

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ



**«Εφαρμογή της τεχνικής του
Landfarming σε ρυπασμένα χώματα από diesel
στην περιοχή Πουριανός Σταυρός του Πηλίου»**

ΓΕΩΡΓΙΟΣ Ν. ΜΑΜΑΚΟΣ

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Δρ Νικόλαος Καλογεράκης (Επιβλέπων Καθηγητής)

Δρ Νικόλαος Πασαδάκης (Καθηγητής)

Δρ Δανάη Βενιέρη (Επίκουρη Καθηγήτρια)

**Χανιά
Φεβρουάριος 2018**

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Για την επιτυχή ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας συνέβαλαν οι ακόλουθοι καθηγητές μου, στους οποίους θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου:

Αρχικά στον **κ. Νικόλαο Καλογεράκη**, Καθηγητή του Πολυτεχνείου Κρήτης και επιβλέποντα, για την καθοδήγηση, τις πολύτιμες συμβουλές, το ενδιαφέρον, την υπομονή, τον πολύτιμο χρόνο που αφιέρωσε για την επί τόπου επίσκεψη του χώρου στον οποίο εφαρμόστηκε η τεχνική του Landfarming και την διόρθωση της εργασίας αυτής.

Στον **κ. Νικόλαο Πασαδάκη**, Καθηγητή της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης, για το χρόνο που αφιέρωσε στην εξέταση της εργασίας, καθώς και για την ευγενική παραχώρηση του εργαστηριακού εξοπλισμού και διαθέσιμων χώρων για την εκτέλεση των εργαστηριακών αναλύσεων.

Στην **κα Δανάη Βενιέρη**, Επίκουρη Καθηγήτρια του Πολυτεχνείου Κρήτης, για το χρόνο που αφιέρωσε στην εξέταση της εργασίας αυτής.

Στην προσπάθεια για την ολοκλήρωση της εργασίας αυτής, συνέβαλαν ακόμη οι ακόλουθοι συνεργάτες, τους οποίους θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά:

Την **Δρ Ελευθερία Αντωνίου**, μεταδιδακτορική ερευνήτρια της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος, για την άριστη συνεργασία και την καταλυτική συμβολή της στην ολοκλήρωση των αναλύσεων.

Τον συνάδελφο και συμμαθητή, μα πάνω από όλα καρδιακό φίλο **κ. Κωνσταντίνο Μαράκη** του Γενικού Επιτελείου Αεροπορίας, ο οποίος συνέβαλε καθοριστικά στο στήσιμο της μεθόδου Landfarming στην 9^η ΜΣΕΠ.

Στο προσωπικό της 9^{ης} ΜΣΕΠ, που ανέλαβε την εκτέλεση όλων των εργασιών που απαιτούνταν για το Landfarming και την λήψη, συσκευασία και αποστολή των δειγμάτων.

Φυσικά δεν είναι δυνατόν να παραλείψω τους γονείς μου στους οποίους οφείλω ότι έχω επιτύχει έως σήμερα.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω την αγαπημένη μου συνάδελφο και σύζυγο, Δρ Μαρία Νικολοπούλου, χωρίς την παρότρυνση, αμέριστη στήριξη και επιστημονική καθοδήγηση της οποίας δεν θα είχα καταφέρει να ολοκληρώσω την παρούσα εργασία.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι ο σχεδιασμός και εφαρμογή στο πεδίο της τεχνικής landfarming, για την αποκατάσταση ρυπασμένων από diesel προϊόντων εκσκαφής, σε Μονάδα της Πολεμικής Αεροπορίας (9η ΜΣΕΠ) στην περιοχή «Πουριανός Σταυρός» Πηλίου.

Επιλέχθηκαν περίπου 300 m³ ρυπασμένου χώματος προς αποκατάσταση και η εγκατάσταση του Landfarming χωροθετήθηκε εντός της 9ης ΜΣΕΠ. Η περιοχή χωρίστηκε σε τρεις υποτομείς, όπου εφαρμόστηκαν ισάριθμα διαφορετικά σενάρια βιοεξυγίανσης, για χρονική περίοδο 87 ημερών:

- Στην περιοχή «Α», προστέθηκαν θρεπτικά και εφαρμόστηκε πρόγραμμα διαβροχής και αερισμού.
- Στην περιοχή «Β» εφαρμόστηκε πρόγραμμα διαβροχής και αερισμού χωρίς την προσθήκη θρεπτικών.
- Στην περιοχή «Γ» μετά την αρχική διαμόρφωσή της, εφαρμόστηκε απλή παρακολούθηση της διαδικασίας εξασθένησης του ρύπου (Natural Attenuation), χωρίς να πραγματοποιείται αερισμός, προσθήκη υγρασίας και θρεπτικών.

Η μέθοδος για την εξέταση των παραγόντων βιοεξυγίανσης βασίστηκε στο τροποποιημένο πρωτόκολλο δοκιμής της αποτελεσματικότητας των παραγόντων βιοεξυγίανσης που ανέπτυξε η EPA («EPA 40 Code of Federal Regulations, Part 300, Appendix C»). Το πρωτόκολλο δοκιμής επιδιώκει να καθορίσει την ικανότητα ενός προϊόντος να βιοδιασπάσει το πετρέλαιο μέσω της ποσοτικοποίησης των αλλαγών στη σύνθεση του πετρελαίου. Πιο συγκεκριμένα, εξετάζει τη μικροβιακή δραστηριότητα (μέσω των μικροβιολογικών αναλύσεων – CFUs και MPN προσδιορισμός) και ποσοτικοποιεί την απομάκρυνση των κορεσμένων αλειφατικών υδρογονανθράκων και των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων (PAHs) με ανάλυση συγκεκριμένων συστατικών στο GC/MS. Οι μετρούμενες συγκεντρώσεις κανονικοποιούνται ως προς το χοπάνιο για αβιοτικό έλεγχο.

Από τα αποτελέσματα των αναλύσεων, προέκυψε ότι το ποσοστό απομάκρυνσης στην περιοχή «Α» ήταν 75%, στην περιοχή «Β» 72% και στην περιοχή «Γ» 51%.

Διαπιστώθηκε συνεπώς, ότι με την προσθήκη θρεπτικών, υγρασίας και αερισμού ή μόνο με την προσθήκη υγρασίας και αερισμού, συνθήκες οι οποίες ευνοούν την ανάπτυξη των μικροοργανισμών, αυξάνεται σημαντικά ο ρυθμός απομάκρυνσης του

ρύπου. Ο δε χρόνος αποκατάστασης του ρυπασμένου εδάφους, είναι συντομότερος στην περίπτωση της προσθήκης θρεπτικών υλικών.

Η επιλογή του Natural Attenuation, οδήγησε σε απομάκρυνση σημαντικού ποσοστού του ρύπου, αλλά με βραδύτερο ρυθμό σε σχέση με τις άλλες δύο περιοχές.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

1.	ΕΙΣΑΓΩΓΗ	- 9 -
1.1	Ιστορικό	- 9 -
1.2	Περιβαλλοντικές Μελέτες Αποκατάστασης των Ρυπασμένων Εδαφών και Υδάτων.....	- 10 -
1.2.1	Νομοθεσία	- 11 -
1.2.2	Αξιολόγηση των Αποτελεσμάτων των Χημικών Αναλύσεων.....	- 12 -
1.2.3	Υφιστάμενη Κατάσταση	- 12 -
2.	Η ΤΕΧΝΙΚΗ ΤΟΥ LANDFARMING	- 14 -
2.1	Γενικά	- 14 -
2.2	Παράγοντες που Επηρεάζουν την Τεχνική του Landfarming	- 15 -
2.2.1	Χαρακτηριστικά του Εδάφους.....	- 16 -
2.2.1.1	Πυκνότητα Μικροβιακού Πληθυσμού	- 16 -
2.2.1.2	pH Εδάφους	- 17 -
2.2.1.3	Υγρασία του Εδάφους	- 17 -
2.2.1.4	θερμοκρασία	- 17 -
2.2.1.5	Αερισμός.....	- 17 -
2.2.1.6	Συγκέντρωση Θρεπτικών.....	- 18 -
2.2.1.7	Υφή-Πορώδες του Εδάφους	- 18 -
2.2.2	Χαρακτηριστικά του Ρύπου.....	- 19 -
2.2.2.1	Πτητικότητα.....	- 19 -
2.2.2.2	Χημική Σύσταση.....	- 19 -
2.2.2.3	Συγκέντρωση και Τοξικότητα του Ρύπου.....	- 20 -
2.2.3	Περιβαλλοντικές Συνθήκες.....	- 20 -
2.2.3.1	Θερμοκρασία Περιβάλλοντος.....	- 20 -
2.2.3.2	Βροχόπτωση	- 20 -
2.2.3.3	Ένταση Ανέμων	- 20 -
3.	ΣΧΕΔΙΑΣΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ LANDFARMING	- 21 -
3.1	Εκτίμηση του Βαθμού Απόδοσης της Βιοαποδόμησης (Biotreatability/Feasibility Studies).....	- 21 -
3.2	Σχεδίαση και Κατασκευή του Land Treatment Unit-LTU	- 23 -
3.2.1	Τμήματα του LTU	- 23 -
3.2.2	Βελτιστοποίηση των Χαρακτηριστικών του Εδάφους	- 25 -
3.2.2.1	pH του Εδάφους.....	- 25 -
3.2.2.2	Ανάδευση και Οξυγόνωση.....	- 25 -
3.2.2.3	Απαίτηση σε Υγρασία	- 26 -
3.2.2.4	Απαίτηση σε Θρεπτικά	- 27 -
3.2.3	Απαιτήσεις Άρδευσης.....	- 27 -
3.2.4	Εξάτμιση	- 29 -
3.2.5	Εκτίμηση της Άμεσης Απορροής (Excess Runoff)	- 29 -
3.2.6	Εκτίμηση της Διήθησης.....	- 31 -
3.2.7	Εκτίμηση του Όγκου των Διασταλαγμάτων.....	- 31 -
3.2.8	Παρακολούθηση της Εξέλιξης	- 32 -
4.	ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ LANDFARMING ΣΤΗΝ 9 ^Η ΜΣΕΠ	- 33 -
4.1	Χαρακτηριστικά του Ρύπου.....	- 33 -
4.2	Biotreatability/Feasibility Studies.....	- 33 -
4.3	Κατασκευή του Land Treatment Unit	- 37 -
4.4	Βελτιστοποίηση των Χαρακτηριστικών του Εδάφους	- 40 -

5.	ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ	47 -
5.1	Περίληψη της Μεθόδου	47 -
5.2	Μικροβιολογικές Αναλύσεις.....	48 -
5.2.1	Μέθοδος MPN (Most Probable Number)	48 -
5.2.1.1	Προετοιμασία Θρεπτικού Μέσου- Bushnell Haas Broth.....	48 -
5.2.1.2	Προετοιμασία Δείγματος και Αραιώσεις	49 -
5.2.1.3	Εμβολιασμός των MPN Microtiter Well Plates	50 -
5.2.2	Απαρίθμηση Μικροβιακού Πληθυσμού σε Τρυβλία Petri	51 -
5.2.2.1	Προετοιμασία Θρεπτικού Μέσου- Nutrient Agar.....	51 -
5.2.2.2	Προετοιμασία Τρυβλίων Petri.....	51 -
5.2.2.3	Εμβολιασμός Τρυβλίων Petri.....	51 -
5.3	Χημικές Αναλύσεις	52 -
5.3.1	Εκχύλιση Δειγμάτων σε Συσκευή Soxhlet.....	52 -
5.3.2	Προετοιμασία του Δείγματος και Εκχύλιση	54 -
5.3.3	Εκχύλιση Στερεάς Φάσης (Solid Phase Extraction-SPE)-Κλασματοποίηση Πετρελαίου	55 -
5.3.3.1	Προετοιμασία Δείγματος-Διαδικασία SPE	56 -
5.3.4	Ανάλυση GC/MS	56 -
5.3.4.1	Προετοιμασία Δειγμάτων-Διαδικασία Ανάλυσης GC/MS	57 -
5.3.5	Κινητική Βιοαποδόμησης	61 -
6.	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ.....	63 -
6.1	Περιοχή «Γ» Δείγμα Μάρτυρας- Control	63 -
6.1.1	Ανάλυση GC/MS Αλκανίων Δείγματος Control	64 -
6.1.2	Ανάλυση GC/MS Αρωματικού Δείγματος Control	65 -
6.2	Περιοχές «Α» και «Β»	65 -
6.2.1	Ανάλυση GC/MS Αλκανίων	65 -
6.2.2	Ανάλυση GC/MS Αρωματικών Συστατικών	67 -
6.2.3	Σύγκριση Βιοαποδόμησης Επιλεγμένων Κορεσμένων Συστατικών του Ρύπου (Diesel).....	68 -
6.2.4	Σύγκριση Βιοαποδόμησης Επιλεγμένων Αρωματικών Συστατικών του Ρύπου (Diesel).....	70 -
6.3	Συσχέτιση του Βαθμού Βιοαποδόμησης-Μικροβιακού Πληθυσμού Δείγματος για τις περιοχές «Α», «Β», «Γ»	72 -
6.4	Συσχέτιση της Υγρασίας και του Μικροβιακού Πληθυσμού στις Περιοχές «Α» και «Β»	73 -
7.	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ	75 -
7.1	Συμπεράσματα.....	75 -
7.2	Προτάσεις.....	76 -
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	77 -
	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α	79 -

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ, ΕΙΚΟΝΩΝ & ΓΡΑΦΗΜΑΤΩΝ

Πίνακες

Πίνακας 1: Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα της μεθόδου Landfarming.....	- 15 -
Πίνακας 2: Κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση της μεθόδου Landfarming	- 16 -
Πίνακας 3: Ευκολία Βιοαποδόμησης Πετρελαιοειδών	- 19 -
Πίνακας 4: Παράμετροι διήθησης για διάφορα είδη χώματος	- 29 -
Πίνακας 5: Τυπικές τιμές του συντελεστή απορροής για διαφορετικά εδάφη	- 30 -
Πίνακας 6: Τυπικές τιμές διήθησης.....	- 31 -
Πίνακας 7: Τυπικές τιμές του συντελεστή διήθησης.....	- 31 -
Πίνακας 8: Αποτελέσματα αναλύσεων 2010 για το χώμα ενδιαφέροντος.....	- 40 -
Πίνακας 9: Χρονοδιάγραμμα εργασιών.....	- 45 -
Πίνακας 10: Σύσταση θρεπτικού μέσου Bushnell-Haas.....	- 49 -
Πίνακας 11: Ταξινόμηση αναλυτών σύμφωνα με το αντίστοιχο εσωτερικό πρότυπο που χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό των συντελεστών απόκρισης	- 58 -
Πίνακας 12: Προτεύοντα ιόντα για τον κάθε αναλύτη στόχο κατά την ανάλυση στο GC/MS	- 60 -
Πίνακας 13: Ειδικός ρυθμός ανάπτυξης αποδομητών πετρελαίου και ειδικός ρυθμός κατανάλωσης επιλεγμένων αλκανίων.....	- 69 -
Πίνακας 14: Ειδικός ρυθμός κατανάλωσης επιλεγμένων αρωματικών υδρογονανθράκων (PAHs)	- 72 -

Εικόνες

Εικόνα 1: Χάρτης προσανατολισμού.....	- 9 -
Εικόνα 2: Σωροί προϊόντων εκσκαφής καλυμμένοι με ειδικές μεμβράνες πολυαιθυλενίου	- 10 -
Εικόνα 3: Ταψάκια με ρυπασμένο χώμα κατά την εκτέλεση Biotreatability Study..	- 21 -
Εικόνα 4: Σχηματικό διάγραμμα των κύριων τμημάτων του LTU	- 25 -
Εικόνα 5: Περιοχή δειγματοληψίας.....	- 34 -
Εικόνα 6: Χρήση γαιοπροωθητή για διαμόρφωση του χώματος στο LTU	- 38 -
Εικόνα 7: Το LTU μετά τη διαμόρφωση του χώματος προς εξυγίανση.....	- 38 -
Εικόνα 8: Διαμόρφωση του χώματος προς εξυγίανση με φρέζα.....	- 39 -
Εικόνα 9: Τελική μορφή του LTU.....	- 39 -
Εικόνα 10: Το τρακτέρ με φρέζα που χρησιμοποιήθηκε για την ανάμιξη του χώματος...- 41 -	
Εικόνα 11: Το λίπασμα DuraTec Top 24 που χρησιμοποιήθηκε	- 42 -
Εικόνα 12: Σύστημα τεχνητής βροχής που χρησιμοποιήθηκε.....	- 43 -
Εικόνα 13: Γυάλινοι δειγματολήπτες που χρησιμοποιήθηκαν	- 46 -
Εικόνα 14: Διαδικασία αραιώσεων και εμβολιασμού πηγαδιών.....	- 50 -
Εικόνα 15: MPN microtiter plate για τα δείγματα A41 και B41	- 51 -
Εικόνα 16: Αποικίες μικροοργανισμών σε τρυβλίο Petri.....	- 52 -
Εικόνα 17: Συσκευή Soxhlet	- 53 -
Εικόνα 18: Διάταξη από 4 συσκευές Soxhlet για ταυτόχρονη επεξεργασία δειγμάτων ...- 54 -	
Εικόνα 19: Διάταξη εκχύλισης στερεάς φάσης (SPE).....	- 55 -
Εικόνα 20: Αέριος χρωματογράφος/φασματόμετρο μάζας (GC/MS)	- 57 -

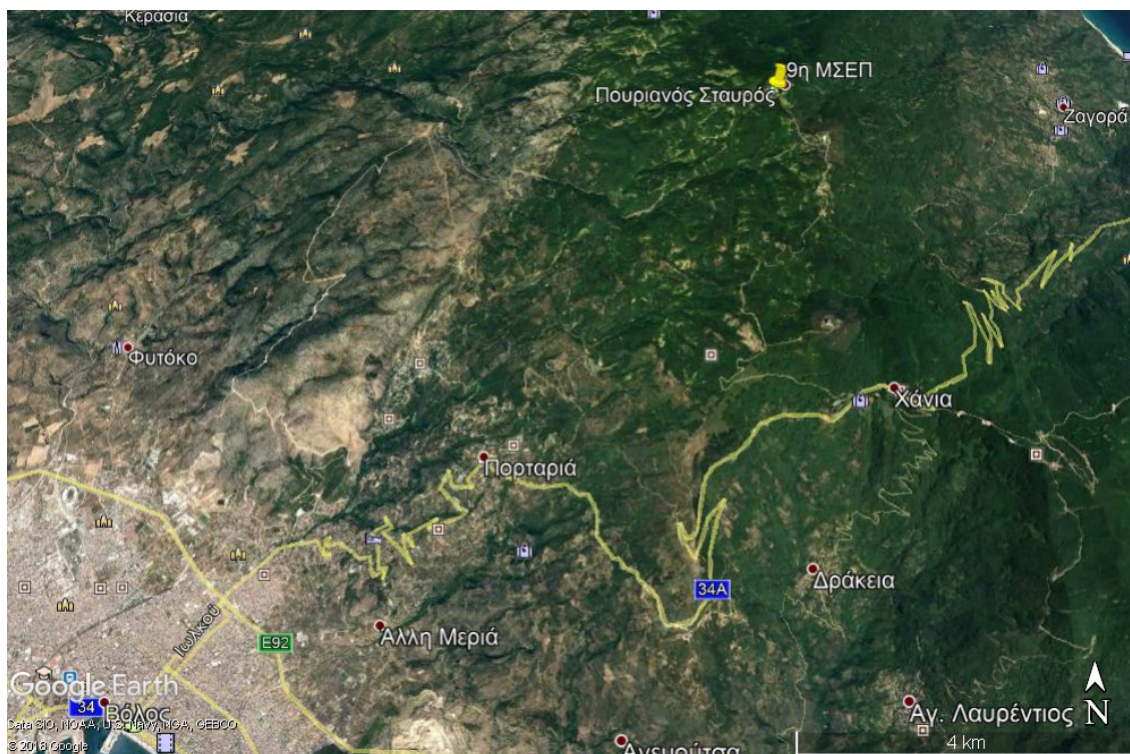
Γραφήματα

Γράφημα 1: Μεταβολή της συγκέντρωσης TPH μεταξύ των διαφορετικών εφαρμογών θρεπτικών (DT, DT/2, Manure και Control) κατά τη διάρκεια του πειράματος 0-120 ημέρες.....	- 35 -
Γράφημα 2: Μεταβολή της συγκέντρωσης (κανονικοποιημένης ως προς το Χοπάνιο) των αλκανίων και ισοπρενοειδών μεταξύ των διαφορετικών εφαρμογών θρεπτικών, ημέρες 0 και 120.....	- 36 -
Γράφημα 3: Βαθμός απομάκρυνσης των ν-αλκανίων του πετρελαίου μεταξύ των διαφορετικών εφαρμογών θρεπτικών (DT, DT/2 και Manure) μετά από 120 ημέρες. -	36
Γράφημα 4: Μεταβολή της συγκέντρωσης (κανονικοποιημένης ως προς το Χοπάνιο) των αλκανίων και ισοπρενοειδών. Δείγμα περιοχής «Γ» (control), ημέρες 0 και 87 -	64 -
Γράφημα 5: Μεταβολή της συγκέντρωσης (κανονικοποιημένης ως προς το Χοπάνιο) του αρωματικού κλάσματος. Δείγμα περιοχής «Γ» (control), ημέρες 0 και 87.....	- 65 -
Γράφημα 6: Μεταβολή της συγκέντρωσης (κανονικοποιημένης ως προς το Χοπάνιο) των αλκανίων και ισοπρενοειδών. Δείγμα περιοχής «Α», ημέρες 0 έως 87.....	- 65 -
Γράφημα 7: Μεταβολή της συγκέντρωσης (κανονικοποιημένης ως προς το Χοπάνιο) των αλκανίων και ισοπρενοειδών. Δείγμα περιοχής «Β», ημέρες 0 έως 87	- 66 -
Γράφημα 8: Μεταβολή της συγκέντρωσης (κανονικοποιημένης ως προς το Χοπάνιο) των αρωματικών συστατικών. Δείγμα περιοχής «Α», ημέρες 0 έως 87	- 67 -
Γράφημα 9: Μεταβολή της συγκέντρωσης (κανονικοποιημένης ως προς το Χοπάνιο) των αρωματικών συστατικών. Δείγμα περιοχής «Β», ημέρες 0 έως 87	- 67 -
Γράφημα 10: Μεταβολή της συγκέντρωσης επιλεγμένων κορεσμένων συστατικών του πετρελαίου C15, C20, C25, C30, Pr, Ph για τις περιοχές «Α» και «Β».....	- 68 -
Γράφημα 11: Μεταβολή της συγκέντρωσης επιλεγμένων αρωματικών συστατικών του πετρελαίου για τις περιοχές «Α» και «Β»	- 70 -
Γράφημα 12: Συσχέτιση του βαθμού απομάκρυνσης των ν-αλκανίων με τον πληθυσμό των αποδομητών του πετρελαίου για τις περιοχές «Α» και «Β»	- 72 -
Γράφημα 13: Συσχέτιση της υγρασίας του χώματος με τη μεταβολή του μικροβιακού πληθυσμού και του πληθυσμού των αποδομητών του πετρελαίου στην περιοχή «Α» -	73
Γράφημα 14: Συσχέτιση της υγρασίας του χώματος με τη μεταβολή του μικροβιακού πληθυσμού και του πληθυσμού των αποδομητών του πετρελαίου στην περιοχή «Β» -	74

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Ιστορικό

Οι εγκαταστάσεις της 9^{ης} Μοίρας Σταθμού Ελέγχου και Προειδοποίησης (9^η ΜΣΕΠ) της Πολεμικής Αεροπορίας (ΠΑ) βρίσκονται στην κορυφή «Πουριανός Σταυρός» του Νομού Μαγνησίας, σε απόσταση 7 km ΒΑ του χωριού «Πορταριά» και 5 km Β του οικισμού «Χάνια» (Εικόνα 1).



Εικόνα 1: Χάρτης προσανατολισμού

Τον Ιούλιο του 2009, στην περιοχή των πηγών Βλαχογιάννη και στη θέση υδροληψίας του δήμου Πορταριάς, διαπιστώθηκε ρύπανση από πετρελαιοειδή. Αυτοψία στην περιοχή από υπευθύνους των τοπικών αρχών, κατέδειξε εκτεταμένη ρύπανση κατά μήκος της κοίτης του ρέματος «Ξηριάς», κλάδος του οποίου ξεκινά μέσα από το χώρο των στρατιωτικών εγκαταστάσεων της 9^{ης} ΜΣΕΠ. Χαρακτηριστικά της ρύπανσης ήταν η πολύ έντονη οσμή πετρελαιοειδών και ο ιριδισμός που παρατηρήθηκε στα επιφανειακά νερά. Επιπρόσθετα εντοπίστηκε ρύπανση σε μεγάλη έκταση στην επιφάνεια του πρανούς κατόπιν των εγκαταστάσεων της Μονάδας.

Κατόπιν διερεύνησης του φαινομένου, οι αρμόδιοι των τοπικών αρχών και κλιμάκιο της ΠΑ, κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η ρύπανση οφείλονταν σε διαρροή πετρελαίου

(Diesel, προδιαγραφής NATO F-54) από το υπόγειο δίκτυο δεξαμενών που διαθέτει η 9^η ΜΣΕΠ.

Για την αντιμετώπιση της ρύπανσης:

- Τοποθετήθηκαν ειδικά απορροφητικά φράγματα σε θέσεις συγκέντρωσης επιφανειακών νερών κατά μήκος της κοίτης του ρέματος «Ξηριάς», με σκοπό την ανάσχεση και περιορισμό της ροής του ρυπαντικού φορτίου προς τα κατάντη.
- Έγινε εκσκαφή μεγάλου τμήματος (περίπου 10.000m³) του πληγέντος πρανούς, απομάκρυνση των ρυπασμένων υλικών εκσκαφής από το χώρο και απόθεσή τους σε θέσεις εντός της Μονάδας για μελλοντική κατάλληλη διαχείριση. Προκειμένου να αποφευχθεί η έκθεση των προϊόντων εκσκαφής στις καιρικές συνθήκες και ενδεχομένως η γένεση νέων εστιών ρύπανσης, χρησιμοποιήθηκαν ειδικές μεμβράνες πολυαιθυλενίου τόσο ως δάπεδο στις προσωρινές θέσεις απόθεσης (που στην πλειοψηφία τους ήταν σε χώρους με διαστρωμένη άσφαλτο/τσιμέντο), όσο και ως καλύμματα των σωρών των προϊόντων εκσκαφής (Εικόνα 2).



Εικόνα 2: Σωροί προϊόντων εκσκαφής καλυμμένοι με ειδικές μεμβράνες πολυαιθυλενίου

1.2 Περιβαλλοντικές Μελέτες Αποκατάστασης των Ρυπασμένων Εδαφών και Υδάτων

Το διάστημα Σεπτέμβριος-Δεκέμβριος του έτους 2010 και στα πλαίσια της Σύμβασης για την «περιβαλλοντική μελέτη αποκατάστασης των ρυπασμένων χώρων της μονάδας

και της ευρύτερης παρακείμενης περιοχής», πραγματοποιήθηκαν δύο γεωλογικές μελέτες (μία προκαταρκτική και μια συμπληρωματική), που επικεντρώθηκαν στη διερεύνηση και αξιολόγηση της περιβαλλοντικής επιβάρυνσης των εδαφών που επλήγησαν.

Μεταξύ των άλλων, πραγματοποιήθηκαν 28 δειγματοληπτικές γεωτρήσεις και ελήφθησαν 42 εδαφικά δείγματα από την πληγείσα περιοχή, 25 εδαφικά δείγματα από τους σωρούς των προϊόντων εκσκαφής καθώς και 22 δείγματα νερού κατά μήκος της κοίτης του ρέματος «Ξηριάς», τα οποία υποβλήθηκαν σε χημικές αναλύσεις.

1.2.1 Νομοθεσία

Η Ευρωπαϊκή Ένωση δεν έχει προβεί στη θέσπιση ενός πλήρη καταλόγου οριακών τιμών συγκεντρώσεων των ρύπων στο έδαφος, με συνέπεια κάθε κράτος-μέλος να καθορίζει μόνο του τις εν λόγω οριακές τιμές.

Η Ολλανδία, Γερμανία και οι ΗΠΑ, χώρες πρωτοπόρες στην εφαρμογή περιβαλλοντικής πολιτικής, πρωτοστατούν στο συγκεκριμένο θέμα και οι τιμές που έχουν ορίσει στην εθνική τους νομοθεσία υιοθετούνται από άλλες χώρες της Ευρώπης (μεταξύ των οποίων και η Ελλάδα).

Η Ολλανδία το 1996 εξέδωσε μια λίστα γνωστή ως «New Dutch List (Νέα Ολλανδική Λίστα)» η οποία περιλαμβάνει ιδανικές οριακές τιμές και οριακές τιμές δράσης συγκεντρώσεων συγκεκριμένων ρύπων στο έδαφος και στα υπόγεια ύδατα, με τελευταία αναθεώρηση το 2009 (Παράρτημα Α) [1].

Αντίστοιχα η Γερμανία έχει εκδόσει τη δική της ειδική διάταξη «Federal Soil Protection and Contaminated Sites Ordinance» (Bundes - Bodenschutz- und Schutzverordnung - BBodSchV, 1999» στην οποία μεταξύ άλλων ορίζονται οι ιδανικές τιμές και οριακές τιμές «δράσης» για συγκεντρώσεις ρύπων στο έδαφος ανάλογα με τη χρήση του.

Στην Ελλάδα χρησιμοποιείται η τιμή όριο των 500mg/Kg για τη συγκέντρωση των Ολικών Πετρελαϊκών Υδρογονανθράκων (TPH), η οποία προκύπτει από την απόφαση 2003/33/EK [2] και προδιαγράφει τους όρους για τη διάθεση αποβλήτων σε ΧΥΤΑ. Η ανωτέρω συγκέντρωση αποτελεί το ανώτατο αποδεκτό όριο για το χαρακτηρισμό ενός αποβλήτου ως αδρανές και χρησιμοποιείται ως όριο απορρύπανσης εδάφους από πετρελαιοειδή τόσο στην Ελλάδα όσο και στο εξωτερικό.

1.2.2 Αξιολόγηση των Αποτελεσμάτων των Χημικών Αναλύσεων

Τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων κατέδειξαν υψηλού βαθμού ρύπανση του εδάφους από πετρελαιοειδή. Συγκεκριμένα, σε 52 από τα 67 εδαφικά δείγματα, η συγκέντρωση των Ολικών Πετρελαϊκών Υδρογονανθράκων -Total Petroleum Hydrocarbons (TPH), υπερβαίνει το όριο των 500mg/Kg και οι συγκεντρώσεις τους κυμαίνονταν μεταξύ 590-42980 mg/Kg.

Λαμβάνοντας υπόψη τη φύση και την έκταση της ρύπανσης, τους πιθανούς τρόπους διασποράς της (έντονη επιφανειακή απορροή, διήθηση) και τους τελικούς αποδέκτες (οικιστικές-εμπορικές-αγροτικές δραστηριότητες, ευαίσθητο οικοσύστημα περιοχή Natura 2000 «Όρος Πήλιο» με κωδικό GR1430001), η μελέτη καταλήγει στο συμπέρασμα ότι ο βαθμός περιβαλλοντικής επικινδυνότητας για την ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον είναι πολύ υψηλός και κατά συνέπεια είναι αναγκαία η λήψη μέτρων εξυγίανσης και αποκατάστασης της περιοχής.

Με στόχο την εξυγίανση του συνολικού όγκου των ρυπασμένων εδαφών (10.000m³), σε επίπεδο που να μπορούν να χαρακτηριστούν ως αδρανή και να χρησιμοποιηθούν για την αποκατάσταση στην προτέρα κατάσταση του αναγλύφου και την οικολογικής-περιβαλλοντικής φυσιогνωμίας της περιοχής που επλήγη, προτείνει ως πλέον ενδεδειγμένη οικονομοτεχνικά μέθοδο απορρύπανσης την ex-situ Βιοεξυγίανση (ex-situ Bioremediation).

1.2.3 Υφιστάμενη Κατάσταση

Έως σήμερα, κυρίως λόγω έλλειψης επαρκούς χρηματοδότησης, δεν κατέστη δυνατή η υλοποίηση του στόχου της εξυγίανσης των ρυπασμένων εδαφών.

Το 2015 κατά τη διάρκεια σύνταξης του «Σχεδίου Αντιμετώπισης Χερσαίας Ρύπανσης» από τη Διεύθυνση Υποδομών του Γενικού Επιτελείου Αεροπορίας (ΓΕΑ), επιλέχθηκε η 9^η ΜΣΕΠ για την πιλοτική εφαρμογή μεθοδολογίας εξυγίανσης ρυπασμένων εδαφών. Λόγω έλλειψης της απαραίτητης τεχνογνωσίας από πλευράς της Πολεμικής Αεροπορίας, το έργο προτάθηκε από επιτελείς του ΓΕΑ στον καθηγητή του Πολυτεχνείου Κρήτης Δρ. Νικόλαο Καλογεράκη, ως θέμα μεταπτυχιακής διατριβής, ο οποίος και αποδέχτηκε την πρόταση. Τον Νοέμβριο και Δεκέμβριο του ιδίου έτους, κλιμάκιο της Διεύθυνσης Υποδομών του Γενικού Επιτελείου Αεροπορίας επισκέφτηκε την 9^η ΜΣΕΠ και πραγματοποίησε εκ νέου δειγματοληψίες στις περιοχές που είχε παρατηρηθεί υψηλή συγκέντρωση υδρογονανθράκων (TPH) κατά τις γεωτεχνικές

μελέτες του 2010. Οι αναλύσεις των νέων δειγμάτων κατέδειξαν ότι η ρύπανση παραμένει σε παρόμοια επίπεδα με αυτά του 2010. Σε συνεννόηση με τον καθηγητή Δρ Νικόλαο Καλογεράκη, αποφασίστηκε η πιλοτική εφαρμογή της τεχνικής του Landfarming σε μέρος των ρυπασμένων προϊόντων εκσκαφής.

2. Η ΤΕΧΝΙΚΗ ΤΟΥ LANDFARMING

2.1 Γενικά

Η τεχνική του Landfarming, έχει χρησιμοποιηθεί κατ' επανάληψη τα τελευταία 100 χρόνια για την εξυγίανση ρυπασμένων εδαφών από πετρελαιοειδή. Η μέθοδος είναι πολύ απλή στην εφαρμογή της, καθώς το ρυπασμένο χώμα που έχει αφαιρεθεί, απλώνεται σε λεπτό στρώμα πάνω σε μία «κλίνη». Ο ρύπος απομακρύνεται κυρίως μέσω της εξάτμισης (ελαφρά κλάσματα-βενζίνη) και της βιοαποδόμησης (βαρύτερα κλάσματα-diesel) [3], [7].

Οι βιοχημικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα μπορούν να ελεγχθούν και να βελτιστοποιηθούν με τη μεταβολή παραμέτρων (αερισμός, προσθήκη θρεπτικών, υγρασίας) που ευνοούν τη μικροβιακή δραστηριότητα [4].

Ο κύριος λόγος για τον οποίο η μέθοδος του landfarming προτιμάται έναντι άλλων μεθόδων αποκατάστασης είναι επειδή έχει χαμηλό κόστος, μικρή κατανάλωση ενέργειας, μικρό ρίσκο εξάπλωσης του ρύπου, χαμηλό περιβαλλοντικό αντίκτυπο, είναι πολύ εύκολα προσαρμόσιμη ανεξάρτητα των κλιματικών συνθηκών και της τοποθεσίας και παράλληλα είναι εγκεκριμένη από την Environmental Protection Agency (EPA) των ΗΠΑ [5]. Τα κυριότερα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της μεθόδου αποτυπώνονται στον Πίνακα 1

Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Τεχνολογία εύκολη στον σχεδιασμό και την εφαρμογή	Δύσκολη η πλήρης απομάκρυνση του ρύπου (μείωση των συγκεντρώσεων >95%) και συγκεντρώσεων των συστατικών του πετρελαίου <0,1 ppm
Απαίτηση σχετικά μικρού χρόνου για την αποκατάσταση (6-24 μήνες σε ιδανικές συνθήκες)	Περιορισμένη αποδοτικότητα της μεθόδου για συγκεντρώσεις >50.000 ppm των Ολικών Πετρελαϊκών Υδρογονανθράκων (Total Petroleum Hydrocarbons-TPH)
Χαμηλό επενδυτικό και λειτουργικό κόστος	Εφαρμόσιμη μόνο σε βιοαποδομήσιμους ρύπους
Δυνατότητα επεξεργασίας μεγάλου όγκου εδάφους	Απαιτείται μεγάλη έκταση γης για την εφαρμογή της μεθόδου
Δυνατότητα εφαρμογής ex-situ	Οι πτητικές ουσίες τείνουν να εξατμιστούν και όχι να βιοαποδομηθούν στη διάρκεια της διαδικασίας
Αποδοτική σε οργανικά συστατικά με χαμηλούς ρυθμούς βιοαποδόμησης	Υπάρχει ο κίνδυνος έκθεσης στον ρύπο
Μέθοδος ασφαλής και φιλική προς το περιβάλλον	Προσρόφηση υδρόφοβων ουσιών στο χώμα με μείωση της δυνατότητας επεξεργασίας από τους μικροοργανισμούς
Ενεργειακά αποδοτική	Το κόστος μπορεί να αυξηθεί σημαντικά αν απαιτηθούν εργασίες εκσκαφής

Πίνακας 1: Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα της μεθόδου Landfarming

Πέραν των ανωτέρω, αξίζει να σημειωθεί ότι πολύ σημαντικό ρόλο στην επιλογή της εν λόγω μεθόδου αποτελεί το γεγονός ότι η μεταβολή-βελτιστοποίηση των παραμέτρων που επηρεάζουν τις βιοχημικές διεργασίες μπορεί να πραγματοποιηθεί με χρήση κοινών μηχανημάτων που χρησιμοποιούνται στη γεωργία όπως τρακτέρ, φρέζες, άροτρα, σωλήνες ποτίσματος, καταιονιστές ποτίσματος κλπ).

2.2 Παράγοντες που Επηρεάζουν την Τεχνική του Landfarming

Στόχος της τεχνικής του Landfarming, είναι η βελτιστοποίηση των βιολογικών μηχανισμών που οδηγούν στην απομάκρυνση των περισσότερων οργανικών ρύπων.

Για την επιτυχία της μεθόδου απαιτείται η μεγιστοποίηση βιοχημικών διεργασιών μέσω της προσθήκης θρεπτικών (Άζωτο –N και Φωσφόρου-P), σε συνδυασμό με άλλα περιοριστικά υποστρώματα, την ύπαρξη οξυγόνου το οποίο παρέχεται μέσω του τακτικού φρεζαρίσματος και του νερού προκειμένου να διατηρείται η υγρασία σε επιθυμητά επίπεδα [6], [7].

Η απόδοση της μεθόδου εξαρτάται από μια σειρά παραγόντων (Πίνακας 2), οι οποίοι επηρεάζουν τη βιοαποδόμηση, που είναι ο κύριος μηχανισμός απομάκρυνσης του ρύπου, και που μπορούν να ομαδοποιηθούν σε τρεις κύριες κατηγορίες:

- Χαρακτηριστικά του εδάφους
- Χαρακτηριστικά του ρύπου
- Κλιματολογικές συνθήκες

Οι παράγοντες αυτοί συνήθως παρακολουθούνται και αξιολογούνται πριν την εγκαθίδρυση της εγκατάστασης του Landfarming (Land Treatment Unit-LTU) [4].

Χαρακτηριστικά Εδάφους	Χαρακτηριστικά Ρύπου	Κλιματολογικές Συνθήκες
Πυκνότητα μικροβιακού πληθυσμού pH Υγρασία Θερμοκρασία Οξυγόνωση Συγκέντρωση θρεπτικών Υφή-πορώδες	Πτητικότητα Χημική σύσταση Συγκέντρωση	Θερμοκρασία περιβάλλοντος Βροχόπτωση Ένταση ανέμων

Πίνακας 2: Κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση της μεθόδου Landfarming

2.2.1 Χαρακτηριστικά του Εδάφους

2.2.1.1 Πυκνότητα Μικροβιακού Πληθυσμού

Στο έδαφος, υπό φυσιολογικές συνθήκες, υπάρχει μεγάλο πλήθος μικροοργανισμών σε συγκεντρώσεις από 10^4 έως 10^7 CFU/g εδάφους. Σύμφωνα με την EPA [4], για να έχει επιτυχία η εφαρμογή της τεχνικής του landfarming απαιτείται ο πληθυσμός των ετερότροφων μικροοργανισμών να είναι μεγαλύτερος από 10^3 CFU/g. Μικρότερος αριθμός από αυτή την τιμή, υποδηλώνει την παρουσία τοξικών συγκεντρώσεων οργανικών ή ανόργανων ενώσεων και η μέθοδος μπορεί να είναι αποτελεσματική με

την προϋπόθεση ότι το έδαφος θα επεξεργαστεί για να αυξηθεί ο πληθυσμός των βακτηρίων ή θα ενισχυθεί με κατάλληλα κονσόρτσια. Επίσης, στην περίπτωση που το ρυπασμένο έδαφος, δεν διαθέτει σημαντικό πληθυσμό αποδομητών (degraders), μπορεί να χρησιμοποιηθεί η μέθοδος της βιοενίσχυσης (bioaugmentation). Η ύπαρξη ετερότροφων μικροοργανισμών, καθώς και βακτηρίων αποδομητών των υδρογονανθράκων, θα πρέπει να παρακολουθείται στο έδαφος με διάφορες τεχνικές (plate count, most probable number (MPN) technique, phospholipid fatty acid -PLFA analysis, denaturing gradient gel electrophoresis -DGGE) [7].

2.2.1.2 pH Εδάφους

Η επιθυμητή τιμή του pH στο έδαφος, είναι μεταξύ 6 και 8 (με βέλτιστη τιμή το 7), ώστε να είναι δυνατή η ανάπτυξη του μικροβιακού πληθυσμού. Εδάφη με τιμές pH εκτός των ανωτέρω ορίων, απαιτούν τη χρήση ρυθμιστικών ουσιών, όπως ασβέστη (για την αύξηση του pH) ή θειάφι (για την μείωση του pH).

2.2.1.3 Υγρασία του Εδάφους

Η υγρασία του εδάφους θα πρέπει να κυμαίνεται μεταξύ 40 και 85% της ικανότητας συγκράτησης νερού του εδάφους (water holding capacity), το οποίο συνεπάγεται ότι το περιεχόμενο υγρασίας κυμαίνεται μεταξύ 12 με 30% κατά βάρος νερό στο χώμα.

Η υψηλή περιεκτικότητα του εδάφους σε νερό, παρεμποδίζει την παροχή οξυγόνου με συνέπεια τη μείωση της μικροβιακής δραστηριότητας και κατ' επέκταση το βαθμό της βιοαποδόμησης. Επίσης, χαμηλή περιεκτικότητα σε νερό, παρεμποδίζει την μικροβιακή δραστηριότητα.

2.2.1.4 Θερμοκρασία

Η δραστηριότητα των μικροοργανισμών αυξάνεται όταν η θερμοκρασία του εδάφους είναι μεταξύ 10-45°C [8], ενώ αντίθετα μειώνεται κάτω από τους 10 °C και πάνω από τους 45 °C. Η θερμοκρασία του εδάφους εξαρτάται από την θερμοκρασία του περιβάλλοντος, η οποία αλλάζει ανάλογα την περίοδο του χρόνου. Για το λόγο αυτό επιλέγεται για την εφαρμογή της τεχνικής του Landfarming η εποχή του χρόνου κατά την οποία η θερμοκρασία του περιβάλλοντος ευνοεί την ανάπτυξη των μικροοργανισμών.

2.2.1.5 Αερισμός

Ο αερισμός του εδάφους είναι πολύ σημαντικός, καθώς η ύπαρξη οξυγόνου αυξάνει την δραστηριότητα των μικροοργανισμών και συνεπώς την αποδόμηση του ρύπου. Παρόλα

αυτά, υπερβολικός αερισμός είναι δυνατό να οδηγήσει σε μη ελεγχόμενη εξάτμιση των πτητικών ενώσεων όπως τα BTEX [9]. Επιπρόσθετα, με τον αερισμό δημιουργείται ομοιόμορφη κατανομή των ρύπων, των θρεπτικών, του νερού, του αέρα και των μικροοργανισμών, με συνέπεια την αύξηση του ρυθμού βιοαποδόμησης. Όταν ο αερισμός, μέσω του φρεζαρίσματος, εφαρμόζεται σε έδαφος το οποίο έχει υψηλό ποσοστό υγρασίας ή είναι κορεσμένο σε νερό, η δομή του εδάφους κατακερματίζεται με συνέπεια να μειώνεται το οξυγόνο και η διήθηση του νερού και τελικά να μειώνεται η βιολογική δράση. Συνήθως, ο αερισμός της εγκατάστασης Landfarming (LTU) πραγματοποιείται με συχνό φρεζάρισμα, όργωμα ή άροση προκειμένου να αυξηθεί η πρόσληψη οξυγόνου. Η χρήση τρακτέρ εφοδιασμένου με φρέζα είναι αρκετή προκειμένου να εξασφαλιστεί ικανοποιητική ανάμειξη και αερισμός του υπό επεξεργασία εδάφους [8].

2.2.1.6 Συγκέντρωση Θρεπτικών

Οι μικροοργανισμοί χρειάζονται ανόργανα συστατικά όπως άζωτο και φώσφορο για να διατηρήσουν την μικροβιακή δραστηριότητα και συνεπώς τη διαδικασία της βιοαποδόμησης. Η βέλτιστη αναλογία θρεπτικών (C:N:P) προκειμένου να επιτευχθεί η βιοαποδόμηση είναι μεταξύ 100:10:1 έως 100:1:0,5 και εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά του ρύπου και το είδος των μικροοργανισμών που απαιτούνται για τη βιοαποδόμηση [4]. Τα θρεπτικά συστατικά μπορεί να είναι διαθέσιμα σε επαρκείς ποσότητες στο έδαφος, ή να απαιτείται η προσθήκη τους για να ευνοηθεί η δραστηριότητα των μικροοργανισμών. Η προσθήκη των λιπασμάτων μπορεί να γίνει είτε με τη μορφή κόκκων είτε διαλυμένα στο νερό με το οποίο ποτίζεται το υπό επεξεργασία έδαφος. Ωστόσο, υπερβολικές ποσότητες ορισμένων θρεπτικών μπορούν να καταστείλουν την μεταβολική διαδικασία. Η ποσότητα και η συχνότητα προσθήκης του λιπάσματος, εξαρτώνται από τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά και τις συνθήκες κάθε περίπτωσης.

2.2.1.7 Υφή-Πορώδες του Εδάφους

Το πορώδες του εδάφους επηρεάζει την διαπερατότητα, το περιεχόμενο υγρασίας, και τη φαινομενική πυκνότητά του. Τα αργιλώδη εδάφη, είναι δύσκολο να αεριστούν επαρκώς, μειώνοντας το διαθέσιμο στους μικροοργανισμούς οξυγόνο. Επίσης παρεμποδίζεται η διάχυση των θρεπτικών και της υγρασίας, ενώ η κατακράτηση του νερού διαρκεί περισσότερο, σε αντίθεση με τα χονδρόκοκκα εδάφη, καθιστώντας τα μη κατάλληλα για εφαρμογή της τεχνικής landfarming. Επιπρόσθετα, οι πτητικές ουσίες,

τείνουν να εξατμίζονται στα χονδρόκοκκα εδάφη, σε αντίθεση με τα λεπτόκοκκα εδάφη. Διογκωτικοί παράγοντες όπως πριονίδι, πέλετ ή άχυρο μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να μειωθεί η φαινόμενη πυκνότητα (bulk density) του εδάφους, να βελτιωθεί η δομή του και η απορρόφηση οξυγόνου και νερού [4, [9].


2.2.2 Χαρακτηριστικά του Ρύπου

2.2.2.1 Πτητικότητα

Οι πτητικές ενώσεις του ρύπου τείνουν να εξατμίζονται κατά το φρεζάρισμα και όργωμα του χώματος, αντί να υπόκεινται σε βιοαποδόμηση από τους μικροοργανισμούς.

2.2.2.2 Χημική Σύσταση

Η χημική δομή των ρύπων που βρίσκονται στο έδαφος που πρόκειται να εφαρμοστεί η τεχνική του Landfarming είναι σημαντική για τον καθορισμό του ρυθμού αποδόμησης. Παρόλο που όλα σχεδόν τα συστατικά του πετρελαίου είναι βιοαποδομήσιμα, όσο πιο πολύπλοκη είναι η χημική τους σύσταση, τόσο πιο δύσκολη και αργή η βιοαποδόμησή τους. Έτσι η αποτίμηση (με μελέτες ελέγχου του βαθμού βιοαποδόμησης- Biotreatability studies) της χημικής δομής του ρύπου, καταδεικνύει ποια συστατικά θα αποδομηθούν περισσότερο και σε πιο βαθμό. Στον Πίνακα 3 αποτυπώνεται η ευκολία βιοαποδόμησης διαφορετικών πετρελαιοειδών [4], [9].

Exhibit V-9 Chemical Structure And Biodegradability		
Biodegradability	Example Constituents	Products In Which Constituent Is Typically Found
More degradable	n-butane, n-pentane, n-octane Nonane	○ Gasoline ○ Diesel fuel ○ Gasoline
	Methyl butane, dimethylpentenes, methyloctanes	○ Gasoline
	Benzene, toluene, ethylbenzene, xylenes	○ Gasoline
	Propylbenzenes	○ Diesel, kerosene
	Decanes	○ Diesel
	Dodecanes	○ Kerosene
	Tridecanes	○ Heating fuels
	Tetradecanes	○ Lubricating oils
	Naphthalenes	○ Diesel
	Fluoranthenes	○ Kerosene
	Pyrenes	○ Heating oil
Less degradable	Acenaphthenes	○ Lubricating oils

Πίνακας 3: Ευκολία Βιοαποδόμησης Πετρελαιοειδών

2.2.2.3 Συγκέντρωση και Τοξικότητα του Ρύπου

Υψηλή συγκέντρωση Ολικών Πετρελαϊκών Υδρογονανθράκων (TPH >80g/kg ή 8%) ή Βαρέων Μετάλλων (>2,5g/kg) στο έδαφος προς εξυγίανση, μπορεί να είναι τοξική για τους μικροοργανισμούς, με συνέπεια την παρεμπόδιση της βιοαποδόμησης κατά την εφαρμογή της μεθόδου. Στην περίπτωση που οι συγκέντρωση του ρύπου στο έδαφος ανέρχεται έως το 25% κατά βάρος, είναι δυνατή η ανάμιξή του με καθαρό ή λιγότερο ρυπασμένο έδαφος, προκειμένου η συγκέντρωση του ρύπου να μειωθεί στην επιθυμητή τιμή [10].

2.2.3 Περιβαλλοντικές Συνθήκες

Οι εγκαταστάσεις όπου εφαρμόζεται η τεχνική *ex situ* landfarming είναι συνήθως ακάλυπτες και συνεπώς εκτεθειμένες σε κλιματικούς παράγοντες όπως η βροχόπτωση, το χιόνι, ο άνεμος και η θερμοκρασία.

2.2.3.1 Θερμοκρασία Περιβάλλοντος

Η θερμοκρασία του περιβάλλοντος είναι σημαντική καθώς επηρεάζει άμεσα την θερμοκρασία του εδάφους. Όπως αναφέρθηκε και προηγούμενα, η θερμοκρασία του εδάφους επιδρά στην δραστηριότητα των μικροοργανισμών και επομένως στην βιοαποδόμηση. Η κατάλληλη θερμοκρασία εδάφους για την εφαρμογή της τεχνικής Landfarming είναι μεταξύ 10°C και 45°C.

2.2.3.2 Βροχόπτωση

Η βροχόπτωση είναι δυνατόν να αυξήσει το περιεχόμενο υγρασίας του εδάφους σε σημείο κορεσμού με συνέπεια η περίσσεια νερού να διαβρώσει το έδαφος στο οποίο εφαρμόζεται η τεχνική. Περιοχές όπου η ετήσια βροχόπτωση υπερβαίνει τα 750mm, δεν ενδείκνυνται για εφαρμογή της μεθόδου. Προκειμένου να ελεγχθεί η ροή του νερού προς την εγκατάσταση Land Treatment Unit (LTU), κατασκευάζονται αναχώματα και τάφροι, ενώ η απορροή ελέγχεται με την κατασκευή της εγκατάστασης LTU με κλίση (<5%) και εκτροπή του νερού προς μια δεξαμενή [4].

2.2.3.3 Ένταση Ανέμων

Η διάβρωση του εδάφους είναι σύνηθες φαινόμενο κατά την εφαρμογή της μεθόδου, κυρίως λόγω ισχυρών ανέμων και των εργασιών ανάδευσης του εδάφους (φρεζάρισμα-όργωμα). Μπορεί να περιοριστεί-αποφευχθεί με την οργάνωση του εδάφους σε σειράδια (windrows) και τη συστηματική διαβροχή του [4].

3. ΣΧΕΔΙΑΣΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ LANDFARMING

Στο κεφάλαιο αυτό θα περιγραφεί ο τρόπος σχεδίασης της μεθόδου.

3.1 Εκτίμηση του Βαθμού Απόδοσης της Βιοαποδόμησης (Biotreatability/Feasibility Studies)

Αποτελεί το πρώτο βήμα, πριν την εφαρμογή της μεθόδου στο πεδίο. Οι μελέτες εκτίμησης του βαθμού απόδοσης της βιοαποδόμησης (Biotreatability studies), αποτελούν την προκαταρκτική εξέταση για την απόφαση εφαρμογής της τεχνικής landfarming, ως μεθόδου βιοεξυγίανσης, σε μια ρυπασμένη περιοχή. Οι μελέτες αυτές θεωρούνται κρίσιμες, καθώς με αυτές προσδιορίζεται η ευαισθησία του ρύπου στην βιοαποδόμηση και καθορίζονται οι παράμετροι σχεδιασμού (βέλτιστη προσθήκη θρεπτικών, ανάγκη διαβροχής κλπ) της μεθόδου landfarming στο πεδίο. Συνήθως πραγματοποιούνται στο εργαστήριο [7].

Οι μελέτες αυτές συνίστανται σε μια σειρά πειραμάτων και αναλύσεων με χρησιμοποίηση φλασκών (Flask studies) ή μικρών ταψιών (Pan studies). Η χρησιμοποίηση μικρών ταψιών είναι προτιμότερη καθώς προσομοιάζει περισσότερο τη μεθοδολογία του landfarming [4].

Εν συντομία, στη συνέχεια αναφέρονται τα βήματα που εκτελούνται:

- Το ρυπασμένο χώμα κοσκινίζεται για να αφαιρεθούν κομμάτια μεγαλύτερα των 2mm.
- Το ρυπασμένο χώμα τοποθετείται στα ταψάκια (μεταλλικά ή γυάλινα). Η ποσότητα εξαρτάται από το μέγεθός του και κυμαίνεται μεταξύ 2-5kg (Εικόνα 3).



Εικόνα 3: Ταψάκια με ρυπασμένο χώμα κατά την εκτέλεση Biotreatability Study

- Προσδιορίζεται το αρχικό επίπεδο ρύπανσης (TPH) και η συγκέντρωση του αναλόγως προσαρμόζεται στο επιθυμητό εύρος του 0.5-5% w/w μετά την αραίωση με καθαρό χώμα.
- Η περιεχόμενη υγρασία στο χώμα, ρυθμίζεται να είναι 40–85% της μέγιστης ικανότητας συγκράτησης νερού.
- Ρυθμίζεται η τιμή του pH να είναι περίπου 7, με την προσθήκη ασβέστη, καυστικής σόδας, θείου ή θειικού αμμωνίου, προκειμένου να διατηρηθεί η μικροβιακή δραστηριότητα.
- Τα ταψάκια στη συνέχεια τοποθετούνται σε επωαστικό θάλαμο σε θερμοκρασία 10-35°C, ανάλογα και με τις περιβαλλοντικές συνθήκες που επικρατούν στην περιοχή που θα εφαρμοστεί η τεχνική του landfarming.
- Προσδιορίζονται οι συγκεντρώσεις των κύριων θρεπτικών (C, N, P) πριν την προσθήκη λιπασμάτων και ανιχνεύεται η ύπαρξη τοξικών ενώσεων (για παράδειγμα βαρέων μετάλλων).
- Προστίθενται θρεπτικά, σε τέτοιες ποσότητες, ώστε η τελική αναλογία C:N:P να είναι 100:10:1.
- Ο αναμενόμενος χρόνος για την ολοκλήρωση της μελέτης εξαρτάται από τις τελικές επιθυμητές συγκεντρώσεις των συστατικών του ρύπου και σαφέστατα εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά του ρύπου και του εδάφους. Συνήθως, η συνιστώμενη διάρκεια μιας μελέτης εκτίμησης του βαθμού απόδοσης της βιοαποδόμησης είναι μεταξύ 2-6 μήνες.
- Δύο βασικές διεργασίες που πρέπει να πραγματοποιηθούν είναι: (α) ρυπασμένου χώματος χωρίς την προσθήκη θρεπτικών (control), και (β) αποστειρωμένου χώματος (sterile control). Και στις δύο διεργασίες ακολουθείται πρόγραμμα αερισμού κάθε εβδομάδα και διαβροχή προκειμένου να διατηρείται η υγρασία στο 60% της ικανότητας συγκράτησης (field holding capacity).
- Παράμετροι όπως η συγκέντρωση των συστατικών του ρύπου (TPH), υγρασία και pH θα πρέπει να παρακολουθούνται τακτικά.
- Το χώμα στα ταψάκια θα πρέπει να αναδεύεται τουλάχιστον δύο φορές την εβδομάδα, ώστε να εξασφαλίζεται ο επιθυμητός αερισμός και ποσοστό υγρασίας, για να έχει η μέθοδος landfarming τα βέλτιστα αποτελέσματα.
- Το περιεχόμενο σε υγρασία θα πρέπει να παρακολουθείται σε εβδομαδιαία βάση και το χώμα να διαβρέχεται, ώστε να διατηρείται το ιδανικό ποσοστό υγρασίας.

- Για τον έλεγχο απόδοσης της καλλιέργειας, απαιτείται ο τακτικός έλεγχος του TPH με χρήση χρωματογραφικών τεχνικών (GC-FID, GC-MS) καθώς επίσης της υγρασίας, του pH και του αζώτου. Ένας άλλος σημαντικός παράγοντας εκτίμησης της διαδικασίας της βιοαποδόμησης, είναι η παρακολούθηση της μικροβιακής δραστηριότητας των ετεροτροφικών μικροοργανισμών ή των αποδομητών των υδρογονανθράκων, μέσω μοριακών ή μικροβιολογικών τεχνικών.

Η παραπάνω διαδικασία επαναλαμβάνεται καθ' όλη τη διάρκεια του Biotreatability study.

3.2 Σχεδίαση και Κατασκευή του Land Treatment Unit-LTU

3.2.1 Τμήματα του LTU

Τα κύρια τμήματα μιας εγκατάστασης Landfarming είναι τα ακόλουθα έξι (Εικόνα 4) [11]:

- Αδιαπέραστο Στρώμα

Αρχικά απαιτείται η κατασκευή ενός αδιαπέραστου στρώματος, για να αποτραπεί η διήθηση των διασταλαγμάτων στο υποκείμενο έδαφος και η ρύπανση του υπεδάφους και των υπόγειων νερών. Αυτό επιτυγχάνεται με συμπίεση του υποκείμενου εδάφους, για να μειωθεί η διαπερατότητά του, και στη συνέχεια η τοποθέτηση συνήθως μεμβρανών πολυαιθυλενίου πάχους 1mm και μεγάλης πυκνότητας (High Density Polyethylene-HDPE).

Πολύ σημαντική είναι η ύπαρξη κλίσης 1% ώστε να ελέγχεται η υπερβολική απορροή από και προς την εγκατάσταση [7], [12].

- Αποστραγγιστικό Σύστημα

Η ύπαρξη αποστραγγιστικού συστήματος είναι απαραίτητη για τη συλλογή των διασταλαγμάτων λόγω της διαβροχής του εδάφους αλλά κυρίως λόγω πιθανών βροχοπτώσεων. Συνήθως αποτελείται από διάτρητες σωλήνες πολυαιθυλενίου (HDPE), οι οποίες τοποθετούνται κατά μήκος της εγκατάστασης πάνω από τη μεμβράνη πολυαιθυλενίου και οδηγούν τα διασταλάγματα σε μια δεξαμενή. Οι σωλήνες αυτές καλύπτονται αρχικά από γεώφασμα που αποτρέπει την έμφραξή τους από σωματίδια και από ένα στρώμα χαλικιού που τις προστατεύει από το βάρος των μηχανημάτων και που οδηγεί τα διασταλάγματα σε αυτές. Τέλος τοποθετείται ένα στρώμα άμμου πάχους 0,6-1,2m για την προστασία του αποστραγγιστικού δικτύου από το βάρος των μηχανημάτων [7].

Η διάμετρος των σωλήνων εξαρτάται από την αναμενόμενη διήθηση σε περίπτωση βροχόπτωσης και κυμαίνεται μεταξύ 10-15cm [7].

- Περιοχή του χώματος προς εξυγίανση

Πάνω από την άμμο τοποθετείται το χώμα που απαιτείται να εξυγιανθεί. Καθώς αυτό μπορεί να περιέχει, μετά την εκσκαφή, πέτρες, ρίζες δέντρων, ξύλα, πλαστικά ή μεταλλικά κομμάτια, τα οποία δύνανται να επηρεάσουν τις εργασίες φρεζαρίσματος, απαιτείται η απομάκρυνση όσων έχουν διάμετρο μεγαλύτερη των 2,5cm. Αυτό μπορεί να γίνει με κόσκινα όπως αυτά που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή των δρόμων.

Το βάθος του χώματος συνήθως είναι περίπου 65cm, ενώ μπορεί να φθάσει και το 1m, ανάλογα με τα μηχανήματα που χρησιμοποιούνται για την ανάμιξή του (φρεζάρισμα) [7], [10], [13].

Επίσης το χώμα θα πρέπει να διαμορφωθεί ώστε να έχει κλίση 0,5-2,0 % προκειμένου να αποφευχθεί ο σχηματισμός λιμναζόντων νερών και να οδηγηθεί η απορροή των νερών προς τη δεξαμενή συλλογής [7] [11].

- Αναχώματα και τάφροι

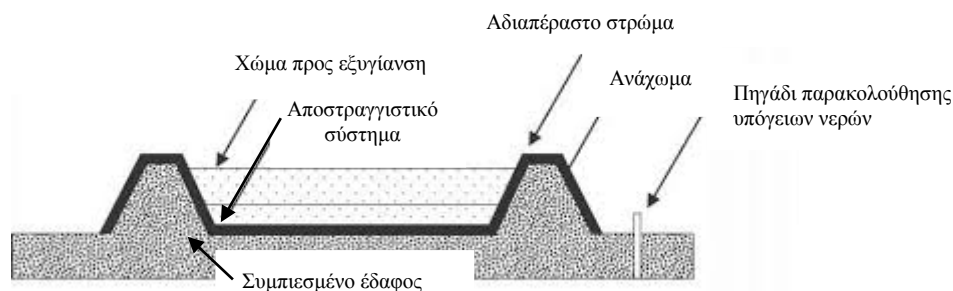
Περιμετρικά του LTU κατασκευάζεται τάφρος και ανάχωμα, ώστε να αποτρέπεται η εισροή και η εκροή νερού από την εγκατάσταση. Το ανάχωμα θα πρέπει να είναι τουλάχιστον 0,8m ύψους και 0,5m πάχους (0,3m ψηλότερο από την άνω στάθμη του υπό εξυγίανση χώματος) και μπορεί να είναι κατασκευασμένο από μη ρυπασμένο χώμα, σκυρόδεμα ή άλλο αδιαπέραστο υλικό. Σε περίπτωση που είναι κατασκευασμένο από χώμα, θα πρέπει να καλυφθεί από αδιαπέραστη μεμβράνη.

- Δεξαμενή συγκέντρωσης διασταλαγμάτων

Τα διασταλάγματα που δημιουργούνται (κυρίως από τις βροχοπτώσεις), οδηγούνται μέσω του αποστραγγιστικού δικτύου σε μια δεξαμενή συγκέντρωσης για προσωρινή αποθήκευση, πριν διοχετευτούν και πάλι μέσω του συστήματος διαβροχής στο προς εξυγίανση χώμα κατά τις περιόδους ξηρασίας ή προωθηθούν για επεξεργασία σε μονάδα βιολογικού καθαρισμού. Ο όγκος της δεξαμενής εξαρτάται από την αναμενόμενη ποσότητα βροχοπτώσεων στην περιοχή της εγκατάστασης.

- Σύστημα παρακολούθησης

Σε ορισμένα κράτη, απαιτείται η εγκατάσταση συστήματος παρακολούθησης των αέριων εκπομπών και υπόγειων νερών για πιθανή ρύπανση από το LTU.



Εικόνα 4: Σχηματικό διάγραμμα των κύριων τμημάτων του LTU

3.2.2 Βελτιστοποίηση των Χαρακτηριστικών του Εδάφους

Τα χαρακτηριστικά του εδάφους (pH, θρεπτικά, υγρασία) μπορούν να βελτιωθούν, ώστε να ενισχυθεί η δραστηριότητα των μικροοργανισμών.

3.2.2.1 pH του Εδάφους

Η τιμή του pH του εδάφους επηρεάζει σημαντικά την δραστηριότητα των μικροοργανισμών, την διαθεσιμότητα θρεπτικών, την ακινητοποίηση των μετάλλων, τον αβιοτικό ρυθμό απομάκρυνσης του ρύπου και τη δομή του χώματος. Η διεργασίες της βιοαποδόμησης προάγονται για τιμές του pH μεταξύ 6 και 8.

Υπάρχουν πολλοί χημικοί παράγοντες που μπορεί να χρησιμοποιηθούν προκειμένου να ρυθμιστεί το pH στην βέλτιστη τιμή. Τα περισσότερα εδάφη έχουν όξινο pH και απαιτείται η προσθήκη Οξειδίου του Ασβεστίου (CaO), Υδροξειδίου του Ασβεστίου (Ca(OH)_2) ή Ανθρακικού Ασβεστίου (CaCO_3). Όταν το έδαφος είναι αλκαλικό, τότε απαιτείται η προσθήκη Θεικού Αλουμινίου ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), Θεικού Σιδήρου (FeSO_4), στοιχειακού Θείου ή ανόργανων οξέων (θεικών ή φωσφορικών).

3.2.2.2 Ανάδευση και Οξυγόνωση

Για την ανάδευση του χώματος χρησιμοποιούνται αγροτικά μηχανήματα, όπως αυτά που χρησιμοποιούνται στη γεωργία. Το συνηθέστερα χρησιμοποιούμενο εργαλείο είναι η φρέζα, γιατί εξασφαλίζει ικανοποιητική ανάμιξη και αερισμό του χώματος. Η διαδικασία το φρεζαρίσματος θα πρέπει να πραγματοποιείται προς όλες τις κατευθύνσεις (κατά μήκος, κατά πλάτος και διαγώνια). Η συχνότητα εφαρμογής, εξαρτάται από τον τύπο του εδάφους και τη συχνότητα διαβροχής-άρδευσης αυτού.

Συνιστάται η ανάδευση να πραγματοποιείται 24h μετά την διαβροχή ή από βροχόπτωση.

3.2.2.3 Απαίτηση σε Υγρασία

Η υγρασία στο χώμα προς εξυγίανση, παρέχεται συνήθως με συστήματα άρδευσης με καταιονισμό (τεχνητή βροχή -sprinkler).

Για τον προσδιορισμό της ποσότητας νερού που απαιτείται πριν την πρώτη διαβροχή του LTU, πρέπει να προηγηθεί ο υπολογισμός ορισμένων σημαντικών παραμέτρων του χώματος:

- Ικανότητα συγκράτησης νερού (Water Holding Capacity): Ο υπολογισμός της μπορεί να γίνει τοποθετώντας δείγμα χώματος 20g σε χοάνη με χάρτινο φίλτρο Whatman 2V πάνω από προζυγισμένες φλάσκες των 250ml [14]. Η ποσοστιαία τιμή της Ικανότητας συγκράτησης νερού υπολογίζεται από τον τύπο:

$$\% \text{ Water holding capacity} = \frac{(100 - W_p) + W_i}{d_{wt}} \times 100,$$

Όπου: W_p το βάρος του νερού που διηθήθηκε, W_i το αρχικό βάρος νερού και d_{wt} το ξηρό βάρος του χώματος, εκφρασμένα σε γραμμάρια (g).

- Περιεκτικότητα σε Νερό και Ξηρή Μάζα Χώματος (Soil Gravimetric Water content & Soil Dry Mass)

Η περιεκτικότητα σε νερό των δειγμάτων μπορεί να προσδιοριστεί βαρυτομετρικά μετά από αφύγρανσή τους για μια νύχτα στους 105°C. Η διαφορά στη μάζα, πριν και μετά την αφύγρανση, είναι η περιεχόμενη υγρασία στο χώμα.

Η περιεχόμενη ξηρά μάζα (dry mass content- W_{dm}) και η περιεχόμενη υγρασία (W_{H_2O}) υπολογίζονται από τους τύπους:

$$W_{dm} = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \times 100$$

$$W_{H_2O} = \frac{m_1 - m_2}{m_2 - m_0} \times 100$$

Όπου: m_0 η μάζα του άδειου δοχείου, m_1 η μάζα του δοχείου με το υγρό χώμα από το πεδίο και m_2 η μάζα του δοχείου και του χώματος που έχει υποστεί αφύγρανση, εκφρασμένα σε γραμμάρια (g).

Η τιμή της περιεχόμενης υγρασίας στο χώμα, για την ανάπτυξη της μικροβιακής δραστηριότητας, θα πρέπει να κυμαίνεται μεταξύ 40 και 85% της ικανότητας κατακράτησης του χώματος.

Τελικά, για τον υπολογισμό του όγκου νερού που απαιτείται για τη βιοαποδόμηση, χρησιμοποιείται ο τύπος:

$$V_w = (V_s) (\theta_f - \theta_i) = (V_s) [(n) (S_f - S_i)]$$

Όπου: θ_i η αρχική περιεχόμενη υγρασία στο χώμα, θ_f η επιθυμητή υγρασία στο χώμα, n η πυκνότητα του χώματος, S_i ο αρχικός βαθμός κορεσμού και S_f ο επιθυμητός βαθμός κορεσμού.

Η συχνότητα διαβροχής/άρδευσης του χώματος, εξαρτάται κυρίως από την περιοχή και τις περιβαλλοντικές συνθήκες.

3.2.2.4 Απαίτηση σε Θρεπτικά

Για να διατηρηθεί η μικροβιακή ανάπτυξη, απαιτείται η προσθήκη θρεπτικών ώστε η τελική αναλογία C:N:P στο χώμα να είναι 100:10:1. Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενη παράγραφο, η βέλτιστη αναλογία θρεπτικών σε κάθε περίπτωση καθορίζεται κατά την εκτίμηση του βαθμού απόδοσης της βιοαποδόμησης. Σε περίπτωση που η βέλτιστη αναλογία δεν έχει προηγούμενα προσδιοριστεί, χρησιμοποιείται η αναλογία που αναφέρθηκε παραπάνω 100:10:1.

Ο ευκολότερος τρόπος προσθήκης θρεπτικών, είναι με την επιλογή υδατοδιαλυτών θρεπτικών, τα οποία μέσω της διαβροχής ή της άρδευσης καταλήγουν στο προς εξυγίανση χώμα.

3.2.3 Απαιτήσεις Άρδευσης

Το σύστημα άρδευσης θα πρέπει να προγραμματίζεται για παροχή τουλάχιστον 25,5mm νερού σε διάστημα 10-12h, αλλά όχι μεγαλύτερη από 13mm/h. Η ποσότητα και η συχνότητα του αρδευόμενου νερού δεν θα πρέπει να υπερβαίνει την ικανότητα απορρόφησης του εδάφους, διαφορετικά η απορροή της περίσσειας του νερού είναι δυνατόν να το διαβρώσει. Γενικά, χονδρόκοκκα χώματα έχουν μεγαλύτερο βαθμό διήθησης του νερού σε σχέση με πιο λεπτόκοκκα.

Ο ρυθμός διήθησης του νερού στο χώμα, μπορεί να υπολογιστεί με τη μέθοδο του Horton ή των Green-Ampt.

- Μέθοδος Horton:

$$\text{Ρυθμός διήθησης: } f(t) = f_c + (f_0 - f_c)e^{-kt}$$

$$\text{Αθροιστική διήθηση: } F = f_c t + \frac{f_0 - f_c}{k} (1 - e^{-kt})$$

Όπου: f_0 ο αρχικός ρυθμός διήθησης, f_c ο σταθερός ρυθμός διήθησης, k ο συντελεστής μείωσης με το χρόνο.

- Μέθοδος Green-Ampt:

$$\text{Ρυθμός διήθησης: } f = K \left(\frac{\Psi \Delta\theta}{F(t)} + 1 \right)$$

$$\text{Αθροιστική διήθηση: } F(t) = K t + \Psi \Delta\theta \ln \left(1 + \frac{F(t)}{\Psi \Delta\theta} \right)$$

Όπου: K η υδραυλική αγωγιμότητα (hydraulic conductivity), Ψ το βάθος προέλασης του μετώπου διαβροχής, $\Delta\theta$ η μεταβολή της περιεχόμενης υγρασίας όταν το βάθος προέλασης του μετώπου διαβροχής περάσει και υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\Delta\theta = \eta - \theta_i = (1 - S_e) \theta_e$$

Όπου: ο ενεργός κορεσμός S_e είναι ο λόγος της διαθέσιμης υγρασίας προς τη μέγιστη δυνατή διαθέσιμη υγρασία και δίνεται από τη σχέση:

$$S_e = \frac{\theta - \theta_r}{\eta - \theta_r},$$

Όπου: θ_i η αρχική περιεχόμενη υγρασία, θ_r η εναπομένουσα υγρασία, η το πορώδες και $\theta_e = \eta - \theta_r$ η τιμή του ενεργού πορώδους.

Σύμφωνα με την εξίσωση των Brooks-Corey, το βάθος προέλασης του μετώπου διαβροχής Ψ μπορεί να εκφραστεί ως λογαριθμική συνάρτηση του ενεργού κορεσμού (effective saturation):

$$S_e = \left[\frac{\Psi_b}{\Psi} \right]^\lambda$$

Όπου: Ψ_b , λ σταθερές χαρακτηριστικές του εδάφους που προσδιορίζονται πειραματικά.

Κατά τη διάρκεια της βροχόπτωσης, το νερό συγκεντρώνεται και δημιουργεί λίμνες στην επιφάνεια του εδάφους όταν η ένταση της βροχής είναι μεγαλύτερη από τη δυνατότητα διήθησης του εδάφους. Ο χρόνος σχηματισμού λιμνών (ponding time) t_p ορίζεται ως ο χρόνος από την στιγμή έναρξης της βροχόπτωσης έως την στιγμή έναρξης σχηματισμού λιμνών. Η σωρευμένη διήθηση κατά τη διάρκεια σχηματισμού των λιμνών δίνεται από τη σχέση $F_p = i \times t_p$, α, όπου i είναι ο ρυθμός διήθησης και συνεπώς ο χρόνος σχηματισμού λιμνών (ponding time) υπολογίζεται από τη σχέση:

$$t_p = \frac{K \Psi \Delta\theta}{i (i - K)}$$

Στον Πίνακα 4 αναφέρονται κάποιοι παράμετροι διήθησης για διαφορετικά είδη εδαφών.

	η	θ_e	Ψ (cm)	K (cm/h)
Sand	0.437	0.417	4.95	11.78
Loam	0.463	0.434	8.89	0.34
Silt	0.471	0.432	27.30	0.10
Clay	0.475	0.382	31.63	0.03

Πίνακας 4: Παράμετροι διήθησης για διάφορα είδη χώματος

3.2.4 Εξάτμιση

Για τον υπολογισμό της εξάτμισης χρησιμοποιείται η εξίσωση Penman-Montheith, η οποία όμως απαιτεί τη γνώση μεγάλου αριθμού δεδομένων, τα οποία είναι δύσκολο να μετρηθούν. Στην περίπτωση αυτή που δεν υπάρχουν διαθέσιμα όλα τα απαιτούμενα από την εξίσωση δεδομένα, μπορούν να χρησιμοποιηθούν εμπειρικές μέθοδοι όπως των Thornthwaite, Blaney-Criddle, Hargreaves, Turc κα [7].

Η εξίσωση των Blaney-Criddle $PE=p(0.46T+8.13)$, υπολογίζει την εξάτμιση σε mm για μια χρονική περίοδο (ημέρα ή μήνα) και χρησιμοποιεί μόνο τη μέση τιμή θερμοκρασιών T ($^{\circ}\text{C}$) κατά τη χρονική περίοδο αυτή. Ο συντελεστής p εκφράζει το ποσοστό (ημερήσιο ή μηνιαίο) των ετήσιων ωρών ηλιοφάνειας [15], [16].

3.2.5 Εκτίμηση της Άμεσης Απορροής (Excess Runoff)

Για τον υπολογισμό της άμεσης απορροής λόγω ισχυρής βροχόπτωσης, απαιτείται η γνώση μετεωρολογικών και υδρολογικών δεδομένων της περιοχής. Η συχνότερα χρησιμοποιούμενη μέθοδος αναπτύχθηκε από την υπηρεσία Soil Conservation Service (SCS) του United States Department of Agriculture (USDA) και για τον υπολογισμό της άμεσης απορροής χρησιμοποιούνται ως μεταβλητές το ύψος βροχής, η αρχική κατάσταση υγρασίας του εδάφους και του υδρολογικού συμπλόκου εδάφους-καλύμματος. Η μέθοδος μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εκτίμηση του περισσεύματος της βροχής ή την εκτίμηση της συνολικής άμεσης απορροής που προήλθε από βροχή συγκεκριμένης διάρκειας (πχ βροχή 24-ώρου). Σύμφωνα με τη μέθοδο SCS, οι αρχικές απώλειες συγκράτησης και εξάτμισης είναι το 20% των συνολικών απωλειών, δηλαδή της διαφοράς μεταξύ βροχής (h_r) και περισσεύματος βροχής (h_R):

$$h_R = \frac{(h_r - 0.2S)^2}{(h_r + 0.8S)} \text{ για } h_r > 0.2S$$

και

$$h_R = 0 \text{ για } h_r < 0.2S$$

Εκφράζοντας τις συνολικές απώλειες με μια παράμετρο, γνωστή ως αριθμός καμπύλης CN, με την εξίσωση:

$$S = \frac{25400}{CN} - 254 \text{ (σε mm)}$$

μπορεί να προκύψει η σχέση μεταξύ h_R και h_r [17].

Μία άλλη μέθοδος είναι η Ορθολογική Μέθοδος (Rational Method). Είναι μια εμπειρική σχέση που συνδέει την ένταση της βροχόπτωσης με την αιχμή της απορροής και χρησιμοποιείται ευρύτατα για την εκτίμηση της αιχμής της απορροής και τον σχεδιασμό αποστραγγιστικού δικτύου.

Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, η αιχμή της απορροής δίνεται από τη σχέση:

$$Q_{ex} = 0.278 I A C$$

όπου: A το εμβαδό της λεκάνης ενδιαφέροντος (km^2), I η ένταση της βροχόπτωσης (mm/h) και C ο συντελεστής απορροής που εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά του εδάφους. Στον Πίνακα 5 παραθέτονται τυπικές τιμές του συντελεστή απορροής για διαφορετικά είδη εδαφών.

Type of drainage area	Runoff coefficient
Sand or sandy loam soil, 0-3%	0.15-0.20
Sand or sandy loam soil, 3-5%	0.20-0.25
Black or loessial soil, 0-3%	0.18-0.25
Black or loessial soil, 3-5%	0.25-0.30
Black or loessial soil, > 5%	0.70-0.80
Deep sand area	0.05-0.15
Steep grassed slopes	0.70
Sandy soil, flat 2%	0.05-0.10
Sandy soil, average 2-7%	0.10-0.15
Sandy soil, steep 7%	0.15-0.20
Heavy soil, flat 2%	0.13-0.17
Heavy soil, average 2-7%	0.18-0.22
Heavy soil, steep 7%	0.25-0.35
Asphaltic	0.85-0.95
Concrete	0.90-0.95
Brick	0.70-0.85
Drives and walks, Roofs	0.75-0.95

Πίνακας 5: Τυπικές τιμές του συντελεστή απορροής για διαφορετικά εδάφη

3.2.6 Εκτίμηση της Διήθησης

Όπως αναφέρθηκε και προηγούμενα, η διήθηση μπορεί να υπολογιστεί με μεθόδους όπως των Green-Ampt και του Horton. Για το σκοπό αυτό απαιτείται ο προσδιορισμός στο πεδίο, των παραμέτρων f_c (σταθερός ρυθμός διήθησης), f_0 (αρχικός ρυθμός διήθησης) και k (συντελεστής μείωσης με το χρόνο), ο οποίος αποδεικνύεται ιδιαίτερα δύσκολος στην πράξη. Για το λόγο αυτό έχει επικρατήσει η χρήση τιμών που υπάρχουν στη βιβλιογραφία. Στους Πίνακες 6 και 7 παραθέτονται τιμές παραμέτρων που χρησιμοποιούνται ευρέως για την μέθοδο Horton.

Soil Type	F_0 (mm/h)
Dry sandy soils with little to no vegetation	127
Dry loam soils with little to no vegetation	76.2
Dry clay soils with little to no vegetation	25.4
Dry sandy soils with dense vegetation	254
Dry loam soils with dense vegetation	152.4
Dry clay soils with dense vegetation	50.8
Moist sandy soils with little to no vegetation	43.18
Moist loam soils with little to no vegetation	25.4
Moist clay soils with little to no vegetation	7.62
Moist sandy soils with dense vegetation	83.82
Moist loam soils with dense vegetation	50.8
Moist clay soils with dense vegetation	17.78

Πίνακας 6: Τυπικές τιμές διήθησης

Soil Type	f_c mm/h	k (1/min)
Clay loam, silty clay loams	0–1.3	0.069
Sandy clay loam	1.3–3.8	0.069
Silt loam, loam	3.8–7.6	0.069
Sand, loamy sand, sandy loams	7.6–11.4	0.069

Πίνακας 7: Τυπικές τιμές του συντελεστή διήθησης

3.2.7 Εκτίμηση του Όγκου των Διασταλαγμάτων

Ο όγκος των διασταλαγμάτων μπορεί να υπολογιστεί από το ισοζύγιο μάζας του νερού στο LTU, σύμφωνα με την σχέση:

$$\text{Άρδευση } (I_r) + \text{Κατακρημνίσματα } (P) + \text{Διήθηση } (I) = \\ \text{Εξάτμιση } (PE) + \text{Διασταλάγματα } (LA) + \text{Άμεση απορροή } (Q_{ex})$$

3.2.8 Παρακολούθηση της Εξέλιξης

Προκειμένου να γίνει δυνατή η παρακολούθηση της εξέλιξης του landfarming, απαιτείται η κατάρτιση ενός πλάνου δειγματοληψιών. Παράμετροι όπως το pH, η περιεχόμενη υγρασία, οι πληθυσμοί βακτηρίων, τα περιεχόμενα θρεπτικά και οι συγκεντρώσεις του ρύπου, θα πρέπει να προσδιορίζονται για κάθε συλλεγόμενο δείγμα. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων από την παρακολούθηση των παραπάνω παραμέτρων, θα πρέπει να αξιολογούνται ώστε να εξακριβώνεται εάν επιτυγχάνεται ο μέγιστος ρυθμός αποδόμησης του ρύπου και συνεπώς η βέλτιστη απόδοση της διαδικασίας του landfarming [4].

Επιπρόσθετα είναι υποχρεωτικός ο έλεγχος για ύπαρξη ρύπων και παθογόνων στα διασταλάγματα, πριν την διοχέτευσή τους στο περιβάλλον. Επίσης με τη μέτρηση της συγκέντρωσης του ρύπου στο σύστημα ανακυκλοφορίας των διασταλαγμάτων, προσδιορίζεται η αποτελεσματικότητα της διαδικασίας της βιοαποδόμησης.

4. ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ LANDFARMING ΣΤΗΝ 9^Η ΜΣΕΠ

4.1 Χαρακτηριστικά του Ρύπου

Όπως αναφέρθηκε στις «Μελέτες Αποκατάστασης των Ρυπασμένων Χώρων της 9^{ης} ΜΣΕΠ», το καύσιμο που προκάλεσε τη ρύπανση ήταν diesel (NATOικής προδιαγραφής F-54). Το εν λόγω καύσιμο χρησιμοποιείται σε κινητήρες εσωτερικής καύσης και η προδιαγραφή του είναι σύμφωνη με το ASTM D975, με τη διαφοροποίηση ότι περιέχει μόλις 50mg/kg Θείο.

4.2 Biotreatability/Feasibility Studies

Η μελέτη εκτίμησης του βαθμού απόδοσης της βιοαποδόμησης, αποτέλεσε το αντικείμενο άλλης μεταπτυχιακής διατριβής, η οποία δεν έχει ολοκληρωθεί και προηγήθηκε της παρούσης. Τα αποτελέσματά της συνοψίζονται παρακάτω και έχουν ληφθεί υπόψη για τη σχεδίαση και εφαρμογή της μεθόδου στο πεδίο.

Αρχικά πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία το Νοέμβριο του 2015 για να εκτιμηθούν τα επίπεδα ρύπανσης τόσο στο πεδίο της ρυπασμένης περιοχής όσο και στους καλυμμένους και ακάλυπτους σωρούς που έχουν εναποτεθεί πλησίον της Μονάδας μετά την εκσκαφή της ρυπασμένης περιοχής. Συγκεκριμένα εκτιμήθηκε η μέση συγκέντρωση TPH (Total Petroleum Hydrocarbon) στο ρυπασμένο έδαφος



Εικόνα 5: Περιοχή δειγματοληψίας

Από τις μετρήσεις που έγιναν διαπιστώθηκε η διατήρηση των επιπέδων συγκέντρωσης του Ρύπου στα ίδια επίπεδα σε σχέση με αυτά του 2010 (προηγούμενης σχετικής μελέτης) στους καλυμμένους σωρούς καθώς και σε βάθη στο έδαφος μεγαλύτερα των 40 cm.

Αντίθετα, μειωμένα επίπεδα ρύπων έως και 80% παρουσιάστηκαν στους ακάλυπτους σωρούς, σε βάθη μεγαλύτερα των 50 cm, καθώς και στην λεγόμενη περιοχή C, που αποτελεί μέρος του δάσους με οξιές δίπλα στο ρέμα Ξηρογιάννη, εκτός ορίων Μονάδας.

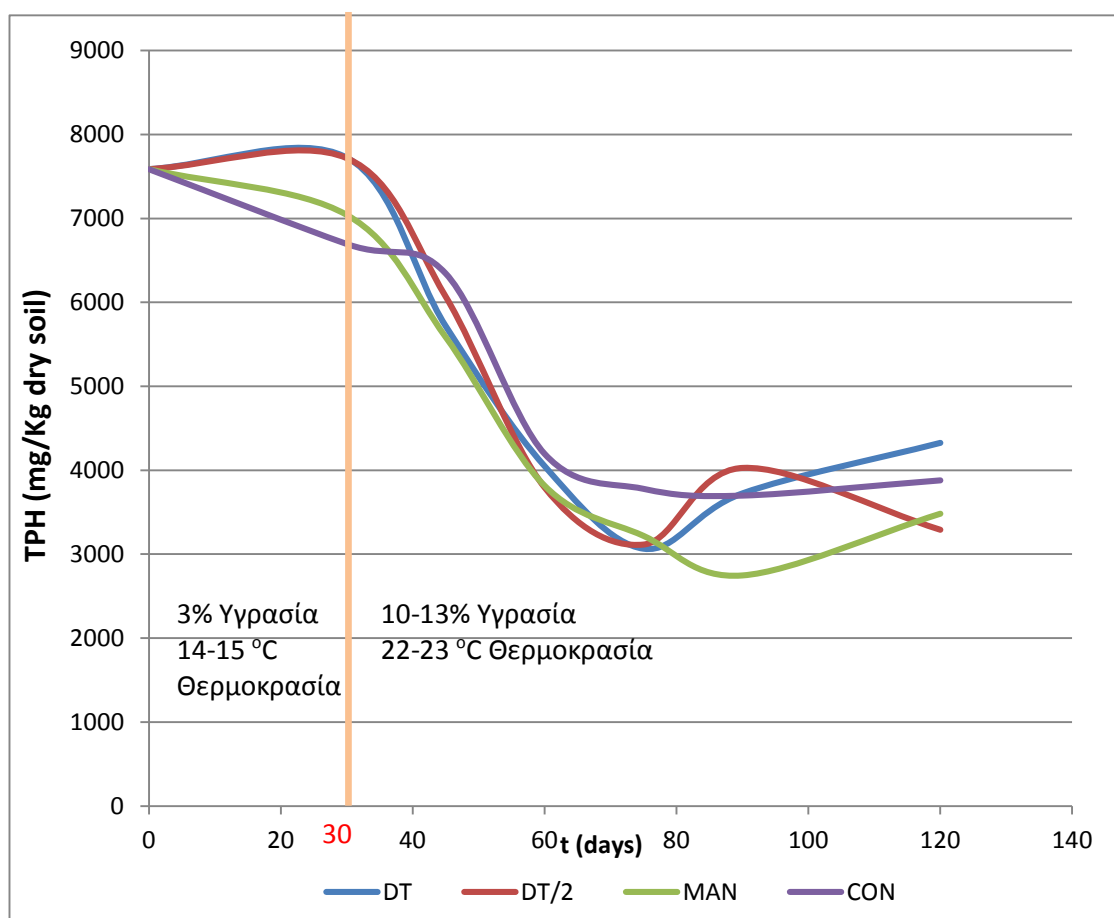
Της δειγματοληψίας ακολούθησε η μελέτη της δυνατότητας βιοαποδόμησης του ρύπου υπό διαφορετικές εφαρμογές θρεπτικών και αναλογία C:N:P – 100:10:1 . Συγκεκριμένα έγιναν 4 διεργασίες:

Control: ρυπασμένο με ντίζελ έδαφος, χωρίς προσθήκη θρεπτικών

DT: ρυπασμένο με ντίζελ έδαφος, με την προσθήκη θρεπτικών βραδείας αποδέσμευσης DuraTec Top 24 (περιεκτικότητα N 24%).

DT/2: ρυπασμένο με ντίζελ έδαφος, με την προσθήκη θρεπτικών βραδείας αποδέσμευσης DuraTec Top 24 (περιεκτικότητα N 24%) σε μισή ποσότητα από την αντίστοιχη της διεργασίας DT. Αναλογία C:N:P – 100:5:0,5

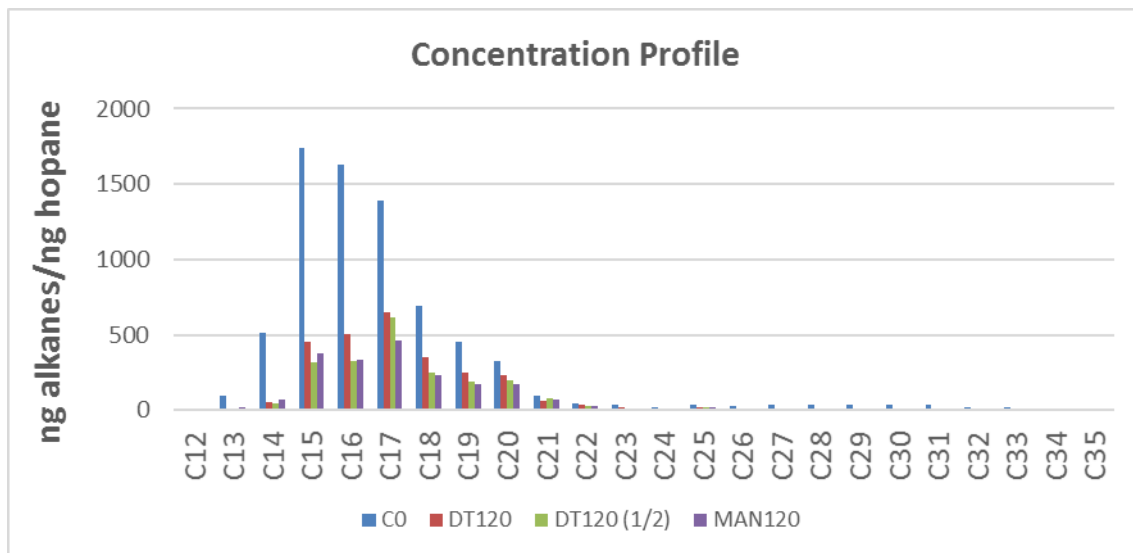
MAN: ρυπασμένο με ντίζελ έδαφος, με την προσθήκη θρεπτικού “ΑΓΡΟΣΥΝ” το οποίο είναι φυσικό οργανικό λίπασμα που παράγεται από κοπριά πουλερικών (περιεκτικότητα N,P: 3-5%).



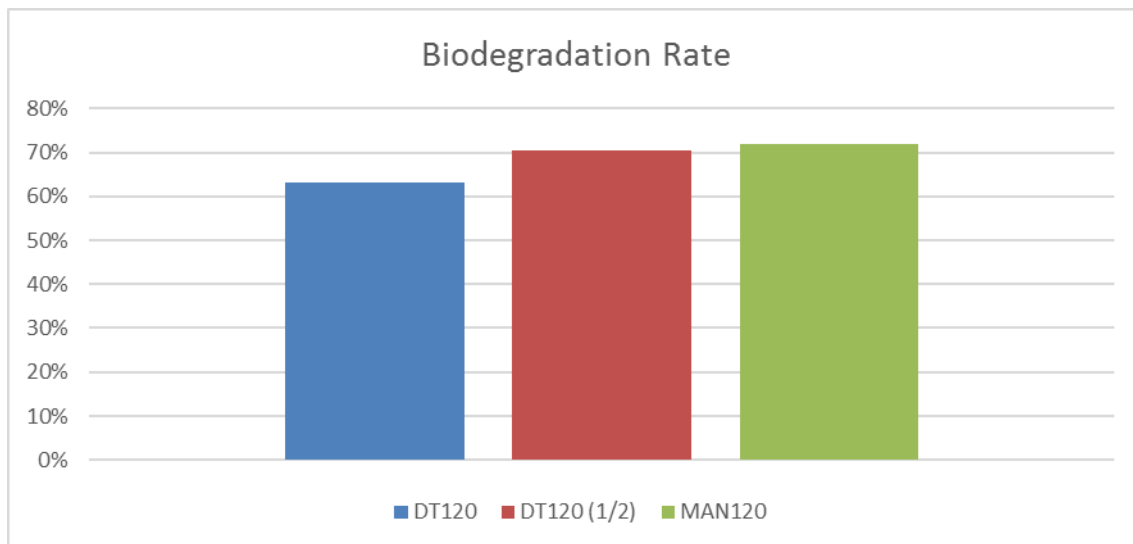
Γράφημα 1: Μεταβολή της συγκέντρωσης TPH μεταξύ των διαφορετικών εφαρμογών θρεπτικών (DT, DT/2, Manure και Control) κατά τη διάρκεια του πειράματος 0-120 ημέρες.

Το συγκεκριμένο γράφημα παρουσιάζει τη μείωση του ρύπου (TPH) και βασίζεται σε βαρυτομετρική ανάλυση των εκχυλισμάτων μετά από την εκχύλιση soxhlet. Παρατηρούμε ότι η μείωση της συγκέντρωσης του ρύπου ξεκινάει περίπου την 30 ημέρα του πειράματος. Μέχρι τότε η θερμοκρασία είχε ρυθμιστεί αρκετά χαμηλά 15 °C περίπου βαθμούς και η υγρασία ήταν στο 3%. Μόλις προσαρμόστηκε η θερμοκρασία

και η υγρασία στα επιθυμητά επίπεδα για τη βέλτιστη ανάπτυξη των μικροοργανισμών αυξήθηκε σημαντικά ο ρυθμός βιοαποδόμησης στις 50 ημέρες του πειράματος με μέγιστη απομάκρυνση της τάξης του 50%.



Γράφημα 2: Μεταβολή της συγκέντρωσης (κανονικοποιημένης ως προς το Χοπάνιο) των αλκανίων και ισοπρενοειδών μεταξύ των διαφορετικών εφαρμογών θρεπτικών, ημέρες 0 και 120



Γράφημα 3: Βαθμός απομάκρυνσης των n-αλκανίων του πετρελαίου μεταξύ των διαφορετικών εφαρμογών θρεπτικών (DT, DT/2 και Manure) μετά από 120 ημέρες

Στα παραπάνω γραφήματα απεικονίζονται τα τελικά αποτελέσματα από κάθε σενάριο και πως λειτούργησε η βιοαποδόμηση συνολικά μέχρι την 120 ημέρα. Παρόμοια ποσοστά απομάκρυνσης (70%) επιτεύχθηκαν στις διεργασίες με τα θρεπτικά DT/2, και

Manure ενώ το DT ήταν λιγότερο αποδοτικό σε σχέση με τις άλλες 2 διεργασίες πετυχαίνοντας ποσοστό απομάκρυνσης περίπου 60%. Όπως διαπιστώνεται η διεργασία (DT/2) με εφαρμογή της μισής ποσότητας θρεπτικού DT απέδωσε καλύτερα από ότι η διεργασία με εφαρμογή ολόκληρης της ποσότητας DT.

4.3 Κατασκευή του Land Treatment Unit

Όπως αναφέρθηκε και στο 1^ο Κεφάλαιο, η εκσκαφή των ρυπασμένων εδαφών είχε πραγματοποιηθεί το 2009 και τα χώματα είχαν μεταφερθεί και αποτεθεί σε περιοχές εντός της 9^{ης} ΜΣΕΠ (Εικόνα 2). Λόγω οικονομικών και χωροταξικών περιορισμών, δεν ήταν δυνατή η κατασκευή από το μηδέν του LTU και για το λόγο αυτό επιλέχθηκε μια περιοχή με φυσική κλίση (περίπου 1%) όπου είχαν ήδη αποτεθεί ρυπασμένα χώματα και που βρισκόταν κοντά σε βασικές ευκολίες της Μονάδας (παροχή νερού, οδικό δίκτυο).

Η εν λόγω περιοχή είχε διαστρωθεί με χαλίκι που είχε συμπιεστεί όπως και το υποκείμενο χώμα, πριν αποτεθούν εκεί τα ρυπασμένα χώματα το 2009. Πάνω από το χαλίκι είχαν τοποθετηθεί ειδικές μεμβράνες πολυαιθυλενίου (τουλάχιστον 1mm πάχους) στις οποίες αποτέθηκαν τα ρυπασμένα χώματα, τα οποία καλύφθηκαν με ιδίου τύπου μεμβράνες.

Οι μεμβράνες που είχαν χρησιμοποιηθεί για την κάλυψη των σωρών, αφού ελέγχθηκαν για την ακεραιότητά τους, απλώθηκαν και αυτές ώστε να καλυφθεί όλος ο διαθέσιμος χώρος στην περιοχή, για εξυγίανση μεγαλύτερου όγκου ρυπασμένου χώματος. Με τον τρόπο αυτό δημιουργήθηκε ένα αδιαπέραστο στρώμα κάτω από την εγκατάσταση που δεν επέτρεπε τη διαφυγή διασταλαγμάτων και τη ρύπανση του υπεδάφους και του υδροφορέα. Περιμετρικά του LTU κατασκευάστηκαν αναχώματα από χώμα και καλύφθηκαν από την ίδια αδιαπέραστη μεμβράνη.

Στη συνέχεια το χώμα προς εξυγίανση διαμορφώθηκε αρχικά με την χρήση γαιοπροωθητή (Εικόνες 6 & 7) και στη συνέχεια με φρέζα (Εικόνες 8 & 9). Πριν το φρεζάρισμα απομακρύνθηκαν μεγάλες πέτρες, ρίζες δέντρων, ξύλα κλπ.



Εικόνα 6: Χρήση γαιοπροωθητή για διαμόρφωση του χώματος στο LTU



Εικόνα 7: Το LTU μετά τη διαμόρφωση του χώματος προς εξυγίανση



Εικόνα 8: Διαμόρφωση του χώματος προς εξυγίανση με φρέζα



Εικόνα 9: Τελική μορφή του LTU

Το στρώμα χώματος διαμορφώθηκε σε πάχος 0,4 έως 0,8m ακολουθώντας τη φυσική κλίση του εδάφους (1-2°), ενώ η συνολική επιφάνεια του LTU ήταν 350 m².

Τέλος η περιοχή χωρίστηκε σε τρεις υποτομείς στους οποίους εφαρμόστηκαν τρία διαφορετικά σενάρια βιοεξυγίανσης:

- Περιοχή «Α» με επιφάνεια 220m² (20m×11m×0,4m), στην οποία προστέθηκαν θρεπτικά και εφαρμόστηκε πρόγραμμα αερισμού και άρδευσης.
- Περιοχή «Β» με επιφάνεια 24 m² (6m×4m×0,4m), στην οποία εφαρμόστηκε πρόγραμμα αερισμού και άρδευσης (άνευ θρεπτικών).
- Περιοχή «Γ» με επιφάνεια 24 m² (6m×4m×0,4m), στην οποία μετά την αρχική διαμόρφωσή της, εφαρμόστηκε απλή παρακολούθηση (Natural Attenuation) της διαδικασίας εξασθένησης του ρύπου, χωρίς να πραγματοποιείται αερισμός, προσθήκη υγρασίας και θρεπτικών.

Στο σημείο αυτό πρέπει να σημειωθεί ότι δεν τοποθετήθηκε αποστραγγιστικό δίκτυο λόγω οικονομικών περιορισμών, αλλά εκτιμήθηκε ότι τα διασταλάγματα θα συγκεντρώνονταν στο χαμηλότερο σημείο της εγκατάστασης λόγω της κλίσης του υπεδάφους και εκεί τοποθετήθηκε πλαστική δεξαμενή 1 m³ για τη συγκέντρωσή τους. Επιπρόσθετα, όπως αναφέρεται και στην Γεωτεχνική Μελέτη του Φεβρουαρίου 2011, λόγω του γεωλογικού καθεστώτος στην περιοχή δεν ανιχνεύονται και δεν αναμένονται υπόγεια νερά στην άμεση περιοχή ενδιαφέροντος.

4.4 Βελτιστοποίηση των Χαρακτηριστικών του Εδάφους

Το χώμα που επιλέχθηκε για εφαρμογή της μεθόδου είναι μαρμαρυγικός σχιστόλιθος με αργιλοαμμώδη υλικά και ανήκε στους καλυμμένους σωρούς με κωδικό N12 (S12). Από τις αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν το 2010, διαπιστώνεται ότι η τιμή του TPH για το εν λόγω δείγμα ήταν 3.502mg/Kg (Πίνακας 8).

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ	ΜΕΘΟΔΟΣ	ΟΡΙΟ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗΣ	ΜΟΝΑΔΑ	N5 (S26)	N5 (S27)	N6 (S28)	N7 (S29)	N8 (S3)	N9 (S6)	N9 (S7)	N10 (S8)	N11 (S9)	N12 (S10)	N12 (S11)	N12 (S12)
Χλωρίνιο (Cl)	DIN 51577 appl. B	0.01	Wt%	n.d.		n.d.	n.d.	0.011		0.012	0.010	n.d.	n.d.		
Κάδμιο (Cd)	EN ISO 17294-2	0.05	mg/Kg	n.d.		n.d.	n.d.	n.d.		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.		
Μόλυβδος (Pb)	DIN EN ISO 11885	0.05	mg/Kg	13.3		11.7	7.3	8.7		10.7	7.7	12.0	13.3		
Νικέλιο (Ni)	DIN EN ISO 11885	0.05	mg/Kg	129.0		86.0	72.0	111.0		65.0	67.0	72.0	101.0		
Χρώμιο (Cr)	DIN EN ISO 11885	0.05	mg/Kg	26.7		11.0	12.7	24.3		10.3	9.3	10.3	16.3		
Υδράργυρος (Hg)	EN 1483-E12-4	0.002	μg/Kg	n.d.		n.d.	n.d.	n.d.		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.		
TPH index	ISO 16703	50	mg/Kg	3.799	6.560	4.923	5.133	6.394	3.746	5.867	6.111	5.882	4.176	5.313	3.502
Βάριο (Ba)	DIN EN ISO 11885	0.1	mg/Kg	133.0		109.0	120.0	33.0		34.0	37.0	37.0	40.0		
Κοβάλτιο (Co)	DIN EN ISO 11885	0.1	mg/Kg	8.3		5.0	3.3	7.3		n.d.	2.0	3.0	6.3		
Μαγγάνιο (Mn)	DIN EN ISO 11885	0.05	mg/Kg	501.0		579.0	569.0	567.0		410.0	507.0	690.0	586.0		
Μολυβδαίνιο (Mo)	DIN EN ISO 11885	0.05	mg/Kg	1.0		3.0	2.3	n.d.		n.d.	n.d.	0.7	n.d.		
Σίδηρος (Fe)	DIN EN ISO 11885	0.1	mg/Kg	1.544		1.475	1.316	1.213		1.001	990	38.519	49.173		
Χαλκός (Cu)	DIN EN ISO 11885	0.05	mg/Kg	41.0		29.7	28.0	32.0		18.7	24.3	34.3	42.3		
Ψευδάργυρος (Zn)	DIN EN ISO 11885	0.10	mg/Kg	88.0		65.3	61.0	64.3		55.0	57.3	61.3	93.3		
TOC	DIN ISO 10694	0.1	Wt%	0.5		0.8	0.8	0.9		0.9	0.8	0.7	0.7		
PAH	LUA NRW No1	0.05	mg/Kg	n.d.		n.d.	n.d.	n.d.		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.		
PCB	EN 15308	0.01	mg/Kg	n.d.		n.d.	n.d.	n.d.		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.		
BTEX	DIN ISO 22155	0.05	mg/Kg	n.d.		n.d.	n.d.	n.d.		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.		
Τριχλωροαιθυλένιο	DIN ISO 22155	0.05	mg/Kg	n.d.		n.d.	n.d.	n.d.		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.		
Βινυλοχλωρίδιο	DIN ISO 22155	0.05	mg/Kg	n.d.		n.d.	n.d.	n.d.		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.		

n.d.: δεν ανιχνεύθηκε

Πίνακας 8: Αποτελέσματα αναλύσεων 2010 για το χώμα ενδιαφέροντος

Προκειμένου να βελτιστοποιηθούν τα χαρακτηριστικά του εδάφους ώστε να επιτευχθούν υψηλότεροι ρυθμοί βιοαποδόμησης, εφαρμόστηκε το ακόλουθο πρόγραμμα αερισμού, προσθήκης θρεπτικών και άρδευσης:

- **Αερισμός:** Για τον αερισμό του χώματος χρησιμοποιήθηκε τρακτέρ το οποίο έφερε φρέζα (Εικόνα 10). Η συχνότητα του αερισμού ορίστηκε σε δύο φορές ανά εβδομάδα.



Εικόνα 10: Το τρακτέρ με φρέζα που χρησιμοποιήθηκε για την ανάμιξη του χώματος

- **Προσθήκη θρεπτικών:** Για την ενίσχυση της μικροβιακής δραστηριότητας, χρησιμοποιήθηκε το λίπασμα Dura Tec Top 24 (Εικόνα 11).

Τα χαρακτηριστικά του λιπάσματος είναι:

- DuraTec Top 24 24-5-5+2: Κοκκώδες ημιπερικαλυμμένο λίπασμα που περιέχει και σταθεροποιημένο αμμωνιακό άζωτο.
- Σύνθεση: 24% συνολικό άζωτο (11% νιτρικό, 13% αμμωνιακό), 5% P₂O₅ (το 4% υδατοδιαλυτό), 5% K₂O, 2% MgO (το 1,6% υδατοδιαλυτό), 5% S (το 4% υδατοδιαλυτό)
- Ιχνοστοιχεία: 0,02% B, 0,06% Fe, 0,01% Zn.



Εικόνα 11: Το λίπασμα DuraTec Top 24 που χρησιμοποιήθηκε

Η προσθήκη του λιπάσματος έγινε επιφανειακά, την πρώτη ημέρα της πιλοτικής εφαρμογής του landfarming και μόνο στην περιοχή «Α» όπως αναφέρθηκε προηγούμενα.

Δοσολογία θρεπτικού

Μια συντηρητική προσέγγιση του ποσού αζώτου και φωσφόρου που απαιτούνται για τη βέλτιστη αποδόμηση των πετρελαιοειδών μπορεί να υπολογιστεί υποθέτοντας ότι η συνολική μάζα υδρογονανθράκων στο έδαφος αντιπροσωπεύει τη μάζα άνθρακα που είναι διαθέσιμη προς βιοαποδόμηση. Αυτή η απλοποιημένη υπόθεση ισχύει επειδή η περιεκτικότητα σε άνθρακα των υδρογονανθράκων πετρελαίου είναι περίπου 90% άνθρακα κατά βάρος.

Λαμβάνοντας υπόψη τα σχεδιαστικά στοιχεία της περιοχής Α μήκος $L=20$ m, πλάτος $W=11$ m και βάθος $T=40$ cm ο όγκος του ρυπασμένου εδάφους είναι $V_s = 20m \times 11m \times 0,4m = 88m^3$. Η μέση συγκέντρωση TPH στο ρυπασμένο έδαφος όπως αναλύθηκε είναι $C_t = 3.502$ mg/kg και η φαινόμενη πυκνότητα εδάφους (bulk density) είναι $\rho_b = 1.2$ g/cm³ (1200 kg/m³).

Η μάζα του ρυπασμένου εδάφους είναι ίση με τον όγκο επί της φαινόμενης πυκνότητας:

$$\text{Μάζα εδάφους } M_s = 88 \text{ m}^3 \times 1200 \text{ kg/m}^3 = 10.56 \times 10^4 \text{ kg}$$

Η μάζα του ρυπαντή (και κατά συνέπεια του άνθρακα) είναι ίση με το προϊόν της μάζας του ρυπασμένου εδάφους και τη μέση συγκέντρωση στο ρυπασμένο έδαφος TPH:

Μάζα ρυπαντή $10.56 \times 10^4 \text{ kg} \times 3.502 \text{ mg/kg} = 369,81 \text{ kg}$.

κάνοντας χρήση του λόγου C:N:P 100:10:1, η απαιτούμενη μάζα αζώτου θα είναι 36,98 kg και η απαιτούμενη μάζα φωσφόρου θα είναι 3,698 kg.

10 g N/100 g πετρελαίου είναι η συνιστώμενη δοσολογία έτσι για ποσότητα πετρελαίου 369,81 Kg απαιτούνται 36,98 kg N

Θρεπτικό DuraTec® Top 24 24-5-5 (περιεκτικότητα N 24%): απαιτούνται $36,98/0,24 = 154 \text{ Kg}$ συνολικά DT θρεπτικού ήτοι 1.46 g ανά Kg ρυπασμένης άμμου.

Λαμβάνοντας υπόψη τα αποτελέσματα του biotreatability test όπου ανέδειξε ότι η διεργασία με την εφαρμογή της μισής ποσότητας θρεπτικού (DT/2) ως πιο αποτελεσματική προτιμήσαμε να εφαρμόσουμε και στο πεδίο την μισή ποσότητα θρεπτικού DT. Επομένως εφαρμόστηκαν συνολικά 77 Kg συνολικά DT θρεπτικού ήτοι 0.73 g ανά Kg ρυπασμένης άμμου

- **Αρδευση:** Για τη διατήρηση της υγρασίας στο χώμα μεταξύ 12 έως 30%, κατασκευάστηκε διάταξη καταιονισμού (τεχνητή βροχή) (Εικόνα 12). Η Περιεκτικότητα σε νερό και ξηρή μάζα χώματος υπολογίστηκε σε επιπλέον 5% της ήδη περιεχόμενης υγρασίας του εδάφους για να έχουμε επιθυμητή τελική υγρασία 15%.



Εικόνα 12: Σύστημα τεχνητής βροχής που χρησιμοποιήθηκε

Ο απαιτούμενος όγκος νερού υπολογίστηκε σε:

5,3m³ για την περιοχή Α (88 m³).

και

0,6m³ για την περιοχή Β (9,6 m³).

Λαμβάνοντας υπόψη τη παροχή νερού την ημέρα δοκιμής της διάταξης καταιονισμού, υπολογίστηκε ότι η διαβροχή θα έπρεπε να διαρκεί 166min για την περιοχή Α και 20min για την περιοχή Β. Σε περίπτωση υψηλών θερμοκρασιών (άνω των 30°C) ο χρόνος αυτός θα έπρεπε να αυξηθεί σε 200min για την περιοχή Α και σε 25min για την περιοχή Β.

- **Παρακολούθηση Εξέλιξης:** Για την παρακολούθηση της εξέλιξης βιοαποδόμησης του ρύπου, καταρτίστηκε ένα πρόγραμμα δειγματοληψιών κάθε δεκαπέντε (15) ημέρες περίπου και για περίοδο 87 ημερών. Το πρόγραμμα ανέλαβε να υλοποιήσει το προσωπικό της 9^{ης} ΜΣΕΠ και για το λόγο αυτό οι εργασίες θα έπρεπε να πραγματοποιούνται εργάσιμες ημέρες. Στο προσωπικό της 9^{ης} ΜΣΕΠ παρουσιάστηκε η μεθοδολογία δειγματοληψίας (επιδόθηκαν επιπρόσθετα γραπτές οδηγίες), παρασχέθηκε ο απαραίτητος εξοπλισμός και αναλυτικό χρονοδιάγραμμα εργασιών. (Πίνακας 9).

Για την περιοχή «Α», στην οποία είχε γίνει προσθήκη θρεπτικών και εφαρμόστηκε πρόγραμμα άρδευσης και αερισμού, δημιουργήθηκε ένα δίκτυο έξι (6) σημείων δειγματοληψίας ομοιόμορφα κατανεμημένων και σε απόσταση τουλάχιστον 1m από τα όρια της περιοχής.

Για την περιοχή «Β», στην οποία δεν είχε γίνει προσθήκη θρεπτικών αλλά εφαρμόστηκε πρόγραμμα αερισμού και άρδευσης, καθορίστηκαν δύο (2) σημεία δειγματοληψίας.

Στην περιοχή «Γ» πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία μόνο την 87^η ημέρα, από δύο (2) σημεία.

ΗΜΕΡΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ			Δειγματοληψία	ΦΡΕΖΑΡΙΣΜΑ	ΠΟΤΙΣΜΑ
	ΠΑ	8/7/16			
1	Σ	9/7/16			
2	Κ	10/7/16			
3	Δ	11/7/16			
4	ΤΡ	12/7/16			
5	ΤΕ	13/7/16			
6	ΠΕ	14/7/16			
7	ΠΑ	15/7/16			
8	Σ	16/7/16			
9	Κ	17/7/16			
10	Δ	18/7/16			
11	ΤΡ	19/7/16			
12	ΤΕ	20/7/16			
13	ΠΕ	21/7/16			
14	ΠΑ	22/7/16			
15	Σ	23/7/16			
16	Κ	24/7/16			
17	Δ	25/7/16			
18	ΤΡ	26/7/16			
19	ΤΕ	27/7/16			
20	ΠΕ	28/7/16			
21	ΠΑ	29/7/16			
22	Σ	30/7/16			
23	Κ	31/7/16			
24	Δ	1/8/16			
25	ΤΡ	2/8/16			
26	ΤΕ	3/8/16			
27	ΠΕ	4/8/16			
28	ΠΑ	5/8/16			
ΗΜΕΡΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ			Δειγματοληψία	ΦΡΕΖΑΡΙΣΜΑ	ΠΟΤΙΣΜΑ
29	Σ	6/8/16			
30	Κ	7/8/16			
31	Δ	8/8/16			
32	ΤΡ	9/8/16			
33	ΤΕ	10/8/16			
34	ΠΕ	11/8/16			
35	ΠΑ	12/8/16			
36	Σ	13/8/16			
37	Κ	14/8/16			
38	Δ	15/8/16			
39	ΤΡ	16/8/16			
40	ΤΕ	17/8/16			
41	ΠΕ	18/8/16			
42	ΠΑ	19/8/16			
43	Σ	20/8/16			
44	Κ	21/8/16			
45	Δ	22/8/16			
46	ΤΡ	23/8/16			
47	ΤΕ	24/8/16			
48	ΠΕ	25/8/16			
49	ΠΑ	26/8/16			
50	Σ	27/8/16			
51	Κ	28/8/16			
52	Δ	29/8/16			
53	ΤΡ	30/8/16			
54	ΤΕ	31/8/16			
55	ΠΕ	1/9/16			
56	ΠΑ	2/9/16			
57	Σ	3/9/16			
ΗΜΕΡΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ			Δειγματοληψία	ΦΡΕΖΑΡΙΣΜΑ	ΠΟΤΙΣΜΑ
58	Κ	4/9/16			
59	Δ	5/9/16			
60	ΤΡ	6/9/16			
61	ΤΕ	7/9/16			
62	ΠΕ	8/9/16			
63	ΠΑ	9/9/16			
64	Σ	10/9/16			
65	Κ	11/9/16			
66	Δ	12/9/16			
67	ΤΡ	13/9/16			
68	ΤΕ	14/9/16			
69	ΠΕ	15/9/16			
70	ΠΑ	16/9/16			
71	Σ	17/9/16			
72	Κ	18/9/16			
73	Δ	19/9/16			
74	ΤΡ	20/9/16			
75	ΤΕ	21/9/16			
76	ΠΕ	22/9/16			
77	ΠΑ	23/9/16			
78	Σ	24/9/16			
79	Κ	25/9/16			
80	Δ	26/9/16			
81	ΤΡ	27/9/16			
82	ΤΕ	28/9/16			
83	ΠΕ	29/9/16			
84	ΠΑ	30/9/16			
85	Σ	1/10/16			
86	Κ	2/10/16			
87	Δ	3/10/16			

Πίνακας 9: Χρονοδιάγραμμα εργασιών

Τα δείγματα από κάθε περιοχή αναμειγνύονταν και στη συνέχεια μέρος του χώματος τοποθετούνταν σε γυάλινο δειγματολήπτη (βάζο) (Εικόνα 13). Στους δειγματολήπτες τοποθετούνταν σήμανση της περιοχής δειγματοληψίας και της ημερομηνίας δειγματοληψίας, τυλίγονταν με διαφανή μεμβράνη και τοποθετούνταν εντός ισοθερμικών συσκευασιών με παγοκύστες προς αποστολή στο Πολυτεχνείο Κρήτης.



Εικόνα 13: Γυάλινοι δειγματολήπτες που χρησιμοποιήθηκαν

5. ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ

Τα δείγματα που απεστάλησαν από την 9^η ΜΣΕΠ, αναλύθηκαν στο Εργαστήριο Βιοχημικής Μηχανικής & Περιβαλλοντικής Βιοτεχνολογίας της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος και στο Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης, με σκοπό την εξέταση της αποτελεσματικότητας της βιοαποδόμησης του ρύπου.

5.1 Περίληψη της Μεθόδου

Η εξέταση βασίστηκε στο τροποποιημένο πρωτόκολλο της EPA (40 Code of Federal Regulations, Part 300, Appendix C) [18]. Το πρωτόκολλο αυτό σχεδιάστηκε για τον καθορισμό της ικανότητας ενός προϊόντος να βιοαποδομήσει το πετρέλαιο, ποσοτικοποιώντας τις αλλαγές στη σύνθεση του πετρελαίου που οφείλονται στη βιοαποδόμηση. Το πρωτόκολλο εξετάζει τη μικροβιακή δραστηριότητα και ποσοτικοποιεί την απομάκρυνση των κορεσμένων υδρογονανθράκων καθώς και των πολυαρωματικών υδρογονανθράκων γνωστοί ως PAHs.

Για να ολοκληρωθεί το πρωτόκολλο δοκιμής απαραίτητη είναι η κανονικοποίηση των διαφόρων αναλυτών του πετρελαίου σε έναν μη βιοδιασπώμενο δείκτη, όπως C2- ή C3-φθενανθρένιο, C2-χρυσένιο, ή χοπάνιο. Η μέθοδος δοκιμής στοχεύει στα κανονικά αλκάνια τα οποία μπορούν να διασπαστούν σχετικά εύκολα και στα ανθεκτικότερα και τοξικά PAHs. Η κανονικοποίηση του σε C2- ή C3-φθενανθρένιο, C2-χρυσένιο, ή C30 17α(H), 21β (H)-χοπάνιο γίνεται σε μία βάση βάρους πετρελαίου δηλαδή ng δείκτη/mg πετρελαίου ή ng αναλύτη στόχου/mg πετρελαίου. Η αναλυτική τεχνική χρησιμοποιεί αέριο χρωματογράφο/φασματόμετρο μάζας υψηλής ανάλυσης (GC/MS) λόγω του υψηλού βαθμού χημικού διαχωρισμού και φασματικής ανάλυσης. Για τις ποσοτικές αναλύσεις το όργανο χρησιμοποιείται σε λειτουργία Selective Ion Monitoring (SIM) Με ρυθμό ανίχνευσης μεγαλύτερο από 1.5 ανιχνεύσεις το δευτερόλεπτο προκειμένου να μεγιστοποιηθεί το εύρος της γραμμικής ποσοτικοποίησης και φυσικά η ακρίβεια του οργάνου. Η προετοιμασία των δειγμάτων δεν αποκλείει την ανάλυση επιλεγμένων δειγμάτων από το GC/MS σε λειτουργία Full Scanning ώστε να αξιολογηθούν ποσοτικά οι αλλαγές στη σύσταση του πετρελαίου που δεν ελήφθησαν από την προσέγγιση σε λειτουργία SIM.

Επιπρόσθετα εκτελείται και μικροβιολογική ανάλυση, πέρα από τη χημική που αναφέρθηκε παραπάνω. Σκοπός της είναι ο έλεγχος και η παρακολούθηση της

βιωσιμότητας των υπό μελέτη μικροβιακών πληθυσμών. Σε αυτή τη διαδικασία, οι μικροβιακές απαριθμήσεις των μικροοργανισμών που λειτουργούν ως βιοαποδομητές υδρογονανθράκων, εκτελούνται σε κάθε δειγματοληψία με την χρήση microtiter και τον προσδιορισμό του Most Probable Number (MPN) ενώ παράλληλα γίνεται καταγραφή των μικροβιακών πληθυσμών σε τρυβλία [18].

5.2 Μικροβιολογικές Αναλύσεις

Μικροβιολογικές αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν προκειμένου να καθοριστεί ο βαθμός στον οποίο οι μικροοργανισμοί είναι ενεργοί υπό τις δεδομένες συνθήκες, καθώς και να εκτιμηθεί ο πληθυσμός τους. Για τους λόγους αυτούς έγιναν δύο ειδών μικροβιακές αναλύσεις, που περιλαμβάνουν την μέθοδο MPN με βάση τις οδηγίες της USEPA και μία τυπική καταμέτρηση των μικροβιακών πληθυσμών σε τρυβλία, σε μονάδες CFU (Colony Forming Units).

5.2.1 Μέθοδος MPN (Most Probable Number)

Προκειμένου να γίνει έλεγχος της βιωσιμότητας των υπό μελέτη μικροβιακών πληθυσμών στα δείγματα χώματος, εκτελούνται μικροβιακές απαριθμήσεις των βιοαποδομητών υδρογονανθράκων σε κάθε δειγματοληψία, με την χρήση ενός MPN microtiter plate προσδιορισμού. Η δοκιμή αυτή στηρίζεται στη απόκριση ανάπτυξης των μικροοργανισμών, που αποτελεί ένδειξη ενισχυμένης δραστηριότητας τους, συγκρινόμενη με έναν έλεγχο (μάρτυρα) «καμίας προσθήκης».

5.2.1.1 Προετοιμασία Θρεπτικού Μέσου- Bushnell Haas Broth

Το θρεπτικό μέσο Bushnell Haas χρησιμοποιείται για την αξιολόγηση της ικανότητας των μικροοργανισμών να αποδομούν τους υδρογονάνθρακες. Δεν περιέχει πηγή άνθρακα, και για αυτό το λόγο απαιτείται η προσθήκη μιας εναλλακτικής πηγής άνθρακα που στην περίπτωση μας είναι το diesel προδιαγραφής F-54, το οποίο προμηθευτήκαμε από την 9^η ΜΣΕΠ.

Η διαδικασία παρασκευής του περιλαμβάνει την ανάμειξη 3,27g της φόρμουλας της Sigma-Aldrich που είναι διαθέσιμη στο εργαστήριο, με ένα λίτρο απιονισμένου νερού σε αποστειρωμένη ογκομετρική φιάλη. Στη συνέχεια το μείγμα θερμαίνεται και ταυτόχρονα αναδεύεται ώστε να επιτευχθεί ομογενοποίησή του και κατόπιν τοποθετείται σε αποστειρωτικό κλίβανο για 15 λεπτά στους 121°C. Μετά την αποστείρωση αφήνεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ώστε να κρυώσει και

χρησιμοποιείται άμεσα ή αποθηκεύεται στο ψυγείο για μελλοντική χρήση. Το τελικό διάλυμα που παράγεται έχει την σύσταση που αναγράφεται στον Πίνακα 10.

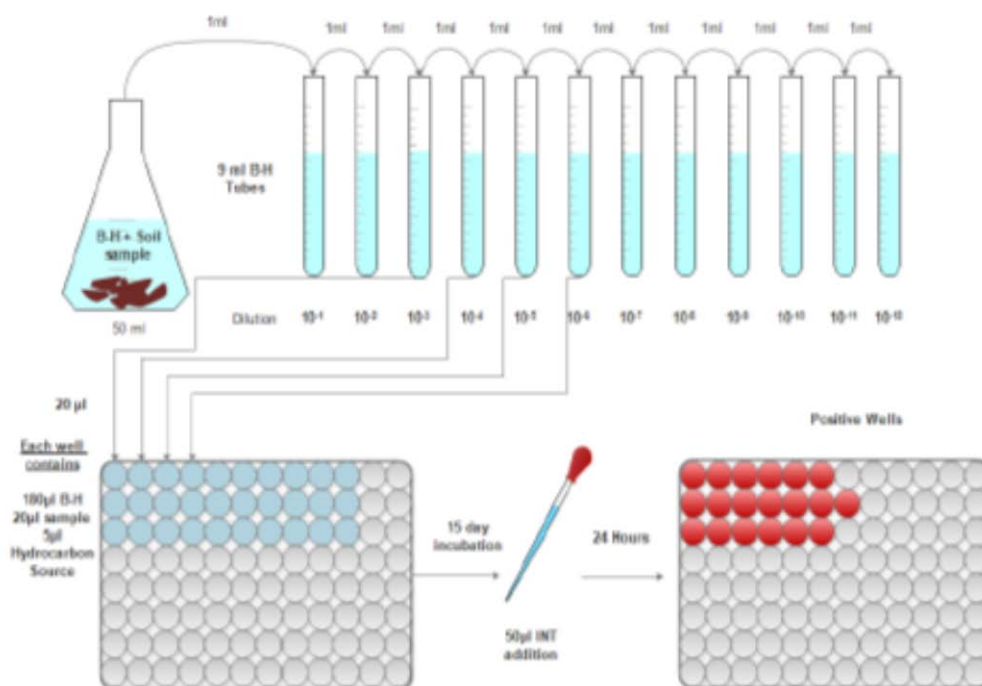
Συστατικό	Γραμμάρια ανά λίτρο
Φωσφορικό Κάλιο, Μονοβασικό	1
Φωσφορικό Κάλιο, Διβασικό	1
Νιτρική Αμμωνία	1
Θειικό μαγνήσιο, Επταένυδρο	0,2
Χλωριούχο ασβέστιο	0,02
Τριχλωριούχος Σίδηρος	0,05

Πίνακας 10: Σύσταση θρεπτικού μέσου Bushnell-Haas

5.2.1.2 Προετοιμασία Δείγματος και Αραιώσεις

Για την προετοιμασία του δείγματος, ζυγίζονται 5 γραμμάρια της ρυπασμένης άμμου από κάθε δείγμα και τοποθετούνται σε αποστειρωμένες ογκομετρικές φιάλες μαζί με 45 mL του διαλύματος Bushnell-Haas. Στην συνέχεια ακολουθεί ανάδευσή τους στα 150 rpm για 30 λεπτά.

Τα δείγματα μεταφέρονται στον απαγωγό, όπου 1 mL από κάθε δείγμα προστίθεται σε έναν αποστειρωμένο σωλήνα αραιώσης που περιέχει 9 mL αποστειρωμένου θρεπτικού μέσου Bushnell-Haas και προκύπτει ένα διάλυμα με αραιώση 1:10. Στη συνέχεια για κάθε δείγμα, εκτελούνται διαδοχικές αραιώσεις (με χρήση διαφορετικής αποστειρωμένης μύτης- tip), όπου 1 mL της προηγούμενης αραιώσης προστίθενται σε 9 mL καινούργιου αποστειρωμένου σωλήνα με θρεπτικό Bushnell-Haas, μέχρι την αραιώση 10^{-12} (Εικόνα 14).



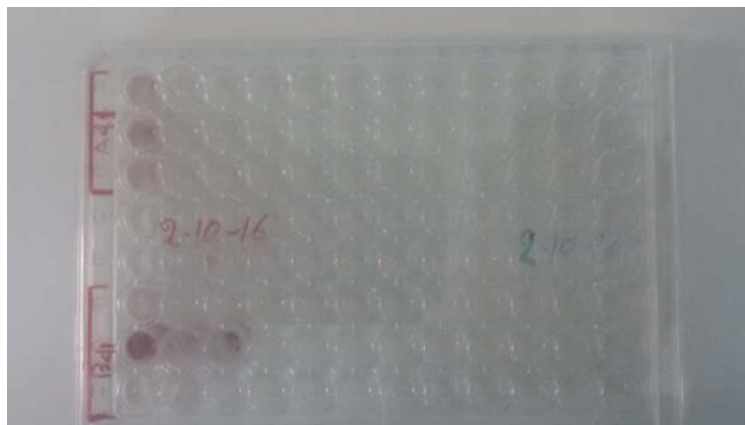
Εικόνα 14: Διαδικασία αραιώσεων και εμβολιασμού πηγαδιών

5.2.1.3 Εμβολιασμός των MPN Microtiter Well Plates

Αφού έχουν γίνει όλες οι επιθυμητές αραιώσεις ξεκινά η διαδικασία εμβολιασμού των αποστειρωμένων με UV ακτινοβολία MPN Microtiter plates. Η διαδικασία αυτή περιλαμβάνει τα ακόλουθα 3 στάδια:

- 180 µL Bashnell-Haas θρεπτικού προστίθενται σε κάθε πηγαδάκι
- 5 µL αποστειρωμένου diesel προστίθενται σε κάθε πηγαδάκι
- 20 µL δείγματος από την επιθυμητή αραιώση προστίθενται πηγαίνοντας σε πιο μικρές αραιώσεις από τα αριστερά προς τα δεξιά. Οι δύο τελευταίες στήλες δεν συμπληρώνονται καθώς αποτελούν τα πηγάδια μάρτυρες. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται 3 φορές για κάθε αραιώση.

Μετά τον εμβολιασμό τα MPN plates τοποθετούνται σε επωαστικό θάλαμο που διατηρεί σταθερή θερμοκρασία των 20°C για 15 ημέρες. Με το πέρας των 15 ημερών προστίθενται στα πηγαδάκια 50 µL φιλτραρισμένης και αποστειρωμένης βαφής p-iodonitrotetrazolium violet dye (INT 3,5 g/L). Η χρώση των θετικών πηγαδιών, που φέρουν κόκκινο ή μωβ χρώμα είναι σχετικά άμεση, οπότε και γίνεται η καταμέτρηση τους (Εικόνες 14 και 15). Τα στοιχεία για το πόσες αραιώσεις πραγματοποιήθηκαν και ποια πηγάδια εμφάνισαν θετικά αποτελέσματα εισάγονται σε ειδικό πρόγραμμα της USEPA, το MPN Calculator για τον τελικό υπολογισμό του αριθμού MPN για κάθε δείγμα.



Εικόνα 15: MPN microtiter plate για τα δείγματα A41 και B41

5.2.2 Απαρίθμηση Μικροβιακού Πληθυσμού σε Τρυβλία Petri

Η μέθοδος στηρίζεται στο γεγονός ότι οι μικροοργανισμοί υπό κατάλληλες συνθήκες και παρουσία θρεπτικών συστατικών, αναπτύσσονται και σχηματίζουν ορατές στο γυμνό μάτι αποικίες (σε τρυβλία Petri), οι οποίες ονομάζονται Colony Forming Units-CFU (Εικόνα 16)

5.2.2.1 Προετοιμασία Θρεπτικού Μέσου- Nutrient Agar

Το Nutrient Agar χρησιμοποιείται για την καλλιέργεια ενός ευρέος φάσματος μικροοργανισμών, και παρέχει τα απαραίτητα συστατικά για την ανάπτυξή τους.

Η παρασκευή του προβλέπει την ανάμειξη 28g της φόρμουλας της HiMedia Laboratories σε 1L απιονισμένο νερό για την παρασκευή του μίγματος. Στην συνέχεια ακολουθεί η ταυτόχρονη ανάδευση και θέρμανση του μίγματος με την βοήθεια μαγνητικού αναδευτήρα. Αφού γίνει ομογενοποίηση του μίγματος, η φιάλη τοποθετείται σε αποστειρωτικό κλίβανο στους 121°C για 15min.

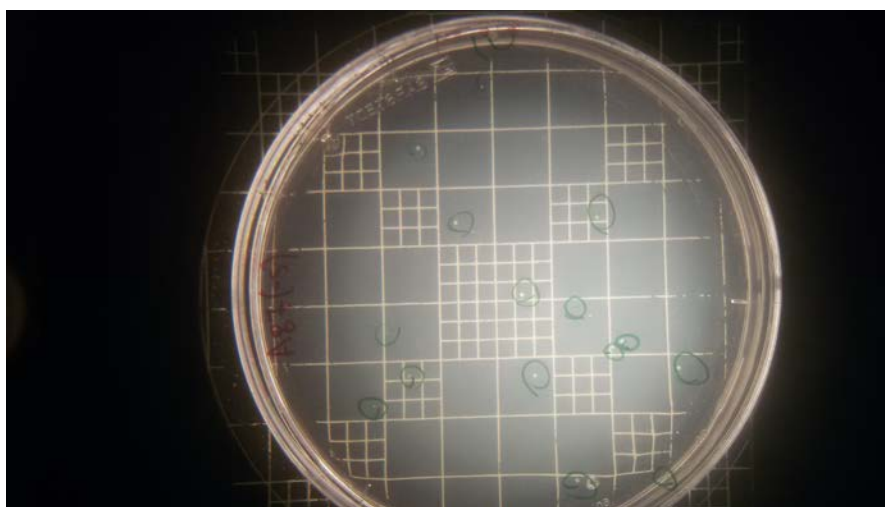
5.2.2.2 Προετοιμασία Τρυβλίων Petri

Τα τρυβλία που πρόκειται να χρησιμοποιηθούν για τις μικροβιολογικές καλλιέργειες αποστειρώνονται στον απαγωγό με την βοήθεια ακτινοβολίας UV. Το θρεπτικό υλικό (Nutrient Agar) αφού βγει από τον κλίβανο αποστείρωσης, απλώνεται ομοιόμορφα στη βάση των τρυβλίων. Στην συνέχεια τα τρυβλία αφήνονται μέσα στον απαγωγό ώστε να σταθεροποιηθεί το υλικό με την ψύξη του και τέλος σκεπάζονται και αποθηκεύονται ανάποδα στο ψυγείο προκειμένου η υγρασία να συσσωρευτεί στο πάνω μέρος και να μην επηρεάσει με οποιονδήποτε τρόπο το θρεπτικό υλικό.

5.2.2.3 Εμβολιασμός Τρυβλίων Petri

Η διαδικασία εμβολιασμού των τρυβλίων γίνεται παράλληλα με τον εμβολιασμό των πηγαδιών στην μέθοδο καθορισμού του MPN. Τα τρυβλία που έχουν αποθηκευτεί στο

ψυγείο αφήνονται στον απαγωγό ώστε να φτάσουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος πριν την έναρξη της διαδικασίας. Από τις αραιώσεις του δείγματος που έχουν ήδη παρασκευαστεί, απλώνονται προσεκτικά 100 μL του δείγματος στην επιφάνεια του στερεοποιημένου θρεπτικού υλικού στη βάση του τρυβλίου. Η διαδικασία αυτή πραγματοποιείται δύο φορές για κάθε αραιώση. Με τεχνικές αποστείρωσης επαναλαμβάνεται ο εμβολιασμός και για τα υπόλοιπα δείγματα. Στην συνέχεια τα τρυβλία τοποθετούνται σε θάλαμο επώασης σε θερμοκρασία 20°C για μία εβδομάδα. Με το τέλος της εβδομάδας είναι δυνατή η καταμέτρηση των αποικιών που έχουν σχηματιστεί. Στην Εικόνα 16 αποτυπώνεται η καταμέτρηση των μικροβιακών αποικιών σε τρυβλίο Petri.



Εικόνα 16: Αποικίες μικροοργανισμών σε τρυβλίο Petri

5.3 Χημικές Αναλύσεις

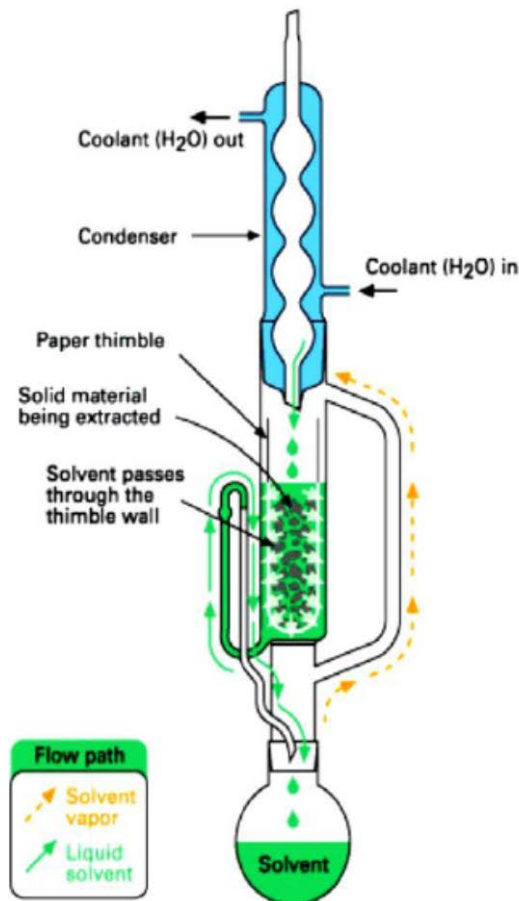
Η αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας βιοαποδόμησης των πετρελαιοειδών δεν θα ήταν δυνατή χωρίς την ποσοτικοποίηση της μεταβολής της συγκέντρωσης των διαφόρων συστατικών του πετρελαίου. Η τελική αναγνώριση και ποσοτικοποίησή τους πραγματοποιείται στον αέριο χρωματογράφο-φασματογράφο μάζας (Gas Chromatography–Mass Spectrometry GC/MS), αφού όμως προηγηθεί μια επεξεργασία του πετρελαίου με μια σειρά διαδικασιών που αναλύονται παρακάτω.

5.3.1 Εκχύλιση Δειγμάτων σε Συσκευή Soxhlet

Δεδομένου ότι το πετρέλαιο βρίσκεται προσκολλημένο στην επιφάνεια του χρώματος των διαφόρων δειγμάτων απαραίτητο βήμα

αποτελεί ο διαχωρισμός του για περεταίρω επεξεργασία. Η εκχύλιση αποτελεί μια από τις πιο συχνά χρησιμοποιούμενες μεθόδους διαχωρισμού και στην συγκεκριμένη περίπτωση χρησιμοποιήθηκε η συσκευή Soxhlet. Χρησιμοποιείται κυρίως όταν η ουσία

προς εξαγωγή (πετρέλαιο) έχει πολύ μικρή διαλυτότητα προς έναν διαλύτη ενώ η ακαθαρσία (χώμα - άμμος) είναι αδιάλυτη προς αυτόν. Η λειτουργία της είναι απλή και βασίζεται στην ανακυκλοφορία του διαλύτη (διχλωρομεθάνιο ή χλωροφόρμιο) στην συσκευή μέσω της ατμοποίησης του αρχικά από τον βραστήρα, και συμπύκνωσης των ατμών στην στήλη ψύξης. Η δομή μιας τυπικής συσκευής Soxhlet εμφανίζεται στην Εικόνα 17.



Εικόνα 17: Συσκευή Soxhlet

Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε αποτελείται από τέσσερις συσκευές Soxhlet για ταυτόχρονη επεξεργασία δειγμάτων (Εικόνα 18).



Εικόνα 18: Διάταξη από 4 συσκευές Soxhlet για ταυτόχρονη επεξεργασία δειγμάτων

5.3.2 Προετοιμασία του Δείγματος και Εκχύλιση

Το δείγμα (10g) χόματος που θα τοποθετηθεί στην συσκευή πρέπει να είναι απαλλαγμένο από υγρασία. Για την ξήρανση του χρησιμοποιείται ενεργοποιημένο άνυδρο θειικό νάτριο (Na_2SO_4), που προκύπτει από την τοποθέτηση του σε κλίβανο στους 400°C για 4 ώρες.

Στην συνέχεια τοποθετούνται 200 μL διαλύματος ανάκτησης υποκατάστατου (Surrogate Recovery Standard) που προετοιμάζεται αναμειγνύοντας 2000 ppm από d10-anthracene και 2000 ppm από 5 α -androstane σε μια ογκομετρική φιάλη των 5 mL και προστίθεται DCM μέχρι την χαραγή για να παραχθεί ένα αποθεματικό διάλυμα 400 ppm. Οι αλειφατικές ενώσεις θα πρέπει να διορθωθούν για ποσοστιαία ανάκτηση με το 5 α -androstane surrogate και οι αρωματικές ενώσεις με το d10-phenanthrene surrogate μετά την ανάλυση στο GC/MS. Έπειτα από εκτενή ανάμιξη το μίγμα τοποθετείται σε ηθμό (Thimble) και καλύπτεται με υαλοβάμβακα. Το δείγμα είναι έτοιμο για εισαγωγή στον εκχυλιστήρα Soxhlet.

Στην συνέχεια τοποθετούνται στις σφαιρικές φιάλες της συσκευής περίπου 10 σφαιρίδια βρασμού (Boiling Balls) για ομαλή διάχυση της θερμότητας μαζί με 300 mL διχλωρομεθάνιο (DCM) από απόσταξη που αποτελεί το μέσο διάλυσης. Η φιάλη τοποθετείται επάνω στη συσκευή θέρμανσης και σε αυτή προσαρμόζονται ο εκχυλιστήρας Soxhlet που περιέχει το δείγμα και τέλος ο συμπυκνωτής ώστε να ολοκληρωθεί το κύκλωμα. Τέλος έχοντας συνδέσει όλα τα μέρη ξεκινά η θέρμανση της

φιάλης και η κυκλοφορία νερού στο ψυκτήρα. Η διαδικασία της εκχύλισης κρατά κατά μέσο όρο 24 ώρες. Με την ολοκλήρωση της το εκχύλισμα αφήνεται να κρυώσει και τοποθετείται σε περιστροφικό μηχάνημα εξάτμισης (Rotary Evaporator) όπου εξατμίζεται ο διαλύτης. Το πετρέλαιο που έχει απομείνει μετά την εξάτμιση μεταφέρεται με χρήση πιπέτας και μικρής ποσότητας DCM σε προζυγισμένα φιαλίδια των 4ml τα οποία στην συνέχεια τοποθετούνται σε ξηραντήρα κενού για 24 περίπου ώρες ανάλογα με την ποσότητα DCM που χρησιμοποιήθηκε για την μεταφορά. Τέλος τα φιαλίδια ζυγίζονται μαζί με το περιεχόμενο ώστε να προσδιοριστεί το βάρος του πετρελαίου που ανακτήθηκε.

5.3.3 Εκχύλιση Στερεάς Φάσης (Solid Phase Extraction-SPE)-Κλασματοποίηση Πετρελαίου

Η εκχύλιση στερεάς φάσης αποτελεί μία γρήγορη και αποτελεσματική τεχνική για τον διαχωρισμό του κορεσμένου και αρωματικού κλάσματος του πετρελαίου. Αποτελεί το προκαταρκτικό στάδιο πριν την τελική ανάλυση του δείγματος στον αέριο χρωματογράφο-φασματογράφο μάζας. Η SPE είναι κατά πολύ αποτελεσματικότερη τεχνική από αυτή της εκχύλισης υγρού/υγρού καθώς επιτυγχάνονται εύκολα ποσοτικοί διαχωρισμοί, είναι ταχύτατη και μπορεί εύκολα να αυτοματοποιηθεί. Μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για στερεά δείγματα τα οποία προηγουμένως έχουν υποστεί εκχύλιση με κατάλληλο διαλύτη. Με την χρήση της επιλύονται πολλά προβλήματα, όπως ο ατελής διαχωρισμός φάσεων, η χρήση ακριβού και εύθραυστου εξοπλισμού όπως διαχωριστικές χοάνες και κυρίως η χρήση μεγάλων ποσοτήτων δαπανηρών και εύφλεκτων ή/και τοξικών οργανικών διαλυτών. Μία τυπική διάταξη της SPE φαίνεται στην Εικόνα 19.



Εικόνα 19: Διάταξη εκχύλισης στερεάς φάσης (SPE)

Στην πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε, για τον διαχωρισμό του κορεσμένου κλάσματος χρησιμοποιήθηκε ως διαλύτης το εξάνιο και για το αρωματικό κλάσμα το

διχλωρομεθάνιο (DCM). Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε περιλαμβάνει 12 θέσεις για τις στήλες διαχωρισμού, οι οποίες μπορούν να στεγανοποιηθούν ανεξάρτητα. Η ροή του διαλύτη μέσα από αυτές πραγματοποιείται μέσω της βαρύτητας, εκτός από ορισμένες περιπτώσεις όπου η εφαρμογή κενού είναι αναγκαία.

5.3.3.1 Προετοιμασία Δείγματος-Διαδικασία SPE

Πριν την έναρξη της εκχύλισης στερεάς φάσης ζυγίζονται και μεταφέρονται 5-10 mg πετρελαίου από το δείγμα που έχει προέλθει στην εκχύλιση με τη συσκευή Soxhlet σε προζυγισμένα φιαλίδια των 4 ml όπου και διαλύεται με 1 ml εξανίου. Μετά την συναρμολόγηση της συσκευής και εισαγωγής των καινούργιων φιαλιδίων και στηλών (Varian Bond Elut TPH, agilent) πραγματοποιείται έκπλυσή τους (Preconditioning) με 2ml εξανίου. Αφού όλο το εξάνιο έχει περάσει στο προσροφητικό υλικό της στήλης, τοποθετείται το δείγμα. Με το που περάσει όλο το δείγμα στην στήλη, τοποθετούνται σταδιακά άλλα 4 ml εξανίου (2 δόσεις των 2ml) για την ανάκτηση του πρώτου κλάσματος που αντιστοιχεί στους κορεσμένους υδρογονάνθρακες (F1). Η διαδικασία συνεχίζεται (στα ίδια φιαλίδια) για το δεύτερο κλάσμα των αρωματικών (F2) που προκύπτει με την χρήση 4 ml DCM (2 δόσεις των 2ml). Με την ολοκλήρωση της διαδικασίας αυτής τα φιαλίδια που τώρα περιέχουν και τα δύο κλάσματα (F1+F2) του πετρελαίου τοποθετούνται για ξήρανση σε ρεύμα αζώτου.

Τέλος το περιεχόμενο των φιαλιδίων με τα δύο κλάσματα μεταφέρονται για τελευταία φορά, με χρήση του αντίστοιχου διαλύτη που χρησιμοποιήθηκε για των διαχωρισμό τους C6: DCM (9:1), σε προζυγισμένα φιαλίδια των 2 ml που είναι κατάλληλα για εισαγωγή και ανάλυση στη συσκευή GC/MS. Τα δείγματα τοποθετούνται σε ξηραντήρα κενού προκειμένου να εξατμιστεί ο διαλύτης που χρησιμοποιήθηκε για την μεταφορά και ζυγίζονται ξανά μετά το πέρας 24 ωρών.

5.3.4 Ανάλυση GC/MS

Τελευταίο στάδιο των χημικών αναλύσεων που αποσκοπούν στην τεκμηρίωση και αξιολόγηση του βαθμού αποδόμησης του πετρελαίου αποτελεί η εισαγωγή του δείγματος στον αέριο χρωματογράφο/φασματόμετρο μάζας GC/MS (Εικόνα 20). Συγκεκριμένα ο αέριος χρωματογράφος (GC) χρησιμοποιείται για τον διαχωρισμό των διαφόρων συστατικών του δείγματος ενώ το φασματόμετρο μάζας (MS) για την ταυτοποίηση και ποσοτικοποίηση των συστατικών αυτών. Η χρήση του GC/MS έχει αποδειχθεί ιδιαίτερα χρήσιμη στην χημική ανάλυση πετρελαιοειδών λόγω του μεγάλου αριθμού συστατικών που αυτά περιέχουν.



Εικόνα 20: Αέριος χρωματογράφος/φασματοόμετρο μάζας (GC/MS)

5.3.4.1 Προετοιμασία Δειγμάτων-Διαδικασία Ανάλυσης GC/MS

Έχοντας παραλάβει τα δείγματα που περιέχουν συνδυαστικά τα κλάσματα των κορεσμένων (F1) και αρωματικών (F2) είναι απαραίτητη η εισαγωγή ενός εσωτερικού πρότυπου (Internal Standard) διαλύματος τεσσάρων δευτεριωμένων ενώσεων. Προκειμένου να εξαχθούν ικανοποιητικές πληροφορίες για την αποδόμηση των συστατικών αυτών, τα δείγματα ποσοτικοποιούνται με την τεχνική του εσωτερικού προτύπου για το αλειφατικό και αρωματικό κλάσμα. Το εσωτερικό αυτό πρότυπο διάλυμα αποτελείται από: naphthalene-d₈, phenanthrene-d₁₀, crysene-d₁₂ και perylene-d₁₂. Επιπλέον για να διασφαλιστεί το γεγονός ότι η πτώση στους αναλυτές στόχους οφείλεται σε βιοαποδόμηση παρά από άλλες διεργασίες, είναι απαραίτητη η κανονικοποίηση των συγκεντρώσεων με την χρήση εσωτερικών δεικτών “Conserved Internal Marker”. Εσωτερικοί δείκτες που έχουν βρεθεί χρήσιμοι για την ποσοτικοποίηση είναι C₂- ή C₃-φθενανθρένιο, C₂-χρυσένιο και C₃₀17α(H),21β(H)-χοπάνιο. Τα δευτεριωμένα εσωτερικά πρότυπα χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό του σχετικού συντελεστή απόκρισης (Relative Response Factor-RRF). Στην παρούσα εργασία ως εσωτερικός δείκτης για την ποσοτικοποίηση χρησιμοποιήθηκε το C₃₀17α(H),21β(H)-χοπάνιο.

Η διαδικασία ανάλυσης του δείγματος στο GC/MS διεξάγεται ακολουθώντας την εξής διαδικασία:

1. Στα φιαλίδια που περιέχονται συνδυαστικά τα F1- κορεσμένα και F2-αρωματικά κλάσματα προστίθενται 1 mL C₆: DCM (9:1).

2. Σε αυτά τα διαλύματα στην συνέχεια προστίθενται 5 μl από το διάλυμα 200 ppm των εσωτερικών προτύπων, ώστε η τελική συγκέντρωση τους να είναι 1 ppm. Το δείγμα είναι έτοιμο για ένεση στην συσκευή GC.

3. Ένα τυφλό δείγμα και καθημερινά πρότυπα αναλύονται πριν την ανάλυση των άγνωστων δειγμάτων για έλεγχο της απόδοσης του οργάνου.

4. Τα στοιχεία του δείγματος (όνομα, ποσότητα κ.λ.π.) εισάγονται στο πρόγραμμα του αέριου χρωματογράφου.

5. Στην συνέχεια το MS βαθμονομείται με βάση μια τροποποιημένη εκδοχή της μεθόδου της EPA 8270. Συγκεκριμένα οι συγκεντρώσεις των εσωτερικών προτύπων είναι 1 ppm αντί 40 ppm. Δημιουργείται μία καμπύλη βαθμονόμησης πέντε σημείων για κάθε συστατικό πριν την ανάλυση των δειγμάτων μεταξύ 1 ppb με 20 ppm. Η βαθμονόμηση των 5 σημείων πρέπει να διεξαχθεί σε πρότυπο δείγμα προκειμένου να προσδιοριστούν τα RRFs κάθε αναλύτη (Πίνακας 11) [8]. Το πρότυπο μείγμα (εκτός του βιοδείκτη) για την καμπύλη βαθμονόμησης αποκτήθηκε από την Absolute Standards, Inc. Οι βιοδείκτες C3017β(H),21α(H)-hopane και C3017α(H),21β(H)-hopane που χρησιμοποιήθηκαν αποκτήθηκαν από την Chiron.

Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε σε χρωματογράφο/φασματομέτρο μάζας GC/MS Agilent HP 7890/5975C GC-MS με στήλη Agilent HP-5 5% phenyl methyl siloxane (30m x 250μm x 0.25μm) σε λειτουργία SIM. Τα δείγματα (1μL) εγχύθηκαν μέσω ενός split-splitless injector από έναν αυτόματο δειγματολήπτη Agilent 7693A Automatic Liquid Sampler.

Εσωτερικό Πρότυπο	d ₈ -naphthalene	d ₁₀ -anthracene	d ₁₂ -chrysene	d ₁₂ -perylene
Αλκάνια	nC10-nC15	nC16-nC23	nC24-nC29	nC30-nC35
		Pristane		C3017 _β (H),21 _α (H)-hopane
		Phytane		
		5 _α -androstande		
Αρωματικές Ενώσεις	Naphthalene	Dibenzothiophene	Fluoranthene	Benzo(b)fluoranthene
		Fluorene	Pyrene	Benzo(k)fluoranthene
		Anthracene	Chrysene	Benzo(e)pyrene
		Phenanthrene		Benzo(a)pyrene
				Perylene
				Indeno(g,h,i)pyrene
				Dibenzo(a,h)anthracene
				Benzo(1,2,3-cd)perylene

Πίνακας 11: Ταξινόμηση αναλυτών σύμφωνα με το αντίστοιχο εσωτερικό πρότυπο που χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό των συντελεστών απόκρισης

6. Για κάθε συστατικό υπολογίζονται οι σχετικοί συντελεστές απόκρισης σε σχέση με το αντίστοιχο δευτεριωμένο συστατικό σύμφωνα με την εξίσωση:

$$RF = \frac{A_x * C_{is}}{C_x * A_{is}}$$

Όπου :

RF = Σχετικός συντελεστής απόκρισης.

A_x = Το εμβαδόν της κορυφής του χαρακτηριστικού ιόντος για το συστατικό που μετράται (αναλύτη).

A_{is} = Το εμβαδόν της κορυφής του χαρακτηριστικού ιόντος για το συγκεκριμένο εσωτερικό πρότυπο

C_x = Συγκέντρωση του συστατικού που μετρείται (ng/μL)

C_{is} = Συγκέντρωση του συγκεκριμένου εσωτερικού προτύπου (είναι σταθερή για την καμπύλη βαθμονόμησης και ίση με 1 ng/μL)

7. Αναγνωρίζεται ο κάθε αναλύτης, βασιζόμενοι στο πρωτεύον χαρακτηριστικό ιόν (Πίνακας 12).

Συστατικό	Ιόν
n-alkanes (C ₁₀ -C ₃₅)	85
Pristane	85
Phytane	85
Naphthalene	128
C1-naphthalenes	142
C2-naphthalenes	156
C3-naphthalenes	170
C4-naphthalenes	184
Fluorene	166
C1-fluorenes	180
C2-fluorenes	194
C3-fluorenes	208
Dibenzothiophenes	184
C1-dibenzothiophenes	198
C2-dibenzothiophenes	212
C3-dibenzothiophenes	226
Anthracene	178
Phenanthrene	178
C1-phenanthrenes	192
C2-phenanthrenes	206
C3-phenanthrenes	220
Fluoranthene/pyrene	202
C1-pyrenes	216
C2-pyrenes	230
Chrysene	228
C1-chrysenes	242
C2-chrysenes	256
Hopanes (177 family)	177
Hopanes (191 family)	191
Steranes (217 family)	217
Benzo(b)fluoranthene	252
Benzo(k)fluoranthene	252
Benzo(e)pyrene	252
Benzo(a)pyrene	252
Perylene	252
Ideno(g,h,i)pyrene	276
Dibenzo(a,h)anthracene	278
Benzo(1,2,3-cd)perylene	276
d ₈ -naphthalene	136
d ₁₀ -anthracene	188
d ₁₀ -phenanthrene	188
d ₁₂ -chrysene	240
d ₁₂ -perylene	264
α-androstane	260

Πίνακας 12: Προτεύοντα ιόντα για τον κάθε αναλύτη στόχο κατά την ανάλυση στο GC/MS

8. Ποσοτικοποιείται ο κάθε αναλύτης χρησιμοποιώντας το εσωτερικό πρότυπο . Το εσωτερικό πρότυπο πρέπει να είναι αυτό που έχει χρόνο έκλουσης κοντά στον δοσμένο αναλύτη.

Το ποσοστό απομάκρυνσης όλων των αναλυτών, υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\% \text{ Depletion} = \frac{[A_0/H_0 - A_s/H_s]}{A_0/H_0} * 100\%$$

όπου A_s η συγκέντρωση του αναλύτη στόχου στο δείγμα, A_0 η συγκέντρωση του αναλύτη στόχου στο αρχικό δείγμα, H_s η συγκέντρωση του $C_{30}17\alpha(H),21\beta(H)$ -χοπανίου στο δείγμα και H_0 η συγκέντρωση του $C_{30}17\alpha(H),21\beta(H)$ -χοπανίου αναλύτη στο αρχικό δείγμα [19].

5.3.5 Κινητική Βιοαποδόμησης

Ο ρυθμός βιοαποδόμησης των υδρογονανθράκων εξαρτάται από την συγκέντρωση της βιομάζας (μικροβιακή ανάπτυξη) και τον ειδικό ρυθμό αποδόμησης. Για το λόγο αυτό είναι σημαντικό να ελεγχθεί εάν η αυξημένη αποδόμηση ενός συγκεκριμένου συστατικού του υδρογονάνθρακα οφείλεται στην αύξηση της βιομάζας ή στην αύξηση του ειδικού ρυθμού αποδόμησης, που καταδεικνύει ένα διαφορετικό μεταβολικό μονοπάτι [20]. Προς αυτήν την κατεύθυνση εξετάζεται η κινητική αποδόμησης επιλεγμένων αντιπροσωπευτικών συστατικών (C_{15} , C_{20} , C_{25} , C_{30} , Pristane, Phytane, Pristane, Phytane, Fluorene, Dibenzothiothene, Phenanthrene, Chrysene) από τα *n*-αλκάνια και τους πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες (PAHs).

Σε βιοαντιδραστήρα διαλείποντος έργου ο ρυθμός ανάπτυξης βιομάζας r_x (cells/g χόματος h) δίνεται από την σχέση:

$$r_x = \frac{dX}{dt} = \mu X$$

Όπου X η συγκέντρωση της βιομάζας (cells/g χόματος) και μ (h^{-1}) ο ειδικός ρυθμός ανάπτυξης. Ο μέσος ειδικός ρυθμός ανάπτυξης μπορεί να υπολογιστεί ως η κλίση της καμπύλης της συνάρτησης $\ln(X)$ με το χρόνο.

Κατ' αντιστοιχία, ο ειδικός ρυθμός κατανάλωσης υποστρώματος (ειδικού ρυθμού αποδόμησης) q_s (ng/cells h), δίνεται από τη σχέση:

$$r_s = \frac{dS}{dt} = -q_s * X$$

όπου το υπόστρωμα S (ng συστατικού /g χόματος).

Η εκτίμηση του ειδικού βαθμού κατανάλωσης υποστρώματος (υδρογονάνθρακα), μπορεί να γίνει αξιόπιστα με την ολοκλήρωση της παραπάνω εξίσωσης [21]:

$$S_t - S_0 = -\overline{q_s} \int_0^t X dt$$

Η μέση τιμή του ειδικού ρυθμού αποδόμησης $\overline{q_s}$, μπορεί να προσδιοριστεί με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων από την κλίση της ευθείας του γραφήματος του υποστρώματος S_i συναρτήσει του ολοκληρώματος $I(t) = \int X(t)dt$. Το τελευταίο υπολογίζεται από τα πειραματικά δεδομένα του X (συγκέντρωση βιομάζας) συναρτήσει του χρόνου [21].

6. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ

Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται παρουσίαση των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από τις αναλύσεις για κάθε περιοχή ξεχωριστά. Τα αποτελέσματα αυτά αφορούν την επεξεργασία των γραφημάτων που έγιναν στο GC/MS καθώς και τις αναλύσεις MPN και CFUs. Όλοι οι υπολογισμοί για την αναγωγή των αποτελεσμάτων και κανονικοποίησής τους ως προ το χοπάνιο έγιναν σε υπολογιστικά φύλλα Excel για την διευκόλυνση και αυτοματοποίηση της διαδικασίας.

Όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενο κεφάλαιο θα εξεταστεί η απόδοση της τεχνικής του Landfarming στα τρία διαφορετικά σενάρια που επιλέχθηκαν:

- Στην περιοχή «Α» προστέθηκαν θρεπτικά και εφαρμόστηκε πρόγραμμα αερισμού και άρδευσης.
- Στην περιοχή «Β» εφαρμόστηκε πρόγραμμα αερισμού και άρδευσης (άνευ θρεπτικών).
- Στην περιοχή «Γ» μετά την αρχική διαμόρφωσή της, εφαρμόστηκε η μέθοδος της φυσικής αποκατάστασης (Natural Attenuation) και αποτελεί το δείγμα «μάρτυρα» (control).

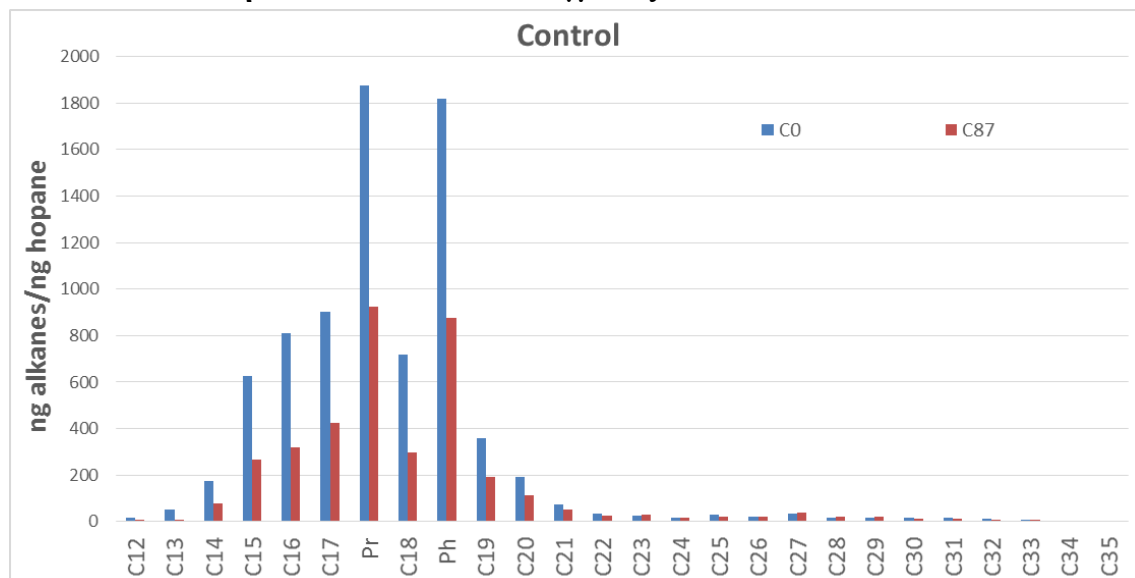
Η χρονική διάρκεια της μεθόδου ήταν 87 ημέρες.

Τα αποτελέσματα αυτά θα συγκριθούν τόσο μεταξύ τους όσο και με το δείγμα «μάρτυρα» (Control).

6.1 Περιοχή «Γ» Δείγμα Μάρτυρας- Control

Το δείγμα αυτό αποτελεί το μέτρο σύγκρισης για τα υπόλοιπα, καθώς είναι το μόνο στο οποίο μετά τη διαμόρφωση της περιοχής ακολουθήθηκε η μέθοδος της φυσικής αποκατάστασης και δεν έγινε καμία παρέμβαση.

6.1.1 Ανάλυση GC/MS Αλκανίων Δείγματος Control

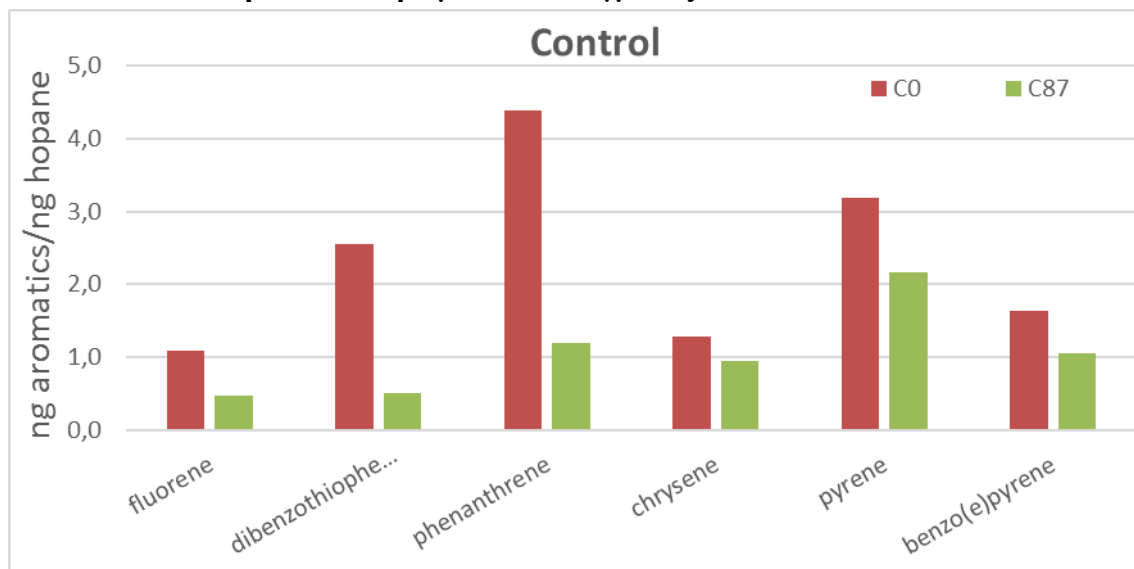


Γράφημα 4: Μεταβολή της συγκέντρωσης (κανονικοποιημένης ως προς το Χοπάνιο) των αλκανίων και ισοπρενοειδών. Δείγμα περιοχής «Γ» (control), ημέρες 0 και 87

Στο Γράφημα 4 απεικονίζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης των αλκανίων και ισοπρενοειδών κανονικοποιημένη ως προς το χοπάνιο για την περιοχή «Γ» (Control), για τις ημέρες δειγματοληψίας 0 και 87.

Παρατηρείται ότι ο υπό εξέταση ρύπος περιέχει μεγάλες συγκεντρώσεις κυρίως σε συστατικά μικρού μοριακού βάρους (C14-C20), ενώ οι συγκεντρώσεις σε συστατικά μετρίου και μεγάλου μοριακού βάρους είναι πάρα πολύ μικρές. Παρότι επιλέχθηκε η μέθοδος της φυσικής αποκατάστασης χωρίς την προσθήκη θρεπτικών, αερισμό και έλεγχο της υγρασίας του χώματος, η δράση των μικροοργανισμών στην αποδόμηση των συστατικών του diesel λαμβάνει χώρα.

6.1.2 Ανάλυση GC/MS Αρωματικού Δείγματος Control

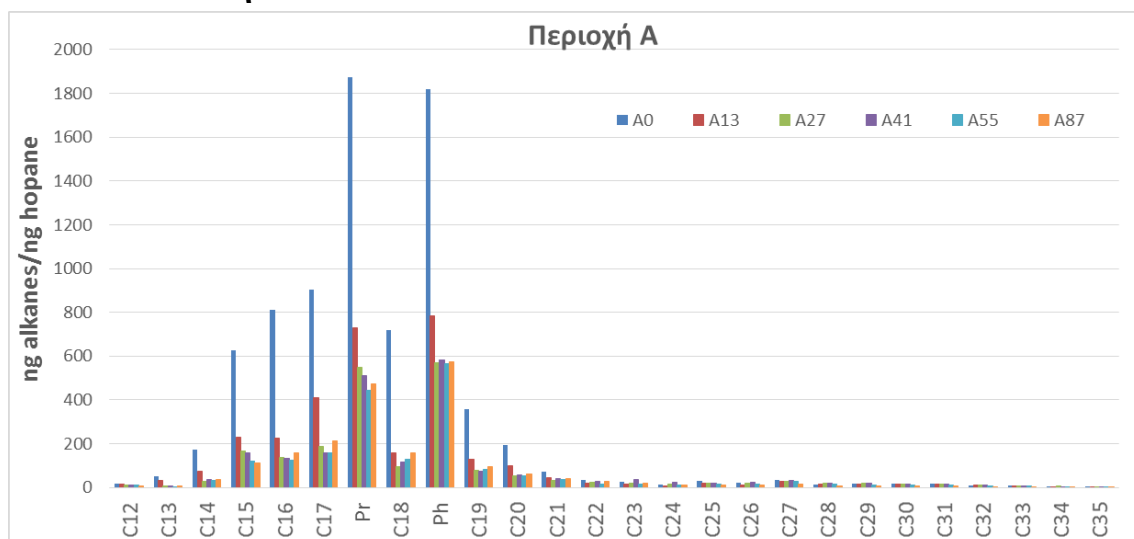


Γράφημα 5: Μεταβολή της συγκέντρωσης (κανονικοποιημένης ως προς το Χοπάνιο) του αρωματικού κλάσματος. Δείγμα περιοχής «Γ» (control), ημέρες 0 και 87

Από τη μεταβολή των συγκεντρώσεων των αρωματικών συστατικών του diesel στην περιοχή «Γ» (Γράφημα 5), παρατηρείται ότι τα ελαφρά συστατικά (fluorene, dibenzothiophene και phenanthrene) βιοαποδομούνται σε μεγάλο βαθμό, σε αντίθεση με τα βαρύτερα κλάσματα (chrysene, pyrene και benzo(e)pyrene) που δεν εμφανίζουν σημαντική μείωση των συγκεντρώσεών τους.

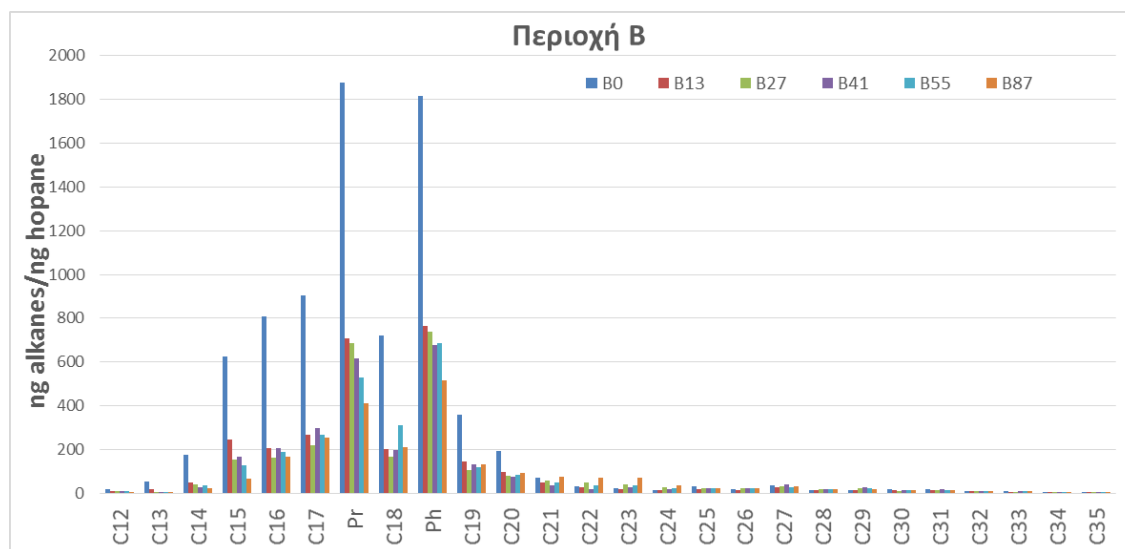
6.2 Περιοχές «Α» και «Β»

6.2.1 Ανάλυση GC/MS Αλκανίων



Γράφημα 6: Μεταβολή της συγκέντρωσης (κανονικοποιημένης ως προς το Χοπάνιο) των αλκανίων και ισοπρενοειδών. Δείγμα περιοχής «Α», ημέρες 0 έως 87

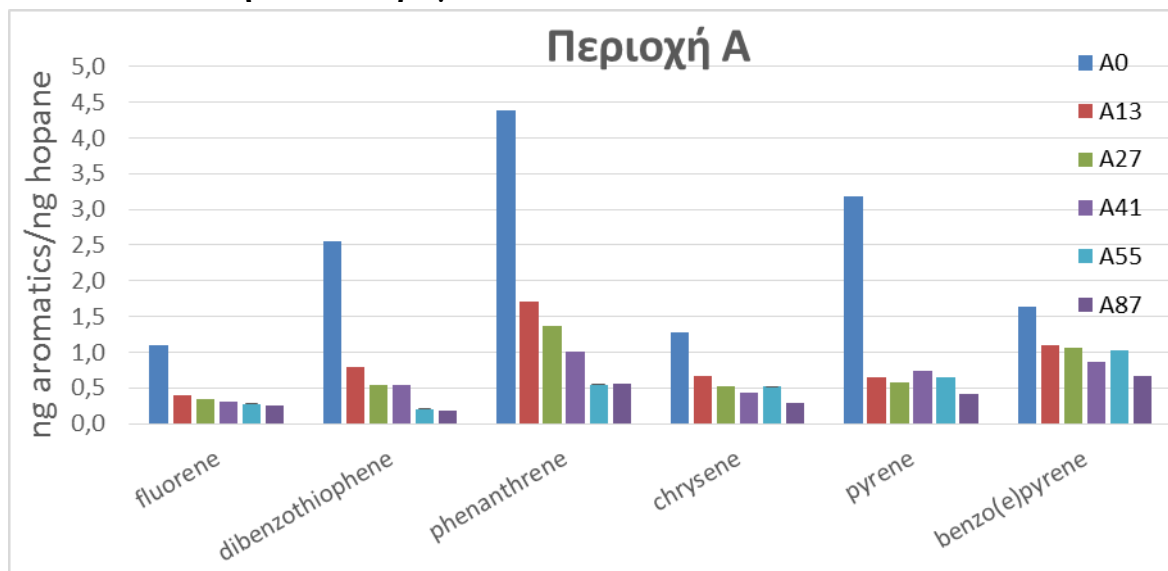
Στο Γράφημα 6 απεικονίζεται η μεταβολή στις συγκεντρώσεις των αλκανίων και ισοπρενοειδών, κανονικοποιημένη ως προς το χοπάνιο για την περιοχή «Α», για όλες τις ημέρες δειγματοληψίας (0, 13, 27, 41, 55 και 87). Παρατηρείται μεγάλη μείωση της συγκέντρωσης των ελαφρών κλασμάτων τις πρώτες 13 ημέρες εφαρμογής της μεθόδου, ενώ στη συνέχεια ο ρυθμός απομάκρυνσης μειώνεται σημαντικά (C15, C16, Pr, Ph) ή σχεδόν μηδενίζεται (C18, C20, C21).



Γράφημα 7: Μεταβολή της συγκέντρωσης (κανονικοποιημένης ως προς το Χοπάνιο) των αλκανίων και ισοπρενοειδών. Δείγμα περιοχής «Β», ημέρες 0 έως 87

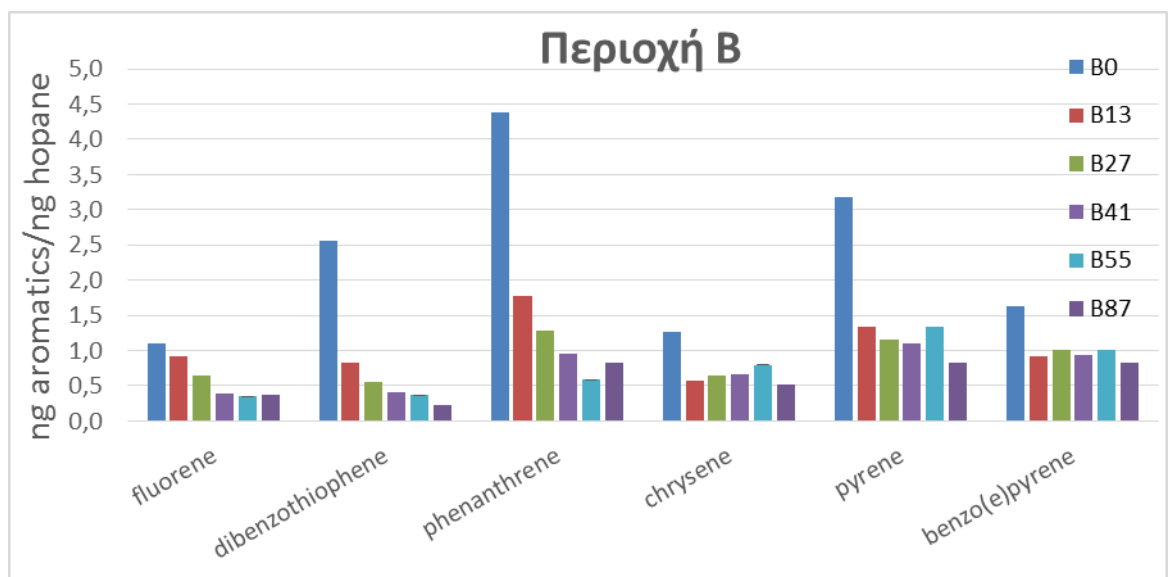
Στο Γράφημα 7 απεικονίζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης των αλκανίων και ισοπρενοειδών κανονικοποιημένη ως προς το χοπάνιο για την περιοχή «Β», για όλες τις ημέρες δειγματοληψίας (0, 13, 27, 41, 55 και 87). Παρατηρείται όπως και στην περιοχή «Α», μεγάλη μείωση της συγκέντρωσης των ελαφρών κλασμάτων τις πρώτες 13 ημέρες εφαρμογής της μεθόδου, ενώ στη συνέχεια ο ρυθμός απομάκρυνσης μειώνεται αισθητά (C15, Pr, Ph) ή σχεδόν μηδενίζεται μετά την 27 ημέρα (C14, C16, C17, C18, C19, C20, C21).

6.2.2 Ανάλυση GC/MS Αρωματικών Συστατικών



Γράφημα 8: Μεταβολή της συγκέντρωσης (κανονικοποιημένης ως προς το Χοπάνιο) των αρωματικών συστατικών. Δείγμα περιοχής «Α», ημέρες 0 έως 87

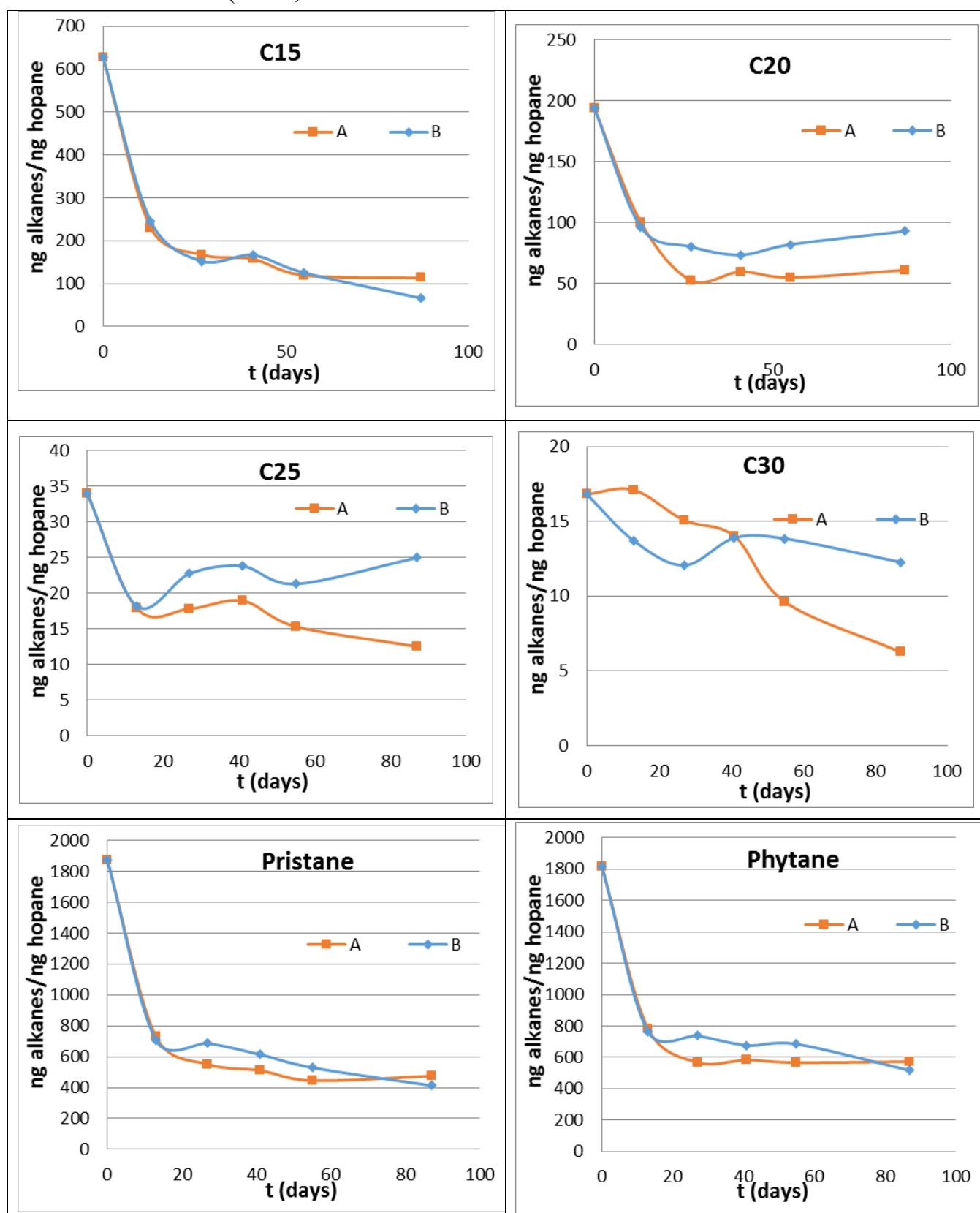
Από το Γράφημα 8, στο οποίο απεικονίζεται τη μεταβολή των συγκεντρώσεων των αρωματικών συστατικών του diesel στην περιοχή «Α», παρατηρείται ραγδαία μείωση των συγκεντρώσεων τις πρώτες 13 ημέρες, ενώ στη συνέχεια ο ρυθμός απομάκρυνσης επιβραδύνεται σημαντικά.



Γράφημα 9: Μεταβολή της συγκέντρωσης (κανονικοποιημένης ως προς το Χοπάνιο) των αρωματικών συστατικών. Δείγμα περιοχής «Β», ημέρες 0 έως 87

Από το Γράφημα 9, στο οποίο απεικονίζεται τη μεταβολή των συγκεντρώσεων των αρωματικών συστατικών του diesel στην περιοχή «Β», παρατηρείται ραγδαία μείωση τις πρώτες 13 ημέρες, ενώ στη συνέχεια η μείωση γίνεται πιο ομαλή.

6.2.3 Σύγκριση Βιοαποδόμησης Επιλεγμένων Κορεσμένων Συστατικών του Ρύπου (Diesel)



Γράφημα 10: Μεταβολή της συγκέντρωσης επιλεγμένων κορεσμένων συστατικών του πετρελαίου C15, C20, C25, C30, Pr, Ph για τις περιοχές «Α» και «Β»

Στα Γράφημα 10 απεικονίζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης των επιλεγμένων κορεσμένων συστατικών του πετρελαίου C15, C20, C25, C30, Pr, Ph σε συνάρτηση με το χρόνο για τις δύο περιοχές «Α» και «Β».

Το ελαφρύ συστατικό C15 και στις δύο περιοχές «Α» και «Β», παρουσιάζει την ίδια μεταβολή της συγκέντρωσής του με το χρόνο και ο ειδικός ρυθμός κατανάλωσης είναι σχεδόν ίδιος και ίσος με 4,5 ng/cells h περίπου (Πίνακας 13).

Παρόμοια μεταβολή στη συγκέντρωση παρατηρείται και για το συστατικό C20, με τον ειδικό ρυθμό κατανάλωσης να είναι σχεδόν ο ίδιος στις δυο περιοχές και ίσος με 1 ng/cells h περίπου (Πίνακας 13). Επίσης, μετά την 27^η ημέρα, δεν παρατηρείται αξιοσημείωτη απομάκρυνση του και για τις δύο περιοχές.

Για τα πιο βαριά συστατικά C25 και C30, παρατηρείται ότι η απομάκρυνσή τους είναι μεγαλύτερη στην περιοχή «Α», όπου έχουν προστεθεί τα θρεπτικά, ενώ ο ειδικός ρυθμός κατανάλωσης για το C25 της περιοχής «Α» είναι 5-6 φορές μεγαλύτερος του αντίστοιχου της περιοχής «Β».

Κατ' αντιστοιχία και για το πιο βαρύ συστατικό C30, ο ειδικός ρυθμός κατανάλωσης στην περιοχή «Α» είναι 5 φορές μεγαλύτερος από αυτόν στην περιοχή «Β». Στο τέλος της περιόδου των 87 ημερών, η περιοχή «Α» παρουσιάζει μεγαλύτερο βαθμό απομάκρυνσης του C30. Ουσιαστικά μετά την 13 ημέρα δεν παρατηρείται απομάκρυνση του C30 στην περιοχή «Β». Ο βαθμός απομάκρυνσης των βαρύτερων συστατικών C25 και C30, είναι μικρότερος σε σχέση με τα ελαφρύτερα συστατικά C15, C20.

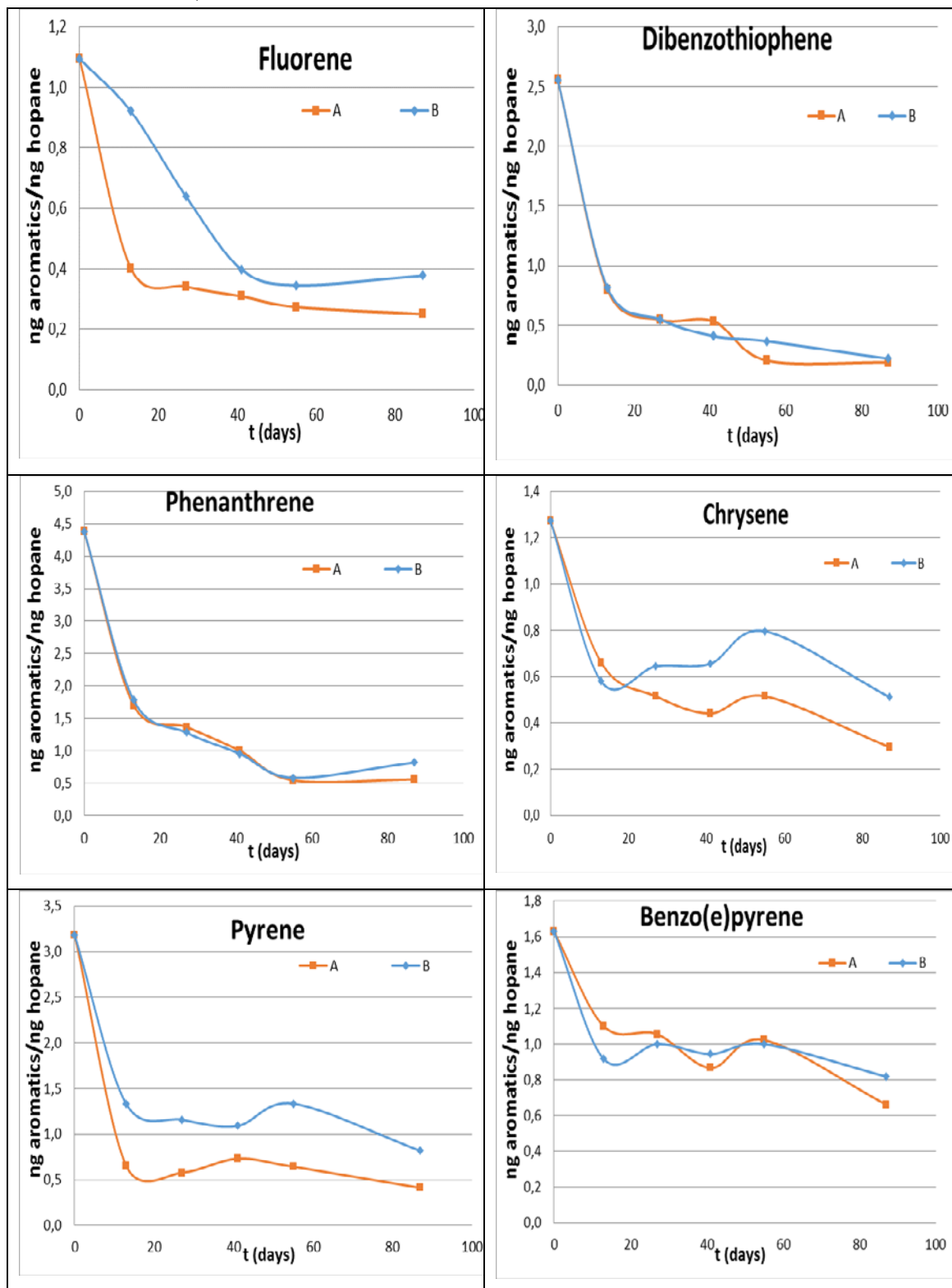
Τα ισοπρενοειδή (Pr, Ph) παρουσιάζουν τις πρώτες ημέρες της διεργασίας τον ίδιο βαθμό αποδόμησης και ακολουθούν τον ίδιο ειδικό ρυθμό κατανάλωσης (Πίνακας 13). Επίσης σε όλα τα κορεσμένα συστατικά του πετρελαίου που εξετάστηκαν παραπάνω, έχει απομακρυνθεί το μεγαλύτερο ποσοστό τους εντός των πρώτων 13-27 ημερών και στις δύο περιοχές «Α» και «Β». Εξάιρεση αποτελεί το C30, του οποίου η βιοαποδόμηση συνεχίζεται στην περιοχή «Α» για όλη την περίοδο των 87 ημερών.

Περιοχή εφαρμογής	μ (h ⁻¹)	q_s (ng/cells h)					
		C15	C20	C25	C30	Pristane	Phytane
A	0.009	4.65	1.13	0.10	0.03	10.63	10.03
B	0.005	4.49	0.93	0.02	0.01	9.76	8.87

Πίνακας 13: Ειδικός ρυθμός ανάπτυξης αποδομητών πετρελαίου και ειδικός ρυθμός κατανάλωσης επιλεγμένων αλκανίων

Από τον Πίνακα 13, διαπιστώνεται ότι ο ειδικός ρυθμός ανάπτυξης αποδομητών του πετρελαίου (μ) στην περιοχή «Α», είναι διπλάσιος από αυτόν στην περιοχή «Β».

6.2.4 Σύγκριση Βιοαποδόμησης Επιλεγμένων Αρωματικών Συστατικών του Ρύπου (Diesel)



Γράφημα 11: Μεταβολή της συγκέντρωσης επιλεγμένων αρωματικών συστατικών του πετρελαίου για τις περιοχές «Α» και «Β»

Στα Γράφημα 11 απεικονίζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης των επιλεγμένων αρωματικών συστατικών του πετρελαίου Fluorene, Dibenzothiophene, Phenanthrene, Chrysene, Pyrene, Benzo(e)pyrene, σε συνάρτηση με το χρόνο για τις δύο περιοχές «Α» και «Β».

Για το Fluorene παρατηρείται ότι στην περιοχή «Α», το μεγαλύτερο ποσοστό απομάκρυνσης έχει ολοκληρωθεί εντός των πρώτων 13 ημερών, ενώ στην περιοχή «Β» η βιοαποδόμηση συνεχίζεται έως την 41 ημέρα περίπου. Ο ειδικός ρυθμός βιοαποδόμησης στην περιοχή «Α» είναι διπλάσιος σε σχέση με την περιοχή «Β» (Πίνακας 14).

Τα Dibenzothiophene παρουσιάζει τον ίδιο βαθμό απομάκρυνσης και στις δύο περιοχές, ενώ ο ειδικός βαθμός αποδόμησης είναι ίδιος και ίσος με 0,016 (ng/ cells h) (Πίνακας 14). Επιπρόσθετα, ο ρυθμός απομάκρυνσης τις πρώτες 13 ημέρες είναι ιδιαίτερα υψηλός, ενώ στη συνέχεια μειώνεται σημαντικά.

Αντίστοιχα και για το Phenanthrene παρατηρείται ο ίδιος βαθμός απομάκρυνσης και ο ίδιος ειδικός ρυθμός κατανάλωσης στις δύο περιοχές «Α» και «Β».

Για το Chrysene και το Pyrene, παρατηρείται ότι ο βαθμός αποδόμησης στην περιοχή «Α» είναι σημαντικά μεγαλύτερος έναντι της περιοχής «Β» στο τέλος της περιόδου των 87 ημερών. Ο ειδικός ρυθμός αποδόμησης στην περιοχή «Α» είναι περίπου 4 φορές μεγαλύτερος έναντι της περιοχής «Β» για το Chrysene και 2 φορές μεγαλύτερος για το Pyrene.

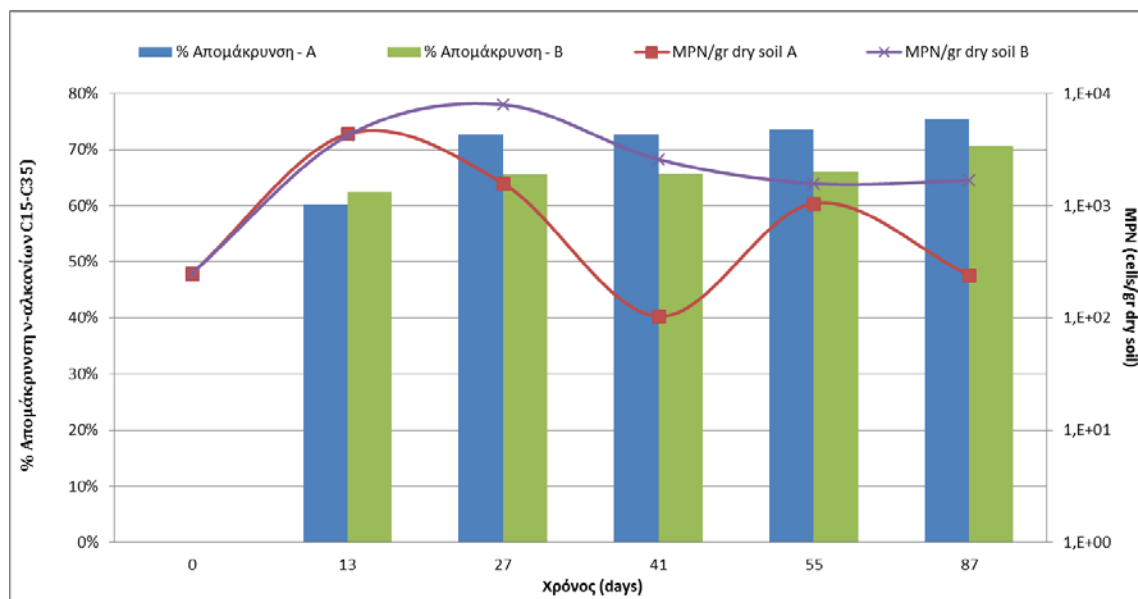
Για το Benzo(e)pyrene παρατηρείται ο ίδιος περίπου βαθμός απομάκρυνσης στις δύο περιοχές «Α» και «Β». Επίσης κατά την περίοδο των πρώτων 13^{ων} ημερών, στην περιοχή «Β» παρατηρείται μεγαλύτερος βαθμός αποδόμησης σε σχέση με την περιοχή «Α». Ο ειδικός βαθμός αποδόμησης στην περιοχή «Α» είναι 2 φορές μεγαλύτερος έναντι της περιοχής «Β».

Σε όλα τα αρωματικά συστατικά του πετρελαίου που εξετάστηκαν παραπάνω, έχει απομακρυνθεί το μεγαλύτερο ποσοστό τους εντός των πρώτων 13 ημερών και στις δύο περιοχές «Α» και «Β». Εξαίρεση αποτελεί το Phenanthrene, του οποίου η βιοαποδόμηση συνεχίζεται και στις δύο περιοχές έως την 55^η ημέρα.

Περιοχή εφαρμογής	q _s (ng/cells h)					
	Fluorene	Dibenzothiophene	Phenanthrene	Chrysene	Pyrene	Benzo (e)pyrene
A	0.008	0.016	0.017	0.005	0.008	0.003
B	0.004	0.016	0.015	0.001	0.004	0.001

Πίνακας 14: Ειδικός ρυθμός κατανάλωσης επιλεγμένων αρωματικών υδρογονανθράκων (PAHs)

6.3 Συσχέτιση του Βαθμού Βιοαποδόμησης-Μικροβιακού Πληθυσμού Δείγματος για τις περιοχές «Α», «Β», «Γ»



Γράφημα 12: Συσχέτιση του βαθμού απομάκρυνσης των ν-αλκανίων με τον πληθυσμό των αποδομητών του πετρελαίου για τις περιοχές «Α» και «Β»

Στο Γράφημα 12 απεικονίζεται η συσχέτιση του βαθμού απομάκρυνσης των ν-αλκανίων με τον πληθυσμό των αποδομητών του πετρελαίου (MPN προσδιορισμός) συναρτήσει του χρόνου. Όπως γίνεται αντιληπτό, υπάρχει θετική συσχέτιση μεταξύ του βαθμού απομάκρυνσης και της πληθυσμιακής ανάπτυξης των αποδομητών του πετρελαίου.

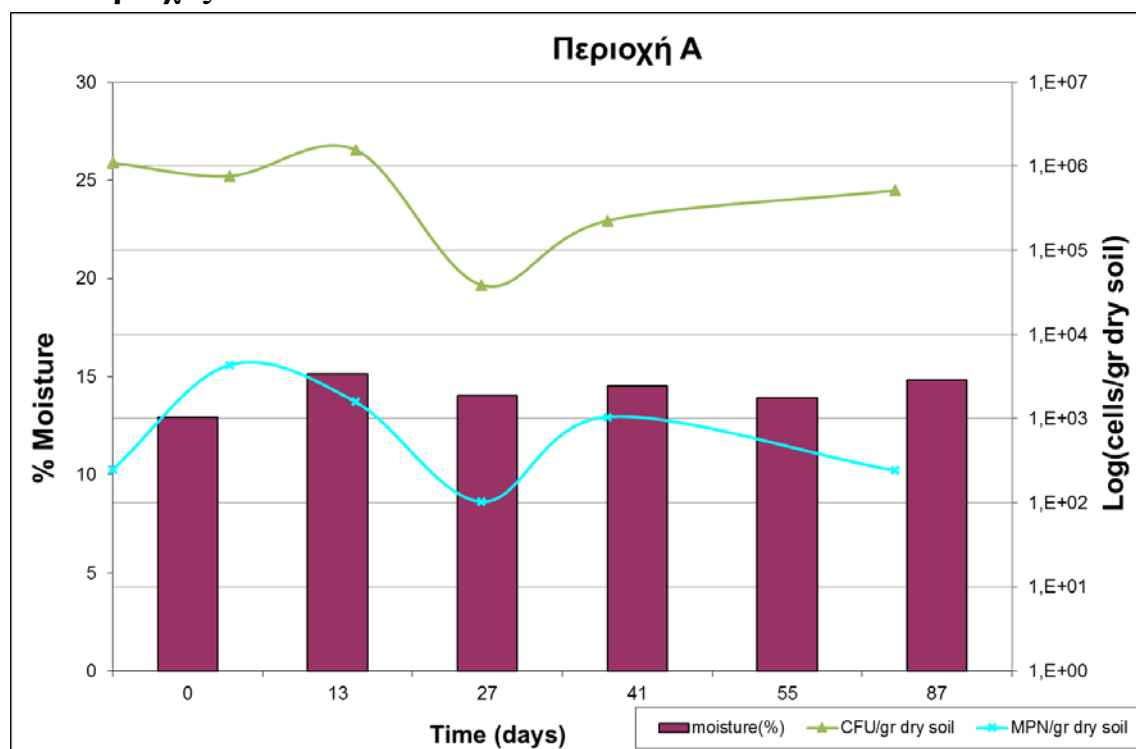
Για την περιοχή «Α», τις πρώτες 27 ημέρες επιτυγχάνεται απομάκρυνση 73% των κορεσμένων συστατικών με αντίστοιχη κορύφωση του αριθμού των αποδομητών την 13 περίπου ημέρα, της τάξης $4,4 \cdot 10^3$. Στη συνέχεια παρατηρείται μείωση του πληθυσμού των αποδομητών, η οποία είναι συνέπεια της κατανάλωσης σε μεγάλο βαθμό των κορεσμένων συστατικών του πετρελαίου. Η τελική απομάκρυνση για την περιοχή «Α» είναι 75% και όπως αναφέρθηκε παραπάνω επιτυγχάνεται από τις 27 πρώτες ημέρες (73%) και παραμένει σταθερή στη συνέχεια. Από την 55^η ημέρα

παρατηρείται και πάλι αύξηση των αποδομητών του πετρελαίου, η οποία αντιστοιχεί στην κατανάλωση των αρωματικών συστατικών του πετρελαίου.

Αντίστοιχα για την περιοχή «B», στις πρώτες 27 ημέρες επιτυγχάνεται απομάκρυνση 66% των κορεσμένων συστατικών, με ταυτόχρονη κορύφωση του πληθυσμού των αποδομητών του πετρελαίου, της τάξης $8,0 \cdot 10^3$. Στη συνέχεια παρατηρείται μείωση του πληθυσμού των αποδομητών, η οποία είναι συνέπεια της κατανάλωσης σε μεγάλο βαθμό των κορεσμένων συστατικών του πετρελαίου. Η τελική απομάκρυνση την 87^η ημέρα στην περιοχή «B» είναι 71% και επιτυγχάνεται σταδιακά, ενώ ο πληθυσμός των αποδομητών του πετρελαίου είναι της τάξης $1,7 \cdot 10^3$.

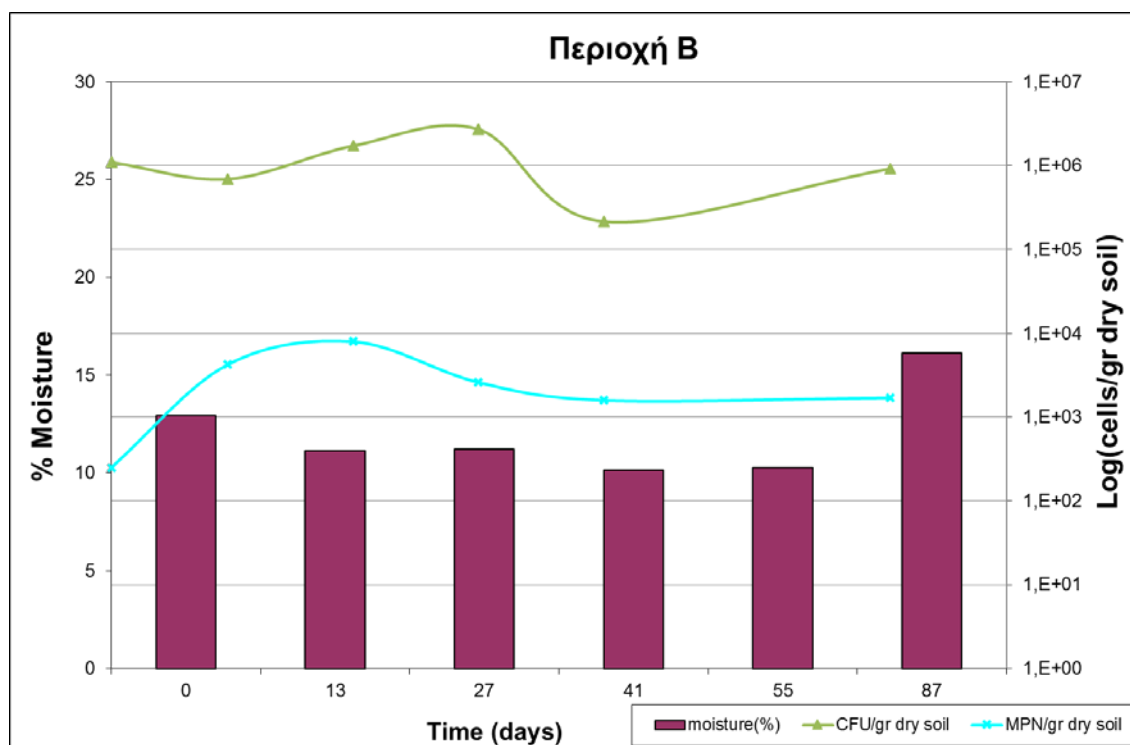
Το ποσοστό απομάκρυνσης για την περιοχή «Γ» (control), στο τέλος της περιόδου των 87 ημερών, είναι 51%, ενώ ο πληθυσμός των αποδομητών του πετρελαίου παραμένει υψηλός, της τάξης των $2,6 \cdot 10^3$, γεγονός που καταδεικνύει ότι η βιοαποδόμηση του ρύπου δεν έχει ολοκληρωθεί στην περιοχή μετά την πάροδο των 87 ημερών.

6.4 Συσχέτιση της Υγρασίας και του Μικροβιακού Πληθυσμού στις Περιοχές «A» και «B»



Γράφημα 13: Συσχέτιση της υγρασίας του χώματος με τη μεταβολή του μικροβιακού πληθυσμού και του πληθυσμού των αποδομητών του πετρελαίου στην περιοχή «A»

Από το Γράφημα 13 παρατηρείται ότι στην περιοχή «Α», η υγρασία καθ' όλη τη διάρκεια των 87 ημερών, διατηρείται εντός της βέλτιστης περιοχής 12-30% και συνεπώς δεν επηρεάζει την μεταβολή του πληθυσμού των μικροοργανισμών.



Γράφημα 14: Συσχέτιση της υγρασίας του χώματος με τη μεταβολή του μικροβιακού πληθυσμού και του πληθυσμού των αποδομητών του πετρελαίου στην περιοχή «Β»

Από το Γράφημα 14, παρατηρείται ότι στην περιοχή «Β», η υγρασία του χώματος κυμαίνεται μεταξύ 10 και 16%, πολύ κοντά στη βέλτιστη περιοχή (12-30%).

Και στα δύο γραφήματα 13&14 ο πληθυσμός των αποδομητών του πετρελαίου (MPN προσδιορισμός), παρουσιάζει την ίδια τάση (trend) ανάπτυξης ως προς το χρόνο, με τον πληθυσμό των ετερότροφων βακτηρίων του εδάφους (CFU προσδιορισμός). Επίσης, ο πληθυσμός των ετερότροφων βακτηρίων, είναι περίπου 2-3 τάξεις μεγέθους σταθερά μεγαλύτερος από τον πληθυσμό των αποδομητών του πετρελαίου.

7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

7.1 Συμπεράσματα

Με βάση τα όσα αναφέρθηκαν στα προηγούμενα κεφάλαια, αρχικά θα πρέπει να αναφερθεί ότι η περιοχή «Α» στην οποία προστέθηκαν τα θρεπτικά, εμφάνισε το μεγαλύτερο ποσοστό απομάκρυνσης (75%), έναντι 72% της περιοχής «Β» και 51% της περιοχής «Γ». Μάλιστα, με την συμπλήρωση των πρώτων 27 ημερών, στην περιοχή «Α» είχε ήδη επιτευχθεί ποσοστό απομάκρυνσης 73%. Η εφαρμογή θρεπτικών στην περιοχή «Α», ενίσχυσε τους μικροβιακούς αποδομητές υδρογονανθράκων (MPN προσδιορισμός), και είχε ως αποτέλεσμα τόσο τον γρήγορο πολλαπλασιασμό των μικροοργανισμών, όσο και την απομάκρυνση των υδρογονανθράκων.

Καταδεικνύεται συνεπώς, ότι με την προσθήκη θρεπτικών, υγρασίας και αερισμού ή μόνο με την προσθήκη υγρασίας και αερισμού, συνθήκες οι οποίες ευνοούν την ανάπτυξη των μικροοργανισμών, αυξάνεται σημαντικά ο ρυθμός απομάκρυνσης του ρύπου. Ο δε χρόνος αποκατάστασης του ρυπασμένου εδάφους, είναι συντομότερος στην περίπτωση της προσθήκης θρεπτικών υλικών.

Η επιλογή του Natural Attenuation στην περιοχή «Γ», οδήγησε σε απομάκρυνση σημαντικού ποσοστού του ρύπου (51%), αλλά με βραδύτερο ρυθμό σε σχέση με τις άλλες δύο περιοχές. Οι μετρήσεις δε που έλαβαν χώρα με την ολοκλήρωση της πιλοτικής εφαρμογής του landfarming (87^η ημέρα) έδειξαν ότι οι διεργασίες απομάκρυνσης του ρύπου ήταν ακόμα σε εξέλιξη, καθώς ανιχνεύτηκε υψηλό μικροβιακό φορτίο.

Τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων, κατέδειξαν ότι οι μικρού μοριακού βάρους υδρογονάνθρακες βιοαποδομούνται πιο εύκολα από τους υδρογονάνθρακες μεγάλου μοριακού βάρους. Έτσι, το κλάσμα των κορεσμένων συστατικών αποδομείται περισσότερο σε σχέση με το κλάσμα των αρωματικών και ακολουθείται η σειρά: C15>C20>Pristane, Phytane>C25>C30>PAHs.

Επιπρόσθετα οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες παρουσιάζουν μεγαλύτερο βαθμό απομάκρυνσης στην περιοχή «Α» έναντι της περιοχής «Β».

Στην περίπτωση του diesel, το οποίο απαρτίζεται κυρίως από ελαφρά συστατικά του πετρελαίου, το μεγαλύτερο ποσοστό της βιοαποδόμησής του ολοκληρώθηκε σε σύντομο χρονικό διάστημα (στην περίπτωση μας σε 27 ημέρες περίπου).

Τα Pristane και Phytane δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως βιοδείκτες καθώς διαπιστώθηκε ότι βιοαποδομούνται.

7.2 Προτάσεις

Η Πολεμική Αεροπορία διαχειρίζεται πολύ μεγάλες ποσότητες καυσίμου. Κατά τη μεταφορά του καυσίμου με αγωγούς ή βυτιοφόρα οχήματα ή κατά τη διάρκεια της αποθήκευσής του σε δεξαμενές, εγκυμονεί ο κίνδυνος διαρροής και ρύπανσης του υποκείμενου εδάφους.

Από την πιλοτική εφαρμογή της τεχνικής του landfarming στην 9^η ΜΣΕΠ, κατέστη εμφανές ότι είναι απλή στην υλοποίησή της, δεν έχει ιδιαίτερες απαιτήσεις σε ειδικό εξοπλισμό-μηχανήματα, έχει χαμηλό κόστος εφαρμογής και απαιτεί μικρό χρονικό διάστημα προκειμένου να εξυγιάνει μεγάλο όγκο ρυπασμένου χώματος.

Με βάση τις παραπάνω παρατηρήσεις, εκτιμάται ότι είναι σκόπιμο να εξεταστεί από την ΠΑ η περίπτωση απόκτησης της τεχνογνωσίας που απαιτείται, προκειμένου να καταστεί δυνατή η εξυγίανση ρυπασμένων εδαφών με ίδια μέσα, τα οποία ήδη διαθέτει.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Annex A: Target values, Soil Remediation Intervention Values and Indicative Levels for Serious Contamination, Ministerie van Volkshuisvesting, The Netherlands, 2000
2. Απόφαση του Συμβουλίου 2003/33/EK για τον καθορισμό κριτηρίων και διαδικασιών αποδοχής των αποβλήτων στους χώρους υγειονομικής ταφής σύμφωνα με το άρθρο 16 και το παράρτημα II της οδηγίας 199/31/EK
3. Khan FI, Husain T, Hejazi R (2004) An overview and analysis of site remediation technologies. J Environ Manage 71:95–122
4. US EPA (2004) Chapter V (landfarming) of OUST's publication: how to evaluate alternative cleanup technologies for underground storage tank sites: a guide for corrective action plan reviewers (EPA 510-B-95-007). <http://www.epa.gov/swerust1/pubs/tums.htm>
5. Besaltatpour A, Hajabbasi M, Khoshgoftarmanesh A, Dorostkar V (2011) Landfarming process effects on biochemical properties of petroleum contaminated soils. Soil Sediment Contam Int J 20:234–248
6. Nikolopoulou M, Pasadakis N, Norf H, Kalogerakis N (2013) Enhanced ex situ bioremediation of crude oil contaminated beach sand by supplementation with nutrients and rhamnolipids. Mar Pollut Bull 77:37–44
7. Nikolopoulou M. and Kalogerakis N. (2016) “Ex Situ Bioremediation Treatment (Landfarming)”, Hydrocarbon and Lipid Microbiology Protocols, Springer Protocols Handbooks, pp. 1–26, K. N. Timmis (ed.), Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
8. US EPA (2003) Aerobic biodegradation of oily wastes: a field guidance book for federal on scene coordinators, version 1.0. United States Environmental Protection Agency, Region 6 South Central Response and Prevention Branch, Washington DC, available at http://www2.epa.gov/sites/production/files/2013-07/documents/aerobic_biodegradation_of_oily_wastes.pdf
9. NSW EPA (2014) Best practice note: landfarming. Environment Protection Authority, Australia, available at <http://www.epa.nsw.gov.au/clm/140323landfarmbpn.htm>

10. Pope DF, Matthews JE (1993) Environmental regulations and technology: bioremediation using the land treatment concept. EPA/600/ R-93/164, U.S. Environmental Protection Agency, Environmental Research Laboratory, Ada, OK
11. Eweis JB, Ergas S, Chang PDY, Schroeder D (1998) Bioremediation principles. McGraw-Hill, New York, NY
12. Cookson JT (1995) Bioremediation engineering design and application. McGraw-Hill, New York, NY
13. Dupont RR, Bruell CJ, Downey DC, Huling SG, Marley MC, Norris RD, Pivetz B (1998) Innovative site remediation technology: design and application, v. 1: bioremediation. EPA 542-B-97-004, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC
14. Forster JC (1995) Determination of the gravimetric water content and soil dry mass. In Alef K and Nannipieri P (eds.) Methods in Applied Soil Microbiology and Biochemistry. pp. 105-106. London: Academic Press.
15. Xu C.Y. and Singh V. P. (2002) Cross Comparison of Empirical Equations for Calculating Potential Evapotranspiration with Data from Switzerland, Water Resources Management 16: 197–219
16. Ponce VM (1994) Engineering hydrology, principles and practices. Prentice Hall, Engle wood Cliffs, NJ
17. Γ. Τσακίρης (1995) Υδατικοί Πόροι: Ι. Τεχνική Υδρολογία, Αθήνα
18. EPA. Swirling flask dispersant effectiveness test, revised standard dispersant toxicity test and bioremediation agent effectiveness test. 40 CFR Part 300 Appendix C. 2003
19. Prince RC, Garrett RM, Bare RE, Grossman MJ, Townsend T, Suflita JM, Lee K, Owens EH, Sergy GA, Braddock JF, Lindstrom JE, Lessard RR (2003) The Roles of Phooxidation and Biodegradation in Long-term Weathering of Crude and Heavy Fuel Oils. Spill Science & Technology Bulletin.
20. Nikolopoulou M. (2013) Oil Spills Bioremediation in Marin Environment- Biofilm Characterization Around Oil Droplets, Chania
21. Englezos P and Kalogerakis N (2001) Applied Parameter Estimation for Chemical Engineers, Marcel Dekker, New York, NY

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α

Soil Remediation Circular 2009

Table 1 Groundwater target values and soil and groundwater intervention values⁹

Concentrations in soil are shown for standard soil (10% organic matter and 25% clay)

Concentrations in soil are shown for standard soil (40% organic matter and 20% clay)					
Substance	Target value	National background concentration	Target value	Intervention values	
	groundwater ⁷	groundwater (BC)	groundwater ⁷ (incl. BC)	soil	groundwater
	shallow (< 10 m –gl)	deep (> 10 m –gl)	deep (> 10 m –gl)		
	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(mg/kg d.s.)	(µg/l)
1 Metals					
Antimony	-	0.09	0.15	22	20
Arsenic	10	7	7.2	76 ⁸	60
Barium	50	200	200		625
Cadmium	0.4	0.06	0.06	13	6
Chromium	1	2.4	2.5	-	30
Chromium III	-	-	-	180	-
Chromium VI	-	-	-	78	-
Cobalt	20	0.6	0.7	190	100
Copper	15	1.3	1.3	190	75
Mercury	0.05	-	0.01	-	0.3
Mercury (inorganic)	-	-	-	36	-
Mercury (organic)	-	-	-	4	-
Lead	15	1.6	1.7	530	75
Molybdenum	5	0.7	3.6	190	300
Nickel	15	2.1	2.1	100	75
Zinc	65	24	24	720	800

Concentrations in soil are shown for standard soil (10% organic matter and 25% clay)

Substance	Target value groundwater ⁷ (µg/l)	Intervention values	
		soil (mg/kg d.s.)	groundwater (µg/l)
2. Other inorganic substances			
Chloride (mg Cl/l)	100 mg/l	-	-
Cyanide (free)	5	20	1,500
Cyanide (complex)	10	50	1,500
Thiocyanate	-	20	1,500
3. Aromatic compounds			
Benzene	0.2	1.1	30
Ethylbenzene	4	110	150
Toluene	7	32	1,000
Xylenes (sum) ¹	0.2	17	70
Styrene (vinylbenzene)	6	86	300
Phenol	0.2	14	2,000
Cresols (sum) ¹	0.2	13	200

Soil Remediation Circular 2009

Table 1 (continued) Target values for groundwater and intervention values for soil and groundwater

Concentrations in soil are shown for standard soil (10% organic matter and 25% clay)

Substance	Target value	Intervention values	
	groundwater ⁷ (µg/l)	soil (mg/kg d.s.)	groundwater (µg/l)
4. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs)⁵			
Naphthalene	0.01	-	70
Phenanthrene	0.003*	-	5
Anthracene	0.0007*	-	5
Fluoranthene	0.003	-	1
Chrysene	0.003*	-	0.2
Benzo(a)anthracene	0.0001*	-	0.5
Benzo(a)pyrene	0.0005*	-	0.05
Benzo(k)fluoranthene	0.0004*	-	0.05
Indeno(1,2,3cd)pyrene	0.0004*	-	0.05
Benzo(ghi)perylene	0.0003	-	0.05
PAHs (total) (sum 10) ¹	-	40	-
5. Chlorinated hydrocarbons			
a. (volatile) hydrocarbons			
Monochloroethene (Vinylchloride) ²	0.01	0.1	5
Dichloromethane	0.01	3.9	1,000
1,1-dichloroethane	7	15	900
1,2-dichloroethane	7	6.4	400
1,1-dichloroethene ²	0.01	0.3	10
1,2-dichloroethene (sum) ¹	0.01	1	20
Dichloropropanes (sum) ¹	0.8	2	80
Trichloromethane (chloroform)	6	5.6	400
1,1,1-trichloroethane	0.01	15	300
1,1,2-trichloroethane	0.01	10	130
Trichloroethene (Tri)	24	2.5	500
Tetrachloromethane (Tetra)	0.01	0.7	10
Tetrachloroethene (Per)	0.01	8.8	40
b. chlorobenzenes⁵			
Monochlorobenzene	7	15	180
Dichlorobenzenes (sum) ¹	3	19	50
Trichlorobenzenes (sum) ¹	0.01	11	10
Tetrachlorobenzenes (sum) ¹	0.01	2.2	2.5
Pentachlorobenzenes	0.003	6.7	1
Hexachlorobenzene	0.00009*	2.0	0.5
c. chlorophenols⁵			
Monochlorophenols (sum) ¹	0.3	5.4	100
Dichlorophenols (sum) ¹	0.2	22	30
Trichlorophenols (sum) ¹	0.03*	22	10
Tetrachlorophenols (sum) ¹	0.01*	21	10
Pentachlorophenol	0.04*	12	3
d. polychlorobiphenyls (PCBs)			
PCBs (sum 7) ¹	0.01*	1	0.01

Soil Remediation Circular 2009

Table 1 (continued) Target values for groundwater and intervention values for soil and groundwater

Concentrations in soil are shown for standard soil (10% organic matter and 25% clay)

Substance	Target value groundwater ⁷ (µg/l)	Intervention values soil (mg/kg d.s.)	groundwater (µg/l)
e. Other chlorinated hydrocarbons			
Monochloroanilines (sum) ¹	-	50	30
Dioxin (sum I-TEQ) ¹	-	0.00018	N/A ⁶
Chloronaphthalene (sum) ¹	-	23	6
6. Pesticides			
a. organochlorine pesticides			
Chlorodane (sum) ¹	0.02 ng/l*	4	0.2
DDT (sum) ¹	-	1.7	-
DDE (sum) ¹	-	2.3	-
DDD (sum) ¹	-	34	-
DDT/DDE/DDD (sum) ¹	0.004 ng/l*	-	0.01
Aldrin	0.009 ng/l*	0.32	-
Dieldrin	0.1 ng/l*	-	-
Endrin	0.04 ng/l*	-	-
Drins (sum) ¹	-	4	0.1
α-endosulphan	0.2 ng/l*	4	5
α-HCH	33 ng/l	17	-
β-HCH	8 ng/l	1.6	-
γ-HCH (lindane)	9 ng/	1.2	-
HCH-compounds (sum) ¹	0.05	-	1
Heptachlor	0.005 ng/l*	4	0.3
Heptachlor epoxide (sum) ¹	0.005 ng/l*	4	3
b. organophosphorous pesticides			
-			
c. organotin pesticides			
Organotin compounds (sum) ¹	0.05* – 16 ng/l	2.5	0.7
d. chlorophenoxy-acetic acid herbicides			
MCPA	0.02	4	50
e. other pesticides			
Atrazine	29 ng/l	0.71	150
Carbaryl	2 ng/l*	0.45	50
Carbofuran ²	9 ng/l	0.017	100

Soil Remediation Circular 2009

Table 1 (continued) Target values for groundwater and intervention values for soil and groundwater

Concentrations in soil are shown for standard soil (10% organic matter and 25% clay)

Substance	Target value	Intervention values	
	groundwater ⁷ (µg/l)	soil (mg/kg d.s.)	groundwater (µg/l)
7. Other substances			
Asbestos ³	-	100	-
Cyclohexanone	0.5	150	15,000
Dimethyl phthalate	-	82	-
Diethyl phthalate	-	53	-
Di-isobutyl phthalate	-	17	-
Dibutyl phthalate	-	36	-
Butyl benzyl phthalate	-	48	-
Dihexyl phthalate	-	220	-
Di(2-ethylhexyl)phthalate	-	60	-
Phthalates (sum) ¹	0.5	-	5
Mineral oil ⁴	50	5,000	600
Pyridine	0.5	11	30
Tetrahydrofuran	0.5	7	300
Tetrahydrothiophene	0.5	8.8	5,000
Tribromomethane (bromoform)	-	75	630

Numeric value below the detection level/no lower detection limit or measurement method available.

¹ See annex N of the Soil Quality Regulations (Ministry of Housing, Spatial Planning and the Environment 2007) for the composition of the aggregate parameters. The results below the required reporting limit AS3000 are multiplied by 0.7 when calculating a sum value for the individual components. If all individual values as part of the calculated value have a result below the required reporting limit AS3000, the assessor may assume that the soil or groundwater quality complies with the target value. If there are one or more measured contents (without < sign) for one or more individual components, then the calculated value has to be checked against the applicable standard value. This rule also applies if the measured contents are lower than the required reporting limit. The check result obtained on the basis of a calculated sum value, whereby one or more individual components have been defined as 0.7 times the reporting limit, is not binding. The assessor is free to conclude that the sample in question is not as contaminated as the check result shows, provided he supplies good reasons for such a conclusion. This is for instance the standard approach if a PAH measurement in the groundwater reveals only naphthalene in a slightly increased concentration, and if the other PAHs have a value below the required reporting limit AS3000. Relatively high contents will then be calculated for the other PAHs (by multiplying by 0.7), of which it can be substantiated that such levels will not be present in the groundwater in view of the immobility of the relevant substances.

² The Intervention value for soil in respect of these substances equals or is lower than the limit of quantification (intralaboratory reproducibility). The risks must be examined in greater detail if the substance is detected. The groundwater must also be surveyed if vinyl chloride or 1,1-dichloroethene is detected in the soil.

Soil Remediation Circular 2009

- 3 Weighted standard (concentration of serpentine + 10 x concentration of amphibole
asbestos)
- 4 'Mineral oil' is defined in the analysis standard. Where the contamination is composed of
mixtures (e.g. petrol or domestic heating oil), the concentration of aromatic and/or
polycyclic aromatic hydrocarbons must be determined in addition to the alkane
concentration. This aggregate parameter has been adopted for practical reasons. Further
toxicological and chemical differentiation is under study.
- 5 In the case of groundwater, effects of PAHs, chlorobenzenes and chlorophenols are
indirectly additive and are expressed as a fraction of the individual intervention value (i.e.
0.5 of the intervention value of substance A has the same effect as 0.5 of the intervention
value of substance B). This means that an addition formula must be used to determine
whether an intervention value has been exceeded. The intervention value for the sum of
a group of substances is exceeded if $\sum(C_i/I_i) > 1$, where C_i = measured concentration of a
substance in the group of substances in question and I_i = intervention value for the
substance concerned in the group.
- 6 There is an indicative level for serious contamination
- 7 The Groundwater target values for a number of substances are lower than the required
reporting limit in AS3000. This means that these Target values are more stringent than
the level at which reliable (routine) measurements can be made. The laboratories must at
least comply with the required reporting limit in AS3000. Providing the analytical method
complies with AS3000, a more stringent reporting limit is also permitted. If the
assessment measurement result is < reporting limit AS3000, the assessor may assume
that groundwater quality complies with the Target value. If the laboratory reports a
measured content (without a < sign), this concentration has to be checked against the
target values, even if this concentration is lower than the required reporting limit AS3000.
- 8 The barium standard has been repealed because the intervention value for barium
proved to be lower than the concentration naturally occurring in the soil. In the case of
increased barium concentrations compared to the natural background due to an
anthropogenic source, this concentration can be assessed on the basis of the former
intervention value for barium of 920 mg/kg d.s. This former intervention value is
substantiated in the same manner as the intervention values for most of the other metals,
and for barium it includes a natural background concentration of 190 mg/kg d.s.
- 9 If the laboratory reports a value below an increased reporting limit (i.e. higher than the
reporting limit AS3000), the increased reporting limit concerned must be multiplied by 0.7.
The value obtained in this manner is then checked against the applicable standard value.
Such an increase in the reporting limit may occur when analysing a seriously
contaminated sample or a sample with a non-standard composition. The check results
obtained in this manner are not binding. The assessor is free to conclude that the sample
cannot be assessed properly, provided he supplies good reasons for such a conclusion.