριο του 1990.

Η πρόοδος της βιοθεραπείας ελέγχθηκε από την TRH-GC (EPA τροποποίηση 8015). Λόγω της εμπειρίας του ΟΗΜ επί άλλων αγροτικών προγραμμάτων βιοθεραπείας, διαπιστώθηκε ότι η μέθοδος αυτή παρέχει τις πιο χρήσιμες πληροφορίες για την παρακολούθηση της προόδου της. Η μέθοδος είναι χρήσιμη για τον καθορισμό της παρουσίας μόλυνσης υδρογονανθράκων. Εντούτοις, δεν μπορεί να προσδιορίσει ή να υπολογίσει τις συγκεκριμένες ενώσεις που μπορούν να είναι παρούσες, και η χρήση της δεν συστήνεται για τον καθορισμό των προτύπων καθαρισμού ή την πιστοποίηση ότι η επανόρθωση είναι ολοκληρωμένη.

Τα αποτελέσματα για το 1990 παρατίθενται στον πίνακα 4.3. Μόνο οι μέσοι υδρογονάνθρακες ανιχνεύθηκαν (όλα τα ελαφριά και βαριά μέρη αναφέρθηκαν να είναι λιγότερα από τα ελάχιστα όρια ανίχνευσής τους). Με βάση την εμπειρία του ΟΗΜ θεωρήσαμε ότι η επανόρθωση επί αυτού του τόπου προχώρησε ικανοποιητικά.

Η περιοχή επεξεργασίας θεωρήθηκε αδρανής από το Δεκέμβριο του 1990 μέχρι τον Απρίλιο του 1991, όταν οι περιβαλλοντικές θερμοκρασίες ήταν κάτω από 55°F. Εντούτοις, η δειγματοληψία lysimeter συνεχίστηκε σε μηνιαία βάση.

Δεύτερη λειτουργική περίοδος: Μάιος-Νοέμβριος 1991

Το κύτταρο επεξεργασίας ήταν πάλι λειτουργικό το Μάιο του 1991 όταν οι περιβαλλοντικές θερμοκρασίες ήταν επάνω από 55°F. Κατά τη διάρκεια αυτής της περιόδου, το κύτταρο επεξεργασίας ελέγχθηκε σε κανονική βάση για την περιεκτικότητα σε υγρασία, το pH, τις θρεπτικές συγκεντρώσεις, και τον αερόβιο ετεροτροφικό βακτηριακό πληθυσμό. Αυτές οι παράμετροι ρυθμίστηκαν όπως προηγουμένως για να μείνουν μέσα στις βέλτιστες τιμές για τη βιολογική επανόρθωση.

Η μέθοδος TPH-GC EPA 8015 παρέχει τα αποτελέσματα της ποσότητας των υδρογονανθράκων ως συνάρτηση της ποσότητας του φωτός, των μέσων και των βαρέων κλασμάτων. Τα αποτελέσματα Μαΐου έδειξαν ότι οι συγκεντρώσεις των ελαφρών κλασμάτων των υδρογονανθράκων σε όλες τις θέσεις ήταν κάτω από τα αντίστοιχα ελάχιστα όρια ανίχνευσής τους. Κατά τη διάρκεια αυτής της περιόδου δειγματοληψίας τα βαριά μέρη ανιχνεύθηκαν επίσης. Όλες οι συγκεντρώσεις και για τα τρία κλάσματα υδρογονανθράκων ήταν κάτω από τα αντίστοιχα ελάχιστα όρια ανίχνευσής τους. Το εργαστήριο που εκτελεί τις αναλύσεις ενεργοποιήθηκε και οι διαδικασίες και τα στοιχεία αξιολογήθηκαν. Όλοι ήταν μέσα στις αποδεκτές τιμές.

Οι τεχνικές δειγματοληψίας αξιολογήθηκαν έπειτα. Αυτή τη στιγμή καμία λογική εξήγηση δεν ήταν προφανής για την ξαφνική εμφάνιση των βαριών κλασμάτων και αποφασίστηκε να συνεχιστεί η δειγματοληψία με τον ίδιο τρόπο για να καθορίζει εάν το ίδιο φαινόμενο θα επαναλαμβανόταν.

Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε πάλι τον Ιούνιο. Εκτός από τις τυποποιημένες λειτουργίες και τις παραμέτρους TPH που αναλύθηκαν όπως έχει περιγραφεί προηγουμένως, μια πρόσθετη ανάλυση υδρογονανθράκων πετρελαίου εκτελέστηκε σε ένα σύνθετο εδαφολογικό δείγμα από τα πλέγματα 1 μέχρι 17. Αυτή η πρόσθετη ανάλυση εκτελέστηκε από τη διεθνή εταιρία εφαρμογών επιστήμης (SAIC Σαν Ντιέγκο, CA). Οι παρόντες στο χώμα υδρογονάνθρακες πετρελαίου θα αναλύονταν από τη χρωματογραφία αερίου. Αυτή η αναλυτική διαδικασία αναπτύχθηκε από τη SAIC για τη Αμερικανική Αντιπροσωπεία Προστασίας του

Table 4.4 Results of the Petroleum Hydrocarbon Analysis of the June 1991 Composite Soil Sample as Performed by SAIC's EPA Alaska Procedure

Residue Concentration (mg/kg)	13,000
Total Resolved PHCs ($\mu\text{g/g}$)	197
Total Unresolved PHCs ($\mu\text{g/g}$)	3,640
Ratio: Unresolved/Resolved PHCs	18.43
Total n-Alkanes ($\mu\text{g/g}$)	15.4
Total Odd n-Alkanes ($\mu\text{g/g}$)	8.98
Total Even n-Alkanes ($\mu\text{g/g}$)	6.37
Ratio: Odd/Even n-Alkanes	1.41
Concentration of nC-17	1.89
Concentration of Pristane	15.0
Ratio: nC-17/Pristane	0.13
Concentration of nC-18	0.37
Concentration of Phytane	7.35
Ratio: nC-18/Phytane	0.05
Ratio: Pristane/Phytane	2.04
Moisture (% of Wet)	17.90

Περιβάλλοντος (EPA), προκειμένου να χαρακτηριστεί και να υπολογισθεί ποσοτικά η διάσπαση υδρογονάνθρακα πετρελαίου στην Αλάσκα, μετά από την διαρροή πετρελαίου από το βυτιοφόρο της *Exxon Valdez* το Μάρτιο του 1989. Αυτή η διαδικασία είναι ένας τρόπος για τον εντοπισμό της μαζικής ισορροπίας καθώς επίσης και για την αξιολόγηση της αποσύνθεσης των υδρογονανθράκων πετρελαίου. Η διαδικασία SAIC παρέχει τις ακόλουθες παραμέτρους ελέγχου:

- προσδιορισμός N-αλκανίων
- σύνολο αναλυμένης και μη-αναλυμένης περιεκτικότητας σε υδρογονάνθρακες.
- αναλογία των μη χαρακτηρισμένων προς χαρακτηρισμένων υδρογονανθράκων
- αναλογίες ενώσεων pristane και phytane
- αναλογίες nC-17 προς pristane και nC-18 προς phytane.
- αναλογία σπάνιων προς συχνά εμφανιζόμενων N-αλκανίων

Τα αποτελέσματα από την ανάλυση SAIC EPA στην Αλάσκα παρατίθενται στον πίνακα 4.4. Το χρωματογράφημα από αυτήν την ανάλυση παρέχεται στο σχήμα 4.5. Οι παράμετροι που παρέχονται από την ανάλυση πρόκειται να χρησιμοποιηθούν ως ανεξάρτητοι δείκτες συγκέντρωσης της βιοδιάσπασης κατά τη διάρκεια του χρόνου.

Καμία τροποποίηση δεν έγινε έως τη δειγματοληψία Ιουλίου. Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν για τις βιολογικές λειτουργικές παραμέτρους έδειξαν ότι οι τιμές στο κύτταρο επεξεργασίας ήταν μέσα στις βέλτιστες για τις δραστηριότητες βιοθεραπείας.

Μια σύγκριση των χρωματογραφήματων από το Μάιο, τον Ιούνιο, και τη δειγματοληψία Ιουλίου για το πλέγμα #11 φαίνεται στο σχήμα 4.6. Φαίνεται να υπάρχει μια ποιοτική μείωση στα χρωματογραφήματα συναρτήσει του χρόνου. Αυτή η σύγκριση αποδεικνύει ότι η βιοδιάσπαση των μολυσματικών παραγόντων PHC πραγματοποιείται. Αυτά τα αποτελέσματα συμπίπτουν με εκείνα που παρέχονται από την ανάλυση Ιουνίου SAIC- EPA στην Αλάσκα. Πρέπει επίσης να σημειωθεί ότι και τα τρία χρωματογραφήματα δείχνουν την παρουσία πολυάριθμων μη-αναλυμένων αιχμών.

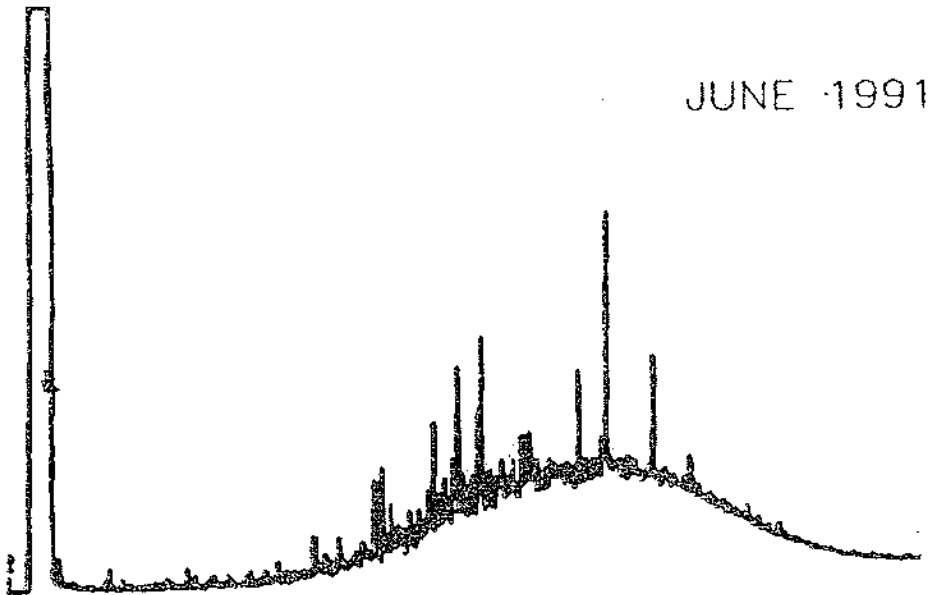


Figure 4.5 Chromatogram provided by the SAIC EPA Alaska procedure on a composite of soil samples from Grids 1-17.

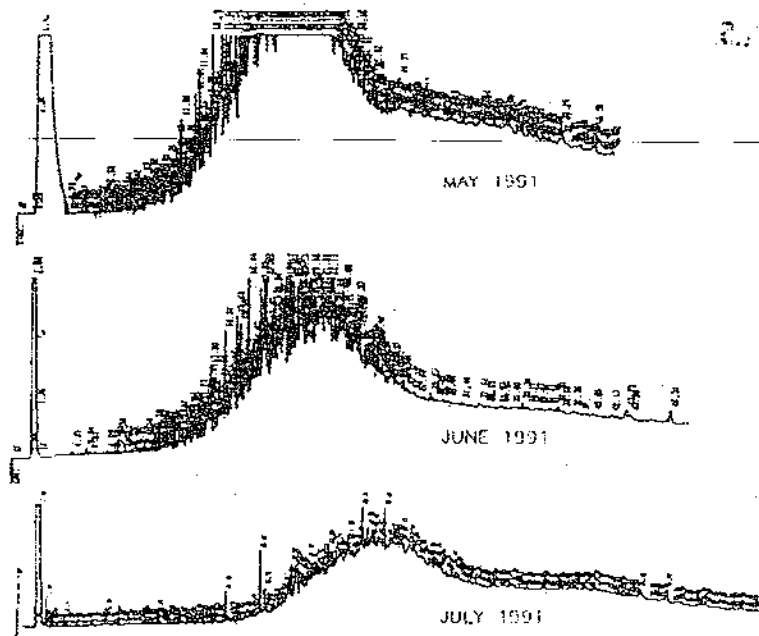


Figure 4.6 Representative chromatograms produced by the TPH-GC EPA modified 8015 method for Grid #11.

Οι πιθανές εξηγήσεις για τα ακανόνιστα αποτελέσματα της χρωματογραφίας του 1991 είναι οι ακόλουθες: (1) Η ετερογενής φύση του υλικού που είναι παρούσα στο κύτταρο επεξεργασίας, η τέφρα, οι σκουριές, και ο άργιλος εκτός από το χώμα, ενδεχομένως να παρεμβαίνουν στη μήτρα καθώς τα διαφορετικά συστατικά αυτών των υλικών βιοδιασπώνται από κοινού, με συνέπεια τις λανθασμένα υψηλές τιμές.

(2) Τα στοιχεία από μια προηγούμενη μελέτη έδειξαν ότι η μέθοδος TPH-GC EPA 8015 εργάστηκε καλά στην αξιολόγηση της βιοθεραπείας ενός φρέσκου αποστάγματος καυσίμων diesel. Εντούτοις, η ηλικία του υλικού και το γεγονός ότι το diesel ήταν το μόνο παρόν εκ των μολυσματικών παραγόντων υδρογονανθράκων μπορεί να είναι ο λόγος για την επιτυχία της.

Τα αποτελέσματα SAIC- EPA της Αλάσκα για τον Αύγουστο είναι διευκρινισμένα στον πίνακα 4.5 και το σχήμα 4.7

Table 4.5 Results of the Petroleum Hydrocarbon Analysis of the August 1991 Composite Soil Sample as Performed by SAIC's EPA Alaska Procedure

Residue Concentration (mg/kg)	18,100
Total Resolved PHCs ($\mu\text{g/g}$)	370
Total Unresolved PHCs ($\mu\text{g/g}$)	4,910
Ratio: Unresolved/Resolved PHCs	13.27
Total n-Alkanes ($\mu\text{g/g}$)	27.8
Total Odd n-Alkanes ($\mu\text{g/g}$)	13.8
Total Even n-Alkanes ($\mu\text{g/g}$)	14.0
RATIO: Odd/Even n-Alkanes	0.99
Concentration of nC-17	7.04
Concentration of Pristane	31.1
Ratio: nC-17/Pristane	0.23
Concentration of nC-18	1.84
Concentration of Phytane	9.87
Ratio: nC-18/Phytane	0.19
Ratio: Pristane/Phytane	3.15
Moisture (% of Wet)	10.62

AUGUST 1991

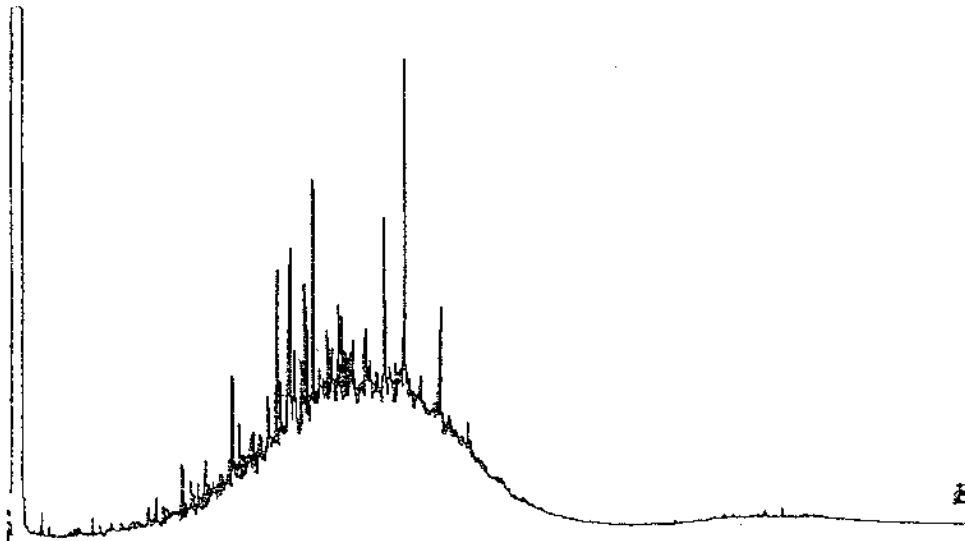


Figure 4.7 Chromatogram provided by the SAIC EPA Alaska procedure on a composite of soil samples from Grids 1-17.

Table 4.6 TPH-GC (EPA Modified 8015) Results for Grid #4. (All values are mg/kg.)

Date	Light Fraction	Medium Fraction	Heavy Fraction
August '90	< 510	1470	< 2500
November '90	< 254	1640	< 1160
May '91	< 93.6	438	896
June '91	< 265	402	1930
July '91	< 140	2450	< 687
August '91	343	3600	2120
September '91	< 4.73	174	2260
October '91	< 4.73	102	1450

Η βιολογική επεξεργασία του μολυσμένου εδάφους από καύσιμα diesel αποδείχθηκε ότι είναι μια βιώσιμη επιλογή επανόρθωσης. Τα μολυσμένα χώματα από diesel στην πρώην περιοχή ανεφοδιασμού καυσίμων του σιδηρόδρομου, επαληθεύτηκε ότι είναι υποκείμενα στην ενισχυμένη μικροβιακή επεξεργασία όταν αυτή συμπληρώνεται με τις θρεπτικές ουσίες και διοικουμένη έτσι ώστε να διατηρεί τους κατάλληλους όρους υγρασίας και PH. Εντούτοις, τα χώματα των συγκεκριμένων τόπων έχουν αποδειχθεί μια δύσκολη περίπτωση αποθεραπείας. Ένα βήμα προ-επεξεργασίας στηλών πηκτωμάτων πυριτίου προστέθηκε στην TPH-GC EPA 8015 ανάλυση. Αυτό το πρόσθετο βήμα επιτρέπει να υπολογισθούν μόνο οι βασισμένοι στο πετρέλαιο υδρογονάνθρακες. Η επεξεργασία των χωμάτων θα συνεχιστεί μέχρι τον Νοέμβριο του 1991, δεδομένου ότι η συγκέντρωση diesel στα χώματα πλησιάζει τα 100 PPM TPH-GC. Η πρόσθετη επικυρωτική δειγματοληψία θα εκτελεσθεί την άνοιξη του 1992. Μετά από αυτό η περιοχή επεξεργασίας εγκρίθηκε ως αποθεραπευθήσα και καλύφθηκε με γρασίδι.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

Βιοθεραπεία Μολυσμένου Χώματος και Τούντρας από Καύσιμα Πετρελαίου σε ένα Αρκτικό Περιβάλλον

Ένας Αμερικάνικος σταθμός Πολεμικής Αεροπορίας στην αρκτική Αλάσκα λειτούργησε από το 1950 μέχρι το 1982, όταν η πλειοψηφία των λειτουργιών στις εγκαταστάσεις του σταμάτησε. Κατά τη διάρκεια της λειτουργίας διάφορα επικίνδυνα υλικά χρησιμοποιούνταν στο σταθμό, και οι διαρροές των υλικών είχαν αρχίσει να εμφανίζονται. Από το 1985, έρευνες έχουν διεξαχθεί για να αξιολογήσουν την μόλυνση στις περιοχές της ευρύτερης ζώνης, ως τμήμα του προγράμματος αποκατάστασης των εγκαταστάσεων της Πολεμικής Αεροπορίας.

Ως αποτέλεσμα αυτών των ερευνών, διάφορες περιοχές έχουν τεκμηριωθεί ως μολυσμένες από τις επικίνδυνες ουσίες. Μια τέτοια περιοχή είναι μια βουνοπλαγιά που αποτελείται από χώμα και τούντρα, που μολύνθηκε από καύσιμα diesel ως αποτέλεσμα της ρήξης μιας σωλήνωσης διανομής το 1984. Τα απελευθερωμένα καύσιμα diesel είχαν μολύνει μια περιοχή της τούντρας της βουνοπλαγιάς που καλύπτει περίπου δύο στρέμματα. Οι προσπάθειες αποκατάστασης εφαρμόστηκαν και οδήγησαν στη συλλογή διάφορων εδαφολογικών δειγμάτων με παρουσία καυσίμων diesel. Ωστόσο, μια μερίδα των καυσίμων μπήκε στην τούντρα και κατέστρεψε τη βλάστηση. Κατά συνέπεια, η περιοχή των δύο-στρεμμάτων έμεινε κατά ένα μεγάλο μέρος απογυμνωμένη λόγω της διαρροής αυτής.

Αν και παρατηρήθηκε κάποια φυσική αποκατάσταση της βλάστησης στη βουνοπλαγιά από το 1984, το μεγαλύτερο μέρος της περιοχής ακόμα 'υποφέρει' από τα καύσιμα της διαρροής. Η μόλυνση του 1989, ήταν επίσης προφανής στο χώμα που γεμίζει την περιοχή δίπλα στη θέση της ρήξης των σωληνώσεων. Έτσι, η Πολεμική Αεροπορία των Η.Π.Α. επέτρεψε στους συμβούλους της Woodward-Clyde να αξιολογήσουν δυνατότητες πραγματοποίησης θεραπευτικών μεθόδων για την επεξεργασία του χώματος της βουνοπλαγιάς, και να αναπτύξουν ένα σχέδιο επανόρθωσης.

Κατά τη διάρκεια της αξιολόγησης των θεραπευτικών επιλογών, η βιοθεραπεία προσδιορίστηκε ως εφικτή προσέγγιση για την επεξεργασία του μολυσμένου χώματος και τούντρας. Ωστόσο, υπήρξαν ανησυχίες σχετικά με την αποτελεσματικότητα αυτής της

τεχνολογίας επεξεργασίας υπό τις σχετικά σκληρές αρκτικές συνθήκες. Επιπλέον, ήταν αβέβαιο εάν αυτή η προσέγγιση θα μπορούσε να προκαλέσει αξιόλογες μειώσεις των συγκεντρώσεων καυσίμων diesel στο επηρεασμένο χώμα και τούντρα κατά τη διάρκεια των σχετικά σύντομων αρκτικών καλοκαιριών. Τέλος, επειδή η μολυσμένη τούντρα κρύβεται κάτω από μόνιμα παγωμένο έδαφος, η ενεργός βιοθεραπεία (όργωμα) θα παρήγαγε πιθανώς τη ζημία αυτού του παγωμένου εδάφους.

Για να εξετάσει αυτές τις ανησυχίες και αβεβαιότητες, η Woodward- Clyde ανέπτυξε τα σχέδια επανόρθωσης για το μολυσμένο χώμα και τούντρα, και αυτά τα σχέδια εφαρμόστηκαν επιτόπου σε δοκιμαστικής κλίμακας επίπεδα τον Αύγουστο του 1989. Τα αποτελέσματα των πειραματικών μελετών βιοθεραπείας που πραγματοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια των καλοκαιριών του 1989 και του 1990 αναφέρονται παρακάτω.

Οι ακόλουθες παράγραφοι συνοψίζουν τα σχετικά χαρακτηριστικά γνωρίσματα της φυσιογραφίας της περιοχής, της γεωλογίας και της υδρογεωλογίας, του κλίματος, και της οικολογίας της τούντρας. Μια πληρέστερη περιγραφή αυτών των πτυχών των περιοχών μπορεί να βρεθεί στην αναφορά # 3.

Ο σταθμός της Πολεμικής Αεροπορίας βρίσκεται βόρεια του αρκτικού κύκλου στη βορειοδυτική Αλάσκα (σχήμα 5.1). Η περιοχή είναι περίπου 610 μίλια βορειοδυτικά του Anchorage και περίπου 450 μίλια δυτικά-βορειοδυτικά του Fairbanks. Ο σταθμός είναι τοποθετημένος σε έναν λόφο (υψηλότερο σημείο: κατά προσέγγιση 155 FT επάνω από την τοπική στάθμη θάλασσας) περίπου τέσσερα μίλια νότια μιας μικρής πόλης (πληθυσμός: 3,600) και κατά προσέγγιση 1.500 πόδια από την ακτή.

Ο σταθμός βρίσκεται στα υπόλοιπα ενός διαβρωμένου παγετώδους κορήματος που αποτελείται από τους μικτούς αργίλους, τους βούρκους, τις άμμους, και τα αμμοχάλικα. Η περιφερειακή γεωλογία αποτελείται από τις παράκτιες καταθέσεις θαλάσσιων και επίγειων ιζημάτων. Το παγωμένο έδαφος εμφανίζεται σε όλη την περιοχή, σε διάφορα πόδια απόσταση κάτω από την επιφάνεια της τούντρας, και έχει αναφερθεί ότι είναι πάνω από 200 FT πάχος, με ρηχές μορφές υπόγειων νερών. Κατά τη διάρκεια των θερμότερων εποχών, τα λασπώδη,

οργανικά-πλούσια στρώματα τούντρας επικαλύπτουν το παγωμένο έδαφος. Τα υπόγεια νερά κάτω από τον πάγο αναφέρεται ότι είναι υφάλμυρα.

Το κλίμα της περιοχής είναι αρκτικό με μια θαλάσσια επιρροή. Οι μέσες ετήσιες καθημερινές υψηλές και χαμηλές θερμοκρασίες αέρα είναι -2.8°C (27°F) και -10°C (14°F), αντίστοιχα. Εντούτοις, θερμοκρασίες παραπάνω από 21°C (70°F) και κάτω από -23°C (-10°F) έχουν καταγραφεί μεμονωμένες ημέρες. Οι υπερβολικά χαμηλές θερμοκρασίες εμφανίζονται χαρακτηριστικά από τα τέλη Σεπτεμβρίου μέχρι τις αρχές Ιουνίου. Οι μέσες ετήσιες βροχοπτώσεις είναι 18 εκατ. (7,1 ίντσες) και το μεγαλύτερο μέρος των βροχοπτώσεων εμφανίζεται τον Ιούλιο και τον Αύγουστο. Οι χιονοπτώσεις υπολογίζονται κατά μέσο όρο 109 εκατ. (43 ίντσες) ετησίως και πραγματοποιούνται αρκετά ομοιόμορφα κατά τη διάρκεια του χειμώνα, και της πρώιμης άνοιξης.

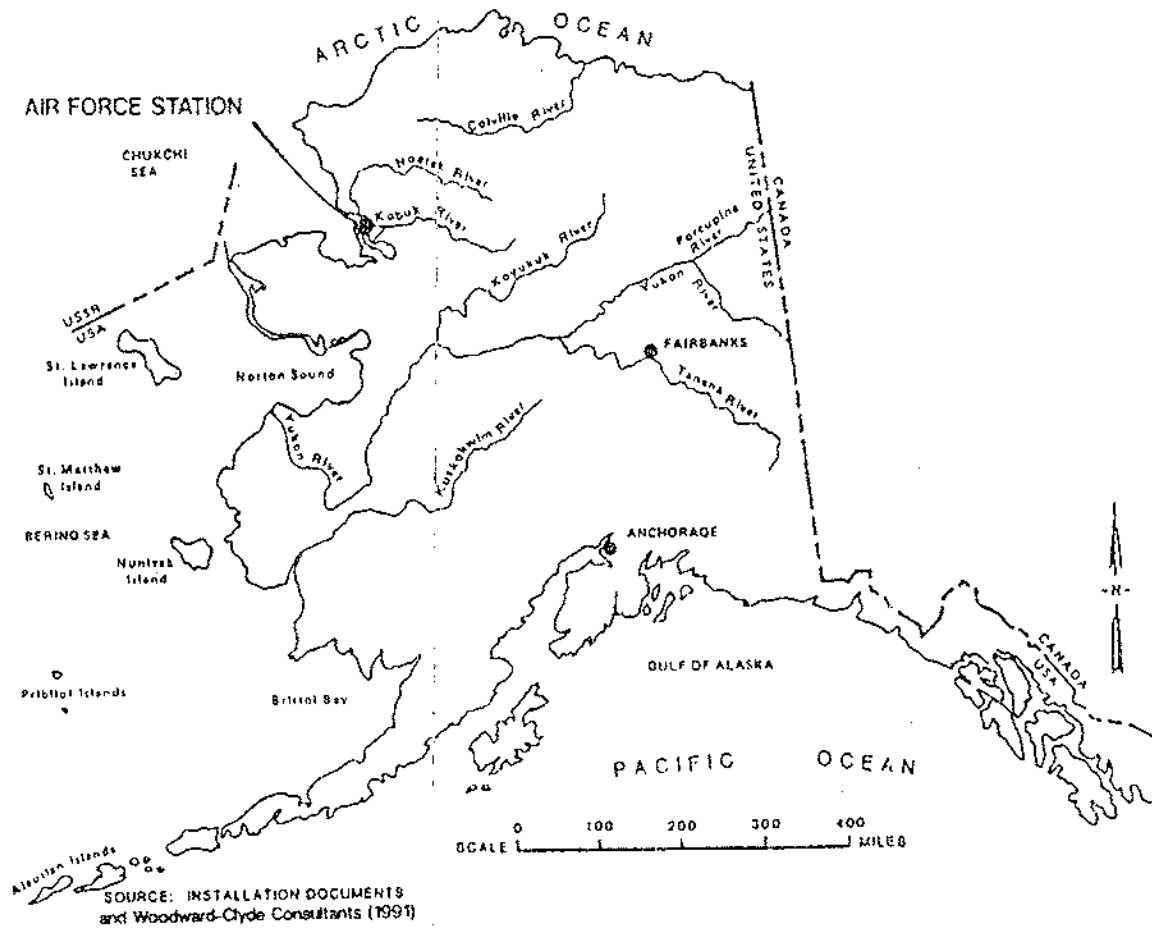


Figure 5.1. Regional location of U.S. Air Force station.

Η τούντρα είναι μια περιβαλλοντικά ευαίσθητη περιοχή. Είναι γενικά γυμνή από δέντρα και καλυμμένη με περίπου 1 FT ανάμεικτης βλάστησης που περιέχει ποικίλα είδη. Η φυτική αύξηση και η μικροβιακή αποσύνθεση πραγματοποιούνται κατά τη διάρκεια της άνοιξης, του καλοκαιριού, και του φθινοπώρου. Κατά τη διάρκεια των θερμότερων περιόδων, τα έλη, τα μικρά έλη, και άλλα χαρακτηριστικά γνωρίσματα ύδατος μπορούν να διαμορφώσουν σε πολλούς τομείς της τούντρα επιφάνειας. Τα χαρακτηριστικά κομμάτια ύδατος παγώνουν κατά τη διάρκεια των πιο κρύων περιόδων.

Προσεγγίσεις και μέθοδοι βιοθεραπείας

Δύο προσεγγίσεις βιοθεραπείας προσδιορίστηκαν ως εφικτές για την επεξεργασία του μολυσμένου χώματος επί του τόπου. Οι προσεγγίσεις, οι μέθοδοι επεξεργασίας, και τα σχέδια δειγματοληψίας για τα μολυσμένα υλικά περιγράφονται κατωτέρω.

Μολυσμένο χώμα

Το μολυσμένο χώμα περιορίστηκε στην περιοχή αμέσως κάτω από τη θέση της έκχυσης καυσίμων diesel. Το χώμα εξέθεσε τις ενδείξεις ότι ήταν βαριά μολυσμένο. Επειδή το χώμα μπόρεσε να ανασκαφθεί και να αντικατασταθεί γρήγορα με την καθαρή ποσότητα, χωρίς να βλάψει αρκετά το παγωμένο έδαφος, αποφασίστηκε ότι αυτό το χώμα θα μπορούσε πάρα πολύ γρήγορα να αντιμετωπιστεί με την ανασκαφή του και βιολογική μεταχείριση του σε μια μονάδα επεξεργασίας εδάφους (LTU). Όσον αφορά τη μορφή βιολογικής επεξεργασίας που χρησιμοποιείται για τη μολυσμένη ποσότητα, οι ακόλουθες παράμετροι λήφθηκαν υπόψη.

Τα καύσιμα diesel ήταν παρόντα στο χώμα για πάνω από πέντε έτη. Κάθε έτος μετά από τη διαρροή, το μολυσμένο χώμα είχε εκτεθεί σε μια δράση διύλισης που παρήχθη από την ετήσια θερινή διείσδυση του ύδατος μέσω της μολυσμένης περιοχής. Η δράση διύλισης θα έτεινε να αφαιρέσει εκείνα τα οργανικά συστατικά των καυσίμων diesel που είναι πιο διαλυτά στο νερό. Επειδή οι μικροοργανισμοί διασπών γενικά τις οργανικές ενώσεις στην υδάτινη φάση, ήταν αιτιολογημένο ότι η εφαρμογή ενός μη τοξικού, βιοδιασπάσιμου μέσου επιφανειακής δραστηριότητας στην υπόλοιπη μόλυνση στο επηρεασμένο χώμα, μπορεί να καταστήσει τα υπολείμματα πιο προσιτά στους γηγενείς μικροοργανισμούς.

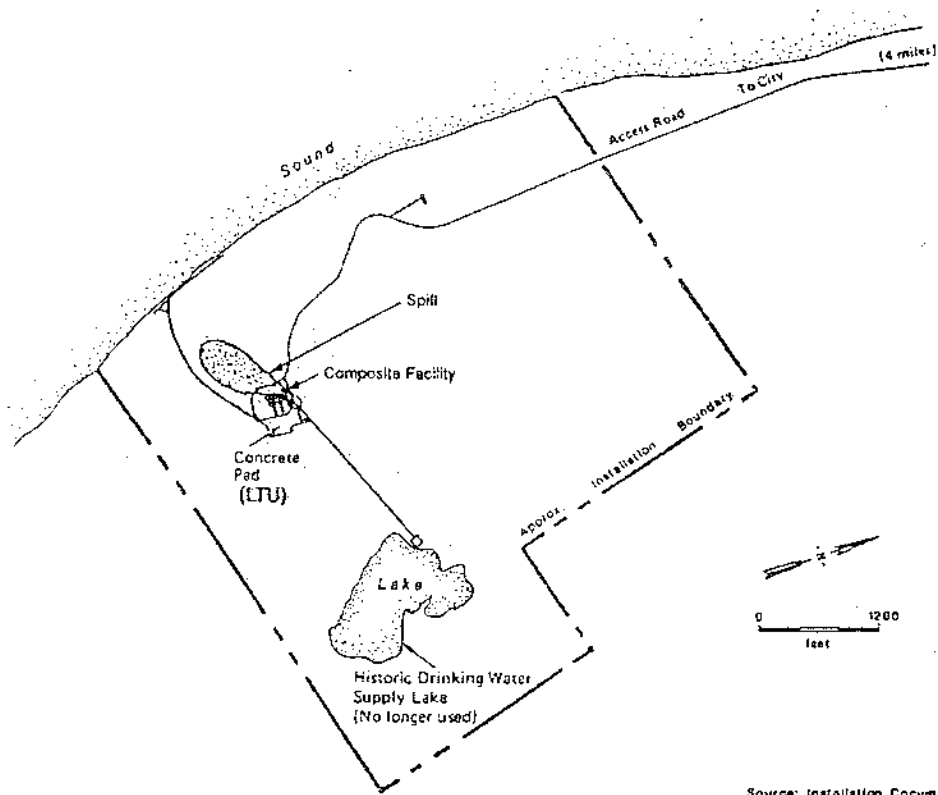
1989 μέθοδοι επεξεργασίας και σχέδιο δειγματοληψίας

Μια κοντινή άδεια περιοχή, που είχε καταληφθεί στο παρελθόν από ένα κτήριο, επιλέχθηκε ως περιοχή της LTU (σχήμα 5.2). Το σκυρόδεμα και η βάση της περιοχής ευθυγραμμίστηκαν με μια πλαστική κάλυψη. Το ανασκαμμένο χώμα απλώθηκε στην ευθυγραμμισμένη εξέδρα σε ένα ομοιόμορφο πάχος περίπου 46 εκατ. (18 ίντσες) στις αρχές Αυγούστου του 1989. Ένα 'πεζούλι' του καθαρού υλικού περίπου ένα μέτρο (3 FT) στο ύψος, τοποθετήθηκε γύρω από την περίμετρο της LTU για να ελαχιστοποιήσει την απορροή πτώσης.

Το χώμα επιλέχθηκε στις 8 Αυγούστου 1989 με τη συλλογή εννέα σύνθετων δειγμάτων και ενός διπλού δείγματος από τις τυχαία επιλεγμένες θέσεις της μονάδας LTU. Κάθε σύνθετο δείγμα αποτελέστηκε από πολλαπλάσια εδαφολογικά υποκομμάτια που συλλέχθηκαν από όλη την εδαφολογική στήλη σε διάφορες θέσεις. Τα δείγματα αναλύθηκαν για τις συνολικές συγκεντρώσεις υδρογονανθράκων πετρελαίου (TPH) χρησιμοποιώντας τη μέθοδο SW3550/418.1 και για την περιεκτικότητα σε εδαφολογική υγρασία χρησιμοποιώντας την μέθοδο ASTM D2216.

Δύο σύνθετα δείγματα και ένα διπλό δείγμα συλλέχθηκαν επίσης στις 8 Αυγούστου και αναλύθηκαν για το μικροβιακό περιεχόμενο. Αυτές οι αναλύσεις εκτελέστηκαν για να καθορίσουν τις αρχικές μικροβιακές πυκνότητες στο χώμα, και τα δείγματα αναλύθηκαν στο εφαρμοσμένο εργαστήριο μικροβιολογίας του κρατικού πανεπιστημίου του Σαν Ντιέγκο.

Μετά από τη δειγματοληψία, μια αραιή διάλυση ενός μη τοξικού, βιοδιασπάσιμου μέσου



Source: Installation Documents and Woodward-Clyde Consultants (1991)

Figure 5.2 U.S. Air Force station site plan and locations of diesel fuel spill and concrete pad.

(Toxigon 2000) εφαρμόστηκε ομοιόμορφα στο χώμα της μονάδας χρησιμοποιώντας μια τροφοδοτημένη αέριο αντλία, και ένα φορτηγό νερού.

Κατόπιν, περίπου 12 GAL μιας αραιής διάλυσης μικροτροφικών ουσιών (εδαφολογικός ενεργοποιητής Medina) εφαρμόστηκαν ομοιόμορφα στην επιφάνεια του μολυσμένου χώματος χρησιμοποιώντας μια μονάδα ψεκασμού.

Ένας εκσκαφέας χρησιμοποιήθηκε έπειτα για να αναμίξει το χώμα της LTU. Η δράση της μίξης χρησίμευσε για να επάγει τη διάλυση των μέσων επιφανειακής δραστηριότητας και των μικροτροφικών ουσιών και να μεταφέρει το οξυγόνο σε όλη τη μολυσμένη εδαφολογική μάζα.

Σε εβδομαδιαία διαστήματα για έξι εβδομάδες (Αύγουστος μέχρι Σεπτέμβριο του 1989), το μολυσμένο χώμα αναμίχθηκε από τον εκσκαφέα για να μεταφερθεί το οξυγόνο σε όλο το χώμα και να προωθήσει την εδαφολογική ξήρανση. Μετά από περίπου τέσσερις και έξι εβδομάδες της εδαφολογικής επεξεργασίας (12 και 26 Σεπτεμβρίου, αντίστοιχα), οκτώ σύνθετα εδαφολογικά δείγματα και ένα διπλό δείγμα συλλέχθηκαν σε κάθε περίπτωση για τις αναλύσεις TPH και

υγρασίας όπως περιγράφονται ανωτέρω. Δύο σύνθετα δείγματα και ένα διπλό δείγμα συλλέχθηκαν για τη μικροβιακή ανάλυση του περιεχομένου μετά από έξι εβδομάδες της επεξεργασίας. Η επεξεργασία αναστάλη στα τέλη Σεπτεμβρίου, και το χώμα καλύφθηκε με ένα στρώμα πλαστικού για το χειμώνα.

1990 μέθοδοι επεξεργασίας και σχέδιο δειγματοληψίας

Στα τέλη Ιουλίου 1990, η πλαστική κάλυψη αφαιρέθηκε από την μονάδα και το χώμα επιλέχτηκε για να καθιερώσει τις αρχικές συγκεντρώσεις TPH πριν από την επεξεργασία του 1990. Εννέα σύνθετα δείγματα και ένα διπλό δείγμα συλλέχθηκαν στις 26 Ιουλίου 1990 και αναλύθηκαν για TPH χρησιμοποιώντας τη μέθοδο SW3550/418.1 και την περιεκτικότητα σε εδαφολογική υγρασία χρησιμοποιώντας τη μέθοδο ASTM D2216. οι διαδικασίες επαναλήφθηκαν όπως και την προηγούμενη χρονιά.

Τούντρα

Όπως είπαμε προηγουμένως, η μολυσμένη τούντρα περιορίστηκε σε μια περιοχή δύο στρεμμάτων κάτω από τη θέση της διαρροής των σωληνώσεων. Αν και το μεγαλύτερο μέρος των καυσίμων diesel έρευσε σε τρία φυσικά κανάλια, μια μερίδα των καυσίμων διαδόθηκε και διαπέρασε τις επιφάνειες της τούντρας έξω από τα κανάλια και κατέστρεψε τη βλάστηση (σχήμα 5.3). Επειδή ένα ενεργό πρόγραμμα βιοθεραπείας (που περιλαμβάνει το όργωμα) ήταν πιθανό να προκαλέσει ζημία στο παγωμένο υπέδαφος, μια εναλλακτική, ενεργητική προσέγγιση απαιτήθηκε για να υποκαταστήσει την κανονική βιοθεραπεία.

Εκτιμήσεις επεξεργασίας και δειγματοληψίας

Με βάση τις εκτιμήσεις που παρουσιάζονται στη συζήτηση της βιοθεραπείας η προσέγγιση για την επεξεργασία του μολυσμένου χώματος, οι εφαρμογές των αραιών διαλύσεων μέσω επιφανειακής δραστηριότητας και μικροτροφικών ουσιών κρίθηκαν απαραίτητες για να αρχίσει η κανονική βιοθεραπεία. Εντούτοις, κανένα όργωμα δεν θα γινόταν. Επίσης ήταν αιτιολογημένο

ότι η εφαρμογή των παραπάνω μέσων θα ήταν πιο χρήσιμη εάν εφαρμοζόταν πρώτιστα κατά μήκος των τριών φυσικών καναλιών τα οποία διέτρεξαν τα καύσιμα diesel.

Όσον αφορά τη στρατηγική δειγματοληψίας, αναγνωρίστηκε ότι η περιοδική δειγματοληψία της βουνοπλαγιάς στην οποία τα καύσιμα diesel ήταν εξαπλωμένα θα έτεινε να παραγάγει σύνολο στοιχείων μεγάλης μεταβλητότητας στις συγκεντρώσεις TPH της τούντρας. Τέλος, επειδή η ενεργητική κανονική προσέγγιση βιοθεραπείας δεν εκτιμήθηκε να είναι τόσο αποτελεσματική όσο η ενεργός προσέγγιση επεξεργασίας που χρησιμοποιήθηκε στην LTU, η έμφαση στη δειγματοληψία του 1989 δόθηκε στην αξιολόγηση της απόδοσης της μονάδας. Λεπτομέρειες των σχεδίων δειγματοληψίας παρουσιάζονται κατωτέρω.

1989 μέθοδοι επεξεργασίας και σχέδιο δειγματοληψίας

Στις 8 Αυγούστου 1989, οι αρχικές συγκεντρώσεις TPH στις απογυμνωμένες περιοχές της τούντρας στη βουνοπλαγιά υπολογίστηκαν με τη συλλογή τεσσάρων σύνθετων δειγμάτων και ενός διπλού δείγματος από τις τυχαία επιλεγμένες θέσεις μέσα στις απογυμνωμένες περιοχές. Τα δείγματα αναλύθηκαν για την περιεκτικότητα σε υγρασία TPH και χρώματος χρησιμοποιώντας τις μεθόδους που περιγράφηκαν προηγουμένως.

Μετά από τη δειγματοληψία, περίπου 550 GAL της αραιής διάλυσης μέσω επιφανειακής δραστηριότητας (55 GAL Toxigon 2000 που αναμιγνύεται με 500 GAL ύδατος λιμνών) εφαρμόστηκαν στα τρία φυσικά κανάλια που μειώνουν το πρόσωπο της βουνοπλαγιάς χρησιμοποιώντας μια αντλία, και ένα φορτηγό ύδατος. Οι απογυμνωμένες περιοχές δίπλα στα κανάλια ψεκάστηκαν επίσης με τη διάλυση αυτή, αν και όχι ακριβώς όπως τα κανάλια.

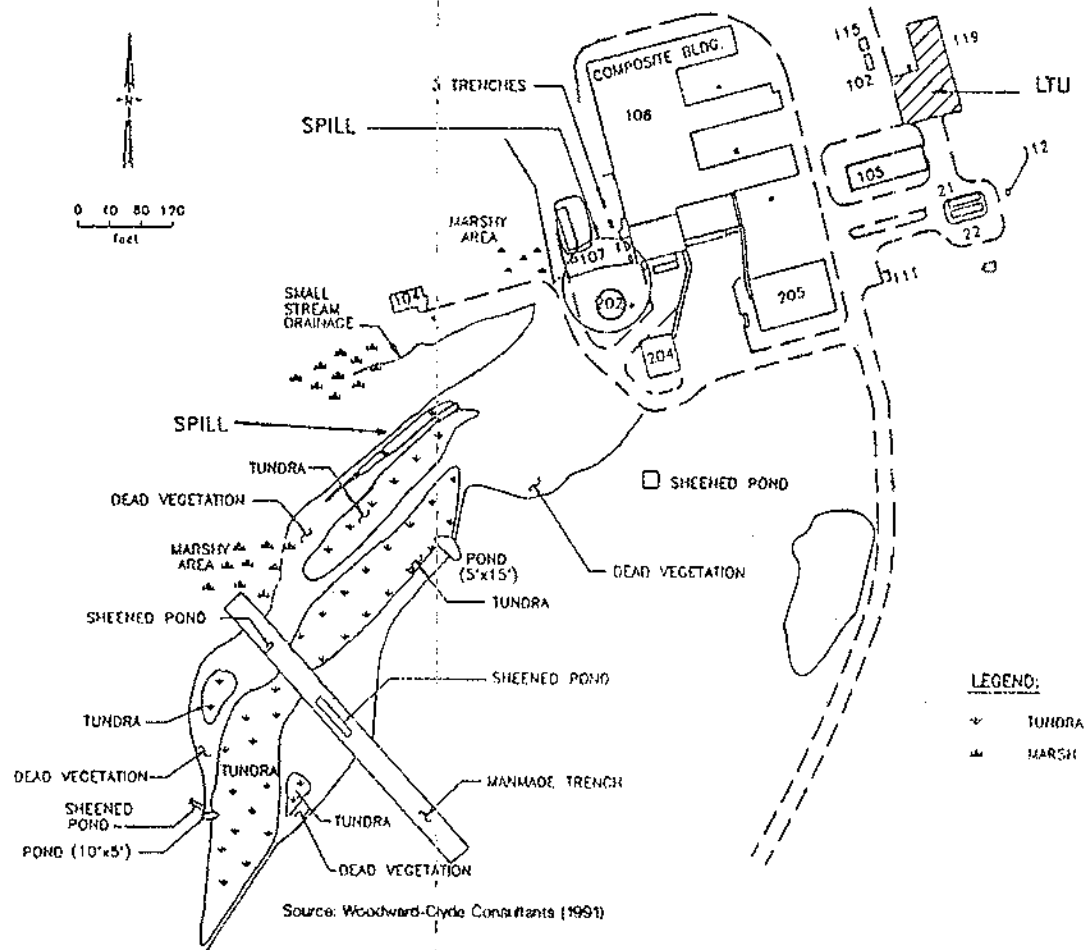


Figure 5.3 Plan view of extent of diesel fuel spill at the U.S. Air Force station in 1989.

Περίπου 12 GAL της αραιής διάλυσης μικροοργανισμών εφαρμόστηκαν ομοιόμορφα στις απογυμνωμένες περιοχές της βουνοπλαγιάς.

Μετά από τέσσερις και έξι εβδομάδες της επεξεργασίας (12 και 26 Σεπτεμβρίου 1989, αντίστοιχα), τέσσερα σύνθετα δείγματα τούντρας και ένα διπλό δείγμα συλλέχθηκαν σε κάθε περίπτωση από τις υπόλοιπες απογυμνωμένες περιοχές στη βουνοπλαγιά και αναλύθηκαν για την περιεκτικότητα σε ΤΡΗ και υγρασία όπως περιγράφεται πριν. Κανένα μικροβιακό δείγμα δεν συλλέχθηκε. Η επεξεργασία της βουνοπλαγιάς αναστάλη έπειτα για το χειμώνα στα τέλη Σεπτεμβρίου 1989.

1990 μέθοδοι επεξεργασίας και σχέδιο δειγματοληψίας

Στις 24 Ιουλίου 1990, η βουνοπλαγιά ελέγχθηκε για τις συγκεντρώσεις ΤΡΗ και το περιεχόμενο υγρασίας στις υπόλοιπες απογυμνωμένες περιοχές. Σε διάφορες περιοχές της τούντρας που αντιμετωπίστηκαν το 1989 σημειώθηκε ανάπτυξη και επανόρθωση. Εννέα σύνθετα δείγματα και ένα διπλό δείγμα συλλέχθηκαν τυχαία από τις θέσεις μέσα στην απογυμνωμένη περιοχή και αναλύθηκαν για ΤΡΗ και περιεκτικότητα σε υγρασία χρησιμοποιώντας τις μεθόδους που περιγράφηκαν προηγουμένως.

Μετά από τη δειγματοληψία, περίπου 600 GAL της διάλυσης επιφανειακής δράσης (ένα μέρος Τοxίγον 2000 σε 15 μέρη ύδατος λιμνών) ψεκάστηκαν στις απογυμνωμένες τούντρα περιοχές με μια έμφαση στην εφαρμογή της διάλυσης στα τρία κανάλια. Περίπου 18 GAL της διάλυσης μικροοργανισμών (ένα μέρος ενεργοποιητή Medina σε πέντε μέρη ύδατος λιμνών) εφαρμόστηκαν στις απογυμνωμένες περιοχές των βουνοπλαγιών, με έμφαση που δόθηκε και πάλι στην εφαρμογή της διάλυσης στα τρία κανάλια.

Καμία περαιτέρω επεξεργασία δεν εφαρμόστηκε στη βουνοπλαγιά. Μετά από εννέα εβδομάδες (24 Σεπτεμβρίου 1990), εννέα σύνθετα δείγματα και ένα διπλό δείγμα συλλέχθηκαν από τις υπόλοιπες απογυμνωμένες περιοχές της βουνοπλαγιάς και αναλύθηκαν για την περιεκτικότητα σε ΤΡΗ και υγρασία όπως πριν.

Οι θερμοκρασίες αέρα (ελάχιστο και μέγιστο) καταγράφηκαν κατά τη διάρκεια της μελέτης σε έναν κοντινό μετεωρολογικό σταθμό που χρησιμοποιήθηκε από την Εθνική Μετεωρολογική Υπηρεσία (NWS). Τα στοιχεία λήφθηκαν από την NWS αμέσως μετά από τη συλλογή κάθε έτους.

1989

Για τις πρώτες τέσσερις εβδομάδες της μελέτης, οι περιβαλλοντικές θερμοκρασίες κυμαίνονταν κατά ένα μεγάλο μέρος από 50°F έως 63°F (σχήμα 8.4). Εντούτοις, αμέσως μετά τη 12η δειγματοληψία Σεπτεμβρίου (ημέρα 36η της επεξεργασίας), οι περιβαλλοντικές θερμοκρασίες μειώθηκαν αρκετά, και κυμάνθηκαν από περίπου -34°F ως ένα μέγιστο 50°F για τις υπόλοιπες 14 ημέρες της μελέτης.

Οι μέσες περιβαλλοντικές συνθήκες (όπως αποδεικνύεται από σειρά υπολογισμών που εκτελέστηκαν) κατά τη διάρκεια των πρώτων τεσσάρων εβδομάδων της περιόδου επεξεργασίας του 1989 ήταν αρκετά θερμότερες από αυτές κατά τη διάρκεια των τελικών δύο εβδομάδων της περιόδου. Η κρύα περίοδος που εμφανίστηκε κατά τη διάρκεια των τελικών δύο εβδομάδων της περιόδου επεξεργασίας του 1989 είχε μειώσει πιθανώς τις μικροβιακές δραστηριότητες στο χόμα, και αυτό μπορεί να εξηγήσει γιατί δεν υπήρξε καμία σημαντική μείωση των συγκεντρώσεων ΤΡΗ κατά τη διάρκεια αυτής της περιόδου (πίνακας 5.1).

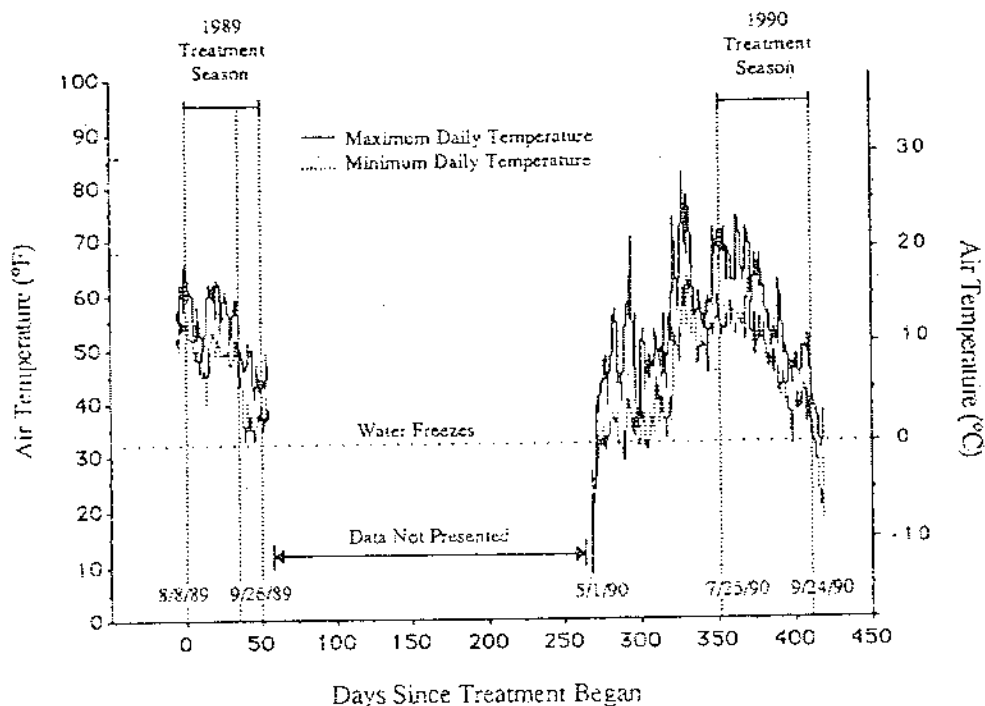


Figure 5.4 Daily maximum and minimum air temperatures in vicinity of the U.S. Air Force station during the 1989 and 1990 bioremediation treatment periods. Vertical dotted lines indicate dates when soil/tundra sample collections were made. (Data source: References 10 and 11.)

1990

Οι μέγιστες και ελάχιστες καθημερινές θερμοκρασίες αέρα του 1990 παρουσιάζονται στο σχήμα 5.4 που αρχίζει από την 1 Μαΐου. Αυτό γίνεται επειδή, (αν και η ενεργός επεξεργασία δεν άρχισε μέχρι τις 24 Ιουλίου 1990), οι προσπάθειες επεξεργασίας που πραγματοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια του προηγούμενου καλοκαιριού μπορεί να είχαν παράγει την υπόλοιπη υποκίνηση στους γηγενείς μικροοργανισμούς μόλις ξεπάγωσε το χώμα και η τούντρα το 1990. Επομένως, τα στοιχεία θερμοκρασίας παρουσιάζονται από την ημέρα που άρχισε η επεξεργασία το 1989.

Οι θερμοκρασίες αέρα αυξήθηκαν ουσιαστικά επάνω από το παγωμένο επίπεδο αμέσως μετά την 1η Μαΐου. Πριν από τις 24 Ιουλίου, οι θερμοκρασίες αέρα ποίκιλαν από τιμές κάτω του παγώματος μέχρι ένα μέγιστο περίπου 28°C (82°F) και δύο σχετικά θερμές περιόδους που χωρίστηκαν από μια πιο δροσερή περίοδο (σχήμα 5.4).

Table 5.1 Summary of Cumulative and Average Degree-Day Data^a and Percent Reduction in Contamination Concentration^b During Portions of the 1989 Bioremediation Treatment Period, Alaska Air Force Station

	First Four Weeks	Last Two Weeks
Number of Treatment Days	36	13
Cumulative C-Degree-Days (F-Degree-Days)	418 (753)	70 (126)
Average C-Degree-Day (F-Degree-Day)	12 (18)	6 (10)
Percent Reduction in Total Petroleum Hydrocarbon Concentration During Period	44	0

^aDegree-Day data presented on Centigrade (C-degree-days) and Fahrenheit (F-degree-days) scales. See text for description of calculation method for degree-days.

^bMeasured as total petroleum hydrocarbon concentration; SW3550/418.1 method.

Από τις 24 Ιουλίου μέχρι τα τέλη Σεπτεμβρίου, οι θερμοκρασίες αέρα μειώθηκαν γενικά με σταθερό ρυθμό (σχήμα 5.4). Η υψηλότερη καθημερινή θερμοκρασία αέρα κατά τη διάρκεια αυτής της περιόδου ήταν 23°C (74°F).

Table 5.2 Summary of Cumulative and Average Degree-Day Data^a for the 1989 and 1990 Bioremediation Treatment Periods, Alaska Air Force Station

	1989	1990
Number of Treatment Days	50	63
Cumulative C-Degree-Days (F-Degree-Days)	488 (879)	448 (807)
Average C-Degree-Day (F-Degree-Day)	10 (18)	7 (13)

^aDegree-Day data presented on Centigrade (C-degree-days) and Fahrenheit (F-degree-days) scales. See text for description of calculation method for degree-days.

1989

Ο Αύγουστος είναι κανονικά ένας υγρός μήνας στην περιοχή, και η ατμοσφαιρική κατακρήμνιση καταγράφηκε σε επίπεδα ιχνών τις 27 από τις 31 του μήνα το 1989. Η συνολική πτώση κατά τη διάρκεια της περιόδου του 1989 ήταν περίπου 10 εκατ. (3,93 ίντσες), με 6,9 εκατ. (2,71 ίντσες) να πέφτουν κατά τη διάρκεια του Αυγούστου του 1989.

Table 5.3 Total Petroleum Hydrocarbon Concentrations (Dry Weight Basis) in Soil and Tundra Samples Collected from Land Treatment Unit and Treated Tundra Hillside During the 1989 and 1990 Bioremediation Treatment Periods, Alaska Air Force Station

Sampling Date	No. of Samples	Mean Concentration (mg/kg)	Standard Deviation	Standard Error
<i>Land Treatment Unit</i>				
8 August 1989	9	11,491	4,370	1,457
12 September 1989	9	6,470	1,600	533
26 September 1989	9	6,963	3,210	1,070
25 July 1990	10	4,631	706	223
24 September 1990	10	2,845	661	209
<i>Tundra Hillside</i>				
8 August 1989	5	15,420	12,595	5,633
	4 ^a	19,207	10,766	5,383
12 September 1989	5	23,012	42,879	19,176
	4 ^b	3,906	4,237	2,119
26 September 1989	5	5,530	3,635	1,626
25 July 1990	10	9,828	7,982	2,524
24 September 1990	10	8,303	7,857	2,485

^aIf sample datum of 271 mg/kg is removed from data set as an apparent outlier.

^bIf sample datum of 99,435 mg/kg is removed from data set as an apparent outlier.

1990

Σε μέση καθημερινή βάση, η περίοδος επεξεργασίας του 1990 ήταν υγρότερη από την περίοδο του 1989.

Αποτελέσματα LTU

Ο πίνακας 5.3 παρουσιάζει μια περίληψη των αποτελεσμάτων TPH για τη μονάδα LTU για τις περιόδους βιοθεραπείας του 1989-1990.

1989 συνολικές συγκεντρώσεις υδρογονανθράκων πετρελαίου

Η μέση συγκέντρωση (+/- 1 σταθερή απόκλιση) των συνολικών υδρογονανθράκων πετρελαίου (TPH) στο χώμα στην αρχή του 1989 ήταν 11, 491 +/- 4,370 mg/kg (βάση ξηρού βάρους

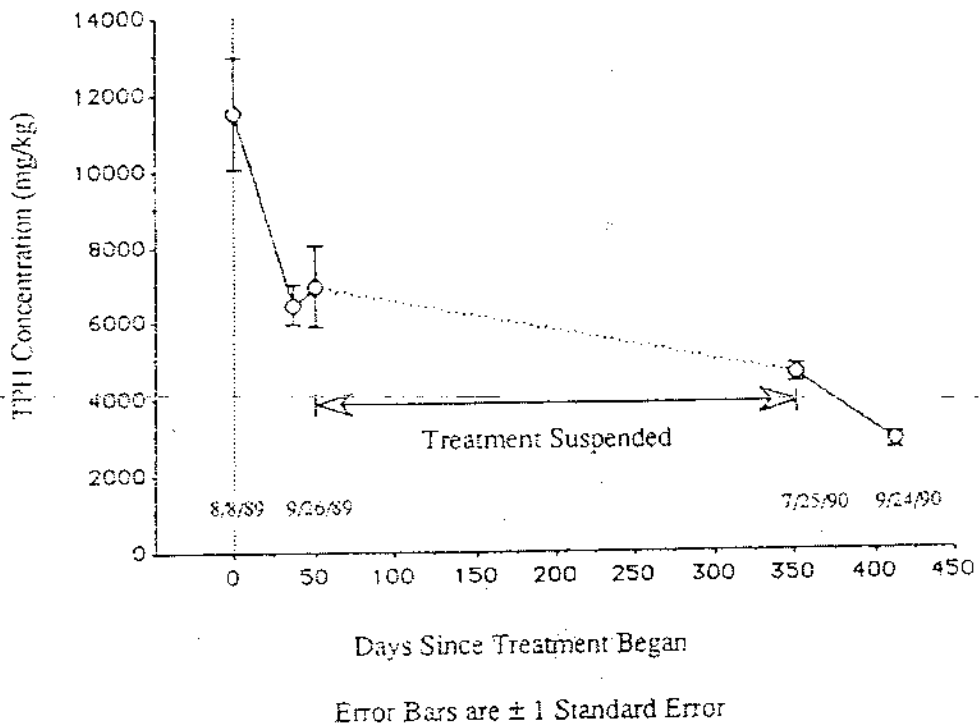


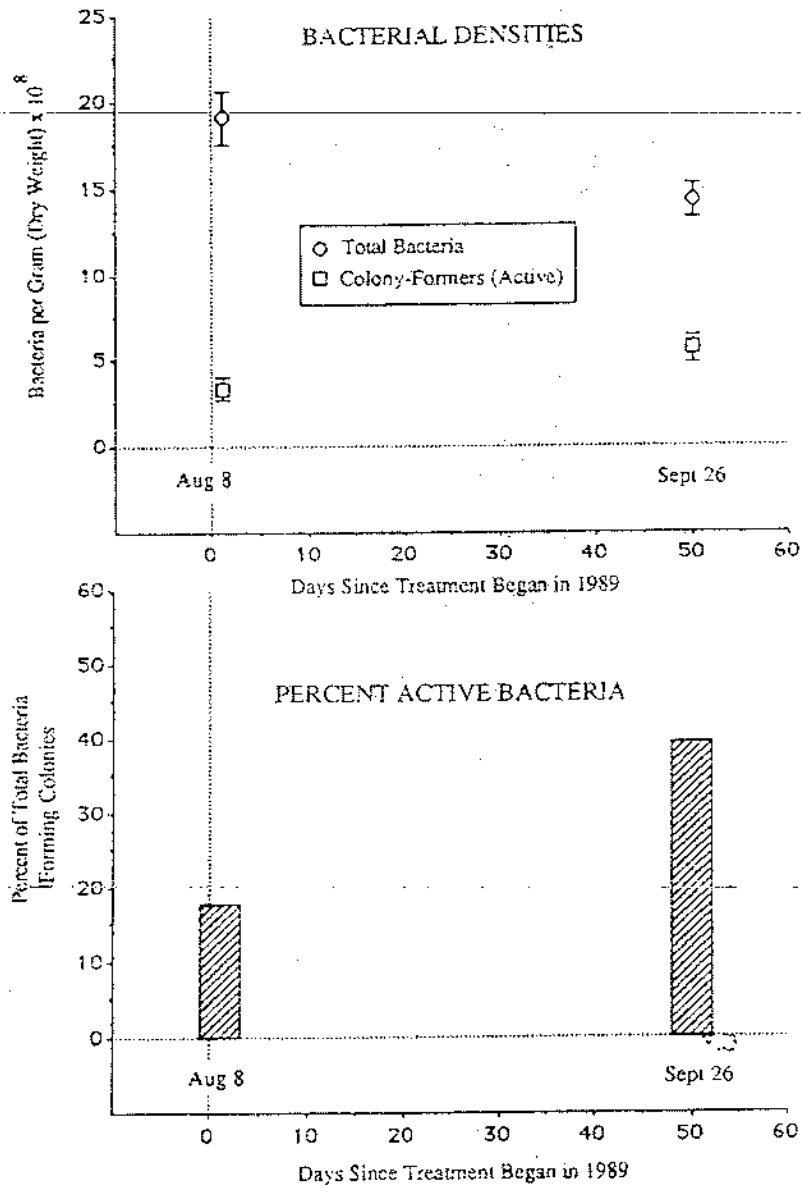
Figure 5.6 Mean (± 1 standard error) concentrations (dry weight basis) of TPHs in soil samples collected from the LTU during the 1989 and 1990 bioremediation treatment periods conducted at the U.S. Air Force station. TPH measured using SW3550/EPA method 418.1.

Μετά από περίπου τέσσερις εβδομάδες της βιολογικής επεξεργασίας, η μέση συγκέντρωση TPH στο χώμα ήταν 6,470 +/- 1,600 mg/kg. Αυτή η μέση τιμή για τη συγκέντρωση TPH αντιπροσωπεύει μια μείωση 44% από την αρχική μέση συγκέντρωση TPH. Μια στατιστική ανάλυση δείχνει ότι η μείωση ήταν σημαντική, στο 0,001 επίπεδο πιθανότητας. Με άλλα λόγια,

υπάρχει μια 99.91170 πιθανότητα ότι η διαφορά μεταξύ των συγκεντρώσεων TPH των αρχικών και των τεσσάρων εβδομάδων μπορεί να αποδοθεί στην επεξεργασία.

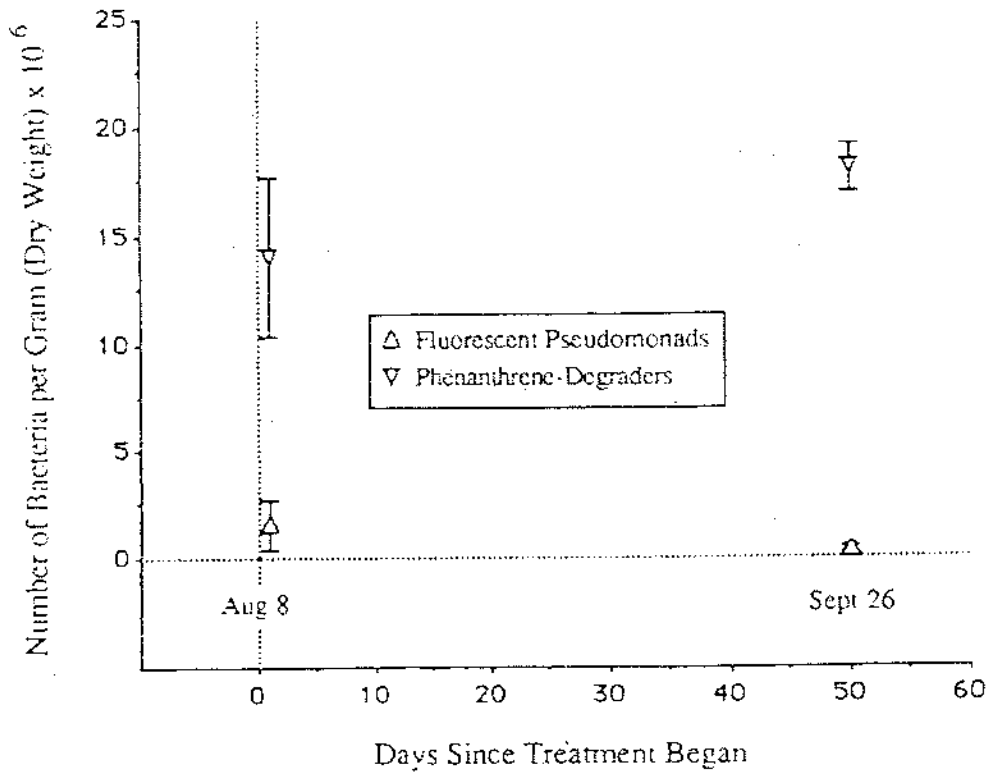
1990 συνολικές συγκεντρώσεις υδρογονανθράκων πετρελαίου

Η μέση συγκέντρωση TPH στην αρχή του 1990 ήταν 4.631 +/- 706 mg/kg . Αν και αυτή η μέση τιμή συγκέντρωσης TPH ήταν αριθμητικά χαμηλότερη από τη μέση τιμή που καταγράφηκε στο τέλος της περιόδου επεξεργασίας του 1989, μια στατιστική ανάλυση δείχνει ότι οι συγκεντρώσεις δεν ήταν σημαντικά διαφορετικές. Η διαφορά στις μέσες τιμές από το τέλος της περιόδου επεξεργασίας του 1989 στην αρχή της περιόδου επεξεργασίας του 1990 προτείνει ότι κάποιος βαθμός μείωσης TPH μπορεί να είχε εμφανιστεί στο χώμα αφότου ξεπάγωσε και προτού να αρχίσει η ενεργός επεξεργασία στα τέλη Ιουλίου.



Source: Woodward-Clyde Consultants (1991)

Figure 15.7 Mean (± 1 standard error) densities (dry weight basis) of total and colony-forming (active) bacteria (top graph) and percent active bacteria (bottom graph) in soil samples collected from the LTU during the 1989 bioremediation treatment period conducted at the U.S. Air Force station. Total bacterial densities estimated using the acridine orange direct count method of Hobbie et al.⁷; colony-forming bacterial densities estimated using the plate-count method (e.g., Meynell and Meynell⁸).



Error Bars = ± 1 Standard Error

Source: Woodward-Clyde Consultants (1991)

Figure 5.8 Densities of specific microbial groups in soil samples collected from the LTU during the 1989 bioremediation treatment period conducted at the U.S. Air Force station. Densities of fluorescent pseudomonads estimated using a method developed by B.B. Hemmingsen, San Diego State University's Applied Microbiology Laboratory, San Diego, CA. Densities of phenanthrene-degrading bacteria estimated using the method of Bogardt and Hemmingsen.⁹

αποτελέσματα τούντρας

Ο πίνακας 5.3 παρουσιάζει μια περίληψη των αποτελεσμάτων TPH για την τούντρα, για τις περιόδους επεξεργασίας βιοθεραπείας του 1989-1990.

1989 συνολικές συγκεντρώσεις υδρογονανθράκων πετρελαίου

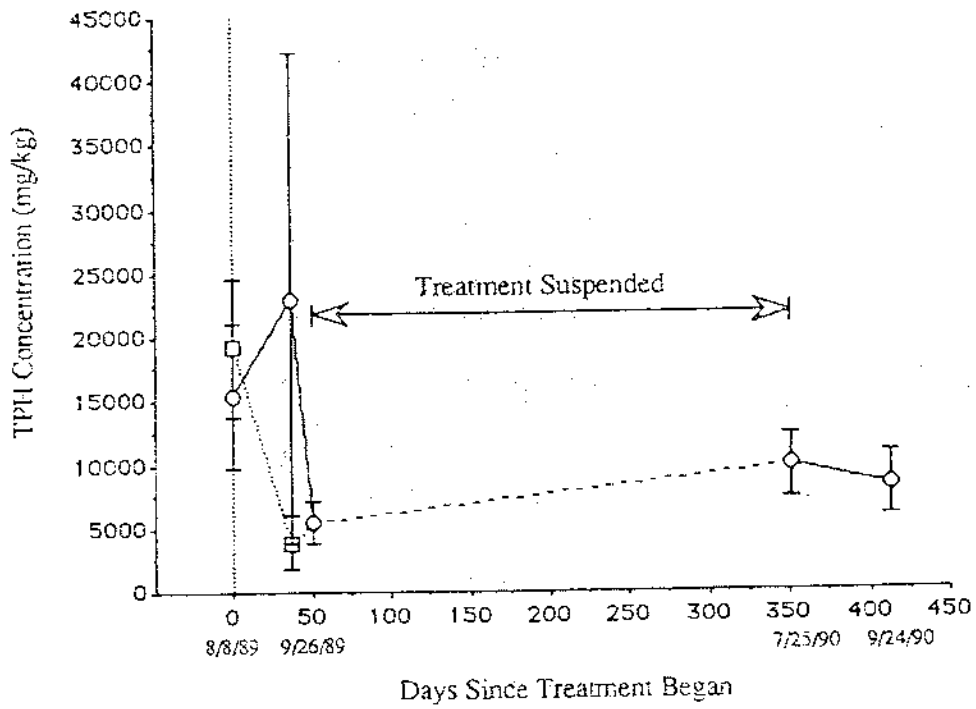
Η μέση συγκέντρωση TPH στα δείγματα που συλλέχθηκαν από την περιοχή στην αρχή της μελέτης ήταν 15.420 ± 12.595 mg/kg . Η μεγάλη σταθερή απόκλιση οφειλόταν εν μέρει σε ένα δείγμα που περιείχε μια πολύ χαμηλή συγκέντρωση TPH (271 mg/kg). Εάν αυτή η τιμή αφαιρεθεί από το σύνολο, η μέση αρχική συγκέντρωση TPH είναι 19.207 ± 10.766 mg/kg .

Όπως αναφέρεται νωρίτερα, ένα συστατικό της μεταβλητότητας που παρατηρείται στα δείγματα είναι η μεταβλητότητα στην περιεχόμενη υγρασία του εδάφους. Το περιεχόμενο εδαφολογικής υγρασίας του συνόλου των στοιχείων κυμάνθηκε από 20% ως 80.

Μετά από περίπου τέσσερις εβδομάδες της επεξεργασίας, η μέση συγκέντρωση TPH ήταν 23.012 ± 42.879 mg/kg (σχήμα 5.9). Αντίστοιχα μετά από περίπου έξι εβδομάδες της επεξεργασίας, η μέση συγκέντρωση TPH ήταν 5.530 ± 3.635 mg/kg.

1990 συνολικές συγκεντρώσεις υδρογονανθράκων πετρελαίου

Η αρχική μέση συγκέντρωση TPH στα δείγματα που συλλέχθηκαν στην αρχή της περιόδου επεξεργασίας του 1990 ήταν 9.828 ± 7.982 mg/kg. Μετά από περίπου εννέα εβδομάδες της επεξεργασίας το 1990, η μέση συγκέντρωση TPH στα δείγματα ήταν 8.303 ± 7.857 mg/kg. Η στατιστική ανάλυση δείχνει ότι καμία σημαντική μείωση της συγκέντρωσης TPH δεν εμφανίστηκε κατά τη διάρκεια της περιόδου επεξεργασίας του 1990.



□ Mean of Samples with Apparent Outlier Removed

Error Bars are ± 1 Standard Error

Source: Woodward-Clyde Consultants (1991)

Figure 5.9 Mean (± 1 standard error) concentrations (dry weight basis) of TPHs in tundra samples collected from the treated tundra hillside during the 1989 and 1990 bioremediation treatment periods conducted at the U.S. Air Force station. TPH measured using SW3550/EPA method 418.1.

Τα αποτελέσματα ΤΡΗ του 1989 της μελέτης LTU δείχνουν ότι η επεξεργασία εδάφους προκάλεσε μια μείωση 44% των συγκεντρώσεων ΤΡΗ κατά τη διάρκεια των πρώτων τεσσάρων εβδομάδων, αλλά ότι περαιτέρω μειώσεις δεν εμφανίστηκαν κατά τη διάρκεια των τελευταίων δύο εβδομάδων της επεξεργασίας. Τα αποτελέσματα ΤΡΗ του 1990 δείχνουν ότι η επεξεργασία εδάφους προκάλεσε μια πρόσθετη μείωση 39% της συγκέντρωσης ΤΡΗ στο χώμα κατά τη διάρκεια της μελέτης του 1990. Κατά συνέπεια, η γενική μείωση της συγκέντρωσης ΤΡΗ ήταν περίπου 75% από τον Αύγουστο του 1989 μέχρι τον Σεπτέμβριο 1990.

Αν και η περίοδος επεξεργασίας του 1990 ήταν περίπου τρεις εβδομάδες πιο μεγάλη από την περίοδο επεξεργασίας του 1989, η μείωση επί τοις εκατό των ΤΡΗ ήταν χαμηλότερη το 1990 από το 1989. Το μειωμένο επίπεδο μείωσης ΤΡΗ που παρατηρείται μπορεί να αφορά τις σχετικά πιο κρύες και υγρότερες κλιματολογικές συνθήκες που εμφανίστηκαν κατά τη διάρκεια του 1990. Οι περιβαλλοντικές συνθήκες του 1990 ήταν προφανώς λιγότερο συμβάλλουσες στη μικροβιακή δραστηριότητα έναντι των συνθηκών του 1989.

Άλλος σημαντικός μηχανισμός είναι η ενισχυμένη βιοδιάσπαση. Ουσιαστικά κάθε οργανικό συστατικό στο diesel είναι βιοδιασπάσιμο υπό τις κατάλληλες περιβαλλοντικές συνθήκες. Ο στόχος της προσέγγισης επεξεργασίας εδάφους σε αυτήν την περίπτωση ήταν να αποσαφηνισθούν οι συμβάλλοντες όροι για την βιοδιάσπαση των καυσίμων diesel στο χώμα. Το συμπέρασμα ήταν ότι οι κατάλληλες συνθήκες για την βιοδιάσπαση περιλαμβάνουν την περιοδική ανάμειξη του χώματος για να αυξηθεί η αλληλεπίδραση παράγοντα-μικροβίων, να ενισχυθεί η παράδοση οξυγόνου στο χώμα, και να προωθηθεί η εδαφολογική ξήρανση. Επίσης, οι περιοδικές προσθήκες μικροτροφικών ουσιών για να ενισχυθεί περαιτέρω η μικροβιακή δραστηριότητα και προσθήκη μιας αραιής διάλυσης μέσων επιφανειακής δράσης για να αυξηθεί η δυνατότητα πρόσβασης μολυσματικών παραγόντων στους γηγενείς μικροοργανισμούς.

Ο στόχος της ενισχυμένης βιοθεραπείας είναι να υποκινηθεί η μικροβιακή δραστηριότητα έτσι ώστε οι μικροοργανισμοί να μεταβολίζουν τις στοιχειοθετημένες οργανικές ενώσεις σε ένα ποσοστό μεγαλύτερο από αυτό που θα εμφανιζόταν σε ένα αδιατάρακτο σύστημα. Δεδομένου ότι η μικροβιακή δραστηριότητα συσχετίζεται άμεσα με την περιβαλλοντική θερμοκρασία, οι κλιματολογικές συνθήκες στην περιοχή κατά τη διάρκεια της μελέτης βρέθηκαν να έχουν μια σημαντική επιρροή στη μικροβιακή δραστηριότητα και, ως εκ τούτου, στην αποτελεσματικότητα της επεξεργασίας εδάφους με βιοθεραπεία. Οι μελέτες του 1989 και του 1990 πραγματοποιήθηκαν στις άκρες των αρκτικών καλοκαιριών και οι περιβαλλοντικές

θερμοκρασίες, μαζί με τη μικροβιολογική δραστηριότητα, αναμενόταν να μειωθούν κατά τη διάρκεια κάθε περιόδου. Πράγματι, η παρατήρηση ότι ουσιαστικά καμία αξιόλογη βιοδιάσπαση κατά τη διάρκεια των τελικών δύο εβδομάδων της επεξεργασίας του 1989 δεν έλαβε χώρα, όταν εμφανίστηκε μια περίοδος κρύων περιβαλλοντικών θερμοκρασιών, είναι σύμφωνη με τη θεωρητική άποψη ότι μια χαρακτηριστική πτώση στις περιβαλλοντικές θερμοκρασίες θα είχε άμεση αντανάκλαση στα ποσοστά βιοδιάσπασης.

Εν περιλήψει, τα αποτελέσματα του 1989/1990 δείχνουν ότι η βιοθεραπεία προκάλεσε σημαντικές μειώσεις των συγκεντρώσεων ΤΡΗ στη μολυσμένη μάζα κατά τη διάρκεια ενός σχετικά μικρού χρονικού διαστήματος, ακόμη και υπό τις σχετικά δυσμενείς περιβαλλοντικές συνθήκες των αρκτικών περιόδων. Πιθανώς, εάν η επεξεργασία εδάφους άρχιζε σύντομα μετά από την άνοιξη, θα ελάμβαναν χώρα αρκετά μεγαλύτερες μειώσεις των εδαφολογικών ΤΡΗ συγκεντρώσεω επειδή η επεξεργασία θα πραγματοποιούταν υπό θερμότερες, ξηρότερες συνθήκες, που θα ήταν πιο συμβάλλουσες στην αύξηση των ποσοστών βιοδιάσπασης των υδρογονανθράκων πετρελαίου.

Οι υπαίθριες μελέτες βιοθεραπείας που πραγματοποιήθηκαν για πάνω από δύο διαδοχικά καλοκαίρια (1989 και 1990) στον σταθμό Πολεμικής Αεροπορίας στην αρκτική Αλάσκα κατέδειξαν ότι οι σημαντικές μειώσεις των συγκεντρώσεων των καυσίμων diesel στο χώμα και την τούντρα μπορούν να επιτευχθούν παρά τις σχετικά δυσμενείς περιβαλλοντικές συνθήκες της περιοχής.

Η ενεργός, υπέργεια, βιολογική επεξεργασία του μολυσμένου χώματος σε μια μονάδα επεξεργασίας εδάφους προκάλεσε μια μέση μείωση της συγκέντρωσης καυσίμων diesel περίπου 75%. Κατά τη διάρκεια κάθε θερινής εποχής, οι συγκεντρώσεις ΤΡΗ μειώθηκαν κατά περίπου 50% από την επεξεργασία στην LTU.

Η παθητική, κανονική βιολογική επεξεργασία της μολυσμένης βουνοπλαγιάς δεν ήταν τόσο αποτελεσματική στη μείωση των μέσων συγκεντρώσεων ΤΡΗ στην τούντρα. Ωστόσο, η δειγματοληψία και οι αντίστοιχες αναλυτικές δυσκολίες μπορεί να είχαν μειώσει τη δυνατότητά μας να ανιχνεύσουμε τις σημαντικές μειώσεις των συγκεντρώσεων ΤΡΗ κατά τη διάρκεια των δύο θερινών περιόδων. Η αξιόλογη πάντως αποκατάσταση της βλάστησης στις περιοχές που αντιμετωπίστηκαν το 1989 και κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού του 1990 δηλώνει ότι η παθητική, κανονική προσέγγιση βιοθεραπείας βοήθησε στην αποκατάσταση της ρυλασμένης περιοχής των βουνοπλαγιών.

Μια αξιολόγηση των μετεωρολογικών συνθηκών κατά τη διάρκεια των περιόδων έρευνας του 1989 και του 1990 δείχνει ότι οι προσεγγίσεις βιοθεραπείας θα μπορούσαν να προκαλέσουν τις πρόσθετες μειώσεις ΤΡΗ εάν τα προγράμματα επεξεργασίας αρχίζουν σύντομα αφότου αυξάνουν οι περιβαλλοντικές θερμοκρασίες άνω του σημείου ψύξεως.

Τα πειραματικά αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν παραπάνω, αποτελούν μια καλή εισαγωγή για τις δυνατότητες επανόρθωσης μολυσμένων από καύσιμα πετρελαίου περιοχών με βιολογικές μεθόδους, σε οποιοσδήποτε συνθήκες και σε σχετικά σύντομο χρονικό διάστημα. Η αξιολόγηση και αξιοποίηση αυτών των προσπαθειών θα επιφέρει τα σημαντικά οφέλη της βελτίωσης του φυσικού πλούτου του πλανήτη, με πολυάριθμα θετικά αποτελέσματα για τη ζωή και τον άνθρωπο.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Η χρήση της χημικής ανάλυσης υδρογονανθράκων για την περιβαλλοντική εκτίμηση επικινδυνότητας και περιβαλλοντική αποκατάσταση

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα πετρελαιοειδή χρησιμοποιούνται εκτενώς στη χημική και μεταφορική βιομηχανία. Απαραίτητως, αυτά τα υλικά επεξεργάζονται πολλές φορές από την παραγωγή στην τελική αγορά. Κατά τη διάρκεια της μεταφοράς και χρήσης των υλικών αυτών απελευθερώνεται σημαντικό ποσό ρύπων στο χώμα και τα υπόγεια νερά που μπορεί να αντιπροσωπεύσουν μια σημαντική απειλή στην περιβαλλοντική ποιότητα.

Οι υπάρχουσες γνώσεις της τύχης και των μηχανισμών μεταφοράς αυτών των προϊόντων και των θυγατρικών μεμονωμένων ενώσεων είναι περιορισμένη, λόγω της έλλειψης εννοιαίων μεθόδων για τον προσδιορισμό της ποσότητας αυτών των υλικών στα χώματα, τα ύδατα, και τους ιστούς. Σε αυτό το κεφάλαιο αναφέρονται διάφορες αναλυτικές μεθόδους που χρησιμοποιούνται αυτήν την περίοδο για να αξιολογήσουν τη μόλυνση από την παρουσία υδρογονανθράκων στα περιβαλλοντικά δείγματα, και συζητά τις εφαρμογές και τους περιορισμούς κάθε μίας. Μια αναλυτική μέθοδος παρουσιάζεται να χρησιμοποιεί την υψηλής ευκρίνειας Χρωματογραφία Αερίου με την Ανίχνευση Ιονισμού Φλόγας (GC/FID) και την υψηλής ευκρίνειας Χρωματογραφία Αερίου με την ανίχνευση Μαζικής Φασματομετρίας (GC/MS). Τα αποτελέσματα χρησιμοποιούνται για να καταδείξουν την αποτελεσματικότητα αυτών των μεθόδων, στον προσδιορισμό και την ποσολόγηση των πετρελαιοειδών στα περιβαλλοντικά δείγματα και τη δυνατότητα εφαρμογής τους στην ενίσχυση και αξιολόγηση της αποτελεσματικής επανόρθωσης διαρροών πετρελαίου. Οι χημικές μετρήσεις χρησιμοποιούνται στην περιβαλλοντική εκτίμηση των πετρελαιοειδών για να:

- Προσδιορίσουν τη συγκέντρωση των περιβαλλοντικά επικίνδυνων ενώσεων
- Προσδιορίσουν τη σύνθεση των ενώσεων μέσα στο προϊόν, που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να καθορίσει αξιόπιστα την πηγή και τις ιδιότητες μεταφοράς του προϊόντος.

Η μέθοδος που επιλέγεται πρέπει να είναι συγκεκριμένη καθώς επίσης και ευαίσθητη για να είναι σε θέση να μετρήσει τους υδρογονάνθρακες στις περιβαλλοντικές συγκεντρώσεις.

Μέθοδοι όπως η 418.1 της Υπηρεσίας Προστασίας Περιβάλλοντος (EPA), ("συνολικά ανακτώσιμοι υδρογονάνθρακες πετρελαίου από υπέρυθρη φασματοσκοπία"), έχουν χρησιμοποιηθεί για την ανάλυση του ύδατος και έχουν τροποποιηθεί, για να μετρήσουν τους συνολικούς ανακτώσιμους υδρογονάνθρακες πετρελαίου. Αυτό το εργαλείο διαλογής συχνά γίνεται αποδεκτό ως ακριβής αναλυτική μέτρηση χωρίς να λαμβάνονται υπόψη οι περιορισμοί της μεθόδου. Η μέθοδος 418.1 μετρά την υπέρυθρη απορροφητικότητα (σχήμα π.1) των εξαγόμενων από φρέον υδρογονανθράκων σε σχέση με μικτά πρότυπα βαθμολόγησης του χλωροβενζολίου, ίσο-οκτανίου και κανονικού δεκαεξανίου.

Άλλες μέθοδοι της EPA χρησιμοποιούνται επίσης για τον προσδιορισμό ορισμένων υδρογονανθράκων παρόντων στα πετρελαιοειδή. Οι μέθοδοι EPA 602, 624 και 8240 για την ανάλυση των πτητικών υδρογονανθράκων είναι επαρκώς ευαίσθητες αλλά προσδιορίζουν μόνο έναν περιορισμένο αριθμό των ενώσεων στο πετρέλαιο, καθιστώντας κατά συνέπεια δύσκολο το να προσδιορίσουν την πηγή. Οι ημιπτητικές οργανικές μέθοδοι όπως οι μέθοδοι 8270 και 625 EPA GC/MS συχνά χρησιμοποιούνται σε τόπους διαρροών πετρελαίου, αλλά στερούνται ευαισθησίας καθώς επίσης και επιλεκτικότητας στον προσδιορισμό καταλοίπων πετρελαίου για να προσδιορίσουν την τύχη και τη διαδικασία μεταφοράς του πετρελαίου στα περιβαλλοντικά δείγματα. Παραδείγματα των δεδομένων που παράγονται για να μετρήσουν τους Πολυκυκλικούς Αρωματικούς Υδρογονάνθρακες (PAH) στα Υδροδιαλυτά Μέρη (WSF) του πετρελαίου και των καυσίμων αεριοθούμενων (JP5), με τη χρησιμοποίηση της τυποποιημένης EPA GC/MS μεθόδου (8270) και με τη χρησιμοποίηση της GC/MS μεθόδου που πρότείνεται σε αυτήν την μελέτη, παρουσιάζονται στα σχήματα π.3 και π.4 αντίστοιχα. Είναι σαφές από το σχήμα π.3 ότι οι περισσότερες από τις PAH ενώσεις που περιλαμβάνουν τα καύσιμα JP5 και πετρελαίου δεν μετριοούνται με αυτήν την μέθοδο EPA

Total Recoverable Hydrocarbons By Infrared Analysis - EPA Method 418.1

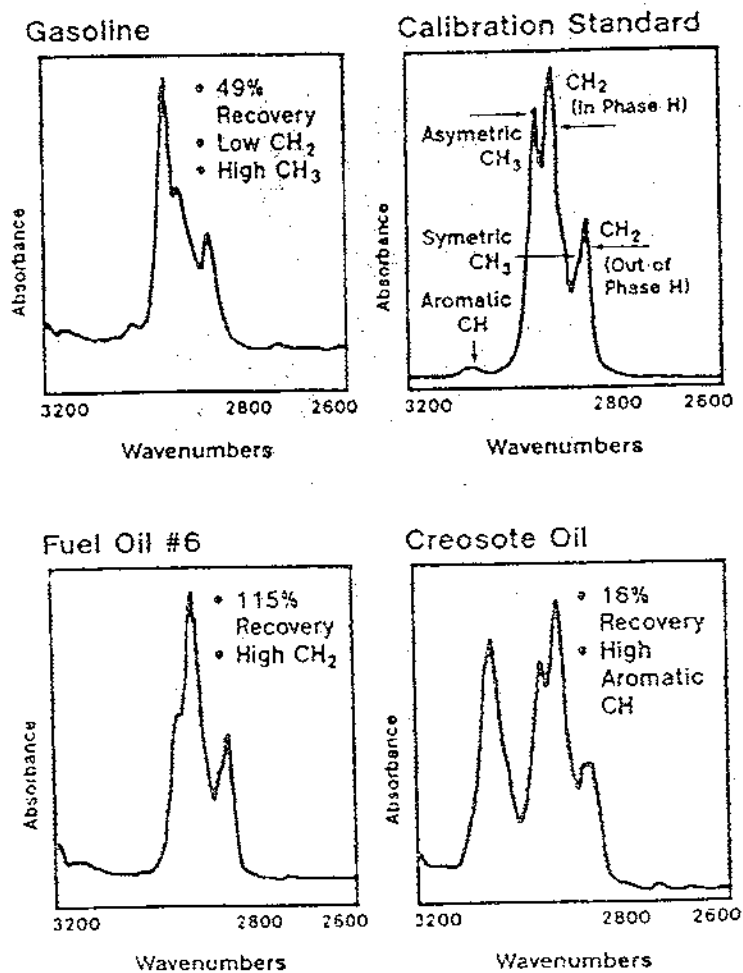


Figure 11.1. Infrared absorbance patterns of a calibration oil, gasoline, fuel oil #6, and creosote vs wavenumber (2600 to 3200 cm^{-1}). These samples were prepared in Freon and analyzed according to EPA Method 418.1 using a quantification absorbance at 2930 cm^{-1} .

Πολλά εργαστήρια έχουν τροποποιήσει τα πρωτόκολλα GC/FID της EPA και του Αμερικάνικου Οργανισμού Δοκιμών και Υλικών (ASTM) για να βελτιώσουν τις τεχνικές μέτρησης για τα πετρελαιοειδή και τους μεμονωμένους υδρογονάνθρακες στα χώματα και τα ύδατα. Αυτές οι τροποποιημένες μέθοδοι είναι μια σαφής πρόοδος, πέρα από τις τυποποιημένες μεθόδους της EPA, γιατί ένα GC/FID χρωματογράφημα παρέχει πολύ περισσότερες πληροφορίες, που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να χαρακτηρίσουν τα προϊόντα υδρογονανθράκων και να υπολογίσουν τις συνολικές συγκεντρώσεις υδρογονανθράκων.

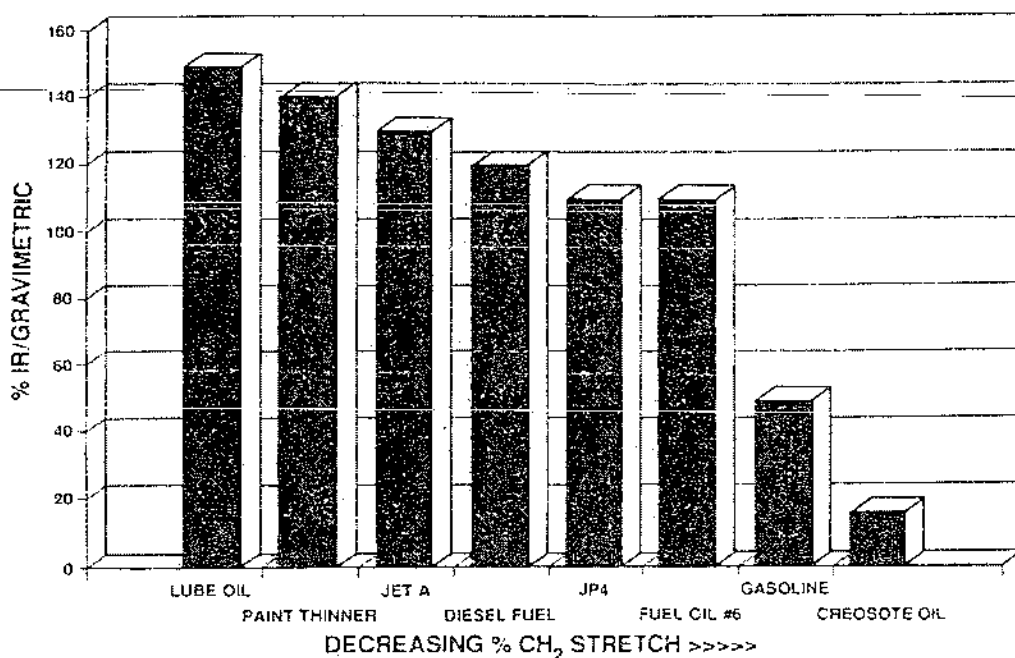


Figure Π.2. Comparison of the percent recovery of eight hydrocarbon products analyzed using EPA Method 418.1. The positive bias (> 100% recovery) is observed in products that contain a higher percentage of saturated compounds than are present in the calibration oil. The negative bias (< 100% recovery) is observed in products containing a higher percentage of aromatic hydrocarbons than are present in the calibration oil.

Η αναλυτική ευαισθησία για τις περισσότερες τροποποιημένες μεθόδους GC/FID για τους συνολικούς Ανακτήσιμους Υδρογονάνθρακες Πετρελαίου (PHC) κυμαίνεται από 1 έως 10 mg/kg ξηρού βάρους για τα χώματα και από 10 έως 50 µg/L για τα ύδατα. Τα μεμονωμένα κατάλοιπα μπορούν να ανιχνευθούν περίπου ένα μέγεθος χαμηλότερο στη συγκέντρωση. Τα καταγεγραμμένα όρια για τους PHC στο χώμα είναι γενικά μέσα στο εύρος τιμών των περιβαλλοντικών συγκεντρώσεων. Εντούτοις, τα όρια για τους PHC στο νερό είναι 2 έως 3 μεγέθη μεγαλύτερα από τις συγκεντρώσεις που παρατηρούνται γενικά στη φύση. Επιπλέον, οι περισσότερες τροποποιημένες μέθοδοι EPA και ASTM δεν είναι τυποποιημένες, και τα κριτήρια ποιοτικού ελέγχου και οι αναλυτικοί όροι ποικίλλουν, με συνέπεια τα φτωχά αποτελέσματα σύγκρισης.

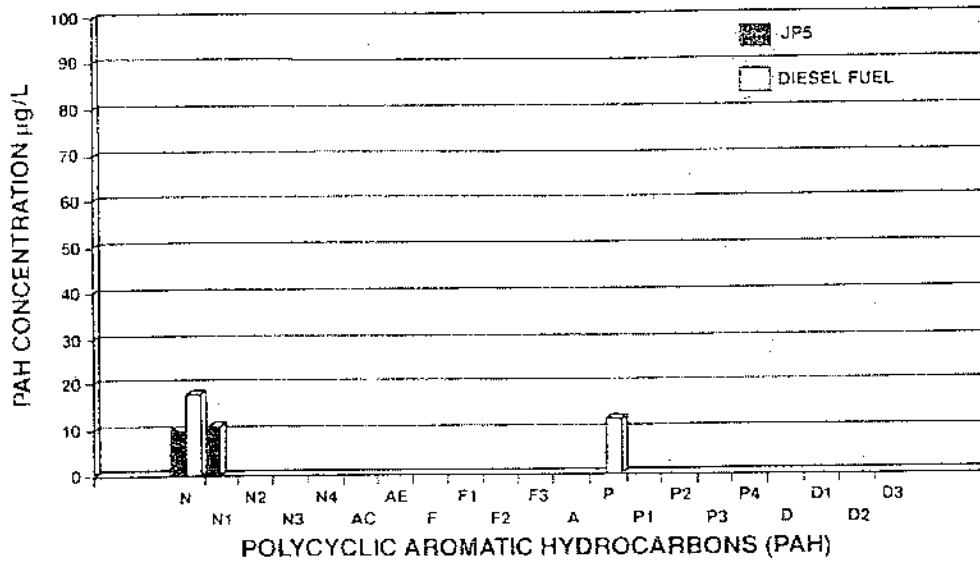


Figure 3. PAH distribution of the water-soluble fractions of JP5 and diesel fuel as measured by EPA Method 8270. This method has limited utility for oil-spill assessment owing to the relatively high reporting limits and lack of petroleum-specific alkylated PAH homologs.

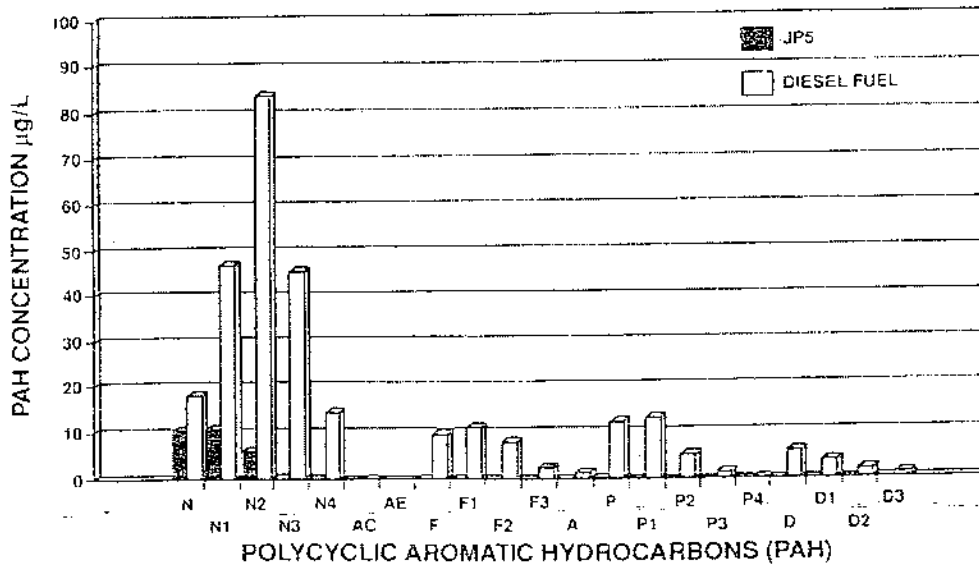


Figure 4. PAH distribution of the water-soluble fractions of JP5 and diesel fuel as measured by the GC/MS method presented in this study. The additional chemical data obtained by this analysis are critical for evaluation of the transport and fate of these materials in environmental samples.

Εδώ, (εικόνα π.5), παρουσιάζουμε αναλύσεις των υδρογονανθράκων πετρελαίου σε περιβαλλοντικά δείγματα. Οι ενώσεις ΡΗC και ΡΑΗ μετριοούνται χρησιμοποιώντας τις μεθόδους GC/FID και GC/MS αντίστοιχα (πίνακας π.1), για να προσδιορίσουν και να υπολογίσουν τις συγκεκριμένες ενώσεις πετρελαίου που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να αξιολογήσουν την περιβαλλοντική διάβρωση, την πιθανή τοξικότητα, και τον προσδιορισμό της πηγής ρύπανσης. Τα δεδομένα μπορούν να χρησιμοποιηθούν όχι μόνο για να αξιολογήσουν την τύχη και τη μεταφορά των πετρελαιοειδών στο περιβάλλον, αλλά και για να παρέχουν ένα ισχυρό εργαλείο για να αξιολογήσει την αποτελεσματικότητα των πιθανών επιλογών επανόρθωσης διαρροών πετρελαίου.

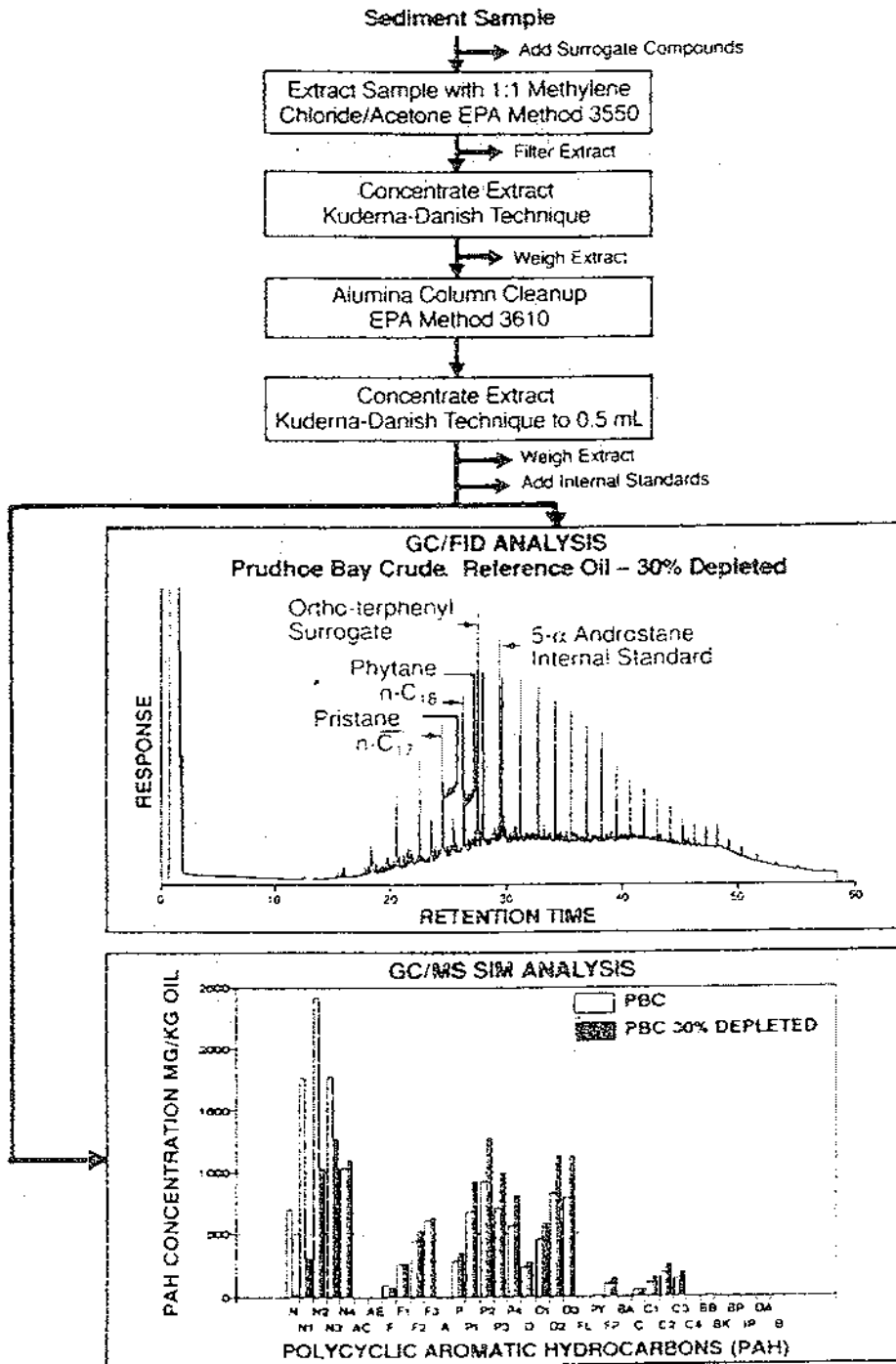


Figure 1.5. Summary of the methods used in this study for soil analysis. For water samples, EPA Method 3510 would be used to extract the samples.

Table 1.1. Petroleum Fingerprinting Analyte List

Polycyclic Aromatic Hydrocarbons	Aliphatic Hydrocarbons Normal Alkanes	Target Reporting Limits	
		Waters	Sediments
<u>naphthalene</u> ^a	n-C ₇	Total PHC = 50.0 µg/L	Total PHC = 10 mg/kg
C1-naphthalenes	n-C ₈	Alkanes = 0.2 µg/L	Alkanes = 0.1 mg/kg
C2-naphthalenes	n-C ₉	PAHs = 0.01 µg/L	PAH's = 0.0005 mg/kg
C3-naphthalenes	n-C ₁₀		
C4-naphthalenes	n-C ₁₁		
<u>acenaphthylene</u>	n-C ₁₂	<u>Oils</u>	
<u>acenaphthene</u>	n-C ₁₃	PHC = 80,000 mg/kg	
<u>fluorene</u>	n-C ₁₄	Alkanes = 320 mg/kg	
C1-fluorenes	n-C ₁₅	PAHs = 16 mg/kg	
C2-fluorenes	n-C ₁₆		
C3-fluorenes	n-C ₁₇		
<u>phenanthrene</u>	n-C ₁₈		
<u>anthracene</u>	n-C ₁₉		
C1-phenanthrenes /anthracene	n-C ₂₀		
C2-phenanthrenes /anthracenes	n-C ₂₁	<u>Surrogate Compounds</u>	
C3-phenanthrenes /anthracenes	n-C ₂₂	PHC = ortho terphenyl	
C4-phenanthrenes /anthracenes	n-C ₂₃	PAH = d ₈ naphthalene	
dibenzothiophene	n-C ₂₄	d ₁₀ fluorene	
C1-dibenzothiophenes	n-C ₂₅	d ₁₂ chrysene	
C2-dibenzothiophenes	n-C ₂₆		
C3-dibenzothiophenes	n-C ₂₇	<u>Internal Standard Compounds</u>	
<u>fluoranthene</u>	n-C ₂₈	PHC = 5α androstane	
<u>pyrene</u>	n-C ₂₉	PAH = d ₁₀ acenaphthene	
C1-fluoranthenes /pyrenes	n-C ₃₀	d ₁₀ phenanthrene	
	n-C ₃₁	d ₁₂ benzo[a]pyrene	
	n-C ₃₂		
	n-C ₃₃		
	n-C ₃₄		
	n-C ₃₅		

<u>benzo[a]anthracene</u>	
<u>chrysene</u>	n-C ₃₆
C1-chrysene	
C2-chrysene	
C3-chrysene	
C4-chrysene	
<u>benzo[b]fluoranthene</u>	
<u>benzo[k]fluoranthene</u>	
<u>benzo[a]pyrene</u>	1380 pristane
<u>dibenzo[a,h]anthracene</u>	1470 phytane
<u>benzo[g,h,i]perylene</u>	1650
<u>indeno[1,2,3-cd]pyrene</u>	

Isoprenoid Hydrocarbons

^{a)}The underlined PAH compounds represent the 16 priority pollutants list.

Το GC/FID χρωματογράφημα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να προσδιορίσει τον τύπο προϊόντων βασισμένο στην κατανομή των ενώσεων n-αλκανίων, τις αναλογίες των ενώσεων pristane και phytane, το πλάτος του σύνθετου μίγματος, και τη μη αναγνωρισμένη σύνθετη μέγιστη ένωση στην περιοχή "χλόης" του χρωματογραφήματος. Η ελαφριά προς μέτρια διάσπαση προϊόντων ως αποτέλεσμα της διάβρωσης, μπορεί να ελεγχθεί με τη μέτρηση της αναλογίας του n-C17/pristane και του n-C18/phytane. Εάν το δείγμα περιέχει το φρέσκο ή απαλά διασπασμένο προϊόν, η ανάλυση κύριων τμημάτων των συγκεντρώσεων αλκανίων και ισοπρένιου μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να προσδιορίσει την ύποπτη πηγή ρύπανσης.

Τα βακτηρίδια διασπούν τα n-αλκάνια γρηγορότερα από τους ισοπρενοειδής υδρογονάνθρακες. Εντούτοις, σε ένα μέτρια διαβρωμένο πετρέλαιο τα ισοπρενοειδή θα διασπαστούν επίσης, και οι ανωτέρω αναλογίες θα γίνουν λιγότερο αξιόπιστες ως δείκτης του βαθμού διάβρωσης. Για μέτρια προς βαριά διασπασμένα δείγματα, η ανάλυση GC/FID μπορεί να μην παρέχει αρκετές πληροφορίες για να προσδιορίσει αξιόπιστα το προϊόν. Η πρόσθετη ανάλυση GC/MS των ανθεκτικών στην διάσπαση πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων (PAH) πρέπει να χρησιμοποιηθεί για να βελτιώσει την ακρίβεια του προσδιορισμού προϊόντων.

Το σχήμα π.6 είναι το χρωματογράφημα GC/FID μιας δειγματοληψίας ύδατος συλλεχθείσας με χρήση της δειγματοληπτικής συσκευής του τμήματος ωκεάνιων επιστημών Battelle. Λόγω της χαμηλής συγκέντρωσης των υδρογονανθράκων σε αυτό το δείγμα, τα δεδομένα GC/FID έχουν περιορισμένη αξία. Ωστόσο, όταν αναλύεται το εκχύλισμα χρησιμοποιώντας την GC/MS-SIM μέθοδο, εμφανίζεται μια σαφής εικόνα της συγκέντρωσης και της κατανομής καταλοίπων PAH (σχήμα π.7).

Η δυνατότητα να μετρηθεί ακριβώς η συγκέντρωση των διαποτισμένων και ακόρεστων υδρογονανθράκων στα πετρελαιοειδή και μη-πετρελαιοειδή προϊόντα σε χαμηλά περιβαλλοντικά επίπεδα, έχει βελτιώσει τη δυνατότητά μας να προσδιορίσουμε τα πετρελαιοειδή στις δειγματοληψίες χώματος και ύδατος. Αυτά τα αναλυτικά εργαλεία έχουν σημαντικές εφαρμογές στην αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας και των μηχανισμών επανόρθωσης διαρροών ελαίων.

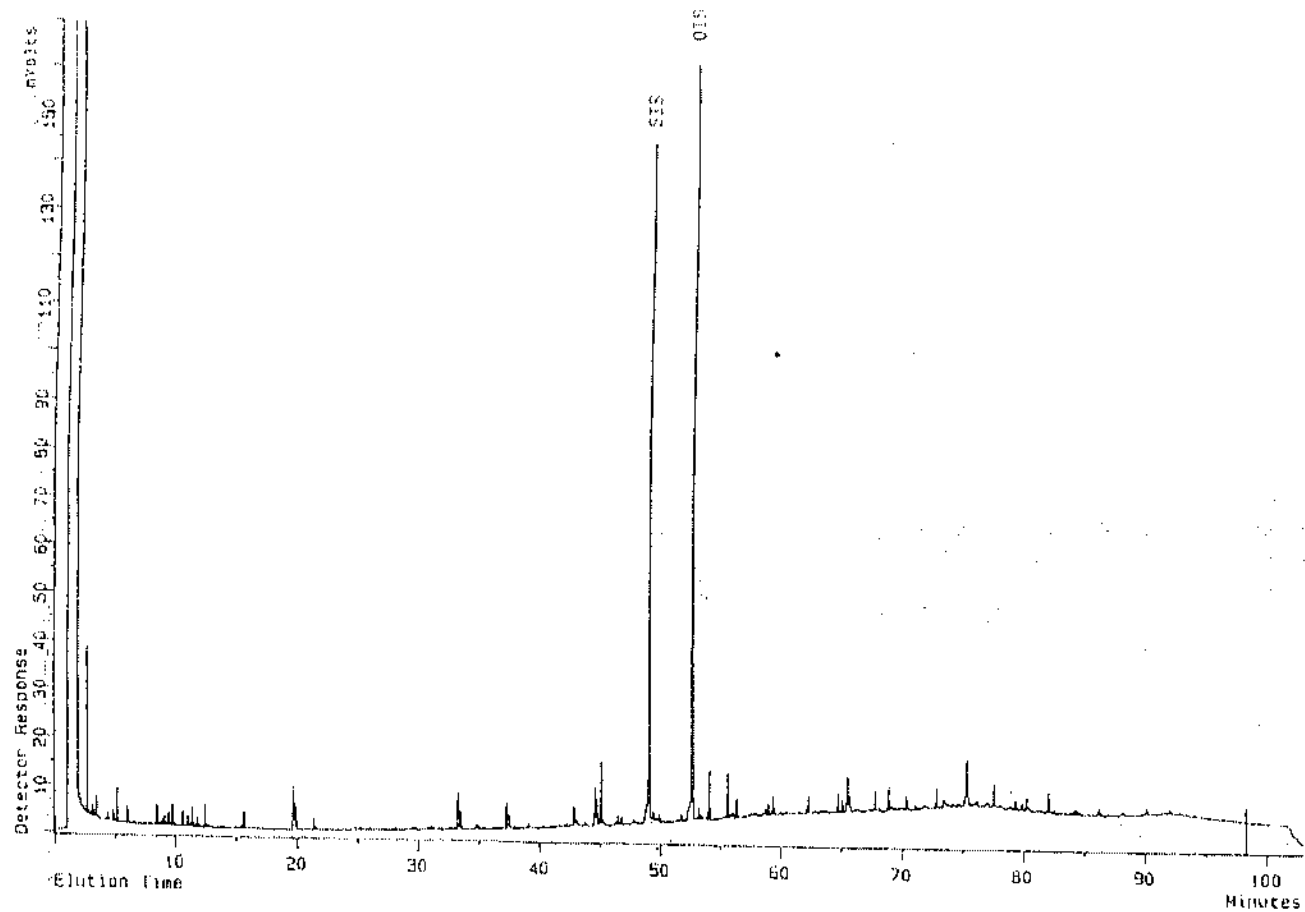


Figure 6. GC/FID chromatogram of a water sample collected from New York Harbor with the Battelle Ocean Sciences Sampler. The chromatogram does not provide information to evaluate potential hydrocarbon products present in this sample.

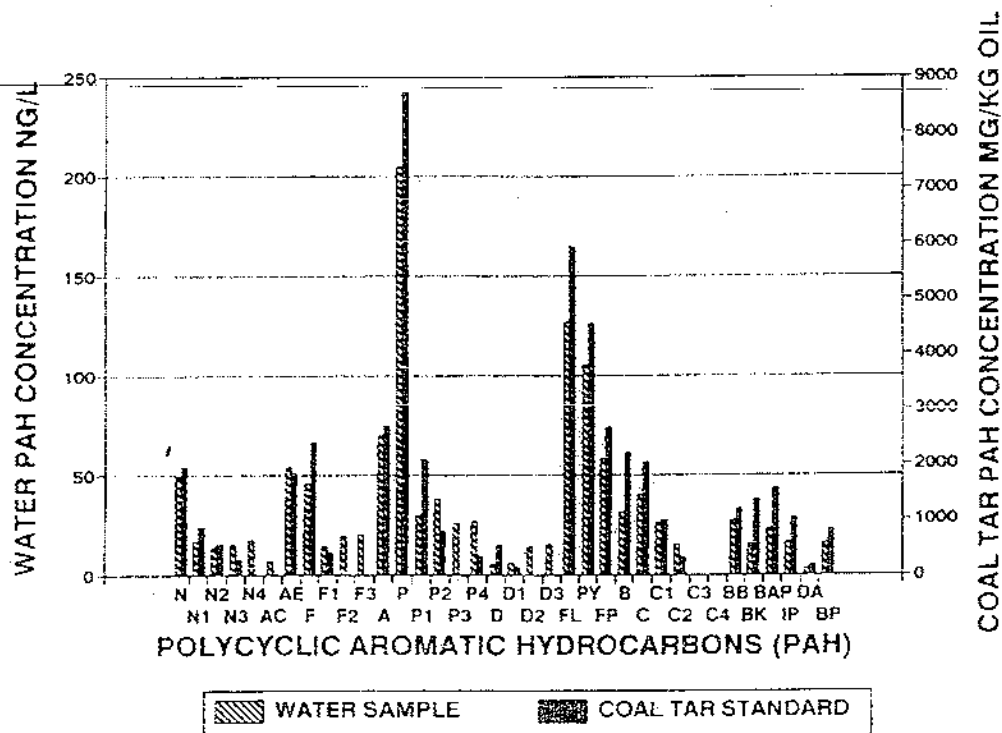


Figure 7. PAH distribution in the New York Harbor water sample vs a coal tar standard as measured using the GC/MS-SIM method.

Τα προϊόντα αποστάγματος πετρελαίου που απελευθερώνονται στο περιβάλλον υπόκεινται άμεσα σε ποικίλες φυσικές, χημικές και βιολογικές μεταβολές. Η πλύση ύδατος του προϊόντος θα μεταφέρει τις ελαφρά διαλυτές αρωματικές ουσίες στο νερό. Η διαλυτότητα των αλκυλοποιημένων PAH είναι αντιστρόφως ανάλογη προς τον αριθμό δαχτυλίων και της έκτασης αλκυλοποίησης. Η εξάτμιση θα μειώσει επίσης τη συγκέντρωση των χαμηλότερων σε μοριακό βάρος πτητικών ενώσεων στο πετρέλαιο.

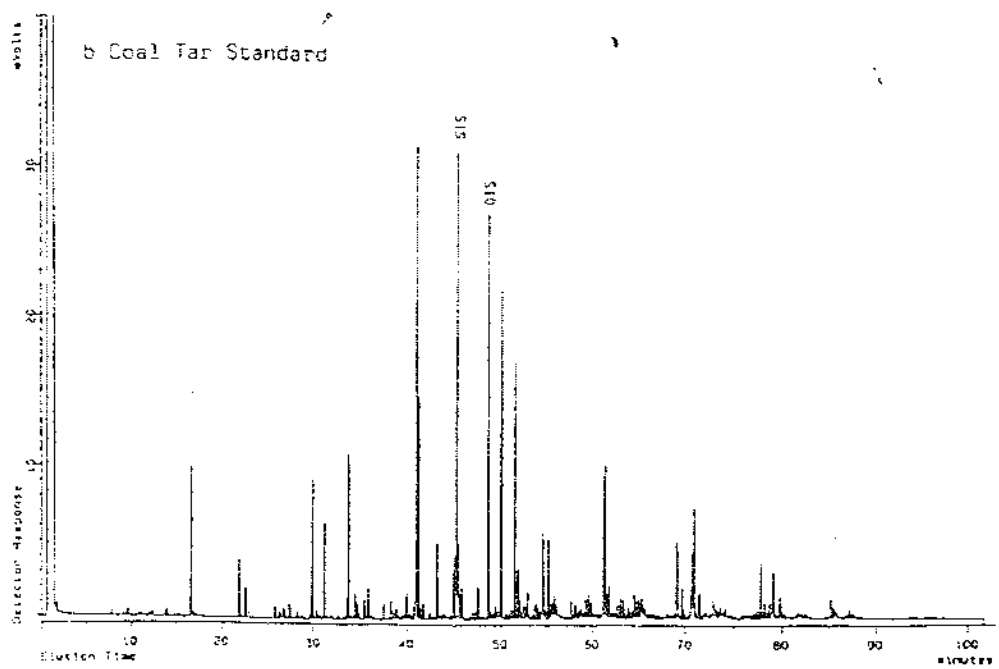
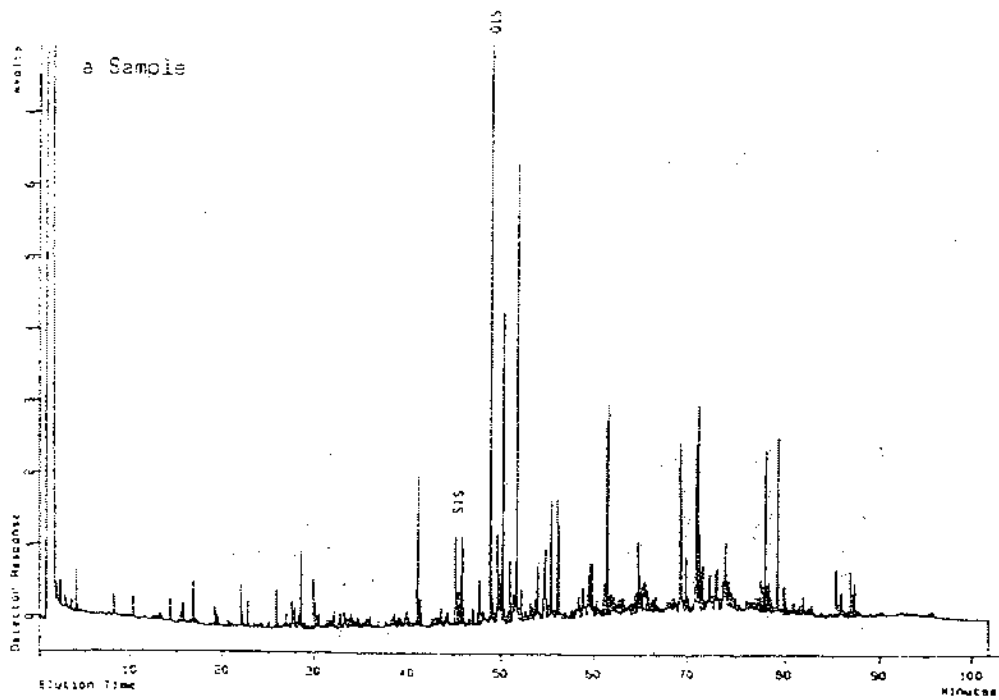


Figure 7.8. GC/FID chromatograms of the distribution of GC/FID-detectable hydrocarbons in a soil sample contaminated with coal tar.

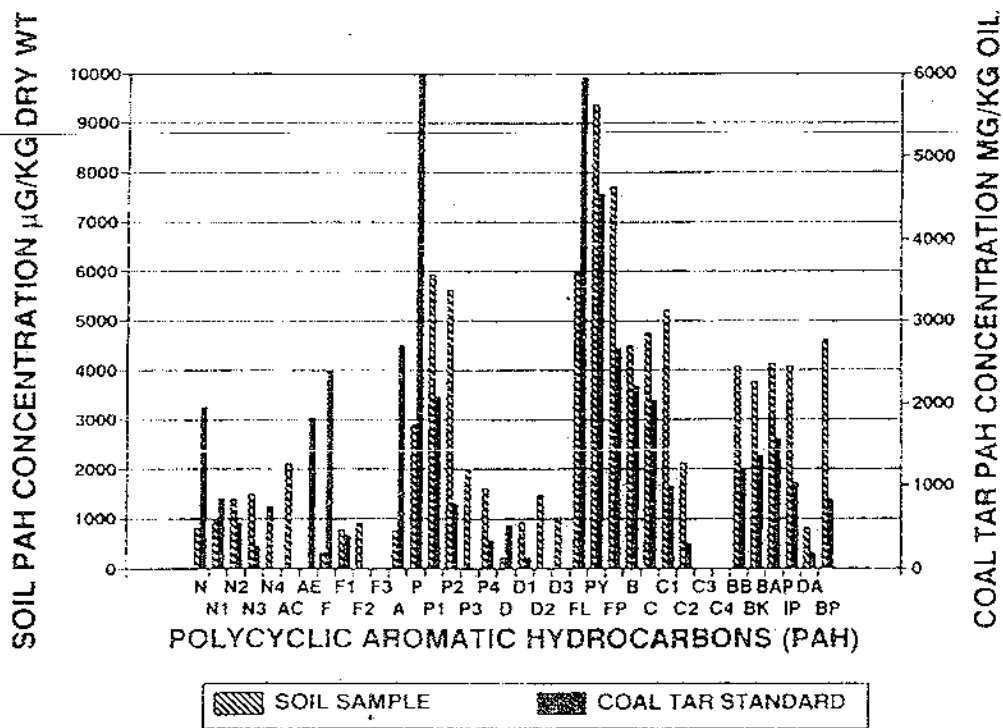


Figure 9. PAH distribution in the soil sample contaminated with coal tar.

Τα ποσοστά βιοδιάσπασης υδρογονανθράκων εξαρτώνται από τον τύπο βακτηριδίων, την παρουσία θρεπτικών ουσιών, τη θερμοκρασία, και τους τύπους υδρογονανθράκων. Τα βακτηρίδια διασπούν γενικά τους υδρογονάνθρακες σύμφωνα με την ακόλουθη ακολουθία: n-αλκάνια > διακλαδισμένα αλκάνια > αρωματικοί υδρογονάνθρακες > κυκλικά αλκάνια. Μέσα στην ομόλογη σειρά των PAH, τα ποσοστά διάσπασης βακτηριδίων είναι γενικά αντιστρόφως ανάλογα με το βαθμό αλκυλοποίησης. Η ακολουθία της βακτηριακής διάσπασης μέσα στην ομόλογη σειρά PAH θα ήταν:

$$C_0\text{-PAH} > C_1\text{-PAH} > C_2\text{-PAH} > C_3\text{-PAH} > C_4\text{-PAH}.$$

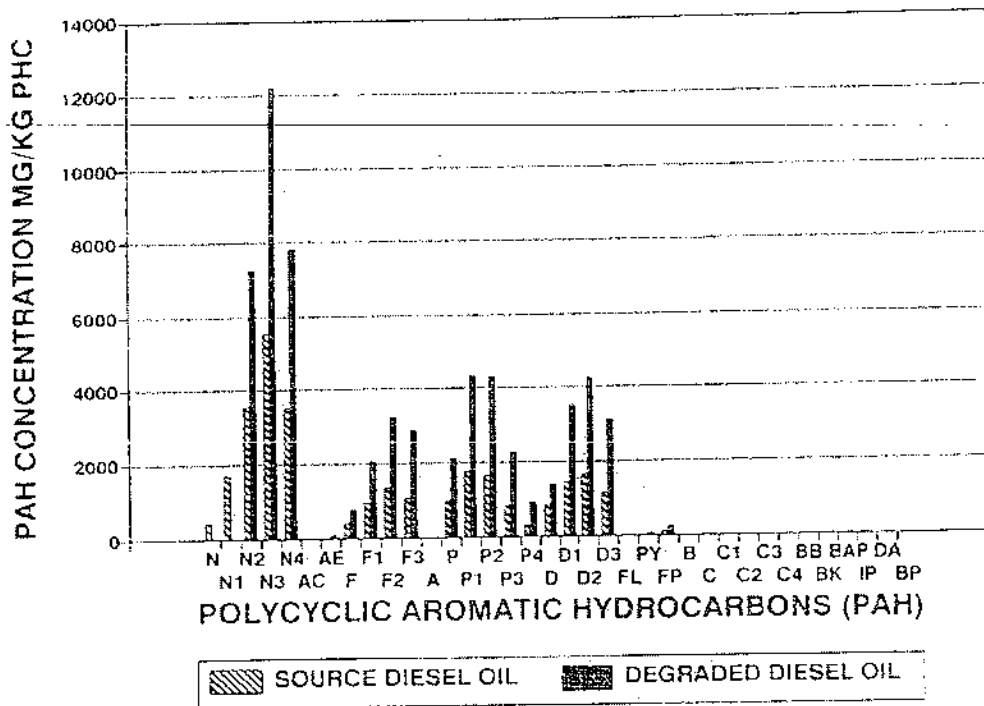


Figure 11. Plot of the PAH distributions in the source and degraded diesel fuels. PAH concentrations are reported in milligrams of PAH analyte per kilograms of GC/FID-detectable hydrocarbons (PHC). 95% of diesel fuel is detectable when using GC/FID analysis.

Με βάση τις ενώσεις που μετριοούνται στα καύσιμα diesel, η πιο αδρανής ένωση θα ήταν ένας πολύ-δακτυλικός αρωματικός υδρογονάνθρακας με έναν υψηλό βαθμό αλκυλοποίησης. Εάν το φαινανθρένιο-4 υποτίθεται ότι συμπεριφέρεται ως αδρανές και άρα παραμένονκατάλοιπο, κατόπιν όσο το πετρέλαιο διασπάται η συγκέντρωση των αδρανών χημικών ειδών στο πετρέλαιο αυξάνεται αναλογικά (σχήμα π.11). Εάν η πηγή του πετρελαίου είναι γνωστή, τότε η μείωση επί τοις εκατό του ελαίου υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$\text{Συνολική μείωση πετρελαίου \%} = (1 - P_0/P_1) \times 100,$$

όπου το P_1 , είναι η συγκέντρωση του φαινανθρένιου-4 στο διασπασμένο πετρέλαιο και P_0 είναι η συγκέντρωση φαινανθρένιου-4 στο πετρέλαιο πηγής.

Η μεμονωμένη μείωση καταλοίπου μπορεί να υπολογιστεί από την εξίσωση:

$$\% \text{ Μείωση καταλοίπου} = [1 - (C_1/C_0) \times (P_0/P_1)] \times 100,$$

όπου το C_1 είναι η συγκέντρωση καταλοίπου στο διασπασμένο πετρέλαιο και C_0 είναι η συγκέντρωση καταλοίπου στο πετρέλαιο πηγής.

Εάν το πετρέλαιο πηγής δεν μπορεί να προσδιοριστεί επί του τόπου, το Ρο μπορεί να αντικατασταθεί με τη συγκέντρωση του φαινανθρένιου-4 στο πετρέλαιο πριν από την εφαρμογή των μέσων επανόρθωσης (ύδωρ, βακτηρίδια, θρεπτικές ουσίες, οξυγόνο).

Υπάρχουν τεχνικά πλεονεκτήματα στη χρησιμοποίηση αυτής της μεθόδου σε αντίθεση με τις παραδοσιακές μεθόδους για την επανόρθωση μολυσμένων περιοχών. Λόγω της χωρικής μεταβλητότητας, οι παραδοσιακές προσπάθειες να αξιολογηθεί η αποτελεσματικότητα της επανόρθωσης διαρροών πετρελαίου απαιτούν συχνά μεγάλους αριθμούς δειγμάτων για να καθορίσει τη μαζική απώλεια με λογική ακρίβεια. Η χρήση ενός εσωτερικού χημικού δείκτη μειώνει τη χωρική μεταβλητότητα, με αποτέλεσμα τη μείωση του αριθμού δειγμάτων που απαιτείται για να ελέγξει την αποτελεσματικότητα της επανόρθωσης. Με τη ρύθμιση των λειτουργικών παραμέτρων επανόρθωσης, είναι δυνατό να συντονιστεί η επιλεγμένη προσέγγιση επανόρθωσης για να μεγιστοποιήσει την διάσπαση των τοξικότερων συστατικών.

Η GC/FID ανάλυση ενός διαβρωμένου δείγματος diesel (σχήμα π.10 (α)) δείχνει ότι τα n-αλκάνια είναι 100% μειωμένα, ενώ η μείωση τοις εκατό των ουσιών pristane και phytane είναι 54% και 56%, αντίστοιχα. Αυτά τα στοιχεία συμφωνούν με τις παρατηρήσεις που έγιναν νωρίτερα ότι τα N-αλκάνια διασπώνται γρηγορότερα από τους ισοπρενοειδής υδρογονάνθρακες. Η μείωση επί τοις εκατό των αρωματικών υδρογονανθράκων (σχήμα π.12) δείχνει ότι όλες οι μετρημένες PAH ενώσεις στο πετρέλαιο μειώνονται ως ένα ορισμένο βαθμό σχετικά με το φαινανθρένιο-4. Αυτές οι πληροφορίες υποστηρίζουν την ιδέα ότι αυτή η ένωση είναι η περισσότερο συντηρημένη των ενώσεων που μετριούνται. Εντούτοις, εάν το φαινανθρένιο-4 διασπάται επίσης αργά, τότε οι άλλες τιμές μείωσης επί τοις εκατό αντιπροσωπεύουν τις εκτιμήσεις ως προς την αδράνεια. Η μείωση τοις εκατό των PAH που παρουσιάζεται στο σχήμα π.12 μειώνεται όσο αυξάνεται ο αριθμός των δαχτυλίων και ο βαθμός αλκυλοποίησης. Η συνολική μείωση PAH και πετρελαίου επί τοις εκατό υπολογίστηκαν κατά 28% και 66%, αντίστοιχα.

Η δυνατότητα να αξιολογηθούν οι χημικές αλλαγές που εμφανίζονται στο προϊόν υδρογονανθράκων κατά τη διάρκεια μιας δραστηριότητας περιβαλλοντικής επανόρθωσης, θα βελτιώσει την κατανόησή των τεχνικών που είναι αποτελεσματικότερες για μια συγκεκριμένη περιβαλλοντική συνθήκη. Αυτές οι τιμές μπορούν να συγκριθούν με τις παραδοσιακές προσεγγίσεις μαζικής ισορροπίας για περισσότερη ακρίβεια. Αυτά τα στοιχεία θα μπορούσαν έπειτα να χρησιμοποιηθούν για να εφαρμοσθεί μια νέα προσέγγιση περιβαλλοντικής

επανόρθωσης ή να υποδείξουν τις κατάλληλες μεθόδους για να επιτευχθεί η διάσπαση του προϊόντος.

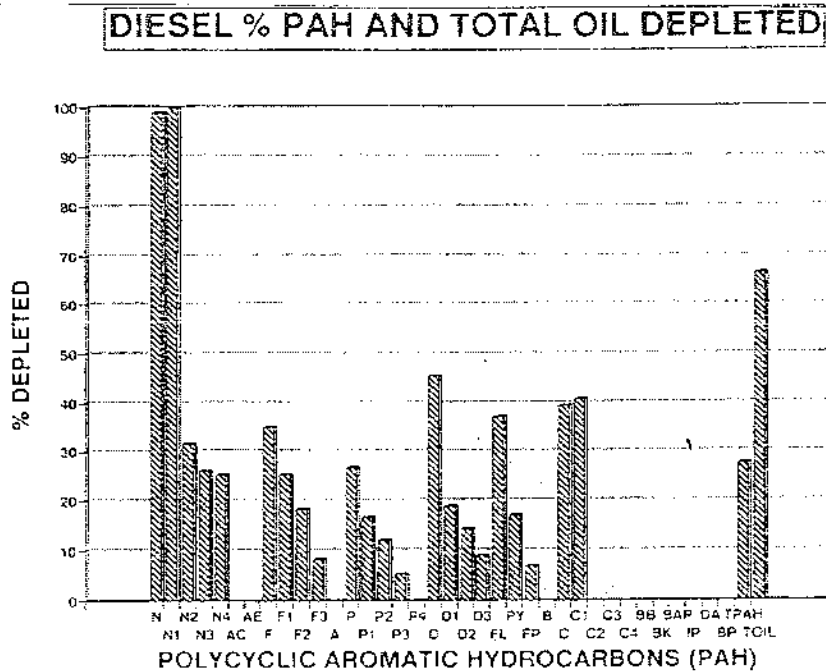


Figure 11.12. Plot of individual PAH, total PAH, and total oil percent depletion in the degraded diesel oil sample.

Οι μέθοδοι Battelle GC/FID GC/MS παρέχουν την αναλυτική ευαισθησία, που απαιτείται για να αξιολογηθεί η διαδικασία μεταφοράς και η τύχη των προϊόντων υδρογονανθράκων στα περιβαλλοντικά δείγματα. Η GC/FID ανάλυση παρέχει χρήσιμα συμπεράσματα και πληροφορίες ποσοτικού προσδιορισμού προϊόντων για νέα προς μέτριας ηλικίας διαβρωμένα δείγματα ύδατος και χώματος. Η GC/MS μέθοδος παρέχει τα πρόσθετα λεπτομερή στοιχεία συγκέντρωσης και κατανομής PAH για την ανάλυση της πηγής των προϊόντων σε χαμηλά επίπεδα ανίχνευσης. Ο προσδιορισμός επί τοις εκατό της συνολικής μείωσης πετρελαίου και καταλοίπου χρησιμοποιώντας τις μεθόδους αυτές, αντιπροσωπεύουν μια ισχυρή προσέγγιση για το χαρακτηρισμό του πετρελαίου στο περιβάλλον και την αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας περιβαλλοντικής επανόρθωσης διαρροών πετρελαίου.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. Transportation of Hazardous Materials. The Congress of the United States Office of Technology Assessment. Document OTA-SEI-304. Government Printing Office, Washington, DC, 1986, p. 51.
2. Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes. Environmental Protection Agency, Washington, DC, 1983.
3. Walters, G., K. Zilis, E. Wessling, and M. Hoffman. "Analytical Methods for Petroleum Hydrocarbons," in Super fund 90: Volatile Organics Control, pp. 620-623. Hazardous Materials Control Research Institute, Silver Spring, MD, 1990.
4. Potter, T.L In Petroleum Contaminated Soils, Volume 2. E.I. Calabrese and P.T. Kostecki, Eds. (Chelsea, MI: Lewis Publishers, Inc., 1990), p. 97.
5. Denahan, S.A., B.I. Denahan, W.G. Elliott, W.A. Tucker, and M.G. Winslow. In Petroleum Contaminated Soils, Volume 3, P.T. Kostecki and E.I. Calabrese, Eds. (Chelsea, MI: Lewis Publishers, Inc., 1990), p. 93.
6. Preslo, L.M., W.M. Leis, and R. Pavlick. In Petroleum Contaminated Soils, Volume 2. E.I. Calabrese and P.T. Kostecki, Eds. (Chelsea, MI: Lewis Publishers, Inc., 1990), p. 111.
7. "A Guide to the Assessment and Remediation of Underground Petroleum Releases," American Petroleum Institute Publication 1628 2nd edition, Washington, DC, 1989.
8. Johnson, P. C., M. W. Kemblowski, and J. D. Colthart. "Quantitative Analysis for the Cleanup of Hydrocarbon-Contaminated Soils by In Situ Soil Venting," Groundwater 28:413-429 (1990).
9. Coho, J. W. "Biodegradation of Jet Fuel in Vented Columns of Water Unsaturated Sandy Soil," Thesis, University of Florida, 1990.
10. Ely, D. L., and D. A. Heffner. "Process for In Situ Biodegradation of Hydrocarbon Contaminated Soil," U.S. Patent No. 4,765,902. 1988.
11. Wood, W. W., and M. J. Petraitis. "Origin and Distribution of Carbon Dioxide in the Unsaturated Zone of the Southern High Plains," Water Resour. Res. 20(9):1193-1208 (1984).
12. Suchomel, K. H., D. K. Kreamer, and A. Long. "Production and Transport of Carbon Dioxide in a Contaminated Vadose Zone: A Stable and Radioactive Carbon Isotope Study," Environ. Sci. Technol. 24(12): 1824-1831 (1990).
13. Dibble, J. T., and R. Bartha. "Effect of Environmental Parameters on the Biodegradation of Oil Sludge," Appl. Environ. Microbiol. 31:729-739 (1979).
14. Pramer, D., and R. Bartha. "Preparation and Processing of Soil Samples for Biodegradation Studies," Environ. Lett. 2:217-224 (1972).
15. Lehtomaki, M., and S. Niemela. "Improving Microbial Degradation of Oil in Soil," Ambio 4:126-129 (1979).
16. Singer, M. E., and W. R. Finnerty. "Microbial Metabolism of Straight-Chain and Branched Alkanes," Petroleum Microbiology, R. M. Atlas, Ed. (New York, NY: Macmillan Publishing Company, 1984).
17. Brown, K. W., and Donnelly; K.C. Influence of Soil Environment on Biodegradation of a Refinery and a Petrochemical Sludge, Environmental Pollution Series B-Chemical and Physical, 6(2): 119-132 (1983).

18. The use of hydrocarbon analyses for environmental assessment and remediation, G.S. Douglas, K.J. McCarthy, D.T. Dahlen, J.A. Seavey, W.G. Steinhauer, R.C. Prince, D.L. Elmendorf
19. Development of a monoclonal antibody immunoassay for the detection of gasoline and diesel fuel in the environment, Randy L. Allen, Wayne B. Manning, Karen D. McKenzie, Tracy A. Withers, James P. Mapes, Stephen B. Friedman
20. Enhanced biodegradation of heavy engine oil in soil from railroad maintenance yard: phase II field demonstration, Anthony C. Ying, M. Talaat Balba, Greg Shepherd, David Wright
21. Bioremediation of diesel fuel contaminated soil at a former railroad fueling yard, Marleen A. Troy, Stephen R McGinn, Brian P. Greenwald, Douglas E. Jerger, L. Bruce Allen
22. Enhanced biodegradation of contaminated soils using vent wells, Bob Kent, Duane Graves
23. Bioremediation of diesel contaminated soil and tundra in an arctic environment, Michael R. Piotrowski, Robert G. Aaserude, Captain Franz J. Schmidt

