

WORKSHOP
"Valutazione del rischio da intrusione di vapori nei siti contaminati"
Roma, 27 Luglio 2010

**MODELLIZZAZIONE DELLA BIODEGRADAZIONE
AEROBICA DURANTE LA MIGRAZIONE DI BTEX
VERSO AMBIENTI CONFINATI**

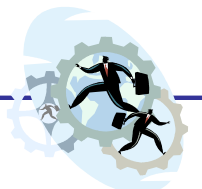
Ing. Iason Verginelli
verginelli@ing.uniroma2.it

Università di Roma "Tor Vergata"



OUTLINE

- ❑ Introduzione
- ❑ Modello di Johnson & Ettinger 1991
 - Breve descrizione
 - Criticità (Parametri di input e assunzioni di base)
- ❑ Modello con biodegradazione sviluppato
 - Assunzioni di base
 - Derivazione equazioni
- ❑ Applicazione dei modelli
 - Rilevanza della biodegradazione
- ❑ Considerazioni conclusive



COME VALUTARE IL PROCESSO DELLA VAPOR INTRUSION?

❑ SOLO MISURE SUL CAMPO?

- Per quanto tempo? Processo variabile nel tempo!
- All'interno dell'edificio? Suolo sotto fondazioni?
Suolo all'esterno dell'edificio?



❑ SOLO MODELLI?

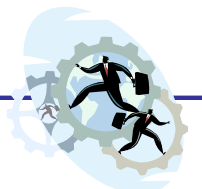
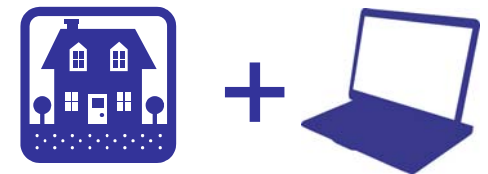
- Valori ottenuti rappresentativi?
- Sono stati considerati tutti i processi?
- Che parametri di input usare?



❑ MISURE + MODELLI?

I modelli permettono di

- definire dove e per quanto fare un monitoraggio
- interpretare i risultati ottenuti sul campo.



CRITICITA' DEI MODELLI DI VAPOR INTRUSION

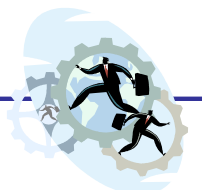
E' ORMAI RICONOSCIUTO CHE I **MODELLI** PER LA STIMA DEI VAPORI INDOOR POSSONO CONDURRE A **RISULTATI CONSERVATIVI**.

Nelle linee guida APAT-ISPRA (2008) sull'analisi di rischio relativamente ai modelli di volatilizzazione si sottolinea che:

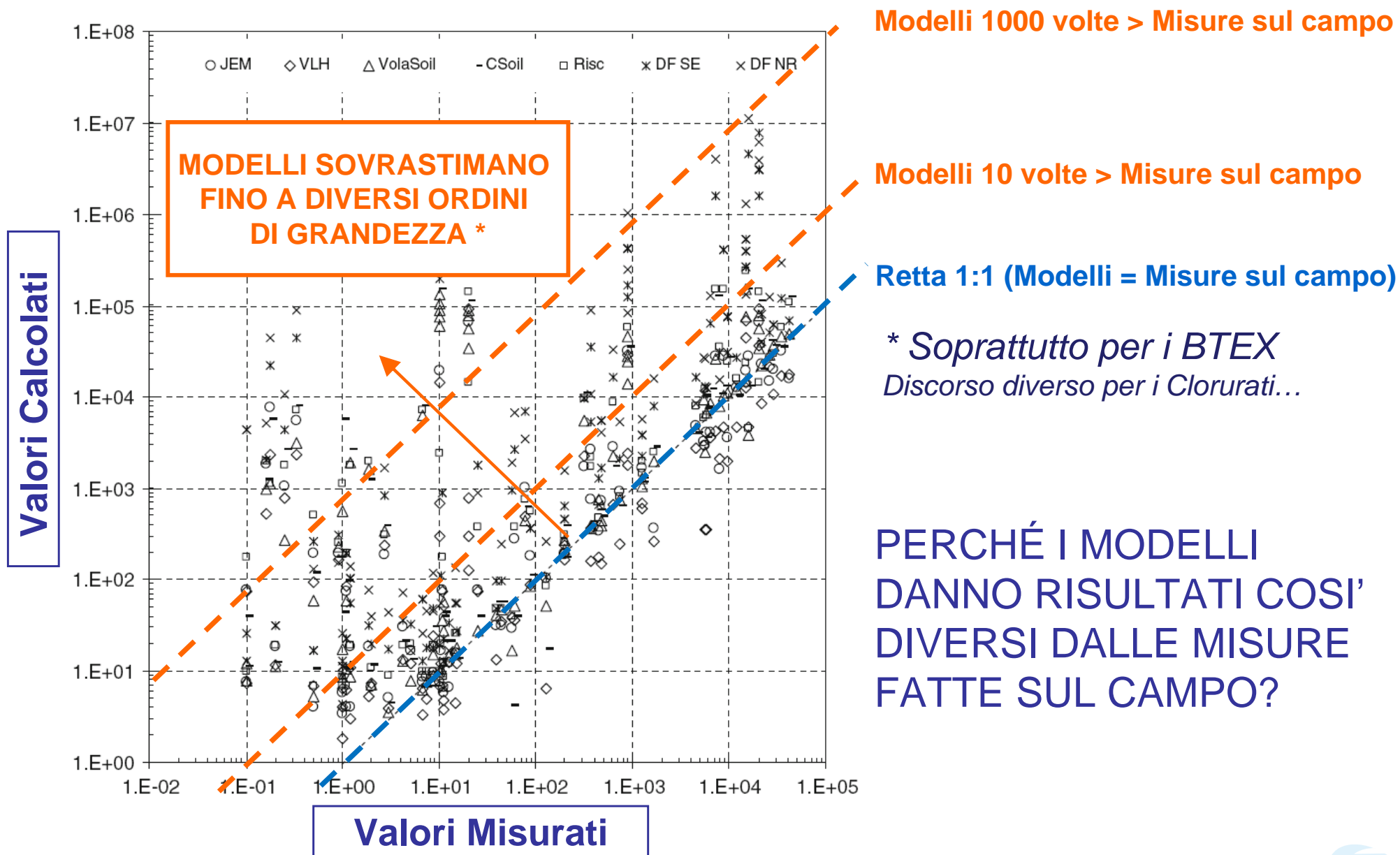
*“Laddove l'applicazione di tali equazioni determini un valore di rischio non accettabile [...] dovranno essere eventualmente previste **campagne di indagini** [...] allo scopo di **verificare i risultati ottenuti**”.*

USEPA OSWER - Subsurface Vapor Intrusion Guidance (2002):

*“The draft guidance recommends certain **conservative assumptions** that **may not be appropriate** at a majority of the current 145,000 petroleum releases from USTs. As such, the draft guidance is unlikely to provide an appropriate mechanism for screening the vapor pathway at UST sites.”*



VALORI MISURATI vs. VALORI CALCOLATI



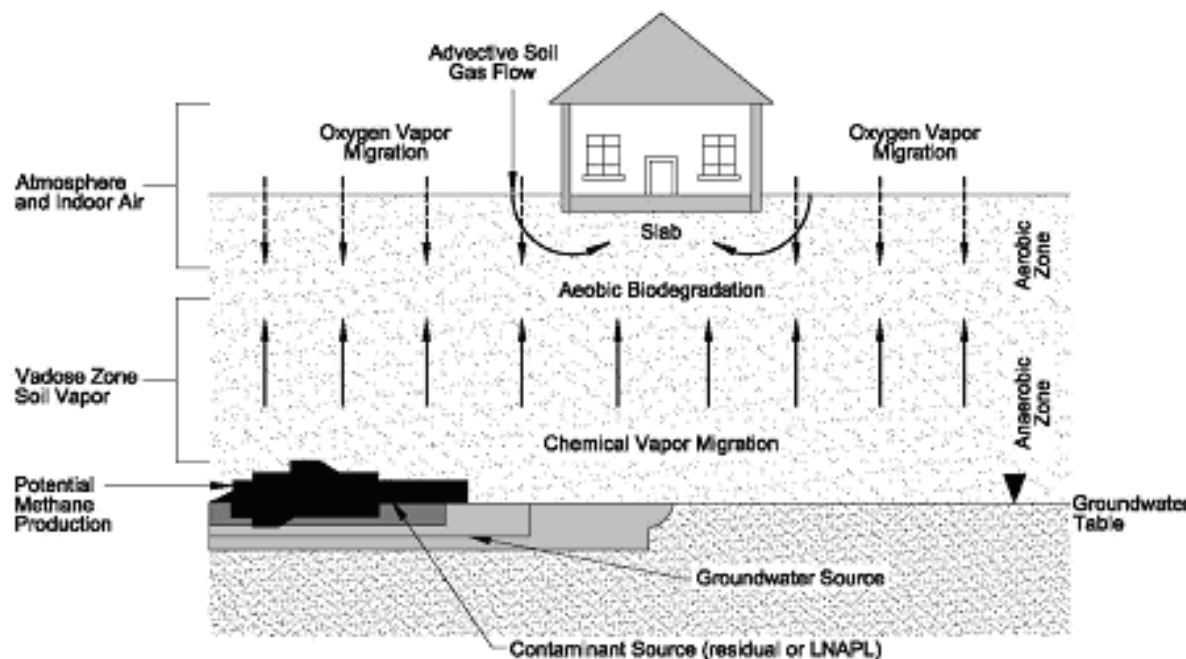
Provoost et al. J Soils Sediments; 2010



CI SI PUO' FIDARE DEI MODELLI?

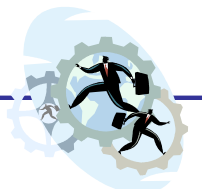
La Vapor Intrusion è un processo molto complesso (che dipende fortemente dalle condizioni sito-specifiche) e variabile nel tempo.

MODELLO = VERSIONE SEMPLIFICATA DEL PROCESSO REALE.



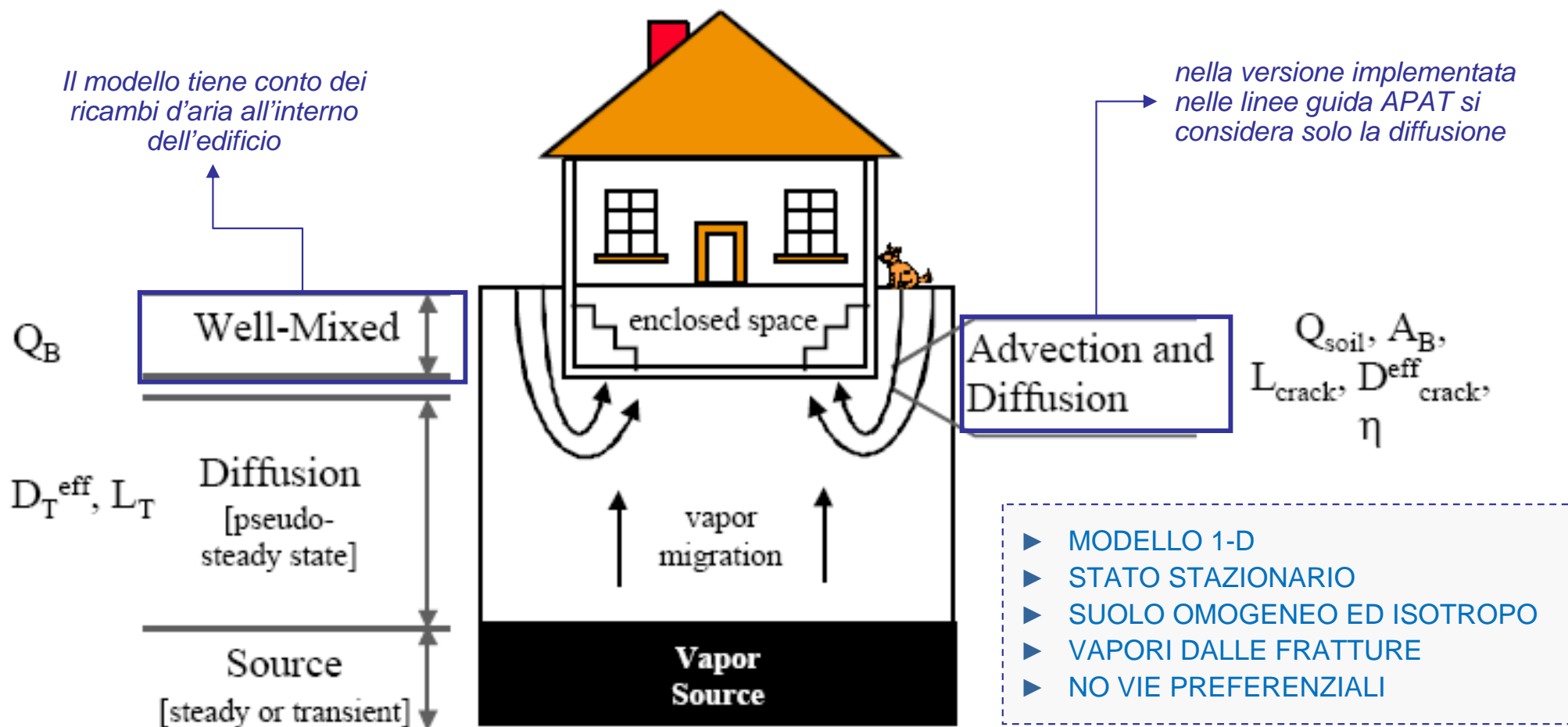
AFFIDABILITÀ MODELLI

- ❑ Individuazione processi
Modello concettuale
- ❑ Assunzioni di Base
Semplificazioni
- ❑ Parametri rappresentativi
Input
- ❑ Limiti di Validità
Condizioni al contorno ed iniziali



MODELLO DI JOHNSON & ETTINGER 1991

TRA I MODELLI AD OGGI PIÙ UTILIZZATI (ASTM, APAT, RBCA TOOLKIT...).
NATO PER LA STIMA DELL'INTRUSIONE DEL RADON.



Johnson, API; 2002



CRITICITA' MODELLO DI JOHNSON & ETTINGER 1991

CAUSE DI VARIAZIONE TRA MODELLO E DATI MISURATI:

❑ ASSUNZIONI DEL MODELLO

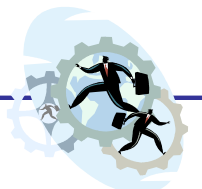
- Convezione / Diffusione all'interfaccia edificio - suolo
- Edificio in pressione / Edificio in depressione
- Stato stazionario
- Suolo omogeneo
- ...

❑ PROCESSI NON CONSIDERATI NEL MODELLO

- Biodegradazione
- Vie preferenziali di fuga
- ...

❑ PARAMETRI DI INPUT UTILIZZATI

- Grado di fratturazione
- Pressione all'interno dell'edificio
- Ricambi d'aria
- ...



DIFFUSIONE vs. CONVEZIONE

Interfaccia suolo-edificio

$$\text{FLUSSO} = \text{CONVEZIONE} + \text{DIFFUSIONE}$$

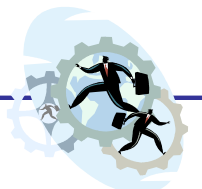
- **DIFFUSIONE MOLECOLARE:** se presenti gradienti di concentrazione edificio/suolo.
- **CONVEZIONE:** se presenti differenze di temperatura o pressione edificio/suolo.

In molti casi soprattutto se fratture abbastanza larghe:

CONVEZIONE > DIFFUSIONE

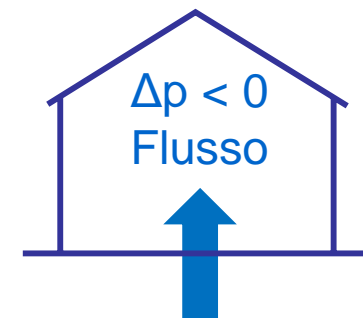
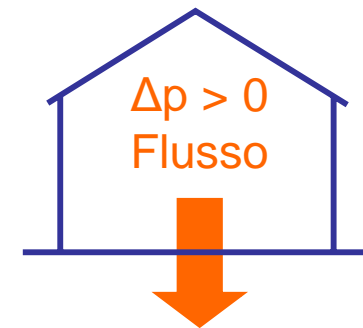
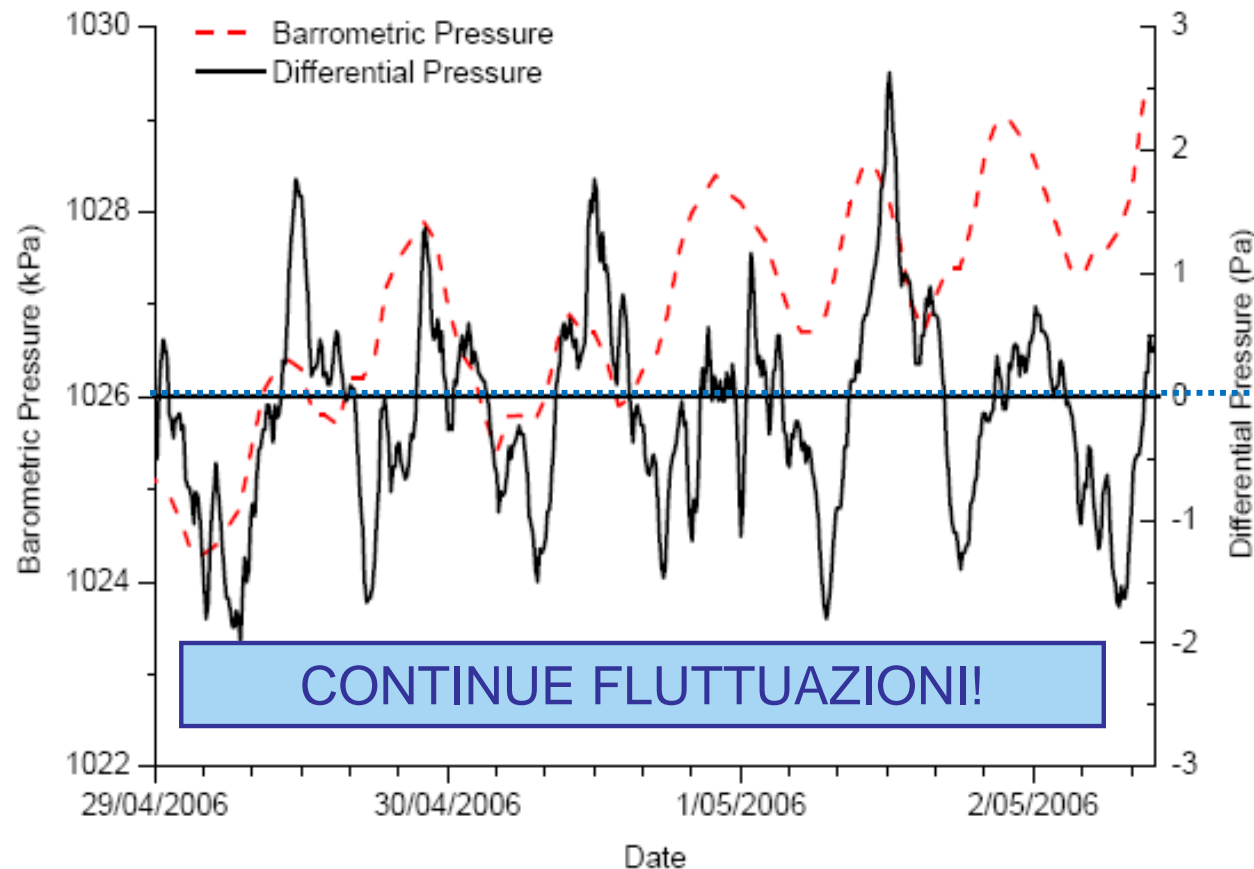
PER TENERE CONTO DELLA CONVEZIONE BISOGNA CAPIRE:

- EDIFICIO IN PRESSIONE/DEPRESSIONE?
- CONVEZIONE AUMENTA O OSTACOLA IL MOTO?



CONVEZIONE: FENOMENO MOLTO VARIABILE

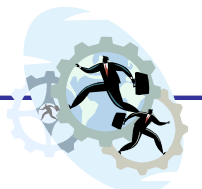
Patterson et al., Environ. Sci. Technol. 2009



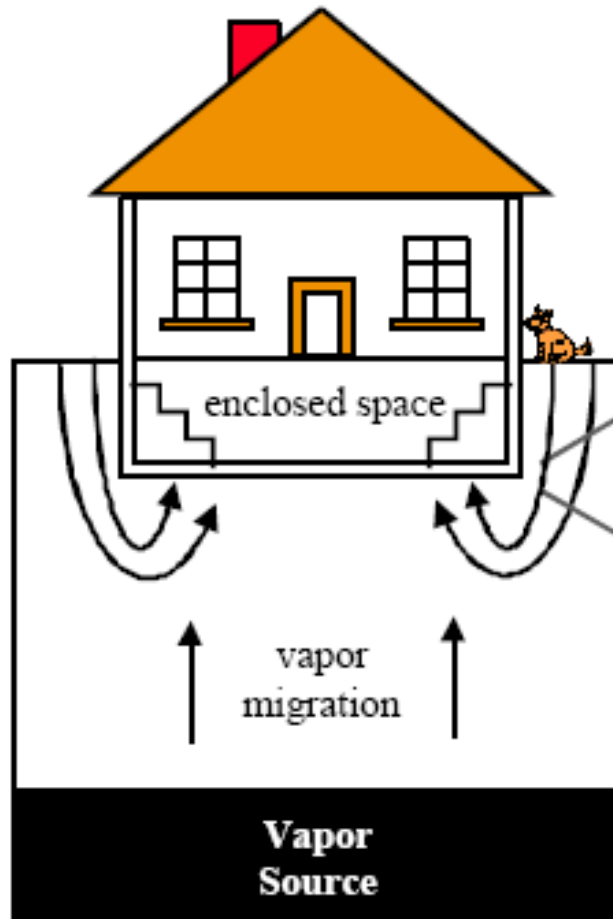
Fluttuazioni Δp dipendono da

- *eventi meteorici (vento, irraggiamento solare...)*
- *utilizzo sistemi di riscaldamento*
- *utilizzo sistemi di condizionamento*
- *utilizzo di cappe di aspirazione*

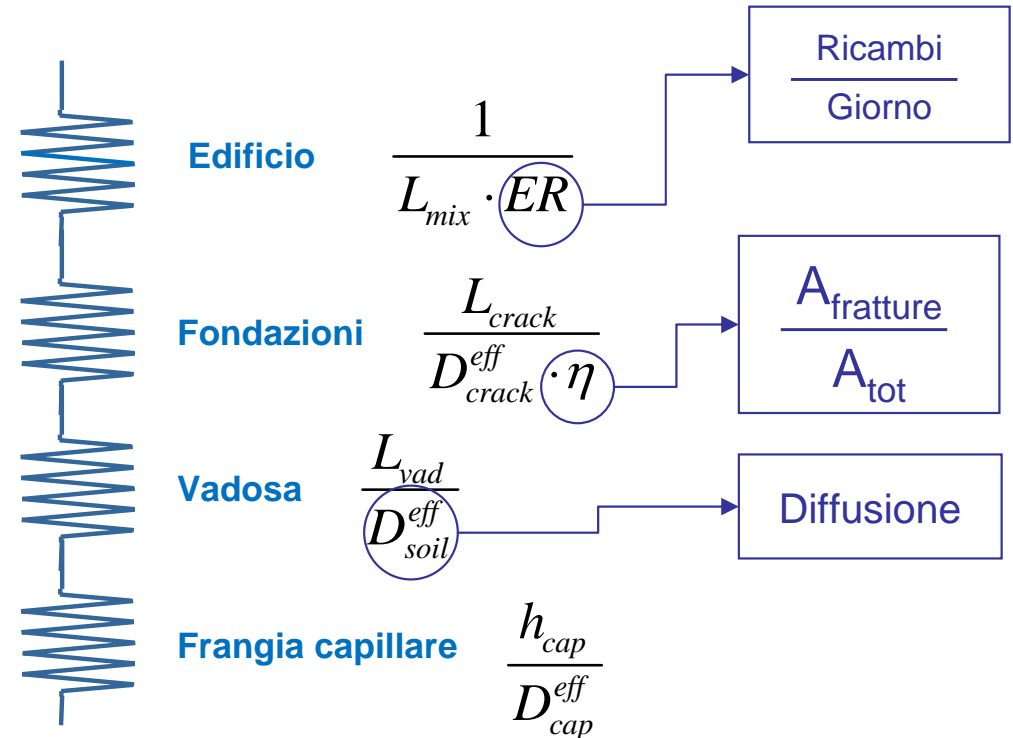
MOLTO COMPLICATO TENERNE CONTO IN UN MODELLO!



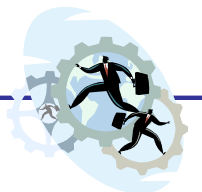
INTERPRETAZIONE MODELLO JOHNSON & ETTINGER (J&E)



RESISTENZE IN SERIE

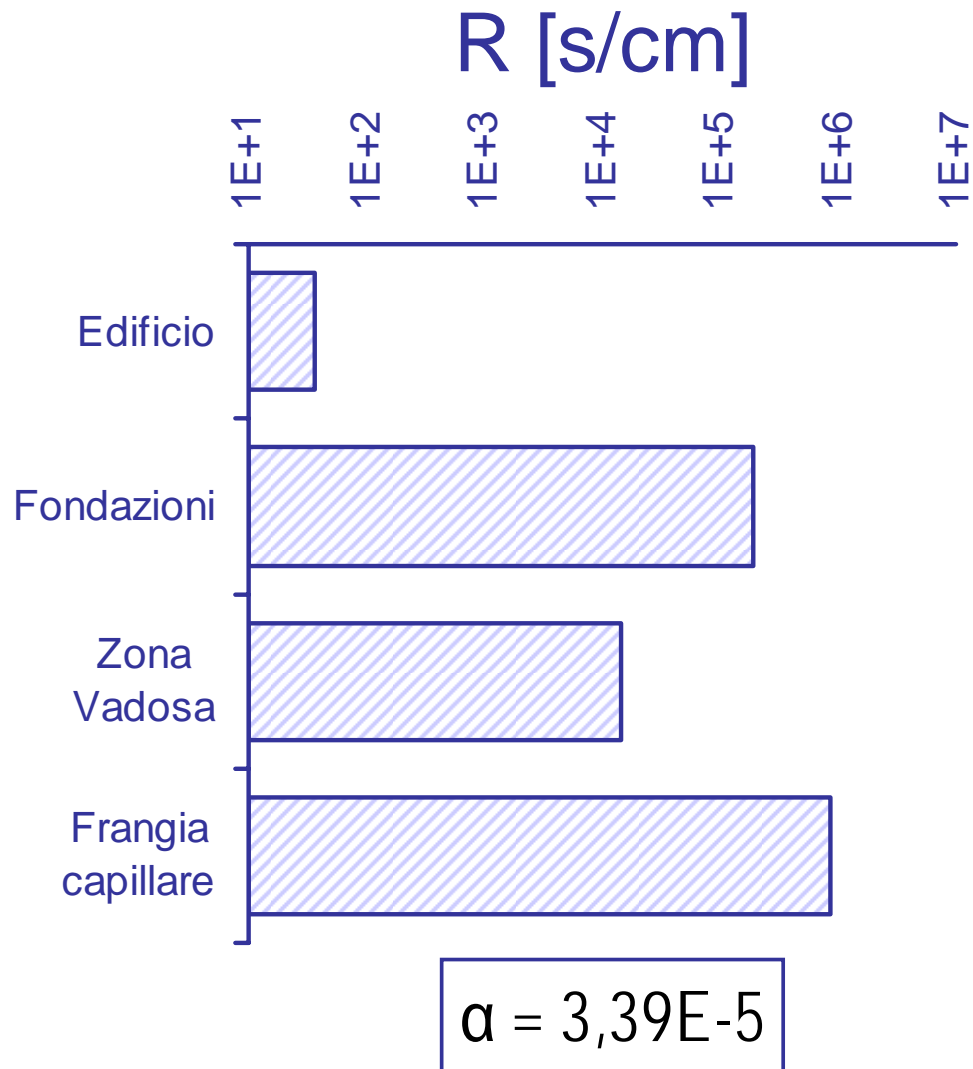


$$\alpha = \frac{C_{VOC}^{indoor}}{C_{VOC}^{sorg}} = \frac{R_{edificio}}{R_{frangia} + R_{vadosa} + R_{fondazioni} + R_{edificio}} = \frac{Ricambio}{\sum \frac{Spessore}{Diffusione}}$$



ZONE PIU' CRITICHE E SCELTA DEI PARAMETRI DI INPUT

QUALI SONO LE ZONE IN CUI IL VAPORE IMPIEGA PIU' TEMPO AD ATTRAVERSARE?



ZONE PIU' CRITICHE

- FRANGIA CAPILLARE
- FONDAZIONI

INPUT

Frangia Capillare: h_{cap} ; $D_{eff, cap}$

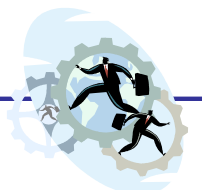
Fondazioni: L_{crack} ; $D_{eff, crack}$; η

Bassa Incertezza / Variabilità

Forte Incertezza / Variabilità



Utilizzando i valori di Default APAT



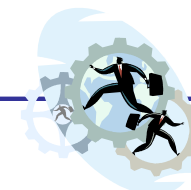
GRADO DI FRATTURAZIONE (1/2)

DIFFICILE DA STIMARE. SI USANO VALORI DI DEFAULT:

ASTM → 1% (i.e. 1 m² di fratture su 100 m² di pavimento)

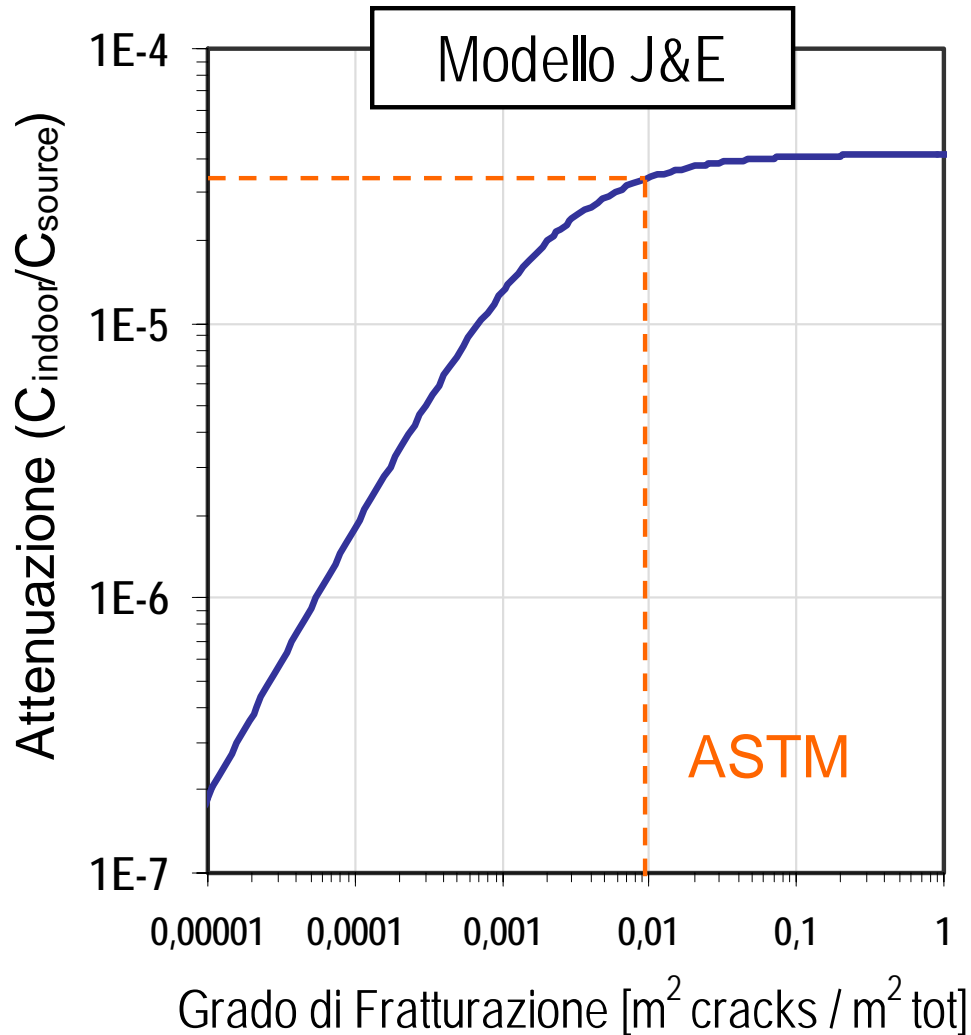
Ref	Fratturazione (η) [m ² cracks / m ² tot]
ASTM 2000; RBCA ToolKit 2007	0,01
Johnson & Ettinger 1991	0,001 - 0,01
Park 1999; RISC4 2001	0,001
Johnson 2002	0,0005 - 0,005
Nazaroff et al. 1992	0,0001 - 0,001
Hers et al. 2000	0,0003 - 0,001
BioVapor 2010	0,00038
U.S.EPA 2004	0,0002 - 0,0038
Fischer et al. 1996	0,0001
Volasoil 1996	0,000001 - 0,0001

**MEDIAMENTE
DA 10 A 100 VOLTE
PIÙ BASSO**



GRADO DI FRATTURAZIONE (2/2)

QUANTO INFLUISCE LA FRATTURAZIONE SULL'ATTENUAZIONE TOTALE?

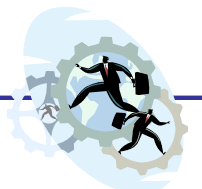


PER $\eta < 0,001$

$$R_{\text{tot}} \sim R_{\text{fondazioni}}$$

$$\alpha = \frac{R_{\text{edificio}}}{R_{\text{frangia}} + R_{\text{vadosa}} + R_{\text{fondazioni}} + R_{\text{edificio}}}$$

$$\alpha \sim R_{\text{edificio}} / R_{\text{fondazioni}}$$



BIODEGRADAZIONE DURANTE LA MIGRAZIONE DEI VAPORI

IL MODELLO DI J&E NON TIENE CONTO DELLA BIODEGRADAZIONE.

NEGLI ULTIMI 15 ANNI SONO STATI EFFETTUATI MOLTI STUDI PER VALUTARE TALE PROCESSO NELLA ZONA VADOSA.

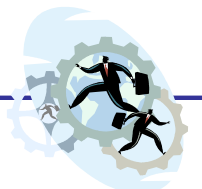


BTEX: BIODEGRADAZIONE → TRA I PROCESSI DI ATTENUAZIONE PIU' IMPORTANTI PER I VAPORI.

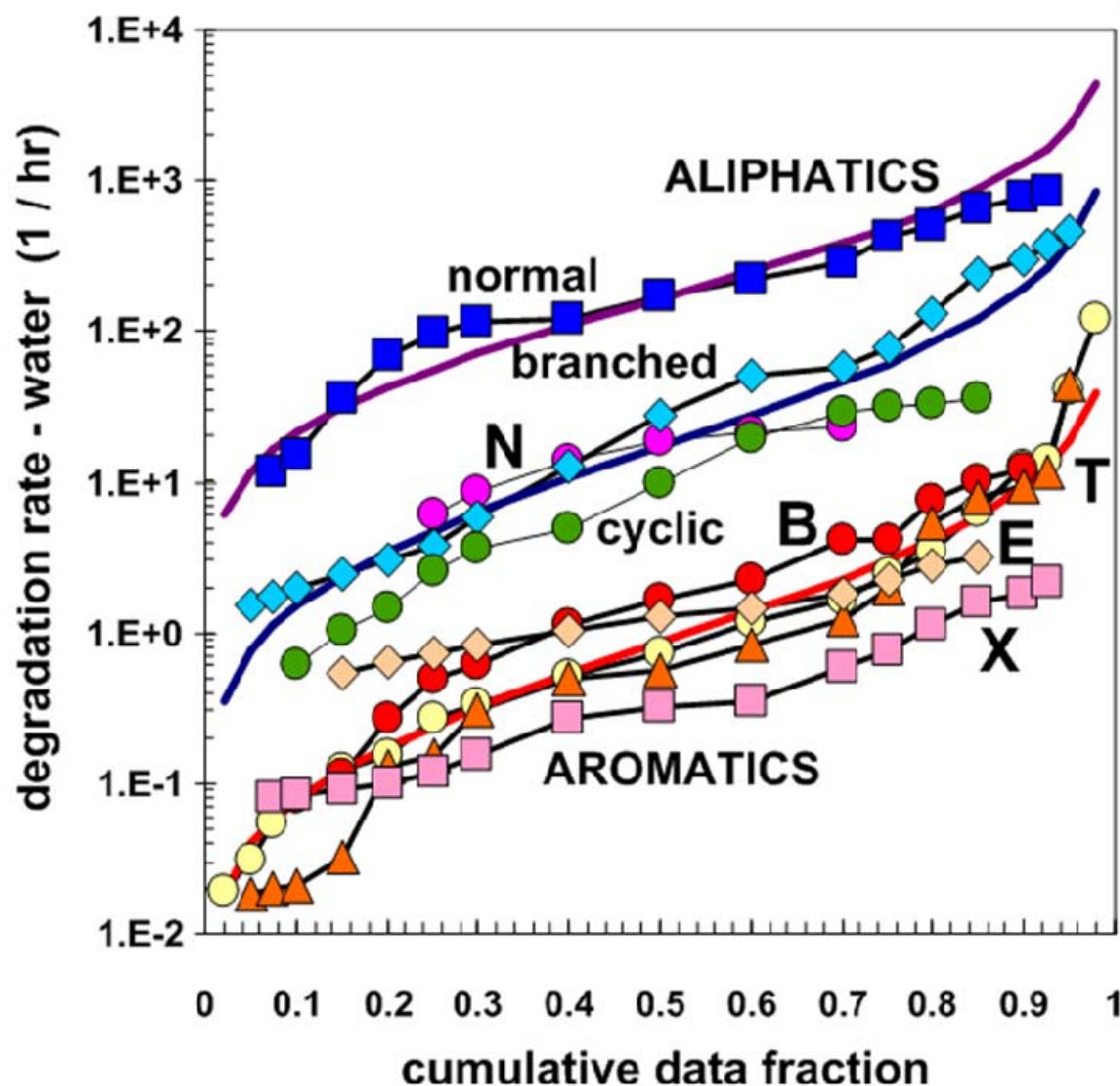


ASTM E2060-10

*“petroleum hydrocarbons such as **benzene**, xylenes, toluene and ethylbenzene (or a mixture of such chemicals) that are a subset of volatile chemicals of concern and that are distinguished because they are known to **readily biodegrade** to carbon dioxide in the presence of oxygen by ubiquitous soil microbes.”*



COSTANTI DI BIODEGRADAZIONE MISURATE/OSSERVATE



Cinetica pseudo I ordine:

Media Geometrica*

$\lambda = 0,79 \text{ h}^{-1}$ (BTEx)

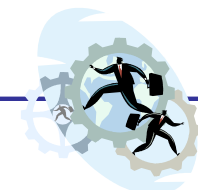
$\lambda = 71 \text{ h}^{-1}$ (Alifatici)

* DeVaul, ES&T, 2007

BIODEGRADAZIONE
MOLTO EFFICACE SE:

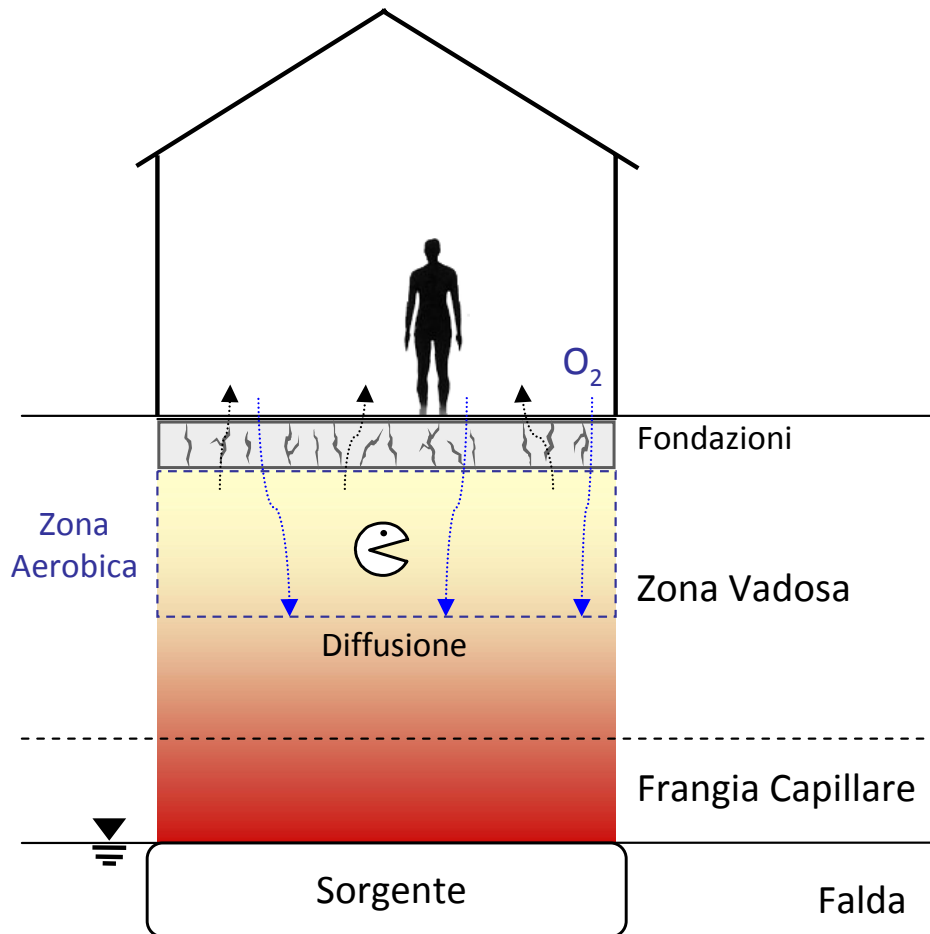
- O_2 sufficiente
- Presente Biomassa ed Enzimi
- Presenti Nutrienti (N, P)
- Contenuto H_2O (reaz. in soluz)

DeVaul, The Annual Conference on Soils, Sediments, Water
and Energy University of Massachusetts at Amherst, 2009



MODELLO SVILUPPATO

MODELLO 1-D CHE SIMULA IL TRASPORTO E LA BIODEGRADAZIONE DEI VOC ACCOPPIATA AL TRASPORTO E AL CONSUMO DI OSSIGENO.



ASSUNZIONI DEL MODELLO

STESSE DEL J&E

Trasporto per diffusione, VOC entrano dai cracks, diluizione all'interno dell'edificio, no vie preferenziali

+ BIODEGRADAZIONE

Reazione pseudo 1 ordine in soluzione

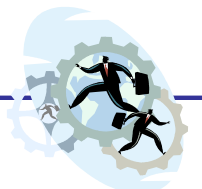
+ BIODEGRADAZIONE LIMITATA DALL' O_2

Spessore della zona aerobica calcolato considerando il flusso e consumo di O_2

+ FLUSSO E CONSUMO O_2

O_2 entra nel suolo dai cracks. Il consumo di ossigeno viene calcolato stechiometricamente rispetto al composto analizzato.

Permette di valutare per quali condizioni la biodegradazione è probabile che avvenga.



DERIVAZIONE MODELLO

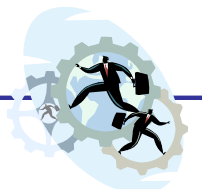
Equazione di trasporto dei vapori (v) accoppiata a trasporto/consumo ossigeno (O₂)

$$\left\{ \begin{array}{ll} D_v^{eff} \frac{d^2 C_v}{dx} - R_v(C_v, C_{O_2}) = 0 & \text{VAPORI} \\ D_{O_2}^{eff} \frac{d^2 C_{O_2}}{dx} - R_{O_2}(C_v, C_{O_2}) = 0 & \text{OSSIGENO} \end{array} \right.$$

$\underbrace{\hspace{10em}}_{\text{DIFFUSIONE}} \quad \underbrace{\hspace{10em}}_{\text{REAZIONE}}$

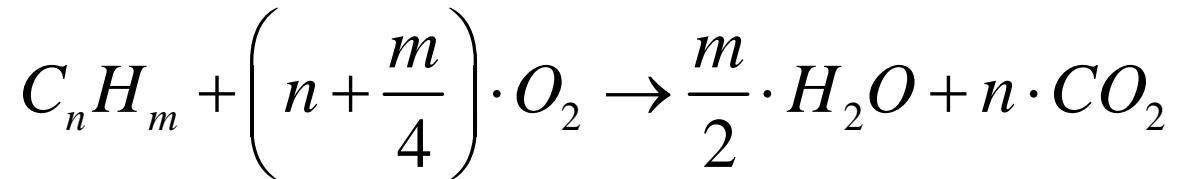
Reazione VOC / Ossigeno

$$\left\{ \begin{array}{l} R_v(C_v, C_{O_2}) = \begin{cases} \alpha \cdot C_v & \text{per } [O_2] \geq 2\% \text{ v/v} \\ 0 & \text{per } [O_2] < 2\% \text{ v/v} \end{cases} \\ R_{O_2}(C_v, C_{O_2}) = \gamma \cdot R_v(C_v, C_{O_2}) \end{array} \right. \Rightarrow \boxed{\alpha = \frac{\lambda \cdot \theta_w}{H}}$$



CONSUMO DI OSSIGENO PER BIODEGRADAZIONE

BIODEGRADAZIONE AEROBICA



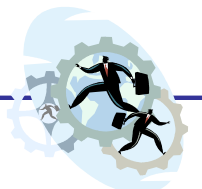
OSSIGENO NECESSARIO?

$$\gamma = \frac{PM_{O_2}}{PM_{C_n H_m}} \cdot \left(n + \frac{m}{4} \right)$$

Per benzene (C_6H_6)

$$\gamma = \frac{PM_{O_2}}{PM_{C_n H_m}} \cdot \left(n + \frac{m}{4} \right) = \frac{32}{78} \cdot \left(6 + \frac{6}{4} \right)$$

➡ 3 mg di O_2 per mineralizzare 1 mg di benzene



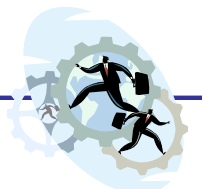
DERIVAZIONE MODELLO (2/2)

L'INTERO DOMINIO E' STATO SUDDIVISO NELLE SEGUENTI ZONE:

- ✓ **Sorgente:** Ripartizione lineare tra le diverse fasi del suolo
 - ✓ **Frangia Capillare** *: Diffusione dei vapori molto lenta
 - ✓ **Zona Anerobica** **: $O_2 < 2\%$ v/v. No degradazione.
 - ✓ **Zona Aerobica:** $O_2 > 2\%$ v/v. Degradazione pseudo-primo ordine
 - ✓ **Fondazioni:** Diffusione di VOC e O_2 attraverso fessure.
 - ✓ **Edificio:** Diluizione dei VOC dovuta ai ricambi di aria
- PER CIASCUNA ZONA SONO STATE RISOLTE LE EQ. DIFFERENZIALI.
- SUCCESSIVAMENTE IMPONENDO LA **CONTINUITÀ DEI FLUSSI** È STATO INDIVIDUATA LA CONCENTRAZIONE A CIASCUNA INTERFACCIA → C_{INDOOR}

* *Nel caso di sorgente in falda*

** *Non è detto che esista. In alcuni casi l' O_2 è sufficiente dappertutto.*



EQUAZIONI MODELLO

Concentrazione Indoor

$$C_{indoor} = \frac{C_a}{\frac{\xi 1}{k \cdot D_{soil}^{eff} \cdot R_{mix}} + \xi 2 \cdot \left(1 + \frac{R_{crack}}{R_{mix}} \right)}$$

$$\xi 1 = \sinh(k \cdot L_a)$$

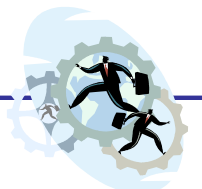
$$\xi 2 = \cosh(k \cdot L_a)$$

L REAZIONE/DIFFUSIONE

$$k = \sqrt{\frac{\lambda \cdot \theta_w}{H \cdot D_{soil}^{eff}}}$$

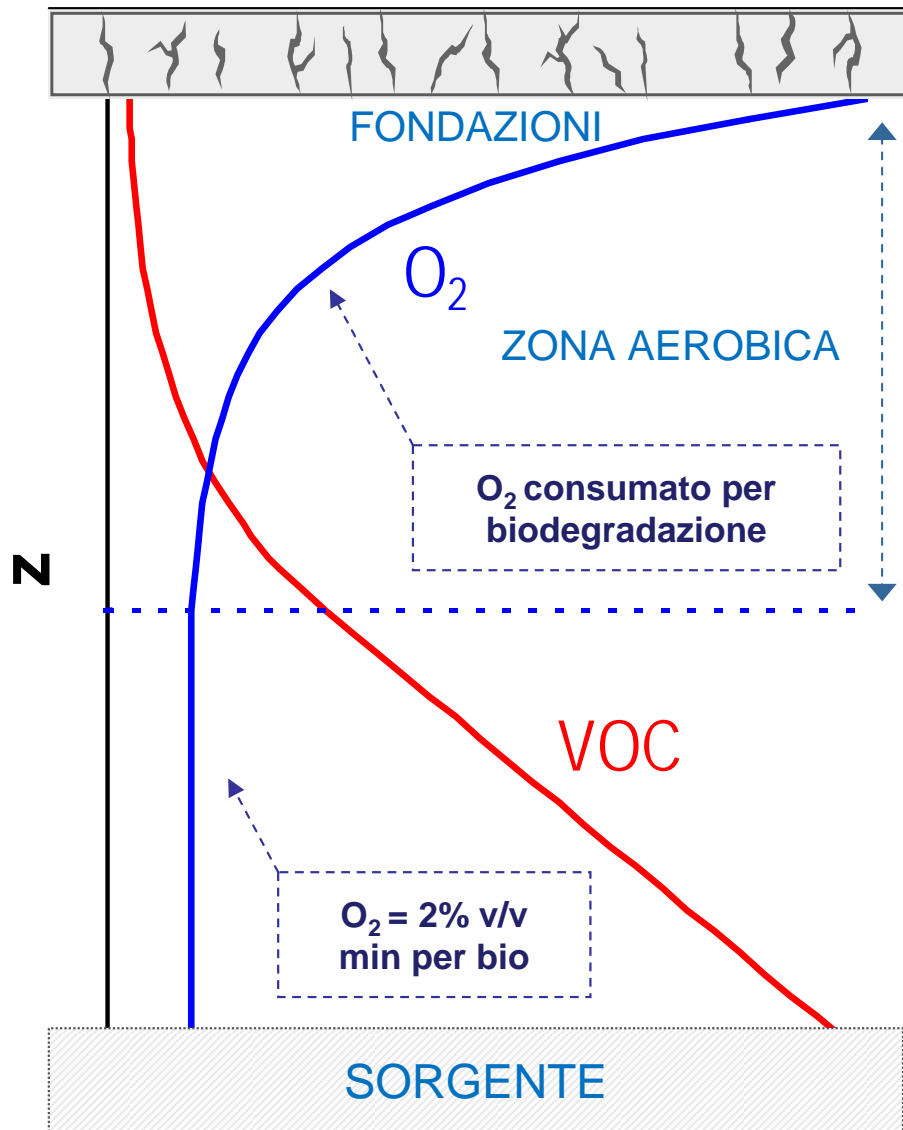
Concentrazione interfaccia aerobico/anaerobico ($x = L_a$)

$$C_a = \frac{C_{source,sg} \cdot \xi 1}{\xi 1 + \xi 2 \cdot k \cdot L_b - \frac{k \cdot L_b}{\xi 1 + \frac{\xi 2}{k \cdot D_{soil}^{eff} \cdot (R_{crack} + R_{mix})}}}$$



CALCOLO SPESSORE AEROBICO

PROFILI DI CONCENTRAZIONE NEL SUOLO



O_2 consumato solo per bio composto
Non si considera il consumo dovuto alla presenza di sostanza organica nel suolo

$O_{2, \text{MIN}} = 2\% \text{ v/v}$

Concentrazione minima per sostenere biodegradazione

FLUSSO O_2

Dagli stessi crack responsabili della Vapor Intrusion

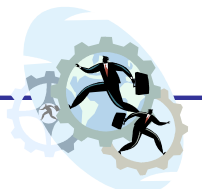
DETERMINAZIONE ZONA AEROBICA

$$\Phi_{O_2} = \gamma \cdot \Phi_{VOC}$$

Φ = Flusso

γ = Coefficiente stechiometrico

[mg O_2 / mg VOC]



PARAMETRI DI INPUT RICHIESTI

PARAMETRI RICHIESTI NEL MODELLO

- ❑ Concentrazione in sorgente (come Soil-Gas o come mg/Kg e mg/L)
- ❑ Caratteristiche suolo e falda (Porosità, Contenuto d'acqua)
- ❑ Profondità sorgente
- ❑ Caratteristiche edificio (Fratturazione, n° ricambi, spessore fondazioni)
- ❑ Proprietà chimico-fisiche VOC e O₂ (Partizione, Diffusione...)
- ❑ Costante di biodegradazione

STESSI PARAMETRI DEL J&E + COSTANTE BIODEGRADAZIONE!

I RISULTATI RIPORTATI DI SEGUITO SONO OTTENUTI CON VALORI DI DEFAULT APAT E COSTANTE DI DEGRADAZIONE PROPOSTA DA DeVaul * PARI A 0,79 h⁻¹.

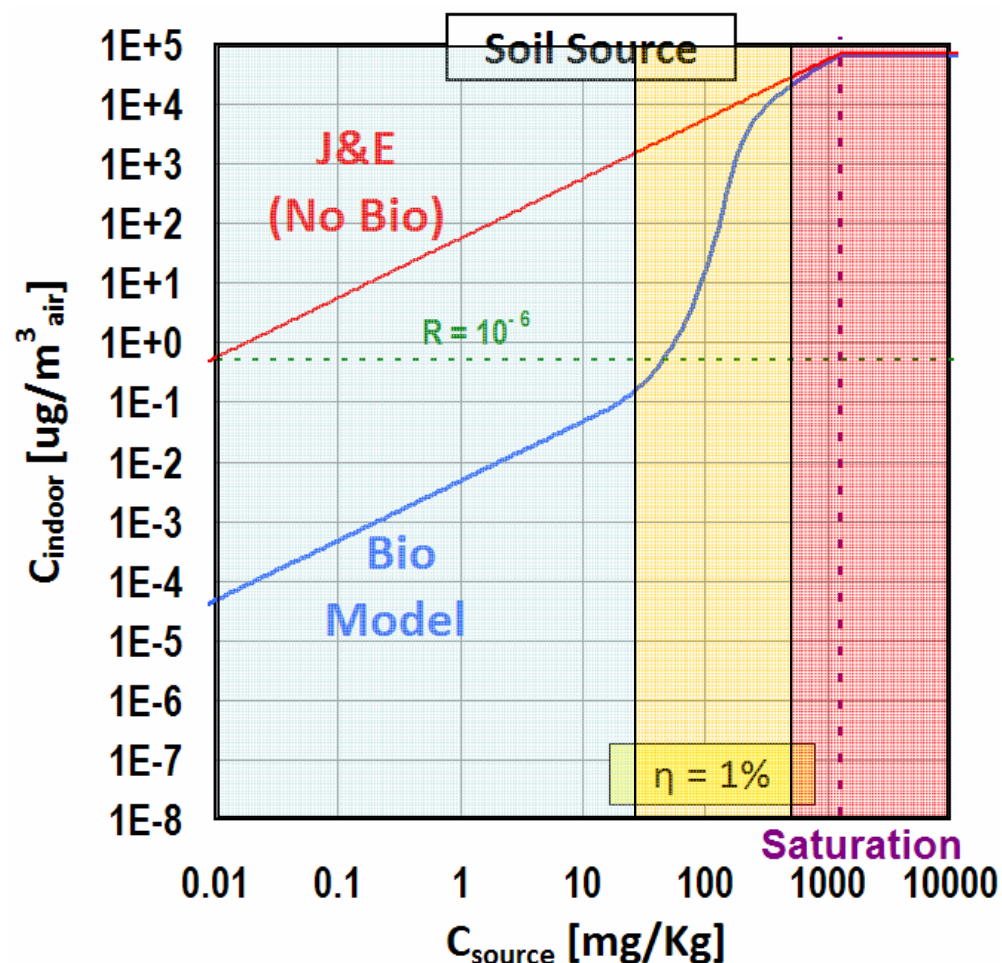
* DeVaul, *Environ. Sci. Technol.* 2007



CONCENTRAZIONE INDOOR vs. CONCENTRAZIONE SORGENTE

SORGENTE NEL SUOLO

Benzene, $\lambda=0,79 \text{ h}^{-1}$; $\eta=0,01$; $z=1\text{m}$; Loamy Sand



BASSE CONCENTRAZIONI

ATTENUAZIONE COSTANTE.

J&E sovrastima di diversi ordini



O₂ SEMPRE SUFFICIENTE

Zona Vadosa Completamente Aerobica

ALTE CONCENTRAZIONI

ATTENUAZIONE PER BIO TRASCURABILE



O₂ CONSUMATO IMMEDIATAMENTE

Zona Vadosa Completamente Anaerobica

CONCENTRAZIONI MODERATE



TRANSIZIONE

Zona Vadosa Parzialmente Aerobica



CONCENTRAZIONE INDOOR vs. CONCENTRAZIONE SORGENTE

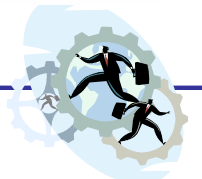
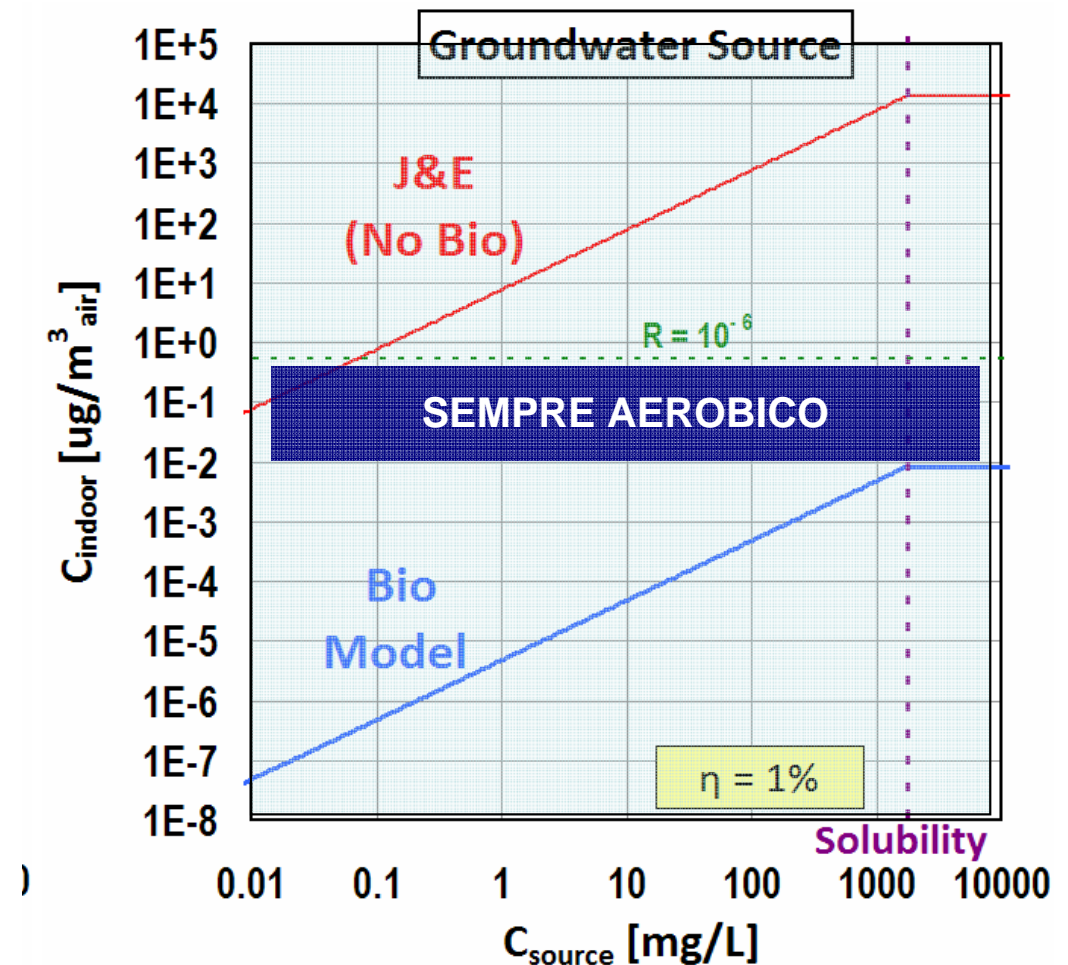
SUOLO vs. FALDA

Benzene, $\lambda=0,79 \text{ h}^{-1}$; $\eta=0,01$; $z=1\text{m}$; Loamy Sand

**O₂ SEMPRE SUFFICIENTE PER
PRESENZA FRANGIA CAPILLARE**

RALLENTA VOC → O₂ PIÙ TEMPO PER
RITORNARE NEL SUOLO DOPO ESSERE
STATO CONSUMATO PER BIO.

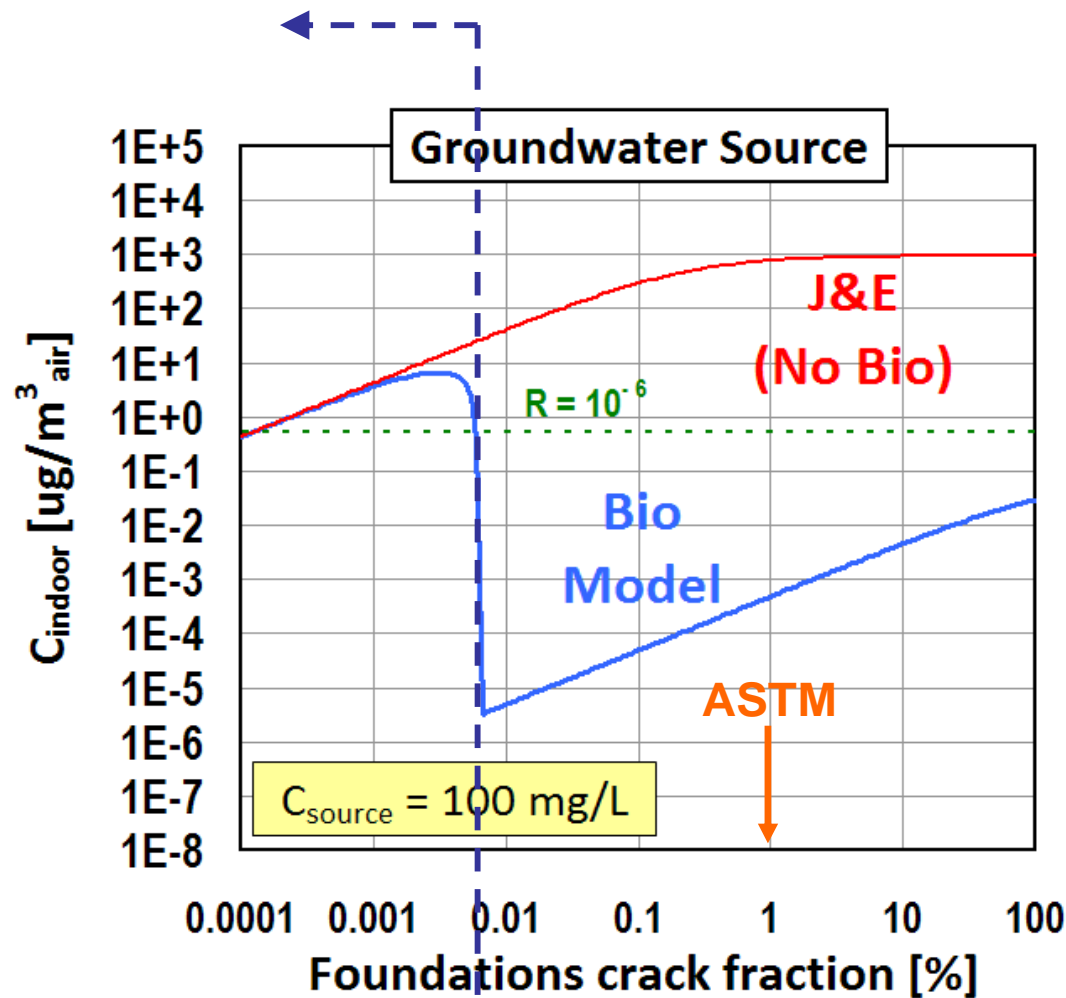
PER QUESTE CONDIZIONI O₂ SEMPRE
SUFFICIENTE ANCHE A CONC. ALTE.



CONCENTRAZIONE INDOOR vs. FRATTURAZIONE PAVIMENTO

SORGENTE IN FALDA

Benzene, $\lambda=0,79 \text{ h}^{-1}$; $C_{\text{source}}=100 \text{ mg/L}$; $z=1\text{m}$; Loamy Sand



**FRATTURAZIONI BASSE
LIMITANO IL FLUSSO:**

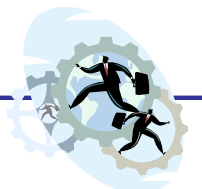
→ ATTENUAZIONE VOC

Intrusione dei vapori limitata

→ ATTENUAZIONE O_2

Consumato immediatamente.

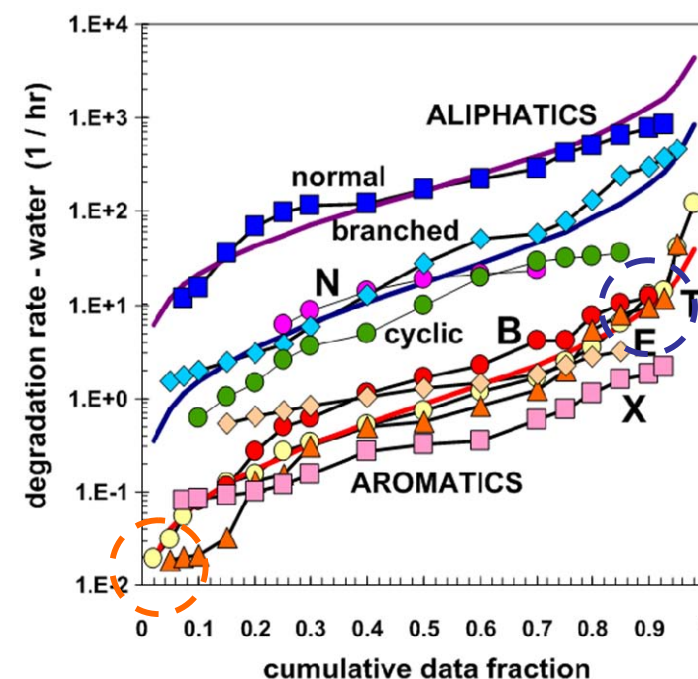
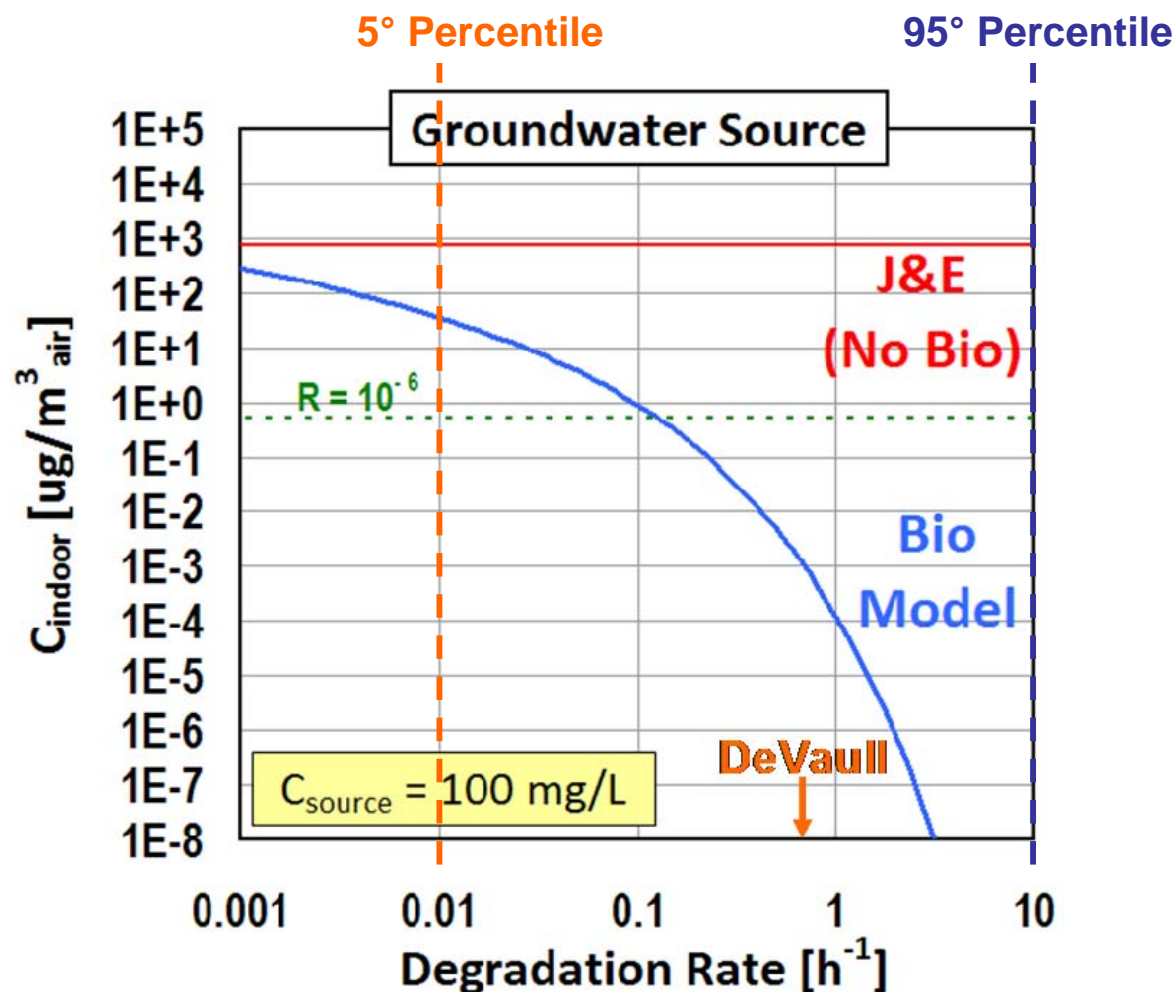
**PER EDIFICI POCO FRATTURATI
BIODEGRADAZIONE POCO
RILEVANTE!**



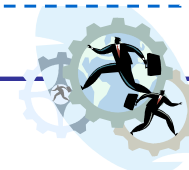
CONCENTRAZIONE INDOOR vs. COSTANTE DI BIODEGRADAZIONE

SORGENTE IN FALDA

Benzene, $\eta = 0,01$; $C_{source} = 100 \text{ mg/L}$; $z = 1\text{m}$; Loamy Sand



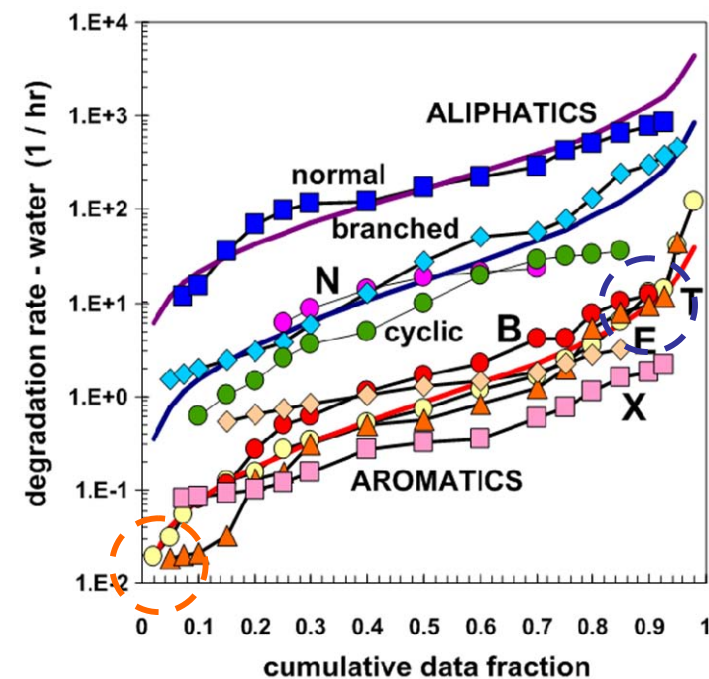
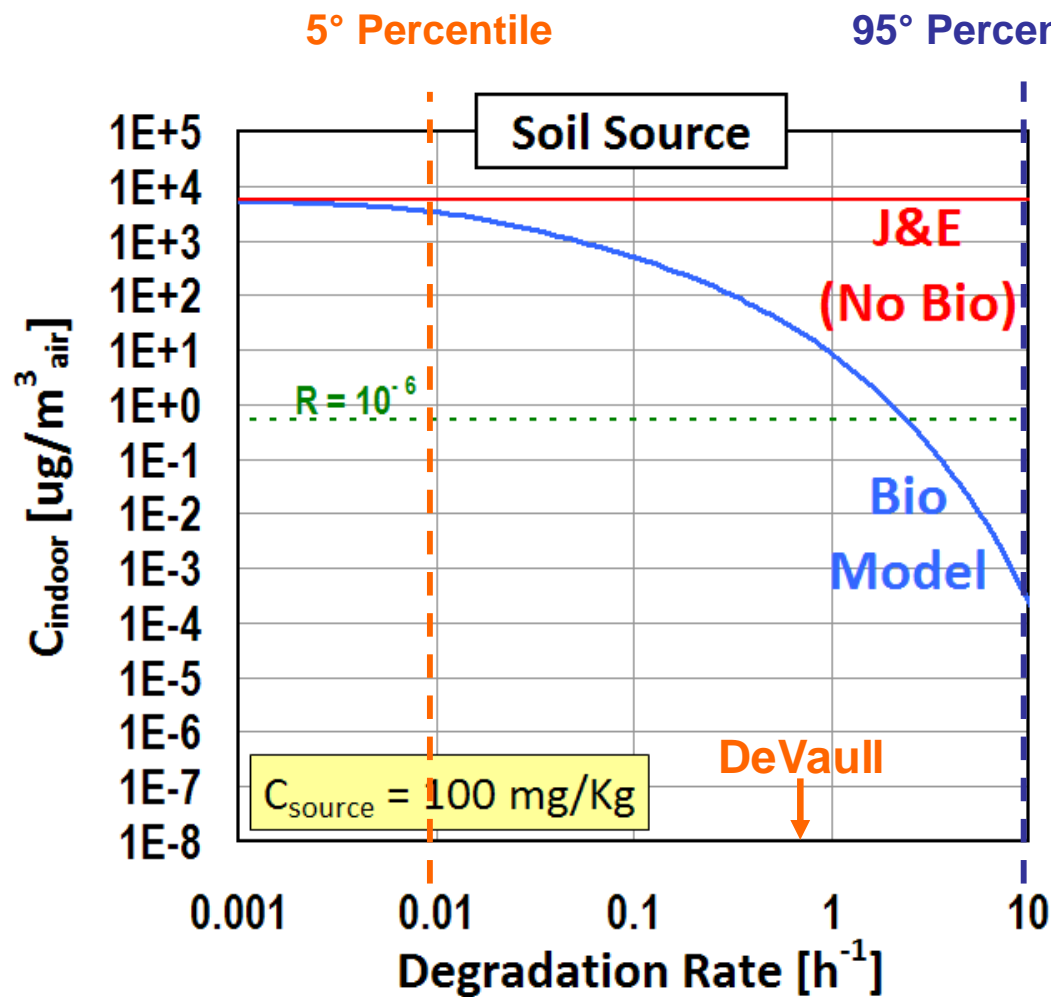
Anche per “basse” costanti biodegradazione importante



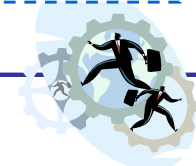
CONCENTRAZIONE INDOOR vs. COSTANTE DI BIODEGRADAZIONE

SORGENTE NEL SUOLO

Benzene, $\eta = 0,01$; $C_{source} = 100 \text{ mg/Kg}$; $z = 1\text{m}$; Loamy Sand



Anche per “basse” costanti biodegradazione importante



ALTRI PARAMETRI CHE INFLUENZANO BIODEGRADAZIONE

❑ PROFONDITÀ DELLA SORGENTE

- Al crescere della profondità i VOC impiegano più tempo per raggiungere l'edificio → più tempo per l'O₂ di tornare nel suolo.

❑ CONTENUTO D'ACQUA NEL SUOLO

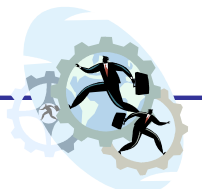
- Alto contenuto d'acqua → Diffusione VOC e O₂ più lenta
- Basso contenuto d'acqua → Biodegradazione limitata (reazione avviene in H₂O)

❑ TIPO DI SUOLO

Suoli con basse permeabilità (ad es. Clay) rallentano il flusso → più tempo per l'O₂ di tornare nel suolo attraverso i crack.

❑ PRESENZA DI LENTI

La presenza di lenti con bassa permeabilità in prossimità della sorgente con basse permeabilità (ad es. Clay) rallentano il flusso → più tempo per l'O₂ di tornare nel suolo.



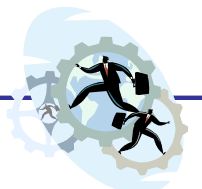
CONSIDERAZIONI CONCLUSIVE

DIFFERENZA TRA MODELLI E VALORI MISURATI

- ❑ SCELTA DEI PARAMETRI DI INPUT (ad es. Grado di fratturazione)
- ❑ PROCESSI CONSIDERATI NEI MODELLI (convezione, biodegradazione...)

BIODEGRADAZIONE BTEX

- ❑ PER I BTEX BIODEGRADAZIONE PRINCIPALE MECCANISMO DI ATTENUAZIONE SE PRESENTI CONDIZIONI AEROBICHE.
- ❑ O₂ E' QUASI SEMPRE SUFFICIENTE SE:
 - CONCENTRAZIONI IN SORGENTE MODERATE
 - SORGENTE IN FALDA (*per presenza frangia capillare*)
 - SORGENTI ABBASTANZE PROFONDE



GRAZIE PER L'ATTENZIONE!

