

**Transport of dissolved
Hydrocarbons influenced
by Oxygen-Limited
Biodegradation**

Gil Elgressy

מטרת המאמר

הרבה מזהמים הידרוקרבונוטים (בעיקר ארומטיים, אליפטיים ואוליפטיים) וחומרים אורגניים דומים מתפרקים במהירות בנוכחות חמצן באמצעות פירוק ביולוגי. ככל שהמסה המולקולרית גדולה יותר כך הפירוק איטי יותר. ככל שהמסיסות נמוכה יותר ושטח פנים קטן יותר הזמין לגדילת המיקרואורגאניזמים כך הפירוק יעיל פחות. אולם לצערינו החילוף של חמצן עם הפלומה של המזהם היא בדר"כ איטית מאוד. במאמר זה נעשה פיתוח תיאורטי מתמטי כדי לדמות את הגדילה, התמותה וההסעה הסימולטניים של המיקרואורגאניזמים ביחד עם תיאור ההסעה והפירוק של ההידרוקרבונוטים והחמצן. נעמוד על השפעתן של הנקודות הבאות על הפירוק הביולוגי :

- קינטיקה מיקרוביאלית
- ערבוב אופקי של הפלומה עם המים המחומצנים
- האפקט של הספיחה
- חילוף אנכי של חמצן בין האזור הבלתי רווי לאזור הרווי

Groundwater Microbiology

אוכלוסיה מיקרוביאלית מגוונת אכן מתקיימת בתוך הקרקע ובמי התהום ועד לעומקים גדולים. זהו מעל 100 סוגים של זנים שונים

האוכלוסיה הדומיננטית הינם בקטריות אך גם מיני אאוקריוטים שונים

רוב האורגניזמים שזוהו וסווגו גדלים מעט מאוד או כלל לא בנוכחות ריכוז גבוהה של נויטריאנטים לצד ריכוזים נמוכים של חומרים קרבונטים אורגניים

המורפולוגיה של האורגניזמים בדר"כ מאופיינת באיברונים המאפשרים להם להצמד לפני השטח ובכך ככל הנראה גם אפקטיביות גדולה יותר ביכולת שלהם להגיע לנויטריאנטים

לאורגניזמים יש גרנולות אכסון שמאפשרות להם להיכנס למצב של דורמנט ובכך לאפשר להם הישרדות בזמנים ארוכים של רעב

נוכחות חמצן נחוצה לשם הפירוק הביולוגי ע"י ייצור של סובסטרט ראשוני בצורת אלכוהול מההידרוקרבונטים שאח"כ משמש כסיומת טרמינלית מולקולרית המקבלת אלקטרון ליצירת אנרגיה תרמית. בעבודה תיאורטית זאת ההנחה היא שהחמצן הוא מקבל האלקטרונים היחיד המצוי בקרקע.

נויטריאנטים אורגאניים כמו חנקן וזרחן הינם נחוצים לפירוק הביולוגי. אולם באתר בטקסס הודגם שתוספת של נויטריאנטים הגבירה רק במעט את קצב הנשימה האירובית וזה בגלל שבאתר יש ריכוזי חנקן וזרחן גבוהים בקרקע.

פיתוח מתמטי-פיסיקלי

ראשית כל נשים דגש על הקינטיקה הביולוגית
נתרכז בקצב ראקציית הפירוק הביולוגי הנעשה בנוכחות חמצן
בלבד. (בעיקר נגזרות שונות של דלקים ומולקולות
פולינוקלאריות ארומטיות)
גדילה של מיקרואורגניזמים, פירוק של הידרוקרבונים וצריכת
חמצן מתוארים ע"י ה"מונוד קינטיקה"

Monod kinetics

$$\Delta G^{\circ'} = \Delta G^{\circ} - nRT \ln[S]$$

שיקולי אנרגיה

$$\Delta G = \Delta G^{\circ'} + RT \ln \frac{\text{present growth state}}{\text{growth potential}}$$

יישום
במושגים
של קצבי
גדילה

$$\Delta G = \Delta G^{\circ'} + RT \ln \frac{\mu_{\text{obs}}}{\mu_{\text{max}} - \mu_{\text{obs}}}$$



$$\Delta G = \Delta G^\circ - nRT \ln[S] + RT \ln \frac{\mu_{\text{obs}}}{\mu_{\text{max}} - \mu_{\text{obs}}}$$

$$\mu_{\text{obs}} = \mu_{\text{max}} \frac{[S]^n}{K_n + [S]^n}$$

in which

$$K_n = e^{(\Delta G^\circ - \Delta G)/RT}$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{1}{K_n}$$

$$\mu_{\text{obs}} = \mu_{\text{max}} \frac{[S]}{K_n + [S]}$$



Monod equation

כעת ניגש לתיאור הפירוק הביולוגי והשפעתו על החמצן
וההידרוקרבונונים וכן תיאור גדילת החיידקים:

$$\frac{dH}{dt} = -M_t k \left(\frac{H}{K_h + H} \right) \left(\frac{O}{K_o + O} \right) \quad (1)$$

$$\frac{dO}{dt} = -M_t k F \left(\frac{H}{K_h + H} \right) \left(\frac{O}{K_o + O} \right) \quad (2)$$

$$\frac{dM_t}{dt} = M_t k Y \left(\frac{H}{K_h + H} \right) \left(\frac{O}{K_o + O} \right) + k_c Y C - b M_t \quad (3)$$

where

- H** hydrocarbon concentration;
- O** oxygen concentration;
- M_t** total microbial concentration;
- k** maximum hydrocarbon utilization rate per unit mass microorganisms;
- Y** microbial yield coefficient (g cells/g hydrocarbon);
- K_h** hydrocarbon half saturation constant;
- K_o** oxygen half saturation constant;
- k_c** first-order decay rate of natural organic carbon;
- C** natural organic carbon concentration;
- b** microbial decay rate;
- F** ratio of oxygen to hydrocarbon consumed.

כעת נפנה לתיאור התיאורטי המוכר לנו של הסעת מומס
(במקרה של איזותרמית ספיחה לינארית)

$$\frac{\partial H}{\partial t} = \nabla \cdot (D\nabla H - \mathbf{v}H)/R_h - M_t \frac{k}{R_h} \left(\frac{H}{K_h + H} \right) \left(\frac{O}{K_o + O} \right) \quad (4)$$

$$\frac{\partial O}{\partial t} = \nabla \cdot (D\nabla O - \mathbf{v}O) - M_t k F \left(\frac{H}{K_h + H} \right) \left(\frac{O}{K_o + O} \right) \quad (5)$$

where

D dispersion tensor;

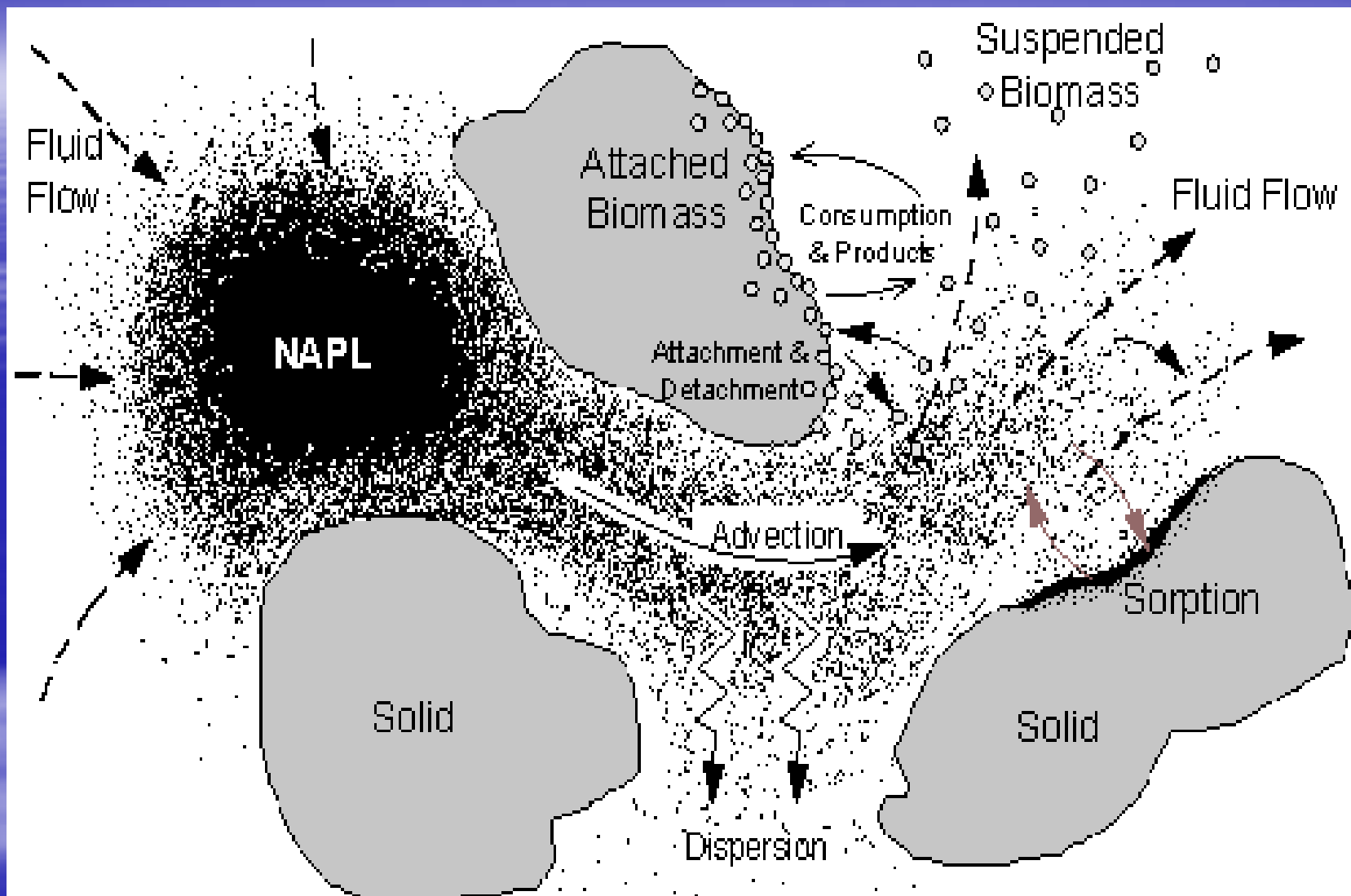
\mathbf{v} groundwater velocity vector;

R_h retardation factor for hydrocarbon.

נאמץ גישה דומה גם עבור הסעת האורגניזמים:
-תנועת האורגניזמים מושפעת מפילטרציה בתווך המימי
והצמדות של האורגניזמים לתווך המוצק.ברוב האקוויפרים
יותר מ-95% מהאורגניזמים הטבעיים המצויים בקרקע הינם
צמודים לתווך המוצק.

-פילטרציה הינה פקטור שמשפיע על האורגניזמים בתווך
המימי בלבד.אולם ההצמדות לקרקע הינה גורם שמשפיע על
כלל האוכלוסיה המיקרואורגניזמית.

-נניח קירוב מסדר ראשון קרי סדר לינארי (בפיתוח טיילור) בין
כמות האורגניזמים בתווך המימי לזה הספוח למוצק.נניח גם
שהמעבר הינו מהיר לכן נוכל לאמץ גישה מתמטית
פשוטה(ע"י שימוש בפקטור הרטרדציה הפשוט המוכר לנו)



© Copyright 1996, Jason E. Fabritz. All Rights Reserved.

$$\frac{\partial M_s}{\partial t} = \nabla \cdot (D\nabla M_s - \mathbf{v}M_s)/R_m + M_s k Y \cdot \left(\frac{H}{K_h + H} \right) \left(\frac{O}{K_o + O} \right) + \frac{k_c Y C}{R_m} - bM_s \quad (6)$$

where

M_s concentration of microbes in solution;

M_a concentration of microbes attached to solids;

K_m ratio of microbes attached to microbes in solution;

R_m microbial retardation factor;

$M_a = K_m M_s$;

$M_t = M_s + M_a = (1 + K_m)M_s = R_m M_s$.

נבקש לעמוד על טיבען והתנהגותן של המשוואות הללו וכן
לאבחן את הפרמטרים הדומיננטיים ביותר. לשם כך נפתור את
המשוואות בשלושה גישות:

-נפתור את המשוואות במימד אחד על מנת לעמוד על המגמה
הכללית של הפיתרון של המשוואות ועל האפקט של הקינטיקה
המיקרוביולוגית

-נפתור את המשוואות בשני מימדים (במישור) כדי לעמוד על
אפקט הדיספרסיה והספיחה על מעבר החמצן לתוך הפלומה
-נפתור את המשוואות בשני מימדים כדי לבחון את השפעת
חילופי החמצן בין האיזור הרווי לאיזור הבלתי רווי על פירוק
(x, z) ההידרוקרבונים.

D1: השפעת הקינטיקה המיקרוביאלית

$$\frac{\partial H}{\partial t} = \frac{1}{R_h} \left(D_1 \frac{\partial^2 H}{\partial x^2} - u \frac{\partial H}{\partial x} \right) - \frac{k}{R_h} M_t \left(\frac{H}{K_h + H} \right) \left(\frac{O}{K_o + O} \right) \quad (7)$$

$$\frac{\partial O}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 O}{\partial x^2} - u \frac{\partial O}{\partial x} - k M_t F \left(\frac{H}{K_h + H} \right) \left(\frac{O}{K_o + O} \right) \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial M_s}{\partial t} = \frac{1}{R_m} \left(D_1 \frac{\partial^2 M_s}{\partial x^2} - u \frac{\partial M_s}{\partial x} \right) + k M_s Y \\ \cdot \left(\frac{H}{K_h + H} \right) \left(\frac{O}{K_o + O} \right) + \frac{K_c Y C}{R_m} - b M_s \quad (9) \end{aligned}$$

and

$$H(x, 0) = H_b \quad O(x, 0) = O_b \quad M_s(x, 0) = M_b \quad x > 0$$

$$H(0, t) = H_i \quad O(0, t) = O_i \quad M_s(0, t) = M_i \quad t > 0$$

$$H(\infty, t) = H_b \quad O(\infty, t) = O_b \quad M_s(\infty, t) = M_b \quad t > 0$$

where

$$M_t = R_m M_s;$$

D_1 longitudinal dispersion coefficient;

$$D_1 = \alpha_1 u;$$

u_1 longitudinal dispersivity;

x coordinate in the direction of flow;

H_b, O_b, M_b background solute concentrations of hydrocarbon, oxygen, and microorganisms, respectively;

H_i, O_i, M_i influent solute concentrations of hydrocarbon, oxygen, and microorganisms, respectively.

הערכות של הפרמטרים:

רובם נמדדו נסיונית במעבדה ובשטח האתר

הונחה ההנחה של אדטפציה של המיקרואורגניזמים. עבור זיהום שארע לא מזמן או עבור תנאים של מזהמים שלא מתפרקים בקלות, הפרמטרים הקינטיים אינם תקפים הונח תהליך שריפה מלא לפחמן דו חמצני ומים (לכן היחס הסטוכיומטרי נלקח כ-3) והונח שהחמצן הינו המחמצן היחיד לא יכלו להתקבל מבדיקות באתר, ולכן נלקחו מתוך הספרות המקצועית b, y, k_0 נמדדו ריכוזי רקע באתר של החמצן, הפחמנים האורגניים וההידרוקרבונוטים

TABLE 1. Best Estimates of Physical and Kinetic Parameters at the UCC Site

Parameters and Values
Velocity, v^a , 0.015 m/d
Longitudinal dispersivity, α_1^a , 9.1 m
Transverse dispersivity, α_t^a , 1.8 m
Maximum hydrocarbon utilization rate, k^b , 1.7 day
Ratio of oxygen to hydrocarbon consumed, F , 3.0
Microbial yield coefficient, Y^c , 0.5 g cell/g H
Hydrocarbon half saturation constant K_h^b , 0.13 mg/L
Oxygen half saturation constant, K_o^a , 0.10 mg/L
Microbial decay coefficient, b^c , 0.01 day
Background hydrocarbon concentration, H_b^a , 0.0 mg/L
Background oxygen concentration, O_b^a , 3.0 mg/L
Background microbial biomass, M_b^f , 0.001 mg/L
Background organic carbon, C^a (0.01% by wt), 750 mg/L
Influent hydrocarbon concentration, H_i^a , 4.5 mg/L
Influent oxygen concentration, O_i^a , 3.0 mg/L
Influent microbe concentration, M_i^a , 0.001 mg/L
Organic carbon utilization rate, k_c^a , 2.7×10^{-6} day
Hydrocarbon retardation factor, R_h^a , 1.0
Microbial retardation factor, R_m^f , 100.

^aObtained from field data at the UCC site.

^bFrom M. Thomas (unpublished year, 1986).

^cFrom *Wodzinski and Johnson* [1968].

^dFrom *Longmuir* [1954].

^eFrom *Weston* [1971].

^fFrom *Thomas et al.* [1985].

תוצאות:

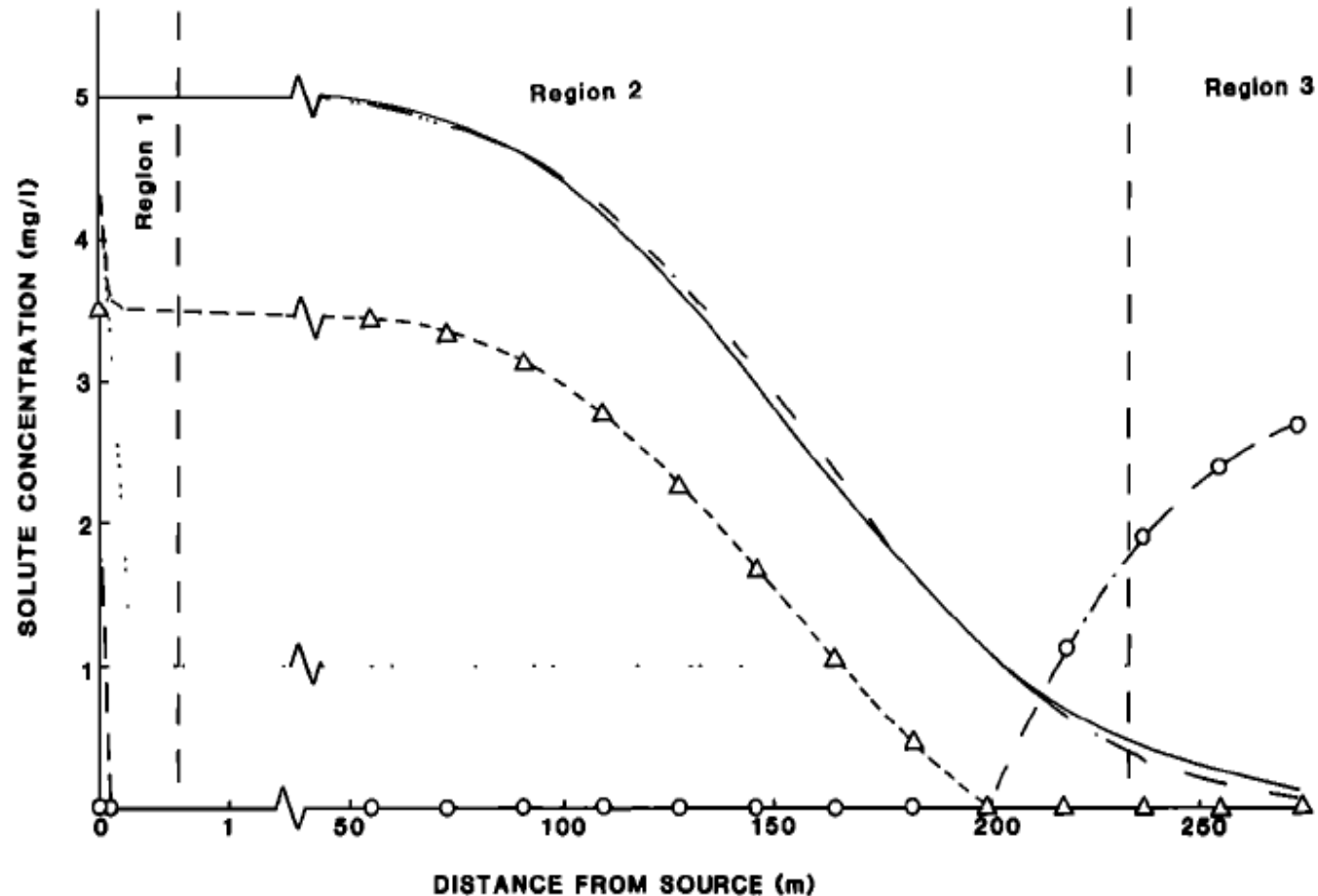


Fig. 1. Variation in hydrocarbon (long-dashed curve), oxygen (dashed-dotted curve), nonreactive tracer (solid curve), and microbial biomass $\times 10$ (dotted curve) with distance from the contaminant source (time = 11,000 day). Tracer concentration distribution generated by CMR model (solid curve) is compared with the analytical solution of Ogata and Banks (solid-dotted curve). Hydrocarbon and oxygen distributions were obtained by solving the complete equations (curves) and by employing the instantaneous reaction assumption (symbols).

מתקבלים 3 איזורים בגרף הנבדלים בתהליכים שונים השולטים בקצב ובהיקף של הפירוק

באזור 1 : האזור הקרוב למקור הזיהום. קצב הפירוק הביולוגי הינו מהיר מאוד. מסה מיקרוביולוגית גדולה מתפתחת כמעט מייד בסמוך למקור הזיהום וכתוצאה צריכה כמעט מוחלטת של כל החמצן. גודל האזור תלוי במהירות הזרימה של מי התהום (ככל שהמהירות גדולה יותר כך האזור גדול יותר). המצב היציב של התפלגות המיקרואורגניזמים תלוי בשטף של ההידרוקרבונטים והחמצן וכן בתמותה הטיבעית של החיידקים וכן הידלדלות הביופילם (תהליך שלא מובן עדיין). הפירוק הביולוגי יכול להיות גם תלוי ביכולת הדיפוזיונית לתוך הביופילם.

אזור 2: גוף הפלומה. קצב מעברי המסה בין החמצן במים להידרוקרבונטים של המזהם יהווה גורם קינטי מגביל עבור

הפירוק הביולוגי. מעברי המסה מתייחסים בעיקר לערבוב אופקי עם התווך המימי המחומצן, שטף אדבקטיבי של החמצן בגלל אפיניות ספיחה שונה של החמצן והידרוקרבונטים וחילופי מסה אנכיים בין האזור הרווי לאזור הבלתי רווי. בדר"כ שטפי מסה אילו הינם איטיים הרבה יותר יחסית לקצב הפירוק הביולוגי. בקצה הפלומה נקבל חזית של אזור עם ריכוזי חמצן והידרוקרבונטים נמוכים, אזור זה הינו כתוצאה ישירה של פירוק ביולוגי ע"י המיקרואורגניזמים, אזור זה ילך ויגדל עם תנועת הפלומה ויגביל עוד יותר את מעבר חילופי המסה.

באזור השלישי יש ריכוזי חמצן גבוהים ובעודף, ולכן ההידרוקרבונטים יאופיינו בריכוזים נמוכים מאוד עד כלל לא. הפירוק הביולוגי באזור זה לא יוגבלו ע"י ריכוזי החמצן אלא ע"י ריכוזי ההידרוקרבונטים ומסת האוכלוסיה המיקרואורגניזמית הטיבעית הניזונה מהקרבונטים האורגניים הטיבעיים. השרדות מיקרואורגניזמים בסביבה של ריכוזים נמוכים של פחמנים הינה תופעה שאינה מובנת במלואה ולכן כל הדמייה באזור זה הינה בעייתית. אנליזה אלוגריתמית שנעשתה הראתה תלות חלשה מאוד באזור 2 בין התפלגות ההידרוקרבונטים לבין הפרמטרים המאפיינים של הקינטיקה המיקרוביולוגית. ולכן ניתן להניח בקירוב שקצב הריאקציה הביולוגית הינו מידי יחסית לקצב ההסעה של מי התהום.

$$H(t + 1) = H(t) - O(t)/F \quad O(t + 1) = 0 \quad (10)$$

where $H(t) > O(t)/F$

$$O(t + 1) = O(t) - H(t)F \quad H(t + 1) = 0 \quad (11)$$

where $O(t) > H(t)F$

הנחה כזאת נעשתה ויושמה למשוואות 7-9 והתקבלה התאמה טובה מאוד לפיתרון האנליטי המקורי. רק באזור 1 קרוב למקור הזיהום ישנה חריגה בגלל חוסר התקפות של ההנחה באזור זה. גודל האזור הזה מן הסתם תלוי במאפיינים של העירבוב באקוויפר בסמוך למקור הזיהום, במהירות מי התהום ובמאפיינים של ההידרוקרבונטים. (עבור מהירויות זרימה גבוהות או עבור הידרוקרבונטים המתפרקים רק במעט, ההנחה לא תהיה תקפה עבור אזור גדול יותר)

פיתרון בשני מימדים (מישורי): אפקט הספיחה והעירבוב המישורי

ראינו שהנחת המיידיות של הריאקציה הביולוגית ישימה עבור רוב אזור הפלומה. דבר זה מאפשר לנו להיפטר ממשוואה 6 ולפתור את משוואות 4-5 בשני מימדים.

$$\frac{\partial H}{\partial t} = \frac{1}{R_h} \left(D_1 \frac{\partial^2 H}{\partial x^2} + D_t \frac{\partial^2 H}{\partial y^2} - u \frac{\partial H}{\partial x} \right) - \delta/R_h \quad (12)$$

$$\frac{\partial O}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 O}{\partial x^2} + D_t \frac{\partial^2 O}{\partial y^2} - u \frac{\partial O}{\partial x} - \delta F \quad (13)$$

where

$$\delta = \min(R_h H, O/F);$$

D_t transverse dispersion coefficient;

α_t transverse dispersivity;

$$D_t = \alpha_t u;$$

y coordinate orthogonal to the flow.

- - הנחה של מהירות אחידה ובכיון ציר הזרימה

- ריכוזי הרקע שימשו כתנאי התחלה

- תנאי שפה מוקמו הרחק מהזיהום (משני הצדדים) והושו
לריכוזי הרקע

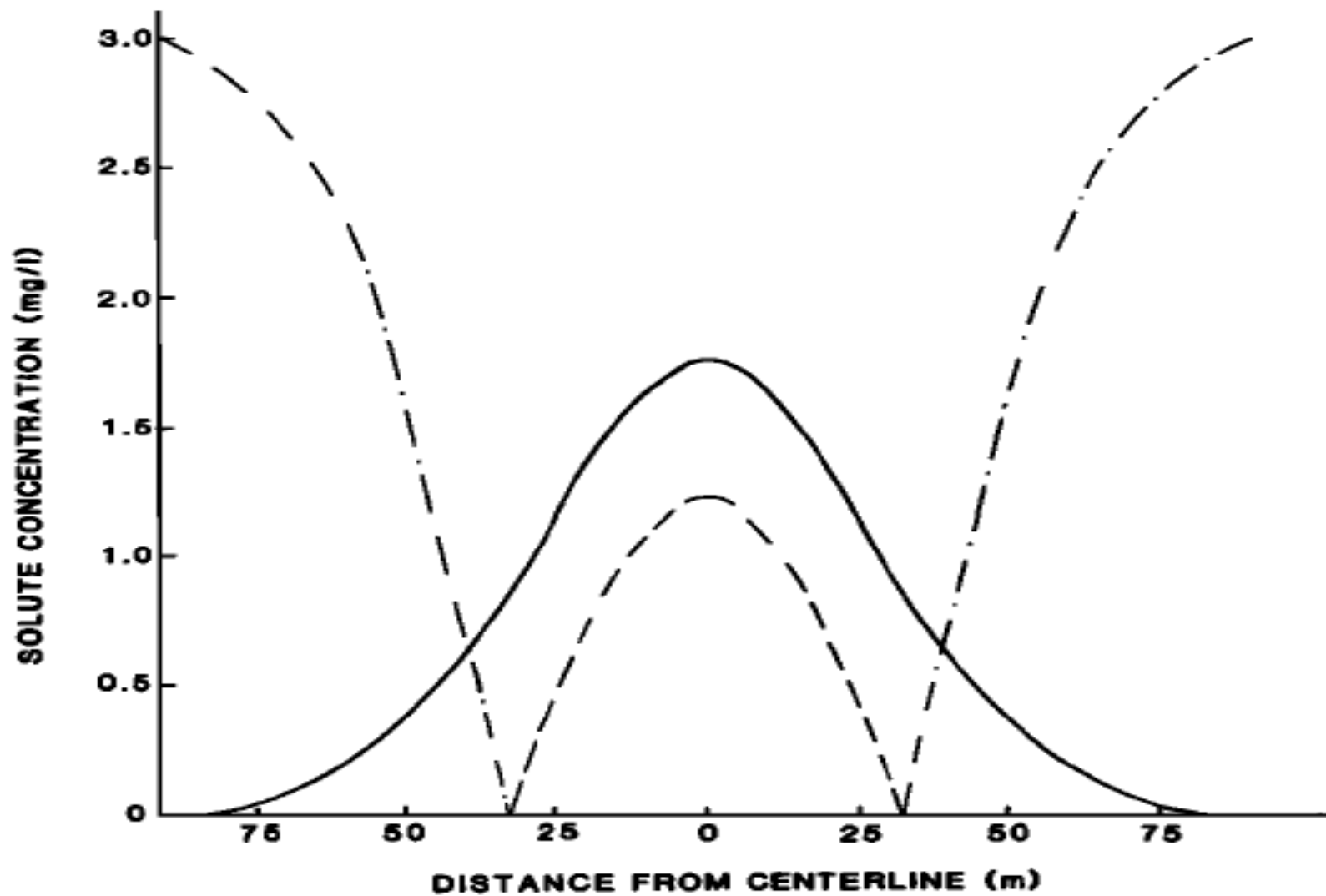


Fig. 2. Cross-section through the hydrocarbon plume at 200 m from the contaminant source. Note that the hydrocarbon plume (long-dashed curve) has a lower peak and appears much narrower in cross-section than the nonreactive tracer (solid curve). Oxygen (dashed-dotted curve) is absent whenever hydrocarbon is present.

הגרף מתאר חתך בציר ה- X במרחק 200 מטר ממקור
הזיהום (מצב יציב)

אזורים של ריכוזי חמצן והידרוקרבונטים נמוכים המקיפים את
הפלומה (אזורים המגבילים את הפירוק הביולוגי)
התפשטות לטירלית קטנה
שיא נמוך של ההידרוקרבונטים
עקומת ההידרוקרבונטים הרבה יותר צרה (ריכוז מקור הזיהום
של שניהם הינו שווה). זאת תוצאה ישירה של פירוק ביולוגי
בצידי הפלומה.
ספיחה של המזהם לאקוויפר יכולה להגביר משמעותית את
קצב הפירוק הביולוגי. זאת עקב מהירויות הסעה שונות בין
החמצן למזהם הגורמות לשטף אדבקטיבי של החמצן לתוך
הפלומה והגברת הפירוק הביולוגי.

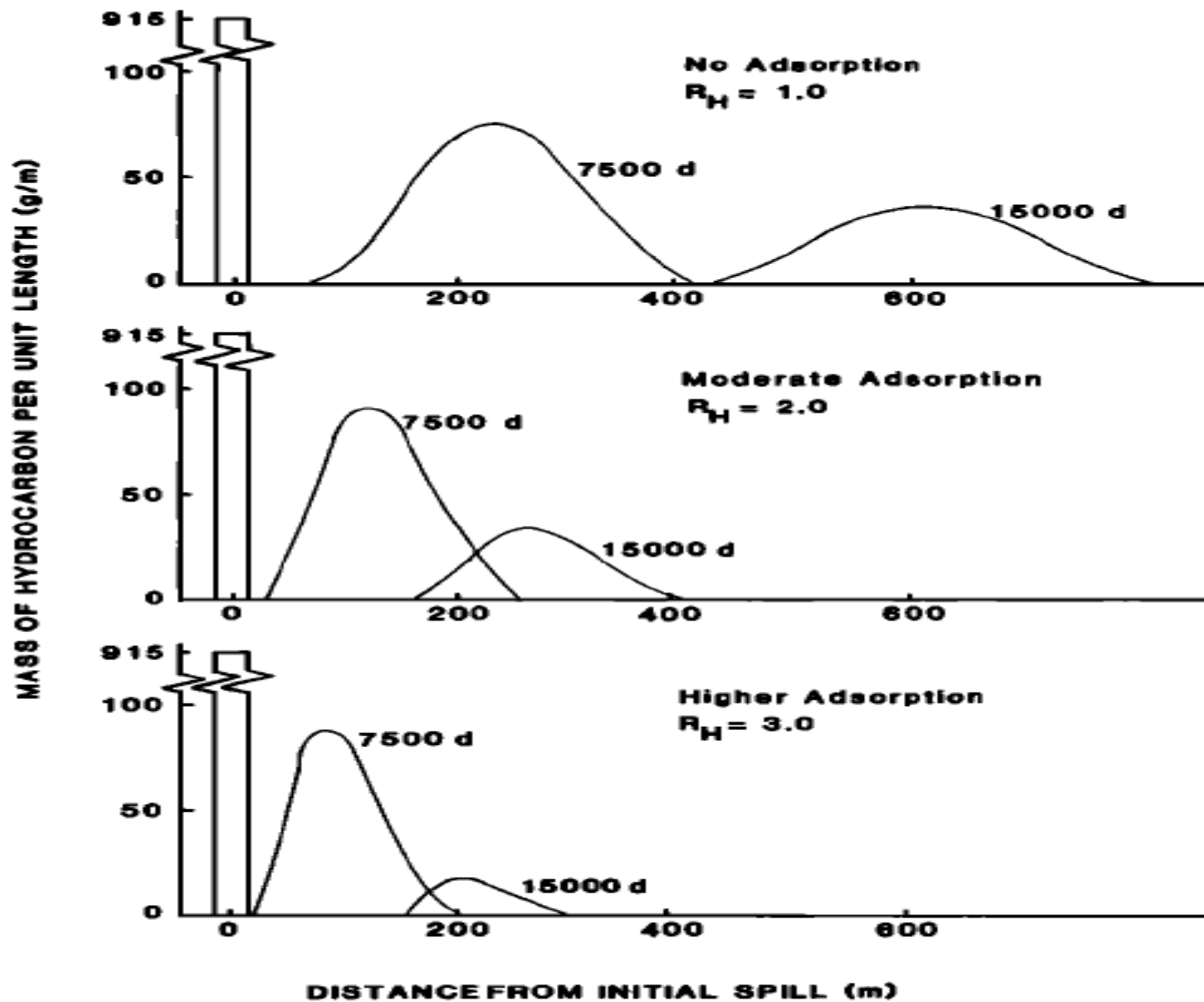


Fig. 3. Variation in hydrocarbon mass per unit length for (top) no adsorption, (middle) moderate adsorption, and (bottom) higher

הכוונה לכמות הכוללת של המזהם
מסת מזהם התחלתית של 14 קילוגרם
כל פרמטרי ההסעה זהים לאלו של ציור 2
מסת המזהם הכולל הינה השטח שמתחת לגרף.
מסת המזהם יורדת דרסטית עבור ערך של 3 ומפורקת
לחלוטין אחרי 19000 ימים

עבור ערך של 3 וכעבור 15000 ימים מתקבלת צורה
אסימטרית שהינה כתוצאה משטף של חמצן ופירוק ביולוגי
במעלה הזרם.
עבור מצב ללא ספיחה, מקור החמצן העיקרי לפלומה הינו
מהעירבוב בציר המאונך לציר הזרימה. בציר הזרימה יש
השפעה קטנה על חילופי החמצן עם הפלומה (כנראה בגלל
רוחב הקטן ברוב הפלומות)

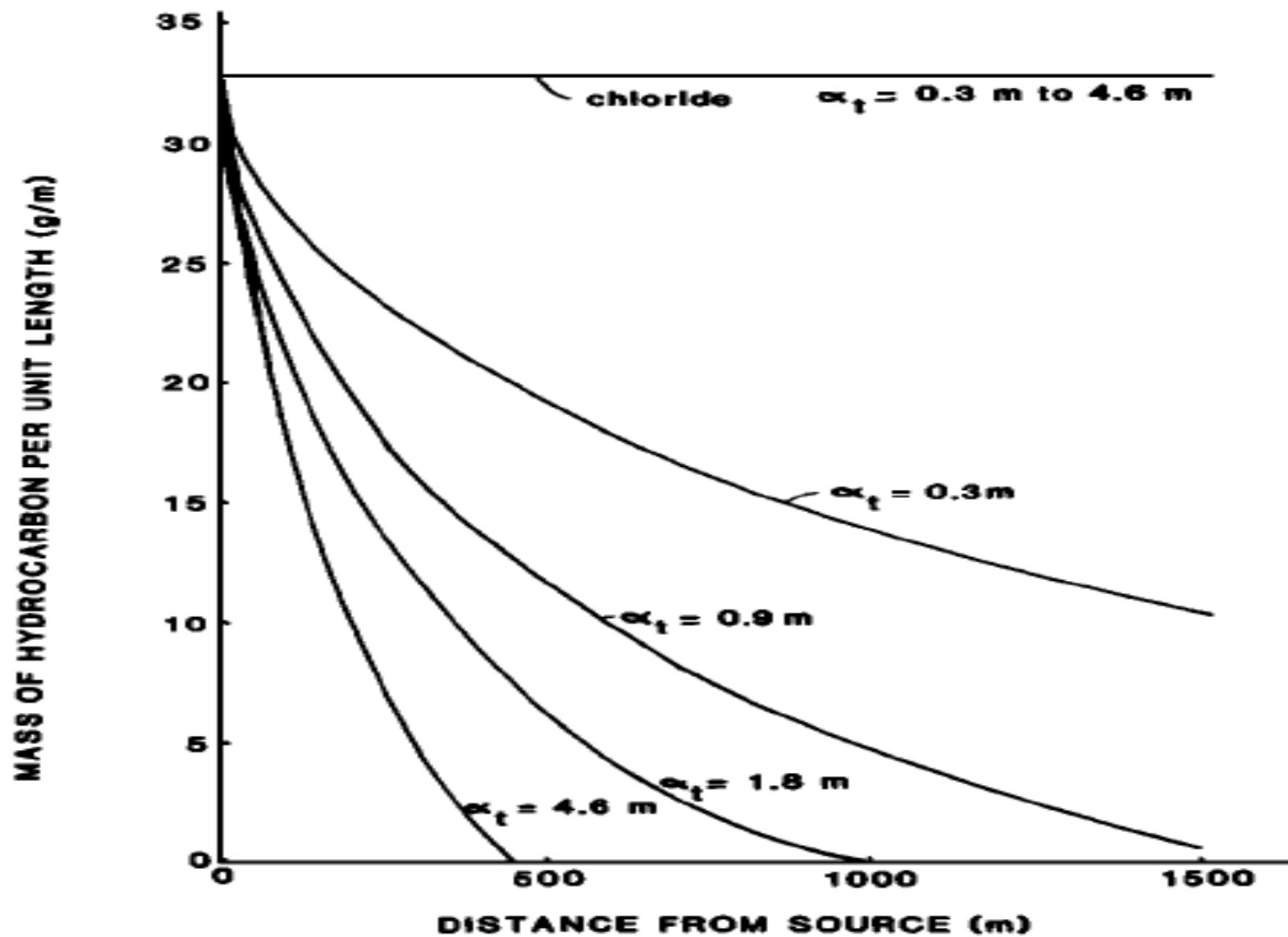


Fig. 4. Steady state variation in hydrocarbon mass per unit length for various values of transverse dispersivity (α_t). Longitudinal dispersivity constant at 9.2 m.

מצב יציב של מסת המזהם ליחדת אורך. השפעת מקדם הדיספרסיביות בציר המאונך לכיוון הזרימה.

אותו מקור מזהם כמו בציר 2 ללא פירוק ביולוגי, כל העקומות היו מאוזנות. כי קיים עירבוב בציר המאונך לציר הזרימה שינמיך את השיא של ריכוזי המזהם אך ללא אפקט על מסת המזהם המומס.

מודגמת הרגישות החזקה של הסעת החמצן והפירוק הביולוגי למקדם הדיספרסיביות בציר המאונך לציר הזרימה. זאת עקב שטח פנים זמין וגדול בצידו הפלומה עבור אפקט העירבוב.

פיתרון דו מימדי אנכי (ציר הזרימה והציר המאונך לפני השטח):
אפקט של חילוף גזי בין התווך הרוי לתווך הבלתי רווי
חילוף גזי אנכי של חמצן עם התווך הבלתי רווי יכול להגדיל
בצורה משמעותית את שטף החמצן לתוך הפלומה
נתייחס רק לחילוף גזי כתוצאה מדיפוזיה מולקולרית בתוך התווך
הבלתי רווי
חילוף בתווך הרווי נובע רק מדיספרסיה
מהירות זרימה של מי תהום אחידה ובכיוון ציר הזרימה.

$$\frac{\partial O_g}{\partial t} = D_o \frac{\partial^2 O_g}{\partial z^2} - \beta - \delta F - \Delta o \quad (14)$$

$$\frac{\partial H_g}{\partial t} = D_h \frac{\partial^2 H_g}{\partial z^2} - \delta - \Delta h \quad (15)$$

where

O_g partial pressure of oxygen in soil gas;

H_g partial pressure of hydrocarbon in soil gas;

z vertical coordinate;

β soil respiration rate;

$D_{o,h}$ effective gaseous diffusion coefficients for oxygen and hydrocarbon;

$\Delta o, h$ oxygen and hydrocarbon exchange with the saturated zone.

$$\frac{\partial O_s}{\partial t} = D_v \frac{\partial^2 O_s}{\partial z^2} + D_1 \frac{\partial^2 O_s}{\partial x^2} - u \frac{\partial O_s}{\partial x} - \delta + \Delta o \quad (16)$$

$$\frac{\partial H_s}{\partial t} = D_v \frac{\partial^2 H_s}{\partial z^2} + D_1 \frac{\partial^2 H_s}{\partial x^2} - u \frac{\partial H_s}{\partial x} - \delta + \Delta h \quad (17)$$

where

O_s oxygen concentration in saturated zone;

H_s hydrocarbon concentration in saturated zone;

D_v vertical dispersion coefficient.

B- כולל תהליכים ביוטיים ותהליכים כימיים כמו גם פיסיקליים

מקדם הרטרדציה עבור המזהם בתוך הגזי הינו אחד מהנחת

הריאקציה המיידית

הנחה שבקו הגבול החילוף הינו תגובה מהירה וש.מ. מיידית ולכן

ניתן לחשב את ריכוזי ש.מ. לפי חוק הנרי.

$$O_s = C_o O_g \quad (18)$$

$$H_s = C_h H_g \quad (19)$$

TABLE 2. Best Estimates of Gas Exchange Parameters Saturated and Unsaturated Zones at the UCC Site

Parameters and Values
Thickness unsaturated zone, ^a 7.6 m
Thickness soil zone ^a , 0.9 m
Thickness saturated zone, B^a , 3.1 m
Soil respiration rate, β^b , 4055. Pa O ₂ /d
Partial pressure oxygen at soil surface ^c , 21176. Pa
Total porosity, θ , ^a 0.262
Moisture content unsaturated zone, θ_w , ^a 0.125
Tortuosity, T^a , 0.048
Gaseous diffusion coefficient, oxygen, D_m , ^c 0.0107 m ² /d
Gaseous diffusion coefficient, hydrocarbon D^c , 0.0038 m ² /d
Henry's Law coefficient, oxygen, C_o , ^c 2290. Pa L/mg
Henry's Law coefficient, hydrocarbon, C_h , ^c 841. Pa L/mg
Groundwater velocity, v^a , 0.02 m/d
Longitudinal dispersivity, α_1 , ^a 9.1 m
Vertical dispersivity, α_v , ^a 0.05 m

^aObtained from field data at UCC site.

^bFrom *Grable and Siemer* [1968].

^cFrom *Lyman et al.* [1982].

הפרמטרים התקבלו על סמך מדידות ונסיוניות באתר.
נפטלן שימש כחומר מזהם (בגלל המסיסות והריאקטיביות
הממוצעת שלו)

מקדם הדיפוזיה המולקולרית (גזית) האפקטיבי חושב לפי:

$$D_{\theta} = T(\theta_t - \theta_w)D_m \quad (20)$$

where

T soil tortuosity;
 θ_t total porosity;
 θ_w moisture content;
 D_m molecular diffusion coefficient.

דיספרסיה אנכית באזור הרווי הינה מאוד מוגבלת. לכן עירבוב אנכי
בתווך הרווי יהיה בדר"כ הגורם המגביל בחילוף ההידרוקרבוניטיים
והחמצן בין התווך הרווי לבלתי רווי

-פרופיל אנכי אופייני עבור חמצן והידרוקרבוניס:

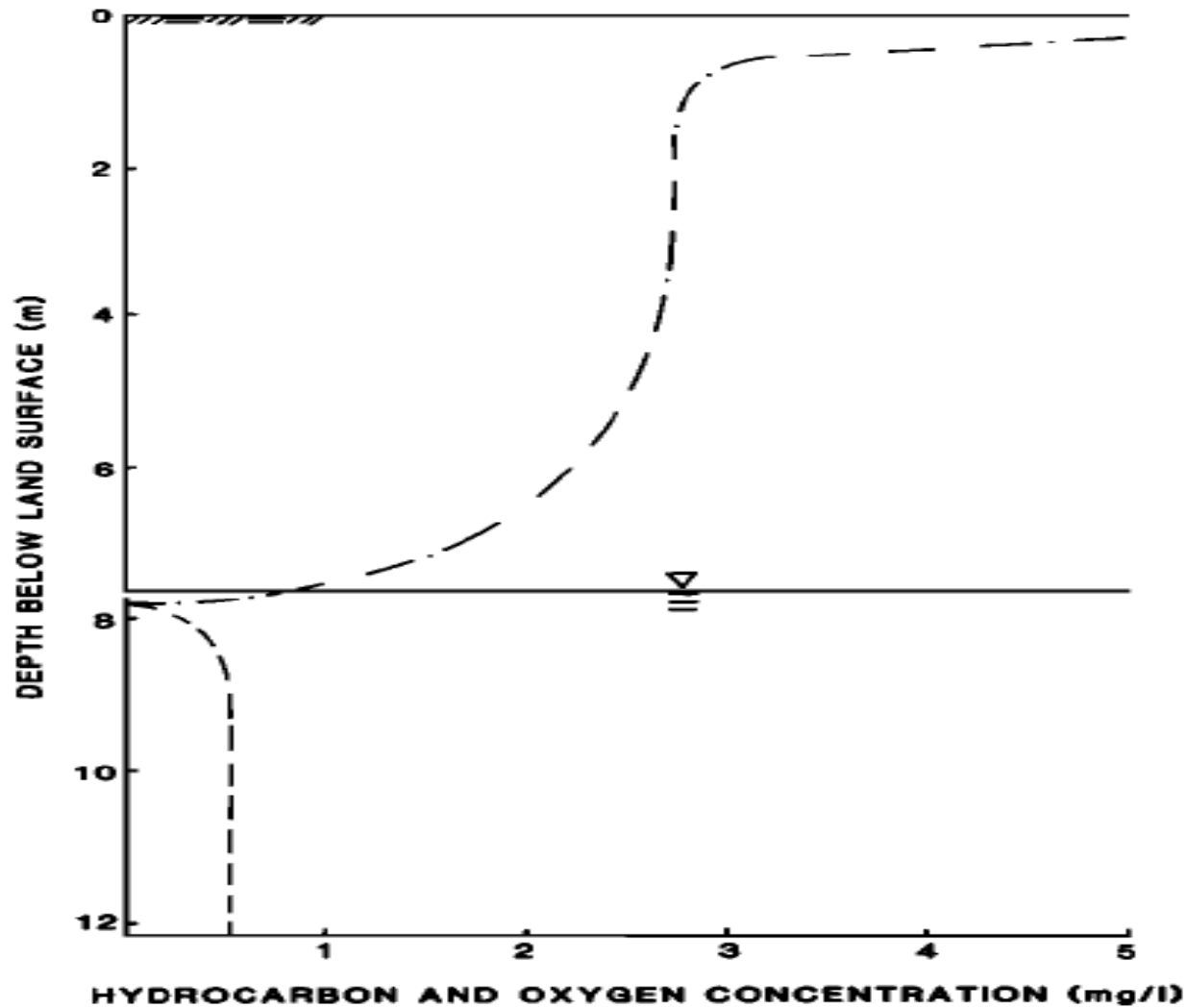


Fig. 5. Typical vertical profile of hydrocarbon (long-dashed curve) and oxygen (dashed-dotted curve) in saturated and unsaturated zones. Oxygen concentration in unsaturated zone is given as equilibrium concentration in the soil water.

ישנה נקודת אנומליות (נקודת אי חלקות של הפונקציה). מיקום הנקודה תלוי בריכוז ההתחלתי של המזהם (מעל או מתחת לקו המים)

ככל שמתרחקים מקו המים העירבוב טוב יותר והריכוזים עולים. קונטורים של ריכוזי הידרוקרבונטים שווים נראים באיור 6

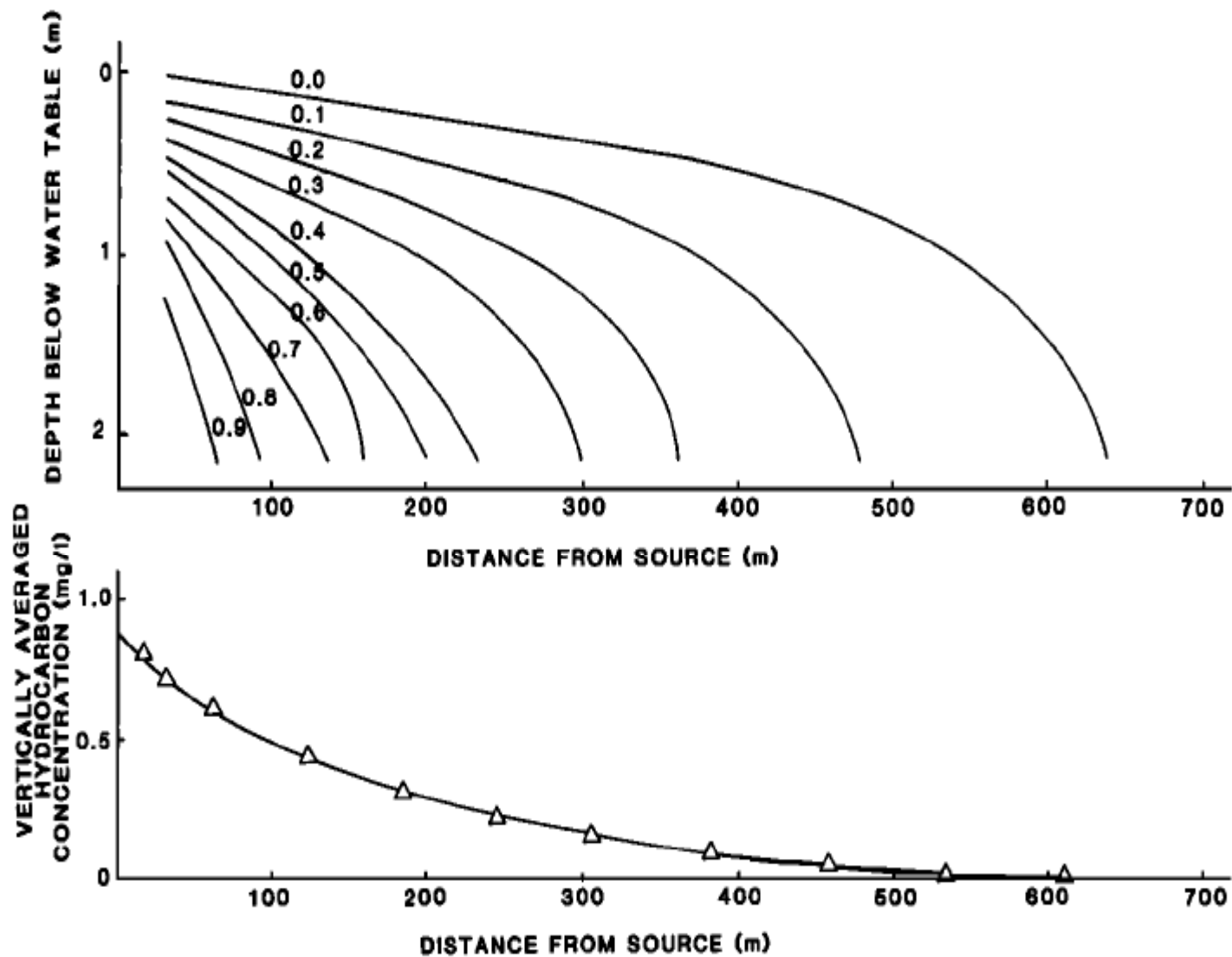


Fig. 6. (top) Steady state contours of hydrocarbon concentration in saturated zone for a uniform initial source strength of 1.0 mg/L. All concentrations in mg/L. (bottom) Vertically averaged hydrocarbon concentration (\bar{H}) versus distance (x). Symbols are simulated values. Solid curve is $\bar{H} = 0.86 \exp(-0.0016x)$ ($r^2 = 0.999$).

הריכוזים הולכים ויורדים עם המרחק מהמקור בגלל עירבוב אנכי טוב יותר וכתוצאה מכך פעילות ביולוגית מוגברת

האיור התחתון מתייחס לשינויים בממוצע הריכוזים האנכי של המזהם כפונקציה של המרחק מהמקור של הפלומה. נשים לב שקיבלנו דעיכה אקספוננציאלית ולכן ניתן להתייחס לחילוף הגזים עם התווך הבלתי רווי כתהליך מסדר ראשון בדעיכה של המזהם

$$\frac{d\bar{H}}{dx} = -K'\bar{H} \quad (21)$$

then

$$\frac{d\bar{H}}{dt} = \frac{dx}{dt} \frac{d\bar{H}}{dx} = -uK'\bar{H} \quad (22)$$

where

- \bar{H} vertically averaged hydrocarbon concentration;
- u groundwater velocity;
- K' first-order decay coefficient.

מתוך סימולציות התגלה שמקדם הדיספרסיביות האנכית ועובי השכבה הרוויה משפיעים על הגודל של מקדם הדעיכה של הסדר הראשון ריכוז התחלתי של המזהם השפיע במעט על מקדם הדעיכה, דבר שמעיד על כך שמדובר בקירוב אקספוננציאלי. ניתן לסכם זאת בנוסחא

$$K' = 2611D_v^{0.79} \exp\left(\frac{-10.5B}{B + 1.04}\right) \quad r^2 = 0.99 \quad (23)$$

הנוסחא ישימה רק לתנאים שדומים לתנאים באתר.

Field Application

- United Creosoting Co.Inc.(UCC),Conroe,Texas 1946-1972
- מזהמים בעיקר מסוג ההידרוקרבונוטים פוליציקלים ארומטיים (creosote,PCP)
- המצאות פלומת כלור באקוויפר הרדוד כתוצאה ככל הנראה של פירוק או זיהום ישיר
- כל המזהמים נצפו בתווך פלומת הכלור
- בבדיקות שנעשו הוברר שתוספת של נויטריאנטים משנה אך במעט את הפירוק של המזהמים
- כלומר החמצן הוא הגורם המגביל באתר לפירוק הביולוגי

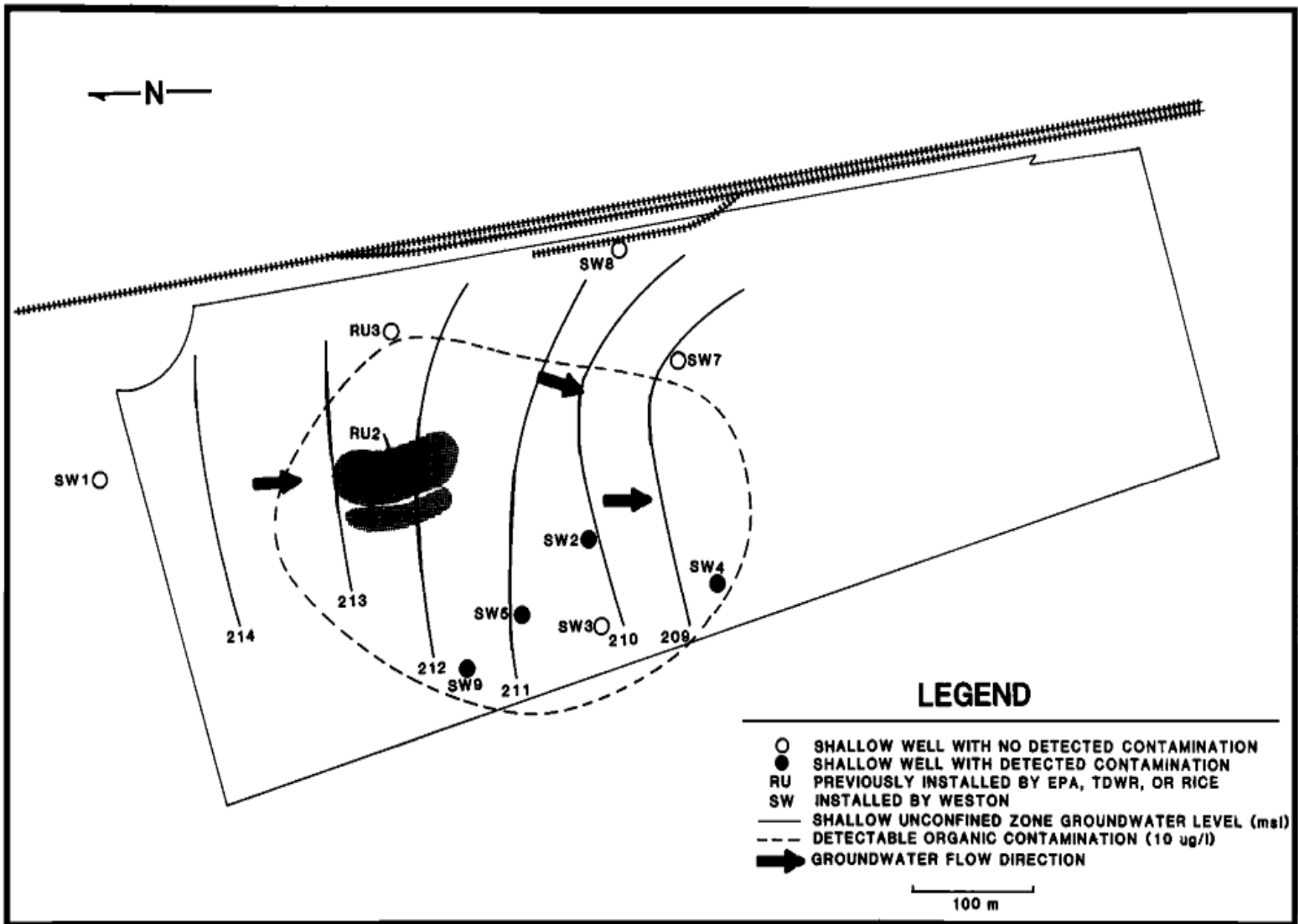


Fig. 1. United Creosoting, Inc. site plan (base map courtesy of Roy F. Weston, Inc.).

פרוצדורת הסימולציה:

בוצעה קליברציה ע"י שימוש בפלומת הכלור (התאמה בין המודל התיאורטי לבין ההתפלגות בשטח) כך מקדם הדיספרסיה של האקוויפר נקבע.

משוואה דו מימדית (מישורית) ללא גורם ספיחה קצב הריאקציה בין החמצן למזהם מהיר יחסית למהירות זרימת מי התהום.

$$\frac{\partial c}{\partial t} + v \frac{\partial c}{\partial x} - D_1 \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - D_t \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} = q(c)$$

or

$$L(c) = q(c)$$

where

$$L() = \frac{\partial}{\partial t} + v \frac{\partial}{\partial x} - D_1 \frac{\partial^2}{\partial x^2} - D_t \frac{\partial^2}{\partial y^2} = q()$$

$$q(H) = q(H') - q(O')/F$$

$$q(O) = q(O') - q(H')F$$

where

$q(O')$ oxygen loading in the absence of biodegradation;

$q(H')$ hydrocarbon loading in the absence of biodegradation;

F ratio of oxygen to hydrocarbon consumed by the microorganisms.

$$L(H) = q(H) = q(H') - q(O')/F$$

$$L(H) = L(H') - L(O')/F$$

$$L(O) = L(O') - L(H')F$$



סימולציית חילופי המסה בין התווך הרווי לתווך הבלתי רווי נעשתה לפי הקירוב של דעיכה מסדר ראשון של המזהם (השינוי בריכוז הממוצע האנכי של המזהם יורד אקספוננציאלית עם הזמן והמרחק).

עיקרון הסופרפוזיציה אפשר סימולציה של החמצן והמזהם בנפרד (כולל האפקט של חילופי המסה) ואח"כ סברוטינה שמקשרת אותם ביחד ע"י הפירוק הביולוגי.

עיקרון הסופרפוזיציה אפשרי רק כאשר מהירות הזרימה וכל מקדמי ההסעה זהים לחמצן ולמזהם (מתרחש כאשר גורם הספיחה לא משמעותית)

רוב הערכות הפרמטרים נעשו ניסיונית בשטח ובמעבדה (בעיקר עבור המיקרואורגניזמים)

Naphthalene-נבחר כמזהם המייצג בגלל ריכוזו הגבוה, הניטור המפורט שלו לאורך השנים. הריאקטיביות שלו והרגישות שלו לפירוק הביולוגי הינם מסדר גודל הממוצע של שאר המזהמים.

TABLE 1. Simulation Parameters

Parameters and Values
Permeability, 0.74 m/d
Porosity, 0.29
Saturated thickness, <i>B</i> , 1.0–3.5 m
Hydrocarbon retardation factor, 1.0
Background oxygen concentration, 3.0 mg/L
Ratio oxygen to hydrocarbon consumed, <i>F</i> , 3.0
Longitudinal dispersivity, α_1 , 9.1 m
Transverse dispersivity, α_t , 1.8 m
Vertical dispersivity, α_v , 3.5 cm

TABLE 2. Chloride, Oxygen, and Organic Concentrations in Selected Wells at the UCC Site

Well	Chloride, mg/L	Oxygen, mg/L	Naphthalene, $\mu\text{g/L}$	Total Hydrocarbon, $\mu\text{g/L}$
SW-1	15	2.9	nd*	0
SW-2	77		43†	62†
SW-3	84	0.7	nd*	0
SW-4	71	1.2	70*	108‡
SW-5	152	0.3	33*	46‡
SW-7	19		nd*	0
SW-8	26		nd*	0
SW-9	41	0.7	56*	84‡
RU-2	59	0.2	650¶	1972¶
RU-3	8	1.4	nd¶	0

Nd, not detected.

*Obtained from superfund characterization.

†Accuracy of measurement uncertain due to very low permeability.

‡Estimated by the relationship; total hydrocarbon, 0.8342 (naphthalene)^{1.146}.

¶Measured by Rice University.

TABLE 3. Comparison of Simulated and Observed Water Table Elevations

Well	Observed, m	Simulated, m	Error, m
SW-1	65.44	65.44	0.00
SW-2	64.07	64.08	0.01
SW-3	64.11	64.08	-0.03
SW-4	63.60	63.62	0.02
SW-5	64.29	64.31	0.02
SW-7	63.58	63.56	-0.02
SW-8	64.16	64.18	0.02
SW-9	64.58	64.56	-0.02
RU-2	64.68	64.69	0.01
RU-3	64.77	64.76	-0.01

Root-mean-squared error = 0.02

Root-mean-squared error = $(\sum \text{error}^2)^{1/2}/n$

סימולציית פלומת הכלור:

-כל הסימולציות חולקו לפי תקופות שונות:

TABLE 4. Contaminant Loading Scenario

	Small Pond	Large Pond
<i>1947-1972</i>		
Injection rate, m ³ /d	0.9	4.1
Chloride concentration, mg/L	270	45
Oxygen concentration, mg/L	0.0	0.0
Hydrocarbon concentration, mg/L	45	45
<i>1972-1977</i>		
Injection rate, m ³ /d	0.09	0.41
Chloride concentration, mg/L	10	10
Oxygen concentration, mg/L	0.0	0.0
Hydrocarbon concentration, mg/L	45	45
<i>1977-1986</i>		
Injection rate, m ³ /d	0.01	0.04
Chloride concentration, mg/L	10	10
Oxygen concentration, mg/L	0.0	0.0
Hydrocarbon concentration, mg/L	45	45

מקדמי הדיספרסיביות נקבעו על פי התאמה בין המודל להתפלגות בשטח.

$$D_1 = \alpha_1 |v| \quad D_t = \alpha_t |v|$$

Estimated values of α_1 and α_t are 9.1 and 1.8 m.

הטעות הממוצעת בין התיאוריה לשטח הינה 9 מ"ג לליטר-
שהינה סדר גודל של טווח הטעות במדידות האנליטיות.

TABLE 5. Comparison of Simulated and Observed Chloride Concentrations

Well	Observed, mg/L	Simulated, mg/L	Error, mg/L
SW-1	15	10	-5
SW-2	77	83	6
SW-3	84	96	12
SW-4	71	66	-5
SW-5	152	152	0
SW-7	19	30	11
SW-8	26	10	-16
SW-9	41	44	3
RU-2	59	49	-10
RU-3	8	17	9

Root-mean-squared error = 9

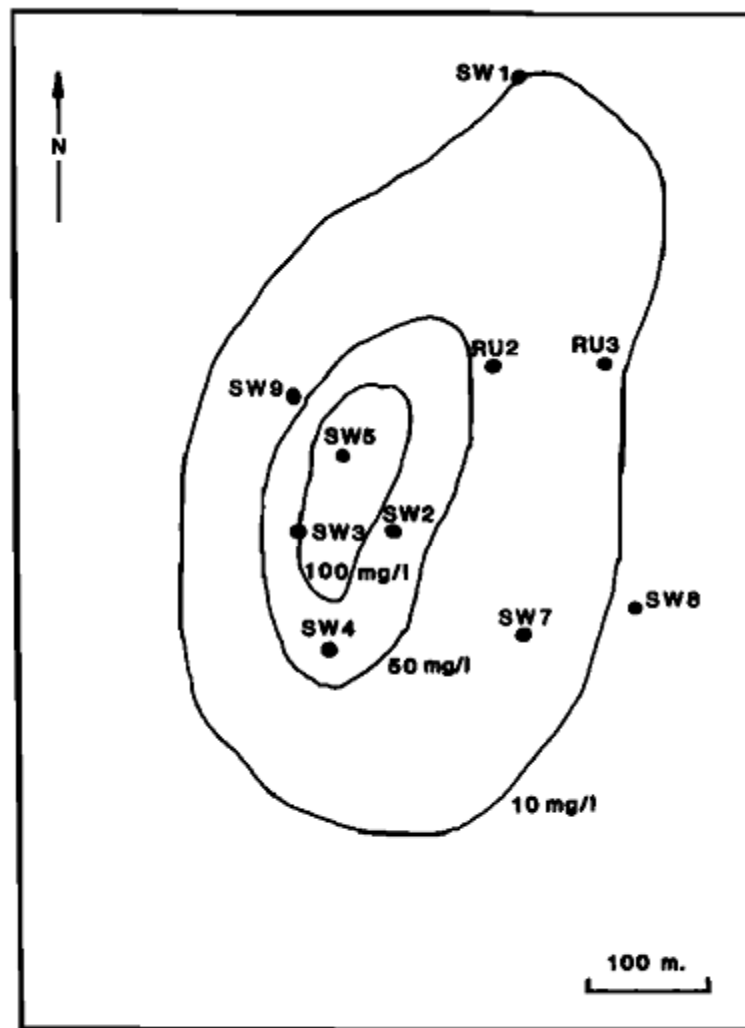


Fig. 3. Simulated chloride plume at the United Creosoting, Inc. site.

- סימולציית המזהם והחמצן:

מקדם הדיספרסיביות האנכי נמדד רק לפי התאמה למזהם הנמדד בשטח וזאת משום ששום הערכה אחרת לא היתה אפשרית ולכן ברור שישנו כאן גורם שגיאה גדול.

TABLE 6. Comparison of Simulated and Observed Total Hydrocarbon Concentrations

Well	Observed, $\mu\text{g/L}$	Simulated, $\mu\text{g/L}$	Error, $\mu\text{g/L}$
SW-1	nd	0	0
SW-2	62*	285	223
SW-3	nd	0	0
SW-4	108	40	-68
SW-5	46	87	-41
SW-7	nd	0	0
SW-8	nd	0	0
SW-9	84	0	-84
RU-2	5352	5334	-18
RU-3	14	0	-14
Root-mean-squared error = 80			

Nd, not detected.

*Accuracy of measurement uncertain due to very low permeability.

Sw-9 מדגים טעות גדולה. לא ברור במדוייק מה מקורה.

גם חמצן וגם מזהם נמצאו בבאר. המצאות המזהם ככל הנראה מטעות מדידה או כתוצאה משיכוב באקוויפר. שיכוב יכול לגרום לדחיפת מים מזהמים משכבה אחת ומים נקיים מחמצנים משכבה אחרת.

Sw-2 טווח ההפרש הגדול ביותר, נובע ככל הנראה מטעות מדידה מאחר שבאר הניטור מצוייה באיזור בעל פרמאביליות נמוכה ולכן נחוץ זמן ארוך ללקיחת דגימה. לכן ישנה אפשרות בפרק הזמן הזה לפירוק מסת מזהם ולכניסת חמצן.

TABLE 7. Comparison of Simulated and Observed Oxygen Concentrations

Well	Observed, mg/L	Simulated, mg/L	Error, mg/L
SW-1	2.9	2.9	0.0
SW-2		0.0	
SW-3	0.7	0.6	-0.1
SW-4	1.2	0.0	-1.2
SW-5	0.3	0.0	-0.3
SW-7		1.4	
SW-8		3.0	
SW-9	0.7	2.1	1.4
RU-2	0.2	0.0	-0.2
RU-3	1.4	1.8	0.4
Root-mean-squared error = 0.7			

Sw4, Sw9 טווח הטעויות הגדול. שני הבארות ממוקמות בקצוות הפלומה, היכן שאנו מצפים לפעילות בקטריאלית גבוהה ומצד שני אפקט השיכוב דומיננטי יותר. אם ישנו שיכוב מסויים, אזי ייתכן השפעה קינטית כזאת שגם החמצן וגם המזהם נצפים בבאר הניטור.

טווח הטעות הממוצע עבור החמצן הינו 0.7 מ"ג לליטר -
טעות גדולה ממה שהיה צפוי(גם אם מתחשבים בריכוזי
הרקע שלו שמשתנים בסדר גודל של עד יחידה). טעות גדולה
שכזאת נובעת בעיקר מהטעויות הגדולות בבארות 4 ו 9 .
האפקט של חילופי המסה עם האיזור הבלתי רווי והאפקט של
הערבוב האנכי לציר הזרימה מודגמים באיור הבא:

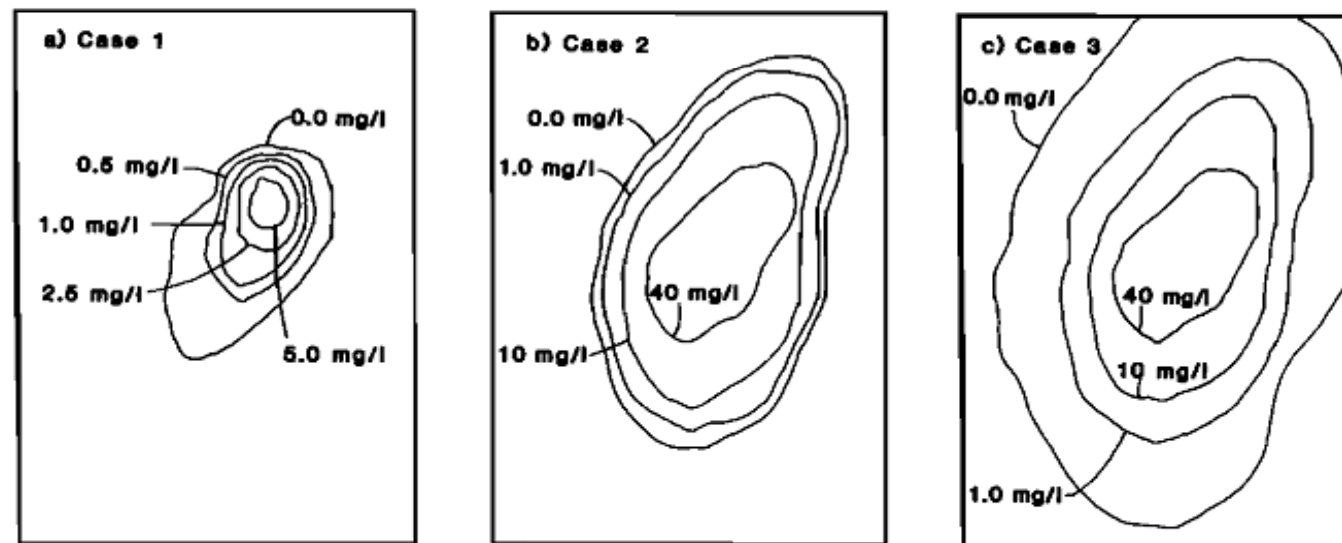


Fig. 4. Simulated hydrocarbon plumes for three cases: (a) case 1, best estimate simulation of the plume including biodegradation due to horizontal mixing and vertical exchange with unsaturated zone; (b) case 2, simulated plume assuming no reaeration; and (c) case 3, simulated plume with no biodegradation. Contours are lines of equal hydrocarbon concentration in mg/L.

- עירבוב אנכי עם מים מחומצנים יוצר פירוק ביולוגי בקצות הפלומה וכתוצאה הקטנת שטח הזיהום, אך הינו בעל השפעה מועטה על מרכז הפלומה.

חילוף מסה עם התווך הבלתי רווי הינו המקור העיקרי לחמצן עבור מרכז הפלומה.

אם היתה כניסת מים לשכבות תחתונות יותר אזי היינו מצפים לראות ירידה גם בריכוזי הכלור. לכן הפירוק הביולוגי הוא הגורם היחיד לאיבוד מסת המזהם.

הבעיות העיקריות במודל הן: השיכוב האנכי כתוצאה משינוי בפרמאביליות וחילופי מסה אנכיים עם האזור הבלתי רווי. שיכוב זה משפיע על הפירוק הביולוגי.

האפקט של הוצאת מקור הזיהום:

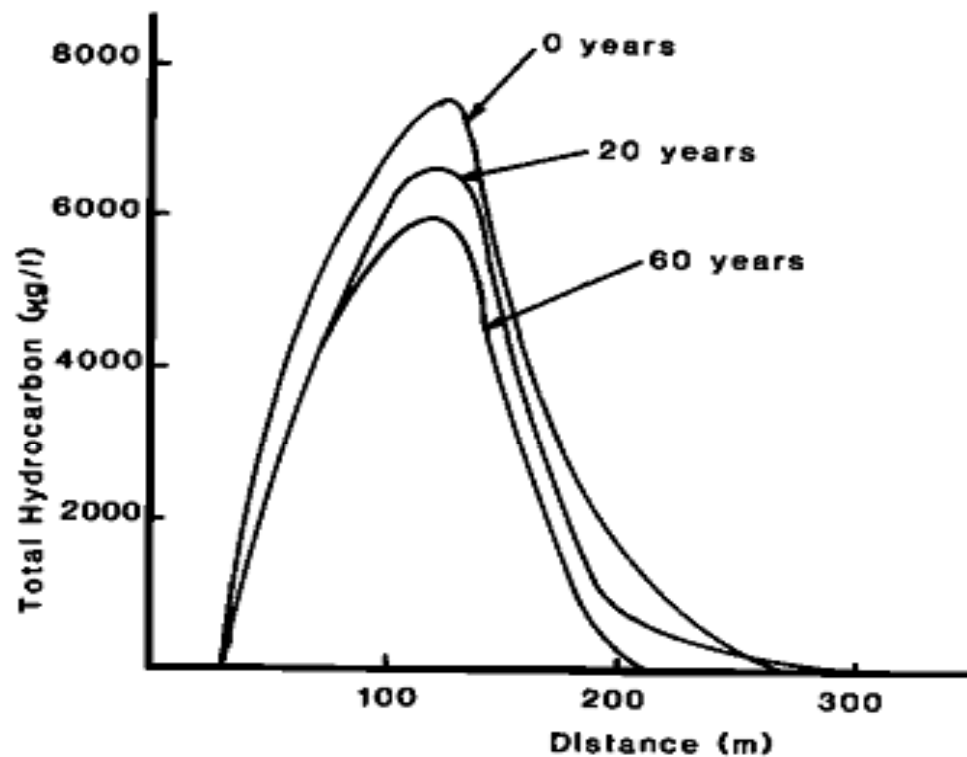


Fig. 5. No action alternative. Simulated variation in hydrocarbon concentration along plume centerline at 0, 20, and 60 years from the present.

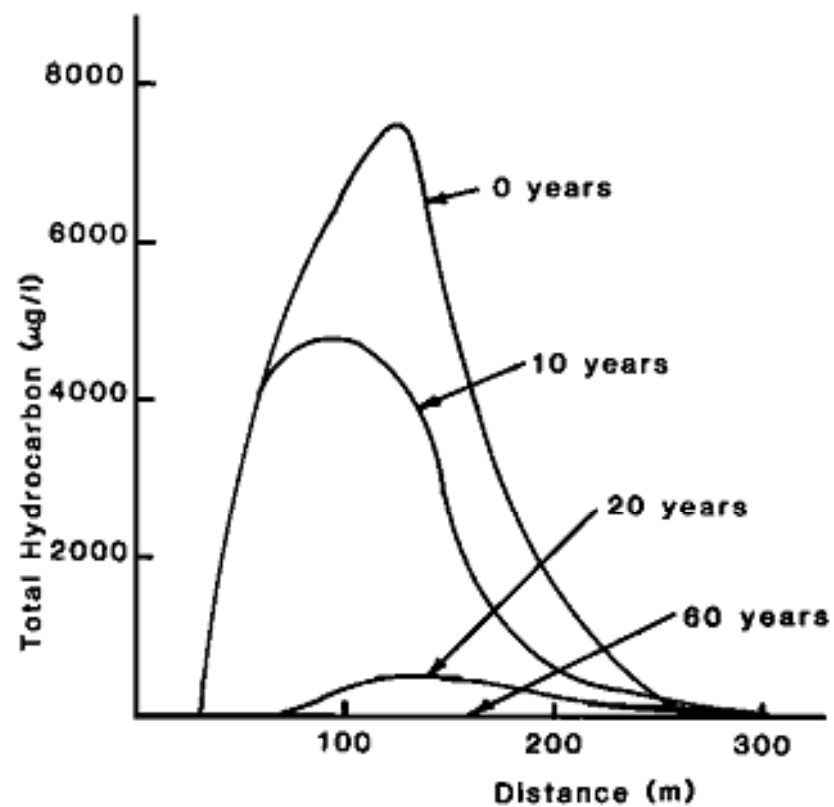


Fig. 6. Excavate former ponds. Simulated variation in hydrocarbon concentration along plume centerline at 0, 10, 20, and 60 years from the present assuming a 90% reduction in the hydrocarbon source.

לפי המודל, לאקוויפר יש יכולת לפרק את כל 10% מסת המזהם
שנשארה

שינוי דרסטי בכמות המזהם מתרחשת ב-20 שנים הראשונות.

פירוק מוחלט נחזה רק אחרי 60 שנה וזה עקב פירוק ביולוגי איטי
מאוד שנובע מריכוזי חמצן נמוכים במים מסביב לפלומה.

סיכום

באזור ליד מקור הזיהום, כל החמצן הזמין יצרך במהירות ע"י הפעילות הבקטריאלית. בגוף הפלומה, הסעת החמצן תהווה גורם קינטי מגביל וצריכת החמצן וההידרוקרבונטים תוכל להיות מקורבת ע"י ההנחה של ריאקציה מהירה (ריאקציה מיידית)

מקור החמצן העיקרי לפלומה דומה שהינו :

1. עירבוב אנכי (ציר מאונך לציר הזרימה)
2. שטף אדבקטיבי כאשר ספיחה הינה גורם משמעותי
3. חילוף אנכי של חמצן בין האיזור הרווי לאיזור הבלתי רווי.

References

Borden, R. C., and P. B. Bedient, Transport of dissolved hydrocarbons influenced oxygen-limited biodegradation, I, Theoretical development, Water Resourc.

Borden, R. C., P. B. Bcdient, M.D. Lee, C. H. Ward, and J. T. Wilson, Transport of dissolved hydrocarbons influenced by oxygen-limited biodegradation, 2, Field application, Water Resourc.