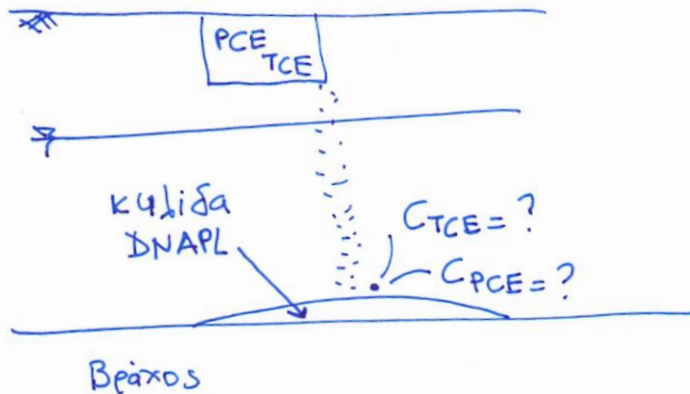


**Παράδοση** (συρραμμένη, όχι μέσα σε πλαστικό)

**23 Νοεμβρίου 2023**

ή Ερώτημα 1: **23 Νοεμβρίου 2023** και Ερώτημα 2: **30 Νοεμβρίου 2023**

1. [Οι πράξεις που απαιτούνται για να απαντηθεί αυτό το ερώτημα είναι παρόμοιες –αλλά όχι ίδιες– με αυτές σε ένα από τα τρία «Μικρά Λυμένα Παραδείγματα» στις σημειώσεις στο *helios*.] Διαρροή από υπόγεια δεξαμενή όπου φυλάσσονται χρησιμοποιημένοι διαλύτες έχει ως αποτέλεσμα να σχηματιστεί κηλίδα DNAPL πάνω από το βραχώδες υπόβαθρο. Με δεδομένο ότι το μείγμα στην δεξαμενή αποτελείται από 25% τετραχλωροαιθέριο (tetrachloroethene – PCE) και 75% τριχλωροαιθέριο (trichloroethene –TCE) κατ' όγκον, να υπολογιστούν οι συγκεντρώσεις των PCE και TCE στο υπόγειο νερό που βρίσκεται πολύ κοντά στην κηλίδα («σε επαφή» με την κηλίδα).



**Σχήμα 1.** Διαρροή μείγματος PCE-TCE δημιουργεί κηλίδα DNAPL πάνω από βραχώδες υπόβαθρο. ΣΗΜΕΙΩΣΗ Το σχήμα το οποίο συνοδεύει την εκφώνηση δεν είναι απαραίτητο για τους υπολογισμούς σας, αλλά πάντα είναι καλύτερα να υπάρχει. Κι αν λείπει, να φτιάχνετε μόνοι σας ένα σχηματάκι, μας βοηθάει να σκεφτόμαστε καλύτερα.

**Σε επαφή με την κηλίδα περιμένω να έχω συγκέντρωση ίση με την ενεργό διαλυτότητα.**

Άρα η άσκηση είναι μια εξάσκηση στον υπολογισμό της ενεργού διαλυτότητας των δύο συστατικών του μείγματος NAPL, δηλαδή στην εφαρμογή της σχέσης  $S_e^i = S_i \cdot x_{in}$ , για  $i = \text{PCE}, \text{TCE}$ . Για τη σωστή εφαρμογή της πιο πάνω σχέσης:

(α) βρίσκω αξιόπιστες τιμές για την διαλυτότητα  $S_i$  από αξιόπιστες πηγές (όχι γκουγκλάροντας)

και

(β) κάνω προσεκτικούς υπολογισμούς για το μοριακό κλάσμα της κάθε ένωσης στο μείγμα NAPL με βάση την κατ' όγκον αναλογία που δίνεται.

(α) Από τον Πίνακα 11 των Mackay and Shiu (1981), βρίσκω τιμές για τη **διαλυτότητα του PCE** σε μονάδες  $\text{g/m}^3 = \text{mg/l}$ : 140, 400, 120 ( $20^\circ$ ), 150 ( $20^\circ$ ), 130 ( $1.5^\circ$ ). Αποκλείω το 400 ως πολύ μεγαλύτερο από τα άλλα, **επιλέγω  $S_{\text{PCE}} = 150 \text{ mg/l}$  ( $20^\circ$ )**. Για τη **διαλυτότητα του TCE** βρίσκω: 1100, 1000, 1100 ( $20^\circ$ ), 1000 ( $1.5^\circ$ ). **Επιλέγω  $S_{\text{TCE}} = 1100 \text{ mg/l}$  ( $20^\circ$ )**.

(β) Για να βρω μοριακό κλάσμα χρειάζομαι πυκνότητα (επειδή η αναλογία είναι κατ' όγκον) και μοριακό βάρος, που περιλαμβάνεται στον πίνακα των Mackay and Shiu (1981), PCE = 165.8, TCE = 131.4. Αυτές οι τιμές είναι πιο σίγουρες κι επιτρέπεται να τις γκουγκλάρω. Από Wikipedia βρίσκω πυκνότητα PCE = 1.622 g/cm<sup>3</sup> (20°)<sup>1</sup> και πυκνότητα TCE = 1.46 g/cm<sup>3</sup> (20°).

Έστω ότι ξεκίνησα με ένα μείγμα 1000 cm<sup>3</sup>, δηλ. 250 cm<sup>3</sup> PCE και 750 cm<sup>3</sup> TCE.

250 cm<sup>3</sup> PCE (πολλαπλασιάζω με πυκνότητα 1.622 g/cm<sup>3</sup>) → 405.5 g PCE (διαιρώ με MB=165.8, δηλ, με 165.8 g/mol) → 2.45 mol PCE

750 cm<sup>3</sup> TCE (πολλαπλασιάζω με πυκνότητα 1.46 g/cm<sup>3</sup>) → 1095 g TCE (διαιρώ με MB=131.4, δηλ, με 131.4 g/mol) → 8.33 mol TCE

Υπολογίζω μοριακά κλάσματα

$$X_{\text{PCE}} = 2.45 / (2.45 + 8.33) = 0.227$$

$$X_{\text{TCE}} = 8.33 / (2.45 + 8.33) = 0.773$$

Υπολογισμός συγκεντρώσεων ίσων με την ενεργή διαλυτότητα του κάθε συστατικού:

$$C_{\text{PCE},w} = S_e^{\text{PCE}} = 0.227 \times 150 \text{ mg/l} = 34 \text{ mg/l}$$

$$C_{\text{TCE},w} = S_e^{\text{TCE}} = 0.773 \times 1100 \text{ mg/l} = 850 \text{ mg/l}$$

Βιβλιογραφική Αναφορά

Mackay, D. and W.Y. Shiu (1981). Critical review of Henry's Law constants for chemicals of environmental interest, J. Phys. Chem. Ref. Data, 10:4:1175-1199.

**2.** [Οι πράξεις που απαιτούνται για να απαντηθεί αυτό το ερώτημα είναι ένα υποσύνολο των πράξεων του λυμένου «Παραδείγματος Υπολογισμού Συνολικής Μάζας» στις σημειώσεις στο *helios*.] Ας υποθέσουμε ότι θέλετε να προσδιορίσετε ανώτατα όρια για περιστατικά διαρροών οργανικών μη υδατικών ρύπων σε κορεσμένο έδαφος, έχοντας αποφασίσει ότι μπορείτε να επιτρέψετε κάποιον μικρό (παραμένοντα) βαθμό κορεσμού, αφού λόγω των τριχοειδών δυνάμεων η μη υδατική φάση είναι ακινητοποιημένη. Με αυτό το σκεπτικό, υπολογίστε τη μέγιστη συγκέντρωση σε έδαφος που περιέχει τετραχλωροαιθέριο (tetrachloroethene – PCE) με μέσο παραμένοντα βαθμό κορεσμού 5%, χρησιμοποιώντας τις εξής παραμέτρους για το έδαφος: πορώδες 0.3 και ειδική πυκνότητα εδαφικών κόκκων 2.65. Αν κάνετε επιπλέον παραδοχές για να ολοκληρώσετε τους υπολογισμούς σας, να τις αναφέρετε σαφώς. Αν χρειαστείτε τις τιμές επιπλέον παραμέτρων, επιλέξτε κάποιες λογικές τιμές: συνιστάται να αναζητάτε τιμές που έχουν μετρηθεί σε πραγματικά περιστατικά. Σε κάθε περίπτωση, δίνετε πάντα τις πλήρεις βιβλιογραφικές αναφορές.

**Σχόλιο:** το έδαφος παραμένει κορεσμένο, δηλ. χωρίς αέρα, απλά το PCE έχει διώξει (αντικαταστήσει) το 5% του νερού.

---

<sup>1</sup> Μια πιο προσεκτική αναζήτηση στην επόμενη άσκηση έδωσε πυκνότητα PCE = 1.625 g/cm<sup>3</sup> (20°), δηλ. πολύ μικρή διαφορά.

Συμβουλή: όταν δουλεύω με συγκεντρώσεις μόνο, επιλέγω εγώ έναν βολικό όγκο αναφοράς, ας πούμε  $1 \text{ cm}^3$ .

Σύμφωνα με το λυμένο παράδειγμα στο Κεφάλαιο 4 (Ενότητα 4.7):

$$V = 1 \text{ cm}^3$$

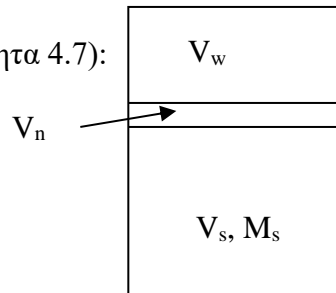
$$V_v = V n = 0.3 \text{ cm}^3$$

$$V_s = V - V_v = 0.7 \text{ cm}^3$$

$$M_s = G_s \rho_w V_s = 2.65 \times 1 \text{ g/cm}^3 \times 0.7 \text{ cm}^3 = 1.855 \text{ g}$$

$$V_w = V_v \times S_w = 0.3 \text{ cm}^3 \times 0.95 = 0.285 \text{ cm}^3$$

$$V_n = V_v \times S_n = 0.3 \text{ cm}^3 \times 0.05 = 0.015 \text{ cm}^3$$



**Μάζα στην υδατική φάση = συγκέντρωση στο νερό x όγκος νερού**

- Η συγκέντρωση στο νερό είναι ίση με τη διαλυτότητα ( $150 \text{ mg/l}$ )<sup>(1)</sup> αφού έχουμε ξεχωριστή μη υδατική φάση.

$$M_1 = V_w \times C_{PCEw} = 0.285 \text{ cm}^3 \times 0.15 \text{ mg/cm}^3 = \underline{\underline{0.043 \text{ mg}}}$$

**Μάζα (ροφημένη) στη στερεά φάση = συγκέντρωση στη στερεά φάση x ξηρή μάζα στερεάς φάσης**

- Για να βρω τη συγκέντρωση στη στερεά φάση πρέπει να εκτιμήσω τον συντελεστή διαχωρισμού  $K_p$ . Από τους LaGrega et al. (1994) βρίσκω για το PCE  $K_{oc} = 364 \text{ ml/g}$ <sup>(2)</sup>. Για το ποσοστό οργανικού άνθρακα (ή οργανικό κλάσμα), ψάχνω μια τιμή που να έχει μετρηθεί σε πραγματικό έδαφος.

Ψάχνω στη βιβλιογραφία με λέξεις-κλειδιά organic carbon και sorption και βρίσκω το άρθρο των Allen-King et al. (1997)<sup>(4)</sup>. [Σημ: έτσι αναφερόμαστε σε μια αναφορά εντός κειμένου: Επίθετο Συγγραφέα (έτος), ή Επίθετο Πρώτου Συγγραφέα και άλλοι (έτος) (= et al., συντομογραφία για το «και άλλοι» στα λατινικά), ή Επίθετο Πρώτου Συγγραφέα και συνεργάτες (έτος) (για ελληνική αναφορά), ενώ παραθέτουμε την πλήρη αναφορά στο τέλος, σε ξεχωριστή ενότητα.] Οι Allen-King et al. (1997) μελετούν σε λεπτομέρεια την ρόφηση τριχλωροαιθενίου σε ένα παγετογενές έδαφος (till) πλούσιο σε άργιλο. (Συγκεκριμένα, υπολογίζουν πειραματικά τον συντελεστή διαχωρισμού  $K_p$ , μετρούν το οργανικό κλάσμα  $f_{oc}$ , κι έτσι μπορούν να υπολογίσουν τον συντελεστή διαχωρισμού  $K_{oc}$  που αντιστοιχεί στο οργανικό υλικό του χώρου που μελετούν, αντί να τον πάρουν από την βιβλιογραφία, όπως εμείς.) Δίνουν αποτελέσματα για δύο εδαφικά δείγματα, με τιμές  $f_{oc} = 0.68\%$  και  $1.95\%$ , δηλ. πρόκειται για ένα έδαφος με σημαντικό ποσοστό οργανικού άνθρακα. Θα κάνω τους υπολογισμούς μου με τον μέσο όρο αυτών των τιμών, δηλ.  $f_{oc} = 1.3\%$ .

$$\text{Γι' αυτές τις τιμές υπολογίζω } K_p = K_{oc} \times f_{oc} = 364 \text{ ml/g} \times 0.013 = 4.73 \text{ ml/g} = 4.73 \text{ l/kg.}$$

Συγκέντρωση στη στερεά φάση

$$C_{PCEs} = K_p C_{PCEw} = 4.73 \text{ l/kg} \times 150 \text{ mg/l} = 710 \text{ mg/kg} = 0.71 \text{ mg/g}$$

Μάζα στη στερεά φάση

$$M_2 = M_s \times C_{PCEs} = 1.855 \text{ g} \times 0.71 \text{ mg/g} = \underline{\underline{1.32 \text{ mg}}}$$

Τέλος, **μάζα τετραχλωροαιθενίου στη μη υδατική φάση**

$$M_3 = V_n \times d_{PCE}^{(3)} \times \rho_w = 0.015 \text{ cm}^3 \times 1.625 \times 1 \text{ g/cm}^3 = 0.024 \text{ g} = \underline{\underline{24 \text{ mg}}}$$

Άρα, η οριακή συγκέντρωση που ψάχνουμε είναι ίση με:

$$C_{PCE\chi\acute{o}\mu\alpha} \text{ (mg/kg)} = M_{PCE} / M_s = (M_1 + M_2 + M_3) / M_s = 25.36 \text{ mg} / 1.855 \text{ g} \\ = 13.673 \text{ mg/g} = \underline{\underline{13673 \text{ mg/kg}}} = \underline{\underline{13.7 \text{ g/kg}}}$$

Σύμφωνα με τις παραδοχές της άσκησης, σε όποια περιοχή του ρυπασμένου χώρου βρίσκουμε τιμή μικρότερη από αυτήν την οριακή συγκέντρωση στο έδαφος, δεν απαιτείται αποκατάσταση.

### **Παράμετροι - Πηγές**

(1)**Διαλυτότητα:**  $S_{PCE} = 150 \text{ mg/l}$  (LaGrega et al., 1994) =  $C_{PCEw}$

(2)**Συντελεστής διαχωρισμού υδατικής φάσης – οργανικού άνθρακα:**  $K_{oc} = 364 \text{ ml/g}$  (LaGrega et al., 1994)

(3)**Ειδική πυκνότητα:**  $d_{PCE} = 1.625$  (M. Pantazidou and K. Liu, 2008, DNAPL Distribution in the Source Zone: Effect of Soil Structure and Uncertainty Reduction with Increased Sampling Density, Journal of Contaminant Hydrology, 96:1-4:169-186.)

(4)**Ποσοστό οργανικού άνθρακα:** Allen-King, R.M., L.D. McKay and M.R. Trudell, 1997, Organic Carbon Dominated Trichloroethene Sorption in a clay-rich glacial deposit, Groundwater, No. 35, No 1, pp. 124-130.