

BIOREMEDIATION CON MICROINIEZIONE DI OSSIGENO PURO (GROUND BIO₂[®]) IN FALDA: UN CASO DI STUDIO

Andrea D'Anna¹, Andreaigliuto¹, Roberta Vaccari¹,
Giorgio Bissolotti², Eleonora Pasinetti^{2,*}, Michela Peroni²

¹AECOM Italy s.r.l. – Milano.

²SIAD S.p.A., Laboratorio di Biologia e Chimica Ambientale – Dalmine (BG).

Sommario – Si presentano i risultati di un test *in-situ* di microiniezione di ossigeno puro in falda (GROUND BIO₂[®]), svolto presso un'azienda farmaceutica del Nord Italia. Obiettivo del test era valutare la fattibilità di risanamento mediante biostimolazione con ossigeno puro, delle acque di falda impattate principalmente da idrocarburi petroliferi e da composti aromatici. Il test *in-situ* ha evidenziato come la tecnologia applicata consenta di attivare la biomassa autoctona e di promuovere la rimozione biologica degli inquinanti biodegradabili aerobicamente, idrocarburi e BTEX, dimostrando rese prossime al 100% in tutto il campo prova. Mediante l'impiego di miscele di gas traccianti, il test ha inoltre consentito di valutare il raggio di influenza della tecnologia in funzione delle caratteristiche sito specifiche. In particolare la velocità di diffusione del gas è risultata pari a circa 8-9 metri/mese lungo la direzione di falda e circa 2 metri/mese in direzione trasversale. In condizioni di equilibrio, è possibile stimare un raggio di influenza sito-specifico della tecnologia pari a circa 25-30 m in direzione del flusso di falda e di circa 4-5 m in direzione trasversale rispetto al flusso di falda.

In base ai risultati ottenuti in fase di test *in-situ*, a fine 2014 è stato installato e avviato un intervento di messa in sicurezza operativa del sito in esame, costituito da una doppia barriera ad ossigeno puro.

BIOREMEDIATION OF GROUNDWATER TROUGH PURE OXYGEN MICROINJECTION SYSTEM (GROUND BIO₂[®]): A CASE HISTORY

Abstract – We present the results of a *in-situ* test microinjection of pure oxygen in groundwater (GROUND BIO₂[®]), conducted at a pharmaceutical company in Northern Italy. Test Objective was to evaluate the feasibility of remediation, through biostimulation with pure oxygen, of groundwater impacted mainly by petroleum hydrocarbons and aromatic compounds. The *in-situ* test showed that the applied technology allows to activate the indigenous biomass and to promote the removal of organic pollutants aerobically biodegradable, hydrocarbons and BTEX, demonstrating yields close to 100% throughout the whole field test. By the use of mixtures of tracer gases, the test has also allowed us to evaluate the of influence of the technology according

to the specific site characteristics. In particular, the diffusion velocity is equal to about 8-9 meters / month along groundwater direction, and of about 2 meters / month of lateral diffusion. These data indicate a site-specific radius of influence, in equilibrium condition, of 25-30 meters along groundwater direction and 4-5 meters transversally to groundwater flow.

Based on the results obtained in the *in-situ* test, at the end of 2014 was installed and started a operative safety measure in the site in question, consisting of a double pure oxygen barrier.

Parole chiave: *bioremediation, acqua di falda, idrocarburi, composti aromatici, ossigeno puro, gas traccianti.*

Keywords: *bioremediation, groundwater, hydrocarbons, aromatic compounds, pure oxygen, tracer gases.*

Ricevuto il 26-1-2015; Correzioni richieste il 6-2-2015; Accettazione finale il 13-2-2015.

1. INTRODUZIONE

Nel presente lavoro si presentano i risultati ottenuti in un test *in-situ* di *bioremediation* mediante microiniezione di ossigeno puro in falda, svolto presso lo stabilimento di un'azienda farmaceutica del Nord Italia, in cui le acque di falda risultavano impattate principalmente da idrocarburi petroliferi e composti organici aromatici (BTEX).

1.1. Caratterizzazione idrogeologica del sito

Il sottosuolo del sito è caratterizzato dalla presenza di terreni (insaturi) sabbioso ghiaiosi in matrice limosa a partire da p.c. fino a profondità di circa 10-15 m da p.c.; a partire da circa 10 m fino a 15-20 m da p.c., i terreni (saturi) sono prevalentemente costituiti da sabbie limose e limi sabbiosi, poggianti su un livello di base di argilla (spessore 3-6 m) presente a partire da profondità variabili tra 18,5 e 21 m da p.c.. Le campagne freaticometriche periodiche condotte in sito, hanno permesso di definire una soggiacenza media dei livelli di falda nel sito pari a circa 9,5 m; il deflusso della falda è diretto da NO a SE, con un gradiente variabile tra 5‰ e 8‰. Le prove idrogeologiche svolte nel

* via Pasubio 5, 24044 Dalmine (BG). Tel 035 6224342; fax 035 6224340; eleonora_pasinetti@siad.eu

sito hanno indicato una conducibilità idraulica di $6,83 \cdot 10^{-5}$ m/s, indicando un acquifero caratterizzato da una discreta permeabilità.

2. MATERIALI E METODI

2.1. Descrizione della tecnologia

La società di ingegneria AECOM nel progettare la messa in sicurezza e la bonifica per il sito ha selezionato la tecnologia di micro-iniezione in falda di ossigeno puro (GROUND BIO₂[®]) o miscelato con gas inerti (GROUND MIX[®]), brevettata da SIAD SpA, si basa sulla insufflazione di gas in acqua di falda, attraverso un diffusore microstrutturato ad elevata efficienza di dissoluzione.

L'alimentazione con ossigeno puro consente di raggiungere elevate concentrazioni di ossigeno disciolto nel punto di iniezione (40 - 50 mgO₂/L), favorendone la diffusione nell'intorno, grazie al gradiente di concentrazione creato (diffusione molecolare).

L'ossigeno disciolto consente la stimolazione dei processi di biodegradazione aerobica della contaminazione organica biodegradabile presente nell'acquifero, ad opera dei microrganismi autoctoni del sito in esame (tecnologia di *bioremediation*).

Il principio di diffusione per gradiente di concentrazione unitamente ai bassi flussi di gas impiegati (< 1 - 1,5 NL/h), fanno sì che tale tecnologia eviti o induca limitati fenomeni di volatilizzazione delle sostanze contaminanti presenti.

Il sistema di iniezione di ossigeno puro risulta essere molto compatto ed inoltre non necessita di alimentazione elettrica in quanto sfrutta l'energia potenziale del gas compresso.

L'abbinamento di gas traccianti, Neon e Krypton, quali gas inerti non soggetti a consumo biologico e chimico ma con diffusione analoga all'ossigeno, consentono di valutare il raggio di influenza della tecnologia nel tempo e nello spazio.

2.2. Descrizione del test in-situ

Il test *in-situ* svolto presso lo stabilimento di un'azienda farmaceutica del Nord Italia ha avuto inizio nel 2012 e si è protratto per 15 mesi.

Il test ha previsto l'iniezione di una miscela di ossigeno puro e gas inerti (Neon e Krypton) in un pozzo (P1). Tale iniezione ha consentito di valutare, sia nel pozzo di iniezione che nel suo intorno, ed il raggio di influenza del sistema testato e l'efficacia del biorisanamento ad opera della biomassa autoctona a seguito della stimolazione con ossigeno puro.

I piezometri utilizzati per il campo prova sono stati: piezometro di iniezione (P1), piezometro posto a 3 metri dal pozzo di iniezione trasversalmente rispetto alla direzione di falda (P2), piezometro posto a 5 metri dal pozzo di iniezione trasversalmente rispetto alla direzione di falda (P3), piezometro posto a circa 25 metri dal pozzo di iniezione lungo la direzione di falda (P4). I piezometri erano in PVC con diametro 4" e profondità di 20 metri, fenestrati per circa 10 metri in corrispondenza della zona satura. Il pozzo P1 è stato insufflato con ossigeno secondo flussi di 0,6 NI/h.

Il test ha previsto il controllo mensile dei pozzi del campo prova. In particolare sono stati eseguiti i controlli per i parametri idrochimici, le analisi dei contaminanti, le analisi dei gas traccianti e le analisi microbiologiche (conte batteriche totali e conte batteriche specifiche relative ai ceppi atti alla degradazione aerobica dei contaminanti presenti).

3. RISULTATI

3.1. Contaminazione del sito

Le analisi di caratterizzazione del sito evidenziano come il campo prova fosse caratterizzato da elevate concentrazioni di idrocarburi totali ed aromatici (BTEX, principalmente Toluene), con concentrazioni rispettivamente pari a 95.000 µg/L e 88.000 µg/L nel pozzo di iniezione P1; 61.000 µg/L e 56.000 µg/L nel pozzo P2; 9.000 ÷ 10.000 µg/L e 8.000 µg/L nei pozzi P3 e P4. Tra i BTEX oltre al Toluene sono presenti con concentrazioni inferiori anche il Benzene, l'Etilbenzene e lo Xilene.

Inoltre si riscontra la presenza di Ferro per tenori variabili da 5.000 µg/L a 32.000 µg/L e di manganese: da 4.000 µg/L e 9.000 µg/L.

3.2. Andamento della contaminazione chimica delle acque di falda

In Figura 1, si riportano gli andamenti degli idrocarburi totali, Toluene, Xilene ed Etilbenzene riscontrati nei pozzi del campo prova nel corso del test *in-situ*.

Dai grafici si osserva come con il procedere dell'insufflazione di ossigeno puro, le concentrazioni dei composti organici biodegradabili sono andate progressivamente calando raggiungendo in circa 8-9 mesi, rese di rimozione prossime al 100% in tutto il campo prova.

3.3. Analisi di campo

Il test *in-situ* ha previsto il monitoraggio mensile dei parametri idrochimici dell'acqua di falda mediante

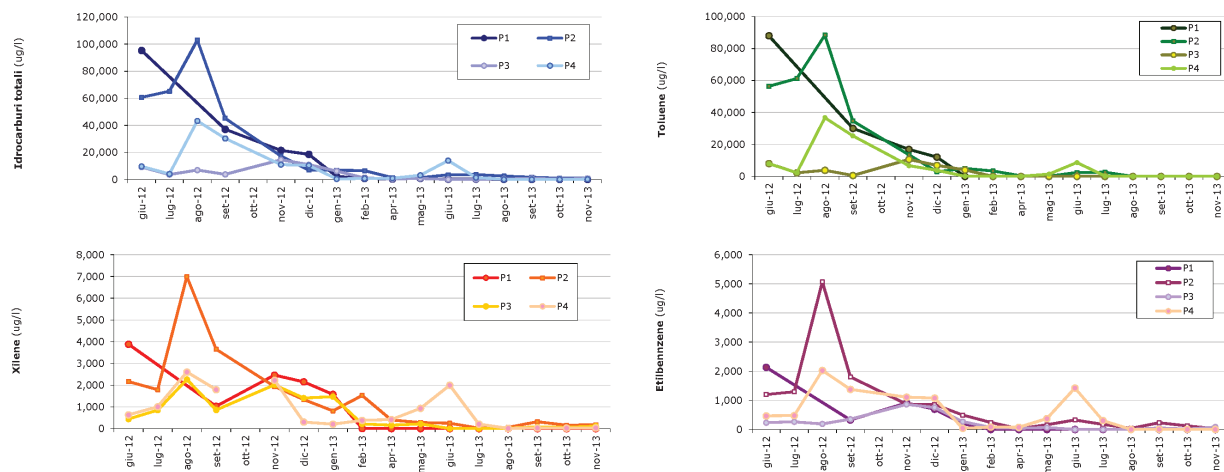


Figura 1 – Idrocarburi totali, Toluene, Xilene ed Etilbenzene nei pozzi del campo prova nel corso del test in-situ.

sonda multiparametrica. In particolare sono stati monitorati gli andamenti di temperatura, pH, conducibilità, potenziale redox e ossigeno disciolto. Tra i parametri chimico-fisici ed idrochimici rilevati durante il test, l'ossigeno disciolto ed il potenziale redox sono risultati i più significativi. In particolare nel pozzo di iniezione (P1) l'ossigeno disciolto è passato da valori pari o inferiori a $2 \text{ mgO}_2/\text{L}$ a valori superiori a $30 \text{ mgO}_2/\text{L}$ (con massimi pari a $40\div 42 \text{ mgO}_2/\text{L}$) ed il potenziale redox da condizioni prettamente riducenti ($rH = -168 \text{ mV}$), ha raggiunto valori positivi tipici di un ambiente ossidante ($rH = +40 \text{ mV}$). Nei pozzi laterali e di valle, a fronte di una significativa riduzione delle concentrazioni degli inquinanti, non è stato osservato un corrispondente incremento del potenziale redox, rimasto negativo nel corso del test anche se superiore ai valori iniziali, mentre l'ossigeno disciolto da valori inferiori a $1 \text{ mgO}_2/\text{L}$ è gradualmente aumentato fino a valori di circa $5 \text{ mgO}_2/\text{L}$.

In relazione agli altri parametri idrochimici rilevati, si rileva come la temperatura dell'acqua di falda nei pozzi del campo prova si attestasse su valori dell'ordine dei $14 \div 15 \text{ }^\circ\text{C}$, il pH su valori di circa 7,5 unità e la conducibilità su valori compresi tra 900 e $1.200 \text{ } \mu\text{S}/\text{cm}$.

3.4. Analisi dei gas traccianti

Per valutare il raggio di influenza della tecnologia in funzione delle caratteristiche idrogeologiche sito-specifiche, il test ha previsto per i primi 4 mesi l'iniezione di una miscela di ossigeno e gas traccianti. In Figura 2, si riporta la concentrazione nel tempo del Neon e del Krypton nei tre pozzi di monitoraggio (P2, P3, P4).

Come si evince dai grafici, entrambi i gas traccianti sono stati rinvenuti in tutti i pozzi di monitoraggio. In particolare si nota come la comparsa dei traccianti nei pozzi P2 e P3 sia avvenuta dopo circa 2 mesi dall'inizio dell'iniezione in falda, pur registrando concentrazioni superiori nel pozzo P2. Per il pozzo P4 la comparsa dei gas traccianti è stata riscontrata dopo circa 3 mesi dall'inizio dell'iniezione.

Dai dati si comprende come la diffusione del gas lambisca la zona circostante il pozzo di iniezione con un raggio di influenza pari ad almeno 5 metri in direzione trasversale rispetto al flusso di falda; il campo d'azione lungo la direttrice della falda si estende invece fino a circa 30 metri.

I dati registrati evidenziano quindi che la tecnologia testata ha un raggio di influenza sito-specifico di circa $8 \div 9$ metri/mese lungo la direzione di falda e di circa 2 metri/mese lateralmente.

I risultati ottenuti con i gas traccianti sono stati confermati dai trend di rimozione dei contaminanti, dall'incremento della concentrazione di ossigeno disciolto e dalla crescita delle conte microbiologiche.

3.5. Analisi microbiologiche

La flora batterica ad inizio test si attestava su valori dell'ordine di $10^1 \div 10^2$ MPN/mL nel pozzo di iniezione, di $10^2 \div 10^3$ MPN/mL nel P2 e di 10^3 MPN/mL nel P3. Tali livelli microbiologici andavano a costituire il fondo "naturale".

Nel corso del tempo si è evidenziato come la stimolazione con ossigeno puro abbia favorito la crescita della biomassa autoctona con incrementi significativi di oltre quattro ordini di grandezza nel P1, di oltre due ordini di grandezza nel P2 e di oltre un ordine di grandezza nel P3.

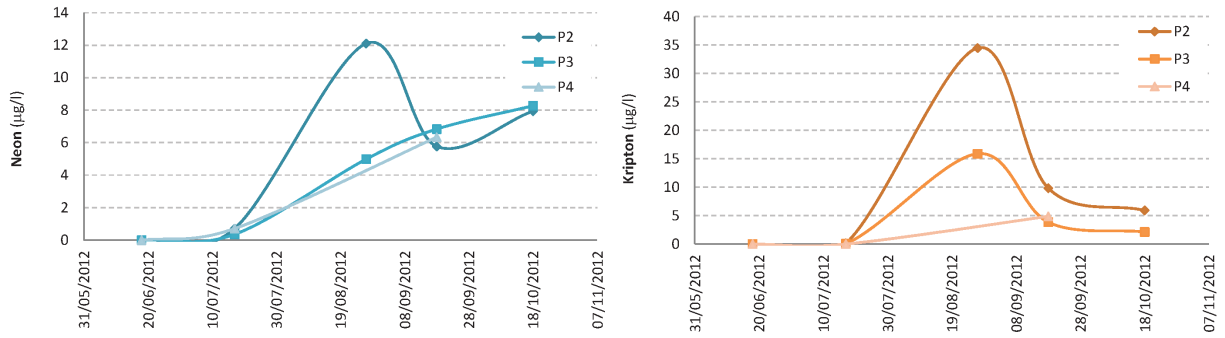


Figura 2 – Andamento di Neon e Krypton nei tre pozzi di monitoraggio (P2, P3 e P4) nel corso del test.

Si osserva inoltre come le specie ossidanti specifiche siano state tutte stimolate dal trattamento, con incrementi significativi soprattutto per le specie esano-ossidanti e toluene-ossidanti. Si ricorda infatti che tali composti caratterizzano la contaminazione organica del sito in oggetto.

Gli andamenti descritti sono correlabili alle concentrazioni iniziali di inquinanti presenti nei diversi pozzi e dal loro andamento nel corso del campo prova.

All'incremento delle specie batteriche ossidanti, corrisponde un calo significativo della contaminazione da idrocarburi totali e Toluene, con rese decrescenti in funzione della distanza dal punto di iniezione, ed in particolare: rimozione prossima al 100% nel P1 (pozzo di iniezione), rimozione di circa il 90% nel P2 (posto a 3 metri dal pozzo di iniezione) e rimozione media del 45% e 70% rispettivamente per idrocarburi totali e Toluene, nel P3 (posto a 5 metri dall'iniezione).

4. DISCUSSIONE

L'attività svolta nel test *in-situ* ha evidenziato come la tecnologia scelta consenta di stimolare

la biomassa autoctona e di promuovere quindi la rimozione biologica degli inquinanti biodegradabili aerobicamente, idrocarburi e BTEX, con rese di rimozione prossime al 100%.

Inoltre mediante l'impiego di gas traccianti è stato possibile identificare in breve tempo l'entità del raggio di influenza sito-specifico della tecnologia. Il test ha permesso di che il fronte di diffusione del gas sia dell'ordine di 8 - 9 metri/mese lungo la direzione di flusso della falda e di circa 2 metri/mese in direzione trasversale rispetto al flusso di falda.

4.1. Intervento di messa in sicurezza operativa con ossigeno puro

In base ai risultati positivi ottenuti è stato installato ed avviato un intervento di messa in sicurezza operativa del sito in esame. In particolare l'intervento è costituito da una doppia barriera di microiniezione di ossigeno puro per un totale di 33 punti di iniezione, con una estensione complessiva di circa 120 - 140 metri.

La configurazione a doppia barriera consente una maggiore adattabilità alla logistica del sito e permette di ottenere una parziale sovrapposizione degli

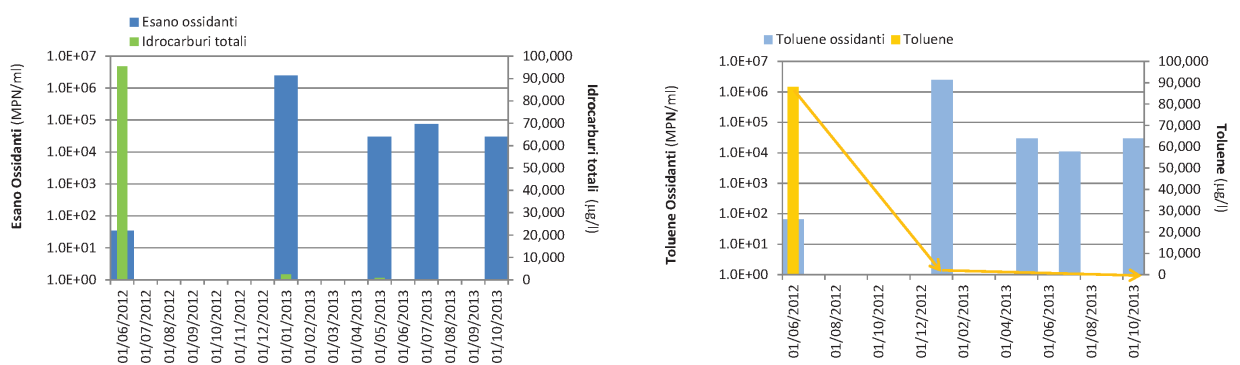


Figura 3 – Conte batteriche specifiche e concentrazioni di Idrocarburi totali e Toluene, nel pozzo di iniezione P1.

effetti in corrispondenza della zona maggiormente contaminata.

Nella zona di sovrapposizione degli effetti, la prima barriera ha l'obiettivo di ridurre la massa dei contaminanti circolanti nel terreno saturo, mentre la seconda funge da vera e propria barriera aerobica reattiva, con lo scopo di garantire il finissaggio delle concentrazioni dei composti prima del confine del sito.

L'intervento di messa in sicurezza operativo così descritto è stato installato e avviato alla fine del 2014. Attualmente sono in corso le attività di monitoraggio.

5. CONCLUSIONI

Nella presente relazione sono illustrati i risultati di un test *in-situ* di microiniezione di ossigeno puro in falda (GROUND BIO₂[®]), svolto presso lo stabilimento di un Azienda farmaceutica del Nord Italia. Obiettivo del test era la valutazione della fattibilità di *bioremediation* con ossigeno puro, delle acque di falda impattate principalmente da idrocarburi petroliferi e da composti organici aromatici. Il test ha avuto una durata di 15 mesi. Inizialmente è stato valutato il raggio di influenza della tecnologia mediante insufflazione di una miscela di ossigeno e gas inerti in un piezometro pilota, successivamente sono state valutate le rese di rimozione dei contaminanti sito-specifici.

Il monitoraggio del test è stato eseguito, oltre che nel punto di iniezione, in due piezometri posti trasversalmente a 3 e 5 metri rispetto alla direzione di flusso della falda ed in un piezometro a 25 metri lungo la direttrice di falda. La biodegradazione aerobica è stata valutata nel tempo mediante il monitoraggio delle concentrazioni dei contaminanti, dei parametri chimico-fisici, idrochimici e della flora batterica.

Le analisi di caratterizzazione del Sito hanno evidenziato come l'area del campo prova fosse caratterizzata dalla presenza di idrocarburi totali e composti organici aromatici, BTEX (principalmente toluene), con concentrazioni rispettivamente pari a circa 95.000 µg/L e 90.000 µg/L. Tra i composti aromatici oltre al Toluene si riscontrava la presenza anche di Benzene, Etilbenzene e Xilene.

Le analisi dei gas traccianti insufflati nei primi mesi del test, hanno evidenziato che la diffusione del gas ha lambito la zona circostante il pozzo di iniezione con un raggio di almeno 5 metri in direzione trasversale rispetto al flusso di falda, mentre il campo d'azione lungo la direttrice della falda si è esteso fino a circa 25 metri.

Con il procedere dell'insufflazione di ossigeno puro, le concentrazioni dei composti organici biodegradabili sono andate progressivamente calando raggiungendo in circa 8 - 9 mesi, rese di rimozione prossime al 100% in tutto il campo prova.

La biostimolazione è stata confermata anche dalle analisi microbiologiche che hanno mostrato come la flora batterica autoctona fosse cresciuta con incrementi di oltre quattro ordini di grandezza nel pozzo d'iniezione e di oltre due ordini di grandezza nei pozzi laterali. Si è altresì osservato come le specie ossidanti specifiche, ovvero gli Esano ossidanti ed i Toluene ossidanti, risultassero significativamente presenti (10^{+6} MPN/mL). La crescita dei microrganismi è risultata proporzionale alla riduzione delle contaminazioni chimiche: all'incremento delle specie batteriche ossidanti, corrispondeva un calo significativo della contaminazione da idrocarburi totali e BTEX, con rese decrescenti in funzione della distanza dal punto di iniezione.

Tra i parametri chimico-fisici ed idrochimici rilevati durante il test, l'ossigeno disciolto ed il potenziale redox sono risultati i più significativi: nel pozzo di iniezione l'ossigeno disciolto è passato da valori pari o inferiori a 2 mgO₂/L a valori superiori a 30 mgO₂/L, ed il potenziale redox da condizioni prettamente riducenti (rH = -168 mV), ha raggiunto valori positivi tipici di un ambiente ossidante (rH = + 40 mV). Nei pozzi laterali e di valle, a fronte di una significativa riduzione delle concentrazioni degli inquinanti, non è stato osservato un corrispondente incremento del potenziale redox, rimasto negativo nel corso del test anche se superiore ai valori iniziali, mentre l'ossigeno disciolto da valori inferiori a 1 mgO₂/L è gradatamente aumentato fino a 5 mgO₂/L.

Da test con gas traccianti emerge come la velocità di diffusione del gas in falda si sia attestata su valori dell'ordine di circa 8 - 9 metri/mese lungo la direzione di flusso della falda e di circa 2 metri/mese di diffusione laterale. In condizioni di equilibrio, la tecnologia riscontra un raggio di influenza sito-specifico di circa 25-30 m in direzione di falda e di circa 4-5 metri in direzione trasversale rispetto al flusso di falda.

Complessivamente l'attività svolta nel test *in-situ* ha evidenziato come la tecnologia scelta consenta di stimolare la biomassa autoctona e di promuovere quindi la rimozione biologica degli inquinanti biodegradabili aerobicamente, idrocarburi e BTEX, con rese prossime al 100%.

In base ai risultati positivi ottenuti, a fine 2014 è stato installato e avviato un intervento di messa in

sicurezza operativa del sito in esame, costituito da una doppia barriera ad ossigeno puro costituita da 33 punti di iniezione. Attualmente sono in corso le attività di monitoraggio.

6. RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- Di Nauta S, Bissolotti G, Ferraro P et al. (2011) Bonifica di un acquifero contaminato da idrocarburi mediante micro-diffusione di ossigeno puro. SiCon 2011, 10-12 Febbraio 2011, Brescia
- Peroni M, Pasinetti E, Bissolotti G et al. (2012) Pure oxygen microdiffusion in groundwater: a case history. SIDISA 2012, 26-29/06/12, Milano.
- Donati M, Zanon M, Bissolotti G et al. (2012) Use of tracer gases for identifying the radius of influence of a multiphase extraction system. SIDISA 2012, 26-29/06/12, Milano.
- D'Anna A, Gigliuto A, Bissolotti G et al. (2014) Rimozione della contaminazione da idrocarburi in falda con sistema

di microiniezione di ossigeno puro GROUND BIO₂[®]. SiCon 2014, 6-8 Febbraio 2014, Brescia.

- D'Anna A, Brutti R, Gigliuto A et al. (2014) Micro-bubbles oxygen injection in groundwater contaminated by organic biodegradable compounds and metals. INEF 2014, Agosto 2014 Cambridge UK.

RINGRAZIAMENTI

Si ringrazia la proprietà del sito per la disponibilità alla pubblicazione dei risultati ottenuti ed alla sensibilità e collaborazione dimostrata durante tutta l'attività di campo svolta.

I risultati esposti nell'articolo sono stati inizialmente pubblicati negli atti della conferenza RemTech 2014 svoltasi a Ferrara dal 17 al 19 Settembre 2014. Si ringraziano RemTech e DEA Edizioni per l'autorizzazione. Si veda il sito www.remtechexpo.com.