

A decorative graphic on the left side of the slide, consisting of three horizontal orange bars of varying lengths, with the longest bar at the bottom and the shortest at the top, creating a stepped effect.

Human Health Risk Assessment Considering Biodegradation of Petroleum Hydrocarbon Vapors in Brazil

2024 Battelle Chlorinated Conference

June 4th, 2024

A large, modern cable-stayed bridge with a tall, grey concrete pylon and numerous yellow cables. The bridge spans a river and carries a multi-lane highway with cars. In the background, a city skyline with various high-rise buildings is visible under a clear blue sky.

Agenda

- 1 Motivation**
- 2 Concepts of Biodegradation**
- 3 Methodology – HHRA**
- 4 Results & Conclusions**

Motivation



São Paulo



CETESB – São Paulo Environmental Agency

Regulation DD038/2017: Stablishes that Human Health Risk Assessments (HHRA) must be made considering CETESB HHRA spreadsheets

CETESB HHRA Spreadsheets

- **Excel model spreadsheet**
- **Equations from USEPA - Risk Assessment Guidance for Superfund (RAGS)**

Rural Residents



Urban Residents



Industrial/Commercial Workers



Construction Worker



Data:		Projeto/Identificação da área:					
	MODELO CONCEITUAL DE EXPOSIÇÃO						
	MEIO FÍSICO	VIAS DE INGRESSO			TRABALHADOR COMERCIAL E INDUSTRIAL		
				RECEPTOR NA FONTE	RECEPTOR FORA DA FONTE		
CAMINHOS DE EXPOSIÇÃO	SOLO	SUPERFICIAL	CONTATO DIRETO	INALAÇÃO	VAPORES	☒	NÃO APLICÁVEL
					PARTÍCULAS	☒	
					CONTATO DÉRMICO	☒	
		SUBSUFICIAL		INGESTÃO	☒		
				INGESTÃO DE VEGETAIS	NÃO APLICÁVEL		
				INALAÇÃO	AMBIENTES ABERTOS	☒	
			AMBIENTES FECHADOS	☒			
			INGESTÃO DE ÁGUA SUBTERRÂNEA A PARTIR DA LIXIVIAÇÃO	☒	☒		
	ÁGUA	SUBTERRÂNEA		INALAÇÃO	AMBIENTES ABERTOS	☒	☒
					AMBIENTES FECHADOS	☒	☒
					CONTATO DÉRMICO	☒	☒
		SUPERFICIAL	RECREAÇÃO	INALAÇÃO		NÃO APLICÁVEL	☐
INGESTÃO					☐		
CONTATO DÉRMICO					☐		
AR		INALAÇÃO	☒	NÃO APLICÁVEL			
SEDIMENTO		INGESTÃO		NÃO APLICÁVEL	☐		
		CONTATO DÉRMICO		☐			

CETESB HHRA Spreadsheet

 CETESB		Data:	0			
		CAS N°	PM (g/mol)	CTE ADMENSIONAL DE HENRY	Densidade (g/ml)	Koc (L/kg)
PARÂMETROS						
1	Benzene	71-43-2	78,12	2,27E-01	8,80E-01	1,46E+02
2	Toluene	108-88-3	92,14	2,71E-01	8,60E-01	2,34E+02
3	Ethylbenzene	100-41-4	106,17	3,22E-01	8,60E-01	4,46E+02
4	Xylenes	1330-20-7	106,17	2,71E-01	8,60E-01	3,83E+02
5						
6						
7						
8						
9						
10						
11						
12						
13						
14						

Motivation

CETESB HHRA Spreadsheet



DATA: 0		IDENTIFICAÇÃO DA ÁREA: 0			
 CETESB	CONTAMINANTE	DISTÂNCIA DA FONTE AO PONTO DE EXPOSIÇÃO (centímetros)	CONCENTRAÇÃO M		
			SOLO		ÁGUA SUBTERRÂNEA
			SUPERFICIAL	SUBSUPERFICIAL	
CAS N°			(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/L)
1	71-43-2	Benzene	4.500		
2	108-88-3	Toluene	4.500		
3	100-41-4	Ethylbenzene	4.500		
4	1330-20-7	Xylenes	4.500		
5		-			
6		-			

CETESB HHRA Spreadsheet

 CETESB	IDENTIFICAÇÃO DA ÁREA		DATA:			
	0		0			
	PLANILHA DE ENTRADA DE DADOS					
PARÂMETROS	DESCRIÇÃO	UNIDADE	TRABALHADOR COMERCIAL E INDUSTRIAL			ESPECÍFICO
			REFERÊNCIA CETESB	VALORES ESPECÍFICOS	VALORES DE CÁLCULO	
Cenários Associados a Intrusão de Vapores						
Ab	Área das Fundações	cm²	200.000		200.000	
Lb	Pé Direito	cm	300		300	
Lcrk	Espessura das fundações/paredes de construções	cm	15,00		15,00	
Cenários Associados a Inalação de Vapores a partir do Solo e Água Subterrânea						
Lss	Profundidade da Fonte no Solo Subsuperficial	cm	100		100	
dss	Espessura do Solo Subsuperficial Impactado	cm	345		345	
Wss	Largura do solo subsuperficial impactado	cm	4.500		4.500	
Lgw	Profundidade do Nível d'Água	cm	450		450	
T	Temperatura da Água Subterrânea	K	298		298	
Ww	Largura da área fonte na direção paralela ao fluxo da água subterrânea	cm	1.000		1.000	
δgw	Espessura da pluma dissolvida na água subterrânea	cm	200		200	
θT	Porosidade Total	-	0,460		0,460	
ps	Densidade do Solo	g/cm³	1,300		1,300	
foc	Fração de Carbono Orgânico no Solo	g-C/g-solo	0,003		0,003	
Cenários Associados a Lixiviação do Solo Subsuperficial para Água Subterrânea						
SIR	Taxa de infiltração no Solo	cm/ano	66,10		66,10	
Cenários Associados ao Contato Direto com Solo superficial						
Ls	Espessura do Solo Superficial Impactado	cm	100		100	
A	Área de Emissão de Vapores	cm²	20.250.000		20.250.000	
Ws	Largura do solo superficial impactado	cm	4.500		4.500	
Cenários Associados ao Transporte de Contaminante em Meio Saturado						
Sd	Espessura da Fonte na Água Subterrânea	cm	200		200	
Sw	Largura da Fonte	cm	4.500		4.500	
i	Gradiente Hidráulico	-	0,050		0,050	
K	Condutividade Hidráulica	cm/dia	11,23		11,23	
x	Distância entre a área fonte na água subterrânea e o Ponto de Exposição	cm	4.500		4.500	
θef	Porosidade Efetiva	cm³/cm³	0,120		0,120	

Página 1

Motivation

CETESB HHRA Spreadsheet



DATA: 0			IDENTIFICAÇÃO DA ÁREA: 0																
 CETESB	CONTAMINANTE	EFEITO	CONCENTRAÇÕES MÁXIMAS ACEITÁVEIS PARA ÁGUA SUBTERRÂNEA																
			TRABALHADOR COMERCIAL E INDUSTRIAL																
			NO PONTO DE EXPOSIÇÃO						NA FONTE DE CONTAMINAÇÃO A UMA DISTANCIA DO PONTO DE EXPOSIÇÃO										
			INALAÇÃO		USO IRRESTRITO				INALAÇÃO		USO IRRESTRITO								
					CONTATO DIRETO						CONTATO DIRETO								
CAS Nº			AMBIENTES ABERTOS		AMBIENTES FECHADOS		CONTATO DÉRMICO		INGESTÃO		AMBIENTES ABERTOS		AMBIENTES FECHADOS		CONTATO DÉRMICO		INGESTÃO		
			mg/L		mg/L		mg/L		mg/L		mg/L		mg/L		mg/L		mg/L		
1	71-43-2	Benzene	C	2,79E+02	0	3,36E+00	0	5,47E-01	0	2,30E-02	0	3,99E+04	0	4,80E+02	0	7,80E+01	0	3,28E+00	0
			NC	2,08E+03	0	2,51E+01	0	3,83E+00	0	1,61E-01	0	2,98E+05	0	3,58E+03	0	5,47E+02	0	2,30E+01	0
2	108-88-3	Toluene	C	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0
			NC	3,49E+05	0	4,12E+03	0	3,67E+01	0	3,22E+00	0	4,28E+23	0	5,04E+21	0	4,50E+19	0	3,95E+18	0
3	100-41-4	Ethylbenzene	C	8,70E+02	0	1,01E+01	0	8,26E-01	0	1,15E-01	0	5,64E+10	0	6,53E+08	0	5,35E+07	0	7,44E+06	0
			NC	6,94E+04	0	8,04E+02	0	1,45E+01	0	2,01E+00	0	4,50E+12	0	5,21E+10	0	9,39E+08	0	1,31E+08	0
4	1330-20-7	Xylenes	C	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0
			NC	7,84E+03	0	9,30E+01	0	5,71E+01	0	8,06E+00	0	2,26E+09	0	2,67E+07	0	1,64E+07	0	2,32E+06	0
5			C	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0
			NC	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0
6			C	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0
			NC	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0
7			C	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0
			NC	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0
8			C	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0
			NC	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0
9			C	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0
			NC	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0
10			C	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0
			NC	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0
11			C	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0
			NC	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0
12			C	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0
			NC	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0
13			C	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0
			NC	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0
..			C	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0
			NC	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0

Motivation



Limitation:

Model **does not consider** the occurrence of **biodegradation of petroleum hydrocarbons vapors under aerobic conditions** in soil vadose zone.

Subsurface Soil

SSTL 2017 – Industrial/Commercial Receptors Vapor Inhalation in indoor environments

Parameter	Unit	SSTL	CETESB (2021)	EPA (2023)
Benzene	mg/kg	0.234	0.2	<u>51.0</u>
Ethylbenzene	mg/kg	1.4*	1.4	<u>250.0</u>
Toluene	mg/kg	372.00	80.0	<u>47,000.0</u>
Xylenes	mg/kg	19.0*	19.0	<u>2,500</u>

*CETESB intervention value was adopted since SSTL developed was below the legal limit

USEPA Regional Screening Levels are at least **2 orders of magnitude** higher than **CETESB intervention values for soil**.

Concepts of Biodegradation

Definition: process by which microorganisms break down complex compounds into simpler products (ITRC)



Microorganisms that biodegrade **PHCs** are ubiquitous in most **subsurface soils**



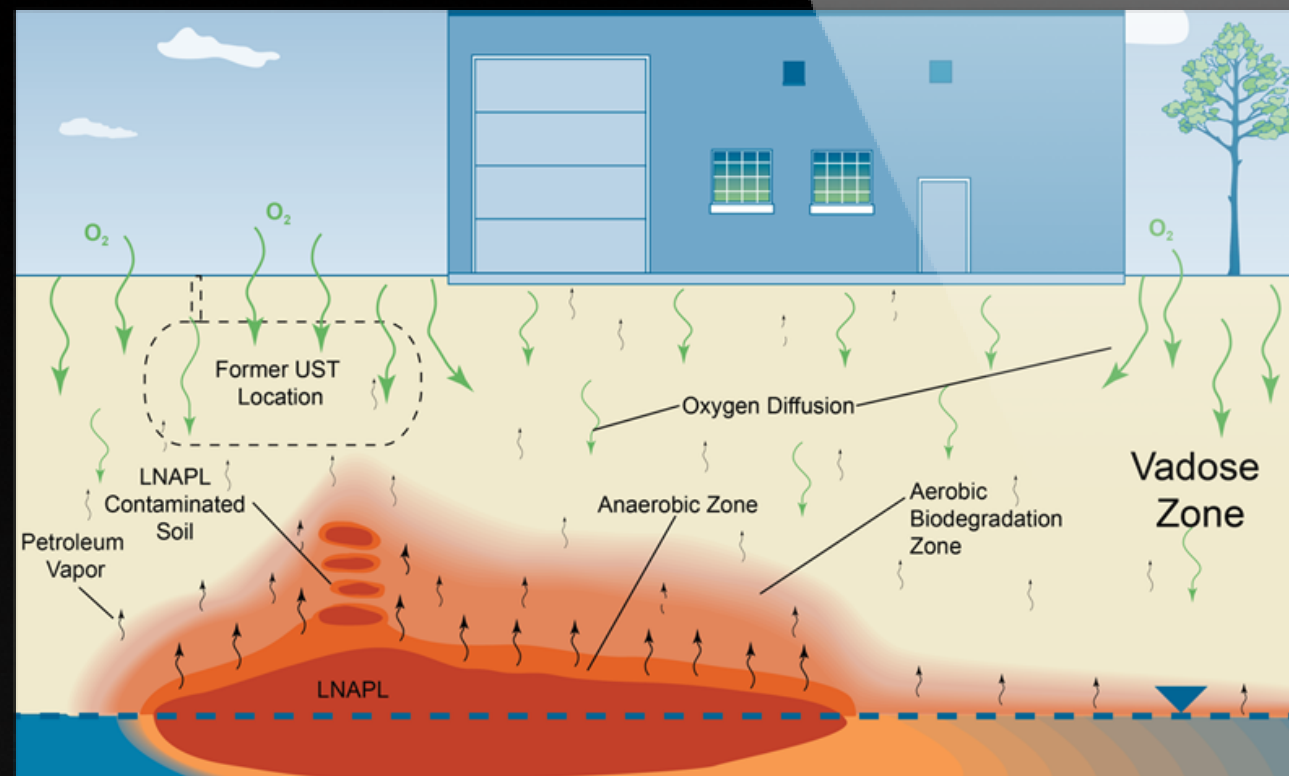
The **most rapid rates of biodegradation** typically occur under **aerobic conditions**



The **vadose zone** above an area contaminated by a petroleum release is normally an aerobic environment in which **O₂ can be readily replenished from the atmosphere**

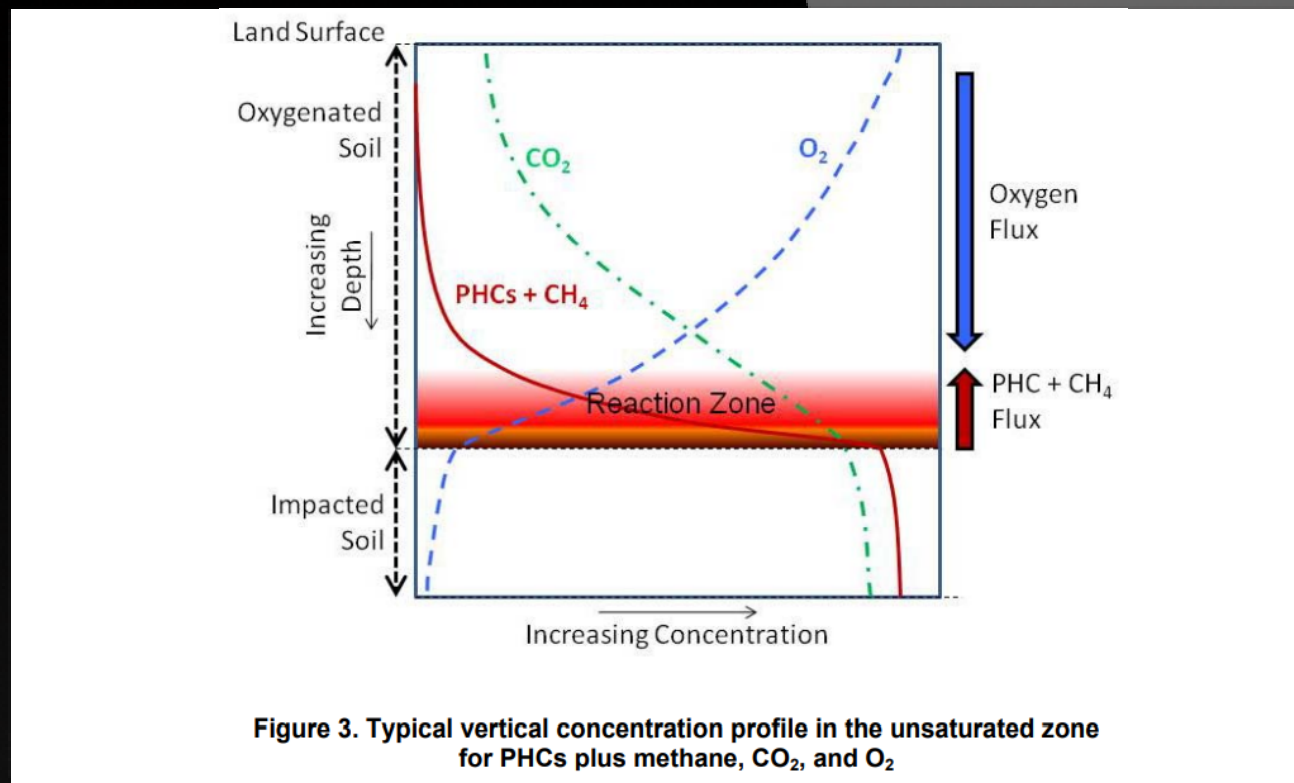


Rates of **petroleum vapor biodegradation** usually exceed the rates of **PHC transport via diffusion**



ITRC (2014): Petroleum Vapor Intrusion: Fundamentals of Screening, Investigation, and Management

Concepts of Biodegradation



USEPA. *Petroleum Hydrocarbons and Chlorinated Solvents Differ in Their Potential for Vapor Intrusion* 2012

Methodology

1

Empirical Data – Soil Vapor

To assess the potential for PHC vapor biodegradation along the vadose zone

2

CETESB HHRA Spreadsheet

Human health risk assessment using CETESB Spreadsheets (do not consider PHC Biodegradation)





CETESB

PLANILHA DE ENTRADA DE DADOS

PARÂMETROS	DESCRIÇÃO	UNIDADE	TRABALHADOR COMERCIAL E INDUSTRIAL		
			Referência CETESB	VALORES ESPECÍFICOS	VALORES DE CÁLCULO
Cenários Associados a Intrusão de Vapores					
Ab	Área das Fundações	cm²	20000,00		20000,00
Lb	Pl Direto	cm	300,00		300,00
Lcrk	Espessura das fundações/paredes de construções	cm	15,00		15,00
Cenários Associados a Inalação de Vapores a partir do Solo e Água Subterrânea					
Lss	Profundidade da Fonte no Solo Subsuperficial	cm	100		100
des	Espessura do Solo Subsuperficial Impactado	cm	345	1045	1045
Was	Largura do solo subsuperficial impactado	cm	4500	2.850	2850
Lgw	Profundidade do Nível d'água	cm	450	150	150,00
T	Temperatura da Água Subterrânea	°C	28		28,00
Ww	Largura da área fonte na direção paralela do nível da água subterrânea	cm	4500		4500
egw	Espessura da pluma dissolvida na água subterrânea	cm	200		200
eT	Porosidade Total	-	0,450	0,51	0,513
es	Densidade do Solo	g/cm³	1,300	2,81	2,810
foe	Fração de Carbono Orgânico no Solo	g-Org- solo	0,0033	0,0059	0,0059
Cenários Associados a Lixiviação do Solo Subsuperficial para Água Subterrânea					
SIR	Taxa de infiltração no Solo	cm/ano	66,10		66,10
Cenários Associados ao Contato Direto com Solo superficial					
Ls	Espessura do Solo Superficial Impactado	cm	100		100
A	Área de Emissão de Vapores	cm²	20250000	250000,000	250000
Ws	Largura do solo superficial impactado	cm	4500	500,000	500
Cenários Associados ao Transporte de Contaminante em Meio Saturado					
Sd	Espessura da Fonte na Água Subterrânea	cm	200		200
Sw	Largura da Fonte	cm	1000		1000
/	Gradiente Hidráulico	-	0,050	0,088	0,0880
K	Condutividade Hidráulica	cm/s	1,23	4,450	4,45
x	Distância entre a área fonte na água subterrânea e o Ponto de Exposição	cm	4500		4500
edf	Porosidade Efetiva	cm³/cm³	0,120	0,320	0,3200

Página 1

Methodology

1

Empirical Data – Soil Vapor

To assess the potential for PHC vapor biodegradation along the vadose zone



2

CETESB HHRA Spreadsheet

Human health risk assessment using CETESB Spreadsheets (do not consider PHC Biodegradation)



CETESB

PLANILHA DE ENTRADA DE DADOS

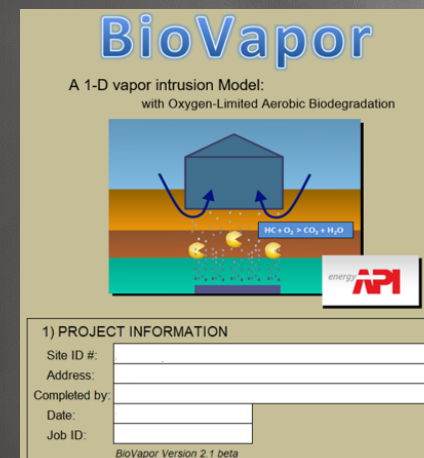
PARÂMETROS	DESCRIÇÃO	UNIDADE	TRABALHADOR COMERCIAL E INDUSTRIAL		
			Referência CETESB	VALORES ESPECÍFICOS	VALORES DE CÁLCULO
Cenários Associados a Intrusão de Vapores					
Ab	Área das Fundações	cm²	20000,00		20000,00
Ld	PI Direto	cm	300,00		300,00
Lcrk	Espessura das fundações/paredes de construções	cm	15,00		15,00
Cenários Associados a Inalação de Vapores a partir do Solo e Água Subterrânea					
Lss	Profundidade da Fonte no Solo Subsuperficial	cm			100
des	Espessura do Solo Subsuperficial Impactado	cm	345	1045	1045
Wss	Largura do solo subsuperficial impactado	cm	4500	2.850	2.850
Lgw	Profundidade do Nível d'água	cm	450	150	150,00
T	Temperatura da Água Subterrânea	°C	28		28,00
Ww	Largura da área fonte na direção paralela do nível da água subterrânea	cm	4500		4500
egw	Espessura da pluma dissolvida na água subterrânea	cm	200		200
eT	Porosidade Total	-	0,450	0,51	0,51
es	Densidade do Solo	g/cm³	1,300	2,81	2,81
foe	Fração de Carbono Orgânico no Solo	g-Organico	0,003	0,0059	0,0059
Cenários Associados a Lixiviação do Solo Subsuperficial para Água Subterrânea					
SIR	Taxa de infiltração no Solo	cm/dia	66,10		66,10
Cenários Associados ao Contato Direto com Solo superficial					
Ls	Espessura do Solo Superficial Impactado	cm	100		100
A	Área de Emissão de Vapores	cm²	20250000	250000,000	250000
	Largura do solo superficial impactado	cm	4500	500,000	500
Cenários Associados ao Transporte de Contaminante em Meio Saturado					
	Espessura da Fonte na Água Subterrânea	cm	200		200
	Largura da Fonte	cm	1000		1000
	Gradiente Hidráulico	-	0,050	0,088	0,0880
	Condutividade Hidráulica	cm/dia	11,23	4,450	4,45
	Distância entre a área fonte na água subterrânea e o Ponto de Exposição	cm	4500		4500
	Porosidade Efetiva	cm³/cm³	0,120	0,320	0,3200

3

BioVapor Model (API, 2012 *Public domain software)

Bioattenuation factor

Actual Site PHC vapor concentrations and oxygen measurements were set up on BioVapor to obtain bioattenuation factors

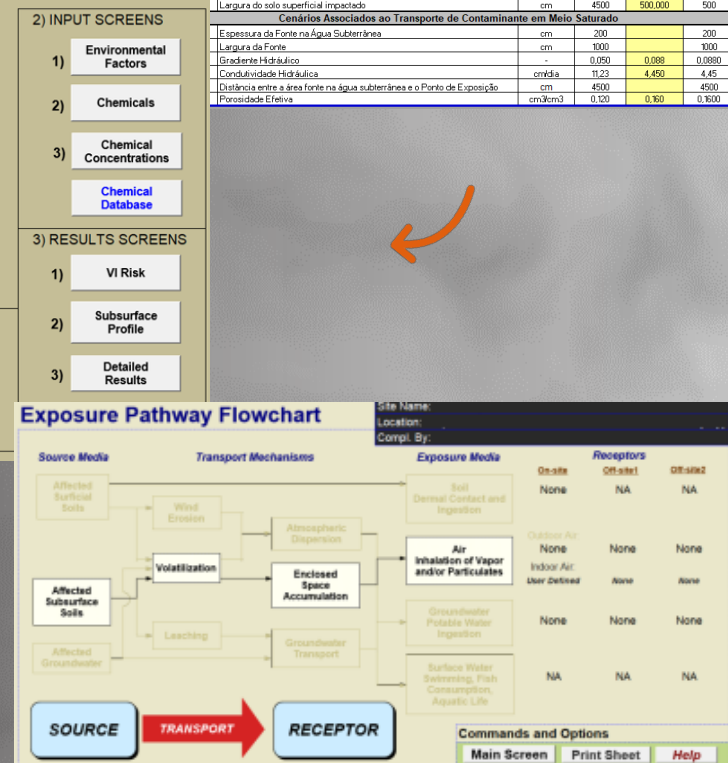


4

Software RBCA

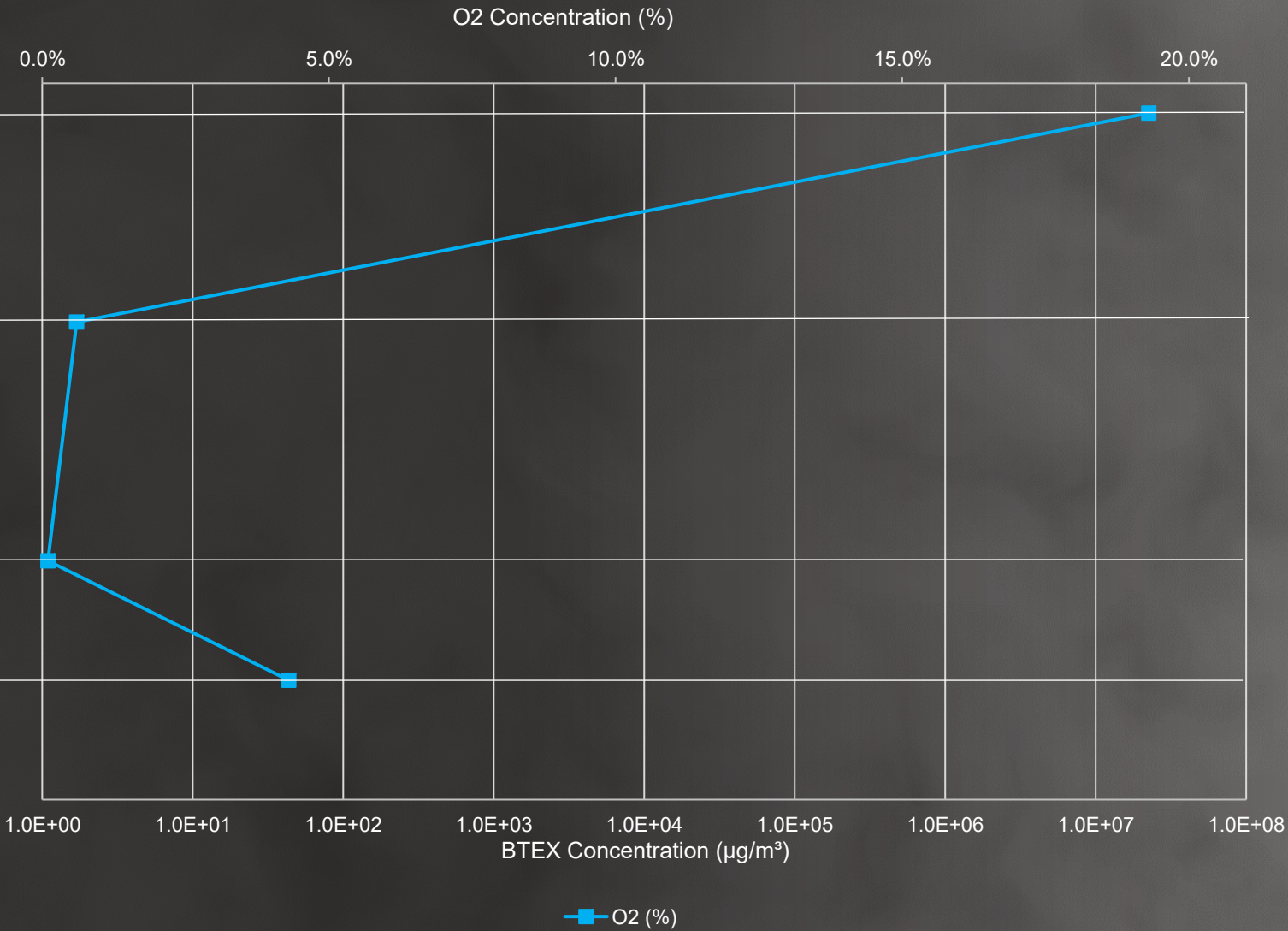
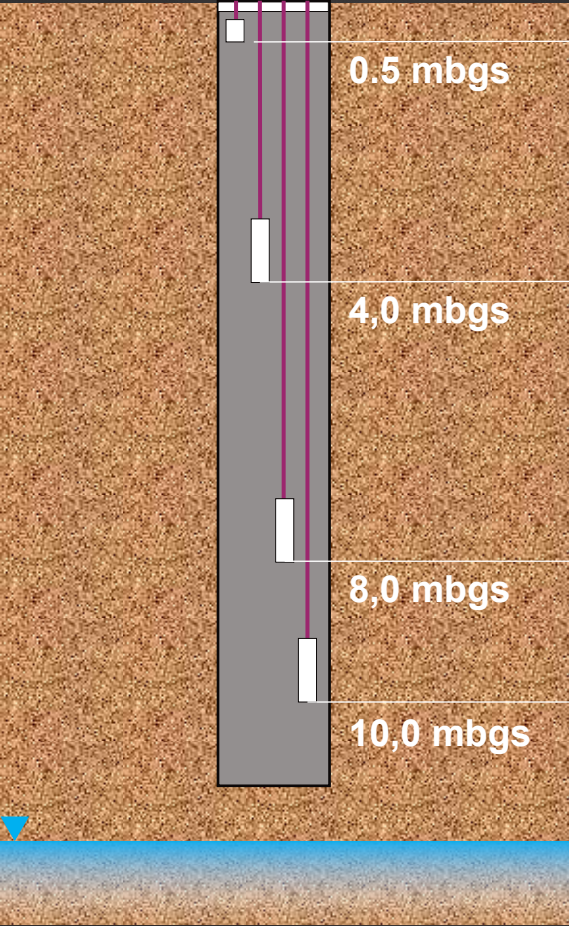
SSTL & Risk Calculation:

Bioattenuation factors were set up on RBCA to calculate SSTL and Risk



Results

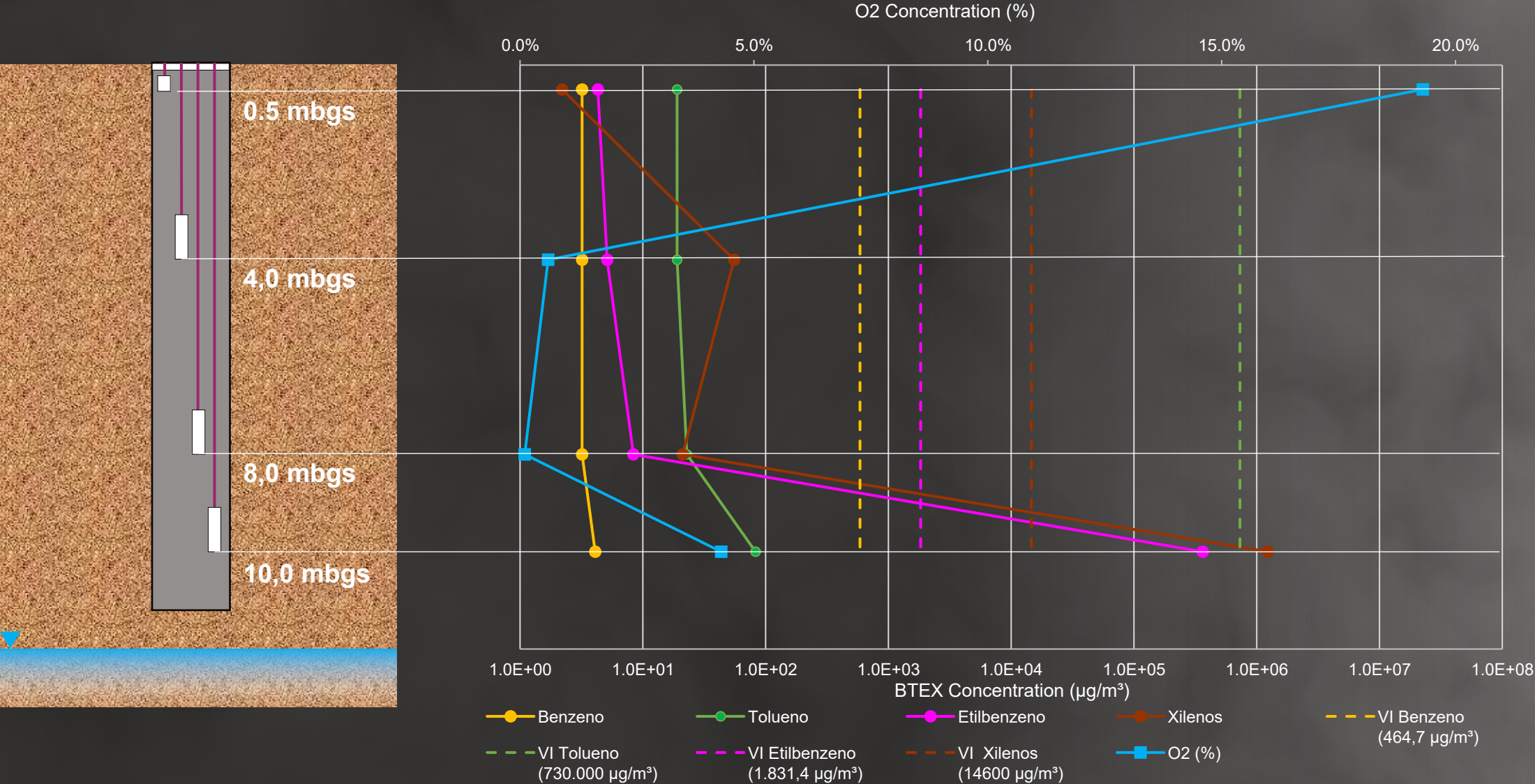
Step 01 – Empirical Data – Soil Vapor



Results

Step 01 – Empirical Data – Soil Vapor

BTEX vapor concentrations – Bioattenuation of up to 07 ordens of magnitude along the soil profile



Results

BioVapor – Bioattenuation Factor

BioVapor: developed by American Petroleum Instituto (API, 2012)

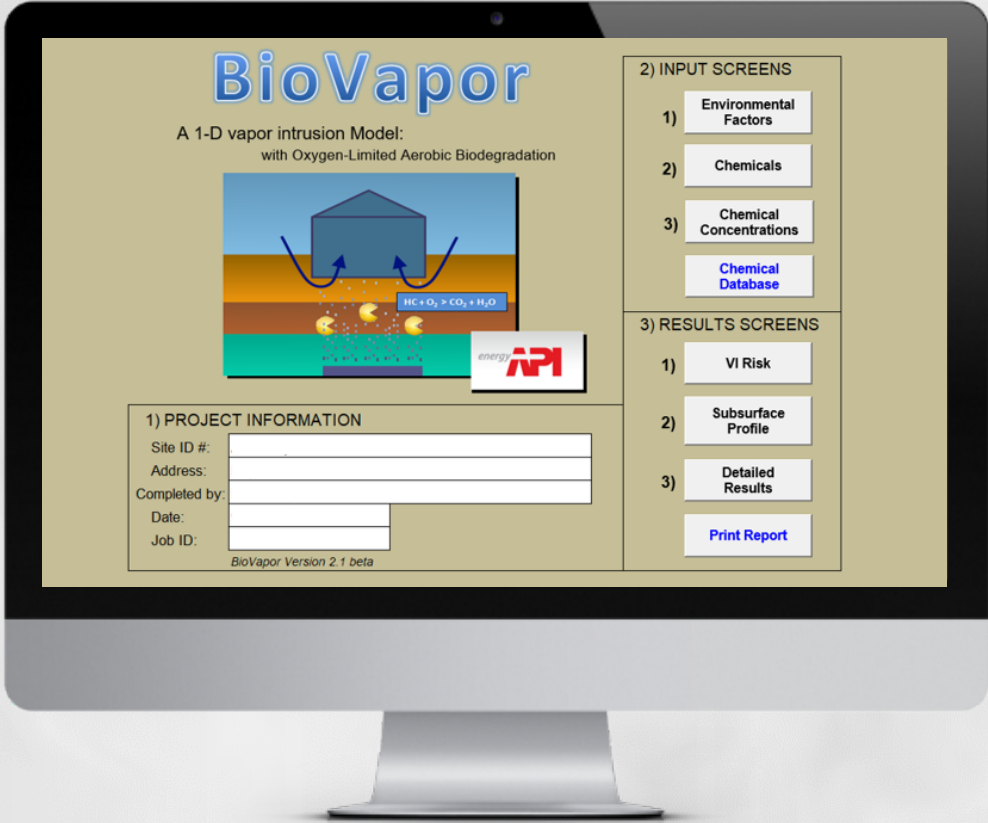
Input data:

 **Construction parameters:** default data from CETESB (2021) for commercial buildings.

 **Vadose zone:** site specific or default data from CETESB (2021).

 **Concentrations:** soil vapor data from each monitoring well and at each sampling depth.

Bioattenuation Factor – Indoor Environments	
1,2,4-Trimethylbenzene	2.17E-07
1,3,5-Trimethylbenzene	2.02E-07
Benzene	2.26E-07
Ethylbenzene	9.47E-08
Toluene	1.73E-07
p-Xylene	1.60E-07
m-Xylene	1.72E-07
o-Xylene	9.75E-08



Results:
**Risks identified with CETESB
spreadsheets were not confirmed**

Results

Software RBCA – Site Specific Target Levels (SSTL)

SSTL developed by RBCA were restricted to the **saturation limits in soil** or **solubility limit in groundwater**.

Project team decided to set the SSTL as 50% of the saturation/solubility limits to prevent the occurrence of LNAPL

Results

Software RBCA – Site Specific Target Levels (SSTL)

SSTL developed by RBCA were restricted to the **saturation limits in soil** or **solubility limit in groundwater**.

Project team decided to set the SSTL as 50% of the saturation/solubility limits to prevent the occurrence of LNAPL

Groundwater

Parameter	Unit	SSTL		Intervention Values	
		CETESB Spreadsheet	BioVapor + RBCA (Bioattenuation)	CETESB Tap Water (2021)	USEPA Tap Water (2023)
1,2,4-Trimethylbenzene	µg/l	2,900	28,500	-	<u>56</u>
1,3,5-Trimethylbenzene	µg/l	2,900	24,000	-	<u>60</u>
Benzene	µg/l	1,150	1,790	5	<u>4.6</u>
Ethylbenzene	µg/l	3,420	84,500	300	<u>15</u>
Toluene	µg/l	1,530,000	263,000	30	<u>1000</u>
Xylenes	µg/l	2,900	28,500	-	<u>56</u>



Results

Software RBCA – Site Specific Target Levels (SSTL)

SSTL developed by RBCA were restricted to the **saturation limits in soil** or **solubility limit in groundwater**.

Project team decided to set the SSTL as 50% of the saturation/solubility limits to prevent the occurrence of LNAPL

Subsurface Soil

Parameter	Unit	SSTL		Intervention Values	
		CETESB Spreadsheet	BioVapor + RBCA (Bioattenuation)	CETESB Industrial Soil (2021)	USEPA Industrial Soil (2023)
1,2,4-Trimethylbenzene	mg/kg	1,800*	1,800.0*	-	<u>1,800.0</u>
1,3,5-Trimethylbenzene	mg/kg	1,500*	1,500.0*	-	<u>1,500.0</u>
Benzene	mg/kg	0.230	407.0	0.2	<u>51.0</u>
Ethylbenzene	mg/kg	1.4*	111.0	1.4	<u>250.0</u>
Toluene	mg/kg	372	243.0	80.0	<u>47,000.0</u>
Xylenes	mg/kg	19.0	125.0	19.0	<u>2,500</u>

*Intervention value was adopted since SSTL developed was bellow the legal limit



Results



The risk assessment approach and new SSTLs were **accepted by CETESB**.

Additional water and soil vapor sampling **campaigns were performed in 2022/2023 and confirmed the results**
(Total of 5 sampling campaigns).

The case is in process of being closed.

Institutional control: restriction of groundwater consumption



Conclusions

01 **Biodegradation:** Petroleum hydrocarbon vapors biodegrade rapidly under aerobic conditions along soil vadose zone.

02 **Conceptual Site Model:** areas contaminated with petroleum hydrocarbons should include oxygen, carbon dioxide, and methane monitoring to assess the biodegradation potential in the vadose zone.

Conclusions

01 Biodegradation: Petroleum hydrocarbon vapors biodegrade rapidly under aerobic conditions along soil vadose zone.

02 Conceptual Site Model: areas contaminated with petroleum hydrocarbons should include oxygen, carbon dioxide, and methane monitoring to assess the biodegradation potential in the vadose zone.

03 CETESB Spreadsheets: vapor inhalation risks in indoor environments are generally conservative for petroleum hydrocarbons because they do not consider biodegradation.

04 Remediation: SSTL can be overly conservative and demand significant financial and environmental resources to restore the area based on vapor inhalation risk.

Contact Us



GUSTAVO SILVA

Technical Lead – Vapor Intrusion

gustavo.silva@arcadis.com



KARIN GUIGUER, Ph.D

Project Manager - TKI

karin.guiguer@arcadis.com



AMANDA BUSTAMANTE

Project Manager

amanda.bustamante@arcadis.com



RAFAELA SANTOS

Operational Lead – Vapor Intrusion

rafaela.santos@arcadis.com



ERICA CASTRO

Project Coordinator

erica.castro@arcadis.com



FERNANDA CAVALLARI

Project Coordinator

fernanda.cavallari@arcadis.com