



EcoTechSystems

RICERCHE AMBIENTALI ED ECOTECHNOLOGIE PER L'AMBIENTE

**APPROFONDIMENTI SULLA COMPATIBILITA'
AMBIENTALE DEL ClO₂ PER IL TRATTAMENTO
ANTIFOULING IN IMPIANTI INDUSTRIALI CON PRESE
ACQUA-MARE**

**Integrazioni alla
Domanda di Autorizzazione Integrata Ambientale**

Allegato D.7

per
API Raffineria di Ancona S.p.a.

A cura di

EcoTechSystems srl
Spin-off Università Politecnica delle Marche

REV.1

ETS-O_2010/02



SPIN-OFF
UNIVERSITÀ
POLITECNICA
DELLE MARCHE

CONSULENZA, RICERCHE, MONITORAGGIO E SVILUPPO DI TECNOLOGIE PER L'AMBIENTE

Sede legale: via Caduti del Lavoro 27 | 60131 Ancona - Italia | Tel. e Fax +39 071 204903

www.ecots.it | www.ecotechsystems.it | info@ecotechsystems.it

Partita IVA 02154180422 | REA di Ancona 165285 | Registro Imprese di Ancona 02154180422



ISO 9001:2000





INDICE

Premessa	pag. 3
1. Reattività del ClO ₂ in soluzione acquosa e sottoprodotti di reazione	pag. 4
2. Analisi di dettaglio sulla reattività del biossido di cloro con composti organici	pag. 9
3. Cinetica di decadimento del biossido di cloro in ambiente acquoso	pag. 11
4. Stima delle concentrazioni di biossido di cloro residuo e dei sottoprodotti allo scarico	pag. 13
4.1 Biossido di cloro residuo	pag. 13
4.2. Ioni ossidanti deboli: cloriti e clorati	pag. 14
4.3. Composti organo-alogenati	pag. 15
5. Modelli numerici di dispersione in mare del biossido di cloro residuo e di composti organo-alogenati	pag. 19
5.1. Descrizione del Modello	pag. 19
5.2. Applicazione per lo studio della dispersione in mare dei composti chimici considerati	pag. 22
5.2.1 Impostazioni generali	pag. 23
5.3. Simulazioni della dispersione in mare del biossido di cloro residuo e di composti organo-alogenati	pag. 24
5.3.1. Simulazioni periodo invernale	pag. 25
5.3.2. Simulazioni periodo estivo	pag. 37





6. Effetti tossicologici di ClO ₂ e sottoprodotti di ossidazione della materia organica in ambiente marino	pag. 47
6.1 Effetti tossicologici acuti del ClO ₂ e dei suoi principali prodotti di decomposizione	pag. 47
6.2 Effetti tossicologici determinati dalla formazione di composti organo-alogenati	pag. 51
Considerazioni finali	pag. 53
Bibliografia	pag. 55





Premessa

Questo studio effettuato da EcoTechSystems srl – Spin off Università Politecnica delle Marche - fornisce approfondimenti di dettaglio sulla chimica del biossido di cloro, sui suoi tassi di decadimento, sui principali prodotti di decomposizione e sui sotto-prodotti alogenati da esso generati in seguito a trattamenti antifouling. Inoltre attraverso l'utilizzo di modelli numerici tridimensionali, vengono forniti scenari di dettaglio sulla dispersione dei differenti composti chimici allo scarico. Infine vengono fornite informazioni di dettaglio relative ai potenziali effetti tossicologici su differenti gruppi e/o specie di organismi marini derivanti dall'immissione in mare di tali composti.

La relazione si articola in tre parti interdipendenti:

1. La prima parte è dedicata ad una valutazione di compatibilità ambientale circa l'utilizzo del biossido di cloro, con particolare riferimento al nuovo impianto industriale. In questa sezione, vengono fornite delle stime di massima, effettuate mediante un'analisi delle informazioni disponibili in letteratura, sulle concentrazioni teoriche di biossido di cloro, dei suoi principali prodotti di decomposizione e dei sotto-prodotti alogenati da esso generati allo scarico dell' impianto. Inoltre vengono analizzate in dettaglio le concentrazioni di tali composti allo scarico assumendo il "worst scenery possible" a seguito di un potenziale sovradosaggio e/o condizioni ambientali peculiari.
2. La seconda parte è dedicata alla modellizzazione della dispersione dei differenti composti chimici rilasciati allo scarico sulla base di simulazioni rappresentative di condizioni idro-dinamiche tipiche per l'area in esame e di altre condizioni meno frequenti e potenzialmente più critiche.
3. La terza parte, sviluppata attraverso una dettagliata analisi della letteratura scientifica disponibile, è dedicata ad una valutazione dei potenziali effetti biologici derivanti dall'immissione a mare di tali composti.

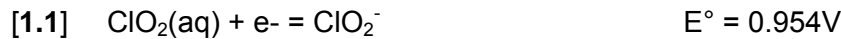




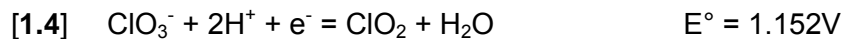
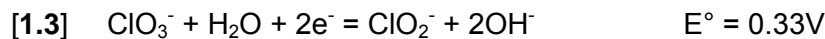
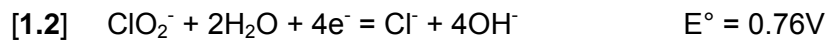
1. Reattività del ClO₂ in soluzione acquosa e sottoprodotti di reazione

Il biossido di cloro (ClO₂) è un composto neutro del cloro, nello stato di ossidazione +4. Il biossido di cloro (ClO₂) è un composto ossidante altamente selettivo per effetto del suo peculiare meccanismo di trasferimento di un elettrone per cui viene ridotto a ione clorito ClO₂⁻ (EPA 1999). Contrariamente al cloro libero, il potere ossidante del biossido di cloro non è influenzato dal pH all'interno di un ampio intervallo di valori (da 5.0 a 9.5).

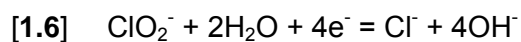
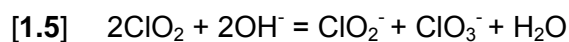
La principale reazione di ossidoriduzione che entra in gioco quando il biossido di cloro è in ambiente acquoso è la seguente (EPA 1999):



Altre semireazioni importanti sono le seguenti (EPA 1999):



I principali prodotti di decomposizione del ClO₂ in acqua sono rappresentati da ioni ossidanti deboli. Infatti, circa il 70% del ClO₂ è convertito in ione clorito (ClO₂⁻) e circa il 30% convertito in ione clorato (ClO₃⁻) e cloruro (Cl⁻) (EPA 1999) secondo le seguenti reazioni (Odeh et al. 2002):



L'utilizzo del biossido di cloro come alternativa all'ipoclorito di sodio o al cloro sta diventando una pratica comune in molti impianti industriali con prese acqua a mare sia per la sua efficacia nel contenere lo sviluppo del biofouling sia per l'elevata eco-compatibilità ambientale quando confrontata con altre tipologie di trattamento (e.g. NaClO, Cl₂). Tali caratteristiche sono accoppiate ad una elevata eco-compatibilità, dovuta alla ridotta produzione di composti organici alogenati come sottoprodotti dell'azione ossidante sulla materia organica. Inoltre, la ridotta reattività con gli ioni



ammonio e le ammine organiche evita la formazione di alo-ammine organiche ed inorganiche.

Nello specifico, il biossido di cloro inoltre non porta alla formazione diretta di composti organoalogenati (WHO, 2000); ma solo come sottoprodotti derivanti dalla clorazione indiretta dovuta all'acido ipocloroso prodotto dalle reazioni del biossido di cloro su differenti composti chimici quali i composti fenolici (Dorè, 1989). L'Agenzia Americana per la Protezione Ambientale (US-EPA) ha identificato sottoprodotti quali i bromati e le aldeidi che possono essere formati dal biossido di cloro. Le aldeidi includono le serie propanalica e decanica, il glioxale, il metil-glioxale, e la benzaldeide (Richardson, 1997; Richardson 2003).

In definitiva, in acque trattate con biossido di cloro possono essere identificate allo scarico tre diverse tipologie di prodotti:

- i) biossido di cloro residuo;
- ii) ioni ossidanti deboli: cloriti (ClO_2^-) e clorati (ClO_3^-);
- iii) composti organici, inclusi composti organo-alogenati ed aldeidi.

La formazione di questi prodotti è strettamente legata alla quantità e composizione della materia organica presente in acqua, che determina in ultima analisi il consumo globale del biossido di cloro stesso.

Tra i differenti prodotti derivanti dal trattamento con biossido di cloro, i composti organo-alogenati sono stati oggetto di approfondimento. In particolare, tali composti sono stati classificati, in base alle loro caratteristiche chimico-fisiche e alle procedure analitiche utilizzate per il loro isolamento dalla matrice acquosa (Jenner et al., 1998), in:

- (i) Composti organo-alogenati totali (TOX), cioè la somma di tutti i composti organo-alogenati;
- (ii) Composti organo-alogenati strippabili (POX, Purgeable Organohalohens) cioè i composti organo-alogenati volatili, di cui la maggior parte è rappresentata da trialometani (THM);



(iii) Composti organo-alogenati adsorbibili (AOX, Adsorbable Organohalogenes), cioè l'insieme dei composti organo-alogenati adsorbiti su carboni attivi previa eliminazione dei composti volatili

I trialometani sono stati tra i primi sottoprodotti di disinfezione ad essere stati scoperti in acqua trattata con cloro (Rook, 1974). I trialometani comprendono il cloroformio (CHCl_3), il di-clorometano di bromo (CHBrCl_2), il cloro di-bromometano (CHBr_2Cl) e tri-bromometano (CHBr_3). Sebbene tali sostanze consistono sia in metani clorurati che bromurati, non si formano per reazione fra cloro e metano. Sebbene una ridotta quantità di THM sono naturalmente presenti nei corpi d'acqua, tali sostanze si formano principalmente in seguito ai processi di ossidazione della materia organica (principalmente acidi umici e fulvici) da parte del ClO_2 .

Al fine di evidenziare i rapporti quantitativi dei sottoprodotti di reazione del ClO_2 , in Tab. 1.1. sono riportati i dati relativi alla produzione di ioni clorito e clorato e di composti organo-alogenati in acque dolci trattate con biossido di cloro.



Tab.1.1. Sottoprodotti presenti in acque dolci trattate con ClO₂. Tutti i dati sul ClO₂ corrispondono ai dosaggi utilizzati ad eccezione dei dati riportati per il fiume Main che si riferiscono alle concentrazioni residue. Khalansky, 1993; (2) Duvivier, 1993; (3) Wasel-Nielen & Baresel, 1997.

sotto prodotti	fiume Mosella (1)				Lago Mirgenbach (1)				fiume Main (acqua di ricircolo) (3)
	dosaggio ClO ₂ (mg/L)				dosaggio ClO ₂ (mg/L)				ClO ₂ (mg/L)
	1.0	2.0	4.0	8.0	1.0	2.0	4.0	8.0	0.2
AOX (mg/L)	0.021	0.063	0.076		0.004	0.014	0.082		da 0.01 a 0.02
THM (µg/L)	1	2	3		1	2	3		
ClO ₂ ⁻ (mg/L)		1.3	2.4	3.3		1.1	1.8	2.8	da 1.5 a 5.0
ClO ₃ ⁻ (mg/L)		0.18	1.15	2.36		0.60	1.11	2.45	

Analogamente le informazioni disponibili su trattamenti con ClO₂ effettuati in impianti industriali con prese d'acqua mare evidenziano una concentrazione di composti organo-alogenati estremamente ridotta (Tab 1.2).



Tab.1.2. Concentrazione dei trialometani in uscita da impianti industriali con trattamenti antifouling a base di ClO₂.

Caso di studio	Concentrazione ClO ₂ in ingresso (mg/L)	Concentrazione THM in uscita (mg/L)	Riferimento
Centrale termonucleare Vandellos II (Spagna)	0.2 (dosaggio continuo)	0.0035	Venkatesan and Sriyutha Murthy, 2008
Impianto siderurgico Taranto (Italia)	0.5 (dosaggio intermittente per 9-16 ore al giorno)	THM non rilevati	Belluati et al., 1997

I dati bibliografici disponibili indicano che i sottoprodotti organici alogenati in uscita presentano, in tutti i sistemi studiati, concentrazioni di circa due ordini di grandezza inferiori a quelle del ClO₂ in ingresso nel sistema.

Oltre ai trialometani sopra menzionati, è noto che il trattamento di acqua di mare con composti del cloro può originare altri sottoprodotti a partire dai processi di ossidazione della sostanza organica (aloacetoni-trili, alofenoli e acidi aloacetici – Abarnou & Miossec, 1992; Allonier et al., 1999; Nikolaou et al, 2004). Tuttavia, la formazione di tali sottoprodotti (massima con l'uso di Cl₂ e ipoclorito di sodio) con l'utilizzo di ClO₂, è fortemente limitata e spesso al di sotto dei limiti di rilevabilità analitici. In particolare, evidenze sperimentali suggeriscono che la formazione di clorofenoli in ridotte quantità a partire da biossido di cloro come agente ossidante è possibile solo in reazioni effettuate *ad hoc* in laboratorio utilizzando il fenolo come precursore, e unicamente in presenza di bassi rapporti molari (4/5) tra biossido di cloro e fenolo (Stevens, 1982). A partire dal trattamento di acque con biossido di cloro, non è mai stata documentata né rilevata la presenza di aloacetoni-trili, clorofenoli, idrochinoni, acidi ossalici, acidi maleici, diclorobenzochinoni (Stevens, 1982).



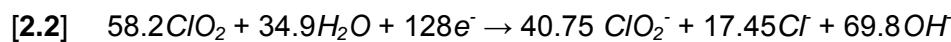
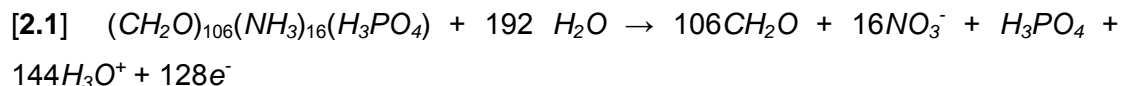


2. Analisi di dettaglio sulla reattività del biossido di cloro con composti organici

L'analisi di dettaglio delle informazioni contenute nella letteratura scientifica permette di effettuare alcune generalizzazioni di massima sull'azione ossidante del biossido di cloro con la sostanza organica presente in acqua:

- L'ossidazione della sostanza organica non è completa, nel senso che porta alla formazione di prodotti a più basso peso molecolare contenenti ossigeno nella loro struttura (composti alifatici, aldeidi, chetoni) e non di CO₂ (Richardson et al., 2000); di conseguenza l'atomo di carbonio non aumenta il suo numero di ossidazione, nel senso che sembra non cedere elettroni nella reazione globale di ossidazione;
- L'azione ossidante del ClO₂ è principalmente a carico delle componenti proteiche e delle basi azotate degli acidi nucleici (DNA e RNA) (Huang et al. 1997). Questo aspetto, insieme al punto precedente, lascia supporre che sia proprio l'azoto e non il carbonio l'elemento della sostanza organica che cede gli elettroni accettati dal ClO₂ nella reazione redox.

Sulla base di tali considerazioni è possibile schematizzare il processo di ossidazione della materia organica presente in mare derivante dal trattamento con ClO₂ attraverso le seguenti due semireazioni:



Il termine $(CH_2O)_{106}(NH_3)_{16}(H_3PO_4)$ rappresenta la materia organica derivante dai processi di produzione primaria in mare sulla base dei rapporti molarari C:N:P di Redfield et al. (1963). Secondo il processo [2.1], l'unico elemento della materia organica effettivamente ossidato è l'azoto, per il quale si assume una ossidazione completa.

Sulla base delle semireazioni [2.1] e [2.2], è possibile calcolare che la quantità di ossidante teorica per la completa ossidazione della sostanza organica (TOC – Total





Organic Carbon) varia da 2 a 3 mg ClO₂/mg TOC. In particolare, con un rapporto C:N della materia organica in mare di 6.6:1 (i.e. 106:16; Redfield et al. 1963), il quantitativo di ClO₂ richiesto per la sua completa ossidazione è di 3 mg/mg TOC. Se si assume invece un rapporto C:N di 10:1 (tipico di sostanza organica presente in ambiente marino in periodi di pre o post-fioritura), il quantitativo di ClO₂ richiesto per la completa ossidazione è di 2 mg/mg TOC.

Tali dati teorici sono in linea con i dati sperimentali disponibili (tab. 2.1), che indicano inoltre una variabilità nell'efficienza di ossidazione in relazione alla composizione della sostanza organica e al pH del mezzo di reazione. Le efficienze maggiori sono state ottenute in presenza di sostanze idrofiliche e a pH 7.

Tab. 2.1. Ossidazione di sostanza organica mediante ClO₂

Dosaggio iniziale ClO ₂	ClO ₂ consumato:TOC	Ref.
1 mg/L	1.13 – 3.32 mg ClO ₂ /mg TOC	Chang et al. 2001
1 mg/L	1.90 – 2.50 mg ClO ₂ /mg TOC	Chang et al. 2000



3. Cinetica di decadimento del biossido di cloro in ambiente acquoso

Sono stati proposti vari modelli riguardo la cinetica di decadimento del biossido di cloro. Sulla base di dati sperimentali relativi al decadimento del biossido di cloro in acqua a pH basico (Odeh et al., 2002) ed in corpi idrici superficiali (EPA 1999) (Fig. 3.1) è stata assunta una cinetica di decadimento di primo ordine.

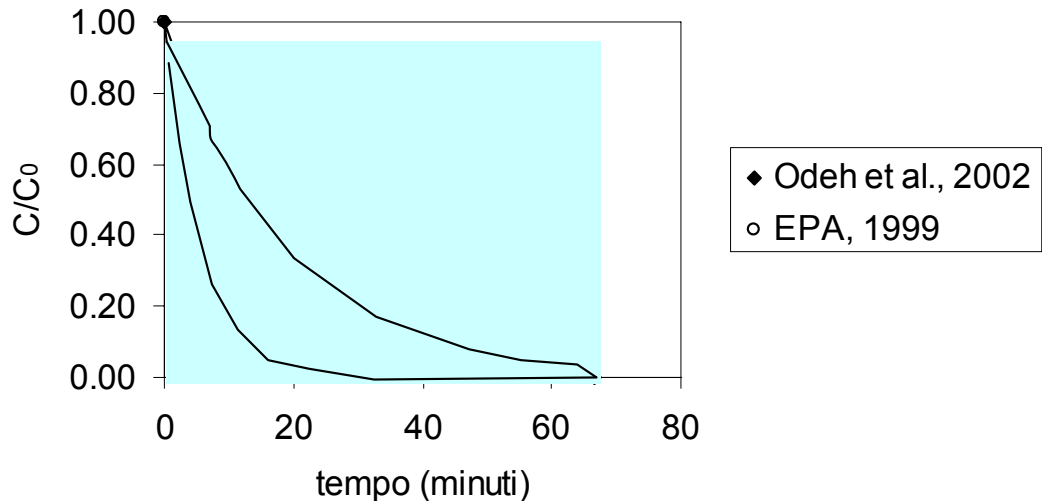


Fig. 3.1 – Dati sperimentali di decadimento della concentrazione del biossido di cloro in acque di natura basica (punti pieni: Odeh et al. 2002) ed in corpi idrici superficiali (punti vuoti – EPA 1999). L'area ombreggiata è contenuta all'interno di due linee calcolate dall'equazione [3.2] per due valori diversi della costante di decadimento. Dal momento che i dati sono stati tratti da concentrazioni iniziali diverse, i profili sono stati adimensionalizzati (ogni concentrazione è stata riferita alla rispettiva concentrazione iniziale).

La cinetica di decadimento del biossido di cloro è schematizzata dalle seguente reazione:

$$[3.1] \quad \frac{dC}{dt} = -kC$$

nella quale k (giorni⁻¹) è la costante cinetica di decadimento. Integrando l'equazione [3.1] con le seguenti condizioni iniziali: $t = 0, C = C_0$, risulta:

$$[3.2] \quad C = C_0 e^{-kt}$$



L'equazione [3.2] descrive l'andamento nel tempo della concentrazione di biossido di cloro residuo.

Attraverso un'analisi statistica di regressione non lineare dei dati sperimentali, sono stati stimati due valori limite della costante di decadimento, k , con l'obiettivo di prevedere tutti gli andamenti osservati (area ombreggiata in Fig. 3.2). Questo tipo di approccio è stato "obbligato" dal fatto che i dati disponibili in letteratura sono limitati e parzialmente incompleti (i.e. a questi non viene sempre associato un valore di temperatura, grandezza fondamentale nella definizione delle cinetiche).

Sulla base dei dati disponibili è stata ricavata una costante di decadimento del biossido di cloro compresa tra 80 e 260 giorni⁻¹.



4. Stima delle concentrazioni di biossido di cloro residuo e dei sotto-prodotti allo scarico

4.1 Biossido di cloro residuo

Sulla base delle costanti di decadimento del biossido di cloro esposte nel capitolo precedente sono state calcolate le concentrazioni attese in funzione della concentrazione iniziale e del tempo. La Fig. 4.1 mostra i profili ottenuti, all'interno dei quali (area ombreggiata nella figura) è ipotizzabile che siano contenute le concentrazioni attese per l'impianto in esame. Si ritiene che tali dati siano sufficientemente rappresentativi per la definizione di possibili scenari.

Secondo il modello proposto, con un dosaggio iniziale di 0.4 mg/L di ClO₂ (previsto in normali condizioni di esercizio dell'impianto) e considerando un tempo idraulico di residenza dell'acqua all'interno dell'impianto pari a 30 minuti, è possibile ipotizzare una concentrazione di ClO₂ in uscita compresa tra 0 e 0.1 mg/L.

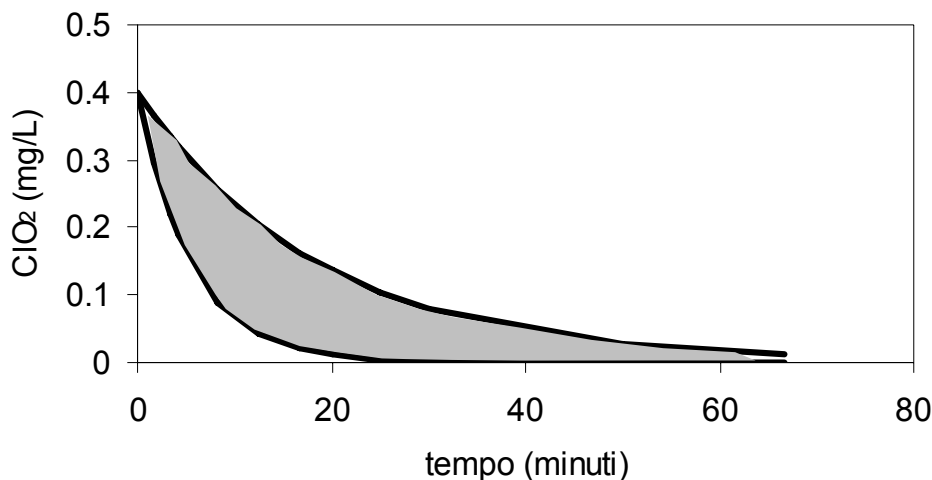


Fig. 4.1 – Cinetica di decadimento della concentrazione di Cl₂O (dosaggio iniziale 0.4 mg/L) a partire dalle costanti di decadimento pari a 80 e 260 giorni⁻¹

A partire dai dati sperimentali e dalla cinetica di decadimento del biossido di cloro, sono state calcolate le concentrazioni teoriche di biossido di cloro residuo anche in caso ipotetico di sovradosaggio (dovuto al verificarsi di un evento accidentale di malfunzionamento del sistema di dosaggio stesso).

Con un dosaggio di ClO_2 pari al doppio (i.e. 0.8 mg/L) rispetto a quello previsto in condizioni normali di esercizio, la concentrazione di ClO_2 residuo in uscita dall'impianto è compresa tra 0 e 0.2 mg/L (Figura 4.2a).

Con un dosaggio di ClO_2 pari a 5 volte (2 mg/L) il normale dosaggio la concentrazione in uscita di ClO_2 è compresa tra 0.1 e 0.4 mg/L (Figura 4.2b).

Tuttavia, eventi di malfunzionamento determinati tali concentrazioni di biossido di cloro residuo allo scarico sono attesi avere frequenza e durata nel tempo estremamente limitate in quanto frutto di eventi accidentali che determinano il ricorso ad interventi di manutenzione immediati.

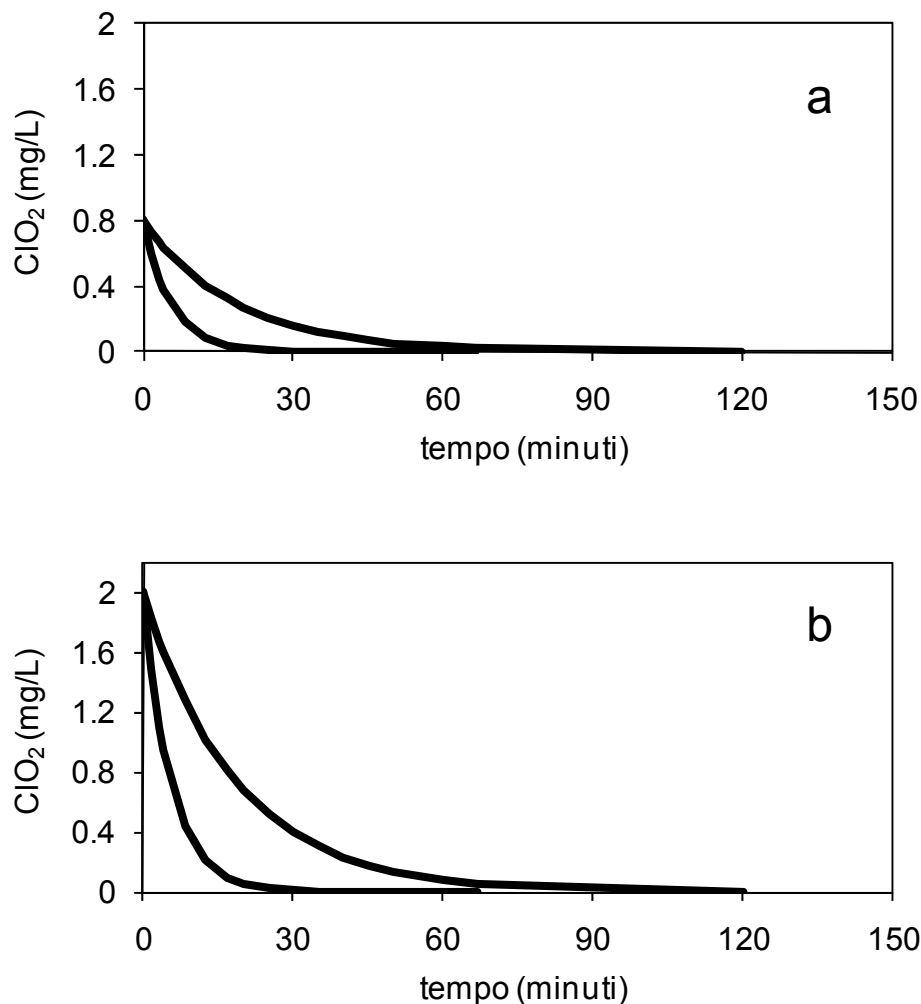


Fig. 4.2 – Cinetica di decadimento della concentrazione di Cl_2O con dosaggio iniziale di 0.8 mg/L (a) e 2.0 mg/L (b). I calcoli sono stati effettuati sulla base delle costanti di decadimento pari a 80 e 260 giorni⁻¹



4.2. Ioni ossidanti deboli: cloriti e clorati

Le concentrazioni attese degli ioni clorito e clorato allo scarico sono state calcolate sulla base dei dati sperimentali reperibili in letteratura. Nel caso in esame, a partire da una concentrazione di 0.4 mg/L di ClO_2 (concentrazione in ingresso in normali condizioni di esercizio), la quantità massima di ione clorito allo scarico derivante dalla reazione di ossidazione completa è pari a 0.28 mg/L. La quantità di ione clorato prodotto risulta essere trascurabile e ciò conferma quanto osservato sperimentalmente che per concentrazioni iniziali di ClO_2 inferiori a 1 mg/L si producono quantitativi estremamente ridotti di clorati (Raczyk-Sanislaviak et al., 2004).

In caso di sovradosaggio accidentale è stato calcolato che una concentrazione in ingresso di biossido di cloro di 0.8 e 2 mg/L (i.e., rispettivamente 2 e 5 volte superiori le concentrazioni di biossido di cloro in ingresso in normali condizioni di esercizio) porta alla formazione di 0.4-0.5 mg/L e 1.1-1.3 mg/L di ione clorito, rispettivamente. Solo nel caso di concentrazioni in ingresso di biossido di cloro di 2 mg/L si ha una formazione apprezzabile di ione clorato pari a ca. 0.5 mg/L.

4.3. Composti organo-alogenati

L'utilizzo del cloro o dell'ipoclorito di sodio in impianti industriali con prese d'acqua mare può dar luogo alla formazione sia di trialometani sia di altri composti organo-alogenati tra cui gli aloacetoni, gli alofenoli e gli acidi aloacetici (Abarnou & Miossec, 1992; Allonier et al., 1999; Nikolaou et al, 2004; Taylor 2006). Tuttavia, il trattamento con ClO_2 porta alla formazione di tali sotto-prodotti in concentrazioni estremamente ridotte (cfr Tab. 1.1 e Tab. 1.2). In particolare, evidenze sperimentali indicano che la formazione di basse concentrazioni di clorofenoli possono essere ottenute solo utilizzando specifiche reazioni effettuate *ad hoc* in laboratorio utilizzando il fenolo come precursore e solo in presenza di bassi rapporti molarli (4/5) tra biossido di cloro e fenolo (Stevens, 1982).

Sulla base dei dati disponibili in letteratura relativi alle concentrazioni di composti organoalogenati generati dall'ossidazione della materia organica e sulla base della richiesta teorica di ClO_2 per l'ossidazione della materia organica presente sono state





calcolate le concentrazioni dei composti organo-alogenati potenzialmente presenti all'uscita dell'impianto.

In particolare, sulla base della produzione di trialometani (pari a 0.62-0.74 μg per mg TOC ossidato dal biossido di cloro) e di AOX (pari a 6-7.5 μg per mg TOC ossidato) determinata sperimentalmente (Chang et al. 2000) e tenendo conto dei valori stimati per il ClO_2 consumato riferito al TOC (compresi tra 1.9 e 2.5; Chang et al. 2001), è possibile ottenere delle stime di massima per la produzione dei sottoprodotti riferita al biossido di cloro consumato. Tali stime risultano essere comprese tra 0.33 e 0.39 μg THM/mg ClO_2 consumato e tra 18 e 23 μg AOX/mg ClO_2 consumato, vale a dire che circa lo 0.036% del biossido di cloro consumato viene convertito in trialometani e circa lo 0.2 % convertito in AOX.

Assumendo che la concentrazione di ClO_2 in ingresso all'impianto sia di 0.4 mg/L e che questo sia completamente consumato dalla reazione di ossidazione della sostanza organica e che la sostanza organica presente in acqua abbia un rapporto C:N compreso tra ca. 6 e 10 (tipici di periodi di fioritura fitoplanctonica e periodi pre/post fioritura nell'Adriatico centro-settentrionale), le concentrazioni teoriche attese allo scarico di THM sono di ca. 0.15 $\mu\text{g}/\text{L}$ mentre quelle teoriche di AOX sono di ca. 0.8 $\mu\text{g}/\text{L}$. Questo si traduce in una concentrazione teorica di composti organo-alogenati totali (TOX) attesa allo scarico di ca. 1 $\mu\text{g}/\text{L}$. Tali stime sono da intendersi come conservative, in quanto l'assunto che tutto il ClO_2 sia consumato nella reazione di ossidazione della materia organica implica che la produzione di THM e AOX sia massima.

Pertanto, in termini generali, a partire da un dosaggio di 190 kg/giorno di ClO_2 (calcolato su una portata del circuito di raffreddamento di 59000 m^3/h e una concentrazione in ingresso pari a 0.4 mg ClO_2/L per 8 ore/giorno), le quantità sopraesposte si traducono in una produzione potenziale di circa 70 g THM/giorno e di circa 380 g AOX/giorno.

Al fine di definire i ranghi di variabilità delle concentrazioni di TOX derivanti dall'utilizzo del biossido di cloro, sono state anche calcolate le concentrazioni teoriche massime assumendo the "worst scenery possible". In tal caso è stato assunto un rapporto C/N della materia organica presente in acqua in ingresso all'impianto pari a 100/1 in conseguenza ad apporti di materia organica di origine





continentale dovuti ad eventi di piena del fiume Esino o alla presenza di aggregati mucillaginosi che si possono riscontrare nell'area durante il periodo estivo.

Si precisa che tale scenario rappresenta un'estremizzazione delle condizioni reali in quanto assume: i) la mancata diluizione della materia organica di origine continentale nel bacino ricevente prima dell'ingresso nella presa a mare; ii) l'ingresso degli aggregati mucillaginosi nella presa a mare in quantità tale da determinare un aumento di oltre un ordine di grandezza del rapporto C/N della sostanza organica presente nell'Adriatico centro settentrionale tipicamente compreso tra ca. 6-10. Tale scenario presuppone inoltre il verificarsi di eventi della durata limitata nel tempo (eventi di piena) e che porterebbero (nel caso dell'ingresso massivo di mucillagini) ad una riduzione o sospensione del trattamento con biossido di cloro.

In tal caso, ipotizzando una produzione massima di TOX pari al 3% del ClO₂ consumato, pari a circa 5 kg/giorno, e un dosaggio di ClO₂ standard (0.4 mg/L) la concentrazione teorica massima di TOX attesa allo scarico è di ca. 10 µg/L.

Studi sperimentali hanno evidenziato che la produzione di differenti trialometani è influenzata dal rapporto tra ClO₂ utilizzato e TOC presente in acqua (Tab. 4.1, Zhao et al, 2006). Tuttavia, per valori del rapporto tra ClO₂ utilizzato e TOC presente in acqua compresi tra 1 e 3, le concentrazioni di trialometani che si vengono a formare rimangono pressoché costanti. Tali evidenze suggeriscono che anche in caso di sovradosaggio di ossidante all'interno del rango di variabilità riportato da Zhao et al, (2006) le concentrazioni di tali composti allo scarico non dovrebbero subire importanti incrementi rispetto alle concentrazioni precedentemente riportate.





Tab. 4.1. Variazioni delle concentrazioni di cloro dibromometano (CHClBr_2) e bromoformio (CHBr_3) in relazione al rapporto tra ClO_2 utilizzato e TOC presente in acqua.

ClO_2/TOC	CHClBr_2 $\mu\text{g/L}$	CHBr_3 $\mu\text{g/L}$
0.33	0.2	1.9
0.50	0.2	2.4
1.00	0.2	3.4
1.50	0.2	3.0
2.00	0.4	3.5
2.50	0.2	3.2
3.00	0.2	3.5

Ad ogni modo, sono stati definiti degli scenari di massima di concentrazioni di THM e AOX attese allo scarico in caso di ipotetico sovradosaggio di ClO_2 .

Assumendo che la concentrazione di ClO_2 in ingresso all'impianto sia di 0.8 mg/L e che questo sia completamente consumato dalla reazione di ossidazione della sostanza organica e che la sostanza organica presente in acqua abbia un rapporto C:N compreso tra ca. 6 e 10, le concentrazioni teoriche attese allo scarico di composti organo-alogenati totali sono di ca. 2 $\mu\text{g/L}$ (ca. 0.4 $\mu\text{g/L}$ di THM e ca. 1.6 $\mu\text{g/L}$ di AOX).

Analogamente sulla base degli stessi assunti, ma con una concentrazione di ClO_2 in ingresso all'impianto di 2.0 mg/L, le concentrazioni teoriche attese allo scarico di composti organo-alogenati totali sono di ca. 5 $\mu\text{g/L}$ (ca. 0.8 $\mu\text{g/L}$ di THM e ca. 4.2 $\mu\text{g/L}$ di AOX).





5. Modelli numerici di dispersione in mare del biossido di cloro residuo e di composti organo-alogenati

In questa sezione di riportano i risultati della modellizzazione numerica tridimensionale effettuata per approfondire la dispersione in mare del biossido di cloro residuo e di composti organo-alogenati derivanti dal trattamento antifouling.

5.1 Descrizione del Modello

Il modello numerico di circolazione utilizzato è il cosiddetto ROMS (Regional Ocean Modeling System, <http://marine.rutgers.edu/po>), sviluppato originariamente alla fine degli anni 90 dalla Rutgers University (NJ-USA) e University of California, Los Angeles (CA-USA), ed ora in costante sviluppo grazie al contributo di svariati gruppi di ricerca internazionali. ROMS è un modello idrostatico a superficie libera, alle differenze finite, tridimensionale, ed alle equazioni primitive. Le equazioni prognostiche risolte, riportate qui sotto in coordinate cartesiane per semplicità sono:

1) Il bilancio del momento lungo la direzione x e y

$$\frac{\partial u}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla u - fv = -\frac{\partial \phi}{\partial x} + F_u + D_u$$

$$\frac{\partial v}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla v + fu = -\frac{\partial \phi}{\partial y} + F_v + D_v$$

dove u,v sono le velocità lungo x e y, f il parametro di Coriolis, $F_{u/v}$ i termini forzanti (ad esempio, lo stress del vento), $D_{u/v}$ i termini diffusivi e ϕ la pressione dinamica; in verticale, dove l'equazione si semplifica in seguito alla approssimazione idrostatica, abbiamo:

$$\frac{\partial \phi}{\partial z} = \frac{-\rho g}{\rho_0}$$

con g accelerazione di gravità e ρ la densità, ρ_0 la densità di riferimento.

2) lungo di conservazione di temperatura (T) e salinità (S):





$$\frac{\partial T}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla T = F_T + D_T$$

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla S = F_S + D_S$$

3) l'equazione di continuità:

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0$$

dove w è la velocità verticale lungo le z .

Infine, la densità, variabile diagnostica, è calcolata con la versione non lineare dell'equazione di stato (UNESCO, 1981).

$$\rho = \rho(T, S, P)$$

La discretizzazione orizzontale è organizzata secondo la Arakawa C grid su coordinate curvilinee ortogonali (Figura 5.1).



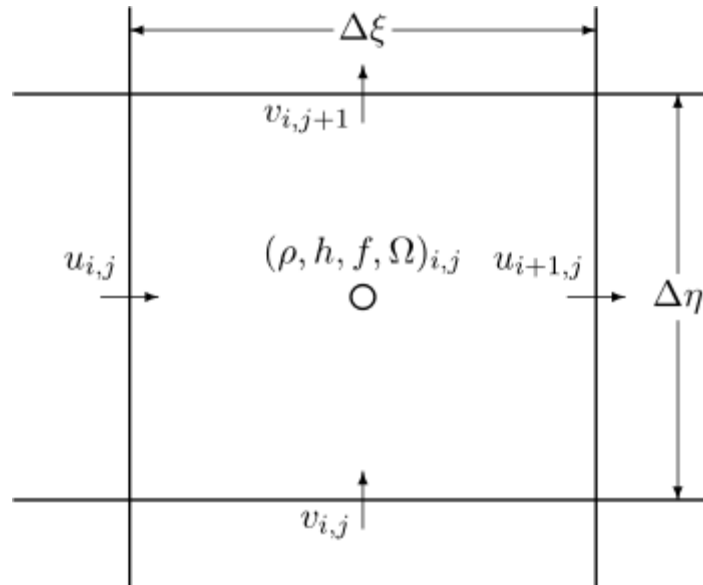


Fig. 5.1. - Esempio di cella nella discretizzazione orizzontale di ROMS, secondo la Arakawa C. Al centro sono calcolate temperatura e salinità, mentre le velocità zonali (u) e meridionali (v) sono calcolate al centro dei lati.

In verticale sono usate coordinate *terrain-following* non lineari (cosiddette coordinate s). La formulazione non lineare delle coordinate verticali permette adeguati aumenti di risoluzione verticale negli strati di interesse (ad esempio nello strato superficiale, oppure su quello di fondo). Inclusa la superficie libera, le coordinate generalizzate s sono descritte da:

$$s = s \left(\frac{z - \zeta(x,y,t)}{H(x,y) + \zeta(x,y,t)} \right) \quad -1 \leq s \leq 0$$

dove $H(x, y)$ è la profondità della batimetria, $\zeta(x, y, t)$ la superficie libera e z la profondità del livello.



5.2. Applicazione per lo studio della dispersione in mare dei composti chimici considerati

Le analisi di modellistica numerica sono state effettuate considerando un periodo invernale (fine febbraio-marzo) e un periodo estivo (fine giugno - luglio) nell'anno 2006. E' stato preso in considerazione il trasporto e la dispersione di composti chimici passivi ad opera di correnti marine indotte da campi bidimensionali di venti realistici. I campi di vento non sono idealizzati ma prodotti da modelli operativi atmosferici per le previsioni del tempo ad alta frequenza (ogni tre ore). E' stato considerato un flusso d'acqua dallo scarico di 16 metri cubi al secondo con una differenza di temperatura di +2 °C rispetto all'ambiente circostante. Sono stati considerati due scenari nel caso di sovradosaggio di ClO₂ come riportato nel capitolo 4 della presente relazione:

- i) Scenario A - concentrazione iniziale pari al doppio della concentrazione prevista in esercizio, determinante una concentrazione massima attesa allo scarico di 200 µg L⁻¹ di ClO₂ e una concentrazione massima di composti organo-alogenati totali (TOX) pari a 2 µg L⁻¹;
- ii) Scenario B - concentrazione iniziale pari a cinque volte la concentrazione prevista in esercizio, determinante una concentrazione massima attesa allo scarico di 400 µg L⁻¹ di ClO₂ e una concentrazione massima di composti organo-alogenati totali (TOX) pari a 5 µg L⁻¹.

Non è stato preso in considerazione il decadimento delle due sostanze, per cui è necessario sottolineare che i valori generati dal modello rappresentano una sovrastima delle concentrazioni realmente attese, in misura tanto maggiore quanto più ci si allontana dalla sorgente. Infatti, come riportato nel capitolo 3, il biossido di cloro in soluzione acquosa è soggetto ad una rapida decomposizione, mentre i composti organo-alogenati che si formano dall'ossidazione della materia organica in presenza di biossido di cloro includono anche una componente volatile (THM), il cui scambio con l'atmosfera nel pennacchio di superficie non è stato considerato .



5.2.1 Impostazioni generali

ROMS fornisce diverse opzioni sia nella numerica sia nella fisica per la configurazione in diverse applicazioni. La *kernel* generale del modello è descritta in Shchepetkin and McWilliams (2005). In particolare, per il caso di studio in oggetto:

- l'advezione del momento è stata risolta con un *upstream* del terzo ordine (Shchepetkin and McWilliams, 1998), l'advezione dei traccianti (temperatura e salinità) attraverso uno schema di tipo MPDATA (Margolin and Smolarkiewicz, 1998);
- il gradiente di pressione è stato risolto attraverso un jacobiano della densità con ricostruzione verticale parabolica dei profili (Shchepetkin and McWilliams, 2003);
- non è stata utilizzata alcuna diffusività né viscosità orizzontale;
- il mixing verticale è stato risolto attraverso l'approccio GLS (Generic Length Scale) implementato in Warner et al. 2005.

Come forcing superficiale sono stati utilizzati dati triorari di vento provenienti da un modello meteorologico ad area limitata, e trasformati in flusso di momento attraverso la parametrizzazione di Fairall et al. (2003). In questa applicazione non sono stati considerati flussi di calore e salinità attraverso l'interfaccia aria-acqua, dal momento che questo avrebbe reso molto più difficile l'interpretazione dei risultati.

Le equazioni al bordo superficiale si riducono quindi allo stress lungo x e y,

$$K_m \frac{\partial u}{\partial z} = \tau_s^x(x, y, t)$$

$$K_m \frac{\partial v}{\partial z} = \tau_s^y(x, y, t)$$

$$w = \frac{\partial \xi}{\partial t}$$

$$K_T \frac{\partial T}{\partial z} = 0$$

$$K_S \frac{\partial S}{\partial z} = 0$$





Similmente, al fondo, le condizioni al contorno sono:

$$K_m \frac{\partial u}{\partial z} = \tau_b^x(x, y, t)$$

$$K_m \frac{\partial v}{\partial z} = \tau_b^y(x, y, t)$$

$$-w + \vec{v} \cdot \nabla h = 0$$

$$K_T \frac{\partial T}{\partial z} = 0$$

$$K_S \frac{\partial S}{\partial z} = 0$$

dove $K_{m/T/S}$ sono i coefficienti di viscosità e diffusività verticali, τ lo stress superficiale (-s-) e di fondo (-b-), h la profondità del livello e ξ la superficie libera.

Il dominio del modello prevede dei bordi aperti, dove è stata applicato lo schema radiativo (per dettagli, si veda Marchesiello et al. 2001) dove:

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} + C_x \frac{\partial \phi}{\partial x} + C_y \frac{\partial \phi}{\partial y} = 0$$

con ϕ generica variabile prognostica e C la velocità di fase.

Le integrazioni del modello idrodinamico sono state effettuate su una griglia tridimensionale con una maglia di 50 m in orizzontale e 12 livelli in verticale. Il passo temporale di integrazione è stato fissato a 20 secondi, e sono stati salvati i risultati ogni ora.

5.3. Simulazioni della dispersione in mare del biossido di cloro residuo e di composti organo-alogenati

Si riportano di seguito i risultati delle simulazioni rappresentative di quattro condizioni tipiche per l'area in esame (due invernali e due estive), e di altre quattro condizioni





meno frequenti e più critiche (ancora due invernali e due estive), sia per lo strato superficiale sia per strato di acqua prossimo al fondo marino. Per consentire la leggibilità delle figure, è stato mostrato un solo vettore rappresentante la corrente marina per ogni sei punti della maglia numerica del modello.

5.3.1. Simulazioni periodo invernale

Le figure relative alle ore 9:00 del 26 febbraio e alle 12:00 del 10 marzo (figure 5.2 – 5.7) sono rappresentative di situazioni di corrente più frequenti nel periodo invernale, con correnti superficiali dirette verso sudest parallelamente alla costa e piuttosto sostenute (nel primo caso con intensificazione in prossimità della costa). In entrambi i casi la dispersione dei composti chimici avviene verso sudest, interessando anche la costa, specie il tratto corrispondente alla raffineria, sebbene con concentrazioni estremamente ridotte.

In tali condizioni, nello scenario A, l'attenuazione è molto forte su piccola scala spaziale. Nello specifico, ad una distanza di circa 1000 m dallo scarico le concentrazioni attese sono inferiori a $10 \mu\text{g L}^{-1}$ per il biossido di cloro e a $0.2 \mu\text{g L}^{-1}$ per i composti organo-alogenati. Nello scenario B, il pennacchio chimico è più esteso. Tale condizione si evidenzia specialmente nel caso del 10 marzo, quando le concentrazioni in corrispondenza della raffineria sono di ca. $30 \mu\text{g L}^{-1}$ di ClO_2 e $0.4 \mu\text{g L}^{-1}$ di TOX, rispettivamente. Ad una distanza di circa di 2000 m dallo scarico sono attese concentrazioni di circa $10 \mu\text{g L}^{-1}$ di ClO_2 e $0.2 \mu\text{g L}^{-1}$ di TOX. In prossimità del fondo, pur in presenza di correnti sensibilmente inferiori a quelle superficiali, la dispersione dei composti chimici è molto simile a quella osservata in superficie con concentrazioni leggermente inferiori.



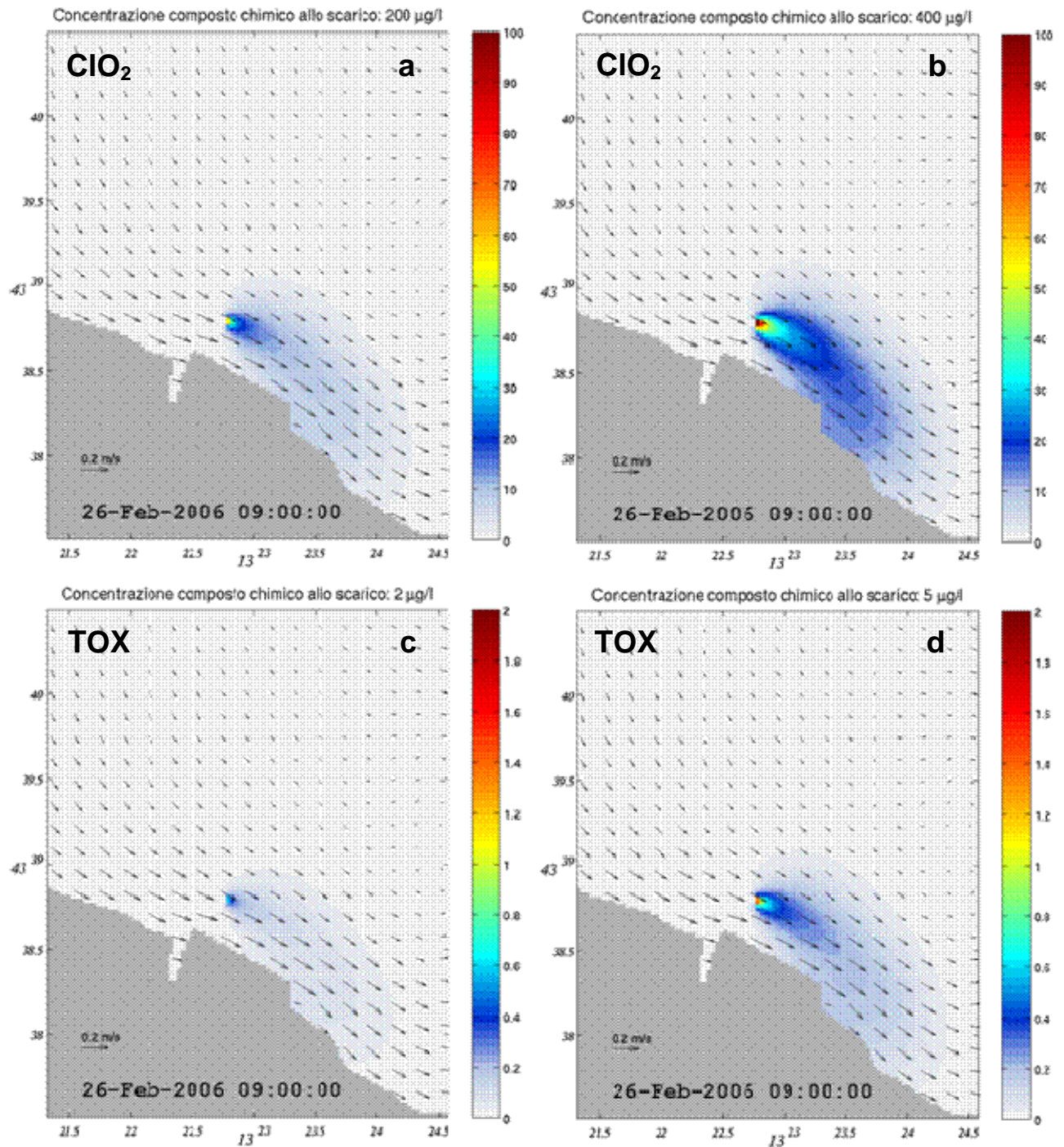


Fig. 5.2. – Dispersione del biossido di cloro residuo e dei composti organo-alogenati totali (TOX) nelle acque superficiali in condizioni di sovradosaggio di ossidante: scenario A (pannelli a e c) e scenario B (pannelli b e d).

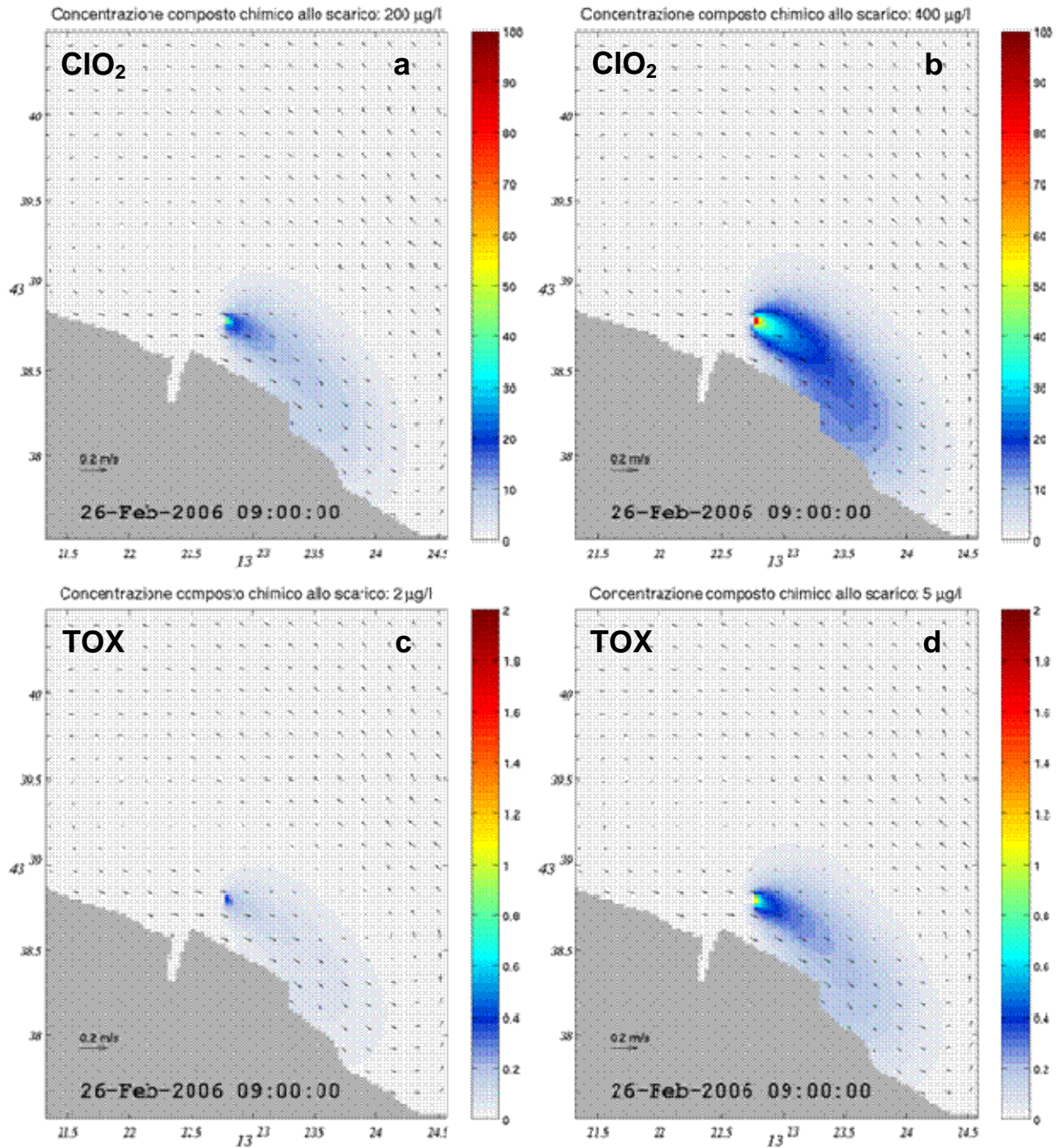


Fig. 5.3. – Dispersione del biossido di cloro residuo e dei composti organo-alogenati totali (TOX) nelle acque di fondo in condizioni di sovradosaggio di ossidante: scenario A (pannelli a e c) e scenario B (pannelli b e d).

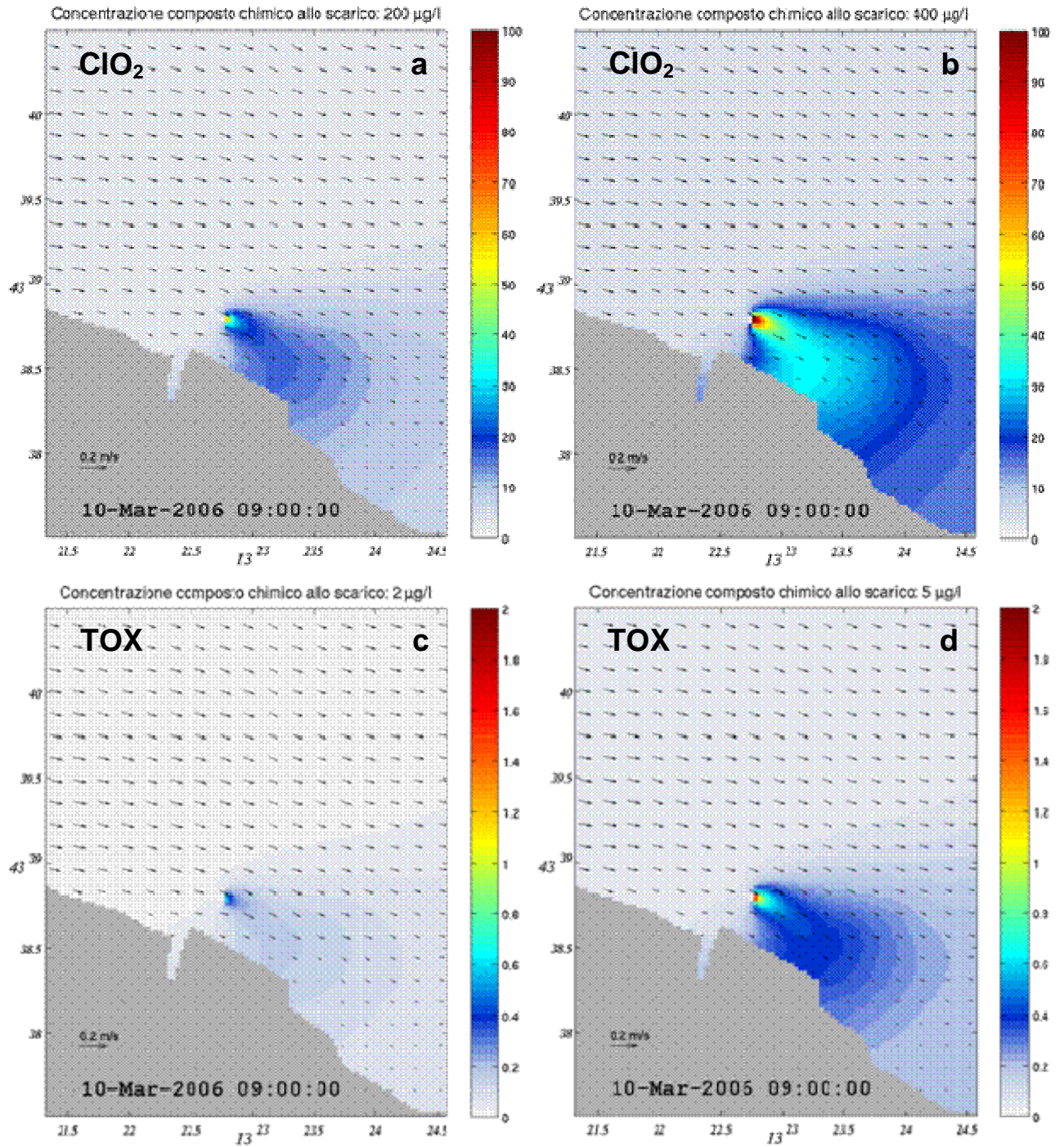


Fig. 5.4. – Dispersione del biossido di cloro residuo e dei composti organo-alogenati totali (TOX) nelle acque superficiali in condizioni di sovradosaggio di ossidante: scenario A (pannelli a e c) e scenario B (pannelli b e d).

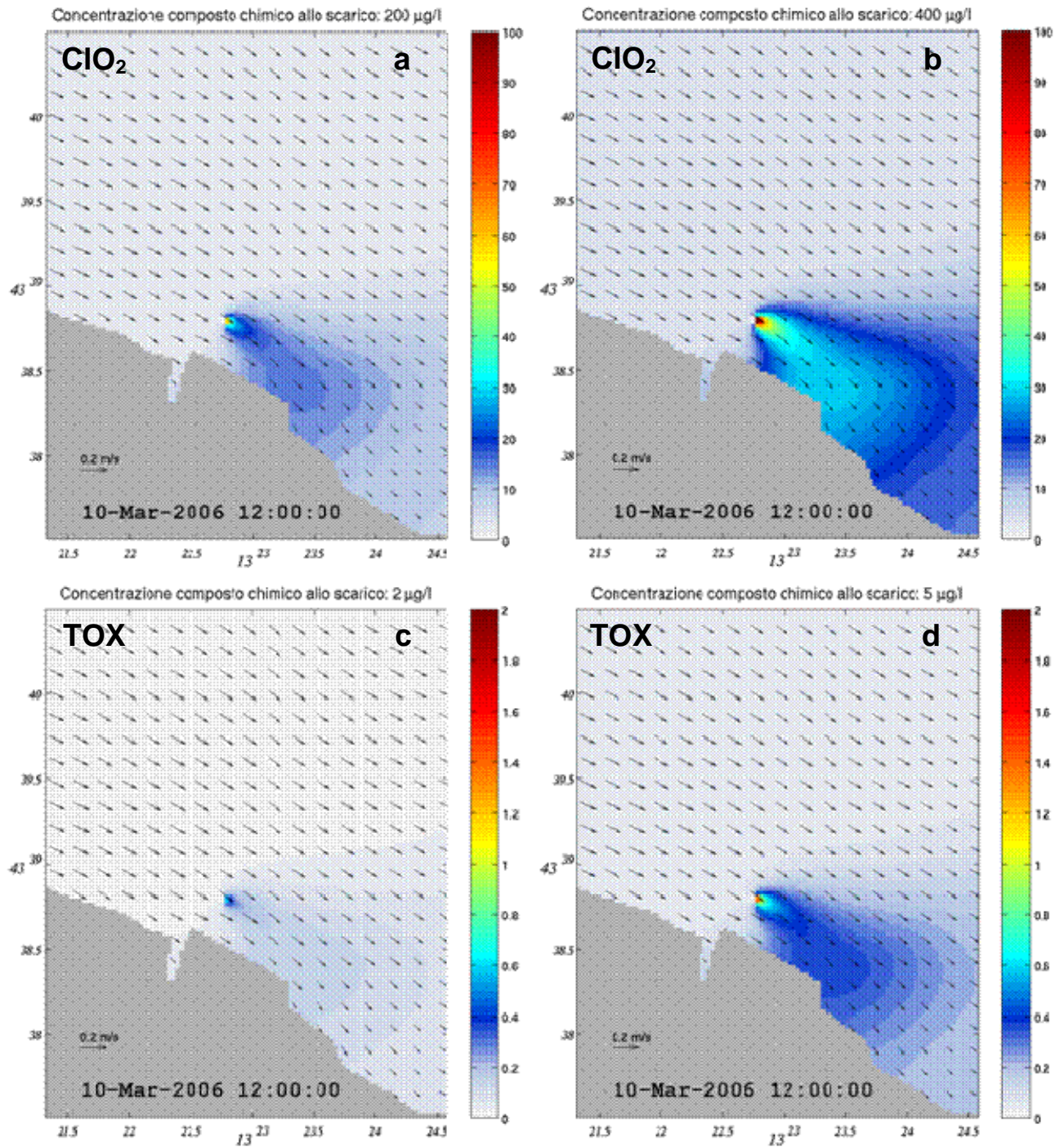


Fig. 5.5. – Dispersione del biossido di cloro residuo e dei composti organo-alogenati totali (TOX) nelle acque superficiali in condizioni di sovradosaggio di ossidante: scenario A (pannelli a e c) e scenario B (pannelli b e d).

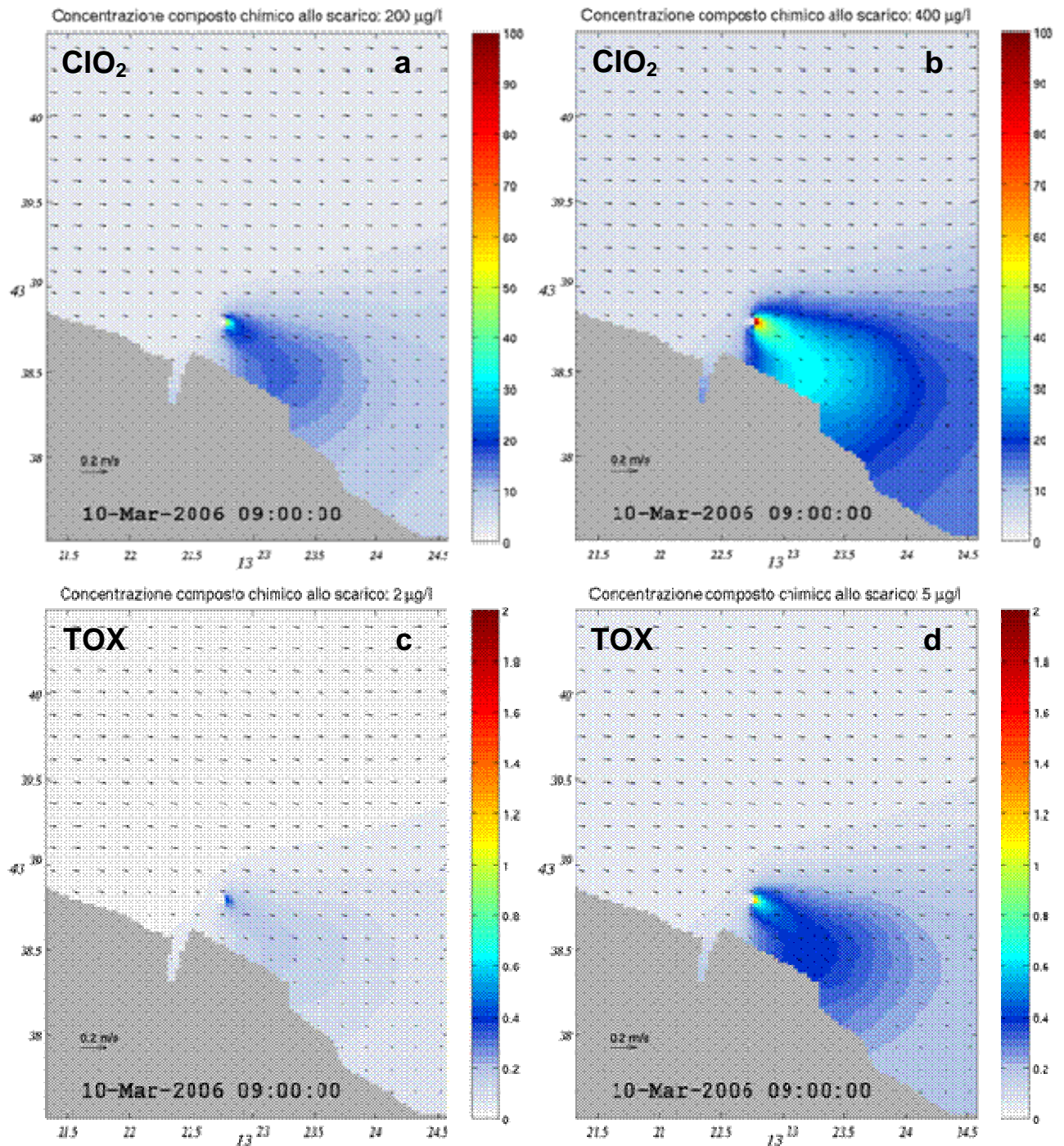


Fig. 5.6. – Dispersione del biossido di cloro residuo e dei composti organo-alogenati totali (TOX) nelle acque di fondo in condizioni di sovradosaggio di ossidante: scenario A (pannelli a e c) e scenario B (pannelli b e d).

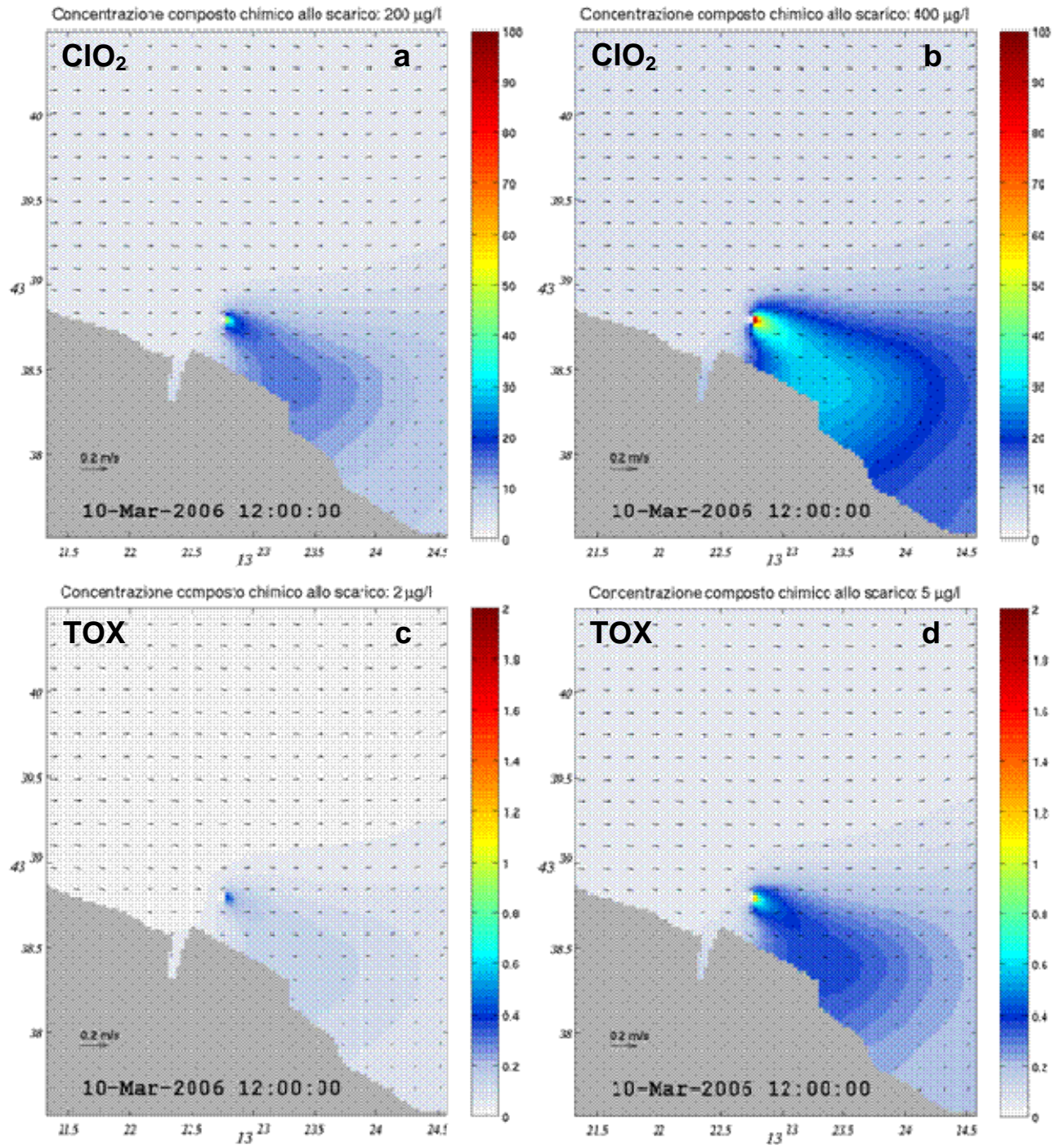


Fig. 5.7. – Dispersion del biossido di cloro residuo e dei composti organo-alogenati totali (TOX) nelle acque di fondo in condizioni di sovradosaggio di ossidante: scenario A (pannelli a e c) e scenario B (pannelli b e d).



Le figure relative alle ore 6:00 del 28 febbraio e alle ore 21:00 del 28 marzo (figure 5.8 - 5.11) sono rappresentative di condizioni idrodinamiche generalmente meno frequenti nel periodo invernale. Nel primo caso (28 febbraio) è stata simulata una corrente diretta da nord verso costa, mentre nel secondo caso (28 marzo) sono state simulate correnti deboli e variabili.

Nel caso del 28 febbraio, le condizioni generali di circolazione determinano una dispersione dei composti chimici principalmente ad ovest dello scarico, dove anche nello scenario peggiore (B) le concentrazioni risultano comunque inferiori a $30 \mu\text{g L}^{-1}$ per il ClO_2 e a $0.4 \mu\text{g L}^{-1}$ per i TOX a soli 300 m dallo scarico.

Nel caso del 28 marzo, nello scenario peggiore (B), si evidenzia una più pronunciata dispersione sia verso sudest che verso costa; sono attesi valori di ca. $30 \mu\text{g L}^{-1}$ e $0.4 \mu\text{g L}^{-1}$ in corrispondenza della raffineria per ClO_2 e TOX rispettivamente, e di ca. $20 \mu\text{g L}^{-1}$ di ClO_2 e $0.2 \mu\text{g L}^{-1}$ di TOX a circa 2000 m a sudest dello scarico. Anche in questi casi le distribuzioni di fondo hanno andamenti simili a quelle superficiali, ma con concentrazioni inferiori.



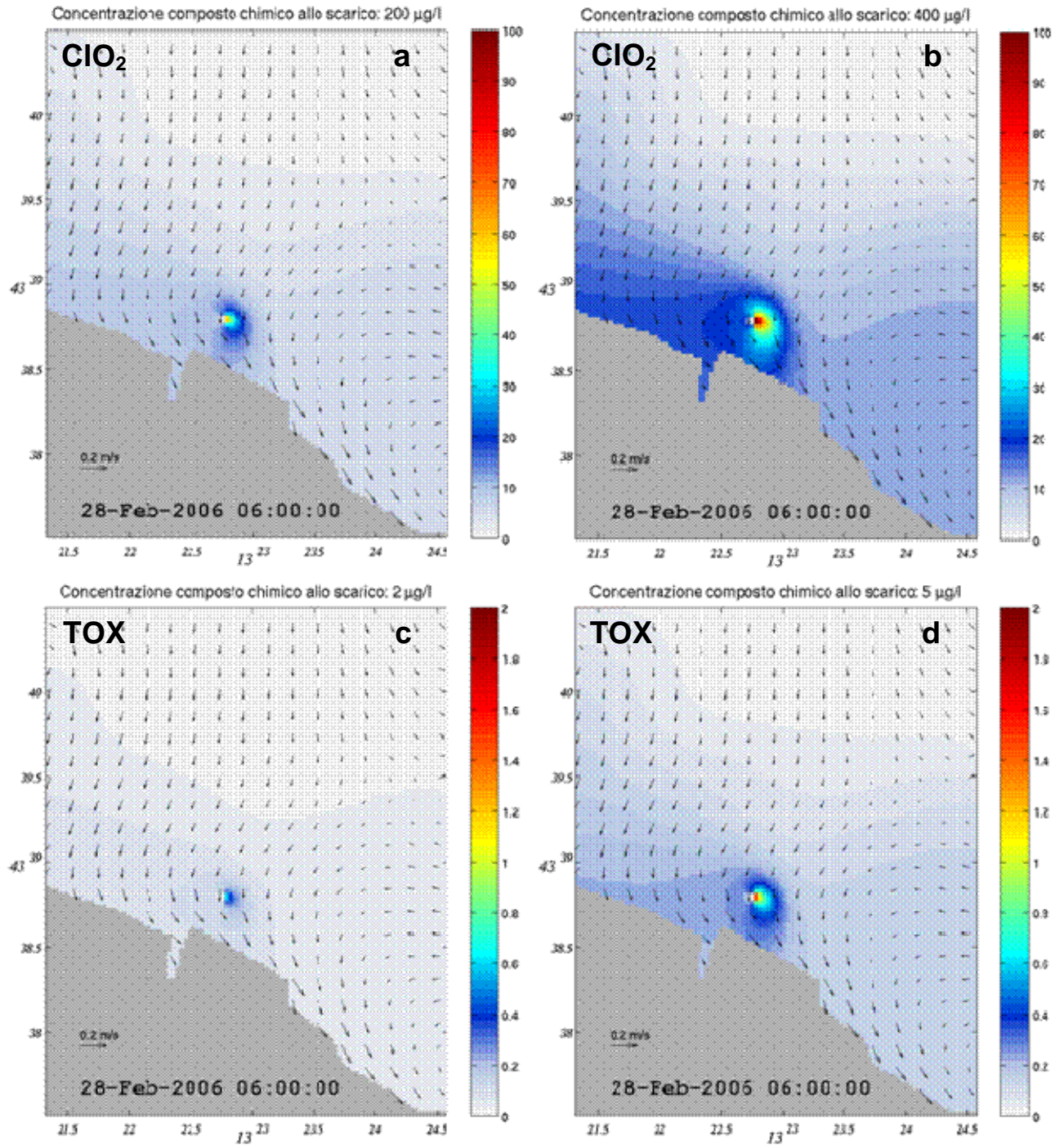


Fig. 5.8. – Dispersione del biossido di cloro residuo e dei composti organo-alogenati totali (TOX) nelle acque superficiali in condizioni di sovradosaggio di ossidante: scenario A (pannelli a e c) e scenario B (pannelli b e d).

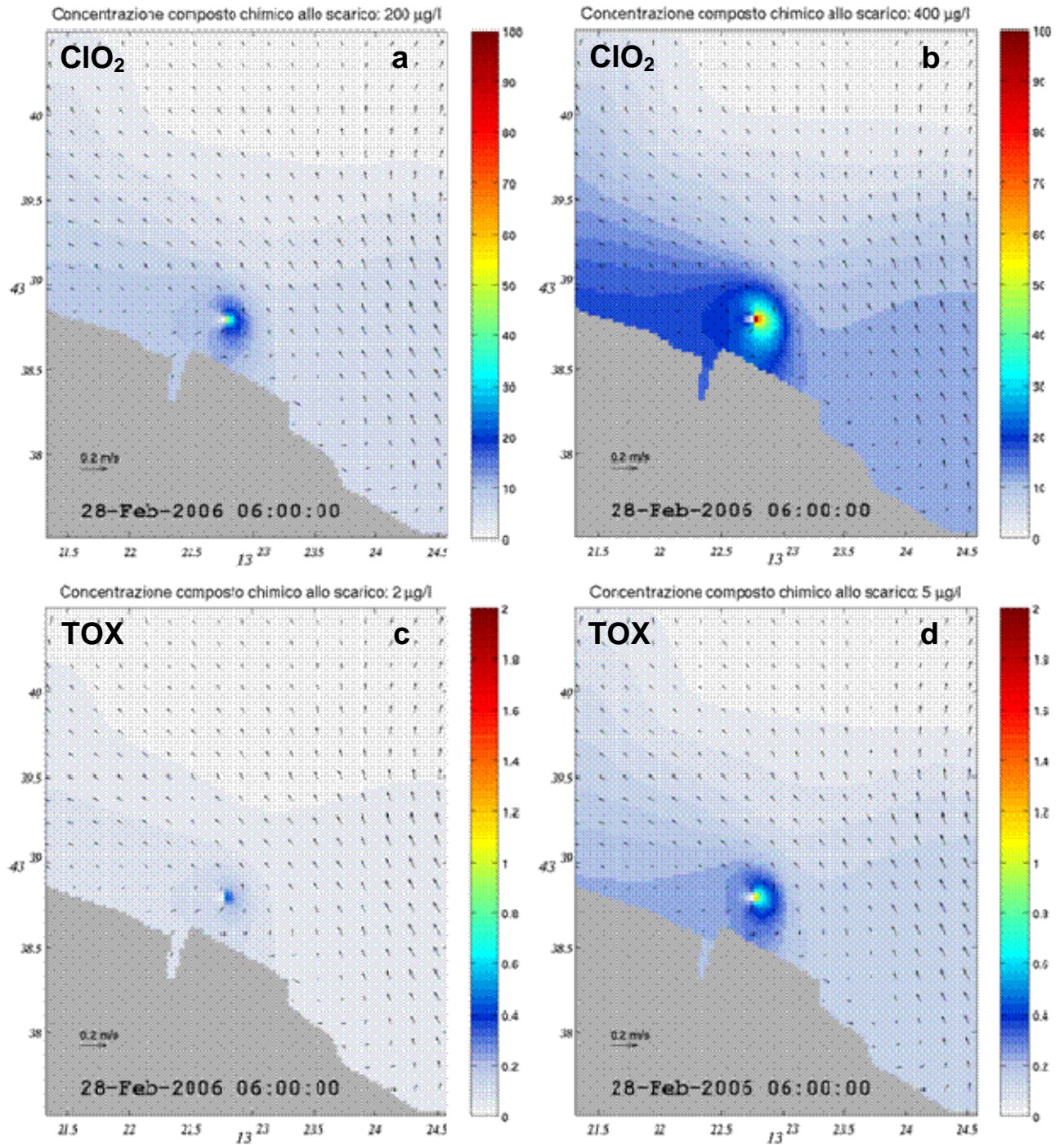


Fig. 5.9. – Dispersione del biossido di cloro residuo e dei composti organo-alogenati totali (TOX) nelle acque di fondo in condizioni di sovradosaggio di ossidante: scenario A (pannelli a e c) e scenario B (pannelli b e d).

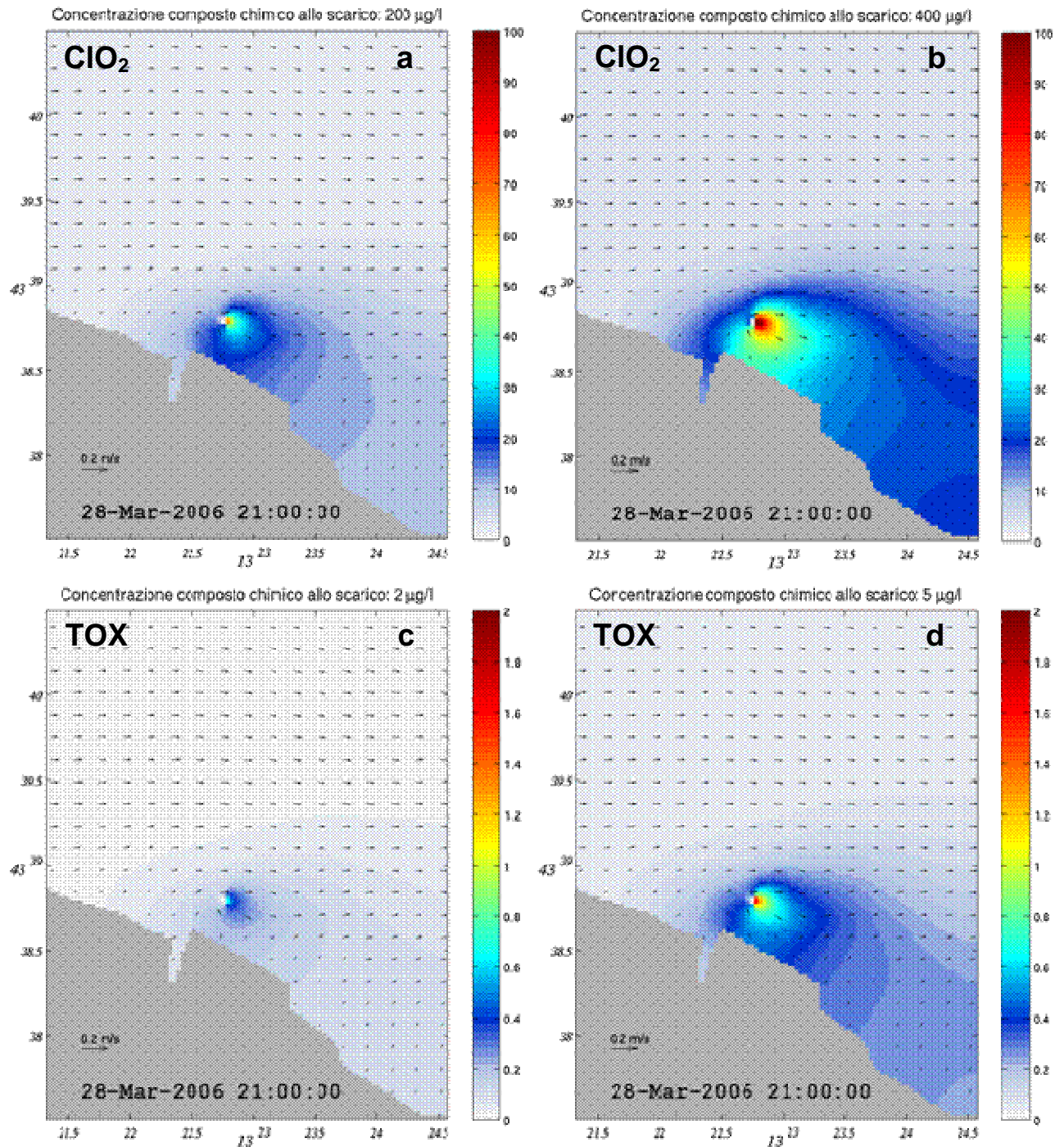


Fig. 5.10. – Dispersione del biossido di cloro residuo e dei composti organo-alogenati totali (TOX) nelle acque superficiali in condizioni di sovradosaggio di ossidante: scenario A (pannelli a e c) e scenario B (pannelli b e d).

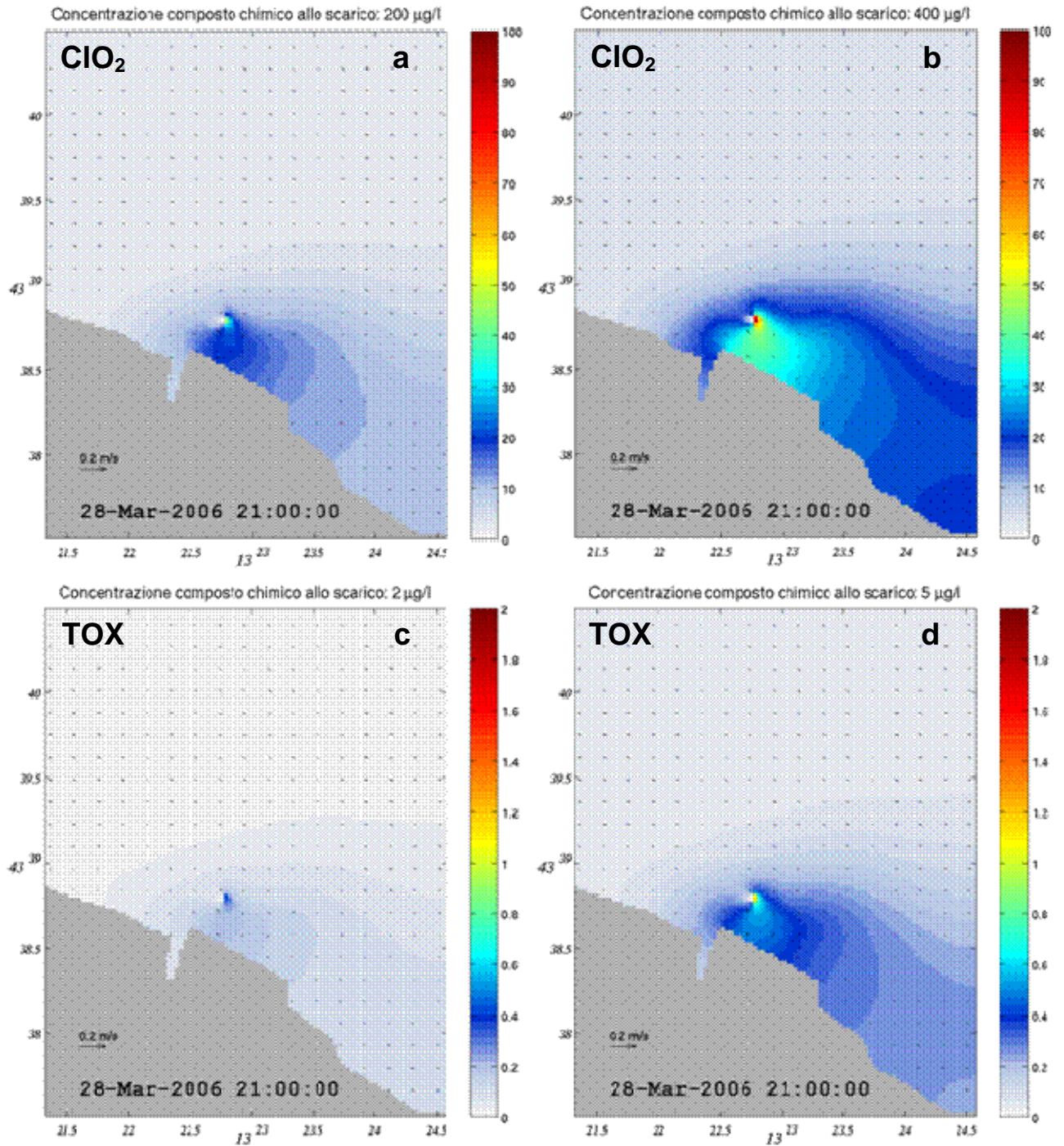


Fig. 5.11. – Dispersione del biossido di cloro residuo e dei composti organo-alogenati totali (TOX) nelle acque di fondo in condizioni di sovradosaggio di ossidante: scenario A (pannelli a e c) e scenario B (pannelli b e d).



5.3.2. Simulazioni periodo estivo

Le simulazioni del periodo estivo sono riportate nelle figure 5.12 – 5.15 e si riferiscono alle 21:00 del 23 giugno, con correnti molto deboli per sudest, e alle 00:00 del 1 agosto 2006 con correnti dirette per nordovest, rappresentative di condizioni tipiche di questo periodo. Nel primo caso si osserva che nello scenario A la dispersione dei due composti si mantenga su concentrazioni molto basse, mentre nello scenario B l'area della raffineria è interessata da concentrazioni più elevate (circa $30 \mu\text{g L}^{-1}$ e $0.4 \mu\text{g L}^{-1}$ di ClO_2 e TOX, rispettivamente); a distanze superiori a 2000 m dallo scarico le concentrazioni sono comunque trascurabili. Nel caso del 1 agosto la dispersione dei composti chimici è localizzata principalmente ad ovest, con concentrazioni dei composti chimici trascurabili già a poche centinaia di metri dallo scarico. In entrambi i casi i pattern di fondo sono analoghi a quelli superficiali ma con concentrazioni sensibilmente inferiori.



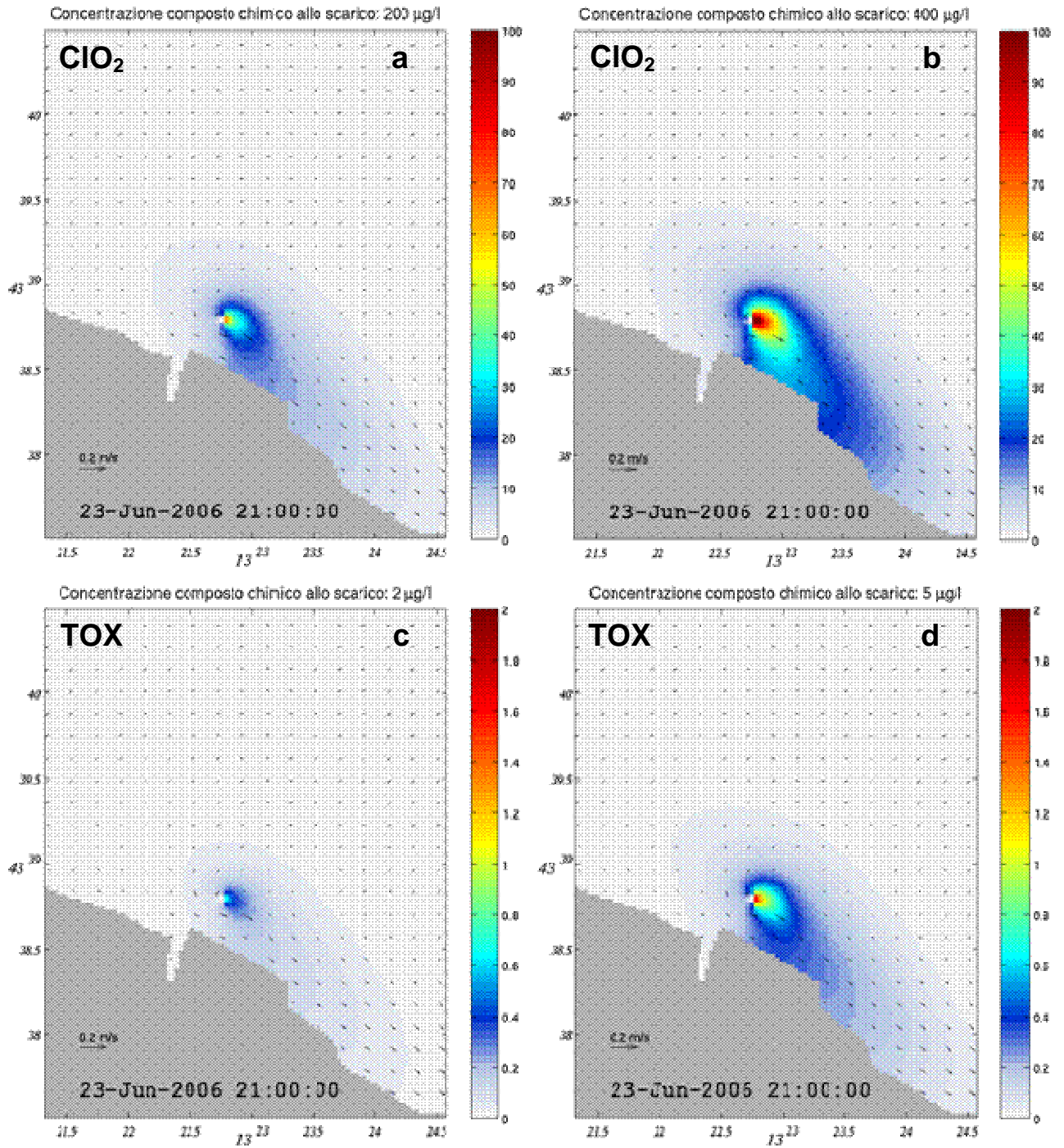


Fig. 5.12. – Dispersione del biossido di cloro residuo e dei composti organo-alogenati totali (TOX) nelle acque superficiali in condizioni di sovradosaggio di ossidante: scenario A (pannelli a e c) e scenario B (pannelli b e d).

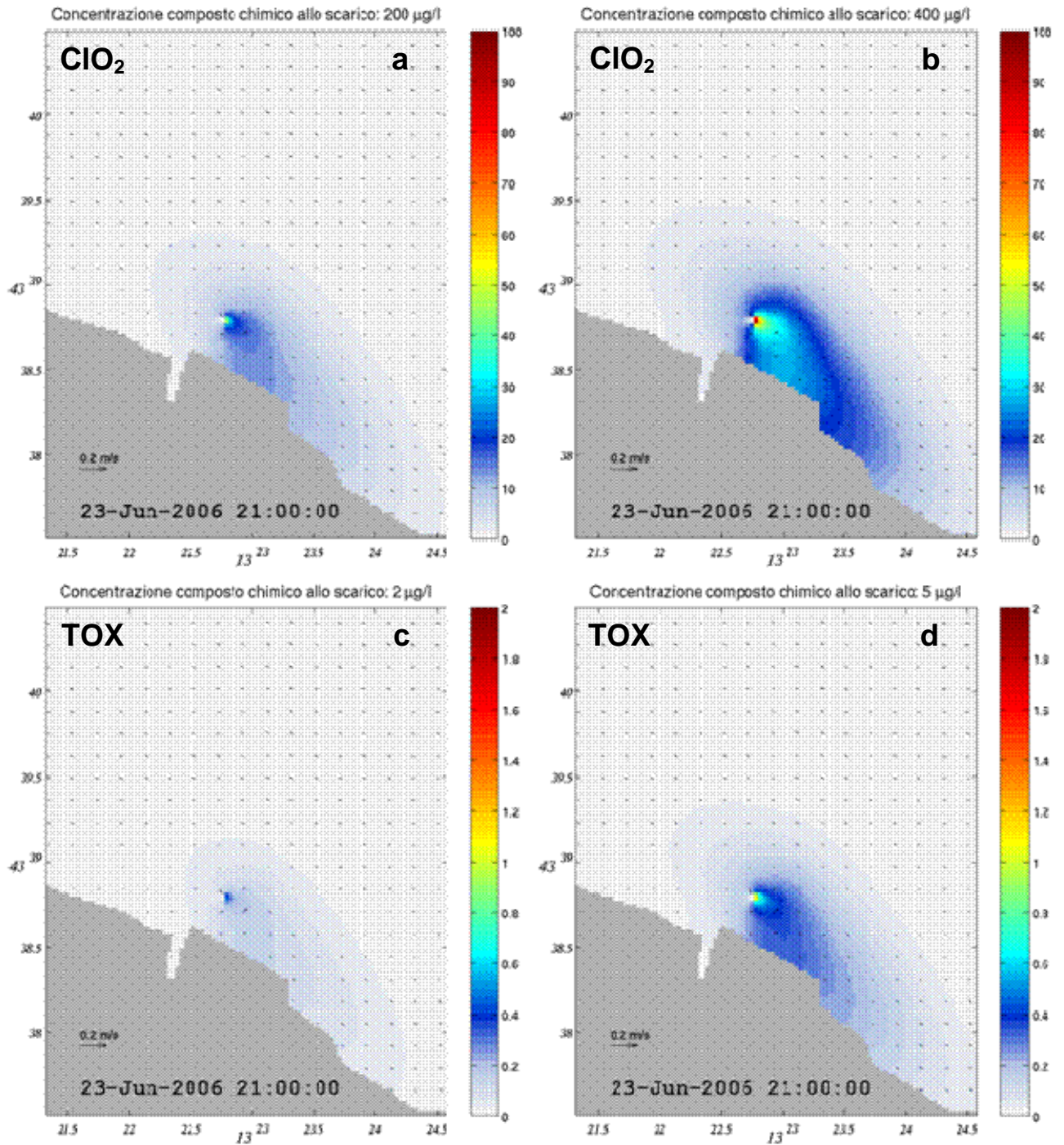


Fig. 5.13. – Dispersione del biossido di cloro residuo e dei composti organo-alogenati totali (TOX) nelle acque di fondo in condizioni di sovradosaggio di ossidante: scenario A (pannelli a e c) e scenario B (pannelli b e d).

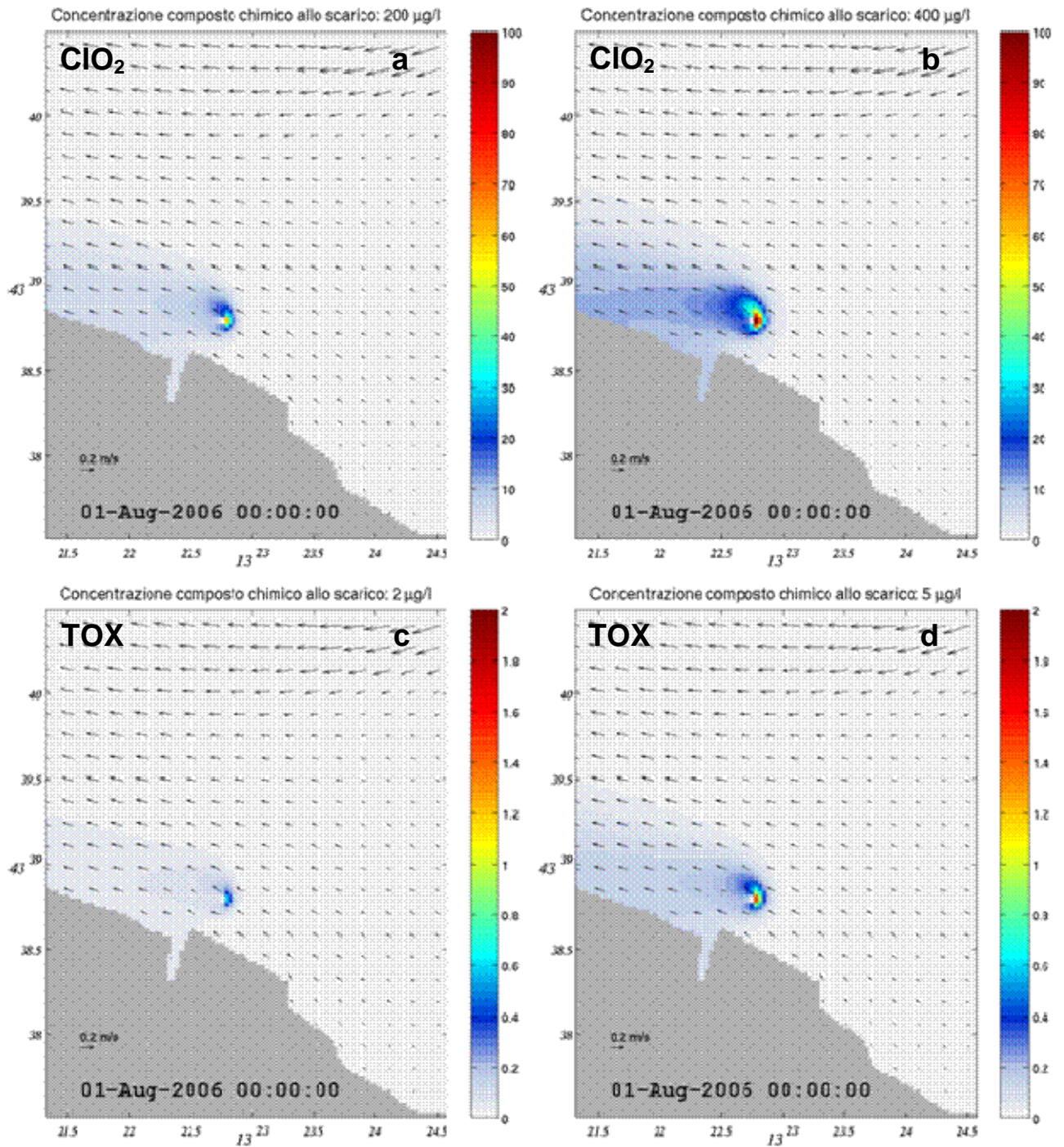


Fig. 5.14. – Dispersione del biossido di cloro residuo e dei composti organo-alogenati totali (TOX) nelle acque superficiali in condizioni di sovradosaggio di ossidante: scenario A (pannelli a e c) e scenario B (pannelli b e d).

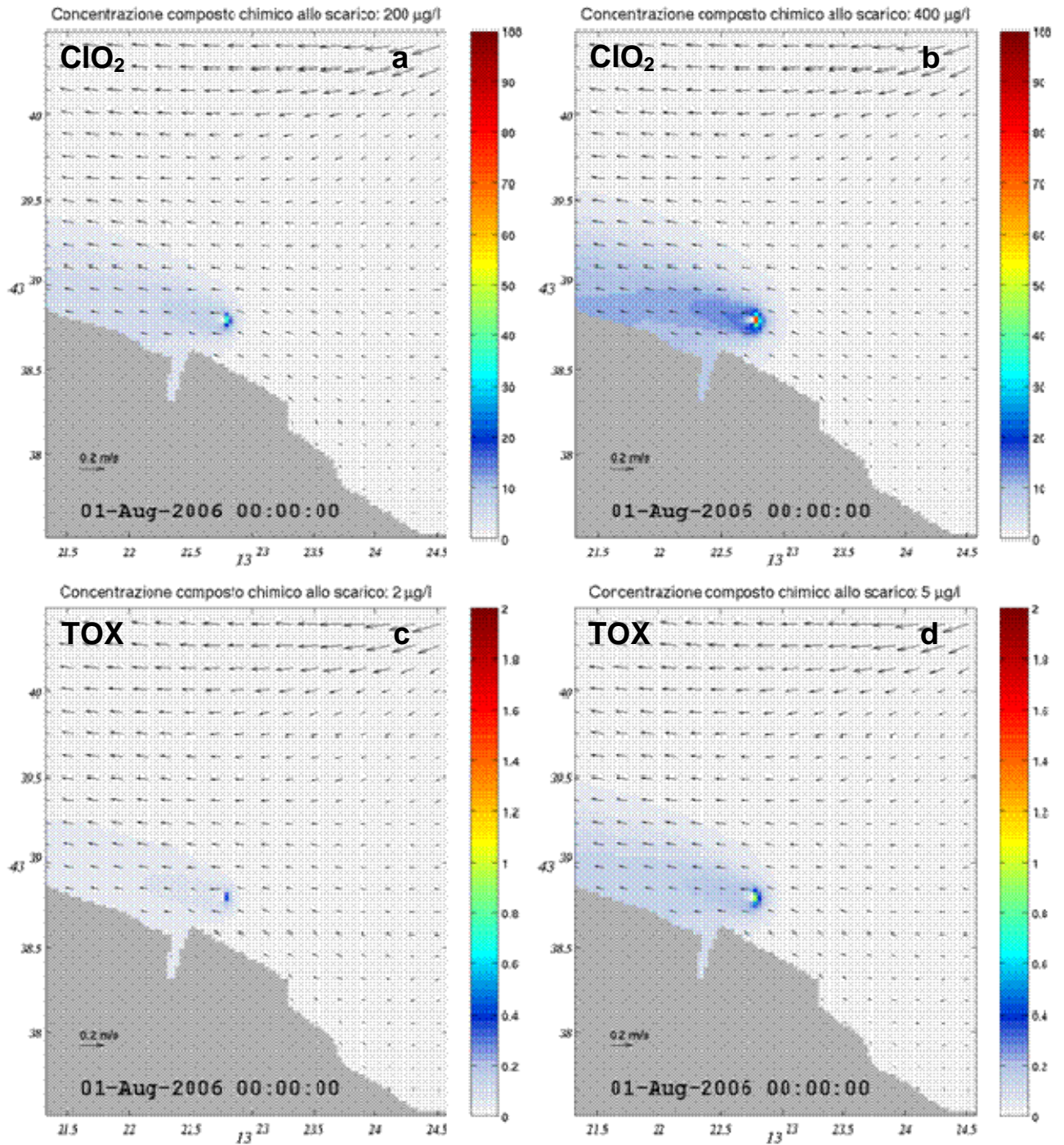


Fig. 5.15. – Dispersione del biossido di cloro residuo e dei composti organo-alogenati totali (TOX) nelle acque di fondo in condizioni di sovradosaggio di ossidante: scenario A (pannelli a e c) e scenario B (pannelli b e d).



Situazioni meno frequenti sono rappresentate dalle figure 5.16 – 5.19 relative alle 00:00 del 25 giugno, in cui è stato simulato un anomalo quasi azzeramento delle correnti, e alle 00:00 del 1 luglio in cui sono state simulate correnti verso ovest e verso sud. Nel caso anomalo del 25 giugno, nello scenario A, la dispersione dei composti chimici è piuttosto limitata, mentre nello scenario B, si osservano concentrazioni più elevate a est e a sud dello scarico (con valori di ca. $40 \mu\text{g L}^{-1}$ e $0.5 \mu\text{g L}^{-1}$ di ClO_2 e TOX, rispettivamente) che interessano la linea di costa in corrispondenza della raffineria. Nel resto dell'area le concentrazioni sono molto basse. Anche in questi casi i pattern in prossimità del fondo rispecchiano quelli superficiali ma con concentrazioni molto più basse.



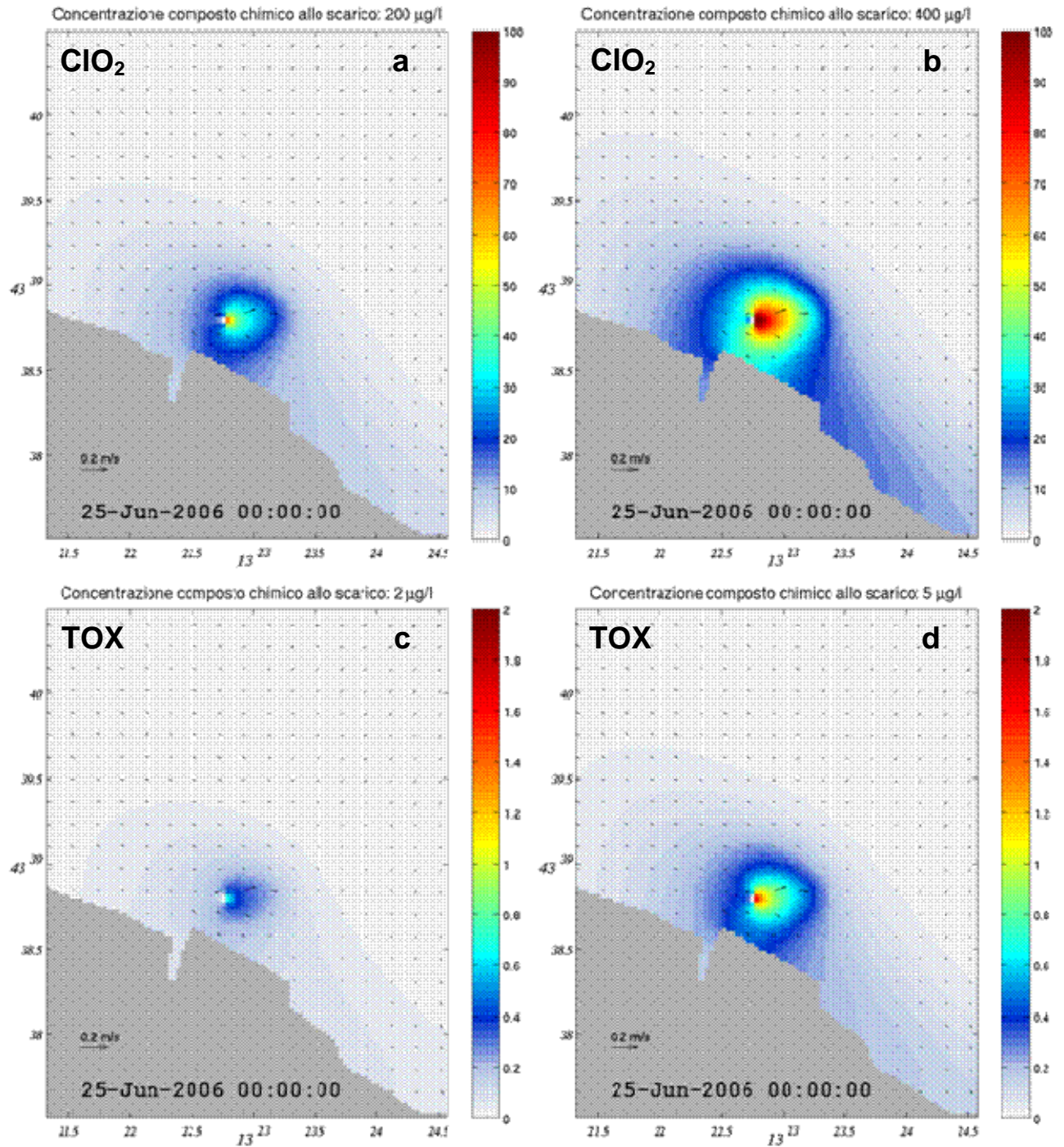


Fig. 5.16. – Dispersione del biossido di cloro residuo e dei composti organo-alogenati totali (TOX) nelle acque superficiali in condizioni di sovradosaggio di ossidante: scenario A (pannelli a e c) e scenario B (pannelli b e d).

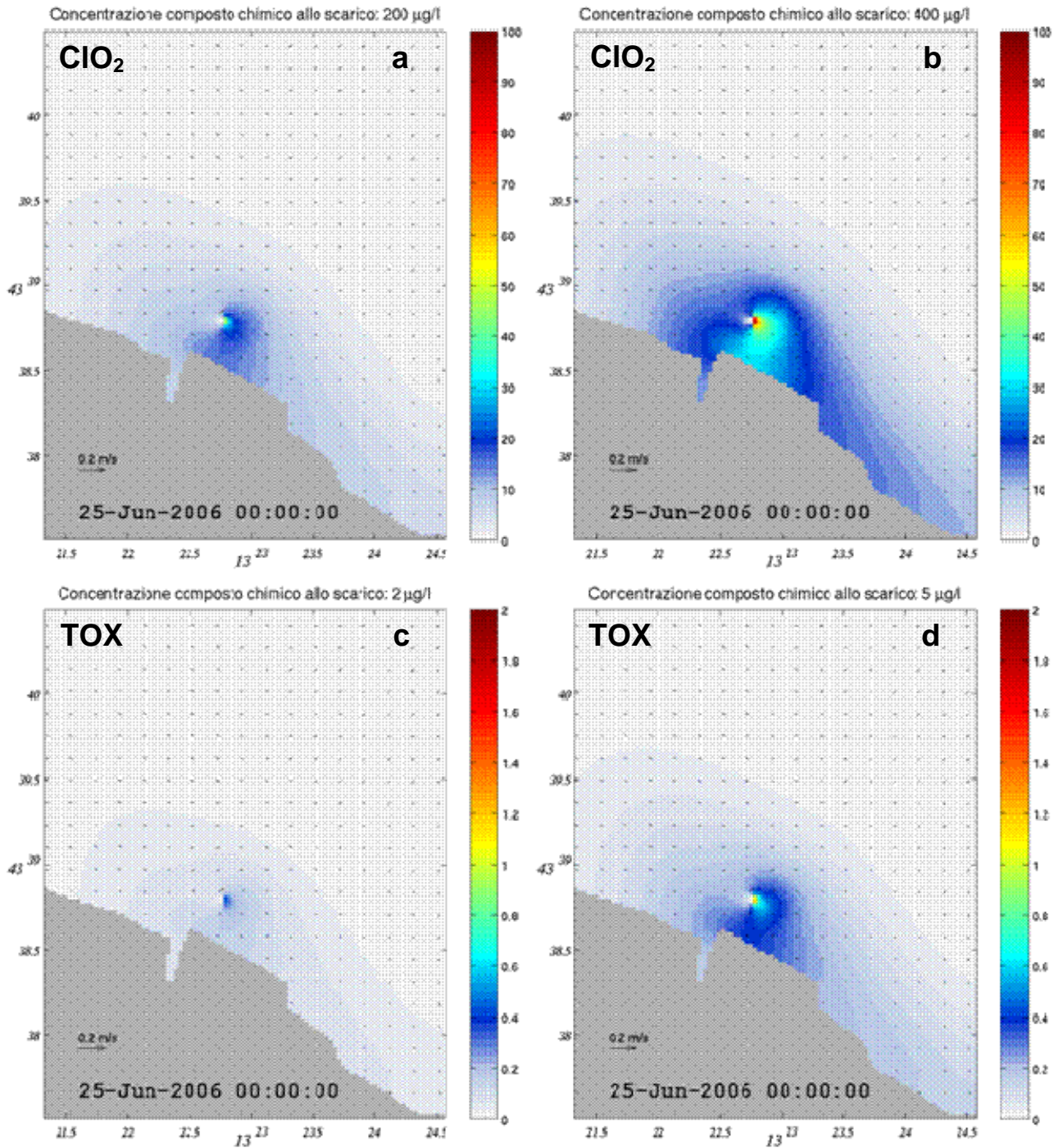


Fig. 5.17. – Dispersione del biossido di cloro residuo e dei composti organo-alogenati totali (TOX) nelle acque di fondo in condizioni di sovradosaggio di ossidante: scenario A (pannelli a e c) e scenario B (pannelli b e d).

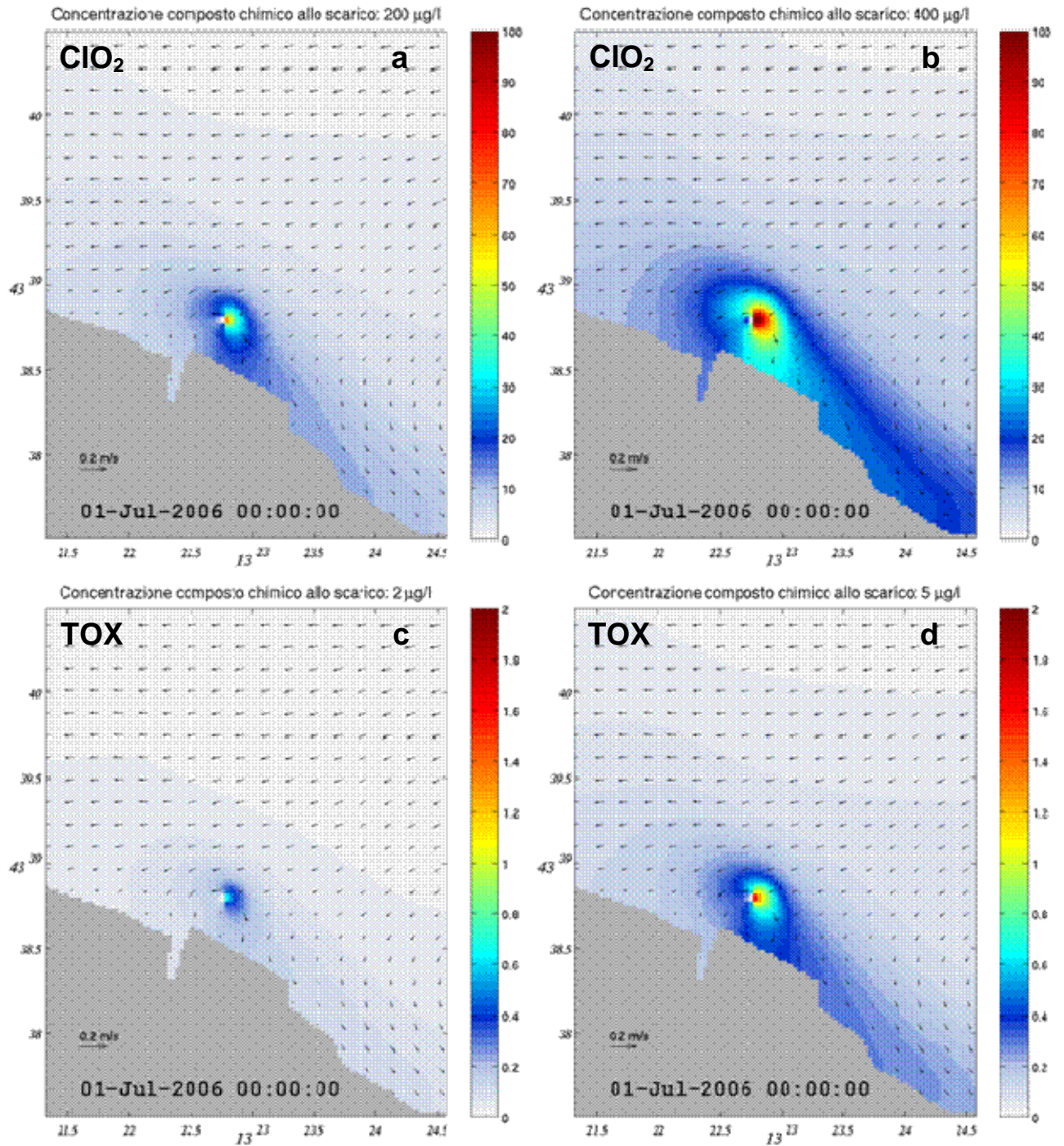


Fig. 5.18. – Dispersione del biossido di cloro residuo e dei composti organo-alogenati totali (TOX) nelle acque superficiali in condizioni di sovradosaggio di ossidante: scenario A (pannelli a e c) e scenario B (pannelli b e d).

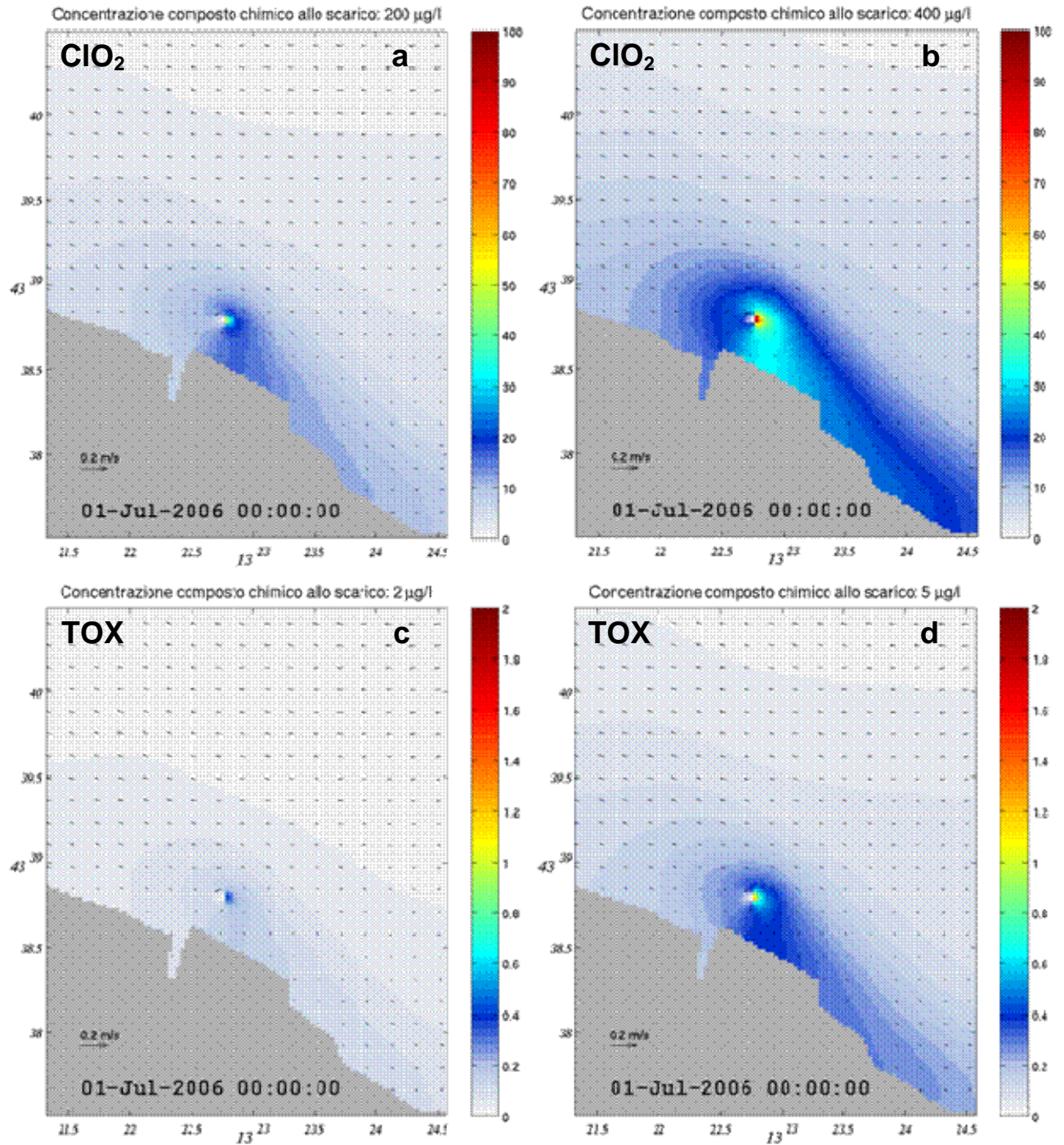


Fig. 5.19. – Dispersione del biossido di cloro residuo e dei composti organo-alogenati totali (TOX) nelle acque di fondo in condizioni di sovradosaggio di ossidante: scenario A (pannelli a e c) e scenario B (pannelli b e d).



6. Effetti tossicologici di ClO_2 e sottoprodotti di ossidazione della materia organica in ambiente marino

I potenziali effetti eco-tossicologici derivanti dell'uso di biossido di cloro quale principale agente antifouling possono essere dovuti: i) alla presenza allo scarico di biossido di cloro residuo; ii) alla presenza di ioni ossidanti deboli (clorati e cloriti), principali prodotti di decomposizione del biossido di cloro; iii) alla formazione di composti organici alogenati.

Le informazioni ricavate dalla letteratura riportate qui di seguito hanno la finalità di definire:

1. le concentrazioni di biossido di cloro e dei suoi principali prodotti di decomposizione in grado di determinare effetti tossicologici acuti (mortalità) e sub-acuti (i.e. alterazioni biologiche non letali);
2. le concentrazioni di composti alogenati generati dagli ossidanti stessi in grado di determinare effetti tossicologici acuti.

6.1 Effetti tossicologici acuti del ClO_2 e dei suoi principali prodotti di decomposizione

In questa sezione sono riassunte le informazioni disponibili in letteratura sugli effetti del biossido di cloro su differenti organismi, con particolare attenzione a differenti gruppi e specie di organismi marini.

Macroalghe

Test di tossicità acuta effettuati sull'alga *Macrocystis pyrifera* (in illuminazione costante alla temperatura di 15°C) hanno consentito di determinare una concentrazione massima senza effetti significativi (No Observed Effect Concentration, NOEC) pari a 2.5 mg/L di biossido di cloro.

Test sub-letali per la valutazione della concentrazione di minor effetto osservato (lowest-observed-effect concentrations (LOECs)) hanno evidenziato che le concentrazioni di biossido di cloro necessarie per indurre effetti significativi sulla





germinazione e sulla lunghezza del tubo germinativo sono di 25 e 250 mg/L, rispettivamente (Hose et al., 1989).

Saggi di tossicità cronica (della durata di 4-5 mesi) effettuati sull'alga bruna *Fucus vesiculosus* di acque salmastre hanno consentito l'identificazione di una concentrazione soglia di 10-20 µg/L per lo ione clorato (Rosemarin et al., 1985; Lehtinen et al., 1988; Rosemarin et al., 1994).

Echinodermi

Esperimenti di spermiotossicità ed embriotossicità condotti utilizzando come modello sperimentale l'echinoderma *Sphaerechinus granularis* dimostrano che solo con concentrazioni di biossido di cloro di 0.74 mg/L si ha una riduzione del numero di uova fecondate. Lo sviluppo dell'embrione viene bloccato allo stadio di morula per concentrazioni maggiori a 2.0 mg/L, mentre non si riscontrano effetti per concentrazioni comprese tra 0.22 mg/L e 0.74 mg/L (Geraci et al., 1993).

Anomalie morfologiche significative delle uova di riccio fecondate (*Strongylocentrotus purpuratus*) sono state determinate a partire da trattamento con biossido di cloro (48 h, 15° C) solo a concentrazioni estremamente elevate (250 mg/L) (Hose et al. 1989). La concentrazione NOEC è stata determinata in 25 mg/L. Gli stessi autori riportano una NOEC di 25 mg/L di per uova fecondate di *Paralabrax clathratus* trattate con biossido di cloro.

Crostacei e pesci

Test di tossicità acuta condotti su nauplii di *Artemia sp.* hanno evidenziato che la mortalità del 70% degli individui si osserva a concentrazioni di biossido di cloro di 0.47 mg/L. Al di sotto di tale concentrazione non si hanno effetti significativi. Gli individui adulti sono in grado di tollerare livelli di ClO₂ più elevati: ad una concentrazione di 0.47 mg/L è stata rilevata la mortalità del 20% degli individui, mentre concentrazioni doppie determinano la mortalità di meno del 40% degli individui (Esther Puente et al., 1992).

Test di tossicità effettuati su *Daphnia magna* e sulla specie ittica *Brachydanio rerio*, eseguiti sia con biossido di cloro che con cloriti, evidenziano che la concentrazione letale LC50 del biossido di cloro è di due-tre ordini di grandezza (0.3-0.4 mg/L)





inferiore rispetto a quella necessaria ai cloriti di indurre mortalità (decine-centinaia mg/L; Montanat et al., 1980).

Saggi di tossicità acuta (96 h) eseguiti sul pesce arlecchino (*Rasbora heteromorpha*) identificano la concentrazione letale mediana (LC50) di biossido di cloro in 130 mg/L (Tooby et al., 1975).

Nello specifico, in tabella 6.1 sono riportate le concentrazioni di biossido di cloro e dei suoi principali sottoprodotti di decomposizione necessarie a determinare mortalità su differenti organismi sia marini sia d'acqua dolce.

Tab. 6.1. Saggi di tossicità su organismi marini e d'acqua dolce con end-point letale a partire da biossido di cloro e sottoprodotti di decomposizione

Organismo test	Composto	Durata del test	LCxx	mg/L	Riferimento bibliografico
<i>Artemia sp.</i> nauplii	Biossido di cloro	72 h	70	0.47	Esther Puente et al., 1992
<i>Artemia sp.</i> adulti	Biossido di cloro	72 h	20 40	0.47 0.95	Esther Puente et al., 1992
<i>Daphnia magna</i>	Biossido di cloro	24 h	50	0.30 - 0.42	(Montanat et al., 1980)
	Clorito	24 h	50	20.0	
<i>Brachydanio rerio</i>	Biossido di cloro	24 h	50	0.34	(Montanat et al., 1980)
	Clorito	48 h	50	450.0	
<i>Rasbora heteromorpha</i>	Biossido di cloro	96 h	50	130	Tooby et al., 1975





Studi comparativi sugli effetti dei prodotti di decomposizione del biossido di cloro su diverse tipologie di organismi acquatici (Tab. 6.2), sia marini sia d'acqua dolce evidenziano che le concentrazioni di ione clorato necessarie a determinate tossicità acuta sono estremamente elevate, fatto salvo per macroalghe marine appartenenti al genere *Fucus* (Van Wijk & Hutchinson 1995), che tuttavia non è presente in Adriatico.

Tab. 6.2. Tossicità dello ione clorato su organismi marini e dolci-acquicoli

Taxa	ClO ₃ ⁻ (mg/L) - media geometrica ed intervallo	
	EC50	NOEC
Batteri marini e di acqua dolce	38.8	
	(34.5 – 43.1)	n.d.
Fitoplancton marino e di acqua dolce	563.1	118.2
	(298 – 1350)	(0.05 – 3137)
Macroalghe marine (<i>Fucus vesiculosus</i> , <i>Fucus serratus</i>)	0.1	0.06
	(0.08 – 0.13)	(0.005 – 0.58)
Invertebrati	2442.4	600
	(880 – 12549)	
Pesci	3815.3	109.6
	(< 31 – 10667)	(35 – 784)

Alla luce dei risultati dei test di tossicità acuta sopra riportati e sulla base delle cinetiche di decadimento del biossido di cloro all'interno dell'impianto, non sono attesi effetti tossicologici acuti derivanti dalle concentrazioni residue di biossido di cloro allo scarico della nuova presa. Questo si applica a maggior ragione agli ioni clorito e/o clorato la cui tossicità è molto inferiore a quella del biossido di cloro.





6.2 Effetti tossicologici determinati dalla formazione di composti organo-alogenati

Gli studi disponibili sulla tossicità dei prodotti organo-alogenati generati in seguito a trattamenti antifouling evidenziano che le concentrazioni di tali composti in grado di determinare tossicità acuta sono estremamente elevate (Tab. 6.3.; Jenner et al. 1997). Pertanto, sia in condizioni operative normali del futuro impianto, sia nel caso di situazioni ambientali che assumono the “worst scenery possibile “ e/o di sovradosaggio del biossido di cloro, le concentrazioni di composti-organo alogenati attese allo scarico sono di ordini di grandezza inferiori di quelle necessarie a determinare tossicità acuta

Tab. 6.3. Tossicità di sottoprodotti organo-alogenati da trattamento acque con biossido di cloro.

Composto	Organismi/Specie	Durata test		Concentrazione (mg/L)	Riferimento
Bromoformio	Alghe (diatomee/dinoflagellate)	7 giorni	EC50	>30	Jenner et al. 1997
Bromoformio	Molluschi	96 ore	LC50	40-140	Jenner et al. 1997
Bromoformio	Crostacei	96 ore	LC50	26	Jenner et al. 1997
Bromoformio	Pesci	96 ore	LC50	12	Jenner et al. 1997
Cloroformio	Alghe (diatomee/dinoflagellate)	7 giorni	EC50	>30	Jenner et al. 1997
Cloroformio	Molluschi	96 ore	LC50	0.15-1	Jenner et al. 1997
Cloroformio	Crostacei	96 ore	LC100	464-800	Jenner et al. 1997
Cloroformio	Specie ittiche	96 ore	LC50	28	Jenner et al. 1997
Cloroformio	<i>Lepomis macrochirus</i>	96 h	LC50	18.0	Anderson & Lustray, 1980
Cloroformio	<i>Daphnia magna</i>	48 h	EC50	24.5 – 353.0	Zok et al., 1998
Cloroformio	<i>Crassostrea virginica</i>	48 h	EC50	1.0	Stewart et al., 1979
Cloroformio	Specie ittiche	96 h	LC50	18 - 300	Zok et al., 1998
Cloroformio	<i>Clamydomonas reinardtii</i>	72 h	IC50	13.3	Brack and Rottler, 1994
Cloroformio	<i>Lepomis macrochirus</i>	96 h	LC50	18	Zok et al., 1998
Cloroformio	<i>Daphnia magna</i>	24-48 h	LC50	29	Roberts et al., 1980
Bromodiclorometano	Protozoi ciliati	24 ore	EC50	240	Jenner et al. 1997
2,4,6 tribromofenolo	Specie ittiche	96 ore	LC50	1.1-6.8	Jenner et al. 1997





Le concentrazioni di composti organo-alogenati allo scarico, non solo non sono in grado di determinare effetti tossicologici acuti, ma risultano anche di gran lunga inferiori alle concentrazioni riportate in letteratura determinanti effetti biologici significativi (i.e. No Observed Effect Concentration, NOEC) (Tab. 6.4).

Tab. 6.4. No Observed Effect Concentration desunti da test di tossicità cronica eseguiti con cloroformio su crostacei

Composto	Specie	Durata test		mg/L	Riferimento
Cloroformio	<i>Ceriodaphnia dubia</i>	11 gg	NOEC	3.4	Cowgill and Milazzo, 1991
Cloroformio	<i>Ceriodaphnia dubia</i>	9 gg	NOEC	235	Cowgill and Milazzo, 1991
Cloroformio	<i>Ceriodaphnia dubia</i>	9 gg	NOEC	120	Cowgill and Milazzo, 1991
Cloroformio	<i>Daphnia magna</i>	n.d.	NOEC	120 - 200	Cowgill and Milazzo, 1991
Cloroformio	<i>Daphnia magna</i>	21 gg.	NOEC	6.3	Kuhn et al., 1989





Considerazioni finali

1. Il trattamento di acque con biossido di cloro determina per lo più formazione di ioni ossidanti deboli (ione clorito) e produce composti organo alogenati, sia volatili (e.g. trihalometani, THM) sia semi-volatili e non volatili (AOX) in concentrazioni estremamente basse.
2. A partire da una concentrazione di 0.4 mg/L di ClO_2 (concentrazione in ingresso prevista in normali condizioni di esercizio dell'impianto), la quantità massima di ione clorito allo scarico è pari a 0.28 mg/L, mentre quella di ione clorato è trascurabile.
3. In caso di sovradosaggio accidentale è stato calcolato che una concentrazione di biossido di cloro fino a 5 volte superiore la concentrazione prevista in normali condizioni di esercizio, porta alla formazione di 1.1-1.3 mg/L di ione clorito e di ca. 0.5 mg/L. di ione clorato. Queste concentrazioni sono di gran lunga inferiori a quelle che possono determinare effetti tossicologici acuti su differenti gruppi e/o specie di organismi marini.
4. Sulla base delle informazioni disponibili di letteratura è stata stimata che con concentrazioni in ingresso di ClO_2 di 0.4 mg/L, le concentrazioni attese allo scarico di THM sono di ca. 0.15 $\mu\text{g/L}$ mentre quelle di AOX sono di ca. 0.8 $\mu\text{g/L}$.
5. Negli scenari "estremi" che assumono sia sovradosaggi accidentali di biossido di cloro sia eventi ambientali particolari (i.e. ingressione nella presa a mare del nuovo impianto di materia organica, proveniente da eventi di piena del fiume Esino o di massiva produzione di mucillagini nel periodo estivo), la concentrazione massima allo scarico di composti organo-alogenati totali è compresa tra 5-10 $\mu\text{g/L}$.
6. I risultati delle simulazioni numeriche evidenziano che i composti chimici immessi, pur essendo tracciabili a distanza di parecchie centinaia di metri dallo scarico ed interessando in alcuni casi anche la costa (in particolare il tratto di costa in corrispondenza della raffineria), mostrano concentrazioni che si riducono drasticamente allontanandosi dallo scarico stesso.
7. Anche nel caso di scenari ambientali particolarmente critici (quasi annullamento dell'intensità di corrente) simulati in questo studio, in cui le concentrazioni dei composti chimici sono più elevate che in altri casi, tali concentrazioni sono da ritenersi sovrastimate dal momento che le simulazioni effettuate non tengono in considerazione nè le correnti di marea, sempre





presenti e non trascurabili in questa specifica area, nè il decadimento delle sostanze chimiche.

8. Sulla base dei dati disponibili in letteratura circa la tossicità acuta del biossido di cloro, dei prodotti di decomposizione (ioni ossidanti deboli) e dei composti organo-alogenati, non sono attesi effetti tossicologici acuti su organismi marini presenti in acque libere. Inoltre, le concentrazioni di composti organo-alogenati allo scarico risultano di gran lunga inferiori a quelle determinanti effetti biologici significativi (NOEC, No Observed Effect Concentration).





Bibliografia

- Abarnou A., Miossec L. (1992) - Chlorinated waters discharged to the marine environment chemistry and environmental impact. An overview. *Sci. Tot. Environ.* 126: 173-197.
- Allonier A.S., Khalanski M., Camel V., Bermond A. (1999) - Characterization of Chlorination By-products in Cooling Effluents of Coastal Nuclear Power Stations. *Mar. Pollut. Bull.* No. 12, 38:1232-1241.
- Anderson D.R., Lustry E.B. (1980) – Acute toxicity and bioaccumulation of chloroform to four species of fresh water fish. Batelle Pacific Northwest Laboratory-Report, PNL-3046, Order-No. NUREG/CR-0893. 46 pp. Richland Washington. USA
- Belluati M., Bartole L., Bressan G. (1997) - In: Chlorine dioxide and disinfection. Proceedings of “First European Symposium on Chlorine Dioxide and Disinfection”. Rome 1996, November 7-8. Collana Ambiente, vol. 17.
- Brack W., Rottler H. (1994) – Toxicity testing of highly volatile chemicals with green algae. *Environ. Sci. & Pollut. Res.* 1: 223-228.
- Chang C-Yu, Hsiegh Y-H., Hsu S-S., Hu P.Y., Wang K-K. (2000) - The formation of disinfection by-products in water treated with chlorine dioxide. *J. Hazar. Mater.* B79: 89-102.
- Chang C-Yu, Hsiegh Y-H., Hsu S-S., Hu P.Y., Wang K-K. (2001) - The organic precursors affecting the formation by-products with chlorine dioxide. *Chemosphere* 44: 1153-1158.
- Cowgill U.M., Milazzo D.P. (1991) – The sensitivity of *Ceriodaphnia dubia* and *Daphnia magna* to seven chemicals utilizing the three-brood test. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 20: 211-217.
- Doré M. (1989) - Chimie des oxidants et traitement des eaux. Lavoisier, Paris.
- EPA (1999) - Chlorine dioxide. In: Guidance Manual Alternative Disinfectants and Oxidants. 41 pp.
- Esther-Puente M., Villasante-Vega F., Holguin G., Bashan Y. (1992) - Susceptibility of the brine shrimp *Artemia* and its pathogen *Vibrio parahaemolyticus* to chlorine dioxide in contaminated sea-water. *J. Appl. Bacteriol.* 73: 465-471.
- Fairall, C. W., E. F. Bradley, J. E. Hare, A. A. Grachev, J. B. Edson, 2003. Bulk parameterisations of air-sea fluxes: updates and verification for the COARE algorithm. *Journal of Climate.* 16: 571-591.





- Geraci S., Ambrogi R., Festa V., Piratino S. (1993) - Field and laboratory efficacy of chlorine dioxide as antifouling in cooling systems of power plants. *Oealia* 19: 383-393.
- Hose J.E, Fiore D.D., Parker H.S., Sciarrotta T. (1989) - Toxicity of Chlorine Dioxide to Early Life Stages of Marine Organisms. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 42:315-319.
- Huang J., Wang R., Ren n., Ma F. (1997) - Disinfection effect of chlorine dioxide on viruses, algae and animal planktons in water. *Wat. Res.* 31:455-460.
- Jenner H.A., Taylor C.J.L., Van Donk M., Khalanski M. (1997) - Chlorination byproducts in chlorinated cooling water of some European Coastal Power Stations. *Mar. Environ Res.* 43: 279-293.
- Jenner H.A., Whitehouse J.W., Taylor C.J.L., Khalanski M. (1998) - Cooling water management in European power stations. *Hydr-col. Appl.* 10 (1-2):1-225.
- Khalanski M. (1993) - Testing of five methods for the control of zebra mussels in cooling circuits of power plants located on the Moselle river. Proceedings, Third International Zebra Mussel Conference, Toronto 1993. EPRI Report TR-102077. June 1993, pp. 3.1-3.20.
- Kuhn R., Pattard M., Pernak K.D., Winter A. (1989) – Results of the harmful effects of water pollutants to *Daphnia magna* in the 21 days reproduction. *Water Res.* 23, 4: 501-510.
- Lehtinen K.J., Notini M., Mattsson J., Landner L. (1988) - Disappearance of Bladder-Wrack (*Fucus vesiculosus* L.) in the Baltic Sea: Relation to Pulp-Mill Chlorate. *Ambio* No. 6, 17: 387-393.
- Marchesiello, P., J. C. McWilliams, A. Shchepetkin, 2001. Open boundary conditions for long-term integration of regional oceanic models. *Ocean Modelling.* 3: 1-20.
- Margolin L., P. K. Smolarkiewicz, 1998. Antidiffusive velocities for multipass donor cell. *SIAM J. Sci. Comput.*, 20: 907-929.
- Montanat M., Merle G., Mignon B. (1980) - Essai d'utilisation du dioxyde de chlore dans la boucle TERA installée à Monterau. Résultats des tests de toxicité. EDF DER Report HE/31-80.044.
- Nikolaou A.D., Lekkas T.D., Golfopoulos S.K. (2004) - Kinetics of the formation and decomposition of chlorination by-products in surface waters. *Chem. Eng. J.* 100: 139–148.
- Odeh J.N., Francisco J.S. & Margerum D.W. (2002) New pathways for chlorine dioxide decomposition in basic solution. *Inorganic Chem.* 41: 6500-6506.





- Raczyk-Sanislawiak U., Swietlik J., Dabrowska A., Nawrocki J. (2004) - Biodegradability of organic by-products after natural organic matter oxydation with ClO₂-case study. *Wat. Res.* 38: 1044-1054.
- Redfield A.C., Ketchum B.H., Richards F.A. (1963) - The influence of organism on the composition of sea water. In: *The Sea*, 2, Wiley Interscience, New York, 26-79 pp.
- Richardson S.D. (1997) - Disinfection by products, identification and future regulations. In: *Chlorine dioxide and disinfection. Proceedings of "First European Symposium on Chlorine Dioxide and Disinfection"*. Rome 1996, November 7-8. Collana Ambiente, vol. 17. pp. 51-60.
- Richardson S.D., Thruston A.D., Caughran T.V., Chen P.H., Collette T.W., Schenk K.M., Lykins B.W., Rav-Acha C., Glezer V. (2000) - Identification of new drinking water disinfection by-products from ozone, chlorine dioxide, chloramine and chlorine. *Wat. Air Soil Poll.* 123: 95-102.
- Richardson S.D., Thruston A.D., Rav-Acha C., Groisman I., Popilevsky, Juraev O., Glezer V., Mckague A.B., Plewa M.J. & Wagner D. (2003) Tribromopyrrole, brominated acids, and other disinfection by-products produced by disinfection of drinking water rich in bromide. *Environ. Sci. Technol.* 37: 3782-3793.
- Roberts M.H. Jr., Le Blanc N.E., Wheeler D.R., Lee N.E., Thompson J.E., Jolley R.L. (1980) – Production of Halogenated Organics During Wastewater Disinfection. Special Report in Applied Marine science and Ocean Engineerin No.239.
- Rook J.J. (1974) - Formation of haloforms during chlorination of natural waters. *Water Treatment and Examination* (Pt. 2) 23: 234–243.
- Rosemarin A., Lehtinen K.J., Notini M., Mattson J. (1994) - Effects of pulp mill chlorate on Baltic Sea algae. *Environ. Pollut.* 85(1):3-13.
- Rosemarin A., Notini M., Holmgren K. (1985) - The Fate of Arsenic in the Baltic Sea *Fucus vesiculosus* Ecosystem. *Ambio* 14(6): 342-345 .
- Shchepetkin, A. F., J. C. McWilliams, 2003. A method for Computing Horizontal Pressure-Gradient Force in an Oceanic Model with a Non-Aligned Vertical Coordinate. *Journal of Geophysical Research.* 108 (C3), n. 3090.
- Shchepetkin, A. F., J. C. McWilliams, 2005. The Regional Ocean Modelling System: A Split-Explicit, Free-Surface, Topography-Following-Coordinate Oceanic Model. *Ocean Modelling.* 9: 347-404.
- Shchepetkin, A., J. C. McWilliams, 1998. Quasi-monotone advection schemes based on explicit locally adaptive dissipation. *Monthly Weather Review.* 126: 1541-1580.





- Stevens A. (1982) - Reaction Products of Chlorine Dioxide. *Environ. Health Perspect.* 46: 101-110.
- Stewart M.E., Blogoslawski W.J., Hsu R.Y., Helz G.R. (1979) – By-products of oxidative biocides: toxicity to oyster larvae. *Mar. Pollut. Bull.* 10:166-169.
- Taylor C.J.L. (2006) - The effects of biological fouling control at coastal and estuarine power stations. *Mar. Poll. Bull.* 53: 30-48.
- Tooby T.E., Hursey P.A., Alabaster J.S. (1975) - Acute toxicity of 102 pesticides and miscellaneous substances to fish. *Chem. Ind.* 21: 523–526.
- Van Wijk D.J., Hutchinson T.H. (1995) - The ecotoxicity of chlorate to aquatic organisms, a critical review. *Ecotox. Environ. Safety* 32: 244-253.
- Venkatesan R. and Sriyutha Murthy P. (2008) Macrofouling Control in Power Plants. In: *Marine and Industrial Biofouling*, Springer Berlin Heidelberg, pp. 265-291.
- Warner, J. C., C. R. Sherwood, H. G. Arango, R. P. Signell, 2005. Performance of Four Turbulence Closure Models Implemented Using a Generic Length Scale Method. *Ocean Modelling.* 8: 81-113.
- Wasel-Nielen J., Baresel M. (1997) - The treatment of cooling water with ozone at Hoechst AG in comparison with other microbiocidal processes. *VGB Kraftwerkstechnik* 77, N° 2. pp. 124-128.
- WHO, World Health Organization, Regional Office for Europe (2000) – Health for All Statical Database. Online. European Public Health Information Network for Eastern Europe.
- Zhao Z.Y., Gu J.D., Fan X.J., Li H.B. (2006) - Molecular size distribution of dissolved organic matter in water of the Pearl River and trihalomethane formation characteristics with chlorine and chlorine dioxide treatments. *J. Hazard. Mater.* B134: 60–66.
- Zok S., Boutonnet J.C., De Rooij C., Garny V., Lecloux A., Papp R., Thompson R.S., Van Wijk D. (1998) – Euro chlor risk assessment for the marine environment osparcom region: North Sea – chloroform. *Environ. Monit. Assess.* 52:401-424.

