

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI CA' FOSCARI DI VENEZIA  
FACOLTÀ DI SCIENZE MATEMATICHE, FISICHE E NATURALI  
CORSO DI DOTTORATO IN SCIENZE AMBIENTALI

---

FRANCESCA DE PASCALIS

SVILUPPO DI UN MODELLO TOSSICOLOGICO PER LO  
STUDIO DELLA DISPERSIONE ACCIDENTALE DI  
SOSTANZE TOSSICHE NELLE LAGUNE COSTIERE.

TESI DI DOTTORATO

Relatore:  
Dr. Georg Umgiesser

Coordinatore del Dottorato:  
Prof. Bruno Pavoni

---

XXII CICLO

# Ringraziamenti

Desidero innanzitutto ringraziare il Dr. Georg Umgiesser per il supporto scientifico e i preziosi consigli durante i tre anni di svolgimento del progetto di dottorato. Inoltre, ringrazio sentitamente il Dr. Andrea Cucco di IAMC-CNR, l'ing. Marco Concion di ARPA-Veneto, l'ing. Lara Piccoli ed il dott. Riccardo Rasi che hanno contribuito attivamente al concretizzarsi di questo lavoro. Intendo poi ringraziare gli enti ARPA-Veneto nelle persone dell'Ing. Davide De Dominicis e dell'Ing. Loris Tomiato, per aver fornito parte dei fondi necessari alla realizzazione di questo progetto e il Servizio IdroMetoClima della regione Emilia Romagna, sottolineando la particolare disponibilità del dott. Marco Deserti e della dott.ssa Francesca Di Giuseppe, per avermi fornito i dati del modello COSMO-I7 indispensabili per la realizzazione della tesi. Inoltre, vorrei esprimere la mia sincera gratitudine alla Dr. Elisa Coraci, Dr. Debora Bellafore, alla Dr. Michol Ghezzi al dott. Stefano Guerzoni, al dott. Marco Sigovini ed alla dott.ssa Margherita Botter che sono stati sempre disponibili a dirimere i miei dubbi durante la stesura di questo lavoro. Infine, ho desiderio di ringraziare con affetto i miei genitori, i miei fratelli Serena e Davide ed inoltre Francesco per avermi aiutata a credere in me stessa ed anche Anna, Efrem, Luigia, Damiano e Michela e tutti i miei amici per il sostegno ed il grande aiuto che mi hanno dato ed in particolare per essermi stati vicini ogni momento durante questi tre anni di lavoro.



# Indice

<b>Ringraziamenti</b>	<b>i</b>
<b>Introduzione</b>	<b>1</b>
<b>1 Legislazione per la tutela delle acque</b>	<b>7</b>
1.1 La Sezione Seconda della Parte Terza del D.Lgs 152/2006 . . . . .	8
1.2 Legge speciale per la tutela di Venezia . . . . .	10
1.3 Limiti della legislazione sulle acque e legislazione sul rischio . . . . .	11
<b>2 Il modello idrodinamico SHYFEM</b>	<b>15</b>
2.1 Le equazioni del modello . . . . .	15
2.1.1 Input e condizioni al contorno . . . . .	19
2.1.2 Equazione di conservazione di massa per una sostanza tossica	20
2.2 Modulo lagrangiano . . . . .	21
<b>3 Modulo Tossicologico</b>	<b>23</b>
3.1 Adsorbimento . . . . .	24
3.2 Volatilizzazione . . . . .	26
3.2.1 La teoria del doppio film laminare . . . . .	26
3.2.2 L'equilibrio di fase: la legge di Henry . . . . .	29
3.2.3 Il coefficiente globale di scambio $K_{ol}$ . . . . .	31
3.2.4 Effetti acido-base . . . . .	38
3.3 Biodegradazione . . . . .	40
3.3.1 Termine correttivo per pH . . . . .	42
3.3.2 Termine correttivo per la temperatura . . . . .	44
3.3.3 Termine correttivo per i nutrienti . . . . .	45

---

3.4	Idrolisi . . . . .	46
3.5	Fotolisi . . . . .	49
3.5.1	Fotolisi diretta . . . . .	49
3.5.2	Fotolisi sensitizzata . . . . .	51
<b>4</b>	<b>Modulo Petrolio</b>	<b>53</b>
4.1	Proprietà fisiche del petrolio . . . . .	53
4.1.1	Densità . . . . .	54
4.1.2	Pour Point . . . . .	55
4.1.3	Viscosità . . . . .	55
4.2	Composizione del Petrolio . . . . .	56
4.3	Classificazione dei petroli . . . . .	58
4.4	Il processo di weathering . . . . .	61
4.4.1	Diffusione e trasporto . . . . .	63
4.4.2	Evaporazione . . . . .	64
4.4.3	Emulsificazione . . . . .	65
4.5	Implementazione dei processi nel modulo OIL . . . . .	67
<b>5</b>	<b>Applicazioni</b>	<b>71</b>
5.1	Modulo TOXI: caso di studio della Laguna di Venezia . . . . .	72
5.1.1	L'acrilonitrile . . . . .	72
5.1.2	Descrizione dello scenario ipotizzato . . . . .	75
5.1.3	Discretizzazione dell'area lagunare . . . . .	75
5.1.4	Analisi di sensitività . . . . .	79
5.1.5	Valutazione della distanza massima di danno . . . . .	91
5.2	Modulo OIL: analisi di sensitività . . . . .	95
5.2.1	OIL test case . . . . .	95
5.3	Modulo OIL: caso di studio reale . . . . .	103
	<b>Conclusioni</b>	<b>109</b>
	<b>Bibliografia</b>	<b>113</b>

---

# Introduzione

Gli ecosistemi costieri di transizione sono ambienti nei quali acque dolci terrestri ed acque salate marine si mescolano. La variabilità dei parametri fisico-chimici, climatici e morfologici tra ambienti appartenenti alla stessa tipologia è però tale che ogni area costituisce un ambiente a se stante con caratteristiche peculiari difficilmente generalizzabili e classificabili. Ambienti come le lagune costiere sono molto complessi da analizzare in quanto vi sono numerosi fattori che concorrono a renderli estremamente variabili sia dal punto di vista morfologico che chimico-fisico (salinità, ossigeno, composizione ionica, ecc...). Esse, generalmente, risultano separate dal mare da barriere di sabbia rimanendo al tempo stesso connesse ad esso attraverso una o più bocche, sono caratterizzate da acque poco profonde e da valori salinità che oscillano tra quelli tipici dei bacini d'acqua dolce a valori ipersalini, in dipendenza del loro bilancio di massa d'acqua. Queste aree di contatto tra terraferma e mare costituiscono ambienti unici attorno ai quali spesso gravitano numerose attività antropiche.

L'impatto di tali attività sui delicati equilibri ecologici che si instaurano fra i diversi comparti ambientali costituisce un serio problema. L'utilizzo di agenti chimici per l'agricoltura (pesticidi, erbicidi) o la presenza di attività industriali possono essere causa di sversamenti accidentali o sistematici di sostanze inquinanti. I danni provocati da tali eventi possono, infatti, rivelarsi irreversibili per gli ambienti costieri e di transizione soprattutto in relazione alla rete trofica e alla perdita di quella

biodiversità che in questi ecosistemi risulta elevatissima. Gli effetti negativi possono inoltre estendersi all'ambito economico divenendo fatali per le comunità umane che spesso sono direttamente dipendenti dalle risorse di questi delicatissimi ecosistemi.

La modellistica numerica, accoppiata all'attività sperimentale, si è rivelata negli anni un utile strumento per la comprensione di fenomeni come quelli idrodinamici o di trasporto dei sedimenti che in questi ambienti risultano molto complessi da indagare (Umgiesser et al., 2004, 2006; Coraci et al., 2007; Ferrarin et al., 2008; De Pascalis et al., Submitted).

Nell'ultima decade anche la Comunità Europea ha espresso parere su tali argomenti attraverso l'emanazione della Water Framework Directive nell'ottobre del 2000.

L'elemento di novità della nuova direttiva risiede proprio in un approccio integrato tra le varie discipline con l'ambizioso obiettivo di ottenere uno stato quantitativo e qualitativo buono per i corpi idrici europei, entro il 2015. Il raggiungimento di questo scopo necessita della risoluzione di molte questioni quali ad esempio la caratterizzazione dei corpi idrici, classificazione, valutazione dell'impatto antropico, gestione delle pressioni e degli impatti, la pianificazione di campagne di misure per il monitoraggio (Rekolainen et al., 2003; Wasson et al., 2003; Hojberg et al., 2007). L'utilizzo di modelli numerici potrebbe quindi essere di supporto al decisore per molti di questi aspetti, soprattutto nella valutazione di scenari.

Lo scopo di questo lavoro è rivolto pertanto 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 (Fig. 1). Questo ambiente è, infatti, soggetto non solo ai forti gradienti naturali, tipici di un ecosistema di transizione ma anche a forti stress antropici dovuti alla presenza di uno dei poli industriali più importanti d'Italia: Porto Marghera.

A causa delle attività industriali, all'interno dell'ambiente lagunare vengono pertanto movimentate grosse quantità non solo di sostanze chimiche pericolose ma an-



Figura 1: La Laguna di Venezia.

che di petrolio. In figura Fig. 2 vengono presentati degli esempi di merci pericolose trasportate in laguna di Venezia per gli anni 2004 e 2005 <sup>1</sup>

Da questa particolare situazione di coesistenza tra due realtà così differenti è nata, quindi l'esigenza di sviluppare un tool modellistico che potesse essere in grado di simulare non solo il trasporto e la dispersione di un'eventuale sostanza inquinante ma anche i principali processi degradativi che a cui essa va incontro una volta immessa nell'ambiente acquatico.

L'obiettivo del nuovo modulo, sviluppato in questa sede, è pertanto quello di fornire un tool che possa successivamente essere integrato in un sistema di monitoraggio e analisi di rischio, nel caso di incidenti rilevanti nella zona industriale di Porto Marghera o lungo le tratte principali di percorrenza delle navi che trasportano tali sostanze.

Il modello idrodinamico scelto per questo scopo è il modello agli elementi finiti

---

<sup>1</sup>Linee guida per la redazione del "Rapporto Integrato di Sicurezza Portuale" predisposte da ARPAV per l'Autorità Portuale)

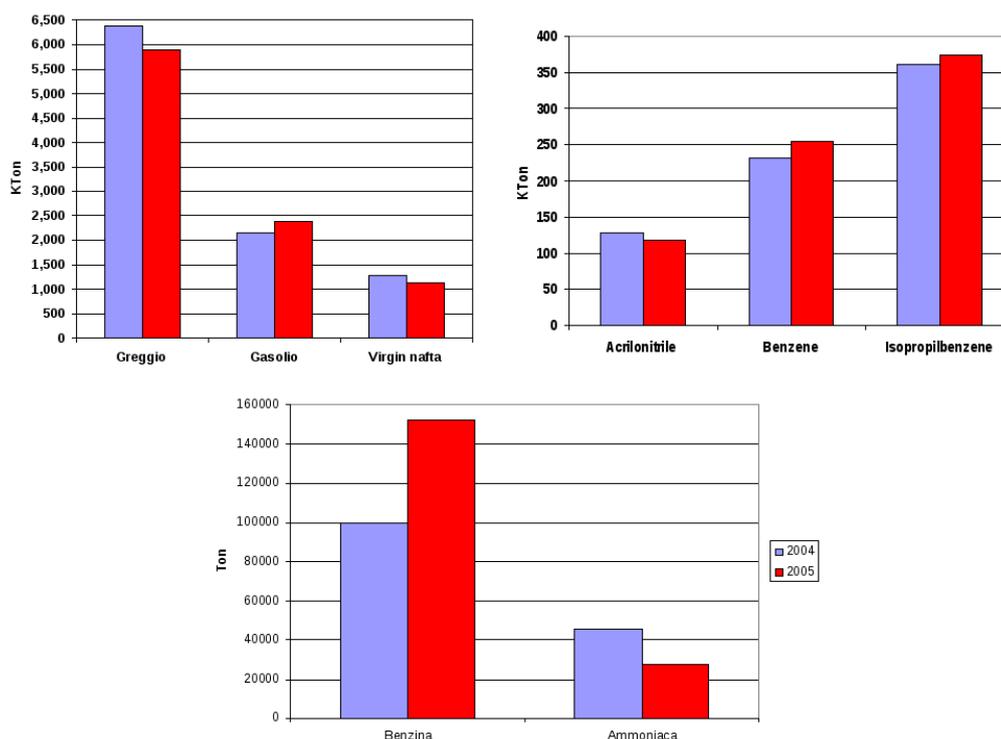


Figura 2: Quantitativi movimentati di alcune merci pericolose per gli anni 2004/2005.

SHYFEM, messo a punto all'istituto ISMAR-CNR di Venezia. Tale scelta è giustificata dalla versatilità di questo strumento nell'applicazione a bacini idrici dalla morfologia complessa e dalla sua tradizione di utilizzo in laguna di Venezia (Umgiesser et al., 2004, 2006; Umgiesser and Matticchio, 2006; Coraci et al., 2007; Bajo et al., 2007; Bellafiore et al., 2008; Cucco et al., 2009).

Il modello SHYFEM è inoltre uno dei modelli utilizzati dal Comune di Venezia per la previsione della marea (Bajo et al., 2007), questo ha permesso di avere uno strumento già integrato in un sistema di previsione e quindi pronto per un eventuale implementazione nei sistemi di monitoraggio di Porto Marghera (ARPAV-SIMAGE).

Il lavoro relativo al progetto di dottorato è stato svolto partendo da un breve inquadramento normativo per comprendere come il problema delle sostanze tossiche e del rischio connesso al loro utilizzo e trasporto viene recepito dalla normativa europea e italiana. È stata successivamente effettuata, in collaborazione con

ARPA-Veneto, una valutazione generale dei fenomeni idrodinamici, di trasporto e degradazione che interessano le sostanze tossiche soggette a rischio di sversamento in laguna di Venezia ed è stato quindi scelto il modello idrodinamico più appropriato a questo ambiente.

Si è proceduto pertanto prima una ricerca bibliografica al fine di effettuare una scelta delle equazioni più appropriate relative ai processi da simulare relativi sia alle sostanze tossiche che al greggio e poi all'implementazione delle diverse equazioni all'interno del codice SHYFEM, con la creazione dei nuovi moduli TOXI e OIL.

Al fine di testare il funzionamento dei nuovi moduli è stata effettuata un'analisi di sensitività attraverso differenti test case, sia per il modulo TOXI che per il modulo OIL. Nel caso del modulo relativo alla degradazione delle sostanze tossiche, è stato condotta, in collaborazione con ARPAV, un'analisi di rischio su di uno scenario molto semplice

Per quanto riguarda il modulo OIL si è scelto di riprodurre un caso di studio, avvenuto nel 2008 e già analizzato da ARPA-Emilia, sull'incendio di un traghetto e ipotizzando uno sversamento di petrolio di 850 tonnellate e confrontando i risultati con quelli ottenuti da ARPA-Emilia attraverso l'utilizzo di Adria-ROMS e GNOME.



# Capitolo 1

## Legislazione per la tutela delle acque

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 (Umgiesser et al., 2007).

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 7, 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 (Umgiesser et al., 2007).

## **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 rispet-

to 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 riportato in Tab. 1.1.

Tabella 1.1: Stato ambientale delle acque lagunari e degli stagni costieri

Stato/Classificazione	BUONO	SUFFICIENTE	SCADENTE
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 (Umgiesser et al., 2007).

## **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 ca-

ratteristiche degli impianti di depurazione per la tutela della laguna di Venezia.“) 7, 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 (Umgiesser et al., 2007).

## **1.3 Limiti della legislazione sulle acque e legislazione sul rischio**

E' utile sottolineare come la legislazione sulla tutela delle acque si concentri particolarmente 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 causati da uno sversamento di sostanze inquinanti.

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 D.Lgs 334/99 e s.m.i . 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. Infatti, mentre la legislazione previgente 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 di seguito riportate:

**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:**

- 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:
- 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.



## Capitolo 2

### Il modello idrodinamico SHYFEM

A causa della complicata morfologia e topografia del fondo, l'idrodinamica di ambienti quali quelli costieri può essere rappresentata solo mediante l'utilizzo di modelli matematici. Il modello idrodinamico SHYFEM è stato sviluppato tenendo conto delle più avanzate tecniche di rappresentazione analitica e di calcolo allo scopo di descrivere i fenomeni idrodinamici e non della Laguna nel modo quanto più possibile attendibile (Umgiesser et al., 2004, 2006; Umgiesser and Matticchio, 2006; Coraci et al., 2007; Bajo et al., 2007; Bellafore et al., 2008; Cucco et al., 2009).

#### 2.1 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) ed il termine di Coriolis 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 uti-

lizzato permette quindi 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 significativa ed il sistema idrodinamico può essere considerato come ben mescolato, sia in termini di temperatura che di salinità. I gradienti in direzione verticale sono stati trascurati in questa prima applicazione del modulo tossicologico, pertanto le equazioni idrodinamiche per le acque basse sono state applicate in modo bidimensionale alla laguna di Venezia. Le equazioni utilizzate dal modello (Shallow Water Equation) sono di seguito descritte nella loro formulazione con i livelli d'acqua e i trasporti.

$$\frac{\partial U}{\partial t} - fV + gH \frac{\partial \eta}{\partial x} + RU + X = 0 \quad (2.1)$$

$$\frac{\partial V}{\partial t} + fU + gH \frac{\partial \eta}{\partial y} + RV + Y = 0 \quad (2.2)$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} + \frac{\partial U}{\partial t} + \frac{\partial V}{\partial t} = 0 \quad (2.3)$$

dove  $\eta$  è la variazione del livello dell'acqua sul medio mare, e  $U, V$  i trasporti definiti come:

$$U = \int_{-h}^{\eta} u dz \quad V = \int_{-h}^{\eta} v dz \quad (2.4)$$

con  $u$  e  $v$  le velocità in direzione  $x$  e  $y$ ,  $g$  l'accelerazione di gravità,  $H = h + \eta$  lo spessore totale della colonna d'acqua dato da  $h$  livello medio mare e  $\eta$ ,  $t$  il tempo,  $f$  il parametro di Coriolis 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.

$$X = u \frac{\partial U}{\partial x} + v \frac{\partial U}{\partial y} - \frac{1}{\rho} \tau_x^s - \frac{1}{\rho_0} \tau_{sx} - A_H \left( \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} \right) \quad (2.5)$$

$$Y = u \frac{\partial V}{\partial x} + v \frac{\partial V}{\partial y} - \frac{1}{\rho} \tau_y^s - \frac{1}{\rho_0} \tau_{sy} - A_H \left( \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} \right) \quad (2.6)$$

dove  $\rho_0$  è la densità dell'acqua trattata come costante e  $\tau_x^s$ ,  $\tau_y^s$  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:

$$R = C_B \frac{\sqrt{u^2 + v^2}}{H} \quad (2.7)$$

dove  $C_B$  è il coefficiente di attrito al fondo espresso come:

$$C_B = \frac{g}{c_z^2} \quad (2.8)$$

con  $c_z$  coefficiente di Chezy, il quale varia con la profondità ed è espresso come:

$$c_z = k_s h^{1/6} \quad (2.9)$$

dove  $k_s$  rappresenta il coefficiente di Strickler.

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 prescritto. Ai bordi chiusi la componente normale della velocità è uguale a zero mentre la compo-

nente tangenziale della velocità è un parametro libero (Umgiesser et al., 2004) che in questo caso è stata .

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  $\eta$  e i trasporti  $U$ ,  $V$ , utilizzando funzioni di forma  $\varphi$  di diverso ordine, lineari nel caso dei livelli, mentre, per i trasporti, costanti all'interno dell'elemento.

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  $\eta$  può essere scritta come:

$$\eta = \eta_m \varphi_m \quad m = 1 \dots k \quad (2.10)$$

dove  $\eta_m$  è il valore di  $\eta$  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 variando in modo lineare nell'elemento. In Fig. 2.1, nella parte in alto a sinistra, viene riportata la funzione di forma per il nodo  $i$ .

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

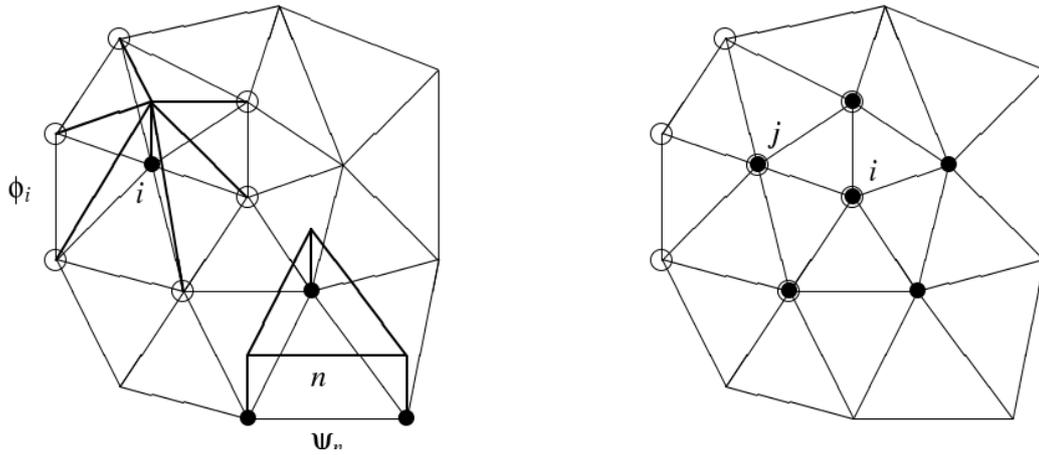


Figura 2.1: Funzioni di forma utilizzate nel dominio del modello SHYFEM (Umgiesser et al., 2004)

(triangolo) attraverso una funzione di forma costante (non continua)  $\psi_n$ . Possiamo quindi scrivere la componente  $x$  del trasporto come:

$$U = U_n \psi_n \quad n = 1 \dots j \quad (2.11)$$

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. 2.1.

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 la dove lo studio lo richiede) e di meglio rappresentare le zone con interessante attività idrodinamica.

### 2.1.1 Input 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 di acque meteoriche, e l'evaporazione dovuta alla radiazione solare. La marea viene inserita nel modello attraverso l'imposizione dei livelli acquatici lungo i bordi aperti

della griglia in modo che velocità e flussi vengano poi calcolati di conseguenza. Il vento può essere introdotto nel modello sia come serie temporale che come campo di moto interpolato. Esso agisce sulla superficie dell'acqua ed è rappresentato attraverso l'uso della legge quadratica:

$$\tau_{sx} = \rho_a c_D |u^w| u_x^w \quad (2.12)$$

$$\tau_{sy} = \rho_a c_D |u^w| u_y^w \quad (2.13)$$

dove  $c_D$  è il coefficiente di attrito aerodinamico del vento,  $\rho_a$  è la densità dell'aria,  $u_{xw}$  e  $u_{yw}$  sono le velocità del vento in direzione x ed y all'altezza standard di 10 m e  $|u^w|$  il suo modulo. Per il coefficiente di attrito aerodinamico del vento  $c_D$  è stato utilizzato un valore di  $1.5 \times 10^{-3}$ . Non è stato utilizzato un coefficiente di attrito aerodinamico variabile a causa dell'alta incertezza dei dati del vento.

### 2.1.2 Equazione di conservazione di massa per una sostanza tossica

lo sviluppo del nuovo modulo tossicologico è stato basato sull'equazione di trasporto e diffusione, già presente all'interno del modello SHYFEM.

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

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial uC}{\partial x} + \frac{\partial vC}{\partial y} = K_h \left( \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \right) + Q_c + I \quad (2.14)$$

dove  $C = \int_{-\hat{h}}^{\eta} cz$ ,  $c$  è la concentrazione della sostanza tossica,  $u$  e  $v$  sono le velocità barotropiche,  $K_h$  rappresenta la diffusività turbolenta orizzontale e  $I$  indica l'input della sostanza (Umgiesser et al., 2004). Le reazioni di degradazione, inserite nel

nuovo modulo, sono considerate all'interno del termine  $Q_c$  mentre, in questa prima formulazione, i flussi di inquinante verso il fondo sono stati trascurati.

## 2.2 Modulo lagrangiano

Il modello idrodinamico SHYFEM è corredato inoltre di un modulo lagrangiano che permette di seguire nello spazio i movimenti di singole particelle. L'approccio lagrangiano identifica un sistema materiale (particella, insieme di particelle, corpo rigido, ...) e ne segue gli spostamenti nello spazio; in ogni istante e per ogni punto materiale sono descritti i valori delle grandezze di interesse e la posizione del punto medesimo, ottenendo una completa descrizione spazio-temporale del campo. Nella descrizione Euleriana, viceversa, si identifica un riferimento geometrico (punto, volume) fisso nello spazio, e se ne descrive i valori delle grandezze di interesse in ogni istante; a causa del movimento, però, i diversi valori per i diversi tempi sono riferiti a punti materiali (particelle fluide) diverse <sup>1</sup> (Fig. 2.2).

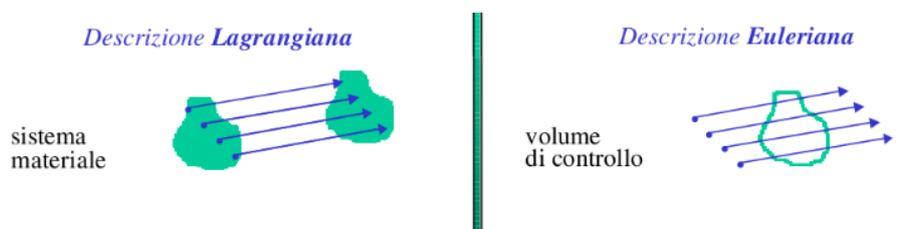


Figura 2.2: Rappresentazione grafica dell'approccio lagrangiano ed euleriano ([http://www.diiar.polimi.it/franz/MdF/dispense/MdF\\_parteB.pdf](http://www.diiar.polimi.it/franz/MdF/dispense/MdF_parteB.pdf))

Il moto della singola particella  $k$  viene descritto attraverso la variazione della sua posizione nello spazio. Gli spostamenti  $dX$ ,  $dY$  e  $dZ$  sono quindi dovuti alle velocità di corrente  $u$ ,  $v$ ,  $w$  nelle tre direzioni, alle fluttuazioni turbolente  $u^i$ ,  $v^i$ ,  $w^i$  e ai moti verticali generati dai processi di galleggiamento  $w^b$ .

<sup>1</sup>[http://www.diiar.polimi.it/franz/MdF/dispense/MdF\\_parteB.pdf](http://www.diiar.polimi.it/franz/MdF/dispense/MdF_parteB.pdf)

$$\frac{dX_k}{dt} = u + u^i \quad (2.15)$$

$$\frac{dY_k}{dt} = v + v^i \quad (2.16)$$

$$\frac{dZ_k}{dt} = w + w^i + w^b \quad (2.17)$$

I campi di corrente  $u, v, z$  vengono forniti dal modello idrodinamico ad ogni time step. Le fluttuazioni turbolente,  $u^i, v^i, w^i$  vengono calcolate con il metodo Random Walk in funzione del coefficiente di diffusione orizzontale che viene calcolato mediante lo schema di Smagorinsky secondo la seguente equazione.

$$K_H = K\Delta x^2 \left[ \left( \frac{dv}{dx} + \frac{du}{dy} \right)^2 + \left( \frac{du}{dx} \right)^2 + \left( \frac{dv}{dy} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (2.18)$$

dove  $K$  è un parametro che varia tra 0.2 e 0.4 .

# Capitolo 3

## Modulo Tossicologico

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.

Il nuovo modulo tossicologico è stato implementato nella struttura del modello idrodinamico SHYFEM per tenere conto dei processi degradativi di:

- adsorbimento ai solidi sospesi,
- volatilizzazione,
- biodegradazione,
- idrolisi,
- fotolisi.

Analiticamente i vari processi sono stati implementati attraverso cinetiche del primo ordine. 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:

$$C = C_w + C_p \quad (3.1)$$

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 la frazione di sostanza tossica dispersa in acqua:

$$Q_c = -Q_v - (K_B + K_H + K_{PH})C_w \quad (3.2)$$

dove  $Q_v$  è il termine di volatilizzazione,  $K_{PH}$  è il coefficiente di fotolisi,  $K_H$  è il coefficiente di idrolisi e  $K_B$  quello di biodegradazione.

### 3.1 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). 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  $C$ , tenendo conto della presenza di sedimenti, può essere espressa analiticamente come somma di due termini: un termine identificativo della sostanza nella fase disciolta  $C_w$  e uno identificativo della sostanza nella fase particolata  $C_p$  già mostrati nell'equazione 3.1 (Chapra, 1997).

I fenomeni degradativi agiscono pertanto solo sulla fase disciolta della sostanza

( $C_w = F_d \cdot C$ ) che può essere calcolata attraverso la seguente formulazione:

$$F_d = \frac{C_w}{C} = \frac{1}{1 + K_p \cdot m} \quad (3.3)$$

dove  $K_p$  rappresenta il coefficiente di ripartizione solido-liquido  $m$  è la concentrazione di solidi sospesi nella colonna d'acqua. Il coefficiente di partizione dipende dalle caratteristiche della sostanza tossica in esame come anche da quelle dei solidi con i quali interagisce. Karickhoff et al. (1979), 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.

$$K_p = f_{oc} \cdot K_{oc} \quad (3.4)$$

dove  $f_{oc}$  è la frazione in peso del carbonio totale presente nei solidi sospesi e  $K_{oc}$  è il coefficiente di partizione per il carbonio organico. Se i valori di  $K_{oc}$  non sono disponibili è possibile, per calcolarne il valore, utilizzare una relazione del tipo:

$$\log K_{oc} = a_0 + a_1 \log K_{ow} \quad (3.5)$$

dove  $K_{ow}$  è il coefficiente di partizione ottanolo-acqua 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. Nel caso in cui tali valori non fossero disponibili è possibile utilizzare valori di default corrispondenti a:  $a_0 = \log 0.6(-0.2218)$  e  $a_1 = 1.0$  per (Velleux et al., 2000). Per la frazione di carbonio organico  $f_{oc}$  Thomann and Mueller (1987) 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. Risulta 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, quindi, 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.

## **3.2 Volatilizzazione**

La volatilizzazione di una sostanza viene definita come il processo di trasferimento di materia da una fase disciolta a concentrazione più elevata a una fase gassosa a concentrazione minore. Il tasso di volatilizzazione dipende dalle proprietà della sostanza tossica e dalle caratteristiche del corpo idrico.

### **3.2.1 La teoria del doppio film laminare**

Per l'implementazione di tale processo all'interno del modulo tossicologico è stata presa in considerazione la teoria del doppio film laminare, sviluppata da Mackay (1982); D.J. (1983), per la stima del tasso di volatilizzazione.

La teoria del doppio film assume che il processo di trasferimento di materia sia governato da quello di diffusione molecolare attraverso due films, uno gassoso ed uno liquido, disposti successivamente tra loro Fig. 3.1.

La massa d'acqua sottostante al film liquido viene considerata ben mescolato così come la porzione gassosa al di sopra del film di gas. Tale assunzione può essere considerata ragionevole in quanto, negli ambienti naturali, le masse d'aria e acqua che racchiudono i due films sono percorse da correnti che le rendono turbo-

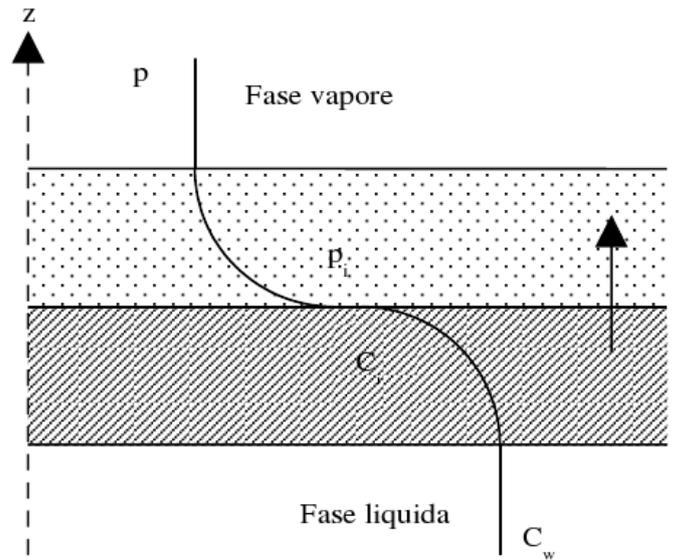


Figura 3.1: Gradienti di concentrazione all'interfaccia e andamento del flusso di massa (Prausnitz et al., 2001).

lente e non direttamente in contatto con l'interfaccia su cui avviene il trasferimento di massa. La variazione di concentrazione all'interno dei films viene considerata lineare poiché il processo di diffusione viene controllato dalla distribuzione stessa della concentrazione (McCutcheon, 1993).

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:

$$N_{Ag} = k_g(C_{ig}^* - C_g) = N_{Al} = k_l(C_l - C_{il}^*) = N_A \quad (3.6)$$

con:

- $C_l, C_g$  = concentrazione di sostanza all'interno dei film liquido e gassoso [mg/L],
- $C_{il}^*, C_{ig}^*$  = concentrazione di equilibrio all'interfaccia della fase liquida mg/L, e gassosa,

- $k_l, k_g$  = coefficienti reali di scambio in fase gassosa e liquida, m/s,
- $N_{Ag}, N_{Al}, N_A$  = flusso di massa,  $(\text{mg} \cdot \text{m})/(\text{L} \cdot \text{s})$ .

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:

$$N = K_{og}(C_g^* - C_g) = K_{ol}(C_l - C_l^*) \quad (3.7)$$

con:

- $C_l^*, C_g^*$  = concentrazioni fittizie di equilibrio con  $C_l$  e  $C_g$ , [mg/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:

$$K_{ol} = \left( \frac{1}{k_l} + \frac{RT_w}{He k_g} \right)^{-1} \quad (3.8)$$

e in modo analogo:

$$K_{og} = \left( \frac{He}{RT_w k_l} + \frac{1}{k_g} \right)^{-1} \quad (3.9)$$

In tali condizioni il tasso di volatilizzazione viene espresso dalla seguente equazione:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{K_{ol}}{H} \left( C_w - \frac{C_a RT_w}{He} \right) \quad (3.10)$$

dove:

- $C_w$  = concentrazione dissolta in acqua, [mg/L],

- $C_a$  = concentrazione in aria, [mg/L],
- $H$  = profondità della colonna d'acqua, [m],
- $He$  = costante di Henry, [(atm·m<sup>3</sup>)/mole],
- $T_w$  = temperatura dell'acqua, [K],
- $R$  = costante universale dei gas,  $8.2058 \times 10^{-5}$ , [(atm·m<sup>3</sup>)/(mole·K)],

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

La costante di Henry ( $He$ ) 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  $C_w$ :

$$He = \frac{p}{C_w} \quad (3.11)$$

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

$$He' = \frac{C_a}{C_w} = HeRT_w \quad (3.12)$$

In Fig. 3.2 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.

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

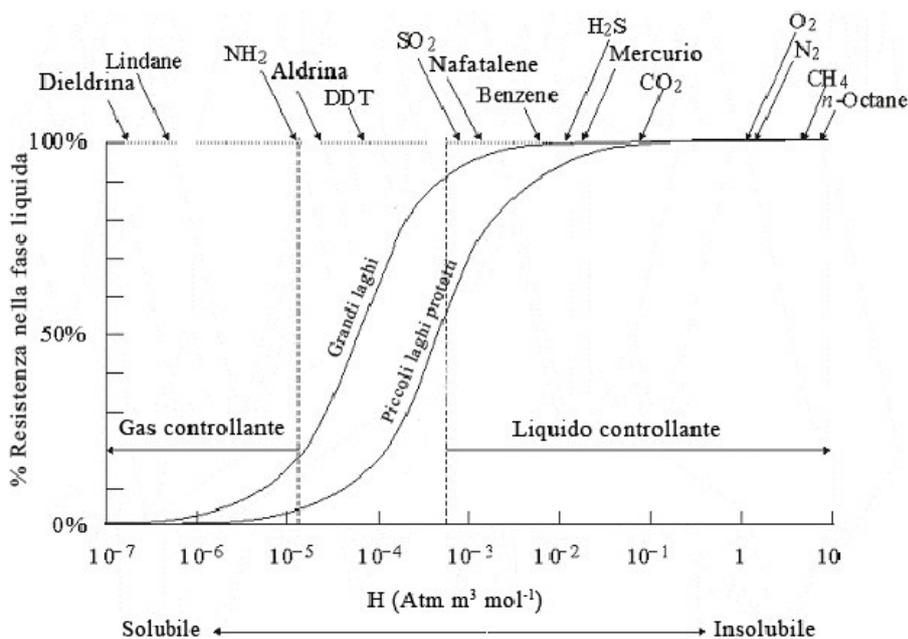


Figura 3.2: Trasferimento interfase.

1.

$$He = He_{T_{0H}} \exp\left(-\frac{\Delta h_{sol}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{0H}}\right)\right) \quad (3.13)$$

dove  $\Delta h_{sol}$  rappresenta l'entalpia di soluzione la cui dipendenza dalla temperatura è data dalla seguente relazione:

$$-\frac{d\ln(He)}{1/T} = \frac{\Delta h_{sol}}{R} \quad (3.14)$$

il valore di  $d\ln(He)/d(1/T)$  può essere reperito nei tabulati della banca dati NIST per una grande varietà di sostanze. La temperatura di riferimento  $T_{0H}$  è generalmente di 25 °C.

2.

$$He = He_{T_{0H}} \exp\left(-\frac{\Delta h_{v,T}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{0H}}\right)\right) \quad (3.15)$$

dove  $h_{v,T}$  rappresenta l'entalpia di vaporizzazione alla temperatura T. Tale grandezza può essere calcolata attraverso la seguente equazione:

$$\Delta h_{v,T} = \Delta h_{v,T_b} \left( \frac{1 - T/T_c}{1 - T_b/T_c} \right)^n \quad (3.16)$$

con:

- $\Delta h_{v,T_b}$  = entalpia di vaporizzazione alla temperatura normale di ebollizione, [cal/mole],
- $T_c$  = temperatura critica, [K],
- $T_b$  = temperatura di ebollizione, [K].

Il valore dell'esponente  $n$  è funzione del rapporto  $T_b/T_c$  come riportato in Tab. 3.1:

Tabella 3.1: Valori dell'esponente  $n$  per calcolo di  $\Delta h_{v,T_b}$  (Prausnitz et al., 2001).

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

Il primo metodo è stato scelto per implementazione all'interno del modello per il calcolo della costante di Henry. Tuttavia, anche il secondo metodo può essere inserito all'interno del codice in modo da permettere il calcolo della costante di Henry a partire da diversi parametri di input.

### 3.2.3 Il coefficiente globale di scambio $K_{O1}$

Esistono nella letteratura specializzata diverse correlazioni per determinare il coefficiente globale di scambio di materia  $K_{O1}$  a partire dai coefficienti di trasferimento. In prima approssimazione può essere stimato a partire dal valore della costante di Henry secondo le indicazioni della Tab. 3.2.

Tabella 3.2: Criterio di classificazione della volatilità e resistenza prevalente allo scambio di materia (Prausnitz et al., 2001).

Volatilità (He value [Atm · m <sup>3</sup> /mole])	K <sub>ol</sub> [cm · h <sup>-1</sup> ]	Resistenza
Molto volatile He > 10 <sup>-1</sup>	K <sub>ol</sub> > 20	Liquida
Volatile 10 <sup>-1</sup> > He > 10 <sup>-3</sup>	17.3 < K <sub>ol</sub> < 20	Liquida
Moderatamente volatile 10 <sup>-3</sup> > He > 10 <sup>-5</sup>	1.2 < K <sub>ol</sub> < 17.3	Entrambe
Leggermente volatile 10 <sup>-5</sup> > He > 10 <sup>-7</sup>	K <sub>ol</sub> = 1.2	Gassosa
Non volatile 10 <sup>-7</sup> > He	K <sub>ol</sub> < 1.2	Gassosa

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 Yuen (1983) propongono le seguenti relazioni semiempiriche ottenute su misure sperimentali di volatilizzazione:

$$k_l = 10^{-6} + 0.0144u_*^{2.2}S_{cw}^{-0.5} \quad u_* < 0.3\text{m/s} \quad (3.17)$$

$$k_l = 10^{-6} + 0.00341u_*S_{cw}^{-0.5} \quad u_* \geq 0.3\text{m/s} \quad (3.18)$$

$$k_g = 10^{-3} + 0.0462u_*S_{ca}^{-0.67} \quad (3.19)$$

dove  $u_*$  rappresenta la shear velocity e  $S_{cw}$  e  $S_{ca}$  sono rispettivamente il numero di Schmidt in acqua e aria.

I valori di  $u_*$ ,  $S_{cw}$  e  $S_{ca}$  sono stati calcolati secondo le relazioni:

$$u_* = 0.01u_{10}(6.1 + 0.63u_{10})^{0.5} \quad (3.20)$$

$$S_{cw} = \frac{\mu_w}{\rho_w D_w} \quad (3.21)$$

$$S_{ca} = \frac{\mu_a}{\rho_a D_a} \quad (3.22)$$

in cui si ha:

$u_{10}$  = 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>/s],

$D_a$  = coefficiente di diffusione in aria, [m<sup>2</sup>/s],

Sono raccomandati valori minimi in condizioni di calma di  $10^{-6}$  m/s per  $k_l$  e  $10^{-3}$  m/s per  $k_g$ .

2. D.J. (1983), per acque calme con velocità del vento fino a 7 m/s, propone le relazioni di natura teorica:

$$k_l = u_* \left( \frac{\rho_a}{\rho_w} \right)^{0.5} \frac{\kappa^{0.33}}{\lambda} S_{C_w}^{-0.67} \quad (3.23)$$

$$k_g = u_* \frac{\kappa^{0.33}}{\lambda} S_{C_w}^{-0.67} \quad (3.24)$$

dove  $u_*$  è data da:

$$u_* = C_d^{0.5} u_{10} \quad (3.25)$$

$\kappa = 0.41$ , costante di von Kàrmàn,  $\lambda = 5$ , spessore del substrato viscoso adimensionale,  $C_d = 0.0011$ , coefficiente di frizione.

3. Mill et al. (1982) propone di calcolare il coefficiente in fase liquida con la relazione:

$$k_l = \left(\frac{18}{M}\right)^{0.25} K_{O_2} \quad (3.26)$$

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

$K_{O_2}$  = coefficiente di ri reazione calcolato da:

$$K_{O_2} = 0.728u_{10}^{0.5} - 0.317u_{10} + 0.0372u_{10}^2 \quad (3.27)$$

Mentre per il coefficiente in fase gas la relazione proposta da Mill è la seguente:

$$k_g = 1.94410^{-3} \left(\frac{18}{MW_A}\right)^{0.25} u_{10} \quad (3.28)$$

4. Si è valutata infine la serie delle relazioni di Wanninkhof et al. (1991) per i coefficienti di scambio per la fase liquida e di Schwarzenbach et al. (1993), per il coefficiente di scambio per la fase gassosa::

$$k_l = 1.25 \times 10^6 \sqrt{\frac{600D_w}{\nu_w}} u_{10}^{1.64} \quad (3.29)$$

dove:  $\nu_w$  = viscosità cinematica dell'acqua, [m<sup>2</sup>/s]

$$k_g = 0.0015 \left(\frac{D_a}{D_{H_2O,a}}\right)^{2/3} u_{10} \quad (3.30)$$

in cui:

$$\frac{D_a}{D_{H_2O,a}} = \sqrt{\frac{18}{M}} \left(\frac{T_a}{293.16}\right)^{3/2} \quad (3.31)$$

I coefficienti di diffusività della sostanza in aria e in acqua posso essere calcolati secondo le relazione di seguito riportate (Prausnitz et al., 2001):

- Coefficiente di diffusività in aria (Fuller et al., 1966, 1969):

$$D_a = \frac{1.4310^{-7} T_a^{1.75}}{P M_{sa}^{1/2} \left[ (\Sigma_v)_s^{1/3} + (\Sigma_v)_a^{1/3} \right]^2} \quad (3.32)$$

dove  $T_a$  = temperatura dell'aria [K],

$P$  = pressione atmosferica [atm],

$(\Sigma_v)_a$  = volume di diffusione per l'aria = 19.7,

$(\Sigma_v)_s$  = volume di diffusione per la sostanza in esame secondo Tab. 3.3,

$$M_{sa} = 2 \left[ (1/M) + (1/M_a) \right]^{-1}$$

$M$  = peso molecolare della sostanza in esame [g/mol],

$M_a$  = peso molecolare dell'aria [g/mol]

Tabella 3.3: Valori per il calcolo dei volumi di diffusione per alcuni atomi e molecole (Prausnitz et al., 2001).

Volumi di diffusione	
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

- Coefficiente di diffusività in acqua (Wilke and Chang, 1955):

$$D_w = \frac{7.410^{-12} (\varphi M_w)^{1/2} T_w}{\mu_w V_w^{0.6}} \quad (3.33)$$

in cui si ha:

$T_w$  = temperatura dell'acqua [K],

$V_w = (M/\rho_{eb})$  = Volume molare della sostanza alla temperatura di ebollizione [ $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$ ],

$\mu_w$  viscosità dell'acqua [ $\text{N} \cdot \text{s}/\text{m}^2$ ],

$M_w$  = peso molecolare dell'acqua [g/mol],

$\phi$  = fattore adimensionale (in acqua  $\phi = 2.6$ )

La densità dell'acqua si considera costante a pari  $1027 \text{ kg}/\text{m}^3$  per le ipotesi di delle Shallow Water Equation mentre per l'aria la densità può essere calcolata con la seguente relazione:

$$\rho_a = \frac{(0.348444P1013.25) - h(0.00252T_a - 0.020582)}{(273.15 + T_a)} \quad (3.34)$$

$P$  = pressione atmosferica, [atm]

$T_a$  = temperatura dell'aria, [ $^{\circ}\text{C}$ ]

$h$  = umidità relativa, [%]

I valori di viscosità per acqua e aria, non variando considerevolmente per un range di temperatura tra  $0^{\circ}\text{C}$  a  $40^{\circ}\text{C}$ , caratteristico per la Laguna di Venezia, sono state considerate costanti e riferite ad una temperatura di  $20^{\circ}\text{C}$ . I valori sono rispettivamente:

$$\mu_w = 1.1 \text{ cP}^1$$

$$\mu_a = 0.018 \text{ cP}$$

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  $20^{\circ}\text{C}$ , si è ottenuto il grafico riportato in Fig. 3.3 (Umgiesser et al., 2007).

<sup>1</sup>  $1 \text{ mPa}\cdot\text{s} = 1 \text{ cP}$  centiPoise

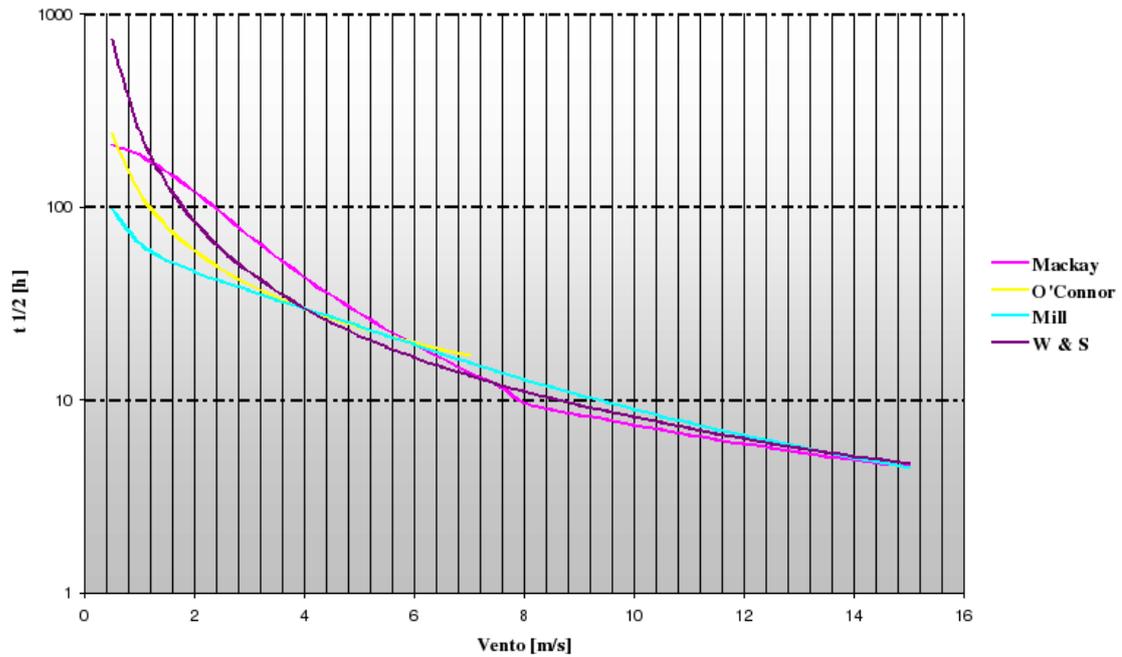


Figura 3.3: Tempo di dimezzamento in funzione della velocità del vento per l'acrilonitrile.

Il confronto mette in evidenza risultati abbastanza diversi per velocità del vento inferiori a 7 m/s, limite di validità delle relazioni di D.J. (1983), e riferimento principale per l'area lagunare (dati ENTE ZONA di Porto Marghera <sup>2</sup>). Per velocità superiori a 7 m/s le stime sono praticamente le stesse per le relazioni di Mackay and Yuen (1983), Mill et al. (1982), Wanninkhof et al. (1991) e Schwarzenbach et al. (1993). Nel primo range di velocità, a differenza delle equazioni di Mackay and Yuen (1983), le altre relazioni 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 secondo i dati presenti sul sito di ARPA-Veneto <sup>3</sup> e al principio di conservatività si è scelto di implementare nel nuovo modulo tossicologico le equazioni di Mackay and Yuen (1983). Un recente studio (Gualtieri, 2006) 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

<sup>2</sup><http://www.entezona.it/>

<sup>3</sup><http://www.arpa.veneto.it/home2/htm/home.asp>

in flusso. Il lavoro citato mette in evidenza come la tendenza di tali relazioni, siano esse di natura empirica, semiempirica o teorica, tende a sottostimare i dati reali. Le relazioni di Mackay and Yuen (1983) 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.

### 3.2.4 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:

$$K_a = \frac{[H^{+}][A^{-}]}{[HA]} \quad (3.35)$$

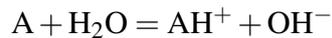
in cui:

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

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

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

Per sostanze di natura basica si può scrivere:



la relativa costante di dissociazione basica sarà data da:

$$K_b = \frac{[AH^+][OH^-]}{[A]} \quad (3.36)$$

in cui:

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

$[OH^-]$  = concentrazioni dello ione idrossido, [mol/L],

$[AH^+]$  e  $[A]$  = 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  $[H^+]$  in acqua, quindi dal pH:

$$pH = -\log [H^+] \quad (3.37)$$

Negli ambienti acquatici naturali il range di variazione di tale parametro è 4 -10.

Definendo  $pK_a = -\log [K_a]$  quale parametro utilizzabile per stimare la forza di un acido,  $pK_b = -\log [K_b]$  quale parametro utilizzabile per stimare la forza di una base e ricordando il prodotto ionico dell'acqua è dato da:

$$K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14} \quad (3.38)$$

e il corrispondente  $pK_w = -\log [K_w]$  si può stimare la frazione dell'inquinante che permane in forma neutra nel seguente modo:

per un acido organico

$$\alpha = \frac{C_w}{C} = \frac{1}{1 + 10^{(pH - pK_a)}} \quad (3.39)$$

per una base organica

$$\beta = \frac{C_w}{C} = \frac{1}{1 + 10^{(pK_w - pK_b - pH)}} \quad (3.40)$$

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 in funzione di temperatura e salinità secondo la relazione riportata nel paragrafo dove viene descritta la costante cinetica di idrolisi (Millero, 1995).

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 precedente diventa (vedi eq. 3.8):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{K_{ol}}{H} \left( C_w \cdot f - \frac{C_g RT_w}{He} \right) \quad (3.41)$$

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

### 3.3 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. (1985) 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 un bassa densità di microrganismi iniziale, (Mills et al., 1985). Per situazioni nelle quali la biodegradazione è limitata dalla grandezza della popolazione di microrganismi responsabili della degradazione, l'adattamento è più veloce per un 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 una cinetica del primo ordine:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -k_b \cdot C_w \quad (3.42)$$

$C_w$  = concentrazione dell'inquinante disciolto in acqua, [mg/L],

$k_b$  = costante di biodegradazione, [1/s]

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 la velocità di degradazione del primo ordine non è reperibile, 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.

In un suo studio Larson et al. (1981) mostra che le cinetiche del primo ordine, che includono un tempo di ritardo (lag time), rappresentano la degradazione, da

parte 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 negli ambienti naturali.

Per l'implementazione all'interno del modello idrodinamico SHYFEM è stata scelta la cinetica del primo ordine descritta precedentemente. È possibile utilizzare, tuttavia, un approccio del secondo ordine in cui  $k_b$  viene stimata moltiplicando la densità di popolazione batterica attiva,  $P_{bac}(t)$  (in cells/ml), per una costante del secondo ordine tipica della sostanza ( $k_{b2}$ ).

$$k_b = k_{b2} \cdot P_{bac}(t) \quad (3.43)$$

Una misura tipica della popolazione batterica in acque naturali viene riportata in Tab. 3.4.

Tabella 3.4: Popolazione batterica in acque minerali.

Water Body Type	Bacterial Numbers [cells/mL]	Reference
Oligotrophic Lake	50-300	a
Mesotrophic Lake	450- 1400	a
Eutrophic Lake	2000- 12000	a
Eutrophic Reservoir	1000 - 58000	a
Dystrophic Lake	400 - 2300	a
Lake Surficial Sediments	$8 \times 10^9 - 5 \times 10^{10}$ [cells/100gdrywt]	a
40 Surface Waters	$500 - 1 \times 10^6$	b
Stream Sediments	$10^7 - 10^8$ [cells/100gdrywt]	c
Rur River (Winter)	$3 \times 10^4$	d

- a) Wetzel (1975); Tecnica di conta batterica non chiara
- b) Paris et al. (1981); Tecnica di conta batterica in piastra
- c) Herbes and Schwall (1978); Tecnica di conta batterica in piastra
- d) Larson et al. (1981); Tecnica di conta batterica in piastra

### 3.3.1 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) e tra 6 e 9 circa (Alexander,

1977). L'ossidazione microbica è molto rapida per valori di pH compresi tra 6 e 8 (Lyman et al., 1990). Entro il range 5-8, 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., 1982) (Fig. 3.4).

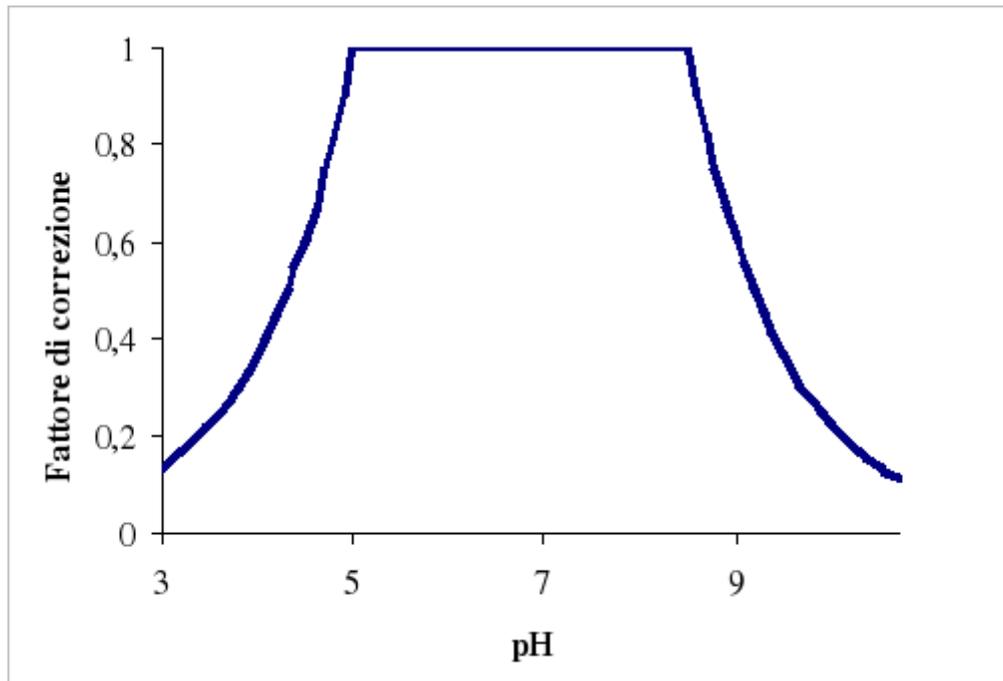


Figura 3.4: Limitazione causata dal pH.

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

$$pH_{corr} = \exp(pH - pH_{min}) \quad (3.44)$$

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

$$pH_{corr} = \exp(pH_{max} - pH) \quad (3.45)$$

con:

$pH$  = pH dell'ambiente,

$pH_{min}$  = pH minimo sotto il quale si verifica una limitazione della biodegradazione,

$pH_{max}$  = pH massimo sopra il quale si verifica una limitazione della biodegradazione,

### 3.3.2 Termine correttivo per la temperatura

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 è 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):

$$k_b(T_w) = k_b(T_0)\theta^{(T_w-T_0)} \quad (3.46)$$

dove:

$k_b(T_w)$  = costante di biodegradazione ad una specifica temperatura  $T_w$ , [1/s],

$k_b(T_{w_0})$  = costante di biodegradazione alla temperatura  $T_{w_0}$ , [1/s],

$T_w$  = temperatura dell'ambiente acquatico, [°C] ,

$T_{w_0}$  = 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:

$$\begin{aligned} \theta &= 1.047 & T_w &\geq 19 \text{ } ^\circ\text{C} \\ \theta &= 1.185 - 0.0079 \cdot T_w & T_w &< 19 \text{ } ^\circ\text{C} \end{aligned}$$

Se la temperatura è maggiore del valore stabilito per  $T_{w_{max}}$  il decadimento è considerato nullo.

### 3.3.3 Termine correttivo per i nutrienti

I microrganismi hanno bisogno, per il loro sviluppo, 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) 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:

$$F_P = \frac{0.0277 \cdot C_{PO_4}}{1 + 0.0277 \cdot C_{PO_4}} \quad (3.47)$$

dove  $C_{PO_4}$  rappresenta la concentrazione di fosforo inorganico disciolto in acqua in mg/L.

Pertanto la nuova relazione che descrive rateo specifico di biodegradazione relativo alla concentrazione di fosforo inorganico disciolto  $C_{PO_4}$  è dato dalla seguente formula:

$$k_b(C_{PO_4}) = k_b \cdot F_P \quad (3.48)$$

in cui  $k_b$  rappresenta il rateo di biodegradazione non limitato dai nutrienti.

### 3.4 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  $[H^+]$ ,  $[OH^-]$ . La tabella che segue (Tab. 3.5) è in grado di fornire un'idea delle sostanze che possono essere soggette al processo di idrolisi.

Tabella 3.5: Sostanze soggette ad idrolisi.

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

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:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -K_H \cdot C_w \quad (3.49)$$

dove:  $C_w$  = concentrazione dissolta in acqua, [mg/L],

$K_H$  = costante cinetica di idrolisi, [ $s^{-1}$ ].

La costante cinetica di idrolisi ha la forma:

$$K_H = k_{H^+} \cdot [H_3O^+] + k_{OH^-} \cdot [OH^-] + k_N \quad (3.50)$$

dove:

$k_{H^+}$  = costante acida di idrolisi,

$k_{OH^-}$  = costante basica di idrolisi,

$k_N$  = costante neutra di idrolisi,

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

$[OH^-]$  = concentrazione di ioni idrossido.

La disponibilità di ioni idrogeno e ioni idrossido dipende dal  $pH$  ambientale e dal prodotto ionico dell'acqua,  $K_w$ .

$$K_w = [H_3O^+] \cdot [OH^-] \quad (3.51)$$

pertanto dalla conoscenza del valore di  $pH = -\log[H_3O^+]$  si può risalire al valore delle concentrazioni molari di  $[H_3O^+]$  e  $[OH^-]$ :

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} \quad (3.52)$$

$$[OH^-] = 10^{pH - pK_w} \quad (3.53)$$

La costante di ionizzazione dell'acqua ( $K_w$ ) può essere calcolata in funzione della temperatura dell'acqua ( $T_w$  [K]) e della salinità ( $S$  [psu]) ambientale utilizzando la relazione fornita da Millero (1995):

$$\log(K_w/(k_0)^2) = -\frac{13847.26}{T_w} + 148.9552 - 23.6521 \log(T_w) + \\ + \frac{118.67}{T_w} - 5.977 + 1.0495 \log(T_w) \text{ s}^{1/2} - 0.01615 \text{ s}$$

in cui

$k_0$  assume il valore di 1 [mol · kg<sub>soln</sub><sup>-1</sup>].

La dipendenza della costante di idrolisi dalla temperatura dell'acqua può essere espressa:

1. direttamente mediante equazione di Arrhenius:

$$K_H = K_{H_0} \exp\left(\frac{E_H}{R} \left(\frac{1}{T_{0H}} - \frac{1}{T_w}\right)\right) \quad (3.54)$$

dove:

$K_{H_0}$  = costante di idrolisi a  $T_{0H}$ , [1/s],

$E_H$  = energia di attivazione, [cal/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:

$$k_{(N,H,OH)} = k_{(N,H,OH)_0} \exp\left(\frac{E_{(N,H,OH)}}{R} \left(\frac{1}{T_{0(N,H,OH)}} - \frac{1}{T_w}\right)\right) \quad (3.55)$$

In prima approssimazione è possibile assumere come energia di attivazione il

valore di 18000 cal/mole. Questo rappresenta un valore medio per le sostanze organiche (Hemond and Fechner, 1994).

## 3.5 Fotolisi

Il processo di 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 tende a tornare ad un normale livello energetico (basso) fondamentalmente attraverso due strade:

- essa perde l'energia acquistata attraverso emissione di energia stessa (fluorescenza o fosforescenza),
- la molecola si converte in una molecola differente in seguito alla nuova distribuzione elettronica che presenta nello stato eccitato.

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 in esame. Nel primo caso si parla di fotolisi diretta, mentre nel secondo si dice sensitizzata (Chapra, 1997).

### 3.5.1 Fotolisi diretta

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

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -K_{PH} \cdot C_w \quad (3.56)$$

in cui  $K_{PH}$  rappresenta la costante cinetica di fotolisi.

Tale costante può essere stimata secondo la relazione

$$K_{PH} = k_{ph0} \cdot \frac{I}{I_0} \cdot \frac{D}{D_0} \cdot \frac{1 - \exp(-K(\lambda_{max}) \cdot H)}{K(\lambda_{max}) \cdot H} \quad (3.57)$$

$k_{ph0}$  = costante cinetica di fotolisi diretta osservata, [1/s],

$I_0$  = radiazione solare alla quale  $k_{ph0}$  è stata determinata, [langleys/s],

$I$  = radiazione solare sulla superficie dell'acqua, [langleys/s],

$D_0$  = 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]

$H$  = profondità della colonna d'acqua, [m].

Il valore di  $K(\lambda_{max})$  può essere calcolato attraverso la seguente relazione:

$$K(\lambda_{max}) = D[\alpha_w(\lambda) + \alpha_a(\lambda) \cdot CHA + \alpha_c(\lambda) \cdot DOC + \alpha_s(\lambda) \cdot C_s] \quad (3.58)$$

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

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

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

Attraverso la Tab. 3.6 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.

Tabella 3.6: Coefficienti di attenuazione (Mills et al., 1985)

$\lambda_{max}$	$\alpha_w$	$\alpha_a$	$\alpha_c$	$\alpha_s$
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	0.0	0.35
700	0.65	3	0.0	0.35
750	2.47	2	0.0	0.35
800	2.07	0	0.0	0.35

### 3.5.2 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 applicabile alla specie sensibilizzatrice  $B$  che per prima assorbe la radiazione solare. 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.

A proposito di tale processo è necessario ricordare come l'entità della fotolisi indiretta sia in genere molto inferiore a quella della fotolisi diretta. Pertanto, in mancanza di dati che risultano difficili da reperire, quali per esempio i coefficienti di estinzione o la concentrazione della sostanza sensibilizzante, questo fenomeno è stato, in prima approssimazione, trascurato.

# Capitolo 4

## Modulo Petrolio

Nel seguente capitolo viene data una panoramica di quelle che sono le proprietà del petrolio e dei processi ai quali esso va in contro una volta immesso nell'ambiente acquatico.

Alcuni di questi processi sono stati introdotti all'interno del nuovo modulo OIL che si avvale del modulo lagrangiano già presente nel modello SHYFEM.

### 4.1 Proprietà fisiche del petrolio

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.

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.

### 4.1.1 Densità

La densità del petrolio rispetto all'acqua pura è tipicamente espressa in termini di peso specifico o di 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.

**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 (Tab. 4.1) (Overstreet and Galt, 1995). 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 (Sholz et al., 1994).

Tabella 4.1: Classificazione dei petroli come definito dal 33 US CFR (API, 1999)

Product	Specific Gravity	API Gravity	Pour point [F]	Boiling point range [F]	Viscosity centiStokes a 68 F	Relative persistence
Gasoline	0.73 to 0.74	59 to 62	NA	104 to 302	-0.5	1
Jet fuel(JP-4)	0.75 to 0.80	44.3 to 56.7	NA	203 to 518	0.94	-2
Kerosene	0.80 to 0.88	43 to 29	0	392 to 572	2.0 to 3.5	NA
Fuel Oil No. 2	0.88	29	20	93 to 365	2.25 to 5.	8
Lube Oil	0.87	29	-35	710 to 822	79 to 86	-55
Kuwait ligh crude oil	0.83	37.8	-50	NA	13.8	-320
Fuel Oil No. 6	0.96 to 0.97	10 to 17.5	60	615 to 826	> 500	400
North Slope Crude Oil	0.89	17.5 to 35	-	NA	58.4	-450
San Ardo Crude Oil	0.99	5 to 17.5	80	NA	4754	-590
Residual Asphaltene	-	< 10	-	> 752	-	1600

**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 (API dell'acqua pura a 60 F), attraverso il weathering il suo valore può diventare minore o uguale a quello dell'acqua rendendo il petrolio più pesante o con galleggiamento neutro (Sholz et al., 1994; API, 1999). Il valore del peso API si ricava dalla seguente formulazione:

$$API_{gravity} = \frac{141.5}{Sg} - 131.5 \quad (4.1)$$

dove  $Sg = \rho_{oil} / \rho_{H_2O}$  è il peso specifico del petrolio in esame.

### 4.1.2 Pour Point

È la temperatura al di sotto della quale il petrolio perde la sua fluidità. Nel caso in cui la temperatura dell'acqua è 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 semi-sommersi appena sotto la superficie d'acqua (Lewis e Aurand, 1997). Per i prodotti di raffinazione, le temperature di solidificazione possono variare tra  $-60$  °C, per i carburanti, fino a  $+46$  °C per i prodotti cerosi (API, 1999).

### 4.1.3 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.

## 4.2 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” (API, 1999). A questo proposito Neff (1990) 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 di tali prodotti da parte dell'uomo, il rischio di rilascio accidentale nell'ambiente è purtroppo una realtà ben nota. 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 dissolve molto più lentamente, dopo vari giorni, lasciando residui più consistenti ;
  - Alcuni di questi composti vengono considerati più tossici rispetto a quelli più leggeri;
  - 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.

In dipendenza dal tipo di petrolio è possibile trovare diverse miscele delle tre categorie sopra descritte. La Fig. 4.1 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. 4.2 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 (API, 1999).

### **4.3 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"

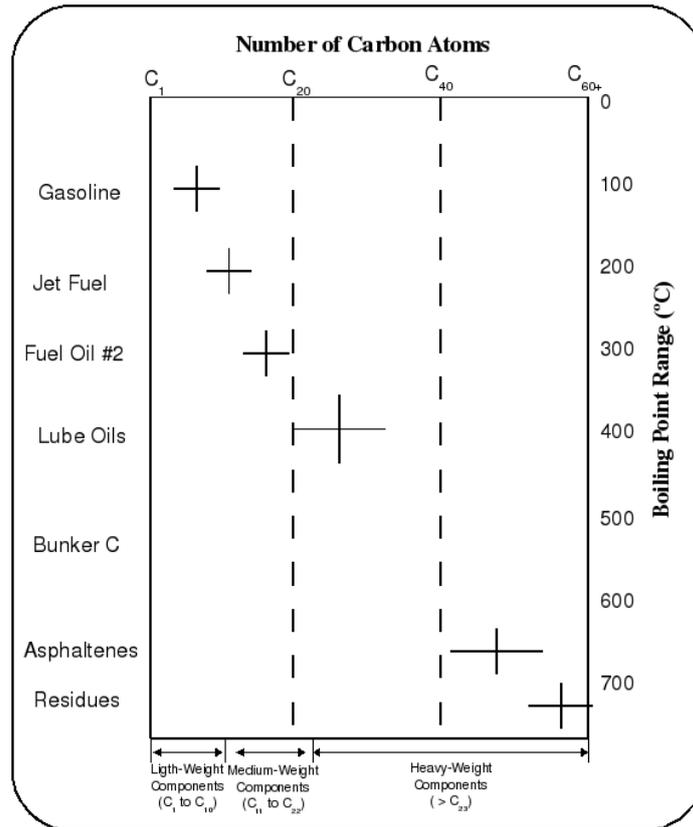


Figura 4.1: Distribuzione di vari prodotti raffinati da un generico petrolio (Markarian et al., 1993)

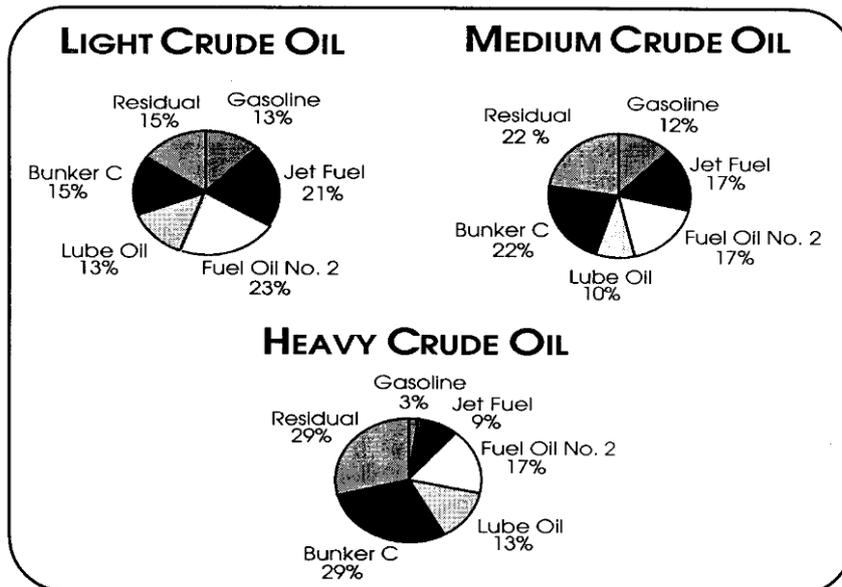


Figura 4.2: percentuali di prodotti di raffinazione ottenuti da tre generici greggi: leggero, medio e pesante (Markarian et al., 1993).

(API, 1999) gli oli vengono classificati in cinque categorie principali in base al loro peso specifico (Tab. 4.2). Le caratteristiche di questi cinque gruppi si basano sulla persistenza relativa dei diversi oli nell'ambiente.

La tabella identifica il Gruppo I come oli NON PERSISTENTI<sup>1</sup> mentre dal Gruppo II al Gruppo V come oli PERSISTENTI<sup>2</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 N/A.

Tabella 4.2: Classificazione dei petroli come definito dal 33 US CFR (API, 1999)

Categoria	Persistenza	Peso Specifico	Esempi
Gruppo I	Non Persistente	N/A	Benzine
Gruppo II	Persistente	$< 0.85$	Gasoli e petroli leggeri
Gruppo III	Persistente	$0.85 < 0.95$	Petroli di grado medio e prodotti intermedi
Gruppo IV	Persistente	$0.95 < 1.$	Petroli pesanti e prodotti residui
Gruppo V	Persistente	$> 1.$	Prodotti con basso peso API (più pesanti dell'acqua)

Un secondo metodo per misurare il peso specifico fu sviluppato dall'American Petroleum Institute (API). La scala, denominata di API gravity, misura il peso specifico relativo rispetto all'acqua pura ma utilizzando questa scala è possibile assegnare valori anche ai prodotti più leggeri. In Tab. 4.1 sono elencati i valori della scala API per i greggi e i prodotti di raffinazione (API, 1999). Mettendo a confronto le informazioni fornite dalla Tab. 4.1 con i dati rappresentati in Fig. 4.1 si nota che maggiore è la quantità di componenti leggere nel greggio più alto è il valore API mentre, vi-

<sup>1</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>2</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.

ceversa, 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) ha compilato una scala numerica per le relative persistenze del petrolio e dei suoi derivati in ambiente acquatico. 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 (API, 1999).

## 4.4 Il processo di weathering

Una volta introdotto in ambiente acquatico il petrolio va incontro ad una serie di processi chimico-fisico-biologici che ne determinano il destino finale. Tale insieme di processi, che va sotto il nome di *weathering*, agisce sulle diverse componenti del petrolio causandone la dispersione e la degradazione (Fig. 4.3).

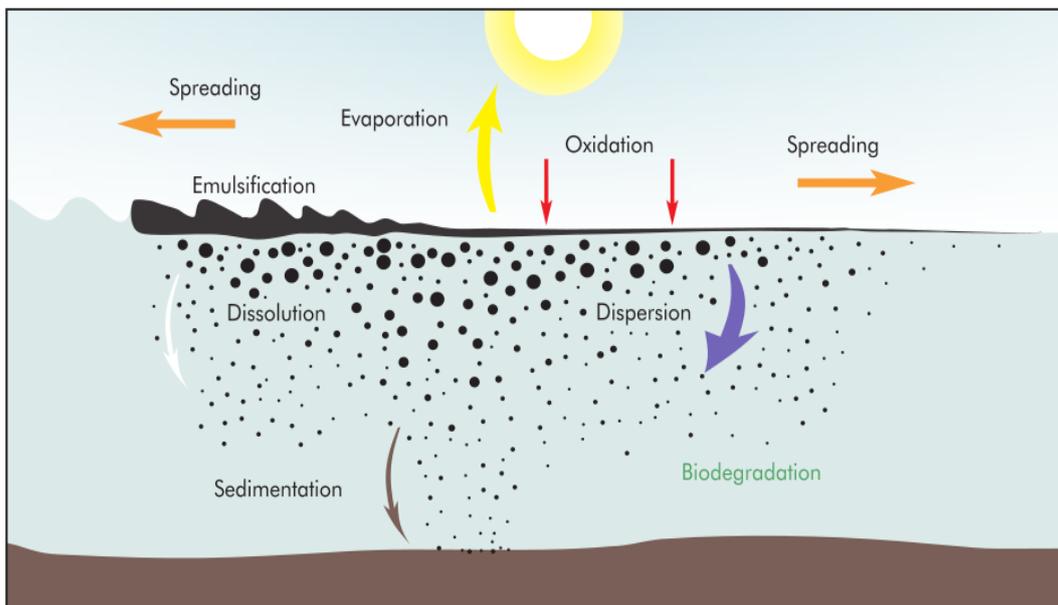


Figura 4.3: Principali processi di weathering del petrolio a contatto con un corpo idrico (<http://www.itopf.com/marine-spills/fate/weathering-process/>).

I processi di *weathering* avvengono simultaneamente, tuttavia, ognuno di es-

si assume importanza ad una differente scala temporale. In Fig. 4.4 viene data una rappresentazione schematica dell'importanza di ogni processo alle diverse scale temporali.

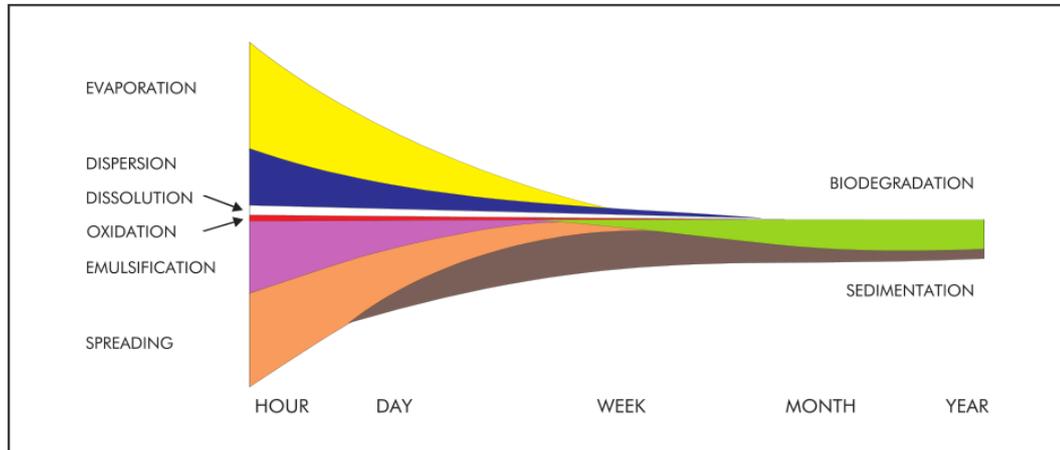


Figura 4.4: Rappresentazione schematica dell'importanza dei processi di *weathering* alle diverse scale temporali. Lo spessore delle bande indica l'importanza del processo. (<http://www.itopf.com/marine-spills/fate/weathering-process/>).

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.

I fenomeni che si è scelto di introdurre, in prima approssimazione, all'interno del modello SHYFEM sono di seguito elencati:

- Diffusione e trasporto,
- Evaporazione,
- Emulsificazione,

Tali processi sono stati scelti in quanto maggiormente significativi nelle prime ore dallo sversamento ed anche perchè influenzano in modo più incisivo la variazione di massa e densità del petrolio. Nelle prossime sottosezioni verrà fornita una breve descrizione del processo e proposta una relazione analitica che lo descrive.

### 4.4.1 Diffusione e trasporto

Una volta sversato in acqua, il greggio inizia 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 turbolenza dell'acqua, la chiazza comincia a dividersi in bande ristrette disposte parallelamente alla direzione dei venti prevalenti. La diffusione e avvezione delle macchia 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 teoria, ancora oggi, maggiormente in uso per la valutazione analitica del fenomeno di diffusione è quella proposta da Fay (1971) nella quale egli trova, in accordo con osservazioni sperimentali, che la massima ampiezza raggiunta dalla macchia d'olio è esprimibile come:

$$A = 10^5 V^{3/4} \quad (4.2)$$

dove  $A$  rappresenta l'area finale della macchia in  $m^2$  e  $V$  il volume totale sversato in  $m^3$ .

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

### 4.4.2 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) hanno dimostrato che è possibile ricavare la frazione in volume di petrolio perso per evaporazione, dalla seguente equazione:

$$F_V = [\ln P_0 + \ln(CK_{Et} + 1/P_0)]/C \quad (4.3)$$

dove:

$$K_E = \frac{K_M A V_M}{R T_{oil} V_0} \quad K_M = 0.0025 u_{10}^{0.78}$$

$K_M$  = 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<sup>2</sup>];

$V_M$  = volume molare il cui valore può variare tra  $150 \times 10^{-5}$  e  $600 \times 10^{-6}$  [m<sup>3</sup>/moli];

$R$  = costante dei gas,  $8.206 \times 10^{-5}$  [atm · m<sup>3</sup>]/(K · moli)

$T_{oil}$  = temperatura superficiale del petrolio, [K] (generalmente molto vicina a quella dell'aria  $T_a$ )

$V_0$  = volume iniziale dello sversamento, [m<sup>3</sup>]

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

$$\ln P_0 = 10.6(1 - T_{eb}/T_a) \quad (4.4)$$

dove:

$T_a$  = temperatura dell'aria, [K]

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

Valori di  $C$  (per  $T_a = 283$  K) e valori di  $T_{eb}$  sono stati forniti da Mackay et al. (1980).

Sulla base di tali valori Shen and Yapa (1987) hanno ottenuto le seguenti relazione valide per diversi petroli (Wang et al., 2005).

$$C = 1158.9API^{-1.1435} \quad (4.5)$$

$$T_{eb} = 542.6 - 30.275API + 1.565API^2 - 0.03439API^3 + 0.0002604API^4 \quad (4.6)$$

dove API è il valore di peso API descritto in precedenza.

### 4.4.3 Emulsificazione

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 una 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". Una 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 (Wang et al., 2005).

$$Y_w = (1 - e^{-K_\alpha K_\beta (1-u_{10})^2 t}) / K_\beta \quad (4.7)$$

in cui:

$Y_w$  = contenuto d'acqua nell'emulsione

$K_\alpha$  = parametro che varia con la velocità del vento, il valore più comunemente usato è  $4.5 \times 10^{-6}$

$$K_\beta = 1/Y_w^F = 1.25$$

$Y_w^F$  = contenuto d'acqua stabile in emulsione il cui valore è 0.8

$u_{10}$  = velocità del vento a 10 m [m/s].

## 4.5 Implementazione dei processi nel modulo OIL

I processi descritti precedentemente, sono stati implementati all'interno del modulo OIL, il quale agisce sulla singola particella. Con il termine particella viene intesa una massa di petrolio omogenea per caratteristiche e definita inizialmente dall'operatore. Il diagramma di flusso mostrato in Fig. 4.5 da un quadro riassuntivo del flusso di informazioni tra il modello idrodinamico e il modulo OIL.

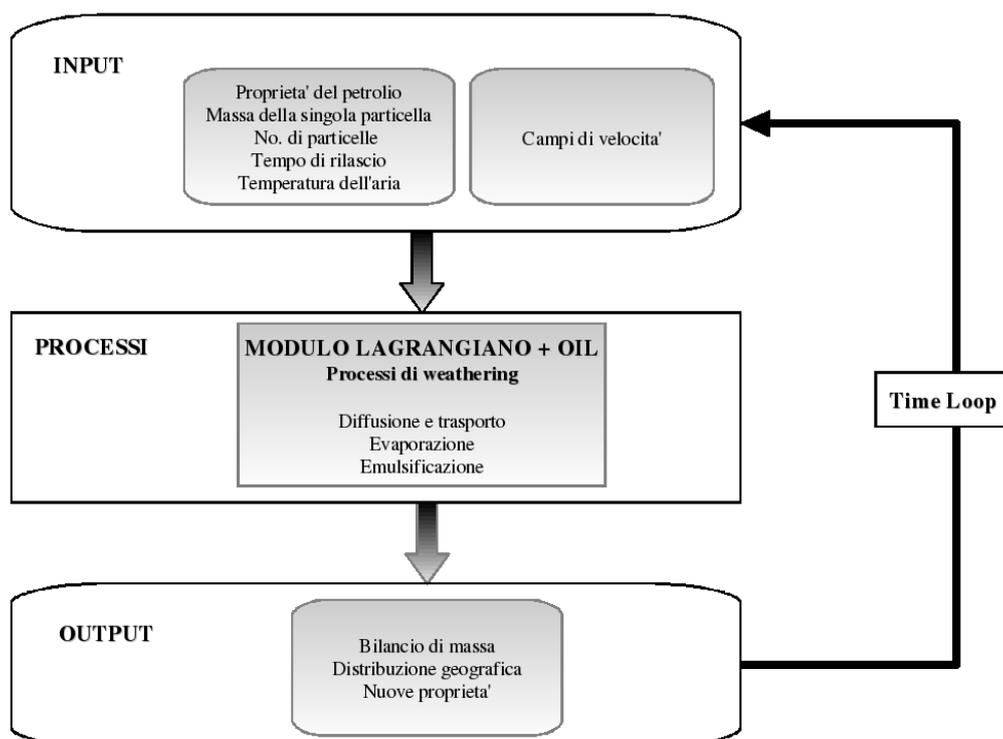


Figura 4.5: Diagramma di flusso della nuova struttura implementata.

Il modello idrodinamico calcola per ogni timestep, in base ai campi di velocità, le traiettorie di ogni particella, questa informazione viene successivamente passata all'interno del nuovo modulo per il calcolo dell'area della macchia di petrolio. Ad ogni particella viene assegnata una massa, in modo tale da avere la possibilità di

gestire il numero di corpi immessi nel bacino rispetto al volume totale sversato, senza eccessivi costi computazionali.

All'interno della routine per il petrolio la massa e la densità della singola particella vengono modificate in base ai fenomeni degradativi come segue:

$$Q_{oil} = Q_0 - Q_{lost} \quad (4.8)$$

dove  $Q_{oil}$ ,  $Q_0$ ,  $Q_{lost}$  rappresentano rispettivamente la massa totale della macchia al tempo  $t$ , la massa iniziale e la massa perduta a causa di evaporazione. Quest'ultima può essere ricavata dalla seguente relazione:

$$Q_{lost} = F_V V_0 \rho_{oil} \quad (4.9)$$

dove  $F_V$  è la frazione di volume evaporato,  $V_0$  è il volume iniziale di petrolio sversato e  $\rho_{oil}$  la sua densità. Dividendo  $Q_{lost}$  per la densità ad ogni timestep si ottiene la massa relativa alla  $i$ -esima particella.

La variazione della densità del petrolio è invece dovuta al fenomeno dell'emulsificazione e viene stimata dal bilancio petrolio-acqua all'interno dell'emulsione stessa. La relazione che regola tale processo è la seguente:

$$\rho_e = (1 - Y_W) \rho_{oil} + Y_W \rho_w \quad (4.10)$$

in cui  $\rho_e$  è la densità dell'emulsione,  $\rho_{oil}$  la densità del petrolio,  $\rho_w$  la densità dell'acqua e  $Y_W$  il contenuto d'acqua all'interno dell'emulsione (Wang et al., 2005).

L'influenza dell'evaporazione sulla densità del petrolio rimanente viene fornita dal lavoro di Bommele (1985)

$$\rho_{oil} = (0.6\rho_0 - 0.34)F_V + \rho_0 \quad (4.11)$$

dove  $\rho_{oil}$  è la densità del petrolio rimanente,  $\rho_0$  la densità iniziale ed  $F_V$  frazione di petrolio evaporata, come descritto precedentemente.

La variazione di densità del petrolio della particella  $i$ -esima dovuta all'effetto combinato di emulsificazione ed evaporazione è descritto dalla seguente formula (Wang et al., 2005):

$$\rho_{oil}^i = (1 - Y_W^i)[(0.6\rho_0 - 0.34)F_V^i + \rho_0] + Y_W^i\rho_w \quad (4.12)$$



# Capitolo 5

## Applicazioni

Scopo di questo capitolo è quello di presentare le applicazioni dei nuovi moduli implementati nel modello SHYFEM, che sono state effettuate per sia testare le nuove routine ma anche per evidenziare alcune delle potenzialità di tale strumento.

Nel caso del modulo TOXI è stato effettuato uno studio di scenario accidentale relativo allo sversamento di una sostanza tossica molto utilizzata dal polo industriale di Porto Marghera: l'Acrilonitrile. Nello studio di scenario sono stati analizzati i fenomeni relativi ai principali processi di degradazione di questa sostanza ed è stata effettuata un'analisi di sensitività alle variazioni delle principali variabili ambientali coinvolte. In collaborazione con l'Agenzia Regionale per la Protezione dell'Ambiente della regione Veneto è stata poi effettuata un'analisi di rischio semplificata in riferimento allo scenario analizzato.

Nel caso del modulo OIL, il lavoro è stato suddiviso in due parti: nella prima sono stati effettuati alcuni test case allo scopo di verificare la correttezza dell'implementazione delle equazioni sui fenomeni di *weathering*, nella seconda si è proceduto all'analisi di un caso di studio reale al confronto dei risultati di due prodotti modellistici (SHYFEM e Adria-ROMS + GNOME).

Sia nel caso del modulo TOXI che nel caso del modulo OIL le difficoltà incontrate sono dovute a due particolari problematiche, la prima delle quali riguarda la scarsità di dati relativi alle proprietà chimico-fisiche delle sostanze in esame. Spes-

so infatti i database risultano incompleti o discordanti compromettendo a volte la possibilità di effettuare uno studio accurato della risposta delle diverse sostanze ai fenomeni di degradazione e trasformazione.

La seconda problematica riguarda il reperimento di misure relative alla fase acuta durante fenomeni di sversamento accidentale. La presenza di questa tipologia di misure è pressoché rarissima, poiché coincide con eventi che si verificano in modo sporadico, inoltre nello sfortunato caso in cui questo avvenga, solitamente non vi sono osservazioni dirette. La situazione è quindi tale da non permettere una corretta validazione della risposta modellistica a questo tipo di eventi.

### **5.1 Modulo TOXI: caso di studio della Laguna di Venezia**

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 (DECAL, 2005) coinesediata nell'area industriale di Porto Marghera. Lo scenario considera uno sversamento massivo di Acrilonitrile, nel Canale Industriale Sud al fine di valutare l'impatto dei processi degradativi su tale sostanza in un arco temporale di pochi giorni.

I risultati del test sono stati inoltre utilizzati da ARPA-Veneto per un'analisi del rischio al fine di valutare l'impatto ambientale (Umgiesser et al., 2007).

#### **5.1.1 L'acrilonitrile**

L'acrilonitrile è un liquido incolore. È 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 Monte-

fibre (Umgiesser et al., 2007). La sua formula bruta è  $H_3C_2N$  e la sua struttura è rappresentata di seguito Fig. 5.1:

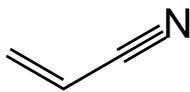


Figura 5.1: Formula di struttura dell'acrilonitrile.

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.

**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 <sup>1 2</sup> consultate indicano la volatilizzazione e la biodegradazione come i principali fenomeni subiti dall'acrilonitrile in ambiente acquatico.

---

<sup>1</sup><http://ecb.jrc.it/DOCUMENTS/Existing-Chemicals/RISKASSESSMENT/REPORT/acrylonitrilereport029.pdf>

<sup>2</sup><http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/f?./temp/4FJz7B:1>

Nella tabella Tab. 5.1 che segue sono raccolte le proprietà chimico-fisiche necessarie per calcolare l'evoluzione del processo di volatilizzazione.

Tabella 5.1: Parametri chimico-fisici dell'acrilonitrile.

Proprietà	Valore	Unit di misura	Descrizione
$M$	53.06	g/mole	Peso molecolare
$S$	$7 \times 10^4$	g/L	Solubilità
$\rho_l$	800.4	kg/m <sup>3</sup>	Densità della sostanza
$He$	$1.36 \times 10^{-4}$	(m <sup>3</sup> atm)/mole	Costante di Henry
$T_{0He}$	25	°C	Temperatura di riferimento per $He$

Per quanto riguarda il fenomeno della biodegradazione si è trovato per  $k_{b0}$  a 293 K il valore di  $4.62 \times 10^{-3}$  1/giorno<sup>3</sup>. Gli altri processi sono ritenuti poco o non significativi:

Nel caso degli 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.

L'acrilonitrile 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. 5.2 che mostrano come questa sostanza si distribuisca in maniera preferenziale nei compartimenti ambientali acqua e aria<sup>3</sup>.

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.

<sup>3</sup><http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/f?./temp/4FJz7B:1>

Tabella 5.2: 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
Biota	0.00000299

### 5.1.2 Descrizione dello scenario ipotizzato

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 nell'immagine Fig. 5.2.

Lo scenario considerato ipotizza 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'interruzione del flusso (DECAL, 2005).

Le ipotesi caratterizzanti il termine sorgente sono riassunte in Tab. 5.3:

### 5.1.3 Discretizzazione dell'area lagunare

L'applicazione del modello idrodinamico ad elementi finiti, SHYFEM, necessita di una struttura a griglia irregolare sulla quale far avvenire la simulazione. I files

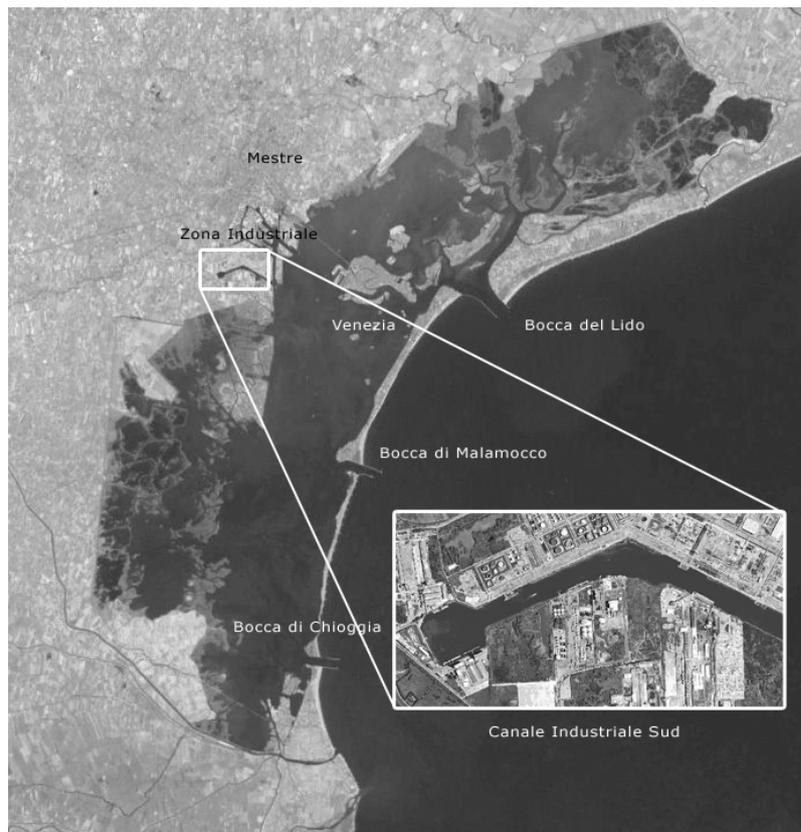


Figura 5.2: La Laguna di Venezia e l'area del caso di studio

Tabella 5.3: Termine sorgente per il caso di studio (Umgiesser et al., 2007)

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
Quantit totale rilasciata	7000 kg

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. Il file di griglia è composto da due matrici consecutive, una che definisce i nodi e l'altra gli elementi. La risoluzione della griglia di calcolo risulta maggiore all'interno dei canali lagunari e in particolare nella zona di Porto Marghera, dove il movimento di sostanze pericolose risulta essere particolarmente significativo.

La griglia elaborata (Fig. 5.3) consta in 6251 nodi e 11093 elementi.



Figura 5.3: Griglia di calcolo della Laguna di Venezia

Per ogni elemento vengono definiti la profondità ed il tipo di fondale, poiché 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. Ulteriori informazioni sulla calibrazione di tali parametri possono essere reperite a questo proposito in Umgiesser et al. (2004).

In Fig. 5.4 viene riportata la localizzazione del punto di rilascio considerato nello scenario ed un punto, poco distante del quale verranno riportate le serie temporali di concentrazione.

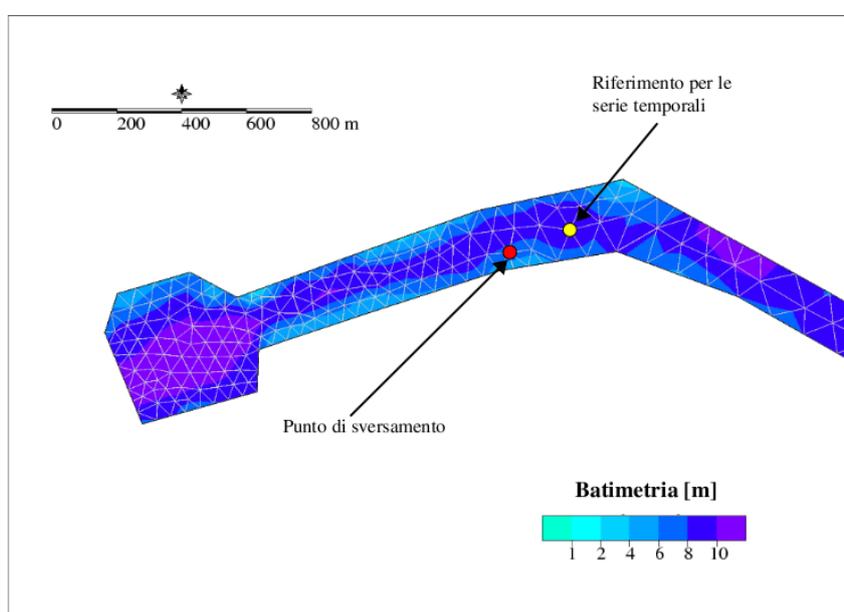


Figura 5.4: Nodo che approssima il punto di rilascio sulla griglia di calcolo (in rosso) e nodo preso come riferimento per le serie temporali (giallo)

### 5.1.4 Analisi di sensitività

La valutazione della sensitività del nuovo modulo tossicologico è stata effettuata variando i parametri ambientali che intervengono nel calcolo delle costanti di degradazione dell'acrilonitrile riguardanti i fenomeni di volatilizzazione e biodegradazione. Il range di variazione dei parametri abiotici in Laguna di Venezia è stato stabilito in base alle misure del progetto MELA per l'anno 2002 e la stazione presa come rife-

rimento è stata quella più vicina al punto di sversamento ipotizzato (Stazione B08) (Fig. 5.5).

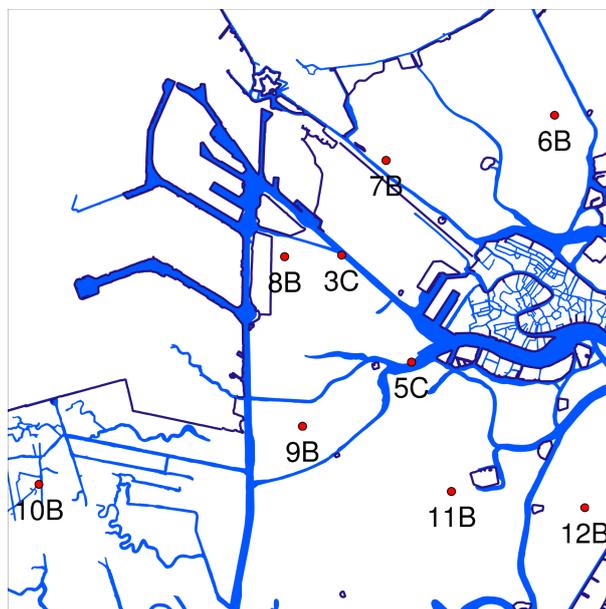


Figura 5.5: Localizzazione della stazione B8 del progetto MELa scelta per estrarre i parametri ambientali (cortese concessione della Dr. Michol Ghezzi)

Per quanto riguarda i dati meteo, essi sono stati ricavati dalle misure rilevate dalla stazione dell'istituto Cavanis di Venezia, per lo stesso anno. In Tab. 5.4 sono riportati i valori minimi, massimi e le medie annuali per l'anno 2002 dei diversi parametri considerati.

Tabella 5.4: Parametri ambientali in Laguna di Venezia per l'anno 2002.

	PO <sub>4</sub> [ $\mu\text{g/l}$ ]	T <sub>aria</sub> [ $^{\circ}\text{C}$ ]	T <sub>acqua</sub> [ $^{\circ}\text{C}$ ]	Umidit [%]	Velocit del vento [m/s]	pH
<b>min</b>	11.44	-3.6	5.55	10.5	0	7.57
<b>media</b>	24.21	14.65	18.4	77.11	2.35	8.01
<b>max</b>	59.01	32.9	27.5	99	12.3	8.46

Per poter valutare gli effetti nella fase acuta dello sversamento, il periodo di simulazione considerato è stato di 4 giorni. Come input di livello imposto alle bocche di porto, in questa fase di test, è stata utilizzata una curva sinusoidale idealizzata di ampiezza 0.40 m e periodo di 12 ore.

**Volatilizzazione** Come mostrato nel capitolo 3, le variabili abiotiche che rientrano nel calcolo della costante di volatilizzazione sono la velocità del vento, l'umidità e la temperatura dell'aria e dell'acqua. Al fine di valutare l'effetto di una variazione di tali variabili sulla concentrazione finale di acrilonitrile nella colonna d'acqua, sono state effettuate differenti simulazioni impostando di volta in volta il valore di una variabile sul massimo o minimo e tenendo fissi i restanti sul loro valore medio.

I risultati riportati di seguito mostrano le differenze di concentrazione tra massimo e minimo per le diverse variabili. Tali differenze sono state calcolate per ogni nodo della griglia di calcolo secondo la seguente formulazione:

$$\Delta C = C_{max} - C_{min} \quad (5.1)$$

in cui  $C_{max}$  e  $C_{min}$  indicano rispettivamente la concentrazione ottenuta dalla simulazione con il valore massimo della variabile in esame e quella ottenuta dalla simulazione forzata con il valore minimo, all'interno dei range presentati in Tab. 5.4. I risultati ottenuti per ogni timestep del modello sono stati successivamente mediati sui 4 giorni considerati, in modo tale da ottenere delle mappe riassuntive della risposta del modello alle modifiche delle variabili abiotiche.

Le figure Fig. 5.6 e Fig. 5.7 mostrano rispettivamente le differenze di concentrazione ottenute variando l'umidità, temperatura dell'aria, temperatura dell'acqua e modulo della velocità del vento.

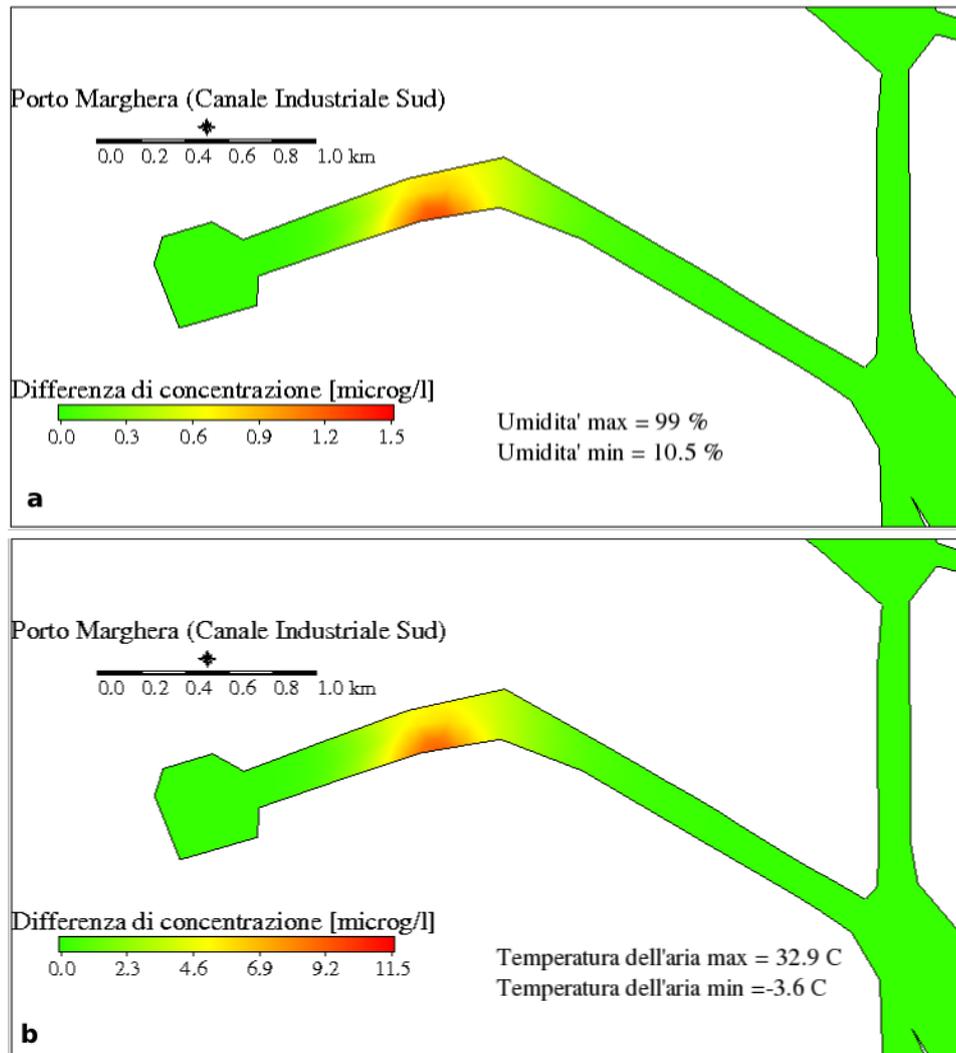


Figura 5.6: Differenze di concentrazione: a) Variazione dell'umidità ; b) Variazione della temperatura dell'aria

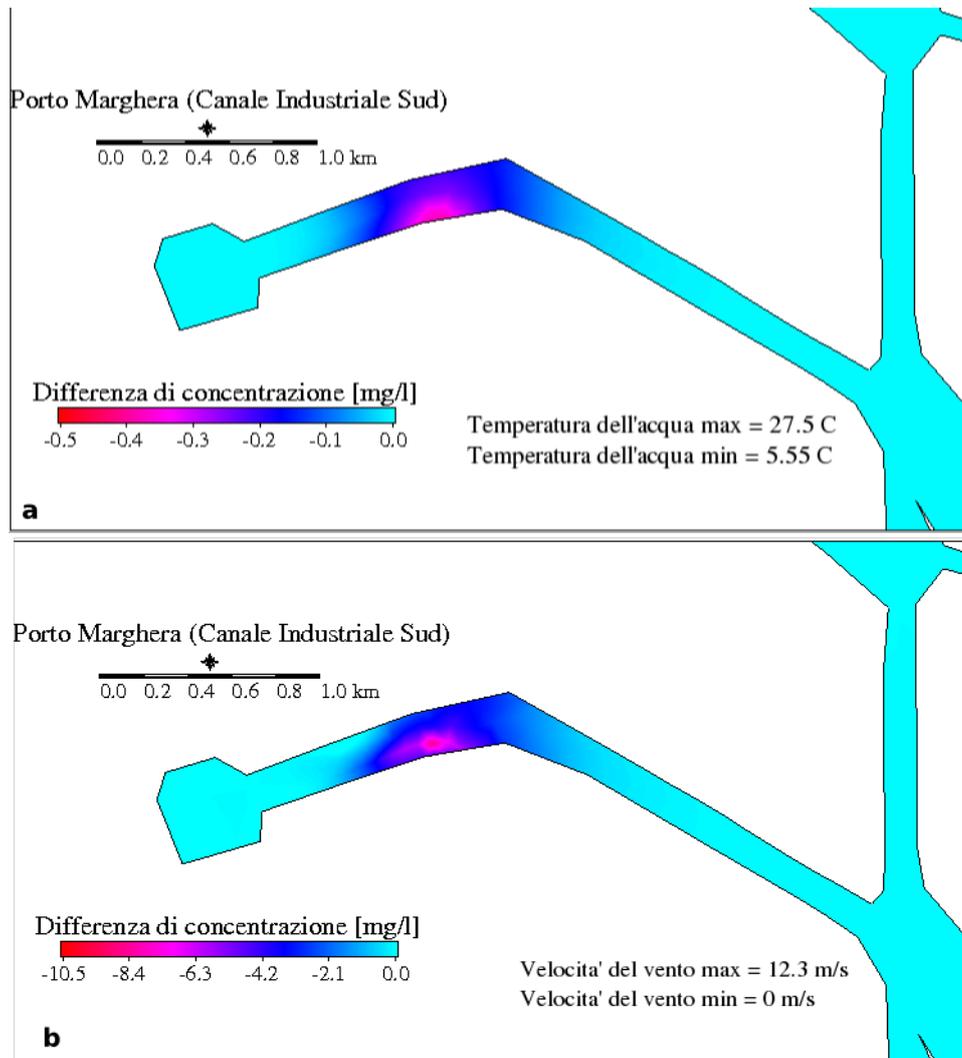


Figura 5.7: Differenze di concentrazione: a) Variazione della temperatura dell'acqua; b) Variazione della velocit del vento

Come si nota osservando la Fig. 5.6a, la variazione dell'umidità da un massimo del 99%, nei giorni di pioggia, ad un minimo del 10.5 % corrisponde ad una variazione di concentrazione di acrilonitrile dell'ordine dei  $\mu\text{g}/\text{l}$  come anche quella relativa alla variazione della temperatura dell'aria (Fig. 5.6b).

È possibile quindi affermare che modifiche, seppure consistenti, nella temperatura e umidità dell'aria non influenzano in modo significativo l'andamento del processo di volatilizzazione. La positività dei valori di  $\Delta C$  medio, calcolato per queste due variabili, indica comunque che un clima più secco e freddo favorisce tale processo di degradazione.

Nella seconda serie di mappe (Fig. 5.7) la scala utilizzata è differente, in quanto l'ordine di grandezza del  $\Delta C$  medio calcolato sia per la variazione della temperatura dell'acqua (Fig. 5.7 a) che per il modulo della velocità del vento (Fig. 5.7 b), risulta nell'ordine dei  $\text{mg}/\text{l}$ . Il segno negativo indica, inoltre, una proporzionalità inversa tra i valori della temperatura dell'acqua e velocità del vento rispetto al valore di concentrazione in acqua.

Il risultato di questa prima analisi di sensitività ci permette di affermare che il modello di volatilizzazione è più sensibile alle variazioni di velocità del vento e temperatura dell'acqua. Pertanto, in fase di applicazione, un errore nell'introduzione di queste variabili porterebbe ad un errore significativo nel calcolo della concentrazione di sostanza tossica, soprattutto per la variabile di velocità del vento.

Le serie temporali di concentrazione sono state estratte nel nodo mostrato in Fig. 5.4 (in verde) per poter analizzare la risposta della concentrazione alle variazioni di vento e temperatura dell'acqua durante tutto il periodo di simulazione (Fig. 5.8 a, b).

L'evoluzione della concentrazione, nei due casi, dà un quadro della rapidità del processo di volatilizzazione in base al cambiamento delle due variabili ambientali. Pertanto se nel caso della velocità del vento, un suo aumento contribuisce ad una rimozione molto rapida della sostanza tossica dal comparto acquoso, nel caso della

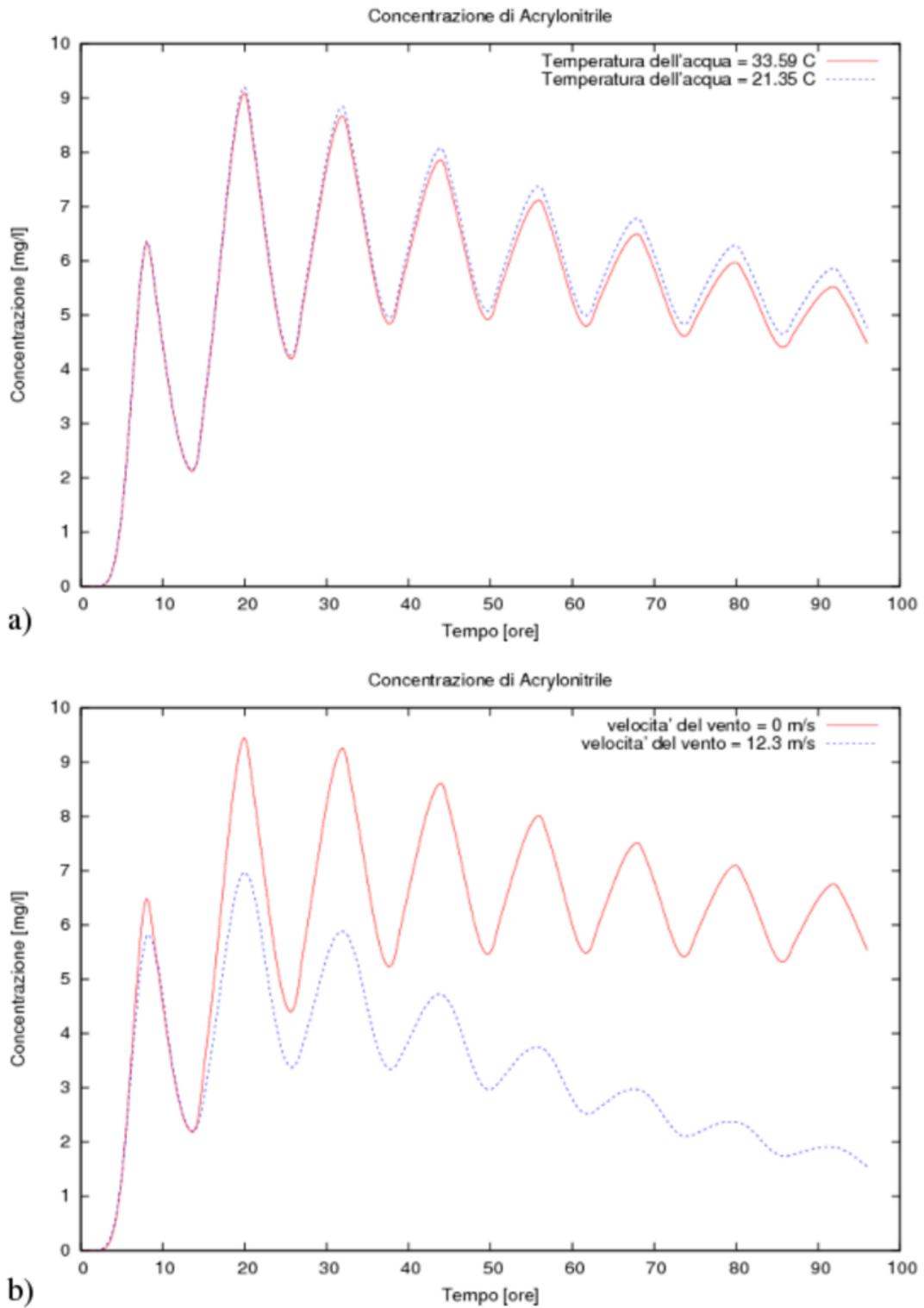


Figura 5.8: Serie temporali di concentrazione: a) Variazione della temperatura dell'acqua; b) Variazione della velocit del vento

temperatura dell'acqua il contributo a tale rimozione risulta sicuramente più lento.

Al fine di avere una stima quantitativa della rapidità di volatilizzazione nell'uno e nell'altro caso, è stata effettuata una simulazione di riferimento in cui l'acrilonitrile è stato considerato come un tracciante passivo ed in cui tutti le variabili ambientali sono state settate sul loro valore medio. È stata quindi calcolata la differenza percentuale tra la concentrazione media di riferimento con tracciante passivo, calcolata nei 4 giorni di simulazione, e le concentrazioni medie ottenute dalle simulazioni precedenti. I risultati sono presentati in Tab. 5.5.

Tabella 5.5: Differenza percentuale tra la simulazione di riferimento e quelle che includono il processo di volatilizzazione.

<b>sim</b>	<b>sim</b>	<b>sim</b>	<b>sim</b>
<b>T<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 27.5 °C</b>	<b>T<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 5.55 °C</b>	<b>velocit del vento = 0 m/s</b>	<b>velocit del vento = 12.3 m/s</b>
-10.25%	-7.33%	0%	-45.89%

Dai valori ottenuti per le differenze percentuali relative alle diverse velocità del vento si evidenzia la significativa influenza di tale variabile sul processo di volatilizzazione.

La volatilizzazione come descritto precedentemente, rappresenta il processo più significativo a cui l'acrilonitrile è soggetta un volta che viene a contatto con un corpo idrico. Poichè essa è influenzata principalmente dall'intensità del vento, si è cercato di valutare per un vento costante di 2.35 m/s, quanto la direzione dello stesso potesse essere determinante nella dispersione della sostanza stessa. Si sono considerate le due direzioni principali del vento riscontrabili nell'area lagunare dalle rose del vento della banca dati di Ente Zona <sup>4</sup>: la bora (vento di nord-est) e lo scirocco (vento di sud-est); Come appare evidente analizzando i risultati riportati in Fig. 5.9, la direzione del vento non influenza il processo studiato nel punto di osservazione considerato.

La causa di tale comportamento è da ricercare nella lenta idrodinamica tipica

<sup>4</sup><http://www.entezona.it/tgcl.html>

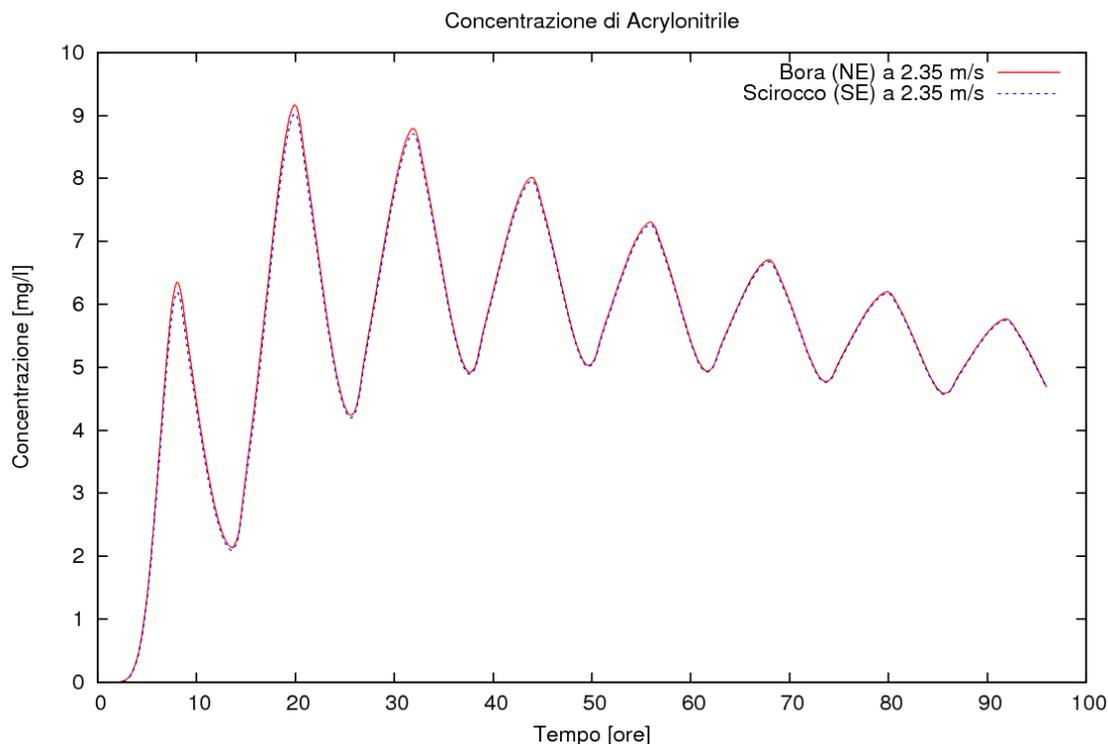


Figura 5.9: Confronto tra Bora e Scirocco per velocit del vento pari a 2.35 m/s

del Canale Industriale Sud. Nel punto di sversamento e nelle sue vicinanze, infatti, la corrente è determinata quasi esclusivamente dalla 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.

**Biodegradazione** La stessa procedura utilizzata per l'analisi di sensitività del processo di volatilizzazione è stata applicata per il fenomeno della biodegradazione. Le variabili ambientali che influenzano questo processo di degradazione sono la temperatura dell'acqua, il pH e la concentrazione di fosforo inorganico disciolto. Osservando i valori di tali variabili per l'anno 2002 (Tab. 5.4) nella stazione 8B (Fig. 5.5) della griglia di campionamento del progetto MELa, si nota come il pH rimanga all'interno del range di valori tra 5 e 9. Come descritto nel capitolo 3, questo ci permette di trascurare l'influenza di questo parametro sul processo di degradazione

microbica e di concentrarci sui parametri di temperatura e concentrazione di fosforo inorganico.

Le mappe presentate di seguito mostrano relativamente la differenza media tra le concentrazioni calcolate con il valore massimo e minimo di  $\text{PO}_4$  (Tab. 5.4) (Fig. 5.10 a) e la differenza tra le concentrazioni trovate, variando invece il parametro di temperatura dell'acqua all'interno del suo range (Fig. 5.10 b).

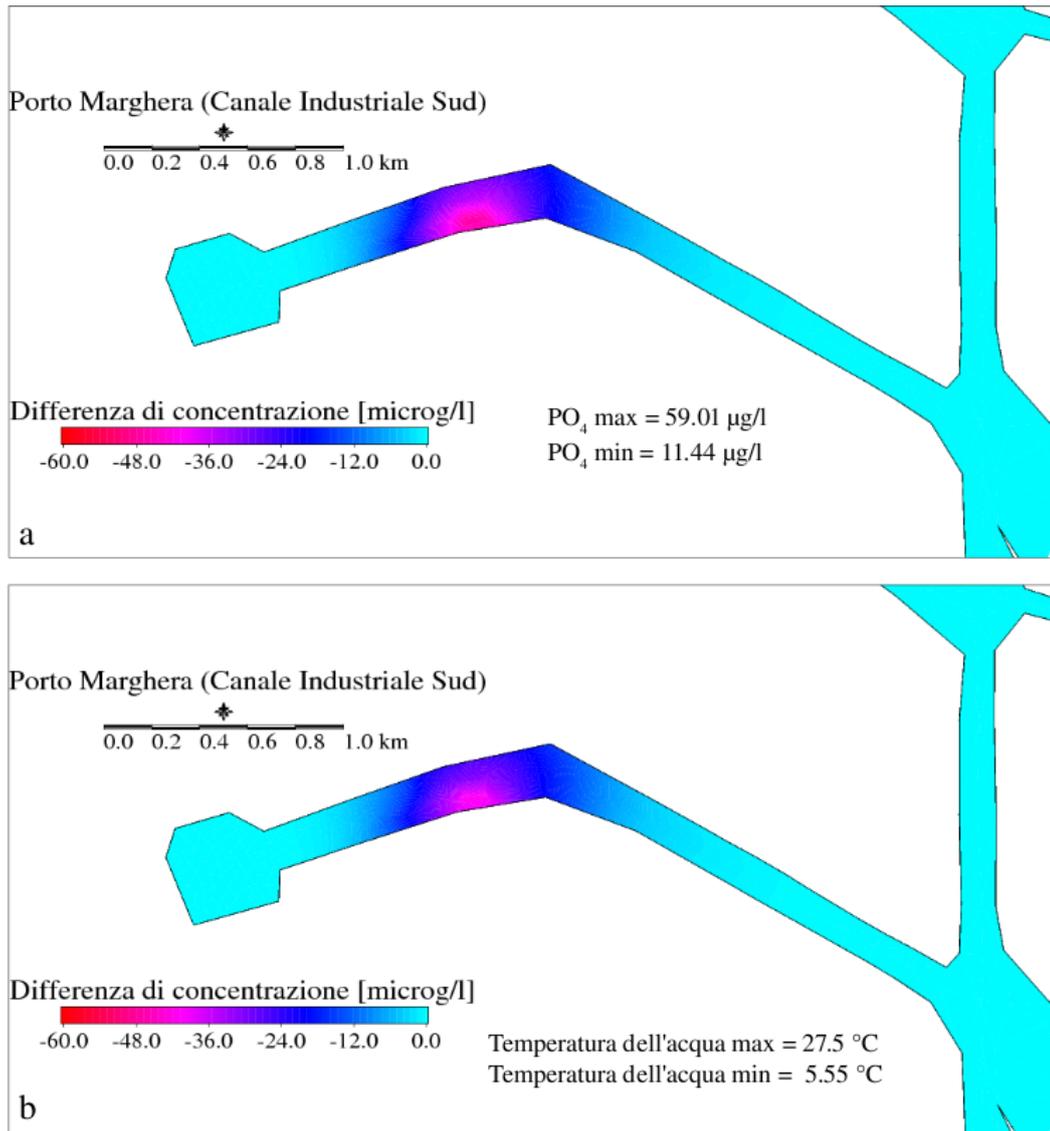


Figura 5.10: Mappe della differenza media di concentrazione variando fra valore massimo e minimo la: a) concentrazione di fosforo inorganico nella colonna d'acqua; b) temperatura dell'acqua.

Anche nel caso del fenomeno di biodegradazione, l'influenza delle variazioni ambientali di temperatura e concentrazione di fosforo inorganico nella colonna d'ac-

qua risulta dell'ordine delle decine di  $\mu\text{g}/\text{l}$ . Tale risultato ci permette di affermare che, a meno di drastici cambiamenti nei valori di queste variabili, che potrebbero incidere direttamente sulla popolazione batterica, l'approccio del primo ordine risulta appropriato per la descrizione del fenomeno in esame.

In ultima analisi è stata effettuata una simulazione in cui l'acrilonitrile subisce entrambi i fenomeni degradativi di volatilizzazione e biodegradazione. Le variabili ambientali sono state considerate nei loro valori medi e come direzione del vento è stata scelta quella di maggior frequenza (NE).

I risultati di questa simulazione sono stati successivamente confrontati con quelli dati dalla simulazione di riferimento in cui l'Acrilonitrile veniva considerato come un tracciante passivo. Il grafico in Fig. 5.11 mostra le serie temporali di concentrazione nel punto di riferimento (Fig. 5.4).

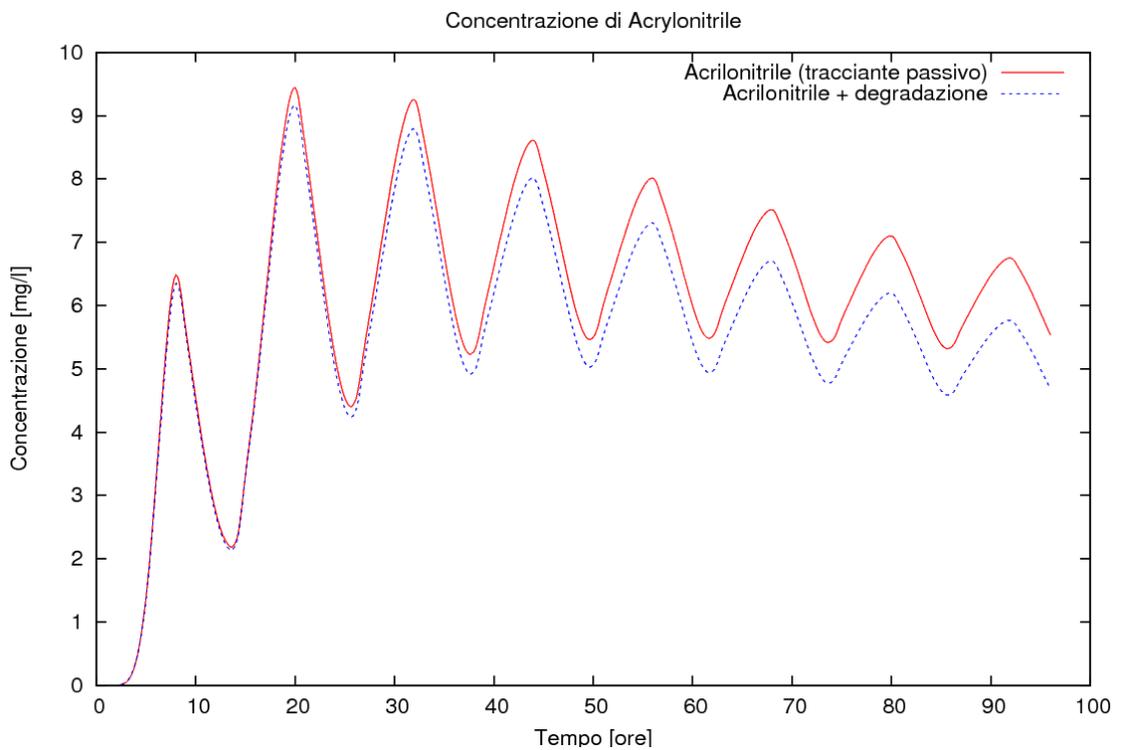


Figura 5.11: Confronto tra serie temporali considerando l'acrilonitrile come tracciante passivo e come soggetto a fenomeni degradativi, per una velocità del vento di 2.35 m/s

La perdita di sostanza tossica dovuta ai due fenomeni degradativi principali risulta mediamente del 8.13 % dopo 96 ore.

### 5.1.5 Valutazione della distanza massima di danno

A partire dai risultati ottenuti, ARPA-Veneto ha provveduto, applicando i principi dell'analisi del rischio, alla valutazione della massima distanza di danno al valore di salvaguardia HC<sub>5</sub> per la protezione dell'ecosistema lagunare nel caso di eventi acuti e il rischio associato. La durata della simulazione è di 96 ore paragonabile al tempo più alto per la valutazione dei test per la tossicità acuta. La velocità del vento considerata è di 2.35 m/s. In Fig. 5.12 sono riportate le istantanee a 0, 24, 48, 72 e 96 ore dell'evoluzione spazio-temporale della macchia di inquinante.

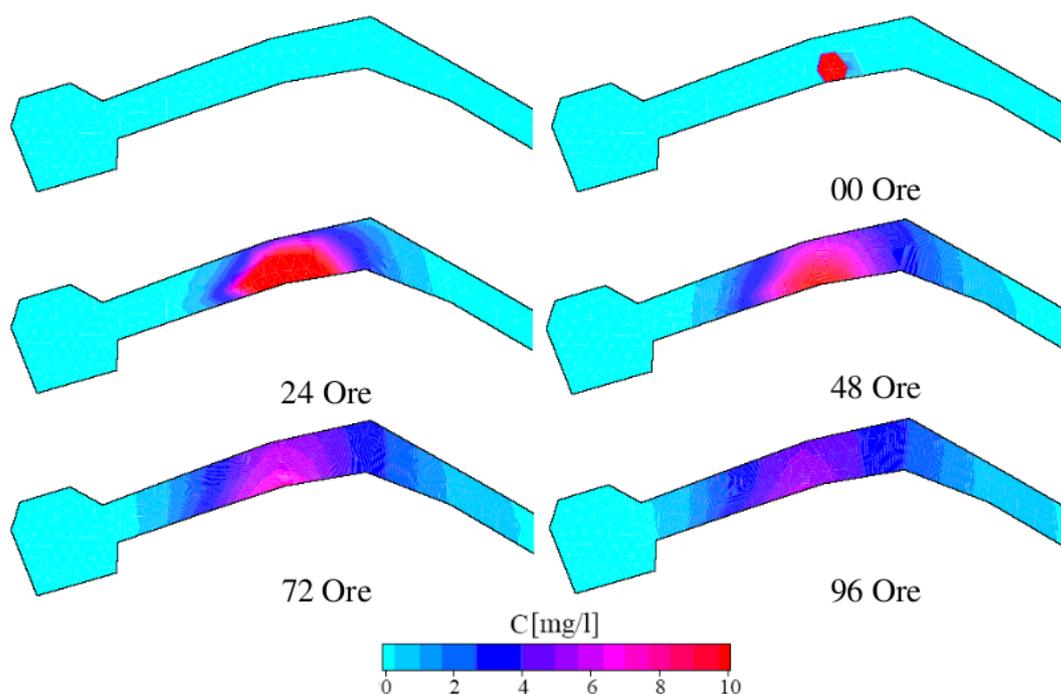


Figura 5.12: Evoluzione spazio-temporale della concentrazione di acrilonitrile per un periodo di 4 giorni per valori medi delle condizioni ambientali.

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  $HC_5$ , si può ritenere che l'evento incidentale abbia compromesso in maniera rilevante la sopravvivenza delle specie acquatiche presenti (Umgiesser et al., 2007).

Una stima quantitativa dell'area compromessa può essere dunque effettuata analizzando la figura che riporta la macchia al momento della sua massima estensione. L'area in esame è stata identificata considerando anche lo spostamento della macchia tra il massimo e il minimo di marea nel quarto giorno.

In Fig. 5.13 sono mostrati limiti dell'area di influenza dell'inquinante sversato.

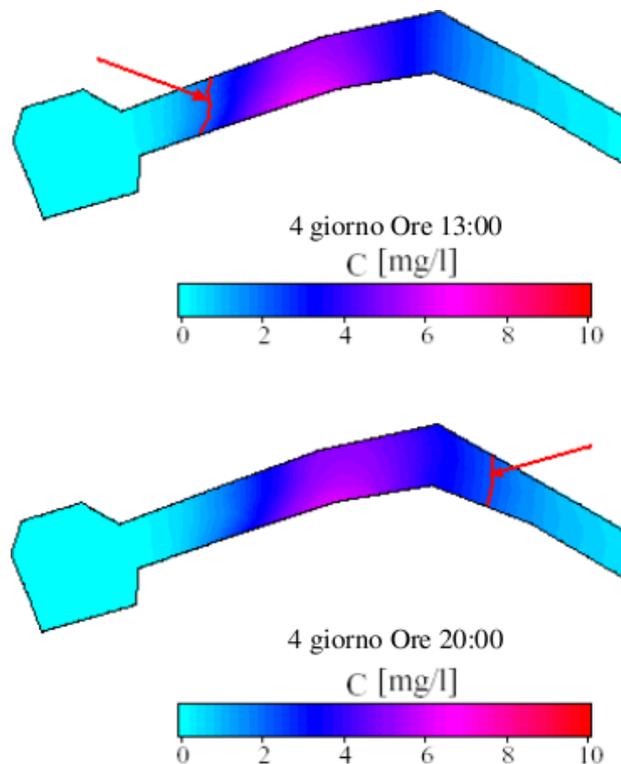


Figura 5.13: Mappatura della massima estensione della macchia con vento a 2.35 m/s.

Una volta effettuata la valutazione dell'area di estensione della macchia, è possibile costruire le mappe di distribuzione del quoziente di rischio RQ.

Se il bersaglio è rappresentato, in particolare, da una singola specie si può infatti definire un quoziente di rischio dal valore del rapporto tra una prevedibile concentrazione di esposizione EC (Exposure Concentration) e la concentrazione di danno

LC<sub>50</sub> (Umgiesser et al., 2007):

$$RQ = \frac{EC}{LC_{50}} \quad (5.2)$$

Qualora invece, come target, si prenda in considerazione l'intero ecosistema, il quoziente di rischio sar quantificato dal rapporto tra la concentrazione di salvaguardia dell'ecosistema HC<sub>p</sub> e la concentrazione di esposizione stimata:

$$RQ = \frac{EC}{HC_p} \quad (5.3)$$

La definizione della concentrazione pericolosa per l'ecosistema HC<sub>p</sub> si basa sulla scelta di un valore percentuale  $p$ , pari al numero di specie danneggiate. Solitamente il valore di  $p$  è pari al 5% delle specie presenti nell'ecosistema, pertanto qualsiasi valore di concentrazione di sostanza tossica al di sopra di HC<sub>5</sub> può rappresentare un effettivo rischio per l'ecosistema. 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 sar ridotto o nullo. Il valore utilizzato in questo scenario come HC<sub>p</sub> è pari al valore di HC<sub>5</sub> = 2.101 mg/L. In Fig. 5.14 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 (Umgiesser et al., 2007).

Confrontando le due precedenti figure, riferite a momenti diversi, è possibile individuare graficamente l'estensione complessiva dell'area che ha visto il raggiungimento di valori di RQ ≥ 1 (Fig. 5.15 a) (Umgiesser et al., 2007).

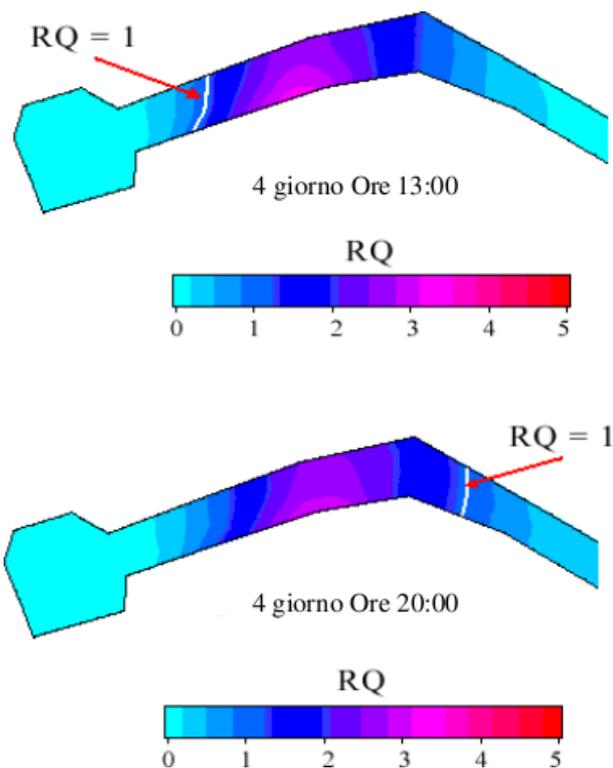


Figura 5.14: Mappatura di RQ per la massima estensione della macchia con vento a 2.35 m/s (le frecce indicano le zone limite in cui RQ = 1)

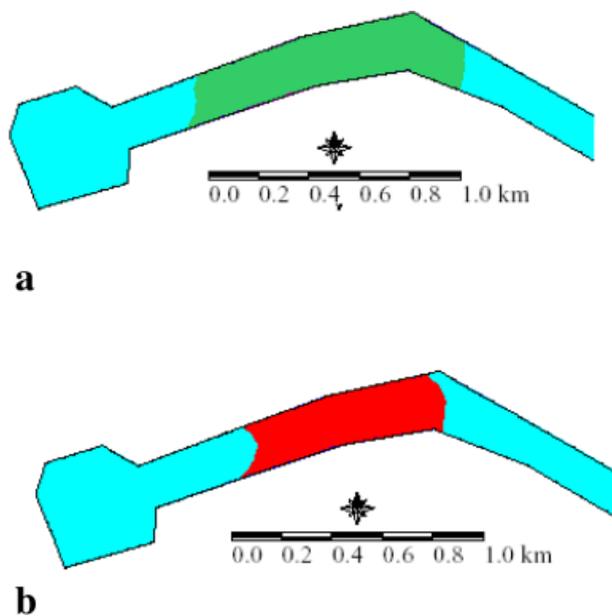


Figura 5.15: a) Massima area di danno ( $RQ \geq 1$ ) per velocit del vento pari a 2.35 m/s; b) Massima area di danno ( $RQ \geq 1$ ) per velocit del vento pari a 5 m/s

## 5.2 Modulo OIL: analisi di sensitività

Come nel caso del modulo di degradazione delle sostanze tossiche anche per modulo OIL è stata portata avanti una fase di test. All'interno di questo capitolo vengono quindi presentati i risultati relativi ad alcuni test case per il "*weathering*" del petrolio e successivamente un caso di studio in Adriatico per il quale il modello idrodinamico SHYFEM è stato applicato nella sua versione 3D.

### 5.2.1 OIL test case

Al fine di verificare il corretto funzionamento delle nuove subroutines introdotte nel codice, sono state effettuate alcune simulazioni mirate a riprodurre il comportamento del petrolio in differenti condizioni.

Basandosi su una serie di test riportati da Draper et al. (1983), le simulazioni sono state effettuate per il petrolio proveniente dal pozzo norvegese di EKOFISK. Le proprietà di questo tipo di petrolio, elencate in Tab. 5.6, sono state utilizzate all'interno del nuovo modulo per le simulazioni di test.

Tabella 5.6: Proprietà del petrolio Ekofisk

Proprietà	Petrolio
Nome	EKOFISK OIL
Densità	804
API	37.9
Volume Molare	$200 \times 10^{-6}$

Tutte le simulazioni relative ai casi di test sono state effettuate su un bacino ideale di forma quadrata, di superficie  $2383 \text{ Km}^2$  con una profondità uniforme pari a 10 m e privo di bordi aperti. Le dimensioni del bacino ideale sono state scelte in modo da poter contenere la superficie della Laguna di Venezia (Fig. 5.16).

**Test del modulo di *spreading*** Il primo test case, presentato di seguito mostra, l'applicazione della formula relativa allo *spreading* (Cap.4, sez. 4.4.1), di Fay

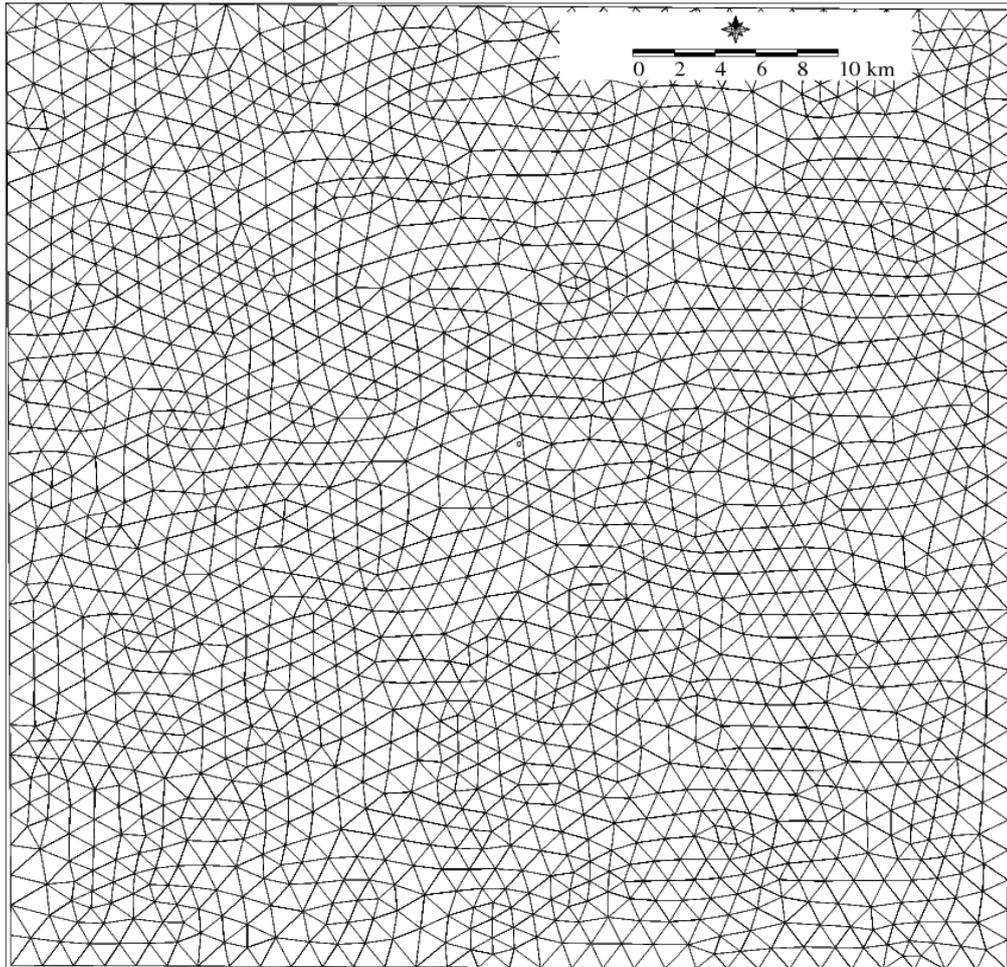


Figura 5.16: Griglia ideale utilizzata per i test cases del modulo OIL.

(1971), all'interno del modulo lagrangiano. Per ogni time step, viene quindi calcolato lo spessore della macchia in ogni elemento utilizzando le informazioni date dal numero di particelle presenti nell'elemento stesso, la massa della singola particella e l'area dell'elemento. Lo spessore ricavato ad ogni timestep viene confrontato con il valore dello strato limite ottenuto dalla relazione proposta da Fay (1971) (Cap.4, sez. 4.4.1). La diffusione delle particelle cessa quindi nel momento in cui lo spessore della macchia raggiunge il suo valore limite. L'approccio descritto è quindi influenzato dalla risoluzione spaziale della griglia di calcolo in quanto l'area dell'elemento in cui si trova una certa particella influenza poi il valore dell'area totale. Inoltre, il valore del parametro  $K$  di diffusione lagrangiana (eq. 2.18), viene regolato per ogni timestep in funzione dell'area massima definita nel Capitolo 4 dall'equazione 4.2.

In figura Fig. 5.17 è possibile osservare il test case eseguito da Draper et al. (1983) sull'area della macchia per il petrolio EKOFISK.

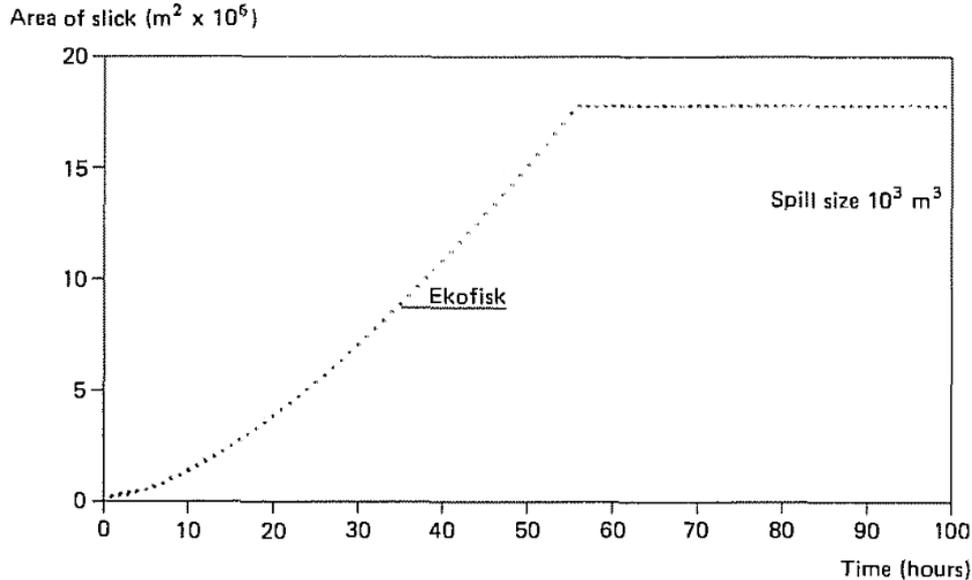


Figura 5.17: Evoluzione della dispersione nel tempo: EKOFISK Oil (Draper et al., 1983).

Per riuscire a riprodurre lo stesso risultato, il volume di petrolio sversato è stato di  $1000 \text{ m}^3$ , considerando un numero di particelle pari a 1000 della massa di 804.80

kg per ognuna. Le particelle sono state rilasciate in un'area circolare iniziale di 100 m.

Il grafico riportato di seguito mostra l'evoluzione temporale dell'area ottenuta con il nuovo modulo OIL Fig. 5.18 .

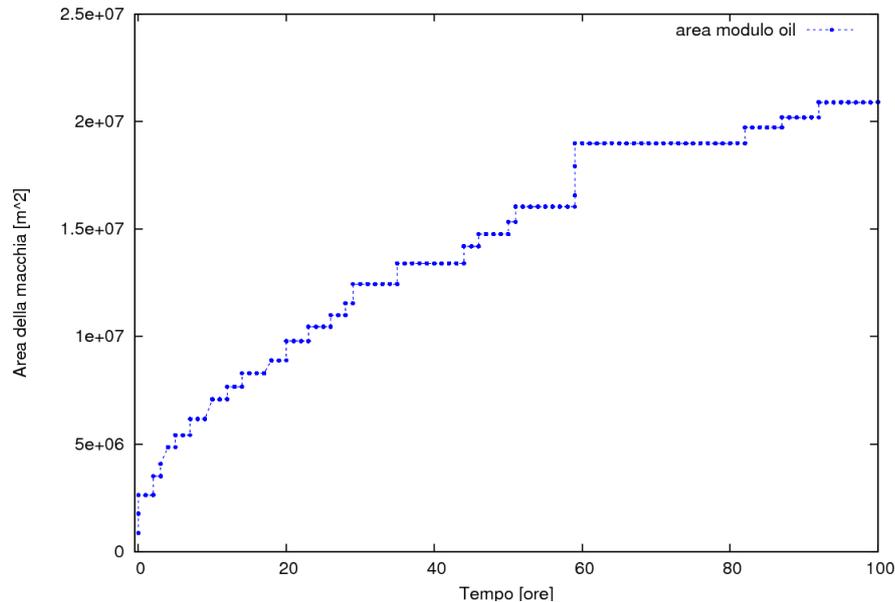


Figura 5.18: Evoluzione dell'area della macchia nel tempo calcolata dal nuovo modulo oil.

Confrontando i due grafici si nota subito che l'ordine di grandezza dell'area della macchia trovata con il modulo OIL risulta confrontabile con quello trovato in letteratura. Infatti dopo 100 ore di simulazione la relazione teorica determina un'area stabile di  $18 \times 10^6 \text{m}^2$  e il modulo Oil un area di circa  $21 \times 10^6 \text{m}^2$ . L'area ottenuta con il nuovo modulo OIL presenta tuttavia un andamento più discontinuo, tale comportamento è dovuto alla risoluzione della griglia che nella maggior parte dei casi risulta sempre troppo grossolana rispetto al fenomeno osservato. Il passo di griglia considerato in questo test case è di circa 1 Km. L'andamento discontinuo è comunque, in generale, anche un esempio di caos lagrangiano (Cucco et al., 2009) che è tipico di questi modelli. In Fig. 5.19 viene riportata l'espansione della macchia nelle 150 ore considerate in cui si nota come, dopo un allargamento iniziale più rapido la macchia tende a stabilizzarsi.

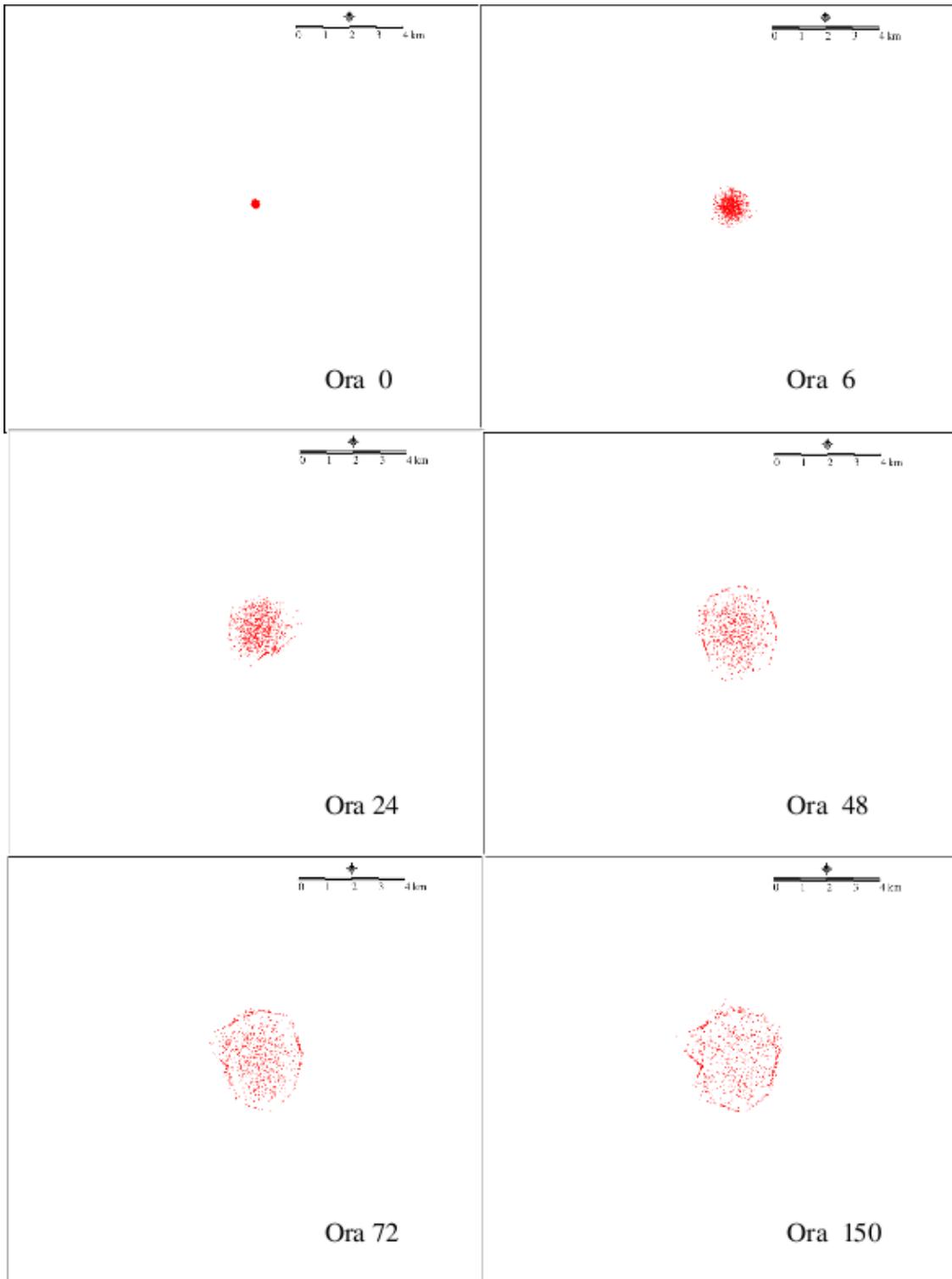


Figura 5.19: Espansione della macchia di petrolio nelle 150 ore.

**Test del modulo di evaporazione** Nei successivi test case sono stati analizzati gli effetti di diverse velocità del vento e diverse temperatura dell'aria analizzando le variazioni di densità del petrolio in relazione alle variazioni ambientali. In Fig. 5.20 viene presentato il risultato ottenuto da Draper et al. (1983) per le variazioni di densità di diversi petroli con una velocità del vento pari a 8 nodi, un volume iniziale di  $10^4 \text{m}^3$  ed una temperatura dell'aria di  $10^\circ \text{C}$ .

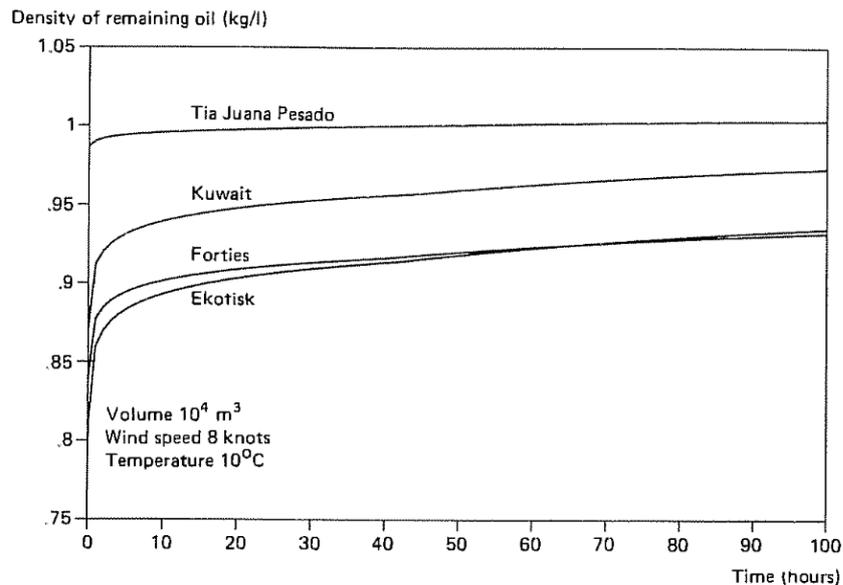


Figura 5.20: Variazione della densità di diversi petroli secondo Draper et al. (1983).

I risultati ottenuti per il nuovo modulo OIL, per il petrolio EKOFISK, sono presentati in Fig. 5.21 (a, b). Nei grafici sono presentati non solo i risultati relativi alle condizioni di volume sversato, temperatura dell'aria e velocità del vento di Draper et al. (1983) ma anche le variazioni dovute a diversi valori di queste variabili ambientali.

Confrontando le curve di EKOFISK relative al set up di Draper et al. (1983), si nota che il nuovo modulo predice in maniera molto soddisfacente la variazione di densità del petrolio. La sensibilità del modello di evaporazione alle variazioni di temperatura e velocità del vento rispetto alla variazione di densità, risulta molto simile. In entrambi i casi infatti, dopo 100 ore di simulazione, il valore di densità si stabilizza intorno ai  $904 \text{ kg/m}^3$ .

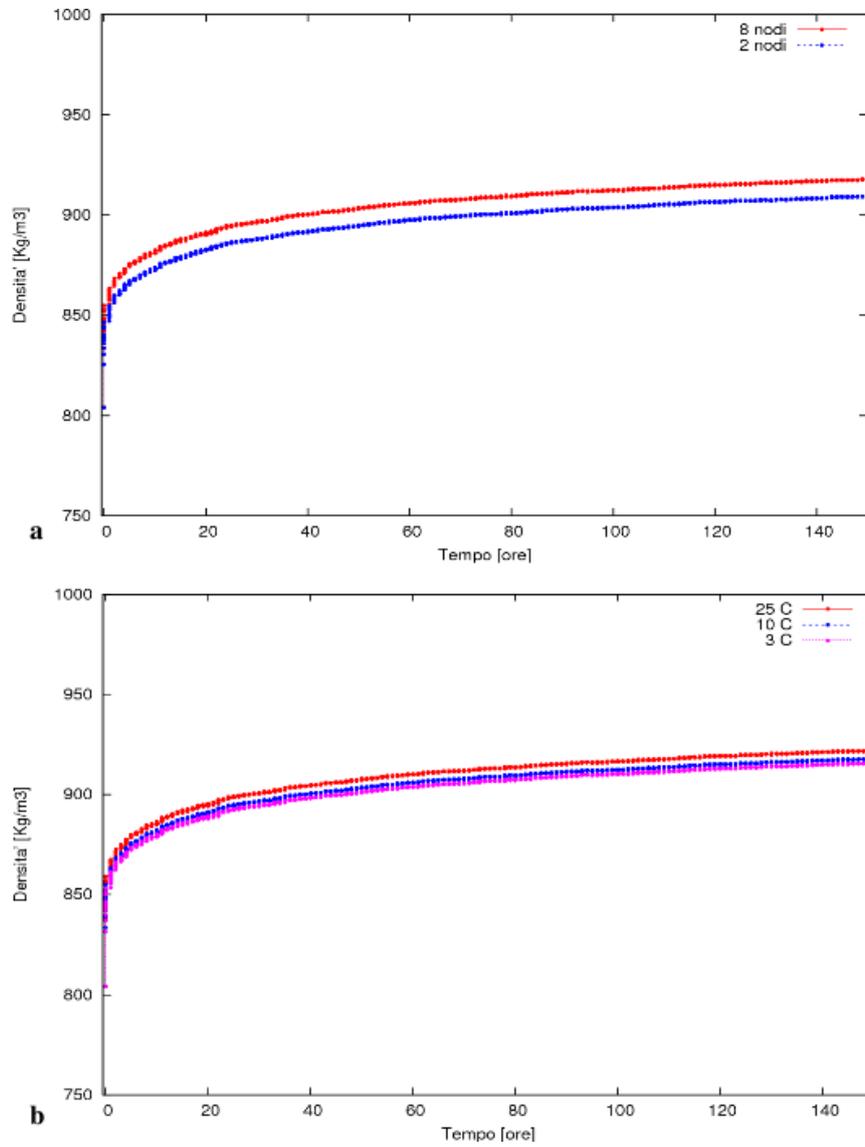


Figura 5.21: Variazioni di densità del petrolio Ekofisk: a) in funzione della velocità del vento; b) in funzione della temperatura dell'aria.

**Test del modulo di emulsificazione** I risultati presentati di seguito si riferiscono all'analisi di sensitività eseguita per la routine relativa al fenomeno di emulsificazione. Le simulazioni sono state effettuate considerando, come nei casi precedenti, un periodo di simulazione di 150 ore. Come descritto nel Cap.4, questo fenomeno è influenzato dal vento, pertanto, l'analisi di sensitività è stata effettuata per le velocità già utilizzate nel caso dell'evaporazione (8 e 2 nodi).

In Fig. 5.22 viene riportata l'evoluzione temporale della densità relativamente alle diverse velocità del vento.

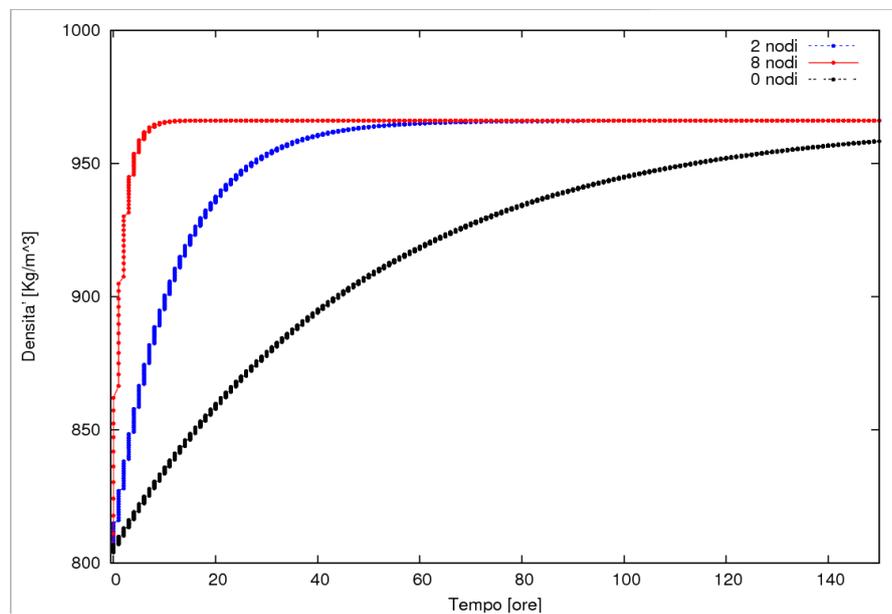


Figura 5.22: Variazioni di densità del petrolio Ekofisk dovute al fenomeno di emulsificazione in funzione della velocità del vento.

Come si può notare osservando il grafico, tutte le curve di densità tendono asintoticamente al valore limite di  $966 \text{ Kg/m}^3$ . Tale valore è determinato dalla frazione stabile di acqua  $Y_w^F$  (Cap.4 equazione 4.7) che può essere contenuta all'interno dell'emulsione petrolio-acqua, pari a 0.8.

L'aumento della velocità del vento tende quindi a rendere più veloce il raggiungimento della densità limite.

## 5.3 Modulo OIL: caso di studio reale

Lo scopo dell'implementazione del modulo OIL all'interno del modello SHYFEM, come già affermato, è principalmente quello di fornire al decisore uno strumento pronto e funzionale nel caso di sversamenti accidentali. Molti dei modelli commerciali o forniti alle amministrazioni spesso necessitano di laboriosi passaggi prima di poter fornire una risposta sull'evoluzione temporale di uno sversamento. Questo tipo di approccio rimane comunque valido in caso di analisi di scenario o di hindcast ma può presentare problemi nel caso di una situazione di emergenza reale.

Al fine di verificare l'applicabilità del modulo implementato, il modello SHYFEM è stato applicato ad un caso di studio avvenuto in Adriatico nel febbraio 2008 relativo all'incendio di una nave traghetto davanti alla costa croata.

In seguito alle segnalazioni pervenute al Centro di ARPA-Emilia Romagna, l'ente ha provveduto un esame dei possibili scenari di rischio dovuti all'incendio del traghetto. I due scenari di rischio massimo, corrispondenti al rilascio del combustibile trasportato (850 tonnellate di gasolio), come rilascio continuo (dovuto ad es. ad una falla nei serbatoi) o come rilascio istantaneo (dovuto ad es. ad una esplosione o evento simile) sono stati esaminati attraverso l'utilizzo del codice GNOME <sup>5</sup>, ed utilizzando come dati di ingresso i campi previsti dal modello COSMO-LAMI e del modello oceanografico Adria-ROMS, previsione del 7/2/2008 00:00GMT <sup>6</sup>, entrambi sono modelli operazionali utilizzati dal Servizio IdroMeteoClima dell'ARPA-Emilia Romagna.

Le informazioni ottenute circa il setup di simulazione considerato da ARPA-Emilia riguardano esclusivamente il periodo di simulazione considerato (dal 7/2/2008 00:00 al 10/2/2008 00:00), la quantità totale di petrolio sversato ed i campi di vento previsti dal modello COSMO-LAMI per il periodo in questione <sup>7</sup>.

In Fig. 5.23 viene rappresentata la griglia di calcolo del bacino Adriatico e uti-

---

<sup>5</sup>General NOAA Oil Modeling Environment

<sup>6</sup><http://www.arpa.emr.it/sim/?mare>

<sup>7</sup>ARPA Emilia-Romagna SIMC (Servizio IdroMeteoClima)

lizzata per questo caso di studio. La calibrazione idrodinamica di tale griglia è stata effettuata da Bellafiore et al. (2008).

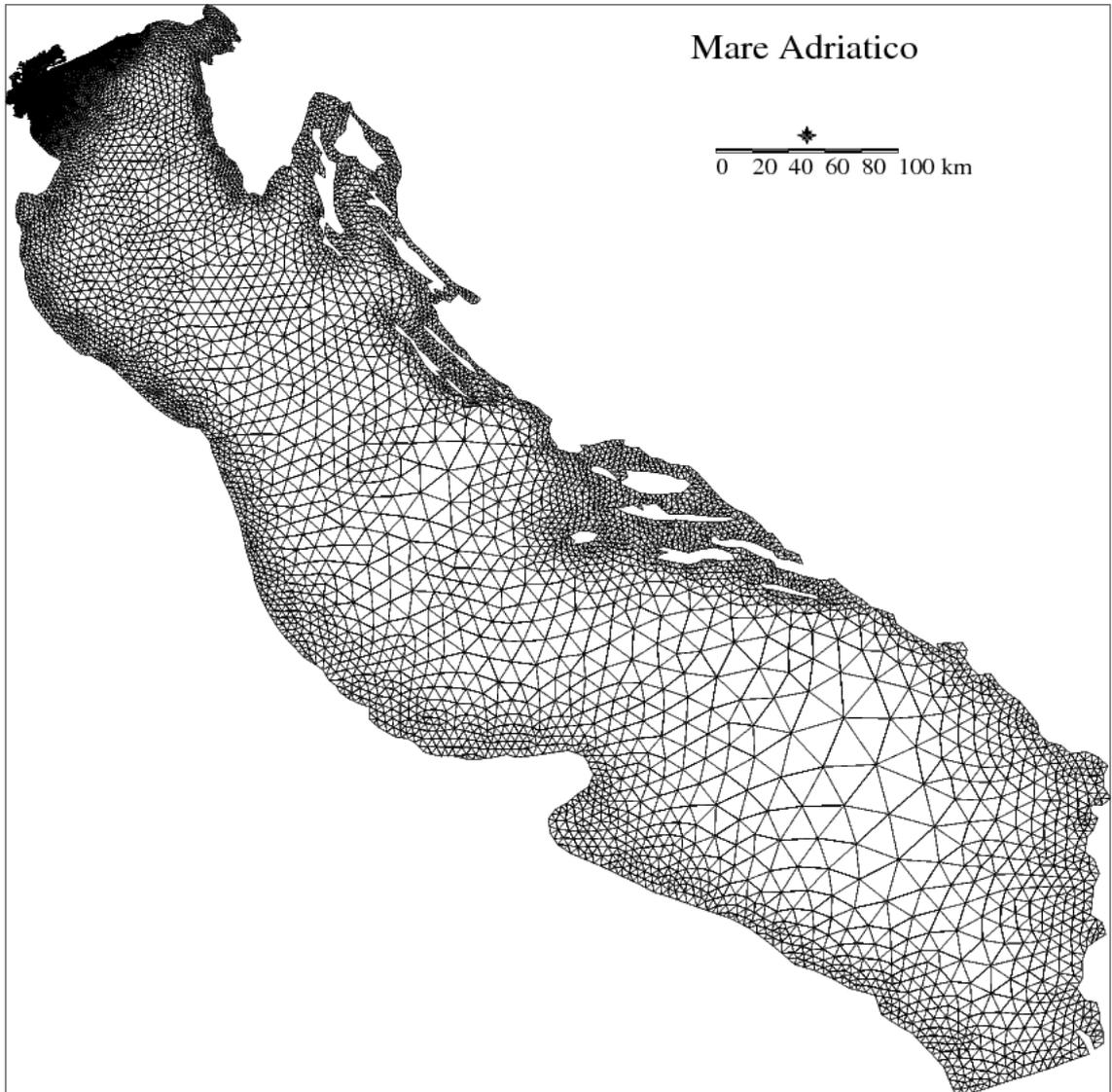


Figura 5.23: Griglia di calcolo del bacino Adriatico.

Il modello SHYFEM è stato quindi forzato nella stessa finestra temporale di ARPA-Emilia, utilizzando come input i campi di vento orari forniti dal modello COSMO-LAMI, la marea astronomica calcolata per l'anno 2008 ed imposta sul bordo aperto ad Otranto, le portate medie annuali dei principali fiumi italiani e la massa di petrolio ipotizzata di 850 tonnellate. Non disponendo di informazioni dettagliate sulle proprietà chimico-fisiche del petrolio utilizzato da ARPA-Emilia, il petrolio considerato da SHYFEM è stato EKOFISK, lo stesso utilizzato per i casi di test.

Data la profondità del bacino adriatico molto maggiore rispetto a quella lagunare, si è optato per l'applicazione 3D del modulo idrodinamico.

I risultati presentati nelle immagini di seguito, mostrano un confronto tra i risultati ottenuti da ARPA-Emilia attraverso l'applicazione dei 2 modelli Adria-ROMS e GNOME e quelli ottenuti dall'applicazione di SHYFEM alla fine del periodo di simulazione (10/2/2008 00:00). Due scenari sono stati simulati attraverso l'utilizzo di questi strumenti, il primo relativo ad uno sversamento istantaneo (Fig. 5.24 a, b), nel quale si suppone che l'intera massa di petrolio considerata (850 ton) si trovi in acqua all'istante iniziale  $t_0$  ed un secondo scenario (Fig. 5.25a, b), in cui la massa di petrolio viene sversata in modo continuo durante tutto il periodo di simulazione. Nel caso del modello SHYFEM si è ipotizzato un rilascio di 11.8 ton/ora.

Osservando le immagini si vede come i risultati delle simulazioni siano molto simili tra loro. Nel caso del modello SHYFEM, applicato al rilascio istantaneo (Fig. 5.24 b), si osserva come la macchia di petrolio tenda ad assumere una forma allungata lungo la direttrice del vento, questo comportamento risulta in linea con gli studi sull'influenza del vento sulla forma della macchia, già effettuati da Cormack et al. (1978).

Nel caso del rilascio continuo (Fig. 5.25 b) si osserva, in SHYFEM, non solo allungamento della macchia ma anche una maggiore compattezza. Questo comportamento è probabilmente dovuto alla differenza nelle proprietà del petrolio utilizzate nell'una e nell'altra simulazione.

Volendo infine fornire un'informazione realmente utile per il decisore, osservando le immagini, si vede che al termine del periodo di simulazione, entrambi i modelli forniscono un risultato simile. Infatti, in entrambi i casi la macchia si dirige verso le coste dell'Emilia Romagna e la distanza minima dalla costa risulta di circa 50 km anche se nel caso di SHYFEM la traiettoria risulta leggermente spostata verso Nord. Queste differenze possono essere probabilmente spiegate dalla diversità degli strumenti modellistici utilizzati.

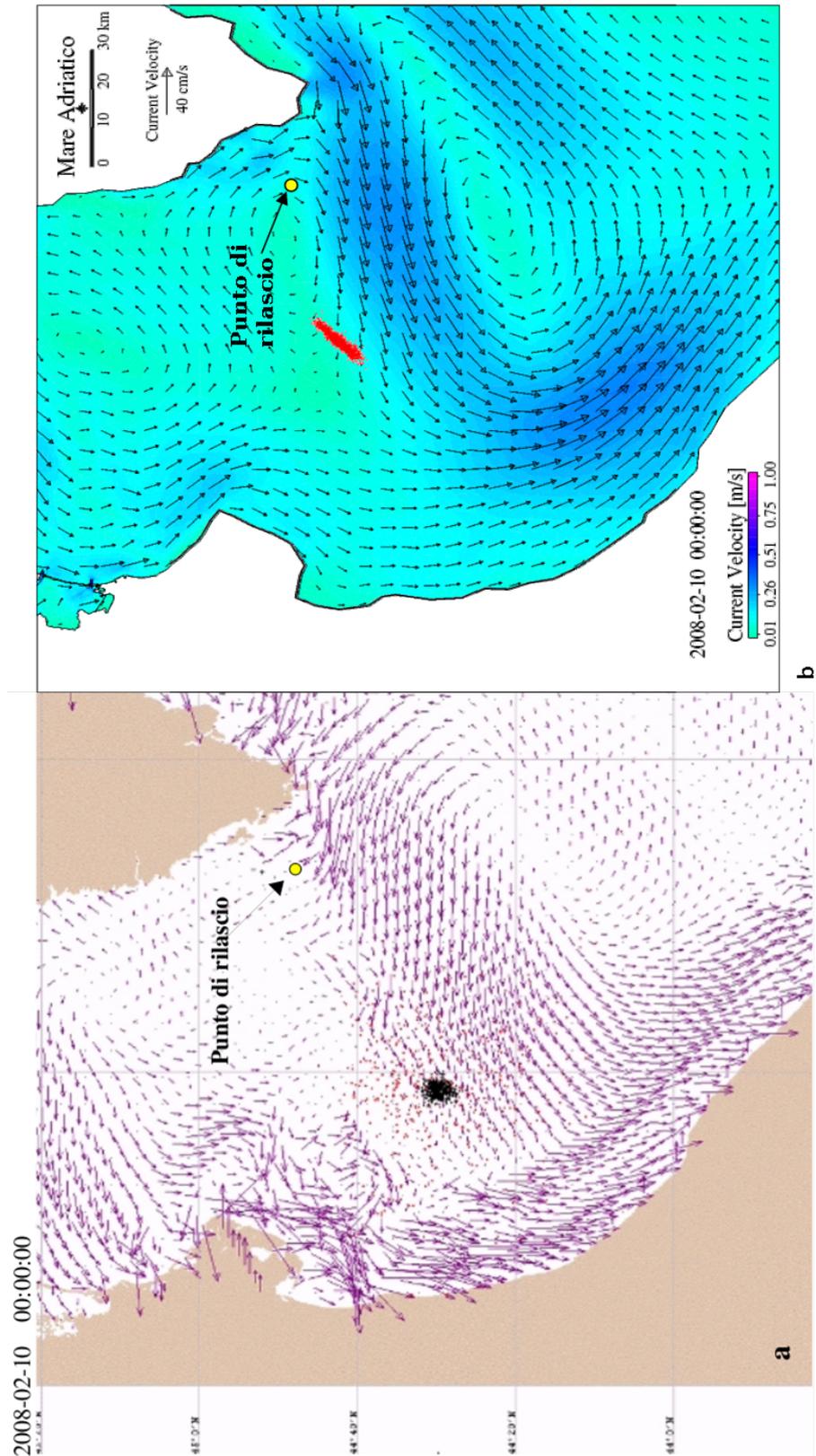


Figura 5.24: Confronto tra evoluzione dello sversamento istantaneo, ottenuta con Adria-ROMS (a) e con SHYFEM (b), alla fine del periodo di simulazione (10/02/2008 00:00:00). Il punto di rilascio è mostrato in giallo.

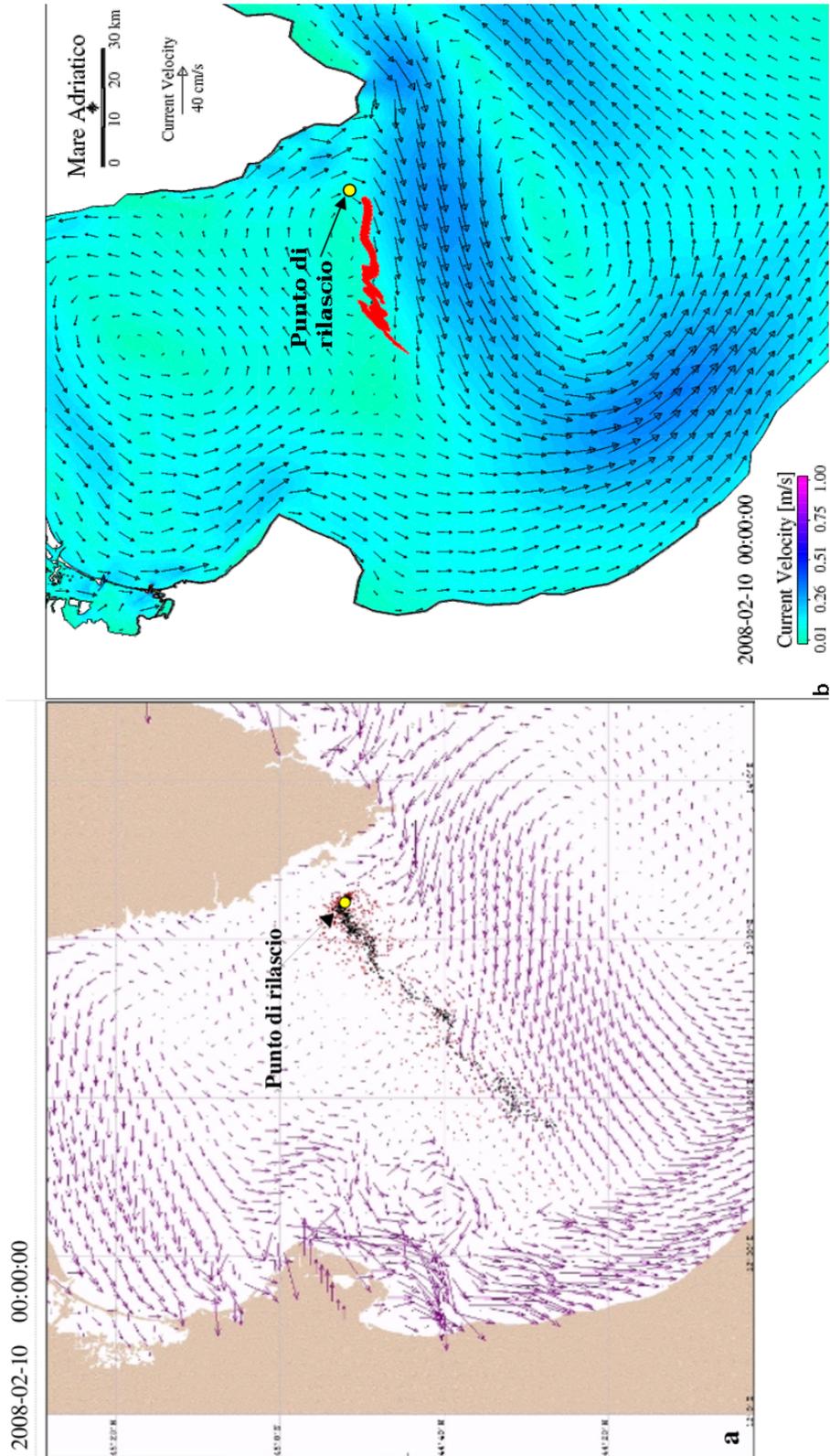


Figura 5.25: Confronto tra evoluzione dello sversamento continuo, ottenuta con Adria-ROMS (a) e con SHYFEM (b), alla fine del periodo di simulazione (10/02/2008 00:00:00). Il punto di rilascio è mostrato in giallo.

I modelli idrodinamici, applicati a questo caso di studio, sono infatti molto diversi fra loro soprattutto in termini di discretizzazione spaziale sia orizzontale che verticale. Il modello Adria-ROMS è un modello con discretizzazione spaziale orizzontale alle differenze finite mentre il modello SHYFEM utilizza il metodo degli elementi finiti. Questa differenza porta il modello Adria-ROMS essere un valido strumento nelle zone di mare aperto incontrando invece qualche difficoltà in più nelle applicazioni ad ambienti costieri dalla morfologia complessa. Il modello idrodinamico SHYFEM risulta invece più versatile, da questo punto di vista, per la maggiore adattabilità della risoluzione spaziale alla morfologia del bacino.

Il modello Adria-ROMS presenta, inoltre, un'ulteriore differenza rispetto a SHYFEM, nella sua discretizzazione verticale. Infatti mentre nel primo caso il metodo utilizzato è quello dei  $\sigma$ -layer, nel secondo la colonna d'acqua viene suddivisa in livelli a profondità costante ( $z$ -layer). Il metodo dei  $\sigma$  - layer permette di ottenere una maggiore risoluzione verticale in costa che diminuisce spostandosi verso profondità più elevate. In particolare, in questo caso di studio, il livello superficiale considerato da SHYFEM è di 1 m mentre per il modello Adria-ROMS, il livello considerato è di 0.5 m; questo crea sicuramente delle disparità nel calcolo della corrente superficiale.

Le differenze nella traiettoria della macchia di petrolio, evidenziate nei risultati del caso di studio relativamente all'applicazione di due strumenti idrodinamici diversi tra loro, sono probabilmente da ricondursi alle diversità strutturali degli stessi. Tuttavia la confrontabilità dei risultati rimane comunque un punto a favore dell'utilizzo della modellistica in casi di emergenza e per le analisi di scenario.

# Conclusioni e sviluppi futuri

Il progetto di dottorato sviluppato in questi tre anni ha permesso l'implementazione di uno strumento adatto ad effettuare una stima dei fenomeni di dispersione e degradazione che avvengono su una sostanza pericolosa per l'ambiente e sversata accidentalmente. I moduli TOXI e OIL si sono dimostrati utili per effettuare indagini di scenario e sono stati inoltre utilizzati per studi di sicurezza dall'Agenzia Regionale per la Protezione Ambiente della Regione Veneto e Friuli Venezia Giulia.

Scopo del progetto era quello di effettuare il primo passo verso la costituzione di un modello, il più possibile completo, in grado di supportare il decisore non solo nel gestire un eventuale emergenza dovuta a sversamenti accidentali ma anche a permettere di effettuare simulazioni di scenario fondamentali per la valutazione e l'analisi del rischio, soprattutto in un ambiente come la Laguna di Venezia.

La scelta di implementare il nuovo codice relativo alla degradazione e al trasporto delle sostanze tossiche in un modello idrodinamico versatile come SHYFEM è stata perseguita in quanto tale modello, non solo presentava caratteristiche numeriche adatte all'ambiente lagunare veneziano ma, avendo una lunga tradizione di applicazione in Laguna di Venezia, forniva una base di idrodinamica già ampiamente calibrata e validata.

I risultati ottenuti con l'analisi di sensitività, effettuata nel caso del modulo relativo alle sostanze tossiche (TOXI), ha mostrato come a seconda della variabile ambientale considerata ogni fenomeno di degradazione reagisce in maniera diversa.

Si è visto infatti che mentre in alcuni casi la variabile ambientale non influenza in maniera significativa il processo, in altri gli errori commessi nell'input di variabili ambientali, importanti per il fenomeno degradativo, portano ad errori consistenti nel calcolo della concentrazione finale di sostanza tossica.

L'utilità di un tale strumento si è resa inoltre evidente nell'applicazione effettuata con ARPAV sull'analisi di rischio dello scenario accidentale di Acrilonitrile. Attraverso il nuovo modulo è stato infatti possibile effettuare un calcolo della concentrazione di sostanza tossica che tenesse conto anche dei fenomeni degradativi della sostanza stessa. Tale approccio è risultato fondamentale per la definizione di una *zona contaminata* in relazione a concentrazioni limite come quella definita per la salvaguardia dell'ecosistema ( $HC_5$ ).

Tuttavia, la maggiore potenzialità 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. Il modello è in grado infatti di prevedere in modo dinamico non solo le correnti acquatiche all'interno dell'ambiente lagunare ma anche, se adeguatamente forzato, molte delle variabili abiotiche come temperatura, salinità, concentrazione di nutrienti e di solidi sospesi. Questo prevederebbe la costituzione di un sistema operativo tale da mettere gli enti preposti, in grado di prevedere l'evoluzione di uno sversamento reale in brevissimo tempo e di poter attuare tutte le misure di sicurezza del caso. Naturalmente la previsione del comportamento del tossico in tempo reale è vincolata alla disponibilità di un database di proprietà chimico-fisiche delle sostanze maggiormente movimentate in Laguna di Venezia.

L'utilità di questo tipo di utilizzo è emersa soprattutto dall'analisi del caso di studio reale, relativo allo sversamento di petrolio davanti alle coste croate. L'applicazione del solo modello SHYFEM, corredato dal nuovo modulo OIL, a questo tipo di scenario ha fornito una risposta molto simile a quella fornita dall'accoppiamento di altri due modelli Adria-ROMS e GNOME utilizzati proprio da ARPA-Emilia per

la gestione di una situazione di emergenza.

Dall'analisi dei risultati è inoltre emerso che nessuna delle due risposte è da preferirsi all'altra in quanto, proprio a causa della caratteristica accidentale di questi eventi, non si dispone di dati misurati per effettuare una validazione dei risultati stessi.

La scarsità e a volte l'incertezza dei dati sulle proprietà chimico-fisiche relative ai diversi tipi di petrolio hanno creato qualche difficoltà nell'impostazione di uno studio più approfondito di queste sostanze, all'interno della tempistica del progetto. La molteplicità delle fonti, a volte in contrasto tra loro, e la mancanza di database completi oltre alla scarsità di dati misurati sono alla base dell'incertezza che accompagna i risultati di questo tipo di modelli.

Gli sviluppi futuri previsti per il codice di calcolo implementato in questo progetto di dottorato riguarderanno 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 d'interazione fondo-colonna d'acqua, 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 a complessità elevata 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'inter-

no 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.

# Bibliografia

Alexander, M., 1977. Introduction to Soil Microbiology. Wiley & Sons, New York.

API, 1999. Fate of Spilled Oil in Marine Waters: Where Does It Go? What Does It Do? How Do Dispersants Affect It? Tech. Rep. PUBL 4691, American Petroleum Institute.

Bajo, M., Zampato, L., Umgiesser, G., Cucco, A., Canestrelli, P., 2007. A finite element operational model for storm surge prediction in Venice. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 75 (1-2), 236 – 249.

Bellafore, D., Umgiesser, G., Cucco, A., 2008. Modeling the water exchanges between the Venice Lagoon and the Adriatic Sea. *Ocean Dynamics* 58 (5-6), 397–413.

Bommele, 1985. A simple computer model for the behavior of an oil spill at sea. Tech. Rep. 4, Rijkswaterstaat, North Sea Directorate.

Chapra, S., 1997. Surface-Water Quality Modeling. McGraw - Hill, Inc.

Coraci, E., Umgiesser, G., Zonta, R., 2007. Hydrodynamic and sediment transport modelling in the canals of Venice (Italy). *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 75 (1-2), 250–260.

Cormack, D., Nichols, J., Lynch, B., 1978. Investigation of factors affecting the

- fate of North Sea oils discharged at sea. Tech. rep., Warren Spring Laboratory, Stevenage, Hertfordshire, UK.
- Cucco, A., Umgiesser, G., Ferrarin, C., Perilli, A., Canu, D. M., Solidoro, C., 2009. Eulerian and lagrangian transport time scales of a tidal active coastal basin. *Ecological Modelling* 220 (7), 913–922.
- De Pascalis, F., Pérez Ruzafa, A., Gilabert, J., Umgiesser, G., Marcos, C., Submitted. Implementation of numerical model in the Mar Menor coastal lagoon (Spain). *Ecologica Modelling* .
- DECAL, 2005. Security Report. Tech. rep., DECAL.
- D.J., O., 1983. Wind effects on gas-liquid transfer coefficients. *J. Environ. Eng. Div. ASCE* 109, 731–752.
- Draper, V., Ebbon, G., Holmes, P., Nooyen, J., 1983. Characteristics of petroleum and its behaviour at sea. Tech. Rep. 8, CONCAWE.
- Fay, J., 1971. Physical processes in the spread of oil on a water surface. In: *Proc. Conf. Prevention and Control of Oil Spills*. American Petroleum Institute, p. 463–467.
- Ferrarin, C., Umgiesser, G., Cucco, A., Hsu, T.-W., Roland, A., Amos, C. L., 2008. Development and validation of a finite element morphological model for shallow water basins. *Coastal Engineering* 55 (9), 716–731.
- Fuller, E., Ensley, K., Giddings, J., 1969. Diffusion of halogenated hydrocarbons in helium. Effect of Structure on collision cross sections. *Journal of Physical Chemistry* .
- Fuller, E., Schettler, P., Giddings, J., 1966. A new method for prediction of binary gas-phase diffusion coefficients. *Industrial and Engineering Chemistry* 58, 19–27.

- Gualtieri, C., 2006. Verification of Wind-Driven Volatilization Models. *Environmental Fluid Mechanics* 6, 1–24.
- Hemond, H., Fechner, E., 1994. *Chemical Fate and Transport in the Environment*. Academic Press, San Diego.
- Herbes, S., Schwall, L., 1978. Microbial Transformation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Pristine and Petroleum-Contaminated Sediments. *Applied and Environmental Microbiology* 32(2), 306–316.
- Hojberg, A., Refsgaard, J., van Geer, F., , L. J., Zsuffa, I., 2007. Use of models to support the monitoring requirements in the Water Framework Directive. *Water Resources Management* 21 (10), 1649–1672.
- Karickhoff, S., Brown, D., Scott, T., 1979. Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. *Water Research* 13, 241–248.
- Larson, R., Clinckemaillie, G., VanBelle, L., 1981. Effect of Temperature and Dissolved Oxygen on Biodegradation of Nitrotriacetate. *Water Research* 15, 615–620.
- Lyman, W., Rosenblatt, D., Reehl, W., 1990. *Handbook of Chemical Property Estimation Methods : Environmental Behavior of Organic Compounds*. An American Chemical Society Publication.
- Mackay, D., 1982. *Volatilization of Organic Pollutants from Water*. Tech. rep., USEPA, Environmental Research, Athens, GA.
- Mackay, D., Paterson, S., Nadeau, S., 1980. Calculation of the evaporation rate of volatile liquids. In: *Proceedings, National Conference on Control of Hazardous Material Spills*. Louisville, Ky., p. 364–368.
- Mackay, D., Yuen, A., 1983. Mass transfer coefficient correlations for volatilization

- of organic solutes from water. *Environmental Science and Technology* 17, 211–217.
- Markarian, R., Nicolette, J., Barber, T., Giese, L., 1993. *A Critical Review of Toxicity Values and Evaluation of Persistence of Petroleum Products for Use in Natural Resource Damage Assessments*. Entrix, Inc. for American Petroleum Institute, Wilmington, DE.
- McCutcheon, S. C., 1993. *Water Quality Modeling*. CRC Press, Boca Raton, Florida.
- Mill, T., Mabey, W., P.C. Bomberger T.W. Chou, D. H., Smith, J., 1982. *Laboratory protocols for evaluating the fate of organic chemicals in air and water*. Tech. rep., EPA, USEPA, Environmental Research, Athens, GA.
- Millero, F., 1995. *Thermodynamics of the carbon dioxide system in the oceans*. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 661–677.
- Mills, W., Porcella, D., Unga, M., Gherini, S., Summers, K., Mok, L., Rupp, G., Bowie, G., 1985. *Water Quality Assessment A Screening Procedure for Toxic and Conventional Pollutants in Surface and Ground Water*. Tech. rep., EPA, USEPA, Environmental Research, Athens, GA.
- Neff, J., 1990. *Sea Mammals and Oil Confronting the Risks*. Academic Press: New York., Ch. *Composition and fate and spill treating agents in the marine environment*, pp. 1–33.
- Overstreet, R., Galt, J., 1995. *Physical Processes Affecting the Movement and Spreading of Oils in Inland Waters*. Tech. Rep. Report No. HMRAD 95-7, NOAA Hazardous Materials Response and Assessment Division, Seattle, WA.
- Paris, D., Steen, W., Baughman, G., Jr., J. B., 1981. *Second-order Model to Predict Microbial Degradation of Organic Compounds in Natural Waters*. *Applied and Environmental Microbiology* 41(3), 603–609.

- Park, R., Connolly, C., Albanese, J., Heitzman, L. C. G., Herbrandson, H., Indyke, B., Loehe, J., Ross, S., Sharma, D., Shuster, W., 1982. Modeling the Fate of Toxic Organic Materials in Aquatic Environments. Tech. Rep. EPAS600/S3S82S028, EPA.
- Payne, J., 1994. Use of oil spill weathering data in toxicity studies for chemical-ly and naturally dispersed oil slicks. Tech. Rep. MSRC 94-017, Marine Spill Response Corporation.
- Prausnitz, J., Poling, B., O'Connell, J., 2001. The Properties of GASES AND LIQUIDS, 5th Edition. McGraw-Hill International Edition.
- Rasmussen, D., 1985. Oil spill modeling tool for cleanup operations. In: Proceedings, 1985 Oil Spill Conference. US Coast Guard, American Petroleum Institute, Environment Protection Agency, Los Angeles, California, p. 243–249.
- Rekolainen, S., Kämäri, J., Hiltunen, M., 2003. A conceptual framework for identifying the need and role of models in the implementation of the Water Framework Directive. *Intl J River Basin Management* 1, 347–352.
- Schwarzenbach, R., Gschwend, P., Imboden, D., 1993. Environmental Organic Chemistry. Wiley-Interscience, New York, USA.
- Shen, H., Yapa, P., 1987. A simulation model for oil slick transport in lakes. *Water Resour. Res.* 23, 1949–1957.
- Sholz, D., Michel, J., Henry, C., Benggio, B., 1994. Assessment of Risks Associated with the Shipment and Transfer of Group V Fuel Oils. Tech. Rep. Report No. HAZMAT 94-8, NOAA Hazardous Materials Response and Assesment Division, Seattle, WA.
- Thomann, R., Mueller, J., 1987. Principles of Surface Water Quality Modeling and Control. Harper Collins, new York N.Y.

- Umgiesser, G., Canu, D. M., Cucco, A., Solidoro, C., 2004. A finite element model for the Venice Lagoon. Development, set up, calibration and validation. *J. Marine Syst.* 51 1-4, 123–145.
- Umgiesser, G., De Pascalis, F., Tomiato, L., Concion, M., 2007. 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. Tech. rep., ARPA-Veneto, CNR-ISMAR Venezia.
- Umgiesser, G., Matticchio, B., 2006. Simulating the mobile barrier (MOSE) operation in the Venice Lagoon, Italy: global sea level rise and its implication for navigation. *Ocean Dynamics* 56 (3-4), 320–332.
- Umgiesser, G., Pascalis, F. D., Ferrarin, C., Amos, C., 2006. A model of sand transport in Treporti channel: northern Venice Lagoon. *Ocean Dynamics* 56 (3-4), 339–351.
- Velleux, M., Westenbroek, S., Ruppel, J., 2000. A User's Guide to IPX, the in-place pollutant export water quality modeling framework. Pp 179.
- Wang, S., Shen, Y., Zheng, Y., 2005. Two-dimensional numerical simulation for transport and fate of oil spills in seas. *Ocean Engineering* 32 (13), 1556–1571.
- Wanninkhof, R., Ledwell, J., Crusius, J., 1991. Gas transfer velocities on lakes measured with sulfur hexafluoride. In: *Proceedings of the 2th International Conference on Gas Transfer at Water Surfaces*. Minneapolis.
- Ward, D., Brock, T., 1976. Environmental factors influencing the rate of hydrocarbon oxidation in temperate lakes. *Appl. Environ. Microbiol.* 315, 764–772.
- Wasson, J., Tusseau-Vuillemin, M., Andréassian, V., Perrin, C., Fauer, J., Barreteau, O., B., M. B., Chastan, 2003. What kind of water models are needed for the

implementation of the European Water Framework Directive? Examples from France. *Intl J River Basin Management* 1, 125–135.

Wetzel, R., 1975. *Limnology*. W.B Saunders, Philadelphia.

Wilke, C., Chang, P., 1955. Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions. *Am. Inst. Chem. Eng. J.* 1, 264–270.