



**Istituto per l'Ambiente Marino Costiero**

**IAMC – CNR**

**U.O.S. DI CAPO GRANITOLA**

Rapporto tecnico

***La clorazione in situ per il trattamento  
delle acque di zavorra***

***Ballast Water Treatment System***

Parte I

(Normativa e Basic Approval)

*Corresponding author: Fabio D'Agostino, [fabio.dagostino@iamc.cnr.it](mailto:fabio.dagostino@iamc.cnr.it)*

Authors:

*Fabio D'Agostino, Marianna Del Core, Mario Sprovieri - IAMC-CNR UOS di Capo Granitola*

*Marco Prestigiacomio, Massimo Via – Metec Wilson Walton srl*

## INDICE

1. Premessa
2. Introduzione
3. L'aspetto normativo
  - 3.1 *L'International Maritime Organization – IMO*
4. Linee Guida MEPC
  - 4.1 *Procedura per l'approvazione di sistemi di gestione dell'acqua di zavorra che fanno uso di sostanze attive. Resolution MEPC.169(57) G9*
  - 4.2 *Linee guida per l'approvazione dei sistemi di gestione dell'acqua di zavorra. Resolution MEPC.174(58) G8*
5. L'impianto delle acque di zavorra di una nave
6. L'elettroclorazione come apparecchiatura per l'impianto di trattamento delle acque di zavorra
  - 6.1 *Elettroclorazione*
7. L'azione del cloro attivo sugli organismi viventi
8. Attività per la certificazione di tipo approvato

### BASIC APPROVAL

9. Basic Approval
  - 9.1.1 *Identificazione delle sostanze attive (G9:4.1)*
  - 9.1.2 *Preparazione*
  - 9.1.3 *Sostanza Attiva*
  - 9.1.4 *Sostanze chimiche relative (G9: 2.1.4)*
  - 9.1.5. *Altre sostanze chimiche*
- 9.2 Efficienza della elettroclorazione
  - 9.2.1. *Generazione in situ della sostanza attiva*
- 9.3 Applicazione della sostanza neutralizzante
- 9.4 Dati sugli effetti su piante acquatiche, invertebrati, pesci e altri biotipi, inclusi organismi rappresentativi e sensibili (G9:4.2.1.1)
  - 9.4.1. *Generalità e dati di tossicità acquatica e cronica*
  - 9.4.2. *Distruzione Endocrina*
  - 9.4.3 *Tossicità sui sedimenti*
  - 9.4.4. *Effetti sulla catena alimentare/popolazione*
- 9.5 Dati relativi alla tossicità sui mammiferi (G9:4.2.1.2)
- 9.6 Dati relativi all'effetto sull'ambiente in condizioni aerobiche e anaerobiche (G9: 4.2.1.3)
  - 9.6.1. *Generalità*
  - 9.6.2. *Degradazione abiotica e biotica*
    - 9.6.2.1. *Degradazione abiotica dell'ipoclorito di sodio*
    - 9.6.2.2. *Degradazione biotica dell'ipoclorito di sodio*
  - 9.6.3. *Persistenza ed identificazione dei metaboliti principali nei mezzi relativi alle acque di zavorra, marine e dolci*

- 9.6.4. *Bioaccumulazione, coefficiente di ripartizione ottanolo-acqua:  $K_{ow}$*
- 9.6.5. *Biodisponibilità, Biomagnificazione, Bioconcentrazione*
- 9.6.6. *Reazioni con Sostanze Organiche*
- 9.6.7. *Potenziali effetti fisici sulla natura ed habitat bentonici*
- 9.6.8. *Potenziali effetti sugli alimenti marini*
- 9.6.9. *Effetti interattivi noti*
- 9.7. Proprietà chimico-fisiche della sostanza attiva (G9: 4.2.1.4)
  - 9.7.1. *Generalità*
  - 9.7.2. *Modalità di applicazione del principio attivo*
    - 9.7.2.1. *Generalità*
    - 9.7.2.2. *Limiti di applicabilità del BWTS*
  - 9.7.3. *Metodi analitici alle relative concentrazioni ambientali (G9 4.2.1.5)*
- 9.8. Uso della sostanza attiva (G9 4.2.6)
  - 9.8.1. *Generalità: metodo di applicazione*
  - 9.8.2. *Modalità di applicazione della sostanza attiva e sintesi tramite il BWTS*
    - 9.8.2.1. *Risultati dei test sul monitoraggio del TRO in fase di Ballasting e De-ballasting*
    - 9.8.2.2. *Controllo della neutralizzazione della sostanza attiva in fase De-ballasting*
    - 9.8.2.3. *Procedura di emergenza in caso di rilascio nell'ambiente marino*
    - 9.8.2.4. *Tempo di ritenzione delle acque trattate a bordo prima della scarica*
    - 9.8.2.5. *Quantità di sostanze previste a bordo per il BWMS*
  - 9.8.3. *Manipolazione, stoccaggio e trasporto delle sostanze utilizzate*
    - 9.8.3.1. *Manipolazione e stoccaggio della sostanza attiva*
    - 9.8.3.2. *Manipolazione della sostanza neutralizzante*
    - 9.8.3.3. *Stoccaggio della sostanza neutralizzante allo stato fisico solido (polvere)*
    - 9.8.3.4. *Misure di emergenza in caso di incidente o infortunio*
    - 9.8.3.5. *Misure di emergenza da seguire in caso di incendio, combustione della sostanza attiva e/o di altri prodotti di sintesi*
- 9.9. Misure di gestione del rischio nel rispetto del personale e dell'ambiente
  - 9.9.1. *Generalità*
    - 9.9.1.1. *Rischio per la salute umana per contatto con ipoclorito di sodio*
  - 9.9.2. *Rischi per la salute pubblica*
  - 9.9.3. *Gestione del rischio nei confronti dell'ambiente*
    - 9.9.3.1. *Generalità*
    - 9.9.3.2. *Gestione della sostanza attiva: ipoclorito di sodio*
    - 9.9.3.3. *Gestione delle altre sostanze chimiche: sodio metabisolfito e idrogeno*
- 9.10. Caratterizzazione del rischio ambientale (G9: 5.3.8)
  - 9.10.1. *Previsione della concentrazione sui prodotti di scarica nell'ambiente*
  - 9.10.2. *Esiti sul rischio ambientale*
- 10. Conclusioni

## 1. Premessa

Da più di un decennio gli organismi internazionali, aderenti all'IMO *International Maritime Organization*, per la tutela del mare stanno combattendo una importante questione per la salvaguardia degli ecosistemi oceanici, in seguito alla mobilitazione di ingenti spostamenti di acqua di mare e continentali da un paese ad un altro a mezzo di navi mercantili, navi petroliere, navi da crociera, che usano le acque portuali come zavorra per assicurare una corretta linea di galleggiamento e una più sicura navigazione.

L'acqua di zavorra, *Ballast Water*, usata per la stabilizzazione di grandi navi per il trasporto delle merci e dei passeggeri generalmente viene aspirata dal porto di partenza, immessa nei comparti stagni della carena, per abbassare il centro di gravità dell'imbarcazione, ed infine scaricata o durante la navigazione o all'approdo di un altro paese. Questa azione di carico e scarico non tiene conto della contaminazione dei mari e dei porti d'approdo degli altri paesi sversando oltre sostanze chimiche, batteriche, virali, specie fito-planctoniche e zoo-planctoniche, in modo non controllato e tale che possono alterare l'equilibrio dell'ecosistema locale.

La questione è ancor più grave se si pensa anche alla elevata cinetica di riproduzione di molti ceppi batterici e microalgali che, seppur prelevati in piccole concentrazione, dopo una settimana all'interno delle vasche di zavorra possono concentrarsi anche di 1.000 volte. Ciò permette a questi organismi viventi, dopo lo scarico della zavorra, di insediarsi nel nuovo habitat e, continuando a riprodursi, compromettere l'equilibrio dell'ecosistema locale. Questi organismi viventi mai visti e tantomeno censiti e monitorati nei nostri mari vengono detti Specie Aliene e sono conosciute anche gli acronimi A.I.S. – Aquatic Invasive Species – e/o HAOP – Harmful Aquatic Organisms and Pathogens.

Nella tabella che segue sono riportati alcuni esempi di organismi ritenuti pericolosi, patogeni e invasivi.

Da diversi decenni l'IMO ha dettato numerose *misure* preventive con il fine di mitigare e prevenire la contaminazione degli oceani e, con l'istituzione di una commissione per la protezione dell'ambiente marino *Marine Environment Protection Committee - MEPC* -, ha dettato delle severe normativa per lo scarico delle acque di zavorra invitando prima e obbligando dopo gli armatori ad installare nelle proprie navi un sistema di gestione e trattamento delle acque di zavorra volti a sopprimere tutti gli organismi viventi.

Name	Native to	Introduced to	Impact
Cholera <i>Vibrio cholerae</i> (various strains)	Various strains with broad ranges	South America, Gulf of Mexico and other areas	Some cholera epidemics appear to be directly associated with ballast water
Cladoceran Water Flea <i>Cercopagis pengoi</i>	Black and Caspian Seas	Baltic Sea	Reproduces to form very large populations that dominate the zooplankton community and clog fishing nets and trawls, with associated economic impacts.
Mitten Crab <i>Eiocheir sinensis</i>	Northern Asia	Western Europe, Baltic Sea and West Coast North America	Undergoes mass migrations for reproductive purposes. Burrows into river banks and dykes causing erosion and siltation. Preys on native fish and invertebrate species, causing local extinctions during population outbreaks. Interferes with fishing activities.
Toxic Algae (Red/Brown/Green Tides) Various species	Various species with broad ranges	Several species have been transferred to new areas in ships' ballast water	May form Harmful Algae Blooms. Depending on the species, can cause massive kills of marine life through oxygen depletion, release of toxins and/or mucus. Can foul beaches and impact on tourism and recreation. Some species may contaminate filter-feeding shellfish and cause fisheries to be closed. Consumption of contaminated shellfish by humans may cause severe illness and death.
Round Goby <i>Neogobius melanostomus</i>	Black, Asov and Caspian Seas	Baltic Sea and North America	Highly adaptable and invasive. Increases in numbers and spreads quickly. Competes for food and habitat with native fishes including commercially important species, and preys on their eggs and young. Spawns multiple times per season and survives in poor water quality.
North American Comb Jelly <i>Mnemiopsis leidyi</i>	Eastern Seaboard of the Americas	Black, Azov and Caspian Seas	Reproduces rapidly (self-fertilising hermaphrodite) under favourable conditions. Feeds excessively on zooplankton. Depletes zooplankton stocks; altering food web and ecosystem function. Contributed significantly to collapse of Black and Asov Sea fisheries in 1990s, with massive economic and social impact. Now threatens similar impact in Caspian Sea.
Zebra Mussel <i>Dreissena polymorpha</i>	Eastern Europe (Black Sea)	Introduced to: Western and northern Europe, including Ireland and Baltic Sea; eastern half of North America	Fouls all available hard surfaces in mass numbers. Displaces native aquatic life. Alters habitat, ecosystem and food web. Causes severe fouling problems on infrastructure and vessels. Blocks water intake pipes, sluices and irrigation ditches. Economic costs to USA alone of around US\$750 million to \$1 billion between 1989 and 2000.
Asian Kelp <i>Undaria pinnatifida</i>	Northern Asia	Southern Australia, New Zealand, West Coast of the United States, Europe and Argentina	Grows and spreads rapidly, both vegetatively and through dispersal of spores. Displaces native algae and marine life. Alters habitat, ecosystem and food web. May affect commercial shellfish stocks through space competition and alteration of habitat.
European Green Crab <i>Carcinus maenus</i>	European Atlantic Coast	Southern Australia, South Africa, the United States and Japan	Highly adaptable and invasive. Resistant to predation due to hard shell. Competes with and displaces native crabs and becomes a dominant species in invaded areas. Consumes and depletes wide range of prey species. Alters inter-tidal rocky shore ecosystem.

## 2. Introduzione

Nell'ambito delle attività del nostro istituto è stata svolta una collaborazione con la Metec Wilson Walton srl (Metec WW), società italiana che opera nel campo delle tecnologie marittime leader nel campo della protezione catodica per navi e impianti off-shore, per la messa a punto di un sistema per il trattamento delle acque di zavorra da implementare nelle navi, conforme alle normative MEPC, con il fine di ottenere la certificazione di prodotto di tipo *approvato*. L'ottenimento di questa certificazione del Ballast Water Treatment System - BWTS, ottenuta da un Organismo Notificato (O.N.) quali ad esempio il RINA, garantisce, il potenziale armatore acquirente, che con l'uso di questa apparecchiatura previene la eventuale contaminazione dei mari dallo sversamento delle acque di zavorra ed in regola con le normative dei paesi membri dell'International Maritime Organization.

Questa apparecchiatura, BWTS, ha infatti lo scopo di abbattere la carica batterica, gli organismi planctonici, e tutti gli organismi viventi prelevati con le acque per la zavorra, sino ad una concentrazione finale tanto bassa da non permettere il proliferarsi dei detti organismi nei nuovi mari che li ospitano.

Lo stato italiano, aderendo all'IMO, ha emanato un Decreto Direttoriale del Min.Ambiente, D.M. 16 giugno 2010 e s.m.i., nel quale vengono definite le procedure nazionali necessarie per il riconoscimento della conformità dell'impianto alle normative vigenti per il rilascio della certificazione di tipo approvato per gli impianti di trattamento delle acque di zavorra prodotti da aziende italiane.

Le procedure per l'ottenimento della certificazione di tipo approvato del BWTS in sintesi prevedono: una approvazione base chiamata *Basic Approval*; una serie di test a terra per la verifica del funzionamento secondo i criteri dettati dalla linea guida MEPC con i *Land Test*; una serie di test a bordo nave – *Shipboard Test* per la verifica del funzionamento e della robustezza dell'apparecchiatura quando implementata nel circuito di zavorra della nave, già esistente o da realizzare.

I *land test* e *shipboard test* sono le prove tecniche ed analitiche necessarie per l'ottenimento dell'approvazione finale – *Final Approval*.

Il primo passo per l'ottenimento di detta certificazione è quindi il conseguimento del *Basic Approval*. Questo è subordinato alla dimostrazione che il principio attivo,

insieme ai derivati e metaboliti, da impiegare per il trattamento delle acque di zavorra non sia tossico né per l'ambiente né tantomeno per l'equipaggio e pertanto si ritiene eco-compatibile.

Questa eco-compatibilità deve essere dimostrata, anche attraverso dati di letteratura, nel range di concentrazione d'uso previsto dall'impianto e quindi sia quando viene scaricato con le acque di zavorra dopo il previsto tempo di reazione per l'abbattimento di tutti gli organismi viventi (caso concentrazione minima), sia quando potrebbe essere rilasciata in mare accidentalmente in seguito ad incidenti navali (concentrazione massima).

Il principio attivo usato dal sistema BWTS nonché il BWTS stesso, inoltre, deve essere tale da non compromettere la salute dell'uomo nelle diverse fasi di manutenzione ordinaria e/o straordinaria.

Questo rapporto tecnico è stato redatto per descrivere l'attività scientifica che deve essere svolta da un'azienda che intende sviluppare un impianto per il trattamento delle acque di zavorra nonché la descrizione delle tematiche connesse all'uso della sostanza attiva.

Pertanto questo rapporto descrive: l'aspetto normativo, facendo una cronistoria delle misure e linee guida emanate dall'IMO per le BW; le linee guida MEPC; il Basic Approval secondo la Resolution MEPC.169(57) G9; l'iter procedurale scientifico che è stato svolto per la messa a punto del sistema presa mare/vasca di zavorra per le prove di funzionamento a terra (Land Test) dell'impianto.

### **3. L'aspetto normativo**

Da diversi decenni, l'IMO, *International Maritime Organisation*, ha dettato numerose *misure* preventive con il fine di mitigare e prevenire la contaminazione degli oceani. Infatti nel:

- 1991 istituisce una commissione per la protezione dell'ambiente marino, *Marine Environment Protection Committee* (MEPC) e adotta delle "Linee guida per prevenire l'introduzione non voluto di organismi e patogeni trasportati con le acque di zavorra e con i sedimenti (MEPC resolution 50(31))";

- 1993, l'IMO adotta la risoluzione A.774(18) basata sulle linee-guida del 1991 per mantenerle sotto continuo sviluppo per una possibile disposizione giuridica applicabile internazionalmente;
- 1997, l'Organizzazione adotta la risoluzione A.868(20) – “Linee guida per il controllo e la gestione delle acque di zavorra delle navi” per minimizzare il trasferimento involontario di organismi acquatici e patogeni - invitando gli Stati Membri all'uso di queste nuove linee guida.
- 2004, dopo complesse negoziazioni tra gli Stati Membri dell'IMO nella “*International Convention for the Control and Management of Ships Ballast Water and Sediments (BWM Convention)*” viene istituito un quartier generale dell'IMO a Londra e chiede che tutte le navi implementino un piano per la gestione delle acque di zavorra e dei sedimenti usando regolarmente un registro per l'acqua di zavorra e adottando le procedure per la loro gestione secondo le linee guida IMO.
- Nell'aprile del 2004, il MEPC approva un programma per lo sviluppo di linee guida e procedure per uniformare e implementare nuove risoluzioni e nel 2005 sviluppa e adotta 14 set di linee-guida di cui l'ultima è stata la risoluzione MEPC.173(58) nell'ottobre 2008.

Lo stato italiano emana con D.M. 16 giugno 2010 le norme per la certificazione di tipo approvato degli impianti di trattamento delle acque di zavorra nella quale riconosce le linee guida dettate dall'IMO per l'ottenimento di detta approvazione.

Successivamente con Decreto direttoriale del Direttore della direzione generale della Protezione della natura e del mare del Ministero dell'Ambiente e della tutela del Territorio e del Mare, di concerto con il Direttore generale per il Trasporto marittimo e per vie d'acqua interne del Ministero delle Infrastrutture e dei trasporti, denominato “Modifiche al decreto 16 giugno 2010 inerente le procedure di rilascio della certificazione di tipo approvato per impianti di trattamento di acque di zavorra, prodotti da aziende italiane”, stabilisce le modalità per la certificazione di impianti prodotti da aziende italiane da installare a bordo delle navi italiane.

### 3.1 L'International Maritime Organization - IMO

Il 13 febbraio 2004 è stata adottata la Convenzione internazionale per il controllo e la gestione delle acque di zavorra e sedimenti della navi (Ballast Water Management

Convention). Obiettivo primario della Convenzione è quello di prevenire, ridurre e infine eliminare il trasferimento di organismi acquatici pericolosi e patogeni trasportati dalle acque di zavorra delle navi e la loro introduzione attraverso la discarica non controllata nelle acque costiere degli Stati, con conseguenti danni all'ambiente marino, alla salute umana e alle risorse economico-sociali delle aree costiere interessate.

Ai fini dell'applicazione della Convenzione l'IMO ha emanato le seguenti Linee guida:

- Linee guida sulla certificazione degli impianti di trattamento delle acque di zavorra delle navi con la risoluzione MEPC 174(58) G8 del 10 ottobre 2008;
- Linee guida sulla certificazione degli impianti di trattamento delle acque di zavorra delle navi che impiegano sostanze attive con la risoluzione MEPC 169 (57) G9 del 4 aprile 2008.

Ai sensi della Convenzione e delle suddette linee guida, la certificazione di tipo approvato per gli impianti di trattamento delle acque di zavorra viene rilasciata dallo Stato di bandiera o comunque dallo Stato cui appartiene la ditta costruttrice dell'impianto.

Pertanto, con Decreto interministeriale di concerto con il Ministero dell'ambiente e della tutela del territorio e del mare, in data 16 giugno 2010 (S.O. n. 213 alla G.U. 8 settembre 2010 n. 210) sono state definite le procedure nazionali per il rilascio della Certificazione di Tipo Approvato per gli impianti di trattamento di acque di zavorra prodotti da aziende italiane, anche per consentire ad aziende italiane di entrare nel mercato mondiale degli impianti di trattamento delle navi. Presso il Ministero dell'ambiente della tutela del territorio e del mare è stato istituito con decreto del 15 giugno 2009 un tavolo tecnico, comprendente rappresentanti di questo Ministero, dell'Ispra, del Comando Generale delle Capitanerie di Porto e del Reparto Ambientale Marino, per fornire il necessario supporto tecnico scientifico sulla materia e per seguire le attività connesse al rilascio delle certificazioni.

#### **4. Linee Guida MEPC**

Le Linee Guida MEPC includono i requisiti generali relativi al progetto, la costruzione, le procedure tecniche per la valutazione e la procedura per l'emissione del Certificato di Tipo Approvato del sistema di gestione dell'acqua di zavorra.

Queste impongono che il funzionamento dei sistemi di gestione dell'acqua di zavorra non dovrebbero compromettere la salute e la sicurezza del personale, la sicurezza della nave, né dovrebbero comportare alcun danno inaccettabile per l'ambiente marino o per la salute pubblica.

Queste linee Guida servono a valutare la sicurezza, l'accettabilità ambientale, la fattibilità e l'efficacia biologica dei sistemi progettati per soddisfare i succitati standard e condizioni. Contengono infatti raccomandazioni relative al progetto, all'installazione, alle prestazioni, all'accettabilità ambientale del test ed all'approvazione dei sistemi di gestione dell'acqua di zavorra.

Per la sua applicazione, la procedura di approvazione richiede che sia sviluppato ed applicato una metodologia uniforme di prova, di analisi dei campioni, e di valutazione dei risultati. Pertanto per l'ottenimento della certificazione di tipo approvato del sistema di trattamento è subordinata al superamento di diversi steps dettati dalle procedure riportate nelle MEPC.174(58) G8 e MEPC.169(57) G9.

Il sistema per il trattamento delle acque di zavorra, *Ballast Water Treatment - BWT*, per cui la committenza ha chiesto la collaborazione del nostro istituto fa suo di sostanze attive e per cui la certificazione di tipo approvato ricade nella MEPC.169(57) G9.

#### **4.1 Procedura per l'approvazione di sistemi di gestione dell'acqua di zavorra che fanno uso di sostanze attive. Resolution MEPC.169(57) G9**

L'obiettivo di questa procedura è determinare l'accettabilità delle sostanze attive e delle Preparazioni che contengono una o più sostanze attive e la loro applicazione nei sistemi di gestione e trattamento dell'acqua di zavorra, come già detto, per quanto riguarda la sicurezza della nave, della salute umana e dell'ambiente marino. Questa procedura è prevista come salvaguardia per l'uso sostenibile di Sostanze Attive e Preparazioni.

Per ottenere la certificazione di tipo approvato per un'apparecchiatura tipo BWTS che prevede l'utilizzo di sostanze attive deve attenersi a due approvazioni:

- la prima riguarda il rilascio del *Basic Approval*, ossia un documento che approva l'uso della sostanza se dimostrata la ecocompatibile;
- la seconda riguarda il rilascio del *Final Approval*, ossia un documento che approva la conformità alla Regulation D2 (capacità di sterminare gli organismi

viventi) dell'impianto di trattamento e pertanto commerciabile e idoneo all'uso in navi.

Nel *Basic Approval* vengono riportate sia tutte le caratteristiche chimico-fisiche-biologiche della molecola impiegata dall'apparecchiatura utilizzata per il trattamento delle acque di zavorra sia l'impatto che questa molecola, e i suoi metaboliti e derivati, possa avere prima e dopo aver reagito con gli organismi viventi e/o sostanze organiche presente nelle acque immagazzinate nelle casse.

Inoltre, in caso di incidente navale, ne descrive lo scenario più catastrofico che queste molecole possano cagionare, e quale impatto possa avere, all'ambiente e alla salute dell'uomo.

Dopo l'approvazione, dalla commissione, all'uso della molecola per poter ottenere il *Final Approval*, devono essere svolte numerose analisi atte a verificare il corretto funzionamento del BWTS sia quando installato su un impianto pilota a terra sia quando installato provvisoriamente in una nave.

#### **4.2 Linee guida per l'approvazione dei sistemi di gestione dell'acqua di zavorra.** **Resolution MEPC.174(58) G8**

Gli scopi di questa linea guida sono quelli di: definire i requisiti di prova e di prestazione per l'approvazione dei sistemi di gestione e trattamento dell'acqua di zavorra; assistere le Amministrazioni, ossia gli enti che rilasciano il certificato di tipo approvato, nello stabilire i parametri progettuali, costruttivi ed operativi, necessari per l'approvazione dei sistemi di gestione dell'acqua di zavorra; fornire un'interpretazione ed un'applicazione uniforme dei requisiti della regola D-3 (riportata più avanti); fornire una guida sia alle Amministrazioni sia ai costruttori dei dispositivi sia agli armatori per accertare l'idoneità di un dispositivo a soddisfare i requisiti della convenzione e dell'accettabilità ambientale dell'acqua trattata; assicurare che i sistemi di gestione dell'acqua di zavorra approvati dalle Amministrazioni siano capaci di ottemperare allo standard della regola D-2 (riportata più avanti) nelle valutazioni a terra ed a bordo e non siano causa di inaccettabili danni alla nave, all'equipaggio, all'ambiente o alla salute pubblica.

## 5. L'impianto delle acque di zavorra di una nave

La zavorra in una nave ha lo scopo, come già accennato, di conferire alla stessa una sufficiente stabilità ed un buon comportamento nautico in funzione sia della quantità del carico trasportato sia delle condizioni meteo-marittime.

Il servizio di zavorra viene eseguito da un impianto costituito da una o più pompe collegate, mediante collettori, alle varie casse che vengono allagate con l'acqua di mare prelevata a bordo nave che fa quindi da "zavorra". Questo impianto oltre a permettere il prelievo dell'acqua per zavorrare la nave, di travasare l'acqua da una cassa all'altra, scaricarla tutta o parzialmente fuori bordo.

I volumi della nave dove si può collocare la zavorra, comunemente chiamate casse di zavorra, sono: i doppi fondi, le casse poste lateralmente alla nave e le cisterne.

Nella figura 1 sotto riportata è schematizzato un spaccato di una nave container che evidenzia l'ubicazione delle casse di zavorra e, nella figura 2, le procedure di carico e scarico dell'acqua di zavorra.

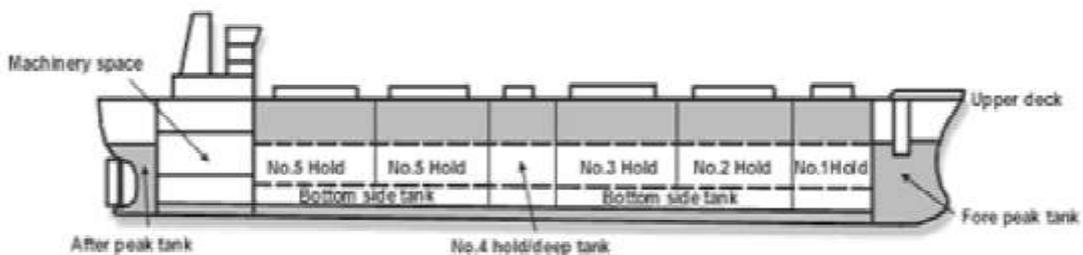


Fig. 1: Sezione longitudinale di una nave container

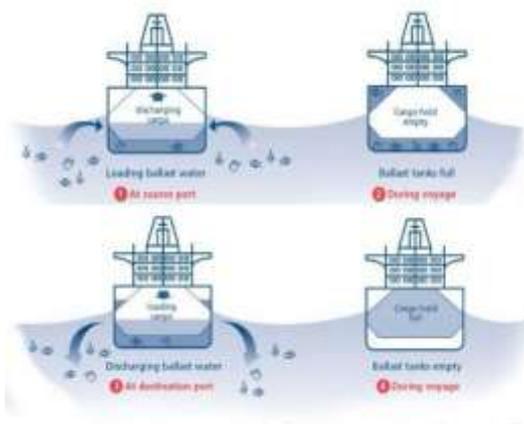


Fig. 2: Layout interno in sezione di un impianto di zavorra

La tabella 1, di seguito riportata, riassume le quantità di zavorra caricata dalle diverse tipologie di navi da cui si evincono i volumi di acqua movimentata per ogni nave.

Se si considerano inoltre le quantità di navi che trafficano i nostri mari ci rende facilmente conto della enorme massa d'acqua che viene movimentata da un continente all'altro.

Per queste ragioni è nata l'esigenza di mettere a punto e sviluppare un sistema che sia capace di sterilizzare le acque di zavorra in modo da re-immettere nel corpo recettore acqua, precedentemente prelevata, priva di qualsiasi organismo vivente che possa proliferare compromettendone la biodiversità di quest'ultimo ambiente.

VESSEL TYPE	DWT	BALLAST CONDITION			
		NORMAL (tonnes)	% of DWT	HEAVY (tonnes)	% of DWT
<b>Bulk carrier</b>	250,000	75,000	30	113,000	45
<b>Bulk carrier</b>	150,000	45,000	30	67,000	45
<b>Bulk carrier</b>	70,000	25,000	36	40,000	57
<b>Bulk carrier</b>	35,000	10,000	30	17,000	49
<b>Tanker</b>	100,000	40,000	40	45,000	45
<b>Tanker</b>	40,000	12,000	30	15,000	38
<b>Container</b>	40,000	12,000	30	15,000	38
<b>Container</b>	15,000	5,000	30	n/a	
<b>General cargo</b>	17,000	6,000	35	n/a	
<b>General cargo</b>	8,000	3,000	38	n/a	
<b>Passenger/RORO</b>	3,000	1,000	33	n/a	

## 6. L'elettroclorazione come apparecchiatura per l'impianto di trattamento delle acque di zavorra

L'impianto di trattamento delle acque di zavorra, di cui si vuole ottenere la certificazione di tipo approvato, adotta una tecnologia di produzione *in situ* dell'ipoclorito da acque di mare, transizionali e continentali che contengono almeno 10

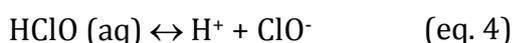
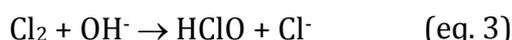
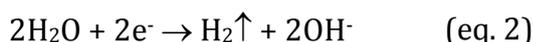
g/l cloruro di sodio. Il processo di elettroclorazione permette infatti la produzione, mediante un reattore di elettrochimico, di cloro ( $\text{Cl}_2$ ) e di seguito ipoclorito ( $\text{HClO}$ ).

L'impianto pilota realizzato dalla Metec WW usato per i *land test* è costituito da:

- due vasche gemelle di capacità di circa 250 mc denominate vasca presa mare e vasca di zavorra;
- un sistema di pompe che hanno lo scopo di simulare l'impianto di zavorra di una nave movimentando l'acqua dalla prima vasca, come se fosse la presa mare, alla seconda, come fosse una cassa di zavorra;
- un sistema di filtri, che ha lo scopo di evitare che grossi corpuscoli possano danneggiare le pompe e tutte le altre apparecchiature di impianto;
- una ulteriore pompa di ricircolo che, interlacciata con la linea principale della presa mare, preleva una quota d'acqua la filtra e la invia al reattore di clorazione;
- una stazione di stripping dell'idrogeno ( $\text{H}_2$ ), formatosi contemporaneamente al cloro come reazione di contro elettrodo, per evitare che all'interno delle casse di zavorra si possano formare miscele esplosive;
- una pompa dosatrice di sodio metabisolfito per la neutralizzazione del cloro attivo residuo, e non reagito, prima di sversare le acque di zavorra.

## 6.1 Elettroclorazione

Il processo di elettroclorazione consiste in un reattore elettrochimico capace di ossidare lo ione cloruro ( $\text{Cl}^-$ ) a cloro ( $\text{Cl}_2$ ) che successivamente dismuta in ipocloroso ( $\text{ClO}^-$ ) secondo le seguenti reazioni:



- *l'equazione 1* è la reazione di semi cella catodica in cui si ha la riduzione dell'acqua con produzione di idrogeno  $\text{H}_{2(\text{g})}$ ;

- *l'equazione 2* è la reazione di semi cella anodica in cui si ha l'ossidazione dello ione cloruro con produzione di cloro  $\text{Cl}_{2(g)}$ ;
- *l'equazione 3* è la reazione di dismutazione del cloro con formazione dell'acido ipocloroso  $\text{HClO}$ ;
- *l'equazione 4* è la reazione di dissociazione dell'acido ipocloroso.

L'equazione 4 evidenzia che l'equilibrio di dissociazione dell' $\text{HClO}$  è funzione del pH e pertanto ne regola l'esistenza della forma ionica. In particolare, per valori di  $\text{pH} > 6$  diminuisce la concentrazione di  $\text{HClO}$  ed aumenta la concentrazione di  $\text{ClO}^-$ , per valori di pH compresi tra 4 e 6 predomina la specie  $\text{HClO}$ . Considerando in genere che il pH del sistema acqua mare, in ambiente costieri ha valori maggiori di 7, si deduce che la specie che si presenta in concentrazione maggiore sia lo ione ipoclorito  $\text{ClO}^-$ .

## 7. L'azione del cloro attivo sugli organismi viventi

L'attività battericida del cloro, come cloro attivo, è noto ormai da molti decenni e da altrettanti decenni è in commercio in diverse concentrazioni a secondo dell'uso cui si vuole impiegare.

Viene infatti usato nella disinfezione: delle piscine, dei reflui urbani e come candeggiante per usi domestici.

L'azione antibatterica la si deve per lo più all'acido ipocloro –  $\text{HClO}$  – che avendo un formula di struttura del tutto simile all'acqua, e priva di qualsiasi carica elettrica, riesce a penetrare le membrane cellulari delle cellule dei batteri ossidando i gruppi tiolici (sulfidrilici  $\text{o-SH}$ ) dei sistemi enzimatici fondamentali per il ciclo vitale (Ciclo di Krebs) e di conseguenza bloccando il ciclo energetico della cellula batterica.

L'azione dello ione ipocloroso  $\text{ClO}^-$  è invece per lo più quella di un forte ossidante e agisce in misura minore, rispetto  $\text{HClO}$ , come battericida.

Il massimo dell'attività dell'acido ipocloroso si ottiene a pH intorno a 5.

A parità di contenuto in cloro attivo, i composti dotati di maggiore potenziale di ossido-riduzione svolgono un'attività battericida superiore.

A parità di concentrazione il cloro libero (available chlorine) presenta un potenziale di ossidoriduzione superiore a quello del cloro combinato.

Il potenziale di ossido-riduzione, a sua volta, è influenzato dal contenuto in cloro attivo e dal pH. La correlazione tra pH, concentrazione dell'acido ipocloroso indissociato (HClO) ed attività battericida si estende anche al potenziale di ossido-riduzione.

Una diminuzione del pH comporta un aumento dell'ORP e viceversa. Da questo si evince la fondamentale esigenza di operare a pH bassi, per ottenere un incremento dell'efficacia microbica delle soluzioni a base di ipoclorito di sodio, ma a tale esigenza si contrappone quella di segno opposto di mantenere il pH basico, al quale gli ipocloriti risultano stabili più a lungo. Ciò lo si evince dal fatto che l'acido ipocloroso è un gas e pertanto, anche se solubile in acqua, tende ad evaporare perché in equilibrio con la fase gassosa.

In acqua di mare dove il pH è prossimo a 8,2 si ha che lo ione ipocloroso è prevalente, in misura di circa 4 a 1, rispetto l'HClO. Ciò nonostante la presenza dell'HClO è sempre garantita essendo questa specie chimica in equilibrio con la specie ionica per cui ogni qualvolta una di queste viene consumata, per azione batterica, per evaporazione, per reazione, viene reintegrata dalla forma coniugata seguendo il principio dell'equilibrio mobile di *Le Chatelier*.

Per tutto quanto sopra il cloro attivo incontra tutti i parametri necessari per l'uso come disinfettante delle acque usate come zavorra dalle navi.

## **8. Attività per la certificazione di tipo approvato**

Le attività svolte per l'ottenimento della certificazione di tipo approvato per l'impianto di trattamento delle acque di zavorra per mezzo dell'elettroclorazione, BWTS, così come previsto dal D.M. del 16 Giugno 2012, e dalle Linee Guida della MEPC, sono consistite nella:

- Elaborazione e redazione del *Basic Approval*;
- Esecuzione dei *Land Test* previsti per il *Final Approval*;
- Esecuzioni di alcuni test di eco-tossicità.

Per poter redigere il *Basic Approval* sono stati eseguiti studi bibliografici e raccolti dati volti a caratterizzare la molecola in relazione alla sua potenziale pericolosità sia nei confronti della salute umana sia nei confronti dell'ecosistema marino.

Per eseguire i *Land Test* previsti nel Final Approval sono state messe a punto diverse metodologie di campionamento, di analisi, di coltivazione di microalghe, di allevamento di organismi zooplanctonici che verranno di seguito riportati.

## 9. Basic Approval

Così come precedentemente detto il primo passo da compiere verso l'ottenimento della certificazione dell'impianto di tipo approvato è la dimostrazione che la sostanza attiva, insieme ai suoi derivati e metaboliti, usata per il trattamento delle acque da zavorra sia eco compatibile e pertanto non tossica né per l'uomo, né tantomeno, al momento della scarica, per le specie viventi che popolano i mari di tutto il mondo.

Il Basic Approval è difatto il documento che contiene tutte le informazioni utili alla caratterizzazione della sostanza attiva, al suo comportamento chimico e fisico nell'ambiente acquatico, la tossicità per l'uomo e per tutti gli organismi viventi acquatici, nonché una valutazione degli scenari peggiori che potrebbero capitare in caso di incidente navale.

Il basic approval è stato redatto in conformità al documento:

INTERNATIONAL CONVENTION FOR THE CONTROL AND MANAGEMENT OF SHIPS' BALLAST WATER AND SEDIMENTS, 2004 - BWM.2/Circ.13/Rev.1 26 April 2012 - Methodology for information gathering and conduct of work of the GESAMP\*-BWWG - dove GESAMP è il riferimento per "IMO/FAO/UNESCO-IOC/WMO/IAEA/UN/UNEP/UNIDO Joint "Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection"

Di seguito si riporta in dettaglio il data-set per la sostanza attiva e per il metabisolfito di sodio usati nell'impianto per cui si vuole ottenere la certificazione di tipo approvato della Wilson Walton International srl.

### 9.1.1 Identificazione delle sostanze attive (G9:4.1)

Le sostanze attive usate dall'impianto BWTS e oggetto di approvazione che devono essere considerate nel basic approval sono il cloro attivo, i suoi derivati, e il meta bisolfito di sodio.

### 9.1.2 Preparazione

Le sostanze attive, cloro ( $\text{Cl}_2$ ), ipoclorito ( $\text{ClO}^-$ ), acido ipocloroso ( $\text{HClO}$ ) e idrogeno ( $\text{H}_2$ ), vengono prodotte per *elettroclorazione* a bordo nave secondo le reazioni riportate nei paragrafi precedenti.

Il metabisolfito di sodio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ) viene invece acquistato e stoccato in appositi serbatoi in soluzione acquosa.

L'idrogeno ( $\text{H}_2$ ), prodotto in nave, è dovuto alla controreazione di elettrodo per riduzione degli ioni  $\text{H}^+$ .

### 9.1.3 Sostanza Attiva

Sono definite sostanze attive tutte quelle che hanno la capacità di reagire la carica batterica e tutti gli organismi viventi di ogni ordine e grado presente nelle acque prelevate per la zavorra.

In questo studio facciamo riferimento solo allo ione ipoclorito ( $\text{ClO}^-$ ) come sostanza attiva, seppur bisognerebbe considerare anche l' $\text{HClO}$ , perché quello maggiormente presente visto il pH della soluzione.

- 1 Nome chimico: Ipoclorito ( $\text{ClO}^-$ );
- 2 Nome IUPAC: ossoclorato(I) di sodio
- 3 Cas Number: 7681-52-9;
- 4 Codice di trasporto UN: 1791
- 5 peso molecolare: 51,45 g/mol;
- 6 formula empirica:  $\text{ClO}^-$
- 7 formula di struttura:  $\text{Na}^+ \text{Cl-O}^-$
- 8 Classificazione secondo UN GHS System: GHS05/H314; GHS09/H400
- 9 l'ipoclorito viene prodotto elettro-chimicamente per ossidazione del cloro ionico, pertanto non è identificabile la purezza
- 10 non sono previsti stabilizzanti e/o additivi

### 9.1.4. Sostanze chimiche relative (G9: 2.1.4)

Durante il processo elettrochimico redox si ha, oltre la produzione dell'ipoclorito, anche la formazione di idrogeno  $\text{H}_2$  dalla reazione di contro elettrodo.

Questo, seppur allontanato dall'acqua per stripping con aria forzata prima di essere immesso nelle casse zavorra, deve essere considerato nel basic approval in

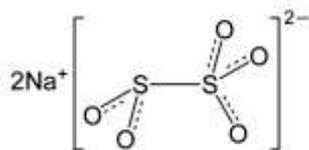
quanto potrebbe essere responsabile della formazione di atmosfere esplosive a bordo nave.

- 1 Nome chimico, IUPAC: Idrogeno, diidrogeno;
- 2 Cas Number 1333-74-0;
- 3 peso molecolare 2,016 g/mol
- 4 formula empirica H<sub>2</sub>
- 5 formula di struttura H-H
- 6 Classificazione secondo UN GHS System: H220; P210; P381

### **9.1.5. Altre sostanze chimiche**

Altra sostanza chimica impiegata nel processo di trattamento è il metabisolfito di sodio che viene usato come agente neutralizzante dell'ipoclorito residuo durante la fase di scarica dell'acqua di zavorra (discharge water):

- 1 nome chimico, IUPAC: Metabisolfito di sodio, pentossididisolfato di sodio
- 2 cas number 7681-57-4;
- 3 peso molecolare 190,1 g/mol
- 4 formula empirica Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>
- 5 formula di struttura



- 6 classificazione UN GHS System: H302; H318; P264; P280; P305+P351+P338, P310, P330

## **9.2. Efficienza della elettroclorazione**

### *9.2.1. Generazione in situ della sostanza attiva*

Il processo su cui si basa la tecnologia dell'impianto di trattamento delle acque di zavorra "ME.BWS-Chlorine™", riguarda la generazione in situ dell'ipoclorito di sodio per elettrolisi di acqua di mare in fase di carico. Al reattore elettrochimico si hanno le seguenti reazioni chimiche:

1. NaCl(aq) → Na<sup>+</sup> + Cl<sup>-</sup>
2. 2Cl<sup>-</sup> → Cl<sub>2</sub> + 2e<sup>-</sup>

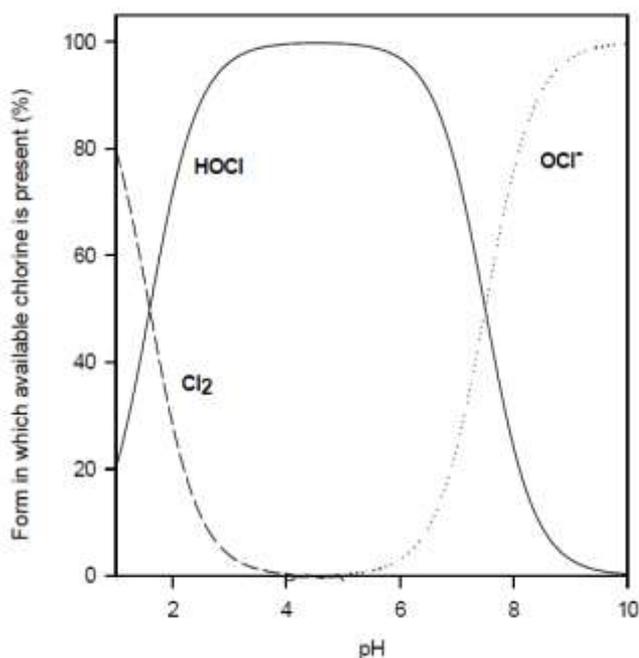
3.  $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$
4.  $\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2 \leftrightarrow \text{HClO} + \text{H}^+ + \text{Cl}^-$
5.  $\text{HClO}_{(\text{aq})} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{ClO}^-$

L'equazione 1 rappresenta la reazione di dissociazione del cloruro di sodio presente nell'acqua di origine; le equazioni 2 e 3 sono le reazioni (al catodo con produzione di idrogeno ed all'anodo di cloro) che si ha agli elettrodi della cella elettrolitica; l'equazione 4 schematizza la reazione di dismutazione del cloro.

L'equazione 5 rappresenta l'equilibrio di dissociazione dell'ipoclorito che è governato dal pH della soluzione: infatti al variare del pH l'ambiente si arricchisce in HClO (acido ipocloroso) o in ClO<sup>-</sup> (ione ipoclorito).

In particolare, per valori di pH > 6 diminuisce la concentrazione di HClO ed aumenta la concentrazione di ClO<sup>-</sup>, per pH = 4 ÷ 6 predomina la specie HClO.

Considerando che il pH dell'acqua di mare, in zone costiere e portuali, si mantiene intorno a valori compresi tra 7,5 ed 8,4, la specie chimica presente in maggiore quantità è proprio lo ione ipoclorito ClO<sup>-</sup> che rappresenta la sostanza attiva. L'HClO seppur in minore concentrazione svolge anch'essa una azione disinfettante in quanto in grado di penetrare la membrana cellulare dei micro e macro organismi, contenuti nel sistema acquoso di origine, compromettendone il metabolismo basale degli organismi viventi.



### 9.3 Applicazione della sostanza neutralizzante

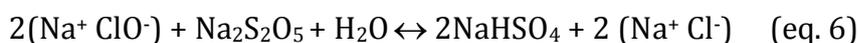
La concentrazione di cloro attivo, nelle sue diverse forme HClO e/o ClO<sup>-</sup>, presente nell'acqua di zavorra deve essere neutralizzata prima dello scarico nel porto di approdo onde evitare l'abbattimento delle specie marine locali.

Per dechlorare l'acqua è stato utilizzato il metabisolfito di sodio (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) proprio per le sue caratteristiche ossido riduttive che lo portano facilmente a reagire con tutte le sostanze ossidanti presenti nell'acqua. Inoltre risulta, nelle dovute concentrazioni di utilizzo, non essere nocivo per l'ecosistema marino e per l'ambiente antropico.

La quantità di metabisolfito usata è quella pressoché stechiometrica essendo dosata in modo automatico da un controllore sino ad avere una concentrazione di cloro attivo residuo di circa 0,1 ppm nei pressi dello scarico. Un eccesso di metabisolfito comporterebbe la deossigenazione dell'acqua del corpo recettore.

La reazione di neutralizzazione del cloro attivo è schematizzata nell'equazione 6.

I prodotti di reazione sono cloruro di sodio e solfato acido di sodio (NaHSO<sub>4</sub>); quest'ultimo, da dati sperimentali e bibliografici, risulta non essere nocivo infatti è usato anche dalle industrie alimentari come coadiuvante, regolatore di acidità:



### 9.4. Dati sugli effetti su piante acquatiche, invertebrati, pesci e altri biotipi, inclusi organismi rappresentativi e sensibili (G9:4.2.1.1)

#### 9.4.1. Generalità e dati di tossicità acquatica e cronica

L'impianto per il trattamento delle acque di zavorra, così come già citato, usa l'ipoclorito prodotto in situ come sostanza attiva ed il metabisolfito di sodio come agente neutralizzante la quantità residua prima delle operazioni di scarico. Non sono state rilevate altre sostanze come sottoprodotti di reazione o derivati e/o metaboliti.

Pertanto si riportano i dati bibliografici sulla "tossicità acquatica acuta e cronica" esclusivamente di queste due molecole.

Per l'ipoclorito di sodio (CAS. 7681-52-9) è stata estrapolata la tabella 1, di seguito riportata, dal sito del Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare,

che fa riferimento al database del IULCID, nella quale si evincono tutti i parametri richiesti dalla MEPC 63/WP.7.

Per il metabisolfito di sodio (CAS. 7681-57-4) si è estrapolata la tabella 2, di seguito riportata, dal database del IULCID, nella quale si evincono tutti i parametri richiesti dalla MEPC 63/WP.7.

Tabella 1: ecotossicità ipoclorito [database del IULCID]

Tipo saggio	Comparto	Organismo test	Gruppo tassonomico	Endpoint tossicologico	Valore [mg/l]	Durata saggio	Metodo	GLP	Anno	Sostanza test
acuto prolungato	acquatico	Alburnus alburnus	pesce	LC50	32 – 37	96 h	no data	no data	no data	altra sostanza test: techn. grade
acuto prolungato	acquatico	Clupea harengus	pesce	LC50	0,033 – 0,097	96 h	no data	no data	no data	commerciale espresso in Cl <sub>2</sub>
acuto prolungato	acquatico	Cymatogaster aggregata	pesce	LC50	0,045 – 0,098	96 h	no data	no data	no data	commerciale espresso come Cl <sub>2</sub>
acuto prolungato	acquatico	Gasterosteus aculeatus	pesce	LC50	0,141 – 0,193	96 h	no data	no data	no data	commerciale espresso in Cl <sub>2</sub>
acuto prolungato	acquatico	Leuciscus idus	pesce	LC0	0,1	48 h	altro: DIN 38412, T. 20	no	1983	no data
acuto prolungato	acquatico	Oncorhynchus gorbuscha	pesce	LC50	0,023 – 0,052	96 h	no data	no data	no data	commerciale espresso in Cl <sub>2</sub>
acuto prolungato	acquatico	Oncorhynchus kisutch	pesce	LC50	0,026 – 0,038	96 h	no data	no data	no data	commerciale espresso in Cl <sub>2</sub>
acuto prolungato	acquatico	Parophrys vetulus	pesce	LC50	0,044 – 0,144	96 h	no data	no data	no data	commerciale espresso come Cl <sub>2</sub>
acuto prolungato	acquatico	Pimephales promelas	pesce	LC50	0,22 – 0,62	96 h	no data	no data	no data	reagent grade
acuto prolungato	acquatico	Pimephales promelas	pesce	LC50	0,82 – 0,98	96 h	no data	no data	no data	reagent grade
acuto prolungato	acquatico	Pimephales promelas	pesce	LC50	1,34 – 1,79	96 h	no data	no data	no data	reagent grade
acuto prolungato	acquatico	Pimephales promelas	pesce	LC50	10	96 h	no data	no data	no data	no data
acuto prolungato	acquatico	Pimephales promelas	pesce	LC50	5,9	96 h	no data	no data	no data	altra sostanza test: sol acquosa (4–6 %)
acuto	acquatico	Ceriodaphnia curstacea	invertebrati	LC50	0.006	24 h	no data	no data	no data	risultati in mg/l di ione ipoclorito
cronico	acquatico	Crassostrea virginica	invertebrati	LC98 LC58	0.66 0.211	60 g	no data	no data	no data	no data

segue tab. 1

Tipo saggio	Comparto	Organismo test	Gruppo tassonomico	Endpoint tossicologico	Valore [mg/l]	Durata saggio	Metodo	GLP	Anno	Sostanza test
acuto	acquatico	Chlorella sp.	alghe	EC40	0.6	20 h	no data	no data	no data	no data
acuto	acquatico	Daphnia magna	invertebrati	EC50	0.07 – 0.7	24 h	no data	no data	no data	soluzione di ipoclorito al 12.7% w/w di cloro attivo
cronico	acquatico	Dreissena polymorpha	invertebrati	LC50	1 2,5 5	295 h 178h 157 h	no data	no data	no data	no data
acuto	acquatico	Gammarus fasciatus	invertebrati	LC50	4	96 h	no data	no data	no data	Soluzione 5,25%
acuto	acquatico	Goniobasis livescens	invertebrati	EC50	6,20	48 h	no data	no data	no data	soluzione di ipoclorito espressa come Cl <sub>2</sub>
cronico	acquatico	Haliotis cracherodii	invertebrati	no data	9,6 0.48 – 0.82 0.39 – 0.81	30 g 15 g 3 g	no data	no data	no data	Cl <sub>2</sub>
acuto	acquatico	Helisoma trivolvis	invertebrati acquatici	LC50	59	96 h	no data	no data	no data	soluzione 5,25%
acuto	acquatico	Lymnaea emarginata angulata	invertebrati	EC50	13,60	48 h	no data	no data	no data	no data
acuto	acquatico	Nitocra spinipes	invertebrati	EC50	40	96 h	GESAMP Reports and Studies No. 17 (IMO, London) 1982	no data	no data	altra sostanza test: techn. grade
acuto	acquatico	Palaemonetes pugio	invertebrati	EC50	52	96 h	no data	no data	no data	soluzione acquosa 4–6 %
cronico	acquatico	Pandalus danae	invertebrati	no data	0.05 0.08 0.18	no data	no data	no data	no data	Cl <sub>2</sub>
acuto	acquatico	Physa integra	invertebrati acquatici	EC50	1,80	48 h 96 h	no data	no data	no data	soluzione di ipoclorito risultati espressi come Cl <sub>2</sub>

segue tab. 1

Tipo saggio	Comparto	Organismo test	Gruppo tassonomico	Endpoint tossicologico	Valore [mg/l]	Durata saggio	Metodo	GLP	Anno	Sostanza test
cronico	acquatico	Daphnia magna	invertebrati	EC50	2,1	96 h	no data	no data	no data	soluzione 5,25%
cronico	acquatico	altre alghe	alghe	EC50	0,33	24 h	no data	no data	no data	risultati come Cl <sub>2</sub>
cronico	acquatico	Marine phytoplankton	alghe	EC70	0,25	23 g	no data	no data	no data	risultati come Cl <sub>2</sub>
acuto	acquatico	Batteri gram + Batteri gram -	microrganismi aerobici e anaerobici	CL100	0,055 – 50 ppm	15 s – 2 h	no data	no data	no data	risultati come cloro disponibile
acuto	acquatico	Briachonus plicatilis	microrganismi	LC50	1,2	24 h	no data	no data	no data	no data
acuto	acquatico	Briachonus calyciforus	microrganismo	EC50	0.35 – 0.39	1 h	no data	no data	no data	no data
acuto	acquatico	Dunaliella sp.	alghe	EC50	0,40	24 h	no data	no data	no data	espresso come Cl <sub>2</sub>
cronico	acquatico	Dunaliella sp	alghe	EC22	0.60	6 g	no data	no data	no data	espresso come Cl <sub>2</sub>
acuto	acquatico	Dunaliella tertiolecta	alghe	EC50	0,11	24 h	no data	no data	no data	risultati come Cl <sub>2</sub>
acuto	acquatico	Vibrio cholorea STyphimurium St aureus	microrganismi aerobici	CL100	0.036% 0.0036%	2 m 5 m	no data	no data	no data	Soluzione cloro attivo
acuto	acquatico	Pavlova lutheri	alghe	EC50	0,20	24 h	no data	no data	no data	risultati come Cl <sub>2</sub>
acuto	acquatico	Phaeodactylum tricornutum	alghe	EC20 EC100	0.6 0.8	24 h	no data	no data	no data	prodotto espresso come Cl <sub>2</sub>
cronico	acquatico	protozoi	microrganismi	EC50	0,0316	7 g	no data	no data	no data	no data
acuto	acquatico	Skeletonema costatum	alghe	EC50	0,095	24 h	no data	no data	no data	risultati come Cl <sub>2</sub>

Tabella 2: ecotossicità metabisolfito [database del IULCID]

Tipo saggio	Comparto	Organismo test	Gruppo tassonomico	Endpoint tossicologico	Valore [mg/l]	Durata saggio	Metodo	GLP	Anno	Sostanza test
acuto prolungato	acquatico	Lepomis macrochirus	pesci	LC 0 LC50 LC100	21 32 49	96 h	altro	no data	no data	altre TS
acuto prolungato	acquatico	Salmo gairdneri	pesci	NOEC LC50	147 150 - 220	96 h	DIN 38412	no	1979	no data
acuto	acquatico	Daphnia magna straus	invertebrati	EC0 EC50 EC100	62.5 89 125	24 h	Direttiva 84/449//EEC	no data	no data	no data
acuto prolungato	acquatico	Scenedesmus subspicatus	alghe	EC50 EC20 EC90	48 39 60	72 h	DIN 38412	no data	no data	no data
acuto prolungato	acquatico	Scenedesmus subspicatus	alghe	EC50 EC20 EC90	40 20 58	96 h	DIN 38412	no data	no data	no data
cronico	acquatico terrestre	Pseudomonas putida	batteri	EC10 EC50 EC90	31 56 115	17 h	DIN 38412	no data	no data	no data
cronico	acquatico	Daphnia magna crustacea	invertebrati	NOEC LC0	> 10 > 10	21 g	altro	si	no data	no data

#### 9.4.2. Distruzione Endocrina

In riferimento alla sostanza attiva e alle altre sostanze usate per il trattamento delle acque di zavorra, di cui già abbondantemente discusso nei precedenti paragrafi, dalla bibliografia studiata, e riportata nei riferimenti bibliografici, si evince che sia l'ipoclorito sia il metabisolfito di sodio risultano non avere alcuna interferenza endocrina.

Infatti anche nelle schede tecniche riportate nel database della IUCLID, dalla TEDX List, non vengono menzionate le suddette molecole.

#### 9.4.3 Tossicità sui sedimenti

In riferimento alla sostanza attiva (ipoclorito) e alla sostanza di neutralizzazione del cloro residuo (metabisolfito) in fase di scarica delle acque di zavorra, sono stati riportati da dati bibliografici i valori dei **log K<sub>ow</sub>** e di seguito riportati:

$$\log K_{ow} (\text{NaOCl}) = - 3.42$$

$$\log K_{ow} (\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5) = - 7.51$$

Il  $K_{ow}$  è il coefficiente di ripartizione molare ottanolo acqua (octanol/water) della molecola e sta a indicare la capacità della molecola di essere assorbita dai tessuti grassi di mammiferi e/o organismi acquatici.

Considerando che i valori dei rispettivi  $\log K_{ow}$  risultano essere  $< 3$  non è necessario effettuare valutazioni specifiche relativamente all'assorbimento delle sostanze chimiche sui sedimenti, così come indicato anche nelle linee guida della MEPC,

#### 9.4.4. Effetti sulla catena alimentare/popolazione

La valutazione degli effetti che può avere la molecola sulla catena alimentare deriva dal valore di bio-concentrazione BCF. Questo valore è il coefficiente di ripartizione della molecola tra la concentrazione assimilata nell'organismo vivente e la concentrazione nell'ambiente.

Dalla bibliografia scientifica esaminata non sono stati riscontrati valori di bioaccumulo di entrambe le specie chimiche (ipoclorito e metabisolfito di sodio) pertanto non è stato possibile riportare il valore del BCF e quindi valutarne l'effetto.

Però avendo entrambe le sostanze usate dall'impianto BWTS  $K_{ow} < 10^{-3}$ , ossia sono scarsamente liposolubile, si può affermare che non tendono ad accumularsi nei tessuti degli organismi viventi. Inoltre considerata sia la cinetica di emivita dell'ipoclorito e del metabisolfito sia le loro capacità ossido-riduttive, si è ritenuto che entrambe le molecole non sono bioaccumulabili.

Seppur si volesse calcolare il BCF lo si può determinare dal coefficiente di ripartizione ottanolo/acqua secondo la seguente equazione

$$\bullet \quad \log(\text{BCF}) = Y \times \log(K_{ow}) - Z$$

dove Y assume valori compresi tra 0 e 1, a dimostrazione della non bioaccumulabilità nei tessuti quando il  $K_{ow} < 10^{-3}$

## 9.5. Dati relativi alla tossicità sui mammiferi (G9:4.2.1.2)

Dati relativi alla tossicità sui mammiferi sono riportati nella seguente tabella 3.

Tabella 3: tossicità sui mammiferi ipoclorito di sodio

Rif. MEPC63/WP.7	Tossicità	Specie mammifera	Soluzione Inquinante NaClO	NaClO (rif. IUCLID)
3.4.2	acuta	Ratto	Soluzione 4,74%	LD50 > 5000 [mg/Kg] b.w.
	acuta	Ratto	Soluzione 12,5%	LD50 > 8200 [mg/Kg] b.w.
	acuta	Topo	Soluzione 50,0%	LD50 > 880 [mg/Kg] b.w.
	per inalazione	Ratto	flusso aria 10 l/min	LC50 > 10,5 mg/l
3.4.3	cutanea	Coniglio	Soluzione 2%	Indice irritazione 1,2
			Soluzione 20%	Indice irritazione 5.3
			Soluzione 35%	Indice irritazione 5.2
			Soluzione 50%	Indice irritazione 5.3
	sugli occhi	Coniglio	100 µl di sol. 1% iniettata nella sacca congiuntivale	tempo di recupero degli occhi da 7 a 35 gg
			100 µl di sol. 5,5% iniettata nella sacca congiuntivale	tempo di recupero degli occhi 14 gg
3.4.4	cronica a 92 giorni	Ratto	Sol. in % 0,025, 0,05, 0,1, 0,2, 0,4 (drinking water)	diminuzione dell'incremento del peso corporeo del 0,4%
3.4.5	cronica a 12 mesi	Ratto	Sol. in mg/l 1, 10, 100 (drinking water)	Decremento del glutatione con 10, 100 e incremento fragilità osmotica dopo 6 mesi

segue tab. 3

Rif. MEPC63/WP.7	Tossicità	Specie mammifera	Soluzione Inquinante NaClO	NaClO (rif. IUCLID)
3.4.6	relativa allo sviluppo e alla riproduzione	Ratto	Sol. 100 mg/l (drinking water)	Acqua altamente clorata è stata ben tollerata per l'intera durata della vita in 7 consecutive generazioni. Non sono state osservate differenze tra il gruppo sperimentale e il gruppo di controllo circa tumori maligni e accorciamento della durata della vita
3.4.7	carcinogenicità	Topo	Strain ddN - Somministrazione 60 applicazioni in 300 gg per via dermica, sol. > 10%	Nessun tumore della pelle, No leucemia
	carcinogenicità	Topo	Strain Sencar - Somministrazione 2 volte per settimana e per 51 settimane. dose 0,2 ml di sol. > 1%	Nessun tumore della pelle, Nessuna iperplasia cutanea
3.4.8	mutagenicità	in "Vitro"	Attività metabolica con e senza soluzione ipoclorito S. typhimurium TA97, TA102	Ames Test Negativo
	mutagenicità	in "Vitro"	Attività metabolica con e senza sol. ipoclorito S. typhimurium TA98, TA100, TA1537	Ames Test Positivo
3.4.9	Tossicocinetica Rif: 4.1.2.1.2	Ratto	ADME Test	
		fasted	dose 3 ml di 250 mg/l	Sangue: 2h - 7,9 µg/ml; emivita 44,1h
		non-fasted	dose 3 ml di 200 mg/l	Sangue: 4h - 10,7 µg/ml; emivita 88,5h
		metabolic cage	dose 3 ml di 200 mg/l	Plasma 96h: 1,92 µg/g Sangue intero 96h: 1,59 µg/g Midollo osseo 96h 1,55 µg/g Testicolo 96h: 1,26 µg/g Pelle 96h: 1,20 µg/g Rene 96h: 1,13 µg/g Polmone 96h: 1,04 µg/g Fegato 96h: 0,51 µg/g Carcassa 96h: 0,40 µg/g Tessuto grasso 96h: 0,09 µg/g

## 9.6. Dati relativi all'effetto sull'ambiente in condizioni aerobiche e anaerobiche (G9: 4.2.1.3)

### 9.6.1. Generalità

L'ipoclorito è una sostanza di tipo inorganico la cui esistenza e velocità di decomposizione dipendono dalle condizioni ambientali quali pH, temperatura, luce.

Inoltre avendo una elevata instabilità e una naturale reattività con tutti gli agenti ossido riduttivi presenti nei corpi recettori acquosi, viene rapidamente convertito in cloruro a contatto.

Di seguito si riportano le vie di reazione del cloro attivo, dell'acido ipocloroso e dell'ione ipocloroso, con altri composti:

*Clorazione con ammine:*



In eccesso di cloro attivo si possono anche generare  $R-NCl_2$ ,  $NCl_3$ ; quest'ultimo molto volatile

*Reazione di Ossidazione con molti composti organici ed inorganici:*

- trasforma, interagisce velocemente con lo ione  $Fe^{2+}$  trasformandolo in  $Fe^{3+}$ ;
- reagisce con i radicali organici per idrolisi e i legami C-C possono essere scissi

*Clorazione degli atomi di carbonio da molecole organiche:*

reagisce velocemente con molecole organiche a catena corta; tre tipiche reazioni sono:

- con fenoli per formazione monoclorofenoli (MCFs);
- con molecole contenenti due atomi di carbonio quali acetaldeide, acetonitrile, acido acetico che vengono clorate nel gruppo metile ( $-CH_3$ ) per formazione di cloro acetaldeidi, cloroacetonitrili, acidi cloro acetici;
- reazione di scissione delle catene carboniose organiche con formazione di trialometani (THMs) ed in particolar modo cloroformio ( $CHCl_3$ ).

Negli impianti di trattamento delle acque di zavorra, l'ipoclorito usato come agente sterilizzante, interagisce con tutti gli organismi viventi e tutti gli altri composti organici presenti nelle stesse acque e nel sedimento.

I processi di disinfezione per clorazione delle acque, studiati e riportati in bibliografia, riportano la formazione di trialometani, acidi aloacetici, aloacetoni-trili, clorofenoli, ed altri.

Di seguito, in tabella 4, si riportano le  $K_{oc}$  di alcuni di questi.

La  $K_{oc}$  è un coefficiente di ripartizione (distribuzione) solido/liquido di una molecola contenente carbonio organico e indica quindi la capacità di legarsi ai suoli e sedimenti.

La  $K_{oc}$  è espressa dalla seguente equazione:

$$K_{oc} = (\mu\text{g adsorbiti/g di carbonio organico nel suolo}) / (\mu\text{g/l soluzione})$$

da cui l'unità di misura l/g. Questo parametro può anche essere desunto dal coefficiente di ripartizione ottanolo/acqua, secondo la seguente espressione:

$$\log(K_{oc}) = a \cdot \log(K_{ow}) + b$$

dove i coefficienti  $a$  e  $b$  dipendono dalla molecola e dal tipo di sedimento.

Il principio del metodo è riportato nel "OECD Test Guidelines 121".

Tabella 4: coefficiente di ripartizione ( $K_{oc}$ ) solido-acqua di alcuni sottoprodotti di disinfezione (Rif. EPI Suite, HSDB/TOXNET)

<b>Classificazione</b>	<b>Molecola</b>	<b><math>K_{oc}</math> (l/kg)</b>
Sostanza Attiva	ipoclorito di sodio	14,3
Sottoprodotti elettroclorazione delle acque	bromati	31,8
	clorati	35,04
THMs (trialometani)	dibromoclorometano	84,0
	diclorobromometano	9,0
	bromoformio	35,0
	cloroformio	153-196
HAAs (acidi aloacetici)	acido monocloroacetico	31,0
	acido dicloroacetico	75,0
	acido tricloroacetico	130,0
	acido monobromoacetico	1,9
	acido dibromoacetico	1,5
HANs (aloacetoni-trili)	monobromoacetoni-trile	8,3
	dibromoacetoni-trile	12,8

segue tab. 4

Classificazione	Molecola	Koc (l/kg)
Cl-Phs (Clorofenoli)	monoclorofenolo	-
	diclorofenolo	-
	triclorofenolo	-
	tetraclorofenolo	-
Altri composti chimici	sodio metabisolfito	200
	idrogeno	-
	2,4,6-tribromofenolo	1,186
	1,2,3-tricloropropano	-

### 9.6.2. Degradazione abiotica e biotica

Per degradazione abiotica e biotica delle molecole organiche e inorganiche, si intende qualsiasi trasformazione sia di tipo chimico sia di tipo fisico. La degradazione abiotica è dovuta all'interazione di queste molecole con i diversi fattori dell'ambiente in cui vengono sversate (es. idrolisi, fotolisi, ossidoriduzioni), mentre quella biotica è dovuta all'interazione con gli agenti biologici quali ad esempio batteri, funghi, mitili e più in generale qualsiasi organismo vivente.

#### 9.6.2.1. Degradazione *abiotica* dell'ipoclorito di sodio

La degradazione abiotica dell'ipoclorito viene studiata in termini della sua stabilità nel corpo recettore. L'ipoclorito reagisce: con la luce solare per fotolisi generando cloro gassoso e cloruri. Diversi studi riportano che una soluzione al 10-15% v/v quando è esposta al sole la concentrazione può diminuire di 3 o 4 volte. Per via ox/red reagisce con gli altri composti chimici inorganici ed organici presenti nella acque dell'ambiente, formando i sottoprodotti di disinfezione riportati al precedente paragrafo

#### 9.6.2.2. Degradazione *biotica* dell'ipoclorito di sodio

La degradazione biotica dell'ipoclorito non è studiabile poiché, interagisce con gli organismi viventi penetrando all'interno della membrana cellulare fissandosi sulle catene proteiche inattivando i diversi gruppi funzionali.

In particolar modo ossida irreversibilmente i gruppi sulfidrilici, responsabili del metabolismo, provocando il blocco del ciclo energetico e causandone la morte;

pertanto non si ha una modifica né chimica, né morfologica così come talvolta avviene con principi attivi di natura organica.

### **9.6.3. Persistenza ed identificazione dei metaboliti principali nei mezzi relativi alle acque di zavorra, marine e dolci**

Per l'elevata velocità di degradazione, la bassa concentrazione e per il poco tempo impiegato nelle cisterne di zavorra delle navi, non si può determinare la persistenza nelle acque di zavorra (marine e dolci) del cloro attivo ed anche dei suoi metaboliti, in quanto spesso sotto il limite di rilevabilità strumentale.

### **9.6.4. Bioaccumulazione, coefficiente di ripartizione ottanolo-acqua: $K_{ow}$**

La bioaccumulazione è legata alla capacità di un organismo, vegetale o animale, ad accumulare nei tessuti la sostanza in questione. Dagli studi scientifici esaminati e studiati si evince che l'ipoclorito non dà effetto di bioaccumulo avendo tra l'altro un coefficiente di ripartizione ottanolo/acqua ( $K_{ow}$ ), espresso come  $\log(K_{ow})$ , molto minore di 3 e di conseguenza anche un  $\log(\text{BCF})$  molto basso, così come espresso nell'equazione riportata nei paragrafi precedenti.

### **9.6.5. Biodisponibilità, Biomagnificazione, Bioconcentrazione**

Con il termine *biodisponibilità* di un principio attivo si intende la quantità minima somministrata all'organismo vivente affinché questo abbia ne subisca un effetto.

La *biomagnificazione* è legata, invece, ad un fenomeno di trasferimento del principio attivo nei diversi livelli trofici. Se una molecola è biomagnificabile significa che l'organismo recettore vede un incremento della concentrazione del principio attivo all'interno del proprio organismo a causa dell'ingestione di un organismo vivente di un livello trofico inferiore che lo conteneva.

Con il termine *bioconcentrazione*, si intende l'accumulo diretto del principio attivo nell'acqua. Per esprimere quantitativamente l'entità di bioaccumulo, bioconcentrazione e biomagnificazione si utilizzano dei fattori di concentrazione tra cui il BCF; il valore di quest'ultimo è determinato dal rapporto tra la concentrazione del principio attivo nell'organismo e nell'acqua, ed è dato dal rapporto tra la costante di

assorbimento nell'organismo e la costante di rilascio dall'organismo nell'ambiente, pertanto indicando:

A = concentrazione della sostanza tossica nell'ambiente circostante

C = concentrazione della sostanza tossica nell'organismo

K<sub>1</sub> = costante di assorbimento della sostanza tossica nell'organismo

K<sub>2</sub> = costante di rilascio della sostanza tossica nell'ambiente circostante

avremo:

$$dC/dt = K_1(t) - K_2(t)$$

assumendo che:

A ≅ costante

C → concentrazione di equilibrio (per la quale dC/dt = 0), pertanto:

$$C_{eq} = A \cdot (K_1/K_2)$$

avremo:

$$BCF = K_1/K_2$$

Nella seguente tabella 5 sono riportati i BCF di alcuni sottoprodotti di reazione.

Tabella 5: BCF – Bioaccumulation concentration factor

<b>Classificazione</b>	<b>Molecola</b>	<b>BCF (l/kg)</b>
Sostanza Attiva	acido ipocloroso	3,2
Sottoprodotti elettroclorazione delle acque	bromati	3,2
	clorati	-
THMs (trialometani)	dibromoclorometano	9,0
	diclorobromometano	7,0
	bromoformio	14,0
	cloroformio	2,9-10,4
HAAs (acidi aloacetici)	acido monocloroacetico	3,1
	acido dicloroacetico	0,3
	acido tricloroacetico	0,1-1,7
	acido monobromoacetico	3,2
	acido dibromoacetico	0,2
HANs (aloacetoniatri)	monobromoacetoniatrile	1,6
	dibromoacetoniatrile	2,9
Cl-Phs (Clorofenoli)	monoclorofenolo	-
	dicloropenolo	-
	triclorofenolo	-
	tetraclorofenolo	-
Altri composti chimici	sodio metabisolfito	-
	idrogeno	-
	2,4,6-tribromofenolo	83-513
	1,2,3-tricloropropano	-

#### 9.6.6. Reazioni con Sostanze Organiche

Così come già riportato nei precedenti paragrafi il cloro attivo è capace di reagire con molte sostanze organiche seguendo molti meccanismi di reazione.

Le combinazioni note, seppur solo alcune, sono di seguito riportate:

- con fenoli per formazione monoclorofenoli (MCFs);
- con molecole contenenti due atomi di carbonio quali acetaldeide, acetonitrile, acido acetico che vengono clorate nel gruppo metile (-CH<sub>3</sub>) per formazione di cloro acetaldeidi, cloroacetonitrili, acidi cloro acetici;
- reazione di scissione delle catene carboniose organiche con formazione di trialometani (THMs) ed in particolar modo cloroformio (CHCl<sub>3</sub>).

#### 9.6.7. Potenziali effetti fisici sulla natura ed habitat bentonici

I potenziali effetti fisici sulla natura ed habitat bentonici del sistema di trattamento delle acque di zavorra ME-BWS.Chlorine™ prevede, in ultimo, anche la neutralizzazione dei residui di cloro attivo con sodio metabisolfito sino ad ottenere la disattivazione pressoché totale della molecola attiva. Ciò detto si ritiene che non si hanno effetti sulla natura e sull'habitat bentonico a causa del principio attivo usato da questa tecnologia.

I potenziali effetti fisici dovrebbero altresì essere misurati sui principali metaboliti e sottoprodotti generati dalla reazione del cloro attivo con le sostanze organiche e organismi viventi presenti naturalmente nelle acque di mare. Vi è però da precisare che essendo la quantità impiegata nello stadio di disinfezione di circa 10 ppm e allo scarico minore di 0,1 ppm risulta difficoltoso misurare la quantità dei sottoprodotti e di seguito del loro effetto fisico sull'habitat bentonico.

#### 9.6.8. Potenziali effetti sugli alimenti marini

Per l'elevata degradabilità del cloro attivo, la non capacità degli organismi marini di bioaccumularlo nei tessuti si ritiene che non vi siano potenziali effetti di contaminazione per l'ambiente antropico assumendo alimenti di origine marina che siano stati a contatto con il cloro attivo nelle concentrazioni massime usate.

### 9.6.9. Effetti interattivi noti

Non sono noti altri effetti interattivi.

## 9.7. Proprietà chimico-fisiche della sostanza attiva (G9: 4.2.1.4)

### 9.7.1. Generalità

Nella seguente tabella 6, si riportano i dati relativi alle proprietà dell'ipoclorito di sodio in soluzione acquosa di sostanza attiva al 15% in peso (riferimento: database del Ministero dell'Ambiente & European Union Risk Assessment Report IUCLID):

Tabella 6: proprietà chimico-fisiche

Rif. MEPC63/WP.7	Proprietà	Valore Stimato	Unità di Misura	Rapporto	Riferimento
3.6.2	Punto di Fusione	c.a. -25	°C	-	Safety data sheet Hoechst AG1994
3.6.3	Punto di Ebollizione	96 - 120	°C	Pressione 1013 hPa	Safety data sheet Hoechst AG1994
3.6.4	Infiammabilità	N.A.	-	-	-
3.6.5	Densità Relativa	1,315	g/cm <sup>3</sup>	Temperatura 17°C	Sicherheits datenblatt der Bayer AG
		1,21-1,23	g/cm <sup>3</sup>	Temperatura 20°C	
		1,21-1,23	g/cm <sup>3</sup>	Temperatura 25°C	
3.6.6	Tensione di Vapore	c.a. 25	hPa	Temperatura 20°C	Safety data sheet Rhone Poulenc
3.6.7	Solubilità in Acqua	29,3g/100g	-	Temperatura 0°C	HSDB
3.6.8	ORP	570	mV	Soluz. acquosa 3%	HSDB
3.6.9	Corrosività sui materiali	Rif. appendice 1			
3.6.10	Temp. auto ignizione	n.a			
3.6.11	Proprietà esplosive	Ipoclorito di Sodio allo stato gassoso ed anidro esplosivo			HSDB
3.6.12	Proprietà ossidanti	Forte agente ossidante			HSDB
3.6.13	Tensione Superficiale	n.a			
3.6.14	Viscosità	n.d.			
3.6.15		n.a			
3.6.16	Reattività nei confronti dei materiali	Ossidante per alcune tubazioni in materiale ferroso, inerte nei confronti di materiali di composizione polimerica usati anche come rivestimento nella componentistica degli impianti delle acque (es. PVC – Vernici a base di resine epossidiche, siliconiche, acriliche)			

Appendice 1: riferimento 3.6.9 MEPC63/WP.7

Sono stati effettuati n. 5 test sperimentali ( $t_i$ ) per verificare la resistenza alla corrosione dei materiali di rivestimento dei recipienti di stoccaggio, ovvero delle vasche di accumulo delle acque di zavorra trattate con la sostanza attiva, per dimostrare l'inibizione dell'effetto corrosivo della stessa, alla concentrazione più elevata durante il trattamento shock delle acque da trattare, nei confronti dei materiali ferrosi utilizzati nella componentistica del BWTS.

Sono state pertanto allestite n. 6 piastre ( $P_i$ ) in ferro commerciale tipo S275JR dello spessore di circa 5 mm, lunghezza 40 cm ed altezza 40 cm, i cui standard costruttivi rispecchiano le procedure di preparazione delle stesse superfici, di applicazione dei rivestimenti e dei rivestimenti che successivamente sono stati utilizzati per la protezione alla corrosione delle vasche di accumulo delle acque trattate.

Nella seguente tabella 7 sono riportati i dati riferiti al grado di ricoprimento applicato alle piastre in micron [ $\mu$ ], in funzione del tempo di immersione ( $\Delta t = 3$  giorni) in una soluzione acquosa di sostanza attiva ad una concentrazione della sostanza attiva equivalente a quella durante la fase di trattamento shock delle acque:

Tabella 7: dati del grado di ricoprimento superficiale

<b>rif. piastra</b>	<b>preparazione superficiale</b>	<b>ricoprimento [<math>\mu</math>]</b>	<b>tipo ricoprimento</b>
P1	non sabbiata	$t_0 \rightarrow 226$	Primer A & bicomponente a base di resine epossipoliamminico di tipo atossico insolubile
		$t_1 \rightarrow 216.3$	
		$t_2 \rightarrow 226.25$	
		$t_3 \rightarrow 224.5$	
		$t_4 \rightarrow 239.75$	
P2	sabbiata	$t_0 \rightarrow 278$	Primer B bicomponente a base di resine epossipoliamminico di tipo atossico insolubile
		$t_1 \rightarrow 267$	
		$t_2 \rightarrow 248.75$	
		$t_3 \rightarrow 249.75$	
		$t_4 \rightarrow 250.75$	
P3	non sabbiata	$t_0 \rightarrow 222$	Primer B & bicomponente a base di resine epossipoliamminico di tipo atossico insolubile
		$t_1 \rightarrow 207.7$	
		$t_2 \rightarrow 227.25$	
		$t_3 \rightarrow 215$	
		$t_4 \rightarrow 236$	
P4	sabbiata	$t_0 \rightarrow 250$	Primer A & bicomponente a base di resine epossipoliamminico di tipo atossico insolubile
		$t_1 \rightarrow 246.5$	
		$t_2 \rightarrow 266.75$	
		$t_3 \rightarrow 258.75$	
		$t_4 \rightarrow 248.25$	

segue tab. 7

rif. piastra	preparazione superficiale	ricoprimento [ $\mu$ ]	tipo ricoprimento
P5	sabbziata	$t_0 \rightarrow 167$	Primer B & fondo intermedio epossipoliamicidico bicomponente
		$t_1 \rightarrow 150.5$	
		$t_2 \rightarrow 171.25$	
		$t_3 \rightarrow 173$	
		$t_4 \rightarrow 154.75$	
P6	non sabbziata	$t_0 \rightarrow 114$	Primer B & fondo intermedio epossipoliamicidico bicomponente
		$t_1 \rightarrow 140.8$	
		$t_2 \rightarrow 142$	
		$t_3 \rightarrow 163.5$	
		$t_4 \rightarrow 137.5$	

Dai valori sperimentali ottenuti, si evince che la sostanza attiva non interagisce e non intacca il ricoprimento applicato; infatti i valori al tempo  $t_4$  sono comparabili con il valore al tempo  $t_0$  ed all'interno dell'intervallo di precisione della misura (metodo di misura: determinazione dello spessore del ricoprimento a mezzo di uno spessimetro tipo Digital Coating Thickness Gauge CM8826 con sonda per metalli).

Si conclude pertanto, che la sostanza attiva non effettua azioni corrosive nei confronti delle parti in materiale ferroso delle componentistica di costruzione del sistema di trattamento.

## 9.7.2. Modalità di applicazione del principio attivo

### 9.7.2.1. Generalità

In riferimento alle condizioni operative del sistema di trattamento delle acque di zavorra, nella successiva tabella 8, si riepilogano i fondamentali parametri relativi alle acque in ingresso al sistema di trattamento (ballasting) ed alle acque di scarico (de-ballasting).

Tabella 8: dati sperimentali

MPEC 63/WP.7	parametro	acqua in ingresso	acqua trattata	acqua di scarico
		valore rilevato		
3.6.17	pH	6.9 ÷ 7.5	6.3 ÷ 7.9	6.2 ÷ 7.5
3.6.18	Salinità [PSU]	20.1 ÷ 37.9	20.1 ÷ 37.8	20.0 ÷ 37.8
3.6.19	POC [mg/lt]	> 1 e > 5	n.d.	n.d.
	DOC [mg/lt]	> 1 e > 5	n.d.	n.d.
	TSS [mg/lt]	> 1 e > 50	n.a.	n.a.
4.1.1	portata di carico/scarico [m <sup>3</sup> /h]	200		
	volume trattato [m <sup>3</sup> ]	200		

segue tab. 8

MPEC 63/WP.7	parametro	acqua in ingresso	acqua trattata	acqua di scarico
	valore rilevato			
	concentrazione massima ipoclorito di sodio [ppm]	n.a.	10	< 0.2
	ipoclorito in linea [ppm]	n.a.	1	n.a.

### 9.7.2.2. Limiti di applicabilità del BWTS

- intervallo di salinità applicabile:  $\geq 10$  g/lit di NaCl
- intervallo di temperatura dell'acqua da trattare applicabile:  $\geq 10^{\circ}\text{C}$

### 9.7.3. Metodi analitici alle relative concentrazioni ambientali (G9 4.2.1.5)

Per la determinazione quantitativa della sostanza attiva, espressa come concentrazione di cloro attivo, nelle acque trattate e nelle acque di scarico sono stati utilizzati n. 3 analizzatori-trasmittitori si tipo potenziometrico con le seguenti caratteristiche di funzionamento:

#### analizzatore n. 1:

- intervallo di lavoro 0-10 ppm, con segnale elettrico 4-20mA, per la valutazione quantitativa del TRO durante la fase di carico/trattamento shock (ballasting);

#### analizzatore n. 2:

- intervallo di lavoro 0-2 ppm con segnale elettrico 4-20mA, per la valutazione quantitativa del TRO durante la fase di discharge water (de-ballasting);

#### analizzatore n. 3:

- intervallo di lavoro 0-5 ppm in cloro attivo con segnale elettrico 4-20mA, per la valutazione quantitativa del TRO durante la fase di monitoraggio in linea a sistema di trattamento disattivato (monitoring).

Per la determinazione quantitativa dell'idrogeno, espressa come percentuale volumetrica, è stato utilizzato un rilevatore digitale con sensore per gas esplosivi.

## 9.8. Uso della sostanza attiva (G9 4.2.6)

### 9.8.1. Generalità: metodo di applicazione

Considerando il vincolo basilare relativo all'ottenimento dell'approvazione per lo scarico in mare di acqua trattata chimicamente, si fa riferimento ad uno schema funzionale dell'unità di trattamento dell'acqua di zavorra, che consta di tre modalità operative principali:

- *Ballasting* - carico dell' acqua di zavorra
- *Monitoring* - monitoraggio dell'acqua di zavorra
- *De-ballasting* - scarico dell' acqua di zavorra

La fase di carico dell' acqua di zavorra - ballasting – viene effettuata a mezzo delle pompe di sollevamento dell'acqua dall'ambiente acquatico verso le vasche di zavorra e, contemporaneamente e automaticamente, viene avviato il sistema di trattamento di clorazione (trattamento shock).

A fine ballasting, il sistema passerà allo stadio di monitoring durante il quale si prevede di effettuare un controllo della concentrazione del principio attivo e, se necessario, un reintegro sino a 2 ppm con l'intento di prevenire eventuali fenomeni di ripopolamento o rigenerazione delle specie biologiche superstiti al primo trattamento durante la prima fase.

Nel momento in cui è necessario scaricare l'acqua di zavorra trattata, il sistema procederà con la fase di de-ballasting. Durante questa fase si ha la misurazione del cloro attivo residuo e, se necessario, viene dosato opportunamente il metabisolfito di sodio per neutralizzare l'ipoclorito residuo sino ad una concentrazione prossima allo zero (limit of detection della sonda dell'ipoclorito).

### 9.8.2. Modalità di applicazione della sostanza attiva e sintesi tramite il BWTS

Le concentrazioni di sostanza attiva ipotizzate, 10 ppm per il ballasting ed 2 ppm per il monitoring, sono valori indicativi che provengono dall'esperienza in materia di disinfezione delle acque e da dati bibliografici.

L' ipoclorito di sodio viene generato da elettrolisi di acqua di mare, secondo i meccanismi di reazione già citati; il parametro fondamentale per la scelta della unità elettrolitica dipende dalla capacità di produzione oraria delle pompe di sollevamento e

imbarco delle acque, dalla produzione oraria richiesta di sostanza attiva necessaria all'ottenimento una concentrazione di 10 ppm nelle vasche.

Nel caso in specie, avendo usato due pompe da 100 m<sup>3</sup>/h, si sono utilizzate due unità elettrolitiche capaci di produrre circa 2Kg/h di ipoclorito.

#### **9.8.2.1. Risultati dei test sul monitoraggio del TRO in fase di Ballasting e De-ballasting**

Nella successiva tabella 9, sono riportati gli intervalli di pH, temperatura, concentrazione di cloro attivo relativi alle procedure di funzionalità del BWTS durante le operazioni di trattamento dell'acqua in fase di ballasting e de-ballasting così come previsto dalla linea guida MEPC 169 (57) G9, con l'ausilio di sonde ionio selettive già citate.

I risultati in tabella 9 fanno riferimento a n. 12 test sperimentali svolti nel periodo stagionale agosto 2011 – maggio 2012.

Tabella 9: parametri analitici per la gestione del BWTS

BWMS	pH min	pH max	T. min. Acqua [°C]	T. max Acqua [°C]	Concentrazione ClO <sup>-</sup> min. [ppm]	Concentrazione ClO <sup>-</sup> min. [ppm]
Ballasting	6.3	7.9	11.5	21.0	8.84	10
De-ballasting	6.2	7.9	9.5	20.0	0.00	0.20

#### **9.8.2.2. Controllo della neutralizzazione della sostanza attiva in fase di De-ballasting**

La neutralizzazione del cloro attivo residuo presente nell'acqua di zavorra da reimmettere nell'ecosistema marino, viene ottenuto mediante la aggiunta nella linea di scarica a mezzo metabisolfito di sodio, diluito in acqua di mare.

La aggiunta viene effettuata in misura proporzionale al tenore di cloro attivo residuo e gestita da un apposito software in modo da ottenere il cloro residuo di set-point. Genericamente ipotizzando un concentrazione di sostanza attiva residua equivalente ad una concentrazione di 1 ppm (concentrazione minima in condizione operativa di monitoraggio), il rapporto tra il sodio metabisolfito e la sostanza attiva residua per il volume di acqua di scarico riportato è di 1:2.

### 9.8.2.3. Procedura di emergenza in caso di rilascio nell'ambiente marino

Il sistema di gestione BWTS, avendo integrato una procedura per la disattivazione del cloro attivo residuo in fase di scarica, può lavorare anche nel caso in cui sia necessario scaricare la zavorra quando la concentrazione di sostanza attiva sia massima e alla portata massima.

### 9.8.2.4. Tempo di ritenzione delle acque trattate a bordo prima della scarica

A seguito dei test sperimentali effettuati per ottenere le concentrazioni di organismi viventi a fine trattamento in conformità *regulation D2*, il tempo di ritenzione dell'ipoclorito, nell'acqua da trattare a bordo, prima della scarica è di circa 24h.

### 9.8.2.5. Quantità di sostanze previste a bordo per il BWMS

La sostanza attiva viene prodotta in situ durante la fase di carico e per cui non è previsto uno stoccaggio della sostanza attiva a bordo nave.

Il metabisolfito di sodio deve essere invece stoccato, con almeno un eccesso del 50%, in funzione della quantità di zavorra e delle operazioni di carico e scarico effettuate durante la tratta di andata e ritorno percorsa dalla nave.

Per esempio, nel caso in cui si abbia una nave con una zavorra di 1.000 m<sup>3</sup> e che prevede n. 2 fasi di carico e scarico, supposto una quantità di cloro residuo di 5ppm (ossia 25 volte in più la quantità prevista dopo il tempo di reazione), la nave deve avere a bordo almeno 15 Kg di sodio metabisolfito in fase solida.

## 9.8.3. Manipolazione, stoccaggio e trasporto delle sostanze utilizzate

### 9.8.3.1. Manipolazione e stoccaggio della sostanza attiva

Il cloro attivo viene prodotto in situ e pertanto non è prevista alcuna manipolazione della sostanza attiva se non durante le fasi di manutenzione delle celle elettrochimiche. Durante le attività manutentive bisogna seguire le seguenti prescrizioni:

- mantenere aerati i locali di lavorazione, anche con mezzi meccanici di aspirazione/ventilazione;

- qualora le condizioni operative lo richiedano, come per esempio durante le fasi di manutenzione del BWTS o di normale manutenzione, è consigliabile adottare gli normali mezzi di protezione individuale e adoperando i seguenti accorgimenti: guanti protettivi resistenti agli alcali, occhiali con protezione laterale per la salvaguardia degli occhi o visiere di sicurezza, maschere antigas con filtri tipo B per la salvaguardia delle vie respiratorie (non necessarie durante le condizioni operative di routine), per la protezione della pelle utilizzare indumenti di cotone-gomma-PVC o viton.

### **9.8.3.2. Manipolazione della sostanza neutralizzante**

Per ciò che riguarda la manipolazione del sodio metabisolfito, è consigliabile adottare le seguenti precauzioni:

- visiere di sicurezza per la protezione degli occhi;
- indossare indumenti di cotone, PVC, viton o gomma per evitare il contatto con la pelle;
- non necessitano particolari mezzi di protezione per la protezione delle vie respiratorie, si consiglia però di evitare di respirare le polveri;
- utilizzare guanti protettivi che garantiscano una protezione totale (es. in PVC, in neoprene o gomma per la protezione delle mani è consigliabile);
- non sono necessari dispositivi di protezione individuale per le vie respiratorie.

Fanno ad ogni modo riferimento la scheda di sicurezza del produttore della sostanza.

### **9.8.3.3. Stoccaggio della sostanza neutralizzante allo stato fisico solido (polvere)**

Lo stoccaggio del sodio metabisolfito deve essere effettuato in ambienti:

- asciutti e lontano da sostanze acide o agenti ossidanti;
- adeguatamente aerati e lontano da cibi, bevande ad uso antropico o mangimi ad uso animale.

#### 9.8.3.4. Misure di emergenza in caso di incidente o infortunio

Per ciò che riguarda la fuoriuscita accidentale di soluzione di ipoclorito di sodio al valore di concentrazione massima di 100 ppm, ossia direttamente in uscita dal reattore di elettrocloratore, e 10 ppm durante le operazioni di normale funzionamento del BWTS, ovvero quando la linea dell'elettrocloratore incontra nuovamente la linea di carico della zavorra, si consiglia di seguire le seguenti indicazioni di primo soccorso:

- in caso di contatto con la pelle: togliere gli indumenti protettivi danneggiati e lavare le parti del corpo che sono venute a contatto con la sostanza attiva con acqua corrente;
- in caso di contatto con gli occhi: risciacquarli con acqua corrente per un adeguato intervallo di tempo;
- in caso di ingestione: non indurre vomito;
- in caso di inalazione: portare l'infortunato all'aria aperta;
- in caso di contatto con la pelle: lavare con acqua corrente dolce e/o con sapone;

Per eventuali effetti acuti o ritardati non vi è alcuna informazione disponibile, pertanto è consigliabile il consulto di un medico e/o di trattamenti speciali.

Per ciò che riguarda il rilascio accidentale del sodio metabisolfito, in particolare nelle aree di stoccaggio, le misure di primo soccorso consigliate da seguire sono le seguenti:

- in caso di contatto con la pelle: togliere gli indumenti contaminati e lavare con acqua corrente le aree del corpo venute a contatto con la sostanza;
- in caso di contatto con gli occhi: lavare con acqua corrente per un intervallo di tempo adeguato;
- in caso di ingestione: indurre il vomito e non dare successivamente nulla da bere o mangiare;
- in caso di inalazione delle polveri: portare l'infortunato all'aria aperta.

Per eventuali sintomi ed effetti acuti e/o ritardati non disponibile alcuna informazione particolare, si consiglia pertanto il consulto di un medico.

### 9.8.3.5. Misure di emergenza da seguire in caso di incendio, combustione della sostanza attiva e/o di altri prodotti di sintesi

Nella seguente tabella 10, in riferimento alla sostanza considerata, si rappresentano le misure antincendio e le relative indicazioni che il personale preposto a bordo nave, deve seguire in caso di incendio o combustione delle stesse:

tab. 10: misure antincendio

Sostanza	Misure antincendio	Mezzi di estinzione	Raccomandazioni
ipoclorito di sodio (NaClO) in soluzione [100 ppm e/o 10 ppm]	non combustibile, ma può essere coinvolto in un incendio	polvere chimica o acqua	non utilizzare CO <sub>2</sub> poiché a contatto con il substrato potrebbe formare cloro gassoso e nebbie corrosive
sodio metabisolfito (Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) in polvere	non combustibile, ma può essere coinvolto in un incendio	acqua e/o estintori a CO <sub>2</sub>	non inalare i gas prodotti dalla combustione e spostare i contenitori di stoccaggio danneggiati
sodio metabisolfito in soluzione al 25% vol.	non combustibile	n.a.	n.a.
idrogeno	altamente infiammabile	si possono utilizzare tutti i mezzi di estinzione in commercio	nessun prodotto di combustione, se possibile interrompere la fuoriuscita del prodotto ed assicurare una adeguata ventilazione

## 9.9 Misure di gestione del rischio nel rispetto del personale e dell'ambiente

### 9.9.1. Generalità

La soluzione di ipoclorito generato, dall'elettrocloratore, ha una concentrazione massima di 100 ppm (ovvero 0,01% w/w), e pertanto non è definibile una classe di rischio.

L'ipoclorito viene generato in soluzione in un sistema chiuso e quindi l'operatore non può venirne a contatto se non durante le operazioni di pulizia o per cause accidentali.

Per le tre specie in equilibrio chimico: Cl<sub>2</sub>, HClO, ClO<sup>-</sup>, generate nella fase di ballasting, non vi sono normative europee per la sicurezza dei lavoratori durante la produzione per via elettrochimica. Si allega di seguito la seguente tabella 11 relativa all'European Union Risk Assessment Report per il sodio ipoclorito, in cui si

documentano i limiti di esposizione professionale (OEL) per i lavoratori degli stati membri della unione europea.

tab. 11: limiti di esposizione professionale OEL

	<b>Long term exposure</b>	<b>Short term exposure</b>	
Austria	MAK: 0.5 ppmV, 1.5 mg/m <sup>3</sup>	Peak limit value is maximum 2x MAK, for up to 5 min ; permitted 8x per shift.	MAK Liste. 1994 Amtliche Nachrichten Arbeit-Gesundheit-Soziales. 48. Jahrgang. Sondernummer 2/1993
Belgium	8-hour TWA: 0.5 ppmV; 1.5 mg/m <sup>3</sup>	15-minute STEL: 1 ppmV, 2.9 mg/m <sup>3</sup>	Moniteur Belge/Belgisch Staatsblad 14.06.1995
Denmark	TWA: 0.5 ppmV, 1.5 mg/m <sup>3</sup>		National Labour Inspectorate. Exposure Limit Values For Substances and Materials. Instruction No. 3.1.0.2. Dec 1996
Finland	8-hour limit: 0.5 ppmV, 1.5 mg/m <sup>3</sup>	15-minute limit: 1 ppmV, 2.9 mg/m <sup>3</sup>	HTP-Arvot 1996. Turvallisuustiedote 25. Työministeriö, Kemia Työsuojeluneuvottelukunta. Tampere 1996, as amended
France		VLE (valeur limite d'exposition): 1 ppmV, 3 mg/m <sup>3</sup>	INRS. Valeurs limites d'exposition professionnelle aux agents chimiques en France 1996 - Cahiers de Notes Documentaires ND 1945-153-93
Germany	TRGS 900 limit value: 0.5 ppmV, ..5 mg/m <sup>3</sup>	MAK value should never be exceeded. AGS (Commission on Hazardous Substances) can establish other peak limitations for individual substances.	TRGS 900, Limit Values in the Ambient Air at the Workplace -- MAK and TRK values (Bundesarbeitsblatt 10/1996 as last amended in 5/1998)
Ireland	8-hour OEL (TWA): 0.5 ppmV, 1.5 mg/m <sup>3</sup>	15-minute OEL (STEL): 1 ppmV, 3 mg/m <sup>3</sup>	Code of Practice for the Safety, Health and Welfare at Work [Chemical Agents] Regulations, 1997
The Netherlands	MAC TWA (TGG): 1 ppmV, 3 mg/m <sup>3</sup>		National MAC List 1997-98
Norway	threshold limit value: 0.5 ppmV, 1.5 mg/m <sup>3</sup>	ceiling value: 1 ppmV, 3 mg/m <sup>3</sup>	Administrative Norms for Contaminants in the Workplace 1996 (Arbeidstilsynet best. nr. 361)
Spain	VLA-ED: 0.5 ppmV, 3 mg/m <sup>3</sup>	VLA-EL: 1 ppmV, 3 mg/m <sup>3</sup>	Instituto nacional de seguridad e de higiene en el trabajo
Sweden	Level Limit Value (NGV) 0.5 ppmV, 1.5 mg/m <sup>3</sup>	Ceiling Limit Value (TGV) 1 ppmV, 3 mg/m <sup>3</sup>	National Board of Occupational Safety and Health. Occupational Exposure Limit Values. 1996 (AFS 1996:2)
Switzerland	TWA 0.5 ppmV, 1.5 mg/m <sup>3</sup>	STEL 1 ppmV, 3 mg/m <sup>3</sup>	SUVA. Grenzwerte am Arbeitsplatz 1997 (Limit Values at the Workplace 1997) SUVA-Publikation 1903 d, Jan 1997
United Kingdom	TWA 0.5 ppmV, 1.5 mg/m <sup>3</sup>	STEL 1 ppmV, 2.9 mg/m <sup>3</sup>	Health and Safety Executive. EH40/98, Occupational Exposure Limits 1998

Note: Italy, Greece and Portugal have adopted the limit values published by ACGIH (American Conference of Governmental Industrial Hygienists), corresponding, for chlorine, to TLV-TWA of 0.5 ppmV or 1.5 mg/m<sup>3</sup> (for long term exposure) and TLV-STEL of 1 ppmV or 3 mg/m<sup>3</sup> (for short term exposure).

#### **9.9.1.1. Rischio per la salute umana per contatto con ipoclorito di sodio**

Lo scenario peggiore per la valutazione del rischio per la salute umana è da attribuire ad un eventuale incidente in sala macchine durante la produzione di sodio ipoclorito e nell'ipotesi che gli operatori di bordo non indossino tute, guanti ed occhiali protettivi.

In tale ipotesi il personale potrebbe venire a contatto con la soluzione di 100 ppm allo stato di aerosol di ipoclorito per via cutanea, per inalazione, per ingestione e/o per via oculare. In particolare:

- l'esposizione per contatto con la pelle potrebbe generare una leggera irritazione della pelle;
- l'esposizione per contatto con gli occhi potrebbe generare lacrimazione e irritazione del bulbo oculare e delle mucose;
- l'esposizione per inalazione potrebbe provocare temporanea irritazione alle vie respiratorie;
- l'esposizione per ingestione potrebbe provocare temporaneamente fastidi gastrointestinali.

Il normale utilizzo dei normali dispositivi di protezione individuali (DPI) riduce, minimizza e/o annulla ogni pericolo per la salute degli operatori anche in caso di contatto accidentale.

#### **9.9.2. Rischi per la salute pubblica**

Il pubblico non può venire a contatto né con il cloro attivo, ipoclorito, né con il sodio metabisolfito poiché utilizzati in circuito chiuso ed usati in aree non autorizzate al pubblico.

Nessuna ipotesi pertanto può essere considerata.

#### **9.9.3. Gestione del rischio nei confronti dell'ambiente**

##### **9.9.3.1. Generalità**

Per motivi di sicurezza nei confronti della salvaguardia dell'ambiente, il BWTS, è dotato di vari sistemi di controllo affidati a software implementati su CPU di PLC di campo, secondo le logiche di funzionamento dei cicli di processo ed installati su n. 2

macchine PC server con supervisione e visualizzazione della condizione dell'evoluzione degli stati di processo relativi alle diverse modalità di funzionamento.

### **9.9.3.2. Gestione della sostanza attiva: ipoclorito di sodio**

Nel caso di sversamento accidentale della soluzione di ipoclorito di sodio, alle concentrazioni definite nella precedente tabella, il sistema di automazione per la gestione e controllo delle emergenze, di cui il BWTS è provvisto, attraverso le informazioni di tipo analogico/digitali eserciterà delle manovre su valvole ed elementi servoassistiti in modo da minimizzare la dose di sostanza attiva che potrebbe giungere nell'ambiente a prescindere dalla fase di lavorazione di quel momento (Ballasting, Monitoring e De-ballasting), nonché lo spegnimento del reattore elettrochimico.

Il sistema di automazione è composto dalle elettroniche di campo (alimentatore, PLC e relativi moduli di espansione Tags I/O) nonché da una postazione di regia costituita da un pc-server dedicato con relativo monitor per la visualizzazione dei sinottici e delle pagine di allarmi/diagnostica di sistema (SCADA/HMI).

Vari strumenti di misura inoltre (es. pH-metro, DH/PG, FM e DC), forniscono valori di tipo analogico 4-20mA (grandezze processate) e/o contatti di allarme che saranno integrati nel sistema di automazione secondo le specifiche possibilità di intervento sul sistema stesso.

### **9.9.3.3. Gestione delle altre sostanze chimiche: sodio metabisolfito e idrogeno**

#### ***Sodio Metabisolfito***

Nel caso di rilascio accidentale di tale sostanza, stoccata a bordo in fase solida di polvere, si consigliano le seguenti precauzioni ambientali da adottare: impedire il deflusso nelle acque superficiali delimitando la zona di fuoriuscita della sostanza con opportuni barriere fisiche meccaniche; se ciò non dovesse avvenire in breve tempo si dovrà quindi trattenerne l'acqua di lavaggio contaminata utilizzando opportuni mezzi assorbenti idonei alla raccolta del materiale (es. sabbia, materiale assorbente) per smaltirla successivamente secondo le vigenti disposizioni locali e nazionali.

## **Idrogeno**

Per le sue caratteristiche chimico-fisiche (il limite di esplosività a pressione atmosferica compreso tra il 13 ed il 59 % del volume in aria, mentre il limite di infiammabilità è compreso tra il 4 ed il 75 % nelle medesime condizioni) e per il suo elevato grado di pericolosità, questo gas leggerissimo induce ad un'attenzione particolare nel dimensionamento e controllo del sistema BWTS per la sua estrazione.

A tal fine è stato dimensionato un modulo che ha la funzione di permettere la separazione e l'estrazione del sottoprodotto, idrogeno molecolare disciolto, dalla soluzione contenente ipoclorito sino a mantenere il livello di idrogeno ben al di sotto del livello di guardia (4% del volume in aria).

Per motivi di sicurezza, come riportato al punto 3.7, il sistema è corredato di un rilevatore di idrogeno e di un sensore per rilevazione di gas esplosivi che, tramite un sistema di attivazione e di intervento gestito da una unità di controllo con PLC, in caso di raggiungimento del limite di pericolosità, intervengono azioni di sicurezza e di visualizzazioni di allarmi sull'intero BWTS.

## **9.10 Caratterizzazione del rischio ambientale (G9: 5.3.8)**

Per la valutazione del rischio ambientale si è fatto uso del parametro "Predicted Environmental Concentration – PEC" in rapporto al Predicted Null Effect Concentration – PNEC".

I due parametri definiti sopra fanno riferimento alla quantità che la sostanza attiva potrebbe essere sversata nel corpo recettore e la concentrazione al di sotto della quale nessun effetto è stato osservato. Questi parametri devono essere correlati a tutti i livelli trofici e nel lungo termine

Pertanto se il rapporto PEC/PNEC è minore di 1 significa che la sostanza può essere sversata nel corpo recettore senza che ciò ne costituisca un rischio per l'ambiente e per gli organismi viventi animali e vegetali che lo popolano.

### **9.10.1. Previsione della concentrazione sui prodotti di scarica nell'ambiente**

Per la valutazione del PEC, relativamente alla sostanza attiva e altri sottoprodotti, è stato utilizzato il software MAMPEC-BW, versione 3.0, così come specificato anche

nella MEPC 63/WP.7 al paragrafo 6.3.1.4, simulando come peggiore scenario la concentrazione massima di sostanza attiva in fase di scarica (0,2 ppm). Le concentrazioni dei sottoprodotti sono stati invece desunti da valori di scarica da altri dati di letteratura su scenari tipo cooling water, fouling water, sewage treatment e da altri dati non-confidential Basic Approval che utilizzano la stessa tecnologia per il BWTS.

Per tale simulazione, così come indicato nel manuale d'uso del sopradetto software per il BWMS, gli scenari ipotizzati sono stati quelli: di un porto tipo marino (GESAMP-BWWG Model Harbour; Environment Type: Marine) e di uno sversamento lungo la tratta di navigazione (OECD-EU Shipping lane; Environment Type: Open Sea).

I valori di PNEC della sostanza attiva e delle principali famiglie di sottoprodotti, sono stati estrapolati da dati tossicologici su n. 3 differenti specie di una semplice catena alimentare di un tipico ambiente acquatico (microalghe – crostacei – pesci). La valutazione degli effetti è stata effettuata tramite la attribuzione di fattori di conversione di dati di tossicità già esistenti da test acuti a breve termine (short-term: LC50) per ogni livello trofico (alghe, daphnia, pesci) e da:

dati di tossicità a lungo termine (long-term: NOEC) su pesci o daphnia  
(fattore di conversione NOEC vs. PNEC = 100)

dati di tossicità a lungo termine (long-term: NOEC) di n. 2 livelli trofici  
(fattore di conversione NOEC vs. PNEC = 50)

dati di tossicità a lungo termine (long-term: NOEC) di n. 3 livelli trofici  
(fattore di conversione NOEC vs. PNEC = 10).

Precisamente il fattore di conversione da attribuire per la determinazione del PNEC nel caso in cui gli unici dati di tossicità accessibili siano solo quelli riferiti nel breve termine (LC50 – EC50) è 1.000.

Le molecole considerate sono quelle facenti riferimento al paragrafo 7.1.1. ed i valori di concentrazione in fase di scarica sono sovrastimati in base alla letteratura studiata.

Tabella 12: valori PEC ottenuti con scenario tipo porto marino (Model Harbour; Environment Type: Marine); PNEC da dati di letteratura; PEC/PNEC.

Gruppi di sostanze	Molecola	Conc.max discarica [ $\mu\text{g/l}$ ]	PEC [ $\mu\text{g/l}$ ]	PNEC [ $\mu\text{g/l}$ ]	PEC /PNEC
Sostanza attiva	Ipoclorito di sodio	200	-	0.04	< 1
THMs (tri-alo-metani)	Dibromoclorometano	-	-	146 <sup>(1)</sup>	-
	Diclorobromometano	-	-		-
	Bromoformio	-	-		-
	Cloroformio	100 <sup>(3)</sup>	0.67		$3.08 \cdot 10^{-3}$
HAAs (acidi alo-acetici)	Acido monocloroacetico	-	-	0.85 <sup>(2)</sup>	-
	Acido dicloroacetico	-	-		-
	Acido tricloroacetico	30	0.81		$9.0 \cdot 10^{-1}$
	Acido monobromoacetico	-	-		-
	Acido dibromoacetico	-	-		-
Altre sostanze chimiche	Sodio metabisolfito	< 500	13.0	100	$1.3 \cdot 10^{-1}$

<sup>(1)</sup> Il principale trialometano prodotto nel BWTS è il cloroformio. Inoltre in ambienti di acque marine la concentrazione di bromoformio può anche essere rilevante. I dati di letteratura indicano tossicità paragonabili di cloroformio e bromoformio, quindi il valore di PNEC utilizzato è quello del cloroformio.

<sup>(2)</sup> Il valore di PNEC considerato si riferisce al TCA e DCA, poiché il MCA prodotto durante il BWTS, tende facilmente ad evaporare.

<sup>(3)</sup> Il valore di concentrazione è il massimo rilevato negli altri scenari tipo cooling water, sewage treatment riportati in letteratura.

### 9.10.2. Esiti sul rischio ambientale

Il rapporto PEC/PNEC della sostanza attiva non è stato calcolato in quanto la cinetica di degrado dell'ipoclorito di sodio è praticamente immediata nell'ambiente acquatico naturale e raggiunge in poco tempo concentrazioni prossime a  $10^{-22} \mu\text{g/l}$ .

Dalla tabella sopra riportata, degli scenari peggiori e con le concentrazioni massime sovrastimate di tutte le specie chimiche considerate, si evince che il rischio potenziale per l'ambiente acquatico è trascurabile essendo il rapporto PEC/PNEC risulta sempre minore di 1.

Nel successivo stadio per l'ottenimento del FINAL APPROVAL, ossia durante le prove on-board, saranno determinate tutte le concentrazioni dei sottoprodotti di reazione sopra riportati e quindi verificate le PEC.

## **10. Conclusioni**

Dallo studio delle caratteristiche chimiche e fisiche della sostanza attiva e dei derivati e metaboliti, nonché della sostanza neutralizzante, si deduce che la tecnologia di produzione in situ di cloro attivo, a mezzo del reattore elettrochimico, si ritiene idonea sia nei confronti dei risultati attesi per l'abbattimento della carica batterica e degli organismi viventi prelevati con le acque di zavorra sia nei confronti dell'ambiente quando scaricata dopo il tempo di ritenzione e neutralizzata con il metabisolfito.

Inoltre la modalità d'uso di questo sistema come Ballast Water Treatment System si ritiene essere poco invasivo e facilmente implementabile negli impianti delle navi che ne vorranno fare uso.

Lo stadio successivo per l'ottenimento della certificazione di tipo approvato, ossia il FINAL APPROVAL, darà prova dell'efficacia del trattamento con i Land Test e Ship-board Test. Durante queste prove verranno anche esaminate le Discharge Water sia per lo studio della tossicità nei confronti degli organismi viventi dell'ecosistema acquatico sia per il riconoscimento di tutte le sostanze metabolita sviluppate durante il processo di purificazione delle acque di zavorra.

## Riferimenti bibliografici

1. Prediction of the environmental concentration of pesticide in paddy field and surround surface water bodies – Zawei Miao, L. Padovani, C. Riparbelli, A.M. Ritter, M. Trevisan, E. Capri – Paddy water environ 121, 132 August 2003
2. Computer model to generate predicted environmental concentration (PEC<sub>s</sub>) for antifouling products in the marine environment 2<sup>nd</sup> edition – B. van Hattum, A.C. Baart, J.C. Boon – 2<sup>nd</sup> edition accompanying the release of MAM-PEC August 2002
3. Toxicological effects of disinfections using sodium hypochlorite on aquatic organism and its contribution to AOX formation in hospital wastewater – E. Evens, G. Keek, J.M. Blanchard, P. Vermonde, Y. Prerrodin – Environment international 30 891, 900 February 2004
4. Control of ballast water organism with a seawater electrochlorination and filtration system – B.C. Nielsen – University of Washington 2006
5. Result and lessons learned from the ETV pilot test at NRLKW – J.F. Grant, E.J. Lemieux Centre for corrosion science & engineering naval research laboratory Key West FL
6. Biomarker responses in solea senegalensis exposed to sodium hypochlorite used as antifouling – C. Lopez Galindo, L. Vargas Chacoff, E. Nebot, J.F. Casanueva, D. Rubio, M. Solé, J.M. Mancera – Chemosphere 78 885, 893 December 2009
7. The endocrine disrupting activity of surface waters and wastewater treatment plant effluent in relation to chlorination – T. Schilirò, C. Pignata, R. Rovere, E. Fea, G. Gilli – Chemosphere 75 335, 340 January 2009
8. Sublethal responses of the common mussel exposed to sodium hypochlorite and Mexel 432 used as antifoulants - C. Lopez Galindo, L. Vargas Chacoff, E. Nebot, J.F. Casanueva, D. Rubio, M. Solé, J.M. Mancera – Ecotoxicology and environmental safety 73 825, 834 January 2010
9. Ecotoxicology, ecophysiology and mechanistic studies with rotifers – H.U. Dahms, A. Hagiwara, J. Seang Lee – Aquatic toxicology 101 1, 12 September 2010

10. Evaluation of environmental impact on natural population of the Mediterranean killifish by quantitative RNA biomarkers – K. Kessabi, A. Navarro, M. Casado, K. Said, I. Messaudi, B. Piña – *Marine environmental research* 70 327, 333 June 2010
11. Metodologie di studio del plankton marino ISPRA – G. Socal, I. Buttino, M. Cabrini, O. Mangoni, A. Penna, C. Totti – *Manuali e linee guida* 2010
12. Benefits and safety aspects of hypochlorite formulated in domestic products – Technical Task Force Hypochlorite AISE (association internationale de la Savonnerie de la Détergence et des Produits d'Entretien – December 1997
13. Image analysis as a method for the study of particulate matter concentration zooplankton size and feeding in estuarine environment – A.L. Flachier Troya – International post graduate study in fundamental on applied marine ecology 1995
14. Sodium hypochlorite perturbation of a greywater treatment system – L. Oliver, T. Zakharova, A. Kanopka, R.F. Turco – *Journal of industrial microbiology and biotechnology* 24 191, 197 2000
15. Shifts in soil organic matter composition followings treatment with sodium hypochlorite and hydrofluoric acid – S. Sleutel, P. Lenweber, Shamim Ara Begum, M.A. Kader, S. De Neve – *Geoderma* 149 257, 266 20 January 2009
16. The effect of different drinking water treatment process on the rate of chloroform formation in the reaction of natural organic matter with hypochlorite – I. Ivancev, B. Dalmacija, Z. Tamas, E. Karlovic – *Wat. Res. Vol. 33* 3715, 3722 January 1999
17. Chlorine emission during the chlorination of water (case study) – R.K. Gaugopadhyay, S.K. Das – *Environ Monit Asses* 125 197, 200 1 August 2006
18. Distribution of chlorination products of phenols under various pH<sub>s</sub> water disinfection – F. Ge, L. Zhu, J. Wang – *Desalination* 225 156, 166 March 2007
19. Kinetics of the formation and decomposition of chlorination by products in surface waters – A.D. Nikolaou, T.D. Lekkas, S.K. Golfinopulos – *Journal of hazardous materials* 28 January 2004
20. Determination of PCDF/PCDD in sludges from a drinking water treatment plant, influence of chlorination treatment – J. Rivera, E. Eljarrat, I. Espadaler, M.G. Martrat, J. Caixach – *Chemosphere* vol. 34 1997

21. Sottoprodotti della disinfezione con cloro: valutazione del rischio – G. Moretti – Laboratorio di epidemiologia ambientale dipartimento di medicina ambientale e sanità pubblica università degli studi di Padova
22. Application of different analytical methods for determination of volatile chlorination by products in drinking water – A.D. Nikolaou, T.D. Lekkas, S.K. Golfinopoulos, M.N. Kostopoulou – Talanta 56 717,726 October 2001
23. Interventi per la disinfezione delle acque – M. Torregrossa – Dipartimento di ingegneria idraulica ed applicazioni ambientali università di Palermo
24. Environmental safety of halogenated by products from use of chlorine – J. Pickup – Science Dossier – May 2010
25. IUCLID dataset created by European Commission – European Chemicals Bureau – February 2000
26. European Union Risk Assessment Report (sodium hypochlorite) – Centro Nazionale Sostanze Chimiche – November 2007
27. Risk Assessment Report on Sodium Hypochlorite (environmental part) – Scientific committees on health and environmental risk – March 2008
28. Eurochlor risk assessment for the marine environment: monochlorophenols – February 2002
29. MEPC 63/WP.7 Annex 1 – Updated methodology for information gathering and conduct work of the Gesamp BWWS – September 2011
30. Scheda sicurezza NPS2 (0511) 11 rev. 11 – ESSECO sodio metabisolfito – March 2011
31. Scheda tecnica NPS1 (0695) I4 sodio metabisolfito
32. Safety data sheet extended (in accordante with annex II of the reach regulation EC1907/2006, regulation EC1272/2008, regulation EC453/2010) sodium hypochlorite Oltchim – February 2011
33. OECD guidelines 111 for the testing of chemicals – April 2004
34. Scheda di sicurezza IP01 SAI rev. 1 sodio ipoclorito – November 2010
35. Scheda di sicurezza Altair Chimica rev. 4 (ai sensi del reg. CE1907/2006) sodio ipoclorito – September 2009.

## **Sitografia**

- I. [www.elsevier.com](http://www.elsevier.com)
- II. [www.isprambiente.it](http://www.isprambiente.it)
- III. [www.nature.com](http://www.nature.com)
- IV. [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)
- V. [http://ec.europa.eu/health/ph\\_risk/risk\\_en.htm](http://ec.europa.eu/health/ph_risk/risk_en.htm)
- VI. [www.dsa.minambiente.it/sitodesc](http://www.dsa.minambiente.it/sitodesc)
- VII. [http://gestis-en.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis\\_en](http://gestis-en.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_en)