



**UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI TRIESTE**

Dipartimento Universitario Clinico di Scienze mediche, chirurgiche e della salute

CORSO DI LAUREA: Tecniche della prevenzione nell'ambiente e nei luoghi di lavoro

TESI DI LAUREA

**Analisi dell'efficacia e dell'efficienza di depurazione delle
acque reflue urbane basata su serie storiche ARPA FVG:
confronto tra due impianti e influenza del trattamento
secondario.**

Laureando: Stefano Zabbara

Relatore: Andrea Mistaro

Correlatore: Alessandro Felluga

ANNO ACCADEMICO 2024 - 2025

A mio nonno Pepe, che in uno degli ultimi discorsi prima della malattia mi disse: “Rendimi fiero”.

Avrei voluto tu fossi qui in questo momento importante con il tuo sorriso e la tua energia.

Questa Tesi di Laurea è dedicata a te. Spero che ti renda fiero.

SOMMARIO

1 Introduzione	5
1.1 Normativa	5
1.2 Gli impianti di depurazione delle acque	10
1.3 I parametri analitici oggetto di controllo nelle acque reflue	11
1.4 Rischio microbiologico sanitario nei corpi idrici recettori	17
2. Scopo	19
3. Descrizione dei casi studio	21
3.1 L'impianto di depurazione di Servola	21
3.2 L'impianto di depurazione di Grado	25
4. Materiali e metodi	29
4.1 Campionamenti	29
4.2 Analisi di laboratorio	31
4.3 Costruzione del <i>dataset</i> , analisi dei dati e <i>software</i> utilizzati	32
4.3.1 Costruzione del <i>dataset</i>	32
4.3.2 Rappresentazione grafica e analisi delle serie temporali dei principali parametri analitici	33
4.3.3 Rappresentazione grafica e analisi delle efficienze di abbattimento dei principali inquinanti	33
4.3.4 Rappresentazione grafica dei <i>trend</i> con tecnica di <i>smoothing</i> LOWESS	34
4.3.5 I test statistici confirmativi	35
5. Risultati e discussione	38
5.1 Analisi dei dati relativi ai reflui in uscita dal depuratore di Servola	38
5.1.2 Speciazione dell'azoto	43
5.1.3 Efficienza di depurazione	44
5.1.4 Analisi del rapporto BOD/COD	46
5.1.5 Test statistici confirmativi sul depuratore di Servola	48
5.2 Analisi dei dati relativi ai reflui in uscita dal depuratore di Grado	50
5.2.1 Parametri chimici, fisici e microbiologici di base	50
5.2.2 Speciazione dell'azoto	54
5.2.3 Efficienza di depurazione	55
5.2.4 Analisi del rapporto BOD/COD	57

5.3 Confronto tra le prestazioni dei due impianti	59
5.3.1 Confronto tra il primo ed il secondo periodo di studio relativo al depuratore di Servola	60
5.3.1 Confronto tra il depuratore di Servola e quello di Grado	61
6. Conclusioni	64
7. Bibliografia e sitografia	66
8. Ringraziamenti.....	70

1 Introduzione

1.1 Normativa

Il Decreto Legislativo 152/2006 [1], emanato in attuazione della Direttiva 2004/35/CE [2], rappresenta una pietra miliare nel panorama normativo italiano in materia di ambiente e sostenibilità. Questo decreto ha unificato e semplificato la normativa preesistente, raccogliendo in un unico testo le disposizioni riguardanti la tutela delle acque, del suolo e dell'aria, normando la gestione dei rifiuti, delle acque di scarico e delle emissioni in atmosfera, nonché la valutazione di impatto ambientale (VIA).

Noto anche come "Testo Unico Ambientale", ha come obiettivo principale quello di garantire una gestione sostenibile delle risorse naturali e di proteggere l'ambiente dall'inquinamento promuovendo politiche di prevenzione e gestione ambientale. La sua importanza risiede nella regolamentazione delle attività inquinanti, nella capacità di armonizzare le normative preesistenti, nella promozione di un approccio integrato e sostenibile alla gestione delle risorse naturali e nel suo approccio proattivo alla prevenzione dei danni ambientali.

La norma si basa su alcuni principi fondamentali, come quello di precauzione, quello di prevenzione e quello del "chi inquina paga". Questi principi sono essenziali per garantire che le attività economiche e industriali siano svolte nel rispetto dell'ambiente, riducendone l'impatto ambientale e promuovendo pratiche sostenibili; infatti, attraverso l'adozione di tecnologie pulite e pratiche industriali sostenibili, si promuove un approccio proattivo alla gestione ambientale, riducendo i rischi per la salute umana e per gli ecosistemi.

Inoltre, il decreto evidenzia l'importanza del coinvolgimento della comunità e delle istituzioni nella gestione ambientale. Perciò la partecipazione attiva dei cittadini e delle organizzazioni locali garantisce che le politiche ambientali siano efficaci e adattate alle esigenze delle comunità. Il decreto promuove la trasparenza e l'accesso alle informazioni ambientali, favorendo un dialogo costruttivo tra le autorità e i cittadini.

In sintesi, il Decreto Legislativo 152 del 2006 è un elemento chiave per la promozione delle politiche di prevenzione ambientale in Italia e attraverso un approccio integrato e sostenibile non solo tutela l'ambiente, ma contribuisce anche a creare un futuro più sano e sostenibile.

In particolare, nella parte III della normativa (“Norme in materia di difesa del suolo e lotta alla desertificazione, di tutela delle acque dall’inquinamento e di gestione delle risorse idriche”) viene individuato il razionale per il controllo del rispetto dei limiti allo scarico delle acque reflue degli impianti di depurazione; all’interno dell’Allegato 5 alla suddetta parte vengono delineati i valori limite dei parametri chimici e biologici normati relativamente alle acque reflue scaricate nell’ambiente (cfr. la sottostante Tabella 1).

PARAMETRI	SCARICO IN ACQUE	
pH	5,5 – 9,5	
Temperatura (°C)	Variabile in funzione della tipologia del recapito	
colore	n.p. 1:20	
odore	no molestie	
materiali grossolani	assenti	
Solidi sospesi totali	80	mg/L
BOD ₅ (come O ₂)	40	“
COD (come O ₂)	160	“
Alluminio	1	“
Arsenico	0,5	“
Bario	20	“
Boro	2	“
Cadmio	0,02	“
Cromo totale	2	“
Cromo VI	0,2	“
Ferro	2	“
Manganese	2	“
Mercurio	0,005	“
Nichel	2	“
Piombo	0,2	“
Rame	0,1	“

Selenio	0,03	“
Stagno	10	“
Zinco	0,5	“
Cianuri totali (come CN)	0,5	“
Cloro attivo libero	0,2	“
Solfuri (come H ₂ S)	1	“
Solfiti (come SO ₃)	1	“
Solfati (come SO ₄)	1000	“
Cloruri	1200	“
Fluoruri	6	“
Fosforo totale (come P)	10	“
Azoto ammoniacale (come NH ₄)	15	“
Azoto nitroso (come N)	0,6	“
Azoto nitrico (come N)	20	“
Grassi e olii animali / vegetali	20	“
Idrocarburi totali	5	“
Fenoli	0,5	“
Aldeidi	1	“
Solventi organici aromatici	0,2	“
Solventi organici azotati	0,1	“
Tensioattivi totali	2	“
Pesticidi fosforati	0,10	“
Pesticidi tot. (esc. fosf.) tra cui:	0,05	“
- aldrin; dieldrin (ciascuno)	0,01	“
- endrin; isodrin (ciascuno)	0,002	“
Solventi clorurati	1	“
Escherichia coli (UFC/100ml)	Consigliabile inf. 5.000 UFC/100 ml	
Saggio di tossicità acuta	o.i.* ≤ 50%	

Tabella 1: Tabella 3 dell'allegato 5 alla parte III del D.Lgs. 152/2006 riportante i limiti per acque reflue industriali che recapitano in corpo idrico superficiale.

*o.i.: organismi immobili

La tabella 3 dell'allegato 5 alla parte III del testo unico ambientale stabilisce i valori limite per tutti gli scarichi in acque superficiali per tutti i parametri chimici e biologici.

Secondo il legislatore, il rispetto degli stessi contribuisce al mantenimento della qualità delle acque superficiali nelle quali vengono recapitati gli scarichi.

Per gli scarichi dei reflui dei depuratori urbani nei corpi idrici, il legislatore prevede inoltre dei limiti aggiuntivi per i principali parametri chimici. La tabella 1 dell'allegato 5 alla parte III del testo unico ambientale stabilisce i valori limite per il *Biochemical Oxygen Demand* (BOD₅), il *Chemical Oxygen Demand* (COD) e i Solidi Sospesi Totali (SST). Questi si differenziano sulla base delle potenzialità degli impianti, espresse in base agli Abitanti Equivalenti (A.E.), un indice che esprime il carico organico biodegradabile del refluo in ingresso in relazione alla dimensione dell'agglomerato. Un A.E. viene definito dal D. Lgs. 152/2006 come il "carico organico biodegradabile con una richiesta biochimica di ossigeno a 5 giorni (BOD₅) pari a 60 grammi di ossigeno al giorno" [1].

PARAMETRI (MEDIA GIORNALIERA)	POTENZIALITÀ IMPIANTO IN A.E.			
	2.000 – 10.000		> 10.000	
	Concentrazione (mg/L)	% di riduzione	Concentrazione (mg/L)	% di riduzione
BOD ₅ (senza nitrificazione)	25	70-95	25	80
COD	125	75	125	75
Solidi sospesi	35	90	35	90

Tabella 2: Tabella 1 dell'allegato 5 alla parte III del D. Lgs. 152/2006 riportante i limiti di emissione per gli impianti di acque reflue urbane. La tabella viene suddivisa in 2 aree (qui differenziate dal colore), nelle quali vengono riportati i valori limite per i differenti range di A.E.: la parte sinistra tratta il range tra i 2.000 e i 10.000 A.E. quella di destra quello relativo agli impianti con A.E. maggiori di 10.000.

Nella tabella vengono inoltre segnalate le percentuali di riduzione che gli impianti devono raggiungere durante il loro processo di depurazione del refluo; l'articolo 271, comma 3 del D.Lgs. 152/06 prevede la possibilità per l'autorità competente di imporre un limite alle emissioni sia come concentrazione che come percentuale di riduzione: "L'autorità competente può stabilire che il rispetto dei valori limite di emissione sia garantito mediante l'adozione di prescrizioni specifiche relative alle caratteristiche tecniche dei cicli produttivi e degli impianti ovvero alla percentuale di abbattimento dell'inquinante oppure in

termini di valori limite di emissione" [1]. Il normatore consente quindi all'autorità competente che rilascia l'autorizzazione allo scarico di verificare l'efficacia dell'impianto nel rispettare un limite di emissione espresso in concentrazione assoluta, oppure l'efficienza di abbattimento del carico inquinante in ingresso.

La tabella 2 dell'allegato 5 alla parte III del testo unico ambientale stabilisce i valori limite per il fosforo e l'azoto totale per gli scarichi in acque superficiali ricadenti in zone sensibili (definite nell'allegato 6 della parte terza del D.Lgs. 152/06). Ai sensi di questo allegato sono considerate zone sensibili:

- laghi naturali, altre acque dolci, estuari e acque del litorale già eutrofizzati o probabilmente esposti a prossima eutrofizzazione (comma a);
 - acque dolci superficiali destinate alla produzione di acqua potabile con possibili concentrazioni di nitrato superiori a 50 mg/L (comma b);
 - aree che necessitano, per gli scarichi afferenti al corpo idrico, trattamenti supplementari a quello secondario al fine di conformarsi alle prescrizioni della norma;
 - corpi idrici nei quali si svolgono attività tradizionali di produzione ittica.
- Inoltre, ai sensi dell'art. 91 (parte III sezione II) le acque costiere dell'Adriatico settentrionale sono comunque considerate aree sensibili (comma 1-i).

Anche la tabella 2 prescrive diversi limiti basandosi sulla potenzialità dell'impianto (A.E.), riportati nella sottostante Tabella 3.

Come per la tabella 1, nella tabella 2 vengono segnalate anche le percentuali di riduzione per i suddetti parametri che gli impianti devono ottenere durante il loro processo di depurazione del refluo (con le analoghe considerazioni di cui al paragrafo precedente).

PARAMETRI (MEDIA ANNUA)	POTENZIALITÀ IMPIANTO IN A.E.			
	10.000 – 100.000		> 100.000	
	Concentrazione (mg/L)	% di riduzione	Concentrazione (mg/L)	% di riduzione
Fosforo totale (P)	2	80	1	80
Azoto totale (N)	15	70-80	10	70-80

Tabella 3: Tabella 1 dell'allegato 5 alla parte III del D. Lgs 152/2006 riportante i limiti di emissione per gli impianti di acque reflue urbane recapitanti in aree sensibili. La tabella è suddivisa in 2 aree (qui differenziate dal colore): nella parte sinistra della tabella vengono riportati i valori limite per il range compreso tra i 10.000 e i 100.000 A.E. mentre nella destra quelli relativi agli impianti con A.E maggiori di 100.000.

1.2 Gli impianti di depurazione delle acque

Gli impianti di depurazione delle acque reflue provvedono alla necessità di attuare trattamenti efficaci per la depurazione delle acque reflue, urbane o industriali che siano, prima del loro scarico nell'ambiente. L'obiettivo principale è restituire all'ambiente un refluo ecocompatibile minimizzando la diffusione di batteri patogeni e di sostanze tossiche, e i fenomeni di eutrofizzazione dei corpi idrici [3].

Esistono diverse tipologie di impianti di depurazione; questi vengono infatti progettati e dimensionati in base agli A.E. dell'agglomerato servito dall'impianto di depurazione e alla tipologia di corpo recettore.

Per descrivere un impianto di depurazione delle acque reflue risulta utile schematizzarlo in diverse sezioni, ognuna corrispondente ad una determinata tipologia di trattamento. In particolare:

1. il trattamento primario, noto anche come trattamento fisico-meccanico o pretrattamento. Con il quale si allontanano dal liquame parte delle sostanze sedimentabili e delle sostanze in sospensione. Si basa su una serie di trattamenti preliminari di grigliatura, dissabbiatura, disoleazione, flocculazione e sedimentazione primaria;

2. il trattamento secondario di tipo biologico, attraverso il quale comunità di microrganismi, che colonizzano vasche e serbatoi nelle quali viene convogliato il liquame, attuando la loro azione metabolica degradano le sostanze organiche presenti. Solitamente in seguito alla prima fase di trattamento biologico segue una fase di sedimentazione secondaria;
3. il trattamento terziario, con il quale vengono abbattuti i composti azotati e fosforati, nonché (in particolare nei depuratori a servizio di impianti industriali) vengono allontanate eventuali sostanze tossiche particolari con trattamenti dedicati, e vengono eliminati i microrganismi patogeni mediante la disinfezione del refluo.

Solitamente, in parallelo agli impianti di depurazione delle acque è presente una linea dedicata al trattamento dei fanghi prodotti durante le fasi di sedimentazione dei liquami.

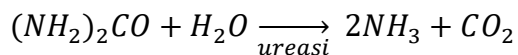
1.3 I parametri analitici oggetto di controllo nelle acque reflue

Il campione medio composito ottenuto in fase di campionamento viene avviato all'analisi di laboratorio. Questa attività mira a quantificare le concentrazioni presenti nel refluo dei principali parametri chimici e biologici di interesse per la tutela ambientale e la salute pubblica.

I parametri chimici e biologici vengono analizzati in uscita dall'impianto di depurazione delle acque reflue con il fine di verificare sia l'efficienza del trattamento che il rispetto dei limiti normativi previsti per lo scarico. Un analogo campionamento, generalmente associato ad un pacchetto analitico ridotto, può essere eventualmente condotto in ingresso all'impianto di depurazione, al fine di valutare le percentuali di abbattimento dei principali parametri, permettendo quindi il calcolo dell'efficienza di depurazione dell'impianto.

I parametri chimici ricercati all'interno dei campioni di acque reflue in ingresso o in uscita dagli impianti di depurazione sono numerosi; tra questi, i più significativi per la caratterizzazione del refluo e per la valutazione dell'efficacia e dell'efficienza di funzionamento di un impianto di depurazione risultano essere:

- Solidi sospesi totali (SST): misurano la quantità di materiale solido presente in una sospensione. Essi comprendono: materiale organico (ad esempio foglie e alghe), inorganico (sabbia, limo e argilla), di origine naturale o antropica (ad esempio stracci, residui plastici, etc.) e tutti i microrganismi formanti aggregati. La rimozione dei solidi sospesi è uno degli obiettivi più importanti da perseguire nel trattamento delle acque reflue; infatti, livelli alti di SST rischiano di ostacolare le capacità depurative dei sistemi di trattamento e quindi la qualità delle acque in uscita. In laboratorio vengono misurati in milligrammi per litro (mg/L);
- Composti azotate: l'azoto (N) rappresenta un elemento essenziale per la vita essendo un componente fondamentale di molte biomolecole utilizzate dagli organismi per il loro funzionamento (proteine, DNA, RNA e vitamine). Nonostante ciò, risulta fondamentale contenerne le concentrazioni nei corpi idrici a un livello di oligotrofia (bassa concentrazione di nutrienti), al fine di evitare fenomeni di proliferazione algale o altri effetti indesiderati, come per esempio l'eutrofizzazione (definita dal D.lgs. 152/06 come “arricchimento delle acque di nutrienti, in particolare modo di composti dell'azoto e/o del fosforo, che provoca una abnorme proliferazione di alghe e/o di forme superiori di vita vegetale, producendo la perturbazione dell'equilibrio degli organismi presenti nell'acqua e della qualità delle acque interessate”, nonché il consumo eccessivo di ossigeno disciolto, portando a fenomeni di ipossia o addirittura anossia del corpo idrico). È inoltre necessario distinguere tra le diverse forme molecolari in cui l'azoto si presenta nelle acque, a causa del diverso potere fertilizzante e della diversa tossicità delle stesse:
 - Azoto ammoniacale (NH_4^+): derivante dalla decomposizione di materia organica (in particolare, dal processo catabolico di demolizione delle proteine – e quindi dei relativi amminoacidi – proprio del mondo animale, ed in particolare i mammiferi) [4] [5]. Durante il catabolismo delle proteine, il gruppo amminico degli amminoacidi viene escreto dal metabolismo dei mammiferi sotto forma di urea, che si degrada successivamente ad ammoniaca e anidride carbonica ad opera dell'enzima ubiquitario ureasi [6].



Per questo motivo, la presenza di elevate concentrazioni di ioni ammonio in un'acqua reflua o in un corpo idrico sono indice di presenza di liquame fresco o insufficientemente depurato. Nel processo di autodepurazione delle acque in ambiente, in presenza di ossigeno, lo ione ammonio viene ossidato dai batteri a nitriti e nitrati; negli impianti di depurazione, la stessa operazione viene effettuata massivamente durante il trattamento secondario di ossidazione biologica. In laboratorio la concentrazione dello ione ammonio nel refluo viene solitamente espressa in milligrammi di ione ammonio per litro (mg/L NH_4^+), conformemente all'unità di misura con cui la normativa esprime il relativo limite di legge; il valore viene poi convertito in milligrammi di N ammoniacale per litro (mg/L N- NH_4) per poterne confrontare la concentrazione con quelle degli altri composti azotati normati;

- Azoto nitroso (NO_2^-): è il composto intermedio nel processo di nitrificazione (il processo biologico attraverso il quale i batteri nitrificanti convertono l'azoto ammoniacale in azoto nitrico). Elevate concentrazioni di azoto nitroso sono indice di un trattamento di depurazione incompleto delle acque reflue. Lo ione nitroso presenta degli importanti aspetti di tossicità [7]. In laboratorio lo ione nitroso viene quantificato in milligrammi di N nitroso per litro (mg/L N- NO_2) conformemente con l'unità di misura con cui la normativa esprime il relativo limite di legge;
- Azoto nitrico (NO_3^-): è il prodotto finale del processo di nitrificazione (e quindi anche dei processi di depurazione e di autodepurazione), essendo il composto azotato in cui l'azoto presenta il massimo stato di ossidazione. Livelli elevati di azoto nitrico nel refluo in uscita possono tuttavia comunque contribuire alla eutrofizzazione delle acque [8] [9]. In laboratorio lo ione nitrato viene quantificato in milligrammi di N nitrico per litro (mg/L N- NO_3) conformemente con l'unità di misura con cui la normativa esprime il relativo limite di legge;

- Azoto totale: rappresenta la somma delle concentrazioni di tutte le forme di azoto inorganico sopra descritte, note come *Dissolved Inorganic Nitrogen* (DIN) e di tutti i composti organici dell'azoto presenti all'interno del campione. In laboratorio l'azoto totale viene quantificato in milligrammi di N per litro (mg/L N) conformemente con l'unità di misura con cui la normativa esprime il relativo limite di legge;
- Azoto organico: quantificato per differenza sottraendo dal dato di azoto totale le concentrazioni delle tre forme di azoto inorganico sopra citate (DIN). Viene espresso in milligrammi di N organico per litro (mg/L N);

L'analisi del rapporto relativo delle sostanze azotate (detto anche “speciazione dell'azoto”) risulta quindi essenziale per comprendere, oltre al carico totale di azoto nelle acque sia reflue che ambientali, anche la ripartizione di detto carico nelle rispettive forme molecolari e relativi stati di ossidazione dell'elemento, al fine di consentire una effettiva valutazione del potenziale impatto del refluo sul corpo idrico recettore.

- Fosforo totale: è anch'esso un nutriente essenziale per la crescita delle piante acquatiche, e come nel caso dell'azoto, in caso di eccesso può essere tra le cause dell'eutrofizzazione dei corpi idrici recettori, con conseguente riduzione dell'ossigeno disciolto. In laboratorio viene misurato in milligrammi di fosforo (P) per litro (mg/L P);
- Cloruri (Cl^-): la loro concentrazione fornisce informazioni sulla salinità delle acque. Lo ione cloruro rappresenta infatti l'anione principale delle acque marine, ma è anche presente, in concentrazioni minori, nei liquami urbani, essendo presente nell'urina e negli altri fluidi biologici [10]. Per questo motivo, mentre valori modesti di cloruri nelle acque interne (dolci) e nei liquami sono da attribuire ad un apporto antropico, valori più elevati sono solitamente indice di infiltrazioni saline. In laboratorio la concentrazione di ione cloruro viene misurata in milligrammi per litro (mg/L);
- Conducibilità elettrica: misura la capacità di una soluzione di condurre la corrente elettrica. È un *marker* della presenza e della concentrazione di ioni disciolti all'interno di una soluzione. In laboratorio viene misurata in microsiemens per centimetro ($\mu\text{S}/\text{cm}$) utilizzando un conduttimetro;

- Metalli: tra i metalli le cui concentrazioni sono normate nelle acque reflue, alcuni sono relativamente comuni, non particolarmente tossici, e presenti in concentrazione anche non trascurabili (ad es. il ferro), mentre altri metalli, presenti anche in tracce, presentano particolari caratteristiche di tossicità (ad esempio il piombo, il cadmio, il mercurio ed il nichel). Nel presente lavoro di Tesi sono stati oggetto di attenzione i tre seguenti metalli:
 - Ferro (Fe): rappresenta il quarto elemento più abbondante in percentuale nella crosta terrestre (il secondo limitando l'analisi ai metalli) [11]. In laboratorio viene misurato in milligrammi per litro (mg/L);
 - Manganese (Mn): risulta essere il dodicesimo elemento più abbondante in percentuale nella crosta terrestre (l'ottavo limitando l'analisi ai metalli) [11]; può causare problemi neurologici in caso di assunzione cronica per l'uomo ("manganismo") [12]. In laboratorio viene misurato in milligrammi per litro (mg/L);
 - Zinco (Zn): a concentrazioni elevate è tossico per gli organismi acquatici [13]. In laboratorio viene misurato in milligrammi per litro (mg/L);
- Tensioattivi: sono tra i principali componenti dei detergenti per uso domestico e industriale. Queste sostanze possono avere un impatto negativo sull'ecosistema [14]. In laboratorio vengono quantificati separatamente, esprimendo le concentrazioni relative a ciascuna delle tipologie chimiche di tensioattivi, ed in particolare:
 - Tensioattivi anionici, *Methylene Blue Active Substances* (MBAS): in laboratorio vengono misurati in milligrammi per litro (mg/L);
 - Tensioattivi non ionici, *Pentane-Phase Active Substances* (PPAS): in laboratorio vengono misurati in milligrammi per litro (mg/L);
- Domanda Biochimica di Ossigeno (BOD, *Biochemical Oxygen Demand*): misura la quantità di ossigeno necessaria ai microrganismi per degradare biologicamente, in regime di aerobiosi, il materiale organico presente nel campione d'acqua, ossidandolo a spese dell'ossigeno disciolto nel campione. Un elevato valore di BOD è indice di grande quantitativo di sostanza organica

biodegradabile disciolta all'interno del campione; se immessa nel corpo idrico questa può portare ad un eccessivo consumo dell'ossigeno disciolto da parte dei microrganismi e quindi alla morte della fauna acquatica per anossia. In laboratorio solitamente viene misurato come BOD₅, cioè identificando il consumo di ossigeno dopo 5 giorni dal campionamento, e viene espresso in milligrammi di ossigeno per litro (mg O₂/L);

- Domanda Chimica di Ossigeno (COD, *Chemical Oxygen Demand*): misura la quantità totale di ossigeno necessaria per ossidare per via chimica tutte le sostanze organiche e inorganiche presenti nel campione d'acqua. Un elevato valore di COD è indice di un grande carico organico e chimico all'interno del campione, che se immesso nel corpo idrico recettore può causare fenomeni di persistenza di sostanze difficilmente biodegradabili (pesticidi, solventi industriali, alcuni metalli pesanti), eventuali fenomeni di bioaccumulo e biomagnificazione, nonché problemi di anossia e conseguente morte degli organismi acquatici. In laboratorio viene misurato in milligrammi di ossigeno per litro (mg O₂/L);
- Rapporto BOD/COD: è un indicatore che permette di valutare la biodegradabilità effettiva del refluo. Infatti, questo rapporto permette di comprendere quanta parte del carico inquinante totale ossidabile chimicamente (misurato con il COD), sia effettivamente ossidabile anche biologicamente (misurato con il BOD), e quindi, in ultima analisi, biodegradabile. Un rapporto BOD/COD elevato in uscita a un impianto di depurazione indica che la sezione di trattamenti biologici di un impianto di depurazione non è efficace.
- *Escherichia Coli*: è un batterio appartenente alla famiglia delle enterobatteriacee ed è un indicatore di contaminazione fecale; quindi, il suo rilevamento delle acque reflue trattate indica la possibile presenza di altri patogeni e quindi di un rischio sanitario. In base alla concentrazione di questi batteri all'interno dei reflui in uscita dagli impianti di depurazione è possibile valutare il livello di impatto dello scarico sullo stato microbiologico sanitario del corpo idrico recettore e l'efficacia del trattamento depurativo.

- Saggio di tossicità: è un test effettuato sui campioni per valutare il loro potenziale impatto tossico generale sugli ecosistemi acquatici in base all'effetto su determinati organismi bersaglio; quelli più frequentemente impiegati sono:
 - *Vibrio Fischeri*: trattandosi di batteri luminescenti, il test misura la riduzione della luminescenza del batterio in presenza di sostanze tossiche per lo stesso, attraverso un test di bioluminescenza;
 - *Daphnia Magna*: trattandosi di un crostaceo planctonico, si verifica la mobilità dei crostacei dopo 24 ore di esposizione all'acqua reflua attraverso un "test di immobilizzazione".

Questo parametro biologico integra le analisi chimiche e garantisce che le acque reflue trattate all'interno dell'impianto di depurazione soggetto al campionamento non abbiano impatti negativi sulla flora e fauna acquatica del corpo idrico recettore, a prescindere da quali siano le sostanze tossiche, normate o meno, che provocano tale effetto.

1.4 Rischio microbiologico sanitario nei corpi idrici recettori

Gli scarichi in uscita da un impianto di depurazione delle acque reflue che immettono in corpi idrici superficiali rappresentano un rischio microbiologico per la salute pubblica, soprattutto nei casi in cui i trattamenti depurativi non risultino efficaci. I corpi idrici superficiali possono subire contaminazioni a causa di scarichi impropri di liquami, che veicolano batteri e virus enterici particolarmente rilevanti per l'inquinamento delle acque superficiali:

- virus enterici: possono raggiungere l'uomo attraverso il circuito oro-fecale tramite acqua, vegetali e mitili. La contaminazione virale delle acque reflue è un problema crescente a causa dell'urbanizzazione e del conseguente aumento dei volumi di liquami [15]. L'epatite A è un esempio di patologia legata alla presenza di virus enterici nei liquami;
- batteri enterici: coliformi e streptococchi fecali sono indicatori di inquinamento di origine fecale; se presenti in elevate concentrazioni, oltre ad essere *marker* di un funzionamento scorretto della fase terziaria dell'impianto di depurazione delle acque reflue, possono nuocere alla salute dell'uomo.

I consueti processi di depurazione non sempre sono in grado di eliminare completamente la carica virale e batterica nel refluo. La percentuale di rimozione batterica e virale varia in funzione della tipologia di microrganismi, della carica batterica e virale a monte dell'impianto e della natura dei trattamenti applicati per la depurazione [16].

In conclusione, un idoneo trattamento dei liquami, che rispetti i limiti di legge sui parametri chimici e biologici evidenziati nel D. Lgs 152/06, è fondamentale per la salvaguardia dell'ambiente e la prevenzione primaria delle malattie.

2. Scopo

Lo scopo del presente lavoro di Tesi è l'analisi dell'*efficacia* e dell'*efficienza* di depurazione degli impianti di depurazione a servizio delle città di Trieste (impianto di depurazione di Servola) e di Grado, intese rispettivamente come il rispetto dei limiti di emissione espressi in concentrazione assoluta e come l'efficienza di abbattimento del carico inquinante in ingresso.

Detta analisi è stata condotta valutando i dati analitici prodotti da ARPA FVG in sede di controllo istituzionale dei reflui.

Per quanto concerne l'impianto di depurazione di Grado (cfr. il capitolo 5.2 del presente lavoro di Tesi), il *dataset* (d'ora in avanti "*ds*") analizzato è costituito da un'unica serie temporale di campionamenti compresi tra il 2017 e il 2024, durante il quale l'impianto non ha subito modificazioni significative.

Viceversa, il *ds* analizzato nel caso del depuratore di Servola (cfr. capitolo 5.1) è stato suddiviso in tre differenti segmenti temporali, in conseguenza di un importante intervento di *upgrade* dell'impianto avvenuto indicativamente nell'anno 2017 e all'inizio del 2018 (descritto nel capitolo 3.1), i cui effetti sono divenuti operativi nel corso del 2018. Sono state quindi analizzate separatamente (confrontandone gli esiti nel Paragrafo 5.3.1) le serie temporali costituite da due annate antecedenti (2007-2008) e successive (2018-2019) all'intervento di *upgrade*, utilizzate come campione dei due diversi assetti impiantistici, analizzando separatamente l'anno 2017.

Il lavoro di confronto tra le prestazioni del depuratore di Servola *pre-* e *post-operam* ha permesso inoltre di confrontare le prestazioni dell'impianto di Grado sia con quelle dell'impianto di Servola originale (all'epoca manifestamente inadeguato alle dimensioni dell'utenza servita) che con quelle, decisamente più performanti, successive all'*upgrade* (cfr. Paragrafo 5.3.2).

L'analisi delle serie temporali dei principali parametri chimici e microbiologici diagnostici delle prestazioni degli impianti sono state condotte nel capitolo 5, inizialmente in forma prevalentemente grafica, riportando cioè i valori analitici di ciascun parametro in funzione della data di campionamento ("*time series*") e

confrontandoli con i limiti di legge fissati dalla normativa per ciascun parametro, al fine di visualizzare efficacemente sia i superamenti del limite di legge che eventuali andamenti temporali o discontinuità particolarmente evidenti nei dati all'interno della serie storica del medesimo depuratore; inoltre, l'analisi grafica ha permesso anche di visualizzare prontamente differenze particolarmente evidenti tra le prestazioni dei depuratori. Successivamente, con il fine di confermare le osservazioni precedentemente individuate, sono stati condotti dei test statistici confirmatori per verificare l'effettiva significatività statistica delle osservazioni effettuate (cfr. Paragrafo 5.1.5 per il depuratore di Servola).

3. Descrizione dei casi studio

3.1 L'impianto di depurazione di Servola



Figura 1: Il depuratore di Servola. Sotto le cupole bianche sono presenti i vari reattori del comparto biologico dell'impianto di depurazione.

La Direttiva 91/271/CEE [17] dà indicazioni su come devono essere strutturati gli impianti di depurazione in funzione degli A.E. serviti (nel caso del depuratore di Servola 190.000 A.E. potenziali [18]). In particolare, all'art. 4: “Gli Stati membri provvedono affinché le acque reflue urbane che confluiscono in reti fognarie siano sottoposte, prima dello scarico, ad un trattamento secondario (...) al più tardi entro il 31 dicembre 2000 per tutti gli scarichi provenienti da agglomerati con oltre 15.000 A.E.” All'interno della norma viene, inoltre, data una definizione di trattamento secondario all'art. 2 c.8, e precisamente: “trattamento delle acque reflue urbane mediante un processo che in genere comporta il trattamento biologico con sedimentazioni secondarie”.

Al tempo dell'emanazione della Direttiva, l'impianto di depurazione allora in essere presso l'abitato di Servola prevedeva, a valle di un trattamento primario, chimico-fisico, la diffusione a mare dei liquami mediante una condotta del diametro nominale di 2 m che tuttora si dirama poco prima dell'ingresso in mare,

in due condotte sottomarine di diametro 1,3 e 1,5 m, dotate di 600 torrini di diffusione, con terminali posti a 6,5 e 7,5 Km dalla linea di costa ad una profondità di 23 m, atte a garantire la corretta dispersione a mare degli inquinanti¹. In questo modo si demandava alla capacità di autodepurazione delle acque l'ossidazione biologica del liquame, chiarificato dal trattamento primario e diluito mediante l'immissione nel corpo idrico. L'effetto della diffusione degli inquinanti immessi dalla condotta sottomarina nelle acque e nei sedimenti del Golfo di Trieste, è stato ampiamente studiato [19] [20] [21].

A seguito dell'emanazione del nuovo dettato normativo risultava necessario dotare l'impianto di uno stadio di ossidazione biologica del refluo "a terra", con successiva sedimentazione, prima di scaricare il liquame a mare mediante il diffusore sottomarino.

Nei primi anni 2000 il gestore dell'impianto di depurazione di Servola ha quindi iniziato l'iter di rinnovamento dell'impianto, i cui lavori si sono conclusi nel giugno del 2018; viene di seguito descritta la configurazione attuale dell'impianto¹.

In ingresso, i reflui urbani trasportati da due differenti collettori, uno relativo agli scarichi del centro storico di Trieste e uno relativo alla periferia cittadina (esclusa la zona industriale, che recapita nell'impianto di depurazione di Zaule), vengono "filtrati" attraverso un sistema di griglie che consente di trattenere i solidi con un diametro superiore a 6 mm ottenendo quindi un liquame privo di corpi che potrebbero potenzialmente intasare le parti dell'impianto di trattamento ed i torrini della condotta sottomarina.

In seguito a questa prima separazione le acque passano alla vasca di dissabbiatura e disoleatura, nella quale avviene la decantazione della sabbia sul fondo e la separazione degli olii in superficie, sfruttando la loro differenza di densità con il resto del refluo.

In caso di pioggia l'acqua piovana, mescolandosi con le acque fognarie, accresce i volumi in ingresso all'impianto diluendo il refluo. Per questo motivo,

¹ Informazioni fornite durante la visita dell'impianto.

l'impianto è munito di una vasca di prima pioggia così da consentire che le acque in eccesso vengano stoccate per venire poi rilasciate nel tempo verso le altre fasi di depurazione.

La successiva fase di depurazione dell'impianto è costituita dalla sedimentazione primaria. L'impianto utilizza la tecnologia Sedipac D[®], che consente la sedimentazione primaria in un uno spazio notevolmente ridotto rispetto a quello necessario utilizzando le tecnologie tradizionali. All'interno di queste vasche i materiali di più piccola dimensione ancora presenti decantano. Il processo avviene con l'ausilio di lastre lamellate di materiale plastico (pacchi lamellari) poste a 45° rispetto alla direzione di movimento del refluo, che favoriscono il deposito dei materiali sul fondo e la separazione dei primi fanghi.

Le acque in uscita dalla fase di sedimentazione primaria vengono quindi convogliate al trattamento secondario. Si impiega la tecnologia Biostyr[®], attraverso la quale, in condizioni di aerobiosi (garantita dall'insufflazione di aria), le colonie batteriche presenti su miliardi di microsfele in Biostyrene attuano l'ossidazione biologica della sostanza organica e la nitrificazione dell'azoto ammoniacale (NH_4^+) presente nei reflui, trasformando quest'ultimo in azoto nitrico (NO_3^-).



Figura 2: Sala turbine soffianti a servizio del trattamento secondario del depuratore di Servola.

Il trattamento biologico prosegue con la denitrificazione. In questa fase, che avvia il trattamento terziario, attraverso la tecnologia Biofor[®] in condizioni di anossia e con l'integrazione di metanolo per garantire il giusto tenore di

carbonio, gli ioni nitrato (NO_3^-) vengono ridotti biologicamente ad azoto gassoso (N_2) attraverso il metabolismo di batteri specializzati presenti in biofilm su miliardi di microsfele in biolite.

Successivamente alla fase di denitrificazione le acque affrontano il trattamento chimico-fisico. Qui viene aggiunto al refluo del cloruro ferrico il quale, al pH del refluo, produce un precipitato in forma di fiocchi coagulati capaci di adsorbire il materiale organico fine ancora presente, consentendo in particolare la rimozione dei composti fosforati ancora presenti nel refluo (defosfatazione); il processo sfrutta la tecnologia Densadeg®. I fiocchi appesantiti precipitano sul fondo della vasca sotto forma di fanghi.

Successivamente le acque vengono convogliate verso la fase di disinfezione, con il fine di rimuovere la carica batteriologica presente nel refluo. Al fine di evitare di nuocere al corpo recettore con sostanze chimiche, la disinfezione viene condotta in specifiche vasche irradiando il refluo con numerose lampade a raggi ultravioletti sommerse nel refluo.

Terminata la disinfezione le acque depurate vengono convogliate verso l'uscita dall'impianto e attraverso un canale sotterraneo vengono portate alla condotta sottomarina di diffusione a mare del refluo.



Figura 3: Illustrazione della condotta sottomarina che diffonde i reflui depurati in uscita dall'impianto in mare aperto.

L'impianto, inoltre, è dotato di sistemi per la gestione dei fanghi prodotti dal processo depurativo. La prima fase di questo processo consiste nella raccolta e ispessimento dei fanghi derivati dai processi depurativi sopracitati, i quali vengono prelevati dalle vasche e, attraverso apposite tecnologie, vengono liberati dal contenuto residuo di acqua ancora presente. Segue, una fase di digestione dei fanghi e produzione di biogas: all'interno di un digestore anaerobico le sostanze organiche presenti vengono trasformate in gas da batteri anaerobi capaci di digerire le sostanze organiche presenti e trasformarle in biogas da cui, tramite combustione, si produce energia elettrica.

Tutta la linea di movimentazione e trattamento dei fanghi è completamente coperta, così da ridurre l'impatto odorigeno del sito verso le aree circostanti.

L'impianto di depurazione delle acque reflue urbane di Servola risulta essere uno dei più moderni d'Italia.

3.2 L'impianto di depurazione di Grado

L'impianto di depurazione dei reflui urbani di Grado serve la popolazione dell'intera isola. Trattandosi di una località turistica molto visitata l'impianto è soggetto ad una forte fluttuazione stagionale ed è quindi stato progettato prestando molta attenzione alla necessità di autorizzare, per quanto possibile, la differenza tra i flussi di refluio in ingresso impianto della stagione invernale e della stagione estiva. L'impianto ha una potenzialità di servizio di 80.000 A.E., a fronte di un carico stimato di 37.564 A.E. [22].

I reflui provenienti dall'intera isola, raccolti dalle stazioni di sollevamento della rete fognaria, giungono collettati al torrino di carico all'entrata dell'impianto di depurazione².

² Le informazioni impiantistiche descritte in questo paragrafo sono state fornite durante la visita all'impianto



Figura 2: Reflui in entrata all'impianto di depurazione di Grado in cima al torrino di carico.

In funzione della portata i reflui vengono distribuiti ai comparti di pretrattamento disposti su due linee parallele e indipendenti. La prima linea è composta da una grigliatura grossolana, una grigliatura fine e un sistema di dissabbiatura e disoleatura areata dotato di ponte raschia sabbie e raschia olii del tipo “va e vieni”; la seconda, invece, è dotata di una grigliatura fine, un dissabbiatore e disoleatore longitudinale composto da una vasca di calma per la sedimentazione delle sabbie e dei materiali grossolani, un sistema integrato di aerazione per la flottazione degli olii e una trappola munita di dispositivo di evacuazione degli stessi. Tutti i rifiuti ottenuti dalle linee di pretrattamento vengono separati e raccolti per lo smaltimento in appositi cassoni scarrabili.

A valle dei pretrattamenti sono presenti delle vasche di prima pioggia atte a garantire il trattamento e la gestione dei reflui con portate e salinità anomale.

I reflui provenienti dalle due linee di pretrattamento vengono indirizzati ad un comparto di distribuzione ai trattamenti successivi; a questi vengono aggiunti anche i fanghi di ricircolo provenienti dalla sedimentazione secondaria (con il fine di garantire la presenza del corretto tenore di carbonio per i batteri che svolgono la denitrificazione) e le acque meteoriche.

Il refluo affronta quindi il trattamento biologico, suddiviso in due fasi:

- un comparto di denitrificazione, all'interno di vasche dotate di agitatori angolari sommersi ad elica e per il quale non viene addizionato nessun tipo di reagente;
- un comparto di ossidazione biologica e nitrificazione a fanghi attivi realizzato su quattro reattori, ognuno dei quali dotato di sistemi di aerazione a bolle fini ad alto rendimento.

Successivamente il refluo affronta la fase di sedimentazione secondaria, condotta in quattro vasche; ogni coppia di sedimentatori è attrezzata con un ponte raschia fanghi e raschia schiume del tipo “va e vieni”. Con l'ausilio di questi ponti è possibile raccogliere i fanghi di ricircolo (da avviare alla vasca di denitrificazione) e i fanghi di supero (da avviare ai digestori aerobici della linea fanghi).



Figura 3: Vasche di ossidazione per la fase di depurazione biologica.

In uscita dalle vasche di sedimentazione vi è una soglia di sfioro che consente, attraverso un canale perimetrale, di convogliare il refluo chiarificato al trattamento di disinfezione finale, condotto in un comparto a *chicane* dove avviene il dosaggio automatico, mediante pompe peristaltiche, di acido peracetico (CH_3COOOH).

In seguito alla disinfezione le acque depurate giungono alla vasca di sollevamento posta alla base del torrino di scarico (utilizzata anche come pozzetto di campionamento). Qui si miscelano con eventuali acque di *bypass* provenienti dallo sfioratore di emergenza e vengono convogliate in quota al torrino di uscita mediante delle pompe, per poi essere inviate per gravità allo scarico nel corpo recettore attraverso una condotta sottomarina dotata di torrini di diffusione.

I fanghi prodotti durante il funzionamento dell'impianto di depurazione vengono inviati ad un comparto di digestione aerobica nel quale vengono stabilizzati. Da lì vengono inviati al comparto di inspessimento a gravità e successivamente al comparto di disidratazione meccanica dove, con l'ausilio di una centrifuga, il surnatante viene separato dal fango. Il fango ottenuto viene stoccato in appositi cassoni scarrabili in attesa dello smaltimento, mentre il liquido surnatante viene convogliato in testa al trattamento di denitrificazione.

4. Materiali e metodi

4.1 Campionamenti

L'atto che precede le analisi di laboratorio per la quantificazione delle concentrazioni relative a parametri chimici e biologici di interesse in un campione di acqua reflua è quello del campionamento.

Lo scopo del campionamento è raccogliere un campione rappresentativo della matrice d'interesse al fine di consegnarlo al laboratorio di analisi come aliquota rappresentativa del punto di campionamento nel periodo del prelievo.

I campionamenti di acque reflue seguono le disposizioni di cui alla parte terza, sezione seconda, del D.Lgs. 152/2006. Tutti i campionamenti effettuati dall'Agenzia Regionale per la Protezione dell'Ambiente del Friuli-Venezia Giulia (ARPA FVG) sono eseguiti da personale adeguatamente formato in merito alle finalità dell'attività, all'utilizzo delle attrezzature e alla formazione del campione. L'attività di campionamento dell'Agenzia sulla matrice acque di scarico è accreditata ISO 9001 [23].

Normalmente il campionamento di acque reflue viene eseguito in appositi pozzetti di controllo identificati nella autorizzazione allo scarico relativa a ciascun impianto. Ai fini del controllo fiscale previsto dalla normativa, per i campioni di acque reflue degli impianti di depurazione si procede al prelievo di un campione medio composito nell'arco delle ventiquattro ore raccogliendo complessivamente 49 campioni. Al fine di assicurare un corretto prelevamento si utilizzano campionatori automatici programmabili per liquidi [24].

Al termine del prelievo il campione medio così ottenuto viene opportunamente omogeneizzato per agitazione e suddiviso in aliquote utilizzando specifici contenitori (di varia natura in base al tipo di parametro da ricercare all'interno del campione) previste dalle specifiche Istruzioni Operative emesse dal laboratorio di analisi di ARPA FVG [25] [26] [27].



Figura 4: Campionatore automatico programmabile per liquidi in fase di prelievo.

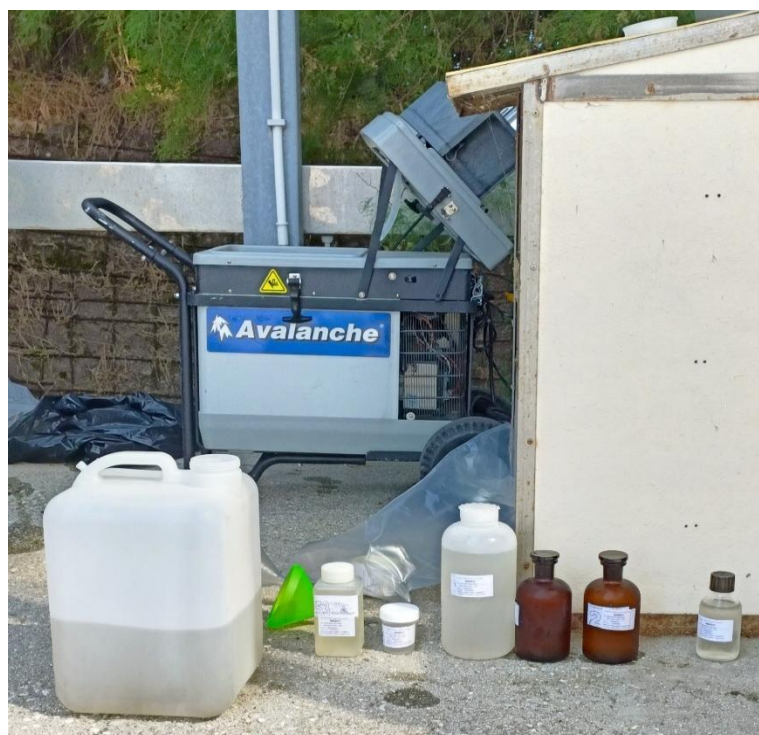


Figura 5: Set di bottiglie utilizzato per la suddivisione in aliquote di un campionamento di acque in uscita da un impianto di depurazione di acque reflue urbane.

Saltuariamente prima di procedere alla suddivisione del campione si effettuano alcune semplici misure in campo (solitamente, ma non esclusivamente, pH, Temperatura e Conducibilità elettrica) utilizzando strumentazione portatile in dotazione.

Il campionamento termina con l'identificazione del singolo campione mediante apposito cartellino, la sua sigillatura e la compilazione attenta del verbale di campionamento [24].

Al fine di evitare il deterioramento del campione nel tragitto tra il punto di campionamento e la sede del laboratorio ARPA il campione viene trasportato all'interno di un contenitore refrigerato a temperatura controllata, e al riparo dalla luce [24]. La procedura termina con l'accettazione del campione in laboratorio, previa verifica della conformità in accettazione.

4.2 Analisi di laboratorio

Il laboratorio ARPA FVG è accreditato secondo la norma UNI EN ISO 17025:2018 [28] ed è soggetto a visite ispettive periodiche con verifica a campione delle prove accreditate da parte dell'ente italiano di accreditamento ACCREDIA.

Il laboratorio impiega per le analisi le seguenti metodologie:

- manuale APAT N. 29 del 2003 [29] emesso da APAT CNR IRSA per i parametri: pH, conducibilità, solidi sospesi totali, azoto nitrico e azoto ammoniacale;
- metodo UNI EN ISO 15587-2:2002 [30] unitamente a UNI EN ISO 17294-2:2016 [31] per l'analisi dei metalli;
- manuale ISPRA 117 del 2014 per COD [32];
- metodo APHA 5210 D (*Standard methods for the examination of water and wastewater*) per il BOD₅ [33];
- metodi UNI ISO 23697-1:2023 per N totale [34] e UNI 11757:2019 per P totale [35];
- metodi interni (Procedure Operative Standard, POS) per azoto nitroso e tensioattivi.

- metodo UNI EN ISO 8199:2018 [36] per la ricerca e numerazione di *Escherichia coli*;
- metodo UNI EN ISO 6341:2012 [37] per la valutazione della tossicità con *Daphnia Magna*;
- metodo UNI EN ISO 11348-3:2019 [38] per la valutazione della tossicità con *Vibrio fischeri*.

4.3 Costruzione del *dataset*, analisi dei dati e *software* utilizzati

4.3.1 Costruzione del *dataset*

Il primo *step* necessario per elaborare il presente lavoro di Tesi è stato reperire presso gli archivi ARPA i Rapporti di Prova relativi ai campionamenti effettuati periodicamente da ARPA FVG presso entrambi gli impianti studiati; mentre per i Rapporti di Prova più recenti è stato possibile scaricare i documenti in formato digitale dai gestionali in uso presso l'Agenzia, per i campioni relativi agli anni 2007-2008 è stato necessario recuperare i Rapporti di Prova cartacei dagli archivi.

Utilizzando *Microsoft Excel*[®] sono stati quindi costruiti due *dataset* (di seguito, *ds*), contenenti le concentrazioni di tutti i parametri analizzati mediante le analisi di laboratorio.

Il *ds* relativo all'impianto di depurazione di Servola è stato suddiviso in tre differenti serie temporali:

- il triennio 2007/2009, durante il quale l'impianto non risultava dotato né dello stadio di depurazione biologica (obbligatorio secondo la Direttiva 91/271/CEE per impianti di questa dimensione) né del trattamento di disinfezione finale;
- l'anno di transizione 2017, nel quale si sono svolti i lavori di ampliamento e potenziamento dell'impianto con il fine di dotarlo degli stadi di depurazione mancanti;
- il biennio 2018/2019, durante il quale risultavano operativi lo stadio di depurazione biologica e il trattamento di disinfezione.

Il *ds* relativo all'impianto di depurazione di Grado, invece, analizza un'unica serie storica dal 2017 al 2024, in quanto l'impianto non ha subito modificazioni impiantistiche rilevanti nel periodo analizzato.

4.3.2 Rappresentazione grafica e analisi delle serie temporali dei principali parametri analitici

Successivamente alla digitalizzazione dei dati e alla costruzione dei due *ds*, sono stati tracciati dei grafici, con il fine di rappresentare l'andamento temporale di alcuni tra i parametri analitici più idonei per la caratterizzazione dell'efficacia depurativa di un impianto di depurazione. In particolare, sono stati selezionati i seguenti parametri analitici:

- Solidi Sospesi Totali (SST);
- *Escherichia Coli* (E. Coli);
- conducibilità elettrica;
- Tensioattivi totali;
- tre metalli (Fe, Mn, Zn);
- BOD₅, COD e il loro rapporto;
- composti inorganici dell'azoto (DIN: azoto ammoniacale, nitroso e nitrico), azoto totale, azoto organico e loro relativo bilancio;
- Fosforo totale.

4.3.3 Rappresentazione grafica e analisi delle efficienze di abbattimento dei principali inquinanti

Oltre a questi parametri sono state calcolate e quindi portate in grafico le efficienze di depurazione per determinati parametri, limitatamente ai periodi ove fossero presenti negli archivi di ARPA FVG anche i Rapporti di Prova relativi ai campioni del refluo in ingresso all'impianto. Le efficienze di abbattimento sono state calcolate, per ciascun campionamento e ciascun parametro, con la seguente equazione:

$$\eta = 100 \cdot \frac{\text{conc}(E) - \text{conc}(U)}{\text{conc}(E)}$$

dove:

- η rappresenta l'efficienza percentuale di abbattimento dello specifico inquinante nel campionamento oggetto di esame;
- $\text{Conc}(E)$ rappresenta la concentrazione dell'inquinante nel refluo in entrata all'impianto di depurazione;
- $\text{Conc}(U)$ rappresenta la concentrazione dell'inquinante nel refluo in uscita all'impianto di depurazione.

In particolare, sono state valutate le efficienze di abbattimento dei seguenti parametri analitici:

- Solidi sospesi totali (SST);
- BOD_5 ;
- COD;
- Azoto totale;
- Fosforo totale.

I grafici tracciati hanno permesso un immediato riconoscimento visivo di eventuali andamenti, eventualmente da sottoporre a conferma con appositi test statistici.

4.3.4 Rappresentazione grafica dei *trend* con tecnica di *smoothing* LOWESS

Il LOWESS (*LOcally WEighted Scatterplot Smoothing*) è una tecnica di *smoothing* non parametrica implementata nel software di analisi statistica di dati PAST [39] per individuare più efficacemente eventuali *trend* nei dati in un grafico a dispersione di punti. A differenza del più noto metodo parametrico di regressione lineare (*best fit*, in inglese), anziché imporre aprioristicamente un modello lineare all'andamento dei dati (adattando cioè un'unica funzione lineare globale a tutti i punti dati), il LOWESS adatta localmente delle rette più corte (la cui lunghezza viene scelta dall'utente attraverso un apposito *parametro di smoothing*, q) a sottoinsiemi di questi punti. Agendo sul parametro q l'utente può quindi modulare il grado di "levigatura" della curva risultante, che approssima l'andamento dei dati; in particolare [39] :

- Un valore di q più piccolo porta a una curva meno "liscia" e più sensibile alle fluttuazioni locali nei dati, poiché considera pochi punti vicini per l'adattamento locale.

- Un valore di q più grande risulta in una curva più liscia che cattura il *trend* generale dei dati, ma potrebbe nascondere dettagli più fini, poiché considera in un unico sottoinsieme molti punti anche non troppo vicini.

Lo scopo principale del LOWESS è quindi quello di migliorare l'interpretazione visiva dei dati in un diagramma a dispersione (comprese quindi le serie temporali), rivelando i *trend* sottostanti e riducendo il rumore.

Questo metodo di rappresentazione grafica è stato utilizzato nel lavoro di Tesi come sostituto delle regressioni lineari (cfr. Grafico 18) per valutare eventuali *trend* in alcuni parametri analitici. Questo non solo perché in generale risulta poco corretto effettuare regressioni lineari sulle serie temporali³, ma soprattutto per non imporre a priori, con la regressione lineare, un'ipotesi di andamento lineare nell'intera serie storica.

4.3.5 I test statistici confermativi

Al fine di verificare le ipotesi fatte nei paragrafi precedenti sulla base dell'analisi grafica dei principali parametri analizzati, sono stati eseguiti dei test di inferenza statistica [40]. L'assunzione iniziale è che sia vera l'ipotesi nulla (H_0): a seconda del test utilizzato H_0 può essere definita come “nessuna differenza tra due serie di dati” o “nessun andamento temporale”. Tale ipotesi viene ritenuta vera fintanto che la probabilità ad essa associata, ricavata sulla base dei dati sperimentali mediante il test scelto, risulta non inferiore alla soglia di accettabilità predefinita, che normalmente corrisponde al 5%; quantitativamente, quindi, questo si esprime tramite il cosiddetto “*p-value*” (ovvero: $p(H_0) > 0,05$): ciò corrisponde a ritenere valida H_0 con un rischio accettabile del 5%, ovvero con un livello di confidenza del 95%. Quando la probabilità di H_0 risulta invece inferiore a tale valore ($p(H_0) \leq 0,05$), si rigetta H_0 indicando il raggiungimento della significatività statistica, ovvero con un livello di confidenza di almeno il 95%. Infine, qualora il *p-value* risultasse $p < 0,01$ si rifiuta H_0 in modo altamente significativo.

³ Ciò è particolarmente vero quantomeno nel caso di misure molto ravvicinate nel tempo, cosa che invece in questo specifico studio non avviene, poiché l'elevata distanza temporale di campionamento garantisce che due misure successive siano indipendenti tra loro.

I test utilizzati per l'inferenza statistica in questo studio sono di tipo non-parametrico: tale scelta è stata operata per superare il requisito di normalità richiesto dai test parametrici (*t-Student*, *ANOVA*, *ecc...*) poiché spesso quest'ultimo, non risulta soddisfatto dai dati e perché la numerosità campionaria è risultata, a volte, talmente limitata da rendere preferibile dei test non-parametrici, più robusti.

Per verificare se due campioni statistici provengono dalla stessa popolazione sono stati utilizzati il test *U-Mann-Whitney* [41] ed il test di *Wilcoxon* [42], rispettivamente per i dati non appaiati ed appaiati.

Per la verifica dell'esistenza di andamenti temporali è stato utilizzato il *Mann-Kendall trend test* [43]. Nel caso la numerosità campionaria sia minima, ovvero di soli sei dati per gruppo, il *p-value* non viene calcolato con un metodo teorico bensì mediante il metodo Montecarlo.

Per la verifica della normalità dei dati sono stati utilizzati test sia parametrici che non parametrici (*Kolmogorov-Smirnov* [44]). Poiché sono serviti solamente come conferma e supporto alle conclusioni ottenute con i test già sopra descritti, non vengono qui discussi. Tutti i test sono stati eseguiti col software PAST 5.1 [39].

L'efficienza percentuale del depuratore, definita come riportato nel paragrafo 4.3.3, spesso mostra una distribuzione di probabilità molto asimmetrica con asimmetria a sinistra, poiché raggiunge spesso valori vicini al 100%. A causa di questa asimmetria della distribuzione dei dati, per questi parametri sono stati utilizzati la mediana e i percentili come stima di tendenza centrale e di dispersione.

Per tutti i risultati analitici, espressi in termine di concentrazione si suppone invece, che il risultato sia distribuito in modo normale o perlomeno simmetrico; pertanto, sono state utilizzate la media e la deviazione standard come stima di tendenza centrale e di dispersione.

Una volta elaborati tutti i dati, attraverso un confronto diretto è stato possibile individuare i punti di similitudine e le maggiori differenze tra i due impianti di depurazione e/o i relativi periodi di servizio studiati nel presente lavoro di Tesi.

5. Risultati e discussione

5.1 Analisi dei dati relativi ai reflui in uscita dal depuratore di Servola

Conformemente a quanto proposto nel capitolo 2 vengono di seguito analizzati i dati relativi ai campionamenti ARPA FVG presso l'impianto di depurazione di Servola, limitatamente ai periodi 2007/2008, all'anno 2017 e al biennio 2018/2019; questo con lo scopo di valutare la variazione dei livelli emissivi dello scarico a seguito dei lavori di adeguamento e potenziamento dell'impianto avvenuti tra il 2016 e il 2018, il cui effetto operativo dovrebbe risultare visibile nel corso del 2018.

5.1.1 Parametri chimici, fisici e microbiologici di base

Il grafico 1 e il grafico 2 confrontano la serie storica del principale parametro microbiologico (*Escherichia Coli*) con l'analogo tracciato del parametro fisico Solidi Sospesi Totali (SST).

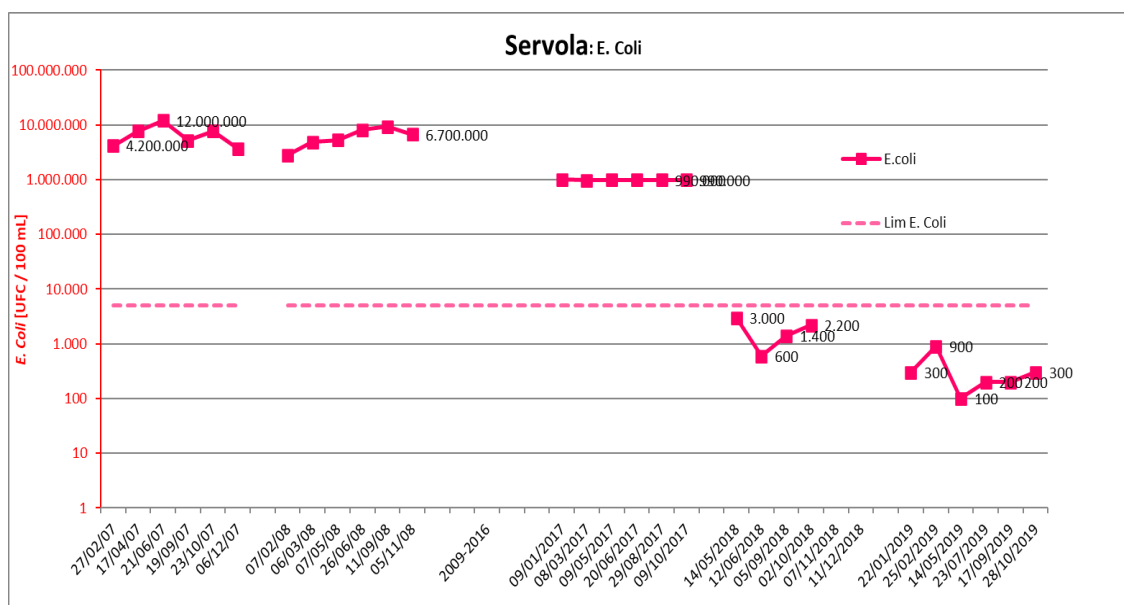


Grafico 1: serie temporale (tracciata su scala logaritmica) dei valori del parametro *Escherichia Coli* in uscita dall'impianto di depurazione di Servola nei tre differenti periodi osservati (biennio 2007/2008, anno 2017 e biennio 2018/2019). Il limite di legge è indicato con la linea tratteggiata.

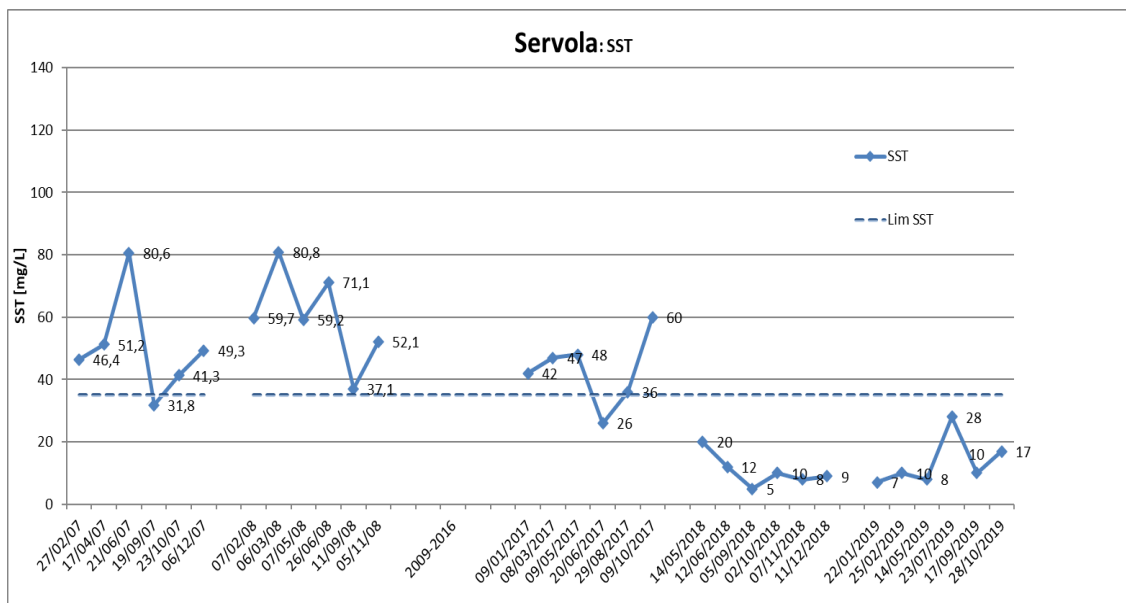


Grafico 2: serie temporale del parametro Solidi Sospesi Totali in uscita dall'impianto di depurazione di Servola nei tre differenti periodi osservati (biennio 2007/2008, anno 2017 e biennio 2018/2019). Il limite di legge è indicato con la linea tratteggiata.

Entrambi i parametri presentano continui o quasi continui superamenti del limite di legge sia nel periodo 2007/2008 (*E. Coli*: media = 6.475.000 UFC/100 mL; SST: media = 55 mg/L), che nel 2017 (*E. Coli*: media $\geq$ 988000 UFC/100 mL⁴; SST: media = 43 mg/L) coerentemente con il fatto che il nuovo impianto, in fase di costruzione nel 2017, non era operativo. Nei dati relativi al 2017 si nota tuttavia una moderata flessione del valore di entrambi i parametri, forse dovuta all'installazione nell'anno 2015 di una grigliatura fine in testa all'impianto⁵, il che, oltre a causare una ovvia ancorché leggerissima riduzione dei valori dei SST, si riverbera in una riduzione di tre ordini di grandezza anche sul parametro *E. Coli*, le cui concentrazioni rimangono comunque ben lontane dalla conformità con il limite di legge. Nel biennio 2018/2019 non si evidenzia alcun superamento per nessuno dei due parametri (media *E. Coli* = 775 UFC/100 mL; media SST = 12 mg/L); il drastico abbassamento di molti ordini di grandezza del parametro *E. Coli* è in questo caso coerente con l'installazione, nel 2018 della disinfezione finale con raggi UV⁶.

⁴ Non è possibile calcolare esattamente il valore medio poiché sul Rapporto di Prova relativo al campionamento di gennaio 2017 è riportato un valore censurato a destra ($> 1.000.000$ UFC/100 mL).

⁵ Informazioni fornite durante la visita all'impianto.

⁶ Informazioni fornite durante la visita all'impianto

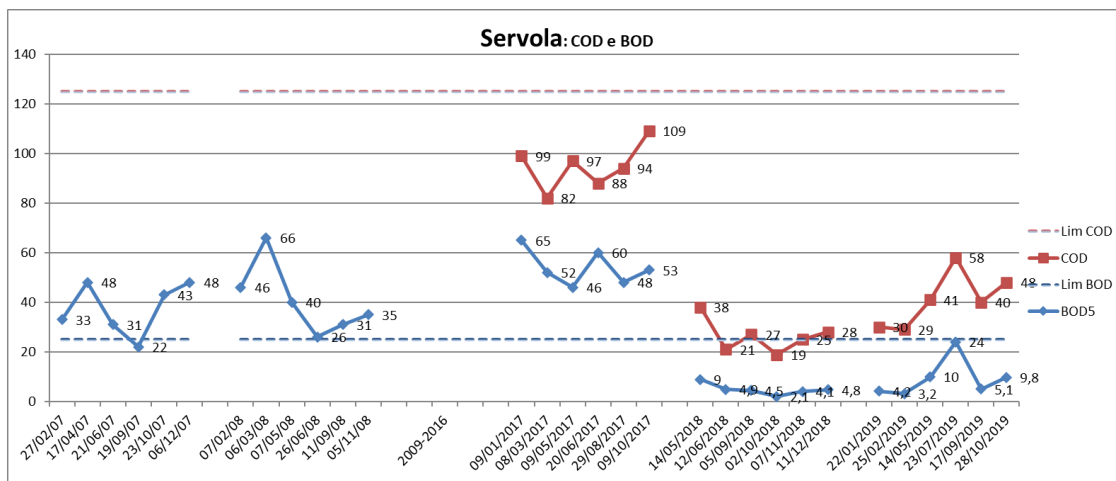


Grafico 3: serie temporali dei valori di BOD (in blu) e COD (in rosso) in uscita dall'impianto di depurazione di Servola nei tre differenti periodi osservati (biennio 2007/2008, anno 2017 e biennio 2018/2019). I relativi limiti di legge sono evidenziati attraverso le due linee tratteggiate nei rispettivi colori.

Per quanto concerne il BOD₅ si evidenziano superamenti pressoché continui fino all'anno 2017 compreso. Il drastico abbassamento del BOD₅ (senza più alcun superamento) a partire dal 2018 (media = 7 mg/L O₂ contro una media dei periodi precedenti pari 44 mg/L O₂) è coerente con l'avvio, nell'anno 2018, del nuovo impianto biologico⁵.

Per quel che concerne invece il COD (dati 2007/2008 non disponibili), non si evidenzia alcun superamento nell'intero periodo di indagine; si rileva tuttavia, anche in questo caso, un drastico abbassamento del valore medio tra l'anno 2017 (media = 95 mg/L O₂) e il biennio successivo (media = 34 mg/L O₂).

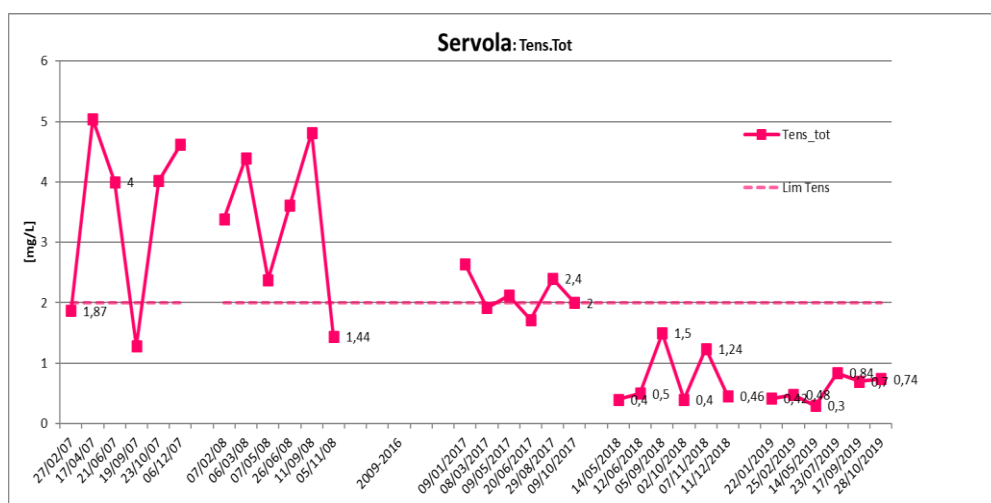


Grafico 4: serie temporale del parametro tensioattivi totali in uscita dall'impianto di depurazione di Servola nei tre differenti periodi osservati (biennio 2007/2008, anno 2017 e biennio 2018/2019). Il limite di legge di legge è indicato con la linea tratteggiata.

Il parametro Tensioattivi totali presenta superamenti del limite di legge pressoché continui nel biennio 2008/2009, associati ad un range di variazione particolarmente ampio (media = 3,4 mg/L; $\sigma = 1,34$). Nel 2017 si rileva un abbassamento del valore medio (media = 2,1 mg/L, ovvero quasi coincidente con il limite di legge imposto per questo parametro) unito ad una riduzione del range di variazione ($\sigma = 0,87$) e ad una riduzione della percentuale di superamenti (le motivazioni di tali effetti non sono note). Nel biennio successivo non si evidenzia alcun superamento e il valore medio presenta un'ulteriore drastica riduzione (media = 0,67 mg/L).

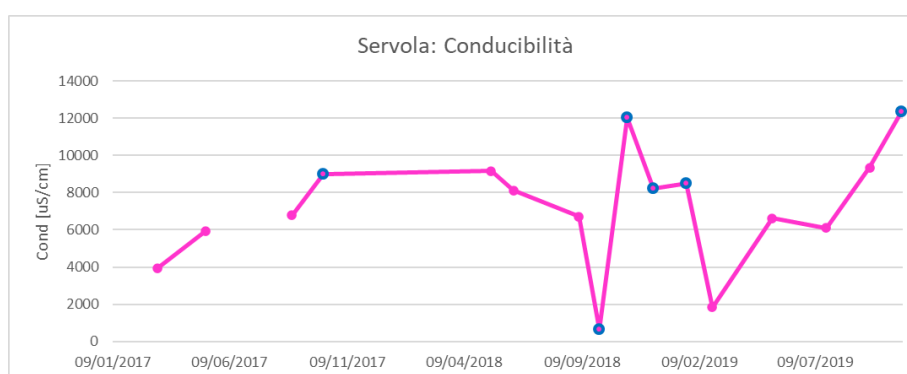


Grafico 5: serie temporale dei valori del parametro conducibilità elettrica del refluo in uscita dall'impianto di depurazione di Servola nei tre differenti periodi osservati (biennio 2007/2008, anno 2017 e biennio 2018/2019).

La serie storica del parametro conducibilità elettrica non mostra particolari *trend*, come confermato dal *Mann-Kendall trend test* ($p(\text{no trend}) = 0,26$), ma il valore medio del triennio 2017/2019 (7.214 µS/cm) denota una pressoché costante ingressione di acqua marina nel refluo in entrata, proveniente da infiltrazioni nella rete fognaria.

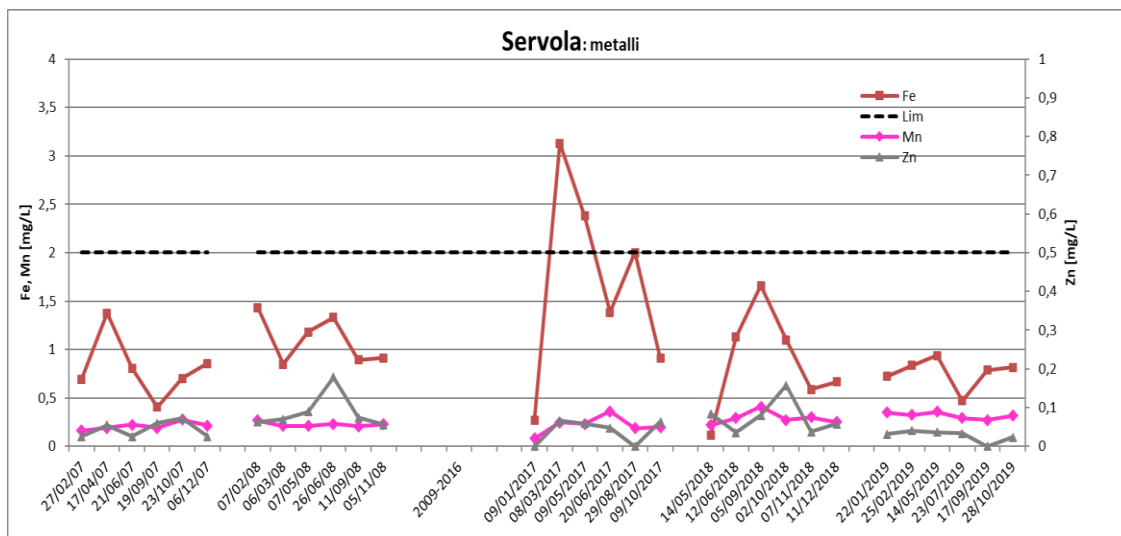


Grafico 6: serie temporale delle concentrazioni di Ferro, Manganese e Zinco in uscita dall'impianto di depurazione di Servola nei tre differenti periodi osservati (biennio 2007/2008, anno 2017 e biennio 2018/2019). Il limite di legge di tutti e tre i metalli è indicato dalla linea tratteggiata.

Per quanto concerne i metalli sono stati elaborati esclusivamente i dati di alcuni tra i metalli più comuni (Fe, Mn, Zn). Mentre per Mn e Zn non si nota alcuna variazione significativa tra i diversi periodi analizzati (medie dell'intero periodo di studio: Mn = 0,06 mg/L, Zn = 0,06 mg/L, ampiamente inferiori al limite di legge pari rispettivamente a 2 e 0,5 mg/L), per il Fe si rileva una situazione comparabile nei periodi 2007-2008 (media = 0,95 mg/L) e 2018-2019 (media = 0,82 mg/L), ed il valore massimo riscontrato nei due periodi risulta pari a 1,66 mg/L, inferiore al limite di legge. Si rileva per contro un relativo innalzamento delle concentrazioni di Fe nel refluo in uscita nell'anno 2017 (media = 1,68 mg/L; valore massimo = 3,13 mg/L), anno in cui si riscontrano anche gli unici due superamenti del limite nell'intero periodo analizzato. Le motivazioni di tale anomalia nell'anno 2017 non sono note, né risulta possibile verificare l'eventualità di ingressi anomali verso l'impianto non essendo compreso il Fe nel *set* analitico ristretto con il quale all'epoca si procedeva all'analisi del refluo in ingresso.

5.1.2 Speciazione dell'azoto

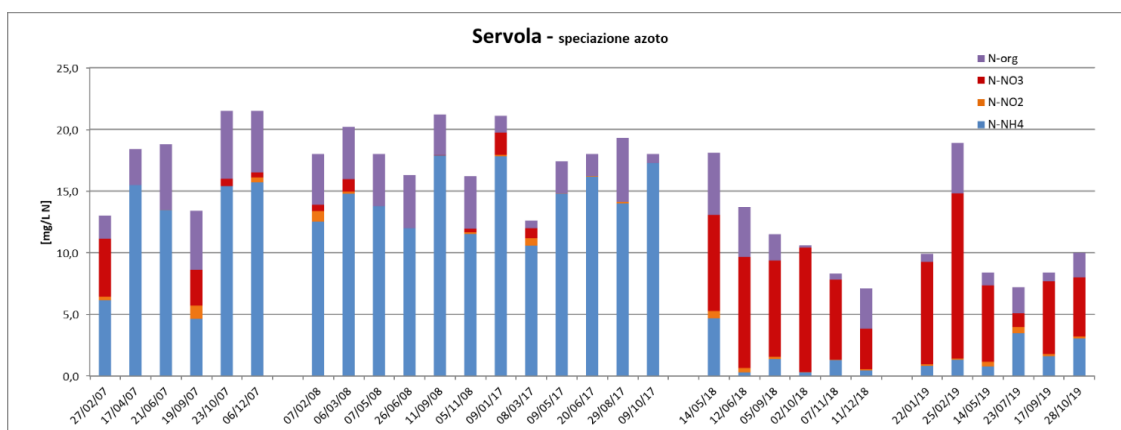


Grafico 7: rappresentazione grafica della speciazione dei composti dell'azoto per ogni campione in uscita dall'impianto di depurazione di Servola nei periodi osservati (biennio 2007/2008, anno 2017 e biennio 2018/2019).

L'analisi di speciazione dell'azoto è un utile strumento per valutare l'efficienza dell'impianto relativamente alla capacità di ossidazione dell'azoto ammoniacale e organico, presenti nel refluo in ingresso, verso forme azotate ossidate (nitrato).

Dal grafico 7 appare evidente una netta distinzione tra l'ultimo biennio analizzato (2018/2019) e i periodi antecedenti. Infatti, nel biennio 2007/2008 e nell'anno 2017 la forma azotata prevalente risulta essere l'azoto ammoniacale (media = 13,5 mg/L N-NH₄) e la presenza di nitrati appare quasi nulla o comunque poco rilevante (media = 1,2 mg/L N-NO₃); in media l'azoto ammoniacale rispetto all'azoto totale rappresenta il 75%. Nell'ultimo biennio invece la forma azotata prevalente risulta essere quasi sempre il nitrato (media = 7,0 mg/L N-NO₃) e le concentrazioni di azoto ammoniacale divengono residuali (media = 1,6 mg/L N-NH₄; in media, il 16% rispetto all'azoto totale), indice di una maggior efficienza ossidativa dell'impianto nei confronti delle sostanze inorganiche azotate a stato di ossidazione ridotto presenti nel liquame in ingresso. Si nota inoltre una progressiva riduzione, nel corso del 2018, delle concentrazioni di azoto totale, dovuta al fatto che l'impianto di denitrificazione stato attivato qualche mese dopo rispetto all'impianto di ossidazione, e le singole vasche sono state avviate gradualmente⁷.

⁷ Informazioni fornite durante la visita all'impianto.

5.1.3 Efficienza di depurazione

5.1.3.1 Efficienza di abbattimento dei parametri BOD₅, COD, SST.

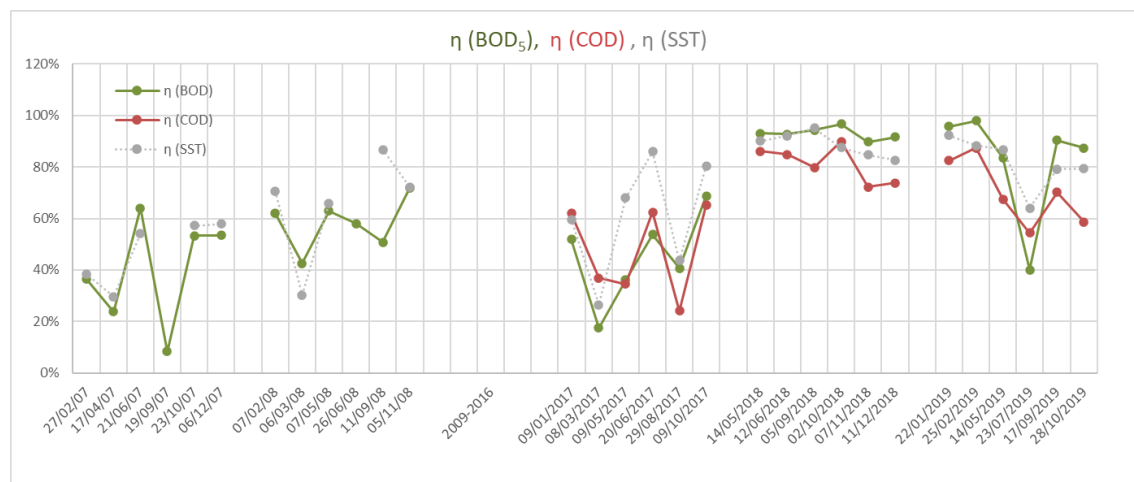


Grafico 8: serie temporale delle efficienze di depurazione per i parametri BOD₅, COD e SST dell'impianto di depurazione di Servola durante i periodi osservati (biennio 2007/2008, anno 2017 e biennio 2018/2019).

Il grafico evidenzia un drastico miglioramento dell'efficienza di depurazione relativamente ai parametri COD, BOD₅ e SST nell'intero biennio 2018/2019, come emerge dall'analisi della tabella riassuntiva sotto riportata, coerentemente con l'entrata in servizio dell'impianto biologico nei primi mesi del 2018.

Periodo	η (SST)	η (BOD)	η (COD)
2007/2008	58%	53%	n.d.
2017	64%	46%	49%
2018/2019	87%	92%	77%

Tabella 4: la tabella presenta le percentuali mediane di efficienza di depurazione per i parametri BOD₅, COD, SST in relazione al periodo osservato (biennio 2007/2008, anno 2017 e biennio 2018/2019).

Considerazioni simili si evidenziano per l'efficienza di depurazione calcolata sui parametri N_{tot} e P_{tot} con la differenza che, a causa del già citato avvio successivo dell'impianto di denitrificazione⁸, è ben visibile nel grafico il progressivo miglioramento dell'efficienza di depurazione nel corso dei primi mesi del 2018.

⁸ Informazioni fornite durante la visita all'impianto.

5.1.3.2 Efficienza di abbattimento dei parametri N_{tot} e P_{tot}

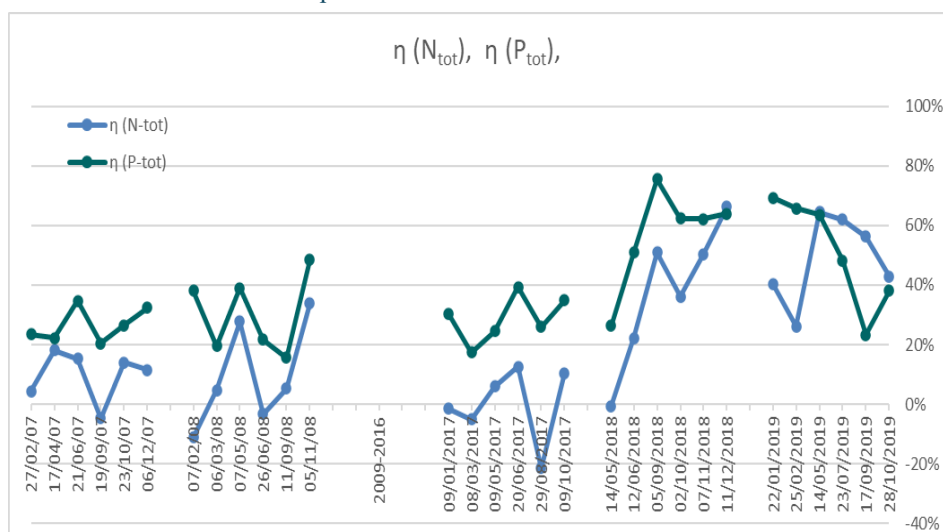


Grafico 9: efficienze di depurazione dell'impianto di depurazione di Servola per i parametri N_{tot} e P_{tot} in relazione ai periodi osservati (biennio 2007/2009, anno 2017 e biennio 2018/2019).

Il grafico 9 riporta i dati di efficienza di depurazione relativamente ai parametri azoto totale e fosforo totale; nel grafico sono stati riportati, per completezza dell'informazione, anche dati evidentemente anomali ($\eta < 0$)⁹. Nella tabella sottostante vengono riportate le mediane di efficienza di depurazione dei diversi periodi analizzati.

Periodo	$\eta (N_{tot})$	$\eta (P_{tot})$
2007/2008	8%	25%
2017	2%	28%
2018/2019	47%	62%

Tabella 5: la tabella presenta i valori mediani di efficienza percentuale di depurazione dell'impianto di depurazione di Servola per i parametri N_{tot} e P_{tot} in relazione al periodo osservato (biennio 2007/2008, anno 2017 e biennio 2018/2019).

⁹ I valori anomali di efficienza possono essere dovuti, oltre che a meri ma improbabili errori in fase di analisi chimica, all'incoerenza tra la composizione del refluo in entrata e il refluo in uscita, che ne rende inattuabile l'associazione diretta. I pochi dati anomali non sono stati esclusi ai fini del calcolo delle mediane in considerazione della robustezza di questo indicatore di posizione rispetto agli *outlier*.

5.1.4 Analisi del rapporto BOD/COD

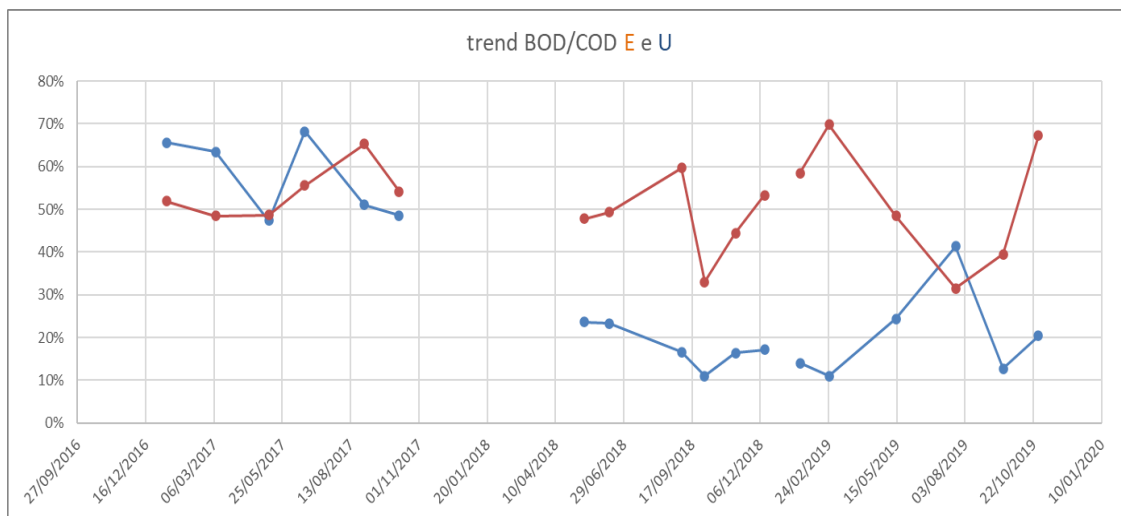


Grafico 10: serie temporale del rapporto BODs/COD nel refluo in entrata e uscita dall’impianto di depurazione di Servola in relazione ai periodi osservati (biennio 2007/2008, anno 2017 e biennio 2018/2019).

Anche l’analisi del rapporto BOD/COD risulta utile per valutare indirettamente l’efficienza dell’impianto relativamente all’abbattimento del carico organico presente nel liquame in ingresso.

La serie temporale del rapporto BOD/COD, calcolato sia nel refluo in uscita che in quello in entrata, limitatamente al triennio 2017/2019 (dati COD non disponibili nel biennio 2007-2008), evidenzia come:

- il refluo in entrata presenti un range di variazione del rapporto BOD/COD solitamente compreso tra il 45% e il 65% nell’intero triennio in esame (media = 51%) con solo limitati episodi con valori esterni a tale intervallo;
- il refluo in uscita presenta invece un evidente abbassamento del rapporto BOD/COD tra l’anno 2017 (media = 57%; range di variazione indicativamente compreso tra il 50% e il 70%) e l’ultimo biennio (media = 19% ; range di variazione indicativamente compreso tra 10% e il 40%).

La situazione riscontrata è perfettamente compatibile con quanto riportato in letteratura; infatti:

- il refluo in ingresso presenta un valore medio del rapporto BOD/COD, calcolato sull’intero periodo, pari al 50%, in perfetto accordo con il dato di letteratura (COD:BOD = 2:1, corrispondente a BOD/COD pari al 50%) [45];

- il refluo in uscita, che nell'anno 2017 presenta sostanzialmente un rapporto BOD/COD analogo a quello del refluo in ingresso, a partire del 2018 vede un significativo abbassamento di tale rapporto dovuto al fatto che il nuovo impianto, dotato di trattamento secondario, risulta più efficiente nell'abbattere il contenuto di materia biodegradabile nel refluo, riducendo maggiormente il BOD che non il COD ($\eta(\text{BOD}) > \eta(\text{COD})$, coerentemente con quanto calcolato in tab. 4).

I due grafici seguenti rappresentano in maniera efficace la performance complessiva del depuratore, rispettivamente per i parametri di BOD₅ e COD.

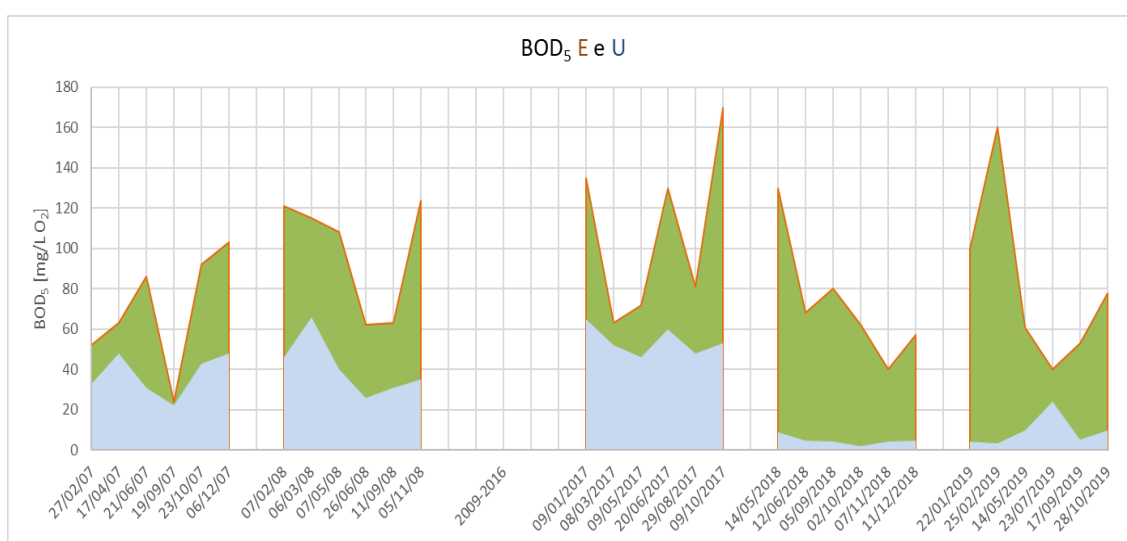


Grafico 11: rappresentazione grafica delle differenze quantitative tra il BOD in entrata e in uscita dal depuratore di Servola nel periodo studiato.

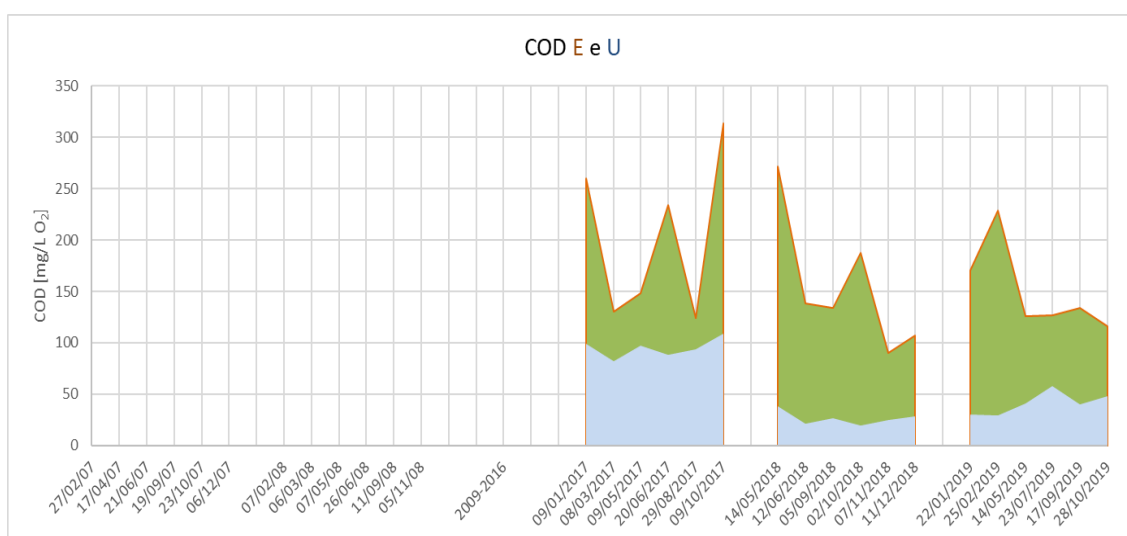


Grafico 12: rappresentazione grafica delle differenze quantitative tra il COD in entrata e in uscita dal depuratore di Servola per gli anni 2017, 2018, 2019 (i dati di COD in ingresso per il periodo 2007/2008 non sono disponibili).

In entrambi i grafici, la linea marrone rappresenta la concentrazione di materia organica in ingresso al depuratore. L'area rappresentata in azzurro rappresenta visivamente il carico di materia organica scaricata nel corpo idrico recettore tramite il refluo in uscita. L'area evidenziata in verde, che rappresenta la differenza tra le concentrazioni in ingresso e quelle in uscita, suggerisce il carico di materia organica efficientemente abbattuto dal depuratore.

Per entrambi i parametri è evidente l'aumento dell'efficienza depurativa a partire dal 2018 con l'avvio del trattamento secondario presso l'impianto.

5.1.5 Test statistici confermativi sul depuratore di Servola

Come descritto nel paragrafo 3 (“materiali e metodi”) le evidenze dedotte dall'analisi grafica di cui al paragrafo precedente sono state sottoposte a dei test per confermare la significatività statistica delle ipotesi avanzate relativamente al depuratore di Servola.

1. Sono state sottoposte a test di conferma le evidenze di miglioramento dell'efficienza depurativa tra gli anni 2007/2008 e 2017 contro il biennio 2018/2019, successivo all'*upgrade* dell'impianto. Sono risultati altamente significativi i miglioramenti relativi a tutte le efficienze di abbattimento testate, relative ai parametri SST, BOD, COD, N_{tot} , P_{tot} (cfr. tabella 7);
2. Sono state sottoposte a test di conferma le evidenze relative al rapporto BOD/COD (cfr. grafico 10):
 - a) la differenza tra i dati relativi al liquame in ingresso tra l'anno 2017 e il biennio 2018/2019 non risulta statisticamente significativa ($p(equal) = 0,44$; test U-Mann-Whitney);
 - b) la differenza tra i dati relativi al liquame in uscita tra l'anno 2017 e il biennio 2018/2019 risulta, invece, molto significativa ($p(equal) = 0,01$; test U-Mann-Whitney);
 - c) la differenza tra i dati relativi al liquame in ingresso e in uscita per l'anno 2017 non risulta significativa ($p(equal) = 0,69$; test di Wilcoxon per dati appaiati);

d) viceversa, la differenza tra i dati del liquame in ingresso e in uscita del biennio 2018/2019 risulta altamente significativa ($p(equal) < 0,01$; test di Wilcoxon per dati appaiati).

Il punto a), precedentemente esposto, conferma la stabilità del valore del rapporto BOD/COD del liquame in ingresso nei diversi periodi analizzati; viceversa(punto b)), tra il 2017 e l'ultimo biennio risulta un significativo abbassamento del rapporto BOD/COD in uscita. Inoltre (punto c)), mentre nell'anno 2017 non risulta nessuna differenza significativa tra i rapporti BOD/COD del liquame in ingresso e quello in uscita, nell'ultimo biennio la aumentata efficienza di depurazione genera una differenza significativa tra il liquame in ingresso e quello in uscita (punto d)).

5.2 Analisi dei dati relativi ai reflui in uscita dal depuratore di Grado

Conformemente a quanto riportato nel capitolo 2, vengono descritti ora i dati relativi ai medesimi parametri analizzati presso il depuratore di Servola, ma relativi all'impianto di depurazione di Grado, limitatamente agli ultimi 8 anni di monitoraggio ARPA FVG (2017 – 2024).

5.2.1 Parametri chimici, fisici e microbiologici di base

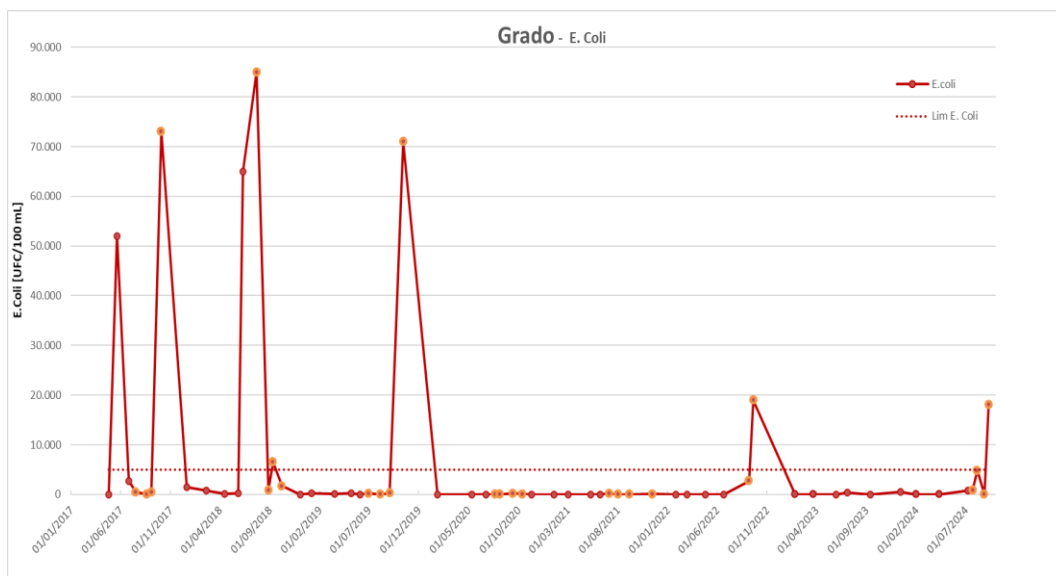


Grafico 13: serie temporale (su scala logaritmica) dei valori del parametro *Escherichia Coli* in uscita dall'impianto di depurazione di Grado nel periodo osservato (2017/2024). Vengono evidenziati in arancione i dati relativi al periodo estivo (dal 01/06 al 30/09). Il limite di legge è indicato con la linea tratteggiata.

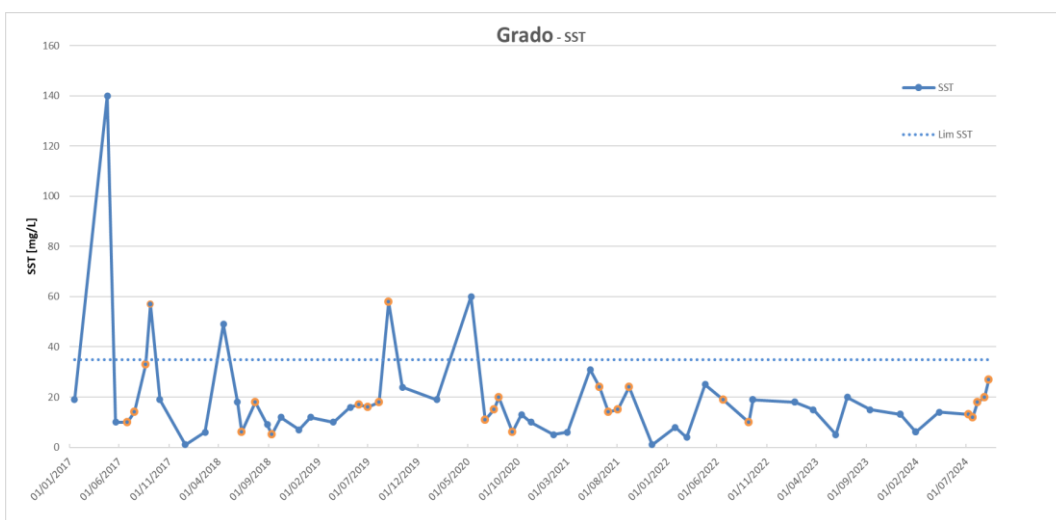


Grafico 14: serie temporale del parametro Solidi Sospesi Totali in uscita dall'impianto di depurazione di Grado nel periodo osservato (2017/2024). Vengono evidenziati in arancione i dati relativi al periodo estivo (dal 01/06 al 30/09). Il limite di legge è indicato con la linea tratteggiata.

Dal confronto tra la serie storica del principale parametro microbiologico (*Escherichia Coli*) con l'analogo tracciato del parametro Solidi Sospesi Totali (SST), si evince con estrema chiarezza che i saltuari picchi di elevata concentrazione relativi al parametro *E. Coli* si collocano esclusivamente nei periodi estivi (evidenziati nel grafico da un circoletto arancione attorno all'indicatore del dato). Gli unici, ancorché molto significativi, superamenti del limite di legge riscontrati in periodo non estivo risultano avvenuti il 26/04/2017 e il 28/05/2018, date comunque prossime all'incipiente stagione balneare.

Non si riscontra, invece, un'analoga evidenza di tipo stagionale per il parametro SST, i cui saltuari superamenti si collocano solo occasionalmente in corrispondenza dei superamenti del parametro *E. Coli*.

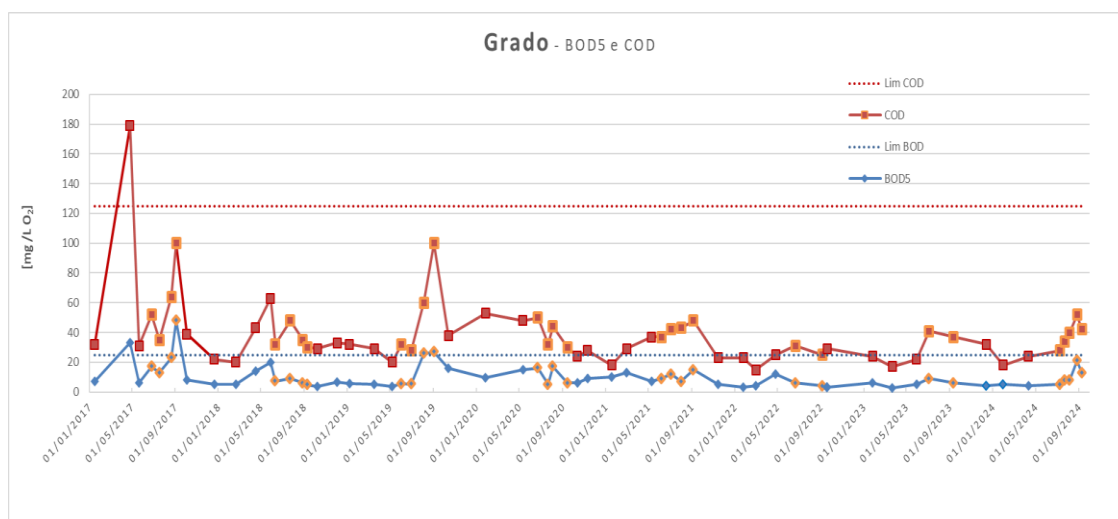


Grafico 15: serie temporali dei valori di BOD₅ (in blu) e COD (in rosso) in uscita dall'impianto di depurazione di Grado nel periodo osservato (2017/2024). Vengono evidenziati in arancione i dati relativi al periodo estivo (dal 01/06 al 30/09). I relativi limiti di legge sono evidenziati attraverso le due linee tratteggiate nei rispettivi colori.

Per quanto riguarda il BOD₅ si evidenziano superamenti meno significativi sia in numero che in valore rispetto al parametro *E. Coli*. Anche in questo caso, tuttavia, i valori fuori limite si riscontrano esclusivamente nel periodo estivo, con l'unica eccezione del campionamento del 26/04/17, già citato per il parametro *E. Coli*.

Anche per il COD i valori di picco si riscontrano esclusivamente nel periodo estivo, con l'unica eccezione del campionamento del 26/04/17, che si configura peraltro come unico superamento del limite riscontrato nell'intera serie storica.

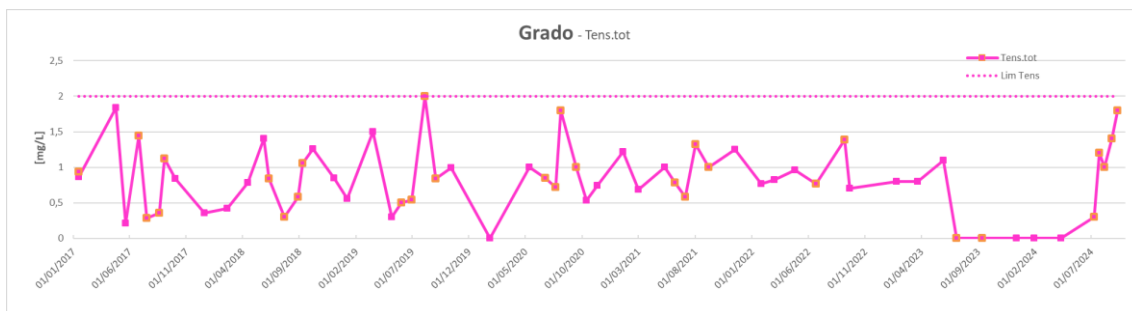


Grafico 16: serie temporale dei valori dei tensioattivi totali in uscita dall'impianto di depurazione di Grado nel periodo osservato (2017/2024). Vengono evidenziati in arancione i dati relativi al periodo estivo (dal 01/06 al 30/09). Il limite di legge di legge è indicato con la linea tratteggiata.

Per quel che concerne i tensioattivi totali non si riscontrano né superamenti del limite di legge, né correlazioni con l'andamento stagionale, né valori di picco particolarmente alti rispetto alla media del parametro (pari a 0,91mg/L).

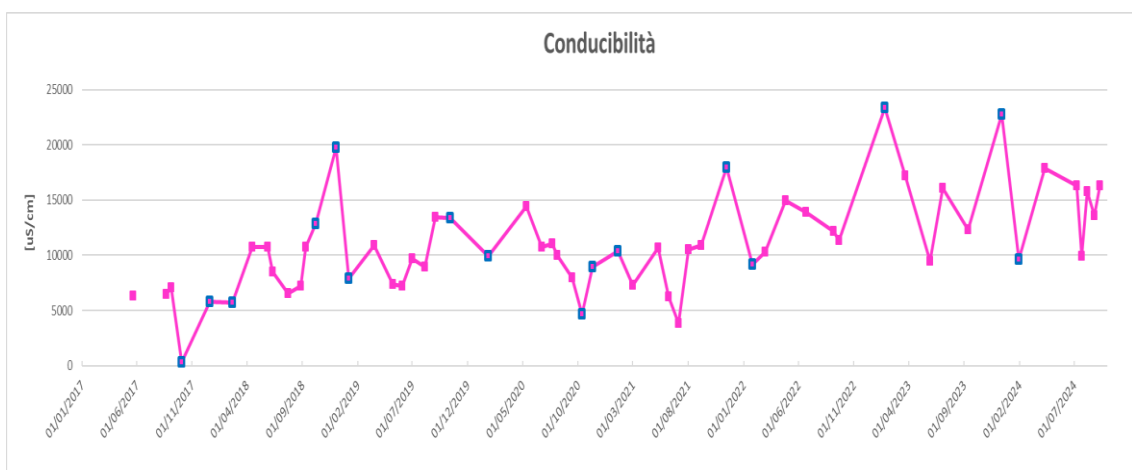


Grafico 17: serie temporale dei valori del parametro conducibilità elettrica del refluo in uscita dall'impianto di depurazione di Grado nel periodo osservato (2017/2024). Il grafico evidenzia un aumento del valore di conducibilità nel tempo. Vengono evidenziati in azzurro i dati relativi al periodo invernale (dal 01/11 al 28/09).

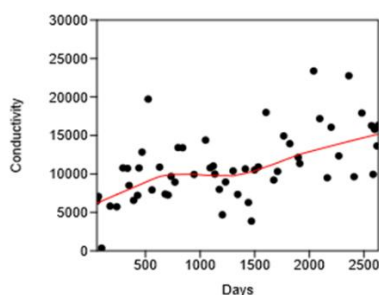


Grafico 18: Analisi dell'andamento dei dati di conducibilità con tecnica LOWESS (parametro di *smoothing* $p = 0,5$).

L'analisi della serie temporale della conducibilità elettrica non evidenzia particolari stagionalità, ma si riscontrano alcune interessanti caratteristiche:

- i deboli massimi riscontrati nel tracciato si collocano esclusivamente in periodo invernale.
- i dati evidenziano comunque un valore medio (media = 10.981 $\mu\text{S/cm}$) decisamente elevato rispetto ad altri depuratori regionali per confronto il valore medio misurato presso il depuratore di Servola durante il periodo di studio è pari a 7.214 $\mu\text{S/cm}$, indice di sicura ingressione di acqua marina.
- si evidenzia una tendenza all'aumento del valore di conducibilità nel tempo, confermata graficamente (cfr. grafico 18) con la tecnica LOWESS (cfr. paragrafo 4.3.4) e dal *Mann-Kendall trend test* [$p(\text{no trend}) < 0,01$] che conferma, con alta significatività statistica la presenza di un trend positivo (cfr. paragrafo 4.3.5).

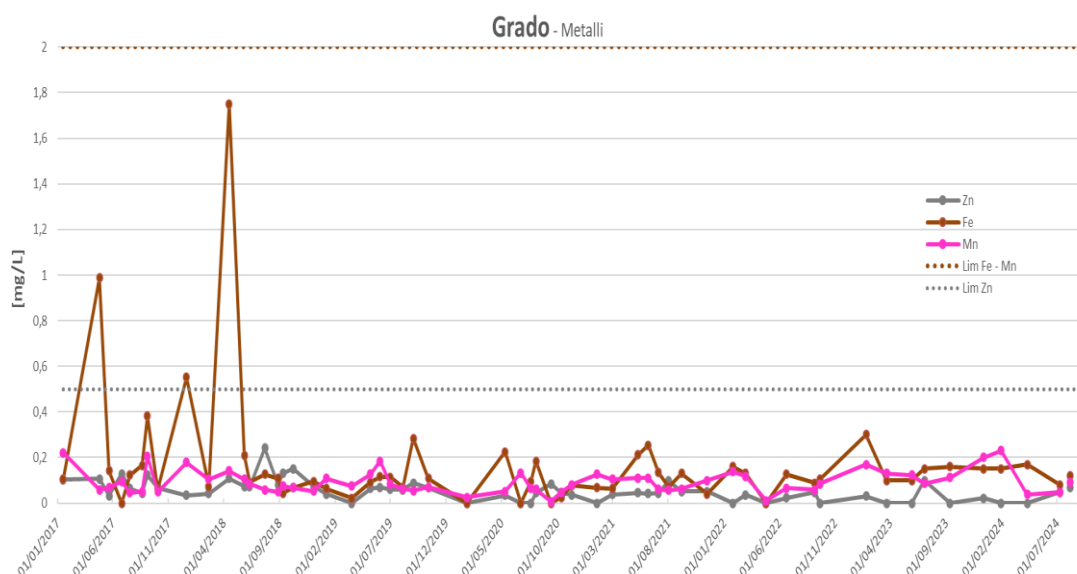


Grafico 19: serie temporale delle concentrazioni di Ferro, Manganese e Zinco in uscita dall'impianto di depurazione di Grado nel periodo osservato (2017/2024). Il limite di legge di tutti e tre i metalli è indicato dalla linea tratteggiata.

Anche per il depuratore di Grado tra i vari metalli sono stati selezionati per l'elaborazione i dati dei tre metalli comuni Fe, Mn, Zn. Pur non riscontrando nessun superamento dei valori limite, nel caso del Fe si riscontrano dei picchi consistenti nei primi due anni di monitoraggio. In tutti gli altri periodi, e per gli altri due metalli, non si rilevano picchi particolarmente intensi rispetto al valore medio del periodo analizzato (media Mn = 0,092 mg/L; media Zn = 0,068 mg/L).

5.2.2 Speciazione dell'azoto

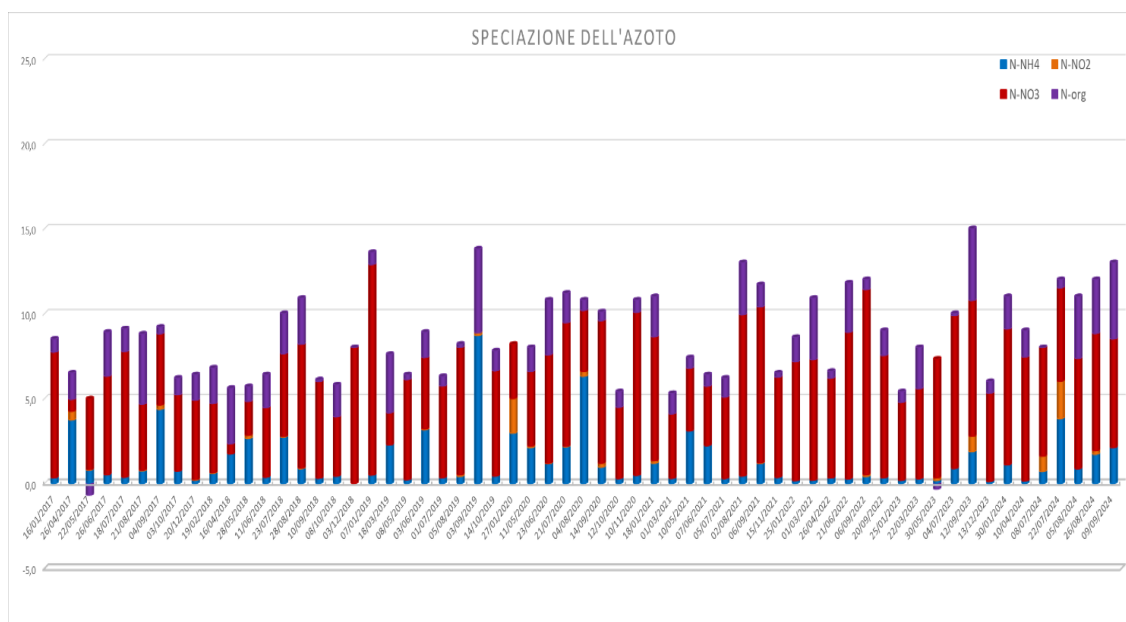


Grafico 20: rappresentazione grafica della speciazione dei composti dell'azoto per ogni campione in uscita dall'impianto di depurazione di Grado nel periodo osservato (2017/2024).

Per quanto concerne la speciazione dell'azoto, con l'eccezione di due campionamenti su sessantuno totali (settembre 2019 e agosto 2020) le concentrazioni di azoto ammoniacale risultano sempre inferiori a 5 mg/L N-NH₄ (media dell'intero periodo = 1,3 mg/L N-NH₄, corrispondente a una media della percentuale di azoto ammoniacale rispetto all'azoto totale pari al 14%), una situazione comparabile a quella del depuratore di Servola successivamente all'installazione del comparto biologico (media = 1,6 mg/L, pari al 16% di azoto ammoniacale rispetto al totale; cfr. Paragrafo 5.1.2). Risulta sempre presente una concentrazione rilevante di nitrato, (media = 5,9 mg/L), che rappresenta la forma azotata prevalente, indice di un efficace effetto ossidativo. Si rilevano però frequentemente concentrazioni non trascurabili di azoto nitroso, indice di un'incompleta ossidazione del refluo dovuta probabilmente ad una certa "sofferenza" dell'impianto a gestire i carichi azotati in ingresso; questo parametro occasionalmente supera il limite di legge (con un particolare aumento della frequenza del superamento nei campionamenti successivi al settembre 2023); non si evidenzia alcuna influenza stagionale relativamente a questi superamenti.

5.2.3 Efficienza di depurazione

5.2.3.1 Efficienza di abbattimento dei parametri BOD, COD, SST

La disponibilità fino al 2019 (compreso), dei dati relativi ai campionamenti effettuati anche in ingresso al depuratore, permette di valutare anche per il depuratore di Grado l'efficienza di abbattimento del processo depurativo relativamente ai principali parametri di caratterizzazione del refluo.

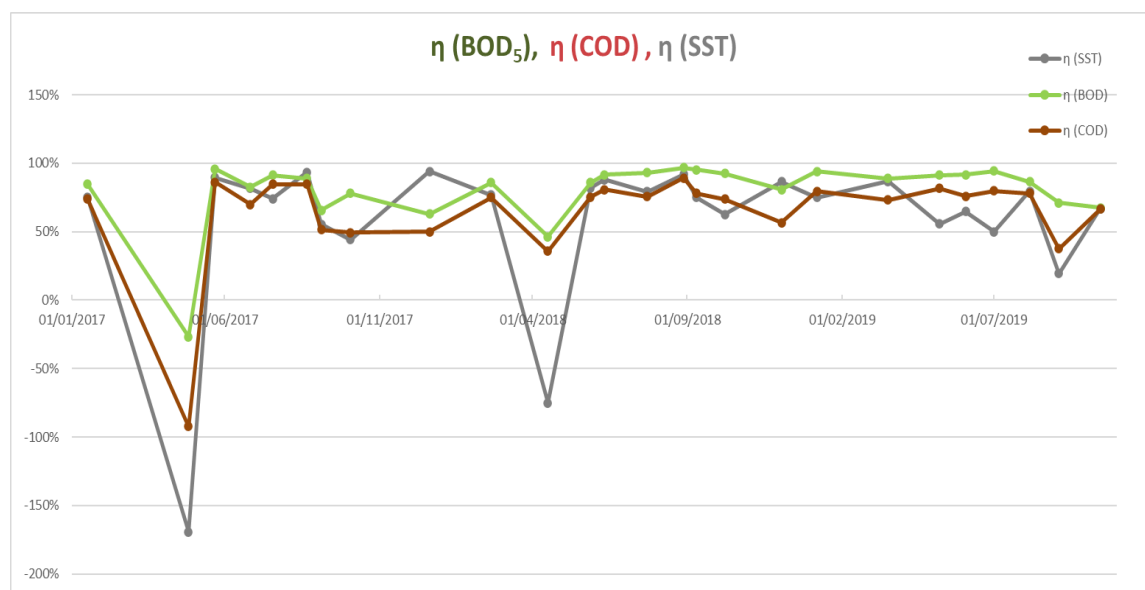


Grafico 21: serie temporale delle efficienze di depurazione per i parametri BOD₅, COD e SST dell'impianto di depurazione di Grado durante il periodo osservato (2017/2024).

Il grafico evidenzia come, al netto di alcuni dati palesemente anomali (che sono stati comunque mantenuti nel grafico per completezza dell'informazione) l'efficienza di depurazione (η) sia quasi sempre compresa tra il 50% e il 97% per tutti e tre i parametri analitici.

5.2.3.2 Efficienza di abbattimento dei parametri N_{tot} e P_{tot}

Il grafico 22 rappresenta analogamente l'efficienza di abbattimento di azoto totale e fosforo totale.

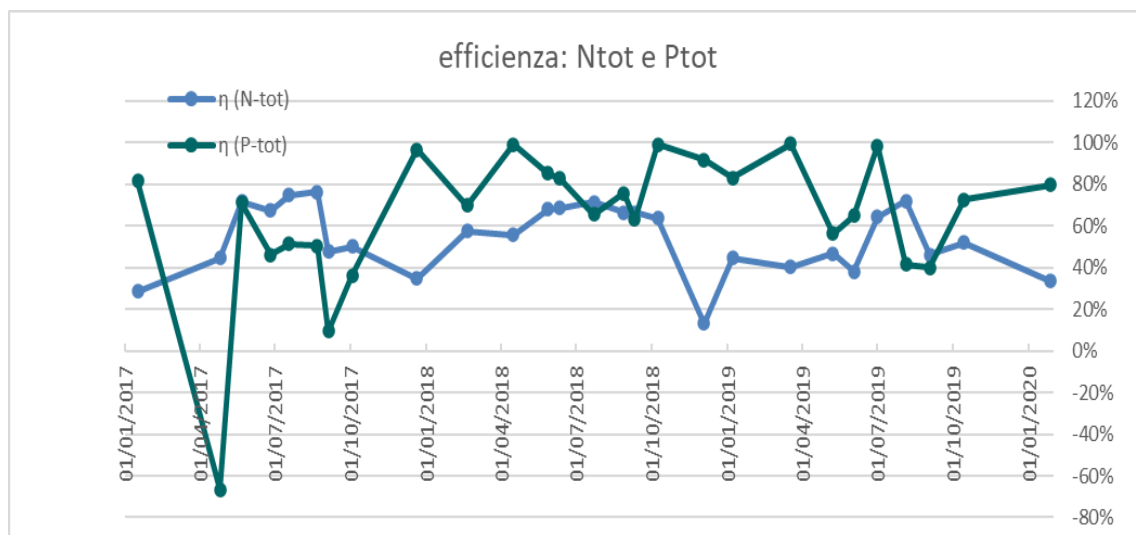


Grafico 22: efficienze di depurazione dell'impianto di depurazione di Grado per i parametri N_{tot} e P_{tot} in relazione al periodo osservato (2017/2024).

Il grafico 22 riporta i dati di efficienza di depurazione relativamente ai parametri azoto totale e fosforo totale; nel grafico sono stati riportati, per completezza dell'informazione, anche dati evidentemente anomali ($\eta < 0$)¹⁰.

In tabella 6 vengono riassunti, si registrano i seguenti valori mediani di tutte le efficienze.

η (SST)	75%
η (BOD)	88%
η (COD)	75%
η (N_{tot})	57%
η (P_{tot})	70%

Tabella 6: la tabella presenta i valori mediani di efficienza percentuale di efficienza di depurazione dell'impianto di depurazione di Grado in relazione al periodo osservato (2017/2024).

¹⁰ I valori anomali di efficienza possono essere dovuti, oltre che a meri ma improbabili errori in fase di analisi chimica, all'incoerenza tra la composizione del refluo in entrata e il refluo in uscita, che ne rende inattuabile l'associazione diretta. I pochi dati anomali non sono stati esclusi ai fini del calcolo delle mediane in considerazione della robustezza di questo indicatore di posizione rispetto agli *outlier*.

5.2.4 Analisi del rapporto BOD/COD

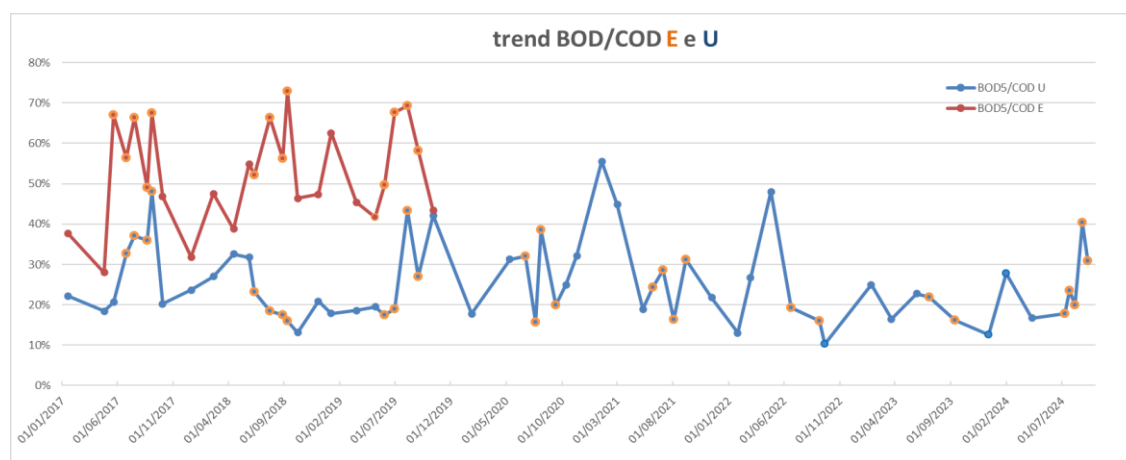


Grafico 23: serie temporale del rapporto BODs/COD nel refluo in entrata e uscita dall'impianto di depurazione di Grado in relazione al periodo osservato (2017/2024).

La serie temporale del rapporto BOD/COD, calcolato sia nel refluo in uscita (nell'intero periodo analizzato) che nel refluo in entrata (limitatamente al primo triennio di dati, cioè finché disponibili) evidenzia come nel refluo in uscita il parametro BOD/COD presenti un range di variazione compreso tra il 10% e il 56% (media = 25%). Viceversa, il range di variazione dell'analogo rapporto nel refluo in entrata è compreso, limitatamente al periodo di disponibilità dei dati, tra il 28% e 73% (media = 53%), da confrontarsi, nell'analogo periodo, con un media del 26% per il refluo in uscita.

Anche per il depuratore di Grado, queste evidenze sono del tutto coerenti con quanto riportato in letteratura, ovvero:

- Il refluo in ingresso presenta un valore medio del rapporto BOD/COD (53%) coerente con il dato di letteratura ($COD:BOD = 2:1$, ovvero BOD/COD pari al 50%) [45];
- Il refluo in uscita presenta un valore medio (26%) decisamente inferiore a quello in ingresso (53%), coerentemente con la *mission* dell'impianto di depurazione, che consiste nell'abbattere principalmente il contenuto di materia biodegradabile nel refluo, e coerentemente con i dati di efficienza calcolati nel paragrafo precedente ($\eta(BOD) > \eta(COD)$).

Anche per il depuratore di Grado sono stati prodotti i grafici che rappresentano in maniera efficace la performance complessiva del depuratore, rispettivamente per i parametri di BOD₅ e COD.

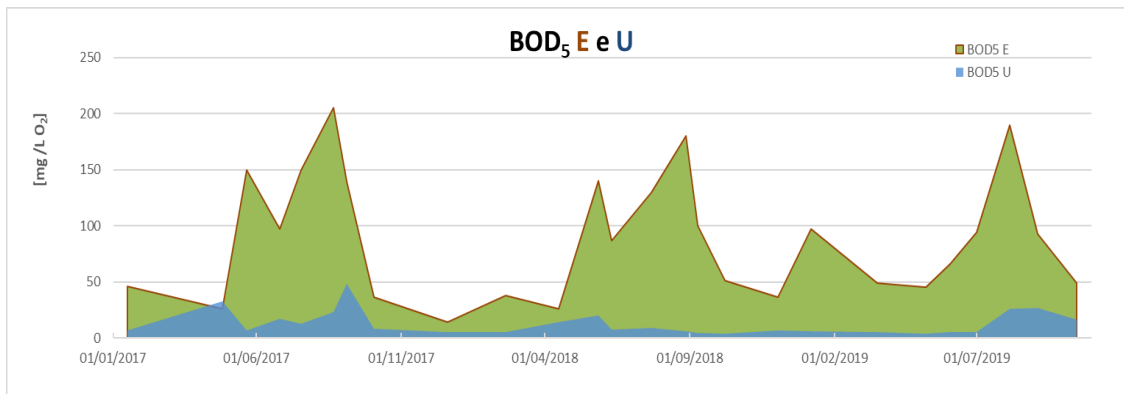


Grafico 24: rappresentazione grafica delle differenze quantitative tra il BOD in entrata e in uscita dal depuratore di Grado nel periodo studiato.

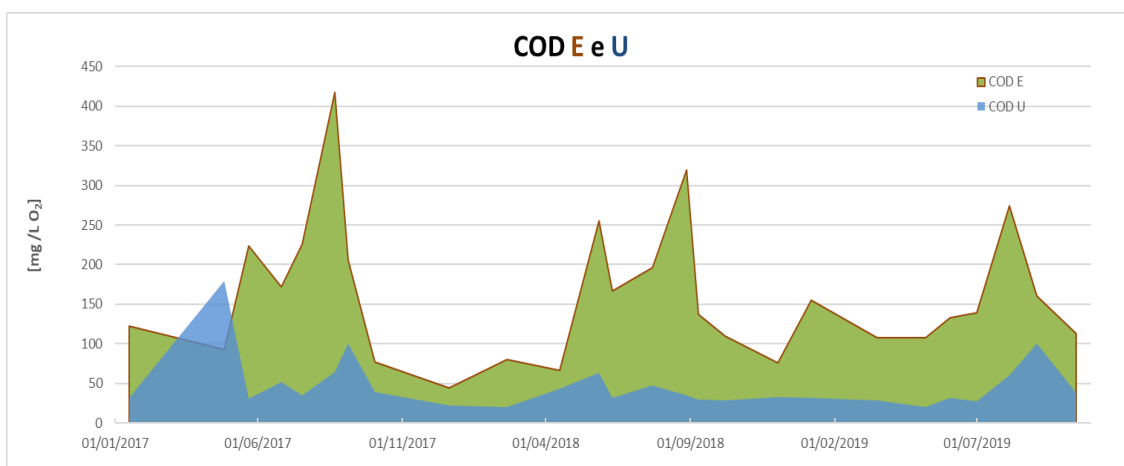


Grafico 25: rappresentazione grafica delle differenze quantitative tra il COD in entrata e il COD in uscita da depuratore di Grado nel periodo osservato (2017/2024).

Come nel caso degli analoghi grafici prodotti per il depuratore di Servola, la linea marrone rappresenta la concentrazione di materia organica in ingresso al depuratore. L'area in azzurro rappresenta visivamente il carico di materia organica scaricata nel corpo idrico recettore tramite il refluo in uscita. L'area evidenziata in verde, che rappresenta la differenza tra le concentrazioni in ingresso e quelle in uscita, suggerisce il carico di materia organica efficientemente abbattuto dal depuratore.

5.3 Confronto tra le prestazioni dei due impianti

Nella seguente tabella sono riportate le statistiche descrittive relativamente ai dati di efficienza di depurazione dei due impianti in esame e nei relativi periodi temporali indicati, al fine di poterne effettuare il confronto.

Depuratore	Periodo	Statistiche	SST	BOD	COD	Ntot	Ptot
SERVOLA	Biennio 2007/2008	N	10	12	/	12	12
		Min	30%	8%	/	-11%	16%
		Max	87%	72%	/	34%	48%
		Mean	56%	49%	/	10%	29%
		Std. error	6%	5%	/	4%	3%
		Std. dev	19%	18%	/	13%	10%
		Median	58%	53%	/	8%	25%
		25 prntil	36%	38%	/	-1%	21%
		75 prntil	71%	63%	/	17%	37%
		Skewness	-0,13	-1,13	/	0,31	0,69
SERVOLA	Anno di transizione 2017	N	6	6	6	6	6
		Min	27%	17%	24%	-21%	17%
		Max	86%	69%	65%	13%	39%
		Mean	61%	45%	48%	0%	29%
		Std. error	9%	7%	7%	5%	3%
		Std. dev	22%	18%	18%	13%	8%
		Median	64%	46%	49%	2%	28%
		25 prntil	39%	31%	32%	-9%	23%
		75 prntil	82%	58%	63%	11%	36%
		Skewness	-0,55	-0,34	-0,23	-1,06	-0,09
SERVOLA	Biennio 2018/2019	N	12	12	12	12	12
		Min	64%	40%	54%	-1%	23%
		Max	95%	98%	90%	66%	75%
		Mean	85%	88%	76%	43%	54%
		Std. error	2%	4%	3%	6%	5%
		Std. dev	8%	16%	11%	20%	17%
		Median	87%	92%	77%	47%	62%
		25 prntil	80%	88%	68%	29%	41%
		75 prntil	92%	95%	86%	60%	65%
		Skewness	-1,51	-3,07	-0,60	-0,92	-0,84
GRADO	Serie storica 2017/2024	N	26	26	26	26	26
		Min	-169%	-27%	-92%	13%	-67%
		Max	94%	97%	89%	76%	99%
		Mean	58%	80%	64%	55%	64%
		Std. error	11%	5%	7%	3%	7%
		Std. dev	57%	25%	35%	16%	35%
		Median	75%	88%	75%	57%	70%
		25 prntil	56%	76%	55%	44%	49%
		75 prntil	87%	93%	80%	68%	87%
		Skewness	-3,18	-3,42	-3,81	-0,74	-2,16

Tabella 7: analisi statistica delle efficienze di depurazione dei due impianti.

5.3.1 Confronto tra il primo ed il secondo periodo di studio relativo al depuratore di Servola

La disponibilità di reperire, presso l'archivio del Dipartimento di Trieste di ARPA FVG, i dati storici relativi ai reflui in entrata e uscita campionati presso l'impianto di depurazione di Servola ha permesso di confrontare le *performance* di un impianto dotato di trattamento secondario biologico (2018-2019) con quelle di un impianto che ne è privo (2007-2008), a parità di tutte le altre condizioni. Infatti, nonostante a rigore l'efficienza di depurazione sia un parametro adimensionale che rapporta il valore in uscita con il competente valore in entrata di ciascuno dei parametri analizzati, risulta opportuno confrontare i valori di efficienza di depurazione su un refluio in ingresso comparabile in termini quantitativi e qualitativi.

Si può ragionevolmente assumere che nei 10 anni che intercorrono tra il primo ed il secondo segmento temporale analizzato presso il depuratore di Servola, le caratteristiche qualitative e quantitative del refluio urbano in ingresso al depuratore siano rimaste pressoché invariate, o che abbiano tutt'al più subito un incremento di volumi di refluio in ingresso, come conseguenza di un aumento della popolazione servita dall'impianto fognario, aumento comunque probabilmente trascurabile rispetto al già elevato carico di A.E. del primo periodo.

Tale assunzione è stata verificata tramite appositi test statistici confermativi limitatamente a tre parametri chiave particolarmente idonei a caratterizzare qualitativamente il refluio, ovvero BOD₅, N_{tot} e P_{tot}; il test di U-Mann-Kendall ha confermato che non vi è nessuna differenza statisticamente significativa per i primi due parametri tra i due periodi, mentre per il P_{tot} la differenza risulta ai limiti della significatività prescelta ($p(equal) = 0,043$).

Si può conseguentemente affermare che il confronto tra l'efficienza di depurazione *pre-* e *post-operam* è stato condotto su un refluio in ingresso sostanzialmente comparabile.

Dalla tabella 7 si evince chiaramente il consistente aumento dell'efficienza di depurazione a seguito dell'installazione del comparto di ossidazione biologica; per tutti i parametri elencati in tabella è stato verificato con appositi test statistici confermativi (U-Mann-Kendall) che la differenza tra le efficienze di depurazione dei due periodi è altamente significativa ($p(equal) < 0,01$). Il grafico 26 rappresenta in formato radar i singoli dati di

efficienza per ciascun campionamento, raggruppati in diverso colore a seconda dei differenti assetti impiantistici dei diversi periodi analizzati.

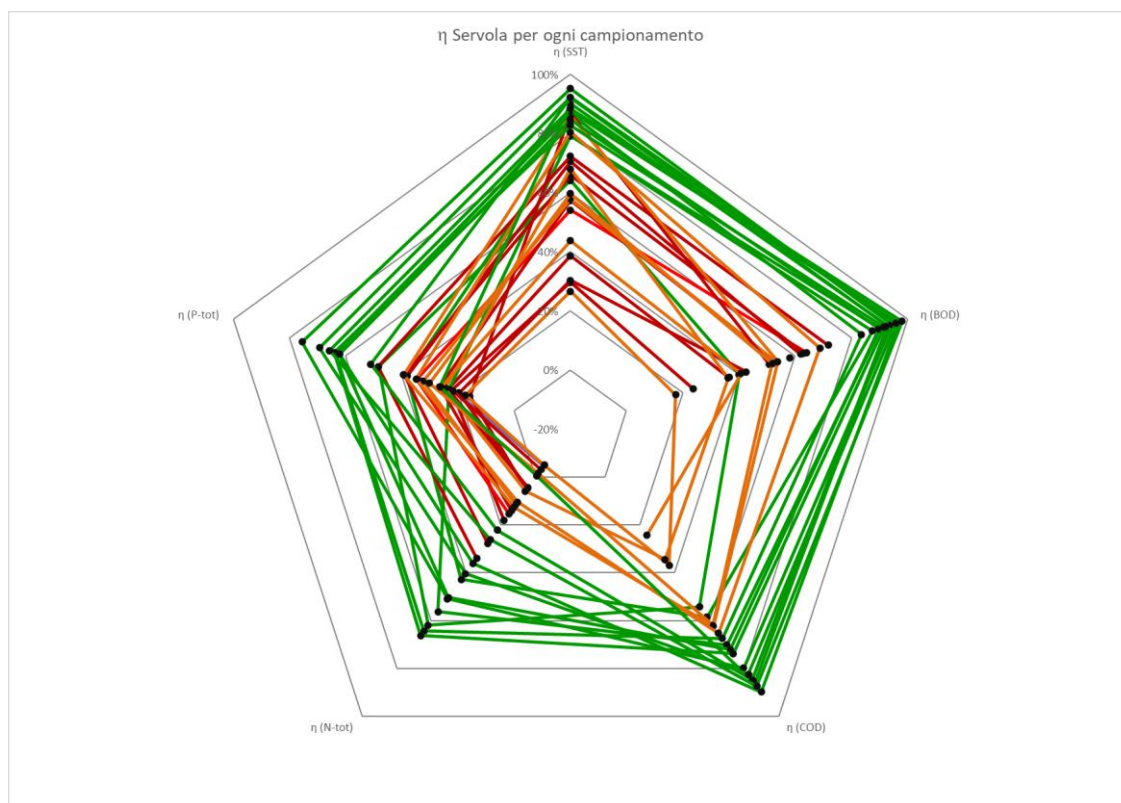


Grafico 26: grafico radar che evidenzia le diverse efficienze di abbattimento dei parametri SST, BOD₅, COD, N_{tot} e P_{tot} del depuratore di Servola. In rosso i campionamenti antecedenti all'*upgrade* impiantistico, in giallo quelli relativi all'anno di transizione e in verde quelli successivi.

L'efficacia del processo di ossidazione è anche dimostrata dalla drastica diminuzione della percentuale di azoto ammoniacale residuo, nel refluo in uscita, rispetto al contenuto di azoto totale (cfr. Paragrafo 5.1.2). In generale, l'effetto dell'*upgrade* impiantistico è ben rilevabile sulle concentrazioni nel refluo in uscita per tutti i parametri analizzati (*E. coli*, SST, COD, BOD₅, Tensioattivi totali, NO₃⁻, NH₄⁺) con l'eccezione della conducibilità elettrica, dei tre metalli selezionati e dei nitriti.

5.3.1 Confronto tra il depuratore di Servola e quello di Grado

Nonostante il depuratore di Grado risulti a servizio di un'utenza pari a circa la metà, in termini di A.E., di quella di Servola, nonostante a differenza di quest'ultimo presenti un andamento stagionale marcato, e nonostante le differenti tecnologie utilizzate per il

processo depurativo (cfr. capitolo 3), il confronto tra i dati analitici relativi ai reflui dei due depuratori risulta estremamente utile.

Come si osserva dalla tabella 7, limitatamente ai parametri analizzati, l'impianto di Servola presentava, prima dell'introduzione del trattamento secondario, dei valori di efficienza di depurazione decisamente modesti. L'introduzione dei trattamenti secondario (comparto di ossidazione biologica) e terziario (denitrificazione e disinfezione) ha portato un notevole incremento dei valori di efficienza di depurazione, confrontabili con quelli del depuratore di Grado (dotato di trattamento secondario per tutto il periodo temporale analizzato). Le diverse efficienze mediane calcolate sui diversi depuratori e periodi messi a confronto sono rappresentate nel grafico radar seguente (cfr. grafico 27), dal quale emerge con chiarezza (oltre al già citato miglioramento delle prestazioni depurative dell'impianto di Servola a seguito dell'*upgrade* impiantistico) che le prestazioni del depuratore di Grado sono comparabili alle prestazioni del depuratore di Servola successive all'installazione del comparto biologico.

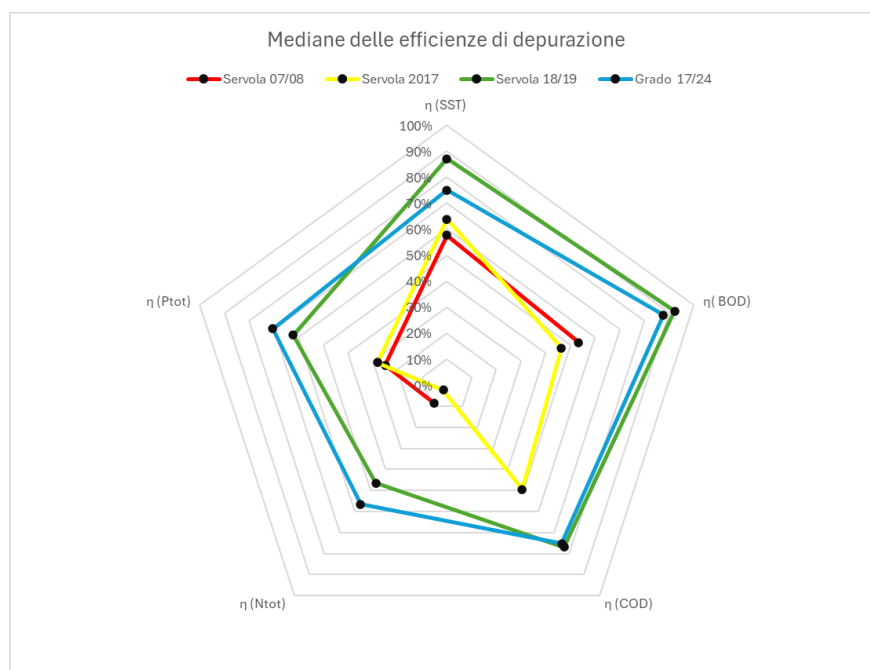


Grafico 27: grafico radar che rappresenta il confronto tra le efficienze di abbattimento mediane dei parametri SST, BOD₅, COD, N_{tot} e P_{tot} del depuratore di Servola (in rosso i campionamenti antecedenti all'*upgrade* impiantistico, in giallo quelli relativi all'anno di transizione e in verde quelli successivi) e di Grado (in azzurro).

Una differenza peculiare tra i due impianti riguarda la conducibilità elettrica del refluo in uscita dall'impianto di depurazione: nel caso di Grado, oltre a presentare valori

decisamente più elevati, risulta statisticamente confermato un aumento dei valori di conducibilità nel tempo, mentre nel caso di Servola il valore risulta costante; a seguito di uno studio interno, il gestore del depuratore di Grado riferisce che la causa di tale aumento risulta essere l'aumento dell'effetto delle ingressioni di acque marine attraverso la rete fognaria.

6. Conclusioni

Nel presente lavoro di Tesi sono stati raccolti ed analizzati i dati analitici prodotti da ARPA FVG in sede di controllo istituzionale dei reflui in ingresso e in uscita dai depuratori urbani di Servola (TS) e Grado (GO) al fine di valutarne l'efficacia e l'efficienza di depurazione (intese rispettivamente come il valore delle concentrazioni dei principali inquinanti in uscita dall'impianto rispetto al limite normativo, e in percentuale rispetto alle concentrazioni del refluo in ingresso).

In particolare, sono stati costruiti due *dataset*: il primo attinente all'impianto di depurazione di Servola (per il quale sono state analizzate separatamente le annate 2007/2008, l'anno di transizione 2017 e il biennio successivo 2018/2019, in ragione dell'importante *upgrade* impiantistico avvenuto tra il 2016 e il 2018, cfr. paragrafo 3.1) e il secondo attinente all'impianto di Grado (strutturato in un'unica serie temporale dal 2017 al 2024).

Nell'analisi sono stati valutati in particolare i parametri: Solidi Sospesi Totali (SST); *Escherichia Coli* (E. Coli); conducibilità; tensioattivi totali; tre metalli (Fe, Mn, Zn); BOD₅; COD; composti inorganici dell'azoto (azoto ammoniacale, nitroso e nitrico), azoto totale, azoto organico e loro relativo rapporto; fosforo totale.

È stato possibile rilevare la variazione qualitativa del refluo immesso nel corpo recettore superficiale dall'impianto di depurazione dei reflui urbani di Servola in seguito all'*upgrade*. In particolare, si evidenzia che parametri come *Escherichia coli*, Solidi Sospesi Totali, BOD, COD e Tensioattivi totali, che precedentemente all'ampliamento erano soliti superare i limiti di emissione stabiliti dalla norma, sono successivamente rientrati entro i limiti normativi.

Questa osservazione ci consente di evidenziare come l'introduzione di un trattamento secondario di tipo biologico nell'impianto di depurazione dei reflui urbani di Servola abbia avuto riscontri positivi sia dal punto di vista della qualità chimica del refluo in uscita sia per ciò che riguarda la riduzione del rischio microbiologico sanitario all'interno delle acque del golfo di Trieste, riducendo l'emissione di inquinanti nell'ambiente a tutela della salute umana. Il confronto con gli analoghi dati relativi al depuratore di Grado, già dotato di questa tecnologia, ha permesso di valutare l'efficacia dell'intervento strutturale.

L'analisi condotta in questo lavoro di Tesi sul depuratore di Servola rappresenta un caso-studio particolarmente prezioso, poiché permette di confrontare la diversa efficacia ed efficienza di depurazione di un depuratore dotato o meno di trattamento biologico, a parità di condizioni medie in ingresso, condizione che invece non sarebbe possibile sostenere analizzando dati coevi ma provenienti da depuratori diversi, sottoposti quindi a carichi qualitativamente e quantitativamente diversi, e trattati in impianti che differiscono tra loro anche per altri aspetti tecnologici sia nei pretrattamenti che nel trattamento di sedimentazione primaria.

La metodologia di analisi dei dati di depurazione applicata in questo lavoro di Tesi (analisi dei *trend*, calcolo di indicatori e rapporti diagnostici, speciazione dell'azoto) oltre a fornire una panoramica sullo stato dell'arte relativo a due tra i più consistenti scarichi a mare della Venezia Giulia, è risultata essere uno strumento molto sensibile e quindi idoneo ad individuare anomalie del processo depurativo (in particolare relativamente al periodo di transizione del 2017 - inizio 2018 presso l'impianto di Servola), consentendo quindi di avviare determinati campionamenti singoli o interi segmenti temporali di dati ai relativi approfondimenti in merito alle cause tecnologico-impiantistiche sottostanti: il confronto con i gestori dell'impianto ha permesso, in molti casi, di individuare le cause tecniche alla base degli effetti osservati.

7. Bibliografia e sitografia

- [1] «DECRETO LEGISLATIVO 3 aprile 2006, n. 152 - Normattiva». Consultato: 2 aprile 2025. [Online]. Disponibile su: <https://www.normattiva.it/uri-res/N2Ls?urn:nir:stato:decreto.legislativo:2006-04-03;152>
- [2] «Direttiva 2004/35/CE del Parlamento Europeo e del Consiglio del 21 aprile 2004».
- [3] «Biologia, microbiologia e biotecnologie». Consultato: 7 agosto 2025. [Online]. Disponibile su: <https://webreader.zanichelli.it/6.0/zanichelli/#/reader?mode=online>
- [4] P. M. Glibert, J. Harrison, C. Heil, e S. Seitzinger, «Escalating Worldwide use of Urea – A Global Change Contributing to Coastal Eutrophication», *Biogeochemistry*, vol. 77, fasc. 3, pp. 441–463, feb. 2006, doi: 10.1007/s10533-005-3070-5.
- [5] S. Cozzi, A. Mistaro, S. Sparnocchia, L. Colugnati, O. Bajt, e L. Toniatti, «Anthropogenic loads and biogeochemical role of urea in the Gulf of Trieste», *Sci. Total Environ.*, vol. 493, pp. 271–281, set. 2014, doi: 10.1016/j.scitotenv.2014.05.148.
- [6] K. M. Udert, T. A. Larsen, e W. Gujer, «Fate of major compounds in source-separated urine», *Water Sci. Technol. J. Int. Assoc. Water Pollut. Res.*, vol. 54, fasc. 11–12, pp. 413–420, 2006, doi: 10.2166/wst.2006.921.
- [7] Z. Svobodová, J. Máchová, G. Poleszczuk, J. Hůda, J. Hamáčková, e H. Kroupová, «Nitrite Poisoning of Fish in Aquaculture Facilities with Water-recirculating Systems», *Acta Vet. Brno*, vol. 74, fasc. 1, pp. 129–137, 2005, doi: 10.2754/avb200574010129.
- [8] «DECRETO LEGISLATIVO 3 aprile 2006, n. 152 - Normattiva». Consultato: 2 aprile 2025. [Online]. Disponibile su: <https://www.normattiva.it/uri-res/N2Ls?urn:nir:stato:decreto.legislativo:2006-04-03;152>
- [9] J. Cloern, «Our evolving conceptual model of the coastal eutrophication problem», *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, vol. 210, pp. 223–253, 2001, doi: 10.3354/meps210223.
- [10] R. Olivotti, *Condotte di scarico sottomarine*. 1970.
- [11] B. De Vivo, «Elementi e metodi di geochimica ambientale», 1995. Consultato: 6 agosto 2025. [Online]. Disponibile su: <https://www.iris.unina.it/handle/11588/195831>
- [12] «Drinking Water Health Advisory for Manganese, January 2004.», 2004.
- [13] L. Volterra, «ISTITUTO SUPERIORE DI SANITA».

- [14] F. PILOTTO, «Riduzione della concentrazione di tensioattivi nelle acque di scarico di un'azienda alimentare: un caso studio», feb. 2025, Consultato: 11 agosto 2025. [Online]. Disponibile su: <https://thesis.unipd.it/handle/20.500.12608/29627>
- [15] A. Barrios, «Urbanization and Water Quality».
- [16] C. Chahal, B. van den Akker, F. Young, C. Franco, J. Blackbeard, e P. Monis, «Pathogen and Particle Associations in Wastewater», *Adv. Appl. Microbiol.*, vol. 97, pp. 63–119, 2016, doi: 10.1016/bs.aambs.2016.08.001.
- [17] «Direttiva - 91/271 - IT - EUR-Lex». Consultato: 31 luglio 2025. [Online]. Disponibile su: <https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/1991/271/oj/ita>
- [18] «Decreto n°62402/GRFVG del 06/12/2024».
- [19] S. Cozzi, E. Reisenhofer, L. Di Monte, C. Cantoni, e G. Adami, «Effect of environmental forcing on the fate of nutrients, dissolved organic matter and heavy metals released by a coastal wastewater pipeline», *Chem. Ecol.*, vol. 24, fasc. 2, pp. 87–107, apr. 2008, doi: 10.1080/02757540801919354.
- [20] I. Scroccaro *et al.*, «Submarine wastewater discharges: dispersion modelling in the Northern Adriatic Sea», *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 17, fasc. 4, pp. 844–855, mag. 2010, doi: 10.1007/s11356-009-0273-7.
- [21] S. Cozzi *et al.*, «Matching monitoring and modelling in the Gulf of Trieste», *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 48, fasc. 5, pp. 587–592, mar. 2004, doi: 10.1016/j.marpolbul.2003.10.033.
- [22] «Decreto n°21/AMB del 05/01/2021».
- [23] «ISO 9001:2015», ISO. Consultato: 14 agosto 2025. [Online]. Disponibile su: <https://www.iso.org/standard/62085.html>
- [24] «IO_PRE_04_SCE_e2_r1_campionamento_acque_reflue_urbane.pdf». Consultato: 12 agosto 2025. [Online]. Disponibile su: <https://mail.google.com/mail/u/0/#inbox/FMfcgzQcpKcLKlDsfxHdsVFgdwHnxlzk?projector=1&messagePartId=0.1>
- [25] «IO ACC004/LUD Ed. 3- Rev. 7 – 16.12.2024».
- [26] «Allegato_1_IO ACC004/LUD Ed. 3- Rev. 7 – 16.12.2024».
- [27] «Allegato_2_IO ACC004/LUD Ed. 3- Rev. 7 – 16.12.2024».

- [28] «UNI CEI EN ISO/IEC 17025:2018 - UNI Ente Italiano di Normazione». Consultato: 13 agosto 2025. [Online]. Disponibile su: <https://store.uni.com/uni-cei-en-iso-iec-17025-2018>
- [29] *Metodi analitici per le acque. 3, Sezione 6000. Metodi microbiologici: parte generale ; Sezione 7000 ; Determinazione di microorganismi ; Sezione 8000 : Metodi ecotossicologici ; Sezione 9000 : Indicatori biologici*. Roma: APAT, 2003.
- [30] «UNI EN ISO 15587-2:2002 - UNI Ente Italiano di Normazione». Consultato: 7 agosto 2025. [Online]. Disponibile su: <https://store.uni.com/uni-en-iso-15587-2-2002>
- [31] «UNI EN ISO 17294-2:2016 - UNI Ente Italiano di Normazione». Consultato: 7 agosto 2025. [Online]. Disponibile su: <https://store.uni.com/uni-en-iso-17294-2-2016>
- [32] «MLG 117/2014». Consultato: 7 agosto 2025. [Online]. Disponibile su: https://www.isprambiente.gov.it/files/pubblicazioni/manuali-lineeguida/MLG_117_14.pdf
- [33] «apha-biochemical-oxygen-demand-white-paper.pdf». Consultato: 7 agosto 2025. [Online]. Disponibile su: https://www.fishersci.com/content/dam/fishersci/en_US/documents/programs/scientific/technical-documents/white-papers/apha-biochemical-oxygen-demand-white-paper.pdf
- [34] «UNI ISO 23697-1:2023 - UNI Ente Italiano di Normazione». Consultato: 14 agosto 2025. [Online]. Disponibile su: <https://store.uni.com/uni-iso-23697-1-2023>
- [35] «UNI 11757:2019 - UNI Ente Italiano di Normazione». Consultato: 14 agosto 2025. [Online]. Disponibile su: <https://store.uni.com/uni-11757-2019>
- [36] «UNI EN ISO 8199:2018 - UNI Ente Italiano di Normazione». Consultato: 13 agosto 2025. [Online]. Disponibile su: <https://store.uni.com/uni-en-iso-8199-2018>
- [37] «UNI EN ISO 6341:2013 - UNI Ente Italiano di Normazione». Consultato: 13 agosto 2025. [Online]. Disponibile su: <https://store.uni.com/uni-en-iso-6341-2013>
- [38] «UNI EN ISO 11348-3:2019 - UNI Ente Italiano di Normazione». Consultato: 13 agosto 2025. [Online]. Disponibile su: <https://store.uni.com/uni-en-iso-11348-3-2019>

- [39] «past4manual.pdf». Consultato: 31 luglio 2025. [Online]. Disponibile su:
<https://www.nhm.uio.no/english/research/resources/past/downloads/past4manual.pdf>
- [40] «MLoreti-statistica.pdf». Consultato: 19 agosto 2025. [Online]. Disponibile su:
<https://www.roma1.infn.it/people/luci/chimica/MLoreti-statistica.pdf>
- [41] P. E. McKnight e J. Najab, «Mann-Whitney U Test», in *The Corsini Encyclopedia of Psychology*, John Wiley & Sons, Ltd, 2010, pp. 1–1. doi:
 10.1002/9780470479216.corpsy0524.
- [42] W. H. Kruskal, «Historical Notes on the Wilcoxon Unpaired Two-Sample Test», *J. Am. Stat. Assoc.*, set. 1957, Consultato: 8 agosto 2025. [Online]. Disponibile su:
<https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/01621459.1957.10501395>
- [43] «Kendall-libre.pdf». Consultato: 8 agosto 2025. [Online]. Disponibile su:
https://d1wqtxts1xzle7.cloudfront.net/31180803/Kendall-libre.pdf?1392326829=&response-content-disposition=inline%3B+filename%3DKendall_rank_correlation_and_Mann_Kendal.pdf&Expires=1754648222&Signature=IhjwlisanLLJ-DDRX~6cVZ-dl0UhkGR6w9mwzudg~7qt4KIFqXj7ytAzkS-pceXOe-a0iNrXE5UuSRmu57iEUextTs2xfHVm4PsDubFotGRwdxh77ii6gMfevxIZv5rpqJMtH3VKk1HJ7mDq~C28Dl6lyo6AVMIswcMfhssexU5c~1-6jD0Xqw7M4UyP-in4UDjSWr5w8mbQDjcRmaY-2MsTd214w~IdhQejkH6p4P2qpgQLrY4seXwLaVngb07YTpGK4QAey61mCHN~O0Y8BUnhM2byhmU4-0kNGUkiV1NUAcSSpaPr7g7uhV2sDpu5HnFUC6oZkJBYK6FpuGkPdA__&Key-Pair-Id=APKAJLOHF5GGSLRBV4ZA
- [44] V. W. Berger e Y. Zhou, «Kolmogorov–Smirnov Test: Overview», in *Wiley StatsRef: Statistics Reference Online*, John Wiley & Sons, Ltd, 2014. doi:
 10.1002/9781118445112.stat06558.
- [45] G. F. Oldham, «Oxygen demand parameters», *Effl Wat Treat J*, vol. 8, pp. 234–242, 1968.

8. Ringraziamenti

Non so come si scrivano i ringraziamenti di una tesi di laurea ma solitamente in queste cose è importante far trasparire le proprie emozioni e ciò che si sente dentro quindi ci proverò.

Parto col dire che questi tre anni sono stati veramente un'altalena di emozioni e chi mi è stato vicino sa quanto per me sia stata dura affrontare tutti gli ostacoli che mi si sono posti davanti. Ho avuto attimi di crisi che mi hanno portato fuori strada ma, nonostante ciò, sono arrivato al giorno della mia laurea. Un giorno speciale, questo è certo, ma l'essere qui con voi sicuramente lo rende ancora più bello.

Il ringraziamento più grande lo vorrei rivolgere ai miei genitori, che in questi anni oltre a sopportarmi, mi hanno supportato affinché io facessi sempre del mio meglio. Non mi avete mai fatto mancare nulla e io non posso che esservene grato, perché al giorno d'oggi avere due genitori del genere è una delle più grandi fortune che un ragazzo potrebbe desiderare. Grazie per aver asciugato lacrime e ascoltato scleri quando nessun altro avrebbe mai potuto farlo.

Subito dopo devo ringraziare mio fratello Joseph e mia cognata Michela che durante il mio percorso di studi hanno sempre fatto il tifo per me. Siete un esempio di responsabilità e di amore e vi voglio un mondo di bene. Parlando di voi non posso non citare anche i miei nipoti Gabriele e Samuele, che con l'allegria portata in famiglia mi hanno stimolato a concludere il prima possibile il mio percorso di laurea.

Un grosso ringraziamento lo devo inoltre ai miei nonni Alma, Renzo, Giovanna e Peppe. Siete stati un esempio di fatica e sacrifici e senza di voi sicuramente non sarei la persona che sono oggi. Grazie per gli insegnamenti e tutta la forza che mi avete dato.

Ah sì, un ringraziamento speciale a mia nonna Alma che con le sue preghiere prima di ogni mio esame ha contribuito a mettere Dio dalla mia parte.

Grazie a tutti gli altri parenti che sono stati al mio fianco durante il mio percorso di studi, vi voglio un bene dell'anima.

Usciamo dall'ambito familiare ed entriamo in quello delle amicizie.

I primi che vorrei ringraziare sono Sarj e Pedro, compagni delle superiori e continua ispirazione durante il percorso accademico. Sono sicuro che il futuro vi spetterà tante belle sorprese, grazie per essere rimasti con me anche quando nessuno lo avrebbe fatto.

Subito dopo ci tengo a ringraziare il mio *team* sul palco e nella vita, Kevin, Giò e Rezz . Siete fantastici, ognuno con le sue sfumature di griglio, per carità, però ne abbiamo passate tante e sono sicuro che tutto il nostro impegno prima o poi ripagherà.

Al gruppo "Robe de matti". Sara, Francesca, Yassine grazie per gli infiniti aperitivi che abbiamo fatto negli anni. Sono stati fondamentali per azzerare la pressione quotidiana che la vita accademica posava sulle mie spalle. Auguro a tutti voi di poter avverare i vostri sogni nel cassetto.

A tutti gli amici che in quest'ultimo periodo sono parte integrante del mio vivere quotidiano. Pio, Riki, Manuel, Issi, Alyssa, Francesco, Nicola, Giorgia, Alessandra e tutti gli altri. Grazie per i sorrisi e i bellissimi momenti che mi state regalando. Ne avete di strada davanti, ma sono sicuro che farete del vostro meglio per regalarvi la vita che sognate.

Concludo con i ringraziamenti più importanti per la compilazione del lavoro di Tesi. Un grazie enorme va ad Andrea Mistaro (ARPA FVG) e Alessandro Felluga (ARPA FVG), rispettivamente relatore e correlatore di Tesi che, con la loro competenza e pazienza sono riusciti a tirare fuori il meglio di me, ve ne sarò per sempre grato.

Un grosso ringraziamento va anche a Laura Schiozzi (ARPA FVG), Erica Crevatin (ARPA FVG), Alessandro Acquavita (ARPA FVG), Raul Paoli (ARPA FVG), Federico Orsini (AcegasApsAmga) e Giulio Vetta (AcegasApsAmga) che con la loro professionalità e disponibilità mi hanno aiutato a raccogliere spunti per la redazione della Tesi.