

PRESENZA DI METALLI PESANTI NELLE ACQUE METEORICHE DI DILAVAMENTO SU STRADE E PIAZZALI DELLE AREE INDUSTRIALI E IMPLICAZIONI PER IL TRATTAMENTO

Qualità delle acque.

In prima analisi, a partire dagli idrogrammi e pollutogrammi misurati per ciascun evento meteorico, è necessario determinare la concentrazione media d'evento EMC (Event Mean Concentration) per ciascun elemento inquinante esaminato, definita come segue:

$$EMC = \frac{M}{V} = \bar{C} = \frac{\int_0^T c(t)q(t)dt}{\int_0^T q(t)dt}$$

dove $c(t)$ e $q(t)$ indicano rispettivamente il pollutogramma e l'idrogramma relativi all'evento in esame.

	<i>medio</i>	<i>min</i>	<i>max</i>	D.Lgs.152/99 <i>C_{limite}</i>
SST (mg/l)	153	54	542	80
COD (mg/l)	248	71	485	160
pH	6.20	4.87	8.26	5.5-9.5
pH _{medio}	6.24	5.94	6.50	
Cond _{medio} (mS/cm)	0.32	0.22	0.47	-
HC _{tot} (mg/l)	3.0	0.4	8.5	5
Cu _d (µg/l)	25.6	8.4	52.6	100
Cu _p (µg/l)	972.3	11.7	5533.0	-
Pb _d (µg/l)	26.4	22.2	32.1	200
Pb _p (µg/l)	528.1	42.4	1461.6	-
Zn _d (µg/l)	393.4	103.6	1208.7	500
Zn _p (µg/l)	3824.5	81.9	16372.5	-
Hg _d (µg/l)	1.2	0.4	2.0	5
Hg _p (µg/l)	1.9	0.4	6.4	-

Tabella 1. Valori medi, minimi e massimi della concentrazione media d'evento relativa ai parametri monitorati in aree industriali e confronto con i limiti di emissione allo scarico in acque superficiali (frazione disciolta – pedice “d”; frazione aggregata – pedice “p”)

Dai dati presentati in tabella 1 si evince come le concentrazioni medie d'evento relative a SST e COD risultino superiori ai limiti di emissione in acque superficiali (Tab.3 All.5 – D.Lgs.152/99) nella totalità degli eventi monitorati: in particolare SST e COD sono in media superiori del 100% dei limiti di emissione con valori pari rispettivamente a 153 mg/l e 248 mg/l. Per quanto riguarda i metalli sono riportati i valori delle concentrazioni medie d'evento relative alla frazione disciolta (indicata con il pedice d) e aggregata (pedice p) ai solidi sospesi; i limiti di normativa si riferiscono esclusivamente ai metalli disciolti che nel corso della campagna di monitoraggio sono risultati generalmente inferiori ai limiti di emissione in acque superficiali. Tuttavia verrà in seguito illustrato come il processo di distribuzione dei metalli di-scolti e aggregati sia un processo dinamico che si sviluppa nel corso del processo di dilavamento, pertanto si è ritenuto di notevole interesse estendere l'indagine ai metalli particolati che presentano concentrazioni medie d'evento dell'ordine di 1 g/l. In termini di concentrazione totale lo zinco mostra valori medi (EMC_{medio}) e massimi (EMC_{max}) pari rispettivamente a 4.1 e 17 mg/l; concentrazioni totali rilevanti

sono state registrate anche nel caso di rame e piombo (rispettivamente 0.99 e 0.55 mg/l). In tabella 2 si sono confrontati i dati relativi a campagne di monitoraggio condotte in differenti tipologie di siti a partire dal 2002; in particolare sono stati presi in considerazione i dati rilevati presso un piazzale di un'azienda metalmeccanica e un parcheggio di un'area residenziale. Si può osservare come alcuni parametri generali rappresentativi della qualità delle acque quali SST e COD risultino significativi per tutti i siti, ad indicare la necessità di depurare le acque meteoriche di dilavamento sia nel caso di sorgenti puntuali (quali piazzali di siti produttivi) che di sorgenti diffuse (quali strade, parcheggi, superfici a tetto). Nel caso invece di inquinanti quali metalli pesanti disciolti è interessante osservare che nel caso del rame le concentrazioni più rilevanti sono state registrate presso il sito dell'azienda metalmeccanica, con valori massimi doppi rispetto agli altri casi. Il piombo presenta valori medi confrontabili con un intervallo di variazione molto limitato nel terminale portuale; lo zinco è invece particolarmente elevato nei siti produttivi, in particolare presso il terminale portuale presenta valori minimi e massimi di un ordine di grandezza superiore a quanto registrato presso l'altro sito produttivo.

	Terminale contenitori		Azienda metalmeccanica		Area residenziale	
	medio	min-max	medio	min-max	medio	min-max
SST (mg/l)	153	54 – 542	378	187 – 894	140	15 – 377
COD (mg/l)	248	71– 485	634	220 – 1074	129	11 – 281
HC _{tot} (mg/l)	3	0.4 – 8.5	12	5.3 – 26	–	–
Cu _d (µg/l)	25.6	8.4 – 52.6	63.8	7.2 – 113.2	19.4	0.1 – 53.3
Pb _d (µg/l)	26.4	22.2 – 32.1	29.6	1.9 – 70.7	13.2	6.1 – 23.3
Zn _d (µg/l)	393.4	103.6 – 1208.7	283.8	76.1 – 503.6	81.1	27.7 – 123.4

Tabella 2. Valori medi, minimi e massimi della concentrazione media d'evento relativa tre differenti tipologie di sito: un terminale portuale, un piazzale di un'azienda metalmeccanica e un parcheggio di un'area residenziale.

Processo di dilavamento

La natura del processo di dilavamento è stata studiata attraverso l'analisi delle curve adimensionali M(V) che forniscono l'andamento della variazione percentuale della cumulata della massa inquinante rispetto alla variazione percentuale della cumulata del volume di acqua di ruscellamento.

Dall'analisi dei risultati (Figura 1) emerge che nel 70% degli eventi monitorati il 40% della massa totale di SST è stata dilavata dal primo 30% di volume d'acqua meteorica di scorrimento superficiale. Relativamente al COD, esso non mostra in generale una tendenza all'occorrenza del fenomeno del *first flush*.

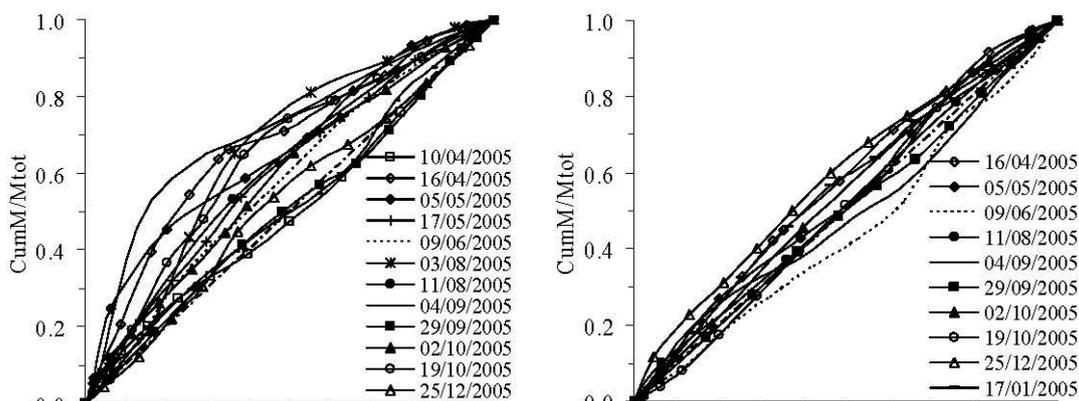


Figura 1. Curve M(V) per solidi sospesi totali e COD relative agli eventi monitorati.

Per determinare qualitativamente l'occorrenza del fenomeno del *first flush* si propone di utilizzare un indice di *first flush*, *FFindex*, definito dalla seguente espressione:

$$FF_{index} = \frac{\left(\sum_{i=1}^N (V_i - V_{i-1})(M_i + M_{i-1}) / 2 \right)}{V/2}$$

dove M_i e V_i rappresentano rispettivamente la frazione cumulata della massa di inquinante e del volume d'acqua di ruscellamento. Tale indice rappresenta pertanto il rapporto tra l'area sottesa dalla curva $M(V)$ e l'area sottesa dalla bisettrice, ed il fenomeno del *first flush* si manifesta nel caso in cui $FFindex > 1$ ($0 \leq FFindex \leq 2$).

In tabella 3 sono riportati i valori medi e la deviazione standard dell'indice di *first flush* osservato nel caso della campagna di misura per solidi sospesi, COD e per la frazione disciolta e aggregata di rame, piombo e zinco.

Per quanto concerne i metalli pesanti è emerso che il trasporto della massa relativa alla frazione disciolta e aggregata dei metalli presenta due differenti comportamenti, come si può osservare dai risultati illustrati sinteticamente in tabella 3. Il dilavamento della massa di metalli disciolti mostra un andamento tendenzialmente lineare rispetto al volume di acqua defluito in rete, mentre il carico inquinante dei metalli associato alla frazione dei solidi sospesi conferma la tendenza al manifestarsi del fenomeno del *first flush* in accordo con quanto osservato per i solidi sospesi.

FF _{index}	SST	COD	Cu		Pb		Zn	
			disc.	aggr.	disc.	aggr.	disc.	aggr.
media	1.19	1.02	0.97	1.19	1.02	1.18	1.02	1.34
σ	0.14	0.07	0.19	0.14	0.04	0.11	0.17	0.23

Tabella 3. Valori medi e deviazione standard dell'indice di *first flush* (FFindex) osservato per solidi sospesi, COD e metalli pesanti in forma disciolta e aggregata.

Ripartizione dei metalli

La ripartizione dei metalli tra la forma disciolta e quella aggregata alla frazione dei solidi è un processo dinamico che dipende da diversi fattori quali il pH e l'alcalinità, la natura e la concentrazione dei solidi, il tempo di residenza sulla superficie (Revitt & Morrison, 1987; Sansalone & Buchberger, 1997). In prima analisi, per ogni evento di precipitazione monitorato è stata calcolata la frazione disciolta di ciascun metallo tramite la seguente espressione:

$$f_d = \frac{c_d}{c_d + c_p}$$

dove c_d e c_p sono rispettivamente la concentrazione della frazione disciolta e aggregata espresse in mg/l; se $f_d > 0.5$ il metallo presenta pertanto una frazione disciolta predominante. In tabella 4 sono riportati i valori medi e la deviazione standard del coefficiente f_d relativamente ai metalli oggetto di monitoraggio. Il piombo presenta nel corso dell'intera campagna valori di $f_d < 0.5$, la frazione aggregata risulta pertanto predominante.

Relativamente a rame e zinco invece si riscontrano comportamenti differenti a seconda dei diversi eventi meteorici. Il mercurio si trova mediamente in fase disciolta, tuttavia mostra una maggiore variabilità nel corso del processo di dilavamento.

evento	f_d		Zn		Cu		Pb		Hg	
	medio	σ								
04/09/2005	0.86	0.15	0.68	0.18	0.40	0.13	0.59	0.21		
29/09/2005	0.06	0.06	0.16	0.11	0.02	0.01	0.45	0.13		
02/10/2005	0.63	0.30	0.51	0.16	0.33	0.12	0.53	0.21		
19/10/2005	0.73	0.27	0.62	0.16	0.21	0.08	0.56	0.40		
25/12/2005	0.12	0.06	0.01	0.01	0.20	0.26	0.83	0.24		
17/01/2006	0.04	0.02	0.20	0.13	0.05	0.03	0.77	0.23		

Tabella 4. Valori medi e deviazione standard della frazione disciolta di zinco, rame, piombo e mercurio.

L'analisi della variazione della distribuzione dei metalli in soluzione e aggregati al particolato nel corso del processo di dilavamento, nonché il relativo raggiungimento delle condizioni di equilibrio è basato sull'analisi del coefficiente di partizione, K_d . Esso è definito come rapporto tra la massa di metallo normalizzata rispetto alla massa di residuo secco (c_s in mg/Kg) e la concentrazione di metallo disciolto (c_d in mg/l) e pertanto risulta espresso in l/Kg. La relazione tra la frazione disciolta dei metalli, f_d e il coefficiente di partizione K_d è la seguente:

$$f_d = \frac{1}{1 + K_d \cdot c_{SST}} = \frac{1}{1 + \frac{c_s}{c_d} \cdot c_{SST}}$$

dove c_{SST} indica la concentrazione dei solidi sospesi espressa in Kg/l.

In accordo con i dati di letteratura (Glenn et al., 2001) i valori di K_d dei metalli nelle acque meteoriche di dilavamento risultano compresi nell'intervallo $10^1 \div 10^7$.

evento	Zn		Cu		Pb		Hg	
	max	min	max	min	max	min	max	min
04/09/2005	2.e+01	4.e+03	1.e+03	1.e+04	3.e+03	4.e+04	7.e+01	4.e+04
29/09/2005	6.e+03	1.e+05	2.e+03	4.e+04	5.e+04	2.e+05	1.e+03	8.e+03
02/10/2005	9.e+01	1.e+04	5.e+03	1.e+04	2.e+04	3.e+04	2.e+03	3.e+04
19/10/2005	1.e+01	4.e+04	3.e+02	4.e+04	1.e+04	5.e+04	2.e+02	3.e+05
25/12/2005	7.e+04	1.e+07	6.e+05	6.e+07	8.e+03	4.e+06	1.e+02	4.e+04
17/01/2006	3.e+04	3.e+05	3.e+03	1.e+05	2.e+04	2.e+05	1.e+01	4.e+03

Tabella 5. Valori massimi e minimi del coefficiente di partizione di zinco, rame, piombo e mercurio.

Dall'osservazione degli intervalli di variazione del coefficiente K_d , riportati in tabella 5, e della relativa evoluzione temporale nell'evento monitorato (Figura 3), si può notare che tale parametro varia di diversi ordini di grandezza all'interno dello stesso evento, tendendo in alcuni casi ad un valore di equilibrio solo nella fase terminale dell'evento meteorico.

Implicazioni per il trattamento

La comprensione delle cinetiche di ripartizione dei metalli ha una diretta implicazione sulla definizione dei processi di trattamento. Se il carico inquinante risulta principalmente disciolto, ai fini di un efficace abbattimento del carico saranno necessari processi di rimozione basati su criteri di adsorbimento. Nel caso in cui la frazione particolata sia predominante si dimostrano efficaci trattamenti più semplici quali sedimentazione e filtrazione che possono essere combinati in funzione delle dimensioni caratteristiche del particolato trasportato dalle acque meteoriche (distribuzione granulometrica).

Per quanto concerne il processo di rimozione, mediamente solo il 30% dei solidi totali sono sedimentabili. In figura 4 si può osservare che la frazione sedimentabile si riduce rapidamente nel corso dell'evento, nonostante il monitoraggio sia stato effettuato solo relativamente al ramo ascendente dell'idrogramma. La concentrazione dei solidi sedimentabili si stabilizza rapidamente ad un valore pari a circa il 20% dei solidi totali.

Dai risultati ottenuti si evince inoltre che mediamente circa il 60% dei solidi totali sono sospesi (diametro > 45 μm). La fase iniziale è caratterizzata principalmente dalla frazione sospesa, successivamente tale frazione decresce sino a costituire circa il 50% dei solidi totali, in proporzione equivalente pertanto alla frazione filtrabile che comprende i solidi disciolti e colloidali.

Tali risultati sono sinteticamente illustrati nelle figure che seguono.

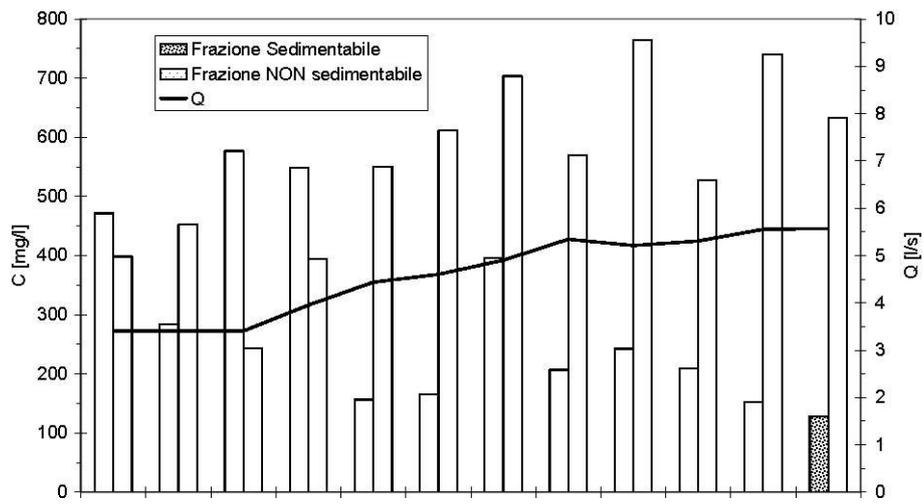


Figura 4. Idrogramma e pollutogramma della frazione sedimentabile e non sedimentabile dei solidi totali.

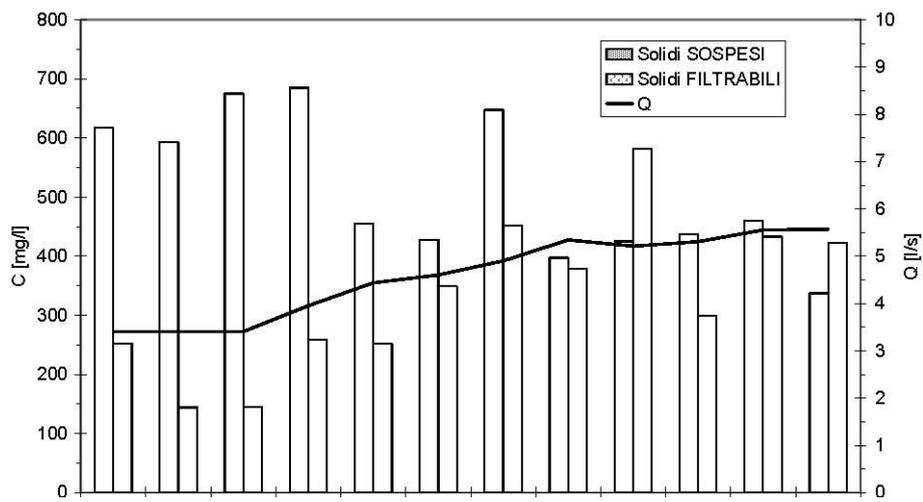


Figura 5. Idrogramma e pollutogramma dei solidi sospesi e filtrabili (disciolti e colloidali) relativi