



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI
FEDERICO II

Scuola Politecnica e delle Scienze di Base
Dipartimento di Ingegneria Civile, Edile e Ambientale



CZECH UNIVERSITY OF LIFE SCIENCES PRAGUE
Faculty of Environmental Sciences

MASTER'S THESIS IN
ENVIRONMENTAL ENGINEERING

**Impact of snow melt and water hardness on
remobilization of toxic metals from contaminated
sediment of urban reservoir**

SUPERVISOR

Prof. Ing. Massimiliano Fabbricino

CO-SUPERVISORS

Prof. RNDr. Dana Komínková

Ing. Bijay Gurung

CANDIDATE

Giovanna Mennella

M67000303

ACADEMIC YEAR 2016/2017

Abstract

Nelle città più densamente popolate o altamente industrializzate gli ecosistemi acquatici possono essere affetti da concentrazioni significative di metalli pesanti.

I metalli pesanti presenti nei corpi idrici possono avere sia una genesi naturale che antropica; in quest'ultimo caso sono trasportati dalla rete di drenaggio urbana attraverso (i) gli scarichi di troppo pieno (CSO), che si hanno in occasione di importanti eventi meteorici; (ii) il deflusso superficiale (SWD), che può essere generato dall'acqua piovana oppure dallo scioglimento della neve; (iii) le acque in uscita dagli impianti di trattamento (WWTP).

I metalli pesanti non sono soggetti all'azione di degradazione microbica, così come avviene per i contaminati organici, ma tendono ad accumularsi sui sedimenti, che pertanto divengono una sorgente interna di contaminazione. Parte dei metalli, infatti, può rimobilizzarsi dai sedimenti, a causa delle variazioni dei parametri chimico-fisici dell'ecosistema (pH, potenziale redox, sostanza organica, salinità, nutrienti, temperatura, ossigeno disciolto, etc.), indotte dalla rete di drenaggio stessa con i CSO, SWD, WWTP.

I metalli, resisi così disponibili, provocano non solo conseguenze negative sull'ecosistema acquatico, ma arrecano anche danni alla salute umana passando attraverso la catena alimentare.

Alla luce di tale problematica, l'obiettivo principale del presente elaborato di tesi è stato quello di studiare l'impatto del deflusso superficiale, generato dallo scioglimento della neve, e l'effetto della variazione della durezza, sulla rimobilizzazione dei metalli pesanti dai sedimenti contaminati del lago di Hostivar, a Praga. In particolare, i metalli indagati sono stati rame, cromo, nichel, piombo e zinco.

L'interesse verso lo scioglimento della neve nasce dalla consapevolezza che nei Paesi appartenenti alle fasce climatiche più fredde, come la Repubblica Ceca, la neve può avere un forte impatto ambientale sui corpi idrici. Essa, infatti, rimane abbancata lungo le strade per diversi mesi, talvolta anche durante tutto il periodo invernale, accumulando ingenti quantitativi di contaminati, che possono quindi essere riversati nel corpo recettore finale. Inoltre, importanti quantitativi di sali vengono sversati sulle strade per facilitare lo scioglimento della neve, oppure, a scopo preventivo, per limitare la formazione del ghiaccio. Allo stesso modo dei contaminanti, anche i sali possono essere trasportati dalla neve disciolta fino al recettore. La durezza degli ambienti acquatici, invece, può essere alterata a causa degli scarichi di troppo pieno o per effetto delle acque in uscita dagli impianti di trattamento.

Gli obiettivi sono stati perseguiti attraverso un'indagine sperimentale, realizzata nei laboratori della Czech University of Life Science di Praga e in quelli dell'università di Napoli Federico II.

L'attività sperimentale ha previsto, in primis, una digestione acida, seguendo la procedura standard US EPA 3051, attraverso la quale è stato possibile stimare la concentrazione totale dei

metalli nei sedimenti. Tuttavia, considerando che la tossicità dei metalli non dipende esclusivamente dal loro contenuto totale ma, anche e soprattutto, dalla loro biodisponibilità, che, a sua volta, è funzione delle frazioni geochimiche dei sedimenti alle quali i metalli sono legati, è stato necessario eseguire un'estrazione sequenziale. La procedura scelta per la realizzazione dell'estrazione sequenziale è stata la BCR modificata. Seguendo il protocollo standard imposto dalla BCR, i campioni sono stati trattati con acido acetico per liberare la frazione scambiabile; successivamente, i metalli associati alla frazione riducibile sono stati solubilizzati attraverso il cloridrato di idrossilammina; nel terzo step, infine, i metalli rilasciati dall'ossidazione con perossido di idrogeno sono stati isolati in 1,0 mol/l di acetato di ammonio.

Per stimare l'effetto della neve disciolta sulla rimobilitazione, sono stati prelevati campioni di neve in tre diversi punti lungo la strada di kamycka, con una densità media di traffico di circa 40 000 veicoli/giorno. Si è atteso che i campioni prelevati si disciogliessero a temperatura ambiente, per poi metterli a contatto con circa 3 gr di sedimenti. La soluzione, così preparata, è stata shakerata orbitalmente a diversi tempi di contatto, in particolare, 2, 5, 10, 15, 30 e 60 minuti. Al termine, i campioni sono stati filtrati e analizzati allo spettrometro. In modo simile è stato condotto il test di lisciviazione per la durezza. A tale scopo, è stata preparata una soluzione di circa 10 mg/l di carbonato di calcio, comparata successivamente con un'acqua priva di durezza.

I risultati della digestione acida hanno dimostrato che la concentrazione dei metalli varia generalmente secondo il seguente ordine: $Zn > Pb > Ni > Cu > Cr$ (Fig.1)

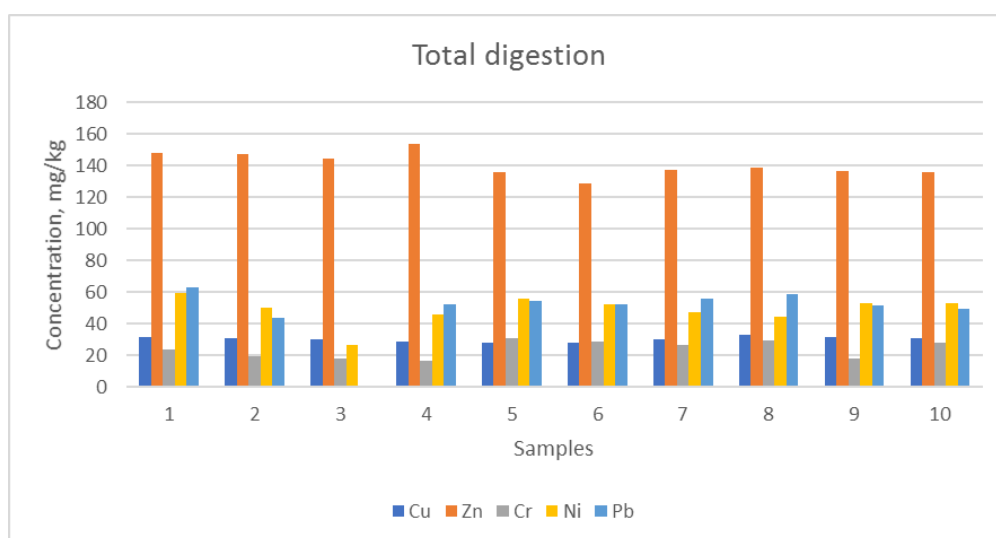


Fig.1 Total metal concentrations in the samples

Attraverso l'estrazione sequenziale, invece, è stato possibile risalire alla quantità di metalli potenzialmente disponibili, appartenenti quindi alla frazione scambiabile, riducibile oppure ossidabile. I risultati mostrano come per tutti metalli analizzati, eccetto Zn e Cr, la frazione residua

occupi la minore percentuale, suggerendo quindi un'elevata potenzialità di rilascio associata ad ogni metallo, così come si riporta, a titolo di esempio, per zinco e piombo.

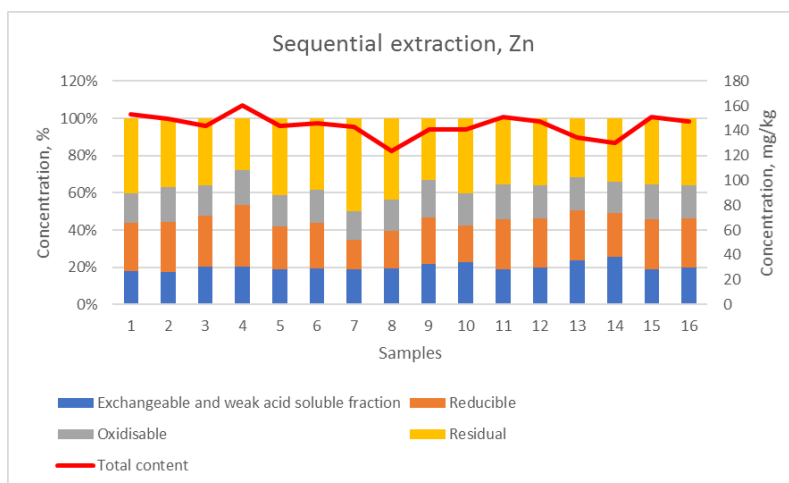


Fig.2 Sequential extraction of Zn

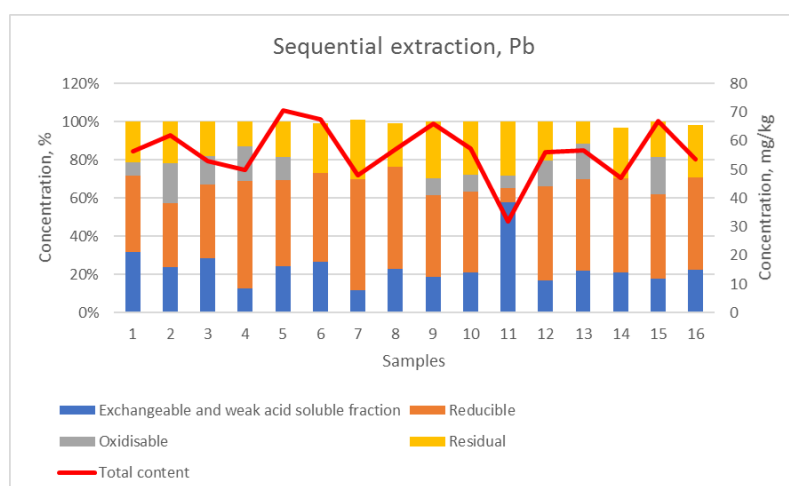


Fig.3 Sequential extraction of Pb

Dai risultati dei test di lisciviazione appare evidente come la neve disciolta possa determinare la rimobilitazione dei metalli dai sedimenti alla colonna d'acqua. La causa principale potrebbe essere attribuibile all'incremento di salinità che si registra nelle acque del lago di Hostivar, in seguito al deflusso della neve. La salinità può quindi causare la rimobilitazione attraverso diversi meccanismi. Tuttavia, la risposta al variare della salinità dipende dal tipo di metallo, oltre che dalla sua concentrazione disponibile e dalle caratteristiche chimico-fisiche del sedimento. Per nichel e rame, la salinità sembra avere un impatto significativo, in quanto le quantità rilasciate aumentano con il tempo di contatto. La rimobilitazione sembra invece essere temporanea per piombo e cromo, visto che ad un primo incremento di concentrazione nella colonna idrica, segue una diminuzione, causata probabilmente da fenomeni di adsorbimento e/o precipitazione. Trascurabile, invece, sembra essere

l'effetto della salinità sulla mobilitazione dello zinco. Si riportano di seguito alcuni grafici a titolo d'esempio.

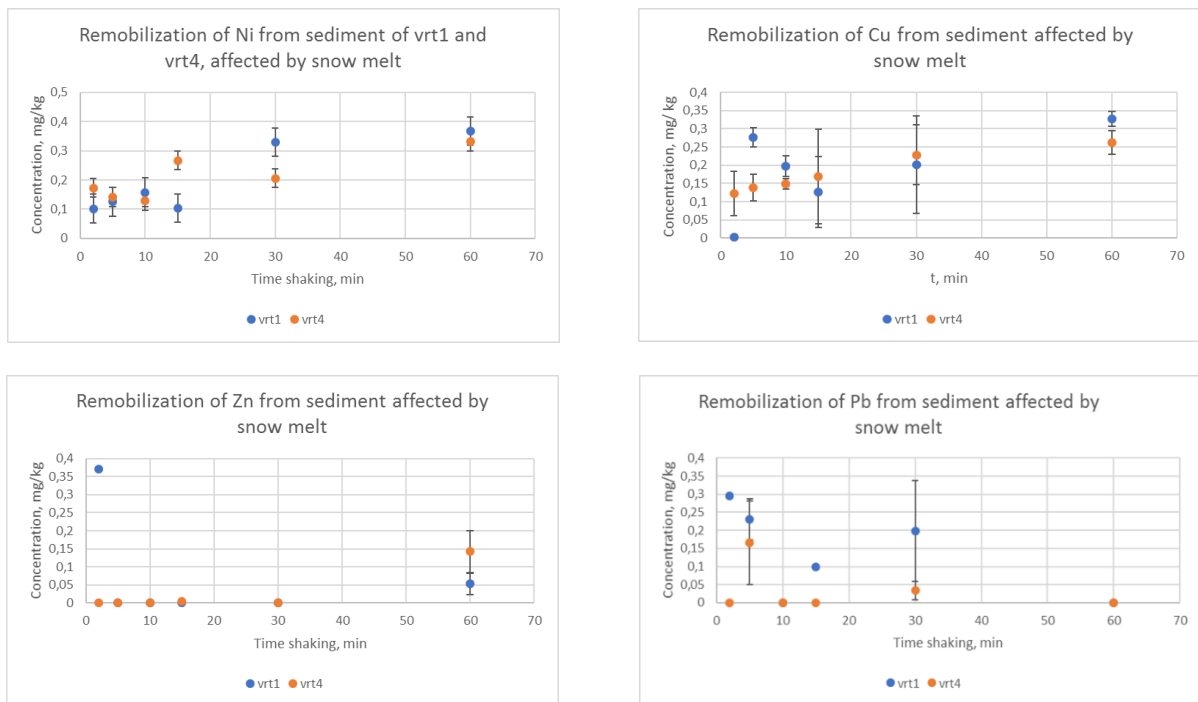


Fig.4 Test di lisciviazione per la neve disciolta

Il leggero incremento di concentrazione di carbonato di calcio, invece, sembra non indurre una significativa rimobilitazione. Al contrario, si ha una maggiore concentrazione di metalli rilasciati nelle acque prive di carbonato di calcio piuttosto che nelle acque con 10 mg/l di CaCO_3 . I meccanismi di rilascio riguardano principalmente la frazione scambiabile e possono influenzare la rimobilitazione dei singoli metalli in maniera differente in funzione della loro speciazione e delle loro peculiarità.

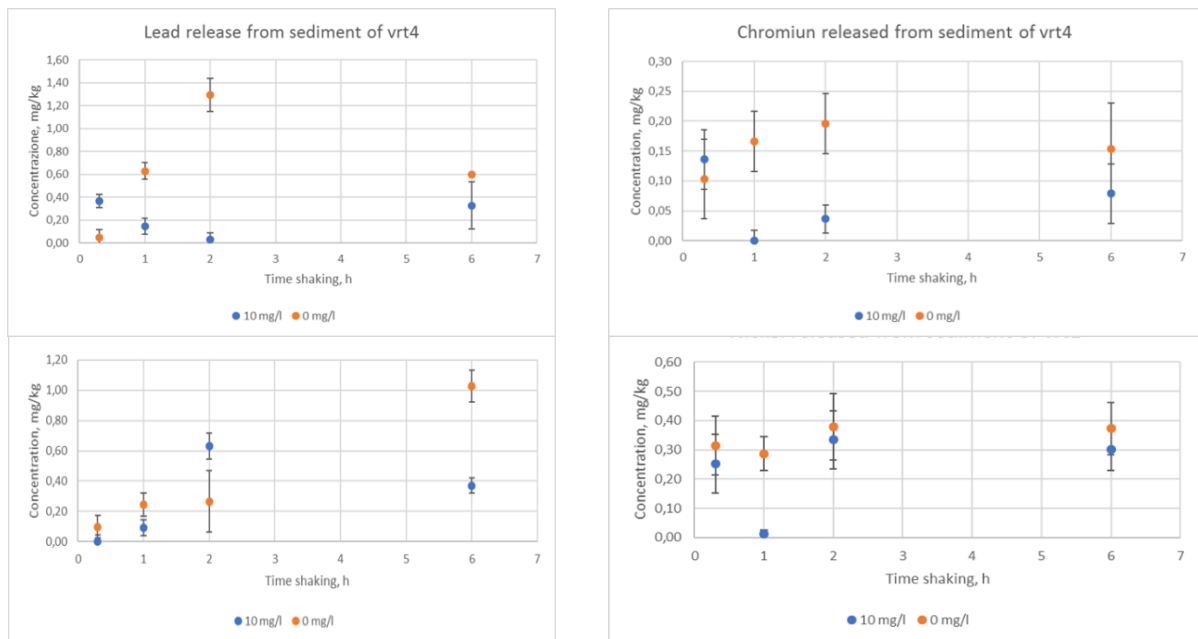


Fig.5 Test di lisciviazione per la durezza

I risultati hanno messo in luce il rischio di rimobilitazione dei metalli pesanti nella colonna d'acqua a causa del deflusso superficiale, originato dallo scioglimento della neve. Leggere variazioni di durezza, causate dalle acque di scarico, invece, sembrano inibire la rimobilitazione, a vantaggio di sicurezza. I risultati prodotti possono essere utilizzati a scopo preventivo per individuare tutti quegli scenari, che provocano il rilascio dei metalli dai sedimenti, mettendo a rischio l'ecosistema acquatico e la salute umana. Dal punto di vista ingegneristico, i risultati possono indirizzare la scelta di misure di bonifica dei sedimenti acquatici. Si può, infatti, pensare di simulare le condizioni, che favoriscono il rilascio dei metalli, sui sedimenti dragati per realizzare una loro bonifica.