




**Agenzia Regionale per la Prevenzione e  
Protezione Ambientale del Veneto**



**DISPERSIONE DI SOSTANZE TOSSICHE E  
LORO IMPATTO SULL'AMBIENTE  
MARINO  
DELLA LAGUNA DI VENEZIA E  
SU PARTE DEL MARE ADRIATICO  
FUORI DALLE BOCCHE DI PORTO**



**Istituto di Scienze Marine - Sezione di Venezia**

---



**Agenzia regionale per la Prevenzione e  
Protezione Ambientale del Veneto**

---

---

**DISPERSIONE DI SOSTANZE TOSSICHE E  
LORO IMPATTO SULL'AMBIENTE MARINO  
DELLA LAGUNA DI VENEZIA E  
SU PARTE DEL MARE ADRIATICO  
FUORI DALLE BOCCHE DI PORTO**

---

---



**Istituto di Scienze Marine - Sezione di Venezia**



Istituto di Scienze Marine - Sezione di Venezia

**Responsabile del progetto**

Dott. Georg Umgieser

**Referente per la realizzazione del progetto**

Dott. Sa Francesca De Pascalis



**Agenzia regionale per la Prevenzione e  
Protezione Ambientale del Veneto**

**Responsabile dell'attuazione della convenzione**

Ing. Loris Tomiato (Direttore Dipartimento ARPAV di Treviso)

**Coordinamento delle attività**

Ing. Marco Concion (Servizio Rischio Industriale e bonifiche)

*Si ringraziano Lara Piccoli e Riccardo Rasi per la preziosa collaborazione fornita con il loro lavoro di tesi e tutti i colleghi del Servizio Rischio Industriale e dell'Istituto di Scienze Marine, Sezione di Venezia, che hanno contribuito con il loro apporto tecnico.*

---

# INDICE

<b>INDICE .....</b>	<b>I</b>
<b>1 INTRODUZIONE .....</b>	<b>7</b>
<b>1.1 Descrizione del progetto.....</b>	<b>7</b>
<b>1.2 Struttura del progetto: fasi e attività.....</b>	<b>8</b>
<b>2 INQUADRAMENTO NORMATIVO .....</b>	<b>9</b>
<b>2.1 Legislazione per la tutela delle acque .....</b>	<b>9</b>
2.1.1 La Sezione Seconda della Parte Terza del D.Lgs 152/2006. ....	9
2.1.2 Legge speciale per la tutela di Venezia .....	11
2.1.3 Limiti della legislazione sulle acque .....	11
<b>2.2 Legislazione sul rischio .....</b>	<b>12</b>
<b>2.3 Classificazione ed etichettatura delle sostanze pericolose .....</b>	<b>13</b>
2.3.1 Le sostanze pericolose per l'ambiente .....	16
<b>2.4 Legislazione sul danno ambientale .....</b>	<b>18</b>
<b>3 LA LAGUNA DI VENEZIA .....</b>	<b>21</b>
<b>3.1 I diversi ambienti della laguna.....</b>	<b>24</b>
3.1.1 Fondali e le specie bentoniche .....	24
3.1.2 L'acqua: il plancton e le specie ittiche .....	24
3.1.3 Aree emergenti ed emerse .....	25
<b>4 IL MODELLO IDRODINAMICO SHYFEM.....</b>	<b>27</b>
<b>4.1 Le equazioni del modello .....</b>	<b>27</b>
4.1.1 Ingressi e condizioni al contorno .....	30
<b>4.2 Discretizzazione dell'area lagunare e della prima parte del Mare Adriatico fuori dalle bocche di porto.....</b>	<b>31</b>
<b>4.3 Equazione di conservazione di massa per una sostanza tossica.....</b>	<b>34</b>
<b>4.4 Calibrazione e validazione.....</b>	<b>35</b>
<b>5 IL MODULO TOXI.....</b>	<b>37</b>
<b>5.1 La dissoluzione di un inquinante in acqua.....</b>	<b>39</b>
<b>5.2 Fenomeni di speciazione .....</b>	<b>42</b>
5.2.1 Effetti acido-base.....	42
5.2.2 Adsorbimento .....	44
<b>5.3 Fenomeni di trasporto.....</b>	<b>46</b>
5.3.1 La solubilità.....	46
5.3.2 Volatilizzazione.....	47
<b>5.4 Fenomeni di trasformazione.....</b>	<b>57</b>
5.4.1 Biodegradazione.....	57
5.4.2 Idrolisi .....	61
5.4.3 Fotolisi.....	64
5.4.4 Reazioni di ossido-riduzione.....	67
<b>5.5 Bioaccumulo.....</b>	<b>67</b>
<b>6 IL MODULO OIL.....</b>	<b>71</b>
<b>6.1 Proprietà fisiche del petrolio .....</b>	<b>71</b>
6.1.1 Densità.....	71
6.1.2 Pour Point.....	72
6.1.3 Viscosità .....	72
<b>6.2 Composizione del petrolio .....</b>	<b>73</b>

---

<b>6.3</b>	<b>Classificazione dei petroli .....</b>	<b>75</b>
<b>6.4</b>	<b>Il processo di weathering .....</b>	<b>76</b>
6.4.1	Algoritmo lagrangiano .....	78
6.4.2	Diffusione e trasporto .....	78
6.4.3	Evaporazione .....	79
6.4.4	Dissoluzione .....	81
6.4.5	Dispersione .....	82
6.4.6	Emulsioni .....	83
6.4.7	Foto-ossidazione .....	84
6.4.8	Sedimentazione e aggregazione .....	85
6.4.9	Degradazione microbica .....	86
<b>7</b>	<b>CASO DI STUDIO .....</b>	<b>89</b>
<b>7.1</b>	<b>Descrizione dello scenario incidentale .....</b>	<b>89</b>
<b>7.2</b>	<b>L'acrilonitrile .....</b>	<b>91</b>
7.2.1	parametri chimico fisici .....	92
7.2.2	Studio della tossicità acquatica .....	93
<b>7.3</b>	<b>Analisi di sensitività' .....</b>	<b>95</b>
7.3.1	Confronto tra Bora e Scirocco .....	96
7.3.2	Confronto tra diversi moduli di velocità del vento .....	97
7.3.3	Confronto tra serie temporali considerando l'acrilonitrile come inerte e soggetta ai fenomeni degradativi .....	98
<b>7.4</b>	<b>la valutazione della distanza massima di danno .....</b>	<b>99</b>
<b>8</b>	<b>CONCLUSIONI E SVILUPPI FUTURI .....</b>	<b>103</b>
	<b>INDICE DELLE TABELLE .....</b>	<b>105</b>
	<b>INDICE DELLE FIGURE .....</b>	<b>105</b>
	<b>BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>107</b>
	<b>LINK .....</b>	<b>108</b>
	<b>ALLEGATI .....</b>	<b>111</b>
	<b>APPENDICE A: PHAST PROFESSIONAL 6.42 .....</b>	<b>113</b>

# 1 INTRODUZIONE

L'esperienza storica anche recente di eventi incidentali, quale il rilascio di cianuro di Baia Mare, o il più recente sversamento di benzene in Cina, mostra chiaramente come rilasci di sostanze pericolose in ambiente acquatico non possano essere sottovalutati per le loro vaste e distruttive conseguenze sull'ecosistema. In tale direzione si è già mossa la Comunità Europea con la Direttiva 96/81/CE nella quale, per la prima volta, ha ampliato il campo di applicazione del controllo dei rischi di incidente rilevante anche alle conseguenze ambientali, e, ancora in misura maggiore, nella direttiva 2003/105/CE, in cui viene adottata una sensibile riduzione delle quantità limite previste per le sostanze pericolose per l'ambiente.

L'ambiente acquatico è sicuramente un ambiente "critico" per il trasporto delle sostanze pericolose, poiché, essendo caratterizzato da fenomeni di trasporto e migrazione piuttosto veloci, la propagazione delle sostanze stesse interessa vaste aree.

Proprio per tali ragioni si è ritenuto fondamentale, in un'area unica quale la Laguna di Venezia, che costituisce un sistema complesso sia in termini idrodinamici, sia in termini del delicato equilibrio instaurato a livello di ecosistema con l'area industriale di Porto Marghera e le infrastrutture logistiche del Porto di Venezia, sviluppare uno studio rigoroso e sistematico delle conseguenze acute di eventi incidentali che riguardano sversamenti massivi in acqua superficiale di sostanze pericolose. Questo sia per sostanze pericolose per l'ambiente sia per sostanze che, sebbene non classificate pericolose per l'ambiente, l'esperienza storica ha dimostrato possano, se rilasciate in quantità ingenti, causare conseguenze ambientali non trascurabili.

## 1.1 DESCRIZIONE DEL PROGETTO

Con delibera del Direttore Generale n. 921 del 26 Ottobre 2005 è stata approvata la convenzione tra ARPAV e ISMAR-CNR (Istituto di Scienze Marine del Consiglio Nazionale delle Ricerche) finalizzata alla realizzazione di uno studio sulla dispersione delle sostanze tossiche e il loro impatto sull'ambiente marino della Laguna di Venezia e su parte del Mare Adriatico fuori dalle bocche di Porto.

Il progetto è rivolto a sviluppare una modellistica adeguata a stimare nello spazio e nel tempo (principalmente in fase acuta) le concentrazioni di sostanze pericolose che potrebbero essere rilasciate nell'ambiente lagunare di Venezia in seguito ad incidenti rilevanti nella zona industriale di Porto Marghera o lungo le tratte principali di percorrenza delle navi che trasportano tali sostanze, tenendo conto dei fenomeni non solo fisici dovuti ai moti idrodinamici del corpo idrico, ma anche delle trasformazioni a cui le sostanze possono essere soggette a contatto con l'acqua e a valutare il loro impatto sull'ambiente marino della Laguna di Venezia e su parte del Mare Adriatico fuori dalle Bocche di porto.

L'istituto ISMAR-CNR, sezione di Venezia, che ha sviluppato negli ultimi decenni una notevole capacità nel campo della modellistica numerica degli ambienti della zona costiera e delle lagune, riconosciuta a livello nazionale ed internazionale, ha realizzato un

modello agli elementi finiti, lo SHYFEM (pubblicato per il trasferimento e l'utilizzo nelle public domain sotto licenza GPL), calibrato sulle caratteristiche idrogeologiche della Laguna di Venezia. Tale modello permette di effettuare calcoli sui movimenti idrodinamici e, attraverso dei moduli aggiuntivi, di valutare anche la dispersione di sostanze disciolte, lo scambio termico del corpo idrico, il trasporto dei sedimenti e la qualità delle acque attraverso un modello di eutrofizzazione.

Con questa attività ci si propone di studiare e quindi di modellare, integrando con un modulo specifico il codice open-source SHYFEM, i fenomeni di trasformazione ai quali le sostanze tossiche, che potrebbero essere rilasciate nell'ambiente lagunare, sono potenzialmente soggette, in funzione di tutte le principali variabili ambientali-chimico-fisiche che li caratterizzano. In questo modo è possibile valutare l'impatto delle sostanze pericolose in esame sull'ambiente marino, osservandone la variazione spazio temporale attraverso un'analisi più completa e vicina alla realtà. Il modello quindi permetterà di studiare i parametri biogeochimici nella Laguna di Venezia sotto l'influenza delle forzanti meteo-marine, della marea, dei fiumi e del vento.

## 1.2 STRUTTURA DEL PROGETTO: FASI E ATTIVITÀ

In Tab. 1 sono elencate le 5 fasi fondamentali in cui si è proceduto per la realizzazione del progetto con indicate le principali attività.

*Tab. 1* : Fasi e attività del progetto

Fasi Progetto	Descrizione	Task	Descrizione
<b>Fase 1</b>	Analisi iniziale	1.1	Valutazione generale fenomeni idrodinamici/trasporto/degradazione
		1.2	Valutazione modellistica disponibile
		1.3	Definizione sostanze di interesse
		1.4	Creazione matrice sostanze/processi
		1.5	Creazione DB sostanze con set parametri per i modelli
		1.6	Valutazione fenomeni relativi al greggio
<b>Fase 2</b>	Integrazione SHYFEM	2.1	Creazione modulo integrativo sostanze miscibili
		2.2	Creazione modulo integrativo Greggio
<b>Fase 3</b>	Validazione	3.1	Verifica e analisi dei risultati
		3.2	Analisi di sensibilità modellistica/fenomenologica
<b>Fase 4</b>	Simulazioni	4.1	Definizione set di condizioni al contorno
		4.2	Definizione file di input "tipo" per diverse condizioni ambientali
		4.3	Casi di studio
<b>Fase 5</b>	Ambiente lagunare	5.1	Definizione del modello concettuale



## 2 INQUADRAMENTO NORMATIVO

L'argomento trattato da questo lavoro è tema di diversi ambiti legislativi: da una parte tutto ciò che riguarda la tutela delle acque, e di quelle della laguna di Venezia in particolare, dall'altra la normativa sul rischio di incidenti rilevati connesso all'uso di sostanze classificate come pericolose che, a partire dal decreto 334/99, si propone di limitare possibili conseguenze sull'ambiente oltre che sull'uomo, e sul risarcimento dei danni ambientali causati.

### 2.1 LEGISLAZIONE PER LA TUTELA DELLE ACQUE

I temi fondamentali della normativa sulla tutela delle acque sono raccolti nella Sezione Seconda della Parte Terza del “Testo Unico” sull'Ambiente, D.Lgs. 152/2006 [1], decreto che semplifica, razionalizza e riordina la normativa ambientale esistente sul territorio nazionale. Completano il quadro legislativo in materia di acque le norme di emanazione regionale in relazione al passaggio di rilevanti competenze tra Stato e Regioni.

La Sezione Seconda della Parte Terza del D.Lgs 152/2006, abroga e sostituisce il D.Lgs. 152/1999, recante “Disposizioni sulla tutela delle acque dall'inquinamento e recepimento della direttiva 91/271/CEE concernente il trattamento delle acque reflue urbane e della direttiva 91/676/CEE relativa alla protezione delle acque dall'inquinamento provocato dai nitrati provenienti da fonti agricole.”, identificato col nome di “Testo unico sulle acque”, e contiene la disciplina di carattere generale per la tutela delle acque. convivendo con tutta una serie di provvedimenti, in relazione al seguente progetto, riguardanti la salvaguardia della laguna di Venezia, il più importante dei quali è il decreto ministeriale del 23 aprile 1998.

#### 2.1.1 La Sezione Seconda della Parte Terza del D.Lgs 152/2006.

Questa sezione del “Testo Unico”, disciplina la tutela delle acque superficiali, artificiali e sotterranee, stabilendo che gli obiettivi da perseguire siano quelli di prevenire e ridurre l'inquinamento, attuare il risanamento dei corpi idrici inquinati, conseguire il miglioramento dello stato delle acque ed adeguate protezioni di quelle destinate a particolari usi, perseguire usi sostenibili e durevoli delle risorse idriche, con priorità per quelle potabili, mantenere la capacità naturale di autodepurazione dei corpi idrici, nonché la capacità di sostenere comunità animali e vegetali ampie e ben diversificate, mitigare gli effetti delle inondazioni e della siccità, impedire un ulteriore deterioramento, proteggere e migliorare lo stato degli ecosistemi acquatici, degli ecosistemi terrestri e delle zone umide direttamente dipendenti dagli ecosistemi acquatici sotto il profilo del fabbisogno idrico.

Attraverso precisi criteri i vari corpi idrici vengono classificati e monitorati o in funzione di obiettivi di qualità ambientale o per specifica destinazione d'uso.

Ogni obiettivo di qualità ambientale è definito in funzione della capacità dei corpi idrici di mantenere i processi naturali di autodepurazione e di supportare comunità animali e vegetali ampie e ben diversificate, individuando lo stato idoneo ad una particolare

utilizzazione da parte dell'uomo, alla vita dei pesci e dei molluschi. Vengono fissati quindi degli obiettivi minimi da raggiungere, per ogni corpo idrico significativo, entro il 22 dicembre 2015, con obiettivi intermedi per il 31 dicembre 2008, e dei limiti massimi agli scarichi.

Le lagune, ed in particolare la Laguna di Venezia, si collocano tra i corpi idrici superficiali e sono considerate acque di transizione.

Per i corpi idrici superficiali lo stato ambientale è definito in relazione al grado di scostamento rispetto alle condizioni di un corpo idrico di riferimento avente caratteristiche biologiche, idromorfologiche, e fisico-chimiche tipiche di un corpo idrico immune da impatti antropici. A seconda dell'entità dello scostamento dalle condizioni ottimali viene assegnato un stato di qualità che può essere elevato, buono, sufficiente, scadente oppure pessimo.

Gli obiettivi di qualità ambientale per i corpi idrici superficiali prevedono entro il 2015 che venga mantenuto il livello di "elevato" in tutti quei casi in cui questo fosse stato precedentemente ottenuto, oppure venga raggiunto quello di "buono". Anche in funzione di tale obiettivo finale è stato stabilito che entro il 2008 venga raggiunto in tutti i corpi idrici almeno il livello di "sufficiente".

Lo stato di qualità ambientale dei corpi idrici superficiali è definito sulla base dello stato ecologico e dello stato chimico.

Lo stato ecologico è l'espressione della complessità degli ecosistemi acquatici, e della natura fisica e chimica delle acque e dei sedimenti, delle caratteristiche del flusso idrico e della struttura fisica del corpo idrico, considerando comunque prioritario lo stato degli elementi biotici dell'ecosistema.

Lo stato chimico è definito in base alla presenza di sostanze chimiche pericolose.

L'attribuzione delle classi di qualità viene praticamente effettuata attraverso il controllo di tutta una serie di parametri biologici e fisico-chimici del sistema indagato.

Per la classificazione delle acque di transizione i controlli riguardano in particolare:

- il numero di giorni di anossia per anno, misurata nelle acque di fondo, che interessano oltre il 30% della superficie del corpo idrico secondo lo schema:

*Tab. 2* : Stato ambientale delle acque lagunari e degli stagni costieri

<b>Stato</b> <b>Classificazione</b>	<b>BUONO</b>	<b>SUFFICIENTE</b>	<b>SCADENTE</b>
Numero di giorni di anossia/anno che coinvolgono oltre il 30% della superficie del corpo idrico	≤1	≤10	>10

- presenza di particolari sostanze inquinanti sia nell'acqua che nei sedimenti, o dell'accumulo negli organismi.

In seguito all'attività di identificazione delle caratteristiche qualitative che il corpo idrico "Laguna" deve raggiungere, vengono poi fissati dei limiti agli scarichi che abbiano questo soggetto quale accettore.

Il D.Lgs. 152/2007 stabilisce anche che ogni singola regione possa fissare dei limiti più restrittivi di quanto riportato negli allegati sulla parte della tutela delle acque per i vari inquinanti se i corpi acquiferi considerati sono di particolare interesse ecologico o paesaggistico. Tutto ciò viene espletato nei piani di Tutela delle acque che sono redatti dalle singole regioni per inquadrare le caratteristiche dei singoli corpi acquiferi all'interno dei loro bacini idrografici e per fissare obiettivi e strumenti per la protezione della risorsa idrica.

La Delibera della Giunta regionale n. 4453 del 29 dicembre 2004 contiene il Piano di Tutela delle Acque per la regione Veneto. Tale documento, per quanto riguarda obiettivi e limiti da attuare per l'area considerata nel seguente progetto, rimanda alla legislazione specifica sulla laguna di Venezia.

### **2.1.2 Legge speciale per la tutela di Venezia**

La Laguna di Venezia è certamente una delle aree umide naturali più estese ed importanti d'Europa e dell'intero bacino Mediterraneo. Lo Stato, in conseguenza alla più grande alluvione che Venezia ricordi, avvenuta il 4 novembre 1966 e durante la quale la marea ha superato i 190 cm, sono state distrutte le difese della Laguna verso il mare e la città di Venezia è stata completamente allagata, ha emanato una Legge Speciale definendo la salvaguardia di Venezia e della sua Laguna un obiettivo di preminente interesse nazionale. Si tratta della Legge 171/73, "Interventi per la salvaguardia di Venezia".

La Legge 171/73 è la capostipite di tutta una serie di norme che, nel corso degli anni hanno cercato di individuare i percorsi da seguire per tutelare un ambiente delicato e prezioso qual è la laguna di Venezia.

Il Decreto Interministeriale del 23 aprile 1998 ("Requisiti di qualità delle acque e caratteristiche degli impianti di depurazione per la tutela della laguna di Venezia.") [3], con le sue modifiche e adeguamenti, fissa gli obiettivi di qualità da perseguire nella laguna di Venezia e conseguentemente vengono individuati i limiti agli scarichi e i carichi massimi complessivi di inquinanti ammissibili. Come previsto rispetto al "Testo Unico" Ambientale esistono dei limiti più restrittivi per quanto riguarda alcuni inquinanti.

### **2.1.3 Limiti della legislazione sulle acque**

E' utile sottolineare come la legislazione sulla tutela delle acque si concentri peculiarmente nel regolamentare gli scarichi puntuali o diffusi, ma non si occupi di tutto quanto possa riguardare uno sversamento massivo accidentale nel corpo idrico accettore, proprio per la natura estemporanea di tali accadimenti.

Questi possono coinvolgere, in periodi di tempo molto brevi, una quantità di sostanze pericolose per l'ambiente anche molto rilevante, che porta le condizioni del corpo idrico completamente al di fuori di quanto previsto da questa normativa.

Il delicato e prezioso ecosistema della Laguna di Venezia, convivendo con una delle zone industriali più importanti del paese: la zona di Porto Marghera, non può considerarsi estranea alla possibilità che si verifichi un sversamento accidentale.

Per tali situazioni la normativa di riferimento sulla tutela delle acque si deve estendere a quella sul rischio industriale e sulla valutazione dei danni ambientali

Parlando di incidenti rilevanti si cercherà di studiare come poter calcolare i danni provocati da tali evento, obiettivo del seguente progetto.

## **2.2 LEGISLAZIONE SUL RISCHIO**

La regolamentazione del rischio industriale è stata avviata a livello comunitario con la Direttiva 82/501/CE nota come Direttiva Seveso (dall'incidente verificatosi all'ICMESA di Seveso (MI) nel 1976), successivamente sostituita dalla Direttiva 96/82/CE (Seveso II) recepita in Italia dal DLgs 334/99 e s.m.i [2].

La grande innovazione della Direttiva Seveso II è l'estensione del campo di applicazione anche alle sostanze pericolose per l'ambiente e alla prevenzione dei rischi da incidenti ambientali. Mentre la legislazione previgente, infatti, prendeva in considerazione come unico bersaglio di possibili eventi incidentali l'uomo, la Direttiva 96/82/CE proprio all'articolo 1 indica, tra le proprie finalità, la prevenzione degli incidenti rilevanti che abbiano "conseguenze per l'uomo e per l'ambiente."

In ragione di questa importante novità, si è reso necessario l'utilizzo delle tecniche di analisi e previsione del rischio anche ad ecosistemi e aree che, per la loro importanza o per la presenza di determinati fattori di rischio, possono essere definite sensibili. Tali tecniche prevedono la verifica della frequenza di accadimento e la valutazione delle conseguenze dei possibili eventi incidentali ritenuti credibili.

Questa tendenza è stata accentuata ancor di più con la Direttiva 2003/105/CE, la cosiddetta Seveso III. Tale modifica è stata proposta ed attuata in particolare anche a seguito di alcuni eventi incidentali recenti che hanno avuto conseguenze gravi; tra questi non si può non ricordare l'incidente di Baia Mare, in cui il cedimento catastrofico di una diga ha sversato in un affluente del Danubio ingenti quantità di cianuri che hanno comportato gravissimi danni all'ecosistema per vari chilometri a valle della zona di rilascio.

Anche tenendo presente le mutate conoscenze in campo di tutela ambientale, la nuova direttiva ha quindi ulteriormente abbassato le soglie limite per le sostanze pericolose per l'ambiente, in alcuni casi anche dimezzandole. La Seveso III è stata recepita in Italia con il Decreto Legislativo 238/2005.

La Direttiva Seveso dà, nell'Allegato VI, anche i criteri per la notifica alla Commissione Europea di un incidente rilevante. In particolare per quanto riguarda gli incidenti ambientali i criteri per le conseguenze immediate per l'ambiente sono:

- danni permanenti o a lungo termine causati agli habitat terrestri:
  - 0,5 ha o più di un habitat importante dal punto di vista dell'ambiente o della conservazione e protetto dalla legislazione;
  - 10 ha o più di un habitat più esteso, compresi i terreni agricoli;

- danni rilevanti o a lungo termine causati ad habitat di acqua superficiale o marini<sup>1</sup>:
  - 10 km o più di un fiume o canale;
  - 1 ha o più di un lago o stagno;
  - 2 ha o più di un delta;
  - 2 ha o più di una zona costiera o di mare;
- danni rilevanti causati a una falda acquifera o ad acque sotterranee<sup>1</sup>:
  - 1 ha o più.

Si può osservare come tale direttiva indichi la necessità di una valutazione del danno causato all'ambiente da un evento incidentale ma, nonostante l'evidente sforzo del legislatore nel tentativo di normare questa tipologia di incidenti (si noti a tale proposito la nota inserita), non si può non osservare come i criteri proposti siano ancora oggi piuttosto generali, non molto circostanziati e piuttosto aperti alla interpretazione, poiché manca la precisa definizione di danno permanente, a lungo termine e rilevante.

Proprio per tale motivo questo lavoro può essere visto come un tentativo di risolvere questa questione proponendo un metodo per la definizione di un'area compromessa.

### **2.3 CLASSIFICAZIONE ED ETICHETTATURA DELLE SOSTANZE PERICOLOSE**

La valutazione dei rischi connessi con determinate sostanze chimiche, in fase di produzione, impiego e distribuzione passa inevitabilmente attraverso lo studio accurato delle loro proprietà intrinseche e del loro interagire con differenti supporti, matrici e recettori.

La valutazione delle proprietà chimico-fisiche, tossicologiche ed ecotossicologiche delle sostanze chimiche rappresenta la base per l'identificazione degli effetti dannosi potenziali che possono esercitare nei confronti dell'uomo e dell'ambiente.

La Direttiva 67/548/CEE relativa alla classificazione, imballaggio ed etichettatura delle sostanze pericolose, recepita in Italia con il D.M. del 3/12/1985 e attualmente al XXIX adeguamento al progresso tecnico [4], nasce dalla necessità di definire i rischi connessi con la manipolazione di sostanze chimiche e di preparati pericolosi. Tale direttiva comprende norme di base e norme di carattere tecnico che sono contenute in allegati specifici costituenti parte integrante della legge. Essa si è evoluta nel corso degli anni attraverso 8 modifiche che aggiornano le norme quadro e 29 adeguamenti che modificano gli aspetti tecnici e quindi gli allegati.

La Direttiva 67/548/CEE e s.m.i. prevede una classificazione delle sostanze in relazione alle loro caratteristiche chimico-fisiche, tossicologiche ed ecotossicologiche

---

<sup>1</sup> Se del caso, si potrà far riferimento, per valutare un danno, alle Direttive 75/440/CEE, 76/464/CEE e alle direttive adottate per la loro applicazione rispetto a determinate sostanze, ossia le Direttive 76/160/CEE, 8/659/CEE, 79/923/CEE oppure la concentrazione letale CL50 per le specie rappresentative dell'ambiente pregiudicato come definite della direttiva 92/32/CEE per il criterio «pericolose per l'ambiente».

determinate in base a metodi standard descritti negli allegati tecnici, ed una etichettatura per l'immissione sul mercato.

Dopo che una sostanza o un preparato sono stati classificati vengono etichettati in conformità a quanto disposto dalla direttiva.

L'etichettatura tiene conto dei pericoli potenziali connessi con la normale manipolazione ed utilizzazione delle sostanze e dei preparati pericolosi nella forma in cui vengono commercializzati ma non necessariamente nelle altre possibili forme di utilizzazione finale, ad esempio allo stato diluito. L'etichetta contiene le informazioni seguenti:

- per i preparati: nome commerciale o designazione;
- per le sostanze: nome della sostanza. Per i preparati: nomi delle sostanze contenute nel preparato in conformità a quanto disposto dalla Direttiva 1999/45/CE;
- nome, indirizzo completo e numero di telefono del responsabile dell'immissione sul mercato della sostanza o del preparato, a prescindere che si tratti del fabbricante, dell'importatore o del distributore;
- simboli e indicazioni di pericolo;
- frasi indicanti rischi specifici (frasi R);
- frasi indicanti i consigli di prudenza (frasi S);
- per le sostanze, il numero CE; inoltre, per le sostanze che figurano nell'allegato I della Direttiva 67/548/CEE anche la dicitura «etichetta CE»;
- per i preparati proposti o venduti liberamente al pubblico: quantità nominale del contenuto se non già specificata altrove sulla confezione.

Anche se la scelta finale delle frasi di rischio e di prudenza più opportune è dettata soprattutto dall'esigenza di fornire tutte le informazioni necessarie, è opportuno tenere conto anche della chiarezza e dell'impatto dell'etichetta sul consumatore. Per salvaguardare la chiarezza, le informazioni necessarie devono essere espresse con un numero minimo di frasi.

Il processo di classificazione consiste nell'inserire una sostanza in una o più categorie attribuendole la o le corrispondenti frasi di rischio. Ogni singola categoria di pericolo è generalmente indicata da un'abbreviazione che rimanda alla categoria di pericolo e/o alle corrispondenti frasi di rischio. In alcuni casi (ad esempio per le sostanze classificate come infiammabili o sensibilizzanti e per alcune sostanze classificate come pericolose per l'ambiente) compaiono solo le frasi di rischio.

Le sostanze e i preparati vengono classificati in 15 classi o categorie in base a:

- proprietà chimico fisiche;
- proprietà tossicologiche;
- effetti specifici sulla salute umana;
- effetti sull'ambiente.

secondo i metodi elencati nell'allegato V della Direttiva 67/548/CEE.

La classificazione e l'etichettatura sono due procedure distinte. L'una classifica le sostanze sulla base delle loro caratteristiche chimico-fisiche, tossicologiche ed










ecotossicologiche, l'altra fondamentale tiene conto dei pericoli potenziali connessi con la normale manipolazione ed utilizzazione. La classificazione ha generalmente implicazioni dirette per l'etichettatura ma non è detto che una sostanza etichettata in un certo modo contenga le stesse informazioni della sua classificazione. Per esempio alcune sostanze, come il benzene o l'1,2-dicloroetano sono etichettate tossiche ma classificate cancerogene.








I simboli illustrati si riferiscono all'etichettatura, le frasi di rischio si riferiscono alla classificazione.

Le classi di pericolo si distinguono in base a:

- proprietà chimico fisiche;
- proprietà tossicologiche;
- effetti specifici sulla salute umana;
- effetti sull'ambiente.

**Tab. 3** : Classificazione delle sostanze pericolose e corrispondenti simboli utilizzati nell'etichettatura.

Classificazione in base a:	Classi di pericolo	Etichettatura	Simboli
<b>Proprietà chimico - fisiche</b>	Esplosivo (R2, R3)		E
	Comburente (R7, R8, R9)		O
	Estremamente infiammabile (R12)		F+
	Facilmente infiammabile (R11, R15, R17)		F
	Inflammabile (R10)		
<b>Proprietà tossicologiche</b>	Molto tossico (R26, R27, R28)		T
	Tossico (R23, R24, R25)		Xn
	Nocivo (R20, R21, R22, R48, R65)		Xn
	Corrosivo (R34, R35)		C
	Irritante (R36, R37, R38, R41)		Xi
	Sensibilizzante (R42, R43)		Xn o Xi

Classificazione in base a:	Classi di pericolo	Etichettatura	Simboli
<b>Effetti sulla salute umana</b>	Cancerogeno (R45, R49)	  Cat, 1-2 Cat. 3	T o Xn
	Mutageno (R46, R68)	  Cat, 1-2 Cat. 3	T o Xn
	Tossico per la riproduzione (R60, R61)	  Cat, 1-2 Cat. 3	T o Xn
<b>Effetti sull'ambiente</b>	Pericoloso per l'ambiente		N

In Tab. 3 sono riportate le varie classi di pericolo con le indicazioni dei vari simboli che devono essere utilizzati per l'etichettatura dei prodotti.

Nel D.Lgs 334/99 e s.m.i. si tiene conto della classificazione delle sostanze e non dell'etichettatura.


### 2.3.1 Le sostanze pericolose per l'ambiente

I criteri per l'assegnazione delle frasi di rischio per le sostanze pericolose per l'ambiente sono basati sui seguenti tre parametri:

- la tossicità su specie acquatiche;
- la degradabilità;
- la capacità di bioaccumulo.

Le frasi di rischio sono quelle di Tab. 4, e possono essere utilizzate anche in combinazione per descrivere sia gli effetti acuti sia quelli a lungo termine di una sostanza, ad esempio: R50/53, R51/53, R52/53.

**Tab. 4** : Classificazione ed etichettatura per sostanze o preparati pericolosi per l'ambiente

Etichettatura	
  N = pericoloso per l'ambiente	<p><b>Pericolosi per l'ambiente (N o/e R52, R53, R59):</b></p> <p>sostanze e preparati che, qualora si diffondano nell'ambiente, presentano rischi immediati diversi per una o più delle componenti ambientali.</p> <p>Si osserva che ai fini della legislazione inerente i rischi di incidente rilevanti sono considerate solo le frasi di rischio R50 R51 R53, relative alla tossicità in ambiente acquatico</p>



Classificazione
Per l'ambiente acquatico si applicano le frasi di rischio:
<b>R50:</b> Altamente tossico per gli organismi acquatici.
<b>R51:</b> Tossico per gli organismi acquatici
<b>R52:</b> Nocivo per gli organismi acquatici
<b>R53:</b> Può provocare a lungo termine effetti negativi per l'ambiente acquatico.
Per l'ambiente non acquatico si applicano le frasi di rischio:
<b>R54:</b> Tossico per la flora
<b>R55:</b> Tossico per la fauna
<b>R56:</b> Tossico per gli organismi del terreno
<b>R57:</b> Tossico per le api
<b>R58:</b> Può provocare a lungo termine effetti negativi per l'ambiente

Al fine di ottenere una valutazione complessiva degli effetti tossici di una sostanza sull'intero ecosistema, è necessario disporre di un set minimale di dati di tossicità acuta, relativi ai tre principali anelli delle catene trofiche (produttori primari, consumatori primari e consumatori secondari). Tali parametri sono quelli riportati, per ciascuno degli indicatori biologici, in Tab. 5.

**Tab. 5** : Parametri biologici da determinare in dipendenza degli indicatori biologici.

Indicatore biologico	Parametro da valutare
Pesce (consumatore secondari)	LC <sub>50</sub> /96h: concentrazione in acqua che, in 96 h, determina la morte del 50% delle caviglie sottoposte al test.
Dafnia (consumatore primario)	EC <sub>50</sub> /48h: concentrazione in acqua che, in 48 h, determina l'immobilizzazione del 50% degli organismi sottoposti al test.
Alga (Produttore primario)	CI <sub>50</sub> /72h: concentrazione in acqua che, in 72 h, provoca il dimezzamento del fattore di crescita della popolazione algale.

La degradabilità si desume o dai valori della biodegradazione rapida a 28 giorni o dal valore del rapporto BOD/COD (domanda biologica di ossigeno/domanda chimica di ossigeno), che esprime la tendenza della sostanza a degradarsi per via biotica.

Infine, la capacità di bioaccumulo viene valutata attraverso il valore del fattore di bioconcentrazione (BCF), misurato sperimentalmente determinando la concentrazione della sostanza nell'organismo (di solito pesce), rispetto alla concentrazione nel mezzo (in genere acqua), per tempi standardizzati, oppure stimato sulla base del coefficiente di ripartizione n-ottanolo/acqua (Kow), che esprime la tendenza della sostanza a distribuirsi prevalentemente in una soluzione grassa piuttosto che in fase acquosa, ovvero la probabilità che possa accumularsi negli organismi.

In Tab. 6 vengono riportati i range dei parametri per l'assegnazione delle frasi di rischio.

**Tab. 6** : Caratteristiche di ecotossicità e classificazione

Frasi di rischio	Bioaccumulo	Biodegradabilità	LC <sub>50</sub> /96 ore	EC <sub>50</sub> /40 ore	IC <sub>50</sub> /72 ore
<b>R50</b>			≤1 mg·l <sup>-1</sup>	≤1 mg·l <sup>-1</sup>	≤1 mg·l <sup>-1</sup>
<b>R50/53</b>	Facilmente bioaccumulabile Log (K <sub>ow</sub> ) ≥3 (BCF>100)	Oppure non facilmente biodegradabile	≤1 mg·l <sup>-1</sup>	≤1 mg·l <sup>-1</sup>	≤1 mg·l <sup>-1</sup>
<b>R51/53</b>	Facilmente bioaccumulabile Log (K <sub>ow</sub> ) ≥3 (BCF>100)	Oppure non facilmente biodegradabile	1÷10 mg·l <sup>-1</sup>	1÷10 mg·l <sup>-1</sup>	1÷10 mg·l <sup>-1</sup>
<b>R52/53</b>		Non facilmente biodegradabile	10÷100 mg·l <sup>-1</sup>	10÷100 mg·l <sup>-1</sup>	10÷100 mg·l <sup>-1</sup>
<b>R52</b>	Sostanze che non rientrano in questi criteri, ma che presentano un pericolo per l'ambiente acquatico.				
<b>R53</b>	Sostanze che non rientrano in questi criteri, ma che presentano un pericolo per l'ambiente acquatico a lungo termine. (Esempio: scarsa solubilità in acqua (<1 mg·l <sup>-1</sup> ) + non facilmente biodegradabile + Log (K <sub>ow</sub> ) ≥3)				

## 2.4 LEGISLAZIONE SUL DANNO AMBIENTALE

La Responsabilità civile in materia di danno ambientale è stata introdotta a livello nazionale con il comma 1 dell'articolo 18 della Legge 349/86 : “Qualunque fatto doloso o colposo in violazione di disposizioni di legge o di provvedimenti adottati in base a legge che comprometta l'ambiente, ad esso arrecando danno, alterandolo, deteriorandolo o distruggendolo in tutto o in parte, obbliga l'autore del fatto al risarcimento nei confronti dello Stato”.

E' stato così creato uno strumento giuridico, per la tutela dell'ambiente, che recepisce un principio fondamentale del diritto internazionale, tradizionalmente noto come “chi inquina paga”.

Dal 1986 in poi tutti coloro i quali siano in qualche modo coinvolti in pratiche e comportamenti che comportano rischi per l'ambiente sono quindi soggetti agli obblighi di risarcimento del danno ambientale eventualmente causato e in particolare al recupero economico di tali danni o al ripristino originario della risorsa ambientale danneggiata.

Perché il procedimento penale o civile promosso dallo Stato, o da un Ente territoriale competente, nei confronti dei responsabili dell'atto doloso o colposo causa del danno, possa essere intrapreso è necessaria, tra le altre condizioni, la determinazione e la quantificazione del danno in termini di alterazione, deterioramento o distruzione totale o parziale dell'ambiente.

L'APAT e altri organi tecnici (tra cui anche l'ARPAV) possono essere chiamati, dal Ministero dell'Ambiente, a svolgere vari compiti nell'iter finalizzato al risarcimento dei danni. In particolare con:

- la stesura di una nota tecnico-giuridica per valutare l'opportunità di procedere all'azione di risarcimento prima che il procedimento giudiziario venga avviato;
- il supporto all'azione di risarcimento attraverso la valutazione del danno ambientale connesso alla presunta compromissione dell'ambiente;
- il supporto all'azione di risarcimento attraverso analisi delle modalità di risarcimento.

La Valutazione del danno ambientale è dunque da considerarsi un'attività tecnico-scientifica finalizzata alla determinazione e alla quantificazione del danno non solo dal punto di vista economico.

Tutto questo, in aggiunta alla proposta di una precisa metodologia di identificazione di un'area compromessa, giustifica quindi il presente lavoro ponendone in evidenza l'utilità



### 3 LA LAGUNA DI VENEZIA

La Laguna di Venezia si può definire un ambiente di transizione unico nel mondo per la sua importanza storica, economica, geografica ed ambientale.

Con una superficie di 550 km<sup>2</sup> e con un volume d'acqua di 600·10<sup>6</sup> m<sup>3</sup> è una delle più vaste zone umide del Mediterraneo.



*Fig. 1* : La Laguna di Venezia vista dal satellite

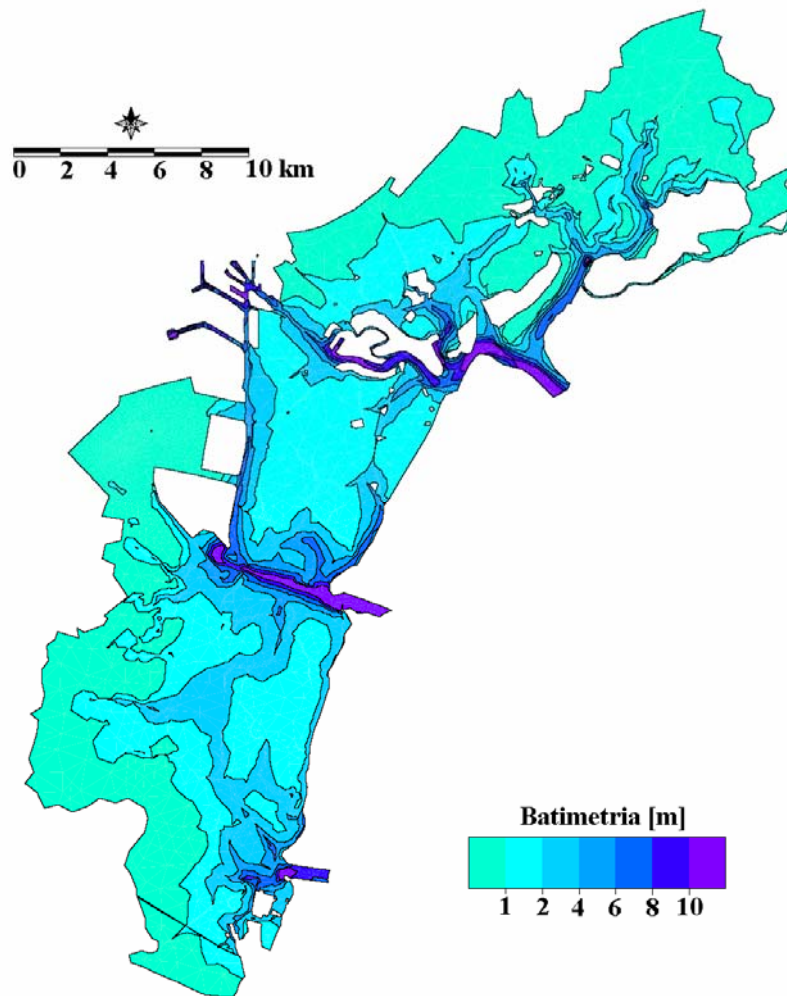
La forma del bacino, lungo 50 km e largo tra i 10 e gli 11 km, ricorda quella di uno spicchio di arancia con la convessità rivolta verso NordOvest.

La laguna è compresa tra le foci storiche del Piave a Nord-Est e dell'Adige a Sud-Ovest, più precisamente tra le odierne foci del Sile e del Brenta-Bacchiglione.

E' divisa dal mare da un cordone litoraneo di circa 60 km costituito da 4 lidi sabbiosi, stretti e lunghi: Cavallino, Lido, Pellestrina e Sottomarina. Tra un lido e l'altro è in contatto con il mare attraverso le bocche di porto di Lido (800 m), Malamocco (400 m) e Chioggia (380 m). All'interno del bacino lagunare si trovano: Venezia, Chioggia e oltre 50 isole tra cui

quelle di Murano, Burano e Torcello; circa 70 km<sup>2</sup> di barene (terreni bassi sull'acqua, coperti da vegetazione alofita); una rete di canali, profondi fino a 15 m, di 1580 km che assicura la propagazione delle correnti di marea fino al confine con la terraferma. In laguna nord e centro-sud il margine lagunare è definito dalle valli da pesca (aree separate dalla laguna viva e attrezzate per l'itticoltura) che occupano una superficie di circa 90 km<sup>2</sup>.

La profondità degli specchi d'acqua varia tra i pochi centimetri delle paludi interne e qualche decina di metri in corrispondenza dei porti e dei canali di navigazione, per un profondità media di circa 1,2 m.



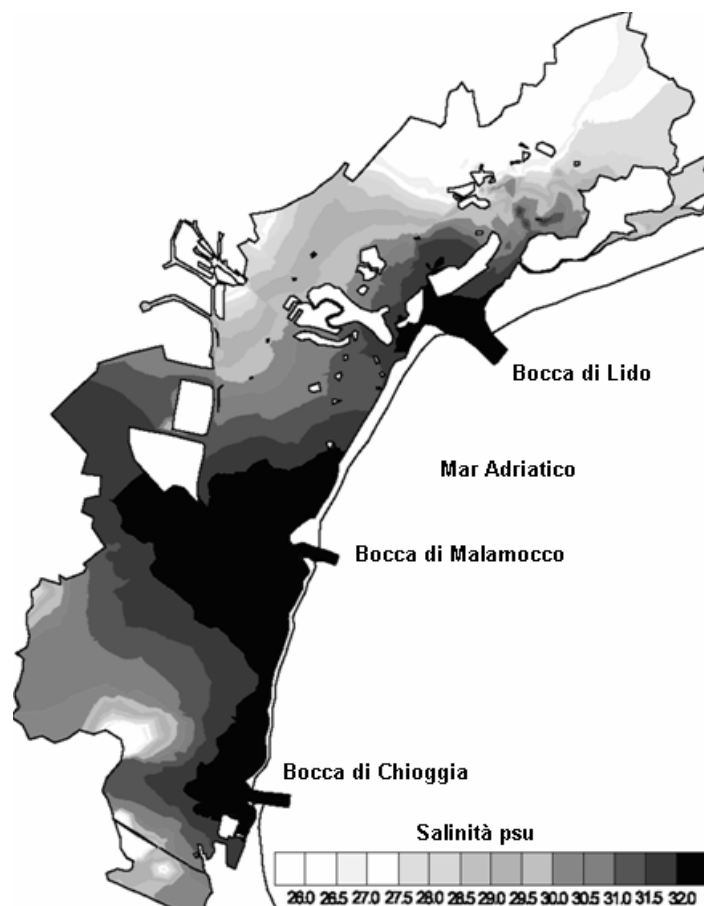
*Fig. 2* : Batimetria dell'area lagunare

L'Alto Adriatico governa l'ecosistema lagunare con le sue maree che due volte al giorno entrano ed escono dalla laguna, attraverso le bocche di porto, raggiungendo due punte massime e due punte minime (maree semidiurne). Si è calcolato che il volume medio giornaliero di acqua scambiata tra laguna e mare è di quasi 400 milioni di m<sup>3</sup> suddiviso tra le tre bocche di porto nelle percentuali 40, 40, 20 % rispettivamente per Lido, Malamocco, Chioggia. L'escursione media delle maree in laguna è di circa 70 cm (tra -20 cm e +50 cm).

Tuttavia il livello della marea è soggetto a importanti variazioni, soprattutto in rapporto a fattori astronomici e meteorologici.

La Laguna è sottoposta ai sistemi di venti principali del mare adriatico, quello della Bora proveniente da nord-est, e quello di Scirocco, proveniente da sud-est. Il vento di Bora, il di gran lunga più forte in questa zona, soffia approssimativamente parallelo all'asse principale della laguna.

La salinità è molto variabile in tutta l'estensione della laguna, poiché risulta molto influenzata dalle disomogeneità derivante dallo scambio tra i canali profondi e le parti più lontane dei bassi fondali. Si sono riscontrati valori minimi intorno a 22 psu (2) e massimi di 34 psu. I valori minori di salinità si ritrovano ovviamente in prossimità della costa, presso le immissioni dei fiumi, come risulta confermato dall'analisi della 0 nella quale è riportata la variazione della salinità nel bacino.



**Fig. 3** : Distribuzione della salinità nella Laguna di Venezia.

<sup>2</sup> practical salinity unit (psu): la scala proposta dall'UNESCO nel 1978 (Practical Salinity Scale (PSS78)), per descrivere la concentrazione dei sali disciolti nell'acqua, definisce la salinità in termini rapporto di conducibilità di un campione rispetto a quella di 32,4356 g di KCl a 15°C in 1 kg di soluzione. Un campione di acqua di mare a 15°C con una conducibilità uguale a quella di questa soluzione del KCl ha una salinità di esattamente 35 unità pratiche di salinità. In realtà in quanto rapporto di conducibilità il valore di salinità è dimensionale, ma in genere per prassi si aggiunge il termine psu (practical scale unit).

### **3.1 I DIVERSI AMBIENTI DELLA LAGUNA**

Fare una distinzione tra aree emerse ed aree sommerse in laguna è un compito arduo se non impossibile in quanto il continuo gioco delle maree crea un rapporto indissolubile tra terra e acqua. Le impercettibili differenze di altimetria danno vita ad un mosaico di ambienti diversi ma riconoscibili, popolati da piante e animali che si sono ritagliati gomito a gomito il loro spazio vitale.

Anche la salinità dell'acqua, variabile dalle bocche di porto alle aree dulcicole in prossimità delle foci dei fiumi, contribuisce a diversificare gli ambienti e di conseguenza la fauna e la flora che li popolano.

Altro importante fattore per la comprensione delle particolari condizioni che si instaurano in laguna è poi la costante immissione, ad opera dei fiumi, di nutrienti inorganici quali azoto, fosforo e silicio che sono fondamentali per lo sviluppo di una grande quantità di flora acquatica

#### **3.1.1 Fondali e le specie bentoniche**

Il fondale lagunare, tipicamente costituito da sedimento molle (soprattutto limi e argille frammiste a sabbia in percentuali diverse), è solcato dai ghebi, piccole vie d'acqua che collegano le are più interne con i canali più profondi.

I vasti bassifondi che non emergono mai durante le basse maree sono chiamati paludi e laghi, mentre quelle porzioni che spesso emergono, sono dette velme. Paludi e laghi ospitano spesso macroalghe come l'Ulva, l'Enteromorfa e la Gracilaria .

I fondali lagunari possono essere ricoperti da prati di fanerogame marine, piante superiori con radici, fusto, foglie, fiori e semi adattatesi alla vita acquatica. Esse formano una associazione vegetale nota come zostereto in cui la comunità animale è molto ricca e diversificata, molto di più di quella che vive sui vicini fondali privi di vegetazione.

Le specie faunistiche appartenenti alle biocenosi bentoniche (o di fondo) rivestono vari ruoli funzionali nella struttura dell'ecosistema lagunare. Sono infatti presenti consumatori primari erbivori, ma anche carnivori e onnivori che occupano un livello intermedio, come ad esempio i molti filtratori che si nutrono di fito e zooplancton.

#### **3.1.2 L'acqua: il plancton e le specie ittiche**

La laguna è un ambiente salmastro in cui si mescolano acque di ingressione costiera con acque di origine continentale. Questo fa in modo di creare un gradiente di salinità che permette una profonda diversificazione tra le specie che si trovano a vivere nelle sue acque.

##### **3.1.2.1 Il plancton**

L'insieme degli organismi vegetali di dimensioni microscopiche presenti in sospensione nell'acqua si dice fitoplancton e costituisce il primo anello della catena alimentare



in acqua. Nella Laguna di Venezia è costituito essenzialmente da diatomee e fitoflagellati quali i dinoflagellati, i silicoflagellati, le euglenoficee e i microflagellati.

Il gradiente di salinità che si riscontra inoltrandosi dalle bocche di porto alle zone di deflusso fluviale determina l'esistenza di due popolamenti fitoplanctonici, l'uno tipico di acque litorali, l'altro di estuario.

Le condizioni chimico-fisiche gravemente perturbate da effluenti di varia natura e dalla pesante influenza dell'inquinamento termico nella zona di Fusina e del porto industriale, nonostante il gradiente salino non appaia così marcato, sono invece le cause della riduzione, nella zona, sia del numero delle specie, sia dell'abbondanza degli individui .

### **3.1.2.2 Le specie ittiche**

I pesci sono un elemento fondamentale nell'ecosistema della Laguna di Venezia in cui sono presenti principalmente pesci ossei.

La fauna ittica è rappresentata da un gruppo di specie che compiono all'interno della laguna tutto il ciclo biologico e da specie che compiono migrazioni periodiche dal mare alla laguna e viceversa. In primavera, infatti, la Laguna ha una grande forza di attrazione nei confronti di specie marine in grado di adattarsi alle variazioni termocline, che vi trovano abbondante nutrimento e un ambiente protetto in cui gli avannotti possono svolgere i primi stadi di accrescimento. In autunno, tali specie migrano verso le bocche di porto e verso il mare aperto per trascorrere l'inverno e riprodursi in un ambiente più stabile e favorevole alla sopravvivenza di uova e larve.

Le specie ittiche che restano in laguna tutto l'anno sono i piccoli Nono (*Aphanius fasciatus*), molto comuni, i Gambusia, introdotti dall'America perché si nutrono di grandi quantità di larve di zanzara, il latterino (*Atherina boyeri*), la passera, i singnatidi (*Syngnathus acus*, *S. abaster*) e i mugilidi (*Volpina*, *Verzelata*, *Caustello*, *Lotregan*, *Bosega*), molto resistenti alle variazioni di salinità e temperatura e che tollerano basse concentrazioni di ossigeno.

### **3.1.3 Aree emergenti ed emerse**

Dai bassifondi il terreno si eleva, a volte in maniera netta, a volte in maniera graduale a formare le barene, basse e piatte isole limo-argillose costituite per lo più da sedimenti. Queste formazioni hanno il bordo rialzato e vanno degradando verso il loro interno, spesso occupato da una particolare velma detta chiaro, mentre a volte l'area interna è costituita da vere e proprie paludi. Sono solcate da numerosi piccoli ghebi ed ospitano sulla loro superficie deboli depressioni ellittiche larghe pochi metri, dette pàciare, dove l'acqua è più dolce dopo le piogge e più salata nei caldi giorni estivi. Nelle barene la fauna tende a distribuirsi in fasce altitudinali rispetto al livello medio del mare.

A seconda della loro elevazione, comunque giocata su pochi centimetri, e delle associazioni vegetali che ospitano, le barene si possono classificare in:

- barena bassa: costituita da un leggero declivio che sale dalle velme, è sommersa almeno una volta al giorno dalla marea popolata da specie animali perlopiù marine;
- barena media: ricoperta dal limonio è costituita da poche specie terrestri in grado di resistere ad immersioni anche prolungate;
- barena alta: i ciuffi di puccinella gli conferiscono l'aspetto di una prateria, viene inondata solo durante le più alte maree e presenta una fauna più varia.

In tale complesso, delicato e prezioso ecosistema appare evidente come risulti di fondamentale importanza valutare le conseguenze ambientali di un eventuale rilascio di sostanze pericolose, possibilità non remota data al convivenza con la zona industriale di Porto Marghera e il transito frequente di navi che trasportano sostanze chimiche di diversa natura.

Attraverso una analisi modellistica adeguata che riproduca gli effetti di trasporto e di diffusione dei contaminanti, tenendo conto di tutti i principali fattori che influenzano tali fenomeni e l'applicazione poi dei concetti dell'analisi del rischio è possibile intervenire in sede progettuale (per la pianificazione e progettazione di eventuali emergenze), in sede di valutazione di situazioni esistenti ed in sede di verifica di misure preventive e di protezione.

## 4 IL MODELLO IDRODINAMICO SHYFEM

A causa della complicata morfologia e topografia del fondo, l'idrodinamica della laguna può essere rappresentata solo mediante l'utilizzo massiccio di modelli matematici. Lo SHYFEM è stato sviluppato tenendo conto delle più avanzate tecniche di rappresentazione analitica e di calcolo allo scopo di descrivere i fenomeni idrodinamici della Laguna nel modo quanto più possibile attendibile.

### 4.1 LE EQUAZIONI DEL MODELLO

Il modello utilizza il metodo degli elementi finiti per la discretizzazione dello spazio lagunare e uno schema semi-implicito per l'integrazione nel tempo. Le componenti trattate semi-implicitamente sono il gradiente di pressione (livello dell'acqua) nell'equazione di momento ed il termine di divergenza nell'equazione di continuità mentre il termine di attrito, nell'equazione di momento, è trattato implicitamente. Tutti gli altri termini sono trattati in modo esplicito.

Il metodo degli elementi finiti permette una maggiore flessibilità di calcolo rispetto a modelli mono dimensionali o modelli alle differenze finite grazie alla suddivisione del sistema da studiare in triangoli di forma e dimensione differenti.

Il modello utilizzato è un modello bidimensionale agli elementi finiti che permette una descrizione fedele della morfologia e della batimetria lagunare e di rappresentare in modo adeguato i comportamenti degli stretti canali all'interno della laguna, dei limiti e della dinamica delle acque piatte e basse che caratterizzano circa il 15% della superficie totale della laguna di Venezia.

A causa della ridotta profondità della laguna e delle maree che caratterizzano gli ingressi della laguna, non può svilupparsi una stratificazione ed il sistema idrodinamico può essere considerato come ben mescolato, sia in termini di temperatura che di salinità (no gradienti in direzione verticale ma andamento costante dalla superficie al fondo). Questo giustifica l'applicazione delle equazioni per le acque basse del metodo bidimensionale alla laguna di Venezia.

Le equazioni utilizzate dal modello sono le equazioni delle acque basse (Shallow Water Equation) nella loro formulazione con i livelli d'acqua e i trasporti.

$$\begin{aligned}\frac{\partial U}{\partial t} + gH \frac{\partial \zeta}{\partial x} + RU + X &= 0 \\ \frac{\partial V}{\partial t} + gH \frac{\partial \zeta}{\partial y} + RV + Y &= 0 \\ \frac{\partial \zeta}{\partial t} + \frac{\partial U}{\partial x} + \frac{\partial V}{\partial y} &= 0\end{aligned}$$

dove  $\zeta$  è il livello dell'acqua, e  $U, V$  i trasporti definiti come:

$$U = \int_{-h}^{\zeta} u dz \quad V = \int_{-h}^{\zeta} v dz$$

con  $u$  e  $v$  le velocità in direzione  $x$  e  $y$ ,  $g$  l'accelerazione di gravità,  $H = h + \zeta$  lo spessore totale della colonna d'acqua dato da  $h$  livello medio mare e  $\zeta$ ,  $t$  il tempo ed  $R$  il termine di frizione. I termini  $X, Y$  contengono tutti gli altri termini quali stress del vento, termini non lineari e quelli che vengono trattati esplicitamente nella discretizzazione nel tempo.

$$X = u \frac{\partial U}{\partial x} + v \frac{\partial U}{\partial y} - fV - \frac{1}{\rho_0} \tau_x^s - A_H \left( \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} \right)$$

$$Y = u \frac{\partial V}{\partial x} + v \frac{\partial V}{\partial y} - fU - \frac{1}{\rho_0} \tau_y^s - A_H \left( \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} \right)$$

dove  $f$  è il parametro di Coriolis,  $\rho_0$  è la densità dell'acqua costante e  $\tau_{sx}, \tau_{sy}$  rappresentano lo stress del vento che agisce sulla superficie del fluido. L'ultimo termine rappresenta la diffusione orizzontale turbolenta dove  $A_H$  è la viscosità orizzontale turbolenta.

Il termine di frizione è stato espresso come:

$$R = c_b \frac{g \sqrt{u^2 + v^2}}{C^2 H}$$

con  $c_b$  coefficiente di trascinamento al fondo espresso come:

$$c_b = \frac{g}{Ch}$$

con  $C_h$  coefficiente di Chezy che non è costante ma varia con la profondità

$$Ch = k_s H^{1/6}$$

dove  $k_s$  è il coefficiente di Strickler [6].

Le equazioni delle acque basse sono ricavate a partire dalle equazioni di Eulero, che descrivono il moto di un fluido comprimibile e che esprimono le leggi di conservazione della massa e della quantità di moto rispetto agli assi  $x$  e  $y$ .

La semplificazione che è stata applicata per ottenere le SWE è che la densità  $\rho$  sia costante ed omogenea su tutto il dominio e che ci sia solo un gradiente di pressione barotropica nel fluido. Dall'equazione dell'idrostatica:

$$\frac{\partial p}{\partial z} = -\rho g$$

I gradienti di pressione baroclinica non sono inclusi nelle equazioni, anche se nella laguna esistono gradienti orizzontali di temperatura e salinità; comunque il gradiente della pressione barotropica è molto maggiore.

Le condizioni al contorno prevedono la suddivisione dei bordi del dominio spaziale in bordi aperti e chiusi. Ai bordi aperti il livello dell'acqua è immesso. Ai bordi chiusi la componente normale della velocità è uguale a zero mentre la componente tangenziale della velocità è un parametro libero.

La caratteristica fondamentale del metodo semi-implicito è che unisce i vantaggi di uno schema implicito, incondizionata stabilità per ogni passo temporale scelto, con quelli dello schema esplicito, quali la riduzione della matrice di risoluzione.

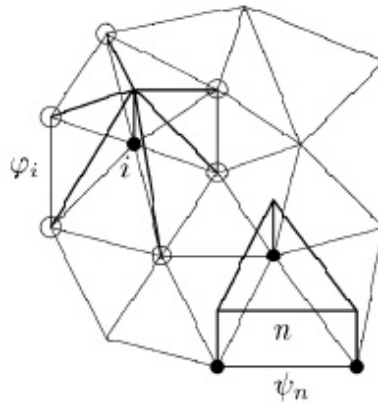
La discretizzazione nello spazio delle incognite è stata attuata con il metodo degli elementi finiti parzialmente modificato rispetto alla formulazione classica. Questo approccio si è rivelato necessario per evitare fenomeni di numerical damping e non conservazione della massa dovuti alla combinazione di uno schema di tipo semi-implicito per la discretizzazione del tempo con il metodo standard degli elementi finiti conosciuto come Galerkin method. La differenza fondamentale rispetto alla formulazione originale consiste nel suddividere lo spazio in triangoli (elementi) e nel descrivere i livelli d'acqua  $\zeta$  i trasporti  $U$ ,  $V$ , utilizzando funzioni di forma  $\varphi$  di diverso ordine, lineari nel caso dei livelli, mentre, per i trasporti, costanti ad ogni passo spaziale [6].

Le funzioni di forma hanno dunque una formulazione molto semplice che ne permette la risoluzione analitica su tutto il dominio. Pertanto una variabile come il livello  $\zeta$  può essere scritta come:

$$\zeta = \zeta_m \varphi_m \quad m = 1 \dots K$$

dove  $\zeta_m$  è il valore di  $\zeta$  nel nodo  $m$ ,  $\varphi_m$  è la funzione di forma associata al nodo  $m$  e  $K$  il numero totale dei nodi del dominio.

Le funzioni di forma  $\varphi$  valgono 1 nel nodo  $m$  e 0 negli altri nodi. In Fig. 4, nella parte in alto a sinistra, viene riportata la funzione di forma per il nodo  $i$ .



**Fig. 4** : Funzioni di forma utilizzate nel dominio del modello FEM

I punti pieni indicano i nodi nei quali la funzione vale 1 mentre quelli vuoti i nodi dove il valore è nullo.

I trasporti  $U$  e  $V$  vengono invece calcolati su ogni elemento (triangolo) attraverso una funzione di forma costante (non continua)  $\psi_n$ . Possiamo quindi scrivere la componente  $x$  del trasporto come:

$$U = U_n \psi_n \quad n = 1 \dots J$$

dove  $J$  ora rappresenta il numero totale di triangoli nel dominio. Un esempio  $\psi_n$  di è mostrato nella porzione in basso a destra di Fig. 4 [5].

Il vantaggio di tale modello consiste nella possibilità di variare le dimensioni e la forma degli elementi per rappresentare adeguatamente le complicate regioni batimetriche della Laguna di Venezia (e raggiungere un livello di dettaglio maggiore là dove lo studio lo richiede) e di meglio rappresentare le zone con interessante attività idrodinamica.

Un ulteriore approfondimento è dato nel manuale d'uso in Allegato 1.

#### 4.1.1 Ingressi e condizioni al contorno

I fattori principali che governano la fluidodinamica lagunare sono la marea e il vento. Altri parametri che possono influenzare le dinamiche acquatiche sono l'apporto dei fiumi, la pioggia e l'evaporazione, ma si tratta di influenze molto meno marcate.

La marea viene inserita nel modello attraverso l'imposizione dei livelli acquatici alle tre bocche di porto, che sono anche i tre bordi aperti del nostro sistema, in modo che velocità e flussi sono liberi di aggiustarsi di conseguenza. Varia tra  $\pm 50$  cm durante la primavera e  $\pm 15$  cm nel periodo di minimo delle maree.

Il vento deve essere fornito come direzione e verso all'altezza standard di 10 m sul livello dell'acqua. Agisce sulla superficie dell'acqua, è rappresentato attraverso l'uso di una legge quadratica come:

$$\tau_x^s = \rho_a c_D |u^w| u_x^w$$

$$\tau_y^s = \rho_a c_D |u^w| u_y^w$$

dove  $c_D$  è il coefficiente aerodinamico (di trascinamento) del vento,  $\rho_a$  è la densità dell'aria,  $u_x^w$  e  $u_y^w$  sono le velocità del vento in direzione x ed y all'altezza standard di 10 m e  $|u^w|$  il suo modulo. Il vento è stato misurato su piattaforme oceaniche situate nel mar Adriatico ogni 3 ore.

Per il coefficiente aerodinamico (di trascinamento) del vento  $c_D$  è stato utilizzato un valore standard di  $1,5 \cdot 10^{-3}$ . Non è stato utilizzato un coefficiente aerodinamico variabile a causa dell'alta incertezza dei dati del vento.

Per la diffusività turbolenta in direzione orizzontale  $K_H$  è stato scelto un basso valore pari a  $3 \text{ m}^2/\text{s}$  e la viscosità turbolenta orizzontale è stata posta pari a 0 perché nel caso della laguna di Venezia non c'era la necessità di stabilizzare la soluzione numerica con la viscosità.

Ultimo e fondamentale ingresso al modello è il flusso di inquinante che è necessario fornire a step temporali prestabiliti (600 s) perché possa omogeneizzarsi con il resto delle variabili in gioco.

## 4.2 DISCRETIZZAZIONE DELL'AREA LAGUNARE E DELLA PRIMA PARTE DEL MARE ADRIATICO FUORI DALLE BOCHE DI PORTO

Il modello ad elementi finiti deve essere supportato da una griglia a struttura irregolare su cui far avvenire la simulazione. I files di griglia sono strutturati in modo da poter rappresentare in un piano cartesiano la struttura geometrica e la batimetria della laguna attraverso punti, detti nodi, linee ed elementi triangolari variabili per dimensioni e forma. Il file di griglia è composto da due matrici consecutive, una che definisce i nodi e l'altra gli elementi tramite numero, coordinate e tipo.

La griglia segue la morfologia della laguna e presenta un definizione maggiore nei canali dove il movimento di sostanze pericolose risulta essere particolarmente significativo.

Sono state elaborate due griglie: una discrezza la sola Laguna di Venezia, l'altra considera anche l'area del Mare Adriatico subito fuori le bocche di porto. La scelta dell'una o dell'altra griglia dipende dalla zona che si vuole considerare e/o dalla velocità di calcolo richiesta:

La griglia di Fig. 5 consta in 6251 nodi e 11093 elementi. Gli elementi della griglia posseggono una superficie compresa tra un minimo di 6 ed un massimo di  $13000 \text{ m}^2$ .

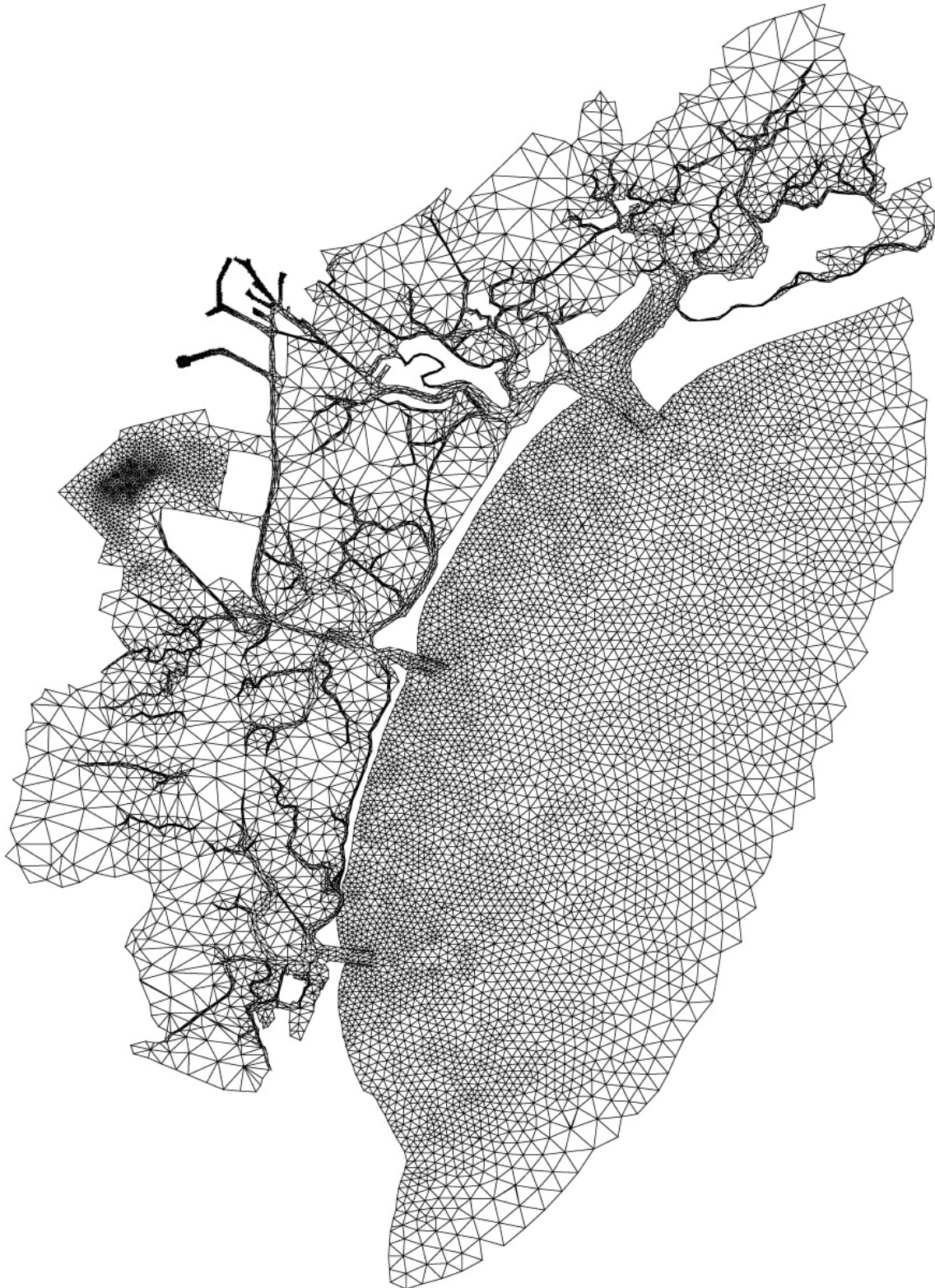
La griglia di Fig. 6 consta in 10728 nodi e 19760 elementi. Gli elementi della griglia posseggono una superficie compresa tra un minimo di 6 ed un massimo di  $13000 \text{ m}^2$ .

Per ogni nodo vengono definiti la profondità ed il tipo di fondale, perché a fondali diversi corrispondono differenti valori del coefficiente di frizione che tiene conto della diversa interazione dell'acqua con la superficie sottostante a causa di caratteristiche quali la rugosità.



**Fig. 5** : Griglia della sola Laguna di Venezia





**Fig. 6** : Griglia della laguna di Venezia e della prima parte del Mare Adriatico fuori dalla bocche di porto

### 4.3 EQUAZIONE DI CONSERVAZIONE DI MASSA PER UNA SOSTANZA TOSSICA

Il modello permette di calcolare l'evoluzione della concentrazione di una sostanza disciolta. L'equazione che governa questo fenomeno è la seguente [6]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial uC}{\partial x} + \frac{\partial vC}{\partial y} = K_H \left( \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \right) + Q_s + I$$

dove  $C = \int_{-h}^{\zeta} cdz$ ,  $c$  è la concentrazione della sostanza,  $K_H$  è la diffusività turbolenta orizzontale,  $Q_s$  racchiude le reazioni di degradazione che avvengono su  $c$  ed  $I$  rappresenta l'input di sostanza. In questa formulazione i flussi tra il fondo e la colonna d'acqua sono stati trascurati. In questa formulazione i flussi di inquinante verso il fondo sono stati trascurati, ma questo non influenza i risultati ottenuti in quanto lo studio effettuato risulta più cautelativo rispetto alla situazione reale.

I fenomeni di degradazione agiscono sulla concentrazione di tossico disciolta in acqua pertanto si avrà che la concentrazione totale di sostanza  $C$  sarà data da:

$$C = C_w + C_p$$

con  $C_w$  sostanza in fase disciolta ed  $C_p$  sostanza adesa al particolato organico.

La nuova equazione tiene quindi conto dei processi degradativi ai quali va incontro una sostanza tossica dispersa in acqua.

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial uC}{\partial x} + \frac{\partial vC}{\partial y} - K_H \left( \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \right) = \frac{K_{ol}}{z} \cdot \left( \frac{C_a \cdot R \cdot T_w}{H} - f_i \cdot C_w \right) - (k_b + k_h + k_{ph} + k_o) \cdot C_w + I$$

dove

$K_{ol}$  = coefficiente globale di scambio di materia dovuto alla volatilizzazione

$f_i$  = frazione della sostanza in forma ionica

$C_a$  = Concentrazione in aria

$H$  = Costante di Henry

$T_w$  = Temperatura dell'acqua

$R$  = Costante dei gas

$k_b$  = Coefficiente di biodegradazione

$k_h$  = Coefficiente di idrolisi

$k_{ph}$  = Coefficiente di fotolisi

$k_o$  = Coefficiente di ossidazione

#### 4.4 CALIBRAZIONE E VALIDAZIONE

Il modello idrodinamico della Laguna è stato calibrato e validato attraverso tutta una serie di sperimentazioni e confronti con dati sperimentali.

Innanzitutto è stata effettuata una calibrazione utilizzando delle onde armoniche che ha permesso di verificare quali fossero i più opportuni valori del coefficiente di Strickler per i diversi tipi di fondale che davano i migliori risultati per la simulazione delle onde di marea (Tab. 7).

**Tab. 7** : Valori del coefficiente di Strickler per le diverse tipologie di elementi.

Tipologia dell'elemento	Coefficiente di Strickler	
	in	out
Generico	30	
Fondale marino	26	
Canale	27	
Bocca di Chioggia	38	19
Bocca di Malamocco	30	17
Bocca di Lido	30	20

E' stata effettuata poi una validazione comparando i risultati del modello con due diversi set di dati storici disponibili, sia in condizioni di assenza di vento, che per vento forte che fortemente influenzava i livelli acquatici.

Infine il modello è stato testato con una simulazione di un intero anno per confrontare i risultati ottenuti sui parametri ambientali temperatura e salinità.

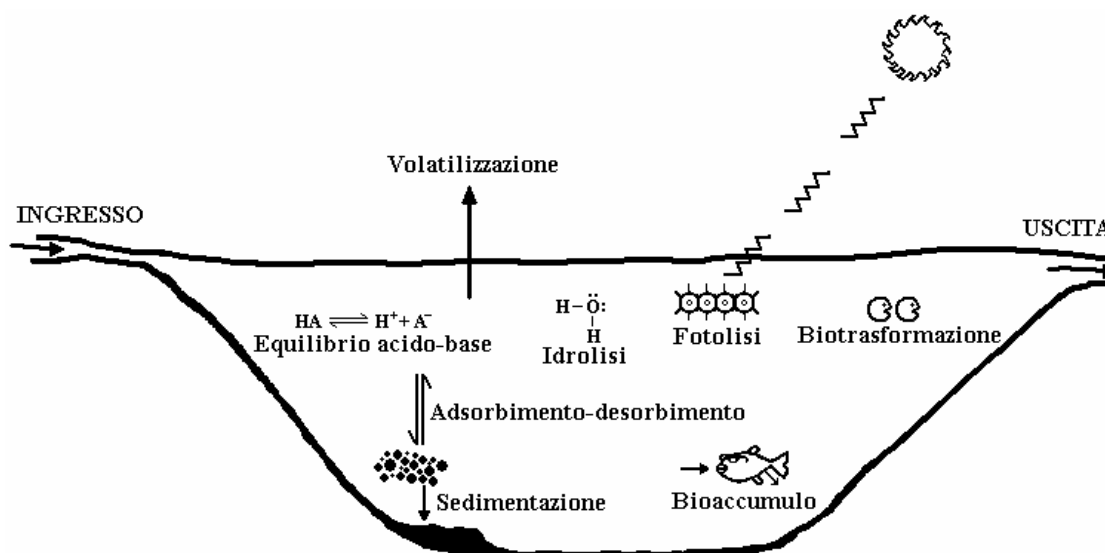
Tutte le simulazioni effettuate hanno dato buoni risultati e sono piuttosto importanti per verificare che il modello rappresenta in modo appropriato non solo il comportamento dei livelli d'acqua ma anche i fenomeni di trasporto e dispersione. Durante queste simulazioni nessun parametro del modello è stato modificato.

Il massimo scarto sui livelli era dell'ordine dei 5 cm, il ciclo annuale della variazione termica era rispettato e anche i risultati sulla salinità potevano ritenersi in buon accordo con i dati sperimentali, considerando anche la carenza degli input sulle quantità di acqua dolce riversate in laguna da parte dei fiumi.



## 5 IL MODULO TOXI

Quando una sostanza tossica entra in contatto con una matrice acquatica, il suo destino è quello di essere trasportata con la corrente e trasformata, o degradata, ad opera di tutta una serie di fenomeni comandati essenzialmente dalle sue caratteristiche chimico-fisiche e dalle condizioni dell'ambiente in cui si trova ad interagire.



*Fig. 7* : Principali fenomeni di trasformazione in ambiente acquatico.

I processi a cui una sostanza è potenzialmente soggetta, raffigurati complessivamente in Fig. 7, possono essere raccolti nelle seguenti categorie:

- **Speciazione**
  - *Equilibrio acido-base*: il pH dell'acqua determina la frazione dell'acido o base organica allo stato neutro o ionico, influenzando quindi la volatilità della sostanza.
  - *Assorbimento*: i composti organici idrofobici possono essere assorbiti in materiale sospeso nel corpo idrico; il loro destino di conseguenza, è influenzato dal destino del materiale sospeso.
- **Trasporto**
  - *Precipitazione-dissoluzione*: i limiti di solubilità di sostanze inquinanti organiche e inorganiche possono influenzare i processi di trasformazione causando restrizioni al trasporto o modificando le vie di trasporto.
  - *Avvezione*: i flussi idrodinamici trasportano l'inquinante il quale contemporaneamente dissolve o viene assorbito nei sedimenti.
  - *Volatilizzazione*: gli inquinanti organici possono passare in atmosfera dal corpo idrico riducendo la concentrazione dissolta.

- *Sedimentazione*: la deposizione dei sedimenti sospesi contenenti inquinante assorbito come il diretto assorbimento e desorbimento dal fondo può alterare la concentrazione in acqua.
- **Trasformazione**
  - *Biodegradazione*: gli organismi microbici metabolizzano gli inquinanti alterando la loro tossicità nel processo.
  - *Fotolisi*: l'assorbimento della luce da parte dell'inquinante causa reazioni chimiche che influenzano la sua tossicità.
  - *Idrolisi*: la reazione di un composto con l'acqua da prodotti organici più semplici e piccoli.
  - *Ossido-riduzioni*: sono le reazioni di inquinanti organici e metalli le quali implicano la sottrazione o addizione di elettroni influenzando ampiamente le loro proprietà ambientali. Per le sostanze organiche quasi tutte le redox sono reazioni microbicamente mediate.
- **Bioaccumulo**
  - *Bioconcentrazione*: assorbimento degli inquinanti tossici nel biota attraverso mezzi passivi
  - *Biomagnificazione*: assorbimento degli inquinanti tossici attraverso consumo di cibo contaminato.

Analiticamente, i processi di trasporto e trasformazione responsabili della rimozione di un inquinante dalla colonna d'acqua sono adeguatamente rappresentati da una cinetica del primo ordine secondo una relazione:

$$\text{Rateo di inquinante rimosso} = k_i \cdot C$$

dove:

$k_i$  = cinetica del primo ordine per il processo  $i$ ; 1/s

$C$  = concentrazione di inquinante, g/L

La valutazione dei processi con cinetiche del primo ordine rispetto alla concentrazione di inquinante è particolarmente conveniente per l'analisi del destino acquatico, infatti, quando tutti i processi del primo ordine agiscono indipendentemente, il rateo totale di inquinante rimosso è dato da una sommatoria:

$$\text{Rateo totale di inquinante rimosso} = k_t \cdot C$$

dove:

$$k_t = \sum_i k_i = k_v + k_b + k_h + k_{ph} \quad k_o = \text{Costante cinetica globale di rimozione}$$

$k_v$  = Costante cinetica di volatilizzazione

$k_b$  = Costante cinetica di biodegradazione

$k_h$  = Costante cinetica di idrolisi

$k_{ph}$  = Costante cinetica di fotolisi

$k_o$  = Costante cinetica di ossidazione

Di seguito i fenomeni elencati verranno approfonditi. Per ognuno di essi verrà esposto un metodo per stimarne la costante cinetica caratteristica o quella d'equilibrio. Le relazioni analitiche descritte sono quelle implementate per il modulo TOXI ad integrazione del modello idrodinamico SHYFEM.

Per completare la valutazione del destino di un inquinante verrà prima descritta la dinamica di dissoluzione che costituisce l'input delle concentrazioni per il modello idrodinamico e per i vari fenomeni degradativi.

## 5.1 LA DISSOLUZIONE DI UN INQUINANTE IN ACQUA

Quando una sostanza miscibile viene sversata in acqua si forma dapprima una pozza, uno strato di componente puro, sulla superficie dell'acqua, che si evolve prima allargandosi per effetto della forza peso e poi restringendosi su sé stessa a causa dei fenomeni di evaporazione e dissoluzione che ne fanno diminuire la massa. Il modello usato per prevedere tale fenomeno è basato sulla teoria sviluppata da Dodge et al. [9] e calcola la dissoluzione tramite un procedimento iterativo che chiude sia il bilancio di materia che quello di energia. Tale modello è implementato nel pacchetto PHAST Professional in dotazione al Dipartimento ARPAV di Venezia, utilizzato per la fase di validazione e sensibilità modellistica e di cui si riporta una breve descrizione in Appendice A.

Partendo dal flusso di massa dell'inquinante sversato, viene calcolato il raggio della pozza secondo due diverse formulazioni, tipiche di due diversi regimi di moto delle molecole di fluido che si instaurano in serie l'uno all'altro.

Nei primi istanti del fenomeno, infatti, la forza peso, che spinge il liquido ad occupare sempre più superficie, viene contrastata principalmente dall'inerzia che risulta predominante rispetto a tutte le altre forze. Si è in questo caso di fronte ad una pozza di uno spessore non trascurabile, sviluppata più in profondità che in superficie. Il fenomeno in questi istanti soddisfa al regime gravità-inerzia.

Mano a mano che il tempo passa, però, la pozza si estende e contemporaneamente diminuisce il suo spessore. In tale situazione le forze di attrito viscoso tra le molecole del liquido in movimento e quelle sottostanti d'acqua cominciano a diventare predominanti rispetto alla forza d'inerzia: si entra allora nel regime gravità-viscosità.

Il calcolo del raggio di pozza permette di quantificarne l'area che è anche la superficie attraverso la quale si effettuano tutta una serie di scambi di calore che compongono il bilancio d'energia dell'inquinante sversato:

$$\frac{dT_{pool}}{dt} = \frac{Q_{net}}{M_{pool} \cdot c_p(T_{pool})}$$

nel quale:

$T_{pool}$  = temperatura del liquido che forma la pozza, K

t = tempo, s

$Q_{net}$  = flusso netto di calore alla pozza, W

$M_{pool}$  = massa della pozza di inquinante, kg

$C_p(T_{pool})$  = capacità termica del liquido alla temperatura della pozza, J/(kg·K)

Il flusso di calore alla pozza è composto da vari termini:

$$Q_{net} = Q_{cond} + Q_{conv} + Q_{rad} + Q_{sol} + Q_{spill} - Q_{evap}$$

dove:

$Q_{cond}$  = calore di conduzione scambiato con l'acqua, W

$Q_{conv}$  = calore di convezione scambiato con l'aria, W

$Q_{rad}$  = calore dovuto alla radiazione solare, W

$Q_{sol}$  = calore di dissoluzione, W

$Q_{spill}$  = calore dovuto al versamento di nuovo liquido che può, in genere, essere ad una temperatura diversa da quella della pozza, W

$Q_{evap}$  = calore di vaporizzazione, W

Vaporizzazione e dissoluzione vengono modellate considerando tra i parametri la rugosità dell'acqua e l'altezza delle onde sull'acqua, fattori che dipendono entrambi dalla velocità del vento.

In particolare, dato l'interesse specifico per il fenomeno della dissoluzione, è opportuno sottolineare come il calore di dissoluzione venga calcolato da:

$$Q_{sol} = \Delta H_{sol} E_{sol}$$

dove:

$E_{sol}$  = flusso di materia disciolta, kg/s

$\Delta H_{sol}$  = calore di dissoluzione, J/kg

Il flusso di materia disciolta, o rateo di dissoluzione è calcolato in questa fase come:



$$E_{sol}(t) = 10\pi r^2 u_*^w \rho_w Da^* \ln \left( \frac{1 - w_{inf}}{1 - w_s} \right)$$

con:

$$Da^* = \frac{1}{\frac{Sc_t \ln(\delta_+) + \beta + 2.35}{\kappa}} = \text{numero di Dalton, adimensionale}$$

$Sc_t = 0.85$  = numero di Schmidt turbolento, adimensionale

$\kappa = 0.4$  numero di Von Karman, adimensionale

$$\beta = \begin{cases} 12.5 Sc_t + \frac{Sc_t \ln(Sc)}{\kappa} - 5.3 & v_{10} < 5 \\ 0.55 h_w^{1/2} (Sc^{2/3} - 0.2) - \frac{Sc_t \ln(h_w)}{\kappa} + 11.2 Sc_t & v_{10} > 5 \end{cases}, \text{ adimensionale}$$

$$\delta_+ = \frac{10 u_*^{air} \rho_{air}}{\mu_{air}} = \text{spessore del film entro cui avviene il fenomeno, m}$$

$$h_w = 0.01384 \frac{u_{10} u_*^{air} \rho_{air}}{\mu_{air}} = \text{altezza dimensionale dell'onda, adimensionale}$$

$$u_*^{air} = u_{10} \left( \frac{1}{2} C_f \right)^{1/2} = \text{velocità di frizione dell'aria, m/s}$$

$$\frac{1}{2} C_f = \begin{cases} 1.98 \cdot 10^{-3} & u_{10} < 0.1 \\ 1.25 \cdot 10^{-3} \cdot u_{10}^{-0.2} & 0.1 < u_{10} < 3.06 \\ (0.8 + 0.065 \cdot u_{10}) \cdot 10^{-3} & 3.06 < u_{10} < 22.3 \\ 2.25 \cdot 10^{-3} & u_{10} > 22.3 \end{cases} = \text{coefficiente di frizione, adimensionale}$$

$Sc$  = numero di Schmidt del liquido, adimensionale

$u_{10}$  = velocità del vento a 10 m dalla superficie dell'acqua, m/s

$\rho_{air}$  = densità dell'aria, kg/m<sup>3</sup>

$\mu_{air}$  = viscosità dinamica dell'aria. Pa·s

$r$  = raggio della pozza, m

$$u_*^w = u_*^{air} \left( \frac{\rho_{air}}{\rho_w} \right)^{1/2} = \text{velocità di frizione dell'acqua, m/s}$$

$w_{inf} \approx 0$  = frazione molare dell'inquinante all'infinito, adimensionale

$w_s$  = solubilità dell'inquinante in acqua espressa come frazione molare, adimensionale

$\rho_w$  = densità dell'acqua, kg/m<sup>3</sup>

Dal bilancio energetico si determina la temperatura della pozza e quindi i flussi di evaporazione e di dissoluzione vengono rivalutati iterativamente in maniera da chiudere il bilancio di massa rappresentato dalla formula:

$$\frac{dM_{pozza}}{dt} = S(t) - E_{vap}(t) - E_{sol}(t)$$

dove:

$E_{sol}(t)$  = flusso di materia disciolta, kg/s

$E_{vap}(t)$  = flusso di evaporazione, kg/s

$M_{pozza}$  = massa della pozza, kg

$S(t)$  = flusso di inquinante sversato, kg/s

La funzione  $E_{sol}(t)$ , ottenuta nel procedimento è proprio quella che è stata utilizzata quale ingresso al modello idrodinamico al modulo per la valutazione dei fenomeni degradativi.

## 5.2 FENOMENI DI SPECIAZIONE

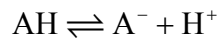
I fenomeni di speciazione non implicano un vero e proprio cambiamento nella struttura chimica dell'inquinante che li subisce, ma solo una diversa ripartizione tra le varie fasi che compongono il sistema. Questo può cambiare la reattività della specie coinvolta ed è quindi fondamentale tenerne conto per capire quale possa essere il comportamento di una sostanza disciolta in acqua.

### 5.2.1 Effetti acido-base

La dissociazione di un acido o una base organica in acqua può produrre effetti significativi sulle sue proprietà ambientali. Solo specie elettricamente neutre per esempio sono direttamente volatili. Quasi tutti i fenomeni di trasformazione hanno velocità diverse a seconda che la specie considerata si presenti in condizioni ioniche o neutre, ovvero a seconda che sia o meno dissociata in acqua.

La ripartizione di una sostanza tra la fase neutra e quella ionica è determinata dal valore della sua costante di dissociazione (acida o basica) e dal pH dell'acqua.

Per definizione gli acidi sono quelle sostanze che, in soluzione, rilasciano ioni idrogeno:



Le reazioni di dissociazione sono estremamente rapide e possono essere rappresentate da espressioni d'equilibrio:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

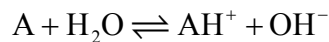
in cui :

$K_a$  = costante di dissociazione acida, mol/L

$[\text{H}^+]$  = concentrazioni dello ione idrogeno, mol/L

$[\text{A}^-]$ ,  $[\text{HA}]$  = concentrazioni della forma ionica dissociata e della forma neutra della sostanza, mol/L

Per sostanze di natura basica si può scrivere:



con la costante di dissociazione basica definita da:

$$K_b = \frac{[\text{AH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{A}]}$$

in cui :

$K_b$  = costante di dissociazione basica, mol/L

$[\text{OH}^-]$  = concentrazioni dello ione idrossido, mol/L

$[\text{AH}^+]$ ,  $[\text{A}]$  = concentrazioni della forma ionica dissociata e della forma neutra della sostanza, mol/L

La quantità di ioni idrogeno che vengono donati dall'inquinante alla soluzione dipende dal precedente contenuto di ioni  $\text{H}^+$  in acqua, quindi dal pH:

$$\text{pH} = -\log_{10} [\text{H}^+]$$

Nelle acque naturali il range di variazione di tale parametro è 4 -10

Definendo il  $\text{p}K_a = -\log_{10} K_a$  quale parametro utilizzabile per stimare la forza di un acido, il  $\text{p}K_b = -\log_{10} K_b$  quale parametro utilizzabile per stimare la forza di una base e ricordando il prodotto ionico dell'acqua:

$$K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$$

e il corrispondente  $pK_w = -\log_{10} K_w$  si può stimare la frazione dell'inquinante che permane in forma neutra nel seguente modo:

$$\alpha = \frac{C_w}{C} = \frac{1}{1 + 10^{(pH - pK_a)}} \quad \text{per un acido organico}$$

$$\beta = \frac{C_w}{C} = \frac{1}{1 + 10^{(pK_w - pK_b - pH)}} \quad \text{per una base organica}$$

dove:

$C$  = concentrazione totale dissolta dell'acido/base organica

$C_w$  = concentrazione dell'acido/base organica non in fase ionica.

Per l'utilizzo delle relazioni precedenti risulta fondamentale la stima della costante di autoprotolisi dell'acqua  $K_w$  che può essere stimata secondo la relazione riportata nel paragrafo 5.4.2 dove viene descritto la costante cinetica di idrolisi [20].

L'espressione del rateo di volatilizzazione che principalmente subisce l'effetto della dissociazione deve quindi utilizzare come concentrazione di tossico la frazione alla quale è elettricamente neutro (cioè in forma non ionica).

L'equazione della velocità di sostanza che volatilizza descritta in modo approfondito al paragrafo 5.3.2, diventa:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{K_{ol}}{z} \cdot \left( C_w \cdot f - \frac{C_a \cdot R \cdot T_w}{H} \right)$$

dove  $f$  è la frazione  $\alpha$  o  $\beta$  del tossico in forma non ionica.

### 5.2.2 Adsorbimento

L'adsorbimento di una sostanza chimica consiste nel processo di accumulazione della stessa nella regione al limite dell'interfaccia solido-liquido. L'adsorbimento si verifica quando la rete attrattiva sorbato-sorbente vince quella soluto-solvente, dove il soluto e il sorbato si riferiscono rispettivamente alla specie assorbita in soluzione e all'interfaccia.

L'adsorbimento di una sostanza chimica in un ambiente naturale è rilevante poiché il destino di sorbati e soluti può essere significativamente diverso. I sorbati vengono trasportati avanti con i sedimenti e possono depositarsi sulle rive o in sul fondo dei laghi e rimanervi indefinitamente. I sorbati sono inoltre protetti dai processi di trasformazione (degradazione

microbica, volatilizzazione, fotolisi diretta) i quali porterebbero il soluto a provocare effetti diversi

La rete di interazione tra la superficie di un solido e il sorbato è il risultato di una varietà di forze incluse l'attrazione di coulomb, le forze di Van der Waals, l'energia di orientazione, le forze di induzione, il legame idrogeno, e forze chimiche.

La concentrazione totale di sostanza in un corpo idrico, tenendo conto della presenza di sedimenti, può essere espressa analiticamente come somma di due termini: un termine identificativo della sostanza nella fase disciolta e uno identificativo della sostanza nella fase particolata.

$$C = C_w + C_p$$

Dove  $C$  è la concentrazione totale della sostanza in esame,  $C_w$  e  $C_p$  rappresentano rispettivamente la concentrazione disciolta e quella particolata.

Volendo osservare l'andamento della concentrazione in fase disciolta si può far riferimento alla frazione di questa presente nel corpo idrico ( $C_w = F_d \cdot C$ ) secondo la relazione comunemente utilizzata:

$$F_d = \frac{C_w}{C} = \frac{1}{1 + K_p \cdot m}$$

dove  $K_p$  [L/mg] è il coefficiente di partizione solido-liquido e  $m$  la concentrazione di solidi sospesi [mg/L].

Il coefficiente di partizione dipende dalle caratteristiche della sostanza come anche da quelle dei solidi con i quali interagisce. Karickhoff et al. (1979) Rao e Davidson (1980) propongono una relazione empirica che correla il coefficiente di partizione con la frazione di carbonio organico ( $f_{oc}$ ) presente nel sedimento sospeso. Tale relazione collega i coefficienti di equilibrio con le misure effettuate in laboratorio e fornisce un valido strumento per la stima di valori appropriati degli stessi coefficienti.

$$K_p = f_{oc} \cdot K_{oc}$$

dove  $f_{oc}$  è la frazione in peso del carbonio totale presente nei solidi sospesi [ $\text{gC}_{org}/\text{g}_{solido}$ ] e  $K_{oc}$  è il coefficiente di partizione per il carbonio organico [ $(\text{mg}/\text{gC}_{org})/(\text{mg}/\text{m}^3)$ ].

Se i valori di  $K_{oc}$  non sono disponibili è possibile, per calcolarne il valore, utilizzare una relazione del tipo:

$$\log K_{oc} = a_0 + a_1 \log K_{ow}$$

dove  $K_{ow}$  è il coefficiente di partizione ottanolo-acqua  $[(\text{mg}/\text{m}^3_{\text{ottanolo}})/(\text{mg}/\text{m}^3_{\text{acqua}})^{-1}]$  caratteristico della sostanza in esame. Per i parametri adimensionali  $a_0$  ed  $a_1$  si possono ritrovare in letteratura quelli che meglio approssimano il valore specifico della sostanza. Per la frazione di carbonio organico  $f_{oc}$  Thomann e Muller (1987) [22] suggeriscono un valore compreso nell'intervallo tra 0.001 e 0.1. Tuttavia tenendo conto anche della presenza di fitoplancton i valori della frazione di carbonio organico possono arrivare anche a 0.4.

E' intuitivo come la tendenza di una specie chimica a rimanere in fase disciolta o ad essere adsorbita per opera della frazione organica dei solidi presenti, sia correlata alla sua maggiore o minore affinità per l'acqua o per la fase organica.

Nel modulo tossicologico ad ogni passo temporale viene calcolata la frazione disciolta all'interno della colonna d'acqua in base alla quantità di solidi sospesi presente ed alla frazione di carbonio organico in essi contenuta. I processi di degradazione avvengono, esclusivamente sulla frazione di sostanza disciolta. La parte di sostanza adsorbita dal sedimento rientra comunque all'interno del bilancio di massa per il calcolo della concentrazione totale al termine dei processi di degradazione.

## 5.3 FENOMENI DI TRASPORTO

Sono fenomeni di trasporto tutti quei processi che, senza modificare la struttura dell'inquinante, ne implicano la migrazione da un punto ad un altro dell'ecosistema preso in esame. Non verrà descritta l'idrodinamica per la quale si rimanda al Capitolo 5, né il trasporto dei sedimenti costituendo questo un tema di approfondimento per una eventuale continuazione del seguente progetto.

### 5.3.1 La solubilità

La concentrazione di una sostanza nelle acque naturali è influenzata dal suo limite di solubilità che è la massima quantità di un composto che può essere introdotta in acqua a formare una fase omogenea.

Il range di solubilità dei vari composti organici in acqua spazia entro vari ordini di grandezza: si va dai  $2 \cdot 10^6$  mg/L del saccarosio a 1800 mg/L del Benzene i  $2 \cdot 10^{-3}$  mg/L del Crisene.

I composti apolari sono in genere meno solubili in un solvente polare come l'acqua ed è necessario tenere conto che la solubilità di una sostanza aumenta con la temperatura, di solito di un fattore 3 passando da 0 °C a 30 °C.

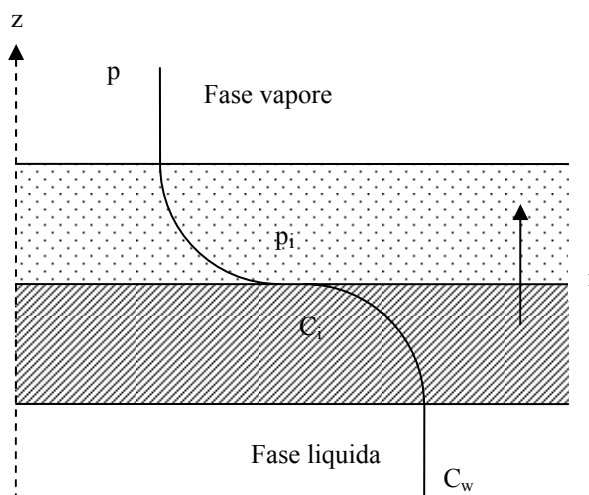
Un altro parametro da considerare per valutare correttamente la solubilità di un inquinante nelle acque lagunari è la salinità. In mancanza di dati specifici riferiti alla sostanza

oggetto di studio è bene ricordare come la solubilità di un composto in acqua di mare sia il 70÷80% di quella in acqua distillata.

### 5.3.2 Volatilizzazione

E' definito come il processo di trasferimento di materia da una fase dissolta a concentrazione più elevata a una fase gassosa a concentrazione minore. Il rateo di volatilizzazione dipende dalle proprietà della sostanza tossica e dalle caratteristiche del corpo idrico.

Il trasferimento di materia è governato dalla diffusione molecolare attraverso un film stagnante di liquido e uno di gas disposti successivamente tra di loro. Ai fini della valutazione dello scambio di materia si possono considerare le due fasi come due resistenze in serie tra loro. Fig. 1 da una rappresentazione schematica del processo.



**Fig. 8** : Gradienti di concentrazione all'interfaccia e andamento del flusso di massa.

#### 5.3.2.1 La teoria del doppio film laminare

Il flusso d'inquinante attraverso l'interfaccia *i*, per ciascuna delle due fasi, può essere espresso in termini di un prodotto di un coefficiente di scambio *k* moltiplicato per una differenza di concentrazione  $\Delta C$  tra l'interfaccia e il cuore d'ogni fase, che funge da forza motrice per il processo.

In condizioni stazionarie e in assenza di accumulo di materia all'interfaccia, i flussi nelle due fasi risulteranno, ovviamente, identici tra loro per cui si ottiene:

$$N_g = k_g (C_{ig}^* - C_g) = N_l = k_l (C_l - C_{il}^*) = N$$

con:

$C_g, C_l$  = concentrazioni di sostanza nel cuore della fase gas e di quella liquida, g/L

$C_{ig}^*, C_{il}^*$  = concentrazioni d'equilibrio all'interfaccia nella fase gas e in quella liquida, g/L

$k_g, k_l$  = coefficienti reali di scambio in fase gassosa e liquida, m/s

$N_{AG} = N_{AL} = N_A$  flusso di massa, (mg·m)/(L·s)

Il pedice 'i' indica l'interfaccia nella quale per ipotesi si verifica l'equilibrio di fase.

Esprimendo N con la formulazione dei coefficienti globali di scambio, introdotti per eliminare le concentrazioni delle due fasi all'interfaccia, in generale non note, si ottiene:

$$N = K_{og} (C_g^* - C_g) = K_{ol} (C_l - C_l^*)$$

con :

$C_g^*, C_l^*$  = concentrazioni fittizie di equilibrio rispettivamente con  $C_l$  e  $C_g$ , g/L

$K_{og}, K_{ol}$  = coefficienti globali di scambio per la fase gas e la fase liquida liquida, m/s

Si può dimostrare che, quando l'equilibrio può essere espresso tramite la costante di Henry e le uniche resistenze al trasporto tra le fasi sono quelle dei due film laminari, tali coefficienti possono essere calcolati tramite le relazioni:

$$K_{ol} = \left( \frac{1}{k_l} + \frac{1}{H'k_g} \right)^{-1} = \left( \frac{1}{k_l} + \frac{RT}{H} \frac{1}{k_g} \right)^{-1}$$

e, in modo analogo,

$$K_{og} = \left( \frac{H'}{k_l} + \frac{1}{k_g} \right)^{-1} = \left( \frac{H}{RT} \frac{1}{k_l} + \frac{1}{k_g} \right)^{-1}$$

Per la determinazione della velocità di sostanza che volatilizza si considera quindi la seguente relazione:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{K_{ol}}{z} \cdot \left( C_w - \frac{Ca \cdot R \cdot T_w}{H} \right)$$

dove:



$C_w$  = concentrazione dissolta in acqua, mg/L (o l'unità di misura della concentrazione considerata dal modello di trasporto)

$C_a$  = concentrazione in aria, g/L

$z$  = sviluppo verticale, m

$H$  = costante di Henry, (Atm·m<sup>3</sup>)/mole

$T_w$  = temperatura dell'acqua, K

$R$  = costante universale dei gas,  $8,2058 \cdot 10^{-5}$ , (Atm·m<sup>3</sup>)/(mole·K)

Il coefficiente globale di scambio di materia  $K_{ol}$  ha la forma:

$$K_{ol} = \left[ \frac{1}{k_l} + \frac{R \cdot T_w}{H \cdot k_g} \right]^{-1}$$

### 5.3.2.2 L'equilibrio di fase: la legge di Henry

La costante di Henry,  $H$ , esprime l'equilibrio di una sostanza tra la sua fase dissolta e quella in fase gas. Viene comunemente definita come il rapporto tra la pressione parziale della sostanza in fase gas,  $p$ , e la sua concentrazione in fase acquosa  $C_w$ :

$$H = \frac{p}{C_w}$$

ed ha quindi unità di misura Atm·m<sup>3</sup>/mol.  $H$  può anche essere espressa adimensionalmente come rapporto tra la concentrazione in fase gas  $C_a$ , e la concentrazione in fase acquosa  $C_w$ :

$$H' = \frac{C_w}{C_a} = H \cdot R \cdot T_w$$

In Tab. 9 è rappresentato un criterio di prima analisi della volatilità dei composti organici e della fase controllante, con riferimento alla costante di Henry:

Il limite di validità generalmente accettato per l'utilizzo della costante di Henry è per concentrazioni in acqua al di sotto della frazione molare di 0.02, corrispondenti a concentrazione di circa 34000 mg/L fino a 227000 mg/L per composti con peso molecolare tra 30 e 200 g/mole.

La legge di Henry può essere verosimilmente applicabile in quasi tutti i casi che riguardano l'ambiente naturale.

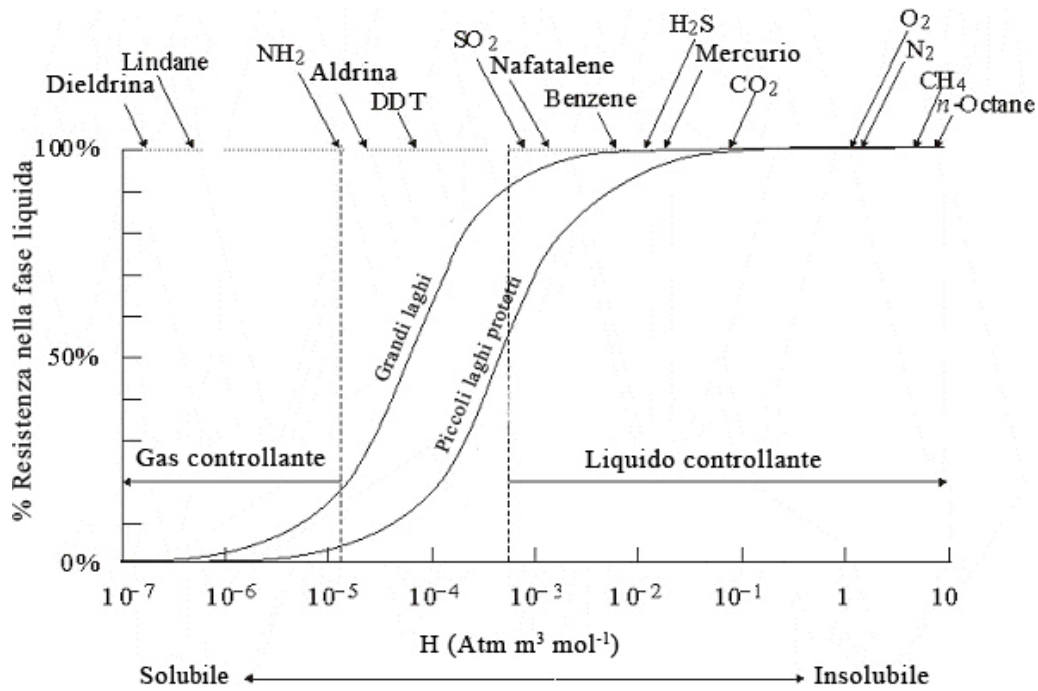


Fig. 9 : Trasferimento interfase

La dipendenza dalla temperatura della costante di Henry può essere calcolata nei seguenti modi:

$$1) \quad H = H_{T_{0H}} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta_{sol}h}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{0H}}\right)\right)$$

dove  $\Delta_{sol}h$  = entalpia di soluzione. La dipendenza dalla temperatura è:

$$-\frac{d \ln H}{d(1/T)} = \frac{\Delta_{sol}h}{R}$$

$d \ln H / d(1/T)$  si trova può trovare tabulato ed ha le dimensioni di K. La temperatura di riferimento  $T_{0H}$  è generalmente di 298,15K. I valori di  $\frac{d \ln H}{d(1/T)}$  valori sono disponibili per una grande varietà di sostanze nella banca dati del NIST [31].

$$2) \quad H = H_{T_{0H}} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta h_{v,T}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{0H}}\right)\right)$$

dove:

R = costante universale dei gas, 1,9872 cal/mole·K

$\Delta h_{v,T}$  = entalpia di vaporizzazione alla temperatura T, cal/mole

L'entalpia di vaporizzazione  $\Delta h_{v,T}$  viene calcolata:

$$\Delta h_{v,T} = \Delta h_{v,T_b} \cdot \left[ \frac{1 - T/T_c}{1 - T_b/T_c} \right]^n$$

con:

$\Delta h_{v,T_b}$  = entalpia di vaporizzazione alla temperatura normale di ebollizione, cal/mole

$T_c$  = temperatura critica, K

$T_b$  = temperature di bolla, K

Il valore dell'esponente n è funzione del rapporto  $T_b/T_c$  come riportato in Tab. 2:

**Tab. 8** : Costante n per calcolo  $\Delta h_{v,T_b}$

Rapporto $T_b/T_c$	n
< 0.57	0.30
tra 0.57 e 0.71	$0.74 \cdot (T_b/T_c) - 0.116$
> 0.71	0.41

### 5.3.2.3 Il coefficiente globale di scambio $K_{ol}$

Esistono nella letteratura specializzata diverse correlazioni per determinare il coefficiente globale di scambio di materia  $K_{ol}$  a partire dai coefficienti di trasferimento. In prima approssimazione può essere stimato a partire dal valore della costante di Henry secondo le indicazioni di Tab. 9.

**Tab. 9** : Criterio di classificazione della volatilità e resistenza prevalente allo scambio di materia.

Volatilità (H in Atm·m <sup>3</sup> /mole)		$K_{ol}$ [cm·h <sup>-1</sup> ] <sup>3</sup>	Resistenza
Molto volatile	$H > 10^{-1}$	$K_{ol} > 20$	Liquida
Volatile	$10^{-1} > H > 10^{-3}$	$20 < K_{ol} < 17,3$	Liquida
Moderatamente volatile	$10^{-3} > H > 10^{-5}$	$17,3 < K_{ol} < 1,2$	Entrambe
Leggermente volatile	$10^{-5} > H > 10^{-7}$	$1,2 < K_{ol} < 1,2$	Gassosa
Non volatile	$10^{-7} > H$	$K_{ol} < 1,2$	Gassosa

<sup>3</sup> Utilizzando  $k_g = 3000$ cm/h,  $k_l = 20$ cm/h e uno spessore della colonna d'acqua di 1 m.

Per la valutazione puntuale dei coefficienti di trasferimento di massa sono state recuperate da letteratura, in riferimento alle caratteristiche meteo-idrogeologiche della Laguna di Venezia, diverse relazioni:

1.- Mackay and Yeun (1983) [11] propone le relazioni semiempiriche ottenute su misure sperimentali di volatilizzazione:

$$k_l = 10^{-6} + 0,0144 \cdot u_*^{w,2,2} \cdot Sc_w^{-0,5} \quad \text{per } u_*^w < 0,3 \text{ m/s}$$

$$k_l = 10^{-6} + 0,00341 \cdot u_*^w \cdot Sc_w^{-0,5} \quad \text{per } u_*^w > 0,3 \text{ m/s}$$

$$k_g = 10^{-3} + 0,0462 \cdot u_*^w \cdot Sc_a^{-0,67}$$

con:

$$u_*^w = \text{shear velocity, [m/s]} = 0,01 \cdot u_{10} (6,1 + 0,63 \cdot u_{10})^{0,5}$$

dove:

$$Sc_w = \frac{\mu_w}{\rho_w \cdot D_w} = \text{numero di Schmidt per la fase liquida, adimensionale}$$

$$Sc_a = \frac{\mu_a}{\rho_a \cdot D_a} = \text{numero di Schmidt per la fase gas, adimensionale}$$

$v_{10}$  = velocità del vento alla quota di 10 m, m/s

$\mu_w$  = viscosità dell'acqua, N·s/m<sup>2</sup>

$\mu_a$  = viscosità dell'aria, N·s/m<sup>2</sup>

$\rho_w$  = densità dell'acqua, kg/m<sup>3</sup>

$\rho_a$  = densità dell'aria, kg/m<sup>3</sup>

$D_w$  = coefficiente di diffusione in acqua, m<sup>2</sup>/sec

$D_a$  = coefficiente di diffusione in aria, m<sup>2</sup>/sec

Sono raccomandati valori minimi in condizioni di calma di 10<sup>-6</sup> m/s per  $k_l$  e 10<sup>-3</sup> m/s per  $k_g$ .

2.- O'Connor (1983) [12], per acque calme con velocità del vento fino a 7 m/s propone le relazioni di natura teorica:

$$k_l = \left[ u_*^w \cdot \left( \frac{\rho_a}{\rho_w} \right)^{0,5} \cdot \frac{\kappa^{0,33}}{\lambda} \cdot Sc_w^{-0,67} \right]$$

$$k_g = \left[ u_* \cdot \frac{\kappa^{0,33}}{\lambda} \cdot Sc_w^{-0,67} \right]$$

con:

$$u_*^w = C_d^{0,5} \cdot u_{10}$$

dove:

$\kappa$  = costante di von Kàrmàn, 0,41

$\lambda$  = spessore del substrato viscoso adimensionale, 5

$C_d$  = coefficiente di frizione, 0,0011

3.- Mill [13] propone di calcolare il coefficiente in fase liquida con la relazione:

$$k_l = \left( \frac{18}{M} \right)^{0,25} \cdot K_{O_2}$$

con :

$M$  = peso molecolare dell'inquinante, g/mol

$K_{O_2}$  = coefficiente di riareazione calcolato da:

$$K_{O_2} = 0.728 \cdot u_{10}^{0,5} - 0.317 \cdot u_{10} + 0.0372 \cdot u_{10}^2.$$

Il coefficiente in fase gas è invece pari a:

$$k_g = 1.944 \cdot 10^{-3} \cdot \left( \frac{18}{MW_A} \right)^{0,25} \cdot u_{10}$$

4.- Si e' valutata infine la combinazione delle relazioni di Wanninkhof per il coefficiente di scambio per la fase liquida [14]:

$$k_l = 1.25 \cdot 10^6 \sqrt{\frac{600 D_w}{\nu_l}} u_{10}^{1.64}$$

dove:

$\nu_w$  = viscosità cinematica dell'acqua,  $m^2/s$  e di Schwarzenbach, per il coefficiente di scambio per la fase gassosa:

$$k_g = 0.0015 \left( \frac{D_a}{D_{H_2O,a}} \right)^{2/3} u_{10}$$

dove:

$$\frac{D_a}{D_{H_2O,a}} = \sqrt{\frac{18}{M}} \left( \frac{T_a}{293.16} \right)^{3/2}$$

I coefficienti di diffusività della sostanza in aria e in acqua possono essere calcolati secondo le relazioni di seguito riportate:

- Coefficiente di diffusività in aria (tratto dal Prausnitz et al., 2001 [15]):

$$D_a = \frac{1,43 \cdot 10^{-7} \cdot T_a^{1.75}}{P \cdot M_{ga}^{1/2} \cdot \left[ (\sum_v)_g^{1/3} + (\sum_v)_a^{1/3} \right]^2} \quad \text{Fuller et al. (1969)}$$

**Tab. 10** : Valori per il calcolo dei volumi di diffusione

Atomic and structural diffusion volumes	
C	15,9
H	2,31
O	6,11
N	4,54
F	14,7
Cl	21,0
Br	21,9
I	29,8
S	22,9
Anelli aromatici	-18,3
Anelli eterociclici	-18,3
Aria	19,7
NH <sub>3</sub>	20,7
H <sub>2</sub> O	13,1

dove:

$$D_{ga} = \text{m}^2/\text{s}$$

$T_a$  = temperatura dell'aria, K

P = pressione atmosferica, bar

$(\Sigma_v)_a = 19,7$  secondo la tabella

$(\Sigma_v)_g$  per es per l'acrilnitrile ( $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}$ ) =  $3 \cdot 15,9 + 3 \cdot 2,31 + 4,54 = 59,17$

$$M_{ga} = 2 \cdot [(1/M) + (1/M_a)]^{-1}$$

M = peso molecolare della sostanza di riferimento

$M_a$  = peso molecolare dell'aria = 28,96 g/mole

- Coefficiente di diffusività in acqua (tratto dal Prausnitz et al., 2001 [15]):

$$D_w = \frac{7,4 \cdot 10^{-12} \cdot (\phi \cdot M_l)^{1/2} \cdot T_w}{\eta_l \cdot V_l^{0,6}} \quad \text{Wilke and Chang (1955)}$$

dove:

$$D_{lw} = \text{m}^2/\text{s}$$

$T_w$  = temperatura dell'acqua, K

$M_w$  = peso molecolare dell'acqua, g/mole

$\mu_w$  = viscosità dell'acqua, cP

$V_l$  = volume molare della sostanza di riferimento al punto di ebollizione ( $M/\rho_{l,Teb}$ ),  $\text{cm}^3/\text{mol}$

$\phi$  = fattore di associazione, adimensionale (per l'acqua come solvente = 2,6)

La densità dell'acqua si considera costante a pari  $1027 \text{ kg/m}^3$  per le ipotesi di delle Shallow Water Equation mentre per l'aria la densità può essere calcolata con la seguente relazione tratta da una guida dell'NPL (National Physical Laboratory) [32]:

$$\rho_a = \frac{[(0,348444 \cdot P) - h \cdot (0,00252 \cdot T_a - 0,020582)]}{(273,15 + T_a)}$$

dove:

P = pressione atmosferica, mbar

$T_a$  = temperatura dell'aria, °C

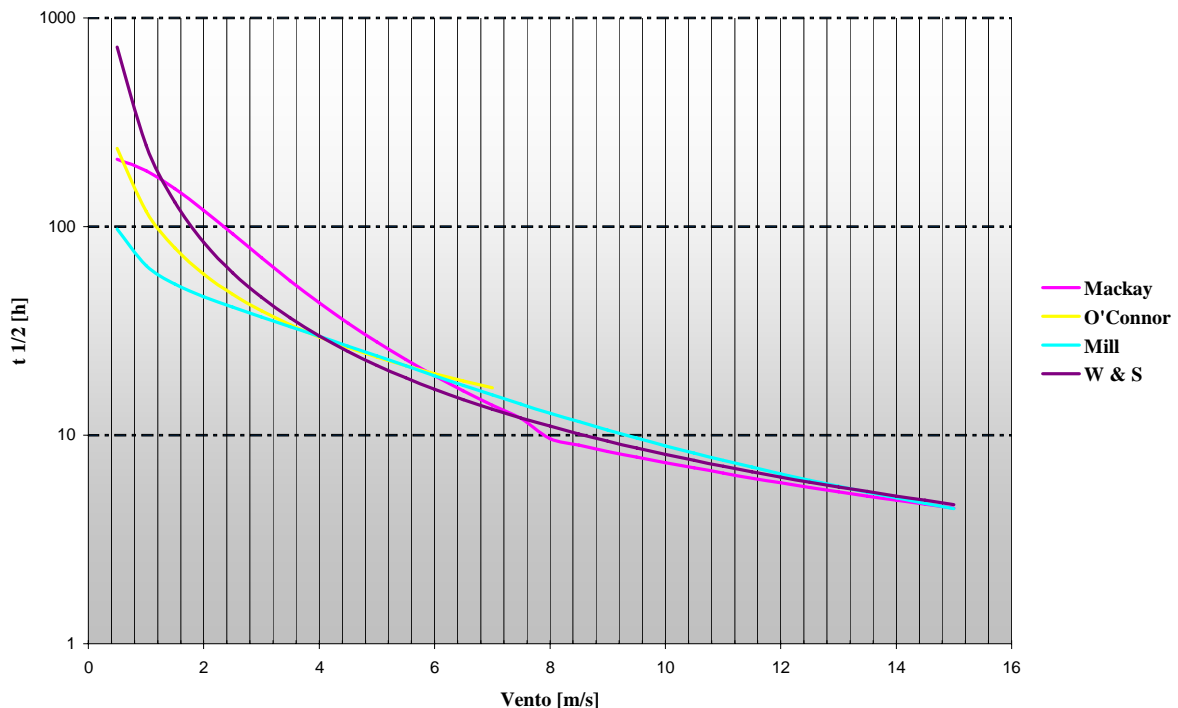
h = umidità relativa, frazione

Le viscosità dell'acqua e dell'aria, non variando considerevolmente per un range di temperatura tra 0 °C a 40 °C, caratteristico per la Laguna di Venezia, sono state considerate costanti e riferite ad una temperatura di 20 °C. I valori sono rispettivamente:

$$\mu_w = 1,1 \text{ cP}$$

$$\mu_a = 0,018 \text{ cP}$$

Le relazioni descritte per i coefficienti di scambio di materia in fase liquida e fase gas sono state tra loro confrontate con riferimento ad una delle sostanze più movimentate nell'area lagunare, l'acrilonitrile. Osservando il tempo di dimezzamento in funzione della velocità del vento, il parametro più sensibile, alla temperatura di 20 °C, si è ottenuto il grafico di Fig. 10.



**Fig. 10:** Tempo di dimezzamento in funzione della velocità del vento per l'acrilonitrile

Il confronto mette in evidenza risultati abbastanza diversi per velocità del vento inferiori a 7 m/s, limite di validità delle relazioni di O'Connor (1983) [12], e riferimento principale per l'area lagunare (dati ENTE ZONA INDUSTRIALE di Porto Marghera [33]). Per velocità superiori a 7 m/s le stime sono praticamente le stesse per le relazioni di Mackay and Yeun [11], Mill [13], Wanninkhof & Schwarzenbach [14]. Nel primo range di velocità, a differenza delle equazioni di Mackay and Yeun (1983) [11], le altre tendono a sovrastimare il tempo di dimezzamento rendendo meno cautelativa la valutazione degli effetti della dispersione dell'inquinante. In relazione alla frequenza principale dei venti nella laguna di Venezia, 2-4 m/s [34] [33] e al principio di conservatività si è scelto di implementare nel modulo TOXI le equazioni di Mackay and Yeun [11].



Un recente studio (Gualtieri [16]) che mette a confronto diverse relazioni tra le più diffuse, per la predizione dei coefficienti di trasferimento fase liquida e fase gas, tra le quali anche quelle considerate, per sistemi quiescenti e in flusso, mette in evidenza come è tendenza delle stesse, siano esse di natura empirica, semiempirica o teorica, sottostimare i dati reali. Le relazioni di Mackay and Yeun [11] sembrano tra quelle che offrono i risultati migliori mostrando differenze nel confronto tra la loro predizione e dati in campo tra le più basse. Ovviamente ciascuna relazione offrirà la migliore predizione per i casi specifici dai quali sono state derivate.

## **5.4 FENOMENI DI TRASFORMAZIONE**

Nei fenomeni di trasformazione l'inquinante subisce una vera e propria reazione chimica per cui c'è una modificazione della struttura della specie coinvolta. Ciononostante è importante osservare come non necessariamente i prodotti di un processo di trasformazione siano meno pericolosi della sostanza di partenza.

### **5.4.1 Biodegradazione**

La biodegradazione è il processo biologico di decomposizione di una sostanza ad opera di organismi microbici. I microrganismi, presenti negli ambienti acquatici sono chimicamente molto attivi grazie alla loro abilità di fornire energia di reazione attraverso normali processi metabolici e di fungere da catalizzatore attraverso attività enzimatica.

La velocità con la quale un composto biodegrada in ambiente acquatico dipende dal suo ruolo nel metabolismo microbico. Alcuni inquinanti organici servono come sorgenti di cibo che forniscono energia e carbonio per la crescita e il mantenimento cellulare quando metabolizzato da un microrganismo. Mills et al. [1] suggeriscono come tempo di adattamento 2 -20 giorni. L'adattamento può non essere richiesto per alcune sostanze chimiche o per esposizioni ambientali croniche. Il tempo di adattamento può essere lungo con una bassa densità di microrganismi iniziale, Mills et al. [1]. Per situazioni nelle quali la biodegradazione è limitata dalla grandezza della popolazione di microrganismi responsabili della degradazione, l'adattamento è più veloce per una popolazione batterica iniziale alta e più lenta per una popolazione batterica iniziale bassa.

In altri casi, i microrganismi trasformano l'inquinante, ma sono incapaci di derivare dalla reazione energia per la crescita. Un forte adattamento è raramente necessario, la velocità di trasformazione sono basse se confrontate con il metabolismo di crescita.

Questi due modelli metabolici, metabolismo di crescita e cometabolismo, esibiscono distinte caratteristiche e velocità di degradazione.

Per la valutazione della biodegradazione si considera nel modulo TOXI integrato al modello idrodinamico SHYFEM un cinetica del primo ordine:

$$\frac{dC}{dt} = -k_b \cdot C_w$$

$C_w$  = concentrazione dell'inquinante disciolto in acqua, g/L

$k_b$  = costante di biodegradazione, 1/day

Se  $k_b$  è stato misurato sotto condizioni simili al caso di studio, l'approccio del primo ordine può essere verosimilmente tanto accurato quanto gli approcci più complicati.

Se non è reperibile la velocità di degradazione del primo ordine, o se questa deve essere estrapolata da differenti condizioni batteriche allora può essere utilizzato l'approccio del secondo ordine. Si può assumere che le popolazioni batteriche non sono affette dalla presenza di composti a bassa concentrazione.

Larson (1981) [17] ha mostrato che le cinetiche del primo ordine le quali includono un tempo di ritardo (lag time), rappresentano la degradazione di un substrato in crescita ragionevolmente bene ad una concentrazione batterica iniziale di  $10^6$  cells/mL o meno, una condizione che usualmente si trova nell'ambiente.

Può essere utilizzato l'approccio del secondo ordine dove la  $k_b$  viene stimata moltiplicando la densità di popolazione batterica attiva nei segmenti considerati,  $P_{bac}(t)$  (in cells/ml), per una costante del secondo ordine tipica della sostanza,  $k_{b2}$   $k_b = k_{b2} \cdot P_{bac}(t)$ . Il calcolo dovrà essere già effettuato nella compilazione del database, si riporta quindi  $k_b$ . Una misura tipica della popolazione batterica in acque naturali viene riportata in Tab 4.

**Tab. 11** : Popolazione batterica n acque minerali

Water Body Type	Bacterial Numbers (cells/ml)	Reference
Oligotrophic Lake	50 - 300	a
Mesotrophic Lake	450 - 1,400	a
Eutrophic Lake	2000 - 12,000	a
Eutrophic Reservoir	1000 - 58,000	a
Dystrophic Lake	400 - 2,300	a
Lake Surficial Sediments	$8 \times 10^9$ - $5 \times 10^{10}$ cells/100 g dry wt	a
40 Surface Waters	500 - $1 \times 10^6$	b
Stream Sediments	$10^7$ - $10^8$ cells/100 g dry wt	c
Rur River (Winter)	$3 \times 10^4$	d

a) Wetzel (1975); enumeration techniques unclear.

b) Paris et al. (1981); bacterial enumeration using plate counts.

c) Herbes & Schwall (1978); bacterial enumeration using plate counts.

d) Larson et al. (1981); bacterial enumeration using plate counts.

In Allegato 3 si riporta un approfondimento del processo di biodegradazione e per le sostanze principali che transitano nella laguna (vedi Allegato 4) sono state individuate le cinetiche del primo ordine caratteristiche.

#### 5.4.1.1 Termine correttivo per pH

La maggior parte dei funghi e dei batteri ha una crescita ottimale per valori di pH compresi rispettivamente tra 5 e 6 (Lyman et al., 1990) [8] e tra 6 e 9 circa (Alexander, 1977) [24]. L'ossidazione microbica è molto rapida per valori di pH compresi tra 6 e 8 (Lyman et al., 1990) [8]. Entro il range 5-8,5 si può assumere quindi che il pH non influisca sul rateo di degradazione microbica. In assenza di buoni dati sul rateo di biodegradazione sotto condizioni di pH estreme, la biodegradazione può essere rappresentata con decadimento esponenziale al di fuori del range ottimale (Park et al., 1980a; Park et al., 1982) [23].

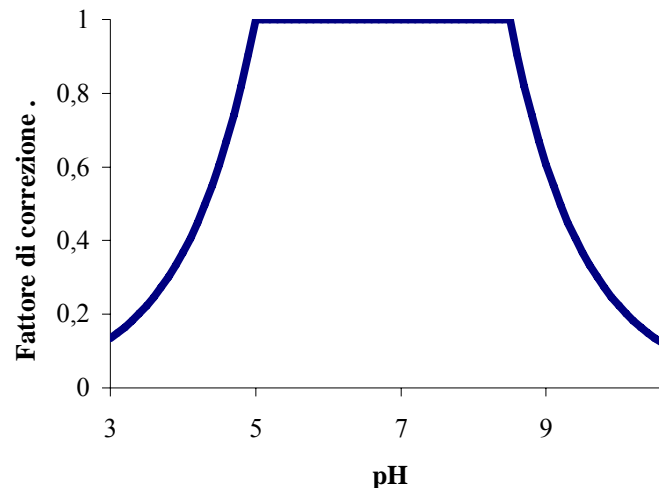


Fig. 11 : Limitazione causata dal pH

Se il pH è al di sotto del valore più basso del range ottimale si può ricorrere alla seguente equazione:

$$pH_{corr} = \exp(pH - pH_{min})$$

Se il pH è al di sopra del valore più alto del range ottimale si fa riferimento alla seguente equazione:

$$pH_{corr} = \exp(pH_{max} - pH)$$

con:

pH = pH dell'ambiente

pH<sub>min</sub> = pH minimo sotto il quale si verifica una limitazione della biodegradazione

pH<sub>max</sub> = pH massimo sopra il quale si verifica una limitazione della biodegradazione

### 5.4.1.2 Termine correttivo per $T$

Uno dei fattori che alterano la risposta microbica dell'attività batterica su un residuo soggetto a biodegradazione, in maniera significativa è la temperatura.

La temperatura ha conseguenze un po' in tutte le reazioni, sia biotiche che abiotiche, in quanto è in grado di aumentare o diminuire, rispettivamente se la temperatura sale o scende, l'energia interna di tutto sistema. In particolare il suo innalzamento è in grado di fornire l'energia di attivazione necessaria ai processi a un maggior numero di elementi del sistema di riferimento velocizzandone la risposta.

Bisogna tener conto però che le popolazioni batteriche sono piuttosto sensibili alle variazioni di questo parametro e che un cambiamento elevato potrebbe avere effetti piuttosto negativi sui microrganismi arrivando a bloccare il processo di degradazione per temperature troppo alte

E' pratica comune, nonostante la complessità dei rapporti di dipendenza tra temperatura e biota, rappresentare la dipendenza del rateo di degradazione microbica dalla temperatura con la seguente relazione empirica (Thomann and Mueller, 1987) [22]:

$$k_b(T) = k_b(T_0) \cdot \theta^{(T-T_0)}$$

dove:

$k_b(T)$  = costante di biodegradazione ad una specifica temperatura  $T$ , 1/day

$k_b(T_0)$  = costante di biodegradazione alla temperatura  $T_0$ , 1/day

$T$  = temperatura dell'ambiente acquatico, °C

$T_0$  = temperatura di riferimento per la costante di biodegradazione  $k_b(T_0)$ , °C

$\theta$  = coefficiente di temperatura per la biodegradazione, adimensionale

Si può assumere per il coefficiente di temperatura:

$$\theta = 1,047 \quad \text{per } T \geq 19^\circ\text{C}$$

$$\theta = 1,185 - 0,0079 \cdot T \quad \text{per } T < 19^\circ\text{C}$$

Se la temperatura è maggiore della  $T$  massima il decadimento è nullo.

### 5.4.1.3 Termine correttivo per $i$ nutrienti

I microrganismi hanno bisogno di nutrienti quali l'azoto e il fosforo per metabolizzare una sostanza organica. Vari studi hanno dimostrato che la limitazione di nutrienti inorganici è un fattore che influenza significativamente il rateo di biodegradazione in ambiente acquatico.

Ward and Brock (1976) [25] hanno rilevato un'importante correlazione tra la velocità di degradazione degli idrocarburi e la concentrazione di fosforo presente naturalmente nelle acque, che può essere espressa in questo modo:

$$k_b(C_{PO_4}) = k_b \cdot \frac{0,0277 \cdot C_{PO_4}}{1 + 0,0277 \cdot C_{PO_4}}$$

$k_b(C_{PO_4})$  = rateo specifico di biodegradazione misurato alla concentrazione di fosforo inorganico disciolto  $C_{PO_4}$ , 1/day

$C_{PO_4}$  = concentrazione di fosforo inorganico disciolto in acqua, g/L

$k_b$  = rateo di biodegradazione non limitato dai nutrienti, 1/day

## 5.4.2 Idrolisi

La reazione di idrolisi consiste nella rottura di uno o più legami molecolari di un composto e la formazione di un nuovo legame con le molecole dell'acqua ( $H^+$ ,  $OH^-$ ). E' indicativa la tabella che segue per avere un'idea delle sostanze che possono essere soggette al processo di idrolisi.

**Tab. 12** : Sostanze soggette ad idrolisi

Gruppi organici potenzialmente soggetti ad idrolisi	Gruppi organici generalmente resistenti ad idrolisi
Alogenuri alchilici	Alcani
Ammine	Alcheni
Ammidi	Alchini
Esteri degli acidi carbossilici	Benzeni
Carbammati	Alogeni aromatici/PCB
Epossidi	Pesticidi
Nitrili	Acidi nucleici
Esteri organofosforici	Eterococli
Uree	Bifenili policlorurati
Esetri degli acidi solfonici	Aromatici
Anidridi	Alcoli
	Fenolo
	Glicoli
	Aldeidi
	Chetoni
	Eteri
	Acidi carbossilici
	Acidi sulfunici

La reazione di idrolisi ha spesso una forte dipendenza dal pH. Per la determinazione della velocità di sostanza che idrolizza si considera la seguente equazione di reazione dello pseudo primo ordine:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -k_h \cdot C_w$$

dove:

$C_w$  = concentrazione dissolta in acqua, g/L (o l'unità di misura della concentrazione considerata dal modello di trasporto)

$k_h$  = costante cinetica di idrolisi, day<sup>-1</sup>

La costante cinetica di idrolisi ha la forma:

$$k_h = k_H \cdot [H_3O^+] + k_{OH} \cdot [OH^-] + k_N$$

con:

$k_H$  = costante acida di idrolisi, l/(mole·day)

$k_{OH}$  = costante basica di idrolisi, l/(mole·day)

$k_N$  = costante neutra di idrolisi, 1/day

$[H_3O^+]$  = concentrazione di ioni idrogeno, moli/L

$[OH^-]$  = concentrazione di ioni idrossido, moli/L

All'equilibrio il prodotto ionico dell'acqua (il prodotto dell'attività degli ioni idrogeno e idrossido in soluzione) risulta essere costante e pari a:

$$K_w = [H_3O^+] \cdot [OH^-]$$

Il decadimento negativo logaritmico di  $k_w$  è uguale:

$$pK_w = -\log_{10} K_w$$

Dalla conoscenza del  $pH = -\log[H_3O^+]$  si può risalire alla determinazione delle concentrazioni molari di  $[H_3O^+]$  e  $[OH^-]$ :

$$\begin{aligned} [H_3O^+] &\cong 10^{-pH} \\ [OH^-] &\cong 10^{(pH-pK_w)} \end{aligned}$$

La costante di ionizzazione dell'acqua:

$$K_w = [H^+] \cdot [OH^-]$$

può essere calcolata in funzione della temperatura dell'acqua  $T_w$  [K] e della salinità  $S$  [psu] con l'espressione (Millero, 1995) [20]:

$$\ln\left(K_w / (k^0)^2\right) = \frac{-13847,26}{T_w} + 148,9652 - 23,6521 \cdot \ln(T_w) +$$

$$+ \left( \frac{118,67}{T_w} - 5,977 + 1,0495 \cdot \ln(T_w) \right) \cdot S^{1/2} - 0,01615 \cdot S$$

dove:

$$k^0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg} \cdot \text{soln}^{-1}$$

La dipendenza della costante di idrolisi  $K_h$  dalla temperatura può essere espressa:

1.- direttamente mediante equazione di Arrhenius:

$$k_h = k_{h0} \cdot \exp\left[\frac{E_h}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_{0h}} - \frac{1}{T_w}\right)\right]$$

dove:

$k_{h0}$  = costante di idrolisi a  $T_{0h}$ , 1/day

$E_h$  = energia di attivazione, kcal/mole

$T_{0h}$  = temperatura di riferimento per  $k_h$ , K

$T_w$  = temperatura dell'acqua, K

$R$  = costante universale dei gas, 1,987 cal/(mole·K)

2.- indirettamente correggendo le tre costanti neutra, acida e basica, mediante equazione di Arrhenius:

$$k_{N,H,OH} = k_{N,H,OH0} \cdot \exp \left[ \frac{E_{N,H,OH}}{R} \cdot \left( \frac{1}{T_{0N,H,OH}} - \frac{1}{T_w} \right) \right]$$

dove:

$k_{N,H,OH0}$  = costante di idrolisi neutra, acida, basica a  $T_{0N,H,OH}$ , 1/day

$E_h$  = energia di attivazione, kcal/mole

$T_{0N,H,OH}$  = temperatura di riferimento per  $k_{N,H,OH,0}$ , K

Si può assumere in prima approssimazione come energia di attivazione il valore di 18000 cal/mole. Questo rappresenta un valore medio per le sostanze organiche (Hemond and Fechner, 1994).

### 5.4.3 Fotolisi

La fotolisi consiste nella reazione di trasformazione o alterazione della struttura chimica di una sostanza dovuta all'assorbimento della luce solare da parte della stessa.

Quando la luce raggiunge le molecole di un inquinante, il contenuto energetico del composto aumenta e la molecola raggiunge uno stato elettronico eccitato. Questo stato di eccitazione è instabile e la molecola raggiunge un normale livello energetico (basso) fondamentalmente attraverso due strade:

- la molecola perde al sua energia "extra" attraverso emissione di energia (fluorescenza o fosforescenza)
- la molecola si converte in una molecola differente in seguito alla nuova distribuzione elettronica che presenta nello stato eccitato.

Generalmente le sostanze chimiche organiche si ossidano.

Esistono due fondamentali tipologie di fotolisi, in dipendenza al fatto che sia l'inquinante stesso ad assorbire la luce e a reagire oppure se sia necessaria la presenza di una specie chimica ausiliaria che assorbe la luce e reagisce coinvolgendo l'inquinante nella reazione. Nel primo caso si parla di fotolisi diretta, mentre nel secondo si dice sensitizzata.

#### 5.4.3.1 Fotolisi diretta

Per la determinazione della velocità di sostanza che fotolizza si considera la seguente equazione di reazione del primo ordine:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -k_{ph} \cdot C_w$$

dove:



$C_w$  = concentrazione dissolta in acqua, g/l (o l'unità di misura della concentrazione considerata dal modello di trasporto)

$k_{ph}$  = costante cinetica di fotolisi diretta, 1/day

La costante cinetica  $k_{ph}$  può essere stimata secondo la relazione:

$$k_{ph} = k_{ph0} \cdot \frac{I}{I_0} \cdot \frac{D}{D_0} \cdot \frac{1 - \exp(-K(\lambda_{\max}) \cdot z)}{K(\lambda_{\max}) \cdot z}$$

con:

$k_{ph0}$  = costante cinetica di fotolisi diretta osservata, 1/day

$I_0$  = radiazione solare alla quale  $K_{p0}$  è stata determinata, langley/day

$I$  = radiazione solare sulla superficie dell'acqua, langley/day

$D_0$  = funzione di distribuzione della radianza vicino alla superficie, approssimativamente uguale a 1,2, adimensionale

$D$  = funzione di distribuzione della radianza (1,2÷1,6 in dipendenza principalmente dalla quantità di solidi sospesi), adimensionale

$\lambda_{\max}$  = lunghezza d'onda di massimo assorbimento della sostanza, [nm]

$K(\lambda_{\max})$  = coefficiente di attenuazione alla lunghezza d'onda del massimo assorbimento della luce, 1/m

$K(\lambda_{\max})$  può essere calcolato:

$$K(\lambda_{\max}) = D \cdot [\alpha_w \cdot (\lambda) + \alpha_a \cdot (\lambda) \cdot c + \alpha_c \cdot (\lambda) \cdot DOC + \alpha_s \cdot (\lambda) \cdot C_s]$$

$\alpha_w(\lambda)$  = coefficiente di attenuazione per l'acqua [1/m]

$\alpha_a(\lambda)$ ,  $\alpha_c(\lambda)$ ,  $\alpha_s(\lambda)$  = coefficienti di attenuazione per la clorofilla  $c$ , carbonio organico disciolto DOC e solidi inorganici sospesi  $C_s$ , [L/(mg·m)]

$c$ , DOC,  $C_s$  = concentrazioni di clorofilla, carbonio organico disciolto e solidi inorganici sospesi [mg/L]

Dalla Tab. 13 è possibile ricavare il valore dei coefficienti di attenuazione  $\alpha_w(\lambda)$ ,  $\alpha_a(\lambda)$ ,  $\alpha_c(\lambda)$ ,  $\alpha_s(\lambda)$  per estrapolazione cubica in funzione della lunghezza d'onda di massimo assorbimento.

Tab. 13 : Coefficienti di attenuazione  $\alpha_w(\lambda)$ ,  $\alpha_a(\lambda)$ ,  $\alpha_c(\lambda)$ ,  $\alpha_s(\lambda)$ 

$\lambda_{\max}$	$\alpha_w$	$\alpha_a$	$\alpha_c$	$\alpha_s$
300	0,141	69	6,25	0,35
320	0,0844	63	4,68	0,35
340	0,0561	58	3,5	0,35
360	0,0379	55	2,62	0,35
380	0,022	46	1,96	0,35
400	0,0171	41	1,47	0,35
440	0,0145	32	0,821	0,35
500	0,0257	20	0,344	0,35
550	0,0638	10	0,167	0,35
600	0,244	6	0,081	0,35
650	0,349	8		0,35
700	0,65	3		0,35
750	2,47	2		0,35
800	2,07	0		0,35

#### 5.4.3.2 Fotolisi sensitizzata

Perché la fotolisi sensitizzata possa verificarsi è necessaria la presenza, nella soluzione acquosa, di una particolare specie chimica, la sostanza sensibilizzante, che è in grado, dopo aver assorbito l'energia radiante, di interagire con l'inquinante A trasformandolo.

Tutto il ragionamento fatto riguardo alla fotolisi diretta è in questa sede applicabile alla specie sensibilizzatrice B.

Poiché, ai fini del coinvolgimento di A nella reazione chimica, è fondamentale l'incontro tra le specie A e B, è intuitivo come la velocità di fotolisi sensitizzata, o indiretta, sia legata alla concentrazione di entrambe le sostanze:

$$\frac{dC_A}{dt} = k_{phB} C_B C_A = k_{phA}^i C_A$$

dove

$k_{phA}^i$  = costante di fotolisi indiretta, 1/day

$$C_A = C_w$$

Pertanto la costante di fotolisi indiretta dello pseudo primo ordine per la specie A è calcolabile tramite la relazione individuata precedentemente valutata per la sostanza sensibilizzatrice B per la concentrazione di di A:

$$k_{phA}^i = k_{phB} C_B$$

con ovvio significato dei simboli.

Vale la pena ricordare come l'entità della fotolisi indiretta sia in genere molto inferiore a quella della fotolisi diretta. Non si commette dunque un grosso errore se, in mancanza di

dati che risultano difficili da reperire, quali per esempio i coefficienti di estinzione o la concentrazione della sostanza sensibilizzante, questo fenomeno viene trascurato.

#### 5.4.4 Reazioni di ossido-riduzione

Sono reazioni di addizione e sottrazione indotte da radicali liberi fortemente influenti nelle quali gli inquinanti organici vengono a modificare le proprie proprietà.

Gli effetti di tali reazioni possono esser analiticamente valutati:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -k_{o,r} \cdot C_w$$

$C_w$  = concentrazione dissolta in acqua, g/L

$k_{o,r}$  = costante cinetica di ossidazione o riduzione, day<sup>-1</sup>

Se è definita una energia di attivazione per queste reazioni non nulla, allora può essere utilizzata una equazione di Arrhenius per legare la sua variazione con la temperatura:

$$k_{o,r} = k_{o,r0} \cdot \exp \left[ \frac{E_{o,r}}{R} \cdot \left( \frac{1}{T_{0o,r}} - \frac{1}{T_w} \right) \right]$$

con:

$k_{o,r0}$  = costante di ossidazione o riduzione a  $T_{0o,r}$ , 1/day

$E_{o,r}$  = energia di attivazione per reazione di ossidazione o riduzione, kcal/mole

$T_{0o,r}$  = temperatura di riferimento per  $k_{o,r0}$ , K

$T_w$  = temperatura dell'acqua, K

R = costante universale dei gas, 1,987 cal/(mole·K)

## 5.5 BIOACCUMULO

Si dice bioaccumulo il fenomeno che implica l'assorbimento di una sostanza da parte di esseri viventi, nel nostro caso per esempio pesci e molluschi, per contatto diretto o anche attraverso il cibo o la respirazione.

L'importanza fondamentale di questo fenomeno risiede nel fatto che può essere utilizzato per risalire all'esposizione umana, dovuta al cibo, ad un determinato inquinamento ambientale.

Il bioaccumulo può avvenire per bioconcentrazione, vale a dire con il passaggio della specie chimica attraverso i tessuti epiteliali o la membrana branchiale, oppure per ingestione di cibo o sedimenti carichi d'inquinante. Questo fenomeno può anche portare alla biomagnificazione ovvero ad un effetto di sempre maggior accumulo di sostanze tossiche passando da organismi inferiori a quelli superiori lungo la catena alimentare.

Negli esperimenti atti a valutare il bioaccumulo, vengono misurati gli effetti dopo un certo periodo di tempo (giorni), quando sono state raggiunte le condizioni d'equilibrio, attraverso la misura della concentrazione della sostanza tossica nell'organismo di test, che in genere è un ben preciso tipo di pesce.

Il fattore di bioconcentrazione BCF è definito da:

$$BCF = \frac{\text{mg di specie A/kg essere vivente}}{\text{mg di specie A/l acqua}} \text{ (L/kg)}$$

Risulta evidente la sua analogia con il coefficiente di ripartizione adsorbito-disciolto nella trattazione dell'adsorbimento  $K_p$ ; è quindi utile precisare che, come  $K_p$  misura la tendenza di una specie a depositarsi sui solidi piuttosto che rimanere disciolta in acqua, così BCF misura la tendenza di un inquinante a depositarsi sui tessuti lipidici degli esseri viventi invece che permanere disciolti in fase liquida.

Numerosi studi correlano il fattore di bioconcentrazione con il coefficiente di ripartizione ottanolo-acqua  $K_{ow}$ . In genere le formulazioni empiriche che esplicitano tale correlazione sono diverse a seconda dell'organismo vivente studiato.

Si riportano a titolo esemplificativo due esempi:

- $\log BCF = 0.76 \log K_{ow} - 0.23$  valida per il pesce persico sole;
- $\log BCF = 0.997 \log K_{ow} - 0.869$  utilizzabile per le trote e ricavata da studi sui clorobenzeni.

Dalla definizione di fattore di bioconcentrazione è facile ricavare che:

$$BCF = \frac{C_{bc}}{C \cdot B}$$

in cui

$C_{bc}$  = concentrazione di A nell'organismo nella fase biologica, g/L

$B$  = concentrazione di specie animali in acqua, l/kg

Ricordando che vale la:

$$C_T = C + C_{bc}$$

si ottiene:

$$C = \frac{C_{bc}}{1 + BCF \cdot B}$$

che è la relazione corrispondente all'adsorbimento.

La bioconcentrazione ha un'importanza marginale in questo modulo. Per completezza si è data una breve descrizione analitica del processo ma nei calcoli si è trascurata poiché lo scopo dell'indagine è la valutazione delle conseguenze acute derivanti da rilasci massivi di sostanze pericolose. Il tempo di indagine è limitato all'ordine di grandezza di ore o giorni, mentre per propria natura i fenomeni di bioconcentrazione iniziano solo dopo un periodo di tempo più lungo, non comparabile con quelli di interesse [26].



## 6 IL MODULO OIL

Il petrolio è un miscela complessa costituita da un ampio spettro di idrocarburi, dai più volatili come il propano e il benzene ai più pesanti come i bitumi, gli asfalteni e le resine. I vari prodotti di raffinazione del petrolio come le benzine e gli oli combustibili sono composti da minori e più specifici range di questi idrocarburi.

### 6.1 PROPRIETÀ FISICHE DEL PETROLIO

Le diverse tipologie di petrolio vengono tipicamente descritte attraverso le loro proprietà fisiche (peso specifico, API, pour point, viscosità, contenuto in cere e asfalteni, presenza di costituenti in traccia) (Payne, 1994). Tali parametri combinati con le informazioni sui parametri ambientali (altezza d'onda, velocità del vento, correnti ecc...) sono impiegati per determinare come il petrolio sversato in acqua reagisce alle condizioni ambientali.

#### 6.1.1 Densità

La densità del petrolio rispetto all'acqua pura è tipicamente espressa in termini di peso specifico o peso API. Essa può aiutare a determinare se un tipo di petrolio sia più soggetto ad affondare o flottare nella colonna d'acqua dopo lo sversamento.

##### 6.1.1.1 *Peso specifico*

La maggior parte dei petroli e dei prodotti di raffinazione hanno un peso specifico inferiore a 1; quelli con peso specifico superiore hanno la tendenza ad affondare o ad avere galleggiamento neutro (il petrolio non affonda né affiora). Quando questi prodotti vengono rilasciati in acqua, normalmente galleggiano a meno che non vengano accumulati nei sedimenti o siano sottoposti a fenomeni di weathering o siano consumati dal biota marino.

Il peso specifico di molti greggi e dei prodotti raffinati è compreso tra 0.78 e 1. Quando tali composti sono sottoposti ad alterazione il peso specifico aumenta. Nel caso di petroli con peso specifico prossimo a 1 (in acqua dolce) o 1.03 (in acqua di mare), può accadere che attraverso l'alterazione il petrolio stesso arrivi ad avere un peso specifico superiore o uguale all'acqua circostante.

##### 6.1.1.2 *Peso in API*

Questa scala (che va da 0 a più di 60) può dare un'idea del comportamento del petrolio sversato. In generale più è alto il valore del peso API maggiore è il contenuto di composti leggeri. Con la riduzione dei valori API (inferiori a 17.5) si ha una maggiore probabilità che il composto rimanga all'interno del sistema. In questo caso se il petrolio subisce alterazione il valore di API si modifica diminuendo. Quando il valore di API è prossimo a 10, attraverso il

weathering il suo valore può diventare minore o uguale a quello dell'acqua rendendo il petrolio più pesante o con galleggiamento neutro [27].

### 6.1.2 Pour Point

È la temperatura al di sotto della quale il petrolio perde la sua fluidità. Nel caso in cui la temperatura dell'acqua uguale o inferiore rispetto al pour point del petrolio in esame, esso si indurirà. In climi e acque fredde molti dei prodotti di raffinazione, che hanno alte temperature di solidificazione, devono essere scaldati durante il trasporto e il pompaggio. Quando questi tipi di oli vengono sversati in acqua non diffondono facilmente ma si muovono in acqua come spessi elementi filiformi semisommersi appena sotto la superficie d'acqua (Lewis e Aurand, 1997). Per i prodotti di raffinazione, le temperature di solidificazione possono variare tra  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , per i carburanti, fino a  $+46\text{ }^{\circ}\text{C}$  per i prodotti cerosi [27].

### 6.1.3 Viscosità

La viscosità del petrolio rappresenta la sua resistenza interna a fluire. Tale proprietà viene misurata in CENTISTOKES (cSt) e risulta molto importante nelle operazioni di pulizia in quanto oli più viscosi presentano maggiori difficoltà nell'essere raccolti.

L'alterazione delle componenti del petrolio produce un incremento della viscosità naturale dello stesso.

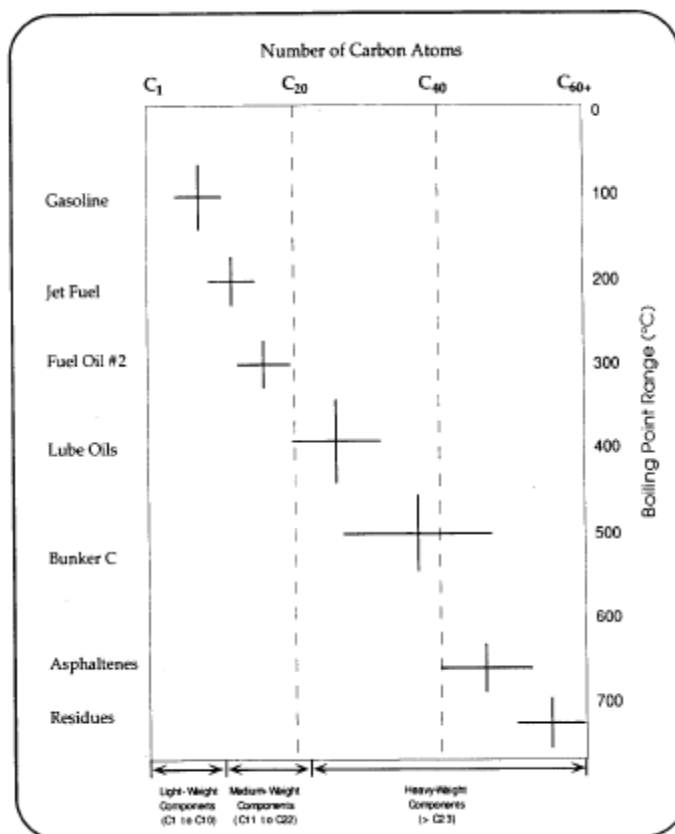


Fig. 12 : Distribuzione di vari prodotti raffinati da un generico petrolio



## 6.2 COMPOSIZIONE DEL PETROLIO

Il petrolio non è assimilabile ad un singolo composto né ad un elemento chimico in quanto esso risulta una complessa miscela di diverse componenti; per questo motivo è possibile avere molti tipi di greggio differenti. Ciò deriva dal fatto che i diversi petroli hanno avuto origine milioni di anni fa da diverse componenti e pertanto i vari greggi possono differire in consistenza e colore :”da liquidi chiari, giallo paglierino, a fluidi neri e viscosi fino a quelli con la consistenza di un gelato” [27]. A questo proposito Neff (1990) [27] riporta che i petroli che sgorgano nella stessa regione possono comunque presentare caratteristiche molto diverse, inoltre le proprietà di un olio estratto dallo stesso pozzo possono variare a seconda della profondità del pozzo o dell’anno di formazione.

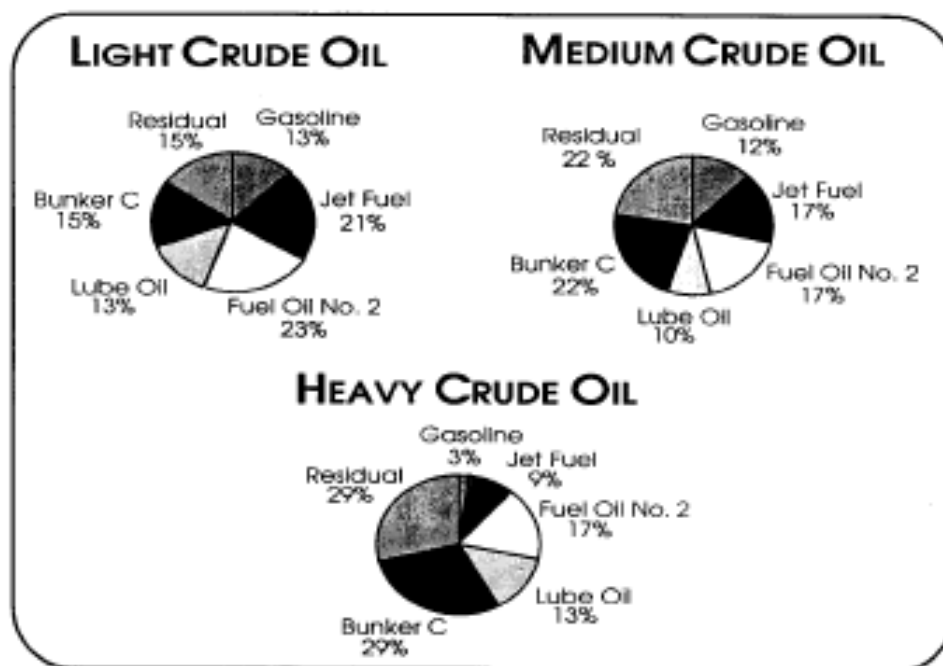
I greggi sono composti principalmente da cinque elementi: carbonio, idrogeno, zolfo, azoto e ossigeno. Questi elementi possono presentarsi poi in varie combinazioni. Gli idrocarburi (composti unicamente da atomi di carbonio e idrogeno) sono i più abbondanti nella composizione del petrolio, superiori all’85% di tutta la miscela. I prodotti raffinati come la benzina e la nafta vengono prodotti attraverso la separazione per distillazione del greggio in un certo numero di “CUTS” con specifici intervalli di temperature di ebollizione. I tre prodotti di raffinazione sono la benzina, il combustibile per i jet ed il carburante No. 2 (carburante diesel).

A causa del massiccio utilizzo da parte dell’uomo di tali prodotti il rischio di rilascio accidentale nell’ambiente è purtroppo una realtà. Pertanto al fine di gestire all’impatto di tali rilasci sull’ambiente stesso e per poter meglio identificare i vari tipi di greggio e prodotti raffinati, gli idrocarburi in essi contenuti vengono catalogati in quattro classi basate sulla composizione molecolare: alcani, nafteni, aromatici, e alcheni.

I petroli vengono classificati in tre gruppi principali in base al loro peso molecolare. Per ogni gruppo possono essere fatte delle generalizzazioni, anche se in ogni caso le eccezioni possono essere presenti.

- Composti a basso peso molecolare (leggeri)
  - - Da 1 a 10 atomi di carbonio
  - - Molecole piccole, con basso numero di atomi per ogni molecola
  - - Alta volatilità; evaporano e dissolvono facilmente e lasciano piccoli residui o addirittura nessuno poiché hanno una struttura molecolare molto semplice. (basso tempo di residenza).
  - - Molti (come il benzene) sono biodisponibili per le specie animali soprattutto attraverso il sistema respiratorio.
  - - Potenzialmente infiammabili e facilmente inalabili e pertanto pericolosi per la salute umana.
- Composti a medio peso molecolare (medi)
  - Da 11 a 22 atomi di carbonio
  - Molecole più complesse

- Evapora molto più lentamente, dopo vari giorni, lasciando residui più consistenti ;
- Alcuni di questi composti vengono considerati più tossici rispetto a quelli più leggeri (Clark, pers. comm.; Laferriere, pers. comm.);
- Sono meno biodisponibili rispetto ai composti leggeri pertanto influenzano meno il biota acquatico. (assorbimento attraverso il sistema respiratorio o la pelle).
- 
- Composti ad alto peso molecolare (pesanti)
  - 23 o più atomi di carbonio
  - evaporazione e dissoluzione molto basse o assenti
  - possono causare effetti cronici (a lungo termine) per soffocamento o ricoprimento attraverso i residui sia nella colonna d'acqua che nel sedimento. L'esposizione avviene per contatto diretto;
  - alcuni composti pesanti contengono sostanze cancerogene che possono essere assorbite dalla pelle;
  - il rischio di esposizione viene aumentato a causa degli alti tempi di residenza, della probabilità di contatto e delle proprietà di assorbimento delle componenti dell'olio.
  -



**Fig. 13** : Percentuale di prodotti raffinati risultanti da una distillazione di un generico petrolio

In dipendenza dal tipo di petrolio è possibile trovare diverse miscele delle tre categorie sopra descritte. La figura 1 mostra la distribuzione di vari prodotti di raffinazione, derivanti da un generico greggio, in base al numero di carboni e all'intervallo dei punti di ebollizione. La quantità di ogni prodotto di raffinazione estraibile varierà in funzione del tipo di greggio. In Fig. 13 è mostrata una stima delle percentuali di prodotti di raffinazione che possono essere ottenuti da generici greggi leggeri, medi e pesanti. Man mano che la quantità di residui aumenta da un greggio leggero ad uno pesante, la quantità di benzina estraibile diminuisce poiché un greggio pesante contiene tipicamente ridotte quantità di componenti leggere. L'identificazione del tipo di petrolio coinvolto in un incidente può aiutare a comprendere e prevedere il suo comportamento nel sistema ambiente.

### 6.3 CLASSIFICAZIONE DEI PETROLI

Diversi sistemi sono stati sviluppati per fornire una classificazione standard dei petroli. Nel documento "33 US Code of Federal Regulations (CFR), Sub-part 155.1020" [27] gli oli vengono classificati in cinque categorie principali in base al loro peso specifico. Le caratteristiche di questi cinque gruppi si basano sulla persistenza relativa dei diversi oli nell'ambiente. La tabella 3 identifica il Gruppo I come oli NON PERSISTENTI<sup>4</sup> mentre dal Gruppo II al Gruppo V come oli PERSISTENTI<sup>5</sup>. Poiché gli oli del Gruppo I hanno un basso peso specifico non viene fornito un intervallo di valori ma viene semplicemente classificato come non applicabile.

**Tab. 14** : Classificazione dei petroli come definito dal 33 US CFR

Categoria	Persistenza	Gravità specifica	Tipici esempi
Gruppo I	Non persistente*	N/A	Benziene, condensati
Gruppo II	Persistente**	<0,85	Gasoli, petroli leggeri
Gruppo III	Persistente	0,85 ≤ 0,95	Petroli di grado medio e prodotti intermedi
Gruppo IV	Persistente	0,95 ≤ 1,00	Petroli pesanti e prodotti residui
Gruppo V	Persistente	>1.00	Prodotti con peso API basso (più pesanti dell'acqua)

\*Con frazioni di idrocarburi al 50 o 95 % con temperatura di distillazione rispettivamente non superiore 340 °C e 370 °C

\*\*Petrolio che non incontra i criteri di distillazione per un petrolio non persistente

Un secondo metodo per misurare il peso specifico fu sviluppato dall' American Petroleum Institute (API). La scala, denominata di peso API, misura il peso specifico relativo rispetto all'acqua pura ma utilizzando questa scala è possibile assegnare valori anche ai

<sup>4</sup> Sono quei prodotti raffinati che vengono completamente rimossi dall'ambiente attraverso processi di alterazione naturale. L'impatto che ne deriva è solo a breve termine.

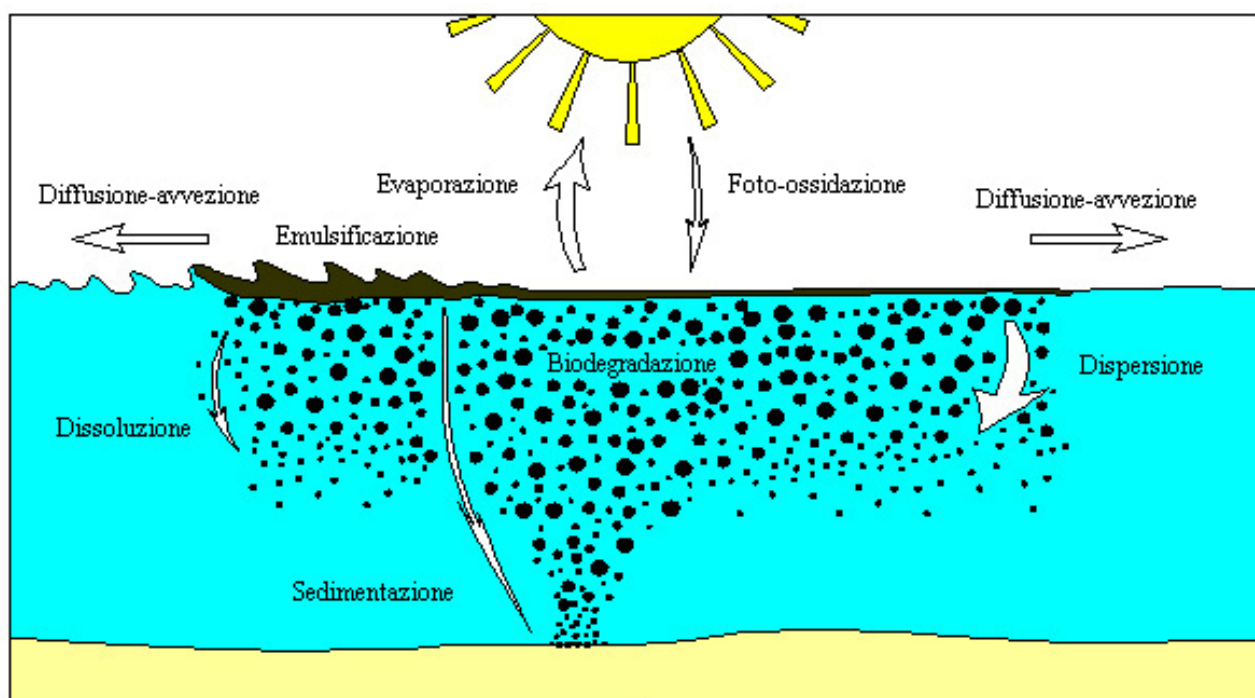
<sup>5</sup> Sia greggi che prodotti raffinati che non vengono rimossi da processi naturali ma necessitano di operazioni di pulizia. La loro composizione e le proprietà fisiche variano attraverso i processi di *weathering*.

prodotti più leggeri. In tabella 1 sono elencati i valori della scala API per i greggi e i prodotti di raffinazione [27]. Mettendo a confronto le informazioni in tabella 1 con i dati rappresentati in Figura 1 si nota che maggiore è la quantità di componenti leggere nel greggio più alto è il valore API mentre, viceversa, più alto è il contenuto in composti pesanti minore è il valore di API.

In un ulteriore sforzo per classificare i petroli, Markarian et al.(1993) [27] ha compilato una scala numerica per le relative persistenze del petrolio e dei suoi derivati in ambiente acquatico (Tabella 1). Tale scala era stata sviluppata applicando una stima della persistenza in ambiente per le tipologie di olio elencate. I valori sono stati divisi per quello più basso (relativo alla benzina) al fine di ottenere un intervallo da 1 a 1600. Pertanto, un alto valore di API, identificando la presenza di composti leggeri, indica un petrolio a bassa persistenza, viceversa, quelli ad alto valore di API essendo formati da composti più pesanti avranno una maggiore persistenza nell'ambiente.

## 6.4 IL PROCESSO DI WEATHERING

A contatto con un ecosistema acquatico il petrolio è sottoposto alla stretta interazione di meccanismi fisici, chimici e biologici di dispersione e di degradazione dei suoi componenti, che nel lungo tempo porterebbero fino alla sua completa scomparsa come sostanza originaria. In Fig. 1, sono schematizzati i principali processi che caratterizzano il comportamento del petrolio in ambiente acquatico.



**Fig. 14** : Principali processi di weathering del petrolio a contatto con un corpo idrico

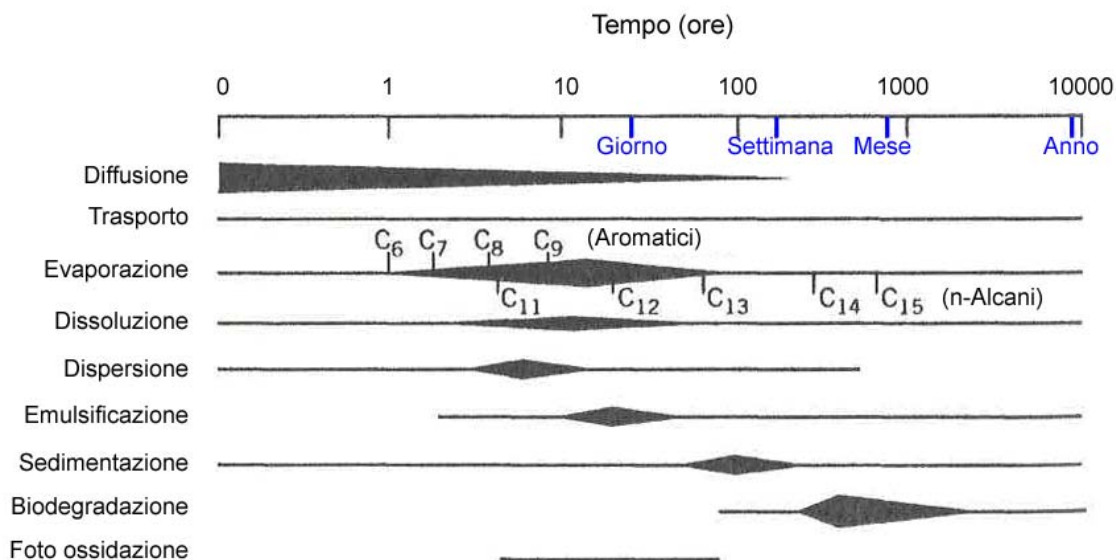
L'insieme di tutti i processi e delle complesse trasformazioni cui il greggio è soggetto prendono il nome di “weathering”, ed avvengono in diversi periodi di tempo.

La progressione, la durata ed il risultato di queste trasformazioni dipendono dalla distribuzione e dalla composizione degli idrocarburi del petrolio nonché dalle caratteristiche chimico- fisiche dei diversi tipi di greggio, dalla loro persistenza e conseguentemente dalla loro biodisponibilità, e sono inoltre funzione dei parametri del rilascio e delle condizioni ambientali

In Fig. 2 è schematizzata una generica linea temporale per i principali processi di weathering, di seguito elencati:

i seguito, per i processi di:

- Diffusione e trasporto
- Evaporazione
- Dissoluzione
- Dispersione naturale
- Emulsificazione
- Foto-ossidazione
- Sedimentazione e spiaggiamenti
- Biodegradazione



**Fig. 15** : Importanza relativa, nel tempo, dei principali processi di weathering per una “generica” chiazza di petrolio. L'ampiezza delle linee offre una indicazione dell'importanza di un processo rispetto agli altri.

Per ciascun processo verrà fatta una breve descrizione e verrà proposta un relazione analitica che lo descrive, implementata nel modulo di valutazione del petrolio nel modello idrodinamico SHIFEM.

### 6.4.1 Algoritmo lagrangiano

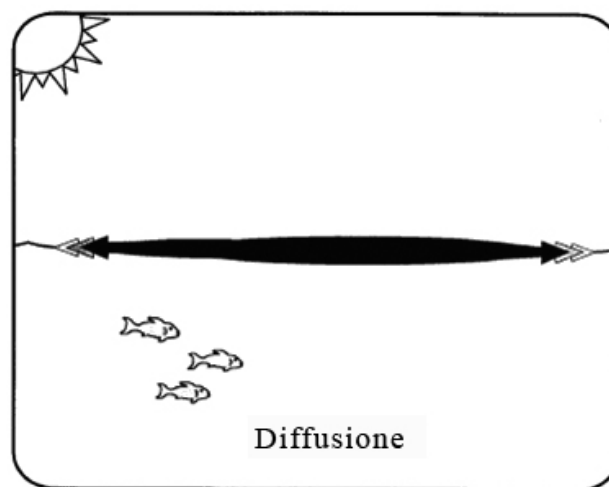
Per poter meglio descrivere il movimento della macchia di petrolio sull'acqua all'interno del modello è stato utilizzato un algoritmo che utilizza il metodo lagrangiano per seguire lo spostamento di una particella sull'acqua in funzione del tempo e riferendosi ad una griglia spaziale fissata nello spazio.

La macchia d'olio viene, quindi, rappresentata come un insieme di particelle di massa definita e uguale per tutte. Le particelle vengono inserite all'interno del sistema nello stesso istante per simulare uno sversamento istantaneo. Il movimento viene calcolato tenendo conto della velocità della corrente e della velocità del vento, quindi delle condizioni idrodinamiche del sistema.

### 6.4.2 Diffusione e trasporto

Il greggio sversato in acqua comincia subito a distendersi orizzontalmente in modo non uniforme sulla superficie dell'acqua, sotto la spinta delle forze meccaniche di inerzia e frizione, e delle forze di gravitazione, fino a formare un'ampia chiazza caratterizzata da strati di vario spessore. La velocità con la quale ha luogo questo trasporto orizzontale è controllata dalla viscosità dell'olio e dalla tensione superficiale dell'acqua. Un greggio con bassa viscosità diffonde molto più velocemente di un greggio con un'alta viscosità.

Dopo poche ore, a causa del vento, dell'azione delle onde e delle turbolenze dell'acqua, la chiazza comincia a dividersi in bande ristrette disposte parallelamente alla direzione dei venti prevalenti. La diffusione e avvezione delle macchie aumenta con l'esposizione all'aria, alla luce solare e all'acqua sottostante. Man mano che la chiazza di greggio si assottiglia, in particolare dopo lo spessore critico di circa 0,1 millimetri, la stessa inizia a disintegrarsi in frammenti separati che si diffondono in zone sempre più ampie e distanti. La turbolenza attiva e forti venti accelerano la diffusione del greggio e dei relativi frammenti separati che si diffondono in zone sempre più ampie e distanti. La turbolenza attiva e forti venti accelerano la diffusione del greggio e dei relativi frammenti.



**Fig. 16** : Processo di diffusione del petrolio sulla superficie dell'acqua

La teoria, ancora oggi, maggiormente in uso per la valutazione analitica del fenomeno di diffusione è quella proposta da Fay nel 1971 [28] nella quale egli trova, in accordo con le osservazioni sperimentali, che la massima ampiezza raggiunta dalla macchia d'olio è esprimibile come:

$$A = 10^5 V^{3/4}$$

dove:

A = area finale della macchia, m<sup>2</sup>

V = volume totale sversato, m<sup>3</sup>

Questa formulazione indica che la dispersione della macchia cessa nel momento in cui la macchia stessa raggiunge uno spessore  $th = 10^{-5} V^{1/4}$  m. Il modulo OIL tiene conto di questo spessore limite per bloccare la dispersione.

Il principio di allargamento della macchia per lo spessore di petrolio è rappresentato analiticamente dalla seguente tabella:

*Tab. 15* : Descrizione analitica delle fasi di dispersione

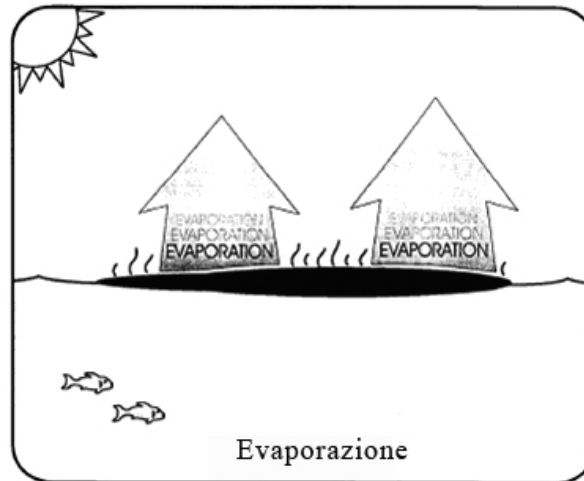
Fase di Dispersione	Ampiezza della macchia	Raggio della macchia
Gravità-Inerzia	$1.39(\Delta g A t^2)^{1/3}$	$1.14(\Delta g V t^2)^{1/4}$
Gravità-Forze viscosive	$1.39(\Delta g A^2 t^{3/2} \nu^{-1/2})^{1/4}$	$0.98(\Delta g V^2 t^{3/2} \nu^{-1/2})^{1/6}$
Tensione superficiale	$1.43(\sigma^2 t^3 \rho_w^{-2} \nu^{-1})^{1/4}$	$1.60(\sigma^2 t^3 \rho_w^{-2} \nu^{-1})^{1/4}$

A è la metà del volume della macchia diviso per l'unità di lunghezza,  $\Delta = I - (\rho_o/\rho_w)$ ,  $\nu$  è la viscosità cinematica dell'acqua.

### 6.4.3 Evaporazione

L'evaporazione è il primo processo che si verifica in seguito ad un rilascio di petrolio. Gli idrocarburi più leggeri nella miscela passano in fase vapore lasciando la superficie dell'acqua per trasferirsi in atmosfera. In generale questi componenti, in condizioni moderate di temperatura, con un punto di ebollizione inferiore a 200 °C, evaporano entro un periodo di 24 ore. Più la superficie della chiazza di petrolio aumenta più veloce sarà l'evaporazione dei composti leggeri. Un mare agitato, alte velocità del vento e calda temperatura dell'acqua incrementano il rateo di evaporazione. Questo processo lascia in acqua la parte più pesante, densa e viscosa, influenzando di conseguenza gli altri processi di weathering.

L'evaporazione inizia immediatamente dopo lo sversamento. Mackay et al. (1980) [28] hanno dimostrato che è possibile ricavare la frazione in volume di petrolio perso per evaporazione, dalla seguente equazione:



**Fig. 17** : Processo di evaporazione del petrolio sulla superficie dell'acqua

$$F_V = [\ln P_0 + \ln(CK_E t + 1 / P_0)] / C$$

dove:

$$K_E = \frac{K_M A V_M}{R T V_0} \qquad K_M = 0,0025 u_{10}^{0,78}$$

$K_M$  = coefficiente di trasferimento di massa, m/s

$u_{10}$  = velocità del vento a 10 m dalla superficie dell'acqua, m/s

$A$  = area della macchia,  $m^2$

$V_M$  = volume molare il cui valore può variare tra  $150 \cdot 10^{-5}$  e  $600 \cdot 10^{-6} m^3/moli$

$R$  = costante dei gas,  $8,206 \cdot 10^{-5} (atm \cdot m^3)/(K \cdot moli)$

$T$  = temperatura superficiale del petrolio, ° K (generalmente molto vicina a quella dell'aria  $T_a$ )

$V_0$  = volume iniziale dello sversamento,  $m^3$

La pressione di vapore iniziale  $P_0$ , alla temperatura  $T_a$ , è esprimibile come:

$$\ln P_0 = 10,6 \cdot (1 - T_{eb} / T_a)$$

dove:

$T_a$  = temperatura dell'aria, K

$T_{eb}$  = punto iniziale di ebollizione, K



Valori di  $C$  alla temperatura  $T_a = 283$  K e valori di  $T_{eb}$  sono stati forniti da Makcay et al. (1980). Sulla base di tali valori Shen et al. (1986) hanno ottenuto le seguenti relazione valide per diversi petroli (Wang et al., 2005) [28].

$$C = 1158,9 API^{1,1435}$$

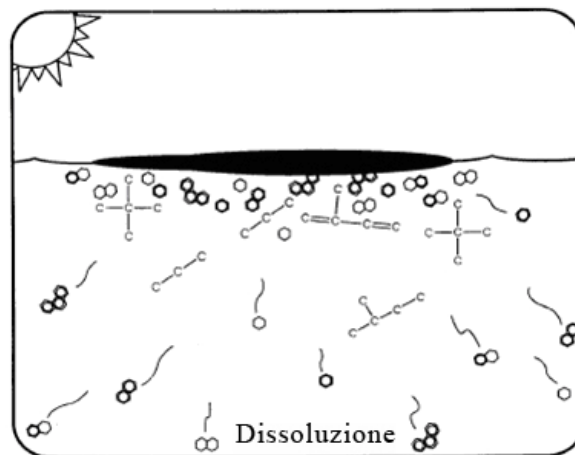
$$T_{eb} = 542,6 - 30,275 API + 1,565 API^2 - 0,03439 API^3 + 0,0002604 API$$

#### 6.4.4 Dissoluzione

La dissoluzione è il processo di trasferimento dei componenti solubili del petrolio (idrocarburi aromatici come benzene e toluene, idrocarburi alifatici a basso peso molecolare, composti polari formati come conseguenza dell'ossidazione di alcune frazioni di greggio) dalla pellicola sulla superficie in soluzione nelle colonna d'acqua.

La velocità di dissoluzione dipende oltre che dalla composizione del greggio dal processo di diffusione, dalla temperatura e turbolenza dell'acqua e dal grado di dispersione. Si verifica molto più velocemente quando il greggio è finemente disperso nelle colonna d'acqua.

Rispetto all'evaporazione, la dissoluzione necessita di tempi da 10 a 100 volte più lunghi.



**Fig. 18** : Processo di dissoluzione del petrolio sulla superficie dell'acqua

In questo studio è stato implementato il metodo di Cohen et al. (1980) [28] che esprime il tasso di dissoluzione secondo la seguente formulazione:

$$S_d = K_d AS$$

dove:

$S_d$  = tasso totale di dissoluzione, g/s

$K_d$  = coefficiente di trasferimento di massa, m/s

$A$  = area della macchia,  $m^2$

$S$  = solubilità del petrolio in acqua

(Wang et al., 2005). Huang and Monastero (1982) [28], hanno proposto un'equazione che descrive il rapido decremento della solubilità del petrolio dopo lo sversamento:

$$S = S_0 e^{-\alpha t}$$

dove:

$S_0$  = solubilità dell'olio puro, g/L

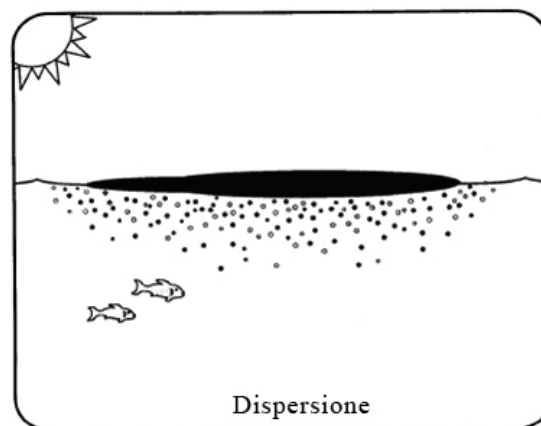
$\alpha$  = costante di decadimento

$t$  = tempo trascorso, s

### 6.4.5 Dispersione

Le onde e la turbolenza del mare possono causare la disgregazione di una parte o di tutta la chiazza di petrolio, in goccioline di varie dimensioni che entrano nella colonna d'acqua formando una sospensione. Le goccioline più grandi ( $> 0,1$  mm in diametro) formatesi in seguito al rimescolamento si fondono e risalgono rapidamente concentrandosi sulla superficie dell'acqua. Quelle più piccole ( $< 0,1$  mm in diametro) si allontanano dalla massa principale e cominciano a disperdersi nella colonna d'acqua. Tale dispersione procede molto rapidamente quanto più bassa è la viscosità del greggio e la presenza di onde. La dispersione riduce il volume della pellicola sulla superficie ma non modifica le proprietà fisico-chimiche del petrolio.

Oltre a questa dispersione meccanica può avvenire anche una dispersione spontanea. Questo fenomeno spesso è più rilevante della dissoluzione.



**Fig. 19** : Processo di dispersione del petrolio

Analiticamente viene valutata attraverso il bilancio di materia descritto paragrafo 4.3 dove il significato dei termini è lo stesso.

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial uC}{\partial x} + \frac{\partial vC}{\partial y} = K_H \left( \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \right) + Q_s + I$$

### 6.4.6 Emulsioni

L'emulsificazione consiste nella miscelazione di goccioline d'acqua nella massa di petrolio rilasciato sulla superficie dell'acqua. Mentre la superficie esposta è soggetta ad evaporazione alcuni dei componenti più pesanti tendono a precipitare fuori dalla miscela di petrolio sotto forma di particelle molto fini. Queste particelle partecipano alla stabilizzazione di un'emulsione di acqua nel greggio a causa della presenza di surfattanti naturali. Le emulsioni più stabili di acqua in greggio possono contenere dal 30 all'80% di acqua. La loro stabilità aumenta solitamente con la diminuzione di temperatura, sono molto viscosi e creano il cosiddetto fenomeno detto della "mousse di cioccolato". Un volta che la mousse si forma il fenomeno di weathering del greggio può essere significativamente ridotto.

La formazione di emulsioni di greggio in ambiente marino dipende dalla composizione del greggio stesso e dal regime di turbolenza della massa d'acqua. L'azione delle onde può aumentare il volume dell'inquinante di un fattore tra 2 o 3.

Le emulsioni opposte di greggio in acqua (goccioline di greggio sospese in acqua), sono molto meno stabili perché le forze di tensione superficiale fanno rapidamente diminuire la dispersione del greggio. Questo processo può essere ritardato con l'aiuto di emulsionanti: sostanze tensioattive con forti proprietà idrofile usate per eliminare sversamenti di greggio. Gli emulsionanti contribuiscono a stabilizzare le emulsioni di greggio ed a promuovere la dispersione del greggio fino a formare goccioline microscopiche e invisibili. Ciò accelera la decomposizione dei prodotti petroliferi nella colonna dell'acqua ed i processi di degradazione microbica.

I processi che governano la formazione delle emulsioni non sono ancora del tutto chiari pertanto si è scelto di utilizzare l'approccio empirico proposto da Rasmussen (1985) dove viene calcolato il contenuto percentuale d'acqua all'interno dell'emulsione.

$$Y_w = (1 - e^{-K_A K_B (1-u_{10})^2 t}) / K_B$$

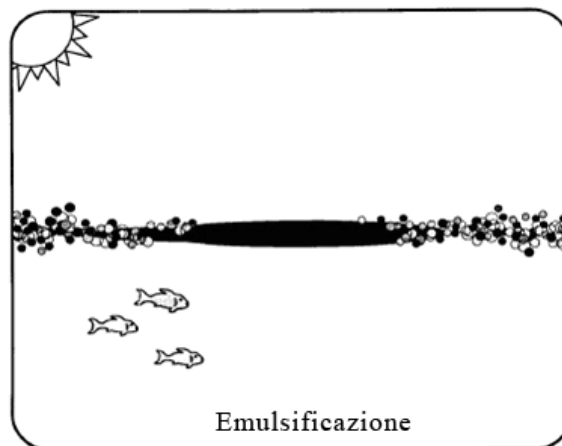
$Y_w$  = contenuto d'acqua nell'emulsione

$K_A$  è un parametro che varia con la velocità del vento, il valore più comunemente usato è  $4,5 \cdot 10^{-6}$

$K_B = 1/Y_w^F = 1,25$

$Y_w^F$  = contenuto d'acqua stabile in emulsione il cui valore è 0,8

$u_{10}$  = velocità del vento a 10 m.



**Fig. 20** : Processo di emulsificazione del petrolio sulla superficie dell'acqua

#### 6.4.7 Foto-ossidazione

I processi foto-ossidativi si verificano sotto l'influenza della luce solare (nel campo di spettro dell'ultravioletto e vicino all'ultravioletto) e in presenza di ossigeno, trasformando gli idrocarburi in nuovi prodotti. Queste reazioni avvengono principalmente nelle parti periferiche delle chiazze di greggio disposte sulla superficie dell'acqua e coinvolgono i componenti che sono fisicamente separati dal petrolio. Il destino dei prodotti finali di ossidazione (perossidi d'idrogeno, fenoli, acidi carbossilici, chetoni, aldeidi ed altri) è la rimozione e dissipazione in atmosfera o nel corpo idrico. Molti dei prodotti di reazione infatti presentando una maggiore solubilità in acqua, inoltre possono presentare una maggiore tossicità rispetto ai composti di partenza..

I processi di foto-ossidazione sono influenzati dall'intensità della luce, dallo stato fisico del greggio sulla superficie dell'acqua e l'area di greggio esposta alla luce solare.

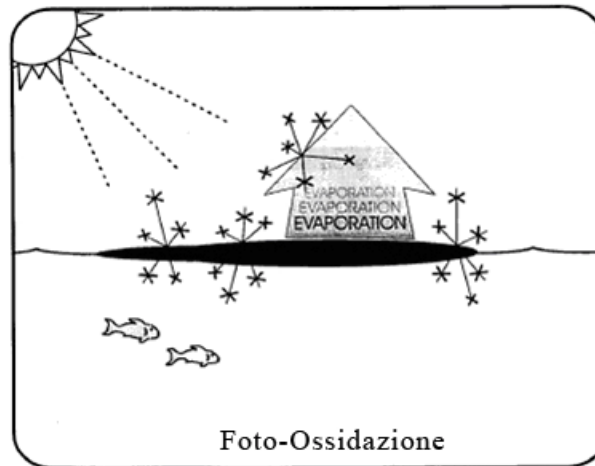
Per la determinazione della velocità di fotolisi si considera un'equazione di reazione del primo ordine:

$$\frac{\partial C}{\partial T} = -k_{ph}C$$

dove:

$C$  = concentrazione dissolta in acqua, g/l (o l'unità di misura della concentrazione considerata dal modello di trasporto)

$k_{ph}$  = costante cinetica di fotolisi diretta, 1/day



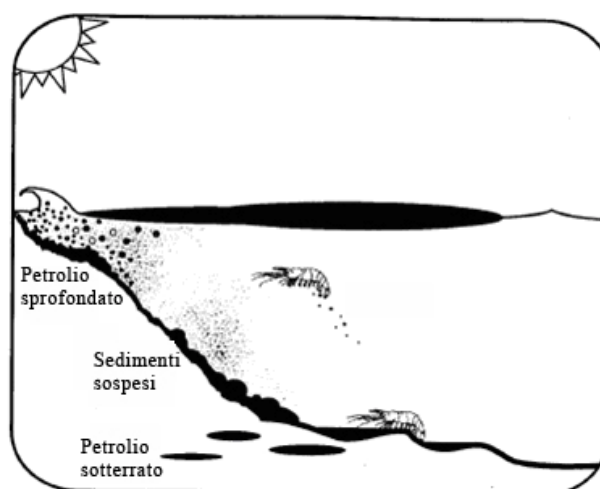
**Fig. 21** : Processo di foto-ossidazione del petrolio sulla superficie dell'acqua

### 6.4.8 Sedimentazione e aggregazione

Il processo di sedimentazione è dovuto alla forza di gravità che fa affondare una parte di greggio fino al fondo. In effetti solo una parte molto piccola di greggio è abbastanza pesante da affondare, mentre la maggior parte di tale processo, che può interessare fino al 10-30% del greggio, è dovuto all'adsorbimento del greggio su particelle sospese che poi si depositano sul fondo.

Ciò accade principalmente nelle zone litoranee strette e nelle acque poco profonde in cui le particelle sono abbondanti e l'acqua è sottoposta ad una intensa miscelazione. Nelle zone più profonde a distanza dalla costa, la sedimentazione di greggio (tranne le frazioni pesanti) è un processo estremamente lento.

Simultaneamente avviene il processo di biosedimentazione. Il plancton ed altri organismi assorbono il greggio emulsionato e lo sedimentano sul fondo con i loro metaboliti e resti.



**Fig. 22** : Processo di sedimentazione e aggregazione del petrolio

Le parti sospese di greggio sono sottoposti ad una intensa decomposizione chimica e fisica (microbica in particolare) nella colonna dell'acqua. Tuttavia, questa situazione cambia radicalmente quando il greggio sospeso raggiunge il fondo. Numerosi studi sperimentali indicano che il tasso di decomposizione del greggio sepolto sul fondo decade bruscamente. I processi di ossidazione rallentano, specialmente nelle condizioni anaerobiche del fondo. Le frazioni pesanti del greggio accumulate all'interno dei sedimenti possono essere conservate per molti mesi e perfino anni.

Aggregati solidi di petrolio sotto forma di grumi, sfere di catrame, si può trovare sia nelle acque aperte che costiere così come sulle spiagge. Derivano dal petrolio greggio dopo l'evaporazione e la dissoluzione delle relative frazioni relativamente leggere, dall'emulsificazione dei composti del greggio e dalla trasformazione chimica e microbica.

La composizione chimica di tali aggregati è piuttosto variabile.

### 6.4.9 Degradazione microbica

Il destino della maggior parte delle sostanze del petrolio nell'ambiente marino infine è definito dalla loro trasformazione e degradazione dovuto ad attività microbica. Circa cento specie conosciute di batteri e di funghi possono usare i componenti del greggio per sostenere il loro sviluppo e metabolismo.

Nelle zone incontaminate, le loro proporzioni non eccedono solitamente 0,1-1,0% dell'abbondanza totale delle comunità batteriche eterotrofiche. In zone inquinate da greggio tuttavia, questa proporzione aumenta a 1-10% [47]. I processi biochimici di degradazione del greggio con partecipazione di microorganismi includono parecchi tipi di reazioni enzimatiche basate sulle ossigenasi, sulle deidrogenasi e sulle idrolasi. Questi causano idroossidazione aromatica ed alifatica, la deamminazione ossidativa, l'idrolisi ed altre trasformazioni biochimiche delle sostanze originali del petrolio e dei prodotti intermedi della loro degradazione.

Il grado ed i tassi della biodegradazione dell'idrocarburo dipendono principalmente dalla struttura delle loro molecole. I composti paraffinici (alcani) vengono biodegradati più velocemente delle sostanze aromatiche e nafteniche. Con l'aumento della complessità della struttura molecolare (che aumenta il numero di atomi di carbonio ed il grado di ramificazione della catena) così come con l'aumento di peso molecolare, solitamente il tasso della decomposizione microbica diminuisce.

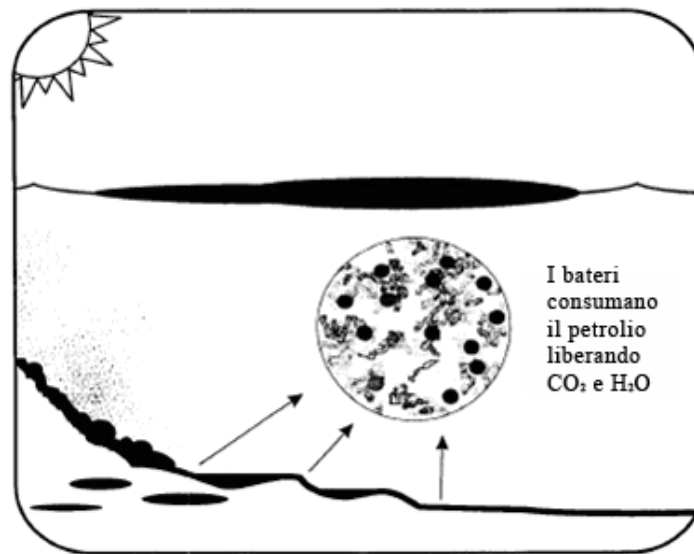
I fattori ambientali più importanti che influenzano la biodegradazione degli idrocarburi includono la temperatura, la concentrazione delle sostanze nutrienti e dell'ossigeno e, naturalmente, l'abbondanza dei microorganismi.

Anche per la biodegradazione è stata considerata una cinetica del primo ordine:

$$\frac{\partial C}{\partial T} = -k_b C$$

C<sub>w</sub> = concentrazione dell'inquinante disciolto in acqua, mg/L

$k_b$  = costante di biodegradazione, 1/day



*Fig. 23* : Processo di degradazione batterica del petrolio





## 7 CASO DI STUDIO

Il modulo TOXI che integra il modello idrodinamico SHYFEM, è stato applicato, in fase di test, per la simulazione degli effetti di uno scenario incidentale ipotizzato nel Rapporto di Sicurezza della ditta Decal [29] coinsediata nell'area industriale di Porto Marghera,. Lo scenario considera uno sversamento massivo di Acrilonitrile, nel Canale Industriale Sud.

I risultati della simulazione sono stati quindi utilizzati per un'analisi del rischio al fine di valutare l'impatto ambientale. Questa costituirà un'utile strumento per l'adozione di misure di intervento preventive in sede progettuale (per la pianificazione e progettazione di livelli di sicurezza adeguati alla situazione geo-ambientale) e in sede di verifica di misure atte a proteggere gli elementi ambientali vulnerabili.

### 7.1 DESCRIZIONE DELLO SCENARIO INCIDENTALE

L'ipotesi oggetto del caso di studio si riferisce alla rottura di un braccio di travaso durante le operazioni di scarico da una nave, di acrilonitrile.

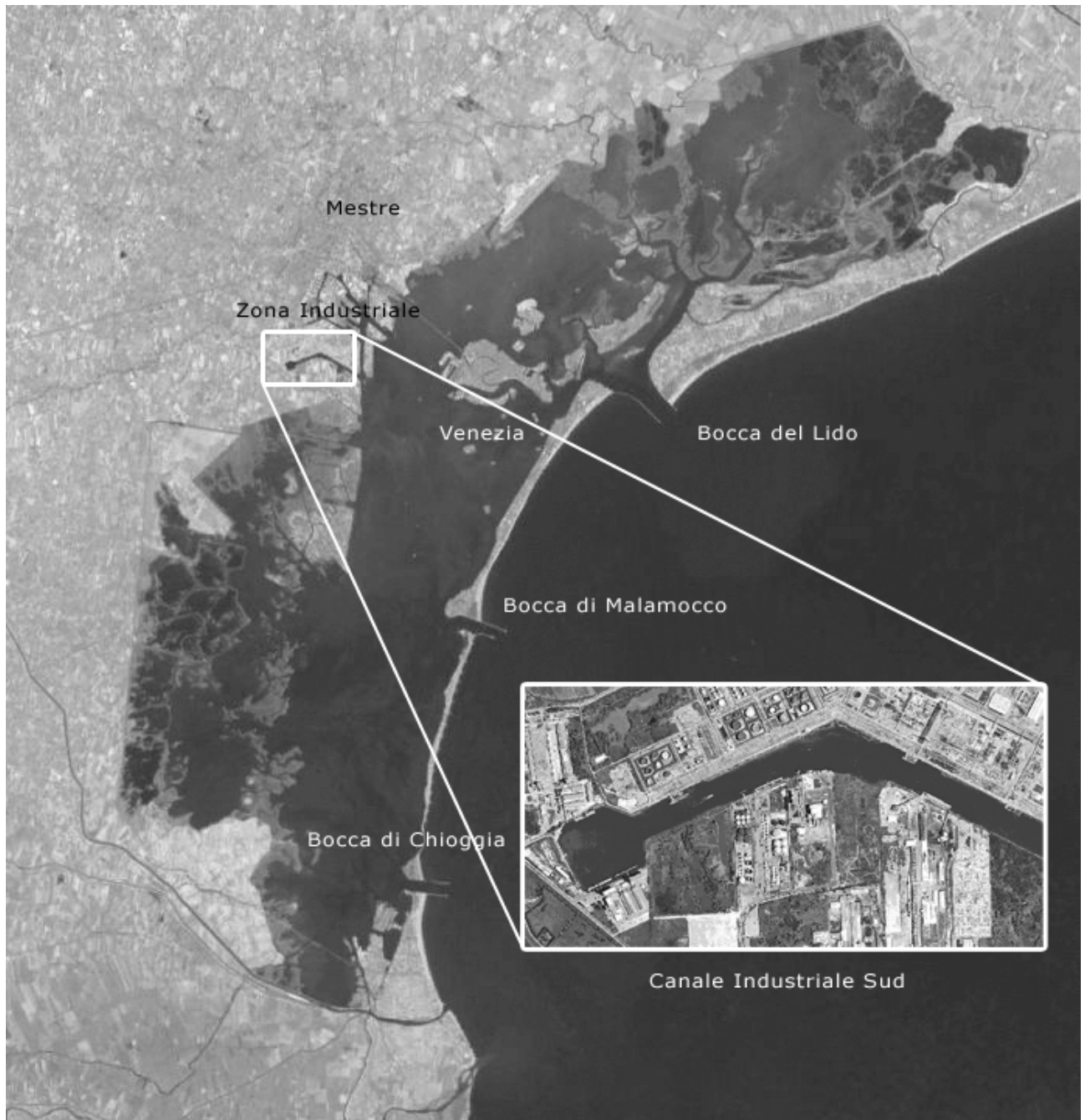
La zona di travaso è collocata sul Canale Industriale Sud, nella parte ovest della Laguna di Venezia, ed è individuata in Fig. 24. In questa immagine si può osservare la sua posizione rispetto alla città di Venezia, alla Zona Industriale di Porto Marghera, ed alle bocche di Porto della Laguna di Venezia.

È stato ipotizzato il collasso del braccio di travaso, considerando pertanto un diametro equivalente del foro pari al 100% del diametro del braccio stesso. La portata di fuoriuscita, trattandosi di ipotesi di collasso del braccio, è stata assunta pari alla portata di mandata della pompa (100 kg/s), sommata alla quantità di sostanza che fuoriesce dalla tubazione lato banchina a causa del battente di liquido presente nel serbatoio (circa 1000 kg). Trattandosi di attività non automatizzata, ma comunque presidiata da operatori per tutta la durata delle operazioni, si è scelto di utilizzare 60 secondi come tempo di intervento da parte degli operatori per accorgersi della perdita di contenimento ed azionare il pulsante di emergenza per l'intercetto della linea [29].

Le ipotesi caratterizzanti il termine sorgente sono riassunte nella seguente tabella:

**Tab. 16** : Termine sorgente per il caso di studio

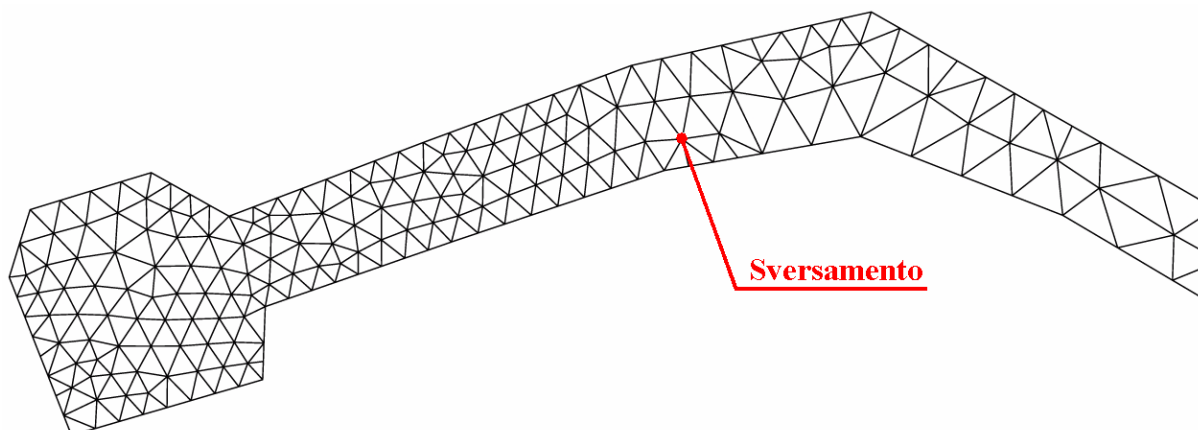
Sostanza coinvolta	Acrilonitrile
Pressione	8 bar
Temperatura	293 K
Diametro del braccio	0,15 m
Diametro equivalente del foro	0,15 m
Portata tubazione	100 kg/s
Tempo di rilascio	60 s
Hold-up tubazione	1000 kg
Quantità totale rilasciata	7000 kg



**Fig. 24** La Laguna di Venezia e l'area del caso di studio

Sulla base dei dati forniti dall'Ente Zona [33], ricavati da una stazione meteo posizionata a Porto Marghera a circa 40 metri di altezza, si è individuata una velocità del vento media, nel corso degli ultimi 5 anni, pari a 2÷4 m/s che, ipotizzando un profilo logaritmico delle velocità del vento, porta ad un valore di circa 1-2 m/s ad un'altezza di 10 m dal suolo. Pertanto, nel caso analizzato, nella fase di dissoluzione della pozza di sostanza, che dura meno di 25 minuti, si è utilizzato come velocità del vento a 10 m dal suolo il valore di 2 m/s.

In Fig. 25 è riportata la localizzazione del punto di rilascio così com'è stata approssimata nella griglia del modello.

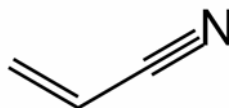


**Fig. 25** : Nodo che approssima il punto di rilascio nella griglia del modello

## 7.2 L'ACRILONITRILE

L'acrilonitrile è un liquido incolore. E' un composto di origine naturale, ma viene sintetizzato principalmente per essere usato nella produzione di fibre sintetiche. Nell'ambito delle attività di Porto Marghera, viene utilizzato, assieme all'acetato di vinile, per dare il polimero nella produzione di fibre acriliche dall'azienda Montefibre.

La sua formula bruta è  $H_3C_2N$  e la sua struttura è rappresentata di seguito:



**Fig. 26** : Formula di struttura dell'acrilonitrile.

Viene etichettato come infiammabile (simbolo F), tossico (simbolo T) e pericoloso per l'ambiente. Le frasi di rischio che classificano tale inquinante sono:

- R45: può causare il cancro;
- R11: facilmente infiammabile
- R23/24/25: tossico per inalazione, per contatto con la pelle e per ingestione;
- R37/38: irritante per le vie respiratorie e per la pelle;
- R41: rischio di gravi danni agli occhi;
- R43: può causare sensibilizzazione per contatto con la pelle;
- R51/53: tossico per gli organismi acquatici, può causare danni all'ambiente acquatico a lungo termine.

### 7.2.1 parametri chimico fisici.

La caratterizzazione chimico-fisica di un inquinante ne condiziona pesantemente il comportamento in acqua e la sua interazione con gli organismi che in essa vivono. Per questo motivo è indispensabile effettuare una ricerca di tutta una serie di proprietà ed eventualmente anche delle relazioni che le legano alle caratteristiche ambientali come la temperatura.

Le banche dati [30], [36] consultate indicano la volatilizzazione e la biodegradazione come i principali fenomeni che l'acrilonitrile può subire in ambiente acquatico.

Nella tabella che segue sono raccolte le proprietà chimico-fisiche necessarie per calcolare l'evoluzione del processo di volatilizzazione.

**Tab. 17** : Dati chimico-fisici dell'acrilonitrile.

Proprietà	Valore	Unità di misura
$M$	53,06	g/mol <sup>c</sup>
$S$	$7 \cdot 10^4$	g/L
$\rho_l$	800,4	Kg/m <sup>3</sup>
$H$	$1,36 \cdot 10^{-4}$	(m <sup>3</sup> atm)/mole
$T_{0H}$	25	°C

Per quanto riguarda il fenomeno della biodegradazione si è trovato come  $k_{b0}$  a 293 K il valore di  $4,62 \cdot 10^{-3}$  1/day [30].

Gli altri processi sono ritenuti poco o non significativi:

- Effetti acido base: non sono stati reperiti dati che giustifichino un comportamento acido o basico di questo composto, quindi una sua dissociazione in ambiente acquatico.
- Adsorbimento: questa sostanza manifesta un basso potenziale di adsorbimento sui solidi, infatti il coefficiente di ripartizione solidi/acqua  $K_{oc}$  è di 1.15 L/kg. A giustificare la scelta di trascurare l'adsorbimento quale fenomeno caratteristico dell'acrilonitrile in acqua, concorrono anche i risultati riportati in Tab. 18 che mostrano come questa sostanza si distribuisca in maniera preferenziale nei compartimenti ambientali acqua e aria.

**Tab. 18** : Distribuzione percentuale dell'acrilonitrile nei vari compartimenti ambientali

Compartimento	Distribuzione %
Aria	66.3
Acqua	33.6
Suolo	0.053
Sedimenti	0.00118
Sedimenti sospesi	0.0000368
Pesce	0.00000299

- Bioaccumulo: un valore del coefficiente di ripartizione ottanolo/acqua determinato a partire da  $\log K_{ow} = 0.25$  porta a supporre che il bioaccumulo di tale

sostanza sia trascurabile. Tale ipotesi risulta giustificata anche alla luce dei dati riportati in Tab. 18. Inoltre è opportuno osservare come questo processo richieda tempi più lunghi di quelli considerati nella valutazione degli effetti acuti da sversamento.

- Fotolisi: non essendoci assorbimento della radiazione luminosa al di sopra di 290 nm, viene meno la condizione necessaria perché questo fenomeno possa essere considerato una delle vie di trasformazione di questa sostanza.
- Idrolisi: risultando, da prove sperimentali, la sua stabilità in acqua per un range di pH compreso tra 4 e 10 è ipotizzabile che l'acrilonitrile non idrolizzi.

## 7.2.2 Studio della tossicità acquatica

Rimandando all'Allegato 5 per un approfondimento sulla metodologia per la determinazione di un valore di salvaguardia per la protezione dell'ecosistema lagunare relativa ad un rilascio massivo di sostanza pericolosa e sulla quantificazione del rischio ambientale acuto, si procederà di seguito alla valutazione del'HC<sub>5</sub> (hazard concentration for % species), per l'acrilonitrile attraverso l'applicazione della procedura di calcolo della sensitività della specie (SSD - Species Sensitivity Distribution), a partire da valori di ecotossicità acuta LC<sub>50</sub> ed EC<sub>50</sub> reperiti in letteratura.

Una valutazione più caratteristica sarebbe possibile approntare con riferimento a dati relativi alle specie presenti in Laguna, ricavate da prove effettuate in questo ambiente specifico. Non avendone la disponibilità, si è ricorso ai valori riassunti in Tab. 19 ricavati da [30].

**Tab. 19** : Dati di tossicità acuta reperiti in letteratura per l'acrilonitrile

	Specie	Parametro	Valore (mg/l)
Pesci	Cyprinodon variegatus	LC <sub>50</sub> (96h)	8.6
	Lepomis machrochirus	LC <sub>50</sub> (96h)	11.8
	Cyprinus carpio	LC <sub>50</sub> (96h)	19.64
	Ctenophayngodon idellus	LC <sub>50</sub> (96h)	5.16
	Gobius minutes marine	LC <sub>50</sub> (96h)	14.0
	Lebistes reticulatus	LC <sub>50</sub> (96h)	33.5
	Pimephales promelas	LC <sub>50</sub> (96h)	10.1
Invertebrati	Daphnia magna	LC <sub>50</sub> (48h)	7.6
	Crangon crangon	LC <sub>50</sub> (48h)	20
Alghe	Scenedesmus subspicatus	EC <sub>50</sub> (72h)	3.1
	Skeletonema costatum	EC <sub>50</sub> (72h)	1.63

A partire dai dati raccolti è stata poi costruita la curva di densità di probabilità per la sostanza, rappresentata in Fig. 27.

La distribuzione statistica considerata è la log-normale determinata con i parametri ricavati dai dati di Tab. 19, riassunti in Tab. 20.

Integrando i valori utilizzati per costruire la curva di Fig. 27 si è ottenuto l'andamento delle percentuali di specie colpite in funzione della concentrazione dell'inquinante, cioè la curva di distribuzione di sensitività della specie SSD, Fig. 28.

Tab. 20 : Parametri che definiscono la distribuzione log-normale dei dati

Dato	Valore
Numero di valori	11
Media dei valori ( $\log_{10}$ )	0.961
Deviazione standard dei valori	0.380

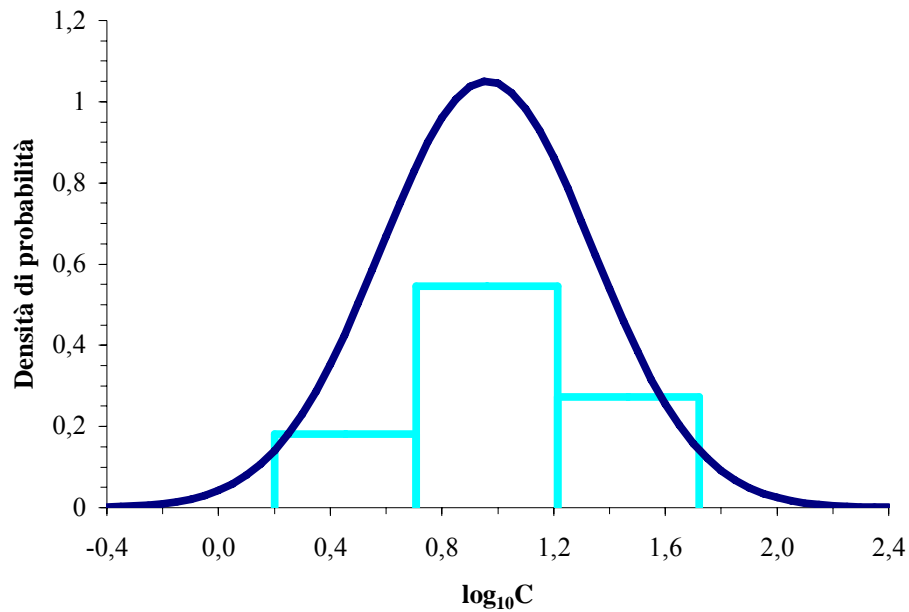


Fig. 27 : Funzione di densità di probabilità per l'acrilonitrile

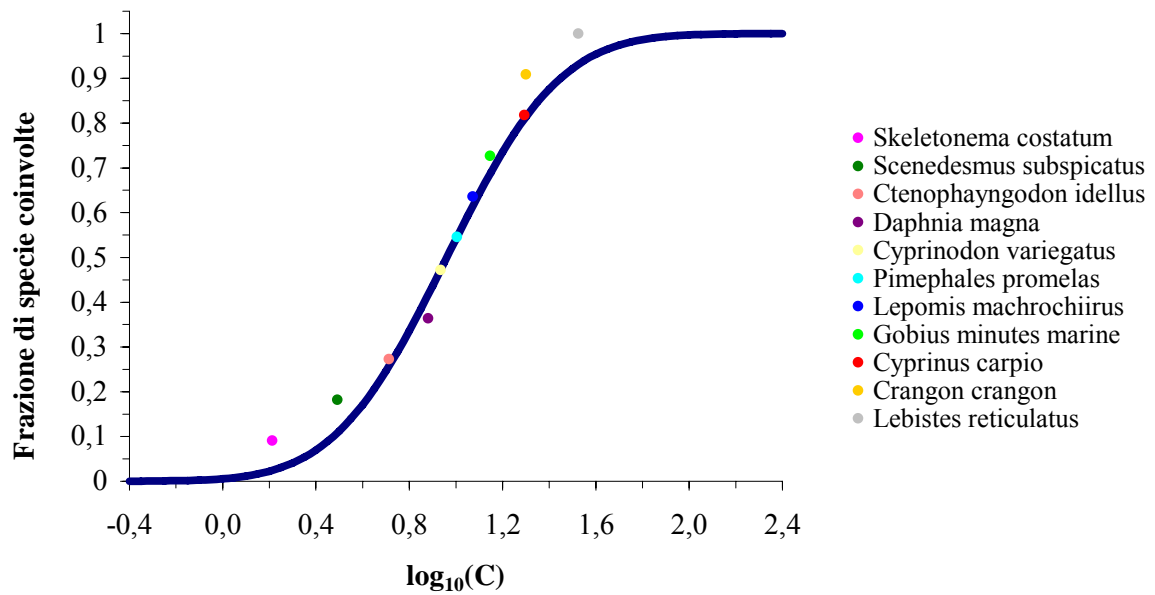
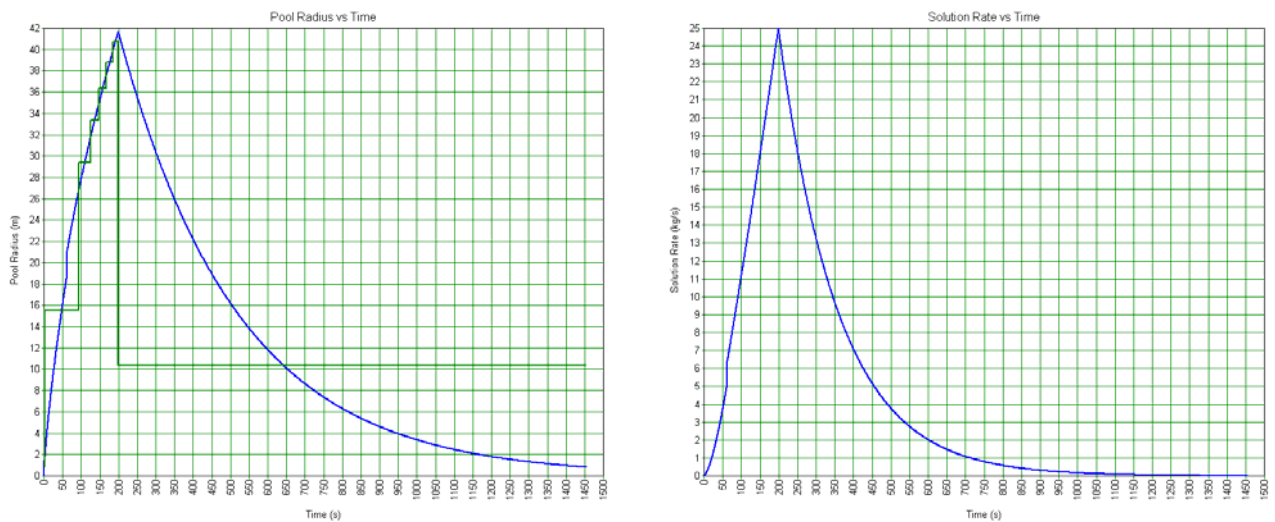


Fig. 28 : Distribuzione di sensitività della specie per l'acrilonitrile.

Il valore, che, in Fig. 28 corrisponde al 5% di specie colpite, individua il parametro di salvaguardia ambientale. Tale valore ( $HC_5$ ) calcolato è pari a 2.17 mg/L e risulta ovviamente molto superiore alla PNEC, che viene utilizzata per valutazioni di tossicità cronica (Allegato 5) pari 0,17  $\mu\text{g/L}$ .

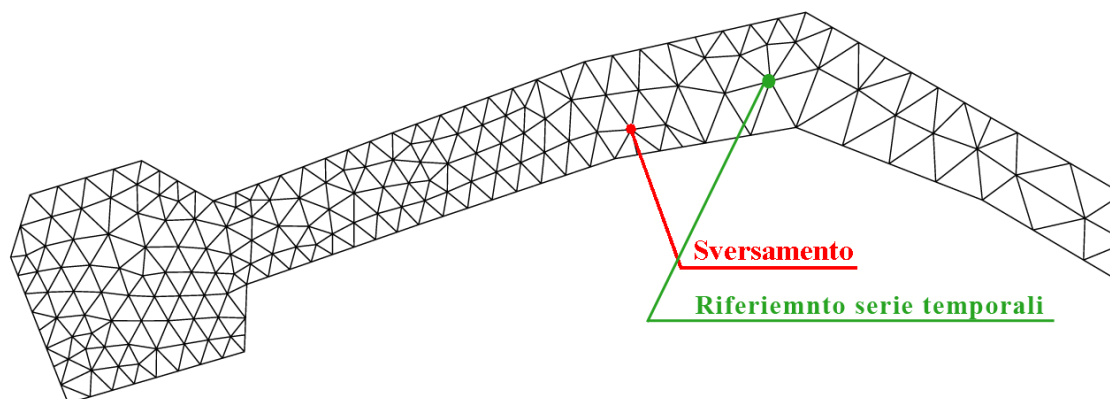
### 7.3 ANALISI DI SENSITIVITA'

Una volta sversato in acqua, l'acrilonitrile inizia a formare la pozza di sostanza pura e a disciogliersi. Si riporta in Fig. 29 l'andamento nel tempo della dimensione della pozza, espressa in termini di raggio equivalente, e il rateo di dissoluzione, entrambi valutati secondo la metodologia illustrata nel capitolo 5.



**Fig. 29** : Andamento temporale della dimensione della pozza e rateo di dissoluzione

Le serie temporali che verranno riportate sono state valutate nel nodo indicato in verde in Fig. 30.



**Fig. 30** : Nodo di riferimento per le serie temporali

### 7.3.1 Confronto tra Bora e Scirocco

La volatilizzazione si è visto, rappresenta il processo più significativo a cui l'acrilonitrile è soggetta un volta che viene a contatto con un corpo idrico (vedi paragrafo 8.2.1). Poiché essa è influenzata principalmente dall'intensità del vento, si è cercato di valutare per un vento costante di 5 m/s, quanto la direzione dello stesso può essere determinante nella dispersione.

Si sono considerate le due direzioni principali del vento riscontrabili nell'area lagunare dalle rose del vento degli ultimi 5 anni [33]: la bora (vento di nord-est) e lo scirocco (vento di sud-est);

Come appare evidente analizzando i risultati riportati in Fig. 31, la direzione del vento non influenza il processo studiato nel punto di osservazione considerato.

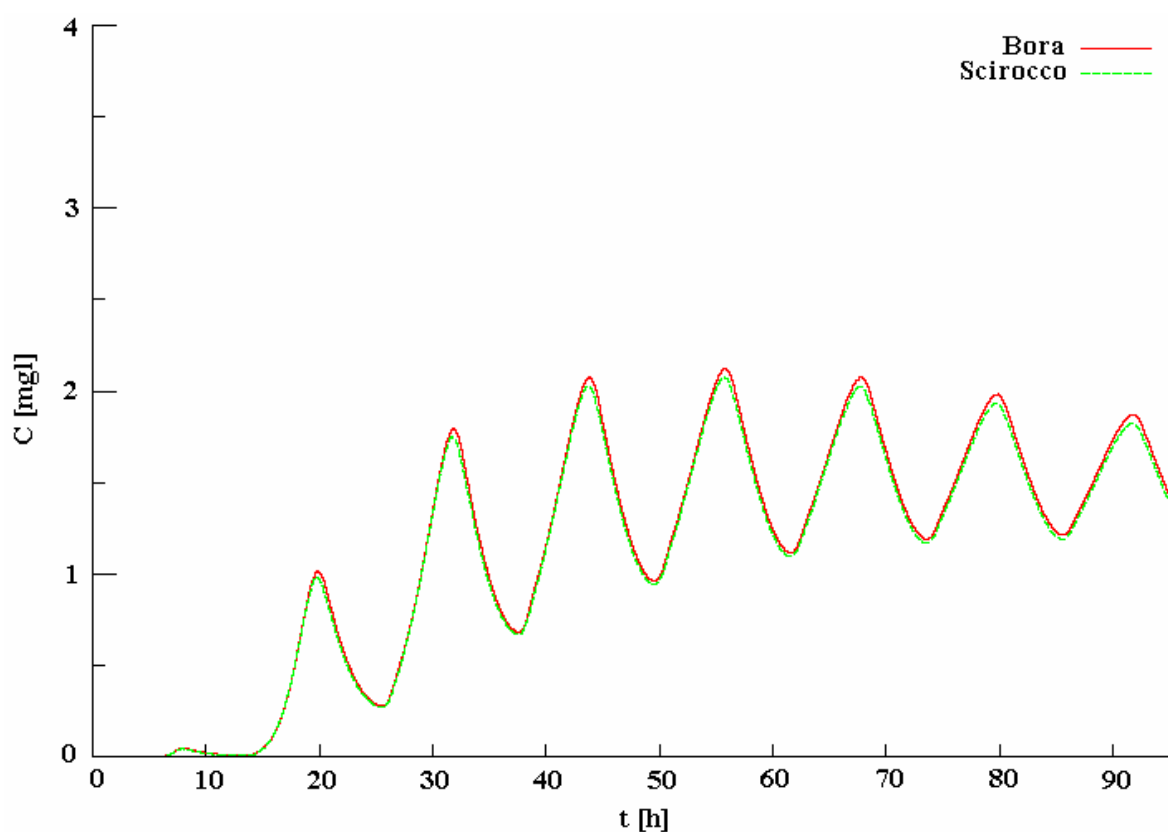


Fig. 31 : Confronto tra Bora e Scirocco per velocità del vento pari a 5 m/s

Questo fatto si può spiegare a causa delle basse correnti acquatiche che si vengono a creare per effetto del vento e in particolare per acque che raggiungono una certa profondità come quelle del Canale industriale Sud. Nel punto di sversamento e nelle sue vicinanze, infatti, la corrente è determinata quasi esclusivamente dalle onde di marea, che creano l'andamento oscillante della concentrazione nel tempo. Si può osservare inoltre che le due direzioni del vento considerate hanno praticamente la medesima componente nella direzione parallela a quella di sviluppo longitudinale del canale, per cui risulta particolarmente difficile apprezzare delle differenze tra questi due casi.



### 7.3.2 Confronto tra diversi moduli di velocità del vento

Il passo successivo nella valutazione della qualità delle risposte del modello sviluppato è stato il confronto tra i 3 diversi valori del modulo delle velocità del vento: 3, 5 e 7 m/s.

Il confronto tra le serie temporali associate alle tre differenti velocità del vento e' riportato in Fig. 32.

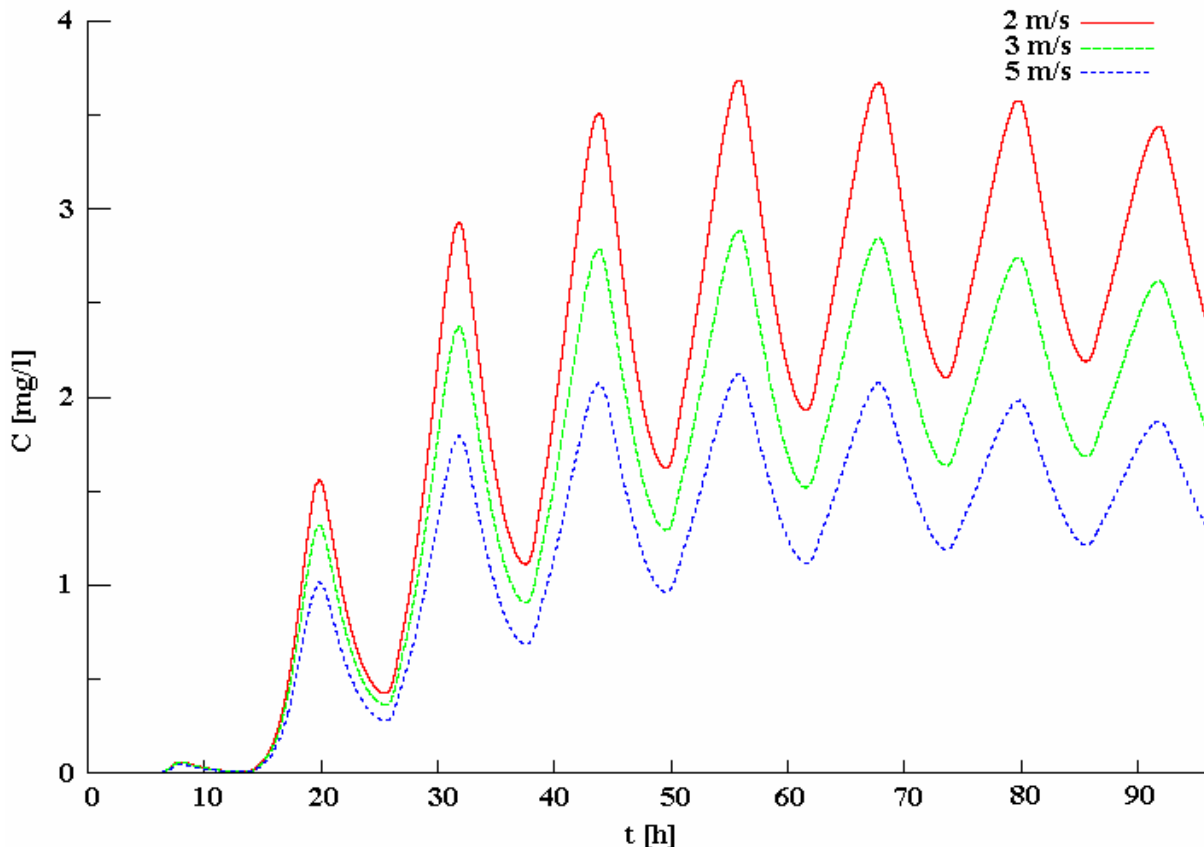


Fig. 32 : Confronto tra diverse velocità del vento: 3, 5, e 7 m/s

Appare subito chiaro come le condizioni più sfavorevoli per l'ecosistema lagunare siano da identificare come quelle con la più bassa velocità del vento.

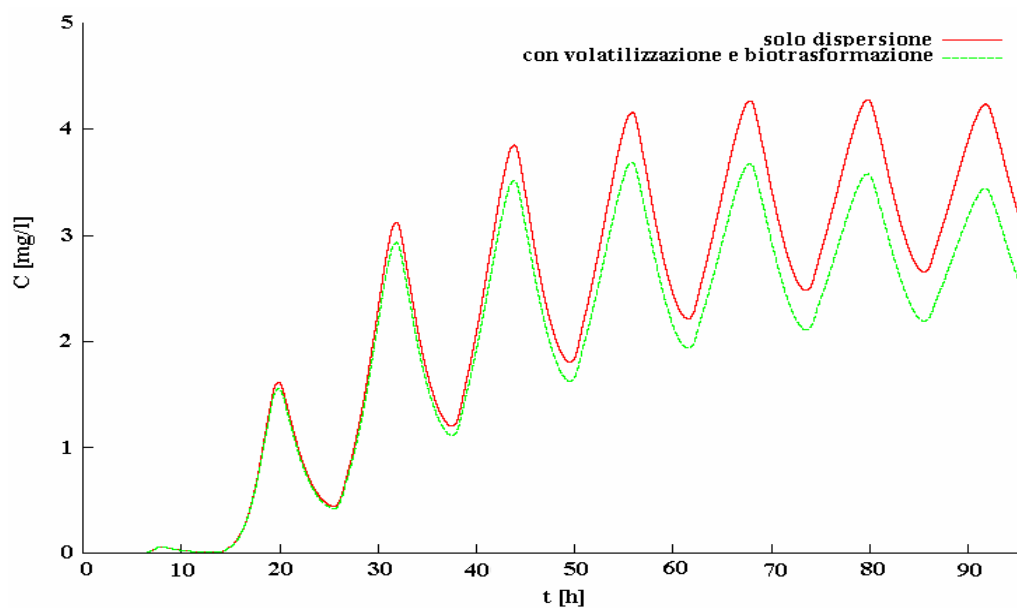
Questo è dovuto al fatto che a velocità maggiori il processo di volatilizzazione viene favorito a causa di una riduzione della quantità di sostanza che rimane in acqua. Inoltre l'idrodinamica del canale, influenzata dall'intensità del vento, accelera la dispersione della sostanza

Se considerassimo anche la vaporizzazione della sostanza sversata, quando essa si trova in fase pura al di sopra della superficie dell'acqua, si avrebbero per elevati moduli della velocità un'ulteriore diminuzione di sostanza presente nel corpo idrico. Infatti più il vento soffia in maniera importante e maggiore è la quantità di sostanza che evapora e quindi minore è la frazione di inquinante che dissolve.

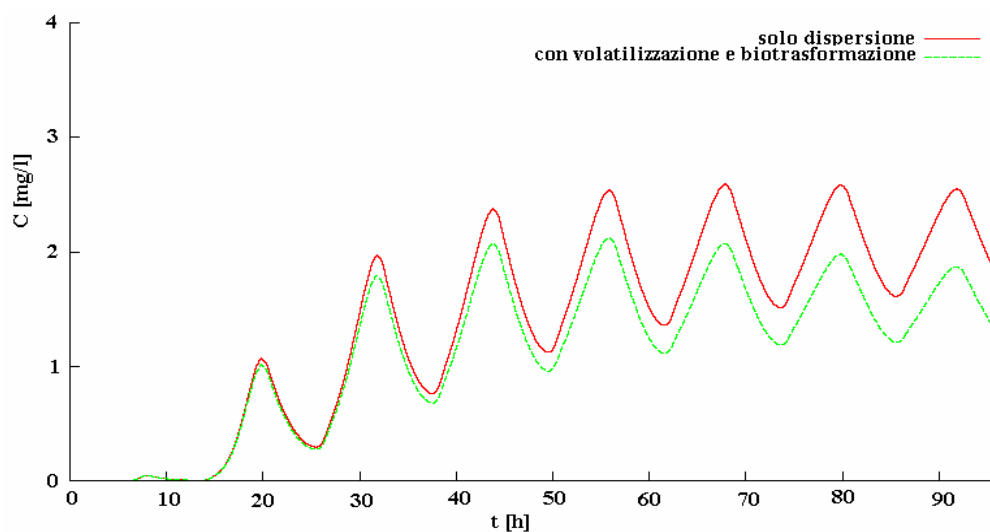
### 7.3.3 Confronto tra serie temporali considerando l'acrilonitrile come inerte e soggetta ai fenomeni degradativi

Per verificare l'incisività dei fenomeni di speciazione, trasporto, trasformazione implementati sul modello idrodinamico SHYFEM, si è proceduto ad analizzare il confronto tra la concentrazione dell'acrilonitrile calcolata come se fosse soggetta unicamente alla dispersione, cioè come fosse un inerte, e quella stimata tenendo conto dei due fenomeni più significativi a cui è soggetta a contatto con l'acqua: la volatilizzazione e la biodegradazione.

I risultati ottenuti per un vento di 2 e 5 m/s sono riportati rispettivamente in Fig. 33 e Fig. 34.



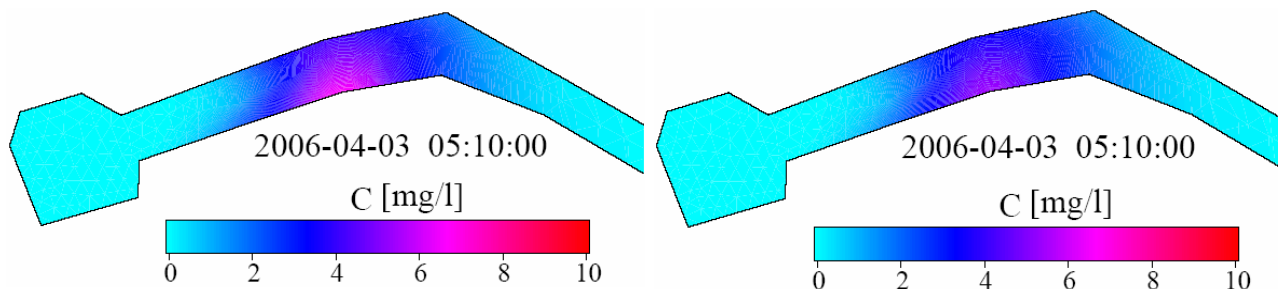
**Fig. 33** : Confronto tra serie temporali considerando l'acrilonitrile come inerte e soggetta a fenomeni degradativi s per una velocità del vento di 2 m/s



**Fig. 34** : Confronto tra serie temporali considerando l'acrilonitrile come inerte e soggetta a fenomeni degradativi s per una velocità del vento di 5 m/s

I due grafici evidenziano una chiara differenza tra le concentrazioni calcolate secondo le due diverse ipotesi, fino al 20 % per velocità del vento di 5 m/s.

In Fig. 35 si riportano le mappe dell'evoluzione spaziale delle concentrazioni dopo un periodo di 96 ore, ad una velocità del vento di 2 m/s, considerando l'acrilonitrile come inerte e soggetto a fenomeni degradativi. E' chiaramente visibile l'estensione dell'area di danno nei due casi.



*Fig. 35* : Mappatura della dispersione di acrilonitrile, come inerte e soggetta e fenomeni degradativi

L'incidenza dei fenomeni degradativi sulle concentrazioni di sostanze tossiche che si disperdono in ambiente acquatico sono significative e comportano valutazioni necessariamente diverse in termini di impatto ambientale.

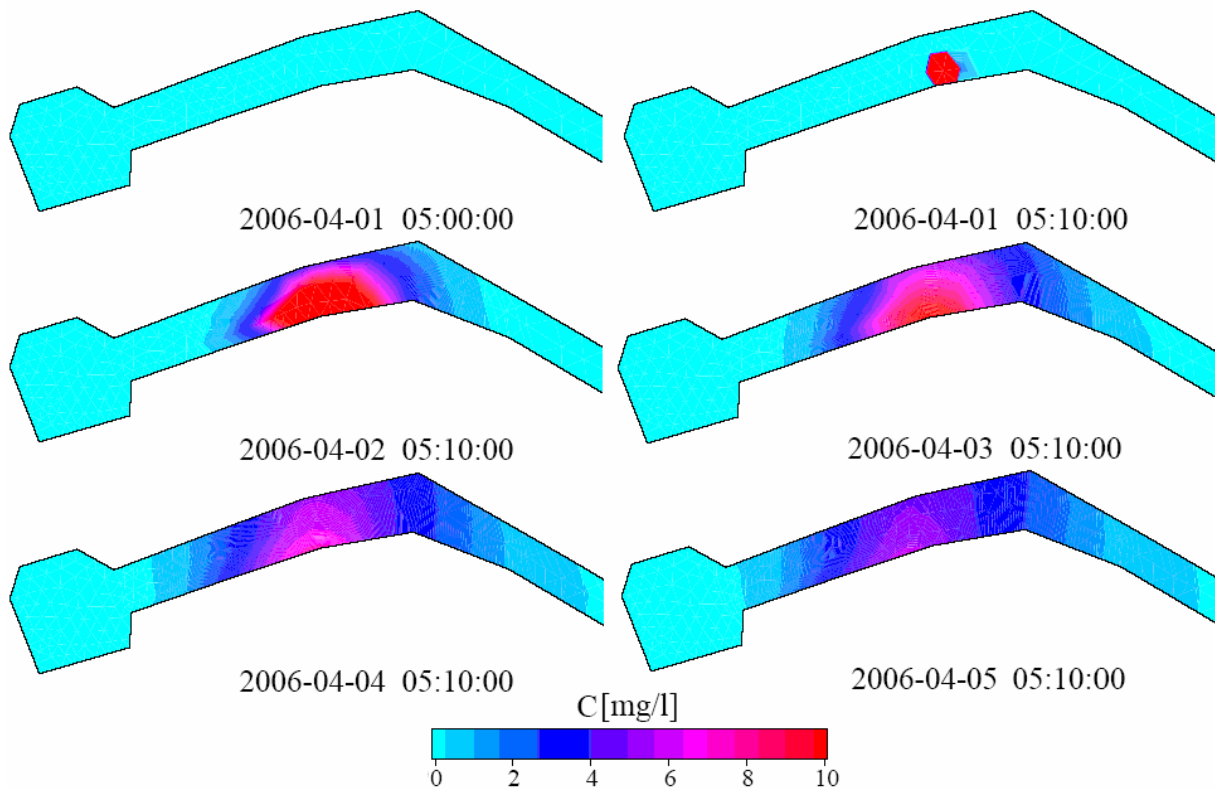
#### 7.4 LA VALUTAZIONE DELLA DISTANZA MASSIMA DI DANNO.

Applicando i principi dell'analisi del rischio si è infine valutata la massima distanza di danno al valore di salvaguardi HC<sub>5</sub> per la protezione dell'ecosistema lagunare nel caso di eventi acuti, individuato, secondo la procedura descritta in Allegato 5, nel paragrafo 8.2.2, e il rischio associato.

Il tempo di calcolo considerato e' di 96 ore paragonabile al tempo più alto per la valutazione dei test per la tossicità acuta (quelli sui pesci). La velocità del vento considerata è di 2 m/s.

In Fig. 36 sono riportate le istantanee a 0, 10, 24, 72 e 96 ore dell'evoluzione spaziale.

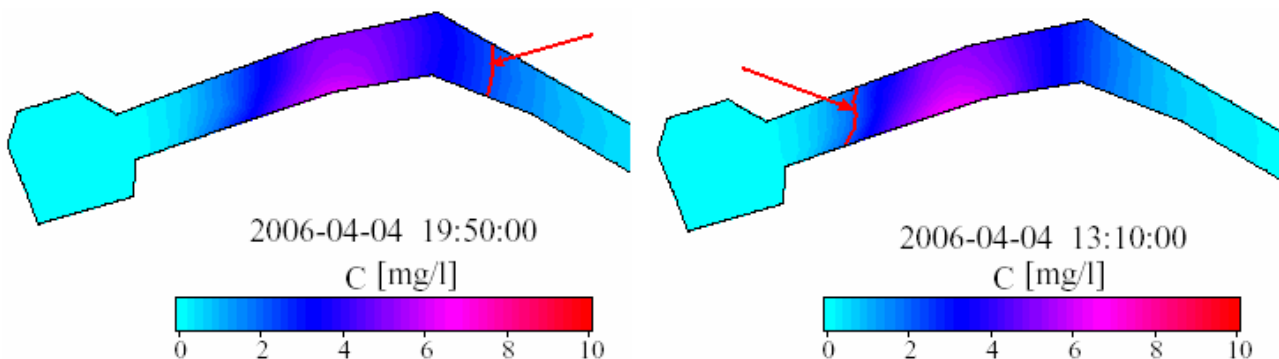
Si può constatare che il tempo di osservazione considerato risulta sufficientemente lungo per poter apprezzare l'inizio della riduzione delle dimensioni della macchia di inquinante. A questo punto, si è in grado di circoscrivere la superficie del Canale Industriale Sud entro la quale la concentrazione del composto pericoloso studiato supera il valore di salvaguardia per l'ecosistema HC<sub>5</sub>, individuato quale criterio di salvaguardia ambientale. Nei limiti della scelta di tale parametro, si è pertanto riusciti a discriminare la porzione di area di Canale non interessata da conseguenze ambientali serie per l'ecosistema, da quella in cui, essendo la concentrazione di inquinante stimata superiore al valore di HC<sub>5</sub>, si può ritenere che l'evento incidentale abbia compromesso in maniera rilevante la sopravvivenza delle specie acquatiche presenti.



**Fig. 36** : Evoluzione spazio-temporale delle concentrazioni per un periodo di 4 giorni.

Una stima quantitativa dell'area compromessa può essere dunque effettuata analizzando la figura che riporta la macchia al momento della sua massima estensione.

A causa dello spostamento dell'acqua inquinata, che oscilla avanti e indietro lungo il canale per via dell'andamento della marea, è possibile individuare due diverse situazioni estreme di massima estensione dell'area inquinata: una in cui l'area interessata raggiunge il punto più orientale e l'altra quello più occidentale. In tali situazioni estreme si possono costruire le mappe di distribuzione del quoziente di rischio. Le due situazioni estreme sono rappresentate in Fig. 37.



**Fig. 37** : Mappatura della la massima estensione verso oriente e verso occidente della macchia con vento a 2 m/s

Se il bersaglio è rappresentato, in particolare, dalla singola specie si può infatti definire un quoziente di rischio (Allegato 5) dal valore del rapporto tra una prevedibile concentrazione di esposizione EC (Exposure Concentration) e la concentrazione di danno LC<sub>50</sub>:

$$RQ = \frac{EC}{LC_{50}}$$

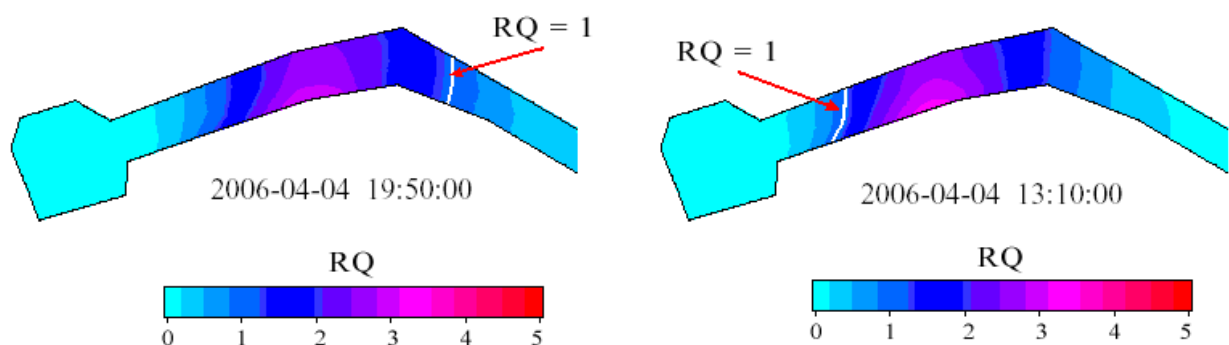
Qualora invece, come target, si prenda in considerazione l'intero ecosistema, il quoziente di rischio sarà quantificato dal rapporto tra la concentrazione di salvaguardia dell'ecosistema (HC<sub>p</sub> necessario per proteggere (100-p)% di specie) e la concentrazione di esposizione stimata:

$$RQ = \frac{EC}{HC_p}$$

Nel caso in cui il valore di HC<sub>p</sub> dell'intero ecosistema sia di molto superiore alla concentrazione ambientale prevedibile, ossia il quoziente di rischio sia molto inferiore ad uno, il rischio ambientale sarà ridotto o nullo.

Per HC<sub>p</sub>, noi utilizziamo il valore di HC<sub>5</sub> pari a 2,101 mg/L.

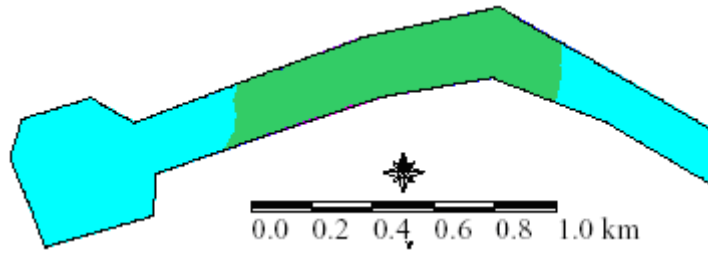
In Fig. 38 viene messo in evidenza il punto più estremo, a oriente o a occidente, in cui il quoziente di rischio RQ raggiunge il valore unitario, in corrispondenza del quale la concentrazione di esposizione è pari al valore di HC<sub>5</sub>. Tale valore del quoziente di rischio permette di effettuare una discriminazione tra area compromessa dall'incidente, caratterizzata da valori di RQ>1, e area non compromessa dal punto di vista ambientale, caratterizzata invece da valori di RQ<1.



**Fig. 38** : Mappatura di RQ per la massima estensione verso oriente e verso occidente della macchia con vento a 2 m/s (le frecce indicano i punti estremi in cui RQ=1)

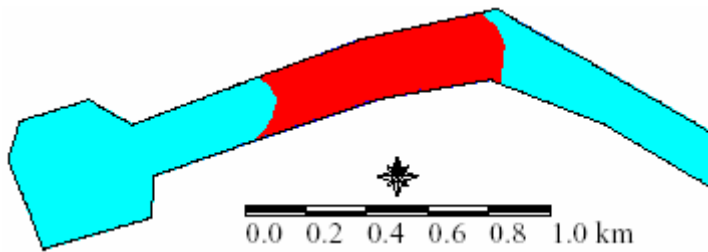
Confrontando le due precedenti figure, riferite a momenti diversi, è possibile individuare graficamente l'estensione complessiva dell'area che ha visto, anche considerando

il trasporto dovuto all'onda di marea, il raggiungimento di valori di  $RQ \geq 1$ , riportato in Fig. 39.



**Fig. 39** : Massima area di danno ( $RQ \geq 1$ ) per velocità del vento pari a 2 m/s

In Fig. 40 si riporta anche la massima area di danno ( $RQ \geq 1$ ) per una velocità del vento pari a 5 m/s.



**Fig. 40** Massima area di danno ( $RQ \geq 1$ ) per velocità del vento pari a 5 m/s

## 8 CONCLUSIONI E SVILUPPI FUTURI

Il modulo TOXI e il modulo OIL sviluppati in questo progetto risultano uno strumento adatto ad una stima precisa dei fenomeni di dispersione e degradazione che avvengono su una sostanza pericolosa per l'ambiente sversata accidentalmente. L'attuale versione permette di effettuare operazioni di hindcast utile per studi di sicurezza, dove sono necessarie comunque previsioni tramite l'applicazione di metodi statistici che valutano fluttuazioni temporali delle variabili rispetto ad un valore mediamente osservato in un periodo. Tuttavia la potenzialità maggiore di tale strumento risiede nella possibilità di effettuare operazioni di previsione in tempo reale dell'andamento di concentrazione e dell'evoluzione spaziale della sostanza sversata.

L'analisi dei dati fisici dell'ambiente acquatico della Laguna e dall'atmosfera che costituiscono un input fondamentale nell'applicazione del modello idrodinamico e di valutazione della dispersione e trasformazione delle sostanze tossiche, che sono principalmente la temperatura dell'acqua, la direzione e intensità del vento, la salinità e i livelli alle bocche di porto, possono essere dinamicamente valutate in tempo reale in modo da rappresentare l'evoluzione effettiva del sistema Laguna. Naturalmente la previsione del comportamento del tossico in tempo reale è vincolata alla disponibilità tali dati previsti nonché alla velocità di computazionale. La previsione di marea all'interno della Laguna di Venezia viene attualmente effettuata dal Centro Previsione e Segnalazione Maree (CPSM) del comune di Venezia. Sviluppando un canale comunicativo col CPSM sarebbe possibile recuperare i dati idrodinamici necessari per le simulazioni al fine di rendere contenuti i tempi di calcolo ed ottenere uno strumento di previsione dell'evoluzione dello sversamento pronto ad essere utilizzato in caso di reale emergenza. L'applicazione della modellistica numerica operativa consisterebbe, quindi, nell'acquisizione in tempo reale dei dati previsti di vento e livello, forniti dal CPSM, nella preparazione di tali dati in formato utile per effettuare la simulazione, la simulazione effettiva e l'estrazione dei dati di output in un formato immediatamente disponibile per un'eventuale divulgazione in tempi brevi.

Proprio allo scopo di effettuare previsioni con tempistiche di poche ore uno degli sviluppi più significativi sarà la creazione di un'interfaccia utente che permetta di gestire i dati in ingresso e in uscita in modo più semplice e veloce. Attualmente, infatti, sia l'utilizzo dell'ambiente linux che la molteplicità delle operazioni da effettuare per la preparazione dei dati di input e per l'estrazione dei risultati, rendono l'utilizzo del modello laborioso e soggetto ad errore. La nuova interfaccia dovrebbe quindi rispondere maggiormente alle esigenze dell'utente, permettendo di scegliere con facilità il punto di sversamento direttamente sulla griglia di calcolo, la quantità ed il tipo di sostanza sversata nonché una serie di parametri ambientali come: temperatura dell'acqua e dell'aria, concentrazione di solidi sospesi, pH, salinità, pressione atmosferica, umidità ecc...

L'interfaccia potrebbe prevedere anche una sezione dedicata alla preparazione dei di input. I dati di vento e livello previsti potrebbero arrivare, infatti, in un formato che non necessariamente sarà compatibile con quello richiesto dal modello. In questo caso l'interfaccia permetterebbe di trasformare rapidamente i dati e di scegliere in modo semplice il periodo da simulare.

---

Un ulteriore miglioramento potrebbe riguardare l'inserimento di nuove equazioni e parametri all'interno del corpo del modulo TOXI. Questo permetterebbe confrontare i risultati di diverse equazioni per uno stesso fenomeno di degradazione. Inoltre, nell'attuale versione del modulo TOXI non vengono considerati i processi che avvengono sul fondo ovvero non è stata tenuta in considerazione la possibile sedimentazione di parte dei solidi sospesi. Tale approccio è risultato, in prima approssimazione, conservativo del sistema lagunare in quanto fornisce un quadro della fase acuta che si verifica successivamente allo sversamento. L'eventuale accumulo della sostanza tossica nei sedimenti di fondo ed un suo eventuale ritorno nella colonna d'acqua, a causa della risospensione del sedimento stesso, potrebbe essere introdotto come nuovo processo all'interno del modulo TOXI.

Per quanto riguarda il modulo OIL molte migliorie possono essere apportate soprattutto in relazione alla previsione delle zone di spiaggiamento del petrolio.

La Laguna di Venezia è, come noto, un ambiente di complessità elevata ed in particolare dal punto di vista morfologico. La presenza di zone come barene, ghebi, bassifondi, spiagge, ma anche di canali naturali e industriali rende la stima dello spiaggiamento molto difficile. Non è possibile, infatti, all'interno della griglia di calcolo trattare allo stesso modo aree così diverse.

Pertanto uno degli sviluppi futuri potrebbe essere proprio la caratterizzazione della griglia attraverso delle linee di contorno che possano individuare, utilizzando indici ben definiti, la sensibilità delle varie aree al fenomeno dello spiaggiamento. Sicuramente infatti zone di barena con la presenza di vegetazione saranno molto più sensibili di zone di canale industriale con argini cementificati. Tali differenze saranno tenute in considerazione dal modello nel calcolo delle quantità spiaggiate e nella visualizzazione delle zone di spiaggiamento.

Infine la calibrazione e le analisi di sensitività del modello saranno comunque oggetto di ulteriori studi e approfondimenti per arrivare ad avere uno strumento di analisi completo ed efficiente.



## INDICE DELLE TABELLE

<b>Tab. 1</b>	: Fasi e attività del progetto.....	8
<b>Tab. 2</b>	: Stato ambientale delle acque lagunari e degli stagni costieri.....	10
<b>Tab. 3</b>	: Classificazione delle sostanze pericolose e corrispondenti simboli utilizzati nell’etichettatura.....	15
<b>Tab. 4</b>	: Classificazione ed etichettatura per sostanze o preparati pericolosi per l’ambiente.....	16
<b>Tab. 5</b>	: <i>Parametri biologici da determinare in dipendenza degli indicatori biologici.</i> .....	17
<b>Tab. 6</b>	: Caratteristiche di ecotossicità e classificazione.....	18
<b>Tab. 7</b>	: Valori del coefficiente di Stickler per le diverse tipologie di elementi.....	35
<b>Tab. 8</b>	: Costante n per calcolo $\Delta h_{v,Tb}$ .....	51
<b>Tab. 9</b>	: Criterio di classificazione della volatilità e resistenza prevalente allo scambio di materia.....	51
<b>Tab. 10</b>	: Valori per il calcolo dei volumi di diffusione.....	54
<b>Tab. 11</b>	: Popolazione batterica n acque minerali.....	58
<b>Tab. 12</b>	: Sostanze soggette ad idrolisi.....	61
<b>Tab. 13</b>	: Coefficienti di attenuazione $\alpha_w(\lambda)$ , $\alpha_a(\lambda)$ , $\alpha_c(\lambda)$ , $\alpha_s(\lambda)$ .....	62
<b>Tab. 14</b>	: Classificazione dei petroli come definito dal 33 US CFR.....	75
<b>Tab. 15</b>	: Descrizione analitica delle fasi di dispersione.....	79
<b>Tab. 16</b>	: Termine sorgente per il caso di studio.....	89
<b>Tab. 17</b>	: Dati chimico-fisici dell’acrilonitrile.....	92
<b>Tab. 18</b>	: Distribuzione percentuale dell’acrilonitrile nei vari compartimenti ambientali.....	92
<b>Tab. 19</b>	: Dati di tossicità acuta reperiti in letteratura per l’acrilonitrile.....	93
<b>Tab. 20</b>	: Parametri che definiscono la distribuzione log-normale dei dati.....	94

## INDICE DELLE FIGURE

<b>Fig. 1</b>	: La Laguna di Venezia vista dal satellite.....	21
<b>Fig. 2</b>	: Batimetria dell’area lagunare.....	22
<b>Fig. 3</b>	: Distribuzione della salinità nella Laguna di Venezia.....	23
<b>Fig. 4</b>	: Funzioni di forma utilizzate nel dominio del modello FEM.....	30
<b>Fig. 5</b>	: Griglia della sola Laguna di Venezia.....	32
<b>Fig. 6</b>	: Griglia della laguna di Venezia e della prima parte del Mare Adriatico fuori dalla bocche di porto.....	33
<b>Fig. 7</b>	: Principali fenomeni di trasformazione in ambiente acquatico.....	37
<b>Fig. 8</b>	: Gradienti di concentrazione all’interfaccia e andamento del flusso di massa.....	47
<b>Fig. 9</b>	: Trasferimento interfase.....	46
<b>Fig. 10</b>	: Tempo di dimezzamento in funzione della velocità del vento per l’acrilonitrile.....	56
<b>Fig. 11</b>	: Limitazione causata dal pH.....	59
<b>Fig. 12</b>	: Distribuzione di vari prodotti raffinati da un generico petrolio.....	72
<b>Fig. 13</b>	: Percentuale di prodotti raffinati risultanti da una distillazione di un generico petrolio.....	74
<b>Fig. 14</b>	: Principali processi di weathering del petrolio a contatto con un corpo idrico.....	76
<b>Fig. 15</b>	: Importanza relativa, nel tempo, dei principali processi di weathering per una “generica” chiazza di petrolio. L’ampiezza delle linee offre una indicazione dell’importanza di un processo rispetto agli altri.....	77
<b>Fig. 16</b>	: Processo di diffusione del petrolio sulla superficie dell’acqua.....	78
<b>Fig. 17</b>	: Processo di evaporazione del petrolio sulla superficie dell’acqua.....	80
<b>Fig. 18</b>	: Processo di dissoluzione del petrolio sulla superficie dell’acqua.....	81
<b>Fig. 19</b>	: Processo di dispersione del petrolio.....	82
<b>Fig. 20</b>	: Processo di emulsificazione del petrolio sulla superficie dell’acqua.....	84
<b>Fig. 21</b>	: Processo di foto-ossidazione del petrolio sulla superficie dell’acqua.....	85
<b>Fig. 22</b>	: Processo di sedimentazione e aggregazione del petrolio.....	85
<b>Fig. 23</b>	: Processo di degradazione batterica del petrolio.....	87
<b>Fig. 24</b>	: La Laguna di Venezia e l’area del caso di studio.....	90
<b>Fig. 25</b>	: Nodo che approssima il punto di rilascio nella griglia del modello.....	91
<b>Fig. 26</b>	: Formula di struttura dell’acrilonitrile.....	91
<b>Fig. 27</b>	: Funzione di densità di probabilità per l’acrilonitrile.....	94

---

<b>Fig. 28</b>	Distribuzione di sensitività della specie per l'acrilonitrile.....	94
<b>Fig. 29</b>	: Andamento temporale della dimensione della pozza e rateo di dissoluzione .....	95
<b>Fig. 30</b>	: Nodo di riferimento per le serie temporali .....	95
<b>Fig. 31</b>	Confronto tra Bora e Scirocco per velocità del vento pari a 5 m·s <sup>-1</sup> .....	96
<b>Fig. 32</b>	: Confronto tra diverse velocità del vento: 3, 5, e 7 m/s.....	97
<b>Fig. 33</b>	Confronto tra serie temporali considerando l'acrilonitrile come inerte soggetto a fenomeni degradativi s per una velocità del vento di 2 m/s.....	98
<b>Fig. 34</b>	Confronto tra serie temporali considerando l'acrilonitrile come inerte soggetto a fenomeni degradativi s per una velocità del vento di 5 m/s.....	98
<b>Fig. 35</b>	Mappatura della dispersione di acrilonitrile, come inerte e soggetta e fenomeni degradativi .....	99
<b>Fig. 36</b>	: Evoluzione spazio-temporale delle concentrazioni per un periodo di 4 giorni. ....	100
<b>Fig. 37</b>	Mappatura della massima estensione verso oriente e verso occidente della macchia con vento a 2 m/s .....	100
<b>Fig. 38</b>	: Mappatura di RQ per la massima estensione verso oriente e verso occidente della macchia con vento a 2 m/s (le frecce indicano i punti estremi in cui RQ=1).....	101
<b>Fig. 39</b>	: Massima area di danno (RQ≥1) per velocità del vento pari a 2 m/s .....	102
<b>Fig. 40</b>	Massima area di danno (RQ≥1) per velocità del vento pari a 5 m/s .....	102

---

## BIBLIOGRAFIA

- [1] Decreto Legislativo 3 Aprile 2006, n. 152, “*Norme in materia ambientale*”, pubblicato nel Supplemento Ordinario della Gazzetta Ufficiale del 14 aprile 2006, n. 88
- [2] Decreto Legislativo 17 agosto 1999, n. 334, “*Attuazione della direttiva 96/82/CE relativa al controllo dei pericoli di incidenti rilevanti connessi con determinate sostanze pericolose*”, pubblicato nella Gazzetta Ufficiale n. 228 del 28 settembre 1999, Supplemento Ordinario n. 177
- [3] Decreto del Ministero dell’Ambiente 23 aprile 1998, “*Requisiti di qualità delle acque e caratteristiche degli impianti di depurazione per la tutela della laguna di Venezia*”, pubblicato nella Gazzetta Ufficiale n. 140 del 18 giugno 1998
- [4] Decreto Ministeriale 28 febbraio 2006, “*Recepimento della Direttiva 2004/76/CE recante XXIX adeguamento al progresso tecnico della Direttiva 67/548/CEE in materia di classificazione, imballaggio ed etichettatura di sostanze pericolose*”, pubblicato nella Gazzetta Ufficiale n. 100 del 20 aprile 2006, Supplemento Ordinario n. 92
- [5] Umgiesser, G., *A model for the Venice Lagoon*, Master Thesis, University of Hamburg (1986)
- [6] Umgiesser, G., Melaku Canu D., Cucco A., Solidoro C., A finite element model for the Venice Lagoon. Development, set up, calibration and validation, *Journal of Marine Systems* 51, pp:123-145 (2004)
- [7] W.B. Mills, D.B. Porcella, M.J. Unga, S.A. Gherini, K.V. Summers, Lingfung Mok, G.L. Rupp and G.L. Bowie, *Water Quality Assessment A Screening Procedure for Toxic and Conventional Pollutants in Surface and Ground Water*, EPA 600-6-85-002a, USEPA, Environmental Research, Athens, GA (1985)
- [8] Warren J. Lyman, David H. Rosenblatt and William J. Reehl, *Handbook of Chemical Property Estimation Methods : Environmental Behavior of Organic Compounds*, An American Chemical Society Publication (1990)
- [9] Dodge, F.T. Park, J.T. Buckingham, J.C. and Maggott, R.J *Revision and experimental verification of the hazard assessment computer system models for spreading, movement, dissolution and dissipation of insoluble chemical spilled onto water*, US Coast Report CG-D-35-83 (1983)
- [10] Mackay D., *Volatilization of Organic Pollutants from Water*, EPA/600/3-82/019, Athens, GA (1982)
- [11] Mackay D., Yuen A.T.K., *Mass transfer coefficient correlations for volatilization of organic solutes from water*, *Environmental Science and Technology* 17, pp: 211-217 (1983)
- [12] O’Connor D.J., *Wind effects on gas-liquid transfer coefficients*, *J. Environ. Eng. Div., ASCE* 109 pp: 731-752 (1983)
- [13] Mill, T. W.R. Mabey, P.C. Bomberger, T.W. Chou, D.G. Herdry, and J.H. Smith (1982) *Laboratory protocols for evaluating the fate of organic chemicals in air and water*. EPA-600/3-82-022. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Environmental Research Laboratory, Athens, Georgia

- 
- [14] Bender, D.A. Asher, W.E. Zogorski, J.S., *Lake VOC-A deterministic Model to Estimate Volatile Organic Compound Concentration in Reservoirs and Lakes* (2003)
- [15] Prausnitz J.M., Poling B.E. and O'Connell J.P., *The Properties of GASES AND LIQUIDS*, McGraw-Hill International Edition, Fifth Edition (2001)
- [16] Gualtieri C., *Verification of Wind-Driven Volatilization Models*, *Environmental Fluid Mechanics* 6, pp: 1–24(2006)
- [17] Larson D., Citra M., Howard P.H., *Aerobic Biodegradation of Organic Chemicals in Environment Media: A Summary of Field and Laboratory Studies*, SRC
- [18] OPPTS 835.2130, *Hydrolysis as a function of pH and temperature*, EPA (1998)
- [19] Hemond, H.F. and E.J. Fechner, *Chemical Fate and Transport in the Environment*, Academic Press, New York (1994)
- [20] Millero F.J., *Thermodynamics of the carbon dioxide system in the oceans*, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, pp:661-677 (1995)
- [21] W. Mabey and T.Mill, *Critical Review of Hydrolysis of Organic Compounds in Water Under Environmental Condition*, *J. Phys. Chem.* 7(2), pp:383-415 (1978)
- [22] Thomann, R.V., and J.A. Mueller, *Principles of Surface Water Quality Modeling and Control*, Harper Collins: new York N.Y., 644 pp(1987)
- [23] Park, R.A., C.I. Connolly, J.R. Albanese, L.S. Clesceri, G.W. Heitzman, H.H. Herbrandson, B.H. Indyke, J.R. Loehe, S. Ross, D.D. Sharma, and W.W. Shuster, *Modeling the Fate of Toxic Organic Materials in Aquatic Environments*, U.S. Environmental Protection Agency Rept. EPAS600/S3S82S028, Athens, Georgia (1982)
- [24] Alexander M., *Introduction to Soil Microbiology*, 2nd Edition, Wiley & Sons, New York, (1977)
- [25] Ward, D.M. and T.D. Brock, *Environmental factors influencing the rate of hydrocarbonoxidation in temperate lakes*, *Appl. Environ. Microbiol* 31(5), pp: 764-772 (1976)
- [26] Macloed M., Mckone T.E., Foster K.L., Maddalena R.L., Parkerton T.F., Mackay D., *Applications of Contaminant Fate and Bioaccumulation Models in Assessin Ecological Risk of Chemicals: A case Study for Gasolina Hydrocarbons*, *Envir. Sci. Technol* 38, pp: 6225-6233 (2004)
- [27] *Fate of Spilled Oil in Marine Waters: Where Does It Go? What Does It Do? How Do Dispersants Affect It?*, Health and Environmental Sciences Department, Pubblicazione N. 4691 dell'API (Marzo 1999)
- [28] Wang S.D., Shen Y.M., Zheng Y.H. *Two-dimensional numerical simulation for transport and fate of oil spill in seas*, *Ocean Engineering* 32, pp: 1556-1571 (2005)
- [29] DECAL, Rapporto di Sicurezza 2005
- [30] *European Union Risk Assesment Report: Acrylonitrile*, CAS n. 107-13-1

**LINK**

- [31] <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
- [32] <http://www.npl.co.uk/>
- [33] <http://www.entezona.it/>
- [34] <http://www.arpa.veneto.it/home2/htm/home.asp>
- [35] <http://www.syrres.com/esc/chemfate.htm>
- [36] <http://toxnet.nlm.nih.gov/>
- [37] <http://www.dep.state.pa.us/physicalproperties/Default.htm>

---

## **ALLEGATI**

Allegato 1: Manuale d'uso SHYFEM – Finite Element Model for Coastal

Allegato 2: Database sostanze

Allegato 3: Cinetiche di biodegradazione in corpi idrici superficiali

Allegato 4: Struttura dati INPUT – OUTPUT / Procedura Compilazione / Lettura risultati

Allegato 5: Il rischio ambientale acuto

Allegato 6: CD Modello SHYFEM integrato con il Modulo TOXI e il Modulo Oil & Copia  
informatica della relazione

---



## APPENDICE A: PHAST PROFESSIONAL 6.42

Il PHAST Professional 6.42 prodotto dalla DNV Technica (Det Norske Veritas) e un pacchetto software ampiamente utilizzato per la stima delle conseguenze di eventi incidentali che presentano un rischio per la vita e per l'ambiente

Il software PHAST permette di analizzare l'evolversi di un potenziale incidente quantificandone la severità, a partire dal rilascio iniziale, attraverso la formazione di una nube o di una pozza, fino alla sua dispersione o incendio o esplosione, applicando automaticamente i corretti modelli di trasporto e dispersione e identificando l'eventuale incidente di una sostanza infiammabile, per diverse condizioni. PHAST permette di calcolare le distanze relative alle soglie di interesse, per concentrazioni di sostanze tossiche, irraggiamento termico, e sovrappressioni da esplosione.

Per la dispersione in atmosfera di rilasci da suolo o da una certa altezza, in pressione e non, viene utilizzato il modello UDM 6.0 (Unified Dispersion Model), una revisione ed estensione in tutte le sue parti del modello originale di Woodward and Cook . Tale modello riconosce rilasci continui, istantanei, di durata definita e di durata variabile. L'Unified Dispersion Model include un modello unificato per jet, dispersione passiva e di gas/vapori pesanti tossici ed infiammabili, allargamento della pozza ed evaporazione. Esso calcola la distribuzione di fase e la temperatura della nube utilizzando entrambe un modello termodinamico di non equilibrio e di equilibrio in assenza di reazione e un modello di equilibrio specifico per l'HF (che include gli effetti della polimerizzazione).

Per valutazioni dell'irraggiamento da incendi, forma ed intensità della fiamma, vengono utilizzati modelli basati sulle equazioni di calcolo che fanno riferimento alle norme API, ai modelli del TNO olandese o sviluppati dalla DNV.

Per le esplosioni vengono utilizzati tre modelli; il modello del TNT equivalente, il modello Multi-Energy Explosion del TNO e il modello di Baker-Strehlow.

E' presente inoltre un modello per il calcolo delle conseguenze di BLEVE di serbatoi contenenti sostanze infiammabili e non. Il modello basato sulla metodologia raccomandata dalle linee guida del CCPS (Center for Chemical Process Safety) per la valutazione delle caratteristiche di VCE, Flash fire e BLEVE, predice i parametri dello spostamento d'aria dei picchi di pressione e l'impulso positivo di fase risultante dall'esplosione di serbatoi in pressione pieni di gas, vapore, liquido sopra il normale punto di ebollizione o di una miscela di vapore e liquido.