

REMTECH EXPO

REMTECH

IL PROBLEMA DELLA CONTAMINAZIONE DA MTBE NEGLI ACQUIFERI ITALIANI: UN CASO DI STUDIO

dott. Ruggero Arciello MARES S.r.l.

TECNOLOGIA DI BONIFICA DELLE ACQUE CONTAMINATE

19 settembre 2019

RemTech Expo 2019 (18, 19, 20 settembre) FerraraFiere

www.remtechexpo.com

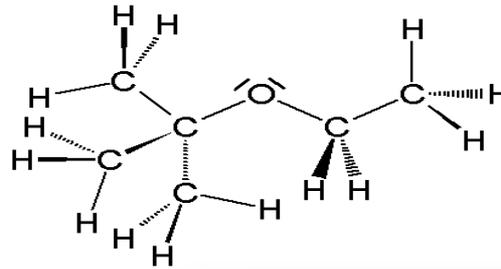
L' MTBE:

L' MTBE (Metil-ter-Butil Etere) è un composto organico di sintesi, impiegato dagli anni settanta come additivo per la benzina per aumentarne il numero di ottano in sostituzione del piombo tetraetile.

Formula bruta



Formula di struttura



LIMITE ex D.M. 31/15, PROPOSTO DALL'ISS:

40 µg/l

CSR: si attestano su valori delle migliaia di µg/l

Proprietà	Valore
Peso molecolare [g/mol]	88,15
Densità [kg/l]	0,744
Punto di ebollizione [°C]	55,2
Punto di fusione [°C]	245-256
Pressione di vapore a 25°C [mmHg]	245 – 256
Solubilità in acqua [mg/l]	45000-51000
Costante di Henry a 20°C	0,018
Log K _{oc}	1,0-1,1
Log K _{ow} a 25°C [mmHg]	1,24
Numero di ottano	110

CRITICITÀ MTBE:

La presenza dell'MTBE nelle acque di falda è un problema ben noto per chi si occupa della bonifica dei siti contaminati.

Il limite imposto dalla normativa italiana (sancito dal D.M. 31/15 nella Tabella 2 dell'Allegato 1, con il valore di 40 µg/l proposto dall'ISS), unitamente alle sue caratteristiche chimico fisiche di scarsa disponibilità all'adsorbimento sulla materia solida, di notevole solubilità e ridotta degradabilità lo rendono un composto persistente nella fase disciolta in acqua, ed è presente quindi spesso come coda di contaminazione residuale nelle attività di bonifica.

L'approccio metodologico/normativo in uso in Italia consente l'applicazione della procedura di Analisi di Rischio sito-specifica solo ad una limitata porzione di territorio, usualmente coincidente con i confini catastali o di proprietà che vengono identificati con il concetto di «sito». Al di fuori di tali confini, il limite da trarre è quello tabellare.

Vengono nel seguito descritte le attività di bonifica condotte e ancora in corso presso un PV carburanti, da cui si prende spunto per alcune riflessioni in merito ai limiti insiti nell'approccio normativo attuale.

APPLICAZIONE E LIMITI NELLA NORMATIVA ITALIANA:

DEFINIZIONI AI SENSI DEL D.LGS. 152/06

SITO: *l'area o porzione di territorio, geograficamente definita e determinata, intesa nelle diverse matrici ambientali (suolo, materiali di riporto, sottosuolo ed acque sotterranee) e comprensiva delle eventuali strutture edilizie e impiantistiche presenti (art. 240 c. a).*

SITO POTENZIALMENTE CONTAMINATO: *un sito nel quale uno o più valori di concentrazione delle sostanze inquinanti rilevati nelle matrici ambientali risultino superiori ai valori di concentrazione soglia di contaminazione (CSC), in attesa di espletare le operazioni di caratterizzazione e di analisi di rischio sanitario e ambientale sito specifica, che ne permettano di determinare lo stato o meno di contaminazione sulla base delle concentrazioni soglia di rischio (CSR) (art. 240 c. d).*

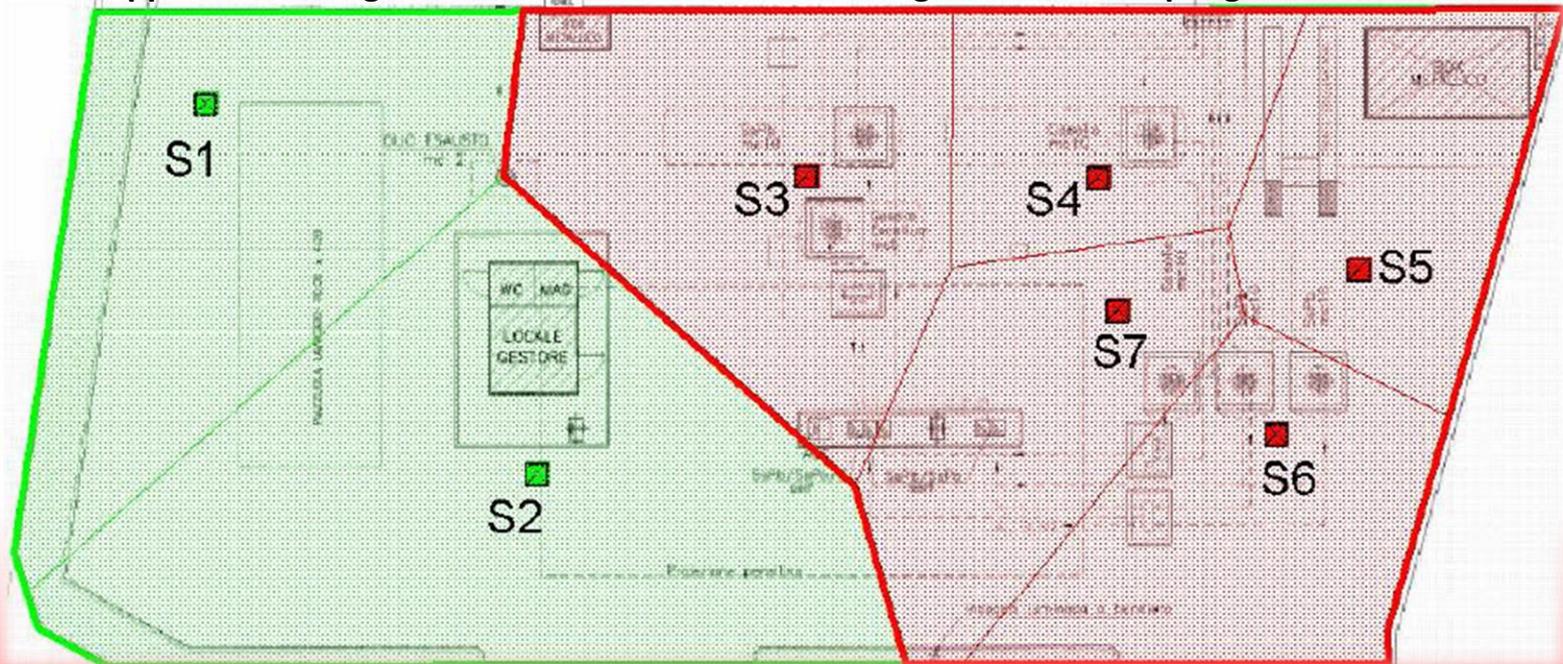
SITO CONTAMINATO: *un sito nel quale i valori delle concentrazioni soglia di rischio (CSR), determinati con l'applicazione della procedura di analisi di rischio di cui all'Allegato 1 alla parte quarta del presente decreto sulla base dei risultati del piano di caratterizzazione, risultano superati (art. 240 c. e).*

APPLICAZIONE E LIMITI DELL'ANALISI DI RISCHIO SITO SPECIFICA:

Nell'Appendice V dei Criteri APAT la geometria della sorgente di contaminazione è definita con l'utilizzo dei poligoni di Thiessen «tagliati» ai confini dell'area di proprietà.

Per il calcolo delle CSR, la definizione delle sorgente, con riferimento alle acque sotterranee, deve essere effettuata all'interno dell'area di proprietà.

Appendice V – Figura V.4.1-2 Delimitazione della sorgente secondo i poligoni di Thiessen



Appendice V, par. V.4.1: «Per il calcolo delle CSR, la delimitazione delle sorgenti, con riferimento alle acque sotterranee, deve essere effettuata all'interno dell'area di proprietà».

ANALISI DI RISCHIO SITO SPECIFICA: Punto di conformità (PoC)

DEFINIZIONE AI SENSI DEL D.LGS. 152/06 al momento dell'emissione:

PUNTO DI CONFORMITÀ per le acque sotterranee: rappresenta il punto fra la sorgente ed il punto di esposizione, dove le concentrazioni delle sostanze contaminanti nelle acque sotterranee devono essere minori delle CSR calcolate con l'analisi di rischio. Tale punto non può essere preso in modo generalizzato, dipendendo dalle caratteristiche del sito e dalla destinazione d'uso delle aree interessate secondo i vigenti strumenti urbanistici. Esso dovrà essere necessariamente al di fuori del sito contaminato, indicativamente ad una distanza variabile tra 50 e 500 metri dalla sorgente di contaminazione.

RIPENSAMENTO DOPO DUE ANNI:

DEFINIZIONE AI SENSI DEL D.LGS. 04/08

PUNTO DI CONFORMITÀ per le acque sotterranee: rappresenta il punto a valle idrogeologico della sorgente al quale deve essere garantito il ripristino dello stato originale (ecologico, chimico e/o quantitativo) del corpo idrico sotterraneo, onde consentire tutti i suoi usi potenziali (...). Pertanto in attuazione del principio generale di precauzione, il punto di conformità deve essere di norma fissato non oltre i confini del sito contaminato oggetto di bonifica e la relativa CSR per ciascun contaminante deve essere fissata equivalente alle CSC (...).

INQUADRAMENTO DEL SITO IN ESAME



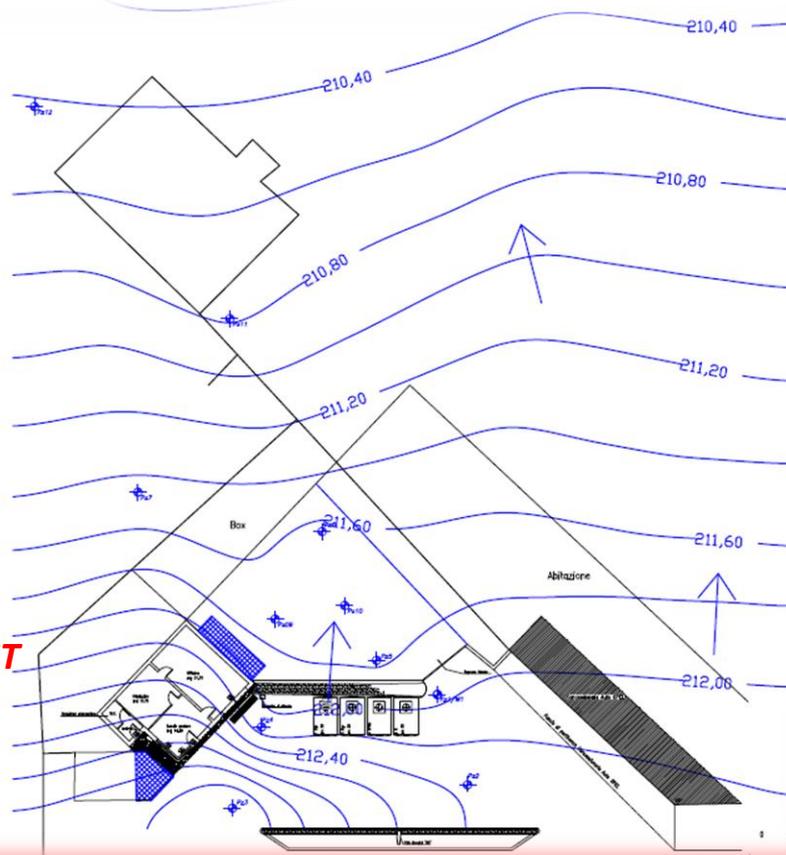
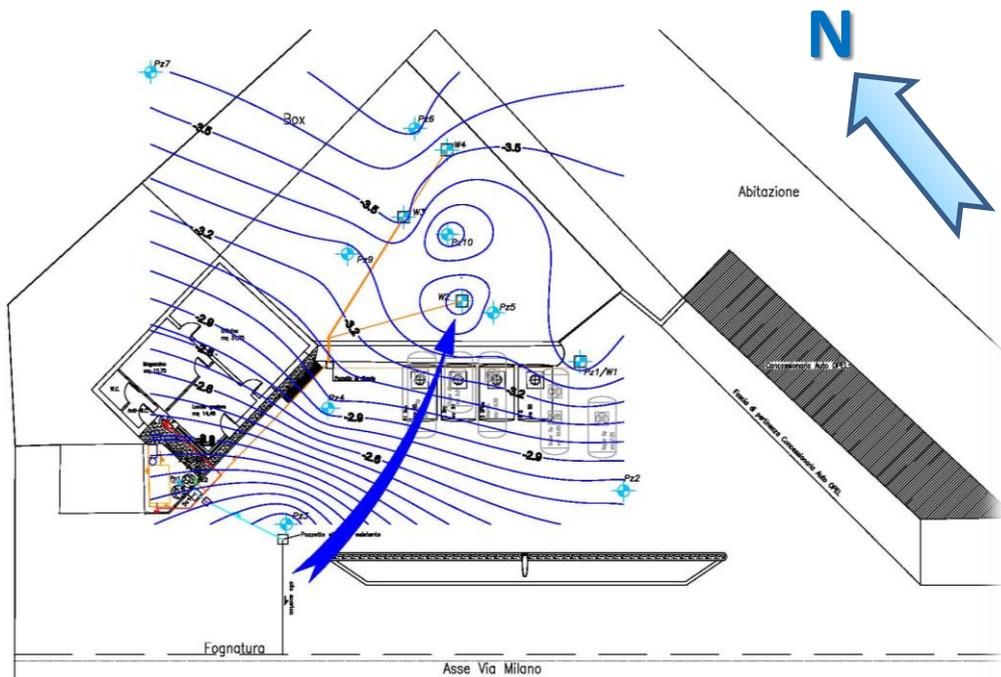
PV carburanti attivo ubicato nel nord Italia a circa 600 m da un grande lago alpino in un contesto residenziale



L'area è caratterizzata dalla presenza di depositi alluvionali, fluviali e fluvioglaciali costituiti da sabbie fini e sabbie limose di origine fluviale e lacustre.

Il procedimento ambientale è stato avviato nel 2006.

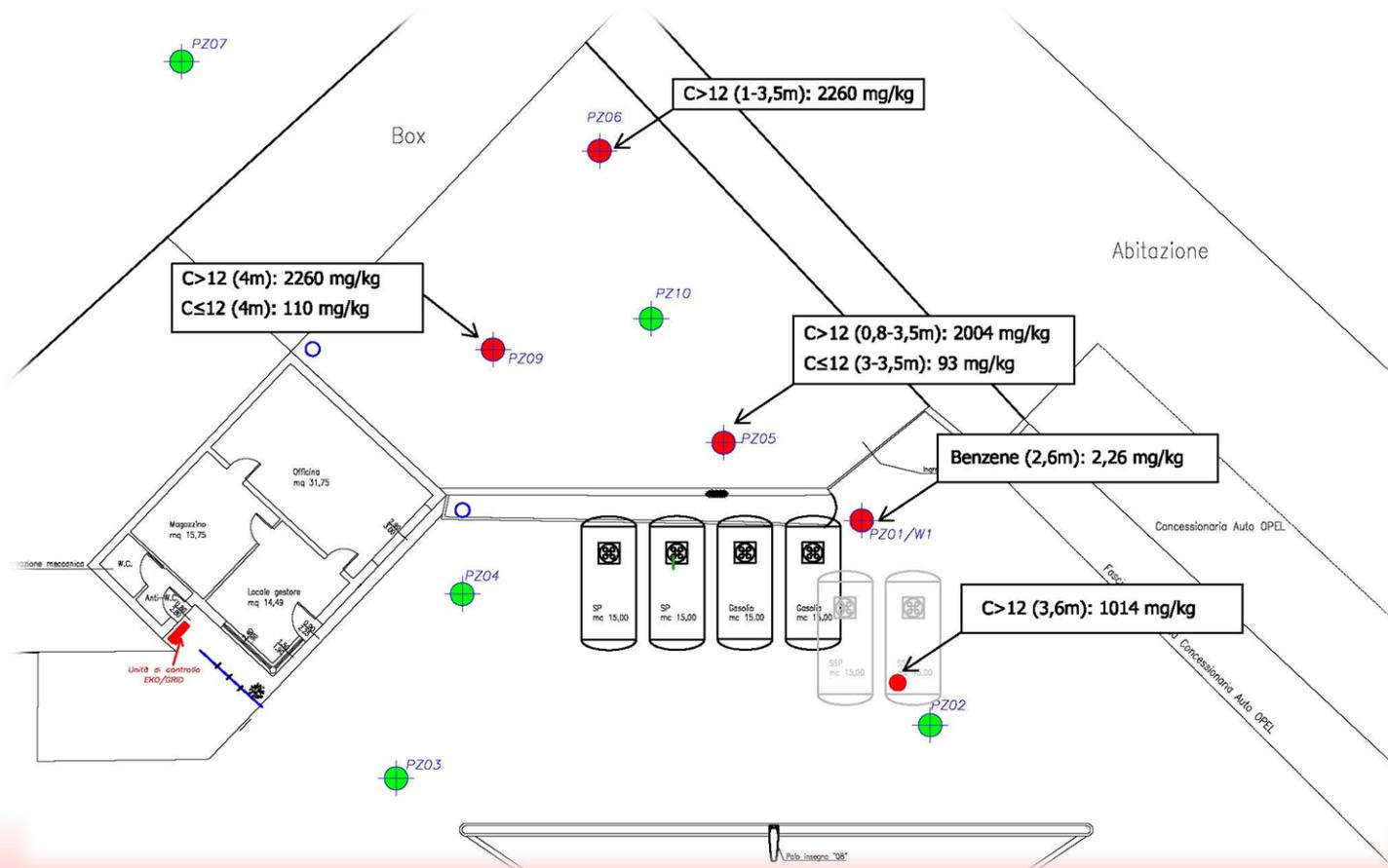
DIREZIONE E CARATTERISTICHE DELLA FALDA ACQUIFERA



Piezometro	Black (1978) (m/s)	Bouwer e Rice (1976) (m/s)	Hvorslev (1951) (m/s)
Pz4	$8,23 \cdot 10^{-7}$	$7,98 \cdot 10^{-7}$	$8,91 \cdot 10^{-7}$
Pz10	$1,16 \cdot 10^{-6}$	$1,22 \cdot 10^{-6}$	$1,18 \cdot 10^{-6}$
Valore medio			$1,01 \cdot 10^{-6}$

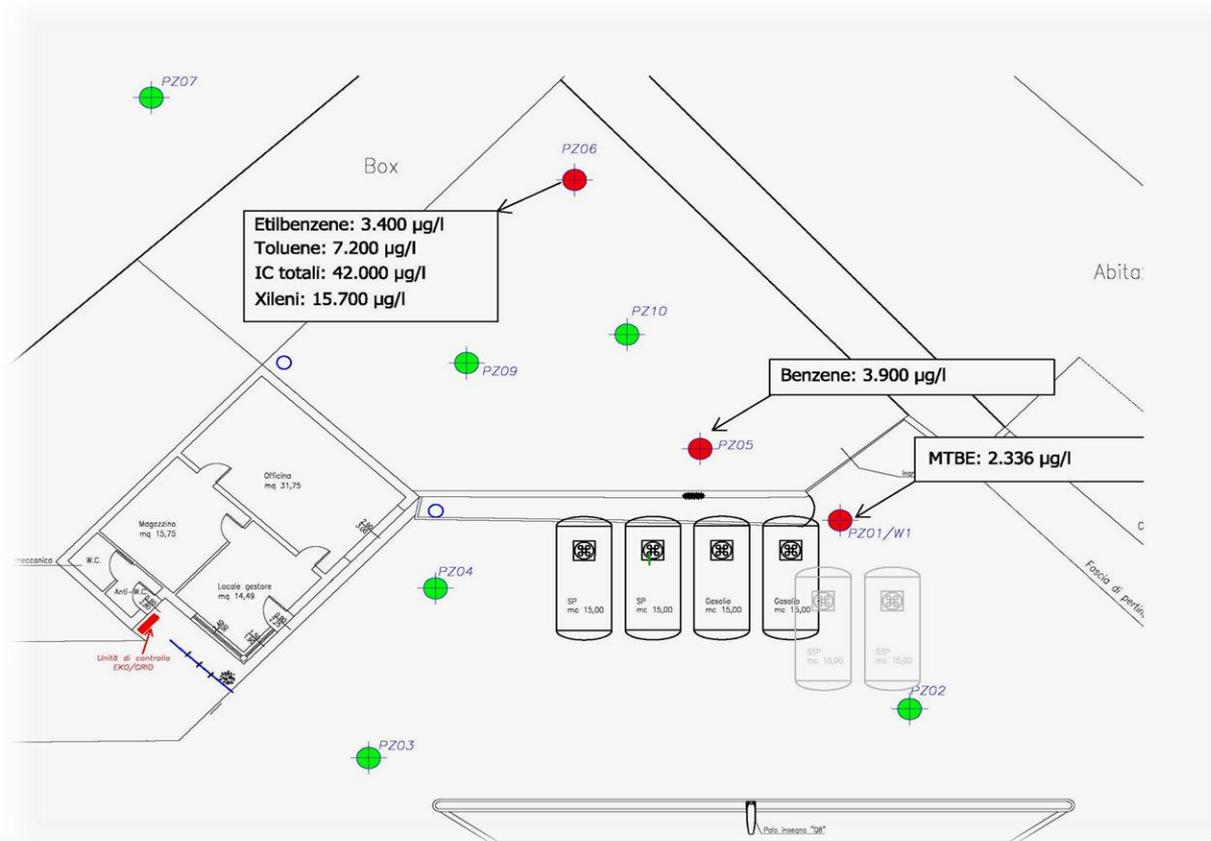
Direzione principale della falda: SW-NE
 Range soggiacenza della falda: 1,9 – 3,5 m da p.c.
 Conducibilità idraulica: $3,6 \cdot 10^{-6}$ m/s

POTENZIALE CONTAMINAZIONE TERRENI INSATURI



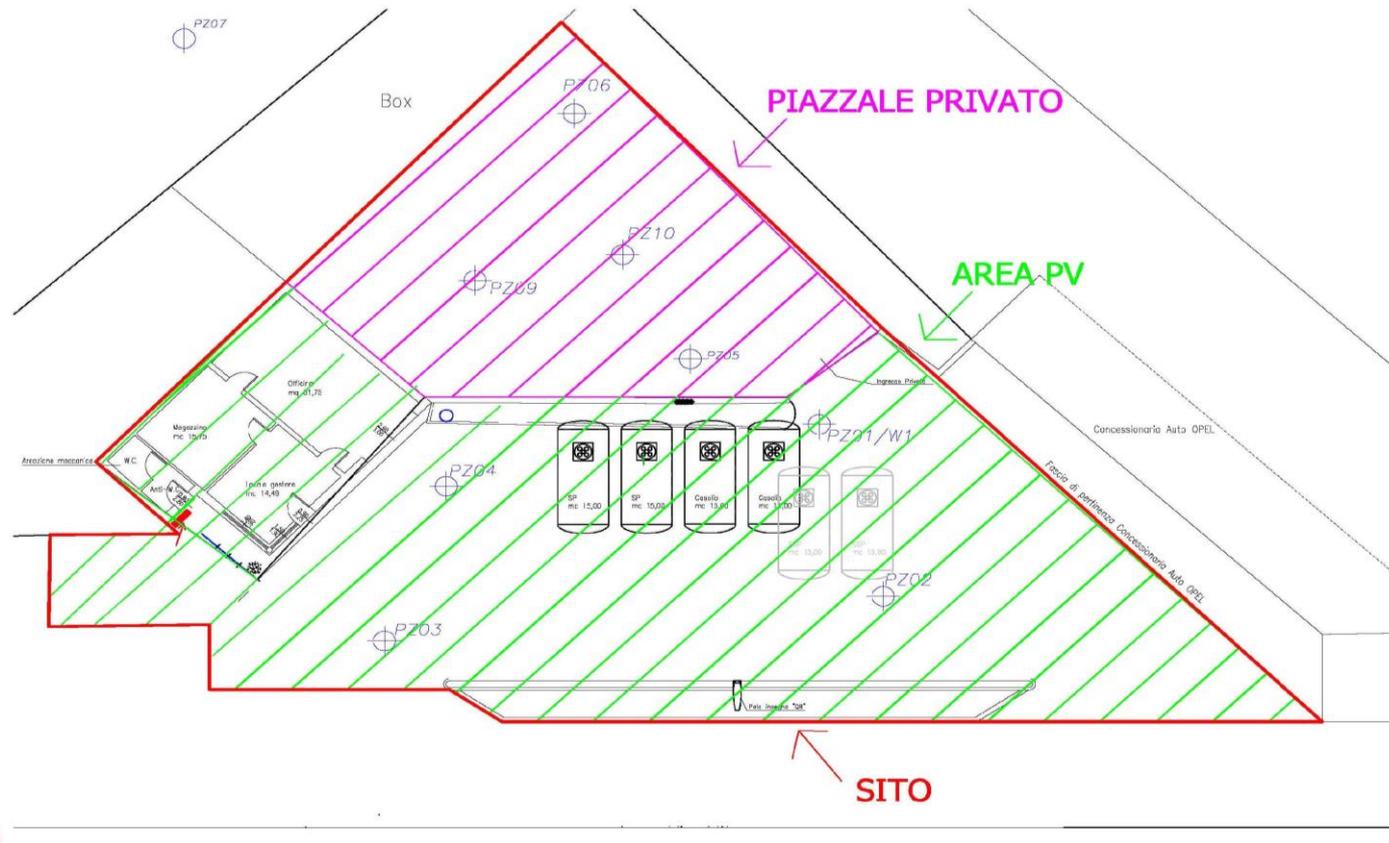
Profondità contaminazione nell'insaturo: 1,0 - 3,6 m da p.c.
ESTENSIONE AREA CONTAMINATA: 240 m²

POTENZIALE CONTAMINAZIONE INIZIALE ACQUE DI FALDA



ESTENSIONE AREA CONTAMINATA: 290 m²

PLANIMETRIA DEL «SITO»



IN FASE DI APPROVAZIONE DELL'ADR GLI ENTI HANNO ACCONSENITITO A CONSIDERARE COME PARTE DEL «SITO POTENZIALMENTE CONTAMINATO» ANCHE UN'AREA LIMITROFA AL CONFINE DI PERTINENZA DEL PV, INTERESSATA DA SUPERAMENTI DELLE CSC PER TERRENI E ACQUE SOTTERRANEE!

DEFINIZIONE CSR E OBIETTIVI DI BONIFICA

Sostanze indicatrici e Obiettivi di bonifica per i terreni

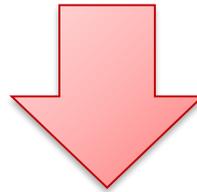
Sostanza indicatrice	Riferimento normativo	u.m.	Obiettivi di bonifica
Benzene	p. 19 Tab. 1	mg/kg	0,41
Etilbenzene	p. 20 Tab. 1	mg/kg	4,67
Xilene	p. 23 Tab. 1	mg/kg	440
Idrocarburi C<12 (TPH Alifatici C5-C8; TPH Aromatici C9-C10)	p. 94 Tab. 1	mg/kg	10
Idrocarburi alifatici C9-C18	-	mg/kg	898
Idrocarburi alifatici C19-C36	-	mg/kg	2315
Idrocarburi aromatici C11-C22	-	mg/kg	2315

Sostanze indicatrici e Obiettivi di bonifica per le acque sotterranee

Sostanza indicatrice	Riferimento normativo	u.m.	Obiettivi di bonifica	
			Punti interni al sito	PoC e Punti esterni al sito
Piombo	p.13 Tab. 2	µg/l	n.p.	10
Benzene	p. 24 Tab. 2	µg/l	0,51x10 ³	1
Etilbenzene	p. 25 Tab. 2	µg/l	15,497x10 ³	50
Toluene	p. 27 Tab. 2	µg/l	63,703x10 ³	15
p-Xilene	p. 28 Tab. 2	µg/l	150,705x10 ³	10
Idrocarburi totali (n-esano)	p. 90 Tab. 2	µg/l	2,76x10 ³	350
MTBE	-	µg/l	13000x10 ³	40

TECNOLOGIA DI BONIFICA – FASE I

*Sottosuolo granulare
Presenza di falda acquifera a ridotta soggiacenza
Bassa conducibilità idraulica
Contaminazione insaturo
Contaminazione acque di falda
Concentrazioni in falda anche > saturazione (surnatante)*



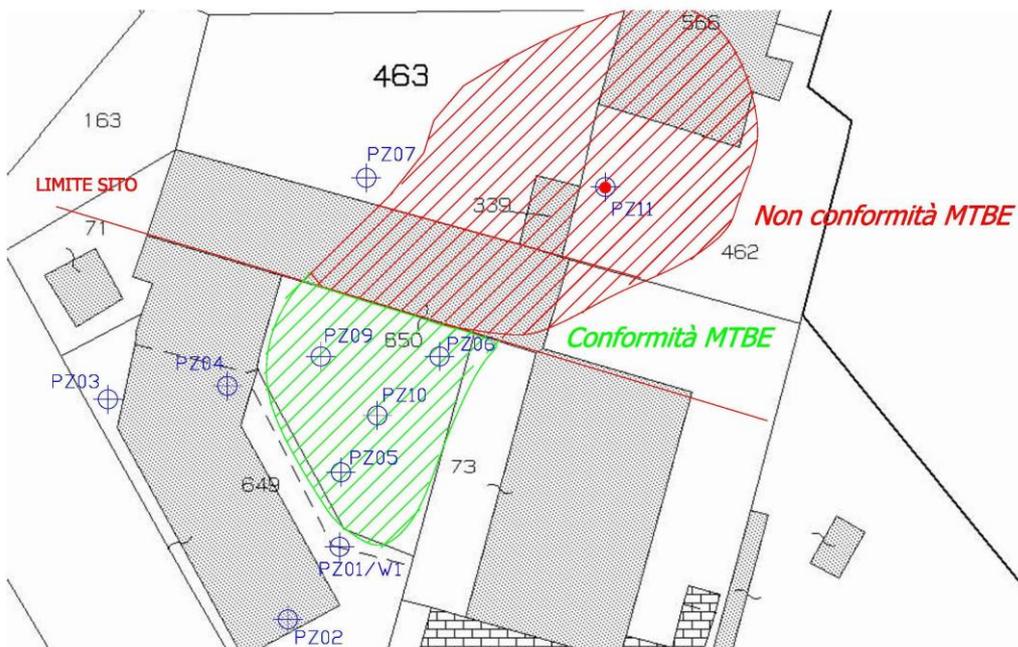
IMPIANTO DI MULTI PHASE VACUUM EXTRACTION (MPVE)

RISULTATI DELLA BONIFICA – FASE I

Analisi acque iniziale e a fine bonifica con MPVE (2014)

Punto di prelievo	Campione	Piombo	Benzene	Etilbenzene	Toluene	p-Xilene	Idrocarburi Totali (n-esano)	MTBE
	<u>u.m.</u>	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
	CSR – Analisi di Rischio	<u>n.p.</u>	510	15497	63703	105705	2760	13x10 ⁶
	CSC - Tab. 2	10	1	50	15	10	350	40
PZ01	t ₀	0,5	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	103,0	2336
	FINE	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<10	<0,1
PZ02	t ₀	0,3	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<10	<0,1
	FINE	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<10	<0,1
PZ03	t ₀	0,3	<0,1	0,2	<0,1	0,4	<10	0,9
	FINE	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<10	<0,1
PZ04	t ₀	0,3	<0,1	0,2	<0,1	0,3	<10	1,1
	FINE	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<10	<0,1
PZ05	t ₀	<0,1	3900	0,3	<0,1	1,0	85,0	9,4
	FINE	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<10	5,2
PZ06	t ₀	1,8	<0,1	3400	7200	15700	42000	523,0
	FINE	2,2	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<10	<0,1
PZ07	t ₀	0,3	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<10	3,5
	FINE	0,4	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<10	<0,1
PZ09	t ₀	0,6	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<10	4,1
	FINE	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<10	<0,1
PZ10	t ₀	0,6	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	40	223,8
	FINE	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<10	72
PZ11	t ₀	0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<10	611,2
	FINE	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<10	698,8

SITUAZIONE MTBE POST BONIFICA – FASE I



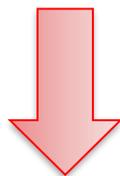
Punto di prelievo	Data di campionamento	MTBE
u.m.		µg/l
CSR – Analisi di Rischio		13x10 ⁶
CSC - Tab. 2		40
PZ01	ago '15	<0,1
PZ02	ago '15	0,4
PZ03	ago '15	<0,1
PZ04	ago '15	24,3
PZ05	ago '15	<0,1
PZ06	ago '15	0,4
PZ07	ago '15	<0,1
PZ09	ago '15	48,4
PZ10	ago '15	2,4
PZ11	ago '15	493,9
PZ12	ago '15	32,7

La realizzazione di ulteriori piezometri a valle del «sito» ha evidenziato che il plume di contaminazione delle acque sotterranee per l'MTBE ha raggiunto porzioni esterne a valle idrogeologica, per le quali è necessario tralasciare i 40 µg/l

CONCLUSIONI DELLA BONIFICA – FASE I



*L'impianto MPVE ha permesso di conseguire la conformità di tutti gli analiti nei terreni, e nelle acque all'interno del «sito» fino al PoC.
Di contro a valle idrogeologica del «sito» permane la presenza di un plume di contaminazione residua da MTBE in concentrazioni eccedenti il valore di riferimento suggerito dall'ISS, pari a 40 ug/l.*

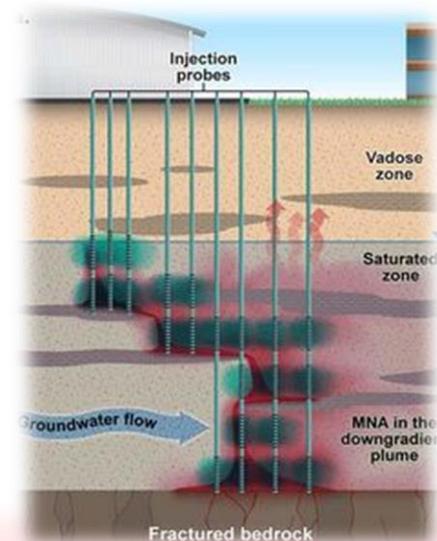
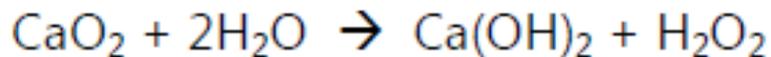
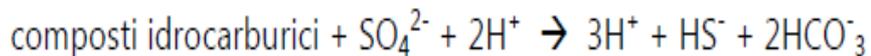
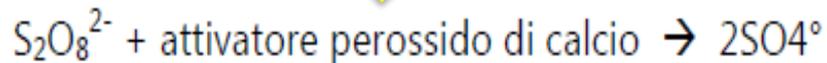
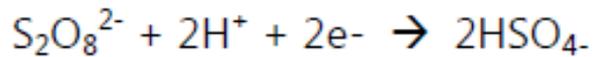


**NECESSITÀ DI ESEGUIRE UNA FASE II DI BONIFICA
PER RISOLVERE LA CONTAMINAZIONE RESIDUA DI
MTBE FUORI DAL «SITO»**

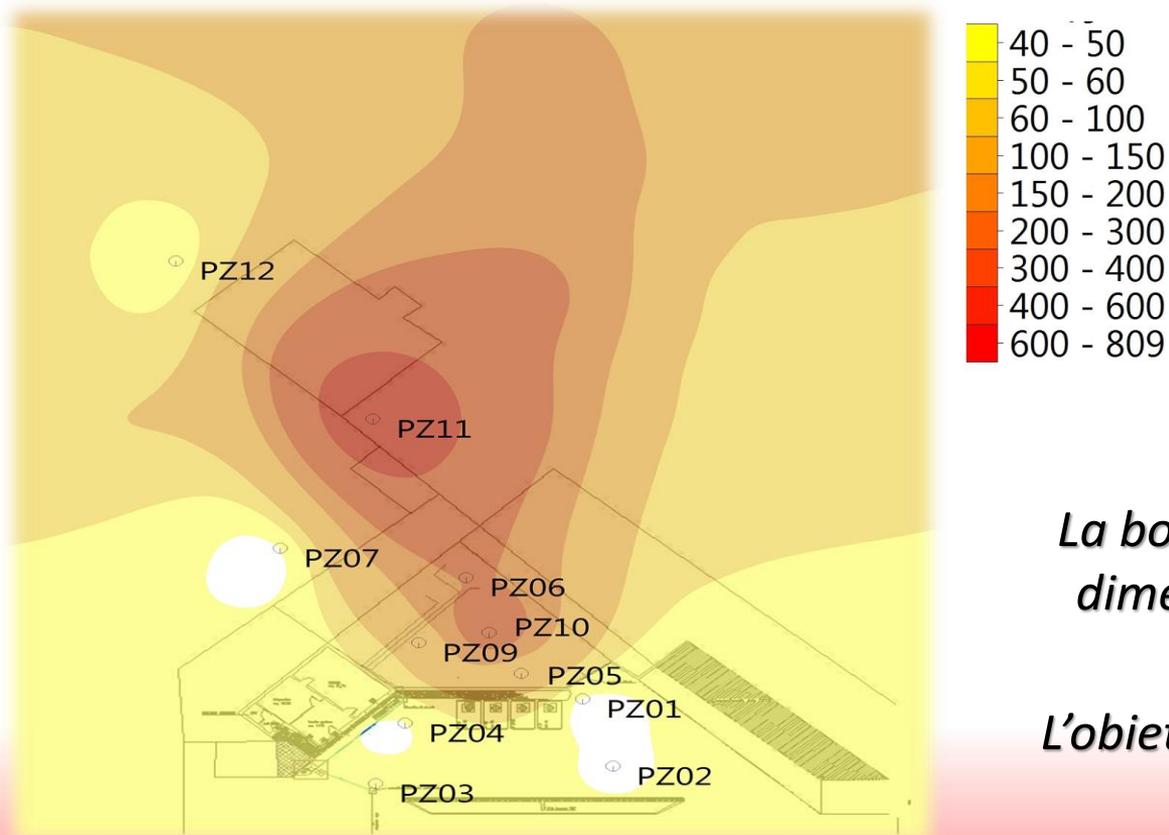
BONIFICA – FASE II (gestione di MTBE residuale)

**Applicazione tecnologia ISCO al plume residuale di MTBE
dopo esecuzione di una prova pilota**

SOLUZIONE UTILIZZATA: persolfato di sodio attivato con perossido di calcio



DISTRIBUZIONE CONTAMINAZIONE AL TERMINE DEL PERIODO DI MONITORAGGIO POST BONIFICA – FASE II



La bonifica ISCO ha permesso di dimezzare le concentrazioni di MTBE.

L'obiettivo dei 40 µg/l non è stato ancora conseguito

CONSIDERAZIONI SULL'ESITO DELLA FASE II

APPLICATA A SCALA DI SITO, E A SCALA TEMPORALE DI LUNGO TERMINE, LA BONIFICA CON TECNOLOGIA ISCO ESEGUITA NON HA RISPETTATO IN PIENO LE PREMESSE POSITIVE RICAVATE DALLA PROVA PILOTA

IL SOTTOSUOLO SI È MOSTRATO RECALCITRANTE ALLA PROPAGAZIONE DELL'OSSIGENO NELLE ACQUE SOTTERRANEE: LA NOD (DOMANDA NATURALE DI OSSIGENO) DEL SOTTOSUOLO È ELEVATA. IL SOTTOSUOLO TENDE A «CONSUMARE» L'OSSIGENO, E NON NE CONSENTE UNA ADEGUATA MIGRAZIONE DAI PUNTI DI INIEZIONE ALLE AREE DI INTERVENO PREVISTE

PER COMPLETARE LA BONIFICA E TRAGUARDARE L'OBIETTIVO DEI 40 µg/l PER L'MTBE OCCORRE INDIVIDUARE UN SISTEMA CHE PERMETTA DI ARRICCHIRE DI OSSIGENO IL PLUME DI CONTAMINAZIONE RESIDUA SENZA RICHIEDERNE UNA MIGRAZIONE, PER CONSENTIRE L'OSSIDAZIONE CHIMICA E/O STIMOLARE LA BIODEGRADAZIONE AEROBICA

PROGETTO DI BONIFICA – FASE III (prova pilota n. 1)

Valutazione fattibilità Bioremediation mediante Test di laboratorio al microcosmo

Allestimento linee operative

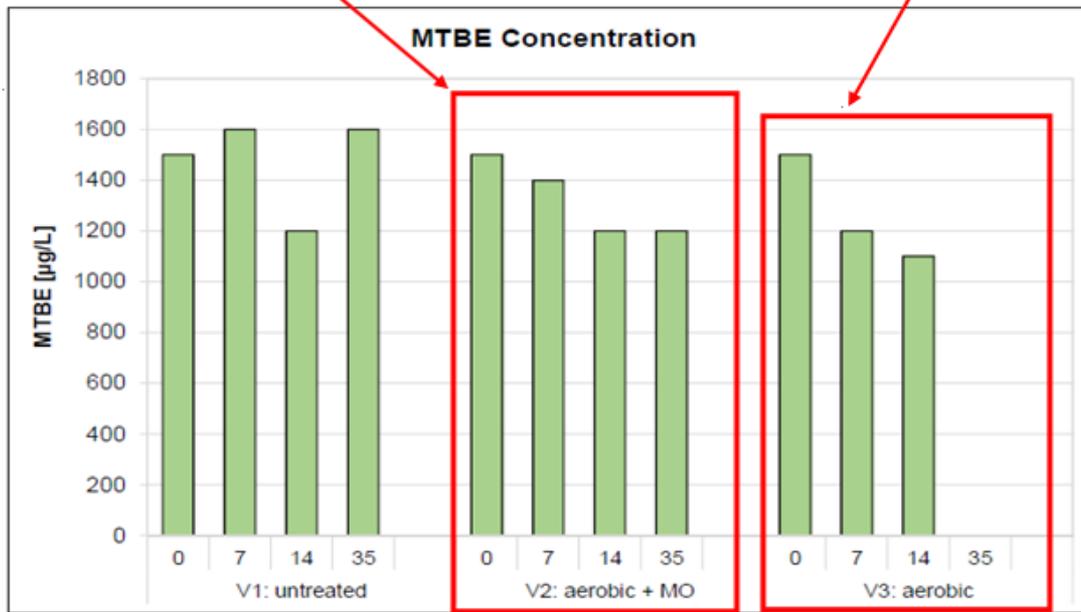
CAMPIONE NON MODIFICATO

CAMPIONE CON AGGIUNTA DI MICRORGANISMI E OSSIGENO

CAMPIONE CON SOLA AGGIUNTA DI OSSIGENO

Effetti controproducenti
generati dall'inoculo

Completa degradazione di
MTBE al 35° giorno



CONCLUSIONE TEST:

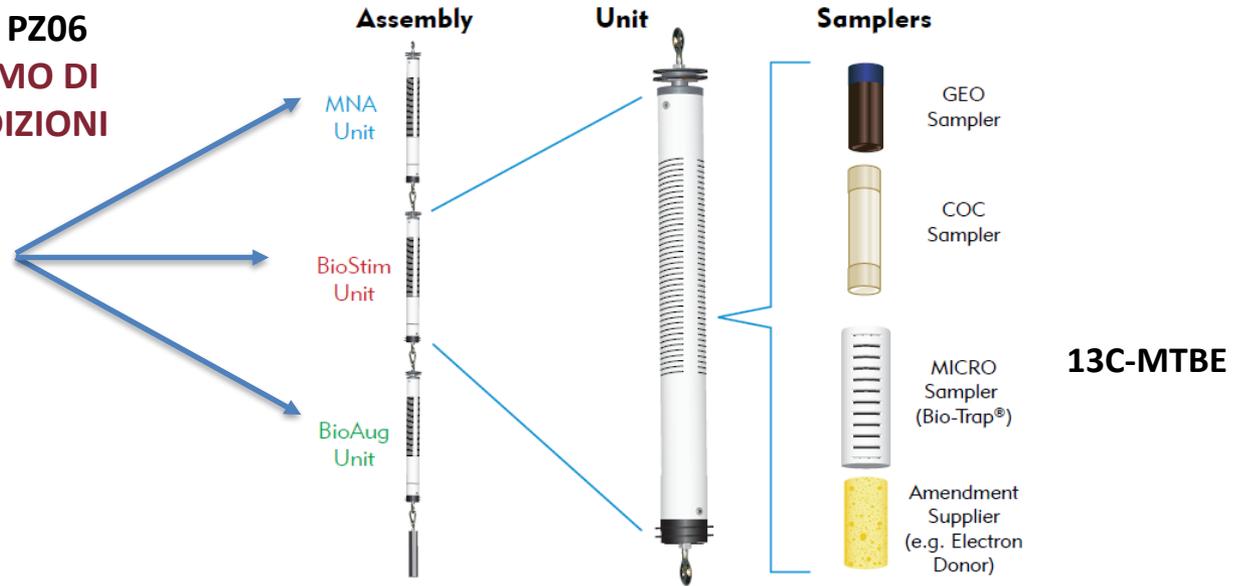
La flora autoctona è in grado di abbattere l'inquinante con la sola aggiunta di ossigeno

PROGETTO DI BONIFICA – FASE III (prova pilota n. 2)

Valutazione fattibilità Bioremediation mediante 2° Test di laboratorio
BIO-TRAPS

Piezometro oggetto della prova: PZ06
OBIETTIVO: VALUTARE IL CONSUMO DI
OSSIGENO IN 3 DIFFERENTI CONDIZIONI

ALLESTIMENTO CON 3 BIO-TRAPS



MNA: *Monitoring Natural Attenuation (CAMPIONE DI BIANCO)*

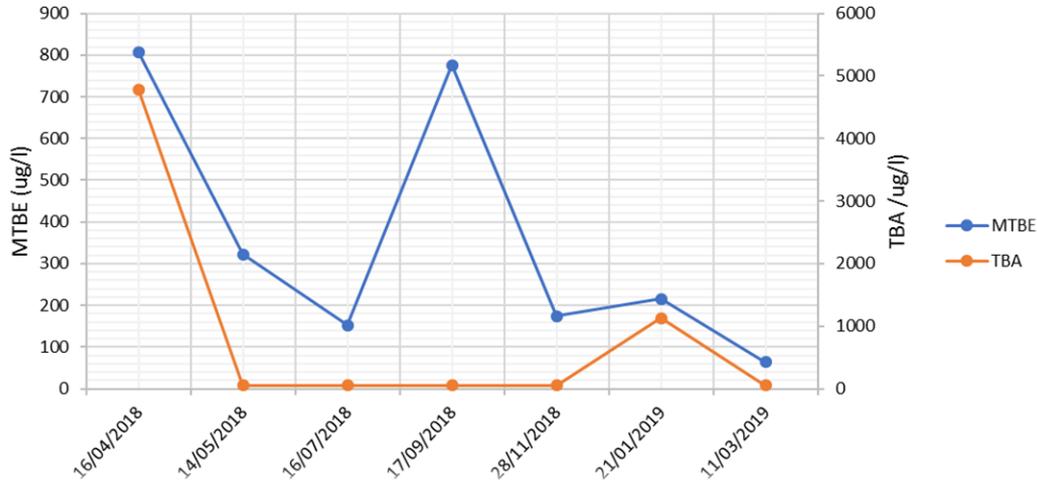
BioStim1: *arricchimento con un ammendante (nutrienti)*

BioStim2: *arricchita con prodotto a lento rilascio di ossigeno*

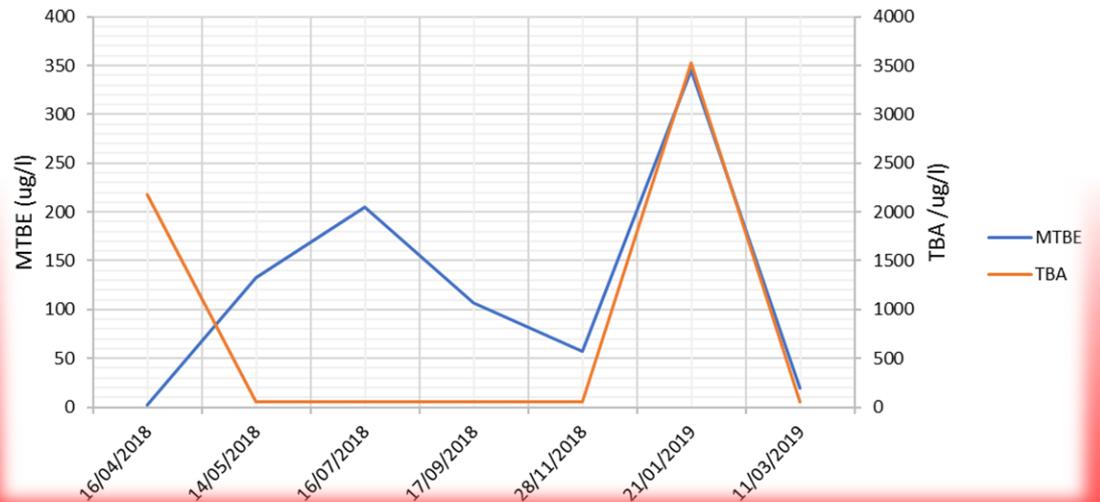
TEMPO DI PERMANENZA BIO-TRAPS in PZ06: 45 gg per successivo invio a laboratorio di analisi

PROGETTO DI BONIFICA – FASE III (investigazione TBA)

ANDAMENTO MTBE/TBA PZ06

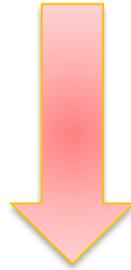


ANDAMENTO MTBE/TBA PZ11



PROGETTO DI BONIFICA – FASE III ***CONSIDERAZIONI FINALI PROVE PILOTA***

In sito è presente una potenzialità di biodegradazione dell'MTBE esercitata da parte della microflora autoctona. L'aggiunta di ossigeno in modo capillare è in grado di rendere la biodegradazione maggiormente efficace.



PRESENTAZIONE PROGETTO DI BONIFICA – FASE III

ELETTROCINESI TRAMITE LA TECNOLOGIA EKO/GRID™

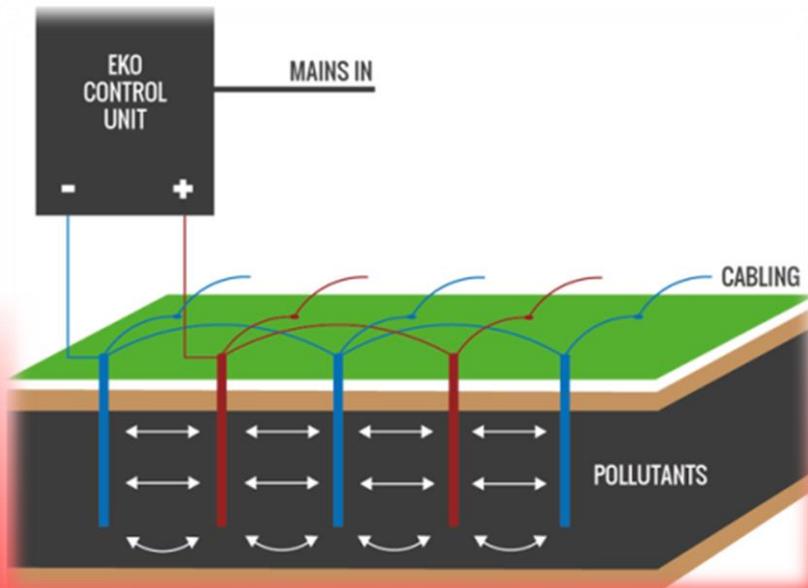
PROGETTO DI BONIFICA – FASE III

DESCRIZIONE TECNOLOGIA EKO/GRID™



La tecnologia EKOGRID™ è nata nel 2008 e deriva da un brevetto dell'azienda finlandese Eko Harden Technologies Oy, con cui la Mares ha avviato una partnership, e trova già da diversi anni diffusa applicazione all'estero.

Si basa sull'applicazione di una differenza di potenziale a basso voltaggio nel sottosuolo insaturo e/o saturo, in grado di innescare reazioni elettrocinetiche ed elettrochimiche. La molecola d'acqua viene scomposta in ossigeno e radicali liberi, senza iniezione di sostanze chimiche ossidanti.



elettrodi metallici installati in sito formano una rete con maglie di lato non superiore a 5 m

la centralina (EKO-UNIT) applica sul campo di elettrodi una differenza di potenziale a basso voltaggio, variabile con continuità nel tempo entro un range prestabilito (5 ÷ 20 Volt), generando in tal modo un passaggio di corrente pulsata attraverso il sottosuolo dell'ex PV

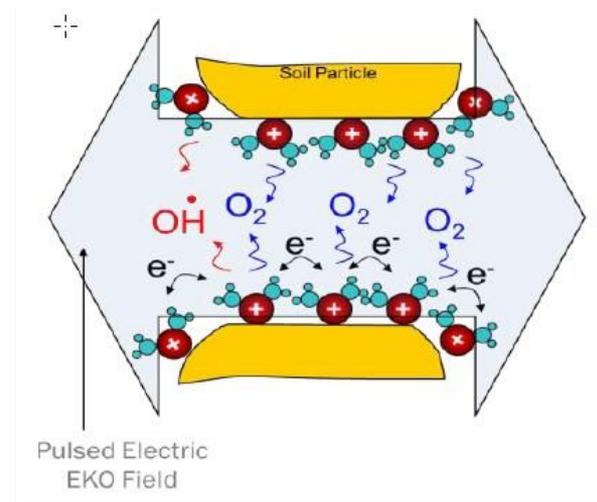
PROGETTO DI BONIFICA – FASE III

DESCRIZIONE TECNOLOGIA EKO/GRID™

La somministrazione della corrente nel sottosuolo produce i seguenti effetti:

- ✓ fenomeni di **elettro-osmosi, elettroforesi ed elettromigrazione**,
- ✓ fenomeni di **elettrolisi dell'acqua**, con formazione di ossigeno e radicali ossidrilici, con conseguenti
 - ✓ fenomeni di **ossidazione** degli inquinanti organici;
 - ✓ desorbimento dei contaminanti dal terreno, con aumento della biodisponibilità degli inquinanti;
 - ✓ incentivazione dei fenomeni di **biodegradazione** aerobica, conseguenti all'arricchimento in ossigeno.

Tali reazioni avvengono non solo in zona satura, ma anche in zona insatura purché in presenza di umidità del terreno $\geq 20\%$.



*Le reazioni avvengono **senza trasferimento di massa**, nella posizione in cui gli inquinanti si trovano*

*I fenomeni di biodegradazione avvengono a opera dei **batteri autoctoni**, eventualmente con aggiunta di acqua e/o urea*

CONSIDERAZIONI FINALI

Per valutare l'esistenza di rischio sanitario è stata applicata la procedura di AdR per l'MTBE a valle del sito in modalità forward

BERSAGLI CONSIDERATI: Residenziali on-site

PERCORSI DI ESPOSIZIONE:

- ingestione di acque sotterranee
- volatilizzazione outdoor da acque sotterranee (on-site)
- volatilizzazione indoor da acque sotterranee (on-site)

Sorgente	CoC	u.m.	CRS	u.m.	VOLATILIZ. TO INDOOR AIR	VOLATILIZ. TO OUTDOOR AIR	INGESTIONE DI ACQUE
					ONSITE/RES	ONSITE/RES	ONSITE/RES
AS	MTBE	µg/l	969,0	adim.	2,7E-3	4,8E-6	7,2E-2
	Rischio individuale/cumulativo tossico	$HI \leq 1,0E+0$		adim.	2,7E-3	4,8E-6	7,2E-2



AdR modalità diretta su MTBE a valle: accettabilità del rischio.
Le concentrazioni residuali di MTBE nella porzione di valle non comportano rischio sanitario per i bersagli residenziali.

SPUNTI DI RIFLESSIONE

ANALISI DI RISCHIO SITO-SPECIFICA: sostenibilità legata alla definizione di sito

Se il concetto di sito fosse esteso alle matrici contaminate, senza limitarsi ai confini di proprietà, le bonifiche ne guadagnerebbero in sostenibilità, fermo restando la salvaguardia per la salute dei potenziali recettori da verificarsi mediante l'analisi di rischio igienico-sanitario.

Questo approccio è in linea con quanto previsto dagli standard internazionali per l'applicazione dell'analisi di rischio:

- ASTM E2081-00 (2015), "Standard Guide for Risk-Based Corrective Action":

3.2.50 site – The area(s) defined by the likely physical distribution of the chemical(s) of concern from a source area. A site could be an entire property or facility, a defined area or portion of a facility or property or multiple facilities or properties. One facility may contain multiple sites. Multiple sites at one facility may be addressed individually or as a group

- ASTM E1739-95 (2015), "Standard Guide for Risk-Based Corrective Action Applied at Petroleum Release Sites":

3,1,35 site – the area(s) defined by the extent of migration of the chemical(s) of concern

SPUNTI DI RIFLESSIONE

*Se fosse possibile applicare il **concetto di sito a tutta la matrice con superamenti dei valori soglia** (quindi a tutta l'effettiva Area Sorgente), il sito oggetto di studio sarebbe conforme dal 2014, ossia dal termine della Fase I della bonifica tramite MPVE: infatti le concentrazioni residuali di MTBE al PoC ed esternamente al sito, non conformi al limite ISS di 40 µg/l, non determinano rischio sanitario, come dimostrato tramite l'applicazione della procedura di AdR in modalità forward.*

CONSIDERAZIONI FINALI

L'attuale approccio normativo impone invece di proseguire gli interventi di bonifica, specialmente, come per il caso di studio presentato, quando persiste la presenza residuale di MTBE, sostanza di per sé poco tossica e non classificata come cancerogena.

Nel caso specifico, il dover proseguire gli interventi di bonifica, con dispendio di risorse, tempo, costi, disagi per i lavoratori e gli abitanti ecc., pur in assenza di rischio sanitario, sembra disallinearsi con i principi di sostenibilità ambientale ed economica delle bonifiche, aspetto questo sempre più all'attenzione degli addetti ai lavori negli ultimi anni.



MARES

GRAZIE PER L'ATTENZIONE,

Dott. Ruggero Arciello

Società Mares S.r.l.

Telefono 346.1814554

E-mail ruggeroarciello@maresitalia.it