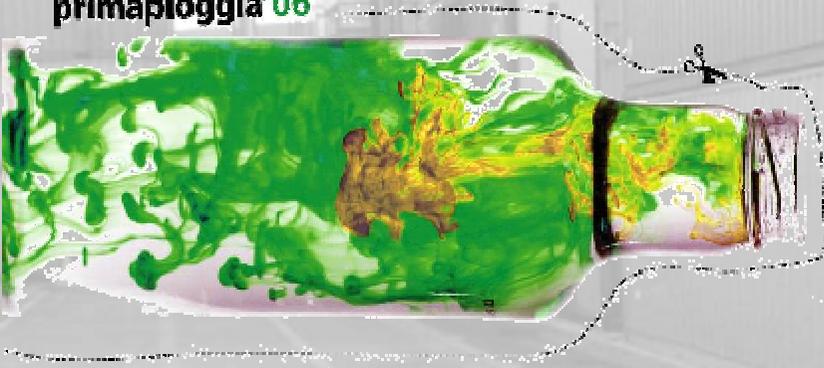


Sostenibilità ambientale delle strutture portuali: gli scarichi di origine meteorica

Ilaria Gnecco, Christian Berretta

primapioggia'06



IV Giornata di Studio

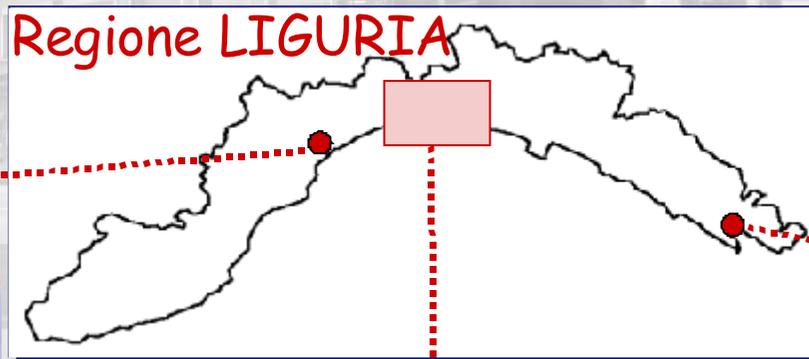
Acque di Prima Pioggia:

Gestione delle Acque e Ambiente
Urbano Sostenibile

Il programma di monitoraggio sul territorio ...

2005

Regione LIGURIA



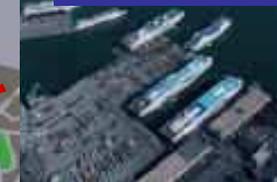
Contenitori

2005/06

Rinfuse



Traghetti



Aeroporto 1



Aeroporto 2



2006/07

Traghetti



Contenitori



I Siti Sperimentali (I): Terminali PORTUALI



Terminale CONTENITORI

SITO: Terminale Ravano, Porto della Spezia

ATTIVITÀ: movimentazione contenitori

ESTENSIONE: area monitorata 1 ha (100% imp)

SISTEMA DI MONITORAGGIO: sensore area-velocity collegato ad autocampionatore



Terminale RINFUSE

SITO: Ponte Ruffino, Porto di Genova

ATTIVITÀ: ripresa e ricarica di rinfuse solide

ESTENSIONE: 0.5 ha (100% sup. impermeabile)

SISTEMA DI MONITORAGGIO: sensore di livello piezoresistivo collegato ad autocampionatore



Terminale TRAGHETTI

SITO: Ponte Rubattino, Porto di Genova

ESTENSIONE: 5 ha (100% impermeabile)

ATTIVITÀ: traffico passeggeri, transito/sosta veicoli

SISTEMA DI MONITORAGGIO: sensore area-velocity e pluviometro collegato a autocampionatore



I Siti Sperimentali (II): AEROPORTO

Aeroporto C. COLOMBO



STAZIONE C01

SITO: area di sosta dei velivoli - area IMBARCO

ATTIVITÀ: sosta e rifornimento dei velivoli, carico e scarico

ESTENSIONE: area monitorata 1 ha (100% imp.)

SISTEMA DI MONITORAGGIO: stramazzo triangolare ($\alpha=90^\circ$)
in corrispondenza della sezione terminale della condotta con
sensore di livello piezoresistivo collegato ad autocampionatore



STAZIONE C02



SITO: parcheggio autoveicoli

ATTIVITÀ: transito e sosta autoveicoli

ESTENSIONE: area monitorata 1.4 ha

SISTEMA DI MONITORAGGIO: canale a
sezione rettangolare dotato di stramazzo
triangolare con sensore di livello piezoresistivo
collegato ad autocampionatore

La CARATTERIZZAZIONE dei METALLI

METALLI PESANTI

- ✓ Inquinanti caratteristici delle acque meteoriche di dilavamento: 10 a 100 volte superiori rispetto ai reflui di origine civile (Cordey, 1977; Wanielista et al., 1977)
- ✓ Sono presenti sia come frazione disciolta che adsorbiti sulla superficie delle particelle solide

"PARTIZIONE"

Determinazione della FASE dei METALLI

✓ I Metalli AGGREGATI costituiscono una potenziale fonte di TOSSICITÀ CRONICA possono essere trasportati negli ecosistemi acquatici e passare nuovamente in fase disciolta

"SPECIAZIONE"

Determinazione delle SPECIE dominanti dei METALLI

✓ La TOSSICITÀ dei metalli dipende sia dalle caratteristiche del corpo idrico che dalla speciazione degli elementi metallici

forniscono informazioni sui processi **BIOLOGICI** e **GEOCHIMICI** :

- ✓ BIOACCUMULO
- ✓ BIODISPONIBILITÀ
- ✓ TOSSICITÀ

- ✓ TRASPORTO
- ✓ ADSORBIMENTO
- ✓ PRECIPITAZIONE

Terminale PORTUALI (I): La SPEZIA

Parametro	Terminale CONTENITORI D.Lgs. 152/06	
	EMC_{medio} (max-min)	C_{lim}
TSS (mg/l)	153 (542-54)	80
COD (mg/l)	248 (485-71)	160
pH (-)	6.0 (6.3-5.9)	5.5-9.5
HC (mg/l)	3.0 (8.5-0.4)	5
Zn _d (µg/l)	393.4 (1208.7-103.6)	500
Zn _p (µg/l)	3824.5 (16372.5 -81.9)	*
Pb _d (µg/l)	26.4 (32.1-22.2)	200
Pb _p (µg/l)	528.1 (1461.6-42.4)	*
Cu _d (µg/l)	25.6 (52.6-8.4)	100
Cu _p (µg/l)	972.3 (5533.0-11.7)	*
Hg _d (µg/l)	1.2 (2.0-0.4)	5
Hg _p (µg/l)	1.9 (6.4-0.3)	*

*Limiti di emissione riferiti esclusivamente alla frazione disciolta

Terminale PORTUALI (II): La SPEZIA

Limiti di emissione per i metalli pesanti
(EPA Registro Federale California, 2000)

Parametro	Terminale <i>CONTENITORI</i> <i>EMC_{medio} (max-min)</i>	<i>Acqua Dolce¹</i>		<i>Marino¹</i>	
		<i>Acuto</i>	<i>Cronico</i>	<i>Acuto</i>	<i>Cronico</i>
Zn _{tot} (µg/l)	3658 (13813-295)	120	120	90	81
Pb _{tot} (µg/l)	539 (1468-74)	65	2.5	210	8.1
Cu _{tot} (µg/l)	846 (4674 -31)	13	9	4.8	3.1
Hg _{tot} (µg/l)	3.2 (7.5-1.2)	-	-	-	-

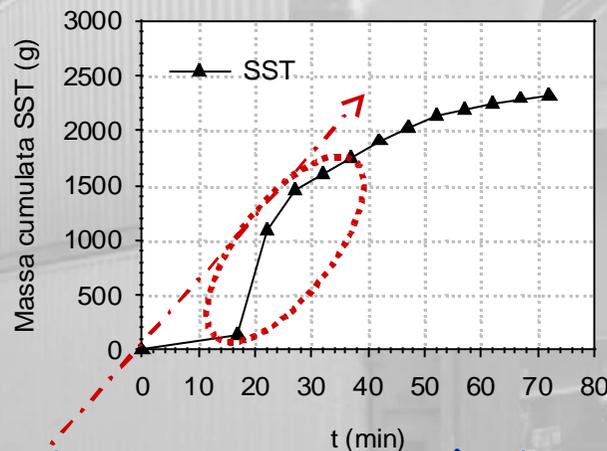
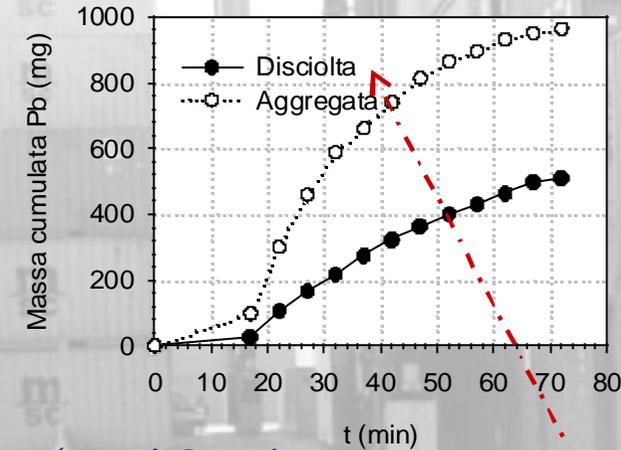
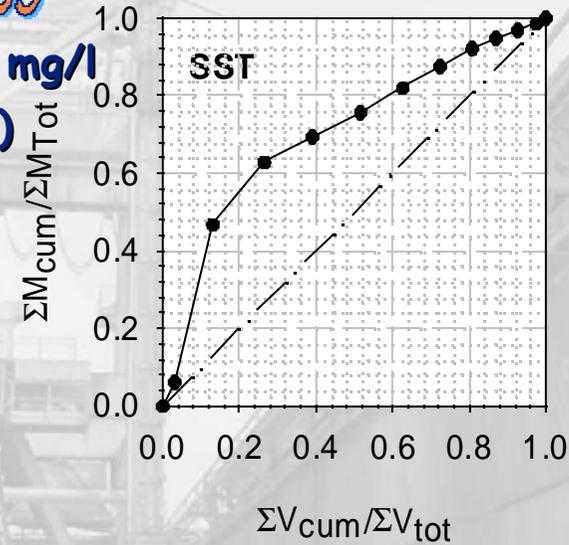
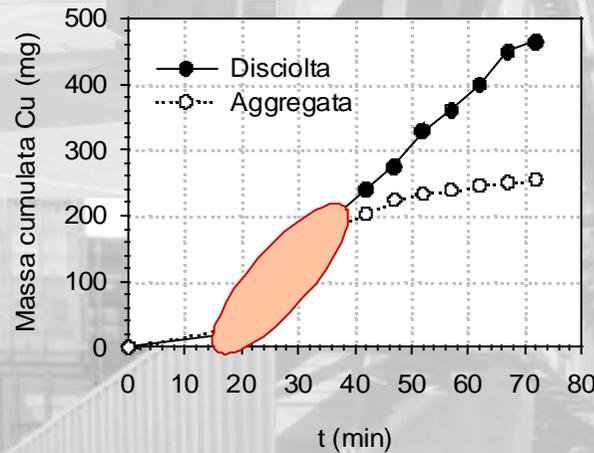
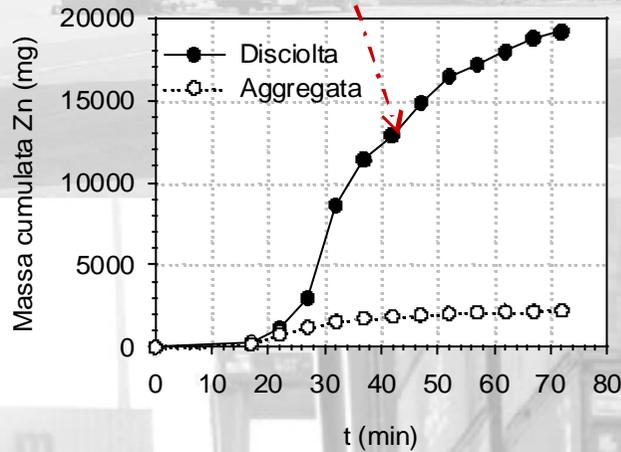
¹ valore corrispondente ad una durezza dell'acqua di 100 mg/L CaCO₃

La DISTRIBUZIONE dei METALLI (I)

04 Sett. 05

$EMC_{SST} = 145 \text{ mg/l}$
(54÷600)

✓ Lo Zinco manifesta una significativa predominanza della frazione disciolta nel corso dell'evento (M_{Zn} è un ordine di grandezza superiore a Cu e Pb)



✓ Inizialmente (first flush della frazione solida) il Rame si distribuisce tra frazione aggregata e disciolta

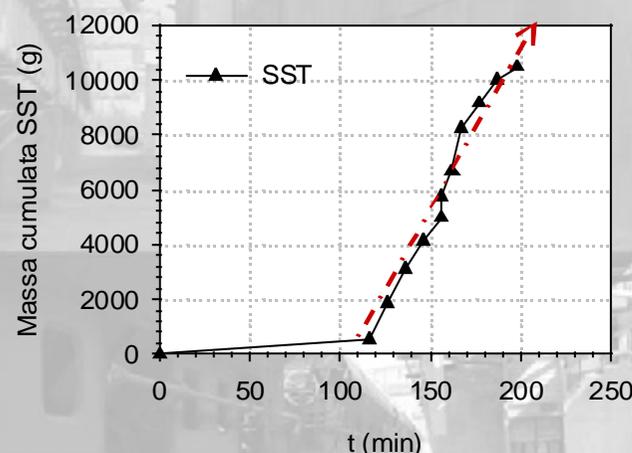
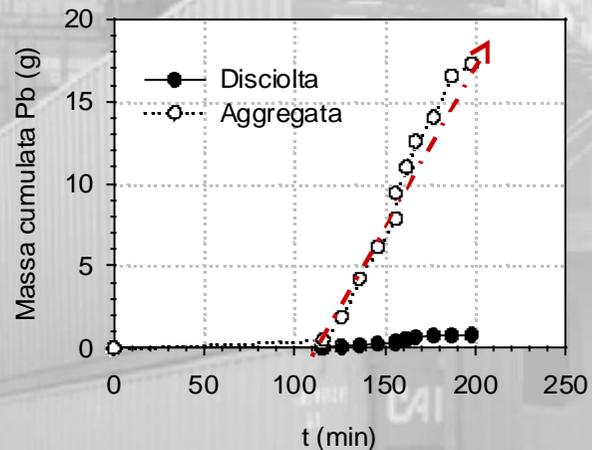
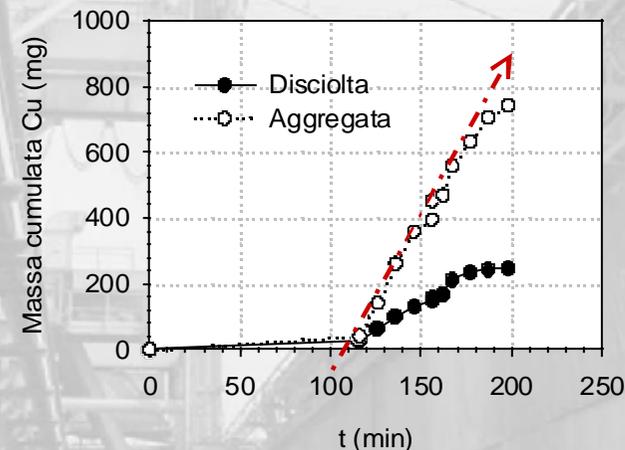
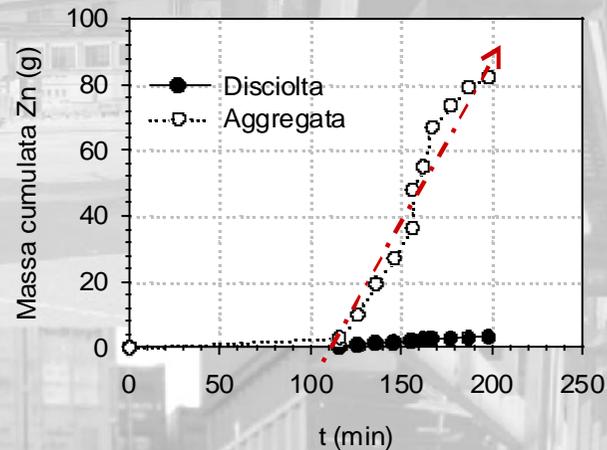
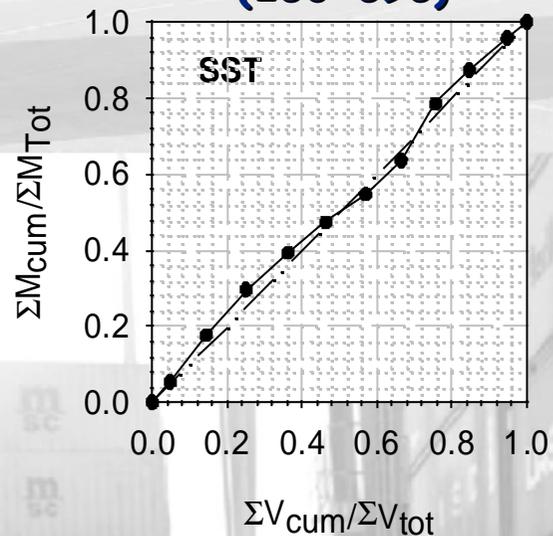
✓ A causa del successivo esaurimento del fenomeno di dilavamento dei solidi sospesi predominanza della fase disciolta

✓ Il Piombo presenta una frazione aggregata predominante e il dilavamento della massa del Pb ha lo stesso andamento rispetto alla massa dei solidi sospesi

La DISTRIBUZIONE dei METALLI (II)

17 Gen. 06

$EMC_{SST} = 364 \text{ mg/l}$
(253 ÷ 595)



- ✓ Il dilavamento della massa dei metalli mostra lo stesso andamento osservato per i solidi sospesi la cui crescita è lineare nel corso dell'evento ($M_{(Zn)} > M_{(Pb)} > M_{(Cu)}$)
- ✓ Il rame tende a evidenziare una ripartizione più equilibrata tra frazione disciolta e frazione aggregata

INDICI di "PARTIZIONE" (I)

Frazione DISCIOLTA

$$f_d = \frac{M_d}{(M_d + M_p)}$$

Indice di MASSA

M_d : Massa di metallo disciolto (mg)

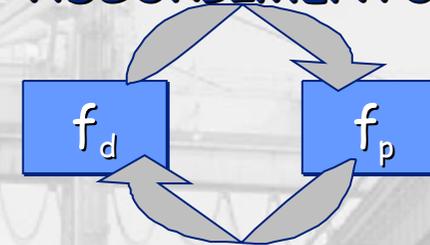
M_p : Massa di metallo aggregata ai SST (mg)

Frazione AGGREGATA

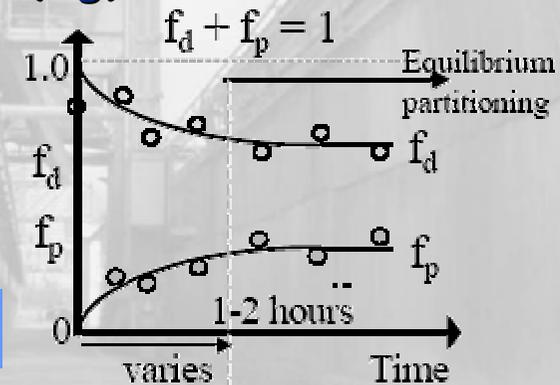
$$f_p = \frac{M_p}{(M_d + M_p)}$$

$f_d > 0.5$ Frazione DISCIOLTA prevalente

ADSORBIMENTO



DISSOLUZIONE



Coefficiente di PARTIZIONE all'equilibrio

$$K_d = \frac{C_s}{C_d} \left[\frac{L}{kg} \right]$$

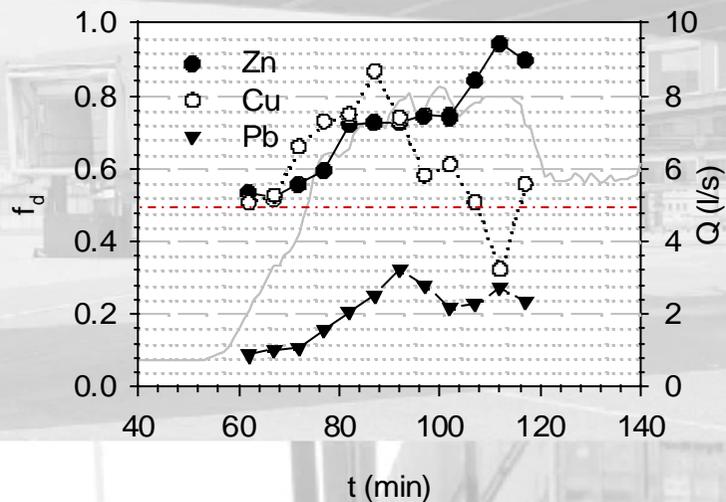
C_s = Massa di metallo/Massa SST (mg/kg)

C_d = Conc. frazione disciolta (mg/L)

C_{TSS} = Conc. Solidi Sospesi Totali (kg/L)

$$f_d = \frac{1}{1 + K_d C_{TSS}}$$

INDICI di "PARTIZIONE" (II)

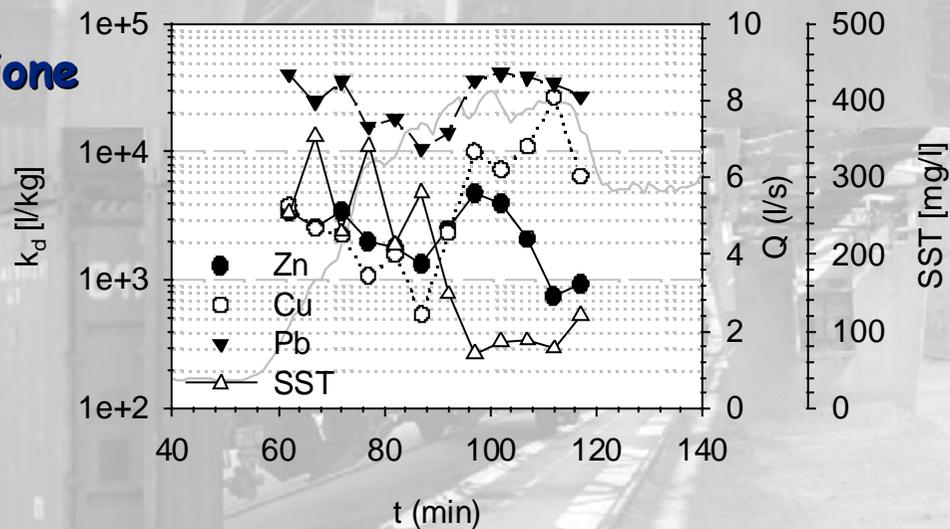


✓ Il Pb presenta una frazione aggregata dominante, mentre Zn e Cu risentono maggiormente delle variazioni delle concentrazione di SST

✓ Il coeff. di partizione all'equilibrio varia di diversi ordini di grandezza nel corso dell'evento tendendo ad un valore costante solo nella fase finale del processo di dilavamento

✓ L'andamento del coefficiente di partizione all'equilibrio si dimostra speculare al pollutogramma dei solidi sospesi

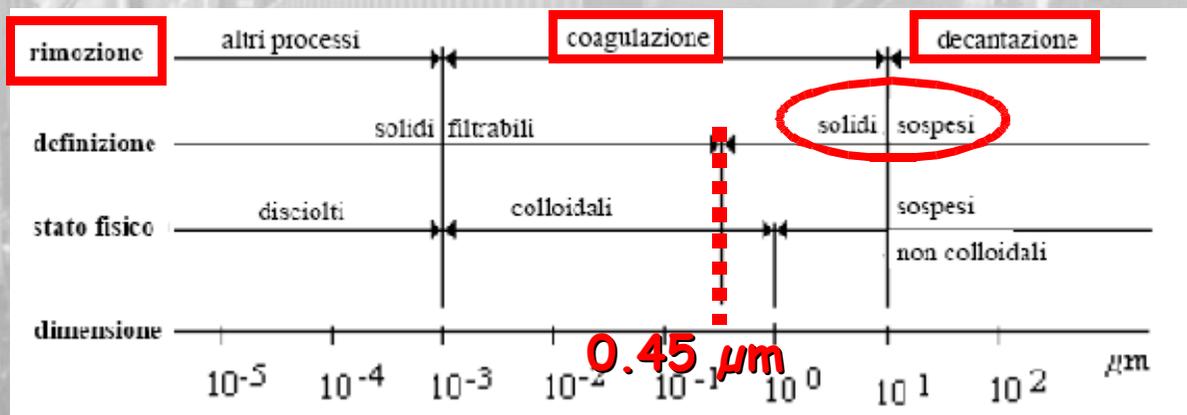
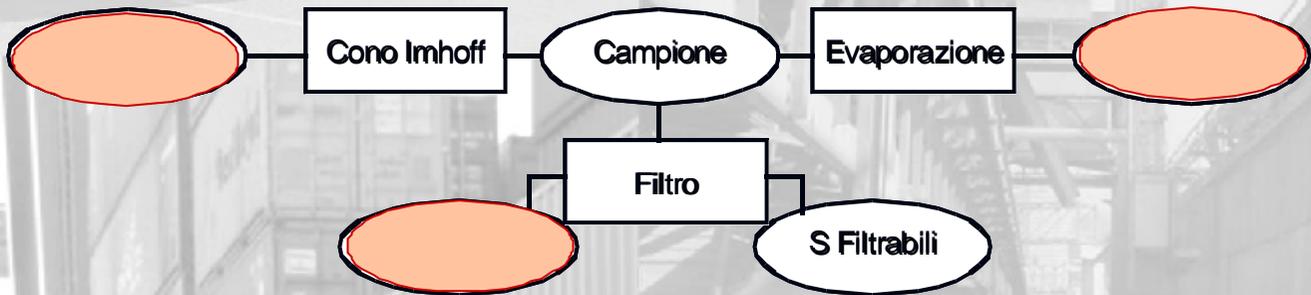
✓ Il coeff. di partizione all'equilibrio k_d rivela, in termini di ordine di grandezza, la stessa sequenza che indica la tendenza degli ioni metallici bivalenti a idrolizzarsi: $Pb > Cu > Zn$.



Il materiale SOLIDO (I)

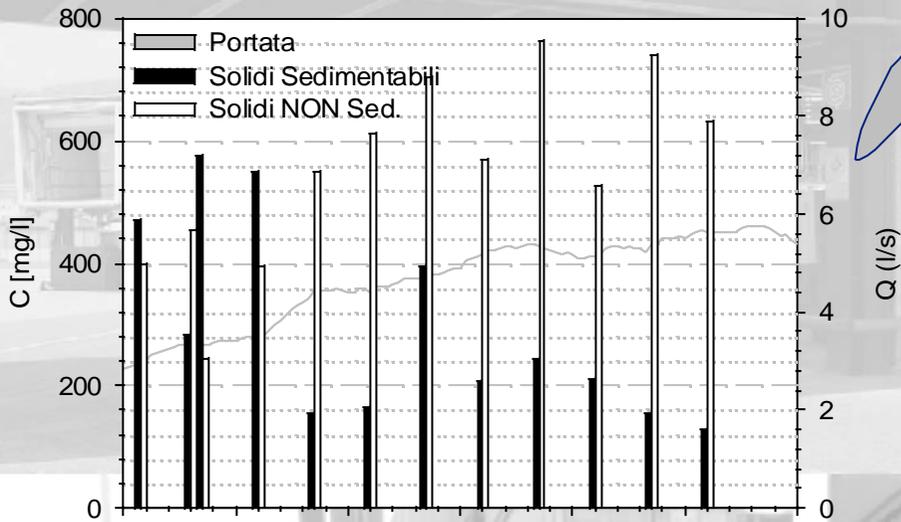
✓ Ai fini della determinazione delle tipologie di trattamento è stata effettuata la classificazione del materiale solido:

- Solidi Totali (ST),
- Solidi Sedimentabili (SS)
- Solidi Sospesi Totali (SST)



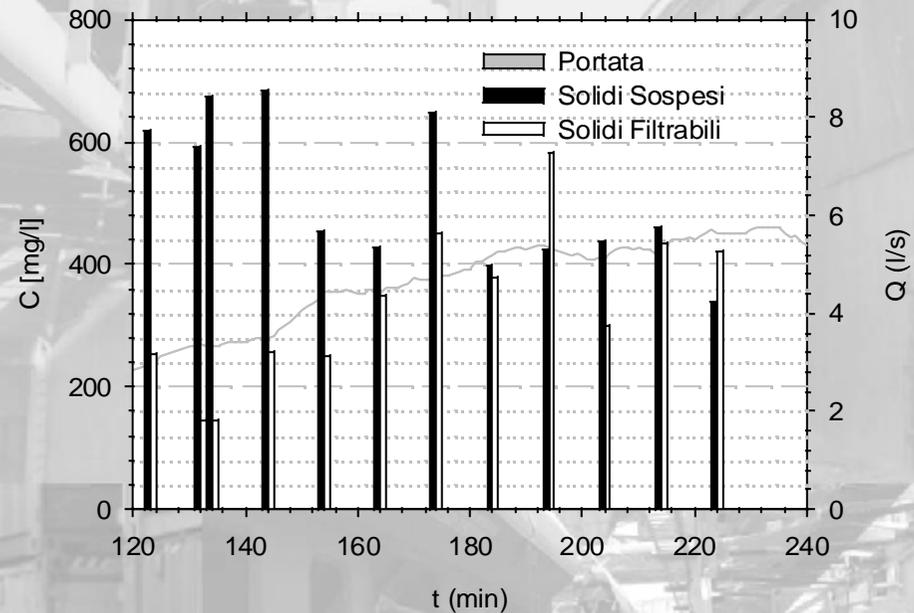
Il materiale SOLIDO (II)

...26 gennaio 06



Mediamente 30% dei solidi totali (ST) è sedimentabile

Mediamente 60% dei solidi totali sono sospesi



Ai fini di un efficace abbattimento del carico inquinante si rende necessario un processo di trattamento **FILTRAZIONE**

Terminali PORTUALI & AEROPORTUALI (I)

18 Feb. 06

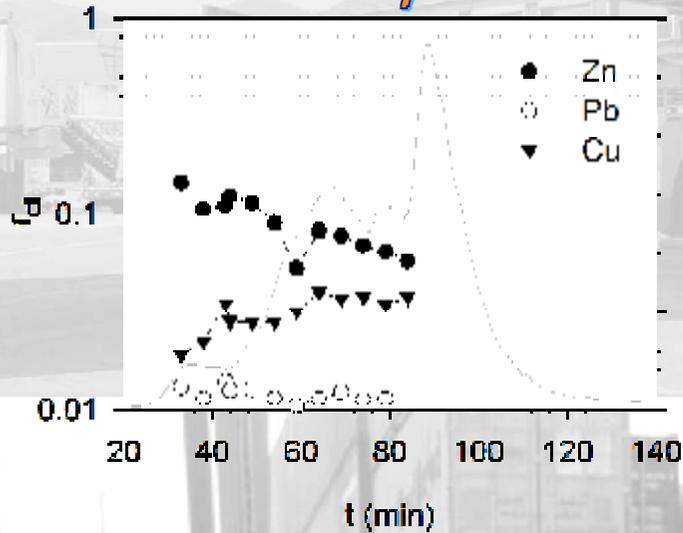
EMC ($C_{min} - C_{max}$)

	Aeroporto C01	Aeroporto C02	Terminale Traghetti	Terminale Rinfuse
pH (-)	7.2 (7.0-7.5)	7.4 (7.3-7.5)	7.6 (7.5-7.8)	8.2 (7.4-8.7)
EC (μ S/cm)	163.5 (137.0-332.0)	225.7 (195.0-350.0)	629.3 (335.0-4330.0)	78.8 10^3 (59.3 10^3 -185 10^3)
SST (mg/l)	36.1 (26.5-57.0)	64.7 (56.5-77.5)	323.2 (143.7-2034.8)	1352.8 (920.8-2263.5)
TOC (mg/l)	1.64 (n.d. -10.9)	6.38 (4.3-11.2)	20.7 (16.4-40.8)	54.8 (20.1-358.6)
Zn _{Tot} (μ g/l)	2080.3 (1632.7-3443.1)	2191.3 (1627.4-3086.8)	2014.4 (1670.4-2910.8)	203.0* (121.6- 288.6)
Cu _{Tot} (μ g/l)	358.3 (316.8 -404.3)	443.9 (169.8-634.9)	397.2 (359.6-594.3)	1.3* (n.d.-8.2)
Pb _{Tot} (μ g/l)	1021.5 (973.8 -1131.6)	1148.6 (1041.7-1382.1)	965.3 (865.8-1041.5)	19.5* (15.1-28.0)

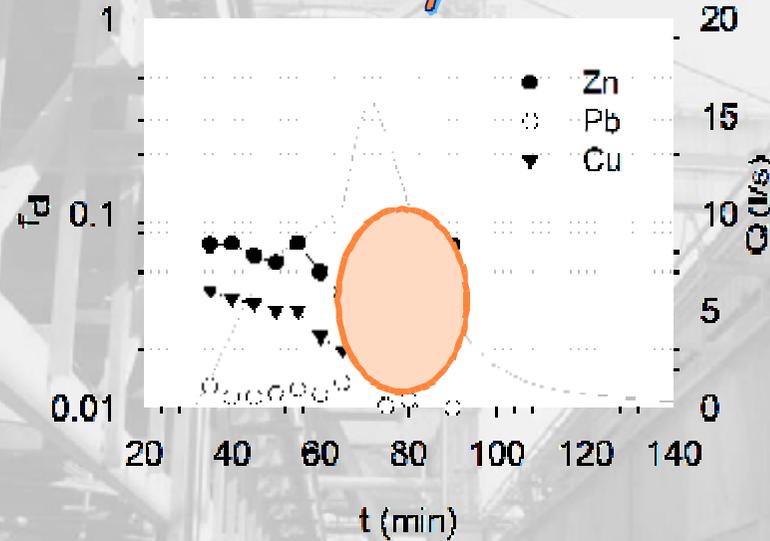
*Le concentrazioni si riferiscono esclusivamente alla frazione DISCIOLTA

Terminali PORTUALI & AEROPORTUALI (I)

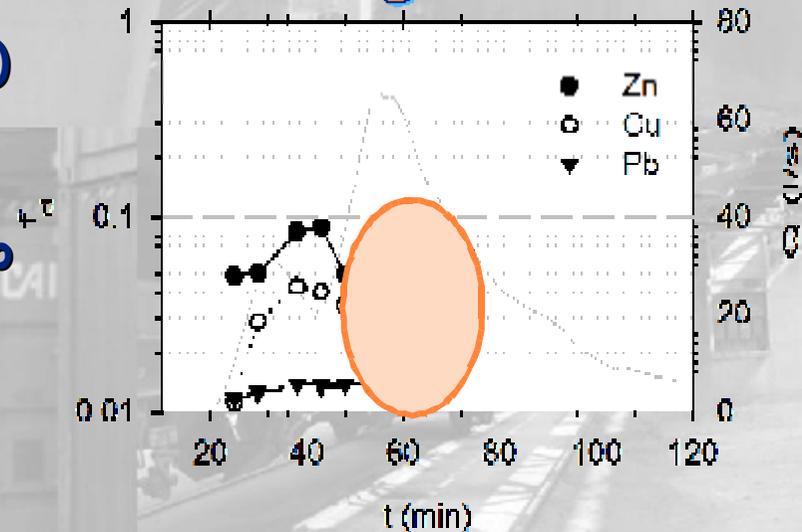
Aeroporto C01



Aeroporto C02



Traghetti

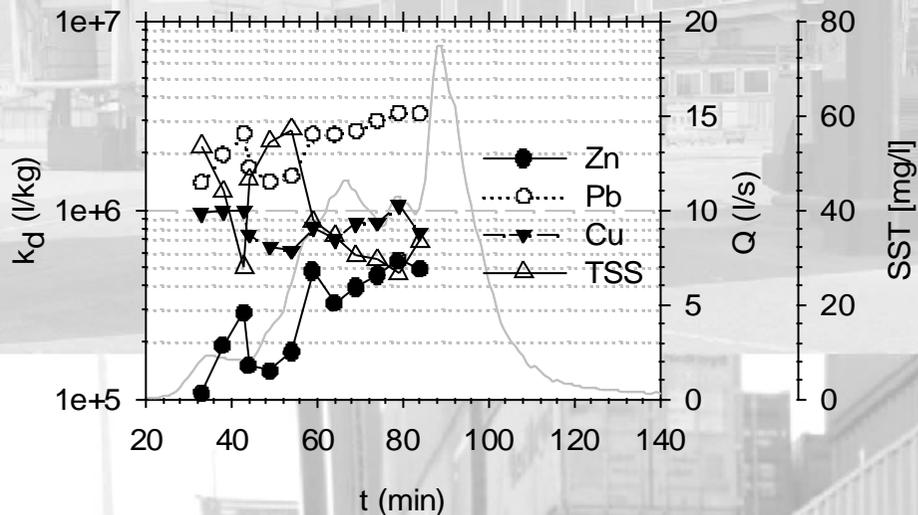


✓ I metalli sono in prevalenza adsorbiti alla superficie dei solidi ($f_d = 0.01+0.15$)

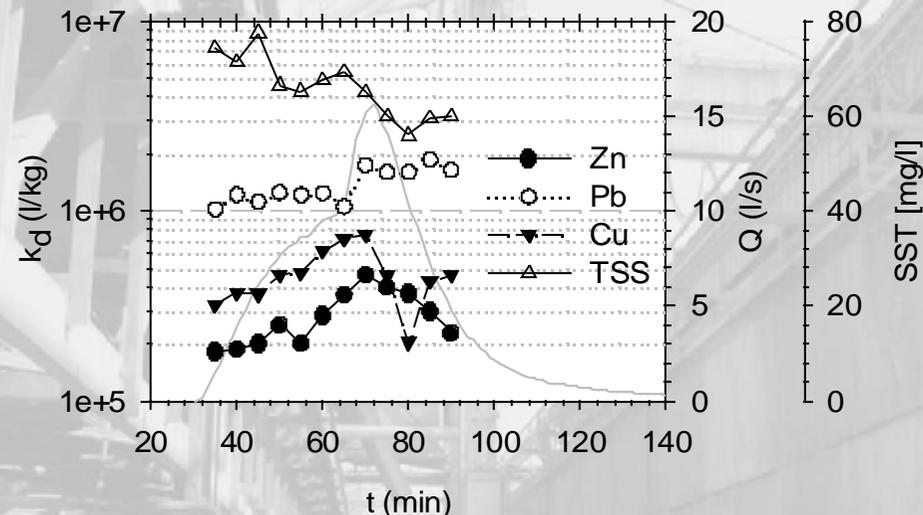
✓ In corrispondenza del picco dell'idrogramma si osserva un andamento crescente dell'indice di massa f_d (effetto di diluizione)

Terminali PORTUALI & AEROPORTUALI (I)

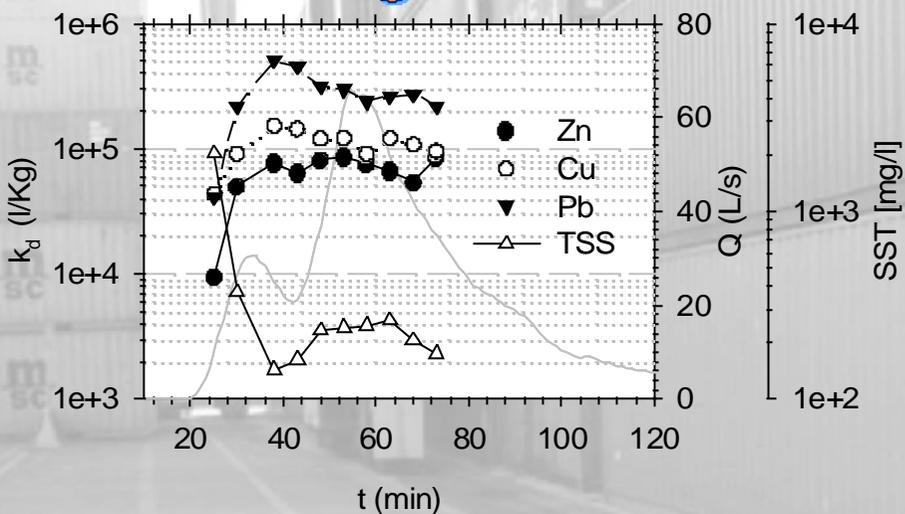
Aeroporto C01



Aeroporto C02



Traghetti



✓ Si riscontra l'andamento del coeff. di partizione all'equilibrio k_d speculare al pollutogramma dei solidi sospesi

✓ Nonostante la predominanza della frazione aggregata viene confermata la differente affinità dei metalli ad essere adsorbiti $Pb > Cu > Zn$

La SPECIAZIONE dei Metalli Disciolti (I)

In ambienti naturali acquosi i METALLI possono presentarsi

1. IONI LIBERI Me^{+2}

2. COMPLESSI $Me-L$

I metalli possono formare complessi con OH^- ovvero complessi con leganti organici o inorganici tramite legami elettrostatici, covalenti o misti

PO_4^{-3} , SO_4^{-2} , Cl^- , HCO_3^- , CO_3^{-2} , NO_3^- e DOM (materiale organico disc.)



✓ La speciazione è influenzata principalmente da pH, alcalinità e DOC

La TOSSICITÀ dei metalli diminuisce passando dalla forma IONICA ai complessi "forti" come IDROSSIDI, CARBONATI e DOM

La distribuzione delle specie è stata determinata attraverso il modello di equilibrio termodinamico MINTEQ (CEAM, US EPA 1999)

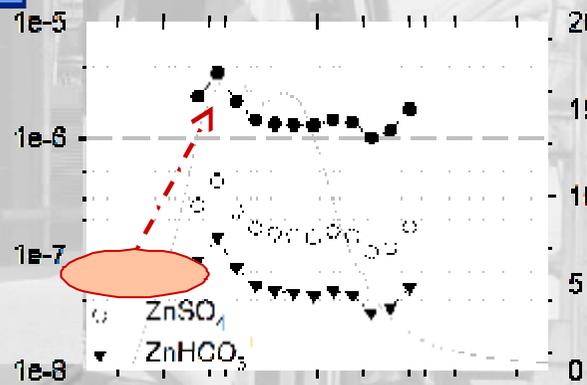
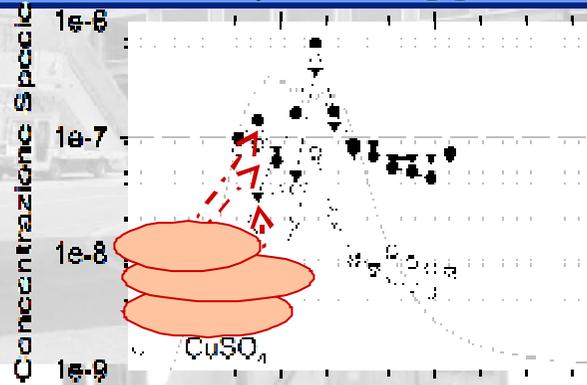
Per determinare la concentrazione di ciascuna specie acquosa

- ✓ Principali costituenti ionici
- ✓ pH
- ✓ Potenziale Redox ORP (mV)
- ✓ Forza ionica I [mol/l] $\approx 1.6 \cdot 10^{-5} \cdot EC$ ($\mu S/cm$)

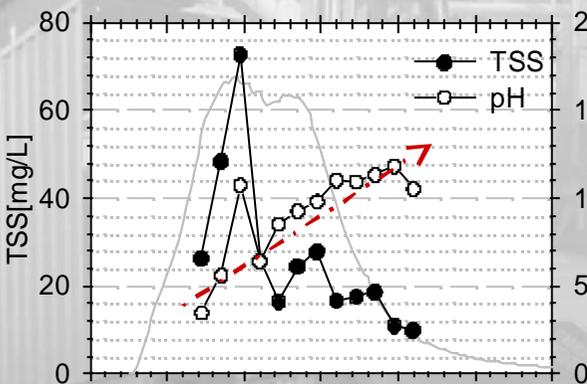
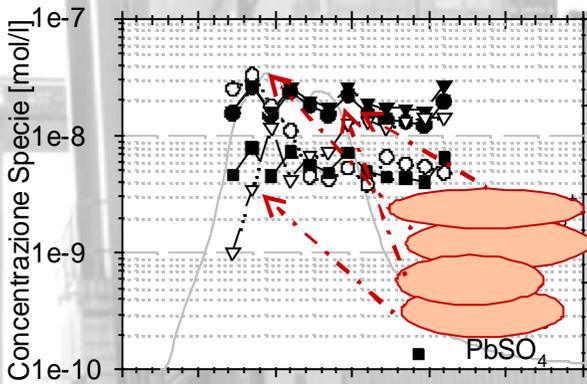
La distribuzione delle specie

Aeroporto CO2 (parcheggio)

15 Nov. 05



✓ $\approx 83\%$ $[Zn_d]$
 ✓ Distribuzione costante nel t (No influenza pH)



✓ La differente pavimentazione rispetto a CO1 determina valori di pH inferiori

Rame e Piombo

- ✓ MeDOM sono correlati all'andamento dei SST: maggiore predominanza nel ramo ascendente dell'idrogramma e successiva diminuzione nel corso dell'evento
- ✓ MeCO₃ mostrano lo stesso andamento del pH nel corso dell'idrogramma
- ✓ A causa dei bassi valori di pH Me⁺² (e PbHCO₃⁺) rivestono un ruolo dominante nella distribuzione delle specie in particolare all'inizio dell'evento

I PRIMI RISULTATI

La SPECIAZIONE dei metalli...

- ✓ La specie dominante dello Zinco è la forma IONICA indipendentemente dalla tipologia di sito e da parametri di qualità quali pH e TOC
- ✓ A causa della maggiore tendenza a formare dei complessi, la speciazione di Piombo e Rame è fortemente influenzata dalla concentrazione di leganti che è funzione del sito specifico
- ✓ La presenza di materiale organico disciolto contribuisce a diminuire significativamente la concentrazione delle specie più tossiche di rame e piombo (Pb^{+2} e Cu^{+2})

IL CONTROLLO degli SCARICHI METEORICI

Caratterizzazione dei METALLI

- ✓ Valutazione dell'IMPATTO degli scarichi di origine meteorica sui CORPI IDRICI RICETTORI
- ✓ Individuazione delle tipologie di TRATTAMENTO e delle soluzioni tecniche più EFFICACI

Dal punto di vista del trattamento....

Sulla base dell'analisi della distribuzione del carico inquinante tra fase disciolta e fase adsorbita alla frazione solida (*PARTIZIONE*)

Carico inquinante ADSORBITO sulla superficie del materiale SOLIDO

- ✓ Sedimentazione
- ✓ Coagulazione/Flocculazione
- ✓ Filtrazione

Caratterizzazione del materiale SOLIDO (Distribuzione granulometrica, densità)

Carico inquinante DISCIOLTO

- ✓ Meccanismi di complessazione
- ✓ Scambio ionico
- ✓ Adsorbimento

Determinazione delle SPECIE METALLICHE dominanti presenti in soluzione