

## Μεταφορά στο Υπέδαφος Συστατικών Χημικών Ενεμάτων

### Transport of Chemical Grout Constituents in the Subsurface

ΠΑΝΤΑΖΙΔΟΥ, Μ. Πολιτικός Μηχανικός, Επίκ. Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.  
ΣΤΑΜΑΤΑΚΗ, Ε. Πολιτικός Μηχανικός, Ε.Μ.Π.  
ΚΑΒΒΑΔΑΣ, Μ. Πολιτικός Μηχανικός, Αναπ. Καθηγητής Ε.Μ.Π.

**ΠΕΡΙΛΗΨΗ:** Η εκτεταμένη χρήση χημικών ενεμάτων σε συνδυασμό με την αυξανόμενη έμφαση στην πρόληψη της ρύπανσης επιβάλλει την αξιολόγηση των συστατικών των χημικών ενεμάτων και από την περιβαλλοντική σκοπιά. Η παρούσα εργασία προσδιορίζει τις ιδιότητες των χημικών ουσιών οι οποίες απαιτούνται για μια τέτοια αξιολόγηση και αναφέρεται σε περιστατικά από τη βιβλιογραφία που δίνουν μετρήσεις διαφυγόντων συστατικών ενεμάτων σε υδροφορείς. Τέλος, χρησιμοποιώντας αποτελέσματα από παραδείγματα προσομοίωσης μεταφοράς συστατικών ενεμάτων, συγκρίνει δύο διαφορετικά ακρυλικά ενέματα με κριτήριο τις πιθανές επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία.

**ABSTRACT:** The wide use of chemical grouts in combination with increasing environmental awareness necessitates the evaluation of possible adverse effects if grout constituents may leak in groundwater. This paper identifies the properties of the constituents of chemical grouts that are required for the evaluation of their fate and transport in the subsurface and summarizes cases from the literature with description of leaks of grout constituents in aquifers. Finally, based on the results of example fate and transport simulations, it compares two different acrylic grouts from the perspective of possible adverse effects on human health.

#### 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στα 150 σχεδόν χρόνια που χρησιμοποιούνται χημικά ενέματα για τη βελτίωση εδαφικών ιδιοτήτων έχει εισαχθεί στην αγορά μια μεγάλη ποικιλία ενεμάτων διαφορετικών χημικών συστάσεων. Ο Karol (2003) διακρίνει τις εξής βασικές κατηγορίες χημικών ενεμάτων: (1) ενέματα με βάση το πυριτικό νάτριο, (2) ακρυλικά ενέματα, (3) ενέματα με βάση λιγνοσουλφίδια - λιγνοσουλφονιωμένες ενώσεις, (4) φαινοπλαστικά ενέματα, (5) αμινοπλαστικά ενέματα και (6) άλλες κατηγορίες (π.χ. ενέματα με βάση την πολυουρεθάνη).

Η πρόοδος όμως στην κατανόηση των επιπτώσεων χημικών ουσιών στην ανθρώπινη υγεία και στο περιβάλλον ακολουθεί ρυθμούς πολύ βραδύτερους σε σχέση με την ταχύτητα με την οποία αυτές εισάγονται στην αγορά (EDF, 1997). Όσον αφορά συγκεκριμένα τις

επιπτώσεις των συστατικών ενεμάτων, εδώ και αρκετές δεκαετίες είναι τεκμηριωμένη η οξεία νευροτοξική δράση της ακρυλαμίδης, η οποία έχει χρησιμοποιηθεί εκτεταμένα από τη δεκαετία του 1950. Η ευρεία χρήση των ενεμάτων με βάση την ακρυλαμίδα οφείλεται στο γεγονός ότι ο συνδυασμός των χημικών και μηχανικών τους ιδιοτήτων πλησιάζει πολύ κοντά στον ορισμό του “τέλειου ενέματος”: έχουν μικρό ιξώδες κι έτσι μπορούν να εισχωρήσουν ακόμα και σε ιλυώδη εδάφη, διατηρούν σταθερό ιξώδες κατά τη διάρκεια της εισπίεσης, έχουν ικανοποιητική αντοχή για πλήθος εφαρμογών και ο χρόνος πήξης μπορεί να ελεγχθεί καλύτερα σε σχέση με άλλα ενέματα (Karol, 2003). Η οξεία όμως τοξικότητα της ακρυλαμίδης ώθησε την αγορά να αναζητήσει και εναλλακτικά ενέματα.

Οι πιθανές επιπτώσεις των συστατικών ενεμάτων δεν προκαλούν παντού την ίδια

ανησυχία. Σε κάποιες χώρες, όπως η Ιαπωνία και η Νορβηγία, έχει απαγορευθεί η χρήση ενεμάτων ακρυλαμίδης. Αντίθετα, σε άλλα κράτη διατυπώνεται η άποψη ότι, εφόσον οι εργαζόμενοι πάρουν τα σωστά προφυλακτικά μέτρα, δεν υπάρχει λόγος να απαγορευτεί η ακρυλαμίδα. Εκτός όμως από τις επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία, έχουν αρχίσει να μελετώνται και οι επιπτώσεις στο περιβάλλον. Τα τελευταία χρόνια εμφανίστηκαν αναφορές σε περιστατικά χρήσης ενεμάτων σε υπόγεια έργα οι οποίες παραθέτουν στοιχεία για την εξάπλωση των συστατικών τους στα υπόγεια νερά (βλέπε Ενότητα 3). Έτσι, η σχετική εκτίμηση διακινδύνευσης από την Ευρωπαϊκή Επιτροπή κατέληξε στο συμπέρασμα ότι συντρέχει λόγος να μειωθεί ο κίνδυνος για το περιβάλλον και για τους εργαζόμενους, όταν χρησιμοποιούνται ενέματα με βάση την ακρυλαμίδα σε υπόγεια έργα (ECB, 2002a). Πιο πρόσφατα, η Σύσταση 2004/394/EK εξετάζει το ενδεχόμενο επιβολής μέτρων σε κοινοτικό επίπεδο για τον περιορισμό της χρήσης ενεμάτων ακρυλαμίδης.

Δεδομένης της μεγάλης ποικιλίας των χημικών ενεμάτων και του μικρού αριθμού των δημοσιευμένων περιστατικών, η παρούσα εργασία έθεσε τους εξής κύριους στόχους: (α) να προσδιορίσει τα στοιχεία που απαιτούνται για την εκτίμηση της τοξικότητας συστατικών ενεμάτων και τη μελέτη της μεταφοράς τους στο υπόγειο νερό, (β) να συλλέξει αυτά τα στοιχεία για συγκεκριμένα ενέματα και (γ) να δώσει ένα παράδειγμα σύγκρισης των επιπτώσεων δύο διαφορετικών ενεμάτων. Τα αποτελέσματά της παρουσιάζονται σε τρεις ενότητες. Πρώτα αξιολογούνται συγκριτικά ως προς τις περιβαλλοντικές τους επιπτώσεις επικίνδυνα συστατικά ακρυλικών ενεμάτων. Στη συνέχεια γίνεται μια αναφορά στα πρόσφατα δημοσιευμένα περιστατικά καταγεγραμμένων διαρροών συστατικών ενεμάτων στο υπόγειο νερό. Τέλος, δίνεται ένα παράδειγμα προσομοίωσης μεταφοράς συστατικών ενεμάτων, τα αποτελέσματα της οποίας μπορούν να τεκμηριώσουν το βαθμό επικινδυνότητας ενός ενέματος.

## 2. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΕΝΕΜΑΤΩΝ

Οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις μια ουσίας που έχει διαφύγει στο υπόγειο νερό μπορούν να αποτιμηθούν με βάση γενικές κατηγορίες ιδιοτήτων όπως: τοξικότητα, βιοσυσσώρευση, επιμονή και κινητικότητα. Αυτές οι γενικές

ιδιότητες μπορούν να ποσοτικοποιηθούν χρησιμοποιώντας εναλλακτικές παραμέτρους.

Όσον αφορά την τοξικότητα, ενδιαφέρουν παράμετροι τοξικότητας σε οξεία και χρόνια έκθεση. Για την οξεία έκθεση συχνά αναφέρεται η συγκέντρωση (median lethal concentration – LC<sub>50</sub>) ή η δόση (median lethal dose – LD<sub>50</sub>) για την οποία επιζεί το 50% των οργανισμών (ή πειραματόζωων). Για χρόνια έκθεση δίνεται η δόση αναφοράς (reference dose – RfD), η οποία αντιστοιχεί στην ημερήσια έκθεση που εκτιμάται ότι δεν θα προκαλέσει αρνητικές επιπτώσεις ή, αν η δόση αναφοράς δεν έχει προσδιοριστεί, η μεγαλύτερη δόση για την οποία δεν έχουν εμφανιστεί συμπτώματα (no observed adverse effect level – NOAEL). Η βιοσυσσώρευση αποτιμάται με το συντελεστή βιοσυγκέντρωσης (bioconcentration factor – BCF), ή εναλλακτικά, αν δεν υπάρχουν τέτοια στοιχεία διαθέσιμα, με το συντελεστή διαχωρισμού μεταξύ νερού και οκτανόλης (K<sub>ow</sub>). Η επιμονή αποτιμάται με το χρόνο ημιζωής (T), δηλαδή το χρόνο που απαιτείται για να μειωθεί η συγκέντρωση μιας ουσίας κατά το ήμισυ. Τέλος, η κινητικότητα περιγράφεται με το συντελεστή διαχωρισμού μεταξύ του υδατικού διαλύματος και του στερεού εδαφικού υλικού (K<sub>p</sub>), ο οποίος συνδέεται με την υστέρηση που θα παρατηρηθεί στη μεταφορά ενός ρύπου λόγω εισρόφησής του στη στερεά φάση. Ο Πίνακας 1 παραθέτει αυτές τις παραμέτρους για συστατικά των δύο ακρυλικών ενεμάτων, με βάση την ακρυλαμίδα και ακρυλικά άλατα, που θα εξεταστούν στην Ενότητα 4. Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 1, η δόση αναφοράς της ακρυλαμίδης και το όριο NOAEL είναι τάξεις μεγέθους μικρότερα από αυτά των άλλων συστατικών.

Γενικά τα συστατικά των ενεμάτων είναι υδροφιλικές ενώσεις, κι έτσι δεν αναμένονται υψηλοί συντελεστές βιοσυσσώρευσης. Έτσι η μεγαλύτερη διακινδύνευση συνδέεται με υψηλή τοξικότητα (χαμηλή επιτρεπόμενη δόση), μεγάλη επιμονή (μεγάλο χρόνο ημιζωής) και υψηλή κινητικότητα (χαμηλό συντελεστή διαχωρισμού μεταξύ του υδατικού διαλύματος και του στερεού εδαφικού υλικού). Για τις αντίστοιχες ιδιότητες των επικίνδυνων συστατικών των χημικών ενεμάτων που αναφέρθηκαν στην εισαγωγική ενότητα αυτής της εργασίας, ο αναγνώστης παραπέμπεται στη Σταματάκη (2005). Όπως τονίστηκε και στην εισαγωγή, για πολλά συστατικά τα απαραίτητα δεδομένα δεν είναι διαθέσιμα στη βιβλιογραφία.

Πίνακας 1. Ιδιότητες συστατικών ενεμάτων για την αποτίμηση περιβαλλοντικών επιπτώσεων.  
Table 1. Properties of grout constituents of interest for environmental impact assessment.

| Χημική ουσία                                     | Τοξικότητα                                   |   | Βιοσυσσώρευση<br>logK <sub>ow</sub> | Επιμονή<br>T                           | Κινητικότητα<br>K <sub>p</sub><br>(l/kg)       |                         |
|--|--|---|-------------------------------------|--|--|-------------------------|
|  | οξεία έκθεση<br>LD <sub>50</sub><br>(mg/kg)  | χρόνια έκθεση<br>RfD<br>(mg/kg-day)<br>NOAEL<br>(mg/kg-day) |                                     |  |  |                         |
| <b>Συστατικά ενεμάτων με βάση την ακρυλαμίδα</b> |  |   |                                     |  |  |                         |
| ακρυλαμίδα                                       | 107-203 <sup>1</sup>                         | 0.0036 <sup>1/</sup><br>0.0002 <sup>2</sup>                 | 0.2 <sup>2</sup> /0.5 <sup>1</sup>  | -1.65 έως -0.67 <sup>1</sup>           | 18-95h <sup>1,α</sup><br>30 ημ. <sup>1,β</sup> | 0.0039 <sup>1</sup>     |
| μεθυλακρυλαμίδα                                  | 1653-1938 <sup>3</sup>                       |   | 9.1 <sup>3</sup>                    | -0.15 <sup>3</sup>                     |  |                         |
| <b>Συστατικά ενεμάτων με βάση ακρυλικά άλατα</b> |  |   |                                     |  |  |                         |
| ακρυλικό οξύ                                     | 1800 <sup>4/</sup><br>2500 <sup>5</sup>      | 0.5 <sup>2</sup>  | 53 <sup>2</sup>                     | 0.161-0.46 <sup>5</sup>                | <1 ημ. <sup>5,α</sup>                          |                         |
| μεθ-ακρυλικό οξύ                                 | 1320-2260 <sup>6/</sup><br>1800 <sup>4</sup> |   | 167 <sup>7</sup>                    | 0.93 <sup>6,7</sup> -0.99 <sup>7</sup> | 30 ημ. <sup>7,β</sup>                          | 0.076-0.24 <sup>7</sup> |

Αναφορές: <sup>1</sup> ECB (2002a), <sup>2</sup> IRIS (2005), <sup>3</sup> UNEP (2002), <sup>4</sup> Karol (2003), <sup>5</sup> IPCS (1997), <sup>6</sup> UNEP (2001), <sup>7</sup> ECB (2002b)

Σημειώσεις: <sup>α</sup> από πειράματα, <sup>β</sup> από συσχετίσεις

### 3. ΔΙΑΦΥΓΕΣ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΕΝΕΜΑΤΩΝ ΣΤΟ ΥΠΕΔΑΦΟΣ

Δεδομένα για τις επιπτώσεις της ακρυλαμίδης στην υγεία των εργαζομένων σε υπόγεια έργα είναι διαθέσιμα στη βιβλιογραφία εδώ και δεκαετίες (Karol, 2003). Τα τελευταία χρόνια εμφανίζονται στη βιβλιογραφία αναφορές και στις επιπτώσεις στο περιβάλλον. Η σιδηροδρομική σήραγγα Hallandsasen στη Σουηδία αποτελεί ένα περιστατικό - ορόσημο, όπου κατεγράφησαν συμπτώματα δηλητηρίασης ψαριών και αγελάδων στα κατάντη της σήραγγας λίγες εβδομάδες μετά την εφαρμογή ενέματος ακρυλαμίδης. Παράλληλα, συμπτώματα έκθεσης σε ακρυλαμίδα παρουσιάστηκαν και στους εργαζόμενους στην κατασκευή αυτής της σήραγγας (ECB, 2002a). Περισσότερα στοιχεία για δύο παρόμοια, λεπτομερώς μελετημένα περιστατικά δίνονται στις επόμενες παραγράφους με βάση άρθρα δημοσιευμένα σε επιστημονικά περιοδικά.

Οι Ruckstuhl et al. (2003) μελέτησαν μια σήραγγα στη Ζυρίχη της Ελβετίας, η οποία για ένα μήκος 400 m περνάει μέσα από ένα υδροφορέα αμμοχάλικων. Το αμμοχάλικο έπρεπε να σταθεροποιηθεί πριν αρχίσει η εξόρυξη της σήραγγας. Γι' αυτόν το σκοπό, εισπνέστηκε αιώρημα τσιμέντου με πρόσθετο υπερ-ρευστοποιητή πάνω από τη θέση της μελλοντικής σήραγγας, μέσω μιας πιλοτικής

σήραγγας. Ο υπερ-ρευστοποιητής που χρησιμοποιήθηκε επρόκειτο για ένα συμπύκνωμα σουλφονιωμένων ναφθαλινών-φορμαλδεΐδης. Για την παρακολούθηση των επιπτώσεων των συστατικών του ενέματος, τοποθετήθηκαν 23 πιεζόμετρα σε απόσταση 25 έως 130 m στα κατάντη της σήραγγας, από τα οποία λαμβάνονταν δείγματα και γίνονταν χημικές αναλύσεις για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων των συστατικών του ενέματος έως και δύο χρόνια μετά την εφαρμογή του.

Υπολογισμοί ισοζυγίου μάζας έδειξαν ότι ένα ποσοστό περίπου 5% του συμπυκνώματος μεταφέρθηκε από το ένεμα στο υπόγειο νερό. Η χρονική μεταβολή των επί μέρους συγκεντρώσεων των μονομερών συστατικών του ενέματος δίνεται για ένα διάστημα 11 μηνών σε ένα πιεζόμετρο παρατήρησης σε απόσταση 60 m από τη σήραγγα. Τα αποτελέσματα δείχνουν χαρακτηριστικά τη γρήγορη μείωση της συγκέντρωσης των ολιγομερών με το χρόνο. Αντίθετα, η συγκέντρωση του τετραμερούς εμμένει 11 μήνες μετά την εφαρμογή του ενέματος σε μια τιμή μεγαλύτερη του ημίσεος της μέγιστης συγκέντρωσής του. Παράλληλα μελετήθηκε και ο ρυθμός αποδόμησης των σουλφονιωμένων και δι-σουλφονιωμένων ναφθαλινών (Ruckstuhl et al., 2002) και βρέθηκε ότι κάποια από τα ισομερή της δι-σουλφονιωμένης ναφθαλίνης δεν αναμένεται να είναι αποδομήσιμα στους υπόγειους υδροφορείς.

Στη σήραγγα Romeriksporten στη Νορβηγία, παρουσιάστηκαν προβλήματα που συνδέθηκαν με τη χρήση ενέματος ακρυλαμίδης, με αποτέλεσμα να απαγορευτεί το 1997 στη Νορβηγία η χρήση αυτών των ενεμάτων σε υπόγεια έργα (Sverdrup et al., 2000). Έτσι για την αντιμετώπιση διαρροών υπόγειου νερού στη σήραγγα Romeriksporten, επιλέχθηκαν δύο εναλλακτικά ενέματα, ένα με ακρυλικά άλατα κι ένα ένεμα πολυουρεθάνης. Παράλληλα, λαμβάνονταν μετρήσεις της σύστασης του νερού που κατέληγε μέσα στη σήραγγα, για να αποτιμηθούν οι πιθανές επιπτώσεις στο υπόγειο νερό. Δείγματα νερού λαμβάνονταν και αναλύονταν εβδομαδιαίως για περίπου ένα έτος. Συνολικά, χρησιμοποιήθηκαν 62 τόνοι από το ακρυλικό ένεμα και 80 τόνοι του ενέματος πολυουρεθάνης κατά τη διάρκεια της παρακολούθησης του υπόγειου νερού. Για τη μελέτη της μεταφοράς του ακρυλικού ενέματος γίνονταν αναλύσεις για ακρυλικό και μεθακρυλικό οξύ. Συνολικά υπολογίστηκε ότι 700 kg ακρυλικού οξέος κατέληξαν στο υπόγειο νερό κατά τη διάρκεια των μετρήσεων, ποσότητα που αντιστοιχεί σε 1.1% της συνολικής μάζας του ακρυλικού ενέματος. Οι μέγιστες τιμές της συγκέντρωσης του ακρυλικού οξέος κυμάνθηκαν μεταξύ 4,000 και 5,000 μg/l, ενώ για το μεθακρυλικό οξύ παρατηρήθηκαν μικρότερες μέγιστες τιμές, της τάξης των 3,000 μg/l. Αντίστοιχα, για την παρακολούθηση του ενέματος πολυουρεθάνης λαμβάνονταν μετρήσεις του συστατικού διβουτυλοφθαλικός εστέρας, του οποίου η μέγιστη συγκέντρωση ξεπέρασε τα 400 μg/l, ενώ η συνολική ποσότητα που διέρρευσε εκτιμήθηκε σε 120 kg, ποσότητα που αντιστοιχεί σε 0.15% της συνολικής μάζας του ενέματος πολυουρεθάνης.

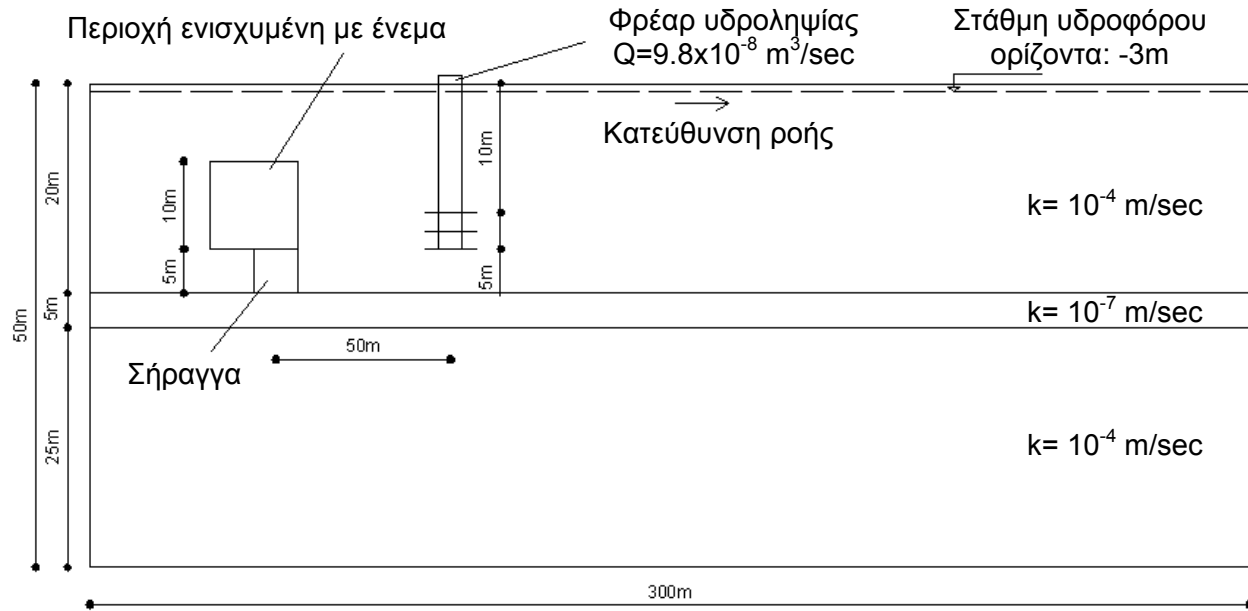
Γίνεται λοιπόν σαφές από τα προαναφερθέντα περιστατικά ότι κάποια υπολογίσιμη μάζα ενέματος αναμένεται να μην πολυμεριστεί και ακολούθως να μεταφερθεί στο υπόγειο νερό. Η επόμενη ενότητα δίνει ένα τέτοιο παράδειγμα μεταφοράς συστατικών δύο διαφορετικών ακρυλικών ενεμάτων.

#### 4. ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΑΚΡΥΛΙΚΩΝ ΕΝΕΜΑΤΩΝ

Η προσομοίωση μεταφοράς συστατικών δύο ακρυλικών ενεμάτων έγινε με το λογισμικό

GMS, το οποίο χρησιμοποιεί τα προγράμματα MODFLOW και MT3D για την επίλυση των προβλημάτων ροής και μεταφοράς, αντίστοιχα. Θεωρήθηκε η ιδεατή υποθετική περίπτωση υπόγειου έργου που φαίνεται στο Σχήμα 1. Το πεδίο ροής και μεταφοράς έχει διαστάσεις 50 m βάθος και 300 m μήκος. Ο υπόγειος ορίζοντας βρίσκεται σε βάθος 3 m από την επιφάνεια του εδάφους. Το έδαφος είναι αμμώδες με υδραυλική αγωγιμότητα  $k = 10^{-4}$  m/s, ενώ παρεμβάλλεται και μία στρώση ιλυώδους άμμου, όπως φαίνεται στο σχήμα, με υδραυλική αγωγιμότητα  $k = 10^{-7}$  m/s. Η σήραγγα έχει διαστάσεις 5 x 5 m και φτάνει σε βάθος 20 m. Σε απόσταση 50 m από τη σήραγγα βρίσκεται πηγάδι περιοδικής άντλησης, του οποίου η παροχή προσομοιώνεται ως συνεχής και ίση με 0.35 λίτρα ανά ώρα ( $9.8 \times 10^{-8}$  m<sup>3</sup>/s). Χημικό ένεμα εισπνέζεται για τη βελτίωση του εδάφους πάνω από τη σήραγγα. Το πλάτος του υδροφορέα, δηλ. η οριζόντια διάσταση του πεδίου ροής κάθετα στην τομή του Σχήματος 1, είναι ίσο με 200 m. Η σήραγγα διατρέχει όλο αυτό το πλάτος, ενώ η περιοχή που έχει ενισχυθεί με ένεμα έχει προσομοιωθεί ως μία κυβική περιοχή με διαστάσεις 10 x 10 x 10 m. Το πεδίο ροής και μεταφοράς διακριτοποιείται ανά 5 m σε κάθε διάσταση και λόγω συμμετρίας προσομοιώνεται μόνο το μισό.

Το πρόβλημα ροής επιλύεται για συνοριακές συνθήκες σταθερού υδραυλικού φορτίου, οι οποίες αντιστοιχούν σε μια μέση υδραυλική κλίση στο πεδίο ροής ίση με 0.001. Οι συντελεστές διαμήκους και εγκάρσιας διασποράς λαμβάνονται ίσοι με 20 m και 2 m, αντίστοιχα. Εξετάζεται η περίπτωση δύο ακρυλικών ενεμάτων. Ένα ένεμα με βάση την ακρυλαμίδη, για το οποίο ενδιαφέρει η μεταφορά της ακρυλαμίδης στα κατάντη της σήραγγας. Για το δεύτερο ένεμα που περιέχει ακρυλικά άλατα, μελετάται η συγκέντρωση του μεθακρυλικού οξέος στα κατάντη της σήραγγας. Και οι δύο ενώσεις θεωρούνται ότι αποδομούνται με ρυθμό υποβάθμισης πρώτης τάξης και χρόνο ημιζωής 30 ημέρες, σύμφωνα με τον Πίνακα 1. Επίσης θεωρείται ότι ο ρυθμός υποβάθμισης στη διαλυμένη και την εισροφημένη φάση είναι ο ίδιος. Τέλος, πάλι από τον Πίνακα 1, λαμβάνεται συντελεστής διαχωρισμού ίσος με 0.0039 l/kg και 0.076 l/kg, για την ακρυλαμίδη και το μεθακρυλικό οξύ, αντίστοιχα.



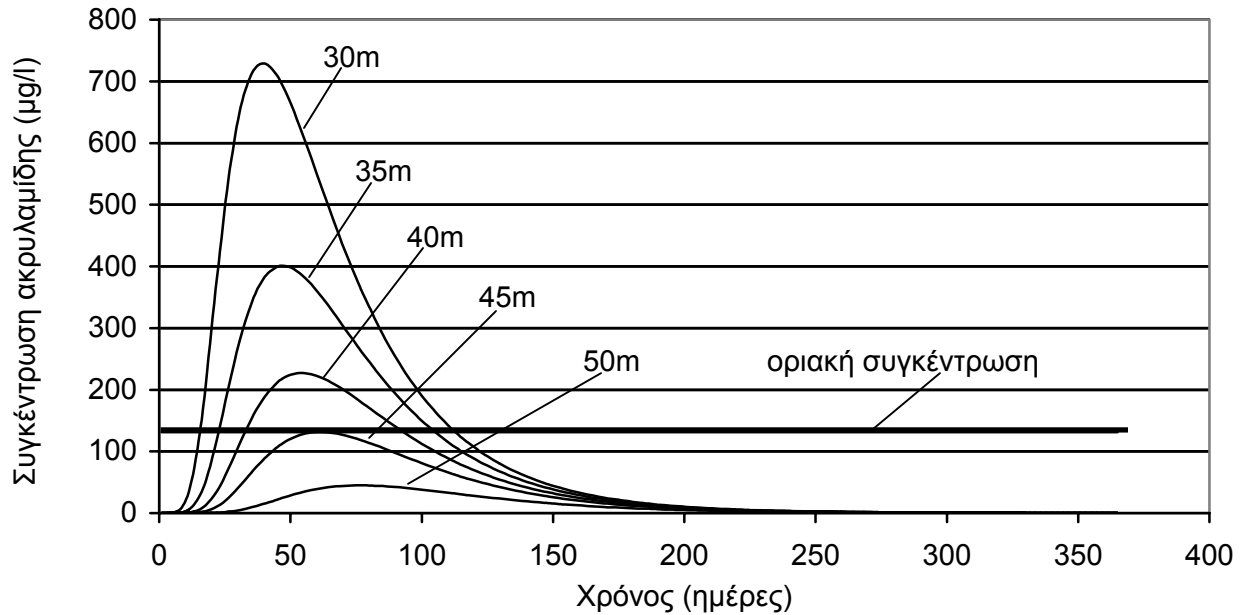
Σχήμα 1. Σχηματική απεικόνιση πεδίου ροής και μεταφοράς συστατικών ενεμάτων.  
Figure 1. Schematic representation of flow and transport field.

Η ενισχυμένη με ένεμα περιοχή αποτελεί και την πηγή του ρύπου. Για να εκτιμηθεί η συγκέντρωση του ρύπου στην πηγή, γίνονται οι ακόλουθες παραδοχές. Πρώτα υπολογίζεται η μάζα του ενέματος στα εδαφικά κενά η οποία εκτιμάται ότι βρίσκεται σε επαφή με το υπόγειο νερό. Στη συνέχεια προσδιορίζεται το ποσοστό της μάζας που αντιστοιχεί στο υπό παρακολούθηση συστατικό, το οποίο λαμβάνεται ίσο με 90% και 7.5%, για την ακρυλαμίδη και το μεθακρυλικό οξύ, αντίστοιχα. Τέλος, εκτιμάται το ποσοστό το οποίο δεν θα πολυμεριστεί και θα διαλυθεί στο υπόγειο νερό, που λαμβάνεται ως 0.1% και στις δύο περιπτώσεις. Αυτή η μάζα ανάγεται σε μια ποσότητα νερού που περιβάλλει την ενισχυμένη περιοχή. Έτσι προσδιορίζεται η συγκέντρωση στην πηγή του ρύπου, η οποία είναι ίση με 292 mg/l και 21.7 mg/l για την ακρυλαμίδη και το μεθακρυλικό οξύ, αντίστοιχα. Για την προσομοίωση της μεταφοράς του κάθε συστατικού, αυτή η συγκέντρωση επιβάλλεται ως συνοριακή συνθήκη στα τέσσερα στοιχεία που αντιστοιχούν στην ενισχυμένη περιοχή. Θεωρείται ότι η συγκέντρωση στην πηγή του ρύπου παραμένει σταθερή για 3 μέρες μετά το χρόνο  $t = 0$  (δηλ. το χρόνο στον οποίον θεωρείται ότι εισπνέζεται όλο το ένεμα) και στη συνέχεια ελαττώνεται γραμμικά ως το μηδέν σε

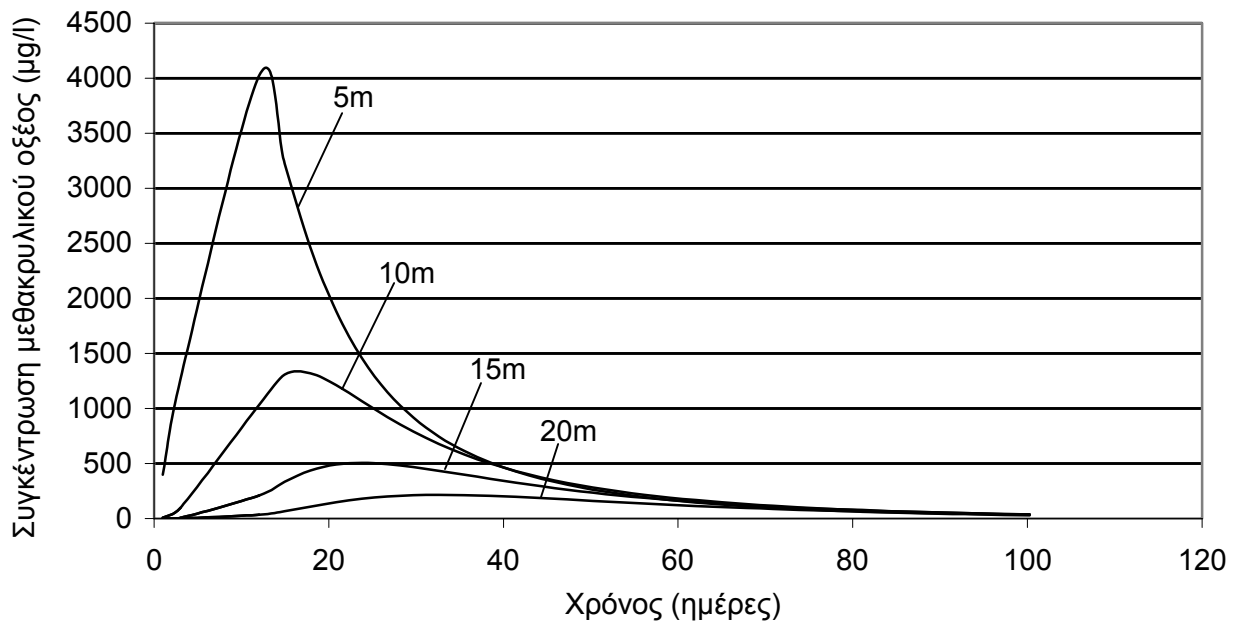
χρόνο 7 και 12 ημερών για την ακρυλαμίδη και το μεθακρυλικό οξύ, αντίστοιχα.

Το ζητούμενο είναι να προσδιοριστεί πρώτα η συγκέντρωση των συστατικών του ενέματος στα κατάντη της σήραγγας σε διαφορετικούς χρόνους μετά την εισπνέση του ενέματος. Στη συνέχεια πρέπει να γίνει σύγκριση με κάποια οριακή συγκέντρωση, π.χ. την επιτρεπόμενη συγκέντρωση στο πόσιμο νερό. Επειδή τέτοιο όριο υπάρχει μόνο για την ακρυλαμίδη (98/83/EK), έγινε αναγωγή της δόσης αναφοράς (RfD) σε συγκέντρωση. Έτσι προσδιορίστηκαν οριακές επιτρεπόμενες συγκεντρώσεις ίσες με 131.5  $\mu\text{g/l}$  και 6095.5  $\mu\text{g/l}$ , για την ακρυλαμίδη και το μεθακρυλικό οξύ, αντίστοιχα. Εδώ πρέπει να σημειωθεί ότι ελλείψει δημοσιευμένης τιμής RfD για το μεθακρυλικό οξύ, αυτή υπολογίστηκε ως το 1/1000 του ορίου NOAEL (LaGrega et al., 1994), δηλ. ίση με 0.167 mg/kg-day.

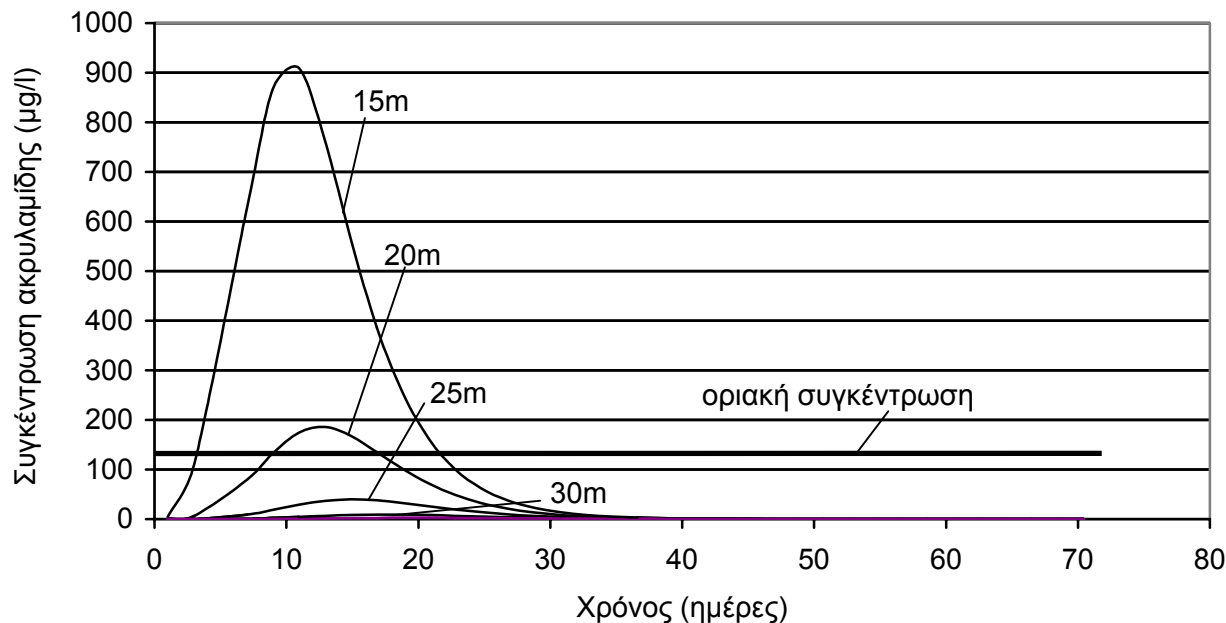
Το Σχήμα 2 δίνει τη χρονική μεταβολή της συγκέντρωσης της ακρυλαμίδης μετά την εισπνέση του ενέματος σε διαφορετικές αποστάσεις στα κατάντη της σήραγγας. Από το σχήμα αυτό φαίνεται ότι για αποστάσεις μικρότερες από 45 m ξεπερνιέται η οριακή συγκέντρωση των 131.5  $\mu\text{g/l}$ . Αντίθετα, τα αποτελέσματα για το μεθακρυλικό οξύ δείχνουν ότι σε καμία θέση στα κατάντη της σήραγγας δεν ξεπερνιέται η οριακή συγκέντρωση των 6095.5  $\mu\text{g/l}$ , όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.



Σχήμα 2. Χρονική μεταβολή συγκέντρωσης ακρυλαμίδης σε αποστάσεις 30 έως 50 m στα κατάντη της σήραγγας για χρόνο ημιζωής  $T = 30$  ημέρες.  
Figure 2. Evolution of acrylamide concentration at distances of 30 to 50 m downgradient from the tunnel for half-life of  $T = 30$  days.



Σχήμα 3. Χρονική μεταβολή συγκέντρωσης μεθακρυλικού οξέος σε αποστάσεις 5 έως 20 m στα κατάντη της σήραγγας για χρόνο ημιζωής  $T = 30$  ημέρες. Η οριακή τιμή του μεθακρυλικού οξέος προσδιορίστηκε ίση με 6095.5  $\mu\text{g/l}$ .  
Figure 3. Evolution of methacrylic acid concentration at distances of 5 to 20 m downgradient from the tunnel for half-life of  $T = 30$  days. The upper concentration limit for methacrylic acid was calculated to be equal to 6095.5  $\mu\text{g/l}$ .



Σχήμα 4. Χρονική μεταβολή συγκέντρωσης ακρυλαμίδης σε αποστάσεις 15 έως 30 m στα κατόντη της σήραγγας για χρόνο ημιζωής  $T = 3$  ημέρες.

Figure 4. Evolution of acrylamide concentration at distances of 15 to 30 m downgradient from the tunnel for half-life of  $T = 3$  days.

Πρέπει να τονιστεί ξανά ότι οι οριακές συγκεντρώσεις για την ακρυλαμίδα και το μεθακρυλικό οξύ προέκυψαν μέσω υπολογισμών με βάση τη δόση αναφοράς για την κάθε ένωση. Αυτή η προσέγγιση επελέγη γιατί το παρόν άρθρο αποσκοπεί στο να συγκρίνει τα δύο συστατικά βασιζόμενο σε ομοιόμορφα δεδομένα. Αν, όμως, ο στόχος ήταν να αξιολογηθεί το κάθε ένεμα ξεχωριστά, τότε ως οριακή συγκέντρωση θα επελέγετο για την ακρυλαμίδα η ανώτατη τιμή στο πόσιμο νερό, που είναι ίση με  $0.1 \mu\text{g/l}$  (98/83/EK), δηλ. τάξεις μεγέθους μικρότερη της συγκέντρωσης των  $131.5 \mu\text{g/l}$  της παρούσας εφαρμογής. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι η ανώτατη τιμή των  $0.1 \mu\text{g/l}$  ξεπερνιέται σε απόσταση έως και 60 m από τη σήραγγα και για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα σε σχέση με τη διάρκεια των υπερβάσεων του ορίου του Σχήματος 2.

Τέλος, πρέπει επίσης να επισημανθεί ότι στις παραμέτρους των παραπάνω αναλύσεων υπάρχει αρκετή αβεβαιότητα. Η σημαντική αβεβαιότητα όσον αφορά τη συγκέντρωση στην περιοχή εφαρμογής του ενέματος μπορεί στην πράξη να περιοριστεί με εργαστηριακά πειράματα εκχύλισης, ενώ η αβεβαιότητα στις παραμέτρους μεταφοράς μπορεί να αντιμετωπιστεί μερικώς με μια ανάλυση ευαισθησίας. Γι'αυτόν το σκοπό, οι προσομοιώσεις επαναλήφθηκαν για

υποδεκαπλάσιο συντελεστή διαχωρισμού και υποδεκαπλάσιο χρόνο ημιζωής. Η επιρροή του συντελεστή διαχωρισμού δεν βρέθηκε να είναι σημαντική. Αντίθετα η επιρροή του χρόνου ημιζωής διαπιστώθηκε ότι είναι υπολογίσιμη. Όπως δείχνει και το Σχήμα 4, όταν η ακρυλαμίδα αποδομείται 10 φορές πιο γρήγορα (δηλ. για χρόνο ημιζωής 3 ημερών), η παρουσία της σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες της οριακής περιορίζεται σε αποστάσεις μικρότερες των 25 m στα κατόντη της σήραγγας.

## 5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Δημοσιευμένες αναφορές σε περιστατικά εφαρμογής ενεμάτων σε σήραγγες έχουν δείξει ότι υπάρχει κίνδυνος για επιπτώσεις από τη χρήση τους τόσο στην υγεία των εργαζομένων όσο και στο περιβάλλον. Παράλληλα, έχουν αρχίσει να γίνονται και κάποιες αναλυτικές μελέτες οι οποίες προσφέρουν πολύτιμα δεδομένα για τις παραμέτρους που υπεισέρχονται στους υπολογισμούς της μεταφοράς συστατικών ενεμάτων στο υπέδαφος και για την ποσότητα των συστατικών που αναμένεται να διαφύγει από το ένεμα στο υπόγειο νερό. Η παρούσα εργασία υπέδειξε τις κύριες κατηγορίες ιδιοτήτων που ενδιαφέρουν για την αξιολόγηση από

περιβαλλοντική σκοπιά των χημικών ενεμάτων που χρησιμοποιούνται στα υπόγεια έργα. Επί πλέον, παρουσίασε ένα παράδειγμα προσομοίωσης και σύγκρισης μεταφοράς συστατικών δύο ενεμάτων στο υπέδαφος. Παρόμοιες αναλύσεις είναι απαραίτητες για να μπορεί να υποστηριχθεί εμπειριστικώς ότι η επιλογή ενός συγκεκριμένου ενέματος δεν αναμένεται να έχει σημαντικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις.

*Ευχαριστίες.* Οι συγγραφείς ευχαριστούν τον Δόκτορα Πολιτικό Μηχανικό Επίκουρο Καθηγητή Γιάννη Μάρκου για χρήσιμες συζητήσεις στα αρχικά στάδια αυτής της εργασίας.

## 6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 98/83/ΕΚ: Οδηγία του Συμβουλίου της Ευρωπαϊκής Ένωσης, της 3<sup>ης</sup> Νοεμβρίου 1998, για την ποιότητα του πόσιμου νερού.
- 2004/394/ΕΚ: Σύσταση της Επιτροπής της Ευρωπαϊκής Ένωσης, της 29<sup>ης</sup> Απριλίου 2004, για τα αποτελέσματα της αξιολόγησης των κινδύνων από τις ουσίες: ακετονιτρίλιο, ακρυλαμίδιο, ακρυλονιτρίλιο, ακρυλικό οξύ, βουταδιένιο, υδροφθόριο, υπεροξειδίο του υδρογόνου, μεθακρυλικό οξύ, μεθακρυλικό μεθύλιο, τολουόλιο, τριχλωροβενζόλιο.
- EDF – Environmental Defense Fund (1997), “Toxic Ignorance”. The Environmental Defense Fund, Inc. [http://www.environmentaldefense.org/documents/243\\_toxicignorance.pdf](http://www.environmentaldefense.org/documents/243_toxicignorance.pdf)
- Karol, R.H. (2003), “Chemical Grouting and Soil Stabilization”. Marcel Dekker Inc., New York, 3<sup>rd</sup> Edition.
- LaGrega, M.D., Buckingham, P.L. and Evans, J.C. (1994), “Hazardous Waste Management”. McGraw-Hill, Inc., New York.
- ECB – European Chemicals Bureau (2002a), “European Union Risk Assessment Report: Acrylamide”, Series 1<sup>st</sup> Priority List, Vol. 24. Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg, <http://ecb.jrc.it/>
- ECB (2002b), “European Union Risk Assessment Report: Methacrylic Acid”, Series 1<sup>st</sup> Priority List, Vol. 25. Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg.
- IPCS – International Programme on Chemical Safety (1997), “Environmental Health Criteria 191: Acrylic Acid”. <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc191.htm>
- IRIS – Integrated Risk Information System (2005), <http://www.epa.gov/iris/> (accessed October 2005).
- Ruckstuhl, S., Suter, M.J.-F., Kohler, H.-P.E. and Giger, W. (2002), “Leaching and Primary Biodegradation of Sulfonated Naphthalenes and their Formaldehyde Condensates from Concrete Superplasticizers in Groundwater Affected by Tunnel Construction”. *Environmental Science and Technology*, 36:15:3284-3289.
- Ruckstuhl, S., Suter, M.J.-F. and Giger, W. (2003), “Sorption and Mass Fluxes of Sulfonated Naphthalenes Formaldehyde Condensates in Aquifers”. *Journal of Contaminant Hydrology*, 67:1-12.
- Σταματάκη, Ε. (2005), “Χημικά Ενέματα και Πρόσθετα Σκυροδέματος σε Υπόγεια Έργα: Η Περιβαλλοντική Διάσταση”. Διπλωματική Εργασία, Τομέας Γεωτεχνικής Σχολής Πολιτικών Μηχανικών ΕΜΠ.
- Sverdrup, L.E., Kelley, A.E., Weideborg, M., Odegard, K.E. and Vik, E.A. (2000), “Leakage of Chemicals from two Grouting Agents Used in Tunnel Construction in Norway: Monitoring Results from the Tunnel Romeriksporten”. *Environmental Science and Technology*, 34:10:1914-1918.
- UNEP – United Nations Environment Programme (2001), “Assessment Report: Methacrylic Acid”. UNEP Publications, <http://www.chem.unep.ch/>
- UNEP (2002), “Assessment Report: Methacrylamide”. UNEP Publications.