

SERVIZI PORTO MARGHERA S.c. a.r.l.

con sede legale in Porto Marghera (VE)

Via della Chimica, 5

Codice Fiscale 03576040277

Spett.le

REGIONE VENETO

Direzione Progetto Venezia – Servizio Legge Speciale per Venezia

Via Brenta Vecchia, 8

30174 MESTRE (VE)

Spett.le

MAGISTRATO ALLE ACQUE DI VENEZIA

Ispettorato Generale Salvaguardia di Venezia

Palazzo X Savi – Rialto

30125 VENEZIA (VE)

e, p.c.

Spett.le SYNDIAL S.p.A.

Stabilimento di Porto Marghera (VE)

Spett.le POLIMERI EUROPA S.p.A.

Stabilimento di Porto Marghera (VE)

Spett.le DOW Commerciale Italia S.r.l.

Stabilimento di Porto Marghera (VE)

Spett.le INEOS VINYL ITALIA S.p.A.

Stabilimento di Porto Marghera (VE)

\*\*\*\*\*

OGGETTO: Scarico idrico SM 15/22 dell'impianto centralizzato di trattamento chimico-fisico-biologico SG31 del sito multisocietario "Petrolchimico" di Porto Marghera confluyente allo scarico idrico finale SM15 in canale Malamocco Marghera di cui all'autorizzazione n. 743/INQ del 06.03.2006 - Richiesta di proroga per l'applicazione dei limiti di cui alla Tab. A sez. 3 del DM 30.07.99 per il parametro "cianuri".

\* \* \* \* \*

La sottoscritta SERVIZI PORTO MARGHERA S.c. a r.l. con sede legale e stabilimento in Porto Marghera (VE), Via della Chimica n.5

**p r e m e s s o**

- che il Magistrato alle Acque di Venezia con atto prot.n. 743/INQ del 06.03.2006 ha assentito alle società Syndial S.p.A., Polimeri Europa S.p.A., Dow Italia Divisione Commerciale S.r.l., Ineos Vinyls Italia S.p.A. e Servizi Porto Marghera S.c.a r.l. l'autorizzazione allo scarico idrico denominato SM15 recapitante in canale Malamocco-Marghera;
- che l'autorizzazione prot. 743/INQ, con particolare riferimento al punto di scarico SM 15/22, è stata rilasciata a seguito dell'ultimazione degli interventi di adeguamento ai sensi del DM 23 Aprile 1998 apportati all'impianto di depurazione SG31, secondo i progetti autorizzati dalla Regione Veneto;
- che i limiti autorizzati con il decreto 743/INQ del 06.03.2006 allo scarico dell'impianto di depurazione SG31 risultavano quelli previsti dalla Tabella A, Sezioni 1, 2 e 3 del DM 30 Luglio 1999, ad eccezione del parametro "cianuri", per il quale era assentita deroga in attesa del completamento dei lavori di adeguamento previsti dalla società Montefibre S.p.A.;

	<p>– che, nell’ambito del previsto collaudo tecnico-funzionale dell’impianto SG31 nel nuovo assetto, dopo l’attuazione del progetto di adeguamento del medesimo, nel mese di Aprile 2006 sono state effettuate prove di carico massiccio ed idraulico finalizzate alla verifica delle capacità di abbattimento delle sostanze inquinanti presenti nelle acque reflue alimentate all’impianto;</p>	
	<p>– che tali verifiche hanno consentito la determinazione delle percentuali di abbattimento per le dieci sostanze vietate di cui alla Tabella A, Sezione 3 del DM 30 Luglio 1999;</p>	
	<p>– che la società Montefibre S.p.A., con proprio DISPM05_100 del 29.04.2006, ha richiesto una ulteriore proroga, fino al 16.07.2006, per il completamento dei propri interventi di adeguamento degli scarichi;</p>	
	<p>– che la Regione Veneto ha accolto la suddetta richiesta con decreto n. 66 del 11.05.2006 fissando il nuovo termine per l’adeguamento degli scarichi industriali delle acque reflue al 16.07.2006;</p>	
	<p>– che, conseguentemente, il Magistrato alle Acque di Venezia, con proprio atto prot. 1590 del 23.05.2006, ha concesso proroga della citata autorizzazione n. 743/INQ del 06.03.2006 fino al 16.07.2006;</p>	
	<p>– che le rese di abbattimento dell’impianto di depurazione SG31 nei confronti del parametro “cianuri” risultavano valutabili solamente a partire dal mese di maggio 2006 a seguito dell’ultimazione degli interventi di adeguamento della società Montefibre S.p.A. e del conseguente raggiungimento definitivo della composizione qualitativa delle acque reflue conferite all’impianto di depurazione medesimo;</p>	
	<p>– che la società SPM ha richiesto una ulteriore proroga con proprio prot. n. 300/06 del 12.07.2006 motivata dalla incertezza dei metodi analitici per il</p>	

rilevo delle concentrazioni dei cianuri in ingresso ed uscita impianto in quanto influenzati dalla presenza di interferenti nella matrice dei rispettivi flussi;

- che la Regione Veneto, con proprie note n. 426.989/ 57.08 del 17.07.2006 e n. 443.201/57.08 del 24.07.2006 ha espresso parere favorevole al rilascio della proroga, subordinata alla messa a punto di un protocollo di intercalibrazione della metodologia analitica dei cianuri con il Magistrato alle Acque;
- che, definito il sopramenzionato protocollo di intercalibrazione della metodologia analitica dei cianuri, il Magistrato alle Acque, con prot. 2566 del 12.09.2006, ha ulteriormente prorogato la già citata autorizzazione allo scarico n. 743/INQ fino a tutto il 31.01.2007;

**c o n s i d e r a t o**

- che le attività di intercalibrazione della metodologia analitica dei cianuri svolte congiuntamente con il Magistrato alle Acque hanno permesso di ottenere dei risultati che tuttavia richiedono ulteriori approfondimenti;
- che a questo riguardo è stato richiesto a docenti universitari di valutare le metodiche analitiche, le caratteristiche tossicologiche per il corpo recettore delle diverse forme libere e complesse dei cianuri ed i limiti propri delle BAT e degli impianti di trattamento delle sostanze vietate realizzati ai sensi del DM 23.04.98;
- che a fronte di una approfondita analisi il team universitario ha prodotto una proposta di indagine di cui all'allegato;
- che tale approfondimento richiede uno studio articolato e complesso per il quale le previsioni di completamento sono valutate in circa un anno;

**c h i e d e**

che venga cortesemente assentita una ulteriore nuova proroga per l'applicazione dei limiti previsto per il parametro "cianuri" allo scarico denominato SM22 dell'impianto di depurazione fino al 31.01.2008.

Con osservanza

Porto Marghera, li 22/01/2007

Prot. n. CP/mz-022/07

**S.P.M.**  
SERVIZI PORTO MARGHERA  
AMMINISTRATORE DELEGATO  
P. ing. CARLO PORCU

All.: Applicazione del Decreto Ministeriale Ronchi-Costa del 30.07.99:

Problematiche aperte

## APPLICAZIONE DEL DECRETO MINISTERIALE RONCHI-COSTA del 30.07.1999: PROBLEMATICHE APERTE

### 1. PREMESSA

La questione della rimozione dei microinquinanti dalle acque reflue sversate nel bacino della laguna di Venezia è divenuta, ormai da qualche anno, di rilevanza nazionale come dimostrato anche dall'emanazione di normative specifiche. Alla luce di quanto riportato in:

- allegato tecnico del Decreto Ministero dell'Ambiente del 26 maggio 1999 concernente le migliori tecnologie disponibili nel campo della depurazione delle acque reflue, con particolare riferimento alle dieci classi di inquinanti primari indicati alla Tab. A (sezioni 3 e 4, vedi Tab. 1)

- Decreti del Ministero dell'Ambiente del 23 aprile 1998, recante "Requisiti di qualità delle acque e caratteristiche degli impianti di depurazione per la tutela della laguna di Venezia" e 16 dicembre 1998, recante "Integrazioni al Decreto del 23 aprile 1998",  
è apparsa indubitabile, negli ultimi anni, la necessità di ricorrere a tecnologie innovative in grado di rispondere ai nuovi dettami legislativi anche al fine di garantire il costante rispetto dei limiti allo scarico introdotti dal Decreto del Ministero dell'Ambiente del 30 luglio 1999.

Tabella 1 - Limiti allo scarico tabella A sezione 3 e 4, DM 30.07.1999

Microinquinante prioritario	Limite	Limite
	Sezione	Sezione 4
Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA), µg/l	10	1
Disine, pg/l (TE)	50	0.5
Cianuri, µg/l	5	5
Arsenico, µg/l	10	1
Piombo, µg/l	50	10
Cadmio, µg/l	5	1
Mercurio, µg/l	3	0.5
PCB, ng/l	Assenti	Assenti
Tri-butyl-stagno, µg/l	Assenti	Assenti
Pesticidi organo-clorurati, µg/l	Assenti	Assenti

Alla luce di quanto emerso in vari studi condotti negli anni successivi all'emanazione dei Decreti menzionati sopra, sembra di poter dire che si è assistito tuttavia ad una anticipazione del legislatore rispetto all'ingegneria consolidata e alle conoscenze dei diversi settori coinvolti (metodiche analitiche, tossicologia ecc....) ed ulteriori approfondimenti sono oggi necessari con riferimento, in particolare, ad alcune specifiche tematiche, tra le quali vale la pena menzionare:

1. aspetti legati all'ingegneria di processo (pre-trattamenti, processi a fanghi attivi in reattori a membrana, MBR...)
2. aspetti analitici (definizione delle metodiche analitiche più appropriate anche in relazione all'effetto matrice....)
3. aspetti tossicologici (definizione delle specie dei diversi composti chimici maggiormente tossiche per l'uomo e per l'ambiente....)

Tali elementi di criticità sono emersi da un colloquio tra il prof Cecchi e l'ing. Marciano, direttore di Servizi Porto Marghera (SPM Scarl) società che gestisce il più importante impianto di depurazione di reflui industriali che applica gli indirizzi del DM Ronchi-Costa. L'ing. Marciano ha

altresi manifestato la volontà di SPM Scarl di poter eventualmente procedere ad approfondimenti tecnico-scientifici anche in collaborazione con l'Università.

Al fine di approfondire questi aspetti e fare il punto sullo stato delle conoscenze, il Prof. Cecchi, ha promosso un incontro telematico di studio tra i Colleghi che già hanno operato sulle tematiche in oggetto con ricerche finanziate dal Ministero dell'Ambiente e da quello per l'Università e la Ricerca Scientifica e Tecnologica, tra le quali si ricordano:

- PRIN 1999 "Trattamenti di depurazione di correnti liquide ed aeriformi per la rimozione di inquinanti ad alta nocività ("priority pollutants"), con particolare riferimento ai problemi di recupero ambientale dell'area di Venezia";
- ANPA 2000 "Abbattimento contemporaneo di microinquinanti e C, N, P con processo a fanghi attivi integrato con l'utilizzo di PAC/GAC e di membrane per la separazione del fango dall'acqua purificata"
- PRIN 2003 "Rimozione di microinquinanti nel trattamento avanzato di acque reflue: prestazioni e modellazione del processo"
- PRIN 2004 "Processi avanzati per il risanamento di acque sotterranee contaminate"
- PRIN 2005 "Rimozione di microinquinanti prioritari in processi di depurazione avanzati per il trattamento di reflui e rifiuti liquidi industriali"

In particolare, si sono incontrati i seguenti ricercatori:

Prof. Franco Cecchi e dott David Bolzonella dell' Università degli Studi di Verona  
Prof. Paolo Pavan, Università Cà Foscari di Venezia  
Prof. Paolo Battistoni, Università Politecnica delle Marche di Ancona  
Prof. Mauro Majone e Dott. Ing. Davide Dionisi, Università La Sapienza di Roma  
Prof. Fabio Fava, Università degli Studi di Bologna

La presente nota è una breve sintesi di quanto emerso dalla discussione affrontata in relazione alla individuazione delle conoscenze che dovranno essere ulteriormente approfondite con progetti specifici di ricerca e sviluppo.

## 2. APPLICAZIONE DELLE BAT

Tra le migliori tecnologie disponibili (BAT) per il trattamento delle acque reflue al fine della rimozione di varie classi di microinquinanti, tra cui quelli indicati alla Tabella A, sezioni 3 e 4 del DM 30.07.1999, senza dubbio i processi biologici a fanghi attivi assistiti da membrane (MBR) per la filtrazione della biomassa dai reflui depurati, occupano una posizione dominante, come peraltro sancito dalla loro menzione nei BREF dell'Unione Europea per la stesura delle IPPC relative al trattamento delle acque reflue e dei rifiuti liquidi (IPPC, 2003) e nelle Linee guida per gli impianti di trattamento chimico-fisico e biologico dei rifiuti liquidi dell'APAT (2003) o, più recentemente, dall'Ente Olandese per le Ricerche sulle Acque (STOWA, 2005). In tutti questi documenti si evidenzia come l'applicazione di processi MBR sia in grado di garantire le migliori prestazioni in termini di rimozione dei microinquinanti. Studi condotti sui reflui adottati all'impianto di depurazione di Fusina-Marghera (Venezia) dal gruppo di lavoro delle Università di Verona e Venezia (Innocenti et al., 2002; Cecchi et al., 2003) e mirati a verificare l'efficienza di rimozione del più ampio spettro di classi di inquinanti possibile, hanno evidenziato come l'applicazione di processi a fanghi attivi supportati da membrane di ultrafiltrazione siano in grado di portare al rispetto dei limiti indicati dalla Tab. A del DM 30.07.1999 grazie anche alla perfetta ritenzione (rimozione >99.9%) dei solidi sospesi dall'effluente con conseguente eliminazione della

componente dei microinquinanti legata ai fiocchi di fanghi attivi. Alcune problematiche si sono però evidenziate per il parametro As che ha mostrato rimozioni che, seppur di buon livello (fino al 50-60%), si sono dimostrate insufficienti per garantire il rispetto dei limiti allo scarico indicati dalla Tab. A del DM 30.07.1999. Maggiori approfondimenti sono poi necessari per determinare l'influenza delle diverse condizioni operative applicate al bioreattore (età del fango, tempo di ritenzione idraulica, differenti pre-trattamenti) al fine di verificare l'influenza di questi parametri sulle efficienze di rimozione delle diverse classi di microinquinanti. Ciò è particolarmente importante ad esempio, nel caso dei cianuri. Infatti, sono disponibili alcuni studi di letteratura che indicano la biodegradabilità del cianuro, che può essere utilizzato sia come fonte di azoto che di carbonio. Essendo però il cianuro una sostanza ad un solo atomo di carbonio, la sua biodegradazione è più lenta di quella delle sostanze a maggior numero di atomi di carbonio. E' possibile quindi che la sua biodegradazione richieda età del fango particolarmente elevate (ottenibili solamente con processi a membrane) o sia attivata dalla presenza di altri substrati organici (cometabolismo). La conoscenza di tali aspetti è però ancora insufficiente ed è necessario un ulteriore approfondimento sul processo biologico che sfrutti a piena l'ampia versatilità dei reattori biologici a membrana. Ciò non sconfessa comunque l'affermazione fatta per le BAT ma stimola piuttosto a definire con maggior dettaglio i "limiti" di applicabilità delle BAT già individuate.

### 3. PROBLEMATICHE ANALITICHE

Un ulteriore aspetto che rimane aperto a seguito della applicazione del DM 30.07.1999 per la salvaguardia della laguna di Venezia è quello legato alle metodiche analitiche ed ai limiti di rilevabilità raggiungibili per le diverse classi di inquinanti.

Un esempio per tutti può essere quello della determinazione dei cianuri (CN). Per questa classe di composti viene indicato un limite allo scarico di 5 µg/l al lordo delle diluizioni dovute alla miscelazione di più tipologie di reflui senza dare precisa indicazione della metodica analitica da seguire ma facendo riferimento in senso generico a metodiche IRSA.

Inoltre i cianuri sono presenti nelle acque in diverse forme, sia come ioni liberi che complessati con diversi ioni metallici, essendo peraltro i complessi stessi differenti per stabilità e labilità. Ad esempio, il metodo APAT IRSA 4070 classifica la determinazione dei cianuri nelle seguenti forme:

- cianuri solubili liberi
- cianuri complessi solubili
- cianuri insolubili semplici

anche se poi non è possibile distinguere analiticamente tali forme di cianuri in quanto il metodo prevede sostanzialmente la misura dei cianuri totali. Tale aspetto è particolarmente rilevante anche perché tali forme possono presentare diversa ecotossicità nonché diversa risposta ai processi di rimozione. Infatti, nella normativa più recente quale il D.Lgs 152/2006, vengono introdotti limiti relativi ai cianuri liberi invece che totali (in particolare nell'individuazione dei valori soglia di contaminazione per le acque sotterranee), il che richiama ancora all'esigenza di una distinzione analitica delle diverse forme dei cianuri in soluzione.

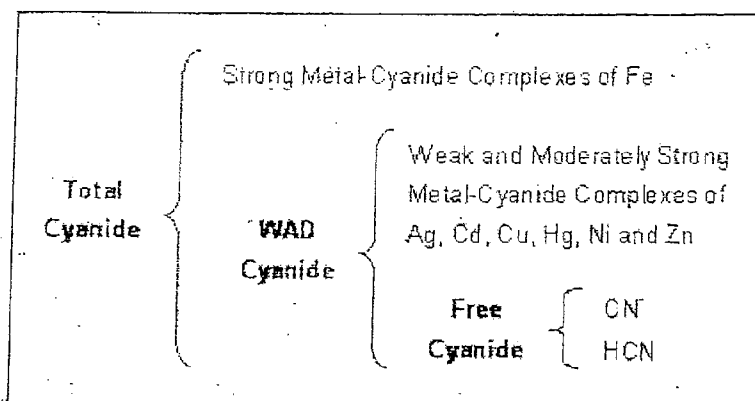
Analiticamente, i cianuri nelle acque possono essere distinti, secondo la definizione dell'International Cyanide Management Institute:

- cianuri liberi (CN<sup>-</sup> e HCN, in equilibrio fra loro in funzione del pH)
- cianuri dissociabili in ambiente debolmente acido (Weak Acid Dissociable Cyanide, WAD): include, oltre a i cianuri liberi, tutti i complessi dei cianuri determinabili per distillazione a pH 4,5, cioè la maggior parte dei complessi di Cu, Cd, Ni, Zn, Ag, ma non i numerosi complessi con il ferro;



- cianuri totali: include, oltre ai precedenti, anche i complessi con il ferro, con il cobalto e con oro e platino

Lo schema della classificazione precedente è riportato in Figura:



Analiticamente è possibile determinare le tre categorie citate nel modo seguente:

- cianuri liberi: determinazione spettrofotometrica mediante aggiunta di clorammina T-piridina-pirazolone (con o senza concentrazione del complesso colorato)
- cianuri dissociabili in ambiente debolmente acido (Weak Acid Dissociable Cyanide, WAD): distillazione a pH 4.5, con successiva determinazione spettrofotometrica;
- distillazione a pH inferiori a 4.5 con successiva determinazione spettrofotometrica

Ovviamente occorre verificare in laboratorio i limiti di rivelabilità ottenibili, nonché eventuali interferenze. In alternativa alle tecniche analitiche citate, per la determinazione diretta dei cianuri liberi è anche interessante l'utilizzo della cromatografia ionica accoppiata con detector ampèrometrico (Pulsed Amperometric Detector, PAD). La determinazione dei cianuri liberi mediante cromatografia ionica, di recente introduzione e quindi non ancora presente nelle metodologie standardizzate (APAT-IRSA o EPA), presenta dei limiti di rivelabilità molto bassi (circa 1 µg/L) ed è probabilmente soggetta a minori interferenze rispetto alla determinazione spettrofotometrica.

#### 4. TOSSICITA' DEGLI INQUINANTI

Continuando con l'esempio dei cianuri, c'è da dire che molto diverso è il grado di tossicità associato alle diverse forme in cui è riscontrabile l'inquinante come peraltro ben noto per diossine e PCB, pure loro presenti tra i microinquinanti prioritari indicati in tabella A.

Generalmente si ritiene che le forme più tossiche dei cianuri siano quelli liberi ed i complessi più facilmente dissociabili, mentre i complessi più stabili, come quelli con il ferro, sono relativamente meno tossici. E' pertanto importante una accurata distinzione analitica delle varie forme di cianuro.

La distinzione analitica delle diverse specie di cianuri è anche importante nel determinarne la rimozione. La biodegradabilità del cianuro sembra infatti dipendere dalla forma in cui il cianuro è presente nelle acque. La forma libera ed i complessi più deboli sembrano essere più facilmente biodegradabili.

L'efficacia di un processo di trattamento deve essere quindi valutata integrando le analisi chimiche con analisi di tipo ecotossicologico, attraverso le quali poter determinare se ad un abbattimento delle specie chimiche inquinanti corrisponda una effettiva detossificazione del mezzo trattato. A questo scopo, si ritiene necessario prevedere l'applicazione di specifiche metodiche analitiche per la determinazione della tossicità di matrici acquose. Diversi test ecotossicologici sono noti per essere stati impiegati in presenza di acque contaminate da cianuri, ed in particolare il

Daphnia test, in cui il biomarker utilizzato è un invertebrato acquatico, esso è stato utilizzato per determinare la tossicità sia di acque che di sedimenti contaminati da cianuri. Altri organismi possono essere certamente impiegati in test ecotossicologici in ambienti acquosi contaminati da cianuri: tra questi, batteri bioluminescenti sensibili alla concentrazione degli inquinanti, quali *Vibrio fischeri* NRRL B-11177 impiegato nel Microtox® Rapid Toxicity Testing System, o biomarker animali quali *collembola*, o vegetali, quali *lepidium sativum*, noti tutti per essere molto sensibili alla concentrazione di inquinanti e per potere quindi offrire informazioni sulla sensibilità di organismi appartenenti a regni diversi. Si ritiene infine che l'impiego di diversi test ecotossicologici, variando la natura dell'organismo impiegato, rappresenti una importante integrazione all'analisi chimica dei contaminanti presenti nelle acque.

Riassumendo, c'è necessità di un approfondimento di ricerca sia sulla determinazione analitica delle diverse forme di cianuri, sia sulla loro biodegradabilità nei processi a fanghi attivati, in particolare in quelli operanti con membrane.

## 5. CONCLUSIONI

Tutti gli aspetti su evidenziati meritano particolari approfondimenti, e specifiche attività di ricerca a scala pilota dovranno essere approntate al fine di dare risposta alle problematiche ancora aperte.

Sarà quindi opportuno un ulteriore approfondimento delle ricerche condotte che dovrà prevedere, come detto, lo studio su scala pilota delle diverse condizioni operative che portino alla massimizzazione dell'efficienza della rimozione delle classi di inquinanti specificatamente previste dalla Tab. A del DM 30.07.1999 ed alla conseguente costruzione di un modello predittivo in grado di determinare a priori il destino finale delle diverse classi di inquinanti al variare delle considerazioni operative applicate al reattore.

Un tempo ragionevole per sviluppare tali attività può essere stimato in non meno di un anno.

## 6. REFERENZE BIBLIOGRAFICHE

- APAT. Linee Guida Per Gli Impianti Di Trattamento Chimico-Fisico E Biologico Dei Rifiuti Liquidi (Commissione ex art. 3, comma 2, del D.Lgs 372/99).
- Carr S. A. et al. Wastewater derived interferences in cyanide analysis (1997); Wat. Res., 31, 7, 1543-1548.
- Cecchi F., Innocenti L., Bolzonella D., Pavan P. (2003). Membrane bioreactor processes: A must for the wastewater treatment plants of the lagoon of Venice. ANNALI DI CHIMICA, 93 (4): 381-390.
- Dionex, 2002. Direct determination of cyanide in drinking water by ion chromatography with pulsed amperometric detection (PAD). Application Note 173. Dionex, Sunnyvale, CA, USA.
- Giuriati C. et al. (2004) Ion chromatographic determination of sulfide and cyanide in real matrices by using pulsed amperometric detection on a silver electrode, J. Of Chromatography A, 1023, 105-112.
- Innocenti L., Bolzonella D., Pavan P., Cecchi F. (2002). Effect of sludge age on the performance of a membrane bioreactor. Influence on nutrients and metals removal. Desalination, 146(1-3), 467-474.
- Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) Document for "Common waste water and waste gas treatment and management systems in the chemical sector" February 2003
- International Cyanide Management Institute. 2002. Cyanide facts: Cyanide sampling and analytical methods for gold mining. Washington DC, USA
- STOWA (2005). Exploratory study for wastewater treatment techniques and the European Water Framework Directive. Report 34/2005, pp. 96.

Venezia 5/1/2007