تحقیقات منابع آب ایران
Iran-Water Resources Research

سال ششم، شماره ۳، پائیز ۱۳۸۹
Volume 6, No. 3, Fall 2010 (IR-WRR)
۱-۱۱

بررسی پارامتریک انتقالMTBE از مخازن سوخت تهران بزرگ به منابع آب زیر زمینی

غلامرضا اسدالله فردی[۱*]، احمد خدادادی[۲]
و معصومه یعقوبی[۳]

چکیده

عموماً فرآیندهای برداشت، تصفیه، انتقال و مصرف مواد نفتی دارای پتانسیل آلایندگی شدیدی هستند و در صورت تخلیه به محیط سبب آلودگی منابع خاک، هوا و آبهای سطحی و زیرزمینی می‌شوند. عموماً نشت مواد نفتی در زمین و نفوذ به سفره‌های آب زیرزمینی موضوع جدیدی نبوده است. در ایران با توجه به وجود مخازن سوخت، آلودگی سفره‌های آب زیرزمینی به مواد نفتی و بررسی رفتار آلاینده دارای اهمیت است. با در نظر گرفتن این نکته که علاوه بر آبیاری اکثر زمینهای کشاورزی از طریق چاههای زیرزمینی، مورد استفاده شرب نیز قرار می‌گیرد. از میان مواد نفتی MTBE یک ماده آلی اکسیژن‌دار سمی و سرطان‌زا است که در ایران و بسیاری از کشورهای جهان به صورت گسترده در تولید بنزین بدون سرب استفاده می‌شود. لذا بررسی پارامترهای موثر در تجزیه و انتقال آن در محیط آب زیرزمینی ضروری است. در این مطالعه ضمن مروری بر مدل‌های BIOSCREEN به عنوان مدل تحلیلی و BIOPLUMEIII به عنوان مدل عددی با استفاده از روش تفاضل محدود میزان تجزیه بیولوژیکی و انتقال MTBE در محدوده شمال تهران (جایگاه سوخت شماره ۲۵ مجاور شیرخوارگاه آمنه) توسط مدل‌های یاد شده مورد بررسی قرار گرفته است. پیش‌بینی در این مدل‌ها براساس اطلاعات هیدروژئولوژی محل، نشت شامل سرعت آب زیرزمینی، ضریب نفوذپذیری ومشخصات خاک شامل ضریب جذب و دانسیته وپارامترهای شیمیایی آب زیرزمینی برای تجزیه بیولوژیکی به عنوان پذیرنده الکترون نظیر میزان اکسیژن محلول، آهن، نیترات وسولفات می‌باشد. نتایج نشان می‌دهد که غلظت ترکیبات پذیرنده الکترون تاثیر نسبتا زیادی بر تجزیه بیولوژیکیMTBE دارد. این فرضیات استفاده از شرایط محیطی یا نیمه تحلیلی انتقال را امکان پذیر می‌سازد. این مدل‌ها به دلیل ارائه راه‌حل‌های تحلیلی وعددی از لحاظ سهولت محاسبه‌ای و وضوح نسبت به بقیه برتری دارد و دو مدل مذکور برازش قابل قبولی را نشان داده است.

کلمات کلیدی: آلودگی آب زیرزمینی، MTBE، تجزیه بیولوژیکی و پذیرنده الکترون

تاریخ دریافت مقاله: ۶ اسفند ۱۳۸۶
تاریخ پذیرش مقاله: ۲۹ تیر ۱۳۸۹

۱- استادیار دانشکده فنی و مهندسی دانشگاه تربیت معلم تهران
۲- دانشیار دانشکده فنی دانشگاه تربیت مدرس تهران
۳- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی عمران- محیط زیست دانشگاه تربیت معلم تهران
*- نویسنده مسئول

Parametric Analysis for the Fate of Methyl Tertiary Butyl Ether (MTBE) in Groundwater Resources from a Fuel Storage Tank in Northern Tehran

G. Asadolahfardi [1], A. Khodadadi [2] and M. Yaghoobi [3]*

Abstract

Procedures of extraction, refinement, transmission and consumption of oil have a high pollution potential to soil, air, and water resources. The leaking of oil into the ground and toward the groundwater resources is a common phenomenon in pollution studies. Regarding the considerable oil resources in Iran, the groundwater pollution is a major issue due to different oil-based pollutants in the main source of drinking and agricultural water. Methyl Tertiary Butyl Ether (MTBE) which is toxic and very soluble in water is one of the most common oxygenated compounds used in producing lead-free gasoline in Iran and many other countries. The parametric study of the factors which affect the biodegradation and transport of MTBE is very important. In this study the most important biodegradation models are reviewed. BIOSCREEN as an analytical and BIOPLUME as a numerical model based on finite difference approximation are among these models. As the case study, the geochemical field data is used for one of the gasoline stations in Tehran (gasoline station no. 25 next to Ameneh Nursery) to predict the fate of MTBE in groundwater resources in the vicinity of the station. This is performed based on the biogeochemical properties of the soil and the groundwater including the soil density, soil adsorption, and groundwater velocity. The concentrations of dissolved oxygen, nitrate, sulfate, and iron are also considered as electron acceptors. The result of the study showed that the electron acceptors have a considerable effect on MTBE biodegradation. The results also indicated that the model outputs are in good agreement with the field data and can be used as a good tool for the prediction of natural biodegradation of petroleum products in groundwater.

Keywords: Groundwater pollution, MTBE, BIOSCRREN Models, Biodegradation, Electron acceptors.

1- Assistant Professor, Technical University of Tarbiat Moallem, Tehran, Iran, Email: fardi@tmu.ac.ir
2- Associate Professor Faculty of Engineering, Tarbiat Modares University, Email: akdarban@modares.ac.ir
3- Graduate student in Civil Engineering – Environmental Engineering from University of Tarbiat Moallem Tehran
*- Corresponding Author

۱- مقدمه

MTBE مخفف عبارت Methyl Tertiary Butyl Ether (متیل ترشیاری بوتیل اتر) و یک ماده شیمیایی است که از گاز طبیعی تولید می‌گردد. این ماده در حقیقت جایگزین سرب در بنزین معمولی بوده و از مزیت‌های آن کاهش آلودگی هوا از آلاینده سرب و بالا بردن عدد اکتان بنزین می‌باشد. با این وجود MTBE ماده‌ای فوق‌العاده سمی، عامل بیماری سرطان و دارای نیمه عمر بسیار بالا است. علی‌رغم محدودیت مصرف آن در برخی از کشورهای پیشرفته دنیا، در ایران سالانه حدود یک میلیون و یک صدهزار تن از این ماده تولید می‌شود. استفاده از بنزین حاوی MTBE ضمن کاهش میزان آلودگی هوا و بهبود کیفیت هوا، چنانچه در اثر بی‌دقتی در نگهداری، ذخیره‌سازی و حمل و نقل آن وارد محیط زیست شود مانند کلیه مواد شیمیایی دیگر مسائل و مشکلاتی نظیر آلودگی خاک و آب‌های زیرزمینی ایجاد خواهد نمود. بطور مثال, آلودگی سد وحدت سنندج (اسفند ۱۳۸۳) در اثر واژگون شدن تانکر حامل ماده MTBE سبب شد که آب شرب منطقه تا ماهها قطع و هزینه زیادی بر کشور تحمیل نمود (قهرمانی تبار وهمکاران، ۱۳۸۷). MTBE در آب‌های زیرزمینی یکی از نگرانی‌های اساسی است به خصوص در مناطقی که آب شرب بیشتر از آبهای زیرزمینی تأمین می‌شود. در مناطق وسیعی که MTBE مصرف می‌شود، قدر مسلم آلودگی آب‌های زیرزمینی از منابع متعدد و از نوع غیر نقطه صورت می‌پذیرد. سیلاب‌های آلوده به این ماده ناشی از ریخت و پاش‌ها در جایگاه‌ها و نشت از مخازن سوخت یکی از عوامل بروز آلودگی آب‌های سطحی و در نهایت آب‌های زیرزمینی می‌باشد.

حرکت نسبتاً کند مواد آلی در آبهای زیرزمینی بر اساس مکانیسم‌های متعددی از قبیل جذب سطحی مواد به ذرات خاک می‌باشد. ترکیبات آلی همانند MTBE ، خصوصاً در زمانی که ذرات خاک حاوی مقدار زیادی کربن آلی باشند به سرعت جذب آب خواهند شد. براساس یک بررسی انجام شده، تنها ۸٪ از MTBE موجود در سفره‌های آب جذب خاک و ذرات جامد می‌گردد.

سرعت آبهای زیرزمینی متغیر بوده و به گرادیان هیدرولیکی و تخلخل بستگی دارد. سرعت تحت گرادیان هیدرولیک می‌تواند از چند میلی‌متر در سال تا یک متر در روز تغییر نماید.

هنگامی که MTBE در آب‌های زیرزمینی وارد می‌شود، در واقع با همان سرعت آب حرکت می‌نماید. به همین دلیل آلودگی ناشی از MTBE در مقایسه با ترکیبات BTEX بخش عظیمی از سطح را اشغال می‌کند. نسبت سرعت آب زیرزمینی به سرعت ماده‌ای که در آن قرار دارد و با آن منتقل می‌گردد، ضریب تأخیر نامیده می‌شود. ضریب تأخیر به خصوصیات سفره آبی، همچون تخلخل و موجودی کربن آلی وابسته است.

برای MTBE ، ضریب تأخیر به ۱ بسیار نزدیک است. اکثر مطالعات نشان می‌دهد که MTBE تحت شرایط محیطی مختلف با راندمانی پایین تجزیه می‌گردد، تجزیه‌پذیری آن در شرایط بی‌هوازی خاک و لجن و یا درون سفره‌های آب زیرزمینی اصولاً صورت نمی‌گیرد. در مقایسه با سایر هیدروکربن‌های بنزین و الکل‌ها سرعت تجزیه بیولوژیکی مواد اکسیژن‌زای اتری در حالت طبیعی کمتر است. (Squillac & Pankow, 2001)

در این راستا تحقیقات گسترده‌ای در مورد آلودگی آبهای زیرزمینی انجام شده است. Wiedemeier et al. (1995) در مورد مدل‌سازی پاکسازی طبیعی بوسیله چند پذیرنده الکترون تحقیق نمودند. در این رابطه، دو مدل تجزیه طبیعی، مدل عددی BIOPLUMEIII و مدل تحلیلی BIOSCREEN مورد استفاده قرار گرفت. Rifai and Bedient (1990) در تحقیق خود کینتیک‌های تجزیه بیولوژیکی را در مدل واکنش فوری در آبهای زیرزمینی بررسی نمودند. اخیراً در ایران نیز در مورد آلودگی آب‌های زیرزمینی تحقیقاتی انجام گرفته است. آلودگی آب‌های زیرزمینی شیراز از طریق نمک فاضلاب تصفیه‌خانه‌های شیراز نیز در سال ۱۳۵۵ توسط بامداد حقیقی بررسی شد. مرادی (۱۳۷۹)، صفا (۱۳۸۱) و ضیائی (۱۳۷۸) به طور مجزا در پایان‌نامه‌های خود بر روی مدل ریاضی فرآیند انتقال آلودگی در سفره‌های آب زیرزمینی بر اساس روش عددی حجم محدود تحقیق نمودند. در تحقیق آقای مرادی، معادله حاکم بر پدیده پخش- انتشار در حالت یک و دو بعدی با روش عددی حجم محدود و در تحقیق آقای صفا و ضیائی، انتقال و انتشار آلودگی در آب‌های زیرزمینی با استفاده از روش عددی حجم محدود به صورت سه بعدی حل شده است.

در ایران، بخصوص در شهر تهران با توجه به وجود مخازن سوخت، آلودگی سفره‌های آب زیرزمینی به مواد نفتی و بررسی رفتار آلاینده مهم به نظر می‌رسد. بنابراین هدف از مطالعه محاسبه میزان انتقال MTBE به آب‌های زیرزمینی توسط دو مدل BIOSCREEN و BIOPLUME I می‌باشد. محدوده مطالعاتی، یکی از مخازن سوخت موجود در شهر تهران واقع در خیابان ولیعصر (جایگاه ۲۵ شرکتی) است.

۱-۱- تئوری

معادله کلی انتقال آلودگی به آب زیرزمینی به شرح زیر است:

$$R\frac{\partial C}{\partial t} = D_L\frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - v\frac{\partial C}{\partial z} \qquad (۱)$$

که در آن:

C : غلظت پیش بینی آلودگی در آب زیر زمینی

v : سرعت انتقال آب زیر زمینی

Z : عمق آب زیر زمینی

t : زمان انتقال

R : ضریب جذب

مقدار ضریب جذب معمولا از طریق رابطه زیر تعیین می شود:

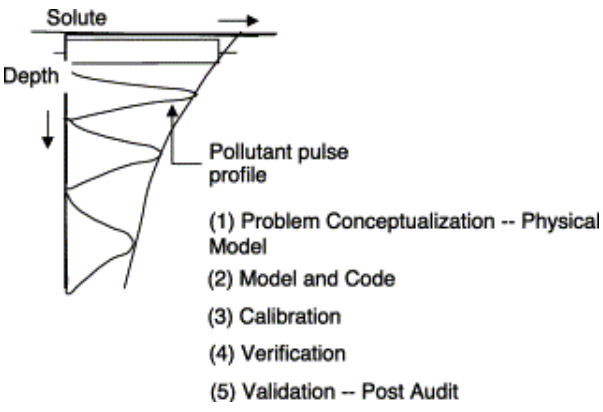
$$R = 1+\frac{\rho}{n}\frac{\partial S}{\partial C} = 1+\frac{\rho}{n}k_d \qquad (۲)$$

که در آن ρ دانسیته خاک، n ضریب تخلخل و S مقدار جذب شده آلودگی به خاک می‌باشد.

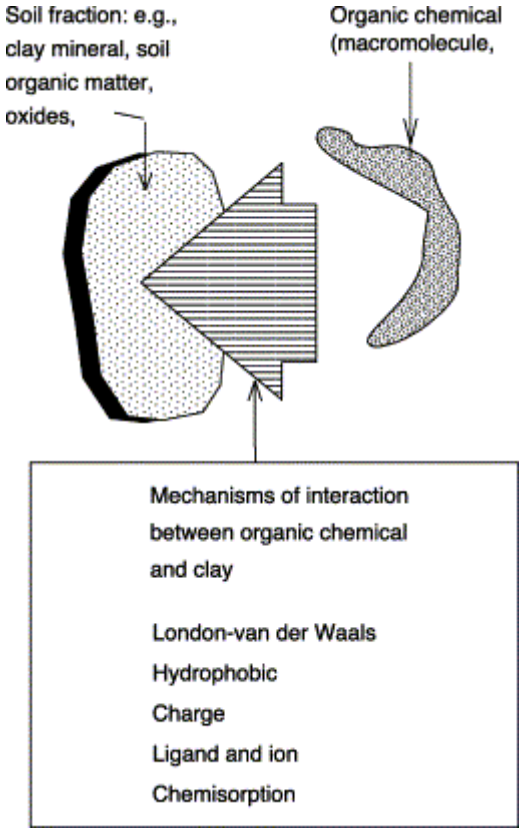
شکل شماتیک مدل انتقال آلودگی به آب زیر زمینی در شکل ۱ نمایش داده شده است و فعل و انفعالات فیزیکی، شیمیایی بیولوژیکی حاکم بر مواد تشکیل دهنده خاک، آلودگی و آب در شکل ۲ خلاصه شده است.

۱-۲- روش حل معادله انتقال آلودگی

برای حل معادله انتقال آلودگی روش‌های مختلفی وجود دارد. Mulligan (2001) بررسی نسبتاً کاملی از تمام مدل‌های انتقال آلودگی و فعل و انفعالات فیزیکی، شیمیایی، بیولوژیکی و میکروبی انجام داده است که خلاصه آن در جدول ۱ دیده می‌شود.



شکل ۱- شمای یک مدل انتقال آلودگی در آب زیرزمینی



شکل ۲- فعل و انفعالات فیزیکی،شیمیایی بیولوژیکی حاکم بر مواد تشکیل دهنده خاک، آلودگی و آب.

حل تحلیلی معادله (۱) تنها برای انتقال آلودگی یک بعدی در جهت جریان آب زیرزمینی امکان‌پذیر است که از معادله زیر محاسبه می‌شود که مبنای حل معادلات در مدل BIOSCREEN می‌باشد (Odencrantz et al., 2002).

$$C(x,t) = \frac{C_0}{2}\exp\left[\frac{x}{2\alpha_x}\left(1-\sqrt{\frac{1+4\lambda\alpha_x}{v}}\right)\right] \times \operatorname{erfc}\left[\frac{x-vt\sqrt{1+\frac{4\lambda\alpha_x}{v}}}{2\sqrt{\alpha_x vt}}\right]\operatorname{erf}\left[\frac{Y}{2\sqrt{\alpha_y x}}\right] \qquad (۳)$$

حل عددی معادله (۱) برای یک آلودگی با استفاده از روش تفاضل محدود در محیط دو بعدی که مبنای محاسبات انتقال برای مدل BIOPLUME بدست می‌آید.

۲- روش کار

در این تحقیق، ابتدا سعی می‌شود تا مکانیزم‌های غالب در انتقال آلاینده نفتی به توده خاک و آب زیرزمینی شناخته شود و سپس انواع مـــدل‌هـــای مشخص در هر زمینه، بررسی شده و در نهایت با وارد

جدول ۱- مدل‌های تحلیلی معمول در تجزیه بیولوژیکی

مدل	شرح	منابع
1D Models	Advection, dispersion, linear soption and biodegradation with constant source	Bear (1972), Van Genuchten and Alves (1982), Wexler(1992)
2D Models	Advection, dispersion, linear soption and biodegradation with constant source	Wilson and Miller(1978)
3D Models as basis for others	3D first order biodegradation including advection, dispersion, linear sorption	Domenico(1987)
BIOCHLOR	1D advection 3D dispersion, linear adsorption, and biotransformation by reductive dehlorination sequential first order decay	Aziz et al.(2000)
Bioscreeen	Linear isotherm and 3D dispersion.Extend domenico solution by using decaying sources ad instantaneous reactions	Nowell et al.(1996) www.epa.gov/ada/bioscreen.html

نمودن اطلاعات در دو مدل انتخابی با قابلیت‌های مورد قبول، خروجی‌ها مورد بررسی قرار می‌گیرد. مدل‌های BIOSCREEN و BIOPLUME به عنوان مدل‌های انتقال آلاینده در آبهای زیرزمینی، بررسی می‌شوند. در این دو مدل MTBE به عنوان آلاینده، مورد بررسی قرار گرفته و با در نظر گرفتن تضعیف طبیعی به عنوان یک راهکار جهت حذف آلودگی، یک منحنی دو بعدی از تغییرات غلظت در منطقه آلوده ارائه می‌شود.

۳- معرفی مدل BIOSCREEN

BIOSCREEN یک مدل مشاهده‌ای با کاربرد ساده است که پاکسازی هیدروکربن‌های محلول رها شده در سایت‌های سوخت نفتی را از طریق تضعیف طبیعی شبیه‌سازی می‌کند. نرم‌افزار، در محیط اکسل و بر پایه مدل تحلیلی انتقال محلول دومنیکو برنامه‌ریزی شده است و توانایی شبیه‌سازی جابجایی، پراکندگی، جذب، تجزیه هوازی و واکنش بی‌هوازی که بعنوان فرایندهای تجزیه بیولوژیکی غالب در بسیاری از سایت‌های رها شده نفتی مشخص است را دارا می‌باشد. BIOSCREEN شامل سه حالت مدل‌سازی مختلف است: انتقال محلول بدون تجزیه، انتقال محلول با تجزیه بیولوژیکی مدل شده بصورت تجزیه درجه اول (ساده، دیدگاه پارامتر تجمعی) و انتقال محلول با تجزیه بیولوژیکی مدل شده بصورت واکنش تجزیه بیولوژیکی فوری. بطور خلاصه در انتقال محلول بدون تجزیه پیش‌بینی حرکت مواد محلول غیر قابل تجزیه مانند کلراید قابل پیش بینی است و تنها مکانیزم تضعیف، پراکندگی در راستای طولی، مایل و قائم و جذب آلاینده‌ها در مخلوط خاک می‌باشد در مدل‌سازی محلول با تجزیه درجه اول نرخ تجزیه محلول نسبتی از غلظت محلول می‌باشد و غلظت بالاتر، نرخ تجزیه بالاتری دارد. این حالت، روشی متداول برای شبیه‌سازی تجزیه بیولوژیکی در توده‌های هیدروکربن محلول است. در انتقال محلول با واکنش تجزیه بیولوژیکی فوری، ممکن است تعابیر درجه اول، برای تشریح فرآیند تضعیف طبیعی مانند فرضیات واکنش فوری دقیق نباشد (Connor, 1994). تجزیه بیولوژیکی آلاینده‌های آلی در آب زیرزمینی سخت‌تر از آن است که با استفاده از معادلات تجزیه درجه اول تعیین شود چرا که محدودیت‌های پذیرنده‌های الکترون بررسی نمی‌شود. پیش‌بینی دقیقتری از تأثیرات تجزیه بیولوژیکی، بوسیله ترکیب معادله واکنش فوری با یک مدل انتقال تحقق می‌یابد. این دیدگاه، اساس مدل واکنش فوری BIOSCREEN است. اهمیت نسبی پذیرنده‌های الکترون مختلف در اغلب سایت‌ها، توزیع و میزان پذیرنده‌های الکترون و نرخ تجزیه بیولوژیکی در محل، تجزیه بیولوژیکی را کنترل می‌کند. فاکتورهای دیگر (مانند جمعیت میکروبی، دما و...) بندرت، مقدار تجزیه بیولوژیکی رخ داده در این سایت‌ها را کنترل می‌کند.

پاکسازی طبیعی و ابزارهای مدل‌سازی هر دو حالت فرآیندهای تجزیه هوازی (در حضور اکسیژن) و بی‌هوازی (بدون اکسیژن) دربرمی‌گیرد. در حضور سوبستره آلی و اکسیژن محلول، توانایی میکروارگانیسم‌های سوخت و ساز هوازی برحالتهای بی‌هوازی چیره می‌شود. در این حالت، سریعاً اکسیژن محلول در داخل توده‌های آلاینده مصرف می‌شود و این مناطق به مناطق کم اکسیژن تبدیل می‌شود. تحت این شرایط، باکتریهـــای بی‌هـوازی شروع به مصرف

دیگر پذیرنده‌های الکترون برای سوخت و ساز هیدروکربن‌های محلول می‌کنند.

واکنشهای میانی تجزیه بیولوژیکی، واکنشهای اکسایش/کاهش شامل انتقال الکترون‌ها از ترکیب آلاینده آلی به یک پذیرنده الکترون می‌باشد. اکسیژن بعنوان یک پذیرنده الکترون جهت سوخت و ساز هـوازی مطرح می‌باشد، در حالیکه نیترات، آهن III، سولفات و دی‌اکسیدکربن بعنوان پذیرنده‌های الکترون برای مسیرهای بی‌هوازی گزینشی بکار می‌رود. این انتقال الکترون‌ها، انرژی آزاد می‌کند که برای رشد و نگهداری سلول میکروبی مصرف می‌شود[۴]. توزیع پذیرنده‌های الکترون بستگی به فرآیندهای هیدروژئولوژی مشخصه سایت دارد و بطور کلی می‌تواند در سایتهای مختلف، متنوع باشد.

نتایج تحقیقات میکروبی نشان می‌دهد که میکروب‌های موجود در یک محیط به همراه پذیرنده‌های الکترون کافی، می‌توانند غلظت-های بالای بنزن محلول را خیلی سریع تجزیه کنند. در حضور اکسیژن مورد نیاز، باکتری هوازی می‌تواند ۱ mg/l بنزن محلول را در حدود ۸ سال تجزیه کند که در مقایسه با سالهای مورد نیاز تا سطح توده آبهای زیرزمینی، مجدداً با اکسیژن پر شود، می‌تواند نسبتاً سریع باشد (به واکنش "فوری" منسوب است). نتایج تحقیقات اخیر نشان می‌دهد که واکنشهای بی‌هوازی نیز می‌تواند بعنوان واکنشهای فوری شبیه‌سازی شود (Newell, 1995).

۳-۱- پارامترهای ورودی

۳-۱-۱- هیدروژئولوژی

الف) گرادیان هیدرولیکی (i)، ضریب نفوذپذیری (k) و تخلخل (n)

با توجه به موقعیت جغرافیایی منطقه شمال تهران و نتایج آزمایشات خاک و اندازه‌گیری سطح آب زیرزمینی منطقه توسط اکیپ حفاری آزمایشگاه فنی و مکانیک خاک وزارت راه و ترابری و روابط (۴) و (۵)، مقادیر پارامترهای فوق به شرح ذیل می‌باشد:

$i=0/004$ (ft/ft)

$k_1=0/02$ $k_2=0/009$ (cm/s)

$$n=\frac{G_s}{\gamma_d}-1=\frac{2.6}{1.8}-1=0/4 \qquad (۴)$$

G_S: وزن مخصوص ذرات جامد خاک

γ_d: چگالی توده خاک

سرعت نشت طبق رابطه (۵) بدست می‌آید:

$V_{a1}=k_1\times i/n = 206/9$ (ft/yr) (۵)

$V_{a2}=k_2\times i/n = 93/1$ (ft/yr)

لازم به ذکر است که مدل به میزان سرعت و زمان شبیه‌سازی بسیار حساس است، لذا با در نظر گرفتن این مسأله مدل در دو زمان و سرعت و نفوذپذیری متفاوت بررسی می‌گردد. البته میزان نفوذپذیری منطقه طبق آزمایشات آزمایشگاه وزارت راه برابر با k_2 می‌باشد.

۳-۱-۲ - پراکندگی

پارامتر پراکندگی در حل مدل دارای تأثیر به سزایی می‌باشد. برای مدل‌سازی مقدار ۸۵ متر در نظر گرفته می‌شود. چون با توجه به نتایج پایش آب در منطقه اطراف این ایستگاه سوخت در شیرخوارگاه آمنه به فاصله ۱۷۰ متر گسترده شده است و از طریق سعی و خطا مقدار ۸۵ متر برای مدل‌سازی انتخاب می‌شود که با نتایج آنالیز نزدیک می‌باشد.

۳-۱-۳- جذب

الف- چگالی توده خاک

با توجه به خاک منطقه و آزمایش توسط آزمایشگاه مکانیک خاک وزارت راه و ترابری مقدار چگالی خاک ۲/۶ Kg/L در نظر گرفته می‌شود.

ب-ضریب توزیع کربن آلی K_{oc}

حداقل مقدار را برای MTBE در نظر گرفته تا مقدار پیش‌بینی مدل در حد بالا بدست آید. مقدار ضریب توزیع کربن آلی K_{oc} برای بنزن، تولوئن، اتیل بنزن و زایلن، حداقل ضریب توزیع کربن آلی مربوط به بنزن با مقدار ۳۸ l/kg می‌باشد و مقدار انتخاب شده برای ضریب توزیع کربن آلی برای MTBE معادل ۱۴ l/kg انتخاب شده است که کمترین مقدار با توجه به ترکیبات مربوط به مواد بنزین در این ایستگاه سوخت فرض شده است.

ج-درصد کربن آلی f_{oc}

با توجه به اینکه این پارامتر جزء پارامترهای ورودی است که مدل BIOSCREEN نسبت به آن حساس نیست، می‌توان از مقادیر ارائه شده در مقالات معتبر استفاده نمود. باتوجه به نوع خاک منطقه، ۰/۰۰۱ مناسب به نظر می‌رسد.

د-فاکتور تاخیر

با توجه به رابطه ۶ مقدار آن برابر ۱/۲ بدست می‌آید. هرچه فاکتور تأخیر کمتر باشد زمان انتقال سریعتر است. مطالعات برای MTBE مقدار فاکتور تأخیر را تا ۲/۸ نشان می‌دهد. دلیل انتخاب کم با توجه به اینکه نوع خاک منطقه از نوع ماسه و درصد کربن آلی آن قابل صرفنظر کردن است انتخاب شده است.

$$R=1+\frac{K_d \cdot \rho_b}{n} \text{ where } K_d=K_{oc}.foc \qquad (۶)$$

rb: چگالی توده خاک

n: تخلخل

جدول ۲- نتایج آنالیز شیمیایی آب منطقه

شماره نمونه	شماره گمانه	عمق به متر	سولفات (میلی‌گرم بر لیتر)	نیترات (میلی‌گرم برلیتر)
۲۴۹۰۳	۱	۲-۴	-	-
۲۴۹۷۰	۱	۵/۲	۳۱/۶	۹

۳-۱-۴ -تجزیه بیولوژیکی

تا زمانیکه پذیرنده‌های الکترون موجود در آب زیرزمینی مصرف شوند، واکنش‌های بیولوژیکی انجام می‌شود. برای این واکنش‌ها، محصولات جانبی متابولیکی (آهن II و متان) که از کاهش آهن و واکنش‌های تولید متان حاصل می‌شوند، می‌توانند بعنوان پراکسیدها جهت پتانسیل میزان تجزیه بیولوژیکی استفاده شوند.

روش محاسبه پیشنهاد شده برای داده‌های ورودی BIOSCREEN بصورت زیر است:

ظرفیت تجزیه بیولوژیکی(mg/l) =

{(متوسط غلظت اکسیژن بالا دست)− (حداقل غلظت اکسیژن منطقه منبع)} ÷ ۳/۱۴

+{(متوسط غلظت نیترات بالا دست)− (حداقل غلظت نیترات منطقه منبع)} ÷ ۴/۹

+{(متوسط غلظت سولفات بالا دست)− (حداقل غلظت سولفات منطقه منبع)} ÷ ۴/۷

+{متوسط غلظت آهن II مشاهده شده در سطح منبع} ÷ ۲۱/۸

+{متوسط غلظت متان مشاهده شده در سطح منبع} ÷ ۰/۷۸

BIOSCREEN فرض می‌کند که همه واکنش‌های تجزیه بیولوژیکی (هوازی و بیهوازی) فوراً نسبت به زمان ماند هیدرولیکی در سطح منبع و توده اتفاق می‌افتد. چونکه کاهش آهن و تولید متان، فقط در منطقه منبع اتفاق می‌افتد، (احتمالاً ناشی از حذف این محصولات جانبی متابولیکی) پیشنهاد می‌شود که بجای حداکثر غلظتها، متوسط غلظتهای مشاهده شده آهن و متان در منطقه منبع برای محاسبه ظرفیت تجزیه بیولوژیکی، استفاده شود. بعلاوه غلظتهای آهن و متان درگام تنظیم ثانویه استفاده می‌شود.

الف- نیمه عمر محلول

با توجه به اینکه این پارامتر جهت تنظیم مدل واکنش تجزیه درجه اول بکار می‌رود، با توجه به مقادیر موجود مقدار متوسطی انتخاب نموده و با واسنجی و صحت‌یابی چندباره مدل، مقدار واقعی آن ۰/۰۱ بدست آمد.

ب- ضریب تجزیه درجه اول

با بدست آمدن نیمه عمر و از رابطه K=۰/۶۹۳/t1/2 مقدار آن بدست می‌آید.

ج- تغییرات اکسیژن

با توجه به مطالعات Wiedmeier et al. (1995) و محدوده مورد انتظار، مقدار متوسط ۵/۸ mg/l انتخاب می‌شود.

د- تغییرات نیترات

با توجه به نتایج آزمایش آب، جدول ۲، نیترات آب منطقه مقدار ۹ mg/l بدست می‌آید.

ه- آهن II مشاهده شده

با استفاده از مطالعات Wiedmeier et al. (1995) یک مقدار متوسط ۱۶/۶ mg/l برای آهن II فرض می‌شود.

و- تغییرات سولفات

با توجه به نتایج آزمایش آب، جدول ۲، منطقه مقدار ۳۱۶ mg/l بدست می‌آید.

ز- متان مشاهده شده

با توجه به مطالعات Wiedmeier et al. (1995) و محدوده مورد انتظار، مقدار متوسط ۷/۲ mg/l انتخاب می‌شود.

۳-۱-۵- داده‌های عمومی

الف- طول توده

این مقدار با توجه به میزان گسترش مواد آلاینده در مدت زمان شبیه‌سازی انتخاب می‌شود.

ب- عرض توده

این مقدار نیز با توجه به میزان گسترش مواد آلاینده در مدت زمان شبیه‌سازی انتخاب می‌شود.

ج- زمان شبیه‌سازی

همانطوری که در قبل به آن اشاره شد، این مقدار با توجه به میزان در نظرگرفتن ضریب نفوذپذیری و سرعت انتخاب می‌شود.

۳-۱-۶- اطلاعات منبع

الف- ضخامت لایه نفتی در منطقه اشباع

ضخامت لایه نفتی در منطقه اشباع برای مدل،حدود ۸ فوت در نظر گرفته می‌شود.

ب- جرم قابل حل در منبع

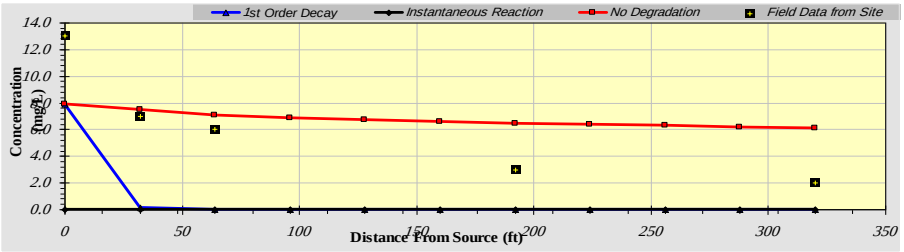
جرم قابل حل در منبع، با توجه به میزان درصد MTBE اضافه شده به بنزین (حدود ۵ درصد) و نشت حدود یک درصد آن، حدود ۵۰۰۰Kg در نظر گرفته می‌شود.

۳-۲- مقایسه‌های خروجی در راستای خط مرکزی در حالت K1=0.02(cm/sec) و t1=3(yr)

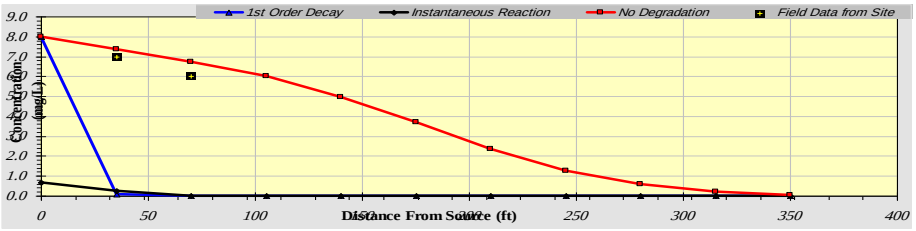
نرم‌افزار BIOSCREEN، زمان شبیه‌سازی که در صفحه پارامترهای ورودی وارد می‌شود را به ده قسمت تقسیم می‌کند و برای هر یک از این زمانها یک منحنی ترسیم می‌نماید. مدل انتقال بدون تجزیه با رنگ قرمز، تجزیه درجه اول با رنگ آبی، انتقال با در نظرگرفتن واکنش فوری با رنگ مشکی و اطلاعات حاصل از چاه‌های مشاهده‌ای به صورت نقاط برای مقایسه، مشخص شده است.

همانگونه که از شکل‌های ۳ تا ۵ برمی‌آید، حالت بدون تجزیه غلظت بیشتری را در مقایسه با حالات دیگر نشان می‌دهد. دیگر اینکه، غلظت در واکنش فوری پایین‌تر از حالات دیگر است که ناشی از پذیرنده‌های الکترون می‌باشد.

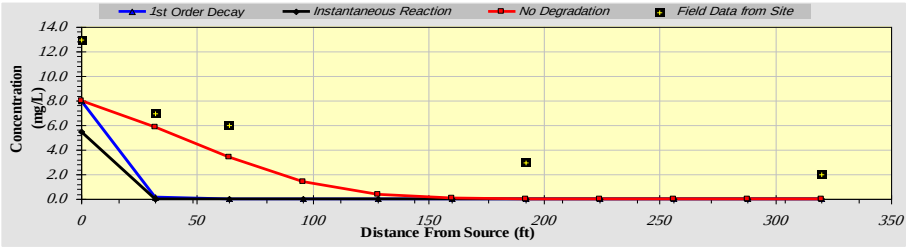
شکل‌های ۳ تا ۵ انتقال و تجزیه مواد نفتی را با نفوذپذیری و سرعت بیشتر (v=۲۰۶/۹ft/yr ، k=۰/۰۲cm/s) در طی زمان شبیه‌سازی کمتر سه سال (t=۳) نشان می‌دهد. در این شکل‌ها، مقادیر بر حسب mg/l در فواصل مختلف برای انواع مدل بصورت جداول نیز ارائه شده است.



شکل ۳- منحنی خروجی در راستای خط مرکزی قبل از شروع گسترش آلودگی در t=0



شکل ۴- منحنی خروجی در راستای خط مرکزی قبل از شروع گسترش آلودگی در t=1 سال



شکل ۵- منحنی خروجی در راستای خط مرکزی پس از شروع گسترش آلودگی در t=3 سال

همانگونه که در شکل ۵ نشان داده شده، غلظت آلاینده در منطقه منبع نسبت به سالهای اولیه کاهش داشته و در طول ۳ سال مقدار آن از ۷/۹۹۲ mg/l به ۷/۹۲۴ l رسیده است. این مقدار با فرض واکنش فوری در مدت زمان کوتاهی به صفر mg/l می‌رسد که بدلیل در نظر گرفتن پذیرنده‌های الکترون می‌باشد.

۳-۳- مقایسه‌های خروجی در راستای خط مرکزی در حالت K2=0.009(cm/sec) و t2=6(yr)

شکل‌های ۶ و ۷ انتقال و تجزیه مواد نفتی را با نفوذپذیری و سرعت کمتر (v=۹۳/۱ft/yr ، k=۰/۰۲cm/s) در طی زمان شبیه‌سازی بیشتر شش سال (t=۶) نشان می‌دهد. در این شکل‌ها، مقادیر بر حسب mg/l در فواصل مختلف برای انواع مدل بصورت جدول نیز ارائه شده است.

همانگونه که در شکل ۷ نشان داده شده است، غلظت آلاینده در منطقه منبع نسبت به سالهای اولیه کاهش داشته و در طول ۶ سال مقدار آن از ۷/۹۹۳mg/l به ۷/۹۳۱mg/l رسیده است. این مقدار با فرض واکنش فوری در مدت زمان کوتاهی به صفر mg/l می‌رسد که بدلیل در نظر گرفتن پذیرنده‌های الکترون می‌باشد.

با در نظر گرفتن منحنی‌های ترسیم شده توسط مدل (بدون تجزیه، درجه اول، واکنش فوری) و داده‌های میدانی، می‌توان به این نتیجه رسید که حالت بدون تجزیه با نتایج حاصل از برداشتهای منطقه منطبق‌تر است.

در منطقه منبع غلظت آلاینده در حالت بدون تجزیه و تجزیه درجه اول برابر می‌باشد که هر چه که از منبع دورتر می‌شویم اثر تجزیه درجه اول بیشتر شده و غلظت آلاینده کمتر می‌گردد.

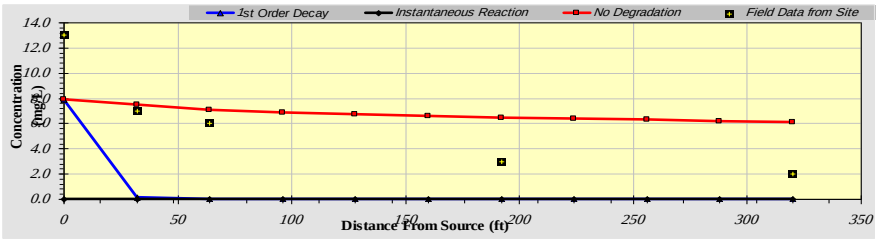
با توجه به نتایج خروجی، در حالتی که نفوذپذیری را بالا فرض کردیم، مطابق شکل ۴، پس از گذشت یک سال از شروع، آلودگی حدود ۳۲۰ فوت از منطقه آلوده گسترش می‌یابد، که در همین مدت در حالت با نفوذپذیری کمتر تا حدود ۱۹۲ فوت از منطقه، آلودگی گسترش پیدا می‌کند.

۴- معرفی مدل BIOPLUME III:

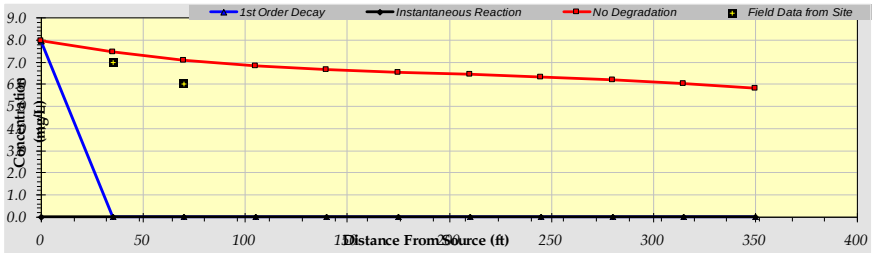
برنامه BIOPLUME III یک مدل تفاضل محدود و دو بعدی برای شبیه‌سازی تضعیف طبیعی (تجزیه ماده آلی از طریق میکروارگانیزم‌های موجود در خاک) آلاینده‌های آلی در آب‌های زیرزمینی است. به علت فرآیند جابجایی افقی هوا، پراکنش جذب و تجزیه بیولوژیکی است. این مدل با استفاده از پذیرنده‌های الکترون بی هوازی و هوازی مانند اکسیژن، نیترات، آهن سه ظرفیتی سولفات، دی اکسید کربن، تجزیه بیولوژیکی آلاینده‌های آلی را شبیه‌سازی می‌کند (Faisal I. Khan, Tahir Husain, 2003).

۴-۱- پارامترهای ورودی و شبیه‌سازی در محیط نرم‌افزار BioplumIII

برای مدل، یک شبکه (حدود ده برابر آنچه که در BIOSCREEN مدل شده است) ۳۵۰۰×۲۰۰۰ در راستای افقی و عمودی (طولی و عرضی) ایجاد می‌گردد.



شکل ۶- منحنی خروجی در راستای خط مرکزی پس از شروع گسترش آلودگی در t=1 سال



شکل ۷- منحنی خروجی در راستای خط مرکزی پس از شروع گسترش آلودگی در t=6 سال

برای وارد کردن مشخصات لایه‌ها از قبیل رسانایی افقی هیدرولیکی، تخلخل مؤثر مطابق با مدل BIOSCREEN وارد می‌گردد.

۴-۱-۱-تعیین ضخامت سفره آب

در این شبیه‌سازی، ضخامت سفره آب ۱۰ فوت در نظر گرفته شده است.

۴-۱-۲- انتقال توده هیدروکربن

خواص مربوط به انتقال آلاینده از قبیل پراکندگی طولی و دانسیته توده خاک همانند برنامه BIOSCREEN برابر با ۱۳/۳ فوت و $۲/۶gr/cm^3$ وارد می‌گردد.

۴-۱-۳- انتقال پذیرنده الکترون

برای این مدل، غلظت مقدار اکسیژن حل‌شده، سولفات، نیترات و آهن دوظرفیتی و متان در آب زیرزمینی همانند مدل BIOSCREEN به ترتیب ۹, ۳۱۶, ۵, ۱۶/۶و۷/۲ میلی گرم بر لیتر فرض شده است.

در این مدل مانند BIOSCREEN، حالات تجزیه درجه اول، واکنش فوری و بدون تجزیه برای توده هیدروکربن موجود در نظر گرفته می‌شود.

۴-۱-۴- اجرای مدل

جهت آماده‌سازی برای اجرای شبیه‌ساز، باید ابتدا شرایط اولیه را به صورت زیر تعریف کرد.

Initial Conditions → Simulation Period <OK>
Initial Conditions → Starting Heads <OK>
Initial Conditions → Starting Concentrations <Use Observed Values> <OK>

نهایتاً باید به راه‌اندازی مدل از طریق منوی simulator پرداخت.

زمان شبیه‌سازی بایستی از زمان شروع تا خاتمه آن مشخص گردد. در این تحقیق زمان شبیه سازی ۳ سال وشش سال تعیین شد و تاثیر زمان شبیه سازی در تجزیه و انتقال MTBE از محل آلودگی بررسی شده است.

مقدار غلظت اولیه MTBE برای شبیه سازی معادل 10 mg/ L در مرکز محل آلودگی با توجه به جرم توده برای شبیه‌سازی فرض شد.

۴-۲- مقایسه‌های خروجی در حالت K_1=0.02(cm/sec) و t_1=3(yr)

برای نرم‌افزار BIOPLUME همانند مدل BIOSCREEN، زمان شبیه‌سازی را به ده قسمت تقسیم کرده و برای هر یک از این زمانها یک ترسیم می‌نماید. البته این مدل بر خلاف مدل BIOSCREEN قابلیت تقسیم زمان به هر تعداد دلخواه را دارد.

با توجه به نتایج حالت بدون تجزیه غلظت بیشتری را در مقایسه با حالات دیگر نشان می‌دهد. دیگر اینکه، غلظت در واکنش فوری پایین‌تر از حالات دیگر است که همانطور که در قبل به تفصیل بیان شد، ناشی از پذیرنده‌های الکترون می‌باشد.انتقال مواد نفتی را با نفوذپذیری و سرعت بیشتر (k=۰/۰۲cm/s ، v=۲۰۶/۹ft/yr) در طی زمان شبیه‌سازی کمتر سه سال (t=۳) نشان می‌دهد.

۴-۳-مقایسه‌های خروجی در حالت K_2=0.009(cm/sec) و t_2=6(yr)

با توجه به نتایج خروجی با نفوذپذیری کمتر، و با فرض واکنش فوری، پس از گذشت سه سال از شروع، آلودگی به صفر می‌رسد در حالیکه در حالتهای بدون تجزیه و تجزیه درجه اول، پس از گذشت ۶ سال انتشار آلودگی همچنان ادامه دارد که ممکن است به دلیل حضور الکترون‌پذیرها باشد.

با توجه به نتایج خروجی، در حالتی که نفوذپذیری را بالا فرض نموده، در هر سه حالت (بدون تجزیه، تجزیه درجه اول، واکنش فوری) در زمان مشابه با حالت نفوذپذیری کمتر، میزان غلظت MTBE بیشتر است که به دلیل نفوذپذیری بالا می‌باشد، چرا که نفوذپذیری کمتر به معنی امکان تجزیه بهتر و در نتیجه غلظت کمتر می‌باشد. لازم به ذکر است که در مدل BIOSCREEN هم همین نتیجه حاصل گردید. بنابراین در مناطقی از تهران که ضریب نفوذپذیری بالایی دارند امکان خطر انتقال MTBE، به آب زیرزمینی و چاههای آب شرب بیشتر از مناطقی است که ضریب نفوذپذیری پایین‌تری دارند و منطقه از خاک رسی برخوردار است. نکته دیگر اینکه، چنانچه شرایطی فراهم شود که حضور الکترون‌پذیرها ممکن باشد و MTBE تجزیه شود، محدوده مخزن را می‌توان مشخص کرد و تا محدوده مشخصی از چاه آب زیرزمینی استفاده نشود.

۵- نتیجه‌گیری و پیشنهادات

با در نظر گرفتن منحنی‌های ترسیم شده توسط مدل BIOSCREEN (بدون تجزیه، درجه اول، واکنش فوری) و داده‌های میدانی نشان می‌دهد که حالت بدون تجزیه با نتایج حاصل از برداشتهای منطقه منطبق‌تر است. در منطقه منبع غلظت آلاینده در حالت بدون تجزیه و تجزیه درجه اول برابر می‌باشد هر چه از منبع دورتر می‌شویم اثر تجزیه درجه اول بیشتر شده و غلظت آلاینده کمتر می‌گردد.

با توجه به نتایج خروجی، در حالتی که نفوذپذیری را بالا فرض کردیم، پس از گذشت یک سال از شروع، آلودگی حدود ۳۲۰ فوت از منطقه آلوده گسترش می‌یابد، که در همین مدت در حالت با نفوذپذیری کمتر تا حدود ۱۹۲ فوت از منطقه، آلودگی گسترش پیدا می‌کند.

نتایج نشان می‌دهند در مدل‌های BIOPLUME، غلظت در واکنش فوری پایین‌تر از حالات دیگر است که ممکن است، ناشی از پذیرنده‌های الکترون باشد.

با توجه به نتایج خروجی با نفوذپذیری کمتر، و با فرض واکنش فوری، مشاهده شد که، پس از گذشت سه سال از شروع، آلودگی به صفر می‌رسد در حالیکه در حالت‌های بدون تجزیه و تجزیه درجه اول، پس از گذشت ۶ سال انتشار آلودگی همچنان ادامه دارد که ممکن است به دلیل حضور الکترون‌پذیرها باشد.

چنانچه شرایطی فراهم شود که حضور الکترون‌پذیرها ممکن باشد و MTBE تجزیه شود، محدوده مخزن را می‌توان مشخص کرد و تا محدوده مشخصی از چاه آب زیرزمینی استفاده نشود.

تمایل به تضعیف طبیعی به عنوان راهکاری جهت پاکسازی آب زیرزمینی آلوده به مواد نفتی به چند دلیل توسعه یافته است:

اول، هرگاه تضعیف طبیعی بعنوان راهکار مناسب انتخاب شود، صرفه‌جویی قابل توجهی در هزینه و نیروی انسانی بدست می‌آید.
دوم ممکن است که آلاینده‌های موجود در محل با مولفه‌های دیگری که اغلب بی‌ضرر هستند، تغییر ماهیت داده و به موقعیت یا توده دیگری با سرعت تجزیه بالاتری تبدیل شوند.
سوم: برای پاکسازی سایت، نیازی به سیستم‌های مهندسی ماهر و درگیر نمی‌باشد.

از معایب بالقوه پاکسازی طبیعی، زمان طولانی مورد نیاز جهت پاکسازی خاک و آب زیرزمینی می‌باشد و نیاز به بررسی دقیقتر جزئیات خواص سایت، کنترل‌های رسمی طولانی‌مدت، هزینه‌های مشاهده شده می‌باشد. علاوه بر این واسطه‌های متابولیکی یا محصولات جانبی حاصل از تجزیه بیولوژیکی آلاینده‌های اولیه، می‌توانند خطر بیشتری برای سلامتی در مقایسه با ترکیبات اولیه داشته باشند.

پیشنهاد می‌شود از این نرم افزارها جهت بررسی نتایج تصفیه و برنامه‌ریزی‌های آتی در مناطق آلوده‌ای که تحت پاکسازی (بیولوژیکی،شیمیایی و غیره) قرار دارند استفاده نمود.
با توجه به نتایج این پژوهش، موارد زیر به عنوان پیشنهاد مطرح می‌گردد:
۱- به دلیل اینکه در ایستگاههای پمپ بنزین، منبع آلودگی مشخص می‌باشد و منطقه محدود و مشخصی دارند، این دو نرم‌افزار مدل اقتصادی و مناسبی جهت استفاده در این نوع ایستگاهها و مخازن ذخیره مواد نفتی با مشخصات مشابه می‌باشند.
۲- انتقال آلودگی مواد نفتی محلول در آب مانند متانول، اتانول که حلالیت بالایی در آب دارند، می‌تواند با این نرم‌افزارها تحلیل و بررسی شود.
۳- در جاهایی‌که میزان ضریب نفوذپذیری بالاست باید زیر مخزن سوخت یک لایه غیر قابل نفوذ بتنی به منظور عدم نفوذ ماده آلاینده نصب شود.
۴- برای انتخاب جایگاههای سوختی، مطالعات خاک و ژئوتکنیک منطقه ابتدائاً انجام گردد و پارامترهایی نظیر نفوذپذیری خاک و پارامترهای بیولوژیکی مورد بررسی قرار گیرد.

پی‌نوشت‌ها

1- Remediation through Natural Attenuation, RNA تضعیف طبیعی
2- Advection جابجایی
3- Dispersion پراکندگی
4- Adsorption جذب
5- Aerobic Decay تجزیه هوازی
6- Anaerobic Reaction واکنش بیهوازی
7- Anoxic اکسایش
8- Redox کاهش
9- Finite difference تفاضل محدود
10- Natural attenuation تضعیف طبیعی
11- Biodegradation تجزیه بیولوژیکی
12- MTBE : Methyl Tertiary Butyl Ether

13- BIOSCREEN: A screening model that simulates remediation through attenuation of dissolved hydrocarbon at petroleum release site.
14- BIOPLUMEIII: A two dimensions finite model for simulating natural attenuation of organic contaminates in ground water due to process of advection dispersion, sorption and biodegradation.
15- BTEX: Benzene Toluene, Ethyl benzene and Xylene.

۶- مراجع

بامداد حقیقی، پ. (۱۳۵۵)، "آلودگی آب زیرزمینی بعلت تغذیه آب شور"، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه شیراز.

صفا، ب. (۱۳۸۱)، "حل مدل سه بعدی انتقال آلودگی در سفره‌های آب زیرزمینی با استفاده از روش حجم محدود"، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید باهنر کرمان.

ضیایی، ا. (۱۳۷۸)، "حل مدل ریاضی سه بعدی انتقال و انتشار آلودگی در آب‌های زیرزمینی با استفاده از روش احجام محدود در محیط اشباع"، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشکده فنی، دانشگاه تهران.

قهرمانی تبار، م.، ابراهیمی، ک. و خلفی، ح. (۱۳۸۷)، اهمیت آلودگی‌های نفتی ناشی از MTBE و بررسی آن در ایران و جهان، مجموعه مقالات هفتمین کنفرانس هیدرولیک ایران، تهران – انجمن هیدرولیک ایران، دانشگاه صنعت آب و برق.

مرادی، م. (۱۳۷۹)، "مدل ریاضی فرایند انتقال آلودگی در سفره‌های آب زیر زمینی بر اساس روش عددی حجم محدود"، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه باهنر کرمان.

Alexander M. Biodegradation and Bioremediation. London (1994): Academic Press.

Aziz, C.E., Newell, C.J., Gonzales, J.R., Haas, P.E., Clement, T.P., Sun, Y. (2000), BIOCHLOR natural attenuation decision support system, user's manual, version 1.1, U.S. EPA. Washington (DC): Office of Research and Development, EPA/600/R-00/008;. www.epa.gov/ada/csmos/models. html.

Bear J. (1972), Dynamics of Fluids in Porous Media. New York: Dover.

Connor, J.A., Newell, C.J., Nevin, J.P. and Rifai, H.S. (1994), "Guidelines for use of Groundwater Spreadsheet Models in Risk-Based Corrective Action Design", Proceeding of NGWA Pet., Hydro Conference., Houston, Tx.

Domenico, P.A. (1987), An analytical model for multidimensional transport of a decaying contaminant species. *J Hydro*l;91:pp. 49 –58.

Faisal I. Khan, Tahir Husain, (2003), Evaluation of a petroleum hydrocarbon contaminated site for natural attenuation using 'RBMNA' methodology, Environmental Modelling & Software, Volume 18, Issue 2, pp. 179-194

Mulligan, C.N. (2001), An overview of in situ bioremediation processes. Proceedings of the 29th Annual Conference of the Canadian Society for Civil Engineering, Victoria, BC, May 30– June 2. Montreal, PQ: CanadianSociety of Civil Engineering.

Newell, C.J., McLeod, R.K., Gonzales, J. (1996), BIOSCREEN Natural Attenuation Decision Support System, EPA/600/R-96/087. Washington, DC: US EPA, Office of Research and Development. www.epa.gov/ada/csmos/models.html

Odencrantz, J.E., Varljen, M.D., Vogl, R.A. (2002), Natural attenuation: is dilution the solution? LUSTLINE, Bulletin 40, Bulletin New England InterstateWater Pollution Control Commission and the U.S. Environmental Protection. Agency, pp. 8 – 12.

Rifai, H.S., Bedient, P.B. (1990), "Comparison of Biodegradation Kinetics with an Instantaneous Reaction Model for Groundwater".

Van Genuchten, M.T., Alves, W.J. (1982), Analytical solutions of the one-dimensional convective–ispersive solute transport equation. Technical Bulletin, vol. 1661. Washington (DC): U.S. *Department of Agriculture*. 151p.

Wexler, E.J. (1992), Analytical solution for one-, two- and three-dimensional solute transport in groundwater systems with uniform flow. Techniques of water resources investigations of the united states geological survey. Book, vol. 3. Washington (DC): U.S. *Geological Survey*; Chap.B7, 190 p.

Wilson, J.T. (1998), Attenuating biodegradation and attenuation rate constants, seminar series on monitored natural attenuation for groundwater, EPA/625/K-98/001. Washington (DC): Office of Research and Development; pp. 5-3–5.

Wiedmeier, T., Newell Charles, J., Winters, J., Rifai, S. and Handi, A. (1995), "Modeling Intrinsic Remediation with Multiple Electron Acceptors: Results from Seven Sites".